

3P063

凍結融解に伴うポリビニルアルコールハイドロゲルの構造変化

(明大院理工*, 東京医科歯科大院**)

○石川 希*, 工藤 久志*, 石田 純一*, 森久保 諭*, 関根 由莉奈**, 深澤 倫子*

【序論】

ポリビニルアルコール(PVA)ハイドロゲルは、柔軟で生体適合性が高いため、様々な材料として応用されている。特に、反復凍結融解法によって生成した物理架橋 PVA ハイドロゲルは、生体に悪影響を及ぼす架橋剤を含まないため、医療材料としての応用が期待されるが、強度や耐久性の向上等、多くの課題が残されている。反復凍結融解法によって生成したゲルの機械強度は、凍結融解の繰り返しにより増加することが知られている。しかしその一方で、凍結融解の反復回数が 5 回以上になると強度が減少するという報告もあり [1]、反復凍結融解に伴う物性変化のメカニズムについては明らかではない。本研究では、反復凍結融解に伴うゲル中の水と高分子鎖の構造変化の過程を調べるため、PVA ハイドロゲルのラマン散乱を測定した。

【実験】

分子量 $M_w=220,000$ の PVA 粉末(日本合成化学製)を温度 90 ± 5 °C の条件下で超純水に溶解させ、10 wt% の PVA 水溶液を作成した。この水溶液を室温まで冷却した後に、直径 12.2 mm、高さ 22.9 mm のサンプルカップに入れ、凍結融解の操作を行った。凍結は -18 °C で 28 ± 4 時間、融解は室温 (22 ± 3 °C) で 8 ± 1 時間とした。融解後に、温度 22 ± 3 °C の条件下で、試料を超純水に浸して膨潤させた。このとき、含水率の違いによる効果を調べるため、体積が最大になるまで膨潤させた試料と含水率 90% まで膨潤させた試料の二種類を用意した。凍結融解の操作は 15 回繰り返し、この過程で、ラマン散乱を測定した。ラマン散乱の測定は大気圧下、温度 28 ± 2 °C の条件で、日本分光製の分光器 NRS-3100 を使用して行った。

【結果・考察】

本研究では、水および PVA 鎖の分子内振動の変化を調べるために、 $2600-4000\text{ cm}^{-1}$ の振動数域に存在する C-H 伸縮振動と水の O-H 伸縮振動に着目して解析を行った。この振動数域には複数の振動モードが重なって存在するため [2]、図に示すように、PVA の 4 つの C-H 伸縮振動モードと水分子の 4 つの O-H 振動モードのピークに分離して解析した。

解析の結果、凍結融解の反復回数の増加に伴って、C-H 伸縮振動と O-H 伸縮振動の振動数が変化することが明らかになった。C-H 伸縮振動の振動数は、反復回数 10 回までは徐々に減少し、10 回以上になると一定値に近づいた。一方、O-H 伸縮振動の振動数は、反復初期に一旦減少した後に徐々に増加し、反復回数 10 回以上で一定値に近づいた。これらの振動数の変化は、最大膨潤の試料と含水率 90% の試料について、共通した傾向として得られた。

C-H 伸縮振動の振動数の減少は、C-H 結合長の増加を意味する。また、水の O-H 伸縮振動の振動数の増加は、水分子間の水素結合強度の減少に伴う O-H 結合長の増加を意味する。従って、本研究の結果は、反復回数の増加に伴って、PVA 鎖周辺に存在する水の密度が減少したことを示す。各振動モードの振動数の変化が含水率一定の場合にも見られたことから、水の密度の減少は高分子網目の孔壁の厚さの増加に起因したものであると考えられる。このこと

から、凍結融解の反復に伴う機械強度の増加は、孔壁の厚さの増加に伴って起こることが示唆される。

以上の結果を基に、凍結融解に伴うゲルの構造変化のメカニズムについて議論する。

【参考文献】

- [1]K.Nakashima, T.Murakami and Y.Sawae, Trans JSME Ser C 70, 697 (2004), 2780-2781.
- [2]Y.A.Badr, K.M.Abd El-kader, Rasha M.Khafagy, Journal of Applied Polymer Science, Vol.92 (2004), 1984-1992.

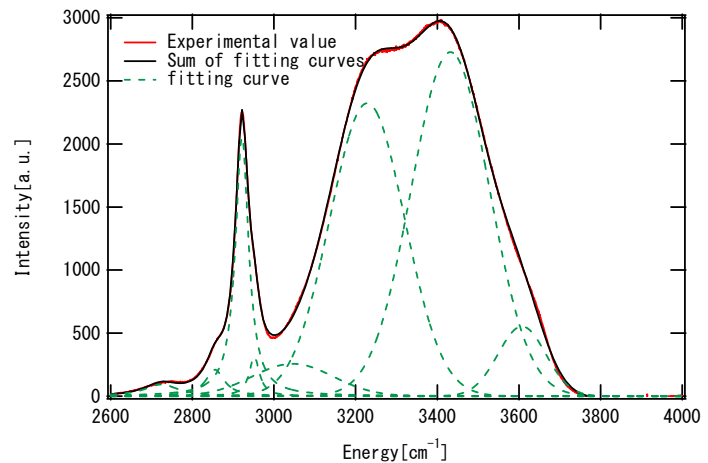


図1 含水率 90%、凍結融解反復回数 2 回の PVA ハイドロゲルのラマンスペクトル