

山浦和男・岩瀬谷正人（信州大学）・戴 禮興（蘇州大学）  
野口 博（ユニチカプロテックス坂越）

目的別テーマ：ハイパフォーマンス/ハイブリッド繊維の開発

研究テーマ

15-5-1：生体・環境適用型パフォーマンス繊維の開発

### ABSTRACT

*We had studied about high performance materials used poly (vinyl alcohol) (PVA). Our products which are fiber, film and gel obtained from PVA/additives/water system have some properties such as high modulus, high strength and high crystallinity as well as high draw-ability. PVA is biocompatible, commercially available polymer and degraded by several kinds of bacteria, and then our products and their method keep the characters. Used additives were NaCl, NaI, NaBr, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONa, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, urea, glucose, vitamin C and TiO<sub>2</sub> and so on. Mechanical properties of PVA fiber and film were improved strongly by addition NaCl or TiO<sub>2</sub>. Properties of the film obtained from PVA/NaCl/water system were also investigated through changing the degree of saponification (DS) and NaCl concentration. Fully saponificated PVA with DS of 99.5mol% suits materials which have high mechanical properties as well as high crystallinity. A network consisted of many spheres with core-shell structure was observed in the aqueous PVA solution with NaCl or KCl. It is considered that the structure contributes to high performance of the materials obtained from the system. As applications of the PVA material, we prepared some gels for drug delivery system (DDS), moisture of skin and growth of plants.*

### 研究目的

ポリビニルアルコール (PVA) は、理論弾性率値 250-300GPa、理論強度 30GPa に近づく可能性を持っている。しかし、いまだ、理論弾性率、破断強度を持った PVA 材料は得られていない。また、PVA は生体適合性があり、分解微生物があり、様々な分野において製品化されている。このような材料のパフォーマンス化を図ることによって、直ちに、広い範囲への商業ベースでの普及が可能となるであろう。

PVA/NaCl/水系からの、ゲル、フィルム、繊維を作成とその評価を行った。また、NaCl 以外の無機電解質、水溶性物質などのこの系への添加効果を調べた。さらに、これらの系から得られる材料を用いて、ドラッグデリバリーや、保湿剤、植物育成用材料などへの応用実験を行った。

### 5年間の研究内容と成果

#### (1) PVA/NaCl/水系について

アタクチック PVA (*a*-PVA) に塩化ナトリウム (NaCl) を添加したハイドロゲルが高い融点 (90-100°C) を示した。さらに、PVA/NaCl/水系フィルムや繊維においては、結晶化度が高いにもかかわらず延伸性が高く、高強度、高弾性な繊維を得た。

#### (2) PVA/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/水系および PVA/CH<sub>3</sub>COONa/水系について

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> は、湿式紡糸における、PVA 紡糸浴の主要成分であり、CH<sub>3</sub>COONa は、酢酸ビニルから PVA を誘導する際の副産物である。この二つの塩は通常、除去され、洗浄後の PVA が用いられている。したがって、これらの塩を使い高強度の繊維を製造できれば、紡糸工程を短縮できる可能性がある。

作成したフィルムや繊維において、結晶化度が高いにもかかわらず延伸性が高く、NaCl 添加系よりは劣るが PVA のみの系より高強度、高弾性なフィルム、繊維を得た。

#### (3) PVA/NaCl/水系フィルムに及ぼす PVA のケン化度の効果

98.5mol%以上のケン化度の PVA において力学的性質が高い値を示したが、ケン化度が 99.95mol%

の PVA を用いた場合より、ケン化度がわずかに低い 99.5mol% の PVA を用いたときの方が、フィルムの成形性、延伸性、弾性率・強度など、総合して高い値を示した。準完全ケン化物においては、NaCl 添加の影響が顕著に現れた。

#### (4) その他無機電解質及び水溶性物質について

NaI, NaBr, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 尿素、グルコース、ビタミンCなどの添加系フィルムにおいても、結晶化度が高いにもかかわらず延伸性が高いという結果を得た。しかし弾性率・強度はそれほど高くならなかった。添加系フィルムの延伸性は、添加物のイオン半径に依る可能性が示唆された。

#### (5) PVA/酸化チタン/水系について

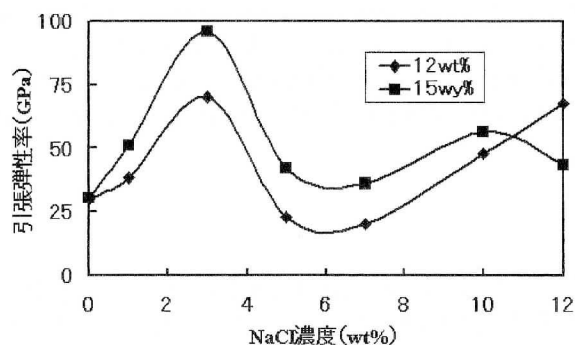
PVA/酸化チタン/水系フィルムや繊維は、酸化チタンを少量添加した場合に限り、高い力学的性質を示した。

#### (6) PVA/添加物/水系の応用

PVA/添加物/水系の添加物として、塩とその他の目的の物質を選択しゲルを作成することで、徐放剤を作成した。例えば、美容成分を徐放する保湿剤、養分を含んだ植物育成用ゲルなどである。中でも、いわゆる医療薬を含んだドラッグデリバリーシステム徐放剤は、その薬の放出とともに、ゲル強化剤である塩を、薬剤投与で欠乏する分を補給する目的で利用できることを *in vitro* で示した。

#### (7) PVA/NaCl/水系および PVA/KCl/水系溶液がみせる特異構造

PVA/NaCl/水系および PVA/KCl/水系溶液においては、その乾燥過程において、コアシェル型の球体が発現し、それが寄り集まりネットワークを形成する。延伸性と結晶性の同時向上および力学的性質の向上に、この構造が寄与していると考えられる。



obtained from PVA/NaCl/Water system.

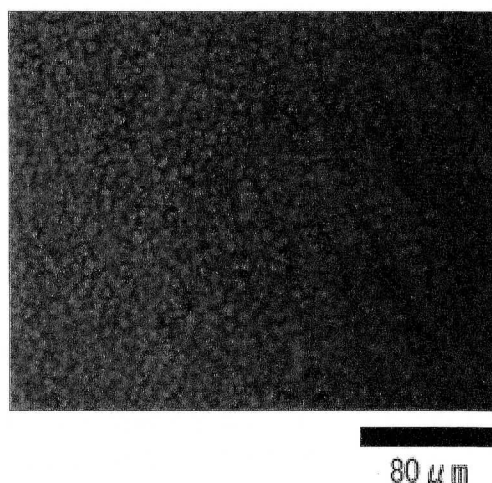


Fig. 1  
Mod  
ulus  
of  
Fiber

Fig. 2 Core-Shell Structure in PVA/NaCl/water system.