

福岡工業大学 学術機関リポジトリ

有機溶媒ゲル及び含水ゲルのゲル化過程における屈折率の変化

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 福岡工業大学 公開日: 2021-03-02 キーワード: Organogel, Hydrogel, Refractive index, Oil gelling agent, Polyacrylamide gel 作成者: 大崎, 知恵 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/11478/00001681

有機溶媒ゲル及び含水ゲルのゲル化過程 における屈折率の変化

大 崎 知 恵 (電子材料工学科)

Refractive Index of some Organogels and Hydrogel during their Gelation

Tomoe OSAKI (Department of Electronic Materials Engineering)

Abstract

Some organogels containing the organic solvent such as benzene, toluene or xylene were prepared using an oil-gelling agent 12-hydroxystearic acid or lauroyl-L-glutamic- α , γ -dibutylamide. And the refractive index was measured during their gelation. The inflection point in refractive index was observed upon changing temperature of organogels formed by 12-hydroxystearic acid. The inflection point was assumed to be the sol-gel transition of those organogels.

The refractive index of polyacrylamide hydrogel was also measured during its gelation.

Key Words: *Organogel, Hydrogel, Refractive index, Oil gelling agent, Polyacrylamide gel*

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網目が、その中に溶媒を含んだ状態の物質はゲルと呼ばれる。

ゲル状物質の研究は古くはゼラチンゲル等の天然のゲルについてコロイド分野でなされてきたが¹⁾、近年は、ソフトコンタクトレンズや高吸水性樹脂の開発²⁾など天然及び合成ゲルの機能性に着目した応用研究や、ゲルの相転移現象の発見³⁾をはじめとするゲルの物理化学的な基礎研究が活発に行われるようになってきている。

機能性ゲルの応用可能性は食品、医学、薬学、農業、土木、工業、化学、機械、電子、ライフサイエンスなどの各分野に広がっており、ゲルは新しい機能材料と

して多くの方面から注目を集めるようになってきた。著者は、溶媒溶質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を行い、考察を行っている⁴⁾。このような研究の結果に基づいて、溶液中での反応をゲル中に適用することによりゲル状物質を機能性材料として応用することが可能となると思われる。

本研究では、溶媒を含むゲルが透明であり将来光学材料としての有用性が大きいと考えられることから、光学的性質の一つである屈折率の測定を試みた。ゲルの屈折率に関しては、鴫田ら⁵⁾の含水ゲルに関する報告がある。溶媒がゲル中に閉じこめられて流動性を失いゲルが形成される際には、系のさまざまな性質がゾルの状態の場合から急激に変化するものと予測され、屈折率においてもその変化が観測されるものと期待される。本報では、油ゲル化剤と有機溶媒との相互作用によるオルガノゲルと、水溶液中での重合反応によっ

て形成されるハイドロゲルについて、それらのゲルの屈折率に着目し、ゲル化過程における屈折率の測定と考察を行ったので報告する。

2. 実験

2.1 有機溶媒ゲル (オルガノゲル) の屈折率の測定

所定量の有機溶媒 (ベンゼンまたはトルエンまたは *o*-キシレン) と油ゲル化剤 (12-ヒドロキシステアリン酸またはラウロイル-L-グルタミン酸- α , γ -ジブチルアミド) を蓋付きの試験管中で混合し、湯浴中で完全に溶解させる。この溶液を室温で放置し約5分間でそれぞれの有機溶媒ゲルを得た。これらのゲルをアッペ屈折計の測定部に置き、温度を規定してそのつど屈折率 n_D を測定した。

ベンゼン、トルエン、*o*-キシレンは市販の特級試薬 (いずれも林純薬工業株) を、12-ヒドロキシステアリン酸は化学用試薬 (和光純薬工業株) を、ラウロイル-L-グルタミン酸- α , γ -ジブチルアミドは一級試薬 (和光純薬工業株) を用いた。アッペ屈折計は株アタゴの2Tを付属の循環式恒温水槽60-C2とともに用いた。

2.2 含水ゲル (ハイドロゲル) の屈折率の測定

所定量のアクリルアミド及びその他の試薬を調合し、ポリアクリルアミドゲル溶液を調製する。このプレゲルをアッペ屈折計の測定部に置き、20°C一定に温度を保って放置時間と屈折率 n_D の関係を測定した。

ポリアクリルアミドゲルのプレゲルの調合は前報⁴⁾と同じく田中ら³⁾の方法に従った。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), 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回蒸留したものをを用いた。

3. 結果と考察

3.1 有機溶媒ゲルのゲル化と屈折率

有機溶媒としてトルエンを用い、ゲル化剤として12-ヒドロキシステアリン酸 (以下HSAと略記) を用いたゲルのゲル化剤濃度と屈折率の関係を図1に示す。温度は25°C一定である。ゲル化剤の濃度が大きいゲルほど屈折率の値が大きい。また、ゲル化剤濃度が0の

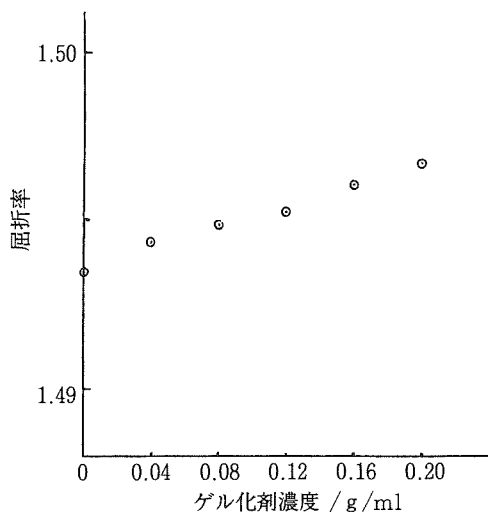


図1 ゲル化剤濃度とゲルの屈折率の関係
ゲル化剤: 12-ヒドロキシステアリン酸
溶媒: トルエン
温度: 25°C

ときの屈折率は溶媒であるトルエン自身の屈折率であり、トルエンとトルエンゲルとではゲルの方が屈折率が大きいことがわかる。ゲル化の際に分子間あるいは分子内の結合ができ、そのためにこのような変化が現れるものと考えられる。また、ゲル化剤濃度が大きい方が結合がさらに発達しているものと考えられる。

図2は、トルエンのみとトルエン-HSAゲルについて、濃度を20°Cから50°Cまでおよそ0.5°Cおきに規定しながら変化させた場合の、温度と屈折率の関係を示している。

トルエンのみでは温度に対して屈折率はほぼ一様に変化しているが、ゲルでは屈折率に急激な変化が見られ、この温度範囲を境にしてゲルがゾルに変わっているものと考えられる。実際、測定直後 (50°C) の試料はゾル状となっていることが肉眼で確かめられた。また、この急激な変化はゲル化剤の濃度が大きい場合の方がより高温側で起こり、かつその変化量が大きいことがわかった。ゲル化剤が多く存在する方がゲルからゾルへの変化はより高温で起こり始めるものと考えられ、またそのときの内部構造の変化も大きいものと考えられる。

図3は、トルエン-HSAゲルについて、温度を規定しながら変化させる際に50°Cから20°Cまで下降させた場合と、20°Cから50°Cまで上昇させた場合との比較

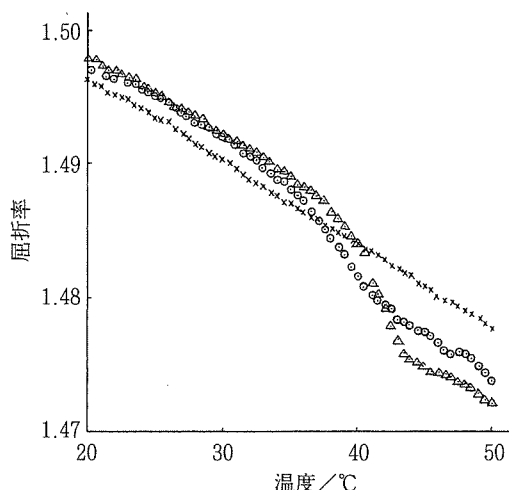


図2 屈折率と温度の関係 (ゲル化剤濃度の影響)
 ゲル化剤: 12-ヒドロキシステアリン酸
 ゲル化剤濃度: ×……0 mg/ml
 ○……0.04mg/ml
 △……0.08mg/ml

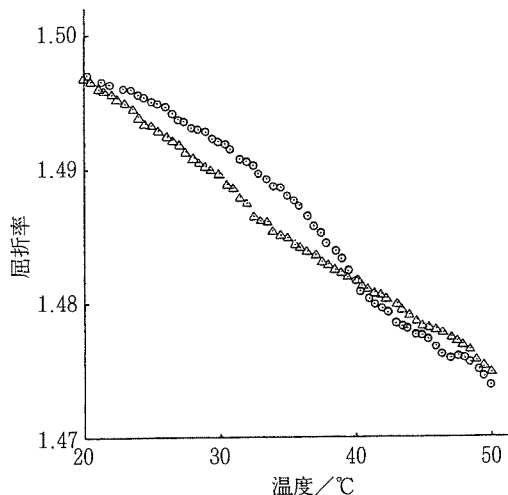


図3 ゼル-ゲル転移と屈折率 (昇温時と降温時の比較)
 ゲル化剤: 12-ヒドロキシステアリン酸
 ゲル化剤濃度: 0.04 g/ml
 溶媒: トルエン
 温度変化の方向: ○……上昇, △……下降

である。

同じ組成のゲルでも、温度を徐々に下降させてゾルからゲルに変化させる場合と、温度を徐々に上昇させてゲルからゾルに変化させる場合とでは、その転移する温度が一致せず、ゾル→ゲルの変化の方が低温で、ゲル→ゾルの変化の方が高温で起こることがわかる。

図4及び図5はそれぞれベンゼン-HSAゲル、 α - γ -ピコリン-HSAゲルの温度と屈折率の関係を示している。トルエン-HSAゲルの場合と同様にゾル→ゲル及びゲル→ゾルの転移に対応するとみられる屈折率の急激な変化が見られた。また、溶媒が異なることによってその変化が起こる温度範囲は異なっており、これはこれらのゲルのゲル化しやすさを示しているものと考えられ、有機溶媒の比誘電率と関係があるものと考えられる。

一方、ゲル化剤としてラウロイル-L-グルタミン酸- α 、 γ -ジブチルアミドを用いたトルエンゲルでは屈折率は温度に対してほぼ一様に変化し、急激な変化は見られなかった(図6)。また、温度上昇時と下降時の間の差もなく、屈折率の値は有機溶媒それ自身の値と一致していた。これは、このゲルが今回測定を行った温度範囲(50°C-20°C)ではゾル-ゲル転移を起こさないことを示していると考えられる。屈折率の変化がみられないのは、ゲル化の機構がHSAの場合と異なるた

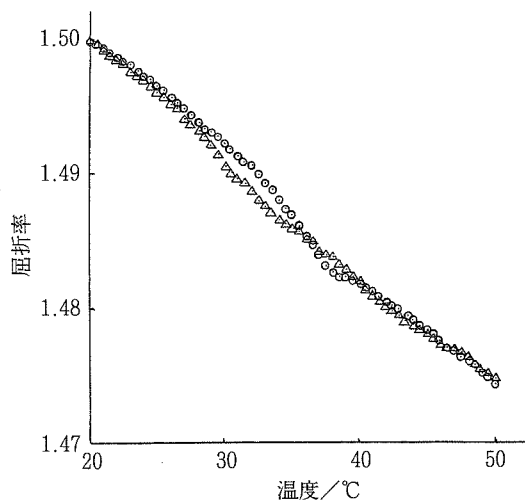


図4 ゼル-ゲル転移と屈折率
 ゲル化剤: 12-ヒドロキシステアリン酸
 ゲル化剤濃度: 0.04 g/ml
 溶媒: ベンゼン
 温度変化の方向: ○……上昇, △……下降

めであるとも考えられるが、このゲルの場合は、より高温での測定を行えばHSAゲルと同様の屈折率変化が見られるものと考えている。

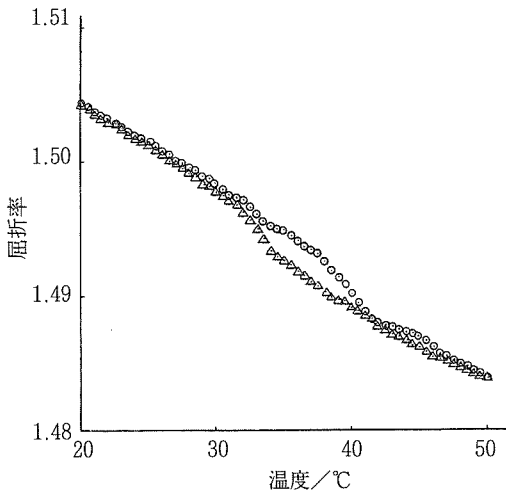


図5 ゴル→ゲル転移と屈折率
 ゲル化剤：12-ヒドロキシステアリン酸
 ゲル化剤濃度：0.04 g/ml
 溶 媒：o-キシレン
 温度変化の方向：○……上昇，△……下降

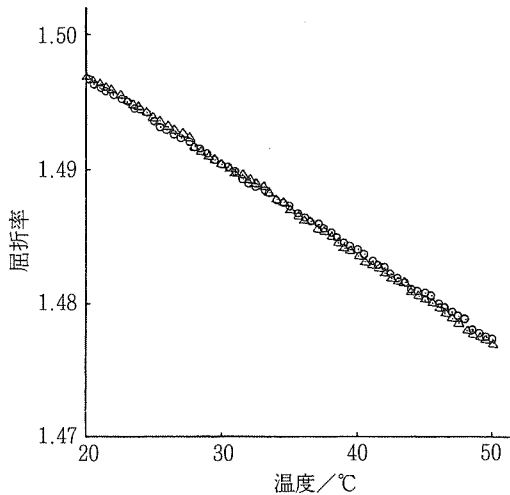


図6 ゴル→ゲル転移と屈折率
 ゲル化剤：ラウロイル-L-グルタミン酸- α 、 γ -ジブチルアミド
 ゲル化剤濃度：0.01 g/ml
 溶 媒：トルエン
 温度変化の方向：○……上昇，△……下降

3.2 含水ゲルの屈折率

図7にポリアクリルアミド含水ゲルのプレゲル溶液がゲル化する過程における屈折率の変化の様子を示し

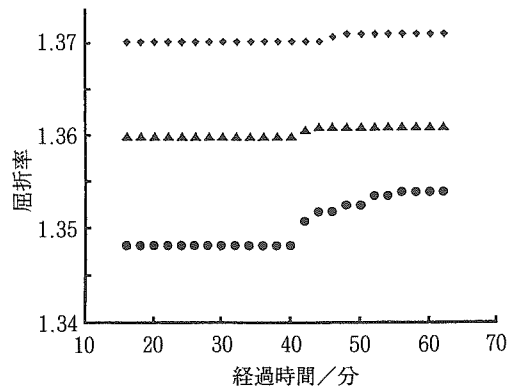


図7 ポリアクリルアミドゲルのゲル化過程における屈折率の変化
 溶 媒：水 10ml
 温度：20°C
 アクリルアミド：●……1.0 g
 ▲……2.0 g
 ◆……3.0 g
 メチレンビスアクリルアミド：0.0133 g
 テトラメチルエチレンジアミン：0.016ml
 過硫酸アンモニウム：0.004 g

た。重合開始剤を加えてからの経過時間40分付近にゲル化にともなうとみられる屈折率の増加が見られた。しかし変化量は大きくなく、架橋剤の濃度との関連や温度との関係を調べるには至らなかった。この含水ゲルのゲル化はアクリルアミドの重合によって起こると考えられるので、プレゲル溶液がゲル化する際の温度を測定し、重合反応の進行の目安とした。開始剤を投入してから約25分後から温度の上昇が認められ、重合が始まっていると考えられたが、重合反応がどの程度進んだときにゲル化が起こるのか等については今後の研究課題である。

4. 結 言

油ゲル化剤である12-ヒドロキシステアリン酸を用いて有機溶媒(ベンゼンまたはトルエンまたはo-キシレン)をゲル化して有機溶媒ゲルを作成し、屈折率の測定を行った。これらのゲルは温度を下げることによってゾル→ゲル、温度を上げることによってゲル→ゾルの転移をし、この変化にともなって屈折率が変化することがわかった。また、その転移はゾル→ゲルの方が低温で起こることがわかった。有機溶媒の種類によってこれらの転移温度は異なるが、溶媒の比誘電率が

大きいものほど転移温度が高い傾向が見られ、その差異は有機溶媒とゲル化剤の相互作用の強さの差異を反映しているものと考えられる。

油ゲル化剤としてラウロイル-L-グルタミン酸- α , γ -ジブチアルミドを用いた有機溶媒ゲルについては、測定を行った温度範囲ではゾル-ゲル転移を屈折率の変化から観測することはできなかった。このゲルは80°C付近でゾル-ゲル転移をするようであるので、このような温度範囲にわたる測定ができるように装置を整えて確かめたい。

ポリアクリルアミド含水ゲルのゲル化過程における屈折率の測定からは、ゲル化にともなうと見られる屈折率の小変化が見られたが、重合反応の進行とのかかわりなどについてさらに調べなければならない。

以上のように、有機溶媒ゲルと含水ゲルのいくつかについて屈折率をみてきたが、今回とりあげたゲルはゲル化の機構がそれぞれ異なっていると思われ、今後

は、その他のゲルについての測定を加えてゲル化の機構との関連を明らかにしたい。一方、種々の測定手段を用いてこれらのゲル及びその他のゲルの結合の生成と構造に関する知見を得て考察を深め、ゲルの機能性材料としての応用に結びつくものとした。

参 考 文 献

- 1) Th. Graham, *Proc. R. Soc.*, **13**, 335 (1864).
- 2) *Chemical Week*, July 21, 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) 鶴田昌之, 松浦豊明, 原嘉昭, 西信元嗣, 第6回高分子ゲル研究討論会講演要旨集, p.94 (1993).