の結果安定なエマルジョンとなると考えることができる。

3.4 粘度数

極限粘度数により、分散状態の相違がほぼ明らかとなった。そのような各相間の相違だけでなく、粘度は全体に連続的な変化を示すものとしてとらえることも可能である。それは極限の性質でなく、ある濃度における粒子のすべての性質を含めて示すことになるからである。

2×10^{-2} g/ml 水溶液の濃度における粘度数を各測定点についてプロットして、等価な粘度数を結んでみると、図8のような結果となる。粘度数はほぼ相変化にそって、曇点曲線付近が最も著しい変化を示している。さらに詳しくみると、粘度数の最大

位置は $m-X$ の割合の少ない領域で可溶化領域に存在し、 $m-X$ の割合の多い領域で、曇点より若干高い白濁領域にある。なお、PNE だけの溶液では曇点以上において分離が速いので、図8には概略値を示した。

可溶化領域の大部分および乳白領域 (I) はほとんど違いがなく、極限粘度数で示したように粘度的には同一である。

終りに本研究を行なうにあたり、御指導いただいた横浜国立大学工学部篠田耕三教授に、また原稿作成にあたり、御指導いただいた宇部興産 (株) 枚方樹脂研究所星野貞夫博士に感謝いたします。

薄膜分別溶解法によるポリ酢酸ビニルの重合度分布の測定

(昭和42年8月9日受理)

箱 崎 順 —*1

繊維用ポリビニルアルコールの重合度分布の測定に、迅速法としてアセチル化により合成したポリ酢酸ビニルを用いて薄膜を作り、それに対して分別抽出溶解法を適用した。この方法について次のことを検討した。すなわち再現性は抽出時間、抽出溶媒組成の変化により、得られる分布の信頼性は重合度分布既知の低重合率のモデルポリマーについての実測値と理論分布関数との比較、さらに分離能は重合度分布が既知で異なる二つの区分の混合物の分別を行ない、計算値との比較によりそれぞれ満足すべき結果を得た。

PVA 粉末を 60°C の温水で 20 時間処理を行ない、その前後の重合度分布の測定によって、異種結合が多い低重合度分子のみが溶出することを明らかにした。さらに分別区分やいくつかの市販 PVA の重合度分布を本法によって比較し、各種平均重合度、多分散性の尺度について議論を行なった。

1 緒 言

合成繊維としてのビニロンの原料であるポリビニルアルコール (PVA) は結晶性高分子であるために、重合度分布の正しい測定は困難であるが、PVA をアセチル化してポリ酢酸ビニル (PVAc) にすると、いくつかの分別法が適用できるようになる。しかし、分別沈殿法は、いわゆる“すそ効果”のため分離能が悪くしかも時間的にも能率がよくない。沈殿濁度滴定法では、濁りとしてこの方法の原理を満足する良好な沈殿を作る溶媒-非溶媒系を見出すことができず、PVA を他の誘導体であるポリビニルホルマールや、アセタールなどにしてもいずれも成功することができなかった。一方カラム法では、PVAc の 2 次転移温度が低いため、付着させた担体同志が粘着して塊りを生じたりして再現性ある結果を得ることができなかった。

著者は、Fuchs¹⁾、Beresniewicz²⁾ らの用いた薄膜分別溶解法を PVA をアセチル化した PVAc に適用した結果、迅速でかつ信頼性のある簡便な手法であることを明らかにした。Fuchs 以来この方法に対し、いくつかの疑問点すなわち、得られた分布の信

頼性がとばしい、膨潤フィルムと溶液の間の熱力学的平衡に達するまでの時間が長い、分子量の分離能が悪いなどが提出されていた。本報は、繊維用ビニロン原料の PVA について、この方法の再現性、重合度の分離能、抽出溶解時間など基本的な点について検討し、さらに、重合度分布関数既知のモデル PVAc について理論関数との比較による本法の妥当性、いくつかの市販 PVA および温水処理 PVA の重合度分布の比較を行なったものである。

2 実 験

2.1 試 料

測定に用いた PVA および PVAc の性状は次のようなものである。

試料 A-0: N 社製再ケン化 PVA で重合度分布が広い未分別試料。平均重合度 ($\bar{P}_{AC}$) 1270。

A-1: A-0 を水-ノルマルプロパノール系で 11 区分に分別したものの第 4 区分。 $\bar{P}_{AC}$ 1540。

A-2: A-0 を粉末状のまま 60°C 温水中に浸してときどきかきまぜながら 20 時間処理した後、ろ過し、残分をメタノールで洗浄乾燥したもの。この処理で溶出分は 22.7% で残分の $\bar{P}_{AC}$ は 1550、溶出分の $\bar{P}_{AC}$ 435 であった。

試料 B: N 社製で試料 A より重合度分布が狭いといわれているもので未分別。 $\bar{P}_{AC}$ 1260。

*1 Jun-ichi HAKOZAKI 三菱レイヨン (株) 研究部: 東京都中央区京橋、現在、日本ユニカー (株) 川崎工業所: 川崎市浮島町。

1) O. Fuchs, *Makromol. Chem.*, 5, 245, 249 (1951).

2) A. Beresniewicz, *J. Polymer Sci.*, 35, 321 (1959).

試料 C : アゾビスイソブチロニトリル 0.05%, 60°C メタノール 24% の溶液重合による PVAc で重合率 15% の未分別。 $\bar{P}_{AC}$ 2520。

試料 D-1 : アゾビスイソブチロニトリル 0.02%, 58°C メタノール 20% の溶液重合による PVAc で重合率 69%。アセトン-水系で 9 区分に分別沈殿したものの中の 1 区分。 $\bar{P}_{AC}$ 3980。

D-2 : 試料 D-1 と同じで $\bar{P}_{AC}$ 770。

試料 E : S 社製未分別で $\bar{P}_{AC}$ 1300。

試料 F : D 社製未分別。 $\bar{P}_{AC}$ 1920。

これらの試料の $\bar{P}_{AC}$ はすべてアセチル化後の PVAc についてメチルエチルエチルケトン (MEK) 溶液 25°C で $[\eta] = 4.20 \times M_w^{0.623}$ より求めた。

2.2 アセチル化反応

メタノールで精製した PVA にピリジン、無水酢酸を加え約 100°C ではげしくかきまぜながら 5 時間反応すると均一溶液となり PVAc が生成する。これを沸騰蒸留水中に注ぎ、ときどき水を取り換えて十分洗浄したあと 80°C 真空乾燥を数日行なった。アセチル化は 99% 以上行なわれ、重合度低下がないことを別に確かめた。

2.3 溶液粘度測定法

初めの各試料の溶液粘度測定は、Ubbelohde 希釈型粘度計を用いた。一方分別溶解によって得た区分の粘度測定は、Ubbelohde 型を改良した迅速粘度計で各区分一濃度で行なった。この粘度計は、一般の Ubbelohde 型粘度計の液留の部分をスリ合せによって交換可能にしたもので、この部分を必要量だけ準備しておけば、濃度あるいは種類の異なる測定液を迅速に連続的に測定できる。分別区分は、約 0.3 g/100 ml の濃度になるように MEK に溶解し、低分子量区分から順次液留を取り換えながら測定した。測定温度 25°C で MEK 約 1 ml の流下時間は 166 秒で、運動エネルギーの補正は小さいので必要なく、各区分の測定前に 1 回洗い棄てて測定するが、液は 5 ml あれば十分である。

極限粘度 $[\eta]$ は 1 濃度の相対粘度 η_r から Baker 式を用いて求めた。すなわち

$$[\eta] = a(\eta_r^{1/a} - 1)/c \quad (1)$$

ここで $a=3$ であることを Huggins の k' が PVAc について 0.3~0.35 になることから $a=1/(1-2k')$ に従って確認した。重合度は $[\eta]$ から Elias らの粘度式³⁾を用いて計算した。

2.4 薄膜分別溶解法

PVAc の薄膜を付着させる材料として、アルミニウム箔、銅箔をまず検討したが、分別中にはがれ落ちる欠陥がみいだされたので、150 mesh 以上の細かいステンレス金網を用いることにした。目の荒い網は、PVAc の厚みが均一にならないなど、付着に手間どるが、325 mesh を用いた所、良好な薄膜を付着させることができた。金網は幅 3 cm、長さ 50 cm に切り、クロム硫酸で十分洗浄して用いた。PVAc は、約 7~8% メタノール溶液にし、この中に数回金網を漬けることによって付着させた後、十分乾燥を行なった。一試料の分別には、9 本の金網を用いたが付着量は約 1~1.5 g の重量であった。分別器は、Beresniewicz や Fuchs の用いた容器とはほぼ同じもので、容量 300 ml、底部に 3 号ガラスフィルターをつけ、2 重壁のジャケットに恒温水を通して温度調

節を行ないつつ、振とう器によって往復運動をさせて抽出した。抽出液は、酢酸エチル (AcOEt) と石油エーテルの組み合わせで順次その比率をかえ溶解力を増加させて行くが、1 回の抽出に用いる量は 200 ml で振とうは、ストローク 20 cm、1 分当り約 120 回往復させた。一定時間抽出後、抽出液を吸引口過によって、他の容器に移し、蒸発乾固、乾燥後重量を秤量し、約 0.3% の濃度になるように MEK を用いて溶液を作り粘度法により重合度を測定した。

2.5 分別沈殿法

容量 1 l の底部に約 10 ml の突起をつけたカキマゼ器つきの三つ口フラスコを用い、アセトン-水系、23°C で分別沈殿を行なった。沈殿相の分離には、もう一つのフラスコを用意し、希薄液相をポリエチレンパイプで移して行なった。

3 実験結果と考察

3.1 再現性の検討

分別抽出法の再現性を検討するために、A-0 の PVA について、酢酸化反応からまったく独立に 2 回の分別を行ない、その結果を比較した。条件は、アセチル化反応、製膜法は同一であるが、抽出液組成は 44~58.5% と 48~59% (AcOEt として)、抽出時間は各区分当り 10 分と 15 分、抽出温度 25.5°C を用いた。分別結果の一例を表 1 に示した。

まったく別々に行なった二つの分別操作の結果について、抽出

表 1 A-0 の分別抽出結果

区 分	AcOEt (%)	抽出量 w (g)	抽出分率 w_i (%)	累積重量分率 $I([\eta])^a$	$[\eta]$ (100ml/g)
1	48	0.1240	9.52	4.76	0.110
2	50	0.0768	5.89	12.47	0.163
3	52	0.0761	5.83	18.13	0.253
4	53	0.0725	5.56	24.02	0.293
5	54	0.0762	5.85	29.73	0.333
6	54.5	0.0652	5.00	35.15	0.369
7	55	0.0586	4.48	39.87	0.418
8	55.5	0.0723	5.53	44.90	0.490
9	56	0.0811	6.20	50.76	0.518
10	56.5	0.0890	6.91	57.32	0.593
11	57	0.1055	8.10	64.82	0.647
12	57.5	0.1148	8.81	73.28	0.788
13	58	0.1209	9.27	82.32	0.883
14	58.5	0.0855	6.54	90.22	1.091
15	60	0.0850	6.51	96.75	1.379

$$\sum w = 1.3035^b$$

$$a) I([\eta]) = 1/2 w_j + \sum_{i=1}^j w_i$$

$$b) \text{回収率 } 98.5\%.$$

図 1 抽出液組成と抽出量累積百分率の関係

—●—: 1 回目, —○—: 2 回目

3) F. Patat, H. G. Elias, *Makromol. Chem.*, 14, 40(1959).

図2 抽出液組成の異なる別々の分別操作によって得られた $[\eta]$ の積分分布曲線

—●—: 1回目, —○—: 2回目

液組成と累積重量百分率との関係を図1に示した。抽出液組成と抽出時間の相違によって抽出重量は異なっているが、各区分の $[\eta]$ を求め Schulz 法で $I([\eta])$ と $[\eta]$ をプロットすると図2に示すように非常に良い一致をみ、再現性は良好であることがわかった。

Tung⁴⁾ は分布曲線を数式化し指数分布関数として表現したのでこの場合に適用した。すなわち積分分布曲線 $I(x)$ は (2) 式で示される。

$$I(x) = 1 - \exp(-ax^b) \quad (2)$$

ここで x は重合度、分子量または極限粘度で、 a , b は定数である。(2) 式を変形し両辺の対数をとると (3) 式で表わすことができるから

$$\log \left[\log \left\{ \frac{1}{1-I(x)} \right\} \right] = \log(a \log e) + b \log x \quad (3)$$

$\log \cdot \log \{1/(1-I(x))\}$ と $\log x$ との関係を求めると直線関係が求まり、その勾配と縦座標から a と b が得られる。微分分布関数は (3) 式を微分することによって導かれる (4) 式から求められる。

$$w(x) = \frac{dI(x)}{dx} = a \cdot b x^{b-1} \exp(-ax^b) \quad (4)$$

試料 A-0 について再現性の検討を行なった2回のデータを (3) 式に従って x を $[\eta]$ としてプロットしたのが図3で、まったく一致した1本の直線が得られた。この直線から $a=2.10$, $b=1.65$ が求められたが、この値を (3), (4) 式に代入し数値計算を行なうと図4が得られ、あわせて示した Schulz のプロットとまったく一致することがわかった。

3.2 重合度分布が既知のモデルポリマーの分別

薄膜分別溶解法の信頼性、分離能など疑問とされていた点を明らかにするために重合度分布が既知のモデルポリマーについて測定しその結果と理論からの値とを比較した。

一般に PVAc の低重合率ポリマーは分枝効果を見捨てることでできて、その分子量分布は $M \exp(-M)$ 型であることが、松本により明らかにされている⁵⁾。ここで、この条件をできるだけ満足する試料を重合し試料Cとした。Flory は、この分布関数が Most probable 分布として (5) 式で示した。

$$w(P) = h^2 P \exp \{-hP\} \quad (5)$$

ここで $1/h = \bar{P}_n$ (数平均重合度) である。試料Cは $[\eta] = 0.827$

図3 試料 A-0 の Tung 式によるプロット

図4 A-0 の $[\eta]$ の積分および微分分布曲線

x: Tung プロットからの計算値, —: 実験値

であるから Elias⁹⁾ 式から $\bar{P}_v = 2390$ となる。一方 $\bar{P}_n$ と $\bar{P}_v$ との間には (6) 式が成立するから $\bar{P}_v$ から $\bar{P}_n$ が求められる。

$$\bar{P}_n : \bar{P}_v = 1 : [(1+\alpha)\Gamma(1+\alpha)]^{1/\alpha} \quad (6)$$

ここで α は $[\eta] = KM^\alpha$ から 0.62 であるので $\bar{P}_n = 1310$, $h = 7.63 \times 10^{-4}$ となる。また (5) 式を積分すると、(7) 式の積分分布関数が得られる。

$$I(P) = 1 - e^{-hP} (hP + 1) \quad (7)$$

試料Cは重合率が 15% で理論分布をもつ試料として適切でないかもしれないが、実際に分別を行ない比較した。抽出時間 15 分、区分数 12 で Tung 式によりプロットすると $P=2500$ で折れ曲がる2本の直線が得られ(図5), $P > 2500$ で $a = 9.56 \times 10^{-5}$, $b = 1.16$, $P < 2500$ で $a = 3.26 \times 10^{-6}$, $b = 1.60$ であった。これらの値を (2), (4) 式に代入し、積分および微分曲線を求め (5), (7) 式の理論分布と比較し図6に示した。

この曲線は理論分布と非常によく一致しているが、一部でわずかに偏りがみられるのは、重合率がいくぶん高かったためと考えられる。しかし、このようなかなりよい一致は薄膜分別溶解法が PVAc に対し正しい分布関数を求める手段であるといえる。

Tung の (2) 式から a , b を用いて Γ 関数により (8) 式に従い $\bar{P}_n$, $\bar{P}_w$, $\bar{P}_z$ を容易に計算することができる。

4) L. H. Tung, J. Polymer Sci., 20, 495 (1956).

5) 松本昌一, 高分子化学, 10, 32 (1953).

図 5 試料 C の Tung 式によるプロット

図 6 試料 C の理論分布と実験値との比較

---: 理論分布, —: 実験値

$$\left. \begin{aligned} \bar{P}_n &= \{a^{1/b} \Gamma(1-1/b)\}^{-1} \\ \bar{P}_w &= a^{-1/b} \Gamma(1+1/b) \\ \bar{P}_z &= a^{-1/b} \Gamma(1+1/b) / \Gamma(1+1/b) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

ただし (8) 式は a, b が一つの値をもつ分布でないとき計算できないので、試料 A-0 の場合は、(8) 式により計算したが、C の場合は分布曲線の図上解析によって求め $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ を比較した (表 2)。

理論値の $\bar{P}_w/\bar{P}_n=2$ に対し、C では 2.2 とやや大きい値になっているが、この差はすでに述べたように重合率がやや大きかったために連鎖移動で停止反応が起こり分枝が多くなったためと思われる。このことは C の PVAc をケン化してできた PVA の $\bar{P}$ が 1750 と低下し分枝のケタール結合が加水分解されていることから理解できる。一般に PVAc では低重合率の段階では直鎖高分子の生成が主に起こるが、重合率の上昇とともに 2 次的重

表 2 各試料の $\bar{P}_w/\bar{P}_n$

試料	$[\eta]$	$\bar{P}_n^a$	$\bar{P}_w$	$\bar{P}_n$	$\bar{P}_w/\bar{P}_n$
理論値	0.827	2390	2620	1310	2.00
C	0.827	2390	2830	1270	2.23
A-0	0.570	1300	1480	390	2.79

a) Elias 式³⁾ $[\eta]=4.20 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.62}$ より計算した。

合 (橋かけ反応) が起こり易くなり、その確率は $\bar{P}_w$ に比例し、さらに重合度分布も広がることが知られているが⁶⁾、表 2 の $\bar{P}_w$ の理論値と実測値のくい違いも、これに起因するものと考えられる。

3.3 二つの分別区分の混合物の分離

重合度の分離能を明らかにするために平均重合度の異なる二つの分別区分の混合物を作り、分別溶解法を試みた。この方法を行なう前に比較のために、アセトン-水系で分別沈殿を行なった。試料は D-1 ($\bar{P}=3980$) と D-2 ($\bar{P}=770$) の 2 区分の等量混合物で、2.5 に示した分別沈殿法に従って求めた積分および微分曲線が図 7 である。低重合度区分 D-2 では $\bar{P}_w$ と $w(P)$ の最大値が一致しているが、高重合度区分 D-1 では一致していない。このことは D-1 区分では、かなり低重合度分子種をふくんだ不均一な区分の分別しか行なわれていないためと思われる。

次に分別溶解法によって各区分の分布を個々に測定した。抽出時間は D-1 が 20 分、D-2 が 15 分で得られた積分分布曲線を

図 7 試料 D-1 と D-2 の等量混合物の分別沈殿法による重合度分布曲線

図 8 試料 D-1, D-2 の分別溶解法による積分分布曲線

—: $I(P)$, ---: $1/2 I(P)$

同一スケールで書き、その 1/2 (等量混合物であるから) に相当する曲線も合わせて図 8 に示した。このように分別区分の重合度分布は D-2 ではかなり狭く、(8) 式に従って計算すると $\bar{P}_n=600$, $\bar{P}_w=725$ で $\bar{P}_w/\bar{P}_n=1.21$ であった。しかし高重合度区分の D-1 は非常に広く低重合度成分の分率も高く明らかなにその効果が大いことがわかる。図 9 は D-1 と D-2 の等量混合物について図 8 の合成分布曲線、分別沈殿法の測定値に加えて実際にこの試料の分別溶解法による測定結果を積分分布曲線で示したものである。分別溶解法の二つの結果は非常に一致をみている

6) 中島章夫, 桜田一郎, 高分子化学, 11, 110 (1954)。

図 9 D-1 と D-2 の等量混合物の分別沈殿および分別溶解法による積分分布曲線の比較

—: 分別沈殿法, ---: 分別溶解法, -+-: 図 8 の合成曲線

が、逐次分別沈殿法は、見かけ上狭い分布を示し、特に高重合度部分で低重合度成分を含んで分別された“すそ効果”が明らかに認められる。これに対し薄膜溶解法は重合度の低い区分から分別が行なわれてゆくために“すそ効果”は考えられない。このことは図 9 で低重合度区分の分率が分別沈殿法に比し高いこと、より高重合度区分まで分別によって得られていること、さらに二つの独立に得られた分布曲線の合成曲線と混合物の実測分布曲線が非常に良い一致を示していることなどからわかる。

以上の結果から Patat ら⁷⁾もいっている抽出時間が短いために熱力学的に準平衡状態で分別が行なわれ、高分子量分子種に対しては分別溶解法は適用できないという説に対して、ここで検討した重合度範囲すなわち 10000 程度まではこの方法で問題ないと考えてよいだろう。また分別沈殿法に比しすそ効果もなく、分離能にすぐれ得られた結果の信頼性も高く、試料が少ないこと、測定時間が短く再現性のあることから、日常分析法としても適用できる手法といってよい。

3.4 PVA の温水溶解処理による重合度分布の変化

一般に PVA の工業製品は粉末状で温水では膨潤し、沸騰水で

図 10 A-0 の温水処理前と後の微分分布曲線の比較

—: A-0, ---: A-2

は完全に溶解するが、熱処理によって温水の膨潤挙動は大きく異なってくる。これは熱処理により結晶化が進み水に対する溶解度が小さくなるためであるが、繊維用 PVA は多かれ少なかれ熱処理されて市販されている。結晶化度の目安として皮膜膨潤度が一般に用いられており、その測定のさい低分子量成分が溶出することが観察されている。ここでは粉末状 PVA から低分子量成分を除去するために試料 A-0 を 2.1 で述べた方法で 60°C の温水処理を行ない試料 A-2 を得た。各区分の $\bar{P}_v$ は原試料が 1270, 残分 (A-2) が 1550, 溶出分 435 で溶出率は 22.7 であり、明らかに低分子量成分がかなりの量取り除かれたことがわかった。溶出分除去前と後の重合度分布を分別溶解法で測定し、A-0 を 100%, A-2 を 77.3% として微分分布曲線を比較したのが図 10 で、A-0 で分率の大きい低重合度成分が、かなり除去されているにもかかわらず、重合度が 1500 以上の高分子量成分はまった

図 11 A-0 の温水処理前と後の実験値の Tung 式によるプロット

—○—: A-0, —●—: A-2

く温水により溶出されず残存していることは興味あることである。なお、この分布曲線は Tung の方法で解析し、全重合度領域にわたって 1 本の直線すなわち (3) 式が成立し (図 11), 得られた a, b より (4) 式に従って計算によって求めたものである。A-0 と A-2 について (8) 式より求めた各平均重合度、および不均一性を示すパラメーターを表 3 にまとめた。ここで U , δ , σ_w (標準偏差), ν_w (歪み度) は以下に示す意義をもつパラメーターである。

$$U = (\bar{P}_w / \bar{P}_n) - 1$$

$$\delta = \{(\bar{P}_z - \bar{P}_w) / \bar{P}_w\}^{1/2}$$

$$\sigma_w = \{\bar{P}_w \cdot \bar{P}_z - (\bar{P}_w)^2\}^{1/2}$$

$$\nu_w = \bar{P}_w - (\bar{P}_c)_w$$

表 3 平均重合度と重合度の不均一性パラメーター

試料	$\bar{P}_v$	$\bar{P}_n$	$\bar{P}_w$	$\bar{P}_z$	U	δ	$\sigma_w \times 10^2$	ν_w
A-0	1270	330	1510	2960	2.97	0.98	14.8	390
A-2	1550	580	1860	2780	2.20	0.68	13.0	320
A-1	1540	880	1600	1835	0.82	0.38	6.2	0
B	1260	775	1580	2470	1.04	0.75	11.9	250
E	1290	760	1840	3540	1.43	0.99	17.7	540
F	1920	940	2195	3170	1.33	0.67	14.7	365

7) F. Patat, K. Damaschke, *Makromol. Chem.*, 33, 131 (1959)

なお ($\bar{P}_0$) は重量分布について得られた重量分率 50% を与える重合度の値である。

A-0 と A-2 では分布曲線の形が全く異なっているので詳しい比較は無意味と考えるが、いずれのパラメーターも A-2 の方が小さい値を示し、明らかに分布が狭いといえるだろう。

一方、60°C 温水による溶出成分の低分子は無定形部分に存在する確率が高く、また異種結合の多いことも考えられるので、水溶液の紫外吸収スペクトルによる 230, 280 m μ における二重結合、 α -フェニルヒドラジンによるカルボニル基 (ヒドラジンの 400 m μ の吸収) を測定したが、A-0 にくらべ A-2 はいずれも減少しており、溶出部分には、これら異種結合が非常に多いことを確認した。このように非常に容易な手段により、PVA の低分子で異種結合の多い成分を除去し、重合度分布をより均一にすることができるが、このことは工業的にも意義のあることと思う。

3.5 市販 PVA の重合度分布

PVA 繊維製造条件および性能におよぼす原料 PVA の重合度分布の影響は大きい。ここでは薄膜分別溶解法により、市販 PVA (B, E, F) および A-0 から分別沈殿法で得たほぼ同一の重合度をもつ試料 (A-1) の重合度分布曲線を求めた。B の分別結果を

表 4 試料 B の分別抽出結果

区 分	AcOEt (%)	抽出量 w (g)	抽出分率 w_i (%)	累積重量分率 $I(P)$	$\bar{P}$
1	48	0.0407	2.74	0.014	120
2	50	0.0382	2.57	0.040	235
3	51	0.0379	2.55	0.066	320
4	52	0.0425	2.86	0.093	390
5	53	0.0545	3.69	0.126	500
6	54	0.0654	4.40	0.166	560
7	54.5	0.0724	4.87	0.213	655
8	55	0.0770	5.18	0.263	770
9	56	0.1876	12.61	0.352	960
10	56.5	0.1230	8.27	0.456	1205
11	57	0.1250	8.41	0.540	1390
12	57.5	0.1350	9.09	0.627	1695
13	58	0.1532	10.13	0.723	2050
14	59	0.2100	14.11	0.844	2860
15	100	0.1266	8.52	0.957	4720

$\Sigma w = 1.4890$ (回収率 97.2%)

表 4 に例として示したが、これらの結果を Tung の方法でプロットしたのが、図 12 で F を除いては全重合度領域にわたって 2 本以上の直線部分からなっている。得られた a , b を表 5 に示したが、この値から (2) 式を用いて求めた分布曲線が図 13 である。このように、製品別にその分布状態は大きく異なっており、分布関数も複雑であるが、不均一性の表示を表 3 に A-0, A-2 とともに示した。A-0 の分別区分である A-1 の U は 0.82 で most probable distribution の 1 に比しわずかに小さいにすぎなく、分別沈殿で得られた分別区分が必ずしも狭い分布をもっているとはいえない。それにくらべ工業製品でも B のように 3・3 項で述べた理論曲線および低重合率 PVA に非常に近い均一性の高い分布をもっているものもあるのは興味深い。

図 12 市販 PVA の分布の Tung 式によるプロット

—○—: A-1, —●—: B, —◐—: E, —○—: F

表 5 Tung 式の a , b 値

試 料	重合度範囲	a	b
A-0	全	5.62×10^{-4}	1.02
A-1	$P < 820$	3.35×10^{-6}	1.55
	$P > 820$	8.76×10^{-10}	2.78
B	$P < 1400$	5.56×10^{-9}	1.64
	$P > 1400$	1.38×10^{-4}	1.20
E	$P < 360$	1.89×10^{-7}	2.27
	$360 < P < 1900$	3.78×10^{-5}	1.37
F	$P > 1900$	3.04×10^{-3}	0.79
	全	6.75×10^{-6}	1.53

図 13 市販 PVA の積分分布曲線

—○—: A-1, —●—: B, —◐—: E, —○—: F

工業製品に対する分布の幅を示す値を表 3 にすでに示したが、それぞれの平均重合度がさほど異ならず、また分布関数の形もほぼ同一であるとみなされるこれら試料の分布の尺度間にはそれぞれ平行関係があることがわかる。