コポリマー組成の計算による求め方

北 村 竜 太 郎*

1. ま え が き

最近、高分子化学の発展はめざましく、それだけ重合の研究に携わる人の数も年々増加してきている。われわれが未知の共重合実験を行なう場合、その共重合反応の姿——たとえば、どのような組成のコポリマーが得られるのか、また、コポリマーの組成が重合の進行とともにどのように変わっていくのか、そして、重合が終了したときのコポリマーの組成分布はどのようにになっているのか、といったようなことをあらかじめ頭の中に描いておくことは、きわめて大切なことである。

現在、数多くの重合に関する成書が出版されているが、コポリマー組成の求め方について具体的に解説したものは、ほとんど見受けられないように思う。本講座は、これらの問題を塩化ビニリデン～塩化ビニル^{*1}2成分系ラジカル共重合反応を例にとり、はじめて共重合実験に携わる人を対象に、コポリマーの組成を計算によって求める方法をやさしく解説したものである。

なお、共重合反応性を十分理解するためにはモノマー反応性比 r_1 , r_2 についても詳しく解説する必要があるが、紙面の都合もあり、また本題の目的からはずれる点もあるので従来の文献を参照していただくことにし、本講座においては最少限度の説明にとどめておく。

また、本講座における取扱は、ランダム共重合における terminal model の場合に限定されるので、penultimate 効果を考えた場合、あるいはイオン重合などには適用できない場合もあることを付記しておく。

2. モノマー反応性比について

2種類のモノマー M_1 および M_2 をラジカル共重合させる場合、コポリマーの組成は次の四つの反応によって決定される。

ここに $\sim\sim M_1\cdot$ および $\sim\sim M_2\cdot$ は、生長末端がそれぞれ M_1 および M_2 であるような生長ポリマーラジカルを表わすものとする。モノマー M_1 および M_2 の消失速度を考え、さらに生長ポリマーラジカル濃度についての定常状態の条件を考慮に入れて解くと次式が得られる。

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = R = \frac{[M_1] \cdot r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] [M_1] + r_2 [M_2]} \quad (2)$$

ただし、 $[M_1]$ および $[M_2]$ はモノマー M_1 および M_2 のモル濃度、 $[m_1]$ および $[m_2]$ はコポリマー中の M_1 および M_2 のモル濃度を表わすものとする。この式は共重合反応式と称せられるもので、桜田¹⁾、Alfrey と Goldfinger²⁾、Mayo と Lewis³⁾、Wall⁴⁾ らによってそれぞれ独立に導かれた有名な式であって、モノマー比が $[M_1]/[M_2]$ であるときにコポリマー中に入っていくモノマーの割合 $[m_1]/[m_2]$ を表わしている。

ここに r_1 , r_2 は、(3) 式で規定される量であり、モノマー反応性比と呼ばれる。すなわち、 r_1 は生長ポリ

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad r_2 = k_{22}/k_{21} \quad (3)$$

マーラジカル $\sim\sim M_1\cdot$ に対するモノマー M_1 と M_2 の反応性の比であり、また r_2 は $\sim\sim M_2\cdot$ に対する M_2 と M_1 の反応性の比を示すものである。(2) 式からも明らかのように、2成分共重合反応を行なう場合、この r_1 , r_2 の値によって反応の様相がずい分変わってくる。たとえば

(a) $r_1 \times r_2 = 0$ の場合

このときは $k_{11}=0$ か $k_{22}=0$ であって、一方のモノマーが連続してコポリマー中に入らないことを示す。また $k_{11}=k_{22}=0$ の場合は両モノマーが交互にコポリマー中に入ることを示す。

(b) $r_1 \times r_2 = 1$ の場合

$k_{11} \times k_{22} = k_{12} \times k_{21}$ で、同種モノマーが連続して共重合する確率と連続しない確率が等しい場合で、交

* Ryutaro KITAMURA 大日本セルロイド株式会社
中央研究所主任研究員・工博

Calculation of Copolymer Composition

*1 今後、塩化ビニリデンを VdC, 塩化ビニルを VC
と省略することがある。

互共重合体は得られない。特別な場合として $r_1=r_2=1$ の場合は (2) 式からも明らかなように $[m_1]/[m_2]=[M_1]/[M_2]$ となり、いかなるモノマー組成で共重合を行なっても仕込みモノマー組成と同じ組成のコポリマー*2が得られる。

(c) $r_1 \times r_2 > 1$ の場合

この場合は同種モノマー同志の重合が連続的に起こる確率が大きくなり、得られるコポリマーのブロック性が増してくる。

一般のラジカル共重合では $0 < r_1 \times r_2 < 1$ であり、 $r_1 \times r_2$ の小さいものほど交雑性が大きい。

r_1, r_2 については種々の共重合系について詳細なデータが Young⁵⁾ の報告その他の文献⁶⁾ に記載されているのでその値を利用すればよいが、これらの表にない系については実際に実験を行なって求めるか⁷⁾、あるいは $q \cdot e$ 値⁸⁾、 Q, e 値⁹⁾ から次式を用いて計算によって求めればよい。

$$\ln Q = \frac{q + 3.1}{-2 \times 10^{-3} T} \quad (4)$$

$$e = \frac{\varepsilon}{1.66 \times 10^{-12} T^{1/2}} \quad (5)$$

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp\{-e_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\} \quad (6)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp\{-e_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\} \quad (7)$$

また、 r_1, r_2 値の温度による変化については、次式¹⁰⁾を用いても計算できる。

$$r_1 = \exp\{(q_1 - q_2)/RT\} \exp\{-7.23 \times 10^{20} \cdot \varepsilon_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/RT\} \quad (8)$$

$$r_2 = \exp\{-(q_2 - q_1)/RT\} \exp\{-7.23 \times 10^{20} \cdot \varepsilon_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/RT\} \quad (9)$$

$$r_1 r_2 = \exp\{-7.23 \times 10^{20} \cdot (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2/RT\} \quad (10)$$

3. モル分率～重量%換算表

共重合実験を行なう場合、モノマー濃度やポリマー組成を表わすのにモル分率と重量%の両者が使用されるの

第 1 図 モル分率～重量%

*2 このようなコポリマーを azeotropic copolymer と呼ぶ。

で、これら両濃度単位の換算図表をあらかじめつくっておくと便利である。第 1 図に塩化ビニリデン～塩化ビニル系についての換算図を示す。

4. モノマー組成～瞬間生成コポリマー組成の関係

2 種類のモノマー M_1 および M_2 を共重合させる場合、モノマー組成とそのモノマー組成のときに生成する瞬間生成コポリマー組成*3との関係が (2) 式で示されることはすでに述べたとおりである。したがって、同一仕込み組成の共重合でも得られるポリマーの組成は、 r_1 および r_2 の値によってかなり違ってくる。参考のために代表的な r_1, r_2 値をもった共重合系の組成曲線を第 2 図に示す。

(A) $r_1=10, r_2=0.1$, (B) $r_1=0.135, r_2=0.135$, (C) $r_1=0, r_2=0.5$, (D) $r_1=r_2=1$, (E) $r_1=7.4, r_2=7.4$, (F) $r_1=0.1, r_2=10$

第 2 図 代表的なコポリマー組成曲線

特別のケースとして azeotropic copolymer の得られる場合は $[m_1]/[m_2]=[M_1]/[M_2]$ であるので、この条件を (2) 式に入ると

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad \text{あるいは} \quad \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1 - r_2}{1 - r_1} \quad (11)$$

となり、これより $r_1 > 1, r_2 > 1$ あるいは $r_1 < 1, r_2 < 1$ となる。第 2 図の B, C, E の各曲線がこれに相当し、45° 対角線との交点が azeotropic copolymer を与えるモノマー組成である。 $r_1=r_2=1$ の場合にはその組成曲線は 45° 対角線と一致し、いかなるモノマー組成の場合でも azeotropic copolymer を与えることを示している。

さて、(2) 式からも明らかなように r_1, r_2 値さえわかれば、モノマー組成と瞬間生成コポリマー組成との関係を求めることができる。塩化ビニリデン～塩化ビニル共重

*3 あえて“瞬間生成”という言葉を使ったのは、一般の共重合系では両モノマーの消費速度が異なるためモノマー組成（したがってそのモノマー組成で生成するコポリマー組成も）が重合の進行とともに時々刻々変化するの、瞬間的な考え方をする必要があるのである。

合系についてもいろいろの値が報告されているが、本講座においては Mayo¹⁰⁾ の次の値を採用することにした。

モノマーⅠ 塩化ビニリデン $r_1=1.8$
モノマーⅡ 塩化ビニル $r_2=0.2$

これらの r_1, r_2 値を用い、(2) 式の $[M_1], [M_2]$ に種々の値を入れて R , すなわち $[m_1]/[m_2]$ を求めると第1表のようになる。

第1表 仕込みモノマー組成瞬間生成コポリマー組成

モノマー		R $[m_1]/[m_2]$	ポリマー	
$[M_1]$ (VdC)	$[M_2]$ (VC)		$[m_1]$ (VdC)	$[m_2]$ (VC)
1	0	∞	1	0
0.90	0.10	16.82	0.944	0.056
0.80	0.20	7.80	0.886	0.114
0.70	0.30	4.78	0.827	0.173
0.60	0.40	3.26	0.765	0.235
0.50	0.50	2.33	0.700	0.300
0.40	0.60	1.69	0.628	0.372
0.30	0.70	1.20	0.545	0.455
0.20	0.80	0.81	0.446	0.554
0.10	0.90	0.43	0.300	0.700
0	1	0	0	1

また、このようにして得られた $[m_1]$ 値すなわち F_1 を縦軸に、 $[M_1]$ 値すなわち f_1 を横軸にとってプロットすると第3図が得られる。

第3図 仕込みモノマー組成～瞬間生成コポリマー組成

塩化ビニリデン～塩化ビニル系においては $r_1 > 1, r_2 < 1$ であるので azeotropic copolymer を与えるモノマー組成が存在しないこと、および第2図のA型の曲線を取りモノマー組成よりもいつも塩化ビニリデンに富むコポリマーが得られることが分かる。

5. 重合率～残存モノマー組成の関係

前章で述べたように、塩化ビニリデン～塩化ビニル系共重合においては塩化ビニリデンモノマーの方が消費速度が大きいので、残存モノマー組成は重合の進行とともに

にしたいに仕込み当初よりも塩化ビニルに富む方向に変わっていく^{*4}。したがって、共重合反応がどのような姿で行なわれているかということを知るためには、まず重合率と残存モノマー組成の関係を知らなければならない。それには次式で示す Skeist¹¹⁾ の式を用いばよい^{*5}。

$$2.303 \log \frac{[M]_0}{[M]} = \int_{(f_1)}^{(f_1)_0} \frac{1}{F_1 - f_1} \cdot df_1 \quad (12)$$

ただし、 $[M]_0$ は仕込みモノマーの全モル数、 $[M]$ は時間 t における残存モノマーの全モル数、 $(f_1)_0$ は最初の仕込みモノマー組成中のモノマー M_1 のモル分率、 (f_1) は時間 t における残存モノマー組成中のモノマー M_1 のモル分率、 f_1 はモノマー中の M_1 のモル分率、 F_1 は M_1 のモル分率が f_1 の時に生成する瞬間生成コポリマー中の M_1 のモル分率を表わす。ここで F_1 の値は第3図あるいは(13)式から f_1 の関数として求めることができる。

$$F_1 = \frac{f_1 + (r_1 - 1)f_1^2}{(r_1 + r_2 - 2)f_1^2 + 2(1 - r_2)f_1 + r_2} \quad (13)$$

そこで種々の f_1 値に対する F_1 値を求め、(12)式の積分を図式的に行なえばモノマー組成を $(f_1)_0$ から (f_1) まで変化させるに必要な $[M]_0/[M]$ 値が求められるので、さらにこの $[M]_0/[M]$ 値から(14)式の手続を経て重合率 x を計算すれば結果的には残存モノマー組成とそのときの重合率との関係が求められることになる。次に、さらに具体的にその求め方について説明する。

5-1. $\int_{(f_1)}^{(f_1)_0} \frac{1}{F_1 - f_1} \cdot df_1$ の図式的な求め方

いま、 $y = f(x)$ があって第4図で与えられるとき、 $\int_C^D y \cdot dx$ を図式的に求めるには、

- (1) まず第4図に示したように CD 間を適当な間隔に細分する。(AB = dx)
- (2) 細分した各微小区域を台形とみなして計算によってそれぞれの面積 ($\int_B^A y \cdot dx$ に相当) を求める。
- (3) 求めた各微小区域の面積を CD 間にわたってサムアップする。

^{*4} 塩化ビニリデン～メタアクリル酸系共重合の場合にはこれと逆にメタアクリル酸が優先してコポリマー中に入るので、残存モノマー組成はしだいに塩化ビニリデンに富むようになっていく。共重合系の r_1, r_2 値によって傾向が変わる。

^{*5} Skeist の文献では $2.303 \log [M]/[M]_0 = \int_{(f_1)_0}^{(f_1)} \frac{1}{F_1 - f_1} \cdot df_1$ となっているが、ここでは蒸留における Raleigh¹²⁾ の式に従って(12)式の形を用いた。
-log の計算をいとわない人は、Skeist の方法によった方が若干算出の手続は簡単である。

という方法がとられているが、 $\int_{(f_1)}^{(f_1)_0} \frac{1}{F_1 - f_1} \cdot df_1$ を図式的に求める場合も全くこれと同様の手続きをとれば

よい。すなわち、

(a) 第3図あるいは(13)式により種々の f_1 値に対応する F_1 値を求める。

第2表 $\int_A^B \frac{1}{F_1 - f_1} \cdot df_1$ の値

モノマー中の VdC 量		ポリマー中の VdC 量		$(F_1 - f_1)$	$\frac{1}{F_1 - f_1}$	$\int_B^A \frac{1}{F_1 - f_1} \cdot df_1$
重量%	モル分率 (f_1)	重量%	モル分率 (F_1)			
100	1	100	1	0	∞	
97.5	0.963	98.4	0.977	0.014	71.4	∞
95.0	0.927	97.0	0.957	0.030	33.3	1.885
92.5	0.890	95.3	0.936	0.046	21.7	1.018
90.0	0.855	94.2	0.915	0.060	16.7	0.672
87.5	0.820	92.8	0.894	0.074	13.5	0.529
85.0	0.785	91.3	0.875	0.090	11.1	0.431
82.5	0.750	89.8	0.852	0.102	9.82	0.366
80.0	0.721	88.6	0.836	0.115	8.69	0.268
77.5	0.690	87.2	0.817	0.127	7.88	0.246
75.0	0.659	86.0	0.798	0.139	7.19	0.234
72.5	0.631	84.7	0.781	0.150	6.67	0.194
70.0	0.603	83.4	0.764	0.161	6.21	0.180
67.5	0.575	81.7	0.746	0.171	5.86	0.169
65.0	0.546	80.3	0.729	0.183	5.49	0.164
62.5	0.520	79.6	0.710	0.190	5.26	0.140
60.0	0.493	77.8	0.693	0.200	5.00	0.139
57.5	0.465	76.3	0.677	0.212	4.72	0.136
55.0	0.442	74.8	0.656	0.214	4.69	0.108
52.5	0.419	73.2	0.639	0.220	4.57	0.107
50.0	0.395	71.4	0.620	0.225	4.45	0.108
47.5	0.372	69.9	0.601	0.229	4.37	0.110
45.0	0.350	68.4	0.584	0.234	4.27	0.095
42.5	0.327	67.0	0.567	0.240	4.17	0.097
40.0	0.304	65.0	0.549	0.245	4.08	0.095
37.5	0.281	63.0	0.526	0.245	4.08	0.094
35.0	0.259	61.0	0.503	0.244	4.10	0.090
32.5	0.237	58.9	0.481	0.244	4.10	0.090
30.0	0.217	56.9	0.461	0.244	4.10	0.090
27.5	0.198	54.7	0.441	0.243	4.11	0.078
25.0	0.178	52.6	0.415	0.237	4.22	0.083
22.5	0.157	48.4	0.380	0.223	4.48	0.091
20.0	0.140	46.0	0.357	0.217	4.61	0.078
17.5	0.124	42.6	0.334	0.210	4.76	0.076
15.0	0.106	40.6	0.307	0.201	4.97	0.088
12.5	0.088	36.1	0.269	0.181	5.52	0.094
10.0	0.071	31.7	0.232	0.161	6.21	0.100
7.5	0.052	26.0	0.187	0.135	7.41	0.129
5.0	0.036	17.5	0.147	0.111	9.01	0.131
2.5	0.021	10.2	0.100	0.079	12.7	0.163
0	0	0	0	0	∞	∞

第 4 図 $y=f(x)$ のグラフ

第 5 図 $1/(F_1-f_1) \sim f_1$

(b) 各 f_1 値について (F_1-f_1) の値を求める*6。

(c) $\frac{1}{F_1-f_1}$ の計算を行なう。

(d) 縦軸に $1/(F_1-f_1)$, 横軸に f_1 をとってグラフを描けば第 5 図のようになるので, これを各微小区域に分割し各々の面積を台形として計算によって求める。 $\left(\int_B^A \frac{1}{F_1-f_1} \cdot df_1 \text{ に相当}\right)$

(e) 必要なモノマー組成範囲 $(f_1)_0 \sim (f_1)$ 間の微小区域をサムアップして $\int_{(f_1)}^{(f_1)_0} \frac{1}{F_1-f_1} \cdot df_1$ を求める。

このようにして求めた(d)項 $\int_B^A \frac{1}{F_1-f_1} \cdot df_1$ の値を第 2 表に示す。

5-2. 重合率～残存モノマー組成の求め方

5-1. において $\int_B^A \frac{1}{F_1-f_1} \cdot df_1$ の値が求められたので,

さらに (e) 項の手续をふむことによって $\int_{(f_1)}^{(f_1)_0} \frac{1}{F_1-f_1} \cdot df_1$ の値が求められる。したがって (12式) 左辺の $[M]_0/[M]$ も判明するが, $[M]_0/[M]$ 値と重合率 x との間には (14) 式の関係があるのでこれより x を算出すると,

$$\frac{x}{100} = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = 1 - \frac{1}{\frac{[M]_0}{[M]}} \quad (14)$$

モノマー組成が $(f_1)_0$ から (f_1) まで変化したときの重合率, 換言すれば重合率と残存モノマー組成との関係が求

第 3 表 重合率～残存モノマー組成仕込みモノマー組成

VdC/VC=90/10(wt %) $(f_1)_0=0.855$

残存モノマー中の VdC 量		$\int_B^A \frac{1}{F_1-f_1} \cdot df_1$	$\int_{(f_1)}^{(f_1)_0} \frac{1}{F_1-f_1} \cdot df_1$	$[M]_0/[M]$	重合率 x (%)
重量 %	モル分率 (f_1)				
90.0	0.855	—	—	—	0
87.5	0.820	0.529	0.529	1.70	41.0
85.0	0.785	0.431	0.960	2.61	61.7
82.5	0.750	0.366	1.326	3.76	73.4
80.0	0.721	0.268	1.594	4.92	79.7
77.5	0.690	0.246	1.840	6.29	84.1
75.0	0.659	0.234	2.074	7.94	87.4
72.5	0.631	0.194	2.268	9.65	89.6
70.0	0.603	0.180	2.448	11.20	91.3
65.0	0.546	0.333	2.781	16.11	93.8
60.0	0.493	0.279	3.060	21.29	95.3
45.0	0.350	0.655	3.715	40.98	97.6
25.0	0.178	0.718	4.433	83.98	98.8
2.5	0.021	0.948	5.381	216.8	99.5
0	0	∞	∞	∞	100

*6 $F_1 < f_1$ の場合は $(F_1-f_1) < 0$ となるが, そのような共重合の系では $(f_1)_0 < (f_1)$ となり, 結局面積は正の値をとることになる。したがって $F_1 < f_1$ の場合でも絶対値をとって計算すればよい。

められることになる。この重合率～残存モノマー組成の関係は、たとえ同一の共重合系であっても最初の仕込みモノマー組成 (f_1)₀ 値によって異なってくるので、本講座においては仕込みモノマー組成を VdC/VC(重量 %) 90/10～50/50と変えた場合についての結果を第3表および第6図に示した。

第6図 重合率～残存モノマー組成

なおすでに述べたように、この2成分系の共重合においては仕込み組成よりも塩化ビニリデンに富むコポリマーが得られるので、残存モノマー組成はこれと逆に塩化ビニリデン減少の方向に、すなわち重合の進行とともにモノマー組成は (f_1)₀ から塩化ビニリデン含量0%の方向に変化していくことに注意しなければならない^{*7}。第3表におけるモノマー中の塩化ビニリデン含量のとり方は任意であって細かくとればとるほど計算の精度は向上するが、それだけ手間がめんどいになるので各自の目的に応じて適当な間隔に細分すればよい。ただ、最初の方は重合率の変化が大きいのので、この間は間隔が細かい方がよい。

6. 重合率～瞬間生成コポリマー組成の関係

前章において重合率と残存モノマー組成との関係が求められた。これによって重合の進行途中、どのような重合率のときにどのようなモノマー組成が未反応で残っているかということが明らかになったわけである。

ところで、すでに第4章においてモノマー組成と瞬間生成コポリマー組成の関係を求め、どのようなモノマー組成のときにどのような組成のコポリマーが生成するかということが判明している。したがってこの両者を組み合わせると、重合率と瞬間生成コポリマー組成の関係が求められる。

^{*7} 塩化ビニリデン～アクリル酸の場合にはこれと逆に (f_1)₀ から塩化ビニリデン含量100%の方向に進行する。また第2図における曲線 B, C, E のように azeotropic copolymer を与える共重合系では、その組成を境にして残存モノマー組成の変化の方向が逆転する。

第5章

重合率～残存モノマー組成

モノマー組成～瞬間生成コポリマー組成

第4章

この場合でも最初の仕込みモノマー組成によって結果が異なってくるので、前章と同様、VdC/VC (重量 %) 90/10～50/50 と変えた場合について計算を行なった。結果を第4表および第7図に示した。

第4表 重合率～瞬間生成コポリマー組成

仕込みモノマー組成 VdC/VC=90/10 (wt %)

モノマー中の VdC 量 (重量%)	ポリマー中の VdC 量		重合率 α (%)
	重量 (%)	モル分率 (F_1)	
90.0	94.2	0.915	0
87.5	92.8	0.894	41.0
85.0	91.3	0.875	61.7
82.5	89.8	0.852	73.4
80.0	88.6	0.836	79.7
77.5	87.2	0.817	84.1
75.0	86.0	0.798	87.4
72.5	84.7	0.781	89.6
70.0	83.4	0.764	91.3
65.0	80.3	0.729	93.8
60.0	77.8	0.693	95.3
45.0	68.4	0.584	97.6
25.0	52.6	0.415	98.8
2.5	10.2	0.100	99.5
0	0	0	100

第7図 重合率～瞬間生成コポリマー組成

第7図において組成曲線が水平なほどポリマー組成の変化が少ないわけであるが、このような見地からすると仕込みモノマー中の塩化ビニリデン含量が増加するほど、より均一な組成のポリマーが得られることがわかる。ただそのような場合でも重合率が80%をこえると極端に重合初期とは違った組成のポリマーが生成しているので、組成均一なコポリマーを得るためには重合を

100 % 進めることは決して得策ではない。これらのカーブから判断して適当な重合率のところで重合を打ち切るか、あるいは 10. で述べるように先に消費される方のモノマーを適当に追加して組成の均一化を計ればよい。

7. 重合率～累積ポリマー組成の関係

6. において重合率とその重合率のときに瞬間的に生成するポリマーの組成との関係を求めたが、これはあくまで“そのときに”生成したコポリマーの組成であって、決して“そのときまでに”生成したコポリマーの組成ではない。ところが、われわれが実際の共重合実験で取り扱うのはすべてこの“そのときまで”に生成したポリマー、すなわち瞬間生成ポリマーの累積したものである。

この累積ポリマー組成は、次の (15) 式によって求めることができる。

$$S_i = \frac{\int_{x_0}^{x_i} F_1 \cdot dx}{x_i} \quad (15)$$

ただし、 S_i はある重合率 x_i までの累積ポリマー組成、 F_1 は瞬間生成コポリマー組成、 x は重合率を示す。

ここで (15) 式右辺の分子 $\int_{x_0}^{x_i} F_1 \cdot dx$ は、重合率が x_0 から x_i まで進んだときにその間の瞬間生成コポリマー組成をサマアップしたものを示し、これは第 8 図において斜線にて示した部分の面積に他ならない。したがって、直線 S_iAB を $\triangle F_0S_iA = \triangle F_iAB$ になるように引けば斜線にて示される面積 $\int_{x_0}^{x_i} F_1 dx$ は長方形 $S_ix_0x_iB$ の面積に等しくなるので、これをその一辺の長さ x_i で割った (15) 式の右辺、すなわち累積ポリマー組成は第 8 図における x_0S_i の長さで表わされることになる。そして F_0B を結ぶ曲線が累積ポリマー組成曲線である。

実際の計算にあたっては第 9 図に示したように x_0x_i

第 8 図 瞬間生成ポリマー組成曲線と累積ポリマー組成曲線との関係

第 9 図 瞬間生成コポリマー組成の図上積分法

間を微小区域に細分し、各微小区域を台形とみなしてその面積を計算し、 x_0x_i 間についてサマアップすれば $\int_{x_0}^{x_i} F_1 \cdot dx$ が得られるから、それをそのときまでの重合率 x_i で割れば累積ポリマー組成が得られる。結果を第 5 表および第 10 図に示した。なお、第 5 表においては重合率は 10 % 間隔で示してあるが、実際の計算は 2 ~

第 5 表 重合率～累積ポリマー組成

仕込みモノマー組成 VdC/VC=90/10 (wt%)

重合率 (%)	瞬間生成コポリマー組成 (F_1)	$\int_{x_0}^{x_i} F_1 \cdot dx$	累積ポリマー組成 (S_i)
0	94.2	—	94.2
10	93.8	940	94.0
20	93.4	1876	93.8
30	93.0	2808	93.6
40	92.6	3736	93.4
50	92.2	4660	93.2
60	91.6	5580	93.0
70	90.4	6490	92.7
80	88.6	7386	92.3
90	84.4	8253	91.7
100	0	9000	90.0

第 10 図 重合率～累積ポリマー組成

5%間隔で行なった。

第10図からも明らかなように、塩化ビニリデン～塩化ビニル共重合系においては重合の開始と同時に仕込みモノマー組成よりも塩化ビニリデンに富むコポリマーが生成し、重合の進行とともに累積コポリマー中の塩化ビニリデン含量はしだいに減少してゆき、重合率100%で仕込みモノマー組成と一致する。この傾向は、仕込みモノマー組成中の塩化ビニリデン含有量が少なくなるほど顕著であって、それだけ組成の不均一性が大きくなっていることがわかる。また、重合率のかなり進んだところでサンプリングしたポリマーは組成的には仕込みモノマー組成に近いので一見組成が均一なような印象を受けるが、実際は6.で述べたようにこの時期ではかなり塩化ビニル含量の多いコポリマーが生成しているのこの点注意を要する。

r_1, r_2 の値によってこの系と全く逆の傾向を示す共重合系もあるので、自分の取り扱っている共重合系においてはモノマー組成がどちら側に片寄った方がより均一な組成のポリマーが得られるかということを十分念頭においておかねばならない。

8. 生成ポリマーの組成分布の求め方

共重合反応によって得られたポリマーがどのような組成分布をもっているかということは、機械的あるいは物理的性質との関連においてきわめて大切なことである。今まで説明した方法に従って重合率とポリマー組成との関係を求めればポリマー組成の均一性についても一応の推察はつけられるが、本章ではさらに組成分布をヒストグラムによって表示する方法について述べる。

第11図にすでに6.で説明した瞬間生成コポリマー

第11図 瞬間生成コポリマー組成曲線

組成曲線を示したが、この図において瞬間生成コポリマー組成を $F_a, F_b, F_c, \dots$ と細分しそれに相当する重合率 $x_a, x_b, x_c, \dots$ を求めると、ポリマー組成が $F_0 \rightarrow F_a$ に変化する間に重合率が $x_0 \rightarrow x_a$ だけ進むことがわかる。つまり塩化ビニリデン含量 $F_0 \sim F_a$ のコポリマーが

$x_a\%^{*8}$ だけ存在することを示す。同様に塩化ビニリデン含量 $F_a \sim F_b$ のポリマーが $(x_b - x_a)\%$ 、 $F_b \sim F_c$ ポリマーが $(x_c - x_b)\%$ ……だけ存在していることになるので、この組成と重量%の関係をヒストグラムにとれば組成分布が一目でわかる。結果を第6表および第12図に示す。

第6表 ポリマー組成分布表
仕込みモノマー組成 VdC/VC=90/10(wt%)

ポリマー中の VdC量 (重量%)	重合率 (%)	ポリマー 中の重量 (%)
94.2	0	
93.2	30.0	30.0
92.2	55.0	25.0
91.2	66.0	11.0
90.2	73.5	7.5
89.2	78.5	5.0
88.2	82.0	3.5
87.2	85.0	3.0
86.2	87.0	2.0
85.2	89.0	2.0
84.2	90.5	1.5
83.2	91.5	1.0
⋮	⋮	⋮

第12図 ポリマー組成分布

*8 重合を100%まで行なった場合は $x_a\%$ であるが、重合を途中で打ち切った場合には、そのときの重合率を100%として補正する必要がある。

9. 累積ポリマー組成より瞬間生成ポリマー組成の求め方

8. において、瞬間生成ポリマー組成がわかれば組成分布が求められることを知った。ところで、すでに述べたように実際の重合実験でわれわれが知ることのできるのは瞬間生成ポリマー組成ではなくて、累積ポリマー組成である。したがって、この累積ポリマー組成から逆に瞬間生成ポリマー組成を求めることができれば、8. の手続をふむことによって実際に得られたコポリマーの組成分布をヒストグラムで描くことができるわけである。以下その方法について説明する。

まず、第13図に示した瞬間生成ポリマー組成～重合率曲線より重合率が x_A の場合には組成 F_A のポリマー

第13図 瞬間生成コポリマー組成曲線

が、また x_B の場合には F_B のポリマーが生成することがわかる。したがって、 $\triangle Ax_Ax_BB$ の面積は重合率が x_A から x_B まで変化した間の瞬間生成ポリマー組成の累積に等しく、この面積は $\triangle ACD = \triangle BED$ になるように直線 CE をひくことによって、長方形 Cx_Ax_BE の面積であらわすことができる。 x_A と x_B の間隔が小さければ $\widehat{AB}$ は直線とみなせるので D 点は直線 CE の中点となり、重合率 x_D のときの瞬間生成コポリマー組成となる。つまり、ある重合率の変化区域を考えその間の瞬間生成ポリマー組成の累積に相当する面積を長方形で表わせば、その上辺の中点は瞬間生成コポリマー組成を示すので、このような点を結べば組成曲線が得られることになる。

実際に求めるには次のようにする。すなわち、第14図の累積ポリマー組成～重合率曲線において重合率を $x_1, x_2, x_3, \dots$ と任意の間隔に分割すると、累積ポリマー組成の求め方のところで説明したように

$$\int_{x_0}^{x_1} F_1 \cdot dx = \square S_1 x_0 x_1 A \quad (16)$$

$$\int_{x_1}^{x_2} F_1 \cdot dx = \square S_2 x_0 x_2 D \quad (17)$$

第14図 累積ポリマー組成から瞬間生成ポリマー組成の図式的求め方

$$\int_{x_0}^{x_3} F_1 \cdot dx = \square S_3 x_0 x_3 H \quad (18)$$

となる。今 $\square S_1 S_2 BA = \square BCED$ になるように直線 CE を、また $\square S_2 S_3 FD = \square FGIH$ になるように直線 GI をひけば

$$\int_{x_1}^{x_2} F_1 \cdot dx = \int_{x_0}^{x_2} F_1 \cdot dx - \int_{x_0}^{x_1} F_1 \cdot dx = \square Cx_1x_2E \quad (19)$$

$$\int_{x_2}^{x_3} F_1 \cdot dx = \int_{x_0}^{x_3} F_1 \cdot dx - \int_{x_0}^{x_2} F_1 \cdot dx = \square Gx_2x_3I \quad (20)$$

となる。この (16), (19), (20) 式の長方形の面積は重合率がそれぞれ $x_0 \rightarrow x_1, x_1 \rightarrow x_2, x_2 \rightarrow x_3$ に変化した間の瞬間生成ポリマー組成の累積に相当するので、直線 $S_1 A, CE, GI$ の中点を x, y, z とすれば、これは重合率がそれぞれ x_x, x_y, x_z のときの瞬間生成コポリマー組成を表わす。したがって瞬間生成コポリマー組成曲線を求めるには、これらの点をなめらかに結べばよい。

10. モノマー追加共重合について

すでに 6. で述べたように、azeotropic copolymer を与えるような特別な場合を除いて、一般には共重合反応の進行とともに残存モノマー組成、(したがって生成ポリマー組成も) はしだいに変化していくので、そのまま重合を進めたのでは組成の不均一なコポリマーしか得られない。これを防ぐ方法としては組成変化のあまり大きくならないような重合率のところで反応を打ち切る方法もあるが、ここでは工業的にも興味あるモノマー追加共重合について簡単に説明しておく。

Hanna¹⁹⁾によると、2成分バッチ式共重合において残存モノマー組成を常に一定に保つために追加すべき易反応性モノマー (本講座の例では塩化ビニリデン) の重量 W_a は、固形分 % の関数として次式でもって表わされる。

$$W_a = \frac{(W_1 + W_2 + W_n)S - 100S}{G - S} \quad (21)$$

ただし

$$G = \frac{100(\kappa + 1/R)}{(\kappa - 1)}$$

$$\kappa = \frac{\text{コポリマー中のモノマー I の重量}}{\text{コポリマー中のモノマー II の重量}} \times \frac{W_2}{W_1}$$

また、 W_1 はモノマー I (易反応性) の仕込み重量、 W_2 はモノマー II の仕込み重量、 W_n は非反応性添加物 (たとえば溶剤) の重量^{*9}、 W_s は非反応性、非揮発性添加物の重量、 R は W_1/W_2 を表す。

これを塩化ビニリデン～塩化ビニル共重合系に適用して W_a を計算すると次のようになる。たとえば VdC/VC = 90 部/10 部の仕込みの塊状重合を考えると、コポリマー中の VdC/VC は第 2 表より 94.2 部/5.8 部となるので開始剤量を無視すると、 $W_1=90$ 、 $W_2=10$ 、 $W_n=W_s=0$ 、 $R=90/10$ 、 $\kappa=1.80$ 、 $G=239$ となり、 W_a と S との関係は次式で与えられる。

$$W_a = \frac{100 S}{239 - S} \quad (22)$$

(22) の S に種々の値を入れ、そのときまでに添加すべき塩化ビニリデンモノマーの重量を求めると第 7 表のようになる。

第 7 表 塩化ビニリデンモノマー追加量

S (%)	2	5	10	30	50
W_a (g)	0.84	2.1	4.4	14.4	26.5

Hanna の文献では塩化ビニル～酢酸ビニル共重合樹脂 VYCC の製造において、(22) 式で計算して求めた塩化ビニルモノマー追加量の計算値と、それまでの実際の製造において実施されていた追加量とが良好な一致を示したことが報告されているが、この方法を実際に適用するには重合率の時間的変化が再現性良くはあくされている必要がある。また重合方法によっては、たとえこの方法でモノマー追加量を計算で求めても実際に適用できない場合もあるし、さらに開始剤の同時添加ということにでもなれば変数の数も非常に大きくなり、解析はきわめて困難になるものと思われる。

11. あとがき

以上、2 成分系共重合の場合のポリマー組成の求め方

^{*9} Hanna は開始剤量も W_n に入れている。

について解説を行なった。しかし、これはあくまで計算によって求める方法であって、われわれの研究室で行なった塩化ビニル～1,2-ジクロロエチレン系共重合⁽⁴⁾のように g 、 ε 値からの計算結果と実験の結果とが良好な一致を示す場合もあるが、そうでない場合も多い。これは文献などに与えられている r_1 、 r_2 値がある許容範囲をもっている上に、重合時の圧力、温度、モノマーの水溶性あるいは重合の種類などによって変わってくるからである。したがって、このへんの事情を十分念頭において適当な r_1 、 r_2 値を用いて計算を行なえば共重合実験を進めて行く上にきわめて有用な知見が得られることは間違いない。本講座が今後の共重合実験になんらかのお役に立てば幸である。

おわりに本稿をまとめるにあたり、終始ご協力をいただいた当研究室浦田一君に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 桜田一郎: 「高重合反応」, 35, (1944) 高分子化学協会
- 2) T. Alfrey, Jr. G. Goldfinger: *J. Chem. Phys.*, **12**, 205 (1944)
- 3) F.R. Mayo, F.M. Lewis: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944)
- 4) F.T. Wall: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2050 (1944)
- 5) L.T. Young: *J. Polymer Sci.*, **54**, 411 (1961)
- 6) たとえば「大有機化学」, **22**, 合成高分子化合物 I 巻末 (1960) 朝倉書店, イオン重合の r_1 、 r_2 についての記載もある。
- 7) 交点法, 曲線合致法, Fineman Ross 法, Mayo-Lewis の積分式を用いる方法, 桜田法などあり。成書を参照されたい。
- 8) T.C. Schwan, C.C. Price: *J. Polymer Sci.*, **40**, 457 (1959)
- 9) T. Alfrey, C.C. Price: *J. Polymer Sci.*, **2**, 101 (1947)
- 10) F.R. Mayo: *Chem. Rev.*, **46**, 191 (1950)
- 11) T. Skeist: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1781 (1946)
- 12) 内田俊一, 亀井三郎, 八田四郎次: 化学工学, 356 (昭 21) 丸善
- 13) R.T. Hanna: *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 108 (1957)
- 14) 北村竜太郎, 浦田 一, 竹内 正: *J. Appl. Polymer Sci.*, (印刷中)