

ポリビニルアルコールの多孔性材料

谷上哲也, 丸山信行, 山崎弘二, 永井博之
信州大学 繊維学部 素材開発化学科

1. 緒言

親水性の材料であるポリビニルアルコールブレンドフィルムの多孔性材料をつくり、それを物質分離膜として使うことを目的とした研究である。使用するポリビニルアルコール(PVA)はポリ酢酸ビニルをケン化して合成したアタクチックPVAをベースとする。ほぼ完全にケン化したもの(A₀)と部分ケン化物(B₀)をブレンドしてフィルムにする。A₀, B₀のケン化度は99と89%である。両PVAには相溶性がなく、特にブレンド比がA₀/B₀(wt/wt)=40/60付近には、島サイズが零点数mmの海島構造が現れる。しかも、フィルムを水に浸漬すると、島領域のみを脱離させることができた。つまり、多孔化させることが可能である。これは、海と島が組成が異なることに起因している。物質分離膜として使えるためには、0.1~10 μm程度の小さな孔が望ましい。それで、ブレンドの島領域の大きさを小さくする方法を検討することにした。フィルムはキャスト法を用いているが、その際の溶媒蒸発速度が重要となる。それで、溶媒蒸発速度を速くすれば、相分離構造形成速度よりも大きくなり、より小さな島構造が出現すると予測した。しかし、0.1mm以下にすることは不可能であった。そこで、本研究ではブレンド組成をこれまでよりも細かく(1~2%刻みで)変化させてみることにした。

2. 実験方法

2.1 試料

2種類のPVAは、日本合成化学工業(株)のゴーセノールNH26R(A₀)と電気化学工業(株)のデンカポバル(B-12F)(B₀)である。サンプルの基礎物性値はTable 1の通りである。

Table 1 Characteristics of PVAs used in this work

Sample	DP ^{a)}	DS ^{b)}	s-dia (mol%) ^{c)}	Block character ^{d)}
A ₀	2000	0.992	55	0.46
B ₀	890	0.887	-	0.50
B'	810	>0.999	47	-

a) Average degree of polymerization (DP) was measured by a solution viscometry method (JIS K 6726).

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

c) Syndiotacticity, (s-) dia in mol%, was measured by a ¹³C-NMR method.

d) Block character was estimated by a ¹³C-NMR method.

2.2 ブレンドフィルム作製法

2種類のポリマーを所定のブレンド重量比で水溶液にした(溶解温度120°C(封管中), 溶液量10.5g, 濃度5wt%)。これを、60°Cで直径84mmのテフロンシャーレにキャストしてフィルムを得た。150°Cで20分間熱処理した。

2.3 膨潤実験

所定の大きさのフィルムを、40°Cの水中にあるいはジメチルスルホキシド(DMSO)/水混合溶媒中に保持して、所定時間ごとに取り出して重量を測定した。膨潤比(Mt/M₀, M₀は膨潤前の、Mtは時間浸漬後のフィルムの重量)を計算した。なお、平衡膨潤に到達後、フィルムを再乾燥(熱処理)して、重量損失%を見積もった。

3. 結果と考察

3.1 顕微鏡観察

Fig. 1にブレンドフィルムの相分離構造のブレンド比による変化を示している。(a)~(f)には相分離構造が現れている。A₀の含有率が31%以下では(a), 島領域はA₀リッチになっているが、33%以上では島領域はB₀リッチになっている。それで、これらの海島構造に対応するブレンド組成を、それぞれ、D', D領域と呼ぶことにする。たった1~2%の違いで、海と島の優勢組成は逆転する。この逆転のちょうど起こる臨界組成で海島構造が見られる(b)。このブレンド組成をC領域と呼ぶ。また、A₀組成が45~56%では、粒状構造が現れる。これをP領域と呼ぶ。

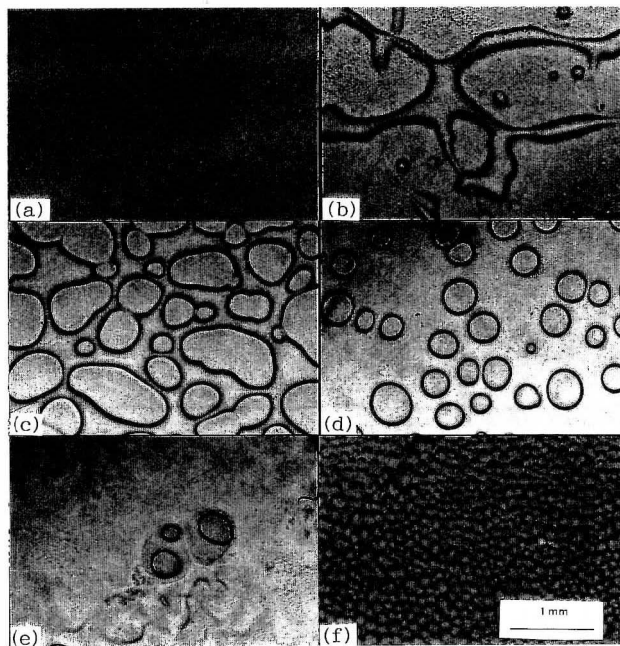


Fig. 1 Optical microscopic photographs of the blend films with the ratios of A₀/B₀ (wt/wt): (a) 31/69, (b) 32/68, (c) 33/67, (d) 38/62, (e) 41/59, and (f) 45/55.

A_0 の含有率を増加させても島サイズは大きくは変化せず、数が減るだけであった。ただ、 A_0 の含有率が45%以上になったとき、島構造は消えて、粒状構造のみが現れる。図(f)のようなサンプルを水に漬けても、重量減少は起きるが、粒状構造は残る。このP領域ではより微細な孔が形成される可能性があるため、ここを重点的に検討していく。

3.2. 膨潤挙動

Fig.2はいろいろな組成のDMSO/水混合溶媒に浸漬したときの A_0/B_0 (wt/wt)=40/60フィルムの膨潤曲線を示している。最大の特徴は、中間組成(DMSO/水(vol/vol)=40/60, 60/40)を除くと、膨潤のごく初期にやや鋭いピークを示すことである。このきわめて短時間の膨潤度の増加と減少は、フィルムの部分的脱離を意味している。実際にも平衡膨潤度に達したフィルムを再乾燥して光学顕微鏡で見ると、島部分のみが脱離しているのが確認できた。それで、上記の中間組成の溶媒では脱離は起きていないといえる。また、Fig.2の曲線fのように脱離後の膨潤度再上昇はDMSOリッチな溶媒(DMSO/水=80/20, 90/10)で顕著であるが、これは、 A_0 ニートフィルムに特有のCase II過程の膨潤である。従って、今回のブレンドでは残された海部分が A_0 リッチ相であることを意味している。なお、水リッチ溶媒(DMSO/水=0/100, 20/80)ではCase I (Fick型)過程であり、中間組成では、Case IとIIの中間の”異常拡散”過程と位置づけられている。

3.3. 水浸漬による重量損失

上述の通り、相分離構造を示すフィルムは水に浸漬すると、 B_0 リッチ相(3.2節の例では島を形成する相)が選択的に脱離することが明らかになった。それで、全てのブレンド組成域にわたって、この重量損失率(%)を測定した(Fig.3)。 A_0 のブレンド組成が31%以下のフィルム(D領域)では、海領域が B_0 リッチ相となっており、浸漬するとフィルムの形が失われてしまって測定が不可能であった。従って、Fig.3は A_0 が33%以上の領域(C, D, P領域)が表されている。Fig.3の曲線は相分離構造の変化を非常によく表している。つまり、D領域では A_0 含有率の増加と共に重量損失率の絶対値は直線的に減少し、DからP領域への変化と共に、急激に減少している。粒状構造が現れなくなるP領域の右末端ではほぼ損失率が0になっている。DからPにかけての飛びは島領域の消滅を意味している。D領域の直線関係は、 A_0 含有率と共に島の総数の減少を意味している。これは顕微鏡観察により確認できた。また、島のサイズはD領域ではブレンド組成に関係なくほぼ一定であった。

P領域では、島は全く観察されない。また、粒状構造は膨潤過程を経て重量損失を起こした後も、

顕微鏡で見られる構造には変化がない。つまり、粒状物は相分離構造の一方の相を表しているのではなく、光学顕微鏡レベルよりもっと小さなレベルの相分離構造が存在しているはずである。

3.4. 多孔性フィルムの可能性

D領域の島サイズは明らかに大きすぎて、物質分離を目的とした分離膜に使えない。同じ多孔性でも光学顕微鏡観察可能レベル以下の小さな構造を持つ、P領域が分離膜としての可能性を持っていると思われる。残念ながら、P領域はかなり狭い組成域であり、 A_0 の含有率が45~56%に対応している。孔の全体的も小さいと有効でないため、望ましい領域は45~50%のさらに狭い領域に限られるかもしれない。今後はここをさらに調べていくことにする。

謝辞：NMR測定を行っていただいた信州大学農学部、入江隼三教授に謝意を表します。

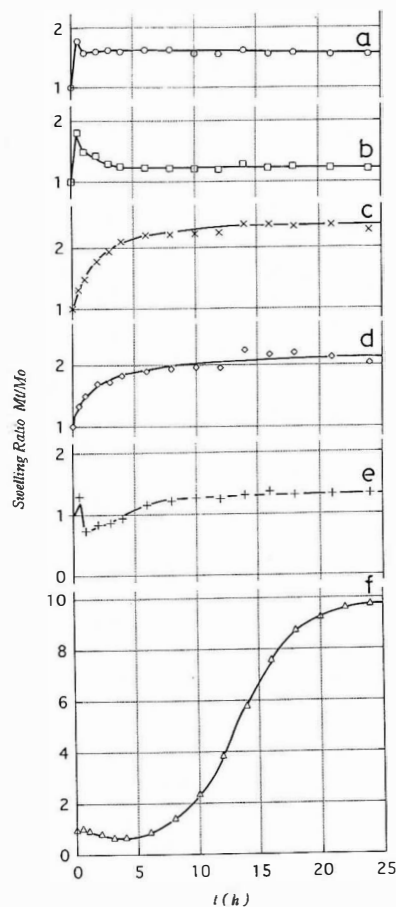


Fig. 2. Swelling ratio vs. time curves of the A_0/B_0 (wt/wt) =40/60 film in the DMSO/water (vol/vol) solvents of (a) 0/100, (b) 20/80, (c) 40/60, (d) 60/40, (e) 80/10, and (f) 90/10.

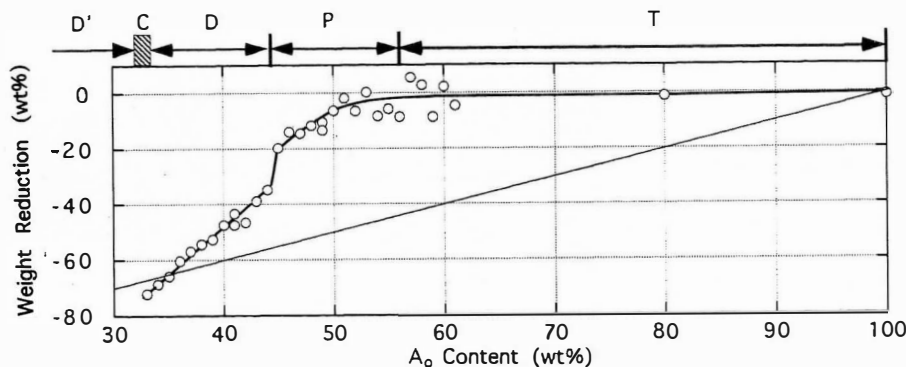


Fig. 3. Weight reduction % of the blend film through soaking in water for 24 h is shown as a function of blend composition (A_0 content). The straight line in the figure represents the weight reduction assumed that only the B_0 component could be completely removed through soaking.