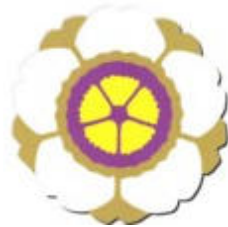


高分子溶液熱力学 — 相平衡の理解 —

奈良女子大学名誉教授
榮永 義之



平成 21 年 7 月 2 日

まえがき

高分子溶液における相平衡、相分離の問題は古くからの課題である。この書き物は熱力学現象論に基礎において、高分子溶液に観測される相図の記述法を解説したものである。

第1章は、一般に相平衡の問題を取り扱うにあたって基礎となる熱力学の基本的事柄を纏めた章である。

第2章では、単分散高分子と溶媒の2成分系を対象として、相平衡を扱うのに2つの現象論的方法があることを示す。その1つはFlory-Huggins理論に基いて相互作用パラメータを温度と溶液濃度の函数とする方法であり、もう1つは浸透圧に対するvan't Hoffの式を基準とし、相互作用パラメータとして濃度の函数とする見かけの第2ビリアル係数を用いる方法である。この章ではそれらの相互作用函数が光散乱法から決定できること、およびその結果、それらの函数が温度のみならず溶液濃度ならびに高分子の分子量にも依ることを示す。それらの函数を用いると2成分溶液の曇点曲線、共存組成曲線などが定量的に記述できることを説明する。さらに、第2の方法の方が相互作用函数はより簡単な式となることを示す。

第3章では、化学種が同じで分子量のみ異なる高分子2成分と溶媒の3成分系および一般に分子量分布を持つ溶質高分子と溶媒から成る準2成分系を対象とする。第2章の見かけの第2ビリアル係数を拡張することにより、相互作用函数についての比較的簡単な式を用いて3成分系の相図が定量的に表しうることを説明する。また、分子量が大きく異なる3成分溶液では、理論が予測するとおり、3相が現れることを示す。

第4章では、化学種の異なる異種高分子2成分と溶媒の3成分系を取り扱う。この3成分系の相互作用函数は、各高分子と溶媒の2成分系に対する相互作用函数とその溶媒中における高分子間相互作用を表す函数を用いて表せること、それらに対応する2成分溶液および3成分溶液に対する光散乱測定から決定できることを説明する。その結果を用いると異種高分子3成分溶液の相図(曇点曲線、双交曲線など)がほぼ定量的に再現できることを示す。

この短い書き物は、著者らが行ってきた現象論的手法による高分子溶液の相平衡の研究を中心に、古くから多くの著名な研究者によって成されてきた研究を簡潔に纏めたものである。

繰り返し、繰り返し、繰り返し試みよ

これこそは、汝の守るべき教訓なり。

初めに成功することなくとも

繰り返し、繰り返し、繰り返し試みよ。

されば、勇気も湧き起こるべし

たゆまず、屈せず、やむことなくば、

ついに勝利をうべし、恐るるなかれ、

繰り返し、繰り返し、繰り返し試みよ。 —ヒクソン—

目次

1 章	熱力学の基本事項	1
1.1	定義	1
1.2	熱力学第一法則	4
1.3	熱力学第二法則	6
1.4	平衡判定条件	8
1.5	特性函数 (母函数)	11
1.6	開放系	14
1.6.1	部分モル量 - 化学ポテンシャル -	14
1.6.2	組成変数と濃度変数	20
1.7	多成分多相系の相平衡条件	23
1.A	「火の動力に関する考察」—サディ・カルノー—	25
2 章	2 成分高分子溶液の相平衡	33
2.1	2 成分系の相平衡	38
2.1.1	Flory-Huggins 理論	39
2.1.2	Flory-Huggins 理論に基づく現象論	46
2.2	現象論 1	48
2.2.1	アタクチックポリスチレン+シクロヘキサン系	50
2.2.2	ポリイソプレン+ジオキサン系	61
2.3	現象論 2	64
2.A	電磁気学と光散乱	69
2.B	揺らぎと光散乱	76
2.C	関連する人々 (溶液論・光散乱理論)	85
3 章	高分子多成分溶液の相平衡	89
3.1	一般論	89
3.2	準 2 成分系の相平衡	95
3.2.1	分離因子	97
3.3	同種高分子 3 成分系の相平衡	99
3.3.1	3 相平衡	107
3.4	同種高分子多成分系の現象論	110

3.A	3成分系の化学ポテンシャルと混合 Gibbs 自由エネルギー	113
3.B	系の安定性	118
3.C	曇点、尖点、臨界点の決定	123
4 章	異種高分子 3 成分溶液の相平衡	129
4.1	曇点曲線と双交曲面	131
4.2	一般論	136
4.3	3成分系の光散乱	139
4.4	現象論による相図の表現	146
4.A	3成分系に対する相互作用函数の導出	150
4.B	3成分系に対する光散乱式の導出	152
4.C	3成分系に含まれる各 2 成分系の相互作用函数の経験式	155
4.D	混合溶媒と高分子から成る 3 成分系の相平衡	158

1 章 熱力学の基本事項

熱力学は物質の状態変化を取り扱う一般的な現象理論である。この理論は実質的にエネルギーおよびエントロピーに関する 2 つの基本法則を基礎にしており、極めて普遍的なものである。よく引用されている Einstein の言葉を借りると¹

“A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises, the more varied the kinds of things that it relates and the more extended the area of its applicability. Therefore classical thermodynamics has made a deep impression on me. It is the only physical theory of universal content which I am convinced, within the areas of the applicability of its basic concepts, will never be overthrown.”

- A. Einstein (1949) -

「理論というものは、その前提が単純であるほど、また理論が関係づける事柄が多様であるほど、そしてその適用範囲が広いほど、より印象深くなる。それゆえ、古典熱力学は私に深い感銘を与えた。熱力学は、その基本概念の適用範囲内では決して覆されることがないだろうと私が確信している普遍的内容を持つ唯一の物理理論である。」

ということである。

この章では高分子溶液の熱力学、特に相平衡の取り扱い、に向かって必要になるであろう熱力学における基本的事項を纏める。熱力学の詳細については適切な書物を参照されたい。^{2,3,4,5,6}

1.1 定義

熱力学では自然界 (宇宙) を 2 つの部分に分ける。その 1 つは考察の対象領域で系 (system) と呼ばれる。残りの部分は外界 (surroundings) と云



図 1.1 Albert Einstein (1879/3/14–1955/4/18)

う。系の状態変化はその系と外界との相互作用によって引き起こされる。この相互作用の有り方によって系は3種類に分類される。

- 「閉鎖系」(closed system) 外界との間でエネルギーのやりとりはするが、物質のやりとりは無い系。
- 「開放系」(open system) 外界との間にエネルギーと物質両方のやりとりがある系。
- 「孤立系」(isolated system) 外界との間にエネルギーのやりとりも物質のやりとりも無い系。

系はまたそれを構成する成分の数によって、1成分系、2成分系、…、多成分系に分かれる。ここで、成分(component)とは独立にその物質を変化させることができる化学種のことを云う。

系の状態を規定する量あるいは系の状態によって決まる量を状態量(state property)と云う。状態量には2種類がある。その1つは系の大きさに依らない量で示強性状態量(intensive property)と呼ばれる。もう1つは系の大きさによる(比例する)量で、示量性状態量(extensive property)と呼ばれる。前者には温度、圧力、密度、濃度、屈折率、誘電率等があり、後者には体積、質量、エネルギー、エントロピー等がある。2つの示量性状態量の比は示強性状態量になる。例えば、系の質量と体積の比である密度、

ある成分の量と全成分の量の比である濃度（あるいは分率）は示強性状態量である。

系はまたそれが含んでいる相の数によって、相が単一のとき単相系 (single phase system)、2 つ以上のとき多相系 (multiphase system) と分類される。前者はまた均一系 (homogeneous system) と呼ばれ、後者は不均一系 (heterogeneous system) と呼ばれる。ここで、相 (phase) とは示強性状態量が均一すなわち一定値を持っている空間領域を云う。典型的な相には気相、液相、固相がある。また、2 つ以上の成分を含む多成分系では組成を異にするいくつかの液相あるいは固相が存在しうる。相境界では少なくとも 1 つの示強性状態量の値が不連続になっている。

系が含むいずれの相においても示強性状態量が均一すなわち場所によらず一定値を持ち、それが時間によって変化しない状態を平衡状態 (equilibrium state) と云う。平衡状態にある系を平衡系と云い、その他の系を非平衡系と云う。非平衡系では示強性状態量は場所により異なった値を持ち、一般に時間とともに変化する。

系の状態を表すのに必要かつ十分な数の状態量を状態変数 (state variable) と云う。状態変数は状態量のうちから随意に選んでよい。必要な示強性状態変数の数は平衡状態にある系が含む成分数と相の数に依る。この関係を与えるのが Gibbs の相律 (Gibbs' phase rule) である。

$$\Phi = C + 2 - P \quad (1.1)$$

ここで、 Φ は独立な示強性状態変数の数で自由度と呼ばれる。また、 C は成分数、 P は相の数である。なお、Gibbs の相律は系に含まれる全ての相に全ての成分が存在する単純系についてのみ成立する。この関係によると、あらゆる状態量は Φ 個の示強性状態変数の関数として表される。ちなみに、示量性状態変数については必要かつ十分な数は $\Phi + 1$ 個である。

系を平衡状態に保つためには外界の状態変数を一定にする。これを外的束縛条件 (external constraints) と云う。この束縛条件を変更すると、系は新たな平衡状態へと移行する。



図 1.2 James Prescott Joule (1818/12/24–1889/10/11)

1.2 熱力学第一法則

熱力学第一法則は系と外界とをあわせた全エネルギーは一定不変であるというエネルギー保存則を表す。系の内部エネルギー (internal energy) を U 、系と外界とでやりとりする熱 (heat) を Q 、仕事を W とすると、微分形では

$$dU = \bar{d}Q + \bar{d}W \quad (1.2)$$

と表される。この法則は系が平衡状態にあるか否かを問わず、また、系を構成する物質の種類や量を問わず成立する普遍的関係である。ここで、熱と熱エネルギー (thermal energy) は区別されねばならない。熱エネルギーは系を構成する物質の運動エネルギーの総和で示量性状態量である。これに対して熱は空間を移動した熱エネルギーであって、状態量ではない。内部エネルギーは系を構成する物質が持つあらゆるエネルギーの総和である。これには熱エネルギー (運動エネルギー)、位置エネルギー (ポテンシャルエネルギー)、化学結合エネルギー、分子間相互作用エネルギー、原子核内の結合エネルギー等が含まれる。極端な場合、相対論から導かれる $E = mc^2$ (E :エネルギー、 m :質量、 c :光速) によると c^2 を係数として、物質の質量はエネルギーと同等であるので物質そのものも含まれる。ただし、熱力学では系の状態変化を取り扱うので、状態変化に伴って変化するエネルギーのみを内部エネルギーに含め、変化しないエネルギーは対象外とする。式 (1.2) で、 U は状態量であるので dU はその微分量を表しており、この d は完全微分 (exact differential あるいは total differential) と呼



図 1.3 Julius Robert von Mayer (1814/11/25–1878/3/20)

ばれる。一方、 Q と W は状態量ではなく、系と外界とでやりとりをする量であり、 $\bar{d}Q$ 、 $\bar{d}W$ は単にそれらが無限小であることを示しているにすぎない、したがって、 \bar{d} は微分ではなく、不完全微分 (inexact differential) と呼ばれる。式 (1.2) において、これらの量は系が吸収する方向を正にとることにする。

いま、仕事 W が系の体積変化に伴う力学的仕事のみであるとする。外界の圧力 p' の下で、系の体積 V が dV だけ変化したとすると

$$\bar{d}W = -p'dV \quad (1.3)$$

である。この式で、仕事に関係するのは外界の圧力であることに注意されたい。この変化の過程では系は不均一であり、一般には系の圧力 p は定義できない。式 (1.3) を式 (1.2) に代入すると

$$dU = \bar{d}Q - p'dV \quad (1.4)$$

となる。変化の過程において、系内の圧力分布が均一で一定であるとき、この一定値で圧力 p を定義する。また、 p が定義でき、それが外界の圧力 p' と一致しているとき、力学平衡が成り立つと云い、その過程を定圧過程 (isobaric process) と云う。このとき、式 (1.4) で $p' = p$ とおいて

$$dU = \bar{d}Q - pdV \quad (1.5)$$

が得られる。



図 1.4 Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822/1/2–1888/8/24)

1.3 熱力学第二法則

熱力学第二法則は系の状態変化の方向に対する指針を与える重要な法則である。その表現には有名な次の2つがある。

- 「Clausius の原理」何の影響も残すことなく、熱を低温から高温へ移すことはできない。
- 「Kelvin(Thomson) の原理」熱源から吸収した全ての熱を仕事に転化するサイクル(機関)(第二種永久機関)は存在しない。

第二法則が云っていることを理解するために次の2つの過程を考える。1つは系の状態がひとりでに有限の速度で変化していく過程で、自発過程(spontaneous process)と呼ばれる。この過程は制御不能で、一般に不可逆過程(irreversible process)である。もう1つは外的束縛条件を制御して系が平衡状態をたどるように変化させる過程で、準静的過程と呼ばれる。準静的過程は可逆過程(reversible process)に準じる。可逆過程とは、系がある状態から他の状態に移り、また元の状態に戻ったとき、系と外界ともに原状に戻る過程を云う。これに対して、不可逆過程では系、外界ともに原状に復しない。大抵の場合、系を元に戻したとき、外界への熱の移動あるいは仕事のやりとりを伴う。

熱力学第二法則の数学的表現はこれら2つの過程に対し、エントロピー S を用いて次のように与えられる。



図 1.5 William Thomson (Lord Kelvin) (1824/6/26–1907/12/17)

自発過程に対して

$$dS > \frac{\bar{d}Q}{T'} \quad (1.6)$$

準静的過程に対して

$$dS = \frac{\bar{d}Q}{T} \quad (1.7)$$

ここで、系は温度 T' の外界から微少の熱 $\bar{d}Q$ を受け取った過程を想定している。ただし、準静的過程では系は平衡状態をたどるので、当然系と外界の間に熱平衡が成立している。したがって系の温度 T が定義でき、 $T = T'$ である。式 (1.6) は Clausius の不等式、式 (1.7) は Clausius の等式と呼ばれる。これら 2 つの式を熱力学第二法則として認めると熱力学の展開が容易になる。また、これらの式から上記の Clausius の原理あるいは Kelvin の原理を証明するのはそれほど困難ではない。ただし、逆はそれほど容易ではない。

先にも述べたように、エントロピー S は示量性状態量である。これは元来可逆過程 (Carnot サイクル) に対して Q/T が状態量であることを Clausius が発見して導入した量である。その意味で式 (1.7) はエントロピー S の熱力学的定義であると云える。(この式はまた温度 T の熱力学的定義と見ることもある。)

式 (1.6) と (1.4) より、不可逆過程に対して

$$dU < T'dS - p'dV \quad (1.8)$$

が得られる。また、式 (1.7) を式 (1.5) に代入すると

$$dU = TdS - pdV \quad (1.9)$$

が得られる。この式を熱力学恒等式と云う。

孤立系の場合、 $dU = 0$ 、 $dV = 0$ であるので、式 (1.8) より

$$dS > 0 \quad (1.10)$$

となる。この式を言葉に直すと「孤立系の不可逆変化はエントロピーが増大する方向に進む」ということになる。

1.4 平衡判定条件

系が平衡状態にある場合、束縛条件の変更なしには自発的に変化することはない。対象とする系が平衡状態にあるか否かを判定するには、束縛条件を固定し、仮想的な微小変化を想定する。この仮想微小変位を δ あるいは $\bar{\delta}$ で表す。系が平衡状態にあるためには、あらゆる仮想微小変位に対して Clausius の不等式 (1.6) が成立してはならない。逆にこの不等式が成り立つ場合、その仮想変位は熱力学第二法則を満たし、仮想ではなく実現することになる。つまり、仮想微小変位に対して

$$\delta S \not\geq \frac{\bar{\delta}Q}{T'} \quad (1.11)$$

でなければならない。これが平衡判定条件である。仮想微小変位に対する熱力学第一法則

$$\delta U = \bar{\delta}Q - p'\delta V \quad (1.12)$$

を代入すると

$$T'\delta S \not\geq \delta U + p'\delta V \quad (1.13)$$

が得られる。

孤立系の場合

束縛条件より、 $\delta U = 0$ 、 $\delta V = 0$ であるから、式 (1.13) は

$$\delta S \not\geq 0 \quad (1.14)$$



図 1.6 Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821/8/31–1894/9/8)

を与える。つまり、系が平衡状態にあるためには仮想変位に対してエントロピーが増大してはならない。

温度と体積が一定の系

この場合、熱平衡が成立しており $T' = T$ で、束縛条件より $\delta V = 0$ である。式 (1.13) より

$$T\delta S \not\leq \delta U \quad (1.15)$$

となる。いま、

$$A \equiv U - TS \quad (1.16)$$

で定義する Helmholtz 自由エネルギー (Helmholtz free energy) を導入するとこの式は

$$\delta A \not\leq 0 \quad (1.17)$$

と表される。すなわち、温度 T と体積 V が一定の系が平衡状態にあるためにはあらゆる仮想変位に対して Helmholtz 自由エネルギーが減少してはならない。Helmholtz 自由エネルギー A は示量性状態量である。

温度と圧力が一定の系

この場合、熱平衡および力学平衡が成り立っており、 $T' = T$ 、 $p' = p$ であってそれらはいずれも一定である。したがって、式 (1.13) より

$$\delta(U + pV - TS) \not\leq 0 \quad (1.18)$$



図 1.7 Josiah Willard Gibbs (1839/2/11–1903/4/28)

が得られる。ここで、以下の式で定義するエンタルピー (enthalpy) H と Gibbs 自由エネルギー (Gibbs free energy) G を導入する。

$$H \equiv U + pV \quad (1.19)$$

$$G \equiv U + pV - TS = H - TS \quad (1.20)$$

Gibbs 自由エネルギー G を用いると式 (1.18) は

$$\delta G \leq 0 \quad (1.21)$$

と書き直される。すなわち、温度 T と圧力 p が一定の系が平衡状態であるためにはあらゆる仮想変位に対して Gibbs 自由エネルギーが減少してはならない。ここで、エンタルピー H および Gibbs 自由エネルギー G はいずれも示量性状態量である。

[応用例]

温度 T と圧力 p が一定の 1 成分系で気相と液相が共存している系を考える。この条件下で考えうる仮想変位は気相と液相間の物質の移動のみである。 $T = \text{一定}$ 、 $p = \text{一定}$ であるので、この系の平衡条件は式 (1.21) で与えられる。液相の物質量を n_l モル、Gibbs 自由エネルギーを G_l 、モル当たりの Gibbs 自由エネルギーを \bar{G}_l とする。同様に、気相の物質量を n_g モル、Gibbs 自由エネルギーを G_g 、モル当たりの Gibbs 自由エネルギー

を \bar{G}_g とする。

$$G_l = n_l \bar{G}_l(T, p), \quad G_g = n_g \bar{G}_g(T, p) \quad (1.22)$$

の関係がある。

いま、仮想的に δn_l モルの物質を液相から気相へ移したとする。この変位に伴う G_l の減少は $\delta n_l \bar{G}_l(T, p)$ であり、 G_g の増加は $\delta n_l \bar{G}_g(T, p)$ である。したがって、系全体の Gibbs 自由エネルギー G の変化は

$$\delta G = [\bar{G}_g(T, p) - \bar{G}_l(T, p)] \delta n_l \quad (1.23)$$

となる。平衡条件式 (1.21) にこの式を代入すると

$$[\bar{G}_g(T, p) - \bar{G}_l(T, p)] \delta n_l \neq 0 \quad (1.24)$$

が得られる。この関係が、正負を問わず如何なる δn_l に対しても成り立つためには

$$\bar{G}_g(T, p) = \bar{G}_l(T, p) \quad (1.25)$$

でなければならない。この式は、1 成分系で気相と液相の平衡が成り立つためには、両相の温度、圧力、モル Gibbs 自由エネルギーが等しくなければならないことを示している。

1.5 特性函数 (母函数)

熱力学第二法則は、温度 T と体積 V が一定の系および温度 T と圧力 p が一定の系における不可逆過程は、それぞれ Helmholtz 自由エネルギー A 、Gibbs 自由エネルギー G が減少する方向に進行し、 A あるいは G の極小値に至って平衡状態に入ることを示している。このことから、状態変数の組 (T, V) に対しては A が、状態変数の組 (T, p) に対しては G が重要な意味を持つことが推察できる。実際、状態変数 T, V の函数として $A(T, V)$ が与えられたとき、あるいは状態変数 T, p の函数として $G(T, p)$ が与えられたとき他の全ての状態量はそれらの函数から T と V あるいは T と p の函数として計算できる。この意味で、変数の組 (T, V) に対する A を、あるいは変数の組 (T, p) に対する G を特性函数 (characteristic function)

あるいは母関数 (generating function) と云う。特性函数にはこれらの他に、状態変数の組 (S, V) に対する内部エネルギー $U(S, V)$ 、組 (S, p) に対するエンタルピー $H(S, p)$ がある。

纏めると

表 1. 系と特性函数

系	特性函数
(T, p)	$G(T, p)$
(T, V)	$A(T, V)$
(S, p)	$H(S, p)$
(S, V)	$U(S, V)$

である。

例を挙げる。

Gibbs 自由エネルギー G の定義式 (1.20) よりその全微分をとると

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (1.26)$$

この式で、 d は極めて近い 2 つの平衡状態の間で差をとることを意味する。この式と熱力学恒等式 (1.9) より、

$$dG = Vdp - SdT \quad (1.27)$$

が得られる。この式から

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (1.28)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (1.29)$$

であることが解る。式 (1.29) を G の定義式 (1.20) に代入すると、エンタルピー H に対して

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p \quad (1.30)$$

を得ることができる。この式は Gibbs - Helmholtz の関係と呼ばれる。

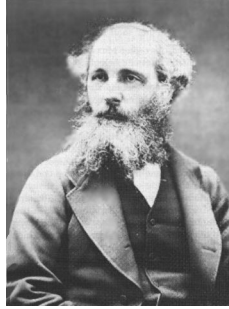


図 1.8 James Clerk Maxwell (1831/6/13–1879/11/5)

エンタルピー H の定義式 $H \equiv U + pV$ から全微分をとり、熱力学恒等式 (1.9) を用いると

$$dH = TdS + Vdp \quad (1.31)$$

が得られる。したがって、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (1.32)$$

である。式 (1.28) と (1.29) より

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (1.33)$$

の Maxwell の関係が導かれる。式 (1.32) と (1.33) から

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.34)$$

となる。この式はまた、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V(1 - \alpha T) \quad (1.35)$$

と書き直せる。ここで、 α は定圧熱膨張率で

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.36)$$

である。

熱力学恒等式 (1.9) より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (1.37)$$

が得られる。この式は、 $(\partial U/\partial V)_T \equiv p_i$ で定義する内部圧 (internal pressure) と $(\partial p/\partial T)_V \equiv \beta$ で定義する圧温度係数 (thermal pressure coefficient) を用いて

$$p_i = -p + T\beta \quad (1.38)$$

と書ける。

式 (1.34) と (1.37) は熱的状态方程式 (thermal equation of state) と呼ばれる。以上はそれぞれ状態変数の組が与えられた系で、対応する特性函数から種々の状態量を導出できるという例である。

1.6 開放系

ここでは、系は一般に多成分系とし、各成分の物質量は変化しうるものとする。物質量の変化には化学反応による場合、系と外界で物質のやりとりによる場合等があるが、簡単のため、化学反応は起こっていないとする。成分は 0、1、 \dots 、 r の $r+1$ 成分系とする。ここで、 $r+1$ 成分系とするのは系が溶液の場合、成分 0 を特別に扱い、主溶媒 (principal solvent) とする場合があることによる。成分 i ($i = 0, 1, \dots, r$) の物質量を n_i モルとすると全物質量 n モルは

$$n = \sum_{i=0}^r n_i \quad (1.39)$$

である。

1.6.1 部分モル量 - 化学ポテンシャル-

温度 T と圧力 p が一定の (T, p) 系を例にとり、一般に示量性状態量を Y とする。 Y は T 、 p 、 n_0 、 n_1 、 \dots 、 n_r の函数である。いま、各成分の物

質量 n_i ($i = 0, 1, \dots, r$ を一律に λ 倍にしたとき、 Y も λ 倍になる。すなわち、 Y は

$$Y(T, p, \lambda n_0, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) = \lambda Y(T, p, n_0, n_1, \dots, n_r) \quad (1.40)$$

の性質を持つ。部分モル量 (partial molar quantity) Y_i を

$$Y_i \equiv \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} \quad (1.41)$$

で定義すると、以下の関係が成り立つ。

$$Y = \sum_{i=0}^r n_i Y_i \quad (1.42)$$

各成分の Y_i は互いに独立ではない。 Y の全微分をとると

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=0}^r Y_i dn_i \quad (1.43)$$

となる。式 (1.42) の全微分は

$$dY = \sum_{i=0}^r (n_i dY_i + Y_i dn_i) \quad (1.44)$$

である。これら 2 つの式から

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp - \sum_{i=0}^r n_i dY_i = 0 \quad (1.45)$$

が得られる。 T と p が一定の下では

$$\sum_{i=0}^r n_i (dY_i)_{T, p} = 0 \quad (1.46)$$

この式を n で割ると

$$\sum_{i=0}^r x_i (dY_i)_{T, p} = 0 \quad (1.47)$$

となる。ただし、 x_i ($\equiv n_i/n$) はモル分率 (後述) である。

前述のように Y_i は示強性状態量であるから、 $(Y_i)_{T,p}$ は x_1, x_2, \dots, x_r のみに依存する。 $(\sum_{i=0}^r x_i = 1$ より、モル分率 x_i は r 個のみ独立である。) したがって、

$$(dY_i)_{T,p} = \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial Y_i}{\partial x_j} \right)_{T,p,x_k (k \neq j)} dx_j \quad (1.48)$$

この式を式 (1.47) に代入すると

$$\sum_{j=1}^r \left[\sum_{i=0}^r x_i \left(\frac{\partial Y_i}{\partial x_j} \right)_{T,p,x_k (k \neq j)} \right] dx_j = 0 \quad (1.49)$$

この式が如何なる dx_j に対しても成立するには

$$\sum_{i=0}^r x_i \left(\frac{\partial Y_i}{\partial x_j} \right)_{T,p,x_k (k \neq j)} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (1.50)$$

でなければならない。つまり、各成分 i についての Y_i の変化は独立には起こりえず、相互の関係がこの式で規定されている。

(S, V) 系の特性函数は U であり、開放系に対してその変化は

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=0}^r \mu_i dn_i \quad (1.51)$$

と書ける。ここで、 μ_i は成分 i の化学ポテンシャル (chemical potential) と呼ばれる示強性状態量で、

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j (j \neq i)} \quad (1.52)$$

で定義される。歴史的に化学ポテンシャルは、エネルギーの変化量 dU は物質質量の変化 dn_i ($i = 0, 1, 2, \dots, r$) に比例するとして、Gibbs によって導入された。式 (1.51) より、 μ_i の他に

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n_i} \quad (1.53)$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} \quad (1.54)$$

が得られる。

式 (1.51) を書き直すと

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=0}^r \frac{\mu_i}{T} dn_i \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, n_i} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, n_i} dV + \sum_{i=0}^r \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U, V, n_j (j \neq i)} dn_i \end{aligned} \quad (1.55)$$

となる。この式から

$$\mu_i = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U, V, n_j (j \neq i)} \quad (1.56)$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, n_i} \quad (1.57)$$

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, n_i} \quad (1.58)$$

が得られる。

U は示量性状態量であり、

$$U = TS - pV + \sum_{i=0}^r \mu_i n_i \quad (1.59)$$

と書ける。この式の全微分をとると

$$dU = TdS + SdT - Vdp - pdV + \sum_{i=0}^r (\mu_i dn_i + n_i d\mu_i) \quad (1.60)$$

この式と式 (1.51) より

$$SdT - Vdp + \sum_{i=0}^r n_i d\mu_i = 0 \quad (1.61)$$

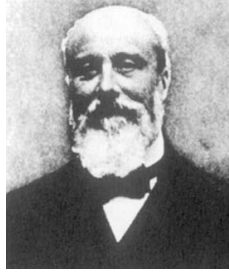


図 1.9 Pierre Maurice Marie Duhem (1861/6/10–1916/9/14)

が得られる。 T と p が一定のとき、この式から

$$\sum_{i=0}^r \left[\sum_{j=0}^r n_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{T,p} \right] dn_i = 0 \quad (1.62)$$

が導かれる。任意の dn_i に対してこの式が成り立つためには

$$\sum_{i=0}^r n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{T,p} = 0 \quad (1.63)$$

でなければならない。式 (1.45)、(1.50)、(1.61)、(1.63) はいずれも Gibbs - Duhem の式と呼ばれる。

同様に、
(S, p) 系について、特性函数は H であり、その変化は

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=0}^r \mu_i dn_i \quad (1.64)$$

と表される。この式より

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j(j \neq i)} \quad (1.65)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,n_i} \quad (1.66)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_i} \quad (1.67)$$

が導かれる。

(T, V) 系について、特性函数 A の変化は

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=0}^r \mu_i dn_i \quad (1.68)$$

となる。したがって、

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (j \neq i)} \quad (1.69)$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n_i} \quad (1.70)$$

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n_i} \quad (1.71)$$

(T, p) 系について、特性函数は G で、その変化は

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=0}^r \mu_i dn_i \quad (1.72)$$

となる。ここから、

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} \quad (1.73)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \quad (1.74)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} \quad (1.75)$$

が導出される。

Gibbs 自由エネルギー G には化学ポテンシャルとの関係において重要な性質がある。 G の定義式 $G = U + pV - TS$ に内部エネルギー U の定義式 (1.59) を代入すると

$$G = \sum_{i=0}^r \mu_i n_i \quad (1.76)$$

となる。純物質では $G = \mu n$ であり、モル Gibbs 自由エネルギー G_m ($\equiv G/n$) は化学ポテンシャル μ と同じ意味を持つことになる。また、一般に多成分系では

$$G_m = \sum_{i=0}^r \mu_i x_i \quad (1.77)$$

である。化学ポテンシャル μ_i は T 、 p 、 $x_i (i = 1, 2, \dots, r)$ の函数、 $\mu_i = \mu_i(T, p, x_1, x_2, \dots, x_r)$ である。

1.6.2 組成変数と濃度変数

ここでは主として溶液の取り扱いにおいてよく用いられる組成変数あるいは種々の濃度変数の定義とそれらの間の換算関係を纏める。

1. モル分率 (mole fraction) x_i 各成分の物質質量 n_i モルと全物質質量 n モルの比

$$x_i \equiv \frac{n_i}{n} \quad (1.78)$$

で定義する。 $\sum_{i=0}^r x_i = 1$ で、独立に選べるのは r 個である。

2. 重量分率 (weight fraction) w_i 成分 i の重量を q_i 、全物質の重量を q として

$$w_i \equiv \frac{q_i}{q} = \frac{q_i}{\sum_{j=0}^r q_j} \quad (1.79)$$

で定義する。 $\sum_{i=0}^r w_i = 1$ であり、独立な数は r 個である。モル分率 x_i との関係は、成分 i のモル質量 (molar mass) を M_i とすると $q_i = n_i M_i$ であるので

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{j=0}^r x_j M_j}, \quad x_i = \frac{w_i / M_i}{\sum_{j=0}^r (w_j / M_j)} \quad (1.80)$$

となる。

3. 体積分率 (volume fraction) ϕ_i 純成分 i のモル体積 (molar volume) V_i° 、あるいは比容 (specific volume) v_i° ($v_i^\circ \equiv V_i^\circ / M_i$) を用いて、モル分率 x_i あるいは重量分率 w_i から次式で定義する。

$$\phi_i \equiv \frac{x_i V_i^\circ}{\sum_{j=0}^r x_j V_j^\circ} = \frac{w_i v_i^\circ}{\sum_{j=0}^r w_j v_j^\circ}, \quad \sum_{i=0}^r \phi_i = 1 \quad (1.81)$$

独立な数は r 個である。ここで、 V_i° 、 v_i° の代わりに部分モル体積 (partial molar volume) V_i や部分比容 (partial specific volume) v_i ($v_i \equiv V_i/M_i$) を用いてはならない。 V_i と v_i は組成に依存する量で、負になることもある。ただし、組成による体積変化が無い場合は $V_i^\circ = V_i$ であり、どちらを用いてもよい。

4. 質量モル濃度 (molarity) m_i 主溶媒の単位質量あたりの各成分の物質質量 (単位はモル) で定義する。

$$m_i \equiv \frac{n_i}{n_0 M_0} = \frac{x_i}{x_0 M_0} \quad (1.82)$$

$m_0 \equiv M_0^{-1}$ と約束すると、

$$x_i = \frac{m_i}{M_0^{-1} + \sum_{j=1}^r m_j} = \frac{m_i}{\sum_{j=0}^r m_j} \quad (1.83)$$

となる。

5. 体積モル濃度 (volume molarity) C_i 単位体積あたりの成分 i の物質質量 (単位はモル) で定義する。

$$C_i \equiv \frac{n_i}{V} = \frac{x_i}{V_m} = \frac{m_i}{v_M} \quad (1.84)$$

ここで、 V_m は系全体のモル体積 ($\equiv V/n$) で、 v_M は

$$v_M \equiv \frac{V}{n_0 M_0} \quad (1.85)$$

で定義する主溶媒の単位質量あたりの体積である。系の体積 V は部分モル体積 V_i を用いて

$$V = \sum_{i=0}^r n_i V_i, \quad V_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j (j \neq i)} \quad (1.86)$$

と表されるので、両辺を $n_0 M_0$ で割って

$$v_M = v_0 + \sum_{i=1}^r m_i V_i \quad (1.87)$$

が得られる。各成分の C_i の間には

$$\sum_{i=0}^r C_i V_i = 1 \quad (1.88)$$

の関係がある。

6. 質量濃度 (mass concentration) c_i 単位体積あたりの成分 i の質量で定義する。

$$c_i \equiv \frac{n_i M_i}{V} = \frac{x_i M_i}{V_m} = \frac{m_i M_i}{v_M} = C_i M_i \quad (1.89)$$

系の密度 ρ は

$$\rho = \sum_{i=0}^r \rho_i = \sum_{i=0}^r c_i = \frac{\sum_{i=0}^r n_i M_i}{V} \quad (1.90)$$

と表される。また、

$$\sum_{i=0}^r \frac{c_i V_i}{M_i} = \sum_{i=0}^r c_i v_i = 1 \quad (1.91)$$

の関係がある。

以上の組成変数あるいは濃度変数で系あるいは成分の体積が定義に含まれている変数の取り扱いには注意を要する。熱力学では温度、圧力の変化する場合が多いが、そのとき系や各成分の体積はそれによって変化し、それに伴ってそれらの変数も変化してしまうからである。

これらの組成変数あるいは濃度変数を用いると、Gibbs-Duhem の式 (1.50) は以下のように表すことができる。

$$\sum_{i=0}^r \frac{w_i}{M_i} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial w_j} \right)_{T,p,w_k (k \neq j)} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (1.92)$$

$$\sum_{i=0}^r \frac{\phi_i}{V_i^\circ} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial \phi_j} \right)_{T,p,\phi_k (k \neq j)} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (1.93)$$

$$\sum_{i=0}^r m_i \left(\frac{\partial Y_i}{\partial m_j} \right)_{T,p,m_k (k \neq j)} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (1.94)$$

$$\sum_{i=0}^r C_i \left(\frac{\partial Y_i}{\partial C_j} \right)_{T,p,C_k (k \neq j)} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (1.95)$$

$$\sum_{i=0}^r \frac{c_i}{M_i} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial c_j} \right)_{T,p,c_k (k \neq j)} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (1.96)$$

これらをいずれも Gibbs-Duhem の式と云う。

1.7 多成分多相系の相平衡条件

系は $r + 1$ 成分から成り、簡単のため 2 相 (α 相と β 相) を含んでいるとする。また、外温と外圧は一定で、各相間にも熱平衡と力学平衡が成り立っているものとする。すなわち

$$T^\alpha = T^\beta = T \quad (1.97)$$

$$p^\alpha = p^\beta = p \quad (1.98)$$

が成立しているとする。考える仮想微少変位として、 α 相から β 相へ成分 i を $\delta n_i (i = 0, 1, \dots, r)$ モル移す。このとき、平衡条件は $\delta G \neq 0$ である。 α 相における G の変化 G^α と β 相における G の変化 G^β は

$$\delta G^\alpha = - \sum_{i=0}^r \mu_i^\alpha \delta n_i \quad (1.99)$$

$$\delta G^\beta = \sum_{i=0}^r \mu_i^\beta \delta n_i \quad (1.100)$$

である。ここで、 μ_i^α 、 μ_i^β はそれぞれ α 相と β 相における成分 i の化学ポテンシャルである。 $\delta G = \delta G^\alpha + \delta G^\beta$ であるから、 $\delta G = - \sum_{i=0}^r (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i$ であり、平衡条件は

$$\sum_{i=0}^r (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i \neq 0 \quad (1.101)$$

となる。この式が、正負を問わず如何なる δn_i に対しても成り立つためには

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 0, 1, \dots, r) \quad (1.102)$$

でなければならない。これは系の中で、成分の移動によるエネルギーの流れが生じない条件で、拡散平衡の条件と呼ばれる。

化学ポテンシャルは T 、 p 、 $\{x\}$ ($\{x\} \equiv x_1, x_2, \dots, x_r$) の関数であるから、上の条件式 (1.97)、(1.98)、(1.102) は

$$\mu_i^\alpha(T, p, \{x^\alpha\}) = \mu_i^\beta(T, p, \{x^\beta\}) \quad (1.103)$$

と纏められる。

いま、系の中で P の相が共存している場合、平衡条件は一般に

$$\begin{aligned} \mu_0^\alpha(T, p, \{x^\alpha\}) &= \mu_0^\beta(T, p, \{x^\beta\}) = \dots = \mu_0^P(T, p, \{x^P\}) \\ \mu_1^\alpha(T, p, \{x^\alpha\}) &= \mu_1^\beta(T, p, \{x^\beta\}) = \dots = \mu_1^P(T, p, \{x^P\}) \\ \mu_2^\alpha(T, p, \{x^\alpha\}) &= \mu_2^\beta(T, p, \{x^\beta\}) = \dots = \mu_2^P(T, p, \{x^P\}) \\ &\dots \\ \mu_r^\alpha(T, p, \{x^\alpha\}) &= \mu_r^\beta(T, p, \{x^\beta\}) = \dots = \mu_r^P(T, p, \{x^P\}) \end{aligned} \quad (1.104)$$

となる。この条件式の導出において、

- 全ての相に全ての成分が存在する。
- 全ての相間に、成分の通過を妨げる膜 (半透膜等)、熱の流れを妨げる膜 (断熱膜等)、圧力差を支える膜 (圧力隔壁等) の存在しない。

ことが暗黙の前提になっている。この前提が成り立つ単純系について、平衡条件式の数から前述の Gibbs-Duhem の式が導かれる。高分子溶液で、基本的な浸透圧の測定における浸透平衡の系は単純系ではない。この場合、各相の圧力は異なっており、溶質成分の欠けている相がある。



図 1.10 Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796/6/1–1832/8/24)

1.A 「火の動力に関する考察」—サディ・カルノー—

熱力学の法則を確立する元となったカルノーの考察⁷はあまり目にする機会がないと思われるのでここに引用しておくことにする。なお、この考察は熱力学第2法則の原型となったもので、当時熱力学第1法則であるエネルギー保存則は未だ発見されていなかった。したがって、第2法則のほうが第1法則に先立って現れている。カルノーの死後間もなく、Jouleによって熱と仕事との当量関係が見出され、熱を含めた一般的なエネルギー保存則がMayerやHelmholtzによって確立された。「考察」は蒸気機関を念頭に置いたものである。その後の展開は具体的な事例から一般的な熱力学理論へと発展した好例と云える。「考察」の中で、サイクルに関する記述は以下のとおりである。

「円筒容器のabcdの部分に、ある弾性流体、たとえば空気が閉じ込められているものとし、cdは可動の仕切り、すなわちピストンであるとする。また、そのほかに、2つの物体A、Bがあり、おのおのは一定の温度に保たれていて、Aの温度はBより高いとする。ここで以下にのべるような一連の操作を行うものとしよう。

1. 物体Aをabcd部分に閉じ込められた空気に接触させる。つまりその部分の壁面に接触させるのである。その壁は、熱を滞りなく伝えるようなものであるとする。その接触によって、空気は物体Aと同じ温度になる。cdは、こうなった時のピストンの位置を表している。

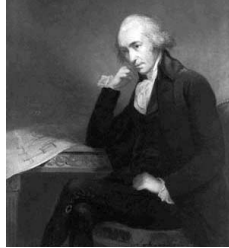


図 1.12 James Watt (1736/1/19–1819/8/25)

断たれているので温度が上がる。こうして、空気の温度が物体 A と同じになるまで圧縮する。この間、ピストンは cd の位置から ik の位置まで移動する。

6. 再び空気を物体 A に接触させる。ピストンは ik の位置から ef の位置まで戻る。温度は一定に保たれる。
7. 上記の (3) の段階が繰り返され、続いて (4)、(5)、(6)、(3)、(4)、(5)、(6)、(3)、(4)、(5) というふうに繰り返しが起こる。

上記の諸過程において、ピストンがシリンダー内に閉じ込められた空気から受ける力の大きさは、いつも同じではない。この空気の弾性力は、体積の変化によっても変わるし、温度の変化によっても変わるからである。しかし大事な点は、同じ体積においては、つまりピストンの位置が同じであるところで比べると、膨張しつつある時のほうが圧縮しつつある時よりも温度が高ということである。そうすると、前者の場合の方が空気の弾性力は大きいことになり、したがって、膨張運動によって生み出される動力は、圧縮運動を行わせるために消費される動力を上回ることになる。こうして、差し引き余剰の動力が取り出され、この余剰分は何にでも使うことができる。したがって、ここで空気は熱機関としての働きをするわけである。そして、実は、上記の場合は、これが可能な限り最も有効に用いられたことになる。なぜならここでは、熱に関する釣り合いを無駄に回復させる過程は含まれていないからである。

上記の操作は、すべて、順序や向きを逆にして行うこともできる。たと

えば、第 6 段階の終わり、すなわちピストンが ef の位置に来たところで、空気と物体 A の接触を保ちながらピストンを ik の位置まで戻したとしよう。この時、第 6 段階が行われる過程で物体 A から供給された熱はもとの物体 A に戻され、第 5 段階が終わった時とまったく同じ状態になる。ここで物体 A を取り除き、ピストンを ik から cd まで動かすと、空気の温度はちょうど第 5 段階の間に増えた分だけ減り、物体 B の温度に達することになる。こうして、明らかに先に述べた一連の操作は逆向きにも続けられるのである。それにはおのおのの段階で、先と同じ条件のもとに、膨張運動の代わりに圧縮運動を、圧縮の代わりに膨張運動を行えばよい。

初めの一連の操作の結果として一定量の動力が取り出され、物体 A から物体 B に熱が移される。これと逆向きの操作を行うと、先に取り出された動力が消費され、熱は物体 B から物体 A に戻る。したがって、この 2 種類の操作は互いに打ち消しあい、いわば片方がもう一方を中和するような関係にある。」

「初めの操作が終わった段階では動力が取り出され、同時に物体 A から物体 B に熱が移されている。逆向きの操作を行うと動力が消費され、熱は物体 B から物体 A に戻る。両方の場合について同じ量の蒸気を用いるものとし、動力も熱も外に逃がさないとすると、初めの段階で生成された動力の量は第二の段階で消費される動力量に等しく、また、初めに物体 A から物体 B に移った熱の量も、次に物体 B から物体 A に戻される量と等しくなるであろう。そうすると、こういう二つの操作は、最終的に、動力の生成や片方の物体から他方への熱の移動を起こさずに、交互に何回でも繰り返せることになる。

さて、もしも、上に述べたものよりももっと有利な熱の利用法があるとすると、つまり熱が、上記の初めの一連の操作以上に多量の動力を生み出せるような何らかの方法があるものとする、先述のやり方により、この動力の一部を用いて物体 B の熱を物体 A に、すなわち冷却器から熱源に熱を戻して最初の状態にもってこることができるはずであり、それによって前とまったく同じ操作を繰り返していくこともできることになる。これは、単に永久運動が実現されるだけではなく、熱なり何なりの消費を伴わずに、無限に動力が生み出されることにもなる。こういう動力の生成が行

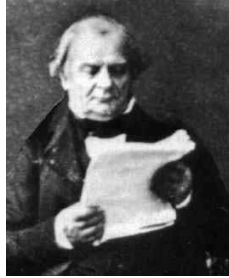


図 1.13 Benoit Paul Emile Clapeyron (1799/2/26–1864/1/28)



図 1.14 Count von Rumford (Benjamin Thompson)(1753/3/26–1814/8/21)

われるということは、今日受け入れられている考え方に反するものである。それは力学、そして確立されている物理学の法則に反する。それは承認し難いことがらである。したがって次のような結論を下すべきである。蒸気を用いて得られる動力の上限は、他のいかなる方法によって実現される動力の上限とも相等しい。」

なお、カルノーは、熱素説に基いて記述しているので、上の文中の「熱」のところに「カロリック」という語を用いている。この「考察」に基いて、横軸が体積 V 縦軸が圧力 p のグラフ上にカルノーサイクルを初めて図示したのは Clapeyron である。Clapeyron はまた、多くの実験を行い、集めたデータを用いてカルノーの主張に対する裏付けを得ている。カルノーは熱素説を信じていたわけではないらしく、摩擦熱と仕事との密接な関係を示唆する Rumford の実験に刺激を受け、後に Joule が行ったのと同様の

実験を予定していたようであるが、その前に 36 歳でコレラに倒れた。

カルノーの原理⁸

「熱機関の効率は用いる作業物質に依らず、熱素(カロリック)が最終的に移動する2つの物体の温度のみで決まる。最高の効率は温度の異なる物体が接触しない可逆過程(準静的過程)で熱機関が運転されるときに得られる。」

は無から有は生じない、すなわち永久機関は存在しないということに基いて証明されている。この原理から、温度の絶対的な定義を得ることができることに気づいたのが Kelvin(William Thomson)で、彼は実際に絶対温度の定義を得ている。

しかし、熱素説を採るとカルノーの主張には、Jouleの指摘した誤りがある。熱素(カロリック)が元素の一種とすると、熱機関の運転によってそれが移動する際増減することは考えられないので、高温熱源から低温熱源への移動中に熱素の増減はないということが暗黙の了解事項になっている。したがって、カルノーの言う永久機関の否定は第1種の永久機関(熱力学第1法則を破る機関)の否定ということになる。熱と仕事との当量関係あるいは熱力学第1法則が発見された後ではこの証明は成り立たない。熱は高温熱源から低温熱源へ移動する際仕事をし、その分だけ減少することになる。これは第1種永久機関とは矛盾しない。

この苦境を救ったのは Clausius である。エネルギー保存則(熱力学第1法則)を認めた上で、新たな法則

「循環過程(サイクル)によって、ひとつの物体から熱を取り出しそれを当量の仕事に変えるような機関はありえない」

を認めれば、カルノーの原理はそのまま成立することを Clausius は示した。このようにして、熱力学第2法則が発見された。この法則は第2種永久機関が存在しないことを主張する。つまり、熱力学第1法則と第2法則の2つがあれば、カルノーの原理はそのまま成り立つので、カルノーの言う永久機関を第2種永久機関と解釈すればよいということである。このような理論展開の過程で、熱と温度との比が新たな状態量になることが発見され、Clausius はそれをエントロピーと名付けた。

熱力学第2法則は時間の進む方向を規定する法則と云える。文献⁸に



図 1.15 Walther Hermann Nernst (1864/6/25–1941/11/18)

よると、Kelvin(William Thomson) の結論は以下のとおりである。

1. 現在、物質世界には力学エネルギーが散逸する普遍的傾向が存在する。
2. 力学エネルギーの回復は、どんな物的過程によっても、原状回復を上まわる散逸をもたらすことなしにそれを行うことは不可能である。そして、植物的生命をそなえたものであれ、はたまた動物の意思に支配されるものであれ、およそいかなる有機体をもってしても、おそらく事情は変わらないであろう。
3. 物質世界で現在生起する種々の作用を統括する法則から見てとてもあり得ないような、そういう未知の作用が何か行われないうぎり、いまのままの体質をもった人類にとってこの地球は、過去の一定期間に生存が不可能であったに違いなく、来るべき有限の時間内に、再び居住には全く適しないものになるに違いない。

また、Clausius の終末論は以下のとおりである。

1. 宇宙のエネルギーは一定である。
2. 宇宙のエントロピーは極大に向かって突き進む。

なお、「1つの物質のエントロピーは絶対0度では状態に依らず同一値(0)をとる。」あるいは「絶対0度に到達することはできない。」という熱

力学第3法則が Nernst によって提唱されている。後者の表現においては、絶対温度は対数尺度で考えねばならない。

熱力学はわずか (実質的に2つ) の法則によって森羅万象を説明する見事な体系である。ここで、ひとつ注意すべき点は「法則」は証明されたものではないということである。それ故、法則であると云える。それらが理論の出発点 (公理) として用いられるのは、世の中で起こる出来事との間に未だ矛盾が見出されることがないということに基いている。したがって、法則そのものに対して何故と問うことはあまり意味がない。それをする人は新たな熱力学体系を組む覚悟が要るだろう。

参考文献

1. A. Einstein, "Autobiographical Notes" in "Albert Einstein: Philosopher - Scientist," P. A. Schilpp, Ed., Cambridge University Press, London, 1970. 「アインシュタイン新自伝ノート」、金子務 編訳「未知への旅立ち」小学館、1991 所収.
2. 藤田博 「初等化学熱力学」朝倉書店、1980.
3. イリア・プリゴジン、ディリブ・コンデブディ著「現代熱力学」妹尾学、岩元和敏 訳、朝倉書店、2001.
4. M. Planck, "Treatise on Thermodynamics," Dover, New York, 1945.
5. Kenneth Denbigh 著「化学熱力学」(上、下)、榊友彦、野村昭之助、安田元夫 訳、廣川書店、1973.
6. 倉田道夫、「高分子工業化学 III」、朝倉書店、1975.
7. エミリオ・セグレ「古典物理学を創った人々」、久保亮五・矢崎裕二訳、みすず書房、1992.
8. 「物理学とは何だろうか」上、朝永振一郎、岩波新書、1979.

2章 2成分高分子溶液の相平衡

この章では成分0と1から成る2成分溶液の相分離、相平衡を取り扱う。これらの成分のうち、成分0は溶媒、成分2は高分子とする。高分子溶液の熱力学に関しては良い成書^{1,2,3}があるので是非参照されたい。

系の温度 T と圧力 p が与えられているとすると、第1章で述べたように系の熱力学的性質は Gibbs 自由エネルギー G を用いて表される。いま、系が相分離を起こして2相から成っているとすると、成分1のモル分率 x_1 の関数としてのモル Gibbs 自由エネルギー G_m 曲線の一部が上に凸となる。このような G_m 対 x_1 の曲線を図 2.1 における温度 T_1 の曲線で模式的に示す。式 (1.77) から解るようにこの曲線の $x_1 = 0$ の切片は成分0の純状態における化学ポテンシャル μ_0° 、 $x_1 = 1$ の切片は成分1の純状態における化学ポテンシャル μ_1° である。このように2相が存在する場合、 G_m 曲線に2点 P' と P'' で接する共通接線を引くことができる。点 P' と P'' の組成を x'_1 、 x''_1 とすると、この共通接線の $x_1 = 0$ の切片は

$$\mu_0(x'_1) = \mu_0(x''_1) \quad (2.1)$$

を、また、 $x_1 = 1$ の切片は

$$\mu_1(x'_1) = \mu_1(x''_1) \quad (2.2)$$

を与える。これらの関係は2相の平衡条件 (1.102) を満たしており、点 P' と P'' の組成を持つ2相が共存し、平衡状態にあることを保証する。なお、 G_m 対 x_1 の曲線に対する接線の $x_1 = 0$ における切片が μ_0 を与え、 $x_1 = 1$ における切片が μ_1 を与えることは以下のように示すことができる。

一般に、組成 x_1 の2成分系に対して、式 (1.77) は

$$G_m(x_1) = (1 - x_1)\mu_0(x_1) + x_1\mu_1(x_1) \quad (2.3)$$

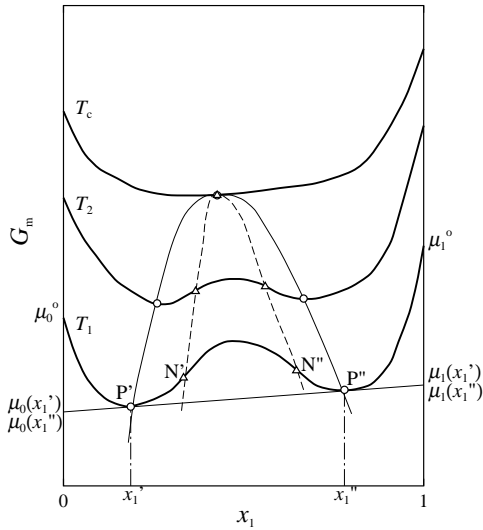


図 2.1 モル Gibbs 自由エネルギー G_m (相平衡概念図)

と書ける。この式を x_1 で微分し、部分モル量 Y_i を μ_i とした式 (1.50) を用いると

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial x_1} \right)_{T,p} = \mu_1(x_1) - \mu_0(x_1) \quad (2.4)$$

が導かれる。これらの連立方程式を解くと

$$\mu_0(x_1) = G_m(x_1) - x_1 \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_1} \right)_{T,p} \quad (2.5)$$

$$\mu_1(x_1) = G_m(x_1) + (1 - x_1) \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_1} \right)_{T,p} \quad (2.6)$$

が得られる。これらの式中 $(\partial G_m / \partial x_1)_{T,p}$ は x_1 での G_m 曲線に対する接線の勾配であるから、式 (2.5) は接線の $x_1 = 0$ の切片が $\mu_0(x_1)$ を、式 (2.6) は $x_1 = 1$ の切片が $\mu_1(x_1)$ を与えることを示している。

図 2.1 における温度 T_1 のような G_m 対 x_1 曲線には一般に点 N' と N'' で示す変曲点が存在する。これらの点は尖点 (spinodal point) と呼ばれる。

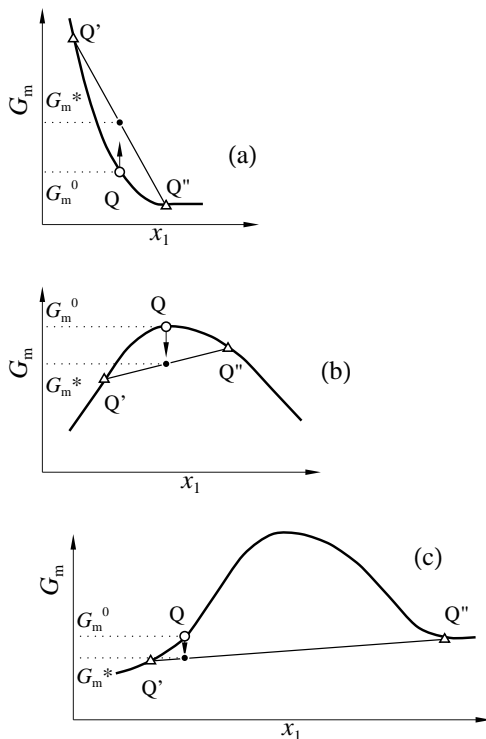


図 2.2 安定、準安定、不安定について

尖点は G_m 曲線の変曲点であることから次式が成り立つ。

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} = 0 \quad (2.7)$$

温度 T_1 の曲線のうち $x_1 = 0$ から点 P' までと点 P'' から $x_1 = 1$ までの組成範囲では系は安定、点 P' から点 N' までと点 N'' から点 P'' までの範囲では系は準安定、点 N' から点 N'' の組成範囲では系は不安定である。これらの事柄は以下のように理解できる。

図 2.2 において、点 Q で表す溶液が仮想的に点 Q' と Q'' で示す 2 つの相に分離する仮想変位を考える。ここで、点 Q 、 Q' 、および Q'' で示す相の物質量をそれぞれ n 、 n' 、 n'' モルとする。また、それぞれの相における

成分1のモル分率を x_1^0 、 x_1' 、 x_1'' とする。全物質および成分1の物質保存則から

$$n = n' + n'' \quad (2.8)$$

$$nx_1^0 = n'x_1' + n''x_1'' \quad (2.9)$$

が成り立つ。これらの式から

$$\frac{n'}{n} = \frac{x_1'' - x_1^0}{x_1'' - x_1'} \quad (2.10)$$

$$\frac{n''}{n} = \frac{x_1^0 - x_1'}{x_1'' - x_1'} \quad (2.11)$$

となる。

点 Q' の相のモル Gibbs 自由エネルギーを G'_m 、点 Q'' の相のモル Gibbs 自由エネルギーを G''_m とし、これら2つの相から成る系のモル Gibbs 自由エネルギーを G_m^* とすると

$$nG_m^* = n'G'_m + n''G''_m \quad (2.12)$$

である。この式と式 (2.10) および (2.11) より

$$G_m^* = G'_m + \frac{x_1^0 - x_1'}{x_1'' - x_1'}(G''_m - G'_m) \quad (2.13)$$

となる。

図 2.2(a) のように G_m 対 x_1 曲線が下に凸の場合、 G_m^* に対応する点は式 (2.13) より点 Q の真上で点 Q' と点 Q'' を結ぶ直線上にある。したがって、 G_m^* は点 Q に対応するモル Gibbs 自由エネルギー G_m^0 より大きい。この結果は第1章の平衡判定条件 (1.21) を満たしており、ここで想定した仮想相分離は実現せず、点 Q の1相溶液が安定な平衡状態にあることが解る。

図 2.2(b) のように G_m 対 x_1 曲線が上に凸である場合、 G_m^* に対応する点は点 Q の真下で点 Q' と Q'' を結ぶ線上来ることが式 (2.13) から解る。したがって、 G_m^* は点 Q に対応する G_m^0 より小さく、この関係は平衡判定条件 (1.21) を満たさない。これは想定した仮想相分離が仮想ではな

く、実際に進行することを意味している。したがって、点 Q で表す 1 相溶液は平衡状態では存在しえず、不安定であると云える。

図 2.1 の温度 T_1 の曲線における点 P' と N' の間、点 P'' と N'' の間の領域は準安定 (metastable) と呼ばれる。図 2.2 の点 Q' と Q'' が共に下に凸のこの狭い領域にある場合は図 2.2(a) と同様の結果が期待でき、点 Q の 1 相溶液は暫定的に安定平衡状態と云える。ただし、図 2.2(c) に示すように点 Q'' が点 Q から大きく離れたとき、点 Q' と Q'' で表す 2 相からなる系の G_m^* は点 Q の 1 相溶液の G_m^0 よりも小さくなりうる。したがって、この領域の溶液は最終的に相分離を起こす。この意味で、この組成範囲は準安定領域であると云う。

図 2.1 の温度 T_1 での G_m 対 x_1 曲線における上に凸の部分は温度を変えると変化し、消滅する温度が存在する。この温度を臨界共溶点 (critical solution point) と云う。臨界共溶点は式 (2.7) および次式から求めることができる。

$$\left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x_1^3}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1^2}\right)_{T,p} = 0 \quad (2.14)$$

図 2.1 の点 P' と P'' および点 N' と N'' の温度 T と成分 1 のモル分率 x_1 との関係を表したのが図 2.3 である。このような図を相図 (phase diagram) と云う。温度 T が異なる点 P' あるいは点 P'' を結んだ曲線 (図 2.3 の太い実線) を共存曲線 (coexistence curve) あるいは双交曲線 (binodal) と云う。

図 2.3 では、共存曲線より高温側が 1 相領域、低温側が 2 相領域である。例えば温度 T_1 の点 P で表す 1 相溶液は存在しえず、この溶液は点 P' と P'' で表す 2 つの相に直ちに分離する。このとき、相 P' と P'' を構成する物質量の比 n'/n'' は式 (2.10) と (2.11) から、線分 PP'' と $P'P$ の比に等しいことが解る。これを梃子の法則 (lever rule) と云う。また、共存する 2 相 P' と P'' を結ぶ線分を連結線 (tie line) と云う。共存曲線より高温側である濃度の透明な均一 1 相溶液をとり、温度を下げていくといずれ共存曲線とぶつかる。そこでは、相分離が起こり始め、初めの均一溶液とは離れた別の濃度の相が微量発生して溶液が濁る。この温度を曇点 (cloud point) あるいは沈澱点 (precipitation point) と云う。また、曇点と組成の関係を表す曲線は曇点曲線 (cloud point curve) と呼ばれる。2 成分系では曇点曲線と共存曲線は一致する。(次章で述べるように多成分系では両者

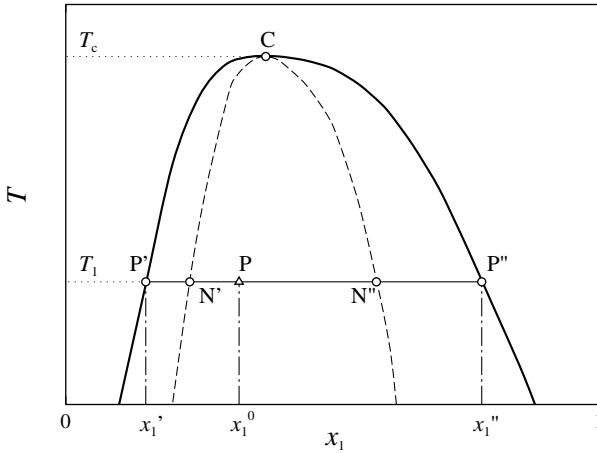


図 2.3 2成分溶液の相図

は一致しない。) 温度 T の異なる点 N' あるいは点 N'' を結んだ曲線 (図 2.3 の破線) は尖点曲線 (spinodal) と呼ばれる。尖点曲線の低温側は不安定領域であり、尖点曲線と共存曲線の間は準安定領域である。

共存曲線と尖点曲線はある温度 T_c で互いに接する。この点が臨界共溶点である。図 2.3 では臨界共溶点の低温側で 2 相分離領域を持つが、このような場合その臨界共溶点を上限臨界共溶点 (upper critical solution point) と呼ぶ。逆に臨界共溶点の高温側に 2 相分離領域を持つ場合下限臨界共溶点 (lower critical solution point) と呼ぶ。先にも述べたように、臨界共溶点は式 (2.7) と (2.14) から求めることができる。系によっては上限臨界共溶点と下限臨界共溶点を併せ持つものもある。その場合、低温側で 2 相分離を起こし、温度を上昇させると 1 相となり、さらに温度を上げると再び 2 相分離を起こす。

2.1 2成分系の相平衡

ここでは、成分 1 を高分子とする 2 成分高分子溶液の相平衡を取り扱う。高分子は一般に分子量分布を持つので、完全な 2 成分高分子溶液は存

在しないかも知れないが、ここでは簡単のため単一の分子量を持つ高分子成分と溶媒からなる2成分系をまず対象とする。上述の議論から解るように、温度と組成の函数としてのモル Gibbs 自由エネルギー G_m 、より詳しくは混合の Gibbs 自由エネルギー ΔG 、が解れば相図に関する全ての量を計算することができる。 G_m (ΔG) を得るには大きく分けて2つの方法がある。1つは適切なモデルを用いてそれに統計力学を適用して G_m (ΔG) を定式化する方法である。この方法は理想的ではあるが、そのためには高分子溶液はあまりに複雑すぎるため、完全に定量的な相図の記述を達成することは期待できない。もう1つは熱力学的あるいは現象論的手法と呼ばれる方法である。この方法では、熱力学的考察、経験、あるいは理論に基づいて G_m あるいは ΔG の現象論式を設定し、それに含まれるパラメータを対象とする系の熱力学データから決定する。得られた現象論式による計算結果と実際の相図との比較から、 G_m の式が満たすべき条件を知ることができる。式 (2.7)、(2.14) から解るように、相図の正確な記述には G_m の3次微分までの極めて精密な定式化が要求される。この意味で、後者の方法が今のところより見込みのある方法であり、現実にもよく用いられている。

2.1.1 Flory-Huggins 理論

一般に溶媒の低分子と溶質の高分子とでは分子のサイズに大きな違いがある。この違いを取り入れた統計熱力学理論に有名な Flory-Huggins 理論がある。^{4,5} この理論は Huggins と Flory が独立にほぼ同時期に発表したものである。(Flory がこの理論を組み上げたとき、Huggins が既に同様の理論を完成していることを知って共著での発表を申し入れたところ、Huggins は独立に発表せよと言ったという話がある。)

いま、純状態における溶媒分子と溶質高分子のモル体積をそれぞれ V_0° 、 V_1° とする。それらを用いて、高分子の相対的な鎖長 P_1 を

$$P_1 \equiv \frac{V_1^\circ}{V_0^\circ} \quad (2.15)$$

で定義する。したがって、高分子鎖は体積 V_0° の構成要素が繋がったものとして表される。この構成要素をセグメントと称することにする。これら

は頭から 1、2、 \dots 、 P_1 と番号を付ける。いま、1 番目の高分子鎖の 1 番目のセグメントは N 個の格子点のどこにでも置ける。各格子点の最近接格子点の数を z とすると 2 番目のセグメントを置きうる格子点の数は z である。3 番目のセグメントのそれは $z-1$ である。これは z 個の最近接格子点 1 つが既に占められているからである。以下これを繰り返すと 1 番目の高分子鎖のセグメント P_1 個を配置する仕方の数 ν_1 は

$$\nu_1 = Nz(z-1)^{P_1-2} \quad (2.20)$$

となる。 $i-1$ 番目まで高分子鎖を配置し終えたとき、残っている格子点の数は $N - P_1(i-1)$ である。そこに i 番目の高分子鎖を配置する仕方の数 ν_i は、上と同様にして

$$\nu_i = [N - P_1(i-1)] \left[\frac{N - P_1(i-1)}{N} \right]^{P_1-1} z(z-1)^{P_1-2} \quad (2.21)$$

である。ここで、因子 $[N - P_1(i-1)]/N$ は i 番目の高分子鎖の 2 番目以降のセグメントを配置するとき、当該の各格子点が空である確率を表す。これは一つの近似であり、平均場近似と呼ばれる。

N_1 個の高分子を全て配置し終えたとき、残っている格子点の数は N_0 であり、そこに溶媒分子 N_0 個を配置する仕方の数は $N_0!$ である。ただし、各溶媒分子ならびに各高分子には区別はないので、上記で求めた高分子鎖と溶媒分子の配置の仕方の数は最終的に $N_0!N_1!$ で割っておかねばならない。また、高分子鎖に頭尾の区別がなければさらに 2^{N_1} で割っておく必要がある。ここから、

$$\Omega = \frac{1}{N_1! \sigma^{N_1}} \prod_{i=1}^{N_1} \nu_i \quad (2.22)$$

が得られる。ただし、 σ は高分子鎖の対称数で、高分子鎖に頭尾の区別がある場合は 1、無い場合は 2 である。式 (2.22) に式 (2.21) を代入すると

$$\Omega = \frac{N!}{N_0!(P_1 N_1)!} \left(\frac{P_1 N_1}{N} \right)^{(P_1-1)N_1} \omega^{N_1} \quad (2.23)$$

が得られる。ここで、

$$\omega \equiv \frac{P_1 z(z-1)^{P_1-2}}{\sigma e^{P_1-1}} \quad (2.24)$$

である。ただし、式 (2.23) の導出には Stirling の式

$$x! = \left(\frac{x}{e}\right)^x \quad (2.25)$$

を用いている。

エントロピー S に関する Boltzmann の式

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.26)$$

を用いると、系の分子配置に対するエントロピー S は

$$S = -k_B(N_0 \ln \phi_0 + N_1 \ln \phi_1) + k_B N_1 \ln \omega \quad (2.27)$$

となる。混合前の溶媒と高分子が独立に存在しているときのエントロピー S° は

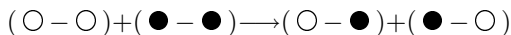
$$S^\circ = S(N_1 = 0) + S(N_0 = 0) = k_B N_1 \ln \omega \quad (2.28)$$

であるから、混合エントロピー (mixing entropy) ΔS は

$$\begin{aligned} \Delta S &= S - S^\circ \\ &= -k_B(N_0 \ln \phi_0 + N_1 \ln \phi_1) \\ &= -R(n_0 \ln \phi_0 + n_1 \ln \phi_1) \end{aligned} \quad (2.29)$$

と表せる。ただし、 n_0 と n_1 はそれぞれ溶媒と高分子の物質質量 (単位はモル) である。

溶媒と高分子を混合したとき、2組の最近接格子対で溶媒分子と高分子セグメントの位置の交換が起こる。これに伴うエネルギー増加を $2\Delta u$ と



する。溶媒分子間、高分子セグメント間、溶媒分子とセグメント間の相互作用エネルギーをおおれぞれ u_{00} 、 u_{11} 、 u_{01} とすると

$$\Delta u \equiv u_{01} - \frac{1}{2}(u_{00} + u_{11}) \quad (2.30)$$

である。溶液中の ○ – ● 対の総数を zX と表すと、混合エネルギー (mixing energy) ΔU は

$$\Delta U = zX\Delta u \quad (2.31)$$

で与えられる。溶液中の最近接格子点対の数は $zN/2$ であり、ある選んだ格子点を溶媒分子、高分子セグメントが占める確率はそれぞれ ϕ_0 、 ϕ_1 である。したがって、完全な無秩序混合が起こっているとすれば、 zX は

$$zX = zN\phi_0\phi_1 \quad (2.32)$$

となる。これら2つの式より、

$$\Delta U = Nz\Delta u\phi_0\phi_1 \quad (2.33)$$

が得られる。混合による体積変化はないとしているので、 ΔU は混合エンタルピー (mixing enthalpy) ΔH と等置できる。式 (2.33) (ただし $\Delta U = \Delta H$ とする) と式 (2.29) を第1章の式 (1.20) に代入して、混合 Gibbs 自由エネルギー (mixing Gibbs free energy) ΔG を

$$\Delta G = RT[n_0 \ln \phi_0 + n_1 \ln \phi_1 + (n_0 + P_1 n_1)\chi_H \phi_0 \phi_1] \quad (2.34)$$

と得ることができる。ただし、

$$\chi_H \equiv \frac{z\Delta u}{k_B T} \quad (2.35)$$

である。

当初、溶媒と溶質高分子のセグメント間の分子間相互作用を表すためエンタルピーパラメータとして χ_H が導入されたが、その後このパラメータにはエントロピー項が含まれねばならないことが判明したため、自由エネルギーパラメータ χ として再定義された。これを χ パラメータと云う。そのエントロピー項を χ_S とすると χ は

$$\chi \equiv \chi_H + \chi_S \quad (2.36)$$

と書ける。 χ は温度 T の関数であり、 χ 、 χ_H 、 χ_S の間には次の関係がある。

$$\chi_H = -T \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_{p, \phi_1} \quad (2.37)$$

$$\chi_S = \chi + T \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_{p, \phi_1} \quad (2.38)$$

以上のようにして、2成分高分子溶液の Gibbs 自由エネルギー G は

$$G = n_0 \mu_0^\circ + n_1 \mu_1^\circ + RT [n_0 \ln \phi_0 + n_1 \ln \phi_1 + (n_0 + P_1 n_1) \chi \phi_0 \phi_1] \quad (2.39)$$

と表されることになる。ここで、 μ_i° は成分 i の純状態における化学ポテンシャルである。また、モル Gibbs 自由エネルギー G_m は

$$G_m = \phi_0 \mu_0^\circ + \frac{\phi_1}{P_1} \mu_1^\circ + RT \left(\phi_0 \ln \phi_0 + \frac{\phi_1}{P_1} \ln \phi_1 + \chi \phi_0 \phi_1 \right) \quad (2.40)$$

と表される。

式 (2.39) を用いると式 (1.73) より、溶媒の化学ポテンシャル μ_0 と溶質高分子の化学ポテンシャル μ_1 は以下の式のように求められる。

$$\mu_0 = \mu_0^\circ + RT \left[\ln(1 - \phi_1) + \left(1 - \frac{1}{P_1} \right) \phi_1 + \chi \phi_1^2 \right] \quad (2.41)$$

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT [\ln \phi_1 - (P_1 - 1)(1 - \phi_1) + P_1 \chi (1 - \phi_1)^2] \quad (2.42)$$

式 (1.102) より、相平衡条件は

$$\mu_0(\phi_1') = \mu_0(\phi_1''), \quad \mu_1(\phi_1') = \mu_1(\phi_1'') \quad (2.43)$$

で与えられる。この式に式 (2.41) と (2.42) を代入して計算すれば共存曲線を得ることができる。また、尖点曲線は式 (2.7) より

$$\phi_1^2 - \left(1 - \frac{P_1 - 1}{2P_1 \chi} \right) \phi_1 + \frac{1}{2P_1 \chi} = 0 \quad (2.44)$$

ただし、具体的に温度 T と体積分率 ϕ_1 の関係としての共存曲線、尖点曲線を得るためには χ と温度 T との関係が必要となる。なお、式 (2.44) を導く計算では式 (1.81) の x_1 と ϕ_1 の関係を使用している。臨界共溶点 ϕ_{1c} 、 χ_c を求める式は式 (2.7) と (2.14) から

$$-\frac{1}{1 - \phi_{1c}} + \left(1 - \frac{1}{P_1} \right) + 2\chi_c \phi_{1c} = 0 \quad (2.45)$$

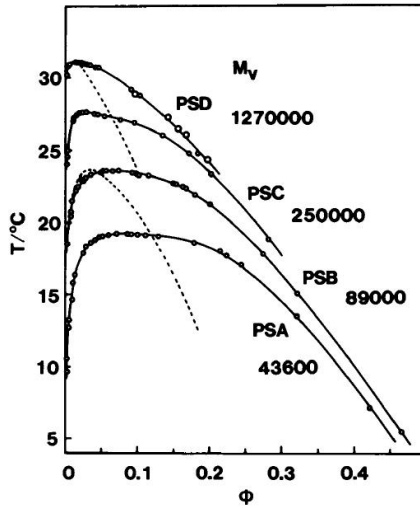


図 2.5 アタクチックポリスチレン-シクロヘキサン溶液の相図

$$-\frac{1}{(1 - \phi_{1c})^2} + 2\chi_c = 0 \quad (2.46)$$

と得られる。この計算にも式 (1.81) を使用している。これらの連立方程式を解いて

$$\phi_{1c} = \frac{1}{1 + P_1^{1/2}} \quad (2.47)$$

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{P_1^{1/2}} \right)^2 \quad (2.48)$$

が得られる。これらの式から、 $P_1 \rightarrow \infty$ の極限で $\phi_{1c} = 0$ 、 $\chi_c = 1/2$ となることが解る。これが実現する温度はシータ温度 (theta temperature) と呼ばれ、 Θ で表される。ここから、 χ と温度 T の関係はよく

$$\chi = \frac{1}{2} - \psi + \frac{\Theta}{T} \psi \quad (2.49)$$

と表される。当然、 $T = \Theta$ でこの式は $\chi = 1/2$ を与える。

Flory-Huggins 理論は溶媒分子と溶質高分子のサイズの違いならびに高分子鎖の屈曲性をうまく取り入れており、高分子溶液の熱力学的性質の特

徴をかなり良く表すことができる。しかしながら、相図に関して計算結果と実在の系に対する実験結果とのずれは非常に大きい。一例を図 2.5 に挙げる。これはアタクチックポリスチレンのシクロヘキサン溶液に対する曇点曲線の結果で、丸印と実線が観測結果、破線が計算結果である。^{6,7} この計算では $\Theta = 307.2\text{K}$ 、 $\psi = 1.056$ としている。図中、 M_v は(粘度平均)分子量である。この図から明らかなように、計算による双交曲線(曇点曲線)は体積分率 ϕ_1 が低く、狭い範囲の相分離領域を与えており、実験による曇点曲線との差はあまりにも大きい。これは、理論の誘導のために用いられているいくつかの仮定が荒すぎるかあるいは現実の系にそぐわないことを示唆する。

2.1.2 Flory-Huggins 理論に基づく現象論

Flory-Huggins の理論において、混合エントロピー ΔS の定式化では溶媒分子と高分子の完全な無秩序混合が計算の前提になっている。また、混合エンタルピー ΔH あるいは χ パラメータの導出では溶媒分子と高分子セグメントとのかんぜんな無秩序混合が前提となっている。後者において、高分子セグメントと溶媒分子間の分子間相互作用によるエネルギーを取り入れることは、高分子あるいは高分子セグメントと溶媒分子との無秩序混合の仮定と矛盾する。高分子セグメントと溶媒分子の接触によって相互作用エネルギーに増減がある限り、両者の無秩序な混合は起こり得ないだろう。また上述のように、溶媒分子と高分子セグメントによる隣接分子対の組み換えが起こった場合、各分子の熱運動も影響を受ける。さらに、理論は混合による体積変化はないものとして展開されている。この前提は大なり小なり実在の高分子溶液とは合わない。これらの不備を解消するために、各々の影響を理論に厳密に組み入れることは容易ではない。

Flory-Huggins 理論による混合エントロピー ΔS の式あるいはそれに基づく混合 Gibbs 自由エネルギー ΔG の式を基礎として用いる場合、それらと実在高分子溶液に対する ΔS あるいは ΔG の差は全てパラメータ χ に押し付けられることになる。それにより、 χ は想定されているように温度 T のみの函数でなくなり、組成(高分子濃度)、高分子鎖長等も変数として含むことになる。実際、理論が適用されるようになったかなり初期の段

階から、 χ が高分子濃度の函数になることが知られていた。

しかしながら、Flory-Huggins 理論は高分子溶液における相図の特徴をかなりの程度よく再現する。例えば、低分子溶液とは異なり、高分子溶液の相分離領域が低濃度領域に偏在することを正しく予測する。そのため、この理論を基準として用いた熱力学現象論がしばしば用いられてきている。^{8,9} ここでは、 χ について導入された元来の物理的意味は捨て、それを現象論的なパラメータ (函数) と見做す。したがって、 χ パラメータは再定義する必要があるが、 χ は高分子濃度 (体積分率 ϕ_1) の函数であるので、Gibbs 自由エネルギー G の式中で定義するか、成分 0 あるいは成分 1 の化学ポテンシャル μ_0 、 μ_1 の式中で定義するかによって定式化が異なってくる。最もよく行われているのは、 μ_0 に対する式 (2.41) をそのまま χ の定義に用いる方法である。これは μ_0 が実験的に直接決定しうる量であり便利であることによるものだろう。改めて χ の定義式を書くと

$$\mu_0 = \mu_0^\circ + RT \left[\ln(1 - \phi_1) + \left(1 - \frac{1}{P_1}\right) \phi_1 + \chi \phi_1^2 \right] \quad (2.50)$$

である。勿論、この χ は温度 T のみならず、圧力 p 、高分子濃度 ϕ_1 、高分子鎖長 P_1 の函数である。一方、高分子成分 1 の化学ポテンシャルは式 (2.42) とは異なって

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT [\ln \phi_1 - (P_1 - 1)(1 - \phi_1) + P_1 \chi_P (1 - \phi_1)^2] \quad (2.51)$$

と書ける。部分モル量 Y_i を μ_i とする Gibbs-Duhem の式 (1.93) から、 χ と χ_P の関係として

$$\chi_P (1 - \phi_1)^2 = -\chi \phi_1 (1 - \phi_1) + \int_{\phi_1}^1 \chi d\phi_1 \quad (2.52)$$

が得られる。式 (1.76) より、この 2 成分系の Gibbs 自由エネルギー G は

$$G = n_0 \mu_0^\circ + n_1 \mu_1^\circ + nRT \left[\phi_0 \ln \phi_0 + \frac{\phi_1}{P_1} \ln \phi_1 + g \phi_0 \phi_1 \right] \quad (2.53)$$

$$n \equiv n_0 + P_1 n_1 \quad (2.54)$$

$$g \equiv \frac{1}{\phi_0} \int_{\phi_1}^1 \chi d\phi_1 \quad (2.55)$$

となる。この式から逆に χ を相互作用パラメータ g で表すと

$$\chi = g - \phi_0 \left(\frac{\partial g}{\partial \phi_1} \right)_{T,p} \quad (2.56)$$

となる。相互作用パラメータ χ および g を高分子成分 1 の体積分率 $\phi_1 = 0$ から展開すると

$$\chi = \chi_0 + \chi_1 \phi_1 + \chi_2 \phi_1^2 + \cdots \quad (2.57)$$

$$g = g_0 + g_1 \phi_1 + g_2 \phi_1^2 + \cdots \quad (2.58)$$

のように書ける。各展開係数の間には次の換算関係がある。

$$g_i = \sum_{j=i}^{\infty} \frac{\chi_j}{j+1} \quad (2.59)$$

$$\chi_i = (i+1)(g_i - g_{i+1}) \quad (2.60)$$

これが高分子溶液の熱力学に対する一つの現象論的記述法である。相互作用パラメータ χ あるいは g は熱力学測定から T 、 ϕ_1 の函数として実験的に決定することになる。

2.2 現象論 1

パラメータ g あるいは χ を臨界点のデータから決定する手法がしばしば採られてきた。そのため、Koningsveld ら¹⁰ は式 (2.58) で与えられる g の級数を ϕ_1^2 で打ち切った式

$$g = g_{00} + \frac{g_{01}}{T} + g_1 \phi_1 + g_2 \phi_1^2 \quad (2.61)$$

を採用した。この場合、 χ は

$$\chi = g_{00} + \frac{g_{01}}{T} - g_1 + 2(g_1 - g_2)\phi_1 + 3g_2\phi_1^2 \quad (2.62)$$

と表される。彼らは g_{00} 、 g_{01} 、 g_1 、 g_2 は温度 T と鎖長 P_1 に依らないとしている。このように g あるいは χ の級数を ϕ_1^2 の項までに止めたのは決定

できる係数の数が限られているためである。式 (2.7) と (2.14) から臨界点に対する式は一般に

$$X_c \equiv \frac{1}{1 - \phi_{1c}} + \frac{1}{P_1 \phi_{1c}} = 2\chi_c + \left(\frac{\partial \chi}{\partial \phi_1} \right)_c \phi_{1c} \quad (2.63)$$

$$Y_c \equiv \frac{1}{(1 - \phi_{1c})^2} - \frac{1}{P_1 \phi_{1c}^2} = 3 \left(\frac{\partial \chi}{\partial \phi_1} \right)_c + \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial \phi_1^2} \right)_c \phi_{1c} \quad (2.64)$$

と与えられる。ここで、添え字 c は臨界点での値であることを示す。これらの式に式 (2.62) を代入すると以下の式が得られる。

$$X_c = 2 \left(g_{00} + \frac{g_{01}}{T_c} \right) - 2g_1(1 - 3\phi_{1c}) - 6g_2\phi_{1c}(1 - 2\phi_{1c}) \quad (2.65)$$

$$Y_c = 6(g_1 - g_2) + 24g_2\phi_{1c} \quad (2.66)$$

これらの式における X_c 、 Y_c 、 T_c 、 ϕ_{1c} は実験で得られる相図から求めることができる。種々の P_1 について得た Y_c の χ_{1c} に対するプロットが従う直線の勾配と $\phi_{1c} = 0$ の切片から、式 (2.66) を用いて g_1 と g_2 を決定することができる。式 (2.65) を用いると、これらの値を用いて、 X_c の T_c に対するプロットから同様に g_{00} と g_{01} を評価できる。このようにして、Koningsveld ら¹⁰ はアタクチックポリスチレン+シクロヘキサン系の g の式

$$g = 0.4099 + \frac{90.65}{T} + 0.2064\phi_1 + 0.0518\phi_1^2 \quad (2.67)$$

を得ている。この式から χ は

$$\chi = 0.2035 + \frac{90.65}{T} + 0.3092\phi_1 + 0.1554\phi_1^2 \quad (2.68)$$

と表される。また、Koningsveld と kleintjens¹¹ は若干の分子論的考察から次の閉じた形の式

$$g = \alpha + \frac{\beta_0 + \beta_1/T}{1 - \gamma\phi_1} \quad (2.69)$$

を提案し、上と同様にしてアタクチックポリスチレン+シクロヘキサン系に対して、 $\alpha = -0.1596$ 、 $\beta_0 = 0.4987$ 、 $\beta_1 = 111.74\text{K}$ 、 $\gamma = 0.2365$ の値を得ている。式 (2.68) あるいは式 (2.69) を使った臨界点の計算値が実測の臨界点を再現することは当然として、Flory-Huggins 理論の予測に比べて

極端に広い相分離領域が計算によってかなりよく表されることも事実である。これは、 g あるいは χ を ϕ_1 の増加函数としたことに依っている。

しかしながら、上記の計算は実測の相図を厳密には記述できていない。これは仮定した g あるいは χ の ϕ_1 を変数とする函数形が必ずしも正確でないことを意味している。この意味で、相分離領域の近傍における熱力学測定から、温度 T と濃度 ϕ_1 の函数として g あるいは χ を直接決定することが望ましい。その方向に対する著者らの試みを以下に述べる。

2.2.1 アタクチックポリスチレン+シクロヘキサン系

補遺 2.B に記しているように、溶媒成分 0 の化学ポテンシャル μ_0 は光散乱法によって次の式から求めることができる。

$$\frac{K_\phi}{\Delta R_0} = - \left(\frac{1}{RT\phi} \right) \left(\frac{\partial \Delta \mu_0}{\partial \phi} \right)_{T,p} \quad (2.70)$$

ここで、 K は光学定数で

$$K_\phi \equiv \frac{4\pi^2 \tilde{n}^2 V_0}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial \phi} \right)_{T,p} \quad (2.71)$$

である。また、 ΔR_0 は散乱角 $\theta = 0$ における過剰 Rayleigh 比、 $\Delta \mu_0$ は溶媒成分 0 の過剰化学ポテンシャル ($\Delta \mu_0 \equiv \mu_0 - \mu_0^\circ$)、 \tilde{n} は溶液の屈折率、 λ_0 は真空中における入射光の波長である。なお、溶質高分子成分 1 の体積分率 ϕ_1 の代わりに、ここで改めて高分子成分の体積分率 ϕ を

$$\phi = \frac{1}{1 + \frac{v_0^\circ}{v_p^\circ} \left(\frac{1}{w} - 1 \right)} \quad (2.72)$$

と定義する。この式中、 w は高分子成分の重量分率、 v_0° と v_p° はそれぞれ純状態における溶媒成分と溶質高分子成分の比容である。この式による ϕ は換算重量分率とも云うべき変数であり、この再定義は温度によって体積分率が変化するという煩雑さを避けるための定義である。式 (2.50) を式 (2.70) に代入すると

$$Z \equiv \chi + \frac{1}{2} \frac{\partial \chi}{\partial \phi} \phi$$

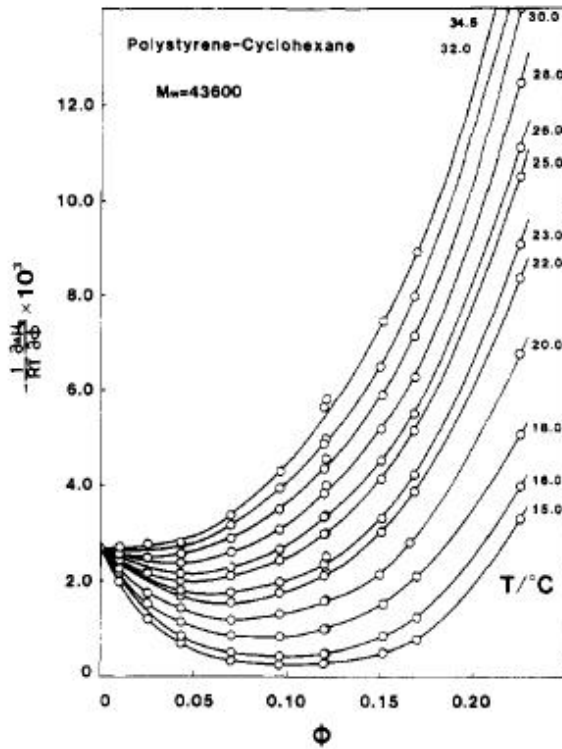


図 2.6 アタクチックポリスチレン-シクロヘキサン溶液の光散乱結果

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1-\phi} + \frac{1}{P\phi} - \frac{K\phi}{\Delta R_0} \right] \quad (2.73)$$

が得られる。この式で定義する函数 Z は実験的に決定できる量である。ここで、相対鎖長 P は溶質高分子の分子量 M から

$$P \equiv \frac{v_p}{V_0} M \quad (2.74)$$

で定義する。

ϕ の函数としての $-(1/RT)(\partial\Delta\mu_0/\partial\phi)_{T,p}$ の一例をアタクチックポリスチレン+シクロヘキサン系 (重量平均分子量 $M_w = 43600$) について図 2.6 に示す。¹² いずれの温度でもデータは下に凸の曲線に従っており、

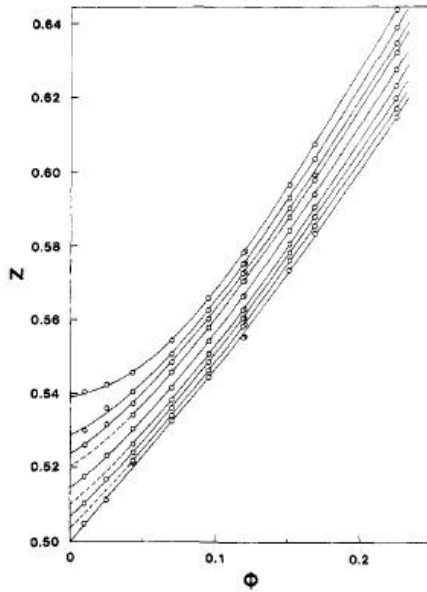


図 2.7 Z 函数

$\phi = 0$ では共通切片を持っている。この切片は鎖長 P の逆数を与える。測定は難しいが、さらに温度を下げると $-(1/RT)(\partial\Delta\mu/\partial\phi)_{T,p}$ 対 ϕ の曲線は $-(1/RT)(\partial\Delta\mu_0/\partial\phi)_{T,p} = 0$ の線 (横軸) と 2 箇所 で交わることになる。それらの点 がその温度における尖点の体積分率 ϕ_{sp} である。図には示さないが、 ϕ を一定としたとき、 $-(1/RT)(\partial\Delta\mu_0/\partial\phi)_{T,p}$ は殆ど直線的に小さくなり、その直線に沿って $-(1/RT)(\partial\Delta\mu_0/\partial\phi)_{T,p} = 0$ へ外挿すると、その ϕ での尖点温度 T_{sp} を得ることができる。

図 2.6 の結果から式 (2.73) を用いて求めた Z が図 2.7 である。図中、温度 T は上から順に 15.0、18.0、20.0、22.0、25.0、28.0、30.0、32.0、34.5 °C である。この Z 函数には次の特徴が見られる。

1. 高濃度側 ($\phi > 0.1$) では、各温度の Z はわずかに下の凸の曲線に従う。異なる温度の曲線は互いに平行に近く、それらの勾配は $1/2$ に近い。

2. 稀薄領域では、 Z の曲線は上に反るがその程度は温度が下がるにつれて大きくなる。

以下、この図の結果から Z 関数を定式化する。その道筋はかなり煩雑であるが、我慢していただきたい。上記の特徴 2 に基いて χ を 2 つに分ける。

$$\chi(T, \phi; P) = \chi_{\text{conc}}(T, \phi; P) + [\chi_{\text{dil}}(T, \phi; P) - \chi_{\text{conc}}(T, \phi; P)]Q(T, \phi; P) \quad (2.75)$$

ただし、 $[\]$ 内の χ_{dil} と χ_{conc} はそれらの無限希釈での値 $\chi_{\text{dil}}^{\circ}(T; P)$ と $\chi_{\text{conc}}^{\circ}(T; P)$ で近似することにする。また、函数 Q は重なり濃度 (overlap concentration) ϕ^* を用いて、 ϕ/ϕ^* の函数とする。重なり濃度 ϕ^* は

$$\phi^* = \frac{D}{P^{1/2}} \quad (2.76)$$

と書ける。ただし、 D は定数である。 Q は $\phi \rightarrow 0$ で 1 に近づき、 ϕ の増加と共に減少する函数である。式 (2.75) を Z の定義式 (2.73) に代入すると

$$Z(T, \phi; P) = Z_{\text{conc}}(T, \phi; P) + [\chi_{\text{dil}}^{\circ}(T; P) - \chi_{\text{conc}}^{\circ}(T; P)]R(\phi/\phi^*) \quad (2.77)$$

が得られる。ここで、

$$Z_{\text{conc}} = \chi_{\text{conc}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi_{\text{conc}}}{\partial \phi} \right)_{T, P} \phi \quad (2.78)$$

$$R(\phi/\phi^*) = Q(\phi/\phi^*) + \frac{1}{2} \frac{\phi}{\phi^*} \frac{dQ(\phi/\phi^*)}{d(\phi/\phi^*)} \quad (2.79)$$

である。式 (2.78) より、

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} Z_{\text{conc}} = \chi_{\text{conc}}^{\circ}(T; P) \quad (2.80)$$

である。また、 $\phi \rightarrow 0$ では $R(\phi/\phi^*) \rightarrow 1$ であるから、式 (2.77) より

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} Z = \chi_{\text{dil}}^{\circ}(T; P) \quad (2.81)$$

である。したがって、 $\chi_{\text{dil}}^{\circ}$ は Z を $\phi \rightarrow 0$ へ外挿することによって求めることができる。

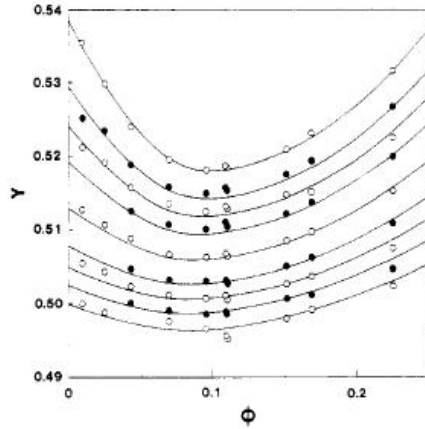


図 2.8 Y 函数

次に、 Z 函数の具体的な経験式を、まず図 2.6 あるいは図 2.7 の試料 (鎖長 P_4) について求める。そのために、上記の特徴 1 を利用して Z_{conc} を

$$Z_{\text{conc}}(T, \phi; P) = \chi_{\text{conc}}^{\circ}(T; P) + \frac{1}{2}\phi + f(T, \phi; P) \quad (2.82)$$

とおく。新たな函数 Y を

$$Y = Z - \frac{1}{2}\phi \quad (2.83)$$

と定義し、式 (2.82) を式 (2.88) に代入すると

$$Y(T, \phi; P) = Y_{\text{dil}}(T, \phi; P) + Y_{\text{conc}}(T, \phi; P) \quad (2.84)$$

が得られる。ここで、 Y_{dil} と Y_{conc} は

$$Y_{\text{dil}}(T, \phi; P) = [\chi_{\text{dil}}^{\circ}(T; P) - \chi_{\text{conc}}^{\circ}(T; P)]R(\phi/\phi^*) \quad (2.85)$$

$$Y_{\text{conc}}(T, \phi; P) = \chi_{\text{conc}}^{\circ}(T; P) + f(T, \phi; P) \quad (2.86)$$

で定義する。図 2.7 のデータから式 (2.83) によって得た Y を図 2.8 に示す。図中、温度 T は上から順に 15.0、18.0、20.0、22.0、25.0、28.0、30.0、32.0、34.5 °C である。この図から Y は温度 T に依らず一定の濃度 ($\phi = 0.1$) の

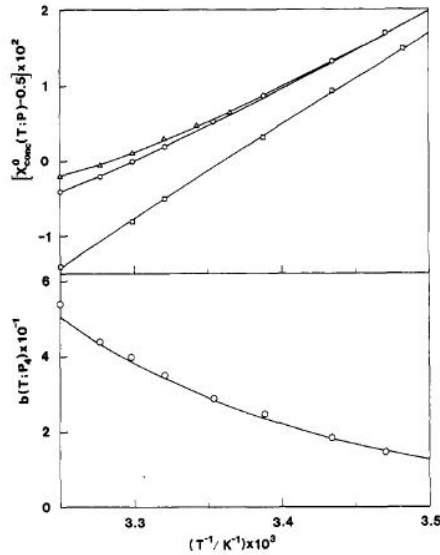


図 2.9 χ_{conc} 函数

近傍で極小値をもつことが分かる。そこで、 Y は ϕ の増加と共に単調に減少する函数と、単調に増加する関数の 2 つから成っているとし、前者を Y_{dil} 、後者を Y_{conc} とする。さらに、大胆であるが、 Y_{dil} は極小値付近の ϕ で 0 になるものとする。この仮定から極小値より高濃度の Y は Y_{conc} を表していることになる。このようにして、次の Y_{conc} の経験式を得ることができる。

$$Y_{conc}(T, \phi; P_4) = \chi_{conc}^{\circ}(T; P_4) + \frac{10\phi^4}{1 + b(T; P_4)\phi^2} \quad (2.87)$$

この式中の $\chi_{conc}^{\circ}(T; P_4)$ と $b(T; P_4)$ を示したのが図 2.9 の丸印である。なお、図 2.9 には他の試料に対する χ_{conc}° も示してある。(四角: $M_w = 10000$ 、三角: $M_w = 180000$)

図 2.9 の結果から得た $\chi_{conc}^{\circ}(T; P_4)$ と $b(T; P_4)$ は

$$\chi_{conc}^{\circ}(T; P_4) = 0.4930 + 0.345 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) + 0.0029 \exp \left[-30 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) \right] \quad (2.88)$$

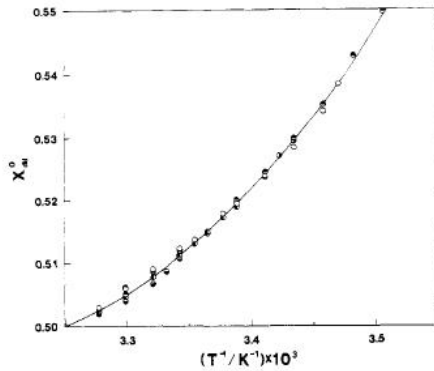


図 2.10 χ_{dil}° 函数

$$b(T; P_4) = 50.5 \exp \left[-18 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) \right] \quad (2.89)$$

と表される。これらの式から計算した $Y_{conc}(T, \phi; P_4)$ と Y のデータから、式 (2.84) を用いて $Y_{dil}(T, \phi; P_4)$ を求め、それを $[\chi_{dil}^{\circ}(T; P_4) - \chi_{conc}^{\circ}(T; P_4)]$ で割ると $R(\phi/\phi^*)$ を得ることができる。このようにして、試料 P_4 について得た経験式は

$$R = \exp(-20\phi - 2150\phi^3) \quad (2.90)$$

である。なお、ここで必要とする $\chi_{dil}^{\circ}(T; P)$ は図 2.10 に示すように実際には P に依らず、温度 T のみの函数である。この図中異なるシンボルは異なる P を表している。

図の結果は

$$\chi_{dil}^{\circ}(T) = 0.5 + 0.26 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) + 4.6 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right)^2 \quad (2.91)$$

と表される。図 2.8、2.9、2.10 中の実線はいずれも計算値を表しているが、それらは実測の結果をよく再現していることが分かる。

鎖長 P が異なる他の試料の Z についても同様の解析ができる。それらの結果を纏めると

$$\chi_{conc}^{\circ}(T; P) = 0.4930 + 0.345 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right)$$

$$+(-0.075P^{-1/2} - 45P^{-2} + 0.0070) \times \exp\left[-(40 - 520P^{-2/3})\left(\frac{\Theta}{T} - 1\right)\right] \quad (2.92)$$

$$R(\phi/\phi^*) = \exp(-P^{1/2}\phi - 0.3P^{3/2}\phi^3) \quad (2.93)$$

となる。

以上を纏めると、 Z 函数の経験式は

$$Z(T, \phi; P) = \chi_{\text{conc}}^{\circ}(T; P) + \frac{1}{2}\phi + \frac{A(P)\phi^4}{1 + B(T; P)\phi^2} + [\chi_{\text{dil}}^{\circ}(T) - \chi_{\text{conc}}^{\circ}(T; P)]R(P^{1/2}\phi) \quad (2.94)$$

と表される。ただし、 $\chi_{\text{dil}}^{\circ}(T)$ 、 $\chi_{\text{conc}}^{\circ}(T; P)$ 、 $R(P^{1/2}\phi)$ はそれぞれ式 (2.91)、(2.92)、(2.93) で与えられる。また、 $A(P)$ と $B(T; P)$ は

$$A(P) = 1.4P^{1/3} \quad (2.95)$$

$$B(T; P) = 7P^{1/3} \exp\left[-18\left(\frac{\Theta}{T} - 1\right)\right] \quad (2.96)$$

である。

Z の定義式 (2.73) より、 χ は

$$\chi = \frac{2}{\phi^2} \int_0^{\phi} Z\phi d\phi \quad (2.97)$$

である。この式に式 (2.94) を代入すると

$$\chi(T, \phi; P) = \chi_{\text{conc}}^{\circ}(T; P) + \frac{1}{3}\phi + \frac{A(P)}{B(T; P)} \times \left\{ \frac{\phi^2}{2} - \frac{1}{B(T; P)} + \frac{\ln[1 + B(T; P)\phi^2]}{B(T; P)^2\phi^2} \right\} + [\chi_{\text{dil}}^{\circ}(T) - \chi_{\text{conc}}^{\circ}(T; P)]Q(P^{1/2}\phi) \quad (2.98)$$

となる。ここで、

$$Q(x) \equiv \frac{0.754}{x^2} [1 - (1 + 1.875x + 0.864x^2 + 0.525x^3) \times \exp(-1.875x - 0.432x^2 - 0.175x^3)] \quad (2.99)$$

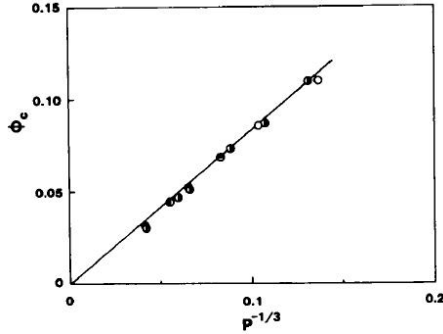


図 2.11 臨界濃度 ϕ_c の鎖長依存性

である。なお、この式は $(2/x^2) \int_0^x R(x)xdx$ の数値計算の結果に合わせた式である。

Z 函数を用いて臨界点の式を表すと

$$\frac{1}{1-\phi_c} + \frac{1}{P\phi_c} = 2Z_c \quad (2.100)$$

$$\frac{1}{(1-\phi_c)^2} - \frac{1}{(P\phi_c)^2} = 2\left(\frac{\partial Z}{\partial \phi}\right)_c \quad (2.101)$$

となる。添え字 c は臨界点であることを示す。これらの式に式 (2.94) を代入すると

$$\begin{aligned} \frac{\phi_c^2}{2(1-\phi_c)} + \frac{1}{2P\phi_c} &= \chi_{\text{conc}}^{\circ}(T_c; P) - \frac{1}{2} \\ &+ \frac{A(P)\phi_c^4}{1+B(T_c; P)\phi_c^2} \\ &+ [\chi_{\text{dil}}^{\circ}(T_c) - \chi_{\text{conc}}^{\circ}(T_c; P)]R(P^{1/2}\phi_c) \end{aligned} \quad (2.102)$$

$$\begin{aligned} \frac{\phi_c(2-\phi_c)}{2(1-\phi_c)^2} - \frac{1}{2P\phi_c^2} &= \frac{2A(P)[2+B(T_c; P)\phi_c^2]\phi_c^3}{[1+B(T_c; P)\phi_c^2]^2} \\ &- P^{1/2}[\chi_{\text{dil}}^{\circ}(T_c) - \chi_{\text{conc}}^{\circ}(T_c; P)] \times \\ &(1+0.9P\phi_c^2)R(P^{1/2}\phi_c) \end{aligned} \quad (2.103)$$

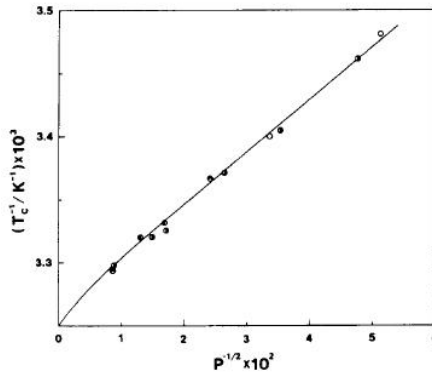


図 2.12 臨界温度 T_c の鎖長依存性

となる。これらの式による計算結果と種々の P に対する実測の臨界点のデータとの比較が図 2.11 と 2.12 である。図中の実線が計算結果で、実験結果をよく表すことが分かる。なお、これらの結果は Flory-Huggins 理論の式 (2.47) および式 (2.48) と (2.49) とは大きく異なっていることに注意されたい。

式 (2.97) の χ を用いて相平衡条件より計算した共存曲線を図 2.13 の実線で示す。この図中の点は共存組成を表す点あるいは沈澱点である。(重量平均) 分子量 M_w は上から順に 1560000、4980000、200000、103000、45300 である。丸印は共存組成を表す点あるいは沈澱点である。多少のずれは見られるが、計算値は実測値をよく再現していると云える。

同じく式 (2.97) の χ を用いた μ_0 から計算した尖点曲線が図 2.14 の実線である。図中の丸印は実験値で、 M_w は上から順に 520000、163000、110000、51000、43600 である。どの分子量の場合も、計算値と実測値との一致は良好である。

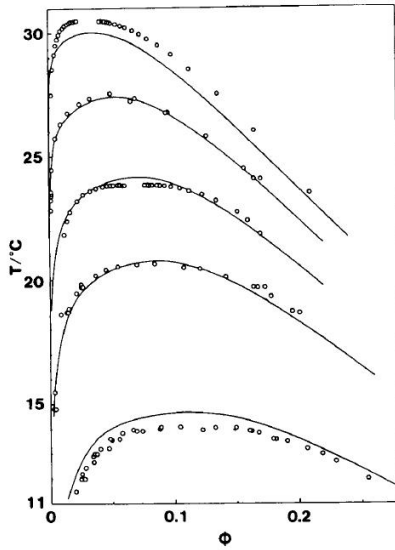


図 2.13 アタクチックポリスチレン+シクロヘキサン溶液の曇点曲線

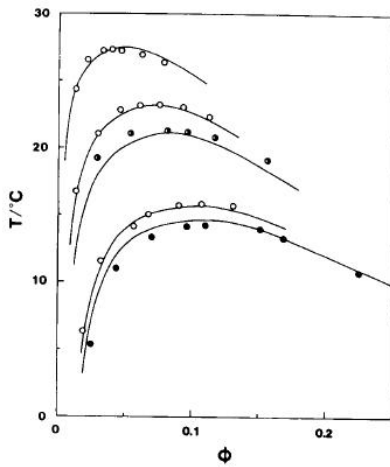


図 2.14 アタクチックポリスチレン+シクロヘキサン溶液の尖点曲線

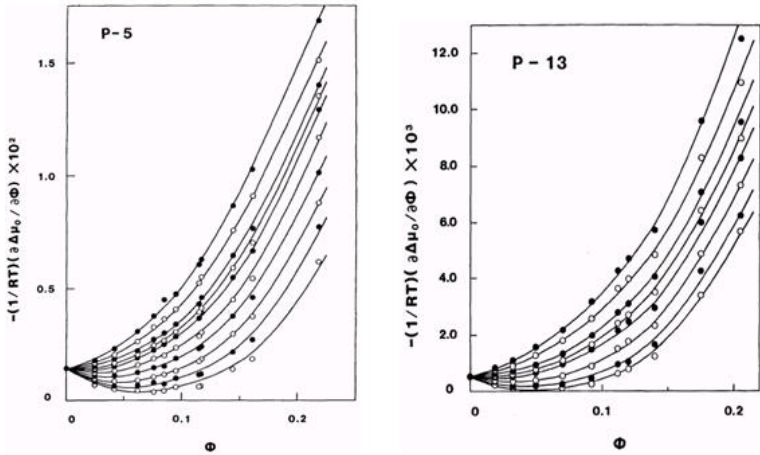


図 2.15 ポリイソプレン+ジオキサン溶液の光散乱結果

2.2.2 ポリイソプレン+ジオキサン系

もう 1 つの例を挙げる。対象とするのはポリイソプレンのジオキサン 2 成分溶液である。図 2.15 に $-(1/RT)(\partial\mu_0/\partial\phi)_{T,p}$ 対 ϕ のプロットを示す。¹³ 試料 P-5 の分子量 M_w は 53300 で、測定温度は上から順に 40.0、37.0、34.0、32.5、31.5、29.0、27.0、25.0、23.0、21.0 °C である。また、試料 P-13 の M_w は 133000 で、測定温度は上から 40.0、37.0、34.0、32.5、31.5、29.0、27.0、26.0 °C である。

試料 P-5、P-13 のどちらの場合も温度 T を一定とするデータ点は下に凸の曲線に従っている。 $-(1/RT)(\partial\mu_0/\partial\phi)_{T,p}$ は温度の低下と共に小さくなり、ある濃度 ϕ で横軸に接近する。特に試料 P-13 の場合、 $T = 26.0$ °C ではデータ点が横軸と殆ど接している。

これらの結果から求めた Z を ϕ の関数として示したのが図 2.16 である。図の特徴はアタクチックポリスチレン+シクロヘキサン 2 成分系の場合と類似している。したがって、先と同様 Z は

$$Z(T, \phi; P) = \chi_{\text{conc}}^{\circ}(T; P) + \frac{1}{2}\phi + \frac{A(P)\phi^4}{1 + B(T; P)\phi^2} + [\chi_{\text{rmdil}}^{\circ}(T) - \chi_{\text{conc}}^{\circ}(T; P)]R(\phi; P) \quad (2.104)$$

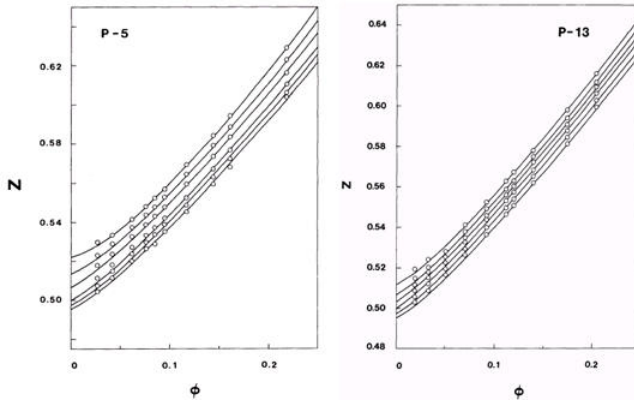


図 2.16 ポリイソプレン+ジオキサン溶液の Z 函数

と表すことができる。

また、 χ は

$$\begin{aligned} \chi(T, \phi; P) = & \chi_{\text{conc}}^{\circ}(T; P) + \frac{1}{3}\phi \\ & + \frac{A(P)}{B(T; P)} \left\{ \frac{\phi^2}{2} - \frac{1}{B(T; P)} \ln[1 + B(T; P)\phi^2] \right\} \\ & + [\chi_{\text{dil}}^{\circ}(T) - \chi_{\text{conc}}^{\circ}(T; P)]Q(\phi; P) \end{aligned} \quad (2.105)$$

と書ける。これらの式で、 $\chi_{\text{dil}}^{\circ}$ は

$$\chi_{\text{dil}}^{\circ}(T) = 0.5 + 0.33 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) + 4.1 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right)^2 \quad (2.106)$$

$\chi_{\text{conc}}^{\circ}$ は

$$\chi_{\text{conc}}^{\circ}(T; P) = 0.5 - \frac{0.19}{P^{1/2}} + 0.35 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) \quad (2.107)$$

$A(P)$ は

$$A(P) = 2P^{1/3} \quad (2.108)$$

$B(T; P)$ は

$$B(T; P) = 8.73P^{1/3} - 600 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) \quad (2.109)$$

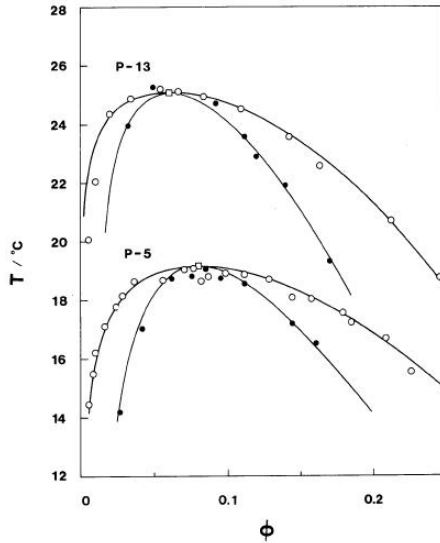


図 2.17 ポリイソブレン+ジオキサン溶液の曇点曲線と尖点曲線

R は

$$R = \exp(-3.3P^{1/3}\phi) \quad (2.110)$$

Q は

$$Q(\phi; P) = \frac{2}{(3.3P^{1/3}\phi)^2} [1 - (1 + 3.3P^{1/3}\phi) \exp(-3.3P^{1/3}\phi)] \quad (2.111)$$

である。図 2.16 の実線はこれらの式を用いた計算値で、実験値をよく表している。

また、これらの式から計算した共存曲線と尖点曲線が図 2.17 の実線である。この図において、白丸は曇点の実験値を、黒丸は尖点の実験値である。計算値と実験値との一致は非常によい。これは Z あるいは χ に濃度依存性および鎖長依存性を正しく取り入れたことによっている。

以上の結果から解ることは、(1) 濃度 ϕ の函数としての χ は明確に濃度依存性をことにする 2 つの函数を ϕ の増加と共に乗り移ること、(2) 高分子鎖が重なり合う濃厚領域でも χ は分子量に依存することである。

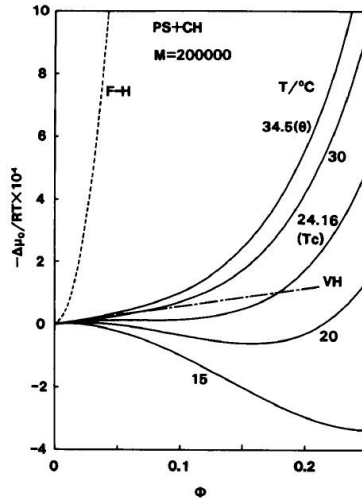


図 2.18 溶媒の化学ポテンシャル μ_0 (アタクチックポリスチレン+シクロヘキサン系)

2.3 現象論 2

ここでは、もう 1 つの全く別の現象論的方法を述べる。¹⁴ アタクチックポリスチレン+シクロヘキサン 2 成分系について、式 (2.98) の χ を用いて計算した溶媒の過剰化学ポテンシャル $\Delta\mu_0 (= \mu_0 - \mu_0^\circ)$ を図 2.18 に実線で示している。ただし、分子量 $M = 200000$ の場合である。図中の破線は Flory-Huggins 理論の無熱溶液の $\Delta\mu_0$ 、つまり、混合エントロピーに基く値を示す。図から、Flory-Huggins 無熱溶液の $\Delta\mu_0$ が θ 温度以下の (相分離が起こる) 温度領域における実在高分子溶液の $\Delta\mu_0$ から遠く離れていることが分かる。この差が $\chi\phi^2$ で表されることになる。上記のように、 χ の表現が複雑になるのは、一因としてこの差が大きすぎることにある。図中の鎖線は van't Hoff の式

$$\Delta\mu_0 = \mu_0 - \mu_0^\circ = -RT \frac{\phi}{P} \quad (2.112)$$

を表したものである。この式による $\Delta\mu_0$ は当然ながら実在溶液の $\Delta\mu_0$ に近い。そこで、van't Hoff の式に従う溶液を、van't Hoff 溶液と称するこ

とにし、それを基準とする現象論を以下に展開する。

まず、溶媒成分 0 の化学ポテンシャル μ_0 を

$$\mu_0 = \mu_0^\circ - RT \left[\frac{\phi}{P} + \Gamma(T, \phi; P) \phi^2 \right] \quad (2.113)$$

と表して、見掛けの第 2 ビリアル係数 Γ を定義する。 Γ は Flory-Huggins 理論に基く現象論における χ と

$$\Gamma = -\chi - \frac{\ln(1-\phi) + \phi}{\phi^2} \quad (2.114)$$

の関係がある。図 2.18 から分かるように Γ は小さい量であるから、この式は χ の大きな部分が右辺の第 2 項と打ち消しあっていることを示している。言い換えると、Flory-Huggins 理論による混合エントロピーと実在高分子溶液のそれとのずれによる影響が χ に現れていることになる。これが、Flory-Huggins 理論を基準とするのが得策ではない理由である。

式 (2.113) を用いると、Gibbs-Duhem の式 (1.93) より、溶質高分子成分 1 の化学ポテンシャル μ_1 は

$$\mu_1 = \mu_1^\infty + RT \left[\ln \phi - \phi + \Gamma P \phi (1 - \phi) + P \int_0^\phi \Gamma d\phi \right] \quad (2.115)$$

と表される。ここで

$$\mu_1^\infty \equiv \lim_{\phi \rightarrow 0} (\mu_1 - RT \ln \phi) \quad (2.116)$$

である。式 (2.113) と (2.115) から、Gibbs 自由エネルギー G は

$$G = (n_0 + P n_1) \left\{ (1 - \phi) \mu_0^\circ + \frac{\phi}{P} \mu_1^\infty + RT \left[-\frac{\phi}{P} + \frac{\phi \ln \phi}{P} + \phi \int_0^\phi \Gamma d\phi \right] \right\} \quad (2.117)$$

と表される。

ここで、新たな函数 J を

$$J \equiv \Gamma + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \phi} \right) \phi \quad (2.118)$$

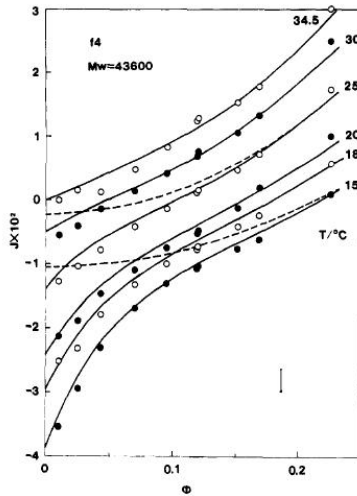


図 2.19 アタクチックポリスチレン+シクロヘキサンの J 函数

で定義する。 J は先に定義した Z と

$$J = -Z + \frac{1}{2(1-\phi)} \quad (2.119)$$

の関係がある。図 2.7 の Z から J を求めた結果を示したのが図 2.19 である。 Z 函数の場合と同様、 J は 2 つの函数の和で表せる。

$$J = J_{\text{conc}} + (J_{\text{dil}}^{\circ} - J_{\text{conc}}^{\circ})Q \quad (2.120)$$

式中の 3 つの量 J_{dil}° 、 J_{conc}° 、 Q の内、 J_{dil}° は式 (2.91) の $\chi_{\text{dil}}^{\circ}$ と

$$J_{\text{dil}}^{\circ} = \frac{1}{2} - \chi_{\text{dil}}^{\circ} \quad (2.121)$$

の関係があり、

$$J_{\text{dil}}^{\circ} = -0.26 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) - 4.6 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right)^2 \quad (2.122)$$

と表される。 J_{conc} と Q について、試行錯誤の後得た式は

$$J_{\text{conc}} = J_{c0} + J_{c1}\phi^2 \quad (2.123)$$

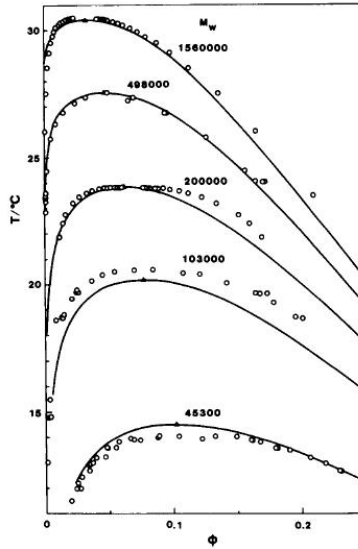


図 2.20 アタクチックポリスチレン+シクロヘキサン溶液の曇点曲線

$$Q = \exp(-P^{1/2}\phi) \quad (2.124)$$

である。なお、 $J_{\text{conc}}^{\circ} = J_{c0}$ である。ここで、

$$J_{c0} = \frac{0.036}{P^{1/3}} - 0.23 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) \quad (2.125)$$

$$J_{c1} = 0.47 - 3.5 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) \quad (2.126)$$

と表せる。図 2.19 の破線は式 (2.123) による J_{conc} の計算値を、実線は式 (2.120) による計算値である。破線と実線の差が式 (2.120) の右辺第 2 項になる。実線は実験結果をよく表していると言える。

式 2.118 より、

$$\Gamma = \frac{1}{\phi^2} \int_0^{\phi} J \phi^d \phi \quad (2.127)$$

であり、

$$\Gamma = J_{c0} + \frac{1}{2} J_{c1} \phi^2$$

$$+2(J_{\text{dil}}^{\circ} - J_{c0}) \frac{1 - (1 + P^{1/2}\phi) \exp(-P^{1/2}\phi)}{p\phi^2} \quad (2.128)$$

と書ける。この式を μ_0 に対する式 (2.113) と μ_1 に対する式 (2.115) に代入して、相平衡条件より計算した共存曲線の結果が図 2.20 の実線である。計算による共存曲線は丸印で示す曇点あるいは共存組成の実験結果とよい一致を示している。

2.A 電磁気学と光散乱

出発点は以下の Maxwell 方程式である。

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{\tilde{c}} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{\tilde{c}} \mathbf{j} \quad (2.A.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{\tilde{c}} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.A.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi \tilde{\rho} \quad (2.A.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.A.4)$$

ここで、 \mathbf{H} は磁気ベクトル、 \mathbf{E} は電気ベクトル、 \mathbf{D} は電気変位、 \mathbf{B} は磁気誘導、 \mathbf{j} は電流密度、 $\tilde{\rho}$ は電荷密度、 \tilde{c} は真空中における光速である。 \mathbf{D} 、 \mathbf{B} 、 \mathbf{j} に対する物質方程式が

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (2.A.5)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (2.A.6)$$

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (2.A.7)$$

のように表される。ここで、 ϵ は誘電率、 μ は透磁率、 σ は電導度である。誘電体の場合 $\mu = 1$ 、 $\sigma = 0$ である。

誘起振動双極子による電場を求めてみよう。原点近傍の点電荷を q 、その位置を \mathbf{r}' とすると、双極子能率 \mathbf{P} は

$$\mathbf{P} = q\mathbf{r}' \quad (2.A.8)$$

と書ける。以下、位置 \mathbf{R} の点 A でのこの双極子による場を求める。媒体の誘電率を ϵ とする。 $\mathbf{R} \gg \mathbf{r}'$ より、 $\mathbf{R} \simeq \mathbf{r}$ (\mathbf{r} は位置 \mathbf{r}' と点 A を結ぶ Vector) である。この場合

$$\mathbf{j} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (2.A.9)$$

$$\tilde{\rho} = -\nabla \cdot \mathbf{P} \quad (2.A.10)$$

式 (2.A.5) から (2.A.10) を式 (2.A.1) から (2.A.4) に代入すると以下の式が得られる。

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\epsilon}{\tilde{c}} \dot{\mathbf{E}} = \frac{4\pi}{\tilde{c}} \dot{\mathbf{P}} \quad (2.A.11)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{\tilde{c}} \dot{\mathbf{H}} = 0 \quad (2.A.12)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \nabla \cdot \mathbf{P} \quad (2.A.13)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (2.A.14)$$

ただし, $\dot{} = \partial/\partial t$ は時間微分を表す。

いま、ベクトルポテンシャル \mathbf{A} を導入して

$$\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.A.15)$$

とおくと、式 (2.A.14) は常に成立する。式 (2.A.12) より、

$$\nabla \times \left(\mathbf{E} + \frac{1}{\tilde{c}} \dot{\mathbf{A}} \right) = 0 \quad (2.A.16)$$

である。したがって、スカラーポテンシャル ϕ を用いて

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{\tilde{c}} \dot{\mathbf{A}} - \nabla \phi \quad (2.A.17)$$

とおくと、式 (2.A.12) は自動的に成立する。

残っている式 (2.A.11) と (2.A.13) より、

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{\epsilon}{\tilde{c}^2} \ddot{\mathbf{A}} - \nabla (\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{\epsilon}{\tilde{c}} \dot{\phi}) = -\frac{4\pi}{\tilde{c}} \dot{\mathbf{P}} \quad (2.A.18)$$

$$\nabla^2 \phi - \frac{\epsilon}{\tilde{c}^2} \ddot{\phi} + \frac{1}{\tilde{c}} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{\epsilon}{\tilde{c}} \dot{\phi}) = \frac{4\pi}{\epsilon} \nabla \cdot \mathbf{P} \quad (2.A.19)$$

と書ける。これらの式を用いて式 (2.A.11)–(2.A.14) から \mathbf{H} , \mathbf{E} を求めるのは、Lorentz 条件

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{\epsilon}{\tilde{c}} \dot{\phi} = 0 \quad (2.A.20)$$

を満たす \mathbf{A} と ϕ を

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{\epsilon}{\tilde{c}} \ddot{\mathbf{A}} = -\frac{4\pi}{\tilde{c}} \dot{\mathbf{P}} \quad (2.A.21)$$

$$\nabla^2 \phi - \frac{\epsilon}{\tilde{c}} \ddot{\phi} = \frac{4\pi}{\epsilon} \nabla \cdot \mathbf{P} \quad (2.A.22)$$

から求めることに帰着する。

ここで、

$$\mathbf{A} \equiv \frac{1}{\tilde{c}} \dot{\mathbf{\Pi}} \quad (2.A.23)$$

$$\phi \equiv -\frac{1}{\epsilon} \nabla \cdot \Pi \quad (2.A.24)$$

で定義する Hertz ベクトル Π を用いると, Lorentz 条件 (2.A.20) が成立する。式 (2.A.21) と (2.A.22) は共に

$$\nabla^2 \Pi - \frac{\epsilon}{\tilde{c}^2} \ddot{\Pi} = -4\pi \mathbf{P} \quad (2.A.25)$$

となる。この式の解は

$$\Pi = \frac{P(t - r/\tilde{c}')}{r} \mathbf{e} \quad (2.A.26)$$

で与えられる。ここで、 \mathbf{e} は P の方向の単位ベクトルである。

.....

Hertz ベクトル (2.A.26 は以下のようにして求められる。いま、 \mathbf{P} を

$$\mathbf{P} \equiv P(t)\delta(\mathbf{r})\mathbf{e} \quad (2.A.27)$$

とする。II の \mathbf{e}_x 成分を $\psi(\mathbf{r}, t)$ とおくと、式 (2.A.25) より

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) - \frac{\epsilon}{\tilde{c}^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(\mathbf{r}, t) = -4\pi P(t)\delta(\mathbf{r}) \quad (2.A.28)$$

が得られる。Fourier 変換

$$\psi(\mathbf{r}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\mathbf{r}, t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.A.29)$$

$$P(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.A.30)$$

を用いて式 (2.A.28) を

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}, \omega) + k^2 \psi(\mathbf{r}, \omega) = -4\pi P(\omega) \delta(\mathbf{r}) \quad (2.A.31)$$

と変換する。ここで、

$$k^2 \equiv \epsilon \omega^2 / \tilde{c}^2 \quad (2.A.32)$$

である。

ψ は原点のまわりで球対称であるとするとき式 (2.A.31) は

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi) + k^2 \psi = -4\pi P(\omega) \delta(\mathbf{r}) \quad (2.A.33)$$

と書ける。 $r \neq 0$ では右辺は0である。したがって、 $r\psi = Af(r)$ とおき、 $f(r)$ を求めると、 $f(r) = \exp(-ikr)$ となる。ここから

$$\psi = A \frac{\exp(-ikr)}{r} \quad (2.A.34)$$

と表される。A は原点で ψ が式 (2.A.33) を満たすように決定する。結果は $A = P(\omega)$ である。結果として、

$$\psi(\mathbf{r}, \omega) = P(\omega) \frac{\exp(-ikr)}{r} \quad (2.A.35)$$

となる。Fourier 逆変換

$$\begin{aligned} \psi(r, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} P(\omega) \frac{\exp(-ikr)}{r} \exp(i\omega t) d\omega \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} P(\omega) \frac{\exp[i\omega(t - r/\tilde{c}')] }{r} d\omega \end{aligned} \quad (2.A.36)$$

より、

$$\psi(r, t) = P(t - r/\tilde{c}')/r \quad (2.A.37)$$

が得られる。 e_y, e_z 成分についても e_x 成分と同様であり、それら3方向の式を纏めると式 (2.A.26) となる。

.....

式 (2.A.26) を

$$\Pi = \frac{\{P\}}{r} \mathbf{e} \quad \text{or} \quad \Pi = \frac{\{\mathbf{P}\}}{r} \quad (2.A.38)$$

と書くことにする。ただし、 \tilde{c}' は誘電率 ϵ の媒体中での光速とする。媒体の屈折率を \tilde{n} とすると

$$\tilde{c}' = \tilde{c}/\tilde{n}, \quad \epsilon = \tilde{n}^2 \quad (2.A.39)$$

である。式 (2.A.15)、(2.A.17)、(2.A.23) と (2.A.24) より、

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\tilde{c}} \nabla \times \dot{\Pi} \quad (2.A.40)$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon} \nabla \times \nabla \times \Pi - \frac{4\pi}{\epsilon} \mathbf{P} \quad (2.A.41)$$

となる。原点近傍以外 ($r \neq 0$) では、 $\mathbf{P} = 0$ であるから、

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon} \nabla (\nabla \cdot \Pi) - \frac{1}{\tilde{c}^2} \ddot{\Pi} \quad (2.A.42)$$

である。式 (2.A.26) を式 (2.A.40) と (2.A.42) に代入して、具体的に計算すると、

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \{\dot{\mathbf{P}}\})}{\tilde{c}'^2 r^3} + \frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \{\mathbf{P}\}) + 2\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \{\dot{\mathbf{P}}\})}{\tilde{c}' r^4} + \frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \{\mathbf{P}\}) + 2\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \{\mathbf{P}\})}{r^5} \right] \quad (2.A.43)$$

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{\tilde{c}} \left(\frac{\mathbf{r} \times \{\ddot{\mathbf{P}}\}}{\tilde{c}' r^2} + \frac{\mathbf{r} \times \{\dot{\mathbf{P}}\}}{r^3} \right) \quad (2.A.44)$$

となる。 $r \gg \lambda$ (λ : 波長) のとき

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \{\ddot{\mathbf{P}}\})}{\tilde{c}'^2 r^3} \quad (2.A.45)$$

$$\mathbf{H} = -\frac{\mathbf{r} \times \{\dot{\mathbf{P}}\}}{\tilde{c} \tilde{c}' r^2} \quad (2.A.46)$$

である。

次に以上の結果から、Rayleigh 比 R_θ を求める。

\mathbf{P} を x 方向にとり、 \mathbf{r} 方向の単位ベクトルを \mathbf{e}_r 、 x 方向と \mathbf{r} 方向のなす角を θ_x とすると

$$\mathbf{r} = r \mathbf{e}_r \quad (2.A.47)$$

$$\mathbf{e} = \cos \theta_x \mathbf{e}_r - \sin \theta_x \mathbf{e}_{\theta_x} \quad (2.A.48)$$

である。したがって、式 (2.A.45) より

$$\mathbf{E} = \frac{\{\ddot{\mathbf{P}}\} \sin \theta_x}{\epsilon \tilde{c}'^2 r} \mathbf{e}_{\theta_x} \equiv E_{\theta_x} \mathbf{e}_{\theta_x} \quad (2.A.49)$$

$$E_{\theta_x} = \frac{\{\ddot{\mathbf{P}}\} \sin \theta_x}{\tilde{c}^2 r} \quad (2.A.50)$$

が得られる。また、式 (2.A.46) より

$$\mathbf{H} = \frac{\{\ddot{P}\}\sin\theta_x}{\tilde{c}\tilde{c}'r} \mathbf{e}_\phi \equiv H_\phi \mathbf{e}_\phi \quad (2.A.51)$$

$$H_\phi = \frac{\{\ddot{P}\}\sin\theta_x}{\tilde{c}\tilde{c}'r} = \tilde{n}E_{\theta_x} \quad (2.A.52)$$

となる。

r 方向に単位面積を通過するエネルギーを表す Poynting ベクトル \mathbf{S} は

$$\mathbf{S} \equiv \frac{\tilde{c}}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{H} \quad (2.A.53)$$

で定義され、

$$\mathbf{S} = \frac{\tilde{n}\tilde{c}}{4\pi} E_{\theta_x}^2 \mathbf{e}_r = \frac{\tilde{n}\{\ddot{P}\}^2 \sin^2\theta_x}{4\pi\tilde{c}^3 r^2} \mathbf{e}_r \quad (2.A.54)$$

と計算できる。時間平均をとると

$$\bar{S} = \frac{\tilde{n}\tilde{c}}{4\pi} \overline{E_{\theta_x}^2} \equiv \frac{\tilde{n}\tilde{c}}{8\pi} I \quad (2.A.55)$$

となる。この式は強度 I の定義を与える。 $I = 2\overline{E_{\theta_x}^2}$ 、 $E_{\theta_x} = E_{0\theta_x} \exp(i\omega t)$ と書けるとき、

$$I = E_{0\theta_x}^2 \quad (2.A.56)$$

である。

入射光が x 方向のみの電気ベクトルを持つ平面偏光のとき、 $\mathbf{E}^0 = \mathbf{E}_0^0 \times \exp(i\omega t)$ (z 方向) とすると

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}_0^0 \exp(i\omega t) \quad (2.A.57)$$

と書ける。ここで、 α はスカラー分極率とする。式 (2.A.50) より

$$E_{\theta_x} = -\frac{\sin\theta_x}{\tilde{c}^2 r} \omega^2 \alpha E_0^0 \exp[i\omega(t - r/\tilde{c}')] \quad (2.A.58)$$

である。したがって、式 (2.A.56) より

$$I = \alpha^2 (E_0^0)^2 \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \frac{\sin^2\theta_x}{r^2} \quad (2.A.59)$$

が得られる。この式は、入射光強度 $I_0 = (E_0^0)^2$ より

$$\frac{I}{I_0} = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \alpha^2 \frac{\sin^2 \theta_x}{r^2} \quad (2.A.60)$$

と書ける。

入射光が自然光 (非偏光) の場合、入射光の方向を z 軸とすると、 \mathbf{E}^0 、 \mathbf{P} は x 軸と y 軸の成分を持つ。この場合、

$$\mathbf{S} = \frac{\tilde{n}\tilde{c}}{4\pi} (E_{\theta_x}^2 + E_{\theta_y}^2) \mathbf{e}_r \quad (2.A.61)$$

であり、

$$\bar{S} = \frac{\tilde{n}\tilde{c}}{4\pi} (\overline{E_{\theta_x}^2} + \overline{E_{\theta_y}^2}) \equiv \frac{\tilde{n}\tilde{c}}{8\pi} I \quad (2.A.62)$$

となる。したがって、

$$I = 2(\overline{E_{\theta_x}^2} + \overline{E_{\theta_y}^2}) = (E_{0\theta_x}^2 + E_{0\theta_y}^2) \quad (2.A.63)$$

となる。 $I_0 = 2(E_0^0)^2$ より

$$\frac{I}{I_0} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4 r^2} (\sin^2 \theta_x + \sin^2 \theta_y) = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.A.64)$$

を得ることができる。ここで、 θ は \mathbf{r} と z 軸 (入射光方向) のなす角で、散乱角と呼ばれる。

散乱体積 V 中に N 個の独立で等価な等方散乱体があるとする

$$\frac{I}{I_0} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4 r^2} N (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.A.65)$$

である。ここで、Rayleigh 比 R_θ を

$$R_\theta \equiv \frac{I}{V I_0} \frac{r^2}{1 + \cos^2 \theta} \quad (2.A.66)$$

と定義する。したがって、

$$R_\theta = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} \frac{N}{V} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} \rho \quad (2.A.67)$$

と表される。 $\rho \equiv N/V$ は散乱体の数密度である。

2.B 揺らぎと光散乱

溶液中に体積 V の領域を考える．領域 V の径は入射光波長に比べて小さく，分子多数を含むのに十分な大きさとする．この領域の瞬間的過剰誘電率 $\Delta\epsilon$ は

$$\Delta\epsilon = \epsilon - \langle\epsilon\rangle \quad (2.B.1)$$

と書ける．この体積 V をもつ領域を， $\Delta\epsilon$ をもつ粒子と見なすと，補遺 2.A の議論がそのまま適用できる．瞬間的過剰分極率を $\Delta\alpha = \alpha - \langle\alpha\rangle$ とすると、

$$\Delta\alpha = \frac{V}{4\pi}\Delta\epsilon = \frac{V}{2\pi}\tilde{n}\Delta\tilde{n} \quad (2.B.2)$$

である．ここで $\langle\rangle$ は平均値を表す．したがって，式 (2.A.67) の α^2 を $(\Delta\alpha)^2$ (時間平均) で， ρ を V^{-1} で置き換え，時間平均=Ensemble 平均とすると，Rayleigh 比は

$$R_{\theta}^* = \frac{2\pi^2\tilde{n}^2V}{\lambda^4}\langle(\Delta\tilde{n})^2\rangle \quad (2.B.3)$$

と表される． R_{θ}^* は溶質、溶媒による散乱全てを含んでいる． R_{θ}^* を求めるには、密度および組成のゆらぎによる \tilde{n} のゆらぎを求めればよい．

まず、 R_{θ}^* の一般式を導く．系は、温度 T と圧力 p が一定で、主溶媒 (Species 0) の分子数は一定とする．この系では、エネルギー E 、体積 V 、化学種 r の分子数 (N_1, N_2, \dots, N_r) はそれぞれの平均値 $\langle E\rangle, \langle V\rangle, \langle N_1\rangle, \dots, \langle N_r\rangle$ のまわりで揺らぐ．系を規定する独立な状態変数は、 $T, p, N_0, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r$ である．これを Hybrid Ensemble と云う．

$$\begin{aligned} \mathbf{N} &= N_0, N_1, \dots, N_r \\ \mathbf{N}' &= N_1, N_2, \dots, N_r \\ \boldsymbol{\mu}' &= \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r \end{aligned} \quad (2.B.4)$$

と書くことにする．

Hybrid Ensemble に対する分配関数 $\Gamma(T, p, N_0, \boldsymbol{\mu}')$ は

$$\Gamma(T, p, N_0, \boldsymbol{\mu}') = \sum_V \sum_{\mathbf{N}' \geq 0} e^{-pV/kT} e^{\mathbf{N}' \cdot \boldsymbol{\mu}' / kT} Q(T, V, \mathbf{N}) \quad (2.B.5)$$

と書ける。ここで、 Q は N が一定の閉じた系に対する分配関数 (Canonical Ensemble) である。 Q は Helmholtz 自由エネルギー A と

$$A = -kT \ln Q \quad (2.B.6)$$

の関係がある。与えられた T 、 p 、 N_0 、 μ' の下で、系が V 、 N' をとる確率 $P(V, N'; T, p, N_0, \mu')$ は

$$P(V, N') = \Gamma^{-1} \exp\left[(-pV + \sum_{i=1}^r N_i \mu_i - A)/kT\right] \quad (2.B.7)$$

$$A \equiv A(T, V, N) \quad (2.B.8)$$

で与えられる。 $(-pV + \sum N_i \mu_i - A)$ を $\langle V \rangle$ 、 $\langle N_i \rangle$ のまわりで展開する。ここで、 $\Delta V = V - \langle V \rangle$ 、 $\Delta N_i = N_i - \langle N_i \rangle$ とおく。 ΔV 、 ΔN_i は小さく、最確値 (most probable value) のまわりに Gauss 分布するとしてよい。高次項は無視すると、

$$P(V, N') = C \exp(-\varphi/kT) \quad (2.B.9)$$

$$\begin{aligned} \varphi \equiv & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T, N} (\Delta V)^2 + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial N_i} \right)_{T, V, N_k} \Delta V \Delta N_i \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial^2 A}{\partial N_i \partial N_j} \right)_{T, V, N_k} \Delta N_i \Delta N_j \end{aligned} \quad (2.B.10)$$

となる。ただし、 C は規格化定数である。熱力学関係式より、

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N} = -p, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_k} = \mu_i \quad (2.B.11)$$

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T, N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{1}{\kappa \langle V \rangle} \quad (2.B.12)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial N_i} \right)_{T, V, N_k} &= - \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_k} \\ &= \frac{(\partial V / \partial N_i)_{T, p, N_k}}{(\partial V / \partial p)_{T, N}} = - \frac{V_i}{\kappa \langle V \rangle} \end{aligned} \quad (2.B.13)$$

である。ただし、 V_i は成分 i の部分分子体積であり、 κ は等温圧縮率で

$$\kappa \equiv -\frac{1}{\langle V \rangle} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, N} \quad (2.B.14)$$

で定義される。次の関係

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial N_i \partial N_j} \right)_{T, V, N_k} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_k} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_k} \\ &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{T, p, N_k} \\ &\quad + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, N} \left(\frac{\partial p}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_k} \end{aligned} \quad (2.B.15)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, N} = V_i, \quad m_i = \frac{M_i N_i}{M_0 N_0} \quad (2.B.16)$$

を用いると、

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial N_i \partial N_j} \right)_{T, V, N_k} = \frac{V_i V_j}{\kappa \langle V \rangle} + \frac{M_j}{M_0 N_0} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial m_j} \right)_{T, p, m_k} \quad (2.B.17)$$

と書ける。ここで、 M_0 、 M_j はそれぞれ成分 0 と j の分子量である。

いま、

$$\xi \equiv -\frac{\Delta V}{\langle V \rangle} + \sum_{i=1}^r \frac{V_i \Delta N_i}{\langle V \rangle} \quad (2.B.18)$$

$$x_i \equiv \frac{\Delta N_i}{\langle N_i \rangle} = \frac{\Delta m_i}{\langle m_i \rangle} \quad (i = 1, 2, \dots, r) \quad (2.B.19)$$

とおくと、式 (2.B.13)、(2.B.14)、(2.B.17) より、式 (2.B.10) は

$$\varphi = \frac{V}{2\kappa} \xi^2 + \frac{M_0 N_0}{2} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r \frac{m_i m_j}{M_i} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial m_j} \right)_{T, p, m_k} x_i x_j \quad (2.B.20)$$

と書ける。ただし、 $\langle V \rangle = V$ 、 $\langle m_j \rangle = m_j$ とした。 $P(V, N')$ は変数を V 、 N_i から ξ 、 x_i に変換して、

$$P(\xi, x_1, \dots, x_r) = C \exp \left(-\frac{V}{2\kappa kT} \xi^2 - \frac{M_0 N_0}{2} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r \psi_{ij} x_i x_j \right) \quad (2.B.21)$$

$$\psi_{ij} = \frac{m_i m_j}{M_i k T} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial m_j} \right)_{T,p,m_k} = \frac{m_i m_j}{M_j k T} \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial m_i} \right)_{T,p,m_k} = \psi_{ji} \quad (2.B.22)$$

となる。後述のように、光散乱で必要になるのは $\langle \xi^2 \rangle$ と $\langle x_i x_j \rangle$ である。

以下、 $\langle \xi^2 \rangle$ と $\langle x_i x_j \rangle$ を求める。このためにまず、規格化定数 C を決定する。 ψ_{ij} を要素とする行列 ψ は対称行列であり、直交行列 Q で対角化できる。すなわち、

$$Q^{-1} = Q^T \quad (2.B.23)$$

$$Q^{-1} \psi Q = \Lambda \quad (2.B.24)$$

である。ここで、 Λ は要素 λ_i の対角行列で、 $|\psi| = |\Lambda|$ である。 Q による x の ξ への変換

$$x = Q\xi \quad \xi = \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r \quad (\xi = Q^{-1}x) \quad (2.B.25)$$

を用いると、

$$x^T \psi x = (Q\xi)^T \psi (Q\xi) = \xi^T (Q^T \psi Q) \xi = \xi^T \Lambda \xi \quad (2.B.26)$$

となる。したがって、 P は

$$P = C \exp \left(-\frac{V}{2\kappa k T} \xi^2 - \frac{M_0 N_0}{2} \sum_{i=1}^r \lambda_i \xi_i^2 \right) \quad (2.B.27)$$

と表される。 $\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} P d\xi d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_r = 1$ より

$$C = \left[\frac{V(M_0 N_0 / 2)^r}{2\pi^{r+1} \kappa k T} |\psi| \right]^{1/2} \quad (2.B.28)$$

が求まる。

式 (2.B.27) と (2.B.28) より、

$$\langle \xi^2 \rangle = \frac{\kappa k T}{V} \quad (2.B.29)$$

$$\langle \xi_i^2 \rangle = \frac{1}{M_0 N_0 \lambda_i}, \quad \langle \xi_i \xi_j \rangle = 0 \quad (2.B.30)$$

となる。 $x_i x_j = \sum_k \sum_l Q_{ik} Q_{jl} \xi_k \xi_l$ と書けるので、式 (2.B.30) より、

$$\begin{aligned} \langle x_i x_j \rangle &= \sum_k Q_{ik} Q_{jk} \langle \xi_k^2 \rangle \\ &= \frac{1}{M_0 N_0} \sum_k \frac{Q_{ik} Q_{jk}}{\lambda_k} \end{aligned} \quad (2.B.31)$$

と書ける。ここで、

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{Q_{ik} Q_{jk}}{\lambda_k} &= (\mathbf{Q} \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{Q}^T)_{ij} \\ &= (\boldsymbol{\psi}^{-1})_{ij} = \frac{\psi^{ij}}{|\boldsymbol{\psi}|} \end{aligned} \quad (2.B.32)$$

より、

$$\langle x_i x_j \rangle = \frac{\psi^{ij}}{M_0 N_0 |\boldsymbol{\psi}|} \quad (2.B.33)$$

と表される。ただし、 ψ^{ij} は ψ_{ij} の余因子である。 $\langle x_i x_j \rangle$ は x_i の定義より、組成 (濃度) の揺らぎであることがわかる。

$\langle \xi^2 \rangle$ の意味は次のように得られる。組成一定 ($\Delta N_i = 0$ 、閉じた系) のとき、式 (2.B.18) より、

$$\xi = -\frac{\Delta V}{\langle V \rangle} \quad (2.B.34)$$

である。

$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{\langle V \rangle} = \frac{\sum_{i=0}^r N_i}{V} = \frac{N}{V} \longrightarrow \ln \rho = \ln N - \ln V \quad (2.B.35)$$

より、

$$-\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta \rho}{\rho} \quad (2.B.36)$$

で、

$$\langle \xi^2 \rangle = \frac{\langle (\Delta \rho)^2 \rangle}{\langle \rho \rangle^2} \quad (2.B.37)$$

となる。ここから、 $\langle \xi^2 \rangle$ は組成一定での密度の揺らぎを表すことがわかる。

Hybrid Ensemble において、屈折率 \tilde{n} の変動は

$$\Delta \tilde{n} = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial V} \right)_{T, N} \Delta V + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_k} \Delta N_i \quad (2.B.38)$$

と書ける。 T 、 p 、 N を独立な状態変数としたとき、

$$d\tilde{n} = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{m}} dp + \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{m}} dT + \sum_{i=0}^r \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_k} dN_i \quad (2.B.39)$$

である。この式から、

$$\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial V} \right)_{T, N} = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{m}} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, N} = -\frac{1}{\kappa V} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{m}} \quad (2.B.40)$$

および、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_k} &= \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_k} + \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{m}} \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_k} \\ &= \frac{M_i}{M_0 N_0} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i} \right)_{T, p, m_k} + \frac{V_i}{\kappa V} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{m}} \end{aligned} \quad (2.B.41)$$

が得られる。式 (2.B.38)、(2.B.40)、(2.B.41) より、

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{n} &= -\frac{\Delta V}{\kappa V} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{m}} + \frac{1}{\kappa V} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{m}} \sum_{i=1}^r V_i \Delta N_i \\ &\quad + \frac{1}{M_0 N_0} \sum_{i=1}^r M_i \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i} \right)_{T, p, m_k} \Delta N_i \\ &= \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{m}} \xi + \sum_{i=1}^r m_i \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i} \right)_{T, p, m_k} x_i \end{aligned} \quad (2.B.42)$$

と書ける。

この式と式 (2.B.29) および (2.B.33) より、

$$\begin{aligned} \langle (\Delta \tilde{n})^2 \rangle &= \frac{1}{\kappa^2} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{m}}^2 \langle \xi^2 \rangle \\ &\quad + \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r m_i m_j \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i} \right)_{T, p, m_k} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_j} \right)_{T, p, m_k} \langle x_i x_j \rangle \\ &= \frac{kT}{\kappa V} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{m}}^2 \\ &\quad + \frac{1}{M_0 N_0} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r m_i m_j \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i} \right)_{T, p, m_k} \times \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_j} \right)_{T,p,m_k} \frac{\psi^{ij}}{|\psi|} \quad (2.B.43)$$

を得ることができる。この式を式 (2.B.3) に代入して、

$$\begin{aligned} R_{\theta}^* &= \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2 kT}{\lambda^4 \kappa} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T,m}^2 \\ &+ \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2 V}{\lambda^4 M_0 N_0} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r m_i m_j \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i} \right)_{T,p,m_k} \times \\ &\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_j} \right)_{T,p,m_k} \frac{\psi^{ij}}{|\psi|} \end{aligned} \quad (2.B.44)$$

の最終結果が得られる。右辺の第1項は密度揺らぎによる散乱 $R_{\theta,0}$ を表し、第2項は濃度揺らぎによる散乱 R_{θ} を表しており

$$R_{\theta}^* = R_{\theta,0} + R_{\theta} \quad (2.B.45)$$

と書かれる。

通常、高分子溶液からの散乱では濃度揺らぎによる散乱が主たる対象になる。成分0の質量濃度 $c_0 = M_0 N_0 / N_A V$ (g/ml) を用いると、この濃度散乱 R_{θ} は

$$R_{\theta} = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2}{N_A \lambda^4 c_0} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r m_i m_j \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i} \right)_{T,p,m_k} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_j} \right)_{T,p,m_k} \frac{\psi^{ij}}{|\psi|} \quad (2.B.46)$$

と表すことができる。成分 i ($i=1, 2, \dots, r$) の化学ポテンシャル μ_i は一般に

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + kT \ln \gamma_i m_i \quad (2.B.47)$$

と表される。ただし、 γ_i は活量係数である。稀薄溶液の場合は、 γ_i は

$$\ln \gamma_i = M_i \left(\sum_{j=1}^r B_{ij} m_j + \sum_{j=1}^r \sum_{k=1}^r B_{ijk} m_j m_k + \dots \right) \quad (2.B.48)$$

と展開できる。 $m_1, m_2, \dots, m_r \rightarrow 0$ の極限で、 $\gamma_i \rightarrow 1$ である。式 (2.B.47) より、式 (2.B.22) の ψ_{ij} を計算し、式 (2.B.46) に代入すれば R_{θ} が求められる。

[二成分系の場合]

成分 0 を主溶媒、成分 1 を高分子溶質とする 2 成分系では、式 (2.B.46) 中の $\psi^{ij} / |\psi|$ は

$$\frac{\psi^{ij}}{|\psi|} = \frac{M_1 kT}{m_1^2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} \right)_{T,p}^{-1} \quad (2.B.49)$$

となり、 R_θ は

$$R_\theta = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2 M_1 kT}{N_A \lambda^4 c_0} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1} \right)_{T,p}^2 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} \right)_{T,p}^{-1} \quad (2.B.50)$$

となる。Gibbs-Duhem の式 (1.94) より、

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} \right)_{T,p} = -\frac{N_0}{N_1} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial m_1} \right)_{T,p} \quad (2.B.51)$$

である。質量濃度 c ($\equiv c_1$) は

$$c = \frac{M_1 N_1}{N_A V} = \frac{M_0 N_0}{N_A V} m_1 \quad (2.B.52)$$

であり、また、

$$m_1 = \frac{M_1 N_1}{M_0 N_0}, \quad V = N_0 V_0 + N_1 V_1 \quad (2.B.53)$$

であるので

$$\left(\frac{\partial}{\partial m_1} \right)_{T,p} = \frac{c_0 N_0 V_0}{V} \left(\frac{\partial}{\partial c} \right)_{T,p} \quad (2.B.54)$$

と書ける。

したがって、式 (2.B.50) を書き換えると、

$$R_\theta = -\frac{2\pi^2 \tilde{n}^2 RT V_0 c}{N_A \lambda^4} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)_{T,p}^2 / \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial c} \right)_{T,p} \quad (2.B.55)$$

となる。更に書き換えるところの式は

$$\frac{Kc}{R_\theta} = -\frac{1}{V_0 RT} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial c} \right)_{T,p} \quad (2.B.56)$$

$$K \equiv \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)_{T,p}^2 \quad (2.B.57)$$

と表される。ここで、 K は光学定数と呼ばれる量である。 μ_0 は浸透圧 π と次の関係にある。

$$\mu_0 - \mu_0^\circ = -V_0^\circ \pi = -V_0^\circ RT \left(\frac{c}{M} + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots \right) \quad (2.B.58)$$

ここで、 A_2 は第 2 ビリアル係数、 A_3 は第 3 ビリアル係数である。したがって、

$$\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial c} \right)_{T,p} = -V_0^\circ \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right)_{T,p} = -V_0^\circ RT \left(\frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \right) \quad (2.B.59)$$

この式を式 (2.B.56) に代入すると、

$$\frac{Kc}{R\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \quad (2.B.60)$$

が得られる。ただし、 $V_0 \simeq V_0^\circ$ とした。この式は高分子の特性解析に用いられる基本式である。

[Flory-Huggins 理論を基礎とする光散乱式]

溶媒成分 0 と高分子成分 1 の 2 成分系に対して、Flory-Huggins 理論を基礎とした現象論によると、成分 0 の化学ポテンシャル μ_0 と成分 1 の化学ポテンシャル μ_1 はそれぞれ式 (2.50) と (2.51) で与えられる。それらは成分 1 の体積分率 ϕ_1 の函数として表されている。式 (2.B.56) において、質量濃度 c を ϕ_1 に変換すると、

$$\frac{K_\phi V_0 \phi_1}{R\theta} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial \phi_1} \right)_{T,p} \quad (2.B.61)$$

となる。ここで、 K_ϕ は

$$K_\phi = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial \phi_1} \right)^2 \quad (2.B.62)$$

である。この式 (2.B.61) に式 (2.50) を代入すると、

$$\chi + \frac{1}{2} \phi_1 \frac{\partial \chi}{\partial \phi_1} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1 - \phi_1} + \frac{1}{P_1 \phi_1} - \frac{K_\phi V_0}{R\theta} \right) \quad (2.B.63)$$



図 2.21 Maurice Loyal Huggins (1897/9/19–1981/12/17)



Paul J. Flory

図 2.22 Paul John Flory (1910/6/19–1985/9/8)

が得られる。

したがってこれらの式から、光散乱測定によって $(\partial\mu_0/\partial\phi_1)_{T,p}$ (あるいは $(\partial\mu_1/\partial\phi_1)_{T,p}$) および χ が求められることが解る。さらに相分離が起こる系では、 $(\partial^2\Delta G/\partial\phi_1^2)_{T,p} = \partial\mu_1/\partial\phi_1)_{T,p}$ が 0 になる温度として尖点 (Spinodal) 温度 T_{sp} が決定できる。 $T = T_{sp}$ では、 $1/R_\theta = 0$ で、散乱光強度が無限大になる。具体的には、 ϕ_1 一定で T を変化させて R_θ を測定し、 $(K_\phi V_0 \phi_1 / R_\theta) \rightarrow 0$ へ外挿することにより、 T_{sp} が決定できる。

2.C 関連する人々 (溶液論・光散乱理論)



Joseph E. Mayer

☒ 2.23 Joseph Edward Mayer (1904/2/5–1983/10/15)



John G. Kirkwood

☒ 2.24 John Gamble Kirkwood (1907/5/30–1959/8/9)

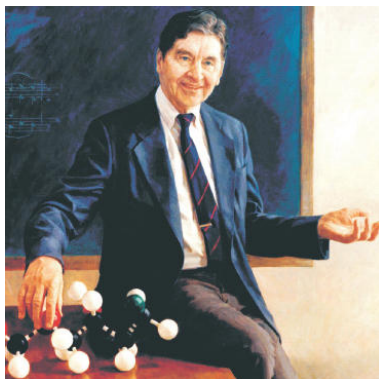


図 2.25 Walter Hugo Stockmayer (1914/4/7–2004/5/9)



図 2.26 Bruno Hasbrouck Zimm (1920/10/31–2005/11/26)

参考文献

1. 倉田道夫、「高分子工業化学 III」, 朝倉書店、1975.
2. R. Koningsveld, W. H. Stockmayer, and E. Nies, “*Polymer Phase Diagrams*,” Oxford University Press, Oxford, 2001.
3. 齊藤信彦、「高分子物理学」改訂版、裳華房、1967.
4. M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, **9**, 440 (1941); *Ann. New York Acad. Sci.*, **43**, 1 (1942).
5. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **9**, 660 (1941); *ibid.*, **10**, 51 (1942).
6. A. R. Shultz and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4760 (1952).
7. H. Fujita and Y. Einaga, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **12**, 75 (1987).
8. H. Tompa, “*Polymer Solutions*,” Butterworths Scientific Publications, London, 1956.
9. R. Koningsveld, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **6**, 325 (1968).
10. R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, and A. R. Shultz, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **8**, 1261 (1970).
11. R. Koningsveld and L. A. Kleintjens, *Macromolecules*, **4**, 637 (1971).
12. Y. Einaga, S. Ohashi, Z. Tong, and H. Fujita, *Macromolecules*, **17**, 527 (1984).
13. N. Takano, Y. Einaga, and H. Fujita, *Polym. J.*, **17**, 1123 (1985).
14. Y. Einaga, Z. Tong, and H. Fujita, *Macromolecules*, **18**, 2258 (1985).

3章 高分子多成分溶液の相平衡

高分子は一般に分子量分布を持っているので、多種類の高分子と溶媒から成る系は勿論のこと、1種類の高分子と溶媒から成る系も一般に多成分系である。このうち、後者は化学的には2成分溶液と見なされるので、特に準2成分系 (quasibinary system) と呼ばれる。この章では、多成分系に対する一般論を述べた後、準2成分高分子溶液を取り扱い、ついで同種の単分散高分子2成分と溶媒から成る3成分系について説明する。

3.1 一般論

溶媒成分0と q 個の高分子成分(成分1、2、 \dots 、 q)から成る系を考える。前章と同様、高分子成分 i の相対鎖長 P_i をそのモル体積 V_i から V_i/V_0 で定義する。ここで、 V_0 は溶媒成分のモル体積である。 V_i 、 V_0 はいずれも純状態の値をとることにする。また、それらは温度 T に依らないものとする。(実際には、ある特定の温度の値を用いる。)系の体積 V は

$$V = V_0(n_0 + \sum_{i=1}^q P_i n_i) \quad (3.1)$$

と表せる。ただし、 n_0 と n_i は成分0と成分 i の物質質量(単位はモル)である。系の組成は、成分 i の体積分率 ϕ_i を

$$\phi_i \equiv \frac{V_i n_i}{V} \quad (3.2)$$

で定義して、 q 個の $\phi_i (i = 1, 2, \dots, q)$ で表せる。 ϕ_i はまた、

$$\phi_i = \frac{n_i P_i}{n_0 + \sum_{j=1}^q P_j n_j} \quad (3.3)$$

と書ける。溶液中の全溶質高分子の体積分率 ϕ は

$$\phi = \sum_{i=1}^q \phi_i \quad (3.4)$$

である。また、溶質混合物中の高分子成分 i の体積分率 ξ_i は

$$\xi_i = \frac{\phi_i}{\phi} \quad (3.5)$$

と書ける。 $\sum_{i=1}^q \xi_i = 1$ である。溶液組成は q 個の ϕ_i の代わりに、 ϕ と $q-1$ 個の ξ_i を用いて表すことができる。以下、前者を $[\phi_i]$ で、後者を $[\xi_i]$ でまとめて表すことにする。

いま、系が平衡 2 相から成っているとき、第 1 章の式 (1.104) より、

$$\mu_i(T, p, [\phi'_i]) = \mu_i(T, p, [\phi''_i]) \quad (i = 0, 1, 2, \dots, q) \quad (3.6)$$

が成り立つ。この式はまた、

$$\mu_i(T, p, \phi', [\xi'_j]) = \mu_i(T, p, \phi'', [\xi''_j]) \quad (i = 0, 1, 2, \dots, q) \quad (3.7)$$

と書くことができる。系の Gibbs 自由エネルギー G あるいは各成分の化学ポテンシャル $\mu_i (i = 0, 1, 2, \dots, q)$ が与えられればこれらの式から共存組成が計算できる。

尖点は

$$J_{\text{sp}} \equiv \begin{vmatrix} G_{11} & G_{12} & \cdots & G_{1q} \\ G_{21} & G_{22} & \cdots & G_{2q} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{q1} & G_{q2} & \cdots & G_{qq} \end{vmatrix} \\ = \begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \cdots & \mu_{1q} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \cdots & \mu_{2q} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mu_{q1} & \mu_{q2} & \cdots & \mu_{qq} \end{vmatrix} \\ = 0 \quad (3.8)$$

から求められる。ここで、

$$G_{ij} \equiv \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \phi_i \partial \phi_j} \right)_{T,p,\phi_k (k \neq i, k \neq j)} \quad (3.9)$$

$$\mu_{ij} \equiv \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \phi_j} \right)_{T,p,\phi_k (k \neq j)} \quad (3.10)$$

である。式 (3.8) の導出には系あるいは各相の安定性の考察¹を必要とする。詳細は補遺 3.B を参照されたい。

臨界点は式 (3.8) と次式から成る連立方程式を用いて求めることができる。

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial J_{sp}}{\partial \phi_1} & \frac{\partial J_{sp}}{\partial \phi_2} & \cdots & \frac{\partial J_{sp}}{\partial \phi_q} \\ G_{21} & G_{22} & \cdots & G_{2q} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{q1} & G_{q2} & \cdots & G_{qq} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.11)$$

以下では、図の助けを借りて多成分系の相平衡の特徴を述べる。なお、多成分系は図示できないので、3成分系の図を用いる。² 図 3.1 は成分 0、1、2 から成る 3 成分系の gibbs 自由エネルギー G の例である。一般に、相分離を起こしている系では G の曲面には凹凸があり、鞍部を有する。図の例は成分 0 と 2 の 2 成分系で 2 相分離が起こり、成分 0 と 1 および 1 と 2 の各 2 成分系では均一な 1 相が安定な場合を示している。いま、この G の曲面に下から平面を接せしめたとき、両者は 2 点 (この図では B' と D') で接する。これら 2 点の組成をそれぞれ (ϕ'_1, ϕ'_2) 、 (ϕ''_1, ϕ''_2) とする。底面の三角形で、各純成分を表す頂点からの縦軸と上記の共通接平面との交点はこれら 2 つの組成における各成分の化学ポテンシャル $\mu_i (i = 0, 1, 2)$ を与える。前章の 2 成分系の場合と同様に、

$$\mu_i(\phi'_1, \phi'_2) = \mu_i(\phi''_1, \phi''_2) \quad (i = 0, 1, 2) \quad (3.12)$$

が成り立つ。この式は相平衡条件 (3.6) を満たしており、2 つの接点で与えられる組成をもつ 2 相が平衡していることが解る。

共通接平面の傾きを変えていくと、共存する 2 つの相の組成は移動していく。それらの相を表す点を結んだ線 (図中の A'B'C'D'E') が共存曲線

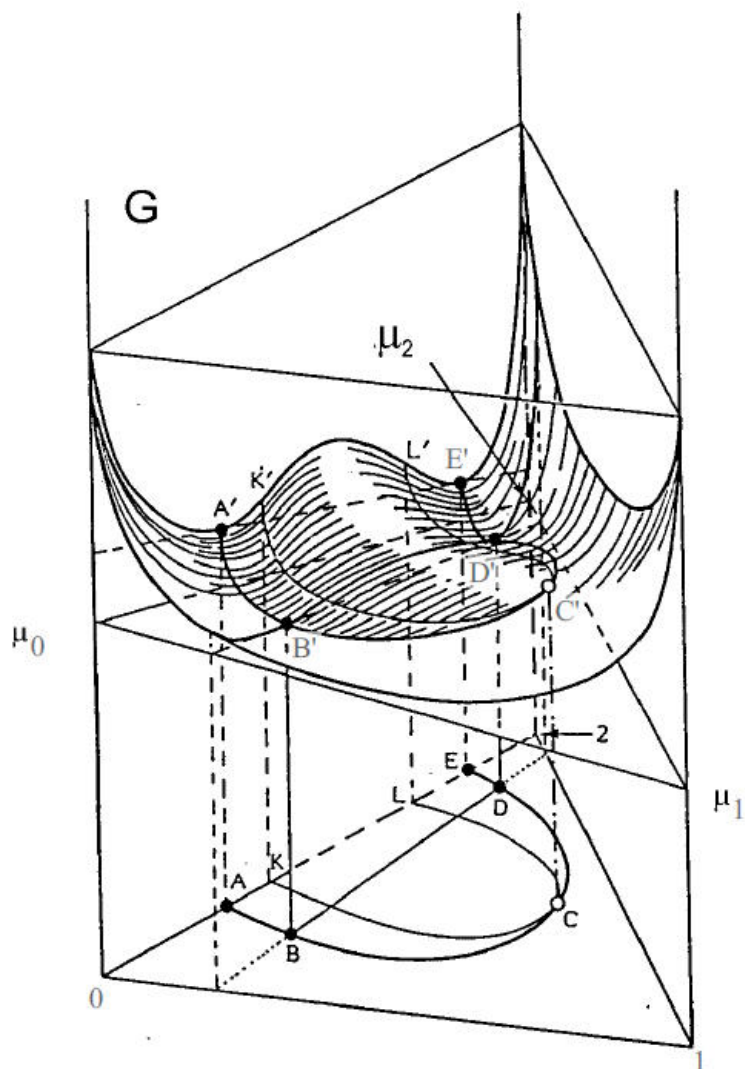


図 3.1 Gibbs 自由エネルギー面

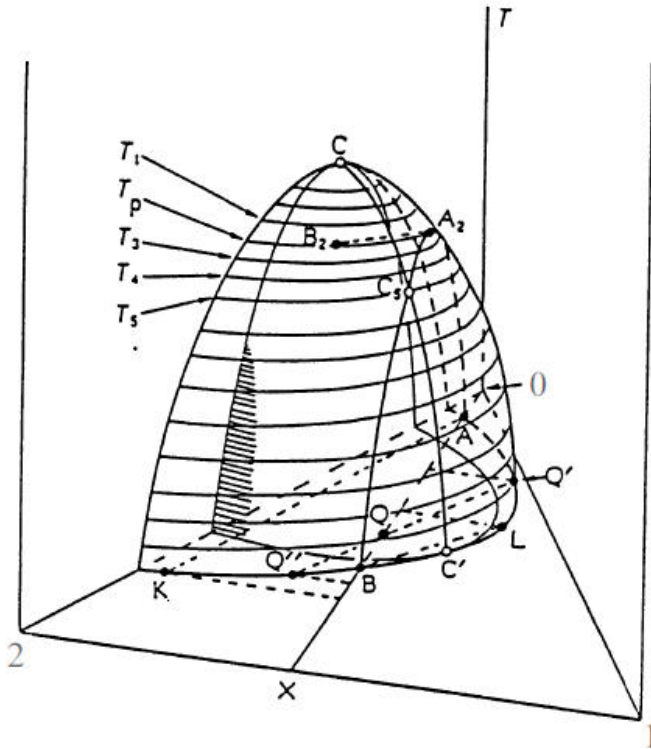


図 3.2 3次元相図

である。また、2成分系の場合と同様、 G の曲面における変曲点を結ぶ線(図中 $K'C'L'$)が尖点曲線である。共存曲線と尖点曲線はある点 C' で接する。この点が臨界点である。2成分系と異なる点は、共存曲線、尖点曲線、臨界点が1つの温度でも定義されることである。これらの線および点を三角相図の底面に射影した結果がその特定の温度における相図を与える。

温度 T の異なるそのような相図を積み重ねると図3.2に示すような3次元の相図が得られる。この図では、共存曲面と尖点曲面が示してある。線 CC_5C' は臨界点を結ぶ線、すなわち、臨界線(critical line)である。いま、成分1と2をある比率で混ぜた混合物の組成を点 X で表すことにする。この混合物溶液の曇点曲線は、濃度軸 OX と温度 T 軸から定義される面で共

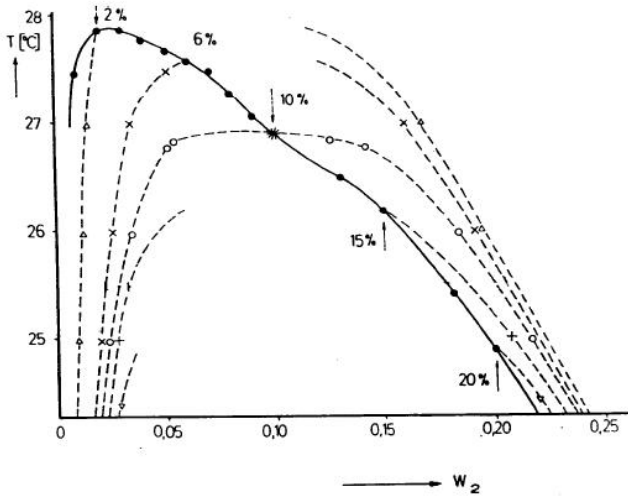


図 3.3 アタクチックポリスチレン+シクロヘキサン系の曇点曲線と共存曲線

共存曲面を切った線(図では AA_2C_5B) で与えられる。点 A_2 は曇点(沈澱点)で、それに対する共存組成を表す点は陰点 B_2 である。また、曇点 A に対する陰点は K である。(陰点は実測できない。) 通常、曇点曲線は濃度軸 OX を横軸に、温度軸 T を縦軸にとり、2次元グラフで表される。濃度が点 Q で表される混合物溶液が相分離し、点 Q' と Q'' で表される2相が平衡状態で存在しているとす。このとき、一般に連結線 $Q'Q''$ は濃度軸 OX とは一致しない。横軸 OX 、縦軸 T をとった2次元表記では、 Q' あるいは Q'' のような相は図に示すようにそれらの点から線 OX に下ろした垂線の足が与える点で表される。したがって、それらの点を結んだ共存曲線と曇点曲線は一般には一致しない。

曇点曲線と共存曲線の実験結果の一例を挙げる。図 3.3 は、上で例示した3成分系ではなく、次に述べる準2成分系に属する系である。溶質は分子量分布が最確分布である多分散のアタクチックポリスチレンで、溶媒はシクロヘキサンである。³ この図では濃度変数として体積分率ではなく、重量分率 w_2 を用いているが、それは重要ではない。図中の実線は曇点曲線を示す。その曲線上に具体的に数値を示している種々の濃度を持つ母溶

液 (mother solution) から相分離させて得た共存 2 相の組成から求めた共存曲線が図中の破線である。共存曲線は相分離前の母溶液の濃度によって大きく変わることが分かる。また、それらは曇点曲線から大きく離れている。温度を上げていくと共存曲線の半分は最終的に曇点曲線に至る。残る半分は、図には示していないが、陰点曲線 (shadow curve) に到達する。なお、母溶液が臨界点に相当しているとき、共存曲線は臨界点を通して濃度の全領域で繋がっている。それ以外では、共存曲線の低濃度側と高濃度側の部分は曇点曲線と陰点曲線の間隙の部分だけ離れている。臨界点の温度は曇点曲線が極大になる温度ではないことに注意を要する。なお、2 成分系の場合は、曇点曲線、陰点曲線、共存曲線は全て一致して 1 本の曲線となる。また、臨界点の温度 T_c はその曲線の極大値に一致する。

3.2 準 2 成分系の相平衡

Flory-Huggins 理論に基づく現象論では、溶媒成分 0 と溶質高分子成分 j ($j = 1, 2, \dots, q$) から成る多成分系の Gibbs 自由エネルギー G は

$$\begin{aligned}
 G = n_0\mu_0^\circ + \sum_{j=1}^q n_j\mu_j^\circ \\
 + RT \left\{ (1-\phi) \ln(1-\phi) + \sum_{j=1}^q \frac{\phi\xi_j}{P_j} \ln(\phi\xi_j) \right. \\
 \left. + g(T, p, \phi, [\xi_j]; [P_j])\phi(1-\phi) \right\} \quad (3.13)
 \end{aligned}$$

と表される。ここで、 $[P_j]$ は P_1, P_2, \dots, P_q を表す。この式より、溶媒の化学ポテンシャル μ_0 は

$$\mu_0 = \mu_0^\circ + RT \left[\ln(1-\phi) + \left(1 - \frac{1}{P_n}\right)\phi + \chi(T, p, \phi; f(P))\phi^2 \right] \quad (3.14)$$

となる。ここで、 $f(P)$ は $[\xi_j]$ と $[P_j]$ で与えられる鎖長分布であり、 P_n は数平均相対鎖長で、

$$\frac{1}{P_n} \equiv \sum_{j=1}^q \frac{\xi_j}{P_j} \quad (3.15)$$

で定義される。

溶質成分 i の化学ポテンシャル μ_i は

$$\begin{aligned} \mu_i = \mu_i^\circ + RT & \left[\ln(\xi_i \phi) - (P_i - 1) + P_i \left(1 - \frac{1}{P_n} \right) \phi \right. \\ & + P_i (1 - \phi) \left\{ (1 - \phi) \left[g + \left(\frac{\partial g}{\partial \phi} \right) \phi \right] \right. \\ & \left. \left. + \phi \left[m_i \left(\frac{\partial g}{\partial \xi_i} \right) - \sum_{j=1}^{q-1} \xi_j \left(\frac{\partial g}{\partial \xi_j} \right) \right] \right\} \right] \end{aligned} \quad (3.16)$$

と書ける。ただし、 $i \neq q$ のとき、 $m_i = 1$ であり、 $i = q$ のとき、 $m_i = 0$ とする。 χ は前章と同様、

$$\chi = g - (1 - \phi) \left(\frac{\partial g}{\partial \phi} \right)_{T,p} \quad (3.17)$$

と書ける。

χ が $f(P)$ に依らない場合、式 (3.8) と (3.13) から、尖点は次式で与えられる。

$$\frac{1}{1 - \phi} + \frac{1}{P_w \phi} - 2\chi - \left(\frac{\partial \chi}{\partial \phi} \right)_{T,p} \phi = 0 \quad (3.18)$$

ここで、 P_w は重量平均相対鎖長で、

$$P_w \equiv \sum_{j=1}^q \xi_j P_j \quad (3.19)$$

と定義される。また、臨界点は式 (3.18) と次式から求められる。

$$\frac{1}{(1 - \phi)^2} - \frac{P_z}{(P_w \phi)^2} - 3 \left(\frac{\partial \chi}{\partial \phi} \right)_{T,p} - \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial \phi^2} \right)_{T,p} \phi = 0 \quad (3.20)$$

ただし、 P_z は

$$P_z \equiv \frac{\sum_{j=1}^q \xi_j^2 P_j}{P_w} \quad (3.21)$$

である。

g あるいは χ が ϕ および $f(P)$ に依らない場合、臨界点の ϕ_c と $\chi(T_c)$ は

$$\phi_c = \frac{1}{1 + \frac{P_w}{P_z^{1/2}}} \quad (3.22)$$

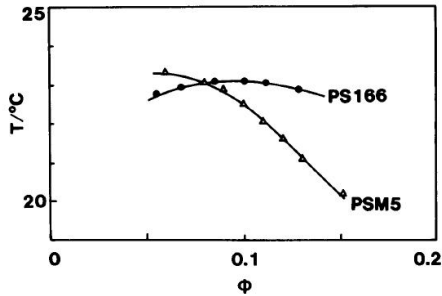


図 3.4 アタクチックポリスチレン+シクロヘキサン系の尖点温度

$$\chi(T_c) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{P_z^{1/2}}{P_w} \right) \left(1 + \frac{1}{P_z^{1/2}} \right) \quad (3.23)$$

と与えられる。

式 (3.18) によると、 χ が鎖長あるいはその分布 $f(P)$ に依らない場合、尖点温度 T_{sp} 対 ϕ の尖点曲線は重量平均鎖長 P_w (すなわち重量平均分子量 M_w) のみに依存し、 M_w が同一であれば分子量分布に依らず 1 本の曲線になる筈である。これを確かめたのが図 3.4 である。⁴ この図で、試料 PS166 は $M_w = 1.66 \times 10^5$ の単分散ポリスチレンであり、試料 PSM5 は $M_w = 1.65 \times 10^5$ で z -平均分子量 M_z と M_w の比 M_z/M_w が 3.68 の 2 成分ポリスチレン混合物である。両試料の M_w の値が実質的に同じであるにも拘わらず、両者のシクロヘキサン溶液の尖点曲線は大きく異なっている。この結果は χ パラメータが溶質高分子の分子量あるいは分子量分布に依ることを示すものと云える。

3.2.1 分離因子

分離因子 (separation factor) σ_i は無次元量で、次式で定義される。

$$\sigma_i \equiv \frac{\ln(\phi_i''/\phi_i')}{P_i} \quad (i = 1, 2, \dots, q) \quad (3.24)$$

ここで、 ϕ_i' と ϕ_i'' はそれぞれ稀薄相と濃厚相における高分子成分 i の体積

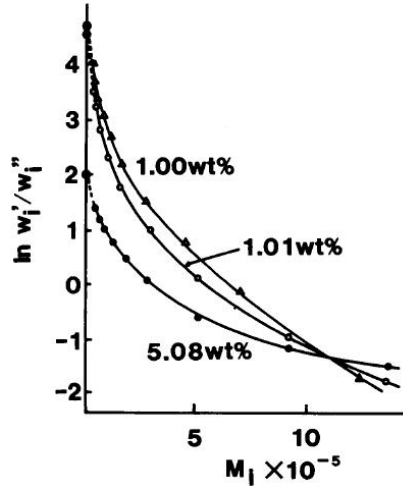


図 3.5 Breitenbach-Wolf プロット (アタクチックポリスチレン+シクロヘキサン溶液)

分率である。式 (3.24) は

$$\ln \left(\frac{W_i'}{W_i''} \right) = \ln r - \sigma_i M_i \quad (3.25)$$

と書き換えられる。ここで、 W_i' と W_i'' は成分 i の稀薄相と濃厚相における重量、 M_i は成分 i の分子量である。また、 r は ϕ_i から W_i への換算および P_i から M_i への換算に伴って生じる因子で、ここでは重要ではない。この式に基く $\ln(W_i'/W_i'')$ 対 M_i のプロットを Breitenbach-Wolf プロットと云う。 5g が鎖長分布 $f(P)$ に依らないとき、平衡条件 $\mu_i' = \mu_i'' (i = 1, 2, \dots, q)$ より、

$$\sigma_i = \Delta \left[\ln(1 - \phi) + 2(\phi - 1)g - \phi(1 - \phi) \left(\frac{\partial g}{\partial \phi} \right) \right] \quad (3.26)$$

となる。ただし、 ΔX は濃厚相と稀薄相の X の差 $X'' - X'$ である。この場合、 g は $[\xi_i]$ には依らないので σ_i は i に依らず同一の値をとる。したがって、Breitenbach-Wolf プロットは直線を与えねばならない、この点を確かめたのが図 3.5 である。図の溶質高分子は極めて多分散のポリスチレ

ンで、 $M_n = 8.2 \times 10^4$ 、 $M_w = 4.10 \times 10^5$ 、 $M_z = 1.22 \times 10^6$ である。また、溶媒にはシクロヘキサンを使用している。図中の濃度の数値は母溶液の濃度を示す。いずれの濃度の母溶液からの相分離でもプロットは大きく下に湾曲した曲線を与えている。この結果は上の議論が成り立たず、 g は鎖長分布 $f(P)$ に依存することを示している。

g が $f(P)$ に依るとき、式 (3.26) は次式で置き換えられる。

$$\sigma_i = \Delta \left[\ln(1 - \phi) + (2\phi - 1)g - \phi(1 - \phi) \left(\frac{\partial g}{\partial \phi} \right) - (1 - \phi) \left\{ m_i \left(\frac{\partial g}{\partial \xi_i} \right) - \sum_{j=1}^{q-1} \xi_j \left(\frac{\partial g}{\partial \xi_j} \right) \right\} \right] \quad (3.27)$$

ここで、 $i \neq q$ では $m_i = 1$ 、 $i = q$ では $m_i = 0$ である。鎖長分布 $f(P)$ は稀薄相と濃厚相で異なると考えられるので、この式中の $\partial g / \partial \xi_i$ 2 つの相で i に伴って異なる変化をすることになる。これが σ_i が P_i に依る原因であり、湾曲した Breienbach-Wolf プロットが生じる要因である。^{7,8}

3.3 同種高分子 3 成分系の相平衡

準 2 成分高分子溶液のうち最も単純な系は鎖長の異なる高分子成分 1 と 2 および溶媒から成る 3 成分系である。いま、高分子成分 i の鎖長を $P_i (= V_i/V_0)$ 、体積分率を ϕ_i ($i = 1, 2$) とする。 V_i と V_0 は成分 i 、0 のモル体積である。また、溶質高分子の全体積分率 ϕ は $\phi_1 + \phi_2$ である。第 2 章の 2.3 節で述べた van't Hoff 溶液を基準とする現象論を採用すると、この系における溶媒成分 0 の化学ポテンシャル μ_0 は

$$\mu_0 = \mu_0^\circ - RT \left(\frac{\phi}{P_n} + \Gamma(T, p, \phi_1, \phi_2; P_1, P_2) \phi^2 \right) \quad (3.28)$$

と表される。ここで、 P_n は数平均相対鎖長で

$$P_n^{-1} = \frac{\phi_1 P_1^{-1} + \phi_2 P_2^{-1}}{\phi} \quad (3.29)$$

である。

Gibbs-Duhem の式は次式の関係を与える。

$$\frac{1-\phi}{V_0} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial \phi_1} \right) + \frac{\phi_1}{V_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \phi_1} \right) + \frac{\phi_2}{V_2} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \phi_1} \right) = 0 \quad (3.30)$$

$$\frac{1-\phi}{V_0} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial \phi_2} \right) + \frac{\phi_1}{V_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \phi_2} \right) + \frac{\phi_2}{V_2} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \phi_2} \right) = 0 \quad (3.31)$$

ここで、濃度変数 ϕ_1 と ϕ_2 に代えて、 ϕ と高分子成分 1 の高分子混合物中における体積分率 ξ ($\equiv \phi_1/\phi$) を用いると、これらの式は

$$(1-\phi) \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial \phi} \right) + \frac{\phi \xi}{P_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \phi} \right) + \frac{\phi(1-\xi)}{P_2} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \phi} \right) = 0 \quad (3.32)$$

$$(1-\phi) \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial \xi} \right) + \frac{\phi \xi}{P_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \xi} \right) + \frac{\phi(1-\xi)}{P_2} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \xi} \right) = 0 \quad (3.33)$$

と表される。補遺 3.A に示すように、これらの式の積分から、成分 1 と 2 の化学ポテンシャル μ_1 、 μ_2 に対して

$$\begin{aligned} \mu_1 = & \mu_1^\infty + RT \left[\ln(\phi \xi) - \phi + \left(1 - \frac{P_1}{P_2} \right) (1-\xi)\phi + \Gamma P_1 \phi (1-\phi) \right. \\ & \left. + P_1 \int_0^\phi \left\{ \Gamma + (1-\xi) \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \xi} \right) \right\} d\phi \right] \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$\begin{aligned} \mu_2 = & \mu_2^\infty + RT \left[\ln[\phi(1-\xi)] - \phi + \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right) \xi\phi + \Gamma P_2 \phi (1-\phi) \right. \\ & \left. + P_2 \int_0^\phi \left\{ \Gamma - \xi \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \xi} \right) \right\} d\phi \right] \end{aligned} \quad (3.35)$$

が導かれる。ここで、

$$\mu_i^\infty \equiv \lim_{\phi \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln \phi_i) \quad (3.36)$$

である。これらの μ_i ($i = 1, 2$) と μ_0 から、この系の Gibbs 自由エネルギー G は

$$\begin{aligned} G = & (n_0 + n_1 P_1 + n_2 P_2) \left[(1-\phi) \mu_0^\circ + \frac{\phi_1}{P_1} \mu_1^\infty + \frac{\phi_2}{P_2} \mu_2^\infty + RT \left\{ -\frac{\phi}{P_n} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\phi_1}{P_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{P_2} \ln \phi_2 + \phi \int_0^\phi \Gamma(T, p, \phi_1, \phi_2; P_1, P_2) d\phi \right\} \right] \end{aligned} \quad (3.37)$$

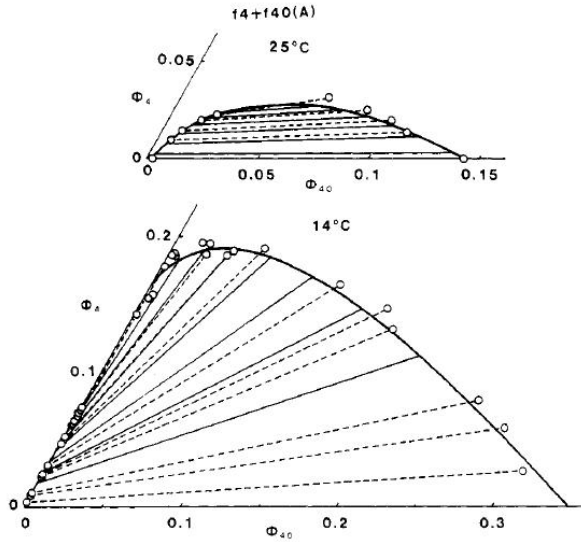


図 3.6 ポリスチレン + シクロヘキサン 3 成分溶液の共存曲線

と表される。

第 2 章 2.3 節に記したように、 Γ に関係づけられる J を

$$J \equiv \Gamma + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \phi} \right) \phi \quad (3.38)$$

で定義する。ここで対象にしている 3 成分系の J は

$$J = J_{c0} + J_{c1} \phi^2 + (J_{dil}^0 - J_{c0}) \exp(-\phi/b) \quad (3.39)$$

と書ける。この式中的変数は、(一部前章と重複するが)、ポリスチレン + シクロヘキサン溶液に対して以下のように書ける。

$$J_{c0} = 0.036 P^{*-1/3} - 0.23 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) \quad (3.40)$$

$$J_{c1} = 0.47 - 3.5 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) \quad (3.41)$$

$$J_{\text{dil}}^{\circ} = -0.26 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) - 4.6 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right)^2 \quad (3.42)$$

$$b = P^{** - 1/2} \quad (3.43)$$

ただし、 P^* と P^{**} は

$$P^* \equiv [\xi P_1^{-1/3} + (1 - \xi) P_2^{-1/3}]^{-3} \quad (3.44)$$

$$P^{**} \equiv [\xi P_1^{-1/2} + (1 - \xi) P_2^{-1/2}]^{-2} \quad (3.45)$$

で定義する。式 (3.44) と (3.45) は 3 成分系の J_{c0} 、 b が各高分子成分と溶媒からなる 2 成分系に対する値の体積平均で与えられることを示している。

これらの経験式を用いて計算した 3 成分系に対する共存曲線と対応する実測値との比較を図 3.6 に示す。⁹ ここに示した系は 2 つの単分散ポリスチレン試料、(1 つは $M_w = 43600(f_4)$ 、他は $M_w = 491000(f_{40})$)、とシクロヘキサンからなる 3 成分溶液である。図中の丸印は共存組成、破線は連結線の実測値である。温度 25.0 °C では試料 f_{40} と溶媒シクロヘキサン 2 成分溶液は相分離する。それに対して、 f_4 と溶媒の 2 成分系は相分離しない。その結果、連結線の向きは ϕ_{40} 軸と平行に近くなっている。一方、14.0 °C では f_{40} と溶媒の 2 成分溶液、 f_4 と溶媒の 2 成分溶液のいずれもが相分離する。それを反映して、母溶液中の f_{40} と f_4 混合物の組成に依って連結線の向きは ϕ_{40} 軸方向と ϕ_4 軸方向の間を変化していく。太い実線で示す曲線は共存曲線、細い実線で示す線分は連結線の計算結果である。計算結果はほぼ正確に実験結果を再現していると云える。

図 3.7 は同じ 3 成分系の曇点曲線である。 ξ_4 は高分子混合物中の試料 f_4 の体積分率を示す。また、図中の白丸は曇点、黒丸は共存組成の実測値を示しており、曲線はそれらを結ぶ曇点曲線である。この図で特徴的なことは、高分子量成分 f_{40} が体積分率で僅か 0.01 加えられただけで、曇点曲線は極めて顕著な変化を示していることである。この図に対応する計算結果を図 3.8 に示す。この図において、実線は曇点曲線を、破線は陰点曲線を、鎖線は臨界線である。なお、臨界点は

$$|G| \equiv G_{11}G_{22} - (G_{12})^2 = 0 \quad (3.46)$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial |G|}{\partial \phi_1} & \frac{\partial |G|}{\partial \phi_2} \\ G_{21} & G_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.47)$$

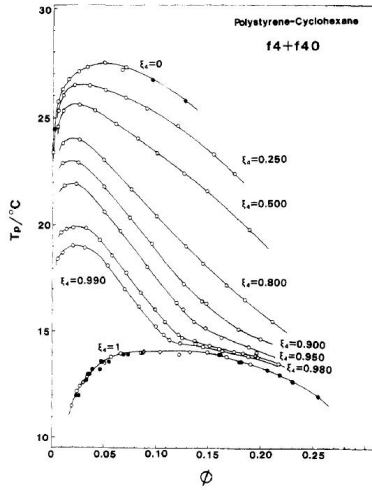


図 3.7 ポリスチレン+シクロヘキサン 3 成分溶液の曇点曲線

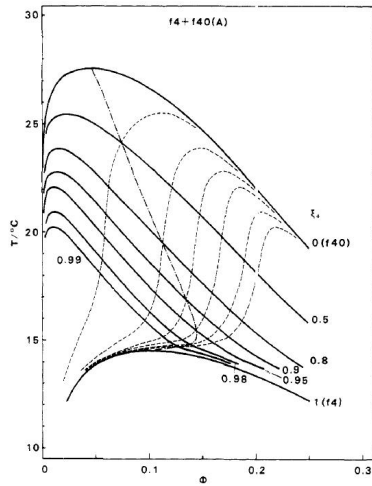


図 3.8 ポリスチレン+シクロヘキサン 3 成分溶液の曇点曲線 (計算値)

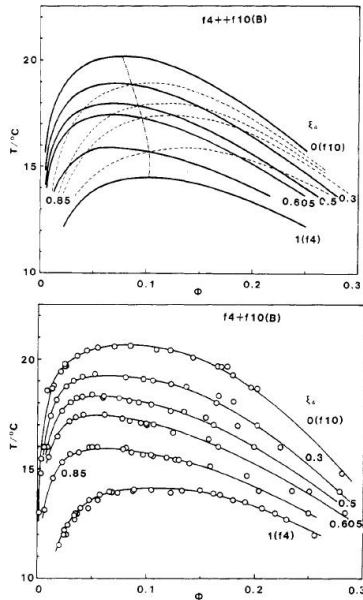


図 3.9 ポリスチレン+シクロヘキサン 3 成分溶液の曇点曲線 2(実測値と計算値)

から計算できる。図 3.8 の計算結果は図 3.7 の特徴をよく再現していると云える。

もう 1 つの例を図 3.9 に示す。この系は同じく単分散ポリスチレン試料 f_4 と $M_w = 103000(f_{10})$ の 2 つの高分子成分と溶媒成分のシクロヘキサンからなる 3 成分系である。図中のシンボルおよび各曲線の意味は図 2.7 と図 2.8 と同様である。この場合も計算結果は実測の結果をほぼ定量的に再現している。

同じ 2 つの 3 成分ポリスチレン+シクロヘキサン系に対する臨界温度 T_c と臨界濃度 ϕ_c の高分子混合物の組成との関係を図 3.10 と 3.11 に示す。丸印が実測の結果、曲線が計算結果である。臨界濃度 ϕ_c には若干のずれが見られるが、臨界温度 T_c では実験値と計算結果はよく一致している。

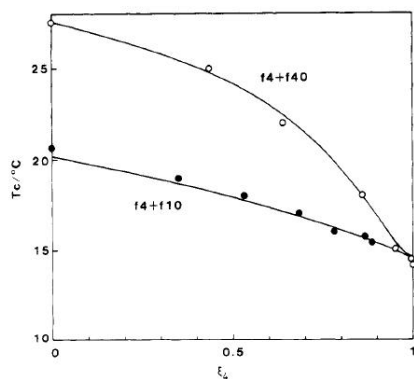


図 3.10 ポリスチレン+シクロヘキサン 3 成分溶液の臨界温度 T_c と高分子混合物の組成 ξ_4 との関係

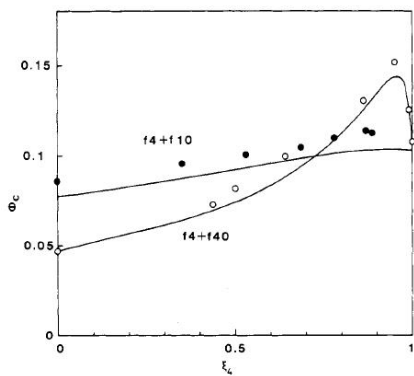


図 3.11 ポリスチレン+シクロヘキサン 3 成分溶液の臨界濃度 ϕ_c と高分子混合物の組成 ξ_4 との関係

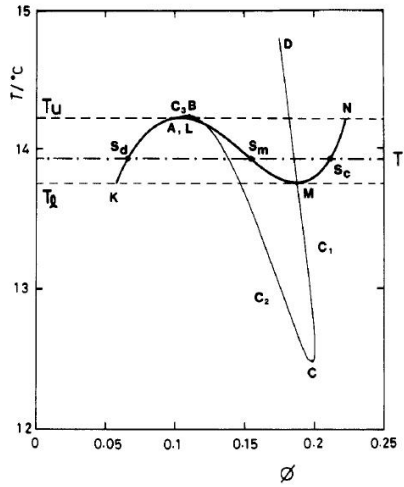


図 3.12 ポリスチレン + シクロヘキサン 3 成分溶液の 3 相分離線と臨界線 (温度—高分子濃度面)

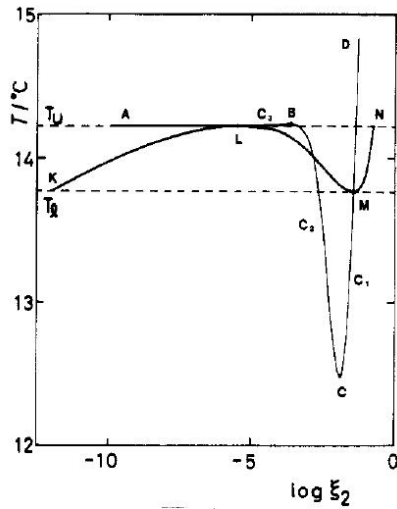


図 3.13 ポリスチレン + シクロヘキサン 3 成分溶液の 3 相分離線と臨界線 (温度—混合物組成面)

3.3.1 3 相平衡

Gibbs の相律によれば、3 成分溶液では温度 T と濃度 ϕ の条件により 3 つの相が平衡状態で存在し得る。Flory-Huggins 理論によると、同種高分子 2 成分と溶媒の 3 成分系でこれが実現するためには 2 つの高分子成分の鎖長の比が 9.9 以上でなければならないことが知られている。¹⁰ しかし、現実には高分子溶液で 3 相平衡が観測されることは殆どない。これはそのような平衡状態が成り立つ温度と濃度の領域が極めて限定されていることによっている。

上述のポリスチレン+シクロヘキサン 3 成分系に対する J あるいは Γ を用いて計算した 3 相平衡の状態を図 3.12 と 3.13 に示している。¹¹ 対象とした 2 つのポリスチレンの分子量は $M = 43600(f4)$ と $M = 1260000(f128)$ である。図 3.12 は温度 T と全高分子濃度 ϕ の図で、図 3.13 は T と高分子混合物の組成の図である。ただし、高分子混合物の組成は成分 f128 の体積分率 ξ_2 で表している。図中の太い曲線が 3 相線、細い曲線が臨界点を結んだ線である。3 相分離は狭い温度範囲、 $T_u (=14.221\text{ }^\circ\text{C})$ と $T_l (=13.765\text{ }^\circ\text{C})$ の間で起こることが分かる。例えば、温度 T' では S_d 、 S_m 、 S_c で示す稀薄相、中間相、濃厚相に分かれる。また、3 相分離は濃度範囲が $\phi = 0.058 - 0.233$ で、組成範囲が $\xi_2 = 0 - 0.17$ の領域で起こる。稀薄相、中間相、濃厚相の表れる範囲はそれぞれ図中の KL、LM、MN の部分である。いま、系の温度を下げていくと温度 T_u で溶液は L と N の 2 相に分かれる。さらに温度を下げると、稀薄相 L から中間相が分離し、L と N の濃度 ϕ ならびに ξ_2 は低くなっていく。この状態は、濃厚相 N が中間相 M と一体となる温度 T_l まで続く。

この 3 相平衡の状況を三角相図で表したのが図 3.14 である。図中、曲線は共存曲線、直線は連結線、丸印は臨界点、三角印は平衡する 3 相を示す。(なお、破線は不安定な共存曲線である。) この図から 3 相分離が発生し、消失していく様子が分かる。対応する実験結果を示したのが図 3.15 である。この図で、丸印は 2 相分離した各相の共存組成を、三角印は 3 相分離した各相の組成を表している。直線は連結線である。3 相分離は極めて狭い組成範囲でしか起こらないことが分かる、また、図 3.14 で予想される $T = 13.8\text{ }^\circ\text{C}$ で現実には 3 相分離が生じている。

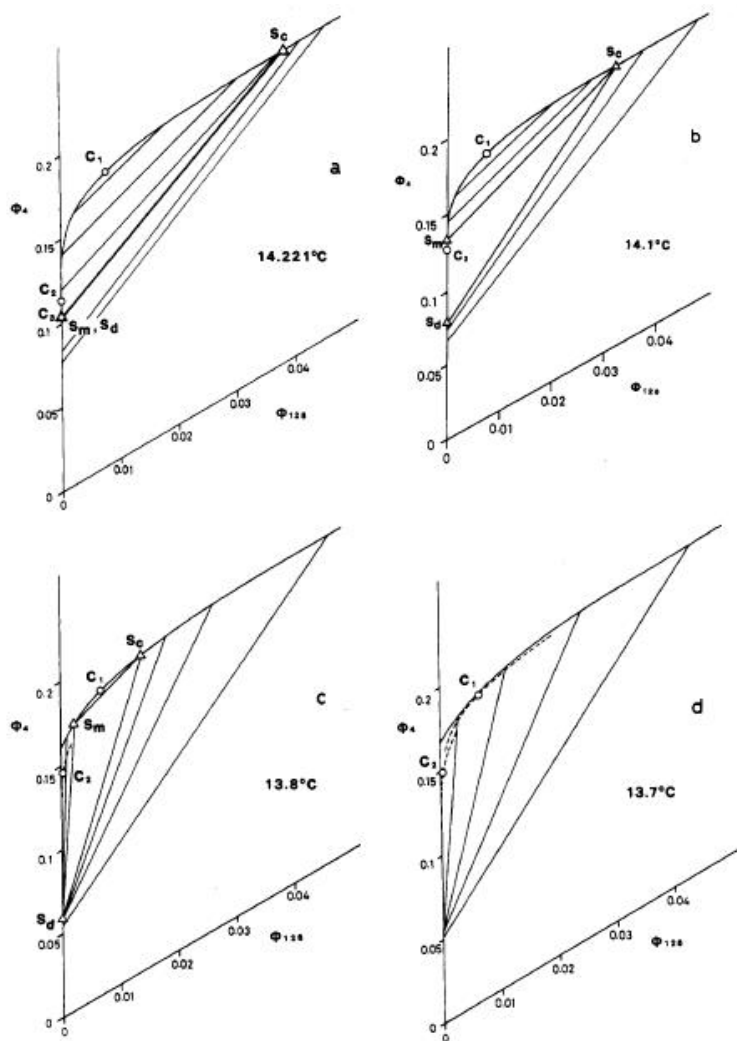


図 3.14 ポリスチレン+シクロヘキサン 3 成分溶液の 3 相分離 (温度による変化)

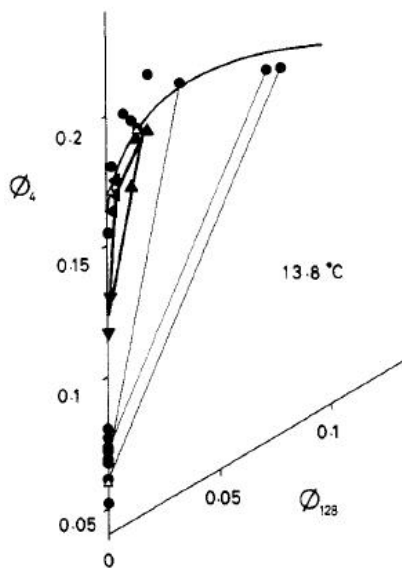


図 3.15 ポリスチレン + シクロヘキサン 3 成分溶液の 3 相分離 (実験結果)

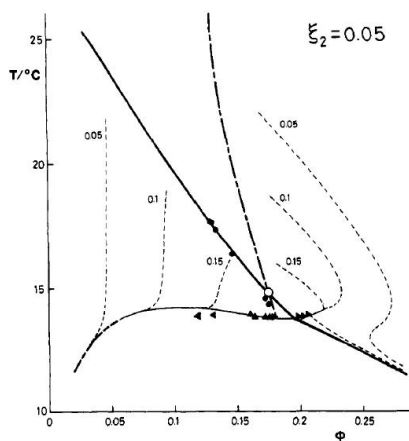


図 3.16 ポリスチレン + シクロヘキサン 3 成分溶液の 3 相分離付近における相図

図 3.16 は 3 相分離が起こる付近での曇点と 3 相線について実験値と計算値を比較したものである。なお、 $\xi_2 = 0.05$ である。図中、黒丸は実測の曇点、黒三角は実測の 3 相の濃度、白丸は臨界点である。また、計算による曇点曲線を太い実線で、陰点曲線を太い鎖線で、3 相線を細い実線で表している。破線は表示の体積分率を持つ母溶液から相分離した各相の共存曲線である。曇点曲線および 3 相線に対する計算結果はそれぞれの実測結果とよく一致している。

3.4 同種高分子多成分系の現象論

上で述べた van't Hoff 溶液を基準とする現象論を同種の高分子成分 1、2、...、 q と溶媒成分 0 から成る多成分系に拡張する。Gibbs 自由エネルギー G は

$$\begin{aligned}
 G = & \left(n_0 + \sum_{i=1}^q n_i P_i \right) \left[(1 - \phi) \mu_0^\circ + \sum_{i=1}^q \frac{\phi_i}{P_i} \mu_i^\infty \right. \\
 & + RT \left\{ -\frac{\phi}{P_n} + \sum_{i=1}^q \frac{\phi_i}{P_i} \ln \phi_i \right. \\
 & \left. \left. + \phi \int_0^\phi \Gamma(T, p, \phi_1, \dots, \phi_q; P_1, \dots, P_q) d\phi \right\} \right] \quad (3.48)
 \end{aligned}$$

と表される。ここで、 P_n は

$$P_n \equiv \left[\sum_{i=1}^q \xi_i P_i \right]^{-1} \quad (3.49)$$

である。見かけの第 2 ビリアル係数 Γ は

$$\begin{aligned}
 \Gamma = & \Gamma_{c0} + \frac{1}{2} \Gamma_{c1} \phi^2 \\
 & + 2(\Gamma_{d0} - \Gamma_{c0}) \left[1 - e^{-\phi/\phi^*} \left(1 + \frac{\phi}{\phi^*} \right) \right] \left(\frac{\phi^*}{\phi} \right)^2 \quad (3.50)
 \end{aligned}$$

と書くことができる。この式中の鎖長に依る因子 Γ_{c0} と ϕ^* はそれぞれに対する高分子成分 i の値 Γ_{c0i} 、 ϕ_i^* の平均をとって、

$$\Gamma_{c0} = \sum_{i=1}^q \xi_i \Gamma_{c0i} \quad (3.51)$$

$$\phi^* = \sum_{i=1}^q \xi_i \phi_i^* \quad (3.52)$$

と表される。

ポリスチレンのシクロヘキサン溶液の場合、

$$\Gamma_{d0} = -0.26 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) - 4.6 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right)^2 \quad (3.53)$$

$$\Gamma_{c0i} = \frac{0.03}{P_i^{1/3}} - 0.23 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) \quad (3.54)$$

$$\Gamma_{c1} = 0.47 - 3.5 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) \quad (3.55)$$

$$\phi_i^* = \frac{1}{P_i^{1/2}} \quad (3.56)$$

である。

なお、溶媒成分 0 の化学ポテンシャル μ_0 は

$$\frac{\mu_0 - \mu_0^\circ}{RT} = -\frac{\phi}{P_n} - \Gamma \phi^2 \quad (3.57)$$

であり、高分子成分 i の化学ポテンシャル μ_i は

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i - \mu_i^\infty}{RT} &= \ln(\xi_i \phi) - \frac{P_i}{P_n} \phi + P_i \phi (1 - \phi) \Gamma + P_i \int_0^\phi \Gamma d\phi \\ &+ P_i \int_0^\phi \left[(1 - \xi_i) \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi_i} - \sum_{j \neq i}^{q-1} \xi_j \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi_j} \right] d\phi \\ &(i = 1, 2, \dots, q-1) \end{aligned} \quad (3.58)$$

$$\begin{aligned} \frac{\mu_q - \mu_q^\infty}{RT} &= \ln \left(1 - \sum_{i=1}^{q-1} \xi_i \right) \phi - \frac{P_q}{P_n} \phi + P_q \phi (1 - \phi) \Gamma \\ &+ P_q \int_0^\phi \Gamma d\phi - P_q \int_0^\phi \sum_{j=1}^{q-1} \xi_j \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi_j} d\phi \end{aligned} \quad (3.59)$$

と書ける。これらの式を用いると分離因子 σ_i は

$$\begin{aligned} \sigma_i = -\Delta \left[\Gamma\phi + \int_0^\phi \Gamma d\phi \right. \\ \left. + \int_0^\phi \left\{ (1 - \xi_i) \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi_i} - \sum_{j \neq i}^{q-1} \xi_j \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi_j} \right\} d\phi \right] \\ (i = 1, 2, \dots, q-1) \end{aligned} \quad (3.60)$$

$$\sigma_q = -\Delta \left[\Gamma\phi + \int_0^\phi \Gamma d\phi - \int_0^\phi \sum_{j=1}^{q-1} \xi_j \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi_j} d\phi \right] \quad (3.61)$$

と表される。ただし、 $\Delta[X]$ は濃厚相と稀薄相の X の差 $X'' - X'$ を表す。これらの式による分離因子 σ_i の計算値は実測の結果をよく表すことができる。⁸ ただし、分子量が 10000 以下の高分子成分が含まれている場合、上の Γ の式には修正が必要である。

3.A 3成分系の化学ポテンシャルと混合 Gibbs 自由エネルギー

溶媒成分 0 の化学ポテンシャル μ_0 を見かけの第 2 ビリアル係数 Γ を用いて

$$\mu_0 = \mu_0^\circ - RT \left(\frac{\phi_1}{P_1} + \frac{\phi_2}{P_2} + \Gamma \phi^2 \right) \quad (3.A.1)$$

と書くことにする。 ϕ_i 、 P_i は高分子成分 i の体積分率と相対鎖長である。また、 ϕ は全高分子の体積分率である。Gibbs-Duhem の式から

$$\frac{1-\phi}{V_0} \frac{\partial \mu_0}{\partial \phi_1} + \frac{\phi_1}{V_1} \frac{\partial \mu_1}{\partial \phi_1} + \frac{\phi_2}{V_2} \frac{\partial \mu_2}{\partial \phi_1} = 0 \quad (3.A.2)$$

$$\frac{1-\phi}{V_0} \frac{\partial \mu_0}{\partial \phi_2} + \frac{\phi_1}{V_1} \frac{\partial \mu_1}{\partial \phi_2} + \frac{\phi_2}{V_2} \frac{\partial \mu_2}{\partial \phi_2} = 0 \quad (3.A.3)$$

が成り立つ。ここで、 V_i は成分 i のモル体積である。いま、高分子混合物中の高分子成分 1 の体積分率を $\xi (\equiv \phi_1/\phi)$ とすると

$$\frac{\partial}{\partial \phi_1} = \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1-\xi}{\phi} \frac{\partial}{\partial \xi}, \quad \frac{\partial}{\partial \phi_2} = \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{\xi}{\phi} \frac{\partial}{\partial \xi} \quad (3.A.4)$$

の関係がある。この関係を利用すると、式 (3.A.2) は

$$\begin{aligned} & \frac{1-\phi}{V_0} \phi \frac{\partial \mu_0}{\partial \phi} + \frac{\xi}{V_1} \phi^2 \frac{\partial \mu_1}{\partial \phi} + \frac{1-\xi}{V_2} \phi^2 \frac{\partial \mu_2}{\partial \phi} \\ &= -\frac{1-\phi}{V_0} (1-\xi) \frac{\partial \mu_0}{\partial \xi} - \frac{\phi}{V_1} \xi (1-\xi) \frac{\partial \mu_1}{\partial \xi} \\ & \quad - \frac{\phi}{V_2} (1-\xi)^2 \frac{\partial \mu_2}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (3.A.5)$$

となり、式 (3.A.3) は

$$\begin{aligned} & \frac{1-\phi}{V_0} \phi \frac{\partial \mu_0}{\partial \phi} + \frac{\xi}{V_1} \phi^2 \frac{\partial \mu_1}{\partial \phi} + \frac{1-\xi}{V_2} \phi^2 \frac{\partial \mu_2}{\partial \phi} \\ &= \frac{1-\phi}{V_0} \xi \frac{\partial \mu_0}{\partial \xi} + \frac{\phi}{V_1} \xi^2 \frac{\partial \mu_1}{\partial \xi} + \frac{\phi}{V_2} \xi (1-\xi) \frac{\partial \mu_2}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (3.A.6)$$

となる。これら 2 つの式の差をとると

$$\frac{1-\phi}{V_0} \frac{\partial \mu_0}{\partial \xi} + \frac{\phi}{V_1} \xi \frac{\partial \mu_1}{\partial \xi} + \frac{\phi}{V_1} (1-\xi) \frac{\partial \mu_2}{\partial \xi} = 0 \quad (3.A.7)$$

となる。この式を式 (3.A.5) あるいは (3.A.6) に代入すると、 $\xi \neq 0$ 、 $\xi \neq 1$ のとき、

$$\frac{1-\phi}{V_0} \frac{\partial \mu_0}{\partial \phi} + \frac{\phi}{V_1} \xi \frac{\partial \mu_1}{\partial \phi} + \frac{\phi}{V_2} (1-\xi) \frac{\partial \mu_2}{\partial \phi} = 0 \quad (3.A.8)$$

が得られる。

式(3.A.1)の ϕ による微分

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \mu_0}{\partial \phi} = -\frac{1}{P_n} - \left(2\Gamma\phi + \phi^2 \frac{\partial \Gamma}{\partial \phi} \right) \quad (3.A.9)$$

を式 (3.A.8) に代入すると

$$\begin{aligned} \frac{\xi}{V_1} \frac{\partial \mu_1}{\partial \phi} + \frac{1-\xi}{V_2} \frac{\partial \mu_2}{\partial \phi} \\ = \frac{RT}{V_0} \left[\frac{1}{P_n} \left(\frac{1}{\phi} - 1 \right) + \left(\frac{1}{\phi} - 1 \right) \frac{\partial \Gamma \phi^2}{\partial \phi} \right] \end{aligned} \quad (3.A.10)$$

となる。この式を ϕ について積分すると

$$\frac{\xi}{P_1} \mu_1 + \frac{1-\xi}{P_2} \mu_2 = RT \left[C + \frac{1}{P_n} (\ln \phi - \phi) + \phi(1-\phi)\Gamma + \int_0^\phi \Gamma d\phi \right] \quad (3.A.11)$$

が得られる。ただし、 C は積分定数であり、 $P_i = V_i/V_0$ の関係を用いている。この式を ξ について微分すると

$$\begin{aligned} \frac{1}{RTP_2} \frac{\partial \mu_2}{\partial \xi} = & -\frac{1}{RTP_1} \left[\frac{1}{(1-\xi)^2} \mu_1 + \frac{\xi}{1-\xi} \frac{\partial \mu_1}{\partial \xi} \right] + \frac{1}{P_1(1-\xi)^2} (\ln \phi - \phi) \\ & + \phi(1-\phi) \left[\frac{1}{(1-\xi)^2} \Gamma + \frac{1}{1-\xi} \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi} \right] + \frac{1}{(1-\xi)^2} \int_0^\phi \Gamma d\phi \\ & + \frac{1}{1-\xi} \int_0^\phi \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi} d\phi + \frac{1}{(1-\xi)^2} C + \frac{1}{1-\xi} \frac{\partial C}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (3.A.12)$$

となる。この式と式 (3.A.1) の ξ による微分

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \mu_0}{\partial \xi} = -\left(\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2} \right) \phi - \phi^2 \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi} \quad (3.A.13)$$

を式 (3.A.7) に代入すると

$$\begin{aligned} \frac{1}{RTP_1} \mu_1 = & \frac{1}{P_1} (\ln \phi - \phi) - \left(\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2} \right) (1-\xi)(1-\phi) + \phi(1-\phi)\Gamma \\ & + \int_0^\phi \left[\Gamma + (1-\xi) \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi} \right] d\phi + \left[C + (1-\xi) \frac{\partial C}{\partial \xi} \right] \end{aligned} \quad (3.A.14)$$

となる。この式を式 (3.A.11) に代入して、

$$\begin{aligned} \frac{1}{RTP_2} \mu_2 = & \frac{1}{P_2} (\ln \phi - \phi) + \left(\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2} \right) \xi (1 - \phi) + \phi (1 - \phi) \Gamma \\ & + \int_0^\phi \left[\Gamma - \xi \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi} \right] d\phi + \left[C - \xi \frac{\partial C}{\partial \xi} \right] \end{aligned} \quad (3.A.15)$$

を得ることができる。

$\phi = 0$ の近傍では、高分子成分 1 と 2 の化学ポテンシャルを

$$\frac{\mu_1}{RT} = \frac{\mu_1^\infty}{RT} + \ln(y_1^\infty \phi_1) \quad (3.A.16)$$

$$\frac{\mu_2}{RT} = \frac{\mu_2^\infty}{RT} + \ln(y_2^\infty \phi_2) \quad (3.A.17)$$

と表す。ここで、 y_1^∞ と y_2^∞ は $\phi \rightarrow 0$ で、 $y_1^\infty = 1$ 、 $y_2^\infty = 1$ となるように定義する。式 (3.A.14) と (3.A.15) のそれぞれについて、 $\phi \rightarrow 0$ の極限をとると

$$\frac{\mu_1^\infty}{RT} + \ln \phi_1 = \lim_{\phi \rightarrow 0} (\ln \phi) - \left(1 - \frac{P_1}{P_2} \right) (1 - \xi) + P_1 \left[C + (1 - \xi) \frac{\partial C}{\partial \xi} \right] \quad (3.A.18)$$

$$\frac{\mu_2^\infty}{RT} + \ln \phi_2 = \lim_{\phi \rightarrow 0} (\ln \phi) - \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right) \xi + P_2 \left[C - \xi \frac{\partial C}{\partial \xi} \right] \quad (3.A.19)$$

である。これら 2 つの式から積分定数 C を求めると

$$C = \frac{\mu_1^\infty}{RTP_1} \xi + \frac{\mu_2^\infty}{RTP_2} (1 - \xi) + \frac{\xi}{P_1} \ln \xi + \frac{1 - \xi}{P_2} \ln(1 - \xi) \quad (3.A.20)$$

となる。この式を式 (3.A.14) と (3.A.15) に代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{\mu_1 - \mu_1^\infty}{RTP_1} = & \frac{1}{P_1} (\ln \phi_1 - \phi) + \left(\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2} \right) (1 - \xi) \phi + \phi (1 - \phi) \Gamma \\ & + \int_0^\phi \left[\Gamma + (1 - \xi) \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi} \right] d\phi \end{aligned} \quad (3.A.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\mu_2 - \mu_2^\infty}{RTP_2} = & \frac{1}{P_2} (\ln \phi_2 - \phi) + \left(\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2} \right) \xi \phi + \phi (1 - \phi) \Gamma \\ & + \int_0^\phi \left[\Gamma - \xi \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi} \right] d\phi \end{aligned} \quad (3.A.22)$$

が得られる。モル Gibbs 自由エネルギー差 ΔG は

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G}{RT} &\equiv \frac{G - G^\infty}{RT} \\ &\equiv (1 - \phi) \frac{\mu_0 - \mu_0^\circ}{RT} + \frac{\phi_1}{P_1} \frac{\mu_1 - \mu_1^\infty}{RT} + \frac{\phi_2}{P_2} \frac{\mu_2 - \mu_2^\infty}{RT} \\ &= \frac{\phi_1}{P_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{P_2} \ln \phi_2 - \frac{\phi}{P_n} + \phi \int_0^\phi \Gamma d\phi \quad (3.A.23) \end{aligned}$$

と与えられる。

混合のモル Gibbs 自由エネルギー ΔG_m を得るには無定形の純状態における μ_1° と μ_2° が必要である。式 (3.A.21) は $\phi = 1$ 、 $\xi = 1$ のとき、

$$\frac{\mu_1^\circ}{RTP_1} = \frac{\mu_1^\infty}{RTP_1} - \frac{1}{P_1} + \int_0^1 \Gamma(\xi = 1) d\phi \quad (3.A.24)$$

である。同様に、式 (3.A.22) は $\phi = 1$ 、 $\xi = 0$ のとき、

$$\frac{\mu_2^\circ}{RTP_2} = \frac{\mu_2^\infty}{RTP_2} - \frac{1}{P_2} + \int_0^1 \Gamma(\xi = 0) d\phi \quad (3.A.25)$$

である。式 (3.A.21) と (3.A.22) および式 (3.A.24) と (3.A.25) より、 μ_1^∞ と μ_2^∞ を消去すると

$$\begin{aligned} \frac{\mu_1 - \mu_1^\circ}{RTP_1} &= \frac{1}{P_1} (\ln \phi_1 - \phi) + \left(\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2} \right) (1 - \xi) \phi + \phi (1 - \phi) \Gamma \\ &\quad + \int_0^\phi \left[\Gamma + (1 - \xi) \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi} \right] + \frac{1}{P_1} - \int_0^1 \Gamma(\xi = 1) d\phi \quad (3.A.26) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\mu_2 - \mu_2^\circ}{RTP_2} &= \frac{1}{P_2} (\ln \phi_2 - \phi) - \left(\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2} \right) \xi \phi + \phi (1 - \phi) \Gamma \\ &\quad + \int_0^\phi \left[\Gamma - \xi \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi} \right] + \frac{1}{P_2} - \int_0^1 \Gamma(\xi = 0) d\phi \quad (3.A.27) \end{aligned}$$

と表される。これらの式と式 (3.A.1) を用いると、混合のモル Gibbs 自由エネルギー ΔG_m は

$$\frac{\Delta G_m}{RT} \equiv \frac{G - G^\circ}{RT}$$

$$\begin{aligned}
 &\equiv (1 - \phi) \frac{\mu_0 - \mu_0^\circ}{RT} + \frac{\phi_1}{P_1} \frac{\mu_1 - \mu_1^\circ}{RT} + \frac{\phi_2}{P_2} \frac{\mu_2 - \mu_2^\circ}{RT} \\
 &= \frac{\phi_1}{P_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{P_2} \ln \phi_2 + \phi \int_0^\phi \Gamma d\phi \\
 &\quad - \phi_1 \int_0^1 \Gamma(\xi = 1) d\phi - \phi_2 \int_0^1 \Gamma(\xi = 0) d\phi \quad (3.A.28)
 \end{aligned}$$

と表すことができる。ここでの G° は各成分が純状態にあるときのモル Gibbs 自由エネルギーである。 G^∞ と G° の間には

$$\frac{G^\infty}{RT} = \frac{G^\circ}{RT} + \frac{\phi}{P_n} - \phi_1 \int_0^1 \Gamma(\xi = 1) d\phi - \phi_2 \int_0^1 \Gamma(\xi = 0) d\phi \quad (3.A.29)$$

の関係がある。

3.B 系の安定性

温度 T と圧力 p を一定とし、系は $q+1$ 成分系から成るとする。各成分の物質量を n_0, n_1, \dots, n_q (単位は mol) で表す。全系の物質量 n は $\sum_{i=0}^q n_i$ で、 n は一定とする。いま、系を微少領域 α と残りの領域 β に分ける。この系の特性函数 (母函数) は Gibbs 自由エネルギー G である。領域 α の G を G^α 、領域 β の G を G^β と表す。Gibbs 自由エネルギーは示量性状態量であるので、系および各領域の大きさを規定するために、領域 α と β が含む主成分 0 (溶媒成分) の物質量をそれぞれ n_0^α, n_0^β とする。当然、 $n_0^\alpha + n_0^\beta = n_0$ であり、これらはいずれも一定値をとる。また、

$$n^\alpha (\equiv \sum_{i=0}^q n_i^\alpha) \ll n^\beta (\equiv \sum_{i=0}^q n_i^\beta) \quad (3.B.1)$$

である。まず、 $q=1$ の 2 成分系を考える。

[2 成分系]

系は均一な 1 相から成るものとする、この系が安定な平衡状態にあるためには第 2 章の始めに述べたように溶液組成に対する gibbs 自由エネルギー G の曲線は下に凸でなければならない。いま、仮想微少変位として領域 β から領域 α へ溶質成分 1 を微量 δn_1^α だけ移すことを想定する。これは上述の束縛条件の下で考える唯一の仮想微少変位である。系が安定 (準安定を含む) な平衡状態であるためにはこの仮想微少変位に対して

$$(\delta^2 G)_{T,p,n_0,n_1} > 0 \quad (3.B.2)$$

が成り立たねばならない。全系の $(\delta^2 G)_{T,p,n_0,n_1}$ は領域 α の $\delta^2 G^\alpha)_{T,p,n_0^\alpha}$ と領域 β の $(\delta^2 G^\beta)_{T,p,n_0^\beta}$ の和であり、式 (3.B.2) は

$$\begin{aligned} (\delta^2 G)_{T,p,n_0,n_1} &= (\delta^2 G^\alpha)_{T,p,n_0^\alpha} + (\delta^2 G^\beta)_{T,p,n_0^\beta} \\ &= \frac{1}{2} (\mu_{11}^\alpha + \mu_{11}^\beta) (\delta n_1^\alpha)^2 > 0 \end{aligned} \quad (3.B.3)$$

と書ける。ここで、

$$\mu_{11}^\alpha \equiv \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial n_1^{\alpha 2}} \right)_{T,p,n_0^\alpha} = \left(\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial n_1^\alpha} \right)_{T,p,n_0^\alpha}$$

$$\begin{aligned}
&= \left[\frac{\partial}{\partial n_1^\alpha} \left(\frac{n_1^\alpha}{n_0^\alpha + n_1^\alpha} \right) \right] \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} \\
&= \frac{1-x_1}{n^\alpha} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p}
\end{aligned} \tag{3.B.4}$$

である。同様に、

$$\mu_{11}^\beta = \frac{1-x_1}{n^\beta} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} \tag{3.B.5}$$

となる。これらの式中の x_1 は考えている系における成分 1 のモル分率である。なお、系は平衡状態にあるので x_1 と μ_1 は領域 α と β で共通である。式 (3.B.1)、(3.B.4) および (3.B.5) より、

$$\mu_{11}^\alpha \gg \mu_{11}^\beta \tag{3.B.6}$$

である。したがって、式 (3.B.3) は

$$\begin{aligned}
(\delta^2 G)_{T,p,n_0,n_1} &= \frac{1}{2} \mu_{11}^\alpha (\delta n_1^\alpha)^2 \\
&= \frac{1-x_1}{2n^\alpha} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} (\delta n_1^\alpha)^2 > 0
\end{aligned} \tag{3.B.7}$$

となる。この式より、この 2 成分 1 相系が安定である条件は

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} > 0 \tag{3.B.8}$$

と表される。

一方、この系が安定に存在しえない場合、すなわち不安定である場合、

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} < 0 \tag{3.B.9}$$

である。系が平衡状態にある 2 相から成っているとき、式 (3.B.8) と式 (3.B.9) のそれぞれが成り立つ組成 x_1 の領域が μ_1 対 x_1 のグラフ上に隣接して存在する。それらの境界となる点が尖点で、そこでは

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} = 0 \tag{3.B.10}$$

である。一般に2成分2相系では式(3.B.10)が成り立つ尖点の組成 x_1 は2つ存在する。いま、系の温度 T を変化させるとそれらの2つの x_1 の値が同一になり、2つの点が合体する場合がある。その点が臨界点、あるいは臨界共溶点と呼ばれる点であり、その温度が臨界温度 T_c である。臨界点は x_1 に対する μ_1 の曲線の変曲点になるので、式(3.B.10)と共に次式が成り立つ。

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1^2}\right)_{T,p} = 0 \quad (3.B.11)$$

逆に、尖点は式(3.B.10)から、臨界点は式(3.B.10)と(3.B.11)から計算することができる。これらの式をgibbs自由エネルギー G で表すと

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right)_{T,p} = 0 \quad (3.B.12)$$

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_1^3}\right)_{T,p} = 0 \quad (3.B.13)$$

となる。

[多成分系]

$r+1$ 成分系の安定平衡の条件式は

$$(\delta^2 G)_{T,p,n_0,\dots,n_q} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q \mu_{ij}^{\alpha} \delta n_i^{\alpha} \delta n_j^{\alpha} > 0 \quad (3.B.14)$$

と表される。ここで、 μ_{ij}^{α} は

$$\mu_{ij}^{\alpha} \equiv \left(\frac{\partial^2 G^{\alpha}}{\partial n_i^{\alpha} \partial n_j^{\alpha}}\right)_{T,p,n_0^{\alpha}} = \left(\frac{\partial \mu_i^{\alpha}}{\partial n_j^{\alpha}}\right)_{T,p,n_0^{\alpha}} \quad (3.B.15)$$

である。如何なる微小変位 δn_i^{α} に対しても式(3.B.14)が成立する必要十分条件は

$$\mu_{ii}^{\alpha} > 0 \quad (i = 1, 2, \dots, q) \quad (3.B.16)$$

および

$$\begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \cdots & \mu_{1q} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \cdots & \mu_{2q} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mu_{q1} & \mu_{q2} & \cdots & \mu_{qq} \end{vmatrix} > 0 \quad (3.B.17)$$

である。前節の 2 成分系に対する議論と同様にして、尖点曲線を定める式は

$$\begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \cdots & \mu_{1q} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \cdots & \mu_{2q} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mu_{q1} & \mu_{q2} & \cdots & \mu_{qq} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.B.18)$$

で与えられる。 μ_i の代わりに G を用いるとこの式は

$$|G| \equiv \begin{vmatrix} G_{11} & G_{12} & \cdots & G_{1q} \\ G_{21} & G_{22} & \cdots & G_{2q} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{q1} & G_{q2} & \cdots & G_{qq} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.B.19)$$

と書ける。ここで、

$$G_{ij} \equiv \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{T,p,x_k} \quad (3.B.20)$$

である。また、臨界点を定める条件式はこの式と

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial |G|}{\partial x_1} & \frac{\partial |G|}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial |G|}{\partial x_q} \\ G_{21} & G_{22} & \cdots & G_{2q} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{q1} & G_{q2} & \cdots & G_{qq} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.B.21)$$

で与えられる。ただし、

$$\frac{\partial |G|}{\partial x_i} = \left(\frac{\partial |G|}{\partial x_i} \right)_{T,p,x_j (j \neq i)} \quad (3.B.22)$$

である。ここまで組成変数としてモル分率 x_i を用いてきたが、体積分率 ϕ_i を組成変数に用いる場合、単位体積あたりの Gibbs 自由エネルギー $G^{(\phi)}$ を

$$G^{(\phi)} \equiv \frac{G}{\sum_{i=0}^q n_i V_i^\circ} \quad (3.B.23)$$

で定義する。 V_i° は成分 i の純状態での部分モル体積である。 $G^{(\phi)}$ について

$$G_i^{(\phi)} \equiv \left(\frac{\partial G^{(\phi)}}{\partial \phi_i} \right)_{T,p,\phi_j}, \quad G_{ij}^{(\phi)} \equiv \left(\frac{\partial^2 G^{(\phi)}}{\partial \phi_i \partial \phi_j} \right)_{T,p,\phi_k} \quad (3.B.24)$$

とすると、式 (3.B.19) と (3.B.21) で G_{ij} を $G_{ij}^{(\phi)}$ で置き換えた式が成立する。

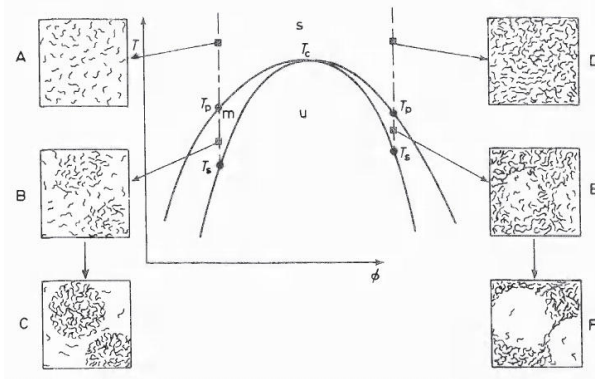


図 3.17 相分離現象の模式図

3.C 曇点、尖点、臨界点の決定

ここでは、曇点、尖点、および臨界点の実験的決定について記述する。系は上限臨界共溶点 (UCST) を示す型の相分離をするものとする。

[曇点の決定]

UCST 型の相分離が起こる場合、均一な 1 相から成る透明な溶液の温度 T を下げていくと、図 3.17 に模式的に示すように、曇点に到達して、新たな相が出現する。このとき、溶液の濃度が臨界濃度より低い場合は濃厚な相が、高い場合はより稀薄な相ができて始める。そのため、溶液は通常白濁する。曇点温度はこの白濁の出現を目視で観測するか、あるいは溶液を透過させた光 (透過光) の強度が低下し始める温度として決定できる。溶液の温度変化はできるだけゆっくりと行うことが肝要である。これは溶液の温度を均一に保ちながら変化させるためであり、曇点温度として温度変化の速度に依らない値を得るためである。図 3.18 に測定の 1 例を示す。この例の場合、曇点付近での温度低下は 1 時間当たり約 $0.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ となっている。曇点温度では透過光の強度が急激に減少しているのが見られる。

[尖点の決定]

尖点を決定する式 (3.8) に現れる行列式は光散乱における Rayleigh 比

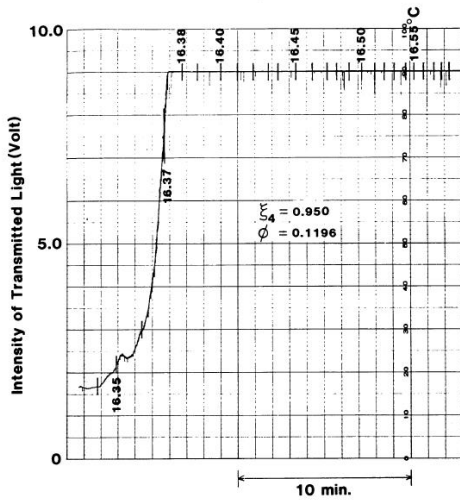


図 3.18 透過光強度の温度（時間）変化（右から左へ）の例

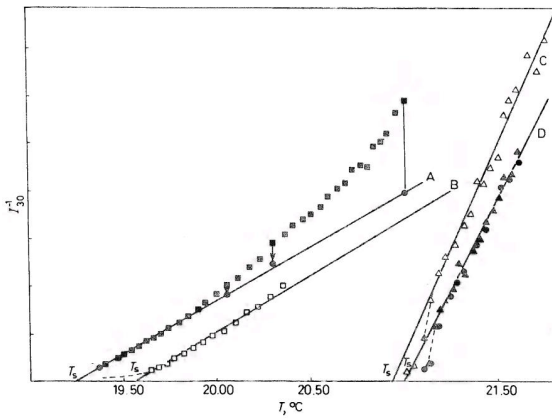


図 3.19 散乱光強度の逆数 I_{30}^{-1} (散乱角 30°) の温度変化

を与える式 (2.B.46) の分母と同一である。これは尖点において散乱光の強度が無限大になることを意味する。尖点温度の決定はこの現象を利用する。与えられた高分子溶液について異なる種々の温度 T で散乱光強度 I を測定し、その逆数 I^{-1} を T に対してプロットする。 I^{-1} が 0 になる温度を外挿によって求めればその温度が尖点温度 T_s である。ただし、通常の光散乱測定は均一な 1 相領域に限られており、曇点曲線以上の温度に限られる。このため、臨界点付近の濃度の溶液を除いて外挿は遠いものとなり、 T_s に誤差を伴う。尖点温度の決定に特化した光散乱測定装置として PICS (Pulse Induced Critical Scattering) と称する装置が開発されている。¹² この装置ではセルとして肉薄の毛細管を使用し、その中に高分子溶液を密封する。あらかじめ準安定領域に温度を設定した槽にセルを浸して溶液の温度を急激に設定温度にするとともに散乱光強度を測定し、その後すぐに温度を曇点以上に戻す。なお、入射光は毛細管の中を通るようになっている。測定例を図 3.19 に示す。この例の測定試料は単分散ポリスチレン (C、D) とポリスチレン混合物 (A、B) のシクロヘキサン溶液である。なお、 I_{30} は散乱角 30° における散乱光強度であり、縦軸の原点は 0 である。図中の T_s が決定された尖点温度を示す。

[臨界点の決定]

臨界点の決定においてはまず曇点曲線をあらかじめ求めておく。ここで取り上げる例として、ポリスチレン混合物のシクロヘキサン溶液の曇点曲線と臨界点の結果を図 3.20 に示す。¹³ 測定の対象は単分散ポリスチレン試料 f_4 ($M_w = 45300$) と f_{40} ($M_w = 498000$) の混合物で、図中の実線が曇点曲線、四角が臨界点であり、 ξ_4 は混合物中の試料 f_4 の重量分率である。いま、与えられた濃度の溶液を曇点以下の温度で相分離させ、平衡状態の 2 相の体積比 r (濃厚相の体積に対する稀薄相の体積の比) を決定する。また、その濃度における曇点温度と相平衡温度との差を ΔT とし、 r を ΔT に対してプロットする。与えられた溶液濃度が臨界濃度である場合、相平衡温度が曇点温度に近づけば、すなわち ΔT が 0 に近づけば、梃子の法則により r は 1 に近づく。溶液濃度が臨界濃度より低ければ ΔT が 0 に接近すると r は無限大に発散する。一方、溶液濃度が臨界濃度より高い場合、 ΔT が 0 の近づく r は 0 に近づく。

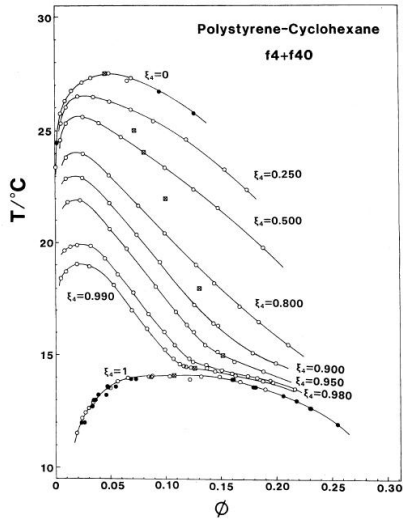


図 3.20 ポリスチレン混合物 $f_4(M_w = 45300) + f_{40}(M_w = 498000)$ のシクロヘキサン溶液の曇点曲線と臨界点

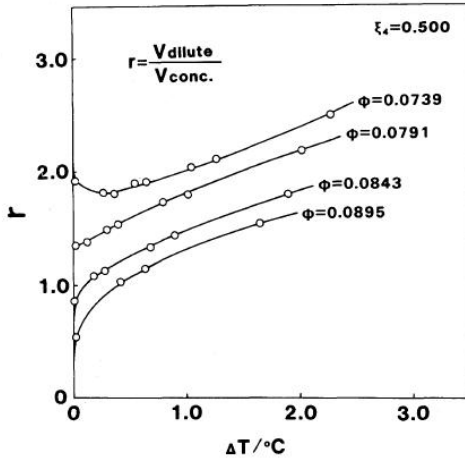


図 3.21 相分離した 2 相の体積比 r の温度変化 ($\xi = 0.500$)

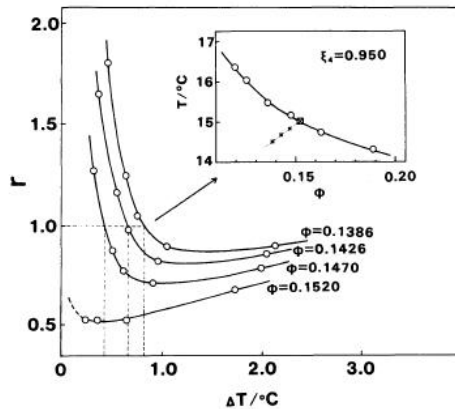


図 3.22 相分離した 2 相の体積比 r の温度変化 ($\xi = 0.950$)

測定の例を図 3.21 に示す。この結果から、臨界濃度 ϕ_c は 0.0791 と 0.0843 の間にあることが分かる。さらに測定濃度を増やせば望む精度での ϕ_c を求めることができる。実際この例における ϕ_c は 0.082 と決定されている。

もう 1 つの臨界点決定の例を図 3.22 に示す。ここでは、いくつかの濃度 ϕ の溶液について r の ΔT に対する曲線を求める。それらの曲線から $r = 1$ となる ΔT を得て、 $r = 1$ となる温度 T を決定する。このようにして得た T 対 ϕ のプロットが与える曲線と曇点曲線との交点から、図 3.22 の挿入図に示すように、臨界点の濃度 ϕ_c と温度 T_c が決定できる。

以上の 2 つの方法で求めた臨界点が図 3.20 の四角で表す結果である。

参考文献

1. 倉田道夫、「高分子工業化学 III」、朝倉書店、1975.
2. R. Koningsveld, W. H. Stockmayer, and E. Nies, “*Polymer Phase Diagrams*,” Oxford University Press, Oxford, 2001.
3. G. Rehage, D. Moeller, and O. Ernst, *Makromol. Chem.*, **88**, 232 (1965).

4. J. W. Kennedy, M. Gordon, and R. Koningsveld, *J. Polym. Sci.*, **C39**, 71 (1972).
5. J. W. Breitenbach and B. A. Wolf, *Makromol. Chem.*, **108**, 263 (1967).
6. L. A. Kleintjens, R. Koningsveld, and W. H. Stockmayer, *Brit. Polym. J.*, **8**, 144 (1976).
7. H. Fujita and Y. Einaga, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **12**, 75 (1987).
8. Z. Tong, Y. Einaga, and H. Fujita, *Macromolecules*, **18**, 2264 (1985).
9. Y. Einaga, Z. Tong, and H. Fujita, *Macromolecules*, **18**, 2258 (1985).
10. H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 1142 (1949).
11. Y. Einaga, Y. Nakamura, and H. Fujita, *Macromolecules*, **20**, 1083 (1987).
12. K. W. Derham, J. Goldsbrough, and M. Gordon, *Pure & Appl. Chem.*, **38**, 97 (1974).
13. M. Tsuyumoto, Y. Einaga, and H. Fujita, *Polym. J.*, **16**, 229 (1984).

4章 異種高分子 3 成分溶液の相平衡

この章では、化学構造が異なる異種高分子 2 成分と溶媒 1 成分から成る 3 成分系を取り扱う。この 3 成分系の相平衡挙動は各成分間の相互作用に極めて敏感である。特に、異種高分子の相溶性および用いる溶媒に対する各高分子の溶解性によって相図は多様な様相を呈する。¹

図 4.1 に典型的な相図の例を示す。この図はポリスチレン (PS) とポリブタジエン (PBD) 混合物のトルエン溶液の例である。² PS の重量平均分子量 M_w は 87300、PBD の M_w は 130000 で、温度は 23 °C である。実線は双交曲線、丸印は共存組成を表しており、破線は連結線である。なお、三角は相分離前の母溶液の組成を示す。ポリスチレンとポリブタジエンは非相溶であるため、相分離領域は溶媒頂点側から PS-PBD 軸の方向に向かって開いている。均一な 1 相領域は溶媒頂点近傍の稀薄な部分にとどまる。溶媒のトルエンはポリスチレンとポリブタジエンの両方に対して良溶媒であるので、連結線の向きは PS-PBD 軸と平行に近くなっている。異種高分子の殆どは互いに非相溶であるので、それらの混合物溶液の相図は図 4.1 の型になるのが一般的である。異種高分子の組が一般に非相溶性であるのは、高分子の分子サイズが大きいために混合エントロピーが大きくなるに依っている。

特殊な例として、相溶性を持つ異種高分子の組み合わせでよく知られたポリスチレン (PS) とポリビニルメチルエーテル (PVME) がある。これらの混合物溶液の相図を図 4.2 に示す。³ ここで、PS の M_w は 2100、PVME の M_w は 14000 である。温度は白丸が 14 °C、半黒丸が 28 °C、黒丸が 30 °C である。溶媒であるジクロロエチレン (C_2HCl_3) はポリスチレンに対して貧溶媒であり、ポリビニルメチルエーテルに対して良溶媒である。このため、14 °C では $PS+C_2HCl_3$ 2 成分溶液で相分離が見られる。28 °C と 30 °C では、この 3 成分系に含まれるどの 2 つの成分の組み合

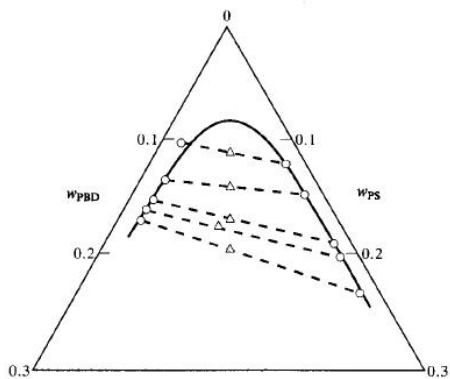


図 4.1 ポリスチレン+ポリブタジエン混合物のトルエン溶液の相図

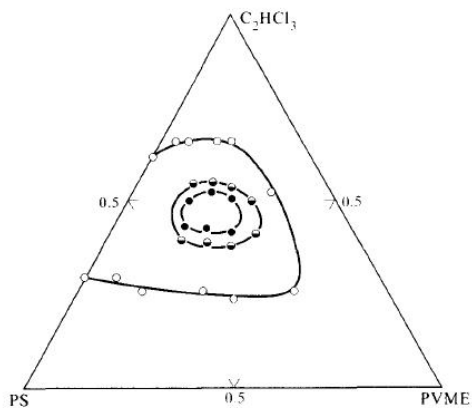


図 4.2 ポリスチレン+ポリビニルメチルエーテル混合物のトリクロロエチレン溶液の相図

わせから成る 2 成分混合物系においても相分離は見られないが、3 成分混合物系では半黒丸あるいは黒丸で囲まれた相分離領域が現れている。これは相溶性をもつ高分子混合物溶液に見られる相図の特徴と云える。この型の相分離は溶媒の各高分子に対する溶解性の差に起因する。同じような相図は混合溶媒と単一高分子から成る 3 成分系においても見られることがある。

4.1 曇点曲線と双交曲面

非相溶の 2 成分と溶媒 1 成分から成る 3 成分系の 3 次元相図を図 4.3 に示す。⁴ 高分子成分はポリスチレン (PS) とポリイソブレン (PIP) で溶媒はシクロヘキサン (CH) である。PS の M_w は 43900、PIP の M_w は 53300 である。図中、実線と破線で表す曲面が双交曲面である。この双交曲面の高濃度側が相分離領域で、低濃度側が均一 1 相領域である。ポリスチレンとポリイソブレンの非相溶性を反映して、相分離領域は溶媒頂点側から PS-PIP 軸の方向に広がる型をとっている。温度が上昇するにつれて相分離領域は少しずつ高濃度側に移動し、稀薄な均一 1 相領域が若干広がるが、PS と PIP の非相溶性に基く相分離の特徴に目立った変化は無い。温度が 15 °C で Φ_{PS} 軸と温度 T 軸の作る面に近いところで、双交曲面に柵状の部分が現れている。これは溶媒のシクロヘキサンがポリスチレンに対して貧溶媒であり、更に低温で図に示すように PS+CH₂ 成分溶液が相分離を起こすことによるものである。なお、シクロヘキサンはポリイソブレンに対して良溶媒である。

いま、PS+PIP 混合物中における PS の体積分率を ξ_{PS} とする。溶媒頂点 (原点) から PS-PIP 軸上で ξ_{PS} を表す点を結ぶ直線を引き、その直線から垂直 (温度 T 軸方向) に立てた面で双交曲面を切ると曇点曲線が得られる。曇点曲線の結果が図 4.4 である。 ξ_{PS} が小さい (PS 含量が少ない) 場合、曇点曲線は全温度域で鉛直に近い曲線となっている。一方、 ξ_{rmPS} が大きい (PS 含量が多い) 場合、高温領域ではやはり鉛直に近い曇点曲線となっているが、温度が低下するにつれて曇点曲線は PS+CH₂ 成分溶液の相分離を反映してその 2 成分系の双交曲線 (曇点曲線) に収斂する。

(実際には、図 4.3 の双交曲面は図 4.4 に示した曇点曲線の測定結果から

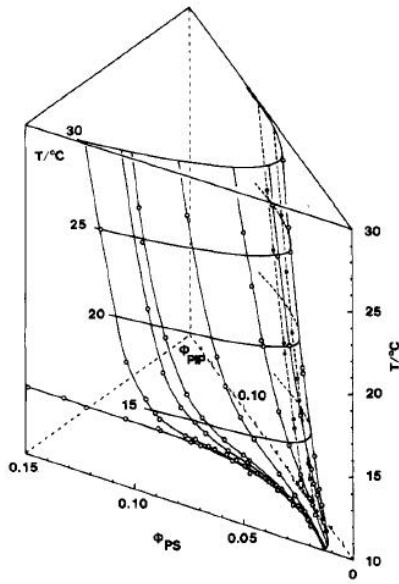


図 4.3 ポリスチレン+ポリイソプレン混合物のシクロヘキサン溶液の双交曲面

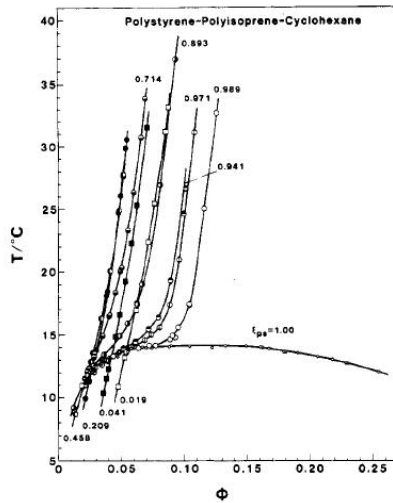


図 4.4 ポリスチレン+ポリイソプレン混合物のシクロヘキサン溶液の曇点曲線

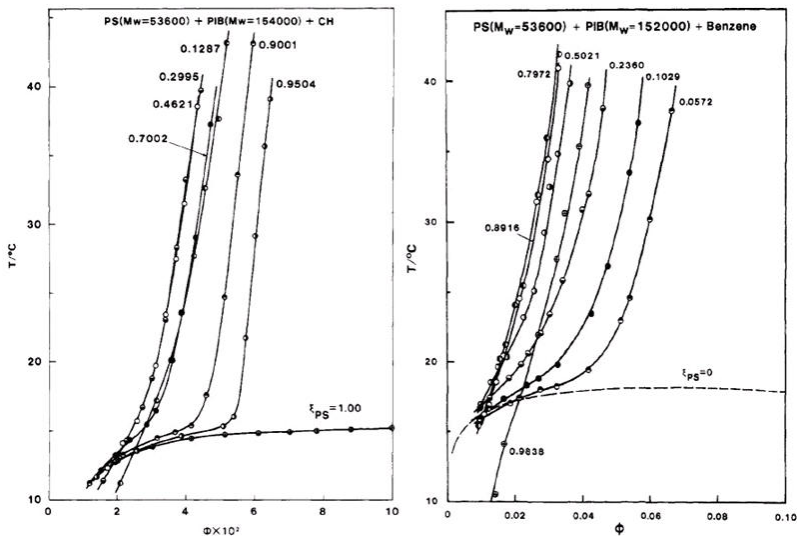


図 4.5 ポリスチレン+ポリイソブチレン混合物のシクロヘキサン溶液 (左) とベンゼン溶液 (右) の曇点曲線

作成したもので、図中の丸印は曇点を表している。)

もう1つの例として、ポリスチレン (PS) とポリイソブチレン (PIB) 混合物のシクロヘキサン (CH) 溶液およびベンゼン (Benzene) 溶液の曇点曲線を図 4.5 に示す。⁵ ポリスチレンとポリイソブチレンも非相溶である。ここで、 ξ_{PS} はそれぞれの混合物中のポリスチレンの体積分率である。各高分子成分の重量平均分子量 M_w は図中に示している。なお、ポリイソブチレンとベンゼンは屈折率の差が小さくその2成分系の曇点は実測できない。したがって図中の破線は後で述べる曇点曲線の計算値である。種々の ξ_{PS} (PS 含量) の曇点曲線の特徴は図 4.4 の PS+PIB+CH 系の結果に類似している。特筆すべき点は、PS+CH₂ 成分溶液にわずかの PIB が加わったとき、あるいは PIB+Benzene₂ 成分溶液にわずかの PS が加わったとき曇点曲線が大きく変化することである。

これらの曇点曲線から作成した双交曲面が図 4.6 である。PS+PIB+CH₃ 成分系と PS+PIB+Benzene₃ 成分系のいずれにおいても、相分離が PS と

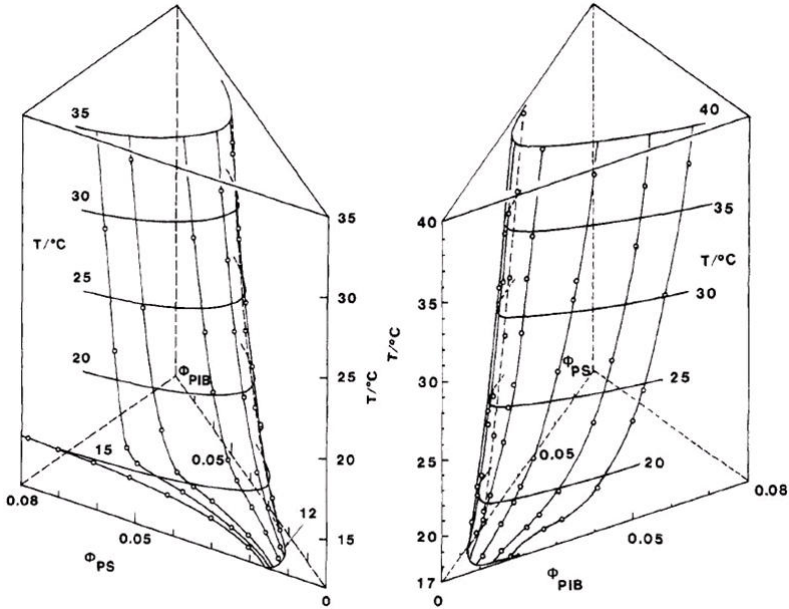


図 4.6 ポリスチレン+ポリイソブチレン混合物のシクロヘキサン溶液 (左) とベンゼン溶液 (右) の双交曲面

PIB の非相溶性を主たる起因で起こることを反映して、相分離領域は溶媒頂点側から PS-PIB 軸方向に広がっている。この PS と PIB の反発的な相互作用による相分離は温度が上昇してもあまり変化しない。一方低温領域において、PS+PIB+CH₃ 成分系では CH₃ が PS に対して貧溶媒であり PS+CH₂ 成分溶液が低温で相分離することのより、 Φ_{PS} 軸と温度 T 軸が成す平面の近くで棚状の双交曲面が現れる。同様に、PS+PIB+Benzene₃ 成分系では Benzene が PIB に対して貧溶媒であり PIB+CH₂ 成分溶液が低温で相分離することのより、 Φ_{PIB} 軸と温度 T 軸が成す平面の近くで棚状の双交曲面が現れる。このように、相図の様相は異種高分子間の非相溶性のみならず、溶媒の各高分子成分に対する溶解性の違いによっても大きく変化することが分かる。

これらの 3 成分溶液が 30 °C で与える双交曲線 (実線) と連結線 (破線)

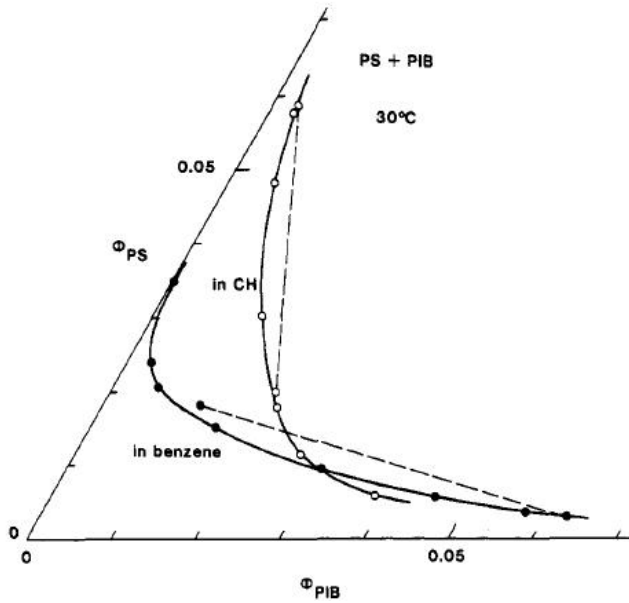


図 4.7 ポリスチレン+ポリイソブチレン混合物のシクロヘキサン溶液とベンゼン溶液の双交曲線と連結線

を図 4.7 に示す。実質的に同一の重量平均分子量 M_w を持つ PS と PIB 混合物の溶液であるにも拘わらず、双交曲線の形および連結線の向きは溶媒によって大きく異なることが分かる。PS+PIB+CH₃ 成分系では連結線の方向は Φ_{PS} 軸に近く、PS をより豊富に含む相と PS の少ない相に分離する。一方、PS+PIB+Benzene₃ 成分系では連結線は Φ_{PIB} 軸に近い方向を向いており、PIB をより多く含む相と PIB の少ない相に分離することが分かる。これらの結果は、更に低温になると PS+CH₂ 成分溶液、あるいは PIB+Benzene₂ 成分溶液が相分離する影響によるものである。

4.2 一般論

第2章と第3章では、van't Hoff 溶液を基準とし、相互作用函数として見かけの第2ピリアル係数を採用することによって、2成分および準2成分高分子溶液の相図が比較的簡単な形の相互作用函数で定量的に表しうることを述べた。しかし、その場合溶媒成分0の過剰化学ポテンシャル $\Delta\mu_0$ と溶質成分 i の過剰化学ポテンシャル $\Delta\mu_i$ の式は非対称となる。また、高分子混合物の濃度が高くなるにつれて van't Hoff 溶液と実在の溶液との差が大きくなる。異種高分子のブレンドを含む広い濃度範囲の高分子混合物溶液を扱う場合、Flory-Huggins 理論を基準とする現象論を採用するのが有利と云える。

溶媒成分0と2つの高分子成分1、2から成る3成分系の混合 Gibbs 自由エネルギー ΔG は一般に次式で表される。

$$\Delta G = RT(N_0 + \sum_{i=1}^2 N_i P_i) \left(\phi_0 \ln \phi_0 + \sum_{i=1}^2 \frac{\phi_i}{P_i} \ln \phi_i + h \right) \quad (4.1)$$

ここで、 N_i 、 ϕ_i と P_i はそれぞれ成分 i の分子数、体積分率と相対鎖長である。函数 h は実在溶液の Flory-Huggins 無熱溶液からのずれを全て含む。古くには、 h は

$$h = \chi_{01}\phi_0\phi_1 + \chi_{02}\phi_0\phi_2 + \chi_{12}\phi_1\phi_2 \quad (4.2)$$

と表された。^{6,7} 式中の χ_{ij} は成分 i と j 間の相互作用を表すパラメータである。第2章および第3章で述べてきたようにこれらのパラメータは温度のみならず系の組成に依存するので、各成分間の相互作用を表すにはこの式は適切とは云えない。これに対して、Koningsveld ら⁸ は h を

$$h = g_{01}(\phi_1, \phi_2) + g_{02}(\phi_1, \phi_2) + g_{12}(\phi_1, \phi_2) \quad (4.3)$$

と表した。この式は極めて一般的であると云える。しかしながら、各成分間の相互作用を表す3つの函数 g_{ij} はいずれも同じ組成の函数であり、実験的にそれらを分離評価する手段がない。

以下では、浸透圧のピリアル展開式から函数 h を導出する方法を示す。

⁹ 前述と同様に溶媒の化学ポテンシャル μ_0 の式によって相互作用パラメー

タ χ を定義する。

$$\frac{\mu_0 - \mu_0^\circ}{RT} = \ln \phi_0 + \left(1 - \frac{1}{P_n}\right) + \chi \phi^2 \quad (4.4)$$

ここで、 $\phi = \phi_1 + \phi_2$ であり、数平均相対鎖長 P_n は

$$\frac{1}{P_n} = \frac{\xi_1}{P_1} + \frac{\xi_2}{P_2} \quad (4.5)$$

で与えられる。 $\xi_i = \phi_i/\phi$ である。相互作用パラメータ χ は式 (4.1) の函数 h と

$$\chi = - \left[\frac{\partial(h/\phi)}{\partial \phi} \right]_{T,p,\xi_1} \quad (4.6)$$

のように関係づけられる。式 (4.4) より、Gibbs-Duhem の関係から溶質成分 i の化学ポテンシャル μ_i は

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i - \mu_i^\infty}{RT} &= \ln \phi_i + P_i \left(1 - \frac{1}{P_n}\right) \phi \\ &\quad - P_i \left\{ \chi \phi_0 \phi + \int_0^\phi \phi \left[\chi + (1 - \xi_i) \left(\frac{\partial \chi}{\partial \xi_i} \right)_{T,p,\phi} \right] d\phi \right\} \\ (i = 1, 2) \end{aligned} \quad (4.7)$$

と導かれる。なお、

$$\mu_i^\infty = \lim_{\phi \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln \phi_i) \quad (i = 1, 2) \quad (4.8)$$

である。式 (4.7) は溶質成分 i の無限稀釈状態を標準状態とした μ_i の表現である。これらの式を用いると h は

$$h = -\phi \int_0^\phi \chi d\phi + \phi \sum_{i=1}^2 \xi_i \left[\frac{\mu_i^\infty - \mu_0^\circ}{P_i RT} - \frac{1}{P_i} + 1 \right] \quad (4.9)$$

と表される。 μ_i^∞ および μ_0° は溶液の組成にはよらない温度のみの函数である。ここで、注意すべき点は元来の Flory-Huggins 理論とは異なって、この定式化は成分 1 と 2 の無限稀薄溶液を参照状態にとっていることである。

温度 T を一定、溶媒の化学ポテンシャル μ_0 を一定としたとき、この3成分溶液の浸透圧 π は次式のように展開できる。¹¹

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{RT} &= -\frac{\mu_0 - \mu_0^\circ}{V_0 RT} \\ &= \sum_{i=1}^2 \frac{c_i}{M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 B_{ij} c_i c_j \\ &\quad + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 B_{ijk} c_i c_j c_k + \cdots \end{aligned} \quad (4.10)$$

この式と式 (4.4) から、補遺 4.A に示すように相互作用パラメータ χ は

$$\chi = \xi_1^2 \chi_{11}(\phi_1) + \xi_2^2 \chi_{22}(\phi_2) + 2\xi_1 \xi_2 \chi_{12}(\phi_1, \phi_2) \quad (4.11)$$

と書けることが分かる。ここで、 χ_{ii} および χ_{12} は

$$\chi_{ii}(\phi_i) = E_{ii} + E_{iii}\phi_i + E_{iiii}\phi_i^2 + \cdots \quad (i = 1, 2) \quad (4.12)$$

$$\chi_{12}(\phi_1, \phi_2) = E_{12} + \frac{3}{2}(E_{112}\phi_1 + E_{122}\phi_2) + \cdots \quad (4.13)$$

である。なお、 E と B は

$$E_{ij} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{V_0 B_{ij}}{v_i v_j} \right), \quad E_{ijk} = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{V_0 B_{ijk}}{v_i v_j v_k} \right), \quad \cdots \quad (4.14)$$

と関係づけられる。ここで、 v_i は成分 i の部分比容である。式 (4.11) 中の $\chi_{ii}(\phi_i)$ は式 (4.12) から解るように、溶媒成分 0 と溶質成分 i の 2 成分系に対する量であり、溶媒中における溶質成分間の相互作用を表している。したがって、それらの関数は 2 成分溶液の浸透圧測定、光散乱測定等から決定することができる。これに対して、相互作用関数 $\chi_{12}(\phi_1, \phi_2)$ は未知である。しかし、 $\chi_{11}(\phi_1)$ と $\chi_{22}(\phi_2)$ が分かれば、当該の 3 成分系に対する熱力学測定から $\chi_{12}(\phi_1, \phi_2)$ を求めることができる。

関数 χ_{ij} は見かけの第 2 ビリアル係数と同様、稀薄溶液における分子分布函数に基づく理論で現れるクラスター積分と関係づけることができる。式 (4.14) 中の $1/2$ 、 $1/3$ 、 \cdots は体積 V_0 の剛体セグメントに対するクラスター積分から生じる。したがって、式 (4.11) の χ は分断されたセグメント間の剛体ポテンシャルを基準として溶質間の相互作用を表しているものと考えられる。

4.3 3成分系の光散乱

前節の式 (4.4) と (4.7) を用いると、第2章の補遺 2.B の式 (2.B.46) より、補遺 4.B に示すように3成分溶液に対する光散乱関係式が最終的に以下のように表される。¹⁰ 3成分溶液の前方散乱に対する過剰 Rayleigh 比 ΔR_0 は

$$\frac{KV_0\phi}{\Delta R_0} = \frac{1 + \phi(1 - \phi)^{-1}P_w - \phi(P_wL + Y)}{WX} \quad (4.15)$$

と表される。ここで、 K は光学定数 $2\pi n^2/N_A\lambda_0^4$ (n は溶液の屈折率、 λ_0 は真空中の入射光波長) である。式中の W 、 X 、 Y は

$$W = \frac{\tilde{\gamma}_1^2 P_1 \xi_1 + \tilde{\gamma}_2^2 P_2 \xi_2}{(1 - \phi)^2} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} X = 1 + \frac{\xi_1 \xi_2}{\tilde{\gamma}_1^2 P_1 \xi_1 + \tilde{\gamma}_2^2 P_2 \xi_2} \left\{ (\tilde{\gamma}_1 - \tilde{\gamma}_2)^2 P_1 P_2 \left[1 + \left(\frac{1}{P_n} - 1 \right) \phi \right] \phi \right. \\ - 2(\tilde{\gamma}_1 - \tilde{\gamma}_2)(\tilde{\gamma}_1 P_1 - \tilde{\gamma}_2 P_2) \phi - (\tilde{\gamma}_1 - \tilde{\gamma}_2)^2 P_1 P_2 (1 - \phi)^2 \phi L \\ + 2(\tilde{\gamma}_1 - \tilde{\gamma}_2)(\tilde{\gamma}_1 \xi_1 + \tilde{\gamma}_2 \xi_2) P_1 P_2 (1 - \phi) \phi Q \\ \left. + (\tilde{\gamma}_1 \xi_1 + \tilde{\gamma}_2 \xi_2)^2 P_1 P_2 S \right\} \quad (4.17) \end{aligned}$$

$$Y = \xi_1 \xi_2 \left[2(P_1 - P_2)Q - P_1 P_2 \left(\frac{1}{1 - \phi} + \frac{1}{P_n \phi} - L \right) S + P_1 P_2 \phi Q^2 \right] \quad (4.18)$$

と表される量である。ここで、

$$P_w = P_1 \xi_1 + P_2 \xi_2 \quad (4.19)$$

$$\tilde{\gamma}_i = \gamma_i - \sum_{j=1}^2 \phi_j \gamma_j \quad (4.20)$$

$$\gamma_i = \left(\frac{\partial n}{\partial \phi_i} \right)_{\phi_k} \quad (4.21)$$

$$L = 2\chi + \phi \left(\frac{\partial \chi}{\partial \phi} \right)_{\xi_1} \quad (4.22)$$

$$Q = \left(\frac{\partial \chi}{\partial \xi_1} \right)_{\phi} \quad (4.23)$$

$$S = - \int_0^{\phi} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi_1^2} \right) d\phi \quad (4.24)$$

である。なお、 γ_i は体積分率を用いたときの屈折率増分を表す。また、式(4.15)は χ の表現には依らない一般式である。

前節の χ の式(4.11)を式(4.15)に代入すると、3成分系の過剰 Rayleigh 比 ΔR_0 は3つの函数 $\chi_{11}(\phi_1)$ 、 $\chi_{22}(\phi_2)$ 、および $\chi_{12}(\phi_1, \phi_2)$ で表されることになる。先に述べたように、これらの函数のうち $\chi_{11}(\phi_1)$ と $\chi_{22}(\phi_2)$ は溶媒と成分1の2成分系および溶媒と成分2の2成分系に対する量であり、それらに対応する2成分溶液についての熱力学測定から決定できる。したがって、 ΔR_0 に対する式(4.15)は函数 $\chi_{12}(\phi_1, \phi_2)$ についての微積分方程式となる。ただし、 ΔR_0 の測定結果から、その式を解いて $\chi_{12}(\phi_1, \phi_2)$ を求めるのは容易ではない。後述のように、 $\chi_{12}(\phi_1, \phi_2)$ に対して適切な函数を仮定し、3成分系の ΔR_0 の実測値に対する式(4.15)による ΔR_0 の計算値とのフィッティングから $\chi_{12}(\phi_1, \phi_2)$ を求めるしかない。

溶媒成分0と成分*i*の2成分系に対して、式(4.15)は

$$\frac{KV_0\gamma_i}{\Delta R_0} = \frac{1}{1-\phi} + \frac{1}{P_i\phi} - L_{ii} \quad (4.25)$$

となる。ここで、 L_{ii} は $\chi_{ii}(\phi_i)$ と

$$\chi_{ii}(\phi_i) = \frac{1}{\phi_i^2} \int_0^{\phi_i} L_{ii}\phi_i d\phi_i \quad (4.26)$$

の関係がある。したがって、2成分溶液の光散乱から直接求められるのは χ_{ii} ではなく、 L_{ii} である。

.....

式(4.15)を ϕ について冪級数展開すると

$$\begin{aligned} \frac{KV_0\phi}{\Delta R_0} = \frac{1}{P} + \frac{1}{P} \left[(\gamma_1 P_1 \xi_1 + \gamma_2 P_2 \xi_2)^2 (1 - 2\chi_0) \right. \\ \left. - 2\xi_1 \xi_2 (\gamma_1 P_1 \xi_1 + \gamma_2 P_2 \xi_2) (\gamma_1 P_1 - \gamma_2 P_2) \left(\frac{\partial \chi_0}{\partial \xi_1} \right) \right. \\ \left. - (\xi_1 \xi_2)^2 (\gamma_1 P_1 - \gamma_2 P_2)^2 \left(\frac{\partial^2 \chi_0}{\partial \xi_1^2} \right) \right] \phi + \dots \quad (4.27) \end{aligned}$$

となる。ここで、

$$\bar{P} \equiv \gamma_1^2 P_1 \xi_1 + \gamma_2^2 P_2 \xi_2 \quad (4.28)$$

であり、 χ_0 は展開式

$$\chi(\phi, \xi_1) = \chi_0(\xi_1) + \chi_1(\xi_1)\phi + \dots \quad (4.29)$$

の第1項である。

“光学的シータ (Θ) 条件”、¹² すなわち $\gamma_1 P_1 \xi_1 + \gamma_2 P_2 \xi_2 = 0$ の下では式(4.27)は

$$\frac{KV_0\phi}{\Delta R_0} = \frac{1}{\bar{P}} - \frac{(\xi_1 \xi_2)^2 (\gamma_1 P_1 - \gamma_2 P_2)^2}{\bar{P}^2} \left(\frac{\partial^2 \chi_0}{\partial \xi_1^2} \right) \phi + \dots \quad (4.30)$$

となる。この式は式(4.2)のように χ が $\chi = \chi_{01}\xi_1 + \chi_{02}(1-\xi_1) + \chi_{12}\xi_1(1-\xi_1)$ のように表せる場合、異種高分子間の相互作用パラメータ χ_{12} が直接求められることを示す。

.....

以下、ここで述べた方法の具体例を先に示したポリスチレン (PS) とポリイソブレン (PIB) 混合物のシクロヘキサン (CH) 溶液を例として説明する。溶媒を成分0、ポリスチレンを成分1、ポリイソブレンを成分2とする。第2章に示したように $L_{11}(\phi_1)$ (第2章の Z に対応する。 $2Z = L_{11}$ である。) は

$$L_{11}(\phi_1) = 2 \left[\chi_{conc}^\circ + \frac{\phi_1}{2} + \frac{A\phi_1^4}{1+B\phi_1^2} + (\chi_{dil}^\circ - \chi_{conc}^\circ)R(P_1^{1/2}\phi_1) \right] \quad (4.31)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \chi_{conc}^\circ &= 0.4930 + 0.345 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) + \left(-\frac{0.075}{P_1^{1/2}} - \frac{45}{P_1^2} + 0.007 \right) \\ &\times \exp \left[-\left(40 - \frac{520}{P_1^{2/3}} \right) \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) \right] \end{aligned} \quad (4.32)$$

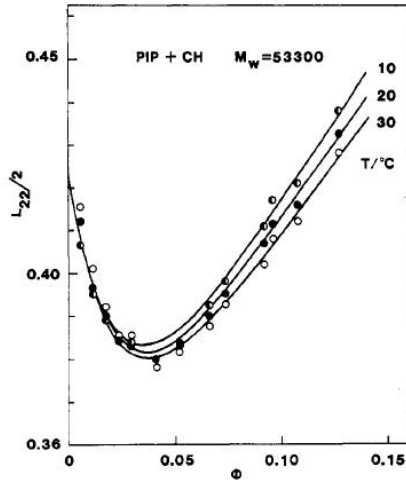


図 4.8 ポリイソブレン+シクロヘキサン溶液の相互作用パラメータ

$$\chi_{dil}^{\circ} = 0.5 + 0.26 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) + 4.6 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right)^2 \quad (4.33)$$

$$A = 1.4P_1^{1/3} \quad (4.34)$$

$$B = 7P_1^{1/3} \exp \left[-18 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) \right] \quad (4.35)$$

$$R(x) = \exp(-x - 0.3x^3) \quad (4.36)$$

である。

ポリイソブレン ($M_w = 53300$) のシクロヘキサン 2 成分溶液についての光散乱結果を示したのが図 4.8 である。¹⁰ ポリスチレンのシクロヘキサン 2 成分溶液の場合と同様に、この図の結果は $L_{22}(\phi_2)$ が 2 つの函数 $L_{22,dil}(\phi_2)$ と $L_{22,conc}(\phi_2)$ の和

$$L_{22}(\phi_2) = L_{22,dil}(\phi_2) + L_{22,conc}(\phi_2) \quad (4.37)$$

で表せることを示している。これら 2 つの函数は次の式でよく表される。

$$L_{22,dil}(\phi_2) = 0.170 \exp(-47\phi_2) \quad (4.38)$$

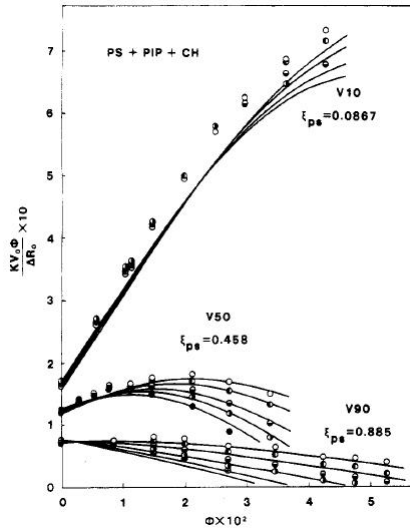


図 4.9 ポリスチレン+ポリイソプレン混合物+シクロヘキサン溶液の光散乱結果

$$L_{2,conc}(\phi_2) = 0.68 + \left(-0.88 + \frac{680}{T}\right)\phi_2 \quad (4.39)$$

図 4.8 の実線はこれらの式による計算値であり、実測値をよく表している。
式 (4.26) により $\chi_{22}(\phi_2)$ を求めると

$$\begin{aligned} \chi_{22}(\phi_2) = & 0.34 + \frac{2}{3} \left(-0.44 + \frac{340}{T}\right)\phi_2 \\ & + \frac{0.17[1 - (1 + 47\phi_2) \exp(-47\phi_2)]}{(47\phi_2)^2} \end{aligned} \quad (4.40)$$

となる。(PIP+CH 系については単一の分子量の PIP に対しての結果のみであるので、分子量の函数としては議論できない。)

図 4.9 は PS+PIP+CH₃ 成分溶液の 3 つの組成 $\xi_{PS}(=\xi_1)=0.0867, 0.458, 0.885$ における光散乱結果である。¹⁰ シンボルの違いは温度の違いを表している。同じ濃度 ϕ では温度が低いほど $KV_0\phi/\Delta R_0$ は小さくなっている。なお、縦軸上の点は \bar{P}^{-1} の計算値である。

函数 $\chi_{12}(\phi, \xi_1)$ について、 ϕ に関する展開式で ϕ の 1 次の項までをとる

最も簡単な式

$$\chi_{12}(\phi, \xi_1) = k_0 + (k_1\xi_1 + k_2\xi_2)\phi \quad (4.41)$$

を採用する。 k_0 、 k_1 、 k_2 は未知の係数である。式(4.31)、(4.40)と(4.41)を用いると、式(4.15)の $KV_0\phi/\Delta R_0$ はこれら3つの係数の函数となる。図4.9の実線は試行錯誤により実測値と最もよく合うように k_0 、 k_1 、 k_2 を求めて得た $KV_0\phi/\Delta R_0$ の計算値である。計算値と実測値の一致は完全ではないが、前者は後者をよく表していると言える。係数 k_0 、 k_1 、 k_2 に対する結果は

$$k_0 = 0.44, \quad k_1 = -6.1 + \frac{2000}{T}, \quad k_2 = -4.8 + \frac{1300}{T} \quad (4.42)$$

である。

これまでに得られている $L_{ii}(\phi_i)$ あるいは $\chi_{ii}(\phi_i)$ と $\chi_{12}(\phi, \xi_1)$ を補遺4.Cに纏めている。これらは1つの系を除いていずれも光散乱測定によって求められたものである。それらのうち、ポリスチレン+シクロヘキサン2成分系およびポリイソブレン+ジオキサン2成分系の $L_{ii}(=2Z)$ がそれぞれの2成分系の相図をよく表すことを第2章で示した。

図4.10と4.11に、ポリスチレン(PS)+ポリイソブレン(PIP)+シクロヘキサン(CH)3成分系とPS+ポリイソブチレン(PIB)+CH3成分系における χ_{ii} の濃度変化および χ_{12} の濃度 ϕ と高分子混合物の組成 $\xi_1(=\xi_{PS})$ による変化を示した。実線は χ_{11} と χ_{22} であり、破線は χ_{12} の $\xi_{PS}(=\xi_1)$ が0と1の両極端の場合を示しており χ_{12} は ξ_{PS} によってそれらの間で ϕ とともに変化する。

これらの図から、良溶媒系であるPIP+CH2成分系およびPIB+CH2成分系の χ_{22} は貧溶媒系であるPS+CH2成分系の χ_{11} に比べて小さい値を持ち、より極端に下に湾曲した曲線にしたがうことが分かる。濃度 $\phi=0$ のとき、 χ_{12} は χ_{11} と χ_{22} の間の値を持つ。有限濃度における χ_{12} は $\xi_{PS}=0$ ではPIP+CH2成分系あるいはPIB+CH2成分系の χ_{22} に近い値をとり、 ξ_{PS} が大きくなるにつれてPS+CH2成分系に対する χ_{11} の値に近づいていく。

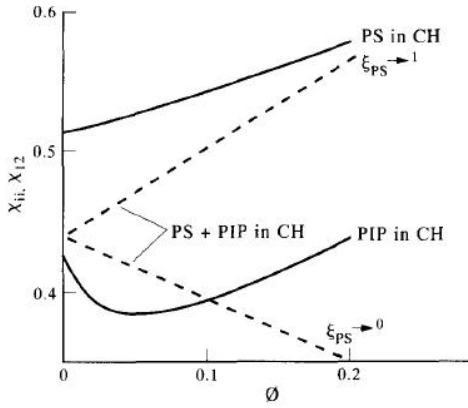


図 4.10 ポリスチレン+ポリイソブレン混合物+シクロヘキサン溶液の相互作用パラメータ

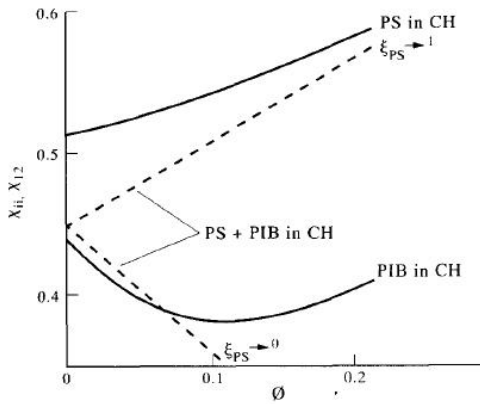


図 4.11 ポリスチレン+ポリイソブチレン混合物+シクロヘキサン溶液の相互作用パラメータ

4.4 現象論による相図の表現

3成分系において、相分離した共存する2相の組成は平衡条件

$$\mu'_0(\phi, \xi_1) = \mu''_0(\phi, \xi_1) \quad (4.43)$$

と

$$\mu'_i(\phi, \xi_1) = \mu''_i(\phi, \xi_1) \quad (i = 1, 2) \quad (4.44)$$

から計算できる。式(4.44)の条件は分離因子 σ_i

$$\sigma_i = \frac{1}{P_i} \ln \left(\frac{\phi''_i}{\phi'_i} \right) \quad (i = 1, 2) \quad (4.45)$$

を用いてより便利に表すことができる。式(4.4)と(4.7)から、 σ_i は

$$\sigma_i = \Delta \left\{ \ln(1 - \phi) + \chi\phi + \int_0^\phi \left[\chi + (1 - \xi_i) \left(\frac{\partial \chi}{\partial \xi_i} \right)_{T, p, \phi} \right] d\phi \right\} \quad (4.46)$$

と書ける。ここで $\Delta\{X\}$ は濃厚相と稀薄相の X の差 $X'' - X'$ を表す。式(4.43)と(4.45)は温度 T と4つの未知の量 ϕ'_i 、 ϕ''_i ($i = 1, 2$)、すなわち (ϕ', ξ'_1) と (ϕ'', ξ''_1) に対して3つの方程式を与える。したがって、与えられた T と任意の組成変数の1つに対して残る3つの組成変数がそれらの方程式から求められる。温度一定でのそれらの組成変数に対する一連の解からその温度における双交曲線が得られる。さらに、温度を変化させたそれらの双交曲線から、3次元の双交曲面を作成することができる。

図4.12はポリスチレン ($M_w = 43900$) + ポリイソプレン ($M_w = 53300$) + シクロヘキサン系の双交曲線と連結線に対する実測値と計算値の比較である。⁴ 白丸と黒丸はそれぞれ 30°C と 15° における共存組成の実測値、破線は連結線の実測結果を表している。実線の曲線は双交曲線に対する計算結果であり、実線の直線は計算による連結線である。双交曲線の計算結果は実験値をかなりよく表している。また、連結線の計算結果は実測の連結線の向きとほぼ一致しており、連結線の方が温度によって変化の様子をよく再現している。

図4.13は同じポリスチレン + ポリイソプレン + シクロヘキサン系の曇点曲線に対する計算結果である。破線はそれらの曲線に対する共存組成曲

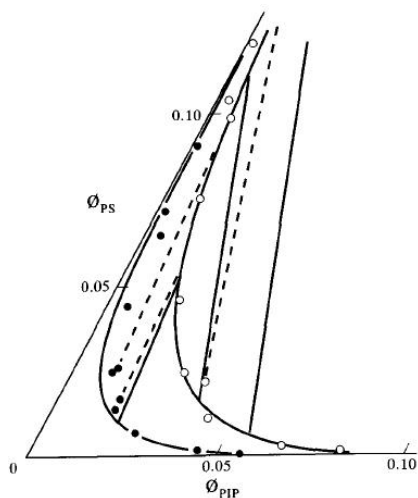


図 4.12 ポリスチレン+ポリイソプレン混合物+シクロヘキサン溶液の双交曲線と連結線

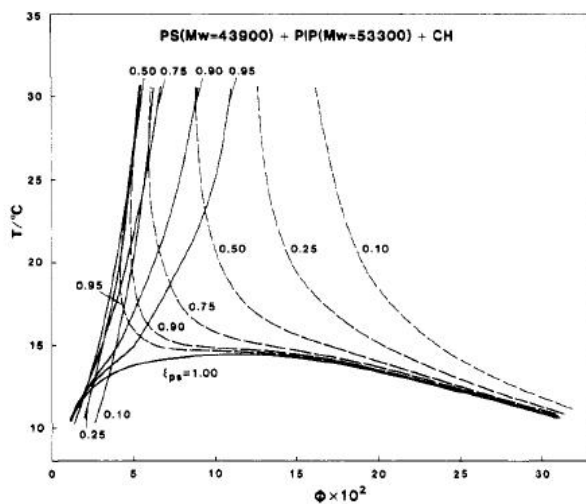


図 4.13 ポリスチレン+ポリイソプレン混合物+シクロヘキサン溶液の曇点曲線 (計算結果)

線、つまり陰点曲線を表す。また、図中の数字はポリスチレン+ポリイソブレン混合物の組成 ξ_{PS} ($= \xi_1$) を示す。この図の曇点曲線は図 4.4 に示した曇点曲線の実験結果の特徴をよく表している。実測結果、計算結果ともに、曇点温度は濃度 ϕ の増加とともに急激に上昇している。また、曇点曲線は高分子混合物中のポリスチレン含量が減少、すなわち ξ_{PS} が小さくなるにつれて、低濃度側に移動し、 $\xi_{PS} \simeq 0.50$ 付近で最低の濃度 ϕ の位置をとり、さらに ξ_{PS} が小さくなるのにつれて再び高濃度側に移動する。この特徴も実測結果と計算結果で共通している。

ポリスチレン ($M_w=53600$)+ポリイソブチレン ($M_w=154000$)+シクロヘキサン系の双交曲線と連結線に対する実験結果と計算結果の比較を図 4.14 に、ポリスチレン ($M_w=53600$)+ポリイソブチレン ($M_w=152000$)+ベンゼン系の双交曲線と連結線に対する実験結果と計算結果の比較を図 4.15 に示す。⁵ これらの図において、白丸は $T=30^\circ\text{C}$ 、黒丸は $T=20^\circ\text{C}$ の共存組成の実測値であり、破線は連結線に対する実験結果である。実線の曲線は計算による双交曲線を、実線の直線は連結線に対する計算結果を表している。双交曲線の計算結果は実測の共存組成とほぼ一致している。連結線も計算結果と実験結果はほぼ一致している。特に、連結線の向きが溶媒の種類によって大きく変わる実験結果、および温度によっても変化する実験結果は計算によってよく再現されている。しかし詳しく観ると、臨界点付近(連結線が双交曲線に近づく領域)において、計算による双交曲線は実験結果に比べてより大きく湾曲した形になっている。これは臨界現象によって、実際の双交曲線はかなり平坦な曲線になることによるもので、ここで採用している古典論では再現し得ない。

参考までに、混合溶媒 2 成分と単一高分子から成る 3 成分系の例として、ポリスチレン+シクロヘキサン+ N, N' ジメチルホルムアミド 3 成分系についての結果¹⁶を補遺 4.D に述べる。

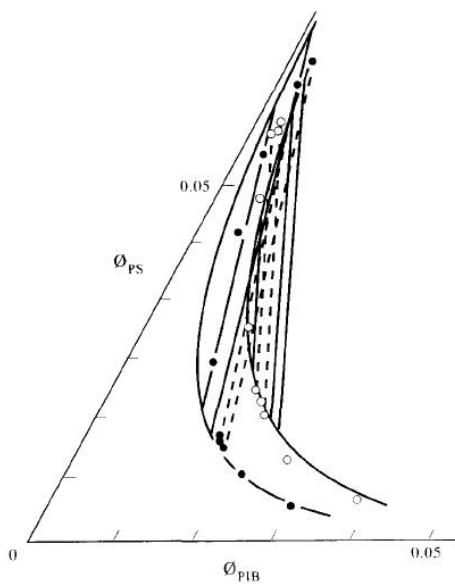


図 4.14 ポリスチレン+ポリイソブチレン混合物+シクロヘキサン溶液の双交曲線と連結線

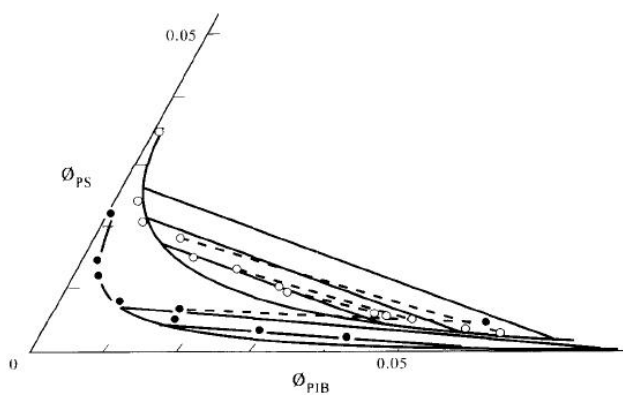


図 4.15 ポリスチレン+ポリイソブチレン混合物+ベンゼン溶液の双交曲線と連結線

4.A 3成分系に対する相互作用函数の導出

温度 T を一定、溶媒の化学ポテンシャル μ_0 を一定としたとき、浸透圧 π は

$$V_0\pi = -(\mu_0 - \mu_0^0) \quad (4.A.1)$$

で与えられる。一般に、3成分溶液の浸透圧 π は次式のように展開することができる。¹¹

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{RT} &= \sum_{i=1}^2 \frac{c_i}{M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 B_{ij} c_i c_j \\ &+ \frac{1}{3} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 B_{ijk} c_i c_j c_k + \cdots \end{aligned} \quad (4.A.2)$$

高分子成分1と2の部分比容が溶液の組成に依存しないとき、この式は

$$\begin{aligned} \frac{V_0\pi}{RT} &= \frac{\phi}{P_n} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 D_{ij} \phi_i \phi_j \\ &+ \frac{1}{3} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 D_{ijk} \phi_i \phi_j \phi_k + \cdots \end{aligned} \quad (4.A.3)$$

と書き直せる。ここで、

$$D_{ij} = \frac{V_0 B_{ij}}{v_i v_j}, \quad D_{ijk} = \frac{V_0 B_{ijk}}{v_i v_j v_k}, \quad \cdots \quad (4.A.4)$$

本文中の式(4.4)と式(4.A.1)および(4.A.3)から、相互作用パラメータ χ は

$$\chi = \phi^{-1} \left(\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 E_{ij} \phi_i \phi_j + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 E_{ijk} \phi_i \phi_j \phi_k + \cdots \right) \quad (4.A.5)$$

と表せる。ただし、

$$E_{ij} = \frac{1}{2}(1 - D_{ij}), \quad E_{ijk} = \frac{1}{3}(1 - D_{ijk}), \quad \cdots \quad (4.A.6)$$

である。 E_{ij} 、 E_{ijk} 、 \dots は添え字の交換について不変であるので、式(4.A.5)は次式のように書くことができる。

$$\begin{aligned} \chi = & \xi_1^2(E_{11} + E_{111}\phi_1 + E_{1111}\phi_1^2 + \dots) \\ & + \xi_2^2(E_{22} + E_{222}\phi_2 + E_{2222}\phi_2^2 + \dots) \\ & + 2\xi_1\xi_2[E_{12} + \frac{3}{2}(E_{112}\phi_1 + E_{122}\phi_2) \\ & + 2E_{1112}\phi_1^2 + 3E_{1122}\phi_1\phi_2 + 2E_{1222}\phi_2^2 + \dots] \end{aligned} \quad (4.A.7)$$

$\xi = 1$ のとき、系は成分1と溶媒の2成分系となり、 χ は $\chi_{11}(\phi_1)$ で表される。式(4.A.7)より、

$$\chi_{11}(\phi_1) = E_{11} + E_{111}\phi_1 + E_{1111}\phi_1^2 + \dots \quad (4.A.8)$$

となる。同様に、 $\xi_2 = 1$ のとき、系は溶媒と成分2の2成分系であり、 $\chi = \chi_{22}(\phi_2)$ は

$$\chi_{22}(\phi_2) = E_{22} + E_{222}\phi_2 + E_{2222}\phi_2^2 + \dots \quad (4.A.9)$$

と書ける。式(4.A.7)から $\xi_1^2\chi_{11}(\phi_1) + \xi_2^2\chi_{22}(\phi_2)$ を差し引き、残った部分を $2\xi_1\xi_2\chi_{12}(\phi_1, \phi_2)$ と書くと、 $\chi_{12}(\phi_1, \phi_2)$ は

$$\begin{aligned} \chi_{12}(\phi_1, \phi_2) = & E_{12} + \frac{3}{2}(E_{112}\phi_1 + E_{122}\phi_2) \\ & + 2E_{1112}\phi_1^2 + 3E_{1122}\phi_1\phi_2 + 2E_{1222}\phi_2^2 + \dots \end{aligned} \quad (4.A.10)$$

と表せる。

以上を整理して

$$\chi = \xi_1^2\chi_{11}(\phi_1) + \xi_2^2\chi_{22}(\phi_2) + 2\xi_1\xi_2\chi_{12}(\phi_1, \phi_2) \quad (4.A.11)$$

が得られる。

4.B 3成分系に対する光散乱式の導出

温度 T 一定および圧力 p 一定における多成分溶液の前方散乱に対する過剰 Rayleigh 比 ΔR_0 は一般に次式で表される。¹¹ (第2章の補遺 2.B の式 (2.B.46) 参照)

$$\Delta R_0 = K v_M RT \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i} \right)_{T,p,m_k} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_j} \right)_{T,p,m_k} \frac{\psi^{ij}}{|\psi|} \quad (4.B.1)$$

ここで、 K は光学定数 ($K = 2\pi^2 n^2 / N_A \lambda_0^4$)、 m_i は成分 i の質量モル濃度であり、 v_M は溶媒の単位質量あたりの溶液の体積で

$$\begin{aligned} v_M &= \frac{V_0(n_0 + \sum_{i=1}^r n_i P_i)}{n_0 M_0} \\ &= \frac{V_0}{M_0(1 - \phi)} \end{aligned} \quad (4.B.2)$$

と表される。 n_i は成分 i の物質質量 (単位はモル) である。また、 $|\psi|$ は $\mu_{ij} = (\partial \mu_i / \partial m_j)_{m_k}$ を要素に持つ行列式で、 ψ^{ij} はこの行列式の要素 ψ_{ij} に対する余因子である。

3成分系の場合、成分 i の体積分率 ϕ_i は質量モル濃度 m_i と

$$\phi_i = \frac{M_0 m_i P_i}{1 + M_0 \sum_{i=1}^2 m_i P_i} \quad (4.B.3)$$

の関係がある。この式から、以下の式が導ける。

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial m_i} = M_0 P_i (1 - \phi_i) (1 - \phi) \quad (4.B.4)$$

$$\frac{\partial \phi_j}{\partial m_i} = -M_0 P_i \phi_j (1 - \phi) \quad (4.B.5)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial m_i} \right)_{m_k} = M_0 (1 - \phi) P_i \left[\left(\frac{\partial}{\partial \phi_i} \right)_{\phi_k} - \sum_{j=1}^2 \phi_j \left(\frac{\partial}{\partial \phi_j} \right)_{\phi_k} \right] \quad (4.B.6)$$

最後の関係式は

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n}{\partial m_i} \right)_{T,p,m_k} &= M_0 (1 - \phi) P_i \left[\left(\frac{\partial n}{\partial \phi_i} \right)_{\phi_k} - \sum_{j=1}^2 \phi_j \left(\frac{\partial n}{\partial \phi_j} \right)_{\phi_k} \right] \\ &= M_0 (1 - \phi) P_i \tilde{\gamma}_i \end{aligned} \quad (4.B.7)$$

を与える。ここで、 $\tilde{\gamma}_i$ は

$$\tilde{\gamma}_i = \gamma_i - \sum_{j=1}^2 \gamma_j \phi_j \quad (4.B.8)$$

$$\gamma_i = \left(\frac{\partial n}{\partial \phi_i} \right)_{\phi_k} \quad (4.B.9)$$

である。

式 (4.B.2) と (4.B.7) を式 (4.B.1) に代入すると、

$$\Delta R_0 = KRTM_0V_0(1-\phi) \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \tilde{\gamma}_i \tilde{\gamma}_j P_i P_j \frac{\psi^{ij}}{|\psi|} \quad (4.B.10)$$

が得られる。

組成変数を (ϕ_1, ϕ_2) から (ϕ, ξ_1) に変えると式 (4.B.6) は

$$\left(\frac{\partial}{\partial m_1} \right)_{m_2} = M_0(1-\phi)P_1 \left[(1-\phi) \left(\frac{\partial}{\partial \phi} \right)_{\xi_1} + \frac{1-\xi_1}{\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \xi_1} \right)_{\phi} \right] \quad (4.B.11)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial m_2} \right)_{m_1} = M_0(1-\phi)P_2 \left[(1-\phi) \left(\frac{\partial}{\partial \phi} \right)_{\xi_1} - \frac{\xi_1}{\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \xi_1} \right)_{\phi} \right] \quad (4.B.12)$$

となる。これらの関係を用いると、本文中の式 (4.7) から μ_{ij} に対して以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{11}}{RT} = M_0 P_1^2 (1-\phi) & \left[\frac{1-\phi_1}{P_1 \phi_1} + \left(1 - \frac{1}{P_1} \right) - \left(1 - \frac{1}{P_n} \right) \phi \right. \\ & \left. - (1-\phi)^2 L - 2(1-\phi)(1-\xi_1)Q + \frac{(1-\xi_1)^2}{\phi} S \right] \quad (4.B.13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{22}}{RT} = M_0 P_2^2 (1-\phi) & \left[\frac{1-\phi_2}{P_2 \phi_2} + \left(1 - \frac{1}{P_2} \right) - \left(1 - \frac{1}{P_n} \right) \phi \right. \\ & \left. - (1-\phi)^2 L + 2(1-\phi)\xi_1 Q + \frac{\xi_1^2}{\phi} S \right] \quad (4.B.14) \end{aligned}$$

$$\frac{\mu_{12}}{RT} = \frac{\mu_{21}}{RT}$$

$$= M_0 P_1 P_2 (1 - \phi) \left[1 - \frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2} - \left(1 - \frac{1}{P_n} \right) \phi \right. \\ \left. - (1 - \phi)^2 L - (1 - \phi)(1 - 2\xi_1)Q - \frac{\xi_1(1 - \xi_1)}{\phi} S \right] \quad (4.B.15)$$

ここで、

$$L \equiv - \left(\frac{\partial^2 h}{\partial \phi^2} \right)_{\xi_1} = 2\chi + \phi \left(\frac{\partial \chi}{\partial \phi} \right)_{\xi_1} \quad (4.B.16)$$

$$Q \equiv \frac{1}{\phi^2} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial \xi_1} \right)_{\phi} - \phi \left(\frac{\partial^2 h}{\partial \phi \partial \xi_1} \right) \right] = \left(\frac{\partial \chi}{\partial \xi_1} \right)_{\phi} \quad (4.B.17)$$

$$S \equiv \frac{1}{\phi} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial \xi_1^2} \right)_{\phi} = - \int_0^{\phi} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi_1^2} \right)_{\phi} d\phi \quad (4.B.18)$$

である。

式(4.B.13)、(4.B.14)、(4.B.15)を式(4.B.10)に代入すると ΔR_0 に対する本文中の式

$$\frac{KV_0\phi}{\Delta R_0} = \frac{1 + \phi(1 - \phi)^{-1}P_w - \phi(P_w L + Y)}{WX} \quad (4.B.19)$$

$$W = \frac{\tilde{\gamma}_1^2 P_1 \xi_1 + \tilde{\gamma}_2^2 P_2 \xi_2}{(1 - \phi)^2} \quad (4.B.20)$$

$$X = 1 + \frac{\xi_1 \xi_2}{\tilde{\gamma}_1^2 P_1 \xi_1 + \tilde{\gamma}_2^2 P_2 \xi_2} \left\{ (\tilde{\gamma}_1 - \tilde{\gamma}_2)^2 P_1 P_2 \left[1 + \left(\frac{1}{P_n} - 1 \right) \phi \right] \phi \right. \\ - 2(\tilde{\gamma}_1 - \tilde{\gamma}_2)(\tilde{\gamma}_1 P_1 - \tilde{\gamma}_2 P_2) \phi - (\tilde{\gamma}_1 - \tilde{\gamma}_2)^2 P_1 P_2 (1 - \phi)^2 \phi L \\ + 2(\tilde{\gamma}_1 - \tilde{\gamma}_2)(\tilde{\gamma}_1 \xi_1 + \tilde{\gamma}_2 \xi_2) P_1 P_2 (1 - \phi) \phi Q \\ \left. + (\tilde{\gamma}_1 \xi_1 + \tilde{\gamma}_2 \xi_2)^2 P_1 P_2 S \right\} \quad (4.B.21)$$

$$Y = \xi_1 \xi_2 \left[2(P_1 - P_2)Q - P_1 P_2 \left(\frac{1}{1 - \phi} + \frac{1}{P_n \phi} - L \right) S + P_1 P_2 \phi Q^2 \right] \quad (4.B.22)$$

が得られる。

4.C 3成分系に含まれる各2成分系の相互作用函数の経験式

ここでは、3成分系に含まれる各2成分の組に対する相互作用函数 L_{ii} あるいは χ_{ii} と χ_{12} の結果を纏める。簡単のため、 $L \equiv L_{ii}$ 、 $\chi \equiv \chi_{ii}$ と記す。ポリイソブチレンのベンゼン溶液の結果が浸透圧測定によるものである他は、いずれも光散乱測定の結果である。

(A) L あるいは χ

(i) ポリスチレン+シクロヘキサン系¹³

$$L = 2 \left[\chi_{conc}^{\circ} + \frac{\phi}{2} + \frac{A\phi_1^4}{1+B\phi^2} + (\chi_{dil}^{\circ} - \chi_{conc}^{\circ})R_{\phi}(P_1^{1/2}\phi) \right] \quad (4.C.1)$$

$$\begin{aligned} \chi_{conc}^{\circ} = & 0.4930 + 0.345 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) + \left(-\frac{0.075}{P_1^{1/2}} - \frac{45}{P_1^2} + 0.007 \right) \\ & \times \exp \left[- \left(40 - \frac{520}{P_1^{2/3}} \right) \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) \right] \end{aligned} \quad (4.C.2)$$

$$\chi_{dil}^{\circ} = 0.5 + 0.26 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) + 4.6 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right)^2 \quad (4.C.3)$$

$$A = 1.4P_1^{1/3} \quad (4.C.4)$$

$$B = 7P_1^{1/3} \exp \left[-18 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) \right] \quad (4.C.5)$$

$$R_{\phi} = \exp(-P^{1/2}\phi - 0.3P^{3/2}\phi^3) \quad (4.C.6)$$

$$\Theta = 307.65\text{K}$$

(ii) ポリスチレン ($M_w=53600$)+ベンゼン系⁵

$$L = 0.82 + 0.48\phi + 5\phi^2 + (-0.36 + 0.00136T) \exp(-26\phi) \quad (4.C.7)$$

(iii) ポリイソブレン ($M_w=53300$)+シクロヘキサン系¹⁰

$$L = 0.68 + \left(-0.88 + \frac{680}{T} \right) \phi + 0.170 \exp(-47\phi) \quad (4.C.8)$$

(iv) ポリイソブレン+ジオキサン系¹⁴

$$L = 2\chi_{conc}^{\circ} + \phi + \frac{2A\phi^4}{1+B\phi^2} + 2(\chi_{conc}^{\circ} - \chi_{dil}^{\circ})R_{\phi}(P^{1/3}\phi) \quad (4.C.9)$$

$$\chi_{conc}^{\circ} = 0.5 - \frac{0.19}{P^{1/2}} + 0.35\left(\frac{\Theta}{T} - 1\right) \quad (4.C.10)$$

$$\chi_{dil}^{\circ} = 0.5 + 0.33\left(\frac{\Theta}{T} - 1\right) + 4.1\left(\frac{\Theta}{T} - 1\right)^2 \quad (4.C.11)$$

$$A = 2P^{1/3} \quad (4.C.12)$$

$$B = 8.73P^{1/3} - 600\left(\frac{\Theta}{T} - 1\right) \quad (4.C.13)$$

$$R_{\phi} = \exp(-3.3P^{1/3}\phi) \quad (4.C.14)$$

$$\Theta = 307.15\text{K}$$

(v) ポリイソブチレン ($M_w=154000$)+シクロヘキサン系⁵

$$L = 0.13 + 0.0015T + 6\phi^2 + \left(1.05 - 0.0017T - \frac{90}{T}\right) \exp(-15\phi) \quad (4.C.15)$$

(vi) ポリイソブチレン ($M_w=152000$)+ベンゼン系⁵

$$\chi = 0.5 + 0.34\left(\frac{\Theta}{T} - 1\right) + \left[0.29 + 0.72\left(\frac{\Theta}{T} - 1\right)\right]\phi + 0.2\phi^2 \quad (4.C.16)$$

$$\Theta = 297.65\text{K}$$

(B) χ_{12} すべての $\chi_{12}(\phi, \xi_1)$ は次式で表す。

$$\chi_{12} = k_0 + (k_1\xi_1 + k_2\xi_2)\phi \quad (4.C.17)$$

(vii) ポリスチレン ($M_w=53600$)+ポリイソブレン ($M_w=53300$)+シクロヘキサン系¹⁰

$$k_0 = 0.44, \quad k_1 = -6.1 + \frac{2000}{T}, \quad k_2 = -4.8 + \frac{1300}{T} \quad (4.C.18)$$

(viii) ポリスチレン ($M_w=447000$)+ポリイソプレン ($M_w=53300$)+シクロヘキサン系¹⁵

$$k_0 = 0.455, \quad k_1 = -6.1 + \frac{2000}{T}, \quad k_2 = -4.8 + \frac{1300}{T} \quad (4.C.19)$$

(ix) ポリスチレン ($M_w=53600$)+ポリイソブチレン ($M_w=154000$)+シクロヘキサン系⁵

$$k_0 = 0.348 + \frac{30}{T}, \quad k_1 = -4.5 + \frac{1507}{T}, \quad k_2 = -0.9 \quad (4.C.20)$$

(x) ポリスチレン ($M_w=53600$)+ポリイソブチレン ($M_w=152000$)+ベンゼン系⁵

$$k_0 = 0.454, \quad k_1 = -0.7, \quad k_2 = 0.1 \quad (4.C.21)$$

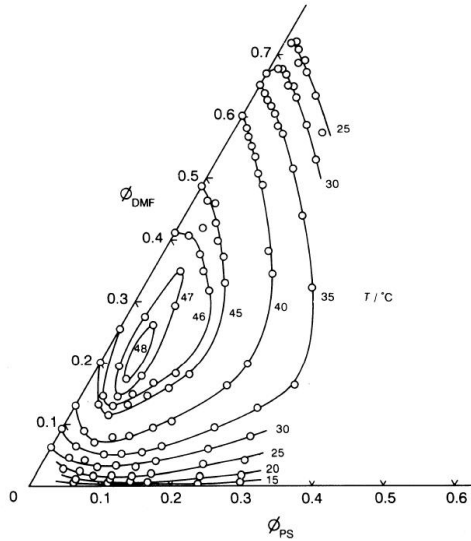


図 4.16 ポリスチレン+ N, N' ジメチルホルムアミド+シクロヘキサン溶液の双交曲線

4.D 混合溶媒と高分子から成る3成分系の相平衡

ここでは、ポリスチレン ($M_w=51000$)(PS)+ N, N' ジメチルホルムアミド (DMF)+シクロヘキサン (CH)3成分系の相平衡を取り扱う。¹⁶ CHを成分0、PSを成分1、DMFを成分2とする。この系の混合溶媒であるCH+DMF2成分系は低分子の溶液であるにも拘わらず、46 °C以下において相分離を起こす珍しい系である。(図 4.16 参照) この3成分系に含まれているPS+CH2成分系に対する相互作用函数 $\chi_{11}(\phi_1)$ は補遺 4.C の式 (4.C.1) から求めることができる。

CH+DMF2成分系に対する相互作用パラメータ χ_{22} は、浸透圧や光散乱測定から決定することができない。そこで、相図をデータからそれを決定する。このため、Renon と Prausnitz¹⁷ が提唱した次式を用いる。

$$\frac{\mu_0 - \mu_0^0}{RT} = \ln(1 - x_2) + x_2^2 \left\{ \frac{\tau_{10} U_1^2}{[(1 - x_2) + x_2 U_1]^2} \right.$$

$$\left. + \frac{\tau_{01}U_0}{[x_2 + (1-x_2)U_0]^2} \right\} \quad (4.D.1)$$

$$\frac{\mu_2 - \mu_2^\circ}{RT} = \ln x_2 + (1-x_2)^2 \left\{ \frac{\tau_{01}U_0^2}{[x_2 + (1-x_2)U_0]^2} + \frac{\tau_{10}U_1}{[(1-x_2) + x_2U_1]^2} \right\} \quad (4.D.2)$$

$$U_0 = \exp(-\alpha\tau_{01}), \quad U_1 = \exp(-\alpha\tau_{10}) \quad (4.D.3)$$

ここで、 x_2 は成分 2(DMF) のモル分率、 α は定数である。式 (4.D.1) を本文の式 (4.4) に代入すると χ_{22} に対して

$$\chi_{22}(\phi_2) = \frac{1}{\phi_2^2} \ln \frac{P_2}{(1-\phi_2)P_2 + \phi_2} - \left(1 - \frac{1}{P_2}\right) \frac{1}{\phi_2} + \frac{\tau_{01}U_0^2}{[P_2(1-\phi_2) + U_0\phi_2]^2} + \frac{\tau_{10}U_1}{[P_2U_1(1-\phi_2) + \phi_2]^2} \quad (4.D.4)$$

が得られる。この式は 2 つの未知のパラメータ τ_{10} と τ_{01} を含んでいる。それらは相平衡状態にある 2 相の組成に対する実験データを式 (4.D.1) と (4.D.2) を用いて解析することによって求めることができる。結果は

$$\alpha = -1, \quad \tau_{10} = 1.417 - \frac{187}{T}, \quad \tau_{01} = -1.020 + \frac{601}{T} \quad (4.D.5)$$

となる。

相互作用函数 χ_{12} は PS+DMF+CH₃ 成分溶液についての光散乱測定から決定する。採用する式は

$$\chi_{12} = k_0 + (k_1\xi_1 + k_2\xi_2)\phi + (k_3\xi_1^2 + k_4\xi_1\xi_2 + k_5\xi_2^2)\phi^2 \quad (4.D.6)$$

である。結果のみを記すと、得られた係数 k_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) は

$$\begin{aligned} k_0 &= 0.020T - 5.25, & k_1 &= -0.068T + 21.67, \\ k_2 &= -0.091T + 27.10, & k_3 &= 0.026T - 7.55, \\ k_4 &= 0.104T - 30.85, & k_5 &= 0.080T - 22.39 \end{aligned} \quad (4.D.7)$$

と表される。

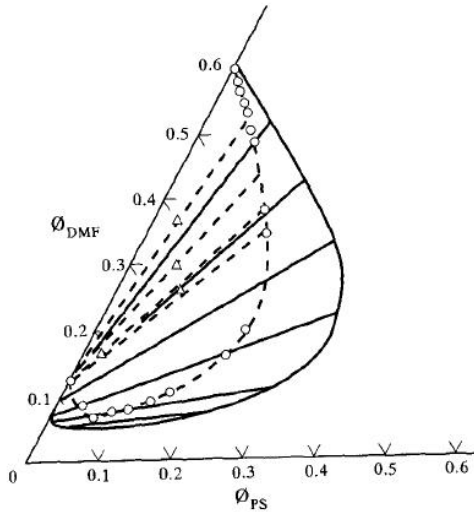


図 4.17 ポリスチレン+N, N' ジメチルホルムアミド+シクロヘキサン溶液の双交曲線と連結線

以上の相互作用函数を用いて計算した双交曲線と連結線に対する結果と対応する実験結果を図 4.17 に示す。温度 T は 40°C である。図中の実線で示した曲線が双交曲線、直線が連結線の計算結果である。丸印が共存組成でそれらを結んだ破線の曲線が実測の双交曲線、破線の直線が実測の連結線である。また、三角は相分離前の母溶液の組成を表している。計算結果と実験結果との一致はあまりよくないが、計算結果は実際の相分離領域の位置および相図の特徴をよく表している。

参考文献

1. Y. Einaga, *Prog. Polym. Sci.*, **19**, 1 (1994)
2. V. Narasimhan, R. Y.M. Huang, and C. M. Burns, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **74**, 265 (1986)
3. A. Robard and D. Patterson, *Macromolecules*, **10**, 1021 (1977)

4. Z. Tong, Y. Einaga, H. Miyashita, and H. Fujita, *Macromolecules*, **20**, 1888 (1987)
5. Z. Tong, Y. Einaga, T. Kitagawa, and H. Fujita, *Macromolecules*, **22**, 450 (1989)
6. R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, 268 (1949), *ibid*, **17**, 279 (1949)
7. H. Tompa, "Polymer Solutions," Butterworth, London (1956)
8. R. Koningsveld, H. A. G. Chemin, and M. Gordon, *Proc. Roy. Soc., London*, **A319**, 331 (1970)
9. Y. Einaga, Z. Tong, and H. Fujita, *Macromolecules*, **20**, 2027 (1987)
10. Z. Tong, Y. Einaga, H. Miyashita, and H. Fujita, *Macromolecules*, **20**, 1883 (1987)
11. 倉田道夫、「高分子工業化学 III」、朝倉書店、1975.
12. T. Fukuda and H. Inagaki, *Macromolecules*, **12**, 1229 (1979)
13. Y. Einaga, S. Ohashi, Z. Tong, and H. Fujita, *Macromolecules*, **17**, 527 (1984)
14. N. Takano, Y. Einaga, and H. Fujita, *Polym. J.*, **10**, 1123 (1985)
15. Z. Tong, Y. Einaga, and H. Fujita, *Polym. J.*, **19**, 965 (1987)
16. Y. Einaga, *Bull. Inst. Chem.Res., Kyoto Univ.*, **66**, 140 (1988)
17. H. Renon and J. M. Prausnitz, *A. I. Ch. E. J.*, **14**, 135 (1968)

索引

- 陰点曲線……………95
- エンタルピー……………10
- エントロピー……………7
- 外界……………2
- 外的束縛条件……………3
- 開放系……………2
- 化学ポテンシャル……………16
- 可逆過程……………6
- 拡散平衡の条件……………24
- 下限臨界共溶点……………38
- 重なり濃度……………53
- 完全微分……………5
- Gibbs 自由エネルギー ……10
- Gibbs-Duhem の式……………18
- Gibbs の相律……………3
- Gibbs-Helmholtz の関係…12
- 共存曲線……………37
- 均一系……………3
- Clausius の等式……………7
- Clausius の不等式……………7
- 系……………1
- 孤立系……………2
- 混合エネルギー……………43
- 混合エンタルピー……………43
- 混合エントロピー……………42
- 混合 Gibbs 自由エネルギー …43
- シータ温度……………45
- 示強性状態量……………2
- 質量濃度……………22
- 質量モル濃度……………21
- 自発過程……………6
- shadow curve……………95
- 自由度……………3
- 重量分率……………20
- 主溶媒……………14
- 準安定……………37
- 準静的過程……………6
- 準2成分系……………89
- 上限臨界共溶点……………38
- 状態変数……………3
- 状態量……………2
- 示量性状態量……………2
- spinodal……………38
- 成分……………2

- 尖点……………34
 尖点曲線……………38
 相……………3
 双交曲線……………37
 相図……………37
 体積分率……………20
 体積モル濃度……………21
 多相系……………3
 单相系……………3
 沈澱点……………37
 定圧過程……………5
 梃子の法則……………37
 特性函数……………11
 曇点……………37
 曇点曲線……………37
 内部エネルギー……………4
 熱……………4
 熱エネルギー……………4
 熱的狀態方程式……………14
 熱力学恒等式……………8
 熱力学第一法則……………4
 熱力学第二法則……………6
 binodal……………37
 非平衡系……………3
 比容……………20
 van't Hoff の式……………64
 不可逆過程……………6
 不完全微分……………5
 不均一系……………3
 部分比容……………21
 部分モル体積……………21
 部分モル量……………15
 Breitenbach-Wolf プロット…98
 Flory-Huggins 理論……………39
 分離因子……………97
 平均場近似……………41
 平衡系……………3
 平衡状態……………3
 平衡判定条件……………8
 閉鎖系……………2
 Helmholtz 自由エネルギー…9
 母函数……………11
 母溶液……………95
 Maxwell の関係……………13
 Maxwell 方程式……………69
 モル Gibbs 自由エネルギー…20
 モル質量……………20
 モル体積……………20
 モル分率……………20
 揺らぎ……………76
 臨界共溶点……………37
 臨界線……………93
 Rayleigh 比……………73
 連結線……………37