

修士論文

ポリビニルアルコールあるいはポリ(2-ヒドロキシエチル  
メタクリレート) からなるハイドロゲル フィルム

Hydro-gel Films Composed of Poly(vinyl alcohol)  
or Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)

高知工科大学 大学院 工学研究科  
基盤工学専攻 博士課程前期(修士)材料開発コース

片岡 繁夫

2002年3月

# 目次

## 1章 緒言

## 2章 目的

## 3章 実験

### 3 - 1 フィルム調製

#### 3 - 1 - 1 プロセス 1

グルタルアルデヒドによるポリビニルアルコールの架橋

#### 3 - 1 - 2 プロセス 2

メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルとジビニルベンゼンとの共重合

#### 3 - 1 - 3 プロセス 3

ヘキサメチレンテトラミンによるポリビニルアルコールの架橋

#### 3 - 1 - 4 プロセス 4

ポリビニルアルコールとメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルの反応

### 3 - 2 物性測定

#### 3 - 2 - 1 強度

#### 3 - 2 - 2 含水率

#### 3 - 2 - 3 架橋点間分子量

## 4章 結果及び考察

## 5章 結論

## 参考文献

## 一章 緒言

歯科医療の補綴材料として高分子物質が多く使われている。ポリメチルメタクリレート (PMMA) およびその誘導体が最も代表的なものである。

歯科補綴材料は常に進化しており、PMMA パールのフィラーを MMA モノマーで架橋した物から始まり、PMMA パールを多官能性メタクリレートで架橋したものに、さらに多官能性モノマーに、微細の無機フィラー (石英, セラミック) と有機複合フィラーを混入したものへとかわり、重合法も、熱重合から光重合へと変化している。これらの移り変わりは耐磨耗性、耐吸水性、力学的な強度の改善および操作性の改善を目的として行われているものである。

本研究は、これらとは全く異なった組成の歯科補綴に適応するポリマーシートを作成を意図したものである。

Fig.1 は孟宗竹の断面写真である。あきらかに上面は組織が密で、下面は疎であり構造の傾斜が見られる。橋かけの度合いによって密度を調整するのみならず、親水性と、疎水性の異なる性質を傾斜させた構造をもつ高分子シートを作ることができれば歯科材料として広範は用途が期待できる。

上面は親水性でやや軟らかく、裏面は疎水性で硬い傾斜構造の高分子シートが得られれば、歯科補綴における Full Dentures (総義歯) に用いることができる。粘膜面側は軟らかく吸着性があり、外側は硬く強度があり、吸水性が少なく衛生的で口腔内の環境に適応した材料として利用できる。



Fig.1 孟宗竹の断面写真

最終的な目的は、上に述べた傾斜材料を調製するプロセスの開発であるが、本研究では、この材料の重要な要素であるハイドロゲルフィルムの作成法を吟味した。

## 二章 目的

本章研究の目的は、緒言で述べた傾斜材料の調製プロセスを開発するに先立ち、保水性のポリマーシートを作成するプロセスと、保水の度合いを調整する方法を確立することである。

最終的な目的を達成するための前段階の研究ではあるが、保水性ポリマーシートを、歯科補綴領域で使用されるセラミック (Porcelain Fuse To Metal) 正長石  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  を主成分とし、約 1500 °C にて焼成後、急冷粉碎してリユースサイト結晶を析出させ、粒度調整を行い着色剤等を配合して作製されたセラミック微粉末) の練和用シートとして用いると、練和されたセラミックの乾燥を遅延させることが期待できる。

練和後一度乾燥し、また練り直して焼成したセラミックと、含水な状態が保たれた状態から焼成した場合の色調変化及び反射率の違いをそれぞれ Fig.2、Fig.3 に示す。後者の焼成物の方が明らかに均一な組織をもっており、保水性練和用ポリマーシートは、セラミック焼成体の品質に好影響を与えられらる。

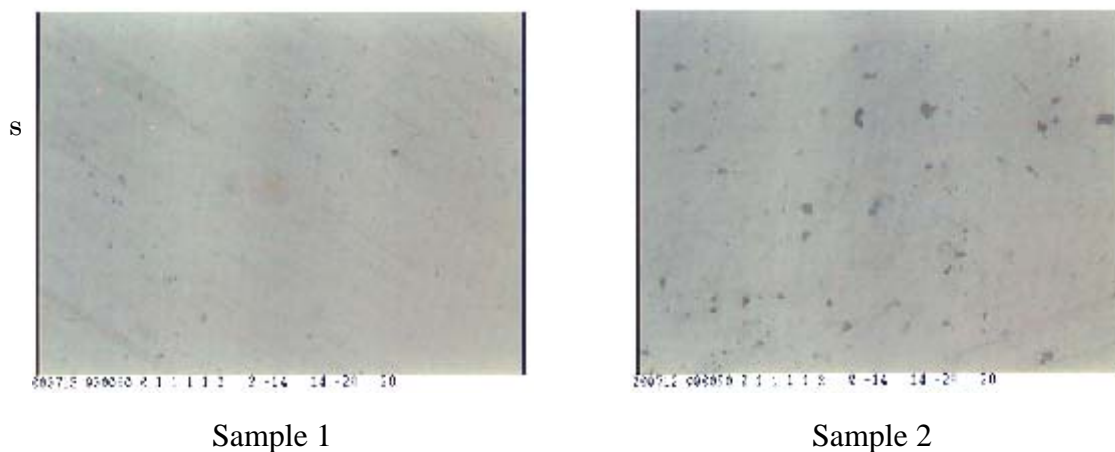


Fig.2 一回練和セラミック(Sample 1)と、繰り返し練和セラミック(Sample 2)焼成後の SEM 写真

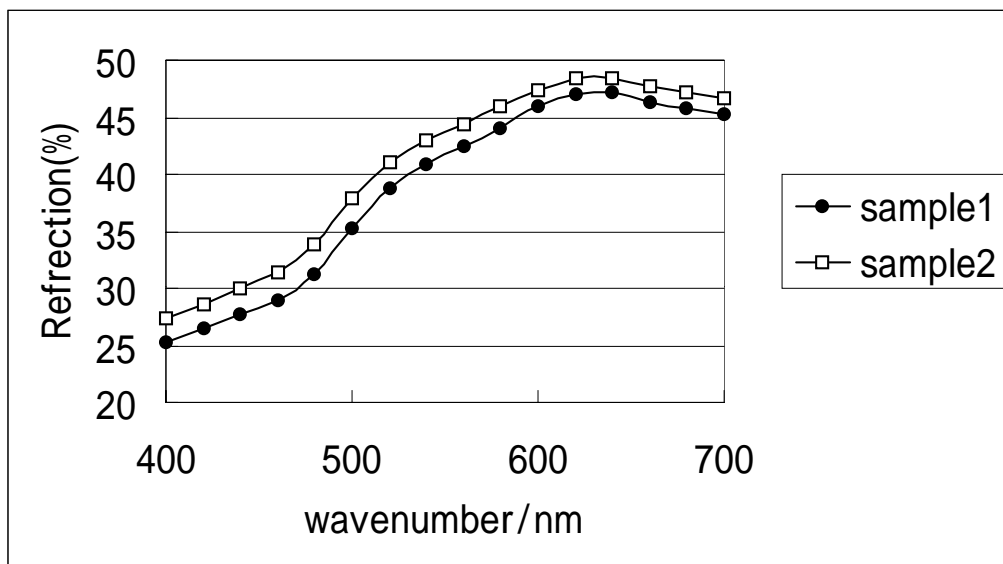


Fig.3 一回錬和セラミック(Sample 1)と繰り返し錬和セラミック(Sample 2)焼成後の反射率

sample	L* (明度)	C* (彩度)	L*/C*
1	70.12	16.35	4.29
2	71.51	15.27	4.68

反射率が高い；白い  
 L\*；白色度  
 (L\*値が高いほうが白い)

$L^*/C^*$  = 彩度 1 に対する白色度合い

### 3 - 1 フィルム調製

はじめに

フィルムの構成要素として、ポリビニルアルコールとヒドロキシエチルメタクリレートを選んだ。前者はグリシジルメタクリレートの付加縮合によって、後者はジビニル体との共重合によってハイドロゲルを生成する。後者のハイドロゲルは、ソフトコンタクトレンズに実際に利用されているが、この研究のような目的に利用するためには、あまり複雑な組成とプロセスではなく、単純なプロセスで長尺のフィルムを調製する必要がある。相反する特性、フィルムの強度と含水率を調整する必要から、ゲル化過程でポリビニルアルコールの結晶化を利用するプロセス、乾燥と橋かけ反応の速度を個別に変え得るように、橋かけ剤の種類を代えるなどの工夫を行った。また、特別な重合系を考えて、有効な橋かけを行わせることを考えた。

#### 3 - 1 - 1 プロセス 1

##### グルタルアルデヒドによるポリビニルアルコールの架橋

はじめに： 溶解性の良い部分ケン化ポリビニルアルコール (ps-PVA) を、十分な分子長をもつグルタルアルデヒドで橋かけした。

試薬： ポリビニルアルコール (PVA、重合度 2000、ケン化度 72-82%)、グルタルアルデヒド (GA、25wt.%溶液)、酢酸 (ACA、特級) は、和光純薬から購入したものをそのまま用いた。

##### 親水性シートの調製

PVA の GA による架橋反応を、酢酸を触媒として行った。

酸性溶液中で、GA 1 分子に対し PVA の OH 基 4 個が反応するアセタール化によって橋かけされる。この反応と生成物を Fig.4 に示す。

予備実験によって、仕込み比 PVA/GA (溶液) = 1 / 0.117(g/g) で最高の強度が得られことがわかっているため、PVA 量を 8 g に固定し、GA の量を変化幅 0.01 g で、0.9 g から 0.99 g まで変えて、仕込みを行った。

PVA80 g にアセトン 50cc を含浸させ、これに水 750cc を加えて水溶液を作

成する。この中から 80cc ( PVA 量 8g ) を新たなビーカーに取り出し GA 溶液の添加量を 0.9 グラムから 0.01 グラムの間で変化させ、PVA 内に仕込み、30 分間攪拌後 ACA を 0.1 g 添加し、さらに 2、3 分の攪拌後、150mm のフラットシャーレに流し込む。その後、室温で 2 4 時間反応させた。

### 3 - 1 - 2 プロセス 2

#### メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルとジビニルベンゼンとの共重合

はじめに； 親水性のモノマ - であるヒドロキシエチルメタクリレ - トと、共重合性の良いジビニルベンゼンとの共重合によるヒドロゲルの調製を試みた。

試薬：メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル(HEMA、特級)、ジビニルベンゼン ( DVB、純度 50%、p-体,o-体混合物 )、ジアンモニウムセラムナイトレート (  $Ce^{+4}$ 、特級 ) は、和光純薬から購入したものをそのまま使用した。

反応：ジビニルベンゼン ( DVB ) を架橋剤として、親水性のメタクリル酸 2 ヒドロキシエチル ( HEMA ) を、ジアンモニウムセラムナイトレート (  $Ce^{+4}$  ) を開始剤として重合させた。

$Ce^{+4}$  によって HEMA の 位炭素にラジカルが生成し、HEMA および DVB の重合が始まり同時に架橋される。反応を Fig. 5 に示す。

調製：橋かけによる強度の変化を調べるために、HEMA を 4.0g と一定量とし、DVB 添加量を 0.10 g (2.5wt.%)、0.14 g (3.5wt.%)、0.20 g (5wt.%)、0.50 g (12.5wt.%) と変えた。この混合液と、 $Ce^{+4}$ 100mg を溶解させた 5 g の水とを混合した。この反応溶液を攪拌し、フラットシャーレに移して重合を開始させた。

常温で 3 時間放置後、75 の乾燥機で 3 時間重合を行った。

### 3 - 1 - 3 プロセス 3

#### ヘキサメチレンテトラミンによるポリビニルアルコールの架橋

はじめに： 後に述べるように、プロセス 1 で得られたフィルムは膨潤時の強度が極めて低い。この原因として、分子内架橋が多く起こっている可能性がある（ps-PVA の濃度が低いため）。そこで PVA を完全にケン化すれば、室温、溶液中で部分的に結晶化して物理的な橋かけ体になることを利用した。物理的な架橋ができた状態で化学的な橋かけを長鎖の、反応が緩慢な架橋剤で行えば、有効な架橋が行えると考えた。

具体的には PVA 水溶液に塩酸を添加し加熱して、完全にケン化し、この溶液にヘキサメチレンテトラミンを添加して橋かけ反応を行った。

試薬：ポリビニルアルコール（PVA）は前節と同じものを用いた。ヘキサメチレンテトラミン（HMT）は、和光純薬製（特級）をそのまま用いた。

反応：反応は、HMT の開環とアンモニアの脱離を伴って、エーテル結合によって橋かけが生成するものである。完全にフォルマ - ル結合にまで進行しなければ、PVA の分子間結合が生成すると考えられる。

フィルムの調製： PVA 500 グラムを水 4000 c c に溶解させ、塩酸（35%）10 c c を加え、80 で 24 時間加熱し、PVA を完全にケン化する。

3 条件の温度変化の調製を行った。

PVA 溶液 60 c c（PVA6.7g）に HMT をそれぞれ 0.01g、0.03g、0.05 g、0.07 g、0.09 g、0.1g 0.2g、0.3g の仕込みを行った溶液を調製し、30 分間攪拌混合した後、150mm のフラットシャーレに流し、90 の乾燥機中で 4 8 時間加熱、調製を行った。

と同じ仕込み条件で、乾燥温度 75 で 4 8 時間加熱、調製を行った。

仕込み条件を に加え 0.4 g、0.6 g、0.8 g とした。5 0 で乾燥 48 時間加熱し調製を行った。



### 3 - 1 - 4 プロセス 4

#### ポリビニルアルコールとメタクリル酸 2 - ヒドロキシエチルの反応

はじめに： プロセス 2 で得られたフィルムは、結果の項で述べるように、膨潤率が非常に高く、膨潤時に極めてもろい。この主な原因は、ジビニルベンゼンの溶解性に問題があると考えられる。部分的に高密度の架橋が起きているものと推定される。そこでヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) それ自体を架橋剤に用いることを考えた。具体的には  $Ce^{4+}$  によって PVA にラジカルを発生させて HEMA を重合し、この生長末端ラジカルのカップリングによって架橋を行わせるものである。架橋密度はラジカル発生量に比例すると考えられる。

試薬： 開始剤 ジアンモニウムセラムナイトレート ( $Ce^{+4}$ 、特級)、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) は和光純薬製 (特級) のものをそのまま使用した。その他の試薬は前節のものと同じである。

反応： 橋かけ反応は、PVA 側鎖に生成したラジカル同士、あるいは成長末端 HEMA のカップリング反応、または一級水酸基と PVA の二級水酸基の、酸触媒存在下におけるエ - テル結合生成と、その結果としての橋かけ生成であると考えられる。

#### フィルム調製

プロセス 3 と同じ塩酸含有の PVA 水溶液 40 CC (PVA 4.5g) に、HEMA を 0.2 g、0.4g、0.6g、1.0 g、2.0 g、3.0 g、4.0 g と変え添加した。PVA 水溶液と、HEMA を 30 分間攪拌混合した後、これにさらにセリウム塩 150mg を加え攪拌、混合した。混合溶液を 150mm フラットシャーレに移し、室温で 5 時間反応させた後、50 乾燥器中で 48 時間加熱、調製を行った。

## 反応スキーム

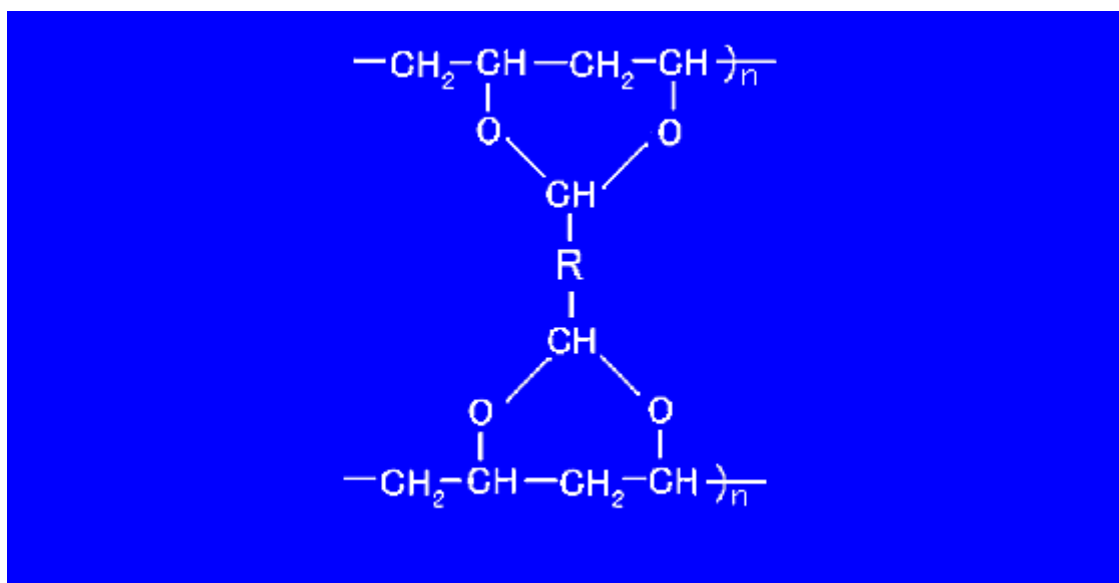
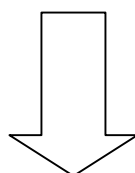
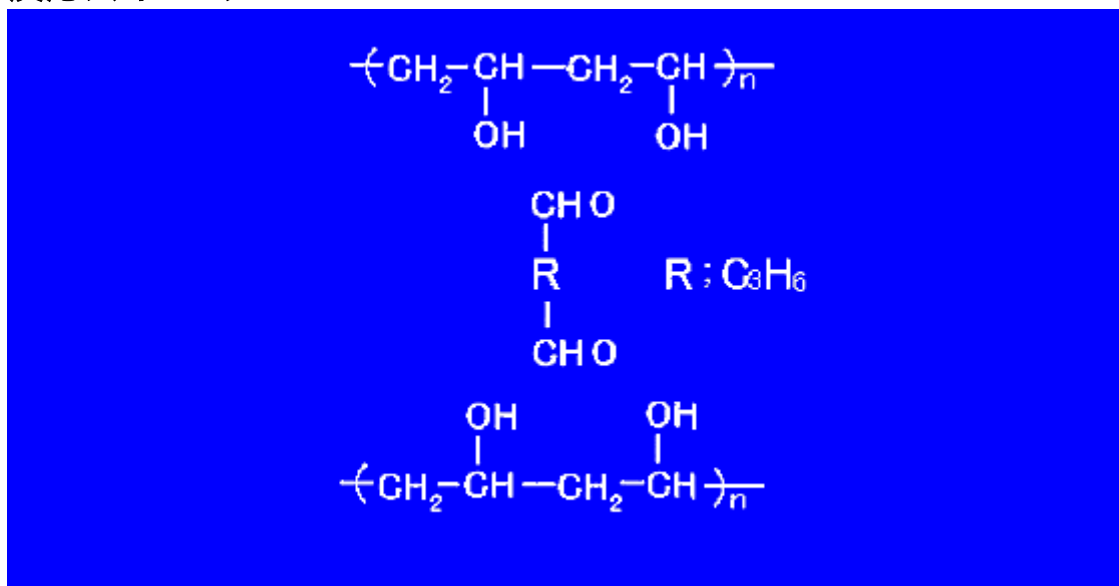


Fig.4 グルタルアルデヒドによるポリビニルアルコールの架橋

反応スキーム

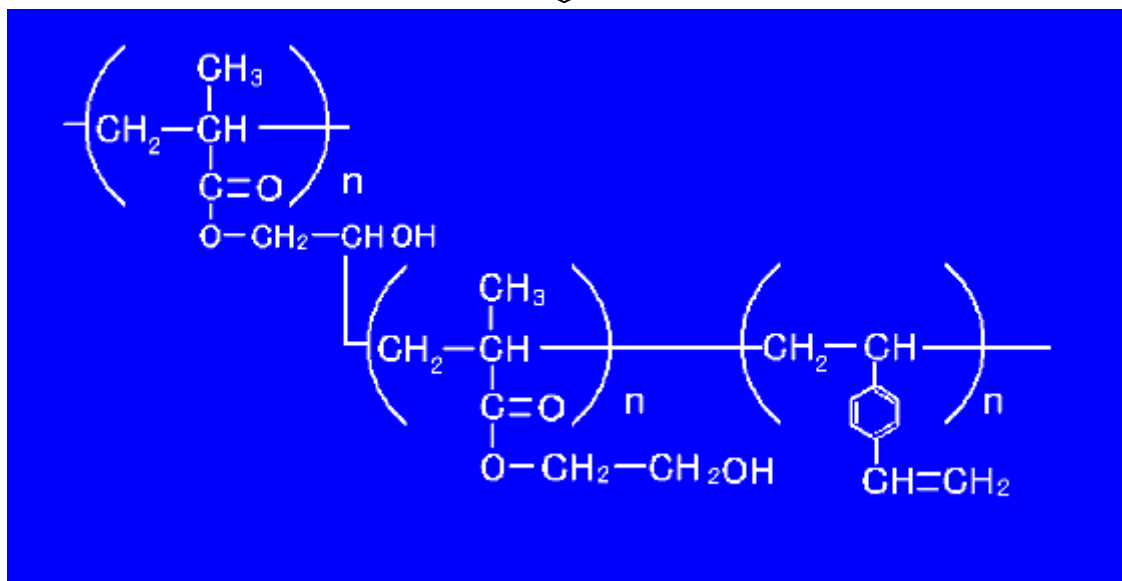
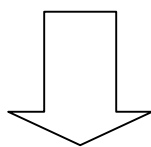
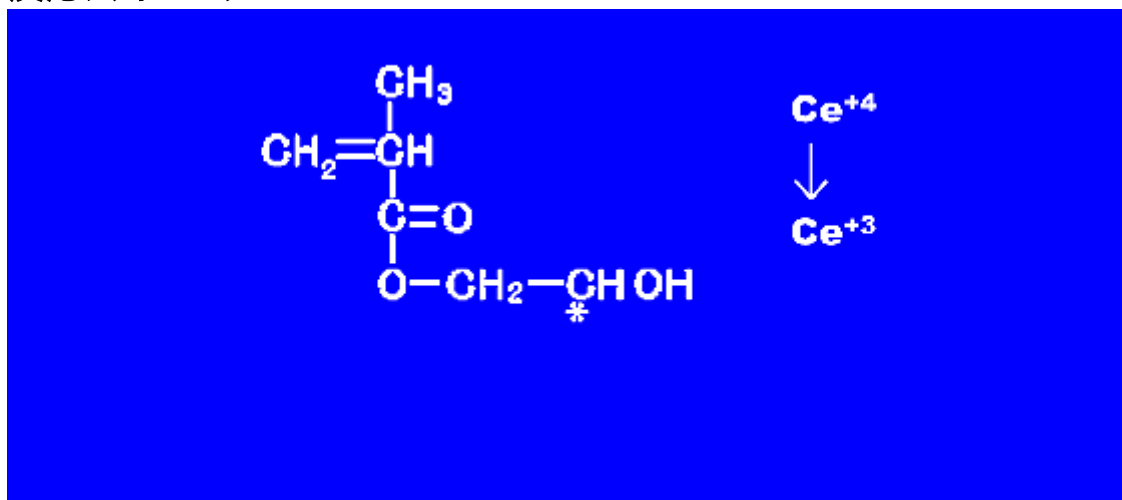


Fig.5  $\text{Ce}^{+4}$ を開始剤とした HEMA と DVB の共重合反応

### 3 - 2 物性測定

前述したプロセスの項で調整した各親水性フィルムの物性として、膨潤時の強度、含水率を測定した。これらの物性は、フィルムを実際に使用する際に重要である。またフィルム調製を行うに際して、調製条件とゲルの内部構造がどのような関係になっているか知るために、架橋点間分子量（重合度）を算出した。

#### 3 - 2 - 1 膨潤時の強度の測定

各親水性フィルムの強度を測定した。測定手順は以下のとおりである。

まず、調製した高分子フィルムを水中に約 3 時間浸漬させた。その後フィルムを取り出し、100 × 10(mm)の大きさに切断してそれを試験片とした。最後にオートグラフ(SHIMADZU)を用いて、100 (mm/min) の速度で引張強度を測定した。

#### 3 - 2 - 2 膨潤時の含水率の測定

各親水性フィルムの膨潤時における含水率を測定した。測定手順は以下のとおりである。

まず、調製した高分子フィルムを水中に約 24 時間浸漬させた。その後フィルムを取り出し、表面に付着した水分を布でふき取った後の重量を測定した。次に含水したフィルムを 75 の乾燥機中で乾燥させ、恒量となったときの重量を求めた。含水率は以下の式から算出した。

$$\text{含水率} = (W - W_0) / W$$

W : 含水時の重量(g)

W<sub>0</sub> : 乾燥時の重量(g)

#### 3 - 2 - 3 架橋点間分子量の算出

各親水性フィルムの架橋点間分子量を算出した。算出は、含水率を求める過程で測定した含水時の重量・乾燥時の重量をもとに、1 式にて架橋点間分子量を求めた。

$$M_c = \frac{(W/W_0)^{\frac{5}{3}} \times \rho v_1}{(\rho_s/\rho)^{\frac{5}{3}} \times (0.5 - X_1)} \quad \text{————— 1式}$$

W : 含水後の重量 W<sub>0</sub> : 含水前の重量 ρ : 高分子の密度 ρ<sub>s</sub> : 溶媒の密度  
V<sub>1</sub> : 溶媒のモル体積 X<sub>1</sub> : 溶媒と高分子相互作用パラメーター

## 第4章 結果

### 4-1 膨潤時の強度

#### ポリビニルアルコールとグルタルアルデヒド

測定結果を Fig.6 に示した。ただし、本実験が目的とする含水フィルムの強度は可溶かあるいは脆弱で測定不能であったため、ここでは膨潤時の強度ではなく、乾燥時の強度とした。GA 添加量 0.95 g をピークに、多少のばらつきはあるものの、この値を境にして GA 量が多くても少なくても、強度が低下する傾向が見られた。したがって、GA1 分子に対して PVA の -OH 基官能基（水酸基）4 個が反応して架橋することを考慮し、GA の濃度を変化させ仕込みを行ったが、その結果、PVA 量に対し GA 量が約 12 パーセントより多くても、少なくても、強度が低下する傾向にあることが判明した。

再度 PVA 濃度を上げ、PVA80 g に対し水 500cc とし、PVA/GA 比率を同一の条件にて仕込み実験を行った。その結果全ての条件で架橋され、含水したフィルムは作成されたが、含水時の強度が、測定に値する状態ではなかった。さらに GA 濃度を高く 1 g、1.5 g、2 g にて仕込みを行ったが、GA 濃度が上がるにつれて含水率は上がるものの強度が低下する結果が得られた。

#### メタクリル酸 2 ヒドロキシエチルとジビニルベンゼン

膨潤時の強度の測定結果を Fig.7 に示した。含水時の強度は HEMA 量 4.0 g に DVB 量が 0.10 g から 0.20 g の間で 2.5% 増し、強度が 0.01N、DVB 量 0.20 g から 0.50 g の間で 10% 増し、強度が 0.63N だけ増加した。結果として HEMA に対して DVB の増量にともない強度が増した。さらに、HEMA4.0 g に対し DVB 量 1.0 g を超えると伸びが皆無でシャーレからの剥ぎ取りが不可能であった。

以上の結果から、本仕込み材料である、架橋体メタクリル酸 2 ヒドロキシエチルとジビニルベンゼン、触媒セリウム系の系では、強度を上げる事は出来るが、伸びがなくなり、利用する際の特性に限界がある。

#### ポリビニルアルコールとヘキサメチレンテトラミン

予備実験として、PVA 溶液 60cc に HMT をそれぞれ 0.01g、0.03g、0.05 g、0.07 g、0.09 g、0.1g、0.2g、0.3g の仕込みを行った溶液を調製し、30 分間攪拌混合した後、150mm のフラットシャーレに流し、90 の乾燥機中で二日間加熱した。全ての試料で、Fig.8 に示すように、黒く

変色し、シャーレより、取り剥がし不可能であった。

再度仕込み条件を同じく、乾燥温度を、75 に下げ二日間の加熱を行ったところ、Fig.9 に示すように、やや透明感が出たものの変色し、シャーレより取り剥がし不可能であった。

仕込み条件を 0.4 g、0.6 g、0.8 g 加え、乾燥温度を、50 で 48 時間加熱し再々度調製を行った。その結果、Fig.10 に示すように、全ての試料でシャーレより取り出し可能な、伸びと強度のある透明なフィルムが得られた。

ここでは親水性フィルムとしての可能性がある Fig.10 に示したフィルムの強度を測定した。その結果を Fig.11 に示した。HMT の添加量が 0.01g から 0.1g まではほぼ横ばい状態であったが、0.2g 以降は強度の上昇が見られた。全体的に見ると、HMT の増加とともに強度も増加している。この結果より、PVA に HMT を添加して十分な強度を得ようとする、PVA に HMT を約 3% 添加しなければならないことが判明した。

## ポリビニルアルコールとメタクリル酸 2 ヒドロキシエチル

強度の測定結果を Fig.12 に示した。HEMA 添加量が 0.2g から 4.0g まで測定を行ったが、添加量が増加するに従い、強度も増加するという結果を得た。これは、PVA と HEMA 間に架橋構造が形成され、強度が増加したと考えられる。また、本測定範囲内では HEMA 添加量の増加につれて強度も増加していることから、さらに添加量を増やすと高い強度のフィルムを得ることができる可能性がある。

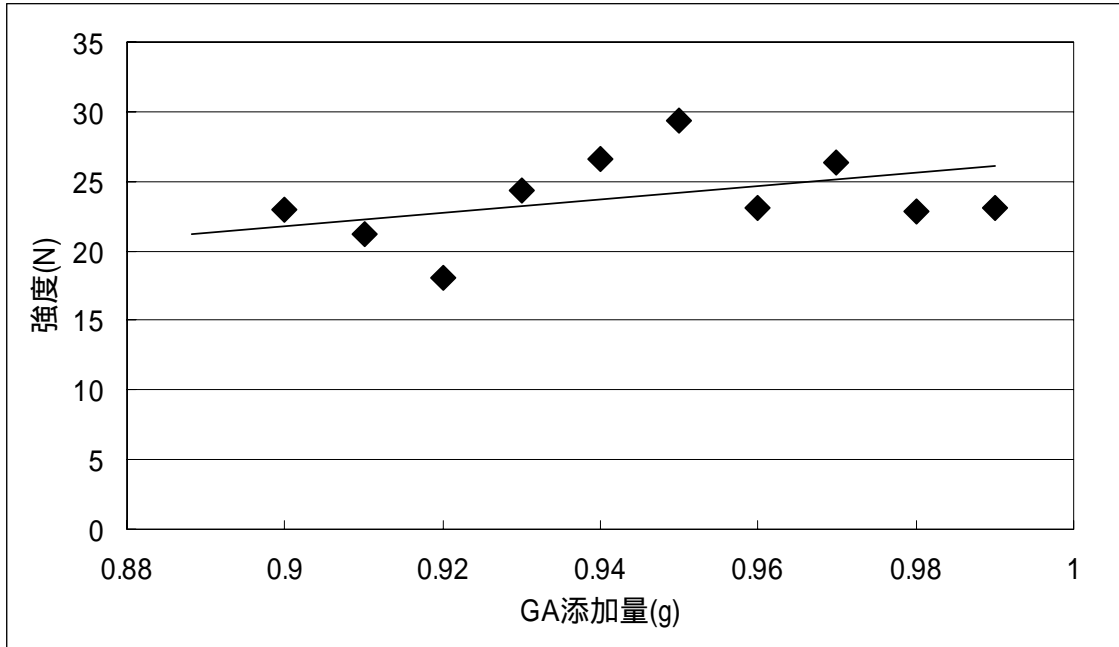


Fig.6 PVA-GA系におけるGA添加量と強度の関係

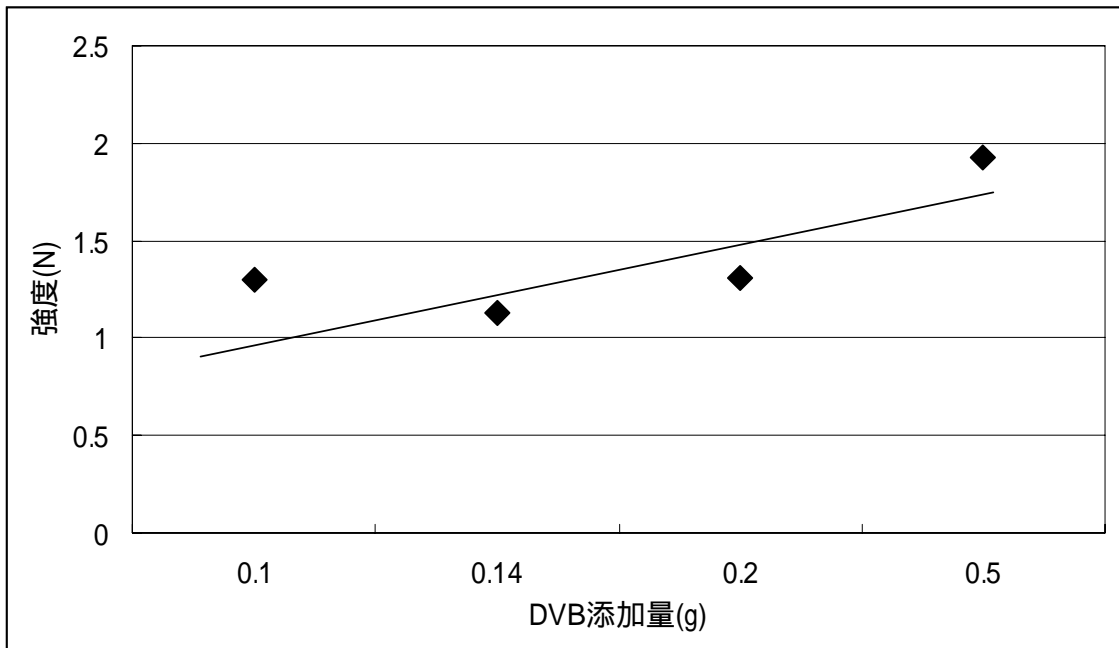


Fig.7 HEMA-DVB系におけるDVB添加量と強度の関係



Fig.8 HMT 架橋 PVA の 90 , 48 時間調製後のフィルム



Fig.9 HMT 架橋 PVA の 75 , 48 時間調製後のフィルム





Fig.10 HMT 架橋 PVA の 50 , 48 時間調製後のフィルム

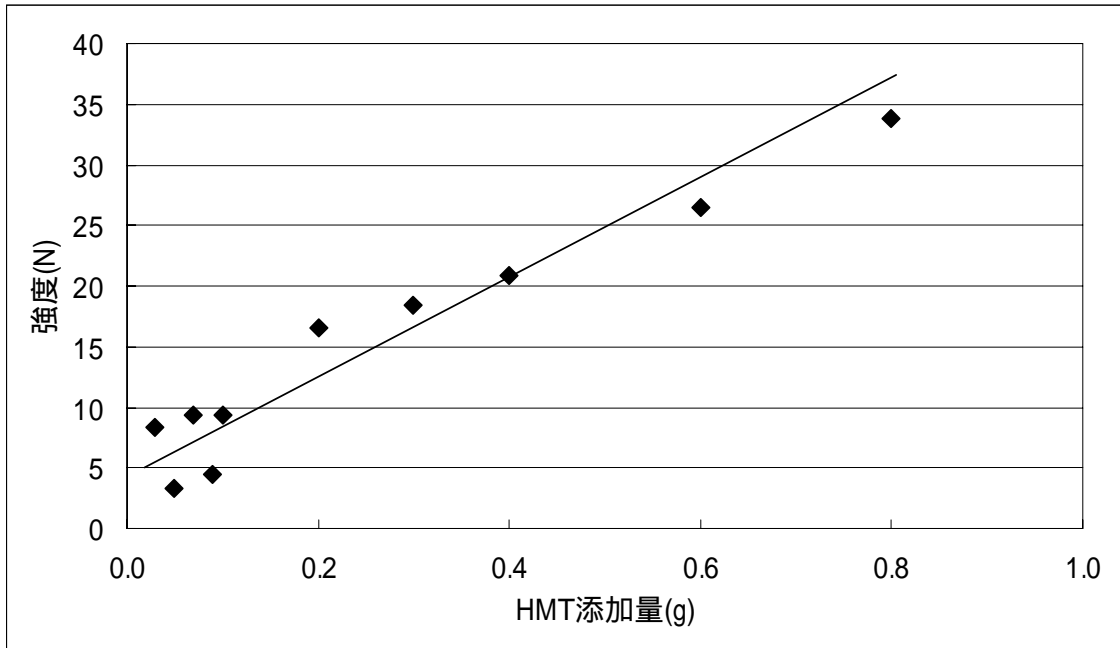


Fig.11 PVA-HMT系における HMT 添加量と強度の関係

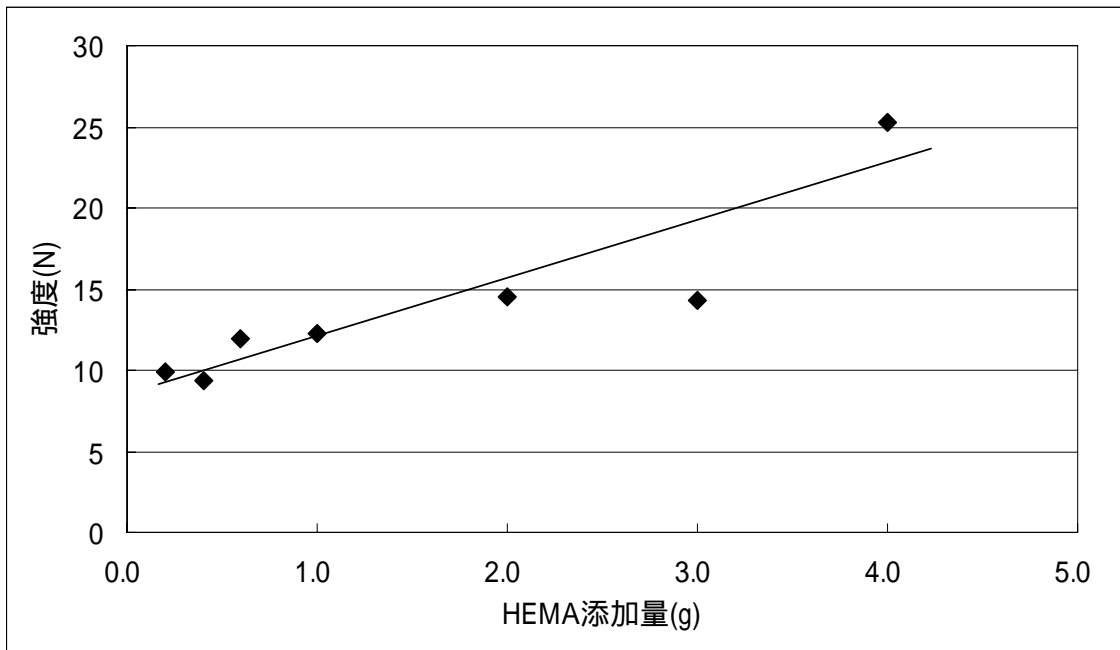


Fig.12 PVA-HEMA系における HEMA 添加量と強度の関係

## 4 - 2 膨潤時の含水率

### ポリビニルアルコールとグルタルアルデヒド

膨潤時に十分な強度が得られなかったため、測定を行わなかった。

### メタクリル酸 2 ヒドロキシエチルとジビニルベンゼン

含水率の測定結果を Fig.13 に示した。結果の図からもわかるように、DVB の添加量と含水率の間に明確な関係を得ることはできなかった。また、DVB の添加量を増すと前述したように強度は増加するがシートの伸びがなくなり、含水量との関係が得られない結果となり本実験の目的を達成することができない反応系であると判断した。

### ポリビニルアルコールとヘキサメチレンテトラミン

Fig.10 に示したフィルムの含水率を測定した。その結果を Fig.14 に示した。PVA に対して HMT を 0.01g から 0.8g まで添加したが、含水率は低下した。強度の結果と照らし合わせると、架橋材である HMT を添加すると架橋により強度は向上したが、逆に含水率が低下する結果となった。この傾向より、PVA と HMT の架橋が親水性を失わせるため、親水性フィルムとして使用する際は、強度と含水率の関係を微妙に調整する必要があるだろう。しかし、単一材料を用いて親水性と疎水性の両方を兼ね備えているので、本研究の最終目的である傾斜材料には適していると考えられる。

### ポリビニルアルコールとメタクリル酸 2 ヒドロキシエチル

結果を Fig.15 に示した。含水率は、HEMA の添加によって若干であるが増加する傾向であった。PVA HEMA 系に関しては、HEMA の増加に伴い、強度も含水率も増加するという結果を得た。本研究では HEMA 添加量を 4g までしか測定していないが、さらに添加することで高強度、高含水率のフィルムを得る可能性が高い。したがって、親水性フィルムの作成には適した系であるが、本研究の最終目的である傾斜材料には適していないことが予想される。

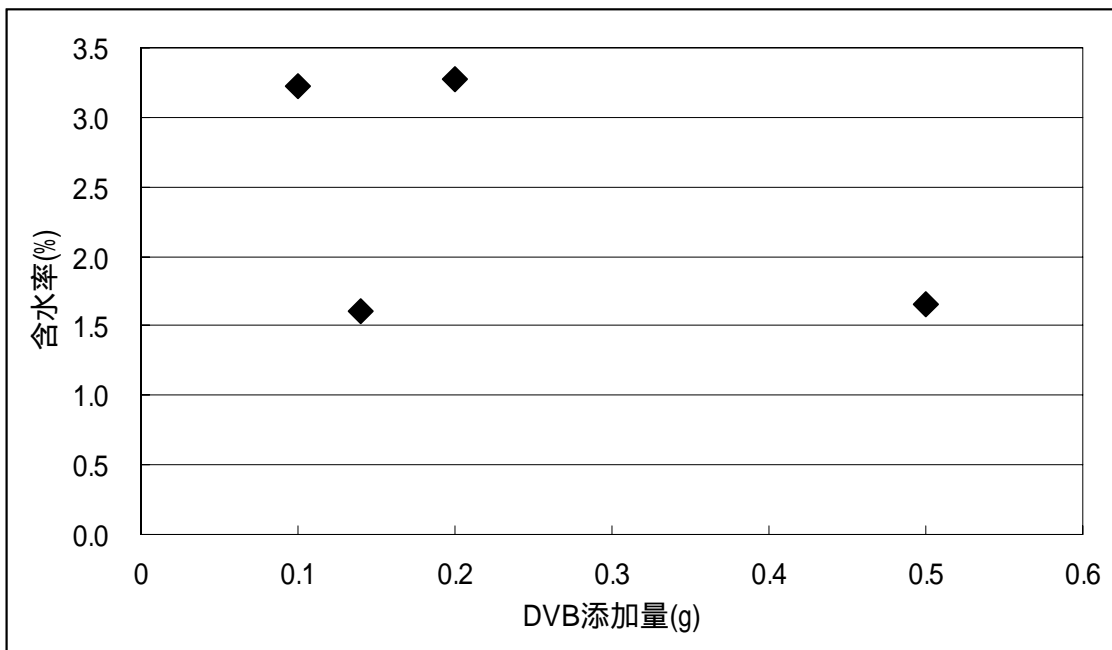


Fig.13 HEMA-DVB系におけるDVB添加量と含水率の関係

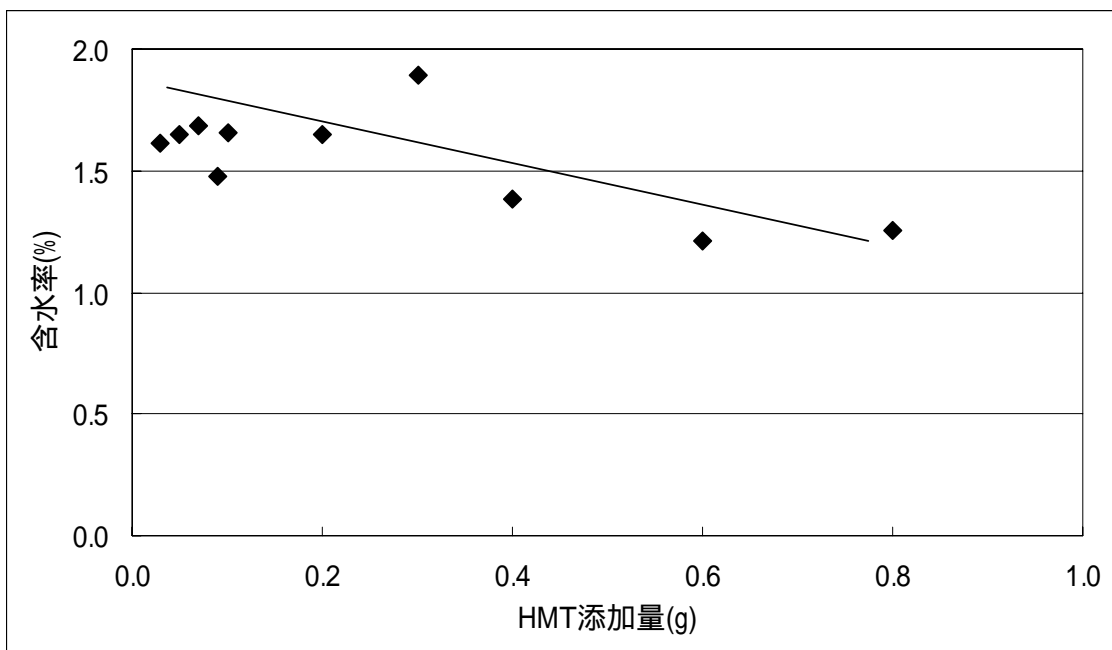


Fig.14 PVA-HMT系におけるHMT添加量と含水率の関係

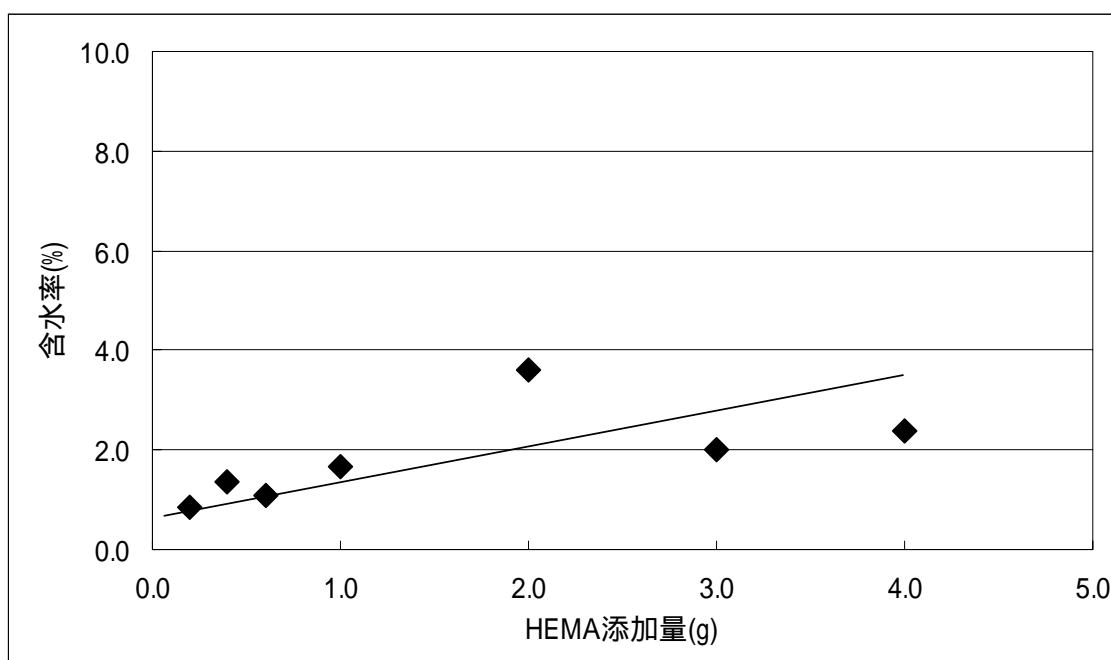


Fig.15 PVA-HEMA 系における HEMA 添加量と含水率の関係

#### 4 - 3 架橋点間分子量

##### ポリビニルアルコールとグルタルアルデヒド

すべての調製において、水に可溶であったため、含水率の測定が行えず、架橋点間分子量の算出ができなかった。

##### メタクリル酸 2 ヒドロキシエチルとジビニルベンゼン

本研究の目的を達成することができない反応系であると判断したため、算出しなかった。

##### ポリビニルアルコールとヘキサメチレンテトラミン

11.1 wt.% ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液に対するヘキサメチレンテトラミン (HMT) 添加量を変えると、架橋間のビニルアルコール単位の数 (架橋点間重合度 ICDP) および含水率は低下する。低下の度合いは HMT の添加量から期待されるものに比べ非常に小さい、有効な PVA 分子間橋かけに使われる架橋剤 (HMT) は一部であると推定される。もともとポリビニルアルコールは、ホルムアルデヒドでは分子間橋かけは起こすことはできず、分子内ホルマ - ルのみが生成する。HMT の大部分は分子内ホルマ - ルとなり、一部が中間的な形態で橋かけに役立っていると考えられる。

## ポリビニルアルコールとメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル

11.1 wt% PVA 水溶液に添加するメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) を添加し熱重合した物質は不溶になり、かつ HEMA の添加量の増量に伴い、ICDP が増量する結果が得られた。おそらく重合反応の進行と同時に、HEMA と PVA 中の -OH 基同士の反応によるか、あるいは PVA からの水素引き抜きによって生成したラジカルと生長末端のカップリングによって橋かけしたものの何れかであろう。HEMA 添加量と架橋点間重合度あるいは含水率が一定であることから、-OH 基同士の反応による橋かけよりも、ラジカルカップリングによる橋かけが起きているように見える。ただし強度の増大は、何によるものか不明であり、これからの研究課題であろう。

### 4-4 ポリビニルアルコールとヘキサメチレンテトラミンの調製時間の関係

Fig.16 及び Fig.17 に、この系における経過時間と含水率、架橋点間分子量の関係を示した。11.1wt%PVA 水溶液 60ml に一定量のヘキサメチレンテトラミン 0.5g を添加して、調製時間を 8hrs、12hrs、24hrs、36hrs、48hrs、60hrs と経時的な架橋点間重合度 (ICDP) の変化を見たが、大きな変化は見られなかった。

また 50 以上の処理温度では、着色した非常に強靱な硬いフィルムで、シャーレに焼きつき、このため膨潤度の測定ができず架橋点間重合度を求めることができなかった。50 以上での温度変化では、すべての試料が、シャーレから取り出せなかった。PVA 水溶液とメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルに於いても、50 以上では、温度上昇、時間経過に伴い硬く強靱で含水率の低いフィルムになり、シャーレからの剥ぎ取りが出来ず、計測が不可能であった。

これらの事実は、高温でさらに反応を続ければ橋かけが進行することを示唆している。

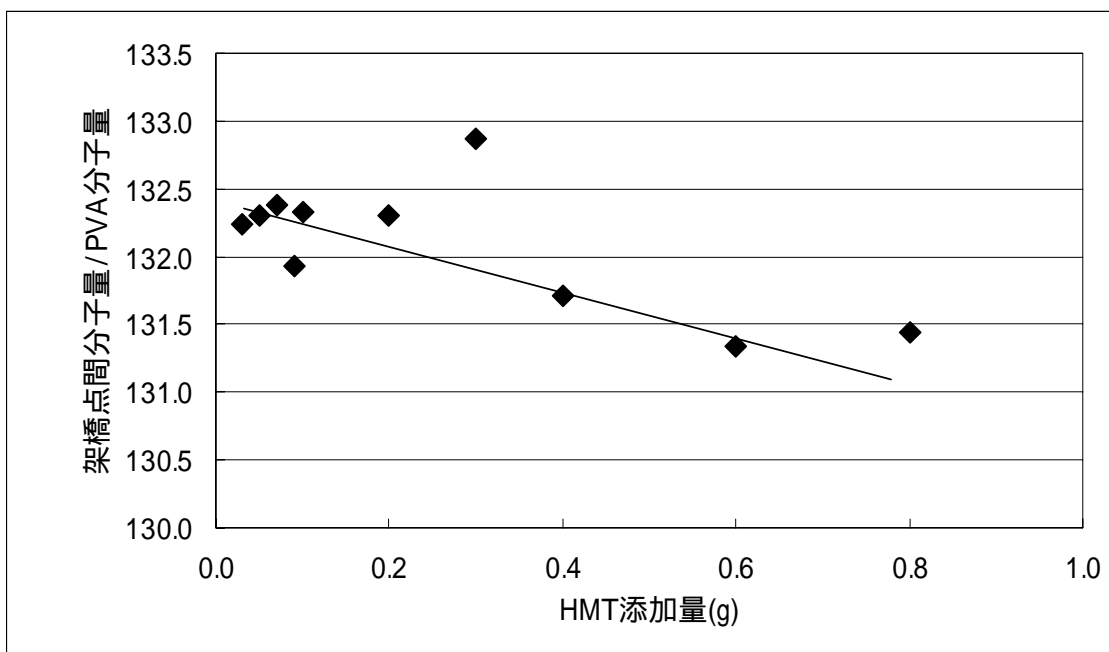


Fig.16 PVA-HMT 系における HMT 添加量と架橋点間分子量の関係

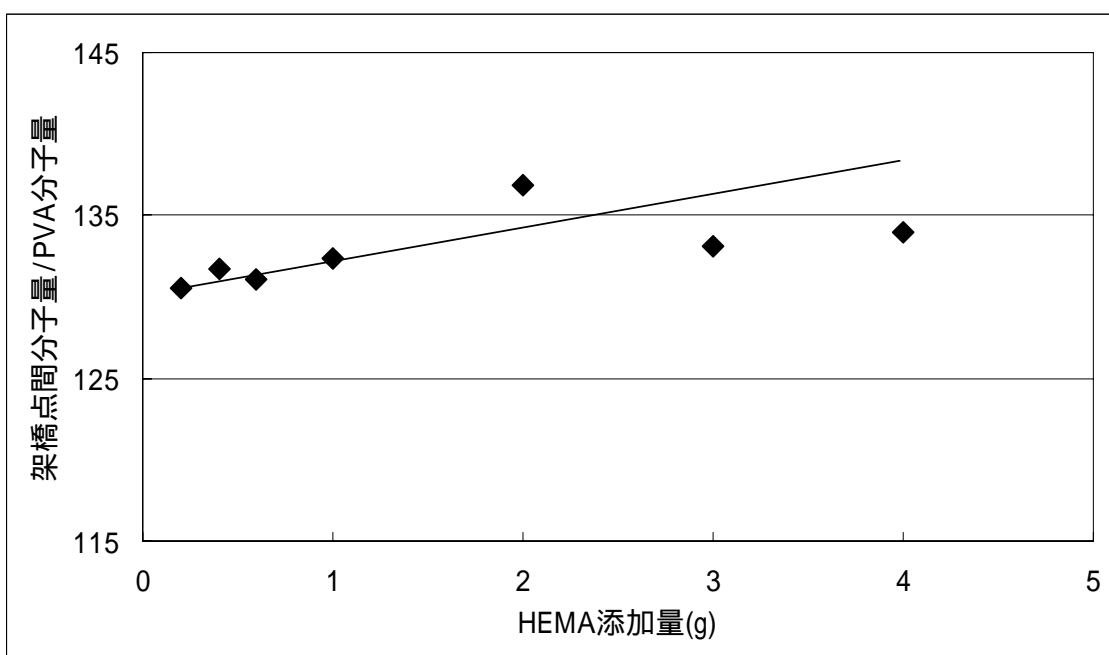


Fig.17 PVA-HEMA 系における HEMA 添加量と架橋点間分子量の関係

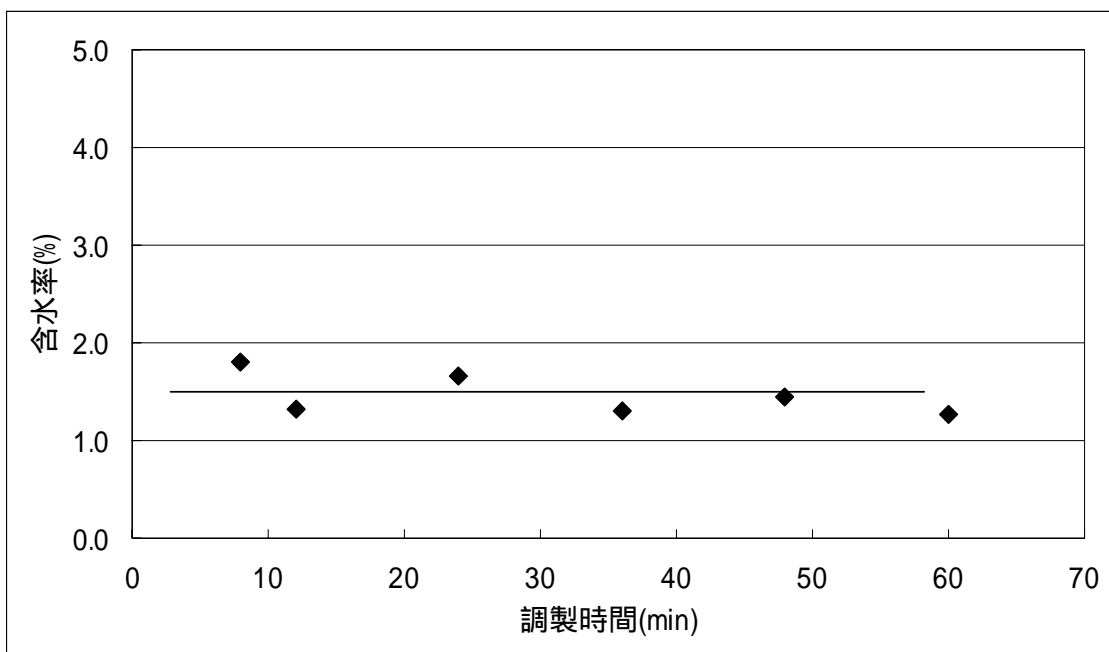


Fig.18 PVA-HMT 系における反応調製時間と含水率の関係

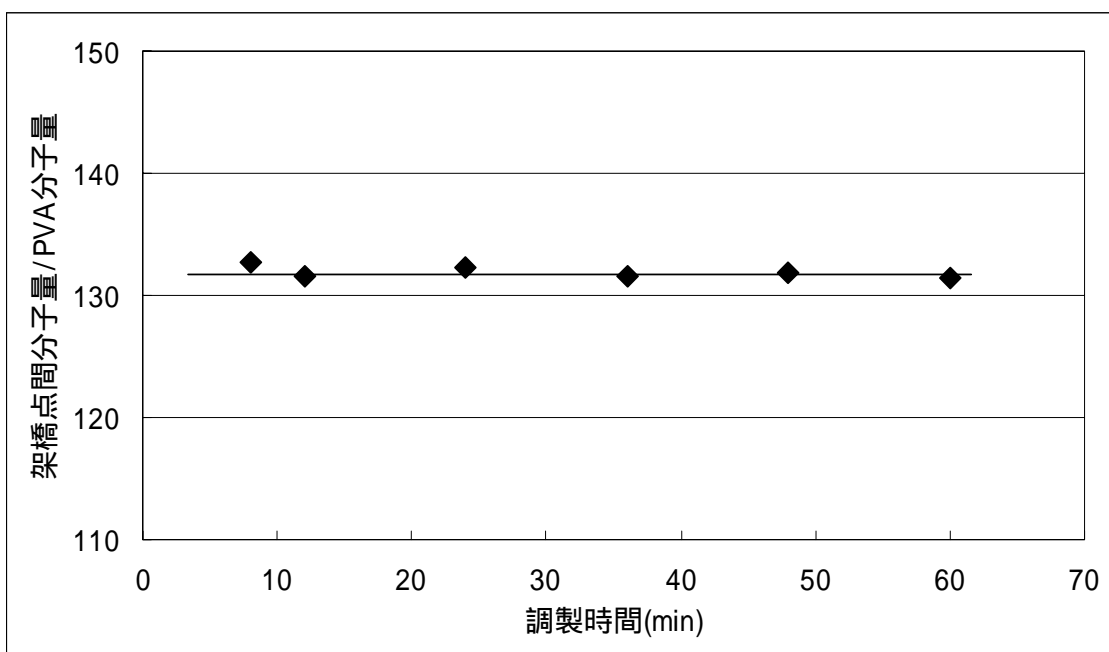


Fig.19 PVA-HMT 系における反応調製時間と架橋点間分子量の関係



## 第5章 考察

### 5 - 1 ポリビニルアルコールとグルタルアルデヒドの系

グルタルアルデヒドの添加量が十分であるにもかかわらず十分な架橋が行われなかった理由の最大の原因は、ポリビニルアルコールの濃度にあると考えられる。ポリビニルアルコールの濃度を高くすることは、その高粘度のために実際上不可能である。塩基性溶液中、メチロ - ル化の段階で反応の進行を止め、濃縮したのちに橋かけ反応を行うなどの工夫が必要であり、今後の課題であろう。

### 5 - 2 ポリビニルアルコールとヘキサメチレンテトラミンの系

11.1 wt.% ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液に対するヘキサメチレンテトラミン (HMT) 添加量を変えると、架橋間のビニルアルコール単位の数 (架橋点間重合度 ICDP) および含水率は低下する。低下の度合いは HMT の添加量から期待されるものに比べ非常に小さい、有効な PVA 分子間橋かけに使われる架橋剤 (HMT) は一部であると推定される。

もともとポリビニルアルコールは、ホルムアルデヒドでは分子間架橋できず、分子内ホルマ - ルのみが生成する。HMT の大部分は分子内ホルマ - ルとなり、一部が中間的な形態で橋かけに役立っていると考えられる。

### 5 - 3 ポリビニルアルコールとメタクリル酸 2 ヒドロキシエチル (HEMA) の系

11.1 wt.% PVA 水溶液に添加するメタクリル酸 2 ヒドロキシエチル (HEMA) の添加し熱重合した物質は不溶になり、かつ HEMA の添加量の増加に伴い、ICDP が増大する結果が得られた。おそらく重合反応の進行と同時に、HEMA と PVA 中の - OH 基同士の反応によるか、あるいは PVA からの水素引き抜きによって生成したラジカルと成長末端のカップリングによって橋かけしたものの何れかであろう。HEMA 添加量と架橋間重合度あるいは含水率が一定であることから、- OH 基同士の反応による橋かけよりも、ラジカルカップリングによる橋かけが起きているように見える。ただし強度の増大は、何によるものが不明であり、これからの研究課題であろう。

#### 5 - 4 ポリビニルアルコールとヘキサメチレンテトラミンの調整時間の系

1 1.1wt%PVA 水溶液 60 ml に一定量のヘキサメチレンテトラミン 0.5 g を添加して、調製時間を 8 hrs、12hrs、24hrs、36hrs、48hrs、60hrs と経時的な架橋点間重合度 (ICDP) の変化を見たが、大きな変化は見られなかった。

また 50 以上の処理温度では、着色した非常に強靱な硬いフィルムとなり、PVA がシャーレに焼きつき、このため膨潤度の測定ができず架橋点間重合度を求めることができなかった。50 での経時変化では、すべての試料が、シャーレからの取り出せなかった。PVA 水溶液とメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルでも、50 以上では、温度上昇、時間経過に伴い硬く強靱で含水率の低いフィルムになり、シャーレからの剥ぎ取りが出来ず、計測が不可能であった。これらの事実は、高温でさらに反応を続ければ橋かけが進行することを示唆している。

#### 第6章 結論

プロセス 1 から 4 での調製結果の中で、目的達成のためにはプロセス 3 が特に重要であると考えられる。

11.1wt.% の PVA 溶液と HMT の調製結果で、HMT の添加量の増量に伴って、架橋点間分子量 (重合度) と含水率が低下し、強度は増大する結果を活かし、HEMA 添加量を増し、強度を上げ、含水率を下げ、強度のある疎水性側とする。

また、プロセス 4 の結果から、11.1wt.% の PVA 溶液と HEMA の調製結果で得られた、HEMA の添加量の増加に伴って架橋点間分子量(重合度)、含水率があまり変化せず、強度が大きくなる結果を活かし、強度のある、含水率の高い親水性側フィルムを得ることができ、二様の仕込み、調製プロセスを組み合わせれば、橋架け密度を傾斜し、親水性和疎水性の二つの性質をもつ高分子フィルムの作製が可能となる。

なお、プロセス 4 の調製した保水性ポリマーフィルムは、歯科用セラミック練和用フィルムとして、十分な強度と、含水率をもっている。

今後さらに調製、加工方法の改善をおこなえば、十分商品作成のプロセスとすることが可能である。

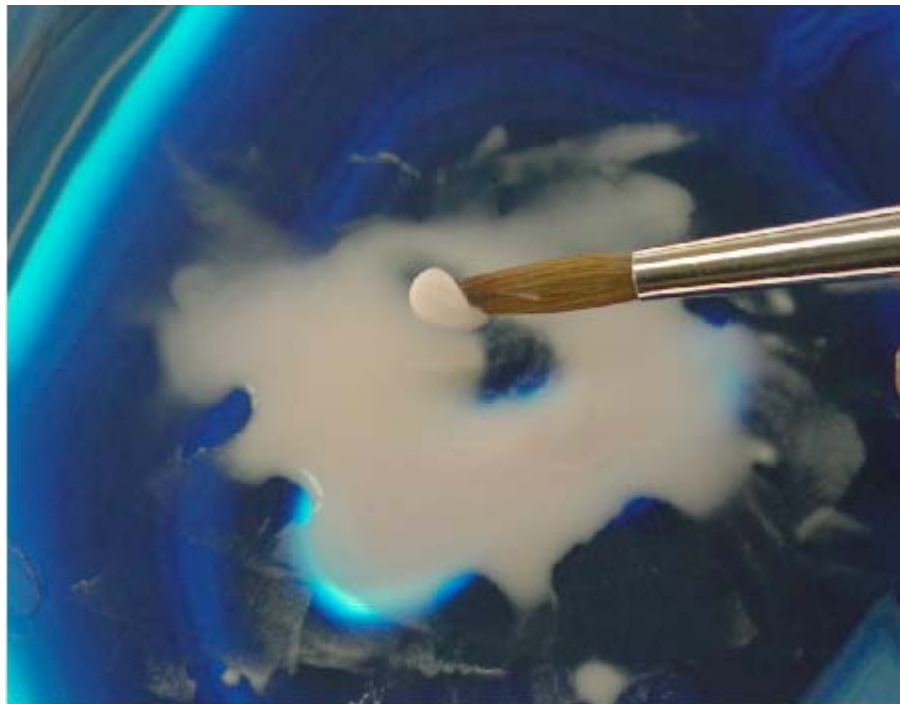


Fig.20 HEMA-PVA の調製によるフィルム(完成品)をメノウ板上でセラミック練和用のフィルムとして使用している状況

#### 参考文献

- 1) 宮入 裕夫, “工業材料” 86-88 (2001)
- 2) 中林 宣男, “Q D T別冊” 38-66 (2001)
- 3) “近代工業化学” 139-141 朝倉書店, 16 卷下 (1978)
- 4) J. Brandrup, EH. Immergut “Polymer Handbook IV” 131-157 (1975)
- 5) T.Kawai, *J.Polym. Sci.*, **32**,425-444 (1958)
- 6) A. Nakajima, K. Frutachi, *Kobunshikagaku*, **6**,460-463 (1949)
- 7) I. Sakurada, A. Nakajima, H. Fujiwara, *J.Polym. Sci.*, **35**, 497-505 (1959)
- 8) 筏 義人他, “高分子辞典” 233-234 高分子刊行会, (1985)
- 9) 田中 文彦, “高分子の物理学”

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始適切な御指導、御助言を賜りました福富兀教授ならびに福富研究室、佐々木、長濱、長崎さんに心より感謝致します。

色々な面で御助言、御鞭撻を賜りました坂輪教授に感謝致します。多くのチャンスを与えてくれた、山本貴金属地金株式会社山本裕久社長に心から御礼を申し上げます。

2002年1月  
片岡 繁夫