

乳化重合ポリスチレンの分子量および分子量分布について

高 木 利 治
橋 本 勉
松 木 忠 司

Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Polystyrene Obtained in Emulsion Polymerization

Toshiharu Takagi
Tsutomu Hashimoto
Tadashi Matsuki

Emulsion polymerization of styrene was carried out in the presence of calcium carbonate as emulsifying agent at 64.5°C. The polystyrene was fractionated by successive solution-precipitation technique into eleven fractions.

Molecular weight (M_w) and intrinsic viscosity $[\eta]$ were determined by light scattering photometer and Ubbelohde viscometer for each fraction. A following correlation between $[\eta]$ and M_w was determined,

$$[\eta] = 1.4 \times 10^{-4} M_w^{0.67}$$

Treatment of fractionation data was carried out by three analytical methods i. e., graphical, Wesslaw and Tung methods.

The ratio of weight average molecular weight \bar{M}_w against number average molecular weight \bar{M}_n of whole polymer was lower than 2.5, which is the lowest limit of theoretical \bar{M}_w/\bar{M}_n value based on conventional transfer and termination reaction.

1. ま え が き

ポリスチレンの重合方法および得られたポリマーの基礎的性質については今月迄多数の報告がある。粘度式に関してもそれぞれの重合条件に対して種々の粘度定数が求められている。本報においては、分散剤として炭酸カルシウム、開始剤として B. P. O. を用いてスチレンの乳化重合を行った。得られたポリマーを逐次沈澱法によって分別し、光散乱法により各区分の重量平均分子量を測定した。極限粘度と重量平均分子量から Mark-Houwink 式の粘度定数を決定した。さらに分別データを代表的な三種の解析法によって処理し、分子量分布函数およびそれぞれの解析法によって得られる平均分子量、分散度を比較検討した。

2. 実 験 の 部

〔1〕 重 合

重合は 5 l のセパラブルフラスコに分散媒として、水

3.62 l, 分散剤として沈降性炭酸カルシウム 100 g, 窒素気流中で減圧精製したスチレン 350 g を仕込み開始剤 B. P. O. 1.75 g を加えて 64.5°C で 18 時間 重合を行った。ポリマーの収率は 46% であった。得られたポリマーは薄い塩酸、次いで蒸留水を用いて洗浄し、メチルエチルケトン—メタノール系溶媒—非溶媒精製する。

〔2〕 分 別

ポリスチレンの 1.5% メチルエチルケトン溶液 3.3 l に 38°C でメタノール添加により適量の沈澱を作り、58°C まで攪拌しながら温度を上げ、充分溶解させた後放置して室温まで温度を下げ再沈澱させる。このような方法で 11 の区分に分別したが、収量は 94% であった。各区分の重量とメタノールの量を Table 2 に示す。

〔3〕 光散乱の測定

$[\eta]$ はウッペローデ粘度計を使い、30°C でトルエン溶液で一点測定により求めた。Huggins の定数は未分別ポ

リマーについて0.341であった。光散乱はベンゼンを溶媒としたが、粘度の測定とも溶解を充分にするため、50°Cまで温度を上げて攪拌した。光散乱測定は島津製光散乱光度計によった。測定結果はすべてZimmプロットにより処理し、重量平均分子量を求め $[\eta]$ との関係を求めた。

Table 1 Fractionation and Light Scattering Result of polystyrene

	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$[\eta]$	区分の重量(g)	区分の重量比(%)	I(Mw)
1	55.5	1.070	4.90	10.4	94.8
2	41.7	0.974	3.49	7.4	85.9
3	33.3	0.833	6.29	13.4	75.5
4	27.0	0.749	3.88	8.3	64.7
5	24.2	0.669	4.51	9.6	55.6
6	21.7	0.579	6.70	14.3	43.8
7	20.6	0.526	1.82	3.9	34.7
8		0.460	3.64	7.8	28.8
9	17.3	0.399	3.61	7.7	21.1
10	15.4	0.287	5.34	11.4	11.5
11	10.5	0.216	2.72	5.8	2.9

Table 2 Relationship of weight of each fraction and volume of nonsolvent

区分	区分重量(g)	メタノール(cc)	区分	区分重量(g)	メタノール(cc)
1	4.90	535	7	1.82	43
2	3.49	25	8	3.64	67
3	6.29	27	9	3.61	96
4	3.88	33	10	5.34	500
5	4.51	42	11	2.72	1060
6	6.70	52			

3. 結果と考察

光散乱による分子量測定：各区分について光散乱法により、重量平均分子量を決定した。

光散乱の測定原理を簡単に記す。

$$KC/R\theta = 1/M_w P(\theta) + 2BC \dots\dots\dots(1)$$

P(θ)は粒子の形や大きさの関数で、次式で定義され

る。

$$P^{-1}(\theta) = 1 + (16\pi^2/3\lambda^2)Rg^2\sin^2\theta/2 \dots\dots\dots(2)$$

従って(1)式は次のように書き直すことが出来る。

$$(KC/R\theta)_{C=0} = 1/M_w P(\theta) = 1/M (1 + (16\pi^2/3\lambda^2)Rg^2\sin^2\theta/2 \dots\dots(3)$$

$$(KC/R\theta)_{\theta=0} = 1/M + 2BC \dots\dots\dots(4)$$

$$K = 2\pi^2 n_0^2 (\partial n/\partial c)^2 N_A^4$$

\tilde{n}_0 溶媒の屈折率

$\partial n/\partial c$ 濃度変化における屈折率の変化の割合。

N アヴォガドロ数

λ 入射光の波長

C 溶液の濃度 g/cc

M_w 重量平均分子量

B 第二ヴィリアル係数

Rg 分子の回転半径

θ 散乱角度

Rθ 還元散乱強度

従って(3), (4)の外挿式から、重量平均分子量、ヴィリアル係数、回転半径が同時に測定できる。Fig. 1 は区分

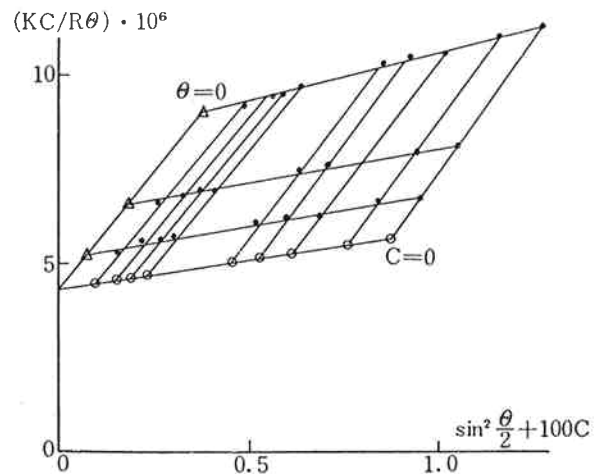


Fig. 1 Zimm plot for Sample F-6 in Benzene

6のZimmプロットである。Table 1に各区分についての \bar{M}_w および $[\eta]$ の値を示す。Fig. 3に今日迄に報告されているポリスチレンの重合平均分子量と $[\eta]$ の関係をプロットし本実験のデータと併せた。我々の実験から求められた粘度式は次に示す。

$$[\eta] = 1.4 \times 10^{-4} M^{0.67} \dots\dots\dots(5)$$

[2] 分別データの解析

分別して得た各区分の分布がガウス分布をしていると仮定して Schulz は積算重量分率を次式で表わした。

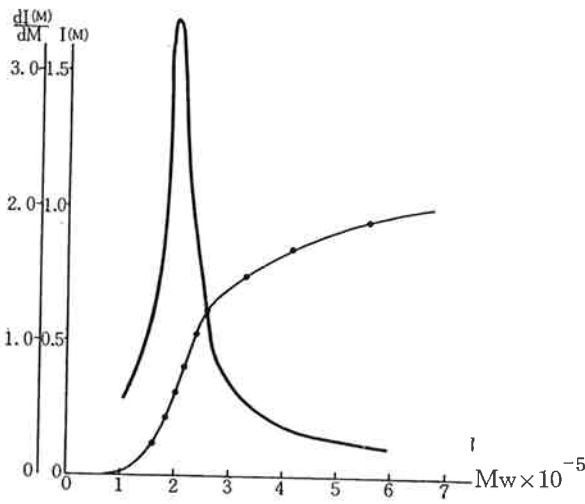


Fig. 2 Integral and differential distribution curves

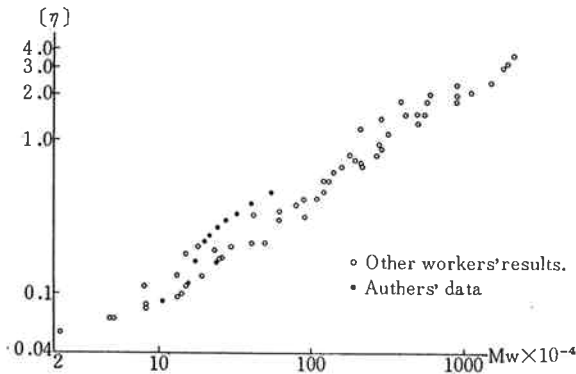


Fig. 3 Comparison of our Mark-Houwink relation for toluene with result of other workers.

$$I(M_i) = \sum_{j=0}^{i-1} W_j + W_i/2 \dots \dots \dots (6)$$

M_i, W_i はそれぞれ i 番目の区分の分子量および重量パーセントである。(6)式の右辺第1項は $(i-1)$ 番目迄の各フラクションの重量パーセントの和であり、第2項は i 番目の重量の半分が分子量 M_i 以下であり残りの半分は M_i 以上であると仮定している。従って $I(M_i)$ は分子量 M_i 以下の分子の重量パーセントの総和である。しかしこの仮定は試料の分布が広い場合は実際には適当でない。 $M_w/M_n > 4$ では(6)式は適用出来ないことをKotliar⁷⁾らが証明している。

分別データの解析法としては積分分布曲線を描きこれを曲線上の各点で勾配を測定して重量微分分布曲線を求める方法とWesslau⁸⁾ Schulz⁹⁾ Tung¹⁰⁾らの解析関数を用いて解析する方法がある。

1) グラフ法: 各分別区分の重量および分子量を測定して(6)式によって $I(M_i)$ を計算する。積分分布曲線上の各点における勾配を直角プリズムを用いて求めた。

Fig. 2 に Table 1 のデータより求めた積分分布曲線および微分分布曲線を示した。ラジカル重合の理論から考えられるよりも非常に狭い分布を示している。各区分の分布が非常に狭く $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1$ と仮定すると、各区分についての M_w 値より試料の重量平均および数平均分子量は次式によって計算出来る。

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^N W_i M_{wi} \dots \dots \dots (7)$$

$$\bar{M}_n = 1 / \left[\sum_{i=1}^N (W_i / M_{wi}) \right] \dots \dots \dots (8)$$

Table 3 に(7)(8)式によって計算した結果を示すが、この時の M_{wi} の値は各区分の $[\eta]_i$ の値を用いて(5)式によって計算したものである。これは $[\eta]_i$ の測定値の精度が光散乱による M_{wi} よりも良いことに依る。

Wesslau法: 正規確率紙の横軸に $\log M_i$ を取り確率軸に $I(M_i)$ をプロットするとWesslauの分布関数に従うポリマーでは直線が得られる。これはWesslauがZiegler型ポリエチレンに対して導入した式である。

$$\begin{aligned} \text{積分分布関数: } I(M) &= \int_0^M W(M) dM \\ &= 1 / (\beta \sqrt{\pi}) \int_0^\infty (1/M) \exp\{ \\ &\quad -1 / \beta^2 \ln^2 (M/M_0)\} dM \dots \dots \dots (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{微分分布関数: } W(M) &= 1 / (\beta \sqrt{\pi}) (1/M) \exp\{ \\ &\quad -1 / \beta^2 \ln^2 (M/M_0)\} \dots \dots \dots (10) \end{aligned}$$

$$\bar{M}_w = M_0 \exp(\beta^2/4) \dots \dots \dots (11)$$

$$\bar{M}_n = M_0 \exp(-\beta^2/4) \dots \dots \dots (12)$$

$$\bar{M}_w/\bar{M}_n = \exp(\beta^2/2) \dots \dots \dots (13)$$

$I(M) = 50\%$ に相当する分子量が M_0 であり、直線の勾配からパラメーター β が求まる。Fig. 4 にWesslauプロットを示す。ラジカル重合についてもWesslauの分布関数が適用できることが解った。

Tung法: Schulzはヴィニル重合により生成したポリマーに対する分布関数として次式を導いた。

$$W(M) = (1 - \alpha)^{b+2} / (b+1)! \cdot M^{b+1} \cdot \alpha^M \dots \dots \dots (14)$$

ここで b はポリマー鎖中の分岐点の数を表わし、 α は重合度に相当する値である。

Tung⁹⁾ は高圧法ポリエチレンに対して積分分布曲線が次式に示す a, b 二つのパラメーターで表わされることを見出した。

$$\text{積分分布関数: } I(M) = 1 - \exp(-aM^b) \dots \dots \dots (15)$$

$$\begin{aligned} \text{微分分布関数: } dI/dM &= W(M) \\ &= abM^{b-1} \exp(-aM^b) \dots \dots \dots (16) \end{aligned}$$

$$\log \log 1/[1 - I(M)] = \log \log e^a + b \log M \dots \dots \dots (17)$$

Tung の式は Schulz の分布函数によい近似で一致するので, Schulz 分布に従う試料では $\log 1/[1-I(M)]$ を $\log M$ に対してプロットすると直線となり, 勾配および切片よりそれぞれパラメーター a, b を求めることができる。

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= \int_0^\infty MW(M)aM \\ &= \int_0^\infty abM^b \exp(-aM^b) \\ &= a^{-1/b} \Gamma[1+1/b] \dots\dots\dots (18) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= 1 / \int_0^\infty W(M)/M dM \\ &= a^{-1/b} / \Gamma[1-1/b] \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

Fig. 5 に Tung プロットを示す。より直線性が見られる。

以上3種の解析法によって得られた重量平均分子量, 数平均分子量および分散度を Table 3 に記した。

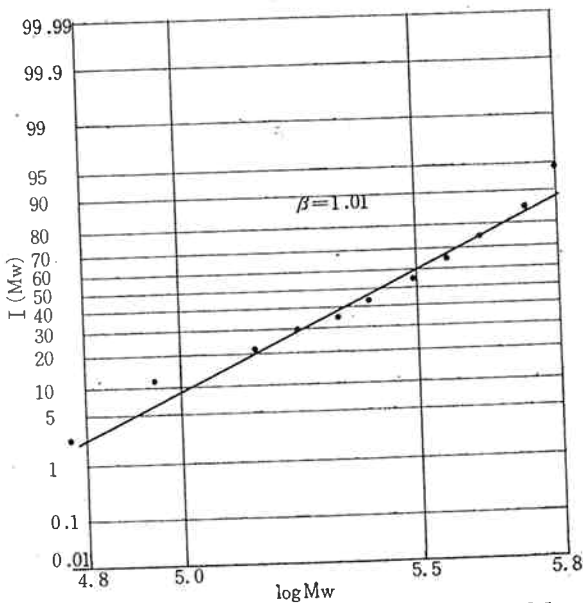


Fig. 4 $I(M)$ on a probability scale vs. $\log M_w$ plot.

Table 3 Comparison of \bar{M}_w, \bar{M}_n and \bar{M}_w/\bar{M}_n ratio calculated on each analytical method.

	Graphical method	Wesslaw method	Tung method
\bar{M}_w	30.5×10^4	28.5×10^4	31.2×10^4
\bar{M}_n	20.3×10^4	17.1×10^4	14.9×10^4
\bar{M}_w/\bar{M}_n	1.5	1.7	2.1

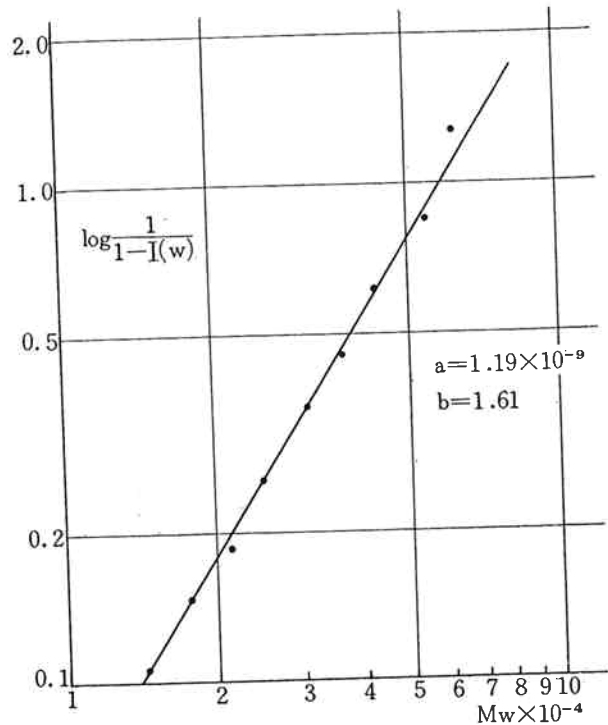


Fig. 5 Logarithmic plot of $\log \{1/[1-I(M)]\}$ vs. M_w

4. むすび

炭酸カルシウムを分散剤として乳化重合によって重合したポリスチレンについて, 光散乱法によって分子量及び粘度式を決定し, 逐次沈澱分別法によって分子量分布を求めた。光散乱によって得た粘度式は, 文献値^{1,3-6)}に近似した値であるが, Fig. 3 に今日迄のデータと比較して示したように上限の値を示している。

これは各区分の分布が非常にシャープであること, また分岐が少ないと考えられることから説明される。

文 献

- 1) A. Goldberg, W. Hohenstein, H. Mark: J. Polymer Sci., 2, 503 (1947)
- 2) E. H. Merz, R. W. Raetz: J. Polymer Sic., 5, 587 (1950)
- 3) P. Outer, C. I. Carr, B. H. Zimm: J. Chem. Phys., 18, 830 (1950)
- 4) W. Williams, T. Ewart: J. Phys. Chem., 52, 983 (1948)
- 5) A. M. Bueche: J. Am. Chem. Soc., 11, 1452 (1949)
- 6) 竹中治夫: 日本化学会編 実験化学講座 高分子化学 (上) 粘度
- 7) A. M. Kotliar: J. Polymer Sci., A, 2, 1373 (1964)
- 8) H. Wesslau: Makromol Chem., 20, 111 (1956)
- 9) G. V. Schulz: Z. Physik Chem., B-43, 25, (1939)
- 10) L. H. Tung: J. Polymer Sci., 20, 495 (1956)