

高分子工学講座 4

高分子学会 編集

# 化学繊維の紡糸とフィルム成形 (II)

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 (II)

編集

東京大学 名誉教授  
理学博士

祖父江 寛

東京大学工学部教授  
工学博士

松崎 啓

東北大学非水溶液化学  
工学博士

村上 謙吉

東京大学工学部助教授  
工学博士

田畑 米穂

株式会社

地人書館

東京・牛込

高 分 子 工 学 講 座 4

化学纖維の紡糸と  
フィルム成形 (Ⅱ)

© 昭和40年10月11日 初版発行  
昭和44年 5 月 5 日 再版発行

|     |                |
|-----|----------------|
| 編 集 | 社団法人 高 分 子 学 会 |
| 発 行 | 株式会社 地 人 書 館   |
|     | 代表者 中 田 威 夫    |
| 印 刷 | 株式会社 秀峰美術社     |
| 製 本 | 富士製本株式会社       |

発 行 所 株式会社 地 人 書 館

〒112 東京都文京区後楽1-1-10  
私書箱 東京都新宿郵便局205  
電 話 (815) 4 4 2 2 (代)  
振 替 口 座 東 京 1 5 3 2 番

F121/122 (日 3-13/61-2)  
化学繊維の紡糸和膜的形成  
第 2 卷  
B000210

## 刊行の趣旨と編集の方針

「高分子工学講座」編集委員長

東京工業大学名誉教授・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、基礎理論はこれできるだけ技術の中に織り込み、理論と実際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」としての全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る意図のもとに追巻した。

## 序

「高分子工学講座第4巻」(Ⅱ) 編集幹事長

東京大学名誉教授・理学博士 祖父江 寛

紡糸および成膜は、プラスチックの成形とともに高分子賦形の一種で、大別して熔融式、乾式、湿式の三つに分けられる。熔融紡糸および熔融成膜はプラスチックの成形に近いので、便宜上第6巻に一括して記述することとなり、高分子溶液よりの乾式および湿式紡糸成膜を本巻で記述することとなった。

今日一般に行なわれている乾式紡糸、乾式成膜や湿式紡糸、乾式成膜には、きわめて濃厚な溶液が使用されており、たとえば酢酸セルロースのアセトン溶液は20~27%(重量)、ポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液は約25%(重量)、ポリ塩化ビニルのアセトン-二硫化炭素溶液は約30%(重量)、塩化ビニル60とアクリロニトリル40の共重合体のアセトン溶液は約20%というような濃厚溶液が乾式紡糸に用いられている。また、PVAの約15%水溶液、ポリアクリロニトリル(少量の酢酸ビニルなどとの共重合体)の約18%ジメチルアセトアミド溶液、またはロダン塩水溶液、8~12%セルロース濃度の銅安溶液、5~9%のセルロース濃度のセルロースザンテート-アルカリ水溶液などが湿式紡糸に用いられる。このような濃厚溶液では、溶質高分子相互間の相互作用のない希薄溶液とはその物性が著しく異なる。一般に高分子溶液はいわゆるコロイド性を示し、粘度は濃度が上昇すると顕著に急増し、重合度の高いものはことにこれが著しい。濃厚溶液では構造粘性が発現し、粘弾性を示し、チクソトロピー(thixotropy)やダイラタンシー(dilatancy)を示すものがあり、非ニュートン流動をなすなどの特別な物性があらわれる。

それゆえに本書では濃厚溶液の基礎論を論じた後に、紡糸製膜総論、およびその各論を論述することにした。

なお、本巻の1部は約3年前に脱稿したものもあり、その後、関連する多くの新しい文献、研究結果もあるが、これらを考慮して再整理するには多くの日時を必要とし、かつまた校正も短時日に迫られているので、止むを得ず、脱稿当時の状態のままで掲載した。いずれ機会を得て補遺補足を期すつもりである、御諒承をお願いする。

## 第4巻 化学繊維の紡糸とフィルム成形(Ⅱ)

### 執筆者

| 所 属                      | 氏 名     | 担 当 項                      |
|--------------------------|---------|----------------------------|
| 富士写真フィルム(株)足柄工場          | 竹 中 治 夫 | 1.1                        |
| 東北大学 非水溶液化学研究所           | 村 上 謙 吉 | 1.2                        |
| 成蹊大学(工)                  | 祖 父 江 寛 | 2.1                        |
| 名古屋工業大学(工)               | 長 野 正 満 | 2.2.1, 2.2.4, 3.1.4, 3.2.3 |
| 東京工業大学(繊維化学)             | 滝 澤 章   | 2.2.2, 2.2.3, 2.2.5        |
| 京都大学 化学研究所               | 辻 和 一 郎 | 2.2.6, 2.2.7               |
| 東洋レーヨン(株)                | 向 山 定 孝 | 3.1.2                      |
| 旭化成工業(株)繊維研究所            | 栗 田 洵   | 3.1.1                      |
| 日本大学(工)                  | 片 山 將 道 | 3.1.3, 3.2.2               |
| ダイセル(株)中央研究所             | 齋 藤 秀 雄 | 3.2.1                      |
| ダイセル(株)網干工場 <sup>1</sup> | 宇 田 和 夫 | 3.2.1                      |
| 帝人(株)繊維加工研究所             | 標 葉 二 郎 | 3.2.4                      |
| 旭化成工業(株)合纖開発部            | 藤 崎 誼 達 | 3.3                        |
| 小西写真工業(株)化学研究所           | 中 村 孝 一 | 3.4.1                      |
| 東京セロファン紙(株)企画室           | 高 橋 儀 作 | 3.4.2                      |

(執筆順)

# 高分子工学講座

編集委員長

東京工業大学名誉教授 工学博士 金 丸 競

編 集 委 員

|                                 |     |     |
|---------------------------------|-----|-----|
| 九州大学名誉教授 工学博士                   | 秋 吉 | 三 郎 |
| 東北大学教授 工学博士                     | 天 笠 | 正 孝 |
| 高分子学会常務理事                       | 荒 井 | 溪 吉 |
| 名古屋大学教授 工学博士                    | 石 井 | 義 郎 |
| 山口大学教授 工学博士                     | 市 川 | 禎 治 |
| 東京都立大学教授 理学博士                   | 岡   | 小 天 |
| 東京工業大学名誉教授 工学博士                 | 金 丸 | 競   |
| 東京工業大学名誉教授 工学博士                 | 神 原 | 周   |
| 京都大学名誉教授 工学博士                   | 櫻 田 | 一 郎 |
| 東京大学名誉教授 理学博士                   | 祖父江 | 寛   |
| 富山大学教授 工学博士                     | 野 路 | 末 吉 |
| 北海道大学教授 工学博士 <small>(故)</small> | 古 市 | 二 郎 |
| 大阪大学教授 工学博士                     | 村 橋 | 俊 介 |

(五十音順)

# 目 次

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 1. 濃厚溶液の基礎論            | 1   |
| 1.1 物 性 (I)            | 1   |
| 1.1.1 高分子濃厚溶液物性研究の意義   | 1   |
| 1.1.2 液体の構造模型          | 2   |
| 1.1.3 比重 (比容積)         | 4   |
| 1.1.4 熱膨張係数            | 8   |
| 1.1.5 熱伝導率             | 9   |
| 1.1.6 蒸気圧              | 10  |
| 1.1.7 蒸発の仕事関数          | 15  |
| 1.1.8 その他の物性           | 19  |
| 1.2 物 性 (II)           | 21  |
| 1.2.1 高分子濃厚溶液のレオロジ     | 21  |
| 2. 紡糸, 製膜総論            | 79  |
| 2.1 緒 論                | 79  |
| 2.1.1 紡糸, 製膜原論         | 79  |
| 2.1.2 紡糸製膜原液に要求される性質   | 80  |
| 2.1.3 紡糸, 製膜過程と構造の形成   | 83  |
| 2.1.4 後処理過程と構造および性能の変化 | 88  |
| 2.2 総 論                | 93  |
| 2.2.1 溶 解              | 93  |
| 2.2.2 熟 成              | 111 |
| 2.2.3 ろ 過              | 116 |
| 2.2.4 脱 泡              | 126 |
| 2.2.5 紡 糸              | 130 |
| 2.2.6 延 伸              | 157 |
| 2.2.7 熱 処 理            | 169 |
| 3. 紡糸, 製膜各論            | 181 |
| 3.1 湿式紡糸               | 181 |
| 3.1.1 ビスコース法レーヨン       | 181 |
| 3.1.2 銅安法レーヨン (キューラ)   | 207 |
| 3.1.3 アクリル系合成繊維        | 235 |
| 3.1.4 PVA系合成繊維         | 248 |
| 3.2 乾式紡糸               | 269 |
| 3.2.1 アセテート            | 269 |
| 3.2.2 アクリル系合成繊維        | 293 |
| 3.2.3 PVA系合成繊維         | 300 |
| 3.2.4 塩化ビニル系合成繊維       | 309 |
| 3.3 特殊ポリマーの紡糸          | 327 |
| 3.3.1 スパンデックスの紡糸法      | 327 |
| 3.4 製 膜                | 334 |
| 3.4.1 乾 式              | 334 |
| 3.4.2 湿 式              | 345 |

# 1. 濃厚溶液の基礎論

## 1.1 物 性 (I)

### 1.1.1 高分子濃厚溶液物性研究の意義

高分子および、その溶液の研究は、まずコロイド化学として粘度、ゲル化などその特異現象に注意が払われたとあってよからう。次いで合成化学者によって種々の合成高分子物質が生成されるに伴い、その分子種の特異的性質を整理する立場から主として“a molecule”に対する理解の方法として、希薄溶液の研究が行なわれてきた。これらはいずれもそれぞれの立場において、今日の高分子科学を推進してきたことは明白である。

一方、高分子物質の応用および製品の製造という立場からみると、高分子物質の巨視的性質、一つのあるいはまた混合した相としての性質が、その技術の基礎となっていることが大部分であるのもみのがせない事実である。このギャップのゆえに、ややもすると製造現場では、現在の高分子科学の体系とまったく隔離された、個人的憶説が行なわれたり、一方、一応高分子科学の教科書を学んだ人間は、その微視的知見から巨視的現象を直ちに説明しようとして、独断におち入ってしまうことは、しばしばあることである。紡糸、製膜の場合、高分子濃厚溶液の大量の変化を、日々相手にするのであるから、その基礎的知見を整理、修得しておくことは、製造技術の開発、製造工程における諸現象——それはしばしば工程故障として現われるが——を理解し、これに対処するのに有用であることは自明であろう。これは新物質の合成とか、新プラントの建設というような華々しさはないが、これがその工場技術者の一般的教養として浸透した場合、その工場の製造技術の深い質的な力となって、諸判断の着実に反映すると確信している。

これらの物性研究は、一方、高分子濃厚溶液物性論の実験的研究としての意味をもっており、一般論としての高分子溶液物性論は、だいたいの見通しを完了してしまった、という意味で基礎研究者の興味を中心であった時代は過ぎたようであるが、各論的研究としては、まだ体系立っているとはいえない状態であろう。各製造会社研究機関で、これらの各論的研究が細部にわたって行なわ

れてよいであろうと思う。

これらの物性論は、単に基礎的、科学的研究という意味に止まるものではない。物性論が微視的構造と、巨視的現象を結びつけて理解しようとする学であるので、製造上の種々の巨視的現象を微視的に理解するための有用な武器となるのである。ここに物性論的化学工学への実際的な道が創られてゆく。

日々の巨大な生産という実験の中から、それゆえにそれに対し、有用な一つの科学的方法が築かれる可能性がある。高分子濃厚溶液の物性中、最も特徴的現象を示すレオロジー、相変化の二つは次節以下でまとめて論ぜられるので、この二つを除いた一般物性について、本節では取扱うこととする。したがって、その内容は比重などの化学量論的なものと、蒸気圧を中心とした熱力学的問題が中心となろう。

### 1.1.2 液体の構造模型<sup>1)</sup>

高分子溶液論の体系的詳述は本講座の他の巻に、また本巻の次の章、節にあるから省略するが、ここでは、以下の筆者の所論の立場を明らかにするのに必要な最低限を重複をいとわず述べておきたい。このことは、通常高分子溶液の統計熱力学の記述のさい、省略されている場合が多いので、これを補う意味も含めたつもりである。

いうまでもなく、高分子溶液はそれ自身液体であるから、液体論の概要を知っている必要がある。また高分子自身が連結されたセグメントであるから、その特徴も知っておくことが大切であろう。後者は高分子希薄溶液の諸特性としてしばしば取り扱われるので、これを聞く場合が多いが、液体論については、これが高分子溶液論の一つの背景となっており、また高分子濃厚溶液の諸物性を理解するに必要な割に、前述のように一般的な高分子教科書には記述がないのが通常である。もちろん液体論自身も完璧な完成度に達しているわけではないが、それにもかかわらず高分子濃厚溶液の物性を理解する上に有用な模型であるということができよう。

正統的物理学の立場からは、模型的方法はなるべく排除したいとするのではあるが、実在の物質を取扱う物性論では、いかに要を得た模型的方法を用いるかが、その研究技術のポイントとなるといってよからう。その意味で、ここで

1) 戸田盛和：“液体構造論”（共立出版）1947。

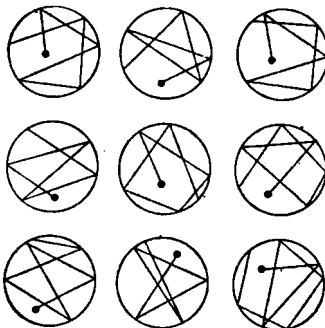
は、籠模型と空孔理論の概念を紹介しておこう。

(A) 液体の構造 液体の研究には固体から近似してゆく考え方と、気体から近似してゆく考え方との二つの研究方法がある。しかし、その分子の充てん度からみると、固体に近いことが明白である。それゆえ、くずれた固体という考え方をとることとなる。このことは液体のX線回折像によっても知られることで、水銀などに関する研究結果から、液体中では一つの分子(原子)に着目すると、統計的な意味で、その分子を中心に約11の分子が配列していると考えることができる。しかし、この個数も平均的なもので、時刻により位置により、離合集散が行なわれ、また、平均位置も変動していて常ではない。こうした状態が液体の実態であると考えられている。

しかしこのままでは、固体論における完全な秩序、気体論における完全な無秩序の、いずれもない中途半端な姿なので理論の立て方が困難となってしまう。そこで、液体論では、この秩序と無秩序を共存させる苦肉の模型を考えることが行なわれる。

(B) 籠模型 (cage model) 液体中の一分子に着目すると、他の全分子がこの分子に作用している分子間力のポテンシャルの場を考えることができる。これは井戸のようなポテンシャルの場であって、この中央付近では分子は完

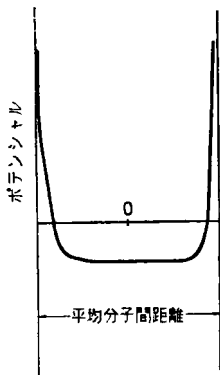
全気体と同様に自由に運動できるが、少し平均分子間距離に近づくとき大きなポテンシャルこう配にぶつかってしまうと考える。ちょうど液体の個々の分子は平均ポテンシャルという籠の中に入っている籠の



籠が規則正しく配列しており、その籠の内に無秩序状態があると考える。

図 1.2 液体の籠模型

鳥だと考えるのである。この籠の大きさから鳥の大きさ(分子の実体積)を差し引いた体積を、自由体積 (free volume) といっている。このような籠が秩序正しく配列していると考え、液体の模型と



液体中の1分子に着目すると、他の液体分子(主として最近接分子)によって形成されるポテンシャルの谷の中を、完全気体のように運動していると考ええる。

図 1.1 籠模型におけるポテンシャル

するのが籠模型である。この模型は液体中の音速の説明、熱伝導の説明に有用さを示している。また比熱についてもかなりよい一致を与えている。高分子溶液の場合は、その濃度によって自由体積が変わること、平均分子間距離もそう考えるのが自然であるなどの問題がある。

(C) 空孔理論 これに対して、液体の空孔理論という考え方がある。これは固体と同様な格子構造を考え、液体はその分子と空孔の合金であるという考え方である。これは高分子溶液の統計熱力学の模型とも同一である。この方法によると、臨界現象は空孔の著しい増大であると考え、表面張力は空孔の表面層への吸着であると説明する。

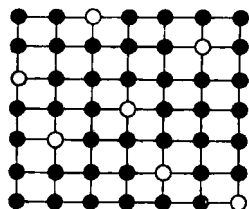
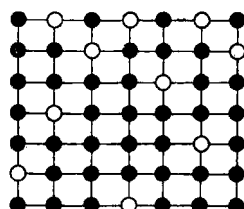


図 1.3 液体の空孔模型

図 1.4 空孔の液体表面  
への吸着(表面張力)

高分子溶液の統計熱力学では液体の空孔数の変化がないものとするれば、空孔があってもまったく変化しないけれども、濃度などによって空孔が変化するとすれば多くの異

なった結果がでるはずである。

### 1.1.3 比重(比容積)<sup>1)</sup>

(A) 比容積の化学量論 巨視的にみれば、比重や比容積は、単に物質の体積・重量換算係数に過ぎないけれども、微視的にみれば、分子充てん度が直接的に現われる巨視量としてきわめて示唆に富んだ物性値である。

有機化合物では分子容の加成性の成立が認められているが、これは主原子価結合においても加成性を示すことを意味している。二種物質を混合した場合にも当然加成性が成立つと期待されるが、このような分子間相互作用の方が、場合によっては偏差が大きいかも知れない。

高分子物質も有機化合物であるので、当然分子容の加成性が成立するはずである。便宜のため、高分子物質の場合はその単量体を単位として考えることがよいと考える。この分子容は、またX線解析による単位胞と比較してみることができるであろう。高分子物質の転位の問題に関連して行なわれるディラトメ

1) 竹中治夫：高化，2，501 (1954)

トリーは、本来こうしたことに基づいているのであるが、高分子溶液の場合は、高分子自身の問題と溶媒の問題とが入りこんでいる点に複雑さがある。

(B) 比容積の測定 揮発性溶媒を用いる場合、下手をすると液濃度が不明になるので、筆者はメスフラスコを用いることにしている。25cc のメスフラスコに試料をとり、所定の乾燥を行ない精秤し、これに精製溶媒を加え、数日間、ときどき振とう溶解する。このとき溶媒を追加して溶媒の揮発を補う。測定の際は、あらかじめ測定温度より多少低目にしておき、所定温度に合わせて、刻線以上の分を除去し体積を合わせる。濃度は除去前の重量で定める。

かなり高濃度の測定は、上法によりなるべく高濃度の試料を作り、これをきわめて徐々に濃縮する。このさい、下手をするとフラスコが破損する。これを防ぐには適当な肉厚のメスフラスコを選ぶことと、あまり急速に乾燥させないように注意する必要がある。所望の濃度に達したならば刻線まで水銀を追加し、実体積を求める。この場合、水銀の比重は実測した方がよい。水銀を酸洗、蒸留したものでも数表と合わぬことがある。溶媒の比重も数表となかなか合わないものである。アセトンの場合、NaI との付加化合物を作り、その結晶を加熱留出させ、計量法により検定した温度計を用いた場合

$$\text{B.P. } 55.8^{\circ}\text{C, } d_4^{25} \text{ } 0.7853 \quad n_D^{20} \text{ } 1.3570$$

となり、Critical Table の値とは多少の差があった。

乾燥皮膜の比重を測定する場合、浸液法が用いられることが多いが、不活性浸液というものがない。膨潤、低分子部分や可塑剤の溶出など、いろいろなことが同時に起こるわけである。この場合は、その時間変化をとって、零点に外挿するとよい。この外挿がなかなかくせ者で、適当に変換して、直線化して時刻零に外挿するのがよい。また二、三回は測定を繰返し、比容積が大きくでた値は、気泡の混入による危険があるので棄却した方がよい。

(C) 比容積の測定例 上記の方法で表 1.1 に示す三種の硝酸セルロースのアセトン溶液の比重を測定した。

表 1.1 試料の特性値

| 試 料 | 平均重合度 | 硝化度 (N%) |
|-----|-------|----------|
| A   | 164   | 11.88    |
| B   | 108   | 11.50    |
| C   | 56    | 11.65    |

その結果は図 1.5, 1.6, 1.7 に示すようであった。

これらからみかけの分子容、微分子容が常法により算出されるが、ここでは省略する。

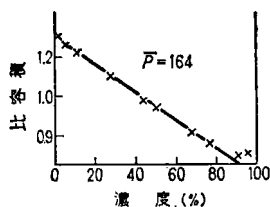


図 1.5

硝酸セルロース-アセ  
トン溶液の比容積(A)

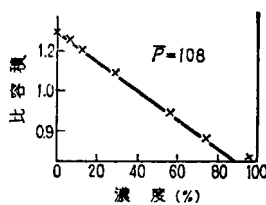


図 1.6

硝酸セルロース-アセ  
トン溶液の比容積(B)

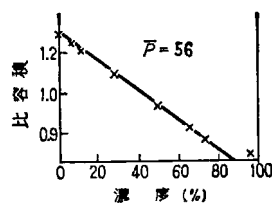


図 1.7

硝酸セルロース-アセ  
トン溶液の比容積(C)

この測定値で、三者とも極高濃度部分が直線から外れていることが注目される。

(D) 微視的考察<sup>1)</sup> 図の1.5, 1.6, 1.7の値を濃度100%に外挿し、硝酸セルロースの比容積を求め、一方セルロースおよび、三硝酸セルロースのX線解析から求められている単位胞の値から、置換度で加成性が成立するものとして算出した値と対比したものを表1.2に示した。

表 1.2 外挿値と計算値の比較

|       |     | A     | B     | C     |
|-------|-----|-------|-------|-------|
| N     | %   | 11.88 | 11.50 | 11.65 |
| 置 換 度 |     | 2.22  | 2.11  | 2.16  |
| 比容積   | 外挿値 | 0.570 | 0.573 | 0.570 |
|       | 計算値 | 0.586 | 0.589 | 0.588 |

計算の前提のあらさを考えに入  
れると、かなり近い値を示してい  
るとみることができよう。しかし  
注目すべきは、この外挿値の方が  
X線解析からの結晶領域の値から  
の計算値より小さくでていること

である。

この現象はいろいろの説明方法があろうが、ここでは高分子物質に空孔があるという考え方で説明を試みてみよう。まず記号を次のように定める。分子数： $n$ ，分子量： $m$ ，分子容： $v$ ，重量： $w$ ，重量分率： $\bar{w}$ とし，溶媒，高分子単量体にそれぞれ， $s$ ， $p$  のサフィックスをつけることとする。

空孔の体積  $v_h$  は

$$v_h = h n_p v_p \dots\dots\dots (1.1)$$

で与えられ， $h$  を高分子物質の空孔率ということとしよう。

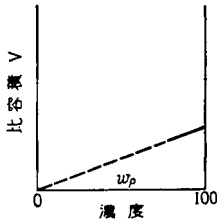
(a)  $v_h > n_s v_s$  の場合 高分子物質にある空孔の全体積が，溶媒の全体積より大きい場合，すなわち高分子物質に溶媒が収着されるような場合は，溶媒は

1) 竹中治夫：高化，18，361 (1961)

空孔を充てんしてゆき、全体積は増加せず密度のみが増大する。この現象は吸着、収着実験でよく認められていることであり、また膨潤の場合にも知られている。

この時の溶液の比容積  $V_{sp}$  は

$$V_{sp} = \frac{n_p v_p + v_h}{w_s + w_p} = \bar{w}_p \frac{(1+h)}{\rho_p} = \bar{w}_p V_p' \dots\dots\dots (1.2)$$



$V_p'$  は空孔のある高分子物質の比容積である。この領域は図 1.8 の実線部に示されている。

(b)  $v_h < n_s v_s$  の場合 溶媒はすでに空孔を充てんし、以後分子容の加成性が成立するものとする、

$$V_{sp} = \frac{n_s v_s + n_p v_p - v_h}{w_s + w_p} \\ = (1 - \bar{w}_p) V_s + \bar{w}_p V_p - h \bar{w}_p V_p \dots\dots\dots (1.3)$$

図 1.8  
 $v_h > n_s v_s$  の場合の  
溶液の比容積と濃度  
の関係

となり、空孔がない場合に比して、第三項だけ加成性からはずれることとなる。このようすを図 1.9 の実線部に

示した。ここで重要なことは、濃度 100% への外挿値が空孔を含まぬ比容積より、見かけ上、 $h V_p$  だけ小さくなるということである。

(E) 空 孔 率 前述の測定値から空孔率を算出してみよう。

(a)  $v_h > n_s v_s$  の領域 前項に従って算出した結果は表 1.3 のようである。

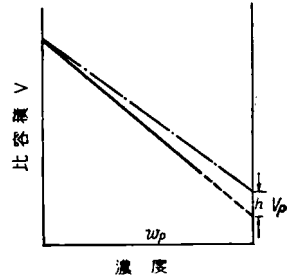


図 1.9  
 $v_h < n_s v_s$  の場合の溶液  
の比容積の濃度の関係

高分子濃厚溶液の試料を濃縮してゆくさい、体積の減少がおこるが、物質の連続性を保つために、できるかぎり充てんした型を探ろうとするけれども、高分子の屈曲ポテンシャルと、空孔を生じるための界面エネルギーの大小関係によって、極濃厚領域では空孔を生じると考え得よう。これを模型的に図示すると図 1.10 のようであらう。

表 1.3

| 試 料     |     | A     | B     | C     |
|---------|-----|-------|-------|-------|
| 比容積     | 外挿値 | 0.660 | 0.660 | 0.665 |
|         | 計算値 | 0.586 | 0.589 | 0.588 |
| 空 孔 率 % |     | 12.6  | 12.0  | 13.0  |

(b)  $v_h < n_s v_s$  の領域 前項の考察に従って空孔率を算出すると、表 1.4 の

ようである。

この場合の空孔率は(a)の場合よりかなり小さくでている。これは(a)の場合、極濃厚領域では分子はかなり烈しく屈曲し、充てん度を維持しようとするが、分子の曲げポテンシャルの増大のため、かなりの空孔を生じないわけにはゆかないのに対して、(b)の場合はそれほどの屈曲をしていないと見てよいのであろう。

まったく異なった角度からみるならば、溶媒の空孔の変化——溶媒和による——という見方もできるかも知れない。

もう少し種々の物質について、無極性の高分子と無極性溶媒の場合とか、ポパールの水溶液とか、いろいろの場合のデータから総合的に検討してみる必要があろう。

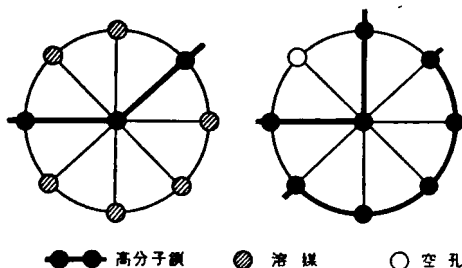


図 1.10 高分子溶液の濃縮のさい生ずる空孔

表 1.4

| 試 料     |     | A     | B     | C     |
|---------|-----|-------|-------|-------|
| 比容積     | 外挿値 | 0.570 | 0.573 | 0.570 |
|         | 計算値 | 0.586 | 0.589 | 0.588 |
| 空 孔 率 % |     | 2.7   | 2.7   | 3.0   |

#### 1.1.4 熱膨張係数<sup>1)</sup>

前節の方法で、温度を変えて比容積を測定すると、熱膨張係数が測定できる。

(A) 測定例 前節とまったく同じ硝酸セルロース試料を用い、そのアセ

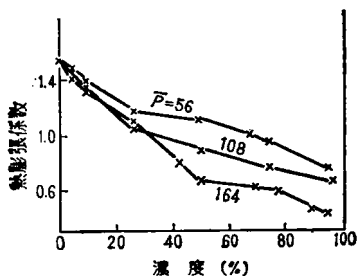


図 1.11 硝酸セルロース-アセトン溶液の熱膨張係数と重合度

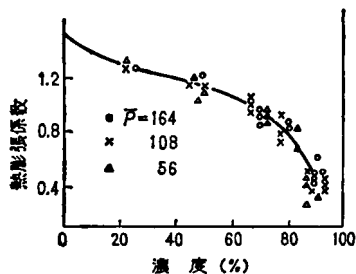


図 1.12 (硝酸セルロース+13%フタル酸ジブチル)アセトン溶液の熱膨張係数と重合度

1) 竹中治夫：高化，11，501 (1954)