

界面活性剤水溶液中におけるPEOゲルの膨潤挙動

Swelling behaviors of poly(ethylene oxide) gels
in aqueous solutions of surfactants

9630124 平林 こずえ

Kozue HIRABAYASHI

【目的】

高分子ゲルとは、線状高分子が架橋して三次元網目を形成し、その中に水などの液体を含んで膨潤したものである。1980年代に入り、ゲルを取りまく物理化学的環境（溶媒組成、溶質濃度、温度、pHなど）の変化によって、ゲルは可逆的、不連続的に膨潤収縮する事が明らかになった。一方、ポリエチレンオキシド

(PEO) などの水溶性高分子と界面活性剤の水溶液系における相互作用については電気伝導度、熱量などの測定によりよく調べられており、SDS/PEO/水系では混合ミセルを形成する事が知られている[1]。本研究では、PEOを用い、放射線照射により架橋して円柱状のハイドロゲルを調製し、それらを界面活性剤水溶液に浸漬して、ゲルの直径変化により膨潤挙動を観察した。ゲル系と水溶液系の比較を通して膨潤機構の説明を試みた。

【実験】

PEOゲルの調製

分子量 7×10^4 (和光), 3×10^5 (Aldrich), 5×10^5 (和光), 6×10^5 (Aldrich) のPEOを精製せずに用いた。8, 10wt%PEO水溶液をアスピレーターを用いてガラスキャピラリー (内径0.20~1.28mm, 6種類) 内に吸引した。2~3mLのPEO水溶液が入った試験管に水溶液を吸引したキャピラリーを入れ、アルミ箔でふたをし、 ^{60}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50, 100, 200kGyとした。

膨潤度の測定

ゲルをキャピラリーから取り出して、蒸留水中に浸漬して膨潤平衡にさせ、室温20℃で蒸留水中でのゲルの直径を顕微鏡により測定した。次にゲルを室温20℃で各種界面活性剤水溶液に浸漬し、膨潤が平衡に達したとみなせる48時間後、顕微鏡で直径を測定した。測定した直径と蒸留水中での直径との比を膨潤度 d/d_w とし

た。用いた界面活性剤はドデシル硫酸ナトリウム (SDS), ドデシル硫酸リチウム (LDS), セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB), セチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTAC) の4種類であり、濃度範囲は、それぞれ、0~14, 0~14, 0~0.1, 0~2.0mMであった。

【結果と考察】

PEO水溶液は、すべての調製条件においてゲル化し、弾力があり、丈夫で取り扱いやすい均一なゲルが得られた。

図1にSDS水溶液中における分子量 5×10^5 のPEOゲルの膨潤挙動を示す。図1に示したように、ゲルはSDS濃度が臨界ミセル濃度 (cmc) に達する前に膨潤し始め、SDS濃度7mM付近で急激に膨潤度が増加し、さらに高い濃度範囲では膨潤度は1.5~1.7で一定の値になった。なお、使用したSDSのcmcは表面張力法により測定の結果、約7.7mMであった。SDS/PEO/水系の電気伝導度測定[1]より、cmc以下のSDS濃度でSDSとPEOの会合が開始する事が知られており、ゲル膨潤はPEOにSDSが結合する事によるイオン性の機構によるものと考えられる。また、SDS水溶液濃度が高くなると、ゲルの膨潤度が一定になるのは、ゲルの三次元網目構造に起因する膨張限界に達しているか、またはPEOへのSDS結合量が飽和していることによると考えられる。

図2にLDS水溶液中における分子量 5×10^5 のPEOゲルの膨潤挙動を示す。ゲルはLDSのcmc付近 (6~7mM) で急激に膨潤した。しかし、SDS水溶液中におけるPEOゲルの膨潤に比べて、膨潤度の増加が緩やかであった。cmcを超えた濃度範囲では、フリーミセルとPEOから混合ミセルが形成されると考えられており、PEOと界面活性剤の相互作用におけるNaとLi対イオンの影響についても検討されているが[2]、定まった結果は得られていない。図2の結果から

は、LDSの方がSDSよりもPEOに対する相互作用が小さいことが示唆される。

図3はCTAB水溶液中における分子量 5×10^5 のPEOゲルの膨潤挙動を示す。d/dwはほぼ1で一定であった。しかし、図4に示したCTAC水溶液中における分子量 5×10^5 のPEOゲルでは、わずかな膨潤が観察された。なお、CTAB、CTACのcmcはそれぞれ、0.9~1.0、0.8~1.0mMである。PEO/界面活性剤/水系において、カチオン界面活性剤とPEOの相互作用は一般に極めて弱く、CTACとPEOはわずかに相互作用が見られるものの、CTABとPEOはほとんど相互作用を示さない事が報告されており[3]、今回のゲルの膨潤挙動の結果と符合する。

以上より、PEOゲルの界面活性剤水溶液中における膨潤挙動は、PEOと界面活性剤との相互作用と密接な関係があることが示された。しかしながら、ゲル系では水溶液系と異なり架橋により高分子鎖の形態に制限があるため界面活性剤との相互作用様式は異なることが考えられる。これについては今後の課題としたい。

文献

- 1) E.Mnatti,D.Zanette,*Colloid and Surfaces, A:Physicochem.Eng.Aspects*,113(1996)237.
- 2) S.J.Frohner,A.Belardino,D.Zanette,*Colloid and Surfaces,A:Physicochem.Eng.Aspects*,137(1998)131.
- 3) Y.Wang,B.Han,H.Yan,*Langmuir*,14(1998)6054.

(指導教官 仲西 正)

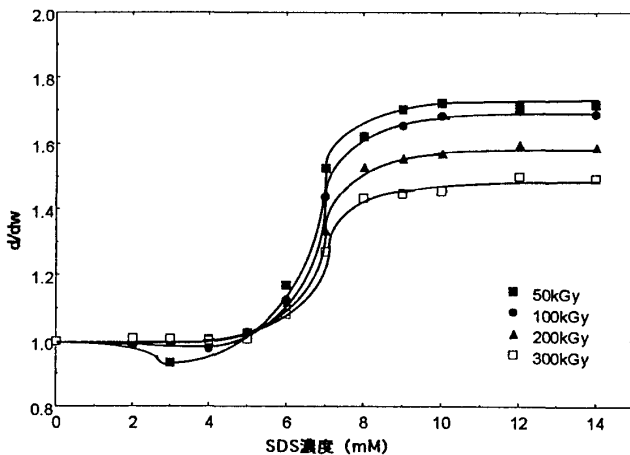


図1 SDS水溶液中におけるPEOゲルの膨潤挙動
分子量50万 キャピラリー内径0.20mm

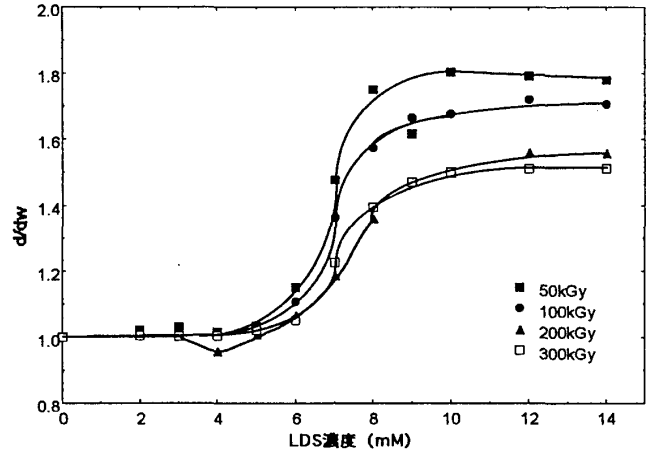


図2 LDS水溶液中におけるPEOゲルの膨潤挙動
分子量50万 キャピラリー内径0.20mm

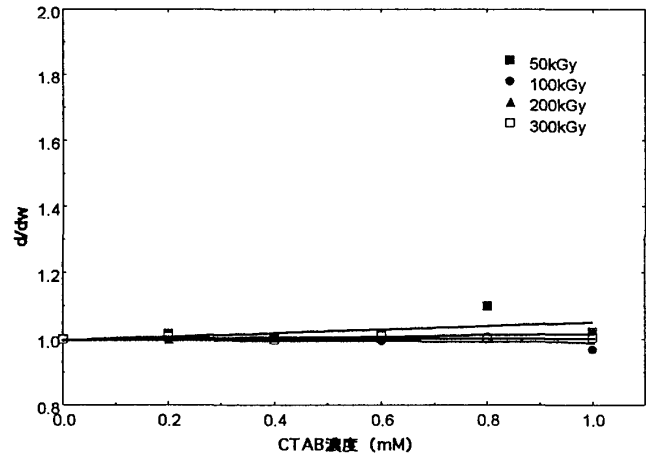


図3 CTAB水溶液におけるPEOゲルの膨潤挙動
分子量50万 キャピラリー内径0.20mm

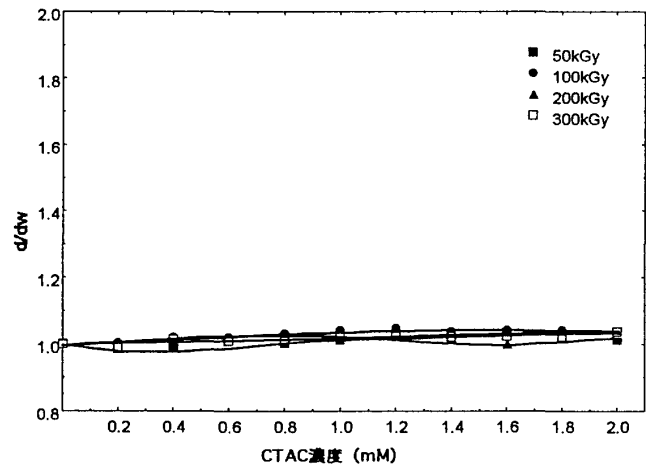


図4 CTAC水溶液中におけるPEOゲルの膨潤挙動
分子量50万 キャピラリー内径0.20mm