多孔質組織を対象とする高分子物性工学 (IV)

— 吸着と拡散 (その 1) —

米連邦政府が 1960 年公式名として採用したいいわゆる Materials Science に対しては、物性を経緯とはするが、材料開発という本来の使命を考慮するにむしろ工学の一分野と考えて、邦語としては「物性工学」がその適当な称呼と考える。今後益々開発の予想される複合材料が端的に物語るように、物性工学における高分子の占める役割は今さういうまでもない。Materials Science のとくにミクロな立場に立つ分野が、ときに分子工学 (molecular engineering) となづけられることに照応し、高分子分野の物性工学に対し「高分子物性工学 (molecular eng. of high polymers)」なる名称は、よく内容と体を表わす称呼として提唱したい。さて多孔質組織を対象とする高分子物性工学には、高分子技術を工学の体系としてながめるに (1) 非ニュートン高分子液の多孔質組織 (一般に凹凸の多い固体表面を含める) 内への浸透定着を取り扱う分野 (含浸、樹脂加工、接着、積層、複合、塗装、印刷など) と、(2) ポリマーを多孔質組織 (繊維、紙、布) とし溶液 (溶媒、主として水および溶質または分散質) のこれに関与する吸着、収着、拡散を取り扱う分野 (染色、サイズ加工など)、は重要であるが、(1) のうちポリマー液の組織界面でのぬれ、接着、固定過程の物性論に対し、非ニュートンポリマー液の流動性の問題は一般の成形加工 (成形、紡糸、成膜) 性に連なる重要な工学特性として別個に取り扱った方が、いっそうの体系化のためにより合理的と考える。以上の観点から本論はその表題とする問題を (I) 流動 (浸透)、(II) 接着、(III) 収着、拡散の 3 篇に分け、諸家のデータをもとに著者がはじめて導いた取扱を適宜配して全体の脈絡ある体系化を意図し、とくに (II)、(III) は著者の邦文では全く未発表の成果を中心に展開するなど、その独創性には十分留意したつもりである。

金 丸 競*

本篇では多少とも染色理論に寄与したい目的から、ポリマー組織における溶媒 (水) ないし溶質 (染料のモデルとしての簡単な低分子有機物質) 分子の吸着・収着・拡散機構を主として収着法による拡散定数および ζ -電位による筆者らの最近の研究を中心に解説する。

6. 拡散定数

6-1. 拡散定数の決定

一般の透過質 (拡散、透過にあずかる物質, penetrant, 以下 pn と略称)/ポリマー (以下 pm と略称) 系で拡散定数 D はその濃度 c の関数で $D=D(c)$ と考えるべきで

Fick 第 2 則は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (148)$$

として表わすべきで、 $D(c)$ は一連の濃度範囲にわたっての D の積分値つまりその平均値

$$\bar{D} \equiv \frac{\int_{c_2}^{c_1} D(c) dc}{c_1 - c_2} \quad (149)$$

である。

$\bar{D}$ はポリマー (pm) の透過質 (pn) に対する経時的収着または脱着率の結果から推定するのがもっとも簡便である。すなわち、厚さ l なる無限に広い、つまり縁辺 (からの拡散) 効果の無視できる、pn を含まない状態のフィルム状試片を、pn に接しせしめるという境界条件で Fick 則 (148) 式の積分を行なうと、収着量 Q と時

* Kisou KANAMARU 日本大学理工学部教授・工博
Molecular Engineering of High Polymers Concerned with Processing Techniques of Porous Solids. (IV) Sorption and Diffusion (1)

間 t との関係は Q_{∞} を平衡収着量とするに、

$$\frac{Q}{Q_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \left\{ \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}\right) + \frac{1}{9} \exp\left(-\frac{9\pi^2 Dt}{l^2}\right) + \frac{1}{25} \exp\left(-\frac{25\pi^2 Dt}{l^2}\right) + \dots \right\} \quad (150)$$

の級数形で現わされるが、収着の初期ではこの関係は近似的に

$$\frac{Q}{Q_{\infty}} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2} \quad (151)$$

として表わされ、 $Q/Q_{\infty} \sim t^{1/2}/l$ プロットの初期の傾きから推定できる。

また、収着がある程度進行し $Q/Q_{\infty} > 0.4$ の範囲では (150) 式は近似的に

$$\frac{Q}{Q_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}\right) \quad (152)$$

として表わされるから $\bar{D} = \ln(Q_{\infty} - Q) \sim t/l^2$ のプロットの傾きから略算できる。

完全乾燥試料についての収着率の代わりに飽和収着試料についての脱着率についても (151), (152) 式などと同じ形式の関係が得られるが、いわゆる非フィック的な実在の pn/pm 系では収着実験の $\bar{D}(\bar{D}_s)$ と脱着率からの $\bar{D}(\bar{D}_d)$ とは一般には一致しない。この意味で一般に $\bar{D}$ 値としては

$$\bar{D} = \frac{1}{2} (\bar{D}_s + \bar{D}_d) \quad (153)$$

をとることが望ましい。

上記諸式は pn としてガス(蒸気)を用いた場合に適用するが、pn/pm 間になら特性的な非可逆的反応がなく pn/ポリマーセグメント(以下 pms と略称)間に理想混合型溶解がみられ、Fick の拡散のみられる条件を選ぶならば、凝縮液態もその温度での飽和蒸気も化学ポテンシャルは等しいのであるから、いずれを用いた場合の $\bar{D}$ 値も等しいはずであるが、一般に前者からの $\bar{D}$ 値が多少

大きい傾向がある¹⁾。しかしながらその差違は著しいものでなく、多くの工学的な目的では、pn として液媒を用いた場合は、試片フィルムを直接これに浸しその収着量を経時的に追うことによって $\bar{D}$ 値の推定ができる。

6-2. 拡散定数の温度依存

一般にポリマー組織における D の温度依存は狭い温度範囲では次式で表わされる。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (154)$$

$\ln D \sim 1/T^\circ K$ プロットの直線関係は永久ガスや臨界温度の高い非極性液の蒸気の、エラストマーにおける系のような非特性的(フィック的)拡散を主とするとみられる系ではその適用する温度範囲は広い。

拡散のための見かけの活性化エネルギー E_D は pms 間の凝集エネルギーの場に抗して pn 分子を収容しうるいわゆる“hole”を pm の構造の中につくるためのエネルギー(孔形成のためのエネルギー) E_h 、および pn 分子をして、この“hole”を通じ隣接 pms の与える力の場の障壁を乗り越し構造の中をおし進めるためのエネルギー E_b から成るものとみられ、

$$E_D = E_h + E_b \quad (155)$$

と表わしうるものと考えられている。

$\ln D \sim 1/T^\circ K$ プロットの直線性は一般に限られた温度範囲にみられるもので、pn が 1) 凝縮性でその臨界温度に近づくか、2) とくに pn による pm の溶媒和能が大きい(Flory 理論のいう μ -値(正)が小さくとくにそれが負値をとる)場合は E_D はある温度付近から低下する傾向がしばしばみられる²⁾(第29図)。

一般に pm 組織内における曲率半径(r)の微細な空隙では液の正常の蒸気圧に対しその降下がみられ、Kelvin 式

$$\ln \frac{p_s}{p} = \ln \frac{p_s}{p_s - \Delta p} = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho r} \cdot \frac{M}{RT} \quad (156)$$

メチルブロマイド (600 mmHg)/ポリエチレン系

第 29 図 SPD の温度依存

昭和 40 年接着科学技術調査団団長としてカールスルーエを訪問した折の写真(左から 4 人目が筆者)

金丸 龍氏 大正 13 年東京大学工学部応用化学科卒業、大正 15 年桐生高工教授となり、昭和 4 年より東京工業大学に移り、昭和 7 年欧米留学、昭和 10 年帰朝後同学教授、昭和 35 年停年退官、東京工業大学名誉教授となる。

現在 日本大学理工学部教授として勤務、他に東洋大工学部

および千葉工大教授をかねる。昭和 6 年「繊維染の電気的性質」のテーマで工学博士(東大)となり、その後高分子化学の研究に従事。著書として高分子構造論(修教社)、高分子材料(横書店)、フローリー高分子化学(丸善)(共訳)、高分子材料概説(日刊工業)、高分子物性工学(地人書館)、その他十数冊ある。

(p : 毛細管ないし空隙内液の蒸気圧, Δp : その温度 T での $r=\infty$ なる正常の蒸気圧 p_s に対するその降下, $\gamma \cos \theta$: むれの親和力 W_T (I. 3. 参照), ρ は液の密度, M はその分子量) によるに, この降下は表面の親媒性(W_T) が大きく, r の小さいほど激しく, 毛細管凝縮を起こしやすい。

このように組織内に多分子的収着(溶媒和)を起こした pn 分子は, pms に滑動的に効果しその運動を促すことが期待でき, 上記 E_D の低下は収着 pn 分子の pms に対する可塑の効果によるものと理解できよう。

6-3. ポリマー (pm) の T_g の効果

D の温度依存, あるいは, E_D 値に対しさらに基本的な効果をもつものとして pm の T_g をあげなければならない。一般に pn の pm における拡散のための活性化エネルギー E_D は pm の粘性流動のための活性化エネルギー E_v と密接な関係を示し, E_v の大きい pm はどこれにおける pn の示す E_D 値も大きくかつ T_g も高い。しかもそれぞれの pn/pm 系につき, T_g 以下で

第 6 表 ポリマーにおけるガスの拡散定数の温度依存

ポリマー種	T_g	ガスの種類	D_0 (cm^2/sec)		E_D (kcal/mol)	
			$T < T_g$	$T > T_g$	$T < T_g$	$T > T_g$
PMMA	90	CH ₃ OH	0.37	110	12.4	21.6
PEMA	40	CH ₃ OH	0.20	6.1	12.4	14.7
PBMA	10	CH ₃ OH	0.45	4.5	9.6	12.0
PS	88	CH ₃ OH	0.33	37	9.2	17.5
PVAc	30	CH ₃ OH	0.02	3.0	7.6	20.5
PVAc	30	He	0.011	0.069	4.16	5.35
PVAc	30	Ne	0.39	2.1	7.36	8.46
PVAc	30	Ar	2.7	1.3×10^4	11.4	16.5
PVAc	30	Kr	72.3	2.9×10^5	14.5	19.4

第 30 図 T_g と拡散のための活性化エネルギーの温度依存

の E_D あるいは D_0 は一般に T_g 以上での対応するそれぞれの値に比しはるかに小さく

$$(E_D)_{T < T_g} < (E_D)_{T > T_g}$$

$$(5 \sim 15 \text{ kcal/mol}) \quad (20 \sim 40 \text{ kcal/mol})$$

なる一般的傾向がみられ, とくにこの相違は D_0 値において顕著である (第 6 表³⁾。

第 30 図²⁾ は $\ln D \sim 1/T$ °K プロットが T_g 付近での立ち上り E_D が T_g 以上の温度で急昇することを示しているが, 広範な pn/pm 系で広い温度域にわたってこの関係を検討すると, この立ち上りの傾向は T_g 以上高温側で緩慢化する傾向がしばしばみられる。この傾向を E_D の温度依存として表わすと, 純粋系の pm の E_v のそれにみられると全く類似して¹²⁾, E_D も T_g 付近で極大値を示す傾向がある。

6-4. 非フィック的拡散の機構

pn/pm 系にみられるこの $\ln D \sim 1/T$ °K プロットの異常性を, 筆者は D に種々の運動機構が寄与するとする独自の観点からその解析を試みたが, これについては後にふれることとして, ここでは, 第 30 図で示されるような D の温度依存にみられる非フィック的異常性に対する T_g の意義について考察したい。

$\ln D \sim 1/T$ °K プロットが単一の直線ではなく低温でその立ち上り (E_D 値) を低下する場合は, (1) Pn ガスが, 凝縮性で温度が低く, かつ内部表面のぬれやすさ (W_T) が大きく, 毛細管凝縮を起こしやすく, あるいは pn の pm に対する親和性が強大で (μ , $\Delta \bar{H}_1$ が負値をとり, 正の溶解熱をもつ) つよく後者を溶媒和する場合にみられ, さらに, (2) 温度が pm の T_g 以下十分低温であるか, T_g 以上の温度でもその結晶性がとくに顕著で, かつミセル配位の乱雑な pm に現われやすい。

(1) が非フィック的拡散の直接の原因たりうることにについては, 上にも述べたが, (2) のとくに $T < T_g$ なる温度条件が非フィック的拡散を起こしやすい理由について考えてみたい。

Fick 則で律しうるいわゆる非特性的拡散が, pms を単位とする均一連続相からなる pm 組織内にみられ, いわゆる孔形成のための E_D を主体として起こる典型的な活性化拡散と考えられるに対し, 一般に pms 運動の凍結した T_g 以下での pm 組織では種々の微視的な空胞, きれつ, 空洞を固定化したかなり不均質な構造を示すとみられ, このような組織内における輸送に対しては,

1) 典型的な活性化拡散 (pms と pn 分子とがエントロピー的に混合しようとする運動に由来するもので, たとえ, pms 運動は乾燥状態では $T < T_g$ で凍結していても, pn の凝縮, 溶媒和によって緩和せられ, T_g の低下も考えられるから, 一部の pms の運動は $T < T_g$ でも可能とみななければならない) のほかに

2) pn がガスの場合はこの空隙を通じての対流とい

う全く拡散に関係のない運動によるものが相当支配的で、ガスの粘度が温度増大に応じ上昇することを思えば、その輸送率を規定する活性化エネルギーが負値を示すことも考えられ、結局、見かけの E_D をそれだけ低下しなければならない。

3) pn が、凝縮性蒸気で毛細管凝縮を起こしたり、液そのものが収着実験に用いる場合のように液態である場合は、この空隙を通じての毛細管流動が相当支配的な意義を示すはずである。毛細管流動による浸透速度 dx/dt は

$$\frac{dx}{dt} \propto \gamma \frac{\cos \theta}{\eta_{\pi}}$$

(I. (58) 式) のように表わされることを考えるに、これによる輸送に対しては、 pn の粘性係数が、またその温度依存に対してはその E_{η} が支配的效果を示すことが考えられるが低分子液についての E_{η} は一般に 5~10 kcal/mol 程度の値を示し、 pn 自体のそれに比し格段に小さいことを考慮するならば、 $T < T_g$ で見かけの E_D の低下することも期待できよう。

上記のような空隙構造が非フィック的な異常拡散の起因をなすものとするならば、温度が T_g 以上でも、とくに結晶性が顕著でミセル配位の乱雑な結晶性ポリマーでは、 T_g 以下での無定形の pn と同様の不均質構造が推定せられるから、とくに凝縮性の蒸気や、 pn に対し溶媒和能の大きい液の輸送に関し非フィック型の拡散が期待できる。第 29 図のポリエチレン/ CH_3Br の系の結果はこのことを示し、ポリエチレンの $T_g = -23^{\circ}C$ に関係なく $T = 20^{\circ}C$ 付近に $\ln D \sim 1/T^{\circ}K$ プロットの偏倚がみられる。 CH_3Br はポリエチレンに対し W_T 大きく ($\theta < 2 \sim 3^{\circ}$) ポリエチレン組織内には $20^{\circ}C$ 程度の温度で顕著な毛細管流動を起こす微細な空隙の存在が推定される。

6-5. 非フィック的拡散にみられる 2 段収着過程

拡散がフィック的か非フィック的かを示すもっとも典型的な特徴は、その収着量の経時変化を示す収着速度曲線 $Q/Q_{\infty} \sim t^{1/2}$ ((151) 式) プロットにみられる。すなわち、典型的な Fick 的拡散では、このプロットは初期のかなりの時間的範囲にわたり、直線として示される (第 31 図 (a)) が、非フィック的拡散では S 字形曲線として与えられる (第 31 図 (b))。収着曲線をそれぞれの時間の積分量 Q_i をとって、これを $t^{1/2}$ に対しプロットして、

第 31 図 収着曲線の種々の型

いわゆる、積分収着 (integral sorption) 曲線として表わすかわりに、この収着量を細かい一連の多数の増分 $Q_{t_1-t_2} = Q_{0-t_1} + Q_{t_1-t_2} + \dots + Q_{t_{n-1}-t_n}$ にわけてその個々についての分画収着 (interval sorption) 曲線を観察すると、収着が、これがある程度進行した過程では明りょうな 2 段的収着 (two stage sorption) として進行している (第 31 図 (c)) ことがわかる。

このことから、実際の収着過程には収着を 2 段的に進行せしめるところの、拡散に応答する二つの主体的な機構 (与えられた濃度勾配に直ちに応答するものと、この勾配を得るに時間を所要し経時的に遅れて現われるもの) の存在が示唆される。

この 2 段収着過程は形式的には

$$Q(t) = Q_0(1 - e^{-t/\tau_1}) + (Q_{\infty} - Q_0)(1 - e^{-t/\tau_2}) \quad (157)$$

なる近似式で表わされ、しかも時間のパラメーターのうち τ_1 は実験のタイムスケール t に比し十分小さく ($t \ll \tau_1$)、 τ_2 の方はこれに対比できる程度であると、

$$Q(t) = Q_0 + (Q_{\infty} - Q_0)(1 - e^{-t/\tau_2}) \quad (157)'$$

の形式 (第 31 図 (c)) に近い収着過程が期待できる。

このような 2 段的、あるいは、さらに一般的に、多段的な収着機作にあずかるものとして

1) 既述の結晶性の pn や $T < T_g$ の温度での無定形 pn に予想できる非拡散的収着過程のほかに、

2) 収着に伴う pn 内にみられる、a) 内部応力の緩和ならびに b) その発生に関連するレオロジー的な過程が考慮される。

1) の毛細管流動に基く見かけの収着過程は、a) 上述のように E_D に比し十分小さい E_{η} をもつ pn の粘性流動が関与するが、この流動のためには b) 内部遊離面のぬれ (平衡の W_T を獲得する過程) が先行しなければならない、律速過程は内部遊離面における溶媒和反応とみられ、a)、b) いずれの機構を考慮してもこの過程は τ のきわめて小さい比較的早期に完了する、上記第 1 段階の、収着過程の一部をなすものとみられる。

2 a) pn 組織内には成形加工条件に応じ多少の程度にあらかじめ内部応力 (ひずみ) を潜在する。したがって収着がある程度進行した過程ではすでに溶媒和 (可塑化) によって十分緩和された分子鎖の部分で、 pms/pms 結合から pms/pn 配位に移るきわめて急速な (τ のきわめて小さい) 収着過程を示す部分 ((157) 式第 1 項の一部) のほかに、 pms/pn 結合の生成が収着 (溶媒和) の進行、凝集分子鎖間の緩和に応じ明りょうに遅延的に進行する部分 ((157) 式第 2 項) も予想できる。

2 b) 一般に収着、溶媒和の試片の外層から内層に向け進行する。したがって早期にこれによって強く膨潤した外層をなす pn 分子鎖は、その収着の遅延する内層の存在によって自由な熱弾性的 coiling の制約を受け圧縮応力を示し、逆に内層のそれは抗張応力を受ける。圧縮

応力を受ける外層の比較的急速な収着に対し、抗張応力を受ける内層の分子鎖の収着は遅延的に進む溶媒和によって応力の緩和が促されるに応じ進行する典型的な遅延現象とみななければならない。

このように収着が内部応力発生機縁となり、この応力がまた収着によって緩和されつつ収着の遅延的に進行する過程は接着反応過程ときわめて類似している。

この場合も接着によって接着層内に応力を発生し、しかも力の場における結合の形成に応じこの応力を緩和しつつ接着を遅延的に進行せしめる。その過程も形式的には (157)' 式の近似表式に従うのである⁹⁾ (III. 参照)。

さて、上記のような非フィック的異常収着過程は、 T_g 以下の低温で典型的にみられ、pms/pms 結合から pms/pn 結合をつくる拡散過程の速さに比し、応力緩和過程のそれが十分遅く、後者がその律速過程をなすが、 T_g 以上の十分高温になると、応力緩和過程が早期に完了し拡散が律速過程となり、典型的なフィック型収着を示すに至る。

もちろん、内部粘性が異常に高く、一方では密な凝集構造が、他方では欠陥部が局所的にできやすい無定形 pm (ポリステレン、PMMA など) や、ミセル配位の乱雑な結晶性 pm (ポリエチレン、テトロン) では既述の空隙構造における非拡散的な収着がみられ、 $T > T_g$ となってもときに非フィック的収着過程を示す傾向が多い。

また、一般に上記のように、内部応力の大きさ、その分布の不均等、応力緩和の遅延などは、試料の厚さによりその厚いほど著しいとみられるから試片(膜)はそれが薄いほど収着を早期に完了し、厚いほど S 字型の非フィック的収着を示す傾向が一般である⁹⁾。

要するに、pm/pn 系における収着過程は

1 a) 空隙における毛細管流動($T < T_g$ で典型的)過程

1 b) pms/pms 結合をすでに緩和した構造の一部にみられる、 τ の小さい、活性化拡散過程($T > T_g$ で典型的)

2) 応力の緩和に応じ遅延的に進行する、 τ の大きい活性化拡散過程 (pm の溶媒和に応じ T_g は低下するからかなり広い温度範囲にわたり一般的に現われる) などからなり 2 段収着にあずかる機作はそれぞれ次のように表わしえよう。

$$Q = \underbrace{Q_0(1 - e^{-t/\tau_1})}_{1a + (1b \text{ の一部})} + \underbrace{(Q_\infty - Q_0)(1 - e^{-t/\tau_2})}_{(2 \text{ の一部})}$$

$T < T_g$: 1a + (1b の一部) (2 の一部)

$T > T_g$: 1b + (1a の一部) 2

7. 収着、拡散における ζ -電位の意義

7-1. イオンの複層と双極子の複層

一般に固相に接する液相の界面には種々の原因に基いて遊離の電荷が発生し、液相内部にはこれに対し反対符

号の荷電層が系の電気的中正を保つようにその界面に対立して現われ、ここに電氣的複層 (electrical double layer) が形成される。この複層のうち固壁に接する比較的不動の荷電層に対し、外側の液相内に対立する反対符号の可動の荷電層の相対的ずれ運動に基いていわゆる動電気現象 (電気泳動、電気浸透、流動電位発生など) の観察されることは周知のことに属する。電氣的複層のうち、固相に接する液相が電解質水溶液で複層をなす荷電層がそれぞれ正、負の遊離イオンから成るいわゆるイオンの複層 (ionic double layer) は、そのもっとも典型的なもので、実際的にももっとも重要で、従来の複層に関する理論はもっぱらこのイオンの複層を中心に発展したものといえる。

このようにイオンの複層に基く動電気現象に対し、同極性固相を同極性液相に浸した場合のように、遊離イオンの存在の無視しうような界面の系においても類似の動電気現象がみられ、同じ実験法と同じ計算法に従い電解質水溶液の場合とほぼ同じオーダーの大きさの再現性のある ζ -電位 (複層間電位差) の値が得られる。

この種の系にみられる動電気現象発生機作はなお明らかにされていないが、実験的に求められる ζ -電位の時間的変化は溶媒分子の固相界面における収着過程を反映することが筆者によって推定された。

一般に動電気現象は固/液界面にもっぱら分散効果のみの考慮される界面の系ではほとんど認められず、溶媒が永久に双極子をもつ極性分子からなり、その固壁の場における極性の配向によって典型的な双極子の複層のつくられる場合もっとも顕著に、また溶媒が無極性でも固壁 (極性) の場によって極性を誘発するとみられる場合にも軽微ながらこれが認められることから、固壁界面におけるなんらかの電氣的複層がその根源とみられる。

7-2. ζ -電位の経時的変化

筆者の実験的研究によるに固相として pm から成る多孔質隔膜 (たとえば繊維) を用いた場合その同極性液媒 (拡散の問題と比較考察するため、やはりこれを以下 pn と略称する) における (pm/pn 系) ζ -電位は、pm の T_g 以下にあたる低温では、

$$-\frac{d\zeta}{dt} = k(\zeta - \zeta_\infty) \quad (158)'$$

$$-\ln \left[\frac{(\zeta - \zeta_\infty)}{(\zeta_0 - \zeta_\infty)} \right] = kt \quad (158)''$$

に従って単純に低下する傾向が一般である⁷⁾。ここに ζ は時間 t における ζ -電位、 $\zeta_0 = \zeta_{t=0}$ 、 $\zeta_\infty = \zeta_{t=\infty}$ (平衡値) で k は電位低下速度定数を意味する。

この傾向に対し筆者はいずれも同極性透電体から成る固/液界面での ζ -電位に関するいわゆる Coehn 則

$$\zeta = K \left(1 - \frac{D_{pm}}{D_{pn}} \right) \quad (159)$$

を根拠にこれが多孔質固相の液相による収着過程を反映するものとして、その意義づけを試みた⁸⁾。ここに D_{pm} は収着過程における固相の誘電率、 D_{pn} は液相の誘電率を意味し、 K は問題の固/液系に特有な定数である。いま D_{pm} が pn を含有しない純粋な固相としての pm 自体の誘電率 D_{pm}^0 および pn のそれ D_{pn} と次のような簡単な加成則

$$D_{pm} = D_{pm}^0(1-q) + D_{pn}q \quad (160)$$

によって律せられるものと考え（ここに q は pm において pn の占める分率を意味する）、また pm による pn の収着過程が

$$dq/dt = k(1-q) \quad (161)$$

（この仮定は (157) 式で $Q_0=0$ においた場合にあたる）に従うものとする、(159), (160) 式から

$$(\zeta_0 - \zeta)/\zeta_0 = q \quad (162)$$

$$\text{あるいは} \quad (\zeta_0 - \zeta_\infty)/\zeta_0 = q_\infty \quad (163)$$

(q_∞ は平衡収着能) が得られる。ただし

$$\zeta_0 = K \left(1 - \frac{D_{pm}^0}{D_{pn}} \right) \quad (164)$$

である。また (161), (162) 式から (158) 式が得られる。

pm の収着過程の ζ -電位による研究は著者独自のものです、とくに著者の最近の結果は拡散定数の温度依存に関するものとあわせて考察するに、非フィック的2段階収着過程の機作に関し重要な示唆を与えるものである。

以下筆者の最近の研究結果⁹⁾を中心にこの機作に関し多少解説的な考察を試みよう。

8. 拡散定数の温度依存に関する筆者の研究¹⁰⁾

8-1. 拡散定数の温度依存の取扱方

筆者らは、 pm として、そのガラス転移点 T_g 、あるいは、比較的低周波 (1~10 c/s) での力学的主分散域を常温以上にもつもの、あるいは、その融点 T_m を室温以上にもつ結晶性のものをとり、この転移ないし分散域を中心とする温度域で、これらに対する pn としては数種の簡単な有機物質をとり、これらの pm における D を求め、その温度依存 ($\log D \sim 1/T^\circ K$ プロット) のきわめて特徴的な結果を、 pm 内 pn の拡散も pm の典型的な遅延現象とする観点から解析したところ、無定形 pm の主分散域 (H・M) α 、副分散域 (N・M) β 、 γ および結晶性 pm にみられる結晶核の融解に関係するとみられる α_0 などに対応して緩和し始める結合機構の存在を示唆する結果を得、それぞれに対する遅延時間 τ 、ならびにこの τ をして観測の time scale に対応せしめるための温度 (拡散転移温度, diffusion transition temperature) の推定を試みた^{10b)}。

筆者が D の決定に用いた収着法はそれぞれの供試の pn/pm 系に対し精確に秤量した厚さ $2a$ の pm のフィルム試片数片を、それぞれ一定温度 T に保った pn と

第 32 図 拡散定数の温度依存の取扱方

しての溶媒に浸し、それぞれある時間 t をおいて取り出し、表面付着の pn 液を拭いとり、手早く秤量し、浸液前後の試片の重量差からそれぞれの時間 t におけるそれぞれのある温度 T での 1g あたりの収着量 Q を求める方法で、 $Dt/a^2 > 0.1$ あるいは $Q/Q_\infty > 0.4$ なる実験条件をとり (152) 式に従って D -値を推定した。

この場合 $\log D \sim 1/T^\circ K$ プロットはその実験値をなだらかに連ねると第32図の実線の示すように逆S字形曲線となるが、これはまた図の破線の示すような数個の直線の枝 (T_0-T_1 , T_1-T_2 , T_2-T_3 , T_3-T_4 , または T_1-T_2 , T_2-T_3 , T_3-T_4) からなるものとして近似的に表わすことができる。

筆者は本研究の結果を D が拡散運動にあずかる内部運動機構のもつ τ と $D \propto 1/\tau$ なる関係をもつことを考慮しそれぞれ上記の直線の枝の傾きに対応する異なる活性化エネルギー $E_D (-Rd \ln D/d(1/T^\circ K))$ または $d \ln \tau/d(1/T^\circ K)$ をもつ比較的少数個の機構が主体的に収着過程にあずかるものとする観点からその解析を行ないこれら機構の意義づけを試みた。この立場は力学的ないし誘電的現象において数個の典型的な分散域 (α -, β -, γ -分散域など) に着目しその意義づけを試みる立場に近い。

この場合、 $\log D \sim 1/T^\circ K$ プロットをスムーズな曲線として、 τ または E_D の連続分布を考え、粘度の温度依存の場合と同様、いわゆる WLF 式によってこのプロットを検討し、自由体積理論の観点から pm s 運動の機構を究めようとする試みもある¹¹⁾ (いわゆる shift factor $a_T (= \tau_T/\tau_{T_s} = D_{T_s}/D_T)$ の温度依存は WLF に従う場合が多い) が、元来このような場合の D はあくまでも見かけのものであることを考慮し、いくつかの異なる τ で代表できる主体的な機構を模索しようとする立場も意義なし

としない。

このような特異な $\ln D \sim 1/T^\circ K$ プロットに対しそのいずれの部分 SEGMENT 運動の始点としての T_g に対応せしめるかについて諸説一定としない。

もし、それぞれの τ で代表できる比較的少数個の結合機構が収着過程にあずかるものとし、後述するように T_2-T_3 の枝にあたる τ で代表できるものを pms/pms 結合から、pms/pn 結合をつくるところの典型的な活性化拡散にあずかる pms 運動に対応するものと考えれば、 T_1-T_2 の枝から T_2-T_3 の枝へこのプロットの立ち上る始点 T_2 を T_g と考える考え方もなりたち、そのような立場をとる人も少なくない。

しかし、 τ の連続分布を考えるならば、 $d \ln D / d(1/T^\circ K)$ プロットのもっとも急峻な部分、つまり、 E_D の山の点 ($H(\ln \tau)$ の山にあたる) (E_D)_{max} を T_g に対応せしめるがもっとも合理的と考えられる¹²⁾。

これらの考え方に対し、筆者は、 T_2-T_3 の枝がただ一つの $E_D(\tau)$ をもつ機構の徴示とみる観点から、すなわち、この限られた温度範囲で、 $\tau \propto \exp(E_D/RT)$ なる Arrhenius 型温度依存の適用を考慮し、 T_g とはその τ をして T_g 観測の time scale に対比せしめるための温度と考えてこれを推定した。このように D の温度依存から推定した T_g 値は多く T_2-T_3 の枝の中央部を占めるものが大半で、 τ の連続分布を考えた場合の上記 (E_D)_{max} の値に近いこと^{10a)}は注目される。

この取扱における筆者の基本的な考え方、これによる転移温度の意義については他¹³⁾に触れる機会が多かったので省略するが、次に述べる ζ -電位による筆者の最近の結果と比較しうするため、4種の典型的な型のいずれかとして現われる各種 pm/pn 系の示す $\log D \sim 1/T^\circ K$ プロットの、そのすべてに共通的に現われる直線状の T_1-T_2 、 T_2-T_3 の枝のほか、往々現われる T_3-T_4 、 T_0-T_1 の枝の意義について簡単に考察する。

I, III 疎媒性型, II, IV 親媒性型 (第2表参照),
I, II 非水素結合型, III, IV 水素結合型 (第3表参照)

第33図 $\log D \sim 1/T^\circ K$ プロットの典型的な四つの型

8-2. 拡散定数の温度依存にみられる典型的な四つの型

筆者の用いたすべての pn/pm 系は第33図に示す(I), (II), (III), (IV)の型のいずれかに属する $\log D \sim 1/T^\circ K$ プロット図形を示し T_2 を屈折点とする2本の直線からなる $T_1-T_2-T_3$ はすべての系に必ず共通的に現われ¹⁰⁾。しかもこの共通的な T_2-T_3 に対し下向きの T_3-T_4 の枝の現われる型((II)と(IV))は、pn における pm の溶解損失のみられる例外的な場合 (この損失の補正を行なうと(I)または(III)の型に転移する。例; ポリエチレン/*n*-ブチルアルコール, ポリエチレン/イソブチルアルコール, ポリスチレン/*n*-ブチルアルコール)を除き、すべて Hildebrand の溶解度パラメーターによる表示 φ

$$\left. \begin{aligned} \varphi &= V_1(\delta_1 - \delta_2)^2 \equiv V_1(\Delta\delta)^2 \\ \delta_1 &\equiv \sqrt{\frac{E_1}{V_1}}, \quad \delta_2 \equiv \sqrt{\frac{E_2}{V_2}} \end{aligned} \right\} \quad (165)$$

(V_1 -pn のモル容, E_1/V_1 , E_2/V_2 それぞれ pn, pm の凝集エネルギー密度) が十分小さく ($\varphi=0.09 \sim 3.65$), δ の単位 (cal/cc)^{1/2}, V_1 (cc/mol), pn と pm の間に強い溶媒和の予想できる場合にみられるいわば親媒性型 (lyophilic type) で、これを欠くもの ((I)と(III)) は $\varphi=3.0 \sim 14.7$ の疎媒性型 (lyophobic type) であることが筆者によって確かめられた^{10b)} (第7表)。

一般に収着法による見かけの E_D には、後で述べるように、pn/pm 間の溶媒和による熱含量変化 ΔH の寄与があり、この溶媒和によって低下することは理論的にも期待できるが、 E_D の低下が T_g にあたる温度以上で現われる理由に関してはなお満足すべき説明は与ええないが、この問題に関しては次節の ζ -電位の結果とあわせ、総合的に考察する。

また、共通的に現われる T_1-T_2 の枝に対し下向きの T_0-T_1 の枝を示す図型(III)と(IV)は、もっぱら pn および pm いずれも水素結合性基をもち収着にあたり両者間に再配置による新たな水素結合の生成のみられる場合に例外なく現われる。すなわち(III), (IV)は水素結合型、(I), (II)は非水素結合型 (pn, pm の両者、またはそのいずれかに水素結合基を欠く) である (第8表)。筆者は T_0-T_1 の現われる理由に関し定性的な解釈を試みたが十分の意義づけはなおされていない。

さて、すべての pn/pm 系での D の温度依存が、 $\log D \sim 1/T^\circ K$ プロットに共通的な、つまり拡散過程にもっとも基本的にみられる T_2 を屈折点とする $T_1-T_2-T_3$ 図型として表わしう理由について考察したい。

収着法による拡散定数 D は(5)式

$$Q = Q_\infty \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{4a^2}\right) \right\}$$

に従って求められたものであるが、 D が遅延現象として進行する収着過程を規定する pms あたりの遅延時間

第7表 pn/pm 系における pm の親媒性と $\log D \sim 1/T$ °K プロットの型

ポリマー	Penetrant	$\log D_{\text{obs}} / T$ (°K) plot の型	$\delta = (\text{CED})^{1/2} = (\text{cal/cc})^{1/2}$		$(\Delta\delta)^2$	V_1 (cc/mol)	$\varphi \times 10^{-2}$ $\varphi = (\Delta\delta)^2 \cdot V_1$
			δ_2	δ_1			
親媒性型	ナイロン-6	(I)	13.6 ¹⁾	9.30 ¹⁾ , 9.4 ²⁾	17.6~18.5	80.68 ²⁾	14.19~14.92
	クロロホルム	(I)	13.6 ¹⁾	10.00 ¹⁾ , 9.89 ²⁾	13.0~13.8	73.98 ²⁾	9.62~10.02
	アセトン	(I)	13.6 ¹⁾	10.00 ¹⁾ , 9.89 ²⁾	13.0~13.8	73.98 ²⁾	9.62~10.02
	ポリエチレン	(I)	7.9 ¹⁾²⁾	11.4 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	11.2~12.3	91.99 ²⁾	10.30~11.32
	ポリスチレン	(I)	8.6 ¹⁾²⁾ , 9.1 ³⁾	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	6.5~7.8	91.99 ²⁾	5.98~7.18
	n-ブチルアルコール	(I)	8.6 ¹⁾²⁾ , 9.1 ³⁾	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	6.5~7.8	91.99 ²⁾	5.98~7.18
	SBR-1	(I)	8.1 ¹⁾	10.00 ¹⁾ , 9.89 ²⁾	3.2~3.6	73.98 ²⁾	2.37~2.66
	アセトン	(I)	8.1 ¹⁾	10.00 ¹⁾ , 9.89 ²⁾	3.2~3.6	73.98 ²⁾	2.37~2.66
	SBR-2	(I)	8.1 ¹⁾	10.00 ¹⁾ , 9.89 ²⁾	3.2~3.6	73.98 ²⁾	2.37~2.66
	アセトン	(I)	8.1 ¹⁾	10.00 ¹⁾ , 9.89 ²⁾	3.2~3.6	73.98 ²⁾	2.37~2.66
	PVC	(I)	9.53 ¹⁾	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	3.0~3.5	91.99 ²⁾	2.76~3.22
	n-ブチルアルコール	(I)	9.53 ¹⁾	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	3.0~3.5	91.99 ²⁾	2.76~3.22
	P(VC-VAc)	(I)	9.50 ¹⁾	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	3.2~3.6	91.99 ²⁾	2.94~3.31
	n-ブチルアルコール	(I)	9.50 ¹⁾	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	3.2~3.6	91.99 ²⁾	2.94~3.31
	PVAc	(III)	9.40 ¹⁾	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	3.4~4.0	91.99 ²⁾	3.13~3.68
	n-ブチルアルコール	(III)	9.40 ¹⁾	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	3.4~4.0	91.99 ²⁾	3.13~3.68
	PVA	(III)	—	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	—	—	—
	アニリン	(III)	—	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	—	—	—

型 (I) と (III): $\varphi = 2.4 \sim 14.7$

親媒性型	テリレン	(II)	10.7 ¹⁾	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	0.3~0.5	91.99 ²⁾	0.27~0.45
	n-ブチルアルコール	(II)	10.7 ¹⁾	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	0.3~0.5	91.99 ²⁾	0.27~0.45
	メチルベンゾエート	(II)	10.7 ¹⁾	9.5*	1.44	119.0*	1.71
	アニソール	(II)	10.7 ¹⁾	8.9*	3.2	114.0*	3.65
	PMMA	(II)	10.2 ²⁾	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	1.1~1.4	91.99 ²⁾	1.01~1.32
	n-ブチルアルコール	(II)	10.2 ²⁾	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	1.1~1.4	91.99 ²⁾	1.01~1.32
	二酢酸セルロース	(II)	10.9 ¹⁾²⁾	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	0.12~0.25	91.99 ²⁾	0.10~0.23
	n-ブチルアルコール	(II)	10.9 ¹⁾²⁾	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	0.12~0.25	91.99 ²⁾	0.10~0.23
	PAN	(II)	13.6 ⁴⁾ , 12.75 ³⁾	12.40 ¹⁾	0.12~1.44	53.96 ²⁾	0.06~0.09
	ニトロメタン	(II)	13.6 ⁴⁾ , 12.75 ³⁾	12.40 ¹⁾	0.12~1.44	53.96 ²⁾	0.06~0.09
	PAN	(II)	13.6 ⁴⁾ , 12.75 ³⁾	11.8*	0.90~3.24	71.0*	0.64~2.30
	ニトロエタン	(II)	13.6 ⁴⁾ , 12.75 ³⁾	11.8*	0.90~3.24	71.0*	0.64~2.30
	ハイパロン20	(II)	—	10.00 ¹⁾ , 9.89 ²⁾	—	73.98 ²⁾	—
	アセトン	(II)	—	10.00 ¹⁾ , 9.89 ²⁾	—	73.98 ²⁾	—
	ポリカーボネート	(II)	—	—	—	—	—
	エチレングリコール	(II)	—	—	—	—	—
	ナイロン-6	(IV)	13.6 ¹⁾	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	2.20~2.35	91.99 ²⁾	2.07~2.12
	n-ブチルアルコール	(IV)	13.6 ¹⁾	11.40 ¹⁾ , 11.25 ²⁾	2.20~2.35	91.99 ²⁾	2.07~2.12
	ナイロン-6	(IV)	13.6 ¹⁾	12.7 ¹⁾ , 12.8 ²⁾	0.80~0.90	58.68 ²⁾	0.47~0.52
	エチルアルコール	(IV)	13.6 ¹⁾	12.7 ¹⁾ , 12.8 ²⁾	0.80~0.90	58.68 ²⁾	0.47~0.52
	再生セルロース	(IV)	—	12.7 ¹⁾ , 12.8 ²⁾	—	58.68 ²⁾	—
	エチルアルコール	(IV)	—	12.7 ¹⁾ , 12.8 ²⁾	—	58.68 ²⁾	—

型 (I) と (IV): $\varphi = 0.09 \sim 3.65$

1) A.V. Tobolsky: Properties and Structure of Polymers, 64 (Wiley, 1950), 2) M. Magat: J. Chim. Phys., 46, 344 (1949), 3) P.A. Small: J. Appl. Chem., 3, 71 (1953), 4) $(\text{CED})^{1/2} = (186)^{1/2} = 13.6$ は PAN が CED=145~230 cal/cc の範囲の溶媒にのみ溶解することを考慮して略算。

* E, V の加成則を考慮して C.W. Bunn: J. Polymer Sci., 16, 323 (1955) に従って略算。

第8表 ポリマー (pm) および penetrant (pn) の水素結合性の有無と $\log D \sim 1/T$ °K プロットの型

ポリマー	penetrant	T_1 での屈折点の有(○) 無(×)	plot の 型	$(T_D)_0$	T_1
ナイロン 6 (-CO·NH-)	n-ブチルアルコール (-OH)	○	(Ⅲ)	55	27
	エチルアルコール (-OH)	○	(Ⅲ)	43	30
	アセトン (>C=O)	×	(Ⅱ)	—	—
	クロロホルム (-C-Cl)	×	(Ⅱ)	—	—
セルロース (-OH)	n-ブチルアルコール (-OH)	○	(Ⅲ)	40	26
二酢酸セルロース (-OH)	n-ブチルアルコール (-OH)	○	(Ⅲ)	43	30
三酢酸セルロース (-OCOCH ₃)	n-ブチルアルコール (-OH)	×	(Ⅱ)	—	—
ポリ酢酸ビニル (-OH)	n-ブチルアルコール (-OH)	○	(Ⅲ)	31	18
ポリ塩化ビニル (-Cl)	n-ブチルアルコール (-OH)	×	(Ⅰ)	—	—

○ 水素結合型, × 非水素結合型

τ_{pms} と

$$D = f \left(\frac{\delta^2}{\tau_{pms}} \right) \quad (166)$$

(δ は pms の厚さ, f はオーダーが 1 に近い定数) なる関係を示すという Rosenbaum の結果¹¹⁾ を考慮するに, 収着にただ一つの機構 (セグメント転位) が寄与するとした場合には Q は近似的に

$$\begin{aligned} Q &\cong Q_\infty [1 - \exp(-kt)] \\ &\cong Q_\infty [1 - \exp(-t/\tau)] \end{aligned} \quad (167)$$

のように表わしうるはずである。この場合 k あるいは $\tau (=1/k)$ は用いたフィルム試片の厚さにもよる, これを含めての, 実験的収着速度定数ないし遅延収着の遅延時間を意味する。

もしある温度 (T) で収着に寄与するものとして τ を異にする二つの (τ_1 と τ_2) 機構, すなわち, そのきわめて小さい (τ_1) 早期に完了するものと, そのきわめて大きく (τ_2) 著しく遅延するものとが主体的にあずかるものと考えて, その一定温度 (T) で収着の進行を経時的に追うならば, Q は (157) 式の近似表式

$$Q = Q_0(1 - e^{-t/\tau_1}) + (Q_\infty - Q_0)(1 - e^{-t/\tau_2})$$

に従って 2 段的に進行するはずである。

8-3. 2 段収着過程とその温度依存

このように観測の time scale (t) をはさみ τ を確然と異にする二つの機構が収着過程に寄与すると考えて, この現象を観測の time scale (t) を一定になし (本実験では t/a^2 をほぼ一定した実験条件がこれにあたる), 広い温度域にわたって観測するならば, それぞれの遅延機構の温度依存 $\tau_1 = Ae^{E_{D1}/RT}$, $\tau_2 = Ae^{E_{D2}/RT}$ が $\log D \sim$

$1/T$ °K プロットの傾き (E_{D1} , E_{D2}) として現われるはずで, われわれの結果に共通的に現われた T_2 を屈折点とする二つの T_1 - T_2 , T_2 - T_3 がこれにあたりその傾き (E_D) から考えて前者は t に比し十分小さい τ_1 をもち早期に完了する収着機構の温度依存, 後者は明りよな遅延現象として進行する大きい τ_2 をもつそれとみることができる。

T_1 - T_2 の傾きに対し T_2 - T_3 の立ち上りが一般に pm の T_g 付近を中心に現われた事実 (上述参照) を考慮し, また, pms/pms から pms /pn 結合をつくろうとする pms の回転的拡散運動が pm の凍結構造の緩和しはじめる付近の温度を境として開始すべきことを考えるならば高温の枝 T_2 - T_3 が典型的活性化拡散に基く遅延収着過程の温度依

存 (上記 6-5. にあげた 2) に当るもの) と考えられよう。

この T_2 - T_3 の枝に対し T_g 以下の低温域にみられる T_1 - T_2 の温度依存は, 既述のように溶媒和反応を基底として進行する。a) たとえば毛細管流動のごとき非拡散的な収着過程 (上記 6-5. にあげた 1a) に当るもの, あるいは溶媒和によって十分弛緩した構造における溶媒和 (可塑化) pms を単位とする拡散運動 (溶媒和によって乾燥 pm の T_g は低下するから乾燥 pm の T_g 以下の低温でもこの種の運動は一部可能とみななければならない) など τ の小さい複雑な諸過程 (上記 6-5. にあげた 1a), 1b) に当るもの) の温度依存を総合的に表わす見かけのものとみられる。

$T > T_g$ の高温での典型的活性化拡散過程 2) の温度依存 E_{D2} に比し溶媒和 pms を単位とする拡散過程 1b) のそれ E_{D1} には溶媒和による熱含量変化 ΔH_s の寄与があり, それだけ E_{D1} は小さい。それについてしばらく考えてみよう。

一般に永久ガス, あるいは非凝縮性ガスのようにその収着が Henry 則に従い, いわゆる, 溶媒和のみられない場合 (理想混合型) の $\bar{D}$ の濃度依存は一般に

$$\bar{D} = D(0) \exp(\gamma c) \quad (168)$$

(c : 濃度 (g/cc), γ : 対応する定数, $D(0) = (\bar{D})_{c \rightarrow 0}$) の形式で表わされ, pm 内溶解度 S

$$S \equiv \frac{c}{p} \quad (169)$$

(p : その温度 T でのガスの圧) は濃度によらずほぼ一定 ($c \propto p$) である。凝縮, あるいは溶媒和 (吸着) を伴う一般の pn/pm 系の拡散過程では $\bar{D}$ は, 温度, 圧の

広い範囲にわたり一般に蒸気の活量 $a_1 \left(= \frac{p}{p_0} \right)$ の関数で

$$\bar{D} = D(0) \exp(\alpha \cdot a_1) \quad (170)$$

として示され、 S も一定でなく一般に

$$c = S(p) \cdot p \quad (171)$$

$$S = S(0) \cdot \exp(\sigma c) \quad (172)$$

$$(S(0) \equiv (\bar{S})_{c \rightarrow 0}, \alpha, \sigma, \text{定数})$$

として表わされる。

すなわち $\bar{D}$ の濃度依存の一般表示は (170), (171), (172) 式などから

$$\bar{D} = D(0) \exp[\gamma c / \exp(\sigma c)] \quad (173)$$

のように表わされ、Henry 則の適用する $\sigma = 0$ での、あるいは、一般に低濃度域での、その特別な場合に当たる。(168)式または(170)式はこれを(154)式と組み合わせると

$$E_D + \gamma_c RT = K \quad (174)$$

(K は定数) が期待できる。この関係は見かけの E_D が pn の収着 (溶媒和) によって低下することを示すものである。 $\bar{D}$ の濃度依存を規定する定数 γ は一般に pn の分子ディメンションが小さく、pm に対する溶媒和の大きいものほど大きいことが実験的に知られるが、(174) 式の関係は、そのようなものほど pm の構造を弛緩し pms の運動を促すことを物語っている。

さて (174) 式の左辺第 2 項が収着に伴う熱含量変化 (溶解熱) ΔH_s に関係する量であることを示そう。

(173) 式は比較的低い濃度範囲では $\exp(\sigma c)$ を展開し高次項を無視すると

$$D \cong D(0) \exp[\gamma c(1 - \sigma c + \dots)] \cong D(0) \exp(\gamma c) \quad (175)$$

のようにかけるが、この c に (171) 式を考慮し、収着に伴うエントロピー変化が温度によらないものとする、

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_s / RT) \quad (176)$$

を参照するに、

$$D = D(0) \exp[A \cdot e^{-\Delta H_s / RT}] \quad (177)$$

($A \equiv S(0) \cdot \gamma \cdot p$) のように書けるから $E_D = RT \ln D_0 / D$ を考慮するに

$$E_D + \frac{RTA}{e^{\Delta H_s / RT}} = 0 \quad (178)$$

が得られ、($\Delta \bar{H}_s$) が負値を示し (発熱) してもその収着熱が比較的小さい場合は $e^{-\Delta H_s / RT}$ を展開し高次項を無視すると

$$E_D - A \Delta H_s \cong RT \left(\ln \frac{D_0}{D(0)} - A \right) \quad (179)$$

を得る。

これらの結果は、強い溶媒和がみられ ΔH_s (負値) が大きいほど E_D の減少することを示すもので、見かけの拡散定数 D の温度依存には、従来知られる透過定数 $P (\equiv D \cdot S)$ のそれと同様、溶解 (収着) 熱の項の寄与のあることが推定できる。

ある温度での pn/pm 系の収着過程が近似的に (157) 式形式

$$Q = Q_0(1 - e^{-t/\tau_1}) + (Q_\infty - Q_0)(1 - e^{-t/\tau_2})$$

の 2 段収着過程として表わされ、その各段の収着速度定数 (見かけの拡散定数) の温度依存が T_2 を屈折点とする 2 本の直線部分 $T_1 - T_2$, $T_2 - T_3$ からなる $\log D \sim 1/T^\circ K$ として示されるという収着法による拡散定数に関する以上の結果、ならびにこの 2 段収着機構に関する以上の推論は、 T_g を室温に近い比較的低温にもつ pm の、pn として用いた水に対する ζ -電位の経時的変化 (低下) ならびに、 T_g をはさむ広い温度域で求められた、この低下の速度定数の温度依存を追究した筆者らの最近の研究⁹⁾ によって確かめられた。

次章で紹介するこれらの結果をもあわせ考慮し、pn/pm 系における 2 段収着機構をさらに総合的にながめよう (V. 9. 以下次号)。

文 献

- 1) R. J. Martinovich, P. J. Boeke: *Mod. Pack.*, 31 (1957)
- 2) I. Sololev, J. A. Meyer, V. Stannet, M. Szwarc: *J. Polymer Sci.*, 17, 417 (1955)
- 3) P. Meares: *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3415 (1954); *Trans. Faraday Soc.*, 53, 101 (1957)
- 4) H. Fujita: *Fortschritt der Hochpolym. Forschung*, 3, 1 (1961)
- 5) K. Kanamaru: *Kolloid-Z. u. Z. für Polymere*, 209, 151 (1966); Report of the Research Inst. of Technology, Nihon Univ., No. 10 (1966)
- 6) G. S. Park: *J. Polymer Sci.*, 11, 97 (1953)
- 7) K. Kanamaru et al.: *Kolloid-Z.*, 86, 77 (1939); 77, 353 (1938); 84, 473 (1938); 90, 180 (1940)
- 8) K. Kanamaru: *Kolloid-Z.*, 168, 115 (1960)
- 9) K. Kanamaru, M. Hirata: *Kolloid-Z. u. Z. für Polymere*, 印刷中
- 10) a) K. Kanamaru, M. Sugiura: *Kolloid-Z. u. Z. für Polymere*, 178, 1 (1961)
- b) K. Kanamaru, M. Sugiura: *Kolloid-Z. u. Z. für Polymere*, 194, 110 (1964); Report of the Inst. of Technology, Nihon Univ., No. 8 (1964)
- 11) S. Rosenbaum: *J. Polymer Sci.*, A 3, 1949 (1965)
- 12) F. Bueche: *J. Appl. Phys.*, 26, 738 (1955); 24, 423 (1953)
- 13) 金丸 競, 杉浦正昭: 工化, 65, 114 (1962); 金丸 競 “化学繊維の染色と加工”, 208 (地人書館, 1966)
- 14) R. J. Kokes, F. A. Long: *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6142 (1953); C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc: *J. Polymer Sci.*, 45, 61 (1960); (E. Baer, “Eng. Design for Plastics 654 (New York, Reinhold, 1964) (12月号へつづく)