

2. 液液平衡の測定

2. 1 目的

液-液相平衡は、分離プロセスはもとより無機材料、高分子材料の設計等多くの分野において重要な役割を果たしている。本実験では①PMMA-シクロヘキサノール系（高分子-低分子）②メタノール-シクロヘキサン系（低分子-低分子）の2つの2成分系において温度と組成に関する相図（T-x線図）を作成することにより、相図についての理解を深める。

2. 2 2成分系相図の作成

2. 2. 1 理論

水と低級アルコールは任意の割合で混合し、溶解度は存在せず常に1相である。しかしながら、フェノール-水系のように部分可溶性液体の混合では、どちらか一方の比率が極端に大きい場合は完全に溶けて1相系を与えるが、中間領域ではお互いにそれ以上溶けないため溶液は2相となる。温度を変化させると相分離がおこる組成が変化するが、本実験系では温度の上昇とともに両成分の相互可溶が進み、より多くの他成分を溶解できるようになる。すなわち、温度の上昇によって分子運動が激しくなり、同種の分子が互いに接して相分離する傾向に打ち勝つ。したがって、温度の上昇とともに2相が出現する組成領域が狭くなり、ある温度を越えると2相が出現しない。この温度は上部臨界完溶温度（UCST, Upper Critical Solution Temperature）と呼ばれ、そのような相図はUCST型相図と呼ばれる。反対にメチルセルロース水溶液のように低温では完全に可溶で1相となり、温度の上昇とともに2相の領域が増加する場合もある。このような相図は下部臨界可溶温度（LCST, Lower Critical Solution Temperature）型相図と呼ばれる。この挙動は低温において2種の分子が弱い錯体を形成し、温度が上がると錯体が壊れるなど分子構造が温度により変化するとき起こるといわれている。

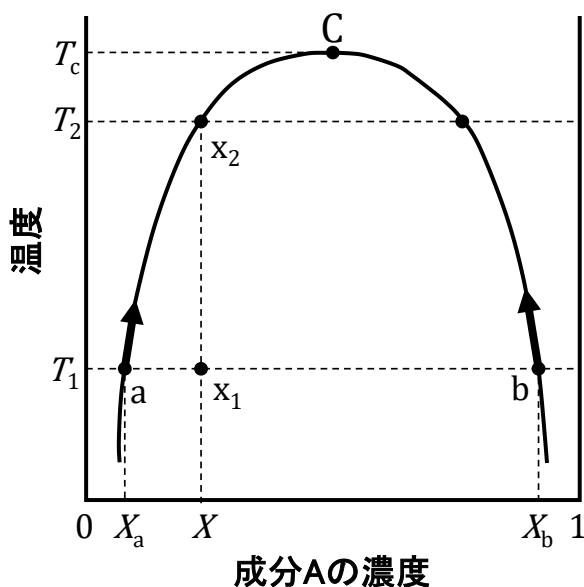


図1 2成分系相図（相互溶解度曲線）

UCST型の相図は例えば図1のようになる。組成と温度が曲線より外側の場合は1つの

液相（一相領域），内側の場合は2つの液相（二相領域）となる。例えば，曲線の内側の点 x_1 で表される組成 X ，温度 T_1 の混合物は，そのままの組成では安定的に存在できず，曲線上の点 a ， b で表される組成 X_a ， X_b の二つの液相に分離する。点 a と b で示される2つの液相のモル比は，てこの原理（lever rule）により線分 bx_1 と ax_1 の比で与えられる。点 a で表される溶液は温度 T_1 において成分 B に成分 A が溶けた飽和溶液，点 b で表される溶液は温度 T_1 において成分 A に成分 B が溶けた飽和溶液であり，両者を共役な溶液(Conjugate solution)という。 T_c より高い温度ではどのような混合比でも相分離を起こすことはない。点 C を臨界可溶点， T_c を臨界可溶温度と呼ぶ。

図1のような2成分系の相図を作成するには，原理的には平衡にある2つの液相の成分 A または成分 B の濃度を決定すればよい。しかし，温度を保持したまま濃度を測定するのは困難であるため，本実験では組成が既知の二相溶液を加熱し，均一溶液となる温度を記録する方法を用いる。例えば全体として点 x_1 で表される二相混合物を加熱すると，点 a で表されていた成分 B に成分 A が溶解した飽和溶液の組成が X_a から X に接近し，同時に点 b で示されていた共役な飽和溶液の存在比が 0 に近づく。さらに温度を上げ，やがて温度 T_2 に達すれば（点 x_2 に到達すれば）溶液は1相となる。逆に，さらに高い温度から冷却しても T_2 で相分離が始まる。このように，ある組成 X の混合物に対して T_2 を決定すれば相分離曲線上の一点が求まり，組成を変えて同様な実験を繰り返せば相分離曲線を決めることができる。

また，相律から考察すると，相分離せず一様に混合する場合は自由度は最大で3となり温度，圧力，組成をそれぞれ自由に操作できる。しかし，液-液2相に分離する場合は自由度は2となる。その上，本実験では圧力が一定（大気圧）であるため，温度あるいは組成どちらかを与えると他方が一義的に決定される。すなわち，二相溶液の組成は温度条件を設定すると初期組成と関係なく決定されることになる。

Flory-Huggins 理論によると，本実験のような高分子溶液では混合自由エネルギーは以下の式で表せる。

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B + n_A \phi_B \chi_{AB} \quad (1)$$

n_i : 成分 i のモル数， ϕ_i : 成分 i の体積分率， χ_{AB} : 相互作用パラメータ，添字 A ， B はそれぞれ溶媒，高分子を表す。

式(1)より，混合溶液中の各成分の化学ポテンシャルは以下のようになる。

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \left[\ln \phi_A + \frac{N-1}{N} \phi_B + \chi_{AB} \phi_B^2 \right] \quad (2)$$

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \left[\ln \phi_B + (1-N) \phi_A + N \chi_{AB} \phi_A^2 \right] \quad (3)$$

μ_i^* : 純成分 i の化学ポテンシャル， μ_i : 高分子溶液中の成分 i の化学ポテンシャル， N : 溶媒に対する高分子のモル体積比(= v_B/v_A)

また、メタノール/シクロヘキサン系のような低分子2相系の場合は以下の式で表される。

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_A x_A \quad (4)$$

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \gamma_B x_B \quad (5)$$

x_i : 成分*i*のモル分率, γ_i : 成分*i*の活量係数である。活量係数は液組成ならびに温度の関数であり、Wilson式, SILS式, NRTL式, UNIQUAC式など様々な相関式が提案されている。

ここで、相平衡の条件は成分A, Bともに各相において化学ポテンシャルが等しいことである。すなわち

$$\mu_A^I = \mu_A^{II} \quad (6)$$

$$\mu_B^I = \mu_B^{II} \quad (7)$$

である。I, IIはそれぞれ高分子希薄相, 高分子濃厚相を表す。また、2成分系では各相において

$$\phi_A^I = 1 - \phi_B^I \quad (8)$$

$$\phi_A^{II} = 1 - \phi_B^{II} \quad (9)$$

が成立する。変数が χ_{AB} , ϕ_A^I , ϕ_B^I , ϕ_A^{II} , ϕ_B^{II} の5つ、式が(6)~(9)の4つであるので、実験により相平衡に達した状態の ϕ_B を1つ与えることで他のパラメータが計算できる。

2. 2. 2 実験

- (1) データロガーにつながれた熱電対 (温度センサー) を備えた 500 mL ビーカーにシリコンオイル (高分子-低分子系の場合) または水 (低分子-低分子系の場合) を入れ、加熱装置に設置する。スターラーで攪拌しながら加熱する。
- (2) (高分子-低分子系) PMMA 重量分率が 0.02 から 0.09 まで 0.01 刻みで変化するように、(低分子-低分子系) シクロヘキサンの重量分率が 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90 と変化するように、それぞれ各試料を 8 本の試験管に入れて混合する。試験管には、スターラーを入れて、パラフィルムをすること。試料の入った試験管の総重量を記録する。
- (3) 用意した混合液の入った試験管 8 本をビーカーに入れ、80 ~ 100°C (高分子-低分子系の場合) または 50 ~ 60°C (低分子-低分子系の場合) で完全に溶解するまで加熱する。
- (4) 均一な溶液となったら加熱をやめてゆっくりと冷却する。液に濁りがあるかどうかを調べ、試験管を振とうしても濁りが消えなくなったとき、ビーカーのシリコンオイルまたは水の温度を 1/10°C の精度まで記録する。
- (5) 試験管を取出し、周りについたシリコンオイルまたは水をふき取り、総重量を記録する。(2) と重量を比較し加熱中に試料が蒸発していないかどうか確認する。

2. 2. 3 実験結果の整理

PMMA またはシクロヘキサンの組成に対する溶解温度を表にまとめ、それらをプロットし温度-組成図を作成せよ。

2. 2. 4 考察

(1)式(2)(3)を導出せよ。

(2)式(4)(5)の活量係数がマルグレスの式： $\ln \gamma_i = \beta(1-x_i)^2$ で表されるとき、各点における β を計算せよ。

(3)高分子-低分子系の実験結果と式(2), (3)と(6)–(9)を用いて、各組成に対して相分離温度における共役溶液の高分子濃度と相互作用パラメータ χ_{AB} を計算せよ。また計算結果を 2.2.3 で作成した温度-組成図に追記し、高分子-低分子系の相図を完成させよ。

(4)(2)で求めたパラメータ β , (3)で求めた相互作用パラメータ χ_{AB} をそれぞれ $1/T$ に対してプロットし、温度依存性を比較・検討せよ。

(5)本実験では冷却過程で実験を行っているが、相の出現温度・消失温度について加熱過程と冷却過程、どちらの信用度が高いか、その理由も含めて考えよ。

2. 2. 5 自由課題

一般に相分離曲線（バイノーダル線）上において高分子溶液は準安定状態にある。すなわち、2相に分離した状態の方が自由エネルギーが小さくなるが、自由エネルギー曲線が下に凸であるため、1相から2相へ分離する過程では一時的に自由エネルギーが大きくなる必要がある。それに対して自由エネルギー曲線が上に凸である状態では系が不安定であり、高い自由エネルギー状態をとることなく相分離が進行する。このような相分離はスピノーダル分解と呼ばれる。先に述べたように、相分離が準安定とスピノーダル分解のどちらで進行するかは、自由エネルギー曲線が下に凸か上に凸かによって決まる。ある温度において自由エネルギー曲線の変曲点を与える高分子濃度は下式で計算することができる。

$$\frac{\partial^2 \left[\frac{\Delta G_M}{RT(v_A n_A + v_B n_B)} \right]}{\partial \phi_B^2} = 0 \rightarrow \frac{1}{1-\phi_B} + \frac{1}{N\phi_B} - 2\chi_{AB} = 0 \quad (10)$$

この濃度を温度-組成図上にプロットした点をスピノーダル点と呼び、これを結んだ曲線はスピノーダル線と呼ばれる。バイノーダル線とスピノーダル線との領域では、高分子溶液は準安定状態にあり、スピノーダル線の内側では相分離がスピノーダル分解で進行する。

実験で得られた χ_{AB} から各温度でのスピノーダル点を計算し、2.2.3で作成した温度-組成図上にプロットせよ。

2. 2. 6 注意

(1)冷却はできるだけゆっくりすること。

(2)使用後の混合液は廃液ビンに入れること。

(3)シリコンオイルは高温になるので火傷に注意すること。

(4)試験管の後ろに赤い下敷きを立てると曇り点が観察しやすくなる。

参考文献

- 1) 齊藤信彦, 物理学選書 2 高分子物理学 (改訂版), 119-177, 裳華房 (1958)
- 2) 田中文彦, 高分子の物理学, 50-90, 裳華房 (1994)
- 3) 田中文彦, ソフトマターのための熱力学, 100-147, 裳華房 (2009)