図 15 スメチカ構造を含む試料Ⅲとこれを 47°C, 1 hr 熱処理した試料Ⅳの $\tan \delta$ の温度特性 (138 c/s)

試料Ⅳの $\tan \delta$ 温度特性を示す。

この場合には図 12 に示した試料Ⅲの 100°C 熱処理試料Ⅵの場合と対照的に 20°C ピークが原試料Ⅲのそれよりも、はるかに

高く現われ、スメチカ構造が融解し、無定形状態に移行することを示し、上述の考察をさらに支持する※2。また表 1 に掲げたように試料Ⅳの密度 0.8887 g/cm³ は試料Ⅲの 0.8901 g/cm³ よりも低い事実とも一致する。なお、試料Ⅳの 20°C ピークの強度は厳密には時間の関数として観察し、検討することが望ましい。熱処理温度が 100°C になれば、これら溶融物の再結晶化が、図 13 の 80°C 以上の領域に入って顕著に進行し、その結果単斜晶形の結晶相が増大し、20°C の非結晶ピークは図 12 の試料Ⅵのように低下し、50°C ピークはほとんど完全に消失する。

以上の結果からスメチカ構造に基づく粘弾性分散は 50°C 付近に現われ、その機構はスメチカ構造の融解に対応し、単斜晶形への転移は無定形状態への融解後再結晶化により行なわれると結論される。

※2 図 8, 9 に関して分散の強度を E'' と $\tan \delta$ とで表わす場合に、結晶分散では逆の強度関係が見られることを指摘したが、スメチカ構造による分散をここでは $\tan \delta$ で論じた。その理由は $\tan \delta$ 値は直接の測定量であって実験誤差が少なく、緩和機構の存在を鋭敏に分離し得る利点を持つからで、この場合は結晶吸収と異なりスメチカ構造のみによる E' の温度変化は少ないと考えられるが、非結晶吸収による寄与の大きいために、 E'' を用いたのでは強度関係が不明確になるからである。

ポリビニルアルコールの立体規則性と動的粘弾性

(昭和 40 年 1 月 18 日受理)

永井 明彦・高柳 素夫*

アタクチック (A-PVA)、シンジオタクチック (S-PVA)、アイソタクチック (I-PVA) ポリビニルアルコールの動的粘弾性を -150°C より 230°C に至る温度範囲で測定した。A-PVA と S-PVA とは類似の粘弾性分散特性を示し、138 c/s では 80°C 付近に非結晶領域の分子鎖のミクロブラウン運動に起因する主分散 (α_s)、30°C 付近に分子鎖のねじれ運動に起因する副分散 (β_s) が存在する。さらに α_s 吸収温度以上には二つの結晶領域に基づく吸収が観測され、高温側に現われる結晶吸収 (α_c) は、結晶性の良好な S-PVA においてとくに明りように 200°C 付近に観測された。 $\tan \delta$ 温度特性に現われる低温側結晶吸収 (β_c) の極大は A-PVA では 130°C に、S-PVA では 145°C に現われ、この温度位置の相違は立体規則性によるものと考えた。A-PVA について β_c 吸収の $\tan \delta$ 温度特性のピークの周波数依存性を 110, 11, 3.5 c/s で測定した結果、 β_c に関する見掛けの活性化エネルギーは 45~50 kcal/mol となり、 α_s 吸収の約 150 kcal/mol よりはるかに小さく、 β_s 吸収の 20~30 kcal/mol に対応することから、 β_c 吸収の機構は結晶領域内分子鎖の局所的運動によるものと考えた。部分アセチル化、部分ホルマル化することにより、 α_c 吸収は減少し、逆に β_c 吸収は増大するとともに低温側に移行する傾向を示すことから、これら結晶吸収が結晶領域の状態に著しく影響されることを見出した。I-PVA の粘弾性温度特性には α_s 吸収、 β_s 吸収が観測されるのみで、結晶吸収は結晶性が低いために抑制されて識別されなくなる。

1 緒 言

結晶性高分子の力学的性質に関する研究は多くの研究者によりポリエチレン等について詳細に研究されており、動的粘弾性についてもその温度特性に観測される分散あるいは吸収の分子機構、粘弾性挙動と微細構造との関係はくりかえし議論されている。ポリビニルアルコールの動的粘弾性も一応報告されているが¹⁾、立体規則性の影響まで考慮した報告はない。ポリメタクリル酸メ

チル²⁾ やポリプロピレンでは立体規則性の相違が高分子物性によぼす影響についても検討されている。ポリビニルアルコールにおいても同様に、シンジオタクチック、アイソタクチックポリビニルアルコールが合成されるようになり³⁾、立体規則性の力学的性質に及ぼす影響を見ることが可能になった。

本報告では市販アタクチックポリビニルアルコールとポリビニルアルコールの立体規則性に関する総合研究委員会配布のシンジ

* Akihiko NAGAI, Motowo TAKAYANAGI 九州大学工学部：福岡市箱崎。

1) 野原, 高分子化学 15, 105 (1958)。

2) 石田, 高柳, 他, 第 12 回高分子討論会 1963 年 11 月, 講演要旨集, p. 243.

3) 藤井, 浮田, 松本, 第 3 回ポリビニルアルコール討論会 (1963 年 10 月)。

アタクチックポリビニルアルコールとアイソタクチックポリビニルアルコールの皮膜について動的粘弾性の温度分散の測定を行なう。分散の所在と緩和の機構について考察し、立体規則性の影響を検討する。

2 実 験

2.1 試 料

アタクチックポリビニルアルコール(A-PVA)^{※1}は倉レ提供の重合度 1706 の粉末を使用し、その水溶液より溶媒蒸発法でフィルムに成形する。これを 90°C, 120°C, 150°C, 180°C および 210°C で熱処理を行ない、結晶性の変化したものを測定用試料とする。シンジオタクチックポリビニルアルコール(S-PVA)は三フッ化酢酸ビニルより合成されたものであり、アイソタクチックポリビニルアルコール(I-PVA)はポリビニルベンジルエーテルの立体規則性重合ならびにその脱ベンジル化を経て得られたものである^{※2}。S-PVA と I-PVA とはポリビニルアルコールの立体規則性に関する総合研究委員会より配布されたフィルムを用い、A-PVA と同様な温度で熱処理を行なって測定用試料としたが、S-PVA では 207°C で熱処理を行なった後、ドライアイスアルコール中に急冷したものとおよそ 20°C/hr の冷却速度で徐冷したものを測定試料とした。これらの試料の密度を四塩化炭素、キシレン混合溶媒系で浮沈法により求め、結晶部分の比重に 1.34 g/cm³、非晶部分のそれとして 1.27 g/cm³ を採用して⁴⁾ A-PVA と S-PVA の結晶化度を算出した。これら各種試料の調製条件をまとめて表 1 に示す。

表 1 試料の調製条件

試 料	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (hr)	密 度 (g/cm ³)	結晶化度 (%)
1 A-PVA (イ)	90	9	1.296	38
2 A-PVA (ロ)	120	6	1.299	42
3 A-PVA (ハ)	150	1	1.301	46
4 A-PVA (ニ)	180	0.25	1.306	53
5 A-PVA (ホ)	210	5min	1.308	56
6 S-PVA (イ)	90	9	1.290*	30
7 S-PVA (ロ)	120	6	1.302*	46
8 S-PVA (ハ)	150	1	1.305*	52
9 S-PVA (ニ)	207 (急冷)	7min	1.312	62
10 S-PVA (ホ)	207 (徐冷)	7min	1.316	66
11 I-PVA (イ)	90	9	1.305*	
12 I-PVA (ロ)	150	1		
13 I-PVA (ハ)	180	0.25		
14 I-PVA (ニ)	210	5min		

* 密度の測定温度は 30°C である。* のついていないものは 25°C で測定した。

2.2 部分アセチル化と部分ホルマール化試料

部分アセチル化物は平林らの方法⁵⁾を用い、前記 A-PVA より酢酸 (3.5 mol/PVA 1 mol)-水 (45 mol/PVA 1 mol) 系で塩酸 (1.3 mol/PVA 1 mol) を触媒として 70°C で 50 時間反応させて得たもので、アセチル化度は 2% 内外である。測定試料は 205°C で 7 分熱処理を行なったもので、その X 線写真は 210°C 熱処理 A-PVA 試料と同様ではあるが少し diffuse した回折図であった。

※1 固体動的粘弾性の挙動からみれば倉レ提供の市販 PVA は委員会配布の A-PVA と本質的相違がみられなかったもので、ここでは A-PVA と同等に取り扱うことにする。

※2 ここではこれらの試料の立体規則性の分子構造的評価は総合研究班の他の分担者による報告を待つことにする。

4) 田所, 高分子化学 16, 418 (1959).

5) 平林, “ポバール” 高分子化学刊行会 (1952) p. 73.

化学構造変化を無視して密度 (1.306 g/cm³) より結晶化度を求めると 53% となる。

部分ホルマール化物は A-PVA よりホルマリン (7 g/PVA 1 mol)-水 (65 mol/PVA 1 mol) 系で硫酸 (0.2 mol/PVA 1 mol) を触媒として 35°C で 50 時間反応させて得たものでホルマール化度はおよそ 5% 内外である。測定試料は 205°C で 7 分熱処理を行なったもので X 線写真は A-PVA に比していくぶん diffuse なものであった。アセチル化物と同様密度 (1.306 g/cm³) より求めた結晶化度は 53% であった。この 3 種の試料の調製条件, X 線写真, 密度より判断して, 部分アセチル化物, 部分ホルマール化物の結晶性および結晶完全度は A-PVA のそれらより劣っていると考えられる。

2.3 動的粘弾性の測定

種々の測定試料の動的粘弾性の温度特性の測定には直読式動的粘弾性測定器 Vibron DDV-I 型を使用し, 138 c/s の一定周波数で -150°C より 230°C に至る温度範囲で昇温速度 1°C/min で測定した。試料の大きさは厚さ約 0.15 mm, 幅約 1 mm, 長さ 4~5 cm のものを使用した。A-PVA の 210°C 熱処理試料については Vibron DDV-II 型を用い, 110 c/s, 11 c/s, 3.5 c/s の三周波数で温度特性を測定した。PVA は親水性高分子であるので試料の吸湿には十分注意し, 加熱真空乾燥 (50°C) を十分行なった後に乾燥空气中で測定した。なお動的粘弾性は動的弾性率 E' , 損失弾性率 E'' と $\tan \delta$ とで表わす。

3 結果および考察

3.1 A-PVA と S-PVA の粘弾性分散挙動

図 1 に種々の条件で調製した A-PVA 試料の $\tan \delta$ 温度特性を示す。図 2 は同様に E', E'' 温度特性を示す。図 1 の 210°C で熱処理した結晶化度 56% の試料でとくに明らかなように, 低温側より 30°C を中心とする $\tan \delta$ の肩, 80°C 付近の鋭い $\tan \delta$ のピーク, さらに 130°C 付近のピークおよび 200°C 以上に吸収が観察される。80°C 付近の鋭いピークは図 2 の E'' 曲線の 80°C 付近の明瞭な吸収に対応するが, この温度域で弾性率が凍結弾性率より急速に減少していること, PVA の二次転移点 (T_g) は 85°C 付近に存在するとされていること⁶⁾ より判断して非結晶領域分子鎖セグメントのミクロブラウン運動の生起に基づく α_c 吸収である。30°C 付近の $\tan \delta$ の肩は α_c 吸収以下の温度位置にあること, PVA には柔軟な側鎖が存在しないこと, 結晶化度の増加とともにその強度を減少することより見ても通常他の結晶性高分子で β_c 吸収と著者ら⁷⁾ が呼んでいる凍結非結晶領域ならびに結晶領域の欠陥部分⁸⁾ における分子鎖の局所的ねじれ運動に起因する吸収とみるのが妥当である。 β_c 吸収はポリエチレンでは -120°C 付近 (10² c/s), ポリ塩化ビニルでは -40°C (10² c/s) 付近に存在するのに対し, PVA では 30°C 付近の高温に存在するのは分子鎖間に密に生じている分子間水素結合の影響と考えられる。図 1 に示すように水分を 30% 含ませた試料では -90°C 付近に一つのピークが観察されるが, これは分子間水素結合を切断して水分子と水和した分子鎖の局所的運動 (例えば分子軸のまわりのねじ

6) 高分子物質データ集, 高分子 11, p. 145 (1963).

7) M. Takayanagi, Mem. Fac. Eng. Kyushu University 23, 41 (1963).

8) M. Takayanagi, M. Yoshino, S. Minami, J. Polymer Sci. 61, S7 (1962).

図1 熱処理温度の異なる A-PVA 試料に対する $\tan \delta$ 温度特性 (138 c/s)

結晶化度 38, 42, 46, 53, 56% はおのおの熱処理温度 90, 120, 150, 180, 210°C に対応する

図2 熱処理温度の異なる A-PVA 試料に対する E' , E'' の温度特性 (138 c/s)

結晶化度 38, 46, 56% はおのおの熱処理温度 90, 150, 210°C に対応する

図3 熱処理温度の異なる S-PVA の $\tan \delta$ 温度特性 (138 c/s)

結晶化度 30, 46, 52, 62, 66% はおのおの熱処理温度 90, 120, 150, 207(急冷), 207(徐冷)°C に対応する

運動)によるものとして分類した。
次に 210°C 熱処理試料では 130°C 付近および 200°C 以上に認められるピークは温度位置が α_s 吸収より高温にあることからみて両者とも結晶領域に基づくものと推論した。後者の吸収は熱処理温度の高い程、つまり結晶の完全度の向上する程高温側に移行して、210°C 熱処理試料の場合には 200°C 以上に出てきたことから見ても結晶吸収であることが推論される。この高温側結晶吸収を以後 α_s 吸収と呼ぶことにする。 α_s 吸収が 200°C 付近の高温に移行した際に、130°C 付近に明瞭に分離されてくる $\tan \delta$ のピークも低温側の結晶吸収 (β_s 吸収) と考えたが、これら二つの結晶吸収については 3・3 項で若干述べる。

図 3 には S-PVA の $\tan \delta$ 温度特性を、図 4 には E' , E'' の温度特性を示す。この結果は A-PVA と類似している。図 4 の E'' 曲線において 70~85°C 付近に A-PVA と同様に α_s 吸収が認められるが、結晶化度が 30%, 52%, 66% と大きくなる程吸収極大温度は大きく高温側にずれ、さらに吸収極大の E'' 値も低下するのが明瞭に認められ、この吸収が非晶域の主分散 (α_a) であることを支持する。30°C 付近にも β_s 吸収を反映する $\tan \delta$ の肩が図 3 において観察される。

S-PVA の場合にも結晶領域に起因すると考えられる吸収は A-PVA と同様二つ存在する。A-PVA の高温側結晶吸収 (α_s) は S-PVA では結晶化度を 66% に高めると図 4 の E'' 曲線の 210°C 付近に明らかに吸収として観測され、また低温側の結晶吸収も E'' 曲線の 130°C 付近に明らかに吸収として分離されてくる。

3・2 I-PVA の粘弾性分散挙動

I-PVA の $\tan \delta$ 温度特性を図 5 に、 E' , E'' 温度特性を図 6 に示す。 E' , E'' 温度特性に注目すると、60~120°C に熱処理温度とともに高温側に大きく移行する吸収が認められる。この吸収は I-PVA の結晶性が悪いこと、およびこの吸収域で E' が凍結弾性率より急激に低下していることから非結晶領域分子鎖セグメントのミクロブラウン運動に起因する α_a 吸収に対応する。動的弾性率 E' の温度変化を見ると最初の急激な低下に続き、さらに広い範囲にわたって拡がっており、 α_s 吸収のすそ野の部分が broad なことも含めて、非結晶領域分子セグメント環境のミクロ不均一性を反映しているものと考えられる。もちろん A-PVA, S-PVA に見られた α_s より高温側の結晶吸収に対応するものは、I-PVA の場合にも当然程度の差はあれ存在しているはずであるが、結晶領域の存在量が減るとともに非結晶領域との力学的結合の関係から、後者の影響に隠れて α_s のすそ野の中に潜在すると見るべきである。この種の関係は分岐ポリエチレンの場合に結晶吸収がほとんど同様に α_s のすそ野としてのみ存在し、溶液から結晶させることに

図 4 熱処理温度の異なる S-PVA の E' , E'' 温度特性 (138 c/s)

結晶化度 30, 52, 66% は各々熱処理温度 90, 150, 207(徐冷)°C に対応する

よって、はじめて結晶分散が識別できる程度に発達するのと同じである⁷⁾。

210°C で熱処理した試料は著しく、濃褐色を呈していて架橋や化学構造変化を伴った熱分解が生じていると推定される。この試料の溶解性を調べると、未熱処理試料は沸騰水に 20 分内外で溶解したのに対し、210°C 熱処理試料では 15 時間経過後も原形を保ち重量減少も 5% 弱にすぎなかった。つまり溶解性も分子間架橋あるいは分子鎖を剛直にする化学構造変化が生じていることを示唆している。図 6 の E' 曲線で 180°C 以上に認められる弾性率の上昇は分子間架橋で説明され、また α_s 吸収が 120°C の高

図 5 熱処理温度の異なる I-PVA に対する $\tan \delta$ 温度特性 (138 c/s)

図6 熱処理温度の異なる I-PVA の E' , E'' 温度特性 (138 c/s)

温に移行したことは分解反応により分子鎖が剛直^{※3}になったためであるとすれば理解される。ポリビニルホルマールではその二次転移点が PVA の場合よりはるかに高い 110°C 付近に存在するとされているのは分子鎖の剛直化によって T_g が大きく影響される例である。

次に A-PVA, S-PVA と同様に存在する β_a 吸収についてであるが、210°C 熱処理試料では α_a 吸収が高温に移行したために、他の試料で常温付近に判然とせず存在していた β_a 吸収が明瞭に分離されてき、PVA における β_a 吸収の存在が確認された。

3.3 ポリビニルアルコールの結晶吸収

先に 3.1 項で述べたようにポリビニルアルコールには結晶領域に基づくと考えられる吸収が2個、すなわち A-PVA においては $\tan \delta$ 温度特性の 180°C 以上の高温側 α_c 吸収と 130°C を中心とする $\tan \delta$ のピークとして観測される低温側吸収 (β_c) とである。図7には 207°C で熱処理後徐冷した結晶化度 66% の S-PVA, 210°C で熱処理した結晶化度 56% の A-PVA ならびに

図7 S-PVA, A-PVA および I-PVA の E' , E'' 温度特性の比較 (138 c/s)

S-PVA は 207(徐冷)°C, A-PVA は 210°C, I-PVA は 150°C でのおおの熱処理を行なったものである

150°C で熱処理を行なった I-PVA (この試料は I-PVA の代表的粘弾性特性を示すと考えられる) の E' , E'' 温度特性を示す。結晶性の最も悪い I-PVA では結晶吸収と考えた両吸収ともわずかに α_a のすそ野の高温側に縮退して分離されず、A-PVA, S-PVA となるに従って、この順に二つの結晶吸収は高温側に系統的に移動しかつその強度を増す。すなわち、A-PVA と S-PVA とはいくぶん類似の粘弾性特性を示しているが、高温側の結晶吸収は A-PVA では 190°C 付近に E'' の肩として観測されるにすぎないのに対し、さらに結晶性の良好な S-PVA では 210°C 付近を中心としてその吸収強度を増大して明瞭に存在する。

次に α_c 吸収の機構について若干検討する。角戸ら⁹⁾は A-PVA について X 線小角散乱より求められる長周期が 160°C を境として急増することを報告しているが、PVA では球晶ラメラの存在は確められてはいないが、希薄溶液からの単結晶の生成は別に報告¹⁰⁾されており、塊状結晶化物に不完全にしるラメラの存在

を仮定することは全く許されないわけではない。そのような場合角戸らの指摘した長周期の増大という事実は 160°C 以上で結晶内分子鎖の分子軸方向への運動が生じていることを示唆する。つまり高温側結晶吸収 (α_c 吸収) の機構は結晶領域内分子鎖の分子軸方向への運動と関連していると推論するのである。

次に低温側の結晶吸収 (β_c) について述べる。図7において A-PVA では E'' 曲線の 120°C 付近を中心として肩が存在するのにに対し、S-PVA では 130°C を中心として明らかな吸収が存在する。I-PVA においても α_c 分散の鋭いことを考慮すると 90°C 付近に対応する分散が推定されないわけではない。 $\tan \delta$ 特性では A-PVA の場合図1に示したように 130°C にピークが存在するが S-PVA では 145°C 付近に $\tan \delta$ のピークが観察される。 E'' から $\tan \delta$ から β_c 吸収はシンジオタクチックの場合に 10~20°C 高温側に存在することになり、立体規則性の影響が現われたものと見なされる。図8はこの吸収の $\tan \delta$ 温度特性を A-PVA の場合について測定したものである。この周波数依存性より分散の transition map を作ったのが図9で、 $\Delta H^* = -Rd \ln f/d \ln (1/T)$ より評価した見掛けの活性化エネルギーは約 45~50 kcal/mol であった。図9には α_a 吸収と β_a 吸収の transition map もあわせて載せてあり、その見掛けの活性化エネルギーは

※3 I-PVA の場合にはとくにその立体構造の故に、他の A-PVA, S-PVA の場合よりも何らかの分子を剛直にする副反応が起こり易いのではないかと思われる。A-PVA と S-PVA においてはこのような顕著な α_a の高温側への移行は認められない。

9) 角戸, 笠井, “ポリビニルアルコール” (桜田編) 高分子学会 (1955) p. 223.

10) K. Tsuboi, J. Mochizuki, J. Polymer Sci. B 1, 535 (1963).

図8 A-PVA 210°C 熱処理試料の低温側結晶吸収 (β_c) についての 110, 11, 3.5 c/s における $\tan \delta$ 温度特性

図9 A-PVA 210°C 熱処理試料の β_a , α_a , β_c 吸収に対する transition map

おのおのおよ 150 kcal/mol と 20~30 kcal/mol とであった。低温側結晶吸収 (β_c) の活性化エネルギーは非結晶領域分子鎖セグメントのかなり大きな運動を反映している α_a 吸収の活性化エネルギーよりもはるかに小さく、むしろ分子鎖の小さな動きを反映すると考えられる β_a 吸収の活性化エネルギーと対応する値であり、これらの点を考慮すると β_c 結晶吸収は結晶格子の熱膨張の結果、分子間力の影響が低下すると共に、結晶内で β_a 吸収に相当する分子鎖のかなり小さな動きが出現したのではないかと推定した。事実 PVA については 120°C 付近に結晶領域の物理的性質の異常性が多い研究者によって報告されている。長井¹¹⁾は赤外吸収スペクトルに現われる結晶性バンドと非晶性バンドとの比が 120°C で急激に変化することを見出し、この温度に達すると結晶内分子鎖のねじれ振動が活発になるとした。白樫¹²⁾は X 線回折より結晶の熱膨張を測定し、120°C 付近で結晶格子が膨張しはじめることを認め、分子軸に対して垂直成分を持つ局所的分子運動によって引き起こされる非常に穏やかな結晶相の二次転移点としている。矢野

ら¹³⁾ は比容-温度関係より体膨張係数の不連続な増加点を 130°C 付近に認めている。要するに、この温度域に到達すると、結晶格子の膨張の結果、側面方向の分子間力が弱まり、結晶内の分子鎖は回転運動の振幅を増し、この状態に外力がかかると摩擦粘性による熱の発生、すなわち、力学エネルギーの吸収が起こる。この場合回復弾性は主鎖のねじれ剛性による。この機構は凍結した非晶分子鎖の低温における β_a 吸収の機構と本質的に一致する。

図 10 には 210°C 熱処理 A-PVA, 205°C 熱処理部分アセチル化物, 205°C 熱処理部分ホルマル化 PVA の $\tan \delta$ 温度特性を示す。この図で注目すべきことは 130°C 付近の $\tan \delta$ のピークが部分アセチル化物, 部分ホルマル化で非常に鋭くなっていることで、 α_a 吸収はこの吸収の肩として認められるに過ぎなくなる。図 11 には同じ 3 種の試料の E' , E'' 温度特性を示す。先に 2・2 項で述べたように著者らの使用した部分アセチル化物, 部分ホルマル化物では X 線回折の結果も参照して結晶性は PVA に比していくぶん劣った状態にある。この関係に対応して、これら部分置換 PVA 試料の高温側結晶吸収 α_c は PVA 単独のものに比べてその強度を減じている。ところで興味あることは、一般にポリエチレン, アイソマクチックポリプロピレンでは結晶性が低下し、結晶吸収が減ずるとともに、逆に α_a 吸収が増大することは常に観察されるところである⁷⁾ にもかかわらず、PVA ではこの傾向と一致していない。すなわち、部分アセチル化物と部分ホルマル化物とともに α_a 吸収はほとんど変化せずにその代りに前項で述べた α_c 吸収より高温側に続く β_c 吸収が増大しているという結果になっている。置換基は当然結晶格子の規則性を乱して、非結晶域を増すはずであるが、それに代って β_c 吸収を増したということは、 β_c 吸収の機構について推論

図 10 A-PVA およびその部分アセチル化物, 部分ホルマル化物の $\tan \delta$ 温度特性 (138 c/s)

A-PVA は 210°C, 部分アセチル化物は 205°C で熱処理を行なったものである

11) 長井, “ポリビニルアルコール” (桜田編) 高分子学会 (1955) p. 245.

12) 白樫, 石川, 宮坂, 高分子化学 21, 588 (1964).

13) 矢野, 物性論研究 94, 176 (1956).

した分子軸のまわりのねじれ運動がおりやすくなるとともに、必ずしも非結晶域は増さなかったことになる。この結果を合理的に説明するためには、PVA 単独の場合の結晶相は明らかに減少したとしても、 β_c の動きが増大するような特別な結晶相、例えばアイソタクチックポリプロピレンにおけるような不完全な結晶状態が発達するということも考えられる。ポリプロピレンでは α_a 吸収(約 0°C)の高温側 50°C にスメチカ相に基づく吸収が現われる¹⁴⁾。このことは一見不合理にも思われるが、PVA 分子は高度に水素結合生成の傾向が強いため、もしそのOH基のある割合が統計的に均一に置換されているとすると、PVA 分子の運動性はちょうどセルロースの部分エーテル化が置換物を水溶性とするように、PVA 分子間力を有効にゆるめてスメチカ晶のようなものをかえて形成し易くなると考えられよう。

以上の考察に基づいて著者らは PVA 単独の場合の 130°C 吸収をスメチカ相によるものではないかとの実験的検討を行なった。スメチカ相の特性としてはポリプロピレンの場合にいったんスメチカ相の融点に対応する温度(50°C)以上に加熱することにより、熔融再結晶化過程が分散曲線に観測され、またディラトメトリーによって 30°C から 50°C にわずかではあるが融解過程とその完了が測定される¹⁴⁾。

そこで対応する測定を 130°C 分散の明瞭な試料について実施したのであるが、とくに対応する温度域で融解過程は認められなかった。ただ伊東ら¹⁵⁾のディラトメーターの測定には融解過程とみなされるものが現われるが、少なくとも著者らの試料については存在しないといってよい。またこの分散ピークより高温側にある 180°C において40時間にわたり熱処理したけれども、 130°C 吸収は別に消失する傾向は認められなかった。これらの結果はすべてポリプロピレンのスメチカ晶を否定する結果である。現在のところX線回折図形からもスメチカ晶の存在を検出するに至っていない。しかしなお水素結合の存在が本質的にポリプロピレンの場

14) 南, 田上, 高柳, 工化 68, 830 (1965).

15) 伊東, 根岸, 工化 59, 834 (1956).

図 11 A-PVA およびその部分アセチル化物, 部分ホルマル化物の E' , E'' 温度特性 (138 c/s)

A-PVA は 210°C , 部分アセチル化物は 205°C , 部分ホルマル化物は 205°C で熱処理を行なったものである

合とスメチカ晶の性格を変えていることも考えられ今後の検討を必要とする。6-ナイロンのスメチカ晶は急冷あるいは高速度紡糸の場合に現われるがX線的にはいわゆる γ -form と区別し難く、赤外吸収からも検出されていないにもかかわらず、その存在が認められている例もある¹⁶⁾。

(第3回ポリビニルアルコール討論会 (1963年10月5日) 一部発表)

本研究は桜田一郎教授を代表者とする立体規則ポリビニルアルコールに関する総合研究の一部として行なったものであり、文部省当局に感謝の意を表するとともに、とくに試料を提供していただいた合成担当の諸氏に深謝します。

16) 太田, 吉崎, 長井, 高分子化学 20, 225 (1963).