

荷電基の空間配置の異なる弱荷電性高分子ゲルの微視的構造解析

物質系専攻 56123 鈴木 拓也

指導教員：柴山 充弘 (教授)

キーワード：ゲル、荷電基、膨潤収縮、小角中性子散乱

背景と目的: 高分子ゲルは、高分子鎖の架橋によってできる三次元網目が多量の溶媒を含んで膨潤した物質である。これらの中には、温度、pH、電場、光といった刺激に反応して自身の物性を変化させるものがあり、環境応答性ゲルとして注目されている。中でも*N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAm) ゲルは温度上昇に伴う疎水性相互作用により約34°Cで可逆的な体積相転移を示す感温ゲルとして知られ近年の応用研究が盛んである。このNIPAmに弱荷電性のアクリル酸 (AAc) を共重合させて得られるゲルでは、AAc荷電基導入に伴う静電相互作用および対イオンの浸透圧により膨潤能と転移点が上昇し、体積相転移点近傍において数百Åレベルの揺らぎサイズを持つマイクロ相分離構造が形成されることが知られている。このマイクロ相分離構造は、温度やpHといった外部環境パラメータはもとより、ゲルの構造パラメータであるポリマー濃度、架橋密度、荷電基含有率などにも依存するため、それらのパラメータを調整することにより、ゲルのマイクロ構造や物性の制御が可能となり、様々な工業製品への応用展開が期待されている。

ところが、NIPAm/AAc 共重合ゲルの構造・物性を決定付ける荷電基効果に関するこれまでの研究においては、AAc 荷電基が NIPAm 網目鎖上に均一分散していると仮定し、系全体に対する総荷電基量のみが考慮され、荷電基の網目鎖内での分布状態にはあまり関心が払われてこなかった。

そこで本研究では、ゲル網目内での AAc 荷電基の空間配置に着目し、荷電分布の違いがゲルの巨視的特性及び微細構造にどのように影響するのかを温度および pH に対する変化という観点から検証することを目的とした。研究手法としては、巨視的物性評価法として膨潤収縮実験、微視的構造解析法として静的光散乱 (SLS) 及び小角中性子散乱 (SANS)、また、ゲル網目のダイナミクス評価法として動的な光散乱 (DLS) を用い、ゲルの構造をあらゆる角度から検証することを可能とした。

試料: ゲルは Redox 重合と紫外線 (UV) 重合[1] で作製された。NIPAm モノマー、AAc モノマー (または AAc ポリマー) の混合水溶液に、Redox 重合の場合には架橋剤として *N,N'*-メチレンビスアクリルアミド (BIS)、開始剤として過硫酸アンモニウム (APS)、促進剤として *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン

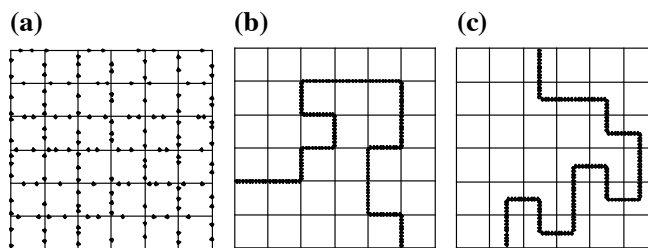


図1 NIPAm/AAc ゲルの模式図

(TEMED) を用い、20°Cの恒温槽中、24h でゲル化を行なった。UV 重合では、APS を UV 開始剤として用い、20°Cの雰囲気下、1h の UV 照射によりゲル化を行なった。得られたゲルの荷電基の分布を図1に示す。(a) では Redox 重合により NIPAm 網目鎖中に AAc がモノマー単位 (黒丸) でランダムに配置され、

(b) では UV 重合により AAc がポリマー単位 (太線) で網目に共重合されている。また (c) では Redox 重合により AAc ポリマーがゲル網目中に拘束されているが共重合されていない状態である。試料コードを (a) : Redox-mono、(b) : UV-poly、(c) : Redox-poly とする。この時、全てのゲルにおいて、ゲル内の AAc モノマー単位の数は等しいが、AAc の空間配置が異なっている。

実験方法: 膨潤収縮実験では実験試料を直径約 800 μ m のキャピラリー中に作製し、棒状ゲルの直径を Nikon 社製の TMD300 と HAMAMATSU 製の ARGUS-20 を用いて測定した。測定間隔が 20 分以上の準静

的平衡測定である。小角中性子散乱実験は日本原子力研究所の2次元小角中性子散乱装置 (SANS-U) を用いて行った。中性子の波長は 7\AA である。中性子散乱では溶媒に H_2O を用いると非干渉性散乱の寄与が大きくなり系内の NIPAm/AAC 網目に関する構造が得られなくなるため D_2O を溶媒に用いた。動的光散乱装置は ALV 社製の DLS/SLS-5000 を用いた。散乱角は 90° である。測定温度は $25\sim 49^\circ\text{C}$ である。

結果と考察： 図2に各荷電ゲルの膨潤度の温度依存性を NIPAm ホモポリマーゲル (Redox-NIPAm) の結果と共に示す。 d_0 は調製時のゲル径、 d は測定時のゲル径である。AAC をモノマー単位で NIPAm 網目内に分散させた Redox-mono において最も高い転移点 (約 42°C) および膨潤能が実現された。さらに poly-AAC 鎖と NIPAm 網目との共重合の有無 (UV-poly と Redox-poly) によって転移点と膨潤能には顕著な違いが現れた。poly-AAC を分散させた UV-poly では Redox-mono ほどの荷電基効果を示さず、一方、Redox-poly は転移点が 35°C と Redox-NIPAm とほぼ同様の値を示した。

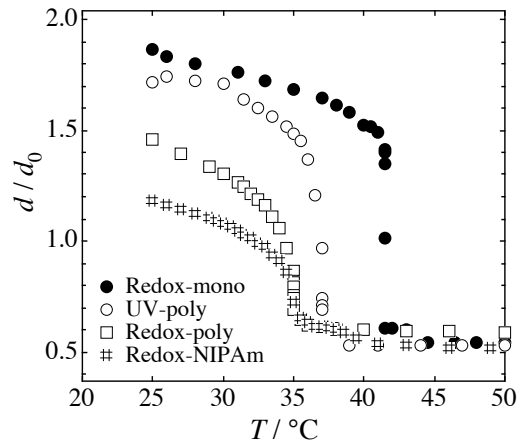


図2 膨潤度の温度依存性

図3に SANS より得た散乱曲線の温度依存性を示す。実線が理論曲線である。各ゲルとも転移点以下と転移点近傍以上において荷電基分布に応じた特徴的な散乱挙動を示しているのがわかる。即ち、転移点以下での散乱関数は、Redox-mono、Redox-poly では架橋導入による静的構造不均一性の寄与を取り入れた修正型 Squared-Lorentz 型関数を理論曲線に用いることで再現できた。また、UV-poly では poly-AAC 鎖の NIPAm 網目鎖への架橋による導入を反映し、小角側に特徴的な凸状の立ち上がりが観測された。この挙動に対しては、コイル状 AAC 鎖のランダム分散を仮定し、孤立粒子の散乱を記述する Gauss-Lorentz 型関数を用いることで上手くフィッティングされた。各ゲルに対してフィッティングより得た網目の濃度揺らぎの相関長 ξ および UV-poly の Gauss 関数中の回転半径 R_g を図4に示す。各ゲルにおいて ξ 、 R_g は濃度揺らぎの拡大を反映して転移点にかけて増大した。また Redox-mono において、荷電した AAC のモノマー単位での網目鎖への導入による濃度揺らぎの抑制により ξ は全試料中最も小さな値を示した。一方でポリマー単位での AAC 鎖導入による網目の不均一性の著しい増大を反映し UV-poly の ξ は一桁ほど大きくなっている。Redox-poly の値と温度変化については Redox-NIPAm と同じ傾向である。

転移点近傍以上では、Redox-mono、UV-poly 共に特徴的な単一ピークを持つ散乱挙動を示した。このピーク関数は貧溶媒下でのマイクロ相分離構造を反映していると考えられ、Rabin-Panyukov 理論[2]を

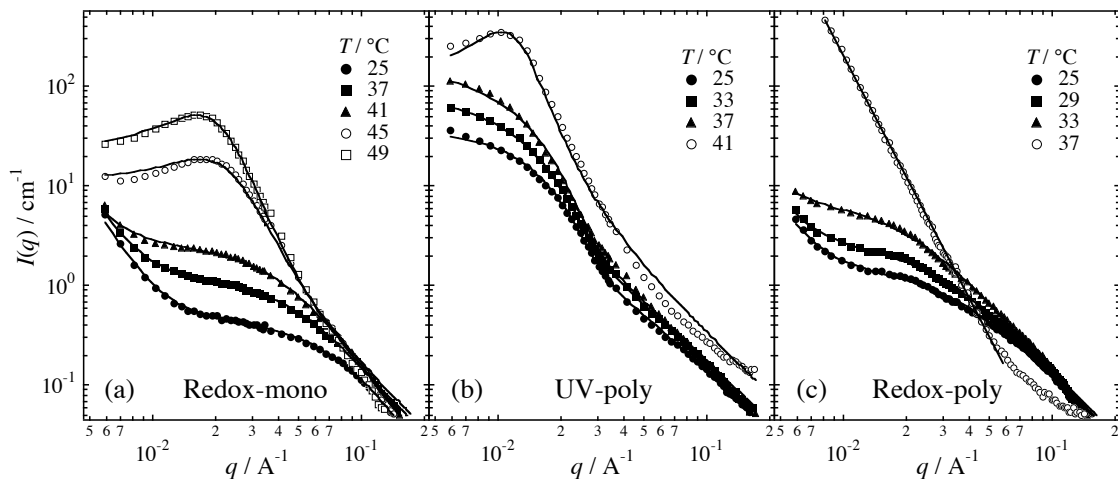


図3 小角中性子散乱より得た散乱関数の温度依存性

用いることで散乱曲線を上手く再現できた。ここで散乱ピークの形が荷電基分布の違いによって大きく異なることがわかる。ピーク位置の散乱ベクトル q_{\max} から得られる相分離スケール $D (= 2\pi / q_{\max})$ は UV-poly が Redox-mono より大きな値を示した。Redox-mono の 49°C、UV-poly の 41°Cでのフィッティングパラメータを表1に示す。架橋点間分子量 N は UV 架橋 NIPAm ゲル及び Redox-NIPAm の平衡膨潤曲線より算出した架橋濃度の値より算出した。ポリマーの体積分率 f は調製条件より決まる値であり χ は Flory の相互作用パラメータである。イオン化度 f について、Redox-mono では調製時の値 0.0457 を用いて実験値を再現できた。一方で UV-mono の f は著しく小さな値となった。これに関して、Debye の遮蔽長を見積もることにより UV-poly においては鎖状高分子電解質の特徴である「イオン凝集 (AAc 鎖上の荷電基が一部しか荷電していない状態)」が生じていると考えられ、Redox-mono と同量の AAc が含まれているにも関わらず、UV-poly では総荷電基量が減少していることが示唆された。Redox-poly は転移点を越えた 37°Cにおいて傾きが4 のべき乗関数を示した。この挙動はマクロ相分離後の明確な二相界面を記述する Porod 則を示しており、Redox-NIPAm と同じ散乱挙動であった。共重合していない poly-AAc 鎖はゲルに明確な変化を及ぼさないことを意味する。

以上のようなマイクロ相分離時の荷電ゲルの微視的不均一性は pH 変化によっても全く異なるゲル依存性を見せた。Redox-mono では pH の上昇と共に AAc 解離度が大きくなった結果、マイクロ相分離時の周期的構造スケール D は減少した。一方、UV-poly では対イオンの遮蔽効果の起こりやすさを反映して、 D は pH 6 で最小となった後、増加に転じた。

さらに DLS 測定から各ゲルのダイナミクスを評価した。

図5は各ゲルの 20°Cでの相関関数である。ゲルの特徴である散乱強度の位置依存性を考慮し代表的な5点の結果を示す。Redox-mono では 0.1ms 付近に高分子鎖の協同拡散モードが見られた。一方、UV-poly では相関関数が大きな静的不均一性を反映して顕著な位置依存性を示した。Redox-poly ではゲルモードに加えて共重合されていない poly-AAc 鎖の緩和が長時間側に現れた。このように網目のダイナミクスにおいても荷電基分布の影響が強く現れた。

まとめ：本研究により、網目鎖中での荷電基の分布状態が、巨視的な膨潤挙動、微視的なゲル構造や鎖のダイナミクスにまで大きく影響し、ゲル構造を決定する重要なパラメータの1つであることが明確となった。ゲルの構造設計に基づく高機能材料への応用にあたり、重要な一助に成りうる研究成果であると思われる。

参考文献：

- [1] F. Ikkai and E. Adachi, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1514 (2004)
- [2] S. Panyukov and Y. Rabin, *Macromolecules*, **30**, 301 (1997)

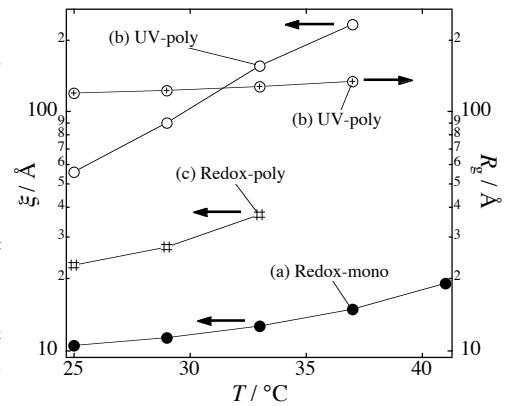


図4 相関長と回転半径の温度変化

	$T / ^\circ\text{C}$	N	f	ϕ	χ
Redox-mono	49	71	0.0457	0.1	0.79
UV-poly	41	417	0.0184	0.1	0.64

表1 フィッティングパラメータの比較

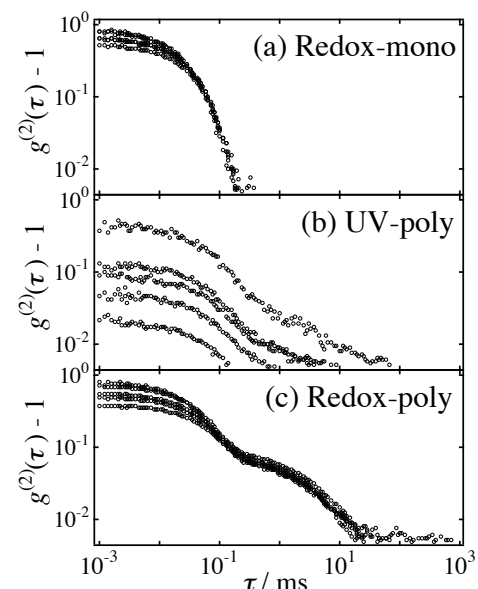


図5 20°Cでの相関関数