感熱性高分子としては、従来から水に対して負の溶解度係数を示す水溶性のメチルセルロース、ポリ酢酸ビニルの部分ケン化物、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキシドなどが知られており、最近ではポリイソプロピルアクリルアミドに代表されるポリ *N*-置換アクリルアミド誘導体が合成され、その水溶液の熱による相転移挙動が検討されている¹⁾。これら非イオン性高分子水溶液の相分離現象は、非イオン性界面活性剤の場合と同様に温度の上昇に伴い親水部に脱水和が起り、高分子が会合して相分離を起こすと考えられている²⁾。感熱性高分子として、このような高分子の水和、脱水和の温度による可逆性に基づくもののほかに、高分子-高分子間コンプレックス形成の温度可逆性を利用した系も検討されている³⁾。

このような高分子の熱応答機能を利用するためには素材を一定の形態にする必要があり、その一つとして高分子ゲルがある。アクリルアミド系ゲルはメチレンビスアクリルアミドなどの多官能性モノマーと共重合することにより得られ、このゲルの相転移現象は田中ら⁴⁾によりきわめて明確に解明されている。

繊維高分子材料研究所ではここ数年来、アクリルアミド系、およびビニルエーテル系の感熱性高分子について検討を行なっているが、その一つであるポリビニルメチルエーテルは水溶液をガンマ線照射することにより橋かけを起こしゲル化する。このゲルももとの高分子と同様に 37℃ を転移温度として相転移を起こす⁵⁾。このような相転移に基づく熱応答性の一つとしてゲルの体積変化を考えると、その応答時間はゲルの代表的な長さの 2 乗に比例する⁶⁾。写真に照射温度が常温の場合と 25℃ から 40℃ まで昇温した場合とによるゲルの構造の違いを、また図にその 1 cm 立方のゲルの熱応答性を示したが、微細なスポンジ構造をもつゲルでは平衡膨潤、収縮への応答時間は 10 秒～1 分程度であるのに対し、均一な構造のゲルでは日のオーダーの応答時間が必要になり、素材だけでなくゲルの調製方法が熱応答性を支配することが明らかであり、応用にあたってはこの分野の研究がなされる必要があろう。これらのゲルの熱応答性として前述の体積変化の他に吸放水性、分子の親水性/疎水性の変化、透明/不透明の変化などが観察される。現在、検討されている応用分野として吸放水性を利用した汚泥の脱水⁷⁾、親水性/疎水性の変化を利用した熱可逆型吸着剤^{5), 8)} があるが、このほかエネルギーの変換および蓄

ゲル (A) : 25℃ から 40℃ まで昇温しながら照射
ゲル (B) : 一定温度 (25℃) にて照射

写真 γ 線照射ポリビニルメチルエーテルゲルの構造

L_0 : 40℃ のときの長さ, L : t 時間後の長さ,
ゲルの大きさ : 1 cm 立方

図 ポリビニルエーテルゲルの熱応答性

積、メカノケミカルなアクチュエータ、玩具、光量コントロール、分離材など多方面への応用が考えられる。

文 献

- 1) 伊藤昭二ら：繊維高研研究報告, No.144, 7 (1984)
- 2) 国枝博信：日化誌, 1134 (1974)
- 3) 長田義仁ら：日化誌, 171 (1976)
- 4) 田中豊一：サイエンス, No.3 (1981)
- 5) 平佐興彦：繊維高研研究報告, No.144, 69 (1984)
- 6) T. Tanaka, et al.: *J. Chem. Phys.*, **70**, 1214 (1979)
- 7) 黄 霞, 海野 肇, 明島高司, 平佐興彦：化学工学協会 51 年会講演旨集, D309, F306 (1986)
- 8) 平佐興彦：繊維高研研究報告, No.144, 87 (1984)

平佐興彦, Okihiko Hirasa (繊維高分子材料研究所・第 2 部化学プロセス研究室長, 専門=界面化学)