

誘電測定による電子線架橋 hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) ゲルの動的構造の研究

森下 敏, 海野裕哉, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋,
古澤和也^a, 土橋敏明^a, 長澤尚胤^b

東海大学理学部物理学科,

e-mail: 4aspm020@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp, yagihara@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

^a群馬大学工学部生物化学工学科, ^b日本原子力研究所高崎研究所

(2005年9月30日受付; 2005年11月28日受理)

Dielectric Study on Dynamics of Electron-Beam-Induced Gelation of Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC)

by

Satoshi MORISHITA, Yuya UMINO, Rio KITA, Naoki SHINYASHIKI, Shin YAGIHARA,
Kazuya FURUSAWA^a, Toshiaki DOBASHI^a and Naotsugu NAGASAWA^b

Department of Physics, School of Science, Tokai University

^a*Department of Biological and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Gunma University*

^c*Japan Atomic Energy Agency, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment*

(Received on Sept. 30, 2005; accepted on Nov. 28, 2005)

Abstract

Dielectric relaxation measurements were performed for the systems of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) in 1,4-dioxane and HPMC gel immersed in 1,4-dioxane. The HPMC gel was prepared by an electron beam irradiation for HPMC aqueous solution. Two relaxation processes were observed for both samples. Higher frequency process of each sample in the range of 300 kHz-100 MHz was attributed to a chain motion of HPMC, while lower frequency process observed for the HPMC gel in the range 100 Hz-300 kHz was significantly larger than the HPMC in dioxane. This observation indicates that DC conductivity due to the beam irradiation had a pronounced effect for the slower relaxation process.

1. 序論

多糖類である hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) は、水に溶けないセルロースを水に溶けるように化学処理した非イオン性の多糖類誘導体の一つであり、その水溶液は熱可逆的にゾル-ゲル転移や相分離を起こす [1-5]。また、保護コロイド剤、乳化安定剤、保水剤などに用いられている [2, 6]。生体適合性を有することから、食品分野では保健機能食品、生活用品では化粧品、医療分野では錠剤のコーティングに用いられるなどその用途は多種多様である。機能性の応用面としてだけでなく、微生物によって分解される生分解性を有することから、環境問題に配慮した工業的生産物としても注目されている。

近年、放射線化学分野では、生体高分子水溶液に放射線を照射することにより高分子間の架橋を引き起こしゲルを調製する研究が盛んに行われている。この放射線架橋生体高分子ゲルは、架橋剤や重合促進剤を用いたゲル化と違い、人体にとって有害な添加剤を混入させなくてもゲルを調製できることから注目が集まっている [7-9]。HPMC 水溶液を用いて放射線架橋ゲルを作製した場合、生体適合性が損なわれない可能性が高いことから、その応用範囲が広がると期待できる。

我々はこれまで、誘電分光測定による種々の合成高分子や生体高分子について分子鎖運動のダイナミクスに着目した研究を行ってきた [11, 12]。一般に多糖類は精製が困難な点や、直流電気伝導成分の寄与が大きいことなどから誘電分光測定が難しく、その分子鎖運動について分かっていないことが多い。HPMC は他のセルロース誘導体に比べ残留イオンが少なく、誘電分光測定をする上では都合が良い物質であることから、HPMC 水溶液の電子線照射によるゲル化とそのゲル物性について報告してきた [10]。本研究では、非極性溶媒である 1,4-dioxane を溶媒とした電子線照射による HPMC ゲルを作製し、架橋を有する場合 (ゲル) と無い場合 (溶液) において誘電分光測定を行うことで、架橋点の形成が高分子鎖の分子運動に与える影響を水系とも比較

しながら調べた。

2. 実験

試料として用いた HPMC は、信越化学工業が提供したメトローズ60SH-50 (メトキシル基置換度1.9, ヒドロキシプロポキシル基置換モル数0.25), 粘度平均分子量:104000である。ハイドロゲルの作製は、脱イオン蒸留水 (Milli-Q) を用いて10% (質量%; 以下断らない限り質量%とする), 20%に調製した HPMC 水溶液を縦横100 × 100 mm, 厚さ1 mm の型に入るようにプラスチック (剥離処理された polyethyleneterephthalate(PET)) フィルムで挟み, これをナイロン製真空パックに封入して脱気し, 0~200kGy の電子線を照射することによって高分子化あるいはゲル化させた [10]。

溶媒を水から1,4-dioxane に置き換えるために, 水溶液中で架橋したゲルを液体窒素で凍結させた後, 排気速度100 l/min で2日間真空凍結乾燥させた。ここで真空凍結乾燥に用いたゲルは, 20% HPMC 水溶液を100kGy で電子線架橋させたものである。得られた乾燥状態のゲルをジオキサンに浸けることで, ジオキサンを溶媒とする HPMC ゲルを作製した。また, このゲルとの比較のために30% HPMC のジオキサン溶液 (未架橋サンプル) を作製した。HPMC ゲルの誘電分光観測では, 期待される分子鎖運動に起因する緩和の強度は小さいと考えられるため, HPMC 濃度を上昇させるためにジオキサンを揮発させた。したがってゲル中の HPMC 濃度は揮発させる前の濃度 (18% ± 2%) から増加しているため, 今回の測定では正確には決められなかった。

誘電分光測定には Time Domain Reflectometry (TDR: Hewlett-Packard 54121T) [13-16], RF Impedance Material Analyzer (IMA: Hewlett-Packard 4291A) と Precision Impedance Analyzer (IA: Agilent 4294A) を用い, 周波数範囲は40Hz ~15GHz で行われた。測定温度は25℃, 測定電極として Semi-rigid Coaxial Cable (Length = 500mm, Diameter = 2.2mm; 先端が平面の接触式電極) を TDR で, Semi-rigid Coaxial Cable (Length = 300mm, Diameter = 2.2mm; 先端が平面の接触式電極) を IMA で [10], Parallel Plate type (Polar plates distance = 5.0mm, Diameter = 6.0mm) を IA で用いた。

3. 結果と考察

Figure 1は HPMC 濃度10%および20%水溶液の0~200kGy の電子線照射によって水溶液およびハイドロゲルを作成し, 誘電分光測定によって観測された2つの緩和 (h-緩和, m-緩和) の緩和時間と緩和強度の周波数依存性を示したものである [10]。緩和時間 τ_h が 8.7ps ~12ps である水分子に起因する緩和と緩和時間 τ_m が 1.25ns ~2.40ns の高分子鎖に起因する2つの緩和が観

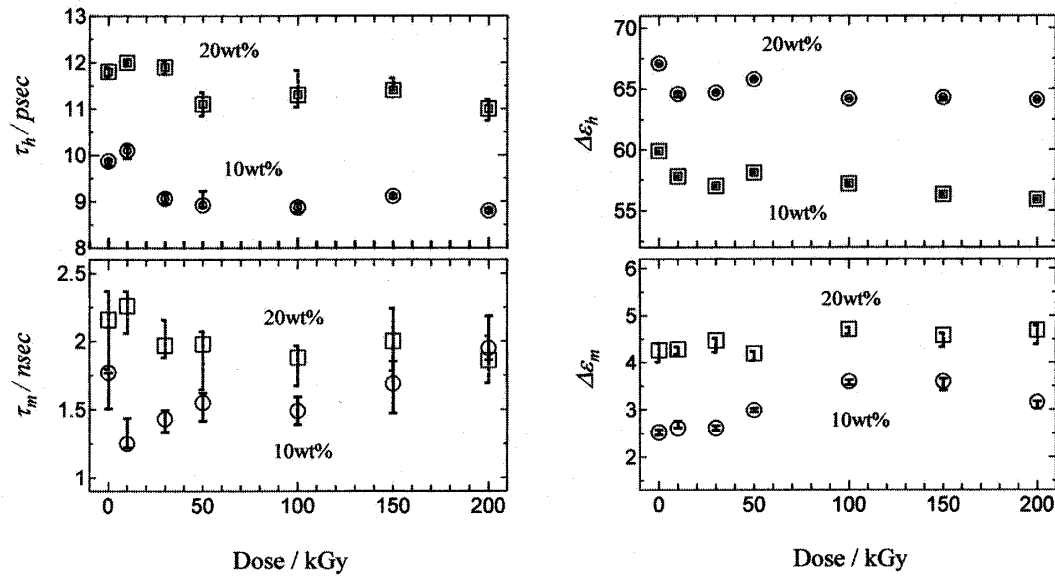


Fig. 1. Dose dependence of dielectric parameters for HPMC aqueous solutions and gel at 25°C. τ and $\Delta\epsilon$ correspond to the relaxation time and the relaxation strength, respectively. The subscripts h and m indicate the high and middle processes, respectively [1].

測された。水分子と高分子鎖に起因する緩和の関係を調べるために解析した緩和パラメータについての詳細は他の論文で報告した [10]。ここで得られた HPMC 濃度に依存する緩和パラメータは、それぞれの緩和がどの物質に起因しているのかを知る手がかりとなった。また、0~200kGy の範囲での照射量に対する緩和パラメータの依存性が分かり、2つの緩和が相互に影響し合う分子機構を有することや、0~100kGy にかけて各緩和パラメータやゲル分率、架橋密度が大きく変化していることが分かった。しかし Fig. 1 に見られるように、高分子鎖に起因する緩和の緩和時間 τ の誤差は大きく、また HPMC 鎖に起因する緩和強度 $\Delta\epsilon_m$ が水の緩和強度 $\Delta\epsilon_h$ のおよそ 1/20 に過ぎないことから、その緩和パラメータの定量的な評価が困難であった。そのため、架橋点形成と分子鎖運動のダイナミクスとの関連についての詳細は未だに不明のままである。このように水溶媒において得られた結果は、水の大きな誘電吸収や電気伝導などの要因が、高分子鎖に起因する小さな緩和の評価を難しくしていることを示している。そこでこれらの影響を排除するため、HPMC を非極性溶媒であるジオキササンに溶解させ、HPMC 分子鎖運動の観測を試みた。

Figure 2 に HPMC-ジオキササン溶液 (30%) と HPMC-ジオキササンゲルの測定によって得られた周波数に対する誘電分散・吸収曲線を示した。得られた誘電分散および吸収に対して、式 (1) に示したように2つの緩和過程を仮定しカーブフィットした結果が実線である。右辺2項目に高周波側で仮定した KWW 式を用いた緩和関数 [18, 19]、3項目に低周波側で仮定した Cole-Cole 緩和関数 [17]、4項目に直流電気伝導 DC の寄与を表し、これらの重ね合わせで表した。

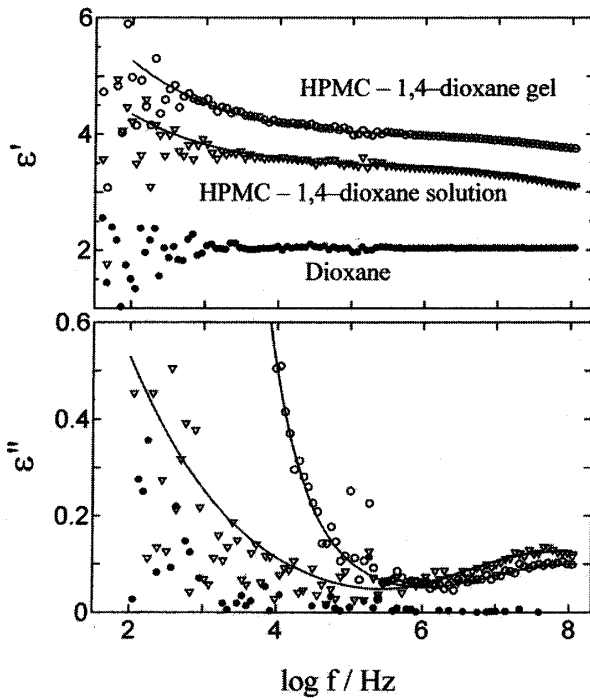


Fig. 2. Frequency dependences of dielectric dispersion and absorption for Dioxane (●), HPMC - 1,4-dioxane solution (▽) and HPMC gel immersed in 1,4-dioxane (○) at 25°C.

$$\epsilon^*(\omega) = (\epsilon' - j\epsilon'') = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon_1 \int_0^\infty \left[-\frac{d\Phi(t)}{dt} \right] \exp(-j\omega t) dt + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 + (j\omega\tau_2)^\beta} + \frac{\sigma}{j\omega\epsilon_0}, \quad (1)$$

$$\Phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{\beta_{KWW}}\right]$$

ここで ϵ^* は複素誘電率, ϵ' は複素誘電率の実数部, ϵ'' は複素誘電率の虚数部, ϵ_∞ は配向分極が起こりえない高周波側での誘電率, ϵ_0 は真空の誘電率, τ は緩和時間, ω は角周波数, j は虚数単位, σ は直流電気伝導度, $\Delta\epsilon$ は緩和強度であり, β_{KWW} は $0 < \beta_{KWW} \leq 1$ の範囲を取り, 高周波側に非対称に広がった吸収曲線を表す形状パラメータである。 β は $0 < \beta \leq 1$ の範囲を取り, 緩和の対称な広がりを表す形状パラメータである。得られた緩和パラメータを Table 1 に示した。ジオキサンは非極性溶媒であり吸収への寄与はないため, Fig. 2 に示されるジオキサン測定データに見られるばらつきは電極や装置, 測定条件によるデータの信頼性を確認するための良い目安となる。

Figure 2 では 100Hz ~ 100MHz でゲル, 溶液共に 2 つ緩和過程が観測された。まず高周波側 (300kHz ~ 100MHz) の緩和が何に起因するかを考える。ジオキサンは水との親和性が非常に高いことから, この緩和が試料中に残留している水に起因する緩和である可能性がある。そこでジオキサンと HPMC それぞれの水分量を測定した。得られた水分量は, HPMC が 0.11%, ジオキサンが 0.16% となり, 30% HPMC-ジオキサン溶液中の水分量 0.15% が得られた。Onsager の式 [20] と Kaatze ら [21] が報告した 25°C における純水の緩和強度 73.2 を用いて, この水分量に

Table 1. Dielectric relaxation parameters for HPMC – 1,4-dioxane gel and HPMC in 1,4-dioxane Solution at 25°C.

sample	higher frequency process			lower frequency process			ϵ_{∞}	σ / Sm^{-1}
	τ_1 / ns	$\Delta \epsilon_1$	β_{KWW}	τ_2 / s	$\Delta \epsilon_2$	β		
HPMC-1,4-dioxane gel	0.63	0.58	0.29	0.10	8.50	0.38	3.36	1.9×10^{-7}
30wt% HPMC-1,4-dioxane solution	1.26	0.74	0.29	0.20	7.60	0.38	2.67	0

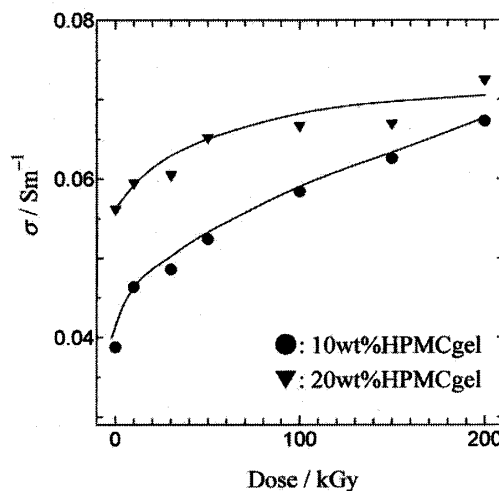


Fig. 3. Electric conductivity, σ , of HPMC hydrogel as a function of Dose at 25°C.

対応する緩和強度を計算すると0.11となった。これは Table 1に示した測定による緩和強度 $\Delta \epsilon_1$ の1/5以下の値となり、この高周波側の緩和は水による寄与ではなく、HPMC鎖の寄与によるものと考えられる。水による緩和については、溶液の誘電吸収で1 GHzに裾として観測されている。さらに我々が従来報告してきた非極性溶媒に溶解した poly (propylene oxides), poly (α -amino acids), poly (vinyl acetate) [11, 12, 22] において、緩和時間が0.4ns ~ 1.5nsになる高分子鎖の緩和が観測されてきていることも併せれば、300kHz ~ 100MHzの高周波側の緩和は高分子鎖運動を反映している過程であると考えられる。

Figure 2 から分かるように低周波側の緩和については、100Hz ~ 10kHzの周波数領域はばらつきが大きいが、高周波側緩和への寄与を取り除くため操作的にこれを仮定した。ここで定性的ではあるが、ゲルの吸収曲線の低周波側が急な増加を示し、より大きな強度の緩和や直流電気伝導 DC の存在を示していることは明らかである。Figure 3は溶媒を水とする HPMCゲルの電気伝導度 σ の電子線量に対する依存性である。電気伝導度の変化量は低濃度サンプルである10%

HPMCの方が大きいことから、電子線照射による影響は HPMC 分子だけではなく水分子からも影響していると考えられる。つまり、直流電気伝導が大きくなった理由として、電子線を照射したことによる HPMC の分解生成物や残留ラジカルなどの影響が考えられる。低周波側で観測された緩和は現段階では明確ではないが、Takemasa らが Carrageenan gel において緩和時間が 70ns よりも遅い所でイオン性の過程があると報告していることから [23], HPMC から解離したイオンの挙動による可能性が上げられる。

測定で得られた HPMC の分子運動を反映している高周波側の緩和において、放射線架橋ゲルと未照射の HPMC 溶液を比較すると、ゲルサンプルでは緩和時間 τ_1 が 1/2, 緩和強度 $\Delta\epsilon_1$ は 2 割程度小さくなった (Table 1)。高分子のゲル化過程は架橋点の形成により分子量が増大するとともに分子量分布が広がっていく過程であり動的粘弾性率などの流体力学的性質は大きな変化を示す。本研究で得られたゲルと溶媒の緩和パラメータの違いは、架橋点の形成が高分子鎖の分子運動に影響を与えていることを示唆するが、より定量的な解析のためにはサンプルの濃度を決定することと分解生成物等の影響を考慮する必要がある。今後、本研究で見出された問題点を考慮した実験条件の改良等により、架橋点を形成した分子鎖と未架橋の分子鎖運動のダイナミクスにより詳細な測定がもたらす定量的な比較が期待される。

4. まとめと展望

多糖類である HPMC のジオキサン溶液、および溶媒をジオキサンとした電子線架橋ゲルの誘電分光測定を行った。100Hz ~ 100MHz でゲル、溶液共に二つの緩和過程が観測された。300kHz ~ 100MHz で観測された緩和は HPMC 分子鎖に起因する過程であることが分かった。poly (propylene oxides), poly (α -amino acids), poly (vinyl acetate) など他の高分子溶液で得られた緩和時間と高周波側の緩和時間は対応していた。これまで残留イオンのために誘電分光測定が困難であった多糖類について、本研究によって初めて溶媒・ゲル中での高分子鎖による緩和が観測された。

100Hz ~ 300kHz の領域では、溶液と比べゲルの方に直流電気伝導 DC による影響が強く表れた。溶媒が水である HPMC ハイドロゲルの電子線量による DC 変化には水分子からの影響も関与していることから、HPMC 鎖の解離基などの影響に加えてこの因子も考慮すべきであることが判明した。

架橋を有するゲルと架橋が無い溶液では、どのような分子鎖ダイナミクスの違いがあるのかは本研究では明らかとはならなかった。ゲルの濃度を確定し、緩和パラメータのより詳細な議論を行い、低周波側過程のイオン等による影響を調べることは極めて重要で、今後もゲル濃度や架橋点密度などをパラメータとした系統的な研究を行うことでこの問題を解決していく予定である。

森下 敏, 海野裕哉, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, 古澤和也, 土橋敏明, 長澤尚胤

参考文献

- [1] N. Sakar, *J. Appl. Polym. Sci.* 24 (1979) 1556.
- [2] S. Nagura, S. Nakamura, Y. Onda, *Kobunshi Ronbunshu*, 38 (1981) 133.
- [3] R. Kita, T. Kaku, K. Kubota, T. Dobashi, *Phys. Lett. A* 259 (1999) 302.
- [4] R. Kita, T. Kaku, H. Ohashi, T. Kurosu, M. Iida, S. Yagihara, T. Dobashi, *Physica A* 319 (2003) 56.
- [5] M. Takahashi, M. Shimazaki, J. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 39 (2001) 91.
- [6] A. Kasahara, A. Sakanishi, T. Dobashi, A. Momose, 日本バイオレオロジー学会誌 第6号 1992 32.
- [7] R. A. Wach, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001) 3030.
- [8] B. Fei, R. A. Wach, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume, *J. Appl. Polym. Sci.* 78 (2000) 278.
- [9] K. Terao, N. Nagasawa, H. Nishida, K. Furusawa, Y. Mori, F. Yoshii, T. Dobashi, *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.* 14 (2003) 1197.
- [10] K. Furusawa, T. Dobashi, S. Morishita, M. Oyama, T. Hashimoto, N. Shinyashiki, S. Yagihara, N. Nagasawa, *Physica A* 353 (2005) 9.
- [11] S. Mashimo, S. Yagihara, A. Chiba, *Macromolecules*, 17 (1984) 630.
- [12] S. Yagihara, R. Nozaki, S. Mashimo, K. Hikichi, *Macromolecules*, 17 (1984) 2700.
- [13] S. Yagihara, N. Miura, Y. Hayashi, H. Miyairi, M. Asano, G. Yamada, N. Shinyashiki, S. Mashimo, T. Umehara, M. Tokita, S. Naito, T. Nagahama, M. Shiotsubo, *SSTA* 2 (2001) 15.
- [14] R. H. Cole, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 1459.
- [15] R. H. Cole, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 1469.
- [16] S. Mashimo, T. Umehara, T. Ota, S. Kuwabara, N. Shinyashiki, S. Yagihara, *J. Mol. Liq.* 36 (1987) 135.
- [17] K. S. Cole, and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 341.
- [18] R. Kohlrausch, *Prog. Ann. Phys.* 91 (1854) 179
- [19] G. Williams, and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* 66 (1971) 80.
- [20] H. Frohlich, 訳 永宮健夫, 中井祥夫, “物理学叢書16 誘電体論”, 吉岡書店, (1973).
- [21] U. Kaatz, V. Uhlendorf, *Zeitschrift fur Physikalische Chemi Neue Folge, Bd.* 126, S. (1981) 151.
- [22] S. Yagihara, M. Asano, M. Kosuge, S. Tsubotani, D. Imoto, N. Shinyashiki, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 2629.
- [23] M. Takemasa, T. Sato, A. Chiba, M. Date, *Transaction of the Materials Research Society of Japan* 28 [3] (2003) 1001.