

4P034

講演題目：ポリビニルアルコールハイドロゲルにおける水の構造

(明大院理工 *，東京医科歯科大院 **)

○工藤 久志*，石田 純一*，森久保 諭*，関根 由莉奈**，深澤 倫子*

【序論】

ハイドロゲルは、架橋された高分子鎖によって構成される網目構造の内部に多量の水を保持する。ハイドロゲル中の水は摩擦を下げる潤滑材としての機能を持つため、ハイドロゲルは幅広い分野で応用されている。特に、水溶性ポリマーであるポリビニルアルコール (PVA) のハイドロゲルは、柔軟で生体適合性が高いため、人工硝子体や人工関節、人工血管等、様々な医用材料としての応用が期待される。ハイドロゲルは、水を主成分とするため、その構造や物性は、含水量に依存して変化することが明らかになっている [1]。ハイドロゲルにおける含水量は、乾燥による脱水の他、架橋方法やポリマー濃度等、様々な要因によって変化するが、水の構造変化のメカニズムについては不明な点が多く残されている。本研究では、乾燥に伴う水の構造変化を解析することを目的とし、凍結融解法により生成した物理架橋 PVA ハイドロゲルのラマン散乱の測定を行った。また、架橋方法によるメカニズムの違いを明らかにするため、グルタルアルデヒドを架橋剤として生成した化学架橋 PVA ハイドロゲルとの比較を行った。

【実験】

PVA粉末 (日本合成化学製, $M_w = 220,000$) を超純水に混合した後、90 °Cの条件下で1時間攪拌して、PVA溶液を生成した。このとき、PVA濃度は、5.33–16.29 wt% とした。生成した溶液を、室温まで冷却した後、直径12.2 mm、高さ22.9 mmの円柱状のサンプルカップに入れ、凍結融解の操作を行った。凍結融解の操作では、まず−18 °Cの条件下で23時間凍結させた後、室温で5時間融解させた。この凍結融解の操作を2回繰り返し、PVAハイドロゲルを合成した。合成したゲルは、温度 20 ± 5 °C、湿度 45 ± 15 % の条件下で約50時間超純水に浸し、体積が最大になるまで膨潤させた。その後、温度 20 ± 5 °C、湿度 45 ± 15 %の条件下で、絶乾状態になるまで約300時間自然乾燥させた。このとき、20時間毎にラマン散乱の測定を行った。ラマン散乱の測定には、日本分光製の分光器NRS-3100 を用いた。

【結果・考察】

本研究では、PVA ハイドロゲル中の水の構造を調べるため、主に水分子の O–H 伸縮振動モードを含む $2600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ の領域に注目して、解析を行った。この領域には PVA の 4 つの C–H 伸縮振動モードと、水分子の複数の O–H 振動モードのピークが存在する [2]。そこで本研究では、この領域のスペクトルを 8 個のモードに分離して、解析した (図 1)。

解析の結果、水の O-H 伸縮振動の振動エネルギーは、乾燥に伴って減少することが分かった。この結果は、水の水素結合強度が、乾燥に伴って増加することを示す。一方、化学架橋の PVA ハイドロゲルの場合には、乾燥に伴って O-H 伸縮振動の振動エネルギーが増加することから、水素結合強度が減少することが分かっている。これらの結果は、水の脱水過程が、架橋方法によって異なることを示す。

C-H 伸縮振動の振動エネルギーについては、架橋方法に依らず、乾燥に伴って減少することが明らかになった。この結果は、PVA 鎖の C-H 結合長が、乾燥に伴って増加したことを示す。このことから、PVA 鎖の周辺に存在する水の密度は、乾燥に伴って減少することが分かる。従って、架橋方法による水素結合強度の変化の傾向の違いは、乾燥に伴う網目収縮の速度の違いによるものではないかと考えられる。

さらに、最大膨潤時の PVA の C-H 伸縮振動の振動エネルギーが、ゲル生成時の PVA 濃度の増加に伴って減少することが分かった。C-H 伸縮振動の振動エネルギーの減少は、C-H 結合長の増加を示す。従って、この結果は、凍結融解の過程で形成される架橋構造が、PVA 濃度に依存することを示唆する。

以上の結果から、水および高分子網目の構造が、含水率およびゲル生成時の PVA 濃度に依存することが明らかになった。これらの結果を基に、水の構造変化のメカニズムについて議論する。

【参考文献】

- [1] Y.Sekine; and T.Ikeda-Fukazawa, *J.Chem.Phys.*130.034501 (2009) .
- [2] Y. A. Badr, K. M. Abd El-Kader, Rasha M. Khafagy, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, 1984–1992 (2004).

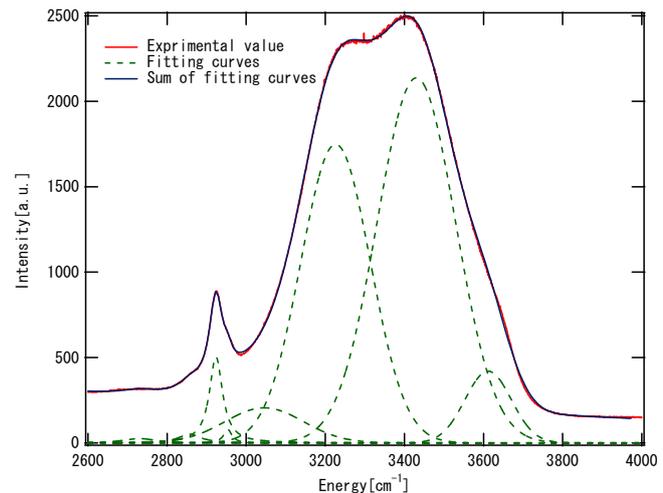


図 1 物架架橋 PVA ハイドロゲルのラマンスペクトル (PVA 濃度: 7.85 wt%、含水率: 95.79%)