

テクニカルレポート

信州大学繊維学部谷上研究室

高分子の溶液粘度測定法

—ポリビニールアルコールの場合—

平成 18 年 4 月

作成者：石川智士（M1）

第1節 要旨

当研究室ではこれまで、ポリビニルアルコールとポリ（ビニルアルコール-*co*-酢酸ビニル）の平均重合度は、完全再酢化したサンプルの、ベンゼン溶液の極限粘度から算出していた。この方法は、アタクチック PVA（at-PVA）だけでなく、当研究室で合成しているシンジオタクティシティーリッチ PVA(s-PVA)も測定できるというメリットがある。しかし、再酢化すると分岐していたポリマー鎖が切断してしまうことや、精製の時に分子量分別が起こってしまうなどのデメリットも持ち合わせている。

一般的には、ポリビニルアルコールとポリ（ビニルアルコール-*co*-酢酸ビニル）の平均重合度は、完全ケン化したサンプルの、水との相対粘度から算出する（JIS K 6726）。この方法は、分子量分別が起こらず、また、ポリマー鎖の分岐を残したまま粘度測定を行える。しかし、s-PVA の水溶液は安定に存在できないため、s-PVA ではこの方法を用いることはできない。当研究室でこの方法が行われてこなかったのはそのためであると考えられる。

本報告では、これら両方の粘度測定法及び平均重合度算出方法を紹介している。また、実際のサンプルの平均重合度を、これら2つの方法で算出し、その結果を考察した。

第2節 測定手順

2-1 サンプルを完全再酢化して行う方法¹

2-1-1 サンプルの再酢化

試験管（PYREX A-18）に、試料約 0.15g を入れ、封管しやすいようにガスバーナーでくびった後、氷水中に挿して十分冷却する。その後、簡易ロートを用いて試料の 100 倍量になるように、ピリジン：無水酢酸：酢酸＝9ml：4.5ml：1.5ml をそれぞれメスピペットを用いて試験管に入れる。これを素早く封管した後、120℃に設定したオイルバス中で 3 時間かけて完全に溶解させ、酢化反応を十分に進行させる。

反応後、開管して大量の水中に析出させ、生成物 PVAc を得る。その後、PVAc 中に残った不純物を除去するために、アセトン 10ml に溶解させて再び大量の水中に析出させる。この作業を 4 回繰り返す、PVAc の精製とする。

得られた PVAc を細かく切断し、減圧乾燥と真空乾燥を行い、溶媒を蒸発させる。

2-1-2 原液の作製

2-1-1 で得られた PVAc 約 0.15g を、スターラーを用いてベンゼン 30ml に溶解させる。完全に溶解したらガラスフィルターを用いて吸引濾過して、不純物を取り除く。以下濾過して得られた溶液を原液とする。

2-1-3 粘度測定

正確に 30℃に設定した恒温槽に、ウベローデ粘度計（Fig.1）、原液を入れた 50ml 三角フラスコ、ベンゼン約 50ml を入れた 100ml 三角フラスコをセットする。

まず、ベンゼン約 10ml を粘度計に入れ、その粘度を測定する。計測した流下時間が 0.1 秒くらいの誤差に 3 ～ 4 個得られるまで行う。測定が終わったら粘度計を洗浄して完全に乾燥させる。再び粘度計を恒温槽にセットして温度を安定させた後、原液 10ml を正確に粘度計に量り採る。同時に、原液 10ml を正確に量り採り、あらかじめ空重量を測定しておいた秤量瓶に入れ、乾燥機に入れて溶媒を蒸発させる。その後この秤量瓶は真空乾燥を行い、重量を測定しておく。

原液の粘度を測定する。測定後、ベンゼン 5ml を正確に量り採り、粘度計に加えてよく振って均一溶液にし、温度を 30℃に安定させてこの溶液の粘度を測定する。この、ベンゼン 5ml を加えて粘度を測定する操作を 4 回繰り返す。

2-1-4 平均重合度の算出

ベンゼン、原液、原液+5ml、原液+10ml、原液+15ml、原液+20ml の 6 種類の流下時間それぞれの平均値を求める。

秤量瓶の、乾燥前と乾燥後の重量の差から、原液 10ml に含まれる PVAc の重量を計算し、原液の濃度を求める。

各溶液と、ベンゼンとの相対粘度を次式から求める。

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

ここに、 η_{rel} ：相対粘度

t_0 ：ベンゼンの流下時間 (sec)

t ：溶液の流下時間 (sec)

次に、還元粘度を次式から求める。

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta_{rel} - 1}{C} \quad (2)$$

η_{sp}/C : 還元粘度 (dl/g)

C : 溶液濃度 (g/dl)

還元粘度 η_{sp}/C を溶液濃度 C に対してプロットして近似直線を描き、得られた直線の切片を極限粘度 $[\eta]$ とする。

極限粘度から、次式を用いて平均分子量、平均重合度を求める。

$$M = \sqrt[0.62]{\frac{[\eta] \times 10^4}{5.63}} \quad (3)$$

$$DP = \frac{M}{86.088} \quad (4)$$

$[\eta]$: 極限粘度 (dl/g)

M : 平均分子量

DP : 平均重合度

2-2 サンプルを完全ケン化して行う方法²

2-2-1 サンプルのケン化

試料約 10g を三角フラスコに量り採り、メタノール 200ml を加えた後、12.5mol/l 水酸化ナトリウム水溶液を完全ケン化型 PVA の場合は 3ml、部分ケン化型 PVA の場合は 10ml 加えて攪拌する。その後 40℃の恒温槽中にセットし、2 時間かけて試料を完全にケン化させる。

試料を吸引濾過して固液を分離し、固体（ケン化されたサンプル）をメタノールで洗浄し、指示薬を用いて洗浄液がアルカリ性を呈さなくなるまで行う。洗浄後、ケン化したサンプルをシャーレに移し、60℃で 24 時間乾燥する。

2-2-2 粘度測定

2-2-1 で得られた乾燥後の試料約 0.5g を試験管に量り採り、水 10ml を加えた後封管し、110℃に設定したオイルバスに入れて試料を溶解させた。得られた溶液を三角フラスコに移し、水 40ml を加えて攪拌し、均一溶液にして、ガラスフィルターで吸引濾過する。これを試験溶液とする。

正確に 30℃に設定した恒温槽に、オストワルド粘度計、試験溶液を入れた 100ml 三角フラスコ、水約 30ml を入れた 50ml 三角フラスコをセットする。

三角フラスコの試験溶液 10ml を正確に量り採り、オストワルド粘度計に入れる。同時に、試験溶液 10ml を正確に量り採り、あらかじめ空重量を測定しておいた秤量瓶に入れ、乾燥機に入れて溶媒を蒸発させる。その後この秤量瓶は真空乾燥を行い、重量を測定しておく。

試験溶液の粘度を測定する。計測した流下時間が 0.1 秒くらいの誤差に 3～4 個得られるまで行う。計測後、粘度計を洗浄・乾燥して、再び恒温槽にセットして温度を安定させる。その後、三角フラスコの水 10ml を正確に量り採り、粘度計に入れて、粘度を測定する。

2-2-3 平均重合度の算出

次式から、試験溶液の濃度を求める。

$$C = (W_2 - W_3) \times 100 \quad (5)$$

ここに、C：試験溶液の濃度 (g/l)

W_2 ：乾燥後の試料と秤量瓶の重量 (g)

W_3 ：秤量瓶の空重量 (g)

次式から、平均重合度を算出する。

$$\log_{10} \bar{P}_A = 1.613 \log_{10} \frac{[\eta] \times 10^4}{8.29} \quad (6)$$

$$[\eta] = \frac{2.303 \log_{10} \eta_{rel}}{C} \quad (7)$$

$$\eta_{rel} = \frac{t_1}{t_0} \quad (8)$$

ここに、 P_A ：平均重合度

$[\eta]$ ：極限粘度 (dl/g)

η_{rel} ：相対粘度

C ：試験溶液の濃度 (g dm⁻³)

t_0 ：水の流下秒数 (sec)

t_1 ：試験溶液の流下秒数 (sec)

第3節 測定データ

当研究室で A と呼ばれている、日本合成化学工業㈱のゴーセノール NH-26 (at-PVA) をサンプルに用いて、完全ケン化する方法と完全再酢化する方法の両方で粘度測定を行い、重合度を算出した。

3-1 サンプルを完全再酢化して行う方法

秤量瓶空重量：16.839 g

原液採取量：10.0 ml

秤量瓶乾燥後重量：16.895 g

原液濃度：0.564g/dl

Table 1. 各試験溶液の濃度、平均流下時間、相対粘度および還元粘度

	濃度	平均流下 時間(sec)	相対粘度 $\eta_{rel}=(t/t_0)$	還元粘度 $\eta_{sp}/c=(\eta_{rel}-1)/c$
	(g/dl)			
溶媒		91.913		
原液	0.564	157.93	1.718	1.275
原液+5ml	0.376	133.69	1.454	1.210
原液+10ml	0.282	122.39	1.332	1.177
原液+15ml	0.225	115.96	1.262	1.160
原液+20ml	0.188	111.70	1.215	1.146

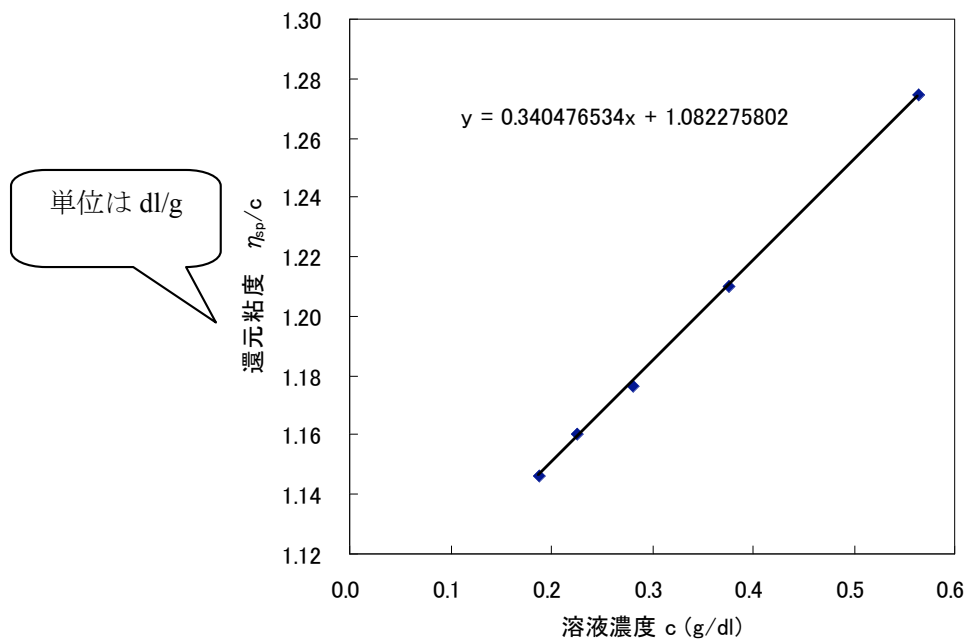


Figure 1. 溶液濃度と還元粘度の関係。近似直線の切片が極限粘度に相当する。

極限粘度：1.082 dl/g

平均分子量 M ：198000

平均重合度 P_A ：2300

3-2 サンプルを完全ケン化して行う方法

秤量瓶空重量 W_3 ：21.1550 g

試験溶液採取量：10.0 ml

秤量瓶乾燥後重量 W_2 ：21.260 g

試験溶液濃度 C ：10.545 g dm^{-3}

溶媒（水）平均流下時間 t_0 ：111.38 sec

試験溶液平均流下時間 t_1 ：329.04 sec

相対粘度 η_{rel} ：2.95

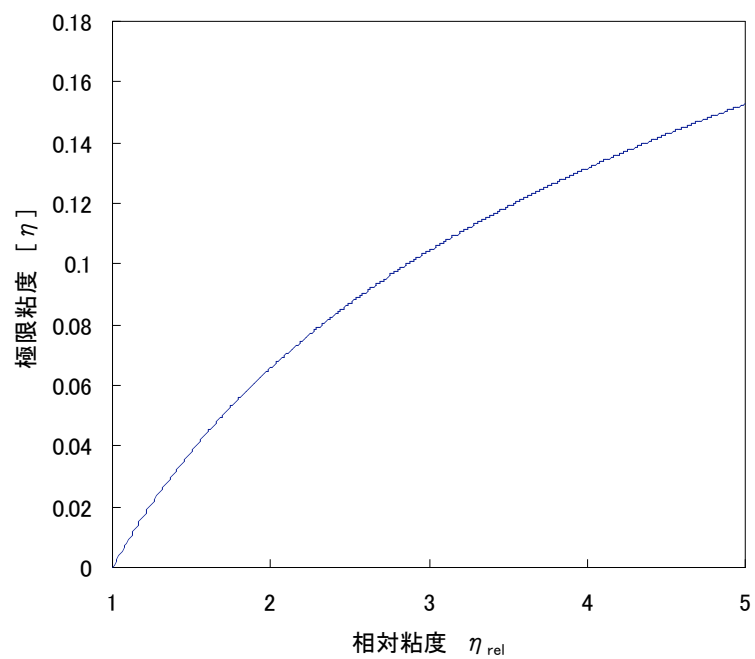


Figure 2. $C=10.545 \text{ g dm}^{-3}$ における、相対粘度と極限粘度の関係

極限粘度 $[\eta]$: 0.1027

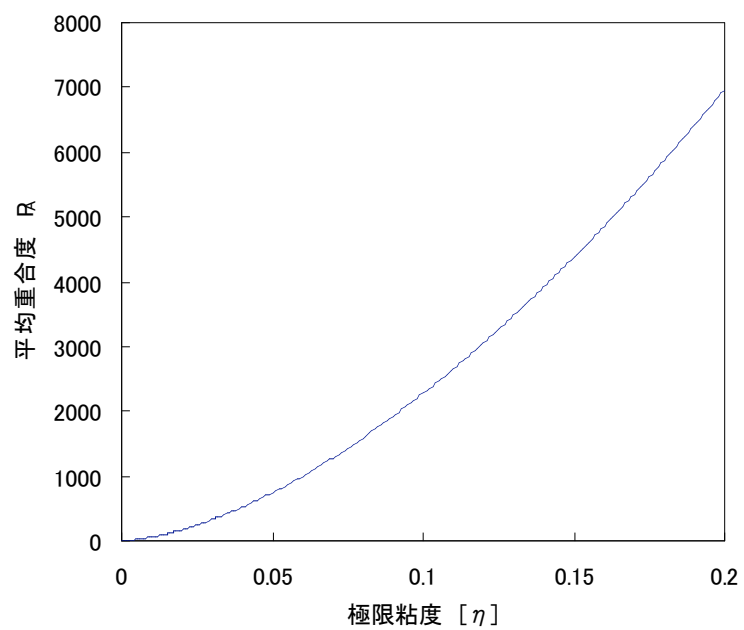


Figure 3. 極限粘度と平均重合度の関係

平均重合度 P_A : 2400

3-3 考察

完全再酹化する方法と完全ケン化する方法による平均重合度を比較すると、前者の方が後者よりも平均重合度が低くなった。これはポリマーの分岐が切断されたためと考えられる。

Table 2. 二つの方法による平均重合度の比較

測定方法	平均重合度
完全再酹化する方法	2300
完全ケン化する方法	2400

完全再酹化する場合、比較的重合度が高いポリマーであったため、精製の時に、析出してきた PVAc は分散せずに良くまとまった。そのため、分子量分別はあまり起こっていないと考察する。

心情的には言いたいことは理解できるが、科学的にみると、このデータからはこうは結論付けられませんね。むしろ、両者は一致していると言う結論になってしまいます。

参考文献

1. 澁川尚, 中島章夫, 高分子化学, **11**, 142, (1954)
2. 日本規格協会編, JIS ハンドブック 2002, 日本規格協会 (2002)

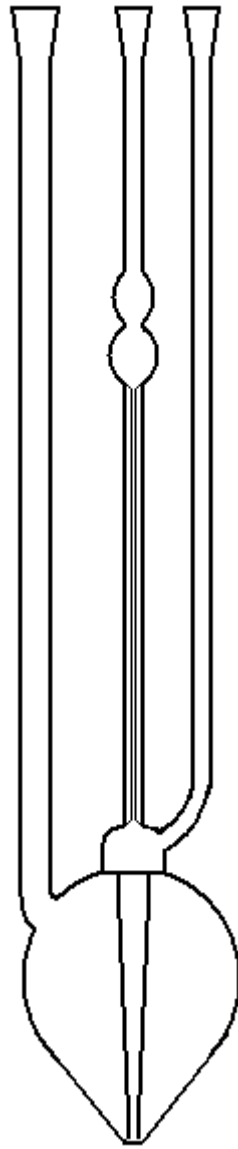


Fig.4 ウベローデ粘度計