

福岡工業大学 機関リポジトリ

FITREPO

Title	ポリアクリルアミド含水ゲルのゲル化にともなう散乱光強度の変化
Author(s)	大崎知恵
Citation	福岡工業大学研究論集 第43巻2号(通巻66号) P99-P101
Issue Date	2011-2
URI	http://hdl.handle.net/11478/1305
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	Publisher

Fukuoka Institute of Technology

ポリアクリルアミド含水ゲルのゲル化にともなう散乱光強度の変化

大 崎 知 恵 (大学院生命環境科学専攻)

Intensity Change of Scattering Light during the Gelation of Polyacrylamide Hydrogel

Tomoe OSAKI (Graduate School of Life Environment and Materials Science)

Abstract

The gelation process of the polyacrylamide hydrogel is investigated. Some properties of the solvent in gels are very similar to those of the solvent in free solution, but some properties are not. The author is interested in the similarities and the differences between these two states, gel and solution, and have investigated some properties of gels and pre-gel solutions. When the molecular structures of polyacrylamide hydrogels during gelation reaction were investigated by means of Raman scattering, the change of intensity not owing to the molecular structure was observed. The author investigates the intensity changes of Rayleigh scattering light which may occur during the gelation process. He-Ne laser, Ar⁺ ion laser, or halogen lamp are used as the light source, and the scattering light is monitored by the small spectrophotometer with CCD. The intensity of scattering light increases abruptly after some duration time. It is suggested that the abrupt increase coincides with the gelation or polymer network formation. The intensity of Rayleigh scattering light increases abruptly owing to the abrupt change of the microstructure of the solution.

Key words: *light scattering, gelation, spectrophotometric measurement, polyacrylamide, hydrogel*

1. はじめに

ゲルは、三次元網目構造の中に多量の液体が拘束されて形成される。このような変化の前と後では、系の巨視的構造の変化にともなって系全体のマイクロ構造も変化するものと考えられる。

著者らは、ポリアクリルアミド含水ゲルの合成過程に着目して、ゲル化過程の屈折率及び近紫外光透過率の変化、ラマン散乱及び赤外吸収スペクトルの変化、粘度の変化、及びGPCによる分子量の変化等の測定結果を報告してきた¹⁻⁵⁾。ポリアクリルアミド含水ゲルが形成される際には、アクリルアミド分子が溶媒中で重合反応をしてポリアクリルアミド高分子鎖となるが、その際に架橋剤が加えられているとポリアクリルアミドの高分子鎖中に架橋剤分子が重合して三次元架橋網目をつくり、溶媒の水を拘束しゲルを形成する。架橋剤が加えられていない場合はゲルとはならず非常に粘稠な液体となる。これらの状態変化の原因である重合反応は、重合開始剤を加えてからある経過時間の後に急激に起こることがわかっている。

ポリアクリルアミドゲルのゲル化過程の散乱光の観測に関しては、以前の研究でゲル化の際のラマン散乱光の変化を観測した際に分子構造の変化に由来しないスペクトル変化を認めている⁴⁾。その後、蛍光分光光度計による測定を行いゲル化過程にともなう散乱光強度の変化を得たものの、散乱光強度が測定範囲を超え、また、速い強度変化を即時に観測することが実現できていなかった⁶⁾。

本研究では、CCD検出器を組み込んだ小型分光器と計測ソフトウェアを使用して散乱光の強度を連続的に観測できる測光システムを組み立て、ポリアクリルアミドゲルのゲル化過程における散乱光を追跡測定した。満足の結果が得られたので報告する。

2. 実験

アクリルアミドモノマー(林純薬工業株式会社製)及びN,N'-メチレンビスアクリルアミド(架橋剤, 関東化学株式会社製)を所定量とって水溶液とし、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(加速剤, メルク・ジャパン株式会社製)を加えた後、ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液(和光純薬工業株式会社製)を加えて重合反応を開始させ、反応中のレイリー散乱光強度を測定した。

測定には小型分光器 USB2000 (Ocean Optics Inc.) を使用した。光源として、He-Ne レーザー (Uniphase), Ar⁺イオンレーザー-stabilite 2017 (Spectra Physics), 及びハロゲンランプをそれぞれ使用した。光源からの光を直接セルに当て、照射光の光路に対して90度の横方向の散乱光を光ファイバにより分光器に導いた。試料溶液のセルは、開始剤を混合後ただちに光路に置き、単一波長での測定の場合は1秒間隔で、また、可視光全波長域にわたる測定の場合は20秒間隔で、30分間連続的に測定を行った。

分光器内蔵の CCD で検出された散乱光強度信号を分光器付属の計測処理用ソフトウェア OOIBase32によりパーソナルコンピュータに取り込み、データ処理を行った。

3. 結果及び考察

3.1 He-Ne レーザー光源 (633nm) を使用した場合

照射光波長及び観測波長633nm で測定された反応時間と散乱光強度の関係を図1及び図2に示す。図1は架橋剤が加えられておりゲルが形成される場合、図2は架橋剤が加えられておらず粘稠な高分子水溶液が形成される場合である。横軸は開始剤投入後の経過時間であり、それぞれの図中の3本の曲線はアクリルアミドモノマー (AAm と略記) の仕込み量を変えた場合を示している。

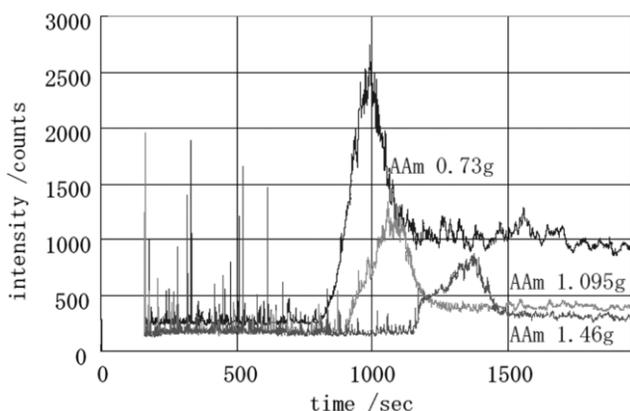


図1 アクリルアミド仕込み量と散乱光強度の経時変化
照射及び観測波長633nm 架橋剤あり

図1から、散乱光強度は初期には低い値でほぼ一定値をとり、ある経過時間の後に急に上昇し、その後最大値を経過して下降し、ある値で落ち着くことが見て取れた。その散乱光強度の急上昇は、モノマー仕込み量が少ないほど早い時間に始まった。また、最大の値及び最大値経過後に落ち着く散乱光強度の値はどちらもモノマー仕込み量が少ないほど高い値となった。

モノマー濃度が小さいほど、より早い時間に系の中でモノマーが消費されつくしゲル化によって系の内部構造が変化し始めるため散乱光の急上昇が早い時間に起こり始めると考えられる。すなわち、散乱光強度の急上昇は急激に起

こるゲル化反応に対応していると考えられる。モノマー仕込み濃度が大きいほど最大値が低いのは、モノマーが多いほど生成する高分子濃度が大きく、吸収される光が多い³⁾ので、散乱光が弱くなるためであると考えられる。

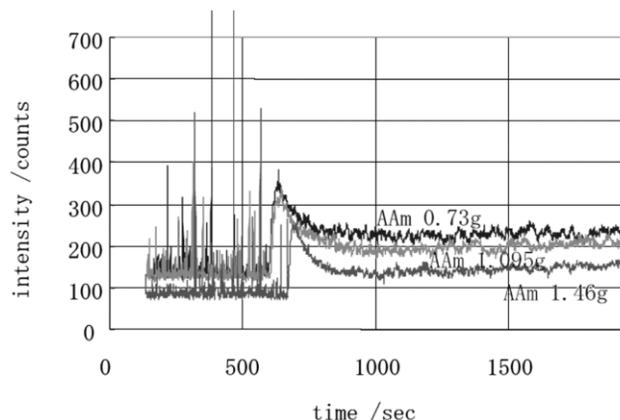


図2 アクリルアミド仕込み量と散乱光強度の経時変化
照射及び観測波長633nm 架橋剤なし

架橋剤を加えない場合については、図2に示すようにそれぞれの変化は小さいが同様の傾向が見られた。三元網目構造が形成されなくても、さらさらの水溶液から高濃度で高分子鎖が絡み合った粘稠な溶液への変化の過程が急激に起こる様子が散乱光強度の変化として観測されることがわかった。

3.2 Ar⁺イオンレーザー光源 (488nm) を使用した場合

照射光波長及び観測波長を488nmとした場合に測定された反応時間と散乱光強度の関係を図3に示す。図1の場合と同様に架橋剤が加えられており、ゲル化が起こる反応の追跡測定である。縦軸の強度の値が図1及び図2に比べて大きいのは、使用したレーザー光源の出力が大きいためである。観測に使用する光の波長を変えたにもかかわらず、前章で述べたと同様の傾向が見られた。すなわち、モノマー仕込み濃度の小さいほうが散乱光強度の増加開始時間が早く、最大値が大きかった。

どちらの光源でも、光強度の上昇と最大値を示した後に一定の強度で推移する様子が見て取れることから、双方の光源でゲル化開始時間を知ることができると言える。

3.3 ハロゲンランプを使用した場合

ハロゲンランプを光源とした場合、可視光の波長全域で照射することができ散乱光のスペクトル強度を観測することが可能である。測定波長を全可視光波長域とし、散乱光のスペクトルの経時変化を測定した。データを各色に対応する波長の光に関する経時変化に変換し、図4に示す。それぞれの曲線は、青 (430nm), 緑 (520nm), 黄 (580nm), 赤 (610nm), 赤紫 (750nm) の各波長におけるものである。

各波長で強度のレベルが異なるのは、光源として使用し

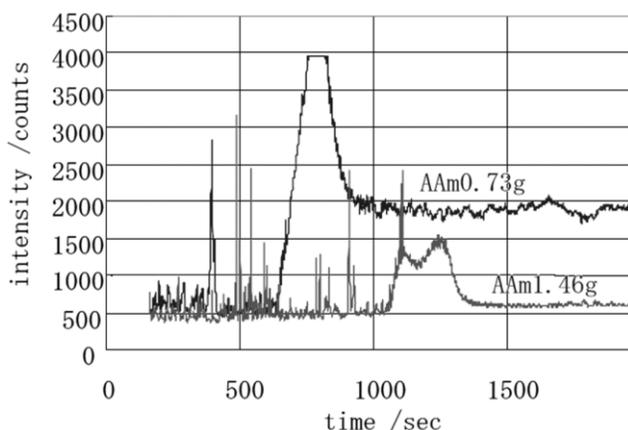


図3 アクリルアミド仕込み量と散乱光強度の経時変化
照射及び観測波長488nm 架橋剤あり

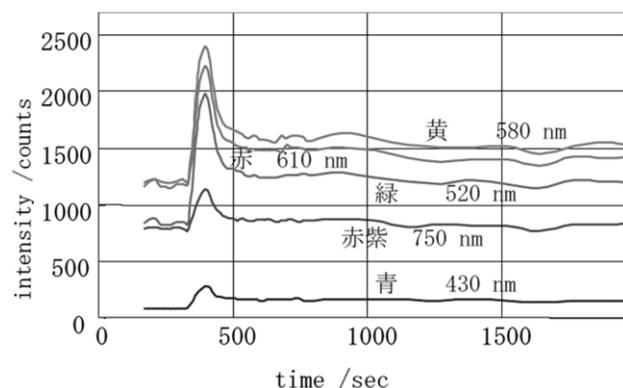


図4 種々の波長の光による散乱光強度の経時変化
ハロゲンランプ 波長430nm~750nm
AAm 仕込み量 0.76g 架橋剤あり

たハロゲンランプの波長特性によるものである。

反応にともなう各波長の散乱光の経時変化はすべて同様の傾向を示した。すなわち、反応開始後約330秒以降で急上昇し、ついで最大値を示した。その後、およそ500秒以降でピーク値よりも低い強度で一定となった。測定波長ごとに強度の変化を確認すると、同じ時間で強度が急上昇し同じ時間で最大値を示した。

アクリルアミド及びポリアクリルアミド水ゲルは無色であり、可視領域の特定の波長ではなく全波長域にわたって同様に、試料の内部で起こっている反応を散乱光の変化として観測することができることがわかった。

4. まとめ

ゲル化反応中のレイリー散乱光強度は、ある経過時間の後に急に上昇し最大値を示した後、それよりも低い強度で一定となった。散乱光の強度増加が起こる時点でゲル化が始まり、溶液の構造が変化してゲルになると考えられる。

アクリルアミドモノマーの仕込み量が多いほど散乱光強

度の増加開始時間が遅く、到達する最大値は低い。モノマーが多い場合にはモノマーが消費されつくすのに時間を要して溶液構造変化の開始が遅くなるため散乱光強度の増加開始が遅くなるものと考えられる。また、最大値が低くなるのは、高分子濃度が大きいほうがより光を吸収し、散乱光の強度が弱くなるためであると考えられる。

架橋剤を加えない場合は、高分子鎖が絡み合った状態でありかっちりした三次元網目構造を形成しないが、この場合でも急激な重合反応の進行による溶液構造の変化にともなう散乱光の強度変化を観測することができた。

Ar⁺イオンレーザー、He-Neレーザー、またはハロゲンランプのいずれの光源を使用した場合にも、散乱光強度の測定によってゲル化反応の過程をモニタすることができた。

5. 謝辞

本研究の一部は文部科学省ハイテクリサーチ・センター整備事業の助成によってなされた。記して謝意を表します。

なお、本研究及びそのバックグラウンドは多数の研究室学生の協力のもとに遂行されたことを付記し感謝します。

参考文献

- 1) 大崎知恵：福岡工業大学研究論集，第27巻，第2号，pp.237-241，1995.
- 2) 大崎知恵：福岡工業大学研究論集，第28巻，第2号，pp.347-350，1996.
- 3) 大崎知恵：高分子論文集，Vol.55，No.5，pp.243-247，1998.
- 4) 大崎知恵：福岡工業大学研究論集，第31巻，第1号，pp.89-92，1998.
- 5) 大崎知恵：福岡工業大学エレクトロニクス研究所所報，第16巻，pp.55-58，1999.
- 6) 野田大介，大崎知恵：第3回高分子分析討論会講演要旨集，1998.