

放射線照射により調製したポリエチレンオキシドゲルの膨潤挙動
Swelling behavior of poly(ethylene oxide) gels crosslinked by γ -ray irradiation

ライフサイエンス専攻 9740436 増田 陽子

【緒言】含水ゲルの特徴は、固体に比べて柔らかいだけでなく、ゲル中に含まれる水の量が、外部条件、例えば温度やpH、外部溶液組成などによって変化し、膨潤収縮をすところにある。この性質を積極的に利用して、徐放性の医薬や分子認識性を持つ吸着材料などへの応用も考えられている。

卒業論文では、ポリビニルアルコール (PVA)ゲルについて、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩水溶液中における膨潤収縮挙動を観察し、PVA鎖上の水酸基のドナー性を考えることによってゲルの膨潤収縮に対する塩の効果を検討した。修士論文では、PVAと同じ水溶性高分子であるポリエチレンオキシド(PEO)を選び、ゲルを調製した。PEOに関しては、有機溶媒中における低分子との相互作用、あるいはゲルの構造解析や薬物徐放性に関する報告はあるが、水系におけるPEOと低分子との相互作用についての報告は少ない。PEOは側鎖がなく、主鎖中に酸素分子を含んでいるポリエーテルであるので、ドナー性が大きく、側鎖に水酸基を持つPVAとは異なる膨潤挙動が期待できる。PEOゲルの膨潤収縮挙動の観察から、外部環境に対する選択的膨潤収縮の機構を考察し、含水高分子ゲル材料の新たな機能付与について検討することを目的とする。

【実験】脱気した5~10wt%のPEO水溶液を入れた試験管に、内径が1mm以下のガラスキャピラリーを差し込み、試験管ごと γ 線を照射して架橋を生成させた。分子量の高いPEO ($M_w=5 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$) については、弾力のある丈夫なゲルが得られたが、低分子量 ($M_w=2 \times 10^4$) のPEOでは、水溶液の濃度を高く (30~40wt%) した場合のみゲルが得られた。強度、外部溶液に対する反応性、取り扱いやすさなどの点を考慮し、分子量 5×10^5 、PEO濃度8wt%、放射線照射量100kGy、キャピラリー内径0.20mmのゲ

ルを膨潤度測定に用いた。アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属の塩化物、硫酸塩および硝酸塩、ハロゲン化ナトリウム、アンモニウム塩などの電解質水溶液、アルコールと水の混合溶液、アミノ酸や単糖、尿素、界面活性剤などの水溶液に得られたゲルを浸漬し、20°Cで放置し平衡にさせたのち、ゲルの直径を顕微鏡により観察した。蒸留水中でのゲルの直径に対する各種水溶液中でのゲル直径の比 d/d_w をゲルの膨潤度とした。

【結果と考察】縦軸に膨潤度 d/d_w 、横軸に水溶液濃度を取りプロットした結果の例をFigs. 1~5に示す。Fig. 1, Fig. 2には、それぞれ、アルカリ金属塩、ハロゲン化ナトリウム水溶液中でのゲルの膨潤度 d/d_w の変化を示した。LiClの場合、水溶液濃度が2.0mol/Lになっても d/d_w は0.98程度で、あまり直径の変化が見られなかったが、NaCl, KClでは塩濃度2.0mol/Lのときに d/d_w が0.9程度となり、ゲルは収縮した。Fig. 3, Fig. 4には、それぞれ、アルカリ土類金属塩、マグネシウム塩水溶液中でのゲルの膨潤度の変化を示した。MgCl₂では、2.0mol/Lで d/d_w が1.05程度となり、ゲルは膨潤した。一方、CaCl₂,

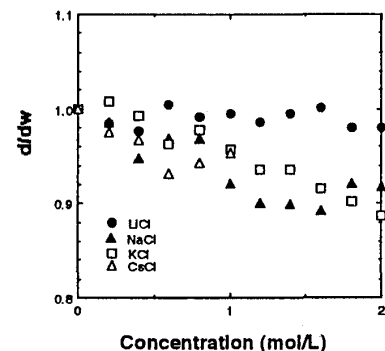


Fig. 1 Plots of d/d_w for PEO gel vs. salt concentration (1)

SrCl₂, BaCl₂ではゲルは収縮した。電解質溶液中では、水の活量の低下やイオンの水和とPEOの水和の競合などの原因により、PEOに水和していた水の量が減少し、その結果、特異的な相互作用がない場合はゲルが収縮することが予測される。ハロゲンについて比較すると、ゲルの収縮の程度はおおよそ Cl>Br>Iとなっており、これはアニオンの離液順列と一致する。LiCl, MgCl₂では、イオン半径が小さく、強く水和するアニオンを含んでいるにも関わらず、ゲルは体積は変化しないか、あるいは膨潤した。Li⁺, Mg²⁺では、水和した状態のイオンがPEO鎖のエーテル酸素部分と相互作用し、ゲルが膨潤したものと考えられる。また、マグネシウム塩の間で比較すると、MgSO₄では、他のアニオンと比べてゲルは強く収縮し、2.0mol/Lでd/dwが0.4程度になった。アルカリ金属塩、アンモニウム塩の場合でも、硫酸塩溶液中でのゲルが著しく収縮する傾向が観察された。SO₄²⁻は二価アニオンであり、一価のアニオンに比べてより強くイオン性水和するとともに、PEOとアニオンのドナー性から水和の競合が起こるので、ゲルが著しく収縮したと考えられる。

グルコース、グリシン、尿素、界面活性剤などについて膨潤挙動を観察した結果、グルコースとグリシン水溶液中ではゲルは収縮し、尿素、界面活性剤水溶液中では膨潤した。Fig.5に界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)水溶液中でのゲルの膨潤度の変化を示した。SDSの臨界ミセル濃度(CMC)は6~8mmol/L付近であるが、ゲルは0~6mmol/Lではd/dwは1程度でありあまり変化せず、CMCのあたりでd/dw=1.7付近まで急激に膨潤し、8~12mmol/Lではそれ以上の膨潤は観察されなかった。SDSと似た構造をもつ界面活性剤のデシル硫酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム水溶液中でも同様の挙動が観察され、CMC付近でゲルが急激に膨潤した。CMC以上では、界面活性剤がミセルの形でPEO鎖と結合し、鎖が電荷を持ち、ゲルが膨潤したと考えられる。

(指導教官 仲西 正)

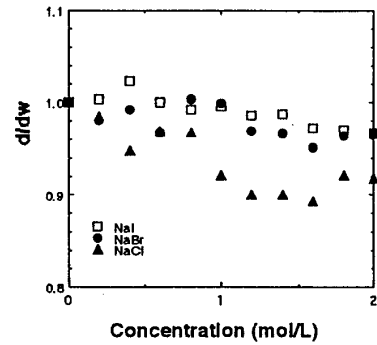


Fig. 2 Plots of d/dw for PEO gel vs. salt concentration (2)

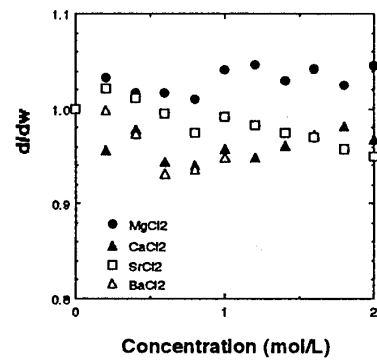


Fig. 3 Plots of d/dw for PEO gel vs. salt concentration (3)

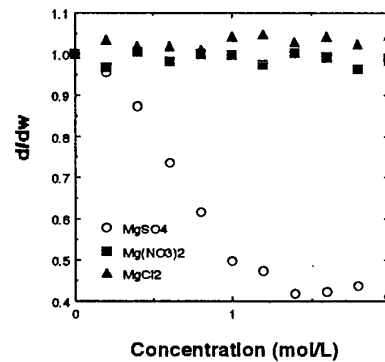


Fig. 4 Plots of d/dw for PEO gel vs. salt concentration (4)

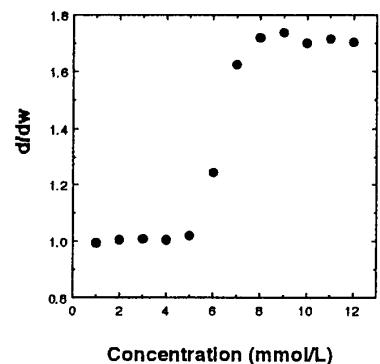


Fig. 5 Plots of d/dw of PEO gel vs. SDS concentration