

### 問題 3 4. 粘度測定による分子量評価

液体の流体抵抗は粘度と呼ばれる。粘度は粘性率（粘性係数とも呼ぶ）によって定量的に評価できる（粘性率の高い流体は流体抵抗が高い）。実験的には、粘性率は細い毛細管（キャピラリー）から液体が流出する速度を求めることで決定される。

低分子量化合物の溶液の粘度は、その濃度によってごくわずかにしか変わらない。それとは対照的に、高分子の溶液の粘度は、その濃度によって明らかな違いが現れる。従って、高分子溶液の粘度測定を行うことにより、高分子濃度を決定することができる。

高分子の希薄溶液については、還元粘度  $\eta_{red}$  と高分子濃度  $c$  (g/mL) との間に以下の関係式が成り立つ

$$\eta_{red} = \frac{t - t_0}{t_0 c}.$$

$t$  と  $t_0$  は、それぞれ溶液と純粋な溶媒についての流下時間である。

さらに、固有粘度（訳注：極限粘度とも呼ぶ） $[\eta]$  は高分子濃度がゼロとなるように還元粘度を外挿することで求められる。

$$\eta_{red}(c) = [\eta] + kc.$$

固有粘度は高分子および溶媒の特性によって決まる。一般的に固有粘度は高分子の分子量に依存し、以下の Mark-Kuhn-Houwink の式が成り立つ（訳注：日本では Mark-Howink-桜田の式と呼ばれることも多い）

$$[\eta] = KM^a$$

溶媒と高分子の親和性が増すほど高分子鎖はより空間的に広がったコイル状態となり、それによって溶液の流体抵抗が上昇する。すなわち、累乗の指数 ( $a$ ) は溶媒と高分子との親和性が増すほど大きくなる。

通常、高分子試料の分子量は多分散である（すなわち、高分子試料に含まれる高分子の分子量は均一ではなく、様々な異なる分子量の高分子が含まれている）。従って、高分子試料の分子量を評価する際には平均分子量が用いられる。さらに、平均の取り

方によって様々な平均分子量が求められる。例えば、実験的に  $[\eta]$  を決定し、参考資料から  $K$  と  $a$  の値を調べて Mark-Kuhn-Houwink の式に代入することにより、粘度平均分子量  $M_v$  を求めることができる。

高分子試料の多分散度（不均一度）は、その高分子との親和性が大きく異なる複数の溶媒を用いて測定した粘度平均分子量の比から決定できる。

この課題では、トルエン ( $K = 0.017 \text{ mL/g}$ ,  $a = 0.69$ ) およびメチルエチルケトン ( $K = 0.039 \text{ mL/g}$ ,  $a = 0.57$ ) を溶媒として用い、毛細管による粘度測定を行うことによってポリスチレン試料の多分散度を評価する。定数はすべて  $25^\circ\text{C}$  での値である。

### 薬品と試薬 (Chemicals and Reagents)

- ・ポリスチレン(数平均分子量は約 100 000)のトルエン溶液 (10 g/L, 25 mL)
- ・ポリスチレン(数平均分子量は約 100 000)のメチルエチルケトン溶液 (10 g/L, 25 mL)
- ・トルエン (50 mL)
- ・メチルエチルケトン (50 mL)

### 化学薬品表 (Table of Chemicals)

| 薬品   | 状態                  | リスク評価<br>(R-Ratings)    | 安全予防措置<br>(S-Provisions) |
|--|---------------------|-------------------------|--------------------------|
| $(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ , ポリスチレン        | トルエンあるいはメチルエチルケトン溶液 | -                       | -                        |
| $\text{C}_7\text{H}_8$ , トルエン              | 液体                  | 11 38 48/20 63<br>65 67 | 2 29 36/37 46 62         |
| $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , メチルエチルケトン | 液体                  | 11 36 66 67             | 2 9 16                   |

### 装置とガラス器具 (Equipment and Glassware)

- ウベローデ粘度計あるいは他の毛細管粘度計
- メスシリンダー, 10 mL
- ガラスバイヤル, 20 mL, 10個
- ホールピペット, 5 mL
- ストップウォッチ

## 操作手順

- a) トルエンおよびメチルエチルケトン両方の高分子溶液について、いくつかの希釈溶液を調製せよ（溶液濃度は1~10 g/Lの範囲にすること）。
- b) 溶媒（トルエン）について、ウベローデ粘度計を用いて流下時間を測定せよ（測定を三回繰り返すこと）。
- c) 全てのポリスチレンのトルエン溶液について流下時間を測定せよ（測定を三回繰り返すこと）。
- d) 測定結果を下の表に書き込め。
- e) ポリスチレンのメチルエチルケトン溶液についても b) - d) の操作を行え。

| 高分子溶液の<br>濃度<br>$c$ g/L | 流下時間<br>$t$ s | $\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$ | $\eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0}$ | $\frac{\eta_{sp}}{c}$ L/g |
|-------------------------|---------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 10                      |               |                              |                                 |                           |
|                         |               |                              |                                 |                           |
|                         |               |                              |                                 |                           |
|                         |               |                              |                                 |                           |

## 設問とデータの取扱

- それぞれの溶液について、相対粘度、比粘度、還元粘度を計算せよ。（訳注：相対粘度： $\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$ 、比粘度： $\eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0}$ ）
- それぞれの溶媒について、ポリスチレン濃度に対して還元粘度をプロットせよ。
- ポリスチレン濃度と還元粘度との関係を直線で適切に近似せよ。
- 高分子のトルエン溶液およびメチルエチルケトン溶液について、直線を外挿し Y 切片から固有粘度を求めよ。
- Mark-Kuhn-Houwink の式を用いて、ポリスチレン試料の粘度平均分子量を求めよ。
- ポリスチレン試料の多分散度を評価せよ。