

## X線回折法による乾燥に伴う poly-N,N-dimethylacrylamide

## ハイドロゲルの構造変化に関する研究

(明大院理工 \*・東京医科歯科大院 \*\*)

○成田 健太郎\*・岡野 佑司\*・田畑 麻友\*・関根 由莉奈\*\*・深澤 倫子\*

## 【序】

poly-N,N-dimethylacrylamide (PDMAA) ハイドロゲルは、ソフトコンタクトレンズ、接着剤、粘着剤等、様々な用途で応用されている。ハイドロゲルは、水を主成分とするため、その構造と物性は乾燥に伴って変化する。乾燥に伴う変化のメカニズムを解明するため、これまでに様々な研究が行われてきた。Sekine ら[1]は、ラマン分光法を用いて、乾燥に伴う PDMAA ハイドロゲル中の水の構造の変化を解析した。その結果、ハイドロゲルの含水率が約 3 wt%以下になると高分子網目構造が不均一化し、網目構造の隙間に存在する水が、二次元の水素結合ネットワークを形成することが明らかになった。これまでの研究により、乾燥に伴う水の構造変化の過程については解明されつつあるが、高分子網目の構造変化の過程については未だ解明されていない点が多い。本研究では、乾燥に伴う高分子網目の構造変化の過程を解明することを目的とし、X線回折法を用いて、PDMAA ハイドロゲルの構造変化を解析した。

## 【実験】

poly-N,N-dimethylacrylamide(DMAA)、N,N-methylenbisacrylamide(BIS)、Potassiumpersulfate(KPS)、Tetramethylenediamide(TEMED)、超純水を混合した水溶液をラジカル重合させ、直径 5 cm、厚さ 3 mm の円盤状のハイドロゲルを合成した。このとき、モノマーに対する架橋剤濃度を 1 mol%および 3 mol%とした。生成したハイドロゲルを、温度  $22 \pm 2$  °C、湿度  $50 \pm 10$  %の条件下で、100 時間自然乾燥した。自然乾燥に伴う構造変化を調べるため、この乾燥過程で X線回折測定を行った。また、乾燥法による構造変化の違いを調べるため、生成したハイドロゲルを真空乾燥、凍結乾燥、エタノール置換乾燥で乾燥させ、絶乾状態における構造の比較を行った。X線回折測定には、Rigaku 社製の RINT-Ultima III を用いた。

## 【結果・考察】

解析の結果、乾燥の初期段階では、 $27^\circ$  と  $43^\circ$  付近に、幅広いピークが得られた (図 1)。これらのピークは、乾燥に伴って低角側にシフトすることが分かった。さらに、含水率が 15 wt%以下になると、 $12^\circ$  付近に、新たなピークが発現することが明らかになった。絶乾状態における三つのピークの位置は、 $12^\circ$ 、 $22^\circ$ 、 $37^\circ$  になった。各ピークの値を  $d$ -spacing に変換した値 ( $8.2 \text{ \AA}$ 、 $4.2 \text{ \AA}$ 、 $2.3 \text{ \AA}$ ) から、それぞれ、架橋部の構造、DMAA のアミド基の構造、架橋部とアミド基間の構造を示すと考えられる。乾燥に伴う  $d$ -spacing の増加は、脱水に伴って水分子による束縛が減少したことにより、ポリマー鎖の結合長が増加したことを示す。また、 $8 \text{ \AA}$  付近のピークが発現については、乾燥に伴って架橋構造が均一になったことを示すと考えられる。

絶乾状態では、複数の結晶性のピークが発現することが分かった。この結果は、試料が部分的に結晶化したことを示している。乾燥法を変えた試料の解析を行った結果、エタノール置換により乾燥させた試料の場合は、他の乾燥法を用いた試料に比べ、結晶性のピークが強く発現することが明らかになった。自然乾燥または真空乾燥を用いた場合、毛細管現象により、脱水時に高分子網目構造の収縮が起こる。一方、凍結乾燥の場合は、氷形成時の体積変化により、網目構造が膨張する。従って、エタノール置換によって乾燥させた場合が最も含水時の網目構造を維持すると考えられる。本研究の結果は、含水時の均一な網目構造を維持することで、結晶化度が上がることを示唆している。

さらに、得られた結晶性のピークを解析することにより、各乾燥法を用いて乾燥させた絶乾状態の試料について、結晶サイズを求めた。この結果、自然乾燥によって乾燥させた試料の場合、含水率の減少に伴って結晶サイズが減少することが明らかになった。これは、結晶中に不純物として存在していた水が抜けることにより、結晶が収縮することを示すと考えられる。

以上の結果から、ハイドロゲル中の高分子網目の構造が、乾燥に伴って変化することが分かった。この結果を基に、構造変化のメカニズムについて議論する。

## 【参考文献】

[1] Y. Sekine; and T. Ikeda-Fukazawa, *J. Chem. Phys.* 130.034501 (2009).

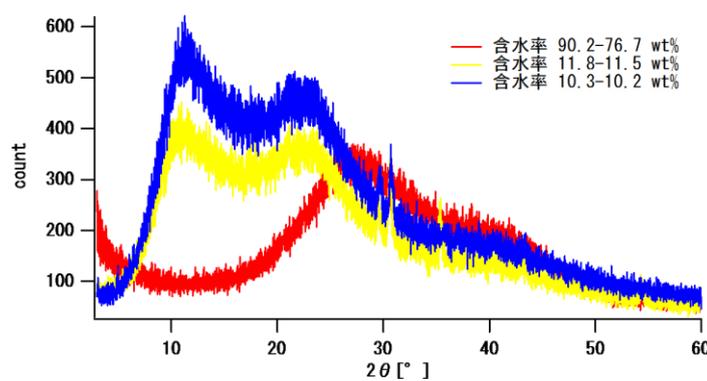


図1 架橋剤濃度1 mol%における乾燥過程のX線回折パターン