

膨潤させたセルロース/ポリビニルアルコールブレンドフィルム内の不凍水

田中 彬 智

Akitomo TANAKA

物質化学専攻修士課程 2年

1. はじめに

私は2017年9月20日～22日に愛媛大学にて開催された高分子討論会に20, 21日の2日間参加した。討論会ではポスター形式で発表をした。発表内容は以下に示す。

2. 緒言

ポリビニルアルコール (PVA) フィルムは柔軟性に富み、透明性に優れており高い吸湿性を持つ。一方セルロースは多くのヒドロキシ基をもち、結晶性が高く可溶性溶媒がほとんどないため、応用開発は困難であった。しかし、イオン液体は高い極性をもつためセルロース間の水素結合を開裂して溶解することができる。イオン液体を用いることでセルロースとPVAのブレンド試料を作製することができ、そのフィルムの機械的特性の向上が報告されている。1) 本研究ではイオン液体を用いて作製したセルロース/PVAブレンドフィルムに取り込まれた水の状態について評価した。

3. 実験

PVAは(株)クラレより提供された、けん化度99.9 mol%の試料を用いた。セルロース(コットン由来)はAldrich社より購入した。イオン液体はオイケム合同会社より提供された1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジエチルホスフェート ([C2 mim] [DEP]) を用いた。セルロースとPVAの重量比を変えて [C2 mim] [DEP] に入れ、90℃で24h加熱攪拌して溶解させた後、メタノールとイオン液体を置換して真空乾燥した。膨潤実験はそれぞれのブ

レンドフィルムを水に16時間浸して行った。

4. 結果と考察

最初に、ブレンド比の異なるセルロース/PVAブレンドフィルムの膨潤度について検討した。膨潤度は(1)式を用いて求めた。

m_0 は膨潤前の試料の重量、 m_t は t 時間後の試料の重量である。それぞれの試料の膨潤が平衡に達した時の膨潤度はPVA分率が高いブレンドフィルムほど膨潤度は大きくなった。次に試料中の水についてDSC測定から検討した。試料を -100°C にした後、昇温過程を測定すると 0°C 付近で凍結水の融解が観測された。PVA分率が30%以下の試料では -20°C 付近にも凍結水の融解が観測された。この時の融解エンタルピーから凍結水の分率(W_F)を求めた。また不凍水の分率(W_N)は凍結水の残りの分率とした。凍結水および不凍水の割合と膨潤が平衡に達したときの取り込まれた水の量をブレンド比に対して示したのがFig. 1である。PVA単独では凍結水と不凍水は、ほぼ同じ割合となったが、セルロース単独では水はほとんどが不凍水であった。PVAの分率が大きくなるとともに凍結水の割合が大きくなったことからブレンドフィルム内の凍結水のほとんどはPVAの非晶領域に存在すると考えられる。

DSC測定の結果より得られた凍結水の融点より凝集半径について検討した。凝集半径は(2)式より求めた。ここで ΔT は凍結水の融点降下の値である。凝集半径をブレンド比に対してプロットしたのがFig. 2である。 0°C 付近に観測された凍結水の凝集半径は20 nm前後であった。また、 -20°C 付近に観測された凍結水の凝集半径は1.3-1.5 nmであった。以上のことから、PVAには不凍水と自由水に近い二種の水が取り込まれるが、セルロースにはこの二種の他に凝集サイズの小さい水が取り込まれることが分かった。セルロースは結晶化度が高く直鎖状の分子であり、水が入り込んでもほとんど膨潤しないようなスペースがあるために凝集サイズの小さ

$$S(\%) = \frac{m_i}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

$$r = \frac{-0.083 \times \Delta T + 59.7}{\Delta T} \quad (2)$$

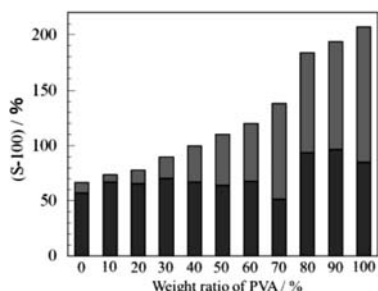


Fig. 1 Fraction of freezable and non-freezable water
 ■ : non-freezable water ■ : freezable water

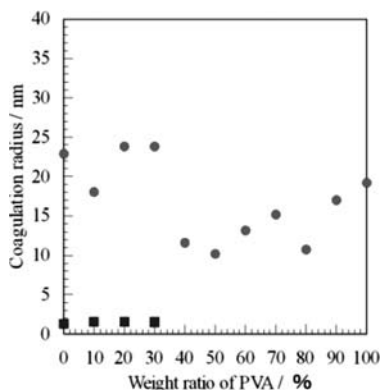


Fig. 2 Coagulation radius of freezable water
 ■ : low temperature side?
 ● : high temperature side

い水が存在すると考えられる。

$$S(\%) = \frac{m_i}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

$$r = \frac{-0.083 \times \Delta T + 59.7}{\Delta T} \quad (2)$$

5. 評価と感想

今回の討論会は学会としては3回目の参加であり、ポスター形式での発表は2回目であった。今回と同様の発表形式であるポスター発表で年次大会に参加した際は、初めての学会ということもあり反省点も多くあった。それは、説明の順序と構成をしっかりと考えた分かりやすくスムーズな発表があまりできなかったことと質問に対する最的確な返答が何度

かできなかったことである。そこで今回の討論会では、前回の年次大会と比べてこの2点を改善するように発表をした。具体的には、図面と図面が繋がるような説明をし、なぜこの実験をしてこのデータを出したのかが分かりやすいようにした。また、自分では今回の発表内容とは直接関係がないと考えているような情報でも、自分とは異なる専門の方からすると知りたい情報であったり、必要な情報であると考え、質問された際には研究に少しでも関わりがあると思われる情報は細かく説明した。その結果、聴いて下さる方々の反応も年次大会よりも良くなり、自分の興味を持ってもらえたと感じた。さらには自分の発表にたくさんの意見をいただいたことで、自分の研究に足りないものや良い評価をできるものを認識することができた。また、質問されたこともしっかり対応することができ、納得していただけたと感じた。また自分の発表以外では、自分と分野が近い研究のポスター発表を中心に、多くの発表を聴いた。年次大会で発表を聴いた際には多くの質問はできなかったが、今回はより積極的に質問をし、たくさんの発表者と議論を交わした。そして臆することなく自分の意見を述べることも出来た。その結果、発表者の研究を深くまで理解することができた。また、自分の考えと相手の考えを比較することで、自分の研究に対する新たなアプローチの方法や新たな方向性についても考えることができた。以上のように今回の討論会を通して化学の最前線に触れ、実験室や卓上で学業に励むだけでは得ることが出来ない経験をすることができたことによって、化学者としての今後の行動や考え方をより良くすることができると感じた。また、自分でも納得のいく発表ができたことによって自身が持つ、学業や将来の仕事に対してのモチベーションが向上した。今後もこのような大きく成長することができる場に参加できる機会の逃すことなく学業に励みたいと思う。また、討論会に参加するにあたってたくさんの指導をいただいた担当教員や協力し合った研究室の学生に対して、深い感謝も忘れずに精進したいと思う。