エブリオメーターによる高分子数平均分子量の測定

(昭和41年4月23日受理)

武内 次夫・天沼 清^{*1}

サーミスターを使用した双子型市販エブリオメーターを使用して、ポリエチレングリコール (PEG), ポリエチレン (PE) の分子量をベンゼン, トルエン, 四塩化炭素を溶媒として測定し, 装置の安定性, 測定限界, 試料濃度, 溶媒効果について検討した。

純溶媒沸点において, ベンゼンは $\pm 2.5 \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}$, トルエンは $\pm 1 \times 10^{-4}^{\circ}\text{C}$, 四塩化炭素は $\pm 5 \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}$ のノイズを生じた。高分子溶液ではさらにノイズが大きくなり, 測定誤差の一因となった。

PEG では各溶媒とも, 分子量 9,000 までは再現性のよい結果が得られた。一方, 6,000 以上の分子量では溶媒効果が現われ, 溶媒によって異なった値を示した。また, 末端基定量によって求めた分子量は, とくにベンゼンを溶媒としたときの分子量値とよく一致した。PE については, 分子量 10,000 のものを測定したが, 溶媒により偏差 3~10% の再現性を示した。

一般に試料濃度 0.15g/15ml 以下では沸点上昇 (ΔT) の異常現象が見られた。

高分子量物質の測定は希薄溶液で行なうことが望まれる。しかしながら, 低濃度異常現象と温度差検出感度, ならびにポリマー係数の問題を考慮し, 適当な測定濃度範囲の設定が必要であった。

1 緒 言

最近, 重合動力学または重合機構と分子量分布との関連, 高分子物質の機械的性質と分子量分布との関係など, ポリマーの分子量分布に関する研究が重要となってきた。これらの研究を進めるために, 平均分子量を正確に測定することは基本的, かつ重要な問題である。

平均分子量の一つである数平均分子量を測定する方法として, 氷点降下法, 沸点上昇法, 浸透圧法などの物理的方法と, 末端基定量による化学的方法とがある。この中で, もっとも簡単, かつ迅速で各種ポリマーに応用できるものは沸点上昇を利用したエブリオメーターによる分子量測定¹⁾であろう。しかし, エブリオメーターにおける問題点としては, 温度差検出能と高分子溶液における発泡現象から測定分子量に限界があることである。Smith²⁾ はポリエチレンを用いて分子量 3 万まで測定している。一方, 浸透圧法においては, 低分子種の半透膜透過性により分子量 50,000 以下のものでは大きな誤差をとまう。

最近市販されたエブリオメーターは, サーミスターを使用し, 検出感度の増大と発泡現象の緩和に重点が置かれ改良されたものである。この装置を使用して各種ポリマーについてその分子量を測定し, 溶媒系との関係, 試料濃度, 測定限界などについて検討を試みた。

2 実 験

2.1.1 試 料

ポリエチレングリコール (PEG) は市販のガスクロマトグラフィ液相用のものをクロロホルムで溶解し, エーテル中で沈殿させ減圧乾燥したものを使用した。

ポリエチレンは市販ポリエチレンを未分別のままペレット状で使用了。

2.1.2 溶 媒

*1 Tsugio TAKEUCHI, Kiyoshi AMANUMA 名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋市千種区不老町。

1) R. S. Lehrle, in Progress, "High Polymers, Vol. I", J. C. Robb, F. W. Peaker Eds., Heywood, London, (1961) p. 37.

2) H. Smith, Trans. Faraday Soc., 48, 809 (1952).

ベンゼン, トルエン, 四塩化炭素は市販特級品を硫酸カルシウムで乾燥後蒸留して用いた。

2.2 装置および実験方法

使用したエブリオメーターは, 宝工業製 L-4 型である。これは 2 つのセルで溶液相と純溶媒相の沸点を, それぞれ独立に測定することにより, 沸点温度差を測定するという双子型³⁾で, 温度差検出にはサーミスター素子を使用している。外界との断熱のために純溶媒による蒸気槽が 2 つのセルを開んでいる。この装置の概略を図 1 に示す。

検出された温度差は, 横河電機製 (YEW, LER 0~1mV) 記録計で記録される。感度は 250mm, 100 目盛の記録用紙において 1 目盛 $2 \times 10^{-4} \text{deg/div}$ と, $1 \times 10^{-3} \text{deg/div}$ の 2 段切換式である。

分子量 1,000 以下のものについては $1 \times 10^{-3} \text{deg/div}$ の感度を使用し, それ以上の分子量のものには $2 \times 10^{-4} \text{deg/div}$ を用いた。

溶液槽, 純溶媒槽, 外部蒸気槽に入れる溶媒量はそれぞれ 15ml, 16ml, 30ml とした。

試料は 20~40mg の割合で濃度が 0.25g/15ml~0.30g/15ml になるまで数回にわけて投入を行なった。ただし PEG 400 は液体であるので, マイクロシリンジを使用して投入した。測定は $21 \pm 1^{\circ}\text{C}$ の恒温恒湿室で行なった。

図 1 エブリオメーター概略図 (左右ほぼ対称)

A: コットレルポンプ B: スパイラル
C: サーミスターポケット D: ヒーター

3) K. G. Schön, G. V. Schulz, Z. Phys. Chem., 2, 197(1954).

3 結果および考察

3.1 理論

希薄高分子溶液の沸点上昇に関する Flory-Huggins⁴⁾の理論から次式が示される。

$$\frac{\Delta T}{C_2} = \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta H_0 \rho_1 M_2} + \frac{RT_0^2}{\Delta H_0 \rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \mu \right) C_2 \quad (1)$$

ここで、 ΔT は沸点上昇 (°K), T_0 は純溶媒の沸点 (°K), ΔH_0 は純溶媒の蒸発潜熱, C_2 はポリマー試料の濃度 (g/ml), M_1 , M_2 は純溶媒とポリマーの分子量, ρ_1 , ρ_2 は純溶媒とポリマーの密度, R はガス定数, μ は純溶媒-ポリマー系における定数である。

$C_2 = C/V_1$ (C は溶媒量 V_1 中のポリマー重量) であり, V_1 が一定なる測定条件で行なえば

$$\frac{\Delta T}{C} = \frac{K}{M_2} + K \left(\frac{1}{2} - \mu \right) \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2^2 V_1} C \quad (2)$$

となる。ここで $K \left(= \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta H_0 V_1 \rho_1} \right)$ は定数である。

分子量分布を有する多分散系ポリマーの場合, その数平均分子量は濃度を零に補外することによって求めることができる。

$$M_2 = \bar{M}_n = K/(\Delta T/C)_{C \rightarrow 0} \quad (3)$$

3.2 装置定数 K_A の決定

分子量の求め方として絶対法と補正法とがある。絶対法では, 溶液のホールドアップなどの問題から, 真の濃度を求めることが困難であるので, 本実験では補正法を採用した。補正法とは, 分子量既知の標準物質を用いて ΔT を測定し, 装置定数 K_A を求めておくものである。各溶媒における K_A は表 1 で示される。

表 1 装置定数 K_A

標準物質	分子量	$K_A \times 10^{-2}$		
		ベンゼン	トルエン	四塩化炭素
アントラセン	178.2	2.10	2.29	2.48
コレステロール	386.6	2.13	2.37	2.50
コレステロールアセテート	429.7	2.10	2.38	2.48
A ^{a)}	354.4	2.10	2.32	2.47
B ^{b)}	514.8	2.15	2.35	2.42
C ^{c)}	588.8	2.08	2.37	2.43
		2.11	2.35	2.46

使用した標準物質はかなり純度の高いものである。A・B・C は合成繊維用安定剤として使用されている。

Glover⁵⁾らは極性の小さい溶媒 (四塩化炭素, ベンゼンなど) において, 分子量の増加とともに K_A が増加するという溶質効果を認めたが, 著者らの行なった分子量範囲 180~600 においては, そのような現象は認められなかった。したがって, 得られた K_A をもってポリマーの分子量を算出してもなら差し支えないと考えてよい。

3.3 ポリエチレングリコール (PEG) の分子量測定

ベンゼン, トルエン, 四塩化炭素を溶媒とした測定結果を図 2, 3, 4 に示す。これらは $\Delta T/C \sim C$ をプロットしたもので, 直線部分を $C=0$ に外挿した切片から $(\Delta T/C)_{C \rightarrow 0}$ を求めた。

4) M. L. Huggins, *Ind. Eng. Chem.*, 35, 216 (1943).

5) C. A. Glover, C. P. Hill, *Analyst Chem.*, 25, 1379 (1953).

図 2 ベンゼン溶媒における PEG の沸点上昇
○: 1 回目, ●: 2 回目

図 3 トルエン溶媒における PEG の沸点上昇
(PEG 9000 のみ右側のスケールを使用)

○: 1 回目, ●: 2 回目

PEG 4000 は各溶媒中とも同様な挙動を示す。それは測定点が, かなり乱れていることである。この試料を再精製して測定したが, 同様な結果が得られたので試料の不純による影響ではないといえる。本装置では, 2 段の切換式温度差検出感度を有しているが, PEG 4000 のように分子量が 2000~3000 程度のものは低感度 (1×10^{-3} deg/div) では記録紙上で読みとる ΔT が小さく, 誤差を生じやすい。また高感度 (2×10^{-4} deg/div) では, わずかな溶液の濃度変化が ΔT に影響し, 非常に不安定な挙動を示す。四塩化炭素中で, 高感度と低感度で測定した結果が図 5 である。ここで

図4 四塩化炭素溶媒における PEG の沸点上昇
○: 1回目, ●: 2回目

図5 感度切換による測定差 (四塩化炭素中, PEG 4,000)
○ 高感度 (2×10^{-4} deg/div), ● 低感度 (1×10^{-3} deg/div)

は大きな差が見られた。この不一致の原因は、再現性がよくない四塩化炭素溶媒を用いたこと、それに低感度では読みの誤差が大きいことなどがあげられるが、また一方、PEG 4000 自体の異常性に帰因するとも考えられる。この点の検討は重要な問題として今後行なわれなければならない。ただ、末端基定量によって求めた PEG 4000 の分子量が、高感度を用いて測定した値とほぼ一致していることから、高感度による測定の方が信頼度が高いといえる。

トルエンおよび四塩化炭素を溶媒とした場合、0.15 g/15 ml 以下の濃度では測定点のばらつきが見られる。これは低濃度異常現象²⁾で、コットレルポンプ中での発泡破壊による溶質の吸着作用とか、発泡の不安定性などにもとづく濃度不均一が原因であると考えられる。

同一試料によるくりかえし測定において、直線の傾き、すなわち第2ビリアル係数に差が認められる場合があったが、これは加熱ヒーターの容量とか、冷却水の流量が変化すると、溶液の環流

速度に影響を与え、したがって溶液のホールドアップ量が増加したことによるものと推定される。

くりかえし測定の再現性は、トルエンおよび四塩化炭素中よりもベンゼン中において非常によく、2回の測定でほとんど同じ分子量値を得た。ただし、PEG 6000 に関しては、各溶媒ともよい再現性を示した。再現性の問題は、装置の安定性とか、ポリマーの分子量の大きさだけによるものではなく、分子量分布にも関係があるように考えられる。このことから、PEG 6000 はその分布が狭いと思われる。分子量分布に関しては、今後エブリオメーターを研究する上で重要な問題である。

装置定数 K_A と $(\Delta T/C)_{C=0}$ から求めた分子量を表2にまとめた。

表2 ポリエチレングリコールの分子量

試料	ベンゼン	トルエン	四塩化炭素	末端基定量
PEG 400	397	405	413	388
	397	409	405	398
PEG 1500	938	926	965	942
	938	926	965	934
PEG 4000	2600	2700	2750	2840
	2630	2700	2650	2800
PEG 6000	6470	6750	5580	6800
	6450	6750	5560	7260
PEG 9000	9860	7380	6480	9360
	9950	7330	7390	

計算された分子量は溶媒によってかなり差がある。この理由がどこにあるか判然としないが、高分子溶液になると理想溶液からはずれてくるので、第2ビリアル係数が問題となり、各溶媒系におけるこの差が溶媒効果の一因をなすと思われる。これにはPEGが末端に極性のある官能基を有しており、これと溶媒間との相互作用が関係しているものと考えられる。とりわけ、四塩化炭素を溶媒とした場合、直線の傾きが負を示す傾向が見られた。このため、PEG 6000, 9000 においてはベンゼン、トルエンにおけるよりも少し低い分子量であった。

別の方法で分子量を確認するため、各試料について水酸基のアセチル化による末端基定量を行なった。得られた分子量はエブリオメーターからの分子量と比較的良好な一致を示した。とくに、ベンゼン溶媒中で良い一致が見られた。

3.4 ポリエチレン (PE) の分子量測定

図6, 7, 8 は PE の各溶媒における測定例である。S 化学製 G 101 についてのみ3種の溶媒を用いた。ベンゼン中において、C 203 と G 101 の直線の傾きが同一でないが、これは性状の異なる PE 試料であると思われる。PEG の場合と同様に、各溶媒において、低濃度異常現象が見られた。表3にその結果を示す。

トルエン溶媒では、分子量 7,000 のもので 1%, 10,000 のもので 3% の偏差を示した。ポリエチレンの測定に関しては種々の

図6 ベンゼン溶媒における PE の沸点上昇

図 7 トルエン溶媒における PE の沸点上昇

○：1回目，●：2回目

図 8 四塩化炭素溶媒における PE の沸点上昇

○：1回目，●：2回目

表 3

試 料	ベンゼン	トルエン	四塩化炭素	Melt index
G-101	10300	10000 9400	11300 9200	0.3
C-203	7700	—	—	1.6
K-414	—	6990 7120	—	—

繊維状およびフィルム状ポリマーの比熱測定

(昭和 41 年 4 月 19 日 受理)

吉本 敏雄・宮城 新^{*1}

繊維状およびフィルム状ポリマーの比熱を精密に測定する目的で試料部の改造を試みた。試料部は中心に加熱ヒーターをおき、その上から試料を巻きつけた石英ボピンをかぶせる構造とした。試料部全体の熱容量をわずかに 0.3 cal/deg 程度におさえたため、熱平衡到達時間の短縮化と温度分布の均一化が向上し、500 mg 程度の少量試料 10~100 mW 程度の微小供給電力による測定においても十分高い検出力と測定時間の短縮化をはかることができた。

測定値の再現性はポリエチレンフィルムについて検討した結果条件を変えた測定においても 1% 以内の誤差範囲におさえることができた。巻き付けによる方法は試料の定長下における測定を可能にし 6-ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンなどの各繊維の定長比熱を求め、その変化について考察を加えた。

1 緒 言

一般にポリマーの物性を評価する場合には、製造工程における熱延伸その他の方法による加工履歴の影響を考慮する必要がある。その一環として比熱の測定はきわめて有用である。ポリマーの中でも繊維やフィルム状の場合には、試料を容器に充てんする際に、かさばることにより、熱伝導の悪い空隙の発生がみられ、これが

問題があった。例えば、試料 K-414 は四塩化炭素では、ほとんど溶解しないため、測定不可能であった。また、トルエンが再現性もよく、適当な溶媒と考えられるが、ノイズが大きくなり、この点の解決が要求される。ノイズの原因としては、装置周辺の環境、溶媒の純度、温媒の沸騰状態の安定性などがあげられるが、トルエンの場合、沸騰状態の安定性に問題があると思われる。

4 ま と め

エブリオメーターによる分子量測定は、理論的には問題はないとされている。したがって、効果ある測定を期待するには装置構造の改良が主眼となる。測定障害の大きな原因は温度差検出以外に発泡現象であるが、その他、液過熱、断熱効果、液のホールドアップなど構造的な解決がなされなければならない。また発泡は分子量分布に少なからず関係をもつ。Smith²⁾ は分子量分布がシャープで測定条件が適当であれば、かなり高分子量のものも測定可能としている。

溶媒選択も重要な点であるが、本研究において、PEG の場合ベンゼンが、安定性も高く、正確であった。PE については、トルエンが適当のように思えるが、安定性の点で、まだ不満足な結果であった。

試料濃度については、分子量 10,000 までは本実験の濃度範囲 0.3 g/15 ml までで十分測定が行なえたが、それ以上の分子量を測定する場合、低濃度異常現象やビリアル係数の影響、さらには温度差検出能を考慮して、適当な測定濃度範囲を決定することが必要である。本装置では、温度差検出能から考えて、100,000 までは測定可能であるが、試料濃度および分子量分布と測定限界の関連性を検討するのは今後残された大きな問題である。

比熱による評価の発展を妨げてきた。

チップ状のポリマーの比熱測定においても、大がかりな装置を使用して、きわめて長時間の測定が必要であるので¹⁾、繊維やフィルム状のポリマーの比熱測定を広い温度範囲にわたって比較的短時間に測定することは困難であるとされてきた。しかも延伸倍率の高い繊維ポリマーは高温に加熱された場合、収縮による形状変化が著しく、このため測定の再現性は阻害され、明確な解釈をさらに困難にしていた。

*1 Toshio YOSHIMOTO, Arata MIYAGI プリヂェストン・タイヤ株式会社研究開発部：小平市小川東町。

1) 黒田，“高分子実験学講座，高分子の物性Ⅱ”（共立）。