ポリエーテルの分子量分布とジオール分布^{*1}

(昭和40年4月5日受理)

佐藤 進・安田 稔・杉木博照・越村雅充^{*2}

ウレタンフォーム用ポリエーテルはグリセリンにプロピレンオキシドを付加反応してつくられるが、反応の形式上分子量の分布とジオールの発生がみられる。本報はこの点を検討するため溶剤分別による分子量分布と OHV 測定分子量およびエブリオメーター分子量からジオールおよびトリオールの分布を検討した。

結果は次の通りである。

1. 分子量分布はポアソン分布よりせまい。
 2. 副生ジオール、不飽和物は分別試料の全体に分布している。
 3. 分子量分布図は分析方法でも変化するので手法も考慮する必要がある。
 4. ジオールの多い試料と少ない試料では次の点で異なる。
 - a. OHV による分布図は大体似ているが、エブリオメーターによる分布図は平均分子量だけ山の位置がずれるし、分布の幅もジオールの多い方が広い。
 - b. ジオールの多い試料の分別試料のうちには、分子量、不飽和度、収量で異常な値を示す試料が存在する。
- 以上の結果の他に、低分子量ポリエーテルの分布図等を付記した。

1 緒 言

ウレタンフォーム用ポリエーテルの研究(第1報)において¹⁾アルキレンオキシド付加反応における過剰率と不飽和結合を検討し、その発生機構を明確にした。アルキレンオキシドの付加反応は当然相当の分子量分布を示すことが考えられるので、本報においてはこの分布の姿を解明しようところみだ。通常ウレタンフォーム用に使用されるポリエーテルはグリセリンを開始剤とする3官能ポリエーテルが大部分であるので、この3官能ポリエーテル中に存在するジオールとトリオールの分布の状態を検討することを主目的とした。使用試料は E-9 (OHV 56.2, 過剰率 9%) のものと E-31 (OHV 56.4, 過剰率 31%) の2種の見かけ分子量 3000 のものの分布検討を主体に、分子量 400 程度のものの分布もしらべた。E-9 と E-31 の2種をとったのは E-9 がジオール含量が少ないので、ジオールの多少による分布への影響をみるためである。なお両試料の分析値は粘度に多少のちがいがあ以外、化学分析値はほとんど等しいものである^{*3}。

2 実 験

2.1 分子量分布

分子量分布を求める方法はいろいろある。最近、カラムクロマト分別法でポリプロピレングリコールを分別した例もある²⁾。本報ではいろいろところみだが、溶剤分別法を主体にして分別結果を検討し、分子蒸留による低分子量ポリエーテルの分別結果も付記した。

2.1.1 溶剤分別法 溶剤分別法としては E-9 と E-31 ポリエーテルについて、カウンターカレント装置を使用する方法と分液

漏斗で分別する方法を比較検討した。分別した試料の分析には末端水酸基測定による化学的方法と赤外スペクトルによる方法の2方法を採用した。

1) 溶剤の選択 分別に使用する溶剤にはシクロヘキサン-メタノール水の組合せをえらび、表1、表2の結果から 75 vol% のメタノール水が分別温度 34~35°C で最もよいことをたしかめた。

表1 メタノール濃度と分離の関係
(MW 3000 トリオール 30 g/ヘキサン 50 ml + メタノール水 50 ml)

メタノール vol%	80	75	70
上層中のトリオール (yg)	5.0	27.8	28.5
下層中のトリオール (xg)	15.3	2.2	1.5
中間層	9.7	0	0
分配係数 $K=y/x$	—	12.6	19.5

表2 溶質濃度と分配係数

トリオール濃度 (g/ml)	0.01	0.10	0.20	0.30
メタノール濃度 (vol%)				
75	0.6	1.49	3.97	9.28
76	—	0.44	中間層有	中間層有
77	—	0.21	中間層有	中間層有

参考までにジオールのシクロヘキサン-75% メタノール水への分配係数を示すと表3のようになる。

表3 ジオールの分配係数

(15 g ジオール/50 ml シクロヘキサン+75 vol% メタノール水)				
ジオール	分子量 700	1000	2000	3000
分配係数	0.032	0.065	1.93	5.93

2) カウンターカレント法 グリセリン型ポリエーテルとして E-9 試料を、後述する分液漏斗法による分別との比較実験用に使用した。

装置は柴田化学機械(株)製の自動式向流分配装置 CD-100 型(平衡管 100 本)を使用した。操作方法はポリエーテルのサンプル量を多くするため、常法とことなった点があるのでこの点について説明しておく。

1. 操作温度 34~35°C
2. 溶剤系 シクロヘキサン-メタノール水 (75 容量%)
3. 振とう条件 振とう 2 分, 分離 15 分, 停止 15 秒

*1 この報文を「ウレタンフォーム用ポリエーテルの研究(第2報)」とする。

*2 Susumu SATO, Minoru YASUDA, Hiroteru SUGIKI, Masamitsu KOSHIMURA 日本油脂株式会社油脂研究所：尼崎市大浜町。

1) 工化誌投稿中

*3 以下二つの試料は E-9, E-31 で表現する。

2) R. J. Morris Jr., H. E. Persinger *J. Polymer Sci.*, A 1, 1041 (1963).

4. 操作方法

a シクロヘキサンと 75 vol% メタノール水を分液漏斗でよくふり、静置分離後下層のメタノール水をはじめの 9 本をのぞいた 91 本の平衡管に分注する。上層液は自動分配操作における自動補給用上層液として使用する。

b 試料 60 g をシクロヘキサン 100 ml と メタノール水 100 ml に溶解し、分液漏斗でよくふり静置分離後、下層部分を初めの 9 本に分注する。上層液は分配振とうごとに 10 本目の分配管から入れてゆく。

c 9 回の振とうが終り b の上層部が分配平衡管中に入る。

d 10 回目の振とうから自動振とうによって分配操作が行なわれる。

e 100 回の振とうで 100 本の平衡管が充滿したら自動補給用上層液の供給を中止し、さらに振とうをつづける。

f 100 本目の平衡管から出た上層液は自動的にフラクションコレクターで分別採取される。

g 100 本のヘキサン液がフラクションコレクターに、100 本のメタノール液が平衡管中にのこって分配操作は終る。

h 溶剤を真空下で蒸発し、分析可能な程度まで試料をまとめる。

i 後述する赤外スペクトルによる末端水酸基の測定をする。

3) 分液漏斗法 大量のサンプルをうる目的で分液漏斗を使用して分配を行なった。方法の詳細図は文献⁹⁾を参照されたい。

簡単に方法をのべると次のようになる。試料は E-9 と E-31 の 2 種ポリエーテルについて同時に分配操作を行なった。

1. 操作温度 34~36°C

2. 溶剤系 シクロヘキサンと 75 vol% メタノール水

3. 1 l 分液漏斗を各試料ごとに 20 本とり、E-31 試料には No. 1~20, E-9 試料に No. 21~40 のナンバーを付する。

4. 操作方法

a 試料 210 g をシクロヘキサン 350 ml と メタノール 350 ml に溶解振とうする。静置分離後 1 本目に上層ヘキサン層を、2 本目に下層メタノール液を入れる。

b シクロヘキサンとメタノール水をよくふり平衡にしたもののシクロヘキサン層を 2 本目から 350 ml ずつ 19 本に分注する。

c 1 本目に b の下層メタノール液を入れる。

d 1 本目と 2 本目の分液漏斗を振とうし、静置分離後、それぞれ下層を次のナンバーの分液漏斗にうつす。1 本目には新しいメタノール液が補給される。

e かくして試料ごとに 20 本全部にメタノール水とシクロヘキサンが充滿したところで分配操作がおわる。

f 20 本の溶剤をそれぞれ真空蒸発して 20 個の試料をうる。

g 末端水酸基を化学的にピリジン無水醋酸法で測定する⁴⁾。

2.1.2 赤外スペクトルによる OH 基の測定 カウンターカレントで分別した試料は出来るだけ多くの分別試料を分析するため赤外吸収スペクトルによった。文献^{5,6)}の方法にしたがったが、溶剤を 4 塩化炭素でなく 4 塩化エチレンを使用したので、この関

係についてのべる。

1) 溶剤の選定 四塩化炭素は揮発度が大きく分析誤差を生じやすいので、2.88 μ の OH 基に妨害吸収のない四塩化エチレンを使用した。揮発損失の程度を示すと表 4 のようになる。

表 4 溶剤の揮発損失

場 所	実験室内 (23°C)		赤外室 (22°C)		22°C 蒸気圧 (mmHg)
	1	5	1	5	
放置時間 (min)					
四塩化炭素 (mg/cm ²)	1.1	3.7	2.0	4.3	90
四塩化エチレン	0.2	0.7	0.3	1.1	15

2) 吸光度 D と OH 濃度 C の関係 吸光度と OH 基の関係は Lambert-Beer の法則により、直線関係にあることが必要である。赤外チャートの 25~60% の透過度においてこの関係を四塩化エチレン溶液で測定した結果が図 1 であり、十分直線関係になりたっている。単品 (分子量 400 から 5000 までのトリオールおよび分子量 700 から 3000 までのジオール) と混合物 (ジオールとトリオールの混合物) で係数が多少異なり、系統的な誤差が生じたかと思われるが、平均係数を使用して測定することにした。

単 品 $C_{OH}=0.55 D$

混合物 $C_{OH}=0.53 D$

平 均 $C_{OH}=0.54 D$ $OHV=0.54 D \times 5.61 \times 100 / \text{試料濃度 } \%$

図 1 OH 濃度と吸光度の関係

△——△: 混合ポリエーテル, x---x: 単品ポリエーテル

2.1.3 分子蒸留 低い分子量のポリエーテルは溶剤分別でなくとも分子蒸留することによっても分別できる。もともと分子蒸留の精留効果はよいものではないが、比較的簡単に低分子量物の分布をしらべるにはこの方法がすぐれている。本実験に用いたのは Consolidated Corp. 製 CMS-5 型遠心薄膜蒸留機で、一定温度で回転する薄膜面を通して留分をうるものである。各温度ごとの留分はそれぞれ化学的分析法によって末端の OH 基を測定して分布をしらべた。

2.2 ジオール測定法

ジオール測定法として、著者の属する研究所で行なわれた方法としてはカラムクロマトグラフ法、薄層クロマトグラフ法、濁度滴定法、エブリオメーター法がある。このうち薄層クロマトグラフ法が精度よく、シリカゲルとクロロホルム、アセトンの組合せで、5% 以下のジオール含量のトリオールも分析可能であるが、本報告の実験中には完成していなかったため、エブリオメーター法による沸点上昇度からの分子量と末端 OH 基からの分子量からジオールを計算することにした。

3) 日本化学会編, “実験化学講座基礎技術 II”, p. 306.

4) “油脂分析試験法” 理化学院

5) E. A. Burns, R. F. Muraca, *Anal. Chem.*, 31, 397 (1959).

6) C. L. Hilton *ibid.*, 31, 1610 (1959).

最近、文献⁷⁾にエブリオメーターで分子量が正確に測定できる報告もあるが、著者の使用したエブリオメーター装置は精度がわるく、希薄溶液での誤差が大きく、データがえられにくかったが、本実験の目的には十分参考になりうる方法をえたので、その方法をのべる。

エブリオメーターの溶剤としてはベンゼンを使用する。ベンゼンは特級試薬を濃硫酸で洗浄し、次に水洗、塩化カルシウム脱水、金属ナトリウム脱水、金属ナトリウム沸石による蒸留によって精製して使用した。

測定試料は 120°C、5 mmHg で 1 時間脱水すると水分が約 0.02 % になり、大体一定したので水分による分子量補正は行なわなかった。エブリオメーターによる分子量測定は次式による。

$$M \times \Delta\mu V / W = K$$

M : 分子量, $\Delta\mu V$: 沸点上昇を電圧で表示, W : サンプル濃度 g/ml, K : エブリオメーター常数

まず、0.003 g/ml ~ 0.025 g/ml の範囲で測定したが、ばらつきが大きく、とくにうすい溶液ではわずかな電圧変化で数千の分子量変化となり、データに信頼性がもてなかったので、希薄溶液理論からははずれるが相対的なデータを用いて濃厚溶液で測定することにした。方法は次のようになる。

1. 0.1 g/ml と 0.05 g/ml の 2 点で測定する。データを A および B とする。
2. 一連の実験における試料数を n として n 回の測定をする。合計 $2n$ 個のデータから濃度に対する沸点上昇度の平均勾配をしらべる。

$$(\sum A_i/n - \sum B_i/n)/(0.1 - 0.05) = k$$

すなわち A_i の全平均値と B_i の全平均値をむすんだ直線の勾配 k を求めたのであるが、これは A のばらつきと B のばらつきのため、直線の勾配をたえず変化させると、そのために濃度 0 に外そうした時、 $\Delta\mu V/W \rightarrow 0$ の値が k の変化で異常な値になることをふせぐためである。

3. 2 個のデータの平均 $(A_1 + B_1)/2$ の値を 0.075 g/ml の点から勾配 k にしたがって直線をひき、 $\Delta\mu V/W \rightarrow 0$ をもとめる。
4. 標準物質として、しょう脳を使用しエブリオ常数 K を求める。
5. 試料は 2 回以上測定を行ない、大体一致したデータがえられるまで実験をくりかえす。

この方法で次の試料を測定し表 5 と図 2 の結果をえた。

図 2 からモル数と沸点上昇度の関係は直線関係にある。E-31 の沸点上昇度からジオール含量を求めると、E-31 は D-2000 として約 30% のジオールを含有する。

一方、第 1 報¹⁾の結果から過剰率よりジオールが計算される。

$$\text{ジオールモル}\% = \{(xE)/(200 + xE)\} \times 100 = 31.7\%$$

x : アルコール官能基数, E : 過剰率

表 5 分子量の測定

試料	E 9	E31	E9+ D-2000 10%	E9+ D-2000 20%	ジオール分 子量 2000 (D-2000)
$\Delta\mu V/W \rightarrow 0$	748	870	832	900	1466
分子量 ¹⁾	3726	3203	3350	3097	1901
モル数 mol/kg ²⁾	0.347	(0.370)	0.362	0.377	0.500
D-2000 mol% ²⁾	11.8	(30)	23.8	34.8	100

1) 分子量は $K=2.7870 \times 10^4$ から計算したもので相対的の意味をもつ。

2) トリオール分子量 3000, ジオール分子量 2000 と仮定して計算

図 2 モル数と沸点上昇度の関係

×—×: D-2000, 100% の点をプロットした場合, Δ—Δ: D-2000, 100% の点を含み拡大図の場合, Δ: 図から求めた E-31 の点

E-31 は過剰率からジオールを求めると 31.7% である。相対的な分子量を目的にしているエブリオメーター法から計算されたジオール含量は 30% でよく一致している。

したがって以上の結果から、本報におけるジオールの測定方法としては、エブリオメーター法を採用し、相対的にジオール%を求めても十分価値あるデータがえられると判断した。

3 実験結果および考察

3.1 低分子量ポリエーテルの分子量分布

プロピレングリコールおよびトリメチロールプロパンにプロピレンオキシドを付加反応させて分子量 400 にしたものを、分子蒸留により分子量分布を求めた。その結果は図 3 に示す。図 3 の分子量分布はポアソン分布⁸⁾よりせまい分布を示すが、一般のアルキレンオキシド付加反応に共通した段階的反應による分子量分布の形を示している。付加反応物は分子量のきわめて大きいものや、プロピレンオキシドの付加していない原料アルコールも存在しない、せまい分布といえる。

3.2 グリセリン型ポリエーテル (分子量 3000) の分子量分布

過剰率 9% (E-9) と過剰率 31% (E-31) のグリセリン型分子量 3000 ポリエーテルの分子量分布を比較するため、E-9 についてはカウンターカレント法と分液漏斗法、E-31 については分液漏斗法によって分布をしらべた。その結果を図 4 に示す。

図 3 低分子量ポリエーテルの分子量分布

Δ—Δ: トリメチロール型ポリエーテル分布, Δ---Δ: トリメチロール型ポアソン分布, ×—×: プロピレングリコール型ポリエーテル分布, ×---×: プロピレングリコール型ポアソン分布

7) A. J. Habik, *J. Polymer Sci.*, A 1, 2213 (1963).

8) P. L. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1561 (1940).

図4 溶剤分別法による分子量分布

×—×: E-31 (No. 1~20) 分液漏斗法, Δ—Δ: E-9 (No. 21~40) 分液漏斗法, ○—○: E-9 カウンターカレント法, ---: ポアソン分布

これらのデータから次のことがわかる。

1. E-31 と E-9 の分布は E-9 の方がややせまく思われるが、とくに有意差のあるほどの大きな差ではない。
2. カウンターカレント法と分液漏斗法を比較すると相対的に分布がずれている。おそらく OH 基測定による化学的方法と赤外スペクトル法の間に系統的誤差が発生したものと考えられる。
3. 分別の効果の点では、100 本の分配管を使用したカウンターカレント法も 20 本の分液漏斗を使用した分液漏斗法も差異がない。カウンターカレント法は分離が十分行なわれても測定サンプル量の関係から分別留分を合算するため、効果が出ないと考えられる。微量試料による分子量測定法がない限り、分液漏斗法によった方が有利な点が多い。
4. ポアソン分布に比較すると分布はややせまい。しかし、低分子量ポリエーテルにくらべれば、ポアソン分布により近くなっている。
5. 高分子量側はポアソン分布とほとんど似ており、低分子量側でせまい。せまい原因として溶剤分別効果が低分子量で悪いことも考えられるが、カウンターカレント法でも同様の傾向がみられるところから、おそらく実験結果のような分布を示すものと思われる。

3.3 ジオール分布

本実験に使用したトリオールは第1報にのべたように、この中にジオールと考えられる成分が相当量存在することが明白である。このジオールがトリオール中にどのように分布しているかということが一つの問題点である。この点に関して以下の実験を行なった。すなわち、分液漏斗で分別された試料についてエブリオメーターにより分子量を測定し、この分子量と化学的に測定した末端 OH 基の数からの分子量との比較からジオール%を計算した。

表6, 図5にその結果を示す。図5から次のことがわかる。

1. OHV による分子量とエブリオメーター法による分子量は当然異なるが、Σ38, Σ8, No. 15 試料は異状な分子量を示す。
2. この異状な分子量を示す点は重量% (分別試料の収量) も少ないし、不飽和結合も大きい。
3. No. 15 の異状点は E-31 に存在し、E-9 にないので過剰率の差が主原因と考えられる。第1報にのべたように過剰率の主原因は反応初期に存在するグリセリン以外のジオール要因であっ

表6 エブリオメーターによる分子量とトリオール%の計算

サンプル	Lot No.	重量 (%)	OHV 分子量	エブリオ分子量	換算分子量	トリオール (%)	C=C
E 310	Σ 8	7.4	3700	2993	2920	38.0	0.077
	Σ 10	9.9	3440	3369	3290	86	0.025
	11	6.9	3290	2876	2800	58	0.028
	12	8.3	3160	2952	2880	72	0.032
	13	11.6	3090	3034	2960	88	0.029
	14	12.3	3000	2694	2630	63	0.026
	15	6.8	2870	2207	2160	25	0.052
	16	12.5	2850	2637	2570	70	0.039
	17	11.9	2760	2560	2500	73	0.032
	18	8.8	2720	2414	2350	64	0.029
E 90	Σ 28	5.5	3630	2938	2650	20	0.069
	Σ 30	7.9	3430	3541	3200	72	0.035
	31	6.0	3260	3860	3395	112	0.037
	32	7.9	3180	3310	2990	80	0.032
	33	9.9	3110	3541	3200	108	0.034
	34	11.6	3060	3229	2920	87	0.035
	35	13.1	3010	3311	2990	99	0.031
	36	10.8	2830	2971	2680	84	0.029
	37	12.7	2780	2947	2660	87	0.026
	38	10.8	2610	2832	2555	94	0.023
説明	1	2	3	4	5	6	7

説明 1 Σ8, Σ28 は高分子試料 1~8 および 21~28 の合算試料である。

2 4 $K=3.2619 \times 10^6$ として沸点上昇度 $d\mu V/W \rightarrow 0$ から計算した分子量

3 5 過剰率からの計算分子量 2880 (E-9), 2633 (E-31) になるように比例計算した分子量

6 OHV 分子量とエブリオ分子量 (換算) から計算したトリオール %

図5 各分別試料の性質

□—□: E-31 の不飽和度, Δ—Δ: E-31 のトリオール %, ○—○: E-31 の分別収量 %, ○—○: E-31 の OHV 分子量, x—x: E-31 のエブリオ分子量, ■—■: E-9 の不飽和度, ▲—▲: E-9 のトリオール %, ●—●: E-9 の分別収量 %, ●—●: E-9 の OHV 分子量, x—x: E-9 のエブリオ分子量

たから、グリセリンから成長するポリエーテルとジオール要因から成長するポリエーテルとで、何か不飽和結合を発生する機構とか発生時期に差があって、No. 15 のような異状点が E-31 にのみあらわれたと考えられる。

4. 同様に考えると、Σ8, Σ28 はトリオールが原因となって発生した不飽和化合物を含む試料と考えられる。

しかし、上記の考え方は不飽和結合の発生機構が次式によるものとする、説明できない。

この場合発生した不飽和化合物はモノオールであって、 $\text{RO}^\ominus$ がトリオールでもジオールでも関係がないことになり、No. 15 の異状点は説明できなくなる。

5. トリオール % の計算はすべてジオールとトリオール混合物として計算しているが、異常点はモノオールが多いので、この点はモノオールとトリオールと仮定して計算すると、トリオール % は図5の二重三角点になる。一点鎖線および二点鎖線はそれぞれ E-31、E-9 のトリオール % の平均線を示す。比較的、各分別試料中にトリオールが同じような割合で入っていることになる。

6. 以上、分別試料中のトリオール % を計算するのに、トリオールとモノオールまたはジオールを仮定しているが、実際には分別試料中にモノオール不飽和化合物、ジオール副生物、トリオールポリエーテルが混在し、しかも OH 基あたりの当量も等しいとは限らない。したがって、図5のトリオール分布の姿は一つの模型的なものにすぎないが、少なくともジオールやモノオール等の副成物が高分子量側または低分子量側にかたよって存在しているものでないことはいえると思われる。

7. 分子量分布図において、その方法を重視する必要がある。これまで分子量分布と称して図4の結果を示したが、これは溶剤に対する溶解性の分布図にすぎない。最高の分子量を示している $\Sigma 8$ や $\Sigma 28$ の試料は分子量という意味からすれば、むしろ低分子量に属するものであることは図5の分子量と分別試料の関係をみれば明白である。

8. 分子量分布を OHV の測定値でなく、エブリオメーターによるデータをとると、これは溶剤溶解性の順位とは一致しないが、

図6 エブリオメーターによる分子量分布

×—×: E-31 分子量分布, Δ—Δ: E-9 分子量分布, △—△: E-9 のポアソン分布, ×—×: E-31 のポアソン分布

分子量分布という言葉の意味から言えばエブリオメーター測定分子量の方が正しい。この場合は溶解性の順位と変動するが、分子量の低いものからならべて分布図を書いてみると、図6のようになる。データー数が少ないためもあるが、とくに E-9 では積算カーブがとりにくいが、大体の傾向は図6のようになる。

図6からは次のことがわかる。

1. 分布の幅は E-31 がひろい。とくに低分子量側でひろがるのはジオールの発生により幅がひろくなったものと考えられる。
2. ポアソン分布と比較すると、図4に比して図6の方がせまくなっている。しかし、高分子量側も低分子量側もバランスよくせまくなっている。図4では高分子量側はほとんどポアソン分布と一致しているが、これは不飽和化合物により見かけの分子量が高く出ていることに起因する。
3. 図6の分布が実際の分子量分布に近いと考えた方が理解しやすい。

本研究の発表を許可されました日本油脂(株)阿部社長に感謝いたします。