

2P225 ポリビニルアルコール繊維の延伸による構造及び物性変化

(群馬大・理工) ○須田裕斗、小俣智弥、上原宏樹、山延健、(クラレ) 津村佳弘

<緒言> ポリビニルアルコール(PVA)繊維はトランスジグザグ構造が安定であるため分子断面積が小さく、理論的弾性率はポリエチレン(PE)と同程度である。超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) は延伸により極限強度に匹敵する強度が得られており、PVA 繊維においても延伸により高強度化が可能と考えられる。PVA と PE の構造上の違いは PVA が水酸基を含む点である。PVA において水酸基は分子内、分子間で水素結合を形成しており、分子鎖間相互作用や運動性を決める重要な因子となる。PVA の延伸による高配向を達成するには分子間の相互作用を適度に保つつつ、分子鎖の配向が進む必要がある。そこで、本研究ではパルス NMR により PVA 繊維の分子運動状態の温度変化を解析した。

<実験> 温度範囲 30~200 °Cにおいて、PVA 繊維のパルス NMR 測定を行った。各温度で得られた FID 信号のフィッティングを行い、運動性が異なる成分の成分比および緩和時間を求めた。

<結果・考察> FID 信号のフィッティングはガウス/サイン関数、ワイブル関数、ローレンツ関数の 3 つを組み合わせた式により行った。75°Cの信号のフィッティングの例を

Fig.1(a)に示す。実測で得られた FID 信号がフィッティングによりよく再現されている。FID 信号は一見、ガウス/サイン成分は存在しないように見えるが実測を再現するためには必要であることがわかる。

フィッティングから得られた成分比の温度依存性の解析結果を Fig.1(b)に示した。30~100 °Cにかけて rigid 成分が減り、intermediate 成分が増加している。DMA 測定の結果、E'の急激な減少がこの温度範囲で生じており、 $\tan\delta$ のピークが 50°Cであることからガラス転移温度付近であるため、温度上昇とともに非晶成分の運動性が上っていると考えられる。しかしながら mobile 成分の割合は 10%以下であり、ほとんどが intermediate 成分であることから PVA においては非晶成分の運動は束縛されていることがわかる。120°C以上では mobile 成分の増加が始まり、intermediate 成分が減少している。これは温度上昇に伴い、水素結合で運動が束縛されていた intermediate 成分の運動の活性化が進み、mobile 成分が増加したと考えられる。rigid 成分はこの温度範囲ではほとんど変化していない。PVA の融点は 200°C以上であるのでこの温度範囲での rigid 成分は結晶成分と考えられる。講演では延伸挙動についても議論する予定である。

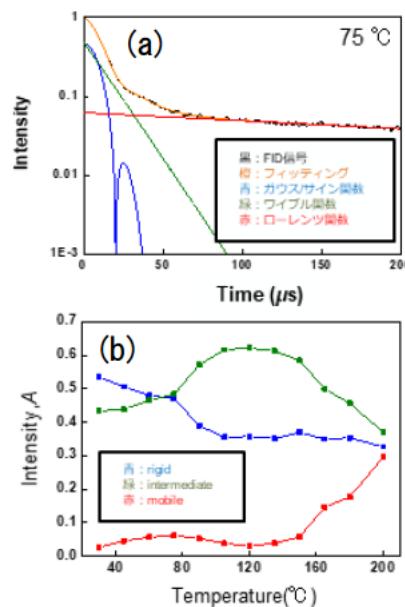


Fig 1 (a) The observed FID resolution into the Gaussian/sin, Gaussian and Lorentzian components

(b) Temperature dependence of composition for the rigid, intermediate and mobile components