

# NIPA/SA ゲルの乾燥に伴うミクロ相分離構造出現と環境による変化

## 九州大学大学院工学研究院 原 一広

高分子ゲルは高分子網目と溶媒からなる 2 成分系であり、両者の相互作用の変化により独特な性質を示す。著者らは、これまで溶媒が水であるハイドロゲルを研究対象とし、2 成分のうちの 1 つの成分である溶媒が散逸していく乾燥過程における物性変化を種々の手法を用いて観測している。今回は、ゲル網目高分子中に疎水部と親水部を持つ NIPA/SA 共重合ゲルの乾燥に伴うナノ構造変化、及び、その環境による変化について述べる。

図 1 奥の SAXS プロファイルで示した様に、NIPA/S ではゲルの乾燥に伴い、明瞭なピークを生じるナノ構造が出現する事を見出した。また図 1 手前の SAXS プロファイルに示す様に、この SAXS ピークは 0.1% 程度のわずかな含水量の上昇により急激に強度が弱くなる事も見出した。

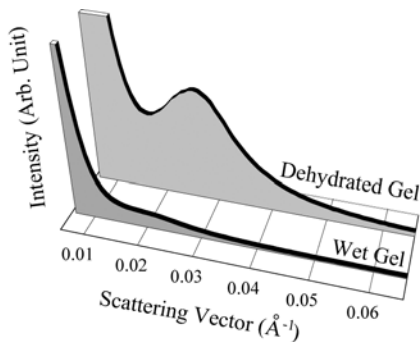


図 1 NIPA/SA ゲルの乾燥に伴う SAXS ピーク

更に、図 2 に示す様に NIPA/SA の比率が異なる試料においてこの構造が大きく変化する事も見出し、乾燥物におけるナノ構造が外部条件により制御できる事を明らかにした。

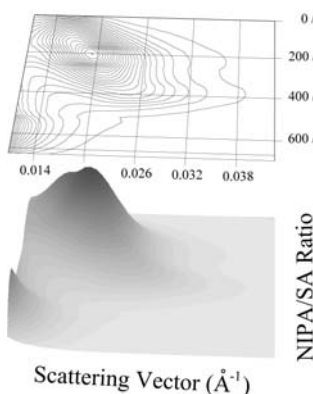


図 2 乾燥 NIPA/SA ゲルの組成の違いによる SAXS プロファイル変化

湿潤状態の NIPA/SA ゲルについては、遷移金属イオンが存在すると網目高分子側鎖に存在するイオン基の静電遮蔽、あるいは複数の網目高分子側鎖イオン基同志の遷移金属イオンを介したキレーションにより収縮し体積相転移温度も変化する事が報告されている。著者らはこのゲルの乾燥物における金属イオンの効果を明らかにするために、塩化銅水溶液に浸漬後に乾燥した NIPA/SA ゲルと浸漬せず乾燥し

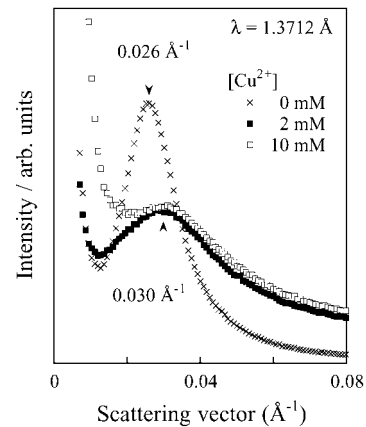


図 3 乾燥 NIPA/SA ゲルにおける Cu<sup>2+</sup>吸着による SAXS プロファイル変化

た NIPA/SA ゲルの X 線小角散乱プロファイル比較を行った。その結果、図 3 に示す様に浸漬せず乾燥した試料に比べ、塩化銅水溶液に浸漬後に乾燥した試料ではピークがより広角側へ移動する事が明らかとなり、イオン添加によりナノ構造がより小さくなる事が明らかとなった。

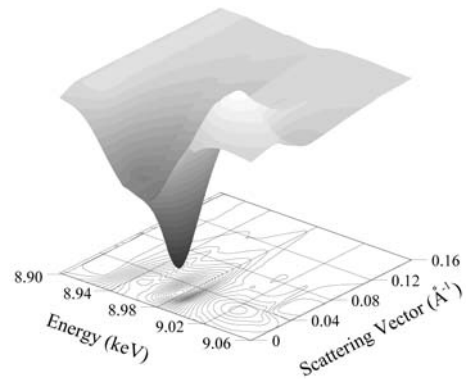


図 4 銅イオン吸着乾燥 NIPA/SA ゲルにおける SAXS プロファイルの入射 X 線依存 [縦軸: Intensity - Intensity@9.04keV]

また、イオン吸着の観点からは、銅イオンの分布構造がどの様になっているかについて興味を持たれる。この事を明らかにするためにシンクロトロン光の白色性を利用し分光器を用いて入射 X 線エネルギーを銅元素の X 線の K 吸収端 (8.98keV) を通過する様に走査しながら SAXS 観測を行った。図 4 は、異なる X 線入射エネルギーに対する SAXS プロファイルから、銅元素の K 吸収端から十分離れた入射エネルギー (9.04keV) での SAXS プロファイルを差し引いた差分をとったものである。この図から、丁度、SAXS ピークが観測された位置において銅の K 吸収端付近で差分が著しい変化している事がわかる。この事は、SA が作る親水性のサイトに銅の存在する事を示唆している。