



Title	高分子溶液の熱力学
Author(s)	小野寺, 昌二; Onodera, Masaji; 三宅, 康博 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 44, 179-188
Issue Date	1967-09-05
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40833">https://hdl.handle.net/2115/40833</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	44_179-188.pdf



# 高分子溶液の熱力学

小野寺昌二\*

三宅康博\*\*

(昭和42年1月20日受理)

## Thermodynamics of Polymer Solutions

Masaji ONODERA

Yasuhiro MIYAKE

### Abstract

The asymptotic method was applied to polymer solutions, which was previously established by one of us in the theoretical considerations of regular solutions, and an improved expression to heat of mixing and activity coefficients of polymer solutions were obtained. A comparison between the conventional approximations and the asymptotic method is shown in figures by considering the existing experimental data on the heat of mixing and the activity coefficients of the solvent.

### 1. 緒言

鎖状高分子溶液の、準結晶モデルによる、開拓者的仕事が、Flory<sup>1)</sup>によつてはじめてなされて以来、多くの研究者<sup>2),3),4)</sup>が同様の問題を研究し、高分子溶液の実験的な熱力学的性質を説明することに成功した。けれども詳細な点に於ては、実験結果と、モデルから予言される値との間には、なお多くの不一致がある。例えば、不思議な事であるが、Floryによつて採用された、不当に制限されたモデルから導かれた結果は、混合の自由エネルギー  $\Delta F$  に関する観測値と非常によく一致するが、混合エネルギーに就いては、あまりよい一致を示さないことが、Tompa<sup>5)</sup>によつて示されている。また混合エネルギーに就て、Flory近似と、第一次近似を比較して見ると、実験との一致に於ては、第一次近似の方がわるい結果を与える。

このような不思議な現象を明らかにするためには、統計力学的記述をもつと完全なものにする必要があるように思われる。何故ならば相互作用エネルギーを精密に取り入れた、第一次近似理論が悪い結果を与えることは、統計力学的記述の不完全さを物語りものであるからである。従つて私達は、高分子溶液に、漸近的方法<sup>6)</sup>を応用し、混合エネルギーの新しい表現及び

\* 工業力学第二講座

\*\* 理学部高分子学科

溶液中の溶媒の活動度係数の新しい式を導き出し、実験データと比較することを試みる。漸近的方法によれば、他のどんな理論よりも有効に、分子間の相互作用エネルギーを考慮することが出来るから、十分によい結果が得られるはずである。

漸近的方法によって高分子溶液の状態和を計算することは、この前の報告<sup>7)</sup>でなされたから、ここでは簡単に次の様にまとめておく。

- 1) 溶媒分子の数を  $N_0$ 、高分子の数を  $N_1$ 、高分子と溶媒分子の対の数を  $Xz$  ( $z$  は格子の最近接点の数を示す) とする時、区別出来る配置の数を示す  $g(N_0, N_1, X)$  に対して、組合せの表現を与える。
- 2) 組合せの式である  $g(N_0, N_1, X)$  は、ガウスの正規分布である漸近的表現に変換される。
- 3)  $g(N_0, N_1, X)$  を一般化<sup>8)</sup>して、ガウス分布から、はずれた部分を考慮に入れる。

溶媒分子の数を  $N_0$ 、そのポテンシャルエネルギーを  $-N_0z_0$  とする。各々が  $n$  個のセグメントからなる高分子の数を  $N_1$ 、そのポテンシャルエネルギーを  $-N_1z_1$  とする。これら溶媒及び高分子を混合した時、溶媒—セグメント対の数が  $Xz$  個出来ているならば、溶媒—セグメント対の平均の相互作用エネルギー  $\phi$  は

$$\phi = -\frac{z_0}{z} - \frac{z_1}{zq} + \frac{w}{zq} \quad (1)$$

で与えられ、配置のエネルギーは

$$-N_0z_0 - N_1z_1 + Xw/q \quad (2)$$

で与えられる。ここで  $w$  は混合のエネルギー<sup>9)</sup>であり、 $zq$  は高分子の最近接格子点の数である。 $q$  と  $n$  の間には次のような関係がある：

$$\frac{z}{2}(n-q) = n-1. \quad (3)$$

また配置の状態和は

$$Q = \sum_X g(N_0, N_1, X) \exp \left\{ \frac{N_0qz_0 + N_1qz_1 - Xw}{qkT} \right\} \quad (4)$$

で与えられる。漸近的方法によれば、

$$Q = \left\{ \frac{z(z-1)^{n-2}}{\sigma_i} \right\}^{N_1} \frac{(N_0+nN_1)!}{N_0!N_1!} \left\{ \frac{(N_0+qN_1)!}{(N_0+nN_1)!} \right\}^{z/2} \cdot \exp \left( -\frac{\bar{X}w}{qkT} + \frac{\sigma^2 w^2}{zq^2 k^2 T^2} \right) \left[ 1 - \frac{C_3}{3!} \left( \frac{2\sigma^2}{z} \right)^{3/2} \frac{w^3}{q^3 k^3 T^3} + \frac{C_4}{4!} \left( \frac{2\sigma^2}{z} \right)^{4/2} \frac{w^4}{q^4 k^4 T^4} - \dots \right], \quad (5)$$

ここで  $\sigma_i$  は対称数であり、若し高分子が、その両端に関して対称であれば、 $\sigma_i=2$  であり、そうでなければ、 $\sigma_i=1$  である。更に

$$\bar{X} = \frac{N_0qN_1}{N_0+qN_1}, \quad (6)$$

$$\sigma^2 = \left( \frac{N_0 q N_1}{N_0 + q N_1} \right)^2 \frac{1}{N_0 + q N_1 - 1} \quad (7)$$

及び

$$C_i = \left[ \left\{ \frac{z(z-1)^{n-2}}{\sigma_i} \right\}^{N_1} \frac{(N_0 + nN_1)!}{N_0! N_1!} \left\{ \frac{(N_0 + qN_1)!}{(N_0 + nN_1)!} \right\}^{z/2} \right]^{-1} \\ \times \int H_i \left( \frac{X - \bar{X}}{\left( \frac{2\sigma^2}{z} \right)^{1/2}} \right) g(N_0, N_1, X) dX. \quad (8)$$

ここで  $H_i S$  はエルミット多項式であり、 $\frac{X - \bar{X}}{\left( \frac{2\sigma^2}{z} \right)^{1/2}}$  はその変数である。

## 2. 混 合 熱

配置の状態和 (5) から直接に、 $w/qkT$  の第二項まで残して、混合の自由エネルギー  $\Delta F$  は

$$\Delta F = kT \left( \frac{z}{2} - 1 \right) \log \frac{(N_0 + nN_1)!}{(nN_1)!} + kT \log N_0! \\ - kT \frac{z}{2} \log \frac{(N_0 + qN_1)!}{(qN_1)!} + \bar{X} \frac{w}{q} - \frac{\sigma^2 w^2}{zq^2 kT}, \quad (9)$$

の形に書かれる。更に (9) から容易に、混合エネルギーが得られる：

$$\Delta H = \frac{\bar{X} w}{q} - \frac{2\sigma^2 w^2}{zq^2 kT}. \quad (10)$$

ここでは、混合の際の体積変化が無視されている。

$$\hat{\epsilon}_1 = \frac{N_0}{N_0 + qN_1} \quad \text{及び} \quad \hat{\epsilon}_2 = \frac{qN_1}{N_0 + qN_1}$$

で定義される割合を導入すれば

$$\frac{\Delta H}{kT(N_0 + qN_1)} = \frac{w}{qkT} \hat{\epsilon}_1 \hat{\epsilon}_2 \left( 1 - 2\hat{\epsilon}_1 \hat{\epsilon}_2 \frac{w}{zqkT} \right) \quad (11)$$

を得る。 $\epsilon$  で、対当りの相互作用エネルギーの増加を示し、

$$\varphi_1 = \frac{N_0}{N_0 + nN_1} \quad \text{及び} \quad \varphi_2 = \frac{nN_1}{N_0 + nN_1}$$

で定義される体積分率を導入する時は、 $z \rightarrow \infty$  の時 (11) は Flory 近似となる：

$$\frac{\Delta H}{kT(N_0 + nN_1)} = z\epsilon \varphi_1 \varphi_2, \quad (12)$$

何故ならば、 $z \rightarrow \infty$  の時  $q$  は  $n$  になり、他方 (1) の最後の項から  $\epsilon = w/zq$  を得るが、その時格子点当りの相互作用エネルギーが有限で、 $\epsilon z = w/q$  で与えられなければならないからである。ここで注意すべきことは、混合エネルギーは、温度、配位数  $z$  に依存するが、割合の積  $\hat{\epsilon}_1 \hat{\epsilon}_2$  については、二次式的に関係することである。

さて (12) を用いて Stavermann-Dekking<sup>10)</sup> の実験の解析を試みよう。先ず彼等の実験データの表をかかげよう。

Table 1. ポリメチルメタクリレートとトリクロロエチレン

ポリマー (mg)	溶媒 (mg)	発熱量 (cal)	体積分率 $\phi_2$	ポリマー (mg)	溶媒 (mg)	発熱量 (cal)	体積分率 $\phi_2$
50	11	0.106	0.86	50	109	0.945	0.37
50	26	0.281	0.72	50	131	1.049	0.32
50	50	0.538	0.55	50	140	1.064	0.30
50	84	0.797	0.42	50	265	1.070	0.19

上記の表から明らかな通り、ポリマーの一定量に対して、種々の値の溶媒の量をとって、両者を混合した時の発熱量が測定されている。発熱量は

$$\Delta H' - \Delta H = Q \quad (13)$$

で与えられる、ここでダッシュは混合後のエンタルピーを示す。若し Flory 近似が成立つとすれば、 $\Delta H(N_0, N_1) > \Delta H(N'_0, N_1)$  に注意して

$$\begin{aligned} Q &= z\varepsilon \left\{ \frac{N_0 + nN_1}{N_0 n N_1} - \frac{N'_0 n N_1}{N'_0 + n N_1} \right\} \\ &= -z\varepsilon \varphi_2 \varphi'_2 \Delta n \end{aligned} \quad (14)$$

を得る。ここで  $\Delta n = N'_0 - N_0$  であり、ダッシュは、混合後の分子の数及び体積分率を、ダッシュのないものは、混合前のものを示す。純粋なポリマーでは、 $\varphi_2 = 1$  であることは明らかである。RT = 667.8 cal/mole とし、且溶媒の分子量 149.5 g を用いて、mg の溶媒の分子数と 1 mole の分子数の比は

$$\frac{\Delta n}{N} = \frac{m}{149.5} \quad (15)$$

で与えられる。(15) を用いて (14) は

$$\frac{149.5}{m} \frac{Q}{RT} = - \left( \frac{zN\varepsilon}{RT} \right) \varphi_2 \varphi'_2 \quad (16)$$

と書かれる。(16) によって、 $zN\varepsilon/RT$  の値を実験的に求めることが出来る。かくして得られた  $zN\varepsilon/RT$  の値を用いて、(12) のグラフを画くことが出来る。Table 1 によって得られた計算値を Table 2 に示す。

図 1 及び 2 では、 $\Delta H/RT(N_0 + qN_1)$  と  $\xi_1 \xi_2$  の関係が示されているが、 $z \rightarrow \infty$  の時は、それは  $\Delta H/RT(N_0 + nN_1)$  と  $\varphi'_1 \varphi'_2$  の関係となることは明らかである。また図では、ダッシュを除いてある。

Flory 近似から予想される関係は、(12) から明らかなように直線にならなければならない。しかるに一つのループを描く。直線にならずに、曲ったり、ループの面積が大きくなるの

Table 2.

$\frac{ZN_\varepsilon}{RT}$	$\varphi'_1 \varphi'_2$	$\varphi_2$	$\varphi'_2$	$\frac{ZN_\varepsilon}{RT} \varphi'_1 \varphi'_2$
2.5084	0.1204	1	0.86	0.3019
3.3604	0.2016	1	0.72	0.6774
4.379	0.2475	1	0.55	1.0838
5.057	0.2436	1	0.42	1.2318
5.2456	0.2331	1	0.37	1.2227
5.687	0.2176	1	0.32	1.2375
5.671	0.2100	1	0.30	1.1909
4.757	0.1539	1	0.19	0.7321

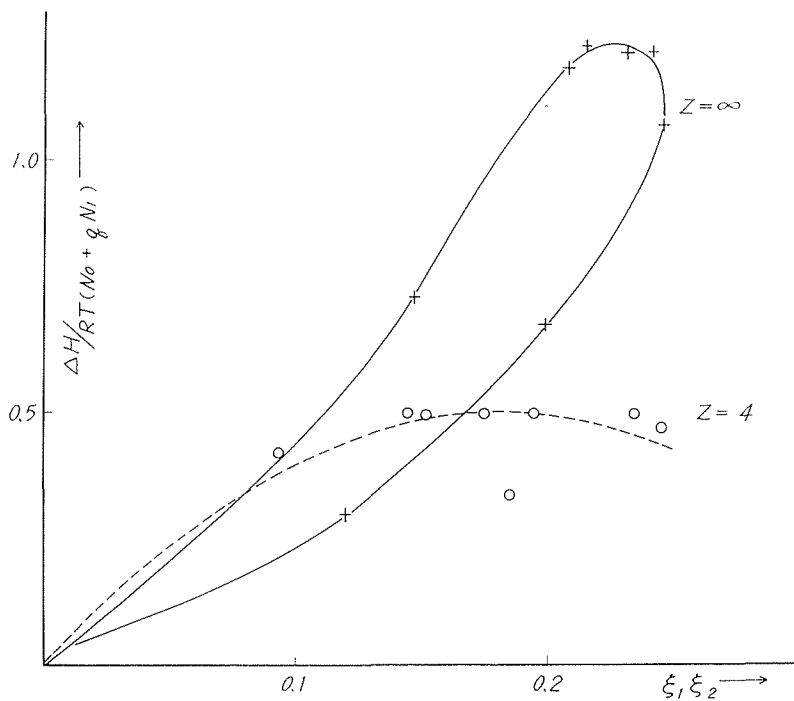


Fig. 1. Values of  $\Delta H/RT(N_0 + qN_1)$  plotted versus  $\xi_1 \xi_2$  corresponding to  $z=4$  and  $z=\infty$ , respectively, for solutions of polymethylmethacrylate in trichloroethylene; ○ and + experimental points. Data from Staverman and Dekking. Broken line denotes the theoretical curve with  $z=4$  and  $Nw/qRT=5.5$ .

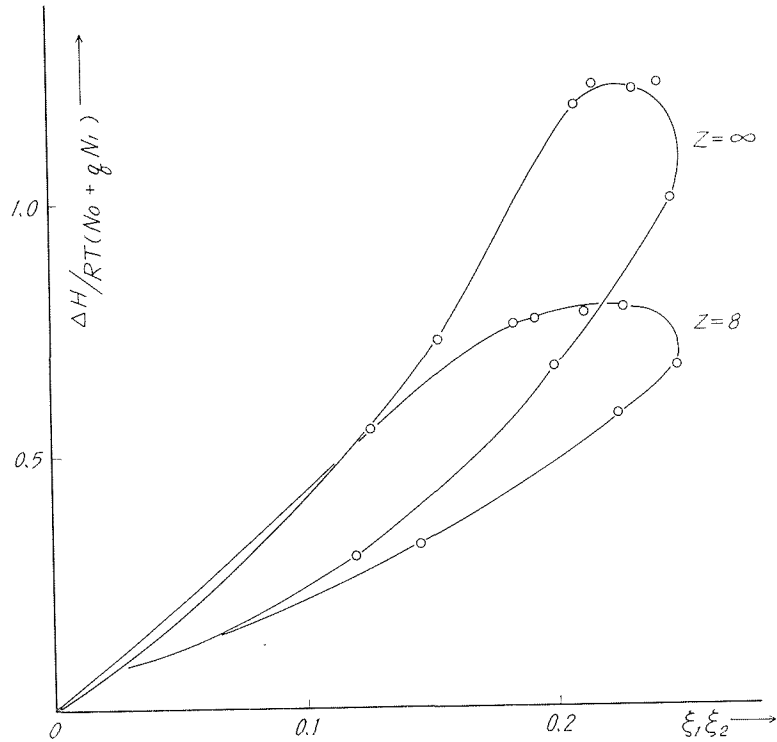


Fig. 2. Values of  $\Delta H/RT(N_0 + qN_1)$  plotted versus  $\xi_1 \xi_2$  corresponding to  $z=8$  and  $z=\infty$ , respectively, for solutions of polymethylmethacrylate in trichloroethylene;  $\circ$  experimental points. Data from Staverman and Dekking.

は、近似の悪い証拠である。

次に (11) が成立つものと仮定して解析して見よう。混合すれば、発熱するから  $w$  は負数であることは明らかである。その時は  $w$  の絶対値を用いて、混合エネルギーは次のように書かれる：

$$\Delta H = -\frac{w}{q} \bar{X} - \frac{2w^2 \sigma^2}{zq^2 kT} \quad (17)$$

(17) を用いて混合熱は

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H(N_0, N_1) - \Delta H(N'_0, N'_1) \\ &= \left\{ \frac{N\tau w}{q} \xi'_2 + \frac{2(N\tau w)^2}{zq^2 RT} \xi'_1 \xi'_2 \right\} \frac{\Delta n}{N} \end{aligned}$$

$N\tau w/qRT = \alpha$  とおけば

$$\alpha = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + \frac{8}{z} \xi'_1 \frac{N}{\Delta n} \frac{Q}{RT}}}{\frac{4}{z} \xi'_1 \xi'_2} \quad (18)$$

$\alpha$  は絶対値であるから、上の正符号をとらなければならない。 $\alpha$  の値が負であることを考慮して、 $\alpha$  の値を (17) に代入すれば、混合エネルギーは (11) の形になってしまう。(3) から近似的に

$$\frac{q}{n} = 1 - \frac{2}{z}$$

を得る。これを用いて  $\xi_i$  と  $\varphi_i$  との関係は

$$\xi_1 = \frac{\varphi_1}{\varphi_1 + \frac{q}{n}\varphi_2} \quad \text{及び} \quad \xi_2 = \frac{\frac{q}{n}\varphi_2}{\varphi_1 + \frac{q}{n}\varphi_2} \quad (19)$$

で与えられる。Table 1 を用いて、(18) 及び (19) から計算された値を Table 3 に示す。

Table 3.

$z = 4$		$z = 6$		$z = 8$	
$\frac{N_{12}w}{qRT}$	$\xi'_2$	$\frac{N_{12}w}{qRT}$	$\xi'_2$	$\frac{N_{12}w}{qRT}$	$\xi'_2$
2.348	0.7543	2.384	0.8037	2.402	0.8216
3.104	0.5625	3.063	0.6315	3.124	0.6585
4.235	0.3793	4.0276	0.4489	3.455	0.4782
5.274	0.2658	4.811	0.3255	4.744	0.3519
5.701	0.2269	5.121	0.2813	5.013	0.3057
6.327	0.1904	5.605	0.2387	5.443	0.2608
6.542	0.1764	5.746	0.2222	5.567	0.2432
6.577	0.1049	5.509	0.1351	5.180	0.1496

$N_{12}w/qRT$  の値は、 $z=4$  の時 2.34~6.57、 $z=6$  の時 2.38~5.74、 $z=8$  の時 2.4~5.5 の間に広がっている。 $z=8$  の時のばらつきは  $z=\infty$  即ち Flory 近似の場合よりも小さい。

従ってその時のループは Flory 近似の時のループより小さい筈である。ばらつきは、 $z$  が増すに従って小さくなるが、実際にグラフを画いて見ると、最も大きなばらつきをもつ  $z=4$  の時、実験と理論の一致が最もよいように見える。 $z=4$  は少し小さすぎるように思われるかも知れないが、高分子溶液についての Orr<sup>11)</sup> の解析によると、 $z$  は 4 程度であることが知られている。

Flory 近似では、理論直線をどのように引いたらよいか全く見当がつかない。一方漸近的方法によれば、ループが出来る場合でさえも、ループの中を通る理論曲線を引くことが出来る。その時その理論曲線の両側に観測点が、散らばっているように見えるのである。

### 3. 活動度係数

(9) から  $4\mu_1 = \partial \Delta F / \partial N_0$  で定義される混合の化学ポテンシャルを得る：

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 = & kT \log \frac{N_0}{N_0+nN_1} - kT \frac{z}{2} \log \frac{N_0+qN_1}{N_0+nN_1} \\ & + \frac{w}{q} \left( \frac{N_0 q N_1}{N_0+qN_1} \right)^2 - \frac{w^2}{zq^2 kT} \cdot \frac{2(qN_1)^2(N_0qN_1) - (N_0qN_1)^2}{(N_0+qN_1)^4}. \end{aligned} \quad (20)$$

高分子の体積分率を用いて、

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 = & kT \log \varphi_1 - kT \frac{z}{2} \log \left( \varphi_1 + \frac{q}{n} \varphi_2 \right) + \frac{w}{q} \left( \frac{q}{n} \varphi_2 \frac{1}{\varphi_1 + \frac{q}{n} \varphi_2} \right)^2 \\ & - \frac{w^2}{zq^2 kT} \left\{ 2\varphi_1 \left( \frac{1}{\varphi_1 + \frac{q}{n} \varphi_2} \right)^4 \left( \frac{q}{n} \varphi_2 \right)^3 - \left( \frac{q}{n} \varphi_1 \varphi_2 \right)^2 \left( \frac{1}{\varphi_1 + \frac{q}{n} \varphi_2} \right)^4 \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

を得る。更に体積分率を

$$\frac{N_1}{N_1+N_2} = x_1 \quad \text{及び} \quad \frac{N_2}{N_1+N_2} = x_2$$

で定義されるモル分率に変換し、ベンゼン・ディフェニル系に適合するように、 $n=2$  及び  $z=6$  を仮定して

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu_1}{kT} = & \log \frac{x_1}{1+x_2} - \frac{z}{2} \log \left( \frac{1 + \frac{2}{3} x_2}{1+x_2} \right) + \frac{w}{qkT} \left( \frac{5}{3} \frac{x_2}{1 + \frac{2}{3} x_2} \right)^2 \\ & - \frac{w^2}{zq^2 k^2 T^2} \left\{ 2x_1 \left( \frac{5}{3} x_2 \right) - \left( \frac{5}{3} x_1 x_2 \right)^2 \right\} \left( 1 + \frac{2}{3} x_2 \right)^{-4} \end{aligned} \quad (22)$$

を得る。それ故活動度係数  $f_1$  は

$$\begin{aligned} \log f_1 = & -\log(1+x_2) - \frac{z}{2} \log \left( \frac{1 + \frac{2}{3} x_2}{1+x_2} \right) + \frac{w}{qkT} \left( \frac{5}{3} \frac{x_2}{1 + \frac{2}{3} x_2} \right)^2 \\ & - \frac{1}{z} \left( \frac{w}{qkT} \right)^2 \left\{ 2x_1 \left( \frac{5}{3} x_2 \right) - \left( \frac{5}{3} x_1 x_2 \right)^2 \right\} \left( 1 + \frac{2}{3} x_2 \right)^{-4} \end{aligned} \quad (23)$$

与えられる。ベンゼン及びディフェニルの混合物中の、ベンゼンの活動度係数の常用対数は図3に示されている。実験データは、Everett 及び Penney<sup>12)</sup> のもので、点線は、測定点を出来るだけよく通るように引かれたものであり、実線は (23) 式の常用対数をとって描かれたものである。より稀薄な溶液に対しては、理論と実験は、きわめてよく一致し、実験値と理論値のくいちがいが現われて来るのは、濃厚溶液になってからである。一方これまでの理論によれば、理論値は、稀薄溶液では実験曲線の上にはずれ、濃厚溶液では下にはずれる、即ち実験値と理論値の間には Systematic な差があるといわれていた。また Flory 近似が成り立つものとするれば、実験値からの理論値のはずれは、なくなるという報告<sup>5)</sup> もなされている。だがこの報告は、むしろあやしいと思われる。そのような理論と実験の一致は、偶然にすぎない。何故ならば、活動度係数には、混合エントロピー及び混合エネルギー両方からの寄与があり、Flory 近似で与えられる混合エネルギーは、いろいろな実験データに不十分な説明を与えているからである。

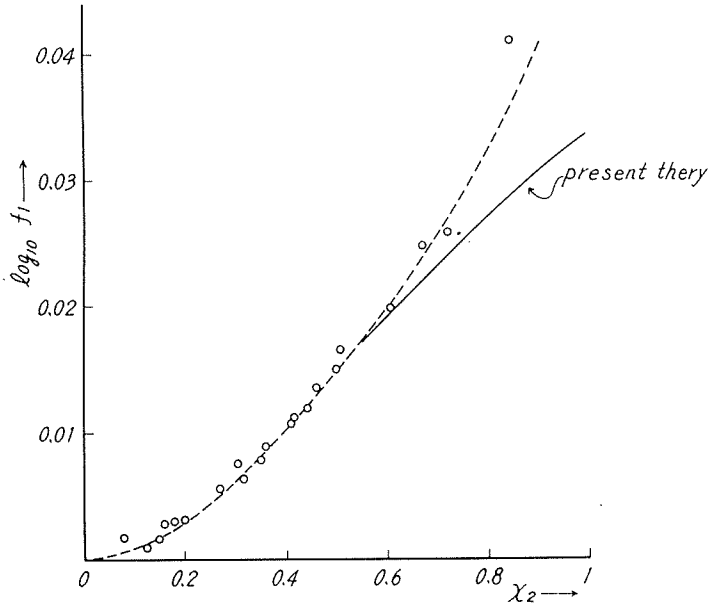


Fig. 3.  $\log_{10} f_1$  as a function of  $x_2$  in the system Benzene + Diphenyl at 65°C. Full line calculated from (23) with  $z=6$ ,  $n=2$  and  $w/qkT=0.2237$ . Dashed line best curve through experimental points.

前節で私達は、混合エネルギーの改良された表現を導いた。そしてそれが実験データをよく説明することを見た。混合エネルギーから導かれる情報と蒸気圧から導かれる情報とは、相補的であるから活動度係数の表現も、混合エネルギーの表現に対応して書き改められなければならないように思われる。

とにかく準結晶モデルの近似度をしらべるためには、同じ物質で混合熱と活動度係数を測定する必要がある。ここでは異なる物質についての活動度係数と、混合熱を解析したので、これ以上の事は何もいえない。更に多くの実験データを待たなければならない。

最後に、相分離を起す点や比熱については、すでに報告<sup>13)</sup> 済みであることを申し添えておく。

#### 参 考 文 献

- 1) Flory, P. J.: J. Chem. Phys. 10 (1942), 51.
- 2) Miller, A. R.: Proc. Cambr. Phil. Soc. 39 (1943), 54.
- 3) Guggenheim, E. A.: Proc. Roy. Soc. A 183 (1944), 203.
- 4) Huggins, M. L.: J. Chem. Phys. 9 (1941), 440.
- 5) Tompa, H.: Polymer Solutions (1956), Chap. 5, London.
- 6) Onodera, M.: J. Chem. Phys. 40 (1964) 916.
- 7) 小野寺昌二: 北大工学部研究報告, 39 (1965), 121.
- 8) Onodera, M.: J. Phys. Soc. Japan 20 (1965), 872.
- 9) Fowler R. H. and Guggenheim, E. A.: Statistical Thermodynamics (1939), Chap. 8.

- 10) Staverman and Dekking: C. R. 2<sup>e</sup>Réunion Soc. Chim. Phys. Paris (1952), 166.
- 11) Orr, W. J.: Trans. Faraday Soc. 43 (1947), 12.
- 12) Everett D. H. and Penney, Mary F.: Proc. Roy. Soc., 226 (1952), 164.
- 13) Onodera, M.: J. Phys. Soc. Japan, 21 (1966), 1994.