(平成9年2月14日受理)

ポリビニルアルコールフィルムのジメチルスルホキシド/水 混合溶媒による膨潤過程

信州大学繊維学部 谷上哲也・山崎弘二・矢野恵子・山浦和男・松沢秀二

Swelling of Poly(vinyl alcohol) Film through a Mixed Solvent of Dimethylsulfoxide and Water

*Tetsuya Tanigami, Koji Yamazaki, Keiko Yano,
Kazuo Yamaura, and Shuji Matsuzawa*

Faculty of Textile Science and Technology, Department of Materials Chemistry,
Shinshu University, Ueda, Nagano 386, Japan

Abstract : Case II diffusion of dimethylsulfoxide and water (90/10 (vol%)) mixed solvent through a poly(vinyl alcohol) film at 40°C was investigated. A diffusion front was observed at the inter-face of the swollen layer and the unswollen glassy core and it was found that the motion of the diffusion front obeyed the Case II mechanism. Cracking was observed in the core at the late stages, which should induce the Super Case II process. This cracking is supposed to be caused by expansive force of the swollen layer.

(Accepted February 14, 1997)

1. 緒 言

ポリビニルアルコール(PVA)をジメチルスルホキシド(DMSO)/水混合溶媒を使って、低温(およそ-20°C以下)でゲル化させると、透明で弾性率の大きなゲルが得られることが知られている[1-8]。また、同じ系でゲル紡糸やゲル乾燥物を延伸すると、比較的高弾性率・高強度の繊維が得られることも報告されている[9,10]。PVA/DMSO/水系の溶液からのゲルが着目されるよりかなり以前に、内藤らがPVAフィルムの膨潤をこの混合溶媒中で調べているが、拡散機構についてはそれを捕らえるにいたっていない[11]。そこで、筆者らは、この溶媒中でのフィルムの膨潤挙動を、混合溶媒の組成、PVAの結晶化度、膨潤温度を変えて観察してみた[12]。その最も特徴的な結果は、DMSOリッチな溶媒(例えば、DMSO/水(vol/vol)=80/20, 90/10)はCase II 拡散することであった。

一般に、溶媒の収着量 M_t は次式で表される。

$$M_t = kt^n \quad (1)$$

ここで、 k と n は定数である。ただし、 n が1/2の時、Fick

型拡散(Case I), $1/2 < n < 1$ の時、異常拡散、 $n=1$ の時、Case II 拡散と分類されている[13]。Case IIの生じる原因は溶媒の拡散速度よりも、ポリマーの緩和速度が圧倒的に小さいことによる。したがって、Case IIが観察できるためには、膨潤前のポリマーがガラス状態にあることがまず必要な条件である。筆者らは40°C以下での膨潤を調べたが、この温度域はもちろん乾燥PVAのガラス転移点以下である。

前報では、Case II 拡散であることを、方程式(1)の指数 n のみで判断したが[12]、Case II 拡散であることの、もっと直接的な特徴がみられる。本報告においては、その特徴として、(1)拡散フロント(膨潤層と非膨潤ガラス層の間に明瞭に現れる境界面)の存在、(2)拡散フロントの移動、(3)Super Case II 拡散の出現、などを示すことにする。最後のSuper Case II 拡散は式(1)の指数 n が1.0より大きい場合として分類されているが[14]、Case II 拡散に付随して起こるものとされている。前報でもSuper Case IIはCase IIの後期段階にフィルムのひび割れを伴った爆発的な膨潤度の上昇として現れた(ただし、前報ではSuper Case II

の名称は使わなかった). 本報告ではひび割れの原因についても詳しく検討する. なお, 溶媒の組成はDMSO/水(vol/vol) = 90/10についてのみ検討した.

2. 実験

2.1 PVAフィルムの作製

原料のアタクチックPVA粉末は日本合成化学工業㈱より提供されたゴーセノールNH-26Rである(平均重合度2600, ケン化度99.4%). 三口フラスコ中にて80°Cで攪拌して溶かした10wt% PVA水溶液をガラス板上にキャストリングしてフィルムを得た(常温自然乾燥). そのフィルムの真空乾燥は, まず, 50°Cで1週間行い, さらに, 150°Cで20分間行った. これは, 熱処理による結晶化度の調製も兼ねている. 厚さが268と150 μ mの2種類のフィルムを調製した. なお, これらの結晶化度は, それぞれ, 50.1と49.3%であった.

2.2 結晶化度の測定

次式を使い, 測定したフィルムの密度 d_s より結晶化度 X_c (重量分率)を算出した.

$$1/d_s = X_c/d_c + (1-X_c)/d_a \quad (2)$$

ここで, d_c と d_a は結晶相と非晶相の密度で文献値[15]を用いた($d_c = 1.345\text{g/cm}^3$, $d_a = 1.269\text{g/cm}^3$). なお, フィルムの密度は四塩化炭素/ベンゼンを用いた浮沈法で測定した(測定温度30°C).

2.3 膨潤度測定

組成比がDMSO/水(vol/vol) = 90/10の混合溶媒にPVAフィルムを浸漬した(浸漬浴の温度は40°C). 所定時間後にフィルムを浸漬浴から取り出して, 表面に付着している液体をろ紙で軽くぬぐい取った後に, フィルムの重量を測定した(M_t). 膨潤度は乾燥時のフィルムの重量(M_0)に対する比で表した.

2.4 膨潤過程のフィルムの表面と断面の写真撮影

膨潤過程にあるフィルムの断面を観察するために, 浸漬浴から取り出したフィルムを一時, 液体窒素につけて凍結させた後に破断して, その断面を光学顕微鏡下で写真撮影した. 写真より, 拡散フロントの位置を計測した. また, フィルムの表面も通常の接写撮影をした.

3. 結果と考察図

Fig.1は40°CでのPVAフィルムの膨潤曲線である. 前報の結果と同様である. つまり, 浸漬後1週間ほどは膨潤重量比 M_t/M_0 が時間に正比例して(つまり, 指数 $n=1$ の関係を保ちつつ)推移し, その後, ある時点で急激な膨潤比の増大が起こり平衡膨潤に達する. 最初の過程がCase IIであり, 第2の過程がSuper Case IIである. 同じ結晶化度のフィルムを同じ温度で同じ組成の溶媒中に浸漬した

Fig. 1 Weight ratio (M_t/M_0) vs. time (t) curve when a dried PVA film specimen with a crystallinity 50.1% and a thickness of 268 μ m was swollen in the DMSO/water (vol/vol) = 90/10 solvent at 40°C.

場合でも, 膨潤速度(平衡膨潤に達するまでに要する時間の逆数)はフィルムの厚さに依存する. したがって, 本報告ではフィルムの厚さを各データに添えて表示することにする.

Fig.1と全く同じフィルムを同じ条件で膨潤させたとき, フィルムの断面の光学顕微鏡観察を時間を追って続けた. Fig.2は138時間浸漬したフィルムの断面写真と, その模式図である. Fig.1を参照すると, この浸漬時間はまだ膨潤比対時間曲線が直線を示している時間領域(Case II)にあるが, Super Case IIに移行する直前の時間に相当している. Fig.2の写真には, 両表面から溶媒がそれぞれ拡散してきて鋭い境界面(写真では線として現れている)を形成しているのが見られる. この境界面の存在がCase II過程の最も大きな特徴と言える. 二つの境界面が拡散フロントであり, それらに囲まれた部分が, まだ膨潤していないガラス状コアである. 拡散フロントの移動を2種類の移動距離 d と l で記述することにする. d は膨潤前のフィルム表面から拡散フロントまでの距離を, l は膨潤後のフィルム表面から拡散フロントまでの距離を表している.

このように測定した d と l , さらに l と d の差($l-d$)を時間 t の関数として両対数プロットしたのがFig.3である. 膨潤初期($t < 30$ 時間)のデータにはばらつきが大きいののでこれらを除外し, それ以降のデータを最小自乗法で直線近似し傾きを求めた(つまり, 次式の指数 n を求めた).

Fig. 2 A photograph of the cross section of the film after being swollen in the DMSO/water (vol/vol) = 90/10 solvent at 40°C for 138 h (upper), and a schematically illustrated figure based on the upper photograph (lower). The film specimen used here was the same as in Fig.1.

$$d, l, l-d = k't^{n'} \quad (3)$$

ここで、 k' と n' は定数である。 n' の値による拡散形式の分類は式(1)の nl によるものと同じである。Fig.3より、 d 、 l 、 $(l-d)$ 、それぞれに対して、 $n'=1.03, 0.78, 0.58$ を得た。まず、 d の指数より拡散フロントの移動も膨潤度(重量比)の変化(Fig.1)と同じくCase II過程に従っていることを示している。次に、すでに膨潤している層はゴム状態にあるので、そこへの拡散はFick型で記述されるはずである。 $l-d$ の指数がFick型に相当する0.5に近い値となったことがそれを裏付けている。なぜならば、 $l=d+$ (膨潤層内のFick型拡散項)とすることができるからである。また、この理由により l の指数は0.5と1.0の中間の値になっているとみなせる。このような2種類の依存性は、すでにポリ塩化ビニルへの1,4-ジオキサンを核磁気共鳴イメージング法で解析した結果にも報告されている[16]。

Fig. 3 Two kinds of observed distances l (O) and d (□) and the difference $l-d$ (▲) are plotted against time t as log-log plots. The two distances are depicted in Fig.2. The swelling condition and the film used were the same as those in Fig.1 and 2.

Fig.2の断面写真のガラス状コア部分には、そのコアを上下に分断している亀裂が1箇所ある。フィルム表面から見ると、Fig.4に示したようなフィルムのほぼ全体に広がったひび割れ(crack)が見られる(Fig.4の場合の浸漬時間は96時間)はFig.2の場合(138時間)と異なっているが、Fig.4

Fig. 4 A surface photograph of the film after being swollen in the DMSO/water (vol/vol) = 90/10 solvent at 40°C for 96 h. The thickness and the crystallinity of the film before swelling were 150 μm and 49.3%, respectively. A slide glass was placed on the film for photographing.

のフィルムの方が厚さが薄いので、膨潤の進行状態は両者ではほぼ等しいとみなされる)。Fig.2の亀裂はこのひび割れをフィルム断面から見ている。なお、膨潤層の厚さを断面より正確に測るために凍結破断操作を行ったが、その際に亀裂が生じたのではない。凍結破断による形状変化は認められなかった。

ひび割れフィルムを詳しく見ると、フィルムの数カ所で発生したひび割れが、放射状に広がった形をとっている。このように、膨潤比が大きく立ち上がる直前に、ひび割れが走ることが明確に示された。さらに、ひび割れはフィルムの表面層(膨潤層)ではなく、内部のガラス状コア部分に生じることも明らかになった。

ひび割れが生じる原因は以下のように理解できる。膨潤は通常は3次元的な体積膨張なのであるが、この系の場合には、ガラス状コアに膨潤層が張り付けられているような状況を作っている。厚さ方向のみの1次元的な膨張に制限されてしまっている。膨潤層の厚さに比べてコアの厚さが大きい膨潤の前半においては、コアの厚さは膨潤層の膨張力で破壊されてしまうほどは薄くはない。しかし、拡散フロントの進行の結果、コアが薄くなると、膨張力とコアの抗張力の力関係は逆転し、膨潤層の膨張力によりコアが破壊されてしまう。これがひび割れのメカニズムである。

ひび割れの発生に伴い、フィルムの平面に沿った方向への体積膨張も緩和され、爆発的な膨潤を引き起こすと考えられる。なお、亀裂部分はコア内部への溶媒の拡散を促進するような溶媒導入路の役割も担うはずであり、これも爆発的な膨潤の一因であると考えられる。この結果、従来は膨潤比対時間曲線の立ち上がりという特性(1<n)でのみ知られていたSuper case II過程は[14]、「膨潤層の膨張力でガラス状コアが破壊されることによって溶媒拡散がコア内部まで促進される過程」と明確に定義することができるようになった。

なお、厚さ268 μm のフィルムの膨潤の場合(Fig.1の実験)、ひび割れが生じたのは138時間後であり、これはSuper Case II過程が現れる時間(約180時間後)よりも約40時間早い。爆発的な膨潤はひび割れ開始と全くの同時には生じていない。今後この遅れの原因についても解明する必要

がある。

試料原料(PVA粉末)を御提供下さいました日本合成化学工業㈱に感謝致します。

文 献

- 1) K. Yamaura, M. Itoh, T. Tanigami, and S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2709(1989).
- 2) T. Tanigami, K. Murase, K. Yamaura, and S. Matsuzawa, *Polymer*, **35**, 2573(1994).
- 3) S.-H. Hyon, W.-I. Cha, and Y. Ikada, *Polymer Bulletin*, **22**, 119(1989).
- 4) S.-H. Hyon, W.-I. Cha, and Y. Ikada, *Makromol. Chem.* **193**, 1913(1992).
- 5) W.-I. Cha, S.-H. Hyon, D. Graiver, and Y. Ikada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 339(1993).
- 6) 梶 慶輔, 金谷利治, 大倉正寿, 化纖講演集, 第48集, 17(1991).
- 7) M. Ohkura, T. Kanaya, and K. Kaji, *Polymer*, **33**, 3686(1992).
- 8) T. Kanaya, M. Ohkura, H. Takeshita, K. Kaji, M. Furusaka, H. Yamaoka, and G. D. Wignall, *Macromolecules*, **28**, 3168(1995).
- 9) W.-I. Cha, S.-H. Hyon, and Y. Ikada, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **32**, 297(1994).
- 10) T. Tanigami, Y. Nakashima, K. Murase, H. Suzuki, K. Yamaura, and S. Matsuzawa, *J. Mater. Sci.*, **30**, 5110(1995).
- 11) 内藤龍之介, 高化, **15**, 597(1958).
- 12) T. Tanigami, K. Yano, K. Yamaura, and S. Matsuzawa, *Polymer*, **36**, 2941(1995).
- 13) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", 2nd Edn., Clarendon Press, Oxford, 1975, Ch. 11.
- 14) 戸井啓雄, 「高分子と水」(高分子学会編, 共立出版(1995), 第2章).
- 15) 桜田一郎, 温品恭彦, 曾根康夫, 高化, **12**, 506(1955).
- 16) M. Ercken, P. Adriaenssens, D. Vanderzande, and J. Gelan, *Macromolecules*, **28**, 8541(1995).