

PEO ゲルの膨潤に対する塩効果 Effect of Salts on Swelling of Poly(ethylene oxide) Gels

服部 弥江・仲西 正

Mie HATTORI・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

ゲルは昔からところてん、こんにゃく、とうふなどの食品として、また芳香剤、保冷剤、衛生用品や化粧品などの日用品として身近に多く見ることができ、ゲルは、現代社会においてなくてはならない材料として日々利用され続けている。特に高分子ゲルは、使い捨てオムツから整形外科用の埋め込み材料まで幅広い分野で用いられ、機能性材料としてさらなる可能性が期待されている。

ここで紹介するポリエチレンオキシド (PEO) ゲルは、水を溶媒としたハイドロゲルの場合である。PEO ゲルを橋架け剤を用いずにγ線照射によって調製することで、PEO ゲルと溶媒との関係の解析に適したサンプルをつくることができる。今回は特に PEO と水との相互作用に対する塩の効果に注目した。まずゲル中の水の特異性について解説し、ゲルの膨潤度およびゲル中に水の水素結合の強さに対する塩の効果について述べる。

2. ゲル中の水

高分子辞典¹⁾では、高分子ゲルは「三次元網目構造を持つ高分子およびその膨潤体」と定義され、さらに「多量の溶媒を吸収した膨潤ゲルは固体と液体の中間物質形態であり、化学組成や種々の要因によって粘性のある液体から硬い固体にまで変化する」とゲルの形態の多様性について述べている。高分子ゲルの膨潤挙動は、高分子と溶媒との相互作用によって大きく異なる。PEO ゲルは、純水中で膨潤させると含水率が約 96%となることもあり²⁾、水がゲルの形態に大きな影響を与えているのは明らかであ

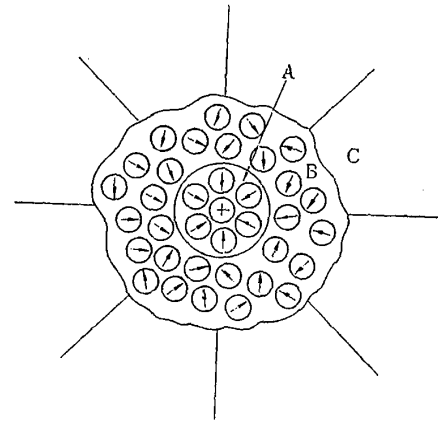


Fig.1 Frank-Wen's hydration model.⁵⁾

る。そこで、ゲルの溶媒としての水についてまず解説する。

ゲル中に存在する水は、通常の水とは異なる性質を持つことが知られている³⁾。その例として、ゼラチンやポリビニルアルコールゲルでは 273K で凍らない水が存在することが挙げられる。これは、水が高分子鎖との相互作用によってバルク中の水とは異なる振る舞いをするためである。一般に、ゲル中の水の状態は 3 種類に分けることができる。最も内側の、ゲルの高分子鎖を直接とりまいている水層では、水分子が極性基と強い相互作用で配向しており、水分子の熱運動は強く束縛される。この部分はだいたい 1 分子層であり、 -196°C でも凍らないので不凍水と呼ばれる。そのまわりの水分子もある程度配向しており、普通の水よりも動きにくい状態にあることから、束縛水と呼ばれ、 $-10\sim-20^{\circ}\text{C}$ で凍結する。さらに高分子鎖から離れたところに、通常の水が存在する。高分子鎖と不凍水あるいは束縛水との相互作用の大きさが、ゲルの膨潤挙動に大きな影響を与

えている。またその相互作用は塩の影響を受けることが、Ataman の報告より推測することができる。水と高分子の相互作用について、Ataman は水溶液系における PEO に対する塩の効果を曇点から考察している⁴⁾。それによると、PEO 水溶液の塩による曇り点への効果は、水分子の構造や PEO のまわりを覆う水和水の変化や、それに伴う PEO と水溶液の相互作用の変化によるものだとしており、その理由としてイオンのまわりの水構造 (Fig.1) に着目している。Fig.1はFrank-Wenの水和モデルであり、中央にイオンを配置したときの、そのまわりの水分子の配向を示したものである。イオンのまわりの A 領域では、イオン-双極子相互作用により水が強く束縛され、B 領域では A 領域の電場の影響を受けて水の構造破壊効果が現れる。C 領域はバルク水と同じような水素結合をする領域である。Ataman は塩溶液におけるこの水の構造破壊こそが、PEO と水溶液との相互作用に変化を与え、PEO 鎖の水和水に影響を与えていると述べている。さらに Boucher らも、塩溶液を塩と溶媒の混合物と見なした上で、溶媒の構造形成と構造破壊の PEO 鎖への影響について同様の報告をしている⁶⁾。このことから、PEO ゲルに関しても PEO 分子と溶媒(水)と塩という成分が、それぞれ相互作用して膨潤や収縮を引き起こすと考えることができる。

また、ゲル中の水の水素結合の強さも特徴的である。水素結合の強さは水素結合エンタルピー $-\Delta H_{HB}$ で表される。Takano らはポリビニルピロリドンゲル中の水の水素結合エンタルピー $-\Delta H_{HB}$ とゲルの体積膨潤度 $(d/d)^3$ との関係について報告している⁷⁾。それによると、水素結合エンタルピー $-\Delta H_{HB}$ は、塩の種類によって異なり、またゲルの膨潤度と相関があることを示している (Fig.2)。同様の結果が PEO ゲルに対しても起こり得ると考えられる。

このように、ゲル中の水の特異性については非常に興味深い点が多く見られる。次節に、PEO ゲルとゲル中の水の相互作用に対する塩の効果について、

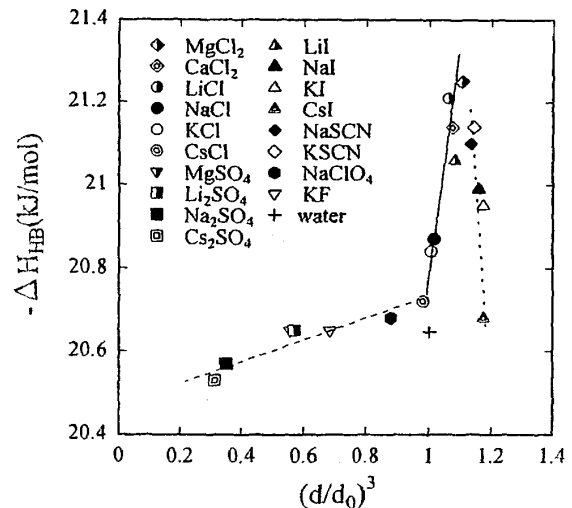


Fig.2 Correlation of $-\Delta H_{HB}$ and $(d/d_0)^3$ for PVP gels in aqueous solution of various salts.⁷⁾

ゲルの膨潤度、ゲル中の水素結合の強さという観点から述べる。

3. PEO ゲルの膨潤度に対する塩の効果

Masuda らは、 γ 線の照射によって架橋した PEO ゲルの塩化物塩溶液中での膨潤度 d/d_w について報告している⁸⁾。ここで膨潤度 d/d_w とは、塩溶液中におけるゲルの直径 d を、蒸留水中におけるゲルの直径 d_w で割ったものである。Fig.3はアルカリ金属塩水溶液におけるゲル膨潤度 d/d_w を塩濃度に対してプロットしたものである。塩溶液中のゲルの膨潤度 d/d_w は、塩濃度の増加とともに変化している。アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩においてゲルは、それぞれ $CsCl \leq KCl < NaCl < LiCl$, $BaCl_2 < SrCl_2 < CaCl_2 < MgCl_2$ の順で膨潤傾向を示し、多くの塩化物塩ではゲルは収縮する傾向にあるのに対し、LiCl と $MgCl_2$ ではゲルは純水中と同じかそれよりも大きく膨潤したと報告されている。電解質溶液中におけるゲルの膨潤挙動には、イオンと PEO の水和水が大きく影響していると考えられる。純水中で膨潤したゲルを塩溶液に浸漬させた際に、水の活量が低下し、PEO に水和水とイオンに水和水との間に水和水の競合をもたらす。このときイオンの方が勝れば、PEO に水和水していた水はイオンの

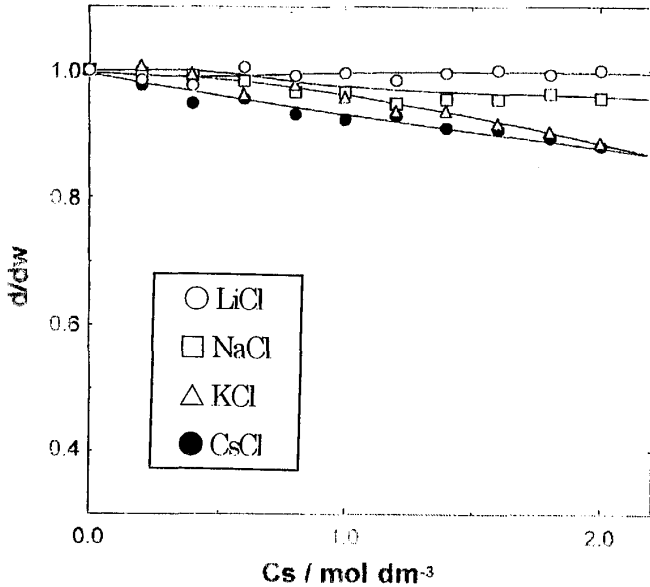


Fig.3 Plots of d/d_w for PEO gel vs. salt concentration.⁹⁾

水和のために奪われ、ゲルは収縮する。PEO ゲルが純水中よりも膨潤する傾向を示した LiCl と MgCl₂ に関しては、水和した状態のカチオン Li⁺ と Mg²⁺ が PEO 鎖のエーテル酸素部分と相互作用し、ゲルが荷電することによってゲルの膨潤が起こったと考えられる。特に、Mg²⁺ が明らかな膨潤傾向を示していることについては、Mg²⁺ のように電荷密度の高いカチオンは、イオンの水和殻を通してゲル中の水のアクセプター性を強め、PEO 鎖のエーテル酸素部分への水素結合を安定化する効果があると推測される。一方、アニオンの効果は、カチオンの効果よりも明確であることを報告している⁸⁾。塩化物塩、臭化物塩、硫酸塩水溶液における PEO ゲルの膨潤挙動を比較すると、SO₄²⁻ < Cl⁻ < Br⁻ の順で膨潤傾向を示す。ここで、臭化物塩と塩化物塩でのゲルの膨潤挙動は非常に似通っているのに対し、硫酸塩でのゲルの膨潤挙動は全く異なっている。臭化物塩と塩化物塩では、塩濃度 2.0 mol·dm⁻³ と高濃度でも、膨潤や収縮は 10% 以内に留まっているのに対し、硫酸塩では、塩濃度が 1.0 mol·dm⁻³ でゲルは 40% も収縮している。このようなアニオンの効果について、SO₄²⁻ のように電荷密度の高いアニオンは水のドナー性を強めて PEO への水素結合を不安定にし、ゲルを収縮させると考えられる。

4. PEO ゲル中の水の水素結合の強さに対する塩の効果

Masuda らは、ゲル中の水の水素結合の強さを見積もるために、重水を含むいくつかの種類の塩水溶液に浸漬したゲルの IR スペクトル測定を行っている⁹⁾。測定より得た HDO 分子の O-D 伸縮振動帯のピーク波数を比較することで、塩の種類による水素結合の相対的な強さを見出し、さらに膨潤度 d/d_w との関係について述べている。Fig.4 は、塩溶液に浸漬したゲルの O-D 伸縮振動帯のピーク波数と塩溶液のみのピーク波数を示したものである。塩溶液のみで測定して得られたピーク波数では、塩の種類による差異はわずかしか観察されていない。一方、塩溶液に浸漬したゲルのピーク波数は塩の種類によって大きく変化している。ここで、ゲル中の水のピーク波数を比較した場合、多くの塩が純水よりも高波数側に移動しているのに対し、膨潤度測定において純水中より膨潤傾向を示した LiCl および MgCl₂ 水溶液においては、その塩溶液中に浸漬したゲルのピーク波数が純水中に浸漬したときよりも低波数側に移動している。このことから、LiCl および MgCl₂ 水溶液中では純水中と比べ、ゲル中の水はより強く水素結合していることが推測される。また塩溶液のみでは、塩の種類によるピーク波数の差異はわずかであり、さらに純水においては、純水のみでもゲル中でもそのピーク波数の差異は観察されなかったこ

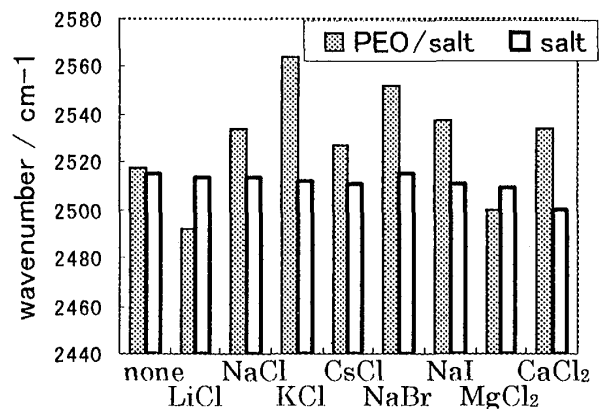


Fig.4 Peak wavenumber of OD stretching band of water molecules for PEO gel/salt solution systems and salt solutions.

とから、PEO ゲル中の水の水素結合の強さを変化させる要因として、塩の存在が不可欠であると考えられる。

塩化物塩溶液に浸漬したゲルの膨潤度 d/d_w をその塩溶液における O-D 伸縮振動帯のピーク波数に対してプロットしたのが Fig.5 である。LiCl や $MgCl_2$ のようにゲルの膨潤度 d/d_w が大きいほどピーク波数は低波数側に移動していることから、膨潤を示すゲル中の水がより強く水素結合していることが考えられる。これは、ゲルの膨潤とともにゲル中の水の水素結合が安定することを示している。カチオンの高い電荷密度によって PEO 鎖への水和が安定化してより強く水素結合したと考えられる。またそのカチオンの特性によってイオンのまわりの水構造が変化し、PEO 鎖と直接相互作用する水分子の量が増加した結果、ゲルの膨潤が引き起こされると考えられる。

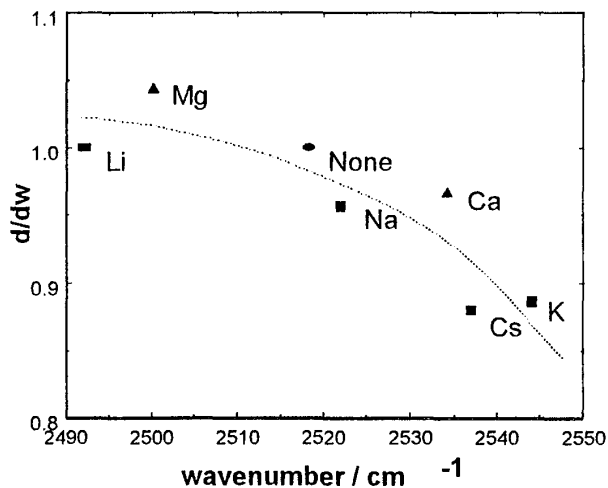


Fig.5 Correlation of d/d_w for PEO gel and peak wavenumber of OD stretching band of water molecules for PEO gel/salt solution systems.⁹⁾

5. まとめ

ゲル材料、特にハイドロゲルは機能性材料として幅広い応用が期待されている。ここでは特に、高分子ゲルである PEO ゲルに焦点をあてた。高分子ゲルの膨潤挙動は高分子と溶媒の相互作用に大きく依

存している。またゲル中に存在する水は、通常の水とは異なる性質を持つことが知られている。それは不凍水の存在やゲル中の水がより強く水素結合することによってバルク中の水とは異なる振る舞いをするためである。さらに、高分子鎖と水との相互作用は、イオンのまわりの水の構造形成と構造破壊によって大きく変化することから、ゲルの膨潤挙動やゲル中の水素結合の強さにも、塩の効果が現れると考えられる。

塩溶液中の PEO ゲルの膨潤度 d/d_w において、LiCl, $MgCl_2$ 水溶液中でゲルは純水中よりも膨潤する。これは、水和した状態のカチオンが PEO 鎖のエーテル酸素部分と相互作用し、ゲルが荷電することによってゲルの膨潤が起こったと考えられる。またアニオンの効果を比較すると、 $SO_4^{2-} < Cl^- < Br^-$ の順で膨潤傾向を示すことが報告されている。これは、電荷密度の高いアニオンが水のドナー性を強めて PEO への水素結合を不安定にすると考えられ、それがアニオンの効果となって現れると推測される。

PEO ゲル中の水の水素結合の強さに対する塩の効果を観察によって、水素結合の強さは、塩の効果だけでなく PEO 鎖の効果で変化することがわかった。さらに、ゲル中の水素結合の強さはゲルの膨潤度 d/d_w の増加とともに大きくなることから、カチオンの高い電荷密度によって PEO 鎖の水素結合による水和が安定することで、ゲルは膨潤し、一方、水和の安定化により水素結合の強さがより大きくなると考えられる。

文献

- 1) 高分子学会高分子辞典編集委員会編, 高分子辞典, 朝倉書店 (1971).
- 2) 平林こずえ, 平成 13 年度修士論文, お茶の水女子大学 (2002).
- 3) 萩野一善, 長田義仁, 伏見隆夫, 山内愛造, ゲルソフトマテリアルの基礎と応用一, 産業図書(1991).
- 4) M. Ataman, Colloid Polym. Sci., 265, 19(1987).
- 5) 鈴木啓三, 水および水溶液, 共立出版(1980).
- 6) E. A. Boucher, P. M. Hines, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 14, 2241(1976).
- 7) M. Takano, K. Ogata, S. Kawachi, M. Satoh, J. Komiyama, Polymer Gels and Networks, 6, 217(1998).
- 8) Y. Masuda, T. Nakanishi, Colloid Polym. Sci., 280, 547(2002).
- 9) 増田陽子, 平成 13 年度博士論文, お茶の水女子大学(2002).