

令和7年度 修士学位論文

アガロースゲル中でのアクリルアミドの  
重合速度のアガロース濃度依存性

名古屋大学 大学院工学研究科 物質科学専攻  
ナノ解析物質設計学講座 レオロジー物理工学研究グループ

282422172 永井聖人

## アガロースゲル中でのアクリルアミドの重合速度のアガロース濃度依存性

レオロジー物理工学研究グループ 永井 聖人

【背景】ダブルネットワークゲル(DN-gel)は物理特性の異なる 1st および 2nd ネットワークが相互に貫入した構造を有し、優れた力学物性を示すゲルである[1]。DN-gel は 1st ネットワーク形成後にラジカル重合によって 2nd ネットワークを作ることが多い[2]。2nd ネットワークの重合は既に形成された 1st ネットワーク存在下、つまり一般的な溶液とは異なる環境で重合が進行するため、2nd ネットワークの重合は 1st ネットワークのものほど単純ではない。そこで本研究では DN-gel の 2nd ネットワークの重合を理解するための基礎として、1st ネットワーク存在下での 2nd ネットワークのモノマーの重合挙動を調査した。1st ネットワークには電氣的に中性で容易に物理ゲルを作成できるアガロースを用いた。アクリルアミドモノマーの濃度が重合速度に影響を与えることはよく知られている一方、アガロースは濃度の増加や降温速度の違いによって網目構造や弾性率が変化することが報告されている[3]。本研究では、ラジカル重合の開始剤濃度を一定とした条件下で、アクリルアミド濃度、アガロース濃度およびアガロースの降温速度をパラメータとして変化させ、それぞれが重合速度に与える影響を調査する。

【実験手法】試料は脱イオン水と、1st ネットワークにアガロース 0~40mg/mL、2nd ネットワークにアクリルアミド 2、3.4、5mol/L、開始剤に 2-ケトグルタル酸 0.034mol/L を用いた。上記の試料を 95°C の高温下で攪拌することで均一な溶液にして、降温速度 0.5°C/min で徐冷、または室温で急冷することによってアガロースをゲル化させた。この試料に SLUV-6(AS ONE)のハンディランプを用いて波長 365nm の紫外光を照射することでラジカル重合させた。重合過程はアクリルアミドモノマー由来の官能基である C=CH<sub>2</sub> のピークに着目し、重合の進行に伴い減少していく積算吸光度を Nicolet iS10 FT-IR 分光光度計(Thermo Fisher Scientific)と Smart iTX による ATR 法によって追跡した。分解能 2cm<sup>-1</sup>、積算回数 64 回、測定波数域 800-4000cm<sup>-1</sup> としクリスタルには ZnSe を用いた。

【結果・考察】光照射の時間変化に伴うピークの変化を Fig. 1 に示す。光照射に伴い、アクリルアミド由来の吸収ピークは時間とともに単調に減少した。ピークを Voigt 関数でフィッティングし、

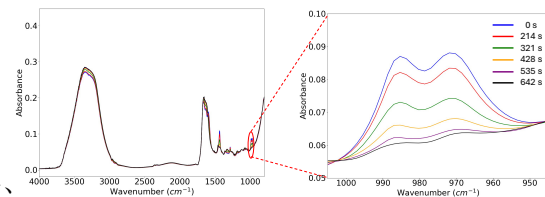


Fig. 1 光照射時間に伴うピークの変化

得られた積算吸光度の時間変化から反応速度定数をプロットした結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 からアクリルアミド濃度 5 mol/L の試料では、アガロース濃度の増加に伴い重合速度が低下した後再び増加するという非単調な濃度依存性を示した。一方、アクリルアミド濃度 2 mol/L の試料では、アガロース濃度や降温速度を変化させても重合速度に顕著な変化は認められなかった。これらの結果は、十分なモノマー濃度条件下において、アガロースゲルの網目構造がモノマーの局所化に影響を与え、その結果として重合速度が変化すると考えられる。

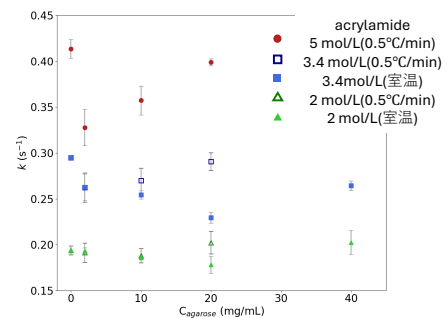


Fig. 2 アガロース・アクリルアミド濃度違いにおける反応速度定数の変化

【参考文献】[1]長田義仁,K.デュセック,柴山充弘,浦山健治,ゲルの科学.講談社,2020

[2] J. P. Gong *et al.*, *Advanced Materials*, 2003, 15, 14, 1155-1158.

[3] Z. H. Mohammed *et al.*, *Carbohydr. Polym.*, 1998, 36, 15-26.

# 目次

第 1 章	緒言	3
1.1	ゲルとは . . . . .	3
1.2	DN-ゲルとは . . . . .	4
1.3	溶液中でのラジカル重合速度 . . . . .	5
1.4	FT-IR(ATR) を用いた重合速度の追跡 . . . . .	8
1.5	本研究で対象とする系 . . . . .	9
1.6	アクリルアミドのラジカル重合 . . . . .	9
1.7	本論文の目的 . . . . .	11
第 2 章	実験手法	12
2.1	実験試料 . . . . .	12
2.2	試料の調製方法 . . . . .	13
2.3	線形粘弾性測定によるアガロースのゲル化点調査 . . . . .	14
2.4	赤外分光測定によるアガロース分散系およびゲル中でのアクリルアミドの重合速度調査 . . . . .	16
第 3 章	実験結果	17
3.1	1st ネットワーク形成時の線形粘弾性測定 . . . . .	17
3.2	アガロース分散系およびゲル中でのアクリルアミドの重合速度 . . . . .	23
第 4 章	考察	33
4.1	1st ネットワーク形成過程におけるゲル化点 . . . . .	33
4.2	アガロース分散系およびゲル中でのアクリルアミドの重合速度 . . . . .	34
第 5 章	結論	40
第 6 章	謝辞	41
	参考文献	43

# 第1章

## 緒言

### 1.1 ゲルとは

架橋した高分子の網目の内部に溶媒が満たされた状態の物質を高分子ゲルという [1]。ゲルは、高分子が架橋によってパーコレートした状態の物質を指す [2]。架橋の様式は複数あり、高分子鎖が共有結合によって網目を形成し、不可逆的に架橋する化学ゲルや、水素結合、高分子鎖間での結晶化などによって可逆的に架橋する物理ゲルなどに分けることができる。化学ゲルは多官能モノマーの共重合や架橋反応を後から行う方法によって合成される。一方で物理ゲルは温度変化や、イオン、pH の制御によって非共有結合による架橋で形成される。ゲルの基本的な性質として、弾性の発現や、高分子網目と液体との親和性により、液体を吸収し、それを保持し続けるなどの特徴が挙げられる。内部に保持する溶媒が水のゲルをハイドロゲルと呼び、ハイドロゲルは物質の大部分を水が占める。そのため生体材料としての親和性が高い一方で、力学強度が弱いという欠点がある。ゲルはこれらの性質を活かし、コンタクトレンズやドラッグデリバリーシステムなど、現在の日常生活においても広く使用されている [3-8]。

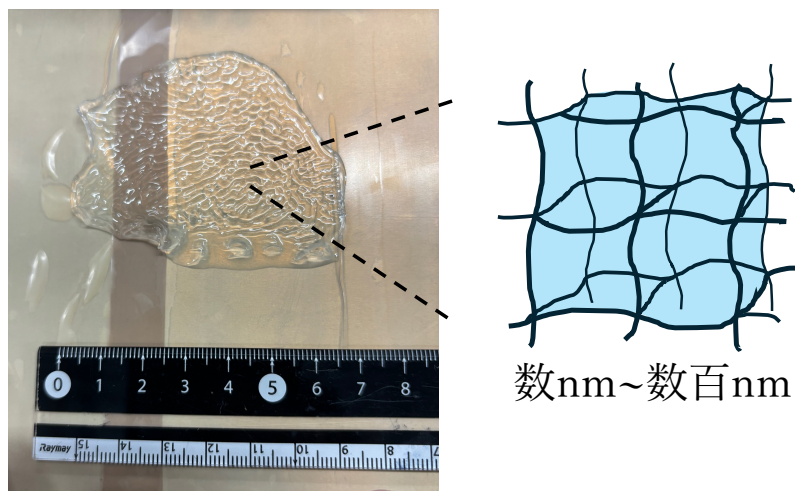


図 1.1 ゲルの構造の模式図

## 1.2 DN-ゲルとは

通常のゲルは柔らかく、弱く、脆いという欠点がある。この欠点を克服するためにダブルネットワークゲル (DN-gel) という物質が作られた。DN-gel は異なる物理特性を持つ 2 種類の高分子成分で構成されるネットワーク構造を持つゲルである [9]。DN-gel は硬く脆い 1st ネットワークと、強く柔らかい 2nd ネットワークの相互貫入構造を持つ。この相互貫入構造によって高強度でかつ高靱性という性質を持つ。DN-gel は通常、逐次的な多段階のラジカル重合プロセスによって合成される。その代表例として、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸) (PAMPS) とポリアクリルアミド (PAAm) からなる DN ゲルが知られている [10]。この系では、剛直で高架橋なポリエレクトロライトを形成する PAMPS を第 1 相とし、その内部に柔軟な中性ネットワークである PAAm を形成させる二段階法によって強靱化を実現している。

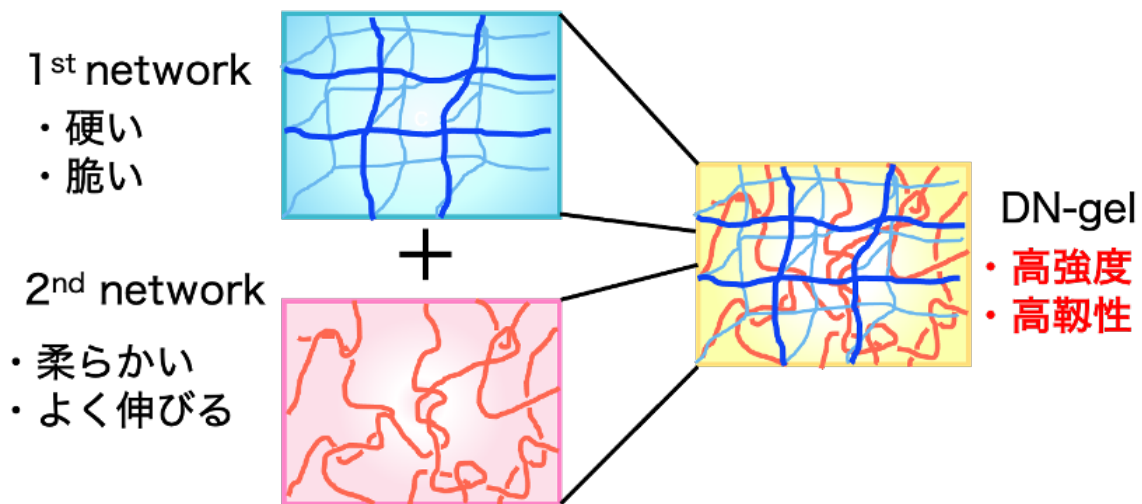


図 1.2 ダブルネットワークゲルの概念図

### 1.3 溶液中でのラジカル重合速度

多官能性モノマーを使ったゲルの合成は基本的にはモノマーからの高分子の合成、つまり重合反応とみなすことができる。そこで、ゲルの合成を考えるために、まずは高分子の重合反応について考える。均一溶液中における反応速度論はよく確立されている。ラジカル重合で作成する高分子であるポリアクリルアミドを例として説明する。アクリルアミドはビニル基とアミド基を有する親水性のモノマーであり、水溶液中でラジカル重合によって重合し、ポリアクリルアミドとなる。一般にアクリルアミド水溶液に開始剤を加え、高温・光等で開始剤をラジカル化させる。この時、開始剤によって発生したラジカルがアクリルアミドモノマーの二重結合 (C=C) に付加し、 $\pi$  結合を開裂することで連鎖的に重合が進行することでポリアクリルアミドとなる。架橋剤と共重合すれば3次元的なネットワーク、つまりゲルにすることもできる。

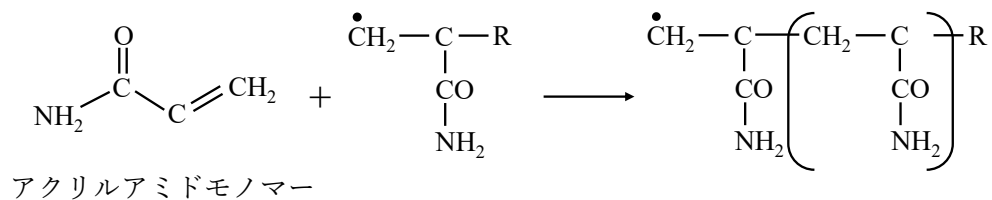


図 1.3 アクリルアミドのラジカル重合過程

ラジカル重合は開始反応、成長反応、停止反応の主に3つの連続したステップで進行する [11]。開始反応は重合の起点となるフリーラジカルを生成する段階である。開始剤に  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を用いる場合、以下の二つの反応を含むと考えられている。



まず、開始剤  $\text{I}_2$  が分解され、一次ラジカルを形成する。この一次ラジカルとモノマー  $\text{M}$  が反応し、モノマーラジカル  $\text{R}_1\cdot$  を生成する。

次に生長反応は生成したモノマーラジカルが徐々にポリマー鎖を伸ばしていく過程であり、



のようにポリマーラジカル  $\text{R}_n$  が、次々にモノマー  $\text{M}$  を取り込み、鎖を伸ばす。この速さを成長速度定数  $k_p$  で表す。

最後に停止反応は



のように、二つの成長ラジカル  $\text{R}_m\cdot$  と  $\text{R}_n\cdot$  が衝突して結合し、不活性なポリマー分子になることでラジカルが消滅する。この速さを停止速度定数  $k_t$  で表す。

開始剤濃度  $[\text{I}_2]$  は一次反応式で減少する。

$$[\text{I}_2] = [\text{I}_2]_0 \exp(-k_d t) \quad (1.5)$$

成長ラジカル濃度  $[R]$  及び、モノマー濃度  $[M]$  に対する速度式は以下のように与えられる。

$$\frac{d[R]}{dt} = 2Fk_d[I_2] - k_t[R]^2 \quad (1.6)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[R][M] \quad (1.7)$$

ここで  $F$  は生成したラジカルのうち連鎖成長に寄与する割合である。ラジカル重合ではラジカルの生成後速やかに成長反応、あるいは停止反応を起こすため、

$$\frac{d[R]}{dt} \approx 0 \quad (1.8)$$

とみなすことができる。これを準定常状態近似 (QSSA) といい、

$$0 = \frac{d[R]}{dt} = 2Fk_d[I_2] - k_t[R]^2 \quad (1.9)$$

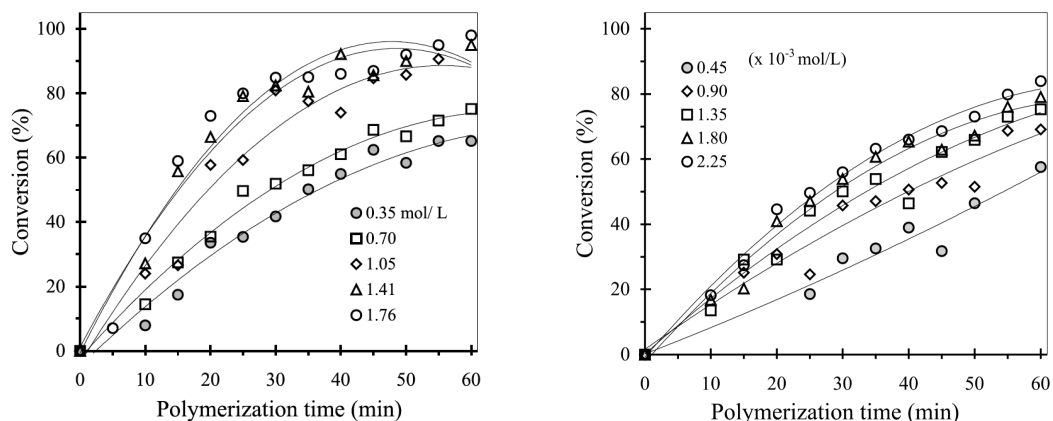
この近似のもとでラジカル濃度は次のように与えられる。

$$[R] = \sqrt{\frac{2Fk_d[I_2]}{k_t}} \quad (1.10)$$

従って重合の間に  $[I_2]$  がほとんど減少しない場合、モノマーは一次反応として消費される。重合速度  $R_p$  はモノマーの消失速度で定義されるため QSSA の仮定のもとで

$$R_p = k_p[M] \sqrt{\frac{2Fk_d[I_2]}{k_t}} \quad (1.11)$$

となることがわかる。



(a) アクリルアミド重合速度のモノマー濃度依存性

(b) アクリルアミド重合速度の開始剤濃度依存性

図 1.4 アクリルアミド重合速度の濃度依存性 [12]

図 1.4 はアクリルアミド水溶液の重合挙動の報告である [12]。温度は  $55^\circ\text{C}$  で固定し、開始剤に過硫酸カリウムを用いてラジカル重合を行っている。図 1.4a は開始剤濃度を固定し、アクリルアミドモノマーの濃度を変えた時の重合時間に対する重合度を示す結果である。測定したすべての濃度において、重合の進行に伴いモノマーの転化率が増加する傾向が見られる。また、アクリルアミドモノマーの濃度が大きい試料ほど重合の初期段階での重合速度が早くなる結果となった。図 1.4b はアクリルアミドモノマーの濃度を固定し、開始剤濃度を変化させた時の重合時間に対する重合度を調べた結果である。この結果からも、測定したすべての濃度で重合の進行に伴い重合度が増加する傾向が見られ、また、開始剤濃度が増加するにつれて重合度の増加も見られた。

図 1.4 の結果から重合時間ゼロにおける転化率曲線の接線の勾配を測定することによって決定される初期重合速度  $R_{p0}$  を算出した結果、 $55^\circ\text{C}$  におけるアクリルアミドの初期重合速度  $R_{p0}$  が

$$R_{p0} = k[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]^{0.5}[\text{M}_{\text{acrylamide}}]^{1.26} \quad (1.12)$$

となると報告されている [12]。QSSA の予言と比較すると、開始剤濃度  $[I_2]$  の次数が一致するのに対し、モノマー濃度  $[\text{M}_{\text{acrylamide}}]$  の次数は QSSA よりも大きいことがわかる。

上記の先行研究と同様に温度、開始剤濃度を固定し、アクリルアミドモノマーの濃度を変化させる条件で、モノマーの反応次数の時間変化を測定した研究によると、初期には  $1.23 \pm 0.12$  であり、時間経過に伴い  $1.35 \pm 0.10$  になることが報告されている [13]。この結果からも重合時間によらずモノマーの反応次数が 1 を超えていることが確認できる。また、重合の進行に伴い、反応次数が変化することも確認できる。この結果は Riggs[14] や Ishige[15] らの結果とも一致しており、原因として全体の重合速度が単純な開始剤依存の開始ステップだけでなく、溶媒移動を介したモノマー依存の開始ステップにも左右されることや、反応が進行し、モノマー濃度が減少したときに、このケージ内での反応が支配的になり見かけ上、残存するモノマー濃度に対する次数が高くなるケージ効果などが考えられている。

## 1.4 FT-IR(ATR) を用いた重合速度の追跡

赤外線を物質に当てると、物質ごとに固有の振動数の赤外線を吸収する挙動が見られる。これは物質を構成する分子の持つ振動モードに対応しており、赤外吸収スペクトルから分子を構成する結合や官能基の情報が得られる。この測定法は赤外分光法と呼ばれ重合過程の進行を定量的・直接的に評価する手法として知られている。この赤外分光法の手法の一つである FT-IR とは干渉計によって光源からの連続光の一部に光路差を与え、得られるインターフェログラムを測定する分光法である。観測された干渉波形フーリエ変換し、各成分波の透過スペクトルを得る分光法である。また、赤外分光法のモードの一つである ATR 法は赤外光をプリズムに入射し、試料界面での全反射を利用して赤外吸収を測定する手法である。赤外光が試料の界面で全反射する際、反射光の一部は試料側にエバネッセント波としてわずかに浸透する。このエバネッセント波の吸収として、吸収スペクトルが得られる。この FT-IR で ATR 法を用いてアクリルアミドの重合を調査した例を紹介する。アクリルアミドモノマーはラジカル重合に伴い C=C が開裂する。アクリルアミドモノマーの二重結合に関連するピークは C=O 伸縮振動 ( $1675\text{cm}^{-1}$ )、C=C 伸縮振動 ( $1590\text{cm}^{-1}$ )、=C-H 変角振動 ( $1436\text{cm}^{-1}$ )、-C-H<sub>2</sub> 変角振動 ( $1328\text{cm}^{-1}$ )、および =C-H 面外変角振動 ( $988\text{cm}^{-1}$ ) である。

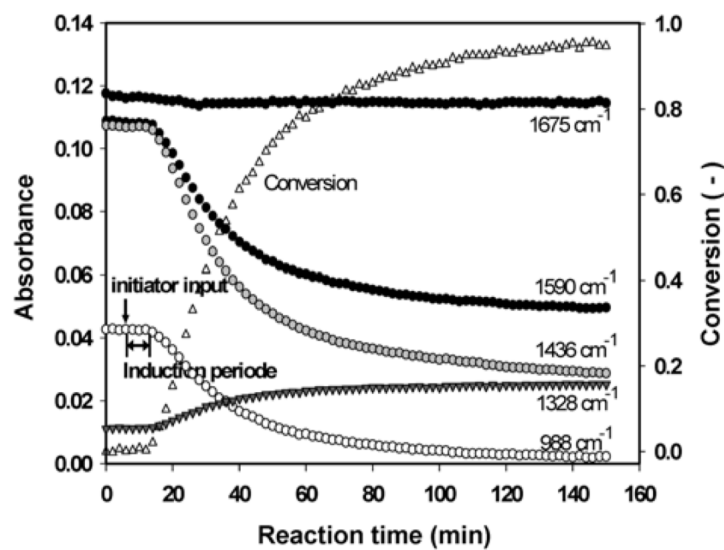


図 1.5 アクリルアミド水溶液の重合に伴う、各ピークの時間変化 [16]

図 1.5 はアクリルアミド水溶液の重合に伴う、各ピークの時間変化を示す結果である [16]。この結果から C=O 伸縮振動以外の C=C に関するピークの減少が確認できる。また、C=C のピークには誘導期が存在し、誘導期が終了した後にピークの減少が確認できる。このように、赤外分光測定を行うことで粘弾性測定とは異なる情報を得ることができる。

## 1.5 本研究で対象とする系

DN-gel は通常は2種類のモノマーの2段階重合で合成される。1st ネットワークの重合は単純な高分子の重合と類似する。しかし、2nd ネットワークの重合は1st ネットワークの存在下で行われる。そのため2nd ネットワークの重合は1st ネットワークのものほど単純ではない。2nd ネットワークの重合挙動を調べるため、1st ネットワークに中性な高分子を使うことを考える。本研究では、電氣的に中性で容易に物理ゲルを作成できるアガロースゲルを1st ネットワークとし、その中でアクリルアミドをラジカル重合させる。アガロースの性質として、濃度増加に伴い弾性率が増加し、孔径が小さくなり、太く緻密な網目となることがわかっている [17]。また、アガロースをゲル化させる際に、降温速度が速い場合、比較的均一で細かい網目ができるのに対し、降温速度が遅い場合、不均一で太く強固な網目ができることもわかっている [18]。このような1st ネットワークの存在により、アクリルアミドの重合過程が影響を受ける可能性がある。アガロースとアクリルアミドを用いて DN-gel を作成する論文もいくつかあるため、本研究ではアガロース・アクリルアミドを用いた。

## 1.6 アクリルアミドのラジカル重合

次に、アクリルアミドのラジカル重合についていくつか先行研究を紹介する。

### 1.6.1 アクリルアミド水溶液中での重合

Pascal らは、パルスレーザー重合法 (PLP) を用いてアクリルアミド水溶液中における重合速度について調査し約 50 °C を境に特異な温度依存性を示すことを明らかにした [19]。

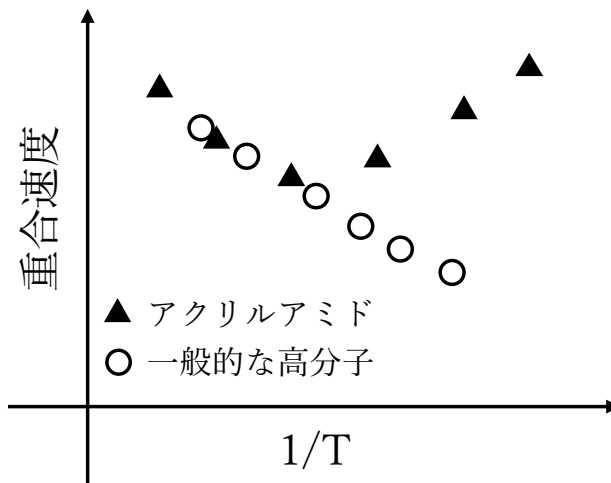


図 1.6 重合速度と温度の関係

図 1.6 は重合速度と温度の関係を表す模式図である。アクリルアミドは 50 °C 以上では温度上昇に伴い増加する通常の挙動を示すが、50 °C 以下では温度上昇に伴い減少する特異な挙動を示す。Chapiro らは、水のような極性溶媒中ではアクリルアミドが多分子の自己会合体を形成し、それによって生じる高い局所的なモノマー濃度が、有利なモノマーの配向とともに成長反応を促進するというモデルを提唱した [20]。Pascal らはこの知見に基づき、低温域では水素結合によって中間体が形成されることで、成長ラジカル近

傍の局所的なモノマー濃度が高まり、反応が促進されると考察している。

### 1.6.2 溶媒がアクリルアミドのラジカル重合に与える影響

アクリルアミドのラジカル重合において、溶媒環境は重合速度や得られるポリマーの分子量、また得られるゲルのネットワーク構造を決定づける極めて重要な因子である。Kwok らは、水と有機溶媒（エチレングリコールやプロピレングリコール）の混合溶媒系において、重合速度および分子量への影響メカニズムを検討した [21]。混合溶媒系における重合では、水単独系と比較して重合速度の顕著な低下と、生成する高分子鎖の分子量減少が観察される。Kwok らは、この要因として以下の3点を挙げている。第一に、モノマーの反応性の変化である。グリコール類などの有機溶媒の添加は、AAm モノマーの電子配置に干渉し、モノマー自体の反応性を低下させる。第二に、溶媒架橋の抑制である。水系における AAm の高速な生長反応は、カルボニル基と溶媒分子間の水素結合を介した溶媒架橋による会合体形成に支えられている。しかし、有機溶媒の存在はこの架橋形成の確率を減少させ、水系特有の加速効果を阻害する。第三に、成長ラジカルの反応性抑制である。溶媒組成の変化に伴いポリマー鎖の広がりが減少することで、成長ラジカルの反応性が物理的に抑制される。このように、アクリルアミドのラジカル重合は溶媒環境に大きな影響を受ける。

### 1.6.3 アクリルアミドのラジカル重合中の相分離

アクリルアミドのラジカル重合においては、重合の進行に伴い反応系の状態が大きく変化し、場合によっては重合誘起相分離が生じることも知られている。Kwok らは、アクリルアミドの重合を非溶媒存在下で行った場合、反応の進行に伴う高分子量成分の増加や溶媒-高分子間相互作用の変化により、初期には均一であった系が相分離に至ることを報告している [22]。この相分離は、重合の進行に伴う分子量の増大、溶媒組成、ならびに高分子鎖の運動性の低下が複合的に関与する現象である。Kwok らは重合初期の低分子量段階では系は均一であるが、重合の進行に伴いポリマーのセグメント容積が増大することで、ある臨界転化率を境に相分離が誘起されることを明らかにした。さらに、非溶媒として添加されるポリエチレングリコール (PEG) の分子量および濃度は、相分離挙動に決定的な影響を与える。PEG の分子量が大きいほど、またその含有量が高いほど、相分離はより低いモノマー転化率で発生する。これは、高分子混合系における混合エントロピーの低下、および PEG がアクリルアミドポリマーに対して非溶媒として機能することによる相互作用の変化に起因すると考えられた。

## 1.7 本論文の目的

DN-gel は 1st, 2nd の二つの異なる物理特性を持つネットワークが相互貫入した構造を持つ。DN-gel は 1st ネットワークを作った後にラジカル重合によって 2nd ネットワークを作ることが多い。よって、ラジカル重合が 1st ネットワーク存在下、つまり一様な溶液ではない環境で進行する。そのため本研究では DN-gel の 2nd ネットワークの重合を理解するための基礎として、2nd ネットワークを構成するモノマーの重合挙動を調査する。電氣的に中性で容易に物理ゲルを作成できるアガロースゲルを 1st ネットワークとし、その中でアクリルアミドをラジカル重合させる。

アクリルアミドモノマーの濃度および開始剤濃度は重合速度に影響を与えることがわかっている。また、アガロースは濃度増加に伴い弾性率の増加、太く緻密な網目となり、降温速度の違いによっても形成される網目の性質が変わる。そのためラジカル重合の開始剤の濃度は一定とし、アガロース、アクリルアミドそれぞれの濃度をパラメータとして振ることでそれぞれの濃度が重合にどのような影響を与えるのかを調査する。また、アガロースの降温速度を急冷する場合と徐冷する場合で重合速度がどのように変化するかも調査する。重合速度の追跡には、モノマーの消費を直接観測可能な FT-IR (ATR) 測定を用い、反応の時間発展を連続的に評価する。また、レオロジー測定により、アガロースゲルのゲル化挙動および力学的特性の時間変化を解析した。これら二つの手法を組み合わせることにより、1st ネットワーク存在下における 2nd ネットワークの重合に与える影響を調査する。

## 第2章

# 実験手法

### 2.1 実験試料

#### 2.1.1 アガロース

アガロースは紅藻由来の多糖であり、水中で物理ゲルを形成する。一般にアガロースは 90-100 °C で溶解し、冷却に伴い 30-40 °C 付近でゲル化することが知られている [23]。アガロースのゲル化機構は分子レベルでは以下のに段階機構により進行すると考えられている。まず高温状態ではランダムコイル状に存在するアガロース鎖が、冷却により水素結合を介してコイル-ヘリックス転移を起こし、二重らせん構造を形成する。続いて、これらの二重らせんが会合し、マイクロ結晶性ジャンクションゾーンを形成し、直径 50-200nm 以上の空洞を持つ剛直な三次元ネットワーク構造が完成し、マクロなゲルが生成される [24][25]。本研究で用いたアガロースはナカライテスクから購入した。

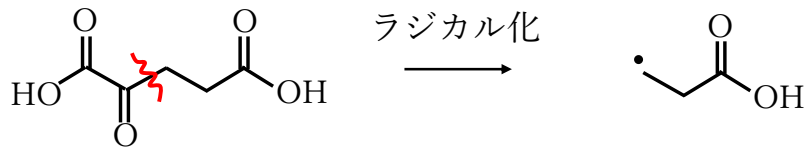
#### 2.1.2 アクリルアミド

上述したようにアクリルアミドはビニル基とアミド基を有する親水性のモノマーであり、水溶液中でラジカル重合によって重合する。ポリアクリルアミドとなるような化学ゲルである。この試料はナカライテスクから購入した。

#### 2.1.3 2-ケトグルタル酸

2-ケトグルタル酸は水溶性で UV 照射下での光開始剤として用いられることが多いラジカル開始剤である。図 2.1 に 2-ケトグルタル酸のラジカル化機構を示す。2-ケトグルタル酸は分子中での Norrish1 型及び Norrish2 型水素引き抜きでラジカルを生成すると考えられている [26]。この試料はナカライテスクから購入した。

## Norrish I型：分子間水素引き抜き



## Norrish II型：分子内水素引き抜き

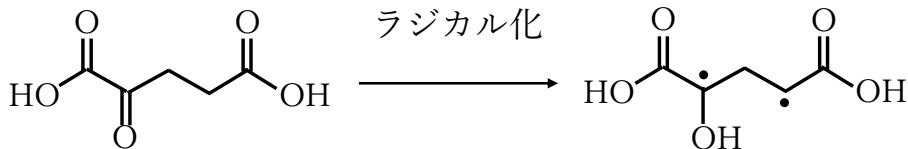


図 2.1 2-ケトグルタル酸のラジカル化機構

## 2.2 試料の調製方法

本研究ではアガロース中で、アクリルアミドおよびアガロース濃度をパラメータとして変化させた時の、アクリルアミドの重合速度を追跡する [27]。

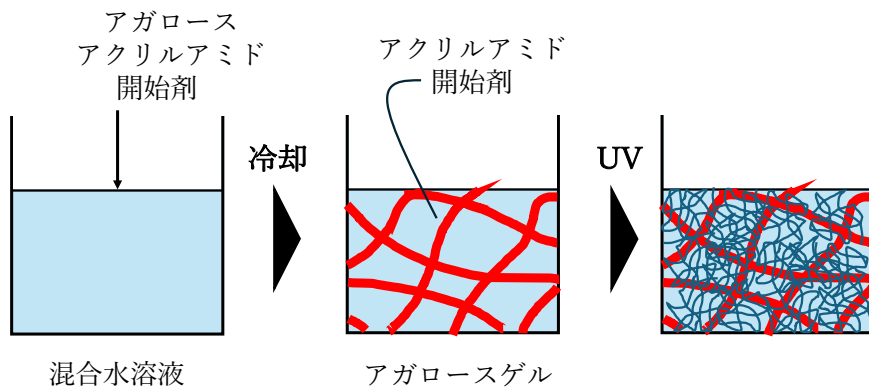


図 2.2 本研究で対象とする系の調製過程

図 2.2 は対象試料を合成する方法を表した模式図である。アガロース、アクリルアミドモノマー、開始剤を単一の水溶液中に加える。アガロースは熱的变化によって可逆的なゾル-ゲル転移とする。溶液を 90-95 °C に保持し、保持することでアガロースがランダムコイル状になり、完全に解け、透明な溶液が得られる。次に、この溶液を室温まで徐々に冷却することで、アガロースの二重らせんの束による剛直な 1st ネットワークが得られる。その後、UV 光 (波長 365nm) で光照射によるラジカル重合を行うことで内部構造を持つ条件下でのアクリルアミドのラジカル重合速度の調査を行う。

### 2.3 線形粘弾性測定によるアガロースのゲル化点調査

アガロースゲル中でのアクリルアミドの重合速度を調査する上でアガロースのゲル化の解析をする必要がある。レオロジー的にゲルは流動しない物質と定義できる一方でゾルは流動性を持ち、粘度はあるが、弾性は発現しない物質として定義される。すなわち、低周波極限において、弾性と粘性の指標である貯蔵・損失弾性率  $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$  が以下のようになる。

$$\begin{array}{c} \text{ゲル} \\ G'(\omega \rightarrow 0) = \text{const} \neq 0 \end{array} \quad (2.1)$$

$$\begin{array}{c} \text{ゾル (粘弾性液体)} \\ G'(\omega \rightarrow 0) \propto \omega^2 \end{array} \quad (2.2)$$

$$G''(\omega \rightarrow 0) \propto \omega \quad (2.3)$$

このゾルからゲルへと移行する現象をゲル化と呼ぶ。このゾルとゲルのちょうど中間である臨界点はゲル化点と呼ばれる。この臨界点では、系内が無限に連結した高分子ネットワークによりパーコレートし、粘度が無限大に発散する。Winter と Chambon によれば系がパーコレートすると貯蔵弾性率  $G'$  および損失弾性率  $G''$  の周波数依存性が同一のべき指数を示す [28]。すなわち、ゲル化点において両者は次式の関係で表される

$$G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^n (0 < n < 1) \quad (2.4)$$

ここで  $\omega$  は角周波数、 $n$  は系に固有のべき指数である。損失正接  $\tan \delta$  について以下の式が得られる。

$$\tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \tan\left(\frac{n\pi}{2}\right) = \text{const} \quad (2.5)$$

(2.5) より、ゲル化点において  $\tan \delta$  は  $\omega$  に依存せず一定の値を取ることがわかる。

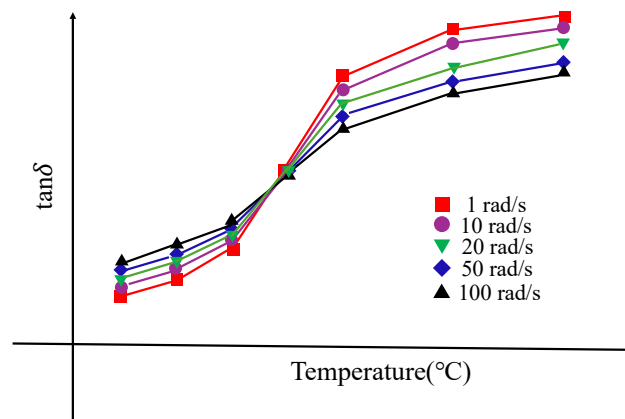


図 2.3 温度応答性をもつ試料の  $\tan \delta$  の温度変化の模式図

特に、高温の一様な溶液から温度を下げることで微結晶やらせんを形成してゲル化する物理ゲルでは、温度  $T$  を変化させた際の挙動が重要となる。温度  $T$  を変化させた際に臨界ゲルが形成されるゲル化点では  $\tan \delta$  が一定となる。図 2.3 は温度変化によってゲル化が進行する試料の角周波数違いにおける  $\tan \delta$  の温度変化を表した模式図である。つまり、 $\tan \delta$  の温度依存性を測定し、異なる角周波数  $\omega$  に対する  $\tan \delta$  が一点で重なっていれば、それがゲル化点となる。

高温下で均一に溶解した試料溶液を冷却し、1st ネットワークであるアガロースのゲル化がアクリルアミドモノマー存在下でどのように進行するかを線形粘弾性測定によって評価した。上述したように試料のゲル化点は Winter と Chambon らの基準によって粘弾性測定により、一意に定めることができる。試料はそれぞれアガロースが 60-120mg/mL, アクリルアミドは 0-19wt% の範囲で測定した。粘弾性測定には回転レオメータ (MCR301; Anton Paar) を用いた。測定中の試料の揮発を防ぐため、試料の周りにシリコンオイルを添加し、ソルベントトラップを使用した。

装置の治具には平行平板 (PP50) を用いた。降温速度は  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  から  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  まで冷却した。ひずみは 1%、角周波数は 1,5,10,20,50,100rad/s の範囲で測定した。Mao らはアガロースと同様に、温度変化によってゲル化するアガー溶液のゲル化過程を追跡する上で一定のギャップ幅で測るのではなく法線応力を制御する方法が適していると主張している [29]。アガー溶液は冷却に伴い試料が収縮するため一定ギャップ条件下では負の法線応力が観測される。この一定ギャップ間での収縮によってゲルのひずみ硬化が生じ、ゲル化後も弾性率が上昇し続ける現象が見られる。よって本研究では初期状態のギャップを 1mm と設定し、測定中の法線応力を 0.1N で制御し、測定を行った。

## 2.4 赤外分光測定によるアガロース分散系およびゲル中でのアクリルアミドの重合速度調査

試料の濃度はアガロース濃度は 0-40mg/mL、アクリルアミド濃度は 2, 3.4, 5mol/L、2-ケトグルタル酸は 0.034mol/L の範囲で設定をして測定を行った。装置は Nicolet iS10 FT-IR 分光光度計 (Thermo Fisher Scientific) と Smart iTX による ATR 法で行った。分解能は  $2\text{cm}^{-1}$ 、積算回数は 64 回、測定波数域は  $4000\text{-}800\text{cm}^{-1}$  とした。クリスタルには ZnSe を用いた。

高温で試料が均一に溶けている溶液を  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の降温速度で  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  まで冷却した。冷却した後に、SLUV-6(AS ONE) のハンディーランプによって波長 365nm、照度  $0.53\text{mW}/\text{cm}^2$  の条件で一時間照射を行いながら測定を行った。アクリルアミドの自然光による重合を防ぐため暗幕で覆いながら実験を行い、得られたスペクトルのフィッティングには Lorentz 関数と Gauss 関数の畳み込みである Voigt 関数を用いた。また、高温の試料を室温で一時間保持し、急冷した試料も同様に操作によって調査した。

## 第3章

# 実験結果

### 3.1 1st ネットワーク形成時の線形粘弾性測定

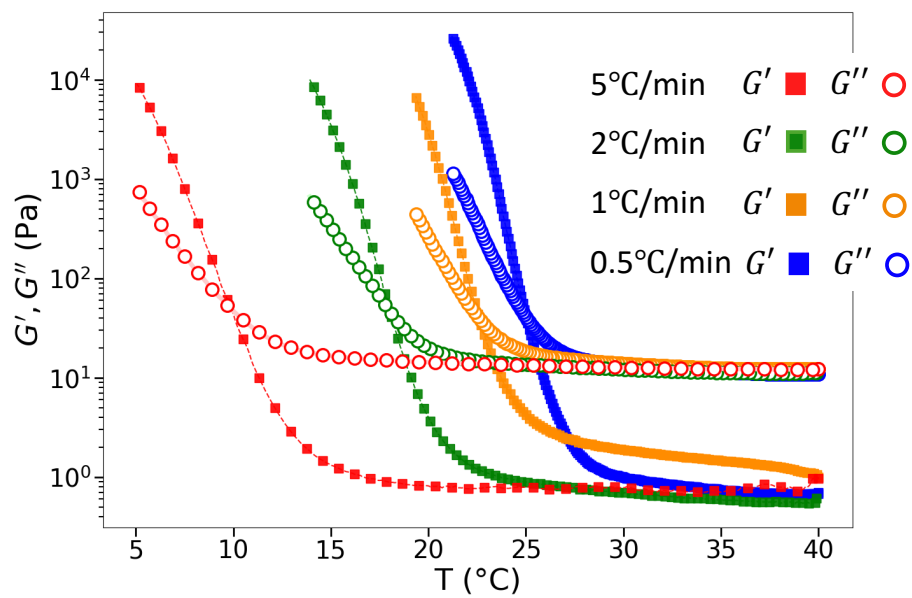


図 3.1 アガロース 60mg/mL、アクリルアミド 3.4mol/L 試料の降温速度違いでの  $G'$  および  $G''$  の変化

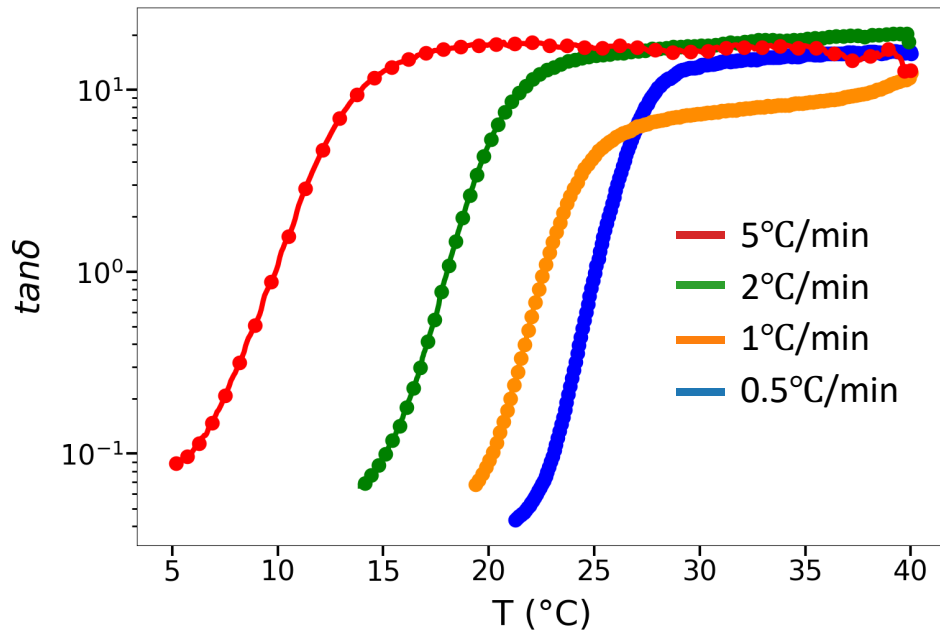


図 3.2 アガロース 60mg/mL、アクリルアミド 3.4mol/L 試料の降温速度違いでの  $\tan \delta$  の変化

図 3.1、図 3.2 にアガロース 60mg/mL、アクリルアミド 3.4mol/L 水溶液に対して角周波数 10rad/s で異なる降温速度で冷却した時の  $G'$ 、 $G''$  の挙動および  $\tan \delta$  の挙動を示す。これらの結果を見ると各降温速度で  $G'$ 、 $G''$  が増加し始める温度が異なり、0.5°C/min の時が最も高温側で増加し始めていることがわかる。また各降温速度で  $\tan \delta$  が減少し始める温度が異なり、降温速度が遅いほどより高温側で減少が進むことが確認できる。アガロースのゲル化にはらせん構造を形成する必要があるが、このらせん構造の形成は 1 次転移的に核形成が必要となる。一般に 1 次転移挙動は降温速度に依存するので、ゲル化挙動も降温速度依存性を持つものと解釈できる。本章では粘弾性測定によって組成比の異なる試料のゲル化点を測定する。そのため、十分に降温速度が遅い 0.5°C/min に統一して粘弾性測定を行った。

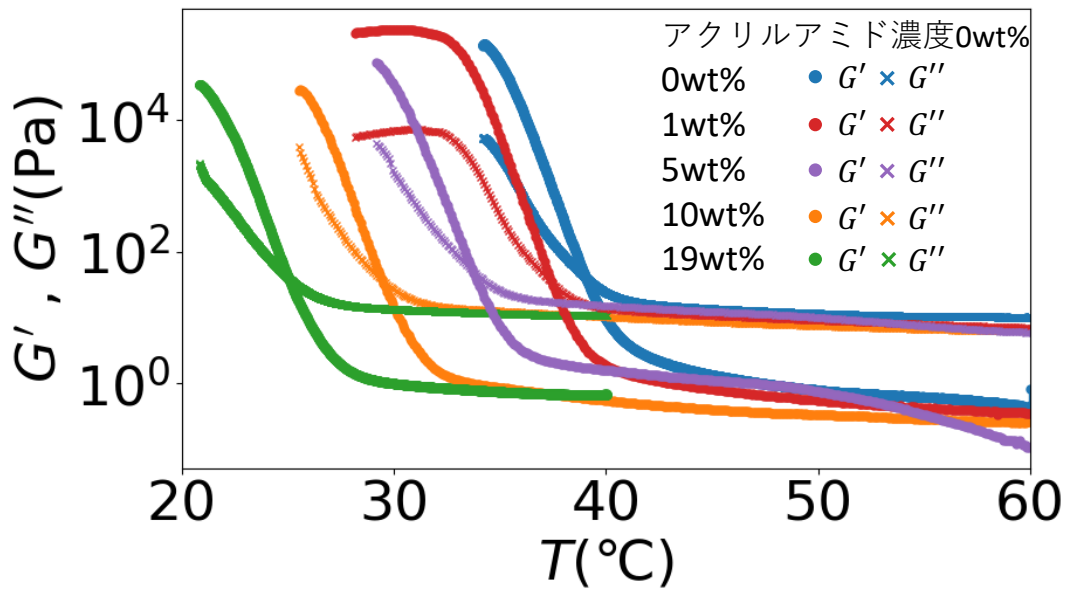


図 3.3 アガロース 60mg/mL, アクリルアミド濃度が異なる時の冷却時粘弾性測定

図 3.3 にアガロース濃度を 60 mg/mL に固定し、アクリルアミド濃度を变化させて調製した試料の角周波数 10rad/s の冷却過程における粘弾性特性を示す。この結果も温度の低下に伴い  $G'$ 、 $G''$  が増加する。これはおそらくゲル化によるものと考えられる。アクリルアミドの濃度増加に伴い、弾性率が立ち上がり始める温度が低温側へシフトする傾向が見られた。

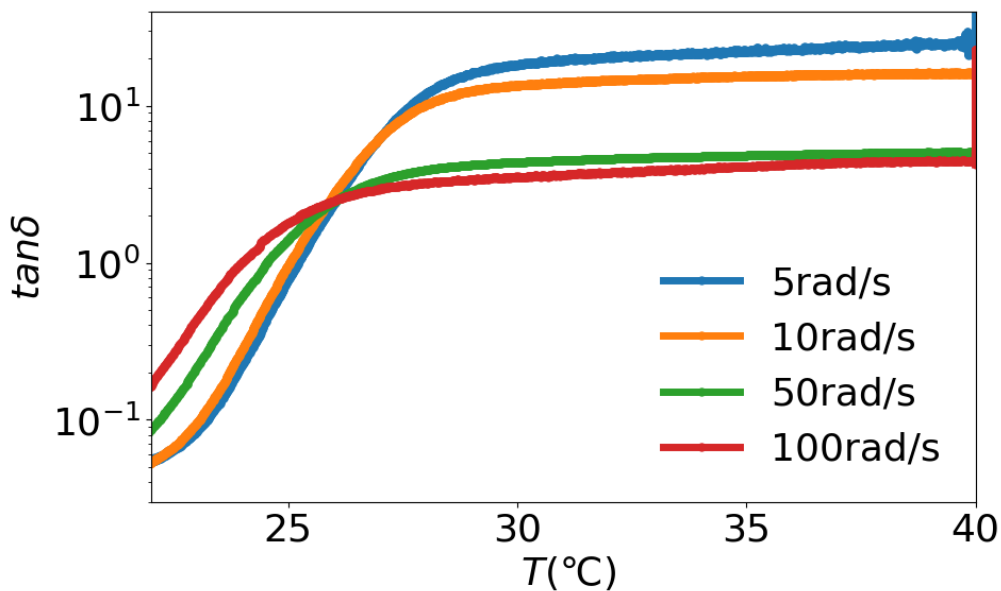
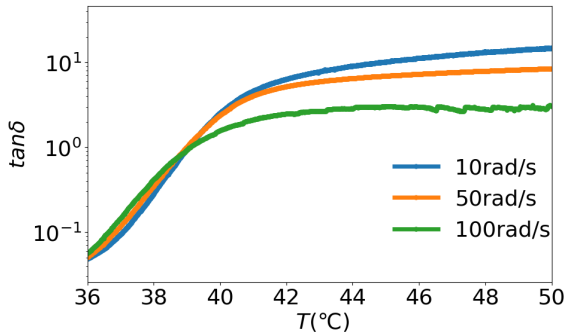


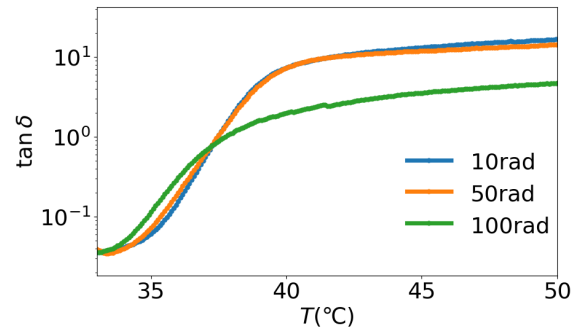
図 3.4 アガロース 60mg/mL, アクリルアミド 3.4mol/L 水溶液の冷却時の  $\tan \delta$  変化

図 3.4 にアガロース 60mg/mL, アクリルアミド 3.4mol/L 水溶液の各周波数における粘弾性測定の結果を示す。この図を見ると、26 °C 付近で  $\omega$  の値によらず  $\tan \delta$  が一定の値となることが確認できる。2.3 で述べたように、ゲル化点では  $\tan \delta$  は  $\omega$  に依存せず一定の値を取るため、アガロース 60mg/mL、アク

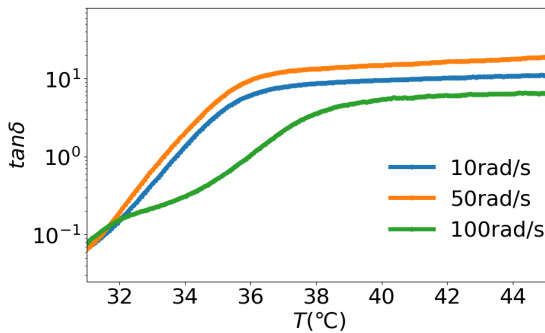
リルアミド 19wt% 水溶液中でのアガロースのゲル化点は 26 °C であることがわかる。



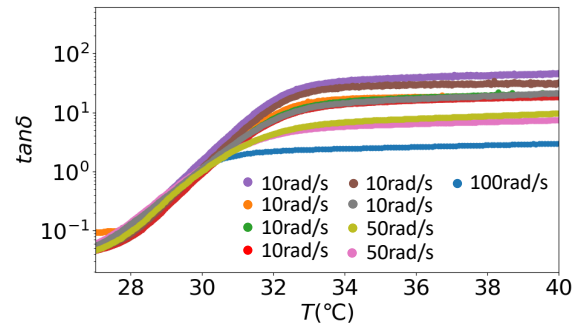
(a) アガロース 60mg/mL 水溶液



(b) アガロース 60mg/mL,  
アクリルアミド 1wt% 水溶液



(c) アガロース 60mg/mL,  
アクリルアミド 5wt% 水溶液



(d) アガロース 60mg/mL,  
アクリルアミド 10wt% 水溶液

図 3.5 アガロース 60mg/mL, 異なるアクリルアミド濃度での冷却に伴う  $\tan \delta$  変化

図 3.5 にアガロース濃度を 60mg/mL に固定し、アクリルアミドの濃度を変えた時の各周波数における粘弾性測定の結果を示す。それぞれの試料で  $\omega$  によらず、 $\tan \delta$  が一定の値を取るような温度が確認できる。また、アクリルアミド濃度増加に伴い、 $\tan \delta$  が交差する点が低温側にシフトする挙動も確認される。

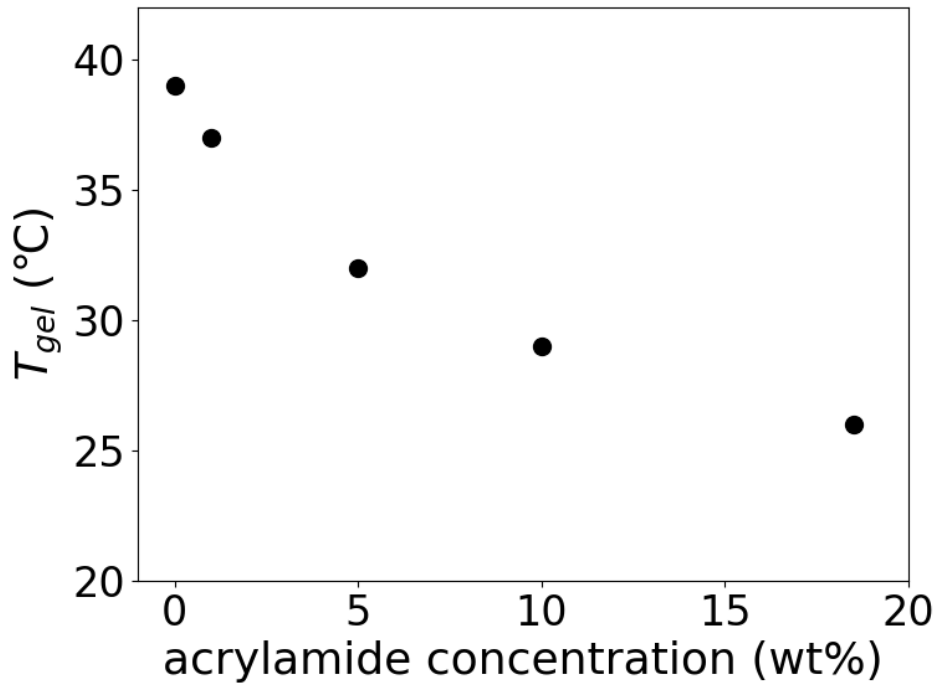


図 3.6 アクリルアミド水溶液中でのアクリルアミド濃度違いにおけるアガロースのゲル化点の変化

図 3.6 に図 3.4、図 3.5 の結果から得られたアガロース濃度一定、異なる濃度のアクリルアミド水溶液のゲル化点を示す。アクリルアミドを含まないアガロース溶液のゲル化点が 39 °C 付近にあり、アクリルアミドの濃度が増加するに伴ってゲル化点が単調に減少し、アクリルアミドの濃度が 19wt% ではゲル化点は 26 °C まで低下している。

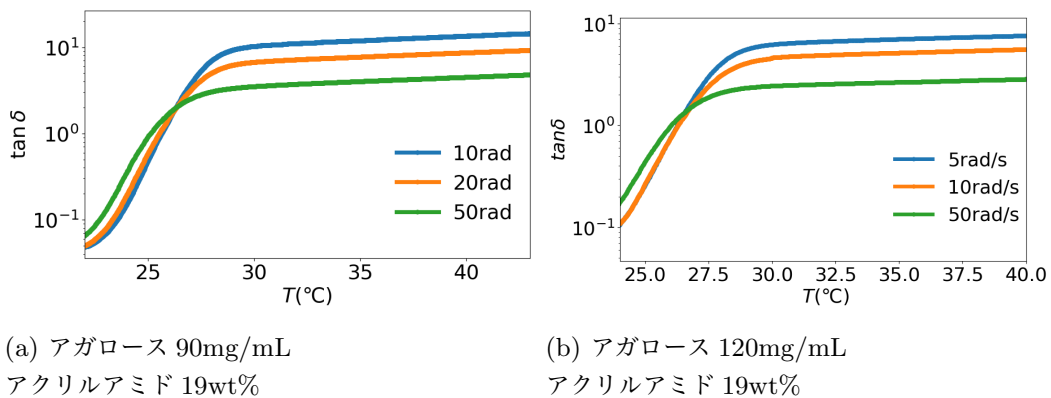


図 3.7 アクリルアミド 19wt% 水溶液におけるアガロース濃度の違いによる  $\tan \delta$  の変化

図 3.7 はアクリルアミドの濃度を 19wt% に固定し、異なるアガロース濃度の試料を冷却し、その際の  $\tan \delta$  の変化を調査した結果である。この組成比でも、 $\omega$  によらず交差する  $\tan \delta$  はあるものの、アクリルアミドの濃度を变化させた時ほどの大きな変化は見られない。

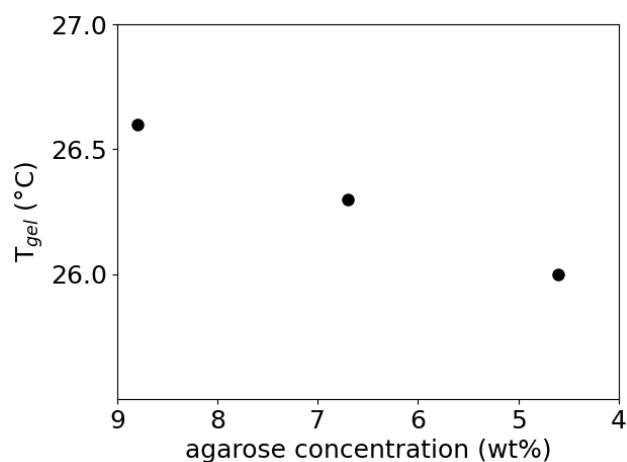


図 3.8 アクリルアミド水溶液中でのアガロース濃度違いにおけるアガロースのゲル化点の変化

図 3.8 は、図 3.4、図 3.7 をもとにアクリルアミド濃度を 19wt% に固定し、アガロースの濃度を変えた時の  $\tan \delta$  の温度変化を示す結果である。アクリルアミドを含まないアガロース水溶液のゲル化点はアガロース濃度によって数°Cほど変化するのに対しアクリルアミド溶液中ではアガロースの濃度変化によってゲル化点の変化はほとんど確認できない。以上より、アガロースのゲル化点はアガロース濃度にはほぼ依存せず、アクリルアミド濃度のみによって決まるものと考えられる。アクリルアミド濃度によってゲル化点は 38 °C 程度から 26 °C 程度まで変化する。

## 3.2 アガロース分散系およびゲル中でのアクリルアミドの重合速度

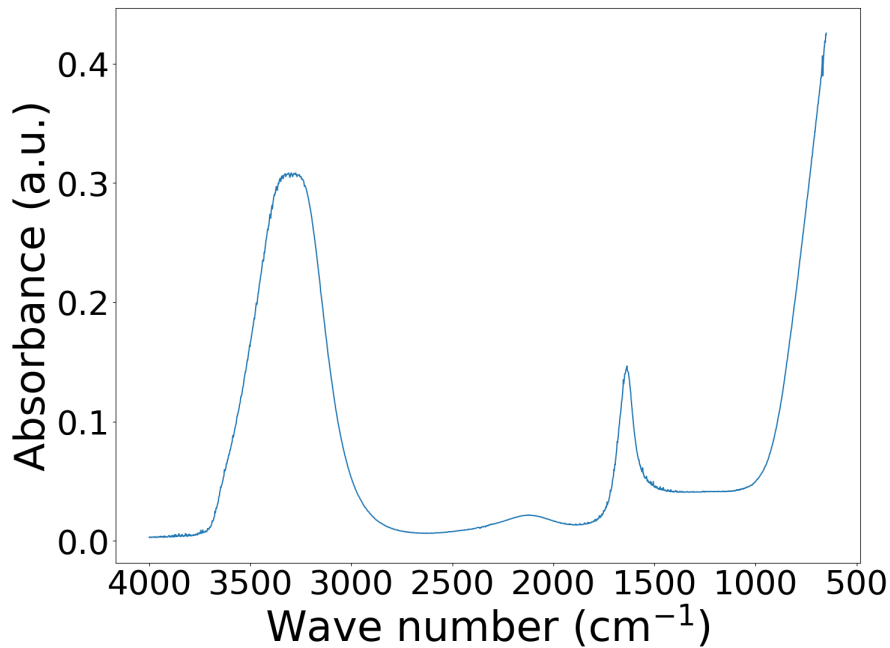


図 3.9 水の赤外吸収スペクトル

図 3.9 に水の赤外吸収スペクトルの結果を示す。3000-3500 $\text{cm}^{-1}$  と、1600 $\text{cm}^{-1}$  付近にピークが確認できる。3000-3500 $\text{cm}^{-1}$  のピークは O-H 伸縮振動で強く広がったバンドとなる。また、1600 $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは H-O-H 変角振動と帰属される [30]。

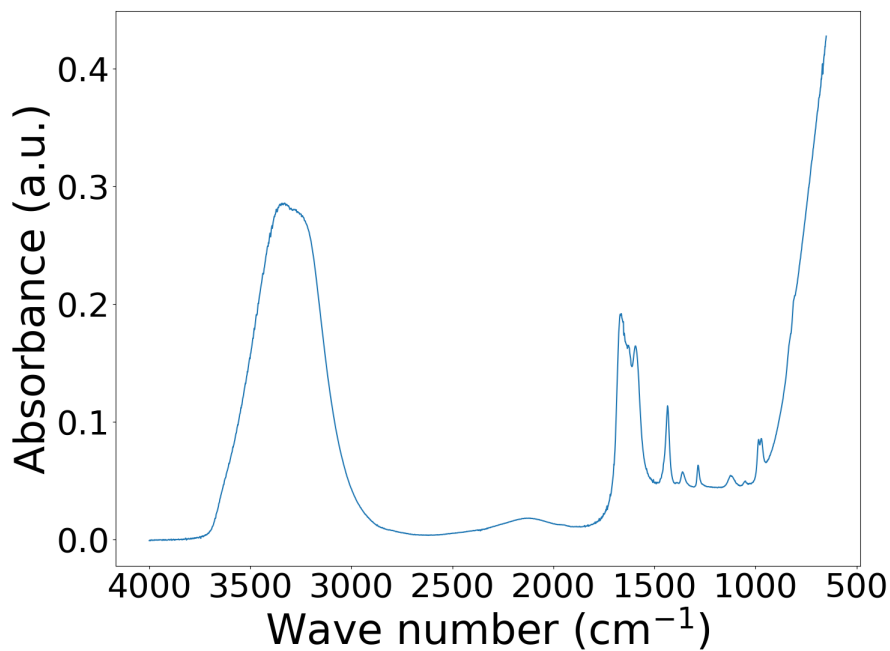


図 3.10 3.4mol/L アクリルアミド水溶液の赤外吸収スペクトル

図 3.10 は 3.4mol/L アクリルアミド水溶液のスペクトルの結果である。上述したようにアクリルアミドモノマーの二重結合に関連するピークである C=O 伸縮振動 ( $1675\text{cm}^{-1}$ )、C=C 伸縮振動 ( $1590\text{cm}^{-1}$ )、=C-H 変角振動 ( $1436\text{cm}^{-1}$ )、-C-H<sub>2</sub> 変角振動 ( $1328\text{cm}^{-1}$ ) はどれも  $1600\text{cm}^{-1}$  付近の水のピークと重なっているため、ピークの減少を正しく追跡することができない。よって本研究でも水のピークと重ならない C=CH<sub>2</sub> 面外変角振動 ( $988\text{cm}^{-1}$ ) の減少を調査する。

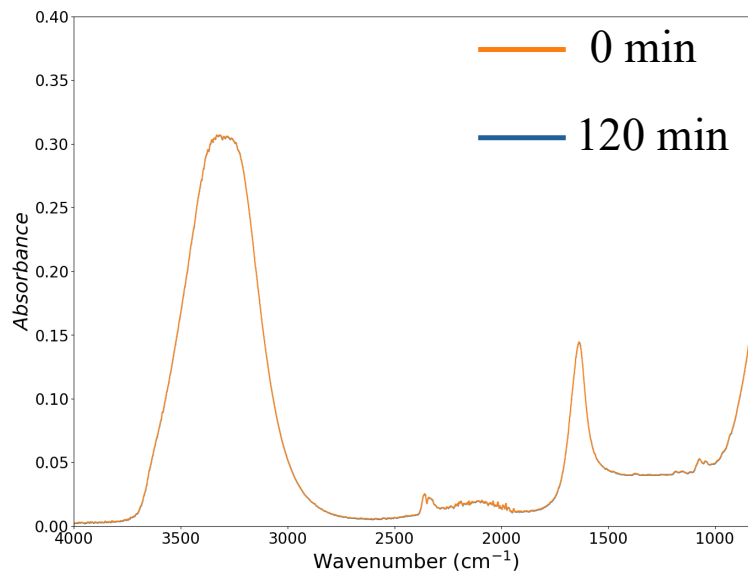


図 3.11 アガロース溶液の冷却に伴うピークの変化

図 3.11 は 20mg/mL アガロース溶液を冷却する時のピークの経時を追跡した結果である。この結果から水由来のピーク以外が  $2400\text{cm}^{-1}$ 、 $1100\text{cm}^{-1}$  付近に存在することが確認できる。 $1100\text{cm}^{-1}$  付近のピークはアガロースの C-O および O-CH 伸縮振動と帰属され [31]、 $2400\text{cm}^{-1}$  のピークは CO<sub>2</sub> 由来のピークであると予測される。また、アガロースのゲル化に伴いピークの変化が見られないことがわかった。

そこで本研究では  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の降温速度で室温まで冷却した試料に光照射を始める時間を 0s としてアクリルアミドの重合過程を評価する。

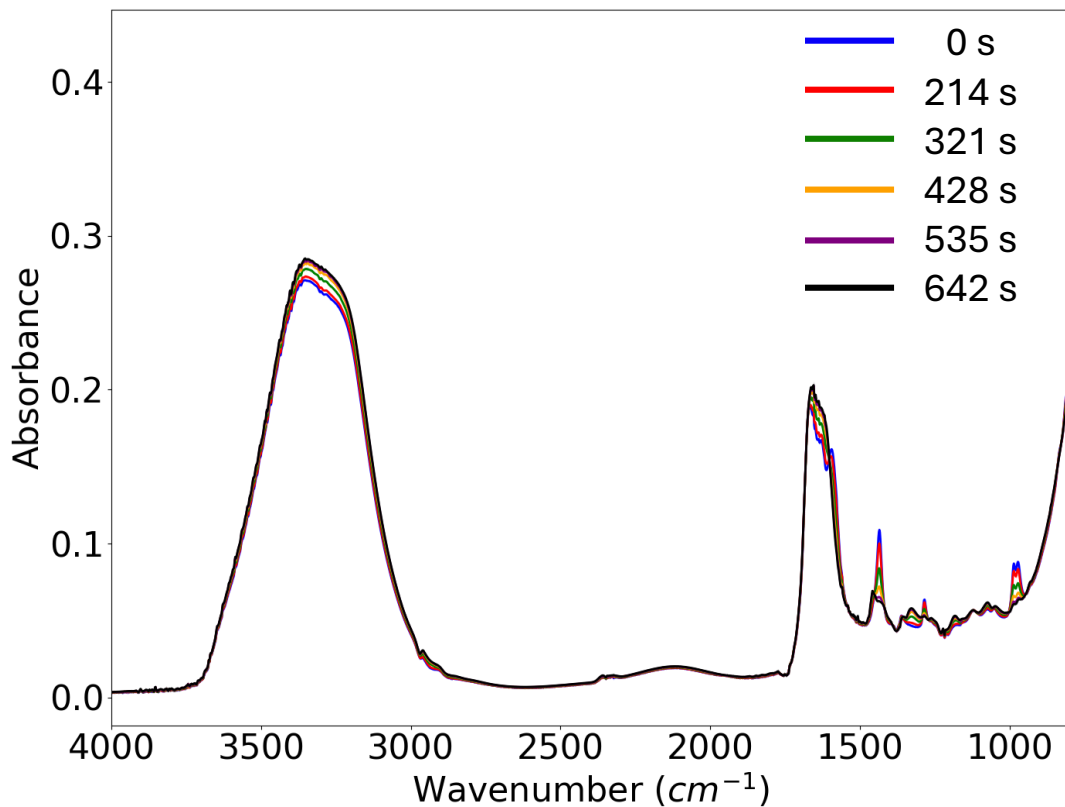


図 3.12 アクリルアミド 3.4mol/L、アガロース 20mg/mL 試料の C=C ピークの照射時の経時変化

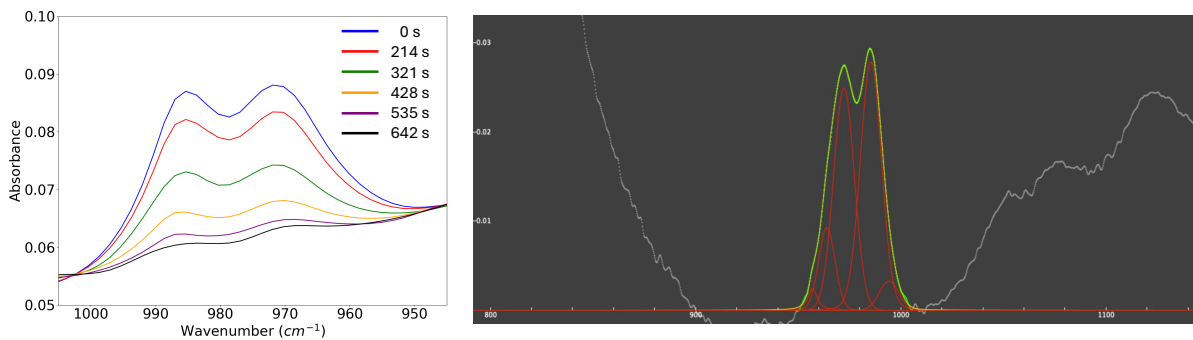


図 3.13 950-1000 $\text{cm}^{-1}$  におけるピークの照射時間変化とフィッティング結果

図 3.12 はアガロース 20mg/mL、アクリルアミド 3.4mol/L 水溶液の照射時のピークの経時変化である。照射に伴いピークが変化していることがわかる。

図 3.13 の左図は 950-1000 $\text{cm}^{-1}$  付近のピークを拡大したものである。照射開始時から照射に伴いピークが単調に減少していくという結果が見られた。図 3.13 の右図は 0s の時のピークを Voigt 関数を用いてフィッティングした結果である。このフィッティングによって各時間におけるピークの積算吸光度を算出し、時間経過による C=C の残存率の時間変化を追うことで重合の様子を追跡する。

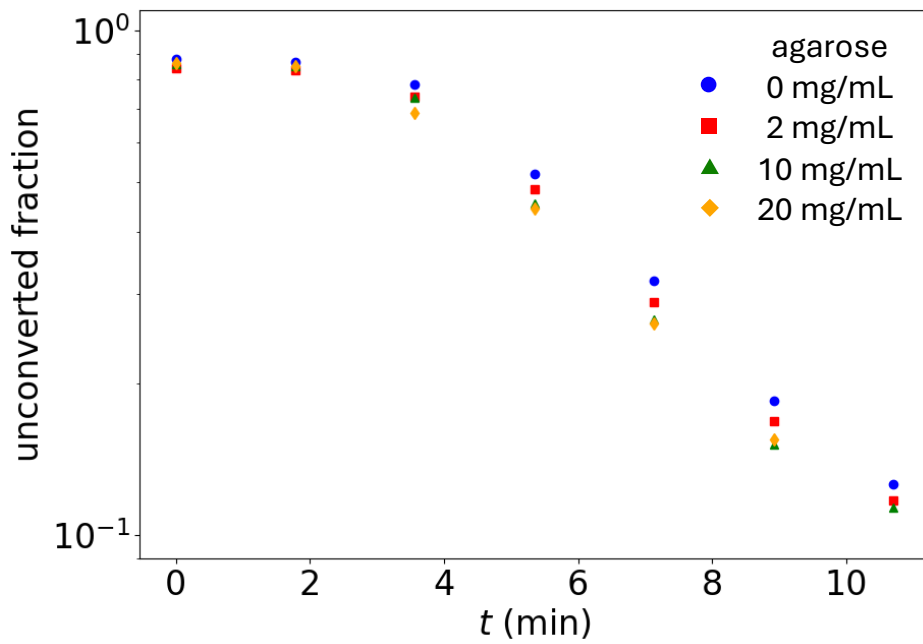


図 3.14 アガロース濃度の違うアクリルアミド 3.4mol/L 試料の残存率時間変化

図 3.14 はアガロース濃度違いにおけるアクリルアミド 3.4mol/L の C=C のピークの積分吸光度を算出し、時間経過に伴うモノマーの残存率の時間変化をプロットした結果である。アガロースの濃度によらず光照射に伴い残存率は減少していく結果となった。今回用いた試料は光照射を開始して最初の数分は重合が進行せず、2 分付近まで誘導期が続き、3 分付近から重合が進行するような挙動が見られる。よって重合速度を算出するために、誘導期が終了したと思われる 3 分以降のデータを用いて反応速度を算出する。

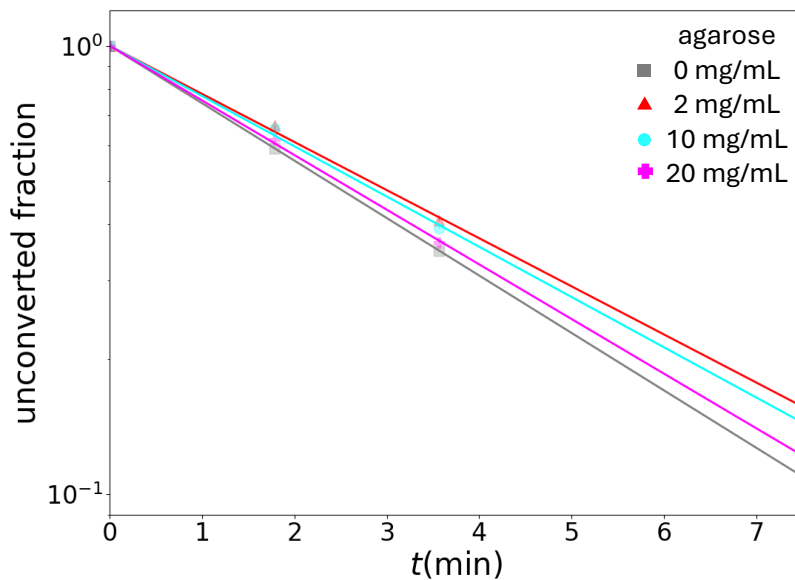


図 3.15 重合初期における残存率の時間変化

図 3.15 は図 3.14 の 3 分以降のデータを用いて近似直線を引いた結果である。アクリルアミドのラジカル重合がモノマー濃度  $[M]$  の一次反応で進行すると仮定して縦軸を対数プロットにし、擬一次反応として近似直線を引いた。

この結果から、アガロースを含まないアクリルアミド水溶液の残存率時間変化が最も速いことがわかる。アガロース濃度増加に伴い残存率の時間変化が小さくなるが、さらにアガロース濃度を増やすことで逆に残存率の時間変化が再び増加していく結果となった。

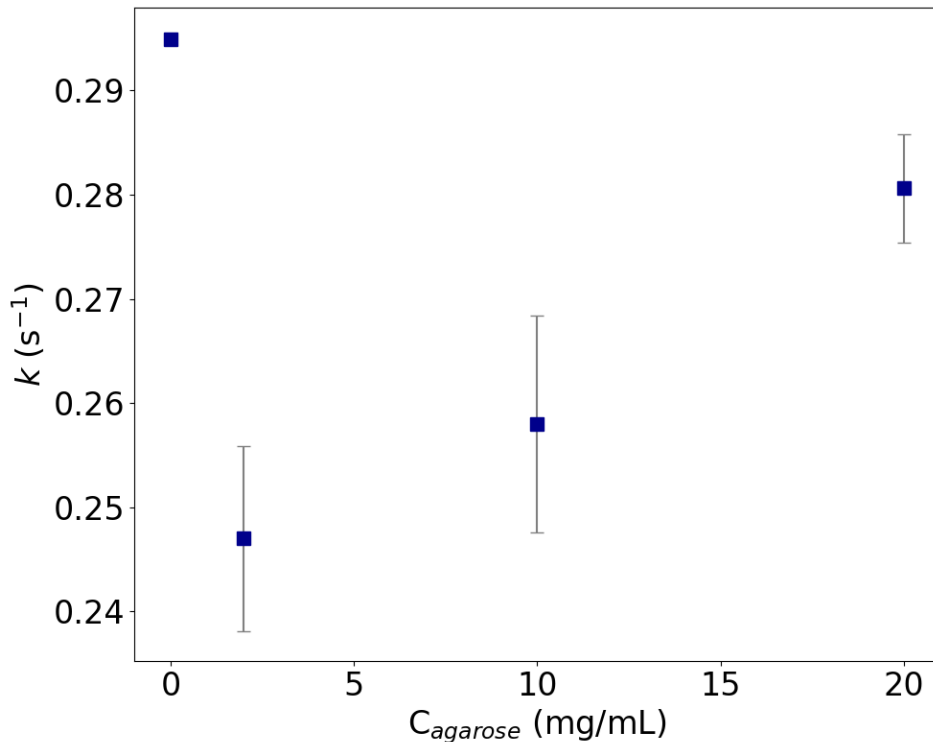


図 3.16 アクリルアミド 3.4mol/L、アガロース濃度違いにおけるアクリルアミドの反応速度定数

図 3.16 は図 3.15 で引いた近似直線から得られる傾きを反応速度定数  $k$  として、アガロース濃度違いの時のアクリルアミドの反応速度定数をプロットした結果である。

この結果からアガロース 0mg/mL では比較的高い反応速度となるのに対し、アガロース 2mg/mL において反応速度が低下することがわかる。さらに、アガロース濃度が増加するに伴って反応速度が増加するという非単調な挙動が見られた。

次に、アガロース 20mg/mL、アクリルアミドの濃度 2.5mol/L の時の  $C=C$  ピークの光照射時の経時変化を調査した。

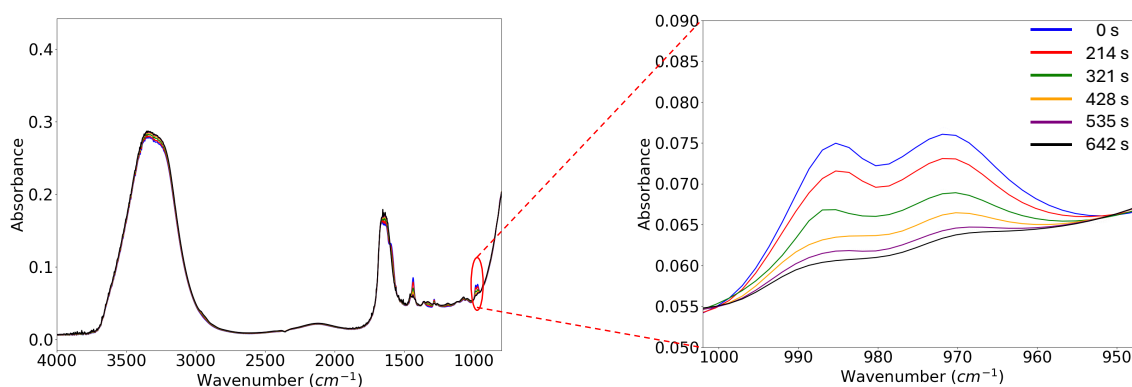


図 3.17 アクリルアミド 2mol/L、アガロース 20mg/mL 試料の C=C ピークの光照射時の経時変化

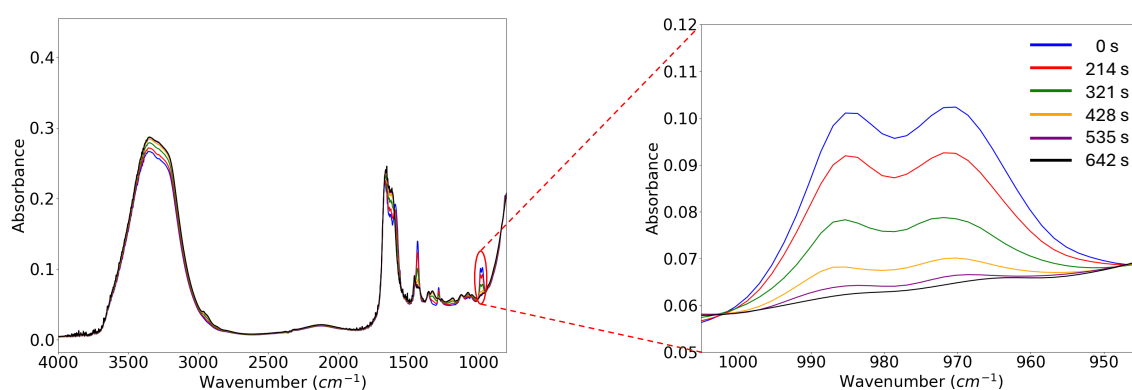
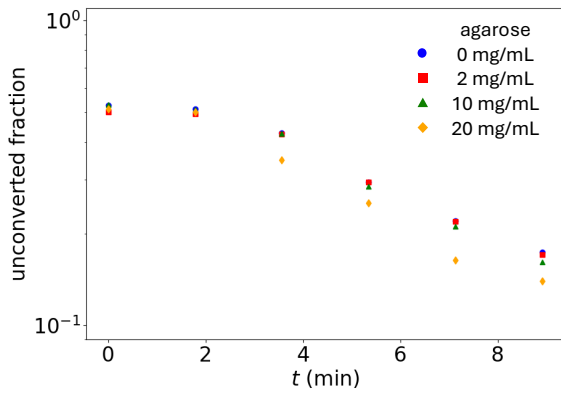


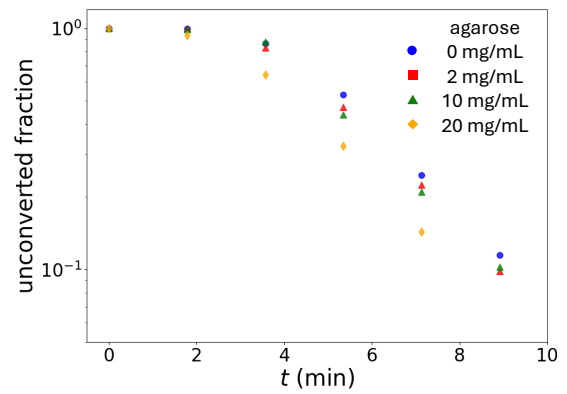
図 3.18 アクリルアミド 5mol/L、アガロース 20mg/mL 試料の C=C ピークの光照射時の経時変化

図 3.17、図 3.18 はそれぞれアクリルアミド 2,5mol/L、アガロース 20mg/mL 水溶液の光照射時の C=C ピークの経時変化である。

アクリルアミド 3.4mol/L の試料と同様に、950-1000cm<sup>-1</sup> 付近のピークが光照射に伴いピークが単調に減少していくという結果が見られた。また、アクリルアミドの濃度 2mol/L の試料は光照射時間に対してピークの変化量が小さいのに対し、アクリルアミドの濃度 5mol/L の試料はピークの変化量が比較的大きいことがわかる。

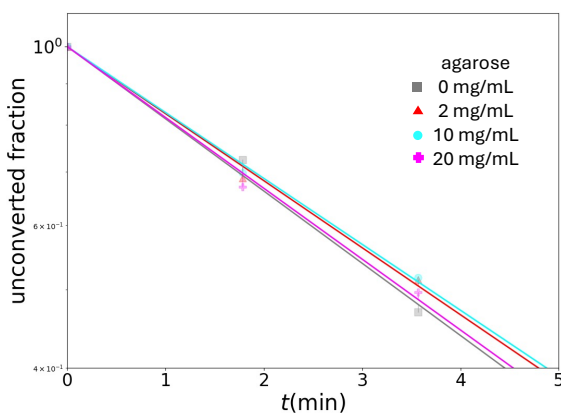


(a) アクリルアミド 2mol/L、アガロース濃度違いにおける残存率時間変化

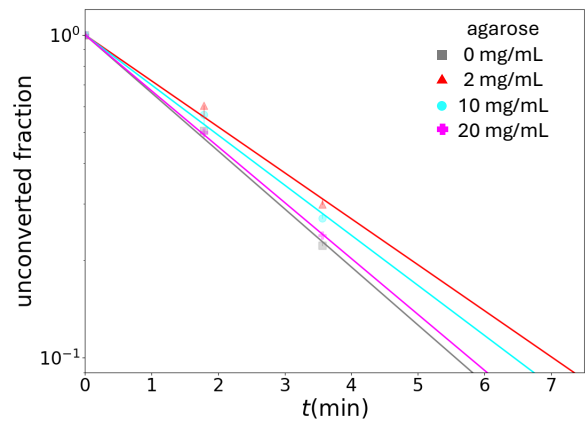


(b) アクリルアミド 5mol/L、アガロース濃度違いにおける残存率時間変化

図 3.19 アクリルアミド濃度が異なる時の残存率時間変化



(a) 重合初期におけるアクリルアミド 2mol/L の時の残存率時間変化



(b) 重合初期におけるアクリルアミド 5mol/L の時の残存率時間変化

図 3.20 重合初期におけるアクリルアミド濃度が異なる時の残存率時間変化

図 3.19 はアクリルアミド 2,5mol/L のピークの結果から得られた  $C=CH_2$  の残存率時間変化を表したプロットである。アクリルアミド 3.4mol/L のデータと同様、重合速度を算出するために、誘導期が終了したと思われる 3 分以降のデータを用いて反応速度を算出した結果が図 3.20 である。図 3.20 の近似直線から得られる傾きから、光照射時の反応速度定数を算出した。

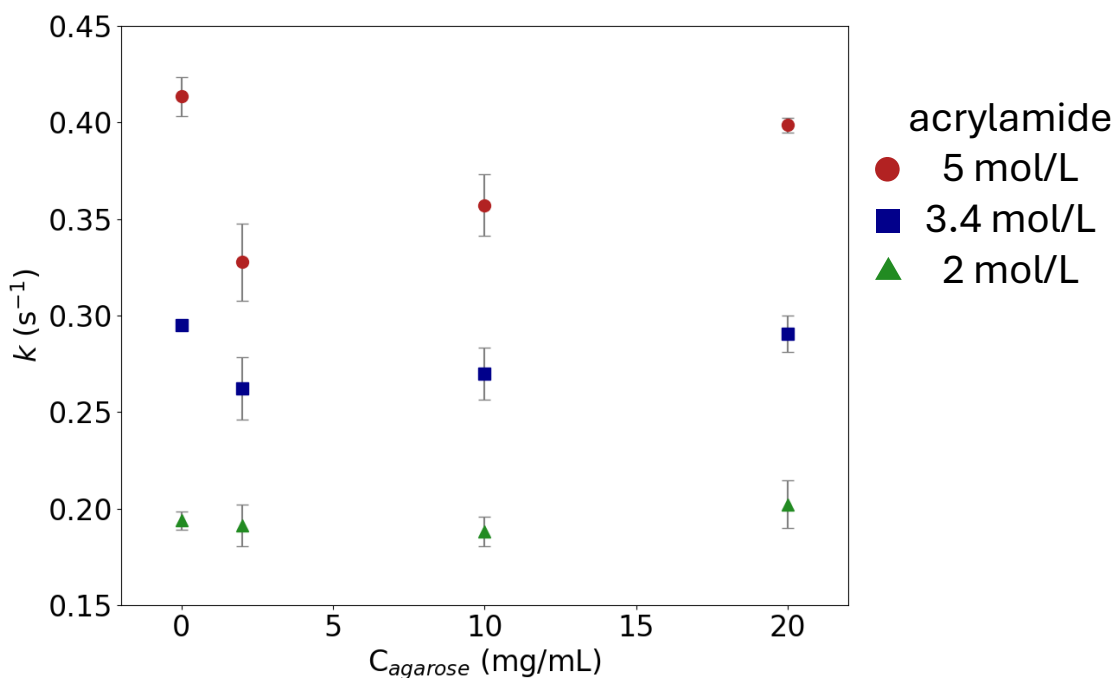


図 3.21 アクリルアミド・アガロース濃度違いにおける反応速度定数の違い

図 3.21 は図 3.15、図 3.20 で引いた近似直線の傾きを反応速度定数  $k$  として、図 3.16 の結果とともにアガロース濃度違いの時のアクリルアミドの反応速度定数をプロットした結果である。アガロースの濃度によらずアクリルアミドの濃度が大きい試料は早い重合速度となるのに対し、アクリルアミドの濃度が小さい試料は比較的遅い重合速度となる。また、アクリルアミド濃度 5mol/L の試料においてアガロース 0mg/mL の時に、比較的早い重合速度となるのに対し、2mg/mL において重合速度が大きく下がる。さらにアガロース濃度が増加することで重合速度が増加する挙動が見られた。アクリルアミドの濃度が 3.4mol/L の時も同様の挙動が見られるが、アガロース濃度に対する重合速度の依存性は小さくなり、アクリルアミド濃度が 2mol/L の時はアガロース濃度によって重合速度の変化はほとんど見られなかった。

次に、アクリルアミド 2,3.4mol/L、アガロース 20mg/mL の試料溶液の降温速度を制御せず、高温状態の試料溶液を室温で急冷し、光照射を行った結果を示す。

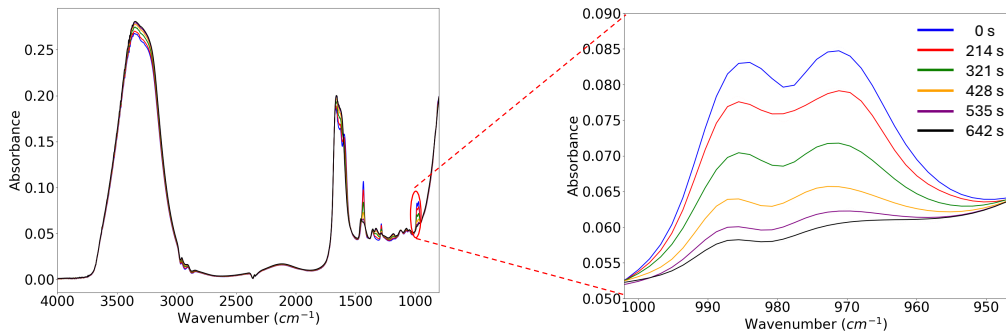


図 3.22 アクリルアミド 3.4mol/L、アガロース 20mg/mL 試料を室温で冷却した時の C=C ピークの時間変化

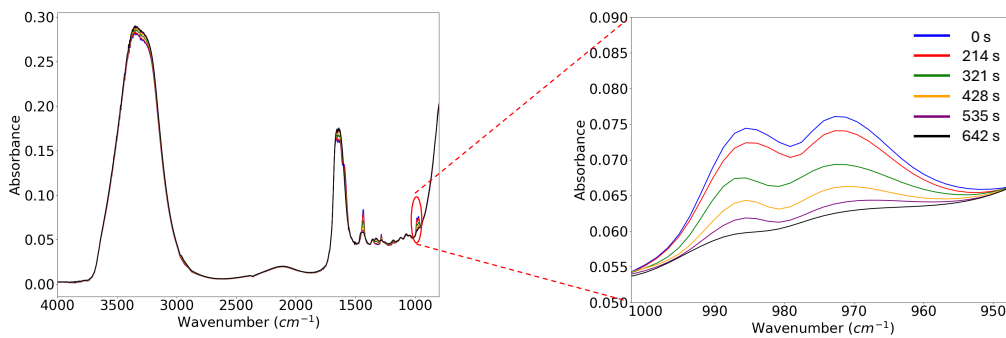
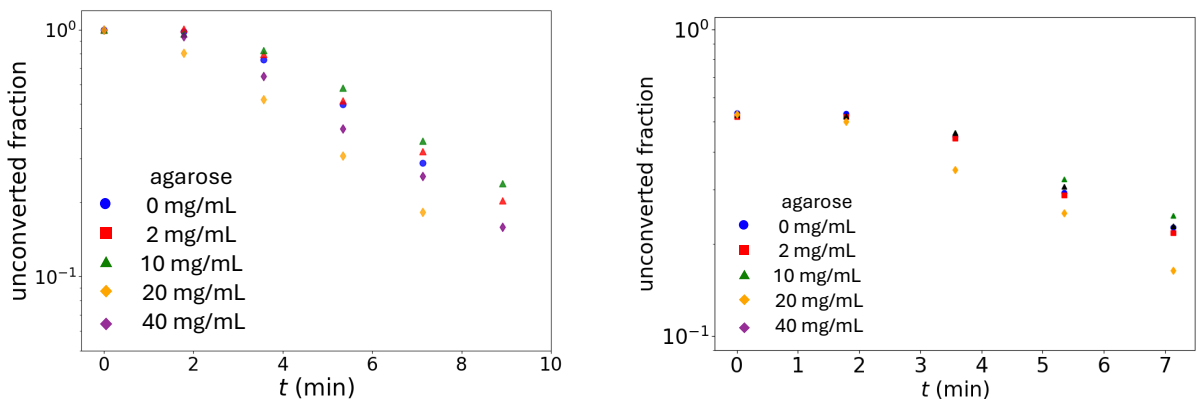


図 3.23 アクリルアミド 2mol/L、アガロース 20mg/mL 試料を室温で冷却した時の C=C ピークの時間変化

図 3.22, 図 3.23 はそれぞれの試料に光照射を行った時のスペクトルの時間変化である。このピークから  $C=CH_2$  の残存率の時間変化を算出した結果を図 3.24 に示す。



(a) アクリルアミド 3.4mol/L 試料

(b) アクリルアミド 2mol/L 試料

図 3.24 室温で急冷した時の重合初期における C=C ピークの残存率時間変化

この試料においても光照射開始時における誘導期が確認されたため、 $t=3\text{min}$  以降の結果を元に残存率を算出した結果を図 3.25 に示す。

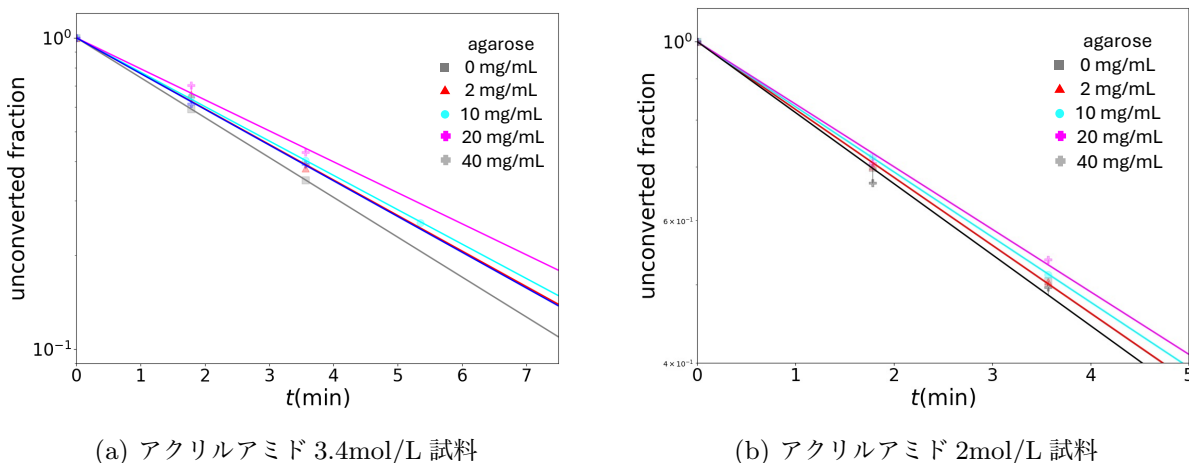


図 3.25 室温で急冷した時の重合初期における C=C ピークの残存率時間変化

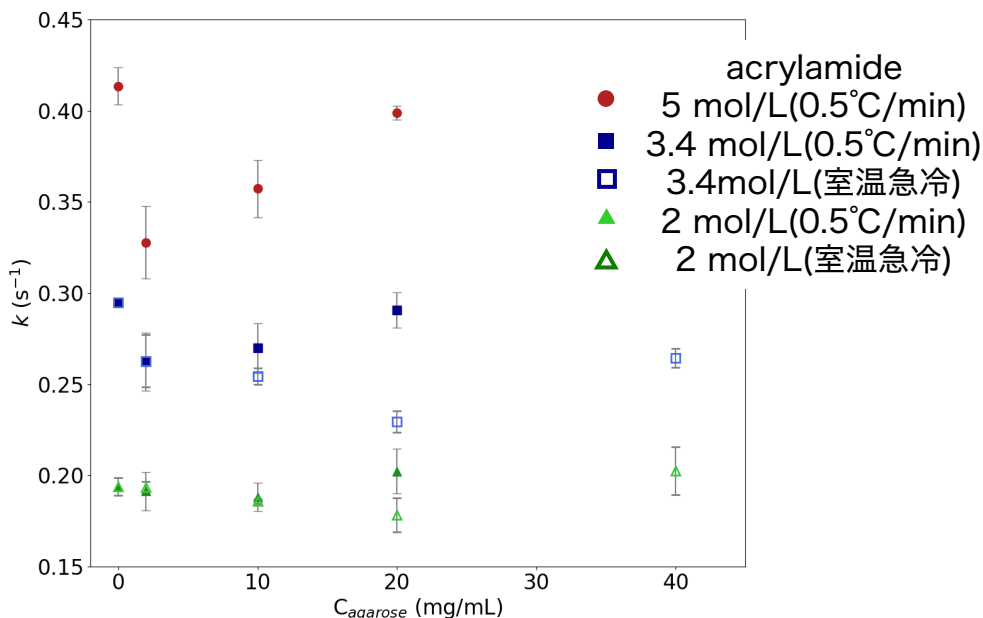


図 3.26 アクリルアミド・アガロース濃度違いにおける降温速度が反応速度定数に与える影響

図 3.26 を見ると、0.5°C/min で徐冷した試料と室温で急冷した試料はどちらもアガロース濃度増加に伴い重合速度が一度低下した後増加するという非単調な挙動が確認できる。しかしながら、0.5°C/min で冷却した試料はアガロース濃度 20mg/mL において重合速度が増加しているのに対し、室温で急冷した試料はアガロース 20mg/mL まで重合速度が低下し、アガロース 40mg/mL に増加するに伴い重合速度が増加している挙動が見られる。よって降温速度が重合速度に影響を与えることがわかる。

## 第4章

### 考察

#### 4.1 1st ネットワーク形成過程におけるゲル化点

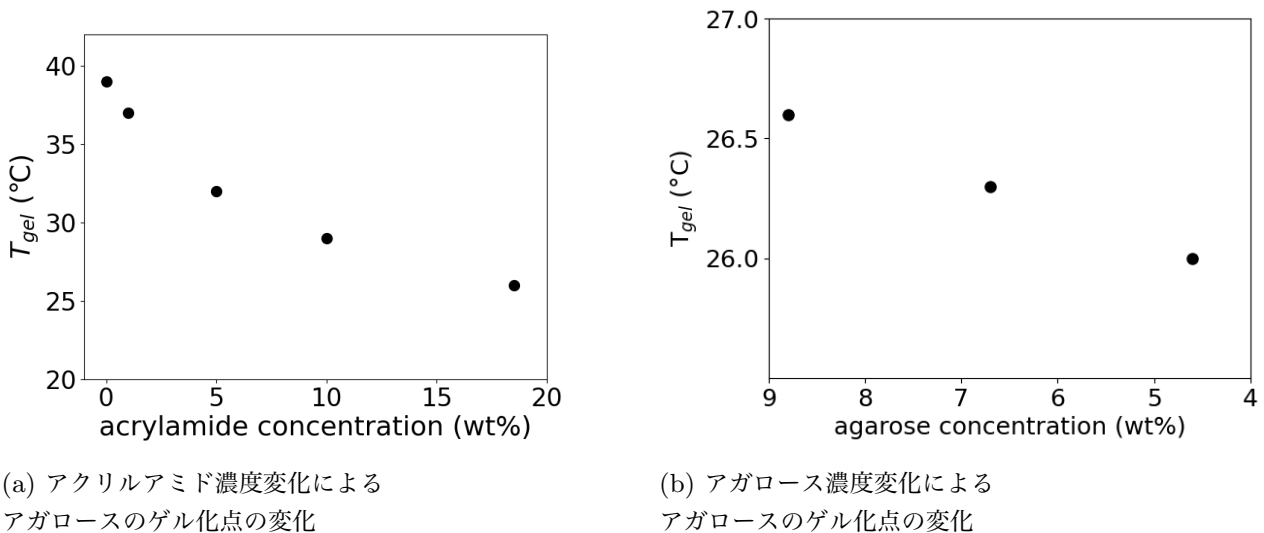


図 4.1 アクリルアミド水溶液における各成分濃度とゲル化点の関係

この結果を見るとアクリルアミド濃度増加に伴うアガロースのゲル化点の低下に比べてアガロース濃度はほぼゲル化点には影響しない。このことは、本系において溶媒環境の変化がゲル化挙動を決定していることになる。同様の現象は、アガー（寒天）とグリセロールを先行研究でも報告されている。Boral[32]らは、グリセロール-水混合溶媒中におけるアガーのゲル化挙動を調べ、グリセロール濃度の増加に伴いゲル化温度が低下することを示した。さらに、ラマン分光測定の結果から、この挙動はグリセロールがアガー分子に直接作用することによるものではなく、水の水素結合構造を変化させることに起因すると結論づけている。すなわち、溶媒中の水構造の変化がアガーのゾル-ゲル転移に深く関与しており、ゲル化挙動は高分子自身の濃度変化よりも溶媒環境に強く支配されることが示唆されている。以上の先行研究の結果から、本系におけるゲル化点の大きな低下も、アクリルアミドが共溶媒として機能することでアガロース自体に影響するのではなく、溶媒に影響を与えることでアガロースのゲル化点に影響を与えると考えられる。

## 4.2 アガロース分散系およびゲル中でのアクリルアミドの重合速度

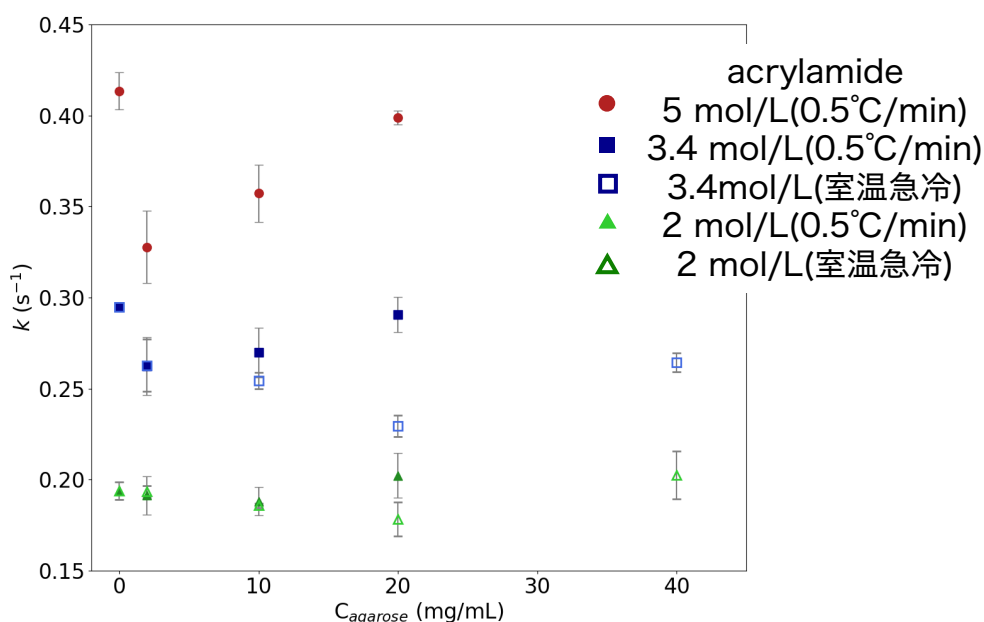


図 4.2 アクリルアミド・アガロース濃度違いにおける反応速度定数の違い

異なる濃度のアガロースゲル中での各濃度のアクリルアミドの重合速度の結果を図 4.2 に示す。まず、 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で降温した  $5\text{ mol/L}$  アクリルアミド試料におけるアガロース濃度依存性について考える。測定の結果、アガロース濃度の増加に伴い重合速度が一旦低下した後、再び増加に転じるという非単調な依存性を示した。初期の重合速度低下については、添加されたアガロースがアクリルアミドモノマーの拡散を抑制、あるいは重合反応に対して物理的な障壁として作用したためと考えられる。アガロース・アクリルアミド混合水溶液はアガロース水溶液と比較してゲル化点が大きく低下した。これはアガロースとアクリルアミドが互いの構造に影響を及ぼしていると考えられる。前述したようにアガロースのゲル化は水素結合を介してらせん構造を組むことで生じる。本系においてゲル化温度が低下した要因としては、共存するアクリルアミド分子がアガロース鎖間の水素結合を部分的に阻害し、二重らせん構造の形成を抑制したことが考えられる。このような両成分間の相互作用は、アクリルアミドの重合過程においても影響を及ぼしている可能性がある。1.6.1 で紹介したアクリルアミド水溶液中での重合において、アクリルアミドモノマー同士の会合体形成が重合速度の増加に影響することがわかっており、アガロースの存在が中間体形成に影響を与える可能性も考えられる。アクリルアミドがアガロースの構造形成を阻害する一方で、アガロースもまたアクリルアミドの重合挙動に影響し、こうした相互の構造形成阻害が、重合速度の低下に影響したと考えられる。

一方で、アガロース濃度がさらに増加した際に重合速度が上昇する挙動は、相互の構造形成阻害による重合速度の低下のみでは説明できない特異な挙動である。

この要因として、アガロースの網目構造が重合速度に影響していると考えられる。アガロース濃度の増加は水素結合の凝集を促し、二重らせん構造の形成が強固になる。そのため、形成する網目構造の太さは増大し、密度も大きくなることがわかっている。

図 4.3 に濃度違いの試料の見た目の違いを示す。この試料は左から順に水、アクリルアミド水溶液、ア

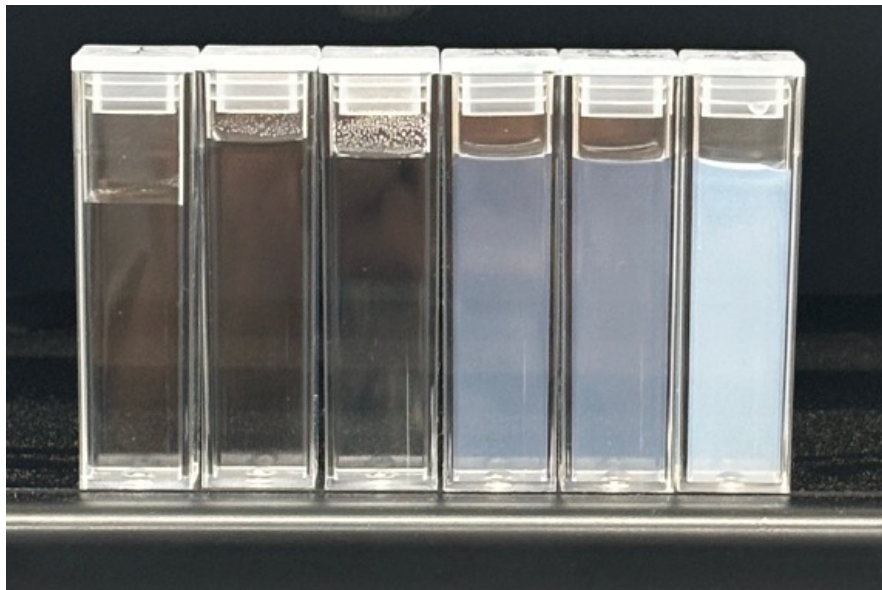


図 4.3 水・アクリルアミド水溶液・アガロース濃度違いのアクリルアミド水溶液の見た目の違い

アクリルアミド + アガロース 2,10,20,40mg/mL 水溶液の試料の様子である。この結果を見ると、アガロースの濃度に違いによる構造の違いによって試料の白濁が強くなっていることがわかる。本研究ではラジカル重合開始時に紫外光照射によって重合を開始する。この際に、試料の白濁が影響を与える可能性がある。

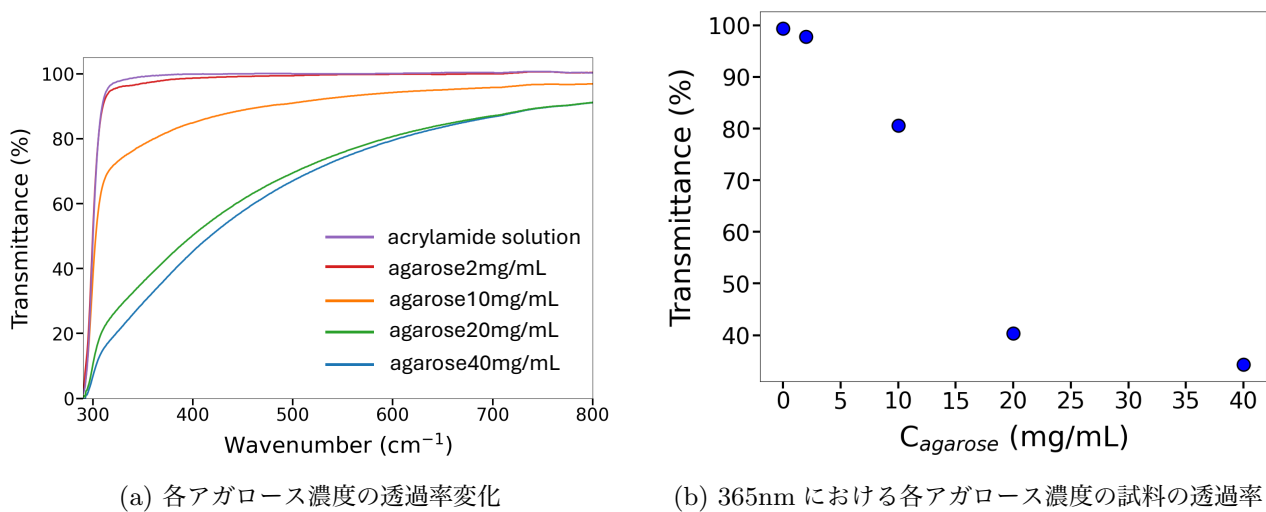


図 4.4 各アガロース濃度試料の透過率変化

図 4.4 は異なる濃度のアガロース試料の透過率の違いを表す結果である。図 4.4a を見ると、アクリルアミド水溶液はほとんどの波長で高い透過率を示すことがわかる。アガロース濃度増加に伴い各波長において透過率が低下する傾向が見られる。また図 4.4b はラジカル重合開始時に 365nm の紫外光を照射するため、365nm における各試料の透過率をプロットした結果である。この結果を見ると、アガロース濃度増加に伴い 365nm での透過率はアガロース濃度 20mg/mL まで大きく低下し、その後は緩やかな低下を示す。これらの結果からもアガロース濃度増加による散乱の寄与が大きいことがわかる。よってアガ

ローズ濃度が小さい試料はほとんど透明で紫外光が影響を受けることはないが、アガロース濃度増加に伴い白濁が強くなるにつれて紫外光が強く散乱される可能性がある。重合速度が増加する挙動については試料内部で多重散乱が生じ、見かけ上の光量が増えるため、重合速度が増加した可能性が考えられる。

また、このような緻密な網目内では、アクリルアミドモノマーの存在空間が制限され、局所的なモノマー濃度が上昇する可能性がある。特に、本研究で用いた温度域ではアクリルアミドが中間体を形成しやすい性質を持つことから、網目によるモノマーの局所化がこの中間体形成をさらに促進し、結果として重合速度を加速させたと考えられる。前述した網目構造によるモノマーの局所化という仮説を検証するため、降温速度を変化させることで網目構造を制御し、重合速度への影響を比較した。0.5 °C/min で徐冷したアガロースは長いヘリックスを組むため、不均一で太い網目構造を形成するのに対し、室温で急冷した試料は比較的短く均一で細かい網目が形成されたと考えられる。測定結果から、不均一で太い網目構造下ではアガロース濃度が 20mg/mL において重合速度が増加する挙動が確認された。この要因として、網目構造の不均一性に起因するアクリルアミドモノマーの局所化が挙げられる。アクリルアミドは 50 °C 以下において中間体を形成し、局所濃度の増大が重合速度を加速させることがわかっている。不均一な網目構造においては、アガロースの疎な領域へモノマーが局所化され、会合体の形成が促進された結果、重合速度が向上したと考えられる。一方、均一な網目ではモノマーも比較的均一に分散されるため、局所的な濃度上昇が抑制され、相対的に重合速度が遅くなったと考えられる。この降温速度による速度差は、重合挙動がアガロースの網目構造に依存していることを裏付けるものである。

次に、アクリルアミド濃度を 2 mol/L に低減した系の結果と比較する。この系では、アガロース濃度の変化に対して重合速度はほとんど変化しなかった。この結果は、モノマー濃度が低いため、アガロース網目が形成・緻密化した場合でもモノマー同士の局所化が十分に進行しなかったためと解釈できる。すなわち、本系における重合速度の非単調挙動は、モノマー量が十分に存在し、かつアガロース網目による局所化が有効に働く条件下で現れるものと考えられる。

この挙動をモデル化するために、拡散律速における Smoluchowski-Collins-Kimball(SCK) の式をもとに考えた。

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_{chem}} \quad (4.1)$$

のように、 $k_d$  を拡散律速定数、 $k_{chem}$  を反応律速定数として

$$k_d = 4\pi RDN_A \quad (4.2)$$

$$k_d = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.3)$$

のように定める。

拡散係数  $D$  が溶媒粘度  $\eta$  に対して、 $D \propto \eta^{-1}$  という依存性を示すと仮定し、 $D \propto C_{agarose}$  とおくと

$$\frac{1}{k} = AC_{agarose} + B \exp(C/C_{agarose}) \quad (4.4)$$

とできる。

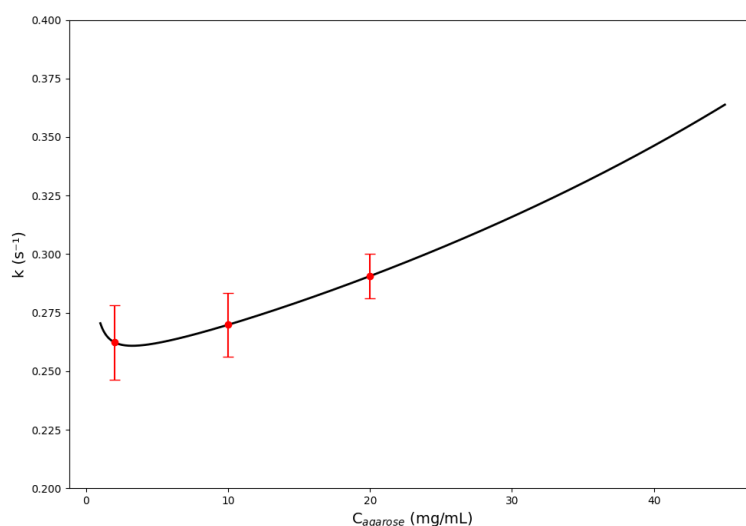


図 4.5 アクリルアミド 3.4mol/L 試料の SCK モデルフィッティング

図 4.5 のパラメータはそれぞれ  $A = -0.0280$ 、 $B = 4.0159$ 、 $C = -0.0753$  となり、この結果はアガロース濃度増加に伴い拡散が早くなることを意味するため矛盾していることがわかる。よって各パラメータが正の値を取るように制限してフィッティングした。

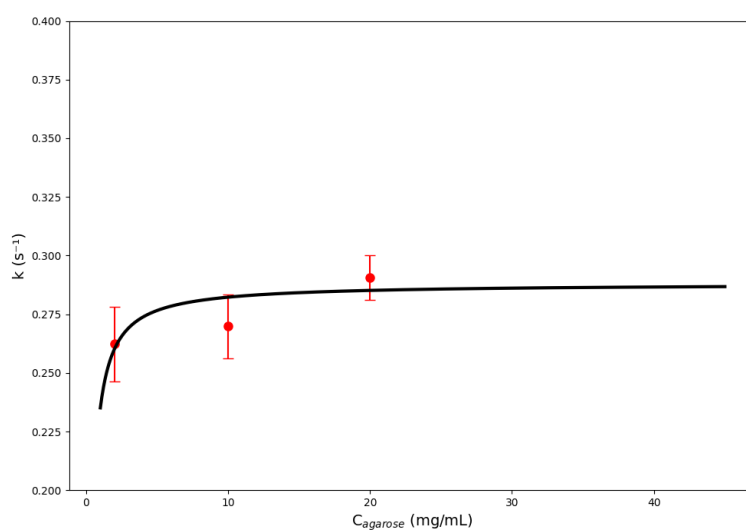


図 4.6 パラメータを制限した時のアクリルアミド 3.4mol/L 試料の SCK モデルフィッティング

図 4.7 は A,B,C のパラメータが正の値を取るように制限してフィッティングした結果である。このモデル式ではアガロース濃度増加に伴う反応速度の非単調な挙動をフィッティングできないという結果となった。SCK では拡散律速の項に値が引っ張られてしまうため一度反応速度が下がってから再度増加するような挙動にならない。

そのため SCK のモデル式ではなく

$$k = k_1 + k_2 \quad (4.5)$$

のようなそれぞれが独立して反応が進むようなモデル式を考える。この並列モデルはテンプレート上でラジカル重合が進行するような系で用いられる [32]。テンプレート重合中でテンプレート上の重合と自由溶液中での重合を全く別の二つの反応速度として議論している例がある。本研究でも同様に

$$k = k_1 + k_2 \quad (4.6)$$

のようなモデル式をもとにフィッティングを行う。ここで、 $k_1$  はアガロース網目構造による局所濃縮や配向効果など、いわゆるテンプレート効果に起因する経路の寄与を表す速度定数であり、アガロース濃度の増加とともに促進される成分と考えられる。一方、 $k_2$  は自由溶液中で進行する通常のラジカル重合に対応する経路であり、アガロース濃度の増加に伴う拡散阻害や反応種の移動制限の影響を受ける成分である。これらの濃度依存性を定量的に評価するため、それぞれの速度定数を  $k_1 = k'_1 \exp(aC_{\text{agarose}})$ ,  $k_2 = k'_2 \exp(-bC_{\text{agarose}})$  と仮定した。ここで、 $k'_1$  および  $k'_2$  はアガロース濃度がゼロのときの各経路の基準速度定数、 $a$  はテンプレート効果の増大係数、 $b$  は拡散阻害の強さを表す係数である。したがって、全体の速度定数は  $k = k'_1 \exp(aC_{\text{agarose}}) + k'_2 \exp(-bC_{\text{agarose}})$  と表され、本研究ではこの式を用いてフィッティングを行い、各経路の寄与およびアガロース濃度依存性を解析した。フィッティングの結果、共有パラメータとして求められた値は  $\alpha = 1.3651 \pm 2.3603$ ,  $\beta = 0.0086$

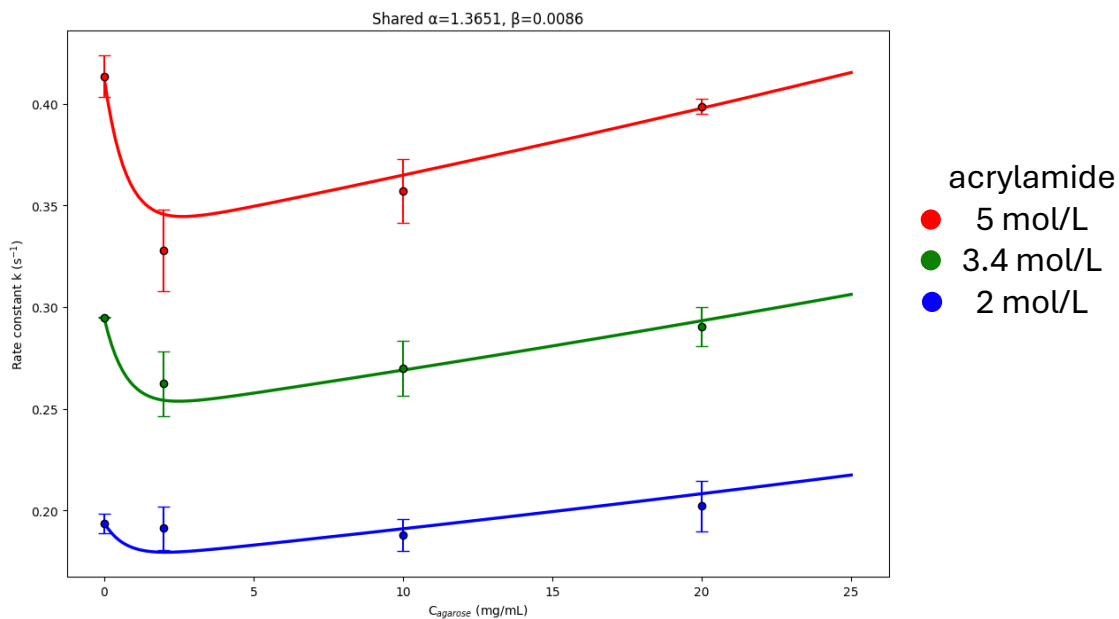


図 4.7 各アクリルアミド濃度試料における並列モデルフィッティング

± 0.0032 であった。まず、拡散阻害係数  $\alpha$  は正の値を示したものの、その標準誤差が推定値よりも大きく、不確かさが非常に大きいことが分かった。このことは、本実験条件においてアガロース濃度増加に伴う拡散阻害効果が明確には分離できていない可能性を示唆している。一方、テンプレート促進係数  $\beta$  は  $\beta = 0.0086 \pm 0.0032$  と求められ、正の値を示した。標準誤差は推定値の約 37% 程度であり、濃度増加に伴う緩やかな反応促進傾向が存在する可能性が示唆された。このことから、アガロース濃度の増加により、局所濃縮あるいは配向効果に起因する反応促進機構が働いている可能性が考えられる。各系列に固有

のパラメータである初期速度定数は以下の通りであった。アクリルアミド 5mol/L 試料では

$$k_{D0} = 0.0784 \pm 0.0233, \quad k_{\text{chem}0} = 0.3347 \pm 0.0210$$

アクリルアミド 3.4mol/L 試料では

$$k_{D0} = 0.0481 \pm 0.0148, \quad k_{\text{chem}0} = 0.2468 \pm 0.0148$$

アクリルアミド 2mol/L 試料では

$$k_{D0} = 0.0187 \pm 0.0100, \quad k_{\text{chem}0} = 0.1752 \pm 0.0088$$

であった。

いずれの系列においても  $k_{\text{chem}0}$  は  $k_{D0}$  よりも大きく、 $C = 0$  においては化学反応経路の寄与が支配的であることが分かる。また、アクリルアミド濃度が  $5 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $3.4 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $2 \text{ mol L}^{-1}$  の順に両パラメータは系統的に減少しており、各系列間の反応性の違いは主として基準速度定数の差に起因していることが示唆された。以上より、本系におけるアガロース濃度依存性は、強い拡散阻害よりもむしろ、比較的緩やかなテンプレート効果によって説明される可能性が高いと考えられる。

## 第5章

# 結論

本研究では、アガロースゲルを 1st ネットワークとする系において、アクリルアミドのラジカル重合速度がアガロース濃度および降温速度によってどのように影響を受けるかを調査した。特に、開始剤濃度を一定とした条件下で、アガロース濃度、アクリルアミド濃度、またアガロースの降温速度を制御した時の重合挙動に与える影響を明らかにすることを目的とした。線形粘弾性測定の結果、アクリルアミド水溶液中におけるアガロースのゲル化点は、アガロース濃度にはほとんど依存せず、アクリルアミド濃度の増加に伴い大きく低下することが示された。この結果は、本系においてアガロース自身の量的変化よりも、アクリルアミドを含む溶媒環境の変化がアガロースのゾル-ゲル転移を支配していることを示唆している。FT-IR (ATR) 測定により重合速度を評価した結果、アクリルアミド濃度が十分に高い条件 (5 mol/L) では、アガロース濃度の増加に伴い重合速度が一旦低下した後、再び増加するという非単調な挙動が観測された。重合速度の低下が生じるようなアガロース濃度では、アガロース鎖による拡散抑制および中間体形成の阻害が支配的であると考えられる。一方、重合速度の増加が生じるアガロース濃度域では一つ目に光学的効果の影響があると考ええる。アガロース濃度上昇に伴う網目構造の粗大化・不均一化が原因となる多重散乱により、試料内部の見かけ上の有効光量が増大したためである。もう一つに局所濃縮効果が考えられる。緻密化した網目内においてアクリルアミドモノマーが局所的に濃縮され、中間体の形成が促進されると考えられる。さらに、アガロースの降温速度を制御した実験から、徐冷によって形成されたゲルと急冷によって形成されたゲルでは、同一の試料であっても重合速度のアガロース濃度依存性が異なることが明らかとなった。徐冷した時は太く不均一な網目構造が形成されると考えられる。このような不均一な網目構造下では、アクリルアミドモノマーが局所化し、自己会合体の形成が促進されることで、重合速度が加速される。一方、急冷条件では比較的均一で細かい網目構造が形成され、モノマーの局所化が生じにくいため、重合速度の増加は高アガロース濃度域に限られたと考えられる。一方、アクリルアミド濃度が 2 mol/L の時、アガロース濃度および降温速度を変化させても重合速度に顕著な変化は観測されなかった。この結果は、モノマー量が十分でない条件下では、アガロース網目による局所化効果が有効に働かず、重合速度の非単調挙動が現れないことを示している。以上の結果から、アガロースゲル中におけるアクリルアミドの重合速度は、濃度および降温速度によるアガロースの構造の違いが原因であると考えられる。特に、網目構造の違いが散乱やモノマーの局所化を促すことで重合挙動に強く影響すると考える。

## 第6章

### 謝辞

本修士論文の執筆にあたり、多くの方々より多大なるご助力を賜りました。

増淵雄一教授には、ご多忙の中、他大学から修士課程への進学についてご相談させていただいた当初より、研究室への受け入れに至るまで温かくご対応いただきました。また、日々の研究活動に関するご指導のみならず、研究との向き合い方や発表の在り方に至るまで、数多くの貴重なご助言を賜りました。このような恵まれた環境のもとで研究に取り組み、大きく成長する機会をいただけましたことに、心より感謝申し上げます。

畝山多加志准教授には、研究に厳格に向き合うことの重要性とその難しさをご指導いただきました。研究の方向性や課題について幾度となくご指摘を賜り、深く考え抜く姿勢を養っていただきました。畝山先生が認めるような結果を残せたかについては未だ自信がございませんが、研究に対する真摯な姿勢と誠実であることの大切さを学ばせていただきましたことは、今後の人生においても大きな財産であると感じております。本当に感謝しております。

石田崇人助教には、本研究の遂行にあたり終始多大なるご支援を賜りました。研究の方向性が定まらない段階から丁寧にご指導いただき、行き詰まった際にも快くご相談に応じていただきました。先生の幅広いご知見に基づくご助言は常に的確であり、本研究を前進させる大きな支えとなりました。また、研究室において常に温かく接していただき、気兼ねなく相談や議論ができる雰囲気を作ってくださいのおかげで、充実した研究生活を送ることができました。石田先生のご指導なくして、本研究をここまで進展させることはできなかつたと感じております。未熟な私の研究を辛抱強く導いてくださったことに、心より深く感謝申し上げます。

小井手祐介研究員には、研究のみならず日々の生活においても大変お世話になりました。研究面では鋭いご指摘を賜るとともに、スライドの構成や発表方法に至るまで数多くの貴重なご助言をいただきました。また、研究室生活においても、同時期に配属されたこともあり、私にとっては指導者であると同時に、同期のような親しみやすい存在でもありました。配属直後から気さくに接してくださったおかげで、研究室にも早く馴染むことができ、充実した研究生活を送ることができました。時に馴れ馴れしい態度で失礼をしてしまう場面も多々あったと存じますが、いつも笑顔で温かく受け止めてくださったことに心より感謝しております。ここに深く御礼申し上げます。

横井達矢准教授には、本論文の副査をご担当いただきました。異分野のご専門の立場から、本研究の要点や課題についての的確なご指摘を賜り、本研究をまとめ上げる上で大変貴重なご助言をいただきました。ここに謹んで心より感謝申し上げます。

また、研究室の学生の皆様にも本当にお世話になりました。先輩方には研究方針やプレゼンに関する相談をいつもさせていただいて、その度に丁寧に優しくご対応いただきました。また、日常生活で気さくに

話しかけていただくことも多く、他大学から配属されたにもかかわらず馴染みやすく毎日充実していました。先輩たちが作ってくれた雰囲気は私は大好きでした。本当に本当に楽しかったです。また、同期のみんなにも本当にお世話になりました。時には一緒に学校に泊まって追い込んだり、研究だけではなく研究室で遊んだりすることもあり、同期でお互いに鼓舞しあってここまで来れたと思っています。この研究室で同期として会えてよかったです。ありがとう。後輩の皆さんにもすごくお世話になりました。とても頼りになる後輩ばかりで、私は全く先輩としての役割を果たせていなかったどころかいつも相談しているような立場でしたが、他愛のない話にも付き合ってもらってその度に笑ってくれるような毎日が楽しかったです。本当にありがとう。まとめると、配属されてから楽しくない日はなかったくらい最高の研究室でした。本当にありがとうございました。最後に、修士卒業まで支えてくれた家族に心より感謝の意を表します。日々の生活のあらゆる面において温かく支えてくれたおかげで、不自由なく研究に専念することができました。ここに深く感謝し、心より御礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] Y. Osada, K. Dušek, M. Shibayama, and K. Urayama, *ゲルの科学*, 講談社, 2020.
- [2] T. Odagaki, *パーコレーションの科学*, 裳華房, 1993.
- [3] M. I. Baker, S. P. Walsh, Z. Schwartz, and B. D. Boyan, *J. Biomed. Mater. Res. B*, 2012, 100(5), 1451–1457.
- [4] K. Y. Lee and D. J. Mooney, *Prog. Polym. Sci.*, 2012, 37, 106–126.
- [5] S. Patashnik, L. Rabinovich, and G. Golomb, *J. Drug Target.*, 1997, 4, 371–380.
- [6] J. S. Song et al., *Eur. J. Nucl. Med.*, 2001, 28, 489–497.
- [7] K. Y. Lee and D. J. Mooney, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 1869–1879.
- [8] A. A. Al-Kinani et al., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2018, 126, 113–126.
- [9] J. P. Gong, *Soft Matter*, 2010, 6, 2583–2590.
- [10] J. P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa, and Y. Osada, *Adv. Mater.*, 2003, 15(14), 1155–1158.
- [11] A. Giz et al., *Macromolecules*, 2001, 34(5), 1180–1191.
- [12] H. R. Lin et al., *Eur. Polym. J.*, 2001, 37(7), 1507–1510.
- [13] S. C. Kang et al., *Macromol. Res.*, 2004, 12(1), 107–111.
- [14] J. P. Riggs and F. Rodriguez, *J. Polym. Sci. A-1*, 1967, 5, 3151–3162.
- [15] T. Ishige and A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 1479–1488.
- [16] T. Alekseeva et al., *Macromol. Symp.*, 2007, 254, 146–152.
- [17] V. Normand, D. L. Lootens, E. Amici, K. P. Plucknett, and P. Aymard, *Biomacromolecules*, 2000, 1(4), 730–738.
- [18] Z. H. Mohammed et al., *Carbohydr. Polym.*, 1998, 36, 15–26.
- [19] P. Pascal and M. A. Winnik, *Macromolecules*, 1993, 26, 4572–4576.
- [20] A. Chapiro, *Pure Appl. Chem.*, 1972, 30, 77–87.
- [21] A. Y. Kwok et al., *Polymer*, 2003, 44, 6195–6203.
- [22] A. Y. Kwok et al., *Polymer*, 2003, 44, 7335–7344.
- [23] M. R. Letherby and D. A. Young, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1981, 77, 1953–1966.
- [24] A. Hayashi et al., *Polym. J.*, 1980, 12, 447–453.
- [25] J. Y. Xiong et al., *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 5638–5645.
- [26] Gauss et al., *Macromolecules*, 2019, 52, 2814–2821.
- [27] Q. Chen et al., *Adv. Mater.*, 2013, 25, 4171–4176.
- [28] H. H. Winter and F. Chambon, *J. Rheol.*, 1986, 30, 367–382.
- [29] B. Mao et al., *J. Rheol.*, 2016, 60, 473–489.
- [30] A. Bouhekka and T. Bürgi, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 261, 369–374.

- 
- [31] T. Singh, T. J. Trivedi, and A. Kumar, *Green Chem.*, 2010, 12(6), 1029–1035.
- [32] Y. Y. Tan and G. Challa, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1987, 10–11, 215–233.