を示すと第2図のごとくである。第2図の關係は第1図のそれと全く同じである。以上の実験結果から分別 PVA 皮膜および未分別 PVA 皮膜ともに、易溶性部分を除去した皮膜が熱処理において、特異な挙動を示さないことが明らかである。

文 献

- 1) 桜田, 温品, 曾根: 高化, **12**, 514(1955)
- 2) 桜田, 温品, 曾根: 高化, **12**, 509(1955)
- 3) 桜田, 温品, 曾根: 高化, **12**, 513(1955)

第2図 未分別 PVA 皮膜について結晶化度と熱処理温度との關係

Studies on the Swelling of Polyvinyl Alcohol

V. Influence of the Removal of Soluble Parts on the Effect of the Heat Treatment of Polyvinyl Alcohol Films

By Yasuo Sone and Ichiro Sakurada

Films were prepared from a fractionated polyvinyl alcohol of DP 1288, subjected to a light heat treatment at 40°C for 10 minutes and then immersed in water at 30°C for the removal of water soluble parts of films. The extracted films were then air dried and subjected to heat treatment at 40, 80, 120, 160 and 200°C for 10 minutes. Original films were also similarly treated and the swelling, solubility and density of the two series of films were compared. In the case of heat treatment at lower temperature, there was a distinct difference between the two series. Extracted films showed lower swelling and higher density and crystallinity. Similar experiments were also carried out with an unfractionated polyvinyl alcohol of DP 1550 to obtain similar results.

第6報 ポリビニルアルコール皮膜の水溶性部分および不溶性部分から製造した皮膜の膨潤性の比較

(1956年7月23日受理)

曾 根 康 夫・桜 田 一 郎

要 旨 平均重合度 720 の分別ポリビニルアルコール(PVA) からつくった皮膜, およびその皮膜の水溶性部分ならびに不溶性部分から製造した 3 種類の皮膜について, 種々の温度で熱処理してそのものの膨潤度, 溶解度, 結晶化度を測定して比較した。低温熱処理の場合は膨潤度および溶解度は皮膜の種類によって

明らかに異なる。これは各々の皮膜を形成する PVA 分子に本質的な結晶性の相違があるからでなく、単に重合度の違いによって起ったものと思われる。このことから PVA 皮膜の水溶性部分と不溶性部分は、PVA 分子の本質的な性質の相違によって生ずるのでなく、同じ分子であっても皮膜形成の過程で水溶性部分もまた同時に不溶性部分も形成することがわかる。

I. 緒 言

PVA 皮膜が膨潤に際して部分的に溶解する場合、溶解は分子のいずれの部分も結晶領域に足場を持たないような分子によって起ることが明らかである¹⁾。また不溶性の膨潤体は結晶領域に足場を持った分子からなっている。したがって PVA 皮膜のそのような溶解部分を形成する分子はそれ自身難結晶性であるのかどうか、あるいは不溶性部分を形成する分子はそれ自身本質的に結晶化しやすいのかどうかを確かめることが本実験の目的である。このために、分別 PVA 皮膜の多量の水による膨潤を行い、その際の溶解部分からつくった皮膜および不溶部分の膨潤体を再溶解してつくった皮膜、さらに比較のため可溶性物を除去しない元の皮膜を種々の温度で熱処理して、そのものの膨潤度、溶解度、比重、結晶化度を測定して比較検討した。

II. 実 験

試料の作製

- a) 可溶性物を除去しない元の皮膜(原皮膜) 平均重合度 720 の分別 PVA を原料にして常法で厚さ約 0.2 mm の皮膜をつくった。皮膜は 30°C で塩化カルシウムデシケーターで 1 週間乾燥した。
- b) 溶解性部分からつくった皮膜(溶解物皮膜) 原皮膜 1.3 g を 30°C, 300 cc の蒸留水に 3 日間浸漬膨潤させた。この間連続攪拌した。原皮膜は膨潤に伴って 20.8% 溶解した。膨潤体を汙別し、汙液を加熱濃縮し、後風乾して常法により皮膜をつくり、さらに塩化カルシウムデシケーターで乾燥した。この皮膜の PVA の平均重合度は 540 であり、原皮膜より著しく低い。厚さは約 0.2 mm である。
- c) 不溶性部分からつくった皮膜(不溶解物皮膜) 原皮膜の不溶性部分すなわち膨潤体を乾燥せず蒸留水に加熱溶解し、常法で皮膜をつくり、デシケーター乾燥をした。この皮膜の PVA の平均重合度は 770 であり、原皮膜よりわずかに高い。厚さは約 0.2 mm である。
- d) 熱処理 以上 3 種類の乾燥皮膜を 40, 80, 120, 160, 200°C で各 10 分間熱処理して試料とした。

膨潤度、溶解度、比重、結晶化度の測定は常法²⁾による。

III. 実験結果ならびに考察

原皮膜、溶解物皮膜、不溶解物皮膜の種々の温度で熱処理したものの膨潤度その他の測定値を

第1, 2, 3表に示す。

第1表 原 皮 膜

試料番号	1	2	3	4	5
熱処理温度 °C	40	80	120	160	200
膨潤度	4.84	3.68	1.42	0.28	0.26
比重	1.2838	1.2882	1.2950	1.3037	1.3064
結晶化度	0.24	0.26	0.36	0.46	0.50
溶解度(分率)	0.389	0.324	0.026	0	0

第2表 溶解物皮膜

試料番号	6	7	8	9	10
熱処理温度 °C	40	80	120	160	200
膨潤度	6.00	3.90	1.43	0.27	0.20
比重	1.2995	1.3001	1.3087	1.3149	1.3149
結晶化度	0.24	0.28	0.37	0.43	0.39
溶解度(分率)	0.508	0.412	0.118	0	0

第3表 不溶解物皮膜

試料番号	11	12	13	14	15
熱処理温度 °C	40	80	120	160	200
膨潤度	4.62	3.42	1.42	0.28	0.24
比重	1.2246	1.2882	1.2946	1.3012	1.3065
結晶化度	0.28	0.33	0.47	0.54	0.53
溶解度(分率)	0.304	0.262	0.024	0	0

第1~3表から各皮膜の膨潤度と熱処理温度との関係を示すと第1図のごとくである。第1図により各皮膜について膨潤度と熱処理温度との関係とともに、各熱処理温度での膨潤度が皮膜の種類によっていかに違うかもわかる。第1図によれば120°C以下の低温熱処理では、膨潤度は皮膜の種類によって明らかに異なり、溶解物皮膜が最も膨潤性が大であり、ついで原皮膜、不溶解物皮膜の順である。しかし120°C以上の高温で熱処理した場合には、すでに皮膜の種類による影響は認めら

第1図 種類を異にする皮膜について膨潤度と熱処理温度との関係

第2図 種類を異にする皮膜について比重と熱処理温度との関係

れない。ついで第2図に各皮膜について比重と熱処理温度との関係を示した。第2図では各皮膜とも比重は熱処理温度によってS字型の関係で変化するが、同じ熱処理温度においては溶解

第3図 種類を異にする皮膜について膨潤度と結晶化度との関係

物皮膜が特に高い比重を示す。原皮膜、不溶解物皮膜は比重の上では全然違いはない。以前に分別 PVA $\bar{P}=708$ の皮膜の比重を測定した²⁾が、そのときの値と今回の原皮膜および不溶解物皮膜の比重とがよく一致している。このことは分別 PVA 皮膜の比重測定に良好な再現性があり、同時に不溶解物皮膜の比重は若干の重合度の相違を無視すれば、特異性がないわけである。また溶解物皮膜の高い比重は結晶化度が高いことによるものでないことをX線カウンターで結晶化度を測定して確認した。溶解物皮膜の比重の特異的に高い原因は検討中である。ついで第3図に種々の温度で熱処理された各種皮膜の膨潤度とX線カウンター法で求めた結晶化度との関係を示す。第3図では皮膜の種類および熱処理温度の相違にかかわらず各プロットは大体1本の曲線にのる。分別 PVA 皮膜の膨潤度が、重合度および熱処理温度の相違にかかわらず、結晶化度と1本の曲線関係で与えられることは、われわれがすでに明らかにしたところである²⁾。したがって第3図においては皮膜の種類の影響はむしろ、重合度の影響とみなされる。すなわち溶解物皮膜は $\bar{P}=540$ の分別 PVA 皮膜、原皮膜は $\bar{P}=720$ 、不溶解物皮膜は $\bar{P}=770$ のそれぞれ分別 PVA 皮膜の挙動をしていると思われる。このことはさらに次の点からも確認できる。以前にわれわれは平均重合度の広く異なる分別 PVA 皮膜について、膨潤度と平均重合度の関係を求めたが²⁾、その関係曲線の内挿によって、各皮膜の PVA の平均重合度に相当する分別 PVA の膨潤度を求めると以下のごとくである。ただし 40°C 熱処理の場合である。 $\bar{P}=540$, $Q=6.7$, $\bar{P}=720$, $Q=5.6$, $\bar{P}=770$, $Q=5.5$ 。これに対し 40°C 熱処理をした溶解物皮膜の膨潤度 $Q=6.00$ 、原皮膜の $Q=4.84$

不溶解物皮膜の $Q=4.62$ である。分別 PVA の関係曲線の内挿によって求めた膨潤度と若干の違いがあるが、皮膜製造条件などの影響を考慮すれば、むしろ良好なる一致と思われる。したがって皮膜の種類による膨潤度の違いは、単に皮膜を形成する PVA の重合度の違いによって生ずるものと思われる。これと全く同じことが溶解度に対しても認められる。たとえば、 40°C および 80°C で熱処理した各皮膜の溶解度と、以前にわれわれが求めた分別 PVA 皮膜における溶解度と平均重合度の関係曲線²⁾の内挿で、本実験の各皮膜に相当する平均重合度の分別 PVA 皮膜の溶解度を求めて比較すると第 4 表のごとくである。

第 4 表では本実験の各皮膜の溶解度はそれを形成する PVA と同一重合度の別実験の分別 PVA 皮膜の溶解度と変るところがない。

以上の実験結果から低温熱処理の際に認められる溶解物皮膜、原皮膜、不溶解物皮膜相互間の膨潤度、溶解度、結晶化度の相違はそれぞれの皮

第 4 表 本実験の各皮膜とその重合度に相当する分別 PVA 皮膜の溶解度の比較

	40°C 熱処理	80°C 熱処理
溶解物皮膜 ($\bar{P}=540$)	0.508	0.400
原皮膜 ($\bar{P}=720$)	0.390	0.310
不溶解物皮膜 ($\bar{P}=770$)	0.340	0.260
分別 PVA 皮膜 ($\bar{P}=540$)	0.50	0.38
分別 PVA 皮膜 ($\bar{P}=720$)	0.40	0.28
分別 PVA 皮膜 ($\bar{P}=770$)	0.36	0.24

膜を形成する PVA 分子の本質的な結晶化能の相違によると見るよりは、むしろ重合度の違いによる影響と思われる。また分別 PVA 皮膜の水溶性部分あるいは不溶性部分は特定の性質の分子によってできるのでなく、同じ分子であっても、皮膜製造過程で常に非結晶部分と結晶部分が同時にできる結果生ずるのであろう。

付 記： 結晶化度の X 線図的測定は温品恭彦氏によるものである。厚く感謝する次第である。

文 献

- 1) 桜田, 温品, 曾根: 高化, **12**, 510(1955)
- 2) 桜田, 温品, 曾根: 高化, **12**, 506(1955)

Studies on the Swelling of Polyvinyl Alcohol

VI. Swelling of Films Prepared from Water-Soluble and Insoluble Parts of Polyvinyl Alcohol Films

By Yasuo Sone and Ichiro Sakurada

A fractionated polyvinyl alcohol of DP 720 was used as a starting substance and according to the method given in the previous report separated into water-soluble and insoluble parts. DP's of the water soluble and insoluble parts were 540 and 770 respectively. Films were prepared from these two kinds of polyvinyl alcohol and subjected to heat treatment to compare swelling, solubility and crystallinity. In the case of heat treatment at lower temperature, there was a distinct difference between the two. Films from water soluble part showed higher swelling and lower density and crystallinity. It was attributed not to the difference of molecular structure but to the difference of molecular weight.