〔108〕 結晶性高分子のカラム分別における担体への沈着温度について

(1967年7月3日受理)

上出健二*・河合 徹**

要 旨 結晶性高分子をカラム分別する際、特に結晶熔点以下で分別する場合に、高分子を担体に沈着させる温度（沈着温度）が分別効果にどのように影響するかを検討した。アイソタクチックポリプロピレンをデカリン-フタル酸ジエチル系（140°C）でカラム分別した。同一分子量成分で比較すると、沈着温度が高くなるほどより良溶媒の溶液にはじめて溶解し、得られる見かけの分子量分布の幅も狭くなった。カラム分別の高分子沈着条件と同じ条件を用いて調製した、溶液から析出した結晶の熱特性と形態（morphology）を調べたところ、沈着温度が低いほど結晶は低温融解成分を含み、結晶も樹脂状晶となった。これより、少なくとも溶出温度が結晶熔点より低い場合には、担体への高分子の沈着状態の相違が沈着高分子の溶解特性、したがって分別効果を明らかに左右することが確かめられた。

1. 緒 言

結晶性高分子の分子量分別のための有力な手段の一つとしてカラム分別法があり、すでに広く利用されている。

一般にカラム分別法は分別溶解法の一つ、すなわち不活性な担体の上に沈着した高分子の溶解性の分子量依存性を利用する分別法¹⁾である。しかし高分子が担体上に分子量に関して選択的に沈着しなければ、分別効果は著しく低下することを考えると、カラム分別法では分別溶解がその分別原理であるとは単純には速断できず、むしろ分別沈殿（カラム担体への高分子の沈着）と分別溶解（担体上の高分子の溶出）の複合型とみなすべきであろう。

結晶性高分子、とくにポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレンなどをカラム分別する場合、高分子をカラム担体に沈着させる条件が分別の成否を左右する²⁾。この場合一般には高温の高分子溶液を1昼夜かけて室温にまで徐冷して沈殿を析出させる。結晶性高分子溶液を溶解温度以下に保つと結晶が沈殿するが、沈殿の生成温度は結晶の溶解温度よりも低温であるから、特別に結晶化を阻止する沈殿剤（たとえば、ポリエチレングリコール）が添加されていないかぎり、溶液を徐冷する際に無定形沈殿（ゲル）が生成するのは非常にまれである。したがって、高分子物が担体へ沈着する際の分子量に関しての選択性は液-液分離の分別理論に支配されるのではなく、結晶化による分別³⁾の原理に基くのであろう。

現在までのカラム分別に関する研究は担体上における高分子の沈着状態をたんに分子量に関しての選択沈着か

どうかという点においてのみ問題としている。しかも、高分子溶液の温度を徐々に低下させることによって担体上に高分子を沈着させる方法を選択沈着と称しているにすぎず、分子量の相違により選択的に担体上に沈着している状態を実験的に検討した例は、著者らの知るかぎりでは、まだない。担体粒子と担体粒子との間隙に高分子が沈殿する場合も多いから、担体粒子上に分子量を異にする多重層を作って沈着すると仮定するモデルは、モデルとしても単純すぎるという批判もある⁴⁾。

高分子結晶を担体上に沈着させた後溶出する場合、少なくとも溶出温度が結晶の熔点以下であるならば、結晶の微細構造が分別効果を左右するであろう。熔点以上で分別すれば沈着高分子の微細構造の相違が分別効果に影響することはかなりの程度避けられるかもしれないが^{*1}、溶融高分子が担体のすきまから流れ出したり、分別過程で分子量の崩壊が起こったりするため、得られる分別効果は熔点以下の分別と比較してそれほど良くならない例が多い。以上の理由のために、結晶性高分子はその熔点以下の抽出温度でカラム分別される場合が多い。一例として結晶熔点以下の溶出温度でカラム分別されたアイソタクチックポリプロピレンの分別条件を Table 1 にまとめて示す。

担体上の結晶の微細構造は高分子が担体へ沈着する条件（特に沈着温度）によって決定される。したがって、結晶性高分子をカラム分別する場合には高分子のカラム担体への沈着温度について十分考慮しなければならない。そこで、本論文では高分子を担体上へ沈着させる温度がカラム分別において果す役割について検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

*1 溶出温度が結晶熔点以上の場合でも、結晶の微細構造の違いが、熔点以上で結晶が無定形相になってから後もある程度維持されている可能性がある。

* 旭化成工業株式会社繊維研究所(大阪府高槻市八丁畷町)

** 東京工業大学工学部高分子工学科(東京都目黒区大岡山2の12の1)

Table 1. Conditions of column fractionation of isotactic polypropylene appearing in literatures in which the temperature of fractionation is below melting point.

Reporter (Year)	Solvent/Non-solvent mixture	Temperature (°C)	Method
Wijga-Schooten et al. (1960~1961) ^{5),6)}	Kerosene / Diethylene glycol monobutylether	150	Column extraction
Davis-Tobias (1962) ⁷⁾	Xylene / Poly(ethylene glycol)	134	Extraction of coacervate
Shyluk (1962) ⁸⁾	Kerosene / Ethylene glycol(10 %) in 2-butoxyethanol	156	Column extraction
Redlick et al. (1963) ⁹⁾	Tetralin / Poly(ethylene glycol)	140	Coacervation
Mandelson (1963) ¹⁰⁾	Tetralin / Diethylphthalate	155~178	Column extraction
Kamide et al. (1965) ¹¹⁾	Decalin / Diethylphthalate	140~145	Column extraction

沸とう *n*-ヘプタン抽出残 98.5% の市販級アイソタクチックポリプロピレン (135°C デカリン溶液の溶液粘度 $[\eta]=1.26$) を試料とした。

2.2 カラム分別

Davis-Tobias⁷⁾ の装置に類似のカラム分別装置を試作した。装置の寸法は次のとおりである。カラム内径: 3 cmφ, カラム有効長: 50 cm, 温度制御: 油循環方式。

0.5 g の粉末状試料をデカリン-フタル酸ジエチル (25°C における体積比 55:45) の混合液 73 ml に 140°C で窒素ガスふんい気下で溶解した。ついで、100~150 メッシュの大きさのセライトを充てんしてあるカラムに溶液を流入させた。なお、カラム中のセライトはあらかじめ 140°C のデカリン-フタル酸ジエチル (体積比 55:45) 混合液で十分満しておいた。混合液を高分子溶液で完全に置換してから、カラムを 5°C/min の冷却速度でおのおの i) 室温 (24°C), ii) 53°C, iii) 62°C にまで冷却し、15 hr 所定温度に維持した。62°C で 15 hr 静置すると、溶液中の高分子の 97% 以上が結晶析出し、この点では室温結晶化の場合とほとんど同様である。このようにして高分子をセライト上に沈着させた後、混合組成を変えた一連のデカリン-フタル酸ジエチル混合液 (140°C) 各 250 ml で順次抽出した。溶出液 (250 ml) は 25 分間でカラムを通過させた。高分子の分子量低下を防ぐため、分別は窒素ガスふんい気下で行ない、溶出液に 2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (商品名アイオール) を抗酸化剤として溶媒に対して 500 ppm 添加した。溶出液を室温にまで冷却後大量のメタノールを添加して高分子を完全に沈殿させ、沈殿をろ過後付着しているフタル酸ジメチルをあらかじめ *p*-キシレンで置換し、メタノールで洗浄、ついで真空乾燥した。

分別物のデカリン溶液中での粘度は改良ウベローデ型粘度計を利用して窒素ガスふんい気下で測定した。¹²⁾ 得られた溶液粘度を Kinsinger-Hughes の粘度式¹³⁾ :

$$[\eta]=1.10 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.80}$$

に代入して粘度平均分子量 $\bar{M}_w$ を決定した。

2.3 溶液から析出した結晶の調製

担体としてのセライト上に沈着している高分子の結晶状態は直接観察できないため、カラム分別の沈着と全く同一の条件でセライトを含まない溶液から結晶を析出させた。このようにして得られた溶液から析出した結晶の核発生様式がカラム中のセライト上に析出した結晶のそれと多少異なる可能性があるが、結晶全体の morphology には本質的な差はないと思われる。

溶液から析出した結晶は原則としてその結晶化温度で口過した。場合によってはいったん室温にまで冷却後口過した。室温に冷却する際に発生したわずかの結晶は所定の結晶化温度において生成した結晶とは明らかに区別できた。析出した結晶を含む溶液の一部は 2.5 に述べる電子顕微鏡による観察に利用した。なお、X 線写真によると、溶液から析出した結晶は単斜晶系の結晶であった。

2.4 溶液から析出した結晶の融解挙動

2.4.1 結晶の溶解温度

析出した結晶を含む溶液を試験管に封入し、4~6°C/min の速度で昇温して結晶が完溶する温度を目測した。同時に析出した結晶を含む溶液約 10 mg を耐圧 (7 lb/in²) 用特殊試料容器 (Perkin-Elmer 社製) につめ、Perkin-Elmer 社製 Differential Scanning Calorimeter DSC-1 型を利用して、昇温速度 5°C/min の条件下で溶解温度を測定した。

2.4.2 結晶の融解挙動

上記の DSC-1 形を利用して、溶液から析出した結晶 (粉末状) の融解挙動を解析し、生成条件の差によって結晶の微細構造が異なるかどうかを調べた。

2.5 溶液から析出した結晶の morphology

析出した結晶を含む溶液を口過し、口別された沈殿の

表面がまだ母液でぬれている内にキシレンで洗浄した。ついでキシレン中で結晶をけん濁させた状態で超音波処理 (28 kc) し、日本電子株式会社製電子顕微鏡 JEM 150 で検鏡した。

3. 実験結果と考察

室温にまで冷却して析出させた結晶^{*2}はデカリン-フタル酸ジエチル (体積比, 55:45) 混合溶媒中で約 120°C (観察法では 122.7°C, DSC 法では 118.2°C) で完溶した。完溶温度は結晶の生成条件にあまり影響されなかった。これは、結晶の析出開始温度は最終沈着温度に無関係にはほぼ一定であることを考えれば当然である。

溶出液中のデカリン組成を溶媒力の目安にとり、デカリン組成とその溶媒組成で溶出する高分子の全沈着量に対する割合との関係を Fig. 1 に示す。同一分子量と比較すると、沈着温度が高くなると、より良溶媒でなければ溶解しなくなる。すなわち、同一溶媒組成の溶出液で溶出する高分子量は沈着温度が高いほど少なくなる。

デカリン組成とその溶媒組成で溶出する高分子の分子量 ($[\eta]$ で表示) との関係を Fig. 2 に示す。より高温で沈着した高分子は、同一溶媒組成の溶出液にはより低分子量区分しか溶解しない。

Fig. 1. Plots of the mass fraction extracted by a given eluant as a function of the composition of eluant.

^{*2} 結晶析出は 62°C 以上で起こるから、溶液が所定温度に達する以前にかなりの量の結晶が析出している。したがって等温結晶化物ではない。

Fig. 2. Plots of the intrinsic viscosity of the eluant solubles against the eluant composition.
○: 24°C, △: 53°C, ●: 62°C

Fig. 3. Apparent molecular weight distribution obtained by the column extraction method.
●: 24°C, △: 53°C, ○: 62°C
Temperature of loading was shown in the figure.

このように、分別操作が少なくとも溶液結晶の融点以下で行なわれるときは、結晶化温度 (沈着温度) が分別にかなり著しく影響する。分別の結果、得られた積分分子量分布曲線を Fig. 3 に示す。結晶化温度が高くなる

Table 2. Melting temperature and heat of fusion of solution-grown crystal.

Loading temperature (°C)	Melting temperature (°C)					Heat of fusion (cal/g)
	$T_{m1}^{a)}$	T_{m2}'	T_{m2}''	$T_{m2}^{b)}$	$T_{m3}^{c)}$	
24	119.1	140.1	147.1	163.7	169.6	21.3
62	124.0	—	—	164.0	169.2	22.3

a) : The temperature of onset of melting

b) : The temperature at which melting velocity reaches maximum

c) : The temperature at which the trace of crystallite melt

につれて、見かけの分布の幅が狭くなる傾向がある。

溶液から析出した結晶の融解曲線を Fig. 4, Fig. 5 に示す。室温 (24°C) まで冷却して生成した結晶は低温側に融解するピークを二つ (T_{m2}' および T_{m2}'') もつのに対し、62°C 沈着物は低温融解ピークをもたない。融解開始温度 T_{m1} 、低温融解ピーク温度 T_{m2}' , T_{m2}'' , 主ピーク温度 T_{m2} , 完全融解温度 T_{m3} を Table 2 に示す。 T_{m1} は 62°C 沈着物が 24°C 沈着物よりも約 5°C 高

い。既報¹⁴⁾ で述べたように、低温融解ピークはポリプロピレン結晶の熱処理によっても発生するが、この場合はむしろ低温で生成した結晶の完全度が低いためであろう。融解熱 (結晶化度に定性的に比例する。Table 2 参照) も 62°C 沈着物が 24°C 沈着物よりもやや大きい。

結局、62°C 沈着物の結晶はより規則的で、結晶化度も高い。これに対し、24°C 沈着物の結晶は低温で融解する成分 (おそらくは 62°C 以下で生成した結晶に原因)

を含む。溶液から生成した結晶は結晶化温度に関係なく折りたたみ構造からなると考えられるが、融点 (T_{m2} , T_{m3}) は結晶化条件によって差がないことから、ラメラの平均的な厚さは結晶化条件によって明確には変化しないようである。

結晶化条件を異にする試料の電子顕微鏡写真を Fig. 6, Fig. 7 に示す。24°C 沈着物は主として dendrite (樹脂状結晶), 62°C 沈着物は、かなり緻密な板状結晶 (多層結晶) の密な集合体である。このように、24°C 沈着物は比較的疎な凝集状態にあるのに対し、62°C 沈着物は比較的密な凝集状態にある。ラメラの厚さなどの他に結晶の巨視的な凝集状態が溶解特性 (Fig. 1 参照) に関係しているようである。また個々の結晶の規則性と結晶の凝集状態は互に関連性があるかもしれない。

高分子が溶液から無定形相の状態で析出する場合には高分子量区分が選択的に析出することが理論的、実験的に確かめられている。しかし、結晶相が析出する場合には事情が異なり、常に高分子量区分が最初に析出するとは限らない。このことを明らかにするために、130°C で調製された 0.1% キシレン溶液を 75°C に長時間静置し、静置時間 (結晶化時間) とその時間までに析出した結晶化物^{*3} の固有粘度 (デカリン溶液, 135°C) を測定した (Fig. 8)。ここで用いた試料 (2 種) はカラム分別に利用したものとは多少異なる。アイソタクチックポリプロピレンが溶液から結晶析出す

*3 結晶の溶液からの分離は、結晶化温度 75°C で行なった。

Rising rate of temperature 5°C/min

Fig. 4. DSC diagram of 24°C solution grown crystals.

Rising rate of temperature 5°C/min

Fig. 5. DSC diagram of 62°C solution grown crystals.

Fig. 6. Electron microscopic photograph of the solution-crystals grown at 24°C.

Fig. 7. Electron microscopic photograph of the solution-crystals grown at 62°C.

る場合、最初低分子量成分が析出し、ついで高分子量成分が析出し、長時間側で析出物の分子量が減少した。ポリエチレンの場合にはこれと全く逆に高分子量成分が先に析出し^{3), 15), 16)}、場合により長時間側で結晶相の平均分子量が増大する³⁾。低分子量成分が最初析出するのは結晶化において拡散速度の分子量依存性が律速であることを暗示している。しかし、拡散過程は長時間側ほど律速的になると思われるので、長時間側の分子量低下は説明できない。また、試料にわずかの立体規則性度の分布があるとしても、分子量が大きいほど立体規則性度はよい

Fig. 8. Change in intrinsic viscosity of the polymers, which crystallized within a given time.

と思われるから、この影響では高分子量成分が先に沈殿するはずである。カラム分別の場合には、通常の溶液からの結晶化の実験に利用される溶液濃度よりもはるかに高いから、分子内核生成以外に分子間からのみ合いに原因する分子間核生成が無視できない。いずれにしても、高分子量成分ほど結晶核を形成しやすいとは速断できない。したがって、この場合セライトに沈着する過程が分子量分別により有効に働いているとはいえない。分子量均一の場合、結晶化温度が高いほど溶解温度が高くなるのは当然であるが、溶解あるいは融解自身が時間に依存するから、カラム分別の場合にはかなり複雑である。

4. 結 論

結晶性高分子溶液を冷却すると、無定形相の高分子が担体上に沈着するのはまれで、一般には結晶相となって沈着する。また、担体への沈着温度が異なると、高分子の沈着状態が微視的にも巨視的にも異なる。したがって、少なくとも溶出温度が結晶融点より低い場合には沈着状態の相違が沈着高分子の溶解特性については分別効果を明らかに左右する。融点以下で結晶性高分子をカラム分別する場合、分別効果をなるべくよくするためには、より低温で結晶化させて、粗な結晶を沈着するのが有効である。

付 記： 本論文の発表を許可された旭化成工業株式会社繊維研究所長諏訪博久理事に感謝する。研究の実施にあたりご援助下さった研究グループの諸氏および東京工業大学高分子工学教室松元孝子氏にお礼申上げる。

文 献

- 1) たとえば、大柳康治：「高分子工学講座」，第4巻（上），（1967）地人書館
- 2) S. E. Kenyon, I. O. Salyer: *J. Polymer Sci.*,

- 43, 427 (1960)
- 3) T. Kawai, A. Keller: *J. Polymer Sci.*, **B2**, 333 (1964)
- 4) R. M. Screatton: "Newer Methods of Polymer Characterization," Chapter XI, Interscience Pub. (1964)
- 5) P. W. O. Wijga, J. van Schooten, J. Boerma: *Makromol. Chem.*, **36**, 115 (1960)
- 6) J. van Schooten, P. W. O. Wijga: *Makromol. Chem.*, **43**, 23 (1961)
- 7) T. Davis, R. Tobias: *J. Polymer Sci.*, **50**, 227 (1962)
- 8) S. Shyluk: *J. Polymer Sci.*, **62**, 317 (1962)
- 9) O. Redlick, A. L. Jacobson, W. H. McFadden: *J. Polymer Sci.*, **A1**, 393 (1963)
- 10) R. A. Mandelson: *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2361 (1963)
- 11) 上出健二, 稲本義彦, 大野邦夫: 高化, **22**, 597 (1965)
- 12) 上出健二: 高化, **21**, 152 (1964)
- 13) J. B. Kinsinger, R. E. Hughes: *J. Phys. Chem.*, **63**, 2002 (1959)
- 14) 上出健二, 真田昌彦: 高化, **24**, 662 (1967)
- 15) 浜 智彦, 河合 徹, 前田弘邦: *Rep. Progress Polymer Phys. Japan*, **9**, 149 (1966)
- 16) T. Kawai: *Makromol. Chem.*, **102**, 125 (1967)

Effect of Deposition Temperature of Polymer on Column Fractionation of Semi-Crystalline Polymer

By Kenji Kamide* and Toru Kawai**

This paper intends to make clear the role of the deposition temperature of polymer in the column fractionation of isotactic polypropylene, when the temperature of extraction is below the melting temperature. Since the crystallizable polymer deposits on the sand in the form of crystals, the conditions of the deposition of polymer should be quite different from those of amorphous polymer-solvent system. Moreover, the fine structure of the deposited crystals may depend to the great extent on the deposition temperature. These theoretical predictions were confirmed by the experiments. Isotactic polypropylene was dissolved in decalin-diethylphthalate (55 : 45, in volume) mixture at 140°C and then deposited on celite at temperatures, 24, 53 and 62°C, respectively. The polymer-loaded celite was extracted successively with the mixture of decalin-diethylphthalate at 140°C. Comparing at a given composition of the mixtures, the solubility increased with lowering the temperature of loading. Apparent breadth of the molecular weight distribution which was determined from the column extraction method described above, increased with rising the temperature of deposition. Thermal analysis on the solution-grown crystals, which were prepared in similar manner to that of column fractionation, indicated that 24°C-grown crystal had fractions which melt at lower temperature than that of 62°C-grown crystal. The electron microscopic photographs revealed that 24°C-grown crystal was of dendritic form and 62°C-grown crystal was more compact aggregate of single crystals than the former. It was thus experimentally shown that the regularities and the macroscopic features of the aggregated crystals play a predominant role in determining the solubility characteristics in the column fractionation.

* Textile Research Laboratory, Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (Ama, Takatsuki, Osaka)

** Department of Polymer Technology, Tokyo Institute of Technology (Ohokayama, Meguro-ku, Tokyo).