

## L202

## 高分子ハイドロゲルの収縮相における粘弾性の溶媒効果

(東工大・総理工)○(学)中野 由理・(正)清田 佳美\*・(正)中野 義夫

## 1. 緒言

刺激応答型高分子ハイドロゲルは、高分子鎖に働く相互作用による局所的な構造変化(水和構造変化など)に応じた膨潤体積変化(マクロな相変化)を生じる。一方で、体積変化の小さな収縮相における相挙動は不明の点が多い。高分子ゲルに生じるミクロな構造変化と同等の時空間スケールを有するプローブを用いれば、収縮相における局所構造の詳細な観察が可能である。我々は、水晶振動子マイクロバランス(QCM)をプローブとして用い、動的粘弾性を指標としてゲルの相挙動を高感度に観測することを試みている。本研究では、温度応答型高分子ゲルを用い、ゲルの動的粘弾性特性に及ぼす溶媒影響(水/DMSO、水/EtOH、水/PrOH(誘電率の異なる溶液系))を検討した。

## 2. 実験

主鎖に*N*-isopropylacrylamide(NIPA, 700 mM)、架橋剤に*N,N'*-methylene bisacrylamide(BIS, 10 mM)を用い、重合促進剤および開始剤として*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine(TEMEDA, 21 mM)およびAmmonium persulfate(AP, 17.5 mM)を用いてPoly(NIPA)ゲルの反応溶液を調製した。上記溶液0.6  $\mu$ Lを水晶振動子(Au基板, 基本共振周波数5 MHz)表面上に滴下しゲル化させることにより、ゲルを被覆したQCM(ゲル複合QCM)を作製した。溶媒は、超純水(UPW)とdimethyl sulfoxide(DMSO)、ethanol(EtOH)、1-propanol(1-PrOH)をそれぞれ5、10、15、20、100 vol%に調整した溶液を用いた。各溶媒組成・所定溶液温度(293~323 K)におけるゲル複合QCMの共振周波数変化; $-\Delta F$ (弾性に対応)および共振抵抗変化; $\Delta R$ (粘性に対応)を観測し、これらの値を指標としてゲルの粘弾性挙動を評価した。

## 3. 結果および考察

図1にUPW/Ethanol混合溶媒中におけるPNIPAゲルのQCM応答挙動を示す。EtOH濃度の増加とともにPoly(NIPA)ゲルの相転移温度は低下することが知られている。各QCM応答はゲルの相挙動に対応してシフトした。特に、溶媒組成に依存したゲル収縮相の詳細な相挙動(粘弾性の温度依存性)が観測されている。EtOH濃度の増加とともに、 $-\Delta F$ 値が急激に増加する温度は低温側にシフトすると同時に、相転移温度付近での $-\Delta F$ 値の変化量は小さくなる傾向を示した(図1(a))。相転移温度以上の高温域では、EtOH濃度の増加とともに $-\Delta F$ 値が低下する傾向を示した。これらのことは、EtOHの増加とともに、純水系とは異なる弾性の小さな収縮相を形成することを示唆している。一方、 $\Delta R$ 値の挙動から、EtOH濃度の増加に伴いゲル収縮相における粘性は高くなる(図1(b))。相転移温度以上の高温域では、EtOH濃度の増加にともない、

$\Delta R$ 値の温度依存性は減少した。EtOH濃度の増加とともに、収縮相のPNIPAゲルは水晶の振動エネルギーをより散逸する構造(高分子鎖の溶媒和構造)を形成することが示唆される。図5(c)に示す粘弾性変化のパターン( $-\Delta F$  vs.  $\Delta R$  プロット)から、収縮相におけるゲルの動的粘弾性は、EtOH濃度の増加とともに粘性の寄与の高いものになると考えられる。本結果は、疎水化した収縮相におけるエタノールの溶媒和の変化を反映していると考えている。以上の結果から、ゲルの水和構造に影響を与える溶媒系では、ゲル収縮相において顕著な粘弾性変化を誘発すること、また粘弾性変化は収縮相のゲルにおいても、ゲルの溶媒和構造と強く関連すると考えられる。

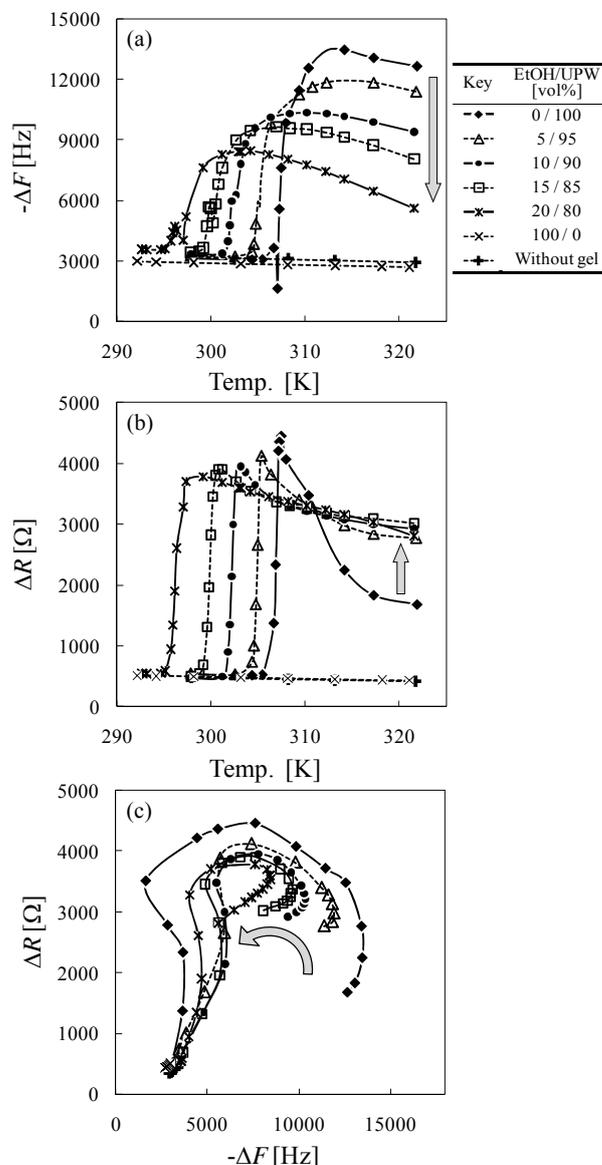


図1 PNIPAゲルの粘弾性に及ぼすEtOHの影響 (a) $-\Delta F$ の温度依存性 (b) $\Delta R$ の温度依存性 (c) $-\Delta F$  vs.  $\Delta R$ マップ

\* seida.yaa@m.titech.ac.jp