資 料

溶 け る と い う こ と UDC 532.73

How polymer dissolves. /

井 上 幸 彦*

INOUE Yukihiko

溶けるという現象は高分子でも低分でも本質的にはそんなに変わらないので、理解しやすい低分子液体どうしの混合と対比させながら高分子の溶解現象を解説する。

1. 溶解を支配する因子

1. 低分子の溶解 分子の大きさと形があまり相違しない石油炭化水素どうしの混合では熱変化がなく、混合はもっぱら濃度が均等になろうとして互に拡散しあう(エントロピー増大)過程であり、2成分は任意の割合に混合する。これが熱力学でいう理想混合で、同種分子間および異種分子間の相互作用が同程度であると、たとえばA分子がB分子で囲まれていても、他のA分子で囲まれていてもエネルギー的に同価で、混合による熱変化がない($\Delta H=0$)。しかし一般には吸熱($\Delta H>0$)的であって、A-A および B-B の引き合う力は A-B の引き合う力より大きく、溶解の障害になる。したがって、混ざろうとするエントロピー効果が、これに逆らうエネルギー効果に打ち勝つときだけ混合溶解がおこる。

エントロピーは無秩序の尺度であり、運動の自由度と考えてもよい。分子過程は大きいエントロピーをもつ状態の方へ進む。わかりやすくエントロピー効果を説明す

図 1 一次元モデル

るため一次元モデルを考える。図1のように5個ずつの白玉と黒玉を2種の分子とみて、これらを1列に並べて混合状態を表わしてみる。(a)は混合前の状態、(b)以下は混合状態

に対応する。このような並べ方の数(確率)は252ある。そのうち1つだけが混合前の状態であるから、これに比べ溶解状態は251倍の確率をもっておこる。すなわち、分離しているより混ざり合っている方が安定である。エントロピー S は区別しうる状態の数(確率) W の対数に

比例する。

$$S = k \ln W \quad (k \text{ はボルツマン定数})$$

この考えを一般化して、 n_1 モルの溶媒に n_2 モルの溶質が溶けるときのエントロピー変化を求めると

$$\Delta S = -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) \quad (1)$$

$$N_1 = n_1 / (n_1 + n_2), \quad N_2 = n_2 / (n_1 + n_2) : \text{モル分率}$$

2. 高分子の溶解 高分子は溶媒と同程度の大きさの単位が x 個連ってできた(近似的に重合度 x) 分子鎖であって、溶解のエントロピーは

$$\Delta S = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (2)$$

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + x n_2}, \quad \phi_2 = \frac{x n_2}{n_1 + x n_2} : \text{容積分率}$$

(1), (2) の相違はモル分率の代りに容積分率をとっただけであるが、これが重要な意義をもっている。もし両成分の分子容が等しければ($x=1$), (2) は (1) と一致するが、高分子の分子容は x 倍大きいので、組成をモル分率で表わせば、異常に大きな混合エントロピーを示すことになる。このことが高分子の浸透圧の異常性の原因である。浸透圧は溶質のモル分率に比例し、分子量測定に利用される。ところが組成を容積分率で表わすと、エントロピーは単位容積中の分子の数に比例するから、混合のエントロピーは低分子の場合より小さくなる。たとえば分子容 100cc の液体と 100,000cc の高分子を 1cc あて常温で混合するときのエントロピー変化は 4.15 cal、液体-液体系では 8.3 cal である。さらに高分子-高分子系では非常に小さくなり、0.008 cal である。これは重要な意味をもち、高分子どうしの混合では原動力となるエントロピーが非常に小さいから、わずかでもエネルギー的な障害があると混合しないことになる。

2. 溶 解 熱

混合または溶解の過程に自由エネルギーの式

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad (T \text{ は絶対温度}) \quad (3)$$

を適用すると、恒温、恒圧で溶解が進行するためには自由エネルギーが減少($\Delta F < 0$)しなければならない。 ΔH は混合で吸熱する場合は正($\Delta H > 0$)で、溶解の障壁を表わし、エントロピーがそれ以上増せば ΔF は負になり

昭 35.11.30 受理

* 東京工業大学

溶解が進行する。 ΔS が大きいほど, ΔH が小さいほど溶けやすい。

溶媒と溶質の 1cc あたりの凝集エネルギーを e_1 , e_2 , 溶媒と間の相互作用エネルギーを e_{12} とすると, 混合の正味のエネルギー変化は

$$\Delta e = e_1 + e_2 - 2e_{12} \quad (4)$$

ここに, e_{12} は e_1 , e_2 の幾何平均に等しいと仮定すると

$$e_{12} = \sqrt{e_1 e_2} \quad (5)$$

$$\Delta e = (\sqrt{e_1} - \sqrt{e_2})^2 \quad (6)$$

となる。混合による容積変化を無視すると, 混合エネルギーは混合熱に等しい。モルあたり $\Delta E = \Delta H$ である。 $e = E/V$ (V は分子容) を分子凝集エネルギー密度といい, 便宜上平方根 $\delta = \sqrt{e}$ を溶解のパラメーターに使うことが多い。

$$\Delta e = (\delta_1 - \delta_2)^2$$

表 1 液体の溶解性パラメーター, δ_1 , (cal/cc)^{1/2}

線状ジメチルシロキサン	ジメチルサルファイド	9.4
(Si 2~11)	5.90~4.97	9.4
脂肪族非炭化水素	5.5~6.2	9.4
芳香族非炭化水素	7.5~8.2	9.6
ネオペンタン	6.3	9.7
n-ヘキサン	7.3	9.8
1-ヘキセン	7.4	9.9
エチルエーテル	7.4	9.9
ジイソブチレン	7.7	9.9
リン酸トリクレジル	8.2	10.0
サイクロヘキサン	8.2	10.0
ターペンチン	8.1	10.0
ジペンテン	8.5	10.1
酢酸ブチル	8.5	10.1
四塩化炭素	8.6	10.3
セバシン酸ジオクチル	8.6	10.8
酢酸セロソルブ	8.7	11.1
キシレン	8.8	11.4
トルエン	8.9	11.4
臭化ブロム	8.95	11.7
酢酸エチル	9.1	12.1
ダイアセトンアルコール	9.2	12.4
酢酸メチルセロソルブ	9.2	12.5
ベンゼン	9.2	12.7
エチルメルカプタン	9.25	14.5
メチルエチルケトン	9.3	16.3
クロロベンゼン	9.3	24.2
クロロホルム	9.3	

表 2 高分子の溶解性パラメーター, δ_2 , (cal/cc)^{1/2}

テフロン(ポリテトラフルオロエチレン)	6.2
シリコンゴム(ポリジメチルシロキサン)	7.3
ポリエチレン	7.9
ポリイソブチレン, ブチルゴム	7.8
天然ゴム	8.1
ポリブタジエン	8.1
GR-S(ブタジエン-スチレン 75/25)	8.1
ポリスチレン	8.56
ネオプレン(ポリクロロブレン)	8.6
ブナ N(ブタジエン-アクリロニトリル 75/25)	8.9
ポリメチルメタクリレート	9.08
ポリ酢酸ビニル	9.4
ポリ塩化ビニル	9.53
エチルセルロース	10.3
ニトロセルロース	10.56
ポリメタクリロニトリル	10.7
ポリエチレンテレフタレート	10.7
2 酢酸セルロース	10.9
エポキシ樹脂	10.9
ポリビニリデンクロライド	12.2
ナイロン 66	13.6
ポリアクリロニトリル	15.4

Δe は混りにくさの尺度で, 小さいほどよい。したがって溶質と溶媒の δ が似ているほど溶解の抵抗が小さい。

以上は低分子の理論であるが, 高分子にもそのままあてはまる。相互作用エネルギー Δe (正味の反発エネルギー) は高分子の重量 (又は容積) に比例し単量体単位の δ を考えればよい。

熱力学的には多量の溶液に 1 モルの溶媒を加えたときの自由エネルギー変化 (希釈の自由エネルギー) に注目して議論を進める。これは ΔF を n_1 で微分した値である。

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_1 &= \frac{\partial \Delta S}{\partial n_1} = R \left\{ \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \phi_2 \right\} \\ &= R \left(-\frac{\phi_2}{x} + \frac{\phi_2^2}{2} + \dots \right) \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_1 &= \frac{\partial \Delta H}{\partial n_1} = BV_1 \phi_2^2, \quad B = [\delta_1 - \delta_2]^2, \\ V_1 &= \text{溶媒の分子容} \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta F_1 &= \frac{\partial \Delta F}{\partial n_1} = \Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1 \\ &= RT \left\{ \left(\mu - \frac{1}{2} \right) \phi_2^2 - \frac{\phi_2}{x} - \dots \right\} \quad (9) \end{aligned}$$

$$\mu = \frac{BV_1}{RT} \quad (10)$$

μ を熱力学的相互作用係数という。溶解状態が安定であるためには $\Delta F_1 \leq 0$ でなければならない。すると $\mu = 0.5$ まではエネルギー障壁がエントロピー寄与で帳消になって溶解状態が保たれる。 μ が小さいほど良溶媒であ

る。重合度 α が非常に大きいと ϕ_2/α は消えるが, α が小さいとこのエントロピー寄与がきいて, さらに μ が大きくても溶ける。 μ は温度に反比例し, 温度が高くなると小さくなり, 溶解範囲をます。

3. 2 相 分 離

溶解の限界条件は (9) を ϕ_1 について 1 回微分したものの, および 2 回微分したものを 0 とおいて得られる。

$$\mu^c = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{\sqrt{x}} \right]^2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{x}} \quad (11)$$

x	∞	1000	100	10	1
μ^c	0.50	0.53	0.61	0.87	2.0

図 2

図 3

重合度が低くなるとエントロピー寄与が大きく, かなりエネルギー的に不利でも溶けることが知られる。(10), (11) から図 2 の関係が得られる。曲線より下の部分は 2 相分離域で, 上は均一混合域である。

2 相分離の場合, 高分子は溶媒にわずかしき溶けないが, 高分子中の溶媒が溶け込むのは容易で, 液底層(沈殿層)はある程度濃厚な溶液を形成する。したがって油変性アルキドのミネラルスピリット溶液のような貧溶媒

系では濃厚溶液は安定でも, 希釈によって分離する, たとえば表 3 のような傾向が知られている。油長が短いほど低極性溶媒に溶けにくくなり, 高濃度で分離するようになる。

表 3 大豆油変性アルキド樹脂の臨界濃度¹⁾
(重量%), 25°C

溶媒*	パラメーター δ	樹脂の種類(油長, %) 短油(40)	中油(50)	長油(60)
(1) 無臭・ミネラルスピリット	7.1	52.1	11.3	混合
ヘキサン	7.3	42.6	3.9	"
(2) 低臭・ミネラルスピリット	7.6	25.3	混合	"
(3) ミネラルスピリット	7.75	9.3	"	"
メチルサイクロヘキサン	7.85	0.7	"	"

* 溶媒の組成:

	芳香族	ナフテン	イソパラフィン	ソルフィン	オレフィン	n-パラフィン
(1)	—	—	97	3	—	—
(2)	2	29	—	1	68	—
(3)	18	22	—	<1	60	—

図 4 ポリスチレン ($\delta=8.56$) の溶剤, 希釈剤の $\mu \sim \delta$ 関係

図 4 はポリスチレン ($\delta=8.56$) の溶剤, 希釈剤の $\mu \sim \delta$ 関係を示す。芳香族炭化水素やスチレンモノマーが最

良の溶剤であるが 25°C における μ が 0.4 以下にはならないから、むしろ貧溶媒である。ポリスチレンは極性基をもたず、積極的な溶媒和はおこらない。このためポリスチレンにはよい可塑剤がなく、また他の樹脂との相溶性も極端に悪い。スチレン化アルキド樹脂が相溶性の悪いことも同じ理由によるものであろう。

4. 多成分系

混合溶媒および混合樹脂系の混合の自由エネルギーの一般式はつぎのようになる。

$$\frac{\Delta F}{RT} = \sum n_i \ln \phi_i + \sum_{i < j} n_i \phi_j \mu_{ij} \quad (12)$$

$$\phi_i = x_i n_i / \sum x_n, \quad \mu_{ij} = \mu_{ji} x_i / x_j$$

$$n_i = \phi_i / x_i, \quad N = \sum x_i n_i$$

成分 n_i の希釈の部分モル自由エネルギーは上式を n_i に関して偏微分して得られる。しかし、3成分系でも、すでに相平衡を基本的に解くには数学的困難を伴なうので、 ϕ , x , μ に代表的数値を入れて例解を求めて実験と対比してみるほかはない。つぎに重要な結果だけを紹介

図5 溶剤・希釈剤ポリマー系の相平衡モデル

図6 ポリスチレン・ベンゼン・メタノール系の相図

する。図5は希釈剤 (1) - 溶剤 (2) - ポリマー (3) 系において、 $\mu_{12} = \mu_{13} = \mu$, $\mu_{23} = 0$, $x = 100$ において μ を変化させた場合の相図である。一般的傾向は図6のポリスチレン・ベンゼン・メタノール系とよく似ている。ポリマーの δ が2つの液体のその中間にある場合には、単独では溶解力を示さなくてもある組成範囲の混液が溶剤となる場合が知られている。図7は $x_1 = x_2 = 1$, $x_3 = \infty$, $\mu_{12} = 2$, $\mu_{13} = \mu_{23} = 0.75$ とした場合の相図で、結線は平衡2相の組成を示す。対応する例はエチルアルコール (1)・クロロホルム (2)・酢酸セルロース (3) 系で、 $x = 953$ の場合にアルコール濃度 6~47% で溶解力がある。そして $x = 953$, $\mu_{12} = 1.10$, $\mu_{13} = 1.00$, $\mu_{23} = 0.56$ とおいた相図は図8のようになり、臨界点 (図の○印) の組成は実測値とよく一致する。

つぎに塗料に重要な混合ポリマー系のモデルとしてポリマー (1)・ポリマー (2)・溶剤 (3) 系を考える。簡単

図7 希釈剤の混液が溶剤となる場合の相図

図8 酢酸セルロース・クロロホルム・アルコール系の相図

図9 2種ポリマーが共通溶剤に溶ける場合の相図
 $x_1=x_2=100, x_3=1$

のため $x_1=x_2=x, x_3=1, \mu_{13}=\mu_{23}=\mu$ とおくと、平衡2相における ϕ が等しくなり、解法は簡単で、つぎの臨界条件が得られる。

$$\left. \begin{aligned} x\mu_{12}^c(1-\phi_3) &= 2 \\ \phi_1^c &= \phi_2^c = \frac{1}{x\mu_{12}^c} = \frac{1-\phi_3}{2} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

$x=100$ の場合の $\mu_{12} \sim \phi_3$ 関係は次表のようになり、図9はこの場合の相図を示す。ポリマー1,2に関し対称性

$x\mu_{12}$	4	8	20
μ_{12}^*	0.04	0.08	0.20
ϕ_3^*	0.5	0.75	0.9

* 添字 c は臨界値を表わす

のため結線は水平になる。

溶剤を含まない固相におけるポリマー2成分系では相分離の境界条件は

$$\mu^c = \frac{1}{2}(1/\sqrt{x_1} + 1/\sqrt{x_2})^2 \quad (14)$$

で与えられ、次表のように x の増大により均一混合に許される μ の上限が急減することが知られる。

x_1	1	10	100	10	1000
x_2	1	10	100	1000	1000
μ^c	2	0.2	0.02	0.05	0.002

$x_1=x_2=100$ の場合を前の表と比べてわかるように、溶剤の存在によって許される μ^c の値は大きくなるが、共通溶剤に溶け、溶液としては混合しても乾燥とともに分離する場合があっても不思議ではない。ポリスチレン ($\delta=8.56$) とポリメチルメタクリレート (9.08) のキシレン溶液は脱混合し、均一相を作るのは 85°C 以上であ

る。

以上のことから、ポリマーどおしはむしろ相溶しないのが原則であり、相溶する場合には成分間に特別の親和性があり、特定の基の間に強溶媒和 ($\Delta H < 0, \mu < 0$) のおこることが考えられる。

5. 溶媒和

前章までの理論は厳密には非極性溶媒に非極性溶質が溶ける場合にだけ適用され、ある程度まで極性溶媒・溶質系へも拡張できる。しかし溶質・溶媒間に水素結合などの特別の相互作用のおこる場合は別に考えなければならない。溶媒和がおこると $\Delta H < 0$ (発熱) で、 $e_{12} > \sqrt{e_{12}e_2}$ となり無限に溶解する。 δ の相違が大きくても溶ける。ニトロセルロース ($\delta=10.56$) が酢酸ブチル ($\delta=8.5$) その他の極性溶媒に溶ける場合がこれに相当する。この場合にはニトロセルロースの ONO_2 基にエステル基などが溶媒和して溶媒和物の δ が溶媒のそれに近くなって溶けると考えられる。どのような組合せのとき溶媒和がおこるかはむずかしい問題であるが、電子供与性の基と電子受容性の基の間におこると考えられる。

電子受容性の順位

電子供与能

これらの中には再性の基もある。酢酸エステルのカルボニル基 $-\text{CO}-$ は供与性であるが、 CH_3 の1つのHは弱い受容性を示す。ニトロ基、硝酸基は受容性であるが、幾分供与性を示す。アミド基の CO は供与性であり、NについているHは受容性である。ニトロセルロース (受容性) はケトン、エステル、リン酸エステルなどの供与性溶媒に、三酢酸セルロース (供与性) はメチレンクロライド、クロロホルムなどの受容性溶媒に溶ける。両性基をもつ高分子はどちらの形の溶媒にも溶ける。

6. 希釈価

単独では溶解力を示さなくとも、高分子の δ よりも大きい δ をもつ溶媒と小さい δ をもつ溶媒を組合せると溶解力を発揮する場合がある。少なくとも希釈価は増大する。溶剤と沈殿剤の組合せにおいて、高分子に対し両者の δ がともに大きい、小さいときは希釈価は溶解力の指標になる。

一定濃度 C_0 の樹脂溶液一定量を取り、沈殿剤で滴定

図 10 希釈値の説明図

し、溶液が濁りはじめるまでに加えられた沈澱剤の量 D を比較する。ところが D は C_0 によって大きく変動する。溶解平衡では C_0 でなく、最終濃度 C をとるべきで、希釈値も D でなく最終混液中の沈澱剤濃度 r で比較しなければならない。しかも C の等しいときの r でなければならない。図 10 のように $\log c \sim r$ が直線関係にある。

$$\ln c = a - b r \quad (15)$$

(a, b は定数)

重合度 x が大きくなると溶けにくくなり、この関係は

$$r = a' + b'/x \quad (16)$$

で表わされ、結局

$$\ln c = -P(A + Br)/RT \quad (17)$$

となる。これは Schulz の与えた実験式である。

$P(A + Br)$ は溶解状態と非溶解状態のエネルギー差で、 $\Delta e = A + Br$ が正の小さな値であれば、エントロピー寄与があるので溶解し、負（溶媒和）であれば無限に溶解する。

$c \sim r$ 関係と $c \sim \mu$ 関係を対比すると図 11 のようになる。相平衡曲線は極大曲線であるから、滴定後の溶質濃度 C が極大位置より高濃度側にくるか、低濃度側にくる

図 11 希釈値の説明図

かで希釈値 D の濃度依存性が違ってくる。

7. 希釈値と粘度

文献にはしばしば実用本位に溶液粘度 η だけを問題にしているが、溶媒自体の粘度 η_0 に対する比粘度 $\eta_r = \eta/\eta_0$ で比較すれば溶解性との関係の考察に役立つであろう。希薄溶液では溶解状態がよいほど溶けているポリマー分子は伸びて広がった状態にあり η_r または極限粘度 $[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$, $\eta_{sp} = \eta_r - 1$, が大きい。しかし濃度が大きくなると、溶解状態が悪く縮まる傾向のあるポリマ

図 12 VYHH の粘度濃度関係

- (1) サイクロヘキサノン（良溶媒）
- (2) ブタノン（貧溶媒）

一の分子鎖はからみ合って急に粘度を増す(図12参照)。

ニトロセルロースの希薄溶液 ($c < 0.5\%$) で調べられた μ, δ, D_H (ヘキサン希釈値, $c = 0.25\%$), $[\eta]$ および Huggins の係数 k'

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (18)$$

について表4の結果²⁾が報告されている。良溶媒ほど $[\eta]$

表4 ニトロセルロース*希薄溶液の性質

溶 媒	μ	δ	D_H	$[\eta]$	k'
アセトン	0.27	9.76	0.803	2.79	0.49
メチルエチルケトン	0.27	9.15	1.01	3.29	0.40
メチル <i>n</i> -プロピルケトン	0.15	8.84	1.17	3.56	0.44
メチル <i>n</i> -アミルケトン	0.02	8.45	1.44	3.82	0.41
メチル <i>n</i> -ヘキシルケトン	0.16	8.35	1.42	3.49	0.30
酢酸メチル	0.30	9.55	0.78	3.30	0.54
酢酸エチル	0.22	9.05	1.20	4.11	0.35
<i>n</i> -酢酸プロピル	0.13	8.75	1.40	4.23	0.38
<i>n</i> -酢酸ブチル	0.015	8.53	1.56	4.20	0.43
<i>n</i> -酢酸アミル	0.02	8.45	1.49	4.21	0.35

* $N = 12.2\%$, $\bar{M}_n$ (数平均分子量) = 90,000

が大きく k' が小さいのが通則である。表4によると、同族列の溶媒では分子容が大きくなると μ が小さくなり、 $[\eta]$, D_H を増し、 k' を減少しているから、溶解状態がよくなることが知られる。もっともケトン類ではメチル *n*-アミル、酢酸エステル類では *n*-ブチルが最大溶解力を示すようである。

8. 溶解のヒステレシス

ジニトロセルロース、第二次酢酸セルロースおよびポリ塩化ビニルなどはX線的には明らかな結晶性を示さな

いが、これは結晶化度が低く、かつクリスタリットが非常に小さいためである。ところがこれらは溶解性に関しては明らかに結晶性ポリマーの特性を示し、分別溶解と分別沈殿とは溶解に必要な溶剂量を異にし、溶解のヒステレシスが認められる。これらの場合、溶解にはまず溶媒和によって結晶が融解し、ついで無定形溶媒和物が溶媒中に拡散してゆく。そして溶解の障壁が前者にあるので、はじめ強い溶剤に溶かした後希釈すれば多量の希釈剤を加えても沈殿しないが(分別沈殿)、最初から溶剤・希釈剤混液で溶かそうとすると(分別溶解)分別沈殿の場合より溶剤濃度の高い混液を必要とする。

実際のラッカーではある程度溶解力に余裕のある混合溶媒が用いられるから、溶剤と希釈剤のいずれを先に加えても終局の溶解状態は変わらない。しかし、たとえば硝化綿を混合溶媒中に投入すると、直ちに表面が膠化し、内部が未湿潤のまま塊状となって、溶媒の浸透が著しく困難となり、溶解に長時間を要する。これに反して、まず希釈剤を加えて湿らせ、十分膨潤させた後溶剤成分を加えると溶解は非常に早く終る。これは現場常識である。なお、一見溶けたようにみえても、分子状に溶解するまでには時間を要するから、経時的に粘度が下って一昼夜くらいで平衡に達することが多い。貧溶媒系によるときは加温溶解するのが無難である。

文 献

- 1) W.W.Reynolds: Off.Digest, 29, 966(1957).
- 2) W.R.Moore et. al.: J.Polymer Sci., 23, 23 (1957).

参 考 書

H.Tompa "Polymer Solutions", Butterworths Sci. Publ. (London) 1956.