

ポリビニルアルコールの性質 Properties of Poly(vinyl alcohol)

三好 梨沙・仲西 正

Risa MIYOSHI and Tadashi NAKANISHI

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

ポリビニルアルコール (PVA) が、国産合成繊維であるビニロンの原料として、1950年に倉敷レイヨンの工場に先駆けて生産され始めてから、ちょうど半世紀になる。その優れた化学的安定性と物理特性のため、現在では、乳化安定剤、接着剤、紙の成形、繊維仕上加工¹⁾といった、様々な用途に用いられるまでになった。特に、最近では、PVAの優れた造膜性に加え、透明性、光沢性、非帯電性、印刷性、強靱性などの特性を生かした、各種のフィルム、あるいは包装材料としての利用も目立っており、私達の生活に欠かすことのできない、常に注目に値する物質のひとつであるといっても過言ではないだろう。本稿では、代表的な親水性ポリマーであるPVAの性質に関してまとめる。

2. PVAと水

2-1 親水性

本研究室では、従来から含水膜の塩に対する選択透過性についての研究を行っており、膜材料としてPVAを取り上げてきた。PVAは、比較的容易に化学修飾を行うことが可能である点もさることながら、第一の特徴は、Fig. 1に示したように、水酸基を多く持つため、親水性に非常に富んでいることである。通常使われるポリマーには、強い親水性を示すものは少なく、これだけでも十分特殊なポリマーであるといえよう。

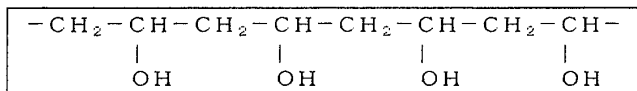


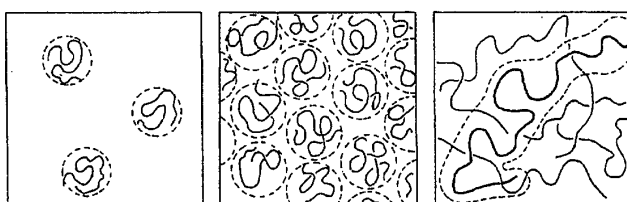
Fig. 1 PVAの構造式。

水に対する溶解度は、重合度、温度に影響されるところが大きい。さらに、適当量を超える水酸基が存在すると、分子間、分子内の水酸基どうしが強く水素結合するため、親水性が著しく損なわれる²⁾こともわかっており、酸化度による影響も無視できない。

2-2 水溶液の性質

Fig. 2に分子量2000のPVA水溶液において、濃度が、2~4%、4~10%、10~12%のときの高分子鎖の状態を、それぞれ、(a)、(b)、(c)として示した。

高分子鎖の状態は、それぞれの濃度で異なっており、(c)の水溶液中では、高分子鎖の絡み合いにより網目構造が完成しており、ゲル状態が達成されていると考えられる。



(a) (b) (c)

Fig. 2³⁾ 水溶液中での高分子鎖の状態：(a)希薄溶液；高分子鎖は互いに離れて存在している，(b)準濃厚溶液；高分子鎖どうしが接触し始める，(c)濃厚溶液；高分子鎖が入り乱れ，絡み合っている。

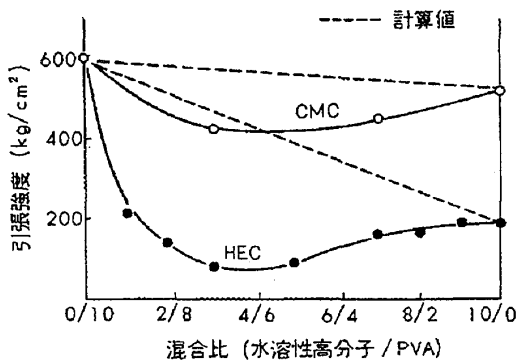
PVA水溶液の粘度は、濃度や温度、放置時間に多分に影響を受けるのは周知であるが、部分鹸化型の場合には時間の影響が見られないことがわかっている²⁾。酢酸残基による立体的な障害により、分子間の結晶性が悪く、分子分散されやすくなり、粘度上昇が妨げられ、安定性が保たれるためと考えられる。

2-3 他の水溶性高分子との相溶性

PVAは、他の水溶性高分子と併用して、混合水溶液として使用されることがしばしばある。代表的な混合剤の例としては、デンプンが挙げられ、繊維の経糸糊剤や紙の表面サイジングに併用されることが多い。この場合、2種類の高分子水溶液における相平衡とポリマー間の相互作用が問題になる。

井本ら⁴⁾は、PVAと、デンプン、ポリアクリル酸メチルエステル (20%鹸化物)、ポリアクリル酸エチルエステル (20%鹸化物)、カルボキシルメチルセルロース (CMC)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、メチルセルロース (MC) の混合水溶液が平衡にある場合の、両ポリマー間の相互作用パラメータを分離限界濃度から熱力学的計算を用いて算出し、それらの値から他のポリマーとの相溶性の良否を検討した。一義的ではあるが、相溶性の良い順に、ポリアクリル酸メチルエステル ≫ CMC > MC > HEC > デンプン > ポリアクリル酸エチルエステル となった。

他の水溶性高分子との相溶性は以上の通りだが、実際に上記の用途で用いる場合には、水溶液ではなく、乾燥して皮膜を形成している必要がある。その場合、水溶液としては分離限界濃度以下の相平衡にあったとしても、乾燥過程で濃度は必然的に上昇し、分離限界濃度を越えた状態で皮膜が形成されることになる。さらに、一般的に混合ポリマー皮膜は、均一相とはならないため、他方のポリマーが部分的に形成され（海島組織という）、機械的性質は両ポリマーの特性値の加算値を下回ることが知られている。機械的性質の尺度の代表として引張り強度の実験値と計算値の違いをPVAとCMC、HECの混合皮膜についてFig. 3に示す。どちらの皮膜についても、海島組織の出現が最大になる混合比において、実験値と計算値の差違が最も大きくなっている。



PVA ($P_n=1750$, $DS=98.5$ モル%) 20°C , $65\%RH$

Fig. 3⁵⁾ PVA混合皮膜の引張り強度。

このように、混合ポリマー水溶液の相溶性は、最終的に得られる皮膜の機械的性質に大きく関わると考えられ、実用面で非常に関心の大きいところである。

3. PVA成形加工物の耐水性

PVA成形加工物の実用に際して、一般には繊維、フィルムや包装のように、用途によって十分な耐水性を求められる場合が多く存在する。そのため、様々な工夫が行われており、耐水性を高める方法として、結晶化度を高めるための熱処理と、分子内、あるいは分子間での橋架けを行うアセタール化反応が用いられる。

3-1 熱処理

PVAは結晶化しやすいポリマーで、熱処理の温度とともに結晶化度は上昇する。結晶化度は、処理温度に支配されるものであり、処理時間は5分間程度で、その温度における結晶化度の最大値に達してしまい、それ以上時間をかけても結晶化度への影響はほとんどないことがわかっている⁶⁾。

しかし、耐水性は結晶化度だけに左右されるものではない。というのは、同じ温度でも、処理時間の長い方が、結晶化度は同程度にも関わらず、溶解性が著しく低いという結果が得られているからである。これは、結晶部分に変化はなくても、非晶部で分子鎖どうしが強く連結する傾向が高まるためだと考えられ、つまりは溶解性には非晶部分の状態も大きく影響するといえる。

3-2 アセタール化反応

PVAを原料とするビニロンは、アセタール化により、耐水性、機械的強度が高まったことで、実用繊維として大いなる発展を遂げている。

PVAは酸を触媒とし、種々のアルデヒドと反応し、橋架け構造を生ずる。橋架けには、1,2あるいは1,3グリコール結合に生ずる分子内橋架け、異なる分子鎖間に生ずる分子間橋架けの3つがある。反応が可逆的であるとすれば、分子内の橋架けが分子鎖中を移動することで100%のアセタール化物が得られるとの報告⁷⁾もあるが、実際には、最高でも70%程度であり、それ以上の高アセタール化物を得ることは難しいとされている。

一般に、アセタール化反応が起こる相の状態によって、反応過程はいくつかにわけられる。その場合、最終的に同じ程度の橋架けが生成しても、アセタール基の分布の仕方に違いが見られることがある。また、分布の仕方によって、物性が著しく異なることもわかっており、使用目的によって十分考慮する必要がある。

4. 終わりに

以上、PVAの性質について、主に水との関係を中心にまとめた。今回記したのはPVAの性質の一部であり、他にも種々の興味深い性質が数多く報告されている。PVAの応用範囲は多岐にわたっており、さらに現在においても様々な研究が行われている⁸⁾。PVAに関して、今後の研究成果に期待できる場所は大きいと考えられる。

文献

- 1) 三田建 編, 高分子大辞典, 丸善, 1993, p.850.
- 2) 長野浩一, 山根三郎, 豊島堅太郎, ポパール, 高分子刊行会, 1971, p.97-100.
- 3) 萩野一義, 高分子化学, 東京化学同人, 1987, p.41.
- 4) 井本稔, 豊島堅太郎, 第52回ポパール報告会, 1967.
- 5) 長野浩一, 山根三郎, 豊島堅太郎, ポパール, 高分子刊行会, 1971, p.128.
- 6) 長井栄一, 相根典男, 高分子化学, 12 (1955) 199.
- 7) J.Flory, J.Am.Chem.Soc., 72 (1950) 72.
- 8) 佐藤照夫, 堀内照夫, 増田益男, 水溶性高分子の開発技術, シーエムシー, 1999.