

## PEO ゲルの膨潤に対する塩効果

## Effect of Salts on Swelling of Poly(ethylene oxide) Gels

9830124 服部 弥江

Mie HATTORI

## 【目的】

架橋して三次元網目構造を持つ高分子が溶媒で膨潤したものを、高分子ゲルという。ゲルは、溶媒を吸収して自己の重量の何倍にも膨張する。これは、溶媒が高分子の網目構造を溶解し、一方高分子の網目構造は溶媒を保持しようとするからである。そのため、ゲルの膨潤挙動は、高分子と溶媒の相互作用に大きく依存している<sup>1)</sup>。この相互作用の解明のために、これまで多くの研究がなされてきた。

本研究では、 $\gamma$ 線を照射して調製したポリエチレンオキシド (PEO) ゲルを扱う。まず、PEO ゲルをさまざまな塩溶液に浸漬させ、膨潤挙動の観察を行い、PEO ゲルと塩の相互作用を考察した。また、IR スペクトル測定を行い、ゲル中の水の水素結合の強さを見積もった。さらに、塩溶液中で PEO のコンホメーションを推測するため、NMR スペクトル測定を行った。これらの結果から PEO や PEO ゲルの水や溶質との相互作用を検討し、その膨潤機構を解明したいと考えている。そして、含水ゲルの溶質選択的な膨潤収縮機能の設計指針を構築したい。

## 【実験】

## 1. ゲルの調製

## i) 試料

PEO (分子量 50 万, 和光純薬工業) は精製せずに用いた。

## ii) 方法

ゲルは膨潤度測定用と IR スペクトル測定用の 2 種類を調製した。PEO 水溶液はともに 8 wt% とした。膨潤度測定用には脱泡した PEO 水溶液を内径 0.28mm のガラスキャピラリー中に満たしたものを作製した。IR スペクトル測定用には PEO 水溶液を内径 50 mm のスクリー管に入れた。<sup>60</sup>Co の  $\gamma$ 線を照射量 100 kGy で照射した。照射後、ゲルはキャピラリーおよびスクリー管から取り出し、蒸留水中に保管した。

## 2. 塩溶液中におけるゲルの膨潤度

## i) 試料

塩は LiBr, NaBr, MgBr<sub>2</sub>, KBr, CaBr<sub>2</sub>, SrBr<sub>2</sub>, CsBr の 7 種類とした。

## ii) 塩溶液の調製と膨潤度測定

塩溶液はそれぞれ 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0 mol/L の濃度に調製した。ゲルは、キャピラリーから取り出した後蒸留水中に 20°C で 48 時間以上浸漬したものを用いた。ゲルは濃度の小さい方から順に浸漬させ、それぞれ 20°C で 24 時間放置した。ゲルの直径を測定し、塩溶液中での直径を蒸留水中での直径で割ったものを膨潤度  $d/d_w$  とした。

## 3. IR スペクトル測定

## i) 試料

重水 (和光純薬工業) は精製せずに用いた。塩は、LiCl, NaCl, KCl, CsCl, NaBr, NaI, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> の 8 種類とした。

## ii) 溶液の調製と IR スペクトル測定

それぞれの塩において 1 mol/L 水溶液を調製した。それらの水溶液で重水が 1 mol%D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O (or salt solution) となる水溶液も調製した。ゲルはすり潰して細かい粒子状にし、塩溶液あるいは重水を加えた塩溶液に浸漬した。測定はそのゲルをシリコン板にはさんでそのまま測定器に固定し、20°C, スキャン 20 回で、4000~400 cm<sup>-1</sup> の範囲で行った。塩溶液で膨潤したゲルのスペクトルと重水を加えた塩溶液で膨潤したゲルのスペクトルから HDO 分子の O-D 伸縮振動帯を示す差スペクトルを算出し<sup>2)</sup>、解析を行った。

## 4. NMR スペクトル測定

## i) 試料

PEO (分子量 2 万), 重水 (ともに和光純薬工業製) は精製せずに用いた。外部標準としてテトラメチルシラン (TMS) をガラスキャピラリーに封入して用いた。塩は LiCl, NaCl, KCl, CsCl, NaBr, NaI, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> の 8 種類とした。

## ii) 溶液の調製と NMR スペクトル測定

PEO に重水を加えて塩をそれぞれ添加し、塩濃度 2.5 mol/L の 2 wt% PEO 重水溶液を調製した。TMS を外部標準として、270Hz、積算 32 回で  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定した。それぞれの溶液における PEO のサテライトスペクトルの位置を求め、解析を行った。

## 【結果と考察】

## 1. ゲルの調製

PEO 水溶液はほぼ均一にゲル化しており、無色で透明のゲルを得ることができた。

## 2. 塩溶液中におけるゲルの膨潤度

塩溶液中における PEO ゲルの膨潤度を塩濃度に対してプロットし、Fig.1 に示した。

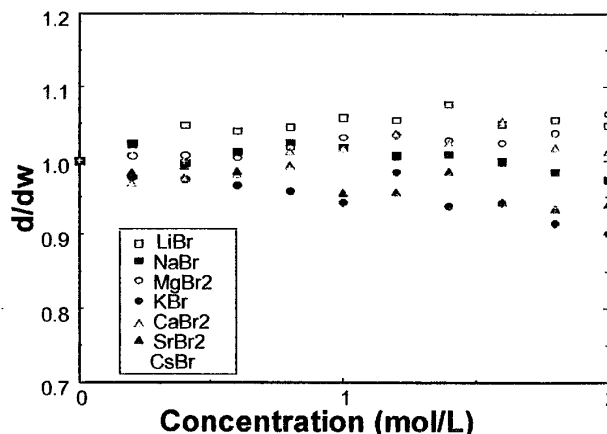
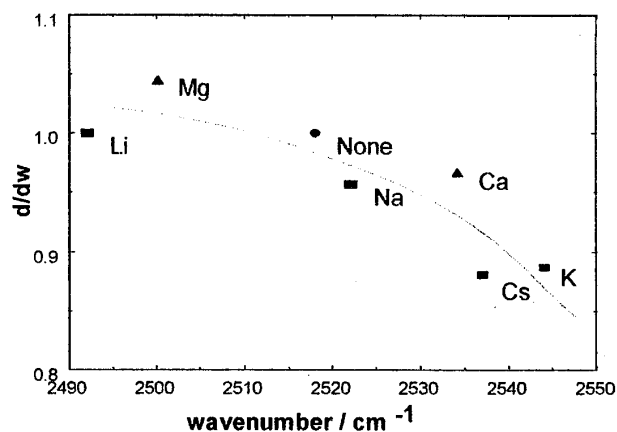
1 価および 2 価のカチオンについては、それぞれ  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} \approx \text{Cs}$ ,  $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr}$  の順で膨潤傾向を示し、特に Li, Mg ではゲルは純水中よりも膨潤した。塩化物塩および硫酸塩についても同様の結果が得られており、臭化物塩でも結晶学的半径が小さく、強く水和するイオンを含む溶液中において膨潤するというカチオン特性は保持されていることがわかった。

## 3. IR スペクトル測定

Fig.2 はそれぞれの塩溶液におけるゲルの膨潤度  $d/d_w$  を差スペクトルの O-D 伸縮振動のピークの波数に対してプロットしたものである。膨潤度が大きいほどピークの波数は小さくなっていることがわかる。HDO 分子の O-D 伸縮振動帯は水素結合が強いほど低波数側に移動する<sup>3)</sup>ことが知られており、膨潤を示したゲル中の水がより強く水素結合していることが考えられる。

## 4. NMR スペクトル測定

Table 1 に各塩における 2 本のサテライトピーク間の幅より見積もられた  $J_1(^{13}\text{C}-\text{H})$  を示した。大きさは約 140Hz であり、一般的な値である。PEO 分子鎖に沿って連続する 2 つの炭素原子が  $^{12}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  である場合にサテライトピークに、高分子鎖のコンホメーションに依存する分裂が観察されるはずであるが、解析に用いることが出来るほど十分に明瞭なスペクトルを得ることは現段階では出来ていない。試料調製と測定条件のさらなる検討を行い、高分子鎖のコンホメーションより塩と PEO の相互作用を検討したい。

Fig.1 Plots of  $d/d_w$  for PEO gel vs. salt concentration.Fig.2 Correlation of  $d/d_w$  for PEO gel and peak wavenumber of OD stretching band of water molecules for PEO gel/salt solution systems.Table 1  $J_1(^{13}\text{C}-\text{H})$  for  $^{13}\text{C}$  satellite  $^1\text{H}$  NMR spectra of PEO/salt solution systems

Salt	$J_1(^{13}\text{C}-\text{H})$ (Hz)
None	139.1
LiCl	140.1
NaCl	140.4
KCl	138.5
CsCl	138.8
NaBr	140.9
NaI	139.9
MgCl <sub>2</sub>	136.9
CaCl <sub>2</sub>	135.3

## 【文献】

- 1) 高分子学会高分子辞典編集委員会, 「高分子辞典」, 朝倉書店(1971).
- 2) M. Takano, K. Ogata, S. Kawauchi, M. Satoh, J. Komiyama, Polymer Gels and Networks, 6, 217(1998).
- 3) 鈴木啓三, 「水および水溶液」, 共立出版(1980).
- 4) 安部明廣, 田崎健三, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 41, 89(1982).

[指導教官 仲西 正]