

## ゲル乾燥物のミクロ相分離構造の不均一発生に伴う変化

九州大学大学院工学研究院 原 一広

溶液に不溶な三次元網目構造を持つ高分子及びその膨潤体であるゲルは、外部条件の変化に起因する溶媒と高分子網目の相互作用の微小な変化により大きな体積変化を起こす為、これまで様々な環境下での体積変化の研究が行われてきた。著者らは、これまで溶媒が水であるハイドロゲルについて、溶媒（水）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。

前回の報告では、ゲル網目高分子中に疎水部と親水部を持つ *N*-イソプロピルアクリルアミド/アクリル酸ナトリウム (NIPA/SA) 共重合ゲルの乾燥に伴うナノスケールの構造変化について

- ・ NIPA/SA ゲルではゲルの乾燥に伴い、明瞭な SAXS ピークを生じるナノスケールの構造が出現する。(図1)
- ・ 含水量の 0.1% 程度のわずかな増加によりこの SAXS ピーク強度は急激に弱くなる。(図1)
- ・ イオン吸着によりピーク位置、ピーク線幅が大きく変化する。

という報告を行って来ており、乾燥に伴い NIPA/SA ゲルの SAXS プロファイルに出現するピークは環境に極めて敏感である事が明らかとなっている。

本研究では、乾燥 NIPA/SA ゲルにおける SAXS ピークが環境に極めて敏感である事に注目し、以下に述べる様に、架橋剤濃度の上昇に伴うゲルの不均一発生とナノスケールの構造変化を含めた諸物性との関係の検討、および、不均一発生に伴い乾燥 NIPA/SA ゲルに出現する SAXS ピークの受ける影響についての検討を行った。

アクリルアミドを始めとする幾つかの化学架橋ゲルでは、架橋剤がある濃度以上で白濁することが知られている。この現象はゲル内部に生じたネットワークの不均一のサイズが、可視光の波長レベルにまで達することに起因すると考えられている。本研究では、この事をより詳細に検討する為、白濁の度合いについては分光光度計を用い光の透過率測定透過光強度により、ナノスケールの構造変化については高エネルギー加速器研究機構内の物質構造科学研究所放射光実験施設設置の BL-10C の酵素回折計を用いた小角 X 線散乱 (SAXS) 観測により行った。試料としては、ポリアクリルアミド/アクリル酸ナトリウム (PAAm/SA) 共重合ゲルと NIPA/SA 共重合ゲルを用いた。

図2に PAAm/SA ゲルの透過光強度の架橋剤濃度の違いによる変化を示す。この図よりわかるように、透過光強度はある架橋剤濃度 ( $C_0$ ) において急激に変化する。著者らは他の物性についてもこの架橋剤濃度付近で著しい変化が起きる事を確認した。また図3に示す様に湿潤 PAAm/SA ゲルの SAXS プロファイルもこの濃度付近で小角側で強度著しく大きくなる事が観測された。この事は数百オングストローム以上の大きさを持つ構造が  $C_0$  以上の架橋剤濃度で急激に大きくなっている事を示している。乾燥 NIPA/SA ゲルのナノスケール構造変化観測では、架橋剤濃度上昇に伴い SAXS ピーク強度が著しく減少し  $C_0$  以上において消失する事が明らかとなった(図4)。これは、乾燥に伴い形成されたナノスケールの規則構造が架橋剤濃度上昇に伴う不均一発生により破壊された事を示していると考えられる。

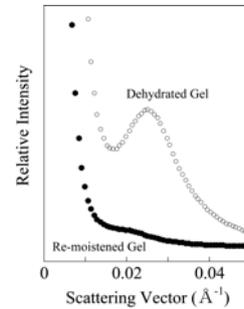


図1 NIPA/SA(500mM/200mM)ゲルの乾燥に伴う SAXS ピークの出現 (架橋剤濃度 0.1%)

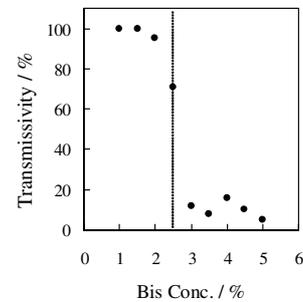


図2 湿潤 PAAm/SA ゲルの架橋剤濃度の変化に伴う透過光(600nm)強度変化 ( $C_0 = 2.5\%$ )

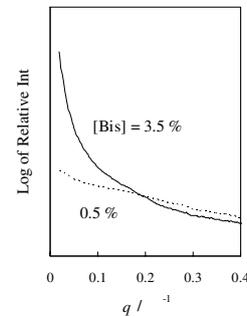


図3 実順 PAAm/SA ゲルの架橋剤濃度の変化に伴う SAXS プロファイル変化 ( $C_0 = 2.5\%$ )

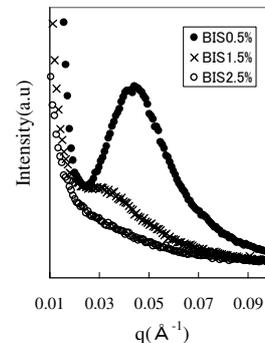


図4 架橋剤濃度の違いによる乾燥 NIPA/SA ゲルの SAXS プロファイルの変化 ( $C_0 = 1.5\%$ )