〔14-15〕 光散乱および希薄溶液粘度の測定による ポリアクリロニトリル溶液の研究

第2報 第2ビリアル係数, 分子鎖末端間距離および極限粘度 の分子量依存性について

(1961年2月27日受理)

藤崎 誼達*・小林 秀彦*

要 旨 ポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液について光散乱実験を行なった。実験はすべてジメチルスルホキシド-トルエン系分別沈殿法により再分別された画分を使用して行なわれ、Zimm 法および非対称法によって解析された。過硫酸アンモン-酸性亜硫酸ソーダ系レドックス重合法で得た試料について測定を行なった結果、第二ビリアル係数と分子量の間には、 $A_2 = 2.43 \times 10^{-2} M^{-1}$ (20°C) が得られ、以前われわれが拡散および粘度の実験から求めた数値と満足な一致を示し、また、文献値とも良好な一致を示す。さらに、分子鎖の末端間距離の2乗平均値と分子量の間には、 $\langle r^2 \rangle^{1/2} = 0.578 \times M^{0.57} (\text{\AA})$ (20°C) が、また、極限粘度と分子量の間には、 $[\eta] = 3.17 \times 10^{-4} M^{0.740}$ (35°C) が得られた。この結果は以前われわれが拡散定数と極限粘度の測定から求めた関係式とさきわめて良好な一致を示し、拡散定数と極限粘度の測定から分子量を求める方法がかなり信頼度の高いものであることを実証した。同様水系レドックス重合法でつくられたポリアクリロニトリルについて他の研究者が得た多くの関係式との間に存在する差異は満足に説明することができる。さらに、われわれは α - α' -アゾビスイソブチロニトリルを触媒として水中懸濁重合法で得た試料の画分について光散乱実験を行なった結果、同一極限粘度に対してより高い分子量をもつことが明らかとなった。この結果は同様有機触媒を用いて重合した試料について行なわれた Cleland-Stockmayer および Onyon の実験結果とも良好な一致を示す。このことは重合触媒の相違が粘度-分子量の関係式に重要な影響をもたらすことを意味する。

1. 緒 言

われわれがここで光散乱実験を取り上げた理由の一つはポリアクリロニトリルに関しては今まで信頼しうる分子量が測定されていないということにある。以前われわれはよく分別された試料を用いて拡散定数と極限粘度の測定から分子量を求める仕事を行なった¹⁾。得られた結果はかなり満足なもので、他の研究室で得られた分子量的に不均一な系についての結果を合理的に説明することは可能であるが、最大の欠点は拡散-粘度法という一般にあまり用いられない測定方法の信頼度にあった。本論文の結果を通じてこの方法の精度を批判することができよう。

上に述べた信頼しうる分子量という意味はきわめて満足に分別された均一な分子量から構成されたポリアクリロニトリルについて他の溶液諸定数と十分に関連づけることができるような測定値であることを指している。確かに今までポリアクリロニトリルの分子量の測定は多くの研究者によって行なわれている。たとえばジメチルホルムアミド溶液を用いて浸透圧測定を行なった Houtz²⁾, Frind³⁾, Ciampa および Schwindt⁴⁾, Onyon^{5), 6)} および Krigbaum と Kotliar⁷⁾ ら、また、沈降定数と

拡散恒数の測定から分子量を求めた Bisschops⁸⁾, さらに、光散乱実験を手段に用いた Cleland および Stockmayer⁹⁾, Krigbaum および Katliar⁷⁾, および Onyon¹⁰⁾ らの業績はこれらの代表的なものである。これらの結果を総括して Table 1 に示した。希薄溶液粘度の測定から得られる極限粘度は割合に測定者による誤差の少ないものであるために、この量と測定された分子量を結びつけてみることによって各測定者が求めた分子量相互の間の相違がいつそう明らかとなる。極限粘度 $[\eta]$ と分子量 M の間には古くから経験的に、

$$[\eta] = K_1 M^a$$

の関係が成立することが認められている。Table 1 にはこれらの諸量が示されている。ここで K_1 および a は一般に与えられた重合体-溶媒系で定数であり、多くの実験結果では分子量依存性をほとんど示さないことが知られている。しかるに Table 1 に示された測定結果はほとんどの測定者が近似的に同じような極限粘度範囲の試料を用いているにもかかわらず K_1 および a の間にはかなりの相違がみられる。この最も大きな原因は用いた試料の分子量不均一性に問題があると思われる。

さいわいにわれわれはすでに報告した¹¹⁻¹³⁾ ように分子量の均一性について満足な結果が得られる分別方法を確立した。そこでこの画分を用いて光散乱実験から分子

* 旭化成工業株式会社カシミロン工場(静岡県富士市鯉島 2-1)

Table 1. Comparison of published Houwink-Sakurada constants for the polyacrylonitrile-dimethylformamide system.

Investigator	Method	Intrinsic viscosity range (100 ml/g)	$K_1 \times 10^4$	a	Ref.
Houtz	Osmotic pressure	1.11~4.05	17.5	0.66	2
Frind	Osmotic pressure	1.02~3.96	25.0	0.66	3
Bisschops	Sedimentation and diffusion	1.08~4.26	1.66	0.81	8
Ciampa and Schwindt	Osmotic pressure	0.25~4.35	0.66*	0.99*	4
Cleland and Stockmayer	Light scattering	0.53~2.74	2.43	0.75	9
Onyon	Osmotic pressure	0.72~12.3	3.92	0.75	6
Kobayashi	Diffusion and viscosity	0.66~6.55	2.78	0.76	1

* This value was calculated by the author from the data obtained by Ciampa and Schwindt.

量を求めようという試みを企てた。そして、光散乱実験から得られる他の諸量の分子量依存性についてさらに論ずることを本論文の目的とする。

2. 実 験

2.1 重合体試料

本論文では主として過硫酸アンモンと酸性亜硫酸ソーダ系レドックス重合法によってつくられたポリアクリロニトリルの画分を使用し、これと比較の意味から α - α' -アゾビスイソブチロニトリルを触媒として水中懸濁重合法でつくられたポリアクリロニトリルの画分をも使用した。これら試料を得た原料未分別重合体は Union Carbide Corp. のアクリロニトリルを用いて Table 2 に示された条件で重合された。

これらの試料重合体はジメチルスルホキシド-トルエン系分別沈殿法を用いて 35°C で分別し画分試料を得た。具体的な操作について試料 ST-100-17 で行なった結果のみを次に述べる。まず最初に試料を 0.5 g/100 cc の濃度に、若干量の 1*N* 塩酸（溶媒 100 cc に 0.6 cc を添加する。以下再分別用に用いたジメチルスルホキシドも同様）を加えたジメチルスルホキシド中に溶解し分別した。約 100 g の試料を分別するために同様な操作を 7 回くり返し、それぞれ 8~10 個の画分に分けられた。これらの画分は近似した極限粘度の範囲で集められた 5 個のグループにまとめられた。次に第 1 のグループを分別重合体初濃度 0.3 g/100 cc の条件で 9 個の画分に

分別した。第 1 のグループの分別を行なった結果第 7 番目以降の画分は第 2 グループの極限粘度領域と一致したため、これを第 2 グループに混合して、これを 10 個の画分に分別した。この分別の結果得られた第 8 番目画分以下は上と同じ理由で第 3 のグループに混合し、これを 10 個の画分に分別した。これと同様な操作を第 4 および第 5 のグループについて行ないまず再分別を完了した。第 2 グループ以下の分別重合体初濃度は第 2 が 0.4 g/100 cc, 第 3 以下は 0.5 g/100 cc とそれぞれ極限粘度の範囲に従って変えてある。ここで再分別によって得られたそれぞれの画分はそれぞれの極限粘度に従って 8 個のグループにまとめられた。この各々のグループは同じように高分子量のグループから分別し、次のグループの極限粘度領域と重なり合う画分をそれと混合し再び分別するという再分別時と同一手段によって分別を行なった。そして、さらに 35°C のジメチルホルムアミド溶液中での極限粘度が 500 cc/g 以上の値をもつ画分については同様の再分別をもう一度くり返した。このような操作によって約 100 g のポリアクリロニトリルを 46 個の画分に分けた。すでに述べた同分別法の論議の結果¹²⁾ から推しても上に得られた画分の分子量均一性は有限の分別回数で得られる最高のものであると信じている。他の一つ α - α' -アゾビスイソブチロニトリルを用いてつくられた試料もほぼ上と同様な分別を得た。

2.2 溶 媒

分別実験に用いたジメチルスルホキシドは Stephan

Table 2. Preparations of polymers.

Sample No.	AN* (g)	APS** (g)	SBS*** (g)	ABBN**** (g)	H ₂ O (g)	pH (by H ₂ SO ₄)	Temp. (°C)	Time (hr)	Conversion (%)	$[\eta]$
ST-100-17	100	0.8	0.3	—	1600	3.0	40	2	71	—
A-F-5	100	—	—	0.25	300	2.0	60	5	—	13.0

* acrylonitrile

** ammonium persulphate

*** sodium bisulfite

**** α - α' -azo-bis-isobutyronitrile

Chemical 製品を減圧下で蒸留して使用した。また、光散乱実験用の溶媒として用いたジメチルホルムアミドは E. I. du Pont de Nemours & Co. 製品を 10 mm Hg の圧力下で蒸留し、中間留分をとってこれに無水硫酸ナトリウムを加えて放置し脱水し、この操作を 2 度くり返し最後に 10 mm Hg の圧力下で再蒸留して得た。ジメチルホルムアミドは五酸化リンを入れたデシケーター中に保存したが、経日的に若干の遊離アミンが生ずるので 5 日以上保存したものは使用しなかった。

2.3 屈折率の濃度変化 ($\partial n/\partial c$) の測定

前報¹⁴⁾ で詳細論議したように特に吸湿に注意して水系レドックス重合体について測定して得た値 0.0874 cc/g をそのまま使用した。

2.4 光散乱実験

光散乱実験に用いる重合体溶液は非常に注意深く調製されないとはいがけない結果が得られる。これらの詳細についてはすでに前報¹⁴⁾ で論議した。その結果に従って溶液の調製には次のような方法を採用した。

試料を 0.5 g/100 cc 程度の濃度に溶解した後、アンブル中に封入し 50°C の恒温槽中で 2 時間さらにふりまぜる。溶液は 17,000×g で 1 時間遠心分離し浮遊物を除去した後、測定に必要なそれぞれの濃度に希釈し、測定直前に Membran Filter Gesellschaft (Gäffingen) 製セラフィルターを付けたグレイパー型ろ過器を通して測定用セル中に注入した。

測定は 20°C で行なった。セミオクタゴナル型セルを使用した場合は 20°C に調整された恒温槽の温度によってその精度は定まるが特に注意して $\pm 0.5^\circ\text{C}$ に室温を調整した。円筒型セルを使用した場合にはセルの周囲に恒温水を循環した。ジメチルホルムアミドへの吸湿を避

けるために水面が外部に露出しないようにした。このようにすることによって測定温度の精度は必要以上に保たれている。測定が完了した溶液はカールフィッシャー法で水分吸収量が 0.00% 以下であることを確認した。

測定にあたって全角度に対して偏光補正を行なった。数個の画分について測定した。90° 方向の散乱光の水平および垂直成分の比 $\rho\mu$ の平均値は 0.032 であった。

ポリアクリロニトリルは蛍光を有するために光散乱実験が非常に困難であることを、かつて Bisschops¹⁵⁾ が指摘した。そのため、われわれはポリアクリロニトリル溶液の発する蛍光特性について前報¹⁴⁾ で詳細検討した。その結果、入射光として 546 m μ を用いれば通常の方法でつくられた重合体について蛍光の発生がほとんど認められないことを確認した。だが、ここで念のため偏光フィルターを用いる Brice らの方法¹⁶⁾ によって蛍光補正の無用を確かめた。偏光フィルターを用いると光が 70% 程度減少するため測定精度が非常に下がる。そのため分子量 200,000 程度以上の重合体でないと十分な信頼性をもって比較することができなかったが 4 個の画分で得られた結果は分子量、第 2 ビリアル係数および分子鎖の末端間距離の測定値に誤差以上の相違がみられず蛍光補正の必要を認めなかった。なお、赤フィルターを用いて長波長部の散乱光の有無を確かめた結果も同様であった。したがって本論文の測定はすべて蛍光補正を行なわなかった。

3. 実験結果

水系レドックス重合法によってつくられたポリアクリロニトリル試料の画分について行なった光散乱実験の結果を Table 3 に総括的に示す。光源波長として 546 m μ

Table 3. Results of light scattering on polyacrylonitrile.

Sample No.	$[\eta]$	Method	$(K \cdot C/R)_{C \rightarrow 0}$ $\times 10^7$	$(K \cdot C/R_{90})_{C \rightarrow 0}$ $\times 10^7$	$[Z]_{C \rightarrow 0}$	$1/P(90)$	M	A_2 $\times 10^3$	$(\bar{S}^2)^{1/2}$ (Å)	$(\bar{r}^2)^{1/2}$ (Å)	ϕ $\times 10^{-21}$
D-202-1	7.913	Dissymmetry	—	19.6	1.714	1.53	762,000	1.22	513	1,258	3.03
D-202-3	7.640	Dissymmetry	—	20.1	1.768	1.57	785,000	1.22	533	1,306	2.69
D-202-4	7.030	Zimm	16.0	—	—	—	625,000	1.16	494	1,210	2.48
D-203-5	5.552	Zimm	19.8	—	—	—	505,000	1.35	424	1,040	2.49
D-205-4	5.019	Dissymmetry	—	29.0	1.43	1.32	451,000	1.50	392	960	2.56
D-205-3	4.881	Zimm	25.2	—	—	—	397,000	1.82	374	917	2.51
D-206-5	4.220	Dissymmetry	—	34.3	1.29	1.21	351,000	1.60	327	800	2.89
D-206-6	3.399	Zimm	40.8	—	—	—	245,000	1.82	286	701	2.42
D-207-4	3.160	Dissymmetry	—	50.1	1.20	1.145	229,000	1.68	278	680	2.30
D-207-7	2.753	Dissymmetry	—	56.9	1.14	1.10	193,000	1.80	237	580	2.72
D-121-9	2.241	Dissymmetry	—	75.8	1.10	1.07	147,000	1.94	201	493	2.75
D-121-8	2.075	Zimm	80.0	—	—	—	125,000	1.76	191	469	2.52
D-120-4	1.560	Zimm	110.0	—	—	—	91,000	1.80	158	387	2.45

を使用し Zimm 法および三角度法にて解析を行なった。いずれの方法によったかは表中第 3 欄に示した。Zimm 法で得られた代表的な測定結果を Fig 1 および Fig 2 に示す。

Fig. 1. Zimm plot for sample D-203-5

Fig. 2. Zimm plot for sample D-202-4

偏光補正が行なわれた散乱光強度は基本的には次式^{17)~18)}によって整理することができる。

$$(K \cdot C/R)_{\theta=C} = 1/M \cdot P(\theta) + 2A_2C + \dots \quad (1)$$

$$K = (4\pi^2/\lambda_0^4 N_A) n_0^2 (\partial n/\partial c)^2 (1 + \cos \theta)$$

ここで、 C は重合体濃度、 R は還元散乱強度、 θ は散乱角、 $P(\theta)$ は分子構造因子、 M は重合体の分子量、 A_2 は第2ビリアル係数、 λ_0 は真空中での入射光の波長、および N_A はアボガドロ数である。したがって、光散乱強度を図のごとく濃度および散乱角について二重プロットすると自動的に $\sin^2(\theta/2)$ に対する $P(\theta)$ のプロットができる。この両者の間には、

$$P(\theta) = 1 - 3(4\pi/3\lambda)^2 \langle S^2 \rangle_2 \sin^2(\theta/2) + \dots \quad (2)$$

の関係があるから、重合体分子鎖の溶液中における広がり $\langle S^2 \rangle$ は図の $C=0$ の曲線の初期勾配から求めることができる。この値を表中第10欄に示した。また、分子鎖の末端距離 $\langle \bar{r}^2 \rangle$ は、 $\langle \bar{r}^2 \rangle = 6 \langle S^2 \rangle$ から求めて第11欄に示した。図で $\theta=0$ および $C=0$ の線を外挿して得た $(K \cdot C/R)_{C \rightarrow 0, \theta \rightarrow 0}$ の値は(1)式からも明らかなように分子量に逆比例する。この値は表中第4欄に示した。また、これから求められた分子量を第8欄に示した。(1)式から明らかなごとく $\theta=0$ の曲線の初期勾配は第2ビリアル係数を表わし、得られた結果を第9欄に示した。

三角度法によって得られた $(K \cdot C/R_{90})$ と濃度 C との関係はFig 3に総括して示した。これらの曲線の

Fig. 3. Light scattering of polyacrylonitrile fractions in dimethylformamide.

勾配から得られた第2ビリアル係数は表中第9欄に示した。図から求められる外挿値 $(K \cdot C/R_{90})_{C=0}$ は(1)式より明らかなごとく $(1/M \cdot P(\theta))$ を与える。 $P(\theta)$ の値は非対称係数 $[Z]_{C=0}$ から求め、さらに分子量を求めた。非対称係数から分子鎖の広がりを Doty¹⁹⁾ の方法で求めた。これらの諸量は表中にそれぞれ示した。

表中第2欄に示した極限粘度の値は 35°C の水で 19.8.4 秒の流下速度をもつ Ubbelohode 型粘度計を使用し、35°C のジメチルホルムアミド溶液について測定した値である。運動エネルギー補正は行なわれている。

4. 考 察

4.1 第2ビリアル係数の分子量依存性

Table 3 に示された第2ビリアル係数と分子量の間の関係を Fig 4 に示す。第2ビリアル係数 A_2 と分子量 M の間には一般に $A_2 = K n M^{-\beta}$ の関係が存在することが知られているが、Fig 4 の結果はよくこれを満足している。図には Zimm 法および三角度法で得られた値をそれぞれ印を変えて示したが、結果的には三角度法の方がよく直線関係を満足している。全測定値を用いて最小2乗法で求めた結果

$$A_2 = 2.43 \times 10^{-2} M^{-0.22} \quad (3)$$

が得られた。さらに直線関係をより満足している三角度法の結果のみを用いた場合には第2ビリアル係数は分子量の-0.25 乗に比例するという結果が得られた。さきにわれわれは拡散定数と極限粘度の測定から、極限粘度と分子量の間の関係式の指数 a と上記 β の間に $1-a=\beta$ の関係が存在することを示した¹⁹⁾。後に示す a の値を用いれば $\beta=0.25$ でこの関係がよく満足され、拡散実験が重合体の溶液物性の解析にかなり広範囲に使用できることを物語っている。今まで第2ビリアル係数をポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液について分

Fig. 4. Log-log plot of second virial coefficient vs. molecular weight for polyacrylonitrile fraction in dimethylformamide. Second virial coefficients are obtained from light scattering using by Zimm method (●) and dissymmetry method (○). (×) represent the values obtained from light scattering by Onyon.

子量均一な画分で測定した文献は見当らない。不均一系に関する実験結果としてはたとえば Frind²⁰⁾ が水系レドックス重合系でつくられた未分別重合体について浸透圧測定から、また、Onyon¹⁰⁾ は α - α' -アジビスイソブチロニトリルを触媒としてジメチルホルムアミド中で溶液重合法によってつくられた未分別重合体について浸透圧および光散乱実験から第2ビリアル係数の測定を行なっている。一般に第2ビリアル係数を分子量不均一な系について測定する場合は浸透圧測定よりも光散乱実験から求める方が分子量分布による影響が少なく好ましいと考えられている²⁰⁾。そこで、Onyon¹⁰⁾ が不均一系試料について光散乱実験から求めた測定値を Fig 4 中×印で示した。結果はわれわれの測定とかなり良好な一致をみせている。

また、さきにわれわれは拡散実験からポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液について第2ビリアル係数を測定した¹⁾。その結果は Fig 4 に示された結果より全般的にわずかに小さな値を同一分子量に対して示しているが、その一致は良好である。今まで他に拡散定数の測定実験から第2ビリアル係数を求めようとする試みは全く行なわれていないのかかわらず、この一致は非常に興味ある問題である。

最近、 $A_2 \cdot M/[\eta]$ がかなり広い分子量範囲で定数になることがポリ酢酸ビニルおよびポリメタクリル酸メチルなどについて知られている²¹⁻²⁴⁾。この関係は Table 3 の結果から計算された結果、約 123 となりポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液についても成立することがわかる。

4.2 溶液中における分子鎖の広がりについて

この実験に用いられた試料は、すでに述べたごとくきわめていいいに分別された画分であり、また、別報¹²⁾で取り扱われたごとく、これら画分の数平均分子量と重量平均分子量はきわめて満足な一致を示した。したがって、分子量および分子鎖末端間距離の測定値への分子量分布の影響は無視してもさしつかえない。そこで、Zimm 法で求められた数値および三角度法によって分子量分布をもたない糸まり分子として Doty の方法で計算された数値の両者を同等なるものとして以下取り扱うことにする。

Table 3 に示された分子鎖末端間距離の2乗平均値を分子量に対して図示すると Fig 5 のごとくなり、二つの方法で求められた値は一つの直線上に満足にプロットされる。この結果から両者の間には次の関係式が成立することが最小2乗法によって求められた。

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = 0.578 \times M^{0.57} (\text{\AA}) \quad (4)$$

Flory の理論²⁵⁾ によれば極限粘度と分子量と末端間距離の間には

$$[\eta] = \Phi \langle r^2 \rangle^{3/2} / M$$

の関係が成立することが知られている。ここで、 Φ は与

Fig. 5. Double logarithmic plot of molecular weight against end to end distance of polymer chain obtained from light scattering by Zimm (●) and dissymmetry (○) methods.

えられた分子鎖が糸まり分子の特性を満足する場合には定数で一般に $2.1 \sim 2.5 \times 10^{21}$ 程度の値が多く、の重合体-溶媒系で知られている²⁶⁾。最近、倉田ら^{27~28)}はこの Flory 定数 ϕ が溶媒の種類および温度などによって変動することを理論的に示している。しかし、特定の溶媒について温度一定で測定された場合には一つの重合体について定数とみてさしつかえないと思われる。そこで、ポリアクリロニトリル-ジメチルホルムアミド系についてこのような内容が満足され、しかも、どのような値が得られるかについて知るため、Table 3 に示された分子量、末端間距離および極限粘度* の値を用いて Flory 定数 ϕ を計算し Table 3 の最後の欄に示した。その結果、平均値として 2.6×10^{21} が得られ各画分における偏差は 10% 前後である。

4.3 極限粘度の分子量依存性

Table 3 に示された結果から極限粘度を分子量に対して図示してみると Fig 6 のごとき結果が得られた。異なった二つの方法で得られた結果を比較する意味で三角度法によって得られた結果を○印で、また、Zimm 法で得られた結果を×印で示した。これらの値は一つの直線上にプロットされ、

$$[\eta] = 3.17 \times 10^{-4} M^{0.746} \quad (35^\circ\text{C}) \quad (5)$$

の関係式で示すことができる。

前にも少しふれたように今までポリアクリロニトリル-ジメチルホルムアミド系についての極限粘度と分子量

* Table 3 に示した各画分の極限粘度は 35°C で測定されているため、ここでは後報²⁹⁾ に述べる極限粘度の温度依存性の実験結果から 20°C の値に換算した数値を用いて計算した。

Fig. 6. Double logarithmic plot of intrinsic viscosity against molecular weight obtained from light scattering by Zimm (●) and dissymmetry (○) methods.

の関係式は多くの研究者によって提出されている。それらの詳細については総括的にすでに Table 1 に示した。ここではさらに相互の関係をわかりやすくするために図示することにする。Fig 7 がそれである。この図から明らかなように、これらの関係式の間に非常に大きな相違

Fig. 7. Double logarithmic plot of molecular weight against intrinsic viscosity. Dashed line is obtained by least-squaring points obtained in this paper. Solid lines represent result of Cleland and Stockmayer (A), Bisschops (B), Onyon (C), Houtz (D), Frind (E), Ciampa and Schwindt (F), and Kobayashi (G).

が存在する。この原因は前にもふれたように用いられた試料の分子量不均一性および測定方法に主としてある。特にこれらの結果の一部には未分別試料が用いられていることは注意しなければならない。だが、水系レドックス重合法でつくられたポリアクリロニトリル画分を用いた Houtz²⁾ (図中 D 線) および Ciampa⁴⁾ (図中 F 線) の結果、および同方法でつくられた未分別試料を用いた Frind³⁾ (図中 E 線) の結果はそれら試料の分子量不均一性を考慮しても異常に低い分子量を同一極限粘度に対して示し、分子鎖の末端に解離基が形成されるという原因をも含めてこの重合法で得られた試料の浸透圧測定がかなり困難であることを表わしている。また、Bisschops⁸⁾ が同重合法で得られた分別試料について拡散および沈降測定から得た結果 (図中 B 線) は、彼の実験データを詳細解析することによって得られるわずかの試料分子量不均一性を考慮することによって、よくわれわれが本論文で得た関係式 (図中 H 線) と満足な一致を示す。以上これらの詳細な論議は以前¹⁾ われわれが述べたと同様なことをくり返すことになるので省略する。

ここでわれわれが最も興味のあることはわれわれが以前拡散定数と極限粘度の測定から得た結果¹⁾ (図中 G 線) が本論文で得た関係式 (図中 H 線) に最も近似していることである。関係式 G は H に比べて同一極限粘度に対してわずか 5 % 程度低い分子量を与える。拡散定数と極限粘度の測定から得られる分子量は、

$$M = [\sum M_i^a W_i]^{-1} [\sum M_i^{-(1+a)/3} W_i]^{-3}$$

で示されるような平均値を示し¹⁾, a 依存性をもつが、一般には数平均分子量と同程度の値を示す内容を有する¹⁾。このようなことを考えると、用いられた試料のわずかの分子量不均一性を考えることによって満足な一致を示すことがわかる。このことは今まで一般に用いられなかった拡散定数と極限粘度の測定から分子量を求める方法が非常に信頼度の高いものであることを実証したことを意味する。このように水系レドックス重合法でつくられたポリアクリロニトリルについて異なった二つの方法で得られた分子量と極限粘度の関係式が満足な一致を示し、特に重量平均分子量が粘度平均分子量に近似する性格をもつことを考えあわせると光散乱法で得られた結

果 H は均一系ポリアクリロニトリルに対し分子量と極限粘度の関係を表現するのに最も適当な関係式であることを意味している。

最後に Fig 7 に示された結果をより詳細に眺めることによって興味ある事実が提供される。Cleland⁹⁾ (図中 A 線) および Onyon⁶⁾ (図中 C 線) の得た結果はともに有機触媒を用いてつくられた未分別ポリアクリロニトリルについて光散乱および浸透圧測定から求められたものである。これらの試料は分子鎖末端に解離基をもたないため良好な浸透圧測定が行なわれている。また、後に Onyon¹⁰⁾ はこれらの試料が近似的に “最も確からしき分布” をもつものであることを実験的に確かめている。そこで、これらの関係式を粘度平均分子量と極限粘度の関係式に変換せしめると当然のことながら、線 A よりわずかに小さな分子量を極限粘度に対して与える直線で示

Fig. 8. Relation between intrinsic viscosity and molecular weight plotted on fractions of polyacrylonitrile obtained with α - α' -Azo-bis-isobutyronitrile by suspension polymerization method in aqueous phase. Solid line represents eq. (5) obtained from redox polyacrylonitrile fractions. Dashed line represents viscosity average molecular weight-intrinsic viscosity relation calculated from Cleland-Stockmayer's and Onyon's results for samples obtained with organic catalysts.

Table 4. Results of light scattering for fractions of polyacrylonitrile prepared by suspension polymerization using α - α' -azo-bis-isobutyronitrile as catalyst.

Sample No.	$[\eta]_{DMF}$ 35°C	$(K \cdot C/R_{90}) \times 10^7$	$[Z]_{C=0}$	1/P (90)	M	$A_2 \times 10^3$	$(\bar{r}^2)^{1/2} \times 10^8$
E-103-2	8,370	17.0	2.09	1.79	1,052,000	1.43	1511
E-103-3	7,190	19.2	1.89	1.68	875,000	1.36	1412
E-103-5	5,700	22.5	1.64	1.47	650,000	1.53	1188

される。しかし、この得られる分子量はわれわれが本論文で水系レドックス重合法で得た試料画分について求めた関係式から計算されるものよりはるかに大きい。この相違が現われた理由は次のごとき実験事実から満足に説明することができる。

α - α' -アゾビスイソブチロニトリルを用いて重合した試料A-F-5 (Table 2 参照) から得られた分別画分の3個を用いて光散乱実験を行なった。その結果を Table 4 および Fig 8 に示した。この測定は前と同様 20°C で行なわれた。一つの画分について測定された $(\partial n/\partial c)$ は水系レドックス重合法でつくられた試料で得られたよりわずかに大きい 0.0880 を示したが、測定数が少なく信頼度が薄いので前に得た 0.0874 をそのまま用いて計算されている。Fig 8 で比較のためにすでにレドックス系で得た関係式 (5) 式が実線で示されている。この結果から明らかなように α - α' -アゾビスイソブチロニトリルを触媒として得られたポリアクリロニトリル画分は過硫酸アンモン-酸性亜硫酸ソーダ系レドックス重合法で得られたそれに比べて一定分子量でより小さな極限粘度を与えることがわかる。他の一つ点線で示された直線は Cleland-Stockmayer⁹⁾ および Onyon⁶⁾ が得た結果 (詳細 Table 1 参照) から、用いられた試料が “最も確からしき分布” を有するものとして計算した粘度平均分子量と極限粘度の関係式、

$$[\eta] = 2.43 \times 10^{-4} M_v^{0.75}$$

を示したものである。ここで、 α - α' -アゾビスイソブチロニトリルで重合された試料の画分の測定値が、その線上にプロットされていることはポリアクリロニトリルの溶液物性がその重合方法によってかなり重要な影響を受けることとなりきわめて興味ある問題が提供された。

以上の事実から今までに多くの研究者によって提出された極限粘度と分子量の関係式相互の相違を一応説明することはできたが、この関係式についての詳細な知識を確立するためには、なお重合方法およびその条件からくる影響について十分検討することを必要とし、今後の研究にまたねばならない。

付 記： 本研究にあたり熟練された技術で光散乱実験に協力された宮崎幸雄君に深謝する。

文 献

- 1) 小林秀彦: *J. Polymer Sci.*, **39**, 369(1959)
- 2) R. C. Houtz: *Text. Res. J.*, **20**, 786(1950)
- 3) H. Frind: *Faserforschung und Textiletechnik*, **5**, 540(1954)
- 4) G. Ciampa and H. Schwindt: *Chim e Ind. (Milan)*, **37**, 169(1955)
- 5) P. F. Onyon: *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 80(1956)
- 6) P. F. Onyon: *J. Polymer Sci.*, **22**, 13(1956)
- 7) W. R. Krigbaum and A. M. Kotliar: *J. Polymer Sci.*, **32**, 323(1958)
- 8) J. Bisschops: *J. Polymer Sci.*, **17**, 81(1955)
- 9) R. L. Cleland and W. H. Stockmayer: *J. Polymer Sci.*, **17**, 473(1955)
- 10) P. F. Onyon: *J. Polymer Sci.*, **37**, 315(1959)
- 11) 藤崎誼達, 小林秀彦: 高化, **18**, 305, 312(1961)
- 12) 藤崎誼達, 小林秀彦: 高化, **19**, 49(1962)
- 13) 藤崎誼達: 高化, **19**, 56(1962)
分別に関する研究第 4~5 報)
- 14) 藤崎誼達: 高化, **18**, 581(1961)
- 15) J. Bisschops: *J. Polymer Sci.*, **17**, 81(1955)
- 16) B. A. Brice, G. C. Nutting and M. Halwer: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 824(1953)
- 17) B. H. Zimm: *J. Chem Phys.*, **16**, 1093(1948)
- 18) B. H. Zimm: *J. Chem Phys.*, **16**, 1099(1948)
- 19) P. Doty and R. F. Steiner: *J. Chem Phys.*, **18**, 1211(1950)
- 20) C. Jen-Yuan, S. Ling-Ho and Y. Shik-Chieu: *J. Polymer Sci.*, **29**, 117(1958)
- 21) S. N. Chinai, J. D. Matlack, A. L. Resinick and R. J. Samuls: *J. Polymer Sci.*, **17**, 391(1955)
- 22) A. R. Schulz: *J. Am. Chem Soc.*, **76**, 3422(1954)
- 23) S. N. Chinai, P. C. Scherer and D. W. Lei: *J. Polymer Sci.*, **17**, 117(1955)
- 24) 松本昌一, 大柳康治: 高化, **17**, 97(1960)
- 25) P. J. Flory and T. G. Fox Jr: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1904(1951)
- 26) P. J. Flory: “Principles of Polymer Chemistry” Cornell Univ., 616(1953)
- 27) M. Kurata and H. Yamakawa: *J. Chem. Phys.*, **28**, 785(1959)
- 28) M. Kurata and H. Yamakawa: *J. Chem. Phys.*, **29**, 311(1960)
- 29) 藤崎誼達: 高化, **19**, 81(1962)

A Study on Polyacrylonitrile Solution

II. Molecular Weight Dependence of Intrinsic Viscosity, Second Virial Coefficient and End-to-End Distance of the Polymer Chain

By Yoshisato Fujisaki* and Hidehiko Kobayashi*

Careful measurements of intrinsic viscosity and light scattering were made for fractions

* Cashmilon plant, Asahi Chemical Ind. Co. (Sameshima, Fuji, Shizuoka)

of polyacrylonitrile prepared by repeating refractionation using dimethyl sulfoxide as a solvent and toluene as a nonsolvent. The relationships among second virial coefficient, end-to-end distance of a polymer chain, intrinsic viscosity and molecular weight were obtained over the molecular weight range from 91,000 to 762,000. For dimethyl formamide solution of the fractions of polymers prepared by the redox polymerization method with ammonium persulfate-sodium bisulfite as the catalysts.

$$\begin{aligned} A_2 &= 2.43 \times 10^{-2} M^{-0.22} \text{ (20°C),} \\ (\bar{r}^2)^{1/2} &= 0.578 \times M^{0.57} \text{ (Å) (20°C),} \\ \text{and } [\eta] &= 3.17 \times 10^{-4} M^{-0.746} \text{ (100 ml/g) (35°C)} \end{aligned}$$

The above relationships are in good agreement with our previous results obtained from the measurements of diffusion constant and intrinsic viscosity.

It was thus confirmed that diffusion-viscosity method was a very reliable method for determining the molecular weight. Another investigation was made on fractions of polyacrylonitrile obtained by suspension polymerization method with α - α' -azo-bis-isobutyronitrile as the catalyst in aqueous phase.

It was found that molecular weights of these fractions were higher than those of the polymers of the same molecular weight obtained by the redox polymerization. This is in good agreement with Cleland-Stockmayer's and Onyon's results for polyacrylonitrile obtained through use of organic catalysts. These results indicate that catalysts used in polymerization have an important effect on the viscosity behavior of polymer solution.

第3報 極限粘度の分子量依存性に及ぼす溶媒および温度の影響

(1961年3月13日受理)

藤崎 誼達*・小林 秀彦*

要 旨 ジメチルホルムアミド、ジメチルアセタミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、ヒドロキシアセトニトリル、エチレンカーボネートおよび 60% 硝酸を溶媒としたポリアクリロニトリル溶液について極限粘度と分子量の関係ならびにそれに及ぼす温度の影響について調べた。試料としては分子量約 1,000,000 以下の分別画分を用いた。得られた結果は高分子の鎖状構造および重合体-溶媒間の相互作用を支配する熱力学的パラメータを極限粘度と関係づける Flory の理論に従って解析を行なった。温度変化は関係式、 $[\eta] = KM^{1/2}\alpha^3$ によって K および α の値の変化を通じて極限粘度の影響を現わす。用いられたポリアクリロニトリル溶液では α は温度の上昇とともに増加するが、 K の温度依存性が無極性重合体-無極性溶媒系に比べてはるかに大きく、温度とともに減少する。そのため、取り扱われた分子量範囲では K の効果が大きく、温度の上昇とともにすべての溶媒系で極限粘度は減少を示した。また、希釈のエントロピーおよび熱含量のパラメータ、 ψ_1 および K_1 を計算した結果、熱含量のパラメータはいずれの溶媒系でも正で、かつ大きな値を示し、熱的には貧な溶媒であることが示された。しかし、それにもましてエントロピーのパラメータ ψ_1 が非常に大きいということがポリアクリロニトリル溶液の形成に大きく寄与していることがわかった。

1. 結 言

ポリアクリロニトリル溶液の極限粘度の分子量依存性に関する研究については多くの報告がみられる^{1)~10)}。しかし、これらの研究は、すべてジメチルホルムアミド溶液について行なわれたもので、それ以外の溶液に関する研究は全く見当らない。そのため、今までポリアクリロニトリルの溶媒として多くのものが知られているにもかかわらず、それら相互の質的な内容について十分な論議を行なうことができない。この論文では有機溶媒として

代表的なジメチルホルムアミド、ジメチルアセタミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、ヒドロキシアセトニトリルおよびエチレンカーボネートを選び、さらに無機溶媒として濃硝酸について、これら相互の粘度的挙動を追求する一環として極限粘度の分子量依存性に及ぼす溶媒および温度の影響について論ずることにする。

前報¹⁰⁾ でジメチルホルムアミドを溶媒としたポリアクリロニトリル溶液について極限粘度と分子量の関係について論じたが、その結果、与えられた重合体の分子量に対する極限粘度はその重合方法の影響を受けることがかなり明確となった。したがって、本報で述べる内容は

* 旭化成工業株式会社カシロン工場(静岡県富士市鮫島2-1)