Netsu Sokutei **18**(4)225-246

小特集

第11回熱測定ワークショップ報告
熱分析で“探る”シリーズ2
高分子―水系の相互作用

主催：　日本熱測定学会・熱測定応用研究グループ

協賛：　日本化学会，日本高分子学会，日本繊維学会

表記のワークショップが1991年7月30日（火），大妻女子大学（〒102東京都千代田区3番町12）においておこなわれた。

本ワークショップは熱分析で“探る”シリーズ1「ポリマーの準安定状態」をうけて，シリーズ2として高分子―水系の相互作用についての，現状の問題点を議論し，今後の展開を期待する趣旨のものである。

近年，ハイドロゲル，高吸水繊維，ジオテクスタイルなど，水と高分子の相互作用を利用した機能性材料は多く利用されている。水分子はこれら高分子の中でどのような構造変化し，その機能性に関与しているのであろうか。また，高分子は水分子と共存することにより，どのように物理的特性が変化するのであろうか。分析は，これらの疑問に答える有効な手段として，活用されている。他の分析手段，たとえば各種のスペクトロスコピーなどの分析法に比べてどのような展望があるのであろうか。

これらの問題提起に対して，以下の話題提供がおこなわれ，活発な意見交換が行われた。

（午前）　座長　（都立大）　近沢正敏

1．高分子―水のキャラクタリゼーションに果たす熱分析の役割　（東レリサーチセンター）　十時　稔

2．水の融解を利用した人工腎臓用繊維の細孔径分布の測定　（東レリサーチセンター）　石切山一彦

3．Super-Coolingによる相転移温度評価の問題点　（東工大）　奥居徳昌

4．膜中の束縛水と分離能に相関性はあるのか？　（繊高研）　畠山立子

（午後）　座長　（Hoya）　山内愛造

5．ゲル中の水のCompartmentalization　（東京電機大）　村勢則郎

6．ゲル中の水の構造変化　（食総研）　西成勝好

7．凍結ゲルのガラス転移に及ぼすAmorphous Iceの影響　（都立大）　吉田博久

座長　（御茶の水大）　中島利誠

8．蚕の紡糸機構と水　（農生研）　馬越　淳

9．水によるセルロース高次構造の安定化　（大妻女子大）　中村邦雄

総合討論　司会　（繊高研）　畠山立子

当日は，気温36度を越す猛暑の中，関東一円のみならず，福岡，京都，大阪などからも熱心な参加者が70人も参加され，活発な意見交換を楽しんだ。日常普遍的に存在する水の性質にまだ分からないことが多いということが，多くの人々の興味を引いたものと考えられる。夕方開かれた懇親会（大妻女子大アトリウム）にも，40人以上の方々が参加し，真夏の夕べの談論風発つきることがなかった。

今回のワークショップが大成功をおさめることができたのは，参加者の熱意にあったことは言うまでもないが，くわえて，会場設営などお骨折りいただいた，大妻女子大中村邦雄先生(学会企画幹事)，さらに，必要経費の一部を補助下さった熱測定振興会によるものと感謝いたします。

熱測定ワークショップ世話人　畠山立子（繊高研）

Report of the 11th Workshop on Calorimetry and Thermal Analysis. Probing-by-Thermal-Analysis Series II, Polymer-Water Interactions.

1．高分子―水系のキャラクタリゼーションに果たす熱分析の役割

十時　稔*

熱分析は，今日隆盛を極めている各種の高分子分析法の中では，最も古い歴史をもつ部類に属し，かつ高分子製品の製造・加工工程および実地使用に密着した分析法でありながら，諸々の事情により，主分析法たり得ているとは言い難い[1]。しかし，こと対象を高分子―水系に限ればそうではなく，DSCで代表される熱分析は，NMRとならぶ主力武器の地位にあるといってよい[2]。さらに，正統的で高精度を誇るカロリメトリも熱分析の範疇に含め，かつ対象物を生体高分子にまで広げることが許されるとすれば，その立場はもっと強固になろう[3]。熱分析は多くの場合，集合体（バルク）に関する情報すなわちマクロな分析情報しか提供できず，これが他の分析法に後する理由の一つであると考えるものであるが[1]，高分子―水系のような複雑な混合集合系では，このマクロ性が，逆に長所として働くように感じられる。以下では，長年，現場で熱分析を行ってきた演者の手持ちのデータの中から，なるべく本ワークショップの第一話題に沿った具体例を，二，三選んで紹介する。

1.1　高分子中の水の存在状態および水分量を知るための新しい熱分析法（MEA法）

固体高分子中の水の存在状態や存在量を正確に知るのは意外に難しい。演者らは，市販のクーロメトリーによる水分検出器に，精密温度コントローラーとコンピュータを接続して，MEA装置（Moisture Evolution Analyzer）を組み立てた[4]。該装置は，定められた昇温プログラムにしたがって試料を加熱したときに，試料から発生する水分量を温度および時間の関数として連続的に測定するものである。したがって，MEA法は，ICTA（国際熱分析連合）が認めた熱分析技法の中の加熱時発生ガス検知法（EGD）に分類される。

Fig. 1は，20℃×65%の雰囲気で調湿された厚み12μのポリイミドフィルムのMEA曲線である[4]。Aは水分発生速度曲線（単位はμg/sec），Bはその積分曲線（同μg），Cは温度である。Aは，少なくとも4つのピークから構成されていることがわかる。結論的には，aはフィルム表面の付着水，bは試料内部の吸着水，cは残存のイミド化反応によって生成した縮合反応水，dは熱分解によって生成した反応水に帰属される。cの前半部分は結合水の可能性も考えられる。それぞれの水分量は曲線Bから知ることができる。

このように，MEAは，全水分発生量を正確に測定する（積算検出精度で10ppm）だけでなく，高分子と水の結合様式すなわち水の存在状態を，熱エネルギーを利用して識別するものである。

1.2　高分子―水系のガラス転移

単一物質のガラス転移は，速度論的な制約（緩和時間の増大による平衡液体の凍結）で現れるものの，熱力学的な“擬”二次相転移として記述できることがわかっている。同様の認識が，高分子ブレンド系，ランダム共重合系，高分子―可塑剤系などの相溶混合系のガラス転移にも適用できることもわかっている。すなわち，高分子相溶混合系は，液体，ガラス状態とも“溶液”として取扱うことができ，そこからガラス転移温度（T_g）の混合組成依存性を予測する式が導ける。演者の見解では，今まで提案されている幾つかの記述式の中で，1，2で示されるCouchman式[5]が最も完成度が高いようである。

$$\ln T_g = \frac{\Sigma X_i \Delta C_{pi} \ln T_{gi}}{\Sigma X_i \Delta C_{pi}} \qquad (1)$$

$$T_g = \frac{\Sigma X_i \Delta C_{pi} T_{gi}}{\Sigma X_i \Delta C_{pi}} \qquad (2)$$

ここで，X_i，T_iは，それぞれi成分の重量%とガラス転移温度，ΔC_{pi}はi成分単独物のガラス転移における比熱差である。Couchman式は，溶液のエントロピー式から熱力学的に導出されるもので，(1)式はΔC_{pi}の温度依存性が無い場合の，(2)式は$\Delta C_{pi} T$＝一定の場合の近似である。さらに近似をすると，よく知られた拡張Gordon-Tayler式や，拡張Fox式が導ける[5]。すなわち，Couchman式は，これらを包含する一般式であると見なせる。

さて，非晶性高分子（結晶性高分子の非晶部も含める）の中に水が存在すると，大抵の場合，系のTgが下がる。これは，実用的には水の可塑化作用として知られているものであるが，熱力学的には，この水は高分子溶液系の一つの構成成分と見なし得る。したがっ

Thermal Analysis for Characterization of Polymer-Water Systems.

*(株)東レリサーチセンター：〒520大津市園山3－3－7
Minoru Todoki, Toray Research Center, 3-3-7 Sonoyama, Ohtsu, Shiga 520.

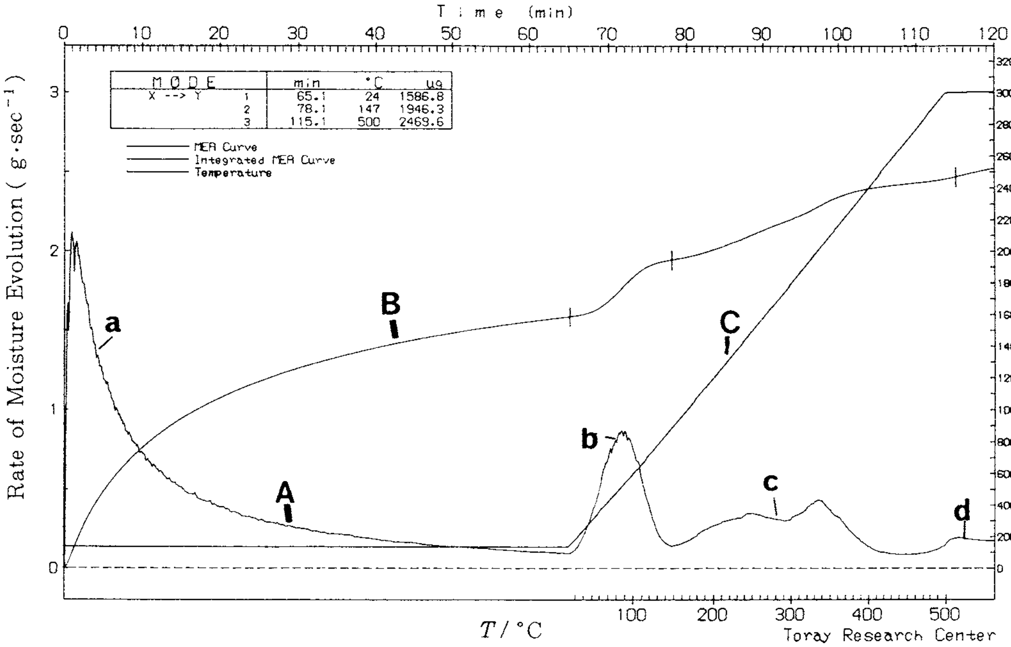

Fig. 1　MEA (Moisture Evolution Analysis) curves of polyimide film (Kapton, 12.5μm) conditioned at ambient atmosphere. See the text about the meaning of each alphabetical sign.

て，高分子一水系の T_g も，原理的には上式で記述できることになる．具体的な数値計算には，水の T_g と ΔC_p が必要になるが，幸いにも，Sekiら[6]によって決定された135K と1.94J/gK なる値が存在する．

Fig. 2 の●印は，溶融一急冷によるガラス化後，種々のレベルに吸湿させたポリエチレンテレフタレート（PET）の T_g を，DSC法で測定した結果である．測定には密閉容器が使用されている．破線は，1，2式による計算結果である．PET に対しては，T_g=349K，

ΔC_p=0.40J/gK（いずれも演者の測定値）

を，水に対しては，先の Sekiら[6]の値を用いた．計算値は実測値をよく説明していることがわかる．なお，図2の実測点によると，飽和水分率（室温で7日間水浸漬）は，0.7%で，その時の Tg の低下は約10℃である．この低下度合は，PET 製品の熱水加工に携わっている技術者が経験的に得ている実感，すなわち，PETの湿熱処理は，同温度の乾熱処理より10℃ほど高温処理に相当するという実感に一致している．

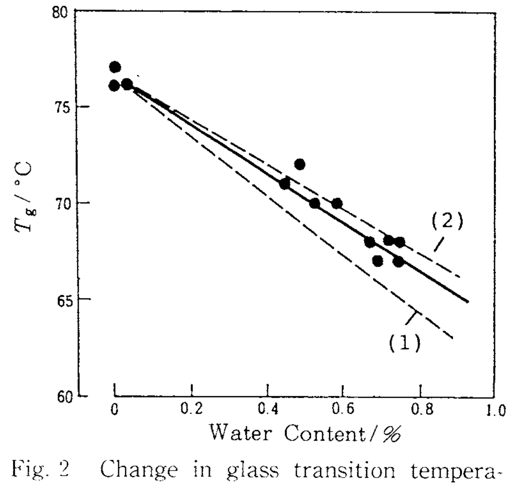

Fig. 2　Change in glass transition temperature of vitrified poly (ethylene terephthalate) film as a function of absorbed water content. The two broken lines are calculated from the equations 1, 2 in the text.

上の例が示すように，高分子一水系の Tg が，低分子溶液の熱力学にもとづいて導出された式で取り扱えることは，該系の水が，ポリマの液体，ガラス状態のいずれにおいても，非晶ポリマ鎖と理想相溶状態にあること，そして，この水は，ガラス転移に関しては一般の可塑剤と全く同様に取り扱えること，を意味するものである．なお，ポリマと非相溶の水は，いうまで

もなく普通の水（バルク水）として挙動する。

1.3　高分子—水系の融解転移

高分子結晶の融解転移は，部分融解—再結晶化などといった，低分子結晶からすると一見特異的な挙動を示すことがある[7]。しかし，これらは，一つの分子が非常に長いことに起因する副次的な結果であって，本質的には低分子結晶と同様の熱力学的な一次の相転移であることは疑いない。当然，不純物による融点降下もこの枠内で取扱うことができる。以下では，高分子結晶の水による融点降下を観察した例を示す。

一定の長さに切った結晶化度41％のナイロン6産業用延伸繊維を，温度20℃，相対湿度0％（0％），65％（2.8％）および100％（5.7％）の雰囲気中で調湿する。（　）内は，調湿試料の乾燥試料基準の水分率である。これを所定のシリコン油浴にすばやく浸漬し，10秒後に取り出して，熱処理後の長さを測定する。このようにして求めた収縮率を，熱処理温度に対してプロットした結果がFig. 3—(a)である[8]。

まず，0％乾燥試料の熱収縮率曲線に注目する。詳細は別報[7,8]に譲るが，この曲線の勾配が最も急になっている温度すなわち190℃が，DSCで測定されたこの試料の結晶に固有の融点に等しい。すなわち，結晶が融解すると，分子鎖の配向が乱れるために，試料は大規模に収縮する。逆に，この大規模収縮が起きる温度を測れば，結晶に固有の融点がわかることになる。上記のナイロン6の融点（190℃）が，通常知られている融点（230℃）より低いのは，試料に固有の完全度の結晶の融点を問題にしているためであるが，今はこのことは大して重要ではない（一般に，高分子結晶は熱力学的に不完全であり，不完全度に応じて融点を下げる。この融点を実測するには，特殊な前処理を試料に施した後，DSC測定を行う必要がある[7]）。

さて，Fig. 3—(a)の残りの2本の熱収縮率曲線は，水分率が高くなるにつれて，0％試料の曲線と同じ形状を保ちながら低温に移行している。特に大規模収縮温度の低温移行は，上の説明によれば，水の存在のために試料の融点が降下したことを示唆するものである。そこで，結晶—非晶の2相モデルを考え，水は非晶部

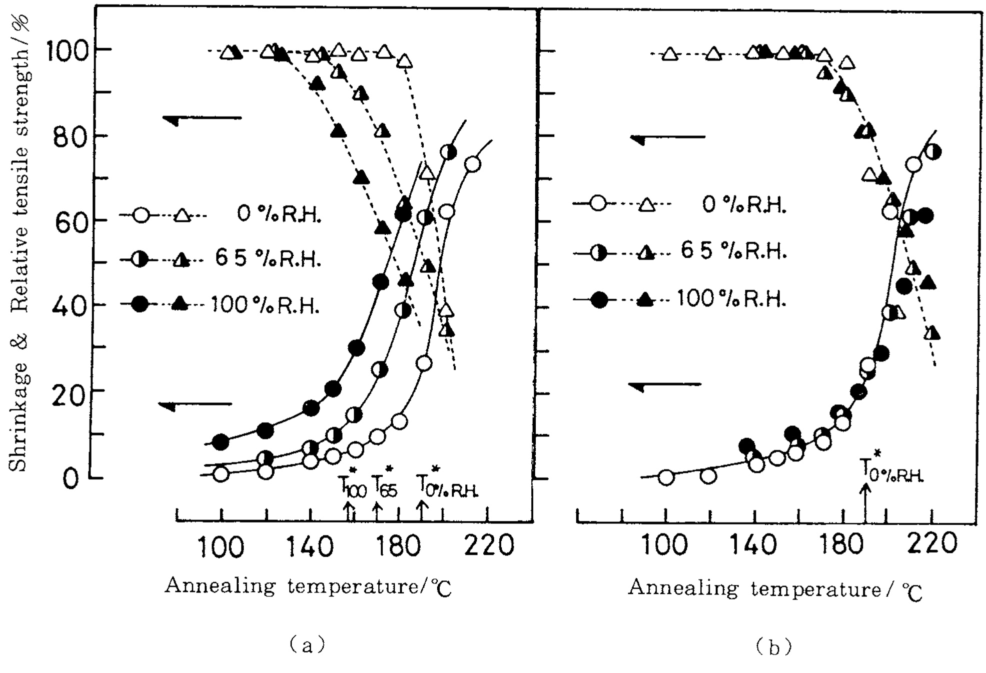

Fig. 3　(a)：Shrinkage and relative tensile strength curves of nylon 6 fibers as a function of annealing temperature. Proir to the annealing, the samples were conditioned in the atmosphere of indicated relative humidity at 20℃.
(b)：Superposition of the curves in (a) taking the melting point depression due to the moisture as the shift factor.

にしか入らないとして，高分子—稀釈剤系に関するFlory式によって融点降下度（ΔT_m）を求めてみる[8]。ΔT_mは，水分率2.8％の試料で22℃，同5.7％の試料で40℃である。そこでFig. 3(a)の65％調湿試料の曲線を22℃分，100％の曲線を40℃分，それぞれ高温に移動させた。その結果がFig. 3(b)である。2本ともほぼ完全に0％試料の曲線に重なる。この重畳性は，とりも直さず，結晶性高分子中に存在する水は，非晶鎖と溶液を形成して結晶の融点を下げる不純物作用を呈することを意味するものである。なお，熱収縮率測定後に測定された引張り強度保持率（Fig. 3の上部）も同様の重畳性を示す。

ここで，融点を知るのに熱収縮という間接的な手段によったのは，水分によって降下した不完全結晶の融点を，DSCで直接観測するのが難しいためである。

1.4 高分子ヒドロゲル中の水の融解転移

2項と3項では，高分子—水の混合系を，高分子側から観察して水の状態を知ったが，含水率が大きい試料の場合には，水を直接調べることができる。その一例として，市販の人工腎臓に組込まれているPMMAヒドロゲル中空糸膜を挙げることができる。該ゲルには50％以上の水が含まれており，この水の状態分析をDSCとNMRとで行ったところ，融点0℃の自由水と不凍束縛水の他に，透析機能を受持つ微細孔中に，低融点の自由水が存在することがわかった。また，この研究課程で，熱分析による細孔径分布測定法（Thermoporosimetry）が開発され，まだ現在でも改良が進行中である。これらの紹介は，第二話者に引継ぎたい。

高分子—水系の状態分析の研究手段として，今後もマクロ性という利点を持つ熱分析法が活用され続けることが望まれるが，それには測定技術の工夫・向上とデータの高分子物性レベルでの解析が必須と考えられる。これらのことは全ての分析法に共通することではあろうが，測定チャートが直ちに有効情報に結びつきにくい熱分析に対しては，特に強調されるべきであり，また他の分析法に比して，それらが入り込める余地が大きい，というのが演者の経験の言わしめる所である。

なお，2項で，Couchman式をPET—水系に適用するに当って，水のT_gとΔC_pを1968年のSekiらの文献値[6]に依ったが，これを通して，ゆるぎない基礎研究を行うことの重要性を痛感した。演者も，後世の研究者からこのように思われる仕事をすべく，努力を続ける所存である。

参考文献

1）例えば，十時稔，熱測定 **18**, 116 (1991).
2）例えば，畠山立子，"熱測定の進歩"Vol. 2, 37（日本熱測定学会編，科学技術社，1984).
3）A. E. Beezer ed., "Biological Microcalorimetry" (Academic Press, 1980).
4）M. Todoki, K. Taniguchi, T. Hosoi and K. Ishikiriyama, *Thermochimica Acta*, **134**, 407 (1988)；特開昭 63-274855.
5）P. R. Couchman, *Macromolecules* **20**, 1712 (1987).
6）M. Sugisaki, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Japan*. **41**, 2591 (1968).
7）十時　稔，川口達郎，熱測定 **12**, 2 (1985).
8）十時　稔，川口達郎，高分子論文集 **32**, 363 (1975).

2．氷の融解を利用した人工腎臓用繊維の細孔径分布の測定

石切山一彦*

PMMAヒドロゲル中空糸膜は，現在，人工腎臓用途として盛んに利用されているが，膜構造を解析する手段は少ない。膜中に存在する細孔径が小さすぎること，素材が疎水性のために一度乾燥させると構造が破壊されること，などの理由により，水銀圧入法，ガス吸着法，電子顕微鏡観察などの乾燥試料を対象とする方法が適用できないからである。結局，この膜に対して適用できるのは，水や溶質の膜透過性能を解析する方法ぐらいであるが，その場合でも，円筒状細孔が存在すると仮定し，かつ数nmのオーダの細孔までHagen-Poiseuilleの法則が成り立つ，などの種々の仮定のもとに細孔径分布が算出されており，得られた細孔径の絶対値の信頼性に関しては確証のない状態であった。

このような背景の下で，我々は膜中に存在する水の融点が低下する現象をDSCで見出し，これを利用して膜構造を解析する方法を検討している[1,2]。その結

Use of the Melting Point Depression of Ice for Determination of the Pore Size in Hollow Fiber Membranes for Artificial Kidney.

*㈱東レリサーチセンター：〒520大津市園山3－3－7
Kazuhiko Ishikiriyama, Toray Research Center, 3-3-7 Sonoyama, Ohtsu, Shiga, 520.

果，DSC 曲線から細孔径分布曲線に変換できること，さらにその結果は水の透過性から得られる結果とよく一致することなどが判ってきた。

2.1 測定

アイソタクティック PMMA とシンジオタクティック PMMA を 1：2 または 1：5 の混合比で DMSO 溶媒に加熱溶解させ，冷却してゲル化（紡糸）した後，水中に浸漬して DMSO から水へと溶媒置換することによってステレオコンプレックスからなる PMMA ヒドロゲル中空糸膜を得た。この中空糸膜を水に漬けたまま約10mg を密閉型試料容器に入れ，DSC 測定に供した。測定温度範囲は－60℃～室温，走査速度は DSC 曲線の走査速度依存性を考慮して0.31℃/min とした。

2.2 結果

DSC 測定結果を Fig. 1 に示す。冷却－昇温いずれの過程においても，中空部分に存在する通常の水（バルク水，図中のハッチ部分）の他に，通常の水よりも融点と凝固点がともに低下している水（黒塗り部分）によるピークがみられる。ここで，凝結ピークが融解ピークよりも低温側に位置しているのは過冷却現象のためと考えられるので，以後の解析には融解ピークのみを用いることにした。

PMMA ヒドロゲル中で融点降下している水の分子運動性が自由水と同じ程度であることは，NMR による水分子の回転の相関時間 τ_c の測定および比熱の測定から確認済である[3,4]。したがって，この融点降下は，

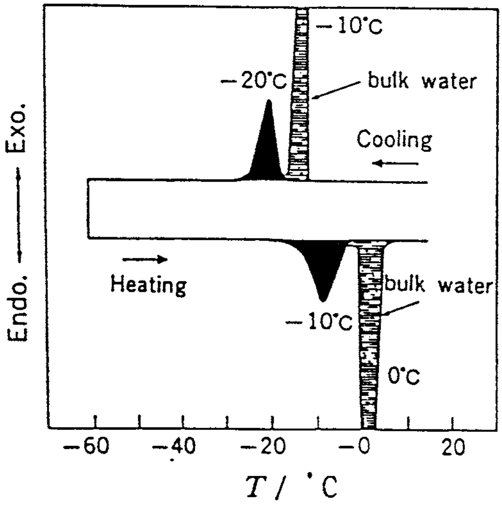

Fig. 1　Typical DSC curves of PMMA hollow fiber membranes suturated with water for artifical kidney of hemodialysis.

化学的な束縛効果によるものではなくて，水が膜中に存在する細孔に閉じ込められたためと考えることができる。

そこで，透過性能の異なる実際の製品レベルの PMMA 中空糸膜について DSC 測定と透過性測定を行い，両者の結果を比較してみた。Fig. 2 にその結果を示す。融解ピーク温度 T_p が低下するにつれて透水性 λL_p（λ：膜厚，L_p：透過係数）が低下する傾向がみられる。これは，孔径が小さいほど透過抵抗が大きくなるために透水性が低下するという流体力学の法則（Hagen-Poiseuille の法則）に対応している。

2.3 細孔径の算出

DSC 曲線の横軸と縦軸をそれぞれ変換することによって細孔径分布曲線が得られる[1,2]。また，透水性からも Hagen-Poiseuille の法則の成立を仮定すれば，細孔径 R_p が計算できる。そこで，DSC 曲線から算出した細孔径分布曲線のピーク半径 R_{DSC} と，R_p を比較したその結果を Fig. 3 に示す。両者は，それを求める理論的背景は全く異なっているにもかかわらず，よく一致することがわかる。また，同図からは，通常透析膜（H. D.），高除水透析膜（High Flux H. D.），血液濾過膜（H. F.），部分蛋白透過膜（Protein Permeable H. F.）の順に細孔径が大きくなっており，各製品とも期待ど

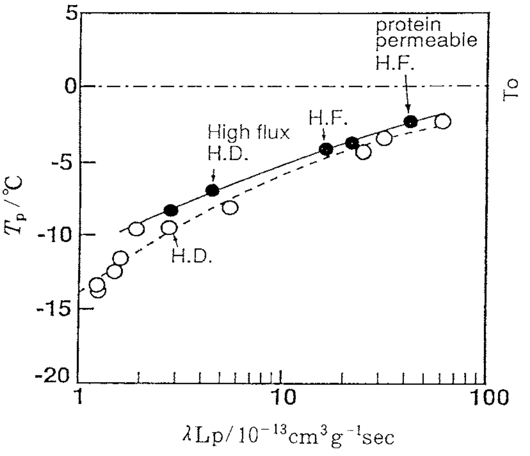

Fig. 2　Melting peak temperature Tp of capillary water vs. water permeability λ Lp for PMMA membranes :（○）Homo－PMMA composed of pure methacrylate monomer unit as to isotactic and syndiotactic PMMA ;（●）Co-PMMA composed of isotactic PMMA and syndiotactic PMMA copolymerized with sodium-p-styrenesulfonate.

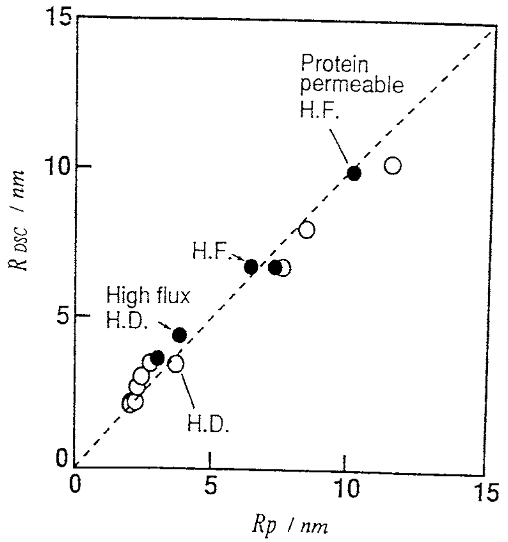

Fig. 3 Pore radius R_{dsc} at the peak of the pore size distribution curves obtained from DSC analysis vs. mean pore radius Rp from water permeability : (○) Homo-PMMA ; (●) Co-PMMA.

おりの結果が得られていることも読取れる。

2.4 おわりに

本報で紹介した手法は現在，PMMAヒドロゲル膜による血液中の老廃物の分離機構の解明のみならず，工程管理や新製品開発にも威力を発揮している。さらに，シリカゲルなどの無機多孔材料についても適用可能な手法であることも明らかにかってきている[2]。DSC法による細孔径分布測定手法（Thermoporosimetmy)は，窒素ガス吸着法，水銀圧入法など，すでに確立された既存手法と肩を並べる日もそう遠いことではないと信じている。

文　献

1）石切山，十時，小林，武山，丹沢，第34回高分子討論会，2645 (1985).

2）石切山，坂本，十時，第26回熱測定討論会，44 (1990).

3）A. Yamada-Nosaka, K. Ishikiriyama, M. Todoki and H. Tanzawa, *J. Appl. Polym. Sci.* **39**, 2443 (1990).

4）石切山，十時，第25回熱測定討論会，176(1989).

3. Super-Coolingによる相転移温度評価の問題点

奥居徳昌*

過冷却から塊状（バルク）水を結晶させる場合，水中に含まれている不純物や，水分子の置かれている環境によって結晶速度は著しく変化する。例えば，毛細管中やゲル中における自由水および束縛水は，結晶化速度に大きな違いが現われ，また融点やガラス転移温度にも大きな変化が観測される。バルク水の結晶化において，結晶化速度を左右している因子として，結晶の表面自由エネルギー（σ），分子の拡散運動に基ずく活性化エネルギー（ΔE），分子の凝集力に基ずく結晶の融解熱（ΔH_m）の3つが考えられる[1]。自由水の結晶化速度のデータ[2,3]を基に，この3つの因子を評価してみる。結晶成長速度は，Turnbull，Fisherが提案した古典的結晶化理論を基に，分子の拡散をアレニウス形と仮定し，結晶化データを解析すると，$\bar{\sigma}/\Delta H_m=0.167$，$\Delta E/\Delta H_m=3.41$，$T_{cmax}/T_m=0.86$，$T_{cmax}=-37$℃の値が得られる。ここで，$\bar{\sigma}$は結晶の表面自由エネルギーの平均値，$T_{cmax}$はFig. 1に見られるように極大結晶成長速度における結晶化温度である。水の結晶成長速度は非常に速いため，このT_{cmax}を実験で観測することが出来ない。Turnbullが行った微少水滴における核生成速度の実験では，$\bar{\sigma}/\Delta H_m=0.3$と報告されており，結晶成長における表面自由エネルギーは核形成における値より小さいことが解る。自由水や束縛水の結晶化において，この表面自由エネルギーの値は大きく変化すると考えられる。実際に，ザンタンゲル中にある水の結晶化では（水分率＝水の重量／乾燥ザンタンの重量＝1の場合），$\bar{\sigma}/\Delta H_m=0.09$と小さくなり，$T_{cmax}=-21$℃と見積られる(Fig. 1)。水の結晶化においては，気相からの結晶化機構は古くから詳しく研究されているが，バルク水の結晶化はあまり行われていない。ここで，結晶化データを解析する場合に，表面自由エネルギーと拡散に基ずく活性化エネルギーを独立に評価することが出来ず，詳しく議論することが出

On Determination of Phase Transition Temperature by Super-cooling.

*東京工業大学工学部：〒152目黒区大岡山2—12—1
Tokumasa Okui, Faculty of Engineering 2-12-1 Ohokayama, Meguro-ku, Tokyo 152.

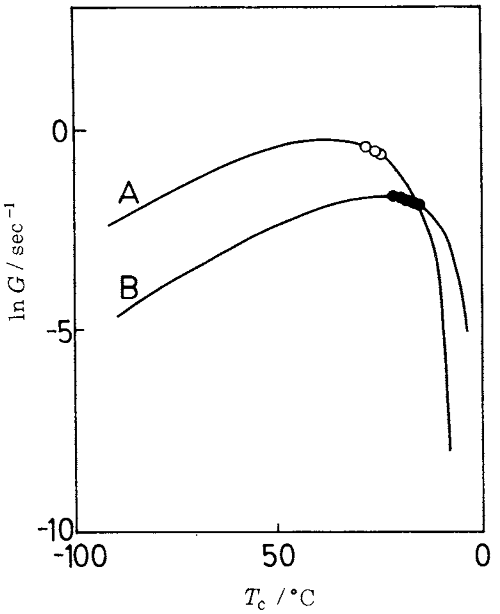

Fig. 1　Relationship between crystal growth rate (G) and crystallization temperature (T_c) of bulk water (A) and bound water restrained in xanthan hydrogels.

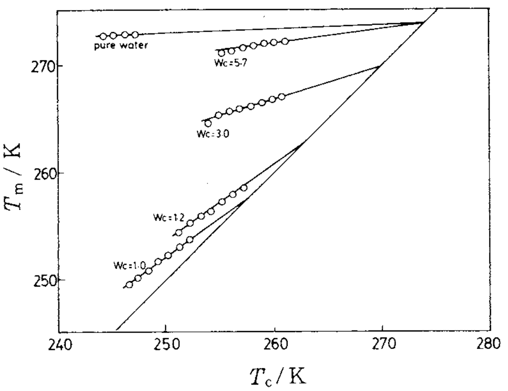

Fig. 2　Relationship between melting temperature (T_m) and crystallization temperature (T_c) of bulk water and bound water restrained in xanthan hydrogels. W_c=water content, g/g

来ない所に問題が残る。

過冷却融体から結晶化した場合の融点は，Fig. 2に見られるように結晶化温度依存性が大きく現われる[3]。このような融点の変化は，結晶成長過程において結晶形態が変化した結果と考えられる。例えば，水の単結晶の形態として，6角形の板状結晶と6角柱状の結晶の2つに大別できる。このような結晶形態とさらに結晶サイズは融点に大きな影響を与える。Fig. 2に見られるような融点の結晶化温度依存性（傾き：M）は，結晶の成長方向の異方性と結晶サイズにより，傾きMは0～1まで変化する。例えば，水を大きな容器の中で自由に大きく結晶成長させた安定な結晶の融点は，M≈0となる。しかし，毛細管中における水の結晶化で，結晶成長方向が抑制され，小さな不安定な結晶が生成する場合には，M≈1となる。したがって，水分子が閉じ込められている毛細管にサイズ分布があると，水の結晶形態やサイズが変化する結果，融解ピークの広がりとして観測される。このような，融点変化（降下）の解釈として，一般にGibbs-Duhemによる熱力学に基ずく毛細管効果が広く知られている。しかし，Fig. 2に示したように，融点は結晶化条件に著しく影響されることから，熱力学的考察だけでなく，結晶化速度論からも再検討する必要がある。

文　献

1) N. Okui, *J. Mat. Sci.* **25**, 1634 (1990).
2) 吉田博久，畠山立子，畠山兵衛，*Polym. Prep. Japan* **40**, 626 (1991).
3) H. Yoshida, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama Proc. Inter. Symp. Phys. Chem. Ice, Sapporo (1991).

4．細孔内凝縮水の密度

近沢正敏*

水溶性無機粉体と水蒸気の相互作用，すなわち吸湿，潮解，団結，あるいは付着，凝集についての界面化学的研究が私の最初の研究テーマであり，それ以来水との係わりを持って今日に来ている。取扱う物質が異なっているこのワークショップに今回，内容的に非常

Density of Capillary Water.

* 東京都立大学工学部工業化学科：〒192-03　東京都八王子市南大沢1-1
Masatoshi Chikazawa, Department of Engineering Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University, 1-1, Minami Osawa, Hachioji, Tokyo 192-03

に大きな期待をもって参加させて頂いた。最近の科学技術の進歩を支えている各種の機能性材料，高性能材料において高分子材料は重要な位置を占めている。その高分子の複合材料において各種の無機粉体が利用されている。したがって，無機粉体材料を取扱っている者にとって，新しい複合材料を創製するためにはより一層の研究交流の必要性を感じる最近である。今回のワークショップに参加して高分子材料において各種の現象や材料の構造と物性に対し，水分子が多大な影響を与えている事を改めて認識したと同時に，熱分析を主な研究手段として活発にしかも高度な議論ができる点に非常に感銘を受けた。最近熱分析を試みている者にとって有意義な一日であった。

私共は固液界面領域の水の構造と物性に与える固体表面の影響，あるいは固体表面の作用力の及ぶ範囲等を調べてきたが，1年程度前より熱分析による検討も試みている。熱分析がダイナミックな測定であり，試料量や試料の形状，充填の仕方，熱履歴や昇温速度，その他，試料の前処理や測定条件の違いによって測定結果が微妙に異なり，その解釈に非常に苦労している。また一方では熱分析ならではの特徴ある結果も得られる。今回のワークショップはその点で大変参考になった。また参加人員が多数あったにもかかわらず，実質的な議論ができた事も参加者にとって非常に有意義なワークショップであったと思う。

各演者の先端的研究内容については，それぞれの報告を参照して頂くこととし，ここでは当日の討論で話題となった固体表面に接した液相の物性についての実験データを紹介したい。

細孔内に毛管凝縮した液体の構造と物性が固体表面の影響を受けバルクの液体のものとは異なっていることが知られている。ここでは一例として細孔径の大きさの変化につれ液体の密度が変動する点について述べる。

試料として96%SiO_2成分よりなる多孔質ガラス（Corning #7930比表面積：200m^2/g 細孔容積：28 Vol%細孔半径20Å）を粒径2～4 mmに粉砕したものを用いた。また，これを1%HF水溶液に適当時間浸漬し，表面を浸蝕させ細孔径を増加させたものも使用した。試料の加熱処理は10^{-6}mmHg*以下の減圧下，180℃で4 h行った。細孔容積，細孔分布はそれぞれ液体窒素温度におけるN_2の吸着等温線および脱着等温線より求めた。Fig. 1にN_2の吸脱着等温線および細孔分布を示す。細孔分布は脱着等温線より求めたが，非常に均一な単分散の細孔分布を示した。また$P/P_0=1$におけるN_2吸着量と，液体窒素温度における窒素の液体密度より細孔容積を算出した。ここでP_0は測定温度における液体の飽和蒸気圧である。等温線の形状から明らかなように$P/P_0=1$における吸着量は正確に求めることができる。

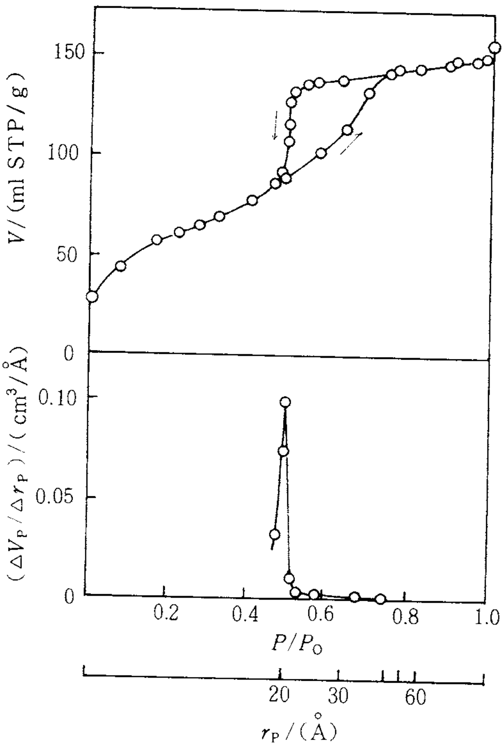

Fig. 1　Adsorption and desorption isotherms of N_2 on porous glass, and pore size distribution. T=77K. V : Amount of N_2 adsorbed, given as the volume of the gas at 0℃ and 1 atm. ΔV : Change of the volume of the pore. Δr_p : Change of the radius of the pore. r_p : Radius of the cylindrical pore.

最初に試料のN_2吸着を測定し，次に減圧脱着後他の吸着質の吸着等温線を測定する。したがって同一の試料を用いた訳であるから，吸着質が異なっても同一の細孔容積が求められなければならない。今N_2吸着によって求めた細孔容積を正しい値として，その値になるように他の吸着質の密度d_0を計算する。これらの結果をFig. 2に示す。細孔径が小さいと固体表面の作

* 1 mmHg=133Pa

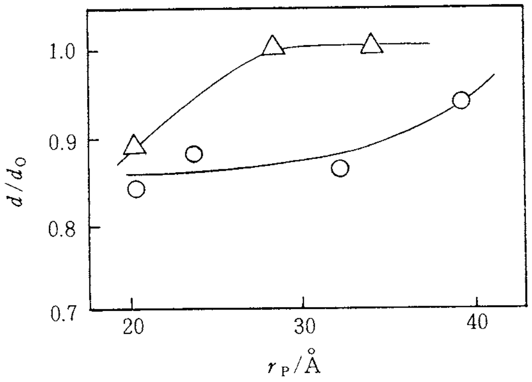

Fig. 2　Relation between d/d_0 and pore radius
○ H_2O,　△ CH_3OH

用力により細孔内凝縮液体の構造はバルクの密度 d と異なり，その密度はバルクの値より小さくなっている。細孔径が大きくなると固体表面の作用力のおよぶ範囲は相対的に少なくなるため凝縮液体の構造と物性はバルクの液体のそれに次第に近づくことになる。密度変化の大きい吸着質は水，次いでメチルアルコールの順となった。

水分子の特徴として，三次元的水素結合の形成可能な構造を挙げることができる。この点は固体の作用力が遠くまでおよぶのに好都合である。メチルアルコールは水素結合の形成は可能であるが，メチル基が存在するので水のように3次元的水素結合形成は望めない。それゆえ凝縮液体の構造と物性におよぼす固体表面の影響は遠くまでおよばないことになる。水の場合では約45Åの細孔半径でバルクの水と同一の密度になると推定される。しかしながらFig. 2の結果は，固体表面の質の違いについての議論は抜きにしてある。HF水溶液によって細孔径を拡大させた場合の細孔の表面は，未処理試料の表面より表面水酸基量は多い。同一細孔径の試料を種々の温度で加熱処理し，表面水酸基量を変化させた場合，凝縮液体の密度は表面水酸基量が多いほど小さくなることは確めている。また試料表面をアルコール類やシラン類で改質し，適当に疎水性にすると，水吸着による測定で細孔容積は約半分となった。これは表面のぬれ性が変化し，部分的に毛管凝縮が起こっていると解釈しないかぎり説明がつかない。以上固液界面領域で液体の物性は変化しており，その変化量は，液体の極性，水素結合形成の有無によって異なるようである。これらの詳細な点については目下検討中で，別の機会に述べたいと思う。

5．高分子膜の束縛水と分離能の関係

畠山立子，広津敏博*

分離用高分子膜はいろいろの種類が知られている。我々は，いままで，親水性の高分子膜，主としてセルロースおよびその誘導体の中空糸やゲル膜について，試料の調製法の検討[1]並びに膜中に束縛された水の熱分析，NMR測定[2]などを行ってきた。他の種類の分離膜中の水の熱分析については既に報告があり[3]，自由水の他にかなり多量の束縛水が観測されている。

ゲル膜中のDSCによる融解曲線は各種のヒドロゲルのそれと類似しており，自由水の融解ピークの低温側にサブピークが観測される。Fig. 1にセルロースゲル膜中に束縛された水の融解曲線を示す。水分率（W_c＝水の重量／乾燥試料重量，g/g）を減少させると，低温側のサブピークが目だつようになる。この低温側に観測される水は熱的に不安定で，熱履歴によって，その量は変化する[2,4]。

多糖系の膜は，水中で柔らかく，形態安定に乏しいきらいがある。我々は市販のポリプロピレン（PP）多孔膜に多種の親水性モノマー（2-ヒドロキシルアクリレート＋アクリル酸，または＋メタアクリル酸）をプラズマ照射によりグラフト重合して，いわばPPを親水性高分子でくるんだ膜を調製した。

この膜中の水の融解エンタルピーから不凍水量（W_{nf}）を測定すると，グラフト率の増大と共に W_{nf} は増大した。この膜を用いてアルコール（E）と水（W）の混合溶液の分離を試みた[5]。分離能（$\alpha_{W/E}$）はパーヴェパレーション法によって測定した。即ち，一定成分比（Y_W/Y_E）をもつ混合溶液を膜の片側より供給し，膜の反対側を真空にひいて，透過してきた溶液の成分比（X_W/X_E）を調べた。分離能は，

Relation between the Bound Water in Polymer Films and Their Separation Capacity.

* 繊維高分子材料研究所：〒305つくば市東1丁目1－4
Tatsuko Hatakeyama and Toshihiro Hirotsu, Research Institute for Polymers and Textiles, Higashi 1-1-4, Tsukuba, Ibaraki 305

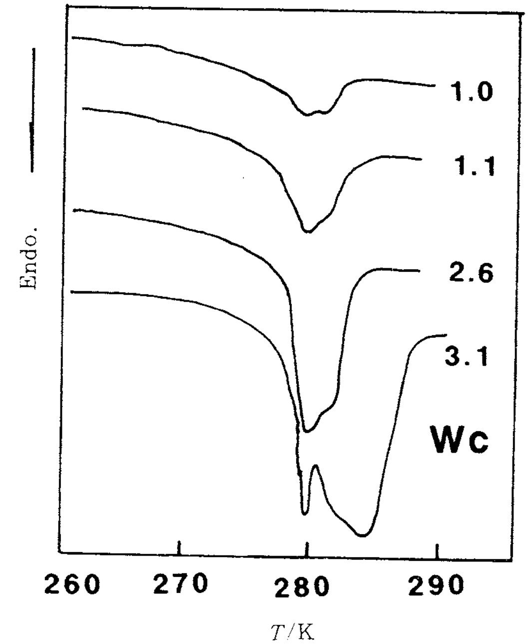

Fig. 1 DCS melting curves of water restrained in cellulose gel membrane. Numerals in the figure show water content (W_c, g/g). Heating rate=10 K/min

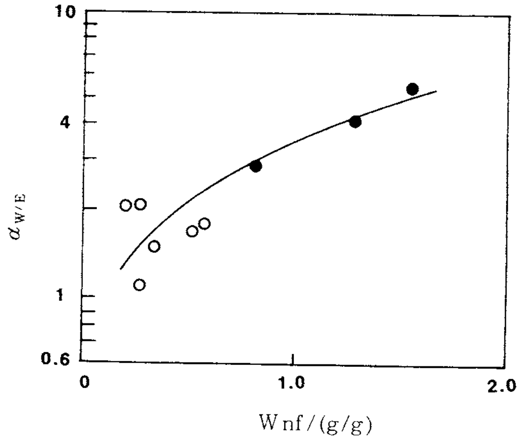

Fig. 2 Relationship between separation factor ($\alpha_{W/E}$) and non-freezing water content (W_{nf}) in plasma-grafted polypropyrene films of 2-hydroxyethyl acrylate with acrylic acid or methacrylic acid.
Alcohol content of feeding side is 20%.
○ ; acrylic acid, ● ; methacrylic acid

$$\alpha_{W/E} = (X_W/X_E)/(Y_W/Y_E) \quad (1)$$

で定義した。

Fig. 2に W_{nf} と $\alpha_{W/E}$ の関係の一例を示す。束縛水の増加と分離能には相関があることが分かる。膜を用いたアルコールと水の分離機構については，まだ説明できないことが多いが，膜内での水の構造変化が分離能に関与していることは，疑いないところであろう。

文献

1) 古畑雅弘，山本正秀，畠山立子，繊維学会誌 **47** (No.12)，(1991)．
2) T. Hatakeyama, S. Yamamoto, S. Hirose and H. Hatakeyama, in "Cellulose and Wood, Chemistry and Technology" C. Schuerch Ed., John Wiley and Sons., N. Y. (1989) p. 431
3) W-Z. Zhang, M. Satoh and J. Komiyama, *J. Membrane Sci.* **42**, 303 (1989).
4) 畠山立子，吉田博久，畠山兵衛，*Polym. Preprints, Japan* **40**, 629 (1991).
5) T. Hirotsu and M. Isayama, *J. Membrane Sci.* **45**, 137 (1989).

6. ゲル中の水のCompartmentalization

村勢則郎*

高分子ゲル中の水の凍結挙動が水溶液の凍結挙動と異なると考えられる点は，

i 高分子鎖が不均質核生成の触媒として作用し，凍結しやすくなる
ii キャピラリー効果により凍結しづらくなる
iii 網目構造が水分子の拡散を抑えるため，氷晶成長速度が低下する

の三点にまとめられる[1,2]。結局のところ，ゲル中の水が凍結しやすくなるか，しにくくなるかははっきりしないし，マトリックスを形成する高分子の性質にも依

Compartmentalization of Water in Polymer Gels.

* 東京電機大学理工学部化学教室：〒350-03埼玉県比企郡鳩山町石坂
N. Murase, Laboratory of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Tokyo Denki University, Hatoyama, Hiki-gun, Saitama, 350-03.

存するであろう。

DSCを用いて架橋高分子ゲルで観測され，明らかにされた水の昇温結晶化現象は，この系が含水率として通常のゲルの場合より低いものの，ゲル中の水の凍結挙動が高分子水溶液のそれと大きく異なる例として注目に値する。昇温結晶化現象の解析を通して，著者らはゲル中の水に対してcompartmentalized waterの概念を提案してきている[3~5]。ここではcompartmentalized waterの特徴と，その凍結挙動に影響を与える因子を整理しておくことにしたい。

Table 1　Water in heterogeneous systems

Continuous phase water
Compartmentalized water
Discrete water

Compartmentalized waterとは，水分子の集合が高分子鎖によって"区画化"されているとみなすものである。compartment間で水の拡散移動は抑制されているが，全く起こらないというのではなく，水分子の集合はcompartment間で連続と不連続の中間状態にあるとみなすことができよう。連続とみなすか不連続とみなすかは，凍結挙動においては，冷却速度との兼合いによって決まる。

即ち，急速冷却による温度低下，それに伴う水分子運動の急速な低下に対して，個々のcompartment内の水分子集合は互に不連続で，独立して凍結（氷核生成および氷晶成長）あるいは不凍水化する。一方，徐冷に対してはcompartment間で水分子集合は連続的とみなすことができ，凍結挙動はバルクと変わらなくなる。従って，不均一系の水はTable 1に示すように，連続な水，不連続な水の他に，その中間ともいえるcompartmentalized waterを考えるのが妥当ではないかということになった。

高分子ゲル中のcompartmentalized waterの凍結を支配する因子をTable 2に整理しておく。

Table 2　Factors determinging freezing behavior of compatmentalized Water.

Compartment size
Continuity of water between neighboring compartments
Flexibility of polymer chains
Hydration property of polymers
Water content
Cooling rate

昇温結晶化は適当に細かく区画化された水の凍結挙動と解釈されたが，水の連続性，高分子鎖の柔軟性も関係することがわかってきた。しかし，この三因子は互に独立ではなく，適当な網目構造の状態が昇温結晶化が観測されるための必要条件と考えられる。詳しい解析は今後の課題であるが，共有結合性の架橋をもたない高分子ゲル（例えばポテト澱粉，ゼラチン）でも昇温結晶化は観測されており[6]，これも水のcompartmentalizationという概念で説明できると考えられる。

文　献

1）G. Blond, "Properties in Food", D. Simatos and J. L. Multon Ed., NATO ASI Series E, No. 90, p. 531 (1985).

2）村勢則郎，表面，**29** (7), 571 (1991).

3）N. Murase, M. Shiraishi, S. Koga and K. Gonda, *Cryo-Lett*. **3**, 251 (1982).

4）N. Murase, K. Gonda and T. Watanabe, *J. Phys. Chem*. **90**, 5420 (1986).

5）村勢則郎，熱測定，**14** (4), 133 (1987).

6）村勢則郎，権田金治，凍結及び乾燥研究会会誌，**32**, 26 (1986).

7．ゲル中の水の構造変化―アガロースゲル中の水に対する糖およびポリオールの影響

西成勝好*，渡瀬峰男**

ゲル中の水の存在状態は主としてDSCとNMRなどによって研究されてきた。これまでにも興味深い総説なども書かれており[1~3]，紙数の制限もあって，著者の力量も及ばないので，ここではアガロースゲル中の

Structural Change of Water—Effect of Sugars and Polyols on the Water in Agarose Gels.

* 食品総合研究所食品理化学部：〒305つくば市観音台2－1－2

**静岡大学教養部：〒422静岡市大谷836

Katsuyoshi Nishinari, National Food Research Institute, Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305.

Mineo Watase, Faculty of Liberal Arts, Shizuoka University, 836 Ohya, Shizuoka 422.

水の状態が糖およびポリオールによりどのように影響を受けるかについて，低温DSCによる研究を中心に述べる。

アガロースゲルはアガロペクチンと共に寒天の主成分であり，寒天ゲルの力学的性質を決めていると考えられている[4]。これまでアガロースゲル中の水はほとんど全てがいわゆる“自由水”であると考えられてきた[5]。一方，セルロース中の水について，低温DSCにより不凍水，凍結する結合水，自由水の量が決定された[1]。著者らはアガロースゲルも高濃度の場合には，セルロースの場合と同様，降温過程において，自由水の凍結温度より低温側に，結合水の凍結に伴うDSCピークが観測できるかもしれないと考えた。40%(W/W)アガロースゲルの昇温DSC曲線をFig. 1に示す。DSC昇温曲線は－45～－30℃付近でベースラインから吸熱側へずれ始め，昇温するにつれてさらに吸熱側へずれ，－7～－1℃付近で鋭い発熱ピークを示した後，直ちに凍結したバルク水の融解に伴う鋭い吸熱ピークを示す。この温度T_mは昇温速度にはあまり依存せず，ほぼ0℃である。－45～－30℃付近でベースラインからずれ始める温度は昇温速度の増加に伴い高温側へ移動することから，一次の相転移ではなくガラス転移であると考えられる(T_g)。一般に，ガラス転移の場合，比熱はステップ状に変化するが，アガロースゲルの場合，それほど急激な変化は示さない。さらに，－7～－1℃付近の鋭い発熱ピークは低温結晶化（cold crystallization）に起因するものと考えられる（T_{cc}）。これは，ガラス転移の温度以上の温度でアガロースゲル―水系の分子運動が活発になり，融解する前に最も安定な構造をとろうとして再配列するために出現するものと思われる。

低温域においてFig. 1と類似の形の昇温DSC曲線はポリビニルピロリドン―水系[6]，デキストラン―水系[3,6]などについても観測されている。

昇温速度が一定の場合，低温域における昇温DSC曲線のアガロースゲル濃度依存性をFig. 2に示す。T_gは濃度の減少とともに高温側へ移動している。このことは，水を可塑剤と考えると，一般の高分子―水系についての経験則―可塑剤の量の増加に伴い，T_gは低温側へ移動する―と矛盾するように見える。しかし，凍結バルク水の融解ピークの面積を比較すると，高含水率ゲルの方が大きくなっている（30%ゲルの方が50%ゲルより70/50＝1.4倍以上）。凍結したバルク水は可塑剤として作用できず，むしろ低含水率ゲルの方が可塑

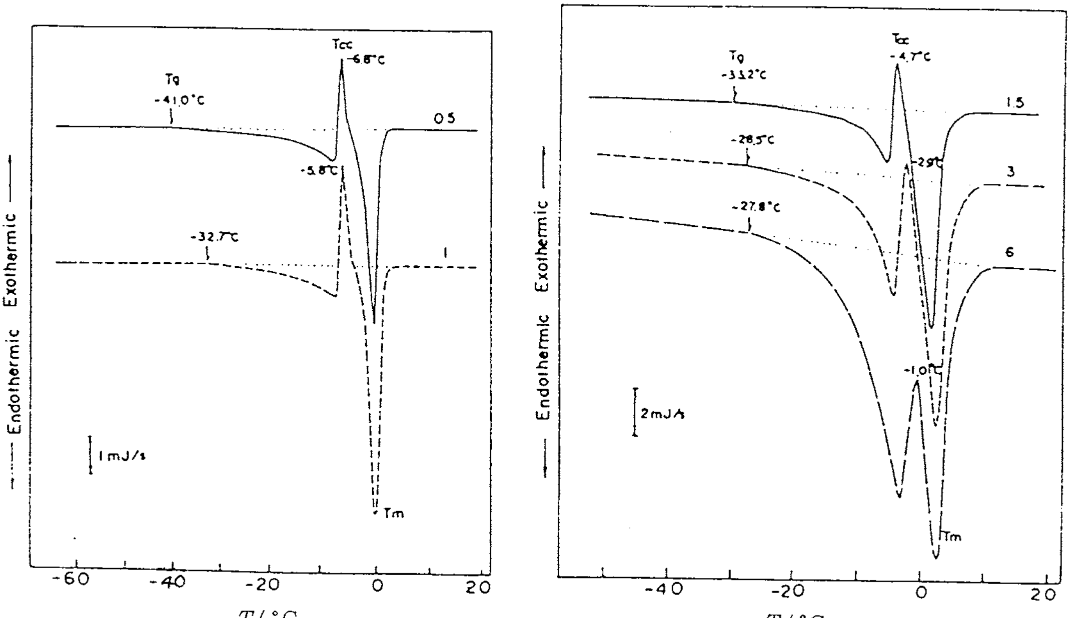

Fig. 1　DSC heating curves of 40% w/w agarose gels. Figures beside each curve represent the heating rate in ℃/min. Samples were quenched from room temperature to －120℃ using liquid nitrogen.

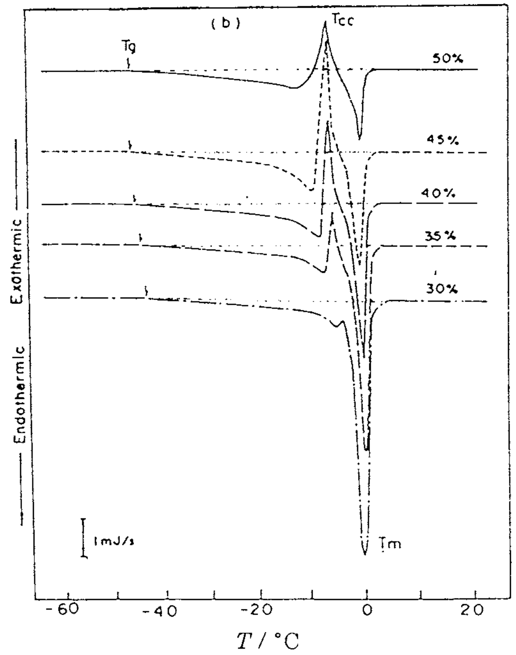

Fig. 2　DSC heating curves of agarose gels of various cocentrations. Figures beside each curve represent the concentration of agarose gels in % w/w. Samples were quenched from room temperature to −120℃ using liquid nitrogen, and then heated at 2℃/min.

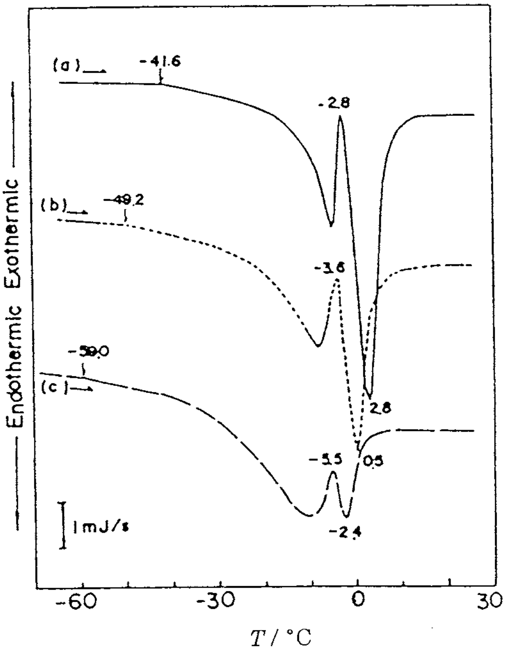

Fig. 3　DSC heating curves of 40% agarose gels with and without sucrose : (4℃/min.). Sucrose concentration (M) : (a) 0 ; (b) 0.2 ; (c) 0.5.

剤として作用できる水を多く含んでいるので，T_gがより低温側に現れたものと考えられる。

Fig. 3はスクロース含量の異なるアガロース−水系ゲルの低温DSC昇温曲線を示す。一般に，糖あるいは高分子と水の二成分系では，溶質濃度が増加するに伴い，T_gは高温側へ移動することが知られている。しかし，糖−アガロース−水系の場合，Fig. 3に見られるように添加する糖濃度の増加に伴い，T_gは低温側へ移動した。Fig. 3において，凍結バルク水の融解による吸熱ピーク面積は糖濃度の増加に伴い減少している。したがって，可塑剤として作用しうる糖−水の量は糖濃度の高い場合の方が多いと考えられる。そのため，糖の添加により，T_gは低温側へ移動したものと考えられる。

0.5Mの糖を含む40%アガロースゲルのT_gはスクロースの場合−59.0℃，グルコースの場合−49.5℃，リボースの場合−50.0℃であった。これらの糖1モル当りの不凍水量はそれぞれ191.5g，73.8g，73.5gである[7,8]。したがって，可塑剤としての糖−水の含量はスクロース−アガロース−水系においての方が，グルコース−アガロース−水系やリボース−アガロース−水系においてより多く，T_gはスクロース−アガロース−水系において最も低温になることが理解できる。

糖のかわりにポリオールを添加したアガロース−水系ゲルではどうなるか。エチレングリコール，グリセリン，プロピレングリコール，ソルビトールを添加した場合，いずれの場合も糖の場合と同様，ポリオール濃度の増加に伴い，T_gは低温側へ移動した。いずれの場合も凍結バルク水の融解に伴う吸熱ピークはポリオール濃度の増加につれて減少しているので，糖の場合と同様に解釈できる。すなわち，ポリオールが水を不凍水化し，これが可塑剤として働きうるので，ポリオールを添加した場合の方が，添加しない場合よりT_gは低くなる。0.5Mのポリオールを含む40%アガロースゲルのT_gは，エチレングリコール−47.3℃，グリセリン−51.2℃，プロピレングリコール−49.6℃，ソルビトール−55.4℃であった。これらのポリオール1モル当りの不凍水量はそれぞれ117.3g，97.3g，78.2g，

gである[7,8]。したがって，糖の場合と同じとすれば，可塑剤としてのポリオール—水の含量はエチレングリコール—アガロース—水系が最も多く，ソルビトール—アガロース—水系が最も少ない。もしそうならば，エチレングリコール—アガロース—水系の T_g が最も低く，ソルビトール—アガロース—水系の T_g が最も高くなるはずである。しかし，上記のように，現実はこれと逆の順序となった。

糖とポリオールではアガロースゲルの力学的・熱的性質に対する影響が異なるために，上記のような結果が生じたと考えられる。糖をアガロースゲルに添加すると，ゲルの弾性率は増加し，室温以上での昇温DSC曲線に現れるゲル→ゾル転移に伴う吸熱ピーク温度は高温側へ移動する[9]のに対し，ポリオールを添加すると，ゲルの弾性率は増加するが，ゲル→ゾル転移に伴う吸熱ピーク温度は低温側へ移動する[10]。これらのことより，糖の添加により，アガロースゲルの架橋領域の数が増加し，熱的に安定な構造となるのに対し，ポリオールの添加により，アガロースゲルの架橋領域の数は増加するが，その構造は熱的に不安定なものになると推測された。さらに，糖を添加したアガロースゲルの弾性率の高分子（アガロース）濃度依存性のOakenfull理論による解析[11]および同じ系の昇温DSC曲線のジッパーモデルによる解析[12]により，糖の添加により，アガロースゲルの架橋領域の数は増加し，架橋領域の分子量は減少し，(架橋領域をジッパーと考えて）ジッパーを形成するリンクの回転の自由度が増加するかあるいはリンクの結合のエネルギーが減少することが示唆された[13]。

以上のことを，要約しておく。糖もポリオールもアガロースゲル中の凍結しうる水の量を減らす。そのため，系が可塑化され，アガロース分子鎖の運動が活発となり T_g が低温側へ移動する。糖の場合，凍結しうる水を減らすことが，ゲルの架橋領域との直接的な相互作用よりも重要だと考えられる。スクロースはグルコースやリボースより凍結しうる水をより多く減らすので，T_g を最も低温側へ移動させる。ポリオールの場合，アガロースゲルの架橋領域の構造を不安定にすることの方が，凍結しうる水を減少させることよりも重要と考えられる。長い鎖のポリオールの方が短い鎖のポリオールより一層架橋領域を不安定化させるように思われる。このため，エチレングリコールの方がソルビトールより多くの水を不凍水化するのに，ソルビトールの方がエチレングリコールより一層 T_g を低温側へ移動させる。詳細は文献[14]を参照されたい。

文　献

1) T. Hatakeyama, K. Nakamura, H. Yoshida H. Hatakeyama, *Food Hydrocolloids* **3**, 301 (1989)
2) 上平　恒，「ハイドロゲルと水」(西成勝好，矢野俊正編，「食品ハイドロコロイドの化学」朝倉書店 pp. 7-22) (1990).
3) 村瀬則郎，凍結及び乾燥研究会会誌 **33**, 79 (1987).
4) 渡瀬峰男，「海藻多糖類の構造と機能特性」(西成勝好，矢野俊正編，「食品ハイドロコロイドの科学」朝倉書店 pp. 123-138) (1990).
5) S. Ablett, P. J. Lillford, S. M. I. A. Baghdadi and W. Derbyshire, *J. Colloid Interface Sci.* **67**, 335 (1978).
6) A. P. MacKenzie, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond* **B. 278**, 167 (1977).
7) F. Franks, in "Properties of Water in Foods", D. Simatos, J. L. Multon eds., Martinus Nijhoff, Dordrecht (1985).
8) H. Levine, L. Slade, in "Water Science Reviews", Vol. 3, F. Franks ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge (1988).
9) M. Watase, K. Nishinari, P. A. Williams and G. O. Phillips, *J. Agric. Food Chem.* **13**, 1181 (1990).
10) K. Nishinari and M. Watase, *Agric. Biol. Chem.* **51**, 3231 (1987).
11) D. Oakenfull, *J. Food Sci.* **49**, 1103 (1984).
12) K. Nishinari, S. Koide, P. A. Williams and G. O. Phillips, *J. Phys.* (*France*) **51**, 1759 (1990).
13) K. Nishinari, M. Watase, K. Kohyama, D. Oakenfull, S. Koide, K. Ogino, P. A. Williams and G. O. Phillips, "Networks '91" Moscow (1991).
14) K. Nishinari M. Watase, P. A. Williams and G. O. Phillips, in "Water Relationships in Foods" H. Levine, L. Slade eds., Plenum Press (1991).

8．凍結ゲルのガラス転移に及ぼす Amorphous Ice の影響

吉田博久*

1．多糖一水系のガラス転移

多糖一水系の水は不凍水，束縛水，自由水の三種類に分類される。束縛水は準安定な状態にあり，系の熱履歴によっては不凍水や自由水としてふるまう[1]。Fig. 1にヒアルロン酸(A)，ザンタン(B)，フルラン(C)の種々の水分率［W_c＝（水の全重量）/（試料重量）］のDSC昇温曲線を示す。すべての試料は10K/minで室温から150Kまで冷却した後に昇温した。縦軸は各転移が見やすいように任意の倍率で拡大してある。ガラス転移を矢印で示してある。プルランのW_c＝0.41の試料で典型的なガラス転移による熱容量（C_p）のジャンプと，冷却中に緩和したエンタルピーの回復が吸熱ピークとして観察されている。いずれの多糖も乾燥状態ではガラス転移は観察されないが，水が吸着するとその可塑効果によってガラス転移温度（T_g）は低下し観察されるようになる。凍結水が存在しないW_c領域，例えばヒアルロン酸のW_c＝0.38やプルランのW_c＝0.41では吸着している水はすべて不凍水として存在している。この領域でのT_gの変化は，W_cの増加によってT_gが単純に減少するという多糖と不凍水との二成分系の現象として説明される。

凍結水が出現するW_c領域（例えばヒアルロン酸では$0.5 < W_c < 0.8$）になっても，T_gはW_cの増加にともなってさらに低下する。T_gは極小値を示した後に，W_cの増加にともない上昇し，やがて一定の値を示すようになる。これらの系では高いW_cになると結晶化した水の量が多くなるので，ガラス転移はDSCでは測定できなくなる。この様なT_gのW_cにともなう複雑な変化は，ここで述べてきた多糖一水系だけではなく，他の多糖でも観察される。T_gが一定値を示すW_cになって，系に自由水が存在するようになる。それまでのW_c領域では凍結水の大部分は束縛水である。また，このW_c領域では昇温過程でFig. 1のDSC曲線で陰影を施したような発熱ピークが観察されるのも大きな特徴である。

2．Amorphous iceの形成と再結晶[1~3)]

この発熱ピークは冷却過程で結晶化しなかった水が昇温過程で結晶化することによって生じたものである。発熱ピークを示す試料を，発熱ピークが終了する温度まで一度昇温した後に130Kまで急冷し，再び昇温測定するともはや発熱ピークは示さない。また，同様の熱処理によってT_gは高温側にシフトし，T_gでのC_pのジャンプ（ΔC_p）は小さくなる。発熱ピークの面積と水の融解熱から，この発熱ピークで結晶化する水の量を求め，さらに上で述べた熱処理前後のΔC_pの差から，ガラス転移に関与している水のΔC_{pice}は純水で報告されている値よりもはるかに大きいが，W_cが大きくなると次第に減少し純水の値（1.94J/g）に近づく。このことから，昇温過程で観察される発熱ピークは，冷却過程で生成したamorphous iceが結晶化することによって生じていると考えられる。Amorphous iceが生成するW_c範囲はゲル形成するヒアルロン酸が最も広く，生成するamorphous iceの量も多い。

多糖のすべての吸着サイトに不凍水が吸着した場合（ヒアルロン酸ではW_c＝0.5）のT_gとΔC_pの値ならびに純水の値（T_g＝135K）を用いて，二成分系のT_gに関する次式に適用し計算値と実測値とを比較すると良く一致した。

$$T_g = \frac{\phi_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + \phi_2 \Delta C_{p2} T_{g2}}{\phi_1 \Delta C_{p1} + \phi_2 \Delta C_{p2}}$$

ここで，ϕ_i，ΔC_{pi}，T_{gi}は各々i成分の重量分率，ΔC_p，T_gを示し，添字の1，2は各々不凍水がすべてのサイトに吸着した多糖とamorphous iceを示す。従って，amorphous iceが共存している系では，ガラス転移は不凍水が吸着した多糖とamorphous iceの協同的な運動によって起こると考えられる。T_gが極小値を示した後に上昇するのは，冷却過程で生成した水の結晶によってガラス転移が阻害されるためである。詳細な議論は文献[1~3)]を参照していただきたいが，ヒドロゲルや多糖一水系で観察されるガラス転移現象に関与している要素をFig. 2にまとめた

Effect of Amorphous Ice on the Glass Transition of Frozen Gels.

* 東京都立大学工学部工業化学科：〒192-03東京都八王子市南大沢1－1
Hirohisa Yoshida, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minami Osawa, Hachioji, Tokyo 192-03

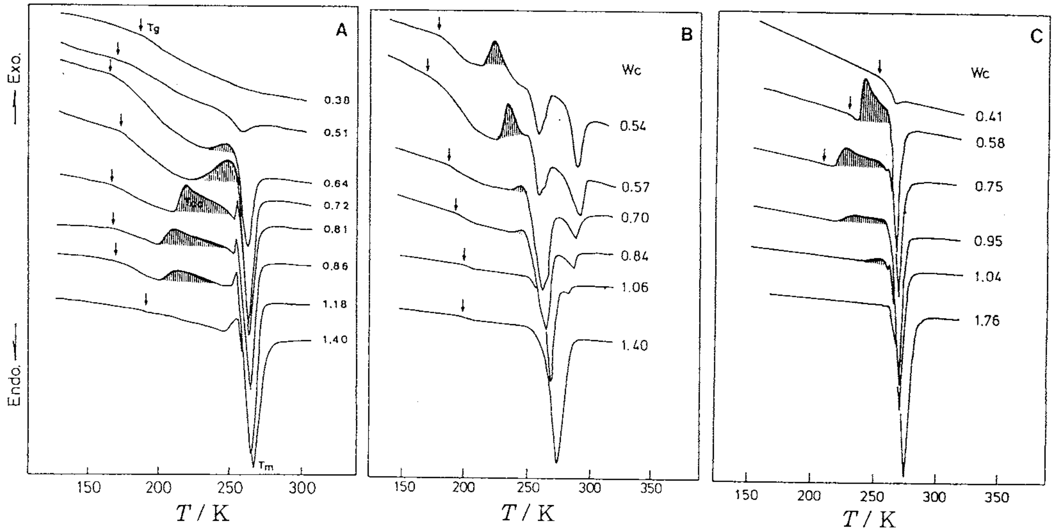

Fig. 1 DSC heating curves for hyaluronic acid (A), xanthan (B) and purullan (C) with various W_c.

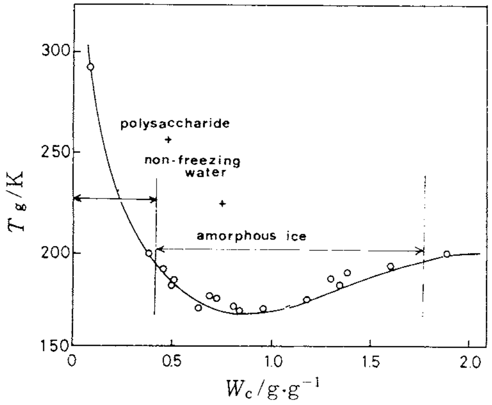

Fig. 2 Relationship between T_g and W_c for hyaluronic acid hydrogel.

文　献

1) 吉田博久, 畠山立子, 中村邦雄, 畠山兵衛, 高分子論文集, **46**, 597 (1989).

2) H. Yoshida, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Polymer* **31**, 693 (1990).

3) H. Yoshida, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, “CELLULOSE: STRUCTURAL AND FUNCTIONAL ASPECTS” Ed. by Kennedy, Phillips and Williams, p 305, Ellis Horwood (1990)

9. ゲル中の水について

山内愛造*

ゲル屋として, 長い間, ゲルの合成と構造, 機能と応用について, 特に医用材料やバイオテクノロジー用途について仕事をしてきたが, ゲル中の水は常につきまとう問題であった。今回のワークショップでゲル中の水についての疑問が氷解した訳ではなく, むしろ一層複雑で判り難くなった気がする。しかし, こんなに長い間, われわれに最も身近かな水のことを論じ合っていてもまだ判らないことだらけということに, また魅せられて深入りしそうな気がする。

放射線架橋したPVAハイドロゲルをDSC測定すると, 拘束水部分に角が生えたようにピークが観察された。昇温速度を変えたり, チャートの掃引速度を変えたりして目立たないようにしてきたが, 最近, 畠山らが拘束水に種類があると発表し, 日蔭者に陽が当ってきたかなと感じている。

ゲル構造と機能について, 我々は微小環境効果に注

On Water in Gels.

* HOYA(株)メディカル研究所：〒367-02埼玉県児玉郡児玉町共栄南共和350—7

Aizo Yamauchi, HOYA, Ltd., Medical Institute, 350-7 Minami Kyowa, Kyoei, Kodama-Cho, Kodama-Gun, Saitama 367-02

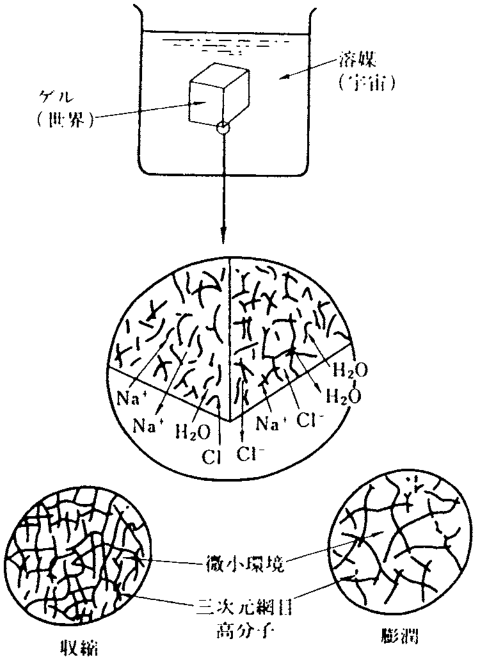

Fig. 1　A Conceptual Diagram of the Micro-Environment in Gels.

目して (Fig. 1), ゲル中に包括された酵素や微生物の反応活性や物質輸送がゲルマトリックスの影響を強く受けることを示し，同一成分の溶液中とゲル中との違いを解析してきた。

今回のワークショップにおいて，村勢，西成，吉田及び石切山の発表はゲル中の水の存在状態を示すcompartmentalizationと細孔分布を関連づけ興味深かった。細孔のオーダーも微小環境形成のオーダーとほぼ一致しており，熱分析による水の状態とゲル構造・機能の解析が一層身近に感じられた。

10. 蚕の紡糸機構と水

馬越　淳*

絹糸を作る蚕は，桑の葉を食べ，タンパク質を体内で合成，紡糸し，繭を作る。天然衣料用素材の絹繊維は合成繊維と比較し，多くの優れた特長を持ち，優れた織物となる。蚕がつくる細長い繭糸は高速紡糸，複合紡糸，液晶紡糸，ゾルーゲル紡糸などの紡糸技術を巧みに効率よく取り入れ，しかも最も少ないエネルギーで作られている。この優れた自然の紡糸方法を解明する一つの手段として熱測定を行い，蚕の紡糸のメカニズムを明らかにした。

まず，蚕の紡糸機構について述べると，蚕が糸を作るのは孵化し4回脱皮した15日目に5齢となり，多量に桑の葉を食べた後に（21日目），蚕体が透明となり，その後，蚕は繭を作る。蚕体内には絹糸の原料となる液状絹タンパク質を作る1対の絹糸腺がある。この絹糸腺は3つに区分され，フィブロイン（絹糸の原料）を合成する後部絹糸腺とセリシン（にかわ状）を合成する中部絹糸腺とフィブロインタンパク質を分子配向させる細長くテーパーを持った前部絹糸腺である。後部絹糸腺で合成された液状絹フィブロイン（絹糸の原料）はrandom coilの分子形態を持ち，濃度12%の水溶液であり，一部分α-helixを含み，水を含んだゲル状である。後部絹糸腺で合成されたフィブロインゲルは中部絹糸腺へと移動し，ここで，フィブロインの潤滑剤としての役割をするセリシンゲルに包まれる。中部絹糸腺内の液状絹の濃度は約30%で分子形態はα型の結晶核を多数含む，ゲル状となり先端の前部絹糸腺に移動する。これにともない，液状絹のpHは後部絹糸腺，中部絹糸腺，前部絹糸腺の順に低くなる（Fig. 1）。

次に，蚕の紡糸口付近の液状絹は液晶の状態になっている。紡糸中の蚕体内の前部絹糸腺内の液状絹を取り出して偏光顕微鏡で観察すると，ネマチック相の液晶状態にある。この液晶を急激に伸長すると伸長流動が生じ，繊維化が起こる。繊維形成は前部糸腺の前方にある吐糸管で行われる。吐糸管（合成繊維のノズル部分）は共通部，圧糸部，吐糸部の3つの部分からなり，圧糸部内の2つのキチン板（ノズル）を通して4つの筋肉でキチン板を動かして液晶状の絹は固定される。この筋肉でノズルの穴の大きさを調整し，液晶の絹を把持し，すでに蚕の外に出た固定された糸と蚕自身の力で液晶延伸させて繊維を形成する。この時の紡糸速度は6～10mm/secである。

繊維形成とゲル化の原因を原子吸光法により，絹糸腺内の液状絹を灰化し，絹糸腺中部の前区，中区，後区の液状絹の金属イオンの変化を調べるとカルシウム

Role of Water in the Spinning Mechanism of Silk-worm.

* 農業生物資源研究所：〒305つくば市観音台2－1－2
Jun Magoshi, National Institute of Agrobiological Resources, 2-1-2 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305

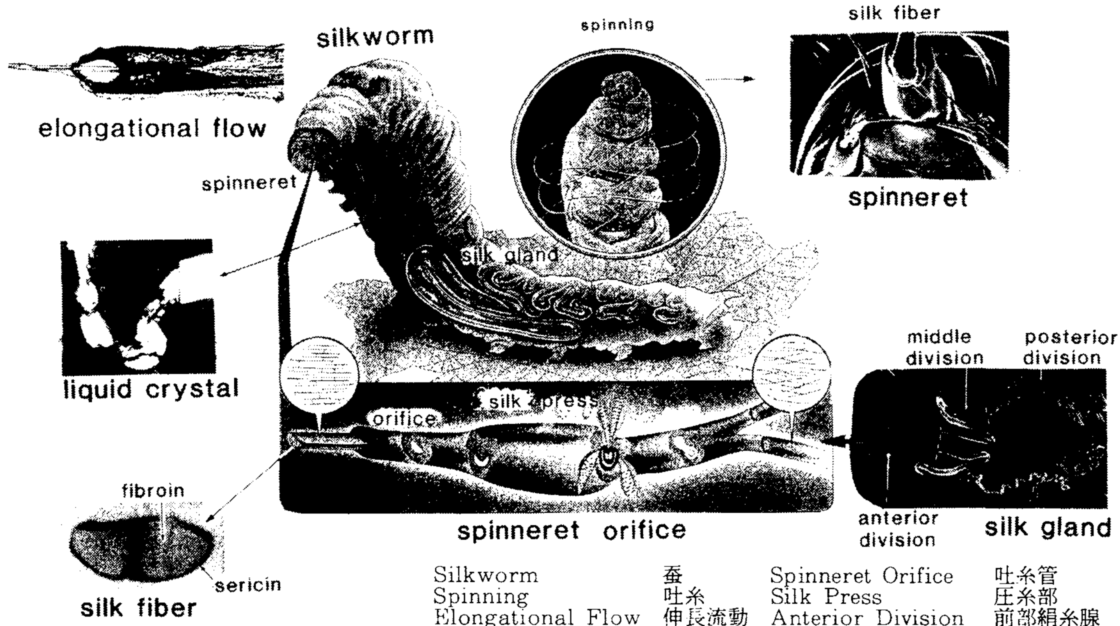

Fig. 1 Mechanism of fiber formation of silk.

Silkworm	蚕	Spinneret Orifice	吐糸管
Spinning	吐糸	Silk Press	圧糸部
Elongational Flow	伸長流動	Anterior Division	前部絹糸腺
Silk Fiber	絹繊維	Middle Division	中部絹糸腺
Spinneret	吐糸口	Posterior Division	後部絹糸腺
Silk Gland	絹糸腺	Fibroin	フィブロイン
Liquid Crystal	液晶	Sericin	セリシン

イオンは前区にいくのに従い含有量が多くなるが，カリウムイオンは一定である．再生絹フィブロイン水溶液を作り金属イオンを入れてゲル化を調べると，1.0 wt%カルシウムイオンを添加し，pHを変えてゲル強度を測定すると，pH 4からpH 6の間でゲル化を生じた．また，カルシウムの濃度が増すにつれて，ゲルの強度は低下した．次に，再生絹フィブロインの濃度を変えて，温度を変化すると，ゲルの強度は上がる．これは，絹糸腺内絹糸腺内の液状絹を10℃以下，または30℃以上で水分をとばさないで放置すると，液状絹は堅くなる．これらのことから蚕の紡糸機構はカルシウムイオンが関与するものと思われる．

そこで，液状絹の分子間の水素結合の様子を調べるために絹糸腺内部の液状絹を凍結した後，融解過程における融解熱をDSCの熱分析で調べた．後部絹糸腺，中部絹糸腺（後区，中区，前区）内の液状絹の融解エネルギーは270, 210, 190, 189mJ/mgと低くなっている．畠山らの方法により融解エネルギーと含水率から計算し，自由水と不凍水とに分けて求めると，後部絹糸腺，中部絹糸腺（後区，中区，前区）の中の不凍水は6.9%, 11.8%, 16.8%, 17.6%高くなり，自由水は逆に低下している．これは後部と中部絹糸腺内の液状絹中にカルシウムイオンとカリウムイオンの増加し，このことにより絹糸腺の前方の絹フィブロイン分子鎖と無機イオンと水とのキレート結合が増加していると考えられる．この水素結合の増加により絹糸腺内のフィブロインがお互いに結合しゲル化が起こる（Table 1）．

さらに，後部と中部絹糸腺の液状絹はカルシウムイオンとカリウムイオンの増加によって，液状絹がゲル化し，前部絹糸腺は細長い管であるためにゲル状では通りにくい．絹糸腺内の前部糸腺はpHは低下しているので，液状絹ゲルは，キレート結合の一部が解離すると同時に粘度が低下する．粘度が低下した状態で液状絹は前部糸腺の細長い管のなかで流動しながら絹フィブロインの分子が整えられ，流動配向し，液晶になる．この液晶を急激に伸長すると伸長配向が起こり，繊維化する．この繊維化する速度は500mm/min以上である．

一般に，生物は自然界に生命活動を維持，継承するために何らかの形で自己防衛を行うために進化をした．昆虫である蚕も幼虫から蛹に成長するとき，桑を食べ，多量のタンパク質を合成，分秘，紡糸し，繭糸を小枝にしっかりと固定し，風雨から蛹体を覆い，外敵から守るために，繭を作ることは永い年月をかけて蚕が生み出した．今までに蚕の紡糸機構で明らかにさ

Table 1　State of liquid silk in silk gland.

Silk Gland	Posterior Division	Middle Division			Anterior Division
		Posterior	Middle	Anterior	
Concentration (%)	12	25	26	26	30
pH	6.9	5.6	5.2	5.0	4.8
Viscosity	Low	High	High	High	Low
State	Gel	Gel			Gel, Liquid Crystal
Conformation	Random-coil	Random-coil			β-form

れたことはゲル紡糸，液晶紡糸，高速紡糸，自力紡糸を兼ね備えた精密制御紡糸を蚕自身が行い，一番少ないエネルギーで繊維を作っている。蚕が長い年月を経て，進化して，精密分子配列制御紡糸法を生み出した紡糸方法は，今日の合成繊維の紡糸技術の一つの礎となっている。

11. 水によるセルロース高次構造の安定化

中村邦雄*

植物材料に由来するセルロースは，繊維やフィルムの形態で，衣料として利用されているだけでなく，産業資材や医療材料など広い分野で利用されている。しかしながら天然セルロースである綿や麻の強度は，湿潤時の方が乾燥時よりも高くなるという事実は余り知られていない[1]。一般に，天然セルロース以外の多くの材料は，湿潤時の強度は乾燥時よりも低下する。このように天然セルロースだけの持つ湿潤時に強度が増加する理由には，他の材料とは異なる水分子による高次構造の変化が考えられる。ここでは天然セルロースと再生セルロースの乾燥および湿潤時の強度，X線回折ならびに吸着水の熱分析を行い，水分子がセルロースの高次構造に及ぼす影響について検討した。

Fig. 1に綿（天然セルロース＝Cellulose I）およびレーヨン（再生セルロース＝Cellulose II）の強度と吸着水分量との関係を示す[2]。図から明らかなように綿の強度は，吸着水分率の増加と共に増加し，約20%で一定値に収束する傾向がみられた。またレーヨンの強度は，吸着水分率の増加と共に減少し，約30%で一定値に収束する傾向が見られた。綿繊維の形態を顕微鏡で観察すると，乾燥時には捻れて偏平であった形が湿潤時にはまっすぐな円形に近づくことが分かった。X線回折による結晶化度および結晶粒子の大きさの評価では，天然セルロースである綿の場合，湿潤時の方が乾燥時よりも結晶化度は高くなり，結晶粒子は大きく

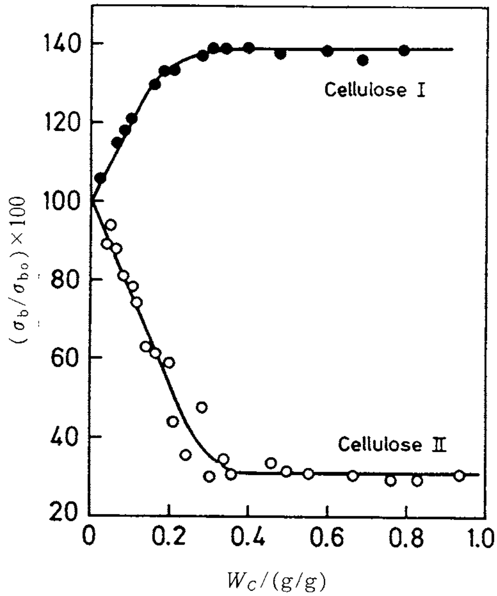

Fig. 1　Relationship between water content (W_c, g/g) and relative stress (σ_b/σ_{bo}).
σ_b ; breaking stress of water sorbed samples.
σ_{bo} ; breaking stress of dry samples.

Stabilization of Higher-Order Structures of Cellulose by Water

* 大妻女子大学家政学部：〒102東京都千代田区3番丁12
Kunio Nakamura, Faculty of Domestic Science, 3 12 Chiyoda-ku, Tokyo 102

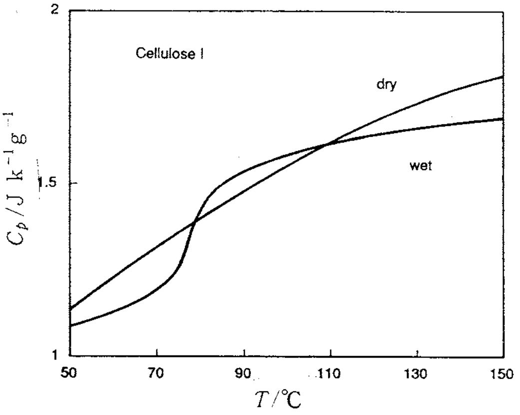

Fig. 2 Heat capacity (C_p) of wet and dry cellulose I samples.

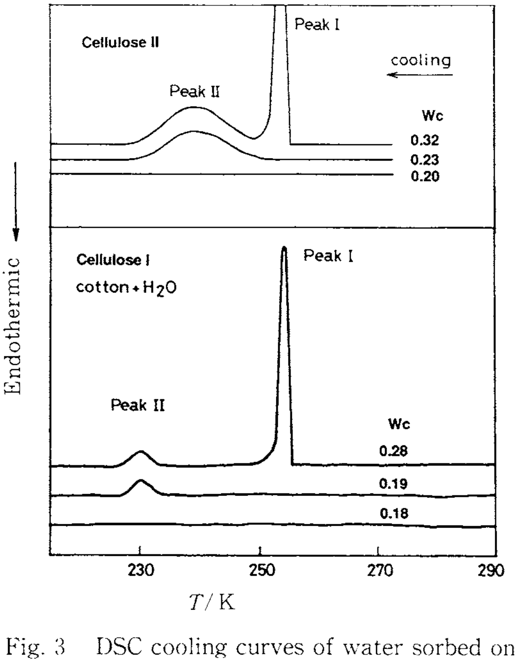

Fig. 3 DSC cooling curves of water sorbed on cellulose I and II.

なることが分かった。しかし再生セルロースであるレーヨンの場合は，全く逆の結果が得られた。これは，天然セルロースの場合，セルロースの高次構造は水分子により，より規則性の高い分子配列に再組織され，再生セルロースの場合は，規則構造がより不規則な高次構造へと変化していくことを示唆している。

Fig. 2に天然セルロースの綿の乾燥時および湿潤時の比熱容量（C_p）を示す。図から明らかなように綿のC_pは乾湿共に温度の上昇と共に高くなるが，湿潤時の方が乾燥時よりも低くなる傾向が分かる。さらに湿潤時にはC_pのギャップが80℃付近に認められセルロースのガラス転移（T_g）が水の可塑化効果により低温側に観測されるものと考えられる。

Fig. 3に天然セルロース綿および再生セルロースレーヨンの吸着水のDSC曲線を示す。一定量以上の吸着水を有する場合，いずれの繊維もDSC曲線には自由水の結晶化ピーク（Peak I）とそれより低温側に結晶化可能な束縛水（Peak II）の小さな発熱ピークが観測される。このPeak IIは結晶化度の高いセルロースほど低温側に観測される。また一定量以下の吸着水では，すべての水が不凍水となることが分かった。この不凍水量は結晶化度の高いセルロースほど低くなった。束縛水＝不凍水＋結晶化可能な束縛水であるから[3,4]，綿の束縛水は約19%であり，レーヨンは約25%であった。これら束縛水は強度が一定の値に収束した吸着水分量にほぼ一致することが分かった。このことはセルロースの物性に及ぼす水の影響は束縛水によるもので，自由水による影響はほとんど認められないことを意味している。

以上の結果から，天然セルロース（セルロースI）は水分子の存在により，より安定な高次構造に移ることから，非晶領域のセルロース主鎖の再配列の起こり易い房状ミセル構造を持つと考えることにより，水分子とセルロース分子の相互作用に対し合理的に説明されることがわかった。

文　献

1) K. Nakamura, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Text. Res. J.* **53**, 682 (1983).
2) T. Hatakeyama, Y. Ikeda and H. Hatakeyama, *Macromol. Chem.* **188**, 1875 (1987).
3) K. Nakamura, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Text. Res. J.* **51**, 607 (1981).
4) T. Hatakeyama, K. Nakamura and H. Hatakeyama, *Thermochim. Acta* **123**, 153 (1988).

12. 総　括

畠山立子*

1957年 Frank と Wen[1]は希薄溶液中のイオンの廻りの水の構造について，Fig. 1に示す様な単純なモデルを提案した。現在，水と高分子の相互作用を研究すると言う観点から，熱分析で主な研究対象となっているのは，固体に保持された水またはゲルや，超濃厚水溶液などで，Fig. 1のⅠおよびⅡの水の特性解析が中心になっている。

このワークショップで取り上げられたのは，1）分離膜等のように，細孔を持つ高分子マトリックスに束縛された水，2）ヒドロゲルのように，3次元架橋高分子にとりこまれた水，3）生体物質，生体高分子中の水である。

高分子膜が疎水性の化学構造をもつ時は，細孔水の融解または結晶化温度から孔径を，曲線から孔径分布を測定できることを石切山らが示し，多くの応用分野への可能性を示唆した。細孔水での結晶化については，1．核生成，2．細孔のサイズ，水分子の数，3．細孔中の水と氷の界面エネルギーなど議論があつまった。近沢氏は孔中の水の密度変化と水分子数について，実験結果を示した。結晶化の解析法については奥居氏[2]が高分子結晶化の理論発展させて，ゲルの水の結晶化に適用した解析例を示した。

ゲル中の水の構造については，ゲル凍結時での氷晶の大きさと水分子の移動を規制する3次元網目構造という観点から，融解結晶化現象を説明する村勢氏と，

Summary of the Workshop
* 繊維高分子材料研究所〒305つくば市東1丁目1－4
Tatsuko Hatakeyama, Research Institute for Polymers and Textiles. Higashi 1-1-4 Tsukuba, Ibaraki 305

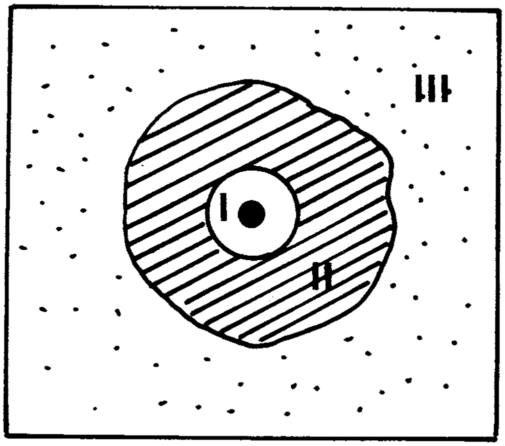

Fig. 1　Structure of water molecules surrounding ions.[1]
Ⅰ; region of immobilization of water
Ⅱ; region of structure breaking
Ⅲ; structurally normal water

ゲル中に生成する多量の amorphous ice，準安定状態の水で説明しようとする吉田氏，さらにゲルの不安定な水が発熱を経て融解にいたる過程をゲルにポリオールなどを加えて詳細に検討した西成氏と，それぞれに論拠は異なることがあきらかとなり，今後の展開が楽しみとなった。

生体物質と水，さらに，これからの水の研究に果たす熱分析の役割について討論の予定であったが，司会者の不手際により問題1）および2）に熱中しすぎて時間切れとなってしまい，残りの議論は懇親会にもちこされてしまった。

文　　献

1）H. S. Frank and Wen-Yang Wen *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 133 (1957).
2）N. Okui, *Polymer J.*, **19**, 1309 (1987).