

高分子工学講座 4

高分子学会 編集

化学繊維の紡糸と成形 (I)

編 集

河	合	徹
上	出	健
齋	藤	隆
山	田	信

二 英 夫

高分子工学講座 4

高分子学会 編集

化学繊維の紡糸と初成型 (I)

編 集

東京工業大学工学部
助教授 工学博士

河 合 徹

旭化成工業(株)繊維研究所
理学博士

上 出 健 二

東京教育大学理学部
講師 理学博士

齋 藤 隆 英

三菱レイヨン(株)大竹研究所
主席研究員 理学博士

山 田 信 夫

株式会社

地 人 書 館

東京・牛込

刊行の趣旨と編集の方針

「高分子工学講座」編集委員長

日本大学教授・工学博士 金丸 競

本講座は高分子物を取り扱う工業技術を高分子学の観点からできるだけ体系的にながめ、共通的な基礎理論に貫ぬかれるものは、かかるものとしていくつかの分野に分け、基礎理論はこれをできるだけ技術の中に織り込み、理論と実際との緊密した体系化を意図し、もって既存の技術の科学的基準を明示するに止まらず将来の技術の開発に資せんとするものである。3) 以下各巻、とくに 4) ないし 13) においてはそれぞれの分野の技術に直結する高分子基礎理論はこれを概説するが、1), 2) では実際技術にとらわれることなく高分子の化学および物理に関し、その学の意義を説きその精髓を伝える。3) は化学的にみて、高分子製造工業におけるけだし最も核心的な問題としてとくにこの巻を別にして講述する。

4) の I, II では高分子溶液をめぐる基礎理論を述べ、これを取扱う賦形(紡糸および成膜)法の原理および操作を詳述する。5), 6) では熱の塑性(線状)高分子物に関し、その熱的挙動および変形に関する基礎理論を詳述、これを取り扱う各種成形加工法の原理を述べてその基準を明示する。7), 8) は橋かけないし三次元重合物にかかるもので、「ゴム」および「熱硬化性樹脂」についてはともに高分子学としても、賦形操作としてもそれぞれ特異で、かつ実際の意義の上からも巻を別にして講述するを適當と考える。9), 10) は接着、積着、コーティング、塗装、印刷インキなど高分子材料に施与し、複合する特殊な成形ないし加工技術にかかり学問的にも異相界面の問題を取り扱う特異な分野に属している。11) I, II では各種成形材料の特性を明らかにし、4) ないし 10) 巻で原理的に講述した各種成形法に関し、その実際の成形技術および機械についてさらに具体的に詳述する。

12) は染色、サイズ加工、樹脂加工、抄紙など、主として湿潤加工技術にかかるもので、高分子物の関与する膨潤、浸透、拡散、吸着、多孔質組織内でその橋かけ、硬化反応など、これら技術に普遍的な基礎理論のもとに体系的に論述する。

13), 14) では各種の材料ないし製品の重要な工学的性質(数値表を付す)ならびにその試験法についてのべる。15) では高分子における放射線の応用の問題が刻下の重要な課題として、また加工法に、あるいは製品の品質改良に将来の画期的発展の予想される分野に属するものと考え、巻を別にし、ここにこれを詳述する。以上のように 4) から 12) では、高分子工業技術を、主として高分子物の関与するその特異な成形加工操作に主眼を置いて講述するがこれを、原料から製品に至る一般の工学的問題として、多少前諸巻とその性格を異にするが、特に重要な 16) 高分子製造の化学工学, 17) 高分子工業プラントの問題につき、それぞれ講述して「高分子工学講座」としての本企画の完璧を期したい。

18) は現在高分子が応用されている分野について述べると共に、将来さらに開発を予想される各方面について示唆を与えたい。

序

「高分子工学講座第4巻」(I) 編集幹事長

東京工業大学助教授・工学博士 河合 徹

近ごろ polymer characterization ということが盛にいわれる。

“New method of polymer characterization” という本が出版されてから数年もたたぬうちに “Newer method of polymer characterization” と題した本が出た一事をとってみても characterization の重要性が認識されてきたことが明かである。characterization と直接関係の深い高分子溶液論もこの意味で一つの転期を迎え、高分子科学もようやく分子定数を基礎として、その物性を論ずる体系化の緒についた感がする。

低分子物質では長年にわたる膨大な研究成果の蓄積をもとにして、たとえば International Critical Table に見るように温度、圧力、濃度などの異なる諸種の条件下での種々の物性値が多く物質について与えられている。これら物質を構成する分子は全く均一であるから、物性値はそのまま分子定数とみなされ、純度を厳密に問題としないかぎり、たとえば食塩はどこの製品でも同一である。これに反して高分子物質はいわゆる homopolymer でも分子量の異なる分子種の混合物であるから、諸種の物性は平均分子量および分子量分布によって異なり、化学構造を決めたからといって、そのポリマーに特有な分子定数を与えるとはいえない。たとえばポリエチレンといっても各社製品で著しくその物性が異なるのは、自明のことであろう。

近年 living polymerization によって単一分散あるいはそれに近いポリマーが得られるようになり、これを用いて諸種の物性を種々の分子量について丁寧に測定し、分子量依存性を実験式で表わせば、International Critical Table にポリマーの名が挙るのも夢ではなくなるかも知れない。また、sequence length の規定されたブロックコポリマー、グラフト鎖の長さの規定されたグラフトコポリマーなども合成できるようになってきた。とにかく characterization に適当な試料ポリマーも得られ、方法論も出そろったといった現状である。

本巻では紡糸および製膜の基礎として分子量および分子量分布、高分子の形態、溶解性、相平衡の諸問題をとり上げたが、前二者はまさに polymer characterization の基礎および方法論である。編集幹事の留学その他の理由で本巻企画後すでに、3年を要してしまったため各方面に御迷惑をおかけし、とくに大分前に御執筆下さった方々には誠に申し訳ないのであるが、新しいデータ

加えていただいたり、文献を加えたりしていただいて最新のデーターをもちこんだつもりである。勝手をいわしていただければ、出版がおくれてむしろ polymer characterization が盛になろうとするちょうどよい時機に出版できることに本書の意義が加わったと思っている。

分子量分布では測定法を中心とし、最近発展しつつある カラム法、超遠心法、G.P.C 法を含めたし、分子量分布と物性の関係なども従来の本にはまとめられていないものである。高分子の形態でも新しい測定法も加えて述べ、最近ようやく研究の進んで来た分枝高分子、共重合体、立体特異性高分子、高分子電解質などについてその分子形態を論じて polymer characterization の方法論や基礎資料を提供している。溶解性、相平衡は紡糸および製膜技術の基本であり、古くて新しい問題であるが、とくに実際工業と密接に関係する溶解過程まで論じているのが本書の特長である。

各執筆者はその専門分野での第一人者であるので、執筆者の意向を重視して存分に筆をふるっていただいたつもりであるが、反面本巻に流れる一本の線がなかったり、種々の点で不統一のそしりがあるかも知れない。polymer characterization が単に他社製品の試験、追隨に終ることなく、要求される物性を示す新高分子の合目的的な合成にまで発展する日を夢みて、本書が polymer characterization を必要とする研究者、技術者、および紡糸製膜技術などの基礎としての溶解性、相平衡の問題に直面され、あるいは興味をもっておられる方々にいくらかでもお役に立てば幸これに過ぐるものはない。

第4巻 化学繊維の紡糸とフィルム成形(I)

執筆者

所 属	氏 名	担 当 項
東京工業大学(工)	河 合 徹	1.1, 3.2, 4.1~3
三菱レーヨン(株)(大竹研)	山 田 信 夫	1.2, 1.3.2
倉敷レイヨン(株)(研)	大 柳 康 治	1.3.1
岡山大学(数)	岩 知 道 正	1.3.2
信州大学(織)	松 田 英 臣	1.3.2
倉敷レイヨン(株)(研)	梶 谷 浩 一	1.3.2
旭化成工業(株)(織研)	上 出 健 二	1.4
東京教育大学(理)	鐸 木 啓 三	2.1
北海道大学(理)	三 宅 康 博	2.2
京都大学(工)	中 島 章 夫	2.3
東京女子大学(文理)	島 喜 美 子	2.4
大阪工業技術試験所	永 井 和 夫	2.5
名古屋大学(工)	永 沢 満	2.6
名古屋大学(工)	高 橋 彰	2.6
九州大学(工)	尾 山 外 茂 男	3.1
東洋製紙東洋綱紙(株)(総合研)	岸 本 昭	3.3
電気通信研究所	岡 本 宏	4.4

(執筆順)

目 次

1. 分子量および分子量分布.....1

1.1 平均分子量..... 1	1.3.1 カラム法.....24
1.1.1 数平均分子量..... 2	1.3.2 器械法.....76
1.1.2 重量平均分子量..... 2	(A) 濁り度法.....76
1.1.3 平均分子量の性質..... 4	(B) 超遠心法.....93
1.1.4 粘度平均分子量..... 5	(C) 拡散法..... 121
	(D) G.P.C.法..... 144
1.2 分子量分布表示法..... 7	1.4 分子量分布と物性.....163
1.2.1 分子量分布の一般的表示... 8	1.4.1 希薄溶液物性..... 164
1.2.2 分布の特徴を示す統計量...11	1.4.2 濃厚溶液と熔融物性..... 197
1.2.3 分子量分布の関数表示.....15	1.4.3 結晶化と融解..... 207
1.3 分子量分布測定法.....24	1.4.4 固体物性..... 210

2. 高分子の形態.....225

2.1 高分子鎖の統計.....225	2.3.3 分枝分子の分子量分布... 298
2.1.1 立体配置と立体配座..... 225	2.3.4 分枝高分子の形態..... 301
2.1.2 Configuration の統計... 227	2.3.5 分枝高分子の分子量と極限粘度数の関数..... 306
2.1.3 Conformation の統計... 236	2.3.6 分枝高分子の溶隔粘度... 311
2.1.4 配座の統計と溶媒..... 241	2.4 共重合体の形態.....315
2.2 分子形態の測定法.....244	2.4.1 共重合体の分子構成と分子形態..... 315
2.2.1 高分子溶液の光散乱..... 245	2.4.2 溶液中における共重合体分子の形態..... 317
2.2.2 高分子溶液のX線小角散乱..... 259	2.4.3 共重合体の分子構成に関する研究..... 336
2.2.3 固有粘度..... 268	2.5 立体特異性高分子の形態...342
2.2.4 鎖状高分子の理想配位での拡がりの求め方..... 275	2.5.1 $\langle r^2 \rangle$ とその温度依存性 344
2.2.5 ポリペプチドの二次構造の決定について..... 280	2.5.2 $\langle r^2 \rangle$ の計算..... 345
2.3 分枝高分の形態.....293	2.5.3 二、三の応用例..... 354
2.3.1 分枝分子の特性..... 293	2.5.4 結語および注意..... 368
2.3.2 分枝高分子の分類..... 296	

2.6	高分子電解質の溶液中に おける形態	373
2.6.1	高分子イオンの形態変化	374
2.6.3	中性塩添加系〔I〕	379

2.6.3	中性塩添加系〔II〕	393
2.6.4	高分子電解質 —濃厚塩系	402
2.6.5	無塩系	408

3. 溶解性.....415

3.1	高分子溶液の熱力学	415
3.1.1	高分子溶液の特徴	415
3.1.2	溶液の統計熱力学	416
3.1.3	高分子溶液の混合自由エ ネルギー	424
3.1.4	相平衡	436
3.2	Solvent Power	440
3.2.1	高分子溶媒相互作用係数 χ_1	441
3.2.2	Solubility Parameter	444
3.2.3	極性高分子溶媒間の相互 作用	452

3.2.4	縮合溶媒の Solvent Power	453
3.3	高分子の溶解過程	457
3.3.1	拡散係数の意義	457
3.3.2	膨潤過程	459
3.3.3	溶解速度	460
3.3.4	膨潤層	463
3.3.5	拡散係数	470
3.3.6	溶解速度と高分子の分子 量	472
3.3.7	溶解速度と溶媒	474

4. 相平衡.....477

4.1	二成分系	477
4.1.1	高分子—液体系	478
4.1.2	高分子—気体系	488
4.1.3	高分子—低分子固体 (結晶)系	489
4.1.4	架橋高分子の膨潤	492
4.1.5	分子形態と相平衡	496
4.1.6	高分子—高分子系	502
4.2	三成分系	504
4.2.1	高分子2—高分子3 —液体1系	505
4.2.2	高分子3—液体1 —液体2系	510
4.2.3	高分子—混合溶媒系の浸 透圧	518

4.2.4	架橋高分子3—液体1— 液体2系	522
4.3	高分子多分散系の溶解度	524
4.3.1	非晶性高分子の分別理論	525
4.3.2	結晶性高分子の分別理論	534
4.3.3	二種液体への高分子の 分配を利用した分別	541
4.4	結晶性高分子—溶媒系	542
4.4.1	融点降下の理論と実験	544
4.4.2	相平衡の形と相互作用エ ネルギー密度	548
4.4.3	多分散系	548
4.4.4	希薄溶液からの相分離	551

1 分子量および分子量分布

1.1 平均分子量

近ごろ polymer characterization ということが盛んにいわれるようになったが、高分子科学もようやく分子定数を基礎としてその物性を論ずる体系化の緒についた感がする。

低分子では長年にわたる多数の研究成果の蓄積をもとにして、たとえば International Critical Table に見るように温度、圧力、濃度などの諸種の条件下での物性値が多く物質について与えられている。これら物質を構成する分子は全く均一であるから、物性値はそのまま分子定数とみなされる。

これに反して高分子物質はいわゆる homopolymer でも分子量の異なる分子種の混合物であるから、諸種の物性は分子量範囲および分子量分布によって異なり、化学構造を決めたからといってそのポリマーに特有な分子定数を与えるとはいえない。近年 living polymerization によって、かなり分子量均一に近いポリマーが得られるようになったが、必ずしも単一分散とはいえないのがふつうであるし、たとえ単一分散であっても種々のポリマーについて種々の分子量について諸種の物性を測定するのは大変な労力を要するから、その分子量依存性を実験データから実験式で表わすにしても、International Critical Table にポリマーの名が挙るのはまだ遠い将来といわねばなるまい。

さらに工業的に用いられる高分子物質は分子量分布をもった混合物であり、厳密には多成分系である。これを高分子物質の多分子性 (Polymolecularity) という。分子量が異なればその分子物性はもちろん厳密には末端基の密度の相異で分子の化学構造も異なるはずだからである。共重合体では分子によって共重合組成まで異なる。生体が高分子である必然性の一つはこの多様性が要求されるためであろう。以上のことから高分子物質の characterization の第1歩はその分子量、さらに分子量分布をきめることであることが明らかであろう。分子量といっても分布をもっているから何らかの平均量をとって表わさねばならない。たとえば数平均分子量 $\overline{M}_n$ 、重量平均分子量 $\overline{M}_w$ 、Z-平均分子量 $\overline{M}_z$ などである。これら諸量は次のように定義される。

1.1.1 数平均分子量 (Number average molecular weight)

$$\overline{M}_n = \sum_i M_i N_i / \sum_i N_i \quad (1.1.1)$$

ここに, N_i は分子量 M_i である分子の数である. 数平均重合度で示せば

$$\overline{P}_n = \sum_i P_i N_i / \sum_i N_i \quad (1.1.2)$$

となる. 数平均分子量は測定される物性値が高分子の数に直接関係するようなばあいには平均値として求められる分子量であり, 最も基本的な意味における平均分子量である. 氷点降下法, 沸点上昇法, 浸透圧法など熱力学的ないわゆる colligative properties から得られるものや化学的分析などによる末端基法によって得られるのはこの分子量である.

浸透圧 π を例にとって, それから得られる平均分子量が数平均分子量 $\overline{M}_n$ であることを証明しておこう. π は一般に

$$\pi = (RT/V_1) (-\ln a_1) \quad (1.1.3)$$

与えられる. ここに R はガス定数, T は絶対温度, V_1 は溶媒の分子容, a_1 は溶媒の活量である. 溶媒および溶質のモル分率をそれぞれ N_1 および N_2 とすると, 溶液が十分希薄であるとき, $a_1 = N_1$ であり N_1 は 1 に近いから,

$$-\ln a_1 \cong 1 - N_1 = N_2 \quad (1.1.4)$$

となる. 多成分系では

$$N_2 = \sum_i N_i \quad (1.1.5)$$

であり, 希薄溶液では

$$N_2 \cong V_1 \sum_i C_i / M_i \quad (1.1.6)$$

となる. ここに C_i は分子量 M_i なる成分の濃度 (g/cc) である. したがって

$$N_2 \cong CV_1 / \overline{M}_n \quad (1.1.7)$$

となる. ここに $C = \sum_i C_i$ である. $(\overline{M}_n = C / \sum_i (C_i / M_i))$

(1.1.7) 式を (1.1.4) 式に代入し, これをさらに (1.1.3) 式に代入すると,

$$(\pi/C)_{C \rightarrow 0} = RT / \overline{M}_n \quad (1.1.8)$$

が得られる.

1.1.2 重量平均分子量 (Weight average molecular weight)

測定される物性値が高分子の数ではなく, 重量に関係するようなばあいには求められる分子量であり, 次式で定義される.

$$\overline{M}_w = \sum M_i^2 N_i / \sum M_i N_i \quad (1.1.9)$$

同様に重量平均重合度 $\bar{P}_w$ は

$$\bar{P}_w = \sum_i P_i^2 N_i / \sum_i P_i N_i \quad (1.1.10)$$

で与えられる。重量平均分子量は光散乱によるふつうの方法、沈降速度法、拡散法などによって得られる。¹⁾ 光散乱を例にとりて重量平均分子量を与えることを示そう。

粒子が光の波長に比して小さいとき、濁り度 τ は希薄溶液において次式で与えられる。

$$\tau = HCM \quad (1.1.11)$$

ここに

$$H = (32\pi^3/3\lambda^4 N) n_0^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)_0^2$$

で、 λ : 光の波長, N : アボガドロ数, n_0 : 溶媒の屈折率, $\left(\frac{dn}{dc} \right)_0$: 希薄溶液の屈折率の濃度依存性を示す。¹⁾ 多分散系では、分子量 M_i の分子による濁度を τ_i とすると

$$\tau = \sum_i \tau_i \quad (1.1.12)$$

であり、 $\left(\frac{dn}{dc} \right)_0$ は分子量によってほとんど変わらないと考えられるから、(1.1.11) 式と同様に

$$\tau = H \sum_i C_i M_i \quad (1.1.13)$$

とかける。したがって

$$\tau = HCM_w \quad (1.1.14)$$

であり、濁り度から求められる平均分子量は重量平均である。自乗平均分子量 $\bar{M}^2$ は

$$\bar{M}^2 = \sum_i N_i M_i^2 / \sum_i N_i \quad (1.1.15)$$

で定義されるから、(1.1.1) および (1.1.9) 式と組合せると、

$$\bar{M}^2 = \bar{M}_w \bar{M}_n \quad (1.1.16)$$

自乗平均分子量の平方根 (root-mean-square molecular weight) を $\bar{M}_{rms}$ とすると、

$$\bar{M}_w / \bar{M}_{rms} = \bar{M}_{rms} / \bar{M}_n \quad (1.1.17)$$

となる。すなわち $\bar{M}_{rms}$ は $\bar{M}_w$ と $\bar{M}_n$ の幾何平均である。

1) たとえば、尾山外茂男：“高分子実験学講座”，6, p. 181 (共立出版) 1958.

1.1.3 平均分子量の性質

Z-平均分子量は

$$\bar{M}_z = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i} \quad (1.1.18)$$

で定義され、現在のところ実験的に求め得る最も高次の平均分子量である。これは沈降平衡の実験から求められる。¹⁾ 表 1.1.1 に分子量決定に用いられる諸種の方法とそれより求まる平均分子量の種類、および測定可能な分子量範囲を示しておく。

表 1.1.1 分子量決定に用いられる諸種の方法と、それより求まる平均分子量の種類および測定可能な分子量範囲

方 法	平 分 子 均 量	測定可能な 分子量範囲	方 法	平 分 子 均 量	測定可能な 分子量範囲
末端基定量	$\bar{M}_n$	$M < 5 \cdot 10^4$	光 散 乱	$\bar{M}_w$	$M > 10^4$
電子顕微鏡	$\bar{M}_n$	$M > 10^6$	X線小角散乱	$\bar{M}_w$	$M < 10^4 - 10^5$
浸透圧	$\bar{M}_n$	$2 \times 10^4 < M < 10^6$	沈 降 拡 散	$\bar{M}_n, \bar{M}_w$	$M > 10^5$
Vapor pressure osmometry	$\bar{M}_n$	$M < 2 \times 10^4$	沈 降 平 衡	$\bar{M}_z$	$M > 10^5$
氷点降下および沸点上昇	$\bar{M}_n$	$M < 10^3 - 10^4$	粘 度	$\bar{M}_v$	全範囲
			融 液 粘 度	$\bar{M}_w$	—

(1.1.1), (1.1.9) および (1.1.18) 式から明らかなようにより高次の平均分子量ほどより大きい分子量区分の量が敏感に効いてくる。例えば分子量10,000と100,000の成分を等量混合したばあい、数平均は低分子量成分が鋭感に効くから18,200であるが、重量平均は逆に高分子量成分に敏感で55,000となる。もちろん、単分散分子では

$$\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z \dots\dots$$

であるが、少しでも分子量分布をもっていると、

$$\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z < \dots\dots \quad (1.1.19)$$

となり、たとえば $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ の値が分布の広いもののほど大きく、分子量分布の幅の広さの一つの尺度として使われたりしている。

このような平均分子量の直接測定は必ずしも容易ではなく、また精度もよいとはいえなかった。数年前ごろには polymer characterization の意味では少なくとも二種類の平均分子量を測定していなくてはならないなどといわれていた。ある物性の測定値が理論の要請とく違うと、よくこれは多分分子量分布の影響

1) G. MEYERHOFF, G. V. SCHULZ: *Makromol. Chem.*, 7, 294 (1952)

響であろうなどといわれ、分子量分布がいわば一種のかくれみのに使われたりした。最近になって vapor pressure osmometer, high speed membrane osmometer の出現、超遠心機の改良など分子量測定技術が急速に進歩し、一方では living polymer など好適の試料も得られるようになって polymer characterization もようやく本格的な発展の緒についたわけであるが、分子量分布の問題は何時までもついてまわる。カラム法 (1.3.1 参照) など分別法も進歩したが、分別によっては厳密には決して単分散試料を得ることはできないのが「宿命」である。本当の characterization を行なうためには、試料の分子量分布を直接的に簡単に知ることが重要で、筆者なども長いことそのような方法を探ねあぐねていたが、¹⁾ 最近 gel permeation chromatography (G.P.C.) 法が開発され、このような夢をかなえてくれるようになりつつある。平均分子量の測定法については、すでに著書²⁾³⁾があるので、本巻では分子量分布に重点をおき、その表現法、測定法および、それが諸物性にいかに影響するかについて、現在までに得られた知見を述べ (1.2~1.4), 上記の G.P.C. 法についてもふれている (1.3.2d)。

1.1.4 粘度平均分子量 (Viscosity average molecular weight)

この平均分子量のみは直接測定されうる量でない点が上記の平均量と異質である。固有粘度が分子量をよく反映し、粘度測定が簡便で精度もよい点から、この平均量が常用されることとなったわけであろう。すなわち、あらかじめ分別によって分子量の均一性を高めたいいくつかの較正試料の固有粘度 $[\eta]$ と直接測定法である浸透圧、光散乱などによって求めた平均分子量との間に

$$[\eta] = K_n \bar{M}_n^a \quad (1.1.20)$$

あるいは

$$[\eta] = K_w \bar{M}_w^a \quad (1.1.21)$$

のような関係を仮定し、実験的に K_n あるいは K_w および a を求めておき、これらの値を用いて試料の $[\eta]$ から平均分子量を求める。このようにして求めた平均分子量が粘度平均分子量 $\bar{M}_v$ である。分別によって単分散試料が得られたと仮定すると、 $\bar{K}_n$ と $\bar{K}_w$ は完全に一致し、超希薄溶液の比粘度 η_{sp} は

1) 河合 徹, 吉村三郎: 高分子, *J.* 549 (1959)

2) “実験化学講座, 8, 高分子化学上”, (丸善) 1956.

3) “高分子実験学講座 6, 重合度の測定”, (共立出版) 1958.

$$\eta_{sp} = \sum_i (\eta_{sp})_i \quad (1.1.22)$$

で与えられ $(\eta_{sp})_i$ は分子量 i なる分子の比粘度への寄与である), (1.1.20) あるいは (1.1.21) 式と同様に, $(\eta_{sp})_i = [\eta]_i C_i = K M_i^a C_i$ (C_i はその分子種の濃度) であるから,

$$\eta_{sp} = K \sum_i M_i^a C_i \quad (1.1.23)$$

となる。超希薄溶液では

$$[\eta] = \eta_{sp}/C = K \sum_i M_i^a C_i / C \quad (1.1.24)$$

であり ($C = \sum_i C_i$), したがって

$$\bar{M}_v = \left(\sum_i W_i M_i^a \right)^{1/a} = \left(\sum_i N_i M_i^{1+a} / \sum_i N_i M_i \right)^{1/a} \quad (1.1.25)$$

となる。 W_i は i 分子種の重量分率である。例えば分子量分布が most probable な分布をもつ試料では,

$$\bar{M}_n : \bar{M}_v : \bar{M}_w = 1 : [(1+a) \Gamma(1+a)]^{1/a} : 2$$

となる。 $\Gamma(1+a)$ は $(1+a)$ のガンマ関数である。 a はふつう 0.50 から 1.00 の間の値をとるが, この分布のばあい, $a=0.50$ で $\bar{M}_v/\bar{M}_n=1.67$, $a=1.00$ では当然 $\bar{M}_w$ と一致し $\bar{M}_v/\bar{M}_n=2.00$ となる。このように $\bar{M}_v$ はより $\bar{M}_w$ に近いのがふつうである。

以上は K および a が単分散試料について得られたと仮定しての話であるが, 実際には分別によって単分散試料は得られない。このばあいの粘度平均分子量の性質については小寺¹⁾ によって明らかにされている。実験的に求められる $\bar{M}_v$ は校正に $\bar{M}_n$ を用いるか $\bar{M}_w$ を用いるかによって真の $\bar{M}_n$ より小さくなったり, 大きくなったりしてその程度は校正試料の不均一度のみに支配される。しかし, 分別試料の分子量分布の型式が異なると事情は極めて複雑である。河合ら²⁻⁴⁾ は K と a の関係を粘度理論から導いて, 分別試料の分布の影響をある程度実験結果から論ずることができる方法を提案している。

[東京工業大学 河合 徹]

1) 小寺 明: 科学, 27, 38 (1957)

2) T. KAWAI, R. NAITO: J. Appl. Polymer Sci., 3, 232 (1960)

3) T. KAWAI, K. KAMIDE: J. Polymer Sci., 54, 343 (1961)

4) T. KAWAI, E. IDA: Kolloid-Z., 194, 40 (1964)

1.2 分子量分布表示法

はじめに

すべての合成高分子物質、そしてまた大多数の天然高分子物質は広い範囲にわたった分子量をもつ分子種からなっている。したがって高分子物質は厳密な意味での単一化学種ではなくて分子量の異なる同族体の混合物である。そしてこの混合の割合を示す分子量分布は、高分子の種類によって一定といったような簡単な性格をもたず、高分子の生成、処理の条件によって非常に大幅に変化することが知られている。さらにまた分子量分布は高分子に存在する連鎖異性（直鎖状、分岐状の差異）位置異性（結合の方向の差異による頭一尾、頭一頭の異性）さらには光学異性、および幾何異性による分子構造上の複雑性を一層増加させている。このような複雑な混合物と見なされる高分子物質を一つの名称で呼ばなければならぬことは、現在の高分子生成反応が厳密な意味で同一分子量の高分子を作り得ない統計的な機構で行なわれており、かつ現在の高分子物質の処理技術（分子量その他の差異によって分離を行なう、いわゆる分別の技術）の分解能が高くないことの反映であろう。

一方、高分子物質の種々の性質は、かなり大きく分子量に依存しており、したがって混合物としての高分子物質の性質は構成分子のもつ性質の複雑な平均量の性格をもち多かれ少かれ分子量分布に依存する。（これに関しては1.4参照）それゆえ高分子物質の性質について正確な知識を得ようとすれば、当然その試料の分子量分布に関する知識が必要となり、少し誇張していえば分子量分布の指定のない性質の測定は厳密な意味での物性値とはなり得ない。

このような意味での分子量分布に関する知識の必要性は高分子工業において、とくに重要であると思われる。なぜならば高分子の科学的あるいは実験的研究においては、試料の分別処理を行なうことにより完全ではないまでも分子量分布の影響をほぼ無視できるようにすることが可能であるが、大量の高分子物質の精密な分別処理は技術的には非常に困難であるため工業的スケールでこれを行なうことができず、そのために工業的には常に分子量分布のある物質を取扱わねばならぬからである。

一方、分子量分布の測定法は、1.3にも述べられているように多数の原理に基づく方法が提案されており、それぞれの利用範囲をもっているが、不幸にして

測定の正確さ、迅速さ、使用機器の価格の低廉さなどの要求をすべて満した完全な測定法はすくない。しかも、これらの測定法においても分子量分布に対する何等かの仮定あるいは経験的な知識の採用を必要とするものが多いことは注意すべきことである。すなわち最も基本的と考えられる分別法による分子量分布決定においても分別物の分子量分布には多少の仮定を必要とする。¹⁾ また沈降平衡法あるいは拡散法による分子量分布の決定には分子量分布関数の仮定は不可欠といえる。^{注)}

このように見てくると分子量分布の表示の問題は、高分子の生成反応、処理技術(分別法だけでなく熱、光あるいは機械的な刺激による分子の崩壊反応を含めて)分子量分布測定法および高分子物質の性質などとの関聯において考察する必要があると思われる。ここではこのような関連に留意しながら分子量分布の一般的表示、分布の特徴を示すための統計量および分布関数の数学的表示などについて述べることにする。

1.2.1 分子量分布の一般的表示

分子量分布を表わすには、分子量 M_i 以下の分子種の全重量に対する重量分率を基礎とする積分重量分布 $G(M)$ と、 M_i なる分子量をもつ分子種の全重量に対する割合を示す微分重量分布 $g(M)$ を用いるのが最も普通である。

いま全重量を W_0 、 M_i なる分子量をもつ分子種の重量を W_i とすると $G(M)$ および $g(M)$ は次式で与えられる。

$$G(M) = \sum_{i=1}^i W_i / W_0 \quad (1.2.1)$$

$$g(M) = W_i / W_0 \quad (1.2.2)$$

高分子の分子量は一般に単量体あるいは構造基本体の分子量の整数倍の値をとり不連続であるから $G(M)$ 、および $g(M)$ はいわゆる離散型の分布である。しかし分子量範囲は通常十数万以上の範囲にわたっており基本体の分子量は高々数百であるから近似的には連続分布と考えることができる。したがって (1.2.1) (1.2.2) の定義は和を積分でおきかえて次のように書きかえられる。

$$G(M) = \frac{\int_0^M (dW/dM) dM}{W_0} = \frac{\int_0^M (dW/dM) dM}{\int_0^\infty (dW/dM) dM} \quad (1.2.3)$$

1) たとえば G. BEALL: *J. Polymer Sci.*, 4, 483 (1949), G.V. SCHULZ: *Z. Phys. Chem.*, B32, 27 (1936)

注) 分子量分布決定法の項を参照。