(1998年4月2日受付・1998年6月18日受理)

ケン化度99%と89%のアタクチックポリビニルアルコールの ブレンドの相分離構造

信州大学繊維学部 谷上哲也・根本 薫・山崎弘二・丸山信行

Phase Structure in Blend Films of Two *at*-poly(vinyl alcohol)s with Different Degrees of Saponification of 99 and 89 mol%

Tetsuya Tanigami, Kaoru Nemoto, Koji Yamazaki, Nobuyuki Maruyama

Faculty of Textile Science and Technology, Department of Materials Chemistry, Shinshu University,
Ueda, Nagano 386-8567, Japan

Abstract : The phase structure consisting of μm -sized domains has been found in the blend films of two types of *at*-poly(vinyl alcohol)s with 99 and 89 mol% of the degrees of saponification, named samples A₀ and B₀, respectively, around a 40/60 (= A₀ / B₀ (wt/wt)) blend composition. The domains strongly contacted with their surrounding matrix against mechanically applied force. However, the domains B₀-rich could become an empty hole by soaking the film in water. These results indicate possibility of producing porous films from the phase separated blend films.

(Received 2 April, 1998 ; Accepted 18 June, 1998)

1. 緒 言

ポリビニルアルコール(PVA)を素材として取り扱う際にその合成方法に関する特性に注意が払われなければならないが、それらには立体規則性(特にシンディオタクティシティの割合)、ケン化度、ブロック係数(共重合体がランダムかブロックかを示す係数)、末端基の種類、残存酢酸ナトリウム量、分岐度、1,2-グリコール含量などの因子がある。PVAといえば、ほとんどの場合はポリ酢酸ビニルの加水分解により合成されるアタクチックPVAであることが多く、それを共重合体らしく表せば*at*-ポリ(ビニルアルコール-*block*-酢酸ビニル)となる。PVAは側鎖置換型ポリマーゆえに多様な分子構造上の因子が積みまとう結果となっている。見方を変えれば、結晶構造部分はほとんど同じ物であるが、これらの化学的因子が微妙に異なる組み合わせはいくらでもできてしまう。

これらの特性に着目して我々はPVA系のブレンドの研

究を行っている。まず、最初にタクティシティの異なるPVA同士のブレンドを試み、両者が共結晶化することを明らかにした[1,2]。そして、本論文ではケン化度の異なるPVA同士のブレンドを調べた。ケン化度は99%と89%のふたつのPVAをとりあげた。結論を言えば、両者は相分離を起こす。そして、特定のブレンド組成の領域では明瞭な海島構造を示した。これは、島部分のみを溶出できれば多孔性となり機能化できる。そのためには、相分離構造(島のサイズ)を制御する方法を見いださなければならない。これを最終的な目標としている。

2. 実 験

2.1 PVAサンプルおよびフィルムの作製

ケン化度の異なるPVAサンプルをそれぞれ別々の市販品に求めた。サンプルA₀は日本合成化学工業㈱のゴーセノールNH-26、サンプルB₀は電気化学工業㈱のデンカポールB-12Fである。これらは提供されたそのままの状態

Table 1 Characteristics of PVAs used in this work

Sample	DP ^{a)}	DS ^{b)}	Residual sodium acetate (wt%) ^{c)}	s-diad (mol%) ^{d)}	Block character ^{e)}
A ₀	2000	0.992	1.66	55	0.46
B ₀	890	0.887	0.525	—	0.55
B'	810	>0.999	0.218	47	—

^{a)}Average degree of polymerization (DP) was measured by a solution viscometry method[3].

^{b)}Degree of saponification (DS) was measured by a titration method (JIS K 6726).

^{c)}Residual sodium acetate in wt% was estimated by a titration method (JIS K 6726).

^{d)}Syndiotacticity, (s-) diad in mol%, was measured by a ¹³C-NMR method[4].

^{e)}Block character was estimated by a ¹³C-NMR method[5].

使用した。サンプルB'はサンプルB₀を再ケン化して精製したものである。これらの特性値を表1に示した(論文題目のケン化度99%と89%のPVAとは、それぞれ、A₀、B₀を指している)。PVAの重水素化ジメチルスルホキシド(DMSO-d₆)溶液(10wt%)を使い80℃で測定した¹³C-NMRスペクトル(100MHz)より、シンディオタクティシテイダイアド(s-diad)含量を算出した[4]。二個のサンプル系ともアタクチックPVAとみなせるが、s-diad値は若干異なっている。PVAの重水(D₂O)溶液(10wt%)を使い60℃で測定した¹³C-NMRスペクトル(100MHz)より、ブロックキャラクター η を算出した[5]。 η 値より、両サンプル系ともブロック的にビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位が分布していることがわかる。

2種類のサンプルを所定のブレンド重量比で水溶液にした(溶解温度120℃(封管中)、溶液量10.5g、濃度5wt%)。これを、30℃の熱風循環式乾燥機中で直径87mmのガラスシャーレにキャストしてフィルムを得た。熱処理は真空乾燥機中で150℃で10分間行った。フィルムの延伸は手廻し延伸機で100℃(空气中)で行った。

2.2 測定

示差走査熱量測定(DSC)で融解挙動を見た(詳細は文献[1]参照)。ニコン(株)の光学顕微鏡でフィルムの写真撮影した。断面写真はフィルムを液体窒素中で破断後撮影した。

3. 結果と考察

3.1 融解特性

図1はA₀/B₀のブレンドのDSC融解曲線を示している。どの組成においても、単独PVAの融解に対応する二つの融解ピークが分離して確認できる。融点が組成に応じてほとんど変化していないことより、熱力学的な相溶性はないといえる。相溶性に関わる融点降下は本来は平衡融点の組成依存性より述べなければならないが、後に述べる光学顕微鏡観察による相分離構造の確認より、この結

Fig. 1 DSC traces of the two neat PVAs, A₀ and B₀, and of the blends A₀/B₀. The ratio in the figure indicates the blend ratio, A₀/B₀ (wt/wt).

論は疑う余地もない。

3.2 構造観察

光学顕微鏡でブレンドフィルムの相分離構造を調べた(図2)。A₀/B₀(wt/wt)=40/60なるブレンド組成のときに、典型的な海島構造が出現した(図2b)。それも1mm程度の直径の円形の島を持っている。B₀成分の分率を少し増やすと、A₀/B₀(wt/wt)=36/64では“海海構造”が現れ(図2c)、35/65では再び海島構造が現れた(図2d)。これらは相分離過程で構造が形成されていく途中で固定されたものであるが、ブレンド組成によりその進行速度(溶媒蒸発速度に対する)が異なる結果、様々なパターンが現れている。なお、図2のフィルムの厚さは、77 μ m(a)、85(b)、87(c)、85(d)であった(なお、これらの厚さの測定値は凹凸パターンを持つフィルムの厚い領域のほうの

Fig. 2 Optical microscopic photos of the blend films with the blend ratio, A_0/B_0 (wt/wt) = 45/55(a), 40/60(b), 36/64(c), and 35/65(d).

厚さに相当している)。このことより、われわれのキャストリング法によれば、フィルム厚が一定になり、成膜時の溶媒蒸発速度もほぼ一定に調整されているといえる(図2aのみ、やや薄くなっているのは、他と異なる粒状構造によるとと思われる)。

図2aの A_0/B_0 (wt/wt)=45/55ブレンドには粒状の構造が現れているが、ひとつ一つの粒は相分離したいずれか一方の相に対応しているわけではない。光学顕微鏡では相分離構造を識別できない。本論文ではこの組成域を外し、図2b~2dの領域を議論することにする。

図2bの島領域はフィルムを貫通していることは、サイズが大きいため表と裏からの目視で明らかであった。なお、このことは、後述するように、水中で選択的に島領域のみがそのまま抜け落ち、孔があくことよりも明らかである。図2bのブレンドフィルムの断面を見たのが図3である。島領域(Domain)は海領域(Matrix)よりも薄くなっている。溶媒の蒸発速度もしくは結晶化速度が海の方が島よりも速く、海の収縮力が島を薄くしたと考えられる。なお、シャーレのガラス面側に接しているフィルム

面(図の下側)は海と島の凸凹はなく、極めて平滑な面である。

図2bのブレンドフィルムで、海と島のブレンド組成を ^{13}C -NMRで調べた。つまり、mmサイズの海、島領域を切り分けて D_2O 溶液に調製し、みかけのケン化度を出し

Fig. 3 Edge view of the same film as that used in Figure 2b, observed by optical microscopy.

[5], 各領域のブレンド組成を求めた。それぞれでの組成は A_0/B_0 (wt/wt)=42/58(海), 20/80(島)となり, いずれの領域に置いても B_0 成分が優勢であるが, 予測通り B_0 成分は海よりも島で圧倒的に優勢な成分であることが判明した。なお, 実際のフィルムの海と島の部分それぞれの重量比を求め, これらの個別のブレンド比からフィルム全体のブレンド組成を求めると, 38/62となった。これは誤差を考慮すると実際のブレンド比(40/60)に等しいといえるので, 海と島の二相構造になっていることは正しいようである。そして, サンプル A_0 と B_0 は室温で水溶性が異なる。前者が不溶で後者が分散性を示す。このことより, このブレンド膜もそれを反映するように, 室温の水中に放置すると, 島領域のみが選択的に分散(脱離)して, 孔あきのフィルムが作製できた。海の方は A_0 成分が多いので浸漬時は膨潤するのみで, 乾燥後は元の状態に戻っている。これは結晶化度, 結晶サイズが島よりも海で大きかったことによると推測される。DSC結果(図1)からも, 海島各領域で A_0 と B_0 は別々に結晶化しているが, 融点が高く結晶化しやすい A_0 をより多く含む海領域は水中に分散しなかったといえる。

図2のブレンド比の変化に伴うパターン変化を考慮すると, もう一つの海島構造(図2d)では B_0 成分は島でなく海でかなり優勢な成分になっていることが予測される。このことは, 水中での挙動で確認できた。つまり, 海領域が水中に分散してしまい, また小さな島領域もほとんどそのまま分散しているため, 全くフィルムの形状は消え失せた。なお, 図2aの粒状構造は水中浸漬後も光学顕微鏡による形態はほとんど変化せず, ただフィルム重量のみが半減した。前述の通り, 二相構造はさらに小さなレベルにある。

図2bの構造で海と島の部分の接着性が優れていることは, このブレンドフィルムを2~3倍延伸してみるとよくわかる。図4はそれに相当する延伸状態の構造を示している。島が円から楕円とスムーズに, つまり, 界面での剥離を引き起こすことなく, 変形している様子が明らかになった。このような引っ張り応力に対して, 両領域の界面で剥離が生じない理由は, B_0 が共重合体であるので, 自らが相容化剤的働きをしていると考えられる。つまり, 相界面では B_0 は酢酸基を主に島領域側に向け, 水酸基を海領域側に向けるような形態をとっているのかもしれない。しかし, 上述のように水との親和性は海と島で見事に異なり, 水への浸漬によりできる空孔のエッジはその相界面に一致していた。

我々のこれからの目的は多孔性フィルムを作ることである。その候補は, 以上の結果より A_0 が60%以上含まれるブレンドでなければならない。孔を小さくするために

Fig. 4 Optical microscopic photo of the drawn film of the blend ratio, A_0/B_0 (wt/wt) = 40/60. The drawing direction is horizontal.

は, 図2aのような粒状構造の現れる組成域をさらに検討しなければならない。

本論文では, PVAの分子量, 残酢酸ナトリウム量, タクティシティの違い(本論文で使った二つのPVA間の程度の違い)による影響を論じなかったが, これら因子が相分離構造にほとんど影響を与えないことを別の実験で確かめている[6]。

また, 図2bの A_0/B_0 (wt/wt)=40/60の相分離構造の溶媒蒸発速度依存性について, 若干, 検討している[7]。つまり, 本論文の方法(標準法)では島の直径は0.87mmであったが, 全く同じキャスト法で溶媒量だけを3倍にすると, 島直径は2mm(厚さは237 μ m)になった。また, 標準法はシャーレにふたをしていないがふたをして行くと, 島サイズは2.6mm(厚さは70 μ m)になった。つまり, 溶媒蒸発速度を遅くすると島同士が合一することが可能になりサイズが大きくなった。一方, 標準法は大気圧下であるが, シャーレ全体を減圧下(数mmHg)において蒸発速度を上げると, 厚さは82 μ mで, 構造パターンが海海構造のフィルムが得られた。つまり, 海海構造が発展して海島構造になっていることは明らかである。他のブレンド組成領域(図2c, d)でもこのような蒸発速度依存性を検討していく必要がある。

4. 結 言

ケン化度99%(A_0)と89%(B_0)の α -ポリビニルアルコールのブレンドフィルムには, ブレンド組成に応じて独特の相分離構造が現れる(粒状構造-海島構造-海海構造-海島構造)。それぞれの比が40/60のブレンドでは明瞭な海島構造が出現した。ケン化度の低いPVA成分(B_0)は海

よりも島でより優勢に存在していた。両者の界面は強く接着していたが、水に対する溶解性が全く異なり、島だけを脱離させた孔あきフィルムを作ることができた。しかし、 B_0 をさらに多く含むブレンドフィルムで見られたもう一つの海島構造では、 B_0 のより優勢な領域は海になっていたため、水中に放置したフィルムは形を全く保持できなかった。つまり、多孔性フィルムとして有望な領域は、海島構造を中心にして、 A_0 が多い側であることがわかった。

謝 辞

NMR測定を行っていただきました信州大学農学部の入江謙三教授に謝意を表します。

文 献

1. T. Tanigami, Y. Shirai, K. Yamaura, and S. Matsuzawa, *Polymer*, **35**, 1970 (1994).
2. T. Tanigami, H. Hanatani, K. Yamaura, and S. Matsuzawa, *Eur. Polym. J.*, in press.
3. A. Nakajima, *Kobunshi Kagaku*, **17**, 1 (1960).
4. T. K. Wu and M. L. Sheer, *Macromolecules*, **10**, 529 (1977).
5. D. C. Bugada and A. Rudin, *Polymer*, **25**, 1759 (1984).
6. T. Tanigami, K. Yamazaki, and Y. Ichikawa, to be published.
7. T. Tanigami and N. Maruyama, unpublished work.