ポリ（ビニルアルコール－*co*－酢酸ビニル）の構造形成に及ぼす $FeCl_3$ 添加効果

信大繊　勝山元樹・○谷上哲也

〈緒言〉 $FeCl_3$ 水溶液を加熱すると疎水性の微粒子 $Fe(OH)_3$ が生じる。このときポリビニルアルコール(PVA)が存在すると，PVA は粒子に吸着しコロイドを安定化する。このゾルを室温でキャストしフィルムにすると，$Fe(OH)_3$ が PVA の結晶化に影響を与える。PVA をポリ（ビニルアルコール－*co*－酢酸ビニル）と部分ケン化物に対象を拡げ，この共重合組成やブロック性により，その結晶化ひいてはフィルムの物性が $FeCl_3$ の添加により受ける影響がどのように異なるか検討した。

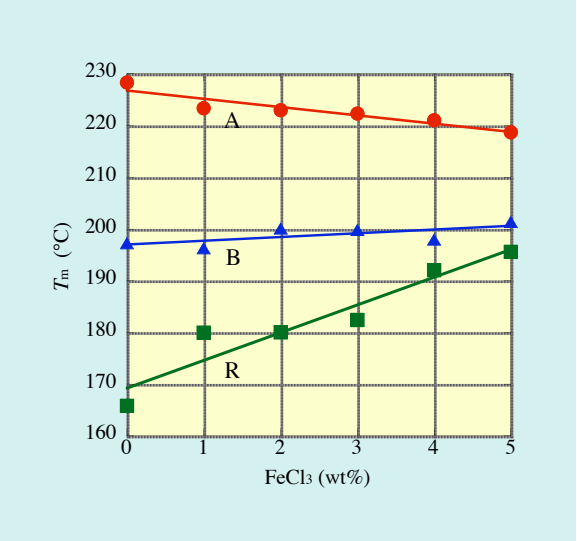

Fig. 1. The melting temperatures of the three PVA samples measured by DSC are plotted against the FeCl3 content.

〈実験〉 *at*-PVA（略号 A）として日本合成化学工業(株)のゴーセノール NH-26 を，*at*-ポリ（ビニルアルコール－*co*－酢酸ビニル）としては，まずブロック性のもの(B)として電気化学工業(株)のデンカポバール B-12F を，ランダムなもの(R)として，A を部分再酢酸化したものを，それぞれ用いた。ケン化度は A が 99.5，B が 88.7，R が 91.0 mol%。フィルムは所定量の $FeCl_3$ を添加した PVA 水溶液を封管中 100℃で加熱して調製し 60℃でキャストして得た。

〈結果・考察〉 まず，PVA/$FeCl_3$ 水溶液を調製する過程で PVA の化学変化（ケン化等）が生じないことを IR で確認した。無添加のとき結晶の融点は，228℃(A)，197℃(B)，166℃(R)と一次構造に大きく依存しているが，$FeCl_3$ を添加すると A は減少，B は微増，R は大きな増加を示した（Fig. 1）。融解熱もほぼ同傾向。一次核形成を保障しさえすれば（造核剤），R も B 並みの結晶化を起こし，逆に一次核形成が容易に起こる A では阻害されるような添加効果である。また，R は B よりもフィルムの非水溶化がより小さい添加量で達成された。これは造核作用を受けてもなお R は比較的結晶化速度が小さいので PVA 分子が粒子間で架橋され非水溶性となり得たと解釈できる。このように，キャスト後のポリマー濃縮過程で，ポリマーの結晶化速度を制御する働きが $FeCl_3$ の添加効果であるといえる。

Effect of $FeCl_3$ on the structure of poly(vinyl alcohol - *co* - vinyl acetate)

Motoki KATSUYAMA, Tetsuya TANIGAMI (Fac. Tex. Sci. & Eng., Shinshu Univ., Ueda, Nagano 386-8567, Japan) Tel: +81-268-21-5407, Fax: +81-268-21-5391, E-mail: tanigam@giptc.shinshu-u.ac.jp

Key Word: poly(vinyl alcohol), degree of saponification, crystallization, $FeCl_3$, $Fe(OH)_3$

Abstract: A poly(vinyl alcohol) (A), and two poly(vinyl alcohol - *co* - vinyl acetate)s containing 90 ± 1 mol% of vinyl alcohol units with different block character: the blocky (B) and the random (R) copolymers are used to investigate the effect of $FeCl_3$ added in the aqueous solution of PVA on the crystallization of PVA when the solution was cast and kept at 60℃ for concentration. The polymer chains were absorbed on the $Fe(OH)_3$ colloidal particles generated on heating process of the solution. The crystallization of PVA caused in the concentration process of the sol thus prepared was much affected by the degree of interaction between the particles and the polymer chains. The R chains which had the lowest crystallization rate could be absorbed most tightly so that the rate and in turn the crystallinity were most dramatically raised.