報 文

一般報文

(昭和51年9月22日受理)

部分ケン化エチレン酢酸ビニル共重合体の延伸による配向挙動

東京都立大学工学部工業化学科 吉田 博 久・小林 靖 二

ORIENTATION BEHAVIOR OF PARTIALLY SAPONIFIED
ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER WITH DRAWING

By Hirohisa Yoshida and Yasuji Kobayashi

Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University
(2-1-1, Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo, Japan)

For partially saponified ethylene-vinyl acetate copolymer films, the changes of the birefringence and of infrared dichroism of several characteristic bands with drawing were observed, and the orientation factor was estimated by infrared dichroism for the purpose of clarifying the behavior of the main and side chains with drawing.

Ethylene-vinyl acetate copolymer, of which vinyl acetate content was 22 mole %, was saponified to different extents in order to change the formation of the hydrogen bonds between side chains. The content of acetyl groups was changed from 0% to 100% by saponification. The birefringence and the orientation factor increased rapidly in an initial stage of drawing, approaching to saturated values at high draw ratios for the samples saponified more than 50%. The shrinkage of main chains occurred at high draw ratios for the samples saponified less than 50%, judging from the relation between the birefringence and the orientation factor. While, the side chains of these samples were hardly oriented with drawing. On the contrary, for samples saponified more than 50%, the shrinkage of main chains hardly occurred, but the side chains were oriented in the same direction with drawing.

These phenomena seemed to be caused by the formation of hydrogen bonds between two hydroxyl groups and/or between hydroxyl and carbonyl groups. The cohesive forces among polymer chains may be weak, as shown from the occurrence of the shrinkage of main chains with drawing, for samples saponified less than 50%. Saponification prevents the shrinkage of main chain due to the increased hydrogen bonds between side chains.

(Received September 22, 1976)

1. 緒 言

エチレンと他のモノマーとを共重合すると流動特性が良く成形加工の容易な高分子を得る。エチレンと酢酸ビニルとを共重合させた場合には、熱可塑性のランダム共重合体を得る^{1), 2)}。エチレン酢酸ビニル共重合体 (EVAc) は、弾性率がポリエチレンと天然ゴムとの中間領域に相当する共重合体で³⁾、構成成分の組成比を変化させることにより可塑剤を使用せずに利用することが可能である^{4)~6)}。EVAcは酢酸ビニル組成比が20モル% (43重量%)以上では非晶性であることが知られており^{7), 8)}

酢酸基の立体障害のために結晶性が阻害されてゴム状弾性的な性質を示すと考えられる。このように側鎖が高分子の物性に及ぼす影響は大きく、また側鎖に酢酸基のみでなく酢酸基と水酸基とが共存する高分子では側鎖間の相互作用が期待され、異った影響を及ぼすと予想される。物理的相互作用が可能な側鎖を有する試料を延伸した場合に、側鎖がどのような挙動を示すかは、延伸試料の物性とも関連して興味ある問題である。本研究ではEVAcを部分ケン化し、延伸による主鎖ならびに側鎖の配向状態を、複屈折および赤外二色性による配向係数から検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

使用したEVAcは、元素分析より酢酸ビニル組成比が22モル%であった。この値は試料の重合比より求めた組成比と良い一致をみた。

ケン化は以下の方法で行った。

(1) 不均一ケン化：ホットプレス(加圧条件：40 kg/cm²・100℃)で成形したEVAcフィルムを、1%水酸化ナトリウム・メタノール溶液中に浸漬し、23~25℃で1~10³時間処理を行った。

(2) 均一ケン化：EVAcのテトラヒドロフラン(THF)溶液に、2%水酸化ナトリウム・メタノール溶液を加えて、全体として1%水酸化ナトリウム・メタノール/THF混合溶液とした。このEVAc溶液を66℃で0.5~3時間処理した。

得られた部分ケン化試料は、アルカリを水で洗浄し乾燥後、THFに溶解メタノールを加えて分別沈殿を行った。分別試料は真空中で1日以上乾燥した後、再びTHF溶液とし、ガラス板上で溶媒蒸発法によりフィルム成形した。得られたフィルムの厚さは、8~10μmであった。

ポリ酢酸ビニル(PVAc)は、過硫酸カリウムを重合開始剤として乳化重合を行い、定法によって精製した。得られたPVAcは、メタノール溶液としガラス板上で溶媒蒸発法によりフィルム成形した。

2.2 延 伸

EVAcおよび部分ケン化試料は、10 cm×3 cmの大きさに切り、恒温室中(室温約20℃・湿度約40%)で24 mm/minの速度で一軸延伸した。試料は延伸後直ちにアルミ製枠に固定し、五酸化リンを入れたデシケーター中で1日以上乾燥した後、測定に使用した。

PVAcは、10 cm×3 cmの試料片を空気恒温槽中(40℃)で90 mm/minの速度で一軸延伸した後、氷水中に急冷した。延伸試料は、アルミ製枠に固定した後五酸化リンを入れたデシケーター中で1日以上乾燥した。

2.3 赤外吸収スペクトル測定

日立製作所EPI-II型を使用した。赤外二色比は塩化銀の偏光器を使用して測定した。

2.4 複屈折・屈折率測定

複屈折は、日本光学製偏光顕微鏡にベレク・コンペンセータを装着し、Na-D線を光源として測定した。

屈折率は、島津製作所製アップベ屈折計3L型を使用して測定した。試料とプリズム面との接触液にはモノブロマナフタレン液を使用した。

2.5 熱測定

ガラス転移温度は、パーキンエルマー社製DSCII型

を使用し、10℃/minの昇温速度で測定した。測定に用いた試料の重量は、8~10 mgであった。

3. 配向係数の評価

延伸試料の配向状態を評価する方法については、河合ら^{9)~12)}によって詳細に報告されている。その方法⁹⁾に従って、図1(A)に示されるようにz軸が延伸軸、yz平面が試料面となるように試料固定直交座標O-xyzを定める。この座標系内で配向単位(部分ケン化EVAではエチレン・酢酸ビニル・ビニルアルコールの3成分)の分子鎖がw軸となるように、配向単位固定座標O-uvwを定め、O-uvwのO-xyzにする配向が図1(A)に示すように3つのEuler角(θ・φ・η)によって与えられるとする。さらに任意の遷移モーメント $\vec{M}_j$ が、図1(B)に示すように分子鎖軸(w軸)に対して極角 Θ_j ・方位角 Φ_j で配向しており、遷移モーメント $\vec{M}_j$ の光学異方性テンソルを $\vec{M}_j$ 軸に関する回軸楕円体と近似し、その主値を $\vec{M}_j$ 方向に a_{0j}^j ・垂直方向に $a_{\perp j}^j$ とする。φおよびηのランダム分布の期待されるようなz軸に関する一軸配向の場合には、分子鎖の延伸軸に対する配向係数を F_0 とすると、次式が成立する⁹⁾。

$$F_D^0 = \frac{a_{0j}^j - a_{\perp j}^j}{a_{0j}^j + 2a_{\perp j}^j} \cdot \frac{3 \cos^2 \Theta_j - 1}{2} \cdot F_0 \quad (1)$$

ここで F_D^0 は二色比配向係数で、入射偏光赤外線がx軸に平行に入り、電気ベクトルの振動方向がz軸に対して平行な場合の吸収強度を $(D_j^0)_\parallel$ 、および電気ベクトルの振動方向がxy平面に平行な場合の吸収強度を $(D_j^0)_\perp$ とし、その二色比を D_j^0 とすると次式が成立する。

Fig. 1. (A) Eulerian angles θ , η and ϕ which specify the orientation of coordinate O-uvw of structural unit with respect to the cartesian coordinate O-xyz.

(B) Polar and azimuthal angles Θ_j and Φ_j which specify the orientation of a given j -th transition moment of structural unit with respect to the cartesian coordinate O-uvw.

$$F_D^0 = \frac{D_j^0 - 1}{D_j^0 + 2} \quad (2)$$

$$D_j^0 = \frac{(D_j^0)_{\parallel}}{(D_j^0)_{\perp}} \quad (3)$$

従って(1)式, (2)式より,

$$\frac{D_j^0 - 1}{D_j^0 + 2} = \frac{a_{01}^j - a_{02}^j}{a_{01}^j + 2a_{02}^j} \cdot \frac{3 \cos^2 \theta_j - 1}{2} \cdot F_\theta \quad (4)$$

となる。

さらに $a_{02}^j = 0$ と仮定すると, (4)式は

$$\frac{D_j^0 - 1}{D_j^0 + 2} = \frac{3 \cos^2 \theta_j - 1}{2} \cdot F_\theta \quad (5)$$

となる。

4. 結果と考察

PVAcの固有複屈折を推定するために, PVAc延伸フィルムの複屈折と, CH_2 伸縮振動に帰属される 2920 cm^{-1} の赤外二色比を測定した。PVAc主鎖の延伸軸に対する配向係数を F_θ , CH_2 伸縮振動の遷移モーメントと主鎖のなす角を $\theta_{\nu_s, \text{CH}_2}$, 2920 cm^{-1} の二色比を D_{2920}^0 とすると, (5)式より,

$$\frac{D_{2920}^0 - 1}{D_{2920}^0 + 2} = \frac{3 \cos^2 \theta_{\nu_s, \text{CH}_2} - 1}{2} \cdot F_\theta \quad (6)$$

となる。

固有複屈折は完全配向の時の値であるから, F_θ と複屈

折の関係から $F_\theta \rightarrow 1$ に外挿することにより求めることができる。この場合, 形態複屈折は無視する。 CH_2 伸縮振動の遷移モーメントの方向は, 2つのCH結合の二等分線上にある。この遷移モーメントの方向は, CH_2 基が伸縮振動以外の振動も含むことを考慮して決めなくてはならない。すなわちCH縦ゆれ振動を考えるならば, 水素原子は主鎖方向に対して平行に振動しているので, 伸縮振動の遷移モーメントは分子鎖に対して90度の角度で固定されているのではなく, $(90 \pm \delta)$ の角度内で振動している。伸縮振動は縦ゆれ振動にくらべて速いため, 遷移モーメントが分子鎖軸と事実上 $(90 - \delta)$ の角度をとっている間に, 伸縮振動の全サイクルが終了する。ポリエチレンでは $\delta = 13^\circ$ ^{13), 14)}が得られている。従って $\theta_{\nu_s, \text{CH}_2} = 90^\circ$ の場合と $\theta_{\nu_s, \text{CH}_2} = (90 - 13) = 77^\circ$ の場合について F_θ を求め, 複屈折の値をプロットしたのが図2である。図2において $F_\theta \rightarrow 1$ に外挿して得られたPVAcの固有複屈折は, $\theta_{\nu_s, \text{CH}_2} = 77^\circ$ の時は -33×10^{-3} , $\theta_{\nu_s, \text{CH}_2} = 90^\circ$ の時は -42×10^{-3} であった。C.W. Bunnらの結合分極率の値から固有複屈折の値を計算することができるが, 分子の立体構造が不明なPVAcでは, 結合分極率の加成性から固有複屈折を求めるには, 計算の取扱いに近似が多くなるため本研究では行わなかった。図2より求めた外挿値は粗い近似であるため, 固有複屈折の推定値でしかないが, PVAcが配向することにより複屈折への寄与は負であることが理解される。本研究ではPVAcの固有複屈折を $-30 \sim -40 \times 10^{-3}$ として取扱った。

実験に使用したEVAcと部分ケン化試料を表1に示す。各試料の酢酸基量は, CH_2 対称伸縮振動に帰属される 2850 cm^{-1} の吸収強度により内部規格化した赤外吸収スペクトルの相対強度を比較することにより求めた。 1740 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} は各々C=O伸縮振動, C-O-CO逆対称伸縮振動に帰属されるバンドで, 酢酸基量により吸収強度が変化する。表に示した相対強度の値は, 各部分ケン化試料の無延伸フィルムについて任意に5枚の試料片を選び, 赤外吸収スペクトルを測定しその平均値を示した。未ケン化試料の相対強度を100%とした場合の各部分ケン化試料の相対強度を, 相対酢酸基量とし, 表中の()内に示した。以下, 相対酢酸基量を $A_e\%$ と示す。 1740 cm^{-1} と 1240 cm^{-1} の両吸収バンドによる $A_e\%$ の値の一致はきわめてよい。 $A_e\%$ のバラツキが2%以内の試料を同一部分ケン化試料として以下の測定に使用した。

各部分ケン化試料のガラス転移温度(T_g)の $A_e\%$ に対する変化を図3に示す。 $A_e\%$ が60%以上の試料では T_g にほとんど変化がないが, $A_e\%$ が50%以下すなわち部分ケン化により試料中のビニルアルコール組成が11モ

Fig. 2. Relation between birefringence and orientation factor of poly(vinyl acetate). The orientation factor is calculated from eq. (6). The numbers in the figure show the angle between the fiber axis and the transition moment of CH_2 stretching vibration.

Table 1. The relation between infrared bands observed at 2850 cm^{-1} , 1740 cm^{-1} and 1240 cm^{-1} , and the contents of acetyl groups in original and partially saponified samples.

SAMPLE	RELATIVE INTENSITY		T_g K
	$a\ 1740\text{ cm}^{-1}/a\ 2850\text{ cm}^{-1}$	$a\ 1240\text{ cm}^{-1}/a\ 2850\text{ cm}^{-1}$	
1	1.143 (100)	0.873 (100)	241
2	0.998 (85)	0.739 (85)	240
3	0.804 (70)	0.621 (71)	243
4	0.641 (56)	0.507 (58)	249
5	0.474 (41)	0.369 (42)	275
6	0.312 (27)	0.255 (29)	278
7	0.240 (21)	0.216 (24)	294
8	0.125 (11)	0.101 (12)	311
9	0 (0)	0 (0)	329

The numbers in parentheses show the molar ratios of acetyl group (Ac %) of a partially saponified sample to that of the original sample. The intensity of absorption bands was measured by the "base line" method.

Fig. 3. Relation between glass transition temperature and Ac %. The glass transition temperature was measured by using a Perkin Elmer DSC-II. Scanning velocity was $10^\circ/\text{min.}$, and sample weights used were about 8–10 mg. When acetyl groups remain in excess of 60%, a minor change of T_g occurred. However, in the case of less than 50% of acetyl groups, T_g increased linearly.

ル%以上の試料では T_g は急に上昇する。これは部分ケン化により、試料の分子間力が増加したことを示している。

各試料の延伸による複屈折変化を図4に示す。複屈折は試料中の主鎖および側鎖の配向と、それらの分極率異方性を反映する。酢酸基が水酸基に置換されるにつれて、延伸による複屈折の増加が著しい。酢酸基の少ない試料

Fig. 4. Relation between birefringence and draw ratio. The numbers in the figure show Ac % of samples. When the draw ratio varies up to the values of less than 2.5 times, the birefringence increases rapidly. On the contrary, in the case of high draw ratio, the changes of the birefringence of 28% and 57% (Ac %) samples differ from those of 71% and 100% (Ac %) samples.

(28%)では、延伸倍率が5倍を越えたところでフィルムが切断した。酢酸基の多い試料(57%, 71%)では、6倍以上に延伸できるが、複屈折に極大を示し高延伸倍率では複屈折は減少する傾向にある。

28%試料の延伸フィルムについて3軸方向の屈折率をアップ屈折計で測定した。フィルムの厚さ方向を a 軸、

延伸方向を c 軸, フィルム面の横方向を b 軸とした時の 3 軸方向の屈折率 n_a , n_b , n_c を表 2 に示す。複屈折は $(n_c - n_b)$ に相当し, これはコンペンセーターを使用して測定した複屈折の値 Δn とよく一致している。フィルムの厚さ方向と横方向の屈折率 n_a , n_b がほぼ等しいことから, 延伸フィルムは延伸軸に関して一軸円筒対称に配向している。以下すべての延伸試料は延伸軸に対して一軸円筒対称配向として扱う。

使用した EVAc および部分ケン化試料の偏光赤外吸収スペクトル測定では, 延伸により 720 cm^{-1} の垂直二色性が観察された。 720 cm^{-1} の吸収バンドは CH_2 横ゆれ振動に帰属され, この吸収は入射赤外線が, ポリエチレン結晶の b 軸に平行な偏光に対してのみおこることが知られている^{16)~17)}。さらに 720 cm^{-1} の吸収は結晶相, 非晶相の両方からの寄与を受ける。部分ケン化試料では, 730 cm^{-1} の吸収が観察されないことから, 本実験で使った試料はすべて非晶相より構成されていると考えられる。従って 720 cm^{-1} の赤外二色比より求められる配向係数 (F_{θ_1}) は, エチレン成分分子鎖の延伸軸に対する配向状態を示す。 720 cm^{-1} における二色比を D_{720}^0 とすると, 横ゆれ振動の遷移モーメントは分子鎖軸に対して 90° であるから, (5) 式で $\theta_j = 90^\circ$ として配向係数 F_{θ_1} は次式で示される¹⁸⁾。

$$F_{\theta_1} = -2 \cdot \frac{D_{720}^0 - 1}{D_{720}^0 + 2} \quad (7)$$

$$D_{720}^0 = \frac{(D_{720}^0)_{\parallel}}{(D_{720}^0)_{\perp}} \quad (8)$$

各部分ケン化試料について, 延伸倍率に対する配向係数 F_{θ_1} の変化を図 5 に示す。配向係数 F_{θ_1} は複屈折の場合 (図 4) と同様に, 酢酸基の多い試料 (57%, 71%) では, 高延伸倍率で低下の傾向を示す。さらに複屈折と配向係数 F_{θ_1} は極大を示す延伸倍率が一致していることから, 高延伸倍率での複屈折の低下はエチレン成分分子鎖の配向の低下に原因していると考えられる。このような高延伸における配向の低下は, 結晶性高分子では一般に観察

されない現象である^{19)~23)}。

各部分ケン化試料について図 4 と図 5 の対応する点をプロットしたのが, 図 6 (71%), 図 7 (57%), 図 8 (28%) である。各試料とも延伸初期の値は原点を通る直線上にあるが, ある延伸倍率を過ぎると配向係数 F_{θ_1} に比べ複屈折の増加がぶくなる。 A_c % が 50 % 以上である図 6・図 7 では, 延伸による配向の極大を過ぎたところで配向係数, 複屈折は共に低下している。図 6 に示されるように, 高延伸倍率での値は延伸初期の値と原点を通る直線の延長上にある。一方, A_c % が 28 % の場合には, 延伸による配向変化は飽和型になり減少しないので, 図 8 では図 6・図 7 に示される傾向は観察されない。

測定により得られる複屈折の値 Δn_{total} は, 複屈折の加成性から 3 成分系については次式で示される。

Fig. 5. Relation between draw ratio and orientation factor observed at 720 cm^{-1} (F_{θ_1}) by infrared dichroism. Curves show the same tendency as those shown in Fig. 4.

Table 2. Refractive indicis along three axes^(a) of drawn partially saponified sample^(b).

DRAW RATIO	REFRACTIVE INDEX ^(c)			BIREFRINGENCE	
	N_a	N_b	N_c	$N_c - N_b$	ΔN ^(d)
2.5	1.5162	1.5178	1.5394	21.6×10^{-3}	20.5×10^{-3}
4.0	1.5143	1.5154	1.5403	24.9×10^{-3}	26.4×10^{-3}

(a) Three axes are fixed within the space of drawn film: a axis is perpendicular to the film surface, c axis is parallel to the direction of drawing and b axis is perpendicular to a and c axes.

(b) A_c % of the sample is 28%.

(c) Refractive indicis are measured by using an Abbe refractometer.

(d) Birefringence is measured by using a polarized microscope equipped with a Berek compensator.

Fig. 6. Relation between birefringence and orientation factor $F_{\theta 1}$. Ac % of the sample is 71%. The birefringence increases linearly with $F_{\theta 1}$, in an initial stage of drawing. However, the birefringence deviated from linear relation with increasing $F_{\theta 1}$.

Fig. 8. Relation between birefringence and orientation factor. Ac % of sample is 28%. The birefringence increases linearly with $F_{\theta 1}$ below 0.3. However, the birefringence deviates from the linear relation with increasing $F_{\theta 1}$. Thin straight lines in figures (6), (7) and (8) show the birefringence of ethylene component, which is calculated by using eq. (10).

Fig. 7. Relation between birefringence and orientation factor. Ac % of the sample is 57%. The relationship shows the same tendency as that shown in Fig. 6.

$$\Delta n_{\text{total}} = \Delta n_1^0 \cdot v_1 \cdot F_{\theta 1} + \Delta n_2^0 \cdot v_2 \cdot F_{\theta 2} + \Delta n_3^0 \cdot v_3 \cdot F_{\theta 3} + \Delta n_{\text{form}} \quad (9)$$

ここで、 Δn_i^0 は*i*成分の固有複屈折

v_i は*i*成分の体積分率

$F_{\theta i}$ は*i*成分の配向係数

Δn_{form} は形態複屈折である。

各試料のモル分率から部分ケン化試料の3成分であるエチレン(v_1)、酢酸ビニル(v_2)、ビニルアルコール(v_3)の体積分率を、ポリエチレンの密度: 0.925 g/cm^3 , PVAcの密度: 1.191 g/cm^3 , ポリビニルアルコールの密度: 1.252 g/cm^3 として求めた。71%試料では、 $v_1: v_2: v_3 = 63.9: 30.5: 5.6$ (vol.%)、57%試料では、 $v_1: v_2: v_3 = 66.1: 25.2: 8.7$ (vol.%)、28%試料では、 $v_1: v_2: v_3 = 71: 13.5: 15.5$ (vol.%)であった。

エチレン成分の配向係数は、 $F_{\theta 1}$ で示され、ポリエチレンの固有複屈折 Δn_1^0 を 44×10^{-5} とすると⁽²⁴⁾、各試料の複屈折 Δn_{total} におけるエチレン成分の寄与 Δn_{PE} は、

$$\Delta n_{\text{PE}} = 44 \times 10^{-5} \cdot v_{\text{PE}} \cdot F_{\theta 1} \quad (10)$$

で示される。(10)式より求めた値を図6～図8に細直線で示した。

複屈折の測定値 Δn_{total} から、エチレン成分の複屈折 Δn_{PE} を差し引いた後、 $F_{\theta 1}$ に対して示すと図9になる。

Fig. 9. Relation between birefringence ($\Delta n'$) and orientation factor $F_{\theta 1}$. The birefringence is defined by eq. (11).

ここで得られた複屈折の値 $\Delta n'$ は

$$\Delta n' = \Delta n_{(\text{vinyl acetate})} + \Delta n_{(\text{vinyl alcohol})} + \Delta n_{\text{form}} \quad (11)$$

である。形態複屈折は、例えば棒状粒子が併行配列するなどにより出現するもので、その値は一般には小さく無視できる場合が多い。非晶性高分子の形態複屈折の値は極めて小さいと考えられるが、実験で使用了部分ケン化試料では、エチレン成分が多いことさらにビニルアルコール成分による水素結合の存在のため、結晶のような規則性の高い配列は考えられないが、低秩序の部分的な配列が非晶領域にも存在している可能性が予想される。従って(11)式における形態複屈折を考慮する場合と、無視する場合とについて、以下の取扱いを行う。

図9から明らかなように、 $F_{\theta 1}$ が小さい場合には $A_0\%$ に関係なく、すべての試料の $\Delta n'$ は同一直線上に存在する。形態複屈折についての報告はほとんどないが、低密度ポリエチレンの冷延伸による形態複屈折は延伸倍率2倍で約 3.5×10^{-3} 程度である^{18), 28)}。部分ケン化試料では、エチレン成分の体積分率が64~71%であることから、形態複屈折は低密度ポリエチレンとほぼ同じ値をとると考えられる。形態複屈折は 4×10^{-3} 以内で、 $A_0\%$ に関係なくエチレン成分の配向状態が同じ場合には、各試料に共通な値であるとして、図9の点線を形態複屈折に相当すると仮定する。図9に示されるように、28%試料では配向係数 $F_{\theta 1}$ が0.35以内では、複屈折 $\Delta n'$ は直線的に増加し、0.35以上では減少の傾向にある。PVAcの固有複屈折を $-30 \sim -40 \times 10^{-3}$ 、ポリビニルアルコールの固有複屈折を 42×10^{-3} とすると¹⁹⁾、28%試料では $F_{\theta 1}$ が0.35以下の場合に、複屈折に対し主にビニルアルコール成分の寄与が大きく、0.35以上では、酢酸ビニル成分の配向により複屈折 $\Delta n'$ が低下すると考えられる。以上の仮定のもとに28%試料の酢酸ビニル成分とビニルアルコール成分の配向係数 $F_{\theta 2}$ 、 $F_{\theta 3}$ を求めた。形態複屈折を考慮した場合を図10・(A)、無視した場合を図10

Fig. 10. Variation of orientation factor $F_{\theta x}$ with draw ratio. $F_{\theta 1}$, $F_{\theta 2}$ and $F_{\theta 3}$ are the orientation factor of ethylene, vinyl acetate and vinyl alcohol component respectively. The effect of the form birefringence is allowed in the case (A), but that is neglected in the case (B). $F_{\theta 2}$ is calculated by use of two values of the intrinsic birefringence of poly(vinyl acetate): Δn_2^0 (the solid line of $F_{\theta 2}$: $\Delta n_2^0 = -40 \times 10^{-3}$, the dotted line: $\Delta n_2^0 = -30 \times 10^{-3}$)

・(B)に示した。酢酸ビニル成分の配向係数 $F_{\theta 2}$ の実線で示した値はPVAcの固有複屈折を -40×10^{-3} とした場合、点線で示した値は -30×10^{-3} とした場合である。図10より延伸によって酢酸ビニル成分は、最初ビニルアルコール成分と似た配向挙動をとり、次にエチレン成分と同じような配向挙動を示すと予想される。

延伸による側鎖の配向挙動を検討するために、28%試料および71%試料について各吸収の赤外二色比を測定した。各試料の二色比配向係数の延伸による変化を図11、図12に示した。二色比配向係数は各吸収に帰属される振動の配向を反映し、 2850 cm^{-1} は主鎖、 1240 cm^{-1} 、 1740 cm^{-1} は酢酸基、 3400 cm^{-1} は水酸基の配向を示している。図11に示したように酢酸基の多い試料では、主鎖の配向に対して側鎖は余り配向していない。未延伸試料では主鎖・側鎖ともに二色性を示さない。図12から明らかなように水酸基の配向は延伸初期に進行し、約2.5倍で飽和に近づいている。一方、酢酸基のC-O-CO逆対

Fig. 11. Variation of infrared dichroism with draw ratio. Ac % of the sample is 71%. The dichroisms of 1740 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} and 3400 cm^{-1} relate to the orientations of carbonyl, acetyl and hydroxyl groups respectively. When the orientation of the main chain increases, values of infrared dichroism of side chains vary a little. The values locate closest to each other at 4 times drawing sample.

Fig. 12. Variation of infrared dichroism with draw ratio. Ac % of the sample is 28%. Orientation factors of main and side chains increase with draw ratio. The facts suggest that physical interaction between the side chains increases more than the case of 71% sample.

伸縮振動に帰属される 1240 cm^{-1} の二色比配向係数は、2 倍延伸から 2.5 倍延伸にかけて急激に増加している。これは、図 10 に示した各成分の配向係数の延伸による変化とよく一致している。さらに 1740 cm^{-1} と 3400 cm^{-1} の二色比配向係数の変化が同じ傾向にあることから、カルボニル基と水酸基とは、延伸によって同じような配向挙動を示すと考えられる。

28% 試料の側鎖の遷移モーメントと各成分分子鎖軸との角度 θ_j^i を、図 10 に示した各成分の配向係数と図 12 に示した二色比配向係数との値を、(5) 式に代入して求めると表 3 のようになる。 3400 cm^{-1} の () 内に示した値は、形態複屈折を無視した場合 (図 10・(B)) である。 1740 cm^{-1} と 1240 cm^{-1} の値が幅をもつのは、PVAc の固有複屈折を $-30 \sim -40 \times 10^{-3}$ としたためである。

図 12 に示した二色比配向係数の延伸倍率に対する変化を、延伸倍率の逆数 ($1/V$) に対してプロットすると図 13 になる。試料を無限延伸した時の二色比配向係数の値は、延伸倍数の逆数を 0 に外挿して得られる。無限延伸の場合には、すべての成分の分子鎖は完全配向し延伸軸と一致すると考えられる。従って、完全配向の場合には (5) 式から

$$\frac{D_j^0 - 1}{D_j^0 + 2} = \frac{3 \cos^2 \theta_j^i - 1}{2} \quad (12)$$

で示される。完全配向では、 θ_j^i はある遷移モーメントの方向と延伸軸との角度である。(12) 式に図 13 より得られた値を代入して求めた完全配向の場合の各吸収の遷移

Fig. 13. Relation between infrared dichroism and reciprocal of draw ratio ($1/V$).

モーメントの角度 θ_j^i を、表3に示した。

表3から、OH伸縮振動の遷移モーメントの角度は延伸初期から完全配向の値に近くなっている。一方、酢酸基のC-O-CO逆対称伸縮振動とC=O伸縮振動の遷移モーメントの酢酸ビニル成分分子鎖に対する角度は、延伸にともなって完全配向の角度に近づく。2850 cm⁻¹のCH₂伸縮振動の遷移モーメントの角度は、完全配向の場合76.2度となり、この値はポリエチレンで得られている77度^{(13), (14)}と一致する。

完全配向の場合に、水酸基とカルボニル基の延伸軸に対する角度は、ほぼ等しくなっている。(12)式よりこれらの角度を求める時に $a_{22}^i = 0$ と仮定し、さらにPVAcの固有複屈折を推定する場合に、側鎖が相互作用を受けない条件が入っているため、ここで得られた角度は厳密な値ではないが、水酸基とカルボニル基の延伸による配向挙動の傾向を示すと考えられる。また酢酸ビニル成分およびビニルアルコール成分の側鎖の回転により、各成分の固有複屈折の値が延伸により変化する可能性があるが、現在のところその変化を直接求めることができないため、本研究では固有複屈折は延伸により余り変化しないとして取扱った。水酸基とカルボニル基は、延伸によりほぼ同じ方向に配向することから、隣接高分子鎖のカルボニル基と水酸基との間に水素結合が形成され、互いに引き合いながら配向すると考えられる。

Table 3. The variation of angle between the fiber axis and the direction of transition moment with drawing.

DROAW RATIO	θ_j^i (°) (degree)		
	3400 cm ⁻¹ (b)	1740 cm ⁻¹ (c)	1240 cm ⁻¹ (d)
2.4	49.8 (51.1)	—	—
3.0	49.8 (51.0)	39.9–41.2	45.9–46.7
3.6	49.7 (50.5)	41.9–42.5	47.6–48.9
4.2	49.4 (50.0)	44.0–45.3	47.8–49.0
∞ (e)	48.8 (49.7)	47.5–48.7	51.0–52.1

(a) θ_j^i is angle between the fiber axis and the direction of transition moment.

(b) The absorption band observed at 3400 cm⁻¹ is assigned to the O-H stretching. Values in parentheses are calculated from Fig. 10·B.

(c) This band is assigned to the C=O stretching.

(d) This band is assigned to the C-O-CO asymmetric stretching.

(e) Angles are calculated from extrapolated values of dichroic orientation factor for $1/V=0$ in Fig. 13. In this case, all components are oriented completely, and the fiber axis of all components are in accord with the direction of drawing.

5. ま と め

側鎖に存在する酢酸基が多い場合には、隣接高分子鎖間の凝集力が弱いために、延伸による主鎖の配向の増加は低い。高延伸のまま保った試料は、主鎖の収縮力が分子間力にまさり配向の低下を示す。

部分ケン化により側鎖に水酸基が増加すると、隣接鎖間に形成される水素結合が増加し、高分子鎖のすりぬけを妨げ高延伸により高配向に達する。この時低延伸倍率では、延伸により部分ケン化試料の配向は上向きの変化を示す。これは水酸基によって分子間に形成される水素結合が、一部に架橋構造をつくるためと考えられる。

一方、高延伸倍率では一部の水素結合の切断や、側鎖の一定方向への配列により、主鎖の配向状態は平衡に達する。

側鎖に酢酸基が多い場合には、延伸により側鎖はほとんど配向しない。酢酸基の50%以上が水酸基に置換されると、水酸基とカルボニル基の間で相互作用が働き、延伸初期に水酸基とカルボニル基が先に配向し、酢酸基自体は遅れて配向し始める。水酸基は延伸により比較的配向し易いが、酢酸基は最初カルボニル基のみが一定方向に配列し、その後に酢酸基が配向する。

部分ケン化試料の延伸による配向挙動は、側鎖により大きな影響を受ける。延伸による主鎖の配向と側鎖間の結合との関係が、側鎖の遷移モーメントの方向の変化から予測される。

付記：本研究を行うにあたり、元素分析にご協力をいただいた東京立大学工学部石田久枝助手に感謝いたします。本研究の一部は、昭和51年繊維学会年次大会(東京)で発表した。

文 献

- 1) V. B. Erussalimsky, N. Tumarkin, F. Duntoff, S. Lyubetzky, A. Goldenberg: *Makromol. Chem.*, 104, 288 (1967)
- 2) R. D. Burkhart, N. L. Zutty: *J. Polymer Sci., Part A*, 1, 1137 (1963)
- 3) 小坂勇次郎: 高分子, 18, 310 (1969)
- 4) 小坂勇次郎: 高分子, 18, 386 (1969)
- 5) 佐藤良泰, 桜井正幸, 岸部正行, 香山 格: 材料, 20, 37 (1971)
- 6) 小坂勇次郎: 化学と工業, 22, 116 (1969)
- 7) P. M. Kamath, R. W. Wakefield: *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 3159 (1965)
- 8) 松本恒隆: 高分子化学, 28, 610 (1971)
- 9) 河合弘迪, 野村春治: 繊維誌, 22, S 266 (1966)
- 10) 河合弘迪, 野村春治: 繊維誌, 22, S 309 (1966)
- 11) S. Nomura, H. Kawai, I. Kimura, M. Kagiya: *J. Polymer Sci.*, A-2, 479 (1967)

- 12) I. Kimura, M. Kagiya, S. Nomura, H. Kawai: *ibid.*, A-2, 709 (1967)
- 13) R. Zbinden: "Infrared Spectroscopy of High Polymer", Academic Press, New York, 227 (1966)
- 14) 小林靖二: 高分子, **15**, 877 (1966)
- 15) R. S. Krimm: *J. Chem. Phys.*, **22**, 567 (1954)
- 16) A. Keller, I. Sanderman: *J. Polymer Sci.*, **15**, 133 (1955)
- 17) R. S. Stein: *J. Chem. Phys.*, **23**, 734 (1955)
- 18) 河合弘迪: 高分子, **10**, 308 (1961)
- 19) 岡島三郎, 小林靖二: 工化誌, **59**, 82 (1956)
- 20) 岡島三郎, 小林靖二: 工化誌, **59**, 1213 (1956)
- 21) H. Kolsky, A. C. Shearman: *Proc. Phys. Soc.*, B-55, 383 (1944)
- 22) S. M. Crawford, H. Kolsky: *ibid.*, B-64, 119 (1951)
- 23) R. S. Stein, F. H. Norris: *J. Polymer Sci.*, **381** (1956)
- 24) C. W. Bunn, E. V. Garner: *Proc. Royal Soc.*, A 189, 39 (1947)
- 25) F. A. Bettelheim, R. S. Stein: *J. Polymer Sci.*, **27**, 567 (1958)

(昭和52年1月21日受理)

ポリ塩化ビニル繊維へのアクリルアミド の放射線グラフト重合

日本原子力研究所大阪研究所 梶 加名子・岡田紀夫・桜田一郎

RADIATION-INDUCED GRAFTING OF ACRYLAMIDE ONTO POLY(VINYL CHLORIDE) FIBER

By Kanako Kaji, Toshio Okada and Ichiro Sakurada

(Osaka Laboratory for Radiation Chemistry,
Japan Atomic Energy Research Institute, Neyagawa, Osaka, 572, Japan)

Radiation-grafting of acrylamide was carried out onto poly(vinyl chloride) fiber to raise its softening temperature without serious loss of the flame-retardance.

Grafting of acrylamide proceeded when mixture of the monomer, methanol and ethylene dichloride was used as grafting solution. Small amount of iron(II) chloride was added to the mixture to suppress formation of acrylamide homopolymer outside the fiber. The grafting was studied over a very wide dose rate range using γ -rays from a Co-60 source, electron beams from a Van de Graaff, and a transformer type accelerators. The log-log plot of the rate of grafting and the dose rate was expressed by a straight line with a slope of 0.76 over a range 1 to 1×10^7 rad/sec.

Only very small changes in strength, elongation and Young's modulus of fibers are observed by the grafting of up to 56%. Fibers of about 50% graft exhibited nearly the same moisture regain as that of cotton. Acrylamide-grafted fiber showed a high heat-shrinkage temperature especially when subjected to alkali-hydrolysis and cross-linked with calcium ion by treatment with aqueous solution of calcium acetate. Fiber of about 60% graft was still self-extinguishable.

(Received January 21, 1977)

1. 緒 言

われわれは、ポリ塩化ビニル(PVC)繊維の難燃性を損なうことなく熱収縮温度を向上し、親水性を付与する目的で、すでに放射線を用いてアクリル酸(AA)のグラフト重合を試み、十分所期の目的を達成した¹⁾。しかしAAモノマーは蒸気圧が高く、刺激臭があるためグラフト重合の作業の際、好ましいものではない。この欠点を

避けるために、本研究においてはモノマーとして固体のアクリルアミド(AAm)を用いてPVC繊維への放射線グラフト重合を試み、得られたグラフト繊維の性質を検討した。ポリアクリルアミドはそれを加水分解することにより、ポリアクリル酸にすることも出来、また熱処理による架橋も可能であろうと考えられる。アクリルアミドの放射線グラフト重合に関しては報告がほとんど見当らず、ナイロン6の布に対する研究が報告されている²⁾