

コンゴレッド水溶液中におけるポリビニルアルコールゲルの膨潤挙動
Swelling behavior of poly(vinyl alcohol) gels in aqueous Congo Red solution

0330101 青木 彩莉

Ayari AOKI

【目的】

高分子ゲルの重要な特徴のひとつに、溶媒や溶質と相互作用することにより、膨潤収縮する性質がある。高分子ゲルに相互作用する物質を加えることによって、ゲルの膨潤状態を制御することが可能である。

本研究で扱うポリビニルアルコール(PVA)は、コンゴレッド(CR)(Fig.1)などの直接染料と相互作用することが知られている。PVAが直線状高分子であるため、直線状の直接染料分子が重なりやすく、CRなどではPVAと水素結合を通して相互作用する。PVAとCRの相互作用は大きく、PVA水溶液にCRを加えるとゲル化する場合があることも知られている。高分子・イオン錯体の観点からPVA-CR水溶液系の研究は数多く行われているが¹⁾、膨潤制御の観点からのPVAゲル-CR水溶液系の研究例はない。

本研究では、CR濃度の違いによるPVAゲルのCR収着量および膨潤度の変化を観察し、ゲルの物質収着性と膨潤に関する基礎的な知見を得ることを目的とする。

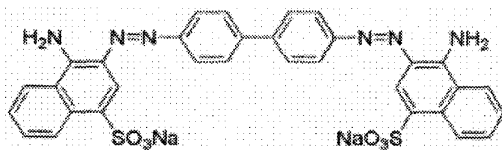


Fig.1 CRの構造式

【実験】

1) PVAゲルの調製

PVA(ナカライテスク、鹼化度99~100 mol%、重合度約2000)をソックスレー抽出器を用いて、メタノールで13時間精製した。その後、デシケーターで8時間、さらに真空乾燥器で約80°Cで9時間乾燥した。精製したPVAを蒸留水中に入れ、攪拌しながら沸騰直前まで加熱して溶解し、8wt%のPVA水溶液を調製した。試験管の中に、ガラスキャピラリー(内径0.2

mm)を数本入れ、調製したPVA水溶液を満たした。コバルト60のガンマ線を50 kGy照射して、PVA水溶液をゲル化させた。ゲル化した後、キャピラリーからゲルを蒸留水中で取り出し、倒立顕微鏡で直径を測定した。残りのゲルは、ミキサーで粉碎し、吸引ろ過して余分な水分を取り除いた後、収着量測定用のゲルとして用いた。

2) PVAゲルの膨潤度の測定

蒸留水中で平衡に達した円柱PVAゲルを、所定濃度のCR水溶液(ナカライテスク、特級)に浸し、円柱ゲルの直径を倒立顕微鏡を用いて測定した。温度は25°Cとし、各濃度で直径が平衡に達するまで放置した。同様に、CR水溶液に様々な濃度でNaClを添加し、平衡膨潤時のゲルの直径を測定した。

3) PVAゲルのCR収着量の測定

蒸留水で膨潤した粉碎したPVAゲル1gをCR水溶液10 mLに浸し、残浴の吸光度からCR収着量を求めた。同様に、NaCl水溶液を添加した場合のCR収着量も測定した。

【結果と考察】

Fig.2は、CR水溶液中における円柱PVAゲルの膨潤度 d/d_w の時間変化を表している。 d_w は蒸留水中でのPVAゲルの直径で、 d はそれぞれのCR水溶液に浸した時の直径である。ゲルの膨潤が平衡に達するまでにCR濃度1.4 mMでは約150時間かかり、4.2 mMでは約25時間で平衡に達している。どの染料濃度においても、ゲルを浸した直後に急激にゲルは膨潤し、その後は非常にゆっくりと平衡に達するまで膨潤した。平衡時の d/d_w は、CR濃度1.4, 2.8, 4.2 mMで、それぞれ、約1.5, 1.7, 2.0であった。Fig.3は、各CR濃度におけるPVAゲルのCR収着量の時間変化である。収着量は、蒸留水中で膨潤したPVAゲル1gあたりの量で表している。低濃度ほど、平衡に達する時間が短かった。Fig.2とFig.3を比較すると、PVA

ゲルへの CR 収着がわずかな場合でさえ、PVA ゲルは平衡値に近くなるくらいに、非常に膨潤することがわかる。

Fig.4 (a), (b)は、それぞれ PVA ゲルの平衡時の膨潤度 d/d_w , CR 収着量の CR 濃度依存を示しており、両者とも飽和的な形のグラフとなった。両者のグラフより、PVA ゲルへの CR 収着によって、PVA ゲルを膨潤させる作用と、膨潤を妨げる作用の両方が働いていると考えられる。2 価のアニオンの CR が PVA ゲルに収着することにより、PVA が負に荷電し、

浸透圧が生じることによって膨潤がおこる。一方、高分子に結合していないフリーな CR によって、PVA ゲルに収着した CR 分子間の電氣的反発が抑えられ、収縮方向の効果も存在する。CR の収着量は、Fig.4(b)から明らかなように、飽和型の挙動を示すので、高 CR 濃度範囲ではフリーCR 分率が増大し、ゲルの荷電による膨潤はフリーCR の静電的遮蔽により抑えられる。本要旨では述べなかった添加塩系での結果も合わせて、PVA ゲル-CR 系の膨潤機構を考察する。

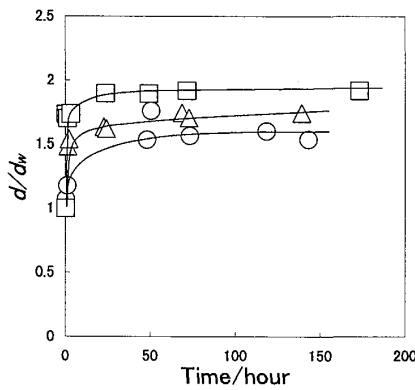


Fig.2 d/d_w vs. time for PVA gel in CR solution. CR concentration: ○1.4, △2.8, □4.2 mM.

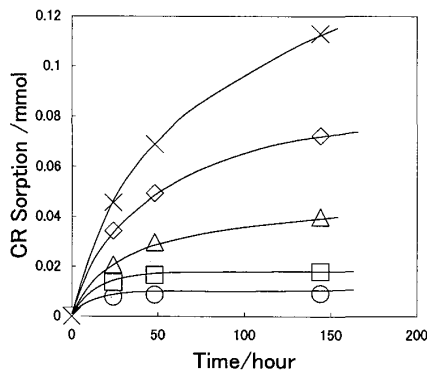


Fig.3 CR sorption vs. time for PVA gel in CR solution. CR concentration: ○0.030, □0.053, △0.21, ◇1.0, ×5.2 mM.

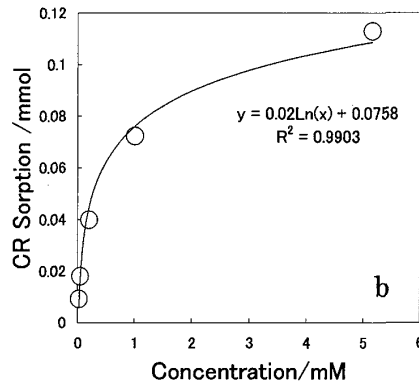
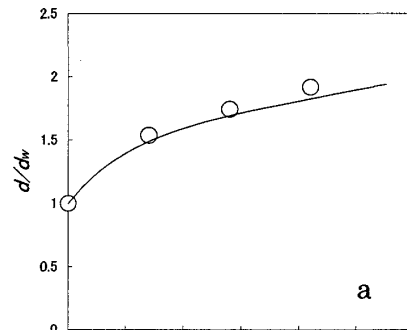


Fig.4 (a) d/d_w vs. CR concentration for PVA gel, (b) CR Sorption vs. CR concentration for PVA gel.

【文献】

- 1) M. Shibayama, R. Moriwaki, F. Ikkai, S. Nomura, Viscosity behaviour of weakly charged polymer-ion complexes comprising poly(vinyl alcohol) and Congo red, *Polymer*, 35, 5716-5721 (1994).

(指導教員 仲西 正)