

アルキル変性水溶性高分子の会合挙動

—— 粘度と自己拡散係数測定によるアプローチ ——

上 村 芳 三*・平 山 英 生**・幡 手 泰 雄***

ピーター・M・マクドナルド****

Association Behavior of Alkyl-Modified Water Soluble Polymers

—— An Approach Using Viscosity and Self-Diffusivity ——

Yoshimitsu UEMURA*, Hideo HIRAYAMA**, Yasuo HATATE***

and Peter. M. MACDONALD****

Water-borne associating polymers are defined as polymers which partly associate in water. They not only show unique physical properties in water but also have found a major industrial application such as rheological modifiers in paints and coatings formulations. Basically, they consist of a water soluble backbone to which hydrophobic modifiers are attached.

In this study, hydrophobically modified polyvinyl alcohols, in which hydrophobic modifiers are located only at one end of the backbone, and their control polymers were tested to know how they associate in aqueous solution at various concentrations. The final target of this study is to verify if these polymers can be applied as rheological modifiers in the paints and coatings industry. The techniques used were pulsed gradient spin echo nuclear magnetic resonance spectroscopy and rheometry.

緒 言

近年、水性会合性ポリマーは、水性ペイントの改質、高品質紙製造のためのコーティングへの応用という点から注目を集めている¹⁾。その他にも、医薬除染、微粒分散制御や油田からの原油の二次回収への応用の可能性も持つ。水性会合性ポリマーとは、各種水溶性ポリマー（ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール等）の両末端もしくは主鎖に沿って疎水グループ（炭素数10から20程度のアルキル基）を配置したポリマー（疎水基変性水溶性ポリマーと総称される）のうち、水溶液中で会合するものを指す。この水性会合性ポリマーは、現在使用されているエマルションペイントやコーティング剤の

添加剤として用いた場合、それらの粘弾挙動を改善するという特徴を持つ。具体的には、それら水性分散系の保存安定性を増したり、高剪断力がかかる使用時において、スムーズな高速処理が可能になるというものである。しかしながら、そのメカニズムについてはいまだ完全に解明されたとは言い難い。本研究においては、水性会合性ポリマーとして利用できることが期待される、疎水基導入ポリビニルアルコールの水溶液中挙動を、パルス磁場勾配核磁気共鳴法による自己拡散係数の測定並びに E 型回転粘度計及びオストワルド粘度計による粘度の測定結果から検討しようというものである。

1. 実 験

1.1. 試料

分子量、ケン化度の異なる疎水基導入ポリビニルアルコール及びそれらのコントロールポリマーを使用した。Table 1 に実験に使用した試料を示す。また Fig. 1 に疎水基導入ポリビニルアルコールとそのコントロールポリマーの構造式を示す。これらのポリマーを重水もしくは蒸留水に溶かし、1 から15 wt % の水溶液を調製した。重水溶液は、核磁気共鳴による自己拡散係数測定に、水

平成10年5月31日受理

*鹿児島大学工学部生体工学科助教授

**鹿児島大学工学部理工学研究科応用化学工学専攻博士
前期課程1年

***鹿児島大学工学部応用化学工学科教授

****トロント大学化学科助教授

Table 1 Polyvinyl alcohols used

Code name	Molecular weight	Acetyl content [%]	Hydrophobic group
MP102	11000	1-2	-C ₁₂ H ₂₅
MP103	13000	1-2	-C ₁₂ H ₂₅
MP202	12000	11-13	-C ₁₂ H ₂₅
MP203	15000	11-13	-C ₁₂ H ₂₅
PVA102	11000	1-2	None
PVA103	13000	1-2	None
PVA203	15000	11-13	None

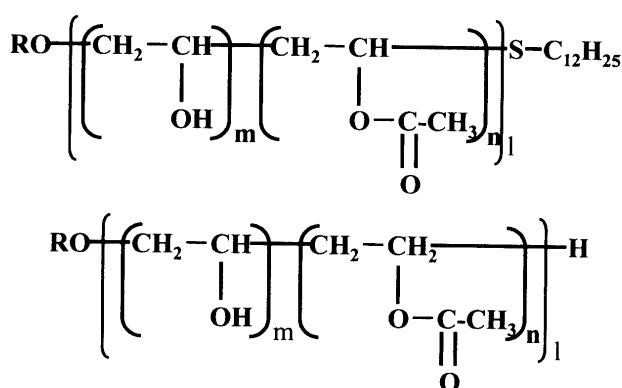


Fig.1 Hydrophobically modified PVA (top) and its control polymer (bottom).

溶液は粘度測定に用いた。

1.2 実験方法

疎水基導入ポリビニルアルコール及びそれらのコントロールポリマーの物性を以下のようにして測定した。水溶液中における各ポリマー分子の自己拡散係数をパルス磁場勾配ユニット (JEOL, NM-PL90E) を装備した 90 MHz の核磁気共鳴装置 (JEOL, JNM-EX90) により測定した。水溶液の粘度を E 型回転粘度計 ((株) 東京計器製, E 型粘度計 VISCONIC ED 型) 及び通常のオストワルド粘度計により測定した。

パルス磁場勾配スピンエコー法による自己拡散係数は、以下のようにして測定した。測定に際しては、Tanner と Stejskal によって提案されたパルス系列²⁾を用い、以下の時間パラメータを用いた。90度パルスは $34 \mu\text{s}$ 、磁場勾配パルス間隔 (Δ) は 60 ms 、磁場勾配パルス印加時間 (δ) は、 $0.1\text{--}20 \text{ ms}$ 、隣接パルス系列間の時間間隔は、 10 s 、信号の積算回数は、 $16\text{--}128$ 回であった。こうして得たエコーシグナルの強度 I とその時に用いたパルス系列のパラメータ類の関係は次式で表わされる²⁾。

$$I = I_0 \exp[-(\gamma G \delta)^2 (\Delta - \delta/3) D] \quad (1)$$

この式に基づいて自己拡散係数 D を求める一般的な手法は、10 種程度の異なった δ のもとでエコー強度 I を測定し、 $1/\ln(I/I_0)$ 対 $\delta^2(\Delta - \delta/3)$ プロットを行ない、その傾きを用いるというものである。ところが、そのシグナルを呈する分子が自己拡散係数の分布を持っている場合、 $1/\ln(I/I_0)$ 対 $\delta^2(\Delta - \delta/3)$ のプロットは直線を与えず、このプロットから自己拡散係数を求めることは不可能である。実際、今回測定した高分子水溶液はそのような挙動を示したので、近年提案された Walderhaug らによる方法³⁾を用いた。その方法では、以下に示す (2) 式を基礎式とし、

$$I = I_0 \exp(-[(\gamma G \delta)^2 (\Delta - \delta/3) D_c]^\beta) \quad (2)$$

$\log(-\ln(I/I_0))$ 対 $\log[(\gamma G \delta)^2 (\Delta - \delta/3)]$ のプロットの傾きと切片から β と D_c を算出し、更に (3) 式により、

$$D_m^{-1} = (1/\beta) (1/D_c) \Gamma(1/\beta) \quad (3)$$

平均自己拡散係数 D_m を算出するというものである。 Γ はガンマ関数である。ここで求められる β は、自己拡散係数の分布の幅の指標であり、0 から 1 の間の数値をとる。 β が 1 の場合は、(1) 式と (2) 式との比較からわかるように、自己拡散係数の分布が無い。この数字が小さくなるほど、自己拡散係数の分布が大きくなる。

E 型回転粘度計により、アルキル変成ポリビニルアルコールおよびそのコントロールポリマーの水溶液 (1 から 12 wt %) の各種ずり速度に対するずり応力を測定した。非ニュートン性を示す試料あるいは濃度域があったので、以下のべき乗型の式でデータ整理を行った。べき数 n が 1 の時、 K は粘度 η に等しい。

$$S = K D_s^n \quad (4)$$

オストワルド粘度計により、アルキル変成ポリビニルアルコール水溶液およびそのコントロールポリマーの低

濃度域 (0.1 から 1 wt %) における粘度 η を測定した。 $(\eta/\eta(\text{溶媒})) - 1$ 対濃度のゼロ外挿値 $[\eta]$ から以下に示す桜田の式によりその濃度域における分子量を算出した。

$$[\eta] = K^* M^\alpha \quad (5)$$

パラメータ K^* と α としては、それぞれ文献値 $2 \times 10^{-5} [1/g]$ と $0.76^{11)}$ を用いた。

2. 結果と考察

自己拡散係数の測定結果を Figs. 2-7 に示す。Figs. 2-4 は、PVA 203 及び MP 203 のそれぞれの基のシグナルから算出した自己拡散係数を、また、Figs. 5-7 には、 β を示す。疎水基導入ポリビニルアルコールである MP 203 が疎水基を持たない PVA 203 より小さな自己拡散係数を示すことから、疎水基の導入によりポリビニルアルコールが会合性を持つに至ったことがわかる。 β は疎水基導入の有無によらず同様の値を示すことから、会合体の会合分子数はほとんど分布を持たないことがわかる。

Figs. 2-4 の結果から、3 から 5 wt % の濃度域では、疎水基導入ポリビニルアルコールの自己拡散係数は、コントロールポリマーの約 3 分の 1 であることがわかる。剛体球の拡散に関する Stokes-Einstein の式によれば、拡散係数の比は拡散物体の大きさの逆比に等しい。従っ

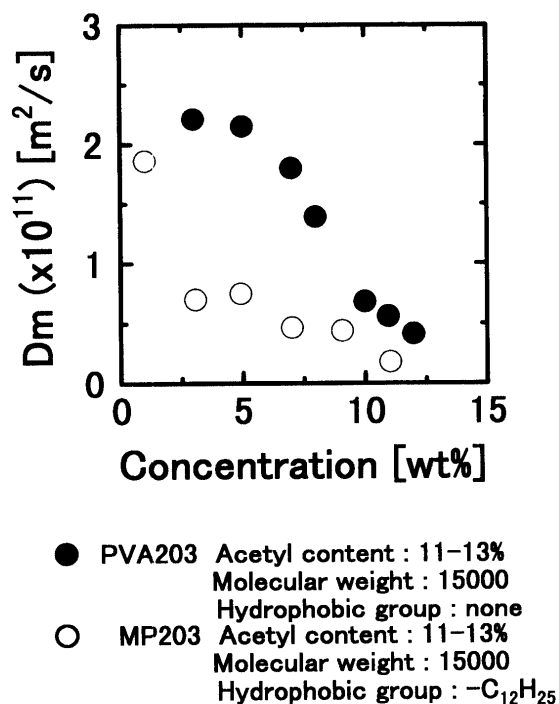


Fig. 3 Diffusion coefficient of PVAs from CH_3-CO- .

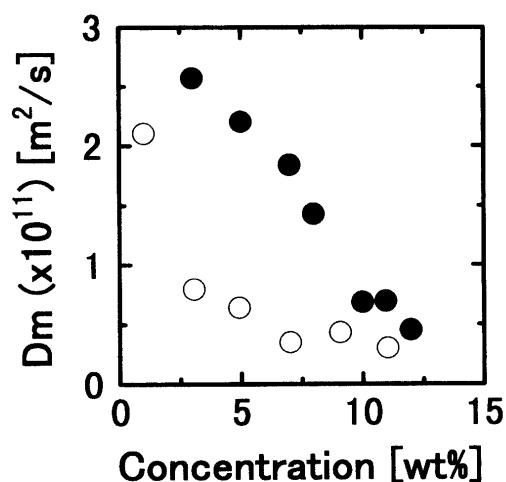


Fig. 2 Diffusion coefficient of PVAs from $-CH_2-$ and $-CH-$.

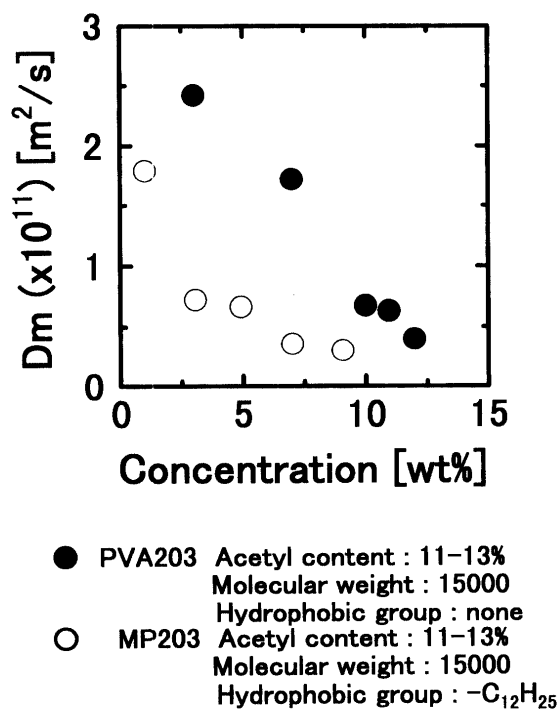
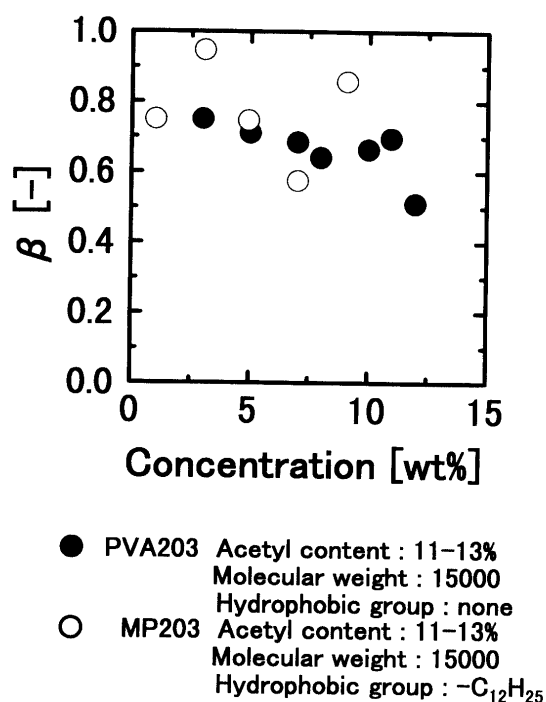
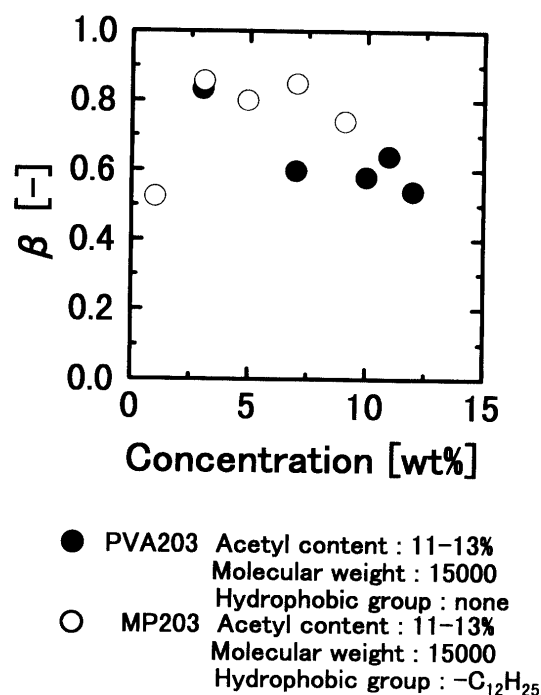
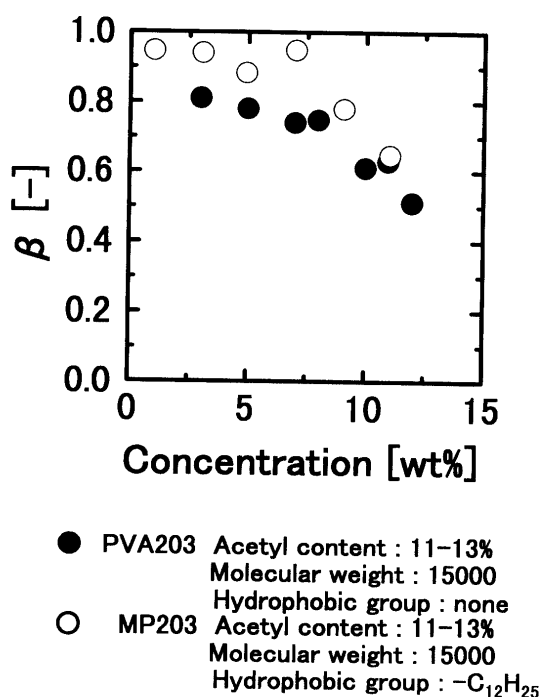


Fig. 4 Diffusion coefficient of PVAs from $OH-$.

Fig. 5 β of PVAs from $-CH_2-$ and $-\dot{C}H-$.Fig. 7 β of PVAs from OH.Fig. 6 β of PVAs from CH_3-CO- .

て、疎水基導入ポリビニルアルコールの会合体は、近似的にコントロールポリマーの3倍の直径を持つと推定される。1分子が占める空間容積が会合体でも非会合体でも変わらないとすれば、一つの会合体は、3の3乗=約30の疎水基導入ポリビニルアルコール分子からなることが推察される。

Table 2 に、E 型粘度計で測定したずり速度対ずり応力の結果から (4) 式に基づき求めたパラメータ n と K とを示す。Fig. 8 には、それら E 型回転粘度計で測定した結果のうちニュートン流体とみなせる部分の結果を粘度対濃度の形で示す。Fig. 9 には、ずり応力対ずり速度のプロットの一部を示す。Fig. 8 から、疎水基が有る方があるいは分子量が高いほど粘度が大きいことが分かる。Fig. 9 からは、低濃度 (0.5 wt %) において疎水基導入ポリビニルアルコールとコントロールポリマーの間に粘度の差はほとんど見られないが、高濃度 (5 wt %) では疎水基導入ポリビニルアルコールの粘度が明らかに大きく、また、非ニュートン性を示すことがわかる。

Fig. 10 には、オストワルド粘度計で測定した粘度の結果を、比粘度 (η/η (溶媒) -1) を濃度で除した値を濃度に対してプロットしている。このプロットの切片より、低濃度域 (0.1 から 1 wt %) における分子量を算出し (Table 3), この濃度域における会合の有無を確

Table 2 Viscosity parameters K and n (rotational viscometer)

PVA102			PVA103			PVA203		
Concentration [wt%]	n [-]	K [-]	Concentration [wt%]	n [-]	K [-]	Concentration [wt%]	n [-]	K [-]
0.55	1.02	0.12	0.55	1.04	0.10	1.01	0.90	0.12
1.04	1.02	0.07	1.13	1.04	0.14	3.01	0.97	0.18
3.02	1.02	0.05	2.98	1.00	0.12	5.01	0.92	0.36
4.84	1.04	0.03	5.07	1.00	0.19	7.00	0.98	0.26
6.97	1.01	0.02	7.01	1.02	0.14	9.00	0.94	0.24
8.50	1.03	0.01	8.93	1.00	0.14	10.95	0.94	0.37
10.96	1.02	0.01	11.20	1.03	0.18			

MP102			MP103			MP202			MP203		
Concentration [wt%]	n [-]	K [-]	Concentration [wt%]	n [-]	K [-]	Concentration [wt%]	n [-]	K [-]	Concentration [wt%]	n [-]	K [-]
0.54	1.16	0.01	0.47	1.02	0.01	0.53	0.36	1.24	0.5	0.86	0.03
1.27	0.72	0.24	2.82	1.09	0.04	2.90	0.40	1.06	1.01	0.85	0.05
5.04	0.76	0.43	5.12	0.78	0.31	5.19	0.37	1.62	3.06	1.08	0.05
						9.25	0.48	1.64	4.92	0.99	0.10
						11.15	0.55	2.05	7.02	1.00	0.21
						13.05	0.53	2.88			

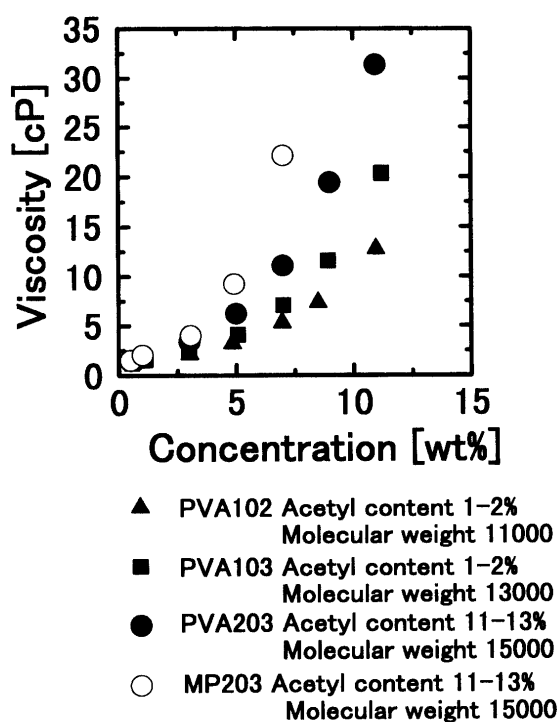


Fig. 8 Results of viscosity measured by rotational viscometer.

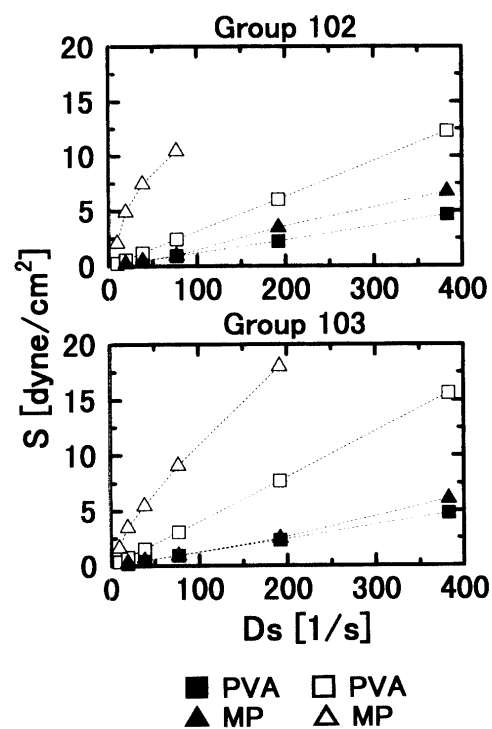

Fig. 9 S vs. Ds.
(closed keys; 0.5wt%,
open keys; 5wt%)

Table 3 Result of association degree

	Molecular weight *		Association degree [-]
	PVA	MP	
Group 102	11000	13400	1.2
Group 103	16400	14800	0.9
Group 203	14500	15800	1.1

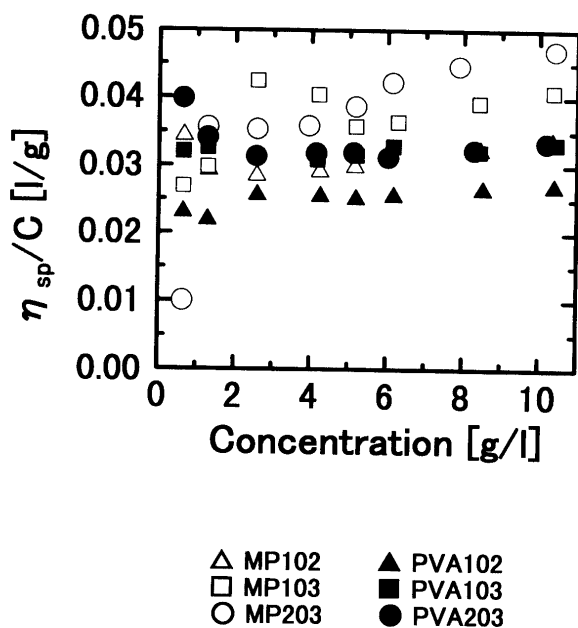
* Calculated from intrinsic viscosity at $C \rightarrow 0$ using $[\eta] = 2 \times 10^{-5} M^{0.78}$ 

Fig.10 Results of viscosity measured by Ostwald viscometer.

認しようとした。Table 3の結果から、この濃度域では会合は起こっていないことは明らかである。これは、Fig. 9に示す結果と定性的に一致している。

以上の結果と考察から導き出した会合の様子を Fig. 11に示す。

結 言

疎水基導入ポリビニルアルコールの水溶液中の自己拡散係数と水溶液の粘度を測定・解析した結果、以下の知見を得た。

1. 疎水基の存在は粘度を大きくした。また、分子量が大きいほど粘度は大きかった。
2. 疎水基の存在は自己拡散係数を小さくした。また、分子量が大きいほど自己拡散係数は大きかった。

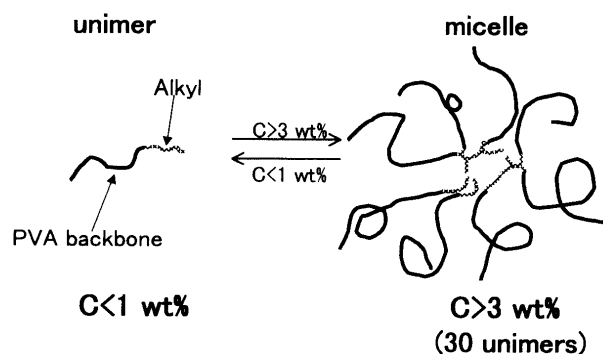


Fig.11 Transition of unimer to micelle.

3. 1 wt %以下の水溶液中においては、使用したすべてのポリマーは会合していなかった。
4. ケン化度88 - 89%, 分子量 15000 の疎水基導入ポリビニルアルコールは、3 wt %以上の水溶液中で会合体を形成していることがわかった。
5. 上記会合体は約30分子のポリマーからなり、会合数に大きな分布は無いことがわかった。

謝 辞

この研究は、平成8年度鹿児島大学特定研究経費による経済的援助を受けた。また、疎水基導入ポリビニルアルコールおよびそのコントロールポリマーは、クラレ(株)から提供を受けた。ここに記して謝意を表します。

使用記号

D	= 自己拡散係数	[m ² /s]
D ₀	= 有効自己拡散係数	[m ² /s]
D _m	= 平均自己拡散係数	[m ² /s]
D _s	= ずり速度	[1/s]
G	= パルス磁場勾配の強度	[T/m]
I	= スピンエコーのシグナル強度	[-]
K	= 式(4)中の粘性に関するパラメータ	[dyne·s ⁿ /cm ^l]

K^*	= 式 (5) (桜田の式) 中のパラメータ	[ℓ/g]
n	= 式 (5) 中の粘性に関するパラメータ	[—]
S	= ずり応力	[dyne/cm ²]
[ギリシャ文字]		
α	= 式 (5) (桜田の式) 中のパラメータ	[—]
β	= 式 (2) で定義される自己拡散係数の分布の指標	[—]
γ	= 水素原子核の磁気回転比	[rad/(T·s)]
Δ	= パルス磁場勾配の印可間隔	[ms]
δ	= パルス磁場勾配の印可時間	[ms]
η	= 粘度	[cP]
[η]	= 極限粘度	[ℓ/g]

引用文献

- 1) Howard, P. R., E. L. Leasure, S. T. Rosier and E. J. Schaller, *Journal of Coatings Technology*, **64** (804), 87 (1992).
- 2) Stejskal, E. O. and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1965).
- 3) Walderhaug, H., F. K. Hansen, S. Abrahmsen, K. Persson and P. Stilbs, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8336 (1993).
- 4) Brandrup, J. and E. H. Immergut (editors): *Polymer Handbook*, Third Edition, John Wiley & Sons, New York (1989).