総 説

色材, 64 (12), 729-738 (1991)

高分子系の液・液界面の理論的考察

野 瀬 卓 平*

1. は じ め に

液／液の界面の性質は高分子系においてとりわけ重要である。なぜなら、高分子混合系は基本的には非相溶系であり、わずかな化学種の相違によりその混合系は、相分離し界面をもつからである。したがって、非常に低い界面張力をともなう界面が高分子を含む多くの系でみられ、界面は微妙な挙動と働きをする。ここでは高分子系界面の基本的な特性を考察するために、単純な系、基本的な性質を取りあげ、その性質が何で決まるかを理論的に考える。特に、相分離・相溶性と高分子性に注目し、主に2乗勾配理論 (square-gradient theory) を用いて考察する。具体的には、高分子／高分子、高分子／溶媒、高分子／高分子／溶媒系を臨界点近くを含め、界面張力を中心に扱う。

2. 混合系の自由エネルギーと相図

界面が2相の境界である以上、界面を論ずるには相分離の挙動を知ることが基本となる。また、その考察のよりどころとなる混合の自由エネルギーは、界面を考える上でも出発点となる。ここでは、2成分系を想定し、高分子系の混合の自由エネルギー $\Delta_m f$ と相挙動を概観する。巨視的な均一混合相の $\Delta_m f$ は、Flory-Huggins の平均場理論では次のように書かれる。

$$\frac{\Delta_m f}{kT} = \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \quad (1)$$

ここで $\Delta_m f$ は格子点当たりの混合の自由エネルギーで、 k , T はそれぞれボルツマン定数、絶対温度、 ϕ は体積分率、 N は重合度で、下付添字 1, 2 は成分 1, 2 を表わす。また、 χ はモノマー間の相互作用パラメータである。(1) 式により $\Delta_m f/kT$ vs. ϕ ($\equiv \phi_1$) を種々の χ

の値に対して描いたのが図-1 である。 χ が大きくなるにつれ、2つの極小をもつようになり系は2相に相分離する。図-1 にはこれに対応する相図 (共存曲線) を示した。通常は χ の温度変化により、相変化が起こる。したがって、 χ の変化が温度の変化に対応している。第1, 2項のエントロピー項は重合度に依存し、重合度の

図-1 2成分系液体の自由エネルギーと相図
 $N_1=N_2=200$; ...: スピノーダル曲線

〔氏名〕 のせ たくへい
〔現職〕 東京工業大学工学部教授
〔趣味〕 水泳, ブリッジ
〔経歴〕 昭和40年東京工業大学大学院修士課程修了。同年東工大工学部高分子工学科助手。48年助教授, 59年より現職。

平成 3.10.21 受理
Theoretical Consideration on Liquid-Liquid Interface
in Polymer Systems
Takuhei Nose

* 東京工業大学工学部
東京都目黒区大岡山

増大とともに小さくなるので、小さな χ の値でも相分離を起こすことになる。相の安定性を決める $\Delta_m f$ の ϕ に対する2次微分は

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta_m f}{\partial \phi^2}\right) = kT \left(\frac{1}{N_1 \phi_1} + \frac{1}{N_2 \phi_2} - 2\chi \right) \quad (2)$$

で与えられる。 $(\partial^2 \Delta_m f / \partial \phi^2) = 0$ がスピノーダル線を与えその極小点が臨界点となる。そのときの χ の値 χ_c と組成 ϕ_{1c} は、

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_1}} + \frac{1}{\sqrt{N_2}} \right)^2 \quad (3)$$

$$\phi_{1c} = \left(1 + \sqrt{\frac{N_1}{N_2}} \right)^{-1} \quad (4)$$

である。 $N_1 = N_2 = N$ の系では、 $\chi_c = 2/N$ で、上述したように N が大きい高分子では非常に小さな χ で相分離することになる。すなわち、高分子間の小さな相互作用で相分離挙動ひいては界面の形成が成されるということである。なお、高分子溶液(高分子/溶媒系)については、上の記述で成分1の重合度を1とおけばよい。

元来 χ は、混合によるモノマーの接触交換のエネルギー変化をあらわしている。すなわち配位数を n として、

$$\chi = n[\varepsilon_{12} - (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})/2] / kT \quad (5)$$

ここに、 ε_{ij} は、 i - j 間のモノマー接触のエネルギーである。Berthero 則 $|\varepsilon_{12}| = (|\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}|)^{1/2}$ を用い、 ε_{ij} を凝集エネルギー密度(c.e.d)から定義される溶解度パラメータ δ で表わすと(c.e.d) $_i v_0 = n|\varepsilon_{ii}|/2 = \delta_i^2 v_0$ から、(5)式は

$$\chi = (\delta_1 - \delta_2)^2 v_0 / kT \quad (6)$$

となる。 v_0 は格子(モノマーの)体積である。実際には、(1)式第1,2項のエントロピーを除くすべての混合自由エネルギーを表わしており、エネルギーのみではなくエントロピーも含んでいる。したがって χ は一般に

$$\chi = \chi_s + \chi_H \quad (7)$$

$$= a + b/T \quad (7)'$$

とエントロピー χ_s とエンタルピー χ_H の和として書かれ、その温度依存性は限られた温度領域では(7)'のように表わされる。

3. 界面の理論

前節(1)式は均一相の自由エネルギーを表わすものである。界面は濃度の変化を伴っているから、界面を論ずるには濃度不均一系の自由エネルギーの表現が必要となる。ここでは、Cahn-Hilliardの現象理論¹⁾を用いて、界面張力、界面の厚さについて考えてみよう。濃度変化が緩やかなとき、不均一系のHelmholtz自由エネルギー ΔF は、純成分の自由エネルギーを基準として、

図-2 液/液界面での自由エネルギー、組成変化のプロフィールと界面張力

(a) 位置による組成変化

(b) 組成による自由エネルギー変化

(c) 位置による自由エネルギー変化

L : 界面の厚さ

▨: 界面張力の2倍

$$\Delta F = \int_V [\Delta_m f(\phi) + \kappa(\nabla \phi)^2] dV / v_0 \quad (8)$$

で表わされる。ここで、 $\Delta_m f(\phi)$ は局所濃度 ϕ のみに依存する自由エネルギーであるのに対し、 $\kappa(\nabla \phi)^2$ の項は、濃度勾配 $\nabla \phi$ の存在による過剰な自由エネルギーで $\nabla \phi$ の2次までの展開をとっている。 $\kappa (>0)$ はその係数である。界面に垂直な方向を z 方向にとると、界面付近では図-2(a)のような組成変化をしている。そうすると、界面張力 γ は、界面がないときの自由エネルギー F_0 が格子点当たりの混合自由エネルギー Δf_0 として、 $F_0 = \int_V \Delta f_0 dV / v_0$ であるので、界面の面積を A として、

$$\gamma = (F - F_0) / A = \int_{-\infty}^{\infty} [\Delta f(\phi) + \kappa(\partial \phi / \partial z)^2] dz / v_0 \quad (9)$$

ただし、 $\Delta f = \Delta_m f - \Delta f_0$ である。界面から十分離れた位置では、 $\Delta f, \nabla \phi$ とも消えるので積分範囲は $-\infty$ から ∞ とした。平衡の条件は F すなわちこの場合 γ が最小

になることであるので、積分核に対するオイラーの式より

$$\Delta f(\phi) = \kappa (\partial \phi / \partial z)^2 \quad (10)$$

が得られる。この式が界面の濃度変化の様子を決める方程式である。(10) 式を (9) 式へ代入すると、 γ は、

$$\gamma = (2/v_0) \int_{-\infty}^{\infty} \Delta f(\phi) dz \quad (11)$$

$$= (2/v_0) \int_{\phi'}^{\phi''} [\kappa \Delta f(\phi)]^{1/2} d\phi \quad (12)$$

となる。ここで ϕ' , ϕ'' ($\phi'' > \phi'$) は、共存組成である。結局 γ は図-2 (c) の斜線の面積の 2 倍となる。また、界面層の厚さを図-2 (a) の L で定義すると、

$$L \equiv (\phi'' - \phi') / (d\phi/dz)_{\max} \\ = \Delta \phi \left[\kappa / \Delta f(\phi) \right]_{\max}^{1/2} \quad (13)$$

となる。ここで $\Delta \phi = \phi'' - \phi'$ 。(13) 式は (10) 式からの帰結である。界面層の厚さ L は、 L を大きくすると (9) 式での $\Delta f(\phi)$ の寄与が大きくなり、小さいと $\partial \phi / \partial z$ が大きくなって $\kappa (\partial \phi / \partial z)^2$ の寄与が大きくなるので γ を最小にするのはそれらがバランスした (10) 式を満たすときとなる。 $\Delta f, \kappa$ が具体的に ϕ の関数として与えられれば、濃度プロファイル、界面張力 γ が (10), (12) 式より求められる。(13) 式の L に対応する γ の粗い近似式は (11) 式より

$$\gamma \approx [\Delta f(\phi)]_{\max} L / v_0 \quad (14)$$

$$\approx \Delta \phi \kappa_r^{1/2} \left[\Delta f(\phi) \right]_{\max}^{1/2} / v_0 \quad (15)$$

が得られる。ここで κ は ϕ の緩やかな関数とし $[\Delta f(\phi)]_{\max}$ のときの濃度での値 κ_r で代表した。さらに、 $[\Delta f(\phi)]_{\max}$ を $(\partial^2 \Delta_m f / \partial \phi^2)_{\max}$ を用いて $[\Delta f(\phi)]_{\max} \approx -(\partial^2 \Delta_m f / \partial \phi^2)_{\max} (\Delta \phi / 2)^2 / 2$ で近似すると、 γ, L の近似式として

$$\gamma = \kappa_r^{1/2} \left[-(\partial^2 \Delta_m f / \partial \phi^2) \right]_{\max}^{1/2} (\Delta \phi)^2 / (2\sqrt{2} v_0) \quad (16)$$

$$L = 2\sqrt{2} \kappa_r^{1/2} / [-(\partial^2 \Delta_m f / \partial \phi^2)]^{1/2} \quad (17)$$

が得られる。 $\Delta_m f$ は (1) 式で与えられるので、具体的な計算に必要なもう一つの量 κ について以下で考えよう²⁾。

まず、低分子液体でも同じように存在するセグメント間相互作用 [(1) 式の χ の項] に対する濃度勾配効果を考えてみよう。ここで 1 対のセグメント ij 間の相互作用を $e_{ij}(r)$ とすると、ある位置 (z) にある i -種セグメントとまわりにある j -種セグメントとの相互作用エネルギー E_{ij} は

$$E_{ij}(z) = n \int e_{ij}(r) \phi_j(z+r_z) dr_z dr_y dr_x \quad (18)$$

(n : 配位数) である。位置 $z+r_z$ における濃度 $\phi_j(z$

$+r_z)$ を z のまわりで展開すると

$$E_{ij}(z) = \phi_j(z) W_{ij} + (a^2 e_{ij} W_{ij} / 6) (d^2 \phi / dz^2) + \dots \quad (19)$$

ここで

$$W_{ij} = n \int e_{ij}(r) dr_z dr_y dr_x \quad (20)$$

$$= n e_{ij} v_0 \quad (20')$$

$$a_{ij}^2 = 3 \int r_z^2 e_{ij}(r) dr_z dr_y dr_x / \int e_{ij}(r) dr_z dr_y dr_x \quad (21)$$

$$\equiv 3 \lambda^2 \quad (21')$$

である。 $e_{ji}(r)$ は近距離的相互作用であるとし、(20)', (21)' 式を置くことができる。 λ 付近が相互作用の主に働く距離を表わす。そうするとセグメント間相互作用の自由エネルギーへの寄与 (χ -パラメータの項) は、 $E_{ij}(z) = \phi_j(z) n e_{ij} v_0 + (n e_{ij} v_0 \lambda^2 / 2) (d^2 \phi_j / dz^2) - \dots$ となるのである

$$\{E_{ij} - (E_{ii} + E_{jj}) / 2\} \phi_i / (v_0 k T) \\ \approx n [\varepsilon_{ij} - (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) / 2] \phi_i \phi_j / k T \\ + n (\varepsilon_{12} - (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) / 2) \phi_i \lambda^2 / (2 k T) (d^2 \phi_j / dz^2) \\ = \chi \phi_i \phi_j + (\chi \lambda^2 / 2) (d^2 \phi_j / dz^2) \phi_i \quad (22)$$

したがって、相互作用エネルギーからの κ への寄与 κ_e は

$$\kappa_e = \phi \lambda^2 / 2 \quad (23)$$

ここで

$$\int \phi_i (d^2 \phi_j / dz^2) dz = - \int (d\phi_i / dz) (d\phi_j / dz) dz \\ = \int (d\phi_j / dz)^2 dz$$

を用いた。

一方、高分子系においては、高分子は広がりをもった鎖状分子であるのでそのエントロピーからくる濃度勾配項が重要となる。混合のエントロピー $S - S_0$ を次式で与えられるとする²⁾。

$$S - S_0 = -kA \int (C_1 \ln \phi_1 + C_2 \ln \phi_2) dz \quad (24)$$

ここで C_i は、高分子の分子数濃度である。また、これまでと同様 ϕ_i はモノマー濃度であることに注意しよう。濃度均一の系では、 $C_i = \phi_i / N_i$ であるので (1) 式の $\Delta_m f$ での表現と同じになる。しかし、濃度勾配があると高分子の広がりのためこの関係はくずれて次のようになる。

$$\phi_i(z) = \int_{-\infty}^{\infty} C_i(z+r_z) \rho_i(-r; z+r_z) dr_z dr_y dr_x \quad (25)$$

ここで、 $\rho_i(r; z)$ はある高分子の重心からの位置が r である場所 z におけるその高分子鎖のセグメント密度を表わす。セグメント分布関数 ρ_i にガウス鎖を仮定すると、 $\rho_i \propto \exp\{-9r^2 / (N_i l_i^2)\}$ として、(25) 式を展開して

$$\phi_i(z) = N_i C_i + (N_i^2 l_i^2 / 36) (d^2 C_i / dz^2) + \dots \\ = N_i C_i + (N_i l_i^2 / 36) (d^2 \phi_i / dz^2) + \dots \quad (26)$$

が得られる。ここで l はセグメント長である。したがって、 $C_i = (\phi_i/N_i) - (l_i^2/36)(d^2\phi_i/dz^2) + \dots$ であるので (24) 式より結局、 κ のエントロピー項 κ_s は

$$\kappa_s = \frac{l_1^2}{36\phi_1} + \frac{l_2^2}{36\phi_2} \quad (27)$$

となる。ここで $\int (\ln \phi_i)(d^2\phi_i/dz^2)dz = -\int \phi_i^{-1}(d\phi/dz)^2 dz$ を用いた。(27) 式の結果は、RPA (乱雑位相近似) を用いた計算³⁾と一致している。

$\kappa = \kappa_e + \kappa_s$ より

$$\kappa = \chi l^2/2 + (l_1^2/\phi_1 + l_2^2/\phi_2)/36 \quad (28)$$

が最終的に得られる。

4. 高分子融体の界面

4.1 高分子/高分子の界面

(1) 式の $\Delta_m f$, (28) 式の κ を用いれば、前節の r , L に対する理論式により界面張力と界面の厚さを評価することができる。以下では、理論の結果を見やすくするため $N_1 = N_2 = N$, $l_1 = l_2 = l$ とする。理論的には、相分離の強さと温度にしたがって特徴的な3つの領域が考えられる。

(a) 臨界点近く (弱い相分離: weak segregation)

(1) 式を仮定すれば臨界点近傍では $\Delta_m f$, $\Delta\phi$ を $T - T_c$ または $\chi - \chi_c$ で齊次の展開が可能となり (12) 式を解析的に計算することができる。このとき、 $\chi \approx \chi_c = 2/N$ [(3) 式] であるので $\kappa_e \ll \kappa_s$ すなわち

$$\kappa \approx l^2/36\phi_1\phi_2 \quad (29)$$

である。その結果は

$$r = (kT/v_0)(2/3)N^{-1/2}l(1-T/T_c)^{3/2} \quad (30)$$

$$L = (2/3)N^{1/2}l(1-T/T_c)^{-1/2} \quad (31)$$

である²⁾。(16), (17) の近似式によれば、(2) 式より、 $-(\partial^2 \Delta_m f / \partial \phi^2)_{\max} = (4/N)(1 - \chi N/2) = (4/N)(1 - T/T_c)$, また (1) 式の $\Delta_m f$ については $(\Delta\phi)^2 = 3(1 - T/T_c)$ が導かれているので、これらを (16), (17) 式に代入して

$$\begin{aligned} r &\approx kT(l^2/9)^{1/2}(4/N)^{1/2}(1-T/T_c)^{1/2}3(1-T/T_c)/2v_0 \\ &= (kT/v_0)(2N)^{-1/2}l(1-T/T_c)^{3/2} \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} L &\approx 2(l^2/9)^{1/2}(4/N)^{-1/2}(1-T/T_c)^{-1/2} \\ &= C\sqrt{2}/3N^{1/2}l(1-T/T_c)^{-1/2} \end{aligned} \quad (33)$$

となる。(32) 式の近似は、厳密解 (30) 式の $3/2\sqrt{2}$ 倍、(33) 式は厳密解 (31) 式の $1/\sqrt{2}$ 倍と係数を異にするが式の型は、厳密解と一致する。なお、これらの式で、 $(1 - T/T_c)$ は $(1 - \chi N/2)$ と置き換えることができる。

(b) 強い相分離 (strong segregation)

臨界点より離れているが、 κ でのエントロピーが重要

$\kappa_e < \kappa_s$ であるようなとき、すなわち

$$2/N = \chi_c \ll \chi \ll 1$$

である場合を考える。このとき $(\partial^2 \Delta_m f / \partial \phi^2)_{\max} = -2\chi$, $\kappa \approx \kappa_s$ [(29) 式], $\Delta\phi \approx 1$ であるので、(16), (17) 式の近似式によれば、

$$r = (kT/v_0)l\chi^{1/2}/6 \quad (34)$$

$$L = (2/3)l\chi^{-1/2} \quad (35)$$

となる。この結果は、この領域 (b) に対して提出された Helfand-Tagami の統計力学的理論⁴⁾の結果

$$r \approx (kT/v_0)l\chi^{1/2}/\sqrt{6} \quad (36)$$

$$L = (2/\sqrt{6})l\chi^{-1/2} \quad (37)$$

と係数のわずかな相違以外一致している。

(c) 非常に強い相分離 (低温) の極限

ここでは、エントロピー力が働かずエネルギー項が優勢となる。すなわち $\chi \gg 1$ の場合である。このとき、 $(\partial^2 \Delta_m f / \partial \phi^2) \approx -2\chi$, $\kappa = \kappa_e = \chi l^2/2$ [(29) 式], $\Delta\phi \approx 1$ であるので、再び (16), (17) 式を用いれば、

$$r = (kT/v_0)l\chi/2\sqrt{2} \quad (38)$$

$$L = \sqrt{2}l \quad (39)$$

となる。

臨界点近く [領域 (a)] では、(30), (31) 式で示されるように臨界点に近づく ($T \rightarrow T_c$) につれ、 r は零に近づき、 L は無限に大きくなる。高分子ブレンドについても、臨界共溶点を含む相図を示す系が知られているが、筆者の知る限り T_c 付近での界面張力の実験的研究は成されていない。

先に述べたように多くの高分子/高分子系は非常に非相溶であるので、領域 (b) が通常の高分子/高分子界面に相当すると考えられる。高分子/高分子に対する χ -パラメータの値が実験的に求められる系または求められている系は少なく、 r と直接比較することができない。 Wu は χ を (6) 式を用いて推算し、Helfand-Tagami の理論と実験とを比較した結果をまとめている⁵⁾。このとき成分 1, 2 で l が異なる場合のより一般的な式を用いている。すなわち、(36) 式の l を $2(l_1^2 + l_1 l_2 + l_2^2)/[3(l_1 + l_2)]$, (37) 式の l を $[(l_1^2 + l_2^2)/2]^{1/2}$ で置き換えている。その結果を表-1 に示す。理論は実験の界面張力を大体的にはよく再現している。また、理論的に予想される界面の厚さは一般に数 nm である。電子顕微鏡などで測定された界面の厚さは、もっと大きい値が多く報告されているが⁶⁾、平衡状態における平面状の界面では、その厚さは数 nm と考えられる。

界面張力 γ_{12} を各成分純液体の表面張力 γ_1, γ_2 から評価しようとする試みが多くある^{5,7)}。その時、暗に r をエネルギー面から考え、 $r \propto \chi$ すなわち領域 (c) と

表-1 高分子／高分子系の界面張力の実験データと理論結果⁵⁾

系 ^a	γ dyn/cm・140°C		L /nm ^b	$-d \ln \gamma / d \ln T$ 140°C
	実験値	理論値 ^b		
PE/PS	5.9	4.7	1.5	1.40
PE/PVA	11.3	7.4	1.1	0.99
PE/PMMA	9.7	5.1	1.4	0.77
PE/PnBMA	5.3	2.6	2.1	1.17
PS/PCP	0.5	0.7	8.8	1.16
PS/PVA	3.7	1.9	3.1	0.45
PS/PMMA	1.7	0.3	16	3.16
PDMS/PVA	7.4	7.8	0.8	0.45
PDMS/PCP	6.5	4.9	1.4	0.32
PDMS/PnBMP	3.8	3.3	1.3	0.40
PDMS/PTMO	6.3	4.4	1.7	0.079
PnBMP/PVA	2.9	3.1	1.6	1.42
PnBMP/PCP	1.6	0.7	8.2	1.21
PnBMP/PMMA	1.9	1.5	2.9	2.61

a : PE : ポリエチレン ; PS : ポリスチレン ; PVA : ポリ酢酸ビニル ;
 PMMA : ポリメタクリル酸メチル ; PnBMP : ポアクリル酸 *n*-ブチル ;
 PCP : ポリクロロブレン ; PDMS : ポリジメチルシロキサン ;
 PTMO : ポリテトラメチレンオキンド

b : (36), (37) 式 (l は $l_1 \neq l_2$ を考慮)

表-2 高分子／高分子系の界面張力 γ_{12} の実験と理論との比較
(140°C) (単位 : dyn・cm⁻¹)*

系 ^a	実験値 γ_{12}	(40) 式	(41) 式	(43) 式	(45) 式	(46) 式	$N_A^{-1/2}(l/v_0)^{1/2b}$ $\times 10^5/\text{cm}^{-1}$
PEO/PDMS	9.9	4.8	10.7	4.2	—	—	—
PTMO/PDMS	6.3	1.5	3.8	1.5	4.0	4.0	3.01
PVA/PDMS	7.4	3.6	8.5	2.5	4.6	5.5	2.65
PCP/PDMS	6.5	4.1	8.2	4.0	6.5	6.5	2.94
PnBMA/PDMS	3.8	1.4	3.7	1.3	3.1	3.1	2.41
PtBMA/PDMS	3.3	1.2	2.9	1.1	—	—	—
PCP/PnBMA	1.6	0.4	1.7	0.7	2.4	2.7	2.60
PCP/PS	0.5	0.4	0.5	0.01	0.3	2.0	2.85
PVA/PS	3.7	1.2	2.3	0.1	0.9	3.1	2.56
PVA/PnBMA	2.9	1.2	2.4	0.2	1.1	2.8	2.31
PMMA/PnBMA	1.9	1.0	2.2	0.6	2.0	2.6	2.39
PMMA/PtBMA	2.3	1.6	3.4	0.7	—	—	—
PMMA/PS	1.7	0.5	1.2	0.00	0.03	2.1	2.64
PEO/PTMO	3.9	1.4	3.1	0.7	—	—	—
PVA/PTMO	4.9	1.6	2.8	0.2	1.3	4.1	2.95

a : PEO : ポリエチレンオキンド ; PtBMA : ポリメタクリル酸 *t*-ブチル ; 他は表 1 と同じ

b : 各成分高分子の $(l/v_0)^{1/2}$ の単純平均値

* : (43), (45), (46) 式以外の値は, Wu⁵⁾ の集めたデータと結果による

見なし, その考察は異種分子間相互作用の評価に集中している。たとえば, γ を分散力 γ^d と極性成分 γ^p に分け⁸⁾

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad (40)$$

あるいは⁹⁾,

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad (41)$$

などが提案されている。すなわち, (6) 式からの背離を考慮して実験に近い γ_{12} を評価しようとの考えである。

ここで, もし (6) 式の仮定を保持して考えてみると, γ_{12} , γ_1 , γ_2 とも領域 (c) で評価すると, (38) 式と (6) 式より次式が導かれる。すなわち, $\chi_i = \delta_i^2 v_0 / kT$ とすれば

$$\gamma_{12} = (\lambda_{12}/\lambda_1)\gamma_1 + (\lambda_{12}/\lambda_2)\gamma_2 - 2(\lambda_{12}/\sqrt{\lambda_1 \lambda_2})\sqrt{\gamma_1 \gamma_2} \quad (42)$$

さらに $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_{12}$ とすれば, Good-Girifalco の式¹⁰⁾の最も単純な場合

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1 \gamma_2} = (\sqrt{\gamma_1} - \sqrt{\gamma_2})^2 \quad (43)$$

となる。これまでの考察からは, 純融体では, これを空孔と融体との混合系とみなし, $\chi = \delta^2 v_0 / kT \gg 1$ で領域 (c) の挙動で近似できるが, 界面張力 γ_{12} は領域 (b) にあると考えられる。そこで, γ_1 , γ_2 は上と同様 (38) 式で, γ_{12} は, (36) 式で評価して, (16) 式を用いてこれらを結びつけると,

$$\gamma_{12} = 2^{-3/4} \left(\frac{kT}{v_0} \right)^{1/2} \frac{2(L_1^2 + L_1 L_2 + L_2^2)}{3(L_1 + L_2)} \{ (\gamma_1/\lambda_1)^{1/2} - (\gamma_2/\lambda_2)^{1/2} \} \quad (44)$$

を得る。(このとき $L_1 \neq L_2$ の式とした。) ここで $L_1 = L_2 = l$; $\lambda_1 = \lambda_2 = l$ とすれば, (44) 式は

$$\gamma_{12} = 2^{-3/4} \left(\frac{kT}{v_0} \right)^{1/2} l^{1/2} |\sqrt{\gamma_1} - \sqrt{\gamma_2}| \quad (45)$$

となる。また, このとき, (6) 式からの背離を考慮し, 相互作用 ε_{ij} に (40) 式と同様の考え方をすれば, (45) 式のかわりに

$$\gamma_{12} = 2^{-3/4} \left(\frac{kT}{v_0} \right)^{1/2} l^{1/2} (\gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p})^{1/2} \quad (46)$$

を得る。表-2 に Wu⁵⁾ がまとめた (40), (41) 式を用いた計算値とともに, (43), (45), (46) 式による計算値を掲げた。

(l/v_0) は表-2 にあるように系によって大きく変化しない量であるので (45), (46) 式は, $K = 2^{-3/4} (kl/v_0)^{1/2}$ において

$$\gamma_{12} = KT |\sqrt{\gamma_1} - \sqrt{\gamma_2}| \quad (45)'$$

$$\gamma_{12} = KT (\gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}) \quad (46)'$$

とし, K は $K = 7.1 \times 10^{-8} \text{ k}^{-1} (\text{dyn/cm})^{1/2}$ でほぼ定数とみなすことができる。

(43) 式は一般に実験値より小さな値を与え, (40), (41) 式のように (6) 式からの背離を考慮することによりより実験に近い値をとる。一方, 界面張力 γ_{12} での鎖のエントロピー効果を考慮して導かれた (43) 式は, (6) 式の仮定の下でも (43) 式よりは, 一般に実験に近い値を予測するが, まだかなり小さい値を与える系がある。さらに, これに (6) 式の背離を考慮した (46) 式ではより大きな γ_{12} 値を与え, 実験値との一致がより良好となっている。

次に界面張力の温度依存性を検討する。

臨界点近く [領域 (a)] では, (30) 式のようにベキ乗則に従って T_c に近づくにつれ γ は零に近づくことが理論的に期待される。高分子混合系では, 上限臨界共溶温度 (UCST) をもつものと下限臨界共溶温度 (LCST) をもつものがある。UCST 系では, 温度の低いほど, LCST 系では温度の高いほど界面張力は大きくなる。高分子混合系では LCST 系が多いことが知られているが, 表-1 にも示されているように, 報告されている限り⁷⁾ほとんどすべての系で $d\gamma/dT < 0$ であり, LCST の臨界点の影響を受けたと考えられる結果はまだ知られていない。(例外的に4つの系について $d\gamma/dT > 0$ との報告がある⁷⁾)。

一方, 通常の領域 (b) では, (34) 式あるいは (36) 式から,

$$\partial \ln \gamma / \partial \ln T = 1 - \chi_H / 2 \chi \quad (47)$$

$$= 1 - b / (2 \chi T) \quad (47)'$$

[(7) 式参照] とかける。LCST 系に見られるような系では $\chi_H < 0$ ($b < 0$) であるので $\partial \ln \gamma / \partial \ln T > 0$ すなわち, γ は温度の増加関数となる。一方, $\chi_H > 0$ の場合, 一般には χ_H / χ の値の大小により $\partial \ln \gamma / \partial \ln T$ の符号は決まるが, 通常, $\chi_H \gg \chi$ であるので, $\partial \ln \gamma / \partial \ln T < 0$ が多いことが予想される。これは実験事実と一致する。しかしながら, 上で述べたように高分子系では $\partial \ln \gamma / \partial \ln T > 0$ の系があっても不思議はない。

実験的に得られている $-\partial \ln \gamma / \partial \ln T$ の値は表-1 に示されているように多くは 0.5~1.5 程度の大きさである。

4.2 ブロック共重合体の添加効果

高分子 (A) と高分子 (B) の混合系に A-B ブロック共重合体を添加したときの高分子 (A) / 高分子 (B) 界面の界面張力を考える。非相溶高分子混合系 [領域 (b)] ではブロック共重合体は水/油系の界面活性剤のような役割をするであろう。図-3 に界面張力 γ の添加量による変化の例を示す¹¹⁾。 γ は少量の添加により急激に減少した後, ほぼ一定となる。これは, 共重合体の界

図-3 ポリスチレン (PS)/1,2-ポリブタジエン/ポリ (スチレン-b-1,2-ブタジエン) [P(S-b-B)] の界面張力のブロック共重合体濃度依存性 (145°C)¹¹⁾: (54) 式, $d=38 \text{ nm}$

面への吸着と飽和を表わしているものと考えられる。

領域 (a) でのブロック共重合体添加の効果は, Leibler により理論的に検討されている¹²⁾。 Δf , κ をこの 3 成分系について乱雑位相近似を用いて評価し, 3 節で述べた方法で界面張力を計算している。但し, このときは, 3 成分系であるので濃度変化を表わす 2 つの秩序変数が必要である。その結果, 対称混合系 ($N_A=N_B=N$) にブロック鎖 A, B の重合度がそれぞれ $N/2$ の共重合体を添加したときの界面張力 γ は, 臨界共溶点付近で,

$$\gamma = \gamma_{00} R(\phi_{c0})(1 - 3/2 \phi_{c0}) \quad (48)$$

と表わされる。ここに γ_{00} は, 共重合体の体積分率 $\phi_{c0}=0$ のとき, すなわち, 共重合体を添加していないときの界面張力で, (30) 式で与えられる。 $R(\phi_{c0})$ は, 共重合体が“均一に”添加されたことによる γ の変化を表わし,

$$R(\phi_{c0}) = (1 - \phi_{c0}) \{ \chi N (1 - \phi_{c0}) - 2 \}^{3/2} (\chi N - 2)^{-3/2} \times \{ 1 - \chi^2 N^2 \phi_{c0} (1 - \phi_{c0}) / 8 \}^{1/2} \quad (49)$$

で与えられる。主に添加による共溶点の変化による効果である。[注: $\chi N (1 - \phi_{c0}) - 2 = 0$ のときに臨界共溶点である。]そして $[1 - (3/2) \phi_{c0}]$ の項は共重合体の界面への吸着による効果である。共溶点の近く ($\chi N \approx 2$) では, $R(\phi_{c0})$ の効果が大きく, 吸着の効果を上回る。したがって, この場合の界面張力の低下は, 共溶点の変化 (系が混合しやすくなったこと) によるもので, 共重合体の界面吸着の効果は二次的な効果となる。

一方, 領域 (b) の非相溶高分子/高分子界面に対する, 共重合体添加の効果は, これと異なる。理論的には Noolandi, Hong によって調べられている¹³⁾。この場合, 濃度勾配の効果, 界面での共重合体鎖の形態変化の効果は小さく, 主に共重合体の界面への吸着によるエネ

ルギー相互作用による γ の低下と, それとバランスする界面への共重合体の局在化によるエントロピー的自由エネルギーの増加によって, 界面張力変化が決まる。先程と同様, A, B ブロックの重合度が同じ ($N/2$) ブロック共重合体について, これらエネルギー及びエントロピーの Δf への寄与を, それぞれ $\Delta f_H, \Delta f_s$ とすると,

$$\Delta f_H(z) = -\chi [\phi_{c0}(z) - \phi_{c0}] / 2 \quad (50)$$

$$\Delta f_s(z) = \{ \phi_{c0}(z) / N \} \ln \{ \phi_{c0}(z) / \phi_{c0} \} - \{ \phi_{c0}(z) - \phi_{c0} \} / N \quad (51)$$

となる。 ϕ_{c0} は添加共重合体の体積分率で, この場合, 系の対称性より高分子 A 相, 高分子 B 相両者中の体積分率とも等しい。

共重合体添加による界面張力の変化 $\Delta \gamma = \gamma - \gamma_{00}$ は, 共重合体が厚さ d の界面に局在化し, そこの体積分率を $\phi_{c0}(0)$ とすると,

$$\Delta \gamma = \int (\Delta f_H + \Delta f_s) dz \approx d \{ \Delta f_H(0) + \Delta f_s(0) \} \quad (52)$$

となる。 $\Delta f_H(0), \Delta f_s(0)$ は, (50), (51) 式で $\phi_{c0}(z) = \phi_{c0}(0)$ と置いたものである。 $\phi_{c0}(0)$ は $\Delta \gamma$ を極小とする条件 $d \Delta \gamma / d \phi_{c0}(0) = 0$ より, (50) - (52) 式より,

$$\phi_{c0}(0) \approx \phi_{c0} \exp(N\chi/2) \quad (53)$$

これを (52) 式に代入すれば

$$\Delta \gamma \approx d(\phi_{c0}/N) \{ \chi N / 2 + 1 - \exp(N\chi/2) \} \quad (54)$$

領域 (b) の $\chi N \ll 1$ の条件下では (54) 式は結局

$$\Delta \gamma \approx -d N \chi^2 \phi_{c0} / 8 \quad (55)$$

となる。したがって, 共重合体の添加効果 $-d \Delta \gamma / d \phi_{c0}$ は, N, χ の大きいほど大きい。

領域 (a), (b) についてのこれらの理論の妥当性については, まだほとんど実験的に検討されていない。ただ, Anastasiadis¹¹⁾ らによれば, ポリスチレン/ポリブタジエン系について, $d \approx 38 \text{ nm}$ との合理的 d の値により (55) 式は実験の $\Delta \gamma$ を再現する。(図-3 実線)

5. 溶液の界面-臨界点付近での挙動

5.1 高分子/溶媒系

2 節の理論において, 1 を溶媒成分, 2 を高分子成分として, $N_1=1, l_1=0; N_2=N, l_1=l$ とおけば高分子溶液系の界面の記述となる。

臨界共溶点 T_c では, γ 及び L は (30), (31) 式に対応して次のようになる²⁾。

$$\gamma = 2(kT/v_0) (\rho^2/\lambda) N^{-1/4} (1 - T/T_c)^{3/2} \quad (56)$$

$$L = 2(\rho^2/\lambda) N^{1/4} (1 - T/T_c)^{-1/2} \quad (57)$$

$\gamma \propto |T - T_c|^\mu$ の指数 μ は (30) 式同様 $3/2$ となる。これは本理論が臨界現象に対する古典的理論であることの特徴である。高分子/高分子系では古典論が T_c に比較的近いところまで成立すると考えられているが¹⁴⁾, 高分

図-4 ポリスチレン/メチルシクロヘキサン溶液の臨界温度 T_c 付近の界面張力

■, $M_w=9,000$; △, $M_w=17,500$; ●, $M_w=37,000$; ○, $M_w=110,000$; □, $M_w=2.33 \times 10^5$; ▲, $M_w=1.26 \times 10^6$; …: (55) 式 ($M_w=37,000$) $kT\chi$ の温度依存性を考慮

子溶液では臨界異常により古典論は十分な理論ではなくなる。

筆者ら¹⁵⁾は、ポリスチレン/メチルシクロヘキサン系の界面張力を臨界点付近で測定し、その分子量依存性を調べた。実験結果を図-4 に示す。分子量 37,000 に対する (56) 式の理論の結果も示した。理論値は界面張力が $10^{-3} \sim 10^{-2}$ dyn/cm の大きさであることを再現している。理論値が小さいのは実験的に得られる指数 μ が約 1.3 で、古典論の 1.5 と異なることが大きな原因である¹⁵⁾。また理論は γ が分子量とともに小さくなることをよく説明している (5.3 参照)。

5.2 高分子/高分子/溶媒系

溶媒が良溶媒で高分子両成分に対しほぼ等しい溶媒能をもっている場合は、溶媒の効果は第一義的には高分子間の相互作用を χ から $(1-\phi_s)\chi$ [ϕ_s : 溶媒の体積分率] へ弱めることであると考えられる^{16,17)}。したがって、たとえば重合度の同じ高分子/高分子/溶媒系では、(30) 式にこの効果を入れると¹⁷⁾,

$$r = (kT/v_0)(2/3)N^{-1/2}(1-\phi_s)(1-T/T_c)^{3/2} \quad (58)$$

となる。このとき (3) 式に対応して、 T_c における χ

図-5 ポリスチレン (PS)/ポリジメチルシロキサン (PDMS)/プロピルベンゼン系の臨界温度付近の界面張力の温度変化

□: $M_w(\text{PS})=9 \times 10^3$; $M_n(\text{PDMS})=1.1 \times 10^4$,
 □: $M_w(\text{PS})=1.75 \times 10^4$; $M_n(\text{PDMS})=1.6 \times 10^4$,
 ●: $M_w(\text{PS})=5.0 \times 10^4$; $M(\text{PDMS})=5.0 \times 10^4$,
 ○: $M_w(\text{PS})=1.0 \times 10^5$; $M(\text{PDMS})=1.0 \times 10^5$

すなわち χ_c は $\chi_c = 2/\{N(1-\phi_s)\}$ となる。したがって、一定温度 (一定の χ) では臨界点の高分子濃度 $(1-\phi_s) \propto N^{-1}$ である。

筆者ら¹⁷⁾が、ポリスチレン/ポリジメチルシロキサン/プロピルベンゼン系について、 T_c 付近で界面張力を測定した結果を図-5 に示す。このときも、 $\gamma \propto (1-T/T_c)^\mu$ の μ の実験結果は (58) 式の 3/2 とは異なる普遍値 ($\mu=1.3$) となっている。 $\gamma = r_0(1-T/T_c)^\mu$ として、係数 r_0 で (58) 式と実験とを比較すると、これらが種々の分子量についてよく一致することがわかった。

なお、高分子/高分子/溶媒系では、臨界異常の問題だけではなく、高分子鎖の排除体積効果のために、Flory-Huggins の平均場理論の枠組では正しい現象の記述ができないことがわかっている。たとえば、臨界点の濃度が $1-\phi_s \propto N^{-1}$ となるとの先の予測は実験と一致しない¹⁸⁾。

5.3 臨界振幅の分子量依存性

臨界点近傍における種々の物理量 X は、

表-3 古典論による重合度 (N)-依存性の指数

系	g	n	b	s	r	m
高分子/溶媒	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{4}$
高分子/高分子/溶媒*	1	$\frac{1}{2}$	-1	0	0	$-\frac{3}{2}$
高分子/高分子*	0	$\frac{1}{2}$	0	1	0	$\frac{1}{2}$

* 対称系 ($N_1=N_2$)

$$X = X_0 |1 - T/T_c|^\nu \quad (59)$$

と $|1 - T/T_c|$ のべき乗の型で書かれ, T_c でゼロ ($y > 0$) または発散 ($y < 0$) する。 y を臨界指数, X_0 を臨界振幅という。界面張力もこの形に従う。臨界点近傍では, 濃度のゆらぎが大きくなるため, 自由エネルギーを通常の解析的な関数で書くこと (古典的理論) ができなくなり, 臨界指数 y は古典的理論が予測する値とはならない。しかしながら, 種々の物理量に対する指数は, それぞれ系によらない普遍値をとりそれらの間には, 一定の関係が存在すべきであることが理論的に導かれる。これをスケーリング則という¹⁹⁾。一方, 臨界振幅 X_0 は系に依存する量であるが, いくつかのある物理量についての X_0 の比はまた系によらない普遍量となることが期待されている²⁰⁾。

これまでの例でもわかるように高分子系の一つの特徴は, X_0 の分子量依存性が N のべき乗則で書かれる ($X_0 \propto N^z$) ことである。筆者らはこのことに注目し, 臨界振幅に普遍的な比が存在することは, 高分子系においては, X_0 の分子量依存性の指数 z の間に普遍的関係式が存在することを意味することを示し, 具体的関係式を求めた²¹⁾。

界面張力に係る量を考えると

$$(\partial\pi/\partial\phi) \propto \phi (\partial^2 f / \partial \phi^2) \propto N^{-\sigma} |1 - T/T_c|^\sigma \quad (60)$$

$$\xi \propto N^\eta |1 - T/T_c|^{-\nu} \quad (61)$$

$$\Delta\phi \propto N^b |1 - T/T_c|^\beta \quad (62)$$

$$r \propto N^m |1 - T/T_c|^\mu \quad (63)$$

ここで $(\partial\pi/\partial\phi)$ は浸透圧圧縮率の逆数, ξ はゆらぎの相関長である。また, 高分子系では, 臨界点 (T_c, ϕ_c) が N に依存する場合があります,

$$T_c \propto N^s; \phi_c \propto N^r \quad (64)$$

とべき指数を定義しておく。

3. で述べた古典理論では (16) 式の関係からわかるように, 界面張力に対する臨界指数 μ は,

$$\mu = \sigma/2 + 2\beta \quad (65)$$

となる。古典論では, $\sigma=1, \beta=1/2$ で $\mu=3/2$ となっている。また, N -依存性の指数に関しては, (16) 式よ

り $\kappa_r \propto kT\phi_c^{-1}$ に注目して

$$m = s/2 - r - g/2 + 2b \quad (66)$$

である²²⁾。

一方, 近代理論では, 相関長当たりの系のエネルギーが kT となることから界面張力 r は

$$r \approx kT/\xi^2 \quad (67)$$

が期待されている。従って, (65), (66) 式のかわりに

$$\mu = 2\nu \quad (68)$$

$$m = -2n \quad (69)$$

の関係が導かれる。

高分子溶液系の実験では, $m \approx -0.44$ が得られている。高分子溶液については $s=0, r=-0.42, g=0.48, b=-0.34$ が実験的に得られているので, 古典的な (66) 式を用いると $m=-0.5$ と求まる。一方, (69) 式からは, 実験値 $n=0.28$ より $m=-0.56$ となる。これらの結果は, いずれも, 同じ程度で実験値よりやや絶対値が大き²³⁾。古典論の m の値は (56) 式あるいは表-2にあるように -0.25 で実験値よりも絶対値がやや小さい。

6. お わ り に

ここでは高分子界面の理論的考察を行い, その一般の挙動をみてきた。その中で, 相分離の強さに従って, 各領域で界面張力の挙動が異なることを示し, また, r_1, r_2 から r_{12} を推算する式 (45), (46) 式あるいは (45)', (46)' を提案した。理論の整備もさることながら, 基本的な実験がまだ十分なされていない今後の実験研究に期待するところが大きい。さらに高分子の界面においては, より複雑な系, より複雑な現象が数えきれないほどある。微妙で複雑な問題であるだけに考え方の指針がより強く必要とされる。その意味では, ここで述べたような基本問題を出発点として, 地道な研究の積み重ねがこれからも望まれる。

文 献

- 1) J. W. Cahn, J. E. Hilliard: *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958)
- 2) T. Nose: *Polym. J.*, **8**, 96 (1975)
- 3) J. E. Joanny: *J. Phys. A*, **11**, L117 (1978); 岡田 守, 野瀬卓平: 日本ゴム協会誌, **60**, 289 (1987)
- 4) E. Helfand, Y. Tagami: *J. Polym. Sci.*, **B-9**, 741 (1971); *J. Chem. Phys.*, **56**, 3592 (1976); *ibid.*, **57**, 1812 (1972)
- 5) S. Wu: "Polymer Blends", Ed., D. R. Paul and S. Newman, vol. 1, Chap. 6, Academic Press, New York (1973)
- 6) J. Letz: *J. Polym. Sci.*, **4-2**, 7, 1987 (1969)

- 7) 畑 敏雄, 北崎寧昭: “熱力学的・電気的および光学の性質”, 3章, 高分子学会編, 高分子実験学, 第12巻, 共立出版 (1984)
- 8) D. K. Uwers, R. C. Wendt: *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1941 (1965); **14**, 1725 (1970); D. H. Daelble, K. O. Uy, *J. Adhesion*, **2**, 50 (1970); R. K. S. Chan, *J. Colloid: Interface Sci.*, **32**, 299, 492 (1970)
- 9) S. Wu: *J. Polym. Sci.*, **C**, **34**, 19 (1971)
- 10) L. A. Girifalco, R. J. Good: *J. Phys. Chem.*, **61**, 904 (1957); R. J. Good, L. A. Girifalco, G. Kraus: *J. Phys. Chem.*, **62**, 1418 (1958); R. J. Good, L. A. Girifalco: *J. Phys. Chem.*, **64**, 561 (1969)
- 11) S. H. Anastasiadis, I. Gancarz, J. T. Koberstein: *Macromolecules*, **22**, 1449 (1989)
- 12) L. Leibler: *Macromolecules*, **15**, 1283 (1982)
- 13) J. Noolandi, K. M. Hong: *Macromolecules*, **17**, 1531 (1984)
- 14) P. G. de Gennes: *J. de Phys. (Paris)*, **37**, 973 (1976)
- 15) T. Nose, T. V. Tan: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14**, 705 (1976); K. Shinozaki, T. V. Tan, Y. Saito, T. Nose: *Polymer*, **23**, 728 (1982)
- 16) K. M. Hong, J. Noolandi: *Macromolecules*, **14**, 736 (1981)
- 17) K. Shinozaki, Y. Saito, T. Nose: *Polymer*, **23**, 1937 (1982)
- 18) M. Okada, N. Numasawa, T. Nose: *Polymer Communication*, **29**, 294 (1988)
- 19) H. E. Stanley: “Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena”, Oxford University Press, Oxford, (1971)
- 20) D. Stauffer, M. Ferer, M. Wortis: *Phys. Rev. Lett.*, **29**, 345 (1972); A. Aharony, P. C. Hohenberg: *Phys. Rev.*, **B** **13**, 3081 (1976); C. Berrillier: *Phys. Rev.*, **B** **14**, 4964 (1976).
- 21) K. Shinozaki, T. Nose: *J. Phys. Soc. Jpn. Lett.*, **50**, 1817 (1981); *Polymer J.*, **13**, 1119 (1981)
- 22) T. Nose, K. Shinozaki, T. V. Tan, Y. Saito: “Contemporary Topics in Polymer Science”, Plenum Publishing Co., **4**, 789 (1983)
- 23) K. Shinozaki, T. Hamada, T. Nose: *J. Chem. Phys.*, **77**, 4734 (1982)