「レビュー・トピックス」特集

PVA 繊維の最近の話題

生 川 洋・野 口 栄 重

1. はじめに

ポリビニルアルコール(PVA)は日本の高分子研究の原点のひとつであるという人もいるが、確かに戦後の一時期には実に多くの研究が報告されてきた。またその繊維化の試みも古くから行われ、ビニロンとして企業化されて今年で40年になる。しかし逐にエステル、ナイロン、アクリルの三大合成繊維の仲間入りはできず、その特徴を生かして産業資材分野で健闘している現状である。

しかし最近になって PVA 繊維を取巻く環境が変わり、にわかに注目されだした。その理由のひとつは公害問題で使用が限定されている石綿の代替繊維として特にヨーロッパで使用が増大してきている点である。第2には高重合度化やゲル紡糸の応用によって強度や弾性率が飛躍的に向上し、スーパー繊維の仲間入りができるのではと注目されている点である。

本報ではまず PVA 繊維の歴史と現状について若干触れる。詳細は5年前の Sakurada の成書¹⁾やちょうど20年前に書かれた中保、坪井²⁾の総説をご参照いただきたい。つぎに高性能繊維化に関する最近の研究例を紹介させていただく。実はこの分野はまず特許が先行してから大学等での基礎研究が始まった感があるが、特許に関しては他の優れた総説^{3,4,5)}を参照していただきたい。

2. PVA 繊維の歴史と現状

1928年の Herrmann らによる PVA の発明以来わが国でもその研究が盛んに行われ、特に1939年の「合成1号」の発表以来桜田らを中心に繊維化の試みが行われて

表1 ビニロンの製造設備(トン/日 1989年)⁶⁾

会社名	工場	フィラメント	ステープル	計
クラレ	岡山	25.6	123.7	149.3
ユニチカ	坂越	6.9	77.6	84.5
ニチビ	静岡	9.5	—	9.5
計		42.0	201.3	243.3

きた。戦後まもなくクラレ、日紡(ユニチカ)、三菱レイヨン(ニチビ)、鐘紡、日本合繊、東洋紡の各社が相次いで生産を開始したが、現在は表1⁶⁾に示す3社のみが生産を続けている。生産量も1970年頃の約7万トン/年をピークに低下しはじめ、現在は4万トン/年弱である。海外ではクラレの技術による中国の2工場(2万トン/年)と北朝鮮(実態不明)の設備があるのみで、その意味でも日本独自の国産合成繊維といえよう。

PVA の親水性は後述する多くの利点を与えるが、反面耐熱水性や染色性の点で不利となり、衣料分野では他

表2 ビニロンの特徴と用途

特 徴	用 途
高強度、低伸度	ロープ、捻糸、縫糸
高強度、接着性、加工性	帆布、ホース、ベルト、ルーフィング材料
耐候性、保温性	寒冷紗などの農業用被覆材
親水性	紙、不織布、海苔養殖網
耐アルカリ性、接着性、高強度	セメント補強繊維

生 川 洋氏

野 口 栄重氏

Topics on PVA Fibers

筆者紹介 HIROSHI NARUKAWA Material Science Laboratory, Central Research Laboratories, Kuraray Co., Ltd.

HIDESHIGE NOGUCHI Fiber Research and Development Laboratory, Technical Research Center, Kuraray Co., Ltd.

生川氏は株式会社クラレ、中央研究所、物性研究室 室長。高分子物性を専門とされ、趣味は歴史。

野口氏は株式会社クラレ、開発センター繊維開発第2グループ 部長。専門は繊維工学、趣味は釣り。

本稿では、PVA のゲル紡糸、筆者らによるモデル紡糸を中心に PVA の高性能化につき紹介いただいた。

表 3 ビニロンフィラメントのヤーン性能

銘 柄 (d/f)	ビ ニ ロ ン			対 照	
	#7901 1800/1000	#5516 1800/1000	#5501 1800/1000	ベクトラン 1500/300	アラミド系 1500/1000
引 張 強 度 (g/d)	17.5	14.8	11.3	26.3	21.2
伸 度 (%)	4.9	6.0	6.2	3.8	3.9
ヤ ン グ 率 (g/d)	387	324	230	600	558

の合成繊維に席を譲り、現在では用途の90%以上が産業資材分野である。主用途と使用されている理由を表2に示す。これらの分野では高強度、高弾性率化の要求は切実であり、その後の努力で現在では表3に示す性能を有するビニロンが得られるようになった。現在ビニロンは乾式法と湿式法で生産されているが、これまでの高強度化の試みは主として湿式法で検討されてきている。

表2に示す用途のうち特に著しい伸びを示しているのが化合繊維とセメント補強分野である。前者では強度や耐薬品性に優れた特徴を生かして電池の隔膜や建築用のテープ等に用途は広がっている。後者の分野では特にビニロンが優れた補強効果を示すのは耐アルカリ性、接着性、分散性に起因すると考えられている⁷⁾。その効果は図1に示す繊維補強されたスレートの破断面の電子顕微鏡写真を見ると歴然であり、他の繊維では繊維が引抜かれているのに対し、ビニロンでは繊維が引きちぎられていて、繊維の強度が支配的であるのがよく理解できる。

2.1 PVA 繊維の高性能化に関する最近の研究例

PVA の極限強度は236g/d (27GPa)、結晶弾性率は2251g/d (255GPa)とされている³⁾。表3を見ると努力のあとがうかがえるが、まだ強度で10%以下、弾性率で20%以下である。最近超高重合度PEのゲル紡糸で高性能化に成功した研究者たちがPVAに注目し、有機溶媒系や乾湿式法の応用によって優れた特性を発現させている。ここでは主として強度の面からその研究例を紹介する。

PVA 繊維製造上の利点の一つは溶媒が水である点であった。藤原、野村ら^{8,9)}は水系にホウ酸架橋を導入した湿式紡糸を試み、従来の重合度のPVAを用いて表4に示す優れた強度を得ている。ノズル通過時のせん断変形下での分子配向が記憶されているという考え方が重要であり、この系も一種のゲル紡糸である。玄、筏らのPVAゲルに関する一連の研究は医療用途を目指したものであるが、高性能繊維に関しても表4に示す優れた性能を得ており、これはDMSO/水=8/2の混合溶媒系から48倍もの高延伸によって高融点で白化のない繊維を得た

図1. 各種繊維補強スレートの破断面 左 アラミド繊維 右 ビニロン

表 4 最近のPVA繊維の研究例

研究者	強度 (g/d)	強度 (GPa)	弾性率 (g/d)	弾性率 (GPa)	重合度	条件	文献
極限值	236	27	2251	255			3
藤原, 野村ら	22	2.5	430	50	1700	水-ホウ酸, 湿式	8, 9
玄, 筏ら	24	2.8	515	60	5000	DMSO/水, 乾湿式	10
金元ら	13	1.5	600	70	7700	固相共押出フィルム	12, 13
Garrett ら	4.3	0.5			3400	EG, ゲルフィルム, ゾーン延伸	14
功刀ら	24	2.8	950	110	11800	グリセリン, 乾湿式, ゾーン延伸	15, 16
山浦, 松沢ら	44	5.1	1040	121	15000	EG, 繰返し延伸 (高シンジオ)	17, 18

ものである¹⁰⁾。PVAのゲル化の機構に関しても最近研究が盛んになってきたが、梶ら¹¹⁾の最近の総説によくまとめられている。

金元ら^{12,13)}は高重合度PVAの単結晶生成溶媒からのマットおよびフィルムを固相共押出して最大延伸倍率40倍のフィルムを得ているが、繊維と違って弾性率は高くても高強度化は難しいようである。Garrettら¹⁴⁾も同様のゲルフィルムをゾーン延伸しているが、強度は低い。金元らの延伸物を自由熱収縮させるとほぼ元の長さに戻ることから、延伸によるマクロな変形量とミクロな分子鎖の変形量が等しいとしている点が興味深く、PVAでは分子間力が強く、PEのような分子間のすべりはないことを証明していると考ええる。功刀ら^{15,16)}は超高重合度PVAのゲル紡糸から得られた原糸を多段ゾーン延伸することにより優れた強度、弾性率を得ている。熱劣化の少ない条件下での多段延伸は上述の強い分子間力を少しずつ解きほぐして超延伸に有効なようである。山浦, 松沢ら^{17,18)}はトリフルオロ酢酸ビニルを原料とした高シンジオタクチックPVAに関する一連の研究で多くの成果を得ているが、最近EG溶液からのゲル紡糸により表4に示す高強度繊維を得ている。溶媒や重合度の他にタクティシティも高性能化のための重要なファクターであり、今後新規なPVAの合成も含めた新しい展開が期

待される。

3. PVAのモデル紡糸

溶融紡糸法と異なり、湿式法または乾湿式法で製造される高性能PVA繊維の構造形成過程の解析には図2に示すようにPVAの合成技術から溶液の性質、固化過程の解析、そして延伸・熱処理による繊維構造の発現に至るまでの高分子化学のあらゆる分野の基礎知識を必要とし、その集大成が一つの繊維性能として表現されているといっても過言ではない。我々は重合度効果や溶媒効果の機構を明らかにする目的で背圧単垂乾湿式のモデル紡糸なども行っているが、その実験結果の一端を紹介する^{19~22)}。

原料のPVAに関しては重合度やケン化度以外にケン化度分布や異種結合、立体規則性も重要なファクターであり、通常の製法で得られたPVAは分岐はないとされている。このうち最も重要な重合度効果に関する超高分子量PEのゲル紡糸の考え方²³⁾は、分子鎖のからまり合いのできる限り少ない希薄な溶液をゲル化によって固定し、溶媒抽出後熱延伸で分子鎖を引き揃えるというもので、最大延伸倍率はからみ点間分子量(Me)によって支配され、より低濃度からの紡糸が可能な高重合度物ほど原液のMeが大きくなって超延伸には有利であるという

図2. PVA繊維のプロセスとキャラクターゼーション

図3. PVA の DMSO 溶液中での分子鎖の重なる臨界濃度 C^* およびからみ合いの臨界濃度 C_c の分子量依存性

図4. 溶媒の異なる重合度16000のPVAの単糸強度(DT)およびヤング率(E)の延伸倍率(TDR)依存性

ものである。これを実証するにはまず重合度の異なるPVAの溶液の粘弾性測定から図3に示すからみ合いの始まる濃度 C を求め、それから実際の紡糸原液濃度における Me を算出し、最大延伸倍率を推定することができる。しかし実際に糸を作ってみると延伸倍率はさほど重合度によって変化しないが強度や弾性率は重合度と共

に増大する。また同一重合度で溶媒を変えてみると、図4に示すように延伸倍率は異っても強度、弾性率はほぼ同一であり、PVAの場合は超延伸が必ずしも高強度・高弾性率化につながるとは考えにくい。

延伸過程の繊維の構造解析ではある倍率から密度のゆらぎが生じて逐には白化(ボイドの発生)が生じる。高強度化の方向の一つは分子間力を弱めた無理のかからない延伸方法の開発や均質な原糸を作ることが重要であり、高重合度物でも均一に溶解できることや均質なゲルを形成できることが溶媒効果であると考えられる。

4. おわりに

現在までの研究開発段階では、PVA繊維はアラミド繊維並みの強度が得られるようになった。しかし産業資材として広く用いられるようになるには耐疲労性や耐熱性、耐熱水性等の諸物性のバランスが重要であり、今後実用化に向けての糸作り技術の確立とコストに見合った新規用途開発が進められるであろう。またそれと同時にPE繊維に一步でも近づくべく高性能化の努力も続けられ、まだまだ夢多き繊維であると考えられる。

文 献

- 1) I. Sakurada, "Polyvinyl Alcohol Fibers", Marcel Dekker INC (1985)
- 2) 中保治郎, 坪井 清, 「化学増刊45, 繊維の形成と構造の発現(Ⅱ)」(繊維学会編), p. 111, 化学同人(1970)
- 3) 功刀利夫, 太田利彦, 矢吹和之, 「高強度・高弾性率繊維」, p. 58, 共立出版(1988)
- 4) 大阪 CMC, 「超高強度繊維 vol. 3」, (1988)
- 5) 柴山充弘, 機能材料, 1988(3), p. 16
- 6) 日本化学繊維協会監, 「繊維ハンドブック 1990」, 繊維総合研究所
- 7) 溝辺昭雄, 高分子加工, **35**(1), 37 (1986)
- 8) H. Fujiwara, M. Shibayama, J. H. Chen and S. Nomura, J. Appl. Polym. Sci., **37**, 1403 (1989)
- 9) 野村春治, 柴山充弘, 藤原弘史, 早崎忠義, 佐野真弘, Polym. Prep. Japan, **38**(12), 4403 (1989)
- 10) 車 源日, 玄 烝休, 筏 義人, Polym. Prep. Japan, **38**(12), 4406 (1989)
- 11) 梶 慶輔, 金谷利治, 大倉正寿, 高分子加工, **38**(2), 54 (1989)
- 12) T. Kanamoto, S. Kiyooka, T. Tajima and H. Sano, PPS-5 Abstracts, p. 132 (1989. 4, Kyoto)
- 13) T. Kanamoto, S. Kiyooka, Y. Tovmasyan, H. Sano, H. Narukawa, Polymer, in press

- 14) T. D. Garrett and D. T. Grubb, Polym. Communications, **29**(3), 60 (1988)
- 15) 功刀利夫, 高分子加工, **38**(10), 484 (1989)
- 16) T. Kunugi, T. Kawasumi, T. Ito, J. Appl. Polym. Sci., **40**, 2101 (1990)
- 17) 山浦和男, 谷上哲也, 松沢秀二, Polym. Prep. Japan, **38**(12), 4400 (1989)
- 18) K. Yamaura, et al., J. Appl. Polym. Sci., **40**, 905 (1990)
- 19) 生川 洋, 第36回レオロジー討論会ポストシンポジウム要旨集, p. 33 (1988.10, 長岡)
- 20) 生川 洋, 高分子学会89/1高分子溶液研究会要旨集, p. 17 (1989.5, 東京)
- 21) 生川 洋, 繊維学会「21世紀を担う高性能新素材」講演要旨集, p. 7 (1990.5, 東京)
- 22) 生川 洋, 高分子学会第11回繊維材料研究会講座講演要旨集, p. 13 (1990.7, 大阪)
- 23) R. S. Porter, H. H. Chuah, T. Kanamoto, "High Modulus Polymers", A. E. Zachariades, R. S. Porter Ed., p. 259, Marcel Dekker INC (1988)

(平成2年8月20日受理)

ファイバースコープ

1. 鐘紡, スパッタリング技術でステンレス薄膜を付着させたポリエステル生地を開発 (日経産, 8/1)
2. 東洋紡, アクリル繊維の表面を特殊処理することにより超吸水性繊維「ランシールF」を開発。自重の150倍の水分を吸収 (化日工, 8/2)
3. 東洋紡, 三種の白色金属を同心円の芯にしてポリエステルを鞘にしたポリエステル系白色導電糸「エミナーホワイト」を開発 (繊維研, 8/10)
4. 鐘紡, 伸縮性シルク生地「ベルスイング」を開発。化学薬品で生糸を収縮させて固定 (日経産, 8/17)
5. 帝人, メタ系アラミド製研磨材を開発。従来の工業用ブラシに比べ耐久性が格段に向上し, 耐熱性, 耐薬品性に優れる (日経産, 8/27)
6. 東レ, 婦人下着用ポリエステル「シルキャシー」を販売。原糸の改良による柔らかな肌触りと光沢が特徴 (日経産, 8/28)
7. 東レ, 超極細繊維利用により海草の付着を防ぐ生地を開発。海水で揺れる微細な立毛が生物の付着を妨げる (日経産, 8/29)
8. ユニチカ, 高応力収縮性をもつポリエステル長繊維「ブロップ」を開発 (化日工, 8/29)
9. 日本バイリン, 大日本蚕糸会, 蚕糸科学研究所, 東京農工大で不織布を用いたバイオセンサー, バイオリアクターの製造技術を開発 (日経産, 8/31)
10. 松下電産, 中央研, フッ素樹脂膜を発水性や低摩擦性, はがれにくさなどの点で上回る性能を発揮する化学吸着単分子膜を開発した。フッ素原子を含む界面活性剤の分子を一層に敷き詰めた膜だが, 膜の分子と基板の分子との間の結合力がLB膜よりもはるかに大きく, 大きな力を加えても容易にはがれない(日経産業, 9/5)
11. ユニチカ, 水泳後の体の冷えを防止する速乾・保温性繊維を開発。ナイロンやポリエステルの芯にセラミックスを封入した構造の繊維 (日経産, 9/6)
12. オンキヨー, ダイセル化学, ホヤの繊維を使ったスピーカーの振動板を開発した。低音から中音域の音質が良くなり, 深みのある音が再生できる (日経産, 9/11)
13. バイオニア, 海藻から注出したアルギン酸を繊維状にし, スピーカー用振動材料に取り入れて低音域の再生力を高めたシステムを開発 (日刊工, 8/29)
14. 日本メムテック, 逆洗機能付き中空糸膜を利用したろ過分離プラントを国内浄水場向けに販売を始める (日経産, 8/27)
15. 四国工試, 堺化学, 海藻から採れるアルギン酸を原料にして水に溶ける繊維を開発した (日経産, 8/23)
16. キリンビール, 酒伊エンジニアリング, 細胞付着率の高い高密度の動物細胞培養担体を開発した。培養速度は倍以上になる(日経産, 9/6)
17. 帝人, メタ系アラミド繊維「コーネックス」を使用した毛布を発売する。老人や入院患者の寝具などをターゲットとする (日経産, 8/25)

片山大輔, 武田俊一 記