濃度 1 点での固有粘度の測定 - SEC-連続粘度計による固有粘度について -

高取 永一*, 志村 尚俊*

Single-Point Intrinsic Viscosity : Intrinsic Viscosity in the SEC-Viscometry

Eiichi TAKATORI*, Takatoshi SHIMURA* (Tosoh Analysis and Research Center Kasumi 1-8, Yokkaichi, Mie 510-8540, Japan Mail address: analysis@tosoh-arc.co.jp)

Many workers proposed an equation for a single point determination of intrinsic viscosity $[\eta]$. In these methods Solomon-Cuita's and Solomon Gotesman's equations were suitable with concentration of polymer c up to specific viscosity $\eta_{sp} < 0.6$, and Fikentscher's with concentration c nearly equal to $\eta_{sp} = 1.5$. In SEC-Viscometry, η_{sp}/c was equal to Solomon-Cuita's and Solomon Gotesman's. Significant data were η_{sp} and c .

(Received on February 8, 2008)

(Accepted on April 12, 2008)

Key Words : Intrinsic Viscosity, Single - point - method, SEC, SEC - Viscometry, Polyethylene, Polystyrene

1. 緒

言

サイズ排除クロマトグラフ (SEC, Size Exclusion Chromatograph) の検出器に濃度検出器と連続粘度計を用い、溶出体積と固有粘度 $[\eta]$ の関係を調べることができる。この際、得られるデータは、比粘度 η_{sp} と濃度 c である。すなわち、濃度 1 点の測定で固有粘度を算出する必要がある。濃度 1 点での $[\eta]$ 算出 (以下 1 点法と呼ぶ。) は、Table 1 に示したように、JIS などで使用される。しかし、良く理解されないまま使用されているのが実情である。そこで、本検討は、SEC-連続粘度計などでの 1 点法やその注意点を提供する目的で行った。

まず、これまで提案された 1 点法の算出方法とその考え方および適合性の検討結果を示した後、代表的な算出式の適合性を調べた結果を示した。最後に SEC-連続粘度計への適用を調べた結果を示した。

2. 1 点法による固有粘度の算出方法とその考え方

2.1 1 点法固有粘度の算出式

$[\eta]$ を求めるためには通常、試料濃度数点について粘度測定した結果を Huggins の式¹⁾ と Mead-Fuoss の式²⁾,

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 c \quad (1)$$

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] - \beta [\eta]^2 c \quad (2)$$

を用い、濃度 0 へ外挿する。(以下、多点法と呼ぶ。) ただし、 k_1 , β は係数、 c は体積濃度、 η_{sp} は比粘度、 η_{rel} は相対粘度であって、次のように書ける。

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}, \quad \eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

この他、固有粘度を求める方法はいくつか提案されている³⁾。そのうち、次の二つの式がよく使用される。

$$\text{Schulz-Blascke の式}^4) : [\eta] = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + k_s \eta_{sp}} \quad (3)$$

$$\text{Martin の式}^5) : \ln \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \ln [\eta] + k_m [\eta] c \quad (4)$$

ここで、 k_s および k_m は係数である。Sakai は式 (4) が最も誤差が少ないと報告している³⁾。

多点法は時間を要するため、様々な 1 点法が提案されている。以下に、筆者が確認した方法を示した。

$$\text{Solomon-Ciuta 式}^6) : [\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}} \quad (5)$$

なおこの式は Naar らも提案している⁷⁾。

$$\text{Solomon-Gotesman 式}^8) : [\eta] = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + 0.333 \eta_{sp}} \quad (6)$$

$$\text{Deb-Chatterjee 式}^{9, 10)} : [\eta] = \frac{1}{c} \sqrt{3 \ln \eta_{rel} + \frac{3}{2} \eta_{sp}^2 - 3 \eta_{sp}} \quad (7)$$

Varma 式¹¹⁾

* (株) 東ソー分析センター
(〒510-8540 四日市市霞 1-8)。

Table 1 One point intrinsic viscosity in the Japanese Industrial Standards

Japanese Industrial Standards		Refer ISO	Method of Intrinsic Viscosity Calculation
K 6720-2:1999	Plastics-Homopolymer and copolymer resins of vinyl chloride - Part 2 : Preparation of test samples and determination of properties	1060-2:1998	1) Solomon-Ciuta Equation
K 6725:1997	Testing method for poly (vinyl acetate)	No Existence	1) Calculate considering Schulz-Blaschke's coefficient, $k_s = 0.275$
K 7367-1:2002	Plastics-Determination of the viscosity of polymers in dilute solution using capillary viscometers - Part 1 : General principles	1628-1:1998	1) Fikentscher Equation 2) Calculate considering Schulz-Blaschke's coefficient, k_s , can be constant.
K 7367-2:1999	Plastics-Determination of the viscosity of polymers in dilute solution using capillary viscometers - Part 2 : Poly (vinyl chloride) resins	1628-2:1998	1) Regards a reduced viscosity η_{sp}/c as intrinsic viscosity $[\eta]$. 2) Fikentscher Equation
K 7367-5:2000	Plastics-Determination of the viscosity of polymers in dilute solution using capillary viscometers - Part 5 : Thermoplastic polyester (TP) homopolymers and copolymers	1628-5:1998	1) Regard reduced viscosity η_{sp}/c as intrinsic viscosity $[\eta]$.
K 7390:2003	Testing methods for reclaimed poly (ethylene terephthalate) (PET) moulding materials from PET bottle	No Existence	1) Regard Huggins Equation as a quadric equation with Intrinsic Viscosity $[\eta]$ considering Huggins coefficient k_1 can be constant. In case of PET, $k_1 = 0.3083$.
L 1015:1999	Test methods for man-made staple fibres	No Existence	1) Regard as reduced viscosity η_{sp}/c as intrinsic viscosity $[\eta]$.
P 8215:1998	Cellulose in dilute solutions-Determination of limiting viscosity number-Method in cupper-ethylenediamine (CED) solution	5351:1981	1) Calculate considering Martin Equation coefficient, k_m can be constant. In case of cellulose / cupper-ethylene diamine, $k_m=0.13$
Z 1716:2004	Non-oriented polyethylene terephthalate sheets and films	No Existence	1) Same method in JIS K 7390.

$$\text{完全な良溶媒に対して: } [\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}} \left[1 - \frac{\eta_{sp}^2}{12} \right] \quad (8)$$

$$\text{良溶媒に関して: } [\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}} \left[1 + \frac{\eta_{sp}^2}{18} \right] \quad (9)$$

$$\text{Rao-Yaseenの方法}^{12)}: [\eta] = \frac{1}{2c} (\eta_{sp} + \ln \eta_{rel}) \quad (10)$$

$$\text{Rudin-Wagnerの式}^{13)}: [\eta] = \frac{\phi(1.31\rho - 2.5c)}{c\rho(0.524 - \phi)} \quad (11)$$

ただし, ρ はポリマーの密度, ϕ はポリマーの体積分率で, 次の粘度式¹⁴⁾ から算出する.

$$\frac{\eta_0}{\eta} = 1 - 2.5\phi + 11\phi^5 - 11.5\phi^7 \quad (12)$$

$$\text{Fikentscher式}^{15)}: [\eta] = 230.3(75k_F^2 + k_F) \quad (13)$$

ただし, k_F は

$$k_F = \frac{1.5 \log \eta_{rel} - 1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{c} + 2 + 1.5 \log \eta_{rel} \right) 1.5 \log \eta_{rel}}}{150 + 300c} \quad (14)$$

によって求める.

その他, Huggins式(1), Mead-Fuoss式(2), Schulz-Blaschke式(3), Martin式(4)の係数を同種のポリマーでは一定として算出する方法がある.

ここで示した以外に提案されている式^{9, 16-20)}の一部は, 「3.1点法固有粘度算出法の検討例」で触れた.

2.2 1点法の固有粘度算出の考え方

ここでは2.1での計算の考え方を示した.

2.2.1 Solomon-Ciuta式, Solomon-Gotesman式, Deb-Chatterjee式, Varma式について

非イオン性高分子溶液の粘度 η , 体積濃度 c , 溶媒粘度 η_0 に対して, 濃度0の無限希釈状態において, $\eta_{sp}/c = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ が定数, すなわち固有粘度 $[\eta]$ となり, $\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = [\eta] + k_1[\eta]^2 c + k_2[\eta]^3 c^2 + k_3[\eta]^4 c^3 + \dots$ (15)

と書き下ろすことができる. 一方, η_{rel} について, $\eta_{sp} \ll 1$ の低濃度域で濃度展開を考えると,

$$\ln \eta_{rel} = \ln(1 + \eta_{sp}) = \eta_{sp} - \frac{1}{2}\eta_{sp}^2 + \frac{1}{3}\eta_{sp}^3 \dots \quad (16)$$

$$\eta_{sp} - \ln \eta_{rel} = \frac{1}{2} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)^2 c^2 - \frac{1}{3} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)^3 c^3 + \dots \quad (17)$$

となる. 式(17)に式(15)右辺第二項までを代入し, $[\eta]c$ の3乗項まで採用すると次のように書ける.

$$\eta_{sp} - \ln \eta_{rel} = \frac{1}{2}[\eta]^2 c^2 + \left(k_1 - \frac{1}{3} \right) [\eta]^3 c^3 + \dots \quad (18)$$

$[\eta]$ を求める際に, 式(18)の第一項までとするか, $k_1 = 1/3$ とすると, Solomon-Ciuta式(5)が得られる.

Solomon-Gotesman式(6)は, 式(15)の表現としてSchulz-Blaschke式(3)を採用し, $\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}$ が最小になる k_s を計算すると得られる⁸⁾. なお, Schulzらは $k_s=0.28$ を経験的に得ている²¹⁾.

Deb-Chatterjee式(7)は式(17)に式(15)を第二項のみに代入し, $([\eta]c)^4$ 以上の項を無視して得られる.

Varma式(8), (9)は, これらの改良で, 出発の式(15)に相当する式としてSchramek²²⁾の提案した式

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] \left[1 + \frac{K'[\eta]c}{m} \right]^m$$

を, 良溶媒に対して $K'=1/3$ を適用できるとし, 実験結果から, 完全に良溶媒の場合に $m=-1$, 良溶媒の場合に $m=1$ と結論している¹¹⁾.

2.2.2 Rao-Yaseenの式について

低濃度領域では, Huggins式と Mead-Fuoss 式の差が小さいと考え, 式(1)と式(2)の和

$$\frac{\eta_{sp}}{c} + \frac{\ln \eta_{rel}}{c} = 2[\eta] + (k-\beta)[\eta]^2 c$$

の右辺の第二項を無視して算出する¹²⁾.

2.2.3 Rudin-Wagnerの式について

高分子鎖の球状のランダムコイルが, 高濃度で単純立方充てんで接触すると仮定し, 濃度 c で高分子鎖球の膨潤度を算出することにより, $[\eta]$ を計算する^{13, 14)}. すなわち, 濃度 0 で膨潤度 ε が最大値 ε_0 , 単純立方充てん状態で $\varepsilon=1$, εc が一定かつ濃度変化が直線的であると仮定して得られる式,

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_0} + \frac{c}{c_x} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) = \frac{1}{\varepsilon_0} + \frac{c}{c_x} \left(\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0} \right) = \frac{c_x + c(\varepsilon_0 - 1)}{c_x \varepsilon_0} \quad (19)$$

から濃度 c の際の膨潤度 ε を計算している. なお c_x は単純立方充てんの際の濃度である. 単純立方充てんで高分子の体積分率は 0.524 となる. 無定形状態で膨潤していない高分子鎖の密度 ρ に対し $c_x = 0.524 \rho$ と書ける. すなわち,

$$\varepsilon = \frac{0.524 \rho \varepsilon_0}{0.524 \rho + c(\varepsilon_0 - 1)} \quad (20)$$

となる.

濃度 c で膨潤した場合の体積分率 $\phi(c)$ は, 膨潤しない際の体積分率 ϕ に対して, $\phi(c) = \phi \varepsilon$ と書ける. 式(20)と組み合わせると,

$$\phi(c) = \frac{0.524 \rho \phi \varepsilon_0}{0.524 \rho + c(\varepsilon_0 - 1)} = \frac{0.524 c \varepsilon_0}{0.524 \rho + c(\varepsilon_0 - 1)} \quad (21)$$

となる. なお ρ と ϕ の積は高分子鎖の濃度 c である. 濃度 c での体積分率 $\phi(c)$ は, 式(12)から算出する.

一方, 剛体球の希薄溶液では, Einstein の粘度式から $\eta = \eta_0 (1 + 2.5 \phi)$ と書け,

$$[\eta]_0 = \frac{\eta - \eta_0}{c \eta_0} = \frac{2.5}{\rho} \quad (22)$$

となる. 膨潤を剛体球からのずれと考える. 実測の $[\eta]$ との比を無限希釈状態での膨潤度 ε_0 と定義し, $\varepsilon_0 = [\eta] / [\eta]_0 = \rho [\eta] / 2.5$ と書き, 式(20)を変形して得られる

$$\varepsilon_0 = \frac{\{0.524 - \phi(c)\}}{(0.524 \rho - 1) \phi(c) c}$$

に代入すると, 式(9)を得る.

2.2.4 Fikentscher 式について

Fikentscher が提案した相対粘度の経験式¹⁵⁾,

$$\ln \eta_{rel} = 2.303 \left(\frac{a k_F^2}{1 + b k_F c} + k_F \right) C \quad (23)$$

から算出する. (濃度 C を 100 g/cm^3 の単位で書いた場合, $a=75$, $b=1.5$ の普遍定数になる.)

すなわち, 式(23)を係数 k_F に関する二次方程式として得られた k_F を用いて, 式(23)の両辺を濃度 C で除し, $C \rightarrow 0$ として式(13)が得られる.

2.2.5 その他の方法について

その他の方法は, 同種のポリマーの過去のデータをそれぞれの粘度式にフィッティングして得られる係数を一般定数として使用する方法である.

過去のデータを用い, 濃度 1 点での測定結果から $[\eta]$ を計算する方法は Khan が提案したグラフ法がある¹⁶⁾. この方法は Nero らが使用している²³⁾. また, 別の方法を Hart が提案している¹⁷⁾. これらは, SEC の検出器の解析法として不適と考え, 本報告では検討しなかった.

3. 1点法固有粘度算出法の適合性の検討例

ここでは, 1点法固有粘度測定法の適合性のこれまでの検討例を示し, 検討すべき方法を選択した.

まず, Catsiff²⁴⁾ と Budtov²⁵⁾ は Solomon-Ciuta 式(5)は, $k_1=1/3$ の際に成立することを指摘している. Catsiff は, (5)式が $k_1=0.25 \sim 0.50$ で使用できるとしている.

Solomon-Ciuta 式(5)は, Ibrahim も検討している¹⁸⁾. 適用限界を Huggins 定数 k_1 が, $0.25 < k_1 < 0.4$ の範囲にある場合として, $k_1 > 0.4$ の場合の改良式を提案している. すなわち,

$$[\eta] = \frac{1}{2} \left(\frac{\ln \eta_{rel}}{c} + \frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}} \right) \quad (0.4 < k_1 < 0.55)$$

および

$$[\eta] = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \quad (0.55 < k_1 < 0.75)$$

である.

Palit らは Solomon-Ciuta 式(5)や Deb-Chatterjee 式(7)の改良式

$$[\eta] = \frac{1}{c} \sqrt[4]{4 \eta_{sp} - 2 \eta_{sp}^2 + \frac{4}{3} \eta_{sp}^3 - 4 \ln \eta_{rel}} \quad (24)$$

を提案し, 式(5), (7), (24)を比較している¹⁹⁾. すなわち, いずれも $\eta_{sp} < 0.6$ で使用できること, 式(7)や式(26)の高次項の無視の方法が恣意的である点から, Solomon-Ciuta 式(5)が優れるとしている.

なお, Gilispie らは, これらの Huggins 係数を消去する方法に批判的である²⁶⁾

係数を一定とする方法では, Elliott らも Martin 式の使用を勧めている^{27, 28)}. また彼らは, Solomon-Ciuta 式(5)は η_{sp} と $\ln \eta_{rel}$ の濃度に関する高次項の誤差が消しあっているため, 見かけ上で成功しているとしている.

Raoらは彼らの式(8), Solomon-Cuita式(5)とDeb-Chat-terjee式(7), さらにRudin-Wagner式(11)を, Huggins式による多点法の結果と比較し, どの方法も $\eta_{sp} < 0.2$ 以下であれば優劣に差はないとしている¹²⁾.

BulacovshiらはRudin-Wagner式(11), Solomon-Gotesman式(6), Rao-Yaseen式(10)が優れると報告している²⁹⁾. さらに, あらかじめ調べた係数を定数として算出する方法はデータの蓄積の少ない試料の測定が多いSECの解析方法として不適と思われる.

以上の点から, Solomon - Cuita式(5), Solomon - Gotesman式(6), Deb-Chatterjee式(7), Varmaの良溶媒に関する式(9), Rao-Yaseen(10)式, Rudin-Wagner式(11), Fikentscher式(13)を検討対象とした.

Table 2 Samples of standard polystyrene supplied by TOSOH Corporation

	M_w	M_w/M_n
	g/mol	---
F40	4.27×10^5 *1	1.0^2 *3
F80	7.06×10^5 *1	1.0^5 *4
F288	2.89×10^6 *2	1.0^9 *4
F380	3.84×10^6 *2	1.0^4 *4
F700	6.77×10^6 *2	1.1^4 *4

* 1 Benzene, 25 °C (supplier's data)

* 2 Benzene, 30 °C (supplier's data)

* 3 THF, 40 °C (supplier's data)

* 4 THF 25 °C (supplier's data)

4. 1点法固有粘度算出法の適合性の検討

試料はTable 2およびTable 3に示したポリスチレンとポリエチレンを用いた. 粘度測定は毛管粘度自動測定装置(SS-201-HT, 柴山科学機器製作所製)を用い, 測定温度は135 °C (ポリスチレン)と145 °C (ポリエチレン)とし, 溶媒には*o*-dichlorobenzene(ODCB, 安定剤2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenolを0.1 wt%添加)を用いた. せん断速度依存性はElliott²⁷⁾に従い, 無視した. 式(11)に必要な密度 ρ はポリマーハンドブックより, ポリスチレン: 1003 kg/m³, ポリエチレン: 780 kg/m³と算出し³⁰⁾, ODCBの密度は1305 kg/m³を用いた³¹⁾.

Table 4と5に, ポリスチレンおよびポリエチレンの固有粘度の結果を示した. Figure 1とFigure 2にはMartin式(4)によって得た多点法の固有粘度 $[\eta]_{\text{Martin}}$ との誤差

Table 3 Polyethylene samples

Code	M_w	Q_w	Code	M_w	Q_w
	10 ⁻⁵ g/mol			10 ⁻⁵ g/mol	
2828	0.74	2.6	2929	0.48	5.3
2727	0.96	2.5	2222	1.2	2.6
2121	1.5	2.5	0503	2.6	7.7
0602	2.3	9.1	1001	2.1	12.4
1412	2.3	24.0	6255	2.7	7.1

$Q_w = M_w/M_n$. M_w were determined by GPC(HLC-8121GPC/HT) equipped with three columns(GMH-HR-H(20)HT).

Solvent : 1,2,4-trichlorobenzene, Temperature : 140 °C

Table 4 Intrinsic viscosity of polystyrene samples

Code	Conc. kg/m ³	η_{rel}	η_{sp}	η_{sp}/c m ³ /kg	Eq.(5) m ³ /kg	Eq.(6) m ³ /kg	Eq.(7) m ³ /kg	Eq.(9) m ³ /kg	Eq.(10) m ³ /kg	Eq.(11) m ³ /kg	Eq.(13) m ³ /kg	Martin's $[\eta]$ m ³ /kg
F40	1.390	1.169	0.169	0.122	0.115	0.115	0.117	0.115	0.117	0.117	0.132	
	2.405	1.304	0.304	0.126	0.115	0.115	0.118	0.116	0.118	0.118	0.131	0.117
	4.738	1.646	0.646	0.136	0.115	0.112	0.120	0.117	0.121	0.118	0.128	
	6.830	1.986	0.986	0.144	0.113	0.109	0.121	0.120	0.122	0.117	0.124	
F80	0.512	1.090	0.090	0.176	0.171	0.171	0.172	0.171	0.172	0.173	0.192	
	1.048	1.191	0.191	0.182	0.172	0.172	0.175	0.172	0.175	0.175	0.192	0.173
	2.174	1.425	0.425	0.195	0.173	0.171	0.178	0.175	0.179	0.177	0.190	
	4.629	2.015	1.015	0.219	0.171	0.164	0.182	0.181	0.185	0.177	0.181	
	6.221	2.466	1.466	0.236	0.171	0.158	0.185	0.191	0.190	0.177	0.177	
F288	0.261	1.131	0.131	0.502	0.482	0.481	0.487	0.482	0.487	0.487	0.513	
	0.400	1.206	0.206	0.515	0.483	0.482	0.491	0.484	0.491	0.490	0.510	0.485
	0.660	1.356	0.356	0.540	0.487	0.483	0.500	0.490	0.501	0.497	0.507	
	0.995	1.564	0.564	0.566	0.485	0.477	0.504	0.494	0.508	0.502	0.496	
	1.528	1.933	0.933	0.611	0.485	0.466	0.514	0.508	0.521	0.502	0.482	
F380	0.315	1.196	0.196	0.622	0.586	0.584	0.595	0.587	0.595	0.591	0.615	
	0.451	1.293	0.293	0.649	0.595	0.591	0.608	0.597	0.609	0.604	0.618	0.595
	0.901	1.636	0.636	0.705	0.595	0.582	0.621	0.608	0.626	0.613	0.599	
	1.355	2.018	1.018	0.752	0.587	0.561	0.625	0.621	0.635	0.609	0.575	
F700	0.281	1.237	0.237	0.842	0.783	0.780	0.797	0.785	0.798	0.792	0.810	
	0.432	1.379	0.379	0.879	0.787	0.780	0.809	0.793	0.812	0.802	0.802	0.782
	0.973	1.991	0.991	1.019	0.800	0.766	0.851	0.843	0.864	0.830	0.775	
	1.320	2.468	1.468	1.112	0.805	0.747	0.874	0.901	0.898	0.841	0.756	
	1.857	3.391	2.391	1.287	0.824	0.717	0.925	1.085	0.972	0.865	0.736	

$$\frac{|\eta]_{\text{single-point}} - [\eta]_{\text{Martin}}|}{[\eta]_{\text{Martin}}} \times 100 \quad (\%) \tag{25}$$

を η_{sp} に対してプロットした。白抜きの○印がSolomn-Cuita式(5), 白抜きの□がSolomon - Gotesman式(6), 白

抜きの△印がDeb-Chatterjee式(7), 塗りつぶした▲印がVarma式(9), 塗りつぶした◆印がRao - Yaseen式(10), 塗りつぶした■印がRudin - Wagner式(11), 塗りつぶした●印がFikentscher式(13)である。

Figure 1BとFigure 2Bに見るように, $\eta_{\text{sp}} < 0.5 \sim 0.6$ の

Table 5 Intrinsic viscosity of polyethylene samples

Code	Conc. kg/m ³	η_{rel}	η_{sp}	η_{sp}/c m ³ /kg	Eq.(5) m ³ /kg	Eq.(6) m ³ /kg	Eq.(7) m ³ /kg	Eq.(9) m ³ /kg	Eq.(10) m ³ /kg	Eq.(11) m ³ /kg	Eq.(13) m ³ /kg	Martin's[η] m ³ /kg
2828	0.560	1.118	0.118	0.210	0.203	0.202	0.205	0.203	0.205	0.204	0.225	0.200
	0.953	1.202	0.202	0.213	0.200	0.199	0.203	0.200	0.203	0.202	0.220	
	1.165	1.254	0.254	0.218	0.202	0.201	0.206	0.203	0.206	0.205	0.222	
	1.525	1.339	0.339	0.222	0.201	0.200	0.206	0.203	0.207	0.205	0.220	
	2.297	1.546	0.546	0.238	0.205	0.201	0.213	0.208	0.214	0.210	0.220	
2727	0.451	1.114	0.114	0.254	0.245	0.245	0.247	0.245	0.247	0.247	0.269	0.243
	0.813	1.210	0.210	0.259	0.243	0.242	0.247	0.243	0.247	0.246	0.265	
	1.261	1.348	0.348	0.276	0.249	0.247	0.256	0.251	0.256	0.254	0.268	
	1.843	1.534	0.534	0.290	0.250	0.246	0.260	0.254	0.261	0.257	0.266	
	3.180	2.037	1.037	0.326	0.254	0.242	0.271	0.269	0.275	0.263	0.261	
2121	0.518	1.188	0.188	0.362	0.342	0.341	0.347	0.342	0.347	0.346	0.367	0.338
	0.920	1.353	0.353	0.383	0.346	0.343	0.355	0.348	0.356	0.353	0.366	
	1.464	1.605	0.605	0.413	0.351	0.344	0.366	0.358	0.368	0.362	0.364	
	1.930	1.850	0.850	0.440	0.355	0.343	0.375	0.369	0.380	0.368	0.362	
	2.664	2.294	1.294	0.486	0.361	0.339	0.390	0.395	0.399	0.377	0.358	
602	0.301	1.137	0.137	0.455	0.436	0.435	0.441	0.436	0.441	0.441	0.466	0.432
	0.600	1.287	0.287	0.479	0.439	0.437	0.449	0.441	0.450	0.448	0.462	
	1.006	1.517	0.517	0.514	0.446	0.439	0.462	0.452	0.465	0.458	0.459	
	1.623	1.927	0.927	0.571	0.454	0.437	0.481	0.475	0.488	0.471	0.453	
	1.911	2.145	1.145	0.599	0.457	0.434	0.490	0.490	0.499	0.476	0.450	
1412	0.640	1.303	0.303	0.473	0.432	0.430	0.442	0.434	0.443	0.441	0.454	0.427
	0.825	1.394	0.394	0.478	0.427	0.423	0.439	0.430	0.441	0.437	0.445	
	1.093	1.543	0.543	0.497	0.428	0.421	0.444	0.435	0.447	0.440	0.441	
	1.385	1.721	0.721	0.521	0.431	0.420	0.452	0.443	0.456	0.445	0.438	
	1.702	1.935	0.935	0.550	0.436	0.419	0.462	0.457	0.469	0.453	0.436	
2929	0.746	1.102	0.102	0.137	0.133	0.132	0.134	0.133	0.134	0.133	0.152	0.134
	1.138	1.159	0.159	0.140	0.133	0.133	0.135	0.133	0.135	0.135	0.151	
	1.591	1.239	0.239	0.150	0.140	0.139	0.143	0.140	0.143	0.142	0.158	
	2.438	1.361	0.361	0.148	0.133	0.132	0.137	0.134	0.137	0.136	0.150	
	3.785	1.608	0.608	0.161	0.136	0.134	0.142	0.139	0.143	0.141	0.150	
2222	0.497	1.145	0.145	0.292	0.279	0.278	0.282	0.279	0.282	0.282	0.304	0.275
	0.773	1.233	0.233	0.302	0.281	0.280	0.286	0.282	0.287	0.286	0.304	
	1.212	1.385	0.385	0.318	0.284	0.282	0.292	0.287	0.293	0.291	0.303	
	1.485	1.488	0.488	0.328	0.286	0.282	0.296	0.290	0.298	0.294	0.303	
	1.862	1.639	0.639	0.343	0.289	0.283	0.302	0.295	0.304	0.298	0.302	
503	0.820	1.435	0.435	0.531	0.469	0.464	0.484	0.474	0.486	0.481	0.486	0.456
	0.935	1.509	0.509	0.544	0.472	0.466	0.490	0.479	0.492	0.486	0.486	
	1.257	1.726	0.726	0.577	0.477	0.465	0.501	0.491	0.506	0.494	0.483	
	1.532	1.934	0.934	0.609	0.483	0.465	0.513	0.507	0.520	0.502	0.481	
	2.247	2.562	1.562	0.695	0.496	0.457	0.541	0.563	0.557	0.520	0.475	
1001	0.619	1.279	0.279	0.450	0.414	0.411	0.422	0.415	0.423	0.421	0.437	0.407
	0.851	1.396	0.396	0.466	0.415	0.411	0.427	0.419	0.429	0.425	0.434	
	1.092	1.534	0.534	0.489	0.422	0.415	0.438	0.429	0.441	0.434	0.436	
	1.374	1.697	0.697	0.507	0.422	0.412	0.442	0.434	0.446	0.436	0.430	
	1.750	1.943	0.943	0.539	0.427	0.410	0.453	0.448	0.459	0.443	0.427	
6255	0.195	1.069	0.069	0.354	0.346	0.346	0.348	0.346	0.348	0.348	0.376	0.346
	0.363	1.138	0.138	0.379	0.363	0.362	0.367	0.363	0.367	0.367	0.391	
	0.561	1.215	0.215	0.384	0.359	0.358	0.365	0.360	0.366	0.365	0.384	
	0.668	1.271	0.271	0.406	0.374	0.373	0.382	0.376	0.383	0.381	0.397	
	0.790	1.311	0.311	0.394	0.359	0.357	0.368	0.361	0.369	0.367	0.381

Figure 1A Error of single point intrinsic viscosity for polystyrene. Error was calculated through Eq.(25). Open circle symbols, ○, represent Solomon-Cuita Eq.(5), open squares, □, represent Solomon-Gotesman Eq.(6), open triangles, △, represent Deb-Chatterjee Eq.(7), and shadowed triangles, ▲, represent Varma Eq.(9).

Figure 1B Error of single point intrinsic viscosity for polystyrene. Error was calculated through Eq.(25). Open circle symbols, ○, represent Solomon-Cuita Eq.(5), shadowed diamonds, ◆, represent Rao-Yaseen Eq.(10), shadowed squares, ■, represent Rudin-Wagner Eq.(11), and shadowed circles, ●, represent Fikentscher Eq.(13).

Figure 2A Error of single point intrinsic viscosity for polyethylene. Error was calculated through Eq.(25). Symbols were the same as Figure 1A.

Figure 2B Error of single point intrinsic viscosity for polyethylene. Error was calculated through Eq.(25). Symbols were the same as Figure 1B.

場合に、誤差が低い傾向があったが、式(13)のみが $\eta_{sp}>1$ の場合に誤差5%程度になった。その他の式で、ポリスチレンとポリエチレンの両方で誤差が5%以下になるのは、Solomon-Cuita式(5)とSolomon-Gotesman式(6)であった。このことから、1点法としては式(5)、式(6)が適切であり、式(13)は $\eta_{sp}=1.5$ 程度のとき使用できると言えよう。

5. SEC-連続粘度計における固有粘度算出方法としての比較

検討は高温SECを使用して、低密度ポリエチレンを試料として検討した。測定条件は次の通りである。すなわち、SECには東ソー(株)製HLC-8121GPC/HTとカラムGMH-HR-H(20)HT、連続粘度計にはViscotec社の210R+型を用い、溶離液は1,2,4-trichlorobenzene(TCB, 安定剤2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenolを0.5wt%添加)とし、測定温度145℃、試料濃度2 mg/mL、注入量300 μ Lとした。試料はTable 6にまとめた。

4.の結果を踏まえ、Solomon-Cuita式(5)、Solomon-Gotesman式(6)およびFichkencher式(13)について比較した。

Figure 3およびFigure 4にLDPE176および203について、SECの溶出体積に対して、 η_{sp}/c と式(5)、(6)、(13)の結果を片対数プロットした。実線が η_{sp}/c 、白抜きの○

Table 6 Polyethylene samples for SEC-Viscometry

Code	Melt Index	Density
	g/10min	kg/m ³
176	1.0	924
203	8.03	919

Low Density PE, Petrothen, supplied from TOSOH Corporation

Figure 3 Retention volume and specific viscosity, η_{sp} , and single point intrinsic viscosity in SEC-Viscometry, LDPE176. Thick line represents η_{sp} , open circle symbols, ○, represent Solomon-Cuita Eq.(5), open squares, □, represent Solomon-Gotesman Eq.(6), and shadowed circles, ●, represent Fikentscher Eq.(13).

印が式(5)、白抜きの□が式(6)、塗りつぶした●印が式(13)である。

Figure 4 Retention volume and specific viscosity, η_{sp} , and single point intrinsic viscosity in SEC-Viscometry, LDPE203.

Symbols were the same as Figure 3.

式(13)が高い値を与えることを除くと, η_{sp}/c と一致した。したがって, SEC-連続粘度計では, η_{sp}/c を使用すれば十分である。1点法固有粘度を算出する場合でも, Solomon-Cuita式(5)を用いれば良い。またJISに規定されている式(13)は使用しない方が良い。

6. 結 語

本検討の結果では, 過去提案された様々な式の中で, Solomon-Cuita式(5), Solomon-Gotesman(6)式あるいは, Fikentscher式(13)が適切であると結論できる。式(5), (6)はRaoの指摘¹²⁾した条件 $\eta_{sp} < 0.2$ よりも緩やかなPalit¹⁹⁾の条件 $\eta_{sp} < 0.6$ であれば, 誤差5%以下で使用できる。(13)式は $\eta_{sp} < 0.6$ の範囲では誤差が大きくなり, 1.5程度の値の場合に誤差が5%以下になった。 $\eta_{sp}=1.5$ 程度になる場合に, 式(13)で計算することができる。

SEC-連続粘度計から固有粘度を算出するには, η_{sp}/c を使用すれば十分である。1点法固有粘度を算出するならば, 経験的なパラメーターの要らない, Solomon-Cuita式(5)が良いと思われる。ただし, 分析に際しては, 基本的なデータとして, 比粘度 η_{sp} と濃度 c のデータを確認しておくことが重要である。

References

- 1) Huggins, M. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942)
- 2) a) Mead, D. F.; Fuoss, R.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 277 (1942) b) Kreamer, E. O.: *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 1200 (1938)
- 3) Sakai, T.: *J. Polym. Sci.: Part A-2*, **6**, 1659 (1968)
- 4) Schluz, G. V.; Blaschke, F.: *J. Prakt. Chem.*, **158**, 130 (1941)
- 5) Martin, A. F.; Am. Chem. Soc. Meeting, Memphis (1942); discussed by Huggins, M. L., In "Cellulose and Cellulose Derivatives", Otto, E. Ed. (*High polymers*, 5), Interscience, New York, p.966-971 (1943)
- 6) Solomon, O. F.; Ciuta, I. Z.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 683 (1962)
- 7) Naar, R. Z.; Zabusk, H. H.; Heitmiller, R. F.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, S30 (1963)
- 8) Solomon, von O. F.; Gotesman, B. S.: *Makromol. Chem.*, **104**, 177 (1967)
- 9) Deb, P. C.; Chatterjee, S. R.: *Indian J. Appl. Chem.*, **31**, 121 (1968)
- 10) Deb, P. C.; Chatterjee, S. R.: *Makromol. Chem.*, **125**, 283 (1969)
- 11) Varma, T. D.; Sengupta, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1599 (1971)
- 12) Rao, M. V. R. M.; Yaseen, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2501 (1986)
- 13) Rudin, A.; Wagner, R. A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3361 (1975)
- 14) Rudin, A.; Strathdee, G. B.: *J. Paint Technol.*, **46**, 33 (1974)
- 15) Fikentscher, von H.: *Cellul. Chem.*, **13**, 58 (1931)
- 16) Khan, H. U.; Bhargava, G. S.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 803 (1980)
- 17) Hart, V. E.: *J. Polym. Sci.*, **17**, 215 (1955)
- 18) Ibrahim, von F.; Ellas, H.-G.: *Makromol. Chem.*, **76**, 1 (1964)
- 19) Palit, S. R.; Kar, I.: *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **5**, 2629 (1967)
- 20) Ackerman, L.; McGill, W. J.: *J. Polym., Sci. Polym. Chem.*, **10**, 3689 (1970)
- 21) Schulz, von G. V.; Sing, G.: *J. Prakt. Chemie.*, **161**, 11 (1943)
- 22) Schramek, W.: *Macromol. Chemie*, **17**, 19 (1969)
- 23) Nero, J. R.; Sikdar, S. K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4687 (1982)
- 24) Budtov, V. P.: *Vysokomol. Soedin*, **A9**, 2765 (1967)
- 25) Catsiff, E. H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, S37 (1963)
- 26) Gillespie, T.; Humle, M. A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2031 (1969)
- 27) Elliott, J. H.; Horowitz, H. K.; Hoodock, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2947 (1970)
- 28) Wirick, M. G.; Elliott, J. H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2867 (1973)
- 29) Bulacovschi, V.; Rusu, M.: *Acta Polym.*, **41**, 21 (1990)
- 30) Zoller, P.: In "Polymer Handbook (3rd ed.)", Brandrup, J.; Immerg, E. H. Eds., John-Wiley & Sons, New York; p IV-483 for Polystyrene, Eq. (5); p-IV-475 Eq. (1) with 7th parameter of table B1 for Polyethylene.
- 31) Our Technical Data

*

*

*

*

*