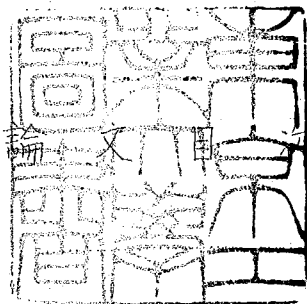


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	グラフト高分子の構造と物性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	宮坂啓象
Author(English)	
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第113号, 授与年月日:1964年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第113号, Conferred date:1964/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

グラフト高分子の構造 と物性に関する研究

宮 坂 啓 象



第1章	序論	1
第2章	PVA-PVCグラフト高分子の構造と物性	3
2.1	緒論	3
2.2	PVA成分のX線回折強度曲線の分離	4
2.3	グラフト率の異なる試料におけるPVA成分の結晶性	13
2.3.1	試料および実験法	13
2.3.2	結果および考察	14
2.4	熱処理とPVA成分の結晶性	17
2.4.1	試料および実験法	17
2.4.2	結果および考察	18
2.5	転移	19
2.5.1	実験法	20
2.5.2	結果および考察	20
2.6	動力学特性	29
2.6.1	試料および実験法	29
2.6.2	結果および考察	30
a	動力学特性の温度依存性	30
b	動力学特性の相対湿度依存性	33
2.7	総括	34
第3章	PVA結晶の熱的挙動	36
3.1	緒論	36

3.2	試料および実験法	36
3.2.1	試料	37
3.2.2	加熱法	38
3.2.3	X線回折	38
3.3	結果および考察	42
3.3.1	結晶の熱膨脹	42
3.3.2	結晶の転移と結晶の弾性率	49
3.3.3	結晶の転移と試料の物性の 相関	52
a	動力学特性	52
b	伸張破断強度	54
3.3.4	結晶の転移と力学的作用	55
a	結晶の残留歪	56
b	張力	56
3.4	総括	58
第4章	グラフト高分子の膨潤	61
4.1	緒論	61
4.2	架橋グラフト高分子の膨潤理論	61
4.3	結晶性グラフト高分子の膨潤	68
4.3.1	理論	68
4.3.2	応用	72
4.4	総括	75
第5章	セルロース-PMMAグラフト重 合の固体構造的検討	76
5.1	緒論	76
5.2	セルロースの凝集状態のグラフト 重合におよぼす影響	76

5.2.1	グラフト率およびグラフト重合速度	76
a	試料および実験法	77
b	結果および考察	78
5.2.2	グラフトPMMMAの分子量	81
5.3	グラフト重合中のセルロースの応力緩和挙動	83
5.4	グラフト重合によるセルロースの微細構造の変化	90
5.4.1	X線結晶化度	90
5.4.2	結晶の面配向	92
5.4.3	重水素置換度	96
5.4.4	配向度	101
5.5	総括	103

第6章	セルロース-PMMAグラフト重合物の力学的特性	106
6.1	緒論	106
6.2	試料および実験法	106
6.3	結果および考察	108
6.3.1	常温における動力学特性	108
6.3.2	動力学特性の温度依存性	111
6.3.3	動力学特性の相对湿度依存性	117
6.4	総括	118

第7章	結 論	120
-----	-----	-----

第1章 序 論

近年に至り多くの合成高分子が実用化されているが各々その利点と欠点を持ちしかも使用目的が多様化したために要求される特性が複雑化してきた。このために高分子の特性を向上又は変化させる手段が重要な研究対象となっている。

この種の研究は大別すると①共重合などにより直接分子構造を変化させる方法 ②Natta以後の立体規則性重合にみられる分子の固体構造特性を変化させる方法 ③架橋処理などのいわゆる後処理になる。

その各々は特徴と有用性を持つが本研究においてはグラフト重合をとり上げ固体構造物性の見地から検討を行う。これは本質的には上の分類の①に属するものである。

グラフト高分子とは幹高分子に対して異種の鎖状高分子が化学結合によって枝分れしているものの総稱である。多成分系高分子であるという点ではいわゆる共重合高分子と同一であるが、各成分高分子が同一の鎖上の構成単位になるのではなく一方の成分が枝分れして充分長い鎖を孤立に形成しているという点で著しく異なる。

グラフト重合は触媒として放射線、化学的物質などを用いて行なわれるが、その各々について重合の動力学、機構、生成物の構造・物性などが研究されている。

本研究の主要な目的の一つはグラフト高分子の

分子構造上の特殊性がその固体構造、物性にどのように反映されるかという問題の解明にある。このような観点からは真の意味のグラフト高分子といわゆるグラフト重合物とは明確に区別されねばならない。前者は上の定義に従うグラフト高分子固体であり、後者は一般に高分子固体に対してグラフト重合を行なう際に得られるホモ高分子とグラフト高分子の混合したヘテロジェニアスな固体を意味する。したがって後者は上の分類に従えば当然③の後処理の範ちゅうに入るべきものである。

この両者の研究の対象としての意義は自ら分かれる。すなわち前者においては基本的な問題である多成分系高分子の凝集様式や物性について知見を加えるであろうし、後者は実用上と関連して解明されねばならない問題を含んでいる。(注)

このような点を考慮し本研究においてはこの両者を明確に区別した上で各々について固体構造、物性の検討を行なう。

(注) このグラフト重合は後処理として行なわれる場合が非常に多い。

第2章 PVA-PVC グラフト高分子の構造と物性

2.1 緒 論

第1章において述べたようにグラフト高分子固体とグラフト重合固体とは厳密に区別されるべきでない。すなわち後者はその方法^(注)のいかんを問わずグラフト重合に関与しない多量のホモ高分子が共存し厳密な意味でのグラフト高分子固体は得られない。

一方この heterogeneity のほかに固体構造的な立場からみると第5章に明らかにされるように幹高分子の微細構造はグラフト重合に大きな影響を与え、逆にグラフト重合によるその変化は非常に僅かである。これはグラフト重合物の固体構造はグラフト重合に用いられる幹高分子の固体構造によってほぼ決定されることを意味し、グラフト高分子特有の固体構造の発現は期待できない。

したがってグラフト高分子の固体構造が両成分高分子のモル比、グラフト率などの分子構造上の因子によってどのように支配されるかという重要な問題はグラフト高分子の形成(重合)が行なわれた後にその固体構造の発生が行なわれる場合のみ検討が可能になるであろう。

本章ではこの点を考慮しPVAの水溶液中で過硫酸カリを触媒としPVCを乳化重合する際に一

(注) 触媒および枝高分子の種類を含めて

部得られるPVA-PVCグラフト高分子¹⁾をとりあげその固体構造・物性の検討を行なう。

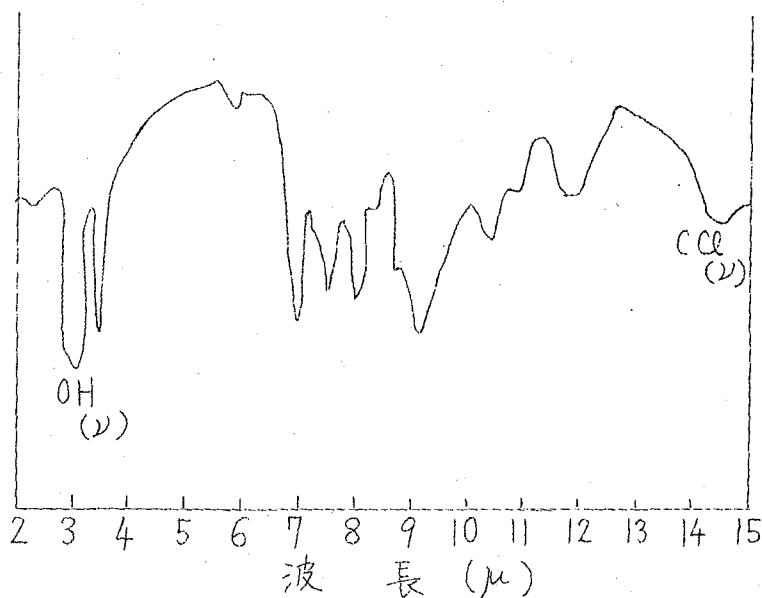
2.2 PVA成分のX線回折強度曲線の分離

本章で検討するPVA-PVCグラフト高分子では両成分はともに結晶性であるが、PVCは比較的結晶性は低い。PVAは言うまでもなく高い結晶性を示す高分子でありグラフト重合物におけるPVA成分の結晶性の検討はこのグラフト高分子の固体構造を知る上に重要なポイントとなるであろう。

先づこの試料に対して通常PVAの結晶性の定量化に用いられる方法の適用を吟味してみる。PVAの結晶化度の決定には赤外吸収スペクトル法²⁾、密度法³⁾、X線回折法⁴⁾などが用いられる。

第2.1図はPVA-PVCグラフト高分子の赤外吸収スペクトルの一例である。これによれば両成分高分子の特徴吸収のほかPVAの結晶センシティブバンド(約 8.7μ)が明瞭に現われている。したがってこのバンドを用いての結晶化度決定の可能性が考えられる。赤外吸収スペクトル法で結晶化度を決定する場合にはこのバンドのほか約 9.1μ のバンドの定量化が必要である。^(注)しかし 9.1μ 附近にはPVCの($\nu + O$)に帰属され

(注) 8.75μ のバンドは結晶内のCO(ν)振動の分裂の結果生ずる高振動側成分に帰属されている。約 9.1μ のバンドはその低振動成分と非晶域のCO(ν)の加成されたものである。



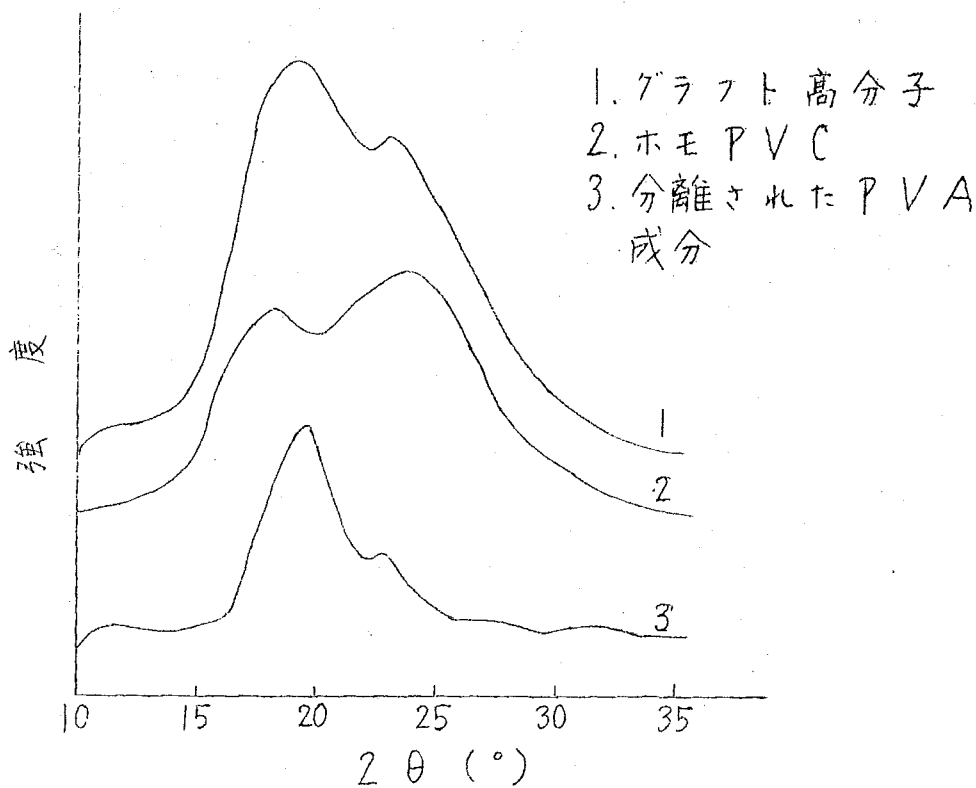
第2.1図 PVA-PVCグラフト高分子の赤外吸収スペクトル

る相当強い吸収が存在する。このために9.1 μ のバンドの定量化という点で赤外吸収スペクトル法は断念せざるを得ない。

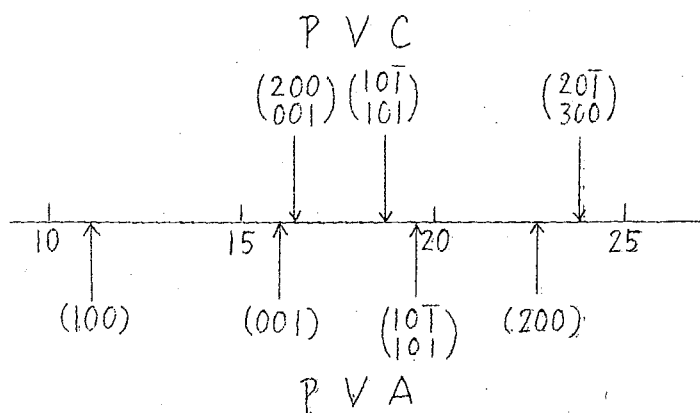
密度法は試料の各相の密度が既知でなければならず、この場合に使用できない。(注)

第2.2 A図の曲線1はこのグラフト高分子のX線回折強度曲線の一例であるが、同B図の結晶回折の指数配当からわかるように両成分高分子の重

(注) もちろんホモ高分子の値を用いて単純な比容の加成性を仮定すれば使用できる。しかし結晶化度の決定に用いる程度の正確さの範囲では一般に混合系における各成分高分子の比容の単純な加成性はなり立たないとみるべきである。



第2.2A図 PVA-PVCグラフト高分子のX線回折図



第2.2B図 PVAおよびPVCのX線回折指数配当^(注)

(注) PVCは文献5)による。

ね合わせとみることが出来る。したがって PVA 成分の結晶性の検討は X 線回折法を用いることにする。言うまでもなくグラフト高分子の回折強度曲線をそのまま用いることは不可能であるから何らかの方法で PVA 成分による回折強度を分離しなければならぬ。この分離の方法を検討することが本節の主題である。

原理的にみて X 線回折強度は両成分の加成性の上に成り立つものであるから一方の成分の回折強度寄与がわかれば全体からそれを差し引くことによって他の成分の回折強度は得られる。一成分の回折強度寄与は具体的には①回折強度曲線の型と②大きさを表わされるのでこゝで直面する問題もこの二つに分けられる。

このような二成分系の X 線回折強度曲線の分離は高分子—水の系について行なわれている。すなわち櫻田⁶⁾および P. H. Hermans⁷⁾は膨潤による結晶性の変化を検討する目的で膨潤状態で X 線回折を行ない、得られた回折強度曲線から水の散乱強度を差し引いて高分子のそれを求めた。その際に水成分による回折強度曲線の型は両者ともに単独で存在する水のそれと同一であるとして取り扱っている。上に引用した二つの研究の方法の相異は②の大きさに関係して生ずる。大きさとは実際的な意味では二成分系の X 線回折強度曲線に対して水の散乱強度曲線をどのような方法で画くかということである。

もう一度①の問題に立ち帰ってみるとこのような仮定は X 線干渉のオーダーにおいて水は独自の

凝集状態をとるとみなすことである。

本研究でもこの仮定を行なう。この仮定の根拠の一つは両成分高分子の相溶性が極度に低い点とX線回折強度曲線が両者の特徴を示すことであり、他の根拠は混在する領域があるとしてもその領域が新たなX線干渉像を示す可能性が殆どないと考えられることである。

もちろん相溶性はいかに低くてもPVCの一端はPVAと化学結合しているからその結合点附近では必ず混合領域を形成する。混合領域に存在する各成分高分子が新たな干渉像を示す可能性が低いという推定の根拠は両成分高分子の分子構造からみて液体干渉を生ずるような接近がまず不可能と考えられるからである。すなわちどちらの成分高分子の原子をとってもそのnearest neighbourが自己成分の原子である確率が、他成分高分子上の原子である確率よりも大きいことは十分に予測される。^(注)もちろん全てがそのようなになるわけではないがそのような場合には両者の距離からみてほとんど干渉性は示さず自由散乱になるとしてよい。nearest neighbourが自己高分子に属する原子であることは言うまでもなくX線干渉の点からみればその成分のみが独立して凝集している場合に近いことを意味し、自由散乱に近いということは散乱強度が十分に弱いことを意味する。

以上の考察によりこのグラフト高分子のX線回

(注) グラフト結合点ではこれは言えないが、グラフト結合点の数は全体の構造単位からみて充分無視できる。

折強度は両成分ホモ高分子のそのの加成として取り扱えることがわかる。したがってこの場合にはグラフトPVCと同じ凝集状態をとるホモPVCの回折強度曲線が得られればよいことになる。しかし高分子は水と異なり履歴や分子構造上の因子(分枝、立体規則性、重合度など)によって回折強度曲線が変化するという困難を伴っている。そこでホモPVCにグラフト重合に生成するPVCを用いることにする。これはグラフトPVCと重合度、規則性、分枝などがほとんど等しいことが予想されるからである。(注) そのPVCに対してグラフト試料と同一の履歴を与えればグラフトPVCとほぼ同一の凝集状態をとり、したがってX線回折強度曲線は類似した型になるであろう。これはPVCのX線回折強度曲線が本来、履歴や重合度などに対して余り高い感受性を示さないという点が考慮されている。以上を要約するとグラフト高分子のPVC成分はそれと同一の履歴をもつグラフト重合時に生成するホモPVCと同一X線回折強度曲線を示すものと仮定することになる。

次はグラフト高分子のX線回折強度曲線に対してこのホモPVCの曲線をどのようにして画くかという②の問題に帰着する。

先に引用したP. H. Hermansらはまづ特定の回折角におけるセルロースと水の散乱強度比を決定しその比を満足する点を通るように水の曲線を相似

(注) 固相の高分子に対してグラフト重合がなされる場合にはこれはいえない。

に画き、一方櫻田らはX線に照射される水の絶対量に対して水の曲線を描いている。前者は理論性に乏しい一桌において曲線を決めるという桌で誤差が入りやすく後者は回折強度を絶対量として取り扱う困難さと水の量の正確な測定が難しいという欠点をもっている。

本節ではこれと異なった方法を検討してみる。

高分子又は液体状の低分子物質では十分に広くなった回折角の間でX線回折積分強度が組成原子の原子構造因子およびコンプトン散乱係数を用いて規準化されることが認められている。⁸⁾⁹⁾

すなわち次式のKの値が各種の高分子又は液体に対してほぼ一定値になる。

$$I_{obs} = K \cdot I \cdot m \cdot I_{total} \quad (1)$$

こゝで I_{obs} は実測積分回折強度、 I はX線強度、 m は質量、 I_{total} は試料の組成と組成原子の原子構造因子およびコンプトン散乱から決まる計算強度^(注)である。これに基づいて用いたグラフト高分子試料についてKの値を求めるとグラフト率の相異にかかわらず第2.2表のようにほぼKの値は一

(注) まず原子構造因子の2乗およびコンプトン散乱をそれぞれ 2θ に対してプロットし、ある 2θ 間で図上積分し、各原子についての I_{coh} および I_{incoh} を求める。その和がその原子の I_{total} である。次に試料における原子の重量分率と I_{total} の積を各原子について求めその和をとると試料の I_{total} が得られる。こゝでは $2\theta = 8 \sim 60^\circ$ について行なう。

第2.1表 $2\theta = 8 \sim 60^\circ$ における各原子の
 I_{coh} , I_{incoh} , I_{total}

	C	H	O	N	F	Cl
I_{coh}	100 ⁽¹¹⁾	2.1 ⁽¹²⁾	211 ⁽¹¹⁾	148 ⁽¹¹⁾	281 ⁽¹¹⁾	992 ⁽¹⁶⁾
I_{incoh}	18 ⁽¹²⁾	3.9 ⁽¹⁵⁾	21.4 ⁽¹⁴⁾	20 ⁽¹⁴⁾	23 ⁽¹⁴⁾	39 ⁽¹⁵⁾
I_{total}	118	6.0	232.4	168	304	1031

第2.2表 グラフト率, X線質量吸収係数(μm)
および規準化強度(K)

試料	グラフト率 (%)	I_{total} ($2\theta = 8 \sim 60^\circ$)	μm ^(注)	K ($2\theta = 8 \sim 68^\circ$)
A-1	307	18.3	47.6	1.87
A-2	240	17.8	45.1	1.90
A-3	184	17.3	42.0	1.92
B-1	255	17.9	45.7	1.90
B-2	200	17.5	43.0	1.90
B-3	133	16.6	37.9	1.89
PVA	—	11.1	7.7	1.86
PVC	—	20.6	60.6	1.91

定とみなすことができる。(注)

(注) Cu $K\alpha$ に対して

(注) 第2.2表のPVAおよびPVCの I_{total} は第2.1表の各原子の I_{total} の値を用いた。最近に至り原子構造因子の計算法が進歩したために先に引用した研究者が用いている原子の I_{total} の値は訂正されなければならない。第2.1表はそれぞれ肩に示されている文献による新しい原子構造因子を用いてこゝで再計算したものである。

第2.2表のグラフト高分子試料の I_{total} はその定義から各成分高分子の重量分率とその I_{total} の積の和として書き直すことができる。すなわち(1)式は(2)式のように書きなおされる。

$$I_{obs} = K \cdot I_m (W_{pva} \cdot I_{total \cdot pva} + W_{pvc} \cdot I_{total \cdot pvc}) \quad (2)$$

こゝで W は重量分率、添字は各成分高分子を表わす。

この結果グラフト高分子試料の回折積分強度は(2)式の二つの項の比に分割される。すなわち各成分高分子はこの比にしたがってグラフト高分子試料のX線回折積分強度に寄与するとしてよゝから求めるPVA成分の回折強度曲線はグラフト試料のそれに対してホモPVCの回折強度曲線をこの比を満足するように画いて差し引くことによつて得られる。

このように原子の結合状態に対するの考慮を完全に無視して求めた I_{total} を用いることは多少理論性に乏しいことは否めない。しかし実際に(1)式の K が一定となる系においては有用な方法である。

以上を要約するとグラフト高分子のX線回折強度曲線からPVA成分のそれを分離する手続きは次のようになる。

- i) グラフト高分子試料の回折強度曲線を描く
- ii) グラフト重合時に生成するホモPVC試料をグラフト試料と同一の条件で作る回折強度曲線を描く。
- iii) (2)式にしたがって各成分による積分回折強度の比を決めこれにしたがうようにii)の曲線の相似曲線を描きi)の曲線との差を求める。

第2.2 A図の曲線3はこのようにして得られたPVA成分の回折強度曲線である。なお空気および自己吸収に対する補正はiii)の前に行なう。コンプトン散乱の補正は各成分に分離後に行なう。

2.3 グラフト率の異なる試料のPVA成分の結晶性

2.3.1 試料および実験法

試料

グラフト重合に用いたPVAの粘度平均重合度は500であり全ての試料に共通である。このPVAの水溶液中でKPSを触媒としてPVCの乳化重合を行なう。重合後エマルジョンを凍結分離して熱水およびテトラヒドロフランで抽出しホモ高分子を充分に除去する。

グラフト率は塩素の定量を行なって決定する。

このグラフト高分子は粉末状で得られるが適当な溶剤がないので熱プレスにより皮膜を作製する。プレスによってPVA結晶の面配向が僅かに観察されるのでこれを沸水中に放置して除き、更に150℃で10分間熱処理する。なおPVCの熱分解をさけるために安定剤を3%全試料に混入する。

実験法

X線回折は理学電機製自記記録装置を用いて行なう。測定条件はCu K α (Niフィルター透過) 40 KV, 20 mA, 透過法である。X線透過度(I/I_0)が0.8になるように各試料の厚さを整えるが、熱プレスだけでは目的とする厚さが得られないので適当に表面を削る。

補正は先に述べたように空気、自己吸収およびコンプトン散乱について行なう。コンプトン散乱の補正は S. Kimm⁸⁾の方法に従って行なう。

PVAの結晶化度はPVA成分によるX線回折強度曲線の結晶ピークの裾を連ねる曲線を描き、結晶と非晶を分離し全体に対する結晶部分の比として求める。結晶化度決定の回折角範囲は $2\theta = 8 \sim 35^\circ$ である。

2.3.2 結果および考察

PVA成分の結晶化度および結晶回折ピークの半価幅を第2.3表に示す。半価幅は他に適当な結晶回折ピークがないため約 $2\theta = 19.5^\circ$ に存在する 101 と $10\bar{1}$ が多少ずれて重なったピークについて測定した結果である。

この場合にはPVAの重合度が各試料について一定であるからグラフト高分子の分子構造を支配する因子は枝高分子であるPVCの分子数と重合度の二つである。この因子は各々独立なものでありその積からグラフト率が決まる。しかしこの二つの因子は独立に知る方法がないのでグラフトPVCの重合度はグラフト重合時に生成するホモPVCのそれと等しいとする。重合度が決まれば分析の結果から求まるグラフト率からPVCの分子数又は両成分のモル比は定まる。このモル比は異った言い方をすればPVCによる枝の数である。第2.3表によればこのモル比が1.0以下のものがある。これは数値の上ではホモPVAの存在を意味するが抽出操作を考慮すると多量のホモPVAが残留するとは考えられない。したがってこれは

抽出によるPVAの平均重合度の上昇（低重合度のものはグラフト重合に關与する確率は低くホモ高分子として残る可能性は大きい）と、こゝでは全て粘度平均重合度を用いていることに原因するものである。

この二つの因子とPVA成分の結晶性とは次のような關係をもつと考えられる。まず枝の数（モル比）はグラフト結合處附近のPVAの結晶化が不可能であるから、PVAの結晶可能な量に影響を与える一方、枝高分子の重合度はPVAの可動

第2.3表 PVA成分の結晶化度と結晶回折ピークの半価幅

試料	グラフト率 (%)	PVCの 重合度 ^(注1)	モル比 ^(注2) (PVC/PVA)	結晶化度	半価幅
A-1	307	1430	0.76	0.30	2.8
A-2	240	1400	0.65	0.32	2.8
A-3	184	1200	0.54	0.37	2.7
B-1	255	660	1.37	0.32	3.1
B-2	200	640	1.12	0.33	3.0
B-3	133	670	0.71	0.37	2.7
PVA ^(注3)	—	—	—	0.46	1.9

(注1) グラフト重合時に生成するホモPVCの重合度であるが、その重合様式からみてグラフトPVCのそれにほぼ等しいと考えてよい。

(注2) グラフトPVCの重合度がホモPVCのそれに等しいとして求めたものである。

(注3) グラフト重合に用いたPVAである。

性と接近に対する障害としての効果を持つであろう。

第2・3表によれば、この二つの因子はPVAの結晶化度に独立的には関係せずこの両者の積に比例する量であるグラフト率と関係を持つことが示されている。すなわちグラフト率の大きいものほど結晶化度は低いという傾向がみられる。

次に注目する点は結晶回折の半価幅がグラフト高分子試料ではホモPVAに比較して著しく拡大していることである。

結晶回折ピークの半価幅を結晶粒子の大きさの目安とするか、又は規則性の反映と考えるにしてもここにみられる半価幅の増大は著しいものであって非晶質の干渉に近くPVA成分の結晶はいわゆるパラクリスタリンの状態に近づいていることを示している。PVA成分の結晶化度が比較的高い値を示すことと併せ考えるとこの相溶性の低い二成分よりなるグラフト高分子固体では各成分の分離がかなり起きてはいるがその分離の単位は非常に微小になっていることが示唆される。これは前節で両成分の混在領域が比較的すくないとしたことに疑問を投げかけるものである。すなわち相分離した界面はX線回折効果からみると混在領域とみるべきものであり相分離単位が微小なことはこの領域が多いことを意味するからである。

もちろんこの界面領域は前節でも述べたように干渉性は低いから観察される回折強度に対する寄与は充分無視できる。したがって前節の回折強度の分離法そのものに対する影響はないと考えてよ

いであろう。

グラフト高分子においてPVA成分の結晶回折の半価幅が異常に大きいことは第2・4表のブレンド試料のそれと比較すると一層はつきりする。このブレンド試料はグラフト重合後のエマルジョンにPVAをさらに添加して作ったものである。

この結果グラフト高分子においてPVAが異常に拡大した半価幅を示すことは注目するニ成分高分子がグラフトされた状態で存在することを示す固体構造的な一つの根拠ともなりうるものであろう。なおこの半価幅は第2・3表によれば枝の数により影響を受けることが示されている。

2・4 熱処理とPVA成分の結晶性

PVAの結晶化度は 220°C 附近までは熱処理温度の上昇につれて増加することは多くの研究者によって認められている。本節では熱処理温度とPVA成分の結晶性との相関をブレンドおよびホモPVAと比較検討する。

2・4・1 試料および実験法

試料

用いた試料は次の3種類である。

- i) PVA-PVCグラフト高分子 (PVAの重量分率 0.47)
- ii) PVA-PVCブレンド高分子 (PVAの重量分率 0.5)
- iii) ホモPVA

ii) のブレンド試料は重合後のエマルジョンにPVAを更に添加して成型したもので数% のグラフ

ト高分子を含んでいる。3種の試料のPVAは同一のものである(粘度平均重合度500)。

熱処理条件

熱処理条件は次の4とおりである。

150°C 6分, 180°C 4分,

200°C 2分, 220°C 1分,

熱処理に用いる熱媒はシリコン油である。

X線回折条件

前節と同じ。PVA成分の回折強度曲線の分離は2.2の方法に従う。

2.4.2 結果および考察

結果を第2.4表に示す。

第2.4表 熱処理温度とPVA成分の結晶性

熱処理 温度 (°C)	結 晶 化 度			半 価 幅		
	グラフト	ブレンド	ホモ	グラフト	ブレンド	ホモ
150	0.36	0.42	0.46	3.1	2.3	1.9
180	0.40	0.44	0.50	2.9	2.15	1.7
200	0.38	0.45	0.52	2.75	2.1	1.7
220	0.38	0.47	0.54	2.6	1.9	1.7

第2.4表によればブレンドおよびホモPVAでは結晶化度は熱処理温度につれて明らかに増加している。しかしグラフト試料ではその変化は非常に僅かである。むしろPVA成分によるX線回折強度曲線の分離にともなう誤差を考えるとPVA成分の結晶性はこの温度域ではほとんど変化しないと考えた方が妥当であろう。

一方結晶回折ピークの半価幅は熱処理によって

グラフト試料でも単調に減少している。ブレンド試料においても同様な傾向が観察されるが、先にも指摘したように両者の値は著しく異っている。

グラフト試料では結晶化度の増加を伴わずに回折ピークの半価幅が減少していることは、枝高分子の存在により結晶化可能な領域が限られているために高熱処理によっても結晶化度のある程度以上の増加は不可能であるが、比較的低温で形成される不完全な結晶は熱処理により、より完全なものに成長することを示している。

このような点においてもグラフト高分子の特性、端的に言えば両成分が化学的に結合しているという意味でブレンドの場合とは異なる効果が発現することは興味深いことである。

2.5 転 移

結晶性高分子のガラス転移は結晶による非晶域の存在状態への影響などもあり非晶性高分子の場合程定量的解析が進められていないが、これは結晶高分子の固体構造、特に非晶域の状態についての明確な知識が得られていないことによるものである。

多成分系高分子のガラス転移はいわゆる共重合物について多く研究され一部は定量的解析に成功している。

一般に高分子混合系においては、各成分が独立して凝集している領域と、混在する領域が存在する。ガラス転移は束縛ポテンシャルに関係するから、独立に凝集している領域に対してはそれを構

成する高分子のガラス転移が、さらに混在領域に対しては新たな転移が観察される筈である。ガラス転移の等自由体積理論は後者に対して各成分高分子のガラス転移温度の中間に一ヶの転移が現われることを予測する。

いづれにしてもこのような混合系のガラス転移は各成分高分子の凝集状態を反映することは明らかであり固体構造についての有力な知見を与えるものであろう。

本節ではPVA-PVCグラフト高分子固体の転移温度をデイトメトリー-X線回折などにより検討する。

2.5.1 実験法

デイトメトリーはV字型のデイトメーターを用いて行った。充填液は水銀を用い常法に従って測定する。水銀の充填の前に行なうデイトメーターの真空化に際してはできるだけ水分を除去するためにデイトメーターの試料部分を約80℃に保つ。PVA成分の結晶の2次転移点の測定にはデイトメトリーのほかにX線回折を併用した。X線回折測定は2.3の条件に従う。

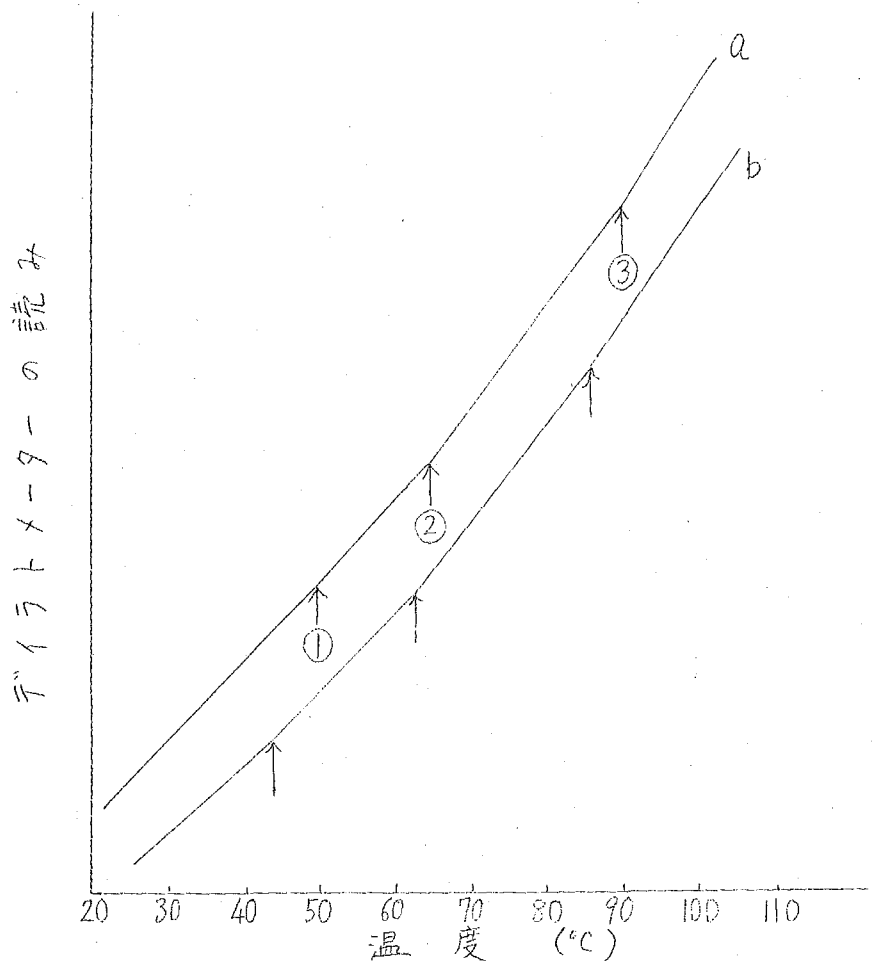
2.5.2 結果および考察

第2.3図はグラフト試料のデイトメトリーの一例である。水銀はこの温度域で比容積の不連続変化を示さないことが知られているから、こゝにみられる屈折点はグラフト高分子の転移にもとづくことは明らかである。低温側の二つの転移は恐らくPVAおよびPVC成分のガラス転移温度に対応するものであろうという推定は可能であるが、

両成分高分子のガラス転移温度が比較的接近し、値をとることからみて同定は困難である。

転移の同定は次のように行なう。

溶剤の存在によって高分子のガラス転移温度、低下することはよく知られており多くの高分子溶剤の系について研究がなされている。グラフ高分子の場合にも溶剤を試料に含有させた状態で、デイトメトリーを行なえば、その溶剤によっ



第2.3図 PVA-PVCグラフト高分子
デイトメトリー

希釈される方の成分のガラス転移温度は著しく低下する筈である。これを応用して転移点の同定を行なう場合には、用いる溶剤は他の成分高分子の非溶剤であることが望ましい。こゝではPVAの溶剤としてよく知られている水を用いる。曾根ら¹⁰⁾の結果によれば、PVAのガラス転移温度は微量の水分によって著しく低下する。そこでグラフト試料を空气中に放置しPVA成分当り約15%の水分を含有させ、デイトメトリーを行なって絶乾時と比較した。この場合には水銀の充填に先立つ真空過程中は試料の含有水分の蒸発を防ぐために、デイトメーターの試料部分を食塩〜氷の系で冷却した。同時にできるだけ真空化の時間を短縮した。もちろんこのようにしても水分の蒸発は行なわれていると考えられるのでデイトメトリー中の正確な水分量は不明である。

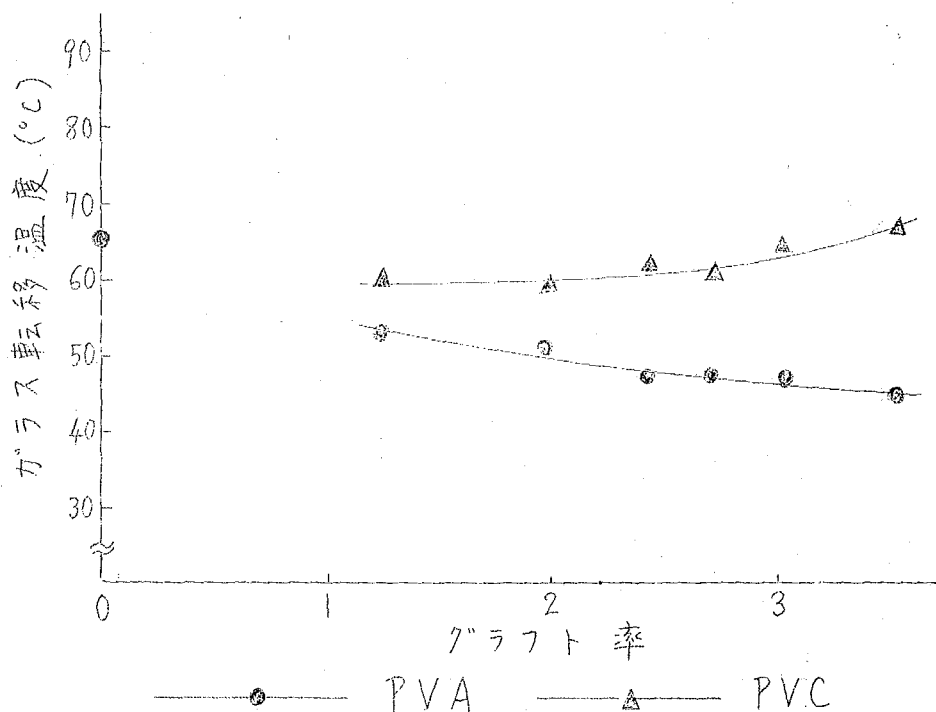
第2.3図のb曲線は、aと同一試料について含水状態で測定した結果を示す一例である。この図によれば最も低温側の転移^点①は著しく低下するが転移点②の変化は小さい。このことから転移点①はPVAのガラス転移点、②はPVCのガラス転移点と同定出来る。転移点③はPVAの結晶の転移に対応するものでありX線回折によって確かめられる。(注)

このように各成分高分子によるガラス転移が観察されることは、このグラフト高分子固体において各成分がほぼ独立的に凝集し合っていることを

(注) 次章参照

示唆している。これは先に示したX線回折の結果による推定とも一致するが両成分高分子のガラス転移温度が低下していることは両成分が互いに影響し合って平均的に凝集エネルギー状態が低下することを示している。

第2.4図は両成分高分子のガラス転移温度をグラフト率に対してプロットしたものである。図から明らかなようにグラフト率の増加につれてPVAのガラス転移温度は低下し、PVCのそれは高くなる。変化はすべて単調であるが、PVAの方が低下は顕著である。これはPVAの結晶性がよいために、非晶領域の凝集状態がPVCの存在に

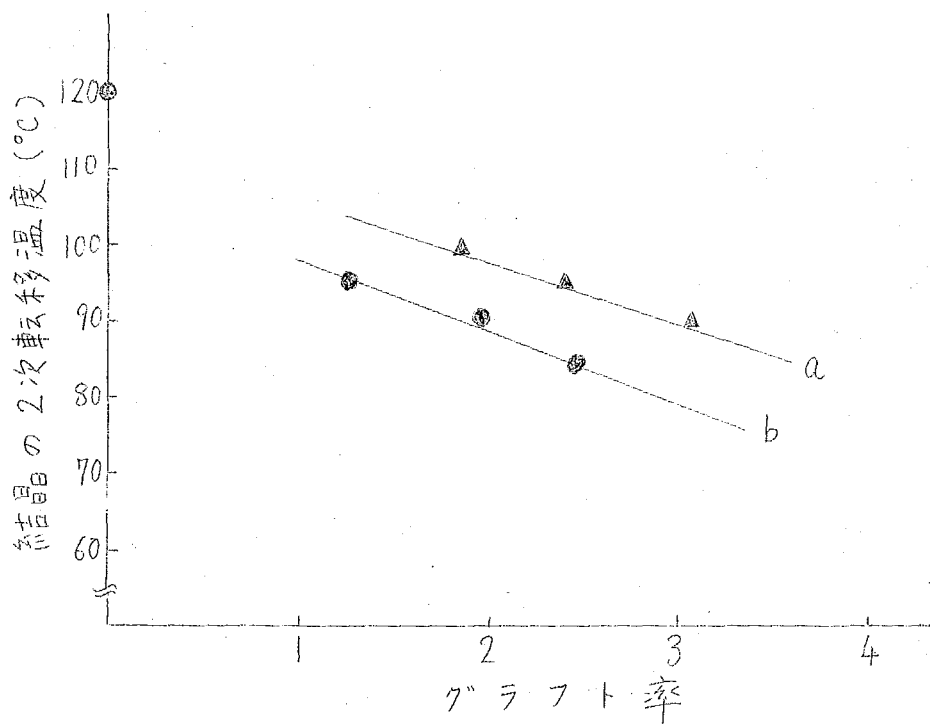


第2.4図 PVA-PVCグラフト高分子のガラス転移温度とグラフト率

よって影響されやすいことによるものであろう。

高分子のガラス転移温度が重合度によって影響を受けることは多くの場合について確かめられ末端基の自由体積によって説明づけられている。第2.4図の結果はPVAの重合度がほぼ一定でPVCの重合度が約700～1500の範囲で異なる試料について得られたものであるが、PVCの重合度の影響はほとんどみられずグラフト率に対して単調な変化を示している。これは注目するグラフト試料のガラス転移温度が重合度の変化による末端基の影響よりも大きい因子によって規定されることを意味するが、その因子としては両成分の微細な相分離界面を第一に考えるべきであらう。すなわち2.3において述べたようにこのグラフト高分子固体では各成分はほぼ独立して凝集していると考えてよい。しかも両成分がグラフト結合により連結されているためその分離はかなり微細な単位で行なわれていると推定される。したがって各成分高分子の粒界を形成する部分は大きいと考えねばならない。この粒界に面している高分子鎖は必然的に束縛ポテンシャルは低く、換言すればより大きい自由体積を持つために両成分のガラス転移温度は低下する。PVCの重合度の影響が現われないという結果はグラフト高分子固体特有のこの凝集効果が非常に大きく末端基の影響がカバーされるためであらう。

第2.5図はPVA結晶の2次転移温度をグラフト率に対してプロットしたものである。グラフト高分子におけるPVA結晶の2次転移温度はホモ



PVC 重合度 a: 1400, b: 650

第2.5図 グラフト率と結晶の2次転移温度の関係

PVAの120°Cに比較すると著しく低い。第2.5図によれば転移温度はグラフト率の増加につれて低下する傾向を示すが明らかに二つの系列に分離出来る。二つの試料群の主たる差異は枝高分子であるPVCの重合度である。すなわちPVCの重合度はaで約1400, bで約650であり同一グラフト率におけるPVCのモル数は2倍以上異なっている。

枝高分子であるPVCの重合度とPVA結晶の2次転移温度は次のような関係をもつ。

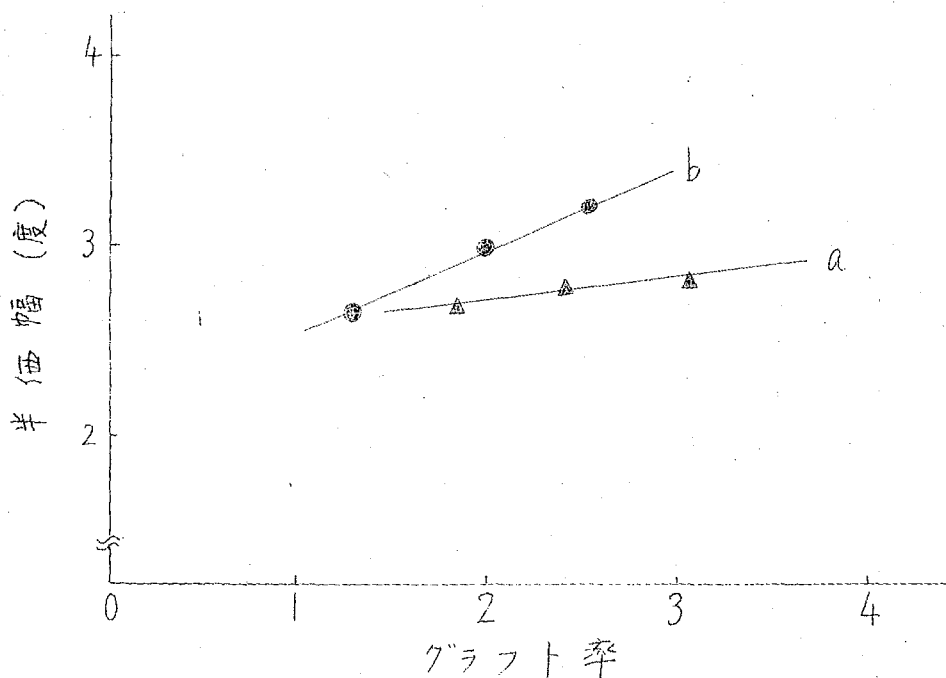
①は末端基の存在が系全体の自由体積を増加さ

せPVA成分のガラス転移温度を低下し、これが更に結晶の転移温度を低下させるという間接的な効果である。これは第3章において指摘されるように結晶の転移が非晶域の状態(端的にはガラス転移)と密接な関係があるためである。

②はPVCの重合度の変化が、PVAの結晶化に重要な影響を与える分枝点の数を変えるための直接的な効果である。すなわちグラフト率が一定の場合にはPVAの分枝点(グラフト結合点)の数はPVCの重合度に反比例するからPVCの重合度の小さいもの程、分枝点の数は増加し結晶化はより多くの妨害を受けることになる。

以上二つの効果のうち①は既に述べたようにこの場合にはほとんど無視できる。したがってPVCの重合度とPVA結晶の転移点との関係は②の効果のみによるものと考えてよい。2・3においてPVAとPVCのモル比(分枝点と同義)がPVA成分の結晶回折ピークの半価幅と密接な関係をもつことが明らかにされた。その結果(第2・3表)を再びとり出しグラフト率に対してプロットすると第2・6図になる。第2・5図と第2・6図を比較すると全く同一の傾向を示し、PVCの重合度によって二つの群に分けられる。この結果、結晶の完全性(大きさを含めて)が両成分のモル比(分枝数)により影響をうけるというX線回折による結論は転移点の測定においてある程度裏づけられたことになる。

しかし結晶の大きさ又は規則性の目安となるX線回折ピークの半価幅が直接的に結晶の2次転移



PVC重合度 a: 1400, b: 650

第2.6図 グラフト率と結晶回折ピークの半価幅の関係

に關係するという例は極めてすくなく、このよ
な場合はむしろ例外である。例えば未熱処理ホ
PVAフィルムの半価幅は 200°C 熱処理によ
て約 $2/3$ 以下になるが転移温度は両者で差は
ほとんどみられない。注目するグラフト高分子に
いて両者の対応が明瞭になる原因はPVAの回
折ピークの半価幅が第2.3表にみられるように著
く拡大されており、したがって結晶の完全性(;
きさを含めて)はホモPVAのそれとは比較に
らない程低いという事情によるものであろう。

このように完全性が極度に低い場合に、回折
ピークの半価幅に反映される完全性の向上が顕著

結晶のエネルギー的安定化を伴う原因は次のように説明される。

先づ半価幅が注目する結晶面の重なるの数と関係するとすれば、これは結晶粒子の大きさを反映するものである。半価幅の減少は粒子の生長を意味し、したがって結晶粒界(結晶の表面)に存在する原子の相対的な量(結晶を構成する全原子に対する)は減少する。これは言うまでもなく結晶の束縛ポテンシャルを高める効果を持つ。この効果は最初の粒子が小さいほど顕著であり粒子が大きくなるにつれて減少する。次に半価幅が結晶内原子の規則性^(注)を反映する量であるとした場合にもっとも高い規則性とは単位胞に記述される原子位置であるからそれに向って飽和して行く。^(注)したがってこの場合にも最初に規則性が低いほどその向上は著しくなる。

以上の考察から極度に結晶が小さく又不完全な状態(X線回折ピークの半価幅の異常な拡大を伴う)においては回折ピークの半価幅の変化が結晶の転移と直接関係することが容易に推定される。したがってX線回折ピークの半価幅が結晶の転移に関係するという事実は、グラフト高分子固体に見けるPVA成分の結晶が非常に不完全(大きさも含めて)な状態であることを示す証拠とも言え

(注) 規則性は言うまでもなく原子の束縛ポテンシャルと一体的な意味を持つ。

(注) 実際はこれよりも更に低いところで平均的には飽和すると考えるべきである。

る。更にこれはグラフト高分子の転移という問題を離れてPVA結晶の2次転移に関する一つの新しい知見を与えるものであろう。

2.6 動力学特性

前節でこのグラフト高分子の転移の検討を行なったが、本節ではこれと関連して力学的熱分散を検討する。更にPVAが親水性高分子であることより力学的挙動の相対湿度依存性も併せ検討する。

2.6.1 試料および実験法

試料

試料は下に示す組成をもつPVA-PVCグラフト高分子熱プレス皮膜である。

グラフト率：1.10

PVC重合度：600

PVA重合度：500

これをシリコン油中で第2.5表の条件により熱処理した。表には各試料のPVA成分の結晶化度も併記されている。

第2.5表 試料

試料	熱処理条件		PVA成分 結晶化度
	温度(°C)	時間(分)	
I	150	6	0.36
II	180	4	0.40
III	200	2	0.38

上の表からわかるようにPVA成分の結晶化度には大差はないが、試料IIがもっとも高い。

実験法

動力学特性の測定は周波数 102 C/sec の直読式 $\tan \delta$ メーターにより行なう。測定時の静的歪は 0.6% である。測定温度域は $15^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、湿度域は R.H. $0 \sim 100 \%$ である。熱分散測定時には PVA の吸湿による影響を除くため乾燥空気を循環させる。

2.6.2 結果および考察

a 動力学特性の温度依存性

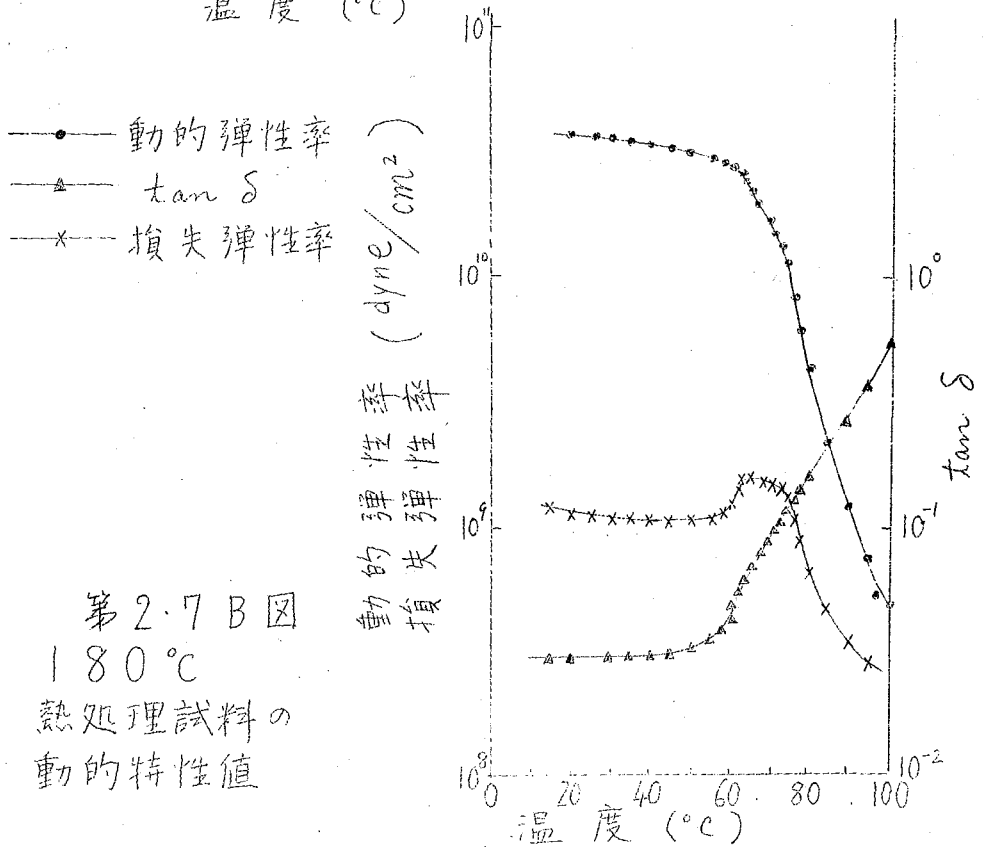
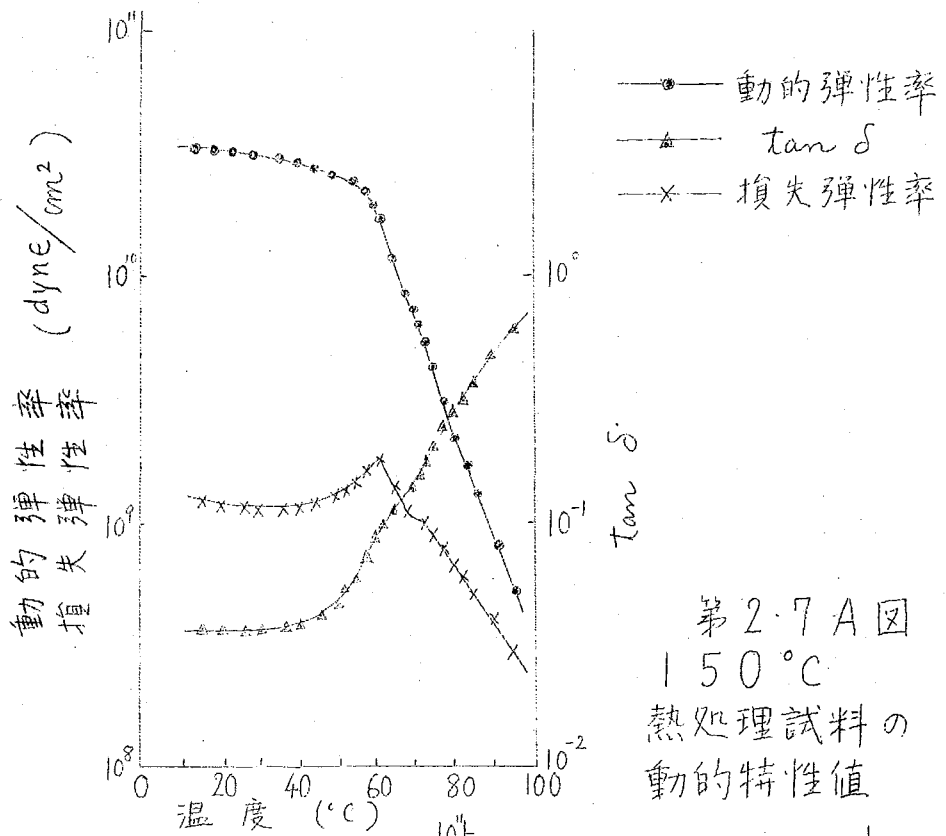
各試料の 20°C 、R.H. 0% における動的弾性率、 $\tan \delta$ を第 2.6 表に示す。

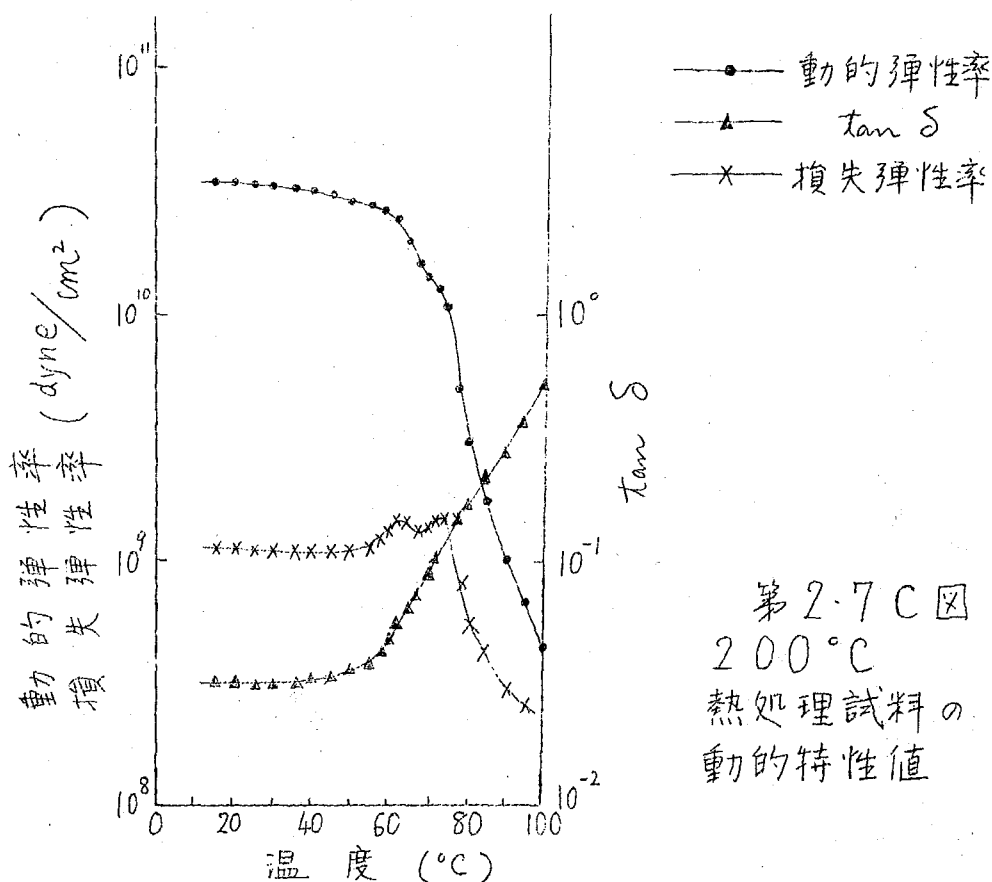
第 2.6 表 動的特性値

試料	動的弾性率 $\times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$	$\tan \delta$
I	3.3	0.035
II	3.8	0.032
III	3.5	0.033

第 2.6 表によれば熱処理温度の上昇による動的特性値の変化は余り大きくないが、弾性率は増加し、 $\tan \delta$ は低下する傾向を示す。動的弾性率は 180°C 熱処理試料の方が 200°C 処理試料に比較してや、大きい値を示すが、第 2.5 表の PVA 成分の結晶化度についても同様な結果が得られている。

これらの試料の動的特性値と温度の関係を第 2.7 A B C 図に示す。三種の試料について共通なことは約 60°C から動的弾性率の低下が顕著になり、





70°C 附近に肩がみられ以後急激な低下を示すことである。tan δ はこれと対応して 60°C 附近から急激に増加する。動的損失には 60°C および 70°C 附近にピークが現われる。前節で示したように、この二つの分散ピークはそれぞれ PVA および P VC 成分のガラス転移に対応する。PVA 結晶の転移に関係する分散は各図にはみられない。これは使用した装置では弾性率の低下によりこの分散が現われると予想される。100°C 附近の測定精度が極めて低いという原因のほかに、試料全体に対する結晶の占める分率が小さいことによる

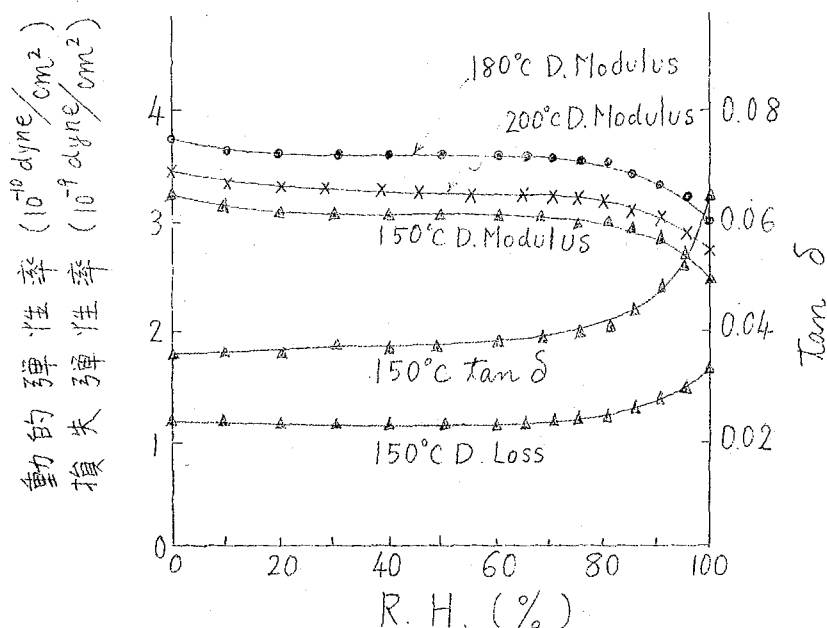
ものである。

両成分高分子のガラス転移に対応する分散ピークの位置は熱処理温度の上昇につれて高温側に移るがその差は数度で余り大きな変化はない。しかし高温側のピークは熱処理温度の上昇につれて明瞭になる。これは熱処理により両成分の連続的な構造が成長し、外力に対してより平行的な対応をなしうるようになることを示すものである。

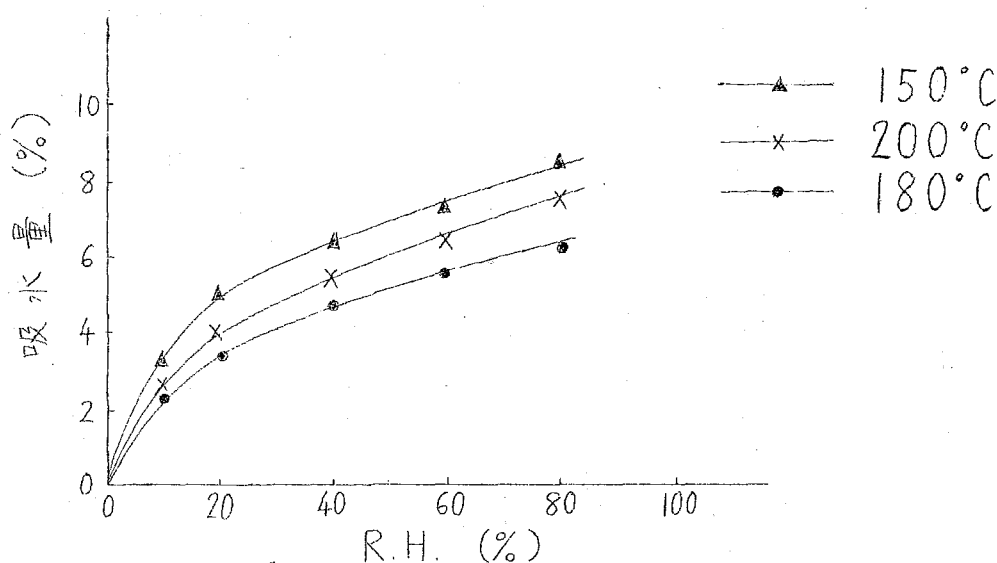
6. 動的特性の相対湿度依存性

第2.8図はグラフト試料の動的特性の相対湿度依存性を示す図である。測定時における吸湿量の変化を第2.9図に示す。

第2.8図によれば各試料の動的特性値の相対湿度依存性は比較的小さくしかも非常に単調である。すなわち動的弾性率はR.H. 75%附近まではほと



第2.8図 動的特性値の相対湿度依存性



第2.9図 PVA成分の等温吸着曲線(16°C)

んと変化せず以後その低下は顕著になり、 $\tan \delta$ 、損失弾性率ともにそれと対応して単調に増加する。高湿度域における動的弾性率の低下が比較的少ないことはこの測定がなされた20°Cという低温においてはPVC成分による弾性率寄与がかなり大きいことを示唆している。

2.7 総括

本章ではPVAの存在下でKPSを触媒とするPVCの乳化重合のさいに得られるPVA-PVCグラフト高分子をとりあげ固体構造および物性の検討を行なった。

2.2においては二成分系のX線回折強度曲線から一成分によるそれを分離する際に原子構造因子を用いる方法を提案した。

2.3および2.4においては、PVA成分の結晶

性の検討を行ないグラフト高分子の特徴的な臭を
ニミ見出すことができた。

2.5 においてはこのグラフト高分子の転移挙動
を検討し、特にPVA成分の結晶の転移について
興味ある結果を得た。

2.6 においてはこのグラフト高分子の動力学特
性の検討を行なった。

文 献

- 1) 朝倉・小林・室井・岡村：第12回高分子学会年
会講演 (1963.5)
- 2) 長井：ポリビニルアルコール (櫻田編) P245
- 3) 田所：ポリビニルアルコール (櫻田編) P257
- 4) 温品：ポリビニルアルコール (櫻田編) P233
- 5) 朝比奈・奥田：高化., 17, 441 (1960)
- 6) 櫻田・温品：第6回高分子学会年会講演
(1957.6)
- 7) P. H. Hermans, A. Weidinger : Makromol Chem.,
18, 19, 75 (1956)
- 8) P. H. Hermans, A. Weidinger : J. Polymer Sci.,
4, 709 (1949)
- 9) S. Krimm, A. V. Tobolsky : J. Polymer
Sci., 7, 57 (1951)
- 10) 曾根・櫻田：高化., 14, 574 (1957)

第3章 PVA結晶の熱的挙動

3.1 緒 論

高分子の結晶は非晶鎖の固定点としての意義のほか、にそれ自体の特性を固体物性に反映することはよく知られている。

その最初の例はポリ4フッ化エチレンでありX線回折で結晶の転移¹⁾が観察される温度において固体の比熱²⁾、比容³⁾、力学的特性⁴⁾などに不連続変化が起きることが認められた。

以後ポリエチレン⁵⁾、ポリプロピレン⁶⁾などにおいても同様な結果が報告されている。

本章で注目するPVAにおいても120℃附近に結晶の特性が変化すると推定される結果が、比容⁷⁾、赤外吸収スペクトル⁸⁾、力学的挙動⁹⁾などで認められている。しかし結晶の直接的な検討は現在まで行なわれておらず、一部推定の域を脱することはできなかった。

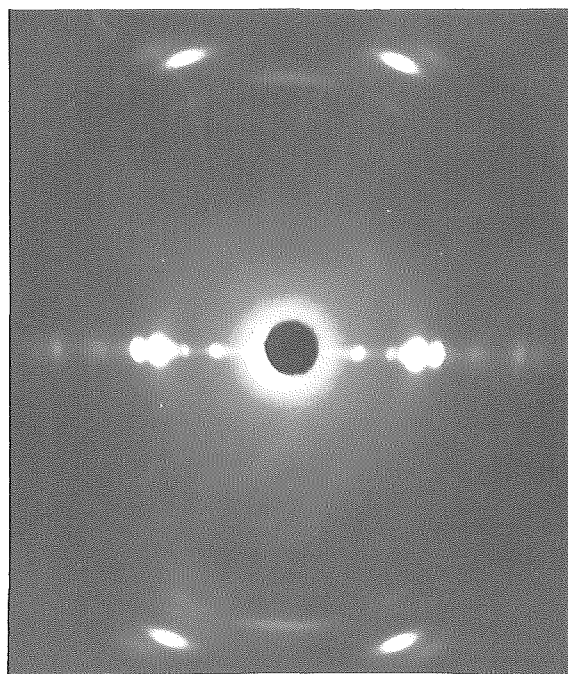
本章ではX線回折の手法を用いてPVA結晶の温度特性を検討し、これらの問題に対して直接的な解決を与えようとするものである。

すでに第2章に示されたように本論文の主題であるPVA-PVCグラフト高分子固体においてPVA成分の結晶に帰属されるべき高温転移を見出している。したがって本章は2.5の補足的な意味を兼ねることになる。

5.2 試料および実験法

3.2.1 試料

倉敷レーヨン製乾式紡糸PVA繊維($\overline{DP}=1700$)をさらに 205°C のシリコン油中で1.1倍に延伸し徐冷したものを試料とする。紡糸時からの総延伸倍率は約9.0である。このような高熱処理、高延伸を行なう目的は結晶化度を高めると同時にX線赤道回折の分離を良好にするためである。この試料の結晶化度は70%、020面による配向度は0.98である。^(注)



第3.1図 PVA試料のX線回折図

(注) 長久保らは結晶の配向性を示す簡便法として、注目する回折ピークの方角角度に対する半価幅を用いて次式による表示を提案している。

$$\pi = \frac{180^{\circ} - H^{\circ}}{180^{\circ}}$$

上の0.98という値は020回折についての結果である。

第3-1図に試料のX線回折図を示す。

なお比較のために水溶液から作製した未延伸フィルム 160°C 熱処理試料を用いる。この試料の結晶化度は約50%である。

3-2-2 加熱法

試料の加熱には横型の円筒炉を使用する。炉は直径30mm、長さ60mmで炉内の温度分布は末端で $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、X線照射位置附近では $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内である。炉はゴニオメーター上にセットされゴニオメーターと一体で回転出来る。温度の検出はサーモスター温度計により行なう。温度計端子は試料のX線照射位置から2.0mm以内にセットする。

試料の昇温速度は毎分約 0.5°C でX線回折測定時には一定温度に停止した。したがって昇温は不連続的に行なわれる。

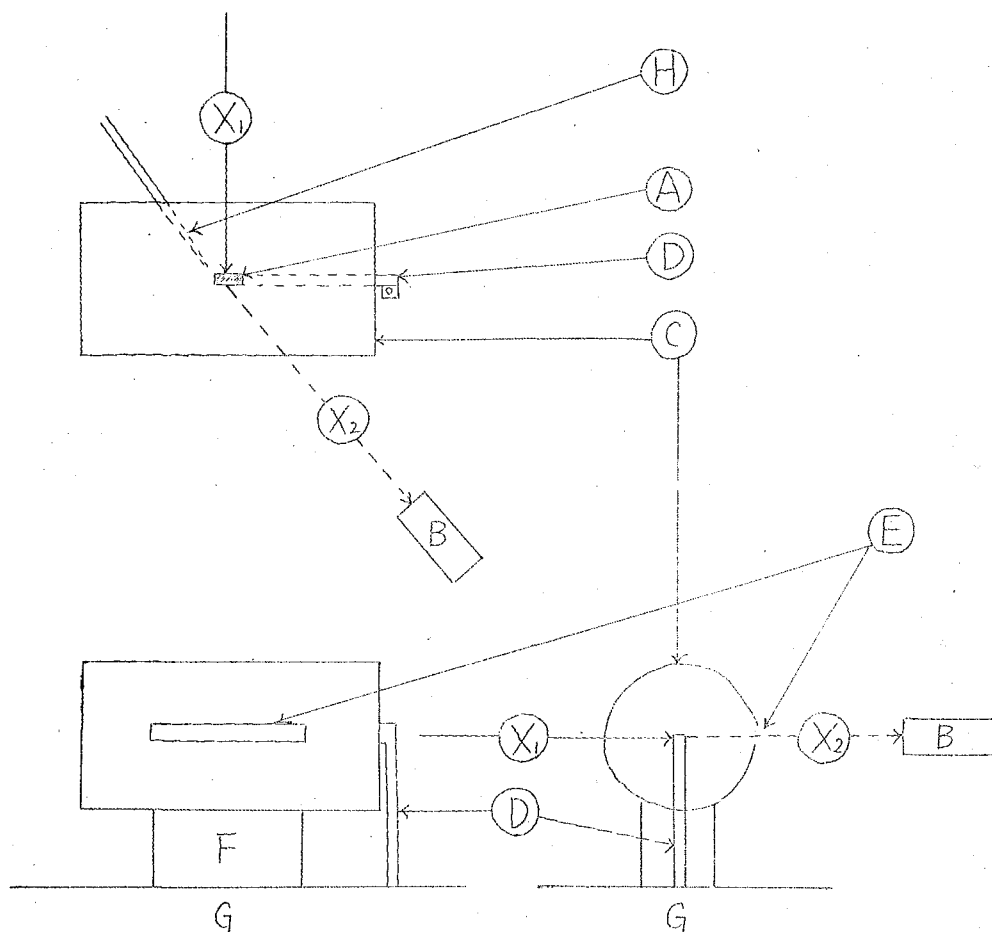
実験装置の概略を第3-2図に示す。

3-2-3 X線回折

X線回折は理学電機製自記記録装置により行なう。測定条件は $\text{Cu K}\alpha$ (Ni フィルターで濾過)、 40KV 、 20mA 、カウンター走査速度 $1^{\circ}/8\text{min}$ 、測定数2秒である。

PVA結晶は単斜晶系であり配向試料では、 h 回折は赤道上に現われる。熱膨張の測定は h 0 については100、および200を、00 h については001の測定を行なう。(第3-2A図参照)

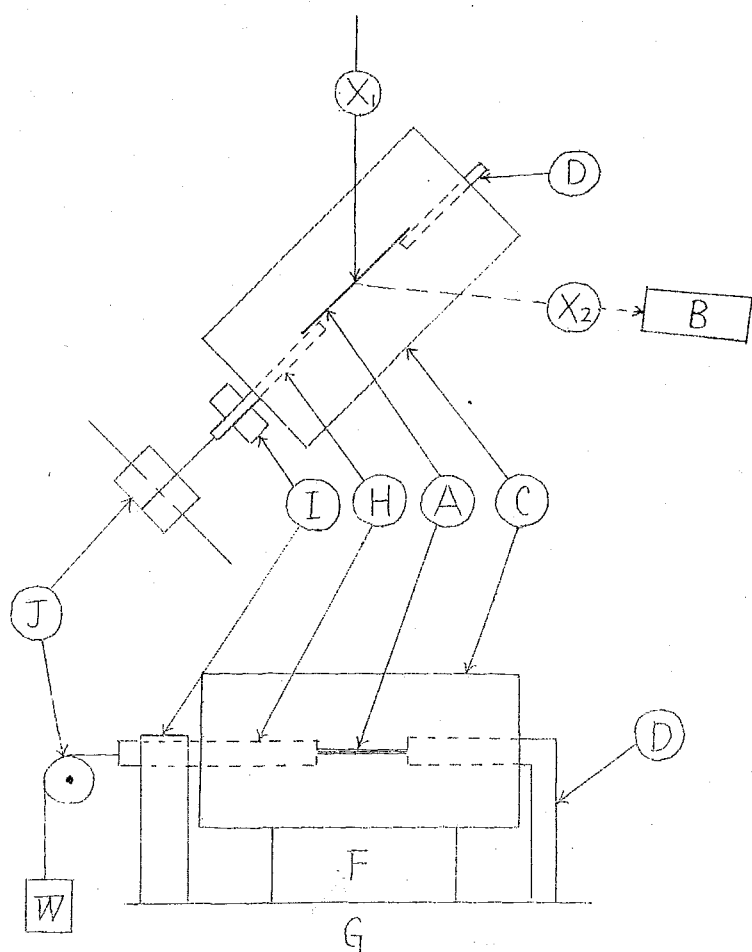
0 h 0の測定は020について行なう。0 h 0は延伸試料では繊維軸に直角に配向しているので試料軸を入射X線に対して傾斜させ、この面のみを



X_1 入射X線
 X_2 回折X線
 A 試料
 B カウンター
 C 加熱炉

D 試料把持台
 E 回折X線通過窓
 (アルミ箔でカバー)
 F 加熱炉支持台
 G ゴニオメーター

第3・2 A 図 X線回折装置略図

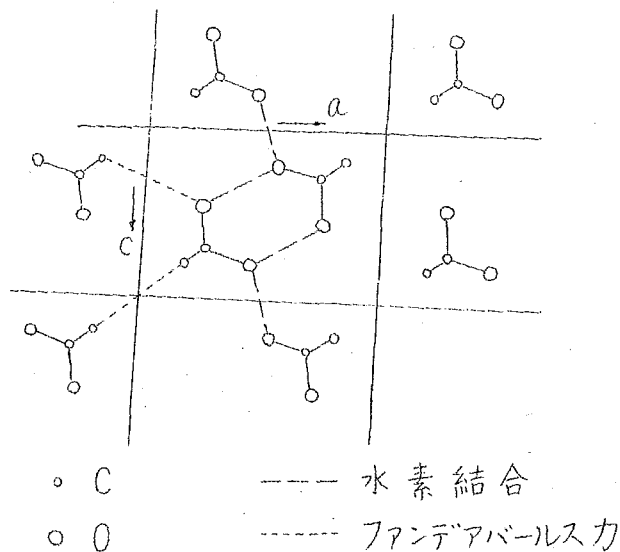


H 試料把持杆 J 滑車
 I Hのガイド W 荷重
 (X₁ ~ G までは 3.2 A 図と同じ)

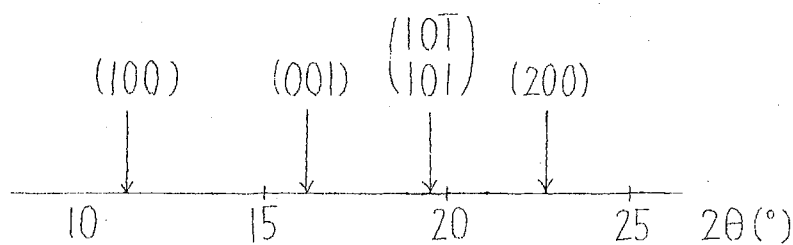
第 3.2.B 図 X線回折装置略図
 (弾性率測定用)

単独に測定する。(第3.2 B図参照)

PVA結晶単位胞のb軸投影図および赤道回折の指数配当を第3.3 A・B図に、又結晶単位胞のディメンションを第3.1表に示す。



第3.3 A図 PVA結晶のb軸投影¹⁰⁾



第3.3 B図 PVA結晶赤道回折の指数配当

第3・1表 PVA結晶の単位胞^(注)

a	7.81 Å
b (分子軸)	2.52 Å
c	5.51 Å
β	91°42'

3.3 結果および考察

3.3.1 結晶の熱膨張

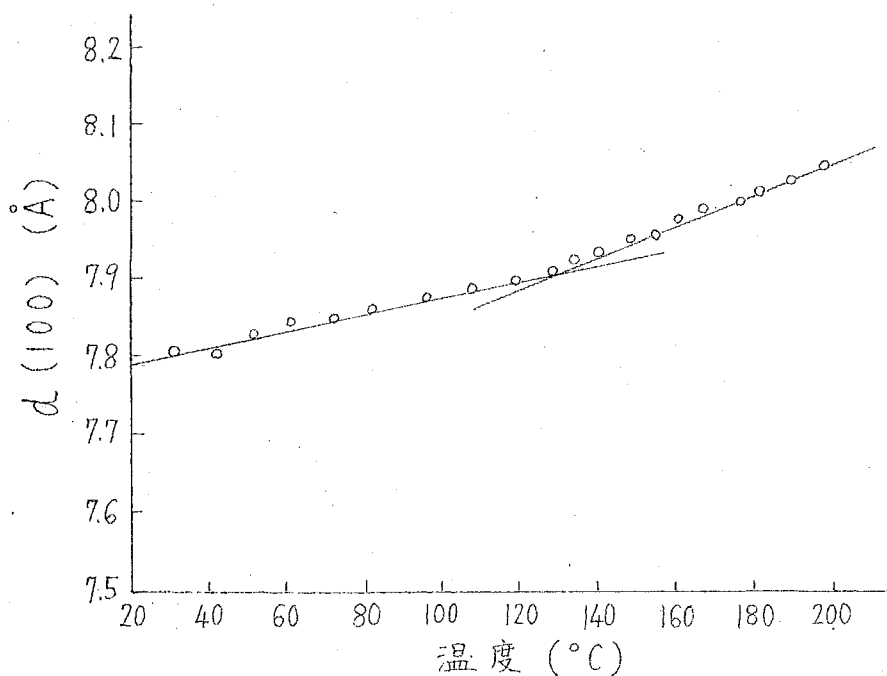
第3・4図に100、001および010面間隔と温度の關係を示す。これらの図によればPVA結晶のディメンションは130°C附近で不連続的に変化する。すなわち分子鎖に平行な100および001の面間隔はこの温度から急激に増大しはじめ、一方これと垂直な010ではこの温度以上では僅かに収縮しはじめる。

この結果PVA結晶はこの温度である種の転移現象を示すものと考えられる。この転移は水溶液から作成した160°C熱処理無配向試料では120°Cに認められる。

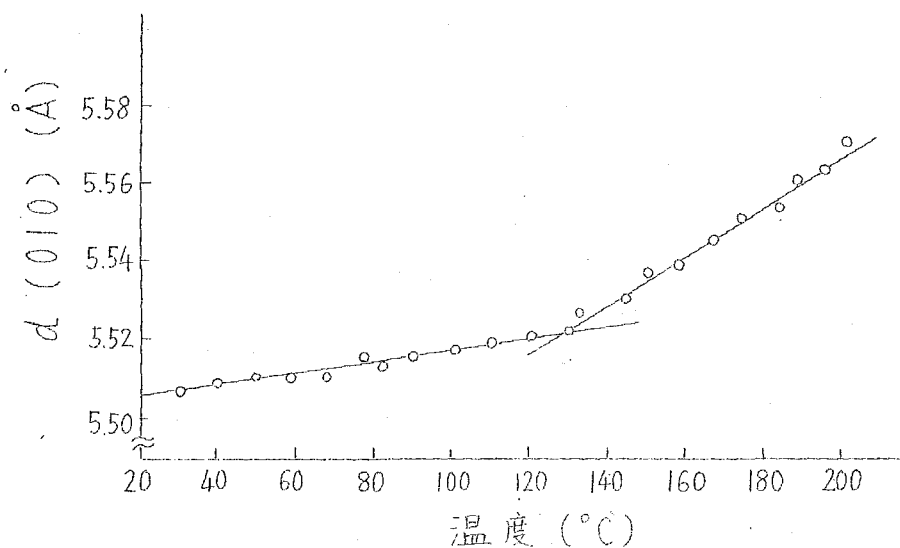
長井⁸⁾は赤外吸収スペクトルのPVA結晶センシティブバンドの相対強度が120°Cで不連続変化を示すことを報告している。このバンドは結晶内のC—O(ν)振動が連結される結果として生じる高振動側成分に帰属されている。

X線回折による熱膨張の不連続点が長井の赤外スペクトルの特異点と対応することは明らかである。

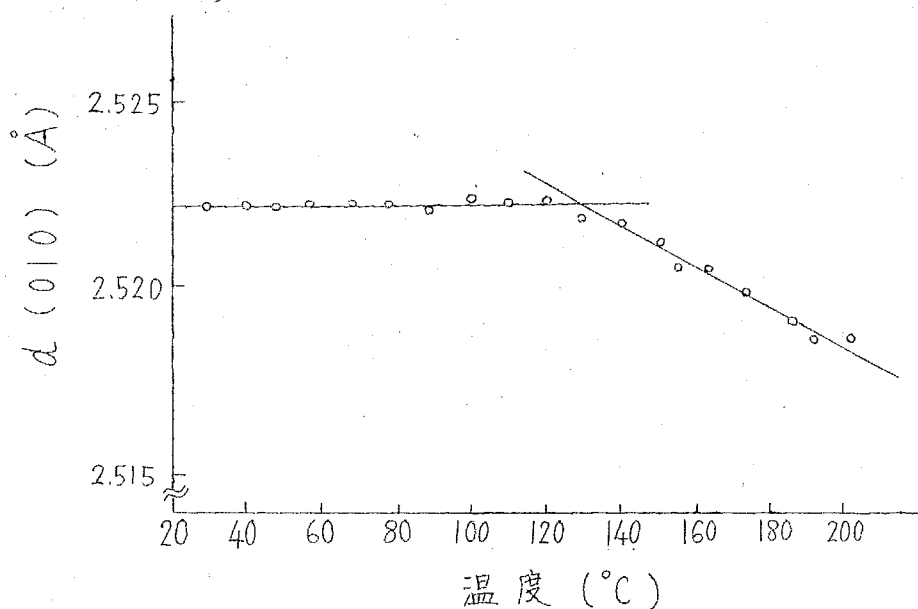
(注) PVA結晶単位胞のディメンションは多くの研究者によって得られているが本研究の試料では第3・1表の仁田¹⁰⁾らの結果と最も近いのでこれを用いる。



第3.4A図 PVA結晶の100面間隔と温度の関係



第3.4B図 PVA結晶の001面間隔と温度の関係



第3.4C図 PVA結晶の010面間隔と温度の関係

したがってこの温度でPVA結晶内分子のC-O(ν)振動に関係する結合(主として分子間水素結合)が急激に緩和しはじめ巨視的には熱膨張が促進されるものと推定される。

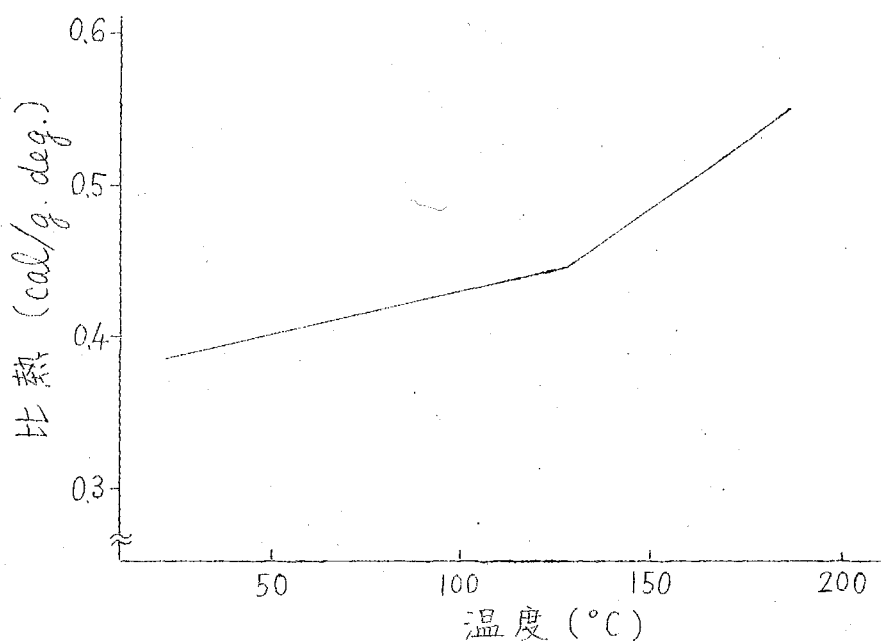
ポリエチレンについてもこのような結晶の熱膨張の不連続性が認められている。¹¹⁾それと比較して興味ある点はこの二次的な転移温度と一次転移(融点)との温度間隔が、PVAで約120°C、ポリエチレンでは約60°Cであり、PVAはかなり大きいことである。この差異の主たる原因は両者の結晶内分子の凝集力がポリエチレンのファンデルワールス力に対してPVAではOH間水素結合が主役をなすためと考えられる。

結晶の転移は結晶を構成する分子の熱運動によ

って生じるものであるから比熱と直接関係する。したがって比熱の測定は転移の性格を知るために重要な意味を持つものである。高分子固体において結晶のみの比熱を求めることは困難であるが、言うまでもなく比熱は加成性を示す量であるから結晶の比熱の変化は固体の比熱に必ず反映される筈である。

X線回折で熱膨張を測定した試料について得られた温度～比熱の関係を第3・5図に示す。

第3・5図によればX線回折によって転移と認められた温度において温度～比熱の関係は不連続になる。しかしポリ4フッ化エチレンにみられるような異常比熱は認められない。これはX線回折の結果からも予想される所でありPVA結晶の2次転移は非常に穏やかなものであることを示してい



第3・5図 PVA試料の比熱と温度の関係

る。

第3.5図に示された範囲では試料の温度～比熱の関係はほぼ直線で近似できる。これから温度～比熱の勾配を求めると転移点前後でそれぞれ 7.1×10^{-4} および $17.5 \times 10^{-4} \text{ cal/g} \cdot \text{degree}^2$ となる。仮りにこの差が結晶の転移に関係するものとすれば結晶のみについて $15 \times 10^{-4} \text{ cal/g} \cdot \text{degree}^2$ の値が得られる。この値からもPVAの結晶の転移が連続的で穏やかに進むことが示される。

次に第3.4図からPVA結晶の主軸方向の線膨張係数を求めると第3.2表になる。(注)

この表によればa軸方向の線膨張係数は結晶の2次転移温度以下でも $10^{-4}/\text{degree}$ のオーダーをもち他の2軸、特に2次的な凝集力によって保たれているc軸方向に比較して大きい値をもつ。

第3.2表 PVA結晶の3軸方向の
熱膨張係数 ($/\text{degree}$)

(注2)	結晶の転移温度以下	結晶の転移温度以上
α_a	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$(2.4 \pm 0.1) \times 10^{-4}$
α_c	$(3.2 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	$(1.0 \pm 0.15) \times 10^{-4}$
α_b	$(0 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	$-(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-5}$

(注1) 第3.4図は各結晶面の面間隔を示したものであるから010を除くとそのまゝでは主軸方向の膨脹係数は得られない。しかしa, cの軸角 β は 90° に近いから誤差範囲で100はa軸に、001はc軸にそのまゝ対応できる。

(注2) $\alpha_a, \alpha_c, \alpha_b$ はそれぞれ a, c, b軸方向の線膨張係数を表す。

これらの値をポリエチレン¹²⁾と比較すると、この問題にしている温度域ではPVAの方が小さい値をとる。これは先に述べた分子間凝集力の相違にもとづくものであらう。

第3.2表からPVA結晶の体積膨張係数を1次近似 $\alpha_v = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c$ によって求めると結晶の2次転移温度以下で $(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-4}/\text{degree}$ 、転移温度以上で $(3.4 \pm 0.25) \times 10^{-4}/\text{degree}$ となる。

この値を用いてすでに他の研究者により報告されているPVA固体の体積膨張係数から非晶域のみかけの体積膨張係数を検討してみる。これを行なう意義はガラス転移を自由体積で説明する場合非晶域の膨張係数が重要な量となるからである。

高分子固体が結晶、非晶の二相構造をとり、その比容が両者の加成性を示すものとすれば、非晶領域の体積膨張係数は次式で近似される。

$$\alpha_{va} = \frac{(\nu_{at} \cdot \alpha_{vb} - \nu_{ct} \cdot \alpha_{vc} \cdot x)}{\nu_{at} \cdot (1 - x)}$$

ここで α_v は体積膨張係数、 ν_{at} は基準にとった温度における比容積、 x は結晶化度、 a 、 b 、 c はそれぞれ非晶域、固体、結晶を表わす添字である。

上の式によりニ馬、古市¹³⁾らの一連のPVA試料についての体積膨張係数の値から非晶領域の体積膨張係数を求めると第3.3表になる。ニ馬らの原報では試料の結晶化度が明らかにされていないため20°Cにおける試料の密度から、結晶および非晶域の密度をそれぞれ1.34¹⁴⁾ および1.27¹⁶⁾ として次式により結晶化度を決定する。

第3.3表 PVA非晶の体積膨張係数 (/degree)

試料	試料の密度 d_b (注1) (g/cm ³)	結晶 化度 x	試料の膨張係数		非晶の膨張係数	
			T_g (注2) 以下 $\times 10^{-4}$	T_g 以上 $\times 10^{-4}$	T_g 以下 $\times 10^{-4}$	T_g 以上 $\times 10^{-4}$
1	1.284	0.20	1.80	2.6	1.9	2.9
2	1.296	0.36	1.64	2.4	1.8	2.95
3	1.305	0.51	1.55	2.2	1.8	3.2
4	1.315	0.63	1.47	2.0	1.6	3.00
5	1.321	0.73	1.41	1.9	1.5	3.2

$$\frac{1}{d_b} = \frac{x}{d_c} + \frac{1-x}{d_a}$$

こゝで d は密度、 a 、 b 、 c は非晶、固体、結晶を表わす添字である。 x は結晶化度を表わす。

第3.3表によればガラス転移温度以上では非晶域の膨張係数はほぼ $3.0 \times 10^{-4}/\text{degree}$ としてよい。一方ガラス転移温度以下では試料の結晶化度の増加につれて単調に低下する。第3.3表の結果は結晶および非晶の密度の完全な加成性を仮定して得られた値であり、その絶対値に対する信頼性は低いかも知れない。しかしガラス転移温度以下の非晶の膨張係数が結晶化度の増加につれて低下するという事は注目すべき結果を与えている。すなわちガラス転移温度が非晶の等自由体積状態に対応するとするならばこのような結果は結晶化度の増加につれてガラス転移温度が上昇することを示

(注1) d_b は 20°C における試料の密度

(注2) T_g はガラス転移温度を表わす。

唆するからである。事実ニ馬らの実測結果によれば試料の密度増加（結晶化度の増加）につれてガラス転移温度は高くなっている。

さらにもう一つ興味ある点は同じニ馬らが結晶と非晶の比容および体積膨張係数の加成性を仮定し試料の温度～比容関係からPVAの体積膨張係数を $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-4}/\text{degree}$ と推定していることである。この値は本章で得られた結晶の2次転移温度以下の体積膨張係数 $(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-4}/\text{degree}$ と比較的よい一致を示している。

5.3.2 結晶の転移と結晶の弾性率

前節においてPVA結晶は $120^{\circ} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 附近において熱膨張係数が急激に変化し赤外吸収スペクトルの結果なども併せ考えるとこの温度を結晶の2次転移温度としてよいことを示した。

本節ではこの結晶の2次転移が結晶の物性にどのように影響を与えるかを検討する。一般に我々が把握しうる特性の多くは非晶域の特性によりカバーされることが多く、結晶のみの特性を取り出して検討することは不可能な場合が多い。

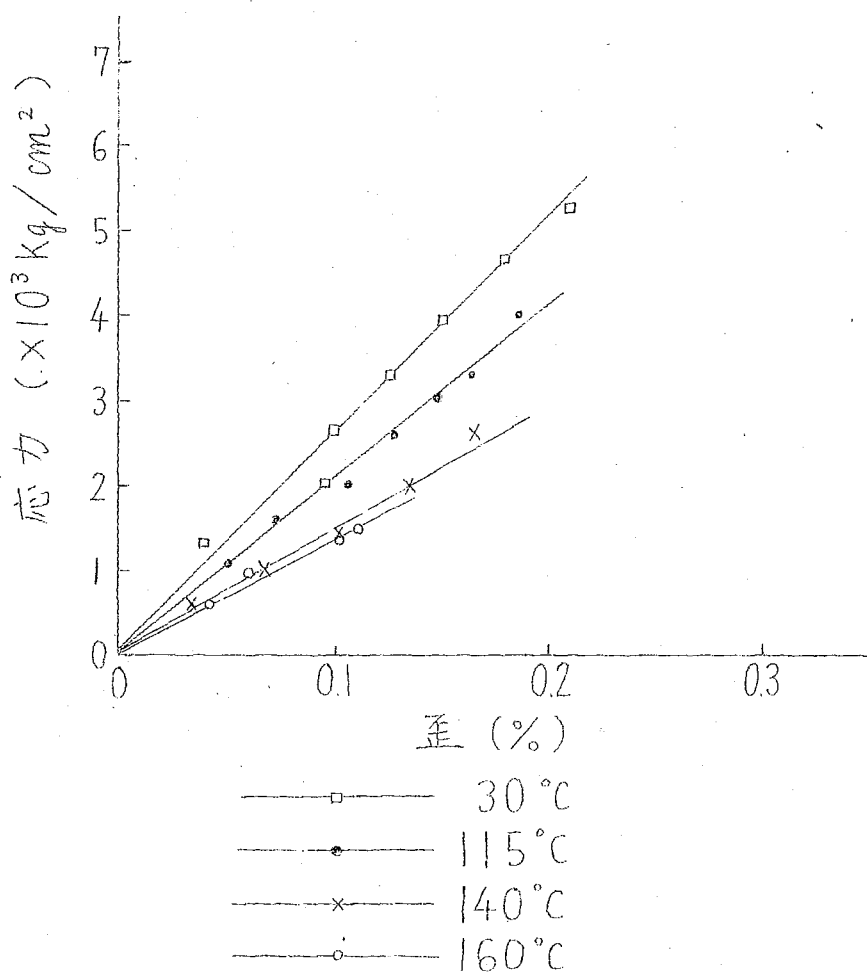
最近櫻田ら¹⁶⁾によってなされている合成高分子の弾性率の測定はこの意味では唯一の結晶特性検討方法とも言えるものである。もちろんこの場合に弾性率決定の基本量である応力に関して多少の問題が残されるが、得られている結果が理論的に与えられている値と比較的良い一致を示すことは、この方法の持つ妥当性を裏づけるものとも考えられる。

本研究においては結晶の2次転移温度の結晶物

性に与える影響を検討する意味でこの方用を用いる。測定は第3.2 B図の装置を使用し、弾性率の決定は常法に従う。

各温度におけるPVA結晶のb軸方向(分子鎖方向)の応力と歪の関係が第3.6図に示されている。温度の上昇につれて試料の破断が低応力で起きるために高温では測定結果の精度は低下する。

第3.6図によれば各温度で大体応力～歪の関係



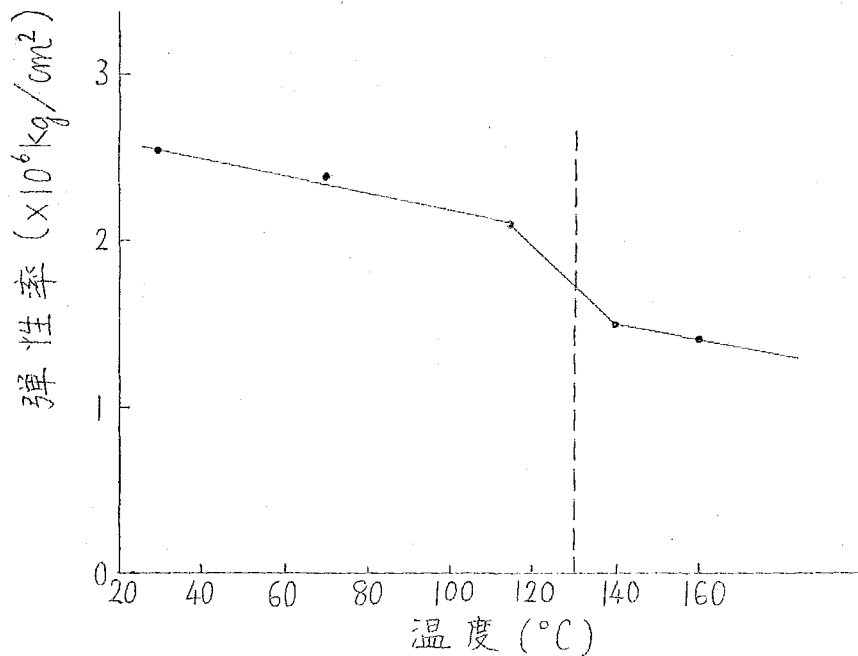
第3.6図 PVA結晶b軸の応力と歪の関係

は直線で近似できる。

これから各温度における弾性率を決めると第3.7図になる。常温での弾性率の値は $2.6 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ であり、櫻田らによつて得られている $2.5 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ と近い値を示している。

この図によれば結晶のb軸方向の弾性率の温度変化は結晶の2次転移温度附近で著しい。160°Cでの測定精度は先に述べた事情によりかなり低いがこのに得られた結果では120°Cの値に比較してその低下は比較的小さいようである。

櫻田ら¹⁶⁾はポリエチレンとPVA結晶の弾性率を室温で測定した結果、両者ともほぼ等しい値をとることから分子間の凝集力が分子鎖方向の引き



第3.7図 PVA結晶b軸の弾性率と温度の関係

伸ばしやすさに大きな影響を持たないと結論している。しかし第3.6図によれば必ずしもそのような推定は正しくないように思われる。もちろん高温域では先に指摘したように分子鎖軸方向の収縮が起き残留歪も生じにくくなることを考慮すると2次的な凝集力が直接的に影響をもつとも言えないが、すくなくとも間接的には2次的な凝集力の低下が鎖の引き伸ばしやすさに関与していることは明らかである。

3.3.3 結晶の転移と試料の物性の相関

結晶性高分子においては結晶および非晶の物性が加成されて固体の物性が定まる場合と、どちらか一方の特性が優先して現われる場合がある。

前者の例は先に引用した比容、又は3.3.1で示した比熱などでありこの場合には結晶の特性変化はたづちに試料に反映される。一方力学的特性は後者に属するものと考えられており結晶性高分子の力学的特性は主として非晶によって定まる場合が多い。しかし一方においていわゆる結晶分散に代表されるように結晶の特性が試料にそのまま現われる場合もある。

本節ではこれと関連して結晶の転移が試料の力学的特性とどのような相関を持つかを検討する。

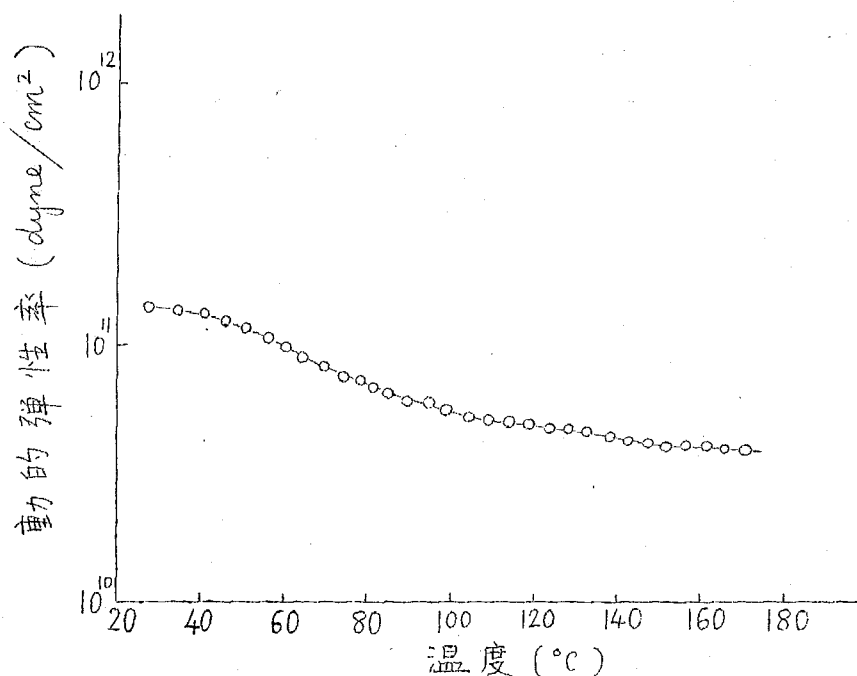
Q 動力学特性

高柳ら⁹⁾はPVA無配向試料について動力学特性の温度変化を検討し130℃附近に損失弾性率のピークを観察している。これはすでに本章に示されたPVA結晶の転移点に対応することは明らかである。

本研究で用いた高配向試料では第3・8図に動的弾性率のみを示すが 動的弾性率、 $\tan \delta$ 、損失弾性率のいづれについても結晶の転移を反映する傾向はみられなかった。

前節で結晶の弾性率（分子鎖方向の）が結晶の2次転移点附近で顕著に低下することを示したが第3・7図のように試料の弾性率にはほとんど反映されない。これは結晶と試料の弾性率のオーダーからも推定でき結晶の弾性率と試料の弾性率はほとんど無関係であることを示している。

高柳らによって指摘された無配向試料における結晶分散がこゝで用いた高配列試料で観察されないことは結晶の転移にもとづく動力学的異常性が



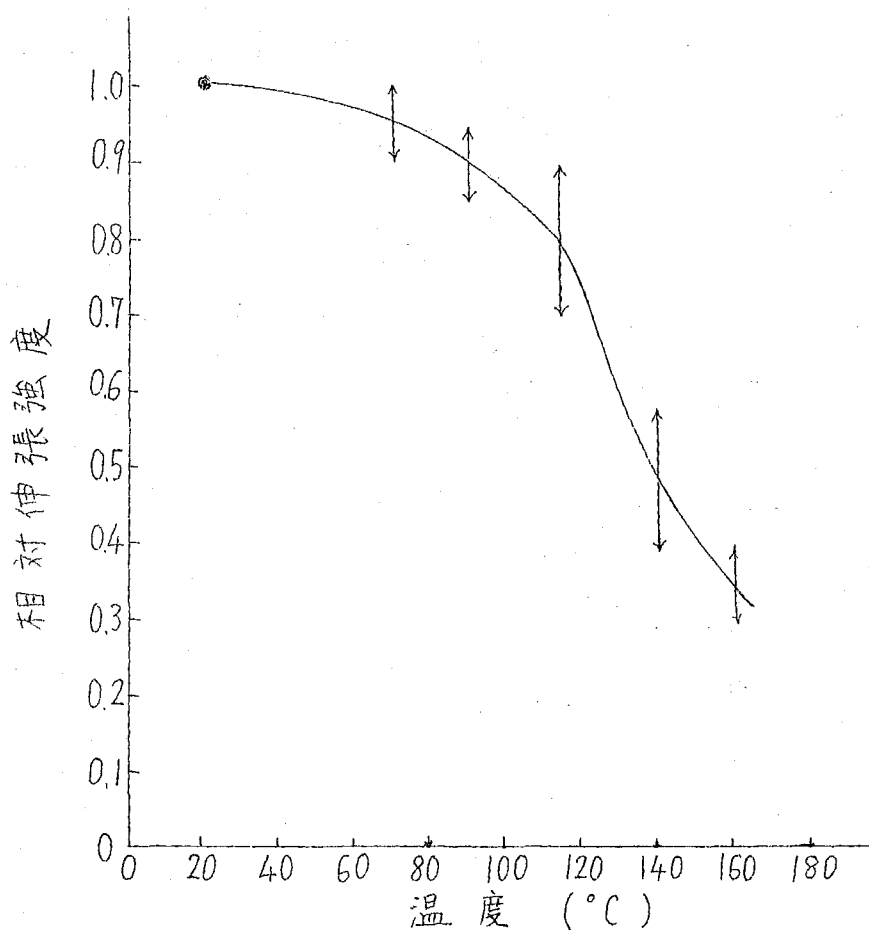
第3・8図 PVA試料の動的弾性率と温度の関係

現われるためには結晶のb軸(分子鎖方向)に対して垂直成分をもつ力が加えられねばならないことを示している。

b 伸張破断強度

伸張破断強度と結晶の転移との相関を検討する。試料をX線回折測定に用いた炉中にセットして荷重を次第に増加させ伸張破断強度を決定する。

結果を第3・9図に示す。この図では考察を便利



第3・9図 PVA試料の相対伸張強度と温度の関係
(20°Cの強度を基準とする)

にするために 20°C における破断強度を 1.0 とし、各温度における相対値が示されている。 20°C における破断強度は $6 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ 程度である。

第 3.9 図によれば破断強度特有のばらつきはあるが、結晶の 2 次転移温度附近での強度低下は著しい。この結果は興味ある問題を提示している。

すなわち一般に結晶性高分子固体の破断に対して非晶鎖の切断、滑脱が主因をなし結晶はほとんど関与しないと考えられてきた。結晶内分子のパッキングがルーズになる結晶の転移域において試料の破断強度の低下が顕著になるという第 3.9 図の結果は必ずしも試料の破断に非晶域だけが関与するのではないことを示しているように思われる。もちろんこのような結果からたゞちに結晶性高分子固体の破断に結晶の滑りが主役をなすという結論を引出すことは誤りである。ただ本研究で用いたような高配列、高結晶化度試料の高温における破断にはある程度結晶面の滑りを考慮する必要があることは認めざるを得ないであろう。

3.3.4 結晶の転移と力学的作用

櫻田ら¹⁷⁾は含有水分による PVA のガラス転移温度の変化を検討した際に本章で明らかにされた結晶の転移に対応する高温の転移について触れている。それによると PVA 結晶の 2 次転移温度は含有水分によって低下する。

一方長井⁸⁾は赤外吸収スペクトルによってこの転移温度と重合度の関係を検討し両者の相関を見出している。

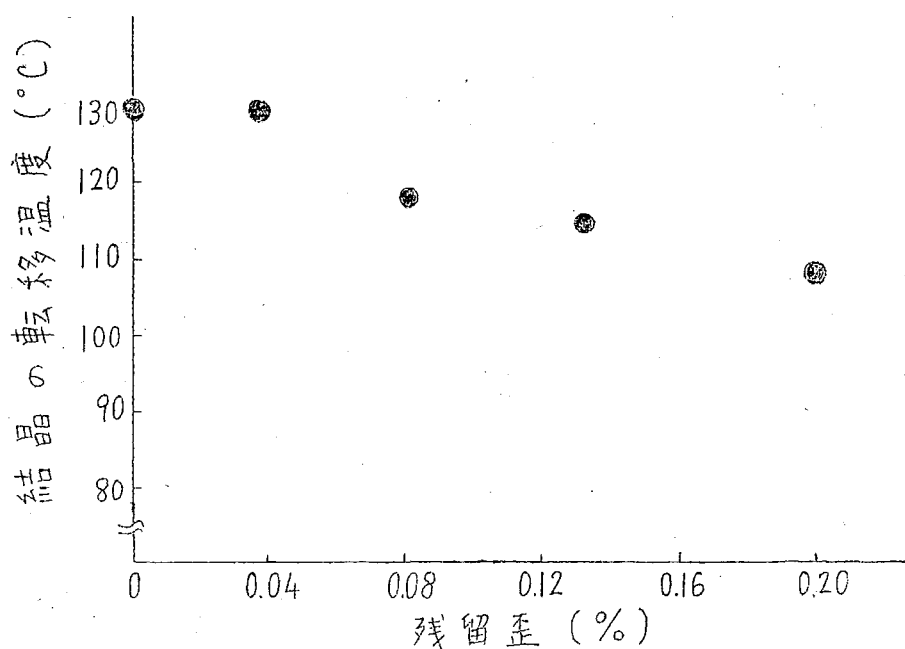
本項では力学的作用と結晶の 2 次転移の関係を

検討する。

a 結晶の残留歪

PVA 結晶は外力によりかなり大きい残留歪を生ずる。¹⁶⁾これは一種の力学的疲労に対応するものであり、これと結晶転移の関係を検討することは実用上の問題とも関連し意義がある。試料を伸張し適当な残留歪を生じさせた後約 24 時間気中に放置し、X 線回折により結晶の転移温度を決定する。

結果を第 3・10 図に示す。これによれば残留歪の大きいものほど転移温度は低下する。



第 3・10 図 結晶の残留歪と結晶の 2 次転移温度の関係

b 張力

張力下で結晶の転移を測定し、張力と結晶の 2

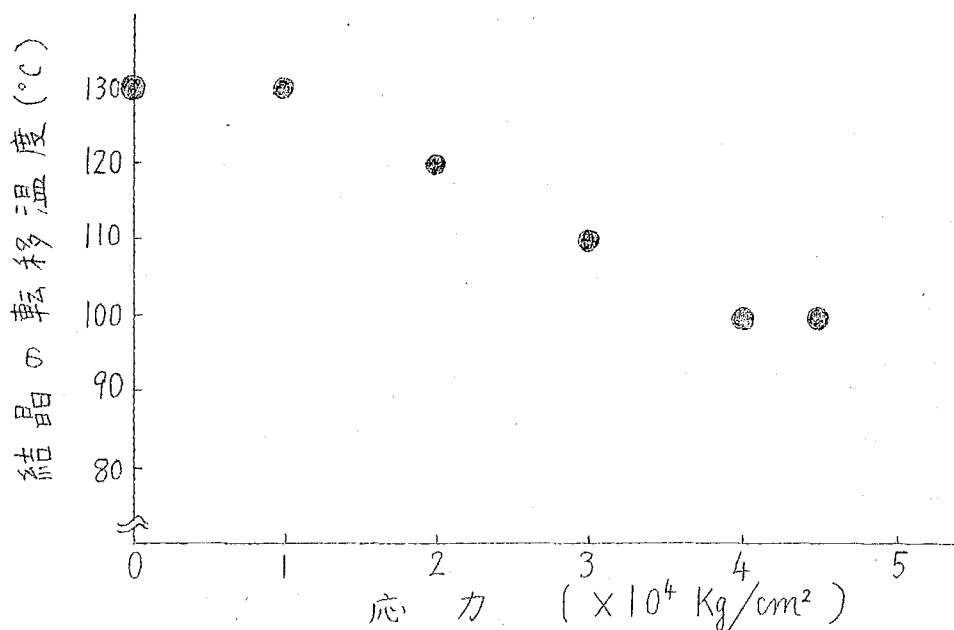
次転移との相関を検討する。

この場合には装置の関係で赤道回折ピークが用いられないので子午線上の020によって測定した。3・2に示されたようにこの面は転移温度以上で収縮する。

装置は結晶の弾性率測定に用いたものをそのまま使用する。

結果を第3・11図に示す。

第3・11図によれば張力の増加につれて結晶の2次転移温度は単調に低下する。



第3・11図 伸張応力と結晶の2次転移温度の関係

以上PVA結晶の2次転移に影響を与える力学的因子について検討を行なったが、得られた結果は結晶の2次転移に関して興味ある示唆を与えて

いる。

上の α 、 β いづれの場合にも結晶は歪が与えられた状態にある。結晶のポアソン比は決定されていないが 0.5 以下であることは間違いない。これは言うまでもなく歪によって結晶の密度が低下することを意味する。したがって非晶性高分子のガラス転移の解析に用いられる自由体積理論が結晶の 2 次的な転移に対しても用い得る可能性が示唆されている。

もちろん先に引用した櫻田ら¹⁷⁾の含有水分による影響などはこれではとうてい説明できない。すなわち試料に含まれた水分は巨視的に結晶のデイクメンションを変化させないにもかゝらず結晶の転移温度は著しく低下する。

これは更にもう一つの興味ある知見を与える。ここで検討した張力とか含有水分はいづれも試料のガラス転移温度を低下させる因子であることが確かめられている。^{18) 17)}

このように非晶域のガラス転移と結晶の 2 次転移温度が同じ因子によって同じように低下するという結果は、結晶の 2 次転移が非晶域の影響を受けることを明らかにしている。換言すれば結晶の 2 次転移が非晶域の運動性と独立ではあり得ないことを示すものであろう。

したがって結晶の 2 次的な転移現象は結晶の自由体積と非晶鎖の運動性という二つの因子によって現象論的には説明が可能になるように思われる。

3.4 総 括

本章においては、^は広角X線回折によりPVA結晶の熱的挙動を検討した。得られた結果を要約すると次のようになる。

i) PVA結晶の熱膨張は $120^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ で不連続性を示し、これからPVA結晶はこの温度域で二次的な転移点を持つと考えられる。しかしこの転移はX線回折図や比熱の変化からみて穏やかで連続的なものであることが確かめられる。

ii) PVA結晶の熱膨張挙動は異方性を示し、結晶の主軸について線膨張係数は a 軸、 c 軸、 b 軸の順に小さい値をとる。なお b 軸(分子鎖軸)方向では結晶の二次転移温度以上で僅かに収縮する。

iii) PVA結晶の体積膨張係数は結晶の二次転移温度以下で $(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-4}/\text{degree}$ 、以上で $(3.4 \pm 0.25) \times 10^{-4}/\text{degree}$ となる。この値を用いてPVA非晶域の熱膨張係数を求めるとガラス転移温度以下では結晶化度の高い試料ほど非晶域の膨張係数は小さい値をとる。

iv) PVA結晶の b 軸方向の弾性率は結晶の二次転移温度附近で顕著な低下を示す。

v) 試料の伸張破断強度は結晶の二次転移温度附近で明らかに低下する。

無配向試料で観察されている結晶の二次転移にもとづく動力学的特性の異常は、こゝで用いた配向試料では認められない。

vi) 結晶の二次転移温度は試料の力学履歴又は張力によって低下する。これらの事実から結晶の二次転移が自由体積理論によって一部説明される可能性がある。

文 献

- 1) C.W. Bunn and E.R. Howells : Nature, 174, 549 (1954)
- 2) G.T. Furukawa, R.E. McCoskey and G.J. King : J. Res. NBS, 49, 273 (1952)
- 3) H.A. Rigby and C.W. Bunn : Nature 164, 583 (1949)
- 4) J.A. Sauer and D.E. Kline : J. Polymer Sci., 18, 491 (1955)
- 5), 6) 和田 : 高分子の物理 (日本物理学会編) P 162
- 7) 例えば、矢野 : 物性論研究 94, 176 (1956)
- 8) 長井 : ポリビニルアルコール (1955) P 245
- 9) 高柳・南・永井 : 第3回ポリビニルアルコール討論会 (1963)
- 10) X線結晶学 (仁田編) P 557
- 11) 高柳・芳野・荒牧・帆足 : J. Polymer Sci., 46, 531 (1960)
- 12) P. R. Swan : J. Polymer Sci., 56, 403 (1962)
- 13) 二馬・古市 : 物性論研究 No. 71 51 (1954)
- 14) 仁田・田口 : 阪大繊維年報 6, 3 (1952)
- 15) 櫻田・温品・森 : 高化, 12, 302 (1955)
- 16) 櫻田・温品・伊藤 : 高化, 19, 285 (1962)
- 17) 櫻田・温品 : 高化, 11, 472 (1954)
- 18) 時田・河合 : J. Phys. Soc., Japan 6, 367 (1951)

第4章 グラフト高分子の膨潤

4.1 緒 論

高分子の溶剤による膨潤挙動は高分子の溶液論的關係と構造的因子によって決定されることは Flory¹⁾ の架橋高分子の膨潤理論において立証された。すなわちその理論によれば、架橋高分子の膨潤挙動は高分子と溶剤のエネルギー相互作用係数と架橋点の数(又は網目鎖の数)によって一義的に決まる。

結晶性高分子固体においても架橋高分子と同様に膨潤が觀察されることは古くから知られており、Flory の理論の類推により結晶性高分子固体では結晶を拘束点とする非晶鎖の網目構造が形成されているのではないかという固体構造に関する極めて重要な知見を与えてきた。

これにもとづいて櫻田・温品²⁾は Flory の理論を一部変形し結晶性高分子の膨潤理論を発展させ結晶性高分子の固体構造、特に高分子固体の物性に大きな意味を持つ非晶鎖の状態について有力な手がかりを得た。

本章では Flory の方法を応用して架橋グラフト高分子の膨潤理論式の誘導を試み、さらに本論文の主題である結晶性グラフト高分子の膨潤理論を演繹し更に検討を進める。

4.2 架橋グラフト高分子の膨潤

架橋グラフト高分子の膨潤理論は以下の条件を

満す系について導く。

- 1) 幹高分子鎖のみが架橋され網目構造を形成し、枝高分子は非結晶状態で幹高分子の網目鎖にランダムにグラフト結合している
- 2) 溶剤と高分子の混合熱はファンラール型に従う
- 3) 膨潤に際して幹高分子の網目鎖はエントロピー的伸張抵抗を行なう

この三つの条件を満足する系について膨潤に伴う自由エネルギーの変化を計算する。

膨潤の自由エネルギーは(1)式で表わされる。

$$\Delta F = \Delta H_M - T \Delta S \quad (1)$$

こゝで ΔF は自由エネルギー変化、 ΔH_M は混合熱、 T は絶対温度、 ΔS はエントロピー変化である。

条件 2) より ΔH_M はたゞちに(2)式として与えられる。

$$\Delta H_M = kT \chi_1 n_1 v_p \quad (2)$$

(2)式で k はボルツマン定数、 χ_1 は高分子と溶剤のエネルギー相互作用係数、 n_1 は溶剤の分子数、 v_p は膨潤時のグラフト高分子の体積分率であり(3)式で表わされる。

$$v_p = \frac{V_0}{n_1 v_1 + V_0} \quad (3)$$

(3)式の V_0 は未膨潤時のグラフト高分子の体積、 v_1 は溶剤の分子容である。(3)式の定義からあきらかなようにグラフト高分子の体積は膨潤によって変化しないと考える。

(2)式で問題になるのはグラフト高分子の χ_1 であ

る。一般にグラフト高分子固体では各成分が独立して凝集する領域と、両成分が混り合っている領域が存在する。したがってこれらの各領域について各々 ϕ_i の値が決まりそれらの平均的なものがグラフト高分子のみかけの ϕ_i となるものと考えられる。しかし実際にこのような各組み合わせについて各々 ϕ_i の値を決めることは溶剤の分配ともからんでほとんど不可能に近い。このような事情からここではあくまでも形式的にグラフト高分子の ϕ_i を用いて以後の論議を進めることにする。特殊な場合については後節で取り扱う。

以上(2)式により ΔH_M が与えられるから問題は膨潤に伴うエントロピーを求めることに帰着する。

膨潤に伴うエントロピーの変化は次の三つの素過程に分けて計算する。

- 1) 高分子と溶剤の混合過程
- 2) グラフト結合過程
- 3) 幹高分子網目の変形過程

以下これら三つの素過程についてエントロピーを計算する。

- 1) 高分子と溶剤の混合過程

これはグラフト高分子と溶剤の混合の配位エントロピーであるが、架橋高分子では単独の分子は存在しないから溶剤が混合により自由体積を増すための項だけとなり(4)式で表わされる。¹⁾

$$\Delta S_1 = -k_B n_1 \ln(1 - v_p) \quad (4)$$

2) グラフト結合過程

これはグラフト結合の確率から次のようにして求める。

注目する系において幹高分子の網目鎖が ν ヶ、枝高分子は P ヶあるとする。グラフト結合に関与する枝高分子の構造単位は1ヶの分子当り末端の1ヶであり、したがって総数は P ヶとなる。一方幹高分子については各網目鎖の数平均重合度を α とすれば全体で $\nu \cdot \alpha$ ヶある。^(注1)

グラフト結合に関与する枝高分子の1ヶの末端単位に注目するとそれが体積 V 内にとった微小体積 δV の中で幹高分子の $\nu \cdot \alpha$ ヶの構造単位のどれか一つと共存する確率は $\nu \cdot \alpha \cdot \delta V / V$ である。第2の枝高分子については、1ヶの幹高分子の網目鎖には1ヶ以上のグラフト結合を許さないとすれば^(注2)その確率は $(\nu - 1) \alpha \cdot \delta V / V$ となる。このようにして P ヶの枝高分子が全部グラフト結合する確率はこれらの積として次のようになる。

$$\frac{(\alpha \cdot \delta V)^P \nu!}{(\nu - P)! V^P}$$

これを膨潤前後の体積 V_0 および V について求めボ

(注1) 架橋点附近では、グラフト結合は起り難いかも知れない。

しかし網目鎖の重合度がある程度高くないとこゝで用いるゴム弾性理論は適用不能であることを考慮し、この補正を行なわぬ。最終的にはこのような取り扱いの影響は全く消えてしまう。〔(5)式〕

(注2) この仮定は一般のグラフト高分子では $\nu > P$ の関係が満足されるので無理ではない。

ルツマンの式を介してエントロピーになおし両者の差を求めるとグラフト結合に関するエントロピー変化は(5)式となる。

$$\Delta S_2 = kP \ln \frac{V_0}{V} \quad (5)$$

こゝで V_0/V は膨潤時のグラフト高分子の体積分率に等しいから書き直すと(5)'式が得られる。

$$\Delta S_2 = kP \ln v_p \quad (5')$$

3) 網目鎖の変形過程

これは膨潤にともない幹高分子の網目が変形するために生ずるエントロピー変化であるがFloryによれば、網目鎖の伸張と架橋点の存在確率の二つに分けられる。

最初に伸張のエントロピーは幹高分子が純粹に存在する状態を基準として考える。網目鎖は先づグラフト重合によって引き伸ばされさらに膨潤によって伸張を受ける。^(注) したがって求めるエントロピーはこの二つの状態について基準状態に対する伸張エントロピーを求めればその差として得られる。

この二つの状態に対する伸張のエントロピーは(6)および(6)'式で表わされる。¹⁾

$$\Delta S_{eL} = -kV_e \left\{ \ln v_L + \frac{3}{2} (v_L^{-\frac{2}{3}} - 1) \right\} \quad (6)$$

$$\Delta S_{eL'} = -kV_e \left\{ \ln v_L + \frac{3}{2} (v_L^{\frac{2}{3}} - 1) \right\} \quad (6')$$

(注) これはグラフト重合前に幹高分子の架橋が形成される場合である。

ここで ν_e は伸張に有効に作用する幹高分子網目鎖の数、 ν_0 および ν_p はそれぞれ膨潤前および膨潤時の網目鎖の体積分率を表わす。したがってこの場合には各々の状態における幹高分子の体積分率に等しく ν_p は下のようになる。

$$\nu_p = \frac{\nu \cdot \nu_0}{n_1 \nu_1 + \nu_0}$$

ν_0 は網目鎖の分子容である。ここで $\nu \cdot \nu_0 / \nu_0$ は ν_0 に等しいから ν_p は次のような簡単なかたちに書きなおされる。

$$\nu_p = \nu_0 \cdot \nu_p \quad (7)$$

求める伸張のエントロピー変化は(6)'-(6)として得られ ν_p に(7)式の関係を用いると(8)式が求まる。

$$\Delta S_{3.1} = -k \nu_e \left\{ \ln \nu_p + \frac{3}{2} \nu_0^{-\frac{2}{3}} (\nu_p^{-\frac{2}{3}} - 1) \right\} \quad (8)$$

架橋点の存在分布に関するエントロピーは Flory により次のように求められている。¹⁾

$$\Delta S_{3.2} = -k \frac{\nu_e}{f} \ln \nu_p \quad (9)$$

以上の各素過程について得られたエントロピーを加え合わせると膨潤に伴うエントロピー変化は求められたことになる。すなわち

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{3.1} + \Delta S_{3.2}$$

より(10)式が得られる。

$$\Delta S = -k \left\{ n_1 \ln (1 - \nu_p) + \left(\nu_e - \frac{\nu_e}{f} - p \right) \ln \nu_p + \frac{3}{2} \nu_e \nu_0^{-\frac{2}{3}} (\nu_p^{-\frac{2}{3}} - 1) \right\} \quad (10)$$

(2) および(10)式を(1)式に代入し、単位をモルに直すと膨潤の自由エネルギー変化は次式で表わされる。

$$\Delta F = RT \left\{ \chi_1 n_1 v_p + n_1 \ln(1 - v_p) + (v_e - \frac{v_e}{f} - p) \ln v_p + \frac{3}{2} v_e v_{\nu_0}^{-\frac{2}{3}} (v_p^{-\frac{2}{3}} - 1) \right\} \quad (11)$$

(11)式を n_1 で偏微分し化学ポテンシャルになおすと(12)式が得られる。

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial n_1} = RT \left\{ \chi_1 v_p^2 + v_p + \ln(1 - v_p) + \frac{v_1}{V_0} \left\{ v_e v_{\nu_0}^{-\frac{2}{3}} v_p^{\frac{1}{3}} - (v_e - \frac{v_e}{f} - p) v_p \right\} \right\} \quad (12)$$

(12)式に膨潤平衡の条件 $\partial \Delta F / \partial n_1 = 0$ を入れると求める最終的な結果が得られる。

$$\begin{aligned} \chi_1 v_p^2 + (1 + p \frac{v_1}{V_0}) v_p + \ln(1 - v_p) \\ = - \frac{v_1 v_e}{V_0} \left\{ v_{\nu_0}^{-\frac{2}{3}} v_p^{\frac{1}{3}} - (1 - \frac{1}{f}) v_p \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

幹高分子の体積が $V_0 v_{\nu_0}$ であることを考慮し、幹高分子の網目鎖の分子量 M_c 、密度 ρ を用い、又同時に末端鎖の補正¹⁾を行って(13)式を書きなおすと(13)'式となる。

$$\begin{aligned} \chi_1 v_p^2 + (1 + p \frac{v_1}{V_0}) v_p + \ln(1 - v_p) \\ = - \frac{v_1 \rho v_{\nu_0}}{M_c} (1 - \frac{2M_c}{M}) \left\{ v_{\nu_0}^{-\frac{2}{3}} v_p^{\frac{1}{3}} - (1 - \frac{1}{f}) v_p \right\} \end{aligned} \quad (13')$$

こゝで M は幹高分子の一次分子量である。

(13)又は(13)'式は枝高分子のモル数、幹高分子の網目鎖のモル数又は分子量、グラフト高分子と溶剤

のエネルギー相互作用係数などを因数として架橋グラフト高分子の膨潤平衡を表わす式である。これらの式は Flory によって得られている架橋高分子の膨潤の式と全く同一の様式を持っている。異なる点は、 P に関する項が入ることと、右辺の第一項の $v_p^{\frac{1}{3}}$ の項に係数 $v_{lp}^{\frac{2}{3}}$ がつくことである。 P を含む項はグラフト結合に関係するものであり、 $v_{lp}^{\frac{2}{3}}$ は枝高分子による幹高分子網目鎖の伸張に対する補正係数である。この二点が架橋グラフト高分子の膨潤の特異性を示すものと考えられる。

これらの式の適用は誘導過程からみて架橋度が比較的低い系に限られることは一般の架橋高分子の場合と同様である。

(13) 又は (13) 式を実際に用いる場合、架橋高分子の膨潤理論が普通 χ_e 又は M_c の決定に用いられるのとは逆に M_c 又は χ_e が既知の系について χ を決定することにおいて興味ある結果が得られるように思われる。この理由は最初に述べたように χ はグラフト高分子における各成分高分子の凝集状態や存在分布によって変化する量だと考えられるからである。

4.3 結晶性グラフト高分子の膨潤

4.3.1 理 論

前節で誘導した架橋グラフト高分子の膨潤理論を変形し、結晶性グラフト高分子の膨潤理論を誘導する。

ここで着目する結晶性グラフト高分子は次の条件を満足するものとする。

- 1) 幹高分子は結晶性で非晶鎖は結晶に把握され

た網目構造を形成する

2) 幹高分子の結晶は膨潤によって溶解しない

3) 枝高分子は非結晶状態で幹高分子の非晶域にランダムにグラフト結合している

これらの条件により結晶性グラフト高分子は前節の架橋グラフト高分子と同じ取り扱いが可能になる。前節の各式における記号のノーテーションは ν_e および f だけが次のように変る。

ν_e : 結晶に連結され網目を形成する幹高分子非晶鎖の数

f : 1つの結晶に集まる幹高分子非晶鎖の数したがって ν_e/f は幹高分子の結晶の総数をあらわし前節の架橋点の総数に対応する。

これらの条件を満たすグラフト高分子について前節の条件 2), 3) が成り立つものとする。

以上の対応の結果、膨潤に伴う混合熱、混合エントロピー、グラフト結合に関するエントロピー、網目変形のエントロピーは全て前節に示されるものと一致する。たゞこの場合にはそのほかに結晶粒子が膨潤により存在の自由体積を増すために生ずるエントロピーが加えられなければならない。これは橋田、温品²⁾により(14)式で与えられる。

$$\Delta S_4 = -k \frac{\nu_e}{f} \ln \nu_p \quad (14)$$

したがって膨潤にともなうエントロピー変化は(15)式となる。

$$\Delta S = -k \{ N_1 \ln(1 - \nu_p) + (\nu_e - P) \ln \nu_p + \frac{3}{2} \nu_e \nu_c^{-\frac{2}{3}} (\nu_p^{-\frac{2}{3}} - 1) \} \quad (15)$$

(15)式の v_{L_0} は前節の定義によれば未膨潤時における幹高分子網目鎖の体積分率であるからここでは、未膨潤状態での幹高分子の体積分率と非結晶化度の積として求まる。すなわち次のように表わされる。

$$v_{L_0} = v_{b_0} \cdot \chi$$

ここで v_{b_0} は未膨潤時の幹高分子の体積分率、 χ は非結晶化度を表わす。

(2)式および(15)式より膨潤にともなう自由エネルギー変化は(16)式となる。

$$\Delta F = RT \left\{ \chi_1 n_1 v_p + n_1 \ln(1 - v_p) + (v_e - p) \ln v_p + \frac{3}{2} v_e v_{L_0}^{-\frac{2}{3}} (v_p^{-\frac{1}{3}} - 1) \right\} \quad (16)$$

さらに膨潤平衡の条件 $\partial \Delta F / \partial n_1 = 0$ を入れ v_{L_0} に上の関係を用いると最終的に(17)式が得られる。

$$\begin{aligned} \chi_1 v_p^2 + (1 + p \frac{v_1}{v_0}) v_p + \ln(1 - v_p) \\ = - \frac{v_1}{v_0} v_e \left\{ (v_{b_0} \chi)^{-\frac{2}{3}} v_p^{\frac{1}{3}} - v_p \right\} \end{aligned} \quad (17)$$

又は幹高分子の非晶鎖の体積が $v_0 v_{b_0} \chi$ であることを注意して M_c で書きなおすと(17)'となる。^(注)

$$\begin{aligned} \chi_1 v_p^2 + (1 + p \frac{v_1}{v_0}) v_p + \ln(1 - v_p) \\ = - \frac{v_1 p v_{b_0} \chi}{M_c} \left\{ (v_{b_0} \chi)^{-\frac{2}{3}} v_p^{\frac{1}{3}} - v_p \right\} \end{aligned} \quad (17)'$$

(17)又は(17)'式は幹高分子が結晶性で非晶鎖が結晶

(注) 結晶性高分子の鎖端の状態がまだ明確にされていないため前節で行なった末端鎖の補正は行なわない。

を固定点として網目構造を形成するグラフト高分子における膨潤平衡の式である。架橋グラフト高分子の(13)又は(13)'式と比較すると膨潤による伸張に属する項に結晶化度の補正が行なわれることが特徴である。なお幹高分子の結晶化度は(1- α)である。

4.3.2 応 用

結晶性グラフト高分子について得られた(17)又は(17)'式を実際の例に^用試してみる。

試料

第3章で用いたPVA-PVCグラフト高分子を熱プレスにより厚さ約0.3mmの皮膜に作製する。

溶剤

シクロヘキサノンを用いる。これはPVCに対して溶解性が高くPVAに対しては非常に低い。

実験法

膨潤は30°Cで行なう。約24時間シクロヘキサノンに浸漬し十分に平衡状態に達した後取り出し濾紙で軽く拭い膨潤量を決定する。

(17)又は(17)'式を誘導する際に用いた条件をこの試料について吟味してみる。

幹高分子が結晶性で網目構造を形成するという条件はX線回折でPVAの結晶性パターンが観察され、一方膨潤時において試料の形が完全に保たれることから十分に満される。

枝高分子が非晶性であるという条件は膨潤実験の前に試料をTHFに浸漬しPVCの結晶を溶解^{し非晶化する}ことによつてほぼ満される。

幹高分子の結晶が溶剤によつて溶解されないと

いう条件も確かめられる。

問題はこゝで用いる試料ではグラフト重合後に固体構造が形成される点である。これまで誘導した式は全て架橋又は結晶が形成された後にグラフト重合が行なわれるとして導いたものである。しかし今述べたようにこゝで用いる試料ではこれと順序が逆になっている。したがって末膨潤状態では幹高分子の非晶鎖は枝高分子によって伸張されているとは考えられない。

この条件は式の誘導過程からわかるように(17)式の網目鎖の伸張抵抗に関する項の係数 $(\nu_b \cdot x)^{\frac{2}{3}}$ を除くことによって満される。この条件を入れさらに(17)の左辺の対数項を展開し低次の項のみをとると(18)式が得られる。

$$\nu_p \left(\frac{1}{2} - x_1 \right) - \frac{P \nu_1}{V_0} = \frac{\nu_1 \nu_p \nu_b x}{M_c} (\nu_p^{-\frac{2}{3}} - 1) \quad (18)$$

(18)式では M_c に対する P の効果が明らかにされる。他の因子が一定であれば P (枝分子の数) が大きいほど M_c を大きくする傾向を持つ。

以上で試料の条件は一応満されることがわかる。

次の問題は χ_1 の値をどう決めるかという点である。そこでグラフト高分子の χ_1 は PVC とシクロヘキサノンの χ_1 に等しいと仮定する。この仮定は全く任意的である。もし PVA - シクロヘキサノンについての χ_1 が得られていれば、グラフト高分子の χ_1 が両者の分率によって加成されるというような条件を用いる方がより良い方法であろう。しかし実際には求められていないのでこのような仮定を敢て行なうことにする。この仮定の意義は後

で考察する。 χ_1 の値は中島³⁾の0.361 (30°C)を用いる。

第4-1表に実験結果を示す。Pの値はグラフト重合で生成するホモPVCの重合度が枝PVCのそれに等しいとして計算した。

第4-1表によれば、 M_c すなわちPVA成分の非晶鎖の分子量はグラフト率につれてほとんど一定である。

理論の誘導に用いた仮定がこの系において完全に満足されるとは考えられないから第4-1表から多くの結論を引き出すことは危険である。特に問題は χ_1 の値をPVCのそれと等しいとした点である。この仮定が M_c に対してどのような効果を与えるかを検討してみよう。PVAとシクロヘキサノンの χ_1 の値、 χ_{1pva} はPVCの χ_{1pvc} と比較して大きいと推定される。したがってグラフト高分子-シクロヘキサノンの χ_{1graft} は次のような値をとることが予想される。

第4-1表

PVA-PVCグラフト高分子のシクロヘキサノンによる膨潤結果

試料	グラフト率	v_b ☆	χ ☆	v_p ☆	$M_c \times 10^3$ ☆
A-1	3.1	0.27	0.77	0.22	1.6
2	2.4	0.32	0.75	0.23	1.7
B-1	2.5	0.31	0.75	0.23	1.7
2	2.0	0.37	0.74	0.24	1.8
3	1.3	0.47	0.69	0.26	1.8

☆ 本文の記号による

$$\chi_{ipvc} < \chi_{igraft} < \chi_{ipva}$$

しかもグラフト率の増加につれて χ_{igraft} は χ_{ipva} に近づくから大きな値をとる。

このことは(18)式において $\chi_1 = \chi_{ipvc}$ とした仮定の意義を明確にする。すなわち第4-1表の M_c は全ての場合に実際の値よりも小さいことおよびその傾向はグラフト率の減少につれて増すと推定される。これを考慮すると第4-1表の M_c の絶対値は意味がないが、傾向としてはグラフト率が増すほど M_c が小さい値をとるのではないかと思われる。

第3章に示したようにこの試料ではグラフト率の増加につれて PVA 成分の結晶化度はほぼ単調に低下する。これは上の結果とは対応しないように思われる。

しかしグラフト率と M_c の関係は第4-1表の $\bar{v}_p$ とグラフト率との関係からも一部推定できる。シクロヘキサノンは PVC に対して溶解性が高く、一方 PVA に対しては非常に低いからグラフト率の高い試料ほど多くの溶剤を吸着することが直観される。また膨潤に抵抗する作用をもつべき PVA 成分の分率はグラフト率の増加につれて減少する。したがってグラフト率の増加に伴って $\bar{v}_p$ は大きく低下することが予想される。しかし第4-1表によれば $\bar{v}_p$ のグラフト率に対する依存性は非常に低い。

これは膨潤に抵抗する PVA の非晶鎖の網目がグラフト率の大きいものほどより多く形成されることを示唆している。

このグラフト試料では両成分高分子の相容性からみて各成分は微少な単位で相分離を起していると考えられる。グラフト率の増加はPVA成分の相分離単位をより微小にするであろう。この単位が微小になることはPVA分子間に形成される結合数が増す可能性を含んでいる。

そのようにして形成される結合は大きさからみてX線回折に関与しない程度であればX線結晶化度とは無関係である。

以上の考察によってここに得られたグラフト率とMcおよびX線結晶化度の関係は矛盾なく説明づけられるであろう。

4.4 総括

本章においてはFloryの架橋高分子の膨潤理論をグラフト高分子に応用し、架橋および結晶性グラフト高分子の膨潤理論を検討した。[(13) (13)式] および[(17) (17)式]

さらにこれを用いて第2章で用いたPVA-PVCグラフト高分子のシクロヘキサノンによる膨潤量からPVA成分の非晶鎖の状態を推定した。その結果、グラフト率の増加につれてPVA成分の非晶鎖の重合度は低下する傾向が認められた。

文 献

- 1) P. J. Flory: Principle of Polymer Chemistry
- 2) 櫻田・温品: 高化, 11, 472 (1954)
- 3) 中島: 実験化学講座, Vol 8, P349

第5章 セルロース-PMMA グラフト 重合の固体構造的検討

5.1 緒 論

セルロースは、親水性、耐熱性などの非常に優れた性質をもつものであるが、一方において多くの欠点を持っている。この欠点を改善しようとする研究の一つの領域にグラフト重合がある。

最初セルロースへのグラフト重合は放射線以外に有効な触媒がなく放射線の使用上の困難さとも関連してあまり取り上げられなかった。その後、Minoら¹⁾によってセリウム塩がセルロースへのグラフト重合に極めて有効な触媒作用を示すことが見いだされ、以後 Ce^{+4} によるセルロースのグラフト重合についての研究が盛んに行なわれるようになった。

本章ではこのセリウム塩を触媒とするレドックス系におけるセルロースへのポリメチルメタクリートグラフト重合をとり上げセルロースの微細構造がグラフト重合に与える影響や、又それがグラフト重合によって受ける変化を種々の手段によって検討する。

5.2 セルロースの凝集状態のグラフト重合におよぼす影響

本節ではセルロースの凝集状態の相異がグラフト率、グラフト反応速度、枝高分子の重合度などに与える影響を検討する。

5.2.1 グラフト率およびグラフト重合速度

① 試料および実験法

セルロース

凝固・再生を経た1次膨潤ビスコース皮膜とそれを自然乾燥したものを試料とする。両者の相異は乾燥の有無だけであり重合度は同一としてよい。

試料のX線結晶化度および吸水量を下に示す。吸水量は膨潤平衡に達した試料が2000 r.p.m.で5分間遠心脱水後100 g当りに吸着する水の量である。

試料	X線結晶化度	吸水量
I 1次膨潤セロファン	0.31	270
II Iを自然乾燥	0.33	140

再生セルロースの結晶化は凝固・再生過程でほとんど完了しその後の脱水、乾燥過程における結晶化は非常に僅かである。²⁾ これは上に示された値からも明らかであり二種の試料のX^線結晶化度はほぼ実験誤差の範囲で等しい。これは両者のX線回折に關与する程度の大きさの3次元規則性領域では凝集状態の変化がほとんどないことを示している。

これに対して吸水量には著しい差がみられる。膨潤量による適確な凝集状態の把握は困難であるが吸水量の低下が試料の凝集状態の向上に対応することは明らかである。

したがってこの二種の試料ではX線回折に關与する高凝集エネルギー領域と水和される領域との中間領域において差を持つと考えてよい。

グラフト重合法

グラフト重合は次の条件で行なう。

重合浴組成

触媒 (第2硝酸セリウムアンモニウム)	4.0 g
硝酸	1.0 N
水	2.5 cc
MMA 単量体 (注1)	600 cc
	変数

重合時間 50 分

重合温度 30°C

上の重合浴に対してセルロースは 3.0 g とする。重合はガラスシリンダー中で行ないシリンダー底部から窒素ガスを噴出させる。

恒温槽中に固定したガラスシリンダーに所定量の蒸留水をとって試料セルロースを浸漬し窒素ガスを通し空気を置換する。(注2) 次に MMA 単量体を所定量加え 5 分間窒素で強く攪拌したのち触媒および硝酸を加える。

重合後ベンゼンで 100 時間ソックスレー抽出を行なう。しかしこの抽出操作による試料の減量は非常に微量である。

6 結果および考察

グラフト重合時の MMA 単量体濃度とグラフト率の関係が第 5-1 図に示されている。

第 5-1 図によれば測定した各単量体濃度において試料 I のグラフト率は試料 II に比較して著しく大きい値をとる。しかも単量体濃度とグラフト率

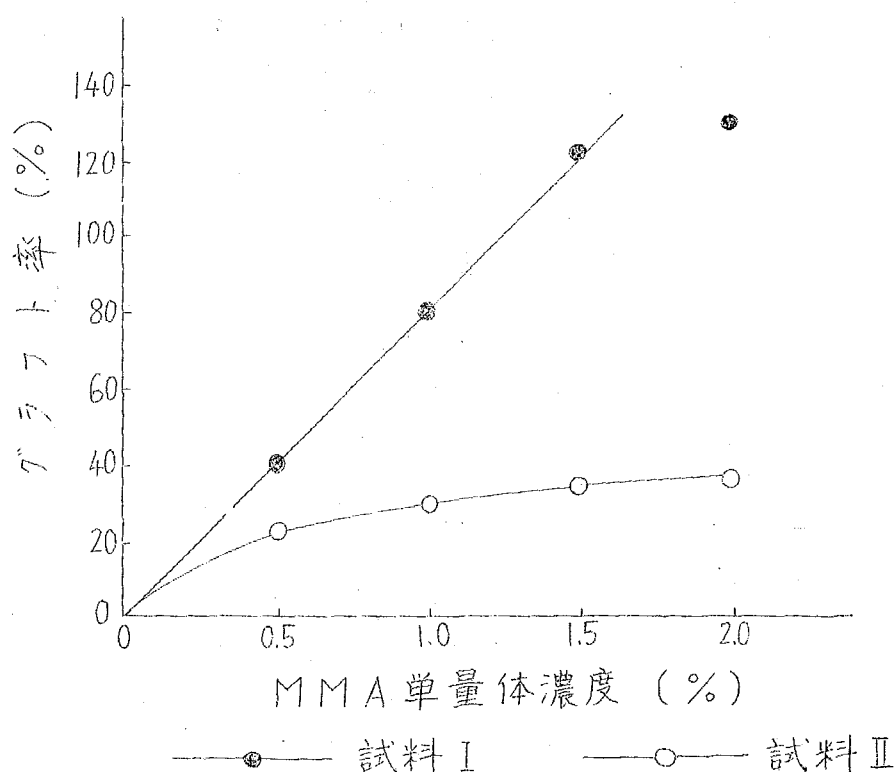
(注1) 市販の MMA を一回減圧蒸留して使用

(注2) 試料を入れた後シリンダーの上部をポリエチレンのフィルムで覆うがその際に細い気孔をポリエチレンにあけておく。

が試料Ⅰでは最初ほど直線的な関係を示すのに対して試料Ⅱではグラフト率はほとんど変化しない。

ここにみられるグラフト率の相異は凝集状態の目安としてとったX線結晶化度では全く説明づけられないが、MMA単量体濃度がもつとも低い0.5%の場合に吸水量とグラフト率がや、相関をもつことはグラフト重合反応はセルロースの水和領域におこなわれることを示唆している。

井手³⁾は同じ Ce^{+4} を触媒としてビニル高分子をPVAにグラフト重合する際にグラフト率はPVAの結晶化度とほぼ直線的な関係をもつことを認



第5.1図 グラフト重合時のMMA単量体濃度とグラフト率の関係

めている。

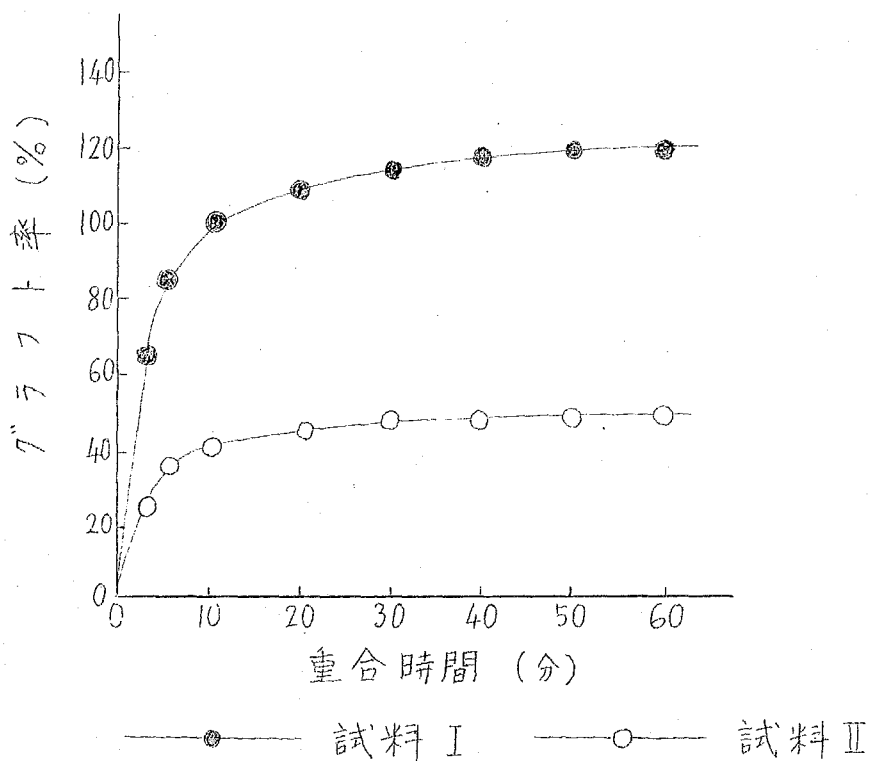
この点には上に得られたセルロースの結果と非常に異っておりその理由としてセルロースとPVAの水和時における凝集状態の相異が考えられる。すなわちセルロースでは結晶域と水和領域の間に連続的な凝集エネルギー状態をとる中間領域が比較的多く存在するのに対して、PVAは結晶・非晶が画然と区別された構造をとることによると考えられる。これは又溶剤としての水の両者に対する効果からも当然予想される所である。

したがってPVAの場合には非晶域はすべて水和しうるわけであり又水和領域がグラフト反応領域であればグラフト率と結晶化度の相関が見いだせる可能性はある。

しかし第5.1図にみられるようにMMA単量体濃度が高い場合にはグラフト率に対して吸水量が定量的な相関を示さないことは、グラフト反応量が必ずしも水和された非晶域の量だけでは説明できない。これは水和域がグラフト重合のサイトとしての可能性は持つが、単量体、触媒などの拡散がセルロースの凝集状態によって大きな影響を受けることを意味している。

次に単量体濃度を一定にして重合時間とグラフト率の関係を検討する。第5.2図はMMA濃度1.5%の場合についての結果である。

第5.2図によれば二種の試料のグラフト率は著しく異なるが時間に対するグラフト率の変化は非常に似た傾向を示している。すなわちいづれの試料でもグラフト重合反応は短時間で急激に進み比較



第5.2図 重合時間とグラフト率の関係
(MMA 単量体濃度 1.5%)

的早く飽和に達する。このように重合反応速度が時間につれて急激に低下する原因の一つとして触媒や単量体の消費という本質的な問題を離れて、重合したPMAによる単量体、触媒などのセルローズ内部への拡散を妨げる効果を考えなければならぬであろう。この点は次節でさらに詳しく検討する。

5.2.2 グラフトPMAの分子量

グラフトPMAの分子量を知ることはセルローズの凝集状態とグラフト重合の関係についての知見を与えるほかにグラフト率と関連してグ

ラフト分子の数(枝の数)が推定できるという意味で興味深い。

この種のグラフト重合物からグラフトPMMAを損傷せずに単離する方法として井手⁴⁾は濃硫酸による加水分解法を提案している。

本節ではこの方法に従い72%硫酸で30°C 2時間グラフト重合物进行处理しPMMAを単離する。これをアセトンに溶解し粘度測定から $[\eta] = 0.96 \times 10^{-4} M^{0.69}$ を用いて分子量を決定する。

試料はMMA単量体濃度1.5%で5.2.1の条件によりグラフト重合を行なったものを用いる。

結果を第5.1表に示す。

第5.1表 PMMAの分子量

試料	グラフト率(%)	PMMA分子量
I	113	2.8×10^5
II	27	3.3 "
ホモPMMA ^(注)	—	2.0 "

上の結果は同一条件でグラフト重合を三回行ない各回ごとに別々に分子量を求め平均した値である。その際にいづれの場合にも試料I、IIの分子量の大小関係には変化がない。

第5.1表によれば試料I、IIともにPMMAの

(注) グラフト重合時に生成するPMMAホモポリマーの重合度である。本質的には Ce^{+4} はホモPMMAの重合に対して触媒効果はないが、この種のグラフト重合においてホモPMMAが重合浴中に生成する。

重合度はホモPMMMAのそれに対して高い値をとる。これは固相グラフト重合の一般的傾向であり単量体又は触媒の拡散と重合停止に関係する重合系のゲル効果として説明される。⁴⁾

これは又高い凝集状態をもつ試料ⅡのPMMMAの分子量が低い凝集状態をとる試料Ⅰに対してより高い値を示すことにも関係する。すなわち凝集状態が高く吸水量が低いことはそのまゝ系のゲル効果を向上させることを意味するからである。

第5-1表の結果とグラフト率からセルロースとPMMMAのモル比を求めるとセルロース1.0に対して試料Ⅰで約0.2、試料Ⅱでは約0.04であり非常に小さい値をとる。^(注1)すなわちグラフト重合がセルロースに対して均一に行なわれると仮定すれば試料Ⅰで約5ヶ、試料Ⅱでは約25ヶのセルロース分子に対してPMMMAは1ヶしかグラフトされていらないことになる。^(注2)

こゝで得られた数値は粘度平均分子量によるものでありしかも重合度分布も考慮しない場合であるからそのまゝ意味を持つものではないがそのオーダーからみてグラフト重合に関与するセルロース分子は非常に僅かであることは充分推定できる。

5.3 グラフト重合中のセルロースの応力緩和

(注1) セルロースの重合度は300として計算する。

(注2) すでに発表されている繊維学会誌19, 181 (1963)ではこれらの数値が2.5 および10ヶと記されている。これは計算の誤りであってこゝで訂正する。

挙動

化学緩和の手法は反応量又は反応速度などと結びつけて反応の動力学に対して有益な知見を与える場合がある。

本節ではグラフト重合中のセルロースの応力挙動からセルロースの凝集状態の変化を知るという目的でこれを行なう。^(注)

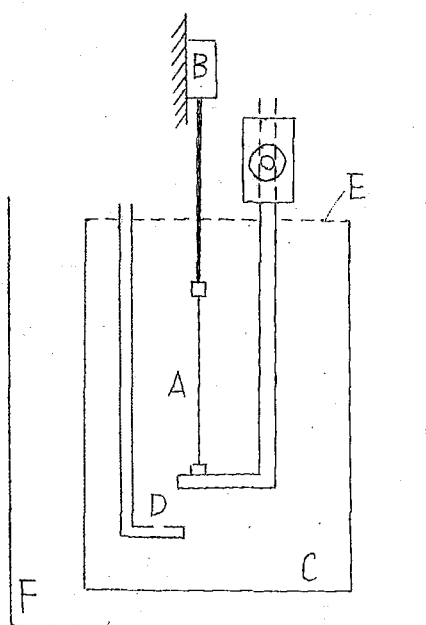
試料は5.2で用いた二種のセルロース皮膜を用いる。

実験は第5.3図の装置を用い応力の測定はUゲージ〜ガルバーの電気系で行なう。

応力緩和実験において 試料に与える歪量は重要な意味をもつが、特にこの場合には歪量によってグラフト反応量が著しく変化し例えば10%以上の歪を与えるとグラフト率は非常に低下し従って応力の緩和量も僅かになる。これらの事情を考慮して試料に与える歪量は5%とする。なおこの歪量は充分に水中で膨潤した状態を基準として計算する。測定に際してはいつれの場合にも試料に所定の歪を与えて重合温度の水中で充分緩和させ1時間の応力変化が初応力の $1/200$ 以下になるまで放置した後、重合を開始する。

試料Ⅱの場合には最初試料は乾燥しているもので測定の前日から水中に放置して膨潤平衡に達した後装置にセットする。

(注) 重合反応の動力学をこの応力挙動から解析しようとする試みはこの場合には無意味になる。その理理は本節の最後に述べられている。



- A: 試料
- B: Uゲージ
- C: 重合シリンダー
- D: 窒素ガス用ノズル
- E: 重合シリンダーのカバー
- F: 恒温槽

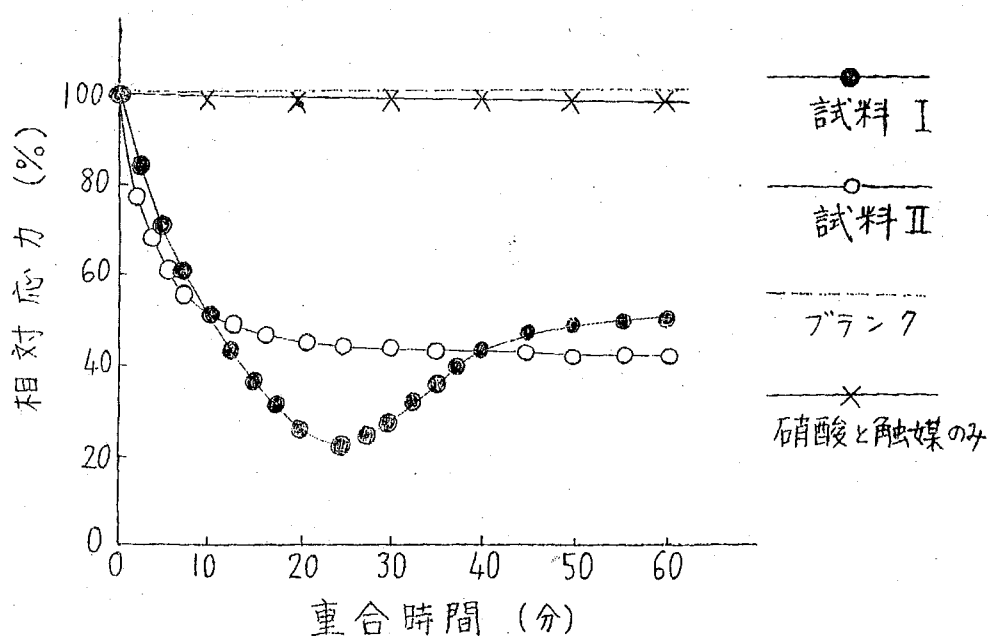
第5.3図 グラフト重合中のセルロースの
応力緩和実験装置

グラフト重合開始の手順は5.2.1と同様であり最後に硝酸を加え終わった時を時間0とする。グラフト重合条件も5.2.1と同じである。

結果の一例を第5.4図に示す。このヤテ軸は時間0における応力を100とする相対値である。

こゝにはMMA濃度1.5%の場合だけが示されているが、同一種の試料ではグラフト率の大きい(MMA単量体濃度の高い)場合ほど緩和量は大きい。

応力緩和は応力を担う網状構造の破壊を意味するからこの場合にもセルロース分子鎖の切断、分子間2次結合の破壊という二つの原因が考えられる。



第5.4図 グラフト重合中のセルロースの
応力緩和
(MMA単量体濃度1.5%)

寺崎⁵⁾は Ce^{+4} による酸化切断によりセルロースの重合度が低下することを報告している。これを吟味するために Ce^{+4} および硝酸のみを加えた場合の応力緩和を測定した結果は第5.4図にみられるように緩和量は非常に僅かでありセルロース主鎖の Ce^{+4} による酸化切断はこの場合には考えなくてよいことがわかる。

このほかにはセルロース分子鎖の切断の原因と考えられるものはほとんどなく、結合エネルギーの大小および一部にみられる応力の再上昇からグラフト重合による著しい応力緩和の原因はグラフト重合によるセルロース分子間の水素結合の破壊

によるものとしてよい。

このように水素結合の破壊が起きる原因として考えられるものはP M M Aの重合熱である。前節で示されたようにP M M Aの重合度は比較的高いから局所的に発生する重合熱は水の存在によりエネルギー準位が低下している水素結合を破壊することは十分に可能であろう。

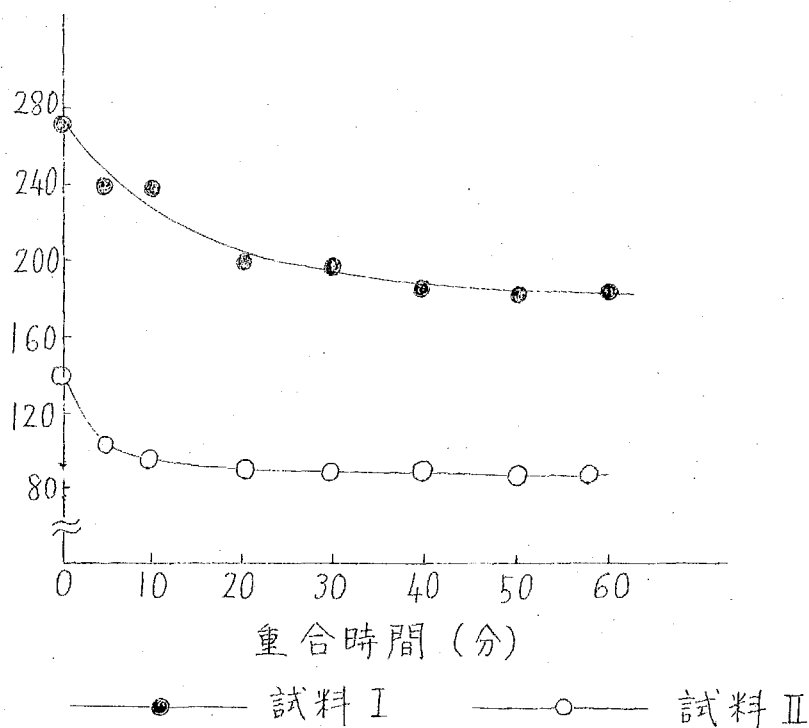
試料Ⅱではグラフト率が小さいにもかゝらずかなり大きい緩和が認められる。これはX線回折に関与する高い凝集域と水和される低い凝集状態をとる領域には含まれた中間領域が試料Ⅱではより多いことに対応する。

次に注目する点は試料Ⅰにみられる顕著な応力の再増加の現象である。グラフト重合中の応力緩和がセルロースのO H基の水素結合の破断・水和に対応するものとするれば、この応力の再上昇は水和O H基の脱水・再結合によることは明らかであろう。

この推定は第5.5図に示されたグラフト重合中のセルロースの吸水量とグラフト重合時間の関係によっても確かめられる。

これは応力緩和実験と同一の条件でグラフト重合を行なった場合のものでありそのグラフト率は第5.2図と対応する。

第5.5図によればセルロースの含有水分は重合時間につれて単調に低下しグラフト重合がセルロースの脱水過程を伴うことを示している。このようにグラフト重合がセルロースの脱水を伴う原因は疎水性のP M M Aによってセルロースに含まれ



第5.5図 重合時間とセルロースの吸水量
の関係
(重合時のMMA単量体濃度1.5%)

る水が置換されるためである。

第5.5図に示される吸水量の大部分はいわゆる自由水であって実際に応力に関係する結合水の増減とはそのまゝでは対応しない。これは応力緩和からみて明らかに水和現象が起きていると考えられる時間域でも測定される含有水分量は減少していることから明らかである。しかしOH基の脱水・再結合に関してはこの自由水の減少が大きな意味をもつことは容易に推定できる。

以上の結果グラフト重合は水和と脱水という二

つの反対の過程が共存することが明らかにされた。この二つの過程がグラフト重合に与える効果は言うまでもなく前者は正であり後者は負である。しかし前節の結果からみて凝集状態の多少の変化はグラフト率に大きな影響を与えらるゝとは考えられないから応力緩和から期待されるセルロースの凝集状態の低下によるグラフト反応促進の効果は余り大きくないと考えられる。

一方吸水量の減少は単量体や触媒の拡散に直接関係するからその効果は無視できないであろう。

これは触媒や単量体の経時的減少とかセルロースの水和域に存在するP MMAによる触媒や単量体の拡散妨害効果とも重なってグラフト重合が時間が経つにつれて起りにくくなることを示唆し、前節第5.2図の重合時間とグラフト率との関係にある程度説明している。

試料Ⅱでは応力の再上昇が現われないことはグラフト重合量が僅かであることによるものであろう。

なお注意すべき点は重合時間とグラフト率の関係(第5.2図)と応力挙動(第5.4図)とは必ずしも一致しないことである。すなわち第5.4図によれば約40分程度まで応力変化は顕著であるのに対して第5.2図のグラフト重合量は約20分以後での変化は非常にすくない。これは応力挙動、特に応力の再上昇の原因となるセルロースの脱水が時間的遅れをもつことを示している。

以上グラフト重合反応中の応力緩和挙動の検討を行ったがグラフト重合の機構について有益な知

見を得ることができた。しかし応力の再上昇などの結果から重合の動力学解明の手段としての応力緩和の手法の有用性はこの場合にはほとんどないことがわかる。

5.4 グラフト重合によるセルロースの微細構造の変化

本節においてはセルロースの微細構造のグラフト重合による変化をX線、赤外スペクトル、複屈折などの手段を用いて検討する。

5.4.1 X線結晶化度

セルロース-PMMAグラフト重合物のX線回折図は明瞭なセルロースIIの結晶性干渉とPMMAの非結晶性干渉の重畳よりなる。これはグラフト重合によってセルロースの結晶性に著しい変化が生じないことと同時にグラフトPMMAはX線回折において特徴的な干渉を示しうる程度に独立した凝集状態をとることを示している。

この二成分系X線回折強度曲線からセルロース成分を分離する方法は2.2に従う。X線回折強度曲線による結晶化度の決定は常法による。

セルロース試料とグラフト重合条件は5.2に従う。グラフト率はMMA単量体濃度を変えることによって変化させる。

X線回折測定条件はCu、 $K\alpha$ (Niフィルター透過)、35 KV、20 mA、カウンター走査速度 $1^\circ/2 \text{ min}$ 、時定数2秒、透過法である。

次項で述べるようにこの試料ではセルロースIIの10は著しく面配向を生じている。したがっ

てこの面配向効果を消すために試料フィルムを細分しペレット状に圧縮し配向が認められないことを確かめて測定に供する。

結果を第5.2表に示す。

第5.2表 セルロース-PMMAグラフト重合物におけるセルロース成分の結晶化度

試料 I (注1)		試料 II (注2)	
グラフト率(%)	結晶化度	グラフト率(%)	結晶化度
0 (注3)	0.34	0	0.34
75	0.32	30	0.34
100	0.33	42	0.34
117	0.32	47	0.33
122	0.32	50	0.34

第5.2表によればグラフト重合によるセルロースのX線結晶化度の変化はセルロース成分による回折強度曲線を分離する際に生ずる誤差を考慮すれば全く変化しないと考えてよいように思われる。たゞ1次膨潤ゲル状態でグラフト重合が行なわれる試料Iではグラフト重合を行なわずに乾燥したグラフト率0%のものに比較すると僅かではあるが結晶化度は低い値をとる傾向がみられる。これ

(注1) 試料Iは凝固再生後の1次膨潤ゲルセロファンにグラフト重合したもの

(注2) 試料IIは試料Iを自然乾燥したものにグラフト重合したもの

(注3) 試料Iでグラフト重合せずに自然乾燥したものであり試料IIのグラフト率0と同一物

はほぼ誤差範囲の変化ではあるが乾燥時の2次的な結晶化に関係しているとも考えられる。

前節の応力挙動の検討の際にセルロースの凝集状態はグラフト重合によって低下することを述べたがX線で結晶性の回折を示しうる領域までは及んでいないことはこの結果からみて明らかである。

このようにグラフト重合によってセルロースのX線結晶化度に変化が起きないという結論は前節でセルロースのX線結晶化度とグラフト率との間に何らの相関もみられないという事実とも一致する。

5.4.2 結晶の面配向

再生セルロースでは凝固・再生後の乾燥過程において結晶の 101 面が固体の界面に平行に配列することは古くから知られている。

この面配向はセルロース固体物性の異方性の原因の一つでありセルロース固体の構造上の重要な問題となっている。本項ではこの面配向とグラフト重合の相関を検討する。

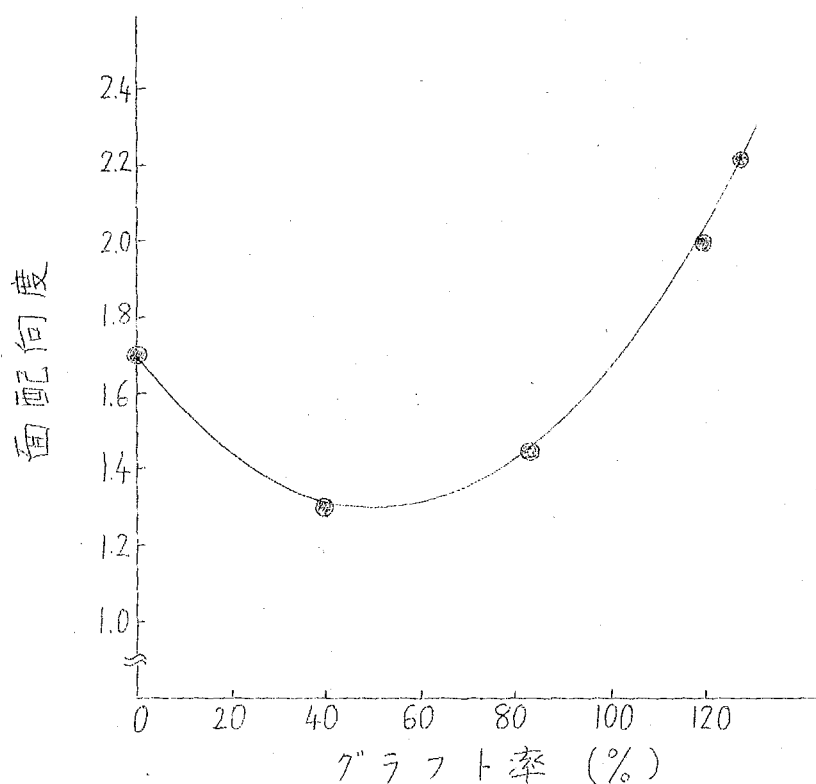
面配向を定量化する場合に厳密には方位角に沿って注目する回折ピークの強度分布を求め配向函数を決定する方法を用いる。しかし本研究の場合には配向函数を求めなくても意味はないのでもっとも簡便な方法を用いる。この方法は次のような手順で行なわれる。

まず試料フィルムの膜面に垂直にX線を入射し得られる回折強度(この方向では面配向が行なわれていないからデバイーシェラー環が得られる)を I_1 とする。次にこの試料の膜面に平行にX線を

入射し赤道上の結晶回折強度 I_2 を求める。そして面配向度は I_2/I_1 として定義される。(注)

試料は1次膨潤ゲルセルロファン(5.2の試料I)を用いグラフト重合時の単量体濃度を変えてグラフト率を変化させる。グラフト重合条件は5.2と同様である。この試料ではグラフト重合前の面配向はみられずしたがって上の定義によれば面配向度は1.0である。

結果を第5.6図に示す。



第5.6図 グラフト率とセルロース結晶の
| 0 | 面配向度の関係

(注) I_1 , I_2 とともに基準化する。

この図でグラフト率0とは 20°C 、65% R.H.においてグラフトしないゲル試料を自然乾燥した場合である。結晶の面配向は乾燥条件によって影響を受けるので他の試料もこれと同一の条件のもとで乾燥を行なう。

第5・6図によればグラフト率と面配向度は単調な関係ではなくグラフト率の比較的低い所ではグラフト試料の面配向度はグラフトしないで乾燥させた場合よりも低い値をとるが、更にグラフト率が増すと再び面配向度は高くなる。

この面配向は101に対応する結晶表面でOH基の密度が大きくそれと構造化した水が脱着される際にその結晶面が水に引きづられて脱着方向に垂直に並ぶことによると考えられているが未だ不明な点も多い。

いづれにしても結晶粒子の回転を含むかなり大規模な運動が起きることは明らかであるからその運動を妨害又は促進する作用が与えられる場合には面配向性は変化する。このグラフト重合物に於いてセルロースの非晶域にはrigidなPMMAが存在している。(注) したがってセルロース非晶域の運動性はある程度PMMAによって制約されるであろう。結晶の運動は非晶鎖の動きを伴うからこのために結晶の運動性は制限され面配向性は低下す

(注) PMMAのガラス転移温度は 110°C 附近である。このグラフト試料のPMMAのガラス転移温度は次章に示されるようにこれより低いが常温よりはるかに高い。したがって常温では完全にガラス状態である。

る。これは第5・6図でグラフト率が比較的低いところで結晶の面配向度がグラフト率0の試料よりも低いことを説明する。

次に更にグラフト率が増すと再び面配向度が増加する傾向を示すことについて考察してみる。再生セルロースの乾燥時の面配向は配向面に垂直方向により大きい収縮を伴うことが知られている。すなわち皮膜試料では結晶面は皮膜面に平行に並び厚さ方向の収縮は膜面方向よりも大きい。この二つの現象は互に逆の関係も成り立ち収縮の異方性を促進するような作用を与えながら乾燥すれば面配向はより向上する。第5・6図のグラフト率の比較的高い場合の面配向挙動はこの収縮の異方性と結びつけなければ説明が困難である。

このグラフト重合では単量体や触媒の拡散に係りてグラフト重合が比較的表面上に起りやすいことは容易に推定できる。したがって厚さ方向に対してPMMAの量は低下するからこの方向では膜面方向よりも大きな収縮が許される。事実この収縮の異方性の促進は観察される。このように考えると第5・6図の結果は充分説明できる。逆に第5・6図の結果は我々が予想する以上にグラフト重合が厚さ方向に対して不均一に行なわれることを示す証明ともなりうるものであろう。

以上の考察からこのグラフト重合はセルロースの結晶の運動性を低下するという本質的な効果と、グラフト重合の不均一性による乾燥時の収縮の異方性の促進という2次的な効果をセルロースの結晶の面配向に対して与えることが理解される。

5.4.3 重水素置換度

セルロースを重水に接触させると非晶域のOH基は容易に重水素と置換される。これを利用してセルロースの結晶化度乃至はアクセシビリティを赤外吸収スペクトルによって決定する方法が行なわれている。⁶⁾ 本章で注目するセルロース—PMMMAグラフト重合物ではPMMMAは重水に対して不活性であるから、この方法によりセルロースの凝集状態の検討が可能なることが予想される。しかし厳密にはPMMMAの存在によって重水置換が行なわれる凝集領域が異なる可能性があり、そのような場合には置換度から直ちにセルロースの結晶化度を決定することには問題がある。そこで本項では結晶化度はX線によって既に殆ど変化がないことを確かめているからむしろ逆に重水置換度を測定することによりPMMMAの共存によってセルロースの親水性(いわゆる結合水に対する)がどのような影響を受けるかという点に注目して検討を行なうことにする。

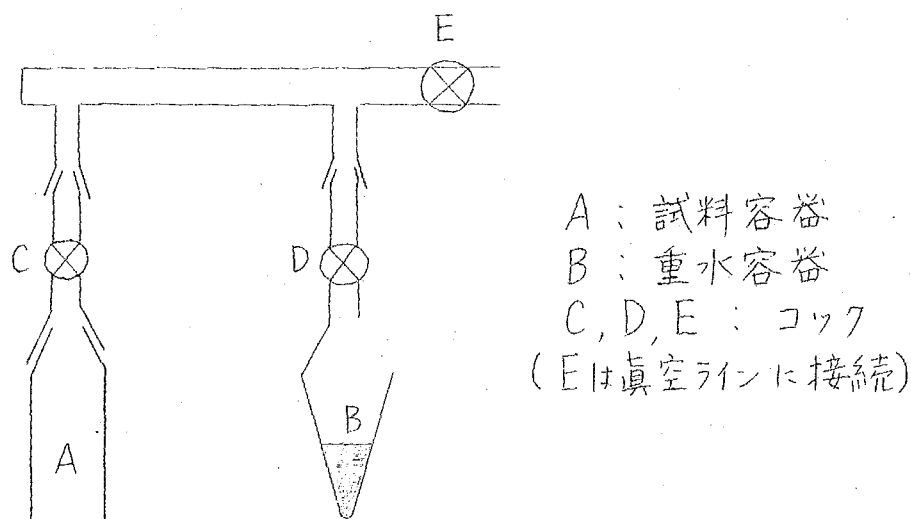
試料

赤外吸収スペクトル用試料の厚さは吸光度の関係からセルロースでは約5 μ 程度でなければならない。今まで本章で用いた試料はこの点で使用不可能であるから新たにビスコース法で所定の厚さをもつ皮膜を作製する。凝固・再生後の1次膨潤ゲル皮膜を十分に水洗し、顕微鏡用のスライドガラスにこの皮膜を固定しグラフト重合を行なう。したがってグラフト重合浴は試料の片方の面についてのみ接触することになる。グラフト重合条件

は5.2と同様でありグラフト率の変化はMMA単量体濃度を変えることによって行なう。この場合には試料が極めて微量でありグラフト率の誤差は10%程度とみなされる。

重水素置換法

重水素置換は第5.7図の装置を用いて行なう。図のAに試料片を入れコックDを閉じCを開いて真空に引き試料に含まれる水分をできるだけ除去する。(注) 次にコックCを閉じBを食塩～氷の系で冷却し重水を凍結させてからコックDを開きB中の空気を引く。この後コックEを閉じCを開きBの冷却をやめるとB中の重水蒸気はAに移る。この状態を保って室温(25°C)で放置する。未グラフト試料では約1時間で平衡に達するが、グラフト試料では拡散が妨げられる懸念があるので未



第5.7図 重水素置換装置

(注) この時 A を 70°C 程度に暖めて乾燥の効果を上げる。

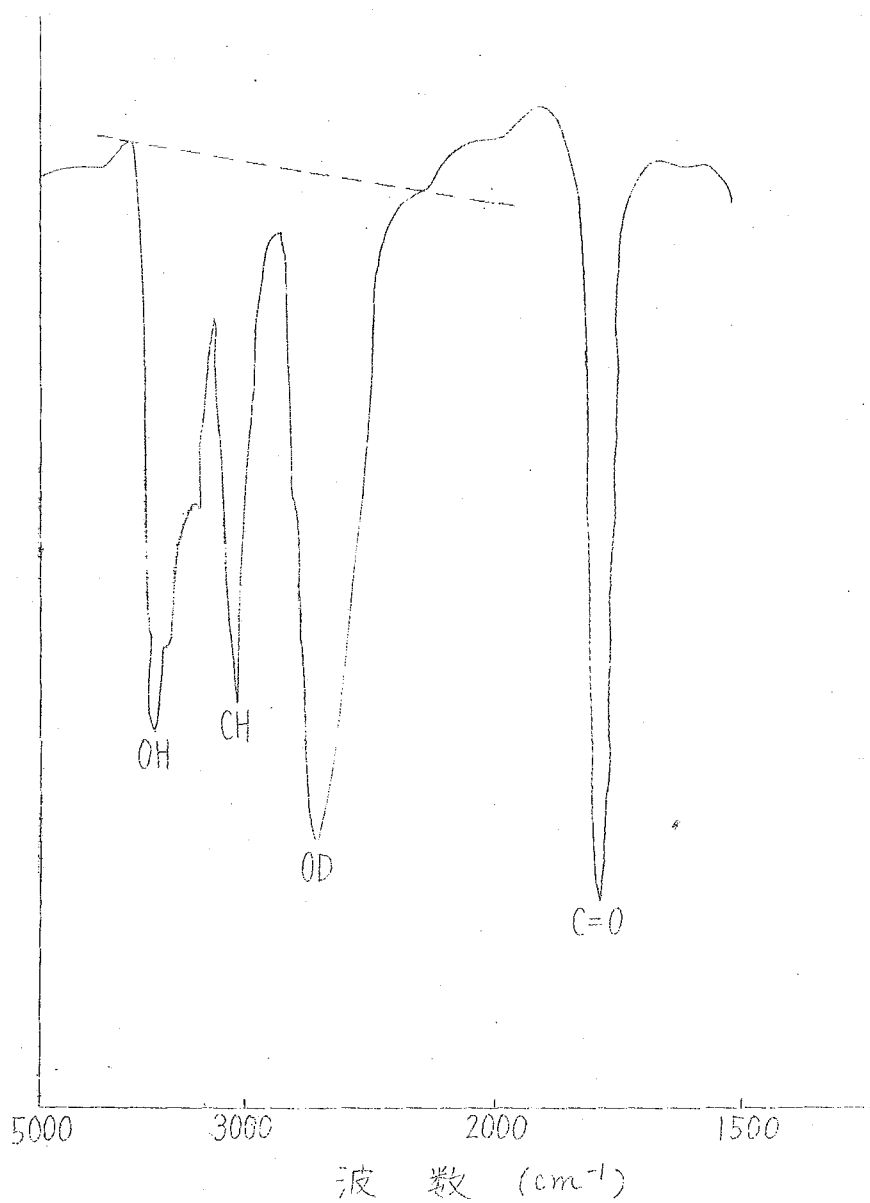
グラフト試料を含めて全ての試料について4時間放置する。次にコックDを閉じCおよびEを開いて真空乾燥を行ない試料に含まれる重水を除去する。(注) この状態で約2時間試料を乾燥した後コックCを開けて真空ラインからAを取りはずしドライボックス中で手早く溶液用食塩赤外セル中に密封し、たばちに測定する。このドライボックスは五酸化燐で乾燥されているが相対湿度は毛髪湿度計では測定不可能の程度に低く保たれている。しかしこの操作中に再水素化が多少起きることは考えねばならないであろう。

重水素置換を行なったグラフト試料の赤外吸収スペクトルの一例を第5.8図に示す。これから重水素置換度を決定するまえにこゝで注目する高波数領域でのP M M Aの吸収を検討すると 3000 cm^{-1} 附近のC H伸縮の吸収を除いては 1750 cm^{-1} に現われるP M M AのC=Oの特性吸収まではほとんど大きな吸収はない。したがってセルロースの重水置換度の決定に用いるO Hの 3360 cm^{-1} およびO Dの 2530 cm^{-1} の吸収はP M M Aの吸収とは重なり合うことはない。

O HおよびO D吸収のベースラインは第5.8図の点線で示された一本の直線を用いる。これはP M M AのC H伸縮による影響を除くためである。(注2)

(注) 前頁の注と同様に加熱する。

(注2) 通常セルロースに対してはO Hの上端とC Hの上端を、O Dの下端とC Hの下端を結んでベースラインにする。



第 5.8 図 重水素化グラフト試料の
赤外吸収スペクトル
(図中の記号は帰属を示す)

なお定量化の際には波長の変化を遅くして測定する。

置換度の決定に用いる OH および OD の吸光係数の比は J. Mannら⁷⁾ による 1.11 を用いる。

結果を第5.3表に示す。

第5.3表 グラフトセルロースの重水置換度

グラフト率(%)	OD分率
0	0.64
35	0.62
60	0.62
90	0.61

第5.3表によればセルロースの重水置換度はグラフト重合した場合には僅かに低い。グラフト率0とはグラフト重合を行わずに乾燥した試料であるから上の結果によればグラフト重合による真の意味でのセルロースの重水置換度の変化はなく乾燥過程における結晶化の相異だけが僅かに認められるということになる。

前節のグラフト重合中の応力緩和から予想される凝集状態の低下がグラフト重合後の乾燥状態にも保たれるとすれば重水素置換度は増加する可能性がある。一方疎水性のP M M Aの存在によりセルロースの親水性が影響されるとすればこの分率は減少するであろう。前者の可能性はX線結晶化度からみても非常に低い。したがって第5.3表の結果は後者の寄与について一つの知見を与えるものとしてよい。すなわちP M M Aの存在によつてセルロースの親水性はほとんど影響を受けないという結論が導かれるように思われる。

もちろんこゝで問題にしている親水性とはセルロースのOH基と構造化する水の量と関係するものであって5.3で触れた試料の湿潤状態における吸水量とは全く別のものと考えねばならない。その場合にはグラフト重合によって第5.5図にみられるように試料の吸水率は低下するしその原因は先に述べたようにPMM Aの存在による物理的制約が大きな意味を持つようになるからである。

5.4.4 配向度

本項ではグラフト重合によるセルロースの配向性の変化を検討する。今までグラフト重合とセルロースの凝集状態についての関係を検討してきたが線状高分子固体の微細構造を決定する一つの重要な因子である配向性の変化を検討することは実際の繊維への応用という点からも興味ある問題である。

一般にはビスコース法再生セルロース繊維は断面形状が円形でないためにその複屈折はベツケ法によって測定される。本研究では断面の形状の影影が無視できる程度に太いモデルフィラメントを作製しグラフト重合を行なう。この試料では断面形状の効果がかなり無視できるのでベレークのコンペンセーターによる複屈折の測定が可能になる。

試料のグラフト重合条件は5.2に同じくグラフト率は単量体濃度を変化させて変える。凝固、再生延伸後の1次膨潤ゲル状態でグラフト重合するが第5.4表からもわかるようにグラフト率は今までのゲル皮膜に比較してかなり低い。これは配向により凝集状態が向上することと、繊維が太いた

めにグラフト重合に大きな影響を与えるセルロースの表面積が比較的小さいことに原因している。結果を第5.4表に示す。

第5.4表 PMMAグラフトモデルフィラメントの複屈折

グラフト率(%)	試料の Δn	セルロースに補正した Δn
0	0.034	0.034
25	0.027	0.030
38	0.024	0.029
52	0.022	0.027

言うまでもなく複屈折は試料を構成する分子の分極率と配向度に関係するものであるからこの場合にグラフト高分子の分極率および配向度をどのように考えるかという点が問題になる。もし枝高分子が側鎖の概念で律し得られしかもその数が多ければグラフト高分子に対して新たに分極率は決定される。しかし実際は全くこのようなものではなく幹および枝高分子は独立的であり一元的な取り扱いは不可能である。したがって観察される複屈折は各成分高分子に分離して各々について配向性を論じなければならない。

この試料ではセルロースは高い分極率(鎖軸方向の)を持ち、延伸されているから複屈折性は高い。一方PMMAはその分子構造から分極率は低く鎖軸方向では弱い負の複屈折性を示すが配向性はその重合度からみても考えられない。したがってグラフト試料の複屈折はセルロース成分の寄与

のみによると考えてよい。

第5.4表には試料の複屈折 Δn とセルローズがグラフト重合によつて膨潤されないとして未グラフト乾燥試料(グラフト率0)の直径を用いて求めた Δn が示されている。これはPMMMAが完全にセルローズ繊維の表面に附着していろと考えた場合の値である。5.4.2においてグラフト重合がセルローズの比較的表面上に起き易いことを示したが、セルローズ内部におけるグラフト重合も当然行なわれるからこの値はそのままでは意味がない。一方試料の Δn はPMMMAが完全にセルローズ内部に存在している(換言すればセルローズはPMMMAによつて完全に膨潤された状態にある)場合のセルローズの複屈折を意味するものである。したがつてこの二種の複屈折 Δn はセルローズの複屈折の上限と下限を与えるものであり、実際の値はこの中間の値をとることが予想される。

これらの事情を考慮すると第5.4表の結果は明らかにグラフト重合が行なわれた試料ではセルローズの配向性が低下していることを示している。^(注)

5.4 総 括

(注) ここで固有複屈折のみを問題にしており形態複屈折に対する考慮はなされていない。一般には形態複屈折の効果は固有複屈折に比較して小さいと考えられるから大きな誤りはないであろう。

しかしグラフト重合によつて形態複屈折に変化が起きている可能性は考えられる。

本章においてはセリウム塩を触媒とするセルロース-P M M A グラフト重合におけるセルロースの凝集状態の意義又は変化について検討を行なった。要約すると以下のようになる。

i) セルロースの凝集状態の相異はグラフト率および P M M A の重合度に影響を与える。凝集状態の目安として用いた X 線結晶化度又は吸水量ではグラフト率を説明することはできない。

ii) グラフト重合中のセルロースの応力緩和挙動からグラフト重合はセルロースの水和・脱水の二つの過程を含むことが明らかになった。

iii) グラフト重合によるセルロースの微細構造の変化は非常に小さい。

iv) 赤外吸収による重水置換度の結果によれば P M M A の存在によってセルロースの親水性はほとんど変化しないようである。

v) セルロース結晶の面配向について得られた結果はグラフト重合の厚さ方向における不均一性を明らかにしている。

文 献

- 1) G. Mino, S. Kaizerman : J. Polymer Sci., 31, 242 (1958)
- 2) 温品 : 繊維誌 (綜説) 16, 884 (1960)
- 3) 井手 : エ化., 64, 1676 (1961)
- 4) 井手 : エ化., 64, 1489 (1961)
- 5) 寺崎・松本 : 繊維誌., 18, 147 (1962)
- 6) J. Mann, H. J. Marrinan : Trans Faraday Soc., 52, 481 (1956)

7) H. J. Marrinan, J. Mann: J. App. Chem.,
4, 204 (1954)

第6章 セルロース-PMMAグラフト 重合物の動力学特性

6.1 緒 論

前章で取り扱ったセルロース-PMMAグラフト重合物の動力学特性の検討を行なう。この二成分高分子固体の力学的特性が各成分高分子にどのように依存するか、換言すれば各成分はどのように試料の力学的特性に寄与するかという問題は前章で検討した固体構造と関連して重要な意義を持つものである。

この種のグラフト重合物の力学的性質についての研究は二三行なわれているがこのような本質的な問題として扱われたものはすくない。本章ではこのような点に注目して簡単な解析を行なう。

6.2 試料および実験法

試 料

セルロース試料は市販のセロファンを使用する。これを温湯で処理し柔軟剤として添加されているグリセリン等を除いた後以下の条件でグラフト重合を行なう。

重合浴組成

触媒	1モル濃度水溶液	4.0 cc
硝酸	1N濃度水溶液	2.0 cc
水	600 cc	
PMMA 単量体	変数	
重合温度	32°C	

重合時間 50分

重合後ベンゼンで抽出し風乾する。

第6-1表にグラフト重合時のMMA濃度とグラフト率を示す。この表の最後の欄は脱グリセリン後自然乾燥した試料1に対するグラフト試料の膜面方向の長さの変化(伸び)を示したものである。これはPMMAの存在により重合後の乾燥における収縮が妨げられる結果生ずるみかけの伸びである。動的特性の測定は比較的变化のないb方向について行なう。

第6-1表 試料のグラフト率

試料	MMA濃度 (%)	グラフト率 (%)	膜面方向の伸び(注)(%)	
			a	b
1	0	0	0	0
2	0.5	35	0	0
3	1.0	63	0.4	0
4	2.0	98	0.8	0.2
5	4.0	147	1.7	0.7

動力学特性測定法

動的特性は直読式 $\tan \delta$ メーターにより測定した。測定周波数 106 C/sec, 測定時の静的歪 0.6, 測定温度域は $20^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ である。

セルロースの力学的特性は吸湿により大きな影響を受けることを考慮し、測定は乾燥空気を環流

(注) aはセロファン成型時の押し出し方向、bはこれと垂直な方向を表す。

させて行った。この状態での空気の相対湿度は3%程度である。加熱炉の温度分布は $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内である。動力学特性の湿度変化を測定する場合は調湿した気流を環流させ30分放置後に測定する。

6.3 結果および考察

6.3.1 常温における動力学特性

20°C における動的弾性率(E')、損失弾性率(E'')および $\tan \delta$ を第6.2表に示す。

第6.2表 常温における動的特性値

試料	E' $\times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$	E'' $\times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$	$\tan \delta$
1	6.6	1.45	0.021
2	6.6	1.6	0.024
3	5.7	1.7	0.031
4	5.1	1.6	0.032
5	3.4	1.1	0.032

第6.2表によればグラフト率の増加につれて E' は低下し、 $\tan \delta$ は増加する。 E'' は最初グラフト率につれて増すが又再び低下する。前節においてこれらの試料のPMMMAはセルロース内部に均一に分散した状態ではなくかなりセルロース皮膜の表面に偏って存在するという結果を得ている。

そこで先づこのグラフト試料がセルロースとPMMMAの完全並列よりなると仮定して以下の解析を試みる。両成分が並列に存在するとすればこの試料の弾性率は両成分の弾性率寄与の並列和で表

わされる。

$$E'_g = E'_{gc} + E'_{gp} \quad (1)$$

こゝで E'_g はグラフト試料の動的弾性率、 E'_{gc} および E'_{gp} はセルロースおよびP M M Aの動的弾性率寄与を表わす。各成分の弾性率寄与は各成分の弾性率と断面積分率^(注)の積として得られるものであり、断面積分率は両成分の体積分率に等しいから(2)式で表わされる。

$$\begin{aligned} E'_{gc} &= E'_c \cdot \nu_c \\ E'_{gp} &= E'_p \cdot \nu_p \end{aligned} \quad (2)$$

こゝで ν_c 、 ν_p はそれぞれセルロースおよびP M M Aの体積分率を表わす。 E'_c および E'_p は各成分の体積分率が1のときの弾性率である。

(2)を(1)に代入すると(3)式が得られる。

$$E'_g = E'_c \cdot \nu_c + E'_p \cdot \nu_p \quad (3)$$

前節でグラフト重合によるセルロースの微細構造の変化が僅かであることを示した。そこで E'_c の値は全てのグラフト試料において一定とみなし、未グラフト試料の 6.6×10^{10} dyne/cm² に等しいとする。 E'_g に実測値を入れ E'_p を求めると第6.3表が得られる。この表には ν_c 、 ν_p の値も同時に示されている。

第6.3表によれば E'_p すなわちP M M Aがホモジェニアスな状態でセルロースと並列に存在するとして求めたみかけの動的弾性率はグラフト率の増加とともに減少する。ホモP M M Aの弾性率は

(注) 断面積分率は試料の断面における各成分高分子の断面面積の割り合いである。

第6.3表 常温におけるPMMAのみかけの動的弾性率

試料	ν_c	ν_p	$E_c' \nu_c$ $\times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$	$E_p' \nu_p$ $\times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$	E_p' $\times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$
1	1.00	0	6.6	0	—
2	0.67	0.33	4.5	2.1	6.3
3	0.52	0.48	3.4	2.3	4.8
4	0.42	0.58	2.8	2.3	3.9
5	0.33	0.67	2.2	1.2	1.8

$2.0 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ (20°C) 程度であるからこの値に近づいて行くものと考えられる。もちろんこのようにして求めた E_p' に大きな意味はないが、 E_p' が次第に減少してホモPMMAの動的弾性率に近づいて行くことは、グラフト率の増加につれてPMMAが次第にセルロースと並列的な構造をとるようになることを示すものであろう。

このように並列的な構造をとるためには各成分は試料中で連続した相を形成しなければならない。セルロースはグラフト重合以前より固体構造をとり、しかもグラフト重合による凝集状態の著しい変化はないから連続相を形成することは明らかである。PMMAについてみれば、若しPMMAがセルロース中に均一に分散した状態で連続相を形成するとすれば、グラフト率からみてセルロースの微細構造はかなりの変化を伴うべきである。しかし実際にはそのような大きな変化は認められないからPMMAの連続相は比較的セルロースの表面において形成される可能性が大きいと考えるべき

であろう。この推論はグラフト試料のセルローズ成分の結晶の面配向の検討によって得られたセルローズ内でのP M M Aの存在の不均一性とよく対応する。

グラフト率の低い試料では E_p はセルローズの動的弾性率 E_c とほぼ等しい非常に高い値をとる。これは明らかにここで用いたモデルが低グラフト率の場合には誤りであることを示している。このように低グラフト率の試料ではP M M Aはそれ自身で連続相を形成し、並列的に応力の一部を担うのではなくセルローズの非晶部に埋没されて存在し、セルローズの充填剤として作用すると考えるべきである。このことは損失弾性率の結果とも一致する。

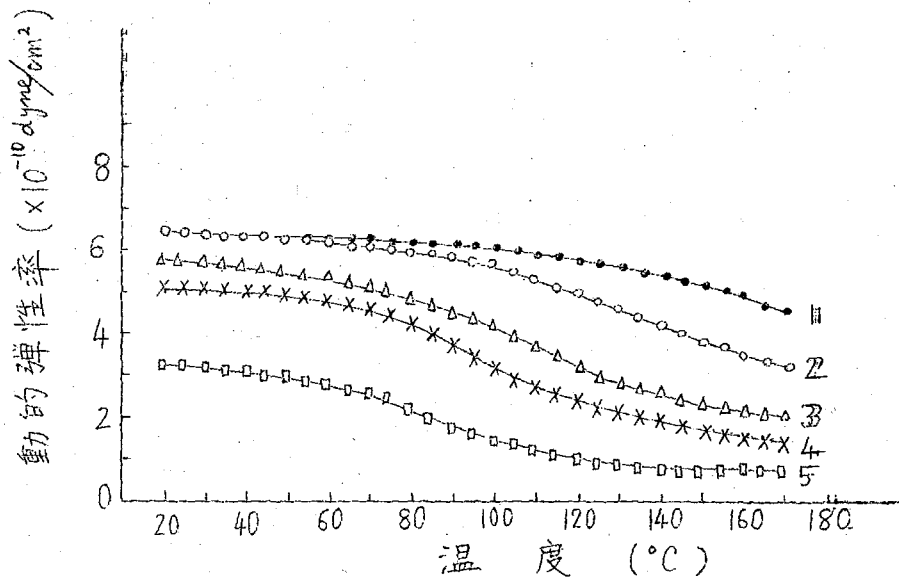
以上の結果からグラフト試料の力学特性に対するP M M Aの寄与は①セルローズの充填剤としての効果と ②連続相を形成しセルローズと並列的に応力を担う効果の二つからなっていることが明らかとなる。定性的にはグラフト率の低い試料では①の効果が大きくグラフト率の増加につれて②の効果が次第に増して行くものと考えられる。

6.3.2 動力学特性の温度依存性

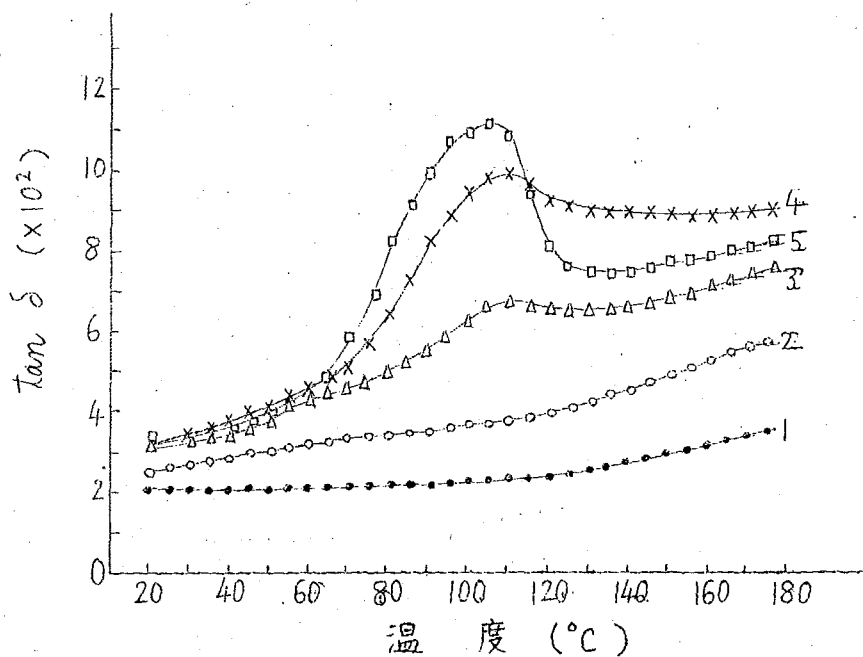
前項においてグラフト試料の動的弾性率に対するP M M Aの寄与について二種の効果を指摘した。本項ではグラフト試料の動的特性の温度依存性を調べ両成分の力学的寄与を更に検討する。

結果を第6.1図に示す。この図においてAは動的弾性率、Bは $\tan \delta$ 、Cは損失弾性率を表わす。

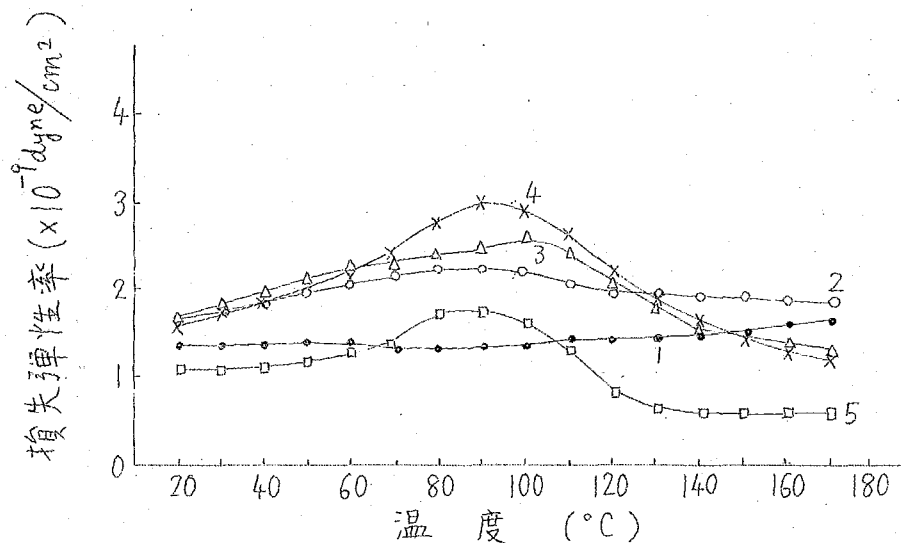
これらの図から得られる知見は ①動的弾性率



第6-1 A図 動的弾性率と温度の関係



第6-1 B図 $\tan \delta$ と温度の関係



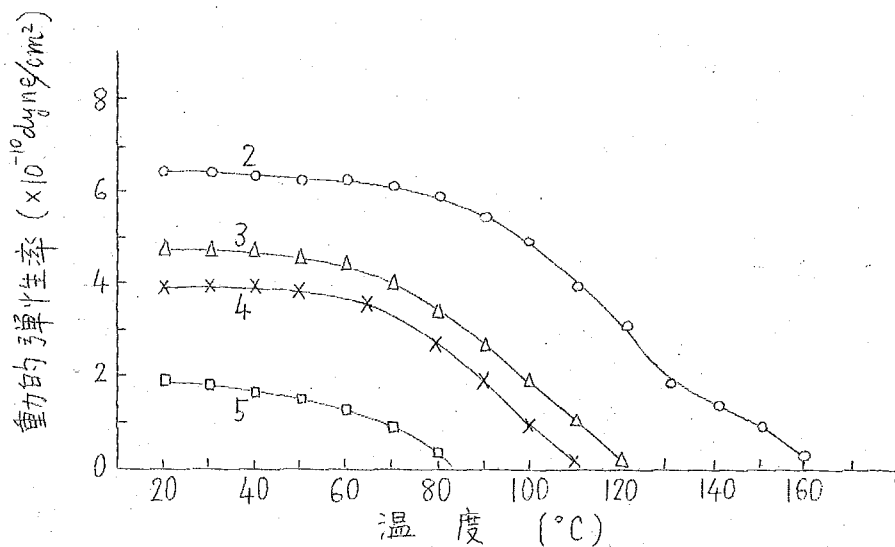
第6.1C図 損失弾性率と温度の関係

が低下しはじめ温度はグラフト率の増加につれて低下する ② $\tan \delta$ は 100°C 附近で明瞭な不連続変化を示し、グラフト率の増加につれてピークを形成する ③ 損失弾性率は 70°C 附近から約 120°C にわたって広がる分散を示し、グラフト率の増加につれてピークがはっきりするがその広がりほとんど変化しない。等である。

セルロースではこの温度域で分散は認められないからこの分散は PMMA のガラス転移に対応することは明らかであり(注)又グラフト率につれて分散がはっきりすることからも推定できる。

先づ前項で行った並列モデルによる解析を行うと PMMA のみかけの動的弾性率は第6.2図にな

(注) ホモ PMMA の動力学的ガラス転移温度は 110°C 附近である。



第6.2図 PMMAのみかけの動的弾性率と温度の関係

る。 E_c' は前項と同様に各温度における未グラフト試料の実測弾性率を用いた。PMMAのガラス転移温度は第6.1BC図にみられるように 100°C 以下である。従って若しここで E_p' の求め方に誤りがないとすれば E_p' はすくなくとも 100°C 以上では $10^8 \sim 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ の値をとる筈である。第6.2図によれば低グラフト率試料の E_p' はこの温度域でなお $10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ のオーダーに保たれている。これは低グラフト率試料ではこのような並列モデルによるグラフト試料の動的弾性率の記述が誤りであることを示すものである。グラフト率が増すにつれて E_p' に関する上の条件は次第に満されてくる。すなわちグラフト率が増すにつれてPMMAの並列的效果は次第に大きくなる。これらの結果は前項の結論と一致する。

これまでセルロース成分の動的弾性率 E_c' がグラフト重合によっても変化しないという仮定のもとに解析を行なってきた。しかし実際には PMMA はセルロースの充填剤としての効果も示すわけであるから次は高温において PMMA の並列寄与が無視できるところでこの充填効果を検討してみる。

上で述べたように PMMA の動的弾性率はガラス温度以上では $10^8 \sim 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ のオーダーになる。一方セルロース成分のそれは PMMA のガラス転移温度以上でも $10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ のオーダーに保たれている。従つてこの温度域ではグラフト試料の動的弾性率に対する PMMA 成分の並列寄与はセルロースのそれに対して無視できる。換言すればこのような温度域ではグラフト試料に加えられる外力の大部分はセルロース成分によつて担われ $E_p' = 0$ としてよい。そこで $E_p' = 0$ として(3)式より E_c' を求めると第6.4表になる。これは $E_p' = 0$ の条件が充分満足されると考えられる 150°C における値である。

第6.4表 高温におけるセルロースの動的弾性率

試料	グラフト率 (%)	E_c' $\times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$
1	0	5.4
2	35	5.4
3	63	4.3
4	98	3.8
5	147	2.1

第6.4表によれば E_c はグラフト率の増加とともに単調に低下する。この値と末グラフト試料1の値との差はグラフト重合によるセルロースの凝集状態の変化を含めてこの温度におけるPMMMA成分による可塑剤効果を表わすものである。上の結果によればグラフト率の大きいもの程PMMMAの可塑剤効果は大きい。これはグラフト率の増加が必ずしもセルロース固体表面でのPMMMAの増加のみを意味するものではなくセルロース固体中で非晶域に埋没された状態で存在する量も増大していることを示すものであろう。この結果は5.3におけるグラフト重合中の応力緩和がグラフト率の大きい試料ほど著しいという結果とも一致する。

以上の結果から前の項での結論は次のように言いかえた方がよいであろう。このグラフト試料の動的弾性率に対するPMMMA成分の寄与は①と②の効果に分けられる。①の可塑剤効果も②の並列的效果もともにグラフト率につれて増大する。見掛け上は低グラフト率の試料では①の効果が大きくグラフト率の増加につれて並列的寄与が明瞭になる。

セルロースの非晶域に埋没されて存在するPMMMAのセルロースの弾性率に対する影響はPMMMAのガラス転移温度を境にして変化することが予想される。ガラス転移温度以下ではrigidなfillerとしての効果が大いと考えられるし、以上では可塑^剤的な効果を持つであろう。この問題はグラフト重合によるセルロースの凝集状態の変化とも関連して複雑な様相を呈する。

P M M A 成分のガラス転移温度は第6.1図からみられるようにかなり広範囲にわたっている。このように転移が広範にわたって起きることはグラフト重合したP M M Aの凝集状態はかなり広範な分布をとることを示している。

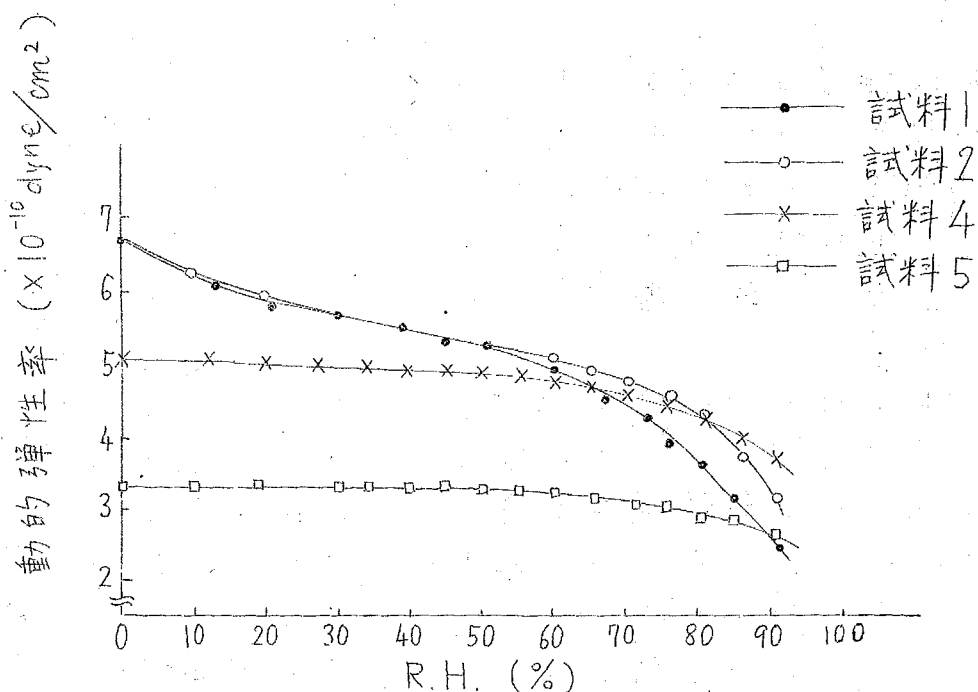
6.3.3 動力学特性の相対湿度依存性

このグラフト重合物ではP M M Aは疎水性であるがセルロースは高い親水性を示す。

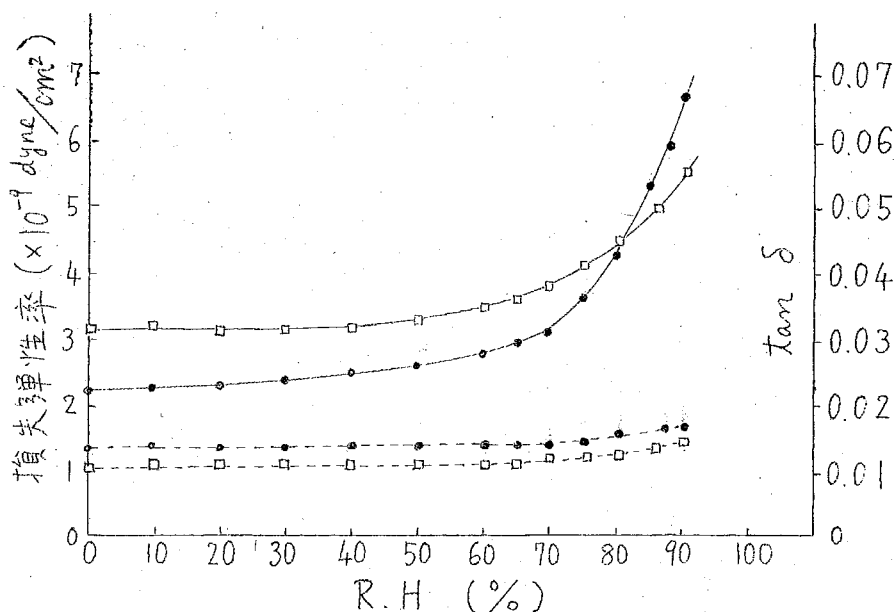
本項では動力学特性が相対湿度にどのように依存するか検討を行う。

結果を第6.3図に示す。第6.3 A図は動的弾性率、第6.3 B図は $\tan \delta$ および損失弾性率が示されている。

図からみられるように変化は極めて単調である。



第6.3 A 図 動的弾性率と相対湿度の関係



—●— 試料 1 —□— 試料 5
 実線 $\tan \delta$ 点線 損失弾性率

第 6.3 B 図 $\tan \delta$ および損失弾性率と
相対湿度の関係

すなわち相対湿度の増加につれて動的弾性率は低下し、 $\tan \delta$ および損失弾性率は増加する。変化の度合はグラフト率の増加によって小さくなるがこれは疎水性の PMMA の並列的寄与がグラフト率とともに増すためである。

6.4 総括

本章においてはセルロース-PMMA グラフト重合物の動力学特性の検討を行なった。

両成分高分子が試料の動的弾性率に対して並列的な寄与をするという仮定のもとに解析を行なったが、グラフト率の低い場合には PMMA のセル

ロースへの充填剤効果が明瞭でありグラフト率が
増すにつれて並列的效果が次第に顕著になる。し
かしPMMMAの充填剤効果もグラフト率の増加に
つれて大きいことが明らかになった。

PMMMAのガラス転移はかなり広い温度域にわ
たって起きることから、その凝集状態は比較的広
く変化していると考えられる。

動力学特性の相対湿度依存性はグラフト率の増
加につれて低下する。

文 献

- 1) J. Heijboer : Kolloid Zeit., 148, 36
(1956)

第7章 結 論

以上グラフト高分子又はグラフト重合物について固体構造・物性の見地から検討を行なってきたが要約すると次のようになる。

第2章においては先づ二成分系のX線回折強度曲線から一成分を分離する際に原子構造因子を用いることを提案した。これにもとづいてPVA-PVCグラフト高分子におけるPVA成分の結晶性を検討した結果、PVA成分の結晶化度は比較的高いが結晶回折の半価幅からみて結晶の完全性は極度に低下しパラクリスチンの状態に近いことが判明した。結晶化度はグラフト率につれて低下する。結晶回折ピークの半価幅は枝PVCの数に関係していることから枝高分子の数はPVA結晶の完全性に影響を与えることが明らかにされた。さらに熱処理温度と結晶性の变化を検討した結果、ホモ又はブレンドの場合とはかなり異った傾向を示し上の結果とも併せてグラフト高分子の固体構造の特異性が明らかにされた。又このグラフト高分子の転移現象を検討した結果、PVA結晶の2次転移温度とX線回折ピークの半価幅との相関を見いだしPVA結晶の転移について新しい知見を得ることができた。

第3章ではPVA-PVCグラフト高分子の高温における転移現象を明確にするためPVA結晶の熱的挙動を広角X線回折によって検討した。その結果 $120^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ において熱膨張が急激に

変化することを見いだしこの温度でPVA結晶は2次的な転移を起すことを明らかにした。この転移は比熱などからみて非常に穏やかで連続的である。結晶の弾性率はこの転移温度附近で明らかに低下する。さらにこの転移が試料の破断強度などに反映する場合もあることを指摘した。

第4章においてはFloryの架橋高分子の膨潤理論を応用してグラフト高分子の膨潤理論式の誘導を試みグラフト高分子の膨潤挙動と分子構造上の因子との相関を明らかにした。これをPVA-PVCグラフト高分子に応用しPVA成分の非晶鎖の状態に対して一つの知見を得た。

第5章においてはいわゆるグラフト重合物の一例としてセルロース-PMMAグラフト重合をとり上げグラフト重合におけるセルロースの凝集状態の意義および変化を検討した。得られた結果によればセルロースの凝集状態の相異はグラフト率およびグラフトPMMAの重合度に明らかな影響を与える一方、グラフト重合によるその変化は非常に僅かである。このほかに注目する点はグラフト重合は明らかに脱水過程を伴うことおよびセルロースに対して非常に不均一に起きることである。

第6章においてセルロース-PMMAグラフト重合物の動力学特性の検討を行なった。試料の力学的特性に対するPMMA成分の寄与は並列的効果と充填剤効果の二つからなり両者ともにグラフト率の増加につれて増すがグラフト率の低い試料では並列的な効果はほとんどない。又PMMAのガラス転移がかなり広い温度域にわたって起きる

ことからP M M A成分の凝集状態は広い分布をとることが予想される。

最後に終始御指導を賜わった白樫教授 石川助教授 大学院指導教官各位 ならびに後援助下さった研究室の各位、東洋化学株式会社朝倉、小林両氏、本学資源化学研究所黒崎博士、榊原研究室旗野博士、前田研究室滝沢博士に対し深く感謝致します。

附 記

本研究の主要な部分は次の文献に投稿又は発表したものである。

第2章 2.2 2.3 2.4

白樫・石川・宮坂：高化., 20, 673 (1963)

第2章 2.5

白樫・石川・宮坂：第3回 繊維連合研究発表会 (1963.11)

第2章 2.6

K. Ishikawa, K. Miyasaka : Reports on Progress in Polymer Physics 6, 137 (1963)

第3章

白樫・石川・宮坂：第12回 高分子討論会 (1963.11)

白樫・石川・宮坂：高化. 投稿中

第4章

白樫・石川・宮坂：高分子学会第12年次大会発表 (1963.5)

白樫・石川・宮坂：繊維誌. 投稿中

第5章 5.2 5.3

白樫・石川・宮坂：纖維誌., 19, 177 (1963)

第5章 5.4

白樫・石川・宮坂：纖維誌., 19, 182 (1963)

第6章

白樫・石川・宮坂：纖維誌, 投稿中