図2 B重油より生成した各種炭素質の定時計数法によるX線回折

ガイガーフレックス, Cu 管, Ni フィルター, 30 kV, 15 mA, 分散スリット 1°

○: 活性炭, ●: クラウン, ●: 残炭

構造の差異の有無をしらべた。その結果を表1, 図1および図2に示した。

表1をみると炭素の結晶の生長は $b, c > f > a > d, e$ の順となる。しかし、カーボンブラックや強い熱処理を加えてない炭素では層格子の大きさに広い分布があり、表1に示したような従来用い

られている結果は結晶子の大きさを過大に評価する傾向があることが指摘されている⁶⁾。そこでダイヤモンドの解析⁷⁾をおこなってみたが、その結果は表1よりも相互間の差は認めがたかった。

このように (002) (10) (11) などの回折帯を用いて区別することは余り有効ではなかった。しかし、表1に示したように、X線回折を 5° (2θ) 付近までおこなうと図1にみられるように気相析出以外の残留炭素あるいはクラウン等に存在し、スートにはみられない回折帯が $d \approx 7 \text{ \AA}$ (12° , 2θ 位) 付近に現われる。この部分の詳細を F.T. 法で代表例につきしらべると図2のようになる。このことから $7 \text{ \AA}$ バンドの有無はこれまでの結果では炭素質の生成過程の差、即ち気相析出型とそれ以外とを区別する特徴とみられ、形態的観察とあわせれば燃焼にともなう発生する炭素質の生成過程識別の手掛りとなることがわかった。

本研究の一部は名古屋大学工学部で行なった。意見と便宜を頂いた群馬大学工学部大谷杉郎教授と試料を頂いた昭和石油研究所若菜 章所長に厚く御礼申上げる。

6) 黒田, 理学電機ジャーナル 4, 2, 328 (1962).

7) R. Diamond, *Acta. Cryst.* 11, 129 (1958); *ibid.* 10, 359 (1957).

ポリビニルアルコールとその誘導体の示差熱分析†

(昭和 39 年 10 月 6 日 受理)

中村 儀郎・照井 英男*

1 緒 言

ポリビニルアルコール (PVA) およびその誘導体の熱挙動は種々の手段によって広く研究されているが、示差熱分析 (DTA) による研究は見当たらない。

著者らは、PVA に不純物として混在する硫酸、または水酸化ナトリウムのようなケン化剤、あるいは酢酸ナトリウムが、PVA の DTA 曲線におよぼす影響と PVA のケン化度またはホルマール化度の差異が DTA によってどの程度判別できるかについて検討を行なった。

2 実 験

混在する不純物またはケン化度の影響については 50 メッシュ以下の試料 100 mg, α -アルミナ 25 mg, ホルマール化度の影響については同様粒度の試料, α -アルミナ各 100 mg の混合物を別の α -アルミナの内部にサンドイッチ状につめて、既報¹⁾記載の装置によって $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で DTA 曲線を求めた。

加熱減量測定は同様粒度の試料, α -アルミナ各 150 mg の混合

物を $170 \text{ kg}/\text{cm}^3$ に加圧錠剤成型し、この錠剤を別の α -アルミナ 1 g の内部につめて昇温速度 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ で行なった。

3 結果と考察

3-1 硫酸または水酸化ナトリウムの混在の影響

5% 硫酸または 3% 水酸化ナトリウムで市販 PVA を再ケン化した場合、これらのケン化剤が混在する PVA の DTA 曲線と加熱減量 (TGA) 曲線を図1に示した。再ケン化 PVA のケン化度は 99.94%, $\bar{P}$ は 1400 である。

TGA 曲線から、ケン化剤が混在すればその量が多いほど PVA は熱分解しやすくなることがわかるが、この傾向は DTA 曲線においてとくに明瞭に認めることができる。したがって、PVA の DTA 曲線の傾向から硫酸または水酸化ナトリウムのようなケン化剤の混在を予知できるが、一方 PVA の正確な DTA 曲線の測定に当ってはこれらの試薬を完全に中和または抽出除去しなければならない。

3-2 酢酸ナトリウム三水塩の混在の影響

メタノール抽出精製した PVA (ケン化度: 88.0%, $\bar{P}$: 2400) に種々の量の三水塩を混合した試料の DTA 曲線を、三水塩のそれと比較して図2に示した。

図から塩の混在は PVA の DTA 曲線の傾向には影響しないが、塩の脱水に相当する先端温度 61°C の吸熱ピークの強度が塩の混在量に比例していることがわかる。

† 本報を「高分子の示差熱分析に関する研究(第3報)」とする。

* Yoshio NAKAMURA, Hideo TERUI 岩手大学工学部応用化学科: 盛岡市上田。

1) 中村, 岩手大工研報 15, 115 (1962).

図1 水酸化ナトリウムまたは硫酸の混在する PVA の DTA 曲線
1: 水酸化ナトリウム 0%, 2: 水酸化ナトリウム 0.04%, 3: 水酸化ナトリウム 0.40%,
4: 硫酸 0%, 5: 硫酸 0.08%, 6: 硫酸 1.60%

図2 酢酸ナトリウム・三水塩混在の影響
1: $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2: 3% $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + PVA

3.3 酢酸基含量の影響

図3に示した酢酸基含量の異なる PVA の DTA 曲線には約 120, 200~230, 320~360°C に吸熱ピークが存在するが、これらはそれぞれ吸着水の蒸発、溶融、熱分解に関連することが TGA 曲線からわかる。さらに酢酸基含量の減少にともない溶融、熱分解のピークが高温側に移動することが認められるが、これは PVA の溶融温度がケン化の進行につれて上昇し²⁾、残存酢酸基を有する PVA が純 PVA より熱分解しやすい³⁾ためである。

以上の傾向は部分ケン化法⁴⁾または酢酸化法⁵⁾によって作った試料、および $\bar{P}$ に無関係であるから、200~230, 320~360°C の吸熱ピークの先端温度から PVA の酢酸基含量すなわち完全ケン化に近い PVA であるか否かを定性的に判定することができる。

3.4 ホルマル化の影響

完全ケン化した PVA ($\bar{P}$: 1970) を硫酸、ホルマリンでホルマル化⁶⁾した試料の DTA 曲線を図4に示した。

ホルマル化度の低い試料 (12.3%) については原料 PVA に認められた約 220°C の溶融ピークは残存するが、約 360°C の加熱減量ピークの強度がやや減少し、この他に新しい加熱減量ピークが 250~300°C に出現する。しかし、ホルマル化の進行にともない、上記三ピークの強度は減少し、ホルマル化度の高

図3, 4 酢酸基含量およびホルマル化度の影響
1: ケン化度 88.00%, 2: ケン化度 99.98%, 3: 原料 PVA,
4: ホルマル化度 12.33%, 5: ホルマル化度 66.76%

い試料 (66.8%) には 250~400°C に加熱減量の幅広い発熱ピーク、150~250°C に溶融の新しい吸熱ピーク および原料 PVA にも認められた 445°C の加熱減量の吸熱ピークが明瞭に認められ、結局 PVA のホルマル化過程は原料 PVA に特有の約 220, 360°C の吸熱ピークの消失と 150~250, 445°C の吸熱ピークの明瞭な出現から特徴づけることができる。

(昭和 39 年 9 月 24 日, 日本化学会東北地方大会講演)

2) 板田, 高分子化学 12, 21 (1955).

3) 野間, 高分子化学 5, 8 (1948).

4) 松本, 高分子化学 8, 427 (1951).

5) 板田, 高分子化学 6, 419 (1949).

6) 板田, 高分子化学 8, 476 (1951).