

フィルム化したデンプンにおける水和水のダイナミクス解析

Dynamics analysis of hydration behavior in starch based film

株式会社クラレ 水谷 優里子、稲田 誠亮

1. Introduction

親水性フィルムであるポリビニルアルコール (PVOH) やエチレンービニルアルコール共重合体 (EVOH) との複合化の興味が持たれるデンプンは、分子中に 10wt%程度の水を含んでおり、その物性は水の影響を強く受けている。デンプンと水和水のダイナミクスを理解できれば、種々の親水性材料の創製も期待できる。

ポリマー中の水の存在状態は一様ではなく、ポリマーとの相互作用の強さによって様々な存在形態をとる。IR や NMR、誘電緩和、DSC を用いたこれまでの研究により、ポリマーとの相互作用が強い順に、拘束水、中間水、自由水が存在することが知られている⁽¹⁾⁽²⁾。当社でも NMR の T_2 緩和時間測定を用いた水の運動性解析技術を確立し、その緩和挙動の違いからデンプンフィルム中の自由水と拘束水の存在量を調べてきた。しかしこの実験で得られる T_2 緩和時間はあくまで NMR 現象の時間であるため、実際の分子運動の時間には変換できず、それぞれの水の運動性成分がどの程度の拡散係数で運動しているのかは解析できない。

中性子準弾性散乱(QENS)では、上記技術で評価できていなかった水の並進および回転運動の評価が可能であり、力学物性との相関を見出すことが期待できる。また、準弾性散乱ピーク幅を散乱ベクトルの自乗 Q^2 に対してプロットすることで、その傾きから水の自己拡散係数(D_w)を算出することができ、定量的な運動性解析も可能である。本課題では、デンプンに水和水のダイナミクスを明らかにすることを目的として、調湿条件を変えたデンプンフィルムの QENS 測定を行った。

2. Experiment

実験では、含水率の異なるデンプンフィルムの QENS 測定を行った。試料の含水率は、湿度雰囲気下 (50%RH、85%RH) で吸湿させることにより調整した。水とデンプンの運動性を分割し、それぞれのダイナミクスを評価するため、軽水と重水をそれぞれ吸着させたデンプンフィルムを用意した。実験は、DNA(BL02)の高エネルギー分解能モード($E_{\text{Reso}} = 3.6 \text{ micro-eV}$)で行った。

3. Results

各条件で調湿したフィルムの中性子準弾性散乱スペクトルを取得した。図 1 に示すように 85%RH は 50%RH に比べ吸湿量の増大に伴う準弾性散乱成分の増大が見られた。得られた軽水調湿フィルムスペクトルから重水調湿フィルムスペクトルを差し引くことでフィルム中の軽水のみが寄与するスペクトルを取得した。それらは、デルタ関数とローレンツ関数の和に装置応答関数を畳み込んだ関数にてよくフィッティングされた。このことから、デンプンに水和水は、DNA のエネルギー分解能よりも遅い (動かない) ダイナミクスを示す水と、ある程度の運動性を持つ水に分けられることが示唆された。得られたローレンツ関数の半値幅 (Γ) は、 $Q=0$ において、 $\Gamma=0$ とならなかったことから、準弾性散乱成分に対応する水は、制限空間中を運動していると思われる。今後、制限空間のサイズ、緩和時間などについてより詳細な検討を行う。また、Elastic Scan の結果、図 2 に示すように運動性の変化は 241K 付近でのみ見られバルク水の融解に対応する 273K での変化は見られなかった。このことから、水はデンプン分子によって拘束されていることがわかった。これらの実験から少なくとも今回のデンプンフィルムにおいては、系中にバルクと同程度の運動を持つ自由水は存在しないということが考えられ

る。

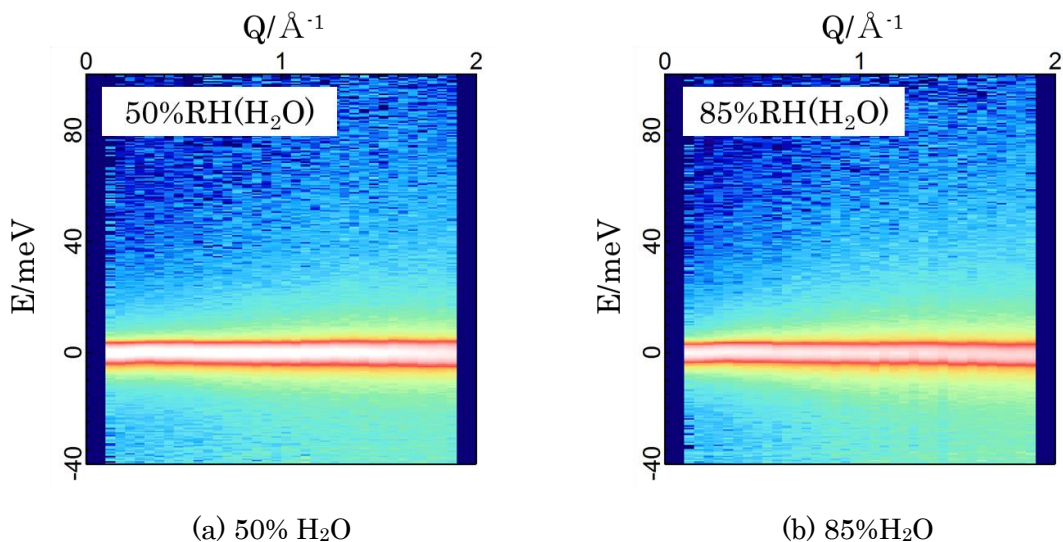


図1 各湿度に調整したデンプンフィルムの QENS スペクトル

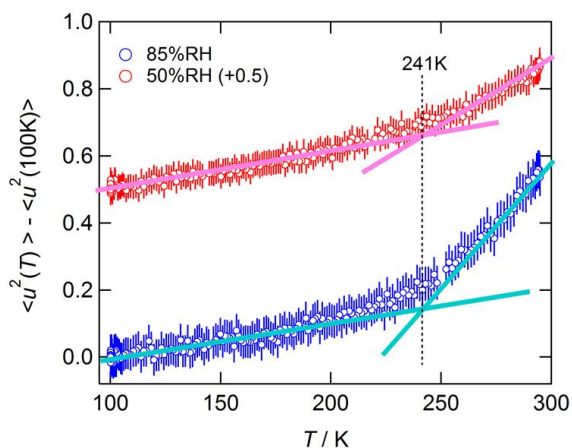


図2 弾性散乱から得た平均二乗変位<u²>の温度変化

4. Conclusion

デンプンと水和水のダイナミクスを理解するべく、QENS を実施した。その結果、50%RH および 85%RH のいずれもフィルム中の水はデンプン分子に拘束されており、拡散運動をしていないと考えられた。Elastic Scan の結果より、運動性が 243K でのみ変化することからも水は制限された範囲内のみを運動しているとの考えを支持した。今後は水の運動モードおよび運動範囲を精査するべく、BL02 に導入される調湿ユニットを使用し、測定条件を増やす予定である。

- (1) H. Kusanagi., 高分子, **42**, 314-319(1993)
- (2) S. Yagihara., *et al*, 高分子, **49**, 724-730(2000)