高速かきまぜによるポリエチレンオキシドの切断^{*1}

(昭和40年8月19日受理)

箕浦有二^{*2}・糟谷胤一^{*3}・川村晋司^{*4}・中野明彦^{*5}

ポリエチレンオキシドを各種の溶媒に溶かして、高速度でかきまぜ、分子量の低下により切断速度を追跡した。その結果、切断速度は、超音波による溶液中のポリマーの切断速度を表わすために Ovenall らあるいは Jellinek らが導いた式により表わされることがわかった。切断速度恒数は、溶媒の種類、かきまぜ速度、初期重合度により影響されるが、ポリマー濃度によっては影響されない。

1 緒 論

ポリマー溶液にある種の機械力を作用させるとポリマー鎖が切断し、ポリマーラジカルが生成することはすでに多くの報告が示しているところである。超音波を照射してポリマーの切断を行なった研究としては、たとえば、Jellinek ら¹⁾、Alexander ら²⁾、Mostafa³⁾、Ovenall ら^{4,6)}、Allen ら⁵⁾、Gooberman⁷⁾、Chandra ら⁸⁾の報告があり、高速かきまぜを行なってポリマーの切断を行なった研究としては、たとえば Alexander ら²⁾、Price ら⁹⁾、後藤¹⁰⁾、Zimm ら¹¹⁾などの報告がある。

Alexander ら²⁾は高速かきまぜによって、キャビテーションがおこり、ポリメタクリル酸の崩壊が、おこることを示している。Price ら⁹⁾はポリイソブチレンとポリスチレンは高速度かきまぜで崩壊をおこすこと、最大の崩壊は貧溶媒中、より低い温度でなるべく高速度でかきまぜた時におこることを示している。また後藤¹⁰⁾はポリビニルアセテートの高速かきまぜによる分裂は酸素中でも窒素中でも同様であることを、崩壊後のポリマーは窒素中でモノマーの重合を開始することを示している。さらに、また、Zimm ら¹¹⁾はポリスチレンや DNA は、貧溶媒であってそれ自

体の粘度が高い溶媒中で、かきまぜ速度が大きい程よく崩壊することを示した。しかしながら従来の研究は崩壊の度合を比較したものが多く、崩壊の速度を定量的に論じたものはない。また高速かきまぜによる切断速度式も明らかでない。ここではポリマーとしてポリエチレンオキシドを選び、ポリマー濃度、溶媒の種類、かきまぜ速度、初期重合度など条件をかえて、ポリマー溶液を高速度でかきまぜ、それらの条件がポリマーの切断速度や崩壊の度合にいかに影響するかを観察した。その場合の切断の速度は、どんな式で表わされるかをも検討した。

2 実 験

2.1 試 料

(a) ポリマーとして製鉄化学(株)製 PEO-5N (分子量100万)と PEO-6N (分子量120万)およびユニオンカーバイドケミカル社製ポリオックス (Polyox) の2種類合計9種類のポリエチレンオキシド (以下 PEO と略称) をあらかじめデシケータ中で乾燥したものを使用した。

(b) 溶媒としては市販品を常法にしたがって精製したものを使用した。

2.2 実験装置

高速かきまぜ機として特殊機化(株)の M 型高速ホモミキサー (写真1)を使用した。このホモミキサーは最高毎分4万回転

写真1 M型高速ホモミキサー

*1 本報を「機械力による化学反応に関する研究(第1報)」とする。

*2 Yuji MINOURA 大阪市立大学原子力調査研究室：大阪市北区南扇町。

*3 Tanekazu KASUYA 旭化成工業株式会社商品開発研究所：東京都練馬区西大泉町。

*4 Shinji KAWAMURA 日本瓦斯化学工業株式会社大阪研究所：尼崎市長洲西通1丁目。

*5 Akihiko NAKANO 松下電器産業株式会社無線事業本部研究所：大阪府門真市大字門真。

1) H. H. G. Jellinek, G. White, *J. Polymer Sci.*, 6, 745 (1951).

2) P. Alexander, M. Fox, *J. Polymer Sci.*, 12, 533 (1954).

3) M. A. K. Mostafa, *J. Polymer Sci.*, 17, 473 (1958).

4) D. W. Ovenall, G. W. Hastings, P. E. M. Allen, *J. Polymer Sci.*, 33, 207 (1958).

5) P. E. M. Allen, G. M. Burnett, G. W. Hastings, H. W. Melville, D. W. Ovenall, *J. Polymer Sci.*, 33, 213 (1958).

6) D. W. Ovenall, *J. Polymer Sci.*, 42, 455 (1960).

7) G. Gooberman, *J. Polymer Sci.*, 47, 229 (1960).

8) S. Chandra, P. Roy-Chowdhury, A. B. Biswas, *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 2653 (1964).

9) W. R. Johnson, C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, 45, 217 (1960).

10) K. Goto, H. Fujiwara, *J. Polymer Sci.*, B1, 505 (1963).

11) R. E. Harrington, B. H. Zimm, *J. Phys. Chem.*, 69, 161 (1965).

という回転速度を出せる。下端に溶液取り出しコックのついた容器には最大限 300 ml の溶液を入れることができる。写真に示されているように、容器をミキサーに装着した時ふたになる部分には窒素ガスなどを吹き込める穴と温度計をさし込める穴、さらに回転シャフトの周囲にごくわずかな間隙が設けられている。高速かきまぜによって発生する熱は、試料容器を水ないし氷水中にひたして除き温度を調節した。ただし温度の調節は厳密には行ないにくく、だいたい 25~40°C の間に調節された。

2.3 分子量測定法

PEO の水溶液の 35°C における 極限粘度と分子量の関係については (1) 式に示したような Bailey ら¹²⁾ の実験式がある。

$$[\eta] = 6.4 \times 10^{-5} \cdot M^{0.82} \quad (\text{水, } 35^\circ\text{C}) \quad (1)$$

ところが、PEO は水に溶解させて放置した場合、自然に分解することが予想され、分子量の正しい値が出ない心配があるので、(1) 式をもとに PEO のベンゼン溶液の 極限粘度から分子量を求める実験式を導き出し、それをもとに PEO の分子量を求めることにした。

まず、さまざまな分子量をもつ PEO の水溶液の 極限粘度 $[\eta]_w$ をウペロー粘度計を用いて $35 \pm 0.02^\circ\text{C}$ で常法により測定して (1) 式から分子量を求めた。こうして分子量が既知となった試料を、次にベンゼンに溶かし $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$ で 極限粘度 $[\eta]_B$ を測定した。この関係は図 1 のようになる。この分子量とベンゼン中 30°C での 極限粘度 $[\eta]_B$ との関係は (2) 式のように表わされる。

$$[\eta]_B = 6.14 \times 10^{-4} \cdot M^{0.64} \quad (\text{ベンゼン, } 30^\circ\text{C}) \quad (2)$$

この研究においては試料をベンゼンに溶かし 30°C で 極限粘度を測定し (2) 式より分子量を算出した。

図 1 分子量と極限粘度 (ベンゼン, 30°C) との関係

2.4 PEO の分裂

2.4.1 PEO 濃度の影響 PEO-5 N (分子量 100 万) の所要量をチオフェノールを含有している精製ベンゼンに溶解してポリマー濃度を 2, 3, 4, 5 wt% に調製した試料溶液を約 200 ml 容器に入れ毎分 3 万回転でかきまぜた。所要時間ごとに溶液を採取してエーテル中に投じポリマーを沈殿させ、ポリマーをろ過、洗浄後減圧乾燥して試料を得た。この試料について、2.3 に述べた方法によって分子量を測定し PEO 濃度が分裂に与える影響を調べた。なおポリマー濃度 4% のものについてチオフェノールを含有しない溶液を高速でかきまぜて、ポリマーの切断に対するチオフェノールの影響を調べた。

2.4.2 PEO 重合度の影響 分子量が 17×10^5 , 10×10^5 , 4.2×10^5 である 3 種の PEO 濃度が 4 wt% になるようチオフェノールを含まないベンゼンに溶解した溶液を、約 200 ml 容器に入れ、毎分 3 万回転でかきまぜた。2.4.1 と同様にしてかきまぜ後の試料を得、その分子量を測定して PEO の初期分子量が分裂に与える影響を調べた。

2.4.3 ミキサー回転数の影響 PEO-5 N (分子量 100 万) をベンゼンに溶かして得た 4 重量 % の溶液を毎分 1 万, 2 万, 3 万回転でかきまぜて回転数が PEO の切断に与える影響を調べた。分裂後の PEO の分離方法などは 2.4.1 と同様である。

2.4.4 溶媒の影響

(a) PEO-6 N (分子量 120 万) をベンゼン, トルエン, エチルベンゼンに、それぞれ溶かして得た 4 wt% の溶液をメタノール-ドライアイス系冷媒で冷やして凍結させ (トルエン, エチルベンゼン溶液は凍結しない) 上部空間の酸素ガスを置換した後融解して、溶液中の酸素を除いた。この酸素を除去する操作を 3 回繰り返した後、溶液約 200 ml をミキサー容器に入れ、アルゴンガスを通じながら毎分 3 万回転でかきまぜた。2.3.1 と同様にしてかきまぜ後の試料を得、その分子量を測定して溶媒が PEO の切断に与える影響を調べた。

(b) PEO-6 N (分子量 120 万) を 1,2-ジクロロエタン, 四塩化炭素, アセトニトリル, 酢酸エチル, 水にそれぞれ溶かして得た 4 wt% の溶液を約 200 ml 容器に入れ、大気中毎分 3 万回転でかきまぜた。2.4.1 と同様にしてかきまぜ後の試料を得、その分子量を測定して、溶媒が PEO 切断にいかに関与するかを調べた (ただし水を溶媒とした場合については、エーテル中に投ずることなく、そのまま水でうすめ 35°C にて粘度を測定し (1) 式より分子量を算出した)。2.4.4 (a) における溶媒が芳香族炭化水素であるのに、ここでの溶媒は、脂肪族化合物および水である。

3 結果および考察

3.1 PEO の切断に対する濃度の影響

2.4.1 に示した条件において分子量が時間とともに低下する様を示すと図 2 のようになる。分子量は最初急激に低下するがしだいに緩慢に低下するようになり、やがて一定の値におちつく。すなわち分子量 100 万の PEO は最初急激にその分子量を減じ、

図 2 異なるポリマー濃度における分子量の低下
濃度 ●: 5%, ○: 4%, △: 3%, ×: 2% (ベンゼン溶液, 30000 rpm)

12) F. E. Bailey, R. W. Callard, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 56 (1959).

13) F. Bueche, *J. Appl. Polymer Sci.*, **4**, 101 (1960).

およそ 28 万になると、ほとんど分子量を減じなくなっている。このようにある程度分子が切断するとポリマーはそれぞれ以上切断しないということは、従来の研究結果と全く一致している。

また図 2 からわかるように、PEO の濃度を 2~5% の範囲で変化させても、ほとんどその影響はないように思われる。一つの分子について見れば濃度の高低にかかわらず、切断の速度はほとんど同一であるといえることができる。ただし系全体の切断の絶対数は濃度に比例して大きくなっている。図には示していないがチオフェノールの添加の有無によっては、PEO の切断は別段影響を受けないことがわかった。

次にこれらの分子量の低下を表わす速度式はどれが適当であるかを検討してみた。今まで高速かきまぜによるポリマー分子の崩壊を表わす式は提案されていないが、超音波照射による分子量の低下速度あるいは切断速度をあらわす式としては、次の (3)、(4)、(5)、(6) 式のようなものがあげられている。

$$\frac{dN_t}{dt} = -k_1 N_t^{1/3} \quad (3)$$

ここで N_0 は初期結合数、 N_t は t 時間後の結合数、 k_1 は速度恒数、 t は時間である。

$$M_t \cdot \frac{d(1/M_t)}{dt} = k_2^{1/2} \quad (4)$$

ここで M_t はこれ以下の分子量の分子は崩壊しないという限界分子量、 M_t は t 時間後の分子量、 k_2 は速度恒数である。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dB_t}{dt} &= k_3(P_t - P_l)n_t \quad (P_t > P_l) \\ \frac{dB_t}{dt} &= 0 \quad (P_t \leq P_l) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ここで B_t は n_t 個存在する重合度 P_t の分子の切断数、 P_l はこれ以下の重合度をもつ分子は、切断しないという限界重合度、 k_3 は速度恒数である。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dB_t}{dt} &= k_4(P_t - 1)n_t \quad (P_t > P_l) \\ \frac{dB_t}{dt} &= 0 \quad (P_t \leq P_l) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

上記同様 B_t は n_t 個存在する重合度 P_t の分子の切断数、 P_l はこれ以下の重合度をもつ分子は切断しないという限界重合度、 k_4 は速度定数である。(3)、(4)、(6) をそれぞれの境界条件を入れて積分すると (3')、(4')、(5')、(6') となる。

$$N_t = N_0 e^{-k_1 t} \quad (3')$$

$$\frac{M_t}{M_0} = k_2 t \quad (4')$$

$$\frac{B}{n_0} = \left[\left(\frac{4}{3} \cdot \frac{P_r}{P_l} \right) - 1 \right] - \left[\left(\frac{4}{3} \cdot \frac{P_r}{P_l} \right) - \frac{1}{2} \right] e^{-\frac{3}{2} k_3 P_l t} - \left[\left(\frac{P_r}{P_l} \right) - \frac{1}{2} \right] e^{-\frac{1}{2} k_3 P_l t} \quad (5')$$

$$\frac{B}{n_0} = \left[\left(\frac{2P_r}{P_l} \right) - 1 \right] - \left[\left(\frac{2P_r}{P_l} \right) - 1 + k_4(P_r - P_l)t \right] e^{-k_4 P_l t} \quad (6')$$

ここで n_0 は初期分子数、 P_r は初期重合度、 P_l は限界重合度である。

もし切断が (3') 式で表わされるのであれば (3') 式より (3') が得られ、初期結合数 N_0 を t 時間後の結合数 N_t で割った除の

$$\ln \frac{N_0}{N_t} = k_1 t \quad (3'')$$

数と時間 t をプロットしたものが、直線関係を有するはずであ

る。ところが結合数を一応分子量と考えて $\log(M_0/M_t)$ を時間 t に対してプロットすると図 3 のように曲線となり (3'') の関係を持たず、したがって (3) 式は実際の切断速度を表現するものでないことがわかる。

図 3 $\log(M_0/M_t)$ とかきまぜ時間との関係

またもし切断が (4') 式で表わされるのであれば、分子量の逆数 ($1/M_t$) と時間 t をプロットしたものが直線関係を有するはずであるが図 4 のように曲線となり、(4) 式は実際の切断速度を表現するものでないことがわかる。

図 4 分子量の逆数とかきまぜ時間との関係

さらにまた切断が (5') 式で表わされるかどうかを検討した。(5') 式はポリマー鎖中の結合はその両端からそれぞれ $(P_l/2)$ 個のモノマー単位を除いたところでは全て同一の切断の確率をもつこと、それ以上の切断をしないところまで崩壊させた後の分子は $(P_l/2) \sim P_l$ の範囲の重合度を持つことを仮定して得た切断速度式 (5) を、境界条件を入れて積分して得たもの⁴⁾ である。図 2

図 5 実験結果および理論式より算出した各かきまぜ時間における切断数

○: 実験結果より算出した値 ●: Ovenall の式より算出した値
●: Jellinek の式より算出した値

の曲線から t 時間後の分子量 M_t を読みとり、(7) 式より t 時間後の 1 分子当たりの切断数 B_t/n_0 を算出したものを図示すると図 5 の実験線になる。一方 (5') 式に限界重合度 P_l を入れ、

$$B_t = \frac{M_0}{M_t} - 1 \quad (7)$$

50 分後の実験値に合うような k_3 を試行錯誤法により求めて代入し、各時間ごとの 1 分子当たりの切断数を求めて図示すると図 5 の点線のようにになる。 P_r は初期重合度であるから、かきまぜる前の重合度であって選択の余地はないが、 P_l については図 2 から読み取れる終期の重合度ないしそれに近い重合度の $4/3$ 倍の値を代入した(終期の重合度は $P_l \sim (P_l/2)$ の範囲内にあるから、その平均値は $(3/4 P_l)$ にあると思われる。したがって P_l は観察される終期の重合度の $(4/3)$ 倍となるであろう。 P_l と k_3 の値は 5% 変化しても曲線は敏感に変化してしまう。図 5 からわかるように、実験曲線と理論曲線はよく一致していて、切断速度は (5) 式で表わされる。したがって切断速度は速度定数 k_3 により比較することができる。

次に切断が (6') で表わされるかどうか検討した。(6') 式は崩壊可能な分子中の結合は全て同一の切断の確率を持つこと、崩壊を無限時間おこさせた後の系には $1 \sim P_l$ の範囲の重合度を持つ分子しか含まれぬことを仮定して得た切断速度式 (6) を、境界条件を入れて積分して得たもの⁶⁾である。(6') 式に初期重合度 P_r 、限界重合度 P_l を入れ、50 分後の実験値に合うような k_4 を試行錯誤法により求めて代入し、各時間ごとの 1 分子当たりの切断数を求めて図示すると図 5 の点線のようにになる。 P_r は前述のように選択の余地はないが P_l については図 2 から読み取れる終期の重合度ないしそれに近い重合度を選び、その値を 2 倍した値を代入した(終期の重合度は $1 \sim P_l$ の範囲内にあるから、その平均値は $1/(2 P_l)$ にあると思われる。したがって P_l は観察される終期の重合度の 2 倍となる)。図 5 からわかるように実験曲線と理論曲線はよく一致していて切断速度は (6) 式で表わされ得る。したがって切断速度は速度定数 k_4 によっても比較することができる。(5) 式と (6) 式のどちらがよく適合するかは図 5 からは判断できない。分子量の低下から切断数を算出するという間接的な方法によって得た本実験においては、実験値そのものが理論式の優劣を検討する程精度のあるものではないと考える方が妥当と思われる。ただし以下の考察においては、計算の簡便のため (6) 式における k_4 により、切断速度の大小を論じることにする。表 1 に (6') 式において、実験値に最も近い値を与える $P_r (=DP_0)$ 、 $P_l (=DP_\infty \times 2)$ 、 $P_\infty (=DP_\infty)$ 、 k_4 などの値を示した。

表 1 PEO の切断に対する濃度の影響

(初期重合度 22700, ベンゼン溶液, 回転数 30000 rpm)

PEO ベンゼン 溶液の濃度(%)	P_r	P_l	P_∞	k_4
2	22700	12700	6400	2.53×10^{-6}
3	"	"	"	"
4	"	"	"	"
5	"	"	"	"

k_4 が濃度の影響を受けないのは (6) 式が適用される以上当然である。

3.2 PEO の切断に対する重合度の影響

2.4.2 に示した条件において分子量が時間とともに低下する様を示すと図 6 のようになる。この結果を時間-切断数の関係に表

図 6 異なる初期重合度における分子量の低下
初期重合度 ●: 38600, ○: 22700, ●: 9500
(4% ベンゼン溶液, 30000 rpm)

表 2 PEO の切断に対する重合度の影響

(4% ベンゼン溶液, 回転数 30000 rpm)

初期重合度 P_r	P_l	P_∞	k_4
38600	20400	10200	1.90×10^{-6}
22700	15000	7500	2.80 "
9500	7000	3500	4.50 "

現しなおすと図 7 の実験線のようにになる。3.1 で考察したように (6') 式に初期重合度 P_r 、限界重合度 P_l を入れ、50 分後の実験値に合うような k_4 を求めて代入し各時間ごとの 1 分子当たりの切断数を求めた。この操作をくり返し行ない、最もよく実験曲線に適合する P_l 、 k_4 を求めた。その結果を表 2 に示し、その時の理論曲線を図 7 に点線で示した。速度定数 k_4 が初期重合度 P_r に依存する関係を図示すると図 8 のようになり P_r が小さいと k_4 が大きくなって

図 7 実験結果および Jellinek の式より算出した各かきまぜ時間における切断数

初期重合度 ●: 38600, ○: 22700, ●: 9500
●: 式より算出した値
(4% ベンゼン溶液, 30000 rpm)

いる。(6) 式が適用するのであれば k_4 は P_r に依存しないはずであるが、このように変っているのは、原料ポリマーの初期重

図 8 速度定数に対する初期重合度の影響

初期重合度 ●: 38600 ○: 22700 ◐: 9500

合度 P_r の異なりにしたがって、分子量分布や結晶化度などが同様でなくなっていることなどによって考えられる。

3.3 PEO の切断に対するミキサー回転数の影響

2.4.3 に示した条件において分子量が時間とともに低下する様を示すと図 9 のように、時間とともに切断数が増加する様を示すと図 10 の実線のようになる。これらに適合する P_r , P_l , P_∞ , k_4 の値を表 3 に、その時の曲線を図 10 に点線で示した。図 11

図 9 異なるかきまぜ速度における分子量の低下

かきまぜ速度 ●: 10000 rpm, ◐: 20000 rpm, ○: 30000 rpm (4% ペンゼン溶液, 初期重合度 22700)

図 10 実験結果および Jellinek の式より算出した各かきまぜ時間における切断数

かきまぜ速度 (rpm) ●: 10000, ◐: 20000, ○: 30000, ●: 式より算出した値
4% ペンゼン溶液, 初期重合度 22700

図 11 速度定数および限界分子量に対するかきまぜ速度の影響

○: 限界分子量 ●: 速度定数

表 3 PEO の切断に対するかきまぜ速度の影響

(初期重合度 22700, 4% ペンゼン溶液)

かきまぜ速度 (rpm)	P_r	P_l	P_∞	k_4
10000	22700	18200	9100	1.32×10^{-6}
20000	"	13600	6800	1.98 "
30000	"	11400	5700	2.70 "

のように、かきまぜ速度の増加とともに速度定数 k_4 は増大し、限界重合度 P_l は低下している。

3.4 PEO の切断に対する溶媒の影響

(a) 2.4.4 (a) に示した条件において分子量が時間とともに低下する様を示すと図 12 のように、切断数が増加する様を示すと図 13 の実線のようになる。これらに適合する P_r , P_l , P_∞ , k_4 の値を表 4 (a) に、その時の曲線を図 13 に点線で示した。速度定数 k_4 はエチルベンゼン、トルエン、ペンゼンの順に小さくなり、

限界重合度 P_l は大きくなっている。これら溶媒のどのような性質が切断に影響を与えているのかは明らかでない。ただ、従来非溶媒中では良溶媒中でより

図 12 異なる溶媒中における分子量の低下

溶媒 ○: ペンゼン, ◐: トルエン, ●: エチルベンゼン
濃度 4%, 30000 rpm

も、より崩壊が起こりやすいといわれているのでその点を検討してみた。同じ分子量 (分子量 120 万) をもつ PEO の上記 3 種の溶媒中での 40°C における極限粘度を測定して (その値を表 4 (a) の右端の欄に示した) その値を横軸にとり速度定数 k_4 を縦軸にプロットすると図 14 のようになる。ここにおいては、PEO を

表 4 (a) PEO の切断に対する溶媒の影響

(濃度 4 wt%, 回転数 30000 rpm)

溶 媒	P_r	P_l	P_∞	k_4	$[\eta]^*$
エチルベンゼン	23600	6800	3400	6.40×10^{-6}	0.98
トルエン	25500	8600	4300	5.40 "	3.63
ペンゼン	19200	10400	5700	4.36 "	5.00

* PEO (分子量 120 万) が左端の欄に示した溶媒中 40°C で示す極限粘度

図 13 実験結果および Jellinek の式より算出した各かきまぜ時間における切断数

溶媒 ○：ベンゼン，●：トルエン，○●：エチルベンゼン，●：式より算出した値
濃度 4%，30000 rpm

図 14 速度定数と極限粘度との関係

図 15 異なる溶媒中における分子量の低下

溶媒 ●：水，○●：1,2-ジクロロエタン，○：酢酸エチル
●：アセトニトリル，○●：四塩化炭素
濃度 4%，30000 rpm

図 16 実験結果および Jellinek の式より算出した各かきまぜ時間における切断数

溶媒 ●：水，○●：1,2-ジクロロエタン，○：酢酸エチル，●：アセトニトリル，○●：四塩化炭素，●：式より算出した値
濃度 4%，30000 rpm

表 4 (b) PEO の切断に対する溶媒の影響

(濃度 4 wt%，回転数 30000 rpm)

溶 媒	P_r	P_l	P_∞	k_4	$[\eta]^*$
四塩化炭素	17500	1780	890	24×10^{-6}	0.29
アセトニトリル	17100	3180	1590	15.6	3.07
酢酸エチル	18200	5900	2960	7.4	2.83
1,2-ジクロロエタン	18200	6800	3410	5.4	6.35
水	22700	13600	6800	3.0	5.30

* PEO (分子量 120 万) が左端の欄に示した溶媒中 30℃ で示す極限粘度 (水のみ 35℃)

溶かした時高い粘度を示すような溶媒 (良溶媒) 中では崩壊は起こりにくく、低い粘度を示すような溶媒 (貧溶媒) 中では崩壊は起こりやすいことがわかる。

(b) 2.4.4 (b) に示した条件において分子量が時間とともに

低下する様を示すと図 15

のように、切断数が増加する様を示すと、図 16 の実

線のようにになる。また、こ

れらに適合する P_r , P_l ,

P_∞ , k_4 の値を表 4 (b) に、

その時の曲線を図 16 に点

線で合わせて示した。速度

定数 k_4 は四塩化炭素、ア

セトニトリル、酢酸エチル、

1,2-ジクロロエタン、水の

順に小さくなり、限界重

合度 P_l は大きくなっている。

同じ分子量 (分子量 120 万) をもつ PEO の上

記 5 種類の溶媒中での 30

℃ における極限粘度を測定

して (ただし水のみ 35℃

図 17 速度定数と極限粘度との関係

における極限粘度) (その値を表 4 (b) の右端の欄に示した), その値を横軸にとり, 速度恒数 k_4 を縦軸にプロットすると図 17 のようになる。ここでも, 良溶媒中では崩壊はおこりにくく, 貧溶媒中でおこりやすい傾向が認められる。

ところが (a) の実験結果と合わせてながめた時, 極限粘度 (測定温度が 10°C 異なるが) が近接している溶媒どうしの間でも, たとえばエチルベンゼンと四塩化炭素, トルエンとアセトニトリルのように, k_4 の値は大きく違っている。別の見方をすれば, 同じような k_4 の値を与えるトルエンと 1,2-ジクロロエタンの間でも極限粘度の値は相当の開きがある。このような結果から, 良溶媒中では崩壊はおこりにくく, 貧溶媒中でおこりやすいと, 単純にはいい得ないように思われる。そのようにいい得るのは, 類似の化学的性質を有する溶媒の間においてのようと思われる。同じように良溶媒や貧溶媒であっても, 気体の溶解性がよいとか, キャビテーションが発生しやすいとかいう性質がおそらく大きく影響するのであろう。また概して (a) 実験の溶媒中での崩壊はおこりにくく (b) 実験の溶媒中での崩壊がおこりやすいことは, 芳香族化合物中でよりも脂肪族化合物中で PEO は切断しやすいことなど, 溶媒の化学的性質が PEO の切断に関与していることを暗示しているように思われる。

4 結 論

以上, 実験結果および考察を述べたが, この研究を要約すると

次の通りである。

(1) ポリエチレンオキシドをベンゼンに溶かして毎分 3 万回転でかきまぜた時, 分子量は最初急激に低下し, しだいに緩慢になり, やがて一定の値におちつく。

(2) この分子量の低下を切断の増大に換算し, 種々検討した結果, その切断速度は超音波による溶液中のポリマーの切断の速度を表わすために導いた Ovenall らの式あるいは Jellinek らの式により表わされることがわかった。

(3) 速度定数はポリエチレンオキシドの濃度には影響されない。

(4) 速度定数は, 理論的には, 初期重合度の影響を受けないが, 実際に得られた結果は初期重合度が小さくなるとともに増大した。

(5) 速度定数は, かきまぜ速度に依存し, 回転数とともに直線状に増大する。

(6) 速度定数は溶媒に依存する。依存関係は単純でなく, 無条件では良溶媒, 貧溶媒の差で速度恒数の違いを説明することはできない。気体の溶解性や, キャビテーションのおこりやすさなど, 溶媒の化学的性質も切断に影響がありそうである。

(1964 年 4 月 2 日, 日本化学会第 17 年会, 1964 年 11 月 13 日, 第 13 回高分子討論会一部講演)

本研究にあたり試料の提供をたまわった製鉄化学株式会社に対し厚くお礼申し上げる。