

蒸気圧浸透圧法

上 出 健 二*

1. はじめに

蒸気圧浸透圧法 (Vapor Pressure Osmometry, VPOと略記)は溶液中の溶媒の活動度 α を測定する方法の一つで、蒸気圧降下現象を利用したものである。すなわち、それ自身は蒸気圧を全く示さない溶質を溶解した溶液の液滴と純溶媒の液滴を同時に同じ温度 T_0 の純溶媒の飽和蒸気圧 $P_0(T_0)$ の雰囲気下に静置した場合を考えてみよう。溶液滴表面への溶媒蒸気の凝縮速度は溶液滴からの蒸発速度より大きい(以降、これ等の差を単に凝縮速度とする)。このため、溶液滴の温度 T は雰囲気温度、したがって溶媒滴の温度より高くなる。温度差(厳密には温度差の定常値) $T-T_0$ は溶液成分の活動度に関係するから((9)式参照)、温度差を測定すれば溶液の熱力学的性質や溶質の分子量 M_1 が決定できる。これが蒸気圧浸透圧法の基本原理である。図1にこの方法の概念図を示す。

VPOは1913年に英国のReedが“lowering of vapour pressure - a simple demonstration”という表題の論文¹⁾の中で、塩水溶液とアニリンのエーテル溶液中の溶媒の蒸気圧が純溶媒のそれよりも低いことを、一つは溶液に、他の一つは溶媒に浸漬させた2個の湿球温度計の

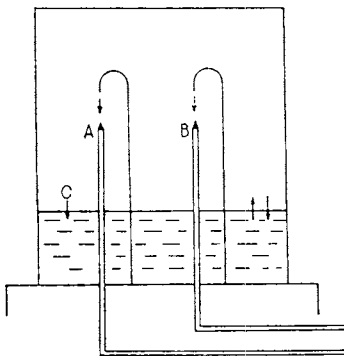


図1 蒸気圧浸透圧法概念図

A: 溶液滴, B: 溶媒滴, C: 純溶媒

* 旭化成工業(株)繊維加工研究所: 〒569 大阪府高槻市八丁畷町11-7

Kenji Kamide, Textile Research Laboratory,
Asahi Chemical Industry Co. Ltd., Takatsuki,
Osaka-Fu 569

温度差として示したのが始まりである。その後、Hill²⁾, Baldes³⁾, Bradyら⁴⁾によってこの原理に従う装置が工夫され、Taylorら⁵⁾が有機化合物の分子量決定に応用して以来、分子量測定法として普及した。この方法が高分子化合物の分子量決定に利用され始めたのは1960年代であって、測定操作が比較的簡単で、しかも再現性の高い結果を与える市販装置の開発に負う所が多い。

VPOは任意の温度で測定できるから、沸点上昇法と異なり高温測定の必要はなく、従って測定過程における分子量低下を避けることができる。しかも、試料量が少量ですみ、測定が迅速に行なえるという特徴を持つ。VPOは割合に長い発展の歴史の割には、その測定原理や実験操作法が正確に記述された専門書が洋の東西を問わず皆無である。これがVPOの正しい理解と一層の普及の重大な障害になっている。本稿ではVPOの理論的な裏付けと操作法の基本を中心に紹介する。

2. 測定原理

2.1 液滴間の温度差の経時変化^{6,7)}

ある時刻 t において、温度 T_0 (K)の純溶媒の一滴と、温度 T (K)の溶媒 $n_0(t)$ モルと溶質 n_1 (一定)モルを含む溶液の一滴(溶液滴)が温度 T_0 の溶媒の飽和蒸気(蒸気圧を $P_0(T_0)$ (g/cm²)とする)と接触しているとする。溶液滴の表面積を A_1 (cm²)、溶液滴と温度センサーとしてのサーミスタまたは熱電対との間の接触面積を A_2 (cm²)(一定)とする。

まず、溶液滴とその周囲との間の熱収支を計算する。 $dn_0(t)/dt$ を溶媒蒸気の溶液滴への凝縮速度(mol/s)とすると、その凝縮に基づく伝熱速度 dQ_1/dt (cal/s)、溶液滴と雰囲気蒸気との間の温度差 $(T-T_0)$ に原因する熱放散速度 dQ_2/dt (cal/s)、および溶液滴からサーミスタや熱電対への熱伝導速度 dQ_3/dt (cal/s)はそれぞれ以下の式で与えられる。

$$dQ_1/dt = \Delta H (dn_0(t)/dt) \quad (1)$$

$$dQ_2/dt = k_1 A_1 (T - T_0) \quad (2)$$

$$dQ_3/dt = k_2 A_2 (T - T_0) \quad (3)$$

ここで、 ΔH は溶媒蒸気の凝縮熱(cal/mol)、 k_1, k_2 はそれぞれ液相/気相間および液相/固相間の表面伝熱係数(cal/cm²sK)である。(3)式を導びく際、導線の温

度は雰囲気蒸気のそれに等しいと仮定してある。

厳密には以下に述べるような発熱および吸熱変化が溶液滴/雰囲気蒸気系中で起るが、これ等は無視できる。

- 1) 温度 T_0 で溶液滴上に凝縮した溶媒が温度 T にまで昇温するのに必要な熱損失
- 2) サーミスタの自己加熱による熱発生
- 3) 放射に基づく逸散
- 4) 凝縮した溶媒と溶液との間の混合熱

例えば、 dQ_1/dt に対する 1), 3), 4) 項の寄与の程度は、

- i) $\Delta H = 7 \times 10^3$ (cal/mol), 定圧比熱 $c_p = 0.4$ (cal/gK) とおくと 1) 項の寄与は 3×10^{-8} % 以下
- ii) $dn_0(t)/dt$ の実測値を利用すると、3) 項の寄与は 1×10^{-12} % 以下
- iii) 微分稀釈熱として 10 (cal/mol) と仮定すると、4) 項の寄与は 2×10^{-2} % 以下、100 (cal/mol) と仮定しても、 2×10^{-1} % 以下

今問題にしている溶液滴の熱収支を考慮すると、液滴の温度変化 dT/dt は (1)~(3) 式を利用すると、次のような形で書ける。

$$dT/dt = \frac{1}{c_p V \rho} \{ (dn_0(t)/dt) \Delta H - (k_1 A_1 + k_2 A_2) (T - T_0) \} \quad (4)$$

ここで、 V (cm^3) は溶液滴の体積、 ρ (g/cm^3) はその密度である。

溶媒蒸気が溶液滴の表面に凝縮する場合、蒸気相中の溶媒分子は拡散機構だけに基づいて(液滴表面に)移動すると考えてよい。とすると、 $dn_0(t)/dt$ は雰囲気純溶媒の飽和蒸気圧 $P_0(T_0)$ (g/cm^3) と溶液滴中の溶媒の蒸気圧 $P(T)$ (g/cm^3) との差に比例する。すなわち、

$$dn_0(t)/dt = k_3 A_1 \{ P_0(T_0) - P(T) \} \quad (5)$$

ここで、 k_3 ($\text{mol}/\text{g s}$) は拡散の詳細な機構によって変化する物質移動係数である。例えば、溶媒蒸気分子だけが拡散して、空気は動かない場合で、しかも液滴の表層付近に境界膜(気体境膜と液膜)が生成する場合には(5)式の k_3 は次式で与えられる。

$$k_3 = \{ [RT_0^2 t_g (P_n - P_0(t_0))/D_g P_n] + (t_l/HD_l) \}^{-1} \quad (6)$$

ここで、 R は気体定数、 D_g (cm^2/s)、 D_l (cm^2/s) は気体の拡散係数と液相中の相互拡散係数、 t_g と t_l は気体境膜および液膜の厚さ (cm)、 P_n は全外圧 (g/cm^2)、 H は溶解度係数である。

k_3 を市販の VPO 装置 Mechrolab 302 型を改良して測定した上出・真田の結果⁶⁾ を図 2 に示す。 k_3 は溶媒蒸気圧 $P_0(T_0)$ が大きくなるほど大きい。この実験事実は、等モル拡散よりも一方拡散機構((6)式参照)を支持する。べ

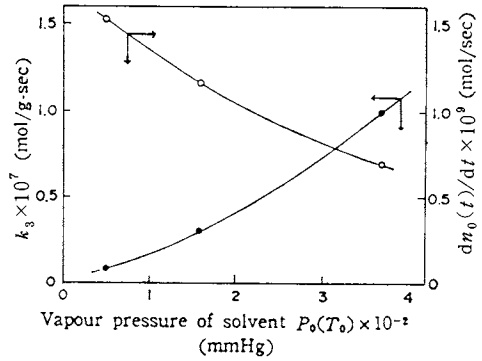


図 2 溶媒蒸気の物質移動係数 k_3 の蒸気圧依存性⁶⁾
ベンジル/トルエン系, 37°C

ンジル/ベンゼン系では $P_0(T_0 = 310 \text{ K}) = 281.5$ (g/cm^3), $\Delta H = 7.937 \times 10^3$ (cal/g), $M_1 = 210.24$ とおいて、 A_1 , $dn_0(t)/dt$ と $(T - T_0)_s$ (添字 s は定常値) を、(5) 式と後述の(9)式から導いた次式

$$k_3 = \frac{dn_0(t)/dt}{P_0(T_0) A_1 \{ 1 - a_0 \{ 1 + \frac{\Delta H}{RT_0^2} (T - T_0)_s \} \}} \quad (7)$$

に代入すると、 $k_3 = 5.03 \times 10^{-8}$ ($\text{mol}/\text{g s}$) が得られる。

温度 T における純溶媒の蒸気圧 $P_0(T)$ と溶液の蒸気圧 $P(T)$ との間には

$$P(T) = a_0 P_0(T) \quad (8)$$

が成立する。溶液滴の温度 T は溶媒滴のそれ T_0 に非常に接近していることを考慮して、 $P_0(T)$ を T_0 のまわりで Taylor 展開し、かつ Clausius-Clapeyron の関係を利用して(7)式を書き改めると、

$$P(T) = a_0 P_0(T_0) \{ 1 + (\Delta H/RT_0^2) (T - T_0) + \frac{1}{2} (\Delta H/RT_0^2) \{ (\Delta H/RT_0^2) - 2/T_0 \} (T - T_0)^2 + \dots \} \quad (9)$$

結局、(4)式は(5)式と(9)式を利用して次のように変形できる。

$$dT/dt = (c_p V \rho)^{-1} \{ k_3 A_1 \{ 1 - a_0 \{ 1 + \frac{\Delta H}{RT_0^2} (T - T_0) + \frac{1}{2} \frac{\Delta H}{RT_0^2} (\frac{\Delta H}{RT_0^2} - \frac{2}{T_0}) (T - T_0)^2 \} \} P_0(T_0) \Delta H - (k_1 A_1 + k_2 A_2) (T - T_0) \} \quad (10)$$

(10)式は溶液滴の温度の経時変化を表わす一般式で、これがVPO理論の基礎式になる。

2.2 温度差の平衡値と定常値

(8)式の活動度 a_0 を濃度 c (g/cm^3) の virial 展開の形で書くと⁸⁾,

$$a_0 = 1 - V_0 \left\{ (c/M_1) + (A_{2,0} - \frac{1}{2} \frac{V_0}{M_1^2}) c^2 + (A_{3,0} - A_{2,0} \frac{V_0}{M_1} + \frac{1}{6} \frac{V_0^2}{M_1^3}) c^3 + \dots \right\} \quad (11)$$

ここで、 V_0 (cm³/mol) は溶媒のモル体積、 M_1 は溶質の分子量、 $A_{2,0}$ (mol cm³/g²) と $A_{3,0}$ (mol cm³/g³) は浸透圧第2、第3ビリアル係数であって、(11)式で与えられる。

$$\pi = RT(c/M_1 + A_{2,0} c^2 + A_{3,0} c^3 + \dots) \quad (12)$$

ここで、 π は浸透圧 (g/cm²) である。

溶媒蒸気の凝縮に基づく溶液滴の濃度、体積および密度の変化が無視できるならば、 $dT/dt = 0$ が実現する。これは一種の“定常状態 (Steady state)”であって、決して平衡状態 (equilibrium state) ではない。両者の区別が大切である。今後定常状態を表わす際には添字 *s* を付ける。厳密に言うと、低分子化合物溶液では濃度の経時変化は無視できる位小さくない。その場合には、 $dT/dt = 0$ も実現しない。

定常状態における温度差 $(T - T_0)_s$ は (10)、(11) 式より計算できる。結果は (13) 式ようになる。

$$(T - T_0)_s = K_s (c/M_1 + A_{2,v} c^2 + A_{3,v} c^3 + \dots) \quad (13)$$

ここで、

$$K_s = \frac{K_e}{1 + \frac{k_1 A_1 + k_2 A_2}{k_3 A_1} \frac{RT_0^2}{P_0(T_0) \Delta H^2}} \quad (14)$$

$$K_e = \frac{RT_0^2 V_0}{\Delta H} \quad (15)$$

K_s は溶質、溶媒の性質や装置の形、大きさ、雰囲気などによって変化する校正係数である。 $A_{2,v}$ と $A_{3,v}$ は VPO 法の第2、第3ビリアル係数である。 K_s を装置定数と呼ぶ場合もあるが、(14)式より明らかのように、装置的要因以外に溶媒によって当然変化するから、装置に固有な定数とはなり得ない。もし、 K_s が溶質分子量によって変化するならば、それは (14) 式の k_3 、したがって D_1 [(6) 式参照] が溶質分子量依存性を持つためである。

(14) 式のうち、 $(k_1 A_1 + k_2 A_2) RT_0^2 / (k_3 A_1 P_0(T_0) \Delta H^2)$ は常に正であって、この項が平衡状態と定常状態のずれに相当する。このように、 K_s は K_e よりも常に小さくなる。熱放散が全く存在しなければ (これは理論的にもあり得ないが)、 $k_1 = k_2 = 0$ となるから、 $K_s = K_e$ が得られる。結局、 K_e は熱力学的平衡状態が達成されると仮定した際に得られる校正係数で、これは溶媒の性質だけに關係して、装置的要因は全く寄与しない点に注意すべきである。(14) 式は Iyengar (原報(1)式)⁹⁾ や van Dam (原報(6)式)¹⁰⁾ の理論式を特殊解として含む一般式である。

$(T - T_0)_s$ 対 c プロットの $c \rightarrow 0$ の切片より K_s/M_1 、し

たがって、 K_s が予め知られているならば、溶質の分子量 M_1 が決定される。実験例を図3に示す。溶質が多分子性を持つ場合には M_1 は数平均分子量 M_n になる。 K_s は理論的には (14) 式を利用して独立に計算できるはずである。しかし、現実には式を構成する全部のパラメータが既知ということはない。そのため、分子量既知の標準物質について予め K_s を実験的に評価しておく。図3に例示するように、同一試料でも装置によって低濃度側で直線からずれることがある¹¹⁾。また、高分子試料内に低分子量成分 (不純物を含む) が含まれると同様な現象が起こることがある (図4)¹²⁾。だから、図3の黒点のようなプロットを直ちに溶質の会合現象に結びつける¹³⁾ のは危険である。

$(T - T_0)_s$ は直接 a_0 に關係する ((10) 式で、 $dT/dt =$

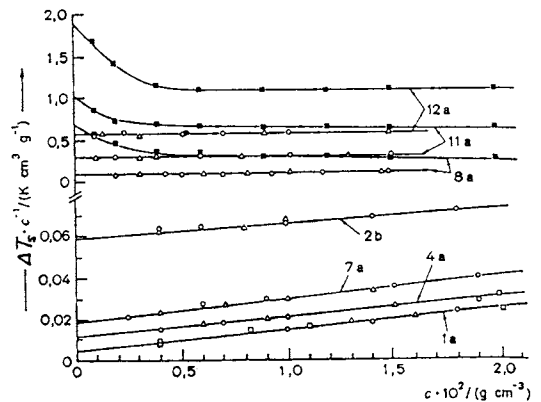


図3 定常状態における温度差 $\Delta T_s (= (T - T_0)_s)$ と濃度 c との対 c プロットの例¹¹⁾

ポリスチレン標準試料/ベンゼン系; □, ○, △は上出らの試作したVPO (40°C), ■はMechrolab 302型による測定結果 (37°C), 図中の番号は試料No.

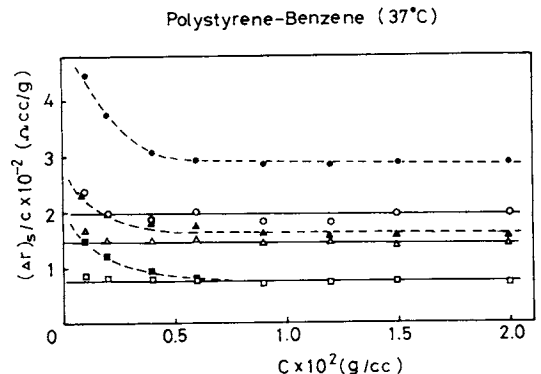


図4 ポリスチレン-ベンゼン系 (37°C) の $(\Delta T_s)/c$ 対 c プロット¹²⁾

○, △, □はポリスチレン精製物; ●, ▲, ■は未精製物

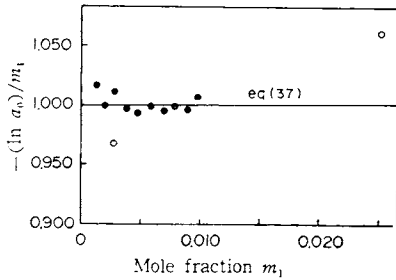


図5 *m*-ターフェニルのベンゼン溶液の $-(\ln a_0)/m_1$ 対 m_1 のプロット (m_1 はモル分率)⁸⁾

● ; VPO (稀釈効果を補正)⁸⁾, 37°C
○ ; 蒸気圧直接測定法, 30°C¹⁴⁾

0 とおいてみよ)。すなわち、溶媒の $P_0(T_0)$ 、 ΔH および測定温度 T_0 が与えられ、その上 $(k_1 A_1 + k_2 A_2)/k_3 A_1$ が既知ならば、 $(T - T_0)_s$ より a_0 を決定できる。図5にVPO法を利用して決定した *m*-ターフェニルのベンゼン溶液の a_0 と、蒸気圧の直接測定法より得られた a_0 とを比較した一例⁸⁾を示す。図中の黒丸はVPO法の上出のデータ、白丸は直接測定法の藤代らのデータ¹⁴⁾であり、図中の実線は藤代らにより高濃度溶液のデータも含めて求めた実験式である。このように、VPOは低濃度領域の a_0 を迅速、正確に決定するのに好都合である。

$(T - T_0)_s$ は経時的に減少する場合が多い。このような経時変化は、溶媒蒸気の凝縮に基づく溶液滴の濃度低下として完全に説明できる。凝縮が無視できないならば、溶液調製時の濃度 (c_0 とする) の代りに真の濃度 c を利用する必要がある(後述)。

2.3 ビリアル係数

(13)式のビリアル係数 $A_{2,v}$ 、 $A_{3,v}$ は膜浸透圧法のビリアル係数 $A_{2,o}$ 、 $A_{3,o}$ と必ずしも一致しない。これ等の係数間には次のような関係が存在する^{6,7)}。

$$A_{2,v} = A_{2,o} + \left(\frac{V_0}{M_1^2}\right) \left\{ \left(\frac{RT_0}{\Delta H} - \frac{1}{2}\right) \left(\frac{K_s}{K_e}\right)^2 + \frac{K_s}{K_e} - \frac{1}{2} \right\} \quad (16)$$

$$A_{3,v} = A_{3,o} + 2A_{2,o} \left(\frac{V_0}{M_1}\right) \left\{ \left(\frac{RT_0}{\Delta H} - \frac{1}{2}\right) \left(\frac{K_s}{K_e}\right)^2 + \frac{K_s}{K_e} - \frac{1}{2} \right\} + \left(\frac{V_0^2}{M_1^3}\right) \left\{ \left(\frac{RT_0}{\Delta H} - \frac{1}{2}\right) \left\{ 2\left(\frac{RT_0}{\Delta H} - \frac{1}{2}\right) \left(\frac{K_s}{K_e}\right)^2 - \frac{K_s}{K_e} - 2 \right\} \left(\frac{K_s}{K_e}\right)^2 - 2\left(\frac{K_s}{K_e}\right)^3 + \left(\frac{K_s}{K_e}\right)^2 - \frac{K_s}{K_e} + \frac{1}{6} \right\} \quad (17)$$

ただし、(17)式は一種の近似式である。

(16)式によれば $K_s/K_e = 1/[1 + (2R_0 T_0/\Delta H)^{1/2}]$ 以外の場合には $A_{2,v}$ は $A_{2,o}$ に一致しない。 $K_s = K_e$ の場合には $(2R_0 T_0/\Delta H)^{1/2} \ll 1$ が $A_{2,v} = A_{2,o}$ の条件である。(16)式

の第2項の大きさは溶質分子量 M_1 によって変化する。 $A_{2,v}$ と $A_{2,o}$ との差は $M_1 > 2 \times 10^3$ の領域では無視できる(溶媒、ベンゼン)。一般には、 $M_1 > (10^5/2)^{1/2} V_0^{1/2}$ ならば、 $A_{2,v} = A_{2,o}$ とみなしてよい。

$A_{2,v}$ を実験的に決定する際、溶液滴の濃度が溶媒蒸気の凝縮に伴って経時的に低下する効果の寄与を無視できない場合が多い。(13)式は、 c の経時変化が全く無いとして導かれた。上出、真田の系統的な研究⁶⁾によると、定常状態では溶液滴の体積増加率、したがって凝縮速度 $dn_0(t)/dt$ はほぼ一定となる。図6に溶液滴と溶媒滴の経時変化の一例を示す。視覚的にも溶液滴の体積増加が理解される。これは平衡状態が成立していないことを示す実験証拠の一つである。

初期濃度 c_0 と真の濃度(時刻 t における濃度) c との間

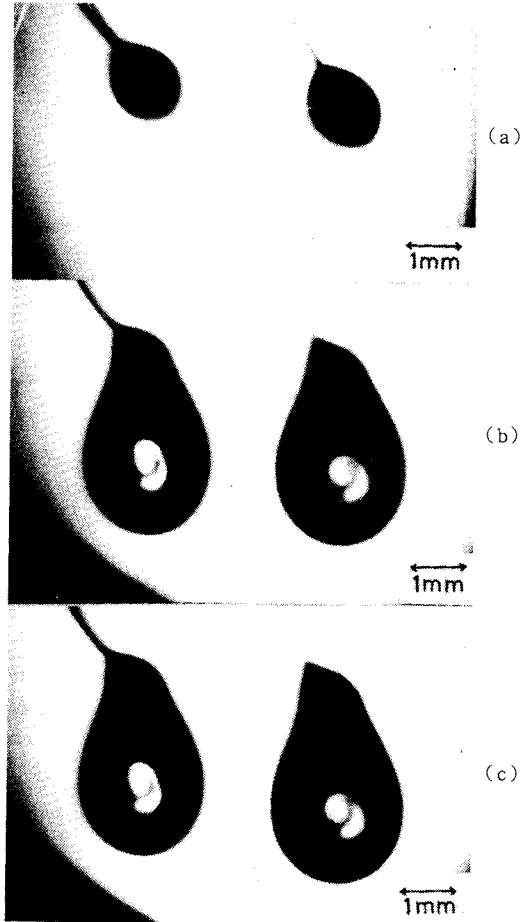


図6 溶液滴と溶媒滴の経時変化(ベンジル/トルエン系, 37°C)⁶⁾

(a) サーミスタ・ビーズ, (b) 左: 溶媒, 右: 溶液, $t = 0 \text{ min}$, $c = 6.57 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, (c) 左: 溶媒, 右: 溶液, $t = 120 \text{ min}$, $c = 6.57 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$

には

$$c = c_a (1 - k(t) c_a) \quad (18)$$

が実験的に成り立つ。ここで、 $k(t)$ (cm³/g)は溶質/溶媒系の性質、装置および測定時刻 t に依存するパラメータである。一般には c の代りに c_a が利用されるから、(13)式は

$$(T - T_0)_s = K_s (c_a/M_1 + A_{2,v}' c_a^2 + A_{3,v}' c_a^3 + \dots) \quad (19)$$

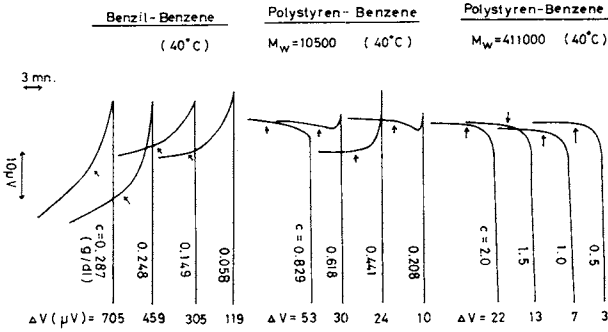


図7 $(T - T_0)_s$ (図には ΔV として表示) の経時変化¹²⁾
 図中の矢印は定常状態に到達した場所

ここで、

$$A_{2,v}' = A_{2,v} - k(t)/M_1 \quad (20)$$

$$A_{3,v}' = A_{3,v} - 2A_{2,v}k(t) \quad (21)$$

$A_{2,v}'$, $A_{3,v}'$ は見かけのビリアル係数である。

$(T - T_0)_s$ の経時変化は溶質分子量 M_1 が大きくなるほど小さくなる。この一例を図7に示す。後述するように、定常状態に達するのに必要な時間 t_s は M_1 に依存しない。

だから(20)式の補正項 $k(t)/M_1$ は M_1 の増加と共に急激に減少する(図8)。 $M_1 > 10^4$ の高分子溶液系については $A_{2,v}$ への $k(t)/M_1$ の寄与は無視できる。

同一初濃度で比較すると、凝縮速度 $dn_0(t)/dt$ は溶質の分子量が大きくなると減少する(図9)。 $dn_0(t)/dt$ と $(T - T_0)_s$ との間には(測定装置、温度、溶媒が同じであるという前提で)、 c_a , M_1 に無関係にはほぼ直線関係が成り立つ。図10にポリスチレン/ベンゼン系(37°C)の測定例を示す。 $dn_0(t)/dt$ と $(T - T_0)_s$ との間の直線関係は理論的にも

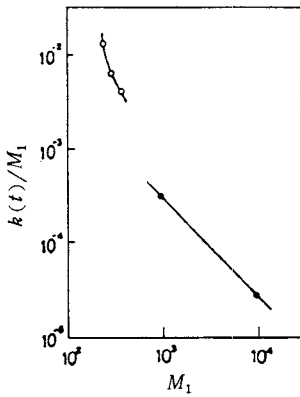


図8 稀釈効果の補正項 $k(t)/M_1$ の M_1 依存性²⁾
 ○: n -アルカン/ n -ヘキサン(37°C)
 ●: アタクチックポリスチレン/ベンゼン(37°C)
 $t = 10$ min

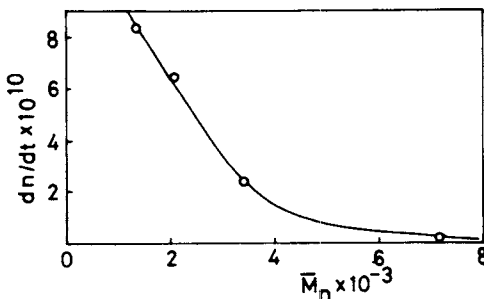


図9 凝縮速度 (mol/s) の溶質分子量依存性¹²⁾
 ポリスチレン/ベンゼン系, 37°C, $c = 2 \times 10^{-2}$ (g/cm³)

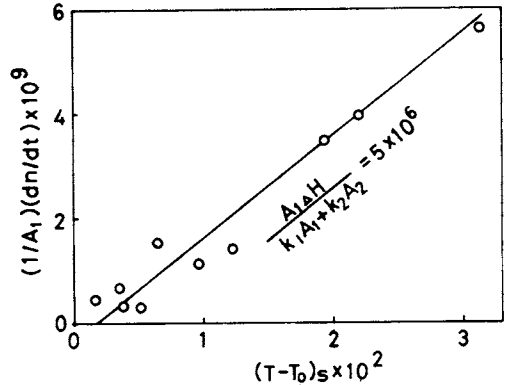


図10 凝縮速度と定常状態における温度差との関係¹²⁾
 ポリスチレン/ベンゼン系, 37°C

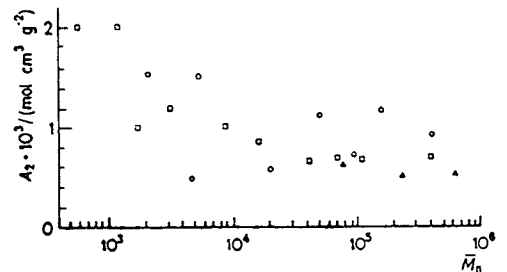


図11 VPO法による第2ビリアル係数 $A_{2,v}$ と膜浸透圧法の第2ビリアル係数 $A_{2,o}$ の比較
 ポリスチレン/ベンゼン系
 ○, 上出ら, VPO, 40°C¹¹⁾
 ▲, IUPAC, 膜浸透圧, 25°C¹⁵⁾
 □, Wachter, Simon, VPO, 30°C¹⁶⁾

容易に導びかれる。 $(T-T_0)_s=0$ における切片の値 -0.5×10^9 (mol/s cm²)は $(dT/dt)(c_p V \rho / \Delta H)$ の理論値 (-0.51×10^{-9}) に一致する。

図11にポリスチレンのベンゼン溶液の A_{2v} 、 A_{2o} の分子量依存性を示す。実験誤差および試料の相違を考慮すると、ほぼ満足すべき程度の一一致である。

2.4 霧囲気が不飽和の場合¹⁷⁾

今迄は溶液滴と溶媒滴が飽和溶媒蒸気相中に静置されているとみなして来た。VPO装置が正しい M_1 や A_2 を与える状態で作動しているかどうかは実験的には通常以下のような方法で検証される。2個のサーミスタまたは熱電対の両方に溶媒滴をつける。そして、定常状態に到達後両者の温度差 $\Delta T_s (= (T-T_0)_s)$ が0であるかどうかを確かめる。しかし、 $\Delta T_s=0$ は霧囲気蒸気が完全に飽和していることの直接的証拠にはならない。いくつかのタイプの市販のVPO装置を利用して溶媒滴の体積の経時変化を測定してみると、溶媒滴の体積は徐々に減少する。図12にその一例を示す。図より明らかのように、溶媒滴の蒸気圧は霧囲気の蒸気圧よりも高い。いいかえると、霧囲気蒸気は普通は不飽和である。この事実は上述のVPO理論の根底の仮定の妥当性を否定する。霧囲気の蒸気圧を $P_0'(T_s)$ と書くと、飽和度パラメータ k' は次式で定義される。

$$P_0'(T_s) = k' P_0(T_s) \quad (22)$$

ここで、 T_s は霧囲気の温度である。

今、純溶媒の温度を T_v (K)、溶液滴のそれを T_n (K)とすると、両者の間の温度差の定常値 $(T_n-T_v)_s$ は(23)式で与えられる。

$$(T_n-T_v)_s = (K_s^2/K_s') \{ c/M_1 + A_{2v} c^2 + \dots \} \quad (23)$$

ここで、

$$K_s' = \frac{K_e}{k' + \left(\frac{RT_s^2}{\Delta H} \right) \left(\frac{k_1 A_1 + k_2 A_2}{k_3 A_1 P_0(T_s) \Delta H} \right)} \quad (24)$$

もし、 $k' \leq 1$ ならば、

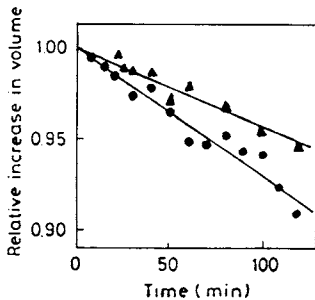


図12 溶媒蒸気の霧囲気下におかれた溶媒滴の体積変化¹⁷⁾

37°C, ▲: ベンゼン, ●: n-ヘキサン

$$K_e \geq K_s' \geq K_s \quad (25)$$

または

$$K_e \geq K_s \geq (K_s^2/K_s') \quad (26)$$

が成り立つ。後で定義する測定効率 $(K_s^2/K_s')/K_e$ は飽和度 k' が減少するにつれて直線的に減少する。 $k'=1$ ならば、(23)式は(13)式に一致する。 k' を正確に決定するためには $P_0'(T_s)$ を直接測定しなくてはならない。しかし、 k' の範囲は理論的に予測できる。

$$1 \geq k' \geq \alpha_0 \left[1 + \left(\frac{\Delta H}{RT_s^2} \right) (T_n - T_s) \right] \quad (27)$$

(27)式において、 $\alpha_0 = 0.99$, $\Delta H = 8 \cdot 10^3$ (cal/mol), $T_s = 300$ K, $(T_n - T_s) = 1 \times 10^{-3}$ (K)とおくと、

$$1 \geq k' \geq 0.990 \quad (28)$$

このように、 k' は一般に1.000に非常に接近しているから、 (K_s^2/K_s') と K_s との差は実験誤差範囲内である。このように、現実の実験装置では溶媒蒸気は不飽和である場合が多いが、飽和とした理論で解析してもよい。

2.5 多成分系¹⁸⁾

高分子電解質溶液には一定量の分子量既知の溶質を、高分子電解質(その分子量をVPOによって測定しようとするわけである)の解離を防ぐために、添加される。この場合には溶質(B)/溶質(C)/溶媒(A)の3成分系になる。校正係数の物理的意味は上出・藤代によって明らかにされている。ある条件下では、近似的に2成分系として実験データを解析してもよい。

3. 測定感度

3.1 測定の効率と感度

定常状態と平衡状態の温度差の比 $(T-T_0)_s/(T-T_0)_e$ は(14)式を変形すると直ちに与えられる。

$$\frac{(T-T_0)_s}{(T-T_0)_e} = \frac{K_s}{K_e} = \frac{1}{1 + \frac{k_1 A_1 + k_2 A_2}{k_3 A_1} \frac{RT_0^2}{P_0(T_0) \Delta H^2}} \quad (29)$$

比 K_s/K_e を測定の効率のパラメータとみなしてよい。

効率を高くするためには、1)液滴を大きくする、2)低温で測定する、3)凝縮熱の大きい溶媒を利用する、4)蒸気圧の大きい溶媒を利用する、などが必要である。ただし、測定の効率は測定の感度ではないことに注意すべきである。測定値の精度を向上させるためには測定感度を良くしなければならない。

3.2 溶媒の蒸気圧

図13にベンジルおよび尿素の各種溶媒中の K_s の実測値と理論値 K_e との比の溶媒蒸気圧依存性を示す。図中の実線は装置の因子 $(k_1 A_1 + k_2 A_2)/k_3 A_1$ と ΔH との比を適当に仮定して(14)式から計算した曲線である。 $P_0(T_0)$

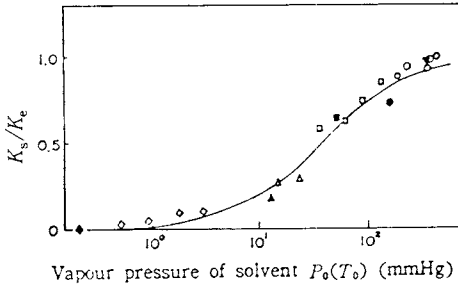


図13 測定効率 K_s/K_e の溶媒の蒸気圧 $P_0(T_0)$ 依存性⁶⁾

白ぬき印; 日立115型, 黒印; Mechrolab 302型, ◆: ベンジル-*m*-クレゾール, ◇: 尿素-*m*-クレゾール, △: ベンジル-1,1,2,2-四塩化エタン, □, ■: ベンジル-トルエン, ○, ●: ベンジル-ベンゼン, ▲: ベンジル-アセトン, —: (14)式, $\Delta H = 1 \times 10^4$ (cal/mol), $(k_1 A_1 + k_2 A_2) / k_3 A_1 = 3 \times 10^4$ (cal g/mol cm² K)

の大きい領域で実験データが理論曲線の上をずれるのは、比 $(k_1 A_1 + k_2 A_2) / k_3 A_1$ が $P_0(T_0)$ の大きい溶媒ほど小さくなるためである。このように、実験データは理論的予測とかなり良く一致する。

3.3 全外圧

(5)式の係数 k_3 は、例えば(6)式で与えられる。(6)式からも明らかなように、 k_3 は全外圧 P_n の影響を受ける D_g がほぼ P_n^{-1} に比例することを考慮すれば容易に理解される。 P_n が減少すれば、 D_g が増加し、 $(P_n - P_0(T_0)) / P_n$ も増加する。したがって、 P_n が減少すると、 k_3 は増加する。この際、 P_n の減少に伴って k_1 が同時に増加する。

k_3 として一方拡散を仮定した場合の K_s に及ぼす全外圧の効果(6)式から計算すると、図14を得る。この場合、 k_1 は全外圧に無関係であると仮定した。図では $P_n = 760$

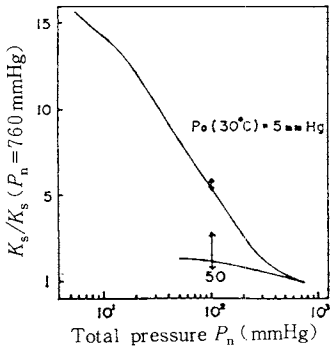


図14 比 $K_s(P_n)/K_s(P_n=760 \text{ mmHg})$ と全外圧 P_n との理論的關係⁶⁾

↓: 実験データ¹⁹⁾ ($P_n = 100$ mmHg と仮定)
 $k_3(760 \text{ mmHg}) = 7 \times 10^{-7}$ (mol/g s)
 $(RT_0 t_g) / (D_g P_n) = 1.9 \times 10^3$
 $(k_1 A_1 + k_2 A_2) / k_3 A_1 = 3 \times 10^4$ (cal g/mol cm² K)
 $T_0 = 300$ (K)

mmHgにおける K_s ($P_n = 760$ mmHg) に対する比率を尺度としてある。 $P_0(T_0)$ の小さな溶媒ほど、 P_n を減少させることによって K_s が著しく大きくなる。

3.4 液滴の大きさ

液滴の形状を半径 r' (cm) の球状と近似して、 $(T - T_0)_s$ の半径依存性を計算すると、

$$\frac{\partial \Delta T_s}{\partial r'} = \frac{8 \pi r' k_2 k_3 A_2 \Delta H P_0(T_0) \alpha_0}{k_1 A_1 + k_2 A_2 + \frac{k_3 A_1 P_0(T_0) \Delta H^2}{RT_0^2}} \geq 0 \tag{30}$$

サーミスタへの伝熱が無視できる場合 ($k_2 = 0$) には $(T - T_0)_s$ は、したがって K_s は液滴の大きさに依存しない。サーミスタへの伝熱が無視できない場合には、程度の差はあっても液滴が大きいほど、 $(T - T_0)_s$ は大きくなる。この結論は液滴の形状を変えても(例えば、円筒形)変らない。

実験的に溶液滴の体積を約2倍まで変化させても $(T - T_0)_s$ は、溶液濃度が低いとほとんど一定である。この一例を図15に示す。逆にいうと、事実より使用した実験装置の $k_1/k_2 = 10^{-1} \sim 1$ であると推定される。Simon²⁰⁾ も同様な結果を得ている。Morris²¹⁾ はスクワレンのトルエン溶液の ΔT の経時変化に及ぼす液滴の大きさの効果調べ、比較的高濃度溶液では、液滴が小さいほど ΔT が時間の経過につれて著しく低下することを認めた。これは凝縮に原因する濃度変化が液滴が小さいほど大きいためである。

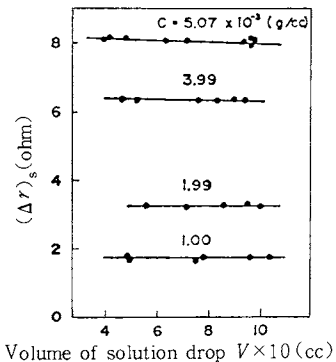


図15 ベンジルトルエン系37°Cにおける液滴の大きさ V の温度差(実際には抵抗値差 Δr) の定常値に及ぼす効果(Mechrolab 302)⁶⁾

3.5 溶媒の凝縮熱⁶⁾

熱力学的平衡状態が仮りに実現すれば、温度差 $(T - T_0)_s$ は溶媒の凝縮熱 ΔH に反比例するはずである〔(15)式参照〕。しかし、定常状態では $(T - T_0)_s$ の ΔH の依存性は ΔH の臨界値 ΔH^* を境に変化する。ここで、 ΔH^* は $\partial K_s / \partial \Delta H = 0$ を満足する ΔH の値と定義する。

$\Delta H < \Delta H^*$ ならば、 $\partial K_s / \partial \Delta H > 0$

$\Delta H > \Delta H^*$ ならば、 $\partial K_s / \partial \Delta H < 0$

$$\Delta H^* = \left\{ \frac{RT_0^2 (k_1 A_1 + k_2 A_2)}{k_3 A_1 P_0(T_0)} \right\}^{1/2} \quad (31)$$

比 $(k_1 A_1 + k_2 A_2) / k_3 A_1$ が小さいほど、また $P_0(T_0)$ が大きいほど ΔH^* は小さくなる。溶媒の蒸気圧が20~200 mmHg程度ならば、 ΔH^* は $5 \times 10^3 \sim 15 \times 10^3$ (cal/mol)となる。

3.6 定常状態に達するのに必要な時間^{6,11)}

(4)式より定常状態に達するのに必要な時間 t_s が導かれる。

$$t_s = - \frac{c_P V \rho}{C_2} \ln \frac{C_2 \delta T}{C_1 + C_2 (T_0 - T_i)} \quad (32)$$

ここで、

$$C_1 = k_3 A_1 (1 - a_0) P_0(T_0) \Delta H \quad (33)$$

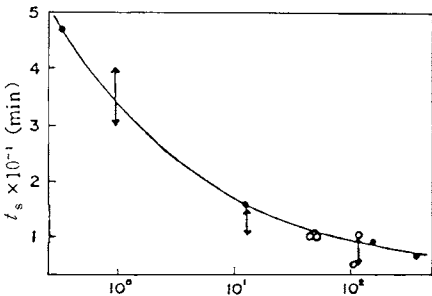
$$C_2 = k_1 A_1 + k_2 A_2 + \{ k_3 A_1 P_0(T_0) \Delta H^2 a_0 \} / (RT_0^2) \quad (34)$$

T_i は溶液滴をサーミスタにつけた時の温度、 δT はVPO装置が検出可能な最小温度差(上出らの装置および日立117型では、 5.96×10^{-6} °C)。(32)式は次のようにも書きなおせる。

$$t_s = - \frac{c_P V \rho}{C_2} \ln \left(\frac{1}{K_s} - \frac{1}{K_e} \right) \frac{V_0}{1 - a_0} \delta T \quad (35)$$

$(T - T_0)$ は一般に最初急激に時間的に変化し、徐々に定常値に近づく。従って、ある一定の $d\Delta T/dt$ に達するのに要する時間、または $d\Delta T/dt$ が一定となるに必要な時間を t_s の目安と考えてよい。実験的には $d\Delta T/dt = 6 \times 10^{-8}$ (°C/s)に達すればよい。

(32)式の対数の項は $P_0(T_0)$ が1~200 mmHg変化しても、わずか2倍程度しか変化しない。 C_2 の第1項と第2項はそれぞれ 10^{-4} であるのに対し、第3項は約 $10^{-6} P_0(T_0)$ である。 $P_0(T_0)$ の小さな溶媒を利用すると、 t_s が大きくなるのが理論的に予測される。この予測は



Vapour pressure of solvent $P_0(T_0)$ (mmHg)

図16 t_s の $P_0(T_0)$ 依存性の実験的關係⁶⁾

● : 上出・真田⁶⁾, ↓ : Higuchiら¹⁹⁾,
○ : Wilsonら²²⁾

Higuchiら¹⁹⁾, Wilsonら²²⁾, 上出・真田⁶⁾の実験によって定性的には確かめられている(図16)。

(35)式より溶質の分子量 M_n の増加と共に t_s は減少することが予想される(a_0 を一定と仮定すると)。ポリスチレン/ベンゼン系の実験例では t_s は M_n にほとんど無関係か、やや M_n と共に漸増する傾向を示す¹¹⁾。

4. 測定装置

4.1 装置の構成

VPOは少なくとも1950年代まではすべて研究者自身によって試作された。図17に代表的な装置の数例を示す。現在では特殊な目的を除いて、測定装置を試作するのはあまり効果的ではないし、市販装置よりも高性能のものを試作するのは容易ではない。

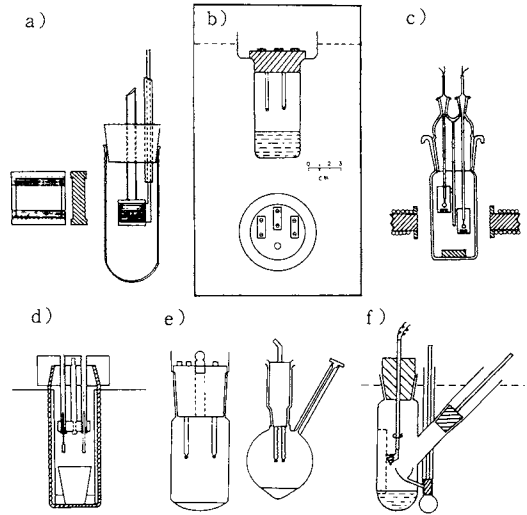
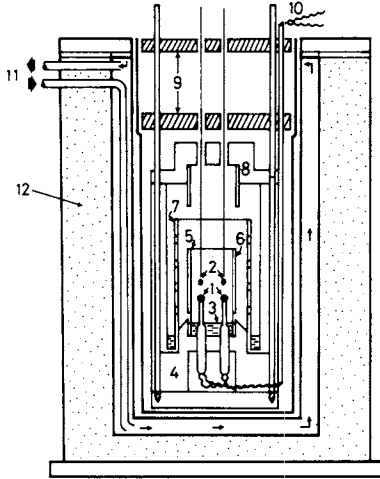


図17 VPO装置

a) Hill(1930)²⁾, b) Iyengar(1954)⁹⁾,
c) Higuchiら(1959)¹⁹⁾, d) Neumayer(1959)²³⁾,
e) Tomlinson(1961)²⁴⁾, f) van Dam(1964)¹⁰⁾

現在、 $M_n > 10^4$ の高分子化合物の分子量測定に利用できるのは日立分子量測定装置117型だけである。 $M_n \sim 10^4$ 程度の試料の分子量測定には日立115型、Mechrolab 302型(生産中止)、Knauerなどがある。

VPO装置は基本的には(1)温度計としての、ガラスで被覆した2個のサーミスタ(その先端にそれぞれ溶液滴と溶媒滴を添加する)、(2)セル(その中に飽和蒸気を満たす)、(3)溶媒槽(セルの下部につける)、(4)試料室(溶液、溶媒を保温)、(5)増幅部、(6)恒温槽、より構成される。代表的な市販装置としての日立117型の概要を図18に示す。サーミスタの雰囲気蒸気の $P_0(T_0)$ および T_0 をいかに安定に保つかがポイントになる。そのため



1. サーミスタ 2. 滴下パイプ 3. 溶媒溜 4. ガスケットリング 5. 濾紙 6. 内側キャップ 7. 濾紙キャップ 8. 外側キャップ 9. 試料室 10. リード線 11. 恒温水 12. 断熱材

図 18 日立 117 型 VPO 断面図

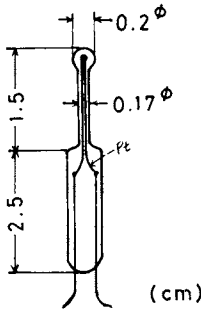


図 19 立上り方式のサーミスタ

の工夫が市販装置ではいろいろ工夫されている。

サーミスタの固定方法として吊り下げ方式(suspension type)と立上り方式(stand-up type)がある。図19に立上り方式のサーミスタを示す。後者は液量を一定に保つことができ、液量自体が極めて少量ですむ特長を持つ、この反面、表面積/体積比が大きいので、希釈効果が大い欠点もある。サーミスタの頂部に白金製のリングまたは網をかぶせて液量をより一定に保持するように工夫されている。図18のキャップ6, 8は溶媒によって腐食される場合には、キャップを全ガラス製²⁶⁾にしたり、金製または金メッキ製²⁸⁾にするのも効果的である。

4.2 測温回路

サーミスタの抵抗 R' (図4, 14では R' の代りに r で表示した)の温度変化は一般に(36)式に従う。

$$R' = R'_{\infty} \exp(B/T) \quad (36)$$

ここで、 B はサーミスタ定数(K), R'_{∞} は $T=\infty$ における

R' である。2個のサーミスタの B が等しい、すなわち $B_1 = B_2$ を満足する(添字 1, 2 はサーミスタ 1, 2 の意味) 2 個のサーミスタが利用できるならば(これを matched thermistor という)、 $\Delta T \ll T_0$ の条件では $\Delta R'$ と ΔT との間には

$$\Delta T = -(T_0^2/BR') \Delta R' \quad (37)$$

が成り立つ。したがって、サーミスタ対の抵抗値差 $\Delta R'$ を測定すれば、温度差が決定される。このために、日立 115 型、Mechrolab 301, 301A, 302 などでは一般には図 20 に示すようなブリッジ回路が利用される。

$B_1 = B_2$ の条件は実は非常に実現困難である。市販装置のサーミスタ対の抵抗には測定温度において $\pm 0.1\%$ (日立 115 型), $\pm 0.25\%$ (Mechrolab 302 型)の差がある。これが VPO による測定可能な上限分子量 ($\sim 10^4$) を規定する。

サーミスタ対の B の差を電氣的に補償しようとする工夫がある。図 21 に改良されたブリッジ回路を示す⁶⁾。詳細は省略するが、図中の QP 間の非平衡電位差 ΔV と温度差 ΔT との間には(38)式が成り立つ。

$$\Delta V = E \frac{R'_3 R'_1}{(R'_1 + R'_3)^2} \frac{(-B_1)}{T^2} \Delta T \quad (38)$$

上出らの装置では、 $E=3.5V$, $R'_1=140k\Omega$, $R'_3=150k\Omega$, $B_1=3300$ (293K) であるので、 $\Delta T = -29.8\Delta V$ と

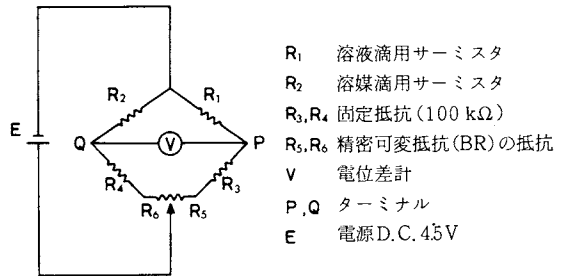


図 20 測温用ブリッジ回路

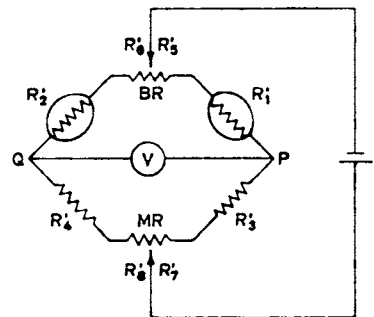


図 21 新しく改良されたブリッジ回路¹¹⁾
 R'_7, R'_8 : マッチング抵抗 MR の可変抵抗 他の記号は図 19 と同じ意味を持つ。

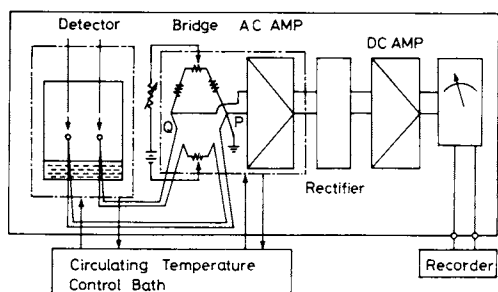


図 22 HITACHI-117 Type VPO Block Diagram

なる。上出らの試作装置や日立 117 型では ΔV を $0.1 \mu V$ まで測定できる。

図 22 に試作装置(従って、基本的には日立 117 型に同じ)のブロックダイアグラムを示す。この装置は $\pm 5.96 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ の精度で測温可能である⁶⁾。Dohner らの装置²⁷⁾ も $\pm 3.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ の精度を持つといわれる。

日立 115 型, Mechrolab 302 が最も測定効率((29)式参照)が高く, Iyengar の自作装置は放熱が大きく, Mechrolab 301 A 型はその中間に入る。Mechrolab 302 型のサーミスタに流れる電流を溶液の濃度に対応して変化させることによって稀釈効果を防ぐ工夫もある²⁸⁾。

5. その他

蒸気圧浸透圧法は微小な温度差 ($10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$) を正確に測定する装置である。従って、このためには装置の据付け場所にも充分配慮を払う必要がある。また、試料と溶媒の純度、試料の蒸気圧の程度も得られる結果に有意に影響する。基準物質も少なくとも試薬特級を数回再結晶化して精製する必要がある。温度差の定常値 ($T - T_0$) を決定するため、数多くの方法が提案されている。($T - T_0$) の時間変化を連続的に測定できるならば(日立 115, 117 型)、($T - T_0$) の時間変化が一定となるか、または非常に小さくなる状態を定常状態(正確には、凝定常状態)とみなすのが妥当である。校正係数 K_s の決定法もまだ完全に確立したわけではなく、 K_s が基準物質の M_1 によって変化する場合が溶媒によってはあるとの議論が最近でもなされている。上述の実験操作法やデータ解析法の詳細は成書^{29~32)} を参照されたい。

アタクチックポリスチレンの標準試料(重量平均分子量と数平均分子量の比 M_w/M_n が 1.06 以下)のベンゼン溶液の M_n と $\lim_{c \rightarrow 0} (\Delta T_s/c)$ より K_s を評価すると[(13)式参照]、 K_s は $2 \times 10^3 \sim 4.11 \times 10^6$ の M_n の範囲にわたってほぼ一定となる。逆に、ベンジルの K_s 値を用いたり、 $K_s = 0.5 K_0$ と仮定して M_n を計算すると、他の方法(膜浸透圧 MO 法など)より決定した M_n と良く一致する。このことより、 M_n 既知の同族体、ベンジルの K_s 、または装

置の測定効率値より推定した K_s のどれを(少なくともポリスチレンには)利用しても良いといえる¹¹⁾。

VPO は主として $M_1 = 10^3 \sim 10^6$ の高分子量化合物の分子量測定に利用されて来た^{29, 32, 33)}。最近開発された高感度 VPO は更にもう一桁以上大きな分子量まで測定できる。例えば、上出らの装置では最高 4×10^6 の分子量が測定された。相対誤差 10% 以下で測定可能な分子量の上限でも約 10^6 である。

以上、一個の液滴をめぐる各種の熱の出入りを、その液滴と雰囲気との温度差としていかに正確に測定し、この温度差を溶液の化学ポテンシャルにどの様に結びつけるかという、VPO の原理的側面を中心に紹介した。VPO は気体の液相への凝縮現象、気/液、液/固間の伝熱現象などを利用するが、これらの現象は残念ながらまだ充分には解明されたとはいえない。したがって、VPO の理論もまだ完全なものではない。例えば、本稿で用いた各種パラメータ、 k_1 , k_2 , t_g , t_l などの具体的な溶質/溶媒系に対する値は知られていない。

VPO は熱測定そのものであり、今後 VPO の基礎に対する関心が高まることを期待したい。

文 献

- 1) W. W. Reed, *Chemical News*, Feb. 7, P64, 1913
- 2) A. V. Hill, *Proc. Roy. Soc. (London)* A127, 9 (1930)
- 3) E. J. Baldes, *J. Sci. Instr.* 11, 223 (1934)
- 4) A. P. Brady, H. Huff, J. W. McBain, *J. Phys. & Colloid. Chem.* 55, 304 (1951)
- 5) G. B. Taylor, M. B. Hall, *Anal. Chem.* 23, 947 (1951)
- 6) 上出健二, 真田昌彦, 高分子化学, 24, 751 (1967)
- 7) K. Kamide, K. Sugamiya, C. Nakayama, *Makromol. Chem.* 132, 75 (1970)
- 8) K. Kamide, 高分子化学, 25, 648 (1968)
- 9) R. Y. Iyengar, *Rec. Trav. Chim.* 73, 789 (1954)
- 10) J. van Dam, *Recueil*, 83, 129 (1964)
- 11) K. Kamide, T. Terakawa, H. Uchiki, *Makromol. Chem.* 177, 1447 (1976)
- 12) 上出健二, 未発表結果
- 13) 例えば, H.-G. Elias, H. Lys, *Makromol. Chem.* 92, 1 (1966); G. Adank, H.-G. Elias, *Makromol. Chem.* 102, 151 (1967); H.-G. Elias, H. Dietschy, *Makromol. Chem.* 105, 102 (1967)
- 14) F. Fujishiro, K. Furukawa, S. Takagi, *Bull. Chem. Soc., Japan* 41, 1313 (1968)
- 15) International Union of Pure and Applied Chemistry, *J. Polym. Sci.* 10, 129 (1953)
- 16) A. H. Wachter, W. Simon, *Anal. Chem.* 41,

- 90 (1969)
- 17) K. Kamide, K. Sugamiya, C. Nakayama, *Makromol. Chem.* **133**, 101 (1970)
- 18) K. Kamide, R. Fujishiro, *Makromol. Chem.* **147**, 261 (1971)
- 19) W. I. Higuchi, M. A. Schwatz, E. G. Rippie, T. Higuchi, *J. Phys. Chem.* **63**, 996 (1959)
- 20) W. Simon, C. Tomlinson, *Chimica*, **14**, 301 (1960)
- 21) C. E. M. Morris, *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 435 (1977)
- 22) A. Wilson, L. Bini, R. Hofstader, *Anal. Chem.* **33**, 135 (1961)
- 23) J. J. Neumayer, *Anal. Chim. Acta* **20**, 519 (1959)
- 24) C. Tomlinson, *Mikrochim. Acta* 1961/3, 457
- 25) R. J. Farm, S. Bruckenstein, *Anal. Chem.* **40**, 1651 (1968)
- 26) S. D. Bruck, H. E. Bair, *Polymer* **6**, 447 (1965)
- 27) R. E. Dohner, A. H. Wachter, W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2193 (1967)
- 28) B. H. Bersted, *J. Appl. Polym. Sci.* **17**, 1415 (1973)
- 29) 上出健二, 高分子測定法上(高分子学会編), 培風館 (1973)
- 30) 上出健二, 新実験化学講座 19, 高分子化学Ⅱ(日本化学会編), p. 559, 丸善 (1978)
- 31) 上出健二, 高分子実験学 1, 高分子実験学総論(高分子学会編), 2. 4, 共立出版 (1979)
- 32) 上出健二, 高分子実験学 11, 高分子溶液(高分子学会編), 共立出版, 印刷中
- 33) 上出健二, 高分子, **17**, 1144 (1968)

〈新刊書〉

G. Lombardi,
For Better Thermal Analysis, II Edition,
 International Confederation for Thermal Analysis,
 1980
 17×24 cm, 46 頁

この小冊子は ICTA (国際熱分析連合) の事業の 1 つとして、Prof. G. Lombardi (ローマ大学鉱物学・岩石学教室、現 ICTA 副会長) によってまとめられたものである。初版は 1977 年に刊行され、今回のは第 2 版である。

この本は、すでに熱分析を行なっている人あるいはこれから利用しようとする人に役立つようにとの配慮から編集されたもので、内容は次の通りである。

1. 序言 2. ICTA とは何か? 3. 命名法 4. 標準

化および結果の報告 5. 熱分析に関する出版物および単行本 (1937 年から 1979 年まで)

この中、3, 4, 5 はそれぞれの専門委員会が長年にわたって調査、検討した成果をまとめたものである。熱分析は非常に多くの異なった分野で利用されているため、ややもすると研究者間で用語やデータの報告様式に不統一があって不便な場合がしばしばある。本書の利用はこの点を除いてくれるに違いない。また、5 はこれから熱分析を本格的に行なおうとする研究者や学生諸君にとって大変便利な参考資料となろう。

いずれにしろ、本小冊子は熱分析を行なう人が常に手許においておくべきものであろう。

なお、本書を希望される方は学会事務局まで 1 部 300 円 (切手も可) を添えて申込んで下さい。