

ハイドロゲル中の水の状態の解析

The Analysis of State of Water in Hydrogels

富樫幸子, 仲西 正

Yukiko TOGASHI, 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 ①, ②

ゲル中の溶媒の種類により, ゲルはいくつかに分類できる. その中でも最も多種多様で実用化も盛んなものは, 水を溶媒としたハイドロゲルである. ハイドロゲルは, ゲル中の溶媒量が増加することによって膨潤または収縮し, 様々な性質を現す. この様々な性質はゲルを構成する高分子網目の構造だけでなく, 網目と溶媒との相互作用に大きく依存することから, ハイドロゲルの性質を調べる上で, ゲル中の水の状態を知ることは非常に重要である.

現在, ゲル中の水の状態を解析するには, 様々な方法が用いられている. 本稿では, ゲル中の水の状態の解析において用いられる測定法で代表的なものを挙げ, 測定条件や研究例を紹介する.

2. 示差走査熱量測定 (DSC)

DSC はゲル中の水の状態の解析に最もよく使われている方法である. DSC は, 基準物質と試料を同時に加熱・冷却し, 試料の融解・凍結によって両者に温度差が生じた場合, その温度差を打ち消すために必要なエネルギーを加える方法である. 現在は液体窒素を用いた冷却装置を装備したものが一般的であり, 試料温度を約  $-130 \sim 600^\circ\text{C}$  に調節できる.

DSC によってゲル中の水は3つの状態に分類されることが多く, 自由水, 凍結結合

水, 不凍水と呼ばれている. Fig.1 はポリビニルアルコール(PVA)ゲルの DSC 昇温曲線で, 下向きのピークが融解の吸熱を示す. 2つのピークが検出された場合,  $0^\circ\text{C}$  付近のピークは自由水,  $0^\circ\text{C}$  以下のピークは凍結結合水と帰属され, 通常の DSC の測定温度範囲でピークが検出されない, つまり凍結・融解しない水を不凍水としている.

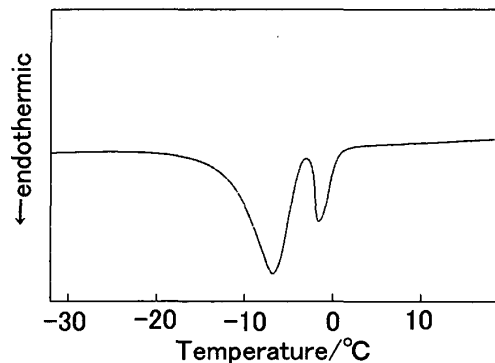


Fig.1 DSC heating curve of the water absorbed in PVA gel. Heating rate : 5 K/min.

Z.H.Ping ら<sup>3)</sup>は, PVA ゲル中の水の状態を DSC で調べた. 揮発性試料用のセルに乾燥させた試料を約 10 mg はかり入れ, マイクロピペットでそれぞれの試料に浸透させる水の量を変化させて含水率を調整した. 含水率  $C_w$  は次式で定義される.

$$C_w = W_w / (W_w + W_p)$$

ここで,  $W_w$  は加えた水の質量,  $W_p$  は乾燥させた高分子の質量である. 水の吸収が平衡状態になった後, 室温から 173 K まで急激に冷却し, 10 K/min の速度で昇温測定した.

その結果, Fig.2 のように, 含水率 25 % 以下では自由水と凍結結合水は消失し, 不凍水のみとなった. このときの PVA の凍結水と不凍水の割合を Fig.3 に示す. 縦軸の  $n_w$  は膜中の水分子の数で,  $n_p$  が高分子のユニット数である. 含水率の増加とともに凍結結合水の割合は増加するが, 不凍水の割合は含水率 30 wt% 以上の時, 変化しないことがわかった.

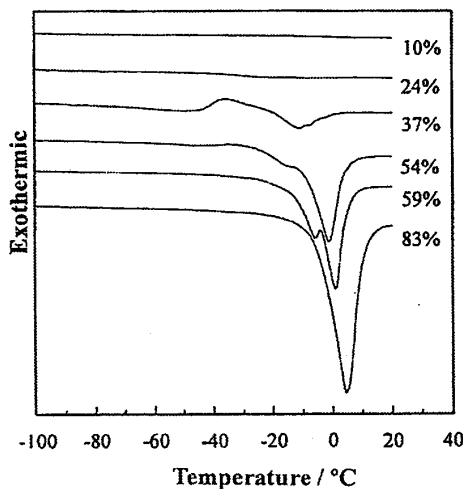


Fig.2 DSC heating curves of the water absorbed in PVA gels with different water content.

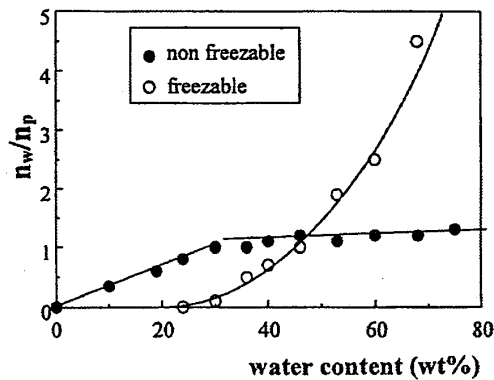


Fig.3 Variation of the quantity of non-freezable bound water and that of the freezable-bound water as a function of water content in PVA.

### 3. 赤外分光法 (IR)<sup>4)</sup>

IR は結合の振動をスペクトルとして表すことで, 物質を同定し, 定性分析する方法である. スペクトルは  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$

の範囲で記録され, 縦軸を%透過率で表す. 100 % はまったく吸収のないことを示し, 0 % は完全吸収に対応する. 最近では, 高感度で分解能に優れたフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR 法) が使われることが多い.

DSC がゲル中の水の分類に使われたのに対し, IR はゲル中の水と高分子母体がどのように相互作用しているかを分析する際に用いられる. 水酸基やアミド基などを持つ親水性高分子の場合, ゲル中の水と高分子母体は水素結合し, 相互作用している. つまり, DSC で水の分類を決定し, IR によってそれぞれの水が高分子とどのように相互作用しているか解析することができる.

前項にあげた Z.H.Ping<sup>3)</sup> らも, IR 法を用いて PVA ゲル中の水の状態を解析している. 解析には FT-IR を用い, 分解能  $2 \text{ cm}^{-1}$  で行った.

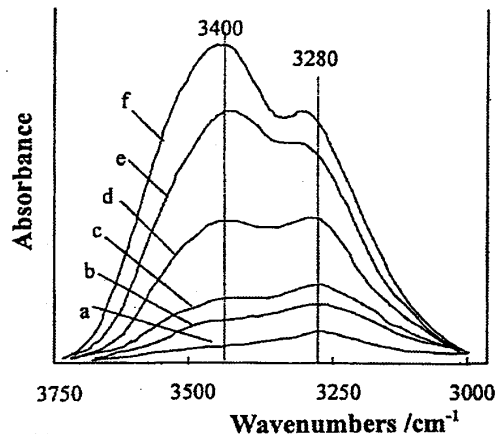


Fig.4 Changes in the spectra of PVA hydroxyl stretching vibration with the water content in the membrane; a:4.2%, b:6.3%, c:10.2%, d:19%, e:40%, f:59%.

膨潤した膜のスペクトルから乾燥した膜のスペクトルを引くことで, PVA 中の水のスペクトルを求めた. Fig.4 は含水率による PVA 中の水のスペクトル変化を示したものである. Fig.4 より 2 つの OH 伸縮バンドが存在することから, 含水 PVA 膜中には 2

種類の水分子の集合があり、膜の含水率に関わらず存在した。含水率が20%以下では $3280\text{ cm}^{-1}$ でのOH伸縮バンドが強く、含水率の増加とともに $3400\text{ cm}^{-1}$ のバンドも強くなることがわかった。これら2つのバンドは含水率20%でほぼ同じ強さを持つ。このことから膜中の水が第1水和層と第2水和層の2種類の水素結合を発現させ、第2水和層の水は含水率が低いときも存在した。Fig.3で膜中の水は含水率25%で不凍水しか存在しなくなるため、不凍水は第1水和層と第2水和層の両方から構成されており、第2水和層は全ての極性サイトが水分子で飽和されるまえに形成されると考えられる。

#### 4. 液体クロマトグラフィー法<sup>5)</sup>

液体クロマトグラフィー(LC)は液体を移動相とし、移動相と固定相に対する溶質選択性の差を利用し、物質を分離する。つまり、ある混合物を系に導入したとき、移動相に対してより大きな親和性を持つ(あるいは固定相に対して小さい親和性を持つ)物質は逆の性質をもつものよりも早く移動するはずである。この移動速度の差によって物質を分離して検出することができる。

Babaら<sup>6)</sup>は、LCのカラムに充填される疎水性のポリスチレン-ジビニルベンゼン共重合体ゲル(PS-DVBゲル)を用い、ゲル中に保持される水が固定相として機能すると考え、固定相の水とバルク水に対する有機化合物の分配を調べた。PS-DVBゲルとしてTSKゲル-スチレン60(孔の直径60Å)とスチレン250(250Å)を用い、ステンレススチールのカラムにゲルビーズを充填溶媒とともに充填し、充填溶媒を完全に洗

い流した後、308Kで溶離剤を0.8 mL/minの一定の流速で流した。

DSC測定のため、カラムからゲルを取り出し、シリカゲルの入ったデシケータ中でゲル中の水を気化させて含水率を調整した。揮発性試料用のアルミニウムセルにゲルを入れ、冷却速度2 K/minで298-223 Kで冷却し、223 Kに10分間保ち、1 K/minで298 Kまで昇温測定した。

スチレン250では自由水、凍結結合水、不凍水の3種類の水が観察され、スチレン60では自由水と不凍水のみが観察された。スチレン250で観察された凍結結合水は、PS-DVBゲルの孔中にある水と考えられ、スチレン250よりも小さい孔をもつスチレン60の孔中の水は、ゲルビーズがカラムに充填されているとき、ゲルビーズの収縮によって絞り出されると考えられた。固定相としての水の量をLCで見積もると、固定相の水の体積はほぼ0に等しく、有機化合物の保持選択性がスチレン60と250でほとんど変わらないことから、PS-DVBゲル中の凍結結合水と不凍水は、バルク水と同様に移動相として機能することが分かった。これはBabaらが以前の研究で調べた親水性高分子ゲルに収着した水で得た結果と非常に対照的である。疎水性のPS-DVBゲルに含まれる水分子は、親水性高分子ゲル中の水分子とは逆に、高分子母体と強く相互作用してないと考えた。PS-DVBゲルでは、凍結結合水だけでなく不凍水も溶質との親和力に関してバルク水とよく似ており、疎水性高分子ゲル中の水の融点が低下するのは、細孔中に水相が単離して存在することによると考えられる。

### 5. 核磁気共鳴測定 (NMR)<sup>4)</sup>

NMR は原子核のスピンによる核磁気共鳴を検出して物質を同定する分析法で、化学シフトやスピンスピン結合の観測から、物質中の原子配置、電子構造、分子の微細構造などに関する情報が得られる。<sup>1</sup>H 原子が最も測定容易で広く用いられているが、近年パルス法による FT-NMR や多次元 NMR などの開発により、磁気モーメントを持つほとんどの核種が測定できるようになった。

Nagura ら<sup>7)</sup>は、DSC とパルス型核磁気共鳴装置(PNMR)を用い、PVA ゲル中の水の状態を調べた。10 %の PVA 溶液にアニオン性のポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩(NaPSS)の量を変化させて加え混合溶液を調製した。これをキャストし、脱水後、純水中で NaPSS を抽出して、様々な含水率を持つ PVA ゲルを調製した。DSC は -80°C から 50°C の温度範囲で、5 K/min で昇温して行った。パルス型核磁気共鳴測定は 10.72 MHz で行った。スピンとスピンの緩和時間がスピン-格子緩和時間( $T_1$ )よりも非常に小さいため、90/90 のパルス法で測定した。

DSC の測定結果と PNMR 測定を比較すると、ゲル中の水の緩和時間  $T_1$  は自由水の値よりも小さく、含水率とともに増加した。 $T_1$  の値は水分子の移動度に依存するので、ゲル中の水の移動度は自由水よりも小さいことがわかった。この移動度の低下は、ゲル中に細かい隙間が存在することか、または、PVA と水の間の水素結合力の増加によると推測した。しかし、分子間水素結合力に依存する水の分子運動に対する活性化エネルギー  $\Delta E$  を  $T_1$  より見積もると、ゲル中の水の値は自由水よりも小さくなり、分子

間水素結合力は弱められていることがわかった。したがって、移動度の低下はゲル中の隙間に水が細かく仕切られることのみによると考えた。DSC の結果から定義された 0°C 以下で融解する水は、PVA 鎖と相互作用している水というよりも、バルク水よりも弱く分子間水素結合している水と考えるべきであると結論した。

### 文献

- 1) 山内愛造, 廣川能嗣, 機能性高分子ゲル(高分子学会編 高分子新素材 One Point-24), 共立出版, 1990, p.41.
- 2) 長田義仁, 梶原莞爾, ゲルハンドブック, エヌ・ティー・エス, 1997, pp.4-9.
- 3) Z.H.Ping, Q.T.Nguyen, S.M.Chen, J.Q.Zhou, Y.D.Ding, State of water in different hydrophilic polymers—DSC and FT-IR studies, *Polymer*, **42**, 8461-8467 (2001).
- 4) L.W.ハーウッド, T.D.W.クラリッジ, 有機化合物のスペクトル解析入門, 化学同人, 1999.
- 5) 原昭二, 入門クロマトグラフィー第2版, 化学同人, 1998, pp.1-5.
- 6) T.Baba, M.Shibukawa, T.Heya, S.Abe, K.Ogura, Liquid chromatography and differential scanning calorimetry studies on the state of water in polystyrene-divinylbenzen copolymer gels, *J. Chromatogr. A*, **1010**, 177-184 (2003).
- 7) M.Nagura, N.Takagi, H.Katakami, Y.Gotoh, State of water in poly(vinyl alcohol) hydrogels, *Polymer and Networks*, **5**, 455-468 (1997).