水溶性高分子の溶存状態

遠藤 隆一*・中村 兼寛*

1. 水溶性高分子の分類

水溶性高分子とは水に可溶な高分子をさし、その代表として頭にすぐ浮ぶのはポリビニルアルコール (PVA と略記) で、つぎの図-1 に示されるようにその分子鎖中には多くの水酸基 (-OH) を有し、この基をエステル化させたり、ホルマル化させたりすると水に不溶となり、この水酸基がポリビニルアルコールの水溶性の要因であろう。一方、澱粉と繊維素は同じグルコースを単位に重合しているが、前者は水溶性であり、後者は水に不溶である。化学構造を比較すると、グルコース結合が α -1,4 で分岐状の分子鎖であるために結晶化しにくい分子が澱粉で、グルコース結合が β -1,4 で直鎖状の分子鎖で分子間に水素結合があり結晶化しやすい分子が繊維素であり、これらの化学構造の相違によって水に対する溶解性が異なるものと考えられる。しかしながら、繊維素でも水素結合の生成を妨げる処理、たとえばグルコース単位に存在する水酸基の一部をアルキル化あるいはカルボキシメチル化することにより水溶性にすることができる。このように水に不溶の天然高分子を水溶化して利用することは割合古くから行なわれていた。合成高分子についてもこれと同様なことがあり、たとえばポリ酢酸ビニルの部分ケン化物を作り水溶化を行なっている。しかし、この場合のケン化反応はポリ酢酸ビニルの高分子鎖に沿って不規則に生じ、反応生成物の高分子鎖は酢酸ビニルとビニルアルコールの不規則共重合体となるであろう。このように水溶性高分子を分類すると表-1 のようになる。表-1 で第4グループのブロック系高分子、グ

ラフト系高分子は最近の重合技術の進歩により合成された高分子である。その高分子鎖はいわゆる親油部分と親水部分がそれぞれ偏在している。これは丁度石ケン分子や低分子界面活性剤の分子構造に対応する。

2. 水溶性高分子の溶解

水溶性高分子の溶解を分類すると表-2 のようである。最初の中性溶解は非電解質高分子で分子鎖中に存在する親水部分に水分子が配位し高分子鎖間の相互作用を弱め、その配位水にさらに水分子が付着するという形態で分子分散させる系で、澱粉、繊維素誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル等がこれに属

表-1 水溶性高分子

1. 天然高分子	動物性ゼラチン	植物性澱粉
2. 半合成高分子	メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース	
3. 合成高分子 単一組成	ビニル系	ポリビニルアルコール ポリビニルメチルエーテル ポリビニルピロリドン アクリル系 ポリアクリル酸、ソーダ塩 ポリアクリルアミド その他 ポリエチレンオキサイド
4. 合成高分子 共重合体	ランダム系	ポリ酢酸ビニル部分ケン化物
	ブロック系	ポリ(エチレンオキサイド〜プロピレンオキサイド) ポリ(エチレンオキサイド〜スチレン)
	グラフト系	ポリ(エチレン〜エチレンオキサイド)

図-1

昭和 49.12.23 受理

Conformation of Water Soluble Polymers in Aqueous Solution

Ryuichi ENDO and Kanehiro NAKAMURA

* 東京理科大学理学部

東京都新宿区神楽坂 1-3

表-2 溶解様式

1. 中性溶解……セルロース誘導体、ポリビニルアルコール
2. イオン溶解……電解質高分子
3. 分子のミセル分散…共重合体高分子

する。2番目のイオン溶解は電解質高分子が水にとける形態で高分子鎖中に存在するカルボン酸あるいは金属塩がまず電離し、高分子鎖は負に帯電し、その付近に対イオンが存在する。高分子鎖は漸次電離し、分子鎖中の同種の電荷で互いに反発し分子分散し溶解する系である。

これら両者の溶液中での高分子鎖はいわゆる糸まり状態で存在するものと考えられるが、電解質高分子は水溶液中の対イオン濃度により分子鎖は糸まりより伸びた形態を取ることもできる。最後の分子的ミセル分散¹⁾系は前2者と本質的に異なり、水溶液中の高分子鎖の親水部分のみに水分子との相互作用があり、水分子が配位し親油部分は水分子との相互作用がなく、この点は丁度低分子界面活性剤と似ている。したがって親油部分は親水部分に保護された形態で、分子分散しているものと考えられる。

3. 溶液中の高分子鎖の広がり

一般に溶液中の高分子鎖の広がりとは、高分子、溶媒および温度が定まると特定の広がりを示す。この高分子鎖の広がりを表示する量に高分子鎖の鎖端間距離の2乗の平均 (mean square end-to-end distance) $\langle R^2 \rangle$ と慣性半径の2乗の平均 (mean square radius of gyration) $\langle S^2 \rangle$ が用いられる。 $\langle R^2 \rangle$ と $\langle S^2 \rangle$ の間には線状高分子については $\langle R^2 \rangle = 6\langle S^2 \rangle$ の関係がある。良溶媒中では高分子鎖の $\langle R^2 \rangle$ は大きくなり、貧溶媒中では小さくなる。貧溶媒の中に Flory の θ 溶媒がある。この θ 溶媒中では、高分子鎖は溶媒和効果と排除体積効果がつり合って見かけ上近距離相互作用がなく、近距離相互作用のみが存在し、高分子鎖の示す広がりは一義的に定まり、 $\langle R_0^2 \rangle$ あるいは $\langle S_0^2 \rangle$ で表示される。この値と一般溶媒中の値の比、すなわち、 $\langle R^2 \rangle^{1/2} / \langle R_0^2 \rangle^{1/2} \equiv \alpha_R$ または $\langle S^2 \rangle^{1/2} / \langle S_0^2 \rangle^{1/2} \equiv \alpha_S$ を高分子鎖の線膨張係数という。これらのことは Flory らの努力により非極性高分子と非極性溶媒の組み合わせで成立することが知られている。しかし、極性高分子については問題が残る。

高分子主鎖が C-C 結合から出来ていると仮定すると、C-C 結合長 b とその数 N 、C-C-C の結合角 θ より高分子鎖の鎖端間距離の2乗平均は i) 高分子鎖を構成する C-C 結合が互いに独立に自由に回転しうるときは、

$$\langle R_0^2 \rangle_f = Nb^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \quad (1)$$

で計算でき、ii) 高分子鎖を構成する C-C 結合の回転に束縛がある場合には、その内部回転角 ϕ を取り入れ

$$\langle R_0^2 \rangle = Nb^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \cdot \frac{1 + \langle \cos \phi \rangle}{1 - \langle \cos \phi \rangle} \quad (2)$$

図-2

ここで $\langle \cos \phi \rangle = \int_0^{2\pi} \cos \phi \cdot \exp(-U(\phi)/kT) d\phi / \int_0^{2\pi} \exp(-U(\phi)/kT) d\phi$ で、 ϕ は図-2 で $C_{(i)}$ 炭素から $C_{(i+3)}$ 炭素が $C_{(i+1)}-C_{(i+2)}$ 結合を中心にして、互いに Trans 位置にある場合内部回転角 ϕ は 0 であり $C_{(i)}$ より $C_{(i+3)}$ の距離が最大である。図-2 で $\phi = 180^\circ$ の場合 $C_{(i)}$ より $C_{(i+3)}$ の距離は最小となる。この位置を cis 位置というが、この形態はエネルギー的に不安定である。低分子化合物の研究結果によるとエネルギー的に安定な位置は Trans 位置以外に $\phi = +120^\circ$ と $\phi = -120^\circ$ があるといわれ、前者を Gauche、後者を Gauche' 構造と呼んでいる。 $C_{(i+3)}$ 炭素が Gauche または Gauche' 位を取ると $C_{(i)}$ より $C_{(i+3)}$ の距離は、 $C_{(i+3)}$ が Trans 位の場合より小さく、cis 位の場合より大きくなる。したがって高分子鎖の広がりとは、高分子主鎖を構成する炭素原子の空間的配置で Trans の割合が多いと大きく、Gauche の割合が多くなると小さくなる。したがって高分子鎖の広がりを測定し (θ 溶媒)、実験値と (1) 式の $\langle R_0^2 \rangle_f$ の比を計算すると、実測した高分子鎖の C-C 結合が自由回転からどの程度ずれているか、あるいはその高分子鎖の内部回転角の平均値を知ることができる。一方、高分子鎖の化学構造を考慮することにより、溶液中での高分子鎖の存在形態を推定することができる。

4. 高分子鎖の溶液中での広がりの測定

高分子の溶液中での形態を知るには、前述のように高分子鎖の広がりを測定する必要がある。この測定法には直接法と間接法がある。

4.1 直接法

Debye によって開発された光散乱法がそれである。

詳しい理論は他書にゆずり概略を述べる。光源は高圧水銀灯を用い、光の波長は 4,000~5,000 Å で主に 4,360 Å, 5,460 Å の波長が用いられる。肉眼で均一に見える高分子溶液でも、このような光よりすれば溶液濃度のゆらぎと密度のゆらぎを識別できる。その結果、溶液と溶媒の散乱光を測定し両者の差を取ると、高分子による散乱光が測定されることになる。高分子溶液中の溶質が小さい場合、たとえば溶質の大きさが光の波長の 1/20 よりかなり小さい場合と 1/20 程度 (250 Å) より大きい場合では、散乱挙動に若干の差がある。前者では散乱光 R_θ と高分子溶液濃度 C との間には (3) 式が成立する。

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2C + \dots \quad (3)$$

$$R_\theta = \frac{i_\theta r^2}{I_0 (1 + \cos^2 \theta)} \quad K = \frac{2\pi^2 \bar{n}_0^2 (\partial \bar{n} / \partial C)^2}{\lambda^4 \cdot N_A}$$

ここで I_0 は入射光強度、 r は散乱点から測視点までの距離、 i_θ は入射光と θ なる角度で測定した散乱光の強度、 $\bar{n}_0$ は溶媒の屈折率、 $\partial \bar{n} / \partial C$ は溶液濃度での屈折率の増加の割合、 λ は光の波長、 N_A はアボガドロ数である。

一方、溶質分子の大きさが 250 Å より大きくなると、散乱光は溶質分子の干渉で前方が強く後方が弱くなり、散乱関数 $P(\theta)$ が (3) 式に入り、散乱光と濃度の関係は、 $P(\theta)$ を含んだ (5) 式となる。

$$P(\theta) = \frac{i_\theta}{i'_\theta} = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\sin \mu r_{ij}}{\mu r_{ij}} \quad (4)$$

$$\mu = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$$

ここで i_θ , i'_θ はそれぞれ干渉のあるときとないときの角度 θ での散乱強度であり、 r_{ij} は散乱粒子 i と j の間の距離である。そこで (3) 式は (5) 式となる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{KC}{R_\theta} &= \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2C + \dots \\ &= \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{16\pi}{3\lambda^2} \langle S^2 \rangle_z \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right) + 2A_2C + \dots \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

この関係式を $KC/R_\theta \sim [\sin^2(\theta/2) + kC]$ のプロットを行なうが、これを Zimm Plot という。このプロットより $C=0$ の初期勾配は $(16\pi/3\lambda^2) \langle S^2 \rangle_z$ を与えるので、高分子鎖の溶液中での広がりを知ることができる。

4.2 間接法

高分子溶液の粘度を測定する。高分子の溶液粘度は高分子の分子量と濃度に比例して増加する。したがって濃度 0 の極限での溶液粘度は分子量のみの関数となる。

Huggins によると

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k'[\eta]^2 C \quad (6)$$

ここで $[\eta]$ は固有粘度、 k' は Huggins の定数、 C は濃

度である。高分子の分子量を M とすると $[\eta]$ は Flory によると

$$\left. \begin{aligned} [\eta] &= 6^{3/2} \Phi \langle S^2 \rangle^{3/2} M^{-1} = \Phi \langle R^2 \rangle^{3/2} M^{-1} \\ &= K_m M^a = K_\theta M^{1/2} \alpha^3 \\ [\eta]_\theta &= \Phi_0 \langle R_0^2 \rangle^{3/2} M^{-1} = K_\theta M^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

が成立する。ここで $[\eta]_\theta$ は θ 溶媒中での高分子の固有粘度で、 Φ は Flory の粘度普遍定数で添字 0 は θ 溶液でのものである。それ故 θ 溶液の固有粘度を算定すると $\langle R_0^2 \rangle$ または $\langle S_0^2 \rangle$ が計算でき、一方 3 節での $\langle R_0^2 \rangle_f$ と比較することにより溶解状態を考察することができわけである。しかし、 θ 溶媒は一般の高分子について必ずしも得やすい溶媒ではない。このようなために一般溶媒を使用して、 θ 状態を推定しようとする努力がなされた。それらの結果によると、貧溶媒を用いるならば θ 状態の推定が可能であることを示している⁹⁾。結果の一例を示すと、

$$[\eta] M^{-1/2} = K_\theta + B M^{1/2} \quad (8)$$

の関係があり $[\eta] M^{-1/2} \sim M^{1/2}$ の関係から K_θ が算定できる。

5. 水溶性高分子溶液の物性

表-1 に示した水溶性高分子中第 4 項のブロック系を対称にして 2, 3 の物性を考察する。リビングアニオン重合法を用いることにより、ポリスチレンの分子鎖にエチレンオキシドの分子鎖を付加重合させることができ、開始剤を選択することにより、ポリスチレン鎖(A)とポリエチレンオキシド鎖(B)から成る AB 型あるいは BAB 型のブロック共重合体ができる。ポリスチレ

表-3

Sample	$\bar{M}_n$	PEO(mol)/ PSt(mol)	M(PSt)	M(PEO)	$[\eta]_{H_2O}^{30^\circ C}$
N-4-9	3,300	11.9	520	2,770	0.100
N-5-4A	36,000	13.6	5,300	30,700	0.395
N-5-4B	40,000	15.6	5,300	34,700	0.438
N-5-5A	13,500	12.3	2,180	11,400	0.231
N-5-5B	25,300	25.0	2,180	23,100	0.272
N-5-5C	39,500	40.4	2,180	37,300	0.432
PEG-6000	11,300	—	—	—	0.200
PEG-4000	3,800	—	—	—	0.102
PEG-2000	2,030	—	—	—	0.079
PEG-600	800	—	—	—	0.042
2A	9,000	14.5	1,200	7,800	0.140
2B	11,000	22.5	1,200	9,800	0.236
4A	4,800	13.5	700	4,100	0.092
4B	7,200	21.5	700	6,500	0.135
6B	12,000	12.5	1,900	10,100	0.169

ンの分子鎖に対し組成で 10 モル以上のポリエチレンオキサイド鎖を付加すると、得られた AB 型あるいは BAB 型のブロック共重合体は水に分散し、見かけ上水溶化することができる。これらの水溶性高分子を用いて水溶液中での溶存状態を前述の方法でどの程度の推定ができるかを述べを。

5.1 試料の特性

表-3 にブロック共重合体の分子量、組成、各成分の分子量を示す。N 系列は AB 型、2A~4B 系列は BAB 型ブロック共重合体で PEG は比較のために用いたポリエチレングリコールである。水溶液 30°C の固有粘度を表-3 に並記した。

5.2 固有粘度と分子量の関係

固有粘度と分子量の関係を両対数プロットしたものが図-3 である。この図では、AB 型、BAB 型の分子量を次の考えに基づいて補正し、補正分子量と固有粘度の関係をプロットしたものである。AB 型、BAB 型の分子鎖中 A のポリスチレン分子鎖は B のポリエチレンオキサイド分子鎖に比較して非常に短く、そのうえ水に不溶であるので、このポリスチレン部分の分子量が溶液粘度に及ぼす効果はほとんど無視しうるものと考え、各共重合体の分子量からポリスチレン部分の分子量を引いた値を各共重合体の分子量として横軸にプロットしてある。このような処理を行なうと、AB 型共重合体の水溶液中の分子鎖の広がりにはポリエチレングリコールの分子鎖とほとんど同じであると考えられる。BAB 型共重合体はこれに反し、AB 型共重合体の分子鎖の広がりより小さい。これは水に不溶のポリスチレン鎖の両側に存在するポリエチレンオキサイド鎖の相互作用によるためと考えられる。このようなトリブロック共重合体の挙動は、稲垣ら²⁾

図-3 Plots of intrinsic viscosity vs. molecular weight of polyethylene oxide for polymers in water at 30°C

- : AB-type block polymer
- : BAB-type block polymer
- ▲ : PEG

表-4

Sample	$d\eta/d\ln C$	$\bar{M} \times 10^{11}$ (mol/cm ³)	$\bar{A}$ (Å ² /mol)	r (Å)	$\langle S^2 \rangle^{1/2}$ (Å)	r $\langle S^2 \rangle^{1/2}$
N-4-9	-3.4538	14.2	117	4.32	20.8	0.208
N-5-4A	-0.7242	2.97	559	9.43	73.3	0.129
N-5-5A	-1.6150	6.63	251	6.32	44.0	0.144
N-5-5B	-0.8047	3.31	502	8.94	58.9	0.152
N-5-5C	-0.5858	2.41	689	10.47	80.6	0.130
PEG-6000	-0.2225	0.916	1,814	17.00	37.9	0.449

によって認められていることと一致する。このような現象を総合すると、この共重合体の高分子鎖の水溶液中での溶存形態は、通常の水溶性高分子とは異なり、前述したように一本の高分子鎖中に水に不溶な部分と可溶な部分が共存し、水に不溶な部分の分子鎖の凝集を妨げるようにそのまわりに水に可溶なポリエチレンオキサライドの分子鎖が存在し、単分子分散をしているものと考えられる。このような状態を分子的ミセル分散と名づける。この分子的ミセルの考え方は、すでに Benoit¹⁾らによって、ポリジフェニルプロペンにスチレンをグラフトした共重合体の溶液挙動を説明するためにも使用されている。

5.3 水溶液中と表面での高分子鎖の挙動

溶液中での高分子鎖の広がりや光散乱法を使用して究明するにはこの共重合体には問題が多く、固有粘度の測定値より(7)式を用いて $\langle S^2 \rangle$ を計算した。このブロック共重合体分子鎖の構造より、その水溶液は界面活性を示す。表面張力の測定結果より界面吸着量を、高分子溶液について応用するには、問題があるといわれている Gibbs の等温吸着式を用いて計算した⁴⁾。吸着量の絶対値を問題にするのではなく、相対的な比較ならば可能であろうと考えたからである。吸着量より界面での高分子鎖の吸着断面積が計算され、その半径が計算できる。この値と溶液中での $\langle S^2 \rangle$ とを比較すると、この高分子鎖の溶液中と気液界面の溶存状態が推定できる。これらの計算結果を表-4 に示す。表の結果は溶液中と気液界面での溶存状態に差があることを示している。さらに若干の推論を加えるならば、気液界面では溶液中より相当に伸びた形態で存在しているものと思われる。

参考文献

- 1) A. Dondos, P. Rempp and H. Benoit : *Polymer Letters*, 4, 293 (1966)
- 2) H. Inagaki and T. Miyamoto : *Makromol. Chem.*, 87, 166 (1965)
- 3) 例えば G. C. Berry : *J. Polymer Sci.*, B4, 161 (1966)
- 4) 遠藤隆一, 中村兼寛, 竹田政民 : 高分子討論会, S7D04 (1973)