

フェノール系樹脂の平均分子量とアセトン溶液の粘度について

著者	金子 曾政, 石田 真一郎, 細川 幸雄, 河合 久美子
雑誌名	金沢大学工学部紀要 = Memoirs of the Faculty of Technology Kanazawa University
巻	12
号	1
ページ	121-127
発行年	1979-03-25
URL	http://hdl.handle.net/2297/25559

フェノール系樹脂の平均分子量とアセトン溶液の粘度について

金子 曾政* 石田真一郎* 細川 幸雄* 河合久美子*

On the Average Molecular Weight of Phenolic Resins and Viscosity of their Acetone Solutions

by

Katsumasa KANEKO, Shin-ichiro ISHIDA, Yukio HOSOKAWA and Kumiko KAWAI

Abstract

One of the authors, K. Kaneko, proposed in the earlier report to measure the viscosity and diffusion of acetone solution of phenolic resins as a method for molecular weight estimation. In this case, when the area mean of diffusion coefficient D_A is used, there exists the following relation between D_A and φ , the specific volume of solute in solution :

$$\varphi \sqrt{D_A} = \text{const.},$$

therefore

$$[\eta] = KM^{1/5}$$

is derived. Though the average molecular weight gained from D_A and φ generally falls between M_n and M_w , there are some reports that the index to M rather increases when M is given as number average. Tobiasson et al. suggest the influence of solution conditions, and we find in addition the index increasing phenomena in case of polymolecularity increases with molecular weight.

1. 緒 言

最近鶴田氏¹⁾はフェノール樹脂の粘度から得られる比容積が生成反応の研究に重要な意義を有するにも拘らず、これと分子量との関係が諸家により異なることを指摘された。

糸状と考えられているノボラック樹脂については、古く Wanscheidt ら²⁾の報告があり、アルコール溶液の還元粘度が重合度に比例すると述べている。したがって分子量にかかる指数は1である。

われわれは Einstein の2次補正式から比容積 φ を求め³⁾、拡散係数と組み合わせて分子量計算法の道を拓いた⁴⁾。この際、いわゆる面積法から得られる平均拡散係数 D_A を用いれば、 φ と D_A との間に、試料の均一性と無関係に

$$\varphi \sqrt{D_A} = A \tag{1}$$

なる式が近似的に成立することより

* 工業化学科

$$\varphi = KM^{1/5} \quad (2)$$

を導いた。A または K は、樹脂の製造条件、存在状態等によって多少異なり、緻密な構造の場合小さくなる傾向があるが、D を 20°C の水に換算した場合、それぞれ 0.430, 1.08×10^{-2} 程度の値である⁵⁾。一方 Tobiason ら⁶⁾ はノボラック樹脂について 6 種の溶媒中における粘度を測定し、vpo による分子量との間に、Mark-Houwink-Sakurada の式の成立を報じ、分子量にかかる指数 α は、分子量 1000~8000 で、アセトン、DMF 及び 1% NaOH の場合、それぞれ 0.47, 0.51 及び 0.48 と、 θ 溶媒中の一般高分子の値に近い数値を得た。ホルムアミドでは最も小さく、0.24 であったが、これらは溶媒溶質の分子間及び分子内水素結合の状態によるとし、ノボラックタイプのフェノール樹脂は緻密な球か、むしろ回転楕円体に近いような状態からガウスコイルの間に存在するものとしている。われわれも平均拡散係数にモーメント法による D_m を用いるときにはしばしば α が大きくなる場合があり、反応が進んで不均一度が増す場合にはこの現象が著しいので、ここに不均一性と α との関連について吟味した。

2. 分子量測定法と平均分子量

Wanscheidt²⁾ が分子量の基準に用いたものは Rast 法による値であるから数平均である。

$$M_n = \frac{\sum c_i}{\sum c_i M_i^{-1}} \quad (3)$$

しかし、これをノボラック樹脂アルコール溶液の還元粘度と比較して、粘度が重合度に比例すること、すなわち、いわゆる Staudinger の粘度律の成立を認めたのであるから、この関係を用いて得られる粘度平均分子量

$$M_v = \left(\frac{\sum c_i M_i^\alpha}{\sum c_i} \right)^{1/\alpha} \quad (4)$$

において、 $\alpha=1$ とおいたものである。これは重量平均分子量にはかならない。

$$M_w = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} \quad (5)$$

Tobiason ら⁶⁾ は、同じくノボラック樹脂の分別試料について分子量と粘度との関係を求めているが、分子量は vpo によっているので、これも数平均である。得られた結果は Mark-Houwink-Sakurada の式

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (6)$$

を満足し、アセトン、DMF, 1N-NaOH のような良溶媒の場合、高分子部分ではいずれも α は 0.5 付近の値を示した。低分子部分またはメタノールやホルムアミドのような貧溶媒の場合には、この値は小さくなっていく。いずれにせよ、この関係式から与えられるものは粘度平均分子量である。

われわれは、はやくよりフェノール系樹脂の分子量測定の手段として粘度拡散法を提唱してきたが不均一試料の場合には拡散係数にどの平均値を使用するかによって得られる分子量の意義が異なってくる。

さて、平均拡散係数には次の二つがよく使われる。

$$\text{モーメント法による平均拡散係数 } D_m = D_{2,0} = \frac{\sum c_i D_i}{\sum c_i} \quad (7)$$

$$\text{面積法による平均拡散係数 } D_A = D_{0,-1} = (\sum c_i / \sum c_i D_i^{-1/2})^2 \quad (8)$$

これらの平均値は濃度依存性を消去した拡散曲線の2次モーメント m_2 、面積 A 及び高さ y_{max} と拡散時間 t よりそれぞれ次式によって求められる。

$$D_m = m_2 / 2t, \quad (9)$$

$$D_A = A^2 / 4\pi t (y_{max})^2. \quad (10)$$

粘度から得られる比容積 ϕ と組み合わせて得られる粘度拡散平均分子量を、夫々 M_{VD_m} , M_{VD_A} とすれば次のごとくなる⁷⁾。

$$M_{VD_m} = \frac{(\sum c_i)^\alpha}{(\sum c_i M_i^\alpha) (\sum c_i M_i^{-(1+\alpha)/3})^3}, \quad (11)$$

$$M_{VD_A} = \frac{(\sum c_i M_i^{(1+\alpha)/6})^6}{(\sum c_i M_i^\alpha) (\sum c_i)^\alpha}. \quad (12)$$

以上の各種平均分子量の間には、 α の値にもよるが、フェノール樹脂のような場合には一般に次の関係がある。

$$M_n \leq M_{VD_m} \leq M_{VD_A} \leq M_v \leq M_w. \quad (13)$$

試料が均一のときはもとより凡ての等号が成り立つが、 $\alpha = 1/5$ のときは常に $M_{VD_A} = M_v$ であることは重要である。なお、 α が0.2より小さくなると M_{VD_A} と M_v の大小関係は逆転する。さらに、不均一度にもよるが、 α が大きくなると M_{VD_m} と M_n も逆転するようになるので、式(13)の関係は、 α が0.2乃至それよりも少し大きい程度であるフェノール系樹脂のような場合に成立する。

3. 溶質の比容積と形状について

フェノール樹脂は球状に近いといわれながら、その溶液粘度と濃度との関係を表わす適当な式がなかったため、われわれはかつて Einstein の2次補正式を提出した³⁾。

$$\eta_{sp} = a \frac{c\phi}{100 - c\phi} + b \left(\frac{c\phi}{100 - c\phi} \right)^2, \quad (14)$$

球状の場合、 $a = 2.5$, $b = 4.4$ で、フェノール系樹脂のアセトン溶液では高濃度まで適用可能で、よく一定の比容積 ϕ を与える。濃度 c は g/100ml で、式(14)は Einstein の粘度式を第2項まで復活し、これに溶質粒子の容積補正を施したことになる。これを展開すれば、

$$\eta_{sp} = a \frac{c\phi}{100} + (a+b) \left(\frac{c\phi}{100} \right)^2 + \dots \quad (15)$$

となる。希薄溶液について、これと Huggins の式

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 \cdot c \quad (16)$$

とを比較すれば、次の関係を得る⁸⁾。

$$k' = (a + b) / a^2 \quad (17)$$

したがって、球状の場合は k' は 1.1 付近になるはずであり、非球形では a が大きくなることが期待されるので k' は小さくなるものと思われる。

粘度式 (14) において、係数 a , b をそれぞれ 2.5, 4.4 とおいたものは次項にもふれるように球状とみられる単糖類はもとより、回転楕円体とみる方が妥当と思われるスクロースやマルトースの二糖類水溶液にもきわめてよく適合するので、逆に、一定の ϕ を与えるだけでは軽々に球状と断定できなくなる。一方フェノール樹脂のアルコール溶液の場合には、式 (14) は適合せず、Arrhenius の実験式の方がよい。鶴田氏ら⁹⁾はこれを補正して

$$\log \eta_r = K \frac{c}{1 - Sc} \quad (18)$$

を導き、 K から比容積 ϕ を得ている。球状の場合、濃度の単位を g/100ml とすれば、

$$[\eta] = \phi / 40 \quad (19)$$

となるが、糸状の場合に比して、 k' が大きいことからわかるように Einstein の粘度式の第 2 項以下の影響が大きく、 $[\eta]$ を求める実験式の適用範囲が狭い。アセトン溶液について式 (14) の適用濃度範囲の広いことは、任意の濃度で ϕ を求めることができること、さらに式 (19) の関係より $[\eta]$ を計算できることを示している。ただし、溶媒によって球状粘度式が成立しないことは、ある程度の可変的な形状を持つものとも考えられる。

4. 緻密分子の分子量と溶液の粘度

鶴田氏¹⁾は Wanscheidt ら²⁾, Tobiason ら⁶⁾及びわれわれ⁴⁾⁵⁾の結果を引用し、溶液の粘度から得られる比容積が、分子量と直接関連して重要な意義を有するにも拘らず、その相関関係が大きく異なることを指摘された。これは結局、溶液の粘度をそれぞれ分子量の 1 乗、0.47 乗及び 0.2 乗に比例するとしていることに基因するものと思われる。

溶質粒子が Einstein の粘度式誘導の条件に合致するような緻密球であれば、粘度は分子量に無関係で指数 α は 0 となる。溶媒和が溶質分子の容積に比例する場合も同様である。

フェノール系樹脂も可溶性部分ではもともと大きな分子量は期待されていなかったし、ことにアルカリ触媒では反応の初期から分岐が考えられただけに球状に近いことが予想され、酸性触媒でも分岐は起らないとされてはいるが、結合様式が単一ではないので典型的な糸状分子と同一には考えられず比較的高分子量のものも溶液の粘度があまり大きくないことなどから、糸状構造と球に近い緻密な構造との中間に、多少可変な状態で存在すると考えるのが穏当であろう。

緻密分子の溶液の粘度と分子量との関係を、比較のために文献によって計算した例を挙げる。典型的な緻密球である硫黄ゾルについて、式 (14) がよく適合することは既に報告¹⁰⁾しているが、ここでは少糖類の水溶液に関する粘度測定を引用しよう。まず Staudinger ら¹¹⁾が 20°C で行なったグルコース及びスクロース溶液であるが、この結果も Table 1 に示すようにわれわれの粘度式をよく満足し、いずれも $\phi = 1.01$ なる平均値を与える。従って分子の大きさによる変化はみられない。しかし 1% の η_{sp}/c の値として、グルコース 0.027, マルトース 0.034 なる数字が別に示されているので、これより α を計算すると 0.36 を得る。一方、Uedaira ら¹²⁾はキシロース及びマルトースの 25°C における水溶液の粘度を測定しておられるので、これに式 (14) を適用したところ、Table 2 のようにいずれも一定の

Table 1. Viscosities of aqueous solutions of glucose and sucrose at 20°C

Glucose			Sucrose		
c	η_r	ϕ by (14)	c	η_r	ϕ by (14)
1.00	1.027	1.05	1.00	1.026	1.01
2.11	1.062	1.10	2.00	1.054	1.02
4.63	1.131	1.00	4.85	1.141	1.01
10.20	1.316	0.94	9.98	1.329	0.99
15.72	1.619	1.00	14.78	1.570	1.01
20.14	1.901	0.99	20.10	1.917	1.01
24.03	2.216	0.99			

Table 2. Viscosities of aqueous solutions of xylose and maltose at 25°C

Xylose			Maltose		
c (mol/l)	η_0/η	ϕ by (14)	c (mol/l)	η_0/η	ϕ by (14)
0.095730	0.968	0.889	0.006305	0.994	(1.112)
0.18612	0.937	0.898	0.044895	0.962	0.987
0.19637	0.934	0.892	0.097604	0.917	0.989
0.27356	0.908	0.892	0.12398	0.894	0.994
0.44546	0.850	0.894	0.15109	0.871	0.993
			0.17387	0.852	0.991
			0.22598	0.807	0.996
			0.25272	0.784	0.999

ϕ を得た。平均値はキシロースは約 0.89, マルトースは約 0.99 であった。構造上の問題はあがるが、しいて α を求めてみると 0.13 を得る。フェノール樹脂の場合の 0.2 なる数字はこの中間に入ることになる。

5. 不均一性の影響

分子が緻密な球状乃至それに近い場合には、Einstein により溶液の粘度は分子量にほとんど関係しないから不均一性の影響は考えられないが、分子の大きさによって粘度が変わり、構造上精密な分別が容易ではないということになれば不均一性の問題は無視できなくなる。例えば、重量平均と数平均とでは低分子物混在の影響は高分子量フラクションほど大きく出ることが予想される。われわれの場合にもノボラック樹脂の各フラクションの拡散係数に、 D_A よりも数平均分子量に近いものを与える D_m を用いたときは $\alpha=0.42$ を得た例があり⁷⁾、分別試料ではないが、アンモニア触媒で、Table 3 の

Table 3. Specific volumes and viscosity-diffusion molecular weight of ammonia catalytic phenol resins (acetone soluble)

Reaction time (min)	ϕ	D_m/D_A	MVD_m
0	1.55	1.22	300
35	1.64	1.31	550
105	2.44	1.44	950
140	3.49	2.36	2500

ように不均一度が反応時間と共に増加する例では、 ϕ は M_{VD_m} の約 0.4 乗に比例することになるが、 M_{VD_A} ではやはり 0.2 乗付近になる。

最近、Kamide, Miyakawa¹⁴⁾ は十分注意深く分別したノボラック樹脂に対して次のような結果を得ている。アセトン溶液、30°C。構造が重要な因子となることは明らかである。

$$[\eta] = 0.0813 M_n^{0.5}, \quad 690 \leq M_n \leq 2600 \text{ for high-ortho}$$

$$[\eta] = 0.631 M_n^{0.28}, \quad 370 \leq M_n \leq 28000 \text{ for random}$$

数平均分子量をとった場合でも、不均一度の分子量による系統的変化が小さければ α の変動も小さいことが予想される。われわれのノボラック分別試料で例示する。原試料は先にフェノール樹脂の分子量推定法を提案した報告⁵⁾中の試料 4 と同様の方法で調整したものである。Table 4 程度の不均一度の変化では α の変動は小さく、試料 1 は 0.36、試料 2 は 0.27 である。因みに前回の報告表 1 の D_w のみは D_m から水に対する値に換算したものであったが、いずれも不均一度に系統的変化が見られず全体として α の値は D_A の場合と同じであった。

不均一性が顕著な影響を与える例として、レゾールタイプの初期縮合物を 105°C で加熱したフェノール樹脂の場合を Table 5 に示す¹⁵⁾。

この場合にも D_A からは $\alpha = 0.21$ が得られるが、 D_m からは 0.77 となる。これは反応が進むにつれて著しく不均一性が増すためである。

溶液の粘度が分子量によって多少の変化を示すこと、不均一性がその関係に影響を与えることは、フェノール樹脂粒子の緻密な構造よりの偏れを意味するものとも考えられるが、high-ortho のものは別として、初期から樹脂化反応機構の異なると思われるノボラックタイプとレゾールタイプが、共に同じ式で表現できることがむしろ問題で、単純な分岐構造の影響しないような形態を溶液中においてとっている可能性も考えられる。

Table 4. Specific volumes and M_n by vpo of novolak resins

Fraction	Sample 1			Sample 2		
	ϕ	M_n	D_m/D_A	ϕ	M_n	D_m/D_A
1	2.65	2040	1.20	2.57	1810	1.24
2	2.27	1350	1.15	2.38	1550	1.26
3	2.06	980	1.14	2.28	1260	1.21
4	1.76	810	1.08	2.06	870	1.16
5	1.63	570	1.13	1.87	620	1.08
6	1.52	410	1.06	1.75	510	1.21
7	1.35	330	1.09	1.68	360	1.12

Table 5. Viscosity and diffusion of resol-type resins in acetone at 25°C

Reaction time (min)	ϕ	$D_m \times 10^6$ (cm ² /sec)	$D_A \times 10^6$ (cm ² /sec)	D_m/D_A	M_{VD_m}	M_{VD_A}
35	1.52	15.70	10.85	1.45	180	530
60	1.75	13.45	8.35	1.61	240	1010
75	1.97	12.95	7.30	1.77	240	1350
90	2.03	12.20	6.00	2.03	280	2340
105	2.25	11.55	5.30	2.18	300	3060

6. 結 言

フェノール系樹脂のアセトン溶液には Einstein の粘度式の 2 次補正式がよく適合して一定の比容積が得られる。したがってまた任意の濃度から容易に $[\eta]$ を得ることができる。

分子量 M と $[\eta]$ との間には

$$[\eta] = KM^\alpha$$

なる関係が成立するが、指数 α は溶質分子の緻密度のほか、分子量の平均の意義や不均一性の影響を無視できない。

粘度拡散法で、平均拡散係数に面積法による D_A を用いると $\alpha=1/5$ を得るが、この場合には不均一度の影響はない。

なお本研究の一部は第 26 回熱硬化性樹脂講演討論会（大阪，1976 年）で報告した。

また実験に協力された中川幹夫，小沢忍両君に謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 鶴田，第 25 回熱硬化性樹脂講演討論会要旨集，17 頁 (1975)。
- 2) A. Wanscheidt, A. Itenberg, T. Andrejewa, Ber., 69, 1900 (1936)。
- 3) 金子，工化，44, 471 (1941)。
- 4) 金子，工化，45, 61 (1942)。
- 5) 石田，中川，隅田，金子，高化，28, 250 (1971)。
- 6) F.L. Tobiason, C. Chandler, F.E. Schwarz, Macromolecules, 5, 321 (1972)。
- 7) 石田，工化，70, 1206 (1967)。
- 8) 金子，工化，55, 616 (1952)。
- 9) 鶴田，古賀，工化，57, 647 (1954)。
- 10) 金子，工化，46, 956 (1943)。
- 11) H. Staudinger, E. Husemann, Ber., 68, 1691 (1935)。
- 12) H. Uedaira, H. Uedaira, Bull. Chem. Soc. Jap., 42, 2140 (1969)。
- 13) S. Ishida, K. Kaneko, J. Polymer Sci. C-23, 705 (1968)。
- 14) K. Kamide, Y. Miyakawa, Makromol. Chem., 179, 359 (1978)。
- 15) 石田，松井，小沢，金子，高分子論文集，34, 167 (1977)。

(昭和53年11月6日受理)