

Title	塩の添加がポリビニルアルコールの特性に及ぼす影響
Author(s)	SAARI, Riza Asma'a Binti
Citation	
Issue Date	2021-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/17531
Rights	
Description	Supervisor:山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	SAARI, Riza Asma A Binti		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 518 号		
学位授与年月日	令和 3 年 9 月 24 日		
論文題目	Effect of Salt Addition on the Properties of Poly (vinyl alcohol)		
論文審査委員	主査	山口政之	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		金子達雄	同 教授
		松見紀佳	同 教授
		松村和明	同 教授
		堀中順一	京都大学 准教授

論文の内容の要旨

Poly(vinyl alcohol) (PVA) is known as one of the most important biodegradable plastics and have the potential to solve the current problem related to marine pollution from conventional plastics. The excellent mechanical properties of PVA originated from intermolecular hydrogen bonds, such as high modulus and high yield strength, are sufficient to fulfill the requirements to replace from rigid non-biodegradable plastics. However, in commercially available products, strong hydrogen bonding could lead to poor mechanical properties of the fibers and films because it prohibits a high level of molecular orientation. Incorporation of specific salts, such as lithium bromide (LiBr), lithium chloride (LiCl), and magnesium chloride ($MgCl_2$) can reduced the hydrogen bonding between polymer chains. From the previous studies, the addition of the salts could retard the PVA crystallization rate greatly. This phenomenon is caused by the interaction between hydroxyl groups and cations which attributed to the restricted segmental motion. However, there is no specific studies about the effects of ion species on the mechanical and thermal properties of PVA.

The present study focused on the effects of the addition of potassium, sodium, magnesium, and lithium salts on the rheological properties of PVA aqueous solutions, solid state of PVA films and also fibers. A plateau modulus can be detected in the low frequency region of shear storage modulus for PVA aqueous solution. This phenomenon demonstrates that hydrogen bonding of the PVA have developed a network structure. The addition of lithium salts evidently decreased the value of the plateau modulus with temperature. The anion species in the salt plays an important role in determining the rheological properties, including the magnitude of the plateau modulus as demonstrated by the experimental results. In the Hofmeister series (HS), the iodide anion was classified as a “water-structure-breaker” ion, it can decrease both plateau modulus including the oscillatory shear moduli effectively. Besides, at high temperatures, the modulus decreased with the LiI addition owing to the reduced extent of hydrogen bonding. The data obtained in this study demonstrated that the strong ion-dipole interactions between anions and PVA chains also have a significant impact on glass transition temperature and crystallinity. This study is the first to reveal that the impact of the salts addition follows the Hofmeister series. The study using different type of bromine salts revealed that Li^+ is more effective at disrupting the water structure than other salts

such as Na⁺, K⁺, or Mg²⁺. Furthermore, further experiments using lithium salts with various anion species verified that lithium salts are responsible in determining the hydrogen bonding within aqueous PVA and crystallinity, and therefore affect the mechanical properties of films. This phenomenon clearly follows the HS in order of LiClO₄ > LiI > LiBr > LiNO₃ > LiCl. Besides, magnesium salts also show an interesting result as the glass transition temperature T_g of the PVA films was enhanced and this result was attributed to the strong ion-dipole interactions between magnesium salts and PVA chains.

In case of PVA fiber, the addition of LiBr in spinning solution reduced the inter- and intramolecular hydrogen bonding in the PVA chains greatly and which results in the higher level of molecular orientation. It was evident from the results obtained in these studies, that the addition of metal salts gives significant impact on the properties of PVA aqueous solutions, films, and fibers, which corresponds to the HS.

Keywords: Poly(vinyl alcohol), Metal salt, Hofmeister Series, Crystallization, Hydrogen Bonding

論文審査の結果の要旨

本学位論文は、代表的な水溶性高分子であるポリビニルアルコール（PVA）の固体状態における特性改質を塩の添加によって行ったものである。PVA 固体は強固な水素結合が分子鎖間に存在すると共に、分子鎖の直径が小さいために高弾性率、高強度の特長を示す。しかしながら、その強い水素結合のために、成形時に分子配向の程度を高めることが困難であり、弾性率や強度は他材料よりも高いものの理論値よりはかなり低い。本研究では、塩の添加によって分子鎖間の水素結合を制御可能にしている。これまでも同様の研究は行われてきたが、水溶液からフィルムおよび繊維に至るまでの系統的な研究は数少なく、また、塩の種類による違いを理論的に説明した研究例は皆無である。

彼女はさまざまな塩を用いて、水素結合の強さを固体物性および水溶液のレオロジー特性の観点から丁寧に調べている。特に水溶液のレオロジー特性では、水の揮発を抑制して高温でも安定的に測定できる手法を確立し、水素結合の温度依存性について調べることに成功している。その結果、ホフマイスターシリーズと呼ばれるたんぱく質の溶解度を理解するために提案された理論により、実験結果が整理できることを見出した。それによると、水を構造化するような塩を添加しても PVA 鎖間の水素結合はほとんど影響を受けないものの、水の構造形成を阻害する塩を添加すると水素結合は弱まる。これまでは塩のカチオン種にしか着目していない研究が殆どであったが、本研究によりアニオン種も重要な役割を果たすことが初めて明らかになった。

さらに、水素結合の強さやその温度依存性を制御することにより、ガラス転移温度を変化させたり、結晶化度を大幅に低減したりする方法などを提案している。これらの手法によって PVA フィルムの力学的性質を大きく変化させることが可能となっている。さらに、PVA 水溶液に構造形成を阻害する塩を加えて湿式防止法で繊維を調製すると、分子鎖の配向が顕著になり、高弾性率、高強度となることを明らかにした。水溶液中では塩との相互作用により水素結合がほとんど存在せずに分子配向を生じやすくなるが、凝固浴中でこの塩は溶出し PVA 繊維中にはほとんど残らない。その結果、配向度が高く、かつ、強固な水素結合が存在する繊維となる。

以上、本学位論文は、生分解性樹脂として注目されている PVA と塩の相互作用を系統的に調べ、そ

の強さを予想できるようにしたばかりでなく、フィルムや繊維における構造制御と物性操作の観点からも興味深い。よって、本学位論文は本学が定める博士（マテリアルサイエンス）の学位論文の水準を十分に満たすものであり、審査委員全員一致で合格と認めた。