高 分 子 溶 液 の 状 態 和

小 野 寺 昌 二

Configurational Partition Function of Polymer Solutions

Masaji ONODERA

Abstract

The asymptotic method established in the theory of regular solutions was applied to polymer solution and the improvement of the configurational partition function was accomplished. The result of the present calculation which contains implicitly nonsymmetry of the number of distinguishable configurations, is compared with that of quasi-chemical approximation. It is easy to combine the present method with the cell method.

1. 緒　　言

Flory[1] と Huggins[2] によって，独立に展開された高分子溶液の理論は，二成分溶液の格子モデルに於ける，Bragg-Williams 近似の一般化であった。Miller[3] は，1943 年 N_1 個の溶媒と，格子点 n 個を占める N_2 個の高分子を，$N=N_1+nN_2$ の格子点上に並べる配置数 $\omega(N_1, N_2)$ を決定した。Guggenheim[4] は，1944 年一般的な方法で，Miller と同一の結果に達した。倉田ら[5] は，1955 年全く別な方法で，これらの著者と同じ結果を得ている。ある実験結果に対しては，ある著者の理論がよく合うが，他の実験データに対しては，他の著者の導出した式の方がよく合うということで，実験との比較はまちまちである。ポリメチルメタクリレートのトリクロロエチレン溶液の混合熱と濃度の関係を，第〇次近似と第一次近似でしらべて見ると，意外な結果が得られる。即ち第一次近似の方が，よい結果を与える筈なのに，逆に悪い結果を与えるのである。この点を改良する目的を以って，著者によって開発された漸近的方法[6] を，高分子溶液に応用し，その状態和が計算される。

2. 位置のエネルギー

N_1 個の溶媒分子と，n 個のセグメントから成る高分子 N_2 個の集合を考える。全体の格子点の数は，明らかに

$$N=N_1+nN_2$$

で与えられる。一つの高分子の隣接格子点の数を zq とすると，すべての溶媒―溶媒，セグメント―溶媒，セグメント―セグメントの対の総数は，

$$(zN_1 + zqN_2)/2$$

で与えられる。ここで z は，一つの格子点のまわりの最隣接格子点の数である。この対の総数に，高分子の化学結合の数 $(n-1)\ N_2$ を加えたものは，全格子点の格子点対の総数 $zN/2$ に等しい筈である。従って

$$z\,(n-q)/2 = n-1$$

を得る。

N_1 個の溶媒分子の位置のエネルギーを，$-N_1\chi_1$，N_2 個の高分子の集合のそれを，$-N_2\chi_2$ とする。高分子のみから成る純粋液体の内部から，一つの高分子を取り出し，一方溶媒分子のみから成る純粋液体の内部から，高分子に対応するように相接している n 個の溶媒分子を取り出し，先に取り出した 1 個の高分子と交換したとすれば，zq 個のセグメント—セグメント対及び zq 個の溶媒—溶媒対が破壊して，$2\,zq$ 個の溶媒—セグメント対が生ずる。この混合操作によって，増加する相互作用のエネルギーを $2\,w$ とすれば，溶媒—セグメント対に対する平均の相互作用のエネルギー ϕ は，次のようにして求められる[7]。

溶媒—溶媒対に対する位置のエネルギー，セグメント—セグメント対に対するものは，それぞれ

$$\frac{-N_1\chi_1}{\left(\dfrac{N_1 z}{2}\right)} \quad \text{及び} \quad \frac{-N_2\chi_2}{\left(\dfrac{zqN_2}{2}\right)}$$

で与えられるから，求める相互作用のエネルギー ϕ は

$$2\,zq\phi = -zq\frac{N_1\chi_1}{\left(\dfrac{N_1 z}{2}\right)} - zq\frac{N_2\chi_2}{\left(\dfrac{zqN_2}{2}\right)} + 2w$$

で与えられる。即ち

$$\phi = -\frac{\chi_1}{z} - \frac{\chi_2}{zq} + \frac{w}{zq} \quad . \tag{1}$$

以上の結果を用いて，セグメント—溶媒分子対が，Xz 個出来ている時の相互作用エネルギーを計算しよう。その時には，溶媒—溶媒分子対の数は $(N_1-X)\ z/2$，セグメント—セグメント対の数は $(qN_2-X)\ z/2$ である。それぞれの対の数及び各種の対の位置エネルギーがわかったから，全系の位置のエネルギー Φ は次のように与えられる。即ち

$$\begin{aligned}\Phi = (N_1-X)\frac{z}{2}\left(\frac{-2\chi_1}{z}\right) + \frac{z}{2}(qN_2-X)\left(-\frac{2\chi_2}{zq}\right) \\ + Xz\left\{-\frac{\chi_1}{z} - \frac{\chi_2}{zq} + \frac{w}{zq}\right\} = -N_1\chi_1 - N_2\chi_2 + \frac{Xw}{q} \quad .\end{aligned} \tag{2}$$

かくして，配置の状態和は

$$Q = \sum \exp\left\{\frac{N_1 q\chi_1 + N_2 q\chi_2 - Xw}{qkT}\right\} \tag{3}$$

で与えられる。ここで和はすべての状態に及ぶ。

3. 漸近的方法

(2) 式によれば，位置のエネルギーは，X を与えれば定まることがわかる。従って N_1, N_2 及び X が与えられたときの，区別出来る状態の数を $g(N_1, N_2, X)$ とすれば，状態和 (3) は

$$Q = \sum_X g(N_1, N_2, X) \exp\left\{\frac{N_1 q\chi_1 + N_2 q\chi_2 - Xw}{qkT}\right\} \tag{4}$$

と書かれる。$g(N_1, N_2, X)$ は組み合わせの考え方によって

$$g(N_1, N_2, X) = h(N_1, N_2, n) \frac{\left\{(N_1 + qN_2)\frac{z}{2}\right\}!}{\left\{(N_1 - X)\frac{z}{2}\right\}!\left(\frac{Xz}{2}\right)!\left(\frac{Xz}{2}\right)!\left\{(qN_2 - X)\frac{z}{2}\right\}!} \tag{5}$$

で与えられる。$h(N_1, N_2, n)$ は規格化の常数であるが，その満足すべき条件は，あまり明確ではない。いろいろな著者によって，異なる表現が与えられている。ここでは，一つの試みとして，次のような条件[5]を満足するように，$h(N_1, N_2, n)$ の値を定めることにしよう：

$$\sum_X g(N_1, N_2, X) = \left\{\frac{z(z-1)^{n-2}}{\sigma_i}\right\}^{N_2} \frac{(N_1 + nN_2)!}{N_1!\,N_2!} \left\{\frac{(N_1 + qN_2)!}{(N_1 + nN_2)!}\right\}^{\frac{z}{2}} \tag{6}$$

ここで σ_i は対称数である。即ち分子の頭と尾について，対称ならば $\sigma_i=2$ であり，対称性を考えないならば $\sigma_i=1$ である。(5) は近似的[6]に

$$g(N_1, N_2, X) = h(N_1, N_2, n) \left\{\frac{(N_1 + qN_2)!}{N_1!(qN_2)!}\right\}^{\frac{z}{2}} \left[{}_{N_1}C_{N_1-X}\,{}_{qN_2}C_X\right]^{\frac{z}{2}} \tag{7}$$

と書かれる，ここで ${}_{N_1}C_{N_1-X}$ は二項係数である。$\{{}_{N_1}C_{N_1-X}\,{}_{qN_2}C_X\}$ なる級数の平均値[6]及び分散[6]は，それぞれ

$$\bar{X} = \frac{N_1 q N_2}{N_1 + qN_2}$$

及び

$$\sigma^2 = \left(\frac{N_1 q N_2}{N_1 + qN_2}\right)^2 \frac{1}{N_1 + qN_2 - 1}$$

で与えられる。平均値と分数がわかれば，二項係数の積の漸近的表現[6]は容易に得られる。
即ち

$$ {}_{N_1}C_{N_1-X}\,{}_{qN_2}C_X = \frac{(N_1+qN_2)!}{N_1!(qN_2)!}\frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}}\exp\left[-\frac{(X-\bar{X})^2}{2\sigma^2}\right]. \tag{8} $$

(8) 式を (7) に代入し，和を積分に置換し計算し，その結果を (6) と比較すれば，$h\,(N_1, N_2, n)$ は決定されて

$$ h\,(N_1, N_2, n) = \left\{\frac{z(z-1)^{n-2}}{\sigma_i}\right\}^{N_2}\frac{(N_1+nN_2)!}{N_1!\,N_2!}\left\{\frac{(N_1+qN_2)!}{(N_1+nN_2)!}\right\}^{\frac{z}{2}}\cdot $$
$$ \left[\frac{N_1!(qN_2)!}{(N_1+qN_2)!}\right]^z(2\pi\sigma^2)^{\frac{z}{4}}\left(\frac{4\pi\rho^2}{z}\right)^{-\frac{1}{2}} $$

を得る。従って

$$ g\,(N_1, N_2, X) = \left\{\frac{z(z-1)^{n-2}}{\sigma_i}\right\}^{N_2}\frac{(N_1+nN_2)!}{N_1!\,N_2!}\left\{\frac{(N_1+qN_2)!}{(N_1+nN_2)!}\right\}^{\frac{z}{2}}\cdot $$
$$ \left(\frac{4\pi\sigma^2}{z}\right)^{-\frac{1}{2}}\exp\left[-\frac{z(X-\bar{X})^2}{4\sigma^2}\right] \tag{9} $$

を得る。

(9) を用いて，状態和 Q は

$$ Q = \int_{-\infty}^{\infty} g(N_1, N_2, X)\exp\left\{\frac{N_1q\chi_1+N_2q\chi_2-Xw}{qkT}\right\}dX \tag{10} $$

で与えられる。積分の結果

$$ Q = \left\{\frac{z(z-1)^{n-2}}{\sigma_i}\right\}^{N_2}\frac{(N_1+nN_2)!}{N_1!\,N_2!}\left\{\frac{(N_1+qN_2)!}{(N_1+nN_2)!}\right\}^{\frac{z}{2}}\exp\left\{\frac{N_1\chi_1+N_2\chi_2}{kT}\right\}\cdot $$
$$ \exp\left\{-\frac{\bar{X}w}{qkT}+\frac{\sigma^2w^2}{zq^2k^2T^2}\right\} \tag{11} $$

を得る。

4. $g\,(N_1, N_2, X)$ の一般化

以上の近似では，$g\,(N_1, N_2, X)$ を対称化することによって，記述が簡単化されている。そのため，対称からずれている部分が無視されている。ここでは，それを考慮に入れる。実際の $g\,(N_1, N_2, X)$ は gauss 分布からあまり偏っていないと想像されるから，一般の $g\,(N_1, N_2, X)$ は次のモーメントによる展開[8),9)]で与えられるであろう。即ち

$$ g\,(N_1, N_2, X) = \left\{\frac{z(z-1)^{n-2}}{\sigma_i}\right\}^{N_2}\frac{(N_1+nN_2)!}{N_1!\,N_2!}\left\{\frac{(N_1+qN_2)!}{(N_1+nN_2)!}\right\}^{\frac{z}{2}}\cdot $$
$$ \left(\frac{4\pi\sigma^2}{z}\right)^{-\frac{1}{2}}\exp\left[-\frac{z(X-\bar{X})^2}{4\sigma^2}\right]\left\{1+\sum_{i=3}^{\infty}\frac{C_i}{i!}H_i\left(\frac{X-\bar{X}}{\left(\frac{2\sigma^2}{z}\right)^{\frac{1}{2}}}\right)\right\}, \tag{12} $$

ここで H_i's はエルミットの多項式であり，括弧内はその独立変数を示す。係数 C_i は

$$C_i = \left[\left\{\frac{z(z-1)^{n-2}}{\sigma_i}\right\}^{N_2} \frac{(N_1+nN_2)!}{N_1!\,N_2!} \left\{\frac{N_1+qN_2)!}{(N_1+nN_2)!}\right\}^{\frac{z}{2}}\right]^{-1}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_i\left(\frac{X-\overline{X}}{\left(\frac{2\sigma^2}{z}\right)^{\frac{1}{2}}}\right) g\,(N_1, N_2, X)\,dX \qquad (13)$$

で与えられる。係数の最初の数項は次のようなものである。

$$C_3 = \frac{\overline{(X-X)^3}}{\left(\frac{2\sigma^2}{z}\right)^{\frac{3}{2}}}\ , \qquad C^4 = \frac{\overline{(X-X^4)}}{\left(\frac{2\sigma^2}{z}\right)^{\frac{4}{2}}} -3$$

及び

$$C_5 = \frac{\overline{(X-\overline{X})^5}}{\left(\frac{2\sigma^2}{z}\right)^{\frac{5}{2}}} - 10\,\frac{\overline{(X-\overline{X})^3}}{\left(\frac{2\sigma^2}{z}\right)^{\frac{3}{2}}}$$

ここで長い棒の記号は

$$\left\{\frac{z(z-1)^{n-2}}{\sigma_i}\right\}^{N_2} \frac{(N_1+nN_2)!}{N_1!\,N_2!} \left\{\frac{(N_1+qN_2)!}{(N_1+nN_2)!}\right\}^{\frac{z}{2}}$$

で割られた $g\,(N_1,\ N_2,\ X)$ での平均を示す。(12) を用いて一般化された配置の状態和は，

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} g\,(N_1, N_2, X) \exp\left(-\frac{Xw}{qkT}\right) dX \qquad (14)$$

で与えられる，ここで液体の純粋状態に於ける相互作用エネルギーを落してある。積分の後

$$Q = \left\{\frac{z(z-1)^{n-2}}{\sigma_i}\right\}^{N_2} \frac{(N_1+nN_2)!}{N_1!\,N_2!} \left\{\frac{(N_1+qN_2)!}{(N_1+nN_2)!}\right\}^{\frac{z}{2}}$$

$$\exp\left(-\frac{\overline{X}w}{qkT} + \frac{\sigma^2 w^2}{zq^2k^2T^2}\right)\left[1 - \frac{C_3}{3!}\left(\frac{2\sigma^2}{z}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{w^3}{q^3k^3T^3} + \cdots\cdots\right] \qquad (15)$$

を得る。これは，Kirkwood[10] が，二成分合金に於ける秩序無秩序の問題で導き出した状態和に対応するものである。

5.　準化学的方法

準化学的方法の出発点は

$$\tilde{X}^2 = (N_1-\tilde{X})\,(qN_2-\tilde{X})\,e^{-2\eta}\ , \qquad (16)$$

但し

$$\eta = \frac{w}{zqkT}$$

である。(16) をもとにして，正則溶液に於ける準化学的方法と全く同様に進むことも出来るけ

れども，ここでは先ず

$$\tilde{X} = \frac{N_1 q N_2}{N_1 + q N_2} + C\eta + D\eta^2 \tag{17}$$

なる形の平均値を求めることからはじめよう。

(17) を (16) に代入し，対数を展開し，両辺の η についての係数を比較すれば

$$\tilde{X} = \frac{N_1 q N_2}{N_1 + q N_2} - 2\sigma^2\eta - 2\sigma^2 \frac{(N_1 - qN_2)^2}{(N_1 + qN_2)^2}\eta^2 \tag{18}$$

を得る。この平均値を用いて

$$\overline{\overline{X}} = T\int_0^{1/T} \tilde{X} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

により

$$\overline{\overline{X}} = \overline{X} - \frac{\sigma^2 w}{zqkT} - \frac{2}{3}\sigma^2 \frac{(N_1 - qN_2)^2}{(N_1 + qN_2)^2}\left(\frac{w}{zqkT}\right)^2 \tag{19}$$

を得る。従って (19) を用いて，次の自由エネルギーを得る。即ち

$$F = -kT\log\left[\left\{\frac{z(z-1)^{n-2}}{\sigma_i}\right\}^{N_2} \frac{(N_1 + nN_2)!}{N!\,N_2!}\left\{\frac{(N_1 + qN_2)!}{(N_1 + nN_2)!}\right\}^{\frac{z}{2}}\right] + \overline{\overline{X}}\frac{w}{q}\ . \tag{20}$$

このように準化学的方法では，$\left(\frac{w}{q}\right)^3$ の係数は明確な形で与えられる。これは Kirkwood の方法で導き出されたものと一致する。けれども，正則溶液の理論に於いてこの項をしらべて見ると，N_1 及び N_2 に就いて対称であることがわかる。高分子溶液に於いては対称ではないけれども，実験事実を説明することは出来ない。一方漸近的方法によって計算される同様の項の係数 C_3 は，数学的な常数であって，全く任意である。配置の数 $g(N_1, N_2, X)$ の，N_1 及び N_2 についての非対称的な効果を考慮に入れるために，導入されたものである。正則溶液に於いても，C_3 は非対称性を記述するのである。従って高分子溶液に於いても，準化学的方法で得られるものとは異なることは明らかである。ただかなしいことに，今のところ C_3 の具体的表現を得ることは出来ない。私達の将来の研究は C_3 の具体的な表現を得ることである。

稀薄溶液の場合には，$g(N_1, N_2, X)$ はガウス分布ではなく，ポアツソン分布で書かれるだろう。その場合には分散の代りに，平均値を用いて記述すれば直ちに結果を導くことが出来る。

Cell method との結合は容易であることを附記しておく。

参考文献

1) Flory P. J.: J. Chem. Phys. 10 (1942) 51.
2) Huggins M. L.: J. Chem. Phys. 9 (1941) 440.
3) Miller A. R.: Proc. Cambr. Phil. Soc. 39 (1943) 54.

4) Guggenheim E. A.: Proc. Roy. Soc. A 183 (1944) 203.
5) Kurata M., Tamura M., Watari T.: J. Chem. Phys. 23 (1955) 991.
6) Onodera M.: J. Chem. Phys. 40 (1964) 916–917.
7) Fowler R. H. and Guggenheim E. A: Statistical Thermodynamics (1939) Chap. 8.
8) Zernike F.: Handbuch der Physik vol 3, J. Springer (1928) 448.
9) Onodera M.: J. Phys. Soc. Japan 20 May (1965) 872.
10) Kirkwood J. G.: J. Chem. Phys. 6, 70 (1938).