一般報文

(平成 3 年 3 月 20 日受理)

ホウ酸架橋ポリビニルアルコールゲルフィルムの構造と物性

京都工芸繊維大学繊維学部 佐野 真弘・柴山 充弘・櫻井 伸一・
黒川 秀信・野村春治STRUCTURE AND PROPERTIES OF BORATE CROSSLINKED
POLY(VINYL ALCOHOL) GEL FILMS

Masahiro Sano, Mitsuhiro Shibayama, Shinichi Sakurai, Hidenobu Kurokawa, and Shunji Nomura

Department of Polymer Science and Engineering
Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo, Kyoto, 606 Japan

ABSTRACT: Poly (vinyl alcohol)(PVA) reacts with borate ions to give a thermoreversible gel. In this work, gel films (PVA-G) were successfully prepared by drying this gel or by soaking PVA films (PVA-O; cross-link-free PVA films) in a solution containing borate ions. On the other hand, the crosslinks formed in PVA-G can be removed by soaking PVA-G in an acid solution. The mechanical properties and structure of PVA-G were investigated by means of dynamic viscoelastic, wide angle X-ray diffraction, hot water resistance and thermogravimetric measurements, and were compared with those of PVA-O.

The results of dynamic viscoelastic measurements show that PVA-G retains a high value in storage modulus up to ca. 200 °C which are different from PVA-O. In addition, there appeared a mechanical dispersion around ca. 220 °C. Wide angle X-ray diffraction patterns show that the crystallite size of PVA-G is smaller than PVA-O. The characteristic behaviors in viscoelasticity are explained by the presence of crosslinks and/or crystallite size. Hot water resistance of PVA-G was also found to be improved by the introduction of crosslinks.

(Received March 20, 1991)

1. 緒 言

最近、ポリビニルアルコール(PVA)に対するニーズは多様化している。その一例として、PVA ゲルがその特異な伸縮挙動を生かした人工筋素材として検討されている[1]。また、公害問題で使用が限定されているアスベストの代替繊維としてのPVA 繊維の需要が急増している[2]。さらに、PVA の極限強度(27 GPa)、結晶弾性率(255 GPa)の値がポリエチレンと並び非常に高いことから高強度・高弾性率化への期待がよせられ、その研究結果が数多く報告されている[3-10]。それらの中でホウ酸架橋導入によるPVA 繊維の湿式紡糸法は実用性の高い紡糸法の1つで、既に強度2.45 GPa、弾性率50.5 GPa 程度の高強度化が達成されている[11-14]。

PVA の架橋はホウ酸塩の他に種々の金属イオンによ

り形成されることが知られており、特に1980年以降PVA-Cu(II)、Ni(II)、Fe(III)、ヨウ素などの様々な錯体フィルムについての研究結果が発表されている。黒瀬ら[15-20]は、PVA-Cu(II)フィルムおよび、部分リン酸化PVA-金属錯体フィルムについて研究しており、また宮坂ら[21-24]は、PVA フィルムをI₂-KI溶液に浸漬することでPVA-ヨウ素錯体フィルムを作製し、結晶構造の変化などについて報告している。同様に、R. S. Porter ら[25]やT. C. Tranter, R. C. Couins ら[26]は、ナイロン-ヨウ素錯体についての様々な研究を行っている。さらに、藤原ら[27]は酸性凝固浴を用いたPVA のバナジン酸による架橋型湿式紡糸法について報告している。

これらを背景に本研究では、PVA-ホウ酸系錯体によって得られるPVA-ホウ酸系ゲルの乾燥透明フィルムに

ついて、動的粘弾性測定、広角 X 線回折(WAXD)測定、熱重量分析(TG)測定、耐熱水試験などの実験を行い、通常の PVA フィルムと比較しながら、ゲルフィルムの力学的性質や熱的性質、さらにその構造を総合的に評価した。なお本研究は、ホウ酸による架橋型湿式紡糸法の延長上に位置し、ホウ酸架橋が PVA の物性や構造に、どのような影響を与えるかを検討することを主たる目的とした。

2. 実 験

2.1 試料調製

2.1.1 PVA-ホウ酸系ゲルのゾル-ゲル転移温度

PVA-ホウ酸系ゲルから均一乾燥ゲルフィルム(PVA-G)を作製するために、この系のゲルが高温融解型の温度可逆的ゲルであるという性質〔28〕を利用して、高温でゾル状態にあるキャスト溶液をキャスト板上に均一に広げ、その状態で温度を下げてゲル化させ、さらに乾燥させる方法を用いた。そこで初めに、PVA 濃度を変化させて、以下に示す試験管倒置法により、この系のゲルのゾル-ゲル転移温度を求めた。

温水浴(約90℃)中にある封管した試験管内で、PVA(重合度1700、ケン化度99.7 mol%)を水に溶解させ、完全に溶解したところへ、ホウ酸水溶液及び水酸化ナトリウム水溶液を溶液全体でそれぞれ、0.03 mol/L 及び 0.04 mol/L になるように加え均一に混合した。この状態で試験管を水浴に浸し、約15℃まで冷却しゲル化させた。その後、この水浴を徐々に加熱し、封管した試験管を倒置した時にゲルが流動し始めた温度を、ゾル-ゲル転移温度とした。ゾル-ゲル転移温度を左右するパラメーターとして PVA 濃度の他にホウ酸濃度や水酸化ナトリウム濃度が挙げられるが、今回はゾル-ゲル転移温度に最も影響を及ぼす PVA 濃度のみを変化させ、他のパラメーターは一定として実験を行なった。

その結果を Table 1 に示す。ここに示す通り、PVA 濃度1.0 wt%では転移温度が15℃以下に、そして4.0 wt%以上の濃度では98℃以上に存在し、どちらもキャ

ストを行なうには不適當であった。この結果をもとに、本研究では PVA 濃度を2.0 wt%に固定し、キャスト温度を常温として、乾燥ゲルフィルムを作製した。

2.1.2 製膜方法

PVA-G の製膜方法は以下の通りである。PVA(重合度、ケン化度は2.1.1と同じ)を湯浴中(約90℃)で水に溶解させて2.0 wt%溶液を調製し、そこへ上述のゾル-ゲル転移温度測定の時と同様の濃度になるようにホウ酸、水酸化ナトリウム水溶液を添加してキャスト溶液を調製した。この操作は常に湯浴中で行われるために、キャスト溶液はゾル状態である。まず、このゾル状溶液を常温で、テフロンシートを貼ったガラス板上に均一になるように流し込む。このゾル状溶液は、温度が下がるために数秒でゲル化する。そして、このゲルを約2日間乾燥することにより、均一で透明なゲルフィルムを得た。これを未熱処理試料とし、さらに減圧下で、1時間熱処理を行い熱処理試料を得た。150℃以上の温度では試料の酸化が著しいために、熱処理は120℃で行った。

また、参照試料として同様の方法で PVA 水溶液をキャストすることによって得られた PVA フィルムを PVA-O とし、さらにホウ酸、水酸化ナトリウムをそれぞれ単独で上述の場合と同量含んだキャスト溶液から調製されたフィルムを PVA-B、PVA-A として、PVA-G と比較しながら実験を行った。全ての試料において膜厚は約70 μm であった。

2.2 水洗・酸・アルカリ処理

2.2.1 水洗処理

各試料を常温で24時間、硫酸ナトリウムを300 g/L 含んだ水浴に浸した後、2日間常温で減圧乾燥を行った試料を動的粘弾性測定に用い、この処理の前後での試料の物性変化を観察した。ここで、硫酸ナトリウムを添加した理由は、試料の膨潤を抑制するためである。硫酸ナトリウムを浸漬浴に加えずに水洗処理を行ってみたが、試料は数倍にも膨潤し、乾燥後も実験に使用できるような試料は得られなかった。

2.2.2 酸処理

酸性条件下で PVA-G の架橋を切断することを試みた。PVA-G を硫酸10 g/L、硫酸ナトリウム300 g/L 含む水溶液に常温で、時間を変えて最大24時間浸漬し、2日間常温で減圧乾燥を行った後に実験に使用し、架橋の状態の変化にともなう構造と物性の変化を評価した。

2.2.3 アルカリ処理

PVA-O をホウ酸を含んだアルカリ浴に浸漬することで PVA-O への架橋導入を試みた。ホウ酸を0.03 mol/L、水酸化ナトリウムを0.04 mol/L、硫酸ナトリウムを300 g/L 含んだ水溶液に、PVA-O 試料を常温で時

Table 1 PVA Concentration Dependence of Sol-Gel Transition Temperature.

PVA Concentration (wt%)	Sol-Gel Transition Temperature (°C)
1.0	<15
2.0	42
3.0	68
4.0	98
5.0	>99

間を変化させて最大48時間浸漬し、酸処理の時と同様に乾燥を行った後に実験に用いた。

2.3 動的粘弾性測定

レオロジ(株)製レオスペクトラー DVE-V4 を用い、自動静荷重、合成波(1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 Hz)モードで、試料長20 mm、幅5 mm、厚み約70 μ m の試料を用いて、0°C - 250°C の温度範囲において、昇温速度3°C/min で、5°C 毎に測定した。

2.4 耐熱水試験

所定の温度の水浴に試料を時間を変えて浸漬し、次式を用いて評価した。

$$\text{Residue}(\%) = \frac{w}{w_0} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 w , w_0 は各々浸漬後、浸漬前の乾燥試料重量である。

しかし PVA は吸水性であるため、特に浸漬後の試料の重量を定める際に含有水分が重要な問題となってくる。そこでまず、PVA-O, PVA-G 試料を24時間水浴に浸し、ある程度膨潤させた後、80°C で減圧乾燥を行い、一定の時間間隔で重量を測定し、重量に変化がなくなった時間を、完全に脱水するために必要な乾燥時間とした。その結果、両試料とも乾燥時間36時間までは測定毎に重量の減少がみられたが、それ以降では変化がなかったため、乾燥時間48時間で脱水が完了したと考え、そのときの重量を w として式1に用いた。

2.5 熱重量分析(TG)測定

島津製作所(株)製 DT-30 熱重量測定装置を用いて、昇温速度10°C/min で常温から900°C まで窒素雰囲気中で測定を行った。試料は約8 mg の各熱処理試料を用いた。

2.6 広角 X 線回折(WAXD)測定

幅5 mm に切断したフィルムを、厚みが1 mm になるように数枚重ねたものを測定試料とした。X線発生装置と測定、解析方法は前報[14]と同様である。(101)面に垂直方向(分子鎖軸は b 軸に平行)の微結晶サイズの評価のために、Jones[29]の手法に従って、Scherrerの式

$$D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (2)$$

を用いて、各試料の微結晶サイズを計算した。ここで、 D , λ , β , θ はそれぞれ微結晶厚、波長、半価幅、ブラッグ角である。また K は定数で、通常用いられる0.9とした。

3. 結果および考察

3.1 力学的性質

Fig. 1 に未熱処理 PVA-O, PVA-B, PVA-A, PVA-G

Fig. 1. Dynamic viscoelastic properties of as-cast PVA-O, PVA-B, PVA-A, and PVA-G.

の0°C - 250°C の温度範囲での動的粘弾性測定より得られた、貯蔵弾性率(E')と損失正接($\tan \delta$)の温度依存曲線を示す。測定周波数は32 Hz である。ここで PVA-O の結果は一般的な PVA の粘弾性挙動であり、 $\tan \delta$ の50°C 付近のピークは PVA の非晶鎖のミクロブラウン運動に起因する非晶分散である。また、150°C 付近の幅広いピークは一般に結晶分散と呼ばれるものである。まず、 E' について見てみると、PVA-G の E' は PVA-O と比較して、特にガラス転移温度(非晶分散温度)である50°C 以上から約200°C までの温度域で、かなり高い値を維持している。これは、PVA-A, PVA-B の E' の値が、実験を行った全温度領域で PVA-O の値とほとんど同じであることから、ホウ酸や水酸化ナトリウム独自の影響によるものではないことは明らかである。ゆえに、PVA-G に見られるこの特有の挙動は、ホウ酸イオンを架橋点とした PVA ゲルが溶媒である水が失われたときでさえ、何らかの架橋構造を保っているために起こる現象であると考えるのが妥当である。

次に、 $\tan \delta$ に着目すると、PVA-G の非晶分散は、他の試料と比較して高温側へシフトし、著しいピーク値の減少がみられる。このことから、PVA-G の非晶鎖は架

Fig. 2. Dynamic viscoelastic properties of annealed PVA-O, PVA-B, PVA-A, and PVA-G.

橋によってかなり束縛された状態にあることが分かる。また、PVA-BとPVA-Gにはそれぞれ200°C、220°C付近に極端に高いピークがみられるが、これについては後で考察する。

Fig. 2に各熱処理試料の動的粘弾性測定結果を示す。Fig. 1の結果と比較すると、熱処理を行なうことによって各試料とも E' の値は全温度領域で上昇していることが分かる。特にPVA-Gについては、ガラス転移温度付近でも他の試料に見られるような E' の落込みがほとんどなく、200°C以上でも 10^9 dyn/cm²以上の値を維持している点が注目される。

$\tan \delta$ の非晶分散は、どの試料についても熱処理を行なうことによって高温側へシフトし、そのピーク値は小さくなっている。これは、熱処理によって結晶化度が増大したことを反映したものと考えられる。特にPVA-Gでは、非晶分散のピークはほとんど消失してしまい、ガラス転移温度を確認することすら困難である。このことより、熱処理を行なうことでPVA-G中の非晶鎖の束縛状態は、未熱処理試料以上に進んだものと思われる。

未熱処理試料と同様に熱処理試料でもPVA-B、PVA-Gについて200°C以上に極端に鋭い $\tan \delta$ のピークが認められる。これらのピークは、結晶分散の一つであるとも考えられるが、結晶分散に対応するPVAの挙動は未だに明確でなく様々な報告がなされており、簡単に帰属することはできない。そこでまずPVAの結晶分散に関する過去の報告について触れ、その後でPVA-B、PVA-Gに見られるこの特異な分散ピークについて考察する。

高柳ら[30]は、ガラス転移温度以上に二つの結晶領域に基づくピークを観測している。これらのピークは、結晶化度が40%以下の試料では130°C - 140°C付近に重なりあったピークとして出現し、結晶化度が増加するとともに二つに分離する。特に結晶化度50%以上では200°C付近と130°C付近のピークに完全に分離され、前者を高温側吸収(結晶領域内分子鎖の、分子鎖軸方向への運動と関連したもの)また、後者を低温側吸収(結晶格子の熱膨張に伴う分子間力の減少による、結晶内での分子鎖のねじれ運動)としている。功刀[5]も、ゾーン延伸されたPVA繊維について、150°C付近に結晶分散の存在を認め、このピークは結晶内での分子鎖の運動、すなわち格子不整に原因する非調和格子振動に基づく分散であるとしている。さらに、この分散ピークは延伸温度が上がると急激に高温側へシフトし、高い温度で延伸したもののほど、結晶内での分子鎖の運動が困難であると説明している。Garrettら[31]も同様に延伸とともにこのピークが高温側へとシフトし、38倍延伸試料ではほとんど認められないと報告している。そして、この分散ピークが分子鎖の運動性と関連している点は間違いなく、PVAでは約20倍の延伸で消失するのに対し、PEでは超延伸試料においても存在し、これが高度に延伸可能な特徴と結びついているであろうと述べている。

これらの報告を参考にして、PVA-B、PVA-Gに見られる200°C以上の温度域に存在するピークについて考える。まず、これらのピークについて詳しく分析すると、未熱処理フィルム(Fig. 1)のピーク温度は、PVA-B、PVA-Gでそれぞれ約200、220°Cであり、熱処理フィルム(Fig. 2)ではそれぞれ、約200、240°CとPVA-Gは熱処理することによって高温シフトしている。また、ピーク幅もPVA-BとPVA-Gで大きく異なっており、これらのピークは一見類似しているが、明らかに異なる分散機構に起因するものであると思われる。そこで、PVA-Gのこのピークの原因として次の事が考えられる。(1)ホウ酸が結晶格子内に入り込み、結晶構造を変化させ、それに関連した分子鎖の運動が分散極大となって現れたものである。上述した様々な $\tan \delta$ の帰属につ

Fig. 3. Temperature variations of $\tan \delta$ for unwashed (○) and washed (△) annealed PVA-B and PVA-G.

Fig. 4. Temperature dependence of $\tan \delta$ for as-cast PVA-G treated with acid for given periods of time (0 to 24 h) and that for PVA-O.

いての報告から、結晶分散は結晶内の分子鎖の運動であるという考え方が最も有力であったことから考えると、これは結晶分散の1つである。(2)ホウ酸の混入により微細化した微結晶の分散である。(3)架橋の運動に起因

した分散である。(4)ホウ酸自身に起因する分散である。しかし、3.4で詳しく述べるが、WAXD測定より、ホウ酸が結晶領域に侵入して結晶格子を変形させている痕跡はなく、(1)の可能性は否定される。よって、現在(2)~(4)が有力であると考えている。

また、PVA-Bについて考えると、PVA-Gと同様に(1)については除外できる。また、WAXD測定より得られる結晶サイズ(3.3で後述)はPVA-Oに比べてかなり小さいが、PVA-BとPVA-AはPVA-Oとほとんど同じサイズなので、(2)のように考えると、PVA-AもPVA-Bと同じ様な分散が現れるはずであり、この考え方も結晶サイズについての測定結果をうまく説明することができない。(3)について考察する前に、Fig. 3に示した熱処理PVA-B、PVA-Gの水洗処理前と後の $\tan \delta$ の変化について見てみる。ここでPVA-Gは水洗処理後もほとんど変化がないのに対し、PVA-BはFig. 2に示したPVA-Oの挙動に近づいている。これは、PVA-Bに含まれるホウ酸が、PVAとは化学結合していないために洗い流されてしまうのに対し、PVA-G中のホウ酸はPVAと錯体を形成しているために、ほとんど洗い流されていないことを示している。これらのことより(3)の考え方も適当ではなく、PVA-Bに現れた、 $\tan \delta$ の200°C付近の分散は、(4)に示したホウ酸自身に起因する何らかの要因のためであると思われる。

Fig. 4に、酸処理時間を变化させた未熱処理PVA-Gについての動的粘弾性測定より得られた $\tan \delta$ の温度依存曲線を示した。この図より、酸処理時間10分で非晶分散のピークは急激に高くなり、その後、低温側にシフト

Fig. 5. Temperature dependence of $\tan \delta$ for annealed PVA-O treated with base for given periods of time (0 to 48 h) and that for PVA-G.

Fig. 6. Soaking time dependence of residue for annealed PVA-B and PVA-G in hot water at 70 °C.

しながら徐々に PVA-O の挙動に近づいていくことが分かる。また、200 °C 以上に存在するピークも酸処理時間が增大するとともに、低温側へシフトしながら低くなっていき、PVA-O の挙動へと近づいていく。特に酸処理時間10分と1時間の間でその変化は著しい。これらのことは、酸処理により、PVA-G 中の架橋の切断は酸処理後数分のうちから起こりはじめ、それと同時に架橋に寄与しなくなったホウ酸が洗い流されていく過程を反映していると考えられる。

Fig. 7. Thermogravimetry curves for PVA-O, PVA-B, PVA-A and PVA-G.

また、時間を変化させてホウ酸存在下でアルカリ処理を行った各未熱処理 PVA-O についての、 $\tan \delta$ の温度依存曲線を Fig. 5 に示す。この図より、処理時間が12時間までは、50 °C 付近の非晶分散が高温側へシフトしながらピークが低くなり、また220 °C 付近の分散は逆に高くなって行き、架橋が導入されて行く様子がよく分かる。その後はほとんど変化がなく、ほぼ PVA-G と同じ挙動を示している。要するに、通常の PVA フィルムをホウ酸存在下でアルカリ処理することでも、PVA-ホウ酸系ゲルフィルムと類似した性質のフィルムを作製することができた。

3.2 熱的性質

Fig. 6 に熱処理 PVA-O、PVA-G の 70 °C における耐熱水試験の結果を示す。この図から分かるように、PVA-G は浸漬時間1分で残存率は約90%となりその後ほぼ一定の値をとるのに対し、PVA-O は浸漬時間増大とともに残存率は減少する傾向がみられた。そして、浸漬時間5分で PVA-O、PVA-G の残存率はそれぞれ約49%、80%となった。また、PVA-O は浸漬時間約1分でほとんど原形をとどめていないのに対して、PVA-G は見かけはほとんど変化がなかった。これらのことより、PVA-G は PVA-O に比べて、明らかに耐熱水性が向上していることが分かった。

60 °C、80 °C でも同様の実験を行ったが、60 °C では、PVA-O、PVA-G のどちらも数十分の浸漬後でも変化がなく、また、80 °C では PVA-G にほとんど変化はなかったが、PVA-O は数秒で完全に溶解した。

さらに、各熱処理試料の耐熱性を調べるために TG 測定を行った。その結果を Fig. 7 に示す。ここで PVA-G は、PVA-O よりも310 °C 以上では明らかに残存率が大い。しかし、急激に分解が進みだす温度(分解開始温度)は PVA-O (約230 °C) よりも PVA-G (約220 °C) の方が

若干低くなっている。

ここで、PVA-Gの分解開始温度は動的粘弾性測定より得られた $\tan \delta$ の高温側の分散極大温度(Fig. 2)とほぼ同じであることが分かる。そこでPVA-Gに見られる $\tan \delta$ の特異的な分散機構は3.1で挙げた要因以外に試料の熱分解に起因するものであると考えることもできる。しかしPVA-Gと分解開始温度がほぼ同じであるPVA-Aの $\tan \delta$ には、PVA-Gに見られるこの特異的な分散は現れていなかった(Fig. 2)。よって我々は、観測された $\tan \delta$ の分散と熱分解挙動は直接的には対応していないと考えている。

黒瀬ら[15]は、PVAの難燃性の向上を目的として種々の二価金属イオンと高リン酸化PVAによる高分子錯体をつくりTG測定を行った結果、これらの錯体フィルムの残存量は、 $\text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Mn(II)}$ の順になり、中でも Ni(II) 系錯体は 1000°C で73.8%という最も高い残存率を示すことを報告している。これに対し、PVA-ホウ酸系錯体フィルムの耐熱性は、黒瀬らの報告したPVA-金属錯体フィルムの耐熱性には遠く及んでいない。ここで、PVA-AのTG曲線に注目すると、この挙動はPVA-GのTG曲線に類似しており、さらに、両者とも分解開始温度がPVA-Oと比べて低いことが分かる。よって、PVA-Gの分解開始温度が低いのは、試料中に含まれる水酸化ナトリウムの影響であると考えられる。

本来ゲル化は耐熱性の向上[32]を目的としたものが多いが、PVAゲルフィルムは架橋剤としてのアルカリが耐熱性を著しく悪化させている。このことより、中性条件下で架橋を導入する方法を現在検討中である。

3.3 構造解析

Fig. 8に赤道上のBragg角 $2\theta = 10^\circ$ から 30° までスキャンして得られた各試料の広角X線回折強度曲線を示す。点線は未熟処理、実線は熟処理試料を表している。Bragg角 19.5° 付近のピークはPVA結晶の(101)、(101)面からの回折ピークである。ここでPVA-Gの回折パターンは他の試料よりも非常に幅広くなっていることと、熟処理後もほとんど変化がないことは注目すべき点である。また、WAXD測定より得られた半価幅の値を用いて式2のScherrerの式の関係から求めた(101)面に垂直方向の結晶サイズをTable 2に示す。この表より、未熟処理PVA-Oは他の未熟処理試料よりも結晶サイズが大きいことが分かる。また、PVA-B、PVA-Aでは、未熟処理試料において、PVA-Oと比べて結晶サイズは若干小さく、それぞれホウ酸、水酸化ナトリウムが混入したことにより結晶成長が阻害されていることが分かる。しかし熟処理することによって、結晶サイズは大きくなっ

Fig. 8. WAXD patterns of PVA-O, PVA-B, PVA-A and PVA-G: (.....) as-cast films; (—) annealed films.

Table 2 Crystallite Size ($\text{\AA}$)

Sample	As Cast Film	Annealed Film
PVA-O	47.2	54.2
PVA-B	30.0	45.1
PVA-A	34.5	49.7
PVA-G	25.6	28.0

ている。これらに対して未熟処理PVA-Gは、結晶サイズが極めて小さく、熟処理後でさえほとんど結晶は成長していない。これは、架橋が存在するために結晶化できる領域が制限され、結晶成長が阻害されるためであると考えられる。

宮坂ら[23]は、 $\text{I}_2\text{-KI}$ 溶液にPVAを浸漬することで得られたPVA-ヨウ素錯体フィルムについてWAXD測定を行い、赤道上の $2\theta = 6.6^\circ$ と 13.5° にPVAの回折とは関係していない新しいピークを観測している。また(101)面に帰する $2\theta = 19.4^\circ$ の最強回折ピークも、浸漬ヨウ素濃度の増大とともに広角側にシフトすることを示し、ヨウ素はPVA結晶格子内に侵入しPVA-ヨウ素格子を形成していることを報告している。しかし、PVA-Gについて見てみると、Fig. 8の広角X線回折強

Fig. 9. Wide angle X-ray patterns of
(a) annealed (—) and base treated (---) PVA-O,
(b) annealed (—) and acid treated (---) PVA-G.

Fig. 10. Acid treatment time dependence of crystalline size. The dashed line indicates the crystalline size of as-cast PVA-O.

度曲線において、ピークシフトや新しいピークの出現などは起こっていないことから、ホウ酸イオンによる架橋は、結晶領域内には存在せず、非晶領域内、結晶間または結晶-非晶間で形成されているのではないかと考えられる。

Fig. 9(a), (b)に熱処理 PVA-O, PVA-G について、それぞれアルカリ処理、酸処理を12時間行った試料の広角 X 線回折強度曲線を示す。実線が処理前、破線が処理後を表している。ここで Fig. 9(a)から分かるように、アルカリ処理による回折パターンの変化はほとんど見られていない。しかし、動的粘弾性測定の結果(Fig. 5)では、12時間のアルカリ処理で架橋が形成されている様子を示していることを考え合わせると、Fig. 9(a)の結果は、架橋反応が PVA-G と同様に、結晶格子内では起こっていないことを示唆している。これに対し、PVA-G の酸処理では、Fig. 9(b)に示すように、明らかに回折パターンは変化し、その回折ピークは鋭くなっている。これは Fig. 4 の結果を考慮すると、酸処理によって架橋が切断され、束縛を受けていた非晶鎖が動きやすくなることにより結晶化が進み、結晶が成長することを示している。

PVA-G の結晶成長の酸処理時間依存性を検討するために、熱処理 PVA-G 試料を用いて WAXD 測定を行い、(101)面に垂直方向の結晶サイズを求めた。その結果を Fig. 10に示す。図中の破線は未熱処理 PVA-O の結晶サイズの値である。この図より、結晶サイズは酸処理時間の増大とともに徐々に増加し、約12時間で未熱処理 PVA-O の値にはほぼ一致していることが分かる。要するに、PVA-G を酸処理し、架橋を切断することによってその結晶サイズは、未熱処理 PVA-O の値へと近づいて行くものと考えられる。

4. 結 論

PVA, ホウ酸, 水酸化ナトリウムを適当な濃度に調製して得た PVA ゲルを乾燥することによって PVA-ホウ酸系透明乾燥ゲルフィルム(PVA-G)を得ることができた。PVA-O を、アルカリ処理することでも PVA-G と力学特性の類似したフィルムが得られた。ただし、結晶サイズは、PVA-G よりも大きい。また、PVA-G の架橋は、酸処理で容易に切断されることも分かった。

動的粘弾性測定結果より、PVA-G の E' が高温まで高い値を維持することが分かった。同様の測定により得られた PVA-G の $\tan \delta$ には PVA-O には見られない特異的なピークが200°C - 250°C 付近に存在する。これについて次のような原因を考えた。(a)ホウ酸の混入により微細化した微結晶による分散である。(b)架橋の運動に起因する分散である。(c)ホウ酸自身に起因する分散である。

70°C での耐熱水試験を行った結果、熱水への浸漬時間 5 分で、PVA-O, PVA-G の残存率はそれぞれ、約 49%, 80% となり、PVA-G は耐熱水性が向上している。

Fig. 11. Schematic representation of structural change on annealing, base treatment or acid treatment.

ことが分かった。しかし、TG 測定では、PVA-G の熱分解開始温度は、PVA-O よりも低くなった。これは、PVA-G に含まれる水酸化ナトリウムが PVA-G の熱分解を促進した結果であると考えられる。

各未熱処理試料および熱処理、酸処理、ホウ酸存在下でのアルカリ処理にともなう構造の変化のモデル図を、Fig. 11に示した。図中の四角は結晶領域を、黒丸はホウ酸イオンによる架橋点を、三角はホウ酸または水酸化ナトリウムを表している。ここで、PVA-O のモデルは、熱処理を行うことで結晶が成長し、アルカリ処理することでその結晶サイズは保たれたまま架橋が導入されることを示している。また、PVA-B、PVA-A の結晶サイズは不純物として混入しているホウ酸、水酸化ナトリウムの影響で、PVA-O よりも若干小さくなっている。しかし、熱処理を行うことにより、PVA-B、PVA-A の結晶は成長し、結晶サイズは未熱処理 PVA-O とほぼ等しくなっている。PVA-G は、図中に黒丸で示したように、架橋が存在するため、結晶成長が抑えられ、結晶サイズは他の未熱処理試料に比べ非常に小さくなっている。また、熱処理後でさえも他の試料に見られるような結晶成長はほとんど起こらない。しかし、PVA-G を酸処理することで架橋は容易に切断され、結晶サイズは大きくなる。熱処理 PVA-G を酸処理した時、処理時間12時間で結晶サイズは未熱処理 PVA-O とほぼ同じになった。これらのことより、結晶サイズは異なるが、ホウ酸存在下でアルカリ処理を行うことで PVA-O は PVA-G に、また酸処理を行うことで PVA-G は PVA-O に可逆的に変

化することが認められた。

参考文献

- 丸山英俊, 平井利博, 鈴木崇, 林貞男, 高分子学会予稿集, **39(3)**, 618 (1990)
- 生川洋, 野口栄重, 織学誌, **46**, P-466 (1990)
- 車源日, 玄丞休, 筏義人, *Polym. Prep. Japan*, **38(12)**, 4406 (1989)
- P. D. Garrett, D. T. Garrett, *Polym. Communications*, **29(3)**, 60 (1988)
- 功刀利夫, 高分子加工, **38**, 484 (1989)
- 新井庸介, 清岡純人, 金元哲夫, 佐野洋文, 繊維学会昭和62年度年次大会講演要旨集, P33 (1987)
- K. Yamaura, M. Tada, T. Tanigami, S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 493 (1986)
- K. Yamaura, I. Mizutani, K. Monma, T. Tanigami, S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 521 (1986)
- K. Yamaura, T. Tanigami, S. Matsuzawa, *Polym. Prep. Japan*, **38(12)**, 4400 (1989)
- K. Yamaura, T. Tanigami, N. Hayashi, K. Kosuda, S. Okuda, Y. Takemura, M. Itoh, S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 905 (1990)
- H. Fujiwara, M. Shibayama, J. H. Chen, S. Nomura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1403 (1989)
- 野村春治, 柴山充弘, 藤原弘史, 早崎忠義, 佐野真弘, 高分子学会予稿集, **38(12)**, 4403 (1989)
- 柴山充弘, 早崎忠義, 陳景輝, 野村春治, 藤原弘史, 織学誌, **46**, 15 (1990)
- 早崎忠義, 柴山充弘, 櫻井伸一, 野村春治, 藤原弘史, 末広祥二, 織学誌, **47**, 5 (1991)
- A. Kurose, H. Shirai, F. Shimizu, N. Hojo, 高分子論文集, **41**, 267 (1984)
- A. Kurose, H. Shirai, F. Shimizu, N. Hojo, *Textile Res. J.*, **54**, 277 (1984)
- A. Kurose, K. Miyagawa, M. Otsuki, E. Masuda, H. Shirai, *Textile Res. J.*, **55**, 258 (1985)
- A. Kurose, K. Miyagawa, M. Otsuki, E. Masuda, H. Shirai, *Textile Res. J.*, **55**, 377 (1985)
- A. Kurose, H. Shirai, E. Masuda, Y. Nakajo, N. Hojo, 織学誌, **41**, T-260 (1985)
- A. Kurose, H. Shirai, N. Hojo, *Textile Res. J.*, **56**, 218 (1986)
- Y. Kojima, K. Furuhashi, K. Miyasaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1617 (1985)
- Y. Oishi, K. Miyasaka, *Polym. J.*, **18**, 307 (1986)
- H. Sakuramachi, Y. S. Choi, K. Miyasaka, *Polym. J.*

- 22, 601 (1990)
24. Y. S. Choi, Y. Oishi, K. Miyasaka, *Polym. J.*, **22**, 638 (1990)
25. H. H. Chuah, R. S. Porter, *Polymer*, **27**, 241 (1986)
26. T. C. Tranter, R. C. Couins, *J. Tex. Inst. Trans.*, **52**, T88 (1961)
27. 特公昭47-4089
28. M. Shibayama, H. Yoshizawa, H. Kurokawa, H. Fujiwara, S. Nomura, *Polymer*, **29**, 2066 (1988)
29. 角戸正夫, 笠井暢民, “高分子 X 線回折”, 丸善 (1968)
30. 永井明彦, 高柳素夫, 工業化学雑誌, **68**, 836 (1965)
31. P. D. Garrett, D. T. Garrett, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **26**, 2509 (1988)
32. M. Matsuo, C. Sawatari, *Macromolecules*, **20**, 1745 (1987)
-