



Title	高分子溶液に於ける臨界現象
Author(s)	小野寺, 昌二; Onodera, Masaji
Citation	北海道大學工學部研究報告, 56, 75-85
Issue Date	1970-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40985
Type	departmental bulletin paper
File Information	56_75-86.pdf



高分子溶液に於ける臨界現象

小野寺 昌 二*

(昭和44年10月27日受理)

Critical Phenomena in Polymer Solutions

Masaji ONODERA

(Received October 27, 1969)

Abstract

The phase separation behavior of polymer solutions was investigated by applying the asymptotic method taking free volumes into consideration. Two types of critical temperatures that depend not only on the molecular weight but also on the coordination number z are obtained. They correspond to the upper and lower critical solution temperatures, respectively. One of the two has a positive energy of mixing and the other has a negative energy of mixing. Two kinds of temperature-composition curves are also obtained. The agreement of them with the experimental results is good. The comparison of the present theory with the existent theories is also discussed.

1. 緒 言

ある数対の液体は、上の臨界点 (CST) の上方及び下の CST の下方で完全に溶け合い、これら CST の間では二相に分離することが知られている。このような現象を記述するものとしては、正則溶液の理論があるが、この理論では上の CST の説明しか与えることが出来なかった¹⁾。

小野²⁾ は正則溶液の理論を拡張し、自由体積が組成と共に変化すれば、下の CST が現われることを示した。Hirschfelder, Stevenson 及び Eyring³⁾ は、分子の自由回転を邪魔する水素結合のような相互作用によって、下の CST が現われることを暗示した。Rushbrooke⁴⁾ はそのような効果が実際下の CST を生ずることを証明した。Barker ら⁵⁾ は、複雑なモデルを導入し、ある場合には下の CST が、他の場合には上の CST が現われることを説明した。彼は骨の折れる数値計算を行って説明したが、実験との一致はよくなかった。

格子模型にもとづく高分子溶液の熱力学的性質に関する理論は、Flory-Huggins によって展開された。最近 Flory ら⁶⁾ はその理論を更に改良し実験事実と一致する結果の導出に成功した。だが彼らの理論は高分子溶液のいろいろな性質を説明するけれども、観測された温度-組成曲線と一致するものを与えることは出来ない。

私たちは以前の論文でのべた暗示⁷⁾ にもとづき自由体積を考慮に入れた漸近的方法⁸⁾ を応用し高分子溶液の臨界現象を調べる。計算された結果は二種の臨界温度を与える。一つは正の混合エネルギーをもち、他は負のエネルギーをもち。後者は漸近的方法を高分子溶液に応用してはじめて得られるもので、正則溶液では得られないものである⁹⁾。

漸近的方法は混合エネルギーの二次式である内部エネルギーを有する自由エネルギーを与える。これが漸近的方法の本質的な特徴である。このために二種の臨界温度を与えるのである。これに対応し、二種の共存曲線が得られる。一つは上に凸な曲線で、上の臨界温度をもち、他は上に凹

* 工業力学第二講座

な曲線で、下の臨界温度をもつ。これらの曲線は配位数 z と重合度 n に依存する。配位数 z が一定の時には、 n が増すほど曲線の存在する領域はせまくなり、CST は溶質の体積分率の小さい方へ偏倚する。重合度 n が一定の時には、配位数 z が増大するに従い CST は体積分率の小さい方へ偏倚する。これらの事情を Fig. 1 及び Fig. 2 に示す。

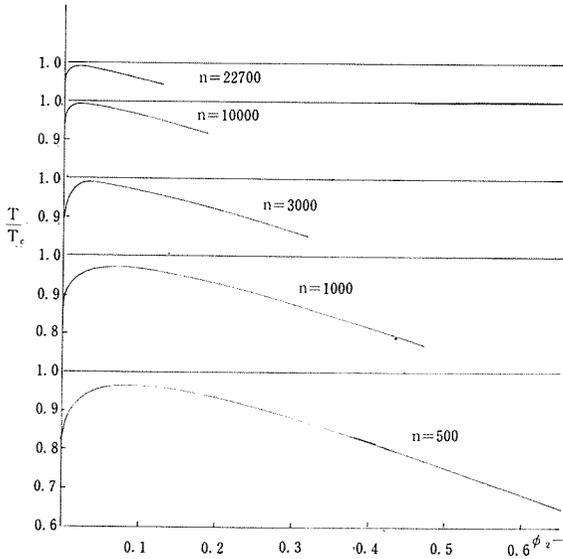


Fig. 1 Temperature-composition curves for polymer solution in the case $z=6$.

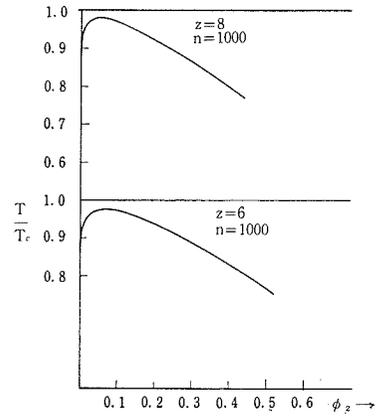


Fig. 2 Temperature-composition curves for polymer solution by method I.

温度—組成曲線を与える二種の方法が展開され、これによってあらゆる実験結果が説明される。実験結果と導き出された理論的結果との一致はきわめて良好である。またこれまでの理論と私たちの理論の比較が論じられている。

2. 臨 界 点

漸近的方法によれば、 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 個よりできている溶液に対し、配置の状態和は次式によって与えられる⁸⁾、即ち

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} g(N_1, N_2, X) \exp\left\{-\frac{N_1 q \chi_1 + N_2 q \chi_2 - X w}{q k T}\right\} dX. \quad (1)$$

ここで $g(N_1, N_2, X)$ は、 Xz 個の溶媒—セグメント対ができている時の配置の数であり、

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

で与えられる。但し σ_i は対称数で、 z は配位数である。また

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

$$\bar{X} = \frac{N_1 q N_2}{N_1 + q N_2}, \quad \sigma^2 = \left(\frac{N_1 q N_2}{N_1 + q N_2} \right)^2 \frac{1}{N_1 + q N_2 - 1},$$

$$C_i = \left\{ \left\{ \frac{z(z-1)^{n-2}}{\sigma_i} \right\}^{N_2} \frac{(N_1+nN_2)!}{N_1! N_2!} \left\{ \frac{(N_1+qN_2)!}{(N_1+nN_2)!} \right\}^{z/2} \right\}^{-1} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} H_i \left(\frac{X-\bar{X}}{\left(\frac{2\sigma^2}{z} \right)^{1/2}} \right) g(N_1, N_2, X) dX.$$

ここで H_i はエルミット多項式である。純粋状態に於けるポテンシャルエネルギーを落として、積分した後

$$Q = \left\{ \frac{z(z-1)^{n-2}}{\sigma_i} \right\}^{N_2} \frac{(N_1+nN_2)!}{N_1! N_2!} \left\{ \frac{(N_1+qN_2)!}{(N_1+nN_2)!} \right\}^{z/2} \exp \left(-\frac{\bar{X}w}{qkT} + \frac{\sigma^2 w^2}{zq^2 k^2 T^2} \right) \left[1 - \frac{C_3}{3!} \left(\frac{2\sigma^2}{z} \right)^{3/2} \frac{w^3}{q^3 k^3 T^3} + \frac{C_4}{4!} \left(\frac{2\sigma^2}{z} \right)^{4/2} \frac{w^4}{q^4 k^4 T^4} - \dots \right] \quad (3)$$

を得る。 w/qkT の二次の項までを残した混合の自由エネルギーは、(3)から次のように与えられる、即ち

$$\Delta F = kT \left(\frac{z}{2} - 1 \right) \log \frac{(N_1+nN_2)!}{(nN_2)!} + kT \log N_1! - kT \frac{z}{2} \log \frac{(N_1+qN_2)!}{(qN_2)!} + \frac{\bar{X}w}{q} - \frac{\sigma^2 w^2}{zq^2 k^2 T^2}. \quad (4a)$$

(4a) からわかるように、漸近的方法の特徴は自由エネルギーの中に現われた最後の項にある。この項があるために、これまでの理論で説明できなかった Stavermann-Dekking¹⁰⁾ の実験の解析に成功したのである¹¹⁾。この項がこれからの記述の中でも重要な役割をするのである。

(4a) が $w > 0$ の時共存曲線をもつと仮定するならば、 $w < 0$ の時も共存曲線をもつことを証明しよう。(4a)を次の形に書く、即ち

$$\frac{\Delta F}{kT} = \left(\frac{z}{2} - 1 \right) \log \frac{(N_1+nN_2)!}{(nN_2)!} + \log N_1! - \frac{z}{2} \log \frac{(N_1+qN_2)!}{(qN_2)!} + \frac{\bar{X}w}{qkT} - \frac{\sigma^2 w^2}{zq^2 k^2 T^2}. \quad (4b)$$

$w < 0$ の時、仮想的に T を負とすれば、(4b)の右辺は不変である。ところで共存曲線を得るための条件：

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1' \quad \text{及び} \quad \Delta\mu_2 = \Delta\mu_2' \quad (5)$$

は(4b)の左辺を用いて

$$\frac{\partial}{\partial N_1} \left(\frac{\Delta F}{kT} \right) = \left\{ \frac{\partial}{\partial N_1} \left(\frac{\Delta F}{kT} \right) \right\}' \quad \text{及び} \quad \frac{\partial}{\partial N_2} \left(\frac{\Delta F}{kT} \right) = \left\{ \frac{\partial}{\partial N_2} \left(\frac{\Delta F}{kT} \right) \right\}'$$

と等価であり(プライムは新しい相を示す)、 w が正の時と変らない。故に $w < 0$ の時も相分離を起し、共存曲線を有する。

かくして私たちは、 $w < 0$ の時も便宜的に温度の負の領域を利用し、相分離の現象を記述できることとなったのである。私たちは拡張された温度の領域を用いて、共存曲線を描き、温度の正の領域に現われたものを実験結果と比較しその曲線の適当か不適当かを決定することにしよう。

共存曲線をもとめる前に臨界温度を求めよう。(4)から化学ポテンシャルは次のように導かれる、即ち

$$\frac{\Delta\mu_1}{kT} = -\frac{\alpha^2}{z} \{ 2\xi_1 \xi_2^3 - \xi_1^2 \xi_2^2 \} + \xi_2^2 \alpha + \log \xi_1 + \left(\frac{z}{2} - 1 \right) \log \left\{ 1 - \left(1 - \frac{n}{q} \right) \xi_2 \right\} \quad (6)$$

及び

$$\frac{\Delta\mu_2}{kT} = -\frac{\alpha^2}{z} \{ 2\xi_1^3 \xi_2 - \xi_1^2 \xi_2^2 \} q + \xi_1^2 q \alpha + \log (1 - \xi_1) + \left(\frac{z}{2} - 1 \right) n \log \left\{ 1 - \left(1 - \frac{q}{n} \right) \xi_1 \right\}. \quad (7)$$

ここで

$$\xi_1 = \frac{N_1}{N_1 + qN_2}, \quad \xi_2 = \frac{qN_2}{N_1 + qN_2}$$

及び

$$\alpha = \frac{w}{qkT}.$$

通常の高分子の体積分率 ϕ_2 と ξ_2 との間には明かに

$$\phi_2 = \frac{\frac{n}{q} \xi_2}{1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi_2} \quad (8)$$

が成立つ。

臨界点を求めるために(6)を次のように近似しよう, 即ち

$$\frac{\Delta\mu_1}{kT} = \log(1 - \xi_2) - \left(1 - \frac{z}{2}\right) \log \left\{ 1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi_2 \right\} + \xi_2^2 \left(\alpha + \frac{\alpha^2}{z} \right). \quad (9)$$

臨界点を与える条件: $\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial \xi_2} = 0$ 及び $\frac{\partial^2 \Delta\mu_1}{\partial \xi_2^2} = 0$ から

$$\frac{-1}{1 - \xi_2} + \left(1 - \frac{z}{2}\right) \frac{\left(1 - \frac{n}{q}\right)}{1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi_2} + 2 \xi_2 A = 0 \quad (10)$$

及び

$$\frac{-1}{(1 - \xi_2)^2} + \left(1 - \frac{z}{2}\right) \frac{\left(1 - \frac{n}{q}\right)^2}{\left[1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi_2\right]^2} + 2A = 0 \quad (11)$$

を得る。但し

$$A = \alpha + \frac{\alpha^2}{z}. \quad (12)$$

(10)と(11)から A を消去すれば

$$\left\{ 1 + \frac{1 - \frac{n}{q}}{1 - 2\left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi_2} \right\} \frac{\xi_2^2}{(1 - \xi_2)^2} = \frac{1}{n}$$

を得る。これを近似的に解いて

$$\xi_{2c} = \frac{1}{1 + \sqrt{n} \sqrt{1 + \left(1 - \frac{n}{q}\right)}} \quad (13)$$

を得る。 c は臨界点を示すための添字である。(13)の分母は

$$\begin{aligned} 1 + \sqrt{n} \left\{ 1 + \left(1 - \frac{n}{q}\right) \right\}^{1/2} &= 1 + \frac{n}{\sqrt{q}} \left\{ \frac{q}{n} + \left(\frac{q}{n} - 1\right) \right\}^{1/2} \\ &= 1 + \frac{n}{\sqrt{q}} \left\{ 1 - 2\left(1 - \frac{q}{n}\right) \right\}^{1/2} \\ &= 1 + \sqrt{q} \end{aligned}$$

と近似できるので, (13)は

$$\xi_{2c} = \frac{1}{1 + \sqrt{q}} \quad (14)$$

となる。(2)からわかるように(14)は n 及び配位数 z に依存している。 z が ∞ に近づく時 Flory によって得られた結果:

$$\phi_{2,c} = \frac{1}{1 + \sqrt{n}} \quad (15)$$

に一致する。

(14)を(10)に代入し、 α について解く時

$$\alpha_c = \frac{z}{2} \left\{ -1 \pm \left[1 + \frac{2}{z} \frac{(1 + \sqrt{q})^2 (1 + \sqrt{q/n})}{q^2 + \sqrt{q}} \right]^{1/2} \right\} \quad (16)$$

を得る。

(16)は正負の二つの値を与える。一つは正の混合エネルギー、他は負の混合エネルギーに対応する。それらを $\alpha_c(+)$ 及び $\alpha_c(-)$ で示し、三つの配位数に対する値を表-1にかかげる。それによれば、 z が一定の時には、 n が増すに従って $\alpha_c(+)$ は緩漫に減少し、 $\alpha_c(-)$ は増加する。一方 n が一定の時には、 z が増すに従って $\alpha_c(\pm)$ は減少する。

Table 1 Values of w/qkT_c in different values of coordination number z .

n	$z=4$		$z=6$		$z=8$	
	$\alpha_c(+)$	$\alpha_c(-)$	$\alpha_c(+)$	$\alpha_c(-)$	$\alpha_c(+)$	$\alpha_c(-)$
5	1.1130	-5.1130	1.0812	-7.0812	1.0688	-9.0688
10	1.0240	-5.0240	0.9600	-6.9600	0.9324	-8.9324
40	0.9198	-4.9198	0.8154	-6.8154	0.7724	-8.7724
100	0.8838	-4.8838	0.7542	-6.7542	0.7148	-8.7148
500	0.8520	-4.8520	0.7137	-6.7137	0.6612	-8.6612
1000	0.8450	-4.8450	0.7020	-6.7020	0.6488	-8.6488
3000	0.8378	-4.8378	0.6903	-6.6903	0.6364	-8.6364
8000	0.8340	-4.8340	0.6840	-6.6840	0.6296	-8.6296
12000	0.8330	-4.8330	0.6822	-6.6822	0.6272	-8.6272
30000	0.832	-4.832	0.678	-6.678	0.624	-8.624

3. 共存曲線—方法 I

共存曲線の上では、はじめの相と新しい相の間に(5)が成立たなければならない（ここでプライムは新しい相を示す）、即ち

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha^2}{z} \{ (\xi_2^3 - \xi'_2{}^3) - 4(\xi_2^2 - \xi'_2{}^2) + 3(\xi_2 - \xi'_2) \} + (\xi_2^2 - \xi'_2{}^2) \alpha \\ & + \log \frac{1 - \xi_2}{1 - \xi'_2} + \left(\frac{z}{2} - 1 \right) \log \frac{1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi_2}{1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi'_2} = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

及び

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha^2}{z} q \{ (\xi_1^3 - \xi'_1{}^3) - 4(\xi_1^2 - \xi'_1{}^2) + 3(\xi_1 - \xi'_1) \} + (\xi_1^2 - \xi'_1{}^2) q \alpha \\ & + \log \frac{1 - \xi_1}{1 - \xi'_1} + \left(\frac{z}{2} q - 1 \right) \log \frac{1 - \left(1 - \frac{q}{n}\right) \xi_1}{1 - \left(1 - \frac{q}{n}\right) \xi'_1} = 0 \end{aligned} \quad (18)$$

(17)と(18)が同時に満足されるような、 ξ_2 と ξ'_1 (或は ξ'_2) の関係式をもとめ、それを(17)に代入し、 $1/\alpha$ について解けば温度—組成曲線が得られる筈である。正確にそうすることは困難であるから(17)及び(18)を更に次のように近似する、即ち

$$\left(\frac{\alpha^2}{z} + \alpha \right) (\xi_2^3 - \xi'_2{}^3) + \log \frac{1 - \xi_2}{1 - \xi'_2} + \left(\frac{z}{2} - 1 \right) \log \frac{1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi_2}{1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi'_2} = 0 \quad (19)$$

及び

$$\left(\frac{\alpha^2}{z} + \alpha\right) (\xi_1^2 - \xi_1'^2) + \frac{1}{q} \log \frac{1 - \xi_1}{1 - \xi_1'} + \left(\frac{z}{2} - \frac{1}{q}\right) \log \frac{1 - \left(1 - \frac{q}{n}\right) \xi_1}{1 - \left(1 - \frac{q}{n}\right) \xi_1'} = 0. \quad (20)$$

(19)と(20)から α を消去すれば

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\xi_2^2 - \xi_2'^2} \left[\log \frac{1 - \xi_2}{1 - \xi_2'} + \left(\frac{z}{2} - 1\right) \log \frac{1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi_2}{1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi_2'} \right] \\ &= \frac{1}{\xi_1^2 - \xi_1'^2} \left[\frac{1}{q} \log \frac{1 - \xi_1}{1 - \xi_1'} + \left(\frac{z}{2} - \frac{1}{q}\right) \log \frac{1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi_1}{1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi_1'} \right] \end{aligned}$$

を得る。書きかえて

$$\begin{aligned} & -\frac{2}{\xi_2 + \xi_2'} \left[\log \frac{1 - \xi_2}{1 - \xi_2'} + \left(\frac{z}{2} - 1\right) \log \frac{1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi_2}{1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi_2'} \right] \\ &= \frac{1}{q} \log \frac{\xi_2}{\xi_2'} - \log \frac{1 - \xi_2}{1 - \xi_2'} + \left(1 - \frac{1}{q}\right) \log \frac{1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi_2}{1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi_2'} \end{aligned} \quad (21)$$

を得る。(21)の右辺の第一項を除きすべての対数を展開し

$$\xi_2' = \gamma \xi_2 \quad (22)$$

とおく。その時 ξ_2 についての二次式を得るようにする。かくして

$$\xi_2 = \left\{ 1 - \left(1 - \frac{1}{q}\right) \left(1 - \frac{n}{q}\right)^2 \right\}^{-1/2} \left[\frac{\frac{1}{q} \log \frac{1}{\gamma} - \frac{2}{1 + \gamma} \frac{1 - \gamma}{q}}{\frac{2}{3} \frac{(1 - \gamma^3)}{1 + \gamma} - \frac{1}{2} (1 - \gamma^2)} \right]^{1/2} \quad (23)$$

を得る。 γ に適当な値を与えれば、 ξ_2 の値が決定される。 γ に対する ξ_2 の値を表-2にかかげ

Table 2 Compositions of coexisting phases for different values of γ in the case of $z=6$ and $n=1000$.

γ	ξ_2	ϕ_2
500	$4.5155937 \cdot 10^{-4}$	$6.7684797 \cdot 10^{-4}$
300	7.0800149 "	$1.0610964 \cdot 10^{-3}$
200	$1.0067650 \cdot 10^{-3}$	1.5086345 "
100	1.8157642 "	2.7198195 "
60	2.7718059 "	4.1498883 "
40	3.8454444 "	5.7542367 "
25	5.5605577 "	8.3135888 "
8	$1.2830685 \cdot 10^{-2}$	$1.9113970 \cdot 10^{-2}$
5	1.7606770 "	2.6166944 "
2	3.0844738 "	4.5542662 "
0.1	$1.0972337 \cdot 10^{-1}$	$1.5595943 \cdot 10^{-1}$
0.01	1.8157642 "	2.4960160 "
0.001	2.4302124 "	3.2492682 "
0.0001	2.9392332 "	3.8427554 "
0.00001	3.3753895 "	4.3307512 "
0.000001	3.7617024 "	4.7480375 "

る。 ξ_2 の値を(2)に代入すれば ξ'_2 の値が得られる。このようにして得られた ξ_2 及び ξ'_2 の値の組を(4)に代入し、 $1/\alpha$ について解き

$$\frac{1}{\alpha} = -\frac{M}{2L} \pm \sqrt{\frac{M^2}{4L^2} - \frac{N}{L}} \quad (24)$$

を得る。但し

$$L = \log \frac{1 - \xi_2}{1 - \xi'_2} + \left(\frac{z}{2} - 1 \right) \log \frac{1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi_2}{1 - \left(1 - \frac{n}{q}\right) \xi'_2},$$

$$M = \xi_2^3 - \xi'_2{}^3,$$

$$N = \frac{1}{z} [(\xi_2^3 - \xi'_2{}^3) \{1 + 3(\xi_2^2 + \xi'_2{}^2)\} - 4(\xi_2^3 - \xi'_2{}^3)].$$

最後に(8)によって ξ_2 を体積分率 ϕ_2 で表わしておく。

(2)は明かに二種の共存曲線を与える。一つは上に凸な曲線で、他は上に凹な曲線である。前者を Flory-Huggins の理論^{(12),(13)} の与える共存曲線と比較するために両者による曲線を Fig. 3 に示す。これまで Flory-Huggins 理論の与える CST は実験値より半分位 ϕ_2 の小さい方へ偏倚することが知られている。私たちの理論はまさにそれを修正していることがわかるであろう。また図-3は(4)の関係が満されていることを示している。

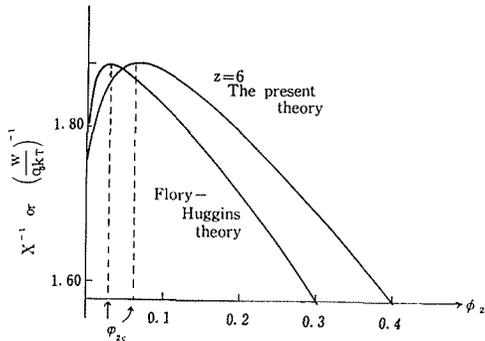


Fig. 3 Temperature-composition curve for polymer solution with $n=1000$.

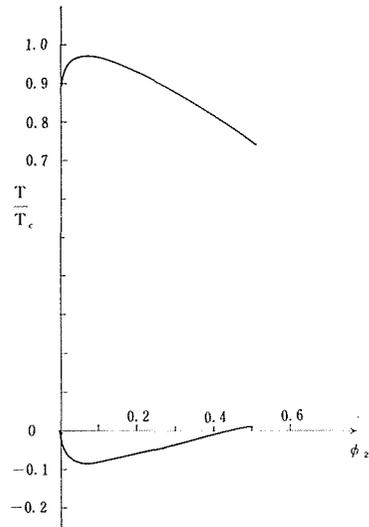


Fig. 4 Coexistence curves with $z=6$ and $n=1000$, according to Eq. (24).

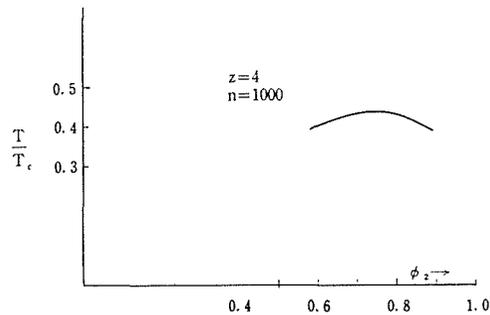


Fig. 5 Coexistence curve according to Eq. (24).

(24)のもう一つの曲線は、 ξ_2 の小さい値では温度の負の領域に現われ、実現されないものを与えるが、 ξ_2 の大きな値に対しては温度の正の領域に現われ原理的には実現されるものである。Malcolm 及び Rowlinson¹⁴⁾の、ポリエチレン・グリコールについての実験の中、固体—液体境界曲線を説明するのではないか。何故ならば液体と固体の取扱いの違いは、一方に共有エントロピーがあるが他方にはないという点だけであるからである。(24)に一定値0.7029を乗じたものを Fig. 4 に示す。

$z=4$ の時には $z=6$ 及び 8 の時と全く異なる傾向を示す。それを Fig. 5 に図示する。これは不思議な結果であるから(24)を更に高次まで展開し、しらべて見る必要があるかも知れない。

Fig. 1 に示した曲線は(16)の正の場合と(24)の正の場合とを組合せたものである。山の頂点が1に達しないのは近似のせいであろう。

4. 共存曲線—方法 II

方法 II は(6)と(7)から出発する。(7)の第三項は ξ_2 の小さい時展開できないことは明かである。けれども ξ_2 があまり小さくない時には展開可能となる。従ってこの方法 II は ξ_2 の小さいところでは成立たない近似であることをはじめに注意しておく。

(6)と(7)に於けるすべての対数を展開すれば、

$$\frac{A\mu_1}{kT} = \left(\alpha + \frac{\alpha_2}{2}\right)\xi_2^2 - \frac{1}{q}\xi_2 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{q} + \frac{n}{q} - \frac{n}{q^2}\right)\xi_2^3 \quad (25)$$

及び

$$\frac{A\mu_2}{kT} = \left(\alpha + \frac{\alpha^2}{z}\right)\xi_1^2 q - q\xi_1 - \frac{1}{2}\left(q + \frac{q}{n} - \frac{q^2}{n}\right)\xi_1^3 \quad (26)$$

を得る。これから共存曲線を与える条件：

$$\left(\alpha + \frac{\alpha^2}{z}\right)(\xi_2^2 - \xi_2'^2) - \frac{1}{q}(\xi_2 - \xi_2') - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{q} + \frac{n}{q} - \frac{n}{q^2}\right)(\xi_2^2 - \xi_2'^2) = 0 \quad (27)$$

及び

$$\left(\alpha + \frac{\alpha^2}{z}\right)(\xi_1^2 - \xi_1'^2) q - q(\xi_1 - \xi_1') - \frac{1}{2}\left(q + \frac{q}{n} - \frac{q^2}{n}\right)(\xi_1^2 - \xi_1'^2) = 0, \quad (28)$$

を得る。

(27)と(28)から α を消去すれば

$$\frac{1}{q} \frac{1}{\xi_2 + \xi_2'} + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{q} + \frac{n}{q} - \frac{n}{q^2}\right) = \frac{1}{\xi_1 + \xi_1'} + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{n} - \frac{q}{n}\right) \quad (29)$$

を得る。

$$\xi_2 + x = \xi_1' \quad (30)$$

とおけば(29)は x についての二次式となる。それを解いて

$$x = \frac{\left(1 + \frac{1}{q}\right) \pm \sqrt{\left(1 + \frac{1}{q}\right)^2 + \left(1 - \frac{1}{q}\right)^2 \left(3 - \frac{n}{q} - \frac{q}{n}\right) \left(\frac{q}{n} + \frac{n}{q} - 1\right)}}{\left(1 - \frac{1}{q}\right) \left(\frac{q}{n} + \frac{n}{q} - 1\right)} \quad (31)$$

を得る。(31)の二重符号の中、(30)及び ξ_2 の性質を満足する値のみが採用されなければならない。

(30)は、 ξ_2 が0から $1-x$ まで、その時 ξ_1' は x から1までの間のみ変り得るように制限している式である。従って ξ_2' は $1-x$ と0の間を変動し得る。

しらべて見ると、 x の値は、 z の値が大きい程大きい。従って(30)からわかる通り ξ_2 の変動する範囲は、 z の値が大きい程せまくなる。また同じ z の値に対しては、 n の値が増すと、 x の値も

わづかながら増加する。しかし曲線の形に大きな影響を与えることはない。

ξ_2 に任意の値を与える時(30)から ξ_2' の値がしられる。それらの組を(24)に代入すれば温度—組成曲線が得られる。

画かれた曲線から、曲線の最も高い所即ち臨界点が ξ_2 の大きい方にずれ、(14)の関係を満足しないことがわかる。けれども Malcolm 及び Rowlinson の実験結果¹⁴⁾を再現するように見える。このことについては、自由体積を導入した式で再び議論することにしよう。(30), (31)を(24)に代入して画かれた共存曲線を Fig. 6 に示す。

5. 自由体積の導入

これまでの記述に於ては、自由体積²⁾が考慮されていない。ここでは自由体積を導入し、もっと進んだ記述を与える。

ある格子点にある溶媒分子に注目すると、そのまわりの最隣接格子点のあるものは、溶媒分子であり、他は高分子のセグメントであるだろう。それら溶媒分子及びセグメントによって、最隣接点がランダムに占められているだろう。

中心の溶媒分子の自由体積を組立てるために、二種の自由体積を考える。一つは、中心の溶媒分子が、溶媒分子によって占められている z 個の最隣接点によって囲まれている時の、中心分子の自由体積であり、他は、中心の溶媒分子が、セグメントによって占められている z 個の最隣接点によって囲まれている時の、中心分子の自由体積である。前者を $v_s(0)$ で、後者を v_{sp} で表わせば、注目している溶媒分子のまわりに ωz 個のセグメントと $(1-\omega)z$ 個の溶媒分子がある時の、一般の自由体積 $v_s(\omega)$ は

$$v_s(\omega) = v_s(0)^{1-\omega} v_{sp}^{\omega} \quad (32)$$

で与えられるものと仮定する。

同様に中心のセグメントが ωz 個の溶媒分子と $(1-\omega)z$ 個のセグメントによって囲まれている時の自由体積は

$$v_p(\omega) = v_p(0)^{1-\omega} v_{ps}^{\omega} \quad (33)$$

で定義されるものとする。ここで $v_p(0)$ は、中心のセグメントが、すべてセグメントで占められている最隣接点で囲まれている時の自由体積であり、 v_{ps} は、中心のセグメントが、すべて溶媒分子で占められている最隣接点で囲まれている時の自由体積である。

Xz 個の溶媒分子—セグメント対をもつ配置の状態和は、(32)及び(33)を用いて次のように書かれる、即ち

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} g(N_1, N_2, X) \exp\left\{ \frac{N_1 q x_1 + N_2 q x_2 - X w}{qkT} \right\} v_s(0)^{N_1} \left(\frac{v_{sp}}{v_s(0)} \right)^X v_p(0)^{qN_2} \left(\frac{v_{ps}}{v_p(0)} \right)^X dX. \quad (34)$$

$$f \equiv \frac{v_{sp} v_{ps}}{v_s(0) v_p(0)} = \exp \frac{\eta}{qkT} \quad (35)$$

及び

$$w - \eta = \zeta \quad (36)$$

とおけば(1)は

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} g(N_1, N_2, X) \exp\left\{ -\frac{X\zeta}{qkT} \right\} dX \quad (37)$$

となる。(1)と比較して、(37)では w の代りに ζ が置きかえられているにすぎない。従って(16)は

$$\frac{w}{qkT_c} = E + \log f_c \quad (38)$$

となる。但し(16)の右边を E で表わし、臨界点を示すために c の添字を付す。一方(24)は

$$\frac{1}{\frac{w}{qkT} \left\{ 1 - \frac{qkT}{w} \log f \right\}} = F(\xi_2, \xi'_2) \quad (39)$$

となる。但し(24)の右边を $F(\xi_2, \xi'_2)$ で表わしてある。

混合している時の自由体積 v_{sp} 及び v_{ps} は、純粋状態のものに較べて小さいと考えられるから、自由体積の導入は、混合エネルギーを小さくする作用をもつ。

(39)の分母の括弧内の第二項は1に較べて小さいと考えられる。何故ならば自由体積が純粋状態の時と、混合している時とでそれほど変化するとは考えられないから f (f は T によらないと仮定する¹⁵⁾) は1付近の値をもつと予想され、また表-1 からわかる通り $\frac{qkT_c}{w}$ は大きな値になることはないから $\frac{qkT}{w}$ についても同様であると考えられるからである。かくして(39)の分母を展開することができる。

$$\frac{1}{\frac{w}{qkT}} = F(\xi_2, \xi'_2) - \left(\frac{qkT}{w} \right)^2 \log f \quad (40)$$

を得る。

(40)の右边の第二項を考察しよう。 $\log f$ の係数は、正の確定値である。それ故その中の T を T_c でおきかえても大きなあやまりを犯かさないだろう。かくして最も簡単な仮定によって次のように書くことができる。即ち

$$\frac{1}{\frac{w}{qkT}} = F(\xi_2, \xi'_2) - \left(\frac{qkT_c}{w} \right)^2 \log f_c \quad (41)$$

$\log f$ は負の値をもつから、(41)の第二項は、 $F(\xi_2, \xi'_2)$ をある一定値だけ増加させる効果をもつ。それ故拡張された温度領域の負の側にあった共存曲線は、自由体積の導入によって或る一定値だけ並進的に引きあげられ、正の側に移り、実現可能な共存曲線となるのである。かくして得られた曲線と実験結果との比較が望まれるのである。

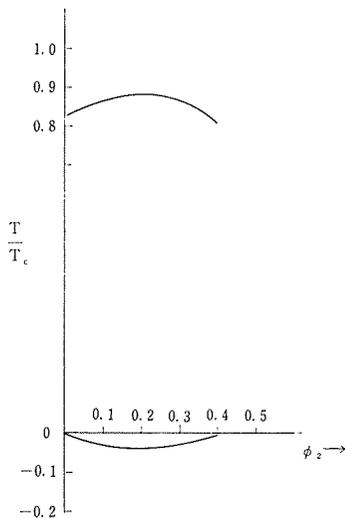


Fig. 6 Coexistence curves in the case of $z=6$ and $n=1000$ according to Eq. (24) by method II.

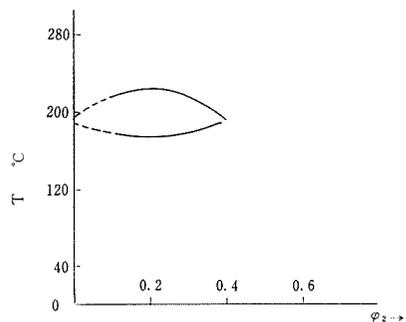


Fig. 7 Temperature-composition curves for polymer solution with $z=6$ and $n=1000$.

若しある溶液が、二つの混合エネルギーを同時にもち、上の共存曲線が自由体積の導入によって殆んど影響をうけることがなく、下側の共存曲線が自由体積の導入によって大きく引きあげられることがあれば、それらは閉曲線を作ることも可能になるのである。水—ニコチンの系は、たまたまそのような例を示すものであろう。

自由体積を導入しなくても、十分上の CST をもつ共存曲線を説明できるのであるから、自由体積の導入が共存曲線に与える効果は、根本的に共存曲線の形をかえるようなものではなく、上述のように曲線をわづか上下に移動させる程度のものであるまいか。従って小野²⁾ が考えたように自由体積が組成と共に変化するとは考えられないのである。Barker⁵⁾ は強い相互作用をもつ活性基がある場合に閉じた臨界曲線をもつといっている。

Fig. 7 に示した曲線は、(4)の第1項には(2)を用い、第2項に適当な常数を与え、Fig. 6 に示した二つの共存曲線を組合せ、更に w に適当な値を代入し、200°C まで引きあげたものである。破線のところは、近似の成立たない部分を示している。前にのべたように曲線の形は、 μ に殆んど影響されないから図は Malcolm and Rowlinson¹⁴⁾ の実験結果を再現しているものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) Rushbrooke, G. S.: Introduction to Statistical Mechanics, Chap. 18.
- 2) Ono, S.: Mem. Fac. Eng., Kyushu University, **12** (1950), 201.
- 3) Hirschfelder, Stevenson and Eyring: J. Chem. Phys., **5** (1937), 896.
- 4) Rushbrooke, G. S.: Proc. Camb. Phil. Soc., **34** (1938), 424.
- 5) Barker, J. A. and W. Fock: Discussion Faraday Soc., **15** (1953), 188.
- 6) Fichinger, B. E. and Flory, P. J.: Trans. Faraday Soc., **64** (1968), 2035.
- 7) Onodera, M.: Bulletin Fac. Eng. Hokkaido University, **39** (1965), 121.
- 8) Onodera, M.: J. Phys. Soc. Japan, **21** (1964), 1994.
- 9) Onodera, M.: Bulletin Fac. Eng. Hokkaido University, **54** (1969), 299.
- 10) Stavermann and Dekking: C. R. 2 Reunion Soc. Chim. Phys. Paris, (1952), 166.
- 11) Onodera, M. and Miyake, Y.: Bulletin Fac. Eng. Hokkaido University, **44** (1967), 179.
- 12) Terrell, L. Hill: Introduction to Statistical Thermodynamics, Chap. 21.
- 13) Shultz, A. R. and Flory P. J.: J. Am. Chem. Soc., **74** (1952), 4760.
- 14) Malcolm, G. N. and Rowlinson, J. S.: Trans. Faraday Soc., **53** (1957), 921.
- 15) Sarolea, L.: Physica, **XIX** (1953), 615.