

ポリビニルアルコール水溶液物性へのけん化度の影響

吉崎 武尚・西野 哲史

T. Yoshizaki, S. Nishino

京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

ポリ-*N,N*-ジエチルアクリルアミド¹⁾, ポリエチレングリコール (PEG)²⁾ などの非イオン性高分子の水溶液は下限臨界相溶温度 (LCST) 型, あるいは高温側の上限臨界相溶温度 (UCST) と低温側の LCST を併せ持つ閉環型の相挙動を示す. 高温側における UCST 型の相挙動は, 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と同様, 自由エネルギーに対するエントロピー項の寄与が温度上昇に伴って大きくなり相溶性が増すことに起因する. 一方, 低温側における LCST 型の相挙動は, 電気双極子能率の大きい水分子が高分子鎖周りで双極子相互作用エネルギーを小さくするように配向する, いわゆる「水和」によって高分子が安定に分子分散していたものが, 温度上昇によって水分子の運動が激しくなり, 水和が壊れることで貧溶媒化するためだと考えられている.

我々は, LCST 型の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の温度依存性の調査を目的として, 室温近辺で LCST 型相挙動を示すといわれるポリ-*N*-イソプロピルアクリルアミド (PNIPA) 水溶液に関する詳細な実験的研究を行った³⁻⁹⁾. しかし, 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せず, 水溶液の白濁は PNIPA の会合によるものであり, 我々の研究目的には適さないことが分かった. そこで次に, けん化度が 100% に近いポリビニルアルコール (PVA) の水溶液を対象として調査を行った¹⁰⁾. 室温近辺では, PVA 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, PVA は会合体を形成するが, 温度を上げていくと均一に分子分散する. しかし, 測定可能な範囲でさらに温度を上げて期待する LCST 型の相挙動は観察できなかった.

Rehage¹¹⁾ はけん化度 93.2%, 数平均分子量 $M_n = 1.4 \times 10^5$ の PVA の水溶液が閉環型の相挙動を示し, LCST が 55~60 °C であることを報告している. けん化度が極端に小さくなると PVA は水に不溶となるが, Rehage の結果は適当なけん化度を選べば, PVA は室温で水に溶け, より温度の高い領域で閉環型の相挙動を示すことを示唆している. その結果に基づき, けん化度 79.5% (公称値) の PVA 試料の水溶液について行った光散乱実験の結果を報告する.

2. 原試料の特性解析と測定試料の調製, 光散乱測定

原試料の特性解析 デンカ (株) から提供を受けたデンカポパール® W-24N [重合度 2.4×10^3 (公称値), けん化度 79.5% (公称値)] を原試料として用いた. 原試料を純水に溶かし, アセトン中に再沈澱したものを回収して凍結乾燥した精製原試料の ¹H NMR からそのけん化度とラセモ二連子の分率を, ¹³C NMR からそのブロック度指数を決定した.

重ジメチルスルホキシドを溶媒として室温で測定した精製原試料の ¹H NMR スペクトルを図 1 に示す. 森谷ら¹²⁾ に従って各ピークの帰属を行った. ヒドロキシル基の ¹H 由来のピーク c と酢酸エステル基の ¹H 由来のピーク d の積分強度比から評価したけん化度は 84% である. また, c に含まれる三つのピークは高磁場側から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*) に帰属され, それらの積分強度比から評価したラセモ二連子の分率は 0.52 である.

次に, 2種類の繰返し単位 ($-\text{CH}_2\text{CHOH}-$ と $-\text{CH}_2\text{CHOCOCH}_3-$) の分布に関する情報を得るために測定した重水中 50°C での精製原試料の ^{13}C NMR スペクトルを図 2 に示す. 森谷ら¹³⁾ に従い, ピーク a をヒドロキシル基を置換基に持つ二つの α 炭素に挟まれたメチレン ^{13}C , ピーク b をそれぞれヒドロキシル基と酢酸エステル基を置換基に持つ二つの α 炭素に挟まれたメチレン ^{13}C , ピーク c を酢酸エステル基を置換基に持つ二つの α 炭素に挟まれたメチレン ^{13}C のシグナルとして, 積分強度比から評価したそれぞれのメチレン炭素の相対比率は $0.73_4:0.13_9:0.12_7$ であり, これから評価されるブロック度指数 η は, ブロック共重合体 ($\eta = 0$) とランダム共重合体 ($\eta = 1$) の中間的な値 0.52 である.

測定試料の調製 水を溶媒, アセトン を沈澱剤とする複数段の分別沈澱を行い, 五つの測定試料を得た. 0.2 M KNO_3 を溶離液としたサイズ排除クロマトグラフィーから決定したそれらの測定試料の重量平均分子量 M_w と M_n (いずれも PEG 換算) の比 M_w/M_n の値を表 1 の第 2 列に与える. 分別沈澱に用いた水/アセトン系の分別効率は余り高くなかったようで, M_w/M_n は ~ 1.3 以下にすることは困難であった.

光散乱測定 波長 436 nm の垂直偏光を光源とする Fica50 型光散乱光度計を用いて五つの測定試料 PVA10 と PVA15, PVA21, PVA25, PVA31 の水溶液について 25.0°C で光散乱測定を行った. いずれの試料についても, 約 $0.4\text{ wt}\%$ の原液を調製し, 50°C で 48 時間程度攪拌したものを, 2 枚重ねの Durapore membrane

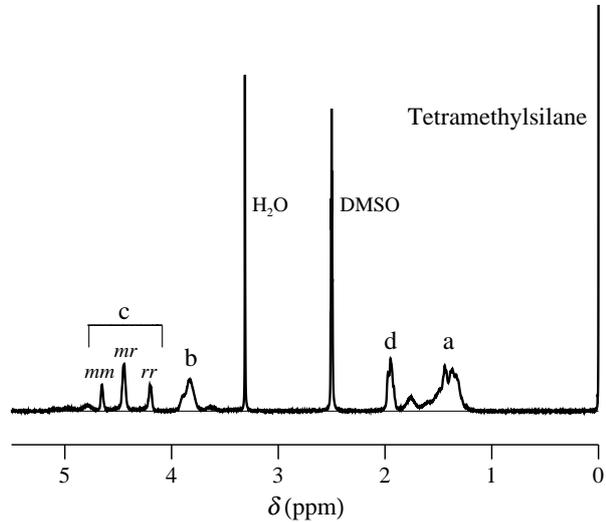
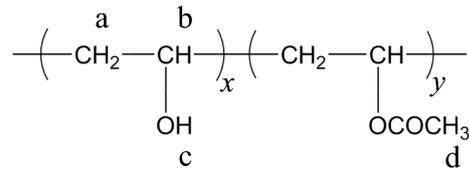


図 1. ^1H NMR スペクトル

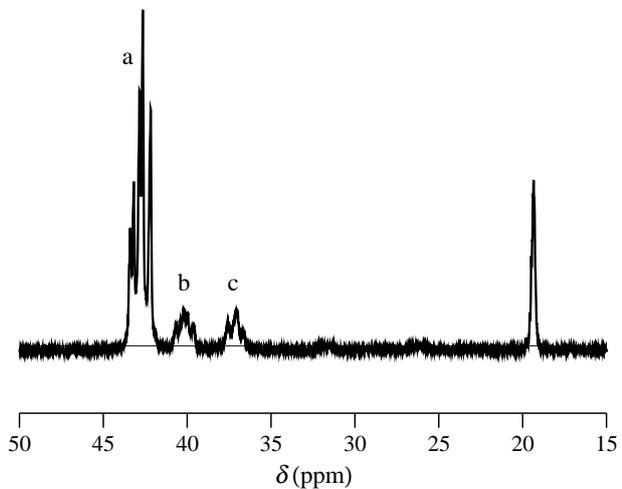
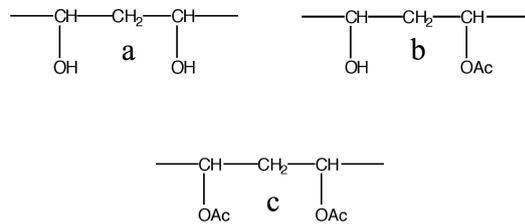


図 2. ^{13}C NMR スペクトル

表 1. 測定試料と光散乱実験結果

Sample	M_w/M_n	$10^{-5}M_w$	$10^{-4}\langle S^2 \rangle$ (\AA^2)	$10^4 A_2$ ($\text{cm}^3 \text{mol/g}^2$)	Ψ
PVA10	1.2 ₆	0.95 ₃	2.9 ₆	2.4 ₃	0.032
PVA15	1.3 ₀	1.5 ₂	4.1 ₅	1.7 ₀	0.034
PVA21	1.3 ₁	2.1 ₃	5.0 ₄	1.4 ₄	0.044
PVA25	1.3 ₂	2.5 ₁	8.2 ₄	2.3 ₄	0.047
PVA31	1.4 ₇	3.1 ₂	8.8 ₂	2.9 ₇	0.082

filter VVPP 0.1 μm を用いて光学精製した. 同様に光学精製した純水でその原液を稀釈して4濃度の測定溶液を調製した. 37.5° から 142.5° の散乱角で測定した散乱光強度を Berry 平方根プロットを用いて解析し, M_w と平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$, 第2ビリアル係数 A_2 を決定した. M_w と A_2 の評価に必要な PVA 水溶液の屈折率増分 $(\partial n/\partial c)_0$ の値は, 島津製作所製示差屈折率計 DR-1 を用いて測定した, PVA31 と分子量が最も小さい分別試料 F9 (光散乱測定には使用せず) の 25.0 °C における値の平均 0.145 cm^3/g を用いた.

3. 結果と考察

図3に五つの測定試料の水中 25.0 °C の光散乱測定結果の Berry 平方根プロットを示す. 図中, \circ と \ominus はそれぞれ $(2Kc/\Delta R_{Uv})_{c=0}^{1/2}$ と $(2Kc/\Delta R_{Uv})_{\theta=0}^{1/2}$ の値を表す. ただし, K は $(\partial n/\partial c)_0$ を用いて書かれる光学定数, c は溶液の質量濃度, ΔR_{Uv} は過剰還元散乱光強度, θ は散乱角である. いずれの試料においても $(2Kc/\Delta R_{Uv})_{c=0}^{1/2}$ 対 θ プロットは低角まで直線に従っているので, 水溶液中に会合体は存在せず, PVA が均一に分子分散していることが分かる.

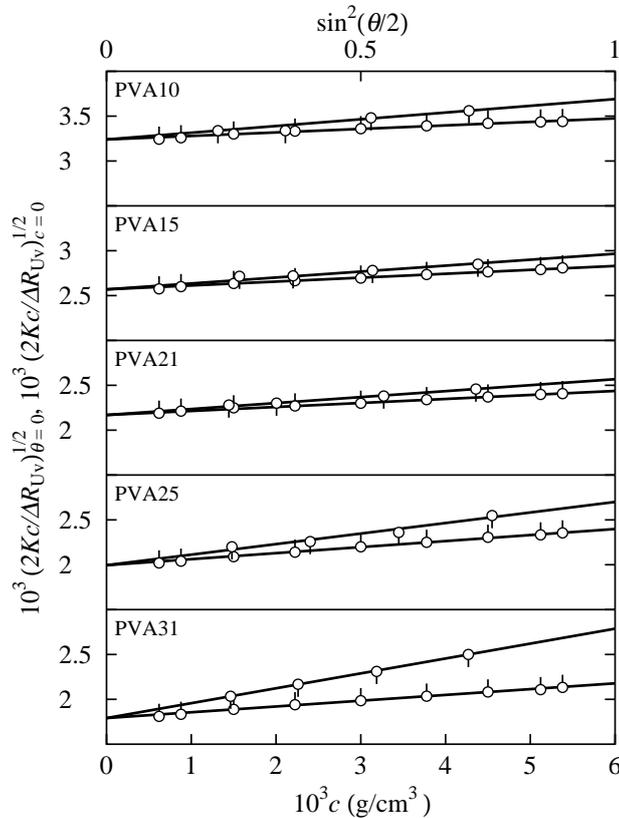


図 3. Berry 平方根プロット

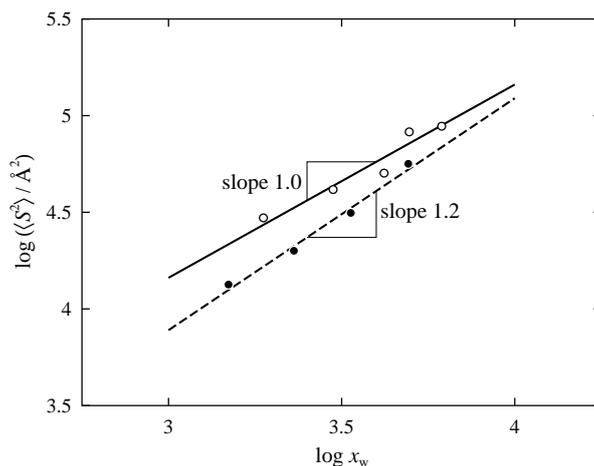


図 4. $\log\langle S^2 \rangle$ 対 $\log x_w$ プロット

図 3 から決定した M_w と A_2 , $\langle S^2 \rangle$ の値をそれぞれ表 1 の第 3, 4, 5 列に与える. また, 次式で定義される貫入関数 Ψ の値を第 6 列に与える.

$$\Psi = \frac{A_2 M_w^2}{4\pi^{3/2} N_A \langle S^2 \rangle^{3/2}}$$

ここで, N_A はアボガドロ定数である. 良溶媒中における高分子量の線状高分子の Ψ は 0.24 程度であるが, 今回得られた値はそれより 1 桁小さく, けん化度 84% の PVA にとって 25.0 °C の水は貧溶媒であることがわかる.

図 4 に, M_w の値とけん化度 84% から計算した重量平均重合度 x_w に対する $\langle S^2 \rangle$ の両対数プロットを示す. 図中, ○ と ● はそれぞれ今回の結果と以前に報告した水中 25.0 °C におけるけん化度 ~ 100% の PVA の結果¹⁰⁾を表す. 以前の結果は, 良溶媒中における屈曲性高分子と同様, 傾き 1.2 の直線 (破線) に従ったのに対し, 今回の結果は, Θ 温度近辺の屈曲性高分子のように, 傾き 1.0 の直線 (実線) に従っているが, これは上の Ψ の結果と矛盾しない. また, 同じ x_w のものを比べると, 今回の結果の方が大きくなっているが, ヒドロキシル基より嵩高い酢酸エステル基の導入により鎖の剛直性が大きくなるためだと考えられる.

文献

- 1) R. Watanabe, K. Takaseki, M. Katsumata, D. Matsushita, D. Ida, and M. Osa, *Polym. J.*, **48**, 621 (2016).
- 2) S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, and M. Kaneko, *Polymer*, **17**, 685 (1976).
- 3) 吉崎 武尚, 長 昌史, 日本化学繊維研究所講演集, **66**, 71 (2009).
- 4) 吉崎 武尚, 長 昌史, 日本化学繊維研究所講演集, **67**, 67 (2010).
- 5) T. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa, and T. Yoshizaki, *Polymer J.*, **40**, 455 (2008).
- 6) T. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa, and T. Yoshizaki, *Polymer J.*, **40**, 528 (2008).
- 7) K. Kobayashi, S. Yamada, K. Nagaoka, T. Kawaguchi, M. Osa, and T. Yoshizaki, *Polymer J.*, **41**, 416 (2009).
- 8) T. Kawaguchi, K. Kobayashi, M. Osa, and T. Yoshizaki, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 5440 (2009).
- 9) T. Ise, K. Nagaoka, M. Osa, and T. Yoshizaki, *Polym. J.*, **43**, 164 (2011).
- 10) 吉崎 武尚, 梶川 達也, 日本化学繊維研究所講演集, **71** (2014).
- 11) G. Rehage, *Kunststoffe*, **53**, 605 (1963).
- 12) T. Moritani, I. Kuruma, K. Shibatani, and Y. Fujiwara, *Macromolecules*, **5**, 577 (1972).
- 13) T. Moritani and Y. Fujiwara, *Macromolecules*, **10**, 1912 (1977).