

PEO ゲルのアニオン界面活性剤吸着と膨潤挙動  
Sorption and Swelling Behavior of Poly(ethylene oxide) Gels  
in the Anionic Surfactant Solutions

9830112 齋藤 明子  
Akiko SAITO

【目的】

ゲルとは、高分子が架橋して3次元網目構造を持ち、一定限度の体積まで膨潤するが溶解しない、固体と液体との中間に属する特殊な物質である。ソフトコンタクトレンズなどの医用材料、紙おむつの吸水体などに用いられ、これまで数多くの研究がなされてきた。

本研究では高分子ゲルのさらなる機能付加に向けて、界面活性剤、その中でも特に高分子との相互作用が強いアニオン界面活性剤と高分子ゲルとの相互作用に着目した。アニオン界面活性剤は高分子鎖上に結合する性質を持ち、結果として高分子ゲル内に浸透圧が発生し、高膨潤度を示す。現在この相互作用を利用して、動くデバイスや、初期吸水性がアップした吸水体の開発などが提案されている。

本研究では放射線で架橋したポリエチレンオキシド(PEO)ゲルと、アニオン界面活性剤ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を用いて研究を行った。放射線架橋ゲルは、架橋剤で調製したゲルよりも高純度で、かつ架橋密度などを容易に制御出来るという点で高機能ゲルの調製法に適している。本研究の一連の研究でPEOゲルをSDS水溶液中に浸漬すると高膨潤度を示すことがすでに確認されている。今回は、PEOゲルのキャラクターゼーションとして架橋密度を弾性率より求め、また、PEOゲルへのSDS吸着量を測定した。架橋密度とSDS吸着量から、PEOゲルの膨潤がSDSの吸着形態、吸着量とどのように関わっているのかを考察する。

【実験】

ゲル調製

分子量50万のPEO(和光純薬工業)、8wt%水溶液を、内径2.5cmのスクリー管に流し入れ、<sup>60</sup>Coのγ線を照射してゲルを調製した。照射後、ゲルをスクリー管から取り出し蒸留水中に保存した。放射線照射量は、50, 100, 200, 300kGyとした。

弾性率測定

測定はレオログラフマイクロ(東洋精機)で行った。この装置は、微小試料を一定の厚さに押さえた状態で接触面積を測り、ずり振動試験から弾性率を求めるというものである。加振振幅は100μm, 加振振動数は2Hzで測定を行った。

吸着量測定

PEOゲルをSDS水溶液に浸漬し、膨潤平衡に達した後、外部SDS濃度を求めることによってゲルへのSDS吸着量を求めた。外部SDS濃度は、SDS濃度とその電気伝導度をプロットした検量線から決定した。

①検量線作成

所定の濃度のSDS水溶液を100mlずつ調製し、スクリー管に入れた。SDS水溶液濃度範囲は0~25mMとした。スクリー管を25°Cの恒温槽に入れ、24時間後、伝導度計(TOA)で伝導度を測定した。

②吸着量測定

所定の濃度のSDS水溶液10mlとゲル1gをスクリー管に入れ、25°Cの恒温槽に入れた。SDSの濃度範囲は、飽和吸着量に十分達すると考えられる50mMまでとした。1週間後、ゲル重量、外部SDS水溶液の伝導度を測定した。

【結果と考察】

調製したゲルは、照射量が高くなるほど固く、柔軟性の小さなものとなった。また、放射線照射時に出来たと思われる気泡がゲル全体に入っていたので、気泡部分を避け、弾性率測定では1辺数mmの立方体に切り取り、また吸着量測定では不定形で用いた。

弾性率の予備実験では、弾性率の値が測定する度に大きく変わった。室温で測定したことから、ゲルが乾燥しやすいことが影響していると考えられたので、温度、湿度がほぼ同じ状態の時に、蒸留水から出した直後のゲルを用いて測定した。同条件下で3回測定した値を示したのがFig.1である。縦軸はずり弾性率G'を、横軸はゲルの放射線照射量である。弾性率は $4 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ 前後の値である。架橋密度(網目間モノマー数Zc)

を以下の式<sup>1)</sup>を用いて算出した。

$$Z_c = \rho RT \frac{1}{M_0} \cdot \frac{1}{G} v_2^{1/3}$$

$\rho$  : 非膨潤時のポリマー密度(1.207 g/cm<sup>3</sup>)  
 $G$  : 弾性率(dyn/cm<sup>2</sup>)     $M_0$  : モノマー分子量(44 g/mol)  
 $v_2$  : 膨潤ゲルに対するポリマーの体積分率  
 $R$  : 8.314 × 10<sup>7</sup> erg / (K · mol)     $T$  : 298.15K

$G$ を  $4 \times 10^4$  dyn/cm<sup>2</sup> として計算した  $Z_c$  の値は、約4000であった。PEO 1分子あたりのモノマー数は約1万なので、ゲルはかなり緩いネットワークであると推測される。水溶液系において、PEO鎖の約 100~200 モノマーあたりアニオン界面活性剤ミセル1つが結合する<sup>2)</sup>と報告されているので、今回調製したゲルは、アニオン界面活性剤がミセル状態で結合出来るほどの十分に大きな網目を持っている。

Fig.2 は、横軸にゲル膨潤平衡時の外部 SDS 濃度、縦軸にゲル重量から求めた膨潤度  $W_f / W_i$  の値を示したグラフである ( $W_f, W_i$  は、それぞれ SDS 水溶液中と蒸留水中での平衡重量である)。膨潤度は臨界ミセル濃度より少し低い 5mM 付近から急激に大きくなり、その後一定、あるいはわずかも小さくなった。これは今回調製条件のゲルを用いて行った、ゲル直径から求めた膨潤度曲線<sup>3)</sup> とほぼ同じ傾向であった。また、50~200kGy のゲルでは放射線照射量の増加とともに膨潤度が低下した。この範囲の照射量では、照射量の高いゲルほど架橋密度が高くなっていると考えられる。

Fig.3 は横軸に SDS 濃度、縦軸に蒸留水で膨潤したゲル 1 g に対する SDS 収着量を示したグラフである。収着量は SDS 濃度 5mM 付近から急激に大きくなり、15~20mM で最大値を示し、その後減少した。50kGy のゲルでの収着量最大値は、Cabane の水溶液系での実験による値<sup>4)</sup> とほぼ同じであった。しかし収着量は膨潤度曲線とは異なり、高濃度で減少している。収着量が減少する理由は明らかではなく、より高濃度での値や他の測定法での値との比較が必要である。

〔文献〕

- 1) P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- 2) E. D. Goddard and K. P. Ananthapadmanabhan, Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins, CRC Press, Boca Raton, 1993.
- 3) 平林こずえ, 平成11年度卒業論文, お茶の水女子大学
- 4) B. Cabane, J. Phys. Chem., 81, 1639 (1977).

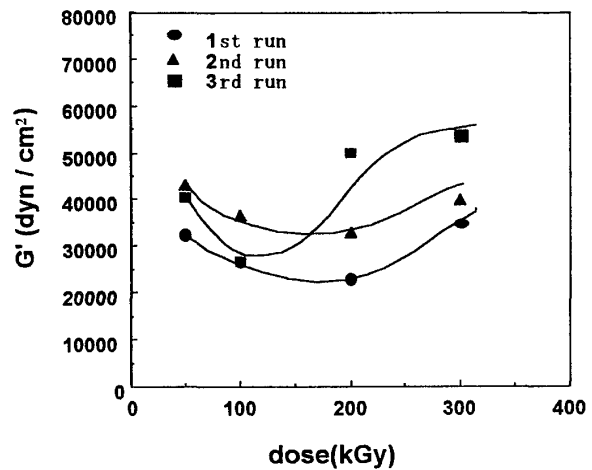


Fig. 1 Plots of  $G'$  against irradiation dose.

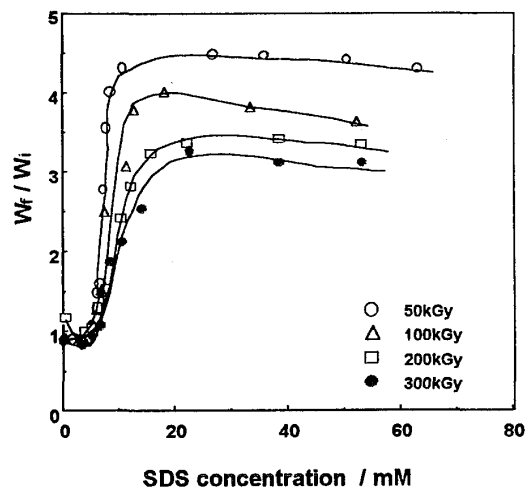


Fig. 2 Plots of  $W_f / W_i$  against SDS concentration.

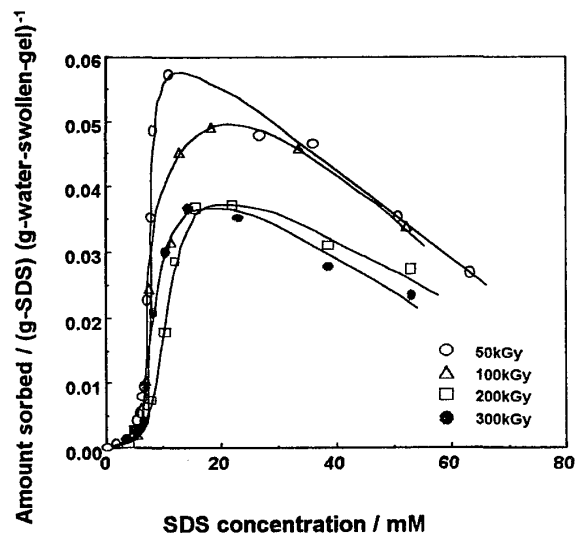


Fig. 3 Plots of amount sorbed against irradiation dose.

(指導教官 仲西 正)