

PVA の結晶性と重合度*

今井清和**

Dependence of the Crystallizability on Degree of Polymerization
for Poly (vinyl alcohol)

Kiyokazu IMAI

The effect of degree of polymerization on the crystallizability of poly (vinyl alcohol) (PVA) have been studied about the casted films of PVAs with various degrees of polymerization by measuring their absorbance of crystallization-sensitive band, 8.7μ (1141cm^{-1}) and specific gravity. It was thus observed that the crystallizability of PVAs apparently increased in lower degrees of polymerization than 300~500, while it remained nearly constant in higher than 500.

1. 緒 言

高分子の結晶性はその分子量、重合度によってどのように影響されるかは、学問的にも工業的にも重要な問題である。桜田ら¹⁾は水溶液から調製したポリビニルアルコール (PVA) 皮膜の40~220°C熱処理物について比重を測定し、40~160°C熱処理物のそれがPVAの重合度500以上では変わらないが、それ以下では増大することを認めている。すなわちPVAのいわゆる結晶性は、低重

合度側で増すことが示されている。しかしX線計算管によるPVAの結晶化度測定では、このような事実は得られていない²⁾。他方、ポリエチレン、ポリテトラメチル-p-シルフェニレンシロキサン、トランス-ポリ-2-メチルプタジエン、ポリエチレンテレフタレートなどについて、これらの結晶性はその分子量に依存し、低重合度区分の方が高重合度区分に比して大であることが知られている³⁾。

PVAの結晶性が、果して重合度でどのように変わるのであろうか。筆者らが、同一条件で調製したPVA皮膜のIR(赤外線吸収スペクトル)および比重を測定した結果、PVAの結晶性は重合度500以上では殆んど変らな

* 原稿受付 昭和54年1月13日

** 長岡技術科学大学材料開発工学課程
(長岡市上富岡町長峰1603-1)

Table. 1 Polymerization of vinyl acetate at 60°C

Sample No.	Solvent		AIBN ^{a)} (%)	Time (hr)	Conversion		
	Nature	Amount(%)			(%)	P _{AC} ^{b)}	P _A ^{c)}
1	(Bulk)	—	0.005	4	28	—	4580
2	(Bulk)	—	0.005	10	87	—	3610
3	MeOH	33	0.01	—	56	—	1200
4	MeOH	50	0.01	4.7	22	853	1030
5	MeOH	70	0.05	8	32	344	531
6	MeOH	80	0.05	7	47	206	337
7	MeOH	90	0.05	12	63	152	269
8	MeCHO	—	0.025	1.5	63	—	209
9	(Et) ₂ CO	60	0.01	5.2	10	109	169
10	MeOH	92	0.05	16.5	71	63	136
11	MeCHO	10	0.01	6	35	88	132
12	MeOH	93	0.05	18	64	59	128
13	MeOH	94	0.05	20	62	51	118
14	EtOH	90	0.02	15	49	—	109
15	MeOH	96	0.05	20	53	—	99

a) 2, 2'-Azobisisobutyronitrile

b) Polymerization degree of poly(vinyl acetate)

c) Polymerization degree of PVA

いが、重合度300~500以下で著しく増すことを認めた。得られた結果について報告する。

2. 実験

2.1 試料

試料の重合条件を表1に示した、この実験には通常、分別物を用いることが望ましいが、ここでは表1の未分別物を用いた。

酢酸ビニルおよび重合溶媒に使用したメタノール、エタノール、アセトアルデヒド、ジエチルケトンはいずれも精製して用いた。重合は開始剤に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを用い、何れも60°C、封管によった。PVAは生成ポリ酢酸ビニルを常法でアルカリケン化し、さらに残存酢酸基の低下処理、メタノールによるソックスレー抽出をしてえた。PVAの残存酢酸基は0.05モル%以下である。ポリ酢酸ビニル、PVAの重合度 P_{AC} 、 P_A は中島の粘度重合度式⁴⁾から算出した。使用した試料の P_A は99~4580の範囲である。

2.2 測定

PVA皮膜についてIR、比重、水中の膨潤度および溶解度を測定した。供試皮膜はIRのものとその他では異なる。前者に用いた皮膜の厚さは約5 μ であり、後者に用いたそれは約200 μ である。皮膜の調製は何れも水溶液により、室温で行った⁵⁾。測定は既報に従った⁶⁾。すな

わちPVAの結晶性バンド、8.7 μ ⁶⁾の吸光度 $D_{8.7}$ ならびに9.1 μ のそれ $D_{9.1}$ はそれぞれ吸収ピークについてベースライン法で評価している。8.7 μ (1141 cm^{-1})および9.1 μ (1093 cm^{-1})はそれぞれ結晶領域中の伸びた炭素ジグザグ鎖の骨格振動⁷⁾およびC—O伸縮振動によるものであり、 $D_{8.7}/D_{9.1}$ はPVAの結晶化度に対応した値である。比重測定はキシレン—四塩化炭素混合溶媒による浮沈法である。また、皮膜の熱処理は空気中で行なった。

3. 結果および考察

測定結果を表2、図1、2に示した、 $D_{8.7}/D_{9.1}$ の測定結果は図1にみられるように、熱処理とともに増大しているが、その値は何れも、重合度500以上ではほぼ一定であり、重合度300~500以下で増大の傾向が認められる。比重の結果は、図2にみられるように重合度500以上では、IRの結果と同様に熱処理の有無にかかわらずほぼ一定であり、それ以下で増す傾向がみられる。しかし比重はIRの結果と違って、重合度200付近に極大がみられる。これはおそらく、IRの結果と矛盾するものではなく、低重合物試料では、湿式製膜の乾燥時に、皮膜中に比重測定液の浸入しえない微細なクラックが生じ、この為、比重がみかけ上小さくでているためであろうと推察される。ちなみに筆者らが用いた製膜条件で

Table 2. Effect of degree of polymerization on some properties of PVA

Sample No.	P_A	$D_{8.7}/D_{9.1}$			Specific gravity(30°C)		Swelling degree ^{d)}	Solubility ^{d)} (%)
		I ^{a)}	II ^{b)}	III ^{c)}	I ^{a)}	II ^{b)}		
1	4580	—	—	—	1.284	1.292	2.78	8.1
2	3610	0.59	0.70	0.83	—	—	—	—
3	1200	0.57	0.66	—	1.284	1.291	—	—
4	1030	0.58	0.69	0.85	1.284	1.292	2.27	15.1
5	531	0.58	0.68	0.85	1.283 _s	1.293	1.95	19.2
6	337	0.57	0.68	0.88	1.287	1.297	1.93	26.3
7	269	0.61	0.71	0.87	1.289 _s	1.299	2.54	42.0
8	209	0.68	0.74	0.82	1.294	—	—	—
9	169	0.57	0.76	0.89	—	—	—	—
10	136	0.72	0.80	0.98	1.287	1.299	2.63	ca. 59
11	132	—	0.77	—	—	—	—	—
12	128	0.70	0.81	0.97	—	—	—	—
13	118	0.88	0.93	—	—	—	—	—
14	109	0.92	0.99	—	—	—	—	—
15	99	0.90	0.95	—	1.285	—	4.20	ca. 76

a) Without heat treatment

b) With heat treatment at 100°C for 30 min.

c) With heat treatment at 180°C for 15 min.

d) In water at 30°C

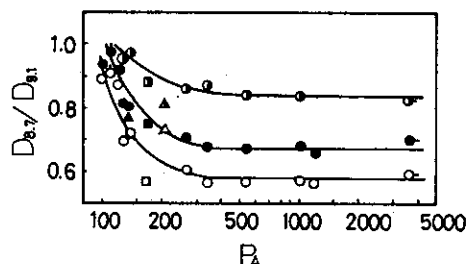


Fig. 1 Plot of absorbance ratio versus degree of polymerization of PVA films; treated at 180°C for 15 min. (○, □, △, ■), at 100°C for 30 min. (●, ●, ●, ▲, ■), and no treatment (○, ○, △, □).

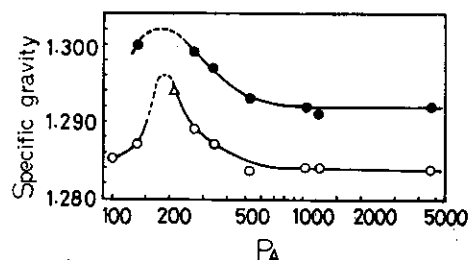


Fig. 2 Plot of specific gravity versus degree of polymerization of PVA films; treated at 100°C for 30 min. (●) and no treatment (○, △).

は、重合度 200 以下の PVA では製膜時に亀裂が生じ、小片膜しかえられなかった。なお桜田ら¹⁾の比重測定結果では、本研究のような重合度に対する比重の極大値は認められていない。この相違は製膜条件の差とまた、桜田らの報告では重合度 500 以下の試料は 500, 310, 140 の 3 試料であり、その数が限られているためであろう。

なお、図 1, 2 に用いた試料は主にメタノール溶液重合物であるが、低重合物ほどその使用した重合溶媒、メタノールの量が多くなっている。他方、PVA の性質は重合時のメタノール量によっても異なることが知られている²⁾³⁾。それ故、低重合物試料の結晶性がよりすぐれている原因は、重合度よりも重合溶媒にあるかも知れない。しかし、図 1, 2 の現象が重合溶媒によるものではなく、重合度の相違に基づくものであることは次のこと

から明らかであろう。すなわち、PVA の $D_{8.7}/D_{8.1}$ は重合条件に鋭敏な値ではない。塊状重合で重合温度を 120°C から 0°C に下げても $D_{8.7}/D_{8.1}$ は僅か 0.1 しか増さなかった⁴⁾。また、比重は重合温度 0~140°C の範囲で重合温度と一義的な関係が認められず、 1.28 ± 0.004 一定であった⁵⁾。図 1, 2 の結果でも、メタノール 30~70% 溶液重合物の吸光度比および比重は、塊状重合物のそれと同一である。他方、重合溶媒メタノールが PVA の $D_{8.7}/D_{8.1}$ および比重に及ぼす効果が上記重合温度範囲以上ですることは到底考えられない⁶⁾。それ故図 1, 2 の実験で、重合溶媒の効果は重要ではないと云えよう。

未熱処理 PVA 皮膜の 30°C、水中膨潤度および溶解度は桜田らの結果¹⁾と同様に低重合度側で増している(表 2)。これはこれらの現象が皮膜の結晶化度以外にその微細構造変化に依存するためであろう¹⁰⁾。すなわちこの事実は PVA の $D_{8.7}/D_{8.1}$ および比重が低重合度側で大になる事実と矛盾するものではないと考えられる。

上述のように PVA も例外ではなく、他の多くの高分子と同様に、低重合度側でその結晶性の増すことが比重の測定に加えて、IR の結晶性バンドの観測からも認められた。また低重合度側で、結晶性の増すことの因子としては、重合度低下による分子内のからみ合いならびに系の粘度の減少があげられよう¹¹⁾。

本研究は(株)クラレ研究所で行われた。発表の機会を与えられた同社当局に感謝します。

文 献

- 1) 曾根康夫, 桜田一郎, 高化, 14 (1957), 145.
- 2) 桜田一郎, 温品恭彦, 曾根康夫, 高化, 12 (1955), 506.
- 3) Wunderlich, B., *Macromolecular Physics*, Academic Press, New York (1976), 160.
- 4) 中島章夫, 高化, 6 (1949), 45; 中島章夫, 古館勝正, 高化, 6 (1949), 460.
- 5) 今井清和ほか 3 名, 高化, 16 (1959), 446.
- 6) 長井栄一ほか 3 名, 高化, 12 (1955), 199.
- 7) Tadokoro, H. et al., *Bull. chem. Soc. Japan*, 28 (1955), 539.
- 8) 浮田純二, 内藤龍之介, 工化, 58 (1955), 717.
- 9) 今井清和, 学位論文, 京都大学 (1960), 51.
- 10) 曾根康夫, "ポリビニルアルコール" 桜田一郎編(1955), 311.
- 11) Tung, L. H. and Buckser, S., *Phys. J. Chem.*, 62 (1958), 1530.