

## 第 64 回 高分子学会年次大会 に参加して

宮 永 将 行  
Masayuki MIYANAGA  
物質化学専攻修士課程 1 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年次大会に参加しポスター発表を行った。発表題目は「凍結解凍サイクルゲルから作製したポリビニルアルコールフィルムのガス透過性」であった。

ポリビニルアルコール (PVA) は高いガスバリア性を有しており、一般的にガスバリア性は結晶化度が高いほど良くなることが知られている。そして、PVA は凍結と解凍を繰り返すことによりゲル化し、水を除去することで結晶化度が高くなることが報告されている。

### 2. 発表内容

#### 2.1 緒言

ポリビニルアルコール (PVA) は高いガスバリア性を有することが報告されている。通常、気体は高分子フィルム中の非晶領域を通るためガスバリア性は結晶化度が高いほど良くなる。PVA は凍結と解凍を繰り返すことで架橋点として微結晶が形成しゲル化し、このゲルから水を除去し熱処理すると、凍結解凍を行わない時よりも結晶化度が高くなることを我々は報告した。そこで本研究では凍結解凍法・熱処理により PVA の薄いフィルムを作製し酸素の透過性について検討した。

#### 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% の PVA を用いた。ゲルは PVA 水溶液を  $-20^{\circ}\text{C}$  で 15 分間凍結し  $25^{\circ}\text{C}$  で 45 分間解凍する凍結/解凍サイクルを行なうことにより得た。このゲルを 3

日間ドラフト内で乾燥し、その後 2 日間  $60^{\circ}\text{C}$  で真空乾燥を行ない、真空乾燥したフィルムを  $120^{\circ}\text{C}$ ,  $140^{\circ}\text{C}$ ,  $160^{\circ}\text{C}$  で 1 時間熱処理し、熱処理凍結解凍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も作製した。作製した PVA フィルムの膜厚は  $20\text{--}40\ \mu\text{m}$  であった。DSC 測定は Rigaku DSC 8231 を用いて昇温速度  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で、X 線測定は Rigaku RINT 2500 を用いた。ガス透過測定は差圧式のガスクロマトグラフィ法で測定温度  $38^{\circ}\text{C}$ 、圧力差  $76\ \text{mmHg}$ 、測定ガスは  $\text{O}_2$  で行なった。

### 2.3 結果・考察

まず DSC 測定により、今回作製した薄膜の結晶化度を求めた。結晶化度 ( $X_C$ ) は、DSC 測定より (1) 式から求めた。

$$X_C = \frac{\Delta H_{obs}}{\Delta H_{100}} \times 100 \quad (1)$$

$\Delta H_{obs}$  は測定された PVA の融解エンタルピーで、 $\Delta H_{100}$  は結晶化度が 100% の時の融解エンタルピーで  $138.6\ \text{KJ}$  を用いた。

Fig. 1 に熱処理を行なったキャストフィルムと凍結解凍フィルムの DSC チャートを示した。 $220^{\circ}\text{C}$  付近で見られる PVA 結晶の融解エンタルピーを (1) 式に代入して結晶化度を算出し、熱処理温度毎にプロットすると Fig. 2 のようになった。

凍結解凍フィルムの結晶化度は、熱処理をしない時は 43.1% であったが、熱処理温度が上がると高

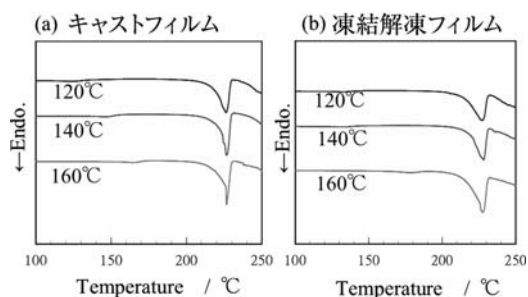


Fig. 1 The DSC curves of PVA film depending on annealing.  
(a) cast, (b) freeze/thaw

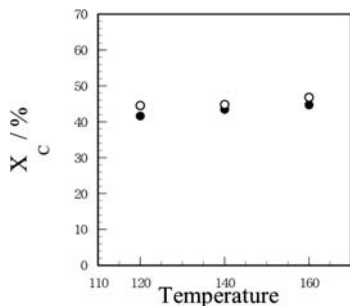


Fig. 2 The crystallinity of PVA film depending on annealing.

● : cast and ○ : freeze/thaw

くなり、160°C 熱処理後では46.8%となった。また、キャストフィルムにおいても熱処理により結晶化度が高くなるが、凍結解凍した時よりは低かった。このことは、凍結解凍で生成した微結晶が大きく成長して結晶化度が高くなったと考えられる。

次に、X線測定により結晶サイズについて検討した。結晶サイズは(10-1)に帰属される $2\theta = 19.4^\circ$ のピークの半値幅から次のシェラーの式により求めた。

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Fig. 3にそれぞれの熱処理温度に対する結晶サイズをプロットした。結晶サイズは、凍結解凍を行なうことで大きくなった。また、熱処理を行なうことによって大きくなった。このことは、凍結解凍を繰り返すことで微結晶が生じ、熱処理を行なうことで微結晶が大きく成長したことが考えられる。

次に、これらの試料でガス透過測定を行い、PVAの結晶性とガスバリア性の関係について考察した。ガス透過係数(P)は次式により求めた。

$$P = \frac{D \cdot k \cdot d}{\Delta P \cdot A \cdot t} \quad (3)$$

Dはガス透過量、kは装置定数( $k = 2.81$ )、dは試料の膜厚、 $\Delta P$ は圧力差、Aは試料の面積、tは時間である。

Fig. 4は、PVAフィルムの結晶化度に対するガス透過係数を示している。その結果、結晶化度が高く

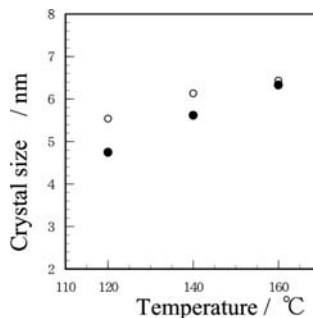


Fig. 3 The crystal size of PVA film depending on freeze/thaw cycle and annealing.

● : cast and ○ : freeze/thaw

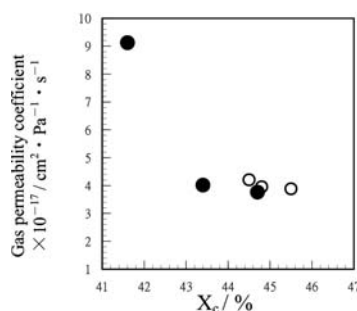


Fig. 4 Gas permeability coefficient vs. crystallinity.

● : cast and ○ : freeze/thaw

なるにつれガス透過係数は小さくなり、PVAフィルムのガスバリア性は向上したと考えられる。このことは、結晶性が上がることにより気体が透過する非晶領域が小さくなったためと考えられる。

## 2.4 結論

以上のことより凍結解凍法・熱処理でPVAフィルムを作製することで結晶サイズが大きくなり結晶化度を上げることができ、結晶化度が高くなるにつれガス透過係数は小さくなる傾向となった。

## 3. 発表に対する評価

初めての学会発表ということで大変緊張したが、発表中に多くの方々と異なる意見交換を行い、それについて関心を持ったことで緊張が解けて十分な発表を行うことができたと感じた。今後さらに良い発表ができるように精進して頑張りたいと思う。