

ポリヴィニール，アルコール皮膜の 可塑變形現象

平　　林　　清

高分子物質特に醋酸纖維素，ポリ鹽化—醋酸ヴィニール共重合物等の可塑變形に付いては，Blom (1937) (1940) 等の研究があるが，著者は實用的な高分子物質ポリヴィニールアルコールの皮膜について同様な可塑現象の二三を種々の條件との關聯に於いて明かにした．特に高濃度アルコール溶液中又は加熱處理(180°C 5分)等に依つて皮膜の水分含有量を極めて少量(數パーセント以下)に保つた場合の延伸變形に於いて著しい現象が觀察された．(i) 98%アルコール中に於いては變形方向に垂直に無数のフィブル狀の rupture (破壊)が起り．(ii) 無水アルコール中に於いては典型的な光彈性効果が見られる．(iii) 熱處理皮膜に於いては金屬箔片の變形に於いて見られる結晶のスベリに類似のスベリ模様が觀察された．變形に際しての加えられた歪力，伸び等の關聯に付いては追つて報告する豫定である．

鹽化ヴィニールと醋酸ヴィニール及びアクリルニトリルの吹込式乳化共重合

岡村 誠三・大石 良季

1) 内徑 4cm, 高さ 60cm. の硝子圓筒に 1.0% $K_2S_2O_8$ 水溶液を充たし，70°C の恒溫槽に浸す．圓筒の底部には硝子フィルターを備えた鹽化ヴィニール(以下 V.Cl. と略記)瓦スの吹込口を，また頂部には醋酸ヴィニール(以下 V.AC. と略記)或はアクリルニトリル(以下 A.N. と略記)の滴下ピュレット及び未反應 V.Cl. 瓦スの吹出口とを設ける．此處では V.AC. 或は A.N. の滴下量と V.Cl. 瓦スの吸収量，生成共重合エマルジョンの濃度，組成及び溶液粘度等に就て行つた豫備實驗結果を報告する．

2) V.Cl. と V.AC. との共重合　先づ 1% $K_2S_2O_8$ 400cc を 70°C に加溫し，V.AC. を 20 分置きに約 0.5cc 宛滴下し乍ら V.Cl. 瓦斯を吹込む．吹込 3 時間で $K_2S_2O_8$ は其約 42~68% が分解するので定量して分解しただけの量を追加添加し，吹込を繼續して合計 1040 分の間に滴加 V.AC. 計 15.43g に對し V.Cl. 瓦斯吸収量は 7.88 立即ち 21.95g であり，V.Cl.

對 V.AC. 比は 66.2 對 33.8 (モル) に相當する。生成乳液は 6.34%の重合物を含むから吸収 V.Cl. 量と滴加 V.AC. 量の和の 68.5%が重合しているわけである。重合物はアセトンに可溶性で 0.4%溶液で $\eta_{sp}/c=0.008$ を示し、過酸化ソーダに依る Mohr 法で測定した鹽素含有率 33.3%(V.Cl. 66.03 對 V.AC. 33.97 モルに相當)であつた。次に混合比と V.Cl. 吸収速度との關係を第 1 表に示した。

第 1 表 V.Cl. と V.AC. との混合比の影響 ($K_2S_2O_8$ 1.0% 200cc 70°C)

No.	混合比(モル)		添 加 V. AC.(g)	吹込時 間(分)	V. Cl. 吸収量		平均吸収速度 (cc/分)	アセトン溶液 ($\eta_{sp}/C.$) $\times 10_2$
	V. Cl.	V. AC.			(cc)	(g)		
4	70	30	2.89	550	1.880	5.23	3.5	0.5
1	65	35	4.74	540	2.290	6.39	4.2	—
2	40	60	14.23	540	2.610	7.28	4.8	0.7
3	30	70	33.20	540	3.760	10.5	7.0	1.25
5	10	90	25.16	180	1.800	5.05	10.0	3.0

V.AC. の混合比が増すに従つて V.Cl. の吸収速度及び生成物溶液粘度は上昇する。猶 0.05% $K_2S_2O_8$ 400cc. V.AC. 20gr を添加し、70°C で 1 時間攪拌乳化重合を行つた P.V.AC. 乳液に $K_2S_2O_8$ を追加添加して 1.0% とし、是に V.Cl. 瓦斯を 70°C で吹込むと 9.6cc/分の速度で吸収し、混合重合物 4.11%を含む均一安定な乳液が生成する。吸収 V.Cl. と最初の乳液に存在する V.AC. との割合は V.Cl. 63 對 V.AC. 37 モル(重量比で 55.5 對 44.5)であるが生成重合物の煮沸メタノール可溶部は 30.5%(重量)であつた。

3) V.Cl. と A.N. との共重合 實驗結果の 1 例を第 2 表に示した。

第 2 表 V.Cl. と A.N. との混合比の影響 ($K_2S_2O_8$ 1.0% 400cc 70°C)

No.	混合比(モル)		添 加 A.N.(g)	吹込時 間(分)	V. Cl. 吸収量		平均吸収速度 (cc/分)	共重合物分析 値 V.Cl.(モル%)
	V. Cl.	A. N.			(cc)	(g)		
77	64	36	1.1	160	840	2.3	5.2	—
74	43	57	4.0	160	1,290	3.6	7.1	10.05
75	35	65	5.7	160	1,300	3.6	8.1	8.86
76	18	82	5.7	200	530	1.5	2.7	5.94

A.N. の混合比が増しても V.AC. の場合ほどに V.Cl. の吸収速度は増加しない。また生成する共重合物は混合比よりも A.N. に富んでいて、No. 74~76 の範圍では吸収した V.Cl. の 25~30%だけが共重合物に見出される。此等の重合物は煮沸 50% KCNS 水溶液に膨潤するが二鹽化エチレンアセトン其他の溶劑には膨潤もしなかつた。