

結 論

最近もつとも多量に生産されている尿素フォルムアルデヒド樹脂の生成機構を論じ、次に実際の製造工程——今迄は経験にだけ頼つてきたのであるが——と結びつけていこうとする努力が表れてきた。その努力を行う前になすべき事は、いふ迄もなく過去の研究に一応目を通して、之を実際の工程にあてはめた場合に、どの方面の研究が不足であるかを知る事である。その意味で筆者

はこの文をまとめた次第であるが、こゝで筆者の独断を許して置くならば、尿素樹脂の製造の際は、石炭酸樹脂の場合と異りいかなる場合でも触媒としてアンモニア系統のものを使用しなくては良好な品質の製品が得られないという経験的事実を証明する事が第一歩である。本文で述べた尿素とフォルムアルデヒドとアンモニアより得た新しい化合物がこの問題の解く鍵として登場するものと信じている。

カチオン交換樹脂の特性に就て

大阪市立工業研究所 杉 原 瑞 穂

(八 浜 教 授 紹 介)

I 緒 言

Adams 及び Holmes¹ がイオン交換樹脂の合成に成功してイオンの分離に新しい方法を導入して以来、化学技術者に特殊な単位操作が提供されることになった。其後交換容量及び安定性が改良されたので利用面が益々拡大しつつある。ただ比較的高価な為に他の操作に普及していないが、イオン交換樹脂の特性を明にして、適当な方面に利用すれば、化学工業の形態を変え、研究上の困難を打開し得る所が少くない。最近数年間に於ける研究文献を見ても、水の処理以外の部門の比率が飛躍的に増大しつつある事実は此の樹脂の将来性を暗示するものである。

II イオン交換樹脂の構造

イオン交換樹脂としての第一条件は水、アルコール、グリコール、その他の溶媒に完全に溶けない事である。樹脂を25~50年間も溶媒と接触させておいて、重量も変らず物理的にも化学的にも変色しないでおきたいという期待もあるから、溶けないという事は仲々厳しい条件である。例えば、炭酸カルシウムは普通には水に全く溶けないと考えられているが、2ガロン/立方呎/分の流速で交換すれば炭酸カルシウムは、約1年後には全く溶けてしまうであろう。此の様に溶けなくする為には樹脂を橋掛して大きな網状分子にすればよいので、熱硬化性樹脂の場合と同様である。熱硬化性樹脂は一般に溶剤に溶けず耐熱性も大きいが、此等の性質はイオン交換樹脂に望ましいので、初期の交換樹脂の母体としてはフェノール・フォルムアルデヒド、メラミン・フォルムアルデヒド、尿素・フォルムアルデヒド等の普通の熱硬化性樹脂が用

いられて来た。交換樹脂の物理的性質は大部分、化学的性質もいくらか橋掛構造の性質に左右される。例えば溶媒中の膨潤の程度は網状構造の目の丈夫さに支配される。連鎖中の100原子毎に橋掛けされている樹脂は湿潤状態では、乾燥状態の凡そ10倍に膨潤するとすれば、10原子毎に橋掛されている樹脂は乾燥体積の20%程膨潤するに過ぎない。フェノール・フォルムアルデヒド型の交換樹脂はアルカリ性酸化剤に対しては不安定であり、尿素フォルムアルデヒド型交換樹脂は強酸には耐えない。廣範囲のpHに於て又高温に於て加水分解しないという第一条件の為に、多くの重合体はイオン交換樹脂の製造という点からは不適當である。実際は次の二種類の連鎖のみが用いられている。

$-C-C-C-C-$ (鎖状炭化水素)

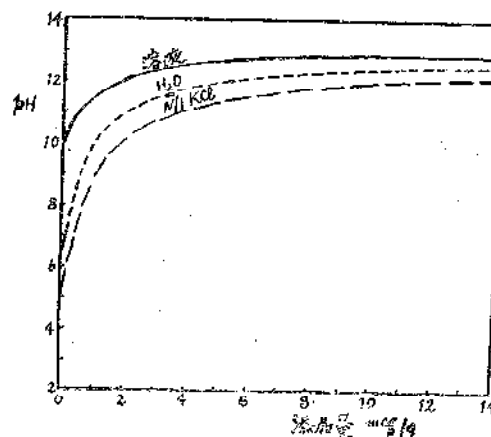
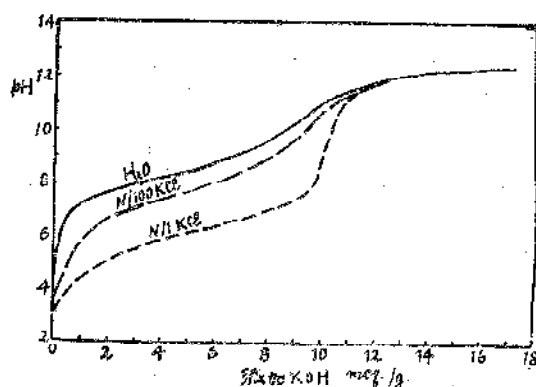
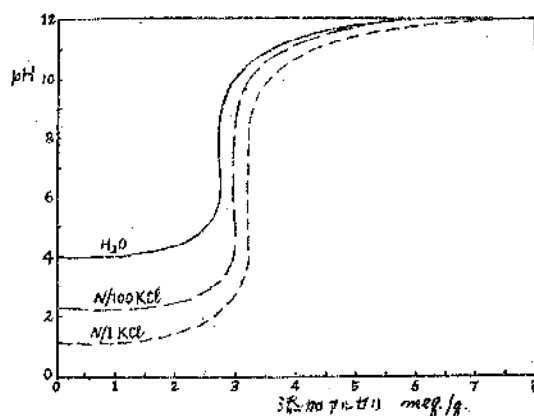
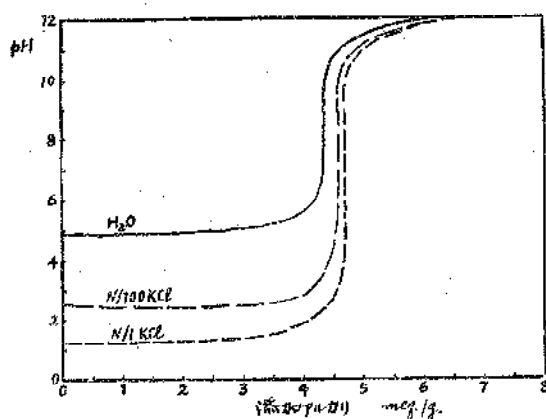
$-C-N-C-N-$ (アミン結合—アミドは酸に不安定である)

此の二つの中では鎖状炭素結合の方が一般には高温でも安定度が高い。

此の網状骨格にイオン性の基を結合させればイオン交換樹脂を造る事が出来る。カチオン交換基としては $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, $-SH$, 等が、又アニオン交換基としては $-NH_2$, $-NOR$, $-NR_2$, $=NR_3$ 等が有効である。イオン交換基の性質は、樹脂中にあつても簡単な有機化合物中にある場合と同様である。例えばフェノールスルホン酸がサリチル酸に比べて強酸であると同様、総てのスルホン酸型樹脂はカルボン酸型樹脂よりも強酸性である。又アエリンが弱塩基性であり、メチールアミンが強塩基性であるのと同じく、総ての芳香族アミン樹脂は脂肪族アミン樹脂よりも塩基性が弱い。どの様な交換基

を持つた樹脂を選ぶべきかは目的によつてきまる。一つの樹脂であらゆる用途に最もよく適する様な物はない。例えばNaCl或は Na_2SO_4 を夫々HCl及び H_2SO_4 に変えるには $-\text{SO}_3\text{H}$ を持つた強酸性樹脂が必要であり、NaCl— NaHCO_3 混合物をNaCl— CO_2 に変えるには COOH 型樹脂を使えば最も有効である。然し腐蝕性のある酸性の水を生じないで水から過剰のアルカリ度を除くには、フェノール性OH基を持つた樹脂を使うのが一番よい。同様に濃厚なNaCl溶液からカルシウムの痕跡を除くには、カルボン酸型樹脂を使うのが一番よい。その理由はカルボン酸型樹脂はナトリウムよりもカルシウムを遙かによく選択的に交換するからである。斯様に交換基の種類から最良の樹脂というものはない。従つて用途に適したものを選ばなければならない。一般に交換容量を最も大きくする為には樹脂の網目になるべく多くの交換基を結合させねばならないと思われる。事実そうであるが、樹脂を水中に浸漬した場合の膨潤度は橋掛の程度の外に交換基の密度に依つて左右される。橋掛結合は樹脂の溶解性を防止するが、イオン交換基はいつも樹脂を溶解させ

る傾向を持つ。此等の反対の力の結果、水中では或程度膨潤するに止まる。樹脂を使用する場合は、いつも膨潤させて使うから、膨潤樹脂の単位容積あたりの交換基の密度が重要である。此の交換容量は結合鎖に交換基が多数結合し、然も橋掛結合も相当多い場合に最も大きくなる。然し普通は橋掛結合と交換基の数の両方を考えて適当な所を選ぶ。交換容量を大きくしようと橋掛結合を多くすれば樹脂粒子中のイオンが滲透する速が遅くなる即ちイオン交換容量を増せばイオン交換速度は減る。此の関係から最も能率の良い樹脂としての条件は一行程に要求される速さに依つて左右される。例えば3グレイン CaCO_3 /ガロンの水を軟化するには速度は遅くてよいが砂糖溶液から6%の塩を除くには高速度が必要である。そこで二種以上の樹脂が必要になつて来る。即ち一つは交換速度は遅く交換容量の高い樹脂、一つは交換速度は速く交換容量の低い樹脂である。然し実用上からは、製造者が両者をにらみ合せて妥協し、唯一つの樹脂を造るそこで粒子の大きさ、温度、流速、樹脂層の厚さの異なるものを用いて交換能率を変えるのである。



第1図 (上段左) 核スルホン酸型カチオン交換樹脂の滴定曲線

第2図 (上段右) フェノールメチレンスルホン酸型カチオン交換樹脂の滴定曲線

第3図 (下段左) カルボン酸型カチオン交換樹脂の滴定曲線

第4図 (下段右) フェノール樹脂の滴定曲線

Ⅲ カチオン交換樹脂の特性

珪酸塩や磷酸塩の様な交換体は、安定性が低い為に、其の交換特性を充分明確にする事が出来なかつたが、イオン交換樹脂は安定性が高く構造が簡単で交換容量も大きいので、過去数年間に、此の新しい交換体の特性を明瞭にすることが出来た。

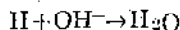
(A) カチオン交換平衡

種々のイオン交換平衡の特性を知る為には、先づ各種の交換基の性質を明にしなければならぬ。此等の交換基が尽く H^+ 又は H_3O^+ で飽和されているものを滴定すれば其等の性質が明瞭になる。此状態の交換体は酸と考えるとよいがこれは Hissink² や Mattson³ が既に土壤や粘土の研究に廣く用いて来た方法である。核スルホン酸基 $-SO_3H$; メチレンスルホン酸基 $-CH_2SO_3H$; カルボキシル基 $-COOH$; フェノール基 $-OH$ 等の交換基の酸塩基特性を第 1、2、3、4 図に示す。

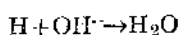
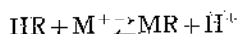
樹脂の滴定曲線は、之に相当する可溶性の酸の滴定曲線と非常によく似ている。此等の曲線から次式に従つて見掛のイオン化恒数 pK' を計算出来るが

$$pH = pK' + \log \frac{\text{塩}}{\text{酸}}$$

此の pK' はスルホン酸型カルボキシル型、フェノール型樹脂に対して夫々 2; 5~6; 10 である。然しイオン強度や、塩基を変えて滴定曲線の性質を調べてみると、カチオン交換樹脂の滴定曲線は単に次の様な中和反応ではなくて、

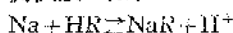


次の二つの反応の組合せであることが判る。



換言すれば交換反応の平衡が滴定曲線の大部分を決定する。然し交換平衡も亦酸性基の強さに依て定まるから、平衡恒数は、本質的には交換基の酸強度の尺度となる。第 1、2、3、4 図はカチオンのイオン強度及び性質が滴定曲線の形と位置に及ぼす影響を示している。此等の影響の大きさは交換基の酸強度に左右される。三種の主要カチオン交換樹脂に対しては、酸強度の順は $SO_3H > COOH > OH$ である。Mattson¹ 等は珪酸塩の滴定曲線を作つたが同様な結果を得た。(第五図)

然しイオン強度が極めて高い場合には種々のカチオン交換体の滴定曲線は、イオンの種類に全く無関係である種々のカチオンが滴定曲線の位置及び形に及ぼす影響は其のカチオンが其交換体から H^+ を置換する反応の平衡恒数の表れである。先に述べた様に交換平衡が酸塩基中和反応を支配する要素であると考えらるならば、次の交換反応の平衡恒数 K は、



次式の様になる

$$K = \frac{(H^+)(NaR)}{(HR)(Na^+)} = \frac{(H^+)}{(HR)} \frac{[NaR]}{[Na^+]} \frac{\gamma_{NaR}}{\gamma_{HR}\gamma_{Na^+}}$$

$$\frac{1}{(H^+)} = \frac{1}{K} \frac{[NaR]}{[HR]} \frac{\gamma_{NaR}}{\gamma_{HR}\gamma_{Na^+}}$$

$$pH = pK + \log \frac{[NaR]}{[HR]} + \log \frac{1}{[Na^+]} \log \frac{\gamma_{NaR}}{\gamma_{HR}\gamma_{Na^+}}$$

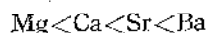
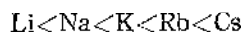
γ = 活量係数

() = 活量

[] = 濃度

此関係式は厳密には溶液及び固相両方のイオン成分の活量が無くても用いられないが、定性的には滴定曲線の位置に対する濃度の影響をよく表している。又上の関係式は Griessbach⁵ の実験式に幾分似ていることは興味がある。

種々のカチオンの置換され易さは Mattson^{3,4,11} や Jenny^{7,8,9} Wiegner¹⁰ 其の他の人々が粘土や珪酸塩に対して発見したのと全く同様である。アルカリ及びアルカリ土金属カチオンの交換力は、原子番号の順に増加する



希土類イオンに対しても同様な順序が見出されている。



濃度の低い場合は原子価の高い方が置換力は大きい。スルホン酸型交換体以外のものに就ての実験値は少いが上述のリオトロープ又はホフマイスター順列は交換基の性質には無関係である。(但し H^+ の位置を除く) H^+ 或は H_3O^+ の位置は交換樹脂が H 型である時に生成する酸の強さに依て定まる。スルホン酸型樹脂に対しては H^+ の置換力は極めて弱く Li^+ と同様である。然しカルボン酸型樹脂に対しては H^+ は最も交換力が大きい。

カチオン交換体の極性基の性質がカチオン交換平衡に及ぼす影響は H^+ を含む平衡に関してのみかなり表れるが尚ほ他にも極性基の性質に依て影響される平衡がある例えば $Nd^{3+} \sim Ca^{2+}$ 及び $Na^+ \sim Mg^{2+}$ 交換平衡は此様な例である。

(第 6.7 図) 即ちスルホン酸型樹脂の Na^+ はカルボン酸型樹脂の Na^+ 依も Ca^{2+} や Hy^{2+} に依て置換され難い。此様な相違に対してはいくつかの説明があるが、第一にはカルボン酸のアルカリ土金属塩の活量係数が之に相当するスルホン酸塩のそれよりもいくらか小さい。第二にはカルボン酸塩の溶解度がスルホン酸塩よりも小さい。第三には、アルカリ土金属はカルボキシル基とは解離度の小さな化合物を作る。以上の三要素は何れも此両者の相違を説明することが出来る。面白いことには、此等の三つの説明に対する実験的証拠はカルボン酸やスルフォ

ン酸の可溶性塩に就て見出されるから、どの説明も或程度までは適用出来るだろうと思われる。

此等の交換順序の存在は多くの研究者に依て注意されて来たが、前に述べた様に濃度の低い場合にはイオンの交換ポテンシアルは原子番号の増加と共に増大する。Wiklander¹³は濃度の高い場合には濃度の低い場合に見られる相違が無くなつて、実際に交換順位も逆転する事を発見した。同様な現象はWiegner¹⁴がアルコールを溶媒に用いた時及びJaeger¹⁵が高温度で実験した時にも見られた。

交換反応に於ける多くのカチオンの挙動は多数の研究者が取上げ、いくつかの理論が提出されたが、最も有力な説は水和説である。それはイオンの挙動の相違を水和カチオンの半径の相違に帰せようとするものである。然し乍ら各カチオンをとりまく水分子の数は固定したのではなく、温度及び濃度と共に変化する。従て高濃度非水溶液、高温度等の条件の下に於ては一つのイオンの交換ポテンシアルは水和半径の代りに裸の半径と共に変化するであろう。濃度や温度が違ふ場合の種々のイオンの水和状態は余りよく知られていないので、其等のイオンの

水和イオン半径と交換性との間の相関関係を示すことは極稀薄な溶液の場合以外は困難である。然し濃度の低い場合でも水和半径は不明確である。第10図には交換平衡と水和イオン半径との関係が示してある。然し水和半径の正確な値は判らなくても、任意のイオン強度に於ける其イオンの活量を利用して交換ポテンシアルを測定することが出来る。イオンの活量は其イオン半径に関係しているから、此等の数値を用いることは実験的意義にとどまらず理論的意義をも有する。Boyd^{11, 12}は交換親和力を交換樹脂との塩が出来る時の標準遊離エネルギー ΔF°_{MB} で測定すれば、之は次式の中の Debye-Hückel のパラメータ α° に反比例することを見出した。

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A \sqrt{\mu}}{1 + B \alpha^\circ \sqrt{\mu}}$$

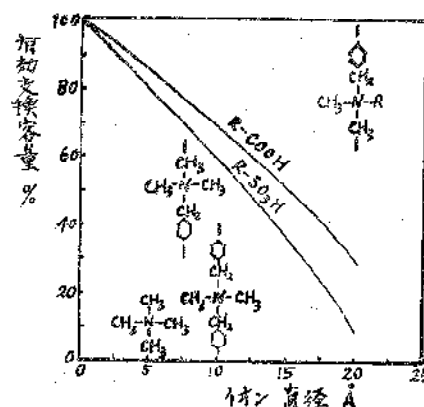
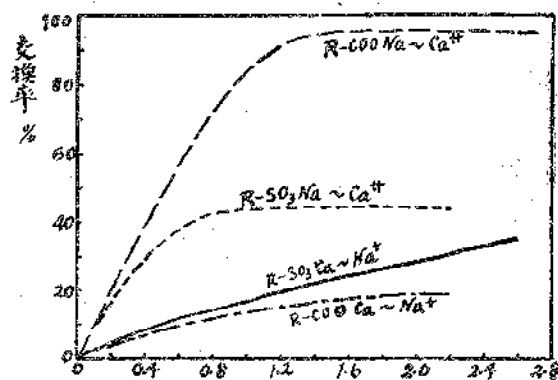
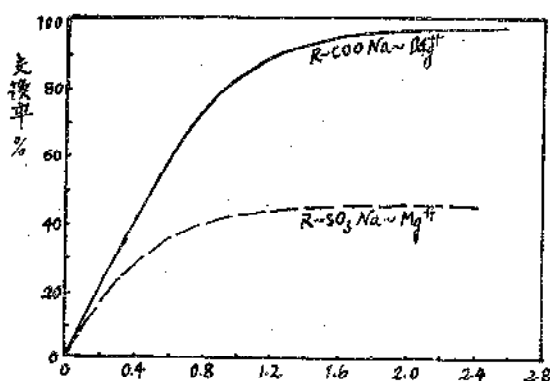
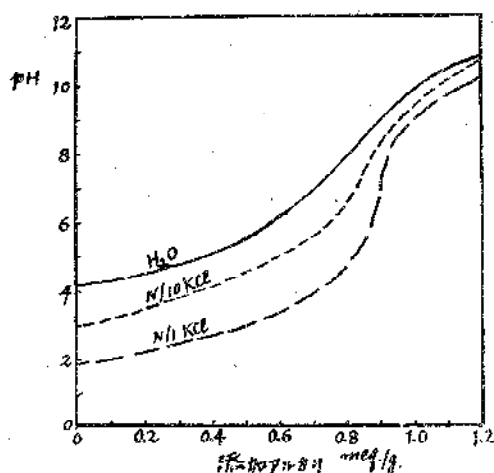
但し $\gamma_{\pm}$ = 平均活量係数

A = 恒数 B = 恒数

μ = イオン強度

α° = Debye-Hückel のパラメーター、即ち最も接近し得る距離、

交換平衡は主として極性交換基とカチオンの性質に影響



第5図 (上段左) 電解透析したベントナイトの滴定曲線

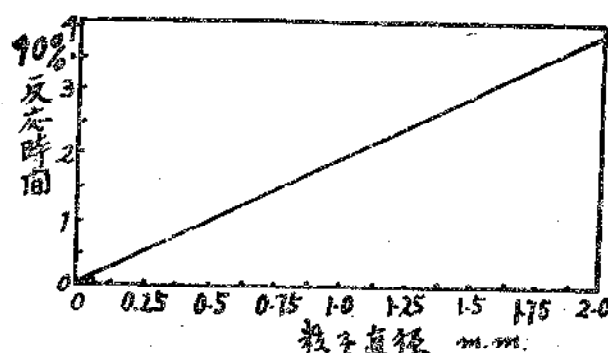
第6図 (上段右) スルホン酸型及びカルボン酸型カチオン交換樹脂のNa~Ca交換平衡

第7図 (下段左) スルホン酸型及びカルボン酸型カチオン樹脂のNa~Mg交換平衡

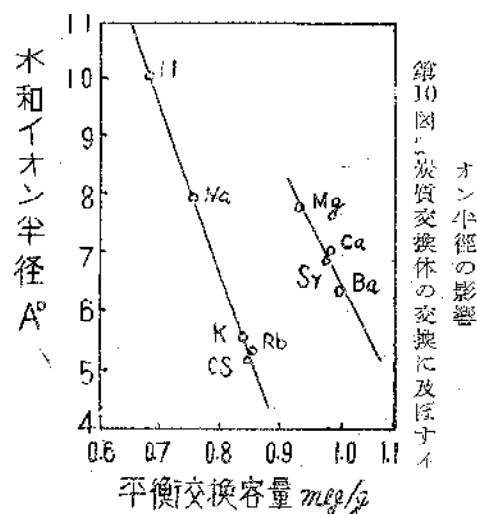
第8図 (下段右) カルボン酸型及びスルホン酸型カチオン交換樹脂の有効交換容量に及ぼすイオン直径の影響

されるが、カチオン交換体の物理的構造も主要な役割を演じていることを示す例も多くある。特にカチオンの一つが大きな複合有機イオンである様なものの交換平衡に対しては重要な役割をなす。此様な大きなイオンを含む交換平衡は其交換体の構造が大きなイオンに適合するかどうかという条件に依て左右される。交換が粒子の表面に制限されるような場合には交換体の構造は殆ど重要性をもたない。然しゼオライトやカチオン交換樹脂の様なカチオン交換体は、種々の直径の孔を通して接近し得ら

れる交換基を持つているから、其孔の直径以上の有効直径を持つイオンは排除される。例えば Cernescu は 16 天然ゼオライトである chabazite の交換能力はカチオンの大きさが、モノメチルアンモニウムイオンの大きさに近づくにつれて著しく低下することを発見した。又 Kunin は種々のカチオン交換樹脂の能力はカチオンの大きさが或一定の値（樹脂の橋掛けの程度が増加すると共に減少する）に到達すると減少することを見出した。第 8 図は此影響を明に示している。



第 9 図 スルホン酸型カチオン交換樹脂の交換速度に及ぼす粒子の大きさの影響



第 10 図 オン半径の影響
炭質交換体の交換に及ぼすイ

B カチオン交換速度

カチオン交換の速度に就ては既に古く J. Tomas Way¹⁷ が交換は極めて速く、温度に依て殆ど影響されない事を見出しているが、それ以上の動力学的研究は長らく行われなかつた。Wiegner¹⁸ は珪酸塩中の交換速度は交換基の位置に依て支配されると考えた。例えば chabazite は極めて小さな孔を通してのみ近づき得る交換点を持つゼオライトカチオン交換体であるが、此の chabazite は交換速度は遅い。之に反してカオリンは表面や板状の端に交換点を持つ粘土であるが此は殆ど瞬間的に平衡に到達する。Cernescu は Wiegner の結論を確め、カチオン交換の律速段階は交換点に向う、又交換点から外に向うカチオンの滲透速度であることを示した。

交換樹脂はゲル状粒子で其交換基は各粒子の中に不規則に分布されているから、全交換過程は次の五階段に分けられる。

- (1) 交換体粒子の表面に向て溶液中をイオンが滲透する。
- (2) 此等のイオンがゲル粒子中を滲透する。
- (3) 此等のイオンが既に交換体中に存在していたイオンと交換する。
- (4) 交換したイオンが交換体中を滲透していく。
- (5) 交換したイオンが溶液中を滲透する。

Nachod と Wood¹⁸, Juda と Carron 及び Thomson¹⁹ がカ

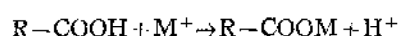
チオン交換樹脂中のカチオン交換は二分子反応速度式に従うと考えたが Boyd^{11, 12}, 等 Bauman と Eichknrrn²⁰ 及び Kunin と Myers²¹ の研究はカチオン交換速度は滲透に支配されることを明にした。Boyd 等は濃度に依て律速段階が異なると云い、0.003 モル以下の濃度では、律速段階は各粒子の外の薄い溶液膜中をイオンが滲透する段階であり、0.1 モル以上の濃度ではゲル粒子中をイオンが滲透する段階が律速段階となることを示した。

カチオン交換速度は粒子の小さい程、温度の低い程大きくなり、丁度滲透法則に合致するが、此事實は滲透が律速段階である強い証拠となる。(第 9 図)、然し尚考慮すべき例外がある。例えばある樹脂は余り鞏固に橋掛けされているので小さなイオンだけが滲透出来るか、又は全く滲透出来ないこともあり得る。同様なことはイオンが極めて大きい場合にも起る。此様な場合には樹脂中の滲透は全く律速段階ではなく、交換の速度は溶液中に於ける滲透か又は真の交換の速さに依て支配される。此様な現象が本当に起っているかどうかは交換容量が粒子の大きさに依て変化するかどうかで判る。

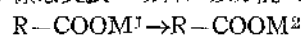
交換体の物理的構造は見掛上滲透速度に従て交換速度に大きな影響を及ぼすが、交換基や交換するイオンの性質も重要である。スルホン酸型樹脂は交換速度が非常に大きい事は、Boyd, Adamson, Myers¹¹, Bauman 及び Eich

horn²², Nachod 及び Wood 其他多数の人々が示している。スルホン酸型樹脂に就てはイオンの交換速度の差違は非常に小さいが Bauman と Eichhorn 及び Boyd 等は種々のイオンに対する交換の速度は樹脂中のイオンの滲透係数が異ると変化するという事実を示した。樹脂中のイオンの滲透係数は溶液中の滲透係数の $\frac{1}{10}$ 以下が普通である。然し其温度係数即ち活性化エネルギーは何れも大体 4~5 Kcal/mol. で等しい。

カルボン酸型交換体に就ては Kunin 及び Barry²² が交換速度はイオンに依てかなり異ると報告している。即ち次の様な交換の場合は平衡に到達するのに数日を要するが



次の様な交換の場合は数分間で平衡に達する。



此様な差違は滲透説で容易に説明出来る。酸型のカルボン酸型交換樹脂は極めて弱い電解質であるから、親水性は小さく、膨潤も少いので、ゲル密度は塩型の場合のゲル密度に比較して大変高い。従て強電解質溶液に浸漬した場合には両方のゲル中をイオンが滲透する速度に著しい差違を生ずる。(第1表) スルホン酸型樹脂の場合は塩型も酸型も共に強電解質と考えられるのでゲル密度の差違は小さく、従て交換速度の差違も極めて小さい。フェノール型交換体は酸型の場合に極めて弱い電解質であり、其交換速度が極めて遅いのも上の考えとよく一致する。

此を要するに交換平衡は主に樹脂の化学構造に依て定まり、交換速度は物理的性質に依て左右されるが此事は仲々興味のある事実である。

第 1 表

カルボン酸型樹脂とスルホン酸型樹脂との交換速度の比較

平 衡	平衡到達 所要時間	見掛けの密度(g/c.c.)
$R-COOH + KOH$	7 日	0.40
$R-SO_3H + KOH$	2 分	0.43
$R-COONa + CaCl_2$	2 分	0.30
$R-SO_3Na + CaCl_2$	2 分	0.500

文 献

- (1) Adams, B.A., and Holmes, E. L., J. Soc. Chem. Ind. 54 1-6T (1935); Br. P. 450, 398~9 (1936).
- (2) Hissink, D.J., Trans. Faraday Soc., 21, 551 (1924).
- (3) Mattson, S., Soil Sci., 28 179~220 (1929); *ibid* 30 459~495 (1930); *ibid* 31, 57~77 (1931); *ibid* 33, 41~72 (1932).
- (4) Mattson, S., Soil Sci., 49, 109~153 (1940).
- (5) Griessbach, R., "Über die Herstellung und Anwendung neuer Austauschadsorbten, insbeson-
dere auf Harzbasis," Berlin, Verlag Chemie, 1939; Angew. Chem., 52, 215 (1939) Melland Text ilber. 20, 577 (1939).
- (6) Mattson, S., Ann. Agr. Coll. Sweden, 4 1~54 (1937); *ibid*, 5 261~276 (1938); *ibid*, 10 56~73 (1942) Kgl. Lantbruks-Högskol. Ann. 15 308 (1948).
- (7) Jenny, H., Kolloidchem. Beihefte, 23, 428~472 (1927); J. Phys. Chem., 36 (2) 2217~2258 (1932); *ibid*, 40 501 (1936); J. Colloid Sci., 1 2 (1946); *ibid* 1 33 (1946).
- (8) Jenny H., and Ayers, A.D., Soil Sci., 48, 443~459 (1939).
- (9) Jenny, H., and Wiegner, G., Kolloid-Z., 42 268 (1927).
- (10) Wiegner, G., Trans. 3rd Intern. Congr. Soil Sci., 3 5~28 (1936).
- (11) Boyd, G.E., Adamson, A.W., and Myers, L.S. Jr; J. Am. Chem. Soc., 69 2840 (1947); *ibid* 69 2854 (1947).
- (12) Boyd, G.E., Schubert, J., and Adamson, A.W., J. Am. Chem. Soc., 69 2818 (1947).
- (13) Wiklander, L., Ann. Royal Agr. Coll, Sweden, 14 1~171 (1946).
- (14) Wiegner, G., J. Soc. Chem. Ind., 50, 65 (1931); *ibid* 50, 103T (1931); *ibid* 50, 105 (1931).
- (15) Jaeger, F.M., Trans. Faraday Soc., 25, 320~345 (1929).
- (16) Cernescu, N., Anuar. inst. geol. Romaniei, 16 777~859 (1931); Dissertation 661, Eidg Technische Hochschule, Zürich, 1933.
- (17) Way, J. T., J. Roy. Agr. Soc. Engl., 11 313 (1850); *ibid* 13 123 (1852); *ibid*, 25, 313 (1850).
- (18) Nachod, F.C., and Wood, W., J. Am. Chem. Soc. 66 1380-1384 (1944).
- (19) Thomas, H.C., J. Am. Chem. Soc. 66, 1664 (1944).
- (20) Bauman, W.C., and Eichhorn, J., J. Am. Chem. Soc., 69, 2830 (1947).
- (21) Kunin, R., and Myers, R.J., J. Am. Chem. Soc., 69 2874 (1947).
- (22) Bauman, W. C., Eichhorn, J. and Wirth, L. F., Ind. Eng. Chem., 39, 1453 (1947).

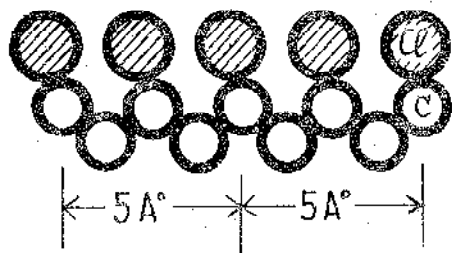
ポリ塩化ビニールの性質と應用

大阪市立大学理工学部高分子化学教室

大 津 隆 行

(井 本 教 授 紹 介)

1835年塩化ビニールが合成され、次で3年後にこのものが樹脂化する事が見出されたが、これが恐らくポリ塩化ビニール（以下PVCと略記する）が最初に発見された事と思われる。その後今世紀に入つて重合過程が詳細に研究されるに及び塩化ビニールの合成及び重合が具体的に研究される様になつて来た。それに伴つてPVCの構造は關してもX線や電子線を用いて解明せられPVCの構造は第1図に示す如き分子構造を有する事が明かとせられた。即ち、塩素原子は炭素主鎖の1.3位に相互に反発し合つて最も安定な位置を占めている。なかんづく塩素原子は電気陰性度が大きいため線状重合体連鎖に沿つて



第1図 ポリ塩化ビニールの分子構造模型

正負の電荷が分布しているため、相互分子間に強い凝集力を生じ、ファン・デア・ワールス力にて互に作用し合ひ従つて部分的に結晶性を示し且難溶性と云う特性を示して来る。このものを加熱して行くと通常重合体の如くミクロブラウン運動が盛んとなり分子間距離が増大してPVCは軟化し始め一般の物理的性質は低下するが弾性は増大して来る。更に温度をあげて行くと分子運動は益々盛んとなり分子間力は作用し得なくなり熱可塑性を發現する様になる。こゝに又PVCの特性即ち欠点が生ずるわけで、熱可塑性が生ずるのであるが流動性に乏しく且塩酸の脱離が起り発色だとか不溶化と云う現象が表れて来る。

周知の如く、現在PVCは多くの特徴を有するために最も多く用いられている合成樹脂の一つであるが、斯様な性質は応用面にも直接響いて来ると思われるので、本論では溶解性、可塑性、安定性等から応用面を論を進める事とする。

溶液の性質（溶解性、可塑性）

今、高分子溶液系を考えると重合体—重合体、溶媒—溶媒及び重合体—溶媒間の三つの相互作用が問題となる。上述せる如くPVCの場合には重合体間の相互作用が大であるために難溶性と云う特性が生ずるのであるが、溶解性（或は膨潤性）は重合体—重合体及び重合体—溶媒間力の相対的な大きさによつて決まると思われる。PVCに關して前者は一定であるから、或る溶媒についての溶解性をみるためには後者の相互作用を比較検討してみるといふ事となる。この様な観点からMeyer, Miller, Flory及びHuggins等によつて統計熱力学的に研究せられ、一定の重合体を無限量の溶媒中へ溶解した際の遊離エネルギー変化は次式（1）で表わし得る事を明かにした。

$$-\Delta G_1 = RT \bar{V}_1 / \bar{V}_2 v_2 + RT \left(\frac{1}{2} - \mu \right) v_2^2 + RT v_2^2 / \alpha + \dots \quad (1)$$

$$\text{但し } \bar{V}_1 / \bar{V}_2 = 1/n \quad (2)$$

こゝで $\bar{V}_1 / \bar{V}_2$ は溶媒分子に対する重合体の部分モル容積の比であり（2）式の如く重合度の逆数に等しいと考えうる。 v_2 は重合体の容積フラクションであり一般に非常に小さい値である故第3項以上を省略して考えると系の遊離エネルギー変化は第1項の重合度に關係する項と第2項の変数 μ によつて決まる。なかんづく第1項は十分に高重合度範囲では非常に小さくなり實際に第2項の μ のみに關係すると考えられる。従つてこの μ が重合体—溶媒間の相互作用恒数と考えられ溶解性の尺度として今日多数の実験より明かなところである。

さて、この様な μ 値を決定するには滲透圧からは熱力学的關係式と組合せて次式（3）の如き關係式が得られるので、

$$\pi/C = RT/M_2 + RT/\bar{V}_1 a_2^2 \left(\frac{1}{2} - \mu \right) C \quad (3)$$

滲透圧の濃度依存性の図解より容易に求めうる。又膨潤度測定からは先づPVCを加熱架橋化せしめ不溶性物とし求める溶媒に懸垂膨潤せしめる。この際膨潤平衡に於ては（4）式の成立する事が Flory 及び Rehner により知られている故