

ゲルの膨潤比とキネティクス—イオン化ゲルと拘束ゲル*

(横浜国立大学大学院環境情報研究院) 鈴木 淳史

ゲルの膨潤比とキネティクスについてはこれまでに多くの研究報告があり、その基本原理は確立したと考えられている。しかし、最近になって、理論的に説明のできない相挙動や動的性質が数多く観測されているのも事実である。ここでは、イオン化ゲルの特異な膨潤挙動や拘束されたゲルの膨潤・収縮の動的性質に関する最近の実験結果を示し、ゲルの膨潤比とキネティクスについて再考したい。

イオン化ゲル

イオン化された円柱状*N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) ゲルは、純水中で一定の温度範囲で安定な二相共存現象が現れると報告されている。しかし、この現象が、相転移ゲルに普遍的なものであるかは明らかにされていない。一方、NIPAとアクリル酸ナトリウム (SA) の共重合イオン化ゲルの膨潤比は、流動溶媒下では時間と共に中性のNIPAゲルの膨潤比付近にまで、イオン化度によらずに減少することが示された。この現象は、流動溶媒下でナトリウムイオン (Na^+) がゲル外に拡散することと、分子間引力が新たに形成されることによることが示唆されている。最近、溶媒のくり返し交換により溶媒中の Na^+ 濃度変化を測定するなど、これらの予測を実証する実験を行った。膨潤特性および複雑な体積相転移現象を考える際に本質的に重要な因子について、巨視的な体積変化 (図1) を元に考察し、この系の二相共存状態の出現との関連を調べた。

イオン化ゲルの膨潤比には、溶媒体積が本質的に重要であることが明らかになった。

拘束ゲル

ゲルの膨潤速度は、田中-Fillmoreによる球状のNIPAゲルの実験と理論が報告されてから、多くの実験結果がこのモデルにより議論されてきた。また、1軸を拘束された高分子ゲルの膨潤比とその変化を測定することにより、自由なゲルの挙動と著しく異なることも報告されている。例えば、熱応答性の円柱状NIPAゲルでは、単軸の長さを拘束した状態で温度変化させると、長さの増加と共に膨潤相の膨潤比が増大し、相転移温度が上昇する。この1軸拘束下での挙動は、状態方程式を用いて現象論的に理解されている。一方、2軸を拘束されたゲル (図2) の相転移に関する研究は少なく、その基本原理の理解は十分とは言えない。最近、この拘束ゲルの膨潤特性を測定した結果、ゲルの膨潤比と膨潤・収縮速度は、ゲルの拘束条件 (両面拘束/片面拘束)、ゲルの合成時の厚さ (図3) に強く依存すること、また両面拘束の場合には、緩和は2次元の拡散により支配されることが分かった (図4)。

拘束ゲルの緩和速度は、ゲルの自由表面から緩和する長さに依存することが明らかになった。

参考文献

- 1) A. Suzuki and T. Ishii, *Journal of Chemical Physics*, 110巻, 4号, 2289頁~2296頁, 1999年
- 2) G. Bai and A. Suzuki, *Journal of Chemical Physics*, 111巻, 22号, 10338頁~10346頁, 1999年
- 3) A. Suzuki and T. Hara, *Journal of Chemical Physics*, 114巻, 11号, 5012頁~5015頁, 2001年

*講演は、研究室の学生・卒業生である白 剛君、呉 細栄さん、原 拓君、町頭正浩君、平島由美子さんの実験や学位論文を元に行っている。