浸した。これを口別水洗して減圧乾燥した。

3・4 ポリマーの示差熱解析および熱天秤試験

島津示差熱分析装置 DT-10 型を使用して測定した。乳鉢で粉碎したポリマー試料約 100mg を白金セル (5.8mm 径, 18mm 長さ) に上下を α -アルミナではさんで充填した。標準側試料に

は α -アルミナを用い、熱電対にはアルメル・クロメルを使用した。増幅感度は $\pm 100 \mu V$ 加熱速度は毎分 $7^\circ C$, 雰囲気は窒素気流中でおこなった。また熱天秤試験は島津サーモノ・バランスを用い、加熱速度 $120^\circ C/hr$ で窒素気流中および空気中でおこなった。(昭和 40 年 4 月 3 日, 日本化学会第 18 年会講演)

橋かけポリアクリル酸エステルの膨潤性

(昭和 40 年 10 月 4 日 受理)

室井 宗一・野村 順治^{*1}

橋かけしたアクリル酸エステル共重合体の耐溶媒性におよぼすアルキル基側鎖の長さの影響を知ることを目的として、主としてテトラエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA) との共重合体の膨潤の性質を測定した。共重合体は紫外線の照射による塊状重合で得られた。一定濃度の TEGDMA を共重合したアクリル酸エステル共重合体において、側鎖のアルキル基の炭素数に対する平衡容積膨潤比 (q_m) の挙動は使用した溶媒によって異なった。すなわち、ベンゼンおよびトルエンに対しては、 q_m は炭素数の増加とともに一様に増大した。他方、アセトンおよび酢酸エチルに対しては、 q_m は 2 または 4 個の炭素数で極大を示した。共重合した TEGDMA がすべて橋かけ結合に寄与すると仮定して、膨潤データから μ_g パラメーターを算出し、この μ_g を TEGDMA 濃度に対してプロットしたところ、それらのあいだには直線関係がみられた。アセトンに対するアクリル酸エチル共重合体の μ_g 値を TEGDMA 濃度 0 に外挿した値は、Hansen らが得たポリアクリル酸エチルに対する μ 値, 0.46 とよく一致した。

1 緒 言

近年、熱硬化性アクリル樹脂は、その数々のすぐれた性質のために、各種金属塗料をはじめ、電着植毛用接着剤、織物のサイジング剤として、ますます重要性を増している。これらの用途にアクリル酸エステルが利用される場合には、単独で 사용되는ことは少なく、ほとんど例外なく、2~3 種のモノマーの共重合によって、使用目的に適した機械的性質をそなえたポリマーを得ることが行なわれている。

他方、熱硬化性アクリル樹脂を用いる用途において要求される特性は、その樹脂の性質からも明かなように、まず耐溶媒性にあることは論をまたない。耐溶媒性は、線状ポリマーにおいては、ポリマーの組成によって一義的に決定されるが、橋かけしたポリマーにおいては、橋かけ密度がおおいに寄与する。したがって、このような用途に、内部可塑剤としてアクリル酸エステルを選定するにさいしては、可塑化効果ももちろん重要であるが、耐溶媒性および橋かけの反応性におよぼす影響についても同時に考慮されなければならない。アクリル酸エステルの側鎖の長さ可塑化効果の関係についてはよく知られているが¹⁾、その耐溶媒性および橋かけ反応性におよぼす影響についてはあまり知られていない。このために、従来この用途におけるアクリル酸エステルの選定は、経験的に行なわれているにすぎない。

そこで、熱硬化性アクリル樹脂を製造するうえにおいて基礎となるこれらの問題を明らかにすることを目的として、まずジビニル化合物の共重合によって橋かけした各種の、ポリアクリル酸エステルの汎用溶剤に対する平衡膨潤度を測定して、各ポリアクリル

ル酸エステルの耐溶媒性を評価してみた。

他方、橋かけ密度を算出する場合には、膨潤度の測定による方法がもっとも簡便であるが、その前提としては、ポリマー-溶媒間の相互作用パラメーター μ が測定されていなければならない。そこで、以後の橋かけ反応を取り扱う研究に役立つように、膨潤度データから各種ポリアクリル酸エステルの汎用溶剤に対する μ 値を求めてみた。本報においては、その結果について報告する。

2 膨 潤 理 論

Flory²⁾によれば、熱力学的平衡状態における橋かけポリマーに対する膨潤理論式は

$$\ln(1-v_{2g}) + v_{2g} + \mu_g v_{2g}^2 + (\rho V_1/M_e)(v_{2g}^{1/3} - v_{2g}/2) = 0 \quad (1)$$

ここで、 v_{2g} は平衡状態における溶媒中でのポリマーの容積分率、 μ_g はポリマー-溶媒相互作用パラメーター、 V_1 は溶媒の分子容、 ρ はポリマーの比重、 M_e は橋かけ単位あたりの分子量である。

平衡容積膨潤比を q_m とすれば $q_m = 1/v_{2g}$ となる。 $q_m \geq 10$ となるような低い橋かけ度においては、(1) 式は近似的に (2) 式であらわせることが知られている³⁾。

$$q_m^{5/3} \cong (M_e/\rho)(1/2 - \mu_g)/V_1 = (V_0/v_0)(1/2 - \mu_g)/V_1 \quad (2)$$

ここで v_0 は有効橋かけ数、 V_0 はポリマーの体積である。したがって v_0/V_0 は橋かけ密度をあらわす。

3 実 験 方 法

3・1 実験材料

試料の調製に用いたアクリル酸メチル (MA)、エチル (EA)、ブチル (BA)、オクチル (OA)、メタクリル酸ブチル (BMA)、

*1 Soichi MUROI, Junji NOMURA 旭化成工業 (株) 商品開発研究所: 東京都板橋区中台 3 丁目。

1) E. H. Riddle "Monomeric Acrylic Esters" Reinhold Pub. Corp., New York (1954).

2) P. J. Flory, J. Chem. Phys., 18, 108 (1950).

3) P. J. Flory, J. Rehner, Jr., J. Chem. Phys., 11, 521 (1943).

ラウリル (LMA) およびジビニルベンゼン (DVB) は試薬を入手し、常法により精製して使用した。エチレンオキシド鎖長の異なるモノエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA), トリエチレングリコールジメタクリレート (TrEGDMA) およびテトラエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA) は Sartomer 社より入手した。これらのエチレングリコール誘導体は精製がきわめて困難なので、いずれも未精製のまま使用した。光増感剤として用いたベンゾインは試薬 1 級を使用した。

膨潤剤として用いたベンゼン, トルエン, メチルエチルケトン, 酢酸エチルおよびアセトンは、それぞれ 1 級以上の試薬を使用した。

3.2 試料フィルムの調製

2 枚のガラス板 (12×16cm) を間隙 0.15mm にして合せ、このあいだにモノマー混合液を流しこみ、両端をセロファンテープでシールした。次に高圧水銀灯を用いて、紫外線を 24 時間照射して重合した。

光源には大科工業製、入力 300W, アーク長 15cm の紫外線ランプを用い、光源から試料板までの距離 17cm で紫外線を照射した。

Tobolsky ら⁴⁾ は本実験に用いた重合方法とまったく同じ方法で、各種アクリル酸エステルとジビニル化合物の光共重合を行なったさいに、24 時間紫外線を照射すると、ほぼ 100% の重合率に達することを認めている。しかし、詳細な実験方法が記載されていないので、予備実験的に EA-TrEGDMA (TrEGDMA 濃度: 0.41 mol%, 膨潤溶媒: 酢酸エチル) の系について、重量膨潤比の測定から紫外線の照射時間と重合率の結果を調べてみた。その結果、重合はほぼ 30 分間で終了することが知られた。しかし、照射時間をさらに 48 時間まで延長しても、重量膨潤比は実験誤差の範囲内において一致した。この予備実験では EA 系についてのみしか検討を行なわなかったが、アクリル酸エステル系列においては側鎖が長くなるとともに重合速度が低下するので⁵⁾、一応以下の実験に用いるフィルムを調製するさいには、24 時間の照射を行なうことにした。

光重合した試料は、酢酸エチル中にガラス板とともに浸漬し、フィルムのみを膨潤フィルムとしてガラス板から剥離し、恒量になるまで真空乾燥して (60°C, 6hr) 供試体とした。本実験に使用した供試フィルムの作成法では、フィルムは溶媒中に浸漬して膨潤させてからでなければ取り出すことが不可能である。したがって、試料フィルムは必ず一度は膨潤-乾燥という処理を受けることになるので、予備実験的に平衡膨潤比におよぼすこの処理の影響を調べてみたが、まったくその影響は認められなかった。

3.3 ポリマーの比重

浮沈法により、ヨウ化カリウム水溶液、またはアンモニア水を使用し、25°C の恒温水槽中で測定した。

3.4 平衡膨潤比の測定方法

試料フィルム (2×2cm) を 25°C の溶媒に 48 時間浸漬してから取り出し、表面に付着している溶媒をろ紙です早くぬぐってから重量増を測定した。なお、予備実験によって確認した結果では、試料フィルムが平衡膨潤に達する時間は試料の種類および溶媒の

種類によって若干異なり、25~48 時間の範囲内にあった。平衡重量膨潤比 (W_b/W_a , W_a : 乾燥フィルムの重量, W_b : 膨潤フィルムの重量) から平衡容積膨潤比 (q_m) への換算は (3) 式によって行なった。

$$q_m = (\rho/\rho') (W_b/W_a) - (\rho/\rho' - 1) \quad (3)$$

ここで、 ρ はポリマーの比重、 ρ' は溶媒の比重である。

膨潤比の測定は 3 回行なって平均した。測定値のパラツキは、 $3 < q_m < 15$ の範囲内では $\pm 2\%$ 以下であったが、この範囲外において若干大きくなった。

4 実験結果および考察

4.1 橋かけしたポリアクリル酸エステルの比重

各アクリル酸エステル、および対比試料として用いた 2 種のメタクリル酸エステルに対して、TEGDMA の共重合比を変えて得られた橋かけ密度の異なるポリアクリル酸エステル共重合体の比重を測定して図 1 に示した。本実験に用いた比重の測定法では、1 以上の比重については問題はないが、これ以下については、アンモニア水を用いたために、測定のつど試料溶液を調製し、アンモニアの蒸発による試料溶液の比重の変化をさけた。

図 1 に示されるように、橋かけしたポリマーの比重は橋かけ密度の増加とともにわずかに高くなる。また、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル共重合体においてはともに、側鎖のアルキル基が長くなるとともに比重は急速に低下する。

図1 アクリル酸エステル共重合体中の TEGDMA 濃度と比重の関係 (25°C)

○: MA, ●: EA, △: BA, □: OA, ▲: BMA, ■: LMA

4.2 ジビニル化合物の橋かけ効率

本研究は、ジビニル化合物を共重合することによってポリアクリル酸エステルに既知の橋かけ結合を与え、この試料の膨潤の性質を調べることを目的としたが、共重合したジビニル化合物がすべて橋かけ結合に寄与しないことは、多くの報告から明らかである⁶⁻⁸⁾。Katz ら⁷⁾ および Tobolsky ら⁸⁾ は、各種のアクリル酸エステルとエチレングリコールのジビニル誘導体との共重合のさい、その橋かけ効率 (e) は、ジビニル化合物の濃度が 5~10

- 6) S. Loshaek, T. G. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3544 (1953).
- 7) D. Katz, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1595 (1964).
- 8) A. V. Tobolsky, et al., *J. Polymer Sci.*, **A2**, 2749 (1964).

4) A. V. Tobolsky, et al., *J. Polymer Sci.*, **54**, 175 (1961).
5) E. H. Riddle, "Monomeric Acrylic Esters", Reinhold Pub. Corp., New York (1954) p. 34.

mol% の範囲内では、アクリル酸エステルおよびジビニル化合物の種類とは無関係にはば 70% に達することを示している。また Loshaek⁶⁾ は、ジビニル化合物の濃度が低くなるとともに ϵ は理論値に近づくとして述べている。しかし、これらの ϵ はいずれも共重合のさいのモノマーの比容の変化から測定されているので、ここでは膨潤的性質の測定から、各種ジビニル化合物の ϵ を評価してみた。EA と各種のジビニル化合物、DVB, EGDMA, TrEGDMA および TEGDMA を共重合して得られたポリマーの各種溶媒に対する q_m を測定し、ベンゼンに対する測定結果を代表例として図 2 に示す。

図 2 EA と各種ジビニル化合物の共重合体のベンゼンに対する q_m

●: DVB, ●: EGDMA, ◐: TrEGDMA, ○: TEGDMA

図 2 に示されたように、ジビニル化合物の仕込み濃度の対数と q_m の対数とのあいだには、非常に低い濃度にいたるまで、実験誤差の範囲内において、ほぼ完全な直線関係が成立している。 q_m は DVB 共重合体では著しく高く、エチレングリコール誘導体ではエチレンオキシド付加モル数の増加、すなわちビニル基間の距離の増加に伴ってわずかながら低下している。この膨潤挙動は、データは省略したが、他の溶媒、アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、およびトルエンに対してもまったく同様であった。この結果は、前述した順序にしたがって ϵ が大きくなることを示唆する。

ジビニル化合物の濃度が非常に低い場合には、橋かけ結合の構造は μ_g にほとんど影響しないと考えてもあまり大きな誤りはないであろう。そこで、さきに得られたジビニル化合物濃度と q_m とのあいだの対数直線関係を利用して、ジビニル化合物濃度 0.2 mol% における q_m を求め、TEGDMA の ϵ を 1 として (2) 式から M_c および μ_g を算出した。次に、得られた μ_g を用いて各種のジビニル化合物との共重合体の q_m 値から M_c 値を求め、この M_c から相対的な ϵ (ϵ_r) を算出した。結果を表 1 に示す。

ϵ_r の計算において、 q_m にジビニル化合物濃度 0.2 mol% における外挿値を使用したこと、および ϵ の異なることが予期される各種ジビニル化合物の共重合体に同一の μ_g を適用した点に若干の疑問が残る。しかし、図 2 に示されたように、EA-TrEGDMA については 0.1 mol% まで対数直線関係が成立していること、および外挿点が実測値にきわめて近いところであることから、この外挿は一応容認し得るものと考えられる。他方、後述するように μ_g は橋かけ密度の関数となるので (図 3 参照)、TEGDMA 共重

合体以外の ϵ_r は実際の値と若干異なっているものと思われる。しかし、表 1 に示された ϵ_r は使用した膨潤溶媒の種類が異なっても比較的よく一致していることから、この差違はあまり大きくないものと考えられる。

表 1 各種ジビニル化合物と EA の共重合のさいの ϵ_r

ジビニル 化合物	ベンゼン ^{b)}			酢酸エチル ^{c)}			メチルエチルケトン ^{d)}		
	$q_m^{a)}$	M_c	ϵ_r	q_m	M_c	ϵ_r	q_m	M_c	ϵ_r
TEGDMA	11.7	50,000	1.00	9.9	50,000	1.00	10.0	50,000	1.00
TrEGDMA	12.7	54,000	0.93	10.4	53,000	0.94	10.0	50,000	1.00
EGDMA	14.6	57,000	0.88	10.4	53,000	0.94	10.9	67,000	0.75
DVB	24.6	350,000	0.14	16.5	210,000	0.24	18.0	290,000	0.17

a) 0.2 mol% における外挿値, b) $\mu_g=0.43$, c) $\mu_g=0.44$, d) $\mu_g=0.47$

表 1 から、 ϵ_r はジビニル化合物によって異なり、ビニル基間の距離が長くなるほど増大することがわかる。エチレングリコール誘導体相互の ϵ_r にはあまり大きな差異は認められないが、ジビニルベンゼンのそれは、著しく低い。この結果にもとづき、以下の実験においては、橋かけ結合を与えるジビニル化合物として、TEGDMA を使用することにした。

4.3 μ_g の橋かけ密度に対する依存性

μ_g の橋かけ密度に対する依存性について知見を得ることを目的として、まず TEGDMA を種々の濃度で共重合した EA 共重合体のアセトンに対する q_m を測定し、共重合した TEGDMA がすべて橋かけ結合にあずかったと仮定して、(1) 式から μ_g を求めてみた。結果を表 2 に示す。もちろん、前述したように、共重合した TEGDMA がすべて橋かけ結合に寄与するということは考えられないが、TEGDMA 濃度の低いところでは、 ϵ は理論値にきわめて近くなることが期待される⁶⁻⁸⁾。またここで膨潤溶媒にアセトンを選んだのは、PEA に対する μ が既知であることによる^{9,10)}。

ここで算出した μ_g を TEGDMA 濃度に対してプロットして

表 2 EA-TEGDMA 共重合体のアセトンに対する μ_g

TEGDMA の 濃度 (mol%)	M_c	ρ	ρV_0	q_m	v_{2g}	μ_g
0.00						0.45 ⁹⁾ , 0.46 ¹⁰⁾
0.36	27,800	1.13	83.60	7.01	0.1427	0.48
0.71	14,100	1.13	83.60	5.40	0.1852	0.49
1.46	6,900	1.14	84.34	3.85	0.2597	0.52
2.21	4,500	1.14	84.34	3.13	0.3195	0.55

図 3 EA-TEGDMA 共重合体における TEGDMA 濃度と μ_g パラメーターの関係

○: アセトン, ●: メチルエチルケトン, △: 酢酸エチル,
□: ベンゼン, ×: トルエン

9) 住友, 八浜, 高分子化学, 10, 544 (1953).

10) J. E. Hansen, et al., J. Polymer Sci., 7, 77 (1951).

図3に示す。 μ_g は TEGDMA 濃度の増加とともにほぼ直線的に増加している。この直線を TEGDMA 濃度0に外挿すると、その値はほぼ PEA に対する μ の文献値に一致する。ただし、同図には Hansen ら¹⁰⁾ が求めた結果をプロットしてある。

同じ試料フィルムのマチルエチルケトン、酢酸エチル、ベンゼンおよびトルエンに対する膨潤データから、同様に μ_g を求め、図3にアセトンのそれと対比して示した。なお、これらの膨潤データは、マチルエチルケトンに対するそれ以外、図5から図7に示す。

これらの溶媒の場合でも、EA 共重合体の μ_g と TEGDMA 濃度とのあいだには、ほぼ直線関係が成立しているが、さらに興味深い事実、直線の勾配が溶媒の種類によって著しく異なることである。すなわち、エステルおよびケトン類に対しては、勾配は比較的高いが、芳香族類に対しては勾配は非常に低いか、または負となっている。この傾向は、EA 共重合体には限定されず、後述するように、すべてのアクリル酸およびメタクリル酸エステル共重合体に共通してみられる。ここで、直線の外挿によって得られた各種の溶媒に対する μ 値を、他のポリアクリル酸エステルに対するそれと対比して表3に示す。

表3 ポリアクリル酸エステルの μ パラメーター

ポリアクリル 酸エステル	μ パラメーター			
	アセトン	酢酸エチル	ベンゼン	トルエン
PMA	0.50	0.51	0.49	0.59
PEA	0.46	0.42	0.44	0.42
PBA	0.51	0.45	0.44	0.43
POA	0.61	0.51	0.40	0.39
PBMA	0.56	0.51	0.48	0.47
PLMA	0.83	0.63	0.45	0.41

Boyer ら¹¹⁾ はスチレンとジビニルベンゼンの共重合体について、ジビニルベンゼン濃度- μ_g 直線の勾配をトルエンに対して0として、種々の溶媒についてそれらの勾配を相対的に求めているが、その傾向は本実験の結果にはほぼ一致している。また Thomas¹²⁾ は 0.2 mol % のビニル基を含む マチルビニルシリコンの過酸化化物による加硫化物について、 μ_g 値は過酸化物の量に関係なく、ほぼ一定であることを報告している。

橋かけ密度と μ_g 値との関係については、このように若干の報告はあるが、あまり詳しく調べられていないので、ここで得られた結果について詳細に論ずることは困難である。

4.4 側鎖の長さとの平衡膨潤比の関係

図4 アクリル酸エステル共重合体中の TEGDMA 濃度とアセトンに対する q_m の関係

側鎖の長さとの耐溶媒性について知見を得ることを目的として、TEGDMA と種々のアクリル酸エステルおよび2種のメタクリル酸エステルとの共重合体のアセトン、酢酸エチル、ベンゼンおよびトルエンに対する q_m を測定してみた。結果を図4から図7までに示す。ここでメタクリル酸エステルを用いたのは、アクリル酸エステル系列とメタクリル酸エステル系列の膨潤挙動の相違について知見を得るためである。この場合には、 ϵ によらず側鎖の長さの影響も考慮しなければならないが、測定が非常に煩雑なので、一応 Katz および Tobolsky ら^{7,8)} が得た結果にしたがって、この影響は無視し得るものとした。

この場合にも、TEGDMA の濃度の対数と q_m の対数とのあい

図5 アクリル酸エステル共重合体中の TEGDMA 濃度と酢酸エチルに対する q_m の関係

図6 アクリル酸エステル共重合体中の TEGDMA 濃度とベンゼンに対する q_m の関係

図7 アクリル酸エステル共重合体中の TEGDMA 濃度とトルエンに対する q_m の関係

図4から7において ○: MA, ⊙: EA, ⊖: BA, ⊕: OA, ⊗: BMA, ●: LMA

11) R. F. Boyer, R. S. Spencer, *J. Polymer Sci.*, 3, 97(1948).

12) D. K. Thomas, *Polymer*, 5, 463 (1964).

だには直線関係がみられる。各エステルによる直線の勾配の差は、おそらく橋かけ密度に対する μ_g パラメーターの依存性の相違に起因するものと思われる。

アルキル基側鎖の長さ、 q_m の関係をさらに明確に示すために、図 4 から 7 において TEGDMA 濃度 0.5 mol% に外挿または内挿して得られた q_m 値を、アルキル基側鎖の炭素数に対してプロットして図 8 に示す。前述したように TEGDMA 濃度と q_m のあいだに、ほぼ完全な対数直線関係が成立することから、図 8 に示された関係は他の任意の TEGDMA 濃度にもそのままあてはめることができる。

図 8 各種溶媒に対する橋かけしたポリアクリル酸エステルの側鎖のアルキル基の炭素数と q_m の関係 (TEGDMA 濃度: 0.5 mol%)

—: アクリル酸エステル共重合体, ----: メタクリル酸エステル共重合体
○および●: ベンゼン, ○および●: トルエン, △および▲: アセトン,
□および■: 酢酸エチル

アクリル酸エステルの側鎖の長さに対する q_m の挙動は、溶媒の種類によって異なり、アセトンの場合にはエチルエステルで、酢酸エチルの場合には、ブチルエステルで q_m の極大がみられるが、ベンゼンおよびトルエンの場合には q_m は炭素数の増加とともに一様に増大する。メタクリル酸エステル共重合体は、アクリル酸エステル共重合体に比較して低い q_m を示すが、溶媒に対するこの挙動はまったく同様である。

Lloyd ら¹³⁾ はポリメタクリル酸エステルとジビニル化合物との共重合体の(化学構造の類似した)各種溶媒に対する膨潤度を測定し、最大の膨潤度を与える溶媒の凝集エネルギー密度 (Cohesive Energy Density) から、ポリメタクリル酸エステル系列のそれを推定している。そして、側鎖が長くなるにつれて、最大の膨潤度を示す溶媒はベンゼン、トルエン、*p*-シメンの順に C. E. D. の低いほうにずれることを見出している。この関係はアクリル

ル酸エステル系列についても同様に成立するものと思われるが、類似した化学構造の溶媒に対する膨潤データが少ないので、それについての厳密な検討は不可能である。しかし、化学構造を無視して q_m と溶媒の C. E. D. を関係づけてみると、ベンゼン (C. E. D.=85.6) に対する挙動のみはやや異なるが、他の溶媒については、さきに述べた関係は成立する。すなわち、 q_m はメチルエステルにおいてトルエン (C. E. D.=79.9)、酢酸エチル (C. E. D.=82.6) およびアセトン (C. E. D.=97.8) の順に、エチルエステルにおいてアセトンおよび酢酸エチル (=トルエン) の順に、またブチルエステルおよびオクチルエステルにおいてアセトン、酢酸エチルおよびトルエンの順に増大する。

さらに実用面においては、線状ポリアクリル酸エステル、およびポリメタクリル酸エステル系列の石油類および炭化水素に対する溶解度は、エステルの側鎖が長くなるとともに増大することが知られている¹⁴⁾。

4.5 ポリアクリル酸エステルの μ パラメーター

さきに EA-TEGDMA 共重合体において、TEGDMA がすべて橋かけ結合にあずかったと仮定して、(1) 式から μ_g 値を算出し、TEGDMA 濃度に対してプロットすると直線関係が得られ、TEGDMA 濃度 0 に外挿して得られた値は PEA の μ に対する文献値に一致することを示した。そこで、図 4 から 7 に示した膨潤データからも同様に μ_g 値を算出し、TEGDMA 濃度に対してプロットしてみたところ、同様に直線関係が得られた。この直線の勾配は、エステルの種類には関係なく、アセトンおよび酢酸エチルに対しては高いが、芳香族類に対しては著しく低くなるか、または負になる。ただし、勾配の高さはそれぞれアルコール残基の種類によって若干異なる。しかし、この勾配の高さと、アルコール残基の大きさとのあいだには規則性のある関係はみられない(図省略)。次に、EA 共重合体の場合と同様に、得られた直線を TEGDMA 濃度 0 に外挿して、各ポリアクリル酸エステル、およびポリメタクリル酸エステルの μ 値を求めてみた。結果を表 3 に示す。

さきに述べたように、この方法で得られたポリアクリル酸エチルのアセトンに対する μ 値は、文献値とかなりよく一致したが、他のポリアクリル酸エステルについては、比較すべき文献値がないために、ここで得られた μ 値の正当性については不明である。

ポリアクリル酸エステルの側鎖の長さ、 μ パラメーターの関係は q_m 値との関係とほぼ同様であり、芳香族類に対しては μ 値は側鎖の炭素数の増加とともに一様に低下するが、アセトンおよび酢酸エチルに対しては、いずれもエチル基において極小値が見られる。

最後に、終始御鞭撻を賜った伊藤商品開発研究所長ならびに岡内第二研究室長に感謝する。

14) E. H. Riddle, "Monomeric Acrylic Esters", Reinhold Pub. Corp., New York (1954) p. 59.

13) W. G. Lloyd, T. Alfrey, *J. Polymer Sci.*, 62, 301(1962).