高分子の分別沈殿に関する研究 (第 5 報¹⁾) 溶媒-高分子, 溶媒-非溶媒, 非溶媒-
高分子間の相互作用のパラメーターと沈殿開始点について

中垣正幸,^{2a)} 砂田久一^{2b)}

京都大学薬学部,^{2a)} 名城大学薬学部^{2b)}

Studies on the Fractional Precipitation of Polymers. V.¹⁾ Interaction
Parameters between Solvent-Polymer, Solvent-Nonsolvent
and Nonsolvent-Polymer, and Precipitation Point

MASAYUKI NAKAGAKI^{2a)} and HISAKAZU SUNADA^{2b)}

Faculty of Pharmaceutical Science, Kyoto University^{2a)} and Faculty of
Pharmaceutical Science, Meijo University^{2b)}

(Received July 4, 1972)

The phase-separation in the ternary system of solvent-1, nonsolvent-2, and polymer-3 was studied and the volume fraction of each component in the dilute phase (v_1', v_2', v_3') and in the concentrated phase (v_1'', v_2'', v_3'') were calculated according to Flory's theoretical equations. The values at the plait point, ($v_1)_{pl}$, ($v_2)_{pl}$, ($v_3)_{pl}$, were also calculated according to Scott's equations. In this treatment it was assumed that $P_1=P_2=1$, $P_3=P \ll 1$ for the polymerization degree $P=100, 250, 500, 1000, 2500, 5000, 10000, \infty$, and $A=X_{13}/P_1=X_{31}/P_3$, $-0.4, 0, 0.4$, $B=X_{12}/P_1=X_{21}/P_2$, $-2, -1, 0, 1$, $C=X_{23}/P_2=X_{32}/P_3$, $0.75, 2, 5$ for the interaction parameters.

From these calculations, theoretical solubility limit equation was obtained of various polymerization degree and various interaction parameters; $(v_3)_{ppt}=f(P)-g(P)\log(v_3)_{ppt}$. and $f(P)=k_1+g(P)\log k_2$. The linear relation between $g(P)$ and logarithm P satisfied the equation $g(P)=k_3P^{-0.532}$.

高分子の分別沈殿に関して、従来より数多くの理論的研究がなされているが、これらの研究はいずれも Flory の理論³⁾ が基礎となっているといえる。この Flory の相平衡に関する理論式を用いて、高分子の分別沈殿を理論的に取扱う場合には、高分子-溶媒-非溶媒の三成分系を、溶媒-非溶媒の混合溶媒を一つの液体とみなし、高分子-混合溶媒の相互作用のパラメーターを X_1 とした二成分系として取扱っているために、厳密な相平衡理論を得ることができなかった^{4,5)}。これは三成分系に関する Flory の理論式が複雑で、一般解を得るのが困難であるためであり、それゆえにいろいろな工夫がなされてきた。この Flory の理論式を数値計算法により一般解を求め、この結果より各相互作用のパラメーターおよび高分子の重合度により相平衡がどのように変化するかを理解し、分別実験の結果より提出されたいろいろな実験式と比較検討することは、高分子溶液および分別沈殿を研究するうえに必要なことであると考えられる。

前報⁶⁻⁸⁾ において Flory および Scott⁹⁾ の三成分系の相平衡に関する理論式より、種々の重合度を有する高分子溶液の希薄相および濃厚相における溶媒、非溶媒、高分子の容積分率を、また限界点 (plait point) における

1) 日本薬学会東海支部例会, 名古屋, 1968 年 9 月。第 4 報: 中垣正幸, 砂田久一, 薬誌, 89, 139 (1969)。

2) Location: a) Yoshida-Shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto; b) Tenpaku-cho, Shyowa-ku, Nagoya.

3) P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry," Cornell Univ. Press, New York, 1953.

4) 松本昌一, 大柳康治, 高化, 11, 7 (1954)。

5) 河合 徹, 高化, 12, 63 (1955); 12, 71 (1955)。

6) 中垣正幸, 砂田久一, 薬誌, 83, 1147 (1963)。

7) 中垣正幸, 砂田久一, 薬誌, 84, 440 (1964)。

8) 中垣正幸, 砂田久一, 薬誌, 86, 336 (1966)。

9) R.S. Scott, J. Chem. Phys., 13, 178 (1945)。

おのおのの容積分率を算出し、非溶媒-高分子間の相互作用のパラメーター C と沈殿開始点との関係および濃厚相として沈殿した高分子の膨潤度について検討し、その結果より分別沈殿法、沈殿濁度滴定法などについて論じた。ただしその際に溶媒-高分子間の相互作用のパラメーター A 、溶媒-非溶媒間の相互作用のパラメーター B をゼロとした（限界点については A, B, C を変化させて計算を行なった⁶⁾）。一方 Tompa¹⁰⁾ は溶媒-高分子間の相互作用のパラメーターをゼロとし、溶媒-非溶媒間の相互作用のパラメーターと非溶媒-高分子間の相互作用のパラメーターを等しいとして数値計算を行っており、Scott⁹⁾ はこれらのパラメーターを変化させて相図を描いているが、高分子の重合度を無限大としているために、いずれも不完全な結果に終わっている。また上出ら¹¹⁾ は電子計算機による数値計算により分別沈殿のくわしい解析を行なっているが、やはり高分子-溶媒-非溶媒の三成分系を高分子-混合溶媒の二成分系として取扱っている。

本報では、相互作用のパラメーターおよび重合度をこのような限られたものとせず、さらに広範囲に変化させて平衡状態にあるそれぞれの容積分率を算出し、沈殿開始点に与える非溶媒の影響だけでなく溶媒の影響も考慮するために、溶媒-高分子間の相互作用のパラメーター A 、溶媒-非溶媒間の相互作用のパラメーター B および非溶媒-高分子間の相互作用のパラメーター C の種々の値について、高分子の重合度をいろいろ変えて、おのおのの沈殿開始点における容積分率を求め、その結果について検討を行なった。

計 算 方 法

三成分系の相平衡を示す Flory の式、

$$\ln \frac{v_1'}{v_1''} + \left(1 - \frac{1}{P}\right)(v_3' - v_3'') - A(v_3' - v_1'v_3' - v_3'' - v_1''v_3'') \\ + B(v_2' - v_2'v_3' - v_2'' + v_2''v_3'') - C(v_2'v_3' - v_2''v_3'') = 0 \quad (1)$$

$$\ln \frac{v_2'}{v_2''} + \left(1 - \frac{1}{P}\right)(v_3' - v_3'') + A(v_1'v_3' - v_1''v_3'') \\ + B(v_1' - v_2'v_3' - v_1'' + v_2''v_3'') + C(v_3' - v_2'v_3' - v_3'' + v_2''v_3'') = 0 \quad (2)$$

$$\frac{1}{P} \ln \frac{v_3'}{v_3''} + \left(1 - \frac{1}{P}\right)(v_3' - v_3'') + A(v_1' - v_1'v_3' - v_1'' - v_1''v_3'') \\ - B(v_2'v_3' - v_2''v_3'') + C(v_2' - v_2'v_3' - v_2'' + v_2''v_3'') = 0 \quad (3)$$

ただし、

$$v_1' + v_2' + v_3' = 1 \quad (4)$$

$$v_1'' + v_2'' + v_3'' = 1 \quad (5)$$

を用い数値解法により希薄相および濃厚相における溶媒-1、非溶媒-2、高分子-3の容積分率 $v_1', v_2', v_3', v_1'', v_2'', v_3''$ を求めた。ただしその際、各成分の重合度 P_i については $P_1 = P_2 = 1$ 、すなわち溶媒、非溶媒の重合度を 1 とし、高分子の重合度 $P_3 = P \gg 1$ としてその値を P とした。なお $A = X_{13}/P_1 = X_{31}/P_3$ 、 $B = X_{12}/P_1 = X_{21}/P_2$ 、 $C = X_{23}/P_2 = X_{32}/P_3$ であり、限界点における各成分の容積分率 $(v_1)_{pl}$ 、 $(v_2)_{pl}$ 、 $(v_3)_{pl}$ はすでに前報において求めた。溶媒-高分子間の相互作用のパラメーター A については 0.4, 0, -0.4、溶媒-非溶媒間の相互作用のパラメーター B については 1, 0, -1, -2、非溶媒-高分子間の相互作用のパラメーター C については 0.75, 2, 5 と変化させ、高分子の重合度 P については 100, 250, 500, 1000, 2500, 5000, 10000, ∞ と変化させ、いずれも有効数字四桁まで求めた。

A の値を 0.4 までとしたのは、 A を 0.5 以上にすると溶媒は高分子に対して非溶媒として働くからであり、 B を 1 までとしたのは、 B が 1 より大きくなると溶媒と非溶媒の混和性が悪くなり、いずれの場合も分別沈殿に用いられないからである。また重合度無限大の高分子を沈殿させるための C の限界値は 0.5 であり、重合度有限の場合はこの値よりも大きくなければならないので、計算に用いる C の最小値として 0.75 を選んだ。

数値計算は Newton の逐次近似法を用い、有効数字四桁まで求めた。すなわち $v_1' = 1 - v_2' - v_3'$ 、 $v_1'' = 1 - v_2'' - v_3''$ の関係を用い、式 1), 2), 3) より v_1', v_1'' を消去し、それぞれを v_2', v_2'', v_3' で偏微分したものを $\partial\phi/\partial v_2', \partial\phi/\partial v_2'', \partial\phi/\partial v_3'$ とし、 P および v_3'' を与えて v_2', v_2'', v_3' に関する 3 元 1 次方程式を解き、近似値に対する誤差 $\Delta v_2', \Delta v_2'', \Delta v_3'$ を求め、これを v_2', v_2'', v_3' に加えて、これを第二の近似値とし、同様な計算を誤差が所定の値以下になるまでくり返し行なった。 v_2', v_2'', v_3' の最初の近似値として重合度無限大の値を用い、順次重合度の小さい値を求めた。計算には名城大学計算機室の HIPAC 103 を用いた。

10) H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 1142 (1949).

11) 上出健一, 小川 勉, 真田昌彦, 松本万亀子, 高化, **25**, 440 (1968); **25**, 988 (1968).

結果および考察

Fig. 1 は計算結果を三成分系の相平衡図上に描いたもので、横軸は非溶媒の容積分率 v_2 、縦軸は高分子の容積分率 v_3 であり、いろいろの重合度のものが示されている。図中の丸印は限界点を、各曲線を結ぶ直線は共役な二相の組成を示す連結線 (tie line) である。したがってこの双曲線 (binodial curve) の外側では溶液は均一組成であるが、内側では不均一組成であり、連結線であらわされる希薄相、濃厚相の二相に分離する。したがって双曲線上は高分子溶液に、非溶媒を添加した際に沈殿が開始する各成分の容積分率をあらわす。

Fig. 1. Phase Diagrams of the Ternary System

solvent (1), nonsolvent (2), polymer (3) (a part of the trigonal diagram) 0-plait point

Fig. 2. The Solubility Limits of the Polymers of Polymerization Degree P Expressed as the Relation between the Volume Fraction of Nonsolvent $(v_2)_{\text{ppt}}$ and of Polymer $(v_3)_{\text{ppt}}$

Fig. 2 は Fig. 1 の双曲線上の値より求めた沈殿開始点における高分子の容積分率 $(v_3)_{\text{ppt}}$ の対数と非溶媒の容積分率 $(v_2)_{\text{ppt}}$ との関係を保限点付近について示したもので、破線は限点である。濃度を限点付近に限ったのは、分別沈殿に用いられる高分子溶液濃度として普通限点付近のものが用いられるからである。この図より各重合度の曲線は、限点付近においてそれぞれ直線関係を有し、しかも限点の上下ともいずれも同一直線で示されていることがわかる。したがって沈殿開始点における高分子濃度と沈殿剤量および高分子の重合度との関係を示す Schulz の式¹²⁾

$$(v_2)_{\text{ppt}} = k_1 - g \log [(v_3)_{\text{ppt}}/k_2] \quad (6)$$

または、

$$(v_2)_{\text{ppt}} = f - g \log (v_3)_{\text{ppt}} \quad (6a)$$

$$f = k_1 + g \log k_2 \quad (6b)$$

が成立していることがわかる。ただし k_1, k_2 は定数であり、 g は溶液の組成には無関係な定数であるが、高分子の重合度の関数である。この関係、すなわち高分子の重合度と溶解度との関係については、多くの研究者によりいろいろな実験式が提出されており、パラメーター g についてもいろいろな説がある。

Schulz¹²⁾ は一定温度では k_1, k_2 はほぼ一定値を示すが、 f は g とともに変化し、 g は次式のように示されることを導き、

$$g(P) = k_3 P^{-1} \quad (7)$$

実験的にポリスチレン-ベンゼン-エタノールおよびメタノール系、ポリスチレン-メチルエチルケトン-エタノールおよびメタノール系において確めた。また Schulz-Jirgensons¹³⁾ は k_1, k_2 については前者と同様であるが、式 (7) の P のべき数を -1 から $-m$ に経験的に改め、

$$g(P) = k_3 P^{-m} \quad (8)$$

12) G.V. Schulz, *Z. Physik. Chem.*, **179A**, 321 (1937).

13) G.V. Schulz, B. Jirgensons, *Z. Physik. Chem.*, **B46**, 105 (1940).

とし、ニトロセルロース-アセトン-水系において $m=1$ 、デンプン三アセート-クロロホルム-エーテル系およびポリスチレン-ベンゼン-メタノール系において $m=0.67$ 、ポリメタクリル酸エステル-ベンゼン-シクロヘキサン系において $m=0.85$ となることを確め、Gooberman¹⁴⁾ はポリスチレン-ベンゼン-メタノール系において $m=0.565$ となることを示した。

Scholtan¹⁵⁾ はポリビニルピロリドン-水-硫酸ナトリウム水溶液系において、 k_1, k_2 は定数であるが、式 (8) の g に定数項の必要なことを示し、

$$g(P) = k_0 + k_3 P^{-m} \quad (9)$$

なる式を用い $m=0.8$ となることを確めた。

Morey-Tamblyn¹⁶⁾ によれば、アセチルブチルセルロース-アセトン-エタノール系については g は重合度に関係に定まるといわれ、その代りに f のみが重合度の関数であるとした。この関係の成立することは Harris-Miller¹⁷⁾ によりポリメタクリル酸メチル-アセトン-水系において、Campbell ら¹⁸⁾ によりポリビニルピロリドン-アセトン-水系において、京極ら¹⁹⁾ によりアセチルセルロース-アセトン-エタノール系において成立することが実験的に確かめられている。

Mathieson²⁰⁾ は k_1, k_2 を定数とし、 g が Schulz らのように分子量の逆数には比例せず、重合度の対数に対して直線関係であり、

$$g(P) = k_4 - n \log P \quad (10)$$

であらわされるとし、ポリスチレン-トルエン-メタノール系について $n=0.0230$ を得た。

Fig. 3a

Fig. 3b

Fig. 3. Relations between the Function $f(p)$ and $g(p)$, B as the Parameter

このように g と重合度 P との関係を表わす式の形については諸説があるが、本論文において、計算方法の部に述べたように Flory および Scott の三成分系の相平衡に関する理論式を検討した結果、次のような結論が得られた。まず Fig. 2 に示されているように、各重合度における $(v_2)_{ppt}$ と $\log(v_3)_{ppt}$ との関係は、それぞれ勾配および切片の異なる直線となり、したがって式 (6a) が成り立つが、この式中の f および g は重合度 P の関数であることがわかる。つぎに $f(P)$ と $g(P)$ の関係は、非溶媒-高分子間の相互作用のパラメーター C が小さいときには Fig. 3a のように直線となり、式 (6b) が成り立ち、かつ、 k_1, k_2 は重合度 P に関係ない定数と考えられる。パラメーター C の値が大きい場合にも、 $f(P)$ と $g(P)$ の関係は Fig. 3b のように、ほぼ直線的な関係となるが、 $g(P)$ の小なる領域、すなわち重合度 P の大なる領域では、 k_1, k_2 は重合度 P の関数と考えねばならない。

14) G. Gooberman, *J. Polymer Sci.*, **40**, 469 (1969).

15) W. Scholtan, *Makromol. Chem.*, **24**, 104 (1957).

16) D.R. Morey, J.W. Tamblyn, *J. Appl. Phys.*, **16**, 419 (1945).

17) I. Harris, R.G. Miller, *J. Polymer Sci.*, **7**, 377 (1951).

18) H. Campbell, P.O. Kane, I.G. Ottewill, *J. Polymer Sci.*, **12**, 611 (1954).

19) 京極与寿郎, 村上 武, 八浜義和, 工化, **61**, 132 (1958).

20) A.R. Mathieson, *J. Colloid Sci.*, **15**, 387 (1960).

すなわち,

$$(v_2)_{\text{ppt}} = f(P) - g(P) \log (v_3)_{\text{ppt}} \quad (11)$$

$$f(P) = k_1(P) + g(P) \log k_2(P) \quad (12)$$

で示されることが明らかとなった。

Fig. 4 は $g(P)$ と P との関係を示したもので、このように両者は相互作用のパラメーターが変化しても同じ傾きを有する直線関係で示され、 $g(P)$ は式 (8) の形であることが明らかとなった。グラフより $m=0.532$ となる。切片 k_3 は Fig. 5 に見られるように、 C の値が大きくなると小さくなるが、 A および B の変化にしたがい複雑に変化する。この変化の様子は前報⁸⁾ における限界点の変化の様子によく一致している。

Fig. 4. Relation between the Function $g(P)$ and Polymerization Degree P

Fig. 5. Variation of k_3 with B , A and C as Parameter

結 論

Flory および Scott の三成分系の相平衡に関する理論式を用いて、平衡状態にある各成分の希薄相、濃厚相における容積分率を、溶媒-高分子間、溶媒-非溶媒間、非溶媒-高分子間の相互作用のパラメーターの関数として、高分子の重合度が無限大および有限の場合について算出した。

その結果を用いて各重合度の高分子の溶解度を示す理論式 $(v_2)_{\text{ppt}} = f(P) + g(P) \log (v_3)_{\text{ppt}}$ を得た。 $f(P)$ と $g(P)$ との間には、 C の値の小さいときにはほぼ直線関係が存在するが、 C の値が大きくなると、かつ重合度 P も大きい場合にはこの直線関係からのずれが認められ、したがって $f(P) = k_1(P) + g(P) \log k_2(P)$ となった。

また $g(P) = k_3 P^{-0.532}$ なる関係が存在し、 k_3 については C が大きくなると小さくなり、 A および B の変化に対しては複雑に変化することが認められた。