(昭和54年10月27日受理)

ポリビニルアルコール水溶液の電解質による 凝固に関する研究

株式会社 クラレ中央研究所 中保 治郎・川井 収 治
網屋 繁 俊・赤羽 健 志
早稲田大学 理工学研究所 浜 義 昌

COAGULATION OF AQUEOUS POLY(VINYL ALCOHOL) SOLUTIONS BY VARIOUS ELECTROLYTES

By Haruo Nakayasu, Yoshimasa Hama, Shuji Kawai,
Shigetoshi Amiya and Takeshi Akahane*

(Central Research Laboratories, Kuraray Co., Ltd.
2045-1, Aoeyama, Sakazu, Kurashiki 710, Japan)

* (Science and Engineering Research Laboratory,
Waseda University, 3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku,
Tokyo 160, Japan)

The coagulation of poly(vinyl alcohol) (PVA) solutions under the actions of various electrolytes has been studied.

The quantities of the electrolytes required for the coagulation of the PVA solutions become smaller as the polymerization degree of PVA, the PVA concentration and the temperature become higher. For PVA concentrations lower than a critical value that depends on the polymerization degree, the end point of coagulated gel formation was hard to recognize in the titration of the solution by the electrolyte solution. ^1H NMR and dynamic viscoelasticity measurements on the samples before and after coagulation suggest that some degree of the mobility of PVA chain is required for the coagulation and that the mobility is decreased as the coagulation proceeds.

(Received October 27, 1979)

1. 結 言

ポリビニルアルコール(PVA)の濃厚水溶液を電解質水溶液で滴定すると、被滴定液は著しく粘稠となり、遂には離しようする。離しようするまでに滴定した塩の量を用いて凝固値を表わす方法は、大杉¹⁾によって提唱されて以来PVAの紡糸液の凝固性の評価に広く利用されてきた。

本報では、この方法を用いて、PVA水溶液が電解質の作用によって凝固する際に、電解質の種類、温度、PVAの重合度および濃度がいかなる影響を及ぼすかについて調べた結果について報告する。また電解質によるPVA水溶液の凝固に関連するNMRおよび動的粘弾性の測定結果についても報告する。

2. 試料ならびに実験方法

(1) 試 料

PVAは重合度P:500, 1700 および3300の市販品を使用した。溶媒には水および重水を用い、所定濃度になるようにPVAと混合し加熱して溶解した。電解質はいずれも市販の試薬を用いた。

(2) 実験方法

(i) 凝固値の測定: PVA水溶液20gをビーカーにとり、攪拌しながら電解質水溶液を滴定した。PVA水溶液が離しようした瞬間に滴定を止め、滴定に要した電解質水溶液の体積、又は重量を測って離しようするまでに滴定に要した電解質の量を求めた。

(ii) NMRの測定: PVAの重水溶液、そのゲル化物および凝固させた試料を、 ^1H -NMR分光計(バリアン社

製EM-390)にて室温で測定した。基準物質は添加せず外部ロックで測定した。

(iii) 動的粘弾性の測定: $\bar{P}_A$ 1700 の市販 PVA の 15.15 % 水溶液 40 g に濃度 30.72 % の 芒硝 (Na_2SO_4) 水溶液 288 cc を均一に添加した。滴定後の試料をすばやくねじれ振り子型の二重円筒レオメーター²⁾の cup に入れて bob を取り付け、10 °C に急冷した。以後適当な時間間隔で動的剛性率 G' , G'' を測定して損失コンプライアンス J'' を計算した。この操作は 24 時間にわたって続け、次いで 1 °C/分 で昇温し、離しようするまで G' , G'' を測定した。

3. 実験結果および考察

PVA 水溶液を Na_2SO_4 水溶液で滴定して凝固値を求める際の滴定の終点は、離しよう液の少量の分離、全体が白濁したゲルの生成、攪拌抵抗の急激な減少、攪拌棒への PVA 水溶液の付着がなくなることなどから判定される。

本研究でも PVA 水溶液を攪拌しながら Na_2SO_4 水溶液を滴定した。滴定の進行とともに PVA 水溶液は透明度を失うが、その時期は滴定液の 2 ~ 3 滴の範囲でとらえるほど明瞭ではなく、また透明度が減少しても離しようは起こらない。透明度を失った PVA 水溶液にさらに滴定をつづけると液は次第に粘稠度を増し、攪拌の抵抗も非常に大きくなって遂には滴定液の 1 ~ 2 滴の範囲で明瞭な離しようが起こる³⁾。通常紡糸に用いられるような濃度の PVA 水溶液を Na_2SO_4 水溶液で滴定するときの離しよう物は全体がひとかたまりの餅状物であり、粒状あるいは切片状の相分離生成物にはならない。

表 1 には PVA の重合度および濃度の異なる水溶液を濃度 31.60 % の Na_2SO_4 水溶液で滴定し、離しようさせるのに必要な Na_2SO_4 の量を求めた結果を示した。傾向として PVA の濃度が低いほど、また重合度が低いほど溶液を離しようさせるのに必要な Na_2SO_4 の量は多いようであるが、おのおのの差は電解質の種類を変えた場合の差にくらべて小さい。なお重合度を変えたときの結果は川上¹⁾の凝析力測定結果と同傾向になっている。PVA 水溶液の濃度がある限度 (Crit.) より低い場合には、滴定をはじめると Na_2SO_4 水溶液の滴下液滴のまわりに白色凝析物が析出し、滴定がすすむにしたがってこの凝析物は攪拌棒のまわりに集まる。残りの液は泡立ちがはげしく、離しよう物は高濃度液の場合のように全体がひとかたまりの餅状にならず、上記の攪拌棒に付着する凝固物と、半透明のもやもやした相分離物に分れた形で起こる。表 1 の * 印を付した試料はこの形の離しようを起こした。

Table 1 Comparison of coagulation properties of various PVA solutions titrated with aqueous sodium sulfate solution.

P	C	V	s
3300	12.44	1.67	3.45×10^{-2}
	8.91	1.93	3.99
	4.55	3.68	7.61
	2.48	1.86 *	3.85
1700	18.87	1.92	3.97
	14.83	2.06	4.26
	9.34	2.82	5.84
	4.57	2.71 *	5.61
500	29.53	2.60	5.38
	20.32	2.82	5.83
	9.82	3.55 *	7.35

P ; degree of polymerization of PVA

V ; concentration of aqueous PVA solutions in wt. %.

C ; volume (cc) of titrated Na_2SO_4 solution

s ; Na_2SO_4 /PVA solution

大柳ら³⁾は、PVA 水溶液の粘度と分子量の関係が 3.4 乗則にしたがい始める臨界分子量 M_c は、PVA の体積分率を V_2 とすれば

$$M_c \cdot V_2 = 4400$$

で表わされることを報告している。 $\bar{P}_A = 500, 1700$ および 3300 の PVA の分子量が臨界分子量になるような濃度を求めると、それぞれ 24.5, 7.5 および 3.9 重量パーセントになる。表 1 において * 印を付した実験の濃度は、上記濃度 (Crit.) 近傍か Crit. 以下になっている。離しようの際に、全体が餅状にひとつの塊りになって離しようするためには、PVA 水溶液中の分子が十分からみ合っていることが必要な条件の一つのように思われる。

離しようした餅状物を放置すると水分を放出して PVA 濃度を増加する。表 2 には滴定前の PVA 水溶液、 Na_2SO_4 水溶液および滴定後の離しよう物を 30 分放置した後の離しよう物およびそれから放出された Na_2SO_4 を含む水の組成を示した。被滴定液である PVA 水溶液は、湿式紡糸の際に凝固浴中を走る糸状体のように Na_2SO_4 水溶液で囲まれてはならず、外部からの脱水作用はない。離しようが起こるまでは被滴定試料は均一であり、水分の遊離は視覚では全く認められない。離しようが起こると Na_2SO_4 を含む水分の遊離が著しく巨視的に認められるようになる。

表 3 には濃度 15 % の PVA 水溶液を各種電解質水溶液を用いて、PVA が離しようするまで滴定したときの電解質の所要量を示した。電解質の水溶液は飽和濃度の約 0.8 倍の濃度に調製して使用した。滴定は 30 °C および 80 °C で実施した。表の中の s の値は PVA 水溶液 1 g を凝固させるのに必要な塩の量を示しており、本報ではこ

Table 2 An example of the composition of the component materials before and after titration

materials	before titration		after titration	
	PVA solution	Na ₂ SO ₄ solution	coagulated PVA block	squeezed water
PVA	12.27%		21.46%	
Na ₂ SO ₄		31.60%	2.494%	6.68%
(weight)	(20 g)	(2.5 g)	(15.84 g)	(6.66 g)

Table 3 Results of titration of 15% PVA aqueous solution (20g) with various aqueous electrolyte solutions at two temperatures.

temp. electrolyte	30 °C			80 °C		
	W	C	s	W	C	s
(NH ₄) ₂ SO ₄	3.07	39.0	5.84×10 ⁻²	1.98	43.0	4.25×10 ⁻²
Na ₂ SO ₄	2.88	28.7	4.15	1.12	25.6	1.42
K ₂ SO ₄	17.72	9.42	8.29	2.03	14.5	1.47
H ₃ BO ₃	13.25	5.13	3.54	1.90	16.0	1.52
Zn SO ₄	11.35	32.9	18.9	5.58	34.8	9.70
Cu SO ₄	12.70	18.0	11.6	3.41	30.0	5.08
Mg SO ₄	10.80	24.6	13.3	2.76	30.3	4.19
Al ₂ (SO ₄) ₃	9.35	24.5	11.4	2.95	36.8	5.38

W ; titrated electrolyte solution (g)

C ; concentration of electrolyte solution (%)

s ; electrolyte (g)/PVA solution (g)

の値を凝固値と呼ぶことにする。 s の値はホー酸(H₃BO₃), Na₂SO₄, 硫酸アンモニウム((NH₄)₂SO₄), 硫酸カリウム(K₂SO₄)の順に大きくなっている。 s の値が小さいほど凝固性はよく、この順序は長井⁹⁾の報告の凝析力と同傾向になっている。30℃と80℃の実験結果を比較すると80℃の場合の方が s の値が小さくなっている。一般にポリマーの溶液に非溶剤を加えて沈澱させる場合には温度の高いときの方が温度が低いときより多量の非溶剤を必要とする。本研究の場合には温度が高いほどPVA水溶液を離しょうさせるのに必要な電解質の所要量は少く、この離しょう現象は沈澱実験における沈澱現象とは異なるようである。

つぎに、凝固を局所的な分子運動性の面から検討するために、高分解能NMRによる実験を行なった。この場合、PVA水溶液における水分子のプロトンの寄与を除去するために、PVA重水溶液を用いた。この重水溶液を用いても、電解質を用いた離しょう実験において、その結果は水溶液を用いた場合と大きな差は認められなかった。したがってPVA重水溶液もその物理的性質はPVA水溶液と変わらないことが予想される。

図1には、濃度15%のPVA重水溶液①、①を7℃で13日間放置してゲル化させた試料②、①にNa₂SO₄の重水溶液を加えて離しょうさせた試料③のプロトンNMR

スペクトルのメチンおよびメチレン基のプロトンの吸収を示した。表4にはおのおのの吸収の半値幅を示した。図1および表4をみると、①、②にはほとんど差がなく、③は①より半値幅が大きくなっている。低温放置でゲル化させた試料は、試料がゲル化して流動性を失っているにもかかわらず、メチン、メチレン基の運動性はゲル化していない試料とあまり変わらず、Na₂SO₄で凝固させた試料では、これらの基の運動性が小さくなっているといえる。

以上の結果から次のようなことが考えられる。線幅が広がる原因にはいろいろあるが、本実験の場合は測定条件および試料の状態から局所的な分子の運動性が主原因になっていると考えられる。試料②では巨視的には流動性を失っているが、局所的な分子運動性は①の場合と大差がなく、②では温度をあげれば巨視的な

Fig. 1 ¹H-NMR spectra of PVA solutions

- 1 PVA deuterium oxide solution
- 2 PVA deuterium oxide solution left for standing at 7 °C for 13 days.
- 3 PVA deuterium oxide solution coagulated by an addition of Na₂SO₄ deuterium oxide solution.

Table 4 Half height width of NMR absorption for CH and CH₂ for various state of PVA solutions.

	Half height width H ₁ (Hz)	
	CH	CH ₂
PVA solution	7.5 × 3	8.0 × 3
PVA solution left for standing at 7°C for 13 days.	7.5 × 3	7.8 × 3
PVA solution coagulated by NaOH	12.0 × 3	14.5 × 3

流動性を回復することから、分子間を束縛する力は弱いものと思われる。一方③で離しょうが起こった場合には、表2にみられるように脱水による局所的な濃度上昇と、それに伴う分子間相互作用の増大によって、局所的な分子運動性もかなりおさえられていることを示していると考えられる。

凝固に関連するPVA分子の運動性についてさらに粘弾性測定用のデータを用いて考察を行なった。濃度15%のPVA水溶液にNa₂SO₄水溶液を離しょう前、まだ液が半透明な状態のときまで滴定し、滴定後の試料をすばやくねじれ振子型レオメーターのcupに入れ、bobを取付けて10°Cに急冷した。この試料は冷却せずにそのまま

Fig. 2 Loss compliance of the mixture of PVA and Na₂SO₄ aqueous solution plotted against elapsed time for gellation and temperature elevated after the gellation.

25°Cで放置すれば短時間で離しょうすることを確かめている。以後時間の経過に伴う動的粘弾性の変化を測定した。図2には縦軸に損失コンプライアンス(J'')、横軸に放置時間をとって両対数プロットで示した。10°Cでは24時間放置しても離しょうしなかった。その後試料を1°C/分の速度で昇温したところ温度が60°Cを越え、 J'' の値が

$10^{-6} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ を上回る値になって試料は離しょうを起こした。その際の温度に対する J'' の変化を図2の右側の部分に示した。ゲル化させた試料は J'' の大きさから考えても流動性は示さず、また変形させても回復性の変形が起こると考えられる。ゲル化させれば24時間経過しても離しょうは起こらなかったこと、温度を上げてゲルが融解するような状態にすれば離しょうが起こったことは、この現象にPVAの分子運動性が関与していることを示すと考えられる。試料がNa₂SO₄を含んでいるのにゲル化をさせると離しょうが起こらなかったことから考えて、離しょうが起こるためにはPVA分子がある大きさ以上の易動性をもっていることが必要と考えられる。表3において80°Cの方が30°Cの場合よりもPVA水溶液を離しょうさせるのに必要なNa₂SO₄の量が少なくてよい理由の一つにPVAの分子運動性が凝固現象に関与していることを挙げるができる。

文 献

- 1) 大杉鉄郎; 「ポリビニルアルコール」(桜田一郎編) 高分子学会, p.442. (1956)
- 2) 中保治郎; 高分子化学, **27**, 797 (1970)
- 3) 友成九十九, 大杉鉄郎, 宮崎貞丸, 須田輝夫, 田辺健一(倉敷レイオン); 特公, 昭31-2370
- 4) 川上 博; 「合成繊維ビニロンに関する研究」 高分子化学協会, p.47. (1949)
- 5) Y. Oyanagi, M. Matsumoto; *J. Colloid Sci.*, **17**, 426 (1962)
- 6) 長井栄一; 日本化学繊維研究所講演集, **5**, 5 (1940)