

IPC 2016 に参加して

宮 永 将 行

Masayuki MIYANAGA

物質化学専攻修士課程 2016 年度修了

1. はじめに

2016 年 12 月 13 日から 16 日まで福岡の福岡国際会議場で開催された IPC 2016 に参加しポスター発表を行った。発表題目は「Improvement of Crystallinity for Poly (vinyl alcohol) Film by Swelling in Water and Drying Processes」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) 水溶液は凍結解凍を繰り返すことで架橋点として三次元網目構造となり微結晶が形成しゲル化することが報告されている。このゲルから水を除去してフィルムとして、その後熱処理すると微結晶を核にして結晶化が起り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。また、PVA はガスバリア性が高いことが知られている。一般に結晶格子内はガスを通らないことから結晶化度が高いとガスバリア性が高くなる。本研究では PVA 薄膜を凍結解凍法により作製し、さらに結晶化度を上げるために水に浸漬した薄膜について検討した結果を報告する。

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°C で 15 分間凍結し 25°C で 45 分間解凍する凍結/解凍サイクルを 7 回行なうことにより得た。このゲ

ルを 2 日間ドラフト内で室温で乾燥し、その後 2 日間 60°C で真空乾燥を行なうことで凍結解凍フィルムを作製した。また、比較のために凍結解凍を行わないキャストフィルムも作製した。水浸漬フィルムは、キャストフィルムを 30 分間蒸留水に浸漬させて室温で乾燥し、再び真空乾燥を行なうことで作製した。DSC 測定は Rigaku DSC 8231 を用いて昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で、XRD 測定は Rigaku RINT 2500 を用いた。ガス透過測定は GTR テックを用いて差圧式的气相色谱グラフィ法で測定温度 38°C 、圧力差 76 mmHg 、測定ガスは O_2 で行なった。

2.3 結果・考察

まず、膜厚が異なる PVA フィルムの性能について検討した。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。

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

ΔH_{obs} は測定された PVA の融解エンタルピーで、 ΔH_{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。

Fig. 1 に膜厚の異なるキャスト、凍結解凍フィルムの DSC チャートを示した。 220°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。また、凍結解凍フィルムの酸素透過測定の結果を膜厚毎の結晶化度に対してプロットしたものが Fig. 3 である。

膜厚を大きくすることにより結晶化度が高くなっ

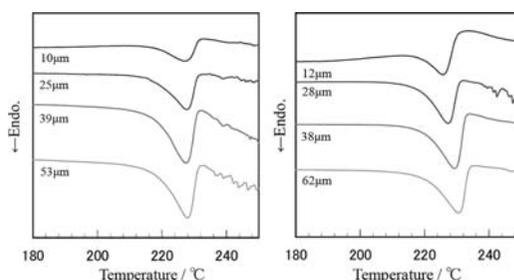


Fig. 1 DSC curves of PVA films. (a) cast films, (b) freeze/thaw films.

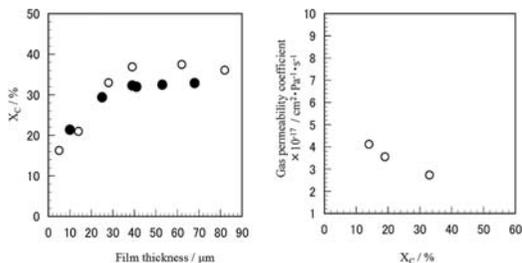


Fig. 2 Crystallinity of PVA films depending on film thickness. ● : freeze/thaw film de-cast, ○ : Freeze/thaw.

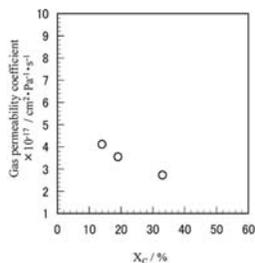


Fig. 3 Gas permeability coefficient of PVA depending on Crystallinity.

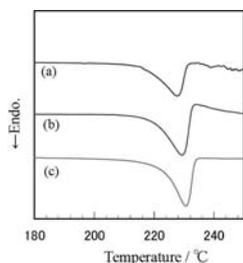


Fig. 4 DSC curves of PVA films.
 (a) Cast film (39 μm),
 (b) Freeze/thaw film (39 μm),
 (c) Solvent immersion cast film (17 μm).

Table 1 Melting points and degree of crystallinity of PVA films.

	Melting point / °C	Degree of crystallinity / %
Cast	227.7	32.3
Freeze thawing	229.3	36.9
Solvent soaked cast	230.5	41.0

た。さらに凍結解凍フィルムはキャストフィルムよりも結晶化度が高くなった。これは、PVA 水溶液の凍結/解凍サイクルによって生成した微結晶が膜厚が大きい場合、フィルムにする時に大きく結晶成長を行うためと考えられる。結晶化度が下がるにつれて酸素透過係数は大きくなった。これは、結晶化度が上がることによって非晶領域が小さくなりガスバリア性が良くなったと考えられる。

次に、処理が異なる PVA フィルムの性能について検討した。DSC 測定により測定されたキャスト、

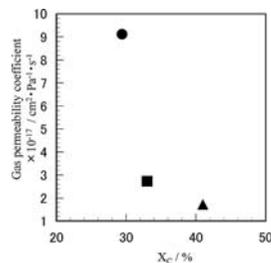


Fig. 5 Gas permeability coefficient vs. crystallinity ● : Cast, ○ : Freeze/thaw, ▲ : Solvent soaked cast.

凍結解凍、水浸漬フィルムの融解エンタルピーから (1) 式を用いて算出した。Fig. 4 に処理が異なる PVA フィルムの DSC チャートを示した。Table 1 に PVA フィルムの融点と結晶化度を示した。

凍結解凍することにより融点、結晶化度は高くなり、キャストフィルムを水に浸漬したフィルムではさらに融点、結晶化度が高くなった。このことはフィルム中の非晶鎖の領域に水が入ることにより鎖が安定な規則構造をとり結晶化度が上がったと考えられる。また、それぞれの PVA フィルムの酸素透過測定の結果を結晶化度に対してプロットしたものが Fig. 5 である。

結晶化度が上がることで酸素透過係数は小さくなった。この結果、水浸漬により結晶化度を上げることによってガスバリア性は向上した。

2.4 結論

以上のことより水で溶媒浸漬を行うことにより PVA フィルムを作製することで結晶化度と酸素バリア性を向上させることに成功した。

3. 発表に対する評価

初の英語での学会発表ということで大変緊張した。発表開始時は発表中に英語を用いて質問に回答する難しさを思い知り自身の英語の経験不足を感じた。しかし英語ならではの発表の行い方を学ぶことができて私にとって非常に良い経験になったと思う。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。