

PEO ゲルの溶質選択的膨潤
Solute-specific Swelling of PEO Gel
9930112 佐々木 美記
Miki SASAKI

【目的】

高分子ゲルとは、架橋して三次元網目構造を持つ高分子中に溶媒が保持されたものである¹⁾。あらゆる溶媒に不溶であり、液体を含んで弾力のある“ソフトマテリアル”機能素材として、ソフトコンタクトレンズなどの医用品や紙おむつ・生理用品などの衛生用品を始め、様々な生活材料に応用されており、我々の生活と深い関わりのある材料である。また、これまで用いられてきた金属材料や無機材料と異なりソフトであり、生体適合性に優れ、環境や刺激に対する応答性を持つことなどから、ドラッグデリバリーシステムや人工関節・人工筋肉への応用など、今後ゲルの使用が期待される分野も多く、機能化研究はますます盛んになっている。

高分子ゲルに対して科学的なアプローチがなされるようになったのは、比較的最近のことで、1940年代のFloryらの研究に始まる。1980年代に入り田中豊一らによりゲルの相転移現象が発見され、また種々の分析機器類の発達に伴いゲルの構造や膨潤挙動に対して理解が深まった。

高分子ゲルは、溶媒との相互作用によって膨潤するが、架橋構造を持つために有限の膨潤度を示す。高分子ゲルを、機能性材料として用いるには、どのように網目構造を制御し、溶媒に対する膨潤度をどのように設定するかが重要となる。また、ゲル内部の不均一性をどのように改善するかも、重要な研究課題である²⁾。

本研究室の今までの研究では^{3) 4)}、界面活性剤や塩溶液など電解質溶液中での高分子ゲルの膨潤度に対するpH依存、温度依存などを取り扱ってきた。本研究では、今まであまり調べられてこられなかった、中性溶質水溶液中でのポリエチレンオキシド (PEO) ゲルの膨潤挙動を研究する。予備実験として、まず、過去の実験結果と比較し実験の再現性を確認するために、PEOゲルのドデシル硫酸ナトリウム (SDS) に対する膨潤挙動も調べた。

【実験】

1) PEO 水溶液の調製

PEO (分子量 50 万, 和光純薬工業製) は精製せずに、三角フラスコに必要量秤り取り、蒸留水を必要量加えた。約 60°C の湯浴中でス

ラーを用いて、完全に溶解するまで攪拌した。攪拌しながら室温まで冷却し、その後デシケーター内に入れ、真空ポンプを用いて溶液の脱泡を行った。PEO 濃度は、過去の研究結果より、ゲル化した時に取り扱い易い 8wt% とした。

2) PEO 水溶液のゲル化

ゲルの形態は、ゲルの膨潤平衡に達する時間、扱いやすさなどを考慮して円柱状とした。また、膨潤平衡に達する時間を短くするため、ゲルの直径をなるべく細くするように内径 0.2mm のキャピラリー (Drummond Scientific 社製) を用いた。1) で調製した溶液を、アスピレーターを用いて、キャピラリー中に吸引した。PEO 溶液が入った状態のキャピラリーを、内径 12mm, 長さ 105mm の試験管に 20 本ずつ入れた後、残りの PEO 溶液を試験管に入れ、キャピラリー全体を浸した。キャピラリーの入った試験管に、⁶⁰Co のγ線を照射した。照射量 100 kGy とした。ゲルを試験管から取りだし、キャピラリーを取り出した。次に、キャピラリーに軽く傷を付け、中のゲルを切らないようにキャピラリーのみを切断し、そのまま蒸留水で満たしたシャーレに移し、ピンセットでキャピラリーを両側に引っ張ってゲルを引き抜いた。取り出したゲルは、蒸留水の入ったスクリーン管中に保存した。

3) SDS 溶液の調製 (予備実験で使用)

SDS (分子量 288.38 Aldrich Chemical) は精製せずにそのまま用いた。乾燥した秤量瓶に必要量より一割増しに多く取り、50°C 以上で 5 時間以上真空乾燥した。真空乾燥後、デシケーター内で室温程度になるまで冷却した後、必要量となるように秤量し、100mL のメスフラスコを用いて SDS 水溶液を調製した。

4) アルコール溶液の調製

中性溶液として、エチレングリコールとグリセリンを選択した。所定の濃度の重量を蒸留水と混合し、溶液を調製した。

5) ゲルの膨潤度測定

膨潤度は、ゲルの直径を測定することにより得た。ゲルは、抜き出した後、蒸留水中に 2 日間以上浸漬し、その後溶液に浸漬させた後、

1日間おいた。直径の測定は、恒温室（20℃）にて顕微鏡と接眼マイクロメーターを用いて浸漬状態で行った。有効数字 4 桁として、3 桁目が合う値を 3 つ得られるまで測定し、得られた 3 つの数値を平均して直径とした。溶液中で膨潤に達したゲルの直径（ d ）を蒸留水中でのゲルの直径（ d_w ）で割ったものを膨潤度とした。

【結果と考察】

SDS 溶液に対する PEO ゲルの膨潤度を SDS 濃度に対してプロットしたグラフを以下に示した (Fig. 1)。濃度 5mM 付近から急激に膨潤が開始した。このゲルの膨潤開始点は SDS のミセル形成が始まる濃度である臨界ミセル濃度 cmc よりも低い濃度であり、ポリマーと界面活性剤が会合を始める臨界会合濃度 cac に対応していると考えられる。急激に上がった時点で PEO と SDS との相互作用が始まり、それによって PEO 鎖が負の電荷を持ち、ゲル内の正の電荷を持った対イオンの増加によって、浸透圧が増加し、そのためにゲルの膨潤が起こったものと考えられる。界面活性剤によって PEO ゲルの著しい膨潤が引き起こせることがわかった。

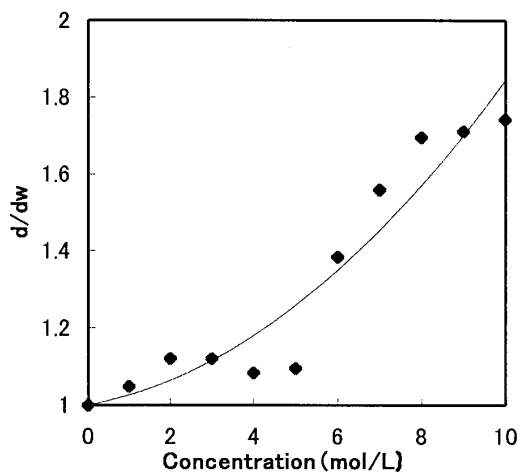


Fig. 1 d/d_w vs. SDS concentration for PEO gel.

アルコール溶液（グリセリン、エチレングリコール溶液）に対する PEO ゲルの膨潤度を、アルコール濃度に対してプロットしたグラフを、それぞれ以下に示した (Figs.2,3)。膨潤度は濃度とともに小さくなった。水と PEO 間よりも、グリセリンと PEO 間および、エチレングリコールと PEO 間の相互作用が水に対する場合より弱いということから収縮が引き起こされたものと考えられる。

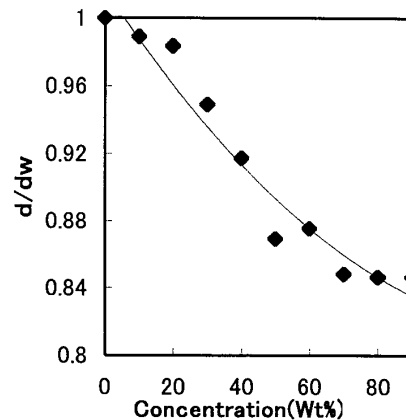


Fig.2 d/d_w vs. glycerin concentration for PEO gel.

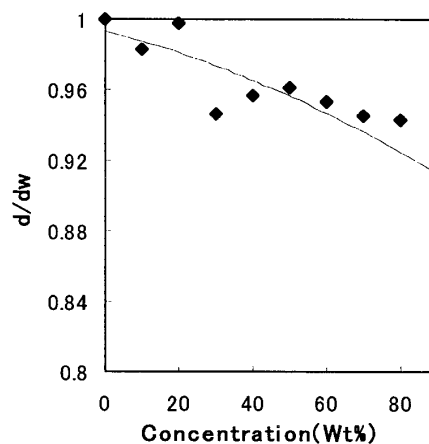


Fig.3 d/d_w vs. ethylene glycol concentration for PEO gel.

【文献】

- 1) 荻野一善, 長田義仁, 伏見隆夫, 山内愛蔵, ゲルソフトマテリアルの基礎と応用一, 産業図書, 1991.
- 2) 長田義仁, 梶原莞爾 編者代表, ゲルハンドブック, NTS, 1997.
- 3) 増田陽子, 平成 13 年度博士論文, お茶の水女子大学, 2002.
- 4) 平林こずえ, 平成 13 年度修士論文, お茶の水女子大学, 2002.

(指導教官 仲西 正)