〔66〕 ポリビニルホルマールの粘度的研究

(1956年3月27日受理)

坂 口 康 義*・泰 平 信 夫*

要 旨 ホルマール化度 0~20% のポリビニルアルコール部分ホルマール化物の水溶液の粘度を測定した。水溶液の極限粘度ならびに Huggins の粘度式の定数 k' は、試料のホルマール化度 および ホルマール化が糸状分子に沿って無秩序に行われているか、選択的に行われているかによってわずかしき変化しない。温度が上昇すると、極限粘度は減少し、 k' は増大する。

緒 言

ポリビニルホルマール (以下 PVF と略記) フィルムの水その他の溶剤による溶解膨潤性などは、フィルムのホルマール化度により異なるのみならず、ホルマール化が糸状分子に沿って無秩序に行われているか、糸状分子の各部分に選択的に集中的に行われているかにより異なることが桜田、吉崎¹⁾ により認められている。同様な現象がポリビニルアルコールの部分酢化物について、松田ら²⁾ および著者ら³⁾ により認められている。さらに桜田ら⁴⁾ はポリビニルアルコール部分酢化物の水溶液の熱力学および粘度的挙動は、酢化度および酢化が糸状分子に沿って無秩序に行われているか、選択的に行われているかにより相違することを認めている。

このように高分子の部分置換物の諸性質が、置換度ならびに置換基の分子中における配列状態により、どのように変化するかということをさらに明らかにすることは重要な問題であると考えられる。このような目的で、種々のホルマール化度の無秩序および選択的置換 PVF の水溶液の粘度を測定し、比較考察を行った。

実験方法ならびに結果

1. 実験方法 平均重合度 1310 および 450 の未分別ポリビニルアルコール (以下 PVA と略記) を原試料に供した。

無秩序ホルマール化物は藤本ら⁵⁾ の報告に基いて作製した。すなわち PVA を 0.9 mol/l の硫酸水溶液に溶解し、所定量のホルムアルデヒドを加え、40°C で 20 時間反応を行った。ホルマール化物は反応液からアセトンにより沈澱させ、アセトン、メタノールなどで洗滌、精製、乾燥した。このようにして得られた PVF は、ホルマール化が糸状分子に沿ってほぼ無秩序に行われていると考えられる。

* 京都大学工学部繊維化学教室 (京都市左京区吉田本町)

選択的ホルマール化物は桜田ら¹⁾の結果に準じて作製した。PVA の 10% 水溶液を減圧常温乾燥してフィルムをつくり、これを 80°C で 3 時間あるいは 140°C で 30 分空气中で熱処理を行う。このようなフィルムを硫酸 200 g/l, 芒硝 200 g/l, 所要量のホルムアルデヒドを含む水溶液中で 60°C で 10 時間反応を行った。反応後のフィルムは水, メタノールで洗滌し, 精製, 乾燥した。この方法においては, ホルマール化はフィルムの非結晶部分に選択的に進むから, 糸状分子は各部分が集中的にホルマール化されていると考えられる。

以上のようにしてつくった PVF の 0.2~1 g/100 cc 水溶液の粘度を, オストワルド型粘度計を用いて 30 および 60°C で測定し, 測定値から次に示す Huggins の粘度式を用いて, 極限粘度 $[\eta]$ (濃度単位 g/100 cc) および定数 k' を求めた。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (1)$$

(1) 式において η_{sp} は濃度 c における比粘度を表わす。

2. 平均重合度 1310 の PVF の水溶液粘度 平均重合度 1310 の PVA より生成した種々のホルマール化度の無秩序および選択的置換 PVF の水溶液粘度を測定した。実験結果の詳細は省略して, $[\eta]$ および k' の値のみを一括して第 1 表に示す。高ホルマール化物は 60°C の水には完全には溶解しないので, これより低温で粘度の測定を行った。

第 1 表 平均重合度 1310 の PVF の水溶液粘度

i. 無秩序置換 PVF

ホルマール化度 モル%	0	2.6	5.1	10.6	16.8	21.4
$[\eta]$	30°C	0.769	0.828	0.848	0.860	0.815
	60°C	0.585	0.604	0.650	0.680	0.700**
k'	30°C	0.69	0.61	0.68	0.68	0.74
	60°C	0.93	0.97	0.80	0.76	0.90**

(* 印 測定温度 50°C, ** 印 測定温度 40°C)

ii. 選択的置換 PVF (PVA フィルムの熱処理, 80°C, 3 時間)

ホルマール化度 モル%	0	2.8	5.8	10.5	
$[\eta]$ {	30°C	0.745	0.826	0.860	0.845
	60°C	0.580	0.625	0.650	0.645
k' {	30°C	0.84	0.91	0.85	0.88
	60°C	1.05	1.10	1.06	1.08

3. 平均重合度 450 の PVF の水溶液粘度 平均重合度 450 の PVF の水溶液粘度を測定した結果は, 一括して第 2 表に示す。

第 2 表 平均重合度 450 の PVF の水溶液粘度

i. 無秩序置換 PVF

ホルマール化度 モル%	0	2.8	6.0	8.9	10.8	11.7
[η]	30°C	0.395	0.400	0.405	0.405	0.410
	60°C	0.322	0.325	0.330	0.330	0.326
k'	30°C	0.90	1.06	1.09	1.22	1.19
	60°C	1.26	1.31	1.47	1.65	1.73

ii. 選択的置換 PVF (PVA フィルムの熱処理, 140°C, 30 分)

ホルマール化度 モル%	0	2.6	5.8	11.8
[η]	30°C	0.398	0.420	0.410
	60°C	0.320	0.335	0.355
k'	30°C	1.20	1.42	1.79
	60°C	1.76	1.96	1.75

考 察

第 1, 2 表の結果から次のことがわかる。同一系列の PVF 水溶液の極限粘度はホルマール化度によりあまり変化しない。30°C においては、ホルマール化度 10% 程度の試料の極限粘度が他よりやや大きい傾向が認められる。同様な傾向は PVA の無秩序置換部分酢化物においても認められている⁴⁾。PVA 分子にホルマール基が導入されると、溶液中における分子の C-C 結合の回転の束縛、水酸基間の分子内相互作用の減少などにより分子はより拡がろうとする。他方ホルマール基が疎水性であるため、ホルマール基の分子内相互作用により分子は収縮しようとする。このような反対方向の両作用の相対的大小により、極限粘度は一定ホルマール化度において弱い極大値を示すものと思われる。

極限粘度は温度の上昇に伴ってかなり減少し、この傾向は高ホルマール化物において特に顕著である。一般にポリマー分子の溶解状態の悪い場合は、温度を高めると分子内会合が破壊されて分子がより拡がるために極限粘度が増大する傾向が認められている。PVA および PVF は k' および熱力学的パラメーター μ が比較的大きいこと^{4), 6)} などより、水溶液中の溶解状態は比較的不良であると思われる。それにもかかわらず極限粘度が温度の上昇に伴って減少するのは、PVA に関する桜田ら⁴⁾、藤代ら⁷⁾、相宅⁸⁾ の実験、および高ホルマール化物は高温では水に溶解しがたい事実より、PVF 水溶液の稀釈熱は負(発熱)であり、一般の高分子不良溶剤溶液と異なり高温ほど分子が収縮することによるものと考えられる。

無秩序置換 PVF と選択的置換 PVF の極限粘度を比較すると、両者の間にほとんど差異が認

められない。この傾向は無秩序置換物の方が極限粘度が大きいという PVA 部分酢化物における結果と異なる。

Huggins の粘度式の定数 k' はホルマル化度により大差ない。この値は選択的置換物の方がやや大きい傾向が認められるが、PVA 自身の k' が熱処理によりやや増大していることおよび実験誤差を考慮に入れると、置換方法によりあまり変化しないと考えることができる。温度が高くなると k' は増大するが、これは $[\eta]$ の減少と平行関係にある。

以上のように、PVF の固体状態における諸性質はホルマル化度および置換方法により大きく変化するのに反し、水溶液の粘度的挙動はこれらの影響をわずかしき受けない。

付 記： 御指導を賜った桜田教授に深く感謝する。

文 献

- 1) 桜田, 吉崎: 高化, **10**, 306(1953)
- 2) 松田, 石黒, 梶岡, 小寺: 高化, **12**, 10(1955)
- 3) 桜田, 坂口, 錫木: 高化, **12**, 27(1955)
- 4) 桜田, 中島, 滝田: 高化, **12**, 15(1955)
- 5) 藤本, 大杉, 桜田: 高化, **7**, 14(1950)
- 6) H. Staudinger and H. Warth: *J. Prakt. Chem.*, **155**, 261(1940); 中島, 古館: 高化, **6**, 460(1949); 渋川, 中島: 高化, **11**, 142(1954) など
- 7) 天谷, 藤代: 物性論研究, **68**, 23(1953)
- 8) 相宅: 高化, **12**, 122(1955)

Studies on Viscosity of Polyvinylformal

By Yasuyoshi Sakaguchi and Nobuo Yasuhira

Viscosities of aqueous solution of two series of polyvinylformals, whose degree of formalization lay between 0 and 20 mol% were measured. The type of formalization, i.e. random or selective formalization along the molecular chain has only a little influence either on the intrinsic viscosity or on the Huggin's constant k' . In the both cases the intrinsic viscosity decreases and k' increases with the increasing temperature.