

蓮 精・高野 薫・蓮 精

これらの板は、紙面に垂直になったため暗く見えている。板状に見えているのは、未だ偏析されずに残っている板で、これは紙面に平行になっているのでよく見える。

この金コロイドも、塩濃度は  $10^{-5}$  moles/l の桁で、粒子間相互作用は斥力のみである。

以上は、極めて粗雑であるが、偏析現象の視覚的観察の結果を述べた。

工業上、粒子の混合系において、やはり、異径粒子が別れてしまう現象があると聞いているが、あまり確かではない。

今後、この現象の定量的な観察を進めるべく準備中である。

## B 7

### 単分散ラテックスの相転移圧の測定

東教大光研 高 野 薫  
蓮 蓮 精

#### 〔序 論〕

単分散ラテックスの示す相転移は配位相転移と考えられる。我々は最近ラテックスの相転移圧を測定したが、その結果、分散媒の電解質濃度が高いときは Alder 転移の圧力と一致することがわかった。

ラテックス粒子は水中に分散しているので粒子系の圧力は浸透圧に他ならない。しかしラテックス粒子は原子に較べて大きいので、粒子数密度は小さい。本実験に用いた直径  $5040 \text{ \AA}$  のポリスチレンラテックスでは Alder 転移がおきるときの数密度は  $8.2 \times 10^{12} / \text{cm}^3$  と推定される。したがって浸透圧は非常に低く測定が難しい。そこで我々は沈降圧を利用した。

ラテックスを試験管に入れて一定温度下に数年保存すると沈降平衡に達する。試験管の下部程、粒子濃度が高く最上部は透明な水の層、それから次第に粒子濃度が上昇し、白濁の度合が上昇する。不定形状態の濃度が高く、より下の部分では微弱な色彩を帯びたコヒーレントな散乱光が観察される。これは液体に特有の Short range order の散乱で

単分散ラテックスの相転移圧の測定  
ある。その領域の下のある所で相転移が起き、そこからは結晶構造になっており、美しい虹彩色を呈している。沈降平衡状態では浸透圧  $p(h)$  と沈降圧がつり合っている。すなわち高  $h$  では

$$p(h) = \int_h^{h_0} (\rho - \rho_0) g C(h') dh' \quad h^0 \geq h \geq 0$$

$\rho, \rho_0$  : それぞれ粒子及び水の密度,  $C(h)$  は粒子の体積分率である。

したがって,  $C(h)$  を測れば,  $p(h)$  が求まる。これが方法原理であるが, 沈降平衡状態を得るためには数年を要し, 実験技術上, 難しいので, 本実験では逆のプロセスを用いた。

### 〔実験〕

先づ, 濃厚な結晶状態の試料を試験管に入れ, その上部に電解質溶液を加えた。そのとき界面をみださないように気をつける。その試験管を  $36 \pm 0.1^\circ\text{C}$  の恒温槽中に静置した。すると粒子は浸透圧によって試験管上部に膨脹し始める。その結果, 試験管の底から  $h_c$  の高さの所までが結晶相,  $h_c$  から上には不定形相が出来る。不定形相の下部の濃厚な部分ではコヒーレントな散乱光が観察された。 $h_c$  の上方への移動は2週間程で止まり, 以後は上部の不定形相の非常に緩慢な拡散はあっても  $h_c$  は動かなかった。このとき  $h_c$  における浸透圧と  $h_c$  より上部の全粒子の重さによる沈降圧は つり合っている。故にこの圧力が転移圧となっていると考えられる。そこで  $h_c$  以上の粒子を取り出して全重量を測り相転移圧 ( $P_m$ ) を求めた。次に結晶相の頂上を採取し, その体積分率を測った。これは相転移 (melt) 時の体積分率 ( $\phi_m$ ) を与える。ラテックス粒子間のポテンシャルは分散媒の電解質濃度によって異なるので,  $10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-6}$  moles/ $\ell$  の三通りの場合について測定した。

### 〔結果〕

表の第2行に測定した転移圧  $P_m$  を示す。 $\phi_m$  は第3行, 第5行に  $P_m V / NkT$  の値を示す。表より  $10^{-2}$  moles/ $\ell$  のとき  $P_m V / NkT$  は剛体球系のそれによく一致するが, 電解質濃度が下がると次第に大きくなっている。電解質濃度が  $10^{-2}$  moles/ $\ell$  のとき, 相

転移状態の結晶相の粒子の面間距離は  $\phi_m$  から計算でき  $800\text{\AA}$  である。このときの電気二重層の厚さは  $30\text{\AA}$  であり、それから、斥力の作用範囲は最大限  $150\text{\AA}$  と評価できる。したがってこの配置では粒子間斥力は全く存在しないであろう。したがって  $800\text{\AA}$  という距離は斥力によるものではなくエントロピックなものである。故にこのときの粒子は剛体球としてふるまっていることになる。 $PmV/NkT$  の値が Alder の値と殆んど一致しているのはこのためであろう。但し電気二重層のために有効直径は少し大きくなっており Alder らによって与えられた  $0.55$  より  $\phi_m$  の値は小さい。半径に  $140\text{\AA}$  加えたものを有効半径とすれば有効体積分率は  $0.55$  となる。 $(10^{-2}\text{ moles}/\ell$  の場合)

電解質濃度が低いときは転移圧は著しく大きい。これは電気二重層の斥力が加わった為であろう。ソフトコアモデルの計算実験でも剛体球の場合より  $PV/NkT$  が大きくなるという結果が出ているが、それと傾向が一致している。以上よりラテックスの相転移圧は電解質濃度が高いときは Alder の値に近づき、電解質濃度が低いとソフトコアの影響で圧力が大きくなることがわかった。これまでの実験はラテックスの相転移が引力の関与しない相転移—配位相転移であることを示したが、上の結果はその考えを更に支持するものである。

TABLE V

	Alder	$10^{-2}\text{ mol}/\ell$	$10^{-3}\text{ mol}/\ell$	$10^{-6}\text{ mol}/\ell$	Hoover Ree
$P_m$ (dyne/cm <sup>2</sup> )		3.56	9.57	18.5	
$\phi_m$	0.55	0.475	0.401	0.131	0.545
$N$ (1/cm <sup>3</sup> )		$7.1 \times 10^{12}$	$6.0 \times 10^{12}$	$2.0 \times 10^{12}$	
$PV/NkT$	11.6	11.8	37.5	221	11.2