

分析結果は次の如くである。

製品番号	Py-I %	Py-II %	總ピロリン	理論ピロリン %
1	0.255	0.200	0.455	0.4995
	0.220	0.261	0.483	
2	0.352	0.552	0.904	0.952
	0.346	0.747	1.013	
3	0.281	0.420	0.701	0.657

除虫菊樹脂も除虫菊製品も分析結果に依って明な如く著者等の分析法に依て実験誤差範囲内に於て定量し得る事は明である。

5. 高分子溶液の脱混合に於ける諸性質

関 厚 二

共通の溶剤に溶解せる二種の高分子化合物を混合したる場合にそれが均一な溶液とならず二液相に分れる事がある。この現象に於て二種の高分子化合物の中の一つを他の沈澱剤と見做し、高分子溶液の非溶剤による高分子物質の沈澱と同一の現象と解釈して脱混合現象に就いて各種の実験を行った。高分子化合物の溶解度は次式にて表はし得る。

$$C = K e^{-P(A+Bv)/R\theta} \quad (1)$$

この式中Cは溶解度、Pは溶質の重合度、vは沈澱剤の濃度、 θ は温度函数であり、A、B及びKは恒数である。高分子溶液の沈澱に於て上式がよく適用し得る事は、G. V. Schulzにより明にされた。本実験に於て脱混合する二種の高分子化合物の一つを沈澱剤と見做し脱混合を生ずるに必要な沈澱剤の濃度即ち脱混合性と溶液の濃度、温度及び分子量との間の関係が上式により示し得る事を明にした。即ち(1)式を変形して

$$\ln C = a - b v \quad (2)$$

式中 $a = \ln K - PA/R\theta$ $b = -PB/R\theta$

(5)

又

$$\eta = \alpha + \varphi \rho$$

(3)

(3) 式中

$$\alpha = -A/B$$

$$\varphi = -\frac{R \ln(C/K)}{BP}$$

更に又(1)式は

$$\eta = \alpha + \beta/p \quad \text{----- (4) にて表はし得る。}$$

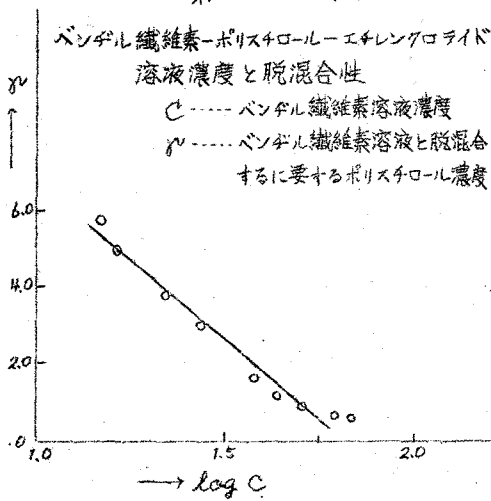
式中

$$\alpha = -A/B$$

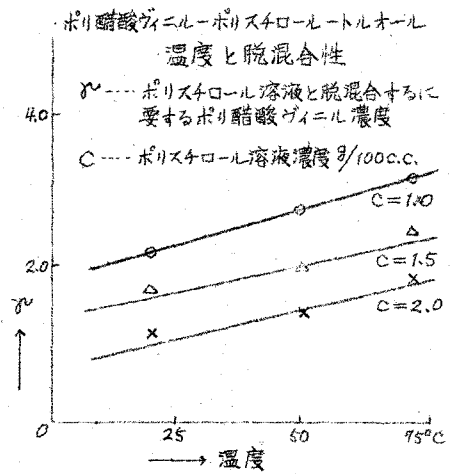
$$\beta = -\frac{R \rho \ln(C/K)}{B}$$

実験の結果脱混合性と溶液濃度、温度及溶質分子量との関係は第一図、第二図及第三図となり(2)、(3)及(4)式が適用され得る。更に沈澱剤としての高分子化合物の

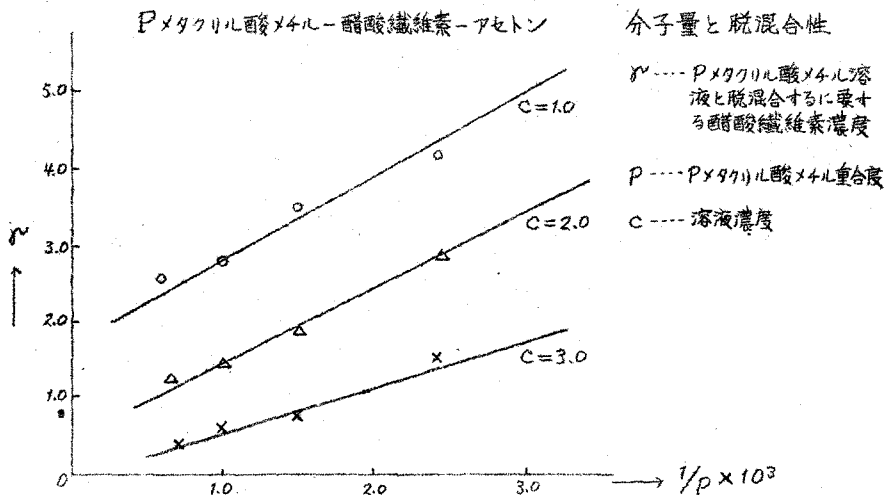
第一図



第二図



第三図



分子量の影響は第四図の如くなりこの関係は沈澱剤としての高分子化合物の脱混合せる二液相への分配を考慮する事によって理解し得る。即ち沈澱剤の両相に於ける濃度を γ_1, γ_2 とすれば (1) 式は

$$C = K e^{-P(A+B'\gamma_1-B''\gamma_2)/R\theta}$$

$$\gamma_1/\gamma_2 = e^{-P'b/RT} \quad \begin{array}{l} P' \text{--- 沈澱剤重合度} \\ b \text{--- 轉移エネルギー} \end{array}$$

$$B'/B'' = K \quad \text{とすれば}$$

$$\therefore C = K e^{-P(A+B'\gamma_1(1-Ke^{P'b/RT})) / R\theta} \quad (5)$$

となり (5) 式にて説明し得る。即ち以上の四式により脱混合性の定量的関係を理解し得るわけである。

第 四 図

