

(1997年2月28日受付・1997年6月4日受理)

反復凍結解凍ポリビニルアルコール 含水ゲル中の水の状態と微細構造

信州大学繊維学部 奈倉正宣・後藤康夫・大越 豊

Fine Structures and States of Water in Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Prepared by Repeated Freezing and Thawing

Masanobu Nagura, Yasuo Gotoh, and Yutaka Ohkoshi

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,
3-15-1, Ueda-shi, Nagano-ken, 386 Japan

Abstract : Investigations have been made into the relationship between structure and states of water in unfrozen poly(vinyl alcohol) (PVA) hydrogels prepared by repeated freezing and thawing of aqueous solution with various PVA concentrations. The states of water were investigated by using a pulsed nuclear magnetic resonance spectroscopy. Every unfrozen PVA hydrogel gave only one spin-lattice relaxation time (T_1) value. T_1 of all unfrozen hydrogels were smaller than that of free water and decreased with increasing PVA concentration. These mean that the molecular motion of water in the unfrozen PVA hydrogels are more restrained than those of the free water molecules, and the mobility decreases with increasing PVA concentration. The activation energy, which was estimated from Arrhenius type plot, for the motion of water molecules of all unfrozen PVA hydrogels was smaller than that of free water and decreased with increasing PVA concentration. These mean that hydrogen bonding force between water molecules of all unfrozen PVA hydrogels are smaller than that of free water and decreases with increasing PVA concentration. It was clarified by comparing with the results of fine structure of the unfrozen PVA hydrogels which have been studied in a previous paper that with increasing number of PVA chain in the uncrystallized region of unfrozen PVA hydrogels, the restrain of mobility of water molecules increased and hydrogen bonding force weakened.

(Received 2 April, 1997 ; Accepted 2 June, 1997)

1. 緒 言

吸水したポリビニルアルコール(PVA)や化学架橋および物理架橋を有するPVA含水ゲル中の水の状態に関する研究から自由水と不凍水の存在が指摘されている。さらに凍結状態の水を扱う熱測定の実験から第三の水の存在も指摘されている[1-3]。第三の状態の水は凍結すると自由水よりも低温に融解ピークを示すことから不完全な結晶を形成する水、すなわち不凍水とは異なり高分子と結

合するほど強い相互作用(水素結合)は持たず高分子から若干の束縛がある水であり「束縛水」と名付けられている。また常温の非凍結状態のゲルのパルス核磁気共鳴(PNMR)実験から得られるスピン-格子緩和時間(T_1)が自由水より極めて短いことから運動が束縛された水[1,2]であることから「束縛水」との名称は妥当のように考えられて来た。

最近、我々はPVAと親水性の高分子であるポリグルタミン酸ナトリウム塩との高含水で強靱なブレンドゲル中

の水の状態の研究を行い[4], 第三の状態の水は単位重量当たりの融解熱(ΔH)が自由水の値, 334J/gより小さいことから乱れた結晶を形成していることを実証した。また常温での非凍結ゲル中で運動に必要な水の活性化エネルギー(ΔE)も自由水より低いことも明らかにし, 凍結, 非凍結に無関係にPVAゲル中の第三の状態の水は水素結合が弱められた状態であると結論した。そしてその時点では ΔH と ΔE の低下を単に高分子からの影響を受けていると考察した。

このノートにおいてはゲル中での ΔE の低下現象が一般的なことか検証し, かつ第三の状態の水の状態についての知見を深めるために各種初期濃度の異なる濃厚水溶液を反復凍結解凍して得たPVA含水ゲルを用い検討することを目的とした。なお, 本研究で用いたゲルの構造については既に報告した[5]ので, その結果と併せて水の状態について考察を加えた。

2. 実験

反復凍結解凍PVAゲルはクラレ(株)より提供された(クラレポパール:ケン化度 $98.5 \pm 0.5 \text{ mol}\%$, 重合度1,700)PVA粉末を用い, オートクレーブ中 120°C にて10, 15, 20, 25wt%の均一水溶液を作成後, 前報[6]の手順に従い反復凍結解凍PVA含水ゲルを調整した。なお, この方法により得たPVAゲルのポリマー濃度は初期PVA濃度と変わらないものであった。

パルス-プロトン核磁気共鳴装置(PNMR)による緩和時間の測定にはブラクシス社製PRAXIS-II型PNMRを用い, パルス周波数10.72MHzでスピン-格子緩和時間(T_1)を求めた。 T_1 はスピン-スピン緩和時間に比べ十分に長いことを考慮し90/90パルス法で行った。なお, 最近我々が他の方法で得たPVAゲルの場合[7]と同様に, 全ての濃度の非凍結状態のPVAゲルでかつ各種温度で得た自由減衰曲線の対数値の時間依存性は直線性を示した。

3. 結果と考察

Fig.1は各種PVA濃度の非凍結状態のPVA含水ゲルにつき, 2, 8, および 24°C で測定した自由減衰曲線の片対数プロットの傾きより T_1 を求め, いわゆるアレニウス型プロットを行ったものである。実験の項で記したように T_1 を求めるためのプロットが一つの直線のみを示したことは非凍結状態のPVA含水ゲル中の水は性質の異なる水は存在せず, 唯一の状態を取ることを意味している。図の直線の傾きが負であることは測定温度が上昇すると, すなわち水の分子運動が活発になるほど T_1 は増大することを意味している。Fig.1から分かるように非凍結状態のPVAゲルの T_1 は自由水のそれより小さく, かつPVA濃度

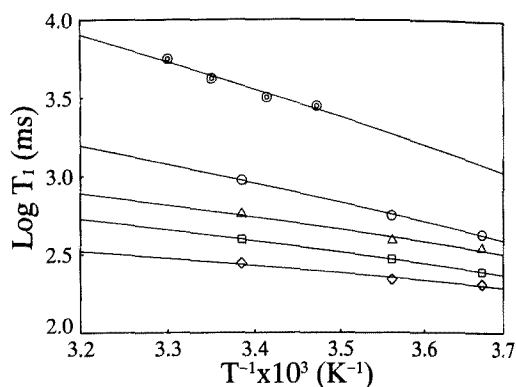


Fig. 1 Dependence of reciprocal of the spin lattice relaxation time on the reciprocal of absolute measured temperature [PVA content (wt%): \odot , 0; \circ , 10; \triangle , 15; \square , 20; \diamond , 25].

の増大に伴って小さくなることが分かる。したがって, 本研究に使用された非凍結状態のゲル中の水は自由水より運動が制限された単一の状態の水として存在しており, PVA濃度が高いものほど運動し難くなることを意味している。

Fig.1から分かるように, いずれのアレニウス型プロットも良い直線関係を与えている。そこでそれらの傾きから水の運動に必要な活性化エネルギー [ΔE (J/mol)] を次式(1)を用い算出した。

$$\Delta E = 2.303 \cdot R \cdot A \quad (1)$$

ここで R , A はそれぞれ気体定数(8.2J/mol), と傾きである。Fig.2に算出された ΔE のPVA濃度依存性を示した。 ΔE は初期PVA濃度の増大に伴い単調に減少することが分かる。また全てのPVA濃度のゲルの ΔE は自由水の値,

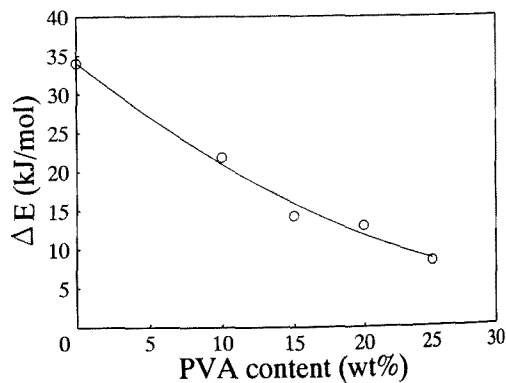


Fig. 2 Dependence of activation energy of water on PVA content.

34kJ/molより小さい。水の運動に必要な ΔE の減少は水分子間の結合力、すなわち水素結合が自由水のそれより弱まっていること、およびPVA濃度が高いゲルほど水素結合力が小さいことを意味している。この原因を従来は「高分子鎖による束縛が強まったため」と表現されてきた。しかし低い ΔE 値はゲル中の水が高分子鎖により束縛された証拠ではなく、あくまでも水同士の水素結合が弱まったことであり、従来の「束縛水」という名称の付け方は正確とは言い難い。なお、 T_1 と ΔE との結果は前報(4)と同様な傾向を示しており、PVAゲルについては一般的なものといえる。

このような状態をなぜ取るかは、水がゲルのどのような構造中に存在するかによって依存すると予想される。われわれは既に本研究に用いた反復凍結解凍ゲルの構造を報告した(5)。その結果は以下のようにまとめられる。

1) PVA濃度が増大しても微結晶間の距離を意味するドメイン間距離は変化しない。したがって、ゲル中の微結晶の数はPVA濃度に依存しない。

2) 微結晶サイズもPVA濃度に依存しない。

3) 微結晶の溶解熱と溶解エントロピーの両者共、PVA濃度が増大すると減少する。すなわち微結晶はPVA濃度が増すとより乱れた不完全なものとなる。また、これらの構造と力学的性質とは関係があり、渡瀬らの研究によって同様な反復凍結解凍PVAゲルの弾性率は濃度の増大に伴って高くなることが明らかにされている(8)。そこで我々の上記2点の結論と渡瀬らの研究を総合し、反復凍結解凍PVAゲルの構造は以下のように推察される。ゲル中の微結晶は物理架橋ゲルである反復凍結解凍ゲル中の架橋点の役割を果たしている。この架橋点としての微結晶数が変化しないのであるから、弾性率の増大は架橋密度には無関係である。また濃度が増すと微結晶が不完全になることは弾性率を下げる要因となっている。すなわち弾性率の増大は微結晶に起因するものではない。したがって結晶以外の領域、すなわち中間領域や非晶領域に微結晶による低下を上回る弾性率増大の原因が存在することを示唆している。PVA微結晶の数と大きさが濃度に依存しないのであるから、単位体積当たりの結晶以外の領域に存在するPVA鎖は濃度の増大に伴い増大し、その運動が制約され、その結果弾性率が増大すると考えられる。言い換えれば、PVA濃度が高いゲル中ほど結晶領域以外の領域にはより多くのPVA分子鎖が存在し狭い空間が存在することになる。このことは以下の事実からも裏付けられる。すなわち結晶領域以外の領域のPVA鎖の密度を知ることはこの領域のPVA濃度を知ることであるから、逆に結晶領域以外の領域の水分率が分かれば良いことになる。ここで問題にしている水は本PNMR装置で観

測可能な不凍水以外の水であるから、この不凍水以外の水分率を求めれば良いことになる。この水分率(W_w)は次の(2)(3)式から求められる。

$$C_w = 100 - C \quad (2)$$

$$W_w = C_w - C_{ur} \quad (3)$$

ここで C_w , C はそれぞれゲルの水分率(wt%), ゲルのPVA濃度(wt%)である。なお、実験の項で記したように反復凍結解凍により初期のPVA濃度は変化しないことは確認済みである。また、 C_{ur} は文献5のFig.8で示した不凍水量(wt%)である。得られた不凍水以外の水分率(W_w)のPVA濃度依存性をFig.3に示した。PVA濃度が増すと結晶領域以外の領域に存在する水が減少する、すなわち結晶領域以外の領域のPVA鎖の密度が増し、狭い空間が形成されたことを実証したことになる。

ではこのような構造と水の状態とはいかなる関係があるのであろうか。以下に本研究の結果と比較検討する。

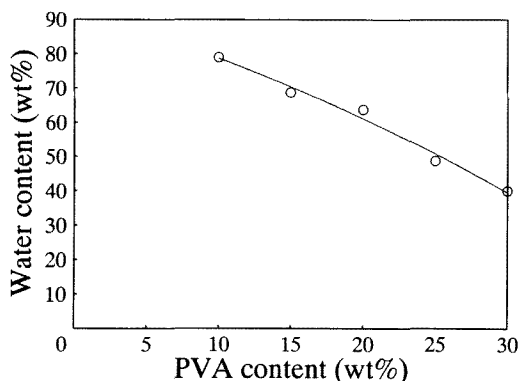


Fig. 3 Dependence of water content not containing unfrozen water on PVA content.

T_1 の結果と上記の構造に関する考察を総合すると、PVA濃度が高いゲル中ほど狭い空間が存在し、この中の水は運動が制限され、かつ水同士の水素結合力である ΔH と ΔE が低くなることを意味している。さらにPVA濃度の高いゲルほど単位体積中の結晶領域以外の領域に存在するPVA鎖数は多く、さらには水分率が低いのであるから、水同士の接触がより一層妨げられ、この結果水素結合が弱められると考えれば合理的であろう。また、同時に狭い空間に入った水の運動が制限されるのは水同士が運動の際にPVA鎖に衝突してしまう確率が大きくなることで説明できる。

以上のことから、第三の状態の水は凍結状態のゲルの結果を基に従来考えられてきた「高分子と不凍水間の結合力より弱い束縛を高分子鎖から受けた水」との表現よ

りは、第三の状態の水は「結晶以外の領域の密に存在する高分子鎖に依って区切られた狭い空間に存在する水であり、この水の運動は制限されかつ水同士の水素結合が弱められている」とした方がより正しい表現であろう。また、非凍結状態のゲルは唯一の T_1 値を示すことから、第三の状態の水と独立に自由水は存在せず、凍結状態になる過程で形成され、昇温の際第三の状態の水に加え自由水の融解ピークが出現すると考えられる。

このような水の定義は多糖類ゲルの研究から村瀬によって提案された「区画化された水」[9]と類似しているが、我々の定義は水の状態をより詳細に含めた表現とした点で異なる。また、村瀬はこのような「区画化された水」は熱測定において昇温過程でいったん発熱ピークを示した後、融解吸熱ピークを示すことから凍結状態では非晶状態の水であり、昇温過程で再結晶化が生じるとしている。しかし、本研究で用いた反復凍結解凍PVAゲルでは発熱ピークは示さず[6]、自由水より低温側に吸熱ピークを示すことから、非晶の水は存在せず乱れた結晶(氷)を形成してしており、この点では多糖類のゲルとは異なると考えられる。

前田らは架橋度の異なるポリアクリルアミドのラマンスペクトルの研究から、架橋度が増し、ある架橋密度以上で水素結合の欠損が起こることを明らかにした[10]。これらのことは本報告の結論と対応しており、本報告の

方法によるPNMRの T_1 の解析は水の状態の検討に有用であることを示唆している。

本研究のためPVA試料を提供頂いたクラレ㈱と、実験に協力された林祐司、山原健二両氏に感謝の意を表す。

文 献

1. 奈倉正宣, 酒井吉弘, 石川博, 高分子論文集, **38**, 577(1981).
2. T. Hatakeyama, A. Yamanouchi, and H. Hatakeyama, *Eur. Polym. J.*, **20**, 61(1984).
3. H. Fushimi, I. Ando, and T. Iijima, *Polymer*, **32**, 241(1991).
4. M. Nagura, H. Saitoh, Y. Gotoh, and Y. Ohkoshi, *ibid.*, **37**, 5649(1996).
5. M. Nagura, T. Hamano, and H. Ishikawa, *ibid.*, **30**, 72(1989).
6. M. Nagura, M. Nagura, and H. Ishikawa, *Polymer Commun.*, **25**, 313(1984).
7. 小谷野智江, 高木直也, 片上博, 池上善美, 大越豊, 後藤康夫, 箕浦憲彦, 繊維学会誌, **52**, 116(1996).
8. M. Watase and K. Nishinari, *ibid.*, **24**, 270(1983).
9. 村瀬則郎, 熱測定, **14**, 133(1987).
10. T. Terada, Y. Maeda, and H. Kitano, *J. Phys. Chem.*, **97**, 3619(1993).