

ポリヴィニールアルコールの耐水性 増加法に就て

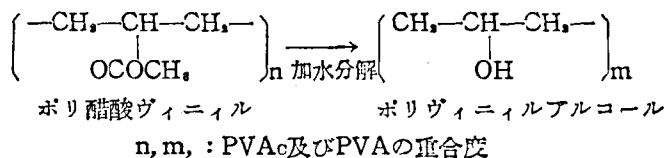
中津井英子

1. 緒 言

ポリヴィニールアルコール（以下P.V.A.と略す）は水に溶解する極く少数の合成樹脂の一種でヴィニール系樹脂に属し多くの特性を利用して広い応用面を持つている。我国では合成繊維“ヴィニロン”の原料としてよく知られている他シートフィルムとして耐油耐ガス性容器に用いたり或は製紙の光沢強度増加剤、各種接着剤、乳化剤等から医料品、化粧品及び食品加工剤にまで利用されている。多くの場合PVAが水溶性である事が使用上最も有利な点であるが、或る用途に於ては、例えば合成繊維とか包装用シートフィルム等では水溶液から作った製品は水に対して強い抵抗性を持つ事が望まれる。このために幾つかの耐水性を増加させる方法がある。これ等の方法について概略を述べ参考¹に供したい。

2. P.V.A.の製法と主要な性質

本論に入る前にP.V.A.の一般構造と必要な一、二の性質について記す。先ずP.V.A.はポリ醋酸ヴィニール(P.V.Ac.)を酸、或はアルカリの存在で加水分解（この場合一般に鹼化と称せられている）して得られるもので次に示す様な化学式^{2,3}を有する。



P. V. A. の性質を左右する根本的な要素は重合度と鹼化度であつて、P. V. Ac. のせん定、酸或はアルカリ量、反応条件等を適当に変える事によつて重合度と鹼化度と夫々異つた組合せの性質の變つた PVA を得る事が出来る。又同一重合度で鹼化度のみ異つたもの或はその逆のものも得られる。重合度は P. V. Ac. の重合度によつて殆んど定まる。鹼化度とは P. V. A. 中に残存する醋酸基の割合であつて 99% 以上鹼化されているものを“完全鹼化物”と称し、それ以下のものを“部分鹼化物”と呼んでいる。

P. V. A. の分子量は正確に決定する事は困難な問題で、一般には次式に示す様な PVA 水溶液の粘度と重合度の関係式から PVA の平均重合度を求めて使用上の規準としている。

即ち

$$[\eta] = 2.303 \times \log \eta_r / c, \quad \log \bar{p} = 1.613 \times \log \frac{[\eta] \times 10^4}{8.87} \quad 12$$

こゝに η_r = PVA 水溶液の相対粘度でオストワルド粘度計を用いて測定する。

$[\eta]$ = 極限粘度

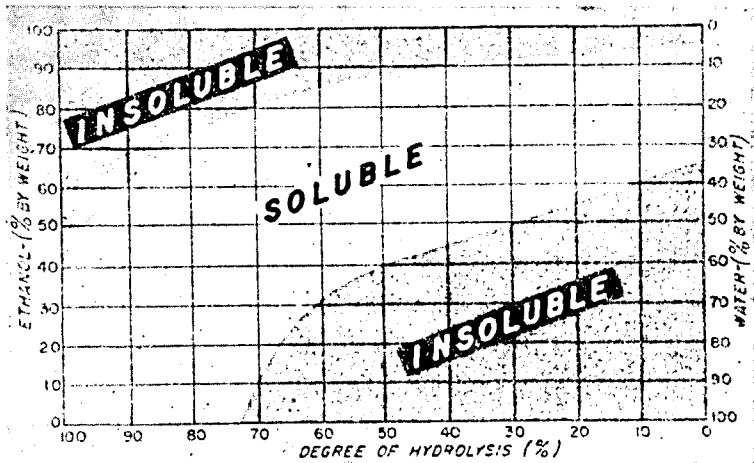
C = PVA 水溶液濃度 (1% 前後)

\bar{p} = 平均重合度

我国では P. V. A. は“ポパール”の呼び名で各種市販されており、外国では“E Ivanol” (Du Pont社. U. S. A.) “Solvar” (Canada) “Polyviol” (German) 等の各商品名で市販されている。重合度は大体 300~2500 位まで、鹼化度は 100~80% 位までのもので中に 50% 位の部分鹼化物も市販品で得られる。

次に本論に最も関係の深い性質は P. V. A. の溶解性である。P. V. A. は鹼化率の低いものを除いて白色ないし微黄色の粉末で水に対しては如何なる割合でも無制限に溶解するが、溶解条件は温度、鹼化度によつて異なる。即ち完全鹼化度は冷水には単に膨潤するのみで約 75°C に加熱すれば溶解する。86~93% 鹼化物は冷水にも溶け温水には一層早い。76~79% 鹼化物は冷水にのみ溶け、約 30°C まで加温すると沈澱を生じはじめる。これ以下の鹼化度のものは水のみで

は溶解せず水—アルコール混合液には溶解する。次に鹼化率と混合溶剤との溶解¹³関係を示す。



P. V. A. はグリセリン、グライコール類、アミン類及びアמיד類の少数の¹¹例外を除いては全く溶解せず、特に耐油耐ガソリン性にすぐれている。

3. 耐水性増加法

P. V. A. から作った製品や加工品の耐水性を増加する実際的な方法が幾つかあるが多くの場合フィルムや塗布物等は長時間水は浸したり温水に合つたりすると軟化したり膨潤したり或は強度を減少したりするので完全に耐水性を得る事はむづかしい。しかしながら次に述べる様な方法を使用目的に応じて単独或は併用する事によつて実用上差支えない程度に耐水度を上げる事が出来る。

P. V. A. 自体最も耐水度の高いものは完全鹼化物であるが場合によつては水—アルコール混合溶液にのみ溶ける50~47%鹼化物を使用する事がある。重合度の高いものは中程度や低いものより耐水性はすぐれている。

PVAの耐水増加処理方法としては

(1) 加熱処理

(2) アセタール化

(3) 水溶性フォルムアルデヒド誘導体の添加

(4) 金属塩類の添加

(5) 二塩基性有機酸の添加

(6) 耐水保護塗装の併用

等がある。

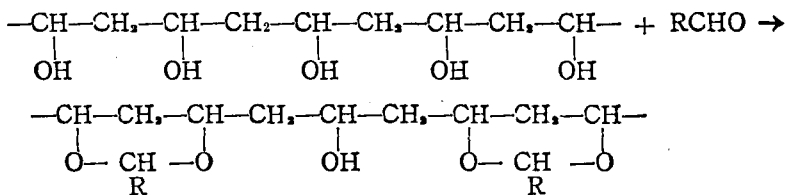
(1) 加熱処理

P.V.A. フィルムや繊維は約 100°C に短時間加熱するだけで相当に耐水性を増加する。加熱温度は 90°C から 200°C 前後まで種々利用され温度が高い程加熱時間は一般に短くなるわけであるが P.V.A. 自体約 200°C で軟化し 250°C ~ 340°C で熱分解を起す、更に 120°C でも長時間加熱すると変色して黄褐色になる。熱処理は温度、方法等多くの組合せが製品に応じてとられるが二、三の例をあげると、160~200°C (水分微量含有) で乾熱処理数¹⁵10分、含水15~20%で¹⁶90°C 1時間処理、或は0.005"~0.020" 厚さのフィルムで120~150°C、20~40分処理等がある。何れの場合にもPVAの含水量が処理効果に大きな影響を及ぼす。加熱は熱風乾燥の場合が多く、フィルムの場合等では塩化アンモン10%位加えるか或は欝酸でpHを4~5に落すと効果が増大する、更に金属板上で乾燥したものはガラス板上で行つたものより僅かに効果が大きい。処理品中に可塑剤が混入されている時は、その量が少い時は殆んど影響しないが或る程度以上多くなると熱処理効果は減少する。PVAが熱処理によつて耐水性を増すのはPVA中の分子が結晶配列をとるために疎水性になる結果と考えられている。

(2) アセタール化

PVAの不溶性化として合成繊維等で専ら用いられているのはアセタール化法である。

P.V.A. は欝酸の存在でアルデハイド類の作用を受けて容易にアセタールを作る、即ち次式に示す様な反応を行うわけである。



この様にして PVA がポリヴィニルアセタールとなり疎水性をもつ様になるが、このアセタール化反応は高分子化学的にも興味ある問題で、この場合 2 個の OH 基が対になつて反応し、PVA の構造上からアセタール結合の間に挟まれた OH は反応しないと考えられこの結果から理論的に求められるアセタール化の最高限度は 86.47%¹⁷であり実験値も之と極めて一致している¹⁸。

通常使用されるアセタールとしてはホルムアルデハイド、アセトアルデハイド及びブチルアルデハイド等であるがベンゾアルデハイド¹⁹、0—クロルベンゾアルデハイド¹⁸及びバルミチンアルデハイド²⁰或はアミノアルデハイドエチルアセタール²¹等によるアセタール化の研究もある。ホルムアルデハイドによる P.V.A. のホルマール化は合成繊維ヴィニロンの製造に有効に利用されている。この場合は反応を繊維状を保ちながら行うのが主眼点であり、ホルマール化浴には芒硝、その他の塩類を加えて、繊維の溶解する事を防ぐ。ホルマール化浴の一例は次の如くである。反応温度 60~80°C, 時間 30~90 分。

H₂SO₄ 20.6%, Na₂SO₄ 25.3%, ホルマリソ (38%) 9.5%, H₂O 44.6%, この際加えられた芒硝は繊維を不溶性に保つのみでなく反応を促進する助触媒的な効果もある。予め熱処理を加えられている PVA 繊維をこの様にしてホルマール化する場合、ホルマール化度は 40% 附近である。この X 線図は PVA そのまゝである、したがつてホルマール化は繊維の非結晶領域に於てのみ起つたものと考えられている²²。P.V.A. のアセタール化中ブチラール化は工業上最も興味があり学術的報告も多いが、これに関しては守本氏の紹介がある故にこゝでは省略する。²³

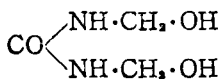
一般にアセタール類はアセタール団の他に醋酸基、水酸基を有し、それらの

割合により広範囲に性質の異つたものが出る。

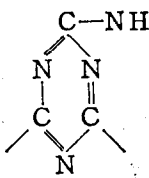
(3) 水溶性ホルムアルデヒド誘導体の添加。

この方法はアセタール化より簡単で実務的な方法で PVA フィルムとか PVA 塗装物の耐水強度を増加するのに使用して便利である。

添加剤としてはジメチロール尿素 (I) 及びトリメチロールメラミン (II) が専ら用いられている。



(I)



(II)

これ等の添加剤は PVA 水溶液中に混入して用い不溶性は加熱処理或は経時効果によつて完成される、この際の触媒としては一般に NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 及び NH_4NO_3 が用いられるが、pH 4~5 位に HCl , H_2SO_4 を加えても十分に触媒反応を進行させ得る。作用は (I) より (II) の方が強く、併用する熱処理温度も前者が 90°C 位で不溶化が完成するに対して (II) は約 60°C でよい。(I) 或は (II) と触媒との添加量は必要なる溶化の度合と操作条件によつて夫々異つて来る。例えば (I) を用いる時は、PVA 塗装の場合は添加剤と触媒とを PVA の乾燥重量に対して夫々 10~30% 加えるが透明フィルムの場合には添加剤は 5~10% でよく又塩類の結晶析出を防ぐために触媒 NH_4Cl は 1% 位にする必要がある。添加剤及び触媒は予め別々に室温程度の水に溶解しておいて P. V. A. 水溶液中に攪拌しつゝ混合する。最も短時間で最高の不溶化作用を得るには $100\sim 110^\circ\text{C}$ で乾燥するとよい。与えられた組成で不溶化反応を完全に行わせるに要する時間は、温度と加熱方法によつて変つて来る。例えば紙に塗装する場合には 1~10 ポンドの蒸気で加熱した乾燥シリンダーに 30~90 秒かければよいが、熱風乾燥の場合は $100\sim 110^\circ\text{C}$ で 5~10 分が普通必要である。温度を上げ、加熱及び経時時間を長くし、添加剤、触媒の割合を多くする事は勿論限

度はあるが何れも処理効果は増大する。したがつてこれらの要素の中或るものを制限しなくてはならない場合には他の要素を増加する事によつて補うことが出来る。又一方不溶化反応は室温でもゆつくり進行するので約2週間経つたものは加熱しなくても相当は高い耐水性を示すに至る。

添加剤は (I), (II) の他にフェノールホルムアルデハイド及びメラミンホルムアルデハイド樹脂も不溶化剤として効果がある。

(4) 金属塩類の添加

数種の金属塩が PVA の耐水性を相当に上昇させる効果があるが、何れも PVA 製品に甚だしい着色を及ぼすので不利な場合が多い。最も着色度の少いのは硝酸クロム $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ で耐水性を与えるためには PVA の乾燥重量に対して 1~10% 用いる。耐水効果を最上にするにはやはり熱処理を併用する必要がある。処理フィルムは薄い青緑色を呈し硬くもろくなる傾向がある。フィルム中に可塑剤が混入されている時は軟化する。

次に屢々用いられるものに重クロム酸塩類がある。これらは極端に不溶化された表面を形成する PVA フィルム或は塗装物を得る事が出来る。重クロム酸塩類としては、アンモニヤ、ソーダー、カリ、及び銅等の重クロム酸塩が用いられる。使用量は条件に応じて PVA の乾燥重量に対して 2~30% の範囲で適当に調製される。この場合不溶化反応を起すためには強い紫外線で照射するか或は長時間放置する必要がある。しかし単に加熱乾燥したものでも或程度の耐水性は得られる。処理された PVA 被膜は硬く、もろく、暗色を呈し金属面によく接着する。耐水性は極めて良好であるが、強度、粘り強さ、弾性は少くなる。この重クロム酸塩と紫外線照射とを組合せて PVA 皮膜を不溶化する方法は既に Houhink によつてオフセット印刷に利用出来る事が述べられているが、最近製版用クロム酸感光液の製造及び捺染用スクリーンの製作に利用する研究が広く行われ実用化されつゝある。前者は従来²⁶の卵白或はグリユーの代りに使用するもので約十年位前から研究されており、PVA を使用すると耐刷力、堅牢さに於てすぐれたものが出来るが着肉性に欠けた所はある。しかし現在では

相当に改良され我国に於ても平版のみでなく網目銅板にも使用する研究が行われており更に亜鉛凸版への応用上の困難も克服せんと努力している。²⁷ 后者は衣、紙或は陶器面等に各種の意匠や模様をつけるのに用いるもので、感光性塗布剤としての均一性、安定性、保存性及び手軽に出来る点で優れており更に染料を使用して色のコントラストをつける事も出来る。米国に於て実用され興味ある用途を見出しているが、我国でも田中氏等によつて研究され²⁸実用化されつゝある。何れの場合も使用重クロム酸塩は重クロム酸アンモンである。更にこの様な目的の場合には重クロム酸アンモンの量は制限される、何故ならば紫外線照射をうけた部分のみ不溶化せしめて他の部分は温湯で洗い流す故に、量が多いと全部不溶化されるためである。

(5) 二塩基性有機酸の添加

この方法は二塩基性有機酸を PVA の乾燥重量 100 部に対して 10~20 部加え、これを無機酸の触媒の存在の下で長時間煮沸した後、フィルムに形成し、更に 100°C 以上で加熱処理して効果的な不溶化を得んとするものであるが、単に PVA に加熱処理のみを施したものとそんなに変化はない故に前記の方法ほど効果的なものではない。この目的のために用いる二塩基性有機酸中で最も有効なものは、林檎酸 [HOO-CCH₂(OH)COOH] 及び 蔞酸 [HOOC-COOH] である。

(6) 耐水保護塗装

この方法は PVA 皮膜又は塗装物に例えばワックス、アスファルト或は耐水ラッカー等を表面塗布して耐水耐湿性を持たせる様にしたものである。或る種の紙へは片面に PVA を塗布し、他面にワックス、アスファルト或は耐水ラッカーを塗布して耐油性と耐水性の両目的に使用出来る様にすることも出来る。この方法での最大の欠点は P. V. A. 皮膜が上述の塗布剤となじまず接着性が悪い事である。更に桐油、亜麻仁油、又は荏油等の乾性油のベンゼン溶液を塗布し室温、或はより効果的にするために 100~110°C で乾燥する方法もある。乾燥時間は使用する油、温度によつて変つて来る。

4. 結 び

以上極く概略的に P. V. A. 皮膜, 製品或は PVA を応用した製品の耐水度を増加させる方法について述べたのであるが, この他にも PVA と他の樹脂との共重合による方法等もあり, 必要に応じて専門書或は報文を参照される事を望むものである。尙本文は学生に対する講義の一部と研究実験の必要上 PVA に関して調査した中から一項目をえらんでその大要を紹介したものである。

1. 一般的に参考としたもの

C. E. H. Bawn	The Chemistry of high polymers	1948
Ellis	The Chemistry of synthetic resins	1935
水谷久一	合成繊維, 合成樹脂 下巻	1949
櫻田一郎他	ビニール系合成樹脂 統編	1949
川上 博	ポリビニールアルコール系合成繊維	1948
櫻田一郎	高分子化学概論	1948
池真 満	合成樹脂の研究資料	1943
安福秀一	樹脂加工 <u>1</u> No. 4. 16~ No. 5. 22~	1952
杉本俊三	合成樹脂と可塑性	
藤井俊男	化学工業資料 <u>18</u> No. 3	1950
H. Mark, K. H. Meyer	Hochpolymer Chemie	1940
R. Honwink	Chemie und Technologie der Kunststoffe	1939
Du Pont 社	"Elvanol"	1947
Modern Plastic 社	Modern Plastic Encyclopedia	1951
2. H. Staudinger	Ber. <u>60</u> 1782	1927
3. W. O. Hermann, W. Hachnel	Ber. <u>60</u> 1658	1927
4. H. Staudinger	Ann. <u>488</u> . 8	1931
5. W. H. Mc Bowell, W. O. Kenyon	J. Am. Chem. Soc. <u>62</u> 415	1940
6. 櫻田, 大杉, 森川	工化 <u>45</u> 1287	1942
7. 櫻田, 大杉	合繊研 <u>2</u> 162	1943
8. 櫻田, 木下	合繊研 <u>1</u> 219	1942
9. Skirrow, G. O. Morrison	A. P. 1, 971, 951	1934

10. 櫻田, 細野	高化 <u>2</u> 9	1945
11. 櫻田, 千葉	工化 <u>47</u> 138	1944
12. 櫻田	工化 <u>47</u> 133	1944
13. Du Pont 社発行	“Elvanol” より引用	
14. 矢沢, 矢島, 尾沢	工業化学会, 関西支部講演	
15. “ ” “ ”	“ポリヴィニールアルコールの性質と用途”より	
16. 陶山, 上月	合繊研 <u>2</u> 197	1943
17. P. J. Flory	J. Am. Chem. Soc. <u>61</u> 1518	1939
18. 野間, 黄, 常田	高化 <u>6</u> 439	1947
19. 陶山, 上月	化繊講演集 <u>6</u> 245	1951
20. 野間, 曾根	高化 <u>6</u> 50	1947
21. 山本	日化年会関西西部会講演	1948
22. 櫻田, 李, 川上	Z. Physik. Chemie. A., <u>184</u> 268	1939
23. 守本	ヴィニール樹脂 前編 89頁~	
24. 藤井	日化第4年会講演(759)	1951
25. Houwink,	Chemie und Technologie der Kunststoffe, S. 348.	
26. 宮氣, 板倉	日本印刷学会講演会	1950
27. 宮氣 他	印刷 <u>31</u> [5] 18	1948
28. 田中, 赤松	纖維学会誌	