まだポリビニルアルコール？

Poly (Vinyl Alcohol), yet?

山 浦 和 男

1. ポリビニルアルコールの現状

かつては4大繊維のひとつとして将来に向けて基礎、応用研究が活発になされていたポリビニルアルコール(PVA)であるが、日本では衣料繊維としての地位を獲得することなく、それ以外のところでその性質を生かしつつ利用されている。合成高分子の中でのその生産割合は年々減少しているのが現状のようである。それに相応してPVAに関する研究も年々少なくなっている。

PVAの研究会としての草分けは、周知の京都大学の桜田一郎先生が主催され、現在も続いている『ポパール会』で、現在は年2回開催されている。今年の7月の会は第124回である。第75回記念『ポパール会記録』¹⁾を見ると、第3回(昭和22年)から研究報告がなされたようで、当初はすべてPVA関連の報告であった。第13回にPVA関連以外でポリ塩化ビニルの研究報告がなされ、第16回では桜田先生もポリ塩化ビニルの研究報告をされている。その後も研究報告10数個の内PVA関連以外の報告は稀であったが、第40回(昭和36年)でははじめてPVA関連の報告が半数を割った。それ以降減少の一途を辿っており、著者がPVAを材料とする研究に取り掛かった昭和39年(東京オリンピック開催年)の第45回には9編の研究報告中2編のみ(2/9)となり、著者がはじめて発表名に載った第72回(昭和53年) はじめて桜田先生の前で発表した第76回(昭和55年)とも3/10であった。PVAの研究の最も盛んであった昭和30年頃は、研究報告が20編弱あり、PVA関連の報告は半数以上の10数編であった。その年には、日本化学会と高分子学会の共同主催で日本のPVA研究者が集まり『ポリビニルアルコール討論会』が開催され、貴重な研究書²⁾として纏められている。その後、PVAに関する成書が内外³⁻⁹⁾から出版されている。

クラレは、昭和50年頃から他のポリマーに押され気味であるPVAに危機感を持ち、またPVAのリーディングカ

ンパニーとしての自負から、国内の主要な研究者を集め、昭和59年(1984年)から数回『クラレPVAシンポジウム』を開催し、ゲル紡糸から現在市販されているK・Ⅱの開発につなげた。

昭和40年(1965年)以降これまでの特質されるものとして凍結・解凍サイクルを繰返して高融点ゲルを得た¹⁰⁾ことと、製品として送り出されたK・Ⅱの二つくらいだけといって過言でないだろう。このK・Ⅱの開発のキッカケは、超高分子量ポリエチレン(UHMW-PE)、シンジオタクチックに富むPVA(*s*-PVA)などの流動結晶化の基礎研究¹¹⁾からと考えられる。UHMW-PEの流動結晶化の研究¹²⁾が、UHMW-PEのゲル紡糸¹³⁾へとつながり、蚕の吐糸機構解明のためになされた*s*-PVAでの流動結晶化の研究^{11,14)}から派生した水/DMSO系溶液の性質¹⁵⁾、ゲル化^{16,17)}の研究から、PVA/水/DMSO系溶液のゲル紡糸¹⁸⁾につながり、K・Ⅱ開発に至ったと思われる。

2. ポリビニルアルコールの利用拡大は望めるのか？

現在の3種の神器は、アテネオリンピックを背景とした家電製品で、高画質で大画面の薄型テレビ、長時間録画可能なDVDと画質を落とさずに長期間写真が保存できるデジタルカメラと言われている。

合成高分子材料、特にPVAでこれまで以上に利用拡大が望めないのであろうか？近年地球環境にやさしい高分子材料が要求されており、それに相応した材料作りも盛んになされている。PVAは溶媒として水が使えることに加え、生体適合性があり、地中にシュウドモナスのような分解菌も知られている。これからすると、現在大量に使用されているポリエチレンテレフタレート(PET)、PE、ポリスチレン(PS)などには大変有利な性質と考えられる。

PVAの耐水性賦与のため、これまでではホルムアルデヒドによるホルマール化などで化学架橋を行ってきた。化学反応を使用しないで耐水性が高められないのだろうか？その解決法としてPVA水溶液を凍結させた後それを解凍すると達成できること、とくに凍結・解凍サイクルを数回繰返すと得られたゲルの融点は80℃以上になることが示され³⁾、医療用材料への展開がなされた。PVAの耐水性は、シンジオタクチシティを高めることによって達成される¹⁹⁾。PVAの立体規則性重合は、汎用の酢酸ビニルの低温重合、極性溶媒などの中での重合でも行われているが、酢酸ビニ

KAZUO YAMAURA
信州大学 繊維学部感性工学科 教授
工学博士
〒386-8567 長野県上田市常田3-15-1
Tel : 0268-21-5531 Fax : 0268-21-5511
E-mail : yamaura@ke.shinshu-u.ac.jp
専門 高分子物性
趣味 バドミントン、野菜作り

ル以外のモノマーを使つての重合が数多くなされている。特にトリフルオロ酢酸ビニルから誘導した PVA (PVA_{VTF}) に関する研究が数多くなされ、それらの研究をまとめたものを著者らが成書とした¹⁴⁾。PVA_{VTF} が、耐水性があることは Haas ら¹⁹⁾の 1956 年(昭和 31 年)の研究報告ですでにわかっていたが、その水溶液がヨウ素呈色し易いこと²⁰⁾、その水溶液から流動で析出してくること^{21,22)}、超薄膜の形成²³⁾など特異な性質があることが認められた。PVA_{VTF} は、工業的に作ろうとすると高価で採算性の合うものでない。採算性を考慮し、最近ビバリン酸ビニルからのシンジオタクチシティに富む PVA の作製が試みられているが、それでも高価で採算が採れるものと成っていないようである。PVA による高強度・高弾性率な材料作製を、UHMW-PE のゲル紡糸に習い、分子量 50 万以上のゲル紡糸を Allied 社²⁴⁾が行っている。PVA では、分子量 100 万以上のものを作ること自体容易でないが、UHMW-PE のゲル紡糸物で達成されている超延伸が、水酸基同士との水素結合で困難との結論となっている。

特段、シンジオタクチシティの高いものや超高分子量のものを使用しないで、市販され、安価で汎用な酢酸ビニルから誘導された PVA を使って、耐水性が高く、さらに高強度・高弾性率な材料ができれば、使用領域が格段に拡大できると考えられる。その一例を図 1²⁵⁾に示す。これは、

図 1 予想される PVA/NaCl/水系のフィルムならびに繊維の利用領域²⁵⁾

耐水性であるが、化学架橋を施してない PVA 材料を想定している。我々の身の回りの『生体』、『建築』、『土木』、『農・漁業』などの領域での使用を考えている。いくつかについて筆者の考えを示す。『生体』のリサイクル布は、医療現場を想定すると、サースなどの院内感染を防ぐため 1 回のみ着た白衣は回収焼却されていたようであるが、これを消毒後高温(100 で溶けない場合は、加圧下で)で水に溶解し、再度紡糸して布をつくる。『建築』のアスベスト代替は、建物を壊す時点で回収し、再溶解して再度アスベストに再生して使用する。『農・漁業』の花ポットは、最近家庭菜園の普及で大量に使用されているが、苗を植える時点で回収し廃棄されているのが現状である。これも回収洗浄後再溶解し再度ポットとするか、ポットのまま地中に埋めて、地中の分解菌で分解させるか地中の水で溶解させる。

この場合、短期間の日数で分解されるか溶解される構造をもつことが必要となる。『土木』の斜面保持布や防砂漠化ネットは、地球を守るために今後非常に必要とされるものと考えられる。両者とも草木が根付くまでの一定期間効果を発揮できるようにしておき、不用になった時点で地中の菌で分解されてしまうような構造にしておく。地球規模での材料の使用が可能なら、莫大な経済効果を産むと考えられる。防砂漠ネットでは、地中のわずかな水分もネットが捕捉し、草木に供給できるような構造を考えればさらに効果がある。

3. 夢の PVA 材料作製の一方法

ゲル化能をいかにたかめるかが、それから得られた乾燥材料の熱的・力学的安定性を高める決め手になる。それも、市販の汎用な酢酸ビニルから誘導した PVA (PVA_{VAc}、最も多く製造されているものは重合度 1700 前後のもの)である。アタクチック PVA で α -PVA と示されることが多い)で作り出すことが必要となる。

凍結・解凍を繰返す方法は、手数がかかることと、長時間要することで、水/DMSO 系の溶媒を使用する場合は生体に害をなす DMSO 除去に神経を使わなければいけないことなどから、工業的には不適である。そこで考えられたのが、生体にやさしい天然物である。その代表的なものに糖がある。PVA 水溶液に糖を添加するとゲル化能が高まる²⁶⁾。しかし糖の含量を相当高くする必要がある。

4. ポリビニルアルコール/NaCl/H₂O 系溶液から得たゲル

大量に摂取すると身体の害になるが、調味料として欠かせない食塩 NaCl、生理食塩水としても医療で重要なものである。これ以外にも KCl、CaCl₂ なども多く使用されており、それらを添加した水溶液もゲル化する^{27,28)}。ただし、NaCl と KCl は高いゲル化能を示すが、CaCl₂ を添加したものはゲル化能は低い²⁷⁾。NaCl の添加によるゲル化能を利用して、薬剤とくに喘息抑制剤テオフィリン(Tph)のゲルからの徐放に関する研究を行った²⁹⁾。NaCl/水系ゲルの Tph の徐放速度が、凍結・解凍法で得たゲルからのそれより遅く、ゆっくり長時間喘息を抑制できる可能性示唆した。これはゲル網目の構造が、前者がより均一であることに起因していることを予想させる。

5. ポリビニルアルコール/NaCl/H₂O 系溶液から得たフィルム

前記のゲルの研究を行う前に、 α -PVA/NaCl/水系溶液をキャストしたフィルムに関する研究を行った。重合度 1700 前後の α -PVA を濃度 5wt% になるように NaCl/H₂O 系溶媒に溶解後キャストしてフィルムを得た。得られたフィルムは全体が白濁し、NaCl 濃度によってその外観を異にする。NaCl 濃度が 5wt% を越えると相分離が激しく、フィルム厚が極端に不均一になり穴があいたり、キャスト中に面積を減少させながら水が蒸発して行き、フィルムの外縁がガ

ラス板からめくれてくる場合が多く見受けられる。そのため、NaCl を含むフィルムを作製する場合、NaCl 濃度が 4 wt% までが適当と考える。図 2a は NaCl 3wt% を含むキャストフィルムである³⁰⁾。不透明で、硬い。特に NaCl 濃度が高いものは折り曲げると簡単に割れる。図 2b は、NaCl を含むフィルムの NaCl を水中で除去後乾燥したものである。NaCl 未添加フィルムと同様、透明で、柔軟性がある。

図2 PVA/NaCl/水系キャストフィルム³⁰⁾
a: NaCl 含有、b: NaCl 除去物

NaCl を含むフィルムは、水洗いするだけで 70% 以上の NaCl が除去できる²³⁾。さらにそのフィルムを水中に置き、水を 1 日に数回入れ換えながらフィルム中の NaCl 残量を調べると、2 日(48 時間)放置でほとんどの NaCl が除去できた。ただし NaCl 濃度高いものでは 3 日を要した。図 3 は NaCl を水中で除いた乾燥フィルムの結晶化度を示したものである。ただし横軸は NaCl を除去する前の濃度である。NaCl 3wt% まで結晶化度は増加した。NaCl を除いたフィルムは NaCl を添加しないフィルムに比べ格段に耐水性が向上する。図 4 は NaCl 除去フィルムの延伸倍率におよぼす NaCl の効果を示したものである。NaCl 3wt% まで結晶化度が増加したにもかかわらず延伸倍率も増加した。NaCl 未添加のフィルム(延伸倍率 $\lambda=8$)の引張弾性率は 9

図3 フィルムの結晶化度と NaCl 除去前の NaCl 濃度との関係³⁰⁾

図4 フィルムの延伸比と NaCl 除去前の NaCl 濃度との関係³⁰⁾

GPa, NaCl3wt%のもの($\lambda=18$)は 28GPa であった。NaCl 未添加フィルムは、150 での熱処理で着色しはじめ、200 で茶褐色になるが、NaCl 除去フィルムは 200 での熱処理でもほとんど着色は認められない。

6. ポリビニルアルコール/NaCl/H₂O 系溶液から得た繊維

NaCl を含有させてキャストしたフィルムは、NaCl を除去しても特異な性質を示したので、繊維を作成しやはり NaCl を除去したものについてもその性質を調べた³¹⁾。モノフィラメントを、PVA/NaCl/水系溶液を -20 のメタノール中に押し出して得た。そのモノフィラメントを水中に保持し、NaCl 除去乾燥後、それを 200 で延伸した。延伸前の結晶化度、極限延伸倍率はフィルムの場合と同様な結果を得た。延伸物の偏光顕微鏡写真を図 5a に示した。ただし比較のため、高延伸が達成可能な PVA/DMSO/水系溶液のゲル紡糸で得られたものの延伸物の偏光顕微鏡写真も示した(図 5.b)。後者のモノフィラメントは前者のそれに比べ高倍率に延伸できるが、繊維中に数多くのポイドが認められる。それに比べ前者のそれには全くポイドは認められない。図 6 は、引張弾性率におよぼす NaCl の添加効果を示したものである。NaCl 濃度 3wt% のところで極大を示し、PVA/水系から得られたものの引張弾性率は 2 倍(PVA 濃度 12wt%)から 3 倍(PVA 濃度 15wt%)高い値となった。PVA/DMSO/水系溶液のゲル紡糸で得られたもの

図5 PVA/NaCl/水系溶液の紡糸で得られたモノフィラメントの延伸物($\lambda=19.1$)の偏光顕微鏡写真(a)と PVA/DMSO/水系溶液のゲル紡糸で得られたモノフィラメントの延伸物($\lambda=24.8$)の偏光顕微鏡写真(b)³¹⁾

図6 延伸繊維の引張弾性率とNaCl除去前のNaCl濃度との関係³¹⁾

の弾性率はせいぜい50GPaで、PVA/NaCl/水系のものより低かった。

延伸倍率が低いにもかかわらず弾性率、破断強度が高い。しかし結晶化度が高いことから、PVA/NaCl/水系では特異な構造を取ることが予想される。NaClを含むとゲル化能が高まる。すなわちPVA分子と水分子の相互作用とNaCl分子と水分子の相互作用の差から相分離がより進み、それによりゲル網目の結合点になる微結晶の数が増えるか、微結晶のサイズが大きくなると考えられることから、延伸性が低下することが予想される。延伸性が低下することは力学的特性がやはり低下するのが一般的である。しかしPVA/NaCl/水系の延伸したフィルムや繊維の結果から考えると、高分子鎖が繊維軸により効率よく配向していることが予想される。これらのことから、図7に示すようなミカンや玉ねぎなどを入れる網目状構造物を提唱した³¹⁾。モデル化された図で、簡単に示されているが、実際は網目の結合点が微結晶で、結合点間の分子鎖が非晶部分で、何本かの分子鎖で構成されており、さらに長さが揃っていて、延伸時にどの分子鎖にも均等に力が加わるとするモデルである。

7. 今後への期待

α -PVA/NaCl/水系から得られるフィルムは、適当なNaCl含量で結晶性が高いにもかかわらず延伸性が高く、延伸性と比例して力学的性質も向上し、さらに200℃で熱処理しても着色しない。またPVA/NaCl/水系から得られる繊維は、PVA/DMSO/水系のゲル紡糸物より延伸性が低いにもかかわらず分子の配向性が良く力学的性質も高いという結果を得た。これらの利点を最大限利用できれば、すなわちPVA/NaCl/水系のフィルム・繊維が工業化できれば、先の図で示した様々なところで利用でき、莫大な産業になると考えられるが、残念ながらCl⁻イオンが既存の金属性プラントを錆びさせるという欠点を持っている。金属性プラントを錆びさせない系を今後見出すことが早急に待たれる。

○ Na⁺イオン, Cl⁻イオン ● H₂O

図7 PVA/NaCl/水系のフィルムならびに繊維中に形成される理想網目構造³¹⁾

我々は、 α -PVAゲル、フィルム、繊維などの熱的、力学的などの特性向上さらに応用も考えながら、様々な実験に取り組んでいる。特にポリマー濃度³²⁾、ケン化度³²⁾、様々な塩³³⁾、その他の低分子化合物³⁴⁾などの影響や、紙へのコート効果³⁵⁾、ゲル膜のパット³⁶⁾としての効果なども調べている。

近年、韓国嶺南大学のLyo教授を中心とする研究が多く報告³⁷⁾されている。特にビバリン酸ビニルを出発モノマーとしたシンジオタクチシティの富むPVAに関するもので、工業化に向けてのプロジェクト研究と聞く。日本では下火になったPVAの研究・開発がお隣の国で活発になされているのを見るにつけ、慙愧に耐えないが、著者は、PVAをライフワークとして研究を続けたきた手前、後残り少ない研究期間さらに邁進したいと思っている。

今後、PVA特に α -PVAでの新展開を期待しつつ筆を置く。

文 献

- 1) ポパール会記録、75, 68(1979)(総目次)
- 2) 桜田一郎編、ポリビニルアルコール、高分子学会(1955)
- 3) 長野浩一、山根三郎、豊島賢太郎共著、ポパール、高分子刊行会(1970)
- 4) J. G. Pritchard, *Polyvinyl Alcohol - Basic properties and uses* -, Gordon and Breach Science Publishers(1970)
- 5) C. A. Finch(Ed), *Polyvinyl Alcohol - Properties and Application* -, John Wiley & Son(1973)
- 6) I. Sakurada, *Polyvinyl Alcohol Fibers*, Marcel Dekker(1985)
- 7) C. A. Finch (Ed), *Polyvinyl Alcohol - Developments*, John Wiley(1992)
- 8) ポパール会編、PVAの世界、高分子刊行会(1992)
- 9) 松沢秀二著、ポリビニルアルコール - 七十年の歩み -, 高分子刊行会(1997)

- 10) 南部昌生、高分子加工、32, 523(1983)
- 11) 吳 祐吉、松沢秀二、山浦和男共著、流動による高分子の結晶化、高分子刊行会(1981)
- 12) A. J. Pennings, J. M. A. A. van der Mark, A. M. Kiel, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 237, 336(1970)
- 13) P. Simth, P. J. Lemstra, *J. Materials Sci.*, 15, 505(1980)
- 14) 山浦和男、松沢秀二共著、ポリビニルアルコール-トリフルオロ酢酸ビニルを出発モノマーとした-、高分子刊行会(1991)
- 15) 山浦和男、平田公成、田村早都子、松沢秀二、*ポパール会記録*、76, 35(1980); K. Yamaura, K. Hirata, S. Tamura, S. Matsuzawa, *J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed.*, 23, 1703(1985)
- 16) K. Yamaura, M. Hamaguchi, N. Rokudai, S. Tamura, S. Matsuzawa, *繊維学誌*、38, T-381(1982)
- 17) 山浦和男、唐沢宏一、谷上哲也、松沢秀二、*ポパール会記録*、88, 36(1986); K. Yamaura, K. Karasawa, T. Tanigami, S. Matsuzawa, *J. Appl. Polymer Sci.*, 51, 2041(1994)
- 18) バイオマテリアルユニバース、特開昭 62-223316.
- 19) H. C. Haas, E. S. Emerson, N. W. Schuler, *J. Polymer Sci.*, 22, 291(1956)
- 20) M. M. Zwick, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 2393(1965)
- 21) 桜田一郎、伊藤泰輔、野間夫之、高化、16, 115(1959)
- 22) 吳 祐吉、松沢秀二、近藤慶之、中村和男、高化、24, 577(1967)
- 23) K. Yamaura, T. Tanigami, S. Matsuzawa, *Polymer J.*, 15, 845(1983)
- 24) Allied, 特開昭 59-130314, USP 444071, USP 4699267.
- 25) K. Yamaura, *Proc. 1st Intern. Seminar Prep. Appl. of Advan. Poly(vinyl Alcohol)* Yeungnam University, Kyongsan, Korea, p.17(2003)〔招待講演〕
- 26) K. Yamaura, M. Mitsuishi, M. Fukuda, T. Tanigami, Y. Hoei, S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 653(1995); K. Yamaura, M. Fukuda, T. Tanigami, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 1298(1999)
- 27) L. -X. Dai, K. Ukai, S. M. Shaheen, K. Yamaura, *Polym. Int.*, 51, 715(2002)
- 28) S. M. Shaheen, K. Ukai, L. -X. Dai, K. Yamaura, *Polym. Int.*, 51, 1390(2002)
- 29) S. M. Shaheen, K. Yamaura, *J. Controlled Release*, 81, 367(2002)
- 30) K. Yamaura, M. Naitoh, *J. Materials Sci.*, 37, 705(2002)
- 31) K. Yamaura, T. Katoh, K. Koezuka, M. Iwaseya, L. -X. Dai, *J. Materials Sci.*, 39, 1609(2004)
- 32) 岩瀬谷正人、勝山奈美、尾本雅仁、山浦和男、第53回高分子学会年次大会予稿集、1582(2004)
- 33) 岩瀬谷正人、山浦和男、第51回高分子学会年次大会予稿集、441(2002)
- 34) 岩瀬谷正人、野村有香、山浦和男、第53回高分子学会年次大会予稿集、1581(2004)
- 35) 岩瀬谷正人、山浦和男、第52回高分子学会年次大会予稿集、594(2003)
- 36) 長副 愛、山浦和男、第53回高分子学会年次大会予稿集、2343(2004)
- 37) 今年すでに論文になっているものだけを記す。
S. -S. Kim, I. -S. Seo, J. -H. Yeum, B. -C. Ji, J. -H. Kim, W. -S. Yoon, W. -S. Lyoo, *J. Polymer Sci.*, 92, 1426(2004); J. -H. Kim, W. -S. Yoon, J. -H. Yeum, B. -C. Ji, H. -S. Kim, H. -Y. Jeon, W. -S. Lyoo, *Polymer and Polymer Composites*, 12, 235(2004); W. -S. Lyoo, S. -J. Lee, J. -H. Kim, S. -K. Noh, B. -C. Ji, B. -C. Kim, *J. Appl. Polymer Sci.*, 93, 41(2004); J. -H. Yeum, B. -C. Ji, S. -K. Noh, H. -Y. Jeon, J. -W. Kwak, W. -S. Lyoo, *Polymer-Letchworth*, 45, 4037(2004); J. -S. Lee, K. -H. Choi, H. -D. Ghim, S. -S. Kim, D. -H. Chun, H. -Y. Kim, W. -S. Lyoo, *J. Appl. Polymer Sci.*, 93, 1616(2004)

追記：最近のPVAに関する論文をインターネットのSwet ScanでPolyvinyl alcoholの単語(PVAでも検索できるが、PVA以外のものもできて、仕分けが煩雑だったので、前記の単語のみで今回検索した)で検索すると、1998年/131篇、1999年/143篇、2000年/104篇、2001年/153篇、2002年/143篇、2003年/145篇、2004年/99篇(7月7日現在)で、2000年では多少少なかったが、ほぼコンスタントであった。

特許庁・任期付審査官募集のご案内

募集期間：平成16年11月12日(金)まで

試験：一次試験(筆記試験) 平成16年12月12日(日)

二次試験(面接試験) 平成17年1月22~24日の1日(第1段階) 平成17年2月5~7日のいずれか(第2段階)

採用予定日：平成17年5月1日

説明会：特許庁で個別説明会(要予約) 東京、大阪、名古屋で業務説明会を実施予定。

任期：5年間。任期終了後に改めて任期付職員法に基づき採用されることはある。その場合でも、通算した任期が10年を超えることは想定していない。

採用後：採用された当初は「審査官補」に任用。2年間の実務経験を積み、所定の研修を修了すれば、3年目からは「審査官」に昇任させることを予定。(注)審査官が審査の実務に7年間従事した場合には、「弁理士」の資格が取得できる。(弁理士法第7条)

お問合せ先：〒100-8915 東京都千代田区霞が関3-4-3 特許庁特許審査第一部調整課 採用担当：岩谷(いわたに) 植原(うえはら)

特許庁ホームページ：<http://www.jpo.go.jp/indexj.htm>