2の実線となり、プロットで示される実験値とよい一致を示している。

このようにして得られる、 k_1 , k_2 の物理的意味の確認はかなり困難であるが、一例を示す。式(2)により k_1 は $1/\eta_\infty$ に比例するので、この温度による変化を見るため $\log k_1$ と $1/T$ をプロ

ットしたのが図3である。これは直線となり、この図は $1/\eta_\infty$ 、すなわち、流動性の温度依存性を示し、これより流動性の活性化エネルギーは約 8 kcal mol^{-1} と求められた。

今後、これらの定数の物理的意味のより詳しい確認が必要であるが、この等温定速昇圧法は有力な方法であると考えられる。

エチレン-酢酸ビニル共重合体の化学組成による分別

(昭和45年11月14日受理)

寺町 信哉・小川 稔・香川 毓美*

1 緒 言

一般に、共重合高分子は分子量のみならず、化学組成についても分布をもっている。共重合体の化学組成を知るための、いくつかの方法のうち、分別は最も基本的な方法の一つである。

分別の基礎をなすのは、高分子溶液の二相分離現象である。相分離にさいして、重合度 r 、共重合体 A-B 中の成分 A の体積分率で示される化学組成 α を持つ共重合体の相分離した両相への分配は、 $v_{r,\alpha}$, $v_{r,\alpha}'$ をそれぞれ希薄相および濃厚相中の成分 (r, α) の体積分率とすれば、次式で示される^{1,2)}。

$$v_{r,\alpha}'/v_{r,\alpha} = \exp\{r(\sigma + K\alpha)\} \quad (1)$$

ここで、 σ は分別のパラメータ^{1,2)}であり、 K は本報のような溶媒-非溶媒の系においては、

$$K = (v_1 - v_1')(X_{1A} - X_{1B}) + (v_2 - v_2')(X_{2A} - X_{2B}) \quad (2)$$

で表わされる²⁾。ここで、 v_1 および v_2 はそれぞれ溶媒(1)および(2)のその相中における体積分率を示し、右肩のプライムは濃厚相中のものであることを示す。 X_{1A} および X_{1B} は、それぞれ溶媒(i)と共重合体の成分AおよびBとの相互作用パラメータである(ここでiは1および2を示す)。

式(1)より、共重合体の分別は、分子量と化学組成の両方に支配され、組成分布に関しては、いかなる系を用いても、一つの分別系のみによる単純分別³⁾によっても、正しい結果を得ることはできず、高い信頼度を持った組成分布曲線を得るためには、クロス分別によらなければならないことが理解される³⁻⁷⁾。

*1 Shinya TERAMACHI, Minoru OGAWA, Ikumi KAGAWA
名古屋大学工学部応用化学科：名古屋市千種区不老町。

1) A. Б. Топинев, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Докл. Акад. Наук. СССР, 147, 1389 (1962).

2) S. Teramachi, M. Nagasawa, J. Macromol. Sci.-Chem., A 2, 1169 (1968).

*2 one-direction fractionation²⁾を、クロス分別に対比させて、単純分別とよぶことにする。

3) A. J. Rosenthal, B. B. White, Ind. Eng. Chem., 44, 2693 (1952).

4) Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, Высокомолекуляр. Соедин., А 9, 1016 (1967).

5) Б. А. Агасандян, Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Высокомолекуляр. Соедин., А 9, 2634 (1967).

6) S. Teramachi, Y. Kato, J. Macromol. Sci.-Chem., A 4, 1785 (1970).

クロス分別には、式(1)の K 値が正および負の二組の分別系を見出すことが必要である。しかし、共重合体によっては、それが困難な場合もあるから²⁾、このクロス分別法は必ずしも実用的とはいえない。一方、 K の絶対値が大きい分別系では、単純分別でもかなり効果的な化学組成による分別が期待できる⁸⁻¹⁰⁾。

本報では、最近、広範囲な用途に用いられるようになったエチレン-酢酸ビニル共重合体をかなり効果的に組成分別できる系を、多数の溶媒の組合わせのうちから見出したので、その結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 料

用いた試料は日本ポリケミカル社より提供されたエチレン-酢酸ビニル共重合体である。提供された試料をベンゼンに溶解し、メタノール中に析出させ、メタノールで洗浄し、室温で真空乾燥する精製操作を三回行なったものである。このようにして得られた原試料の特性は表1に示した。

化学組成の決定は、日本電子光学の JNM-MH-60 型を用いて、NMR 法¹¹⁾によって行なった。分子量の決定は Hewlett-Packard 502 型高速度浸透圧計を用いて、トルエン溶媒で 25°C で行なった。なお、分別によって得られた区分のこれらの特性も、同様の方法で測定した。

実験に用いた溶剤ベンゼンおよびトルエンは、市販一級品を濃硫酸で処理し、塩化カルシウムで乾燥後、精留したものを用いた。エタノールは市販一級品を酸化カルシウムで乾燥後、精留した。メタノールは工業用を単蒸留して用いた。メチルエチルケトン (MEK) は、炭酸カリウムで乾燥後、過マンガン酸カリウムの

表 1 原 試 料

試 料 名	組 成 (エチレン単位: mol%)	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$
I	71.8	3.8
II	46.5	11.5

7) S. Teramachi, Y. Kato, Macromolecules, 4, 54 (1971).

8) O. Fuchs, Verhandl. ber. Kolloid-Ges., 18, 75 (1958).

9) 寺町信哉, 青木 享, 永沢 満, 香川毓美, 工化, 70, 985 (1967).

10) 寺町信哉, 中島英夫, 永沢 満, 香川毓美, 工化, 70, 1557 (1967).

11) H. Y. Chen, M. E. Lewis, Anal. Chem., 36, 1394 (1964).

存在下で、窒素気流中で還留した後、精留した。その他の溶媒は市販一級品をそのまま使用した。

2.2 分別系の選択

共重合体試料 I および II を、種々の溶媒で濃度約 1.0% に溶かし、それを 35°C において種々の非溶媒で滴定し、肉眼的に初濁点を決定した。初濁点における両試料に関する非溶媒/溶媒の体積比 (V_{NS}/V_S) を比較することによって、組成分別に適する系

表 2 分別系

	分 類		体積比 (V_{NS}/V_S)	
	溶 媒 (S)	非 溶 媒 (NS)	試 料 I	試 料 II
第 一 群	トルエン	メタノール	0.58	1.29
	ベンゼン	メタノール	0.52	0.97
	ベンゼン	エタノール	0.73	1.63
	ベンゼン	アセトン	2.16	8.25
	MEK	メタノール	0.11	0.66
	MEK	エタノール	0.15	1.04
	MEK	アセトン	0.36	3.81
第 二 群	シクロヘキサン	n-ヘキサン	5.36	1.03
	エチルアセテート	n-ヘキサン	30	3.70
	四塩化炭素	n-ヘキサン	20以上	6.00
	トルエン	n-ヘキサン	30	4.90

表 3 分別結果

区 分 No.	w_1 (重量分率)	エチレン含量 (mol%)	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$
1	0.0159	71.4	—
2	0.0844	70.4	9.4
3	0.0846	70.6	7.7
4	0.0720	70.4	7.0
5	0.0391	68.5	6.1
6	0.0313	65.0	5.5
7	0.0309	64.4	4.4
8	0.0132	62.5	—
9	0.0465	60.8	2.9
10	0.0254	58.4	—
11	0.0329	56.0	9.6
12	0.0297	54.4	—
13	0.0330	54.0	9.2
14	0.0313	52.8	—
15	0.0464	50.9	—
16	0.0492	51.0	7.2
17	0.0808	50.4	—
18	0.0942	49.1	—
19	0.0582	49.2	6.0
20	0.1010	47.2	—
平均値	—	58.1	—

図 1 分別結果

を見出した。多くの溶媒-非溶媒について相分離テストを試み、液-液相分離に近い状態を示したものうち、注目に値するものを表 2 に示した。

2.3 分別操作

表 2 の MEK-エタノール系を用いて、試料 I 3.0086 g と II 3.1032 g との混合物を、温度 $35.0 \pm 0.01^\circ\text{C}$ で、逐次沈殿分別法によって分別した。第 1 区分を相分離させたときの母液の高分子濃度は 0.76 g/100 ml であった。相平衡に達せしめるための放置時間は約一昼夜とし、試料の回収率は 98.6% であった。得られた分別データより計算された平均エチレン含量は、原混合試料の平均値 58.9 mol% と、実験誤差の範囲でよく一致した。分別の結果は表 3 および図 1 に示した。

3 考 察

表 2 の第 1 群の溶媒-非溶媒の組各わせにおいて、溶媒 (S) は共重合体中の酢酸ビニル単位より成る部分をよく溶かし、エチレン単位より成る部分をあまり溶かさず、共重合体は溶かすことができるもので、非溶媒 (NS) はポリ酢酸ビニルは溶かすが、ポリエチレンおよび共重合体は溶かさないのである。これらの系では、式 (1) の α をエチレン含量で示せば、 $(X_{1A}-X_{1B})$, $(X_{2A}-X_{2B})$ はともに正と考えられる。 K の値を考えるさいには、 (v_1-v_1') と (v_2-v_2') の符号が問題である。しかし、 $(X_{1A}-X_{1B})$ と $(X_{2A}-X_{2B})$ がともに同符号であるこの系のような場合には、ほとんどの場合、 (v_1-v_1') と (v_2-v_2') はともに正であると考えてよいであろう^{*3}。したがって、第 1 群の系は、 $K > 0$ と考えられ、 α の大きい成分より沈殿するのである。第 2 群の系は、逆に、 $(X_{1A}-X_{1B})$, $(X_{2A}-X_{2B})$ がともに負で、 K も負であり、 α の小さい成分より沈殿すると考えられる。ここで、この第 1 群の系と第 2 群の系、あるいは上田¹²⁾による MEK-シクロヘキサン系^{*4}とを組み合わせれば、クロス分別ができるであろう。

分別にあたって、本報の場合のように、平均の重合度および組

^{*3} 今までの $(X_{1A}-X_{1B})$ と $(X_{2A}-X_{2B})$ の値がともに同符号であることが期待される系において、分別を行なった結果^{6,7,9,10)}では、いずれの場合にも、かなり効果的に化学組成によって分別されており、このような系においては K の絶対値はかなり大きいと考えられる。同時に、 $(X_{1A}-X_{1B})$ と $(X_{2A}-X_{2B})$ がともに同符号である系において、 K の絶対値が大きいために (v_1-v_1') と (v_2-v_2') が、ともに同符号であることが要求され、また、共重合体を添字 3 で示したとき (v_3-v_3') は負であるから、物質収支上 (v_1-v_1') と (v_2-v_2') がともに負ではあり得ない。このようなことから、 $(X_{1A}-X_{1B})$ と $(X_{2A}-X_{2B})$ がともに同符号である系においては、ほとんどの場合 (v_1-v_1') と (v_2-v_2') はともに正であると考えられる。著者らはスチレン-アクリロニトリル共重合体-MEK-シクロヘキサン系の相図を決定し、一般のホモポリマーの場合と異なり、 (v_1-v_1') と (v_2-v_2') がともに正であることを示した²⁾が、それはこのような場合の典型的な例と考えられる。

12) 上田 実, 第 19 回高分子討論会講演予稿集, 第 2 分冊, p. 649 (1970)。

^{*4} 上田はエチレン-酢酸ビニル共重合体が、MEK-シクロヘキサン系によって、かなり効果的に組成分別されることを報告した。この系も、 α の小さい成分から沈殿させる系であり、 $K < 0$ と考えられるが、このような $(X_{1A}-X_{1B})$ と $(X_{2A}-X_{2B})$ とが異符号と考えられる系においては、 (v_1-v_1') と (v_2-v_2') は互に異符号であるかも知れない。

成が異なっている二つの試料の混合物を用いる場合には、平均分子量のより高い試料Ⅱが、先に沈殿するような分別系を用いた方が有利である。ここでは、分子量の影響を見るために、あえて、平均分子量の低い試料Ⅰの方が、先に沈殿することが予想される第1群のMEK-エタノール系を用いた。それにもかかわらず、得られた組成分布曲線は、図1からわかるように、二つの原試料のそれぞれの平均組成の近傍に二つのピークを示し、また、表3に示したように、分子量も区分9から11の間で逆転を示し、混合された二つの試料が、化学組成の差によってかなりの程度に分離されたことを示している。この結果は、MEK-エタノール系がかなりの程度に化学組成による分別を可能とする系であることを示すものである。

一方、原試料はモノマー反応性比¹³⁾から考えて、ともに比較的狭い組成分布を持つことが期待されるので、両方の原試料の中間の組成を示す分別区分は、両原試料の混合物であろう。さらに分

13) R. D. Burkhart, N. L. Zutty, *J. Polymer Sci.*, **A** 1, 1137 (1963).

別試料は、原試料ⅠおよびⅡのほぼ等量の混合物であるのに、図1の組成分布曲線の試料Ⅰの組成からⅡの組成へ移る変曲点、および表3の分子量が逆転する点が累積重量分率の0.5より相当上方へ偏っていることは、分子量の影響を示すものとして説明される。すなわち、式(1)よりたとえ α が小さくても、分子量が大きい成分と、 α が大きくても分子量が小さい成分とは、相分離にさいしての両相への分配において、同様にふるまうことが予想される。いま、二つの原試料は組成分布はそれぞれ比較的狭いが、分子量分布は広く、特に試料ⅡはⅠよりもかなり大きい分子量の成分を含んでいると考えられる。したがって、試料Ⅱの比較的高分子量の成分は、分別過程のかなり早い段階で、試料Ⅰと一緒に沈殿相に含まれるであろう。別の言い方をすれば、試料Ⅱの比較的高分子量の部分に、試料Ⅰの比較的低分子量の部分の混合したものが分別された区分として得られるであろう。それは区分11の数平均分子量が、原試料Ⅱのそれよりも幾分小さいという事実をも理解せしめるものである。

銅(II)-ポリ(4-ビニルピリジン)錯体の生成と構造^{*1}

(昭和46年3月3日受理)

土田 英俊^{*2}・金子 正夫^{*2}・高橋 浩^{*2}・鷹野 幸生^{*2}・栗村 芳実^{*3}

1 緒 言

従来、高分子配位子-低分子配位子-金属イオン3成分系の錯体を単離した例はあまりないが、著者らは次の点で3成分系錯体に着目した。すなわち、高分子配位子と同程度あるいはそれ以上の配位能を有する低分子配位子を配位させることにより、高分子鎖内のキレートや架橋構造が生成し難く、一定の組成の錯体を得られると考えられる。また低分子配位子として金属イオンの触媒活性を発現させるような化合物や、目的とする溶媒への親和性の良いものなどを選べば、溶媒可溶の活性な高分子錯体の合成が可能となろう。著者らは銅-ポリ(4-ビニルピリジン)-ピリジン錯体により、2,6-ジメチルフェノールの酸化的重合反応を行なっているが¹⁾、この関連で錯体を合成したので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

2.1.1 ポリ(4-ビニルピリジン)(PVP)の合成 減圧蒸留(64~65°C, 15 mmHg)により精製した4-ビニルピリジンを、ア

ゾビスイソプロチロニトリルを開始剤に、1-ブタンチオール(メルカプタン)を連鎖移動剤に用い、四塩化炭素溶媒中で窒素雰囲気下、80°Cで3時間重合させた。生成重合体を2Nの希硫酸に溶解し、約5倍量の2Nのアンモニア水に添加して再沈殿を行ない、得られた沈殿をロ過後さらに*i*-プロピルアルコールに溶解後約5倍量の酢酸エチルに添加して再沈殿をさせて白色粉末を得た。得られた重合体は元素分析、赤外吸収スペクトルおよびVPO法による分子量測定(数平均重合度 $P_n=120$)より組成を確認した。

2.1.2 銅 塩 塩化第二銅・二水塩($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)は市販特級品を用い、塩化第一銅(CuCl)はStathisの手法²⁾にしたがって精製した。

2.1.3 ピリジン 市販特級試薬を水酸化カリウムで乾燥後精留してbp 115~116°Cの留分を使用した。

2.2 銅-ポリ(4-ビニルピリジン)-ピリジン(Cu-PVP-Py)系錯体の生成

VPC 1:メタノール 5 mlに $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.01 mol (1.705 g)を溶解する。PVP 0.01 単位 mol (1.052 g)をピリジン 1 mol (80.9 ml)に溶解し、これを攪拌しながら $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のメタノール溶液を添加すると直ちに青白色の沈殿が生成する。ピリジンをさらに1 mol 添加しよく攪拌後ロ過し、少量のピリジンで洗浄し乾燥して粉末(R_1) (1.11 g)を得た。ロ液を約5倍量の*i*-プロピルアルコール(*i*-PrOH)に添加すると緑白色の沈殿が得られる。これをロ過し*i*-PrOHで洗浄、乾燥して粉末(R_2) (1.49

*1 本報を「高分子金属錯体の合成と性質(第2報)」とする。

*2 Eishun TSUCHIDA, Masao KANEKO, Hiroshi TAKAHASHI, Yukio KARINO 早稲田大学理工学部：東京都新宿区西大久保。

*3 Yoshimi KURIMURA 茨城大学教養部：茨城県水戸市文京。

1) 土田英俊, 金子正夫, 西出宏之, 西 宗一郎, 工化, 投稿中

2) E. C. Stathis, *Chem. Ind. (London)*, 633 (1958).