

## 界面活性剤水溶液中のPEOゲルの膨潤に対する添加塩の効果

Effect of added salts on swelling of poly(ethylene oxide) gels  
in aqueous solution of surfactants

9730116 作間 恵子

Keiko SAKUMA

## 【目的】

中性の水溶性ポリマーと界面活性剤の相互作用は、医薬をはじめとして様々な分野で注目されている研究テーマである。しかし、ポリマーと界面活性剤の混合物を生体に適用しようとする、塩の存在は無視できない。従って添加塩系におけるポリマー／界面活性剤相互作用を研究することが必要となる。しかし、塩／ポリマー／界面活性剤という3成分系の相互作用に関する研究例は少ない。さらに、膨潤収縮を利用した薬剤徐放性が注目されているゲルを使った研究例はほとんどないといってもよい。本研究では、中性のポリマーハイドロゲルであるポリエチレンオキッド (PEO) ゲルと、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) およびリチウム (LDS) との相互作用を、様々な塩の存在下で観察する。塩を添加することによって、より生体に近い系における知見が得られると考えられる。ゲルと界面活性剤の相互作用を膨潤度の測定より観察して、機能性の高いハイドロゲルを開発する指針を見出したい。

## 【実験】

## (1) 予備実験1

実験に使用するのに最適なゲルを見つけるために、PEO分子量2万～400万、PEO濃度4～64wt%、放射線照射量50～600kGyという条件でゲルを調製し、膨潤収縮の挙動観察などによって性質を調べた。その結果、分子量50万、高分子濃度8wt%、放射線照射量100kGyのゲルが実験に適していると判断した。

## (2) 予備実験2

本研究では、塩／界面活性剤系という、沈澱を生成しやすい系を扱う。沈澱が生成しない塩濃度範囲を調べるため、適当な濃度の塩と界面活性剤を混合し、沈澱の有無を調べた。それにより、各塩

に適切と思われる濃度を設定した。調べた塩 (LiCl, NaCl, KCl, CsCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>) のうち、CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>は、非常に低い濃度 (0.1mM) においても界面活性剤と沈澱を生成したため、実験には用いなかった。

## (3) 試薬

PEOは分子量50万 (和光純薬工業) のものを精製せずに用いた。界面活性剤は、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) とドデシル硫酸リチウム (LDS) (Aldrich) を50℃で5時間減圧乾燥して使用した。使用した塩は、LiCl, NaCl, KCl, CsCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>である。

## (4) ゲルの調製

試験管に8wt%のPEO水溶液を3～4mL入れ、内径 (d<sub>0</sub>) 0.2mmのキャピラリーを差し込んで毛細管現象により溶液を吸引した。試験管ごと<sup>60</sup>Coのγ線を照射し、円柱状のハイドロゲルを調製した。照射量は100kGyとした。キャピラリーからゲルを抜き取り、蒸留水中に保存した。

## (5) ゲルの膨潤度測定

ゲルの直径を測定することにより、膨潤度を調べた。塩／界面活性剤の組み合わせは、LiCl, NaCl, KCl, CsCl, MgCl<sub>2</sub> / SDSと、LiCl / LDSである。ゲルの膨潤度は、顕微鏡を用いて円柱状ゲルの直径を測定することにより20℃で求めた。ゲルを浸漬する溶液は、添加塩濃度範囲は、塩ごとに沈澱が生成しない範囲を設定し、また、界面活性剤濃度は、1～100mMとした。ゲルを所定の溶液に約一日浸漬し、膨潤平衡に達したのち、ゲルの直径を測定した。測定した塩／界面活性剤水溶液中のゲルの直径 (d) を、同じゲルの塩水溶液中の直径 (d<sub>s</sub>) で割って塩／界面活性剤水溶液中の膨潤度 (d / d<sub>s</sub>) とした。

## 【結果と考察】

各塩濃度における膨潤度 ( $d/d_s$ ) を界面活性剤濃度に対してプロットした. 例として, NaCl/SDS系とLiCl/LDS系のグラフを, それぞれ, Figs. 1, 2に示す. いずれの添加塩濃度においても, ある界面活性剤濃度で膨潤度は急激に大きくなり, その後ほぼ一定となった. これらの膨潤曲線は無添加塩の場合と類似している. ゆえに添加塩系と同様に膨潤曲線の立ち上がる点は, PEOゲルと界面活性剤との相互作用が開始する濃度 ( $cac$ ) に対応すると考えられる. Fig. 1において, NaCl/SDS水溶液中では, NaCl濃度が高いほど低いSDS濃度で相互作用が始まることがわかる. NaClを添加することによる $cac$ の低下は, NaClが電離してできたイオンがSDSの荷電基どうしの反発をやわらげ, 会合しやすくなったためと考えられる. 界面活性剤がPEO鎖に結合し, ゲルの外側に比べて内側の対イオン濃度が高くなり, 浸透圧が発生し, 水がゲルの中に入り込もうとするためゲルが膨潤したと考えられる. PEOゲルの膨潤度に関する添加塩の効果は, LiCl/LDS水溶液中においてもほぼ同様であった (Fig. 2).

Fig. 3に, KCl/SDS水溶液中における $d/d_s$ をSDS濃度に対してプロットしたものを示す. LiCl, NaCl, CsCl/SDS系ではNaCl/SDS, LiCl/SDS系と同様に, 添加塩濃度にもなつて $cac$ は低下したが, KCl/SDS系では添加塩によって $cac$ は上昇した. これは, カリウムイオンがドデシル硫酸イオンとイオン対を形成し, その分だけフリーの界面活性剤の濃度が低下するためと考えられる. フリーの界面活性剤濃度が低下すれば, 見かけの $cac$ は高くなる. KCl添加においては, 沈澱の生じない濃度を設定したため, 他の塩に比べて添加塩濃度は低いので, 静電的遮蔽による界面活性剤の会合の促進がそれほど大きくないことも関係していると思われる.

[指導教官 仲西 正]

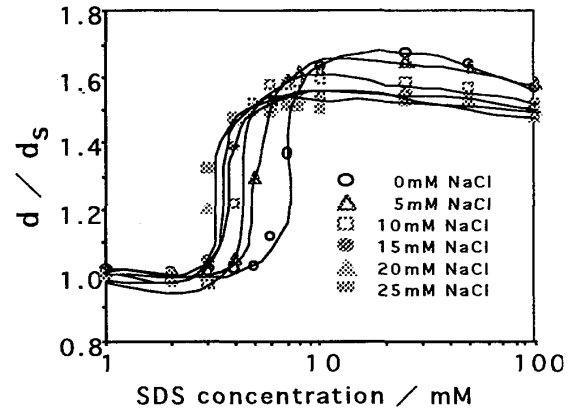


Fig. 1 Plots of  $d/d_s$  vs. SDS concentration for NaCl/SDS.

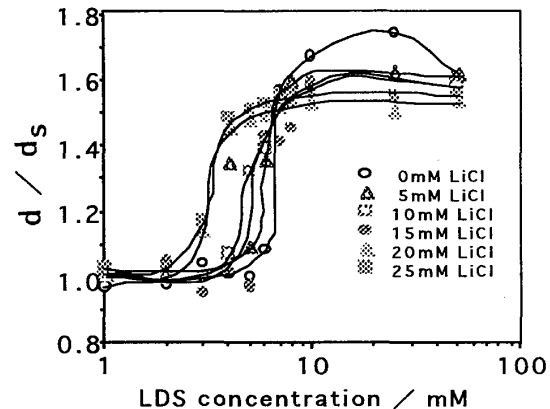


Fig. 2 Plots of  $d/d_s$  vs. SDS concentration for LiCl/LDS.

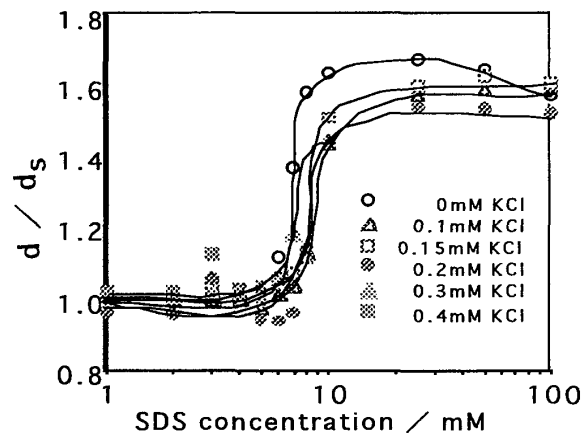


Fig. 3 Plots of  $d/d_s$  vs. SDS concentration for KCl/SDS.