

形態が変化するヒドロゲル微粒子界面の動電挙動

(信州大繊維) ○呉羽拓真・青木大地・佐藤高彰・鈴木大介

【緒言】

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次元ネットワークを有する事で、対イオンがゲル微粒子内部に侵入するため、拡散電気二重層はその内部にも形成すると考えられる。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]。また、ヒドロゲル微粒子は架橋された高分子鎖により構成され、水中で膨潤している。このヒドロゲル微粒子を構成する高分子鎖の中でも最も広範に渡り研究されている Poly(*N*-isopropylacrylamide) は下限臨界共溶温度 (LCST; $\sim 32^{\circ}\text{C}$) においてコイル状からグロビュール状に変化する。その変化に伴いヒドロゲル微粒子は膨潤・収縮状態となり体積変化を示す。よって高分子鎖がグロビュール状態へと変化する事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の内部構造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】

本研究で用いたゲル微粒子は、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 SAXS を用い測定した。高分子鎖の状態は得られたゲル微粒子の散乱曲線の高分子網目構造の電子密度揺らぎに起因する余剰散乱に 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. 2 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. 2 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.

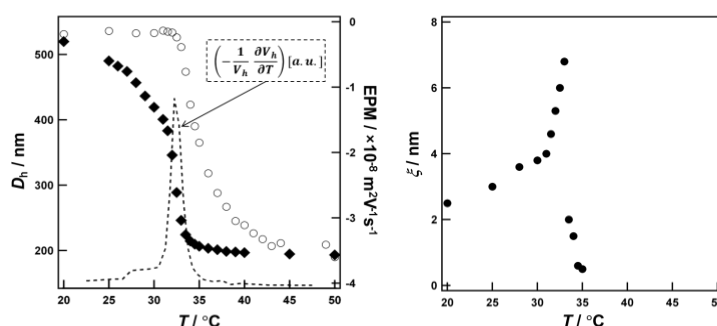


Figure 1. Hydrodynamic diameter (◆) and electrophoretic mobility (○) of pNIPAm microgels as a function of temperature. Dashed line is volume change modulus.

Figure 2. Temperature dependence of correlation length, ξ , of pNIPAm microgels.

Electrokinetic behavior of hydrogel particles morphology changes

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 .