ポリビニルアルコール (PVA) の光接触酸化に 関する速度論的考察*

青 木 弘 行** 吉 田 旺 弘*** 鈴 木 邁****

The Kinetic Evaluation for Photo-Oxidation of PVA (Polyvinyl Alcohol)

by

Hiroyuki AOKI

(Faculty of Engineering, Chiba University, Chiba)

Akihiro YOSHIDA

(Tohoku Institute of Technology, Sendai)

and Tsutomu SUZUKI

(Faculty of Engineering, Chiba University, Chiba)

We previously reported the correlation of physical properties of plastics (ultimate strength and relative elongation at break) with changes of their internal structures during the ultraviolet ray deterioration from kinetic point of view.

Hereunder presented is the report of kinetic studies about the oxidation of water soluble plastic, PVA (polyvinyl alcohol), under ultraviolet rays in the atmosphere of nitrogen and oxygen. The differences in the mechanisms of deterioration under the different conditions of surrounding gas were investigated by the infrared absorption method. At the same time, the crystallinity and stereospecific (syndiotactic diad) were determined from the ratio of absorbances of crystallization (1141 cm^{-1}) and stereospecific bands (916 cm^{-1} , 849 cm^{-1}).

The results of these experiments are as follows:

(1) The rate of increase or decrease in the absorption band for each functional group is a first order reaction.

(2) The remarkable increase in the absorptions of carbonyl groups, such as esteric type (1738 cm^{-1}), aldehydic type (1720 cm^{-1}), ketonic type (1709 cm^{-1}) and acidic type (1700 cm^{-1}), are recognized and their quantities are in the order of ketonic, acidic, aldehydic and esteric in nitrogen atmosphere and of aldehydic, ketonic, acidic and esteric in oxygen.

(3) The mechanism of the photo-oxidation is closely related with the mechanisms of formation of these carbonyl groups. Especially, it seems that the deterioration is remarkably accelerated by the chain breaking caused by the formation of aldehydic and acidic carbonyl groups and by the crosslinking caused by the formation of esteric carbonyl group.

(4) The values of crystallinity and syndiotactic diad, calculated from the ratio of absorbances (D_{1141}/D_{1420} , D_{916}/D_{849}), tend to increase.

(5) The formation of ozonides is recognized and the ozone-initiated reaction is expected to take place from the consideration of the reaction process or the mechanism of deterioration.

(6) The coloration is attributed to the chromophores ($>\text{C}=\text{O}$) and the bathochromic effect of auxochromes ($-\text{OH}$), and the degree of coloration is larger in nitrogen atmosphere than in oxygen.

(Received Oct. 17, 1972)

1 緒 言

高分子物質の劣化現象(酸化, 光分解など)に赤外^{1)~5)13)}吸収法を応用した研究は多いが, さらにこれを速度論

的観点から考察・検討を加えた研究は少ない.

筆者らは先に, polystyrene (PS), polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC) の紫外線劣化現象に対して, 内部構造変化と機械的性質(特に引張破壊応力と破壊時における相対伸び)の相関性について報告したが⁶⁾, 本実験では水溶性高分子 polyvinyl alco-

* 原稿受理 昭和47年10月17日

** 学生会員 千葉大学大学院 千葉市弥生町

*** 正 会 員 東北工業大学 仙台市長町

**** 正 会 員 千葉大学工学部 千葉市弥生町

hol (PVA と略記) の紫外線による光接触酸化を、窒素、酸素ふん囲気中で行ない、その劣化機構を赤外吸収スペクトルの経時変化、反応速度定数、活性化エネルギー、活性化エントロピーを判定尺度として考察した。

2 実 験

2・1 試料

PVA は日本合成 17E ($\bar{P}=1700$, ケン化度 99.85 mole %, 揮発分 5.28%, 粘度 27.5 cps) を常法により完全ケン化し、水-メタノールにより再沈殿を行ない、その後メタノールで48時間連続かく拌して精製した後、真空乾燥して調整した。

実験では、上記 PVA の 10 w/o 水溶液をろ過 (東洋ろ紙 No. 101), 脱泡後、常温でドクターナイフを用いて、アクリル板上でフィルムに成形し (厚さ 60μ), アルミ枠に固定した後、24時間減圧乾燥したものを試料として使用した。

2・2 実験装置および操作

装置は Fig. 1 に示すようなガラス製循環装置に光化学実験装置 (大科工業 HLVA-A 型) を組み込んだもので、光源には内部照射・熱陰極型石英製二重管水冷式の高圧水銀灯 (アーク長 40 mm, 照射条件 98~102 V, 1.20~1.25 A) を用いた。実験試料は、反応管 ($120\phi \times 250$ mm, 2.5 l の五ツロセパブルフラスコ) 内にアルミ製ホルダーで設置した (照射距離 20 mm)。実験温度はマントルヒーターにより 35, 50, 65°C にコントロールした。

2・2・1 窒素ふん囲気による劣化 窒素ガスは、ポンプよりマイクロバルブで、100~120 ml/min の流

量で系内に導き、Fig. 1 中の太線部を使用し、コック c を閉じ、b, d を開いてフローシステムで行なった。

2・2・2 酸素ふん囲気による劣化 酸素ガスは、30 w/o 水酸化カリウム溶液、濃硫酸、無水リン酸を用いて精製した。操作は窒素ガスの場合と同様である。

劣化の進行に伴う各特性吸収帯の増加・減少の動態は、赤外線分光光度計 (島津 IR-400 型, NaCl system) でその経時変化を追跡した。

3 結 果

Experimental temp. ○ : 35.0°C ● : 50.0°C ● : 65.0°C

Fig. 2. Changes of $\log D_0/D_k$ to the radiation time.

A : N ₂ bomb	J : Hg manometer
B : O ₂ bomb	K : Bellows pump
C : Micro bulb	L : Hg lamp
D : KOH solution	M : Reactor
E : H ₂ SO ₄	N : Specimen
F : P ₂ O ₅	O : Mantle heater
G : For vacuum	a-d : Cock
H : Gas storage	e : Collecting part
I : Olifice flow meter	of gas sample

Fig. 1. Experimental apparatus.

3・1 赤外吸収スペクトル (IRS)

3・1・1 各特性吸収帯の経時変化 劣化の進行に伴い Table I に示すような各特性吸収帯の増加・減少の動態が観察された。一例として, Fig. 2(a)~(c)に 3340 cm^{-1} , 1709 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} の場合を示す。グラフの縦軸は $1/(\text{吸光度変化率})$ の対数, 横軸は照射時間で, 右上がりの曲線は吸収減少, 右下がりの曲線は吸収増加を示す。

3・1・2 結晶化度, 立体規則性の変化 劣化の進行に伴う PVA の結晶化度の変化は, 長井⁸⁾および Kenny⁹⁾ らの方法により, 結晶性バンドである 1141 cm^{-1} と 1420 cm^{-1} の吸光度比から次式(1)を用いて算出した。

$$\text{Crystallinity (\%)} = 92 \left(\frac{D_{1141}}{D_{1420}} \right) - 18 \quad (1)$$

また, 立体規則性バンド 916 cm^{-1} , 849 cm^{-1} の変化から藤井¹²⁾らの次式(2)を用いて, シンジオタクト度 diad を求めた。

Experimental temp. ○ : 35.0°C ● : 50.0°C ● : 65.0°C

Fig. 3. Changes of crystallinity of calculated by using the ratio of absorbances D_{1141}/D_{1420}

Experimental temp. ○ : 35.0°C ● : 50.0°C ● : 65.0°C

Fig. 4. Changes of syndiotactic diad calculated by using the ratio of absorbances D_{916}/D_{849} .

$$\text{Syndiotactic diad (\%)} = 72.4 \left(\frac{D_{916}}{D_{849}} \right)^{0.43} \quad (2)$$

おのおのの結果を Fig. 3, 4 に示す。

3・1・3 各種カルボニル基, オゾニドの IRS 変化 劣化の進行に伴い, Fig. 5 に示すようなカルボニル基の IRS が観察された。窒素, 酸素ふん囲気の下とも 1738 , 1720 , 1709 , 1700 cm^{-1} に吸収が認められるが, これらの吸収ピークはそれぞれ, エステル型, アルデヒド型, ケトン型, 酸型カルボニル基に帰属できる。

- 1738 cm^{-1} : Esteric type ($\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}'$)
 1720 cm^{-1} : Aldehydic type ($\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$)
 1709 cm^{-1} : Ketonic type ($\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$)
 1700 cm^{-1} : Acidic type ($\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$)
 A: Before radiation
 B: 35.0°C
 C: 50.0°C
 D: 65.0°C

Fig. 5. Changes of infrared absorption spectrum of each type of carbonyl groups.

窒素ふん囲気の場合, 1709 , 1700 cm^{-1} に深い吸収が認められるが, 特に 1700 cm^{-1} の酸型カルボニル基の生成が著しい。

また酸素ふん囲気の場合は, 1720 , 1709 cm^{-1} に深い吸収が認められるが, 窒素ふん囲気の場合と異なり, 劣化の進行に伴ってアルデヒド型カルボニル基の生成が, ケトン型カルボニル基のそれより多くなることが認められる。

各タイプのカルボニル基の生成順位は次のようになる。

窒素ガスふん囲気下では

ketonic > acidic > aldehydic > ester

酸素ガスふん囲気下では

aldehydic > ketonic > acidic > esteric

つぎに、実験温度65℃、照射時間27時間(劣化最終段階)では、Fig. 6に示すように1040 cm⁻¹に吸収ピークが認められた。この吸収ピークはオゾニドに帰属できる¹⁴⁾。

4 考 察

4・1 反応速度定数・活性化エネルギー・活性化エントロピー

4・1・1 酸素ふん囲気による劣化の場合 濃度の代わりに、吸光度 D_k (k ; wave number) を用いて各官能基の吸収増加、減少に対する速度式を考えると、 D_k は、光のエネルギー $[Nh\nu]$ 、酸素濃度 $[O_2]$ 、オゾン濃度 $[O_3]$ 、照射時間 t 、試料濃度 c をパラメータとして変化する関数であるが、

$$D_k = f([Nh\nu], [O_2], [O_3], t, c) \quad (3)$$

フローシステムで行なった本実験の条件下では、 $[Nh\nu][O_2][O_3]$ の積は一定と仮定できるので、吸光度の照射時間に対する変化率 dD_k/dt (すなわち、官能基の吸収増加・減少速度) は一般に

$$\pm \frac{d}{dt} D_k = k' D_k^n \quad (k'; \text{rate const.} \\ n; \text{order of reaction}) \quad (4)$$

と表わせる。(ただし、符号+は官能基の増加、-は減少速度に対応する)

いま、Fig. 2(a)~(c)の $\log(D_0/D_k)$ と t の間に劣化の進行とともに直線関係が成立することを考慮すると、官能基の吸収増加・減少速度は1次反応様式で進行する。そこで、(4)式を $n=1$ として解くと

$$k' = \mp \frac{1}{t} \log \left(\frac{D_0}{D_k} \right) = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (5)$$

となる。以上の結果より、 $\log(D_0/D_k) \sim t$ のグラフの直線部分から最小自乗法を用いて反応速度定数 (k') を、Arrhenius 式を用いて活性化エネルギー (E)、さらに Eyring の絶対反応速度論を適用して活性化エントロピー ($\Delta S^\ddagger$) のそれぞれの値を求めた。結果を Table I に示す。

4・1・2 窒素ふん囲気による劣化の場合 IRS における各官能基の吸収増加・減少の動態を検討した結果、酸素ふん囲気による劣化の場合と同様のスペクトルパターン変化を示し、また各種窒化物の吸収ピークが認められなかった。そこで、ボンベ中の窒素ガスを GC で分析した結果、4.18%の酸素が検出された。よって本条件下の場合、希薄酸素が劣化に関与したものと考え、4・1・1 と同様の方法を用いて各値を算出した。結果を同様に Table I に示す。

4・2 劣化機構の推定

IRS における透過率の経時変化と、これに対する反応速度定数、活性化エネルギー、活性化エントロピーを判定尺度として、前報と同様の方法で劣化機構の推定

を行なった。

活性化の段階は、polymer 分子が紫外線エネルギーを吸収し、a, b, c 位で解離して radical が生成する次の(6)~(8)式の水素引抜反応 (UV-initiated reaction) と、オゾンの触媒作用による(9), (10)式の水素引抜反応 (ozone-initiated reaction)^{16,17)} が考えられる。

(ϕ, ϕ' は未反応分子)

UV-initiated reaction ($RH + h\nu \rightarrow R\cdot + \cdot H$)

Ozone-initiated reaction^{16,17)}

($RH + O_3 \rightarrow RO\cdot + \cdot OOH$)

(6), (7)式で生成した $R\cdot$ radical は酸素によりさらに酸化されて peroxy radical ($ROO\cdot$) が生成する。

酸素ふん囲気による劣化の場合、劣化開始時には ketonic carbonyl (1709 cm⁻¹) が、aldehydic carbonyl (1720 cm⁻¹) より生成量が多いが、劣化の進行、実験温度の上昇に伴って順位が逆転する。(Fig. 5 参照) これは次式(13)の反応が選択的に進行したものと推察できる。

Table I. Characteristic absorption bands and comparison of the values

Wave number (cm ⁻¹)	Characteristic absorption group	Absorption	Atmosphere	Experimental temp. (°C)	Rate const. k' × 10 ⁴ (min ⁻¹)	Activation energy E (kcal/mole)	Entropy of activation ΔS [‡] (cal/mole · deg) *
3 340	ν(OH)	↓	N ₂	35.0	0.68	1.69	-14.00
				50.0	0.77		
				65.0	0.87		
			O ₂	35.0	3.09	3.52	-12.31
				50.0	4.01		
				65.0	5.17		
2 945	ν _{as} (CH ₂)	↓	N ₂	35.0	0.30	2.51	-13.80
				50.0	0.40		
				65.0	0.43		
			O ₂	35.0	1.91	7.98	-9.58
				50.0	3.51		
				65.0	6.12		
2 910	ν _s (CH ₂)	↓	N ₂	35.0	0.46	1.75	-14.11
				50.0	0.52		
				65.0	0.59		
			O ₂	35.0	1.90	4.07	-12.16
				50.0	2.46		
				65.0	3.44		
1 738	ν(C=O) $\left(\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O R} \end{smallmatrix}\right)$	↑	N ₂	35.0	4.58	3.20	-12.36
				50.0	6.09		
				65.0	7.15		
			O ₂	35.0	4.76	1.37	-13.46
				50.0	5.42		
				65.0	5.79		
1 720	ν(C=O) $\left(\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{smallmatrix}\right)$	↑	N ₂	35.0	2.69	2.37	-13.07
				50.0	3.31		
				65.0	3.79		
			O ₂	35.0	3.75	1.61	-13.40
				50.0	4.29		
				65.0	4.75		
1 709	ν(C=O) $\left(\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{smallmatrix}\right)$	↑	N ₂	35.0	2.00	1.69	-13.59
				50.0	2.36		
				65.0	2.56		
			O ₂	35.0	3.79	1.67	-13.37
				50.0	4.37		
				65.0	4.85		
1 700	ν(C=O) $\left(\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O H} \end{smallmatrix}\right)$	↑	N ₂	35.0	2.97	1.59	-13.50
				50.0	3.39		
				65.0	3.77		
			O ₂	35.0	3.35	1.14	-13.74
				50.0	3.71		
				65.0	3.96		
1 440	δ(OH)+δ(CH ₂)	↓	N ₂	35.0	0.42	1.31	-14.41
				50.0	0.47		
				65.0	0.51		
			O ₂	35.0	2.98	4.94	-11.46
				50.0	4.12		
				65.0	6.12		

* Entropy of activation is the value at 50.0°C.

ところが、窒素ふん囲気の場合は、aldehydic carbonyl より acidic carbonyl (1700 cm⁻¹) の生成量が多いが、これは酸素濃度が希薄なため、ozone-initiated reaction (9)で生成した oxy radical が(15)式のように反応する確率が大きいと考えられる。

(k' , E , $\Delta S^\ddagger$) in the atmosphere of nitrogen of oxygen.

Wave number (cm^{-1})	Characteristic absorption group	Absorption	Atmosphere	Experimental temp. ($^\circ\text{C}$)	Rate const. $k' \times 10^4$ (min^{-1})	Activation energy E (kcal/mole)	Entropy of activation* $\Delta S^\ddagger$ (cal/mole $\cdot$ deg)
1420	$\delta(\text{CH}_2)$	$\downarrow$	N_2	35.0	0.53	3.23	-13.14
				50.0	0.65		
				65.0	0.86		
			O_2	35.0	2.17	5.57	-11.19
				50.0	3.33		
				65.0	4.88		
1326	$\delta(\text{CH}) + \delta(\text{OH})$	$\downarrow$	N_2	35.0	0.26	5.71	-11.90
				50.0	0.40		
				65.0	0.59		
			O_2	35.0	1.42	6.52	-10.77
				50.0	2.23		
				65.0	3.67		
1232	$w(\text{CH}_2)$ or $w(\text{CH})$	$\downarrow$	N_2	35.0	0.22	4.40	-12.76
				50.0	0.32		
				65.0	0.42		
			O_2	35.0	0.98	5.40	-11.67
				50.0	1.22		
				65.0	1.76		
1141	$\nu(\text{C}-\text{C}-\text{C})$	$\downarrow$	N_2	35.0	0.78	4.13	-12.45
				50.0	1.03		
				65.0	1.42		
			O_2	35.0	1.77	3.00	-12.84
				50.0	2.24		
				65.0	2.73		
1093	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\downarrow$	N_2	35.0	0.68	8.03	-10.12
				50.0	1.24		
				65.0	2.19		
			O_2	35.0	2.60	2.65	-12.91
				50.0	3.14		
				65.0	3.82		
916	Skeletal or CH_2	$\downarrow$	N_2	35.0	0.62	5.05	-11.85
				50.0	1.22		
				65.0	1.81		
			O_2	35.0	1.88	3.30	-12.63
				50.0	2.38		
				65.0	3.05		
849	Skeletal or CH_2	$\downarrow$	N_2	35.0	1.26	4.69	-11.93
				50.0	1.89		
				65.0	2.49		
			O_2	35.0	3.50	4.97	-11.38
				50.0	4.98		
				65.0	7.23		

$\downarrow$; Absorption decreased ν , Stretching vibration w , Wagging vibration s , Symmetric
 $\uparrow$; Absorption increased δ , Bending vibration as , Asymmetric

また, (10)~(12)式で生成した peroxy radical は次のように反応するものと考えられる.

(10)(12)式の場合も同様の反応が考えられる。

(19)式で生成した oxy radical は(15)(16)式に従って acidic, ketonic carbonyl を生成し, (20)式で生成した oxy radical は(13)(14)式に従って aldehydic, ketonic carbonyl をそれぞれ生成すると考えることができる。なお, HPO, HHPO は, その寿命が短く, 本実験の場合も IRS で顕著な吸収ピークが認められないことより, (17)(19)式の反応は, すみやかに次の各種carbonyl の生成反応へ進行するものと考えられる。

つぎに, 窒素ふん囲気による劣化の場合, acidic carbonyl が aldehydic carbonyl より生成量が多いが, これの一因として反応速度定数の差が考えられるが, その差がきわめて小さいため, 次の一連の反応が進行して, aldehydic carbonyl が acidic carbonyl に変化するためであろうと推察した。

この(27)式の反応は, 架橋反応であるが, 架橋(cross-linking)はこの他に $\text{R}\cdot + \text{RO}\cdot \xrightarrow{18)} \text{ROR}$ の様式で進行する ether 結合の生成反応, あるいは $\text{R}\cdot + \text{ROO}\cdot \xrightarrow{18)} \text{ROOR}$ の様式で進行する peroxide 結合の生成反応が考えられる。

また, esteric carbonyl の生成量が少ない一因として, HPO の分解反応で生成する H_2O のために加水分解がおこり, 次式(30)のように acidic carbonyl に変化することが考えられる。

以上, PVA の劣化機構は(6)~(30)式に従って進行するものとするのが合理的であるが, 劣化の進行に伴う試料の外観上の変化は, まず黄変化(yellowing)をおこし, さらにぜい化・崩壊してしまう。

着色の原因は, π 電子が共役系(carbonyl group)内を移動することにより, 吸収極大の位置が長波長側(可視部)に移動し, 選択吸収を生じ, また π 電子系と相互作用して電子の移動を容易にする電子放出性の水酸基による深色効果によるものと考えられる。

Chromophore ; $>\text{C}=\text{O}$

Auxochrome ; $-\text{OH}$

また, 窒素ふん囲気による劣化試料の方が, 酸素ふん囲気の場合のそれより濃い着色を呈したが, これは窒素ふん囲気の場合に acidic carbonyl の生成量が多

いことと対応しているものと推察できる。

つぎに、粘度測定より求めた平均連鎖切断数の増大が carbonyl 濃度の関数であることを考慮すると、ぜい化、崩壊の原因は、劣化の進行に伴って carbonyl group が著しく生成し、その反応過程で polymer chain が各所で寸断され、さらには crosslinking による polymer の三次元構造化が進行するためであると推察できる。

4・3 オゾニドの生成推定機構

Ozonide の生成機構としては、次式が考えられる。すなわち hydroxy group を有する oxy radical 同志が peroxide 結合を生成し、hydroxy group 間での脱水反応による monomeric ozonide の生成

および PVA の脱水反応により生成した (C=C) 結合へ ozone が反応して生成する (32) 式のような ozonide が考えられる。

4・4 結晶化度・立体規則性とぜい化崩壊現象との関係

一般に、結晶化が促進すれば強度が増大することが知られているが、本実験の場合、結晶化度の増大に伴って、逆に強度が低下しぜい化崩壊現象を呈している。これは次のように考えることができる。

本実験で成形した試料は無配向の状態に近く、ランダムに分散している crystallite が核となり部分的・分散的に結晶核成長が進行する反面、非晶部分での分子相互間の凝集力が紫外線、酸素、オゾンなどの作用によって容易に解離し、ブリットルな状態と化すために、結晶化度の増大にもかかわらずぜい化したものと考えられる。

また、syndiotactic diad の値も増大するが、この diad の増大に伴って hydroxy group による polymer 分子鎖間での hydrogen bridge が増大し、crosslinking が形成されるために、非晶部分での可塑性が減少し、ぜい化したものと考えられる。なお、結晶化度、シンジオタクト度 diad の値であるが、これは測定方法 (X線、密度、水の吸着、ヨウ素吸着、加水分解、重水交換 etc.) により測定値が非常に異なるので、測定した値は相対値でしか評価できないことを付記しておく。

5 結 言

PVA の光接触酸化を行ない、IR 法を応用して劣化機構を速度論的観点から考察した。得られた結果は次のように要約される。

(1) 各官能基の吸収増加・減少速度は反応初期を除き、1 次反応様式で進行する。

(2) 光接触酸化により、エステル型 (1738 cm⁻¹)、アルデヒド型 (1720 cm⁻¹)、ケトン型 (1709 cm⁻¹)、酸型 (1700 cm⁻¹) カルボニル基の著しい吸収増加が認められた。また、窒素、酸素ふん囲気では、その生成量 (順位) が異なる。

(N₂) ketonic > acidic > aldehydic > esteric

(O₂) aldehydic > ketonic > acidic > esteric

(3) 劣化機構は、各種カルボニル基の生成機構と密接な関係がある。特に、アルデヒド型、酸型カルボニル基の生成による主鎖の切断、エステル型カルボニル基の生成によるポリマーの三次元構造化により、劣化は著しく促進される。

(4) IRS における吸光度比 (D₁₁₄₁/D₁₄₂₀, D₉₁₆/D₈₄₉) より算出した結晶化度、シンジオタクト度の値は増大の傾向を示した。

(5) オゾニドの生成が認められ、また反応過程 (劣化機構) を考察すると、オゾンによる開始反応が生起していると考えられる。

(6) 着色の原因は、発色団 (>C=O) と助色団 (-OH) の深色効果によるものであり、窒素ふん囲気による劣化の場合の方が、その程度は大きい。

最後に、本研究に関して数々の御示唆をいただいた千葉大学長久保国治教授に深く謝意を表す。また実験に際して試料の提供をいただいた日本合成株式会社に対し厚く謝意を表す。

(昭和47年5月29日 日本材料学会第21期総会学術講演会：昭和47年10月14日 日本化学会第27秋季年會にて講演)

参 考 文 献

- 1) Cross, L. H., R. B. Richards, and H. A. Willis, Dic. Farady Soc., No. 9, 235 (1950).
- 2) Field, J. E., and D. E. Gehman, J. Appl. Phys., 17, 386 (1946).

*1 青木弘行, 鈴木 邁, 投稿準備中。

- 3) Cole, J. E., and J. E. Field, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 174 (1947).
- 4) Achhammer, B. G., *Anal. Chem.*, **24**, 1925 (1952).
- 5) Achhammer, B. G., M. J. Reiney, and F. W. Reinhert, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **47**, 116 (1951).
- 6) 青木弘行, 吉田旺弘, 鈴木 邁, *材料*, **21**, 223, p. 309 (1972).
- 7) 桜田一郎, 吉崎 修, *高分子化学*, **14**, 285 (1957).
- 8) 長井栄一, 桜田一郎, “ポリビニルアルコール”, p. 245 (1957) 高分子学会
- 9) Kenny, J. F., and G. W. Willcockson, *J. Polymer Sci., A-1*, **4**, 679 (1966).
- 10) Tadokoro, H., S. Seki, and I. Nitta, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 559 (1955).
- 11) Haas, H. C., *J. Polymer Sci.*, **26**, 391 (1957).
- 12) Fujii, K., T. Mochizuki, S. Imoto, J. Ukida, and M. Matsumoto, *J. Polymer Sci., A*, **2**, 2327 (1964).
- 13) Rugg, F. M., J. J. Smith, and R. C. Bacon, *J. Polymer Sci.*, **8**, 535 (1954).
- 14) Bellamy, L. J., “*Infrared Spectra of Complex Molecules*”, Methuen (1958).
- 15) 山尾正義, 貫井繁雄, 北沢英俊, 田中誠之, *工化*, **74**, 2196 (1956).
- 16) Schubert, C. C., and R. N. Pease, *J. Chem. Phys.*, **24**, 919 (1956).
- 17) Schubert, C. C., and R. N. Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2044, 5553 (1956).
- 18) Mayo, F. R., *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 614 (1960).