〔64〕 ポリビニルアルコール皮膜の膨潤度測定 データーに対する考察

(1956年12月17日受理)

内 藤 龍 之 介*・浮 田 純 二*・小 南 次 夫*

要 旨 ポリビニルアルコール(以下 PVA と略記)皮膜の膨潤度測定よりその構造を検討する場合、皮膜の厚さ、作製方法など、ちょっとした条件で膨潤度が大きく変化するが、このとき皮膜の膨潤度と溶解度との間に、試料に特有な一定の関係のあることを見出した。この関係は重合条件、重合度によって変化する。したがって PVA 皮膜の膨潤度測定よりその構造を検討する場合、溶解度 $\rightarrow 0$ の膨潤度を比較した方がより妥当であると考えられる。

緒 言

PVA の微細構造を検討する上において、その皮膜の膨潤度測定はきわめて有効な方法である。それは実験操作が割合簡単な上、他の方法では明らかに区別できないような構造上のわずかの差によってもかなり鋭敏に影響を受けると考えられるからである。ところが鋭敏なため、ちょっとした条件の相違、すなわち作製方法、乾燥速度、皮膜の厚さおよび水蒸気処理などによって膨潤度が顕著に変化することは注目される事実であるとともにまた実験上困難を伴うことにもなる。われわれは特に重合条件の異なった種々の PVA 皮膜の膨潤度測定により重合条件による PVA 構造の相違と結晶化の問題について検討してきた。この結果の一部¹⁾についてはすでに報告したところであるが、この際は、できるだけ実験条件を一定にして再現性を得よう努めた。しかし膨潤度のみで構造上の相違を検討するためには少なくとも測定条件には無関係な、その試料固有の値を見つけ出して比較せねばならない。このような目的で種々の PVA 皮膜について膨潤度を測定したところ、膨潤度と溶解度との間に試料に特有な一定の関係のあることを見出した。以下これについて報告する。

試料および実験方法

試料の PVA は種々の条件で重合したポリ酢酸ビニルより、常法によってケン化、精製して得た。残存酢酸基の影響を除くため完全ケン化してある。なお重合度の高い部分および低い部分を除いたやや不完全な均一物である。試料の重合条件および重合度を第1表に示す

第1表 試料の重合条件

番 号	溶 剤	重合温度	重 合 率	$[\eta]_{30^{\circ}\text{C}}$	$\bar{P}_A$
A-1	MeOH 5%	60°C	54%	0.1271	3029
A-2	"	"	50	0.1140	2578
A-3	"	30	30	0.1243	2920
A-4	"	5	32	0.1260	3100
B-1	MeOH 30%	60	52	0.0896	1758
B-2	"	45	51	0.0835	1574

* 倉敷レイヨン株式会社富山工場(富山市蓮町)

C-1	Ald 1%	60	58	0.0538	798
C-2	"	25	49	0.0432	562

皮膜の作製および後処理として次のような方法を用いた。乾燥はいずれも恒温 ($20 \pm 2^\circ\text{C}$)、恒温中での風乾であり、乾燥速度はほとんど一定である。

(1) 作製方法：水銀面に浮べたガラスリング上に水溶液を注いでつくる方法、および枠のあるガラス板上に注ぐことによってつくる方法の2法を採用して比較した。

(2) 皮膜の厚さ：水溶液の濃度を異にして一定量を注ぎ、厚さの相違した皮膜をつくった。皮膜の厚さはマイクロメーターにて $\pm 0.005\text{ mm}$ まで測定した。

(3) 水蒸気処理：皮膜を作製したときと同一温度の飽和水蒸気中で 24~200 時間 放置した。

膨潤度の測定方法は前報告¹⁾ に詳細に記した。

実 験 結 果

(1) 皮膜の厚さによる膨潤度の相違：実験結果の中で試料 B-2 についての結果の一部を例として第2表に示す。

第2表 B-2 PVA 皮膜の膨潤結果

番号	作製方法	皮膜の厚さ (mm)	最初の重量 (g) W_0	膨潤後の重量 W' (g)	乾燥後の重量 W (g)	膨 潤 度 (W'/W)	溶解度 (%) ($(W_0 - W)/W_0 \times 100$)
1	水銀上	0.08	0.0414	0.1501	0.0338	4.44	18.36
2		0.09	0.0366	0.1308	0.0312	4.19	14.75
3		0.11	0.0585	0.2021	0.0516	3.92	11.79
4		0.12	0.0509	0.1729	0.0454	3.81	10.80
5		0.17	0.0983	0.2830	0.0942	3.00	4.17
6		0.15	0.0731	0.2156	0.0674	3.18	7.18
7		0.22	0.1128	0.3029	0.1128	2.69	0
8		0.23	0.1436	0.3764	0.1436	2.60	0
9	ガラス板上	0.04	0.0136	0.0546	0.0102	5.36	25.00
10		0.06	0.0157	0.0573	0.0126	4.55	19.75
11		0.10	0.0229	0.0823	0.0223	3.69	2.62
12		0.12	0.0309	0.0973	0.0290	3.36	6.15
13		0.16	0.0400	0.1156	0.0397	2.91	0.75
14		0.16	0.0414	0.1196	0.0410	2.92	0.97
15		0.20	0.0532	0.1458	0.0532	2.74	0

(2) 水蒸気処理を行ったときの結果：水蒸気処理を行った後、ただちに水中に投入して膨潤度を測定した。同じく B-2 PVA 皮膜についての結果を第3表に示す。

第3表 B-2 PVA 皮膜の膨潤度結果

番号	作製方法	皮膜の厚さ (mm)	最初の重量 W_0 (g)	水蒸気処理時間 (hrs)	吸湿量 (%)	膨潤後の重量 W' (g)	乾燥後の重量 W (g)	膨潤度 (W'/W)	溶解度 (%) ($(W_0 - W)/W_0 \times 100$)
1		0.08	0.0268	100	10.44	0.0890	0.0237	3.75	11.56
2		0.08	0.0289	"	12.11	0.0946	0.0260	3.64	10.03

3	水 銀 上	0.14	0.0522	〃	10.91	0.1563	0.0488	3.20	6.52
4		0.14	0.0626	〃	7.67	0.1909	0.0587	3.25	6.23
5		0.16	0.0739	〃	8.39	0.2130	0.0698	3.05	5.55
6		0.17	0.0709	〃	12.27	0.1980	0.0692	2.86	2.40
7		0.25	0.1482	〃	8.16	0.3777	0.1480	2.55	0.13
8		0.23	0.1148	〃	8.89	0.3127	0.1129	2.77	1.66
9	ガ ラ ス 板 上	0.04	0.0153	25	13.73	0.0540	0.0130	4.15	15.03
10		0.04	0.0126	100	14.29	0.0442	0.0104	4.25	17.46
11		0.05	0.0124	〃	13.71	0.0382	0.0105	3.64	(15.32)
12		0.06	0.0200	45	11.00	0.0657	0.0181	3.63	9.50
13		0.07	0.0145	25	9.66	0.0452	0.0133	3.40	8.30
14		0.08	0.0250	100	8.00	0.0728	0.0232	3.14	7.20
15		0.11	0.0335	170	8.06	0.0960	0.0325	2.95	3.00
16		0.15	0.0441	70	8.16	0.1252	0.0441	2.83	0
17		0.15	0.0451	70	6.43	0.1301	0.0450	2.87	0.22
18		0.16	0.0463	170	5.84	0.1254	0.0459	2.73	0.86

第2表および第3表の結果より皮膜の厚さと膨潤度との関係をプロットすると第1図のようになる。図より明らかなように膜の厚さによって膨潤度がかなり広範囲に変化することは注目される。この場合同じ厚さの膜では水銀上でつくった方がガラス板上でつくった膜より膨潤度は大きい。また水蒸気処理をすると膜の膨潤度はいずれも低下する。しかるに第2表、第3表および表には示さなかった多くのデーターより膨潤度と溶解度とをプロットすると、第2図に示すようにこれらの条件のいかにかわからず、すべてのデーターが1本の曲線によって整理される。したがってこの曲線はこの B-2 PVA 皮膜が 20°C ぐらいの温度でつくられ、また後処理されたときに特有なものであると考えることができる。同様な方法で他の試料について膨潤度と溶解度との関係を調べると第3図 A, B のごとくなり、それぞれ試料に特有な1本の曲線で表わすことができる。

第1図 B-2 PVA 皮膜の厚さと膨潤度との関係

第2図 B-2 PVA 皮膜の膨潤度と溶解度との関係

第3図(A) PVA 皮膜の膨潤度と溶解度との関係 重合度による比較 (重合温度 60°C)

第3図(B) PVA 皮膜の膨潤度と溶解度との関係 重合温度による比較

考 察

膨潤度が結晶化度ならびに非晶部分における分子の平均鎖長によって定まるとは、桜田、温品氏²⁾が理論的に明らかにされ、また曾根氏³⁾の一連の実験結果もこれを裏書きしている。さて第1図に示すように、同一試料で厚さその他の相違により、膨潤度の違いのある皮膜について比重測定あるいは赤外線吸収スペクトルなどによって、いわゆる結晶化度を測定してみても膨潤度で示されるような差は見出しえない。これはこの場合膨潤度の相違は非晶部分における分子の平均鎖長に大きく依存しているからであろう。溶解度も大体同じような関係にあることは第2図、第3図の関係から想像されるが、この関係が各試料に特有であることはきわめて興味ある事実である。

第3図Aは重合温度 60°C で重合度の異なる試料について比較した。重合度が小さくなるとともに曲線の傾斜が小さくなっていることがわかる。この曲線の傾斜は溶解量の増加に対する膨潤量の増加の割合を示すものである。膨潤や溶解が非晶部分のみで行われるか否かについては今なお議論のあるところ⁴⁾であるが、いずれにせよ、ある分子鎖が溶解することによってあらたに水分子の進入しうる部分が増加するということは考へうる。この割合が重合度とともに変化することは小さな分子鎖がとところどころ溶解するよりも大きな分子鎖が抜けた方が水の侵入が容易であることを示すものかも知れない。このように解釈すれば溶解度→0の膨潤度こそ試料特有の膨潤度であり、これを比較するのが最も合理的である⁵⁾。たとえば第3図Aのように重合温度同一の試料では溶解度→0の膨潤度は、ほぼ等しいといえる。わずかの差はおそらく重合型式の相違によるものであり、溶剤の少ないA-1、A-2の方が膨潤度は大きい。また第3図Bでは同一重合型式、同一重合度で重合温度のみ異なる試料を比較したが、傾斜は明らかに同じであり、溶解度→0の膨潤度は温度によりかなり大きい依存性を持つことがわかる。また同じ図で試料C-2は重合度が小さいため曲線の傾斜は小であるが溶解度→0の膨潤度はA-3とA-4との間にあり、重合温度依存性を示している。以上の結果は前報¹⁾とほぼ同様であるが、より確実なものといえよう。したがって膨潤度を比較する場合、このことを

* この考え方を支持する実験事実として NaCl, NaOAc, Na₂SO₄などを溶解した水中で膨潤実験を行い PVA の溶解を防いで膨潤度を求めこのデータより外挿して 塩類→0 における膨潤度を求めると同一試料の溶解度→0の膨潤度とよく一致することがわかった。

考慮して行わねばならないと考えられる。

付 記： 本報告は高分子学会北陸支部研究発表会(昭和 31 年 11 月, 高岡)において発表した。

文 献

- 1) 浮田, 内藤: 工化, **58**, 128, 717(1955)
- 2) 桜田, 温品: 高化, **11**, 472(1954)
- 3) 曾根: ポリビニルアルコール討論会, 昭和30年11月(大阪)
- 4) 田所: ポリビニルアルコール討論会, 昭和30年11月(大阪)

Treatment of Swelling Data of PVA Film in Water

By Ryūnosuke Naitō, Junji Ukida and Tsugio Kominami

It was found that degree of swelling and dissolved amounts of PVA film in water were correlated by the definite relation, which depended upon polymerization conditions and molecular weight of sample. Accordingly, when its structure is discussed by means of swelling measurements of PVA film, it is resonable to compare a limited value of degree of swelling as dissolved amount is zero.