タノールの特異性については、さらに重合度を変化させて検討することにしたい。

付 記： 本報告を発表することを許可された会社当局ならびに有益なご助言をいただいた 東工大 河合徹氏に 感謝する。なおこの報告は高分子学会第6回年次大会(1957. 6. 1 東京)において発表した。

文 献

- 1) 内藤, 浮田, 小南: 高化, 14, 117(1957)
- 2) R.P. Airapetova and N.T. Redkorebrova: *Zhur. Obshchei Khim.*, 26, 668(1956); *Chem. Abstr.*, 50, 16319 i (1956)

Studies on the Solution of Polyvinyl Acetate

I. Effect of Concentration and Solvent on the Apparent Activation Energy of Flow of Polyvinyl Acetate Solution

By Ryunosuke Naito

The apparent activation energy E_f of flow was obtained for both the solution of polyvinyl-acetate and the mixture of the ordinary solvents. (1) The relation of E_f of the low molecular solution with composition is correlated with the degree of interaction between the two components. (2) E_f of polyvinyl acetate solution increases linearly with concentration when acetone, benzene and other good solvents are used as solvent. In the case of methanol, poor solvent, this relation has minimum. (3) When the mixed solvent, acetone-water, is used, this relation has minimum, too, for the solution above 20 vol % of water. (4) Such behavior of activation energy as mentioned above, are explainable qualitatively by the energy formula for the two components solution.

第2報 ポリ酢酸ビニル溶液の流動の活性化エネルギーに 及ぼす重合度ならびに分岐の影響

(1957 年 8 月 8日受理)

内 藤 龍 之 介

要 旨 ポリ酢酸ビニル溶液の見かけの流動の活性化エネルギー E_f がポリ酢酸ビニルの重合度、分岐などによってどのように変化するかについて検討し、次のような結果を得た。(1) アセトン、ベンゼンのような良溶媒の溶液においては E_f は重合度に比例して増加する。(2) メタノールのような貧溶媒で E_f ~ 組成関係が極小を生ずる場合はその曲線の傾斜は正、負いずれの場合も重合度の大きい方が大きい。(3) 極小をとる濃度は重合度に関係で一定であり 2% 付近である。(4) 以上の実験事実はエネルギー式を用いて定性的に説明することができる。

緒 言

前報¹⁾において流動の活性化エネルギーと溶液濃度との関係について検討したが、ここではポリ酢酸ビニル(以下 PVAc と略記)の重合度、分岐度がこれらにどのような影響を与えるかについて調べてみた。

試料ならびに実験方法

実験に用いた PVAc はすべて分別物であり、その性質を第1表に示す。

実験方法は前報¹⁾と同じである。

第1表 試料 PVAc の性質

番号	重合温度	重合率	重合溶媒	重合度	分裂数* $K \times 10^4$
A-1	50°C	60%	メタノール 10%	4720	
A-2				4620	
A-3				1570	
A-4				956	
B-1	50°C	10%	塊状	1120	-1.15
B-2				1914	-0.287
B-3	50°C	90%	塊状	3929	2.12
B-4				4038	2.46
B-5				5795	2.70
C-1	50°C	60%	メタノール 20%	3873	0.887
C-2				3484	0.603
C-3				2742	0.532
C-4				1982	0.502
C-5				1469	0.484
C-6				973	—
D-1	60°C	60%	塊状	3720	1.758
D-2				3389	1.303
D-3				3007	1.203
D-4				1520	—

* 試料をケン化して PVA とし $K=(P_A/P_A-1)/P_{Ac}$ として求めた。

実 験 結 果

1. 重合度の影響 A-1～A-4 の4つの分別試料についてアセトンおよびメタノール溶液の活性化エネルギーとPVAc濃度との関係を第1図および第2に示す。第1図より明らかなようにアセトン溶液

第1図 PVAc-アセトン系の流動の活性化エネルギー

第2図 PVAc メタノール溶液の流動の活性化エネルギー

おける $E_T - E_0$ の値 (E_0 は純溶媒の E_T) は PVAc 濃度とともにほぼ直線的に比例し、さらにその傾斜は重合度
に比例して増加している。この結果は PVA 水溶液²⁾ の場合と全く同様である。第2図にみられるメタノー
ルの場合は前報¹⁾ で示したようにいずれも極小を持つ
曲線となるが、その傾斜は正負いずれの場合も重合度
の大きい方が大きい。しかも興味あることはこの極小
をとる濃度は重合度に無関係で一定(約 2%)である。

2. 分岐度の異なる PVAc についての比較 重合
条件を相違してつくった PVAc を分別して、分岐度
の異なると考えられる試料をつくって比較した。分岐
の尺度としては PVA の重合度に対する比を示す分裂
数 K を用い、 K の値は $0 \sim 3 \times 10^{-4}$ の範囲である。同
一重合物でも重合度の大きい方が K の値は大きいよ
うである。

1% 溶液(アセトン)の E_T を測定しこれと重合度と
をプロットすると第3図のようになり、測定範囲では
分岐度によって E_T の値はあまり変化していないよう
である。

第3図 分岐度のことなる種々の PVAc 分別物
のアセトン溶液の流動の活性化エネルギー

考 察

流動の活性化エネルギーが重合度によって直線的に変化することは PVA 水溶液²⁾ あるいは PVAc のアセ
トン、ベンゼン溶液などの場合について確かめられた。もし流動単位がセグメントであると考えれば、重合
度の効果は主としてポリマー連鎖の末端セグメントの効果に帰せしめることができる。いま末端のセグメン
トを第3成分と考え、3成分混合系のエネルギーの式を書くと次のように表わすことができる。

$$E = \nu_{11}x_1^2 + \nu_{22}\left(\frac{p-2}{p}\right)^2 x_2^2 + \nu_{2'2'}\left(\frac{2}{p}\right)^2 x_2^2 + 2\nu_{12}x_1x_2\left(\frac{p-2}{p}\right) + 2\nu_{12'}\frac{2}{p}x_1x_2 + 2\nu_{22'}x_2^2\left(\frac{2}{p}\right)\left(\frac{p-2}{p}\right) \quad (1)$$

ただし複雑さを避けるため、上式はセグメントの大きさと溶媒分子の大きさとを等しいと仮定した式である。
ここに p は1分子中の流動単位の数、 $2'$ は末端のセグメントを表わし、 x_1 は溶媒のモル分率、 x_2 は全体のセ
グメントのモル分率である。これを整理すると

$$E = \nu_{11}x_1^2 + Ax_2^2 + Bx_1x_2 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{ここに} \quad A &= \nu_{22}\left(\frac{p-2}{p}\right)^2 + 2\nu_{22'}\left(\frac{2}{p}\right)\left(\frac{p-2}{p}\right) + \nu_{2'2'}\left(\frac{2}{p}\right)^2 \\ &= \nu_{22} + 4(\nu_{22'} - \nu_{22})/p \\ B &= 2\nu_{12}\left(\frac{p-2}{p}\right) + 4\nu_{12'}/p = 2\nu_{12} + 4(\nu_{12'} - \nu_{12})/p \end{aligned}$$

$$\therefore dE/dx_2 = 2 \{ [2(\nu_{12'} - \nu_{12})/p + \nu_{12} - \nu_{11}] + [\nu_{11} + \nu_{22} + 4(\nu_{22'} - \nu_{22})/p - 2\nu_{12} - 4(\nu_{12'} - \nu_{12})/p] x_2 \} \quad (3)$$

普通末端は、より流動しやすいから $\nu_{12'} < \nu_{12}$ である。

(3)式より

$$(dE/dx_2)_{x_2=0} = 2 [2(\nu_{12'} - \nu_{12})/p + \nu_{12} - \nu_{11}] \quad (4)$$

分子量が大きいくほど p の値は大きく、したがって [] 中の第 1 項は小さくなり、傾斜は大きくなる。の結果はアセトン溶液の場合にはうまく説明できるが、メタノール溶液のように極小を生ずる場合を説明することができない。

これに対して少し乱暴であるが、流動単位を分子自身と考え、第 1 報のエネルギー式(1)がそのまま高分子の場合にも拡張できると仮定すると(すなわち V_2 を高分子 1 個の占める流動学的な体積と考える)

$$\begin{aligned} dE/dx_2 &= [1/V_1 (ax_2 + 1)^2] [a(f_{11} + f_{22} - 2f_{12})x_2^2 + 2(f_{11} + f_{22} - 2f_{12})x_2 + 2f_{12} - (a+2)f_{11}] \quad \text{〔第 1 報(2)式〕} \\ \text{より} \quad (dE/dx_2)_{x_2=0} &= (1/V_1) [2f_{12} - (a+2)f_{11}] \\ &= (1/V_1) [2C_{12}V_1V_2 - (V_2/V_1 + 1)C_{11}V_1^2] \\ &= 2C_{12}V_2 - C_{11}V_2 - C_{11}V_1 = V_2(2C_{12} - C_{11}) - C_{11}V_1 \end{aligned} \quad (5)$$

となるから $(dE/dx_2)_{x_2=0}$ が正であっても負であっても、その絶対値は V_2 の大きいくほど大きく重合度による効果をいずれの場合もうまく説明することができる。ここに f_{11} , f_{12} , f_{22} は第 1 報¹⁾に述べたようにそれぞれの系の混合エネルギーに関するパラメーターであり系の凝集エネルギー密度 C_{11} , C_{12} , C_{22} および溶媒、溶質のモル容積 V_1 , V_2 との間に次のような関係がある。

$$f_{11} = C_{11}V_1^2, \quad f_{22} = C_{22}V_2^2, \quad f_{12} = C_{12}V_1V_2$$

また $V_2 \propto (\bar{r}^2)^{3/2}$ と考えて $[\eta] = \Phi(\bar{r}^2)^{3/2}/M$ より $V_2 \propto M[\eta] \propto P[\eta]$ となるから、たとえば PVA の場合 $[\eta] = KP^{0.64}$ なるゆえ $V_2 \propto P^{1.64}$ となる。(5)式より $(dE/dx_2)_{x_2=0}$ はほぼ V_2 に比例すると考えてよいから $(dE/dx_2)_{x_2=0}$ と $P^{1.64}$ とは比例関係にあるべきである。先に報告した²⁾ PVA 水溶液のデータについて検討してみると第 4 図に示すようにこの関係が十分満足されていることがわかる。

さらにこの考え方を適用すれば前報¹⁾ 第(3)式より極値をとるべき組成 x_2 は

$$x_2 = -1/a + \sqrt{(1/a)^2 - \{2f_{12} - (a+2)f_{11}\}/a(f_{11} + f_{22} - 2f_{12})} \quad (6)$$

であり、 $a = (V_2/V_1) - 1$ において分子を単位と考えれば $a \gg 1$ であるから $V_2 \doteq V_1a$

$$\therefore f_{11} = C_{11}V_1^2, \quad f_{12} \doteq aC_{12}V_1^2, \quad f_{22} \doteq a^2C_{22}V_1^2$$

したがってメタノール溶液の場合のように極小をとる濃度を $C(\text{g/cc})$ で示せば

$$C \propto ax_2 \doteq -1 + \{1 - (2C_{12} - C_{11})/(C_{22} - 2C_{12}/a)\}^{1/2} \quad (7)$$

第 4 図 PVA 水溶液の $(dE/dx_2)_{x_2=0}$ と $P^{1.64}$ との関係

となって極小をとる濃度 C を g/cc または重量% で示せば、ほとんど重合度に無関係となり第2図の実験結果もうまく説明することができる。

また第1報に示したように、 E -組成関係が極大をとるためには、 $2f_{12} > f_{11} + f_{22}$ の成立することが必要であるが、分子を流動単位とする考え方によれば、 $V_2 \gg V_1$ なるゆえ $V_2 \doteq V_1 a$ であるから $2f_{12} = 2C_{12}V_1V_2 \doteq 2C_{12}V_1^2a$, $f_{11} + f_{22} = C_{11}V_1^2 + C_{22}V_2^2 \doteq C_{11}V_1^2 + C_{22}V_1^2a^2$ となり a が非常に大きいことを考慮すれば常に $2f_{12} < f_{11} + f_{22}$ となって高分子溶液の場合は低分子溶液の場合のような極大をとる系は存在しないことも導き出すことができる。

以上のように流動単位を分子自身と考えて、低分子の式を拡張すれば実験事実をきわめてうまく説明することができる。ただ低分子の場合においてさえ、会合液体などに対しては十分成立しなかった式を高分子溶液の場合にそのまま適用することは、いささか乱暴であるし、 V_2 をそのまま高分子1個の体積と考える考え方にも疑問があるのでここでは実験事実を十分説明できるというにとどめたい。

なお分岐の効果については測定範囲程度の分岐では、その影響は重合度の中へ含まれてしまって、現われてこないようである。したがって普通の PVAc では流動の活性化エネルギーには分岐の影響はないと考えて、さしつかえないと思われる。

付 記： 本報告の発表を許可された会社当局ならびに有益なるご助言をいただいた東工大河合徹氏に深謝する。なおこの報告は高分子学会第6回年次大会(1957, 6. 1 東京)にて発表した。

文 献

- 1) 内藤：高化，投稿中
- 2) 内藤，浮田，小南：高化 14, 117(1957)

Studies on the Solution of Polyvinyl Acetate

II. Effect of Molecular Weight and Branching on the Apparent Activation Energy of Flow of Polyvinyl Acetate Solution

By Ryunosuke Naito

The effect of the molecular weight and branching of polyvinyl acetate was studied on the apparent activation energy, E_f , of flow of its solution. (1) E_f increases linearly with the molecular weight when good solvent such as acetone or benzene is used. (2) In the case of methanol, the plot of E_f vs. concentration has minimum and the absolute value of the slope of this curve increases with the molecular weight. (3) The concentration at which this curve has minimum is nearly constant, about 2 weight %, independently of the molecular weight.