

# 福岡工業大学 学術機関リポジトリ

## Ultraviolet Light Absorption during the Gelation of Polyacrylamide Hydrogel

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-02-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 大崎, 知恵 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11478/00001674">http://hdl.handle.net/11478/00001674</a>

# ポリアクリルアミド含水ゲルのゲル化過程に おける光透過率の変化

大 崎 知 恵 (電子材料工学科)

## Ultraviolet Light Absorption during the Gelation of Polyacrylamide Hydrogel

Tomoe OSAKI (Department of Electronic Materials Engineering)

### Abstract

Many properties of the solvent in gels are very similar to those of the solvent in free solutions. We are interested in the similarity and the difference between these two states, gel and solution, and have investigated some properties of gels and pre-gel solutions<sup>4)5)</sup>. We are also interested in the micro-structural changes which may occur during the gelation process. In order to investigate the gelation process of the polyacrylamide hydrogel, we measured the light absorption properties in ultraviolet region during its gelation. We observed the fact that the UV transmittance at 295nm increases abruptly at the time of 20~40 minutes after the addition of the initiator to the pre-gel solution. It was found that the increase in UV transmittance during the gelation of the polyacrylamide hydrogel coincided with the decrease of the monomer molecules in the solution.

Key words : *Hydrogel / UV absorption / polyacrylamide / Gelation process*

### 1. 緒 言

長鎖の高分子やそれらの架橋された重合体あるいは低分子量の分子の配向や会合体の形成による三次元の網目の中に溶媒を含んで膨潤した状態の物体はゲルと呼ばれ、食品をはじめさまざまな形で人類の生活に深く関わっている。

ゲル状物質の研究は、古くはゼラチンゲルについてのコロイドの分野での研究<sup>1)</sup>をはじめとして主として天然物起源のゲルに関してなされてきたが、近年になってソフトコンタクトレンズへの応用や高吸水性樹

脂の開発など天然物以外のゲルを合成して利用する開発研究や、ゲルの相転移現象の発見をはじめとするゲルの物理化学的な研究がなされ<sup>2),3)</sup>、以来、ゲルは食品の分野に限らず工業的な分野の各方面でも新しい機能性材料として注目を集めるようになり、各種のゲルに関する物理化学的な基礎研究も活発に行われるようになってきている。著者は、水溶液中での反応を含水ゲル中に適用することによって、ゲル状物質を機能性材料として応用することを目的として、溶媒と溶質との相互作用あるいは溶質と溶質との相互作用のゲル中と溶液中での差異について、また、ゲルを形づくっている高分子と溶媒あるいは溶質との相互作用について、種々の実験から考察を行っている<sup>4)</sup>。一方、溶媒あるいは溶液が高分子の網目の中に閉じ込められて流動性を失い

ゲルが形成される際には、系のいくつかの性質は急激に変化することが予測されるが、その変化はゲル化の過程においてその系の中で起こっているマイクロ構造の変化を反映しているものと考えられ、きわめて興味深い。著者らは以前に有機溶媒ゲルに関してゲル化過程における屈折率の変化を測定し報告した<sup>5)</sup>。本稿では、電気泳動や酵素の固定化の担体として一般的に用いられる合成ゲルであるポリアクリルアミドゲルについて、そのゲル化過程における光の透過率の変化を測定し考察を行ったので報告する。

## 2. 実 験

### 2.1 ポリアクリルアミドゲルの合成

ポリアクリルアミドゲルは文献<sup>2)</sup>に基づいて次のようにして合成した。仕込み濃度は、実験の必要に応じて変えた。

アクリルアミドモノマー (以下 AAm と略記) 1.0 g (2.0 g, 3.0 g) および N, N'-メチレンビスアクリルアミド (架橋剤, 以下 bAAm と略記) 0.0133 g を秤取し, 10ml の水に溶解する。次に, N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (加速剤, 以下 TEMED と略記) 0.016ml (0.008ml, 0.032ml, 0.046ml) を加えよく混合させる。

この溶液に所定の濃度に調整した過硫酸アンモニウム水溶液 (開始剤,  $K_2S_2O_8$ ) を 1.0ml (0.5ml, 10.0ml) 加えて手早く混ぜてプレゲル溶液とし, 同時に経過時間の計測を開始する。

合成用の試薬は, アクリルアミド (林純薬工業 (株) EP), N, N'-メチレンビスアクリルアミド (東京化成), N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (メルクジャパン), 過硫酸アンモニウム (片山化学工業 (株) 一級) を用いた。水はイオン交換水を石英製蒸留器で一度蒸留したものを用いた。

### 2.2 可視紫外光透過率の測定

上記のプレゲル溶液の調査を行ったあと即座にその溶液の一部を光透過率測定用のセルに移し, 透過率の測定を開始した。また, ゲル調製用試薬のおのおのについては, それぞれ所定の濃度の溶液を調製して吸収 (または透過) スペクトルを測定した。測定には, 自記分光光度計 (島津製作所 (株) UV-3100PC) を光路長 10mm の角形石英セルと共に用いた。

なお, 付属の恒温水槽を用い, 測定温度は 30°C 一定

とした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 ポリアクリルアミドゲルのゲル化の際の経過時間と可視紫外光吸収スペクトル

プレゲル溶液のゲル化中の可視紫外光吸収スペクトルを図 1 に示す。(a) は上から下に向かって順に経過時間 3 分, 6 分, 9 分, …, 30 分におけるスペクトルを, (b) は下から上に向かって順に経過時間 33 分, 36 分, 39 分, …, 60 分におけるスペクトルを, それぞれ重ねて表示したものである。およそ 280nm から 400nm の波長領域でゲル化にともなう透過率の変化が見られる。この波長範囲の中の 295nm, 305nm, 340nm について経過時間と透過率の関係をプロットした (図 2)。これらの波長においてはどの場合にもゲル化にともなうと考えられる透過率の上昇が見られた。最も急激な変化が見られた 295nm における透過率に着目して以下の考察を行うことにした。

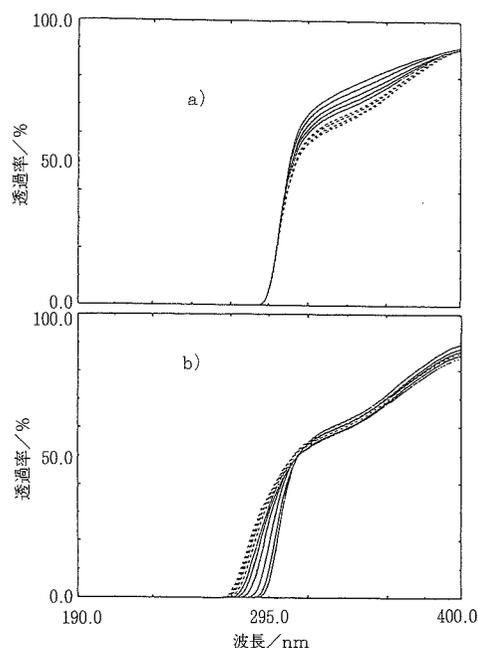


図 1 ゲル化過程におけるスペクトルの変化  
a) 上から下へ 3分後, 6分後, 9分後, …, 30分後  
b) 下から上へ 33分後, 36分後, …, 60分後

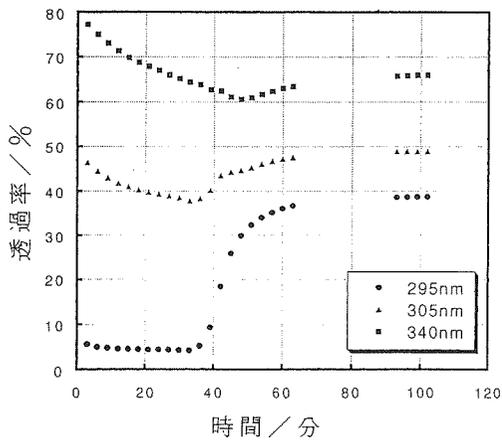


図2 各波長における光の透過率と経過時間の関係  
●295nm ▲305nm ■340nm

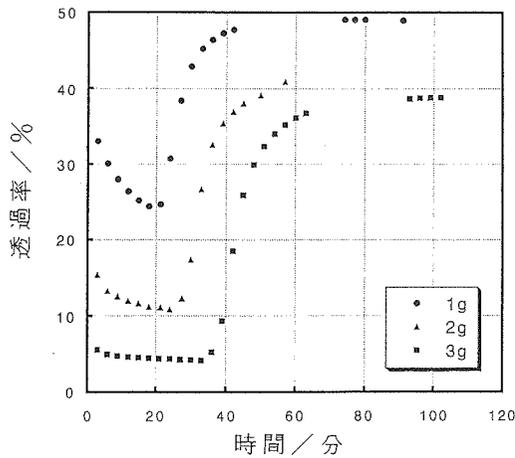


図3 透過率 (295nm) と経過時間の関係  
アクリルアミドモノマーの仕込み量  
●1g ▲2g ■3g

### 3.2 モノマーの仕込濃度, 加速剤の添加量, および開始剤の添加量の影響

高分子を構成する原料であるアクリルアミドモノマー AAm の仕込み濃度を変えて調製したプレゲル溶液についてスペクトル測定を行い, 295nm における透過率を経過時間に対してプロットした (図3)。また, 重合反応の加速剤である TEMED の添加量を変えて調製した場合, および開始剤  $K_2S_2O_8$  の添加量を変えて調製した場合の 295nm における結果をそれぞれ図4および図5に示す。

図3から, 透過率が增大し始めるまでの経過時間は

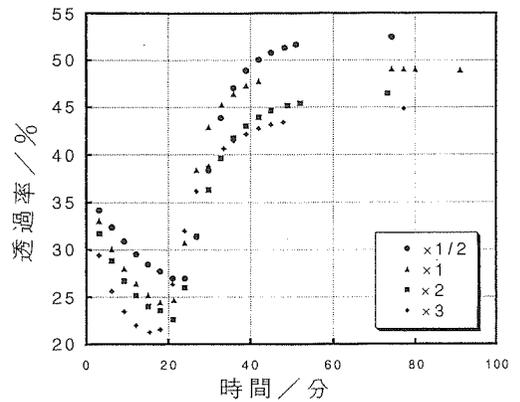


図4 透過率 (295nm) と経過時間の関係  
加速剤 TEMED の添加量  
●0.016ml × 1/2 ▲0.016ml × 1  
■0.016ml × 2 ◆0.016ml × 3

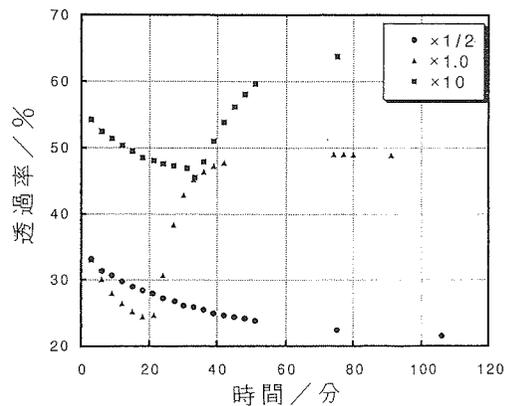


図5 透過率 (295nm) と経過時間の関係  
開始剤  $K_2S_2O_8$  の添加量  
●1.0ml × 1/2 ▲1.0ml × 1  
■1.0ml × 10

AAm の仕込み濃度に依存し, 仕込み濃度が大きいものほど遅い時間から透過率のカーブが立ち上がるのがわかる。この透過率の急激な増加は溶液中でゲル化が進行している過程を反映していると考えられ, モノマーの初濃度が大きいほどゲル化の開始までに時間がかかると言える。図4からは, TEMED 添加量が多い場合ほど立ち上がり早い時間に起こることがわかり, このことは加速剤が多いほどゲル化が早く起こり始めることを示している。また, 図5からは  $K_2S_2O_8$  の添加量も透過率の変化が起こり始める時間に影響を与える

と言えるが、少なすぎると重合反応が起こらず、多すぎるとゲル化が起こり始める時間が遅くなっており、 $K_2S_2O_8$ の添加量にはゲル化のために最適な範囲が存在すると考えられる。

### 3.3 ゲル化にともなって295nmにおける透過率が変化する原因について

ポリアクリルアミドゲルのプレゲル溶液を構成する各成分分子あるいはイオンのそれぞれについて、それらが単独で存在する場合の紫外可視光吸収スペクトルを測定した。その結果、AAmとbAAmとが295nm近辺で吸収を示し、その他の成分はこの波長では吸収を示さないことがわかった。AAmとbAAmについてはさらにそれらの試薬の希薄溶液を調製して、それらの濃度が減少するにしたがって295nmにおける吸光度が減少することを確かめた。ゲル化にともなう透過率の急激な増大はゲルの網目の構成要素となるAAmおよびbAAmが高分子網目の形成のために使われて減少していくことに対応していることがわかった。

## 4. 結 言

ポリアクリルアミドハイドロゲルについて、プレゲル溶液がゲル化するまでの紫外から可視の領域の吸収スペクトルを時間を追って測定した。295nmにおける透過率がゲル化にともなって増加することがわかった。また、この透過率の上昇の原因は、高分子網目の原料であるアクリルアミド分子とメチレンビスアクリルアミド分子が重合反応の進行にしたがって消費され、それらの濃度が減少するためであることがわかった。この重合反応の進行を計算機シミュレーションすれば、ポリアクリルアミドゲルのゲル化の機構をさらに詳細に解明できるものと期待される。

## 参 考 文 献

- 1) Th. Graham, *Proc. R. Soc.*, **13**, 335 (1864).
- 2) *Chemical Week*, July, p. 24 (1974).
- 3) T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 820 (1978).
- 4) 大崎知恵, 福岡工業大学エレクトロニクス研究所報, **9**, 71 (1992).
- 5) 大崎知恵, 福岡工業大学研究論集, **27**, No. 2, 237 (1995).