

高分子鎖の形態変化に伴うヒドロゲル微粒子の動電挙動

(信州大繊維) ○呉羽拓真・青木大地・佐藤高彰・鈴木大介

【緒言】水中で膨潤し、3次元のネットワーク構造を有したゲル微粒子の界面電気現象はシリカやスチレンといった硬質粒子とは異なり不明確な点が多い。その理由はゲル微粒子を構成する高分子鎖が水和し揺らいでいるため明確な固体-液体界面が定義できないためである。一般にゲル微粒子は解離基等によって水中で帯電し、溶媒から対イオンを引き寄せ拡散電気二重層を形成する。しかし、3次元にネットワークが広がっているため、対イオンがその内部にまで侵入し、拡散電気二重層が粒子の内外に形成される。このゲル微粒子の界面動電現象は主に電気泳動移動度(EPM)から評価が行われており、大島の式に適用し界面電荷密度と柔らかさによってEPMが決まる[1]。さらにゲル微粒子は構成する高分子鎖のコイル-グロビュール転移に伴い、膨潤・収縮挙動を示す。よって高分子鎖がグロビュール状態へと変化することでゲル微粒子は硬質粒子様に変化し界面が徐々に明確になると共に界面電気現象が変化すると考えられる。本研究はゲル微粒子を構成する高分子鎖の状態と動電挙動との比較を行うというアプローチで検討を試みた。

【実験】ゲル微粒子は、感温性モノマーの *N*-isopropylacrylamide(NIPAm)を母体とした水中における沈殿重合法により作製した。得られたゲル微粒子の流体力学的直径(D_h)は動的光散乱法、電荷はEPMから評価した。ゲル微粒子を構成する高分子鎖の状態は小角X線散乱法(SAXS)を用い評価した。

【結果・考察】Fig. 1に得られたゲル微粒子の D_h とEPMの温度依存性を示す。昇温に伴い D_h は減少し収縮挙動を確認した。また D_h から求めた体積の変化率は33°Cで鋭い極大を示した(破線)。一方、ゲル微粒子のEPMは収縮挙動に伴い界面電荷密度が増加するため絶対値が増加すると予測していた。しかし、実験結果はゲル微粒子の D_h の減少に伴わず、33°Cから急激な増加をみせる興味深い現象であった。次に、ゲル微粒子の体積相転移に伴う高分子鎖の状態変化を小角X線散乱曲線から検討した(Fig. 2)。高分子鎖の状態は高分子網目構造の電子密度揺らぎに起因する余剰散乱(Fig. 2濃色部)にOrnstein-Zernike(OZ式)を適用することにより評価した。このOZ式からゲルネットワークのメッシュサイズに相当する揺らぎの相関長 ξ が求められる。実際に求めた揺らぎの相関長の温度依存性をFig. 3に示す。揺らぎの相関長は昇温に対してピークを持つ発散様挙動を発現した。このときピークを示す温度が、Fig. 1のEPMが変化を開始する33°Cであり一致した。これは33°C以上でメッシュサイズが減少し、定義できなくなったことから高分子鎖が主にグロビュール状態であり、ゲル微粒子の界面は硬質様に明確になっていると考えられる。よってゲル微粒子を構成する高分子鎖の状態が電気泳動移動度に影響を与えていると考えられる。しかし、界面近傍の高分子鎖の状態は、Fig. 3の結果を直接的に反映はしておらず、あくまでゲル微粒子全体の平均値である。そこで当日は、高分子の末端基の挙動や表面が高分子鎖で覆われている硬質粒子についても議論する予定である。

【参考文献】[1] Ohshima, H. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, 163, 474-483.

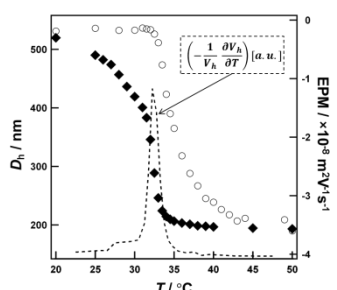


Figure 1. Hydrodynamic diameter ($\blacklozenge$) and electrophoretic mobility ($\circ$) of pNIPAm microgels as a function of temperature. Dashed line is volume change modulus.

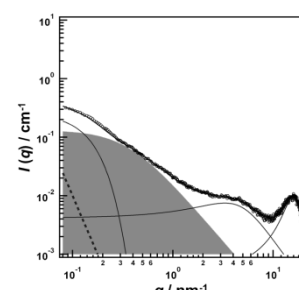


Figure 2. X-ray scattering intensities, $I(q)$, of pNIPAm microgels at 25°C.

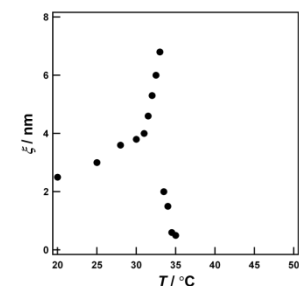


Figure 3. Temperature dependence of correlation length, ξ , of pNIPAm microgels.

Electrokinetic behavior of hydrogel particles accompanying by changes of the polymer conformation

T. KUREHA, D. AOKI, T. SATO, D. SUZUKI* (Faculty of Textile Science & Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan) Tel, Fax: +81-268-21-5706, *Email: d_suzuki@shinshu-u.ac.jp

Abstract: Stimuli-responsive microgels exhibit a temperature induced volume phase transition near lower critical solution temperatures of the polymers. It is believed that the microgels changed their electrodynamic phenomenon during the process of the volume phase transition, but this phenomenon has not been reported in detail. Herein, we report on the temperature-dependent electrodynamic phenomenon of microgels by comparing hydrodynamic diameter, D_h , and electrophoretic mobility, EPM, with correlation length, ξ .