〔原 著 論 文〕

走査型顕微光散乱装置による吸水性高分子ゲルの内部構造解析

酒井 和幸^{*1}・熊谷 大慧^{*1}・阿部 五月^{*1}・渡邊 洋輔^{*1}
山田 直也^{*1}・古川 英光^{*1}・藤本 拓^{*2}
南 絵里菜^{*2}・光上 義朗^{*2}・足立 芳史^{*2}

(受付 2016 年 6 月 3 日・審査終了 2016 年 9 月 30 日)

(早期公開 2016 年 11 月 7 日・DOI:10.1295/koron.2016-0036)

要 旨 走査型顕微光散乱装置 (Scanning Microscopic Light Scattering: 通称 SMILS) によって、代表的な吸水性高分子ゲルであるポリアクリル酸ナトリウム (PSA) ゲル、PSA ゲルを酸型にしたポリアクリル酸 (PAA) ゲルの内部構造評価を行った。SMILS によって得られる動的ゆらぎの緩和時間分布関数を基準に膨潤率・ヤング率を併用し、ゲルの内部構造を評価した。とくに、動的ゆらぎから得られるスケールを Fluctuation Size (FS) とし、FS から算出される架橋密度 (ν_S)、膨潤率から算出される架橋密度 (ν_W)、ヤング率から算出される架橋密度 (ν_Y) を比較することにより、総合的にゲル内部の網目構造を評価した。PSA ゲルにおいては、 ν_W 、 ν_Y に対して ν_S は非常に大きな値となったため、SMILS で測定される FS の値はゲルの網目サイズを直接示唆していない可能性がわかった。さらに、PSA ゲルでは $\nu_Y > \nu_W$ となり、さらに、被吸収液の塩濃度が低くなるにつれてその差が大きくなることから、ネットワーク主鎖上のイオン基どうしの静電反発が増えるほど主鎖の剛直性が増していることが明らかになった。また、それに伴って ν_S が増大する事から、今回の動的散乱測定においてもネットワーク主鎖の剛直性が ν_S に影響を及ぼしていることが推察された。そのため、PSA ゲルの内部構造を動的散乱によって解析する場合には、FS の減少を考慮した適切な補正手法が必要になることが判明した。

1 緒 言

吸水性高分子 (SAP) ゲルは、その高い吸水性を生かしてさまざまな製品に応用されている。同時に、その吸水性を改善する研究が進められ、多種の SAP ゲルが合成されている。紙おむつ・生理用品などの衛生用品から、食品・流通に欠かすことのできない保冷剤、また大規模に使用される農業・土木分野での土壌保水剤・保水処理剤等多岐に渡る。また、その市場規模も年々増加しており、また今後も増加する見込みである¹⁾。

SAP ゲルの吸水性能の改善を目的として、より精密な網目構造を形成させる試みが数多く報告されているが、形成される高分子鎖の三次元ネットワーク構造、その一辺に相当する網目サイズ、網目サイズから計算された架橋密度などを定量的に計測することは難しく、ネットワーク構造と吸水性の関係についての理解は十分に進ん

でいない。

現在、そのようなゲルの三次元ネットワーク構造を直接観察する方法は限られているが、その中でも有力と考えられているのが、動的散乱 (DLS) の手法である。DLS は、溶媒中に存在する微粒子や高分子鎖のブラウン運動を検出して、その微粒子や高分子鎖の運動スケール (動的構造因子) を評価する。溶媒を多く含むゲルにおいては、ネットワークを構成する高分子鎖のブラウン運動を同様に検出することで、DLS をゲルの内部構造の評価に使用することが可能である。しかしながら、ゲル内部の不均一性・静電相互作用の有無などのために、DLS によって測定された結果をそのまま内部構造と捉えることは適切ではない。とくに、ゲル内部に静電力を保持する電解質ゲルの DLS 測定は難しいということが、報告されている^{2)~4)}。反対に、非電解質ゲルでは、DLS によって測定された架橋密度とヤング率から見積もられた架橋密度が良く一致するというのを、筆者らは報告している⁵⁾。本研究では、独自に開発した走査型顕微光散乱装置 (Scanning Microscopic Light Scattering: SMILS) を用いて、代表的な SAP ゲルであるポリアクリル酸ナトリウム (PSA) ゲル、それを酸型にしたポリ

^{*1} 山形大学大学院理工学研究科機械システム工学専攻ソフト & ウェットマター工学研究室 (〒992-8510 米沢市城南 4-3-16)

^{*2} (株) 日本触媒吸水性樹脂研究所 (〒671-1292 姫路市網干区興浜西 992-1)

アクリル酸 (PAA) ゲル, および, 非電解質ゲルであるポリジメチルアクリルアミド (PDMAAm) ゲルの内部構造の評価を行った. とくに, SMILS から算出される架橋密度と膨潤率・ヤング率から算出される架橋密度の比較を行った. また, 架橋剤量による吸収性能の比較, 塩濃度による吸水性能・ヤング率の比較, および, 網目サイズと吸水性能・塩濃度の比較を行った.

2 実 験

2.1 ゲルの合成

PSA ゲルは, 氷冷した水酸化ナトリウム水溶液に, 0.1~2.0 mol% の N,N' -メチレンビスアクリルアミド (MBAA) を溶解させたアクリル酸を加え, かくはん下減圧脱気した後, 過硫酸カリウム, N,N,N',N' -テトラメチルエチレンジアミンを加え, 2枚のガラス板とシリコーンゴム製のスペーサーからなる重合容器に移し, 60°C で約 12 時間加熱することにより合成した. 合成したゲルは, 0.0~0.9 wt% の NaCl 水溶液に 24 時間液浸して平衡膨潤状態とした. PAA ゲルは, PSA ゲルを 0.0~0.9 wt% の NaCl 水溶液と塩酸の混合液 1:1.2 (モル比) に 24 時間浸した後, 塩酸を含まない同等の NaCl 水溶液に 24 時間液浸して平衡膨潤とした. PDMAAm ゲルは, 溶媒を用いないバルク重合と, 溶媒として脱イオン水を使用した水溶液重合により作製した. バルク重合は, 0.02~4.0 mol% の MBAA を溶解させた DMAAm に, 光重合開始剤である α -ケトグルタル酸を加え, 窒素置換後, 溶液をガラス板, シリコーンゴム, ペットフィルムで作製した型に流し込み, 紫外光を約 12 時間照射することにより重合反応を行った. 水溶液重合は, モノマー溶液として MBAA を 0.03~4.0 mol% 含む 20 wt% DMAAm 水溶液を用い, 加熱温度を 80°C にした他は, PSA ゲルと同様の方法で行った. バルク重合, 水溶液重合ともに, 合成後に脱イオン水に 24 時間浸すことで平衡膨潤状態にした.

2.2 含水率測定機, 力学試験機, 測定サンプル

含水率の測定には, AND 社製 MS-70 含水率試験機を用いた. 膨潤したゲルを 3~4 g の小片にカットし, 乾燥前後の質量を計測した. 乾燥前後の質量から, NaCl 水溶液中の食塩質量を取り除くことで含水率を測定した. 力学試験には, ORIENTEC 社製卓上型材料試験機 STA-1150 を使用した. 膨潤したゲルは, UNIVERSAL LASER SYSTEM 社製レーザーカッター VLS4.60 により $\phi 12.8$ mm, 厚さ 5~10 mm の円柱片に加工され, 圧縮試験により応力-ひずみ曲線を得た. SMILS 測定サンプル用に, 膨潤したゲルは短冊状にカットされ, 洗浄した試験管 ($\phi 10$ mm $\times$ 70 mm, 旭ガラス (株) 製, 東京) に膨潤溶媒とともに封入された. この試験管は, 25°C に管理された暗室に保管された.

2.3 SMILS 測定

DLS の手法は, ゲルの内部構造を解析する方法の一つとして使用できる. DLS の技術は, おもに, 液体中の微粒子の粒径分布計測に利用されているが, これは, 試料内部のブラウン運動する各粒子からの散乱光電場の干渉を計測し, 時間相関関数を得て緩和時間を取得する. 一次の時間相関関数 (ヘテロダイン相関関数) は, 式 (1) のように定義され, 単一の負指数関数となる. 実際の実験では, 光強度 I (電場 E の自乗) を計測するため電場の二次の時間相関関数 (ホモダイン相関関数) が計測され, 一次の相関関数との間に Siegert の式 (2) の関係がある. この相関関数から, 緩和時間を取得し, 拡散係数を求めることができる.

$$g^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) = \frac{\langle E^*(\mathbf{q}, 0)E(\mathbf{q}, \tau) \rangle}{\langle I(\mathbf{q}, 0) \rangle} = e^{-Dq^2\tau} \quad (1)$$

$$g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) = \frac{\langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle}{\langle I(\mathbf{q}, 0) \rangle^2} = 1 + |g^{(1)}(\mathbf{q}, \tau)|^2 \quad (2)$$

ここで, q は式 (3), (4) で表される散乱ベクトル, τ は相関時間, D は拡散係数である. また, n は溶媒の屈折率, λ は光波長, θ は散乱角, τ_R は緩和時間 (Relaxation time) である.

$$|q| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (3)$$

$$D = \frac{1}{q^2\tau_R} \quad (4)$$

取得した拡散係数から, Einstein-Stokes の式 (5) を用いて, 粒子の流体力学的半径 a を導くことができる. 式 (5) で, k_B は Boltzmann 定数, T は絶対温度, η は溶媒の粘性率である.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (5)$$

ゲルの場合には, 微粒子のような拡散運動がないが, 高分子鎖の熱運動によるゆらぎが存在する. このゆらぎは, 濃度ゆらぎを発生し, 浸透圧勾配を生成する. 沈降係数 s を用いて濃度 c のゆらぎと浸透圧 Π の関係は式 (6) と記述できる^{6),7)}. ここで, 非線形項は近似的に無視している.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = s \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x^2} = s \frac{\partial \Pi}{\partial c} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6)$$

したがって, 協同拡散係数は, 式 (7) となる.

$$D_{\text{coop}} = s \frac{\partial \Pi}{\partial c} \quad (7)$$

式 (7) の沈降係数 s は, Oseen テンソルを用いて式 (8)

のように書ける。ここで、 η は溶媒の粘性率である。

$$s = \int \frac{1}{6\pi\eta r} g(r) dr \quad (8)$$

また、浸透圧勾配は、式(9)のように記述できる。

$$\Pi = \frac{c}{\int g(r) dr} k_B T \quad (9)$$

ここで、 $g(r)$ は式(10)で表される空間相関関数、 ξ はゆらぎサイズである。

$$g(r) = c \frac{\xi}{r} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad (10)$$

式(8)、(9)を式(7)に代入することによって、協同拡散係数、式(11)を導くことができる。

$$D_{\text{coop}} = \frac{\int_0^\infty g(r) \frac{k_B T}{6\pi\eta r} dr}{\int_0^\infty g(r) dr} \quad (11)$$

式(11)より、Stokes-Einsteinの拡散係数と同様の式(12)を導出することができる^{6),7)}。

$$D_{\text{coop}} \cong \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi} \quad (12)$$

SMILSは、ゲルの内部構造を定常的に評価するために、温調設備、多角度測定、また、ゲルに不可避の構造的不均一性を考慮した自動多点測定機能、アンサンブル平均処理ルーチンをもつ。以下でこの点についてさらに議論する。

微粒子が十分に分散した液体では、その分布の不均一性を議論することは少ない。しかしながら、ゲルの内部構造は、空間情報を保持するために、合成過程において、不均一性を完全に排除することは難しい。したがって、この不均一性を考慮した解析が必要になる。SMILSは、不均一性を考慮するために多点測定を可能にし、各点で取得された時間相関関数のデータから、アンサンブル平均化された相関関数を計算する機能を有している^{8)~10)}。式(13)は、Siegertの式(2)の他に補正項が必要になることを示している。

$$g_{\text{en}}^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) = 1 + |g_{\text{en}}^{(1)}(\mathbf{q}, \tau)|^2 + 2\delta_{\text{en}}(\mathbf{q}, \tau) \quad (13)$$

ここで、添字 en はアンサンブル平均を示す。補正項は、静的散乱光と動的散乱光の間に相関がある場合に生じる項であり、式(14)で表される。

$$\begin{aligned} \delta_{\text{en}}(\mathbf{q}, \tau) = & (\langle I_s(\mathbf{q}) \langle E_d^*(\mathbf{q}, t) E_d(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle_t \rangle_{\text{sp}} \\ & - \langle I_s(\mathbf{q}) \rangle_{\text{sp}} \langle E_d^*(\mathbf{q}, t) E_d(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle_{\text{en}} \\ & + \langle I_s(\mathbf{q}) \langle I_d(\mathbf{q}, t) \rangle_t \rangle_{\text{sp}} - \langle I_s(\mathbf{q}) \rangle_{\text{sp}} \langle I_d(\mathbf{q}, t) \rangle_{\text{en}} \\ & / \langle I(\mathbf{q}, t) \rangle_{\text{en}}^2 \end{aligned} \quad (14)$$

Figure 1. An example of time correlation function and probability function of relaxation time (PAA: swollen in 0.45 wt% NaCl aq., scattering angle: 40 degree.).

ここで、添字 s, d, t, sp は、それぞれ、静的散乱、動的散乱、時間平均、空間平均を示している。実験的には、アンサンブル平均は、多点測定したデータを積算処理することによって、この項を考慮した解析処理を行っている。

取得された時間相関関数の分布は、逆ラプラス変換することで緩和時間の確率分布関数 $P(\tau)$ に変換され、網目サイズを示唆する数値を得ることができる。Figure 1 に 0.45 wt% NaCl 水溶液により膨潤した PAA サンプルの角度 40 度の動的散乱測定例を示す。本解析では、角度に依存する拡散モードのデータ (Figure 1 の 10^{-5} から 10^{-4} のピーク) を用いて解析を行った。

SMILS で測定される情報は、溶質のゆらぎに関する情報である。架橋点間高分子鎖のブラウン運動は、架橋点間の距離が長いほど、緩慢になり、その SMILS 測定による緩和時間は大きくなる。逆に架橋点間が短い場合には、緩和時間が小さくなり、測定結果は小さくなる。非電解質ゲル計測の場合には、これまでの研究から、SMILS 測定結果は、三次元ネットワーク構造の網目サイズを示唆していた。しかしながら、本研究で使用した電解質ゲルは、網目サイズではなく、他の物性を示す可能性があるため、本報では、これを Fluctuation Size (FS) とした。

今回の実験では、Laser Quantum 社製 532 nm のレーザーを試験管中心に合わせ、40 度、60 度、90 度、および 125 度の方向の反射光・散乱光を浜松ホトニクス社製光電子増倍管 R649 によって測定した。サンプル試験管は、屈折率補正用シリコン液中に設置され、温度は、30°C に保持した。アンサンブル平均計算処理のために、300 μm 毎 31 点の異なる位置で測定を行った。

3 結果と考察

3.1 架橋剤濃度と膨潤率の関係

Figure 2 に架橋剤濃度 (架橋剤の物質質量/溶質物質質量) と

Figure 2. Swelling ratio vs. concentration of cross-linker (PDMAAm: swollen in water, PSA and PAA: swollen in 0.9 wt% NaCl aq.).

Figure 4. Fluctuation size vs. concentration of cross-linker (PDMAAm: swollen in water, PSA and PAA: swollen in 0.9 wt% NaCl aq.).

Figure 3. Young's modulus vs. concentration of cross-linker (a), Young's modulus vs. swelling ratio (b) (PAA and PSA: swollen in 0.9 wt% NaCl aq.).

膨潤率(膨潤後質量/溶質質量)の関係を示す。

膨潤率の測定は、含水率(溶媒質量/(溶質質量+溶媒質量))を計算することによって行った。PSA, PAAゲルは生理食塩水(0.9 wt%, NaCl), PDMAAmゲルは脱イオン水で膨潤させている。PSAゲルは、生理食塩水で膨潤するよりも脱イオン水の方が大きな膨潤率を示すが、PDMAAmゲルは、生理食塩水で膨潤させてもほぼ同等の膨潤率を示した。すべてのゲルにおいて、架橋密度が高いほど膨潤率は減少した。これは、架橋剤が多くなると溶質である高分子鎖の網目構造が密になり、吸水性が抑制されるためと考察される。また、同一架橋剤量で比較すると、PSAゲルはPAAゲルよりも約7倍高い膨潤率を示した。これは、PSAゲルは大きなイオン浸透圧をもつためと考えることができる。架橋剤濃度4 mol%のPDMAAmゲルは、架橋剤が均等に溶解・重合していない可能性がある。

3.2 架橋剤濃度とヤング率の関係

まず、Figure 3にヤング率と架橋剤濃度(a)、ヤング率と膨潤率(b)の関係を示す。PSA, PAAゲルは生理食塩水(0.9 wt%, NaCl)で膨潤されている。PAA, PSAゲルともに、架橋剤が多いほど、ヤング率は上昇した。これは高分子鎖の網目構造が密になることによって、ヤング率が高くなったと考えられる。同一架橋剤量で比較した場合には、PAAゲルは、PSAゲルよりも高いヤング率を示しているが、膨潤率とヤング率の関係でみた場合には、PSAゲルはPAAゲルに比べてはるかに高い膨潤率を示しながらPAAゲルと同等のヤング率を示している。これは後述するイオン基どうしの静電反発によるネットワーク主鎖の剛直性によるものと推察される。

3.3 架橋剤濃度とFSの関係

Figure 4に架橋剤濃度とFSの関係を示す。すべてのゲルにおいて架橋剤が多いほど、FSは減少した。これ

Figure 5. Crosslinking density ν_W , ν_Y vs. ν_S (PDMAAm: swollen in water, PSA and PAA: swollen in 0–0.1 wt%, 0.9 wt% NaCl aq.).

は高分子鎖の網目構造が密になり、動きが抑制されることが原因であると考えられる。一方、PSA ゲルは PAA ゲルよりも膨潤率が高いにも関わらず (Figure 2), FS が PAA ゲルに比較して小さく計測された。PAA ゲルの FS は、網目サイズ相当であるが、PSA ゲルの場合、FS が網目サイズを示していないことが推察される。

3.4 膨潤率、ヤング率、FS による架橋密度の比較

本節では、膨潤率から算出される架橋密度 (ν_W)、ヤング率から算出される架橋密度 (ν_Y) と FS から算出される架橋密度 (ν_S) の比較を議論する。 ν_S は、FS を一辺とした立方体の頂点に単位架橋点が存在するとして、式 (15) のように計算を行った。

$$\nu_S = \frac{1}{V} = \frac{1}{FS^3} \quad (15)$$

また、 ν_W は、式 (16) により算出した。

$$\nu_W = \frac{N_A \cdot f \cdot \rho_W}{2M_c} \cdot \psi_C \cdot (1 - \Phi_W) \quad (16)$$

ここで、 N_A はアボガドロ数、 M_c は架橋剤の分子量、 f は架橋点の官能数、 ρ_W は脱イオン水の密度、 ψ_C はゲル中の架橋剤の割合 (架橋剤の質量/溶質質量)、 Φ_W は含水率を示し、膨潤率 R_{swel} を用いて $R_{swel}/(R_{swel}+1)$ と書くこ

とができる。 ν_Y は、式 (17) により算出した。

$$\nu_Y = \frac{E}{3k_B T} \quad (17)$$

ここで、 E はヤング率、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

Figure 5 に ν_W , ν_Y , ν_S の関係を示す。まず最初に、PSA ゲルと PAA ゲル、PDMAAm ゲルの位置関係を比較すると、PDMAAm ゲルでは先行研究で示されているように対角線上に位置するのに対して、PAA ゲルは、対角線の上部に、PSA ゲルは対角線の下部に位置している。PAA ゲルでは、 ν_W , ν_Y に比べて ν_S が小さい、つまり FS の値が大きい傾向があり、PSA ゲルでは、逆に、 ν_W , ν_Y に比べて ν_S が大きく、FS の値が小さい傾向がある。次に、被吸収液の塩濃度による影響を比較すると、PSA ゲルにおいて、被吸収液の塩濃度が低くなる程、対角線からのずれが大きくなる。一方 PAA ゲルでは塩濃度による影響は小さい。さらに、 ν_W , ν_Y の位置関係を比較すると、PSA では $\nu_Y > \nu_W$ となり、被吸収液の塩濃度が低下するほど、その差は大きくなるのに対して、PAA ゲルでは、 $\nu_W > \nu_Y$ と傾向が逆転する。

これらの原因は、イオン基どうしの静電反発によるネットワーク構造の剛直性によると考えられる。以下で

は、この原因を詳細に検討する。

3.5 PSA ゲルの膨潤率、ヤング率、FS と塩濃度の関係

前節から、PSA ゲルの架橋密度は、測定方法によって大きく異なるという結果を得た。この結果を詳細に調査するため、FS、膨潤率、塩濃度の関係の確認を行った。Figure 6 は、膨潤率と塩濃度の関係 (a)、FS と塩濃度の関係 (b) を示す。PSA ゲルは、すべての塩濃度で PAA ゲルよりも膨潤率が高いにも関わらず、PAA ゲルより小さい FS が得られた。一般的には、FS は網目サイズを示すので、膨潤率が高ければ、大きな網目サイズを測定する。しかしながら PSA の測定結果は、逆の傾向を示した。Figure 7 は、被吸収液の塩濃度を变化させた場合の応力ひずみ曲線を、Figure 8 はヤング率と塩濃度の関係 (a)、ヤング率と膨潤率の関係 (b) を示す。PAA ゲルでは塩濃度の違いによるヤング率の変化が少ないのに対し、PSA ゲルでは、塩濃度が小さくなる (膨潤率が高

くなる)につれてヤング率が高くなった。

本報では PSA ゲルに塩酸水溶液を加えてイオン交換することにより PAA ゲルを誘導しているため、PSA ゲルと PAA ゲルの主鎖重合度や架橋点間重合度は同じであり、唯一、対イオン種が Na^+ であるか H^+ であるかの違いがあるだけである (Figure 9) が、 Na^+ と H^+ では、 Na^+ の方が解離度が大きい。したがって、 Na^+ 型である PSA ゲルでは、 H^+ 型である PAA ゲルに比べて電荷密度が高く、かつネットワーク主鎖上のイオン基どうしの静電反発が強いために主鎖が伸びて剛直化している。その結果、膨潤率が高い割にはヤング率も高くなったと考えられる (Figure 7)。さらに、PSA ゲルにおいて、被吸収液の塩濃度が上がるとヤング率が減少することは、静電遮蔽による主鎖の剛直性の低下が原因と考えられる (Figure 8)。Figure 5 を参照すると、PAA ゲルの ν_{W} 、 ν_{Y} が ν_{S} よりも大きいのが、これは、側鎖のカルボキシ基 ($-\text{COOH}$) が水素結合により相互作用するなどの要因で、

Figure 6. Swelling ratio vs. NaCl concentration (a), Fluctuation size vs. NaCl concentration (b) (Cross-linker concentration: 0.5 mol%).

Figure 7. Stress strain curve of PAA gels (a), Stress strain curve of PSA (b) (Cross-linker concentration: 0.5 mol%). The inset figure is the whole curve. The range of strain 0 to 0.1 is used to get Young's modulus.

Figure 8. Young's modulus vs. NaCl concentration (a), Young's modulus vs. swelling ratio (b) (Cross-linker concentration: 0.5 mol%).

Figure 9. PSA and PAA chemical structure formula.

主鎖の運動性が低下したために、FSの値が大きくなり ν_s が小さくなったと考えられる。また、PAAゲルは、被吸収液の塩濃度が高いほどヤング率が高いが、これは塩濃度の増加にともない膨張率がわずかに低下したためと考えられる。一部のPAAゲルがPSAゲル化していると考えられる。Figure 5において、PSAゲルの ν_Y が ν_W より大きかったことおよび、塩濃度が低くなるほど ν_Y と ν_W の差が大きくなっていったことから考えると、静電反発による主鎖の剛直化は、膨潤率よりヤング率への影響が大きいと考えられる。主鎖の剛直性が増すほど、プロット点が対角線から外れて高 ν_s 側にシフトしていることから、主鎖上のイオン基どうしの静電反発による剛直性の発現がゲルのゆらぎサイズに大きな違いをもたらしていると考えられる。

4 結 言

SMILSによって、代表的な吸水性高分子ゲルであるポリアクリル酸ナトリウム(PSA)ゲル、それを酸型にしたポリアクリル酸(PAA)ゲルの架橋密度の測定を行い、膨潤率、ヤング率から算出される架橋密度との比較を行った。PSAゲルのSMILSから算出される架橋密度は、膨潤率、ヤング率から算出される架橋密度よりも大きく、その違いは大きかった。とくに被吸収液の塩濃度が低い際にその傾向は顕著となった。一方、PAAゲルでは、膨潤率、ヤング率から算出される架橋密度よりも

少し小さな値を示す傾向があるが、その差は、PSAゲルよりも小さいことが判明した。ヤング率測定を踏まえて考えると、PSAゲルの特異な傾向は高分子鎖の剛直性に由来していると考えられる。したがって、PSAゲルの内部構造の評価をSMILSで行うためには、適切な補正を行う必要があることが判明した。また、PAAゲルの内部構造を評価することで間接的にPSAゲルの構造を評価できる可能性も示唆された。今後は、複数の異なる電解質ゲルで同様の検討を行うことにより、電解質ゲル特有の情報を取得し、電解質ゲルの測定に必要な補正方法の確立につなげていきたい。

謝 辞 本研究の一部はNEDO若手研究グラント(09A2500a)、科研費(基盤B25288094など)、文科省GRENE事業グリーントライボ・イノベーション・ネットワーク、文科省・JST革新的イノベーション創出プログラム(センター・オブ・イノベーションCOI-T)経産省地域オープン・イノベーション促進事業、内閣府戦略的イノベーション創造プログラム(SIP-NEDO革新的設計生産技術)などの助成で行われました。ここに感謝致します。

文 献

- (株)富士経済, “液状樹脂市場の展望とグローバル戦略 2014年”, 富士経済 (2014).
- 梶岡沙希, 西 健吾, 廣井卓思, 山田泰平, 小門憲太, 佐田和己, 柴山充弘, 高分子学会予稿集, **63**, (2014年9月, 長崎), p. 5187.
- H. Tanaka and K. Koga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1621 (2006).
- J. L. McCoy and M. Muthukumar, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **48**, 2193 (2010).
- Y. Watanabe, K. Maekawa, R. Hidema, M. H. Kabir, J. Gong, and H. Furukawa, *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, **7**, 224 (2013).

- 6) P.-G. De Gennes, “Scaling Concepts in Polymer Physics”, Cornell University Press (1979).
- 7) T. Tanaka, “Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy”, R. Pecora ed., Plenum Publishing New York (1985), pp. 350–357.
- 8) H. Furukawa and K. Horie, *Kobunshi Ronbunshu*, **59**, 578 (2002).
- 9) H. Furukawa, K. Horie, R. Nozaki, and M. Okada, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, **68**, 031406 (2003).
- 10) H. Furukawa and S. Hirotsu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 2873 (2002).

[Original Papers]

Internal Structure of Superabsorbent Polymer Studied with Scanning Microscopic Light Scattering System

Kazuyuki SAKAI^{*1}, Hiroaki KUMAGAI^{*1}, Mei ABE^{*1}, Yosuke WATANABE^{*1}, Naoya YAMADA^{*1}, Hidemitsu FURUKAWA^{*1}, Taku FUJIMOTO^{*2}, Erina MINAMI^{*2}, Yoshiro MITSUKAMI^{*2}, and Yoshifumi ADACHI^{*2}

^{*1}*Department of Mechanical System Engineering Soft & Wet Matter Engineering Laboratory (SWEL), Graduate School of Science and Engineering of Yamagata University (4–3–16 Jonan, Yonezawa 992–8510, Japan)*

^{*2}*Superabsorbents Research Center, NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. (992–1 Aza Nishioki Okihamo Aboshi-ku, Himeji 671–1292, Japan)*

Lightly cross-linked poly(sodium acrylate)s, also known as superabsorbent polymers (SAP), are used in a wide range of applications due to their high water absorption and water retention capabilities. In this study, the cross-linking densities of the networks of poly(sodium acrylate) (PSA), poly(acrylic acid) (PAA), and poly(*N,N'*-dimethylacrylamide) (PDMAAm) were studied with scanning microscopic light scattering (SMILS). The cross-linking densities estimated from SMILS (ν_S) were compared with those estimated from the Young's modulus (ν_Y), and the swelling ratio (ν_W). ν_S , ν_Y , and ν_W . There was a good agreement for PAA and PDMAAm, while ν_S was slightly smaller than ν_W for PAA. On the other hand, PSA had a significantly larger ν_S than ν_W , indicating that ν_S of PSA does not represent the cross-linking density of the network. We consider that one of the reasons is the difference in rigidity of the polymer chains.

KEY WORDS Gel / SAP / DLS / Internal Structure /

(Received June 3, 2016; Accepted September 30, 2016; Advance Publication November 7, 2016) [*Kobunshi Ronbunshu*, **73**, 539–546 (2016)]

©2016, The Society of Polymer Science, Japan