

高分子ゲル-水溶液系の膨潤平衡に関する研究

石田尾, 徹

<https://doi.org/10.11501/3130934>

出版情報：九州大学, 1997, 博士（工学）, 論文博士
バージョン：
権利関係：



高分子ゲル—水溶液系の膨潤平衡に関する研究

石田尾 徹

高分子ゲル-水溶液系の膨潤平衡 に関する研究

石田尾 徹

目次

第1章 緒言	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究の目的	2
1.3 本論文の構成	3
第2章 既往の研究	4
2.1 高分子ゲルの膨潤平衡に関する研究	4
2.1.1 高分子ゲル	4
2.1.2 親水性ゲルの体積相転移	6
(a) 温度依存性	6
(b) 溶媒組成依存性	6
2.1.3 疎水性ゲルの体積相転移	7
(a) 温度依存性	7
(b) 溶媒組成依存性	7
2.2 高分子ゲルの膨潤平衡の相関法に関する研究	8
2.2.1 混合項	9
2.2.2 ゴム弾性項	9
2.2.3 対イオンによる圧力項	10
2.2.4 ゲルの状態方程式	10
2.3 ゲル網目孔径に関する研究	11
2.3.1 架橋密度の評価	13
(a) 力学的測定による架橋密度の評価	13
(b) 膨潤実験による架橋密度の評価	14
2.3.2 Peppasらの熱力学的モデル	14

2.3.3	Leungらの幾何学的モデル	16
2.3.4	Reinhartらの幾何学的モデル.....	16
2.3.5	Momiiらの熱力学的モデル.....	17
2.4	既往の研究の問題点と本研究のアプローチ.....	17

第3章 高分子ゲルの膨潤平衡の測定 19

3.1	試料.....	19
3.1.1	測定用試薬.....	19
3.1.2	親水性ゲル.....	19
	(a) イオン交換樹脂.....	19
	(b) スミカゲルS-50.....	22
3.1.3	疎水性ゲル.....	22
	(a) ゲル合成用試料.....	23
	(b) モノマーの前処理.....	23
	(c) N-イソプロピルアクリルアミドゲルの合成.....	23
3.2	ゲルの膨潤平衡の測定.....	24
3.2.1	ゲル体積変化の測定方法.....	24
	(a) アルコール水溶液系.....	24
	(b) ポリエチレングリコール水溶液系.....	26
	(c) デンプンおよびグルコース水溶液系.....	27
3.2.2	ゲル内外濃度の測定方法.....	28
	(a) アルコール水溶液系.....	28
	(b) ポリエチレングリコール水溶液系.....	30
	(c) デンプンおよびグルコース水溶液系.....	34
3.3	測定結果.....	35
3.3.1	親水性ゲル.....	35

3.3.2	疎水性ゲル	45
(a)	アルコール水溶液系	45
(b)	ポリエチレングリコール水溶液系	45
(c)	デンプンおよびグルコース水溶液系	58
3.4	本章のまとめ	65
第4章	高分子ゲルの膨潤平衡の相関	67
4.1	ゲルの相平衡	67
4.1.1	相平衡の概念	67
4.1.2	相平衡の基礎式	67
4.1.3	体積相転移の熱力学的条件	70
4.2	相関式	72
4.2.1	化学ポテンシャル式	72
4.2.2	ゲルの状態方程式	72
4.2.3	モデルの修正	75
(a)	ゲル内のイオン解離の濃度依存性	75
(b)	側鎖-水間の水素結合の効果	76
4.2.4	相関方法	77
4.3	膨潤平衡の相関	80
4.3.1	親水性ゲル	80
4.3.2	疎水性ゲル	80
(a)	ポリエチレングリコール水溶液系	80
(b)	デンプンおよびグルコース水溶液系	99
4.4	本章のまとめ	99

第5章	ゲル網目孔径の推定	106
5.1	試料.....	106
5.2	ゲルの膨潤平衡の測定.....	106
5.2.1	ゲル体積変化の測定方法.....	106
5.2.2	ゲル内外濃度の測定方法.....	107
5.2.3	測定結果.....	108
5.3	ゲル網目孔径の推定.....	108
5.3.1	Peppasらのモデルの適用.....	108
5.3.2	溶質サイズと排除限界.....	113
5.3.3	ゲル網目孔径と排除率.....	116
5.3.4	溶質サイズと排除率.....	117
5.4	本章のまとめ.....	120
第6章	結言	121
	Nomenclature	123
	References	126
	Appendices	128
	Appendix 1 ゲルの膨潤平衡計算プログラム(1).....	129
	(マルカット法を用いた、相互作用パラメータの決定)	
	Appendix 2 ゲルの膨潤平衡計算プログラム(2).....	136
	(Equatran(Newton-Raphson法)を用いた、ゲルの膨潤平衡計算)	
	Appendix 3 Peppasらの式を用いたNIPAゲルの網目孔径の算出.....	138
	謝辞	140

第1章 緒言

1.1 本研究の背景

高分子ゲルは、従来の衛生材分野への用途ばかりでなく、農業、トイレタリー、医薬、土木建築の分野などで多数の用途が開発され、今後の成長が最も期待されている素材の一つである。また、驚異的な発展をみせるバイオ産業への応用も期待されている。つまり、目的物質の分離・精製を中心としたダウンストリームプロセッシングは生産コストの大半を占める場合もあり、生体関連物質が多岐にわたっているため、分離・精製技術の進歩がよりいっそう望まれている。さらに、生体関連物質は生物化学的に穏和な環境で分離・精製しなければ、生化学的活性が失われる場合があることが指摘されている。そこで穏和な環境を提供する高分子ゲルが、生体関連物質の分離場の一つとして注目されている。

高分子ゲルは自重の数千倍にもおよぶ極めて高い吸収能力を示すことが知られている。ゲルに関する研究は、1940年代のFloryの基礎理論に始まり、1980年代には田中豊一により「ゲルの体積相転移現象」が見い出され、ゲルに対する科学的理解が一層深まった。高分子ゲルの体積は温度・pH・外部溶液の濃度・電場などの外部条件により著しく変化する。高分子ゲルは高分子鎖のネットワークからできており、体積が変化することは高分子鎖のネットワークの網目間隔が変化すると同じである。したがって、外部条件によりゲル網目間隔を制御し、いわゆる分子ふるいを行うことが可能となる。しかし、高分子ゲルを選択的分離材料として応用しようとした場合、目的物質のゲル網目間への浸入やゲル外溶液の浸透圧による網目孔径の減少があり、精製度の低下が考えられる。

まず、分離場の設計に際しては、成分間の親和力、目的物質の分子サイズ、高分子ゲルの網目孔径が重要な知見となる。それを得るためには、混合溶液中の高分子

ゲルの膨潤平衡データが必要となる。また、分離場の最適化を行うためには、分離条件(目的物質の分子サイズ、溶液組成、温度)を変えた場合の高分子ゲルの膨潤挙動を定量的にシミュレーションできる手法が必要となる。しかしながら、分離場の設計に有用な、系統的に測定された膨潤平衡データは非常に少ないのが現状であり、シミュレーション手法についても、十分に検討されているとは言いがたい。

1.2 本研究の目的

上述した理由から、本研究では基礎データ蓄積のため、2成分混合溶液中の高分子ゲルの膨潤挙動を測定する。ゲルは衛生分野でよく用いられているアクリル酸系の樹脂の中からスミカゲルS-50を選択する。比較のため、膨潤度の小さいイオン交換樹脂を用いた測定も試みる。また、分離場では温度が操作条件になることが考えられるため、疎水性基を持つ感温性のN-イソプロピルアクリルアミドゲルを用いる。

一方、2成分混合溶液については、水と水酸基をもつ物質(アルコール、ポリエチレングリコール、デンプン、グルコース)の分子量を変えて測定を行うことにより、系統的なゲル膨潤平衡データを蓄積する。また、高分子ゲル内の溶液組成に関する知見が重要となるため、高分子ゲル内外の濃度測定もあわせて行う。これらの系統的な測定データから、高分子ゲルの膨潤平衡に及ぼすゲル骨格の官能基の影響ならびに溶質サイズの影響を、詳細に検討することが可能となる。さらに得られた膨潤平衡データを、適切な高分子溶液モデルに基づいて相関する。また、シリカ粒子を用いて、ゲル網目孔径の推定法を提案する。さらに、高分子を用いて濃縮プロセスにおける溶質排除率を計算し、ゲル網目孔径と溶質サイズとの定量的関係を明らかにする。以上が、本研究の課題である。

1.3 本論文の構成

本論文の構成は以下のようである。

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、高分子ゲルに関する既往の研究について述べる。また、高分子ゲルの膨潤平衡と、その相関手法についても述べる。

第3章では、高分子ゲルの膨潤平衡の測定について述べる。

第4章では、本研究で提案した高分子溶液モデルを用い、高分子ゲルの膨潤平衡の相関を試みる。

第5章では、高分子ゲルの網目孔径の推定法ならびに溶質排除率について述べる。

第6章は、本研究の結論である。

第2章 既往の研究

2.1 高分子ゲルの膨潤平衡に関する研究

2.1.1 高分子ゲル

高分子ゲルは、あらゆる溶媒に不溶の三次元網目構造をもつ高分子およびその膨潤体と定義²⁸⁾される。ゲルは、鎖状高分子を架橋することにより、あるいはゲル網目を形成する高分子となる主鎖モノマーと架橋剤モノマーを共重合することによってつくられる。その際、主鎖モノマーにイオンに解離するモノマーを混合して重合すると、膨潤率が増加することが知られている。高分子ゲルの体積相転移を支配するのは、ゲル網目を構成するモノマーの性質およびゲルを取りまく物理化学的条件である。前者に関して水との相互作用に注目すると、ゲルの主鎖モノマーは、親水性の強いモノマーと、疎水性で親水性のあまり強くないモノマーに分けることができる。以下、便宜的に前者からなるゲルを親水性ゲル、後者からなるゲルを疎水性ゲル²⁷⁾と呼ぶことにする。このようなモノマーの化学的性質は、高分子鎖間の相互作用および高分子鎖と溶媒間の相互作用に影響を与える。後者の条件としては、温度³⁵⁾、pH⁷⁾、溶媒組成³⁶⁾、電場²²⁾などがあげられる。

高分子ゲルの体積相転移は、大きく4つの型に分けることができる³⁴⁾(Fig.2.1)。Type I は、高分子ゲルが膨潤状態から、外部条件により収縮転移を起こす場合である。親水性ゲルを混合溶液中に浸した場合、濃度の増加にともなって、この膨潤挙動が現れる。また、外部条件が温度の場合、一般に高温収縮型のゲルといわれている。これを、高分子溶液の2成分系と比較すると(Type I 右図)、低温溶解型となる。逆にType II は、高分子ゲルが収縮状態から、外部条件により膨潤状態に転移する場合である。外部条件が温度の場合、一般に高温膨潤型のゲルといわれている。高分子溶液の2成分系では、高温溶解型となる。次のType III は、再帰還型(Reentrant型)

Condition Variation

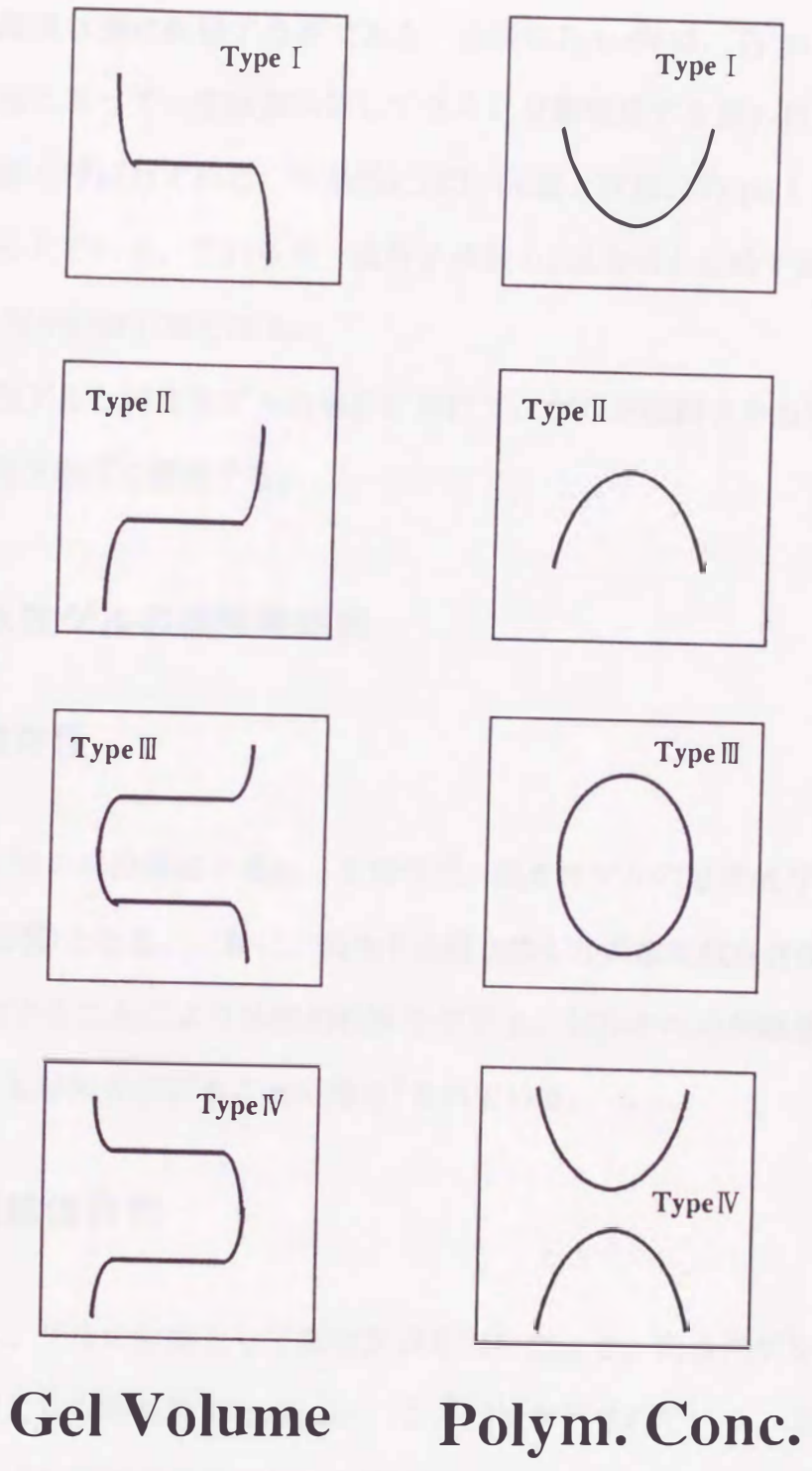


Fig.2.1 Schematic illustration of volume phase transition of polymeric gel

相転移と呼ばれ、はじめは膨潤状態にあり、環境条件の変化によって一度収縮転移した後さらに膨潤状態に転移する型である。最後のTypeIVは、TypeIIIとは逆に、はじめ収縮状態にあって一度膨潤状態してさらに収縮転移する形の相図を持つもので、凸型相転移と呼ばれている。理論的にはTypeIIIとIVは、TypeIとIIの複合型であると考えられている。これらを、高分子溶液の2成分系と比較すると、TypeIIIが輪型、TypeIVが砂時計型となる。

以下、親水性ゲルと疎水性ゲルの場合に分けて、ゲルを膨潤させる溶媒の組成と温度の影響を例を挙げて説明する。

2.1.2 親水性ゲルの体積相転移

(a) 温度依存性

水にアセトン等の有機溶媒を添加した場合²⁵⁾、親水性ゲルの温度依存性はTypeII(温度が高いと膨潤)となる。一般に、純水中の親水性ゲルの温度依存性は小さいが、有機溶媒を添加することにより体積相転移を生じる。ゲル中への解離基の導入は転移温度を下げ、転移幅を広げることが報告⁷⁾されている。

(b) 溶媒組成依存性

温度一定とし、ゲルの溶媒として混合溶液を用いたとき、親水性ゲルは混合溶液の濃度の増加により収縮転移する(TypeI)ことが報告²⁵⁾されている。また、転移点は共重合したイオン基の含有量に大きく依存する。さらに、イオン基をまったく含まない場合には体積変化が連続的なのに対し、イオン基の量の増加とともに相転移が発生するようになり、イオン基の量が多いほど相転移における体積変化が大きくなることも報告²⁵⁾されている。

2.1.3 疎水性ゲルの体積相転移

疎水性のゲルとしては、一般に、N-イソプロピルアクリルアミド(NIPA)ゲルが知られている。NIPAは分子内にイソプロピル基を持っているため、アクリルアミドに比べて疎水性である。

(a) 温度依存性

疎水性ゲルは、Type I (温度が高いと収縮)の相転移挙動を示すと報告⁸⁾されている。NIPAゲルにアクリル酸ナトリウムを共重合した場合の膨潤度の温度依存性⁶⁾は親水性ゲルの場合とは逆に、アクリル酸の導入が転移温度を高くしている。これは、解離基のイオン圧の効果と理解されている。

(b) 溶媒組成依存性

疎水性ゲルの溶媒組成依存性は、Type III (再帰還型)であると報告されている。Fig.2.2に、水-ジメチルスルホキシド(DMSO)混合溶液中での膨潤挙動¹⁾を示す。また、Fig.2.3に、水-メタノール(MeOH)混合溶媒中での膨潤挙動¹⁾を示す。このゲルは、NIPAにアクリル酸ナトリウムを少量共重合したものである。解離基であるアクリル酸ナトリウムの量を増すと収縮転移する溶液濃度が高くなり、逆に膨潤転移する溶液濃度が低くなっていることがわかる。次に、Fig.2.4に、水-エタノール混合溶液中での膨潤挙動¹⁾を示す。このゲルはNIPAにアクリル酸ナトリウムを共重合したものである。この場合もType III (再帰還型)であるが、相図の形が大きく変化し臨界点が4つ存在する相図となっている。上述した溶媒の極性の大小関係は、水 > DMSO > メタノール > プロパノールである。これより、有機溶媒の極性の差が、ゲルの膨潤挙動に大きく寄与していることがわかる。

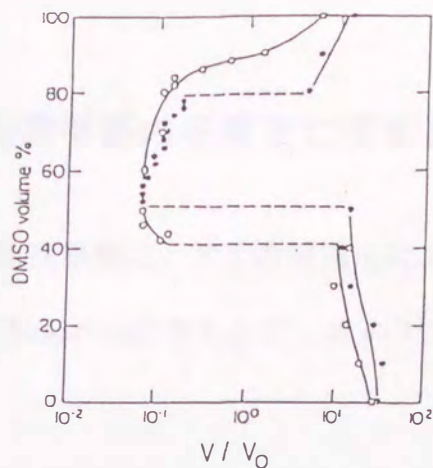


Fig.2.2 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in DMSO(1)-water(2) mixtures

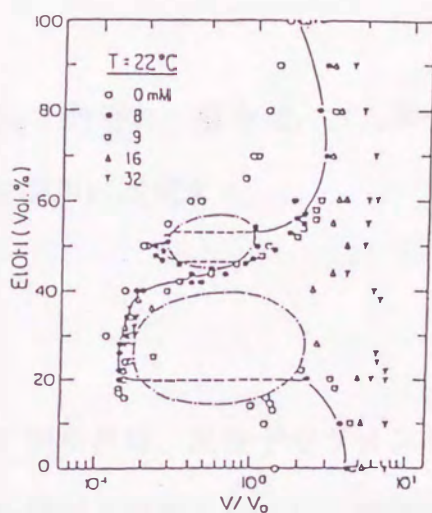


Fig.2.3 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in methanol(1)-water(2) mixtures

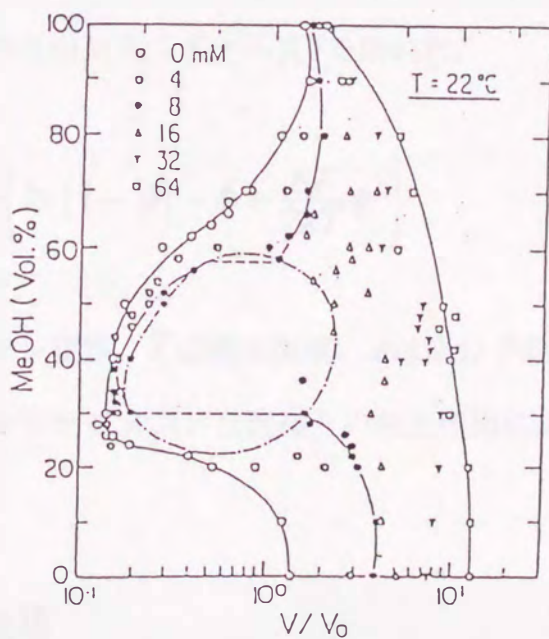


Fig.2.4 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in ethanol(1)-water(2) mixtures

2.2 高分子ゲルの膨潤平衡の相関法に関する研究

Tanakaら³⁶⁾は、ゲルの膨潤平衡は、ゲルの浸透圧により決定されると仮定した。ゲルの浸透圧は、Flory-Huggins式をもとに、次の3つの圧力により与えられるものとする。

$$\pi = \pi_{\text{mix}} + \pi_{\text{el}} + \pi_{\text{ion}} \quad (2.1)$$

ここで、 π_{mix} 、 π_{el} 、 π_{ion} はそれぞれ、混合項、ゴム弾性項および対イオンによる圧力項である。以下、各項を簡単に説明する。

2.2.1 混合項

高分子セグメント同士の親和性は、高分子セグメントの溶媒に対する親和性と異なる。前者の方が大きければゲルは縮もうとし、後者が大きければゲルは膨潤しようとする。Tanakaら³⁶⁾は混合自由エネルギー変化に起因する浸透圧の式として、Floryが提案した混合自由エネルギーの式⁴⁾を用いた。

$$\pi_{\text{mix}} = -\frac{1}{v_0} kT \left\{ \ln(1-\phi) + \phi + \frac{\Delta F}{2kT} \phi^2 \right\} \quad (2.2)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 ϕ は高分子の体積分率、 v_0 は溶媒分子1個の体積、 ΔF は高分子セグメントと溶媒との相互作用による過剰自由エネルギーである。

2.2.2 ゴム弾性項

ゲルは高分子が架橋されて三次元の網目構造をしており、その弾性は各高分子鎖

の持つ弾性によるものとする。Flory⁴⁾は架橋高分子の弾性自由エネルギーを以下のように見積もっている。

$$\pi_{el} = \nu kT \left\{ \frac{\phi}{2\phi_0} - \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} \quad (2.3)$$

ここで、 ϕ_0 は標準状態での高分子の体積分率、 ν は単位体積あたりの架橋点間高分子鎖の数($\phi = \phi_0$ の状態)である。

2.2.3 対イオンによる圧力項

ゲルの体積相転移は、ゲル網目がどれだけの解離基をもっているかが重要な因子となる。ゲル内では網目の電荷と等量の対イオンが存在するが、それが拡散しようとするドナンポテンシャルのためゲル表面に電荷二重層が形成され、ゲル内に閉じ込められる。この対イオンが与える圧力は次式³⁶⁾のようになる。

$$\pi_{ion} = \nu f kT \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) \quad (2.4)$$

ここで、 f は架橋高分子鎖あたりの解離している対イオンの数である。

2.2.4 ゲルの状態方程式

ゲルが平衡状態であれば、全浸透圧 π は0であるので、次式が得られる。

$$\begin{aligned} \tau &\equiv 1 - \frac{\Delta F}{kT} \\ &= -\frac{\nu v_0}{N\phi^2} \left\{ (2f+1) \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) - 2 \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} + 1 + \frac{2}{\phi} + \frac{2 \ln(1-\phi)}{\phi^2} \end{aligned} \quad (2.5)$$

式(2.5)の左辺 τ は、換算温度とよばれ、絶対温度と相互作用に基づく自由エネルギーのみの関数である。式(2.5)の計算例をFig.2.5⁷⁾に示す。図中の曲線はそれぞれ異なる f に対応し、横軸に沿った実線は体積相転移を示す。図より、 $f=1$ 以上ではゲルの体積変化は不連続になり、 f の増加とともに体積相転移の度合いが大きくなり、また相転移を起こす換算温度が低くなることがわかる。

高分子鎖による溶媒の選択的吸収(どちらか一方のみの吸収)は通常無視できるものとすれば、 ΔF は混合溶液の組成の関数となることが予測され、次式で近似されている。

$$\Delta F = x_1 \Delta F_1 + x_2 \Delta F_2 - x_1 x_2 \Delta F_{12} \quad (2.6)$$

ここで、 x_1 、 x_2 はそれぞれ溶媒1および2のモル分率、 ΔF_1 、 ΔF_2 、 ΔF_{12} はそれぞれ溶媒1と高分子セグメント、溶媒2と高分子セグメント、溶媒1と溶媒2との間の相互作用による自由エネルギーである。式(2.6)は簡便ではあるが、ゲル内への溶媒の選択的吸収が無視されており、厳密ではない。さらに、式(2.5)において ΔF が負であると考えれば、温度の上昇と共に収縮する高温収縮型相転移を説明することができるが、実測値との比較など、その妥当性についての検討はなされていない。

2.3 ゲル網目孔径に関する研究

古典的なゲルの網目の評価、いわゆる架橋密度の評価はFloryの考え方に基づいて力学的強度または膨潤度の測定から求められてきた。いずれの方法も、ゲルのミクロな形態変化はマクロな形態変化と相似(アファイン変形)であると仮定している。

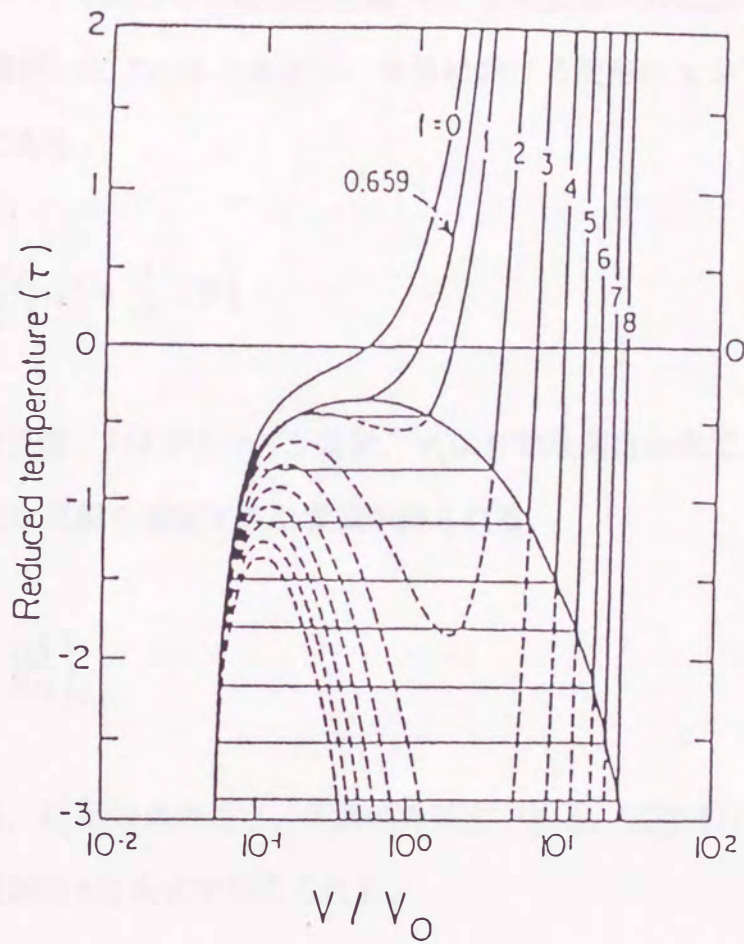


Fig.2.5 Calculated results with Eq.2.5

2.3.1 架橋密度の評価

(a) 力学的測定による架橋密度の評価⁴⁾

ゴムの網目がアフィン変形すると仮定し、変形による変化量が小さい場合、理想ゴム弾性を示す。Floryのゴム弾性理論⁴⁾を、そのままゲルにあてはめることにする。ゲルの体積が一定であると仮定し、伸長における変形のエントロピーは、次式で表すことができる。

$$\Delta S = -\frac{k\nu_e}{2}\left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3\right) \quad (2.7)$$

ここで、 α は伸長度、 k はボルツマン定数、 ν_e は有効な網目の数である。フックの法則に従う理想的な状態を想定すると次式が得られる。

$$F = -\frac{T}{L_0}\left(\frac{\partial S}{\partial \alpha}\right)_{T,V} \quad (2.8)$$

ここで、 F は力、 L_0 は始めの長さ、 T は絶対温度である。式(2.7)、(2.8)より、単位面積あたりの収縮力 τ は次式で与えられる。

$$\tau = -\left(\frac{RT\nu_e}{V}\right)\left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right) \quad (2.9)$$

ここで、 ν_e はアボガドロ数で除してモル数で表してあり、 R は気体定数である。さらに、ゲルは溶媒で膨潤しているので、溶媒と高分子鎖の混合のエントロピーを考慮に入れると、次式となる。

$$\tau = - \left(\frac{RTv_e}{V(v_2)^{2/3}} \right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (2.10)$$

ここで、 v_2 は高分子の体積分率である。 τ と $(\alpha - 1/\alpha^2)$ をプロットすると、その傾きから単位体積あたりの有効網目数(v_e/V)を求めることができる。

(b) 膨潤実験による架橋密度の評価⁴⁾

ゲルが膨潤によってアフィン変形するとみなすと、膨潤度 $q = V/V_0$ から網目の大きさを求めることができる。ここで、 V は膨潤した体積、 V_0 は膨潤していない場合の体積である。Flory⁴⁾はさらに、高分子と溶媒がそれぞれ独立で存在しているときと混合した場合とで全体積には大きな変化はないものとみなして、次の式を導出した。

$$q_m \cong \left(\frac{V_0}{v_e} \right) \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) v_1 \quad (2.11)$$

q_m は平衡膨潤度、 χ_1 は相互作用パラメーター、 v_1 はゲル中の溶媒の体積分率である。

上述の(a)、(b)のいずれの方法を用いても、試料の密度や χ パラメーターなどを別に求める必要がある。これらの方法は架橋密度を求める古典的な方法であり、理論の前提となる諸条件を多くの実験においては必ずしも満たしていないので、同一ゲルを(a)、(b)それぞれの方法で測定しても、値が同じとはならないことが多い。ゲル網目孔径を見積もるには、単位体積あたりの有効網目数(v_e/V)が非常に重要である。この因子(v_e/V)を使ってゲル網目孔径を推定する方法を以下に紹介する。

2.3.2 Peppasらの熱力学的モデル

Peppasら³⁰⁾は高分子ゲルの浸透特性は、架橋構造の高分子鎖間の空間として定義

されている網目孔径に関係があると提案した。すなわち、2つのとなり合った架橋間の距離を網目孔径とした。そして膨潤平衡時の体積より、ゲル網目孔径の大きさを求めた。まず次式で示すFlory-Rehner式を用いて、ゲルの架橋点間の平均分子量 M_c を求めることができる。

$$M_c^{-1} = \frac{2}{M_n} - \frac{\frac{v}{V_1} \left[\ln(1 - \phi_{2e}) + \phi_{2e} + \chi \phi_{2e}^2 \right]}{\phi_{2r} \left(\phi_{cr}^{1/3} - 0.5 \phi_{cr} \right)} \quad (2.12)$$

ここで、 M_n は未架橋高分子の分子量、 v はゲル高分子の部分比容積、 V_1 は溶媒のモル体積である。 $\phi_{2e} = V_p / V$ であり、 V_p は乾燥時のゲル体積、 V は膨潤平衡時のゲル体積である。また、 $\phi_{2r} = V_p / V_0$ であり、 V_0 は合成時のゲル体積、 $\phi_{cr} = \phi_{2e} / \phi_{2r} = V_0 / V$ である。さらに、 M_c をゲルを構成する高分子鎖の単位モノマーの分子量 M_r で割ることによって、重合度 N を次式で求めることができる。

$$N = \frac{M_c}{M_r} \quad (2.13)$$

また、次式により非摂動鎖末端間距離が得られる。

$$\bar{r}_0^2 = CNl^2 \quad (2.14)$$

ここで、 C はFlory特性比、 l は結合間の距離である。式(2.14)によりここでゲルを構成する高分子鎖の自然長が求まったことになる。さらに、 $\langle \bar{r}_0^2 \rangle^{1/2}$ にゲル高分子鎖の伸び係数 $\alpha = \alpha_{2e}^{-1/3}$ をかけることによって、次式で網目孔径が求められる。

$$\xi = \alpha \langle \bar{r}_0^2 \rangle^{1/2} \quad (2.15)$$

2.3.3 Leungらの幾何学的モデル

Leungら²¹⁾は、ゲルを構成する高分子鎖の幾何学的構造より、網目孔径を算出した。架橋構造をx型と仮定しゲルを構成する高分子鎖の幾何学的条件より、単位セルによって占められているゲル全体の体積を一辺の長さ L_e (ゲルの網目孔径の大きさ)として次式で V_l を求めた。

$$V_l = 22.5 L_e^3 \quad (2.16)$$

伸びた高分子鎖の長さを L として、高分子鎖の物性より次式でゲル中の高分子鎖の体積 V_e を求めた。

$$V_e = 28 \pi r_l^2 L \quad (2.17)$$

ここで、 r_l は高分子鎖の半径である。 $V_l - V_e$ を V_l で割ることによりゲル中に含まれる水の体積分率がわかる。それを実験値と比較すると $L_e = 0.65L$ という相関関係が得られるので L_e をゲルの網目孔径 ξ とした。しかし、このモデルは架橋剤のないゲルには適応できるが、架橋剤を含んだゲルに適用できない。

2.3.4 Reinhartらの幾何学的モデル

前述の2.3.3のLeungらのモデルで網目の結合構造が三次元であると仮定すると、平行にとなりあった繊維のセグメント間の距離が網目孔径となるので、次式³²⁾が導かれる。

$$\xi = 2 (L_e \cos \phi) \quad (2.18)$$

ここで、 ϕ は 35.25° で四面体を構成している2辺の角度である。

2.3.5 Momiiらの熱力学的モデル

Momii²³⁾によれば、平衡膨潤度よりゲル中に含まれる高分子鎖の体積分率を求め、スケーリング理論によって次式で網目孔径の大きさを求めることができる。

$$\xi = l \phi_g^{-1/3} \quad (2.19)$$

ここで、 l は高分子セグメントの長さである。 ϕ_g は膨潤時のゲルの体積分率である。

2.3 既往の研究の問題点と本研究のアプローチ

以上、高分子ゲルの膨潤平衡に関する既往の研究について述べた。ゲルの体積変化については、温度、溶液組成に対する影響を報告した例が数多く存在する。しかし、混合溶液中のゲルの膨潤平衡で重要となる、ゲル内およびゲル外の溶液組成を含んだデータはほとんど報告されていない。また、低分子量物質から高分子量物質まで、系統的に分子量を変化させたデータの報告例は非常に少ない。相関法に関しては、分子量の影響を系統的に取り扱った研究例は少なく、また、ゲル内外の溶液組成に関する研究はほとんど見られない。

本研究では以上の点を考慮し、2成分水溶液の溶質の分子量を系統的に変えて高分子ゲルの膨潤挙動を測定するとともに、ゲル内およびゲル外の溶液組成の測定もあわせて行うこととした。これにより、高分子ゲルの膨潤平衡に及ぼすゲル網目の官能基の影響と溶質サイズの影響を、詳細に検討することが可能となる。次に、これらの系統的な膨潤平衡データを用いて、ゲル内の分子間相互作用を加味した高分子溶液モデルを提案する。すなわち、ゲル体積、ゲル内外濃度およびゲルの網目孔径

を定量的に表現できる工学的に有用な相関手法を提出することを目的とした。

2.1.1 概要
2.1.2 調査対象
2.1.3 調査方法

本研究は、工業製品の品質管理において、製品の特性を定量的に表現できる工学的に有用な相関手法を提出することを目的とした。調査対象は、工業製品の品質管理において、製品の特性を定量的に表現できる工学的に有用な相関手法を提出することを目的とした。調査方法は、工業製品の品質管理において、製品の特性を定量的に表現できる工学的に有用な相関手法を提出することを目的とした。

2.1.2 調査対象

(1) イオン交換樹脂

イオン交換樹脂は、工業製品の品質管理において、製品の特性を定量的に表現できる工学的に有用な相関手法を提出することを目的とした。調査対象は、工業製品の品質管理において、製品の特性を定量的に表現できる工学的に有用な相関手法を提出することを目的とした。

第3章 高分子ゲルの膨潤平衡の測定

3.1 試料

3.1.1 測定用試薬

メタノール、エタノールおよび1-プロパノールにはナカライテスク社製の特級試薬を用いた。これらの試薬は高純度であるため精製せずそのまま用いた。分子量の異なるポリエチレングリコール(以下PEGと略す)については、和光純薬工業製の一級試薬であるPEG200(99.9%以上)、PEG1000($M_n=1000$ 、 $M_w/M_n=1.11$)、PEG6000($M_n=8800$ 、 $M_w/M_n=1.02$)、PEG20000($M_n=21400$ 、 $M_w/M_n=1.08$)およびPEG50000($M_n=37100$ 、 $M_w/M_n=1.31$)を用いた。液体のPEG200は精製せずそのまま使用し、固体である他のPEGは室温で1日間減圧乾燥させたものを用いた。可溶性デンプン(Soluble Starch Lot No. M4K30000)には、ナカライテスク社製のものを105℃で4時間乾燥させて用いた。デンプンの重量平均分子量は、液体クロマトグラフィの分析結果(GFCモード、示差屈折計(RI)、カラムTSKgel-GMPW_{x1}(1.8mmID×30cm×1本)、流速0.5、1.0ml/min、カラム温度40℃、デンプン濃度0.2wt%、注入量100 μ l)では30000であった。D-グルコースには、和光純薬工業社製の特級試薬をそのまま使用した。

3.1.2 親水性ゲル

(a) イオン交換樹脂

弱酸型のイオン交換樹脂として、オルガノ社製のアンバーライトRC-84を用いた。これは、架橋剤のジビニルベンゼンとアクリル酸ナトリウムの共重合体である。ま

た、強酸型のイオン交換樹脂としては、オルガノ社製のアンバーライト120Bを用いた。これは、スチレンとジビニルベンゼンの共重合体である。イオン交換樹脂は、水中でそれほど膨潤しないことが知られている。これらの特性をTable 3.1に示す。

市販のゲルは購入時には不純物が混ざっている可能性があり、再現性のある結果を得るためには、予め洗浄しておく必要がある。この際、強酸型に比べて弱酸型は膨潤度が高く、機械的強度が小さいため、収縮状態で洗浄しなければならない。本実験では前処理法として、次のような方法を採用した。まず、弱酸型については、

- [1] 未処理試料適当量を、共栓付きフラスコに用意した。
- [2] 0.1N-水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液を調整した。
- [3] pH4の酢酸(CH_3COOH)水溶液を調整した。
- [4] 精製水(20vol%)-エタノール(80vol%)の洗浄用混合液を調整した。
- [5] [2]の水酸化ナトリウム水溶液20mlとエタノール80mlとを混合し、塩基処理用混合液を調整した。
- [6] [3]の酢酸水溶液20mlとエタノール80mlとを混合し、酸処理用混合液を調整した。
- [7] [1]のフラスコに[5]で調整した塩基処理用混合液100mlを入れ、50℃に保ったシェイカーで3hr振とうした(この操作の間、十分にイオン交換させるために塩基処理用混合液を数回交換した)。
- [8] [4]で調整した洗浄用混合液で、[7]での塩基処理樹脂を数回洗浄した(洗浄液がpH試験紙で中性を呈するまで洗浄液を交換した)。
- [9] [8]で洗浄した樹脂を酸処理用混合液を用いて[7]および[8]の操作を行った。
- [10] 最後に減圧乾燥機で約8時間減圧乾燥(90℃,150mmHg)し、デシケータ内に保存した。

次に、強酸型のゲルについては

- [1] 未処理試料適当量を共栓付きフラスコに用意し、水道水を入れてかきまぜた。

Table 3.1 Properties of polymer

	sumikagel S-50	amberlite R120B	amberlite RC84
functional group	-COONa	-SO ₃ Na	-COONa
density [g/ml]	1.00	1.26	1.19
particle size [mm]	0.15~0.20	0.45~0.60	0.36~0.44

しばらく静置後、傾斜法で水を流しだし水が澄んでくるまで繰り返した。

- [2] 樹脂の見かけの容積の20倍程度の2N食塩水を使って、数回に分け樹脂を浸透させた。10分間放置し、その都度液を捨てた。
- [3] 樹脂に蒸留水を繰り返し注いで十分水洗した。その後吸引ろ過しフラスコに移し替えた。
- [4] [3]の樹脂を流通式のカラムに詰め、容積の約20倍程度の2N塩酸を、コックを半開きにした状態で流し続けた。
- [5] 次に精製水を流し、青色リトマス紙が赤変しなくなるまで十分水洗した。
- [6] 容積の約20倍程度の2N食塩水を、コックを半開きにした状態で流し続けた。
- [7] 次に精製水を流し、塩素イオンが検出されなくなるまで充分水洗した。
- [8] 最後に減圧乾燥機で約24時間減圧乾燥(100℃,150mmHg)し、デシケータ中に保存した。

(b) スミカゲルS-50

膨潤度の大きい高分子ゲルとして、住友化学社製のスミカゲルS-50を用いた。このゲルは、アクリル酸ナトリウムとビニルアルコールの共重合体(重合比3:2)である。このゲルの特性をTable 3.1に示す。また、試料の前処理法は、前述の弱酸性イオン交換樹脂と同様の方法で行った。

3.1.3 疎水性ゲル

本研究では、疎水性ゲルとしてN-イソプロピルアクリルアミドゲルを合成した。厳密には、主鎖のN-イソプロピルアクリルアミドは水に溶解するため、両親媒性ゲルである。以下、ゲル合成用試料と合成方法について述べる。

(a) ゲル合成用試料

主鎖のN-イソプロピルアクリルアミド(以下NIPAと略す)にはイーストマンコダック社製の特級試薬、架橋剤のN,N'-メチレンビスアクリルアミド(以下BISと略す)には、ナカライテスク社製の特級試薬を用いた。重合開始剤の過硫酸アンモニウム(以下APと略す)、重合加速剤のN,N,N',N'-テトラメチレンジアミン(以下TEMEDと略す)には、それぞれナカライテスク社製の特級試薬を用いた。モノマーの前処理用のベンゼンには石津製薬社製の特級試薬、ヘキサン、2-プロパノールにはナカライテスク社製の特級試薬を用いた。また、これらの試薬は高純度であるため精製せずそのまま用いた。水はMilli-QLabo小型超純水製造装置(日本ミリポア・リミテッド社製)に通した精製水(高杉製薬社製)を50℃で5分間超音波をかけながら減圧(150mmHg)して脱酸素し、フィルター(日本ミリポア・リミテッド社製)を通して使用した。

(b) モノマーの前処理

モノマーの前処理は、まずNIPAモノマー45gを75mlの特級ベンゼン(石津製薬社製)に溶解した後ろ過し、NIPAモノマー不溶分を除去した。次にろ過したベンゼン溶液を約200ccのn-ヘキサン(ナカライテスク社製)中に滴下し、再結晶して重合禁止剤を除去した。精製したものは一昼夜減圧(150mmHg)乾燥した後、光を遮って真空デシケータ中に保存した。

(c) N-イソプロピルアクリルアミドゲルの合成

NIPAゲルは以下の方法で合成した。

[1] 超純水を約300ml作製した。

[2] NIPAモノマーを17g(150mmol)、BISを0.23g(1.50mmol)、APを0.15g

(0.7mmol)精秤した。

[3] NIPAモノマーに120mlの超純水を加えた。

[4] [3]の液にBISを加えた。

[5] 別の超純水120mlにAPを加えた。

[6] [4]および[5]の液を氷水に浸し、十分冷した後、窒素雰囲気下で混合した。

[7] [5]の混合液に、0.2mlのTEMEDを加えた。

[8] 20分後、内径0.85mmのガラスキャピラリーに、内外濃度測定用は内径5mmのアクリル管と10mmポリスチレン管にそれぞれ混合液を入れ、ゲル化させた。(20分後としたのは、混合溶液が45分から1時間の間でゲル化するためである。)

[9] 24時間後、ガラスキャピラリーからゲルを取り出した。

[10] 合成ゲルを3vol%の2-プロパノール中に1週間、内外濃度測定用のゲルは2週間浸した。これは未反応物の除去と微生物の発生を防ぐためである。

3.2 ゲルの膨潤平衡の測定

3.2.1 ゲル体積変化の測定方法

(a) アルコール水溶液系

まず、所定濃度のアルコール水溶液をL型試験管に入れ、その中にゲルを投入し、Fig.3.1に示すように所定温度の恒温槽中で平衡に到達させた。あらかじめ、3種類のゲル(イオン交換樹脂、スミカゲルS-50、NIPAゲル)をプロパノールの高濃度域で溶液濃度を変化させた時の膨潤率の変化を経時的に測定し、膨潤平衡到達時間は3種類のゲルともに1時間30分以内であることを確認した。

次に、実体顕微鏡(Olympus社製・SZH-111)により、膨潤平衡状態のままゲル

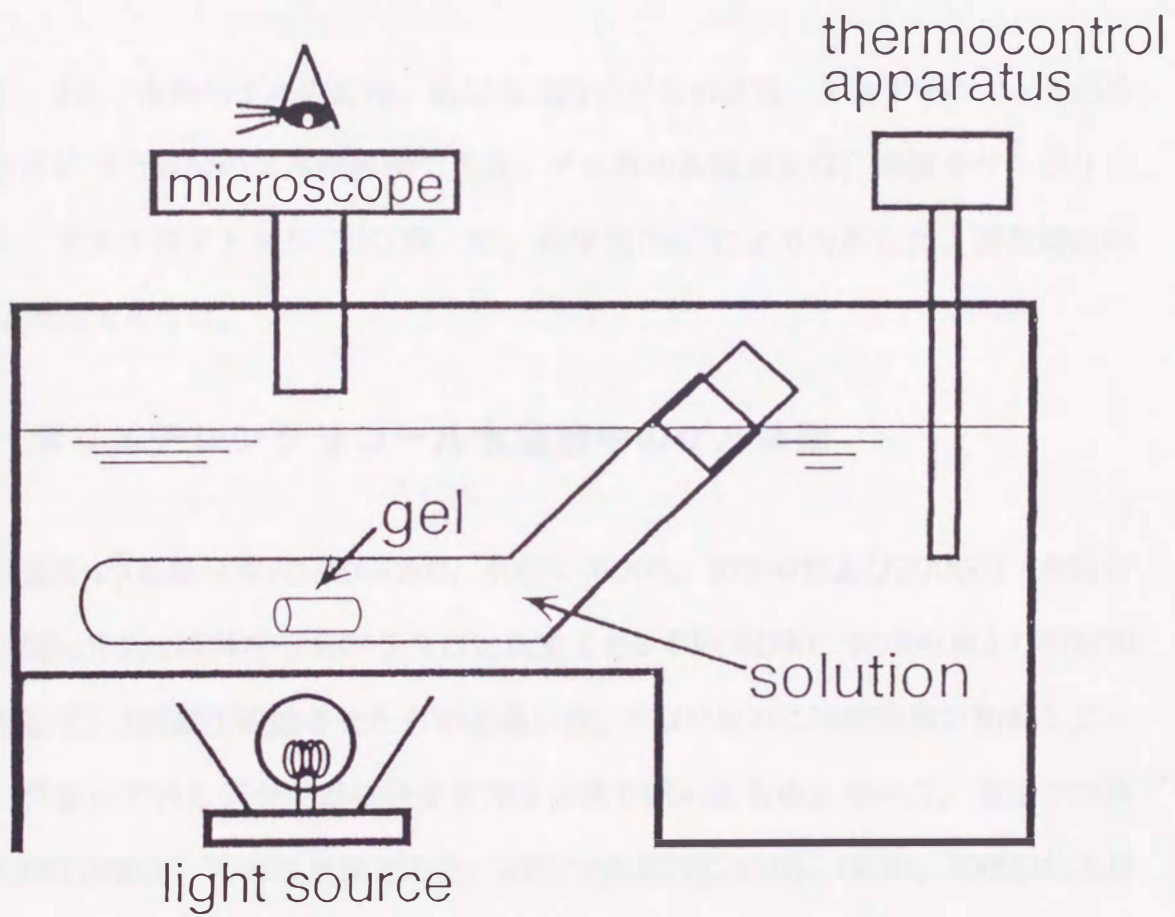


Fig.3.1 Apparatus of measurements of gel diameter

の直径を測定した。その際、イオン交換樹脂とスミカゲルS-50は球形のため、ゲルの長径と短径を測定して体積を算出した。NIPAゲルは円筒形ゲルのため、等方的に体積変化すると仮定して、次式より膨潤比を算出した。

$$(d/d_0)^3 = V/V_0 \quad (3.1)$$

ここで、 d は平衡時のゲルの直径、 d_0 は合成時のゲルの直径、 V は平衡時のゲルの体積および V_0 は合成時のゲルの体積である。ゲル外の溶液濃度は、溶液をサンプリングし、ガスクロマトグラフ(KOR-70, 島津製作所)により分析した。濃度測定の精度は0.5%であった。

(b) ポリエチレングリコール水溶液中のゲル体積

所定濃度 w_1^s (重量分率)のPEG(200、1000、6000、20000および50000)-水混合溶液(100ml)を共栓付き三角フラスコに調整した。PEG6000、20000および50000には室温で1日間減圧乾燥させたものを用いた。PEG1000には乾燥器で加熱して、試料に含まれている低分子量成分を蒸発させ取り除いたものを用いた。室温で液体状態のPEG200は、そのまま使用した。固体であるPEG1000、6000、20000および50000の場合は、これらと水の混合物をホットプレート上で加熱して溶かしてPEG水溶液を調整した。その溶液にゲルを入れ、恒温槽(25℃)中で膨潤平衡に到達させた。この際、ゲルをホットプレート上のシャーレにのせ、ゲルをある程度収縮させた後、三角フラスコに入れた。これは、PEG水溶液濃度の変化を防ぐためと、PEG水溶液中にゲルを沈ませ水溶液と良く接触させるためである。ホットプレートの熱によるゲルの劣化が考えられたので、加熱したときと非加熱のときを純水中で比較したが、ゲル体積に違いはみられなかった。

次に、仕込み水溶液中のゲルをスポイトを用いて取り出し、それをL字型試験管に

水溶液とともに入れ、試験管内のゲルの直径 d を平衡状態(25℃)のまま実体顕微鏡で測定し、式(3.1)より膨潤度を算出した。体積測定実験では、PEG(200、1000、6000、20000および50000)のそれぞれについて w_1^s が約0.3のPEG水溶液を調整し、この水溶液にゲルを入れ、25℃においてゲル直径の時間変化を測定した。その測定で、PEG200、6000、20000、50000水溶液中のゲルは、半日ほどで膨潤平衡に到達した。また、PEG1000については2日で平衡に到達した。実験の際は、念のためゲルの入ったPEG水溶液を2日から3日間恒温槽(25℃)に静置して行った。なお、ゲル外のPEG水溶液濃度は、ゲルの体積に比べてPEG水溶液の容量が非常に大きい(約10000倍)ことから、仕込み時のPEG水溶液濃度と同じであると近似した。

(c) デンプンおよびグルコース水溶液中のゲル体積

所定濃度 w_1^s のデンプン-水混合溶液(100ml)、グルコース-水混合水溶液(100ml)を共栓付き三角フラスコに調整した。デンプン水溶液の調整の際には、殺菌とデンプンの溶解促進のため、熱(約70~80℃)を加えながら攪拌した。それらの溶液(約17g)を体積測定用ゲル(長さ5mm)と共にL字型試験管にいれ、所定温度に設定した恒温槽中で膨潤平衡に到達させた。デンプン水溶液濃度 w_1^s が0、0.02、0.045および0.005、グルコース水溶液濃度 w_1^s が0、0.05、0.2、0.4および0.55の水溶液をそれぞれ調整し、この水溶液にゲルを入れ、20、25、30および33℃におけるゲル直径の時間変化を測定した。測定結果より、どの水溶液中のゲルも約3時間で平衡に到達した。したがって、ゲルを含むデンプンおよびグルコース水溶液を恒温槽に4時間以上静置した後、体積測定を行った。

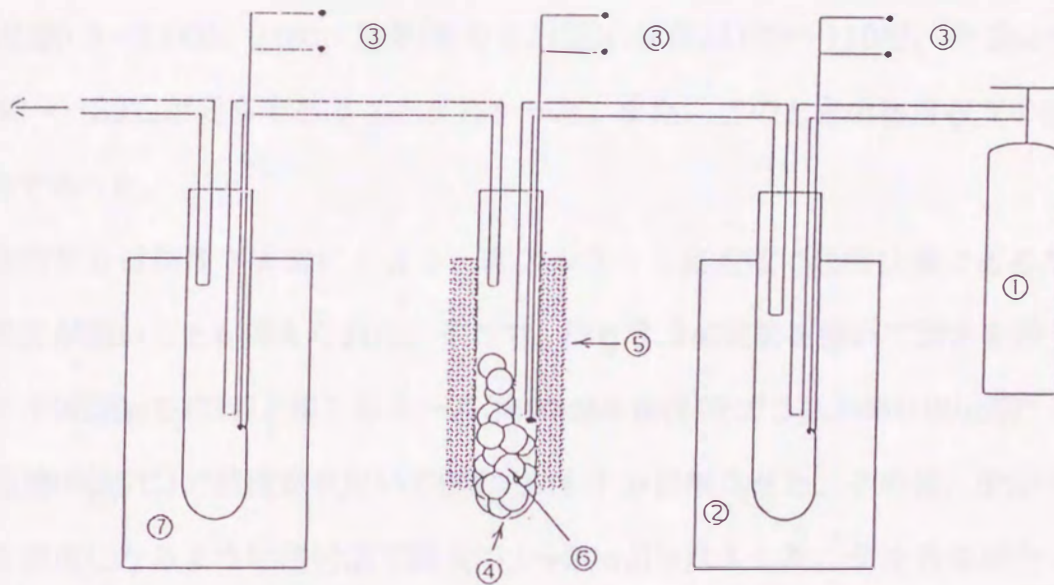
次に、試験管内のゲルの直径 d を平衡状態のまま実体顕微鏡で測定し、式(3.1)より膨潤度を算出した。なお、ゲル外のデンプン水溶液およびグルコース水溶液の濃度は、ゲルの体積に比べて溶液が非常に多量である(約1700倍)ことから、仕込み時の水溶液濃度と同じであると近似した。

3.2.2 ゲル内外濃度の測定方法

(a) アルコール水溶液系

まず、濃度既知のアルコール水溶液を共栓付きフラスコ(50ml)に採取し、乾燥ゲル(0.1g以下)を加え、水恒温槽(25℃)に設置し振とうした。平衡後ゲルをフラスコから取り出し、外部溶液と分離するため遠心分離器にかけた。ゲル内部溶液の回収にはFig.3.2の装置を用いた。操作は、N₂をキャリアガスとする流通法で行った。まず、N₂ガスに含まれる微量の水分をトラップし除去した。外部液と分離したゲルを乾燥セルに入れ、リボンヒーターで加熱しゲル内部液を蒸発させ、N₂に同伴させることでトラップした。トラップした溶液の濃度をガスクロマトグラフ(TCD付、ガスクロ工業社製)で分析し、これをゲル内濃度とした。

ここで、上述の測定方法を用いてゲルの内外濃度を測定する際、信頼性かつ再現性のあるデータを得るために、遠心分離機の回転速度とN₂ガスの流速、加熱部および冷却部の温度条件を検討した。遠心分離機の回転速度については、ゲルを混合溶媒から取り出した後、ゲルに付着したゲル外液を除去する際、遠心分離機の回転数(遠心力)が大きすぎると、ゲルが壊れゲル内溶液まで取り出してしまう可能性がある。また、逆に回転数が小さすぎるとゲル外溶液がすべて除去できない。ゲル内溶液を取り出さずにゲル外溶液のみを除去するために、あらかじめ遠心分離器の回転数と回転時間を知る必要がある。そこで、混合溶媒中で平衡に達したゲルに種々の回転数および回転時間をかけて、ゲルに付着したゲル外溶液を除去した。この除去したゲル外溶液の濃度が、平衡後の混合溶媒の濃度(ゲル外濃度)と異なってくるところ、またはゲルが壊れない回転数および回転時間を測定した。この実験より、親水性ゲルでは50G、3分間、疎水性ゲルでは500rpm、10分間が妥当であることがわかった。次に、Fig.3.2の装置を用いてゲル内液を取り出す際、加熱部の温度が低いとゲル内液を蒸発させることができない。また、N₂ガスの流速が速すぎたり、



- | | |
|---|--------------------------------------|
| 1: N ₂ carrier gas | 4: Drying cell |
| 2: Cold trap for the impurity in N ₂ gas | 5: Heater |
| 3: Thermocouple | 6: Gel samples |
| | 7: Cold trap for solution inside gel |

Fig.3.2 Recovery apparatus for solution in the gel

冷却部の温度が低いとゲル内液をすべてトラップできない。そこで、加熱部の温度、冷却部の温度および N_2 ガスの流速の3つ条件を決定するために、次の物質収支の実験を行った。まず、乾燥前のゲルの重さを測り、次にゲル内液を取り出した乾燥ゲルと取り出した溶媒の重さを測った。この方法で乾燥前後の物質収支が合うような、 N_2 ガスの流速、加熱部の温度および冷却部の温度を決定した。この実験より、 N_2 ガスの流速 $0.9\sim 1.0\text{cm}^3/\text{sec}$ 、加熱部(セル内部)の温度は $100\sim 110^\circ\text{C}$ 、冷却部の温度は $-40\sim -30^\circ\text{C}$ が妥当であることがわかった。また、このときの物質収支の誤差は 0.02% であった。

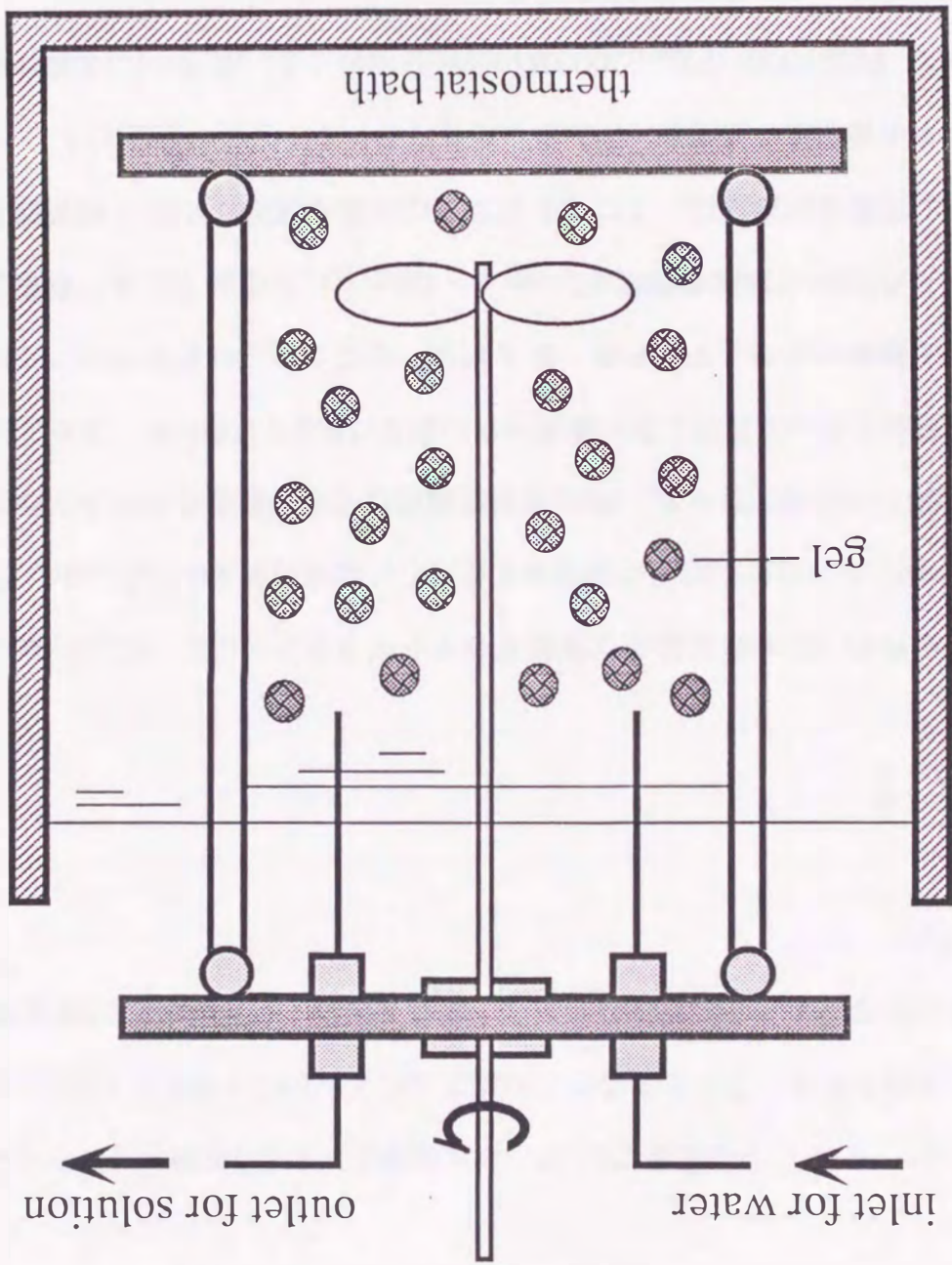
親水性ゲルは粒径が非常に小さく、高アルコール濃度域で収縮状態であるため、測定精度が悪いことが考えられた。そこで、Fig.3.3の装置を用いて測定を行った。乾燥ゲル(約 30g を精秤)と純アルコール(約 60ml を精秤)をガラス円筒(100ml)に入れ、水恒温槽中(25°C)で攪拌翼を用いて6時間以上十分接触させた。その後、所定のアルコール濃度になるように注射器で純水($0.1\sim 20\text{ml}$)を注入した。ゲル外溶液をマイクロシリンジでサンプリングし、カールフィッシャ微量水分計(三菱化成製CA-01型)で水分量を測定した。純水を追加することで溶液濃度を変化させ、同様な測定を繰り返した。円筒内のゲルの全体積はすでに測定されたアルコール濃度とゲル体積の関係から決定できるので、ゲル内の濃度は外部溶液濃度をもとにして物質収支より決定した。

(b) ポリエチレングリコール水溶液系

まず、PEG1000~PEG50000の濃度測定法を示す。

- [1] 体積測定の場合と同様に、三角フラスコに所定濃度のPEG水溶液(30ml)を調整し、それをポリスチレン容器(遠心分離用 50ml)に移した。
- [2] そのPEG水溶液に、 70°C の乾燥器で3日間、減圧乾燥器で3日間乾燥させたゲル(収縮域には2~3個)を入れた。このときの乾燥ゲルの重さを $A[\text{g}]$ とした。

Fig.3.3 Cross section of experimental apparatus for batch uptake rate measurements



[3] [2]の容器を恒温槽(25℃)中で平衡になるまで静置した。

[4] 平衡到達後、PEG水溶液中からゲルを取り出し遠心分離機(500rpm、3分)でゲル表面についているPEG水溶液を取り除き、ろ紙で軽く拭いた後、恒量にしたビーカーに入れ、そのときのゲルの重さ($B[g]=\text{PEG}+\text{水}+\text{ゲル}$)を測定した。

[5] ビーカーを70℃の乾燥器で4日間、減圧乾燥器で3日間乾燥させ、ゲル中の水だけを取り除き、そのときのゲルの重さ ($C[g]=\text{PEG}+\text{ゲル}$) を測定した。

以上のようにして求めたそれぞれの値から、次式を用いてゲル内のPEG濃度(重量分率)を求めた。

$$w_1^G = \frac{C - A}{B - A} \quad (3.2)$$

また、ゲル外のPEG水溶液濃度は液体クロマトグラフィー(SC-8020, 東ソー社製)により分析した。分析は溶媒に蒸留水を使用し、溶媒の流速0.7ml/min、カラム恒温槽温度60℃の条件で行った。PEG水溶液濃度はその溶液のクロマトグラフの面積値から検量線を用いて算出した。濃度分析の誤差は約2%であった。また、試料の注入量による影響を少なくするため、注入量は一定にした。分析用サンプルには、平衡後のゲル外PEG水溶液を濃度が1mg/g~4mg/gになるように水で希釈したものをを用いた。希釈液の濃度は、クロマトグラフの面積値(3回の平均)と検量線を用いて求めた。その希釈液の濃度を、希釈倍したものをゲル外溶液の濃度 w_1^G とした。

PEG200は、PEG1000~PEG50000系の方法を用いると、前述の[5]の操作においてPEGが蒸発するので、次の方法で行った。

[1] 所定濃度のPEG水溶液(30ml)を作り、それをポリスチレン容器(遠心分離用50ml)に移した。

[2]~[4]はPEG1000~PEG50000系と同じ方法で行った。

- [5] ゲル外濃度 w_1^S を液体クロマトグラフィーで測定し、ゲル外水溶液中のPEGの量の変化により、次式を用いてゲル内濃度を求めた。

$$w_1^G = \frac{C - A - w_1^S(E - B)}{B - A} \quad (3.3)$$

ここで、Eは仕込時の系全体の重量(PEG+水+ゲル)である。この方法で測定を行った結果、低濃度域では再現性のよい結果が得られた。しかし、高濃度域(ゲルの収縮域)では仕込前後のゲル外濃度がほとんど変わらず、式(3.3)の第一項と第二項がほぼ等しくなるため、液体クロマトグラフィーの誤差による影響が大きくなり測定誤差が大きくなった。そこで、ゲル内のPEG濃度を測定するためカールフィッシャ法を用いゲル内の水分の量を測定し、その結果からゲル内濃度を求める方法を用いた。今までと同様に、ゲルをPEG水溶液に仕込んだ後、平衡になるまで恒温槽に静置した。溶液中のゲルを取り出し、ゲルに付着したPEG水溶液をろ紙を用いて拭き取った後、その平衡ゲルの重さを測定した。そして、カールフィッシャ水分計(京都電子工業(株)社製、MKC-210)と水分気化装置(京都電子工業(株)社製、ADP-351)を使用して以下の方法よりゲル中の水分量を測定した。

- [1] 加熱管中の水分を取り除いた後、試料ボートにアルミ箔で包んだ平衡ゲルを入れ、温度280℃、流量200ml/minの N_2 ガスを20分間流通させ、ゲル中の水分を気化させた(このキャリアガスの条件は、予備実験によるゲル中の水分が完全に気化する条件である)。
- [2] 気化した水分は、 N_2 ガスとともにカールフィッシャ水分計に送られ、そこで滴定水分量(D[g])を測定した。ゲル内濃度は次式により求めた。

$$w_1^G = \frac{B - A - D}{B - A} \quad (3.4)$$

- [3] ゲル外濃度は、ゲル外水溶液を注射器で0.04ml採取し、それをカールフィッシャ水分計に注入し、水分量を滴定して求めた。

(c) デンプンおよびグルコース水溶液系

まず、デンプン系についての測定方法について述べる。

- [1] 体積測定の場合と同様に、三角フラスコに所定濃度のデンプン水溶液(120g)を調整し、それをポリスチレン容器(200ml)に移した。
- [2] そのデンプン水溶液に、内径10mmのゲルを70℃の乾燥器で3日間、減圧乾燥器で3日間乾燥させた後入れた。このときの乾燥ゲルの重さをA[g]とした。
- [3] [2]の容器を恒温槽中で膨潤平衡になるまで静置した。
- [4] 平衡到達後、デンプン水溶液中からゲルを取り出し遠心分離機(500rpm、3分)でゲル表面についているデンプン水溶液を取り除き、ろ紙で軽く拭いた後、恒量にしたビーカーに入れ、そのときのゲルの重さ(B[g]=デンプン+水+ゲル)を測定した。
- [5] ビーカーを70℃の乾燥器で4日間、減圧乾燥器で3日間乾燥させ、ゲル中の水だけを取り除き、そのときのゲルの重さ(C[g]=デンプン+ゲル)を測定した。

以上のようにして求めたそれぞれの値から式(3.2)を用いてゲル内のデンプン濃度(重量分率)を求めた。また、仕込み時のデンプン水溶液の量[g]を乾燥ゲルの重さの2000倍になるように仕込み、ゲルの重さに比べてデンプン水溶液の量が非常に大きいことから、仕込みと平衡時のデンプン水溶液濃度は同じであると近似した。

グルコースは、デンプン系での方法を用いると、前述の[5]の操作においてグルコースが蒸発するので、カールフィッシャ水分計を用いゲル内の水分の量を測定し、その結果からゲル内濃度を求める方法を用いた。その際、カールフィッシャ水分計の水分測定限界を越えないようにするため、合成時の直径5mmのゲルを用いて実験を行った。測定手順を以下に示す。

- [1] 所定濃度のグルコース水溶液(乾燥ゲルの100倍の量[g])を作り、それをポリスチレン容器(遠心分離用50ml)に移した。
- [2]~[4]はデンプン系と同じ方法で行った。
- [5] 加熱管中の水分をパージ作業により取り除いた後、試料ポートにアルミ泊で包んだ平衡ゲルを入れ、温度180℃、流量200ml/minのN₂ガスを20~60分間流通させ、ゲル中の水分を気化させた。このキャリアガスの条件は、予備実験によるゲル中の水分が完全に気化する条件である。
- [6] 気化した水分は、N₂ガスとともにカールフィッシャ水分計に送られ、そこで滴定水分量(D[g])を測定した。

ゲル内濃度は式(3.3)により求めた。また、ゲル外のグルコース水溶液濃度は液体クロマトグラフィ(SC-8020, 東ソー社製)により分析した。分析は、溶媒に蒸留水を使用し、溶媒の流速0.5ml/min、カラム恒温槽温度40℃の条件で行った。グルコース水溶液濃度はその溶液のクロマトグラムから検量線を用いて算出した。また、試料の注入量による影響を少なくするため注入量は一定にした。分析用サンプルは、平衡後のゲル外グルコース水溶液を濃度が1mg/g~6mg/gになるように水で希釈したものをを用いた。希釈液の濃度は、クロマトグラムの面積値(3回の平均)と検量線を用いて求めた。その希釈液の濃度を希釈倍したものをゲル外溶液の濃度 w_1^s とした。

3.3 測定結果

3.3.1 親水性ゲル^{9,10)}

上述の実験方法により高分子ゲルの体積変化を測定した。体積はゲルの長径と短径を実測し算出した。アルコール-水-高分子電解質(アンバーライトRC84、アンバーライトR120B、スミカゲルS-50)系の体積データをTables 3.2, 3.3および

Table 3.2 Volume of amberlites(RC84,R120B) in propanol(1)-water(2) mixtures at 25°C

amberlite RC84		amberlite R120B	
x_1^s	$V \times 10^9$	x_1^s	$V \times 10^9$
[-]	[m ³]	[-]	[m ³]
0.000	0.743	0.000	1.083
0.112	0.723	0.112	1.083
0.202	0.693	0.202	1.008
0.306	0.693	0.306	1.008
0.351	0.683	0.351	0.995
0.398	0.662	0.398	0.967
0.502	0.598	0.502	0.921
0.603	0.481	0.603	0.690
0.704	0.316	0.704	0.562
0.804	0.228	0.804	0.490
0.903	0.215	0.903	0.425
1.000	0.212	1.000	0.425

Table 3.3 Volume of sumikagel S-50 in alcohol(1)-water(2) mixtures at 25°C

methanol		ethanol		propanol	
x_1^S	$V \times 10^9$	x_1^S	$V \times 10^9$	x_1^S	$V \times 10^9$
[-]	[m ³]	[-]	[m ³]	[-]	[m ³]
0.000	9.447	0.000	10.031	0.000	8.155
0.110	8.667	0.100	8.828	0.061	6.358
0.223	7.781	0.202	7.650	0.114	6.167
0.316	7.361	0.248	5.566	0.158	5.848
0.409	6.081	0.247	4.916	0.204	4.709
0.505	4.017	0.295	4.916	0.215	4.399
0.562	3.828	0.328	4.453	0.225	4.206
0.600	3.141	0.352	2.982	0.237	4.010
0.632	2.831	0.387	2.422	0.251	0.260
0.670	2.539	0.406	0.080	0.260	0.229
0.695	2.077	0.439	0.093	0.270	0.187
0.724	1.348	0.460	0.075	0.287	0.166
0.754	0.055	0.485	0.066	0.299	0.162
0.785	0.046	0.508	0.059	0.310	0.155
0.817	0.042	0.524	0.058	0.319	0.143
0.945	0.040	0.547	0.054	0.338	0.136
1.000	0.037	0.607	0.050	0.360	0.122
		0.698	0.046	0.384	0.094
		0.807	0.041	0.419	0.086
		0.848	0.036	0.494	0.072
		0.893	0.035	0.586	0.055
		0.943	0.034	0.688	0.048
		1.000	0.033	0.789	0.035
				0.896	0.035
				1.000	0.035

Figs. 3.4, 3.5 に示す。イオン交換樹脂の膨潤率が2~3倍であるのに対して、スミカゲルS-50の膨潤率は200倍である。前者は連続的な体積変化を示したのに対し、後者はメタノール-水系で $x_1^s=0.72$ 、エタノール-水系で $x_1^s=0.35$ 、プロパノール-水系で $x_1^s=0.25$ で不連続な体積相転移を示した。

次にゲル内外のアルコール濃度測定結果をTables 3.4, 3.5 および、Figs. 3.6, 3.7 に示す。スミカゲルS-50はアルコール高濃度域では収縮しているが、あるモル分率で不連続に膨潤するため、これに対応して内外濃度も不連続に変化した。すなわち、ゲルの収縮時には内外濃度に大きな差が生じ、アルコールよりも水を選択的に吸収していることが確認された。一方膨潤状態では、ゲル内外のアルコール濃度にあまり差異は見られなかった。またアルコールを変えた場合、プロパノール、エタノール、メタノールの順で収縮域での内外濃度の差が小さくなることが示された。これはアルコールの親水性の順序と一致している。また、 $x_1^s=0.95\sim 1.0$ のアルコール高濃度域では、ゲル外の水分量が増加してもゲル内の水分量はあまり増加せず、 $x_1^s=0.9$ 付近から急激に増加した。このことから、弱酸系の高分子への水の吸着は、単純な機構でないと思われる。一方、強酸型のイオン交換樹脂については、全濃度域でゲル内のアルコール濃度が著しく小さくなっている。このことより、強酸型のイオン交換樹脂はスルホン酸基をもつため、弱酸型のカルボキシル基を有する樹脂より水に対する親和性が大きいと考えられる。しかし、イオン交換樹脂は体積変化が顕著でないために、スミカゲルS-50に見られたような不連続な濃度変化は見られなかった。また、 $x_1^s=0.95\sim 1.0$ のアルコール高濃度域で、ゲル外の水分量の増加とともにゲル内の水分量は急激に増加した。この現象は、水の選択的吸収現象として理解できる。

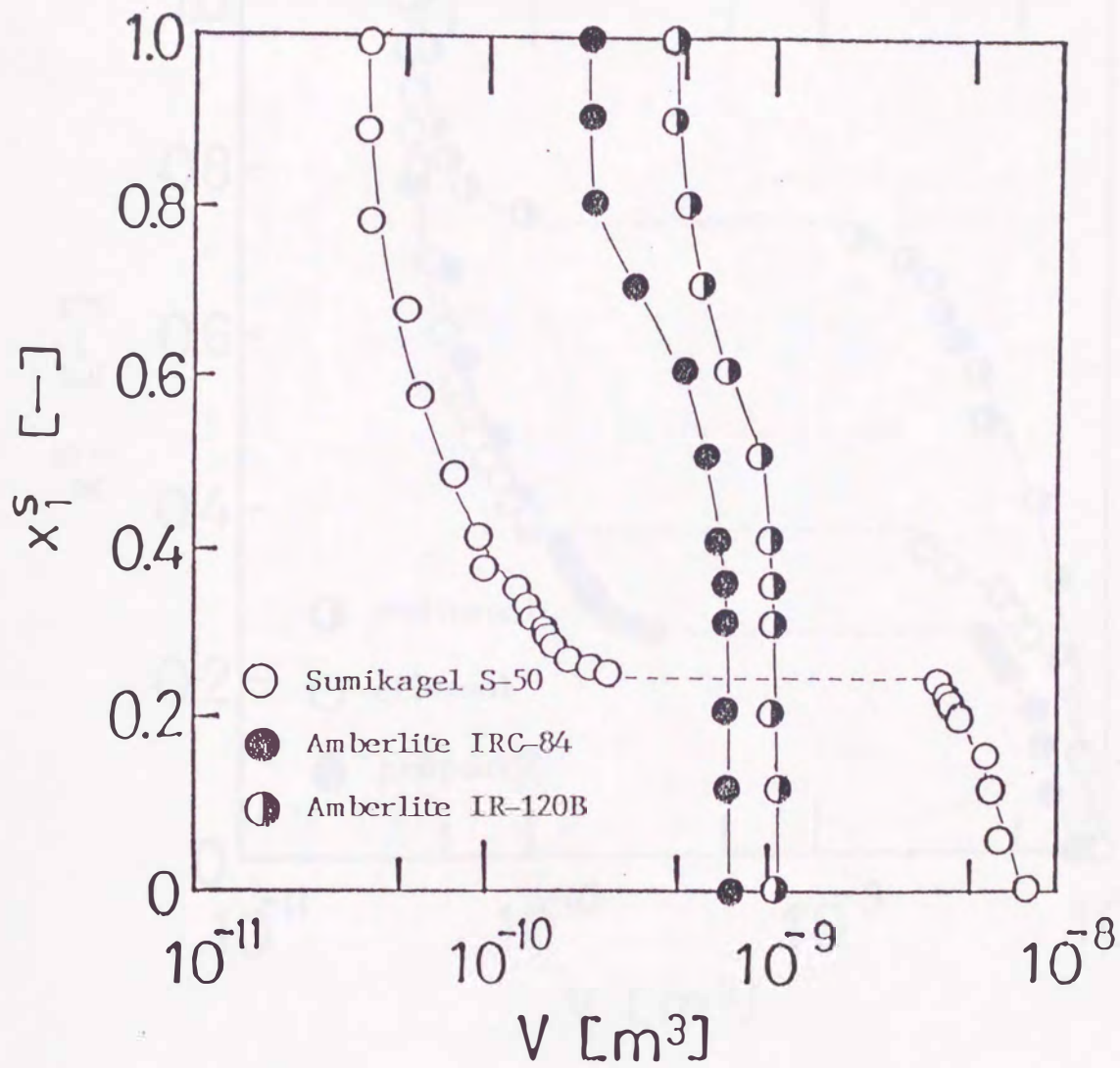


Fig.3.4 Volume of amberlites(RC84,R120B) or sumikagel S-50 in propanol(1)-water(2) mixtures at 25°C

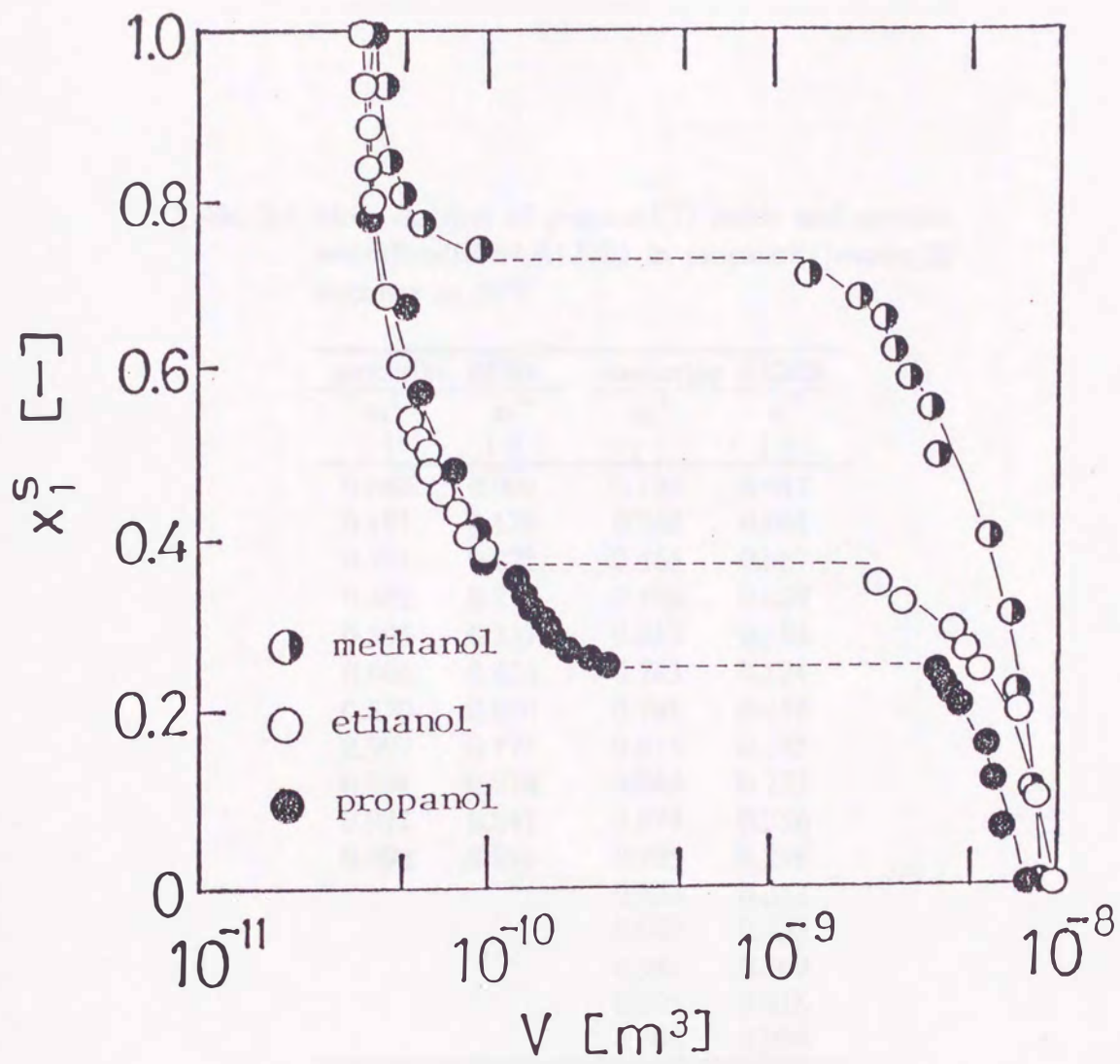


Fig.3.5 Volume of sumikagel S-50 in propanol(1)-water(2) mixtures at 25°C

Table 3.4 Mole fraction of propanol(1) inside and outside
 amberlites(RC84,R120B) in propanol(1)-water(2)
 mixtures at 25°C

amberlite RC84		amberlite R120B	
x_1^S	x_1^G	x_1^S	x_1^G
[-]	[-]	[-]	[-]
0.088	0.066	0.125	0.047
0.191	0.179	0.266	0.061
0.331	0.221	0.455	0.067
0.482	0.275	0.596	0.089
0.595	0.337	0.612	0.104
0.686	0.426	0.743	0.124
0.870	0.670	0.781	0.158
0.907	0.775	0.816	0.195
0.951	0.878	0.843	0.222
0.971	0.941	0.874	0.256
0.998	0.998	0.905	0.298
		0.933	0.353
		0.969	0.432
		0.981	0.569
		0.995	0.816
		0.998	0.998

Table 3.5 Mole fraction of propanol(1) inside and outside sumikagel S-50 in alcohol(1)-water(2) mixtures at 25°C

methanol		ethanol		propanol	
x_1^S	x_1^G	x_1^S	x_1^G	x_1^S	x_1^G
[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
0.089	0.079	0.098	0.092	0.101	0.015
0.181	0.178	0.224	0.199	0.019	0.082
0.278	0.263	0.323	0.303	0.168	0.149
0.422	0.421	0.338	0.313	0.229	0.201
0.514	0.507	0.384	0.149	0.251	0.038
0.698	0.421	0.492	0.137	0.338	0.040
0.684	0.606	0.637	0.192	0.391	0.044
0.648	0.666	0.663	0.193	0.472	0.047
0.751	0.641	0.679	0.212	0.665	0.060
0.776	0.654	0.698	0.233	0.687	0.057
0.787	0.654	0.715	0.260	0.698	0.064
0.788	0.679	0.731	0.289	0.711	0.057
0.804	0.693	0.744	0.321	0.720	0.073
0.816	0.704	0.773	0.348	0.741	0.078
0.844	0.735	0.790	0.389	0.813	0.112
0.871	0.774	0.813	0.427	0.826	0.135
0.898	0.815	0.834	0.465	0.850	0.173
0.927	0.864	0.849	0.518	0.840	0.158
0.955	0.915	0.874	0.552	0.853	0.189
0.977	0.956	0.875	0.614	0.860	0.176
0.997	0.994	0.889	0.671	0.867	0.220
		0.887	0.754	0.882	0.263
		0.898	0.822	0.896	0.303
		0.938	0.883	0.904	0.361
		0.967	0.946	0.907	0.352
		0.989	0.989	0.914	0.411
				0.925	0.478
				0.928	0.567
				0.932	0.616
				0.940	0.724
				0.949	0.864
				0.975	0.954
				0.995	0.995
				0.997	0.997

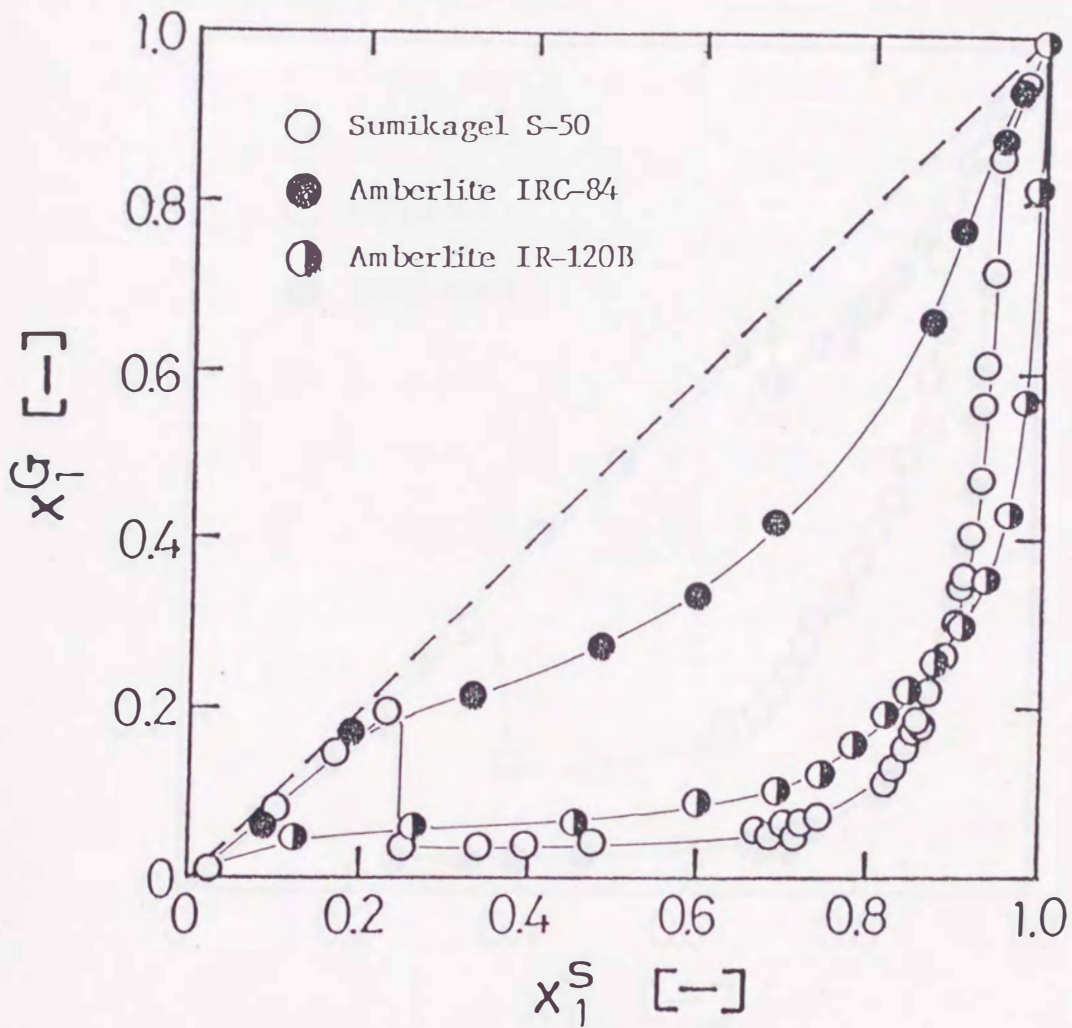


Fig.3.6 Mole fraction of propanol(1) inside and outside
 amberlites(RC84,R120B) or sumikagel S-50
 in propanol(1)-water(2) mixtures at 25°C

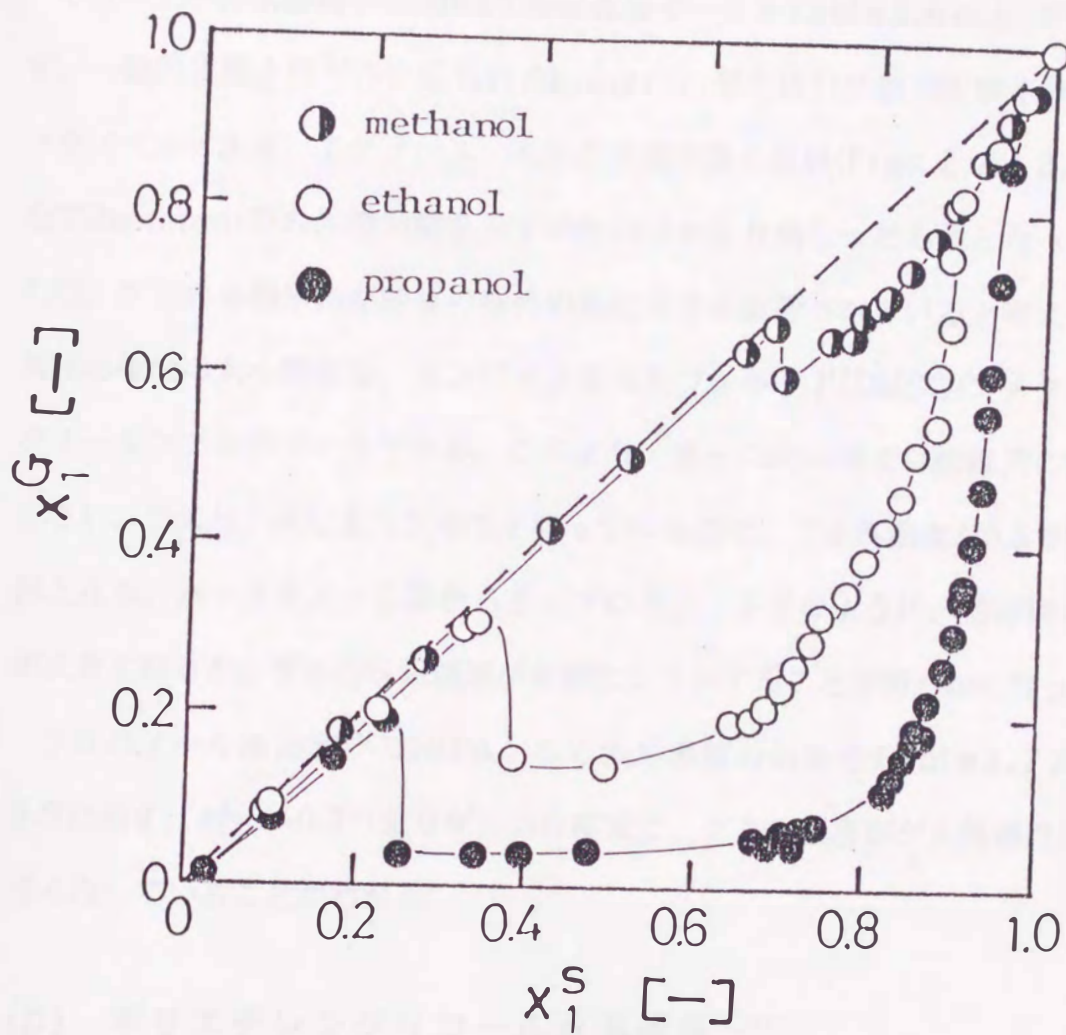


Fig.3.7 Mole fraction of alcohol inside and outside sumikagel S-50 in alcohol(1)-water(2) mixtures at 25°C

3.3.2 疎水性ゲル

(a) アルコール水溶液系

プロパノール水溶液中のNIPAゲルの体積データをTable 3.6およびFig. 3.8に示す。一般的に疎水性ゲルに見られるReentrant型の体積挙動が観察された。既報のメタノール-水系、エタノール-水系の体積挙動と比較(Figs. 2.2-2.4)すると、全てReentrant型の体積挙動を示すが相図はかなり異なったものとなっている。これは、ゲルの体積挙動が溶媒の極性の差に大きく影響されていると考えられる。各溶媒の極性の大小関係は、水>ジメチルスルフォキシド(DMSO)>メタノール>エタノール>プロパノールである。これより、水-DMSO系では溶媒間の極性の差が小さい、つまり、同じような極性を持っているので、ゲル外濃度が0.5で対象的な相図となる。水-メタノール系から水-プロパノール系のように、溶媒間の極性の差が大きくなると、ゲルの収縮領域が水側にシフトすることが明らかになった。

プロパノール水溶液中のNIPAゲルの内外濃度の結果をTable 3.7およびFig. 3.9に示す。 $x_1^s=0\sim 0.3$ つまりゲルの収縮域で、ゲル内濃度がゲル外濃度に比べて大きくなっていることがわかる。

(b) ポリエチレングリコール水溶液系^{12,17)}

ポリエチレングリコール水溶液中のNIPAゲルの体積変化の測定結果を、Tables 3.8-3.10およびFig. 3.10に示す。PEG1000、PEG6000、PEG20000、PEG50000水溶液中のNIPAゲルの体積変化の測定結果は、重量分率 w_1^s が0.8または0.5までの測定結果であるが、これは均一の仕込み溶液がこの濃度域までしか調整できなかったためである。

PEG6000、PEG20000、PEG50000の測定結果を見ると、膨潤-収縮のはっきり

Table 3.6 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in propanol(1)-water(2) mixtures at 25°C

x_1^s	V/V_0	x_1^s	V/V_0
[-]	[-]	[-]	[-]
0.0000	3.257	0.3027	2.921
0.0135	2.921	0.3542	2.905
0.0225	2.608	0.4085	2.974
0.0307	2.608	0.4403	2.921
0.0348	0.407	0.4785	2.921
0.0477	0.401	0.4830	2.608
0.0542	0.290	0.5495	2.761
0.0794	0.256	0.5787	2.608
0.0906	0.256	0.6106	3.047
0.1087	0.256	0.6293	2.751
0.1392	0.264	0.6730	3.084
0.1499	0.290	0.7321	2.921
0.1506	0.475	0.7758	3.257
0.1773	0.452	0.8060	3.209
0.2308	0.729	0.8753	2.921
0.2393	1.100	0.8972	3.084
0.2426	1.187	0.9054	3.257
0.2633	1.187	0.9525	3.257
0.2765	1.193	1.0000	3.257
0.2958	2.921		

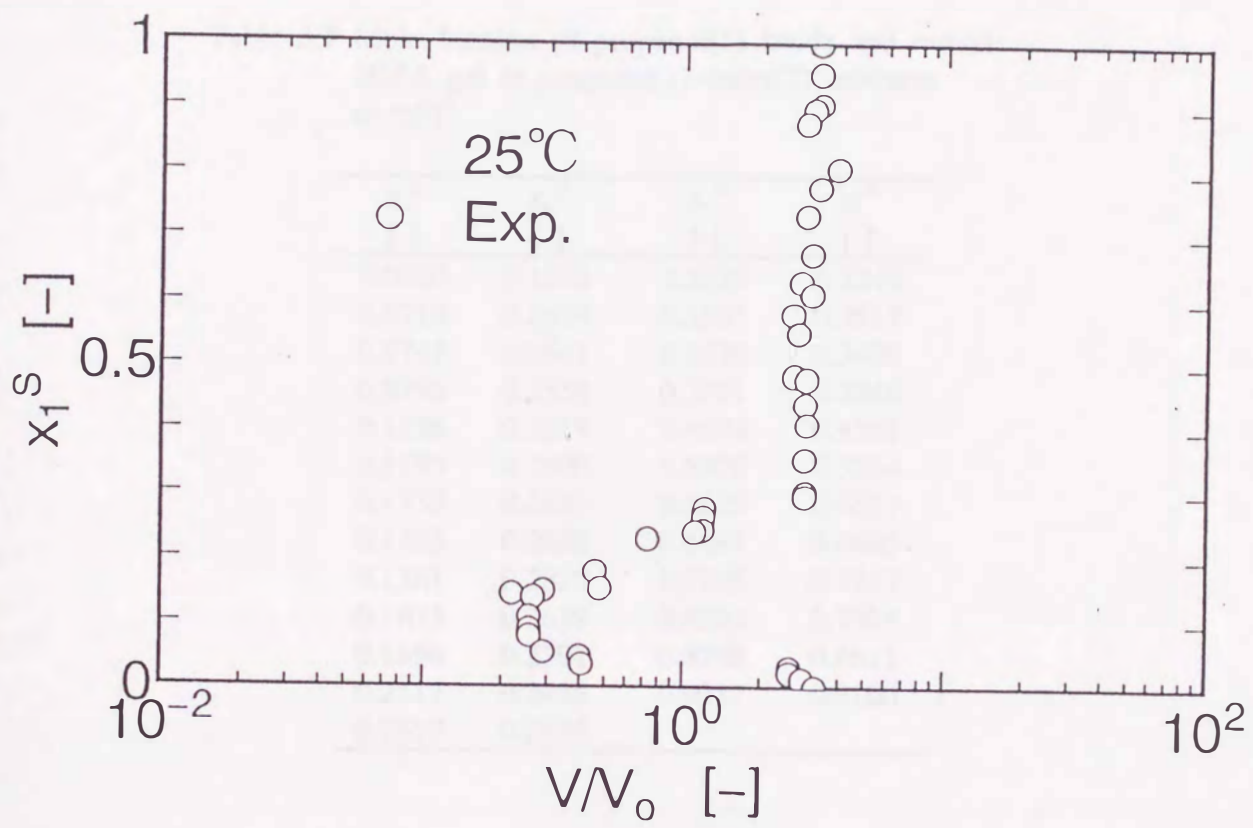


Fig.3.8 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in propanol(1)
-water(2) mixtures at 25°C

Table 3.7 Mole fraction of propanol(1) inside and outside NIPA gel in propanol(1)-water(2) mixtures at 25°C

x_1^S	x_1^G	x_1^S	x_1^G
[-]	[-]	[-]	[-]
0.0280	0.1047	0.3037	0.3249
0.0718	0.2479	0.3505	0.3517
0.0747	0.2661	0.3530	0.3400
0.0796	0.2558	0.3951	0.3846
0.1136	0.3019	0.4574	0.4502
0.1195	0.2800	0.5328	0.5214
0.1359	0.2820	0.5629	0.5517
0.1433	0.2830	0.6691	0.6405
0.1581	0.2820	0.7205	0.7217
0.1855	0.2629	0.8093	0.7915
0.1896	0.2791	0.8758	0.8611
0.2117	0.2438	0.9017	0.9100
0.2517	0.2628		

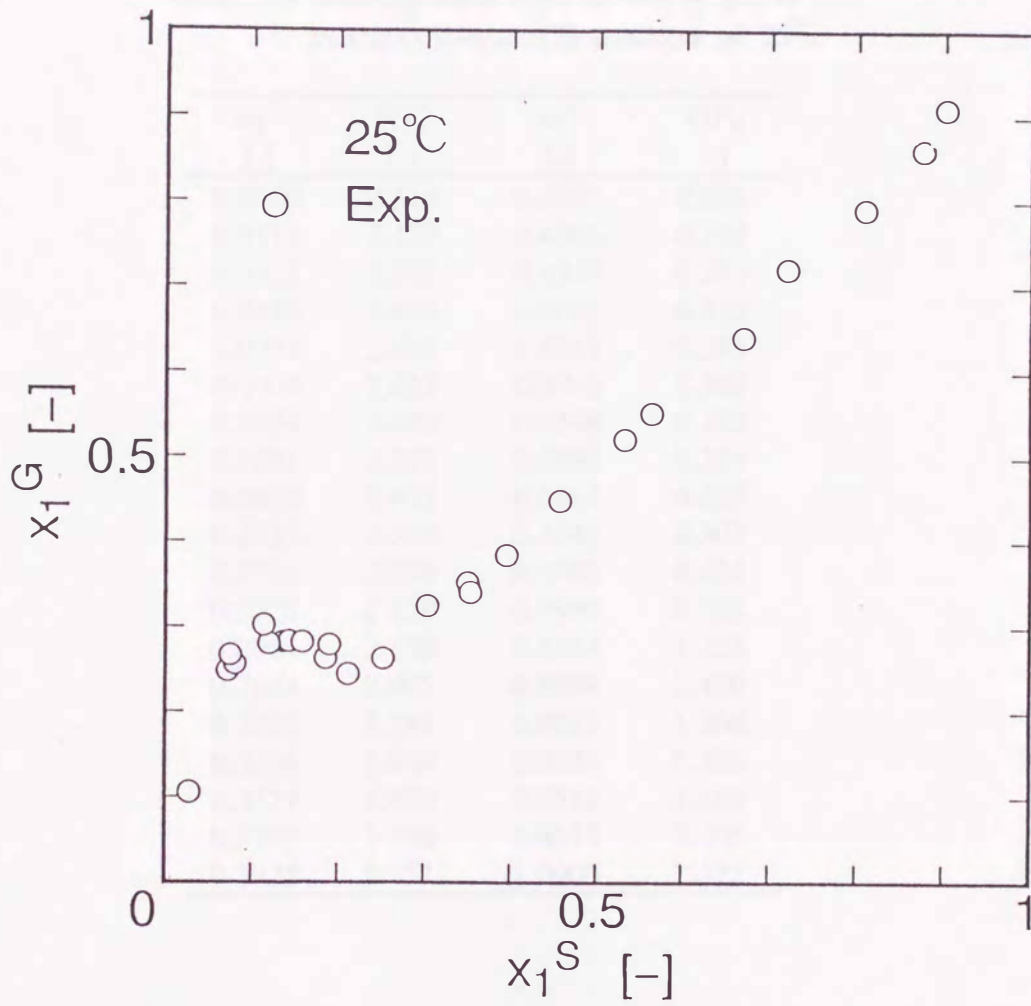


Fig.3.9 Mole fraction of propanol(1) inside and outside NIPA gel in propanol(1)-water(2) mixtures at 25°C

Table 3.8 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in
PEG200(1)-water(2) mixtures at 25°C

w_1^S	V/V_0	w_1^S	V/V_0
[-]	[-]	[-]	[-]
0.0000	2.319	0.3925	0.205
0.0111	2.423	0.4006	0.165
0.0332	2.575	0.4340	0.219
0.0480	2.653	0.5003	0.322
0.0788	2.575	0.5741	0.285
0.1004	2.653	0.6044	0.303
0.1004	2.575	0.6548	0.322
0.1281	2.575	0.6967	0.267
0.2032	2.423	0.6967	0.235
0.2032	2.350	0.7545	0.303
0.2725	2.278	0.7996	0.614
0.2725	2.139	0.7996	0.502
0.2964	2.139	0.8584	1.222
0.2967	2.005	0.8709	1.420
0.3295	1.581	0.9033	1.368
0.3306	1.638	0.9033	1.526
0.3777	1.420	0.9513	1.880
0.3777	1.368	0.9513	2.005
0.3925	0.251	1.0000	2.575

Table 3.9 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in PEG1000(1)-water(2) mixtures at 25°C

w_1^S [-]	V/V_0 [-]	w_1^S [-]	V/V_0 [-]
0.0000	2.319	0.2815	0.405
0.0111	2.278	0.2815	0.362
0.0120	2.278	0.3037	0.405
0.0330	2.139	0.3329	0.452
0.0541	2.139	0.3727	0.477
0.0799	1.755	0.4006	0.452
0.0830	1.755	0.4548	0.452
0.1020	1.638	0.4548	0.405
0.1031	1.638	0.5036	0.285
0.1196	1.526	0.5542	0.285
0.1263	1.526	0.5542	0.251
0.1507	1.581	0.6047	0.219
0.1814	1.420	0.6047	0.165
0.2022	1.420	0.6494	0.165
0.2022	1.368	0.7004	0.165
0.2334	1.318	0.7004	0.120
0.2523	1.269	0.7535	0.070
0.2523	1.222	0.7535	0.057
0.2617	1.130	0.8025	0.084
0.2702	1.043	0.8025	0.057

Table 3.10 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in
PEGs(6000,20000,50000)(1)-water(2)
mixtures at 25°C

PEG6000		PEG20000		PEG50000	
w_1^S	V/V_0	w_1^S	V/V_0	w_1^S	V/V_0
[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
0.0000	2.319	0.0000	2.319	0.0000	2.319
0.0206	1.877	0.0.202	1.755	0.0195	1.877
0.0508	1.526	0.0.513	1.382	0.0513	1.043
0.0723	1.420	0.0705	1.420	0.0513	1.130
0.1011	1.043	0.0705	1.222	0.0706	1.222
0.1234	0.810	0.1016	1.130	0.1016	0.556
0.1418	0.810	0.1221	0.740	0.1016	0.675
0.1418	0.883	0.1715	0.556	0.1213	0.616
0.1733	0.675	0.1949	0.556	0.1420	0.502
0.1733	0.614	0.2077	0.502	0.1737	0.452
0.1811	0.614	0.2077	0.452	0.1928	0.362
0.1917	0.740	0.2225	0.362	0.2234	0.322
0.2123	0.614	0.2542	0.322	0.2445	0.219
0.2325	0.405	0.2655	0.251	0.2469	0.251
0.2325	0.502	0.2849	0.285	0.2445	0.219
0.2629	0.322	0.2902	0.322	0.2469	0.251
0.2629	0.362	0.2902	0.285	0.2445	0.219
0.2929	0.285	0.3329	0.219	0.2517	0.219
0.2929	0.251	0.3562	0.219	0.2654	0.184
0.3030	0.251	0.3819	0.165	0.2875	0.251
0.3336	0.219	0.4037	0.165	0.3063	0.219
0.3532	0.191	0.4037	0.141	0.3063	0.110
0.3541	0.219	0.4537	0.165	0.3351	0.141
0.3541	0.191	0.5031	0.101	0.3351	0.191
0.4081	0.191			0.3351	0.141
0.4081	0.220			0.3792	0.191
0.4586	0.165			0.4008	0.141
0.5049	0.120			0.4540	0.120
0.5049	0.143			0.4956	0.084

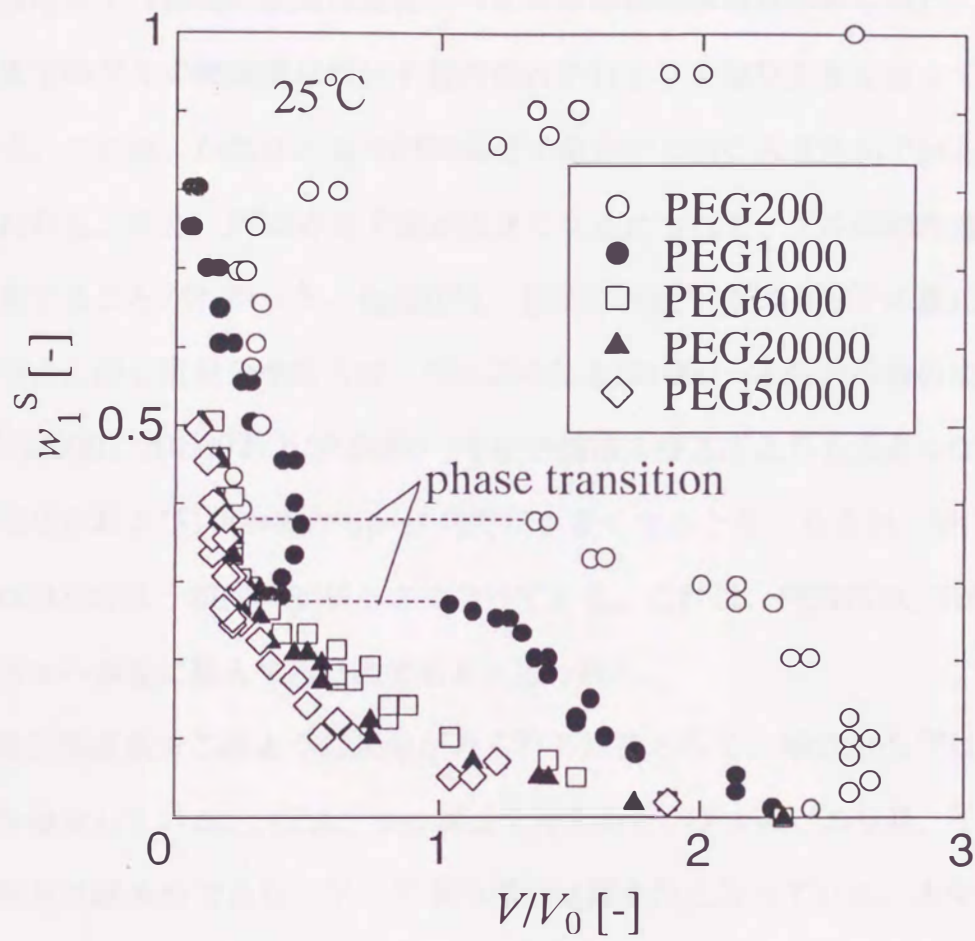


Fig.3.10 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in PEGs(1)-water(2) mixtures at 25°C

した相転移は認められず、PEGの濃度が増すにつれてなめらかな収縮挙動をとることがわかった。これはPEG(6000、20000、50000)–水–NIPAゲル系ではPEG高分子鎖がゲル内に入りにくく、PEG高分子鎖とゲルとの相互作用があまり効かないために、なめらかな体積変化をとるものと考えられる。

PEG1000、PEG200の系では、より高分子量の系PEG(6000、20000、50000)とは異なりゲル体積の急激な変化、つまり体積相転移現象がみられた。また、相転移点までのゲルの膨潤度は高分子量の系のそれよりかなり大きくなっていることがわかる。これは、かなりの量のPEG高分子鎖がゲル内に入り込んでいるためであると思われる。また、PEGの分子量が大きくなるにつれて、ゲルの膨潤度が小さい方に推移することがわかった。浸透圧は一般的に溶液中のPEG分子の数に依存する。それゆえ、同じ重量分率ならば、PEG200および1000–水混合溶液の浸透圧の方が、PEG6000、20000および50000–水混合溶液の浸透圧よりも大きくなり、その結果PEG200および1000系のほうが膨潤度は小さくなると考えらるが、逆にPEG6000–50000系のほうが膨潤度が小さくなっている。これは、PEG200、1000分子がゲル網目中へ多量に侵入するためであると思われる。

混合溶液系でこのような現象がみられる原因として、Mukaeら²⁴⁾は次のような機構を提案している。NIPAゲルの構造を考えると、ゲルのビニル基、イソプロピル基の部分は疎水性であり、アミド基の部分は親水性となっている。水中でゲルは、このアミド基の周囲に水分子が水和して膨潤している。水中へPEGを加えるとこの水和核が破壊され、PEG分子末端のOH基がアミド基に結合し、ゲル全体で疎水性の部分が多くなり、その結果、疎水性会合によりゲルが収縮した構造になると提案している。

さらに、PEG200の系については、一度収縮したものが再び膨潤するというReentrant型の膨潤挙動を示していることがわかる。この膨潤挙動は、低分子量、例えばアルコールなどの溶媒と水の混合物中における、NIPAゲルの膨潤挙動と非常

によく似ている。この再膨潤は、PEG200分子が収縮したゲル網目へ吸着したために起こるものと思われる。

ポリエチレングリコール水溶液中のNIPAゲルの内外のPEG濃度の測定結果をTable 3.11 およびFig. 3.11 に示す。これより、これらの系ではゲル内PEG濃度がかなり小さく、ゲル内にPEGがほとんど入っていないことがわかった。また、PEGの分子量が大きくなるにしたがってゲル内濃度が小さい方に推移していることがわかった。さらに、あるゲル外濃度以上ではゲル内濃度が小さくなる現象がみられた。これはゲルが収縮するにしたがって、ゲルの網目孔径が小さくなり、その結果PEGがゲル中に入ることができないためであると思われる。

次に、PEG200、PEG1000ではPEG6000-50000に比べて、多くのPEGがゲル中に入っていることがわかる。PEG200、PEG1000では体積挙動の測定でみられた体積の急激な変化がゲル内のPEG濃度の急激な変化という形で現れており、体積相転移現象がゲル内のPEG濃度の急激な変化により引き起こされているということが推測される。

この二つの系では、体積相転移点を過ぎると、ゲル内濃度がゲル外濃度の増加につれて再び大きくなっており、ゲル内に多量のPEGが入っていると思われるが、そのときの体積挙動はPEG200では再膨潤しているものの、PEG1000ではただ収縮するのみであった。これは、PEG200分子は小さいので収縮したゲルの網目を通してゲル内にはいることができるが、PEG1000分子はPEG200分子に比べて大きいので、収縮ゲルの網目を通り抜けることができず、ゲルとPEGの相互作用が余り効かないので再膨潤しないのではないかと思われる。

また、PEG200の高濃度域では、ゲル内濃度はゲル外濃度よりも大きい値となっており、PEGの選択的吸収が起こっていると考えられる。その結果として、ゲルとPEGの相互作用が大きくなり、PEG200ではゲルの膨潤度は、純水中よりも純PEG中の方が大きくなったと思われる。

Table 3.11 Concentration of PEGs(200,1000,6000,20000,50000)(1) inside and outside NIPA gel in PEG(1)-water(2) mixtures at 25°C

PEG200		PEG100		PEG6000		PEG20000		PEG50000	
w_1^S	w_1^G	w_1^S	w_1^G	w_1^S	w_1^G	w_1^S	w_1^G	w_1^S	w_1^G
[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
0.029	0.035	0.0538	0.0389	0.0488	0.0211	0.0513	0.0184	0.0475	0.0102
0.050	0.054	0.1169	0.0909	0.1017	0.0545	0.1109	0.0463	0.0993	0.0304
0.071	0.080	0.1680	0.1307	0.1542	0.0814	0.1478	0.0726	0.1457	0.0420
0.099	0.107	0.2160	0.1550	0.1890	0.1238	0.1539	0.0597	0.1504	0.0329
0.129	0.118	0.2331	0.1760	0.1935	0.0929	0.1624	0.0558	0.1705	0.0153
0.197	0.172	0.2593	0.1382	0.2700	0.0879	0.1775	0.0368	0.2041	0.0014
0.243	0.221	0.3005	0.1113	0.2708	0.0944	0.2053	0.0056	0.2983	0.0035
0.301	0.284	0.3018	0.0846	0.2824	0.0379	0.3101	0.0018	0.4024	0.0051
0.416	0.410	0.3097	0.1270	0.3948	0.0015	0.4043	0.0213		
0.441	0.365	0.3140	0.0239	0.4084	0.0475	0.4652	0.0075		
0.456	0.425	0.3386	0.0097	0.4855	0.0228				
0.464	0.363	0.3423	0.0026	0.5011	0.0221				
0.532	0.491	0.4076	0.0194						
0.575	0.500	0.4171	0.0294						
0.628	0.590	0.4219	0.0031						
0.647	0.632	0.5398	0.0643						
0.670	0.631	0.6015	0.1399						
0.708	0.762	0.6201	0.1984						
0.831	0.888	0.6234	0.1443						
0.835	0.872	0.6846	0.1975						
0.914	0.918	0.7071	0.2389						
0.943	0.939	0.7269	0.2779						
		0.8346	0.2287						
		0.8383	0.2023						

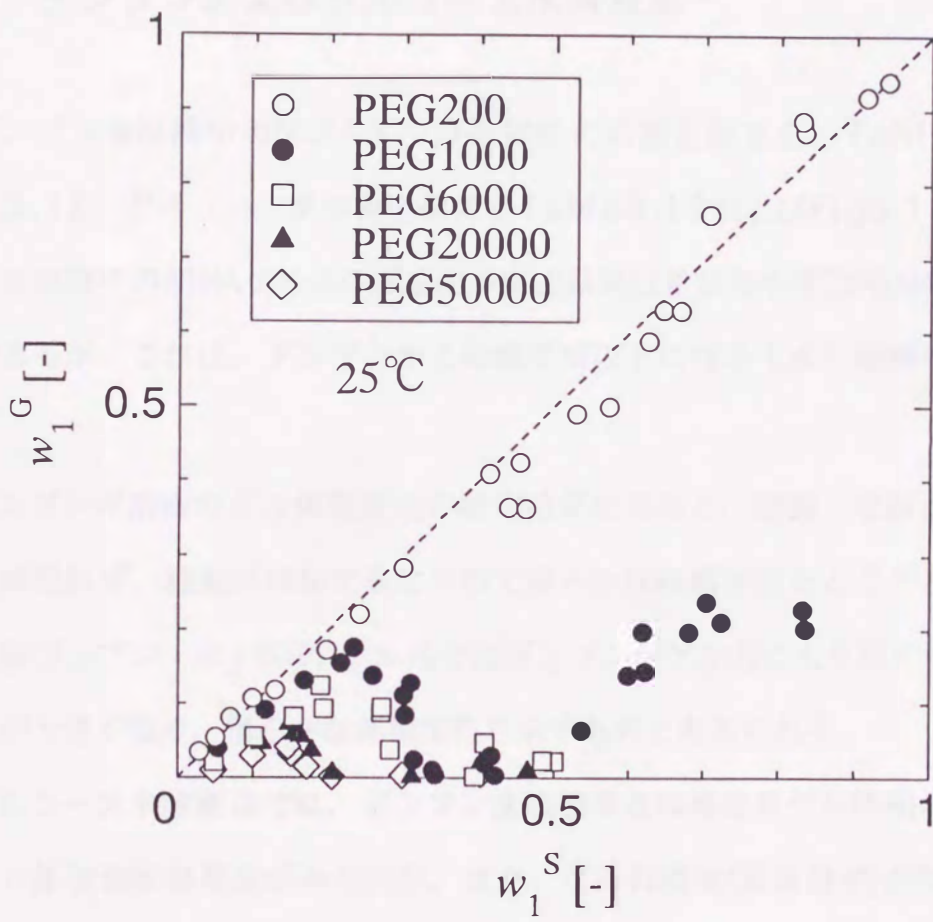


Fig.3.11 Concentration of PEGs(1) inside and outside NIPA gel in PEG(1)-water(2) mixtures at 25°C

最後に、分子量が小さくなるとPEGがゲル内に浸透し、その結果ゲルとPEGの相互作用が大きくなりゲルが膨潤していると上述したが、このゲル内濃度の結果によりその考察が妥当であることがわかる。また、PEG200およびPEG1000でみられた体積相転移現象は、濃度測定結果よりゲル内のPEG濃度の変化により引き起こされていると推測される。

(c) デンプンおよびグルコース水溶液系¹⁹⁾

デンプン水溶液中のNIPAゲルの体積変化の測定結果を、Table 3.12およびFig. 3.12、グルコース系の測定結果をTable 3.13およびFig. 3.13に示す。デンプン水溶液中のNIPAゲルの体積変化の測定結果は重量分率 W_1^s が0.045までの測定結果であるが、これは、デンプンがこの濃度域以上になると水に溶解しないためである。

デンプン水溶液のゲル体積変化の測定結果を見ると、膨潤-収縮といった体積相転移は現れず、濃度が増加するにつれて滑らかな収縮挙動をとることがわかった。これはデンプン-水-NIPAゲル系ではデンプンがゲル内に入りやすく、ゲル外の浸透圧が大きくなり、滑らかな体積変化を示すものと考えられる。

グルコース水溶液系では、デンプン水溶液系とは異なりゲル体積の急激な変化、つまり体積相転移現象がみられた。また、ゲル外濃度(重量分率)が等しい場合のゲルの膨潤度は、デンプン水溶液系のそれより大きくなっていることがわかる。これは、ポリエチレングリコール系でのNIPAゲルの体積挙動と一致している。

20℃でのゲル内外のデンプン濃度の測定結果をTable 3.14およびFig. 3.14に示す。これより、デンプン系ではゲル内デンプン濃度がかなり小さく、ゲル内にデンプンがほとんど入っていないことがわかった。しかし、ゲル外濃度が増加するにしたがってゲル内濃度も微量であるが増加している。これは広い分子量分布を持つデンプンでは、低分子量のものがゲル内に侵入するためと思われる。

Table 3.12 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in starch(1)-water(2) mixtures

20[°C]		25[°C]		30[°C]		33[°C]	
w_1^S	V/V_0	w_1^S	V/V_0	w_1^S	V/V_0	w_1^S	V/V_0
[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
0.0000	2.451	0.0000	2.161	0.0000	1.576	0.0000	0.938
0.0050	2.352	0.0050	1.981	0.0050	1.502	0.0050	0.884
0.0100	2.161	0.0100	1.895	0.0100	1.361	0.0100	0.813
0.0150	2.224	0.0150	1.812	0.0150	1.317	0.0150	0.745
0.0200	2.101	0.0200	1.812	0.0200	1.262	0.0200	0.684
0.0250	2.161	0.0250	1.731	0.0250	1.167	0.0250	0.632
0.0300	2.011	0.0300	1.653	0.0300	1.127	0.0300	0.588
0.0350	1.981	0.0350	1.653	0.0350	1.147	0.0350	0.550
0.0399	1.895	0.0399	1.551	0.0399	1.048	0.0399	0.517
0.0450	1.812	0.0450	1.478	0.0540	1.011	0.0450	0.489

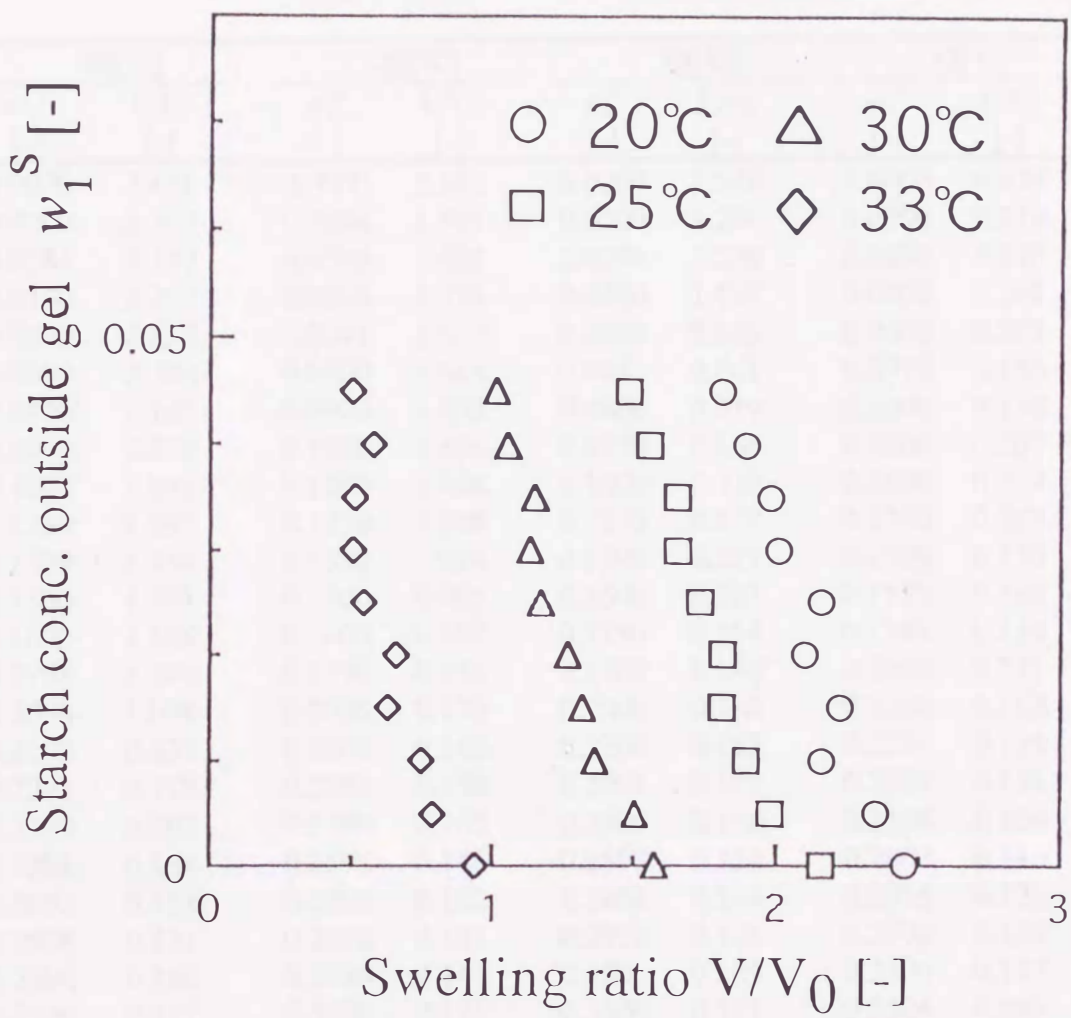


Fig.3.12 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in starch(1)-water(2) mixtures

Table 3.13 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in glucose(1)-water(2) mixtures

20[°C]		25[°C]		30[°C]		33[°C]	
w_1^S	V/V_0	w_1^S	V/V_0	w_1^S	V/V_0	w_1^S	V/V_0
[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
0.0000	2.451	0.0000	2.161	0.0000	1.576	0.0000	0.938
0.0200	2.352	0.0284	1.981	0.0200	1.294	0.0200	0.719
0.0284	2.352	0.0500	1.895	0.0284	1.230	0.0400	0.146
0.0400	2.255	0.0600	1.771	0.0400	1.167	0.0500	0.207
0.0500	2.255	0.0741	1.652	0.0600	0.965	0.0600	0.207
0.0600	2.208	0.0800	1.614	0.0741	0.861	0.0970	0.146
0.0800	2.161	0.0970	1.502	0.0800	0.719	0.1000	0.138
0.1000	2.026	0.1000	1.466	0.0970	0.166	0.1200	0.207
0.1200	1.981	0.1200	1.328	0.1000	0.138	0.1500	0.227
0.1250	1.895	0.1250	1.198	0.1250	0.227	0.1250	0.207
0.1399	1.854	0.1399	1.078	0.1399	0.227	0.1399	0.170
0.1500	1.731	0.1500	0.965	0.1500	0.227	0.1750	0.146
0.1600	1.576	0.1600	0.697	0.1750	0.154	0.1789	0.138
0.1798	1.466	0.1798	0.154	0.1789	0.146	0.2000	0.171
0.2000	1.078	0.2000	0.179	0.2000	0.188	0.2200	0.162
0.2200	0.837	0.2200	0.162	0.2200	0.162	0.2291	0.171
0.2291	0.719	0.2291	0.170	0.2291	0.171	0.2399	0.131
0.2399	0.207	0.2399	0.162	0.2399	0.146	0.2598	0.154
0.2598	0.154	0.2598	0.146	0.2598	0.154	0.2802	0.146
0.2802	0.154	0.2802	0.162	0.2802	0.146	0.2958	0.131
0.2958	0.131	0.2958	0.131	0.2958	0.131	0.2996	0.154
0.2996	0.146	0.2996	0.146	0.2996	0.139	0.3500	0.117
0.3500	0.217	0.3500	0.171	0.3500	0.111	0.3504	0.099
0.3504	0.162	0.3504	0.154	0.3504	0.132	0.4000	0.139
0.4000	0.188	0.4000	0.179	0.4000	0.179	0.4300	0.162
0.4300	0.197	0.4300	0.132	0.4300	0.162	0.4998	0.124
0.4998	0.146	0.4998	0.111	0.4998	0.138	0.5502	0.118
0.5502	0.111	0.5502	0.111	0.5502	0.125		

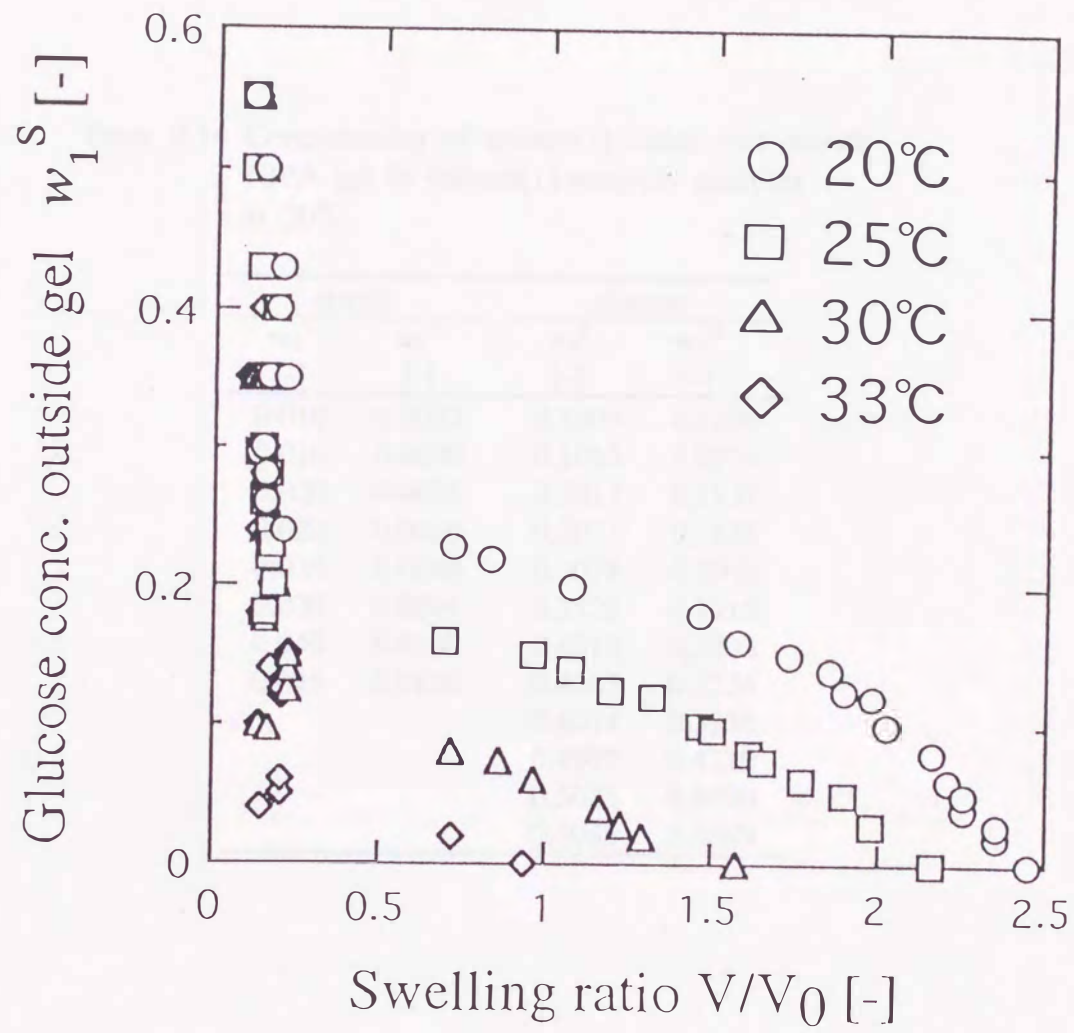


Fig.3.13 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in glucose(1)
-water(2) mixtures

Table 3.14 Concentration of solvent(1) inside and outside NIPA gel in solvent(1)-water(2) mixtures at 20°C

starch		glucose	
w_1^S	w_1^G	w_1^S	w_1^G
[-]	[-]	[-]	[-]
0.010	0.0033	0.1005	0.1298
0.010	0.0030	0.1013	0.0976
0.020	0.0075	0.2017	0.1831
0.020	0.0060	0.2022	0.1855
0.030	0.0098	0.2078	0.2068
0.030	0.0094	0.3522	0.1915
0.040	0.0120	0.4012	0.3333
0.045	0.0120	0.4062	0.2326
		0.4074	0.3235
		0.4997	0.4219
		0.5025	0.3500
		0.5065	0.3889

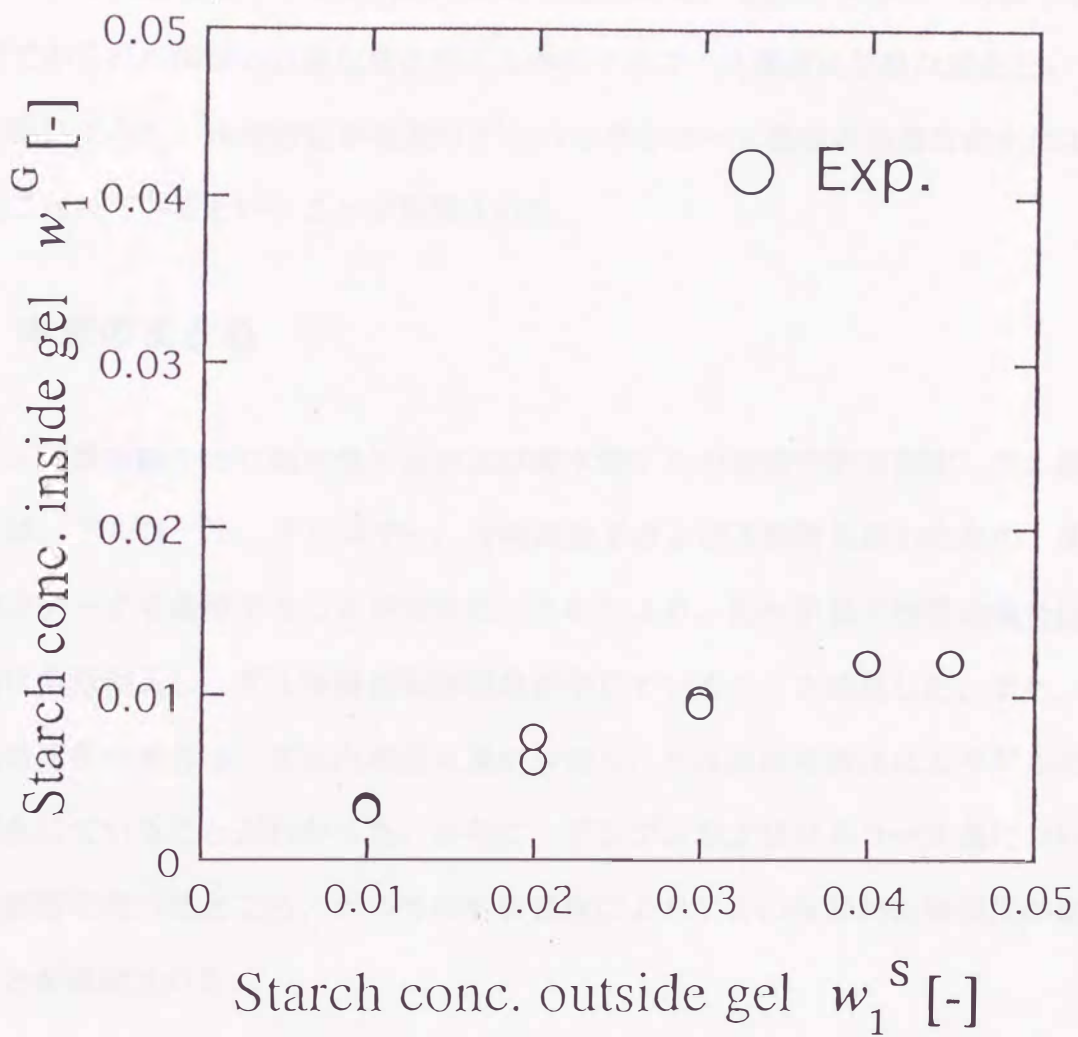


Fig.3.14 Concentration of starch(1) inside and outside NIPA gel in starch(1)-water(2) mixtures at 20°C

次に、20℃でのゲル内外のグルコース濃度の測定結果をTable 3.14およびFig. 3.15に示す。グルコース系ではデンプン系に比べて多くのグルコースがゲル中に入っていることがわかる。それはグルコースの分子量が小さいため、デンプンに比べてゲル内に侵入しやすいためであると思われる。また、グルコース系では体積測定でみられた体積の急激な変化がゲル内のグルコース濃度の急激な変化という形で現れており、体積相転移現象がゲル内のグルコース濃度の急激な変化により引き起こされているということが推測される。

3.4 本章のまとめ

イオン交換樹脂を含む親水性ゲルおよび疎水性ゲルの膨潤平衡を測定した。溶質としては、アルコール、オリゴマー、合成高分子および天然物を用いたため、系統的な測定データを蓄積することができた。これにより、低分子量の溶質の場合は、ゲル内に多量浸入し、ゲル体積相転移現象が生じていることを確認した。また、高分子量の溶質の場合は、ゲル内の浸入量が少なく、ゲル外の浸透圧によりゲルの脱膨潤が生じていることがわかった。さらに、デンプンおよびグルコース系において温度の影響を調べたところ、ゲル外の溶質濃度によりゲルの体積相転移温度が変化することが確認された。

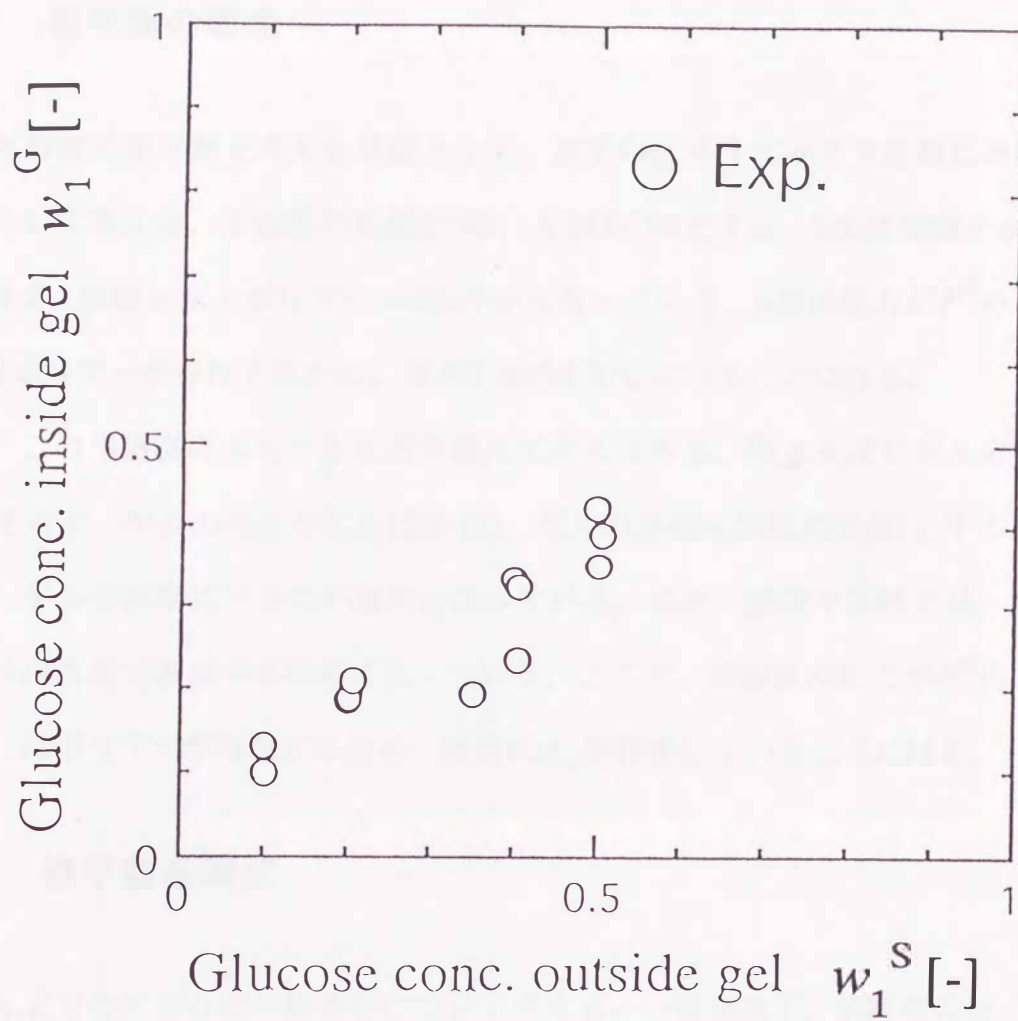


Fig.3.15 Concentration of glucose(1) inside and outside NIPA gel in glucose(1)-water(2) mixtures at 20°C