

JAERI-M

6068

放射線照射によるポリビニール
アルコールフィルム of 橋かけ

1975年3月

塚本 善紀*・山口 康市・町 末男

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

放射線照射によるポリビニールアルコールフィルムの橋かけ

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

塚本 善紀*・山口 康市・町 末男

(1 9 7 5 年 2 月 1 3 日 受 理)

ポリビニールアルコール(PVA)の耐熱水性の向上を目的とし次の三つの方法で実験を行った。

(1) 水で140 wt %に膨潤したPVAを放射線により橋かけした。ゲル化線量は5~7 Mrads であり、橋かけのG値は3~4であった。10 wt %のエチルアルコールを含む水で膨潤したPVAには、10 Mrads照射してもゲルの生成が認められなかった。

(2) 照射した後、PVAの熱処理を行った。この方法で、熱処理温度が140℃以上の時、PVAの耐熱水性は向上した。

(3) 180℃の加熱下で、10 Mrads照射することにより、PVAは橋かけした。橋かけしたPVAは、沸騰水中でも溶解せず、良好な耐熱水性を示した。

示差走査熱量計(DSC)、赤外スペクトルおよび分子量の測定により、照射後熱処理したPVAの検討を行った。熱処理初期における耐熱水性の向上は、PVA表面からの低分子量物質の減少により、PVAの結晶化度が増大したことに起因していた。

Crosslinking of Polyvinyl Alcohol Film by Irradiation

Yoshinori TSUKAMOTO*, Kouich YAMAGUCHI and Sueo MACHI

Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received February 13, 1975)

Improvement of the hot-water resistance of polyvinyl alcohol (PVA) has been studied as follows :

(1) PVA swollen with 140 wt% water was crosslinked by irradiation. The gelation dose is 5 - 7 Mrads and the G-value of crosslinking is 3 - 4. PVA swollen in the water containing 10 wt% ethyl alcohol dose not produce the gel by irradiation to 10 Mrads.

(2) After irradiation PVA was heat-treated. Hot-water resistance of the PVA is improved by heat treatment at a temperature above 140°C.

(3) PVA was crosslinked by irradiation to 10 Mrads at 180°C. The crosslinked PVA is not dissolved in boiling water and shows high hot-water resistance.

The PVA treated by heating after irradiation was studied by differential scanning calorimetry (DSC), infrared absorption spectrophotometry and molecular-weight measurement. Improvement of the hot-water resistance in the first stage of heat treatment is due to the increase in crystallinity of PVA caused by decrease of the low molecular weight substances from surfaces of the PVA.

* Aicello Chemical Co., Ltd.

目 次

1. 緒 論 1	1
1-1 緒 言	1
1-2 文献調査	1
2. 実験方法	2
2-1 試 料	2
2-2 照射方法	2
2-3 溶解温度	2
2-4 ゲル分率	2
2-5 赤外, 可視吸収スペクトル測定	3
2-6 分子量測定	3
2-7 熱融解挙動の測定	3
3. 実験結果と考察	4
3-1 水共存下におけるPVAの橋かけ	4
3-1-1 溶解温度及びゲル分率の測定	4
3-1-2 水エタール混合溶液共存下におけるPVAの照射	4
3-2 照射後の加熱処理によるPVAの橋かけ	5
3-2-1 溶解温度及びゲル分率の測定	5
3-2-2 加熱処理にともなう分子量の変化	5
3-2-3 融解熱, 融点の測定	5
3-2-4 PVAの酸化	6
3-3 加熱同時照射によるPVAの橋かけ	7
4. 結論および結果の要約	15

1. 緒 論

1-1 緒 言

近年食品包装分野における包装資材の多様化は、めざましいものがあり、かつてのポリエチレン、セロファンといった包装資材に加えて、ポリエステル、ナイロン、ポリ塩化ビニリデン、エチレン酢ビコポリマー等の新しいプラスチックフィルムが現われるにいたった。この中でポリビニールアルコール(PVA)フィルムは、高い透明性と表面光沢、非帯電性、適度なしなやかさにより、繊維包装材として使用されている。一方PVAフィルムは、上記のすぐれた諸性質以外に優秀な酸素バリアー性、保香性を有しているため、食品包装分野で効果的に利用されると考えられる。食品包装材の一番重要な役割は、内容物の劣化を防ぐことにある。包装食品の劣化は一般に紫外線と酸素によるものと言われており、この点から酸素バリアー性にすぐれたPVAフィルムは食品包装材に適していると考えられる。しかしながらPVAフィルムは、熱水に溶解しやすく(耐熱水性に乏しく)、滅菌工程を必要とする食品包装分野ではあまり使用されなかった。

現在食品包装材に使用されているPVAフィルムは、両面を疎水性フィルム(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン)で積層複合化されている。しかしながらボイル殺菌工程中に耳部(側端部)より水が浸入してPVAフィルムが溶解し、複合フィルムの剝離が生ずる問題がある。このような意味でPVAフィルムの耐熱水性を向上させることは、PVAに1つの新しい機能をあたえるのみならず、さらに広い分野への進出を可能にするものであろう。

耐熱水性を向上させる1つの方法として、PVAフィルムの橋かけ反応が考えられる。PVAフィルムを橋かけするということは、フィルム中にPVAの三次元構造を生成せしめることを意味している。PVAに三次元構造を付与することにより、PVAフィルムの耐熱水性が向上することが期待される。

本報告は、PVAフィルムの耐熱水性の向上を目的として、水の膨潤状態、あるいは加熱状態等の種々の条件下で放射線照射を行い、橋かけ反応を行った結果をまとめたものであり、放射線照射条件とPVAフィルムの溶解温度の関係、及び構造との関係等について検討を加えた。

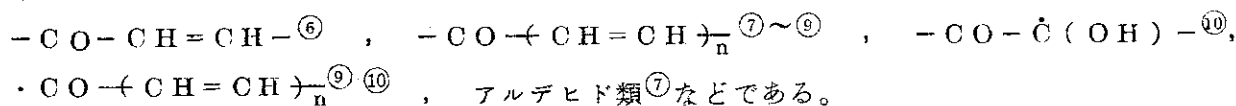
1-2 文献調査

PVAに関する研究は、現在までにもかなり報告されており、PVA全般にわたる総説なども出版されている^①。特にPVAの放射線橋かけについても、いくつかの報告が見られる。

PVAを水の共存下において、Co-60 γ 線を照射し、完全に沸騰水に不溶化した橋かけPVAを得る方法が報告されている^②。この場合PVA試料は、粉末状、繊維状、フィルム状でそれぞれ水中に浸漬したまま膨潤状態で照射するか、あるいはPVAを水から引きあげて膨潤状態で照射する2通りであった。またこのような水膨潤PVAの γ 線照射によって生ずる末端基について検討した結果、分子の切断により新たにカルボニル基、カルボキシル基が生ずる事が見い出されている^③。さらに水膨潤PVAの照射によって生ずるPVAゲル構造については、過ヨウ素酸ソーダ処理で、PVAゲルが消失することにより、1,2-ジオール結合と結論さ

れた^④。

加熱下で放射線照射することによってもPVAが沸騰水に不溶化する事が報告されている^⑤。加熱条件は、PVAのガラス転移温度(約80℃)以上200℃までの温度であった。さらに常温で放射線照射したPVAを照射後加熱処理することにより橋かけしたPVAが得られている^⑥。照射後の加熱による橋かけ反応は、捕捉ラジカルによるものではなく、照射中に生成する酸化生成物がゲル形成に重要な役割を演じている^⑥。熱処理により、PVAが黄色に着色する事は、よく知られている。このようなPVAの着色及びそれに関係した放射線分解、熱分解、熱酸化等については、いくつかの報告がなされている^⑥~^⑩。それらによるとPVAは、酸化とともに脱水反応を生じ、次のような酸化物やラジカルを生成すると考えられている。



2. 実 験

2-1 試 料

本実験で使用したPVAは、市販PVA(アイセロ化学株式会社, ビニロンLF)厚さ20μであり、分別、精製等を行わなかった。また柔軟剤としてグリセリンを数wt%含む。

2-2 照射方法

電子線照射は最大電圧2MeV, 最大電流6mA(最大出力12KW)のResonance Transformer型電子線加速器(EBG)により, 1MeV, 1mA, 線量率 1×10^5 rad/secで行った。γ線照射は、コバルト60(⁶⁰Co)により線量率 1×10^6 rad/hrで行った。PVAは所定温度に設定された空気雰囲気中で照射した。しかしながら電子線照射の場合、照射に伴ない、周辺温度が上昇するため一定温度での照射は困難であった。従って、照射前の温度を一応試料の加熱温度とした。

2-3 溶解温度

試料を30×30mmの大きさに切断し、水1ℓ中に投入して約150rpmの速さで攪拌しながら1℃/minで昇温させ、試料が完全に溶解し終る水温を測定した。この水温を完全溶解温度としPVAの耐熱水性の尺度とした。

2-4 ゲル分率

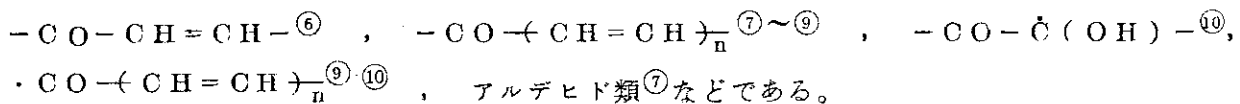
試料約200mgをタンザク状に切り、精秤して100メッシュのステンレス製金網に入れ、沸騰水で5時間ゾル分を抽出した。抽出後、残渣をメタノールで洗浄し次いで110℃で24時間乾燥したのち、秤量してゲル分率を算出した。

ゲル分率(W%) は(1)式で求めた。

$$W\% (\%) = W/W_0 \times 100 \quad (1)$$

れた^④。

加熱下で放射線照射することによってもPVAが沸騰水に不溶化する事が報告されている^⑤。加熱条件は、PVAのガラス転移温度(約80℃)以上200℃までの温度であった。さらに常温で放射線照射したPVAを照射後加熱処理することにより橋かけしたPVAが得られている^⑥。照射後の加熱による橋かけ反応は、捕捉ラジカルによるものではなく、照射中に生成する酸化生成物がゲル形成に重要な役割を演じている^⑥。熱処理により、PVAが黄色に着色する事は、よく知られている。このようなPVAの着色及びそれに関係した放射線分解、熱分解、熱酸化等については、いくつかの報告がなされている^{⑥~⑩}。それらによるとPVAは、酸化とともに脱水反応を生じ、次のような酸化物やラジカルを生成すると考えられている。



2. 実 験

2-1 試 料

本実験で使用したPVAは、市販PVA(アイセロ化学株式会社, ビニロンLF)厚さ20μであり、分別、精製等は行わなかった。また柔軟剤としてグリセリンを数wt%含む。

2-2 照射方法

電子線照射は最大電圧2MeV, 最大電流6mA(最大出力12KW)のResonance Transformer型電子線加速器(EBG)により, 1MeV, 1mA, 線量率 1×10^5 rad/secで行った。 γ 線照射は、コバルト60(⁶⁰Co)により線量率 1×10^6 rad/hrで行った。PVAは所定温度に設定された空気雰囲気中で照射した。しかしながら電子線照射の場合、照射に伴ない、周辺温度が上昇するため一定温度での照射は困難であった。従って、照射前の温度を一応試料の加熱温度とした。

2-3 溶解温度

試料を30×30mmの大きさに切断し、水1ℓ中に投入して約150rpmの速さで攪拌しながら1℃/minで昇温させ、試料が完全に溶解し終る水温を測定した。この水温を完全溶解温度としPVAの耐熱水性の尺度とした。

2-4 ゲル分率

試料約200mgをタンザク状に切り、精秤して100メッシュのステンレス製金網に入れ、沸騰水で5時間ゾル分を抽出した。抽出後、残渣をメタノールで洗浄し次いで110℃で24時間乾燥したのち、秤量してゲル分率を算出した。

ゲル分率(W%) は(1)式で求めた。

$$W\% (\%) = W/W_0 \times 100 \quad (1)$$

ここで W_0, W はそれぞれ抽出前, 抽出後の試料重量を示す。

2-5 赤外および可視吸収スペクトル測定

赤外吸収スペクトルは日本分光工業製赤外分光光度計DS-301型により, また可視吸収スペクトルは日立製作所製MODEL 101分光光度計により測定した。赤外スペクトル測定に際し, $2000\text{ cm}^{-1} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ に現われる干渉を消去するため, 試料表面に流動パラフィンを塗布し吸収スペクトルを測定した。吸光度は, すべて厚さ 20μ 当りの各波数における吸収の深さより求めた。

2-6 分子量測定

分子量を粘度法により測定した。乾燥試料約 100 mg を水 10 cc に溶解し, ウペローデ型粘度計により 30°C における相対粘度を求め(2)式(3)式により分子量を算出した^①。

$$[\eta] = \frac{1.07 \ln \eta_{\text{rel}}}{C} \quad (2)$$

$$\overline{M}_v = 4.4 \exp \left(1.613 \ln \frac{[\eta] \times 10^4}{8.87} \right) \quad (3)$$

ここで $[\eta]$ は極限粘度を, C は濃度を, η_{rel} は相対粘度を, \overline{M}_v は分子量をあらわす。

2-7 熱融解挙動の測定

Perkin Elmer社製示差走査熱量計DSCIB型を用い, 昇温降温速度 $16^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定を行った。試料量は約 3.5 mg でほぼ一定とした。標準物質としてインジウム($T_m = 156^\circ\text{C}$)を使用した。

3. 実験結果と考察

3-1 水共存下におけるPVAの橋かけ

3-1-1 溶解温度及びゲル分率

PVAフィルムを2日間室温で水に浸漬し、含水率約140%になった試料を $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線および電子線で照射した。含水率は次式により計算した。含水率(%) = (水の重量 / 乾燥PVAの重量) \times 100。吸収線量とゲル分率の関係を図1に示す。この結果をもとに Charlesby-Pinner プロットを行い、ゲル化線量(Rg), 橋かけ, 切断のG値, 主鎖切断効率 p_0 と橋かけ効率 q_0 との比 p_0/q_0 を求めて表1に示す。水に膨潤したPVAを放射線照射することにより, ゲルの生成が見られた。ゲル化線量は, 線量率および放射線の種類により変わるがほぼ5~7 Mradであり, また橋かけのG値は3~4であった。5 Mrad 照射試料では, ゲル生成は認められないが, 完全溶解温度は γ 線(1×10^6 rad/hr), 電子線(1×10^5 rad/sec), 電子線(1×10^4 rad/sec)についてそれぞれ95°C, 74°C, 77°Cであり, 未照射PVAフィルムの72°Cと比較して完全溶解温度の上昇が見られた。

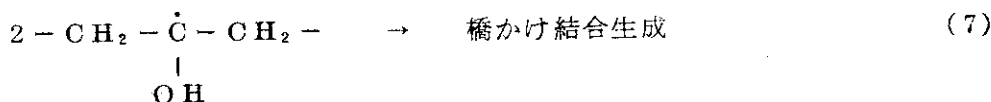
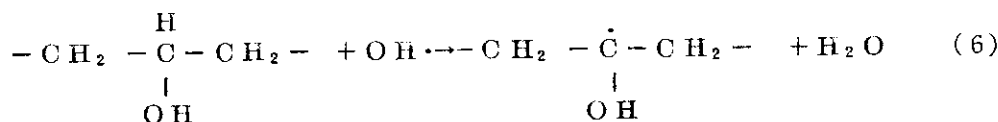
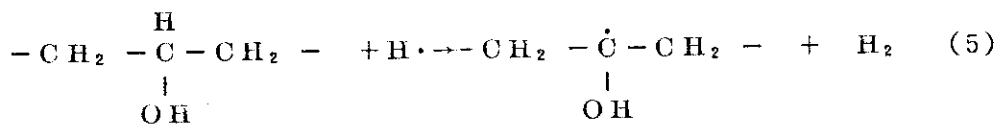
3-1-2 水-エタノール混合溶液共存下におけるPVAの照射

PVAを水-エタノール9:1に混合した溶液に2日間浸漬し $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線で10 Mrad照射した。含水率は, 約130%であった。照射後試料のゲル分率, 完全溶解温度を測定したところ, ゲル分は認められず完全溶解温度は75°Cであり, 溶解温度は未照射PVAに比べてわずかに上昇していた。水で約140%膨潤させたPVAを γ 線で照射した時のゲル化線量は, 表1に示したように約5.3 Mradであった。しかしながら, エタノールを10%含む混合溶液で膨潤させた場合, γ 線で10 Mrad照射してもゲルの生成は認められなかった。このように橋かけ反応が進行しなかった原因として以下の様な反応が考えられる。

中性の H_2O 中を低LET放射線が通過した場合, 生成する初期化学種は, 主に水和電子(e_{aq}^-), $\text{OH}\cdot$, H^+ などである⁽¹²⁾。 H^+ と e_{aq}^- は(4)式にしたがって反応し $\text{H}\cdot$ を生ずる⁽¹²⁾。



(4)式からの $\text{H}\cdot$ および初期化学種である $\text{OH}\cdot$ は, (5)~(7)式のごとく橋かけ反応に寄与している。



しかしながら、この場合エタノールが存在するため、水中に生じた $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ はエタノールと反応し $\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$ を生じ H_2O 、 H_2 になったと考えられる。 $\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$ は、水和電子とたやすく反応しないラジカルでもある⁽¹¹⁾。したがって、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$ は(5)、(6)の反応に参与できず、橋かけ結合を生成できなかったと推定される。

3-2 照射後の加熱処理によるPVAの橋かけ

3-2-1 溶解温度及びゲル分率

PVAを室温で放射線照射し、その後加熱処理を行うと未照射PVAをただ加熱処理する場合に比べてより多くのゲルを生成することが知られている⁽⁶⁾。そこで以下に示す実験を行った。室温、空气中で電子線により各5、10Mrad照射したPVAと未照射PVAを一定温度、一定時間加熱処理した。各熱処理温度における熱処理時間と完全溶解温度の関係を表2、図2に示す。また熱処理時間とゲル分率の関係を図3に示す。熱処理温度と熱処理時間の増加は、明らかに完全溶解温度の上昇とゲル分率の増加をもたらし、橋かけ反応が進行していることが示されている。また吸収線量が完全溶解温度にあたる影響は、熱処理温度によりそれぞれ異なっている。熱処理温度が100℃においては、完全溶解温度は、吸収線量に関係なくほぼ一定であり、ゲルの生成は認められなかった。熱処理温度が140℃では、吸収線量の増加とともに完全溶解温度は上昇し、ゲル生成までの熱処理時間の短縮が見られた。一方、同一熱処理時間のもとでゲル分率を比較すると、吸収線量の増加とともにゲル分率も増加する傾向を示した。熱処理温度が160℃においては、1~6時間の熱処理でゲルの生成が認められた。さらに熱処理温度180℃になると、未照射試料でも1時間の熱処理でゲルの生成が起った。このように前照射線量が橋かけ反応にあたる影響は、熱処理温度により大きく異なることがわかった。なお加熱処理により不溶化したPVAフィルムは、黄色に着色しており、着色の程度を同一熱処理時間で比較すると吸収線量が増加するほど増大した。このような着色は包装材料として利用する場合問題となろう。

3-2-2 加熱処理にともなう分子量の変化

完全溶解温度、ゲル分率の測定により、熱処理効果、照射効果の検討を行ってきた。しかしながら、溶解温度の変化の原因については、あまり明らかでない。この原因の1つと考えられる分子量の変化について、照射後加熱処理したPVAの熱処理条件との関係について検討した。熱処理PVAの $[\eta]$ 、 \overline{M}_v 、完全溶解温度と熱処理温度および熱処理時間の関係を表3に示す。表3よりゲル生成の認められない試料についての分子量は、熱処理時間に対し顕著な変化を示していないことがわかる。しかしながら、完全溶解温度は、熱処理時間の増加とともに上昇しており、これは完全溶解温度の上昇が分子量の増加によるものでないことを示していると考えられる。

3-2-3 融解熱、融点の測定

照射後の加熱処理は酸化反応をともなっており、したがって、加熱処理したPVAの融解熱、融点と加熱処理時間との関係を明確にする事は、酸化反応、完全溶解温度の加熱処理による上昇、ゲル生成等を考える上で重要と考えられる。熱処理温度160℃、180℃で加熱処理した未照射PVAのピーク温度(T_p)、溶け終り温度(T_e)、融解熱(ΔH_f)をそれぞれ表4、

図4に示す。未照射、未熱処理PVAの T_p , T_e , ΔH_f はそれぞれ221.9℃, 228.5℃, 8.71 cal/gであった。参考までに、浜田らがPVAとエチレングライコールとの混合物のPVAの融点を種々の溶剤濃度で測定し濃度0に外挿することにより求めた市販PVAの融点は267℃であった¹³⁾。

未照射PVAを160℃, 180℃で熱処理すると10分以内に急激な T_p , T_e , ΔH_f の上昇が認められた。しかしながら、熱処理時間を増加しても、 T_p , T_e , ΔH_f の値はほとんど一定であった。熱処理温度160℃において熱処理時間が6時間以上になると逆に T_p , T_e の低下が見られた。熱処理温度180℃の場合、熱処理時間が3時間になると T_p , T_e は低下するが、 ΔH_f は大きく増加した。

このように融解熱、融点は熱処理により変化するが、それについては次のように考えられる。すなわち初期の急激な融点、融解熱の上昇は、熱処理により水、可塑剤等の低分子物質がPVAの非晶域よりPVAフィルムの外に放出され結晶化度が増加したことによるものであろう。

160℃, 6時間の熱処理は、ゲルを初めて生成する条件であるが表4の熱的結果には、ゲル生成の影響による変化はまったく認められなかった。

3-2-4 PVAの酸化

加熱処理にともなう吸収スペクトルの変化を赤外分光光度計、可視分光光度計により測定した。PVAの加熱処理にともなう赤外吸収スペクトルの特徴的变化を図5に示す。加熱処理に伴い酸化反応が進行し、 1700 cm^{-1} 附近の吸収(カルボニル基, カルボキシル基, アルデヒド基など)は増加し、 918 cm^{-1} (末端ビニール)に新しい吸収があらわれている。さらに酸化が進行すると 1600 cm^{-1} (ポリエーテル)に新しい吸収を生じ、 850 cm^{-1} (PVAのタクティシティに関係: C-C振動)の吸収が減少し、 918 cm^{-1} の吸収はほとんど認められなくなる。このような熱処理PVAフィルムの酸化にともなう一般的な変化をさらに詳しく考察するため次のような実験を行った。未照射PVAフィルムと、室温、空气中で電子線により5, 10各Mrad照射したPVAを140℃で熱処理した。この時の熱処理時間と-C=O基, $\left(\text{CH}=\text{CH}\right)_{2\sim 3}$ の吸光度の変化を図6に示す。ここで 1710 cm^{-1} は-C=O基, 1660 cm^{-1} を $\left(\text{CH}=\text{CH}\right)_{2\sim 3}$ に帰属した¹⁴⁾。照射PVAの熱処理による-C=O基の吸光度の変化については、吸収線量の増加とともに吸光度は増加しているが、熱処理時間に対しては、吸光度はほぼ一定であり、熱処理温度が140℃では、ほとんど酸化反応が進行していないことを示している。同様に共役ジエン, トリエンによる吸光度の変化については、未熱処理においては吸収線量に関係なくほぼ0.06であった。未照射, 5 Mrad照射PVAの場合、24時間熱処理においても吸光度は0.06とほとんど熱処理の影響は見られなかった。しかし10 Mrad照射したPVAは熱処理10時間で一定となった。このように室温、空气中で10 Mrad照射した効果がその後の熱処理に対しなんらかの形で共役ジエン, トリエンの生成に関与したものと考えられる。

図7に未照射PVAフィルムを140, 160, 170, 180℃の各温度で空气中で熱処理した時の-C=O基の吸光度の熱処理時間に対する変化を示す。同一熱処理温度の下で比較すると、160℃以上では-C=O基の生成量は、熱処理時間に対して直線的に増加し、熱処理温度の上昇とともに増大している。しかし熱処理温度が140℃の場合、24時間の熱処理

を行っても $-C=O$ 基の生成は認められなかった。

次に熱処理における空気の影響を見るために空气中、真空中で 160°C で熱処理した時の $-C=O$ 基の吸光度の変化を図 8 に示す。予想通り真空中で熱処理を行っても熱処理による $-C=O$ 基の生成は全く見られなかった。またこの試料の完全溶解温度は、熱処理時間 10 分、60 分でそれぞれ 77°C 、 82°C であった。この値と表 2 の 160°C で空气中で熱処理した未照射 PVA の値（それぞれ、 81°C 、 86°C ）と比較すると、真空中熱処理試料の完全溶解温度は空气中熱処理試料のそれより 4°C 低い。なお、真空中において 160°C で 6 時間熱処理した PVA フィルムは、沸騰水中で細分化するが溶解しなかった。この様に、 160°C で熱処理した場合、空気の存在に関係なく完全溶解温度の上昇が認められ、さらに真空中では、熱処理により酸化反応が進行していない事から見て、熱処理初期における完全溶解温度の上昇は、酸化反応による $-C=O$ 基の生成とほとんど関係ないと考えられる。

次に空气中において 160°C で熱処理した PVA の可視吸収スペクトルを図 9 に示す。熱処理した PVA には、 $380\sim 430\text{nm}$ の間にいくつかのショルダーが見られた。これらのショルダーは、 $-(CH=CH)_n-$ の n が 4 以上のものに帰属される。さらに図 9 より $n \leq 3$ のポリエンの生成も予想できる。またポリエンの生成量は熱処理時間の増加とともに増大する傾向を示している。

3-3 加熱同時照射による PVA の橋かけ

PVA を空气中で加熱し同時に電子線（線量率 $1 \times 10^5 \text{ rad/sec}$ ）で照射し、吸収線量、加熱温度と完全溶解温度の関係を求めた。吸収線量は、0.5, 1, 5, 10, 20 Mrad, 加熱温度は 100 , 120 , 140 , 160 , 180°C であった。結果を表 5 に示す。加熱温度が 100°C の場合、20 Mrad の放射線照射でも完全溶解温度は 73°C であり、未照射、未熱処理 PVA の完全溶解温度 72°C と比べてほとんど耐熱水性の向上は見られなかった。加熱温度が 140°C に達すると、1 Mrad 照射で完全溶解温度は 82°C となり、かなりの耐熱水性の向上が見られた。しかしこの温度では、吸収線量を増加してもほとんど完全溶解温度の上昇は認められなかった。この傾向は 160°C の加熱温度においても同様であった。加熱温度 180°C で 10 Mrad 照射を行う事により沸騰水に不溶性の PVA を得る事ができた。加熱温度 180°C で 20 Mrad 照射した PVA も沸騰水に不溶性であるが、わずかに黄色い着色が認められかつ強度の低下が見られた。しかしながらこの加熱同時照射法は、照射後加熱処理する方法による PVA の橋かけに比較してフィルムの着色の程度が小さい。さらに加熱温度を上げる事ができれば、より低い吸収線量で PVA を沸騰水に不溶化することも可能と考えられる。

表1 照射水膨潤PVAのG値

照射条件	分子量	p_0/q_0	Rg(Mrad)	G(橋かけ)	G(分解)
γ線 1×10^6 rad/hr	67800	0.31	5.3	3.14	0.98
電子線 1×10^5 rad/sec	67800	0.49	6.3	2.82	1.39
" 1×10^4 rad/sec	67800	0.82	6.2	3.72	3.06

分子量は次式より求めた

$$\overline{M}_v = 44 \exp \left\{ 1.613 \ln \left(\left(\eta \right) \times \frac{10^4}{8.87} \right) \right\}$$

ただし $(\eta) = \frac{1.07 \ln \eta_{rel}}{C}$

表2 熱処理PVAの完全溶解温度

熱処理温度(°C)	吸収線量(Mrad)	完全溶解温度(°C)						
		10min	30min	1hr	3hr	6hr	9hr	24hr
100	0	-	-	-	73	73	73	75
	5	-	-	-	73	73	73	74
	10	-	-	-	74	74	74	75
140	0	77	79	82	83	85	86	I.S
	5	-	-	79	82	≥95	≥95	I.S
	10	-	-	80	85	≥95	I.S	I.S
160	0	81	83	86	87	I.S	I.S	I.S
	5	83	84	85	I.S	I.S	I.S	I.S
	10	85	85	I.S	I.S	I.S	I.S	I.S
180	0	88	92	I.S	I.S	I.S	I.S	I.S

条件) 電子線 , 線量率 1×10^5 rad/sec , 空气中室温照射

注) I.S は不溶解を表わす

表3 各熱処理条件における分子量の変化

熱処理時間	平均分子量					
	熱処理温度 140℃			160℃		
	$[\eta]$	\overline{M}_v	完全溶解温度 ℃	$[\eta]$	\overline{M}_v	完全溶解温度 ℃
10 min	0.088	73100	77	0.085	68500	81
30 min	0.085	69100	79	0.082	64800	83
1 hr	—	—	—	0.085	68600	86
6 hr	0.087	71800	83	—	GEL	I-S
9 hr	0.089	74400	85	—	GEL	I-S
オリジナル	0.084	67800	72			

表4 熱処理PVAのDSCにより測定した融点及び融解熱

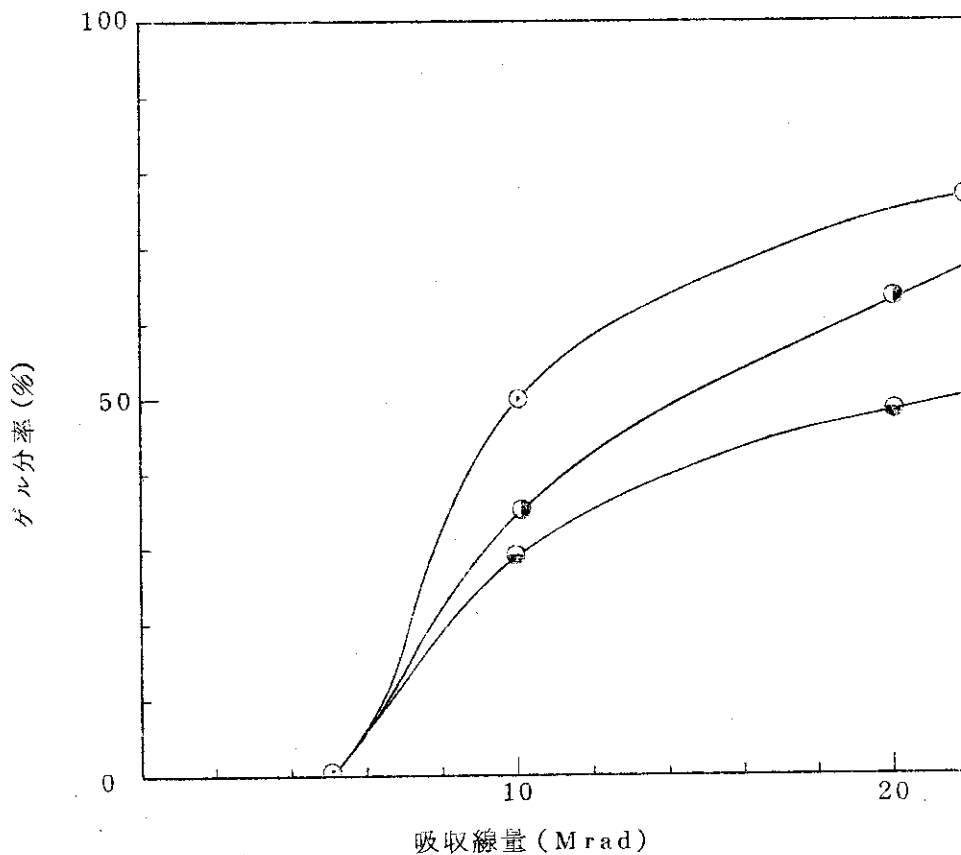
熱処理時間	160℃			180℃		
	Tp℃	Te℃	$\Delta H_{\text{fcal/g}}$	Tp℃	Te℃	$\Delta H_{\text{fcal/g}}$
10 min	227.2	232.2	12.5	226.1	231.9	12.6
30 min	226.3	230.2	11.0	226.6	230.6	12.8
1 hr	225.3	229.7	12.1	—	—	—
3 hr	226.0	230.9	11.5	222.6	227.6	17.2
6 hr	225.8	230.5	11.8	221.6	227.6	17.9
9 hr	223.8	228.2	11.1	223.0	227.1	17.5
24 hr	218.8	223.8	13.3	—	—	—
オリジナル	221.9	228.5	8.7			

表5 加熱照射PVAの完全溶解温度

加熱温度 (°C)	完全溶解温度 (°C)				
	0.5 Mrad	1.0 Mrad	5.0 Mrad	10 Mrad	20 Mrad
100	—	72	72	73	73
120	—	74	75	75	84
140	—	82	81	82	85
160	82	84	84	84	85
180	91	90	90	I·S	I·S

条件) 電子線, 線量率 1×10^5 rad/sec

注) I·Sは不溶解を表わす



- : LF γ 線 1×10^6 rad/hr 膨潤照射
- : LF 電子線 1×10^5 rad/sec 膨潤照射
- ◐ : LF 同上 1×10^4 rad/sec 膨潤照射

図1 PVAの照射線量とゲル分率の関係

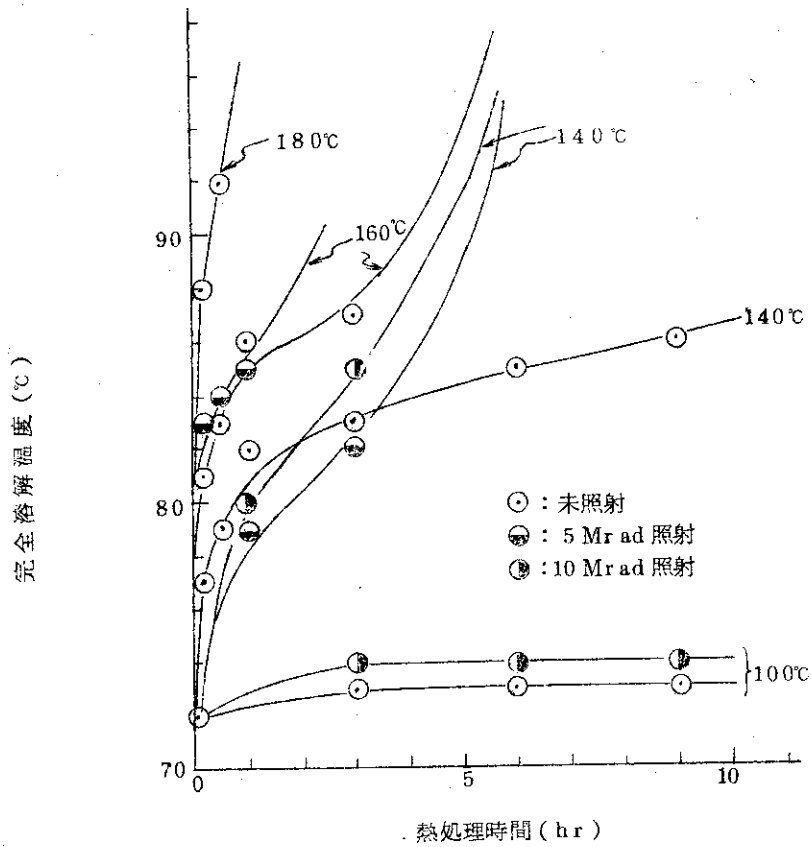


図2 各熱処理温度における熱処理時間と完全溶解温度の関係

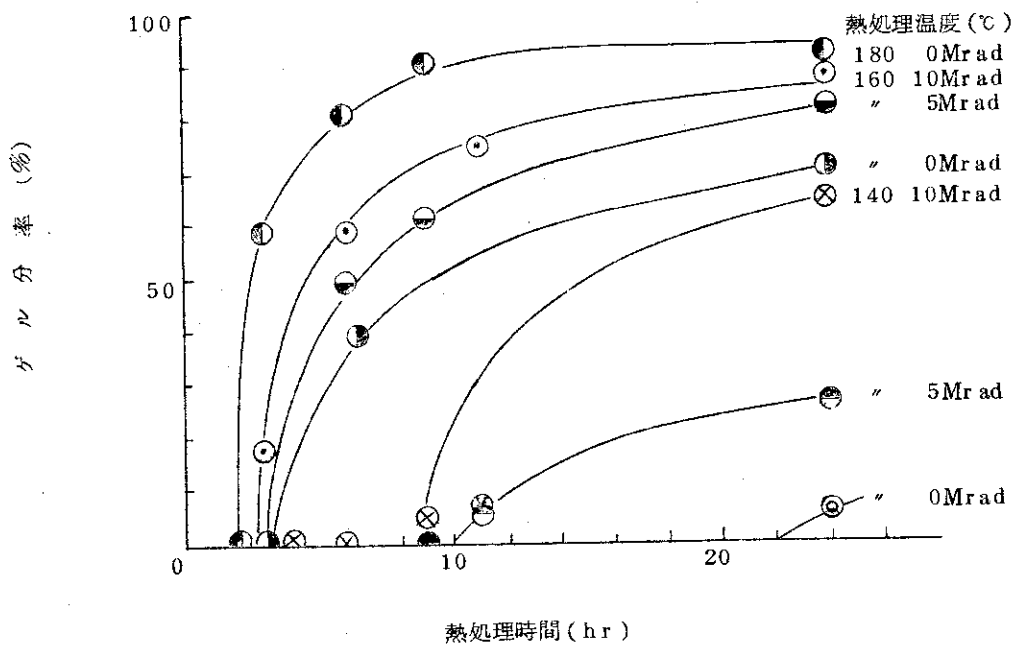


図3 熱処理時間とゲル分率の関係

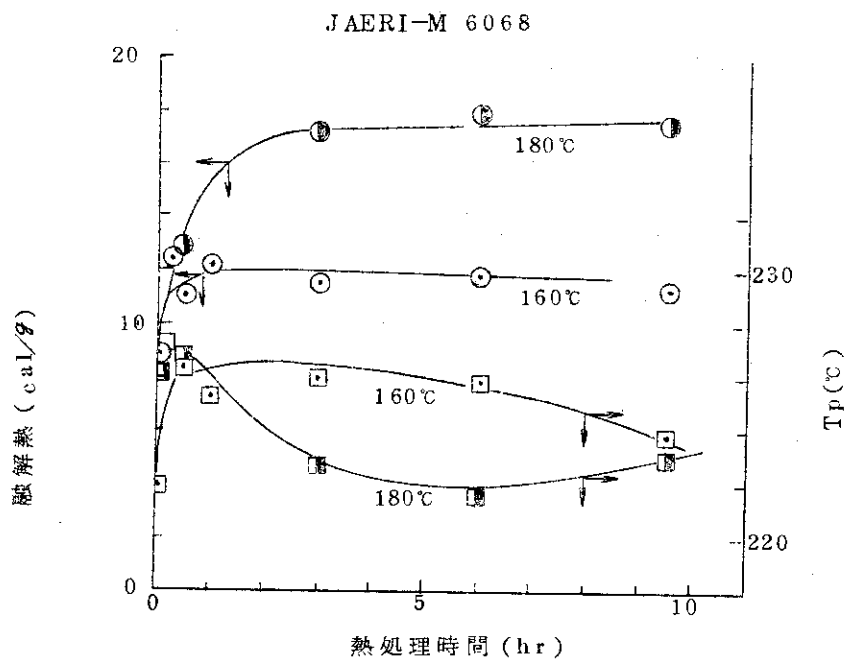


図4 DSCにより測定した熱処理PVAの融点及び融解熱

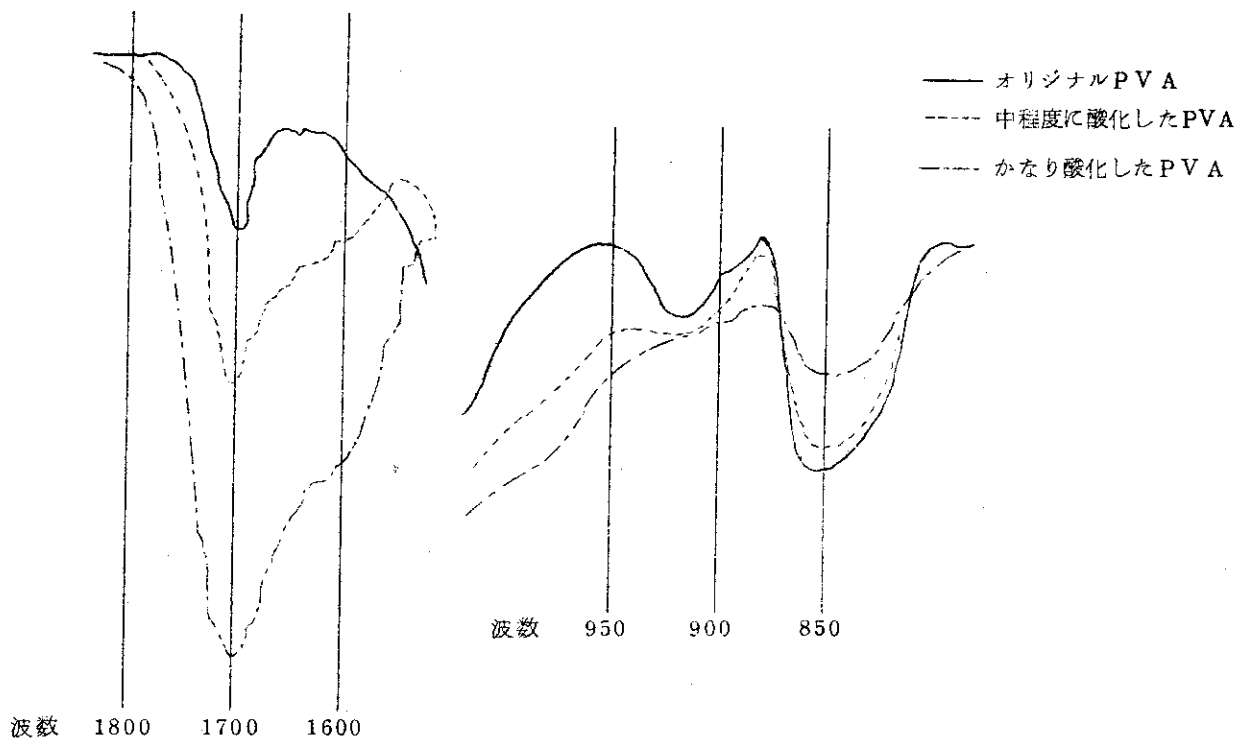


図5 加熱酸化にともなりPVAの赤外スペクトル変化

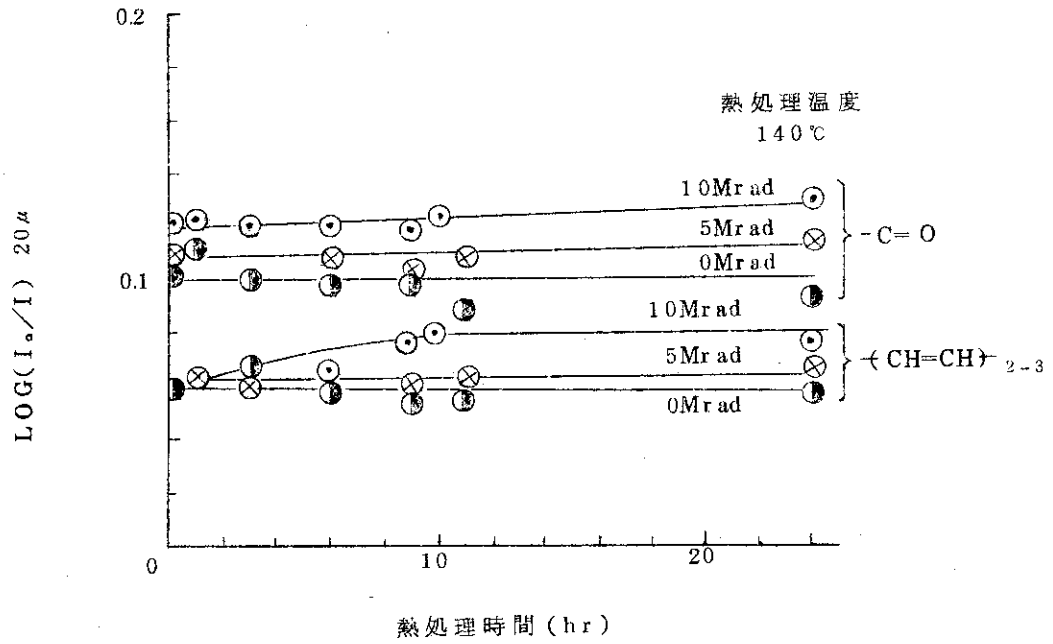


図6 各特性基吸光度の熱処理による変化

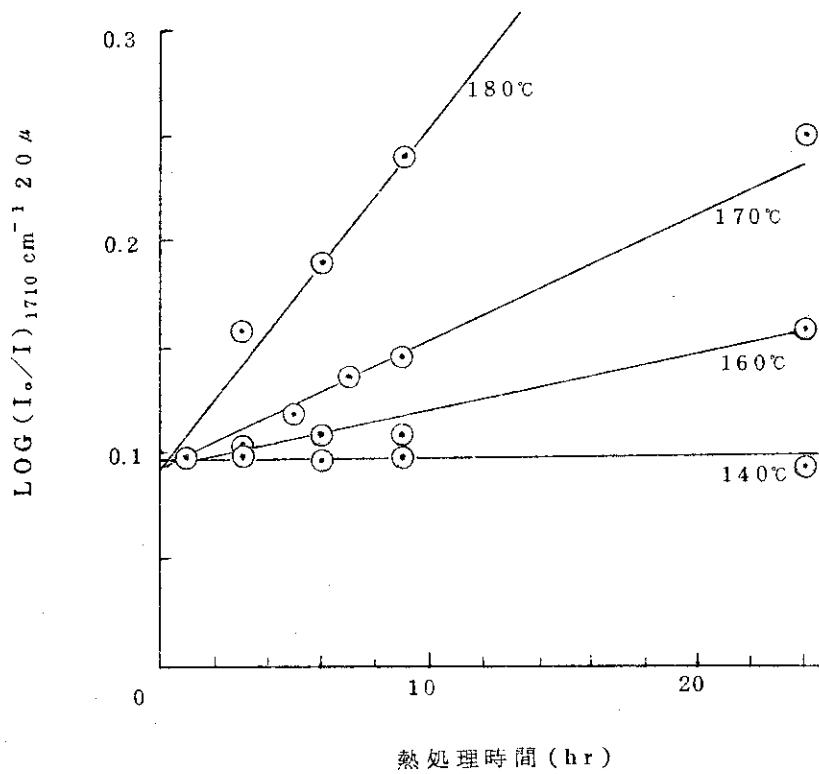


図7 各熱処理温度における吸光度と熱処理時間の関係

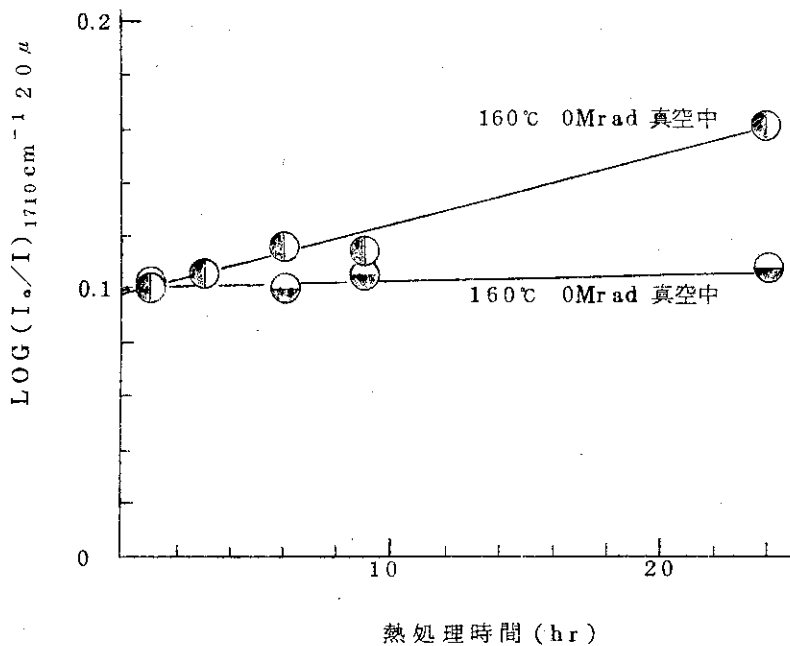


図.8 熱処理にともなり吸光度の変化

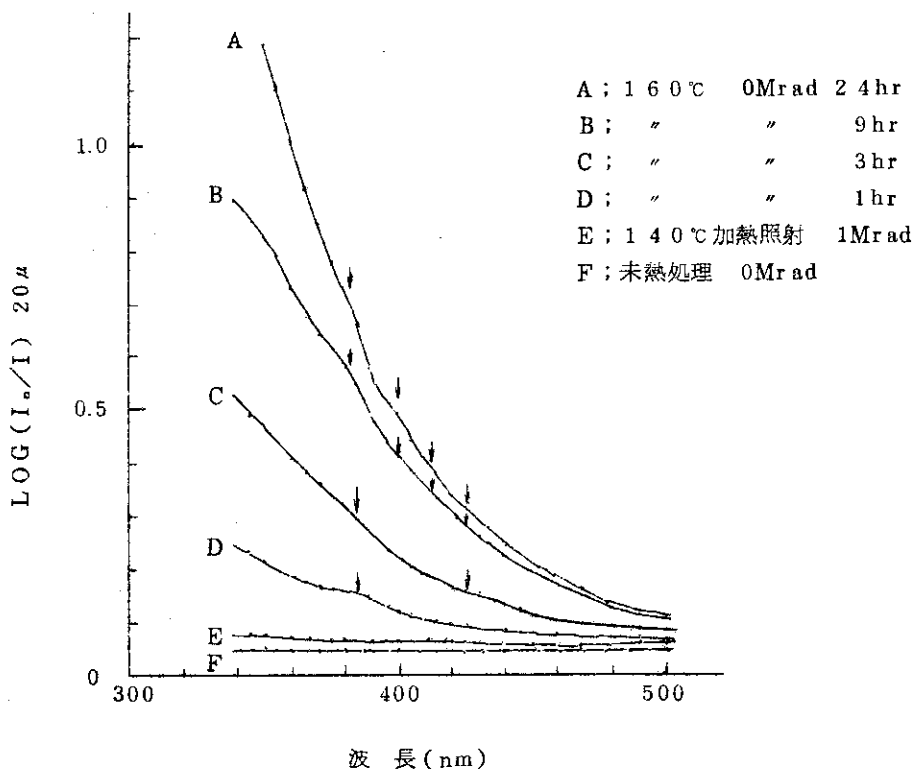


図9 熱処理PVAの可視スペクトル
条件) 電子線, 1×10^5 vad/sec, 空气中照射

4. 結論および結果の要約

PVAフィルムの耐熱水性の向上を目的として、水の共存下におけるPVAの橋かけ、照射後加熱処理によるPVAの橋かけ、および加熱同時照射によるPVAの橋かけの実験を行った結果、耐熱水性の向上したPVAを得ることができた。以下にそれらの結果を要約する。

① 水共存下におけるPVAの橋かけ

PVAを水に約140%膨潤させ、電子線および γ 線を照射することにより橋かけPVAを得た。ゲル化線量は、5~7Mradであった。またこの橋かけ反応は、エタノールの添加により阻止された。これは、放射線照射により水中に生成した $H\cdot$ 、 $OH\cdot$ がPVAと反応する前にエタノールと反応したためと考えられる。

② 照射後加熱処理によるPVAの橋かけ

PVAを照射後140℃以上の温度で熱処理すると、耐熱水性の向上が見られた。この時、前照射線量の増加につれて、耐熱水性は増大した。空気中でPVAを熱処理した時の熱処理初期における完全溶解温度の上昇は、PVA表面層の低分子物質の離散による結晶化度の増大にもとづくものと考えられる。急激な完全溶解温度の上昇後のゆるやかな完全溶解温度の上昇は、PVA表面からの酸化反応にともなう親水基の減少と、低分子物質の離散にともなってきた低分子物質の少ない表面層の増大によるものと考えられる。

③ 加熱同時照射によるPVAの橋かけ

PVAを加熱温度180℃のもとで電子線により10Mrad照射し、沸騰水に不溶性の橋かけPVAを得たが、その引張り強度は、低下した。フィルムの着色は、照射後加熱処理する方法に比較して少なかった。

引用文献

- ① C. A. Finch (1973). Polyvinyl Alcohol. Wiley, New York.
- ② 篠原健一, 雨宮綾夫, 団野皓文: 日特: 昭和34-9277
- ③ 桜田一郎, 松沢秀二: 高化, 17, 180, 78 (1960)
- ④ 平野豊, 松本昌一: 第3回日本アイソトープ会議講演(1959)
- ⑤ 桜田一郎, 岡田紀夫, 北村晋: 日特: 昭和36-11443
- ⑥ 桜田一郎, 岡田紀夫, 阿部均: 高分子学会第10回年次大会(1961)
- ⑦ 山口格, 天笠正孝: 高化, 18, 198, 645 (1961)
- ⑧ YOSHIO TSUCHIYA, KIKUO SUMI, J. Polym. Sci., A-1, 7, 3151 (1969)
- ⑨ 古武敏彦, 今井清和, 浮田純二, 松本昌一: 高化, 29, 335, 313 (1972)
- ⑩ 古武敏彦, 今井清和, 浮田純二, 松本昌一: *ibid*, 29, 327, 467 (1972)
- ⑪ 渡辺市郎: プラスチック材料講座1.5, 151 (1961)
- ⑫ J. H. O' Donnell, D. F. Sangster (1970). Principles of Radiation

Chemistry . Arnold, London. (近藤正春訳, 放射線化学の基礎, 三共出版社)

- ⑬ 浜田文将, 中島章夫: 高化, 23, 395 (1966)
- ⑭ L. V. Smirnov, N. P. Kvlikova, N. V. Platonova: Polym. Sci. USSR, 9, 2849 (1967)