

ポリ(γ-ベンジル L-グルタメート)溶液のゲル化

端山 智子*・植松市太郎**

(平成元年9月30日受理)

Gelation in Poly (γ-benzyl L-glutamate) Solutions

Tomoko HAYAMA and Ichitaro UEMATSU

(Received September 30, 1989)

1. 緒 言

ゲルは古くから人類にとってなじみ深く、ゼリー、寒天のような食品類、ゴム、化粧品などの工業製品等、生活に密接に結びついている。最近ではおむつ、生理用品などにみられるゲルの保水性、高吸収性の応用は砂漠の緑化や石油の二次採集といった先端技術として増々広がっている。

ゲルには比較的希薄な溶液なのに一定の形を保ち、弾性を示す特徴があり、これは分子どうしが結びついて三次元的な網目構造を作っているからである。結び目には、物理的なものと化学的なものがあり、物理的なものとして代表的なのが、ゼラチンゲルで、冷却で固まり加熱で溶けるという熱可逆性を示す。これは、冷却により分子鎖の接触部が微結晶をつくり、結び目となって全体がゲル化すると考えられている。結び目以外の分子鎖は溶液の場合と同じで激しいミクロブラウン運動を持續して、組織内に多量の溶媒を保持し、ゲル状態を作っている。

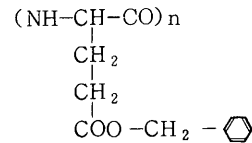
本研究では、ポリ(γ-ベンジル L-グルタメート)略してPBLGのベンジルアルコール系でもこの熱可逆性のゲルを形成することがわかっているので、このゲルを使って、ゲル融点及びゲル化時間の熟成温度変化、濃度依存性、分子量依存性について検討し、また凍結乾燥したゲルの固体高次構造を電子顕微鏡を使って、剪断変形したゲルを偏光顕微鏡を用いて観察した。

2. 実験方法および試料

2.1 試料

- * 服飾美術科
- ** 服飾美術学科

PBLGはL-グルタミン酸をベンジルアルコールによりエステル化し、その後NCA法により開始剤の量を変えて重合度の異なる4種類のポリマーを合成した。その構造式を次に示す。



2.2 分子量の測定

25°C (±0.03°C)の恒温水槽で、ジクロル酢酸を溶媒として、ウベローデ型粘度計を用いて粘度を測定した。Dotyら¹⁾の粘度式〔η〕=2.78×10⁻⁵Mw^{0.87}により粘度平均分子量を求めた。作成したPBLGの分子量は3万、6万、20万、23.3万であった。

2.3 ゲルの作成

PBLGを精秤し、活栓付容器に入れてベンジルアルコールを加え、栓をして熱をかけながら溶解させたものをゲル化させて試料とした。試料濃度は、0.1、0.5、1、5、10、20%とした。

2.4 落球法によるゲルの融点測定

ガラス管にゲルをつめ、ゲルの融点以上(80°C)に保った恒温槽に10分間放置したのち、それぞれの熟成条件(0°C及び20~40°Cの間で2°Cおき)の恒温槽に入れゲル化させた。その試料に直径2.4mm、重量0.064gの鋼球を静かにのせ、恒温槽にセットし温度を一定速度(1°C/分)であげながら、基準面からの球の位置を読みとった。基準面(水平線)と鋼球が急激に落ちる落下線の交点の温度を融点とした。(図1)

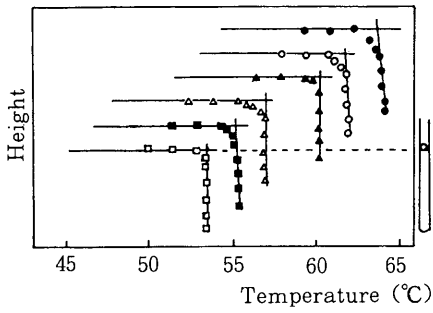


図1 落球法による融点測定
●20 wt% ○10 wt% ▲5 wt%
△1 wt% ■0.5 wt% □0.1 wt%

2.5 ゲル化時間の測定

融点測定と同様に、ゲルをつめ80°Cに保った恒温槽に10分間放置後、それぞれの熟成温度の恒温槽にセットする。静かにゲルをかたむけてみて、動かなくなるまでの時間をはかった。最終的には、ゲルをさかさまにして動かない事で確認を行った。

2.6 熱測定

Perkin-Elmer社製DSC・Model-II型を使用した。昇温速度10°C/minで、試料約10mgを測定し、試料パンは同社製液体用パンを使い、溶媒の蒸発を防いだ。

2.7 電子顕微鏡観察

日立S-450形走査電子顕微鏡を使用した。ゲルをうすくスライスして、凍結乾燥し、その後金蒸着したものの観察を行い、写真撮影を行った。倍率は試料に応じて500, 1500, 3000, 15000倍とした。

2.8 偏光顕微鏡観察

オリンパス偏光顕微鏡POM型に写真撮影装置PM-10-Aカメラをとりつけ、直交ニコル下で写真撮影をした。倍率は60倍とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 ゲルの融点

PBLG-ベンジルアルコール系は、60°C以上では溶液であるが、それ以下ではゲルをつくる。このゲルの融点を落球法で測定した。融点は、熟成温度の上昇とともに徐々に高くなっていく傾向を示すが、ある温度以上では見掛けの融点は低下する傾向がある(図2)これは落球法の欠点で、熟成温度が高いと、ゲル化速度が遅く、完全にゲル構造が完成されていない為、鋼球を支えるだけ

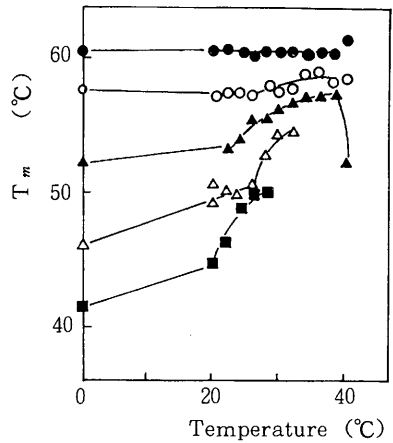


図2 融点の熟成温度による変化
●20 wt% ○10 wt% ▲5 wt%
△1 wt% ■0.5 wt%

の弾性がなく、一見融点が低く観測されるためであろう。

濃度依存性は図3に示すように、濃度の増加とともに融点が高くなり、高濃度では一定値に収れんする傾向にある。

ゲルの融点と濃度の間には、Ferry, Eldridge²⁾の式が成り立つ事がよく知られている。

$$\ln V_2 = \text{const.} + \Delta H_m / RT_m$$

ここで V_2 :ゲル中のポリマーの体積分率, ΔH_m : 1モルの架橋点を融解させるのに系が吸収する熱量, R : 気体定数, T_m :ゲル融点である。この式は $\ln V_2$ に対してゲル融点の逆数 $1/T_m$ をプロットした場合、一本の直線関係になる事を示している。PBLG-ベンジルアルコール系のゲルにおいても図4のように直線が得られた。(ポリマーの重量分率と体積分率では大差がないので重量分率, $\log C$ を用いた。)この直線の傾斜から、 ΔH_m を求め、それと分子量との関係を見ると、高分子量になるほど ΔH_m の値は増大している。それは網目構造における架橋点である結晶が高分子量になるほど大きくなっている事に由来していると考えられる。

分子量の影響を調べてみると、濃度の場合と同様に分子量の増加とともに融点が高くなり、分子量が20万以上では図5の様に一定値となった。また、熟成温度が上昇するほど、各濃度間の差は縮まっていく。

DSCによるゲルの熱測定の結果は図6にみられる通

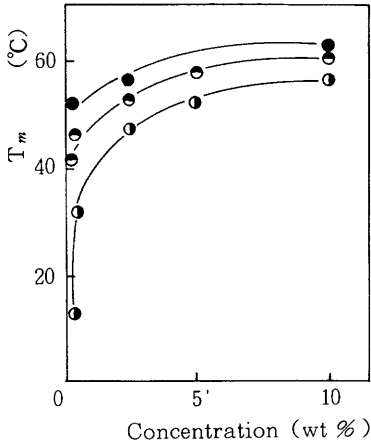


図3 融点の濃度依存性
 ● 20×10^4 Mw ○ 6×10^4 Mw
 ○ 3×10^4 Mw

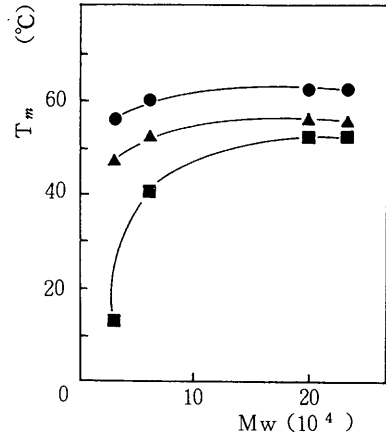


図5 融点の分子量依存性
 ● 20 wt % ▲ 5 wt %
 ■ 0.5 wt %

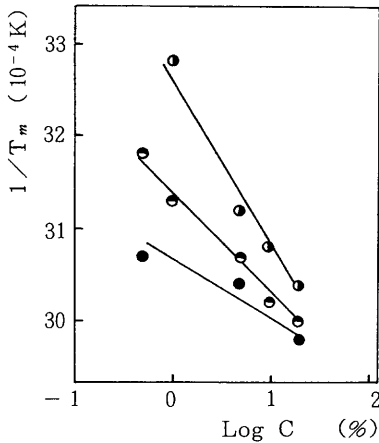


図4 $1/T_m$ と $\log C$ との関係
 ○ 3×10^4 Mw ● 6×10^4 Mw
 ● 20×10^4 Mw

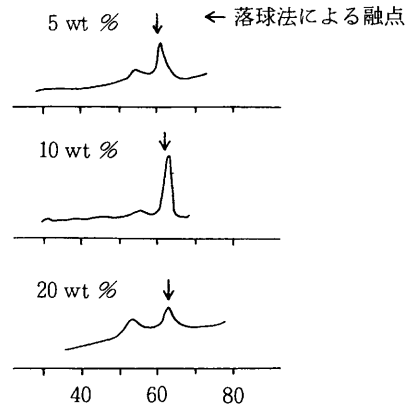


図6 DSCサーモグラム

りて、矢印が落球法によるゲルの融点である。吸熱ピークと矢印が一致している事から、このピークがゲルの融解に伴うものである事がいえる。ピークが2つ出現しているが、日方³⁾は電子顕微鏡観察により、低温側ピークを細いフィブリル状会合体の融解、高温側を太いフィブリルの融解にそれぞれ対応するものとしている。図7は、ポリマー1g当りのゲルの融解エンタルピーを濃度に対してプロットしたものである。0.5%では熱量が20cal/g程度もあるが、濃度が高くなるにつれて、急激に減少している。これは日方、白木⁴⁾らの行ったDSC測定結

果と合致している。白木はPBLG分子が、すべてゲルの支持構造に寄与するとすれば、ポリマー1g当りの熱量は濃度によらず一定になるはずであり、この様に熱量が濃度の増大により減少するという事は、ゲルに関与しない相にPBLG分子が寄与していることになり、このゲルに関与しない相が、液晶相であるとしている。

3.2 ゲル化時間

ゲル化時間は図8に示すように、熟成温度の上昇とともに急激に増加する傾向がある。

濃度依存性は、どの分子量でも熟成温度一定とすると

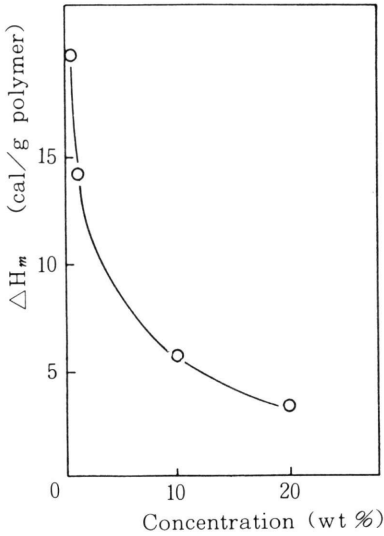


図7 融解熱の濃度依存性

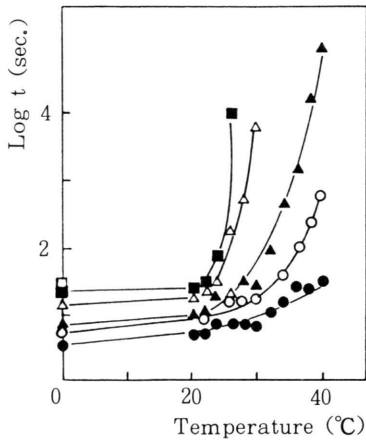


図8 ゲル化時間の熟成温度による変化

□ 0.1 wt % ■ 0.5 wt % ▲ 1 wt %
 ▲ 5 wt % ○ 10 wt % ● 20 wt %

高濃度になるほどゲル化時間は短かくなっている。

分子量の影響を調べてみると、高分子量ほどゲル化時間が短くなる。

3.3 電子顕微鏡観察

日方はPBLG-ベンジルアルコール系では、細いフィブリルが束になって互いにかからまりあい、網目構造を形成するとしている。

今回、電子顕微鏡で観察してみると、図9のように、低濃度ゲルでは、細いフィブリルがからまりあって太いロープ状のものをつくり、それが網目構造を形成してい

るのが確認できた。

次に、高濃度ゲルでは、低濃度とは形態が異なり、コイル状のねじれをもつフィブリルが、互いにかからまりあい密集して三次元網目構造を形成しているのが観察できた。(図10)

以上から、どの濃度のゲルにおいても、ねじれをもつフィブリルが、からまりあって三次元網目構造を形成し、その中に溶液を閉じこめているものと結論できる。またロープ状、コイル状のフィブリルはスーパーヘリックスが予想される。

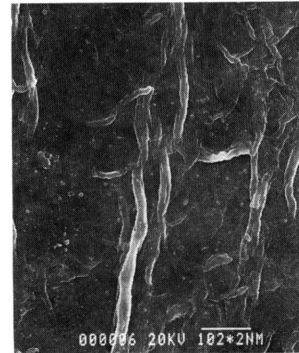


図9 低濃度ゲルの電子顕微鏡写真
1 wt % 倍率 1500 倍

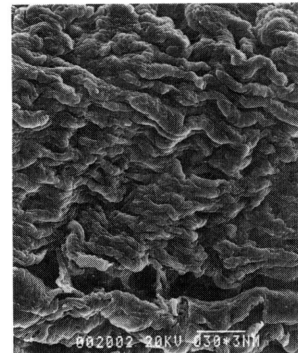


図10 高濃度ゲルの電子顕微鏡写真
10 wt % 倍率 500 倍

3.4 偏光顕微鏡観察

緒言でふれたように、ゲルの架橋点が微結晶であれば、偏光顕微鏡で球晶がみえるはずである。そこでゲルをスライドガラスの上で加熱し、ゾルとなったものをできるだけうすくのばし、そのままゲル化させたものを観察す

ると球晶が見られた。このことにより、PBLG-ベンジ
ルアルコール系のゲルも、他の結晶性ポリマーがゲル化
する際の網目の架橋点が微結晶であるのと同様に、網目
の架橋点は微結晶であると確認できる。

次にゲルを80°Cに加熱し、ゲルの状態で一方から力
をかけてうすくのばしてみると、整った縞模様がみえた。
これをバンド構造といい、剪断方向に対して垂直にあら
われている。このバンド構造はヒドロキシプロピルセル
ロースを液晶状態でズリ変形させた時に観察される⁵⁾の
と同様と思われ、機構としては、強い力によって配向し
た棒状分子はそのままかたまるのではなく、収縮力が作
用して、分子鎖配向軸が剪断方向に対して、少しずつ交
互にずれてバンド構造をつくっていると考えられる。

4. 要 約

PBLG-ベンジルアルコール系のゲルに関して、次の
ような結果を得た。

1. ゲルの内部構造としては、三次元網目構造を形成し
ている結晶相と、その中に閉じ込められた溶液相との
二相平衡である。そして、結晶相はフィブリルの集ま
った太い束を形成しているスーパーヘリックスとなっ
ている。
2. ゲルの融点は、熟成温度、濃度、分子量に依存する。

熟成温度の上昇とともに融点は上昇し、高濃度になる
ほど融点は高くなる。分子量の影響としては、高分子
量になると融点が高くなり一定値に収れんする。

3. ゲル化時間については、熟成温度の上昇とともにゲ
ル化時間が長くなり、無限大に発散する傾向がある。
4. ゲルに強い剪断力を与えると、変形がおき、剪断方
向に直角のバンド構造を形成する。

謝 辞

本研究の実験を進めるにあたり、ご協力いただきまし
た東京工業大学 佐々木伸太郎助教授ならびに渡辺順次
助教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) P. Doty, S. H. Bradbury, et al; *J. Amer. Chem. Soc.*,
78, 3955 (1956)
- 2) J. E. Eldridge, J. D. Ferry; *J. Phys. Chem.*, 58,
992 (1954)
- 3) 日方幹雄; 修士論文(東工大 1977)
- 4) 白木千尋; 修士論文(東工大 1978)
- 5) 西尾嘉之, 山根卓也, 高橋利禎; *Polymer Preprints,*
Japan, 32, 2585 (1983)