

粘度法による高分子非摂動鎖長評価方法の検討

福 田 三 寿
 亀 谷 登 美
 福 富 誠
 橋 本 勉

On the Estimation of Unperturbed Dimensions of Chain Polymers by Viscosity data

Mitsutoshi Fukuda
 Tomi Kametani
 Makoto Fukutomi
 Tsutomu Hashimoto

By the combination of the α^4 -type theory for excluded volume effect of chain polymers which was recently proposed by Yamakawa and Tanaka, and the theory for the relationship of hydrodynamic and statistical mechanical expansion factors, that is, $\alpha_\eta^3 = \alpha^{5/2}$, the relationship between limiting viscosity number $[\eta]$ and molecular weight M is established. This will be able to give us the method for estimating unperturbed dimensions of chain polymers.

The assumption used in deriving this relationship is the same as the one used by Inagaki et al who have established the "semi-empirical" relationship between $[\eta]$ and M by use of Ptitsyn theory. For the equation derived in this paper and other equations which have been already proposed, experimental tests are made with viscosity data for mono-disperse polystyrenes in various solvents (cyclohexane, MEK, benzene, chloroform.)

1. ま え が き

現在一般に認められている高分子溶液の二定数理論によると、線状高分子の溶液中での挙動は、(1)理想状態 (θ 状態) での高分子鎖の広がり (非摂動鎖長, Unperturbed Dimension) および(2)高分子鎖のセグメント間に働く相互作用あるいは排除体積のパラメータによって記述されると考えられる。

良溶媒中での極限粘度数 $[\eta]$ と重量平均分子量 \bar{M}_w の知識から θ 状態での極限粘度数 $[\eta]$ 。あるいは非摂動鎖長を評価しようとする、高分子鎖の広がりに対する排除体積理論から導出される極限粘度数と分子量の関係式をもちいることになる。

現在までに、Flory^{1),2)}, Fixman³⁾, Kurataら⁴⁾, Ptitsyn⁵⁾ の排除体積理論から導出された、 $[\eta]$ - M の関係式が提出されている。これらの関係式が実験データに

適用された場合に正しい非摂動鎖長を与えるかどうかという検討はいくつかなされているが未だ十分ではないように思われる。

この報文では、最近山川、田中によって提出された排除体積理論⁶⁾ (YT 理論) と山川、倉田の流体力学的な広がり因子に対する理論から、 $[\eta]$ - M の関係式を導出し、単分散ポリスチレンをもちいた実験データをもとに、どのような溶媒系に対して、どの粘度-分子量関係式がもちいられるべきか比較検討した。

2. 実 験

[1] 試料および溶媒

もちいた試料は Pressure Chemical 社の狭い分子量分布をもった7種類のポリスチレンで、ベンゼン溶液から凍結乾燥したものを測定サンプルとした。測定にもちいた溶媒は、シクロヘキサン、MEK、ベンゼン、クロロホ

ルムで特級試薬を蒸留カラムによって蒸留した。各々の試薬の純度に対する試験は特におこなわなかった。

〔2〕 粘度測定

ウベローチ型希釈粘度計をもちいた。溶媒の流出時間は150~200秒となるように粘度計の管径を選択した。測定温度 (25°C, 30°C, 35°C) での温度のゆらぎは±0.05°C以内であった。初濃度は相対粘度 η_r が約1.5になるようにその値を決め、測定濃度4~5点で最終濃度での η_r は1.08~1.12である。極限粘度数 $[\eta]$ の決定には、 η_{sp}/C vs. C , および $(\ln\eta_r)/C$ vs. C の両プロットの $C \rightarrow 0$ への外挿点が一致する点をもって $[\eta]$ とした。 C は溶液濃度 (g/dl) である。またハギンスのパラメータ k' は溶媒が MEK, ベンゼン, クロロホルムの場合は

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + [\eta]^2 k' C$$

の式より決定したが、シクロヘキサンの場合はこのプロットが上向きの曲線になるが次式

$$(\ln\eta_r)/C = [\eta] + [\eta]^2 (k' - 0.5) C$$

によるプロットは直線になるのでこの式から k' を決定した。

〔3〕 浸透圧測定

High Speed Membrane Osmometer Model 502をもち

いて溶液の浸透圧 π を測定した。測定温度は35°Cで、溶媒は MEK で、半透膜は450-Dを使用した。5濃度の測定から次式をもちいて数平均分子量 \bar{M}_n , および第二ビリアル係数 A_2 を決定した。

$$\pi/C = RT/\bar{M}_n + A_2 C$$

〔4〕 光散乱測定

改装された光散乱光度計をもちいて、前報で述べた方法⁷⁾に従って、重量平均分子量 \bar{M}_w , 慣性平均自乗半径 $\langle S^2 \rangle$, 第二ビリアル係数 A_2 を決定した。入射光には436m μ の垂直偏光をもちい、溶媒はベンゼンを使用した。

3. 結果と考察

〔1〕 各種溶媒での $[\eta]$ と \bar{M}_w の関係

ここでもちいる P.C. 社の単分散ポリスチレンの分子量であるが、P.C. 社で光散乱法, 超遠心速度法, カラム分別法から測定された値の平均値が \bar{M}_w として、 \bar{M}_w/\bar{M}_n の値とともに表示されている。この値を確認するために浸透圧法により数平均分子量 \bar{M}_n を決定した。結果は第二ビリアル係数 A_2 , および \bar{M}_w/\bar{M}_n の値とともに Table 1 に示した。 \bar{M}_n の実測値と表示されている \bar{M}_w の値から計算された \bar{M}_w/\bar{M}_n の値が、表示され

Table 1 Molecular Characteristics for Polystyrenes (Pressure Chemical Co.,)

Samples	$\bar{M}_w^{a)} \times 10^{-4}$	$\bar{M}_n^{b)} \times 10^{-4}$	$A_2^{b)} \times 10^4$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\bar{M}_w/M_n^{a)}$
			(mol·ml·g ⁻²)		
S — 5	5.10	4.97	1.95	1.03	<1.06
S — 10	9.72	9.52	1.83	1.02	<1.06
S — 16	16.0	16.1	1.68	1.00	<1.06
S — 41	41.0	37.4	1.50	1.10	<1.06
S — 86	86.0	73.0	1.47	1.18	<1.20

a) labeled values

b) determined by Osmometry in MEK at 35.0°C

Table 2 Viscosity data for polystyrenes in various solvents.

Samples	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	Cyclohexane (35°C)		MEK (25°C)		Benzene (25°C)		Chloroform (30°C)	
		$[\eta]$ (dl/g)	k'	$[\eta]$ (dl/g)	k'	$[\eta]$ (dl/g)	k'	$[\eta]$ (dl/g)	k'
S — 2	1.98			0.122	0.53	0.155	0.49		
S — 5	5.10	0.188	0.66	0.205	0.47	0.293	0.45	0.306	0.40
S — 10	9.72	0.255	0.67	0.307	0.41	0.465	0.40	0.486	0.37
S — 16	16.0	0.342	0.56	0.413	0.34	0.668	0.37	0.721	0.34
S — 41	41.0	0.555	0.56	0.738	0.49	1.40	0.36	1.49	0.39
S — 86	86.0			1.19	0.43	2.33	0.34	2.49	0.33
S — 180	168			1.81	0.49	3.90	0.31		

ている \bar{M}_w/M_n の値とほとんど一致しているの、これらの試料の \bar{M}_w の値としては、表示値をそのままもちいる。なお S-180 については光散乱法によって \bar{M}_w を実測した。その結果 $\bar{M}_w = 1.68 \times 10^6$ であったので S-180 の分子量にはこの値をもちいた。

シクロヘキサン (35°C), MEK (25°C), ベンゼン (25°C), クロロホルム (30°C) での極限粘度数 $[\eta]$ (dl/g) および ハギシスのパラメータ k' の値は一括して Table 2 に示した。これらの測定結果から、 $[\eta]$ と \bar{M}_w の関係を両対数プロットしたのが、Fig. 1 である。これから作製した Mark-Houwink-桜田の式を列挙する。

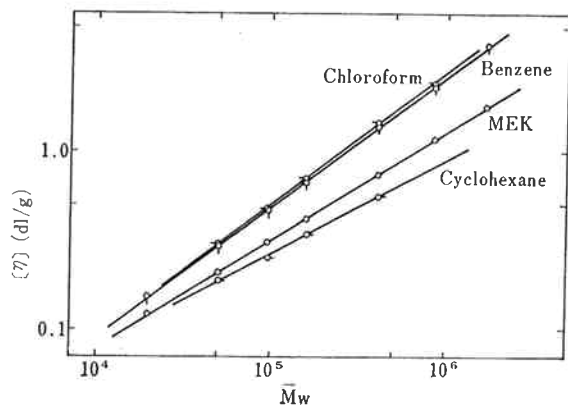


Fig. 1 Double logarithmic plots of $[\eta]$ against \bar{M}_w for polystyrenes; \circ , in cyclohexane at 35°C; \square , in MEK at 25°C; \circ , in benzene at 25°C; \circ , in chloroform at 30°C.

$$[\eta] = (6.58 \times 10^{-4}) \times \bar{M}_w^{0.52} \dots\dots\dots(1)$$

(シクロヘキサン, 35°C)

$$[\eta] = (2.84 \times 10^{-4}) \times \bar{M}_w^{0.61} \dots\dots\dots(2)$$

(MEK, 25°C)

$$[\eta] = (1.07 \times 10^{-4}) \times \bar{M}_w^{0.73} \dots\dots\dots(3)$$

(ベンゼン, 25°C)

$$[\eta] = (8.91 \times 10^{-5}) \times \bar{M}_w^{0.75} \dots\dots\dots(4)$$

(クロロホルム, 30°C)

これらの関係式は MEK では尾山ら⁸⁾の結果、ベンゼンでは Orofino ら⁹⁾の式とよく一致している。またシクロヘキサン 35°C の結果は、Homma ら¹⁰⁾, Cantow¹¹⁾の結果にかなり近いが、分子量の指数は彼らの値 0.50 より少し大きく 0.52 である。34.0~34.5°C で θ 点となるように思われる。

[2] YT 理論に consistent な粘度式の導出

一本の高分子鎖の溶液中での広がりを表わすパラメータとして次式に示すように、 θ 状態での鎖の平均自乗両末端間距離 $\langle L^2 \rangle_0$ との比 α^2 を定義する。

$$\alpha^2 = \langle L^2 \rangle / \langle L^2 \rangle_0 \dots\dots\dots(5)$$

この α はセグメント間の相互作用を表わすパラメータ Z のみの関数になることが知られている¹²⁾。ここで Z は

$$Z = (3/2\pi)^{3/2} (\beta/b^3) N^{1/2} \dots\dots\dots(6)$$

であって b はとなり合ったセグメント間の距離、 β はセグメントの衝突に対する排除体積、 N はセグメントの数である。

現在までに提出されている α に関する理論のうちで代表的なものを挙げると、

修正 Flory 理論^{1),2)}

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 4/3 Z \dots\dots\dots(7)$$

Fixman 理論³⁾

$$\alpha^3 - 1 = 2Z \dots\dots\dots(8)$$

Ptitsyn 理論⁵⁾

$$\alpha^2 = 0.786 + 0.214(1 + 9.36Z)^{2/3} \dots\dots\dots(9)$$

山川, 田中 (YT) 理論⁶⁾

$$\alpha^2 = 0.572 + 0.428(1 + 6.23Z)^{1/2} \dots\dots\dots(10)$$

となり、(7)式は 5 乗則を、(8), (9)式は 3 乗則を与える。YT 理論導出の際、彼らがえた basic equation (原論文 (20)式) は著者らには理解できないが、ここであえて彼らの理論を採用したのは、(10)式が 3 乗則と 5 乗則のちょうど中間の 4 乗則を与えることに興味をもったからである。(10)式をもちいるに当ってはその式の誘導を十分検討する必要がある。

一方良溶媒系での極限粘度 $[\eta]$ は

$$[\eta] = KM^{1/2} \alpha_\eta^3 \dots\dots\dots(11)$$

$$K = \Phi_0 (\langle L^2 \rangle_0 / M)^{3/2} \dots\dots\dots(12)$$

で表わされる。ここで Φ_0 は θ 点での Flory の普遍定数 (2.87×10^{23} c.g.s.) である。 α_η^3 は α と異って流体力学的な広がりが因子であって、山川-倉田の理論¹³⁾によるとこれらの間には、

$$\alpha_\eta^3 = \alpha^{5/2} \dots\dots\dots(13)$$

の関係が成立することが示された。

(13)式と α に対する排除体積理論から α_η に対する理論式を導くことができる。そこでわれわれは、稲垣らが (9)式と (13)式から粘度式を導いた¹⁴⁾のと同様な計算方法によって (10)式と (13)式から YT 理論に consistent な粘度式を導出することを試みる。まず (11)式と (13)式より

$$\alpha^2 = ([\eta] / KM^{1/2})^{4/5} \dots\dots\dots(14)$$

をうる。この式を (10)式に代入するわけだが、右辺第二項のカッコの中の 1 を 6.23 Z に対して無視できるとする。即ちこのような仮定が成立するような良溶媒系にのみ適用できる粘度式を導びようとしているわけである。そうすると (14)式と (10)式よりただちに、

$([\eta]/M^{1/2})^{4/5} = 0.572K^{4/5} + 1.20K^{4/5}Z^{*1/2}M^{1/4} \dots(15)$
 をうる。ただし $Z^* = Z/M^{1/2}$ であって(6)式からわかるように分子量 M に依存しない量である。

(15)式によると上記仮定の成立する良溶媒系では $M^{1/4}$ に対して $([\eta]/M^{1/2})^{4/5}$ をプロットすると直線となり、その切片から K の値すなわち $\langle L^2 \rangle_0$ を評価できることを示す。(15)式の成立する範囲に対する検討は次節で詳しくおこなう。

[3] 各粘度式に対する実験的検討

(7), (8), (9)の各理論に対して consistent な粘度式はすでに提出されている。まず(8)の理論に対しては、Stockmayer, Fixman によって、

$$[\eta]/M^{1/2} = K + 0.51\phi_0 B M^{1/2} \dots(16)$$

となることが示された¹⁵⁾。(以後 S-F 式と呼ぶ。)ここで $B = \beta/m^2$ であって m はセグメントの分子量である。

(9)の理論に対しては、稲垣らによって次式が与えられた¹⁴⁾。

$$([\eta]/M^{1/2})^{4/5} = 0.786K^{4/5} + 0.950K^{4/5}Z^{*2/3}M^{1/3} \dots(17)$$

(以後 P-I 式と呼ぶ。)

(7)の理論に対しては、 $\alpha_\eta = \alpha$ として導かれた Flory, Schaeffgen の式が知られている。

$$[\eta]/M^{1/3} = K^{2/3} + C'\beta K^{5/2}(M/[\eta]) \dots(18)$$

ここで C' は定数である。(以後 F-S 式と呼ぶ。)

これら粘度式はすべて、(15)式と同様に左辺の量を右辺第二項の分子量項に対してプロットすると直線になりその切片から K 値を与えることを示している。

そこでまず単分散ポリスチレンに対する各種溶媒でのデータを(16)式の S-F 式に従ってプロットしたのが Fig. 2 である。良溶媒系(クロロホルム, ベンゼン),

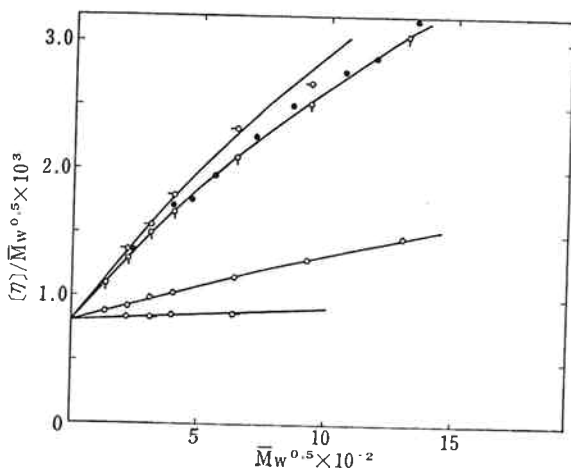


Fig. 2 Plots of the Stockmayer-Fixman equation (16) with polystyrenes in various solvents. ● indicates Inagaki et al's data for polystyrene fractions in benzene, 30°C. Other symbols are the same as in Fig. 1.

貧溶媒系 (MEK, シクロヘキサン) に関係なく同一切片を与えている。これから

$$K = 8.0 \times 10^{-4} (\text{dl/g}) \dots(19)$$

$$\langle L^2 \rangle_0 / M = 0.65 (\text{\AA})$$

となりこの結果は θ 溶媒をもちいた測定結果^{10), 16)}と非常によく一致している。しかしすでに指摘されている¹⁷⁾のと同様に分子量が大きくなると下向きに直線からはずれてくる。MEK 程度の貧溶媒でも $M = 6 \times 10^5$ まで、ベンゼン, クロロホルムの良溶媒では $M = 2 \times 10^5$ までしか直線性を満足しない。したがって良溶媒系での測定データを直線外挿して K 値を評価することは危険である。

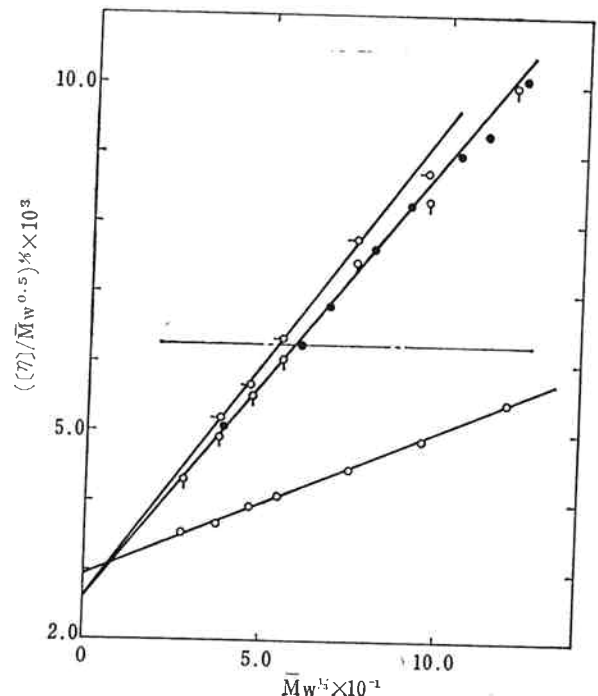


Fig. 3 Plots of the Ptitsyn-Inagaki equation (17) for polystyrenes in various solvents. Symbols are the same as in Fig. 1. and Fig. 2. The chain line shows the lower limit for application of eq. (17).

つぎに(17)の P-I 式をもちいてクロロホルム, ベンゼン, MEK のデータをプロットしたのが Fig. 3 である。図中の●印は稲垣らのポリスチレン-ベンゼン系 (30°C) のデータ¹⁴⁾を示す。(17)式を導く際には、3の[2]で YT 理論から粘度式を導出した際にもちいたのと同様の仮定, すなわち(9)式の右辺第二項の 1 を $9.36Z$ に対して無視するという仮定がおかれている。稲垣らによるとこの仮定は $\alpha > 1.4$ すなわち $[\eta]/KM^{1/2} > 2.2$ の範囲で成立する。ポリスチレンに対しては

$$([\eta]/M^{1/2})^{4/5} \times 10^3 > 6.2 \dots(20)$$

の範囲で(7)式が適用できることになる。Fig. 3 の鎖線は(7)式の成立する下限を示す。クロロホルム、ベンゼンでのデータ点は直線上にのってM→0に直線外挿すると $K=8.0 \times 10^{-4}$ となり正しいK値をうることができる。しかし MEK でのデータ点は全て(7)式の範囲外にあるので、これを外挿してK値を評価すると大きく過大評価してしまうのは当然である。このP-I式によるとS-F式と比較して、良溶媒の系でしかもかなり大きな分子量のデータから直線外挿できて正しいK値を決めることができることは大きな利点である。

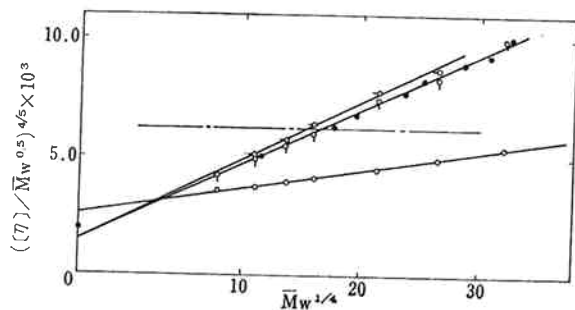


Fig. 4 Experimental test of the equation (15) derived here from YT theory. (●) attached to the ordinate indicates K value equal to 8.0×10^{-4} (dl/g). Symbols are the same as in Fig. 1 and Fig. 2. The chain line shows the lower limit for application of eq. (15).

Fig. 4 には YT 理論からわれわれの導いた粘度式(15)式によってデータを処理したものを示す。図中縦軸上の●印は正しいKの値 (8.0×10^{-4}) を与える点を示す。(15)式の適用範囲もP-I式の適用範囲とほとんど同様であるから(7)式で示されると考えてよい。図中鎖線はこの範囲の下限を示す。MEK のデータから直線外挿しても正しいKの値を与えないのは、先ほどのP-I式の場合と同様に、このプロットの適用範囲から考えて当然であ

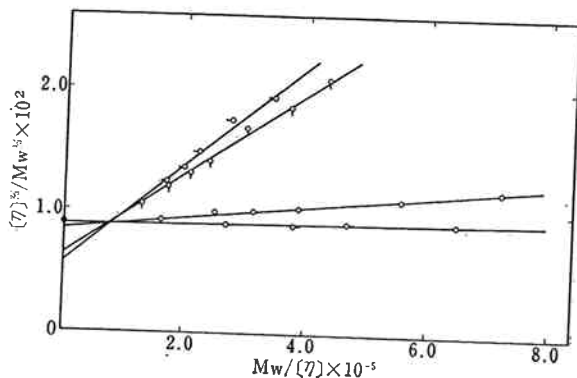


Fig. 5 Plots of the Flory-Schaeffgen equation (18). Symbols are the same as in Fig. 1 and Fig. 3.

る。クロロホルム、ベンゼンでのデータは分子量の広い範囲にわたって直線性を示すがM→0に外挿した点は正しいK値を与えないで、非摂動鎖長を過小評価する傾向にある。

最後に(18)式のF-S式に従って各種溶媒でのデータをプロットしたのが Fig. 5 である。ここでも縦軸上の●印は正しいK値を示す点であるが、貧溶媒系ではかなり●印の点に近い外挿点を与えるが良溶媒系ではKの値を過小評価してしまう。この事実は倉田らによってすでに指摘されている¹⁸⁾。

以上われわれは4種類の粘度式に従ってデータを処理して非摂動鎖長を評価することを試みた。これら粘度式が理論的に正しいかどうか判断する際われわれは次の2つの理論を考える必要がある。

(a) 排除体積理論

(b) 流体力学的な α_η と統計力学的な α の関係。

理論的にも実験的にも α_η は α に等しくないことが確認されている。したがってF-S式は排除体積理論(7)が正しいかどうか議論する以前に、 $\alpha_\eta = \alpha$ と仮定して粘度式を導いた点に根本的欠陥があるように思われる。 α_η と α に関する実験的検討によると^{19),20)}、 $\alpha < 1.4$ では山川、倉田理論(13)式によって実験結果を説明できるが、 $\alpha > 1.4$ では実験データに fit しない。この事実を考えるとP-I式、およびわれわれの導いた粘度式(15)式が、倉田、山川理論(13)式に基づいているので、 $\alpha > 1.4$ の範囲では理論的根拠を失する懸念がある。しかしながら、 α_η と α との関係を検討する際の光散乱法による $\langle S^2 \rangle$ の実験精度を考えると、上記実験事実によって決定的判断をくだせないこと、また α_η と α の間の理論的關係を explicit に表現しているのは(13)式以外に Fixman の理論²¹⁾があるがこれも実験結果をよく説明するまでにはゆかない²⁰⁾ことを考えると、現在のところ(13)式をもちいることに異論をとることはできないであろう。つぎに(a)の排除体積理論の実験的検討は最近則末²²⁾、田中²⁰⁾、加藤²³⁾によって精力的におこなわれている。Zの大きい範囲(分子量大きい範囲)ではFloryの5乗則、YT理論が正しいことが大体一致した結果である。それにもかかわらず、YT理論が粘度と分子量の關係に換算されたときに正しいK値を与えないというわれわれの結果は矛盾する。ここでもやはり(13)式が α の大きい所で使用できるかどうかが問題になる。粘度-分子量の關係を実験データから考察する限りでは、3乗則特にPtitsyn理論が正しいようだが、上述した(13)式の適用範囲を考えると、速断はくだせない。

4. 結 論

粘度法から高分子鎖の非摂動鎖長を評価する際にできれば θ 溶媒での測定がもっとも正確であることはいうまでもない。 θ 溶媒で測定できない場合は出来るだけ貧溶媒 (Mark-Houwink-桜田の式の指数 $a < 0.6$) をもちいて S-F プロットすることが望ましい。この場合 P-I 式, YT 理論よりえた式を使用してはならない。問題なのは良溶媒中での測定から K 値を評価する場合だが, この場合も出来るだけ低分子量までのサンプルを準備して S-F プロットを採用する方がよいが, 高分子量サンプル ($M > 2.0 \times 10^5$) しか手の中にないときは, S-F 式, P-I 式の両プロットをもちいて等しい K 値を与えるように注意深く外挿操作をおこなうと充分信頼できる K 値をうることができよう。良溶媒系の測定データの場合でも YT 理論から得られた粘度式は今の所採用しない方が無難だろう。正しい K 値をうる保証はない。いつれの溶媒系でも, F-S 式はもちいない方がよいだろう。もちいる溶媒によって異った K 値を与えることはほぼ確実である。

最後にこの研究について有益な議論をしていただいた京大化学研究所倉田道夫教授に感謝いたします。

文 献

- 1) P. J. Flory; *J. Chem. Phys.*, **17**, 303 (1949).
- 2) W. H. Stockmayer; *J. Polymer Sci.*, **15**, 595 (1955).
- 3) M. Fixman; *J. Chem. Phys.*, **36**, 3123 (1962).
- 4) M. Kurata, W. H. Stockmayer and A. Roig; *J. Chem. Phys.*, **33**, 151 (1960).
- 5) O. B. Ptitsyn; *Vysokomol. Soed.*, **3**, 1673 (1961).
- 6) H. Yamakawa and G. Tanaka; *J. Chem. Phys.*, **47**, 3991 (1967).

- 7) 福田三寿, 亀谷登美, 橋本 勉; “東洋曹達研究報告”, **15**, 96 (1971).
- 8) 尾山外茂男, 河原一男, 上田実; “日化誌” **79**, 727 (1958).
- 9) T. A. Orofino and F. Wenger; *J. Phys. Chem.*, **67**, 566 (1963).
- 10) T. Homma, K. Kawahara, H. Fujita and M. Ueda; *Makromol. Chem.*, **67**, 132 (1963).
- 11) H. J. Cantow; *Makromol. Chem.*, **30**, 169 (1959).
- 12) 倉田道夫, 深津政昭; 「高分子の物性Ⅱ」, p. 79, 化学同人 (1965).
- 13) H. Yamakawa and M. Kurata; *J. Phys. Soc., Japan*, **13**, 78 (1958).
- 14) H. Inagaki, H. Suzuki and M. Kurata; *J. Polymer Sci.*, pt. C-2, 409 (1966).
- 15) W. H. Stockmayer and M. Fixman; *J. Polymer Sci.*, pt. C-1, 137 (1963).
- 16) W. R. Krigbaum and P. J. Flory; *J. Polymer Sci.*, **11**, 37 (1953).
- 17) H. Utiyama and M. Kurata; *Rept. Prog. Polymer Phys., Japan*, **7**, 31 (1964).
- 18) M. Kurata and W. H. Stockmayer; *Fortschr. Hochpolymeren. Forsch.*, **3**, 196 (1963).
- 19) K. Kawahara, T. Norisue and H. Fujita; *J. Chem. Phys.*, **49**, 4339 (1968).
- 20) G. Tanaka, S. Imai and H. Yamakawa; *J. Chem. Phys.*, **52**, 2639 (1970).
- 21) M. Fixman; *J. Chem. Phys.*, **45**, 785 (1966); **45**, 793 (1966).
- 22) T. Norisue, K. Kawahara, A. Teramoto and H. Fujita; *J. Chem. Phys.*, **49**, 4330 (1968).
- 23) T. Kato, K. Miyaso, I. Noda, T. Fujimoto and M. Nagasawa; *Macromolecules*, **3**, 777 (1970).