

ポリビニルアルコール-水系の結晶化

(溶液紡糸の基礎研究)

滝沢 章・箕浦 憲彦

繊維高分子工学教室

(1970年9月1日受理)

Crystallization Kinetics of Polyvinyl Alcohol-Water Mixture System

Akira TAKIZAWA and Norihiko MINOURA

Department of Fiber Polymer Technology

(Received September 1, 1970)

The melting point depression was studied for the polyvinyl alcohol-water and polyvinyl alcohol-glycerine systems by means of the dilatometric method. The relationships between the melting point of the mixture and the volume fraction of the diluent for these systems were explained by the Flory's melting point depression theory. The obtained values of the energy of fusion per mole of polymer segment ΔH_u agreed each other for both systems, and they were about 3 Kcal/mole. The interaction parameter χ_1 of the polymer-water system coincided with that obtained from the vapor pressure measurement.

The curve of crystallization rate vs. temperature relationship had a distinct distribution; with the increase of water concentration of the mixture, the temperature range corresponding to the maximum crystallization rate shifted to the lower side.

1. 緒言

紡糸中の構造変化については、最近問題が整理され、系統化の試みがなされている¹⁻⁴⁾。そのうち、とくに溶液紡糸過程における結晶化の問題は、取扱いも比較的簡単であり、データも豊富であって、主要な部分をしめている。これに対し溶液紡糸において遭遇する種々の相変化については、基礎となるデータも少なく解析も進んでいない。over-allの結晶化挙動については、Krigbaumなどがポリアクリロニトリル-ジメチルフォルムアミド系の融点、ガラス転移点、結晶化などについて基礎的検討結果を報告しているが⁵⁾、本報告は、溶液紡糸の典型的な系としてポリビニルアルコール-水系をとり、その巨視的な結晶速度に対する溶媒濃度、温度の影響について、ディラトメトリーにより検討を行なった結果である。さらにポリビニルアルコール-水系の結晶の融解熱をチェックするため、ポリビニルアルコール-グリセリン系について、同様の方法で融点の測定を行なったので併せ報告する。

2. 実験方法

試料のポリビニルアルコールは日本ビニロン K.K. から供与されたもので、重合度は1,160である。水は蒸溜、

イオン交換を行なったものを用い、グリセリンは市販の試薬特級のものを用いた。

ポリビニルアルコール(以下PVAと略記)-水系の試料は、90°CでPVA粉末を水にとりかして10%水溶液をつくり、乾式法により自然乾燥、減圧乾燥を併用して、水分濃度をかえたPVA-水系フィルムを作成し(絶乾フィルムとしての厚さ約0.5mm)用いた。フィルム中のポリマー含有量は、試料をディラトメーターに封入する前と、実験終了後試料をとり出し、ともに絶乾重量との差として測定を行なったが、後述するような方法を用いると封入時の水分蒸発は殆んどなく、両者の値は殆んど一致した。ポリマー濃度15.9, 28.4, 37.2, 64.1および74.6%の5種類のものを実際に用いた。

PVA-グリセリン系の試料は、上記の乾燥をすゝめ、さらに80°C、真空下で乾燥したフィルムをグリセリン中に浸漬し、約10⁻¹mmHgの減圧下、グリセリンの沸点約120~130°Cにおいて、24時間以上、PVAフィルムにグリセリンをよく浸透せしめ、沓紙で表面を拭いて試料とした。試料中のPVA濃度61.1%および73.5%の2種について測定を行なった。グリセリンは吸湿性であり、この場合の試料の作成には水の除去に十分留意する必要がある。

ディラトメータの作成は常法⁹⁾に則したが、試料中に蒸発性の低分子を含むため、バルブの部分はドライアイス-メタノール系で -70°C に冷却しながら減圧し、水銀を流入させるようにした。液体窒素による冷却は、水銀流入の際、水銀が急激に凝固して全般に行き渡らないためによくない。

加熱浴としてはシリコンオイルと水浴の両方を用いたが、とくに等温結晶化速度の測定に際しては、温度調節の巾が小さいために後者を用いた。融点の測定に際しては、浴温の上昇速度は $1^{\circ}\text{C}/5$ 分とした。融点に対する結晶化温度の影響¹⁰⁾は、予備試験の結果差が認められなかったため実験を行わなかった。

PVA-水系の結晶化速度の測定は、各試料をその融点以上、水の沸点以下に12時間保持して結晶を完全に融解したのち、各所定の結晶化温度($65\sim 95^{\circ}\text{C}$ の範囲で 5°C おきにとった)の浴に持ち来たして保ったときの容積減少を追うものであるが、再現性のあるデータを与えるために測定前の結晶の完全な融解は是非とも必要である。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 に各種 PVA 濃度の PVA-水系混合物の温度と水銀柱の高さとの関係を示す。丁度、融点付近が水の沸点に近い場合、融点を記録したのち、しばらくして、水銀柱は急激に上昇する。ポリマー濃度 15.9, 28.4, 37.2% の場合は、この融点と水の沸騰との分離が明瞭に観察される。常圧下の水の場合より沸点が高いのは、水銀柱による加圧と、溶質の存在による沸点上昇のためである。64.1% および 74.6% の場合には、両者の分離が良好でなく曲線は単調に増加するのみである。前の三者について、融点はそれぞれ 98°C , 101°C および 107°C とえられる。融点以上において、PVA と水の容積の加

性が成立つとし、PVA の非晶部分の比重 $1.27\text{g}/\text{cc}$ (25°C) の値⁹⁾ と PVA の膨張係数 (PVA-グリセリン系非晶部分の比容-温度曲線から算出する) を用い、各試料の融点における水の容積分率 (これを v_1 とする) を求めると、0.870, 0.762 および 0.683 となる。同じ方法で、これらの試料の比容-温度曲線を求めると、Fig. 2 がえられる。ガラス転移温度については、何れの系についても $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 付近で折れ曲りを生じたが明瞭な傾向はえられなかった。

Fig. 3 は PVA-グリセリン系の温度と水銀柱の高さとの関係を示し、融点は PVA 濃度 61.1% に対して 186°C , 73.5% については 202°C とえられる。この場合も、それぞれの融点よりいくらか高温で、水銀柱は急上昇する

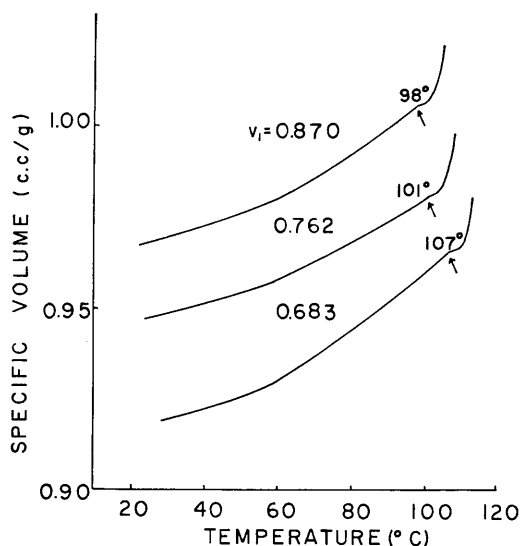


Fig. 2 Specific volume vs. temperature relationships for polyvinyl alcohol-water systems. V_1 indicates the volume fraction of water.

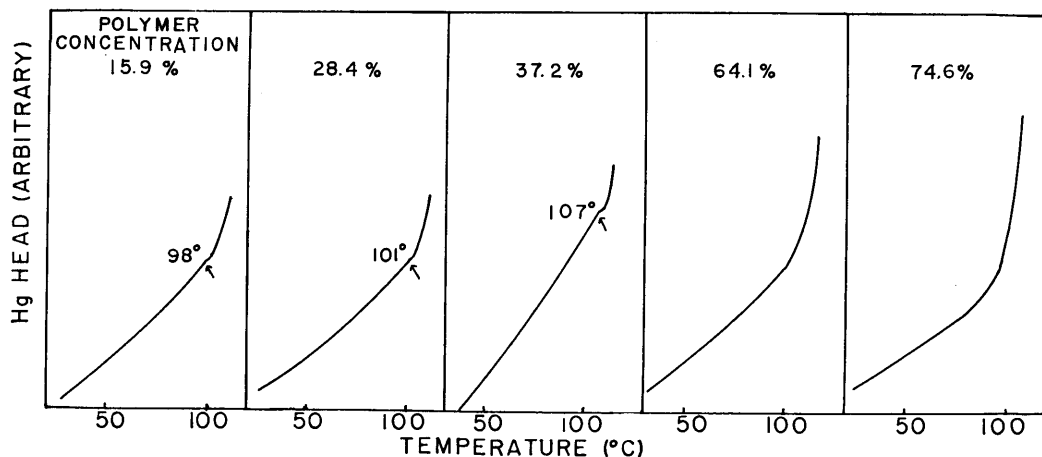


Fig. 1 Expansion curves of polyvinyl alcohol-water mixture systems.

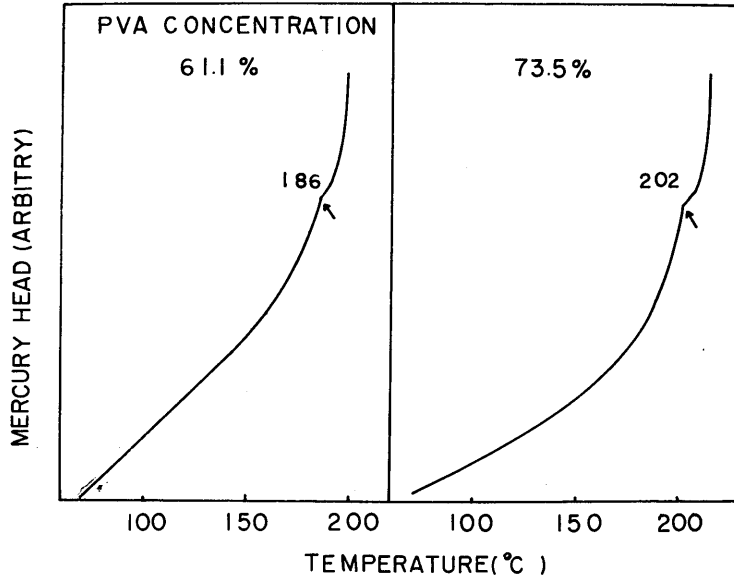


Fig. 3 Expansion curves of polyvinyl alcohol-glycerine mixture systems.

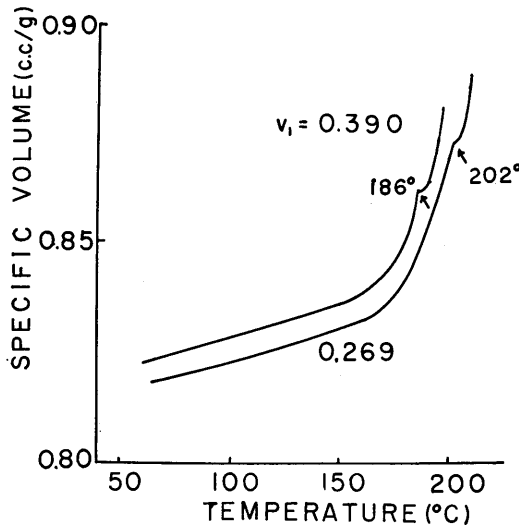


Fig. 4 Specific volume vs. temperature relationships for polyvinyl alcohol-glycerine systems. V_1 indicates the volume fraction of glycerine.

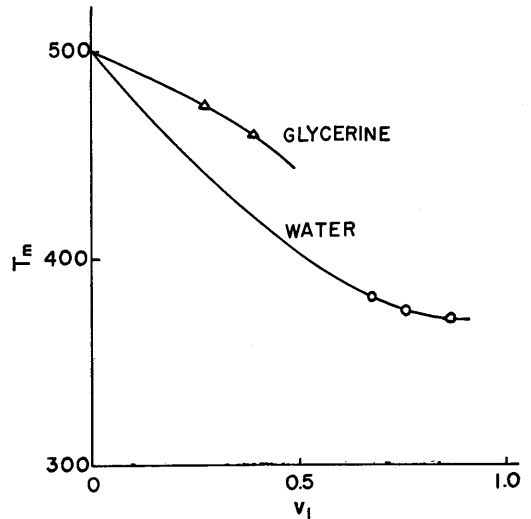


Fig. 5 Melting point vs. volume fraction of diluent relationships for PVA-diluent systems.

が、これは系内に存在する微量の水(約10⁻³%程度)の沸騰によるものと思われる。PVA-水系の場合と同様に、融点におけるグリセリンの容積分率は各0.390, 0.269とえられ、比容-温度曲線はFig. 4に示す通りである。

PVA-水およびPVA-グリセリン系の融点 T_m と低分子の容積分率 v_1 との関係を図5にまとめた。純粋のポリマーの融点 T_m^0 は示差熱分析よりえられた文献値⁹⁾を採用し、501°k(228°C)である。Fig. 5の曲率は

ら水は吸熱温媒、グリセリンは、この温度範囲で発熱傾向の良溶媒であることが判る。前述のように、結晶化温度の T_m に対する影響は明瞭でないので、測定された融点を一応の平衡融点とし、Floryの融点降下の式：

$$\begin{aligned} 1/T_m - 1/T_m^0 &= (R/\Delta H_u)(V_u/V_1)(v_1 - x_1 v_1^2) \\ &= (R/\Delta H_u)(V_u/V_1)\left(v_1 - \frac{B}{RV_1} \cdot \frac{v_1^2}{T_m}\right) \end{aligned}$$

あるいは

$$\frac{1/T_m - 1/T_m^0}{v_1} = (R/\Delta H_u)(V_u/V_1)\left(1 - \frac{B}{RV_1} \cdot \frac{v_1}{T_m}\right)$$

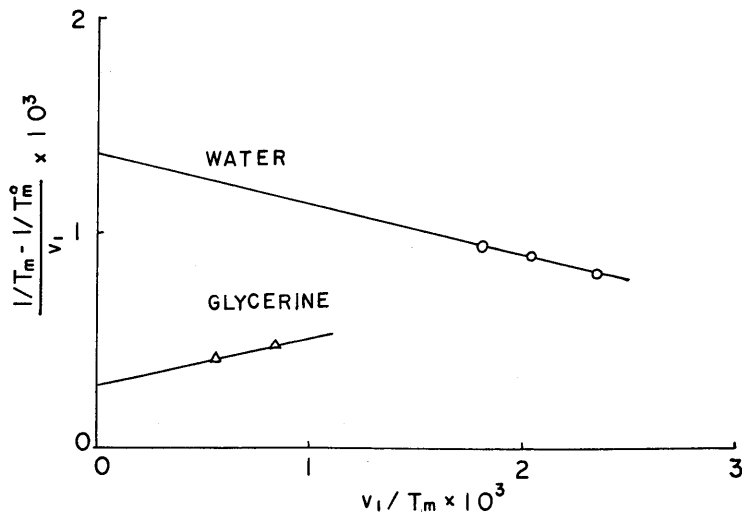


Fig. 6 Application of the Flory's melting point depression theory of the PVA-diluent systems.

Table 1 Parameters of the Flory's melting point depression theory for PVA-diluent systems.

	PVA-WATER	PVA-GLYCERINE
ΔH_u	2.81×10^8	3.34×10^8
$B = \frac{x_1 RT_m}{V_1}$	18.6	-18.9
x_1	0.464 (107°C) 0.592 (25°C)	-1.66 (186°C)

(T_m , T_m^0 はそれぞれポリマー-溶媒系の融点, および純ポリマーの融点, V_1 , V_u は溶媒およびポリマー構造単位の分子容, ΔH_u はポリマー構造単位当りの結晶の融解熱, v_1 は溶媒の容積分率, x_1 はポリマー-溶媒の相互作用係数, B は相互作用エネルギー密度, R は気体定数) を Fig. 5 の結果に適用し, Fig. 6 にそれを示した。理論の要求する直線を示し, この直線から ΔH_u , B および x_1 の値を求めて Table 1 にまとめた。この計算に用いた V_u の値は, 比容-温度曲線を求めた際と同じ方法で, 各系の T_m の平均値 (PVA-水系では 102°C, PVA-グリセリン系では 194°C) における比容から求め, V_1 も同じ温度における分子容を用いた。それぞれの値は次の通りである。

PVA-水系; $V_u=36.2\text{cc/mole}$, $V_1=18.8\text{cc/mole}$,
 $V_u/V_1=1.92$

PVA-グリセリン系; $V_u=38.0\text{cc/mole}$,
 $V_1=80.0\text{cc/mole}$, $V_u/V_1=4.75$

Table 1 から ΔH_u の値は両系について殆んど一致することが判る。これは単位当りの結晶の融解熱であり,

溶媒の種類にはよらないものであるから, 実験結果がよく理論に適合することを示す。PVA-水系の x_1 の値は 25°C で 0.592 である。通常, 極性ポリマー-極性溶媒系の x_1 の値はポリマー濃度 (あるいは溶媒の相対蒸気圧) に依存するものであるが¹⁰⁾, この値は, PVA-水系の蒸気圧測定によってえられた著者等の結果¹¹⁾ の高相対蒸気圧側の値と一致し, 常温においては水は PVA の完全な溶媒でないことを示す一方, 融点 107°C においては $x_1=0.464$ であって均一な溶液が形成されることを裏付ける。PVA-グリセリン系においては, x_1 は負のかなり大きな値をもち, この温度範囲でよい溶媒であることが判る。このように PVA-水系の融点は理論的にも説明されることが認められた。

PVA-水系の結晶化速度の検討は, 平衡到達に時間を要し, 何れの場合も 50 時間 (1.8×10^5 段) 以上を要した。 $v_1=0.683$ の場合について Fig. 7 に結果を示した。これを比容-時間曲線に直し, 一方各系の比容-温度曲線の液体部分の結晶化温度への外挿値 (実際は精度をあげるため PVA-グリセリン系の液体部分の傾斜から非晶性 PVA の膨張係数を求め, これを PVA-水系に対しても用いた) を時間の始点における比容とおき, これと平衡に達したときの比容との差 (V_∞ とす) と各測定時間における比容と平衡値との差 (V とす) の比 V/V_∞ を求め, これを時間 t の対数に対してプロットしたのが Fig. 8 である。低温度 (65°C) および高温度 (95°C) において速度が小さく, 中間の温度 (90°C~75°C) で速度の大きいことが判る。この系の Avrami plot^{7b)} ($\log \log 1/(1-x) \sim \log t$) を行なったが, 指数 n の値は漸時増加して直線を示さず, またその勾配の値も 1 より小さ

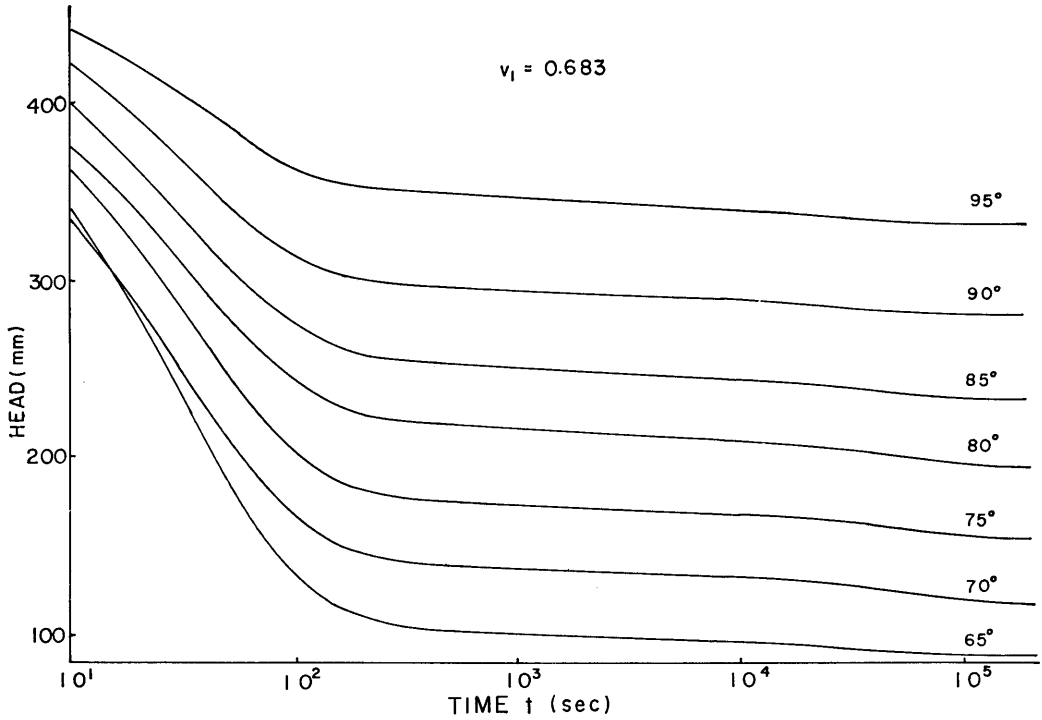


Fig. 7 Volume contraction curves according to the crystallization of PVA-water systems ($v_1=0.683$). Crystallization temperatures are indicated.

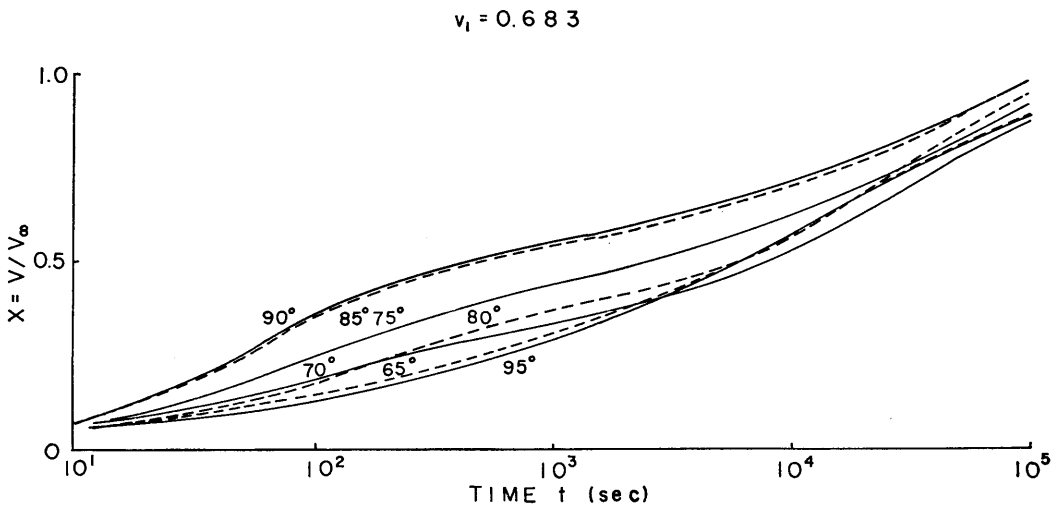


Fig. 8 Plot of quantity, V/V_∞ against the logarithms of time for the crystallization of PVA-water system ($v_1=0.683$).

い。 $v_1=0.762$ および $v_1=0.870$ についても同様な取扱いを行ない、同じ傾向がえられた。

以上の結果から、最も端的に、半変時間 ($X=V/V_\infty=0.5$ に達する時間 $t_{0.5}$) の逆数を結晶化速度の尺度とし、三つの系について、温度に対してプロットしたものが

Fig. 9 である。 $v_1=0.683$ に対しては 90°C 近辺で結晶化速度最大を示し、 $v_1=0.762$ では $80\sim 85^\circ\text{C}$ 、 $v_1=0.870$ では 75°C 近辺に結晶化速度最大を示す温度域が存在する。これによって、PVA は結晶化速度はかなり高いと考えられているが¹¹⁾、十分明瞭な速度分布を示

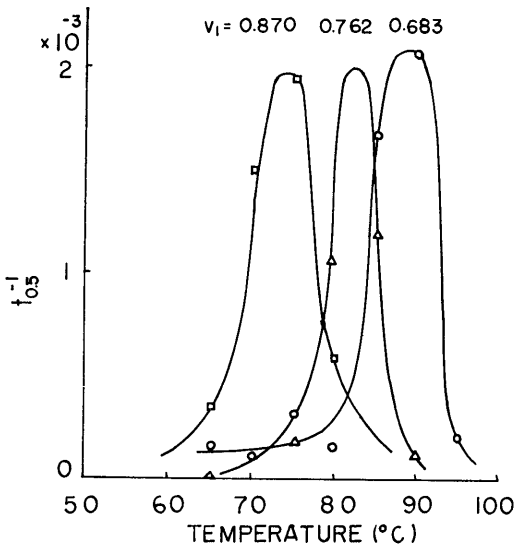


Fig. 9 Rate of crystallization vs. crystallization temperature relationships for various PVA-water systems. v_1 indicates the volume fraction of water of the mixture.

し、水の量の減少とともに結晶化速度最大の温度域は高温側に移行することが明らかとなった。ポリマー濃度の変化による結晶化速度の変化は、この結果だけではあきらかでない。しかし、最近のインタクティックポリスチレン-ベンゾフェノン系のポリマー-希釈剤系混合物の結晶化速度の研究によれば¹²⁾、球晶の成長速度については、希釈剤の添加により拡散の活性化エネルギーを下げ一方、ポリマー濃度を下げると核生成の自由エネルギーを増大し、これらの効果が組合さって、適当なポリマー濃度領域で結晶化速度最大となることが示される

が、本報告の場合、ポリマー濃度の変更が結晶化速度に与えた影響のないことから、丁度そのような領域にあるのではないかと考えられる。

付記：試料を提供して頂いた日本ビニロン K. K. に感謝する。なお、本報告は昭和45年度繊維学会年会（1970年6月4日、東京）で発表したものである。

文 献

- 1) A. Ziabicki; "Man-Made Fibers, Science and Technology, Vol. 1, p. 13, 169 (H. F. Mark ed., Interscience) 1967
- 2) A. Ziabicki; 繊維学会誌, 26, 147, 156 (1970)
- 3) 滝澤章; 第2回関西繊維セミナー, 繊維形成と繊維構造に関する討論会要旨集 p. 2-1 (繊維学会), 1969
- 4) 滝澤章; 化学増刊第45号 "繊維の形成と構造の発現, 序論" p. 1 (小野木, 河合, 小林編, 化学同人) 1970
- 5) W. R. Krigbaum and N. Tokita; J. Polymer Sci., 43, 467 (1960)
- 6) 例えば, 植松市太郎 "実験化学講座" 8, 83 (小竹無二雄編, 丸善) 1957
- 7) L. Mandelkern; "Crystallization of Polymers" (Mc Graw-Hill, Inc.) 1964, a) p. 321, b) p. 228
- 8) 仁田勇, 関集三, 田所宏行; Bull. Chem. Soc., Japan, 28, 559 (1955)
- 9) R. T. Tubbs; J. Polymer Sci., A 3, 481 (1965)
- 10) 滝澤章他; 高分子化学, 27, 225 (1970)
- 11) A. Takizawa et al; J. Polymer Sci., A 6, 475 (1968)
- 12) J. Boon and J. M. Azcue; J. Polymer Sci., A-2, 6, 885 (1968)