凍結・融解を反復して作製したポリ(ビニルアルコール)

水溶液ゲルのレオロジー的性質に与える重合度,

ケン化度および濃度の影響

(1983 年 5 月 16 日 受 理)

渡 瀬 峰 男

ポリ(ビニルアルコール) (PVA) 水溶液の温度をサイクル (-10 または -20°C で 11 時間凍結し, 24 時間に 1 回 15°C に 7 時間たもって解凍) して PVA 水溶液ゲルを作製した。PVA の重合度は 500, 1000, 1700, 2000 および 2400, ケン化度は 99.6 ± 0.3 および $98.5 \pm 0.5 \text{ mol}\%$, 濃度は 5, 7, 10, 15 および 20 wt% であった。これらのゲルについて動的粘弾性測定を行なった。その結果, $15 \sim 10^{\circ}\text{C}$ の範囲で温度をサイクルして作製したゲルの動的弾性率, E' は $15 \sim 20^{\circ}\text{C}$ で作製したゲルよりも低い値を示した。ケン化度が 99.6 ± 0.3 および $98.5 \pm 0.5 \text{ mol}\%$ のゲルの場合, ケン化度が約 1 mol% 増加すると, E' は急激に増大した。また, E' の重合度依存性は E' が重合度 1000 以上ではほぼ一定値を示した。しかし, E' は重合度が 1000 以下で急激に減少した。重合度が 500 のゲルでは, 温度のサイクル回数に無関係に E' は変化しなかった。しかし, 重合度が 1700 以上では, E' はサイクル回数の増加とともに増大した。さらに, E' の濃度依存性はサイクル回数が少ない場合, E' が濃度のほぼ 2 乗に比例した。また, ゲルの融解温度はサイクル回数の増加とともに上昇した。これらのゲルのレオロジー的性質は同一条件でゲルを作製したとき, 再現性があった。また, 重合度が 1700, ケン化度が $99.6 \pm 0.3 \text{ mol}\%$, 濃度が 15 wt%, 温度のサイクルが 2 回以上のゲルはゴム状の弾性を示し, 約 1 箇月間水中に浸漬後のゲルの重量および E' はほとんど変化が見られなかった。

1 緒 言

ポリ(ビニルアルコール) (以下 PVA と略記する) 水溶液を常温に放置すると, 時間とともにその粘度は増加し, ついにゲル化することはよく知られている^{1)~3)}。ヒドロゲルは生体適合性の観点からきわめて有望な材料と考えられる^{4)~6)}。しかし, 加工性が悪く, 機械的強度が劣るという欠点から, 用途が制限されている⁵⁾。ゲルの機械的強度を向上させるために, これまでに種々の化学的処理法が報告された。また, ゲル内部に包埋された化合物がゲル外部へ放出されることから医薬, 農薬, 香料などの包埋材としても注目されているが, 実用には種々の難点がある。

近年, 南部は PVA 水溶液を凍結・真空乾燥することによって, 強力なゲルを作製することに成功した⁷⁾。これらのゲルは水

中に長期間浸漬しても, ゲルの重量および弾性率の変化はほとんどない⁸⁾⁹⁾。さらに, ゲル成型が容易であることから, 現在「制癌剤の副作用による脱毛防止用頭部保冷ゲル」として使用されている。最近, 著者らは PVA 水溶液を凍結・融解して均質な PVA ゲルを作製¹⁰⁾¹¹⁾した。これらのゲルの性質は凍結・真空乾燥したゲルに類似している。以上の PVA ゲルは他の水溶性高分子にみられない特異的なものである。常温でゲル化する寒天, セラチンおよびカラゲナンなどは凍結・融解によってキセルゲルになる。PVA ゲルの融解温度は寒天のそれに類似しており, いったん融解した水溶液は常温まで温度を下げてゲルにならない⁹⁾。しかし, 凍結・融解を反復すると元のゲルに回復する。PVA^{7)~9)}, 寒天^{12)~16)}, セラチン¹⁷⁾¹⁸⁾およびカラゲナンゲルの^{12)~14)19)~22)}ゲル化機構は主として水素結合からなるものと考えられるが, まだはっきりした結論にいたっていない。

7) 南部昌生, 日特公, 82-130543(1982).

8) M. Watase, K. Nishinari, M. Nambu, *Polym. Commun.*, 24, 52(1983).

9) M. Watase, K. Nishinari, *ibid.*, 印刷中.

10) M. Watase, K. Nishinari, M. Nambu, *Cryo Lett.*, 4, 197(1983).

11) 渡瀬峰男, 日化, 1983, 973.

12) D. A. Rees, *Chem. Ind.*, 19, 630(1972).

13) D. A. Rees, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 24, 267(1969).

静岡大学教養部化学教室, 422 静岡市大谷

1) 曾根康夫, 平林 清, 桜田一郎, 高分子化学, 10, 1(1953).

2) 前田弘邦, 河合 徹, 柏木良治, 高分子化学, 13, 193(1956).

3) 前田弘邦, 河合 徹, 柏木良治, 工化, 59, 809(1956).

4) J. D. Andrade, ed., *Hydrogels for Medical and Related Applications*, ACS Symposium Ser. 31(1976).

5) 丹沢 宏, “生体適合性高分子”, 妹尾 学編, 医用高分子, 共立出版 (1978) p. 81, 103.

6) 山中 学, “血栓形成と抗血栓材料”, 日本化学会編, 医用材料の化学, 化学総説, No. 21 (1978) p. 191.

PVA 水溶液を凍結・融解した場合、PVA ゲルの弾性率がいちじるしく増大する。この傾向は再現性がある。しかし、これらの傾向は凍結・融解における温度、時間および速度に影響される。また、これらの影響はケン化度が低いほど、さらに、温度のサイクル回数が少ないほど大きい。今回はゲルの作製条件を統一して、PVA ゲルのレオロジー的性質に与える温度のサイクル回数、重合度、ケン化度および濃度の影響を調べた。

2 実 験

2.1 試 料

PVA 試料はクラレポバールを使用した。PVA 試料の重合度(以下 DP と略記する)は 500, 1000, 1700, 2000 および 2400 の 5 種、ケン化度(以下 DS と略記する)は 98.5 ± 0.5 および $99.6 \pm 0.3 \text{ mol}\%$ である。PVA ゲル(以下ゲルと略記する)の作製は既報¹¹⁾と同様にして行なった。温度のサイクルは $15 \sim -10^\circ\text{C}$ または $15 \sim -20^\circ\text{C}$ の範囲で行なった。PVA 水溶液はコンピューターを用いて -10 または -20°C に 24 時間たもった。その後、3 時間かけて 15°C まで温度を上昇させてから、 15°C で 7 時間たもったのち、ふたたび、3 時間かけて -10 または -20°C まで温度を下げてから、 -10 または -20°C に 11 時間たもった。この温度範囲でサイクルして 96 時間までのゲルを作製した。

作製したゲルは凍結時間が 24 時間(温度サイクル 0 回)、48 時間(温度サイクル 1 回)、72 時間(温度サイクル 2 回)および 96 時間(温度サイクル 3 回)の 4 種である。以上の温度サイクルを図 1 に示した。冷凍庫から取り出したゲルは 5°C にたもたれた冷蔵庫中に一昼夜放置後、ゲルを型から取り出した。

2.2 装 置

コンピューターを使用して冷凍庫の温度をコントロールした。

Fig. 1 Schematic representation of the temperature cycle for the preparation of poly(vinyl alcohol) gel

- 14) T. A. Bryce, A. A. McKinnon, E. R. Morris, D. A. Rees, D. Thom, Faraday Discuss. Chem. Soc., 57, "Gell and Gelling Processes", The Chemical Society, London (1974) p. 221.
- 15) 渡瀬峰男, 赤羽 徹, 荒川 泓, 日化, 1975, 1564.
- 16) M. Watase, K. Nishinari, *Rheol. Acta*, 20, 155(1981).
- 17) 渡瀬峰男, 荒川 泓, 日化, 88, 317(1967); 90, 658(1969).
- 18) M. Watase, K. Nishinari, *Rheol. Acta*, 19, 220(1980).
- 19) M. Watase, K. Nishinari, *Colloid Polym. Sci.*, 260, 971(1982).
- 20) M. Watase, K. Nishinari, *J. Texture Stud.*, 12, 427, 447(1981).
- 21) M. Watase, K. Nishinari, *Rheol. Acta*, 21, 325(1982).
- 22) M. Watase, K. Nishinari, *Biorheology*, 印刷中.

装置および使用方法の詳細は既報¹¹⁾を参照されたい。動的粘弾性測定はレオグラフ CV-100 を用いて 2.5 Hz で測定した。装置、方法は既報^{21)~23)}を参照されたい。ゲルの融解温度の測定は U 字管に連結したガラス管粘度計型ゲル融点測定装置²⁴⁾を使用した。片方の管から溶液を入れて減圧にすることにより 2 本の管中の溶液に液面差をつくり、 $15 \sim -20^\circ\text{C}$ の範囲で温度をサイクルして作製した。ゲル円柱間の高さの差が急激に減少する温度をゲルの融解温度とした。

3 結果および考察

3.1 ゲルに対する動的弾性率 E' および力学的損失正接 $\tan \delta$ と温度の関係

$15 \sim -10$ または $15 \sim -20^\circ\text{C}$ の範囲で温度をサイクルして作製した 15 wt% ゲル (DP 2400, DS $99.6 \pm 0.3 \text{ mol}\%$) に対する E' および $\tan \delta$ の関係を図 2-(a) に示した。図 2-(a) から明らかなように両者ともサイクル回数が増加するにしたがっ

Fig. 2-(a) Dynamic Young's modulus E' and $\tan \delta$ vs. temperature for 15wt% poly(vinyl alcohol) gels

Degree of polymerization, DP=2400
Degree of saponification, DS= $99.6 \pm 0.3 \text{ mol}\%$
Solid line: E' , Broken line: $\tan \delta$
(A): Temperature cycle= $15 \sim -10^\circ\text{C}$
(B): Temperature cycle= $15 \sim -20^\circ\text{C}$
Number of temperature cycle:
○; 0 (24 h), ●; 1 (48 h), △; 2 (72 h),
▲; 3 (96 h)

- 23) 西成勝好, 堀内久弥, 石田勝己, 池田勝則, 伊達宗宏, 深田栄一, 日本食品工業学会誌, 27, 227(1980).
- 24) M. N. Harrison, P. H. Morgan, G. S. Park, *Br. Polym. J.*, 3, 154(1971).

て、 E' は増大した。しかし、 $\tan \delta$ は E' の場合とは逆に減少した。また、すべてのゲルの E' は緩慢ではあるが約 35°C 付近まで増大し、その後、急激に減少した。高温側における $\tan \delta$ の増加はゲルの融解による。 $15\sim 10^\circ\text{C}$ の範囲でサイクルしたゲルは凍結時間が 24 時間 (サイクル 0 回) のとき、ゲルの成型ができなかった。サイクルが 1 回以下では、両者のゲルの E' はかな

りの差異がみられた。しかし、サイクルが 2 回以上では、その差はほとんどなかった。

また、種々の濃度のゲル (DP 2400, DS 98.5 ± 0.5 および $99.6 \pm 0.3 \text{ mol}\%$) に対する E' および $\tan \delta$ と温度の関係を図 2-(b), (c) に示した。図 2-(b), (c) から明らかなようにサイクル回数が少ないほど、ゲルの濃度によって E' および $\tan \delta$ に差異が見られた。

Fig. 2-(b) Dynamic Young's modulus E' and $\tan \delta$ vs. temperature for poly(vinyl alcohol) gels of various concentrations

DP=2400, DS= $99.6 \pm 0.3 \text{ mol}\%$, Temperature cycle, TC= $15\sim 20^\circ\text{C}$

Concentration (wt%):

(A); 5, (B); 7, (C); 10, (D); 20

Symbols for the number of temperature cycles correspond to those in Fig. 2-(a).

Fig. 2-(d) Dynamic Young's modulus E' and $\tan \delta$ vs. temperature for 15wt% poly(vinyl alcohol) gels of various degrees of polymerization

TC= $15\sim 20^\circ\text{C}$, DS= $98.5 \pm 0.5 \text{ mol}\%$

DP:

(A); 500, (B); 1000, (C); 1700, (D); 2000

Symbols for the number of temperature cycles correspond to those in Fig. 2-(a).

Fig. 2-(c) Dynamic Young's modulus E' and $\tan \delta$ vs. temperature for poly(vinyl alcohol) gels of various concentrations

DP=2400, DS= $98.5 \pm 0.5 \text{ mol}\%$, TC= $15\sim 20^\circ\text{C}$

Concentration (wt%):

(A); 10, (B); 15, (C); 20

Symbols for the number of temperature cycles correspond to those in Fig. 2-(a).

Table 1 Weights of the poly(vinyl alcohol) gel immersed in the water at various immersion times (day)

Time (day)	Weight (g)	
	DP 1700, DS 99.6±0.3 mol%, TC 15~-20°C (72 h)	DP 1700, DS 98.5±0.5 mol%, TC 15~-20°C (72 h)
0	41.02	40.47
5	41.69	46.29
10	41.62	47.51
15	41.71	48.03
20	41.69	48.29
25	41.74	48.45
30	41.71	48.65

さらに、4種のDPのゲル(DS 98.5±0.5 mol%)に対する E' および $\tan \delta$ と温度の関係を図2-(d)に示した。DPが1700以上においては、DPによって E' および $\tan \delta$ に差が見られなかった。しかし、DPが500のゲルでは、サイクル回数が増加しても、 E' および $\tan \delta$ はほとんど変わらなかった。

以上の結果、 E' が約 $4 \times 10^4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下と約 $8 \times 10^4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上のゲルではレオロジー的性質にはっきりした差異がある。前者は粘着性ゲルであるが、後者のゲルはゴム状の弾性を示した。また、両者を水中に浸漬した場合、前者は水中で急激に膨潤した。後者はそれらの変化はほとんどなかった。さらに、前者のゲルの場合、ゲルの作製条件によってレオロジー的性質がいちじるしく変化した。凍結ゲルをゆっくりと解凍したときと水中で急激に解凍したときでは、後者の E' は前者のその約1/2近くまで減少した。ゲルの凍結・解凍の温度および解凍の速度とその時間がレオロジー的性質に影響する。これらの影響は粘着性ゲルにいちじるしい。

3.2 E' に対するサイクル温度およびケン化度の影響

15 wt% ゲル (DS 98.5±0.5 および 99.6±0.3 mol%) に対する E' とサイクル回数の関係を図3に示した。図3から明らかに E' はサイクル回数の増加につれて増大した。これらの傾向はゲル濃度およびDSに無関係であった。 E' は15~-20°Cの範囲でサイクルしたときの方が15~-10°Cのときよりも大きく、両者の E' の差はサイクル回数が少ないほど大きかった。図3の(A)および(B)から明らかに、DSが約1 mol% 減少すると E' は急激に減少した。また、部分ケン化(DS 88.5±0.5 mol%, DP 2400, 15 wt%)の場合、サイクルが3回でもゲルの成型ができなかった。サイクル回数と E' の関係はDSの相違にもかかわらず、両者が類似している。これは、PVAの水酸基およびサイクル回数の増加とともに、PVAの水素結合による微結晶構造が増加したものと推察される。

3.3 E' の濃度依存性

DP 2400, DS 99.6±0.3 mol% のPVAから作製したゲルに対して、25°Cにおける E' と濃度の関係を図4に示した。図4から明らかに、 E' と濃度の勾配がサイクル回数の増加につれて減少した。サイクル回数が少ない場合、 E' が濃度のほぼ2乗に比例した。DSが異なると E' に差が見られるが、 E' と濃度の関係は両者とも類似している。これらの傾向は他の温度においても類似している(図2-(b))。これらの結果から、以下のことが推察される。サイクル回数の増加とともに微結晶構造の増加す

Fig. 3 Relation between dynamic Young's modulus E' and number of temperature cycle for poly(vinyl alcohol) gels at 25°C

DP 2400

(A) : DS=99.6±0.3 mol%, (B) : DS=98.5±0.5 mol%
Solid line : TC=15~-20°C, Broken line : TC=15~-10°C
Concentration (wt%) :

×; 5, Δ; 7, ▲; 10, ○; 15, ●; 20

Fig. 4 Concentration dependence of E' for poly(vinyl alcohol) gels at 25°C

DP=2400, TC=15~-20°C

(A) : DS=99.6±0.3 mol%, (B) : DS=98.5±0.5 mol%
The numbers in the figure denote the number of temperature cycle.

る割合は低濃度ほど大きい。

3.4 E' の重合度依存性

DS 99.6±0.3 および 98.5±0.5 mol% のPVAから作製した15 wt% ゲルに対する E' のDP依存性を図5に示した。図中の(A)はDS 99.6±0.3 mol%, (B)は98.5±0.5 mol%である。図5から明らかに、DPが1700以上では、 E' はほぼ一定値を示した。しかし、DPが1000以下では、 E' は急激に低下した。

Fig. 5 Relation between dynamic Young's modulus E' and the degree of polymerization for 15 wt% poly(vinyl alcohol) gels

TC=15~-20°C

(A): DS=99.6±0.3 mol%, (B): DS=98.5±0.5 mol%

The numbers in the figure denote the number of temperature cycle.

3.5 ゲルの融解温度と温度のサイクル回数の関係

DP 2400, DS 99.6±0.3 mol% の PVA から作製した 5, 10 および 15 wt% のゲルについて U 字型に連結したガラス管粘度計型ゲル融点装置で測定した。サイクル回数とゲルの融解温度の関係を図 6 に示した。図 6 から明らかなようにサイクル回数の増加とともにゲルの融解温度は増大した。

これらのゲルの融解温度はアガロースゲルのそれに類似している。アガロース、カラゲナンゲルなどは加熱融解後、その水溶液を冷却すると常温ではほとんどのゲルの状態にもどる⁹⁾。しかし、PVA 水溶液は常温ではもとのゲルの状態にもどらない⁹⁾。これらの PVA 水溶液はふたたび、凍結・融解を反復するとほぼもとのゲルの状態に回復する。

4 結 論

PVA 水溶液の温度をサイクルしてゲルを作製した。これらのゲルのレオロジー的性質に与えるサイクル温度, DP, DS および

Fig. 6 Relation between melting temperature and the number of temperature cycle of poly(vinyl alcohol) gels

DP=2400, DS=99.6±0.3 mol%, TC=15~-20°C

Concentration (wt%):

○; 5, ●; 10, △; 15

Heating rate: 0.25 K/min

濃度の影響を調べるために動的粘弾性測定を行なった。

その結果、以下のことが明らかになった。

- 1) E' は温度のサイクル回数とともに増大した。また、凍結温度が低いほど E' は大きかった。
- 2) E' は DP が 1700 以上ではほぼ一定値を示した。しかし、DP が 1000 以下では、 E' は急激に低下した。
- 3) DS 98.5±0.5 および 99.6±0.3 mol% の PVA から作製したゲルに対する E' は DS のわずかな差にもかかわらず、かなりの差がみられた。
- 4) DP が 1700, DS が 99.6±0.3 mol%, 濃度が 15 wt%, 温度のサイクルが 2 回以上の場合、ゲルはゴム状の弾性を示し、長期間水中に浸漬してもゲルの重量および E' にほとんど変化はみられなかった。これらのゲルは PVA の水素結合による微結晶構造の増加が主たる要因であると考えられる。

Effects of Degree of Polymerization, Degree of Saponification and Concentration on Rheological Properties of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Prepared by Repeated Freezing and Melting

Mineo WATASE

Chemical Research Laboratory, Faculty of Liberal Arts,
Shizuoka University; Ohya, Shizuoka-shi 422 Japan

Rheological properties of hydrogels of poly(vinyl alcohol) (PVA) (frozen at -10°C and -20°C, and melted at 15°C every 24 h) were examined by the measurement of longitudinal vibration. The freezing time was chosen as 24, 48, 72 and 96 h. The degree of polymerization (DP) and the degree of saponification (DS) of the PVA were 500, 1000, 1700, 2000, 2400 and 98.5±0.5, 99.6±0.3 mol%, respectively. Measurements were done for the PVA solutions of 5, 7, 10, 15, and 20 wt%. The dynamic Young's modulus, E' , and the mechanical loss

tangent, $\tan \delta$, were obtained at 2.5 Hz by longitudinal vibrations of a cylindrical gel. The E' increased both increasing freezing time and with decreasing freezing temperature. The E' increased steeply with increasing DP up to about 1000 and became almost constant in the range of 1700 to 2400. The effect of DS on the E' was remarkable: the E' decreased drastically with the decrease of DS of only about 1 mol%. The effects of the concentration and melting temperature on the E' of PVA gels were enhanced by the increase in the number of steps in the temperature cycle. This phenomenon was explained through the formation of microcrystalline structure within the gels.