(昭和45年6月29日受理)

アタクチックポリプロピレン—*n*-パラフィン系の相互作用

東京工業大学工学部 滝沢 章*・根岸孝雄
繊維工学科 石川欣造

INTERACTION BETWEEN ATACTIC POLYPROPYLENE AND *n*-PARAFFINE

By Akira Takizawa*, Takao Negishi and Kinzo Ishikawa

(Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo

Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

* Present address (Department of Fiber and Polymer Technology, Faculty of Engineering,
Nagoya Institute of Technology, Showa-ku, Nagoya, Japan)

The interaction between amorphous non-polar polymer and non-polar solvent was examined using atactic polypropylene-*n*-paraffine systems with sorption method. In the higher relative vapor pressure region of sorption isotherm, the smaller the solvent molecule is, the more it is sorbed. The Flory-Huggins' parameter χ_1 is not constant in these systems over the whole relative vapor pressure range. In the case of polypropylene-*n*-pentane system, χ_1 versus pressure relation has a maximum, while that of the polypropylene-*n*-heptane system has a minimum at certain relative vapor pressures. These trends are explained by the combination of surface adsorption mechanism, increase of affinity of polymer to solvent with increase of pressure, and swelling effect (effect of elasticity of polymer network chains) which resists sorption.

The sorption isotherm of polypropylene-*n*-heptane system at 25°C is lower than that at 35°C. From the χ_1 vs. P/P_0 relations, it is observed that when the temperature is low, the effect of swelling mechanism becomes remarkable because the region which does not contribute to the sorption increases.

It is clear that the atactic polypropylene has the distinct cohesive energy distribution, and from lower to higher cohesive energy region in succession, the polymer achieves a more stable solvated state by the dissolving action of solvent.

(Received June 29, 1970)

緒 言

極性高分子-極性低分子系では、その蒸気圧測定結果から、無定形高分子でも明らかに凝集エネルギーを有し、その低凝集エネルギー状態の領域から順次低分子の吸着に寄与していることがわかっている¹⁾。

本報告は、無定形非極性高分子-非極性低分子系の相互作用についても、同様の現象が観察されるかを検討したものである。無定形高分子としては、アタクチックポリプロピレンを選び、非極性溶媒として、*n*-ペンタン、*n*-ヘプタンを用いた。高分子-溶媒系の相互作用は

相対蒸気圧の全範囲にわたって蒸気圧測定を行ない、その等温吸着曲線を解析して検討した。さらに、*n*-ヘプタンを含む系については相互作用に対する温度の影響についても併せて検討した。

実 験

1. 装 置

ポリプロピレン-溶媒系の吸着装置は、極性ポリマー-水系の吸着装置^{1,2)}と本質的に同じ型のものである。ただ、本報の場合、溶媒の蒸気圧は水の場合より大きいので、1個の吸着管に対して2個のマノメーターを平行に設置した。1個は管径 30 mm のもので 170 mmHg までを正確に測定できるようにし、他は管径 10 mm のもので 760 mmHg まで使用できるようにした。

2. 試 料

無定形ポリプロピレンは三菱油化KKから供与された

* 現名古屋工業大学工学部繊維高分子工学科
Department of Fiber and Polymer Technology,
Nagoya Institute of Technology
名古屋市昭和区御器所町 (Gokiso-cho, Syowa-ku,
Nagoya, Japan)

アタクチックポリプロピレンをさらにエーテル抽出したものである。これは完全に非晶性であることをX線回折によって確認した。試料の重量平均分子量は、テトラリン中 135°C で粘度測定を行ない、 $[\eta] = 1.00 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.803)}$ から計算して、 1.92×10^4 である。密度は、水-メタノール系の浮沈法を用いて測定した結果、 0.8569 g/cm^3 (25°C), 0.8504 g/cm^3 (35°C) である。

n-ペンタンおよびヘプタンは特級試薬をそのまま、用いたが、これらの溶媒は収着管に導入されるまでに、さらに3回真空蒸留される。なお、*n*-ペンタンの飽和蒸気圧は 512.49 mmHg (25°C), *n*-ヘプタンのそれは、45.718 mmHg (25°C), 73.824 mmHg (35°C) であり、*n*-ペンタンの密度は 0.6214 g/cm^3 (25°C), *n*-ヘプタンのそれは 0.6793 g/cm^3 (25°C), 0.6708 g/cm^3 (35°C) である。

3. 方 法

約 50mg の無定形ポリプロピレンを 0.5cc 容量の石英皿に入れ、これを収着管内の石英ばねばかり (ばね定数約 4 mg/mm) につるす。試料を含む収着系を5日間 10^{-6} mmHg , 実際に収着実験を行なう温度 (25±1°C, または 35±1°C) で連続乾燥する。この間、試料は恒量になり、以後3日間、密閉系内で試料の重量変化は認められなかった。各溶媒蒸気は逐次導入法により、収着管に入れ、順次相対蒸気圧を増加させるが、各蒸気圧の下での収着平衡には3〜4日を要した。

実験結果と考察

アタクチックポリプロピレンによるペンタンおよびヘプタンの等温収着曲線 (25°C) を Fig. 1 に示した。たて軸は、あとの計算の便宜のため、ポリマーの単位重量当りの液体パラフィンの容積で表示してある。極性高分子-極性低分子系の収着曲線が明りょうなシグモイド型を示す^{1,2)} に対して、この場合は比較的単調に上に凹の溶解型曲線を描く。分子量の大きいヘプタンはペンタンに比べて、全圧力範囲にわたって少ない収着量を示すが、特に高圧側においてその傾向がいちじるしい。*n*-ノナンを用いた予備的検討⁴⁾ は、さらにこの傾向が外挿されることを裏付ける。

これらのポリプロピレン-*n*-パラフィン系は、典型的非極性高分子-非極性溶媒の系であるので、その蒸気圧曲線は、次の Flory-Huggins の高分子溶液理論を用いて解析することができる。

$$\ln P/P_0 = \ln v_1 + (1 - \bar{V}_1/\bar{V}_2) v_2 + \chi_1 v_2^2$$

ここで P/P_0 は溶媒の相対蒸気圧 (活動度), v_2 および v_1 はそれぞれ溶媒とポリマーの容積分率, $\bar{V}_1, \bar{V}_2$ は溶媒およびポリマーの分子容である。 χ_1 はポリマー-溶媒間の相互作用パラメーターをあらわす。

Fig. 1. Sorption isotherms of *n*-pentane and *n*-heptane by amorphous polypropylene at 25°C

Fig. 2. Interaction parameter χ_1 of Flory-Huggins' equation vs. relative vapor pressure relations for two polypropylene-*n*-paraffine systems

無定形ポリプロピレンの分子量 (前出) から $\bar{V}_1/\bar{V}_2$ は 1 に対して無視し、Fig. 1 の等温収着曲線に上式を適用して χ_1 を算出した結果 Fig. 2 をに示した。これらの非

極系においても、 χ_1 の値は全圧力範囲にわたって一定値を示すものでないことが明瞭である。この点、従来の研究が、ポリイソブチレン-*n*-ヘキサン系⁸⁾、ポリプロピレン-*n*-ヘキサン系⁹⁾、エチレン-プロピレン共重合体-*n*-ペンタン系⁷⁾ などにおいて χ_1 ではほとんど全圧力範囲で一定であるとする一致せず、これらの系においても精度の高い再検討が望まれる。

ポリプロピレン-*n*-ペンタン系では、低相対蒸気圧領域において χ_1 は蒸気圧の増加とともに増加して、相対蒸気圧 0.5 近辺で最大に達し、それ以上の蒸気圧領域においては χ_1 は圧力とともに減少する。 χ_1 の最大値を示すまでの増加傾向は、極性ポリマー-極性低分子系にみられるような収着機構が、この場合にもおこり、比較的ポリマー密度の疎な部分に分散力にもとづく溶媒の吸着が先ずおこることを示唆している。吸着現象の際は、ポリマー分子同志間の解離のエネルギーが不要であるため、みかけ上ポリマー-溶媒間の親和性が大で、 χ_1 が小さくなるが、この吸着機構の寄与の割合が漸次減少するため、 χ_1 は漸増傾向をたどるものと解釈される。最大値を過ぎたのち χ_1 が減少する現象は、相対蒸気圧の増加とともに、ポリマーの溶媒に対してアクセシブルな部分がふえ、ポリマー全体としてみたとき、溶媒に対する親和性が増加することによるものであろう。換言すれば、無定形非極性ポリマーにおいても、分散力にもとづく分子間相互作用に分布が存在し、低凝集エネルギー領域から高凝集エネルギー領域に向って、順次溶液化が進行する。

一方、*n*-ヘプタンを含む系では、低相対蒸気圧領域において χ_1 は圧力とともに減少し、最小値を経て、高相対蒸気圧領域では χ_1 は圧力とともにわずかに増加する。低圧領域における χ_1 の減少傾向は、ポリマーの溶媒に対する親和的な部分の増加によるものであろうが、比較的大きい分子の溶媒に対しては、ポリマーのアクセシビリティの効果が、上述の吸着機構の効果を上まわると考えることは妥当である。 χ_1 の最小値を怪たのち、高圧領域における増加の傾向は、膨潤効果^{8,9)} (ポリマーの網状構造をつくる分子鎖の弾性的作用の効果) が、溶媒の収着を妨げるためと考えられる。溶媒分子が大となると溶媒性が低下し、ポリマー構造の中に、より多くの架橋的構造を残すことが考えられる。*n*-ノナンを用いた予備的検討でも⁷⁾、この傾向がさらに強まることが認められた。*n*-ペンタンは分子量が小さく、Fig. 2 を参照してこの膨潤効果があきらかにはあらわれない。

上述のポリプロピレン-ペンタン系 ($c=5$) およびヘプタン系 ($c=7$) の χ_1 対 P/P_0 関係から、K. P. Kwei ら⁸⁾ が、ポリプロピレン-ヘキサン系 ($c=6$) に対して、 χ_1 が全圧力範囲にわたって一定であること (30°C にお

Fig. 3. Sorption isotherms of *n*-heptane by amorphous polypropylene at 25°C and 35°C

Fig. 4. Interaction parameter χ_1 of Flory-Huggins' equation vs. relative vapor pressure relations for polypropylene-*n*-heptane system at 25°C and 35°C

いて 0.27)を示した結果が了解できる。

ポリプロピレン-ヘプタン系について 25°C および 30°C における等温収着曲線を Fig. 3 に示した。 χ_1 が正の値をとるため吸熱的溶解であり、温度の高い方が高い収着量を示すことは当然であるが、これをさらに詳しく

Fig. 5. The ratio of interaction parameters at 35°C and 25°C for polypropylene-*n*-heptane system.

検討するため、Fig. 3 から相互作用係数 χ_1 を計算し Fig. 4 に示した。両温度における場合とも、 χ_1 対 P/P_0 関係は同じ傾向であるが、温度が低いほど、 χ_1 が最小値に達する相対蒸気圧が低い。換言すれば、温度が低い場合、吸着に寄与しない領域が増加するため膨潤の効果が強くあらわれて、高圧側におけるの上昇傾向がはげしい。

Fig. 5 は各相対蒸気圧に対して、35°C における χ_1 と

25°C における χ_1 の比を示したものである。もしポリマーの構造が温度により変わらないものであれば、 χ_1 の比はほぼ絶対温度の比となるので、これを基準として図中に破線で示した。 χ_1 の比の実測値(実線)は圧力とともに減少する。この傾向は、ポリマーの溶媒に対するアクセシブルな領域が、温度と相対蒸気圧の相乗効果によって急速に増加することを示している。

かくて、無定形、非極性のアタクチックポリプロピレンについても、凝集エネルギーには分布が存在し、測定温度はこの分布に影響を与え、溶解は、その低凝集エネルギー領域から順次進行することがあきらかである。

付 記

試料を提供して頂いた三菱油化株式会社に深謝する。なお、本研究は昭和 44 年繊維学会年次大会(44年5月13日、東京)で発表したものである。

文 献

- 1) 滝沢 章, 根岸孝雄, 石川欣造; 高化, 27, 225 (1970)
- 2) A. Takizawa, T. Negishi, K. Ishikawa; *J. Polymer Sci.*, 6 A, 475 (1968)
- 3) N. G. Gaylord and H. F. Mark; "Linear and Stereoregular Addition Polymers" p. 81 (Interscience Publishers Inc.) 1959
- 4) 根岸孝雄; 東京工業大学修士卒業論文 (1969)
- 5) S. Prager, E. Bagler, F. A. Long; *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2742 (1953)
- 6) K. P. Kwei, T. K. Kwei; *J. Phys. Chem.*, 66, 2146 (1962)
- 7) A. K. Frensdorff; *J. Polymer Sci.*, 2, 333 (1964)
- 8) T. Kawai; *J. Polymer Sci.*, 37, 181 (1959)
- 9) C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc; *J. Phys. Chem.*, 63, 4306 (1959)