

ポリビニルアルコールの光散乱

吉崎 武尚・梶川 達也

T. Yoshizaki, T. Kajikawa

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

極性の余り大きくない有機化合物を溶媒とする高分子溶液は、温度上昇に伴い、自由エネルギーに対するエントロピー項の寄与が大きくなり相溶性が増すので、上限臨界温度型の相挙動を示すことが多いのに対し、非イオン性高分子水溶液は、溶液温度が高くなると高分子鎖周りの「水和」が壊れて溶解性が低下するので、下限臨界温度 (LCST) 型の相挙動を示すものが多い。中でもポリ-N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPA) 水溶液はヒトの体温近辺 (~30 °C) で白濁することから、LCST 型相挙動を容易に調べることができる高分子水溶液として多くの研究が行われてきた¹⁾。我々自身も、LCST 型相挙動を示す高分子水溶液におけるセグメント間相互作用に関する詳細なデータを得ることを目的として、PNIPA 水溶液に関する実験的研究を行ったが、目的に反して、濁度測定から決めた曇点 (溶液が白濁する温度) 曲線が共存曲線に厳密には対応していないことが明らかになった²⁻⁸⁾。そのような PNIPA 水溶液の挙動が他の高分子水溶液においても見られるかどうかを調べるために、代表的な水溶性高分子であるポリビニルアルコール (PVA) について行った実験の結果を報告する。

水溶液中の PVA は側鎖間の水素結合により部分的に微細な結晶構造を形成するため、低温では分散し難く、会合体を形成する。そのため、稀薄溶液の光散乱測定に適う溶液調製、測定条件の設定が難しく、利用できる文献データの信頼性は残念ながら余り高くはない。最近、庄と川口がサイズ排除クロマトグラフィー-多角度光散乱 (SEC-MALS) 測定に基づいて、水溶液中の PVA の分散状態に関する重要な情報を提供した⁹⁾。それによれば、PVA 水溶液を 120 °C で 30 分以上攪拌すれば PVA は完全に分散し、一旦分散した後は常温付近まで放冷しても一定時間はその状態が保持される。ただし、放冷後数時間も経過すると会合体が形成され、その後徐々に会合が進行する。また、彼らは平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ と重量平均分子量 M_w の関係 $\langle S^2 \rangle = 2.6 \times 10^{-2} M_w^{1.18} \text{ \AA}^2$ を報告している。なお、SEC-MALS によって得られる $\langle S^2 \rangle$ 対 M_w の関係は必ずしも正しくない¹⁰⁾、通常の光散乱測定による確認が望まれる。ここでは、PVA 水溶液の相挙動を調べるのに先立ち、庄と川口の処方に従って通常の光散乱測定が可能かどうかを調べ、可能であれば彼らの $\langle S^2 \rangle$ 対 M_w の関係を検証する。

先に進む前に、通常の光散乱測定に用いる分子量分布の狭い試料を調製する上での留意点を述べておく。PVA そのものに有効な分別方法はないので、その前駆体であるポリ酢酸ビニル (PVAc) を分別し、それをけん化して PVA 試料を得ることになる。重合直後の PVAc 原試料には長鎖分枝があり、けん化の際に分枝が切れるので、原試料を分別してもけん化によって分子量分布が広くなり、所望の測定試料は得られない。そこで、原試料をけん化したものを再アセチル化して分枝のない PVAc 試料を作り、それを分別したものを再けん化して分子量分布の狭い PVA 試料を調製する。

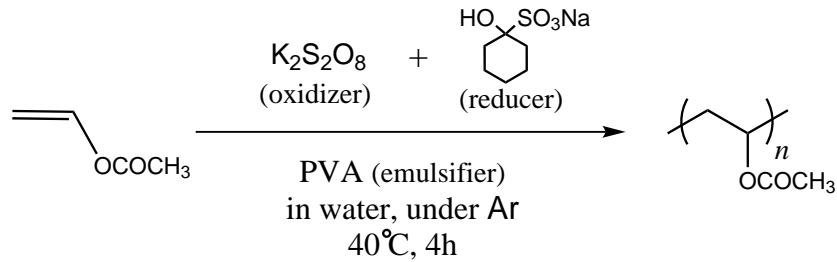


図 1. PVAc の重合

2. 試料の調製と光散乱測定

以前の PNIPA 水溶液の研究から、末端に疎水性基を有する高分子は水溶液中で会合体を形成することが明らかになった。PVA 水溶液でも状況は同じであると予想されるので、そのような会合体の形成をできるだけ避けるため、末端基を親水性とするために、Badran ら¹¹⁾の方法(図1)に従い、レドックス系開始剤を用いるラジカル乳化重合で PVAc 原試料を得た。そのようにして得られた長鎖分枝を持つ PVAc 原試料 (PVAc-B), ならびにそれをけん化, 再アセチル化して得られる直鎖 PVAc 試料 (PVAc-L) をカラム溶出法¹²⁾によって分別精製した。分別精製によって得られた分子量分布の狭い PVAc-L 試料の一部と PVAc-B 試料は分枝の影響を調べるための光散乱測定に使い, 残りの PVAc-L 試料は再けん化して光散乱測定に用いる PVA 試料とした。

図 2 に重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO- d_6) 中室温における一つの PVA 試料 ($M_w = 1.01 \times 10^5$) の ^1H NMR スペクトルを示す。水酸基のプロトン (C) の吸収ピークはイソタクチック三連子 (mm), ヘテロタクチック三連子 (mr), シンジオタクチック三連子 (rr) に開裂する。Moritani ら¹³⁾に従い, それらを高磁場側から mm , mr , rr と帰属して, それらの吸収強度比から計算したラセモ二連子の分率 f_r は 0.53 である。2 ppm 付近の微かなピーク (D) はけん化されずに残ったアセチル基のプロトンによるものであり, その吸収強度からけん化度は 99.9% 以上と結論できる。光散乱測定に用いる他の三つの試料の f_r とけん化度についても同様であった。

PVAc についてはメタノール中 30 °C, PVA については水中 40 °C で光散乱測定を行った。PVA 水溶液をねじ口付き耐圧試験管に入れたものをオイルバス中 120 °C 以上で一晩加熱攪拌し, その後 50 °C 以上に保たれた恒温箱内で攪拌しながら放冷した。放冷後, PVA 鎖の会合が進行しないうちに, 速やかに測定を行った。測定には Fica50 型光散乱光度計を用いた。光散乱データの解析に必要な部分比容, 屈折率増分はそれぞれ Anton Paar 社製振動密度計 DMA5000, 島津製作所製示差屈折率計 DR-1 を用いて決定した。得られた

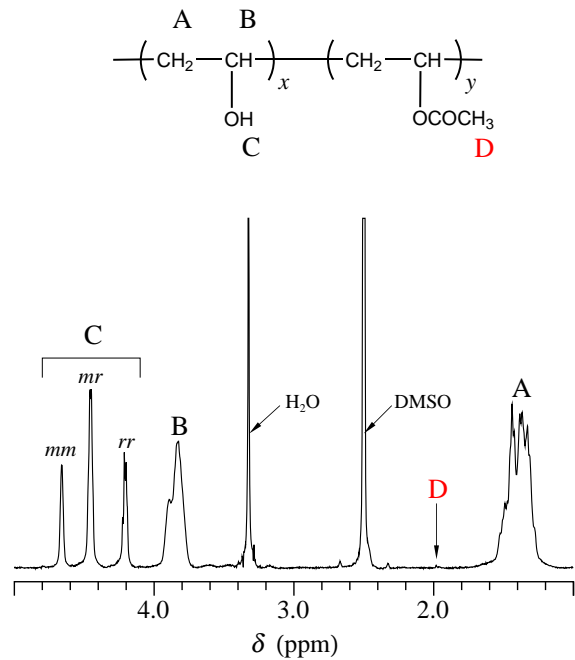


図 2. DMSO- d_6 中室温における PVA の ^1H NMR スペクトル

値はメタノール中 30 °C の PVAc についてはそれぞれ 0.819 cm³/g, 0.128 cm³/g, 水中 40 °C の PVA についてはそれぞれ 0.754 cm³/g, 0.161 cm³/g であった. Berry 平方根プロットを用いて光散乱データを解析して M_w , $\langle S^2 \rangle$, および第 2 ビリアル係数 A_2 を評価した.

3. PVAc に関する結果

メタノール中 30 °C における PVAc-L, PVAc-B の $\langle S^2 \rangle$ 対 M_w 両対数プロットを図 3 に示す. 2 本の直線はそれぞれの実験値を滑らかにつないだものである. また, 比較のために, Berry ら¹⁴⁾ によって得られた水中 34—38 °C における (直鎖) PVAc の実験値を白丸で示した. 彼らの試料はできるだけ分枝が発生しないような条件下で重合されたもので, 今回得られた PVAc-L の結果と比較できると考えられる. PVAc-L の結果は傾斜 1.14 の直線に従っており, 中溶媒中における屈曲性高分子の挙動と考えることができる. この結果は, PVAc はメタノール中 6 °C で Θ 状態となるという報告¹⁵⁾

とも矛盾しない. これに対して PVAc-B の $\langle S^2 \rangle$ 値は M_w が増加するにつれて PVAc-L の値より小さくなり, その傾斜は 1.02 とほぼ Θ 状態における傾斜 1 と等しく, PVAc-L の挙動とは明らかに異なる.

PVAc-L と PVAc-B の化学的性質は同じであるから, この違いは主鎖構造の違いによって生じていると考えるのが妥当である. 一般に, 同一の分子量, 化学構造および立体規則度をもつ直鎖高分子と分枝高分子を比較した場合, 分枝点が多いほど後者の $\langle S^2 \rangle$ は小さくなる. したがって, 図 3 の結果は PVAc-B が分枝点を有し, M_w の増加とともにその数が増えていくことを表している. けん化によって PVAc 原試料に含まれる分枝が切断されると言われているが, その分枝点の数が少ないため, NMR などですべてを確認することは困難であったが, 今回それを直接確認することができた.

図 3 と同じ二つの系の A_2 対 M_w 両対数プロットを図 4 に示す. $\langle S^2 \rangle$ の場合と同様, M_w

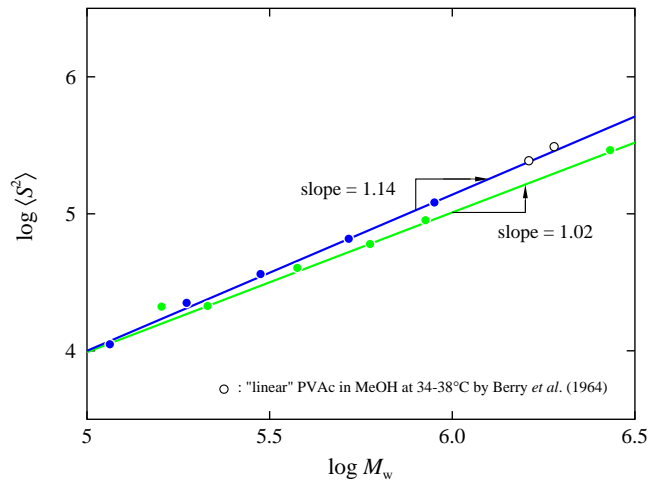


図 3. メタノール中 30 °C における PVAc-L, PVAc-B の $\langle S^2 \rangle$ 対 M_w 両対数プロット

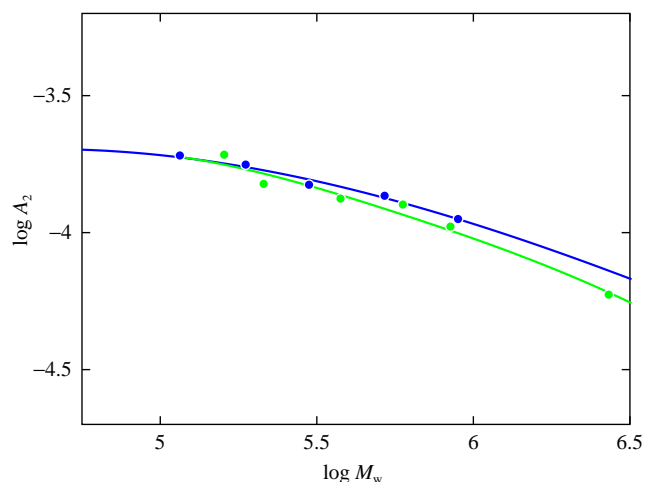


図 4. メタノール中 30 °C における PVAc-L, PVAc-B の A_2 対 M_w 両対数プロット

が増加するにつれて PVAc-B の値が PVAc-L より小さくなっていく。 A_2 は分子間の有効排除体積に比例するため、この結果は PVAc-L に比べて PVAc-B の有効排除体積が小さいことを表しており、 $\langle S^2 \rangle$ の場合と同様の結論が導かれる。

4. PVA に関する結果

水中 40 °C における PVA の $\langle S^2 \rangle$ 対 M_w の両対数プロットを図 5 に示す。 図中、赤丸が今回の実験値を表す。 最も分子量の大きい PVA 試料に関しては、光学精製の際に会合物がフィルターに残留し、 M_w を過小評価していると思われるので、対応する（再けん化前の） PVAc 試料の分子量から評価した M_w を用いた場合を青丸で示した。 実線は先に述べた庄と川口⁹⁾ の関係を表す。 実験結果は傾斜 1.18 (~ 1.2) の直線に従い、良溶媒中における直鎖屈曲性高分子の挙動を示している。 また、値はほぼ庄と川口の関係を再現

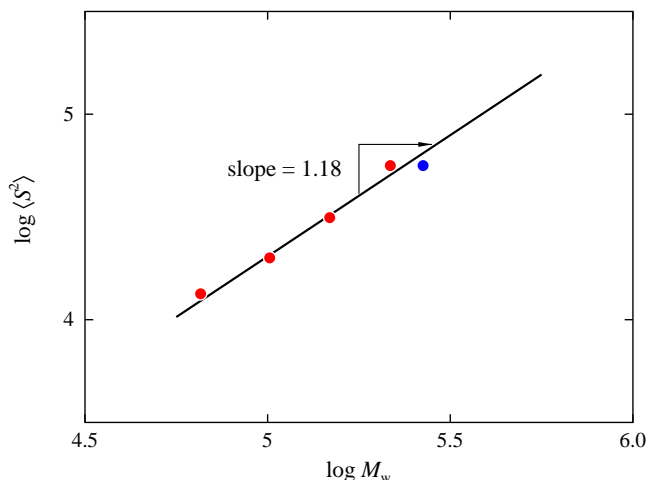


図 5. 水中 40 °C における PVA の $\langle S^2 \rangle$ 対 M_w 両対数プロット

が正しいことを確認できた。 今回の結果から、通常の光散乱測定を行うための溶液調製法が確立でき、特性解析された試料が得られたので、今後はそれらを用いて水溶液相挙動を調べて行く。

文献

- 1) H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 163 (1992).
- 2) 吉崎 武尚, 長 昌史, 日本化学繊維研究所講演集, **66**, 71 (2009).
- 3) 吉崎 武尚, 長 昌史, 日本化学繊維研究所講演集, **67**, 19 (2010).
- 4) T. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa, and T. Yoshizaki, *Polymer J.*, **40**, 455 (2008).
- 5) T. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa, and T. Yoshizaki, *Polymer J.*, **40**, 528 (2008).
- 6) K. Kobayashi, S. Yamada, K. Nagaoka, T. Kawaguchi, M. Osa, and T. Yoshizaki, *Polymer J.*, **41**, 416 (2009).
- 7) T. Kawaguchi, K. Kobayashi, M. Osa, and T. Yoshizaki, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 5440 (2009).
- 8) T. Ise, K. Nagaoka, M. Osa, and T. Yoshizaki, *Polymer J.*, **43**, 164 (2011).
- 9) 庄, 川口, 高分子論文集, **60**, 300 (2003).
- 10) 近藤, 中村, 高分子論文集, **69**, 387 (2012).
- 11) A. S. Badran, A. B. Moustafa, A. A. Yehia, and S. M. M. Shendy, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, **28**, 4110 (1990).
- 12) M. Ueda, Y. Ohyanagi, and M. Matsumoto, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **5**, 13 (1962).
- 13) T. Moritani, I. Kimura, K. Shibatani, and Y. Fujiwara, *Macromolecules*, **5**, 577 (1972).
- 14) G. C. Berry, L. M. Hobbs, and V. C. Long, *Polym. Lond.*, **5**, 31 (1964).
- 15) M. Ueda and K. Kajitani, *Makromol. Chem.*, **108**, 138 (1967).