

高分子溶液における溶媒力の尺度としての 沈澱剤率の補正について

山口文之助・大木 喬

(1953年11月11日受理)

On a Correction of the Dilution Ratio as a Relative Measure of Solvent Power for a Polymer

By

BUNNOSUKE YAMAGUCHI and TAKASHI ŌKI

(Received November 11, 1953)

ABSTRACT: Although the dilution ratio—that indicates the volume fraction of non-solvent in the total solution at the precipitation point, to which a polymer solution of a standard concentration is brought by the addition of non-solvent—has been believed to be applicable as a relative measure of the solvent power of the solvent used, there exists much experimental evidence against it. The reason why the dilution ratio cannot be, for a polymer, a relative measure of evaluating solvent power has been explained from Huggins-Flory's theory of the solubility of polymer, and a method of correcting the measured dilution ratio for the aim of making it applicable as a measure of solvent power has been proposed. Experimental results on nitrocellulose and polybutene have shown that, in each case of these polymers, the greater the dilution ratio corrected by that method, the higher the value of $[\eta]/V^n$ is, where $[\eta]$ is the intrinsic viscosity, V in the molar volume of solvent and further that the relation between them can almost practically be represented by a smooth curve. For a given polymer, the corrected dilution ratio can, therefore, be accepted as a relative measure of solvent power, since $[\eta]/V^n$ is, as shown in the previous paper, applicable as such a measure.

1. 緒 言

筆者等は前研究⁽¹⁾において、高分子溶液における溶媒力は、高分子が一定の場合、溶液の $[\eta]$ と溶媒の分子容 V に関係し、 $[\eta]/V^n$ (但し $2 \geq n > 1$ で、その値は高分子の種類によつて異なる*)の

* 繊維素誘導体の如く屈曲性少く、棒状に近い高分子の場合には近似的に $n=2$ と考えられ、ポリブ

大なる場合程、溶媒力が大きく、従つて $[\eta]/V^n$ を溶媒力評価の尺度として用い得ることを理論的並びに実験的に示した。その結論を保持する実験的証拠は、なおその後 Schulz 及び Doll⁽²⁾によつて測定された各種溶媒におけるポリメタアクリル酸エステル溶液の滲透圧と $[\eta]$ とに関する実

テンやポリスチレンの如く屈曲の自由性の大きい高分子の場合には $2 \geq n > 1$ である。

験結果においても認められた。高分子溶液の還元滲透圧—濃度曲線の傾度が溶媒力の尺度であることは、熱力学的理論から認められているが、個々の溶媒の場合におけるその精確な測定には周密な技術と多くの時間を要する不便がある。従来一定濃度の高分子の稀薄溶液から沈澱を生じ始めし

めるに要する沈澱剤（非溶媒）の添加容積分率 r^* が大きい場合程、溶媒力が大きいと考え、この r^* を沈澱剤率（dilution ratio）と称して溶媒力評価の尺度† に用いていたが、沈澱剤率は以下に例示するように決して溶媒力の尺度とならないことが近年の実験によつて知られている。第1表は硝酸

第1表 硝酸繊維素溶液の $[\eta]/V^2$ と沈澱率の補正

溶媒	$[\eta]$ (25°C)	V (分子容)	$\frac{[\eta]}{V^2} \times 10^4$	r^* (沈澱剤率) (25°C)	$\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_1 + 4V_1}\right) \times 10^2$	r^{**} (補正した 沈澱剤率)
Acetone	2.42	117.4	1.75	0.446	+ 0.039	0.524
Methylethyl ketone	2.47	143.4	1.20	0.500	- 0.036	0.428
Metyl-n-propyl ketone	2.64	170.2	0.911	0.541	- 0.098	0.345
Methyl-n-amyl ketone	3.10	223.2	0.622	0.611	- 0.194	0.223
Methyl-n-hexyl ketone	3.02	250.4	0.482	0.600	- 0.221	0.158
Methyl formate	3.02	61.6	7.96	0.351	+ 0.302	0.956
Ethyl formate	3.10	80.78	4.75	0.474	+ 0.224	0.922
n-Propyl formate	3.18	98.06	3.31	0.541	+ 0.135	0.811
n-Butyl formate	3.47	115.5	2.60	0.572	+ 0.056	0.684
n-Amyl formate	3.81	132.7	2.10	0.575	- 0.008	0.559
Methyl acetate	2.80	79.8	4.40	0.487	+ 0.235	0.957
Ethyl acetate	3.10	98.0	3.22	0.558	+ 0.141	0.840
n-Propyl acetate	3.36	115.3	2.53	0.601	+ 0.062	0.725
n-Butyl acetate	3.60	131.6	2.08	0.617	- 0.003	0.611
n-Amyl acetate	3.52	147.9	1.62	0.597	- 0.054	0.489
Methyl-n-butyrate	3.57	113.7	2.76	0.457	+ 0.052	0.561
Ethyl-n-butyrate	3.69	132.1	2.12	0.485	- 0.006	0.471
n-Propyl-n-butyrate	3.77	148.8	1.70	0.502	- 0.047	0.408
n-Butyl-n-butyrate	3.60	165.3	1.34	0.450	- 0.098	0.254

【註】(1) ketone 類の場合は分子会合度が何れも 1.60 であるとして、これに乗じた分子容を記載した。また $[\eta]/V^2$ の計算にもそれを用いた。

(2) 沈澱実験にはすべて 1% の濃度の溶液が用いられた。

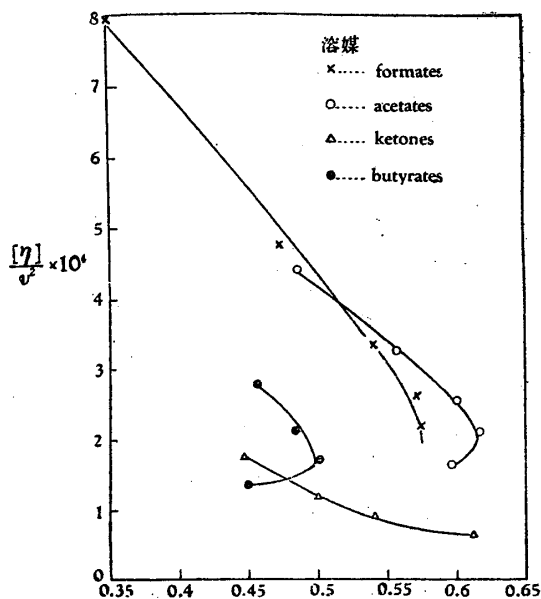
† その実験では 8 種の溶液を用いているが、その中で分子会合度が不明なため、 $[\eta]/V^2$ の正しい値が計算出来ないテトラヒドロフランとダイオキサンの溶液の場合を除けば、下表の如く、還元滲透圧—濃度曲線の傾度 A と $[\eta]/V^2$ 或は $[\eta]/V$ との間に一定曲線関係が成立し、溶媒力の大きい場合程 $[\eta]/V^2$ 或は $[\eta]/V$ が大きいことが認められる。

溶媒	滲透圧—濃度 曲線の傾度 A	$[\eta] \times 10^2$ (lg, 20°C)	分子容* V	$\frac{[\eta]}{V} \times 10^4$	$\frac{[\eta]}{V^2} \times 10^6$
クロロホルム	2.87	1.87	80.23	2.33	2.91
ベンゾール	1.40	1.39	88.89	1.56	1.76
ダイオキサン	1.36	1.51	—	—	—
テトラヒドロフラン	1.22	1.43	—	—	—
トルエン	0.81	1.25	106.3	1.18	1.11
ジエチル・ケトン	0.73	1.11	118.1	0.94	0.80
アセトン	0.56	1.04	114.5	0.91	0.79
m-キシロール	0.02	0.94	122.6	0.77	0.63

* 分子容はアセトンの場合は会合度 1.56 (McLeod), ジエチル・ケトンの場合は会合度 1.12 (McLeod) であるとし、その他のものはすべて会合度が 1 であるとした時の値である。

† 一定濃度の高分子稀薄溶液の一定容積 (v cc) から沈澱を生じ始めさせるに要する沈澱剤の容積 (p cc) を溶媒力の尺度に用いている場合もある。この場合沈澱剤率 r^* との関係は $r^* = p/(v+p)$ で与えられる。

纖維素 (室素含量 12.55%) の各種溶液について Moore⁽³⁾ の行った $[\eta]$ の測定と沈澱実験の結果から、各溶媒の場合における $[\eta]/V^2$ と r^* とを算出して示したものであるが、若し r^* が溶媒力の尺度となるならば、すべての溶媒の場合において $[\eta]/V^2$ と r^* との関係が一つの曲線で示さるべきであり、且つ $[\eta]/V^2$ の大きい溶媒の場合、 r^* が大きくなってはならない。しかるに実際の関係は、第1図に示したように、ketones, formates, acetates 及び butyrales の4つの溶



第1図 硝酸纖維素各溶液 (1%) の r^* と $[\eta]/V^2$ との関係

媒の種族によつてそれぞれ別々の関係曲線が認められるばかりでなく、概して $[\eta]/V^2$ の大きい程、 r^* が逆に小さくなっている。これは r^* が溶媒力評価の尺度に全くならないことを示すもので、なおそれについての直接の証拠は、最近石川、河合両氏の測定によつて認められているように、還元滲透圧-濃度曲線の傾度 A が硝酸纖維素の酢酸ブチル溶液の場合より酢酸メチル溶液の場合の方が明かに大きく (第2表参照)、従つて酢酸メチルの方が酢酸ブチルより硝酸纖維素に対して大きな溶媒力をもつことが確かであるのに、 r^* は却つて酢酸メチル溶液の場合の方が小さいことによつて示されている。本研究ではそのように沈澱剤率 r^* が溶媒力の尺度とならない原因を追究し、その補正法を理論的に求め、且つそれに関する実験的の検討を行った。

第2表 硝酸纖維素溶液の還元滲透圧-濃度曲線の傾度 (A) と r^*

溶 媒	A (Atom. % $\cdot g^{-2} \times 10^3$)	r^*
酢酸メチル	0.0292	0.487
酢酸ブチル	0.0223	0.617

2. 理 論

Huggins⁽⁴⁾ によれば、高分子の溶解度は

$$\ln v_2 = \frac{V_2}{V_1} v_1 - v_1 - \frac{\Delta F_{f,2}}{RT} - V_2 v_1^2 \frac{\mu_1}{V_1} \quad (1)$$

にて表示される。但し v_1, v_2 はそれぞれ高分子の飽和溶液における溶媒および溶質 (高分子) の容積分率、 V_1 および V_2 はそれらの分子容、 μ_1 は溶媒の高分子に対する作用恒数であり、また $\Delta F_{f,2}$ は高分子の熔融温度と熔融熱とに関係した量で高分子が一定の場合には恒数である。(1) 式ではその中に含まれるエントロピーに関係した項が、高分子のセグメントは溶媒分子と同じ大きさをもつという仮定の下に計算されているが、その点を Flory⁽⁴⁾ に従つて補正して、高分子のセグメントが溶媒分子の大きさの γ 倍 ($\gamma > 1$) であると仮定する場合には、(1) 式の代りに次式が得られる。

$$\ln v_2 = \frac{V_2}{\gamma V_1} v_1 - v_1 - \frac{\Delta F_{f,2}}{RT} - V_2 v_1^2 \frac{\mu_1}{V_1} \quad (2)$$

Flory の上記のような仮定に基づいて誘導された高分子溶液の自由エネルギーの部分モル量 $\Delta \bar{F}_1$ の表示式が、稀薄高分子溶液の場合には、Huggins の仮定に基づいた $\Delta \bar{F}_1$ の表示式より実験結果によく適合すること⁽⁵⁾ が知られている故、以下に取扱うような沈澱剤の添加によつて沈澱点 (飽和状態) に齎らされた稀薄高分子溶液に対しては、当然 (1) 式より (2) 式の方が成立性がよいと考えられる。それ故以下 (2) 式を用いて推論を進める。

† 沈澱点における飽和溶液に (2) 式が成立するためには、その点で析出する沈澱が高分子そのものであつて、そのゲルであつてはならないが、それに近い場合には近似的に (2) 式を適用出来るであらう。

一定温度において一つの与えられた高分子物の各種溶媒による稀薄飽和溶液を考える時は、 V_2 および $\Delta F_{f,2}/RT$ が一定であり、且つ $v_1 \doteq 1$ だから、 $v_1 + \Delta F_{f,2}/RT$ も近似的に一定と見做される。それ故

$$V_2 v_1^2 \frac{\mu_1}{V_1} = a \left(\frac{\mu_1}{V_1} \right) = aS$$

$$v_1 + \frac{\Delta F_{f,2}}{RT} = b$$

と置けば (但し $a = V_2 v_1^2$ 及び b は恒数、 $S = \mu_1/V_1$)、(2) 式は次の如く書き換えられる。

$$\ln v_2 = \frac{V_2}{r V_1} v_1 - b - aS \quad (3)$$

μ_1/V_1 は Scatchard⁽⁶⁾ の凝集エネルギー密度恒数* B と近似的に

$$\frac{\mu_1}{V_1} = S \doteq \frac{B}{RT}$$

なる関係があつて、 B は一つの高分子に対しては良溶媒の場合ほど小さく、貧溶媒の場合ほど大きい値をもつから、一定温度においては S 即ち μ_1/V_1 も良溶媒の場合ほど小さい。それ故良溶媒 (S が小) の高分子溶液に沈澱剤 (S が大) を加えれば、その添加量の増す程 S が增大することは明かであり、従つて先に定義した沈澱剤率 r^* は一定濃度の高分子溶液を沈澱剤によつて飽和状態 (沈澱点) に齎す時の S の増大度を示すことになる。然しながら、高分子の溶解度は、(3) 式が示すように、 S ばかりでなく V_1 [(3) 式右辺第一項] にも関係する故、高分子溶液の場合の溶媒力は必ずしも S のみに支配されると考えることは出来ない。このことは測定される沈澱剤率がそのままでは溶媒力を評価する尺度とならないことを示すものであつて、溶媒力の尺度となるようにするためには、加えた沈澱剤による V_1 の変化 [(3)

式右辺第一項] の影響に關した補正をそれに加える必要がある。今 (3) 式によつてその補正を考えるに當り、高分子溶液に用いられる溶媒は通常の低分子溶媒であるとし、また r は一定の高分子の場合溶媒に關係しない恒数と仮定する。与えられた高分子の一定濃度の稀薄溶液 (この場合 V_2 及び r は一定) に沈澱剤を加えて沈澱点に齎した飽和溶液に対して、(3) 式が成立すると考えた場合、用いた溶媒の分子容を V_1 とし、沈澱剤が加わつたためにそれが $V_1 + \Delta V_1$ に変化したとすれば ($V_1 + \Delta V_1$ は沈澱剤の加わつた混合溶媒の分子容)、またその混合溶媒の S を S' で示せば、

$$\ln v_2 = \frac{V_2}{r(V_1 + \Delta V_1)} v_1 - b - aS' \quad (4)$$

である。 ΔV_1 だけの変化が S の幾何の変化に相当するかを見るため、(4) 式の右辺を

$$\frac{V_2}{r(V_1 + \Delta V_1)} v_1 - b - aS' = \frac{V_2}{r V_1} v_1 - b - aS \quad (5)$$

と置き、 ΔV_1 と $S - S'$ との關係を求めると次の如くなる。

$$\frac{V_2 v_1}{r} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_1 + \Delta V_1} \right) = a(S - S') \quad (6)$$

S は一つの溶媒については沈澱剤の添加量の増大と共に増すから、 S と沈澱剤率との間に直線關係が成立すると仮定すれば (この仮定の妥当なることは後の実験で間接に証明される)、

$$\left. \begin{aligned} S' &= \alpha + \beta r^* \\ S &= \alpha + \beta r^{**} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

但し α 及び β は恒数であり、 r^* は実際に測定される沈澱剤率、また r^{**} は ΔV_1 の変化に關する補正を加えた沈澱剤率を示す。その補正を (6) と (7) から求めると、

$$\begin{aligned} r^{**} - r^* &= \frac{V_2 v_1}{a \beta r} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_1 + \Delta V_1} \right) \\ &\doteq \frac{1}{\beta r} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_1 + \Delta V_1} \right) \\ &= k \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_1 + \Delta V_1} \right) \quad (8) \end{aligned}$$

* 凝集エネルギー密度恒数 B は次の如く定義される。 $B = a_{11} + a_{22} - a_{12}$ 但し a_{11} 、 a_{22} 及び a_{12} は夫々溶媒分子間、高分子のセグメント間及びセグメントと溶媒分子の間の凝集エネルギー密度を示す。

† 溶媒力が凝集エネルギー密度恒数 B にのみ、従つて S にのみ支配される場合は、エントロピー変化に異常性のない低分子溶液の時にのみ限られる。

但し $k=1/\beta r$ である。(8)式における $V_1 + \Delta V_1$ は、溶媒と沈澱剤との混合における容積変化に全く異常性がないと仮定すれば、

$$V_1 + \Delta V_1 = (n_1 V_1 + n_p V_p) / (n_1 + n_p)$$

で与えられる。但し n_1, n_p はそれぞれ溶媒及び添加された沈澱剤のモル分率、 V_1, V_p はそれぞれ溶媒及び沈澱剤の分子容である。

β の決定には、沈澱剤と合じ分子容をもつ一つの溶媒或は混合溶媒を選び、それを用いた各種濃度の稀薄高分子溶液について沈澱実験を行い、沈澱剤率と溶液の平衡濃度 v_2 [沈澱剤の添加によつて飽和状態(沈澱点)に達した時の高分子の濃度] との間の関係を求めればよい。この場合は沈澱剤の添加によつて V_1 の変化がないから、(3)式右辺の第一項は沈澱剤率に関係なく一定であり、且つ $r^* = r^{**}$ である故、(3)式及び(7)式から

$$\ln v_2 = A - aS = A - a(\alpha + \beta r^{**}) = A' - K r^{**} \quad (9)$$

である。但し $A = \frac{V_2}{V_1} v_1 - b$

$$A' = A - a\alpha$$

$$K = a\beta = V_2 v_1^2 \beta \doteq V_2 \beta$$

(9)式の成立することは、即ち $\ln v_2$ と r^{**} との間に直線関係のあることは、後に示すように、実験的に証明される。またその証明は(7)式の仮定の妥当性を支持するものと見られる。 $\ln v_2$ と r^{**} との関係直線が実験的に決定されれば、その直線の傾度から(9)式の K が決定され、従つて β が求められる。

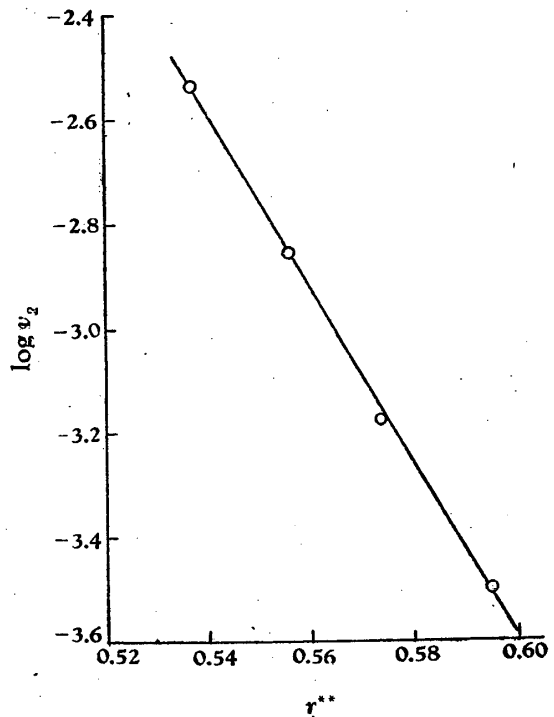
$$\beta \doteq \frac{K}{V_2} \quad (10)$$

それ故用いた高分子の r の値を適当に仮定すれば、 $k=1/\beta r$ が定まる。

3. 実験

第1表に記載した硝酸セルローズの各溶液の場合の沈澱剤率に対する補正を求めるため、先づこの場合の β の決定を行つた。この実験においては、純粋なヘキサンが入手出来なかつたため、沈澱剤にヘプタンを用いたが、後に説明するように、 β の値はヘキサンの場合でもヘプタンの場合でも

殆ど同一であると考えられる。溶媒には酢酸イソアミル(分子容 149.2) 86.08% と酢酸正ブチル(分子容 131.6) 13.92% との混合溶媒を用いた。この混合溶媒の平均分子容は 20°C において 146.5 で、沈澱剤に用いたヘプタンの分子容に等しい。硝酸繊維素(窒素含量約 11.5%, 粘度平均分子量 $M_v=23,200$) を上記の混合溶媒に溶かした各種濃度の稀薄溶液について、沈澱剤率の測定を 15.5°C で行つた。その結果を第3表に示した。この場合 r^{**} のと平衡濃度 v_2 の対数と間には、第2図の如く、明かに直線関係が成立し、これによつて(9)式の成立性が証明されたわけである。この直線の傾度から(9)式の K を決定すると $K=16.6$



第2図 硝酸繊維素溶液の場合の $\log v_2$ と r^{**} との関係

となり、従つて

$$\beta \doteq \frac{K}{V_2} = \frac{16.6}{M_2/d_2} = \frac{16.6}{23,200/1.40} = 1.0 \times 10^{-3}$$

と計算される。但し $d_2=1.40$ は用いた硝酸繊維素の比重である。以上の実験には1%以下の濃度の硝酸繊維素溶液を用いたが、このような稀薄溶液の場合では、第3表の最後の列に示した v_1 の値によつて明かな如く、前述の理論において $v_1 \doteq 1$ と置いた近似が正しいことが判る。

第 3 表

酢酸イソアミル・酢酸ブチル混合溶媒 (容積比=86.08 : 13.92) における硝酸繊維素 ($N_0=23,200$) の溶液のヘプタンによる沈澱実験 (15.5°C)

初濃度 %	比重	平衡濃度		沈澱を生じ始めるに要する沈澱剤の量 P (cc/100 cc)	沈澱剤率 r^{**} ($r^{**} = \frac{P}{100+P}$)	v_1 ($v_1=1-v_2$)
		C (g/100 cc)	容積分率 v_2 ($v_2 = C/100 d_2$)			
1.0	0.8779	0.4064	0.290×10^{-2}	116	0.537	0.9971
0.5	0.8759	0.1946	0.139 "	125	0.556	0.9986
0.25	0.8748	0.0931	0.0665 "	135	0.574	0.9993
0.125	0.8743	0.0443	0.0316 "	147	0.595	0.9997

d_2 は用いた硝酸繊維素の比重=1.4

第 4 表

ヘプタン・トルエン混合溶媒 (容積比=29.47 : 70.53) におけるポリブテン ($M_0 = 88,000$) のアセトンによる沈澱実験 (20.0°C)

初濃度 %	比重	平衡濃度		沈澱を生じ始めるに要する沈澱剤の量 P (cc/100 cc)	沈澱剤率 r^{**} ($r^{**} = \frac{P}{100+P}$)
		C (g/100 cc)	容積分率 v_2 ($v_2 = C/100 d_2$)		
1.0	0.8089	0.6349	0.6827×10^{-2}	27.4	0.215
0.5	0.8083	0.3167	0.3405 "	28.0	0.219
0.25	0.8080	0.1578	0.1697 "	28.4	0.221
0.125	0.8079	0.0780	0.0839 "	29.5	0.228

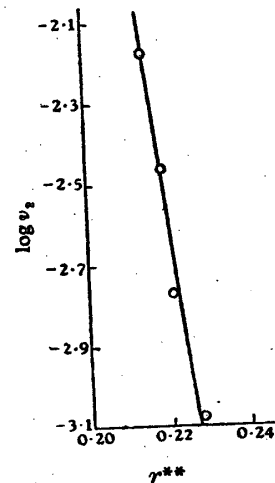
同様な実験をポリブテン ($M_0 = 88,000$) の溶液についても行つた。沈澱剤にはこの場合はアセトンを用いた。アセトンは約 1.60 の分子会合度*をもつ会合性の液体故、その分子容は $73.4 \times 1.60 = 117.4$ (20°C) と考えねばならない。それ故溶媒にはトルエン (分子容 106.2) 70.53%, ヘプタン (分子容 145.5) 29.47% の混合溶媒を用いた。実験結果は第 4 表並びに第 3 図に示す如くである。この場合も $\ln v_2$ と r^{**} との間には (9) 式の直線関係が成立し、 $K=70.0$ と決定された。従つて

$$\beta \doteq \frac{K}{V_2} = \frac{70.0}{M_2/d_2} = \frac{70.0}{88,000/0.93} = 0.74 \times 10^{-3}$$

である (但し $d_2=0.93$ はポリブテンの比重)。

なおポリスチレン ($M_0 = 52,000$) の溶液の場合についても、同様な実験を 15° と 25°C との二つの温度で行つた。この場合に用いた沈澱剤、

* アセトンの分子会合度は Longinesen⁽⁷⁾ によれば 1.60, McLeod⁽⁸⁾ によれば 1.56 である。



第 3 図 ポリブテン溶液の場合の $\log v_2$ と r^{**} との関係

溶媒及び決定された β の値を上述の実験の場合のそれと併せて第 5 表に示した。表によつて見るように、 β は何れの場合もその計算に用いられる分子量の測定誤差の範囲内で一致した値を示している故、沈澱剤が用いられる高分子に対して満足なものである限りにおいては、 β は沈澱剤並びに高分子の種類に関係なく殆ど一定の値をもつこと

第5表 各沈澱実験における β の比較

高 分 子	溶 媒	沈 澱 剤	溶媒及び沈澱剤の分子容 (20°C)	β
硝 酸 繊 維 素 ($M_v=23,200$)	酢酸イソアミル 86.08% 酢酸正ブチル 13.92%	ヘ プ タ ン	146.5	1.0×10^{-3} (15.5°C)
ポ リ ブ テ ン ($M_v=88,000$)	ヘ プ タ ン 29.47% ト ル エ ン 70.53%	ア セ ト ン	117.4	0.74×10^{-3} (20.0°C)
ポ リ ス テ レ ン ($M_v=52,000$)	デ カ リ ン 91.64% ベ ン ゼ ン 8.36%	ヘ プ タ ン	146.5	0.84×10^{-3} (25°C) 0.79×10^{-3} (15°C)

第6表 ポリブテン ($M_v=1,260,000$) 溶液の $[\eta]$ と沈澱剤率の補正

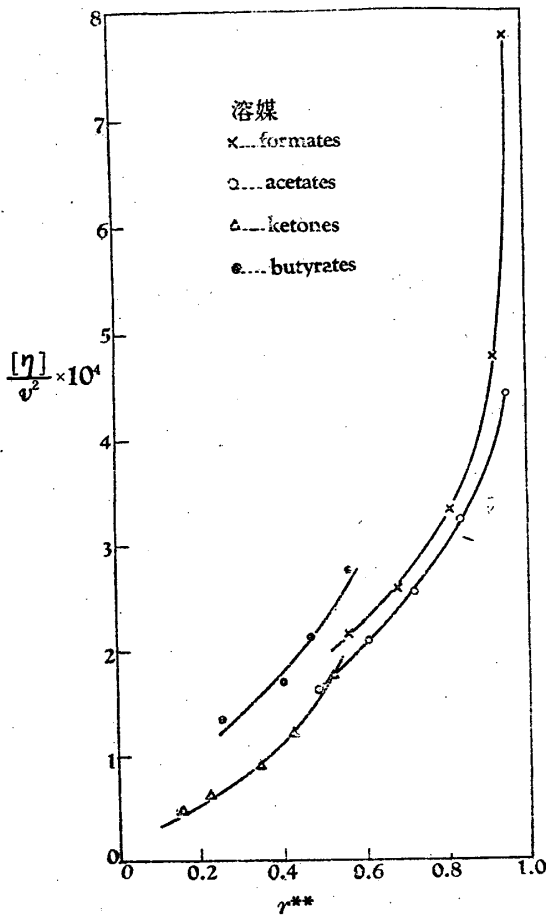
溶 媒	$[\eta]$ (30°C)	V (分子容)	$\frac{[\eta]}{V} \times 10^2$	$\frac{[\eta]}{V^2} \times 10^4$	r^* (沈澱剤率) (30°C)	$\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_1 + \Delta V_1}\right) \times 10^2$	r^{**} (補正された 沈澱剤率)
シクロ・ヘキサン	4.75	108.1	4.40	4.12	0.346	+ 0.025	0.459
四塩化炭素	4.30	96.52	4.45	4.61	0.281	+ 0.050	0.506
ジイソブチレン	2.90	155.8	1.86	1.20	0.237	- 0.050	0.012
ト ル エ ン	2.69	106.2	2.54	2.40	0.145	+ 0.013	0.204
ベ ン ゼ ン	1.77	88.79	1.99	2.26	0.053	+ 0.013	0.112

(沈澱実験にはすべて 0.5% の濃度の溶液が用いられている)

及びその値は温度によつても余り変らないことが推断される。ヘキサンはヘプタンと同族隣近の炭化水素であるから、硝酸繊維素溶液に対する沈澱剤にヘキサンを用いる場合も、また測定温度が若干異なる場合も、上述の実験によつて求めた β の値がそのまま通用すると見ることが出来よう。それ故 $\beta=1.0 \times 10^{-3}$ の値を用いて、第1表に示した硝酸繊維素の各溶液の場合の r^* の補正を(8)式によつて計算して見た。この場合硝酸繊維素の r を5と仮定し、従つて $k=1/\beta r=200$ と置いた。この計算において求めた $1/V_1 - 1/(V_1 + \Delta V_1)$ 及び補正した沈澱剤 r^{**} 率の値はそれぞれ第1表の最後の二つの列に示されている。表によつて見るように、 r^* と r^{**} との差が多くの場合甚だ大きいこと及び各種溶液に対する r^{**} の大きさの順位が r^* のそれと逆転していることは、沈澱剤の添加による(3)式右辺第一項の変化の影響が溶媒力を考える場合決して無視出来ないことを意味するものである。補正された沈澱剤率と $[\eta]/V^2$ との関係を図示すると第4図の如くで、溶媒に butyrates を用いた場合を除いては、何れの溶媒の場合も大体同一の曲線でその関係が表はされ、 $[\eta]/V^2$ の大きい溶媒の場合ほど r^{**} が大きい。この事は(8)式による補正を加えれば、沈澱剤率が溶

媒力評価の尺度として用い得ることを意味するものとして興味がある。溶媒に butyrates を用いた場合 $[\eta]/V^2 - r^{**}$ 関係曲線の位置に若干のずれのあるのはその原因が明かでない。

次にポリブテン溶液については Fox 及び Flory⁽⁹⁾ によつて行われた沈澱剤にアセトンを用いた沈澱実験及び $[\eta]$ の測定がある。その結果から計算した r^* 、 $[\eta]/V$ 、 $[\eta]/V^2$ を第6表に、また r^* と $[\eta]/V$ 及び $[\eta]/V^2$ との関係を示した。ポリブテン分子の屈曲の自由性は相当大きいと見做されるから、ポリブテンに対する溶媒力の尺度となるものは、前報に述べたように、 $[\eta]/V^n$ の n に1と2の中間の値を入れた量と考えなければならないが、第5図によつて明かな如く、 r^* と $[\eta]/V$ との間にもまた r^* と $[\eta]/V^2$ との間にも一定の関係が認められない故、この場合も r^* が溶媒力の尺度とならないことは明かである。ポリブテンの溶液の沈澱剤にアセトンを用いる場合の β の値は、前記の実験によつて $\beta=0.74 \times 10^{-3}$ と決定されているから、ポリブテンの r を3と仮定すれば(ポリブテンは硝酸繊維素に較べて分子の屈曲の自由性が大きいから、 r を硝酸繊維素の場合に仮定した値5より小さく仮定したことは妥当である)、 $k=1/\beta r=450$ となる。この



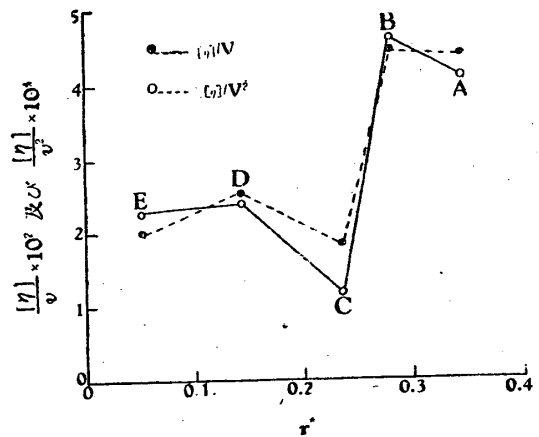
第4図 硝酸繊維各溶液 (1%) の r^{**} と $[\eta]V^2$ との関係

値を入れて (8) 式から計算した各ポリブテン溶液の場合の r^{**} を第6表の最後の列に記載した。また第6図にそれら r^{**} と $[\eta]/V$ 及び $[\eta]/V^2$ との関係を示した。この場合も硝酸繊維溶液の場合と同様に補正された沈澱剤率を採れば、それと $[\eta]/V^n$ (但し n は1と2の中間の値) との間にほぼ一定の関係が成立することが認められ、従つて r^{**} は、 $[\eta]/V^n$ (但し $2 > n > 1$) と同様に、溶媒力を評価する尺度として用い得ることが判る。

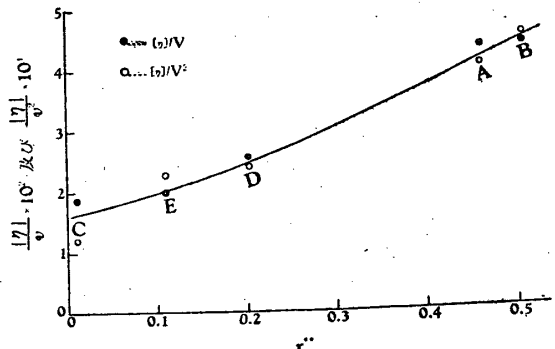
4. 結論

以上沈澱点における飽和溶液に対して (2) 式或は (3) 式が成立すると考へて、 r に妥當な値を仮定し、(8) 式から沈澱剤率の補正を計算したが、そのような補正を加えた沈澱剤率が、上述の実験結果で示したように、一定の高分子の場合用いた各溶媒の溶媒力の相対的の大きさを表示すると認め

† この計算においてもアセトンの分子容は会合度 (1.60) を乗じた 117.4 を用いた。



第5図 ポリブテン各溶液 (0.5%) の r^{**} と $[\eta]/V$ 及び $[\eta]/V^2$ との関係
A: シクロヘキサン, B: 四塩化炭素,
C: ダイソプチレン, D: トルエン,
E: ベンゼン



第6図 ポリブテン各溶液 (0.5%) の r^{**} と $[\eta]/V$ 及び $[\eta]/V^2$ との関係
A, B, C, D, E はそれぞれ第5図の場合と同じ溶媒を示す。

られる事実は、沈澱剤率の測定値がそのままでは溶媒力評価の尺度とならない少くとも主なる理由として吾々が指摘した点の誤りでないことを示すものであろう。要するに溶媒力は、(3) 式が示すように、 S によつて変るばかりでなく V_1 [(3) 式右辺第一項] の変化によつても著しい影響を受けると考えねばならないことがそれによつて明かである。

文 献

- (1) 山口・大木: 理工研報告, 6 (1952), 236.
- (2) G. V. Schulz, H. Doll: Zeits. Elektrochemie, 56 (1952), Nr. 3, 248.
- (3) W. R. Moore: Jour. Polymer Science, 5 (1950), 91.
- (4) M. L. Huggins: Appl. Physics, 14 (1943), 246.
- (5) P. J. Flory: Jour. Chem. Physics, 10 (1942), 51.
- (6) G. Scatchard: Chem. Review, 8 (1931), 321.
- (7) E. Bingham: Zeit. Phys. Chem., 66 (1906), 1.
- (8) D. B. McLeod: Trans. Faraday Soc., 21 (1925), 151.
- (9) T. G. Fox, P. J. Flory: Jour. Phys. & Colloid Chemistry, 53 (1949), 197.