

高分子ゲルの凍結

村 勢 則 郎*

(昭和 62 年 7 月 1 日受理)

Freezing Behavior of Polymer Gels

Norio Murase

Freezing behavior of cross-linked polymer gels was studied mainly by differential scanning calorimetry. Heat evolution during warming, due to ice crystallization, was sometimes observed below 0°C following precedent cooling to -50°C. It was found, further, that water compartmentalized by the cross-linked network structure remains unfrozen during cooling when the size of the compartments is appropriately small, and that it is the unfrozen compartmentalized water which crystallizes during subsequent warming. The mechanism of anomalous ice crystallization observed during warming was, then, investigated relating to change of the polymer network structure. In this process, it became clear that not only the size of the compartments but also continuity of water between adjacent compartments and flexibility of polymer chains affect freezing behavior of gels. These three factors seem, however, to be interrelated with each other via the density of cross-links of polymers. Therefore, it seems to be necessary to analyse characteristic of compartmentalized water more closely for the clarification of the freezing mechanism of gels. Moreover, the importance of the concept of compartmentalized water in gels, which may form a phase intermediate between continuous and discrete phases, was pointed out in this paper.

1. はじめに

不均一系における水は、その存在様式を巨視的に眺めるならば、連続相を形成する水と不連続相を形成する水に分類されよう。例えばO/W型エマルジョン(O/Wはoil in waterを意味する)は前者の例、W/O型エマルジョンあるいはシリカ等の細孔内の水は後者に属するといえる。

しかしながら、高分子ゲルの場合にはその中間的な性質をもつ水として、compartmentalized waterの存在を考慮すべきであると思われる^{1~4)}(Table 1)。compartmentalized waterは高分子網目構造によって区画化された水という意味である。個々のcompartment内の水は隣接するcompartment内の水と不連続に、即ち、完

Table 1 Water in heterogeneous systems.

continuous	(O/W emulsions)
compartmentalized (polymer gels)	
discrete	
trapped	
dispersed (reversed micelles, W/O emulsions)	
in pores (inorganic/organic matters)	

全に独立して存在するわけではないという点で、いわゆるポア内の水とは異なっている。しかしながら、また、compartment間で水分子の拡散運動はある程度制限もっているわけで、完全に連続というわけでもない。

本論文では、架橋高分子ゲル中のcompartmentalized waterが0°C以下の温度で示す通常とは異なった凍結・融解挙動について、主としてDSCを用いて明らかとなってきた知見を整理することにする^{1~4)}。

2. compartment sizeによって異なる架橋高分子ゲルの凍結・融解挙動

本研究で用いた高分子は、主として架橋デキストランであるSephadex (Pharmacia Fine Chemicals, Up-

*東京電機大学理工学部化学教室：埼玉県比企郡鳩山町石坂 〒350-03

Laboratory of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Tokyo Denki University, Hatoyama, Hiki-gun, Saitama, 350-03.

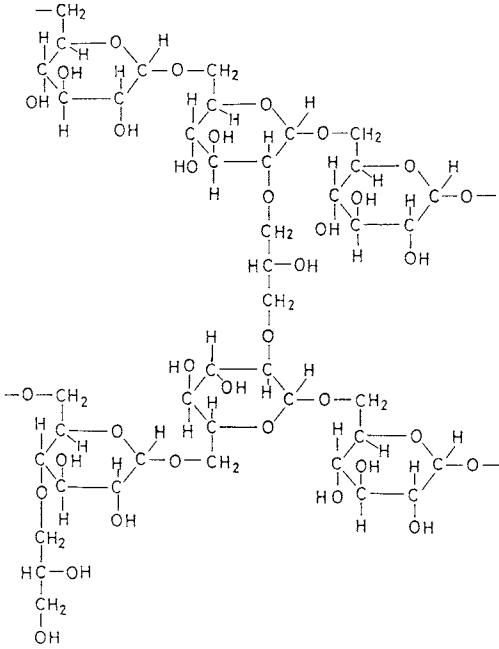


Fig. 1 Partial structure of Sphadex. Ref. 5.

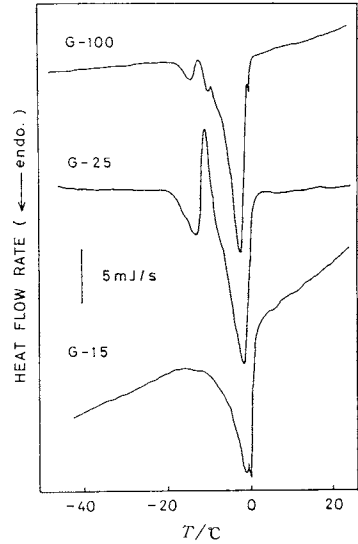


Fig. 3 DSC warming curves of Sphadex gels changing pore size. Water content: 5.7mg of water for 6.0mg of G-15, 5.8mg of water for 6.0mg of G-25 and G-100. Cooling and warming rate: 5°C/min. Ref. 4.

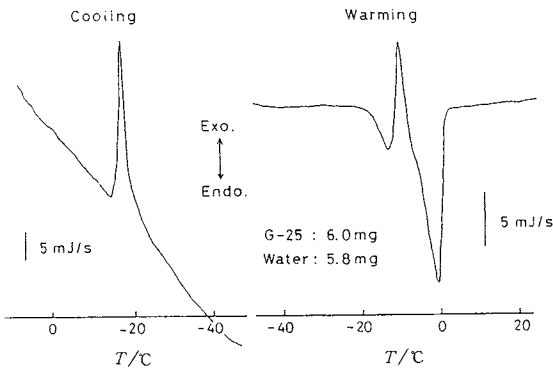


Fig. 2 DSC cooling and warming curves observed with a Sphadex G-25 gel. Cooling and warming rate: 5°C/min. Ref. 4.

psala)である。その部分構造をFig. 1に示す⁵⁾。Sephadexはビーズ状(平均的な直径: ~100 μm)を呈しており、ゲルクロマトグラフィーの担体として用いられている物質である。

Fig. 2に、含水率約50 wt%のSephadex G-25ゲルの冷却、昇温DSC曲線の一例を示す(装置は島津製作所DSC-30を使用した)。5°C・min⁻¹で-50°Cまで冷却したのち同じ速度で昇温していくと、-20°C付近から吸熱側に移行しはじめ、-12°C付近で急激な発熱ピークを示す。そして、0°C付近で水晶融解に伴う大きな吸熱ピークを示す。尚、冷却を液体窒素温度(-196°C)まで行

なっても昇温曲線のパターンは同じである。昇温過程で観測されるこのような発熱ピークの原因を明らかにすることを目的としてポア・サイズの異なったSephadexを用い、Fig. 2と同じ条件でDSC測定を行なった。Fig. 3からわかるように、昇温過程における発熱ピークはSephadexのポア・サイズに依存し、G-25よりポア・サイズの大きいG-100でも、小さいG-15でもほとんど観測されないのである(ポア・サイズは数字の大きい方が大きい)。

以上より、同じ物質系でポア・サイズのみに依存して観測されるこのような昇温過程における発熱は、ポア内の水の結晶化によるものと考えた¹⁾。水によるものであることは、G-25にH₂Oの代わりにD₂Oを添加してその昇温DSC曲線を比較してみることもから推察された。即ち、D₂Oを用いた場合にも同様な発熱現象が観測されたが、その温度は同位体効果により3~4°C高温側にシフトした。

次にSephadexの代わりに架橋ポリアクリルアミドであるBio-Gel(Bio-Rad Laboratories, Richmond, CA)を用いて、そのゲルの凍結・融解挙動を調べてみた。Bio-GelもSephadexと同様にゲルクロマトグラフィーの担体として利用されている物質で、Sephadexとある程度互換性があることが知られている。Fig. 4にBio-Gelの場合の冷却後の昇温DSC曲線を示す。Bio-Gelの場合にはBio-Gel P-6の場合にやはり顕著な発

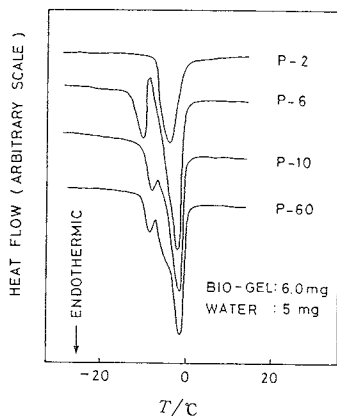


Fig. 4 DSC warming curves of Bio-Gel gels changing pore size. Water content: 5.0mg of water for 6.0mg of each Bio-Gel. Warming and cooling rate: 5°C/min. Ref. 2.

熱ピークが観測されるが、これよりポア・サイズの小さいP-2, 大きいP-10, P-60ではほとんど観測されてこない²⁾。そして、Bio-Gel P-6のポア・サイズはSephadex G-25のポア・サイズとほぼ等しいことが知られているのである。即ち、ゲル・マトリックスの素材によらず、ポア・サイズのみ依存し、サイズが適当に小さいとポア内の水は昇温過程で結晶化する場合があるということになる。

そこで、Fig. 3に示された吸・発熱ピークを全ての水の凍結・融解に対応するものとみなして、DSC曲線の積分を試みた。ここでは、便宜上、-20°C近辺における吸熱側への移行開始点と、0°C近辺における水晶融解ピークの完了点を結んでベース・ラインと定め、積分は高温側から1°C間隔で行なった⁴⁾。熱量は純水(氷)の融解熱を基準にして求め、この値から昇温過程の各温度で融解(凍結)した水の量を算出した。Fig. 5にその結果を示す。縦軸は昇温過程の各温度で融解せずに残っている水の量を意味するが、-20°C及びそれより低温におけるこの量を、試料中の全水分量(6.0mgの乾燥したG-15, G-25, G-100に対して、それぞれ5.7, 5.8, 5.8mgである)からひいた残りは、冷却過程で凍らなかった不凍水量となる。6.0mgのSephadexに対して、不凍水量はG-25の場合、約2.1mg、G-15, G-100の場合には約1.7mgであった。したがって、G-25ゲルの場合には不凍水量が約0.4mgほど他の系より多いが、ほぼそれに見あう分だけ-12°C付近で結晶化していることがわかる。この結果は、昇温過程で結晶化した水が冷却過程で凍らなかったポア内の水によるものであり、昇温過程で一度融解した水が-12°C付近で再び結晶化したものではないこと

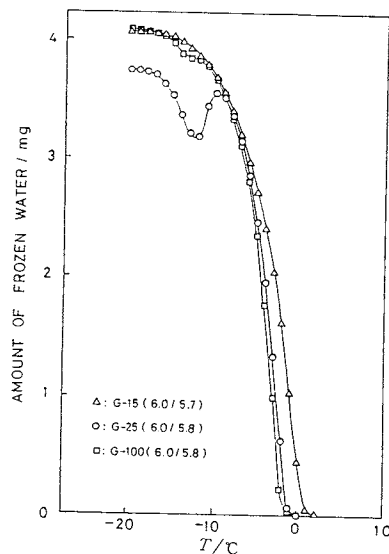


Fig. 5 Residual amount of ice during warming. The amount was calculated by the integration of DSC curves shown in Fig. 3. Ref. 4.

を示唆している。

これまで高分子網目構造内の水をポア内の水とってきた。しかしながら、前述の通り、この水は個々に独立したポア内に存在するわけではなく、巨視的な水が網目構造によって区画化されているとみなした方が実情に近いわけである。そこで、このような水を古賀の命名により¹⁾、compartmentalized waterとよぶことにした。ところで、昇温過程における水の結晶化は生体試料^{6~8)}、他のゲル⁹⁾でもいくつか報告されているが、ほとんどの場合は水溶液を用いた場合で、devitrificationとよばれている^{10,11)}。ここで議論しているのは純粋な水が単にcompartmentalizationされているだけで示す挙動で、水溶液をはじめ、これまでの例とは異なるものである。

これまでの結果を整理するならば、架橋高分子ゲル中のcompartmentalized waterはcompartmentのサイズが適当に小さいと冷却しても凍らずに、昇温過程で結晶化する場合があるということになる。適当に小さいcompartment sizeとは、Sephadex G-25のゲルクロマトグラフィーにおける排除限界分子量(5000ドルトン)⁹⁾と、水の分子量から単純に計算するならば、水分子として250~300個収容可能なサイズであり、compartmentの形状を球形とみなすと直径2.0~2.5nmということになる。

3. ポア内の水と compartmentalized water

一般にポア内やキャピラリー内の水は曲率をもつことにより、Kelvin 式にしたがって蒸気圧が低下することが知られている。その結果、凝固点は低下し、曲率による凝固点(融点)降下 ΔT と半径 r との間には $\Delta T \propto 1/r$ が成立つとされている¹²⁻¹⁶⁾。シリカに対してはこのような関係が実験的に詳しく調べられている。それによると $r \sim 1$ nm まで小さくなくても ΔT と $1/r$ の間にはほぼ比例関係が成立ち、 $r \sim 1$ nm の場合には融点は約 -40°C となる¹²⁾。このことから、シリカ・ポア内の水は半径 ~ 1 nm 以上ではほとんどバルクの挙動をとっており、単に曲率が大きくなることによって融点が低くなっていると解釈されている。しかし、この場合には Sephadex G-25 ゲルや Bio-Gel P-6 ゲルで観測された昇温結晶化はみられないのである。

高分子繊維、パルプのポア・サイズ分布とポア内の水の融点(凝固点)降下の関係についても多くの研究がなされている¹⁴⁻¹⁶⁾。高分子パルプに対する DSC 測定結果の解析では、半径 ~ 4 nm より小さいポア内の水は不凍水となると報告がある¹⁴⁾。Sephadex では最も compartment サイズの小さい G-10 の場合でも、DSC の結果から compartmentalized water の融点は -20°C 付近(融解開始温度、ピーク・トップでは約 -5°C)である。G-10 の場合の排除限界分子量(700 ドルトン)より計算するならば、compartment を球形とみなして $r < 1$ nm ということになる。即ち、 r がかなり小さいところまで不凍水にならないが、融点は比較的高いのである。

このように、Sephadex ゲル中の水は有機・無機物質が形成するポア内の水とは異なった凍結・融解挙動をとるわけであるが、それは Sephadex ゲル中では水が単に compartmentalization されただけであるという特徴のためかもしれない。そこで次に、主として Sephadex G-25 ゲルを用いて観測される昇温結晶化について、実験結果の詳細を説明することにする。

4. 昇温結晶化の詳細

Sephadex G-25 ゲルの含水率を高くしていくと昇温結晶化ピークは含水率 50 wt% 付近で最も大きくなり、それ以上ではかえって小さくなる。そして、70 wt% 付近になると観測されなくなってしまう³⁾(Fig.6)。これは徐冷($5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)した場合の話で、Fig.7 に示すように急冷、即ち、液体窒素中に直接浸した場合(冷却速度 $\sim 10^3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)には、やはり観測されてくるのである¹⁾。したがって、昇温結晶化する水が冷却過程で凍結しない

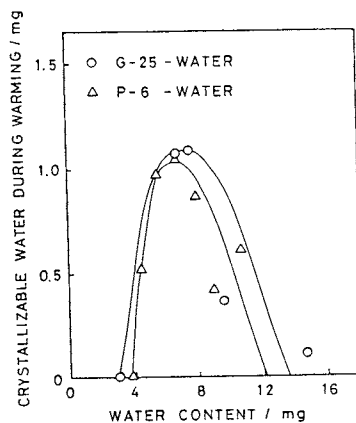


Fig. 6 Amount of crystallizable water during warming. Amount of Sephadex G-25 and Bio-Gel P-6: 6.0mg. Ref. 3.

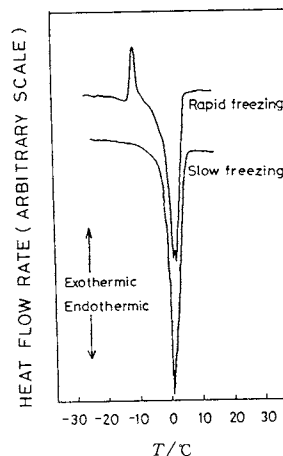


Fig. 7 DSC warming curves of Sephadex G-25 gels changing cooling rate. Water content: 70 wt%. Rapid freezing: dipped directly into liq. N_2 ($10^3^\circ\text{C}/\text{min}$), slow freezing: $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Warming rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Ref. 1.

のは速度論的理由によるものであることが示唆される。しかしながら、含水率が 50 wt% 付近の試料では、冷却速度を $0.5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ の徐冷にしても急冷の場合より若干小さくはなるものの、昇温結晶化ピークはやはり顕著に観測されるのである(Fig. 8)。含水率が高い試料で徐冷の場合に昇温結晶化ピークが観測されなくなることは、compartment 間の水の連続性、即ち、水の拡散速度が問題となってくるのであろう。

昇温結晶化する水が冷却過程で凍らないとするならば、低温でどのような物理化学的狀態にあるのかは非常に興味あるところである。というのは、通常の微小水滴($\sim 1 \mu\text{m}$)の均質核生成温度、即ち過冷却限界は -40°C 付近と

されているからである^{17,18)}。そこで、冷却しても凍らない不凍 compartmentalized water について微視的情報をえることの必要性から、ESR スピン・プローブ法による研究を行なった。ニトロキッド・ラジカルをスピン・プローブとして用い、その $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の水溶液を含水率が約 50 wt% になるように Sephadex に加えて試

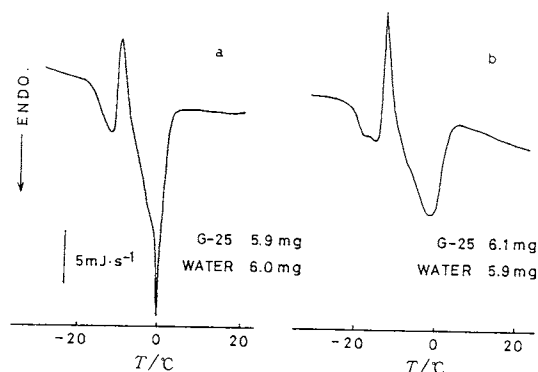


Fig. 8 DSC warming curves of Sephadex G-25 gels changing cooling rate. Water content: ca. 50 wt%. Cooling rate: (a) $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$, (b) $10^3^\circ\text{C}/\text{min}$. Warming rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

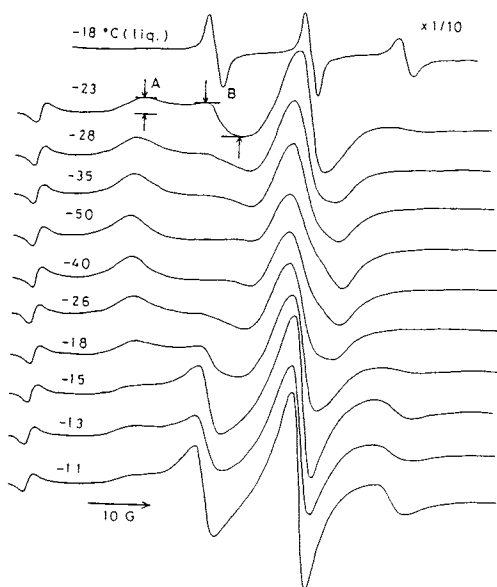


Fig. 9 Temperature dependence of ESR spectra obtained with a Sephadex G-25 gel. Water content: 50 wt%. Nitroxide radical used: 2,2,6,6-tetramethylpiperidonyl-1-oxy. The signal in the lowest magnetic field of each spectrum is due to Mn^{2+} used as an external standard. Intensity of a spectrum obtained at -18°C is reduced to 1/10. Ref. 4.

料とした。G-25ゲルで観測された実際の ESR スペクトルの温度変化を Fig. 9 に示す。液体状態では超微細分裂によるシャープな三本線が観測されるが、ゲル中で凍結が開始されると液体の水に囲まれて速い運動をしているラジカル(スペクトル線の高さ B で示す)が減少し、氷あるいは運動の束ばくされた水に囲まれて遅い運動をしているラジカル(スペクトル線の高さ A で示す)が増加していく。更に温度が低下していくと A 値は増大し、B 値は減少していく。そして、 -50°C では B 値はほとんどゼロとなる。このことは、 -50°C ではもはや液体状の水が存在しないことを意味している。すなわち、冷却しても凍らない compartmentalized water は決して過冷却した微小水滴の状態にあるのではなく、運動の止まった状態、ガラス状態にあるのではないと思われる。 -50°C から徐々に温度をあげていくと今度は A 値は減少し、B 値が増大していくが、 -15°C から -13°C の間で一度 A 値が増大して B 値が減少している。これはこの温度で氷晶形成がおこったことに対応しており、ESR スピン・プローブ法によっても昇温結晶化が確認されたわけである。G-25 系の compartmentalized water が通常の凍結状態(すなわち氷)でないことはラマン分光による予備実験でも確かめられている。すなわち、 3100 cm^{-1} 付近の OH 伸縮振動は、氷晶に比べて水素結合網が整っていないことを反映して、氷晶が形成される G-100 の系の場合より高波数側にシフトしてくる。

では、どうして compartmentalized water が不凍水となるのであろうか。これまで冷却は、 -50°C あるいはそれ以下まで行なった例を示してきた。Fig. 10 の DSC 曲線は含水率約 50 wt% の G-25ゲルを $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ で冷却していき、ゲル中の水の部分的凍結による発熱ピークが観測されてそれが完了した温度 -22°C で約 20 分間温

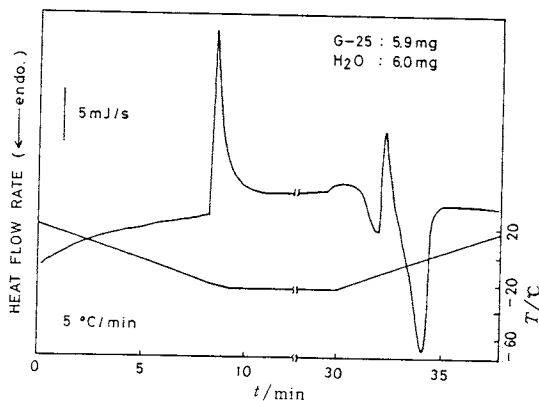


Fig. 10 DSC cooling and warming curves observed with a Sephadex G-25 gel. See text. Ref. 4.

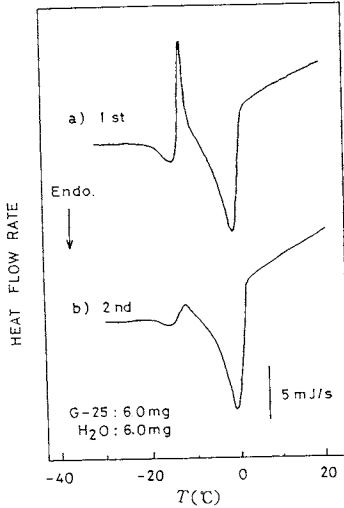


Fig. 11 Effect of freezing and thawing on the second DSC curve of a Sephadex G-25 gel: (a) warming curve following first rapid cooling, (b) warming curve following second rapid cooling. Warming rate: 5°C/min. Ref. 4.

度を一定に保ち、その後同じ速度で昇温したときに得られたものである。図からわかるように、この温度から昇温していった場合にも、-50°Cあるいはそれ以下まで冷却したときとほぼ同様に顕著な発熱ピークが観測されるのである。しかし、部分的凍結が開始されるより高い温度までしか冷却しない場合には、昇温結晶化は勿論観測されてこない。したがって、昇温結晶化が生じるための、及び冷却過程で compartmentalized water が不凍水化されるためのきっかけとなる primary な event はゲル中の水の部分的凍結であると考えることができる。ところでゲル中の水の部分的凍結によって網目構造は大きく変形すると思われる。そこで、部分的凍結によって網目構造が大きく変形し、その際に compartmentalized water がゲル・マトリックスと一緒にガラス化されるというスキームが浮かびあがってくる。網目構造が変形することはくり返し凍結の実験から明らかである。G-25ゲルの凍結・融解をくり返すと Fig. 11 に示すように昇温過程における発熱ピークは小さくなっていくが、これは氷晶形成に伴う体積増加によりビーズが破壊されるためと思われる。ビーズの破壊は光学顕微鏡による観察で実際に確認できる。

5. より細かく compartmentalization された水の凍結挙動

常識的に考えて、Sephadex G-25の系より更に細か

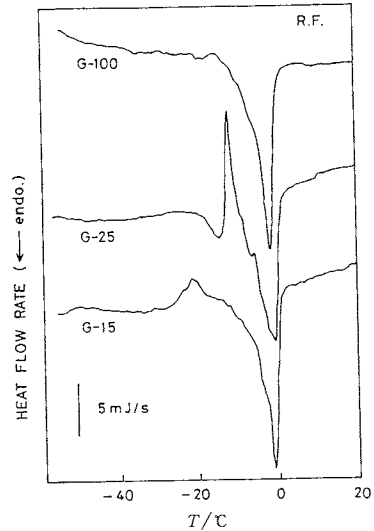


Fig. 12 DSC warming curves following rapid cooling. Water content: 5.7mg of water for 6.0mg of G-15, 5.8mg of water for 6.0mg of G-25 and 5.5mg of water for 6.0mg of G-100. Cooling rate: $\sim 10^3$ °C/min. Warming rate: 5°C/min. Ref. 4.

く compartmentalization された系の方が凍結しにくくなくてもいいと思われる。しかしながら、徐冷 (5°C・min⁻¹) の場合、G-15ゲルでは昇温結晶化は観測されない。また、不凍水量で判断する限り、G-15ゲルはG-25ゲルの不凍水量より少なく、G-100ゲルの場合とほとんど変わらない。

Fig. 12に急冷後の Sephadex ゲルの昇温 DSC 曲線を示すが、急冷した場合にはG-15ゲルでもブロードながら発熱ピークすなわち昇温結晶化が観測されてくる。そして、その積分結果を Fig. 13 に示したが、これを Fig. 5の結果と比較することによって、徐冷の場合に比べて不凍水量がどの位増加するかを算出することができる。その結果、急冷によるこの不凍水量の増加は、G-15ゲルの方が他の系より大きいことがわかる (この増加量は乾燥ゲル 6.0 mg に対してG-15, G-25, G-100でそれぞれ、約 1.2 mg, 約 0.4 mg, 約 0.3 mg である)。

Fig. 14に compartment のサイズが更に小さいG-10ゲルの場合の昇温 DSC 曲線を、Fig. 15に積分曲線 (ただし、Fig. 14とは別のDSC曲線を積分している)を示した。また比較のため、Fig. 16に架橋をもたないデキストラン水溶液の昇温 DSC 曲線の積分曲線を示した。G-10ゲルでもG-15ゲルと同様、急冷すると昇温結晶化が観測されてくる。そして、徐冷に対する急冷の場合の不凍水量の増加は、G-10ゲルにおいても(約 1.2 mg) デキストラン水溶液(約 0.6 mg)及び Sephadex G-25,

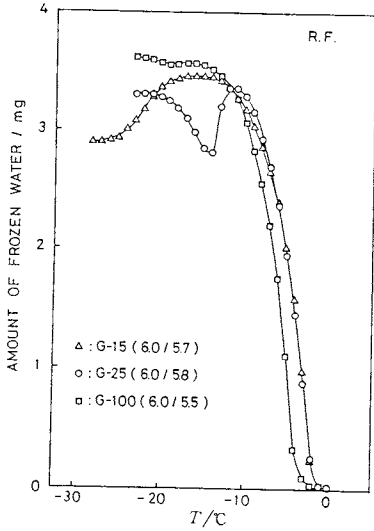


Fig. 13 Residual amount of ice during warming. The amount was calculated by the integration of DSC curves shown in Fig. 12. Ref. 4.

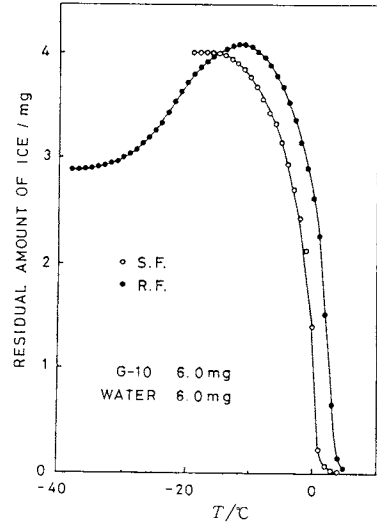


Fig. 15 Residual amount of ice during warming. The amount was calculated by the integration of DSC curves of G-15 gels. Cooling rate: 5°C/min (○), ~10³°C/min (●). Warming rate: 5°C/min.

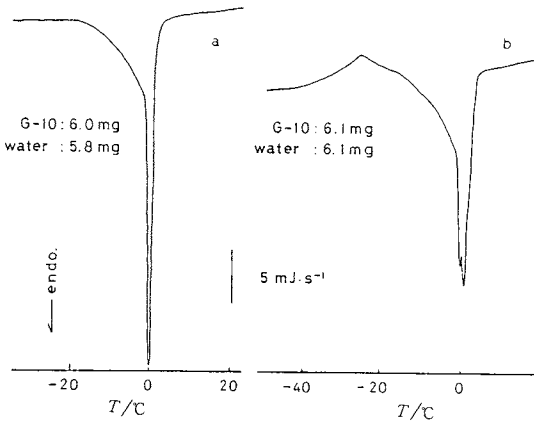


Fig. 14 DSC warming curves of Sephadex G-10 gels. Cooling rate: (a) 5°C/min, (b) ~10³°C/min. Warming rate: 5°C/min.

G-100 ゲルに比べてやはり大きいのである。デキストラン分子あるいは Sephadex ゲル・マトリックス近傍にあって運動の若干束ばくされている水が、急冷することによってはじめて不凍水化されてくることは容易に理解できよう。しかし、その量は乾燥物質（ゲル・マトリックスあるいは溶質）の量にのみ依存し、compartment のサイズにはほとんど依存しないと考えてよいだろう。したがって、G-10、G-15 ゲルで急冷により増加する不凍水量のうち、他の系より多くなっている分は、これらの系における compartmentalized water によるものとみなすことができる。即ち、G-10、G-15 ゲル中の com-

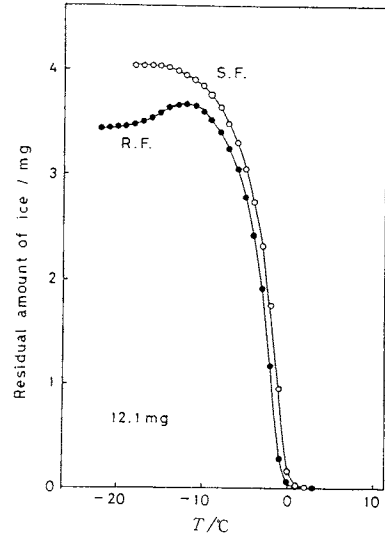


Fig. 16 Residual amount of dextran aqueous solutions. Water content: 50 wt%. Cooling rate: 5°C/min (○), ~10³°C/min (●). Warming rate: 5°C/min.

partmentalized water は徐冷の場合には冷却過程で凍ってしまうが、急冷すると冷却過程で凍らずに、G-25 ゲルの場合と同様に昇温結晶化すると考えられる。

6. compartmentalized water の凍結・融解と昇温結晶化のメカニズム

これまでの実験結果をもとにして昇温結晶化のメカニ

ズムを考慮してみることにする。G-25ゲル(含水率50wt%付近)を冷却していくと、大部分の compartment はサイズが小さいために、ピーズ外のバルクの水、ゲル・マトリックス近傍の水及び比較的大きな compartment 内の水(compartmentのサイズには当然のことながら分布がある)が凍りはじめることになるだろう。この氷晶は隣接した compartment 内へと成長していくが、compartment 間にわたる氷晶の成長は水分子の拡散が抑えられているために遅くなる。一方、ゲル中の水の部分的凍結は網目構造の変形をもたらす。その結果、大部分の compartmentalized water は氷晶形成する前に、温度低下によりガラス化されることになるのではないだろうか。すなわち、compartmentalized water は網目構造の変形及び部分的に凍結脱水されることによりマトリックスとの近接を余儀なくされ、その結果拡散運動が損われるために、温度低下によりゲル・マトリックスと一緒にガラス状態へ移行すると思われる。純水のガラス転移は -140°C 付近とされるから¹⁹⁻²²⁾、それよりずっと高温におけるガラス転移はマトリックス-水系のガラス化と考えるべきであろう。昇温過程においては、マトリックス近傍の水が融解しはじめると網目構造が徐々に変形していく。これがひきがねとなって compartmentalized water は結晶化すると考えられる。昇温 DSC 曲線が -20°C 付近で吸熱側に移行しているのはゲル中の水の部分的融解に伴うもので、ガラス転移による熱容量の変化とみなすにはシフトが大きすぎる。ガラス転移は存在すると思われるが、現在までのところ確認されてはいない。

含水率が高い場合には compartment 間の水の連続性(拡散速度)が大きくなり、氷晶成長速度は速くなる。その結果、compartmentalized water は冷却過程でガラス化するまえに、結晶化してしまうと思われる。しかし、それも冷却速度による。急冷すると水分子の拡散速度も温度と共に急速に低下し、氷晶成長は抑えられる。結局、compartmentalized water は氷晶となりえずにマトリックスと共にガラス化されることになる。

G-100ゲルのように個々の compartment のサイズが大きいと、大きいために(均質)核生成がおこりやすいことに加え、架橋密度が低いことにより compartment 間の水の連続性が高いために、バルクの水と同様な凍結・融解挙動をとると考えられる。G-100ゲルの含水率を色々変えて DSC 測定を行ってみたが、昇温結晶化は観測されなかった。このことはすなわち、水を吸収して膨潤し、G-25ゲルと同様な compartment サイズになっても、compartment 間の連続性が高いために冷却過程で氷晶形成してしまうことを意味するのであろう。

それではG-10, G-15ゲルの場合には compartment




のサイズが小さいうえに、架橋密度が高いために compartment 間の連続性も損われているのに、徐冷したとき何故不凍水とならずに、昇温結晶化も観測されないのだろうか。それは compartmentalized water が存在しないからというのではなく、架橋密度が高いために部分的凍結が生じた際に網目構造が変形しにくいのではないだろうか。その結果、compartmentalized water がガラス化されるまえに、compartment 間で氷晶が成長してしまうのだろうか。隣合った compartment が互に独立して存在する傾向が強いため、それぞれの compartment で独自に核生成が生じ、氷晶形成する可能性も考えられる。急冷の場合には、網目構造が変形しにくくても、compartment のサイズが小さいために水分子の運動は若干束ばくされており、ガラス化されやすいのではないかと思われる。

以上、昇温結晶化を中心にして架橋高分子ゲル中の水の凍結・融解メカニズムを考察してきたが、それは未だ推測の域をでていない。更に詳しい実験的解析が必要である。ただ、これまでの過程で、架橋高分子ゲル中の compartmentalized water の凍結に影響する因子が整理されてきた。それらは(i) compartment のサイズ、(ii) compartment間の水の連続性、及び(iii)網目構造の変形のしやすさである。そして、実はこの三因子はTable 2に示すように架橋密度を介して互に関係すると思われるのである。即ち、架橋密度が高ければ compartment のサイズは小さくなり、compartment 間の水の連続性は損われ、網目構造は変形しにくくなるだろう。逆に架橋密度が低く、粗であれば、compartment のサイズは大きくなり、compartment 間の水の連続性は高まり、網目構造は変形しやすくなるだろうと予想されるからである。特に網目構造の変形しやすさ(柔軟性)はこれまで考慮してこなかった因子であり⁴⁾、今後更に詳しい検討が必要である。

架橋高分子ゲルの凍結には含水率も影響する。含水率

Table 2 Factors determining freezing behavior of biopolymer gels.

1. Compartment size	} Density of cross-links (junction zones)
2. Continuity of neighboring compartments	
3. Flexibility of polymer chains	
4. Water content	
5. Cooling rate	

Density of cross-links	dense	intermediate	rough
			

が高くなるとビーズは水を吸収して膨潤していく。その結果、compartmentのサイズはある程度まで大きくなり、compartment間の水の連続性は高まり、網目構造も変形しやすくなると考えられる。したがって、凍結挙動が含水率の影響をうけることは容易に予想されよう。compartmentalized waterの凍結を考える際には、冷却速度との関係も考慮する必要がある。というのは、compartmentのサイズは核生成速度に関係してくるし、compartment間の水の連続性と網目構造の変形しやすさはそれ自体速度的因子であるからである。このように架橋高分子ゲル中のcompartmentalized waterの凍結には、これまで主として注目してきたcompartmentのサイズの他に、上記二因子が複雑に関係してくると思われる。どのような凍結条件において、どの因子が重要となってくるか整理することが今後の大きな課題であると思う²³⁾。

7. ま と め

架橋高分子ゲルで観測される昇温結晶化に的を絞って高分子ゲルの凍結・融解について議論してきた。その結果、ゲル網目構造内の水は連続相を形成しているとも、不連続的であるともいえない中間的な水であるとして、compartmentalized waterの概念を導入することの重要性を指摘してきた。また、このようなcompartmentalized waterの凍結を特徴づける因子として、compartmentのサイズ、compartment間の水の連続性及び網目構造の変形しやすさが考えられることを指摘してきた。いずれも未だ不完全な考察ではあるけれども、以上のような観点から高分子ゲルの凍結・融解メカニズムが理解できるのではないかと考えている。

ここでは純水の場合についての議論に終始したが、水溶液が架橋高分子網目構造によってcompartmentalizationされた系でも昇温結晶化が観測されることをつけ加えておく^{24, 26)}。また、昇温結晶化は何も架橋高分子ゲルにのみ特有な現象ではなく、ゼラチンゲルや一度糊化したポテト澱粉ゲル等でも観測されており、これらの結果も水のcompartmentalizationという観点から解釈可能であることを指摘しておく²⁶⁾。

最後に、Sephadex G-25ゲル、Bio-Gel P-6ゲルでみられる昇温結晶化は、著者らの他にMackenzieによって報告されていることを付記しておく^{27, 28)}。

引用文献

- 1) N. Murase, M. Shiraiishi, S. Koga and K. Gonda, *Cryo-Lett.* **3**, 251 (1982)
- 2) N. Murase, T. Fujita and K. Gonda, *Cryo-Lett.* **4**, 19 (1983)
- 3) N. Murase, K. Gonda and T. Watanabe, "Fundamentals and applications of freeze-drying to biological materials, drugs and foodstuffs" (I.I.R. Commission C1), p. 51 (1985)
- 4) N. Murase, K. Gonda and T. Watanabe, *J. Phys. Chem.* **90**, 5420 (1986)
- 5) Gel Filtration, Theory and Practice, Pharmacia Fine Chemicals, Uppsala, Sweden, 1980
- 6) K. Gonda and S. Koga, *J. Gen. Appl. Microbiol.* **19**, 393 (1973)
- 7) D. Simatos, M. Faure, E. Bonjour and M. Couach, "Water Relations of Foods" (R. B. Duckworth ed.), Academic Press, London, New York and San Francisco (1975), P. 193
- 8) D. Simatos, M. Faure, E. Bonjour and M. Couach, *Cryobiology* **12**, 202 (1975)
- 9) J. Pouchlý, J. Biroš and S. Beneš, *Macromol. Chem.* **180**, 745 (1979)
- 10) Luyet, B. and Rasmussen, D., *Biodynamica* **10**, 137 (1967)
- 11) Luyet, B. and Rasmussen, D., *Biodynamica* **10**, 167 (1968)
- 12) J. Clifford, "Water, A Comprehensive Treatise", Vol. 5 (F. Franks ed.), Plenum Press, New York (1975), Chap. 2
- 13) 小野嘉夫, 化学と工業, **33**(9), 586 (1980)
- 14) D. Deodhar and P. Luner, "Water in Polymers" (S. P. Rowland ed.) ACS Symp. Ser. 127, A.C.S., Washington, D.C. (1980), p. 273
- 15) 石切山一彦, 十時 稔, 小林拓一, 武山高之, 丹沢 宏, 第22回熱測定討論会講演要旨集, p.148 (1981)
- 16) L. G. Homshaw, *J. Colloid & Int. Sci.* **84**(1), 127 (1981)
- 17) C. A. Angell, "Water, A Comprehensive Treatise". Vol. 7 (F. Franks ed.), Plenum Press, New York (1982), Chap. 1
- 18) 菅野 等, 熱測定の進歩 **2**, 25 (1984)
- 19) J. M. McMillan and S. C. Los, *Nature* **206**, 806 (1965)
- 20) M. Sugisaki, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 2591 (1968)
- 21) R. H. Rasmussen and A. P. MacKenzie, *Nature* **220**, 1315 (1968)
- 22) C. A. Angell and E. J. Sare, *J. Chem. Phys.* **52**, 1058 (1970)
- 23) 村勢則郎, 凍結及び乾燥研究会会誌, Vol. 33, (1987)(予定)

- 24) N. Murase and K. Gonda, *Cryo-Letters* **4**, 15 (1983)
- 25) N. Murase and K. Gonda, *Cryo-Letters* **4**, 381 (1983)
- 26) 村勢則郎, 権田金治, 凍結及び乾燥研究会会誌, **32**, 26 (1986)
- 27) A. P. MacKenzie, *Philos. Trans. R. Soc. London* **B278**, 167 (1977)
- 28) A. P. MacKenzie, "Microbe Analysis of Biological Systems" (T. E. Hutchinson, A. P. Somlyo eds.), Academic Press, New York (1981), p. 397

熱測定関係国際会議ニュース (一部既報)

May 30 – June 2, 1988, Beijing, China

International Symposium on Thermodynamics in Chemical Engineering & Industry

Contact:
 CIESCE Secretariat
 P.O. Box 911
 Beijing, 100083
 People's Republic of China

June 20 – 23, 1988, Gaithersburg, Maryland, USA

Tenth Symposium on Thermophysical Properties

Contact:
 Nancy Skinner
 B256 Physics Bldg.
 National Bureau of Standards
 Gaithersburg, MD 20899
 USA

July 25 – 28, 1988, Strasbourg, France

First International Symposium
 Thermodynamics of Natural Processes
 (International Association of Geochemistry and Cosmochemistry,
 International Geological Correlation Program,
 International Mineralogical Association, CODATA)

Contact:
 Dr. Bertrand Fritz
 Secretary general TNP1-1988
 Institut de Geologie
 1, Rue Blessig
 F-67084 Strasbourg Cedex, France

August 21 – 26, 1988, Jerusalem, Israel

9th International Congress on Thermal Analysis
 (International Confederation for Thermal Analysis – ICTA)

Contact:
 S. Shoval
 Everyman's University
 P.O. Box 39328
 Tel Aviv 61392, Israel

August 29 – September 2, 1988, Praha, Czechoslovakia

10th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics (IUPAC)

Contact
 R. Holub
 Department of Physical Chemistry
 Institute of Chemical Technology
 166 28 Prague 6
 Czechoslovakia

August 25 – 28, 1989, China

Thermodynamics/Thermochemistry Conference
 (Contact not yet available)

March or October, 1989, Lille, France

Journees de Calorimetrie et d'Analyse Thermique (STK)

Contact:
 Mr. Erwin Marti
 Ciba Geigy
 Klybeck K 127-502
 CH-4002 Bale, Switzerland

August 27 – 31, 1990, Como, Italy

11th International IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics (IUPAC)

Contact:
 Prof. G. Della Gatta
 Universita di Torino
 Istituto di Chimica Generale ed Inorganica
 Facolta di Farmacia
 Via Petro Giuria, 9
 10125 Torino, Italy

(阪大理 菅 宏)