

## ポリビニルアルコール系含水ゲルの膨潤挙動 Swelling Behavior of Uncharged and Charged PVA Gels

9530104 岡崎 由加理

### [目的]

高分子ゲルとは、あらゆる溶媒に不溶の三次元網目構造を持つ高分子およびその膨潤体のことである。多量の溶媒を吸収して膨潤しても有限の体積を持ち、無限に拡散することはなく、それゆえ、高分子ゲルは一般的な固体とも溶液とも異なる状態を持つものである。ゲルの膨潤状態は周囲のpH、温度、溶液組成などに依存しており、不連続の体積変化を伴う相転移現象も観察されている。本研究では、中性の水溶性高分子であるポリビニルアルコール(PVA)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、それらを各種塩溶液に浸漬して、ゲルの直径変化より膨潤収縮挙動を観察した。結果より、イオン種に対して特異的なPVAゲルの膨潤収縮の機構を考察し、より高性能なゲル材料設計の方向を探索した。また、ゲルの持つ電荷がイオン種特異的な膨潤収縮挙動に及ぼす影響を調べるため、PVAにポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSSNa)を混合した水溶液と、PVAにポリアクリル酸(PAA)を混合した水溶液を調製し、放射線を照射することにより架橋して、電荷を持ったゲルを作り同様の実験を行い、PVAゲルの挙動と比較した。

### [実験]

重合度約2000、鹼化度99mol%以上の完全鹼化型PVAと、重合度約900-1100、鹼化度88mol%の部分鹼化型PVAを用い、2-8wt%水溶液を調製した。試験管に、2-3mlのPVA水溶液とガラス製のキャピラリー(内径0.20-0.45mm)約10本を入れて、 $^{60}\text{Co}$ の $\gamma$ 線を照射し細長い円柱状のハイドロゲルを調製した。照射量は25kGyとした。このゲルをキャピラリーから取り出して、24時間蒸留水に浸漬後、まず蒸留水中で平衡にあるゲルの直径を20℃で顕微鏡により測定した。次に、重合度約900-1100、鹼化度88mol%、PVA濃度4wt%、キャピラリー内径0.20mmのゲルを選び、各種塩溶液に浸漬して平衡に達した後、顕微鏡で直径を測定した。測定した直径と蒸留水中でのゲルの

直径との比を膨潤度 $d/d_w$ とした。また、重合度約900-1100、鹼化度88mol%のPVAの4wt%水溶液に、PSSNaの4wt%水溶液を重量比で9:1, 7:3, 5:5の割合で混合した3種類の水溶液と、PAAの4wt%水溶液を重量比で9:1の割合で混合した1種類の水溶液を調製し、放射線を照射することによりゲルを作り、PVAゲルと同様の膨潤度測定を行った。用いた塩は、NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, MnSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, MgBr<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub>, SrBr<sub>2</sub>であった。

### [結果と考察]

PVAと、PVA-PSSNaと、PVA-PAA水溶液は、調製した条件において、すべてゲル化した。しかし、PVA-PSSNaゲルにおいて、重量比が7:3と、5:5のゲルでは、膨潤度が大きく、もろく、取り扱いが困難であったため、膨潤度測定には重量比が9:1のゲルのみを用いることとした。 $d/d_w$ は、PVAゲルでは0.93であり、PVA-PSSNaゲルでは1.45、PVA-PAAゲルでは0.88であった。このことから、PVA-PSSNaゲルは、未架橋の溶液の体積より大きくなっており、解離対イオンの浸透圧による膨潤と思われる。

PVAゲルの遷移金属硫酸塩水溶液中における膨潤収縮挙動をFig. 1に示す。いずれの塩水溶液においても、収縮が著しく、0.40近くまで収縮した。また、他のアルカリ金属硫酸塩水溶液中での結果でも収縮が著しかった。塩化物水溶液中での膨潤度を測定した結果では、これほど収縮せず、1 mol/Lで $d/d_w$ は0.9程度、最も収縮した場合でも0.76であった。これらのことより、Fig. 1の結果はアニオン種である硫酸イオンの水和が非常に強いことによると思われる。

PVAゲルの臭化物水溶液中における膨潤度をFig. 2に示す。すべての塩で水中よりも膨潤した。臭化物は、アニオンの水和は弱く、カチオ

ンのみの影響により膨潤する傾向を示したものである。PVAの水酸基は酸素原子より水素原子1つと電子対2つがでておりドナー性がまざっているので、PVAとカチオンの水和に競合はなくPVAの水和水は安定化され、逆に、PVAとアニオンの水和は競合するのでPVAの水和水は不安定化しゲルは収縮すると考えられる。

Fig. 3 は、臭化物水溶液中でのPVA-PSSNaゲルの膨潤度を示す。膨潤度は1よりも小さくなっており、この順はSrBr<sub>2</sub>>CaBr<sub>2</sub>>MgBr<sub>2</sub>となった。塩水溶液の浸透圧は、イオン相互作用によって1mol/LにおいてMgBr<sub>2</sub>>CaBr<sub>2</sub>>SrBr<sub>2</sub>の順であり、MgBr<sub>2</sub>で最も収縮しているのは、外溶液の浸透圧が大きいことによるとも考えられる。

Fig. 4 は、臭化物水溶液中でのPVA-PAAゲルの膨潤度を示す。PVAと傾向は似ておりポリアクリル酸のカルボキシル基のわずかな解離に基づく浸透圧は膨潤挙動に影響していないことがわかる。

以上より、ポリビニルアルコール系含水ゲルの膨潤挙動は、主に、PVAの水和とゲル内外の浸透圧差の2つの因子に対して溶質がどのような影響を持つかという観点から説明できることが示された。

(指導教官 仲西 正)

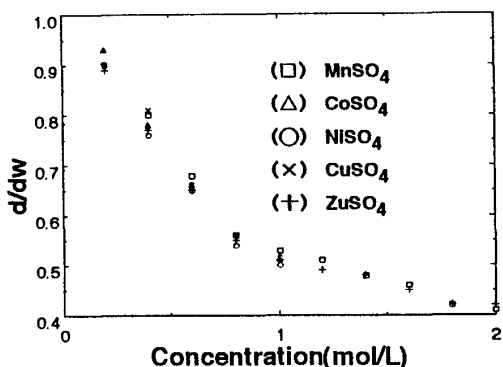


Fig. 1 Plots of d/dw for PVA gel(DS 88mol%, 4wt%, 25kGy, 0.20mm) vs. salt concentration

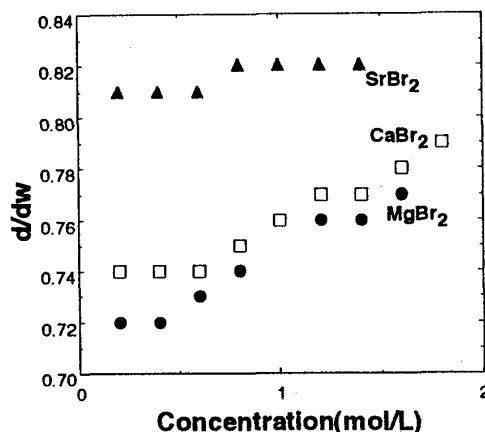


Fig.3 Plots of d/dw for PVA-PSSNa gel (25kGy, 0.20mm) vs. salt concentration

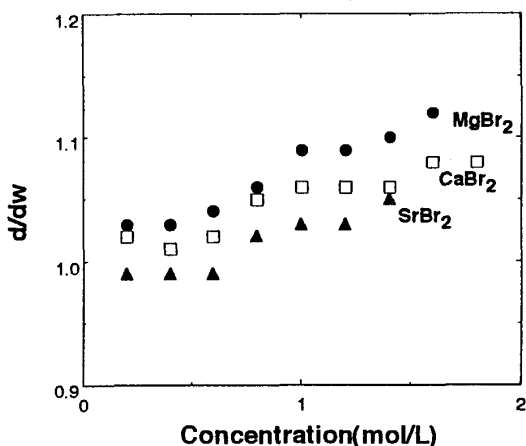


Fig. 2 Plots of d/dw for PVA gel(DS 88mol%, 4wt%, 25kGy, 0.20mm) vs. salt concentration

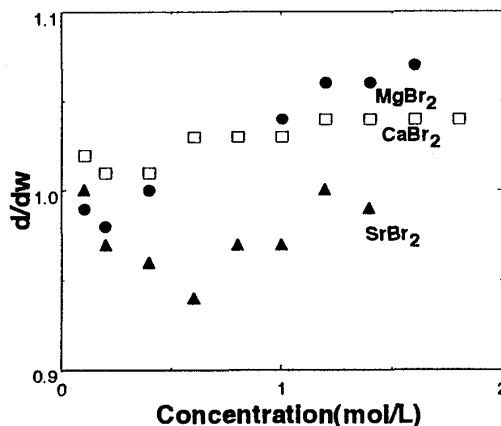


Fig. 4 Plots of d/dw for PVA-PAA gel (25kGy, 0.20mm) vs. salt concentration