

放射線照射によるハイドロゲルの調製 Preparation of Hydrogels by γ - irradiation

平林こずえ・仲西 正
Kozue HIRABAYASHI and Tadashi NAKANISHI
(お茶の水女子大学大学院 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

私は現在、放射線照射により架橋したポリエチレンオキシド(PEO)のハイドロゲルの膨潤挙動について研究している。今までに数回ゲルを調製しているが、調製条件によっては、ゲルが二相に分離したり、ゲルがもろくなるなど、放射線照射による調製は簡便ではあるが、ゲルの性状の制御が難しいことを感じた。合成高分子ゲルは多岐にわたり応用されているが、均一で、取り扱いが簡単であり、さらに目的にかなうようなゲルを調製するにはゲルの母体高分子の選択に加えて、架橋の方法に工夫する必要があると思われる。ここではゲルの調製法について述べ、特に放射線照射によるゲルの調製法について解説する。

2. 合成高分子ゲルの調製法¹

合成高分子溶液からゲルを調製するためには三次元網目構造を制御する必要がある。三次元網目構造の形成は、化学結合によるものか分子間結合によるものに分類できる。表1はゲルの調製法の特徴と得られたゲルの性質をまとめたものである。

化学結合による網目構造は、熱、放射線などのエネルギーを用いて形成されるが、これには重合と同時に橋架けする方法と、直鎖高分子をまず合成し、あとから化学反応によって架橋する方法に分けられる。前者は幅広いモノマー種に適用でき、また低温下で反応を進行させることが可能であるので生体試料の固定化などに好都合である。一方、後者は膜、繊維などの形態を保持したまま調製できること、架橋密度の調整が容易で低膨潤度のゲルも調製できるという利点がある。

分子間結合による網目構造は、高分子間の水素結合、静電的結合、疎水的結合などにより形成される。この場合、凍結解凍法、凍結真空法などによって力学的に優れたゲルを調製することができる。

3. 放射線と放射線照射によるゲルの調製について

放射線照射用の放射線は⁶⁰Coの γ 線と電子線である。放射線法は下記の点で優れている¹。

- ・化学開始剤が不要である。
- ・低温重合可能なため、生物試料の固定化に適する。
- ・再現性がよい。
- ・経済的である。

- ・高分子溶液と同じような水和の性質を持ったゲルが得られる²。

表1 ゲル調製法の特徴¹

		一般的手法	例	特 徴				
共有結合によるゲル形成	重合と同時に橋架けする	熱 重 合	各種ビニルモノマーとジビニル化合物	簡便 多彩なモノマーの組み合わせ 温和な条件 低温 均一橋架け 低温				
		光 重 合						
		放射線重合						
		プラズマ(開始)重合	アクリル酸 メタクリル酸 アクリルアミドなど	表面反応 薄膜化、高効率				
分子鎖を後橋架けする	高分子鎖を後橋架けする	熱 橋 架 け	水酸基をもつポリマーとアルデヒド、N-メチロール化合物 ジカルボン酸	繊維、薄膜 パーティクルの橋架け可能				
		光 橋 架 け	PVA-2-オキサソリン類					
		放射線橋架け	ポリエチレン、PVME α 置換ビニルポリマー ポリフッ化ビニリデン	表面橋架け				
		プラズマ橋架け	ポリエチレン ポリテトラフルオロエチレン ナイロン ポリフッ化ビニル					
分子間結合によるゲル形成	高分子間を橋架けする	水素結合	混合、凍結真空法、凍結解凍法、凍結低温結晶化法、冷凍処理法	ポリビニルアルコール 高分子間コンプレックス(PAA-PVA)	力学特性に優れる 簡便			
		静電的結合				混 合	高分子間コンプレックス(PVB-TMA-PNaSS)	簡便、外部環境により性質が変わる
		疎水的結合				混 合	高分子二分子膜 高分子リボソーム	秩序構造
	橋架けする	多価金属を	キレート反応	ポリビニルアルコール-Cu ²⁺ アクリル酸-Fe ³⁺ , Ca ²⁺	簡便、可逆的(安定性に欠ける)			

表2 ⁶⁰Coの γ 線と電子線の特徴²

	Co-60からの γ 線	電 子 線
エ ネ ル ギ ー	2.5MeV	~ 10 MeV
透 過 力	大(水中11cmで半減)	小(図1参照)
出 力	小(1 MCiで14.8kW)	大(~200kW)
処 理 能 力	小	大
操 作・維持管理	年に12%減衰	取り扱い容易

表2に ^{60}Co の γ 線と電子線の特徴を示した。電子線の線量率は加速電圧とビーム電流で決まり、最大100kGy/secも可能である。 γ 線の線量率は、 ^{60}Co 線源の量と線源からの距離で決まり、最大20kGy/hr程度である³。一般に基礎研究や開発研究では γ 線を使用し、実務では電子加速器が使用されている。

表1に示したように、放射線照射による架橋法は重合と同時に架橋する場合と、高分子鎖を後架橋する場合の両方に用いられる。

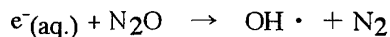
今までに、PEO, poly(vinyl alcohol)⁴, poly(α -hydroxyacrylic acid)⁵など、さらにkappa-carrageenan-polyethylene oxide⁶のような2種の高分子を混合した水溶液で放射線照射によりゲルが調製され、研究された。ほとんどの場合、放射線は高分子鎖を後架橋するために用いられている。 γ 線照射によってゲルを調製すると、架橋によるゲルへの化学的混入物をさけることができる。

4. PEO水溶液への放射線照射⁷

PEOの水溶液を放射線照射すると架橋が生成する。高分子分子量あるいは会合度によっては、架橋は分子間よりも分子内で多く生じる。

高分子分子量によって、ある溶液濃度以下では放射線照射量にかかわらずゲルは形成されない。高分子分子量PEOでは、この濃度は約0.5%である。低濃度においては架橋が主に分子内で生じるため、マイクロゲルを形成する。

放射線源が高エネルギーの電子線である場合には、水溶液中では主に、水和した電子、Hラジカル、およびOHラジカルと高分子との相互作用が生じる。高分子と相互作用するイオン種を調べるために、Charlesby⁸は一酸化二窒素(N_2O)中で高分子水溶液に放射線照射をした。この系において水和した電子 $e^-(\text{aq})$ は N_2O と下記のように反応すると考えられる。



架橋の開始段階において活性なイオンが主に e^- であれば、 N_2O は抑制物質となる。また活性なイオンがOHラジカルであれば、 N_2O が架橋率を増加させる。さらに活性なイオンがHラジカルであれば、架橋率は変化しない。これらの実験の結果から、OHラジカルが主な反応種であることが示された。

1もしくは2%の濃度の水溶液において、高分子量のPEOは γ 線による放射線分解が生じ、分子量が減少する。バルク溶液粘度と固有粘度の両方が低い放射線量において減少する。さらに放射線分解した場合、ゲル化点までは溶液粘度はそのままである。一方、固有粘度は放射線照射量の増加にともない徐々に増加する。初期の減少は分解と架橋が両方生じて

いることを示している。放射線照射量の逆数に対して溶解性高分子の分率をプロットしたCharlesby-Pinnerプロットから、分解する高分子と架橋する高分子の割合は約4対1と見積もられる。

放射線分解をしている場合、架橋反応はゲル化点を越えて継続し、ゲルは次第に堅くなり、粘着性を増す。ゲル化点でPEO分子は簡単に分解する。放射線照射量を多くした場合、ゲルの収縮によりゲルから液体が分離され(離液)、結果的に2つの別の層ができる。下層は強く架橋したポリマーであり比較的ドライなゲルである。上層は主に水である。水溶液中でこのように調製したPEOのゲルは脱水和の状態である。これより放射線照射により調製されたPEOゲルは強い親水性を示す。

5. まとめ

ここで解説したように、水溶液に放射線を照射し、ゲルを調製する場合は、分子量、高分子濃度、放射線照射量などが重要な条件であることが分かった。現在のところ放射線照射によるゲルの調製には課題もあるが、化学的方法にはないいくつかの長所を持つ。適切な条件設定により放射線によるゲル調製を利用したいものである。

文献

- 1) 萩野一善, 長田義仁, 伏見隆夫, 山内愛造, ゲルーソフトマテリアルの基礎と応用一, 産業出版, 1991, pp. 45-53.
- 2) Y. Masuda, T. Tanaka, T. Nakanishi, *Colloid and Polymer Science*, accepted
- 3) 幕内恵三, 表面, **28** (1990) 696 - 707.
- 4) B. Wang, S. Mukataka, E. Kokufuta, M. Kodama, *Radiation Physics and Chemistry*, **59** (2000) 91 - 95.
- 5) T. Tamura, S. Kawachi, M. Satoh, J. Komiyama, *Polymer*, **39** (1998) 1555 - 1558.
- 6) C. T.-Aranilla, F. Yoshii, A. M. D. Rosa, K. Makuuchi, *Radiation Physics and Chemistry*, **55** (1999) 127 - 131.
- 7) F. E. Bailey, Jr., J. V. Koleske, Poly(ethylene oxide), Academic Press, New York, 1976, pp. 128 - 130.
- 8) A. Charlesby, Royal Military College of Science, U. K., Private Communication.
- 9) S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, M. Kaneko, *Polymer*, **17** (1976) 685 - 689.