## 特集 学生の研究活動報告 - 国内学会大会・国際会議参加記 27

# 高分子討論会のポスター発表 に関する報告書

西田修佑 Shusuke NISHIDA 物質化学専攻修士課程 1年

#### 1. はじめに

2017年9月20日~22日に愛媛大学で開催された 高分子学会討論会に参加し、ポスター発表をした。 タイトルは「異なる熱処理条件で作製したエチレン /ビニルアルコール共重合体フィルムのラメラの分 布と結晶化度」として高分子の分子構造の分野で発 表した、発表内容については以下に記す。

#### 2. 緒言

Ethylene-Vinyl alcohol 共重合体(EVOH)はエチレン(ET)とビニルアルコール(VA)のランダム共重合体であり、組成によって異なる特性を示し、ヒドロキシ基による分子鎖間での水素結合およびVAユニットと ETユニットの複合結晶化によって高いガスバリア性を示す。また、多くの高分子フィルムの気体透過では気体は結晶部分を透過せず非晶領域を移動することが報告されている。そのため、熱処理によって結晶化度を高めることでガスバリア性を向上させることができると考えられる。本研究では EVOH を熱処理することで結晶化度を高め、その過程でのモルフォロジーの変化について検討した

## 3. 実験操作

試料はクラレ(株)より提供された EVOH 共重合体 L171B (エチレン分率 27 mol%) を用いた. 溶融急 冷フィルム (MQ) は 200℃ で 5 分間ホットプレス した後, 氷水中で急冷して得た. その後, 1 時間加熱して徐冷することで熱処理フィルムとした. DSC は Rigaku DSC 8320 を用いた. 密度は n-ヘプタンと四塩化炭素を用いて浮遊法で求めた.

## 4. 結果と考察

まず、EVOH のメルト急冷フィルム(MQ)と異なる熱処理温度で作製した熱処理フィルムの融解挙動を確認するために DSC 測定をおこなった。その結果を Fig. 1 に示す.

いずれの試料においても 190℃ 付近に典型的な EVOH の融解ピークが観られたが、熱処理をした 試料では、その熱処理温度より 10℃ ほど高温側に 小さな吸熱ピークが見られた。これは、熱処理過程 において EVOH フィルムの非晶領域中に生じた微 結晶の融解に対応するものと考えた。次に、熱処理で生じた微結晶と熱処理前から存在していた既存の 結晶について、それぞれの融解エンタルピーと融点について調べた。その結果を Fig. 2 および Fig. 3 に記す.

新たに生じた微結晶は熱処理温度の上昇に応じて融解エンタルピーと融点が増大しているため、存在量が増え、成長していると考えられる。一方で、既存の結晶においては融解エンタルピーのみが増え、融点は一定であった。つまり、結晶ラメラの厚さは

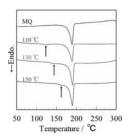


Fig. 1 DSC charts of MQ and annealed film for EVOH.

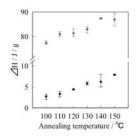


Fig. 2 Relation of fusion enthalpy and annealing temperature.

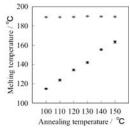


Fig. 3 Relation of melt temperature and annealing temperature.

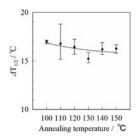


Fig. 4 Variation of full width half maximum by annealing temperature.

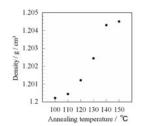
変化せず、結晶の量のみが増えたことが示唆された。このことから、ラメラ厚の分布が関係すると考え、既存の結晶の融解ピークの半値幅の変化を調べた。

DSC 測定における既存の結晶の融解ピークの半値幅を算出し、Fig. 4に示した. 熱処理温度の上昇にともなって半値幅は小さくなる傾向が見られ、ラメラ厚の分布が小さくなっていると考えられる. 次に、熱処理による結晶化度の変化について検討した. EVOHにおいて、100% 結晶の融解エンタルピーが求まっていないことから、DSC 測定による結晶化度の算出ができない. そこで、本研究では密度法による結晶化度の算出を検討した.

Fig. 5 に浮遊法によって算出した EVOH フィルムの密度, Fig. 6 に密度から算出した試料の比容積と融解エンタルピーの関係を示した. 融解エンタルピーが 0 に対応する比容積 0.852 cm³/g を非晶の比容積とし、その逆数から非晶の密度(pa)1.174 g/cm³を算出した. また、結晶の密度(pc)は以前に田代らが報告している組成毎の EVOH の結晶密度から 1.241 g/cm³ とした. これらの値と式(1)から結晶化度を算出した.

$$\frac{1}{\rho_{obs}} = \frac{x_c}{\rho_c} + \frac{1 - x_c}{\rho_a} \cdots (1)$$

また、Fig. 6 において、結晶の比容積に対応する融解エンタルピーを 100% 結晶の融解エンタルピーと考え、この値を 200.9 J/g として式 (2) から結晶



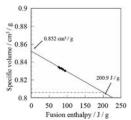


Fig. 5 Relation of density and annealing temperature.

Fig. 6 Relation of specific volume and fusion enthalpy.

化度を算出した.

$$X_C(\%) = \frac{\Delta H_{obs}}{\Delta H_{100\%}} \times 100 \cdots (2)$$

式(1)と式(2)から算出した結晶化度はどちらも近い値を示し、熱処理温度の上昇にともなって結晶化度が高くなった。また、式(1)から求めた結晶化度において、熱処理温度が100℃から150℃の間における結晶化度の変化は6.5ポイントとなった。以上の結果より、熱処理過程において、非晶領域中で微結晶が形成、成長する。さらに、既存の結晶においては厚さの薄い部分が成長することでラメラ厚が均一に近づいたという2点からEVOHフィルムの結晶化度が向上したと考えられる。また、ラメラ厚の変化については現在、SAXSを用いた定量的な測定について検討している。

#### 5. 評価

学会の発表としての参加は今回が3度目で、特にポスター発表は2回目であるためか、自分なりに落ち着いて発表と質疑応答ができていたと感じました。しかし、助言や指摘していただいた点も多く、客観的な意見から多くのことを学ぶことができ、自分では気付けなかった課題が見つかりました。これから、今回の学会で学んだことを活かして研究活動を行い、次回以降の学会や発表の場がよりよいものになるように、より一層の努力を重ねていきたいと考えています。