〔37〕 高分子系の相平衡に関する研究

第2報 ポリ酢酸ビニルの混合溶媒系における膨潤平衡

(1956年9月22日受理)

中 島 章 夫*・渋谷 尚*

要 旨 ポリ酢酸ビニル架橋物を2成分系混合溶媒中で膨潤させ、平衡における両相の組成の間の関係を検討した。用いた混合溶媒は、非極性-非極性、非極性-極性、極性-極性の10種類の組合せのものであった。得られた結果は、溶媒-高分子の2成分系に関する膨潤平衡式を溶媒1-溶媒2-高分子の3成分系に拡張して得た関係式を用い個々の系について論議した。

緒 言

ポリ酢酸ビニルは過酸化ベンゾイルの存在で加熱処理をすることによって分子間に架橋を形成させることができ、未反応の非架橋分子を溶解し去ると残留物は溶媒に完全には溶解せず一定の平衡膨潤度を示すものになる。このような架橋物を各種組成の2成分混合溶媒中に浸漬し平衡に達せしめると、一相は混合溶媒のみからなり、他相は混合溶媒と高分子からなるゲル相となる。混合溶媒相中の各成分の活量は蒸気圧の値より直接知ることができ、平衡にあるゲル相の対応する成分の活量に等しいわけである。ポリ酢酸ビニルは完全に非晶性であるからゲル相の3つの成分の組成を実験的に求めることにより、ゲル相における溶媒成分の活量とゲル相の組成の間の関係を理論と対比することができることになる。

このようにして得られる基礎的な知見は、混合溶媒系における高分子の溶解状態、種々の束一性、極限粘度数などを単一溶媒系におけるそれらと関連して解明するために重要である。前報¹⁾ではポリ塩化ビニルに対する実験結果を、提示した式を用いて検討したが、本報ではその場合に用いたとほとんど同様の混合溶媒の組を用いて実験した。

1. 混合溶媒中における高分子の膨潤の熱力学

網状高分子の膨潤過程における自由エネルギーの変化 ΔF_s は、理想的な混合過程に対して与えられる混合エントロピー²⁾ ΔS_m および混合熱ならびに pair の形成に關与する剰余のエントロピー項の和として与えられる自由エネルギーの付加項 $\Delta F_{m,p}$ ならびに単位鎖から網状分子を合成する過程と単位鎖が、溶媒の添加によって変形する過程に基く弾性エントロピー³⁾ ΔS_e の和として次式で与えられる。

$$\Delta F_s = -T\Delta S_m + \Delta F_{m,p} - T\Delta S_e \quad (1)$$

前報¹⁾で示したように、2成分系の取扱をそのまま多成分系に拡張すると次のように書ける。

$$\Delta S_m = -R \sum N_i \ln v_i \quad (2)$$

$$\Delta F_{m,p} = RTV_m \sum x_{ij} (1/V_i) v_i v_j \quad (3)$$

$$\Delta S_e = -R\nu \{ (3/2) (v_p^{-2/3} - 1) + \{ (2-f)/f \} \ln v_p \} \quad (4)$$

ただし、 N_i , v_i , V_i はいずれも i 成分のモル数、容積分率、モル容積であり、 v_p は高分子の容積分率、 V_m

* 京都大学工学部繊維化学教室(京都市左京区吉田)

は混合物の容積, ν は単位鎖のモル数, f は官能度, R は気体定数, T は絶対温度である。なお (3) 式で $x_{ij}/V_i = x_{ji}/V_j$ である。

溶媒 [1]-溶媒 [2]-高分子 [3] の 3 成分系に関して, それぞれの成分の各種の量を subscript 1, 2, 3 をつけて表示し, (2), (3), (4) 式を (1) 式に代入する。膨潤相を $''$ をつけて表示するとし, このようにして得られる (1) 式を成分 1 および 2 のモル数で偏微分すると, この相に関する成分 1 および 2 の活量 a_1'' および a_2'' が求まる。

$$\ln a_1'' = \ln v_1'' + \left(1 - v_1'' - v_2'' \frac{V_1}{V_2}\right) + x_{12}'' v_2''^2 + x_{13} v_3''^2 + \left(x_{12}'' + x_{13} - x_{23} \frac{V_1}{V_2}\right) v_2'' v_3'' + \left(v_3''^{\frac{1}{3}} + \frac{v_3''}{2}\right) \frac{V_1}{V_3} \quad (4)$$

$$\ln a_2'' = \ln v_2'' + \left(1 - v_1'' \frac{V_2}{V_1} - v_2''\right) + x_{21}'' v_1''^2 + x_{23} v_3''^2 + \left(x_{21}'' + x_{23} - x_{23} \frac{V_2}{V_1}\right) v_1'' v_3'' + \left(v_3''^{\frac{1}{3}} + \frac{v_3''}{2}\right) \frac{V_2}{V_3} \quad (5)$$

ただし, ここでは $f=4$ と仮定し, V_3 は架橋点間の鎖のモル容積を示す。膨潤度が小でない場合は最終項 $v_3''/2$ は $v_3''^{\frac{1}{3}}$ に比し無視できる。

母液相には高分子成分は含まれないから, この相を $'$ をつけて表示すると活量は次のごとくである。

$$\ln a_1' = \ln v_1' + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) v_2' + x_{12}' v_2'^2 \quad (6)$$

$$\ln a_2' = \ln v_2' + \left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right) v_1' + x_{21}' v_1'^2 \quad (7)$$

一般に 2 つの成分の pair に関する自由エネルギーのパラメータ x_{ij} は, 成分の性質, 濃度に応じ複雑な挙動をするはずであり, 実際の系については特別な例を除いて濃度に関係でなく, また $x_{ij}/V_i = x_{ji}/V_j$ の関係も成立するとは限らない。溶媒 1 と 2 の相互作用パラメータは両相の式に含まれており, 特に高分子の存在による効果を検討する目的で $''$ および $'$ をつけて区別して表示した。

膨潤平衡においては,

$$a_1' = a_1'', \quad a_2' = a_2'' \quad (8)$$

であるから, もし 2 成分混合溶媒系で各成分の蒸気圧の組成依存性が知られているならば, (6) および (7) 式で x_{12}' および x_{21}' の組成依存性を知り, さらに (8) 式を用いて (4) および (5) 式より高分子の存在する場合の pair のパラメータを検討することができるわけである。

溶媒の選択的吸着の効果は $(v_1'/v_2')/(v_1''/v_2'')$ によって表示できる。(6) と (4) の右辺を等置した式から (7) と (5) の右辺を等置した式の (V_1/V_2) 倍を差引くと次式が得られる。

$$\begin{aligned} \ln [(v_1'/v_2')/(v_1''/v_2'')] &= \left(\frac{V_1}{V_2} x_{21}' v_1'^2 - x_{12}' v_2'^2\right) - \left(\frac{V_1}{V_2} x_{21}'' v_1''^2 - x_{12}'' v_2''^2\right) \\ &\quad - v_3'' \left(\frac{V_1}{V_2} x_{21}'' v_1'' - x_{12}'' x_{23}''\right) + v_3'' \left(x_{13} - \frac{V_1}{V_2} x_{23}\right) + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \ln \frac{v_2''}{v_2'} \end{aligned} \quad (9)$$

もし,

$$x_{12}' = \frac{V_1}{V_2} x_{21}' = x_{12}'' = \frac{V_1}{V_2} x_{21}'' (\equiv x_{12})$$

が成立するとすれば (9) 式は,

$$\ln [(v_1'/v_2')/(v_1''/v_2'')] = x_{12} (v_2'' - v_1'' - v_2' + v_1') + \left(x_{13} - \frac{V_1}{V_2} x_{23}\right) v_3'' + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \ln \frac{v_2''}{v_2'} \quad (10)$$

となり, $v_1'' = v_1'(1 - v_3'') + \delta$, $v_2'' = v_2'(1 - v_3'') - \delta$ において対数を展開することにより, 膨潤度の大きいときは近似的に

$$\left[(v_1'/v_2')/(v_1''/v_2'') \right] = 1 - \frac{x_{12}(v_2' - v_1') + \frac{V_1}{V_2}x_{23} - x_{13} + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right)v_3''}{1 - 2x_{12}v_1'v_2' - \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right)v_1'}v_3'' - \dots \quad (11)$$

と書くことができる⁵⁾。すなわち $[(v_1'/v_2')/(v_1''/v_2'')]$ が 1 より大であれば成分 2 が、小であれば成分 1 が膨潤相に選択的に吸着されることになる。1 より の 偏位は 右 辺 第 2 項 以下 の 大 き さ に よ る わ け で あ り、 v_3'' の 増 加 と 同 じ に 大 と な り、ま た x_{12} , x_{13} , x_{23} および溶媒の分子容の比ならびに溶媒の混合比に依存する。 $V_1=V_2$ のような場合は(10)式は

$$\ln [(v_1'/v_2')/(v_1''/v_2'')] = x_{12}(v_2'' - v_1'' - v_2' + v_1') + (x_{13} - x_{23})v_3'' \quad (12)$$

のように簡単になり、1 と 2 が理想的に混合する場合は $x_{12}=0$ で右辺第 1 項が落ち、かつ 1 および 2 が高分子に対して等しい溶解性を示す場合は、 $x_{13}=x_{23}$ で(12)式は常に 0 であることになる。個々の系に関する検討は後述する。(10)式より選択吸着のない場合の組成は次式のごとく与えられる。ただし右辺が正である場合にのみ解が意義をもつ。

$$v_2' = (1/2x_{12}) \left[\left\{ \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) / v_3'' \right\} \ln (1 - v_3'') + x_{12} + x_{13} - \frac{V_1}{V_2}x_{23} \right] \quad (13)$$

$V_1=V_2$ の場合には v_2' は高分子の容積分率 v_3'' に無関係であり、 x_{12} , x_{13} , x_{23} の数値に応じ一義的に定まるわけである。以上の取扱では x はいずれも濃度に無関係に一定で、 $x_{12} = (V_1/V_2)x_{21}$ が成立すると仮定した場合に関する模型的な取扱であるが、Huggins⁴⁾ によって理論的にも示されたごとく、(3)式の意味で用いられる x_{ij} は広い濃度範囲では一般に恒数でなく、また特に極性の成分で specific な pair の相互作用が作用するような成分では $x_{12} = (V_1/V_2)x_{21}$ も成立しないと考えられる。

溶媒 1 と溶媒 2 の間の x_{12} の濃度依存性は蒸気圧の測定結果から直接計算できるが、溶媒 1 あるいは 2 と高分子 3 の間のその濃度の全領域で知られたものは現在非常にわずかである。しかし本報で取り扱うような膨潤実験においては、成分 1 および 2 ならびにそれらの混合物に関して、膨潤度がかなり大であるような溶媒の対を用いるときには、それぞれの溶媒に対する高分子濃度の領域は比較的に狭少であり、この範囲で x_{13} および x_{23} を恒数として取り扱うことは近似的には許容しうるであろう。以下これらの基礎的な熱力学の結果をもとにして論議する。

2. 実 験 結 果

a) 試料の調製

重合度約 1700 のポリ酢酸ビニル(PVAc と略記)をアセトンに溶解し約 20% 溶液とし、これにさらに PVAc に対して 12.5 重量% の過酸化ベンゾイルを添加、この溶液 25 cc 宛をとり、水銀上に浮べた $14.5 \times 11.5 \text{ cm}^2$ のガラス板上に流し、常温で数日間乾燥して厚さ約 0.02 cm の皮膜とする。ついでこの皮膜を 160°C の流動パラフィン浴に浸漬、4 時間熱処理を行った後、クロロホルムおよびアセトンにより抽出して未架橋部分を完全に除去し、 50°C の電気乾燥器で 5 時間乾燥して供試試料とした。これらの試料を Film I と名づける。以上の条件とほぼ同様の条件によって別の系列で調製した試料を Film II とする。

横結合点間の分子量の平均値 M_c は Film I で 11,900, Film II で 25,000 であり、 M_c の偏差はいずれの系列の皮膜に関しても約 2% 以下であった。以上のようにパラフィン浴を用いてする熱処理によって、皮膜は個別的にもまた部分的にも十分均一に架橋されたものと考えてよい。

横結合点間の分子量 M_c はベンゼン中における容積膨潤度 Q から次式³⁾を用いて求めた。筆者らの PVAc ベンゼン溶液に関する浸透圧測定結果⁶⁾ および吉崎⁷⁾ らの膨潤実験の結果を基礎にして 30°C におけるベンゼン-PVAc 間の相互作用パラメータ x_{i3} の数値を 0.44 とした。

$$M_c = \frac{\rho_3 V_i Q^{-1/3}}{-\ln(1-Q^{-1}) - Q^{-1} - x_{i3} Q^{-2}} \quad (14)$$

ただし V_i は溶媒 i の分子容, ρ_3 は高分子の比重で, v_3 を高分子の容積分率とすると $v_3 = 1/Q$ である。容積膨潤度 Q は膨潤前後の高分子の重量の測定より求めた。用いた数値はベンゼンに關し 30°C で, $V_i = 90.0$, $\rho_3 = 1.173$, $\rho_i = 0.867$ であった。

用いた溶媒はいずれも化学純品を常法によって精製したものである。分子容, 密度などの数値はすでに前報で示した。各溶媒の PVAc に関する x_{i3} は M_c 既知の皮膜で膨潤度を測定することによって (1) 式より求めた。数値を次表に示す。得られた結果は糸状 PVAc の溶解性に関する吉岡⁸⁾ の結果, 膨潤⁷⁾, 極限粘度

第 1 表 膨潤度より求めた各種溶媒の PVAc に対する x_{i3} , 30°C

溶 媒	V_i	x_{i3}	溶 媒	V_i	x_{i3}
Benzene	90.0	0.44	Chloroform	81.1	0.28
Toluene	107	0.53	Acetone	73.7	0.42
Carbontetrachloride	97.7	0.67	Methylethylketone	90.4	0.34
Carbondisulfide	60.9	1.43	Methanol	41.0	0.66
Ethylenechloride	79.4	0.29			

数⁹⁾に関する吉崎らの結果とよい一致を示している。

これらの溶媒から 2 種ずつを種々の混合比で混合し, 10 組の混合溶媒系に関して膨潤実験を行った。

b) 混合溶媒中における膨潤度

試料皮膜は $11 \times 2.0 \text{ cm}^2$ の大きさに切り, 一定組成の溶媒 20 cc 中に浸漬し, 30°C の恒温槽中で 24 時間放置し膨潤平衡に達せしめる。膨潤前の乾燥皮膜の重量を W_b , 膨潤後のゲル相の重量を W_a , ゲル相中の混合溶媒の比重を ρ_{12} とすると容積膨潤度は次式で求まる。

$$Q = 1 + (\rho_3/\rho_{12}) \{ (W_a/W_b) - 1 \} \quad (15)$$

用いた系に対する ρ_{12} は, あらかじめ実測しておいた ρ_{12} -組成曲線より内挿して求めた。各々の混合溶媒系について得られた膨潤度 Q を母液相の濃度 (成分 2 の容積分率 v_2' で示した) に関して図示すると, 第 1 図 a, b, c のごとく, ベンゼン-二塩化エチレン, ベンゼン-四塩化炭素, ベンゼン-クロロホルム, ベンゼン-アセトン, ベンゼン-メタノール, クロロホルム-アセトン, メチルエチルケトン-アセトンの系では曲線は上に凸で 1 つの極大がある。これらの系では溶媒は混合によって PVAc に対しよりよい溶媒として作用しているわけである。膨潤度 Q (これは $1/v_3''$ に等しい) の母液組成 v_2' 依存性は (10) 式によって示され, 最大膨潤度を示す組成は基本的には (13) 式で近似的に与えられるはずであるが, 実際の系では x が組成に依存するから, まず x を組成の函数として求める必要がある。ベンゼン-トルエン, ベンゼン-二硫化炭素, 二硫化炭素-アセトンの系では直線関係よりの偏位はかなりわずかであり, これらの系では極大は存在せず, ベンゼン-二硫化炭素の系ではむしろ直線関係より下に凸な曲線が得られた。

1. Benzene [1]-Toluene [2]
2. Benzene [1]-Ethylene chloride [2]
3. Benzene [1]-Carbontetrachloride [2]
4. Benzene [1]-Carbonbisulfide [2]

第1図(a) 混合溶媒系におけるPVAcの容積膨潤度 Q , 30°C

5. Benzene [1]-Chloroform [2]
6. Benzene [1]-Acetone [2]
7. Carbonbisulfide [1]-Acetone [2]
8. Benzene [1]-Methanol [2]

第1図(b) 混合溶媒系におけるPVAcの容積膨潤度 Q , 30°C

9. Chloroform [1]-Acetone [2]
10. Methylethylketone [1]-Acetone [2]

第1図(c) 混合溶媒系におけるPVAcの容積膨潤度 Q , 30°C

c) 平衡二相における成分の分配

膨潤平衡における二相の成分組成の決定方法は前報¹⁾で既述したごとく、膨潤度の測定から高分子の分率を求め混合溶媒中の成分分率は屈折率測定から行い、比重を考慮していずれも容積分率として算出した。結果を一括して第2表に示す。表の第2,3行に示した第1および第2成分の活量は、2成分混合溶媒の蒸気分圧測定文献値¹⁰⁾を30°Cに内あるいは外挿して求めたものである。ただしCS₂-アセトン系は29.2°C、ベンゼン-メタノール系は40°Cの値である。膨潤相における溶媒の選択吸着は $[(v_1'/v_2')/(v_1''/v_2'')]$ によって示した。

第2表(a) 非極性溶媒 [1]-非極性溶媒 [2]-PVAc [3] の両相における分配 (30°C)

母液相			膨潤相			$\frac{v_1'/v_2'}{v_1''/v_2''}$	$\frac{x_{12}'' + (V_1/V_2)x_{21}''}{2}$
v_1'	a_1'	a_2'	v_1''	v_3''	$v_1''/(v_1''+v_2'')$		
1) Benzene[1]-Toluene[2]-PVAc Film II [3]							
1.000	1.000	0	0.859	0.141	1.000		
0.750	0.781	0.233	0.642	0.144	0.750	1.000	0.085
0.500	0.542	0.455	0.414	0.172	0.500	1.000	0.002
0.250	0.282	0.730	0.198	0.208	0.250	1.000	0.056
0	0	1.000	0	0.258	0		
2) Benzene [1]-Ethylenechloride [2]-PVAc Film II [3]							
0.750	0.730	0.258	0.655	0.110	0.736	1.079	-0.036

0.500	0.500	0.496	0.438	0.096	0.485	1.064	-0.039
0.250	0.232	0.775	0.194	0.100	0.216	1.213	-0.147
0	0	1.000	0	0.110	0		

3) Benzene [1]-Carbontetrachloride [2]-PVAc Film I [3]

1.000	1.000	0	0.804	0.196			
0.750	0.775	0.282	0.627	0.174	0.759	0.952	0.233
0.500	0.525	0.530	0.415	0.216	0.530	0.889	0.175
0.270	0.287	0.650	0.211	0.272	0.290	0.906	-0.420
0	0	1.000	0	0.431			

4) Benzene [1]-Carbonbisulfide [2]-PVAc Film I [3]

0.790	0.745	0.350	0.595	0.274	0.820	0.828	0.677
0.550	0.520	0.583	0.294	0.534	0.630	0.715	0.570
0.290	0.290	0.805	0.090	0.725	0.327	0.840	0.372
0	0	1.000	0	0.849			

第2表(b) 極性溶媒を含む混合溶媒-PVAc [3] の両相における分配 (30°C)

母 液 相			膨 潤 相			$\frac{v_1'/v_2'}{v_1''/v_2''}$	x_{12}''	$\overbrace{(V_1/V_2) x_{21}''}$
v_1'	a_1'	a_2'	v_1''	v_3''	$v_1''/(v_1''+v_2'')$			

5) Benzene [1]-Chloroform [2]-PVAc Film II [3]

1.000	1.000	0	0.859	0.141	1.000			
0.750	0.721	0.236	0.666	0.112	0.750	1.000	-0.263	-0.243
0.500	0.444	0.493	0.440	0.102	0.490	1.041	-0.217	-0.228
0.250	0.200	0.759	0.216	0.102	0.241	1.052	-0.224	-0.294
0	0	1.000	0	0.119	0			

6) Benzene [1]-Acetone [2]-PVAc Film I [3]

1.000			0.804	0.196				
0.750			0.642	0.133	0.740	1.051		
0.355			0.305	0.129	0.350	1.022		
0.245			0.183	0.129	0.269	1.188		
0			0	0.166				

7) Carbonbisulfide [1]-Acetone [2]-PVAc Film I [3]

1.000	1.000	0	0.151	0.849				
0.580	0.820	0.700	0.339	0.322	0.500	1.381	1.03	2.10
0.460	0.767	0.777	0.294	0.227	0.380	1.388	1.34	2.05
0.190	0.515	0.920	0.109	0.163	0.130	1.567	1.65	2.84
0	0	1.000	0	0.166				

8) Benzene [1]-Methanol [2]-PVAc Film I [3]

0.750	0.925	0.725	0.690	0.104	0.770	0.896	7.02	2.95
0.500	0.850	0.830	0.486	0.116	0.550	0.819	4.67	2.35

0.250	0.595	0.868	0.302	0.137	0.350	0.619	3.26	1.67
0	0	1.000	0	0.196				

9) Chloroform [1]-Acetone [2]-PVAc Film I [3]

1.000	1.000	0	0.879	0.121				
0.760	0.678	0.150	0.708	0.081	0.770	0.964	-1.72	-0.99
0.510	0.365	0.435	0.470	0.097	0.520	0.958	-1.33	-0.62
0.260	0.153	0.730	0.248	0.115	0.280	0.903	-1.10	-0.18
0	0	1.000	0	0.166				

10) Methyl ethyl ketone [1]-Acetone [2]-PVAc Film I [3]

1.000			0.853	0.147				
0.750			0.629	0.138	0.730	1.011		
0.500			0.414	0.137	0.480	1.085		
0.250			0.213	0.148	0.250	1.000		

表の終りの行に掲げた x_{12}'' および $V_1/V_2 \cdot x_{21}''$ は、母液相の活量 a_1' , a_2' (第2,3行) が膨潤相の a_1'' および a_2'' にそれぞれ等しいと置いて、(4) および (5) 式を用いて算出したものである。ただしこの場合成分1および2に関する高分子濃度の範囲が小であるという理由で x_{13} , x_{23} を恒数として取り扱い、数値は第1表に掲げた膨潤度より求めたものを用いた。相分配を三角図を用いて示すと第2,3および4図のごとくである。

5. Benzene [1]-Chloroform [2]
6. Benzene [1]-Acetone [2]
7. Carbon bisulfide [1]-Acetone [2]
8. Benzene [1]-Methanol [2]

第3図 非極性溶媒 [1]-極性溶媒 [2]-PVAc [3] 系の膨潤平衡, 30°C

1. Benzene [1]-Toluene [2]
2. Benzene [1]-Ethylene chloride [2]
3. Benzene [1]-Carbon bisulfide [2]
4. Benzene [1]-Carbon tetrachloride [2]

第2図 非極性溶媒 [1]-非極性溶媒 [2]-PVAc [3] 系の膨潤平衡, 30°C

9. Chloroform [1]-Acetone [2]
10. Methyl ethyl ketone [1]-Acetone [2]

第4図 極性溶媒 [1]-極性溶媒 [2]-PVAc [3] 系の膨潤平衡, 30°C

実線は $\frac{1}{2}(x_{12}' + x_{21}' V_1/V_2) : v_1'$
 ○印は $\frac{1}{2}(x_{12}'' + x_{21}'' V_1/V_2) : \phi_1''$
 ただし $\phi_1'' = v_1''/(v_1'' + v_2'')$

第5図 Benzene [1]-Toluene [2] 系の 1-2 相互作用係数 (30°C)

実線は $\frac{1}{2}(x_{12}' + x_{21}' V_1/V_2) : v_1'$
 破線および○印は $\frac{1}{2}x_{12}'' + x_{21}'' V_1/V_2 : \phi_1''$

第7図 Benzene [1]-CCl₄ [2] 系の 1-2 相互作用係数 (30°C)

x_{12}' および $x_{21}' V_1/V_2$ は 29.2°C の値
 ○印は $x_{12}'' : \phi_1''$, ●印は $x_{21}'' V_1/V_2 : \phi_1''$

第9図 CS₂ [1]-Acetone [2] 系の 1-2 相互作用係数

○印は $x_{12}'' : \phi_1''$, ●印は $x_{21}'' V_1/V_2 : \phi_1''$

第11図 Benzene [1]-Chloroform [2] の 1-2 相互作用係数 (30°C)

第6図 Benzene [1]-Ethylene chloride [2] 系の 1-2 相互作用係数 (30°C)
 (図の説明は第5図と同じ)

第8図 Benzene [1]-CS₂ [2] 系の 1-2 相互作用係数 (30°C)
 (図の説明は第7図と同じ)

x_{12}' および $x_{21}' V_1/V_2$ は 40°C の値
 ○印は $x_{12}'' : \phi_1''$, ●印は $x_{21}'' V_1/V_2 : \phi_1''$

第10図 Benzene [1]-Methanol [2] 系の 1-2 相互作用係数

○印は $x_{12}'' : \phi_1''$, ●印は $x_{21}'' V_1/V_2 : \phi_1''$

第12図 Chloroform [1]-Acetone [2] の 1-2 相互作用係数 (30°C)

3. 結果の考察

まず最初に、溶媒 1 および 2 からなる 2 成分混合溶媒について、蒸気圧値から (6), (7) 式で求められる x_{12}' , x_{21}' について言及しよう。すでに前報で指摘したように、非極性-非極性溶媒の組合せでは、同一組成における x_{12}' は $(V_1/V_2)x_{21}'$ にほぼ等しいことが実験的に見出され、特にベンゼン-トルエン、ベンゼン-二塩化エチレンのような理想溶液に近い系では両者は完全に一致し、また組成に無関係にほぼ 0 の値が得られた。第 5~8 図にはこのような系について両者の平均値を組成に関して図示した。ベンゼン- CCl_4 系では組成依存性はかなり顕著であるが、ベンゼン- CS_2 系ではほぼ組成に無関係に一定と考えてよい。混合溶媒の内一方が極性のものの関係図は第 9~11 図に、双方が極性の場合は第 12 図に示した。このような系では特に成分の 1 つあるいは 2 つに specific な相互作用が動く場合は、 x_{12}' および $(V_1/V_2)x_{21}'$ の組成依存性はもはや同一の関係曲線を示さないことは定性的¹¹⁾にも指摘されるところであるが、実際、図によっても明らかなように両者は分離されてくる。図に示した系の内ベンゼン-クロロホルムの系では x_{12}' は $(V_1/V_2)x_{21}'$ にほとんど一致し、また組成による変化もほとんどなく、これから考えて挙動は非常に理想的であるといえる。

高分子を含む膨潤相における x_{12}'' および $(V_1/V_2)x_{21}''$ は第 2 表に示した数値であるが、これを図で示したのが第 5~12 図中の○印および×印である。非極性-非極性溶媒の系では x_{12}'' と $(V_1/V_2)x_{21}''$ の平均値を、その他の系では x_{12}'' および $(V_1/V_2)x_{21}''$ を別々に示した。図より明らかなように、PVAc のように完全に非晶質の高分子を第 3 成分とする場合、用いたすべての系に関して x_{12}'' (あるいは $V_1/V_2 \cdot x_{21}''$) の組成依存性は x_{12}' (あるいは $V_1/V_2 \cdot x_{21}'$) のそれとほとんど同一であると考えてよいことがわかる。すなわちこのような系の平衡においては、高分子の最近接座席への局所的な選択吸着というより、むしろ膨潤相において各成分は平衡条件に従って Bulk な意味で分配しているとするのが妥当であると考えられ、成分 1 と 2 の間の相互作用は、高分子の存在によって本質的に変更せしめられないと考えてよいであろう。それ故以下では x_{12}' と x_{12}'' を区別せず x_{12} で表示する。

次に両相への溶媒分配のかたよりについて述べる。第 2 表の $\{(v_1'/v_2')/(v_1''/v_2'')\}$ は膨潤度の極大において最も 1 に近い数値を示している。ベンゼン-トルエン系ではこの値は組成に無関係に実験値は 1 である。この系では x_{12} がほぼ 0 に近く 1-2 混合物は理想混合物と考えられ、また V_1 と V_2 の差も x_{13} と x_{23} の差も顕著には大でないから、膨潤度曲線が極大をもたないという結果とともにこの 1 なる数値は合理的である。次表に各種の溶媒混合物系の分子容比、極大膨潤度を示す位置における数値をあげる。

第 3 表 膨潤度の極大における溶媒組成 (30°C)

[1] [2]	V_1/V_2	膨潤度の極大における			
		x_{12}	v_3'' (実験値)	v_2' (実験値)	v_2' ((13) 式より)
1) Benzene-Toluene	0.84	0.05	極大なし	—	—
2) Benzene-Ethylenechloride	1.13	-0.1	0.10	0.6	-0.7(?)
3) Benzene- CCl_4	0.92	0.3	0.17	0.15	0.1
4) Benzene- CS_2	1.48	0.7	極大なし	—	—
5) Benzene-Chloroform	1.11	-0.4	0.10	0.6	0.2
6) Benzene-Acetone	1.22	—	0.13	0.55	0.5*
7) CS_2 -Acetone	0.83	2.25	0.16	0.9	0.7

8) Benzene-Methanol	2.20	5.0	0.10	0.3	0.5
9) Chloroform-Acetone	1.10	-1.4	0.08	0.2	0.5
10) M.E.K.-Acetone	1.23	—	0.13	0.45	0.5 ²⁴

この表で x_{12} は前述したような方法で求めた x_{12} の組成依存曲線から膨潤度が極大の場合の v_2' に対応する値を求めたものであり、 x_{12}'' と $(V_1/V_2)x_{11}''$ の数値の異なるものでは一応その平均値を持ってきた。膨潤度の極大における v_2' の理論値としては(13)式による結果を用いることにした。この計算に当って x_{13} 、 x_{23} は一応恒数として第1表の組を用いた。表中 * 印をつけたものは蒸気圧値が見当らなかった系であるが、この2つの系では偶然のことであるが x_{13} が x_{23} にほぼ等しいとおくことができ、また V_1/V_2 も1より著しくは偏位していないという理由で $V_1/V_2=1$ 、 $x_{13}=x_{23}$ として v_2' を(13)式で求めたものである。このようにすると実験値との一致は良好である。しかし一概に v_2' の実測値と(13)式による計算値は数値的には十分一致したとはいえない。しかし数値的な一致をしばらく論外にすれば膨潤度の極大が x_{12} の正負にかかわらず、(13)式の右辺を正の1より小さい数にする場合には出現するということを定性的に物語るものであろう。ただ、ベンゼン-二塩化エチレン系では実験的には極大が出現しているが、表の x_{12} の数値を用いては v_2' の計算値が負になるという不合理な結果となっている。蒸気圧測定は正しく二塩化エチレンで行われていると考えられるから、筆者らが用いたものがいくぶん精製不十分で、極性のイソマーその他が含まれていてこのような結果になったのかも知れない。

膨潤度が極大の場合の v_2' の値は、分子容比の効果を無視すれば x_{13} が x_{23} より大きいほど1に近く、 x_{13} が x_{23} より小さいほど0に近く、両者の差が大なるほど純成分側にかたよる。またベンゼン-メタノール系で具体的に示されているように x_{13} が x_{23} と等しい場合、 V_1/V_2 が大きいほど v_2' は小さくなる。すなわち $x_{13}=x_{23}$ であれば分子容の小さいものほど選択的に分配されやすいわけである。第3表の v_2' の不一致は x_{13} および x_{23} を全く一定とみなしたことに当然由来しているであろうと考えられるが、ここではこれ以上は追及しない。単一溶媒-高分子系の x の濃度依存性に関しては筆者の研究室で最近測定をはじめた。結果をまとめて検討したいと考えている。

付 記： 御指導をいただいた桜田先生に感謝致します。なお本研究は高分子学会年次大会(1955年6月4日、東京)で発表した。

文 献

- 1) 中島章夫, 渋川 尚: 工化, **59**, 183(1956)
- 2) P. J. Flory: *J. Chem. Phys.*, **10**, 51(1942)
- 3) P. J. Flory: *J. Chem. Phys.*, **18**, 108(1950)
- 4) M. L. Huggins: *J. Polym. Sci.*, **16**, 209(1955)
- 5) W. R. Krigbaum and D. K. Carpenter: *J. Polym. Sci.*, **14**, 241(1954)
- 6) 渋川 尚, 中島章夫: 高化, **11**, 142(1954)
- 7) 桜田一郎, 吉崎 修: 高分子学会講演会で発表(1952・6)
- 8) 吉岡甲子郎: 日化, **72**, 664(1951)
- 9) 吉崎 修, 桜田一郎: 高化, **7**, 346(1950)
- 10) 第1報第3表参照
- 11) S. Newman: *J. Polym. Sci.*, **18**, 107(1955)

Phase Equilibria in Systems Containing a Polymer

II. Swelling Equilibria in Ternary Systems Involving Polyvinylacetate and Two Solvents

By Akio Nakajima and Takashi Sibukawa

Swellings of crosslinked polyvinylacetate in binary mixtures of solvents were studied and the composition of liquids in the two phases (the polymer free liquid phase and the swollen polymer phase) measured. Ten solvent pairs, non polar-non polar, non polar-polar and polar-polar solvent, were examined. Simplified theoretical relations for the equilibria were proposed and individual cases discussed.