

# ポリビニルアルコールの多孔性材料

谷上哲也, 清水香織, 永井博之  
信州大学 繊維学部 素材開発化学科

## 1. 緒言

アタクチックポリビニルアルコール (A) と部分ケン化アタクチックポリビニルアルコール (ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体) (B) の水溶液からキャストして得たブレンドフィルムの相分離構造を利用した多孔性材料の研究を行っている。光学顕微鏡観察によると相分離構造はブレンド組成に応じて (A成分の増える方向に) 透明(t)→海島(d)→海海(c)→海海(d)→粒状(p)→透明(t)と変移する [1]。Bリッチなドメインが形成される領域 (dからpまで) では、フィルムを水に浸漬するとドメインのみ溶解脱離して孔があく。ただし、d領域では昨年度までは島の大きさ (直径) は最小でも200  $\mu\text{m}$ であり、濾過膜として使うには桁違いに大きすぎる。膨潤処理後にフィルム体積が著しく増加するのはp領域においてであったが、これは多孔化によるものと思われるので、dよりもこのp領域がサイズが小さく有望と思われたので、まずここを重点的に調べることから始めた。同時に、d領域に置いてもさらに島のサイズを小さくするためにキャスト法をさらに検討した。具体的には、キャスト溶液の容量を小さくして溶媒蒸発速度を小さくして、島構造の粗大化を阻止しようとした。また、今年度は相分離構造 (海島構造) の画像から島の平均直径や分布も再検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

昨年度と同じ [2]。

### 2.2 ブレンドフィルムの作製法

標準キャスト法はポリマー濃度: 5wt%, 溶媒 (水) の容量: 10mL, キャスト容器: 直径84mmテフロンシャーレ, キャスト温度: 60°C, 最終乾燥: 150°C (20分間) としている。今回は、薄膜化のために標準法の条件を一部を次のように変えた。つまりキャスト溶液量を3~30mLで変化させた。また、標準溶液を薄くスライドガラスに塗布してさらに溶液量を減らしてみた。

### 2.3 走査電子顕微鏡観察

繊維学部奈倉研究室の (株) 日立製作所 S-2380形を使用した。

### 2.4 光学顕微鏡画像解析

繊維学部感性工学科山浦研究室のMacScope (三谷商事 (株)) を使用した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 標準キャスト法によるd領域の解析

昨年度標準キャスト法により作成したフィル

ムのd', c, d領域についてその光学顕微鏡画像を統計解析した。Fig. 1は膨潤処理前後の島 (処理後は孔) の面積率である。島はすべてフィルムを貫通していた。Aが33wt%のとき海海構造である。膨潤処理前後で変化が見られないことより、島の部分がそのまま抜け落ちていることがわかる。島の直径の分布をFig. 2に示したが、特徴は、①分布が広い、②平均値はAの組成によってほとんど変化しない。ブレンド組成による空孔のサイズ制御は難しいことがわかる。

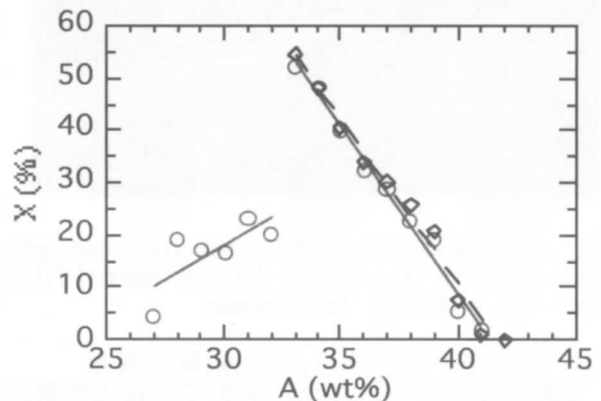


Fig. 1. Area percentage (X) of the domain in total film surface as a function of A content before ( $\circ$ ) and after ( $\diamond$ ) the swelling treatment.

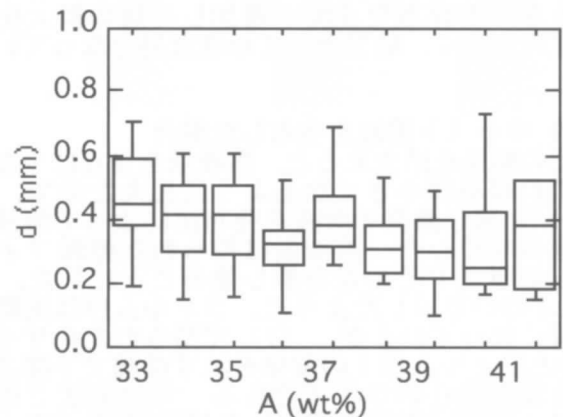


Fig. 2. Diameter of the domain in the d region. 50% of the observed values distribute in the box region. The error bar connects the maximum and the minimum. The central line in the box is the average.

### 3.2 p領域の観察

p領域のフィルムは光学顕微鏡で見ると表面は粒状物の集合体のように見えたので粒状構造と名付けたが、一つ一つの粒が相構造に対応しているわけではない。それで、フィルム内部を中心にその相構造を走査電子顕微鏡で観察してみた (Fig. 1)。これは膨潤処理後の断面写真であるが、サイズは小さなものから大きなものまで幅広い分布がある。特にキャスト時にシャーレに接していた底の部分よりもその反対側の表側に大きな孔が多い。また、各孔は連結していない独立したものであり、濾過膜として必要な孔の厚さ方向に貫通しているという条件は満たしていない。それで、この領域での多孔性化はあきらめざるを得なかった。

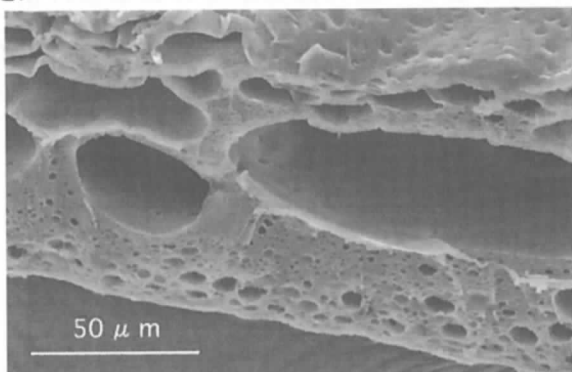


Fig. 3. A scanning electron microscopic edge view of the A/B = 45/55 blend film after the swelling treatment.

### 3.3 別のキャスト法によるd領域の再考

実験の項で述べたように別のフィルム作製法を試みた。

#### (1) キャスト溶液量を変えた場合

Fig. 4に○印で示すように、溶液量を減らすと当然ながら薄いフィルムを得ることになるが、溶媒蒸発速度が増加して島の粗大化が進みにくく、結果として小さな島となっている。

#### (2) キャスト溶液を塗布した場合

上記の結果を踏まえると、溶液量をさらに少なくすれば島は小さくなるように思えたので、(1)と同じ濃度の溶液を塗布法によって溶液量を少なくした。溶液量は得られた乾燥フィルムの厚さでその量を押し量ることにした。Fig. 4の◇で示したように、フィルム厚は実際に薄くなっているが、(1)で得られた孔サイズDとフィルム厚tの関係を示す曲線で予測されるような孔のサイズである。この方法で得たフィルム (膨潤処理物) の構造はFig. 5のように、島がフィルムの厚さ方向に重なる傾向があった。

まとめると、この溶液量を少なくして制御するという方法には限界があり、せいぜい10~20 μm程度にしか小さくすることができないと言う結論を得た。

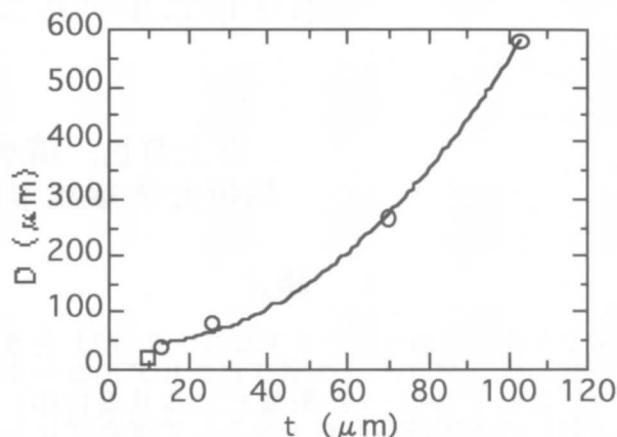


Fig. 4. Average diameter of the hole of the A/B = 35/65 film after swelling treatment was plotted against film thickness (t). In the film preparation, (○) different amounts of the solution (3 - 15 mL) were cast in Petri dishes, and (□) the solution was thinly coated on a glass plate.

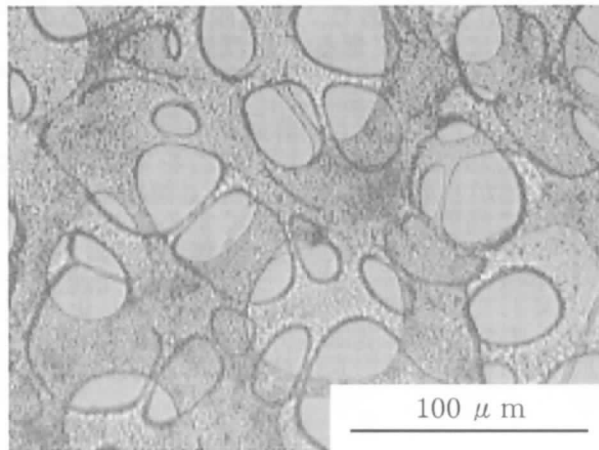


Fig. 5. An optical microscopic photo of the thin A/B = 35/65 film after the swelling treatment.

## 4. 結言

p領域 (粒状構造) のフィルムにも内部に大きな (~150 μm) 空孔が生じそれらが連結し合っていないので濾過膜として使えないことがわかった。それで、d領域 (海島構造) の「フィルムを貫通するタイプの孔」を小さくすることを試みた。その結果、キャスト溶液容量を少なくして、10 μm程度の孔にまで到達できた。しかし、これ以上は小さくすることは困難であり、この多孔性材料の濾過膜以外の応用を検討していく必要がある。

### 引用文献

1. 永井博之, 谷上哲也, 繊維学会予稿集, G-263, 1999.
2. 谷上ら, COE(10CE2003) 平成10年度成果報告書, p.29, 1999.