

機能性ゲルのイオン化における温度とpHの反応性

九州大学工学部 正会員 ○ 李 相受
九州大学工学部 学生員 田村浩之
九州大学工学部 正会員 楠田哲也
九州大学機能物質科学研究所 入江正浩

1. はじめに

従来、通常の材料は単にその物性に応じて利用されていたが、近年その物性だけでなく機能も利用する刺激応答型機能性ゲルの利用が始まっている。現在のところ、吸水剤や保湿剤、その他一、二の利用に留まっている。機能性ゲルの用途をより発展させるために、本研究では、水中の化学エネルギーの変化を機械エネルギーに変化させ、それより水質変換を制御できるようにすることを目標に、PIPAAM(ポリイソプロピルアクリルアミド)に様々な種の官能基(アクリル酸、メタクリル酸、4ビニルピリジン)を導入することによってpHや温度の刺激に応答する新しい素材の開発を試みた。

2. 実験装置および方法

2-1 ゲルの合成

表-1は共重合ゲルの合成に使用した試薬の組成である。N-Isopropylacrylamide (NIPAAm)は東京化成工業製、Metacrylic acid(AA)、Acrylic acid(MA)、4Vinylpyridine(PY)は和光純薬工業製である。いずれも特級である。AA、MA、PYは7-10mmHg、40℃で減圧蒸留したものを使用した。図-1は共重合させる方法を概述したものである。まず、2枚のスライドガラスの間の両端に厚さ0.7mmの細いプレート挟み込み、その周辺をシリコンで固定する。そして開口部から表-1の組成の混合溶液を流し込み、開口部もシリコンで塞ぎオイルバスに浸し重合させる。重合はラディカル反応なので、反応温度を60℃に正確に保つ必要がある。長時間反応させると気泡が発生するので、そうならないように反応時間を適当に制御する。反応済みの共重合ゲルを取り出した後、未反応モノマーを取り除くために、蒸留水に約1-2日間浸し、その後1-1.5cmの長さ切って実験に使用した。

表-1 NIPAAm共重合試薬組成

成分	質量	*質量比
NIPAAAM-AA copolymer Gel		
A) N-Isopropylacrylamide(NIPAAAM)	2.7g	10%
Acrylic acid(AA)	0.3g	
B) N,N'-Methylen-bis-acrylamide(BIS)	60mg	
2,2'-Azobisisobutylronitrile(AIBN)	45mg	
Dimethyl Sulfoxide(DMSO)	3.0mL	
NIPAAAM-MA copolymer Gel		
A) N-Isopropylacrylamide(NIPAAAM)	2.7g	10%
Methacrylic acid	0.3g	
B)は 同一		
NIPAAAM-PY copolymer Gel		
A) N-Isopropylacrylamide(NIPAAAM)	2.7g	10%
Methacrylic acid	0.3g	
B)は 同一		

*質量比：ionic group/main monomer

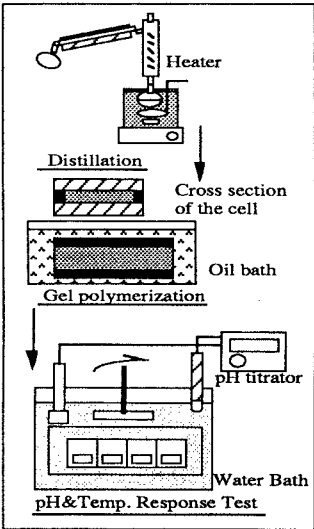


図-1 NIPAAm-ionic groupの膨潤度試験

2-2 ゲルの膨潤度測定

測定には、温度制御可能ウォーターバスとpH auto-titratorを用いた。従来、pHの変化には緩衝液を用いていたが、緩衝液中に含まれる陽イオンの影響がかなり見られた。これを避けるために本実験ではpH調節に0.004-0.02NのHClとNaOHだけを用いた。測定は、pH 4 からpH 8 まで1 間隔、10°Cから40°Cまで5°C間隔とし、それぞれで膨潤度を求めた。膨潤度の測定時間間隔は、新しい条件下で供試体の膨潤が停止するに必要な時間より長い、1 2時間とした。膨潤度の表示は L/L_0 とした。基準長 L_0 はそれぞれのpHでの10°Cにおける平衡状態時のサイズで、Lは測定時のある温度、あるpHにおける供試体のサイズである。なお、供試体の長さの測定には、読み取り顕微鏡を用いた。

3. 結果と考察

図-2 に共重合ゲルのpHおよび温度に対する膨潤特性を示す。NIPAAM-AAの場合、pHの上昇にともないより一層相転移温度が高くなり、しかも相転移後の容積が増している。温度変化による相転移後の容積変化の比率は、NIPAAM-AAで1.7倍、NIPAAM-MAで1.3倍、NIPAAM-PYで1.7倍であった。pH変化による膨潤度の変化を見ると、NIPAAM-AAとNIPAAM-MAでは、pH 5 以下で収縮し、pH 6 以上では膨潤した

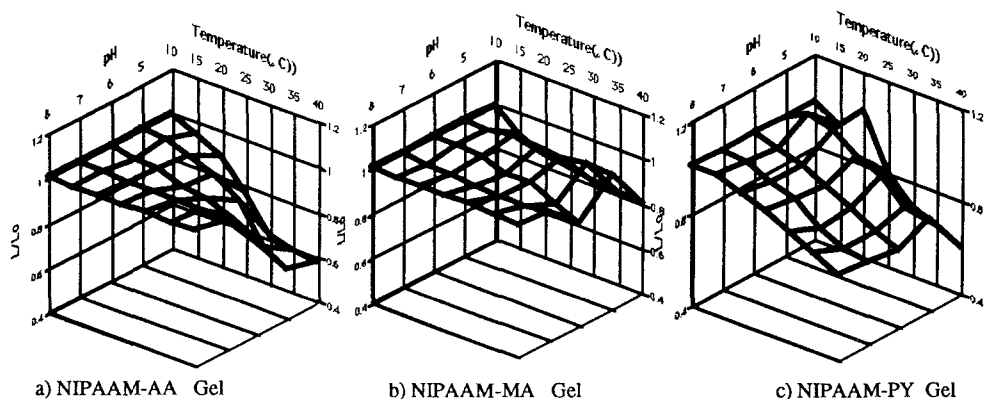


図-2 NIPAAM共重合ゲルの温度及びpHによる体積変化比較

一方、NIPAAM-PYでは、pH 4 以下で膨潤し、pH 5 以上で収縮した。

NIPAAM-AAとNIPAAM-MAにおいてpHの上昇により容積が増加する理由は、pH 5 以下ではカルボキシル基(-COOH)が解離せず保持されているのでゲル中でのイオンの反発力は小さいが、pH 6 以上では解離しCOO⁻ となりイオンの反発力が増えることによる。NIPAAM-PYの場合には逆にpH 5 以下でピリジニウムは解離し、pH 5 以上ではピリジン型に変わるので膨潤と収縮が前二者とは逆になると考えられる。

4. おわりに

既往の実験結果(文献4)によると、NIPAAM-AA共重合ゲルの強度は0.1MPaにも及ぶことが確認されている。今回の共重合ゲルでもNIPAAM-AA共重合ゲル以上の強度があると考えられる。NIPAAM-AAとMA共重合ゲルの場合にはpH 5 から6 の間で、NIPAAM-PY共重合ゲルの場合にはpH 4 から5 の間で相転移が起こり容積変化するので、それぞれの特性を用いて化学エネルギーの変化を機械エネルギーの変化に変換できると考えられる。

参考文献

- 1) Ionomata, H., Goto, S. and Saito, S. (1990) Phase Transition of N-Substituted Acrylamide Gels, *Macromolecules*, 23, pp.4887 - 4888
- 2) Wada, N., Yagi, Y., Inomata, H. and Saito, S. (1992) Thermosensitive Reentrant Swelling Behaviour of N-(Alkoxyalkyl) acrylamide Gels in Water, *Macromolecules*, 25, 7220-7222
- 3) Tanaka, T. and Fillmore, D. (1980) Phase transition in ionic gels, *Physical review letter*, 45, No20, pp.1636-1639
- 4) 田村浩之ら(1993)AA-NIPAAM共重合ゲルの力学的性質, 土木学会西部支部講演会講演集, PP.264-265