〔93~94〕 ビニル系共重合体の溶液に関する研究

第1報 酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体の溶液浸透圧および溶液粘度

(1956年12月17日受理)

中 島 章 夫*・外 林 秀 人*・桜 田 一 郎*

要 旨 共重合体組成を異にする酢酸ビニル-塩化ビニルのシクロヘキサノン溶液に関して、溶液浸透圧、粘度の測定を行い、高分子の分子量と極限粘度数の関係、溶液中における溶解状態の共重合体組成依存性を熱力学的に検討した。

結 言

以前の研究¹⁾においてわれわれは酢酸ビニル(VAc)と塩化ビニル(VC)の共重合体について浸透圧その他の測定を行ったが、本報告では共重合体組成の全領域で試料を調製し、それらの分別物から重合度がほぼ同一であるような試料を選んで、主として希薄溶液の熱力学的性質の組成依存性を検討する。

1. 試料の調製および測定

過硫酸ソーダ水溶液に第1表に示すような比で VAc および VC を添加し、50°C の恒温槽中で容器を回転させつつ30時間重合を行った。重合物は蒸留水で煮淨、洗浄をくり返し、40~50°C で減圧乾燥し、ついで表に示した系によって分別した。すなわち PVAc および PVC ではテトラヒドロフラン(THF)に溶解させて水で沈殿させたが、共重合体ではエタノール、ベンゼンの順にその沸点で可溶部を抽出し、しかる後残部について THF-水系の分別を行った。分別試料はカリウス法で VC 含率を求めた。

第1表 試料の重合および分別条件

単量体:水=1:2, 過硫酸ソーダ2%(対単量体), 50°C, 30時間重合

VC (cc)	VAc (cc)	重合収率 (%)	分 別 系	試 料 記 号
0	10.0	60	THF-水	PVAc-F3
2.0	8.0	90	エタノール, ベンゼン, THF-水	A-F3
4.0	6.0	80	同 上	B-F2, B-F5
6.0	4.0	85	同 上	C-F2
10.0	0	93	THF-水	PVC-F3

得られた分別試料はシクロヘキサノンに溶解させ、前報¹⁾を考慮し 105°C で8時間加熱後測定に供した。

粘度の測定はオストワルド型粘度計で常法により行い、浸透圧測定は Zimm-Meyerson 型浸透圧計を用い半透膜としてはコロジオン膜を脱硝して使用した。シクロヘキサノンに対する使用膜の透過度 P_{er} は約 21×10^{-7} , 比透過度 P_{sp} は 12×10^{-12} 程度であり透過性は良好である。

2. 共重合体の重合度

われわれは以前の報告で共重合体の重合度 P と極限粘度数の間に次の関係を経験的に見出し、

* 京都大学工学部繊維化学教室(京都市左京区吉田)

$$P = \left[\text{antilog} \frac{[\eta]}{\{0.2x^m + 0.35(1-x)^m\}} - 1 \right] \{500x^m + 2000(1-x)^m\} \quad m=0.833 \quad (1)$$

共重合体中の塩化ビニルのモル分率 x の 0.4 以上の範囲につき、われわれ自身のデータおよび Staudinger らのデータを基礎にその適合性を指摘した。本報で用いた試料について上式による $[\eta]$ からの計算値と、浸透圧測定から得られた(第3表参照)値を比較して示すと第2表のように提案した(1)式が支障なく適用しうることが見出された。

第2表 試料の VC 含率と粘度ならびに浸透圧から求められる重合度

	x (VC モル分率)	$[\eta]$ (シクロヘキサノン, 30°C)	P (重合度)	
			(1) 式より	浸透圧より
PVAc-F3	0	0.080	1380	1310
A-F3	0.264	0.060	850	840
B-F5	0.407	0.068	960	990
C-F2	0.686	0.065	800	910
PVC-F3	1.000	0.099	1060	1100

3. 浸透圧の第2ビリアル係数の共重合体組成依存性

シクロヘキサノンは酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体のすべての組成の高分子に対し共溶性があるから、第2ビリアル係数の共重合体組成による変化を検討することによって、共重合体中の2つの成分の間の相互作用を論じ、それらによって共重合体の溶解状態を論義することができるわけである。浸透圧の測定値ならびにそれらから求められた第2ビリアル係数 A_2 、さらに Flory-Huggins 式における相互作用係数 χ を $A_2 = RT(0.5 - \chi)/1000 V_1 d_2^2$ から求め、一括して第3表に示す。 V_1 は溶媒のモル容積で、溶質密度 d_2 は次報で論義する溶液中における共重合体の見かけの比容積から求めて用いた。

第3表 VAc-VC 共重合体シクロヘキサノン溶液の浸透圧のデータ, 30°C

	$C = (g/l)$	$\pi \text{ (atm)} \times 10^3$	$\frac{\pi}{C} \left(\frac{\text{atm} \cdot l}{g} \right) \times 10^3$	M (分子量)	$A_2 \times 10^4$	χ
PVAc-F3 ($x=0$)	5.99	1.32	0.221	112,900	1.61	0.477
	3.99	1.03	0.258			
	2.00	0.38	0.190			
	lim 0		0.200			
A-F3 ($x=0.264$)	5.86	3.25	0.555	66,950	7.23	0.392
	3.91	1.96	0.500			
	1.95	0.92	0.469			
	lim 0		0.440			
B-F5 ($x=0.407$)	5.89	2.73	0.464	75,430	9.24	0.356
	3.92	1.65	0.421			
	1.96	0.73	0.372			
	lim 0		0.330			
B-F2 ($x=0.574$)	6.01	2.50	0.416		9.24	0.343
	4.01	1.40	0.348			

	2.00 lim 0	0.67	0.335 0.270	92,150		
C-F2 ($\alpha=0.686$)	5.78 3.85 1.93 lim 0	2.71 1.93 0.83	0.468 0.501 0.433 0.390		10.90	0.311
PVC-F3 ($\alpha=1.00$)	5.96 3.97 1.99 lim 0	3.09 1.86 0.86	0.470 0.427 0.391 0.361		6.71	0.361
				63,820		
				68,940		

共重合体溶液中の高分子成分 1 および 2, ならびに溶媒 3 のそれぞれの容積分率を v_1, v_2, v_3 とすれば上表に得られる χ は次式に従うものである。ただし P は共重合体のモル容積と溶媒のそれとの比である。共重

$$\pi = -\frac{RT}{V_3} \left[\ln v_3 + \left(1 - \frac{1}{P}\right)(1 - v_3) + \chi(v_1 + v_2)^2 \right]$$

合体の組成, 重合度が全く均一であり, 成分の単位の大きさも同一であるような場合は, おおざっぱな近似で共重合体溶液は高分子 1-高分子 2-溶媒 3 の 3 成分系と同様に取り扱われる⁴⁾。

$$\pi = -\frac{RT}{V_3} \left[\ln v_3 + \left(1 - \frac{1}{P}\right)(1 - v_3) + \chi_{13}v_1^2 + \chi_{23}v_2^2 + (\chi_{13} + \chi_{23} - \chi_{12})v_1v_2 \right]$$

それ故共重合体に対する χ は成分対のそれらと次の関係にあることになる。

$$\chi = \chi_{13}\theta_1 + \chi_{23}\theta_2 - \chi_{12}\theta_1\theta_2 \quad (2)$$

ただし $\theta_1 = v_1/(v_1 + v_2)$, $\theta_2 = v_2/(v_1 + v_2)$ である。

χ を共重合体中の塩化ビニルの容積分率 θ_1 に対して図示すると第 1 図のようになる。PVC, PVAc の単一重合体に関し $\chi_{13}=0.361$, $\chi_{23}=0.477$ であるから共重合体に得られた表の χ の値により (2) 式から χ_{12} の平均値として 0.450 が得られる。第 1 図の曲線はこれらの数値を用いて求められた (2) 式の計算曲線である。曲線は下に凸で $\theta_1=0.7$ 付近に極小がある。 $\chi-\theta_1$ 曲線の直線関係より負の偏位は定性的に言って, 共重合体成分 1 と 2 の間がエネルギー的にむしろ排他的に作用している結果といえる。このような効果が χ と θ_1 の直線関係より以上に共重合体の溶解性を良くしている原因であるわけである。

第 1 図 VAc-VC 共重合体シクロヘキサノン溶液の χ の共重合体組成依存性, 30°C, ×印は先報¹⁾の結果

われわれの発表(1954 年 5 月)とほとんど同一時に河合ら²⁾も同一の系について浸透圧測定を行い, ほぼ同様の結論を得ているが, 氏らの χ はいずれも本報の対応する値より若干大であり, また α の 0.5 以上の共重合体で (2) 式よりの偏位が指摘されている。氏らはこの偏位が試料の組成的不均一性によるかもしれないことを示唆しているが, 本報で用いた共重合体はその調製過程から考えて無秩序共重合体といえるもので, 鎖中の成分分布になんら規則性を考慮する必要はないものと考えられる。実験点も少なく, 現段階ではより立入った検討を行うことは尚早であろう。希釈熱あるいは浸透圧の温度傾斜について結果が得られてから χ の

エントロピーおよび熱項の寄与を分離し、しかる後これらの点について論義したいと考える。

4. 共重合体の溶解性ならびに溶解状態

共重合体の溶解性が直線関係よりも良好になることは χ の変化から前節で論じたが、ここでは限界点における溶媒組成、極限粘度数 $[\eta]$ の温度依存性などの面から検討する。石油ベンジンは VAc-VC 系に対しては非溶媒である。一定温度で、一定濃度の共重合体シクロヘキサノン溶液に石油ベンジンを添加してゆくと、初め共重合体はシクロヘキサノンのみの場合より、よりよい溶解状態にもたらされ、極大の溶解状態を経て終に沈殿してくる。沈殿点の少し以前で溶液は螢光を発してくるが、これはまさに 2 相への分離が起ろうとする限界点である。限界点における混合溶媒組成を共重合体組成に関して図示すると第 2 図のごとく θ_1 の増加とともに非溶媒含量は増加し、 $\theta_1=0.7$ で極大をもつような曲線が得られた。これは第 1 図に示した結果とまったく一致している。限界点においては近似的に $A_2=0$ とおけるからこの点における $[\eta]$ の値は熱力学的取扱上の標準にとれる。それらを第 4 表に示す。

第 4 表 限界組成における極限粘度数 $[\eta]_c$, 30°C

試料	PVAc-F3	A-F3	B-F2	C-F2	PVC-F3
$[\eta]_c$	0.048	0.026	0.022	0.027	0.062

溶液中における分子の広がり の標準状態におけるそれとの比は $\alpha = ([\eta]/[\eta]_c)^{1/2}$ で与えられる。重合度のほぼ等しい共重合体に関して α は共重合体組成について比較できる量である。30°C のシクロヘキサノン溶液の α を第 5 表に併記した。

シクロヘキサノン溶液 $[\eta]$ の温度依存性を第 5 表および第 3 図に示す。

第 2 図 限界点における溶媒組成の共重合体組成依存性, 30°C, 3 g/100 cc 共重合体シクロヘキサノン溶液に非溶媒として石油ベンジンを添加し、限界点における混合溶媒の組成を石油ベンジンの重量%で示した。

第 3 図 VAc-VC 共重合体のシクロヘキサノン溶液極限粘度数の温度依存性

第 5 表 シクロヘキサノン溶液 $[\eta]$ の温度依存性および 30°C の α

	$[\eta]$			α (シクロヘキサノン, 30°C)
	30°C	45°C	60°C	
PVAc-F3	0.080	0.080	0.080	1.186
A-F3	0.060	0.058	0.056	1.321

B-F2	0.049	0.047	0.046	1.306
C-F2	0.065	0.062	0.059	1.340
PVC-F3	0.099	0.094	0.091	1.169

ポリ酢酸ビニル単一高分子の場合 $[\eta]$ は $30\sim 60^\circ\text{C}$ の範囲で不変であるが塩化ビニル基の高分子鎖中への導入によって $[\eta]$ は温度上昇とともに減少しており、 $[\eta]$ と温度の間にはほぼ直線関係がみられる。温度上昇とともに $[\eta]$ が低下する理由は主として良溶媒系で得られる挙動として理解することができ、 $[\eta]$ 対温度直線の傾斜が大なるほどこの傾向が大であるといえる。この傾斜が A-F3, B-F5, C-F2 の順で大となっているのは前節の χ の減少する結果によって説明される。PVAc-F3 で $[\eta]$ が温度により変化しないことはシクロヘキサノンがむしろ貧溶媒であることを示すものである。

VAc-VC 共重合体の溶解性がより良好な方向に偏位しているということは以上に述べたような VAc-VC 間の相互作用によるものと理解してよいわけである。シクロヘキサノン溶液について $A_2=0$ であるような温度 θ が実験的に見出せればさらに $[\eta]$ に関するデータを用いパラメータ χ をより立入って検討することが可能である³⁾ のであるが、シクロヘキサノンは VAc-VC 共重合体に対しては良溶媒であり θ は $[\eta]$ から求めることはできなかった。

付 記： 本報は高分子学会年次大会(1954 年 5 月 30 日, 東京)で報告した。

文 献

- 1) 中島章夫, 中保治郎: 高化, **9**, 1(1952)
- 2) 前田弘邦, 河合徹, 山口力: 日化年会(1954 年 4 月, 東京)で講演; 工化, **58**, 502(1955)
- 3) P. J. Flory and W. R. Krigbaum: *J. Chem. Phys.*, **18**, 1086(1950)
- 4) 桜田一郎, 中島章夫: 最近の化学とその応用, p. 173(Sep. 1954); 中島章夫, 外林秀人: 高分子学会年次大会, 東京(1954 年 5 月 30 日)
- 5) P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, p. 611(1953)

Studies on the Solution of Vinylcopolymer

I. Osmotic Pressure and Viscosity of Vinylacetate-Vinylchloride Copolymer Solutions

By Akio Nakajima, Hideto Sotobayashi and Ichiro Sakurada

Osmotic pressure and viscosity of vinylacetate-vinylchloride copolymer were measured in cyclohexanone. Relation between the molecular weight and the intrinsic viscosity, and the thermodynamic properties of copolymer were discussed as function of polymer composition.