一般報文

(平成3年5月24日受理)

ポリビニルアルコール/ポリアリルアミン塩酸塩/水系の
高弾性・高含水ゲルの構造

信州大学繊維学部 奈倉 正宣・新井 泰浩・大 越 豊

STRUCTURE OF HIGHLY ELASTIC AND HIGH WATER-CONTENT HYDROGELS
OBTAINED FROM POLY(VINYL ALCOHOL)/POLY(ALLYL AMINE)/
WATER SYSTEM*Masanobu Nagura, Yasuhiro Arai, and Yutaka Ohkoshi*

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Ueda, 386 Japan

ABSTRACT: Highly elastic and high water-content hydrogels were prepared by coagulation of concentrated aqueous solutions of poly(vinyl alcohol)(PVA) and poly(allyl amine)(PAIAm) blends in an autoclave at 2 atm and at 120 °C, followed by dehydration in methanol and re-swelling in water. The elastic moduli of the hydrogels increased with increasing PAIAm content and were higher than those of the PVA hydrogels obtained by repeated freezing and thawing. This was explained based on the presence of rigid phase due to the formation of polymer complex between PVA and PAIAm. The water enclosed in the network had lower mobility than the free water.

(Received May 24, 1991)

1. 緒 言

近年、ポリビニルアルコール(以下 PVA と略記)濃厚水溶液の反復凍結解凍や低温結晶化によって高弾性・高含水のゲルの作成が可能ことが発見された[1,2]。玄は[3] このゲル膜のコンタクトレンズへの利用を試み、良い成果をあげている。このような PVA ゲルの構造と高弾性との関係の検討は、Watase, Nishinari [4], 玄ら[2] によって行われ、結晶が成長することにより弾性率が向上するとされた。一方、我々は、反復凍結解凍では結晶内分子間及び非晶分子間に結合水や束縛水としての水が増し、この水が分子間で水素結合することによって安定な架橋が形成されるためである可能性を指摘してきた[5,6]。

膜の透過機能については多くの研究があるが、PVA 系ゲル膜の透過性の研究に関しては、草野らが[7]、変性 PVA のゲル膜を用い酸素富化膜を作製する試みを行い、また比嘉らが[8]、PVA 荷電ゲル膜を用いイオンの透過性の検討を行っている。しかしながら、これらのゲルの構造は詳細には検討されていない。

反復凍結解凍法により、PVA と解離基を有する水溶

性高分子とをブレンドし新しい機能性高分子ゲルを作成する試みもなされている。鈴木は[9]、人工筋肉の開発を目指し PVA とカチオン性、及びアニオン性の両方の高分子からなる非常に薄いブレンドハイドロゲル膜を作製し、pH 変化による膨潤・収縮性の検討を行ない、収縮速度、収縮力の検討を進めている。

以上見てきたようにゲル膜の構造に関する検討は全体的には少ない。そこで我々は、最近では PVA を含むブレンドハイドロゲルの構造、特に架橋構造について注目し検討を進めてきた。反復凍結解凍法によるブレンドゲルについては、PVA とアルギン酸とのブレンド系について検討し報告した[10]。更に、我々は最近、PVA とその他の水溶性高分子を、オートクレーブ中で単にブレンドすると液相と凝集相に相分離する事に着目し、その得られた凝集物をメチルアルコールに浸漬、脱水後、再び水で膨潤して得られる物質は、反復凍結解凍法による PVA ハイドロゲルよりもかなり強靱なものができることを見だし[11]、PVA と中性高分子のポリエチレングリコール(PEG)、および PVA とアニオン性高分子の一つであるポリグルタミン酸ソーダ(PSLG)とから得られたブレンドハイドロゲルの構造を検討し、PVA に

PSLG や PEG をブレンドすることにより PVA 微結晶の他に高分子間のコンプレックスが形成され強靱となる事、そしてこれらのゲルは μm のオーダーで三次元的な蜂の巣状構造をとることなどを明らかにした [12-14]。

本研究では、上記オートクレープ法による強靱なブレンドハイドロゲルの、より一般的な構造を明らかにする目的で PVA とカチオン性水溶性高分子の一つであるポリアリルアミン(以下 PAIAm と略記)とをブレンドして得られるハイドロゲルの構造を検討した。

2. 実験

ポリビニルアルコール(PVA)は(株)クラレより提供された重合度1200、ケン化度98.5%のものを使用した。ポリアリルアミン塩酸塩(PAIAm)は日東紡績(株)製一般用 PAIAm・HCl-10S、分子量50,000-83,000のものをを使用した。

ブレンドハイドロゲル試料の作製は PVA:PAIAm を重量比でそれぞれ 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 そして水溶液濃度を 25 wt% となるよう調整後、これらを 120°C 2 気圧のオートクレープ中で加熱、加圧し、相分離によって得られた凝集物をメタノール中で 1 週間脱水し、再び水で膨潤したものをブレンドハイドロゲル試料とした。

弾性率の測定は、オリエンテック(株)製 TENSILON UTM-II 型引張試験機を用い、ハイドロゲルを試料長 10 mm、幅 5 mm にカッターで成形し、切断するまで 20°C の水中で引張速度 20 mm/min で引っ張り、初期勾配から弾性率を測定した。尚、厚さが一定に成形困難なため各試料ごとに断面積補正を行った。

電子顕微鏡による微細構造の観察には、日本電子(株)製走査型電子顕微鏡 JSM-25型を用い、ゲルをカッターで厚さ約 1 mm に切断し、液体窒素に投入し凍結させ -10°C 以下で真空凍結乾燥を行った凍結乾燥試料を液体窒素中で割り、その断面を Au コーティングを行い微細構造を観察した。

熱測定には、セイコー電子(株)製示差走査熱量計 DSC10 を用いた。ゲルの溶解挙動は、容器にステンレスカプセル、基準試料に蒸留水を使用し、昇温速度 $1.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 、観測温度範囲 $-20 - 100^\circ\text{C}$ で測定した。凍結乾燥試料の熱測定は、容器にアルミニウムパン、基準試料に Al_2O_3 を用い、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、観測温度範囲 $0 - 300^\circ\text{C}$ で測定した。

パルスプロトン核磁気共鳴吸収(PNMR)の測定にはブラクシス社製 PRAXIS-II 製 PNMR を用い、パルス周波数 10.72 MHz、測定温度 20°C でパルス波による ^1H 核の誘導シグナルの遅延時間依存性を測定し、ゲルのスピン格子緩和時間(T_1)を求めた。

Fig. 1. Compatibility of PVA with PAIAm. A phase separation occurred in the shadowed region in which the experiments were performed under the conditions shown by the closed circles.

Fig. 2. Dependence of water content of blend gels on PAIAm content of initial mixture.

3. 結果と考察

3.1 ブレンドゲル形成条件

図1は、PVA と PAIAm 及び水との相図を示したものである。図中に示す黒丸を含む斜線領域ではゲル状の凝集物が得られ相分離することを表わしている。また、凝集物が得られる領域の上側と左側では PVA と PAIAm とは均一溶液を形成し、下側では PVA 濃度が高くなりすぎ PVA が溶けきらない状態となる。さらに、PAIAm の初期混合率が増すと凝集物は巨視的にみて均一でなくなり、右側では再び均一溶液となる。因に、大気圧下では 15 wt% 以上では溶解しない。そこで、以上の事は、加圧、加熱による効果であると言える。以下の実験においては初期高分子濃度 25 wt% の場合が最も安定したゲルが形成されるのでこの溶液濃度のものを用いるこ

Fig. 3. Dependence of Young's modulus on polymer concentration of PVA gels and blend gels.

Fig. 4. Dependence of stress on $(\lambda - \lambda^{-2})$ of blend gels.

Fig. 5. Dependence of molecular weight per cross-linked unit on PAIAm content of initial mixture.

とにした。

図2は、各ブレンド比試料の水分率を示したものである。PAIAm 初期混合分率が増すと僅かに水分率は低下することがわかる。これはPVAとPAIAmとの相互作用の結果、それぞれのポリマーの周りにあった水分子が排除され疎水的になることを示唆している。

3.2 ブレンドゲルの力学的性質

図3はブレンドハイドロゲル試料と反復凍結解凍法により得たPVAハイドロゲルとの弾性率[9]のゲル中の高分子濃度依存性を示したもので、濃度が上がる率が少ないにも関わらず、弾性率は飛躍的に増大している。又、ブレンドゲルとPVAハイドロゲルを比較すると最大約3.3倍も高い弾性率を示している。これらのことは、ゲルの弾性率増大はゲル濃度の変化によるのではなく、オートクレープでのPAIAmのブレンドが大きく寄与しており、その効果はPAIAmの初期混合分率増大に伴い大きくなることがわかる。これらの傾向は、本研究と同様に加圧、加熱により得たPVAと中性高分子のPEG系[12]、及びPVAとアニオン性高分子のPSLG系[13]のブレンドゲルと同様である。尚、中性高分子のPEGとのブレンドゲルの弾性率はイオン性高分子との物より、同じ弾性率の物を得るためにはゲル濃度を高める必要があることもわかる。

図4はブレンドハイドロゲルのゴム弾性を示したものである。横軸の値は、延伸率を理想ゴム弾性[15]における式 $(\lambda - \lambda^{-2})$ に代入した値である。全てのブレンド比の試料でグラフは、原点を通る直線関係がみられ理想ゴム弾性を示すことがわかる。弾性率は一般には上記のグラフの傾きの3倍であることが知られており、その弾性率から架橋点間分子量を次式により求め[16] PAIAm 初期混合分率依存性を示したのが図5である。

$$\text{架橋点間分子量} = \frac{CRT}{E}$$

ここで E: ヤング率(dyne/cm²)

C: ゲル濃度(wt%) $\times 10^{-2}$

R: 気体定数(8.314×10^7 erg K⁻¹ mol⁻¹)

PAIAm 初期混合分率90 wt%を除いてPAIAm 分率増大に伴い架橋点間分子量は減少している。即ち架橋密度増大を意味している。

3.3 ブレンドゲルの構造

3.3.1 電子顕微鏡観察

図6は、各ブレンドハイドロゲル試料の断面をそれぞれ電子顕微鏡により1000倍で撮影した写真である。全てのPAIAmの試料で、フィルムやテープを組み合わせた μ m オーダーの三次元的な蜂の巣状構造が形成されていることがわかる。この構造も又PVAとPSLG系のブレンドゲルと同様である[13]。この蜂の巣の大きさは、特別な系統的変化は見られない。フィルムやテープの厚さも又、PAIAm 分率に依存せずほぼ一定のように見える。そこで、PVAの減少分PAIAmが取り込まれ、厚さは変化しないものと考えられる。ゴム弾性から架橋構造の変化が予想されたが、電子顕微鏡のオーダーで観察さ

Fig. 6. Scanning electron microphotographs of crosssection of dried blend gels.

Fig. 7. D. S. C. thermograms of blend gels.

れた蜂の巣状構造とは、特別な相関があるとは思われない。そこで高分子の結晶状態や非晶領域での PVA-PA-

IAm 間の相互作用といった分子オーダーでの架橋構造を解明することが必要と考えられるのは以下これらの点を検討する。

3.3.2 ブレンドゲル中の結晶領域

図 7 は DSC による各種比ブレンドゲルの溶解挙動である。PAIAm をブレンドすると 50°C 付近と、これより高温側 70°C 付近に溶解吸熱ピークが現れる。50°C 付近のピークは、PVA のみのゲルでは結晶溶解ピークが 55°C 付近に現われる〔6〕ことから、PVA 微結晶の溶解によるものと思われ、このピークは PAIAm 初期混合分率の増加に伴い大きさが減少する。この減少の理由は PAIAm 初期混合分率増大により PVA 量が相対的に少なくなることから、PVA 結晶が減少することによるものと思われる。また、PAIAm 初期混合分率増大に伴い

Fig. 8. Dependence of heat of fusion on PAIAm content of initial mixture.

Fig. 9. D. S. C. thermograms of dried blend gels.

Fig. 10. Dependence of Tg on PAIAm content of dried blend gels.

PVA 結晶が減少するのであるから先に述べた弾性率の増大の主要な要因は結晶の成長による架橋点密度の増加に起因するものではないと言える。一方、高温側のピークは高温側に移動するとともに、全体のピークの大きさが増している。ブレンドにより初めて出現する吸熱ピークであることから、この高温側の吸熱ピークはPVAとの間にコンプレックスの様な新たな相互作用領域が形成され、これが溶解する事によると考えられる。そしてこの

領域はPVA結晶と同様に架橋の役割を果たしていると考えられる。

図8はこのような溶解ピーク面積からブレンド試料1g当りの溶解熱量を求めた結果である。熱量は、PAIAm初期混合分率が80wt%付近までは緩やかに増加し、90wt%で急激に減少している。PAIAm分率が80wt%付近までは、相対的なPVA微結晶部の減少よりもPVAとPAIAmによる相互作用領域の増大の方が大きいため、総熱量は増加すると考えられる。更に、90wt%のPAIAm分率のものではPVA微結晶部分の減少に加え、高温側の相互作用領域の熱量も減少するために、総熱量のかなり急激な減少が生じていると考えられる。このことは、先に述べたPAIAm初期混合分率90wt%のブレンドゲルが架橋密度が低いことと対応している。ゲル中の結晶としてはPVA結晶のみが存在すると予想されることから、この相互作用領域は非晶領域に存在する事になる。そこで以下において非晶領域の構造について検討する。

3.3.3 ブレンドゲル中の非晶領域

図9は、凍結乾燥試料のDSCの結果である。ベースラインの吸熱側へのシフトとして現れるTgは、PAIAm分率90wt%のみに64°Cと110°C付近に二つ見られ、前者はPVAの、後者はPAIAmのTgであり、その他のブレンド物ではPVAのTgのみが出現している。このことより、非晶領域においてはPAIAm分率80wt%までのブレンドハイドロゲルは均一混合系で、主にPVAが非晶鎖として存在していることを意味しており、一方、PAIAm分率90wt%では不均一混合系であると言える。このことは3.1節で記したように巨視的知見とも一致する。

図10は、PVAのTgのPAIAm分率依存性を示したものである。PAIAm分率増大に伴い80wt%まではTgは、高温側へ移動し、PVA非晶鎖の動きが制限されていることを意味している。非晶鎖の運動の制限は、上述してきたPVAとPAIAmとの間のコンプレックスの形成が確かに存在し、その影響が見られることを意味している。

過去の高分子間のコンプレックスの形成は、溶液濃度5wt%以下において起る事が知られているが[17,18]、本研究のような20wt%を超えるような濃厚ブレンド溶液においても容易にコンプレックスを形成する理由は、加圧による溶解温度の上昇が分子運動を高め、相互拡散と高分子間の接触頻度を増すことによると考えられる。

3.4 ブレンドゲル中の水の状態

得られたゲルの水分率は80%を越えており、水の状態を検討する必要があると思われる。図11はスピン格子緩和

Fig. 11. Dependence of relaxation time on PAIAm content of blend gels.

和時間 T_1 の PAIAm 初期混合分率依存性を示したものである。PAIAm 初期混合分率増加に従い緩和時間 T_1 は低下し、一方 PAIAm 初期混合分率 90 wt% で上昇する。純水の T_1 は 20 °C で約 2000 msec 程度 [19] で各ブレンド試料ともそれより低い値を示す。 T_1 が小さい程水の分子運動は不活発になることを考えれば、これらのことは、ブレンドハイドロゲル中の水の動きは制限が大きく、運動性が低下することを意味している。そしてこの水は 3-2 で明らかにしたように、ブレンドにより架橋密度が増していることから、水は狭い網目中に閉じこめられると運動性が低下すると考えられる。尚、ゲル中の高分子濃度は図 2 で示したようにブレンドにより僅かに濃くなるだけであり、 T_1 の低下の原因は高分子濃度の増大によるものではないことを意味している。

4. 結 論

PVA とカチオン性高分子の PAIAm との加圧、加熱により得たブレンドハイドロゲルは PAIAm 初期混合分率が 90 wt% 以下では PVA とアニオン性高分子、および PVA と中性高分子の加圧、加熱により得たブレンドハイドロゲルの構造と類似し 1) 反復凍結解凍法で得られる PVA ハイドロゲルよりも、弾性率は高く、又弾性率は PAIAm 分率増加にともない増大する事、2) ゲル中では μm オーダーの三次元的な蜂の巣状構造が形成される事、3) 高い弾性率を示す理由は、 μm オーダーの三次元的な蜂の巣状構造中に PVA 微結晶の形成の他に PVA と PAIAm とにより相互作用により形成されたコン

プレックスが架橋点としての役割を果たす事による事を明らかにした。

一方、PAIAm 初期混合分率が 90 wt% ではゲル中で相分離が起り不均一構造を取ることを明らかにしている。

文 献

1. 南部昌生, 特許公報, 82-130543 (1982)
2. 玄 丞然, 車 源目, 筏 義人, 高分子論文集, **46**, 673 (1989)
3. 玄 丞然, 繊維誌 (繊維と工業), **47**, 156 (1991)
4. M. Watase and K. Nishinari, *Polymer*, **9**, 1254 (1983)
5. M. Nagura, M. Nagura, and H. Ishikawa, *Polymer Commun.*, **25**, 313 (1984)
6. M. Nagura, T. Hamano, and H. Ishikawa, *Polymer*, **30**, 762 (1989)
7. 草野智弘, 佐藤 満, 小見山二郎, 繊維学会シンポジウム予稿集, 1990, C-122
8. 比嘉 充, 谷岡明彦, 宮坂啓象, 繊維学会シンポジウム予稿集, 1990, C-145
9. 鈴木 誠, 高分子論文集, **46**, 603 (1989)
10. 奈倉正宣, 村井 淳, 大越 豊, 高分子論文集, **48**, 775 (1991)
11. 奈倉正宣, 高原和明, 賀川弘海, 西村 弘, 石川 博, 公開特許公報, 平3-161046 (1991)
12. 賀川弘海, 大越 豊, 石川 博, 奈倉正宣, 第27回高分子と水に関する討論会講演要旨集, p. 5 (1989)
13. 奈倉正宣, 西村 弘, 大越 豊, 高分子論文集, **48**, 519 (1991)
14. M. Nagura and A. Eisenberg, *Polymer*, **32**, 2205 (1991)
15. P. J. Flory, "Principles in Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press. Ithaca, New York (1953)
16. 南部昌生, 高分子加工, **32**, 19 (1983)
17. E. A. Bekturov and L. A. Bimendina, *Adv. Polym. Sci.*, **41**, 100 (1981)
18. 土田英俊, 「高分子間コンプレックス」, 「機能性高分子」, 8 章 (高分子学会編), 共立出版 (1974)
19. D. E. Woessner, B. S. Jr. Snowden, and Y. C. J. Chiu, *Colloid Interface Sci.*, **34**, 283 (1970)