熱処理すると、逆にその比重が減少するが、これらの皮膜は他に比して着色が大であり、化学構造の変化が比重に大きい影響を及ぼしていると考えられる。桜田、温品、曾根⁴⁾は 30°C の水による PVA 皮膜の膨潤において結晶領域は変化を受けず、溶解は非晶領域においてのみ起ることを示し、さらにこの場合結晶領域が網状構造の結節点のような作用をすると仮定して誘導した膨潤の理論式が事実と適合すること⁵⁾を明らかにした。先に述べたように混合物皮膜の結晶領域が PVA のみによってつくられているならば、PA 混合率の増加に伴って膨潤に対する“結節点的な作用”を有する結晶領域の割合が減少するから、それにつれて溶解度および膨潤度が増大するはずである。30°C の水に対する結果はこれに一致するが、しかし 80°C の水に対する結果はこれに反する。したがって混合物皮膜の溶解度および膨潤度は、上記のような結晶領域の作用のみでは説明できず、PVA と PA との橋かけ化が熱処理によって起るものと考えざるをえない。すなわち混合物では、このような橋かけ結合と前述の結晶領域の“結節点的な作用”とが溶解度および膨

潤度に影響を及ぼすものと考えられる。これに反して PVA 皮膜では結晶領域の作用のみであり、30°C の水に対してはその作用が大きいために、PVA 皮膜が混合物皮膜より小さい溶解度、膨潤度を示すが、80°C の水に対しては結晶領域の作用が減少して橋かけ結合の作用が主として現われるために、PVA 皮膜よりも混合物皮膜のほうが小さい溶解度、膨潤度を示すものであろう。混合物皮膜の橋かけ結合に関する定量的な検討は次報において述べることにする。

付 記： ご指導を賜った 桜田一郎先生に感謝します。
本研究の概要は 1958 年 4 月 4 日、日本化学会 第 11 年会で報告した。

文 献

- 1) 川上 博, 川嶋憲治: 高化 17, 273 (1960)
- 2) 曾根康夫, 平林 清, 桜田一郎: 高化, 10, 271 (1953)
- 3) 桜田一郎, 温品恭彦, 曾根康夫: 高化, 12, 506 (1955)
- 4) 桜田一郎, 温品恭彦, 曾根康夫: 高化, 12, 510 (1955)
- 5) 桜田一郎, 温品恭彦: 高化, 11, 472 (1954)

Studies on Preparation of Synthetic Fibre from Mixtures of Polyvinyl Alcohol and Polyacrylic Acid

II. Solubility and Swelling Property of Films from Mixtures of Polyvinyl Alcohol and Polyacrylic Acid in Water

By Hiroshi Kawakami and Kenji Kawashima

Films were prepared from aqueous solutions of mixtures of polyvinyl alcohol (PVA) and polyacrylic acid (PA), and subjected to heat treatment at 80, 120, 160, 200°C for 10 minutes to compare density, solubility, and swelling property with pure PVA or PA films. On the films which had been heat treated at the same temperatures below 160°C, the linear relationship was obtained between the reciprocal of the density and the PA content. PA films were perfectly soluble in water even at 30°C. Films from mixtures were less soluble and swellable in water at 80°C than PVA films which had been subjected to the same heat treatments, whereas in water at 30°C the former were more soluble and swellable than the latter. The less solubility and swellability of the former in water at 80°C seems to be attributed to the inter-molecular ester linkage between hydroxyl groups in PVA and carboxyl groups in PA.

第 3 報 ポリビニルアルコール-ポリアクリル酸混合物皮膜の熱処理による分子間エステル化

(1960 年 1 月 25 日受理)

川上 博・川嶋 憲治

要 旨 前報においてポリビニルアルコールとポリアクリル酸との混合物皮膜の比重および水に対する溶解度、膨潤度を測定した結果、熱処理によってポリビニルアルコールとポリアクリル酸との分子間結合ができるものと推定した。本報ではこのような分子間結合について明らかにするため、混合物皮膜を浸漬膨潤さ

せた水溶液の電導度滴定によりカルボキシル基を測定して次の結果を得た。(1) 滴定前の膨潤条件を変化させてもそのカルボキシル基量は変化しない。(2) 電導度滴定で求めたカルボキシル基量は銀塩の重量分析から求めたそれと一致する。(3) 混合物皮膜のカルボキシル基量は熱処理によって減少する。(4) 同一条件で熱処理された皮膜についてポリマーの混合率とカルボキシル基量とから算出した分子間結合数は、ポリマーの混合率によって異なる。以上の結果から混合物皮膜の溶解度、膨潤度に関する前報の実験事実を説明することが可能である。

1. 結 言

ポリビニルアルコール (PVA) とポリアクリル酸 (PA) との混合物皮膜を熱処理すると、PVA は PA との混合による影響をなんら受けずに結晶化し、かつ PA は全く結晶化せず、また PVA と PA との分子間結合ができると考えることによって、混合物皮膜の比重および溶解度、膨潤度に関する実験事実が説明できることを前報¹⁾において述べた。これらの混合物皮膜は分子間結合により網状構造を形成しているため溶剤に不溶であるが、その PA 分子が全く結晶化を起していないという上述の考えが正しいならば、皮膜を膨潤せしめた状態でカルボキシル基の測定を行なうことにより、PA の未反応カルボキシル基を定量的に求めることが可能であり、さらにそれより分子間結合数を知ることができるであろう。したがって本報告では混合物皮膜のカルボキシル基を定量して、熱処理条件およびポリマー混合率と分子間結合数との関係を明らかにしようとした。

2. 試 料

前報¹⁾と同一の PVA および PA を用い、ほぼ同一の方法で両者の混合物皮膜をつくり、約 30°C で減圧乾燥した後、所定の乾熱処理を行なった。製膜に用いた PVA および PA 水溶液の濃度(それぞれ蒸発乾固法および電導度滴定法により測定)と、両者の混合重量割合とから求めた試料皮膜のポリマー混合率を第1表に示す。

第1表 試料皮膜のポリマー混合率

試料 番号	混合率 (重量%)		混合率 (モル%)	
	PVA	PA	PVA	PA
I	69.4	30.6	78.8	21.2
II	48.3	51.7	60.4	39.6
III	20.4	79.6	29.5	70.5

3. 電導度滴定による皮膜のカルボキシル基の定量

3.1 電導度滴定法の検討

先に述べたように混合物皮膜が水に不溶のため、これを水に浸漬して所定の条件で膨潤させた後、HCl を加えて酸性とし、0.1N の NaOH を滴下しつつ電導度滴定を行なうと、第1図の滴定曲線 A, B, C, D を得る。試料を

含まない液について同様の滴定を行なった結果は図の A', B', C' 曲線に示すようである。したがって曲線の B, C に相当する NaOH の cc 数から常法²⁾によりカルボキシル基量が求まる。

第1図 混合物皮膜を浸漬した液の電導度滴定曲線 (HCl 過剰液に NaOH を滴下した場合)

次に上記の滴定後の液 (NaOH 過剰) に対して 0.1N の HCl を滴下しつつ電導度滴定を行ない、同様にしてカルボキシル基量を求めた。

次の第2表は膨潤条件を一定にして、上記の2方法で求めたカルボキシル基量を比較したものであるが、両者の一致は良好である。

第2表 電導度滴定法の比較
(皮膜の膨潤条件: 常温, 60分間)

試料 番号	熱処理条件		カルボキシル基量 (m・mol/g)	
	温度(°C)	時間(min)	NaOH で 滴定	HCl で滴定
I	105	120	3.87	3.86
	160	10	3.67	3.69
II	105	120	6.68	6.70
	160	10	6.40	6.41

なお上記の滴定において、NaOH の添加に伴い皮膜の膨潤度が増大し、また逆に HCl の添加に伴い脱膨潤を起すことを認めた。これに関しては後に検討する。

次に同一試料を種々の条件で膨潤させた後、上記前者の方法により電導度滴定を行なった結果を第3表に示す。混合物皮膜の水に対する膨潤度は膨潤温度により相違することを前報¹⁾で示したが、それにもかかわらずカ

ルボキシル基量の測定値は大体一定であることがわかる。

第3表 膨潤条件とカルボキシル基量との関係

(試料: II, 160°C で 10 分間熱処理
(滴定法: NaOH を滴下しつつ電導度滴定))

膨潤温度 (°C)	膨潤時間 (min)	カルボキシル基量 (m・mol/g)
常 温	30	6.42
	60	6.40
	1440	6.41
100	60	6.42
	180	6.40

以上の結果から、以下の測定は試料皮膜を常温の水に 60 分間浸漬した後、HCl を加えて NaOH で滴定する方法に従い行なった。

3.2 熱処理によるカルボキシル基量の変化

熱処理時間に伴うカルボキシル基量の変化を明らかにするため、試料番号 II の皮膜を 120 および 160°C で種々の時間熱処理してそのカルボキシル基量を測定した。結果を第4表に示す。カルボキシル基量は熱処理時間に伴って減少し、また熱処理温度の高いほうが減少が大きい。

第4表 熱処理によるカルボキシル基量の変化
(試料番号 II)

熱処理温度 120°C		熱処理温度 160°C	
時 間 (min)	カルボキシル基量 (m・mol/g)	時 間 (min)	カルボキシル基量 (m・mol/g)
0	6.98*	0	6.98*
2	6.90	1	6.85
5	6.85	2	6.63
20	6.64	5	6.47
60	6.54	10	6.40
120	6.49	20	6.36

* 熱処理前の皮膜について測定した値

本実験の試料 PVA のカルボキシル基含有率²⁾は 0.053 mol% (すなわち 0.012 m・mol/g) であり、混合物皮膜のカルボキシル基量に対してこれを無視してもさしつかえない。したがって混合物皮膜のポリマー混合率とカルボキシル基量とから以下の関係式を用いて分子間結合数が求まる。すなわち X 基本モルの PVA と Y 基本モルの PA との混合物(ただし $X+Y=100$ とする)において、前者の水酸基と後者のカルボキシル基との間に Z_c 個のエステル結合が形成された場合、このような結合形成後の試料 1 g あたりのカルボキシル基量を a (m・mol/

g) とすると、 a と X, Y , および Z_c との間には次の(1)式の関係が成立する。

$$(Y - Z_c) / (44.05X + 72.03Y - 18Z_c) = a \times 10^{-3} \quad (1)$$

また水酸基およびカルボキシル基の反応率(%) p_X および p_Y は(2)式および(3)式で与えられる。

$$p_X = 100Z_c / X \quad (2)$$

$$p_Y = 100Z_c / Y \quad (3)$$

第1表のポリマー混合率と第4表のカルボキシル基量とから上の関係式を用いてポリマー 100 基本モルに対する分子間結合の数および官能基の反応率を求め、熱処理時間とそれらとの関係を図示すれば第2図および第3図のようである。

第2図 熱処理時間と分子間結合数および官能基の反応率との関係 (熱処理温度 120°C)

第3図 熱処理時間と分子間結合数および官能基の反応率との関係 (熱処理温度 160°C)

図より熱処理時間に伴って分子間反応が進行するが、ある程度反応が進むと反応速度が急激に低下し、かつその傾向は熱処理温度の高いほうが著しいことがわかる。

3.3 各種混合率の皮膜のカルボキシル基量

ポリマーの混合率を異にする皮膜を 105°C で 120 分、および 160°C で 10 分熱処理したもの、および熱処理前の皮膜についてカルボキシル基量を測定し、それから分子間結合の数および官能基の反応率を計算した結果を第5表に示す。

第5表 混合率の異なる皮膜のカルボキシル基量の測定結果

熱処理条件	試料番号	ポリマー混合率 (mol %)		カルボキシル基量 a (m・mol/g)	分子間結合数 Z_c (対ポリマー 100 基本モル)	PVA の反応率 p_X (%)	PA の反応率 p_Y (%)
		PVA	PA				
熱処理前	I	78.8	21.2	4.09	0.8	1.0	3.8
	II	60.4	39.6	6.98	1.3	2.2	3.3
	III	29.5	70.5	10.91	1.1	3.7	1.6
105°C 120分	I	78.8	21.2	3.86	2.0	2.5	9.4
	II	60.4	39.6	6.69	3.1	5.1	7.9
	III	29.5	70.5	10.74	2.5	8.5	3.5
160°C 10分	I	78.8	21.2	3.68	3.0	3.8	14.2
	II	60.4	39.6	6.40	4.9	8.8	12.4
	III	29.5	70.5	10.48	4.5	15.3	6.4

同一条件で熱処理された皮膜の PA 混合率と分子間結合数との関係を図示すれば第4図のようである。

第4図 熱処理条件の異なる混合物皮膜の組成と分子間結合数との関係

表および図より明らかなように、同一条件で熱処理された皮膜の PVA または PA の各官能基の反応率は、それぞれ PVA または PA の混合率の増加に伴って減少するが、分子間結合数は PA 混合率 50モル% の近辺において極大値を示すようである。

4. 銀塩法による皮膜のカルボキシル基の定量

PA の重金属塩をつくって重量分析によりカルボキシル基を定量できることが間宮および香西⁴⁾により報告されている。それゆえ銀塩の重量分析により混合物皮膜のカルボキシル基量を測定した。

まず前報¹⁾の PA 単独皮膜(160°C, 10分熱処理したもの)に当量のアンモニア水を加えて得られるポリアクリル酸アンモン水溶液に対して、硝酸銀を添加放置し生成した銀塩の沈殿をろ別、水洗、乾燥した後、その一定量をとって灼熱後の銀を秤量した結果、銀塩中の銀量は 60.1% (理論値 60.29%) であり、銀塩法による定量の可能なことを確認した。

そこで混合物皮膜 (160°C, 10分熱処理したもの)につ

いて、同様にそのカルボキシル基より過剰のアンモニア水を加えて常温で2日放置後、HNO₃で過剰のアンモニアを中和し、硝酸銀を加えてさらに2日放置し、ろ別、水洗後、灼熱して銀量を測定した。結果は第6表に示したように、銀塩法で求めたカルボキシル基量と電導度滴定法で求めたそれとの一致は良好である。

第6表 銀塩法による皮膜のカルボキシル基の測定結果

(試料皮膜: 160°C, 10分熱処理)

試料番号	試料 1g に対する銀の重量	カルボキシル基量 (m・mol/g)	
		銀塩法	電導度滴定法
I	0.390	3.62	3.68
II	0.690	6.40	6.40
III	1.129	10.47	10.48

5. カルボキシル基の中和度と膨潤度との関係

橋かけ高分子酸ゲルにアルカリを添加して酸基を中和すると、高分子に結合した COO⁻ イオン相互の静電反発作用により、ゲルの膨潤度が著しく増大する現象に関しては Kuhn, Hargity⁵⁾, および Katchalsky, Lifson, Eisenberg⁶⁾ らによる詳細な検討がなされている。PVA と PA との混合物皮膜の電導度滴定において膨潤度が変化することは先に述べたが、中和度と膨潤度との関係を検討するため、カルボキシル基量が既知(第5表参照)の皮膜に NaOH を添加して各種の程度に中和したものの 30°C の水に対する膨潤度を前報¹⁾と同じ方法で測定した。結果を第7表および第5図に示す。

皮膜の水に対する膨潤度はカルボキシル基の中和度の増加に伴って増大し、中和度が 0.8~1.0 でほぼ一定となる。またポリマーの混合率が同一の試料では分子間結

合数の多いもののほうが中和による膨潤度の増加が小さい。

第7表 カルボキシル基の中和度と
皮膜の膨潤度との関係
(30°C, 72 時間水に浸漬)

試料番号	I	II	III
	160°C, 10分	105°C, 120分	160°C, 10分
PA 混合率 (モル%)	21.2	70.5	70.5
分子間結合数, Z_c	3.0	2.5	4.5
右記中和 度の皮膜 の膨潤度	0	2.0	1.3
	0.2	6.2	2.4
	0.4	7.7	3.2
	0.6	9.6	3.7
	0.8	10.1	3.7
	1.0	10.2	3.7

第5図 カルボキシル基の中和度と皮膜の
膨潤度との関係 (30°C)

6. 考 察

PVA と PA との混合物皮膜を水に浸漬して膨潤させた液について電導度滴定を行なった結果は、第3表のように滴定前の膨潤条件を変化させてもカルボキシル基の測定値は不変である。またカルボキシル基の中和度の変化による COO^- イオンの静電的反発力の増減に基き、アルカリ滴下電導度滴定法では滴下に伴って皮膜の膨潤度が増大し、酸滴下電導度滴定法では逆に膨潤度が減少するが、これら両法で求めたカルボキシル基量は第2表に示したようによく一致する。もし混合物皮膜中の PA が結晶化に関与しているならば、カルボキシル基量の値が皮膜の膨潤条件を変化させることによってなんらかの相違を示すはずである。したがって上記二つの事実は混合物皮膜中の PA が全く結晶化に関与しないとする前報¹⁾の推定を支持するものである。また高分子に結合した酸

基の膨潤状態における電導度滴定に関して吉崎⁷⁾ は、グリオキシル酸でアセタール化した PVA 繊維に NaOH を添加した場合、繊維の酸基が完全に中和されるまでは水溶液の電導度が上昇しないことを明らかにしている。それゆえ第1図のような電導度滴定曲線から先に述べたようにして混合物皮膜中の PA の未反応カルボキシル基が定量できるものと考えてよからう。またこのような方法で求めたカルボキシル基量の値は、第6表に示したように銀塩の重量分析から求めた値と一致する。

次に第2図および第3図の時間-反応率曲線につき考察する。われわれの反応条件では反応により生成した水は系外に除去されるから、逆反応の生起は考えにくい。また反応の進行によって官能基自体の反応性が顕著な低下を起す理由も見出しにくい。このような高分子混合固体の分子間反応では、反応によって網状構造を形成し、高分子鎖に属する各官能基の運動が制約を受けるために異種官能基どうしの反応が困難となることは想像できる。またより近距離の効果として、エステル結合が形成されると、その近傍に存在する未反応の官能基に対する立体障害が増大することも考えられる。分子間反応がある程度進行すると急激に反応速度が低下する事実は、これらに基因するものであろう。なお第3図では反応初期に反応速度がやや増大しているようであるが、常温の皮膜が温度的平衡に到達するのに若干の時間を必要とすることを考慮に入れるならば、これを真の増加とは断定しにくい。

最後に混合物皮膜の溶解性、膨潤性につき考察する。前報¹⁾において同一条件で熱処理された混合物皮膜の水に対する溶解度および膨潤度が、30°C の水に対しては PVA 単独皮膜のそれよりも大であって PA 混合率の増加に伴って増大するが、80°C の水に対しては PVA 単独皮膜のそれよりも小であって PA 混合率のある値で極小となることを明らかにし、このような水温による挙動の相違から、混合物皮膜の熱処理によって PVA と PA との分子間結合ができるものと推定した。これに対して、本報告の結果から分子間結合が確認され、それが熱処理によって増加すること、および同一条件で熱処理された試料では PA 混合率約 50モル% の付近で分子間結合数が極大値を示す(第4図参照)ことが明らかにされたわけである。混合物皮膜——すなわち PVA および PA がエステル結合で橋かけされるとともに、PVA の結晶領域がそれらを貫通する PVA 分子鎖で連結された網状構造の膨潤平衡は、溶媒による希釈化力とこれら結合点間高分子鎖の収縮力とのつりあいによって成立する。特に 30°C の水に対する膨潤においては、PVA の結晶領域はなんら変化を受けないから⁸⁾、膨潤に対する PVA 結晶領域の影響が大であるが、これに反して 80°C の水に対する膨潤においては、PVA の結晶領域が変化を受

けるために、それよりもエステル結合の膨潤に対する影響が大きく現われる。このようにして前報¹⁾の溶解性、膨潤性に関する結果が生じたものと説明される。

付 記： 種々指導を賜った桜田一郎先生に感謝します。

文 献

- 1) 川上 博, 川嶋憲治: 高化, 17, 316(1960)
- 2) たとえば 桜田一郎, 川嶋憲治: 高化, 8, 142(1951)

- 3) 桜田一郎, 吉崎 修: 高化, 14, 284(1957)
- 4) 間宮保三, 香西武夫: 合成繊維研究, 2, 225(1944)
- 5) W. Kuhn and B. Hargity: *Z. Elektrochem.*, 55, 490(1951)
- 6) A. Katchalsky, S. Lifson and H. Eisenberg: *J. Polymer Sci.*, 7, 571(1951)
- 7) 吉崎 修: 高化, 15, 740(1958)
- 8) 桜田一郎, 温品恭彦, 曾根康夫: 高化, 12, 510(1955)

Studies on the Preparation of Synthetic Fibre from Mixtures of Polyvinyl Alcohol and Polyacrylic Acid

III. Inter-molecular Esterification on Heat Treatment of Films from Mixtures of Polyvinyl Alcohol and Polyacrylic Acid

By Hiroshi Kawakami* and Kenji Kawashima*

The content of carboxyl groups in the mixtures of polyvinyl alcohol and polyacrylic acid was determined by conductometric titration. It decreased with heat treatment of films prepared from the mixtures. The amount of inter-molecular esterlinkage between hydroxyl groups in polyvinyl alcohol and carboxyl groups in polyacrylic acid was calculated from the proportions of two polymers and the carboxyl contents in the mixtures. It varied with the proportions of two polymers. From these results, the solubility and swelling property of films which had been reported in the previous paper were discussed.

* Sakoshi Factory, Dainippon Spinning Co. Ltd. (Sakoshi, Ako, Hyogo)