

誘電分光法による Poly(ethylene glycol) 水溶液の 不凍水の分子ダイナミクス

宮良政彦, 高島いける, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木^{*1}, 八木原晋

〒 259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1

東海大学理学部物理学科

^{*1}E-mail: naoki-ko@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

(2015 年 9 月 24 日受付; 2015 年 11 月 12 日受理)

Dynamics of Uncrystallized Water in Poly(ethylene glycol)-Water Mixtures Studied by Dielectric Spectroscopy

by

Masahiko MIYARA, Ikeru TAKASHIMA, Kaito SASAKI,
Rio KITA, Naoki SHINYASHIKI^{*1} and Shin YAGIHARA

*Department of Physics, School of Science, Tokai University,
4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa, 259-1292, Japan*

^{*1}Corresponding author: E-mail: naoki-ko@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

(Received on Sept. 24, 2015; accepted on Nov. 12, 2015)

Abstract

The dielectric relaxation process of water was investigated for partially crystallized poly(ethylene glycol) (PEG) water mixtures at temperatures between 25 and -60 °C and a frequency range from 1 MHz to 50 GHz with PEG concentrations up to 50 wt% by dielectric spectroscopy. In the concentration range from 10 to 40 wt% of PEG, PEG-water mixtures have a crystallization at higher temperature, T_{Ch} , of water at about -5 to -20 °C. Below T_{Ch} , part of the water crystallizes and another part of the water does not crystallize. The uncrystallized water (UCW) remains in a liquid state with the polymer in an uncrystallized phase. The dielectric relaxation process of UCW was observed at temperatures between -5 and -60 °C. The relaxation strength, $\Delta\epsilon$, and the relaxation time, τ , changes drastically at T_{Ch} . Below T_{Ch} , $\Delta\epsilon$ decreases and τ increases with decreasing temperature. The temperature dependences of τ can be explained by the increase in PEG concentration of uncrystallized phase $C_{\text{p,UCP}}$ below T_{Ch} . All PEG-water

mixtures have a crystallization at lower temperature, T_{C1} , between -20 and -25 °C. This behavior is attributed to the formation of PEG-water eutectic. The number of water molecules in the eutectic per PEG monomer estimated from $\Delta\epsilon$ of UCW is 1.5 ± 0.6 .

Keywords: dielectric spectroscopy; dielectric relaxation; Poly(ethylene glycol); uncrytallized water; eutectic

1 研究背景

誘電分光法による部分的に氷結した水溶液中の水のダイナミクスに関する研究は、Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP), Poly(ethylene imine) (PEI), Poly(vinyl methyl ether) (PVME), Poly(vinyl alcohol) (PVA), Gelatin を溶質とした高分子水溶液、タンパク質水溶液を用いて行われてきた [1, 2]。高分子水溶液の水の凝固点温度 (T_C) 以下の -2 °C から -26 °C の温度範囲で、水溶液中の一部の水が氷結し、それ以外の水が凍ることなく不凍水となり、不凍溶液相と呼ばれる液相を保つことが報告されている。 T_C で多くの水が氷結すると水の緩和強度は急激に減少し、 T_C 以下の温度で不凍水の緩和が観測され、その強度は温度の低下とともに徐々に減少する。これは、温度の低下とともに不凍水が徐々に氷結するためである。また緩和時間は、 T_C 以上では高分子の化学構造および高分子濃度に依存するが、 T_C 以下ではこれらに依存しない。これより、水が氷の結晶を形成するか不凍水としてとどまるかどうかを決めている要因が、水分子の運動に関係していると考えられた。

従来、 0 °C 以下における高分子水溶液の氷結しない不凍水や氷の融解などは、示差走査型熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry: DSC) で観測されてきた [2–10]。DSC 測定は一定のプログラムに従って試料温度をコントロールしながら、温度や構造の変化に伴う熱の出入りを測定する手法である。高分子水溶液で得られた氷の融解エンタルピーが、溶液中の全ての水が凍り、それが融解したと仮定した場合よりも小さな値を示すことから、融解温度 (T_m) 以下でも液体状態を維持した不凍水が存在すると考えられ、融解温度や不凍水の量から溶液中の水の性質が議論されてきた。一方、誘電分光法による誘電率測定では、不凍水を誘電緩和として直接観測し、融解温度や不凍水の量に加え、水や高分子の緩和時間や緩和時間分布などの分子運動に関する情報が得られる。

上記の高分子水溶液以外に、Poly(ethylene glycol) (PEG) 水溶液についても、 0 °C 以下の氷の融解について熱測定を用いた研究が行われてきた [4–10]。PEG の化学構造は $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ で、エチレングリコール単位の直鎖状の高分子である。PEG は、PEG モノマーに 1 つの疎水性部分- CH_2-CH_2 -と親水性である水素結合可能な部位の酸素を含む [11] ことから、水によく溶ける。そして PEG は医薬品や化粧品、食品などに活用されている。このことから、PEG と水との相互作用については広く研究され、PEG 水溶液中の PEG の構造および PEG モノマーに結合した水分子の数が注目されている。PEG 水溶液の水分子の特性については、ラマン散乱 [12]、光散乱 [13, 14]、中性子散乱 [15]、粘度測定 [15]、核磁気共鳴測定 [16, 17]、など様々な手法で研究されてきた。これらの研究では、PEG モノマーあたりに結合した水分子の数は、1 から 4 と見積もられている。一方、PEG と似た化学構造をもつ高分子として poly(methylene glycol) (PMG) や poly(propylene glycol) (PPG) がある。PMG の化学構造は $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ で炭素が 1 個存在し、PPG の化学構造は $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ で炭素が 3 個存在する。両方ともモノマーあたりに酸素が存在するが、水に溶けにくい。

PEG 水溶液の DSC 測定では、PEG の重量平均分子量 (M_W) によって、①低分子量 ($M_W = 200 \sim 900$) の PEG、②中間の分子量 ($M_W = 1,000 \sim 2,000$) の PEG、③高分子量 ($M_W = 70,000$) の PEG の 3 つのグループに分類され、PEG 水溶液中の融解による吸熱ピークの特徴が異なることが報告された [4–6]。①の M_W が 900 以下の PEG 水溶液では、吸熱ピークが 1 つ観測される。一方、②と③の M_W

が 900 以上の PEG 水溶液において、PEG 濃度 10, 20, 30, 40 wt% の水溶液では低温側の β -peak と高温側の α -peak の 2 つの吸熱ピークが観測され、PEG 濃度 50 wt% の水溶液で β -peak の吸熱ピークが 1 つ観測された。 β -peak は PEG 濃度によらずに同じ温度 (約 -22°C) で起こることから、これは PEG と水との共晶の融解によるもの、 α -peak は水の融解によるものであると考えられている [8]。このように氷の融解のピークの低温側で、PEG と水との共晶の融解のピークが現れる。また PEG 濃度 48 wt% 以下の PEG 水溶液において、PEG と水の共晶が形成されることが分かっている [6]。さらに低温における①と②の PEG 水溶液では、昇温過程において、 -70°C 付近でガラス転移がおこる。そして②の PEG 水溶液では、昇温過程において、PEG のガラス転移温度 (T_g) 以上の -50°C 付近に発熱のピークが観測される。この発熱のピークは、コールドクリスタリゼーションと呼ばれている [9, 10]。これは、PEG 水溶液のガラス転移の高温側で分子が再配列可能となることで、昇温過程で結晶化が起こるためである [5]。このように PEG 水溶液における 2 回の融解が、「PEG と水との共晶の融解」と「PEG 周りの氷の融解」と性質の異なる 2 種類の水に起因することが分かっている。PEG と水との共晶の形成は、PEG モノマー当たりに結合可能な水分子の数および PEG モノマー当たりの不凍水分子数で決まる。これは、DSC 測定における融解エンタルピーから、PEG モノマー当たりの不凍水分子数を算出している [5-7]。PEG モノマー当たりの不凍水分子数は、PEG の分子量により異なる。PEG モノマー当たりの不凍水分子数は、①の PEG 水溶液で 1.6、②の PEG 水溶液で 2 から 2.7、③の PEG 水溶液で 3.3 と見積もられた [5-7]。そして①の PEG 水溶液では共晶が形成されず、共晶を形成するための最小の水分子の数は 2 であると考えられている。この結果から、より高い分子量の PEG になると多くの水分子と共に共晶を形成する構造をとることができると考えられる。

本研究では、不凍水を直接観測できる誘電分光法を用いて、PEG 水溶液中の不凍水の分子運動に起因する緩和を観測する。そして、水の分子ダイナミクスと水の凍結および水と PEG の共晶形成との関係を明らかにすることが目的である。

2 実験方法

本研究で溶質として用いた PEG は、和光純薬工業株式会社から入手した MP Biomedicals 社製の重量平均分子量が 8,000 のものである。溶媒は純水で Simplicity UV (Millipore, Milli-Q Lab.) で精製した比抵抗 $18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ のものを使用した。この PEG と純水を混合し、凍結現象が観測可能な PEG 濃度 10 – 50 wt% の水溶液を調製した。

本研究で用いた誘電分光法は、誘電体に交流電圧を印加したときの電流を測定し、測定試料のインピーダンスから複素誘電率の周波数依存性を得る方法である。複素誘電率の測定には、impedance/material analyzer (IMA) (Hewlett Packard, 4291A) と network analyzer (NA) (Agilent Technologies, N5230C) の 2 つの装置を用いた。1 MHz – 1.8 GHz の周波数域は IMA、100 MHz – 50 GHz の周波数は NA を使用した。

IMA での誘電率測定には、同軸円筒型のセル電極を用いた。この電極の幾何容量 C_0 と浮遊容量 C_{stray} は、誘電率が既知の air、acetone、methanol、water を用い、 $C_0 = 0.63 \pm 0.03\text{ pF}$ と $C_{\text{stray}} = 0.014 \pm 0.018\text{ pF}$ を決定した。NA での誘電率測定には、接触式同軸開放端電極 (Agilent Technologies, 85070E) と電子校正 (Ecal) モジュール (Agilent Technologies, N4693) を用いた。実際の測定回路内には浮遊アドミタンスや残留インピーダンスなどの誤差成分があるため、IMA と NA を用いた誘電率測定の前に校正を行い、誤差成分を除いた。IMA の校正にはキャリブレーションキット (Hewlett Packard, 4291A) を使用し、open、short、load を用いて校正した。NA では open、水銀、 25°C の純水を用いて校正を行った。

IMA での誘電率測定では、PID 調節計 (Shimaden, SR83) と投げ込みクーラー (Eyela, ECS-80) を組み合わせた冷却システムで温度調節を行った。誘電率測定は、PEG 水溶液の凍結現象が観測可能な 25°C から -60°C までの温度域で、降温過程 5°C 刻みで行った。なお、全ての測定温度で温度が $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以内で安定した後、1200 s の待機時間後に誘電率測定を行った。NA を用いた誘電率測定では、恒温槽 (Lauda, PROLINE RP845) で温度調節を行った。誘電率測定は、 25°C から -15°C までの温度域で、降温過程 5°C 刻みで行い、全ての測定温度で温度が $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 以内で安定した後、1200 s の待機時間後に行った。

3 結果および考察

図 1 に、様々な温度における 30 wt%PEG 水溶液の複素誘電率の実部 ϵ' と虚部 ϵ'' の周波数依存性を示す。1 MHz – 1.8 GHz のデータは IMA による誘電率測定のもので、100 MHz – 50 GHz のデータは NA による誘電率測定のものである。 25°C の ϵ'' において 10 GHz 付近に誘電損失にピークを示す緩和が 1 つ観測される。この緩和は、温度の低下とともに低周波側にシフトする。そして IMA を用

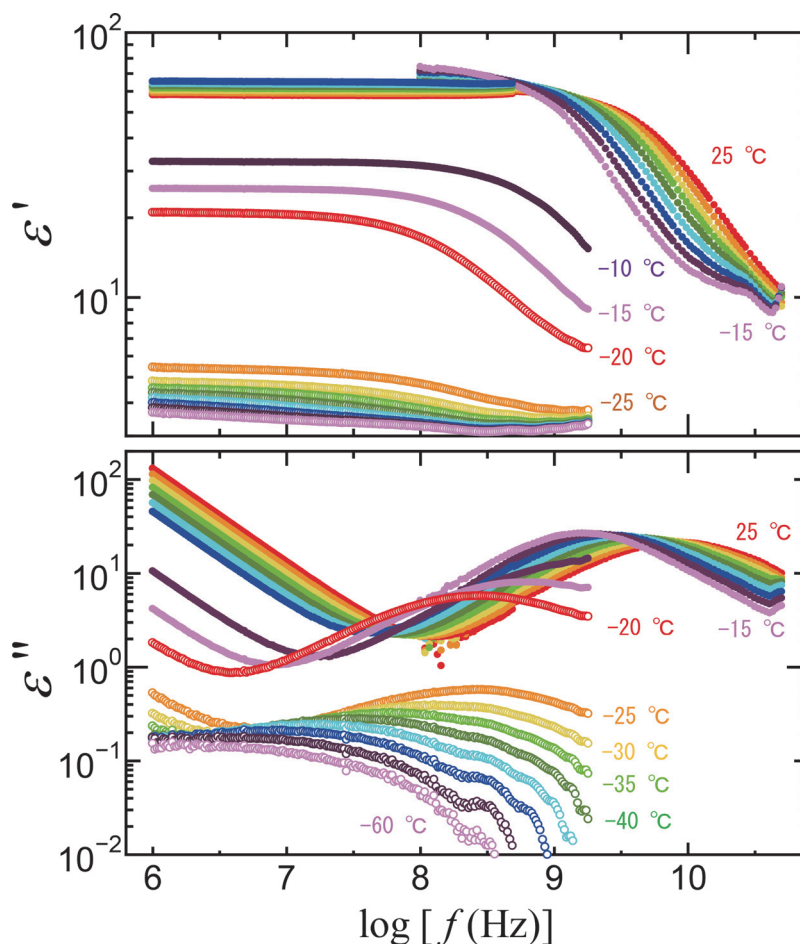


図 1: 様々な温度における 30 wt%PEG 水溶液の複素誘電率の周波数依存性 (プロットはそれぞれ、●: 25°C 、●: 20°C 、●: 15°C 、●: 10°C 、●: 5°C 、●: 0°C 、●: -5°C 、●: -10°C 、●: -15°C 、○: -20°C 、○: -25°C 、○: -30°C 、○: -35°C 、○: -40°C 、○: -45°C 、○: -50°C 、○: -55°C 、○: -60°C を示す。)

いて得られた ϵ' と ϵ'' では、 -5°C から -10°C の間で強度が急に低下し、 -10°C から -20°C にかけて徐々に減少する。再び、 -20°C と -25°C の間で急に低下し、 -60°C まで徐々に減少し続ける。また IMA を用いて得られた $25 \sim -5^{\circ}\text{C}$ の ϵ' と ϵ'' 、 $-45 \sim -60^{\circ}\text{C}$ の ϵ'' において、 $500 \text{ MHz} - 1.8 \text{ GHz}$ で誘電率測定系の系統誤差が見られ、削除してある。一方 NA を用いて得られた ϵ' と ϵ'' では IMA のデーターのように、 -5°C から -10°C の間で強度が急に低下しない。これは NA での誘電率測定の際に、PEG 水溶液が過冷却状態となり、 -15°C まで凍結していないためである。この緩和は、以前行われた PEG 水溶液の研究から、主に水溶液中の水分子の運動によるものであるが、水分子と PEG 分子の両方の運動が寄与している緩和であると考えられている [18]。また NA を用いて得られた $10 \sim -15^{\circ}\text{C}$ の ϵ' と ϵ'' でも、 $10 \text{ GHz} - 50 \text{ GHz}$ 付近に誘電率測定系の系統誤差が見られたが、高周波側測定限界 50 GHz まで誘電率測定したことを明示するため、削除せず図示してある。

各温度における緩和の特徴を調べるために、カーブフィットを行った。Cole-Cole 型 [19] の緩和と直流電気伝導成分 (dc) の寄与を仮定することによって、これらの和の式 (1) により全ての温度における PEG 水溶液の ϵ' と ϵ'' を記述することができた。

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (j\omega\tau)^{\beta}} + j\frac{\sigma}{\epsilon_0\omega} \quad (1)$$

ここで、 ω は角周波数、 j は $j^2 = -1$ で与えられる虚数単位、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 ϵ_{∞} は緩和の高周波側の誘電率、 $\Delta\epsilon$ は緩和強度、 τ は緩和時間、 β は緩和の対称な広がりを表すパラメーター ($0 < \beta \leq 1$)、 σ は電気伝導度である。このカーブフィットの際には、先に述べた高周波側の系統誤差を無視している。図 2 に、 -20°C における 30 wt%PEG 水溶液の複素誘電率の周波数依存性と、式 (1) によって得られた緩

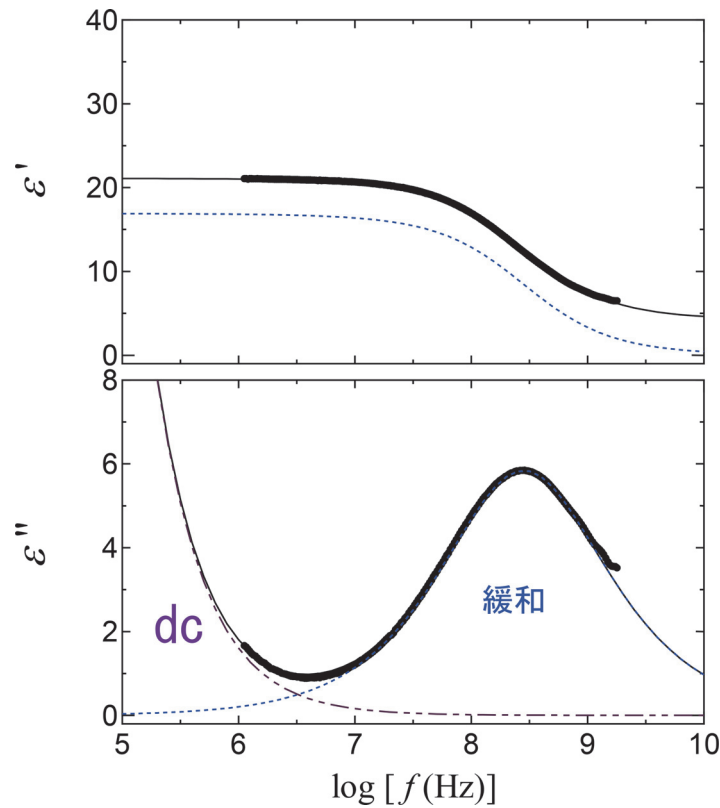


図 2: -20°C における 30 wt%PEG 水溶液の複素誘電率の周波数依存性 (実線は式 (1) で得られる緩和曲線であり、点線は緩和、二点破線は dc の寄与を示す。)

和と dc の各成分、およびこれらの和を一例として示す。500 MHz 付近で観測される緩和は、Cole-Cole 型、誘電損失のピークに対して対称に広がった緩和関数 [19] で表すことができた。また ϵ'' の低周波側を記述するために、dc の寄与を仮定する必要があった。

図 3 に、様々な濃度の PEG 水溶液で観測された緩和の緩和強度の温度依存性を示す。10 – 40 wt%PEG 水溶液において、 -5°C 以上の温度では温度の低下とともに、緩和強度が増加するが、 -5°C から -15°C の間で急激に減少する。これは、 -5°C から -15°C の間に PEG 水溶液の水の凝固点があるためである。この凝固点よりも低い温度では、温度の低下とともに、緩和強度が徐々に減少する。また -20°C と -25°C の間で、緩和強度が再び急激に減少する。PEG 水溶液以外的高分子水溶液では、 T_C で緩和強度が急激に減少し、 T_C 以下で温度の低下とともに緩和強度が徐々に減少する [1]。10 – 40 wt%PEG 水溶液では、他の高分子水溶液の凍結と異なり、緩和強度の急激な低下が 2 回起こり、凝固点が 2 つあることを意味している。そこで本論文では、温度の低下とともに -5°C と -20°C の間の温度範囲で水の結晶化が起こる凍結を「高温側の凍結」、それよりも低温の -20°C と -25°C の間の温度で PEG と水との共晶形成が起こる凍結を「低温側の凍結」と呼び、それぞれの凍結が起こる温度を、 T_{Ch} と T_{Cl} とする。一方、50 wt%PEG 水溶液は、凍結による緩和強度の急激な減少が -20°C から -25°C の温度で 1 回観測され、この凍結は他の濃度の PEG 水溶液の低温側の凍結と同じ温度で起こった。つまり 50 wt%PEG 水溶液では、低温側の凍結のみ起こり、氷の結晶形成がなく、共晶を形成するだけである。この理由としては、溶液中には PEG 周りに PEG との共晶を形成するだけの水分子の数しかなく、氷の結晶を形成できるほどの過剰な水が存在しないためであると考えられる。 T_{Cl} より低温の -25°C 以下では、全ての PEG 濃度の水溶液で強度は小さいが緩和が観測された。これは 2 回の凍結が起こっても、微量な不凍水や共晶に含まれなかった非晶質の PEG が存在することを意味している。

図 4 に、様々な濃度の PEG 水溶液で観測された緩和の緩和時間の温度依存性を示す。比較として PEG

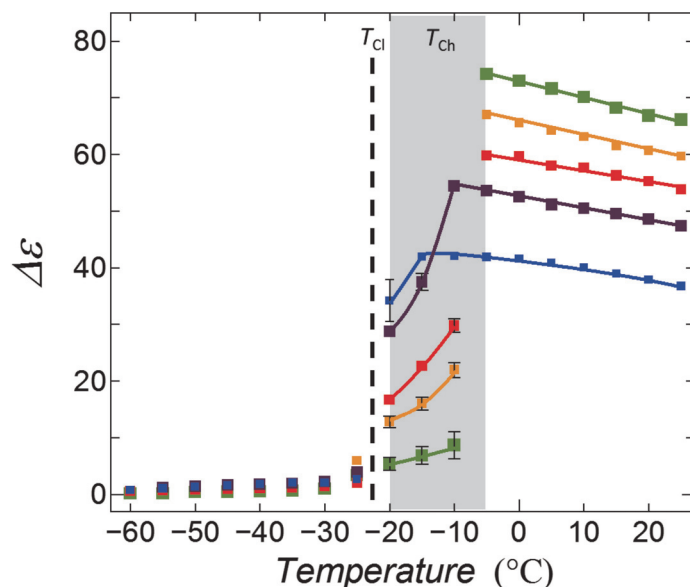


図 3: 様々な濃度の PEG 水溶液で観測された緩和の緩和強度の温度依存性 (プロットはそれぞれ、 $\blacksquare$: 10 wt%PEG 水溶液、 $\blacksquare$: 20 wt%PEG 水溶液、 $\blacksquare$: 30 wt%PEG 水溶液、 $\blacksquare$: 40 wt%PEG 水溶液、 $\blacksquare$: 50 wt%PEG 水溶液を示す。グレーの領域は T_{Ch} を表し、10 – 30 wt%PEG 水溶液では -5°C ~ -20°C 、40 wt%PEG 水溶液では -10°C ~ -20°C である。 -20°C と -25°C の間の点線は T_{Cl} を表している。エラーバーがないプロットは、データーのばらつきがプロットより小さい。)

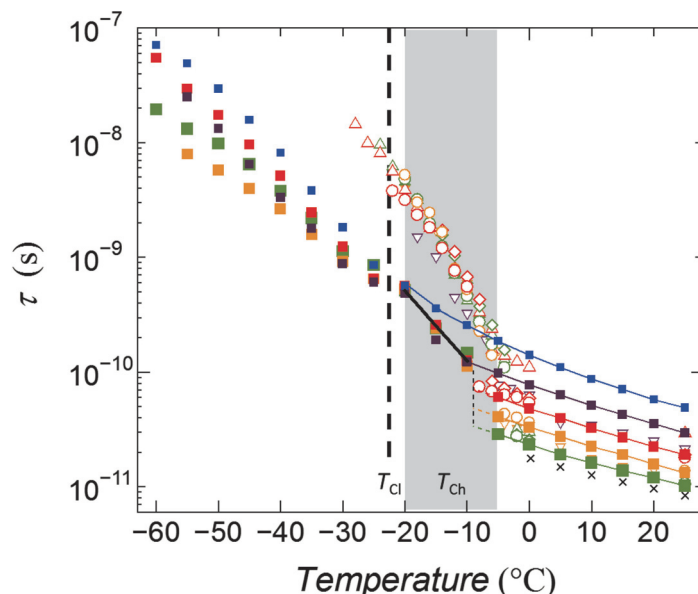


図 4: 様々な濃度の PEG 水溶液で観測された緩和の緩和時間の温度依存性（プロットの形はそれぞれ、
 ■: 10 wt%PEG 水溶液、■: 20 wt%PEG 水溶液、■: 30 wt%PEG 水溶液、■: 40 wt%PEG 水溶液、
 ■: 50 wt%PEG 水溶液、▽: 20 wt%PVP 水溶液、▽: 40 wt%PVP 水溶液、△: 10 wt%PEI 水溶液、
 △: 30 wt%PEI 水溶液、◇: 10 wt%PVME 水溶液、◇: 30 wt%PVME 水溶液、○: 10 wt%PVA 水溶液、
 ○: 20 wt%PVA 水溶液、○: 30 wt%PVA 水溶液、×: 水を示す。グレーの領域は T_{Ch} を表し、
 点線は T_{Cl} を表している。）

以外の様々な高分子水溶液である 20, 40 wt%PVP 水溶液、10, 30 wt%PEI 水溶液、10, 30 wt%PVME 水溶液、10, 20, 30 wt%PVA 水溶液で観測された不凍水の緩和の緩和時間 [1] も示した。図 4 より、 T_{Ch} 以上では PEG 水溶液の τ が PEG 濃度に依存し、 T_{Ch} と T_{Cl} の間では PEG 濃度に依存しない。そして温度の低下とともに τ が大きくなる。PEG 水溶液と他の高分子水溶液との τ を比較すると、 T_{Ch} 以下では PEG 水溶液の緩和の τ が、他の高分子水溶液中よりも小さい。これは、観測された緩和が PEG 分子の運動の寄与を含み、PEG 分子の運動が、他の高分子と比べて速いため、その周りの不凍水の分子運動も速いと推測している。 T_{Ch} と -15°C との間の温度では、10 – 40 wt%PEG 水溶液において τ がほぼ同じであるが、50 wt%PEG 水溶液とは τ が異なる。また -20°C では PEG 濃度によらず、 τ が全て一致する。さらに T_{Cl} 以下の温度では PEG 濃度によらず、 τ がばらつくようになる。この温度域の τ は、誘電率測定における温度調節のための冷却速度などの条件によって変わる。

先に述べたように、PEG 水溶液で観測された緩和の緩和強度 ($\Delta\epsilon$) には、水分子の運動の寄与による強度 ($\Delta\epsilon_w$) 以外に PEG 分子の運動の寄与による強度 ($\Delta\epsilon_p$) が含まれている。PEG 水溶液における水の不凍水量を求めるために、 $\Delta\epsilon_p$ を考慮する必要がある。以前報告した誘電分光法を用いた PEG 水溶液の研究では、 25°C における緩和強度の水の濃度依存性より、純水の緩和強度 73.2 と PEG の緩和強度 9.0 から $\Delta\epsilon_p$ を算出した [18]。その結果、PEG 水溶液で観測された緩和は、10, 20, 30, 40, 50 wt%PEG 水溶液で、 $\Delta\epsilon_p$ が緩和強度のそれぞれ約 1.3 %, 3.0 %, 5.0 %, 7.6 %, 11 %であると見積もられる [18]。本研究では、 T_{Cl} 以上の温度で観測された緩和の緩和強度から PEG の寄与を差し引いた緩和強度の値 ($\Delta\epsilon_w = \Delta\epsilon - \Delta\epsilon_p$) を不凍水の緩和強度とみなす。図 5 に、例として 30 wt%PEG 水溶液における緩和の緩和強度の温度依存性を示す。30 wt%PEG 水溶液では、 25°C で PEG の寄与が約 5.0 %含まれており、凍結していない T_{Ch} よりも高い温度における強度の 5 %が PEG の寄与で、それ

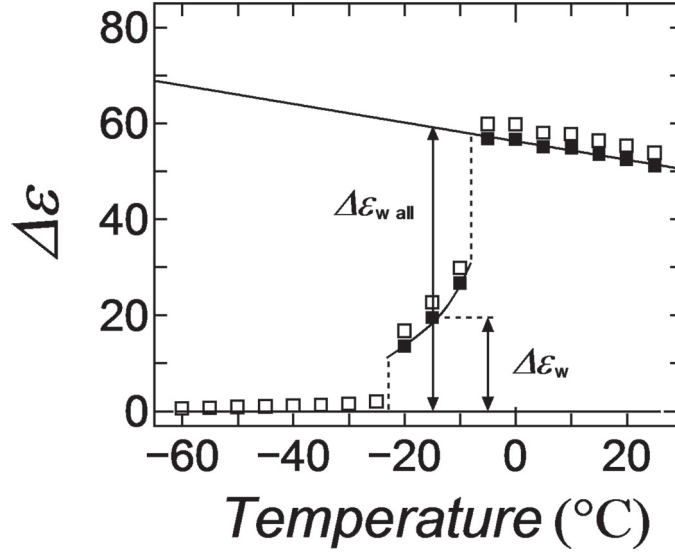


図 5: 30 wt%PEG 水溶液の緩和の緩和強度の温度依存性 (プロットはそれぞれ、□: 30 wt%PEG 水溶液で観測された緩和の緩和強度、■: 30 wt%PEG 水溶液で PEG の寄与を差し引いた水の緩和の緩和強度を示す。直線は、 T_{Ch} 以上のプロットから最小二乗法により描いた。例として、 -15°C における式 (2) の $\Delta\epsilon_w$ と $\Delta\epsilon_{w\text{ all}}$ を矢印で示す。)

が T_{Cl} より高い -20°C にかけて維持されると仮定した。そこで観測された $\Delta\epsilon$ から PEG の寄与を引き、 $\Delta\epsilon_w$ を算出し図 5 に黒い四角のプロットで示した。

Kirkwood の式によれば、緩和強度は双極子モーメントの大きさ、緩和に寄与する単位体積中の分子の数、温度、双極子の相互作用によって決まる最近接分子間の構造因子 (Kirkwood g-factor)、および内部電場によって決まる [20]。図 3 より、 T_{Ch} 以上の温度における PEG 水溶液の $\Delta\epsilon$ は、PEG 濃度に依存し、含水率に対して直線的に変化することが分かる。本研究で用いた PEG 水溶液や分子量 1,450 の PEG を用いた PEG 水溶液では、溶液密度 (g/cm^3) が PEG 濃度に対して直線的に変化することが分かっている [21]。PEG モノマー当たり 2~3 個程度の水分子しかない濃厚溶液中では、バルクな水と同じような水構造を形成するだけの水がない。そのため、バルクな水の局所構造と同じ液体構造を形成できないと推測されるが、濃厚な PEG 水溶液であっても水の Kirkwood g-factor は純水のものと同じと仮定することができる。 $\Delta\epsilon_w$ は、温度の低下に対して水が氷結しなければ、緩和強度が図 5 の $\Delta\epsilon_{w\text{ all}}$ のように直線的に変化すると仮定した。 T_{Ch} 以下では図 5 の $\Delta\epsilon_{w\text{ all}}$ と $\Delta\epsilon_w$ の差が氷結して氷になり、水の緩和に寄与しなくなると考える。氷結した水は、PEG 分子を排除して水分子のみの結晶を形成する。排除された PEG 分子は、氷結していない水とともに不凍溶液相に存在すると考えられる。これらの仮定に基づいて、以下の式 (2) により T_{Ch} 以下の温度における不凍溶液相の PEG 濃度 ($C_{p,\text{UCP}}$) を推定した。

$$C_{p,\text{UCP}} = \frac{C_p}{C_p + (100 - C_p) \frac{\Delta\epsilon_w}{\Delta\epsilon_{w\text{ all}}}} \quad (2)$$

ここで、 C_p は調製した水溶液の PEG 濃度、 $\Delta\epsilon_w$ はカーブフィットによって得られたそれぞれの温度における緩和の緩和強度から PEG の寄与を引いた水の緩和の緩和強度、 $\Delta\epsilon_{w\text{ all}}$ は図 5 のように T_{Ch} で水が氷結しないと仮定したときの各温度における PEG の寄与を引いた水の緩和の緩和強度である。また、Kirkwood の式によれば、緩和強度は双極子密度の減少に伴い減少する。水が結晶化し氷になると密度が減少するが、10 wt%の高分子水溶液では水溶液中のすべての水が凍った場合でも、密度の減少は

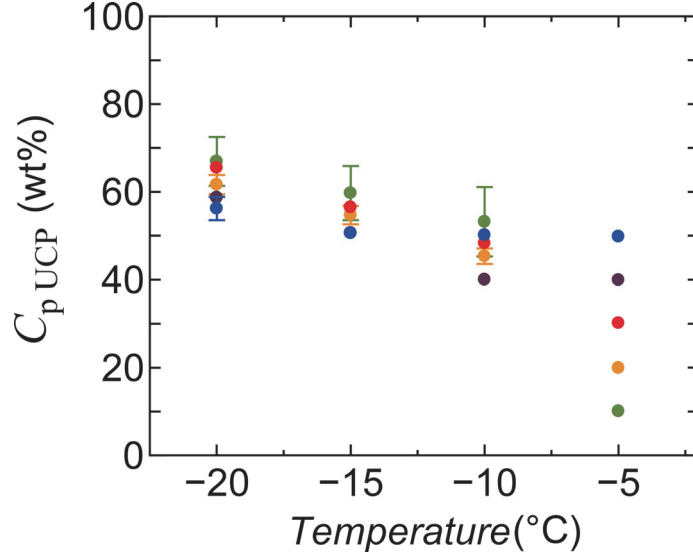


図 6: 様々な濃度の PEG 水溶液の不凍溶液相における PEG 濃度の温度依存性 (プロットはそれぞれ、●: 10 wt%PEG 水溶液、●: 20 wt%PEG 水溶液、●: 30 wt%PEG 水溶液、●: 40 wt%PEG 水溶液、●: 50 wt%PEG 水溶液を示す。エラーバーがないプロットは、データーのばらつきがプロットより小さい。)

大きく見積もって 9 % 程度である。つまり式 (2) では、密度変化に起因する誤差 9 % 程度で $C_{p,UCP}$ を算出することができる。

図 6 に、式 (2) を用いて得られた様々な PEG 水溶液の $C_{p,UCP}$ の温度依存性を示す。 -10°C より高い、凍結していない温度では、 $C_{p,UCP}$ は調製された高分子濃度である。一方 -10°C 以下では、温度の低下とともに $C_{p,UCP}$ が増加する。 -10°C から -15°C においては、10 – 40 wt%PEG 水溶液の $C_{p,UCP}$ が同程度である。図 4 の τ が、ほぼ同じになるのは、 $C_{p,UCP}$ が同程度であるためである。このことから τ 、つまり分子運動の速さは、 $C_{p,UCP}$ で決まると考えられる。また -20°C では、全ての PEG 水溶液の $C_{p,UCP}$ が同じになるため、全ての PEG 濃度の溶液で τ が一致すると考えられる。10 – 40 wt%PEG 水溶液では、温度の低下とともに高温側の凍結が起こり、低温側の凍結が起こる温度の少し上の温度 (-20°C) で、 $C_{p,UCP}$ の平均が 62 ± 11 wt% になる。 -20°C で他の高分子水溶液 [1] と比較すると、PEG 水溶液は PEI 水溶液の次に不凍水の量が多い高分子水溶液であることが分かる。また低温側の凍結が起こった温度よりも低い温度では、PEG と水が共晶を形成し、不凍水の量を正しく見積もれないため、 $C_{p,UCP}$ を算出することができない。

T_{Ch} 以下の温度で水結しない不凍水は、水分子が高分子近傍に存在することで氷の結晶構造を形成できないためと考えられる。PEG 周りの不凍水の特徴の 1 つとして、以下の式 (3) により PEG モノマー当たりの不凍水の分子数 ($N_{UCW}/\text{PEG monomer}$) を推定した。

$$N_{UCW}/\text{PEG monomer} = \frac{100 - C_{p,UCP}}{M_{Ww}} \cdot \frac{M_{Wp}}{C_{p,UCP}} \quad (3)$$

ここで、 $C_{p,UCP}$ は不凍溶液相での PEG 濃度、 M_{Ww} は水の分子量 18.015、 M_{Wp} は PEG モノマーの分子量 44.053 である。図 7 に、 -20°C における $N_{UCW}/\text{PEG monomer}$ の PEG 濃度依存性を示す。推定された $N_{UCW}/\text{PEG monomer}$ の平均は、 1.5 ± 0.6 個/PEG monomer である。 $N_{UCW}/\text{PEG monomer}$ の推定により、誘電分光法でも PEG 周りの 2 個に近い水分子が、PEG モノマーの酸素に水素結合するような構造をとり、PEG との共晶を形成することが確認できた。さらに図 7 より、2 つの解

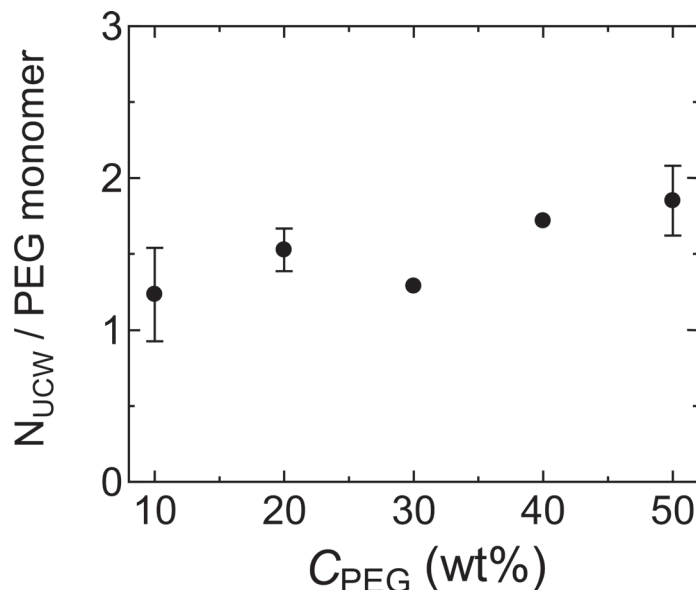


図 7: -20°C における PEG モノマー当たりの不凍水分子数の PEG 濃度依存性 (エラーバーがないプロットは、データーのばらつきがプロットより小さい。)

積が考えられる。ひとつは、モノマー当たりの PEG が保持することのできる不凍水の量が一定であるという解釈である。これは、PEG 周りの決まった範囲に存在する水分子が氷の結晶構造を形成することができないというモデルが考えられる。一方、もうひとつは PEG が保持することのできる不凍水の量が、PEG 濃度とともに増加するという解釈である。これは、PEG 濃度の増加に伴い、PEG 周りの水分子が氷の結晶構造を形成することのできない範囲 (不凍溶液相) が大きくなるというモデルも考えられる。

T_{Cl} 以下の温度では、PEG 水溶液の 2 回の凍結が起こっても、小さな緩和が残る。この緩和の τ が T_{Cl} 以下でばらつくのは、氷の結晶に含まれず、さらに PEG との共晶にも含まれていない水や PEG が点在しているためと推測される。

従来の DSC 測定から算出された $N_{\text{UCW}}/\text{PEG monomer}$ は、2.4 や 2.7 個/PEG monomer である [5–7]。本研究で算出された共晶に関する $N_{\text{UCW}}/\text{PEG monomer}$ は 1.5 ± 0.6 個/PEG monomer であり、DSC 測定で算出された $N_{\text{UCW}}/\text{PEG monomer}$ の値よりも小さな値となった。この原因として考えられるのが、それぞれの測定における温度履歴が大きく異なる点である。DSC 測定では、一定の速さで連続的に温度を変えて、融解過程での熱量を測定する。そのため、冷却過程での氷の結晶が十分に成長することができず、 $N_{\text{UCW}}/\text{PEG monomer}$ が大きくなる。一方、誘電分光法では、各温度での誘電率測定前に短くても 1200 秒程度は安定化のために待機する。その結果、氷の結晶が DSC 測定よりも増加することができ、 $N_{\text{UCW}}/\text{PEG monomer}$ が少なくなると考えられる。また DSC 測定の場合は、昇温過程において氷の融解に関する $N_{\text{UCW}}/\text{PEG monomer}$ を算出している。一方、今回は、降温過程での水の凍結に関する $N_{\text{UCW}}/\text{PEG monomer}$ を算出している。降温過程の測定で水は過冷却状態になり、誘電率測定における降温過程での凝固点温度は、DSC 測定における昇温過程での融解温度よりも低い。このような違いから、 $N_{\text{UCW}}/\text{PEG monomer}$ が DSC 測定のものよりも、小さくなったと考えている。

4 まとめ

誘電分光法を用いて、周波数範囲 1 MHz – 50 GHz、温度範囲 $25 \sim -60^{\circ}\text{C}$ 、PEG 濃度 10 – 50 wt% の

PEG 水溶液の複素誘電率測定から明らかになったこととして、以下の 4 項目が挙げられる。

1. 全ての PEG 水溶液で、主に不凍水の分子運動による緩和が、 -5°C から -60°C の温度範囲で観測された。この緩和は、PEG 分子の運動による寄与を含む。PEG 水溶液中の不凍水の緩和は、他の高分子水溶液中の不凍水の緩和よりも緩和時間が小さい。
2. $10 - 40 \text{ wt\%}$ PEG 水溶液では、 -5°C から -20°C の温度範囲 (T_{Ch}) で水の結晶化による高温側の凍結が起こり、 -20°C と -25°C の間の温度 (T_{Cl}) で PEG と水との共晶形成による低温側の凍結が起こる。 $50 \text{ wt\%}$ PEG 水溶液は、共晶を形成する水以外に過剰な水がなく、低温側の凍結のみが起こる。
3. T_{Ch} と T_{Cl} の間では、PEG 水溶液の不凍水の分子運動の速さが不凍溶液相における PEG 濃度で決まる。 -20°C での不凍溶液相における PEG 濃度は、 $62 \pm 11 \text{ wt\%}$ であり、他の高分子水溶液よりも不凍水の量が比較的多い。
4. -20°C における PEG モノマー当たりの不凍水分子数は 1.5 ± 0.6 個/PEG monomer である。低温側の凍結は、PEG の周りの不凍水と PEG との大部分が共晶を形成することによって起こる。その一方で、氷の結晶にも PEG との共晶にも含まれなかった水と PEG の寄与と思われる緩和が T_{Cl} 以下で観測された。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 24350122, 26103529, 15K13554 の助成を受けて遂行された。関係各位に深謝する。

参考文献

- [1] N. Shinyashiki, M. Shimomura, T. Ushiyama, T. Miyagawa, and S. Yagihara, *Dynamics of Water in Partially Crystallized Polymer/Water Mixtures Studied by Dielectric Spectroscopy*, J. Phys. Chem. B, **111** (2007), 10079–10087.
- [2] K. Sasaki, Y. Miyamoto, M. Miyara, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, *Dynamics of Water in Partially Crystallized Gelatin-Water Mixture Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy*, Proceedings of the School of Science of Tokai University, **48** (2013), 119–131.
- [3] M. Shimomura, T. Ushiyama, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Estimation of Amount of Unfreezable Water in Aqueous Solutions of Polymers*, Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, **41** (1998).
- [4] M. Shimomura, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Calorimetric Study on Structure and Property of Water in Aqueous Solutions of Poly(ethylene glycol)*, Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, **42** (1999).
- [5] L. Huang, K. Nishinari, *Interaction Between Poly(ethylene glycol) and Water as Studied by Differential Scanning Calorimetry*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **39** (2001), 496–506.
- [6] S. L. Hanger and T. B. Macrury, *Investigation of Phase Behavior and Water Binding in Poly(alkylene Oxide) Solutions*, Journal of Applied Polymer Science, **25** (1980), 1559–1571.
- [7] T. de Vringer, J. G. H. Joosten, and H. E. Junginge, *A study of the hydration of polyoxyethylene at low temperatures by differential scanning calorimetry*, Colloid Polym Sci, **264** (1986), 623–630.
- [8] B. Bogdanov, and M. Mihailov, *Melting of Water/Poly(ethylene oxide) Systems*, J Polym Sci, Polym Phys Ed, **23** (1985), 2149–2158.
- [9] N. B. Graham, M. Zulfigar, N. E. Nwachuku and A. Rashid, *Interaction of poly(ethylene oxide)*

- with solvents: 2. Water-poly(ethylene glycol)*, Polymer, **30** (1989), 528–533.
- [10] M. J. Hey and S. M. Ilet, *Poly(ethylene oxide) Hydration studied by Differential Scanning Calorimetry*, J Am Chem Soc, Faraday Trans, **87** (1991), 3671–3675.
 - [11] J. Maxfield and I. W. Shepherd, *Conformation of poly(ethylene oxide) in the solid state, melt and solution measured by Raman scattering*, Polymer, **16** (1975), 505–509.
 - [12] J. L. Koenig and A. C. Angood, *Raman Spectra of Poly(ethylene Glycols) in Solution*, J Polym Sci, Part A:Polym Chem, **8** (1970), 1787–1796.
 - [13] K. Devanand, J. C. Selser, *Polyethylene oxide does not necessarily aggregate in water*, Nature, **343** (1990), 739–741.
 - [14] H. Venohr, V. Fraaije, H. Strunk, and W. Borchard, *Static and dynamic light scattering from aqueous poly(ethylene oxide) solutions*, Euro Polym J, **34** (1998), 723–732.
 - [15] A. Maconnachie, P. Vasudevan and G. Allen, *Molecular dynamics of poly(ethylene oxide) in concentrated solution*, Polymer, **19** (1978), 33–38.
 - [16] J. Breen, D. Huis, J. de Bleijser and J. C. Leyte, *Solvent Dynamics in Aqueous PEO-Salt Solutions studied by Nuclear Magnetic Relaxation*, J Am Chem Soc, Faraday Trans, **84** (1988), 293–307.
 - [17] M. J. Hey and S. M. Ilet, *Water in Poly(ethylene oxide): Differential Scanning Calorimetry and Nuclear Magnetic Resonance Experiments*, J Am Chem Soc, Faraday Trans, **86** (1990), 2673–2674.
 - [18] S. Sudo, M. Shimomura, K. Kanari, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Broadband dielectric study of the glass transition in poly(ethyleneglycol)-mixture*, J. Chem. Phys, **124** (2006), 044901.
 - [19] K. S. Cole, R. H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics*, J. Chem. Phys, **9** (1941), 341–351.
 - [20] J. G. Kirkwood, *The Dielectric Polarization of Polar Liquids*, J. Chem. Phys, **7** (1939), 911–919.
 - [21] N. Shinyashiki, N. Asaka, S. Mashimo, and S. Yagihara, *Dielectric study on dynamics of water in polymer matrix using a frequency range $10^6 - 10^{10}$ Hz*, J. Chem. Phys, **93** (1990), 760–764.