

カチオン性界面活性剤水溶液中におけるPEOゲルの膨潤度の温度依存
Temperature dependence of swelling for poly(ethylene oxide) gel in cationic surfactant solutions

ライフサイエンス専攻 0040452 平林こずえ Kozue HIRABAYASHI

1. 目的

ポリエチレンオキシド (PEO) と界面活性剤の水溶液系における相互作用については電気伝導度、熱量などの測定によりよく調べられており、特にSDS (ドデシル硫酸ナトリウム) / PEO / 水系では混合ミセルを形成する事が知られている。しかし、カチオン性界面活性剤 / PEO / 水系における研究では、常温では相互作用を示さず、加温するとわずかに相互作用を示すことが知られているが研究例は少ない²⁾。またゲル系での研究例はほとんど見られない。

本研究では、PEOを用い、放射線照射により架橋して円柱状のハイドロゲルを調製し、それらをカチオン性界面活性剤水溶液に浸漬し加温した場合の膨潤挙動を観察した。結果よりPEOゲルの膨潤機構を考察した。

2. 実験

PEOゲルの調製

ゲルはガラスキャピラリー内のPEO水溶液に γ 線を照射して調製した。PEO分子量 $M_w = 5 \times 10^5$ (和光、精製せず使用)、高分子濃度 8 wt%、キャピラリー内径 0.20 mm、放射線照射量 100 kGyとした。均質なゲルを得ることを目的として、PEO水溶液の脱気方法の改良を試みた。

膨潤度の測定

ゲルをキャピラリーから取り出して、蒸留水中に浸漬して膨潤平衡にさせ、室温でゲルの直径を顕微鏡により測定した。次にゲルを界面活性剤水溶液が入ったガラス管中に浸漬し、ガラス管を各温度に設定した恒温槽中に浸漬した。膨潤が平衡に達したとみなせる24時間後、顕微鏡で直径を測定した。各温度で測定した界面活性剤水溶液中と蒸留水中での直径との比を膨潤度 d/d_w とした。用いたカチオン性界面活性剤は5種類の n -アルキルトリメチルアンモニウムブロミド塩 (OTAB, DTAB, DoTAB, TTAB, HTAB、それぞれアルキル基のCの数が、8, 10, 12, 14, 16) であり、濃度範囲は界面活性剤の臨界ミセル濃度 (cmc) を含む、それぞれ、0-400, 0-250, 0-80, 0-20, 0-5.0 mMとした。PEOゲルとの比較のためにポリビニルアルコール (完全鹼化型 PVA, 部分鹼化型 PVA, 2種類それぞれ, 100PVA, 88PVAと表記する) ゲルでも同様の実験を行った。

3. 結果と考察

PEO水溶液は、Table 1 に示したすべての脱気法においてゲル化し、同程度の含水率を持つゲルが得られた。本研究では減圧脱気法を使用したゲルを用いた。

Table 1 Water contents of PEO gels

PEO水溶液脱気法	含水率 (%)
減圧脱気法	95.9
凍結脱気法	95.3
水溶液濃縮法	95.9

Fig. 1 にカチオン性界面活性剤水溶液中におけるPEOゲルの膨潤挙動を示す。a), b) に、それぞれ、OTAB, HTAB水溶液中でのゲルの膨潤度 d/d_w を界面活性剤濃度に対してプロットした。PEOゲルは加温した場合に膨潤度約 1.1 以上に膨潤することがわかった。

OTAB水溶液中では30-50°Cでゲルは膨潤度約 1.05-1.15 まで膨潤したが、20°Cではほとんど膨潤しなかった。さらに、30-50°CでゲルはOTAB濃度が 100 mM をこえる前に膨潤し始め、135 mM 付近で急激に膨潤度が増加した。さらに高濃度の範囲において、30, 35°Cでは膨潤度は約 1.05 で一定になったが、40, 50°Cでは膨潤度はわずかに増加を続けた。カチオン性界面活性剤 / PEO / 水系における研究から、加温した場合はPEOの疎水性が増加し、PEOとカチオン性界面活性剤は、SDS / PEO系の場合のように cmc 以下の濃度で会合し始めることが報告されている²⁾。これよりゲル膨潤はPEOを加温した場合における疎水性の増加と、PEOにOTABが結合することによるイオン性の機構によるものと考えられる。また、温度が高いほどゲルの膨潤度が大きくなるのは、疎水性の増加によりPEOにより多くのOTABが会合するためと考えられる。

またb)にHTAB水溶液中でのPEOゲルの膨潤挙動について示した。20, 30°Cではゲルはほとんど膨潤せず、35°C以上ではHTABのcmcである 1.0 mM 付近でゲルは膨潤し始め、さらに高濃度範囲での膨潤度は、35, 40°Cでは約 1.05 程度で一定になるのに対し、50°Cでは約 1.40 程度に達し、大きく膨潤することがわかった。a)とb)の膨潤曲線

は加温した場合に界面活性剤の cmc 付近で膨潤し始めるという点では同様であるが、50℃における膨潤度は大きく異なる。HTAB は OTAB よりも分子量が大きく、水溶液中で OTAB が球状ミセルを形成するのに対して HTAB は球状ミセルより大きいロッド状のミセルを形成することが報告されている³⁾。これより、40℃以下では PEO の疎水性が十分に増加せず、HTAB は若干量しか PEO に会合しないためにゲル網目の広がり小さいが、50℃では PEO の疎水性が大きく増加し、HTAB は PEO と会合するだけでなく OTAB ミセルより大きい HTAB ミセルがゲル網目の内部に内包されるために、ゲルが大きく膨潤すると考えられる。

Fig. 2 に HTAB 水溶液中における PVA ゲルの膨潤挙動を示す。100 PVA ゲルは cmc 付近において急激な膨潤はせず、膨潤度は約 1.0 で一定になった。よって 100 PVA ゲルには HTAB は会合していないと考えられる。88 PVA ゲルは 35℃で 2.0 付近まで膨潤した。また 50℃での膨潤度は HTAB 水溶液の cmc 付近で最大を示し、高濃度の範囲では約 1.0 となった。88 PVA では分子内に残存しているアセチル基の疎水性のために低温でもゲルが膨潤すると考えられる。水溶液系での研究からカチオン性界面活性剤とは PEO よりも 100 PVA の方が若干強く相互作用することが報告されている⁴⁾。しかし Fig. 1 b) と Fig. 2 から特に 50℃では PEO ゲルの方が膨潤度が大きいことから、PEO ゲルは 100 PVA ゲルよりも多くの HTAB と会合していると考えられる。よって加温すると網目構造を形成している PEO の疎水性が 100 PVA の疎水性よりも強まったために、PEO ゲルはカチオン性界面活性剤と相互作用を示したといえる。

文献

- 1) B. Cabane, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1639 (1977).
- 2) A. Benkhira, T. Lachhab, M. Bagassi, J. Francois, *Polymer*, **41**, 2471 (2000).
- 3) ミルトン J. ローゼン原著, 坪根和幸, 坂本一民監訳, “界面活性剤と界面現象”, フレグランスジャーナル (1995).
- 4) C. L. Mesa, L. Persi, A. D'Aprano, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**, 10, 1459 (1998).

発表状況

- 1) 平林こずえ, 増田 陽子, 仲西 正, 界面活性剤水溶液中における PEO ゲルの膨潤挙動, 繊維学会年次大会, 2000 年 6 月 8 日, 京都. [繊維学会予稿集, **55**(1), 111 (2000).]
- 2) 平林こずえ, 仲西 正, ゲルと界面活性剤の相互作用, 生活工学研究, **2**(2), 74-77 (2000).
- 3) 平林こずえ, 仲西 正, 非イオン性ポリマーとカチオン性界面活性剤の相互作用, 生活工学研究, **3**(1), 100-103 (2001).
- 4) 平林こずえ, 仲西 正, 放射線照射によるハイドロゲルの調製, 生活工学研究, **3**(2), 190-191 (2001).
- 5) Yoko Masuda, Kozue Hirabayashi, Keiko Sakuma, Tadashi Nakanishi, Swelling of poly(ethylene oxide) gel in aqueous solutions of sodium dodesylsulfate with add NaCl, *Colloid and Polymer Science*, accepted.

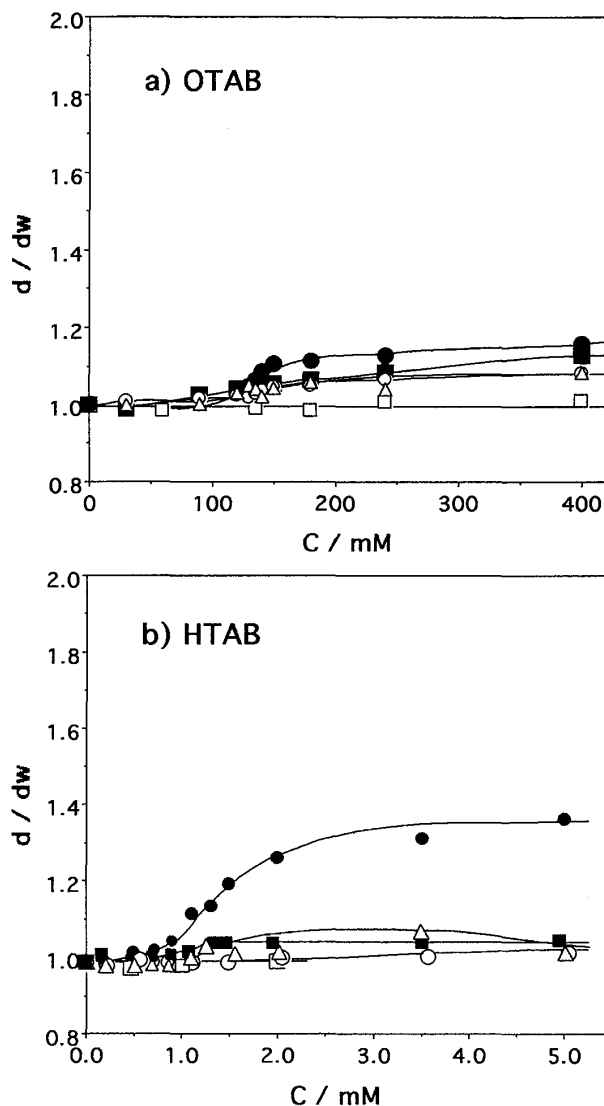


Fig. 1 Plots of d/dw of PEO gel vs. cationic surfactant concentration for different temperatures : a) OTAB, b) HTAB : (□) 20°C; (○) 30°C; (△) 35°C; (■) 40°C; (●) 50°C.

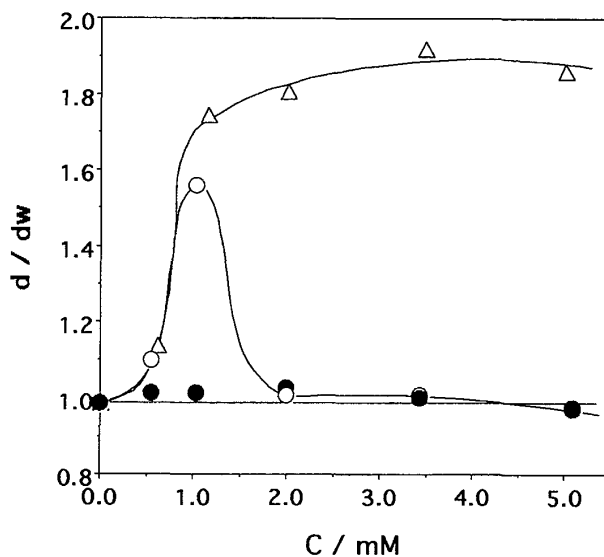


Fig. 2 Plots of d/dw of 100 PVA gel vs. HTAB concentration : (●) 100PVA, 50°C; (△) 88PVA, 35°C; (○) 88PVA, 50°C.