報 文

一般報文

(昭和51年7月8日受理)

エチレン／ビニルアルコール共重合体の吸湿性*

お茶の水女子大学家政学部 中 島 利 誠 ・ 牛 腸 ヒ ロ ミ
東 京 大 学 工 学 部 中 村 茂 夫

SORPTION OF WATER VAPOR BY ETHYLENE/VINYL ALCOHOL COPOLYMERS*

By Toshinari Nakajima**, Hiromi Gocho** and Shigeo Nakamura***

** (Department of Clothing, Faculty of Home Economics, Ochanomizu University, Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo, 112, Japan)

*** (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113, Japan)

Equilibrium water sorption isotherms were obtained for ethylene-vinyl alcohol copolymers (EVA) with a wide variety of hydroxyl contents to examine the sorptive capacity of EVA polymers as a function of hydroxyl content. The state of water molecules sorbed by EVA was investigated using the clustering function.

The larger was the hydroxyl content of EVA, the higher was the sorptive affinity toward water. The molar ratio of water sorbed to hydroxyl content varied linearly with hydroxyl content over the whole range of relative humidity studied. The BET sorption mechanism was obeyed by this EVA-water system in the relative humidities ranging from about 20 to 44%.

At low humidities, the clustering function was larger than -1 for each EVA. This indicates that there is a tendency for water molecules to cluster in these polymers. The clustering function showed a minimum at about 30% relative humidity where the amount of water sorbed by EVA is equal to that required for monolayer to be formed.

(Received July 8, 1976)

1. 緒 言

高分子の吸湿性は、一次構造としての化学構造に大きく依存するが、吸湿性官能基の種類のみでなく、その分布状態も関係している。前報^{1,2)}までにおいて、相互に親和性の大きいアクリロニトリル／アクリルアミド系ランダム共重合体 (A 系列ポリマー)、ポリアクリロニトリル／ポリアクリルアミド系ブレンド (B 系列ポリマー)、ならびに、ポリアクリロニトリル／ポリ *N, N*-ジメチルアクリルアミド系ブレンド (C 系列ポリマー) について、20℃における等温吸着線を求め、吸湿性官能基が

ランダムに存在している A 系列ポリマーと官能基が局在化している B 系列ポリマーとは、吸着水の単分子層形成以前では異なった吸湿挙動を示すが、単分子層形成以後は同じ吸湿挙動を示すこと、A 系列ポリマーでは水が分散して吸着するのに対し、B 系列ポリマーでは吸着水がクラスターを形成する傾向があることを指摘した。そして、この原因が、アミド基間の水素結合同形成の難易にあることを、A、B 両系列ポリマーの赤外吸収スペクトルから推論し、加えて、水素結合を形成し得ない C 系列ポリマーの吸湿挙動から、このことの妥当性を主張した³⁾。

本報においては、以上の実験事実をふまえて、水素結合同形成能のより大きい水酸基を含む系として、エチレン／ビニルアルコール系ランダム共重合体 (以下 EVA と

*この報文を「高分子の吸湿性 (第3報), Water Sorption for Polymers (Part 3)」とする。

略記する)をとりあげ、ビニルアルコール(VA)含量の異なる数種の試料を用いて、これらポリマー中の官能基の分布状態が吸湿性にどのような影響を与えるかを、平衡吸着量、ならびにクラスター関数から検討した。用いたEVAは、対応する組成のエチレン/酢酸ビニル系ランダム共重合体(以下EVAcと略記する)を加水分解して得たが、エチレンと酢酸ビニルは、モノマー反応性比が共に1に近く³⁾、典型的なランダム共重合体が得られるので、これより誘導したEVAは、水酸基がランダムに分布している一次構造を持っていると考えられる。

2. 実験方法

2.1 試料

酢酸ビニル(VAc)含量の異なる市販のEVAcをメタノールに溶解し、金属ナトリウムを用いてアルカリ加水分解し、室温、長時間放置することによりEVAを得た。加水分解前後の赤外吸収スペクトルのカルボニル基の吸収により、加水分解が完了したことを確認した。この共重合体を、溶媒:m-クレゾール、沈殿剤:アセトンを用いて再沈殿法により、くり返し三回精製し、粉末状のままで試料とした。

組成は、もとのEVAc中のアセチル基含量の化学分析から求めた。各試料のVA含量は28.6, 29.5, 33.3, 39.7, 41.4, 62.9 mole%であった。

2.2 平衡吸着量の測定

吸着量はデシケータ法により測定し、各ポリマーの、20℃での平衡吸着等温線を、積分法により求めた。

調湿用の塩類飽和溶液としては、 ZnCl_2 , CH_3COOK , CaCl_2 , K_2CO_3 , NaCl の各塩を再結晶法により精製し用いた。

試料1~2gを秤量ビンに入れ、10~20日間、60℃で真空乾燥して絶乾にし、20℃の調湿用塩類飽和溶液を入れたデシケータ中に約30日間放置後、秤量し、以後一週間ごとに秤量して、その重量変化が試料重量の0.05%以下となった時に平衡とみなした。各ポリマーは40~60日で平衡に達した。

2.3 密度測定

親水性ポリマーでは、ある水分率の値で密度が極大を示すことが知られている。即ち、吸湿ポリマーの密度は、低水分率のところでは吸湿によって増大し、極大を経て減少する。よって、吸湿ポリマーのポリマー部分の密度は、各相対湿度で平衡になっている吸湿ポリマーの密度を測定し、その水分率に対してプロットして、水分率ゼロへの外挿を行なうことにより得た。

密度測定は、市販一級のヘプタンを脱水・蒸留して用い、ピクノメータ法により20℃で行った。

3. 結果および考察

3.1 平衡吸着量

図1に各ポリマーの吸着等温線を示した。縦軸は、ポリマー単位重量(g)あたりの吸着水重量(g)である。各ポリマーともシグモイド型を示しているが、エチレン含量が増すに従い、下に凸型に移行しつつあるようにみえる。図2にはポリマー組成と水分率(g/g)の関係を示した。吸着量はVA含量が増すに従い、そして、相対湿度が高くなるに従い増大した。次にポリマー単位*あたりの水モル数を計算し、これとポリマー組成との関係を図3に示した。この図より、各相対湿度とも非常によい直線性を示すことがわかる。

3.2 BET理論による解析

図1の吸着等温線にBET式を適用し、BETプロットを行なった。BET式は次のように表わされる。

$$\frac{x}{N(1-x)} = \frac{1}{Nm \cdot c} + \frac{(c-1)x}{Nm \cdot c} \quad (1)$$

ここで、 N は吸着量(g/g), x は相対蒸気圧, Nm は単分子層吸着量, c は吸着熱に関する定数である。各ポリマーのBETプロット x 対 $x/N \cdot (1-x)$ は20~44%の相対湿度で直線にのり、BET吸着機構があてはまることを

Fig. 1 Sorption isotherms of water vapor on EVA random copolymers.

* ポリマー単位は、例えば VA 含量 30% の時には $-(\text{CH}_2-\text{CH}-)_{0.3}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_{0.7}$ の分子量を表わし、
 OH
 $44.0 \times 0.3 + 28.0 \times 0.7 = 32.8$ を意味している。

Fig. 2 Water sorption uptake plotted against polymer composition for EVA random copolymers at 10.0% RH, 20.0% RH, 32.3% RH, 44.0% RH, 78.3% RH.

Fig. 3 Water sorption uptake plotted against polymer composition for EVA random copolymers at 10.0% RH, 20.0% RH, 32.3% RH, 44.0% RH, 78.3% RH.

示した。この直線の切片 $1/N_m \cdot c$ と勾配 $(c-1)/N_m \cdot c$ とから単分子層吸着量 N_m (mole/mole) を求め、これをポリマー組成に対してプロットしたものが図4である。この組成範囲では直線関係が成り立ち、VA含量が増すに従い、比例的に単分子層吸着量 N_m が増大していくことがわかる。

このように N_m の値とポリマー組成との間に直線関係が成り立つ原因としては、吸着に関する物理的な因子であるポリマーの結晶性の変化、水による水素結合の破断の進行などの効果の総合として考えられ、これらが、組成とともに直線的に変化しているためと思われる。

また、単分子層形成時の吸着量を図1の吸着等温線にあてはめてみると単分子層形成完了は、各ポリマーとも相対湿度 30~40% のところであることがわかった。

3.3 密度

各相対湿度における各平衡吸湿ポリマーの密度を測定し、これらの吸着量ゼロへの外挿値を表1に示した。また、ポリマー組成との関係を図5に示した。両者の間には直線関係が成り立ち、比重は、VA含量が増すに従い増大した。

3.4 クラスター関数による解析

水は高分子マトリックス中において氷状構造をとったり、官能基に自由運動を束縛されているいわゆる結合水であったり、また、それ自身で存在している自由水であったり様々な様相を呈している。そして、これら高分子マト

Fig. 4 N_m (mol/mol) plotted against polymer composition for EVA random copolymers.

Table 1 Densities of EVA copolymers.

sample	VA content (mol %)	density
1	62.9	1.197
2	41.4	1.130
3	39.7	1.102
4	33.3	1.062
5	29.5	1.064
6	28.6	1.059

Fig. 5 Density plotted against polymer composition for EVA random copolymers.

リックス中の水の存在状態は官能基の種類, 量, 分布状態などやポリマーの物理的構造などに大きく影響される。そこでポリマー中の水の存在状態を Zimmら⁹⁾により導かれたクラスター関数を用いて解析した。クラスター関数 (G_{11}/V_1) は, 特定座席への吸着から, 拡散, 膨潤現象にいたる領域まで, 水の濃度の増加とともにクラスター化がどのように変化するかを示しており, 次式により与えられる。

$$\frac{G_{11}}{V_1} = -\phi_2 \left\{ \frac{\partial (\alpha/\phi_1)}{\partial \alpha} \right\}_{P,T} - 1 \quad (2)$$

ここで, G_{11} はクラスター積分, V_1 は水分子の分子容, ϕ_1 は吸着水の体積分率, ϕ_2 はポリマーの体積分率, α は相対蒸気圧である。図 6 に各ポリマーのクラスター関数を相対湿度に対してプロットしたものを示した。クラスター関数は低相対湿度領域で大きく正の値を示し, すでにクラスターが形成されていることを示唆している。このクラスター化の傾向は, 前報¹⁾の場合と同様に, 水酸基間の強い水素結合のためと考えられる。そして相対湿度が増すにつれ, クラスタは徐々にこわされ, 各ポリマーとも 30% RH 付近で理想溶液状態を示す -1 になり, その後, 極小をとり, 再び増加して高相対湿度領域では溶液状態になっている。このクラスター関数が極小

Fig. 6 Clustering function plotted against relative humidity for EVA random copolymers.

Fig. 7 The mean size of the clusters plotted against relative humidity for EVA random copolymers.

を示す相対湿度は, BET 吸着機構に適用した時の単分子層形成完了の相対湿度とほぼ一致した。

これらの事実から, 次のことが推論できる。即ち, ポリマー中にわずかに水が存在している時, これらの水は, ポリマー中の水酸基の, 強い水素結合のため官能基に吸着できずクラスターを形成する。そしてその水が増大するにつれ, 水酸基間の水素結合はこわされ, 水は官能基

に吸着しはじめる。水が吸着座席を満たした時が単分子層形成完了の時であり、その後、水は多分子層を形成し、溶液状態である自由水となってポリマー中に存在している。

図7には相対湿度と平均のクラスターサイズ $\phi_1 \cdot (G_{11}/V_1) + 1$ との関係を示した。各ポリマーの平均のクラスターサイズはだいたい1~2程度であった。

なお、本実験に関しては、低湿度での実験データの数が少ないので、動力学的方法も含めた、より精度の高い実験を検討している。

付記：恒温室利用の便宜をいただいた東大助教授臼田

誠人博士、および実験に協力した磯部恵以子、河野幸枝、飯泉昭子の各氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 中島利誠, 片野仁美, 磯部恵以子; 織学誌, **32**, T-31 (1976)
- 2) 中島利誠, 服部仁美, 宇野厚子; 織学誌, **32**, T-535 (1976)
- 3) A. Barlow, R. C. Campbell; *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2001 (1967)
- 4) B. H. Zimm; *J. Chem. Phys.*, **21**, 934 (1953)
B. H. Zimm, J. L. Lundberg; *J. Phys. Chem.*, **60**, 425 (1956)

(昭和51年7月19日受理)

エチレンービニルアルコール共重合体の 微細構造と粘弾性的性質*

神戸大学工学部 松本恒隆・中前勝彦・落海 司
河原井正義・塩山 務

THE MICROSTRUCTURE AND THE VISCOELASTIC PROPERTIES OF ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMERS

By Tsunetaka Matsumoto, Katsuhiko Nakamae, Tsukasa Ochiuni,
Seigi Kawai and Tsutomu Shioyama

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Kobe University, Rokko, Nada, Kobe)

In the previous paper, it was pointed out that in some EVA (Ethylene-vinyl alcohol copolymers) specimen, especially 36.6 mole % vinyl alcohol EVA had a higher ethylene content in the crystalline region rather than that of over-all region.

In this paper, in order to clear the relationship between the mechanical properties and the microstructures of EVA, the stress-strain and stress-relaxation behaviour and the dynamic mechanical properties were studied.

The following results were obtained: (1) The glass transition temperature and the loss modulus (E'') main peak's temperature of EVA sample which contained 36.6 mole % VA, were higher than those assumed from the copolymer's given composition. (2) The apparent activation energy of mechanical relaxation of the sample mentioned in (1) was 10~20 kcal/mole higher than that observed in other copolymers having almost the same over-all copolymer composition. (3) The VA component in the amorphous region and the crystal perfectness affected to the modulus in the leather region.

From these results, it may be conclude that even if the over-all copolymer composition of EVA samples are almost same, their mechanical properties are different from each other because of the difference in the VA content and the microstructure of both crystalline and amorphous regions.

(Received July 19, 1976)

* この報文を「親水性 — 疎水性共重合体の合成繊維に関する研究 (第8報), Studies on the Synthetic fiber of hydrophilic-hydrophobic copolymer (Part 8)」とする。