(昭和34年11月20日受理)

低温重合PVC濃厚溶液の性質

呉羽化成工業株式会社 朝比奈 光雄・菅田 清蔵
東京 研究所

THE PROPERTIES OF CONCENTRATED SOLUTION OF POLY (VINYL CHLORIDE) POLYMERIZED AT LOW TEMPERATURE

By Mitsuo Asahina and Seizo Sugata

(Kureha Kasei Co. Ltd., Tokyo Laboratory, Hyakunin-Cho, Shinjuku-Ku, Tokyo, Japan)

The two P V C samples, polymerized at different temperatures were fractionated by precipitation method, and the viscosities of concentrated solutions of these fractions were measured by coaxial cylindrical viscometer, at the temperature ranging from 35 to 75°C.

The viscosities of the concentrated solution of two samples are proportional to the degree of polymerization (P_w) in power of 3.4, and to the concentration in the power of 5, but the apparent activation energy of flow of the sample, polymerized at low temperature (low temp. polymer) is higher than the polymers polymerized at high temperature (high temp. polymer). The degree of entanglement in the solution of low temperature polymer is much higher than that of high temperature polymer.

(Received November 20, 1959)

1. 緒 言

低温重合で得られたポリ塩化ビニル (PVC) 分子が、普通 PVC のそれに比してより高い立体規則性を有し、また枝分れが少いことは既に島内¹⁾ Greisenth waite^{2,3)} によつて指摘されていることであるが、そのような分子鎖の規則性に起因して、低温重合 PVC は溶液中で剛直な形態をとり⁴⁾、固態においても硬い性格を示し、同時により高い結晶性を持つ⁵⁾。筆者ら⁶⁾はさきに光散乱実験によつて、低温重合 PVC の溶液中における“分子鎖の拡がり”が普通 PVC のそれに比して著しく大きいことについて述べた。希薄溶液における分子鎖の形態が、濃厚溶液の場合にも敷えできるとすれば、“拡がり”の大きな低温重合 PVC は普通 PVC に比して、濃厚溶液における分子鎖間の重なり合い、すなわち分子鎖間の“からみ合い”の数が多いと考えられる。

本報ではいわゆる“分子鎖のからみ合い”の問題を主眼におき、低温重合 PVC 濃厚溶液の特異性について検討する。

2. 実験について

この実験に用いた主な重合物は、通常の懸濁重合によつたもの (S-3) および低温乳化合重合によつて得たもの (XF-13) である。これらの重合温度および重合度は第8表および第1表に示した。これらは、いずれもテトラ

ヒドロフラン溶液から水で分別沈殿し、それぞれ 9~10個の重合度の異なる区分を得、それらを実験の試料としたが、一回の分別では実験に充分量の区分を得ることができなかつたので、数回に分けて分別し、各分別によつて得られた区分を適当に混合して実験に供した。

これら試料の重量平均重合度 ($\bar{P}_w$) を第1表にまとめたが、この値は 3~8 g/l の濃度範囲でテトラヒドロフラン溶液の 30°C における粘度を測定して極限粘度数 $[\eta]$ を求め、また数回の試料について光散乱実験を行なつて $\bar{P}_w$ を実測し、それに他の分別区分についての実験結果⁷⁾も併わせて、 $[\eta]$ と P_w の関係として次式を得、この式から計算によつて求めた。

$$[\eta] = 1.35 \times 10^{-3} P_w^{0.6} \dots\dots\dots (1)$$

これらの試料は封管中で 130°C に加熱して、14% (重量) のシクロヘキサノン溶液とし、その溶液の粘度を 35~75°C の温度域にわたつて測定した。粘度の測定には共軸二重円筒型粘度計を用いたが、低温重合 PVC の溶液はこの程度の濃度でも長時間室温に放置すると、次第に構造粘性を増し、ついにはゲル化するので、測定はなるべく溶解直後に行なうよう意を払つた。すべての場合外筒の回転数を連続的に変えて測定したが、第1図にその一例を示す如く、外筒の回転数と内筒のねじれ角は常に直線関係をほぼ満足するので、構造粘性は無視することができた。

また粘度 η は次の Couette⁷⁾ の式を用いて算出した。

Fig. 1. Speed-angle relationships for XF-13₂ solution.

第1表 試料の $[\eta]$ と $\bar{P}_w$

区分名	$[\eta]$	$\bar{P}_w$	区分名	$[\eta]$	$\bar{P}_w$
S-3	0.1208	1,800	XF-13	0.1031	1,380
S-3 ₁	0.1650	3,020	XF-13 ₁	0.1620	2,880
S-3 ₂	0.1437	2,400	XF-13 ₂	0.1412	2,290
S-3 ₃	0.1300	2,140	XF-13 ₃	0.1307	2,040
S-3 ₄	0.1165	1,700	XF-13 ₄	0.1223	1,820
S-3 ₅	0.0885	1,070	XF-13 ₅	0.0953	1,200
S-3 ₆	0.0792	890	XF-13 ₆	0.0643	620
S-3 ₇	0.0605	565	XF-13 ₇	0.0522	450
S-3 ₈	0.0583	530	XF-13 ₈	0.0597	410
S-3 ₉	0.0554	490	XF-13 ₉	0.0318	195
S-3 ₁₀	0.0430	320			

$$\left. \begin{aligned} \eta &= T \cdot S / \omega \\ S &= (1/R_2^2 - 1/R_1^2) 4\pi h \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

T : トルク

ω : 外筒の角速度

R_1 : 外筒の半径

R_2 : 内筒の半径

h : 内筒の浸漬長

3. 実験結果および考察

上述の如くして測定した各試料溶液の各温度における粘度を第2表および第3表にまとめた。

3-1 見掛けの活性化熱の重合温度依存性

第2表および第3表の測定値から、粘度の対数 $\log \eta$ と絶対温度の逆数 $1/T$ の関係を点綴し、その関係の勾配からいわゆる“流れの活性化熱” ΔH^* を算出した。この関係はわれわれの実験の温度範囲では、全域にわたって直線関係が成立し、 ΔH^* の温度依存性は認められなかった。このようにして求めた各試料溶液の ΔH^* を $\bar{P}_w$ に対して点綴し、第2図にまとめた。図に見られる

第2表 S-3, 分別物の粘度 (C. P)

試料	温度°C	35	45	55	65	75
S-3 ₁		9,734	6,838	5,398	4,405	3,674
S-3 ₂		4,714	3,745	2,982	2,444	2,115
S-3 ₃		2,775	2,219	1,807	1,408	1,165
S-3 ₄		1,641	1,261	995	792	651
S-3 ₅		498	396	327	265	226
S-3 ₆		440	352	326	—	203
S-3 ₇		164	134	110	92	79
S-3 ₈		136	111	90	75	60
S-3 ₉		—	—	—	—	—
S-3 ₁₀		60	48	38	31	26

第3表 XF-13, 分別物の粘度 (C. P)

試料	温度°C	35	45	55	65	75
XF-13 ₁		—	—	—	—	—
XF-13 ₂		6,758	5,224	4,214	3,256	2,577
XF-13 ₃		3,323	2,560	2,020	1,579	1,297
XF-13 ₄		3,640	2,682	2,079	1,641	1,315
XF-13 ₅		836	674	500	393	355
XF-13 ₆		198	160	129	105	88
XF-13 ₇		98	77	62	52	42
XF-13 ₈		80	65	55	48	—
XF-13 ₉		33	29	—	—	—

如く S-3 においても、また XF-13 の場合も ΔH^* は低重合度側で著るしく重合度に依存し、高重合度側では重合度に殆んど依存せず一定の値を示すにいたるが、一般に XF-13 は S-3 に比して高い活性化熱を示している。

3-2 粘度と重合度の関係

最近高分子の熔融粘度、あるいは濃厚溶液粘度と分子量の関係について多くの研究がなされ一定温度、一定

Fig. 2. Apparent activation energy of flow
○ XF-13, ● S-3

Fig. 3. η - $\bar{P}_w$ relationships for ordinary PVC

濃度では粘度の対数と分子量の対数との関係は糸状分子の化学構造とは無関係にある分子量 M_c (または重合度 P_c) に相当する点で相交る2直線で表わされ、 $\bar{P}_c$ 以上の分子量では次の関係が一般に成立することが知られている⁹⁾。

$$\log \eta = 3.4 \log P_w + K \quad \dots\dots\dots (3)$$

PVC の場合もその例外ではなく、第2表および第3表の結果から $\log \eta$ と $\log \bar{P}_w$ の関係を点綴すると第3図および第4図に示す如く、いずれの場合も低重合度側の直線関係と高重合度側の直線関係に分れるが、高重合度側の直線の勾配は約3.4となり重合温度および測定温度に無関係である。また2直線の交点に相当する重合度、すなわち $\bar{P}_c$ は測定温度に依存せず、各PVCについてそれぞれ一定の値を示しているが、重合温度の高いS-3においては $\bar{P}_c$ がほぼ1,400と観察されるに対して、5°Cで重合したXF-13の $\bar{P}_c$ はほぼ900である。F. Bueche¹⁰⁻¹²⁾によると $\bar{P}_c$ 以下の分子量では分子鎖は平均2個以上の“からみ合い”を持つことができず、必然的にすべての分子が完全に連結し合うことはできない。各分子が互に連結可能の極限の重合度が $\bar{P}_c$ である。また網目間の平均鎖長 $\bar{P}_e$ は $\bar{P}_c/2$ であるから、濃度14

Fig. 4. η - $\bar{P}_w$ relationships for PVC, polymerized at 5°C

%のシクロヘキサノン溶液の場合、 $\bar{P}_c$ はそれぞれ次の値となる。

$$\text{S-3, } \bar{P}_c = 700; \text{XF-13, } \bar{P}_c = 450$$

一つの鎖分子当りの平均網目数 $\bar{P}_e$ は $\bar{P}_c$ に逆比例するとして差支えないから同じ重合度、同じ濃度の比較では低温重合PVCは普通PVCに比して、溶液中の分子鎖の“からみ合い”が多いと考えてよい。また溶液の濃度と $\bar{P}_c$ の間には次の関係^{11,12)}があるから、濃度が高くなつた場合の結晶化、その他の構造変化を無視すれば、溶剤で希釈しない状態の $\bar{P}_c(\text{bulk})$ を計算し得る。

$$v_2 \bar{P}_c = \text{constant}$$

$$v_2 = (C/\rho_2) / \{100 - C\} / \rho_1 + C/\rho_2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

ρ_1 : 溶媒の比重

ρ_2 : 溶質の比重

C: 溶質の重量百分率

ここで非晶状態にあるPVCの比重 ρ_2 を1.40とし、 ρ_1 (シクロヘキサノン) を0.88として $\bar{P}_c(\text{bulk})$ を計算すると、S-3の場合 $\bar{P}_c(\text{bulk}) = 130$ 、XF-13の場合 $\bar{P}_c(\text{bulk}) = 84$ となる。故に任意の濃度における $\bar{P}_c$ は各重合物について次式によつて計算できる。

$$\text{S-3, } \bar{P}_c = 130 \times 1/v_2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{XF-13, } \bar{P}_c = 84 \times 1/v_2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

前述の如く $\bar{P}_c$ 以上の重合度では $\log \eta - \log P_W$ の関係は直線であり、その勾配は 3.4 になるので、粘度の重合度依存性は次式によつて示される。

$$\text{S-3, } \eta = k' \bar{P}_W^{3.4} \quad \bar{P}_W > 130 \times 1/v_2 \quad \dots (7)$$

$$\text{XF-13, } \eta = k'' \bar{P}_W^{3.4} \quad \bar{P}_W > 84 \times 1/v_2 \quad \dots (8)$$

3.3 粘度と濃度の関係

濃厚溶液粘度の濃度依存性を調べる目的で S-3, XF-13 の未分別物につき、種々濃度を変えて粘度を測定した。この場合も前述の分別区分の時と同様に実験の範囲内ではせん断応力とせん断速度の関係は直線となり、構造粘性は無視できたが、その結果を第 4 表および第 5 表にまとめた。

各濃度における粘度の対数を濃度の対数に対して点綴すると第 5 図の結果が得られる。すなわちいずれの試料についても、 $\log \eta - \log C$ の関係は直線となり、重合温度および測定温度と無関係に、その勾配は 5 であつて Ferry¹³⁾ の他の重合物についての結果と一致する。

3.4 分子鎖の“からみ合い”と紡糸性

溶液から糸条を形成し得るためには、その溶液が分子鎖の“からみ合い”によるいわゆる網目構造をとつていなければならない、一つの分子鎖について少くとも平均 2 個の網目点の存在が必要である。

シクロヘキサノンの 14% 溶液の場合には、普通 PVC で $\bar{P}_W = 1,400$ 以上、また重合温度が 5°C の PVC では $\bar{P}_W = 900$ 以上でその条件が満足されることは前述した

第 4 表 S-3 溶液の粘度 η (C.P)

濃度 %	8	10	12	18
温度 °C				
35	186	495	1,160	8,287
45	159	362	896	6,530
55	126	293	679	5,050
65	105	244	566	4,092
75	85	206	472	3,256

第 5 表 XF-13 溶液の粘度 η (C.P)

濃度 %	8	10	12	12
温度 °C				
35	143	359	943	3,744
45	112	283	731	2,943
55	90	230	551	23,68
65	71	192	448	1,898
75	—	157	358	—

通りである。また任意の濃度 C に対しては、

$$\text{普通 PVC, } \bar{P}_W > 130 \times 1/v_2$$

$$5^\circ\text{C 重合 PVC, } \bar{P}_W > 84 \times 1/v_2$$

の場合に糸条を形成し得る条件が与えられる。われわれはこのいわゆる“からみ合い”と紡糸性の関係における低温重合 PVC の特異性を明らかにする目的で、前述の各 PVC 区分の 14% シクロヘキサノン溶液を紡糸し、糸条の形成される様子を調べた。すなわち第 6 図に示す如き簡単な紡糸装置を用い、紡糸液の自重によつて、メタノールの凝固浴中に紡出し凝固の様子を観察した。

Fig. 5. Dependency of η on polymer concentration

Fig. 6. Spinning apparatus
A Solution
B Coagulation bath
C 40°C hot bath

重合度が $\bar{P}_c$ 以下の区分の溶液は、紡出と同時に四散して凝固浴が白濁することを予想したが、シクロヘキサノンのメタノール中への拡散が比較的遅く、そのために凝固浴の著しい白濁は見られなかった。しかし重合度が低くなると紡出された糸の自重によつて、紡出口の部分で切断し、連結的な糸条を形成することは不可能になる。

その様子を第6表に示した。表に見られる如く、紡糸の困難になる鎖長は、前述の $\bar{P}_c$ と定性的な一致を示している。

第6表 $\bar{P}_w$ と紡糸性

S-3		XF-13	
$\bar{P}_w$	紡糸性	$\bar{P}_w$	紡糸性
3,020	O. K	2,880	O. K
2,400	"	2,290	"
2,140	"	2,040	"
1,700	"	1,820	"
1,070	N. G	1,200	"
890	"	620	N. G
565	"	450	"
530	"	410	"
490	"	195	"
320	"		

第7表 XF-13-4 溶液の濃度と紡糸性

濃度%	0.5	1	2	4	8
紡糸性	N. G	N. G	N. G	O. K	O. K

14% 溶液の $\bar{P}_c$ から任意の濃度における $\bar{P}_c$ は (5) 式から算出できるが、今仮に重合温度 5°C のものについて、濃度 3% の場合の $\bar{P}_c$ を計算すると、 $\bar{P}_c=2190$ となる。実際に、 $\bar{P}_w=1820$ XF-13-4 の種々濃度における紡糸性を調べた結果は第7表の如く、4% 以下の濃度では紡糸不能であり、上記計算の結果とはほぼ一致する。

かくの如く $\bar{P}_c$ と紡糸性の関係は明らかであり、また普通 PVC に比して、5°C で重合した PVC は紡糸可能な重合度および濃度がより低くなることが明らかとなったが、重合の温度が更に低くなるにつれて、その傾向は

第8表 重合温度と C_{crit}

試料	S-3	XF-13 ₄	F-2
重合温度 °C	55	5	-15
$\bar{P}_w$	1,800	1,820	1,320
C_{crit} %	4~8	2~4	0.5~1

より著るしくなる。第8表には重合温度のそれぞれ異なる3種の試料について、その紡糸可能な極限の濃度 C_{crit} を示した。

3-5 むすび

以上濃厚溶液の諸性質について市販の PVC と、低温重合 PVC を比較検討した。その結果次の点を明らかにすることができた。

- 1) 低温重合 PVC 濃厚溶液の流れの活性化熱は、一般に普通 PVC のそれより高い値を示す。
- 2) 重合温度の低いものは、濃厚溶液における分子鎖の“からみ合い”が多く、高い温度で重合した普通の PVC に比して、より低い重合度またはより低い濃度での紡糸が可能である。

(付記)

本研究は低温重合 PVC 性質に関する研究の一部であり、京都大学教授桜田一郎博士に種々御指導を頂いた。ここに深甚の謝意を表します。また本研究の発表を許可された会社当局に感謝します。

文 献

- 1) 島内ら；高分子，8，202 (1959)
- 2) Greisenth waite；*Chem. Ind.*，p.719 (1958)
- 3) Greisenth waite；*Chem. Ind.*，p.1114 (1959)
- 4) 朝比奈，小林，佐藤；高分子討論会 (1959)
- 5) 朝比奈，田畑；高分化，17，325 (1960)
- 6) 渡辺，堀田；工化，61，1322 (1958)
- 7) 例えば T. Alfrey；*Mechanical behavior of high Polymers* (1948)
- 8) 例えば Green；*Ind. Rheology and Rheological Structure* (1949)
- 9) 例えば Eirich；*Rheology (Volume 1)* (1956)
- 10) F. Bueche；*J. Chem. Phys.*，20，1959 (1952)
- 11) F. Bueche；*J. Appl. Phys.*，24，423 (1953)
- 12) F. Bueche；*J. Appl. Phys.*，26，738 (1955)
- 13) J. D. Ferry；*J. Colloid Sci.*，12，400 (1957)