(昭和38年9月11日受理)

グラフト高分子の膨潤

東京工業大学 白樫 侃・石川 欣造
繊維物理研究室 宮坂 啓象

SWELLING OF GRAFTPOLYMER

By Kan Shirakashi, Kinzo Ishikawa and Keizo Miyasaka
(Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

The Flory's theory on swelling of network high polymer was applied on the network graft polymer.

The model used to derive the equation of swelling was constructed under the following assumptions:

- 1) Backbone polymer chains are crosslinked and branch polymer chains are deposited in the network of backbone polymer.
- 2) Heat of mixing for graft polymer and solvent is assumed to be of van Laar type.
- 3) Graft polymer being swollen, network chains are deformed entropically.

The derived equation is as follows:

$$\chi_1 v_p^2 + \left(1 + \frac{P v_1}{V_0}\right) v_p + \ln(1 - v_p) = -\frac{r_1 v_e}{V_0} \left[v_{v_0}^{-2/3} v_p^{1/3} - \left(1 - \frac{1}{f}\right) v_p \right]$$

$$\text{or } \chi_1 v_p^2 + \left(1 + \frac{P v_1}{V_0}\right) v_p + \ln(1 - v_p) = -\frac{r_1 \rho_v v_{v_0}}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M}\right) \left[v_{v_0}^{-2/3} v_p^{1/3} - \left(1 - \frac{1}{f}\right) v_p \right]$$

where χ_1 : parameter expressing the energy of interaction between solvent and graft polymer

P : moles of branch chains

v_e : moles of chains between the network junctions in the backbone polymer network

f : number of backbone chains crosslinked at one crosslinkage

v_p : volume fraction of graft-polymer at swollen state

v_{v_0} : volume fraction of backbone polymer chains at non-swollen state

V_0 : volume of graft polymer at non-swollen state

v_1 : mole volume of solvent

M : primary molecular weight of backbone polymer

M_c : molecular weight per cross-linked unit of backbone polymer

ρ_v : density of backbone polymer

These equations are modified further for crystalline graft-polymer.

(Received September 11, 1963)

1. 緒 論

Flory¹⁾により架橋高分子の膨潤理論が確立されて以来、高分子の膨潤挙動は高分子溶剤系における溶液論的意義と同時に固体構造的にも有益な知見を与えてきた。さらに架橋高分子の膨潤理論は桜田、温品²⁾によつて結晶性高分子の膨潤理論に発展され結晶性高分子の微細構造に関する一つの有力な手がかりを与えている。

本研究においては Flory の架橋高分子の理論を応用し、架橋グラフト高分子の膨潤理論を導くことを試み

た。さらにこれを結晶性グラフト高分子に応用検討した。

2. 理 論

グラフト高分子の膨潤理論は以下の条件を満す系について導く。

- (1) 幹高分子鎖のみが架橋され網目構造を形成し、一方枝高分子は非晶性で幹高分子の網目鎖にランダムにグラフト結合している。
- (2) 溶剤と高分子の混合熱はファンラル型に従

う。

(3) 膨潤に際して幹高分子の網目鎖はエントロピー的伸張抵抗を行なう。

以上3つの条件を満足する系について膨潤の自由エネルギー変化を計算する。

膨潤にともなう系の自由エネルギー変化は(1)式で表わされる。

$$\Delta F = \Delta H_M - T \cdot \Delta S \quad (1)$$

(1)式で ΔF は自由エネルギー変化, ΔH_M は混合熱, T は絶対温度, ΔS はエントロピー変化を示す。

条件(2)より ΔH_M はただちに(2)式として得られる。

$$\Delta H_M = k T \lambda_1 n_1 v_p \quad (2)$$

ここで k はボルツマン定数, λ_1 はグラフト高分子と溶剤とのエネルギー相互作用係数, n_1 は溶剤の分子数, v_p は溶剤と高分子の系における高分子の体積分率であり(3)式で表わされる。

$$v_p = V_0/n_1 v_1 + V_0 \quad (3)$$

(3)式で V_0 は未膨潤状態におけるグラフト高分子の体積, v_1 は溶剤の分子容である。(3)式より明らかにようにグラフト高分子の体積は膨潤により変化しないものとする。

ここで問題となるのは(2)式の λ_1 の値である。

一般にグラフト高分子固体では、各成分高分子が独立して凝集している領域と、両成分が混り合つた領域とに分けられる^{注)}。従つて λ_1 の意味からみて、幹高分子と溶剤、枝高分子と溶剤、混合領域と溶剤の各々について別々に λ_1 を考えなければならない。

この三つの組の最後の混合状態についての λ_1 の値を決めることはほとんど不可能である。

ここではあくまでも形式的に以上の三つの平均的なものとしてのグラフト高分子の λ_1 を用いて以後の議論を進める。特殊な例についての実際的な取り扱いとは後で行なう。以上(2)式により ΔH_M が与えられるから問題は膨潤にともなうエントロピー変化を求めることに帰着する。

2.1 膨潤エントロピーの計算

膨潤にともなうエントロピー変化は次の三つの素過程に分けて計算する。

(1) 高分子と溶剤の混合過程

(2) グラフト結合過程

(3) 幹高分子網目鎖の変形過程

(1) 溶剤との混合過程

これはグラフト高分子と溶剤の混合の配位エントロピ

注) 成分高分子の相溶性に関連して大小関係は変わる。

ーであるが、架橋グラフト高分子では単独の分子は存在しないから溶剤が混合により配位数を増すために生ずる項だけとなり(4)式で表わされる¹⁾。

$$\Delta S_1 = -k n_1 \ln(1 - v_p) \quad (4)$$

(3) グラフト結合過程

これは結合の確率から次のように求められる。グラフト結合に関する枝高分子の構造単位は1個の分子当たり末端の1個であるから p 個の枝高分子に対して p 個ある。一方幹高分子については、各網目鎖の数平均重合度を x_0 とすれば全体では ν 個の網目鎖に対してグラフト結合に関与する構造単位の数は νx_0 個となる。いま p 個の枝高分子と ν 個の幹高分子の網目鎖が体積 V 内に共存すると考える。グラフト結合に関与する枝高分子の1個の末端に注目するとそれが V 内にとつた微小体積 ΔV の中で幹高分子の νx_0 個の構造単位のどれか一つと共存する確率は $\nu \cdot x_0 \Delta V / V$ である。

第2の枝高分子については、1個の幹高分子の網目鎖には1個以上のグラフト結合を許さないとすれば、同様の確率は $(\nu-1)x_0 \Delta V / V$ となる^{注)}。

このようにして p 個の枝高分子が全部グラフト結合する確率は $(x_0 \Delta V)^p \nu! / [(\nu-p)! V^p]$ となる。

これを膨潤前後の体積 V_0 および V について求めボルツマンの式を介してエントロピーに直しその差を求めるとグラフト結合に関するエントロピー変化は(5)式として得られる。

$$\Delta S_2 = k p \ln(V_0/V) \quad (5)$$

V_0/V は膨潤時のグラフト高分子の体積分率に等しいから、(5)式は結局(5)'式となる。

$$\Delta S_2 = k p \ln v_p \quad (5)'$$

(3) 幹高分子の網目変形過程

これは Flory より二つの素過程に分けて求められている。一つは網目鎖の伸張過程であり他は架橋点の存在分布確率過程である。

伸張過程についてみれば幹高分子の網目鎖はグラフト重合により(枝高分子の存在のため)膨潤前にすでに伸張を受けた状態にある。従つて求める膨潤にともなう伸張エントロピーは、これを考慮すると幹高分子がホモジェニアスな状態で存在する時を基準にした膨潤前後のエントロピー変化の差として得られる。

この二つの状態に対してエントロピー変化は(6)および(6)'なる¹⁾。

注) この仮定は一般のグラフト高分子では $\nu > p$ の関係が満足されるから無理ではないそれよりもグラフト結合が架橋点の影響なく行なわれるとしグラフト結合に関与する幹高分子の構造単位が単量体の数に等しいとすることの方が問題は残る。しかし最後の式ではこれらは無関係になってしまう。

$$\Delta S_{eL} = -k\nu_e [\ln v_{v_0} + (3/2)(v_{v_0}^{-2/3} - 1)] \quad (6)$$

$$S_{eL} = -k\nu_e [\ln v_v + (3/2)(v_v^{-2/3} - 1)] \quad (6)'$$

ここで ν_e は伸張に関する幹高分子網目の有効鎖の数を、 v_{v_0} は未膨潤時の v_v は膨潤時の幹高分子網目鎖の体積分率である。それぞれ $v_{v_0} = \nu v_s / V_0$ 、 $v_v = \nu v_s / (n_1 v_1 + V_0)$ で表わされる。ここで V_0 は幹高分子網目鎖の分子容である。

この関係と(3)式から $v_v = v_p \cdot v_{v_0}$ の関係が得られる。求める膨潤にともなう伸張エントロピーの変化 [(6)' - (6)] は(7)式となる。

$$\Delta S_{3,1} = -k\nu_e [\ln v_p + (3/2)v_{v_0}^{-2/3}(v_p^{-2/3} - 1)] \quad (7)$$

架橋点の存在分布に関するエントロピー変化は Flory より次のようになる¹⁾。

$$\Delta S_{3,2} = k(\nu_e/f) \ln v_p \quad (8)$$

以上の各素過程についてのエントロピー変化の和が求めるグラフト高分子の膨潤にともなうエントロピー変化 (ΔS) となる。すなわち $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{3,1} + \Delta S_{3,2}$ より(9)式が得られる。

$$\Delta S = -k\{n_1 \ln(1-v_p) + [\nu_e(1-1/f) - p] \ln v_p + (3/2)\nu_e v_{v_0}^{-2/3}(v_p^{-2/3} - 1)\} \quad (9)$$

(2)および(9)式を(1)式に代入し単位をモルに直すと膨潤の自由エネルギー変化は次式で表わされる。

$$\Delta F = RT\{\chi_1 n_1 v_p + n_1 \ln(1-v_p) + [\nu_e(1-1/f) - p] \ln v_p + (3/2)\nu_e v_{v_0}^{-2/3}(v_p^{-2/3} - 1)\} \quad (10)$$

(10)式を n_1 で偏微分し化学ポテンシャルになおし、膨潤平衡の条件 $\partial \Delta F / \partial n_1 = 0$ を入れると最終的な結果が得られる。

$$\chi_1 v_p^2 + (1 + p v_1 / V_0) v_p + \ln(1-v_p) = -(\nu_1 \nu_e / V_0) [v_{v_0}^{-2/3} v_p^{1/3} - (1-1/f) v_p] \quad (11)$$

または幹高分子の体積が $V_0 \cdot v_{v_0}$ であることを考慮し、(11)式を幹高分子網目鎖の分子量 (M_c)、密度 ρ_v を用いて書きなおすと(11)'式となる。

$$\chi_1 v_p^2 + (1 + \nu_1 p / V_0) v_p + \ln(1-v_p) = -\nu_1 \rho_v v_{v_0} (1/M_c) (1 - 2M_c/M) [v_{v_0}^{-2/3} v_p^{1/3} - (1-1/f) v_p] \quad (11)'$$

(11)'式の $(1 - 2M_c/M)$ は幹高分子の自由端に対する補正係数¹⁾である。

(11)又は(11)'式は枝高分子のモル数 p 、幹高分子の網目鎖のモル数又は分子量 (M_c) などを使つて架橋グラフト高分子の膨潤平衡を表わす式である。

これらの式は導出の方法からもわかるように Flory の架橋高分子の膨潤の式と全く類似している。

ただ異なる点はグラフト結合に関する p を含む項と、枝高分子による幹高分子の網目鎖の伸張に関する補正係数 ($v_{v_0}^{-2/3}$) が入ることである。これらの式の適用は Flory

が架橋高分子について指摘しているような制限を受けることはいうまでもない。

(11) また (11)' は式を実際に用いる場合、一般に架橋高分子の膨潤の理論式が ν_e または M_c の決定に用いられるのとは逆に ν_e または M_c が既知の試料に対して χ_1 を決定することにおいて興味ある知見が得られるように思われる。

この理由は、最初に述べたように χ_1 はグラフト高分子における各成分高分子の凝集状態を反映すると考えられるからである。

3. 結晶性グラフト高分子の膨潤

3.1 理 論

前節で架橋グラフト高分子の膨潤理論の導出を試みたが本節ではそれを応用して結晶性グラフト高分子の膨潤理論を検討する。

ここで取り扱う結晶性グラフト高分子は次の条件を満足するものとする。

- (1) 幹高分子は結晶性で非晶鎖部分は結晶領域を架橋部として網目構造を形成する。
- (2) 枝高分子は非晶性で幹高分子の非晶鎖にランダムにグラフト結合している。
- (3) 幹高分子の結晶領域は溶剤によつて溶解しない。

これらの条件を満たす結晶性グラフト高分子について膨潤に関する前節の条件(2)および(3)が成り立つとする。

次の対応を行なうと前節と同じ取り扱いが可能になる。

ν_e : 伸張に抵抗する幹高分子非晶鎖の数

f : 1個の結晶領域に集まる幹高分子非晶鎖の数

すなわち膨潤にともなう混合熱、溶剤の混合エントロピーグラフト結合に関するエントロピー、および幹高分子の網目変形に関するエントロピーは全て前節に示されたものと一致する。

異なる点は桜田、温品²⁾により指摘されている結晶の存在が自由体積を増すためのエントロピー増加の項が加わることだけである。これは(12)式で表わされる。

$$\Delta S_4 = k\nu/f \ln \nu_p \quad (12)$$

したがつて膨潤にともなうエントロピー変化は(13)式となる。

$$\Delta S = -k\{n_1 \ln(1-v_p) + (\nu_e - p) \ln v_p + (3/2)\nu_e v_{v_0}^{-2/3}(v_p^{-2/3} - 1)\} \quad (13)$$

(13)式で注意する点は v_{v_0} である。 v_{v_0} は幹高分子の網目鎖の未膨潤時の体積分率として定義されたものであるが前節ではこれはそのまま幹高分子の体積分率に等し

かつた。

この場合には結晶部分が存在するために幹高分子の体積分率とは等しくなく(14)式で表わされる。

$$v_0 = v_{b0} \cdot x \quad (14)$$

ここで v_{b0} は未膨潤時の幹高分子の体積分率, x は幹高分子の非晶化度を表わす。

膨潤にともなう自由エネルギー変化は(2)および(13)を(1)に代入し, 単位をモルになおすと(15)式として得られる。

$$\Delta F = RT[\chi_1 n_1 v_p + n_1 \ln(1 - v_p) + (v_e - p) \ln v_p + (3/2) v_e v_0^{-2/3} (v_p^{-2/3} - 1)] \quad (15)$$

(15) 式を n_1 で偏微分し, 膨潤平衡の条件を入れ v_0 に(14)式の関係を用いると最終的に次式が求まる。

$$\chi_1 v_p^2 + (1 + p v_1 / V_0) v_p + \ln(1 - v_p) = -(v_1 v_e / V_0) [(v_{b0} \cdot x)^{-2/3} v_p^{1/3} - v_p] \quad (16)$$

または

$$\chi_1 v_p^2 + (1 + p v_1 / V_0) v_p + \ln(1 - v_p) = -(v_1 \rho_v v_{b0} x / M_c) [(v_{b0} \cdot x)^{-2/3} v_p^{1/3} - v_p] \quad (16)'$$

(16) または (16)' 式は先に示した条件を満足する結晶性グラフト高分子の膨潤平衡を表わす式である。架橋グラフト高分子の(11)式又は(11)'式と比較すると幹高分子の伸張抵抗に関する項に結晶化度の補正がなされている。なお幹高分子の結晶化度は $(1-x)$ である。

3.2 応 用

3.1 で得られた(16)または(16)'式を実際の結晶性グラフト高分子に応用してみる。

試 料

PVA の共存下で K.P.S を触媒として PVC を乳化重合する際に一部得られる PVA-PVC グラフト高分子³⁾を用いた。エマルジョンを分離後, 粉末状で得られる試料を熱湯およびテトラヒドロフランで各成分のホモ高分子を除き熱プレスし厚さ約 0.3 mm の皮膜を作製した。

溶 剤

シクロヘキサノンを用いた。これは PVC に対して溶解性が高く PVA に対しては非常に低い。

実 験

膨潤実験は 30°C で行なつた。24 時間以内に平衡に達する。これを同温の気中に取り出して濾紙で軽く拭い膨潤量を測定した。

(16) または (16)' 式を誘導する際の条件をこの試料について吟味してみる。

幹高分子が結晶性で網目構造を形成するという条件は X 線回折で PVA の結晶パターンが観察され⁴⁾一方膨潤

注) ここでは幹高分子の自由末端の補正は行なわれない。

後でも試料の形が完全に保たれることから満足される。

枝高分子が非晶性であるという条件は膨潤実験の前に PVC の良溶剤である THF で試料を膨潤させ PVC 成分の結晶を溶解させ非晶化することによつてほぼ満される。幹高分子の結晶が溶剤によつて溶解されないという条件も確かめられた。

問題はここで用いる試料ではグラフト重合後に固体構造が形成されることである。これまで誘導した式は総て架橋または結晶が形成された後にグラフト重合が行なわれるとして導かれた。しかしここで用いた試料では今述べたようにこの順序が逆になっている。したがつて未膨潤状態では幹高分子の非晶鎖は枝高分子によつて伸張されているとは考えられない。

この条件は式の誘導過程からわかるように(16)'その他の式の網目鎖の伸張抵抗に関する項の係数 $(v_{b0} \cdot x)^{-2/3}$ を除くことにより満される。この条件を入れ(16)'式の左辺の対数項を展開し低次の項のみをと(17)ると式が得られる。

$$v_p(1/2 - \chi_1) - p v_1 / V_0 = (v_1 \rho_v v_{b0} x / M_c) (v_p^{-2/3} - 1) \quad (17)$$

(17) 式では M_c に対する p の効果が明らかにされている。すなわち p (枝の数) が大きいほど M_c を大きくする傾向を持つ。 p の値はグラフト重合時に生成するホモ PVC の重合度が枝 PVC のそれと等しいとして計算した。

第 1 表に実験結果を示す。 χ_1 の値は中島⁵⁾によつて得られている PVC-シクロヘキサノンの値 0.361(30°C)を用いた。

第 1 表 PVA-PVC グラフト高分子のシクロヘキサノンによる膨潤結果

試 料	グラフト率 (%)	v_{b0}	x	v_p	$p v_1 / V_0$	M_c
A-1	307	0.27	0.77	0.22	$\times 10^{-8}$ 0.9	$\times 10^3$ 1.6
-2	240	0.32	0.75	0.23	0.8	1.7
B-1	260	0.31	0.75	0.23	2.0	1.7
-2	200	0.37	0.74	0.24	1.9	1.8
-3	133	0.47	0.69	0.26	1.6	1.8

第 1 表によれば, M_c すなわち PVA 成分の非晶鎖の分子量はグラフト率につれてほとんど変化しない。

理論の誘導における仮定がこの系において完全に満足されるとは考えられないから得られた結果について多くの結論を引き出すことは危険である。特に問題は χ_1 の値を PVC とシクロヘキサノンについての値と等しいとした点である。この仮定が(17)式において M_c にどのような効果を与えるものであるかを検討してみよう。先に

も述べたような両成分高分子のシクロヘキサノンに対する溶解性の相違からみて PVA シクロヘキサノンの χ_1 (χ_{1PVA}) は PVC-シクロヘキサノンの χ_1 (χ_{1PVC}) よりも大きいはずである。したがってグラフト高分子の χ_{1graft} は次のような値をとることが予想される。

$$\chi_{1PVC} < \chi_{1graft} < \chi_{1PVA}$$

しかも χ_{1graft} はグラフト率が低いほど大きい値をとるはずである。このことは (17) 式において $\chi_1 = \chi_{1graft}$ とする仮定が M_c に与える影響を明らかにする。

すなわちこの仮定にもとづいて得られた第1表の M_c は全て小さく見積られており、しかもグラフト率の小さいものほど M_c はより小さく求められていることを示している。この点を考慮すると第1表の M_c の絶対値は意味がないが傾向としてはグラフト率が増すほど M_c が小さい値をとるのではないと思われる。

このようなグラフト率と M_c の関係は奇異な感じを与える。これらの試料ではグラフト率の増加につれて PVA 成分の結晶化度は低下している⁴⁾。これは上の M_c についての傾向と対応しないように思われる。しかし M_c とグラフト率の関係は第1表の v_p とグラフト率の関係からも一部推定できる。

すなわちシクロヘキサノンは PVC に対して溶解性が高く VAP に対して非常に低いからグラフト率の高い試料ほど多くの溶剤を吸着することが直観される。一方膨潤に抵抗する PVA 成分はグラフト率の増加につれて減少する。したがってグラフト率の増加につれて v_p は大きく低下することが予想される。しかし第1表によれば

v_p のグラフト率依存性は非常に低い。このことは膨潤に抵抗する PVA の非晶鎖の網目がグラフト率の増加にれてより多く形成されることを示唆している。

このグラフト試料では両成分高分子の相溶性からみて各成分は微小な単位で相分離を起こしていると考えられる。グラフト率が増すと PVA 成分の相分離単位はより微小になりこのために PVA 成分間に形成される結合数が増す可能性がある。その結合は大きさから X 線回折に関与しない程度であれば X 線結晶化度とは無関係である。

このように考えれば、ここに得られたグラフト率と M_c の関係は矛盾なく説明づけられるであろう。

4. 総 括

Flory の架橋高分子の膨潤理論をグラフト高分子に応用し架橋および結晶性グラフト高分子の膨潤理論を誘導した。これを用いて PVA-PVC グラフト高分子のシクロヘキサノンによる膨潤量から PVA 成分の非晶鎖の状態を推定した。その結果グラフト率の増加につれて PVA 成分の非晶鎖の重合度は低下する傾向が認められた。

文 献

- 1) P.J. Flory ; Principle of Polymer Chemistry : Chapter 13
- 2) 桜田・温品 ; 高化, 11, 472 (1954)
- 3) 朝倉・小林・室井・岡村 ; 高分子学会第 12 年次大会 (1963, 5)
- 4) 白樫・石川・宮坂 ; 高化, 20, 673 (1963)
- 5) 中島 ; 実験化学講座 ; Vol 8, p. 349.