

カラム法による高分子の分別について (第1報)

ポリエチレンの分子量分布の測定

高 木 利 治
橋 本 勉
多 田 秀 雄

Column Elution Fractionation of Polymer [1] Determination of Molecular Weight Distribution of Polyethylene

Toshiharu Takagi
Tsutomu Hashimoto
Hideo Tada

The column elution technique for polymer fractionation has been modified and successfully applied to both linear and branched polyethylenes. The polymeres are precipitated from a xylene solution onto a celite by rotary evaporator or cooling the column from 126°C to room temperature. The preferred column for use is Shyluk's reverse flow type. The procedure of fractionation is similar to that of Francis' method. Flow rate is 1.5-2 ml/min. which is controlled with Nitrogen gas pressure.

The typical three analytical methods, i. e. ,summative, Wesslau, and Tung methods, have been applied to the fractionation data.

A following correlation of solvent composition in eluant mixture with intrinsic viscosity of the fraction, soluble in the mixture at 126°C, was found for polyethylene fractions,

$$\log \{ \log [\eta] + 1 \} = a + bx \quad [\eta] \geq 0.1$$

where x is xylene in percent, a and b are constant, and $[\eta]$ is intrinsic viscosity of the fraction. This correlation is very usefull in determining the solvent composition for fractionation.

1. ま え が き

ポリマーの物理的、機械的性質を決定する三つの基本的特性として分子量、構造(分岐)、分子量分布が提唱され、今日ではこれらの特性の組合せとしてポリマーの種々の物性が説明される傾向にある。特に分子量分布については、その重要性が最近になって認められ、物性と結びつきが研究されつつある現状である。これはポリマーを分別する操作がかなり面倒で、特にポリエチレンなどの結晶性ポリマーについては多くの時間と労力を必要とすること、各種物性を研究するために十分な量の分別試料を得る技術が開発されていないことに基因していると考えられる。著者らは分子量分布のみの測定を目的とした小型分別装置と、それぞれのフラクションにつ

いて物性測定が可能な大量の試料を得ることの出来る大型装置を試作した。本報では小型装置により、試料としてポリエチレンを用いて分別した結果を報告する。

ポリマーの分別にカラムを利用する方法は、最初Desreux¹⁾により始められ今日迄多数の研究がなされているが、次の二つの系統に分けることが出来る。1) Elution Fractionation, 2) Precipitation Chromatography。

1)は不活性な担体(例えばセライト、ガラス球、砂など)にポリマーを沈着し、一定温度で溶媒組成を溶解力の小さい順に変化し、分子量の大小による溶解度の差を利用して分別溶解する方法である。

2)は原理は1)と同様であるが、カラム温度に勾配を持たせて溶解組成と温度の両者、あるいは温度のみによる溶解力の差を利用する方法である。原理的には後者の方

法の方が分別効率がよいと考えられるが、ポリマーの溶解度は分子量のみに依存するものでなく、分岐構造とか共重組成、結晶生成など種々の原因がからんで来るので必ずしも²⁾がすぐれているとは云えない。むしろ条件のコントロールが容易であり、大型化の可能性のある¹⁾の方法がよい場合が多く現在一般に採用されている。

本報においても¹⁾を用いたがポリエチレンへの適用例としては Francis, Henry, Kenyon などの報告がある。著者らは Shyluk ²⁾ がポリプロピレンの分別に用いた、溶媒をカラムの底部より窒素圧によって流出させる方法を改良し、高圧法、中圧法、低圧法の各種ポリエチレンに適用し、分別条件を検討した。この方式の利点は気泡生成の問題が解決されることと、流出速度の制御が容易になり、かつ膨潤ポリマーの素抜けが防止出来ることである。

さらに分別の成否の鍵とも云うべき溶媒組成決定に関して、溶出される分子量と、溶媒組成の関係式をポリエチレンに対して導入した。

2. 実験の部

[1] 分別装置および試薬

Fig. 1に装置の略図を示す。Aは二重のガラス筒より

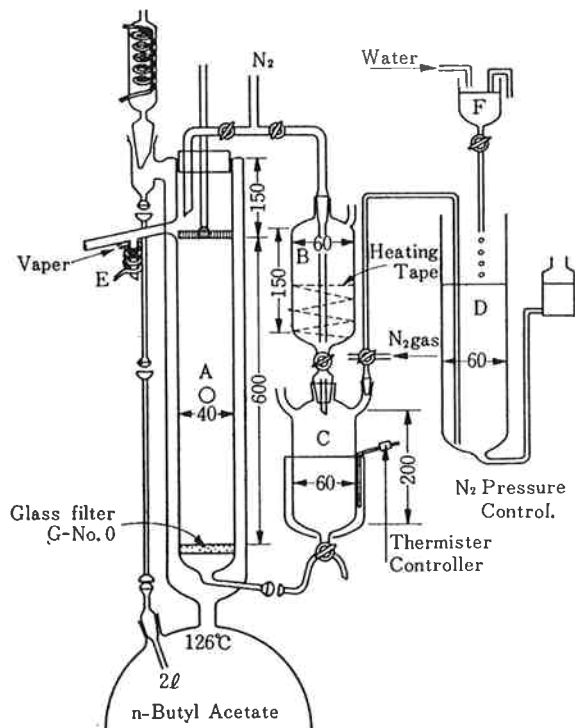


Fig. 1 Fractionation apparatus.

なっており、内筒がセライトを詰めたカラムであり、外筒との間を酢酸ブチルの蒸気を環流させる。外筒および

予熱槽Cとの連結部は保温帯を巻き熱の放出を防ぐ。カラムの流出孔部にセライトの溶出液への混入を避けるために図のような取手付の目皿を置いた。溶出液の出口Eは水蒸気で保温してポリマーの析出を防いだ。Bは混合槽で溶媒中の酸素の窒素置換をし、100°C前後に予熱する。

Cは予熱槽で溶媒温度を127°Cにコントロールする。

Dは溶媒の流出速度を一定に保つために水柱圧によって窒素圧をコントロールする。CとDの管径を同一にしてFより溶出液の流出速度と等しい速度で水を滴下する。

溶媒-非溶媒系としてキシレン-nブチルセロソルブを使用し、安定剤としてアイオノールを0.2%添加した。担体としてはセライト 545を用いた。

[2] ポリマーの担体への付着法

ポリエチレンなどの結晶性ポリマーの分別に関しては、分子量に関して非選択的に担体に付着すると、溶出する場合ポリマーの拡散速度が小さいために分別効率が低下する。したがって溶出時間を非常に長くするか、あらかじめポリマー付着の際、担体の半径方向に分子量の大きい順に選択的に付着させることが分別効率に対する重要な要因となる。後者の選択的付着を行うためには、現在では冷却速度を小にし、かつポリマー濃度は出来るだけ希薄な所から沈着させる方法がとられている。しかし一般的に結晶性高分子が良溶媒溶液から相分離する場合は液-液相分離よりも液-結晶相分離をするので結晶化の動力学的問題が起こる。結晶化は分子量の大きい順には進行しない。ポリエチレンでは分子量約60,000の所に結晶化速度の最大があると云われている。³⁾

これらの問題に関しては特に試料を大量に処理する場合とか、高分子量のポリマーの分別に対しては重要な要因と考えられるが、今後検討されなければならない点であろう。

次に担体への付着量であるが、Kenyon ⁴⁾ らは分別は層積分子の溶媒抽出と拡散の二つの機構によって行われると仮定して、ポリマー付着厚さについて考察している。

担体の表面積として50 (m²/g ポリマー) 以上が必要であると云っているが、この値は付着フィルムの厚さ約200 Åに相当している。

著者らの実験ではポリエチレン試料5g, 10g, 20gの場合はロータリーエバポレーターに試料とセライト、キシレン、アイオノール(0.2%)を仕込みフラスコを油浴中で140°C~150°Cで約1時間回転しポリマーを溶解する。均一に溶解混合した後アスピレーターで減圧し

てキシレンを蒸発させながら徐々に温度を低下させる。

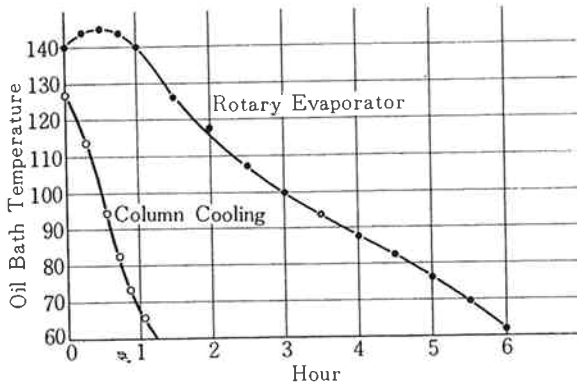


Fig. 2 Deposition of polymer on the support.

Fig. 2 に示すように冷却は 5~6 時間で 60°C まで徐冷する。ポリマーを付着するための担体の量はポリエチレンがセライトの表面にのみ付着したとして、試料 5, 10, 20g とそれぞれに対して 94A, 160A, 260A の付着フィルム厚さとなるようにした。この場合セライトの比表面積は 4m²/g として計算した。

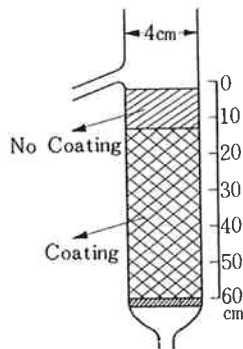


Fig. 3 Packing schema of polymer coating and no coating support, using rotary evaporator.

ポリマーを付着したセライトは Fig. 3 のようにカラムに充填し非溶媒で洗滌する。

ポリエチレン試料量が約 1.5g 以下の場合 Francis⁵⁾らの方法によりキシレン 300ml (0.2% アイオノール) に溶解したポリマー溶液を酢酸ブチル環流によって 126°C に保ち、キシレンを満たしたカラムの上部よりゆっくりと流下させる。300ml 移し終わった後ビーカーをキシレン約 50ml で洗滌し洗液もカラムに移す。次に環流を停止する。この場合の温度降下条件は Fig. 2 に示す。カラムは非溶媒で洗滌し次の分別操作を行う。

カラムの状況は Fig. 4 に示すように上部の約 2/3 にポリマーが付着し付着フィルムの厚さの概算値は 40A である。

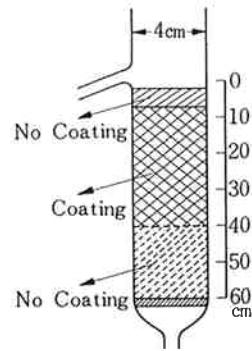


Fig. 4 Packing schema of polymer coating and no coating support, using Francis method.

[3] 分別操作

溶媒-非溶媒系としてキシレン-ブチルセロソルブ混合溶媒に 0.2% のアイオノールを添加して使用する。溶媒組成は Table 2~7 に記したようにバッチ方式により順次良溶媒濃度を上昇して行く。この時 1 バッチの溶積の整数倍が丁度カラムの Hold up 容積 (600ml) に等しくなるように選ぶ。隣接バッチの間で溶媒の混合が起こり、設定した組成になりにくいと考えて 1 バッチを Hold up 量の 1.3 倍⁶⁾ とか 3 倍量⁴⁾ が必要であると述べている例もあるが、著者らの溶出条件では溶出液のキシレン濃度を紫外部吸収で定量した結果、カラム中での液の流動はピストンフローと考えてよく必ずしも Hold up 量以上になくてもよいと考えられる。

[4] 粘度測定

分別によって得られる各フラクションの粘度は溶媒としてテトラリンを用い、温度 130°C でウッペローデの希釈型粘度計で測定する。粘度式は Tung が直鎖ポリエチレンの分別試料に対して分子量を浸透圧法¹⁰⁾ 光散乱法¹¹⁾ によって測定した次式を用いた。

$$[\eta] = 5.10 \times 10^{-4} M_n^{0.725} \dots (1)$$

$$[\eta] = 4.60 \times 10^{-4} M_n^{0.725} \dots (2)$$

3. 実験結果および考察

分別したポリエチレンは Table 1 に記した市販の高圧法、中圧法、低圧法の三種である。F₁₆、F₃₃ は低圧法 C を粗分別して得た比較的分布の狭い試料である。

[1] 分別データの解析法

Schulz は沈澱法、抽出法のいずれの分別方法によっても分別されてフラクションの分布についての和は全ポリマーに対する分布を与えることを予測した。したがって i-番目のフラクションの分子量を M_i とすれば、M_i 以下

Table 1 Sample Species of Fractionated Polyethylenes.

Sample	a) Density	b) M. I.	
A	0.95	0.8	High density (Polyethylene) Standard type
B	0.918	0.5	Low density BASF type
C	0.955	0.4	High density Ziegler type
F16,F33			..

a) ASTM D 1505-57T
b) .. D 1238-57T

の分子量の分子の重量%の総和は次式で示される。

$$I(M_i) = \sum_{j=0}^{i-1} W_j + W_i/2 \dots (3)$$

右辺第一項は i-1 番目迄の各フラクションの wt% の和であり、第2項は i 番目の wt% の 1/2 が M_i 以下であると仮定している。実際にはフラクションの分布は広くて分布の重なりが隣接フラクションのみと仮定することが出来ない場合が多い。Kotliar⁷⁾によると(3)式は $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 4$ では適用出来ないことを証明している。

著者らの分別結果からも各フラクションの分布はガウス分布でなく、元のポリマーの分布に類似して高分子量側に尾を引いていると考えられる。

分別結果の解析法としてはグラフ法と Wesslau, Tung らの分布函数を用いる解析的方法がある。

グラフ法: グラフ法は積分分布曲線を描き、これを直角プリズムなどを用いてグラフ上の各点で勾配を測定して重量分布曲線を求める方法である。

各フラクションの分子量がわかれば次式によって数平均および重量平均分子量を計算することが出来る。

$$\bar{M}_w = \sum_1^n W_i M_{wi} \dots (4)$$

$$\bar{M}_n = 1/[w_1/M_{n1} + \sum_{i=2}^n (w_i/M_{wi})] \dots (5)$$

Wesslau 法: Wesslau⁸⁾ が Ziegler 型ポリエチレンの分別結果より導入した重量分布函数を用いる方法である。

$$W(M) = 1/(\beta\sqrt{\pi}) (1/M) \exp\{-1/\beta^2 \ln^2 M/M_0\} \dots (6)$$

$$\bar{M}_w = M_0 \exp(\beta^2/4) \dots (7)$$

$$\bar{M}_n = M_0 \exp(-\beta^2/4) \dots (8)$$

$$\bar{M}_w/\bar{M}_n = \exp(\beta^2/2) \dots (9)$$

$$I(M) = \int_0^M W(M) dM = 1/(\beta\sqrt{\pi}) \int_0^{\infty} (1/M) \exp\{-1/\beta^2 \ln^2 M/M_0\} dM \dots (10)$$

正規確率紙の横軸に $\log M$ を取り確率軸に $I(M)$ をプロットすると Wesslau の分布函数に従うポリマーでは直線が得られる。 $I(M)$ が 50% に相当する分子量が M_0 であり、直線の勾配からもう一つのパラメーター β が求まる。

(6)式はまた粘度式(11)式と組合せて、 $[\eta]$ の函数として表わすと(12)式が得られる。

$$[\eta] = KM^a \dots (11)$$

$$W([\eta]) = 1/(\alpha\beta\sqrt{\pi}) \times (1/[\eta]) \exp\{-1/(2\beta^2) \ln^2 [\eta]/[\eta]_0\} \dots (12)$$

ここで $[\eta]_0 = KM^a$

Tung 法: Tung⁹⁾ は高圧法ポリエチレンに対して積分分布曲線が次の a, b 二つのパラメーターで表わされることを見出した。

$$I(M) = 1 - \exp(-aM^b) \dots (13)$$

$$\text{微分分布函数は } dI/dM = W(M) = abM^{b-1} \exp(-aM^b) \dots (14)$$

$$(11) \text{式より } \log \log 1/[1 - I(M)] = \log \log e^a + b \log M \dots (15)$$

Tung の式は Schulz の分布函数によい近似で一致するので、Schulz 分布に従う試料では $\log 1/[1 - I(M)]$ を $\log M$ に対してプロットすると直線となり、その勾配および切

Table 3 Fractionation Result of Sample B

Fraction No.	Fraction		$[\eta]$	$M_n \times 10^{-3}$	Xylene %
	wt-%	$\sum \% + 1/2 \Delta \%$			
1	0.35	0.2	—	—	0
2	1.01	0.9	0.029	0.28	0
3	1.09	1.9	0.072	1.15	0
4	2.26	3.6	0.172	3.14	20
5	3.03	6.2	0.217	4.19	25
6	4.76	10.1	0.273	5.81	30
7	7.83	16.4	0.341	8.09	32.5
8	6.94	23.8	0.475	12.4	35
9	7.41	31.9	0.577	16.1	37.5
10	8.08	38.7	0.715	21.8	40
11	12.96	49.2	0.960	32.8	42.5
12	22.06	66.7	1.526	62.2	45
13	16.18	85.9	1.926	85.7	47.5
14	5.29	96.6	1.915	85.5	50
15	0.74	99.6	1.645	69.2	55
16					
Charge ; 10.0026 g ; Recovery ; 97.79%					
$[\eta]_{\text{whole polymer}} = 1.051$ $[\eta]_{\text{calculated}} = 1.071$					
$\bar{M}_w^{b)} = 42,400$ $\bar{M}_n^{b)} = 8,700$ $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4.9$					

a) Obtained from $\sum W_i [\eta]_i / \sum W_i$
b) Calculated from eq. (4) and (5)

片よりパラメーター a, b を求めることが出来る。

$$\bar{M}_w = \int_0^\infty MW(M) dM = \int_0^\infty abM^b \exp(-aM^b) dM$$

$$= (a)^{-1/b} \Gamma[1+(1/b)] \dots\dots\dots (16)$$

$$\bar{M}_n = 1 / \int_0^\infty W(M) / M dM = (a)^{-1/b} / \Gamma[1-(1/b)] \dots\dots\dots (17)$$

[2] 分別結果

試料A : 試料の仕込量は5gであり, ロータリーエバポレーターを用いて担体に付着した。Table 2 に分別結

果を記す。この表中のキシレン濃度は溶媒の流動がピストンフローで行われると仮定した場合の溶出したフラクションに対応する値である。1フラクションの容積は100mlで一時間で溶出させた。 $[\eta]$ の測定はF No.13, 17, 19~23は η_{sp}/c を $c=0$ に外挿して求めた。これら以外の $[\eta]$ は Tung⁹⁾ に従って $[(\ln \eta_r)/c]_{c=0.1g/100ml} = [\eta]$ より計算した。

Fig. 5 に積分分布曲線および直角プリズムによって勾配を測定した微分分布曲線を示した。

Table 2 Fractionation Result of Sample A.

Fraction No.	Fraction		$[\eta]$	Mn ($\times 10^{-3}$)	Xylene % ^{a)}
	Wt-%	$\Sigma\% + 1/2\Delta\%$			
1	5.6	4.4	—	—	0
3					
4					
5	2.1	6.6	0.097	1.4	0
6	2.2	8.8	0.108	1.7	0
7	2.2	11.0	0.136	2.2	0
8	2.2	13.4	0.190	3.6	20
9	3.2	15.9	0.266	5.8	25
10	3.0	19.0	0.271	5.9	30
11	3.4	22.2	0.255	—	32
12	3.9	25.9	0.308	6.9	34
13	3.5	29.6	0.423	11.0	36
14	3.3	33.0	0.503	14.6	38
15	2.9	36.1	0.550	15.2	39
16	2.4	38.7	0.590	17.0	40
17	2.7	41.3	0.70	20.9	42
18	3.1	44.2	0.826	26.3	44
19	4.6	49.6	0.860	28.2	46
20	4.4	56.4	0.954	32.4	48
21	4.6	63.1	1.150	42.7	50
22	5.8	68.3	1.471	60.3	52
23	7.0	74.7	1.876	85.2	54
24	8.2	82.3	3.066	163.0	56
25	6.4	89.6	3.320	182.0	61
26	3.5	94.5	3.540	199.0	66
27	2.3	97.5	3.540	199.0	70
28	1.4	99.3	—	—	77
29	6.0	—	3.83	224.0	85
30					
31					
32	—	—	—	—	96

Charge 5,000 g $\begin{cases} \bar{M}_w^b = 72,000 \\ \bar{M}_n^b = 8,100 \end{cases}$ $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 8.9$

a) Xylene % of eluted fractions, assuming the piston flow of solvent.

b) Calculated from eq. (4) and (5).

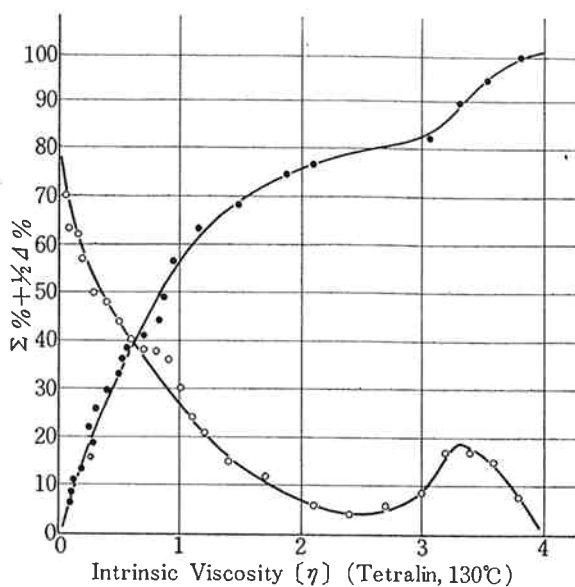


Fig. 5 Integral and differential distribution curves of sample A.

試料B : 試料仕込量は10. gである。付着方法は試料Aの場合と同様である。1フラクション120mlとし1時間で溶出させた。Table 3に分別結果を記した。 $[\eta]$ はF No. 2~5迄は $[(\ln \eta_r)/c]_{c=0.1} = [\eta]$ より計算し、F No. 6以上は $(\eta_{sp}/c)_{c=0}$ の外挿値である。F No.12のポリマー濃度が1%にもなったので以下のフラクションの $[\eta]$ が変動している。

Fig.6,7に試料A, BのWesslauおよびTungによるプロットを示す。Fig. 8は積分および微分分布曲線である。

試料C : 仕込量 1.5gであり、付着方法は担体をカラムに充填したままで行った。1フラクションの容積および流速は試料Bと同一条件である。 $[\eta]$ はすべて $[(\ln \eta_r)/c]_{c=0}$ を用いた。外挿法によって求めた試料の $[\eta]$ と各フラクションの $[\eta]$ の和、 $\sum_i w_i [\eta]_i / \sum_i w_i$ より計算した値とよく一致している。Table 4に分別結果を記した。

Table 4 Fractionation Result of Sample C

Fraction No.	Fraction		$[\eta]$ ^{a)}	Mn ($\times 10^{-3}$)	Xylene %
	Wt-%	$\Sigma\% + 1/2\Delta\%$			
1	5.27	2.63	0.178	3.2	0
5					
6	4.44	7.48	0.315	7.1	20
7	6.00	12.70	0.352	8.2	25
8	6.56	18.98	0.463	12.0	30
9	7.79	26.15	0.517	14.0	32
10	7.39	33.74	0.764	23.9	34
11	6.79	40.83	0.823	26.6	36
12	6.85	47.66	0.836	27.2	38
13	5.22	53.69	1.129	40.9	39
14	5.85	59.23	2.074	94.6	40
15	6.06	65.18	1.580	65.3	42
16	7.67	72.04	2.850	144.9	44
17	6.39	79.07	3.889	226.5	45
18	9.45	87.00	6.601	466.8	46
19					
20	8.27	95.85	3.640	206.5	48~56
27					

Chargl, 1.5000g ; Recovery, 105.3%

$[\eta]$ whole polymer=1.925 ; $[\eta]$ calc=1.953

\bar{M}_w ^{c)}=108.200, \bar{M}_n ^{c)}=18.700, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=5.8$

a) Inherent viscosity $(\ln \eta_r)/c$ at about 0.1g/100ml.
 b) Obtained from $\sum W_i [\eta]_i / \sum W_i$.
 c) Calculated from eq. (4) and (5).

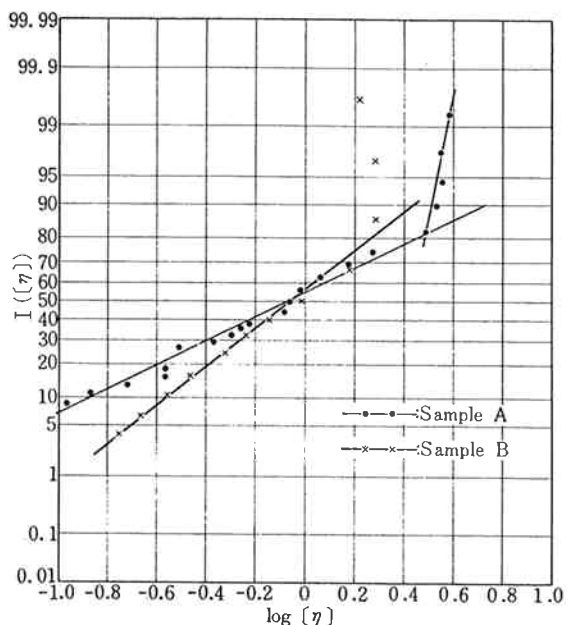


Fig. 6 $I([\eta])$ on a probability scale vs. $\log [\eta]$ Plot of sample A and B.

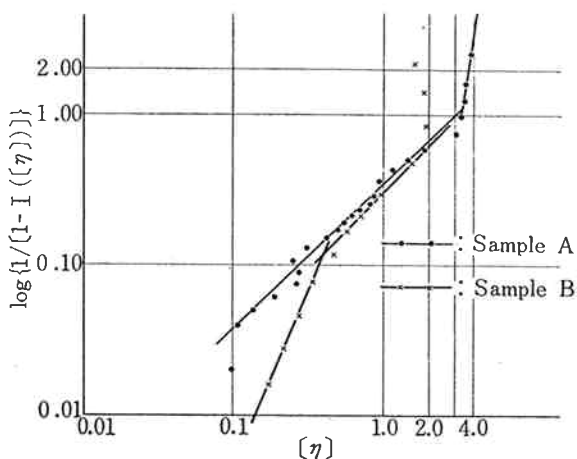


Fig. 7 Logarithmic plot of $\log \{1/[1-I([\eta])]\}$ vs. $[\eta]$ of sample A and B.

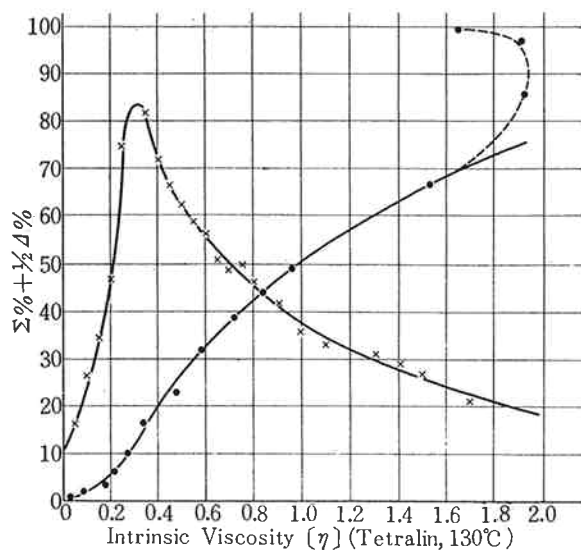


Fig. 8 Integral and differential distribution curves of Sample B.

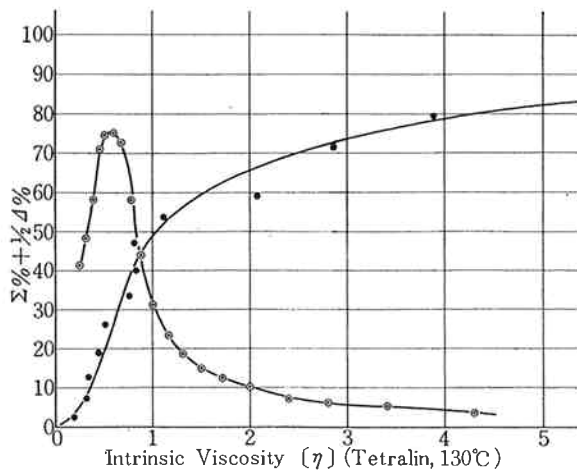


Fig. 9 Integral and differential distribution curves of Sample C.

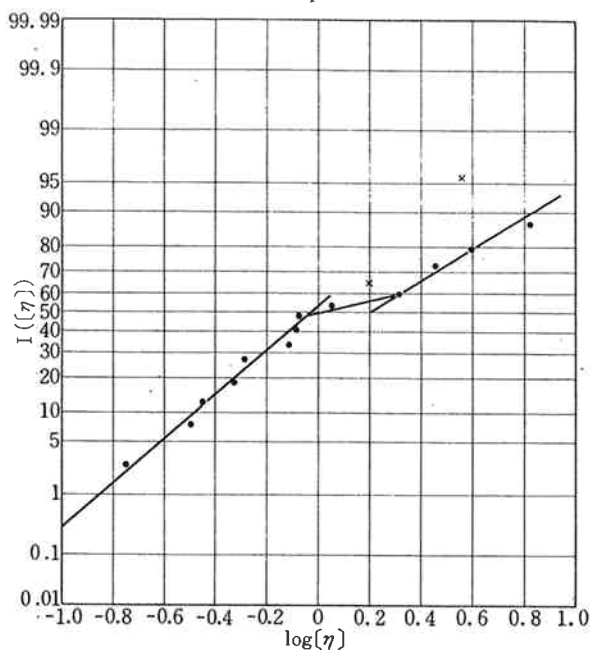


Fig. 10 $I([\eta])$ on a probability scale vs. $\log [\eta]$ plot of Sample C.

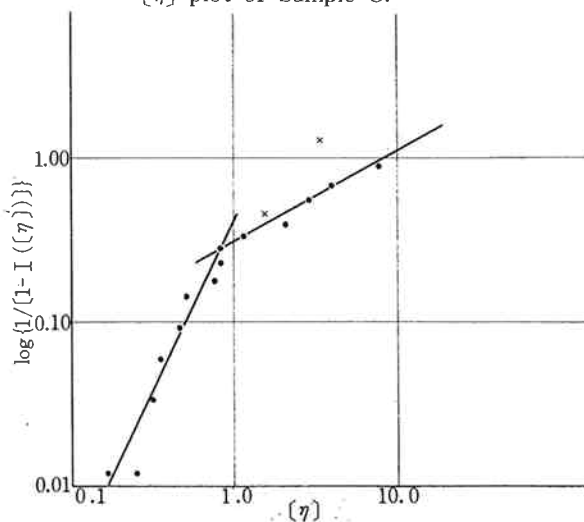


Fig. 11 Logarithmic plot of $\log \{1/[1-I([\eta])]\}$ vs. $[\eta]$ of sample C.

Table 5 Fractionation Result of Sample F₁₆

Fraction No.	Fraction		^{a)} [η]	Mn ($\times 10^{-3}$)	Xylene %
	Wt-%	$\Sigma\% + 1/2\Delta\%$			
1 } 2 } 3 }	6.36	3.19	0.283	6.1	0
4 } 5 }					
6 } 7 }					
8 } 9 }	13.15	19.01	0.339	7.8	20~22
10 } 11 }					
12 } 13 }	4.87	53.99	0.583	16.4	31~31.5
14 } 15 }					
16 } 17 }	3.21	58.03	0.629	18.3	32~32.5
18 } 19 }					
20 } 21 }	1.48	60.37	0.806	25.8	33~34
22 } 23 }					
24 } 25 }	5.09	63.66	0.876	28.8	40
	6.31	69.35	1.135	41.2	42
	7.48	76.25	1.571	63.2	45
	13.80	86.88	1.824	79.4	50
	6.21	93.79			

Charge, 1.5000 g ; Recovery, 95.58%

[η]_{whole polymer} = 0.745 ; [η]_{calc.} = 0.760

\bar{M}_w = 26,500 , \bar{M}_n = 13,000 , $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.0$

- a) Inherent viscosity $(\ln \eta_r)/c$ at about 0.1 g/100ml.
- b) Obtained from $\Sigma W_i [\eta]_i / \Sigma W_i$.
- c) Calculated from eq. (4) and (5).

回収率が大き過ぎるのはセライトの混入によるものと思われる。Fig. 9~11にグラフ法, WesslauおよびTung法による解析結果を示した。

試料F₁₆・F₃₃ : 試料量および他の分別条件は試料Cと同様である。F₁₆は試料Cを粗分別して得た比較的分子量の小さいフラクションであり, F₃₃は高分子量側のフラクションである。Table 5・6に分別結果を記した。F₃₃は分子量が大きくて余り満足できる分別結果とは云えない。

Fig. 12~15にそれぞれの試料についての解析結果を示した。分布の広がりには狭くなっているが分布の型は元の

試料Cと類似している。

試料F₁₆₊₃₃ : 試料F₁₆およびF₃₃の分別して得たポリマーをそれぞれについて一つにまとめてキシレン-メタノール系で精製した試料より1 : 1の比で合成した試料である。仕込量および分別条件は上記試料C・F₁₆, F₃₃, と同一である。

分別データと解析結果を Table 7, Fig. 16~18に示す。

Fig. 16の微分分布曲線の縦軸目盛は任意である。

それぞれの元の試料についての分別データ Table 5, 6から計算によって求めた理論曲線と実験誤差の範囲内

Table 6 Fractionation Result of Sample F₃₃

Fraction No.	Fraction		[η] ^{a)}	Mn (×10 ⁻³)	Xylene %
	Wt-%	Σ%+1/2Δ%			
1 } 5 }	0	0	—	—	0
6 } 23 }	5.25	2.62	1.054	37.3	40~42
24 } 25 }	6.18	8.34	1.337	51.8	43~44
26 } 27 }	5.02	13.94	1.502	60.8	45
28 } 29 }	4.54	18.72	1.588	65.6	46
30 } 31 }	7.28	24.63	1.715	73.1	46~47
32 } 33 }	8.32	32.43	1.989	89.5	48
34 } 35 }	10.60	41.89	2.383	115.3	49
36 } 37 }	19.02	56.70	2.708	137.4	50
38 } 39 }	11.98	72.20	3.380	186.5	51
40 } 41 }	13.77	85.08	5.325	348.3	55
42 } 43 }	5.68	94.81	5.752	387.2	60
44 } 45 }	2.36	98.83	5.667	380.1	62~65

Charge, 1,0753 g ; Recovery, 97.31%
 $[\bar{\eta}]_{\text{whole polymer}}=3.420$; $[\bar{\eta}]_{\text{calc}}=3.313$ ^{b)}
 $\bar{M}_w=166,000$; $\bar{M}_n=104,000$ $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.60$ ^{c)}

a) Inherent viscosity (ln η_r)/c at about 0.1 g/100ml.
 b) Obtained from ΣWi[η]_i/ΣWi.
 c) Calculated from eq. (4) and (5).

でよく一致している。

[3] 分子量と溶媒濃度の関係

分子量と溶媒濃度について Schulz¹²⁾は次式を導入して、ポリスチレンについて m=2/3の値を報告している。

$$\gamma = \alpha + \beta/M^m \quad (\alpha, \beta, m = \text{const.}) \dots\dots\dots(18)$$

Cantow¹³⁾らは二つのSchulzの関係をポリイソブチレンの分別において適用している。Boyer¹⁴⁾はポリスチレンについて Schulz 式が成立することを証明し、さらに非溶媒濃度とポリマーの膨潤度について同様な関係式を導入している。

ポリエチレンについては Schulz の式では表わすことは出来ない。したがって分別の際の溶媒濃度の決定は予備実験を行うなど経験的に行っている現状である。著者

らはポリエチレンについて溶媒濃度と極限粘度の関係が [η] ≥ 0.1の条件で、次式で表わされることを見出した。

$$\log\{\log[\eta] + 1\} = a + bx\% \dots\dots\dots(19)$$

Fig. 19~24に Table 2~7のデータを使って、キシレン-ブチルセロソルブ系混合溶媒のキシレン濃度に対して log [η] + 1をプロットした結果を示した。試料AおよびBについては積分分布曲線が高分子量側で異常に上昇あるいは逆転しているフラクションはFig. 19, 20で見られるように直線性からずれている。さらにこの直線性からずれる前のフラクションのポリマー濃度が高いことが注目される。特に試料BについてはFig. 20の矢印のフラクションの溶出液濃度は約1%であり、以後のフラクションは極限粘度が上昇していない。溶液相のポリマー濃度が高いと高分子量のものが溶解しやすくなり、良溶

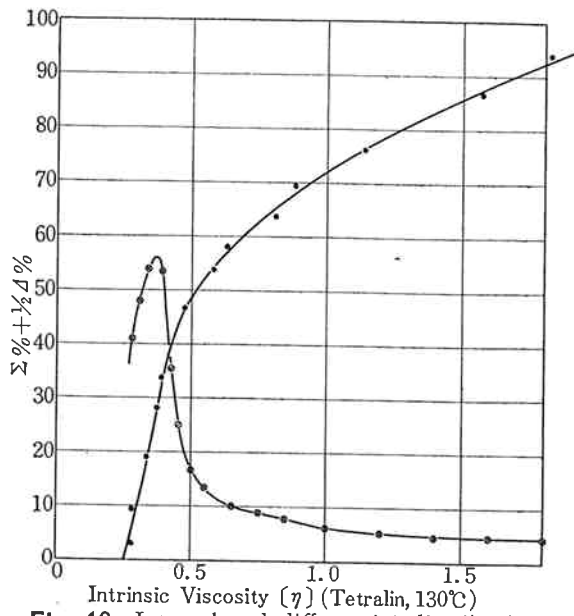


Fig. 12 Integral and differential distribution curves of Sample F16

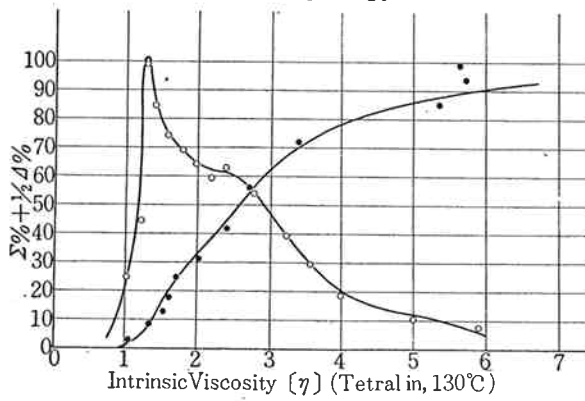


Fig. 13 Integral and differential distribution curves of Sample F33

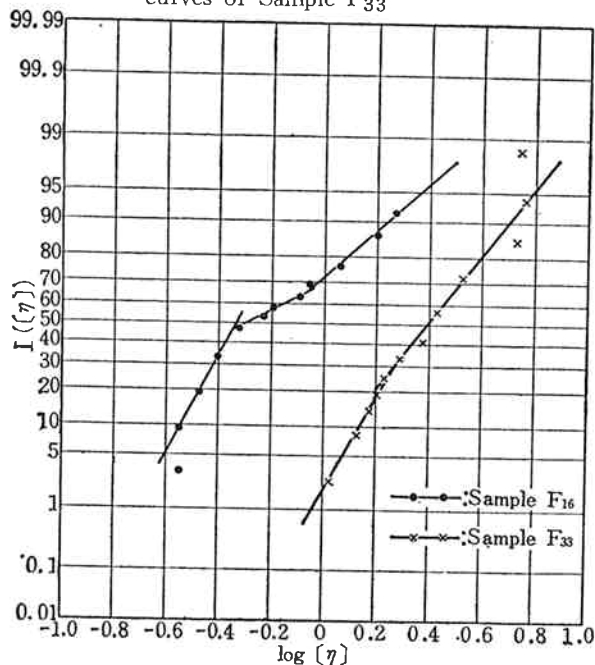


Fig. 14 $I(\eta)$ on a probability scale vs. $\log(\eta)$ plot of Sample F16 and F33

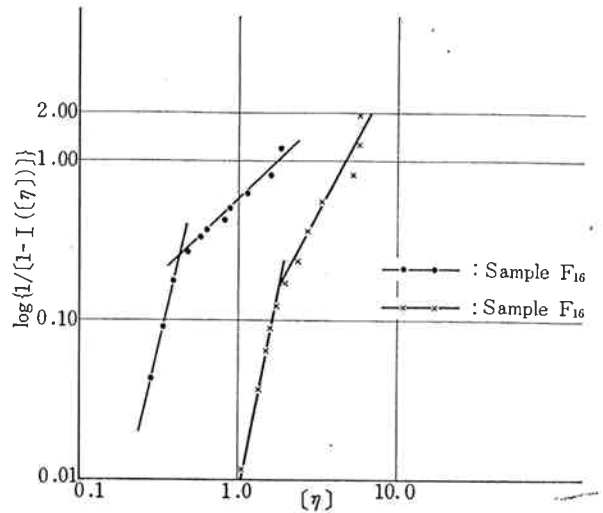


Fig. 15 Logarithmic plot of $\log\{1/[1-I(\eta)]\}$ vs. (η) of Sample F16 and F33

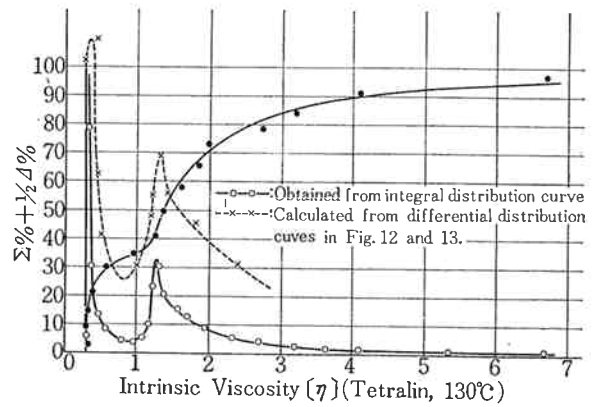


Fig. 16 Integral and differential distribution curves of Sample F16+33

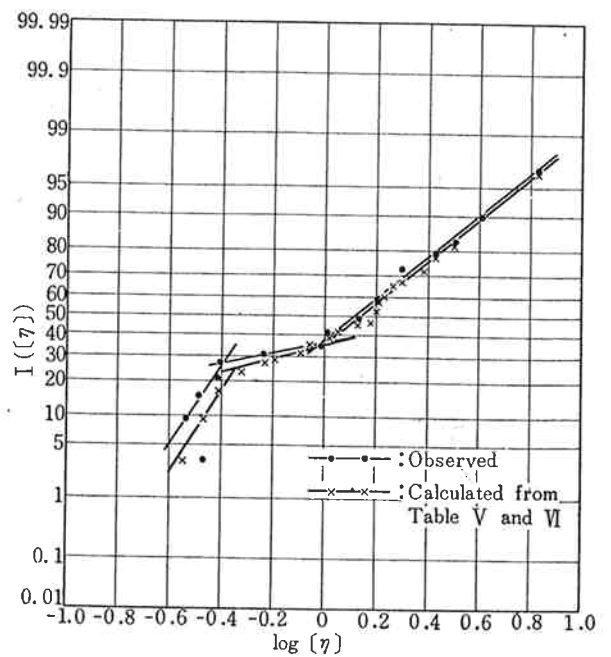


Fig. 17 $I(\eta)$ on a probability scale vs. $\log(\eta)$ plot of sample F16+33

Table 7 Fractionation Result of Sample F₁₆₊₃₃

Fraction No.	Fraction		$[\eta]^{a)}$	Mn ($\times 10^{-3}$)	Xylene %
	Wt-%	$\sum\% + 1/2\Delta\%$			
1	0	0	—	—	0
5					
6	6.76	3.38	0.337	7.7	19~20
7					
8	4.96	9.24	0.287	6.2	21
9					
10	6.54	14.99	0.325	7.4	22~23
11					
12	6.05	21.29	0.383	9.2	24~26
13					
14	4.03	26.33	0.393	9.6	27~30
15					
16	3.26	30.03	0.580	16.4	31~36
17					
18	4.91	34.17	0.963	33.0	38~40
19					
20	8.02	40.64	1.228	46.1	41~43
21					
22	9.27	49.33	1.352	52.6	44~45
23					
24	7.12	57.57	1.602	66.5	46
25					
26	8.74	65.50	1.839	80.5	47
27					
28	5.44	72.59	1.967	88.3	48
29					
30	6.52	78.57	2.713	137.7	49
31					
32	5.87	84.77	3.183	171.8	50
33					
34	5.76	90.59	4.097	243.2	51
35					
36	6.76	96.85	6.718	480.5	52~54
37					
38					
39					
40					
41					
42					
43					
44					
45					
46					
47					

Charge, 1.6132 g ; Recovery, 97.05%

$[\eta] = (F_{16}[\eta]_{obs} + F_{33}[\eta]_{obs})/2 = 2.082$; $[\eta]^{b)}_{calc} = 1.823$, $[\eta]^{c)}_{obs} = 1.931$

$\bar{M}_w^{a)} = 96,400$ $\bar{M}_n^{a)} = 21.00$ $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4.6$

a) Inherent viscosity $(\ln \eta_r)/c$ at about 0.1 g/100ml.

b) Obtained from $\sum W_i[\eta]_i/\sum W_i$.

c) Obtained from $[(\ln \eta_r)/c]_{c=0.1}$, after fractionation.

d) Calculated from eq. (4) and (5).

媒成分を増大するよりも大きな溶解性を持つためと考えられる。溶出液のポリマー濃度が大体0.05~0.06%の範囲内に入っている試料 C, F₁₆, F₁₆₊₃₃ については直線からのばらつきが小さく、傾斜および縦軸切片共によく一致している。

したがって(19)式によって分別しようとする試料の $[\eta]$ を測定すれば、溶媒組成の変化の仕方を予測することが出来る。また直線性を見ることによって分別の成否

の判別手段としても有効であると考えられる。

4. むすび

以上カラム法によるポリマーの分別に関して装置、解析法、分別操作、溶媒組成の決定法などを検討した。試料として重合法の異なる三種ポリエチレンを選んだ。

装置については溶出液をカラムの下部から窒素圧によって流出させる方式がポリエチレンに対して良い結果を

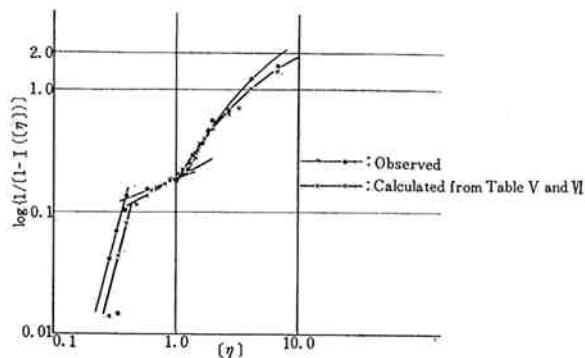


Fig. 18 Logarithmic plot of $\log \{1/[1-I([\eta])]\}$ vs. $[\eta]$ of Sample F₁₆₊₃₃

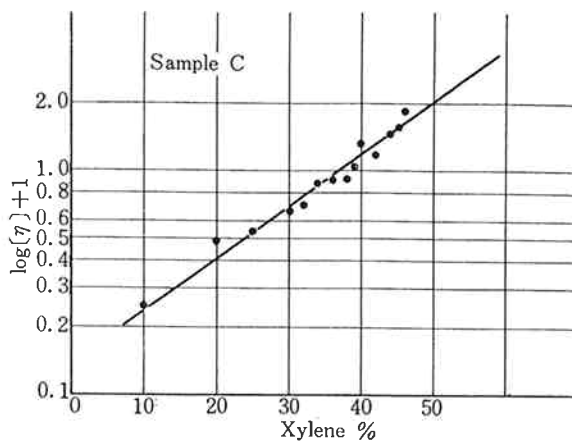


Fig. 21 Logarithmic plot of $\{\log[\eta]+1\}$ vs. the solvent mixture in which it is soluble at 126°C (Xylene — Butyl Cellosolve System).

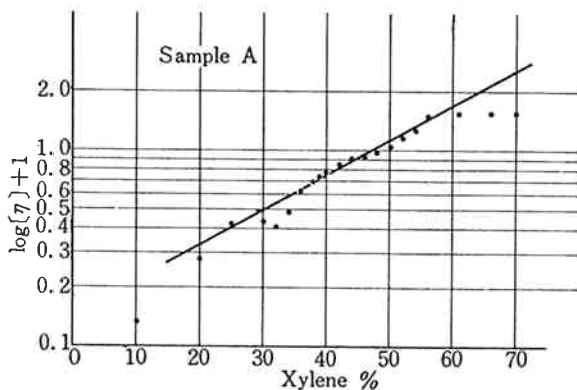


Fig. 19 Logarithmic plot of $\{\log[\eta]+1\}$ vs. the solvent mixture in which it is soluble at 126°C (Xylene — Butyl Cellosolve System).

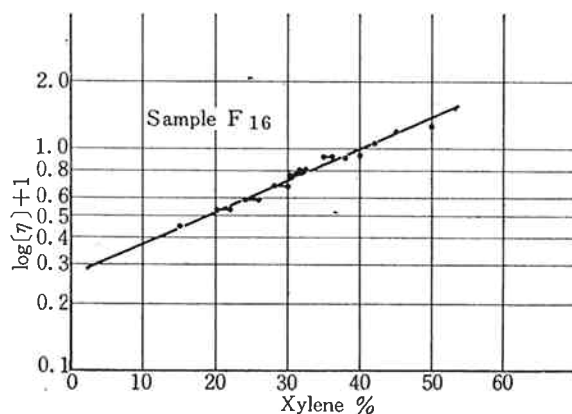


Fig. 22 Logarithmic plot of $\{\log[\eta]+1\}$ vs. the solvent mixture in which it is soluble at 126°C (Xylene — Butyl Cellosolve System).

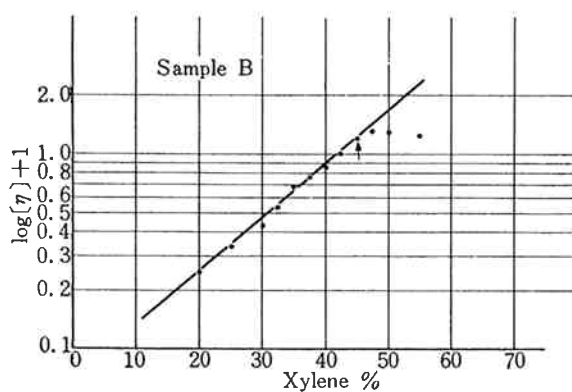


Fig. 20 Logarithmic plot of $\{\log[\eta]+1\}$ vs. the solvent mixture in which it is soluble at 126°C (Xylene — Butyl Cellosolve System).

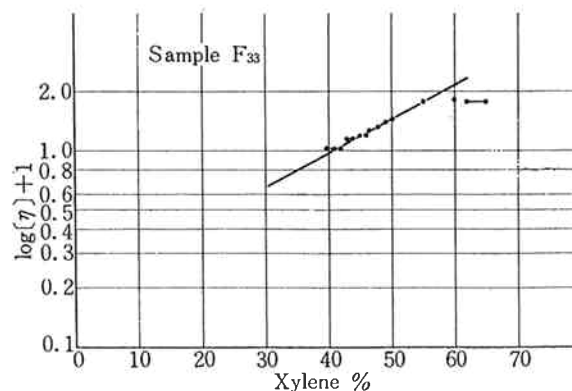


Fig. 23 Logarithmic plot of $\{\log[\eta]+1\}$ vs. the solvent mixture in which it is soluble at 126°C (Xylene — Butyl Cellosolve System).

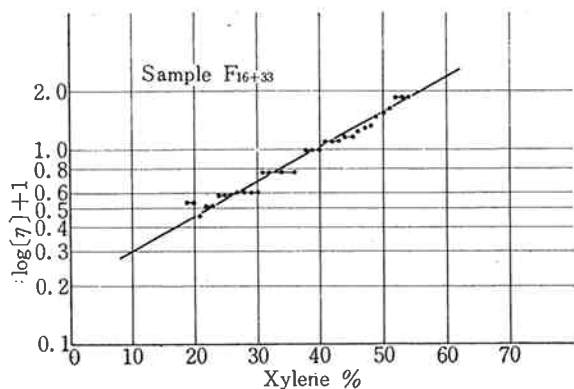


Fig. 24 Logarithmic plot of $\{\log[\eta]+1\}$ vs. the solvent mixture in which it is soluble at 126°C (Xylene — Butyl Cellosolve System).

示すことを確認した。

さらに分別条件を決定する上で最も重要な溶媒組成の変化法について新しい知見を得た。

終りに本実験に関して種々協力していただいた当室員佐々木正明、藤井峯子両氏に深謝する。

文 献

- 1) V. Desruex and M. C. Spiegels; Bull. soc. chim. Belges., **59**, 476 (1950)
- 2) S. Shyluk; J. Polymer. Sci., **62**, 317 (1962)
- 3) W. Banks, M. Gordon, R. J. Roe and A. Sharples; Polymer, **4**, 61 (1963)
- 4) A. S. Kenyon and I. O. Sayle; J. Polymer. Sci., **43**, 427 (1960)
- 5) P. S. Francis, P. C. Cooke and J. H. Elliott; J. Polymer. Sci., **31**, 453 (1958)
- 6) 大柳康治, 上田実; 高分子, **11**, 552 (1962)
- 7) A. M. Kotliar; J. Polymer Sci., **A**, **2**, 1373 (1964)
- 8) H. Wesslau; Makromol. Chem., **20**, 111 (1956)
- 9) L. H. Tung; J. Polymer Sci., **20**, 495 (1956)
- 10) L. H. Tung; *ibid.*, **24**, 333 (1957)
- 11) L. H. Tung; *ibid.*, **36**, 287 (1959)
- 12) G. V. Schulz; Z Physik. Chim., **A**, **179**, 321 (1937)
- 13) M. J. R. Cantow, R. S. Porter and J. F. Johnson; J. Polymer Sci., **C** No. 1, 187 (1963)
- 14) R. F. Boyer; *ibid.*, **8**, 73 (1951)