

## 第 64 回 高分子学会年次大会 に参加して

恩 庄 直 洋

Naohiro ONJO

物質化学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

2015年5月26日から29日まで北海道の札幌コンベンションセンターで開催された高分子学会年次大会に参加し、ポスターでの研究発表を行った。発表題目は「ポリビニルアルコールのジメチルスルホキシド/水を溶媒とした凍結解凍法によるゲルの作製」であった。

ポリビニルアルコール (PVA) は凍結と解凍を繰り返すことでゲル化することが報告されていて、これまで熱分析による凍結水、および不凍水の定量や赤外光による PVA ハイドロゲル中の水の水素結合の状態などの研究が行われている。この凍結解凍法により作製したゲルは水素結合を形成し結晶化することが知られている。

### 2. 発表内容

#### 2.1 緒言

ポリビニルアルコール (PVA) は凍結と解凍を繰り返すことでゲル化することが報告されていて、これまで熱分析による凍結水、および不凍水の定量や赤外光による PVA ハイドロゲル中の水の水素結合の状態などの研究が行われている。この凍結解凍法により作製したゲルは水素結合を形成し結晶化することが知られている。また、PVA はジメチルスルホキシド (DMSO)/水系に溶解し安定なゲルを形成することが知られている。そこで本研究では、PVA を水と DMSO の混合溶液に溶解し凍結解凍法を用いてゲル化の検討を行った。さらにこのゲルから DMSO と水を取り除いたフィルムについても検討を行った。

#### 2.2 実験

試料はクラレ (株) より提供された、けん化度 99.0 mol% で重合度 1700 の PVA を用いた。

PVA/(DMSO/水) (水と DMSO は 9:1 とした) を  $-30^{\circ}\text{C}$  で 15 分凍結し  $25^{\circ}\text{C}$  で 45 分解凍する凍結/解凍サイクルを反復することにより得た。ゲルを乾燥させた後、メタノール置換を行い、 $100^{\circ}\text{C}$  で二日間真空乾燥したフィルム (ゲルフィルム) と  $130^{\circ}\text{C}$  で熱処理したフィルム (熱処理ゲルフィルム) を作製した。比較のために凍結解凍を行わなかったキャストフィルムおよび熱処理キャストフィルムも作成した。

#### 2.3 結果と考察

まず凍結解凍サイクルを 1 回から 7 回まで変化させた時の PVA/(DMSO/水) ゲル中の溶媒の融解挙動について DSC 測定より検討した。

Fig. 1 は、凍結解凍を行ったゲルの DSC チャートである。全ての凍結解凍回数において  $0^{\circ}\text{C}$  以下に氷の融解による吸熱ピークが観測された。氷の融点が  $0^{\circ}\text{C}$  以下になったのは、PVA の分子鎖の絡み合いによりその間に入る氷の凝集サイズが小さくなったことに対応する。したがって次式より過冷却温度  $\Delta T$  を用いて PVA ゲル中の氷の凝集半径 ( $r$ ) を求めた。

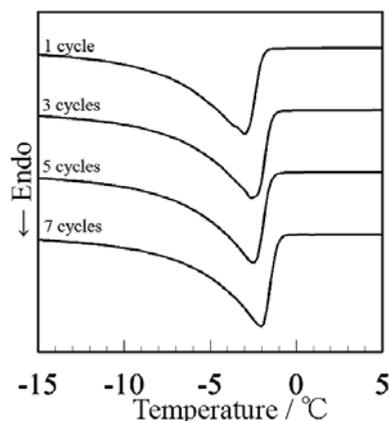


Fig. 1 DSC chart of freeze/thaw cycle of PVA/DMSO gel.

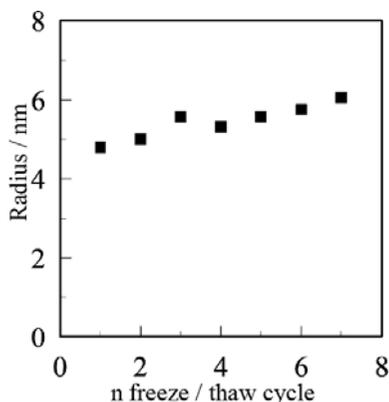


Fig. 2 Radius of ice DMSO/water as a function of freeze/thaw cycle.

$$r = \frac{33.41 - 0.0959 \times \Delta T}{\Delta T} \quad (1)$$

Fig. 2 は、水の凝集半径を凍結解凍に対してプロットした図である。凍結解凍回数が増えるにつれて水の半径が大きくなった。PVA ゲルでは PVA 微結晶、水を含んだ膨潤 PVA 鎖、水の相より構成されていることが報告されている。凍結解凍を行うことで膨潤 PVA 鎖が結晶化して微結晶の形成が起こり、この相が収縮することで水が水相に移動して凝集半径が大きくなったと考えられる。Fig. 1 の融解ピークは凍結した水に対応していて、不凍水は融解ピークを与えないので、ゲル中の凍結水の割合 ( $W_F$ ) 次式は凍結された融解エンタルピー ( $\Delta H^w_{obs}$ ) からより求めた。

$$W_F = \frac{\Delta H^w_{obs}}{\Delta H^w_{100}} \quad (2)$$

ここで  $\Delta H^w_{100}$  は水の融解エンタルピーで 334.1 KJ を用いた。これより算出した凍結水の割合を凍結解凍回数に対してプロットした結果を Fig. 3 に示した。凍結水の割合は、凍結解凍の回数が増えるとともに増加した。これは、Fig. 2 で示したように凍結解凍の回数が増えると膨潤した PVA 相中の水が水相に移動することで凍結束縛水の氷の凝集サイ

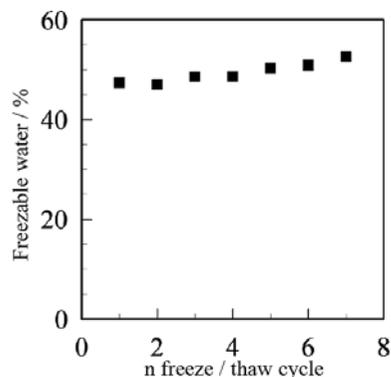


Fig. 3 Fraction of freezable water of DMSO/water as a function of freeze/thaw cycle.

ズが大きくなることから、その結果として凍結束縛水の割合が増えたと考えられる。

次に凍結解凍法により作製したゲルから DMSO 水溶液を除去し乾燥させたフィルムを作製し検討した。まず、凍結解凍法をしたフィルムとその熱処理前後の結晶化度について DSC 測定を行った。結晶化度 ( $X_c$ ) は次式により求めた。

$$X_c = \frac{\Delta H_{obs}}{\Delta H_{100}} \quad (3)$$

$\Delta H_{100}$  は結晶化度が 100% の時の融解エンタルピーで 138.6 KJ を用いた。熱処理前後の試料とも凍結解凍回数が増えると結晶化度が上がり、凍結解凍を 7 回して熱処理した試料では 72.9% となった。このことは凍結解凍により微結晶が生成され、熱処理を行うことでさらに結晶化が進んだと考えられる。我々は、これまで PVA/水ゲルから作製した熱処理フィルムでは、56.7% であり DMSO/水混合溶媒にすることでより高い結晶化度となった。

## 2.4 結論

以上のことから、DMSO/水から作った PVA ゲルでも凍結解凍の効果が確認できた。これにより凍結水の半径が大きくなった。また、これにより結晶化度の向上が確認できた。この結晶化度は、DMSO を含まない PVA フィルムよりも大きく向上した。