

Title	有機溶媒を用いない手法での機能性ポリビニルアルコール材料の開発
Author(s)	田岡, 裕輔
Citation	
Issue Date	2024-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/19070">http://hdl.handle.net/10119/19070</a>
Rights	
Description	Supervisor: 松村 和明, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	田岡裕輔		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 575 号		
学位授与年月日	令和 6 年 3 月 22 日		
論文題目	Development of Functional Poly(vinyl alcohol) Materials Prepared without Organic Solvent		
論文審査委員	松村 和明	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	山口 政之	同	教授
	松見 紀佳	同	教授
	芳坂 貴弘	同	教授
	太田 信	東北大学	教授

### 論文の内容の要旨

Poly(vinyl alcohol) (PVA) is a synthetic polymer with hydroxyl groups. It is used in various fields due to its chemical resistance, biodegradability, and biocompatibility. It is well known that PVA exhibits excellent mechanical properties due to strong intermolecular hydrogen bonds. Another important characteristic of PVA is that it is water soluble, which is unusual for a synthetic resin. Since it is water soluble, there is no need to use organic solvents or other solvents when processing. However, there are currently many challenges to processing using only water as a solvent, and dimethyl sulfoxide (DMSO) and other solvents are often used. In addition, hydrogen bonding in PVA prevents a high degree of molecular orientation, which inhibits the improvement of mechanical properties of PVA fibers and other materials. PVA has several problems: its melting and decomposition points are close to each other, it has almost no thermoplasticity, and it cannot be molded and processed by heat. Previous studies have reported that the addition of lithium salts is an effective way to reduce hydrogen bonds in PVA and slow the crystallization rate. However, few specific studies have been conducted to determine the extent to which these effects are effective in processing PVA.

The present focused on the effect of lithium salt addition on the ductility of PVA fibers and on the mechanical properties, crystal structure, and thermoplasticity of PVA prepared by hot pressing with lithium salt addition. The stretchability of PVA fiber spun by adding lithium iodide (LiI) to PVA was greatly improved and showed high mechanical properties. This is because stretching in a state where hydrogen bonds are reduced by LiI reduces orientation defects during stretching and increases the drawing ratio. The highly stretched fibers have high molecular orientation and exhibit superior mechanical strength compared to fibers without LiI addition. High-strength PVA fibers can be used as reinforcing fibers in fiber reinforced plastics (FRP) and will play an important role in the fiber industry in the future. Lithium salts reduce the crystallinity and melting point of PVA, which may provide thermoplasticity. The physical properties of PVA prepared by adding lithium salt (lithium halide) and hot pressing showed a lower melting point, lower crystallinity and lower mechanical strength compared to No salt PVA. This effect was higher in the order  $\text{LiCl} > \text{LiBr} > \text{LiI}$ . The thermoplasticity was

confirmed by the decrease in crystallinity and melting point. There was little difference in the mechanical strength of PVA before and after thermoforming. In other words, lithium salt can improve the processability of PVA.

Syndiotactic PVA (sPVA) was difficult to handle because it hardly dissolves in water or organic solvents. However, sPVA-H could be adjusted by using a hot press. Compared to atactic PVA hydrogel (aPVA-H), sPVA-H exhibited higher mechanical strength and crystallinity at lower water content. This is attributed to the high stereo-regularity of sPVA and its easy crystallization.

Keywords: Poly(vinyl alcohol), Lithium salts, Hydrogen bond, Crystallization, Thermoplasticity, Tacticity

### 論文審査の結果の要旨

ポリビニルアルコール(PVA)は、その構造から水溶性かつ結晶性を示すユニークな高分子であり、その特性を利用して高強度繊維やハイドロゲルとしての応用が研究されている。しかし、高強度な繊維やゲルを得るために、紡糸時やゲル化時は溶媒としてジメチルスルホキシド(DMSO)などの有機溶媒を使用することが求められてきた。本論文は、DMSOなどの有機溶媒を用いず、高強度の繊維やゲルを作成する手法について述べ、その環境応用、生体応用を目指す研究についてまとめたものである。まず、第1章でPVAの高強度繊維や高強度ゲル研究のこれまでの歴史的背景やその問題点をまとめ、本手法の目的及び優位性について紹介した。本来炭素繊維やガラス繊維に匹敵する理論的強度のPVA繊維が得られない理由として、高い水素結合性による分子間相互作用が紡糸時および延伸時の配向を妨げることが挙げられる。第2章では分子間相互作用を抑制するために、あらかじめリチウム塩を添加して湿式紡糸を行い、延伸倍率を高めることにより高い配向性を持った高強度高弾性率の繊維の作成に成功した。これによりコンポジット材料としての応用が期待できる。第3章では、ハイドロゲル作成時のリチウム塩添加の物性への影響を報告した。高濃度のPVA水溶液をホットプレスにより熱と圧力を加えることで透明かつ高強度なゲルが形成されることが報告されている。そこにリチウム塩を添加することで、水素結合性を抑制する事により、透明かつ、フレキシブルなフィルム形成が可能となった。これによりこれまで困難であった熱可塑性PVAを得ることが可能となり、膨潤前のPVAゲルの熱成形の可能性が示唆される結果となった。リチウムのカウンターイオンの影響などを詳細に検討し、最適な条件を検討した。また洗浄によりリチウム塩は除去する事が可能である。最後に、立体規則性PVAのゲル化についても第4章にて報告した。PVAは基本的にはアタクチックな立体規則性をとるが、合成条件によりある程度シンジオタクチックな部分構造をもったPVA(s-PVA)を作成することが可能である。このs-PVAはその高い結晶性から、水にも有機溶媒にも溶解性が低く、材料としての有用性が低かった。今回、ホットプレス法でs-PVAを水のみを溶媒としてゲル化させることを試みた結果、非常に低含水率の高強度ゲルの作成に成功した。このゲルは、高い強度や弾性率を必要とする関節軟骨などへの応用が期待される。

以上、簡易な手法によりPVAの新たな材料設計指針を構築した点において、本論文は学術的に貢献するところが大きい。よって博士(マテリアルサイエンス)の学位論文として十分価値あるものと認めた。