



研究ノート

## 水溶液系の相転移

松尾隆祐\*

## Phase Transitions in Aqueous Solution Systems

Key Words : Schizophyllan, Phase transition, Vermiculite, Colloid, Swelling

温度や圧力を変化させると物質の性質は普通滑らかに変化する。その様子は熱膨張係数や圧縮率として、あるいは電気抵抗の温度係数等としておなじみのものである。あるいは液体の蒸気圧や塩の溶解度の温度依存性などで普通見られる振舞いである。しかし、融解などが起こると物性は不連続的に変化する。融解に限らず、蒸発や、超伝導状態と常伝導、強磁性と常磁性、強誘電性と常誘電性などの変化は温度や圧力など外部条件を少し変えるだけで起こり、急に電気抵抗がゼロとなったり、自発分極が生じたり、あるいは結晶格子が歪んだりする。このような現象をまとめて相転移という。相転移は多数の原子や分子が相互作用する結果として生じるのであるから、あらゆる分子集合体において現れてよかろうと思われるが、その大多数は結晶状態に起こるものである。物理化学の分野でも水素結合を含む結晶や分子性結晶において様々の相転移があり、分子間相互作用や分子運動など分子レベルの性質と結晶全体としての性質の関連が興味を中心となっている。

物質の自由エネルギーはエネルギー項とエントロピー×温度の項の差で与えられるから、低温ではエネルギーの小さい状態が安定であり、高温ではエントロピーの大きい状態が安定となる。ある状況のもとではわずかの温度変化に伴っ

てエントロピーが急激に変化することがあり、それが相転移である。液相ではヘリウムの超流動と多成分系の相分離を除いて相転移が起こらないのは、液体が既に大きいエントロピーをもつ状態であり、それ以上にエントロピーの大きい状態へと不連続に変化するという状況が起こり得ないからであろう。また液体はすでに等方的、連続的な性質をもつから、対称性の変化をとまって別の相に移るという可能性もない。しかし液晶の相転移はよく確立された事実であるから、もっと単純な等方性液体で相転移が起こる可能性があってもよいのではないかと考える研究者もある。たとえば水の密度やその他の性質が温度変化に対して滑らかに依存しないとする報告が幾つも出された。しかし詳しく検討するとそれらはすべて実験誤差の範囲にあることが示された<sup>1)</sup>。また酢酸メチルについて液相におけるプロトンNMRの $T_1$ とモル体積に不連続があると言われたが、熱容量測定では異常は見られない<sup>2)</sup>。現在のところ単純液体の物性で不連続性が確立されたものはないと言ってよいであろう。

液体においてはこのように全てが平均化され、あらゆるものが滑らかに、結晶の相転移のような不連続をとまらなく起こるのであろうか。必ずしもそうではないことを2つの水溶液系について示そう。図1は天然多糖類シゾフィラン(schizophyllan)の分子構造である<sup>3)</sup>。この天然高分子は3本のシゾフィランがまとまって1本のらせんをつくる。個々の高分子鎖は曲がり易いが3本がまとまると自由度が失われ棒

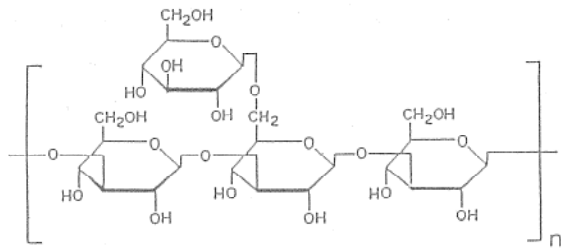


\*Takasuke MATSUO

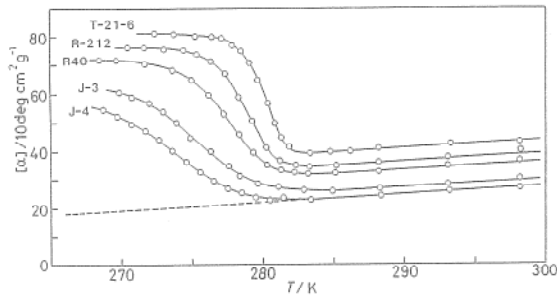
1939年12月19日生

1965年大阪大学大学院理学研究科  
現在、大阪大学理学部化学科、教授、理学博士、物性物理化学

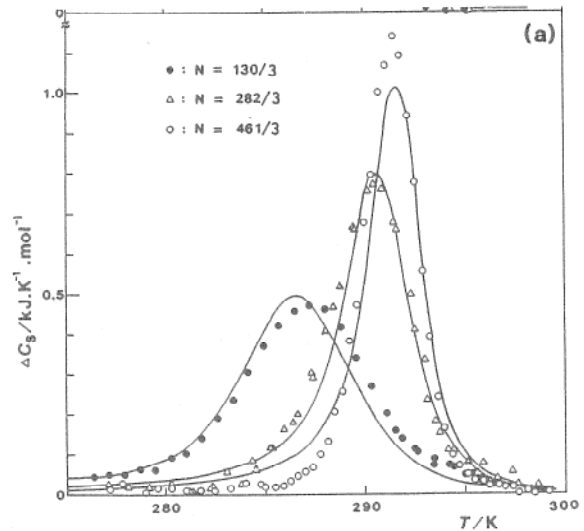
TEL 06-844-1151

図1 シゾフィランの化学構造<sup>3)</sup>

状剛性高分子となる。しかし分子表面に多数の親水基があるので水に可溶であり、棒状のまま溶けて均一な分子状溶液となる。この水溶液の旋光度(繰り返し単位が光学活性炭素を含むうえ、全体としてらせん構造をもつので光学活性がある)は温度の関数として非常にせまい温度範囲でほとんど不連続に変化する<sup>4)</sup>(図2)。ま

図2 シゾフィラン水溶液の旋光度<sup>4)</sup>

た粘度も同様の温度依存性をもつ。この温度でなにが起こっているのであろうか。またこれは溶液の相転移であろうか。大阪大学理学部高分子学科寺本明夫教授の解析<sup>4),5),6)</sup>によると、この棒状高分子は多数のセグメントの集まりと考えることができる。各セグメントにはエネルギー、エントロピーのいずれも低い状態と、それらがともに高い状態がある。そして1本の棒状高分子のなかで、同種の状態にあるセグメントが隣接するときと異種状態のセグメントが隣接するときとでエネルギーが異なる。このエネルギー(境界エネルギー)は異種セグメント間の方が大きい。このモデルを1次元統計力学の問題として解くと、両セグメントの比率を温度の関数として計算することができ、旋光度、エンタルピー、熱容量も同様に計算できる。これらは自由エネルギーの1次及び2次微係数で与えられ、図3はこれらのうちでより難しい2次微係数である熱容量の実験値と理論値がきわめてよく一

図3 シゾフィラン水溶液の熱容量  
実験値と計算値の比較<sup>5)</sup>

致することを示すものである。1次微係数もちろんよく実験値を再現する。このモデルには高分子末端の効果も取り入れられており、重合度の異なる試料についての実験結果が共通のパラメーターで表現される。

この3重らせんの水溶液は、剛性高分子のコアと、その周りにある側鎖と水和水の層、さらに外側のパルクの水よりなると考えることができる。側鎖と水和水でつくられる鞘の部分に秩序度の異なる状態があり、温度変化にともなって一方から他方に変化する。それが単純な熱励起(ファントホフ式)に終わらないのは秩序セグメントと無秩序セグメントの間の境界エネルギーが大きいからである。ここまでわかっしまえば、最初の問題—旋光度の急激な変化は液体の相転移であるか—は問題でなくなる(カール・ポッパーがいうとおり、科学者は相転移とは何かなどと定義にこだわる必要のないところで仕事をする)。なお、図4に示す熱容量ピークの重水素置換効果はかなり広い領域の平均同位体組成が転移温度を決めることを表し、言い替えばこの変化が協同現象であることを意味する。相転移の本質が協同現象性であるとすれば、対称性の問題は別にして、この変化を1次元系における相転移と言ってよいであろう。

つぎに取り上げる系は温度変化にともなって可逆的に膨潤するコロイドである。層状アルミノけい酸塩バーミキュライト(vermiculite),

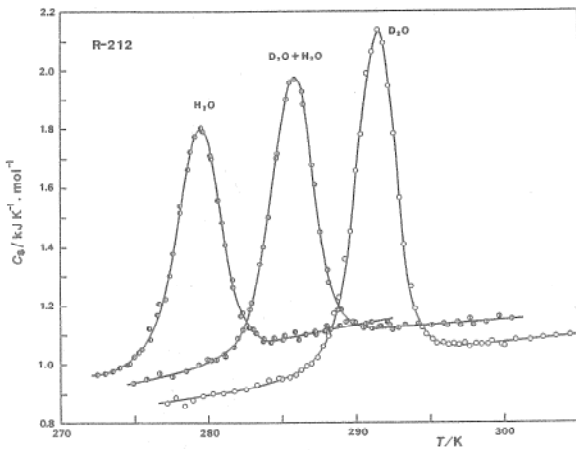
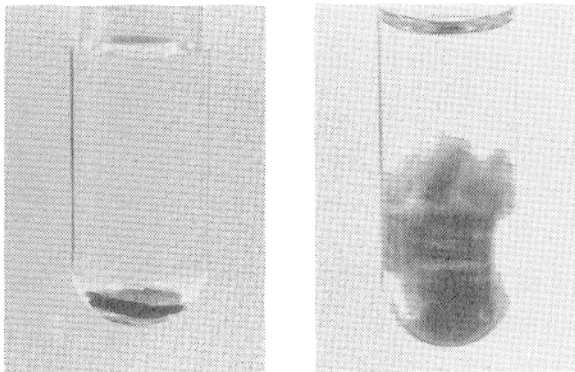


図4 シゾフィラン水溶液の秩序—無秩序変化に対する重水素置換効果<sup>5)</sup>

$(MgAlFe)_6(SiAl)_8O_{20}(OH)_4M_x \cdot nH_2O$ , は 1cm 角もの大きい板状結晶として天然に産出する雲母状鉱物である。上式でMはアルミノけい酸の層の間において全体の電気的中性を保つ陽イオンである。天然にはカルシウムが入っている。これをアルキルアンモニウムで置き換えたものを水に漬けると何十倍にも膨潤するという面白い性質がある<sup>7,8,9)</sup>。写真1は試験管のな



(a) (b)

写真1 粘土鉱物パーミキュライトの膨潤, (a)膨潤前, (b)膨潤後, 試験管径は12mm

かで膨潤する前後を比較したものである。膨潤前(a)は濃褐色の板であるが膨潤するとかさ高くなると同時に光をとおすほど色(アルミノけい酸層に含まれる鉄イオンの色である)が淡くなる(b)。この膨潤の奇妙なところは温度をかえると可逆的に起こることである。そして膨潤という言葉から思い浮かべるのとは逆に低温で

膨潤し, 高温で収縮する。この現象は熱力学的な相転移であろうか。コロイド粒子の凝集は非可逆的に起こる。そしてコロイド状態は粒子間のクーロン反発の結果として, ファンデルワールス引力による最安定凝集状態に落ち着く手前に存在する準安定状態であると考えられている(DLVO理論<sup>10)</sup>)。従ってコロイド粒子の凝集は熱力学的な相転移ではない。図5に示す曲線

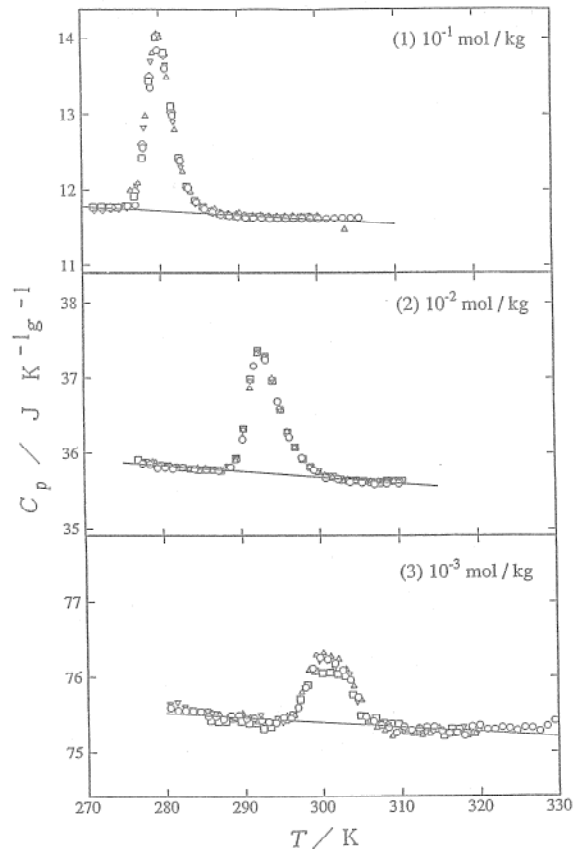


図5 パーミキュライトの収縮にともなう熱容量の異常<sup>11)</sup>

は膨潤状態から収縮状態に変化するとき, この粘度—水系が吸収する熱量を熱容量で表したものである。3つの曲線は水溶液中のアルキルアンモニウム塩濃度を変えて得られた結果である<sup>11)</sup>。いずれの曲線も同一試料についての3回の測定からなり, それらの一致からきわめて再現性がよいことがわかる。従ってこの系の膨潤と収縮は可逆的に起こることが結論され, 一つの熱力学的安定状態から他の安定状態への相転移と行うことができる。熱測定から導かれるもう一つの量は膨潤状態から収縮状態に移るとき

のエントロピー変化である。膨潤状態の方が小さいエントロピーをもつことは、はじめに述べたこと(即ち、低温安定相のエントロピーは小さい)と、低温で膨潤状態が安定であることから明かである。また図5の3曲線を比較すると、高温で変化の生じる試料(3)は試料(1)に比べて約6倍の水溶液を吸収・放出するにもかかわらず、パーミキュライト1gあたりのエントロピー変化はむしろ小さい(約2/3)。これは膨潤にともなう主要な変化がアルミノけい酸塩層のごく近くに限定されていることを意味する。あるいはすべての水が同等に関与するとすれば、膨潤量が大きいほど個々の水分子の担うエントロピー変化は小さいことを意味する。

中性子回折によると、よく膨潤した試料では90nmもの厚みの水溶液をはさんでアルミノけい酸塩の単一層(厚みは0.7nm)が周期的に並んでいる<sup>9)</sup>。このような系の熱力学(アルミノけい酸塩層からの距離に応じて電場が変化し、それに伴ってイオン濃度が平衡状態において分布をもつ)は非常に難しい魅力的な問題を提供する<sup>12)</sup>。京都産業大学理学部物理学科の曾我見郁夫教授はこの問題に美しい解を与え、ギブズ・エネルギーの計算によって膨潤状態の安定性を理論的に示した<sup>13)</sup>。

以上水溶液に関係した2つの系について、相転移といえるほどに明瞭な変化が狭い温度領域で起こることを示した。これらはミクロスコピックな溶液ではなく、高分子溶液と無機コロイドであって、いわばメゾスコピックな系である。このような系の性質に温度が顔を出すのは不思議であるが、そこには溶媒のミクロスコピックな性質が作用しているのであろう。構造変化や運動状態など分子レベルでの研究は現在進みつつある。

#### 謝 辞

シゾフィランについて寺本明夫教授から、またパーミキュライトについて曾我見郁夫教授と

オクスフォード大学M. Smalley博士からご教示を頂いたことを記し、感謝します。

#### 参 考 文 献

- 1) M. Falk and G. S. Kell, *Science* **154**, 1013 (1966).
- 2) N. Okamoto, M. Oguni and H. Suga, *Thermochim. Acta*, **202**, 215 (1992)
- 3) T. Norisue, T. Yanaki and H. Fujita, *Polymer Sci., Polym Phys. Ed.*, **18**, 547 (1980).
- 4) T. Itou, A. Teramoto, T. Matsuo and H. Suga, *Macromolecules*, **19**, 1234 (1986).
- 5) T. Itou, A. Teramoto, T. Matsuo and H. Suga, *Carbohydr. Res.*, **160**, 243 (1987).
- 6) T. Hirao, T. Sato, A. Teramoto, T. Matsuo and H. Suga, *Biopolymers*, **29**, 1867 (1990).
- 7) G. F. Walker, *Nature*, **187**, 312 (1960).
- 8) L. F. Braganza, R. Crawford, M. V. Smalley and R. K. Thomas, *Clays and Clay Minerals*, **38**, 90 (1990).
- 9) M. V. Smalley, R. K. Thomas, L. F. Braganza and T. Matsuo, *Clays and Clay Minerals*, **37**, 474 (1989).
- 10) エベレット, コロイド科学の基礎, 関集三監訳, 橋高茂治, 竹田邦雄, 児玉美智子共訳, 化学同人(1992年)
- 11) S. Kurokawa, T. Matsuo, H. Suga and R. K. Thomas, *IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, Como, Italy 1990*.
- 12) M. V. Smalley, *Molec. Phys.*, **71**, 1251 (1990).
- 13) I. Sogami, T. Shinohara and M. V. Smalley, *Molec. Phys.*, **76**, 1 (1992).