

ポリビニルアルコール膜中の水の状態  
The States of Water in Poly (vinyl Alcohol) Membranes

沼田 みゆき・仲西 正

Miyuki NUMATA・Tadashi NAKANISHI

(お茶の水女子大学大学院 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

水は地球表面の約 4/5 を覆っており、地球上に最も多く存在する液体である。地下水、河川水、海水など水は私たちが生きていくためになくてはならないものである。したがって、水は全ての液体の中で最も重要であり、その諸性質は非常に詳しく調べられている。水は単独で存在するばかりでなく、高分子中などにも相互作用しつつ存在する。高分子を用いた機能材料である膜の中にも水は存在している。膜中の水は、膜の性質、特に選択透過性と深い関係があるとされ、様々な膜中の水に関する研究が現在に至るまで数多く行われてきている。生活材料物性研究室では物理的・化学的安定性のある親水性高分子であるポリビニルアルコール(PVA)膜について研究を行ってきた。本報告では、PVA 膜中の水の状態について解説する。

2. 水の分類と性質<sup>1,2)</sup>

生体高分子の水和量や水の物理状態に関する測定方法は多くある。中でも、DSCは生体高分子溶液や生態系の水の状態を知るために NMR 法と並んで現在最も普遍的に使われている<sup>3-5)</sup>。

一般に、高分子基質に存在する水はその物理化学的性質からいくつかに分類されている。水の物理的状态を表す用語は、現在のところまだ統一されていない。Fig.1 に生体や食品、ゲル中の水の状態を表すために用いられている用語の例を示す。ここでは、3つの状態に水を分類して考えている。

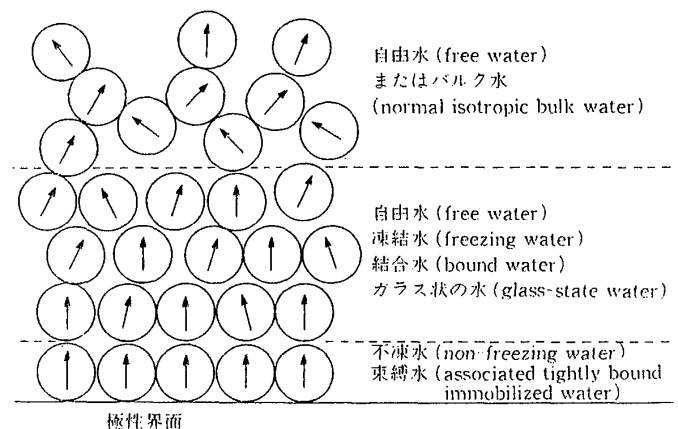


Fig.1 The classification of the water in the vicinity of biopolymer.

以下に、それぞれの水の性質について説明する。まず、高分子から離れた部位に高分子鎖の影響を受けない自由水がある。これはバルク水と同じ相転移温度 (273K) を持つ水として定義される。そして、高分子鎖と弱く相互作用している結合水がある。273Kよりも低い相転移温度を持つ水として定義される。この相転移温度の低下は高分子鎖と水との弱い相互作用によるものとされている。また膜中では、もう一つの理由として膜中のキャピラリー凝縮があげられる。最後に、高分子鎖と強く相互作用している不凍水がある。一般に 200 から 273 K で明らかな相転移が検出されない水として定義される。

### 3. 高分子ゲルと線形高分子の比較

高分子には3次元網目構造を持つ高分子と、持たない高分子がある。前述したものを高分子ゲルといい、代表的な例としてPVAやポリエチレンオキシドゲルなどがある。後述したものは線形高分子という。構造上の違いから、高分子鎖に結合する水の状態が異なると予想される。ここでは、畠山ら<sup>6)</sup>が架橋密度  $3 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$  mol/g のPVAゲルを用いて行ったDSC測定の結果を示す。また、線形高分子と比較した結果を紹介する。

PVAの繰り返し単位あたりの自由、結合、不凍水の分子数を架橋密度に対して Fig.2 に示した。Iは不凍水、IIは結合水、IIIは自由水である。架橋密度が  $2 \times 10^{-4}$  mol/g 以下であるPVAの自由水の分子数は架橋密度が増加するにつれて減少し、 $2 \times 10^{-4}$  mol/g 以上のPVAには自由水は存在しなかった。これより、自由水は架橋密度に明らかに依存することがわかる。また、実験を行った架橋密度の範囲では、不凍水はPVAの繰り返し単位あたり1-1.5分子であり架橋密度に依存しなかった。これより、不凍水は高分子がより複雑な構造であっても影響を受けないことがわかる。線形高分子では不凍水はPVAの繰り返し単位あたり0.7-1.5分子であり、高分子ゲルと同程度となった<sup>7,8)</sup>。結合水は、架橋密度が  $2 \times 10^{-4}$  mol/g 以上では、PVAの繰り返し単位あたり5-6分子であり架橋密度に依存しないが、架橋密度  $2 \times 10^{-4}$  mol/g 以上では架橋密度が増加するにつれて減少した。線形高分子では結合水はPVAの繰り返し単位あたり0.1-0.2分子であり、高分子ゲルと比べてとても少ない値であった。以上の結果より高分子鎖の3次元構造により、水分子が集合したり結晶したりする空間が提供され、結合水はその空間でPVAの複数のOH基と弱く相互作用していることがわかる。

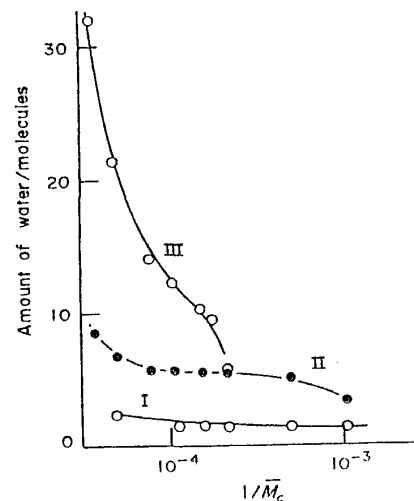


Fig.2: Amounts of waters attached to each monomer unit of PVA as a function of crosslink density. non-freezing water (I), bound water (II), free water (III).

### 4. 膜中の水の役割と性質

高分子を用いた機能材料である膜の中の水の状態について、膜を規定する主要な指標である含水率と架橋度が膜中水に与える影響をDSCを用いて調べた結果についてまとめる。膜中の水は、膜の性質に深く関わっている。高分子鎖が規則正しく配列した結晶領域では、水は入りにくいいため、非晶領域にのみ浸透し、溶質の拡散も非晶領域で起こると考えられる。また、透過物質の通路となる非晶領域に存在する高分子の水和水の性質によって、膜中での透過挙動が左右される。

#### (1) 含水率

樋口ら<sup>9)</sup>は含水率H (g-H<sub>2</sub>O/g-swollen membrane) が0.4から0.8のPVA膜を調製した。加熱過程と冷却過程で吸収された熱  $Q_{T^h}$ ,  $Q_{T^c}$  と加熱・冷却過程の相転移に対するエンタルピーである  $\Delta H_{T^h}$  と  $\Delta H_{T^c}$  を用いて冷却過程で得られた水の量  $W_c$  と、加熱過程で得られた水の量  $W_h$  を比較した。

$$\begin{aligned} W_h &= \sum_n (Q_n^h / \Delta H_n^h) \\ W_c &= \sum_n (Q_n^c / \Delta H_n^c) \end{aligned} \quad (1)$$

$H > 0.6$  での  $W_c$  に対する  $W_h$  の比はおよそ 1 となった.  $H=0.41, 0.44, 0.46$  の場合に  $W_c$  に対する  $W_h$  の比は 2 以上となり, 含水率  $H < 0.5$  の PVA 膜では, 加熱過程で吸収される熱と冷却過程で放出される熱に違いが見られた. Fig.3 に水膨潤 PVA 膜の 10K/min の冷却速度での DSC 曲線を示す. 含水率が 0.58 以上の膜では, 255K 付近での結晶化により, 一つのピークが観察される. 含水率が 0.5 以下である膜では, 230K 付近にピークが存在した. このピークに相当するのは結合水である.

また, Zhang ら<sup>10)</sup> は含水率  $H$  が 0.3 から 0.7 の範囲で PVA 膜を調製し, DSC を測定した. 結果から  $H=0.34$  の膜ではピークが存在しなかった. これより含水率が 0.34 以下の膜中には不凍水のみが存在することがわかる.

以上より, PVA 膜中の水はその熱的性質から 3 つに分類することができることがわかる. また含水率 0.34, 0.5 付近を境に膜中に存在する水の種類が変化することがわかる.

## (2) 架橋度

Samuel ら<sup>5)</sup> は, 異なる架橋時間で架橋した PVA 膜と水との間の相互作用を, DSC を用いて膜中に収着された水の状態を調べることにより研究した. 架橋剤としてグルタルアルデヒドを用いた. 自由水, 結合水の重量は DSC 測定結果を式 (1) にあてはめて算出した. 不凍水の重量は全体の水の重量から自由水の重量と結合水の重量を引いて決定した. 自由, 結合, 不凍水に相当する割合を架橋時間の関数として全体の水と同様に Fig.4 に示した. 膜中のそれぞれの水が占める割合は, 不凍水 > 結合水 > 自由水の順で小さくなった. また, グルタルアルデヒドで架橋を行う時間を増加させるほど自由水, 結合水, 不凍水の割合がそれぞれ減少した.

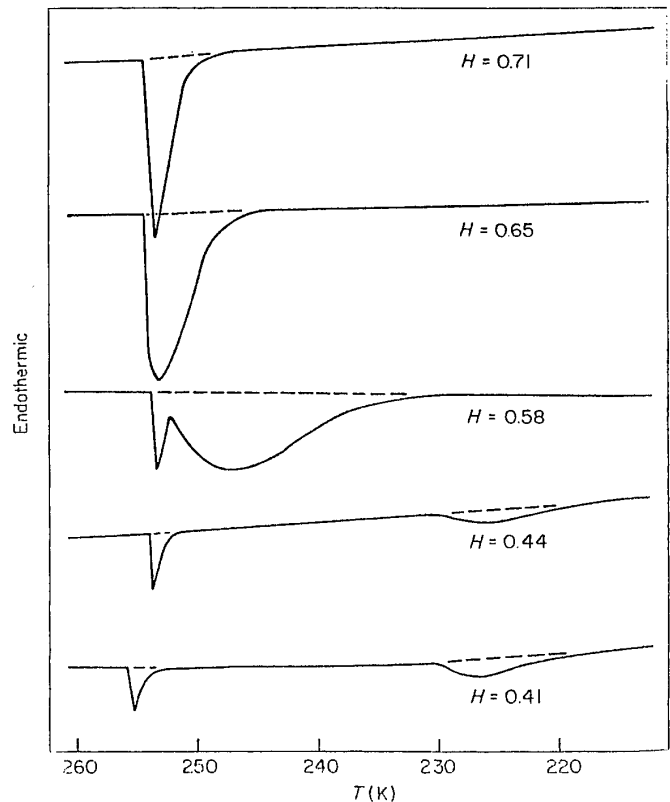


Fig.3 D.s.c cooling curves of water swollen PVA membranes.

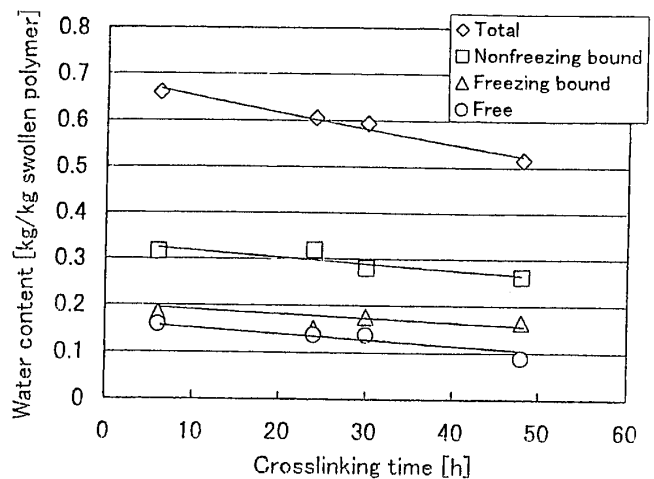


Fig.4 Contents of waters corresponding to total, non-freezing, freezing bound, and free waters in the crosslinked PVA membranes with different crosslinking times.

### 5. 添加物による膜中水の状態の変化

Zhang ら<sup>10)</sup>は濃度 5・10wt% の LiCl, LiI, CsCl, 尿素, チオ尿素に PVA 膜を 3 日間浸したあとの PVA 膜中水の状態と, 浸す前の PVA 膜中水の状態を比較した. PVA 膜は含水率 0.3 から 0.7 の範囲で調製した. Fig.5 にそれぞれの水溶液に浸した膜中の水の相転移温度を含水率に対して示した. 自由水の融点に対応するピーク 1 と結合水の融点に対応するピーク 2 を水で膨潤させた PVA 膜と比較した. 5wt%CsCl で膨潤させた PVA 膜は他の塩に比べてシフトが最も小さいことがわかる. 一方, 5wt%LiCl, 10wt%LiI で膨潤させた膜ではピーク 1, ピーク 2 ともに約 10K の大きな温度降下を示した. これは, 塩が高分子鎖または高分子鎖に結合している水との間で相互作用するためである. 一方, 尿素で膨潤させた膜では, ピーク 1 は約 278K までわずかに上昇し, ピーク 2 は含水率が減少するにつれ

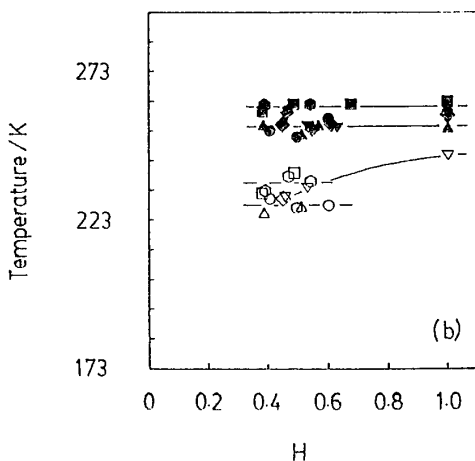


Fig.5 Temperature of crystallization from cooling curves. Filled and open symbols represent the transition temperatures estimated for the higher and lower temperature peaks, respectively. (■, □) water-swollen membrane, (●, ○) 5wt% LiCl, (▲, △) 10wt% LiI, (◆, ◇) 5wt% CsCl, (▼, ▽) 5wt% urea, (◆, ◇) 5wt% thiourea.

て降下した. そして, チオ尿素で膨潤させた膜では, ピーク 1 は変化がなく, ピーク 2 は尿素と同様に降下した. また, 不凍水の重量は添加物の種類によらず増加し, 増加の程度は添加物に依存することがわかった. 観察された不凍水の重量の増加は添加物の解離したイオンが水和することにより説明できる.

### 6. まとめ

膜中水は 3 つの水に分類することができる. また, 塩は膜中水そして高分子基質にそれぞれ相互作用し, その程度は塩の種類に依存することがわかった. これより, 膜中の水の状態や量が変化することで, 膜の性質, 例えば塩の選択透過性が変化することが予測できる. 生活材料物性研究室では, 完全酸化型 PVA 膜に対して塩の透過性に関する研究を行ってきた. そこで今後は膜中の水の変化について, さまざまな視点から DSC 測定を行い, 膜中水と膜の透過性との関係について研究を行う予定である. また, 膜に荷電を持たせた場合には, 持たせない膜に比べて水の状態が変化することが期待され, 興味深い.

### 文献

- 1) 上平 恒, 逢坂 昭: 生体系の水, 講談社, 1989.
- 2) 高分子学会編: 高分子と水, 共立出版, 1995.
- 3) A.Higuchi, J.Komiyama, T. Iijima; Polym.Bull., 11, 1984, 203-208.
- 4) K.Nakamura, T.Hatakeyama, H.Hatakeyama; J.Kenedy(Ed.), Wood and Cellulosics, Ellis Horwood, Chichester, U.K., 1987, Chap.10, p97.
- 5) S.P.Kusumocahyo, K.Sano, M.Sudoh, M. Kensaka; Sep.Purif.Technol., 18, 2000, 141-150.
- 6) T.Hatakeyama, A.Yamaguchi; Eur.Polym.J., 20, 1984, 61-64.
- 7) K.Nakamura, T.Hatakeyama, H.Hatakeyama; Textile Res.J., 51, 1981, 607.
- 8) S.Katayama, S.Fujiwara; J.Am.Chem.Soc., 101, 1979, 4485.
- 9) A.Higuchi, T. Iijima; Polymer, 26, 1985, 1207-1211.
- 10) W.Z.Zhang, M.Satoh, J.Komiyama; J.Membrane Sci., 42, 1989, 303-314.