資 料

樹脂の溶解と相溶性

UDC
678.01
532.73

Solubility and compatibility of high-polymeric substances

黒 岩 章 晃*

KUROIWA Toshiaki

ま え が き

普通に樹脂あるいは合成樹脂といわれるものはいわゆる高分子物質である。これらの物質が溶媒に溶けたり、ほかの物質と混じり合うのは要するに成分が別々に存在するよりも溶け合った方が安定であるからで、この意味で溶解性、相溶性は結局熱力学の問題である。そこで以下では熱力学の基本的な考え方から出発して高分子の溶解、相溶における一般的な挙動を統一的な立場から記述してみよう。基礎理論の立場からすると、成分が与えられた場合それらが溶け合うかどうか、溶け合った場合それがどの程度に安定かを決定するものは成分分子間の相互作用と熱運動である。熱運動は常に系の分子配置をかき乱して無秩序化、平均化しようとし、その結果系を持つ可能性（確率）の大きい状態にもって行こうとする。これに対して相互作用は逆に分子配置に秩序や規則性を導き入れ、可能性の小さい状態を優先させようとする。そして次の1で述べるように、成分が溶け合った状態は分離した状態よりも常に混雑度や可能性の大きい状態であるので、成分の溶解、相溶は相互作用と熱運動のかね合いによって定まり、それぞれのエネルギーの比がこれらを最終的に決定すると考えてよい。理論ではこの比が相互作用係数 χ によって表わされ、一般に χ が大きい場合ほど溶解状態は不安定となる。そして χ がある値以上に大きくなると成分を任意の割合に溶かすことはできず、溶液は2相に分離する。 χ がどの程度に大きくなると相分離が起こるかは混合前の状態に比べて溶液がどの程度に可能性（確率）の大きい状態であるかによって定まる。そしてこの可能性は成分が何であるかによって違ってくるが、普通は成分分子の数と大きさだけで定まると考えてよい。そこでここではこの可能性の問題、すな

わち溶液の混合エントロピーから話をはじめ。

1. 混合エントロピー

2液体A, Bが混じり合って均一な溶液を作る場合を模型的に考えてみよう。まずA, B両分子がほぼ同大の場合から始めることにして、最も簡単な1次元の溶液を考える。図-1はA, B分子それぞれ5個を1列に並べ

図-1

る場合のいろいろな並べ方を示したもので、[1]に示した分子配置は2液体が境を接しただけで混じり合っていない状態に相当する。溶液中では熱運動のため分子は絶えず位置を交換しながら動き回っているから、いつまでも[1]の状態にとどまることは許されず、やがては[2], [3], ……のような配置に移って行くわけである。この場合違った配置の数は全部で $(5+5)!/5!5! = 252$ 個であり、溶液の分子配置はこれらの一つ一つを次々に実現しながら絶え間なく変転していると考えられる。そして[1]はそのうちのひとつにすぎないから、混

昭 41.8.4 受理

* 大阪工業技術試験所
池田市緑ヶ丘1

混合前の状態は混合後からみると $1/252$ の確率を持つにすぎず、可能性の小さい状態といえることができる。いい代えと分子的な混合、すなわち溶解は熱運動に基づいて可能性の小さい状態から可能性の大きい状態に移ることであって、溶液は確率的に安定化された状態であるといつてよいだろう。

一般の溶液においても違った分子配置の総数 W は 1 次元溶液の場合と同様、一般に A 分子 N_A 個、これとほぼ同大の B 分子 N_B 個に対して

$$W = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (1)$$

としてよい。そして実際に計算してみればわかるようにわれわれが通常扱う程度の量の溶液では W は到底想像もできないような膨大な数となる。普通、成分の混合が完全に一方的な変化であるのはこのように混合前の状態が溶液からみると無限小といつてよい位確率の小さい状態であり、混合が実際上無限大の確率増加を伴うからである。このような確率的な安定化はすべての溶解現象に共通したもので、物質の分子的な混合を支配する基本的な因子である。

熱力学では上のような意味の安定化が生じたとき系の混合エントロピーが増大したという。すなわち混合エントロピー ΔS というのは溶解状態において混合前の状態が実現する確率を p とするとき、次の式によって表わされると考えてよい。

$$\Delta S = k \ln(1/p) = k \ln W$$

ここで k は Boltzmann の定数であり、気体定数 R を Avogadro 数 N で割ったものに等しい。上のようにほぼ同大の分子 A, B の溶液に対しては式 (1) により

$$\Delta S_{AB} = -R(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) \quad (2)$$

となる。ただし n_A, n_B は各成分のモル数、すなわち $n_A = N_A/N, n_B = N_B/N$ であり、 X_A, X_B はそれぞれのモル分率、

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

である。また上の式を導く際きわめて大きい N に対して成立する関係 $\ln N! = N \ln N - N$ を使った。

次に 2 成分のうち一方の成分 1 が低分子液体、成分 2 が高分子のときは、1 は A 分子 n_1 モルからなり、2 は A とほぼ同大の単位 B, x 個を 1 列に連結した鎖状分子 n_2 モルからなると考え (→図-2(ii))。

$$\Delta S_{12} = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (3)$$

とされる¹⁾。ここでは ϕ_1, ϕ_2 各成分の容積分

率であって

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + x n_2}, \quad \phi_2 = \frac{x n_2}{n_1 + x n_2} \quad (4)$$

である。また高分子—高分子系、すなわち成分 1, 2 がそれぞれ A 単位 x_1 個、B 単位 x_2 個からなる鎖状分子である場合も

$$\phi_1 = \frac{x_1 n_1}{x_1 n_1 + x_2 n_2}, \quad \phi_2 = \frac{x_2 n_2}{x_1 n_1 + x_2 n_2}$$

とすれば ΔS は近似的に同じく式 (3) によって表わされる。そして上の ϕ_1, ϕ_2 において $x_2/x_1 = x$ とおけばこれらは式 (4) に一致するから、式 (4) における x を両成分分子の長さ比 x_2/x_1 を表わすと解釈すれば式 (3), (4) は成分が任意の長さ比を持つ 2 成分鎖状分子溶液の ΔS に対する一般式となる。 $x=1$ のときむしろ式 (3) は式 (2) に帰着する。ただしこれらの式は成分高分子が純粋状態において完全に無定形であって、本質的に液体とみなせる場合の式である。上の ΔS と絶対温度 T の積 $T\Delta S$ は混合の基本的な推進力と考えることができる。 T がかかるのは混合が分子の熱運動に基づいて起こるからであって、 ΔS がいかに大きくても $T=0$ となって熱運動が停止すれば混合は起こらない。成分が接触してこれから混合が始まろうとするとき混合の推進力は $T\Delta S$ の大きさを持つ。混合が進行して系のエントロピーが ΔS だけ増大したとき推進力は 0 となり、系は平衡に達する。

さてここで上の式に基づいて次の 3 個の溶液の ΔS を比較してみよう：(i) 低分子—低分子 (A-B), (ii) 低分子—高分子 (A- x B), (iii) 高分子—高分子 (x_1 A- x_2 B)。ただし各成分は溶液ごとに等重量であるとする。すなわち定重量の一方の成分と、定重量の他方の成分を混ぜる場合を比較するわけで、A 単位、B 単位にするとこれらはそれぞれの溶液について等モルとなる (→図-2)。この場合明らかに (ii) では $n_2 = n_B/x$, (iii) では $n_1 = n_A/x_1, n_2 = n_B/x_2$ であり、高分子成分はモル数にすると少なくなるため、計算を行なってみるまでもなく x および x_1 ,

図-2

x_2 がかなり大きいとき (ii) の ΔS は (i) よりも小さくなる。また (iii) の ΔS は (i) よりもはなはだしく小さくなる。これは容積分率が一定の場合上の ΔS は成分のモル数によって決まるから当然の結果であるが、一般に低分子-高分子の系は低分子同志の系よりも確率的安定化が小さく、高分子-高分子の系は最も不安定であることを示すと考えてよい。あるいは一般に成分が鎖状分子のときは鎖が長く、しかも両成分の鎖長が似ているほど溶けにくいといってもよい。ただしこれはエントロピーの効果だけ考えた場合の話であって、実際には混合を支配するもう一つの要素である熱の効果をもあわせ考える必要がある。次にこれについて述べよう。

2. 熱的な効果

成分の混合に際して系に入出入りする熱量 ΔH は内部エネルギーの変化 ΔE と体積変化の仕事 $P\Delta V$ (P : 圧, ΔV : 体積変化) の和に等しい。しかし普通 $P\Delta V \ll \Delta E$ であるから ΔE の方だけを考えれば十分である。いま A, B 双方とも 1 個の分子は溶液中で z 個のほかの分子 (A または B) と接触しているとして各分子の表面を z 個の部分に分ける。そして各部分表面は A-A が接触するとき w_{AA} , B-B が接触するとき w_{BB} , A-B が接触するとき w_{AB} のポテンシャルエネルギー (モル当り) を持つとすると、混合熱 ΔH は近似的に次の式で表わされる²⁾。

$$\Delta H_{AB} \doteq \Delta E_{AB} = zw \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} = zw n_A X_B \quad (5)$$

ここで w は

$$w = w_{AB} - \frac{1}{2}(w_{AA} + w_{BB})$$

であって、A-A, B-B 接触 1 個ずつを切って A-B 接触 (2 個) を作るときのエネルギー変化を A-B 接触 1 モルあたりにとったものである (→図-3)。式(5)によ

図-3

れば $w=0$, すなわち w_{AB} が w_{AA} , w_{BB} の相加平均に等しいときは混合に際して熱の出入りが生じない (無熱溶液)。 $w>0$ ($w_{AB} > (w_{AA} + w_{BB})/2$) のときは $\Delta H_{AB} > 0$ となり混合に際して吸熱が起こる。そしてこの場合溶液はエントロピーの効果により一応安定化されているが、エネルギー的にはむしろ不安定となっており、 w があまり大きくなると溶液は 2 相に分離する。逆に $w<0$ ならば発熱して溶け、溶液はエントロピー的にもエネルギー的にも安定となる。

一方の成分 2 が高分子のときも、熱的な効果に対しては単位 B がつながっていることの影響は小さいと考えられるから、この場合の ΔH に対しても近似的には式(5)を当てはめることができる。ただし式(5)の n_A を n_1 , n_B を $x n_2$ におき代えて

$$\Delta H_{12} = zw \frac{n_1 x n_2}{n_1 + x n_2} = zw n_1 \phi_2 \quad (6)$$

となる³⁾。また成分 1, 2 が両方とも高分子のときは式(5)の n_A を $x_1 n_1$, n_B を $x_2 n_2$ とすればよく ΔH_{12} は上式右辺に x_1 をかけたものとなる。

さて溶液の熱力学的な性質を支配するのはエントロピー効果と熱的な効果の二つであるが、この二つが一緒になった場合の総合的な効果を表わすものは、よく知られているように混合自由エネルギー $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ である。そして ΔH , ΔS としてそれぞれ式(6), 式(3)を用いた場合の ΔG を基に展開される高分子溶液の一般理論は普通 Flory-Huggins の理論と呼ばれ¹⁾、解析の結果溶液の安定度を最終的に決定するものは次の因子であることが明らかになる。

$$\chi = \frac{zw}{RT} \quad (7)$$

RT は熱運動のエネルギーに対する尺度であるから、 χ は分子間相互作用と熱運動のかね合いを表わす因子と考えてよい。いま $w=0$ の無熱溶液を考えると、この場合たとえば図-1 に示した多くの配置はどれも同じ確率で実現され、溶液中の分子配置はこれらの配置を全く無秩序、無作為に次々と実現しながら変転する。これに対して $w>0$ (吸熱) のときは、A-B 接触がエネルギー的不安定を増大させるから、図の [1], [2], [3] のように A-B 接触数の少ない配置が比較的ひんぱんに実現し、溶液中の状態は $w=0$ のときの無秩序な分子配置からみるといくぶんかたよったものとなるだろう。しかしよく考えるとこのような効果は w の大きさだけでは決まらず、結局上の χ が問題となるはずである。これは zw がどんなに大きくてもそれに応じて RT が十分大きければ、かたよった分子配置は熱運動により絶えずはげし

く突き崩され、溶液の分子配置はほとんど平均化されてしまうからである。逆に $w < 0$ のときは A-B 接触の多い配置にかたよるはずであるが、これも結局 χ がどの程度に大きな負の値とかなるによって定まる。

3. 2 液 相 分 離

溶液の安定度に対する χ の役割が一番はっきりするのに溶液の 2 液相分離の場合である。これは図-1 でいえば [2], [3] のように A の中に (少量の) B が、B の

図-4 ポリイソブチレン-ジイソブチルケトン系の温度～組成図 (図中の数字は分子量)

図-5 水-n-ブタノール系の温度組成図

中に (少量の) A が溶けこむだけでそれ以上混合が進まない場合であって、低分子では水-ベンゼン系などがよく知られた例である。高分子と溶媒と一緒に、溶け合わない場合は十分な高温に保って均一な溶液とし、次にゆっくり温度を下げていって液が白濁し相分離が始まる温度を観測する。そしてこの温度をいろいろな組成の溶液について測定し、その結果から温度～組成図を描くと 図-4⁴⁾ のような曲線が得られる。曲線下の領域は 2 液相分離が起こる温度、組成範囲を表わし、図-5 に示すような低分子 2 液体間の状態図 (相互溶解度曲線) と全く同じ意味を持つ。しかし低分子-高分子の系では低分子同志の系と違って一般に曲線が横軸の左方にかたより、しかもひどく左右非対称となる。すなわち分離する 2 相のうち一方の相では高分子が非常に希薄となり、他方の高分子が濃厚な方の相にも溶媒がかなり多く含まれる (→図-4)。これは結局成分間における分子の大きさの著しい不釣り合い、すなわち式 (4) の x のためである。曲線の極大点の温度はこの系の (上部) 臨界温度 T_c であって、 T_c より上の温度では成分が任意の割合に混和する。このように温度が低下すると 2 相分離が起こるようになるのは $w > 0$ のとき温度の低下とともに系の χ が増大するからであって、臨界温度における χ 、すなわち χ の臨界値は一般に次のようになることが示される。

(i) 低分子-低分子 (A-B) 系:⁵⁾

$$\chi_c = 2 \quad (8)$$

(ii) 低分子-高分子 (A-xB) 系:⁶⁾

$$\left. \begin{aligned} \chi_c &= \frac{(1 + \sqrt{x})^2}{2x} \\ &\approx \frac{1}{2} \quad (x \gg 1) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

(iii) 高分子-高分子 (x A-xB) 系:⁷⁾

$$\left. \begin{aligned} \chi_c &= \frac{2}{x} \\ &\approx 0 \quad (x \gg 1) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

ただし (iii) では簡単のため $x_1 = x_2 = x$ とした。当然のことながら式 (9), (10) において $x=1$ とすればいずれも $\chi_c = 2$ 、すなわち式 (8) に帰着する。このように χ の臨界値が系によってかなり違うのは 1 で述べたように系ごとにエントロピー効果が違うからであって、エントロピー的安定化が最も大きい低分子同志の系では $\chi=2$ となるまで任意に混和するが、エントロピー効果が最も小さい高分子-高分子の系では χ が 0 からわずかに増大しただけで相分離が起きるようになる。

しかしいずれにしても w が正で大きいほど比較的高温で相分離が起こるから、次にどのような場合に w が大きくなるかを考えてみよう。たとえば A がかなり大きい極

性を持つ場合は極性基間の強い相互作用により w_{AA} は大きな負の値となるであろう (w_{AA} 等は分子が無限にはなれ合ったとき 0 をとする)。したがって分子間に引力が働くとき負の値となる (→図-3)。これに対して無極性分子 B-B 間や極性分子 A—無極性分子 B 間にはそれほど大きな相互作用が働かないから、 w_{BB} , w_{AB} はあまり大きな負とはならない。そこでこの場合は w 比較的大きな正の値を持つはずである。これに対して極性分子同志、無極性分子同志では w_{AA} , w_{BB} , w_{AB} が大体似たりよったりの値となるから w が特に大きくなることは考えにくく、結局極性分子—無極性分子の系が最も相分離を起こしやすいことになる。またいままでに述べたことからわかるように一般に χ が小さいほど溶液は安定であるから、溶媒—高分子系の χ が小さいほど溶媒は高分子をよく溶かすと考えてよく、溶媒の高分子に対する溶解力を比較するにはそれぞれの系の χ の値を調べればよい。^{注1)}

4. ポリマーブレンド

式 (10) から察せられるように高分子—高分子系の χ_c は一般にほとんど 0 であると考えてよい。これは高分子間の混合が吸熱のときはごくわずかな吸熱であっても、よほどの高温でない限り相分離が起こることを示している。ところで後の 9 でも述べるように、低分子、高分子を問わず成分の双方が極性を持たないときは大抵混合は吸熱である。また両方の成分が極性を持つ場合も極性基間の相互作用が異種分子間だけに強く働くことはむしろ少ないので吸熱のことが多い。一方の成分だけが極性を持つ場合は前に述べたとおりであって、結局一般に発熱

して溶ける例はまれであるといつてよい。したがって、異種の高分子が分子状に混じり合って溶液となることはほとんどないといつてよく、あるとすれば異種高分子間だけに特に強い相互作用が働き、 $\chi < 0$ となる例外的な場合に限られるはずである。高分子の混合物、いわゆるポリマーブレンドはこのように大抵は分子状の混合物ではなく (少なくとも平衡状態では)、1 の中にごく少量の 2 が、2 の中にごく少量の 1 が溶けこんだ 2 相混合物と考えるべきである⁸⁾。高分子 1, 2 が分子的に混じり合うならばブレンド物の物性、特に力学的性質は共重合体 A-B と大差ないものとなるであろうが、2 相混合物のときはどちらの高分子にもない特性を持つ可能性があり⁸⁾、ここにポリマーブレンドの実用的な意味における妙味があるといえよう。

異種高分子が分子的に混じり合うようにするには、1 で述べたことからすると一方の高分子の分子量を小さくして鎖長の不釣合を大きくすることがまず考えられる。しかしこれは相溶性を増大させる手段としては一般にはなはだ効率が悪く、一方の分子量をかなり下げてでも相溶性はそれほど向上しない。また両方の高分子をよく溶かす溶媒、すなわち共通溶媒 (co-solvent) を加えることも考えられるが、これについては次節で述べよう。

5. 2 種の高分子と共通溶媒の系

溶媒 1—高分子 2—高分子 3 のような 3 成分系を考えることにして、2 成分間の相互作用係数 χ をそれぞれ χ_{12} , χ_{23} , χ_{13} のように表わすと、溶媒が共通溶媒であって、それぞれの高分子が溶媒と任意の割合で溶け合うとき χ_{12} , $\chi_{13} < 0.5$ としてよい。前記の Flory-Huggins

図-6 溶媒 1—高分子 2—高分子 3 の系の状態図 ただし $\chi_2 = \chi_3 = 1000$, $\chi_{13} = 0$, $\chi_{12} = \chi_{23} = \chi$, 図中の数字は χ の値を示す。また白丸は臨界点。曲線下の線分は平衡連結線の一つを表わす。

図-7 溶媒 1—高分子 2—高分子 3 の系の状態図 ただし $\chi_2 = \chi_3 = 1,000$, $\chi_{12} = \chi_{13} < 0.5$ 図中の数字は χ_{23} を示す。

図-8 テトラヒドロフラン (1)—ポリ塩化ビニル (2)—ポリ-*n*-ブチルメタクリレート (3) 系の状態図 (35°C)。重合度, (2): 1,090 (3): 13,000, ただし組成は重量%で表わしてある。

図-9 溶媒 1—高分子 2—高分子 3 の系の状態図
ただし $\chi_2=1,000$, $\chi_3=10$, $\chi_{13}=0$,
 $\chi_{12}=\chi_{23}=\chi$ 図中の数字は χ の値を示す。

の理論は一般の 3 成分系に対しても容易に拡張することができ、これに基づいて 3 成分系の 2 液相分離を一般的に議論することが可能である⁹⁾。また χ や χ_{12} , χ_{23} , χ_{13} の値を与えれば 3 成分系の状態図を理論的に導き出すこともできる。図-6¹⁰⁾、図-7¹¹⁾ はこのようにして理論により描かれた共通溶媒—二種高分子の系の状態図の例である。これらによると相互作用係数の間の関係は図によってかなり違うにもかかわらず、どの場合でも双方の高分子を少し多量に加えると相分離を起こすことがわかる。このような 3 成分系に関する実験はあまり行なわれていないが、それらによると上記のような特徴はどの実験例にも共通しており、一例をあげると図-8¹²⁾ のとおりである。また一方の高分子の鎖長がかなり短くて $\chi_2=1,000$, $\chi_3=10$ の場合の理論曲線を図-9¹⁰⁾ に示しておく。

6. 混合溶媒—高分子の系

実際のな面を考えると二種以上の溶媒

図-10 最も簡単な混合溶媒—高分子の系 (本文参照)

と高分子からなる系も無視できないと思われるので、ここでは溶媒 1—溶媒 2—高分子 3 のような系について述べる。前記のようにこのような系についても Flory-Huggins 理論に基づいて詳しく議論することが可能である。しかし実際の取扱いは非常に面倒であるので、ここでは一般的な挙動の概略を知ってもらえばよいこととして、比較的簡単な場合や特にきわ立った問題だけを取りあげる。

このような系の最も簡単な場合は溶媒 1 が分子 A, 溶

図-11 非溶媒 1—溶媒 2—高分子 3 系, $\chi_{12}=$
 $\chi_{13}=1.5$, $\chi_{23}=0$ の場合の状態図

図-12 いろいろな混合溶媒 1, 2—高分子 3 の系 (本文参照)

媒 2 が分子 B, 高分子が単位 B, α 個からなるときである (→図-10)。これは二つの溶媒の一方が鎖状分子の構造単位と似ている場合 (たとえばトルエンとポリスチレン) を極端に単純化したものとみることができ、 $\chi_{12}=\chi_{13}=\chi$, $\chi_{23}=0$ においてよい。そしてこのとき $\chi < 0.5$ ならば 1—2, 2—3, 1—3 だけでなく、1—2—3 も任意に混じり合い、3 成分状態図に 2 相領域は現われない。 $2 > \chi > 0.5$ のときは、溶媒 1, 2 は互に任意に

図-13 クロロホルム C-エタノール E-酢酸セルロース P 系の状態図
 $\chi_{CE}=1.10$, $\chi_{EP}=1.00$, $\chi_{CP}=0.65$, $\chi=965$

混じり合うが溶媒 1 は高分子に対する非溶媒となる。また $\chi > 2$ となれば溶媒同志も任意には混じり合わない。 χ の増大に伴うこの系の 3 成分状態図の変化を略図的に示すと図-10⁹⁾ のようになる。また図-11¹⁰⁾ は $\chi=1.5$ の場合の $x=10, 100, \infty$ に対する状態図である。

上のように 1—2, 2—3, 1—3 が溶け合うならば 1—2—3 の系も均一に溶け合うことはもっと一般的な系についても当然予想される。そして成分がどれも極性を持たない場合には事実そのとおりであることが理論的な解析からも結論される。しかし極性系ではこれは必ずしも正しくない。すなわち成分が極性を持つ場合は $\chi_{13}, \chi_{23} < 0.5$, $\chi_{12} < 2$ であっても, 1, 2 の混合が割合不安定であって χ_{12} が 1.5 位より大きいときは, 図-12(a) のように辺 12 に近いところに小さい 2 相領域が現われる可能性がある⁹⁾。すなわち高分子を少くし加えると 2 溶媒の混合が一層不安定となって 2 相に分離し, さらに高分子を加えると再び安定となって均一な溶液となるのである。また溶媒同志が混じり合わぬときに双方によく溶ける高分子を加えてゆくと均一溶液となる場合, すなわち高分子により 2 溶媒が相溶化される場合 (図-12(b)) や, それぞれの溶媒は単独では高分子を溶かさないうが, それらの混合物は高分子をよく溶かす場合 (図-12(c)) などが起こり得る⁹⁾。図-13¹³⁾ は図-12(c) の実例である。

さてここで一つ注意しておきたいのは上に述べたいいくつかの場合からもわかるように混合溶媒の系はそれぞれの溶媒を独立した 1 成分として別個に取扱うべきであって, 溶媒混合物を単 1 成分におき代て考えることは一般には許されないことである。もうすこし具体的にいうとたとえば溶媒—非溶媒混合物の場合, 単純にこの混合

物の高分子に対する溶解力が (溶媒/非溶媒) 比とともに単調に増大すると考えていると一般には誤りを犯すことになる。このような考えも系が完全に無極性ならば実際上大体は差支えないが, しかしこの場合でもこのような扱いは決して厳密ではあり得ない。たとえば系が 2 相に分離した場合を考えると, 各相における (溶媒/非

図-14

溶媒)比は一般に2相の間で等しくはなく、高分子の希薄な相には非溶媒が、高分子の濃厚な相には溶媒が多く含まれるのである。このことは図-11からも明らかであって、仮りに2相の(溶媒/非溶媒)比が等しいならば平衡連結線(tie-line)の延長はすべて頂点3を通らなければならない。しかし実際にこれがなり立つのは非常に特別な場合であって、 $\chi_{12}=0$, $\chi_{13}=\chi_{23}$ の場合に限られる¹⁴⁾。

7. 共重合体の溶解性

高分子材料の溶解性を変えるため共重合体を作ることには高分子の実用的性質の改善法としてよく用いられる手段であって、たとえばポリ塩化ビニルの溶媒や可塑剤に対する溶解性を増大させるため酢酸ビニル、アクリル酸エステルと共重合させたり、合成ゴムの石油系溶媒を吸収してふくれる性質を少なくするためアクリロニトリル、メチルビニルケトンなどと共重合させることはよく知られている。いま共重合体の鎖分子はA, B二種の単位からなり、鎖分子1個は単位A, x_A 個, B単位, x_B 個の連鎖であるとする。そして溶媒を1, 共重合体を2で表わすと、1-2の系の χ は簡単な計算から次のようになることが示される¹⁵⁾。

$$\chi_{12} = \chi_{1A} \varphi_A + \chi_{1B} \varphi_B - \chi_{AB} \varphi_A \varphi_B \quad (11)$$

ここで χ_{1A} , χ_{1B} および χ_{AB} はそれぞれ溶媒-A, 溶媒-B および A-B 間の相互作用係数であり、また

$$\varphi_A = \frac{x_A}{x_A + x_B}, \quad \varphi_B = \frac{x_B}{x_A + x_B}$$

である($\varphi_A + \varphi_B = 1$)。したがって共重合体の溶解や相分離も単重合体の場合と同様一つのパラメータ χ_{12} によって支配されるが、この場合 χ_{12} は χ_{1A} , χ_{1B} , χ_{AB} および共重合組成に関係するから、A, Bが定まっても共重合体の溶解性にはいろいろな場合が生ずることになる。いま式(11)に従って χ_{1A} などのいろいろな値に対する $\chi_{12} \sim \varphi_A$ 曲線を描くと、それらは図-14のような三つの形に分類できる。(曲線は $\chi_{AB}=0$ のとき直線となり、 $\chi_{AB}>0$ ならば下方に、 $\chi_{AB}<0$ ならば上方に凸となる。) 共重合体の場合も $x = x_A + x_B$ とおけば χ_{12} の臨界値はやはり式(9)で与えられるので、 $\chi_{12} \sim \varphi_A$ 曲線と $\chi_{12}=0.5$ の水平線の交点から均一に溶解する共重合組成を知ることができる(→図-14)。図の(a)のような場合は実際によく見うけられるが、(b), (c)の場合はほとんど知られていないようで、わずかに酢酸セルロースがアセチル化度54~57%の範囲でアセトンに可溶となる例があげられるくらいである¹⁶⁾。注2)

ただしここで注意を要するのは式(11)が式(6)を

導いたときと同様、単位が一行につながっている影響は小さいとみて各单位をばらばらに切り離して考えた場合の式であることで、このため上の取扱いではA, Bが無秩序に鎖中に入った共重合体とブロックあるいはグラフト共重合体などを区別することができず、それぞれの特徴は出てこない。上の式は単位が無秩序に並んだ共重合体に対して最もよい近似となると考えられるが、これらを区別した取扱いについては省略する。これについては文献17を参照されたい。

8. 結晶性高分子の溶解度

一般に純液体とその溶液の2相が平衡を保って共存することはあり得ないから、純高分子が完全に無定形があ

図-15 結晶性高分子-溶媒系の状態図(溶解度曲線)

図-16 ポリエチレン-溶媒系の状態図

って、液体とみなせるとき高分子に溶解度は存在しない。すなわち2液相分離を論外とすれば高分子は溶媒に溶けるならば全部溶け、溶けないならば全く溶けないはずである。むしろ実際の高分子試料では試料中の低分子量成分が溶け、高分子量成分や網状構造となった部分が溶けないで残ることはある。しかしここではいままでどおり簡単のため高分子には分子量分布がなく、単一成分として扱える場合だけを問題にする。そうすると高分子が溶解度を持ち、純高分子とその溶液がある温度において平衡を保つのは結晶性高分子の場合である。高分子の結晶はその融点 T_m において純液体と平衡を保つから、純液体（無定形高分子）よりも自由エネルギーが低下した状態である溶液と高分子結晶が平衡を保つのは T_m よりも下の温度でなければならない。これは結晶性高分子と溶媒を混ぜるとその融点が低下するといっても同じことであり、よく知られた融点降下の現象である。またこのとき溶液中の高分子濃度はその温度における高分子の飽和濃度（溶解度）であるから、融点～溶液組成曲線（融点降下曲線）は溶解度の温度依存性を表わすとみることできる。

高分子とその溶液が平衡を保つ場合の一般的な関係式は、鎖状分子の構造単位1モルあたりの融解熱を ΔH_u 、構造単位および溶媒のモル容積をそれぞれ v_u 、 v_1 とするとき次のようになる¹⁸⁾。

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} = \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \left(\frac{v_u}{v_1} \right) \left(\phi_1 - \chi \phi_1^2 - \frac{\ln \phi_2}{x} \right) \quad (12)$$

ここで T は結晶と溶液の平衡温度、 T_m は前記のように粋結晶の融点である。溶液が高分子の濃厚溶液であるときは ϕ_2 は1に近いから上式右辺最後の項は無視して差支えない。また右辺の χ は温度 T の関数であることを注意しておく。図-15 はある高分子のいろいろな溶媒に対する $T \sim \phi_2$ 曲線を略図的に示したもので、 ϕ_2 が小さいところで曲線が急に下向するのは上式右辺第3項の影響である。またポリエチレンとさまざまな溶媒の系の $T \sim \phi_2$ 曲線（状態図）を図-16¹⁹⁾ にあげる。この図で溶媒が酢酸アルミ、ニトロベンゼンの場合左半に現われる大きな山は、これらがかなり悪い溶媒であるためこの領域で2液相分離が生ずることを示し、この部分は図-4に相当する。むしろ式(12)ではこのような場合を考慮していないから、式(12)を当てはめて考えてよいのは曲線の右半および溶媒がキシレンの場合だけである。

さて式(12)によると結晶性高分子の溶解度は T_m 、 ΔH_u および χ によって定まることになる。あるいは高分子が融解する際のエントロピー変化を構造単位1モル当たりにとったものを ΔS_u とすると $T_m = \Delta H_u / \Delta S_u$ で

あるから、溶解度は融解の自由エネルギー $\Delta G_u = \Delta H_u - T \Delta S_u$ と χ によって定まると考えてもよい。すなわち結晶性高分子の溶解はまず結晶が融けて無定形高分子となり、次にこれが溶媒と混じり合うというように仮想的な二つの過程を経て起こると考えてよく、前の過程は ΔG_u により、後の過程は χ により律せられる。そして一般に溶解度は $\Delta G_u(\Delta H_u, T_m)$ によっても大きく左右され、ことに溶解度、すなわち ϕ_2 が大きいところの挙動は溶媒の良し悪しにはあまり関係しない（→図-15, 16）。また ΔH_u 、 ΔS_u は鎖が十分長ければ鎖長すなわち分子量に関係なく一定とみてよいから、結晶性高分子の溶解度は少なくとも分子量がかなり大きい場合、分子量にはよらないはずである。これは実際にもそのとおりであるが、しかし分子量がかなり小さくなってくると鎖の末端の影響が大きくなり、このため融点は低下し溶解度が増してくる。

9. 溶解度パラメーター

さて以上は高分子の溶解に関する一般論をきつまんて述べたものであるが、以上からもわかるように溶解性、相溶性に関して基本的に重要なのは2成分間の相互作用係数 χ である。前記のように χ がわかれば2成分が任意の割合で混和するかどうかを知ることができ、また溶媒の溶解力を相互に比較することも可能である。さらに2成分間の χ から3成分系の挙動が理論的に推測できるし、結晶性高分子の場合はほかに T_m 、 ΔH_u を知れば溶解度曲線が描ける。そこで与えられた2成分に対してそれらの間の χ の値が理論的に予測できればはなはだ都合である。とりわけ χ が各成分に関係した量から簡単に求まるならば大変に便利である。そしてこれに関しては Hildebrand ら²⁰⁾ の溶解度パラメーター (solubility parameter) による取扱いが著名であるので次にこれについて述べておく。

溶解度パラメーターというのはある純液体の単位体積当たりの凝集エネルギー、すなわち凝集エネルギー密度 (cohesive energy density 略して C. E. D.) の平方根のことである。いまこれを溶媒1について δ_1 、高分子2について δ_2 のように表わそう。そして各成分がほとんど極性を持たない場合にかなりよく成立する関係式

$$-w_{AB} \approx \sqrt{(-w_{AA})(-w_{BB})} \quad (13)$$

を前提にすると

$$\chi_{12} = \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (14)$$

であることが導かれる。この式によるとまず第一に無極性系では一般に $\chi > 0$ でなければならない。すなわち無

極性成分同志は一般に吸熱して溶けることになる。これは実際にもそのとおりであって、いくつか例外はあるけれども²¹⁾、吸熱の場合が圧倒的に多い。次に χ が小さいほど溶液は安定であるから δ_2 に似た δ_1 を持つ溶媒ほど高分子をよく溶かし、 $\delta_1=\delta_2$ の場合に高分子は最もよく溶けることになる。これは“似たもの同志ほどよく溶け合う”という経験則と一致するとみてよいだろう。また上の関係式を使えば δ_1 、 δ_2 がわかっているとき系の χ が計算できる。そこで問題は δ_1 、 δ_2 をどのようにして求めるかであるが、低分子液体では凝集エネルギーは蒸発の潜熱に等しいと考えられるから、モル蒸発熱とモル容積から容易に δ_1 が計算できる。しかし高分子の場合は直接的な決定法がなく、間接的、経験的な方法によらざるを得ない。すなわち高分子を多くの溶媒に溶かし、浸透圧、溶液粘度あるいは膨潤度測定などの方法により最も安定な溶液を与える溶媒を決定し、^{注3)}高分子の δ_2 はこの溶媒の δ_1 に等しいとするのである(→式(14))。多くの低分子液体、高分子の δ の値は文献 20), 22), 23) などに集録されている。

上記の χ パラメーター評価法は上のように高分子の δ が直接決められないため厳密に考えると結局のところ経験的(empirical)な方法であることになる。そして前提となっている式(13)の関係も常によく当てはまるとは限らないし、 χ パラメーターには次節に述べるような問題があって、一般に厳密な方法とはいえない。しかし何しろ簡単であり、しかも一応の理論的根拠を持った方法であるので実際に応用されることが多く、 δ の値がよく問題にされる。これに関しては分子を構成する原子団、官能基のそれぞれに対して δ を考え、原子団、官能基の δ から分子の δ を求めようとするところみ²³⁾などがあるがここでは省略する。

10. 定量的な取扱いについて

いままでは原理や基本に関する記述を第一にしたため、いままで述べてきた取扱いが定量的にどのくらい厳密なものであるかについては触れなかった。実をいうと Flory-Huggins 理論を基に定量的な取扱いをしようとすると χ パラメーターにはいくつかの問題が生ずる。すなわち χ はもともとエネルギーに関係したパラメーターとして導入されたもので、式(7)が示すように T に逆比例し、比例定数は系の定数となるはずである。ところが実際は理論の結果を実験と定量的に合わせようとすると一般に

$$\chi = a + \frac{b}{T}$$

の形におかなければならない。ここで a はエントロピーに関係した項であって、実際には溶液の混合エントロピーが必ずしも式(3)では正確に表わせないため、これからのずれが χ の中に持ちこまれたものと考えてよい。あるいはもっと一般に χ は本来の意味であるエネルギー項 χ_H のほかにエントロピー項 χ_S を含むとして

$$\chi = \chi_S + \chi_H$$

とするべきである。ここで χ_S 、 χ_H は一般には溶液の組成や高分子の分子量にも関係し、温度だけで定まる系の定数とするわけには行かない。このようなことが起こるのは Flory-Huggins 理論が一般に必ずしも厳密でないため、この理論を任意の系に当てはめると理論からのずれが χ の中に含まれることになるため、理論が完全でない以上やむを得ないことである。^{注4)}したがって χ_S 、 χ_H の詳しい挙動を調べることは理論からのずれを明らかにすることであり、かなり重要な問題のはずであるが、この方面の研究は意外に少なく、これらと分子構造の関係にもまだわからないことが多い。しかし半定量的な取扱いとしては大抵の場合 χ は温度だけで定まる系の定数とみなして差支えなく、ことに極性を持たない系については定量的にもほぼ正しい結果を与えることが多い。前節の溶解度パラメーターによる χ の評価もこういった立場に立つものであることはいうまでもない。

終りにご意見をいただいた大阪市大理学部藤代亮一教授に厚くお礼申上げる。

注 1) 代表的な系の χ の値についてはたとえば M. L. Huggins 著、藤代、田所共訳“高分子物理化学”(丸善、1959) 45 頁をみられたい。

注 2) この場合アセチル基は極性が小さく、OH 基は極性が大いから $\chi_{AB} > 0$ 、したがって $\chi_{12} \sim \varphi_A$ 曲線は下方に凸となるだろう。また溶媒アセトンには OH 基、アセチル基の双方に対してかなりの親和性を持つと考えられるから χ_{1A} 、 χ_{1B} は大体同じ程度の値となるだろう。よって $\chi_{12} \sim \varphi_A$ 曲線には谷のできる可能性が大い。

注 3) これについてはたとえば引用文献 1 あるいは 9 のような高分子溶液論の教科書を参照されたい。

注 4) χ_S および χ_H についてはまだまとまった解説がないが、たとえば M. H. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3535 (1964) などを参照のこと。

引用文献

- 1) P. J. Flory 著、岡、金丸共訳、“高分子化学”(丸善、1962), 456 頁。
- 2) 藤代、黒岩、“現代物理化学講座”, 7(東京化学同人、1966), 22 頁。

- 3) 1)の単行本, 461 頁.
- 4) A. R. Shultz, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4760 (1952).
- 5) 2)の単行本, 123 頁 (式(4.9)).
- 6) 1)の単行本, 494 頁.
- 7) 1)の単行本, 503 頁.
- 8) 高柳, プラスチックス, 13, No. 9, 1 (1962).
- 9) H. Tompa, "Polymer Solutions" (Butterworth, 1956), 182 頁.
- 10) H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1142 (1949).
- 11) R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, 17, 279 (1949).
- 12) 佐藤, 興石, 朝比奈, 第 12 回高分子討論会, 1963 年.
- 13) C. H. Bamford, H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 310 (1950).
- 14) R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, 17, 268 (1949).
- 15) 前田, 河合, 山口, 工化, 58, 502 (1955).
- 16) T. Alfay, Jr., J. J. Bohrer, H. Mark, "Copolymerization" (Intersci., 1952), 239 頁.
- 17) M. Lantout, M. Magat, *Z. Physik. Chem., Neue Folge*, 16, 292 (1958).
- 18) 1)の単行本, 515 頁.
- 19) R. B. Richards, *Trans. Faraday Soc.*, 42, 10 (1946).
- 20) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, "Solubility of Non-electrolytes" (Reinhold, 1950), 第 20 章.
- 21) G. Delmas, D. Patterson, T. Somcynsky, *J. Polymer Sci.*, A 57, 79 (1962).
- 22) G. Allen, G. Gee, G. J. Wilson, *Polymer*, 1, 456 (1960).
- 23) P. A. Small, *J. Appl. Chem.*, 3, 71 (1953).

色材協会誌 39 巻 12 号 (予告)

(塗料物性特集号)

巻頭言

塗料物性特集号によせて.....植 木 憲 二
(大日本インキ化学工業(株))

資 料

高分子の溶解性・相容性.....高 橋 誠 一
(大日本インキ化学工業(株))

塗料のレオロジー.....吉 田 豊 彦
(日本油脂(株))

塗膜のレオロジー.....今 井 夫 丈
(鉄道技術研究所)

接着理論の進歩.....畑 敏 雄
(東京工業大学)

塗料における付着試験法の進歩.....植 木 憲 二
(大日本インキ化学工業(株))

顔料分散技術の進歩とその科学的背景.....大 藪 権 昭
(日本ペイント(株))

塗膜物性に及ぼす顔料効果.....佐 藤 弘 三
(三菱レイヨン(株))

塗膜の拡散・透過.....岸 本 昭
(東洋製缶・東洋鋼板総合研究所)

塗膜の電気的性質.....吉 岡 浩
(電気試験所)

塗膜の防食性.....佐 藤 靖
(鉄道技術研究所)

塗膜の耐候性.....佐 倉 武 久, 島 崎 昭 夫
(富士電機製造(株))