C										
Initial conc. ↓	$t(^{\circ}\text{C}) \rightarrow$	58.60	54.70	50.00	44.56	39.68	35.74	30.54	24.80	21.10
64.49		69.0	67.8	66.3	66.7	65.5	64.6	64.2	63.5	62.8
73.32		77.9	77.0	76.2	75.2	74.9	74.6	73.3	73.0	72.7
77.36		82.0	81.9	80.3	79.2	78.6	78.5	78.0	77.2	76.6
85.14		87.2	86.8	85.4	84.7	84.0	84.3	83.4	82.5	82.3
91.07		92.7	92.0	91.6	89.0	90.0	89.2	88.7	88.6	88.4
95.68		96.2	95.0	94.8	93.0	93.8	93.0	92.7	92.3	92.2

に差があった。この測定値から第 5 報と全く同手続で溶液の熱力学的諸量を算出して見たが、温度上昇時の値よりもエントロピーが増加している型となり矛盾を示した。

これは溶液-蒸気相が直列的に配列しており、蒸気相は最上溶液層との見かけ上の平衡を保っているとみるべきであることを示唆している。よって温度上昇時の蒸気圧-濃度関係より最上溶液層の見かけの濃度を算出したところ、2~8% の濃度履歴があることが示された。

温度上昇時の $\log P-1/T$ 関係はかなり良い直線性を示すのに対して、温度降下時のそれはこれよりも蒸気圧が高い領域において下向に凹の型を示している。このことは上昇時は一応平衡関係が成立するとみなしても大過のない状態であるのに対し、降下時は前述のような履歴

現象の著しいことを示すものと理解される。

これは温度上昇時は order $\rightarrow$ disorder の変化であり、温度降下時は disorder $\rightarrow$ order の変化と考えると固体論一般に認められる知見と一致する。

換言すればこのような高分子溶液も系の処女温度までは見かけ上の平衡関係が成立するが、既経験温度領域では著しい履歴現象を示すことが明らかとなった。

付 記：本報の発表を許可された当社専務藤沢信博士に謝意を表するとともに、計算に当たった稲木志津子さんとその指導をした池田鉄平君に感謝する。

文 献

- 1) 竹中治夫：高化，14，270(1957)
- 2) 竹中治夫：高化，14，311(1957)

Chemical Physics of Concentrated Highpolymer Solution

IX. Vapor Pressure, and Structure of Non-equilibrium Nitrocellulose Solution in Acetone

By Haruo Takenaka*

Vapor pressures of acetone for nitrocellulose solutions in acetone are measured with descending temperature. Assuming the quasi-equilibrium, heat and entropy terms of interaction parameters are calculated. Results show the contradiction that entropy term in our system is larger than that of ideal polymer solution. Corresponding concentrations of our solution calculated from the observed vapor pressures show the remarkable hysteresis of 2~8% in the concentration range higher than 60%.

* Fuji Photo Film Co. Research Laboratory (Minami-ashigara-machi Kanagawa)

第 10 報 硝酸繊維素アセトン溶液における蒸発の仕事函数

(1960 年 12 月 15 日受理)

竹 中 治 夫

要 旨 第 5 報に得た蒸気圧の温度依存性から金属の仕事函数との類比により、高分子溶液の溶媒の「蒸発の仕事函数」を求めた。これは固体論におけるときと形式的には全く同一に定義できる。純溶媒からの蒸発の仕事函数は蒸発熱と同一である。第 5 報の値から算出した蒸発の仕事函数の値は、硝化グルコース：アセ

ト 1:1 まではアセトンの蒸発熱とほぼ同じであるが、1:1 付近から漸増を示し、3:1 以上の濃度では著しく増して 13 kcal/mol に達する。このことはこの溶液の痕跡の溶媒がいかに取れにくいかを定量的に示すものであって、乾燥技術上重要な示唆をするものである。

1. 緒 言

金属は陽イオン格子に対する電子の溶液と考えることができる。金属から電子を絶対 0 度で真空無限遠に取り出すに必要な仕事を仕事函数とよんでいる。これが熱電子放射の真空中の電子密度を与える。このことは金属における電子の蒸気圧と考えて良い。このような類比により、第 5 報¹⁾ で得た蒸気圧測定値の温度依存性から、硝酸纖維素アセトン溶液中からアセトンを真空無限遠に取り出すに必要な仕事、すなわち仕事函数を求めることとしよう。溶液濃度の 0 の場合はアセトン中からアセトンを取り出す仕事函数となり、蒸発熱と同一となる。

2. 仕事函数

真空中のアセトンに対しては Maxwell 分布が成立すると考えられるから、真空中のアセトンの分子数は

$$n_v = 2 \frac{(2\pi m \kappa T)^{3/2}}{h^3} e^{-\zeta_v / \kappa T} \quad (1)$$

次に溶液内のアセトン分子 1 モルの有するエネルギーは

- 周囲の分子より受ける位置のエネルギー U
- 分子振動のエネルギー (これは固体と同等とみなすことができる) $3RT$

の二つがある。

U について考察すると、液体論における分子分布密度に関する概念を適用し、Menke の w 函数を拡張して用いると、

$$U = \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^\infty \phi(r) w(r) r^2 dr$$

ここで $\phi(r)$ は着目しているアセトン分子に作用する分子間力の分子間距離依存性を、 $w(r)$ は第 2 分子が r なる半径の球殻内にある確率を示す函数である。これらはいずれも溶液中のアセトン分子および硝化グルコースについての量を合計積分する。また V は全体積、 N は全分子数を示す。溶液中におけるアセトン分子の持つエネルギーは

$$E_L = U + 3RT$$

気体中でもつアセトン分子のエネルギーは

$$E_G = \frac{3}{2} RT$$

したがって 両相のアセトン分子の持つエネルギーの

差 W は

$$\begin{aligned} W &= E_G - E_L + (V_G - V_L)P \\ &= -U - \frac{1}{2} RT \doteq -U \end{aligned} \quad (2)$$

ここで V_G , V_L はそれぞれアセトン分子の気相および液相で占める体積である。

U は液体中の分子を気相に取り出すに要するエネルギーであるから

$$-U = \zeta A = W \quad (3)$$

ただし、 A は Avogadro 数、また真空中のアセトンガスの圧力を P とすれば、

$$P = N_v RT$$

したがって (1) は

$$\ln P = -\frac{U}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \ln \frac{2(2\pi m)^{3/2} R^{3/2}}{h^3}$$

最後の項は Chemical constant である。温度 T_1 , T_2 における蒸気圧 P_1 , P_2 を測定したとき通常 $T_2 \sim T_1 \ll T_1$ であるから

$$\frac{\ln P_2}{P_1} \doteq -\frac{U}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\} \quad (4)$$

以上は通常の液体の蒸気圧を求める場合と形式的には全く同じであるが、 U の意味が、アセトン分子が、硝酸纖維素アセトン溶液中において、その濃度で平均に受ける位置エネルギーと考えたことに相違がある。この量は通常の意味の蒸発熱と多少異なり、金属における仕事函数と全く同意義の量となるので、高分子溶液においてもその用語を用いることを提案する。

3. 計算結果

1. の測定値より求めた仕事函数は Table 1 および Fig. 1 のごとくである。

4. 考 察

Table 1 の結果をアセトン/硝化グルコース単位の比に換算し、A, B, C 3 種の結果を図示すれば Fig. 2 のごとくである。

図で明らかなようにアセトン/硝化グルコース単位が 1 以下になると著しく仕事函数が増すことが認められる。

この原因としては二つの考え方が可能である。その一つは分子化合物の生成を想定することである。これに関

Table 1 Concentration and work function (obs)

Sample A		Sample B		Sample C	
C. (%)	W. F. (kal/mol)	C. (%)	W. F. (kal/mol)	C. (%)	W. F. (kal/mol)
0	7.27	—	—	—	—
24.18	7.37	25.27	7.49	22.93	7.41
45.66	7.47	54.64	7.51	49.85	7.53
60.68	7.62	70.60	7.77	65.11	7.64
73.33	7.84	80.87	8.39	74.04	7.78
79.02	8.19	87.27	11.27	78.04	8.04
83.76	9.59	89.90	12.03	85.44	10.29
85.86	11.10	91.67	12.66	91.20	12.49
88.96	10.64	94.51	11.96	95.73	12.47
91.18	11.88	—	—	—	—
93.02	12.82	—	—	—	—
96.85	12.08	—	—	—	—

Fig. 1 a Relationship between concentration of nitrocellulose in acetone solution and work function of evaporation of acetone from the solution

Fig. 1 c Sample C

Fig. 1 b Sample B

Fig. 2 Relationship between work function of evaporation of acetone from nitrocellulose acetone solution, and acetone/nitroglucose unit ratio

連しては三硝酸纖維素のアセトン膨潤体のX線解析により 1:1¹⁾・1:3^{1),2)} の分子化合物が報告されている。
元来 X 線解析は X 線波長程度の領域での単位の規則

的くり返しの存在を意味するものである。したがってこれをもって分子化合物の形成の十分条件とすることは問題であろう。それゆえアセトン/硝化グルコース比1以上で仕事函数が著増する原因を分子化合物の生成の証明とみるには多少問題がある。空間的配置がそのようなX線図を与える型のときにアセトン分子に対する溶液の仕事函数が著増するのであるとみるのが最も忠実な考えであろう。このときも比容積の測定から認められたように空孔の生成があるから、硝化グルコース対アセトン1対1の空間配置からアセトンが蒸発したあとは空孔となると解すべきであろう。

もう一つの見方は第8報で論じたような、液体論的な考えである。すなわち比容積においてアセトン/硝化グルコース単位の比が1以下では空孔が生成することが認められ、これは体積の加成性の成立が極濃厚領域では高分子の屈曲ポテンシャルが大となるため、溶媒分子の蒸発により生じた空孔の充てんに著大なエネルギーを要するようになり、空孔を残す蒸発となるとみるのが可能である。蒸発に際して空孔を残す蒸発は、それを残さぬ蒸発に比して界面エネルギー項だけ大きくなることは自明であろう。

この二つの考えが可能であるが、おそらく結晶領域においては前者が、無定形領域においては後者が妥当な模

型と考えられ、その二つが混在しており、その平均として巨視的な仕事函数が観測されると考えるのが、現在までの知識では穏健な見方であろう。

5. 結 言

高分子溶液の溶媒の蒸気圧の温度依存性から金属の熱電子放射の類似により溶媒を溶液より取り出すエネルギーとして仕事函数を定義することができる。

硝酸纖維素アセトン系においてはアセトン/硝化グルコース単位が1より小となると仕事函数が著増する。

これは(1)結晶領域においてはその空間配置型式より(2)無定形領域において比容積の加成性を維持するのに必要な高分子の屈曲ポテンシャルが過大となったことにより、蒸発の際空孔を生成するために仕事函数が著増すると考えることができよう。

付 記：本報の発表を許可された当社専務藤沢信博士に謝意を表するとともに、計算に当たった稲木志津子さんに感謝する。

文 献

- 1) M. Mathieu: *Compt. rend.*, **199**, 55(1934)
- 2) C. Trogus, T. Tomonari and K. Hess: *Z. Phys. Chem.*, (B), **16**, 351(1932)

Chemical Physics of Concentrated Highpolymer Solution

X. Work Function of Evaporation of Acetone from Nitrocellulose Solution

By Haruo Takenaka*

Analogous to the work function of metals, "work function of evaporation" of solvent from high polymer solution was calculated from the temperature dependence of vapor pressure reported in the previous paper (V) of this series. This definition is analogous to that of metals in the theory of solids. Work function for pure solvent is just the heat of evaporation. The work function of evaporation calculated from the data in the previous paper (V) shows slight change up to the concentration of 1:1 nitrocellulose/acetone, but from this concentration gradually increases and for the concentration higher than 3:1 it becomes about 13 kal/mol. These results show the difficulty on the removal of trace solvent from solution, which is a very important result for industry.

* Fuji Photo Film Co. Research Laboratory (Minami-ashigara-machi, Kanagawa-Ken.)