

## 2P064

### 重水含有 poly-N,N-dimethylacrylamide ハイドロゲルにおける水の構造

(明治大院・理<sup>1</sup>, 東医歯大<sup>2</sup>) ○綿野 仁<sup>1</sup>, 池田 尚弘<sup>1</sup>, 関根 由莉奈<sup>2</sup>, 深澤 倫子<sup>1</sup>

#### 【序論】

高分子ハイドロゲル内の水は、バルク水とは異なる性質を持ち、ゲルの物性に大きく影響することが知られている。これまでに我々は、ラマン分光法を用いてハイドロゲルの乾燥過程を研究し、高分子の網目構造および水の構造が含水率に依存して変化することを明らかにしてきた<sup>[1,2]</sup>。しかし、水の構造解析に用いていた O-H 伸縮振動モードの振動数域には、高分子と水分子の振動に帰属される複数のピークが重なって存在するため、詳細な構造を解明するには至らなかった。そこで、本研究では、乾燥に伴うゲル中の水の局所構造の変化を解明することを目的として、5 mol%の重水を含む poly-N,N-dimethylacrylamide (PDMAA) ハイドロゲルのラマン散乱の測定を行った。

#### 【実験】

N,N-dimethylacrylamide(DMAA)を、開始剤である過硫酸カリウム (KPS)、促進剤である tetramethylethylenediamine(TEMED)、架橋剤である N,N-methylenebisacrylamide(BIS)、および 5 mol%の重水を含む超純水と混合した水溶液をラジカル重合させ、ハイドロゲルを生成した。このとき、架橋剤濃度は 3 mol%とした。生成したゲルを温度  $25 \pm 5$  °C、湿度  $30 \pm 10\%$  の条件下で自然乾燥させ、その過程でラマンスペクトルを測定した。測定には日本分光製の NRS3100 を用いた。

#### 【結果と考察】

本研究では水の構造を調べるため、主に  $2000-2750\text{ cm}^{-1}$  に存在する O-D 伸縮振動に着目して、ラマンスペクトルの解析を行った。O-D 伸縮振動の振動数域には、複数のピークが重なって存在する。そこで本研究では、この振動数域のバンドを、5 つの振動モード ( $2200$ 、 $2320$ 、 $2400$ 、 $2550$ 、 $2670\text{ cm}^{-1}$ ) に分離して解析した (Figure 1)。5 つの O-D 伸縮振動モードについて、乾燥に伴う振動数の変化を解析した結果、 $2200$ 、 $2550\text{ cm}^{-1}$  付近の 2 つのピークについては含水率に対してほぼ正比例して増加するのに対して、 $2320$ 、 $2400$ 、 $2670\text{ cm}^{-1}$  の 3 つのピークの場合は、増加率が含水率に依存して変化することが明らかとなった。ハイドロゲル中の水は、バルク水に似た構造の水 (自由水)、高分子鎖の周辺に存在して、緻密な水素結合ネットワークを形成する水 (束縛水)、自由水と束縛水の境界に存在する水 (中間水) の三種類に分類され、三種類の水の構成は含水率に依存して変化する<sup>[1]</sup>。含水率 75 wt%以上の乾燥初期 (Figure 2 中の領域 I) には主に自由水が、乾燥中期 (Figure 2 中の領域 II) には中間水が脱水し、含水率 15 wt%以下の乾燥後期 (Figure 2 中の領域 III) になるとほぼ束縛水のみになる。従って、本研究の結果は、 $2200\text{ cm}^{-1}$  と  $2550\text{ cm}^{-1}$  付近の 2 つのピークが、束縛水または、束縛水同様の四面体構造を形成する水の振動に起因したモードであることを示唆する。

さらに、O-D 伸縮振動モードのバンドと、 $2750-3900\text{ cm}^{-1}$  付近に存在する O-H 伸縮振動

のバンドとの強度面積比を基に、乾燥に伴う重水濃度の変化を解析した。Figure 2 に、重水濃度の含水率依存性を示す。この図から、ハイドロゲル中の重水濃度は、含水率約 20%まではほぼ一定であるが、20%以下になると増加することが分かる。ハイドロゲルは、乾燥後期になるとガラス化し、残存する水はほぼ束縛水のみとなる。従って、本研究の結果は、束縛水からは軽水が優先的に蒸発することを示す。これは、軽水に比べて重水の方が、ポリマー鎖および周囲の水分子との間に強い水素結合を形成することに起因すると考えられる。

以上の結果を基に、乾燥に伴うゲル中の水の局所構造の変化の過程について議論する。

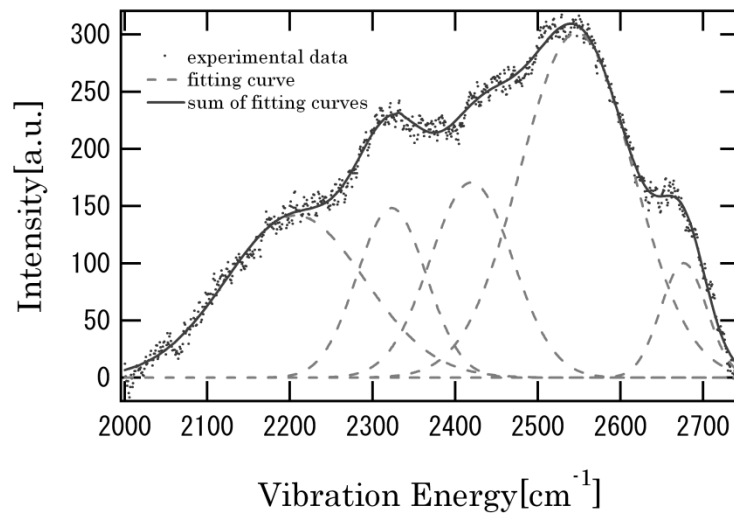


Figure 1. 含水率 1.36 wt%の重水含有 PDMAA ハイドロゲルの O-D 伸縮振動のラマンスペクトル

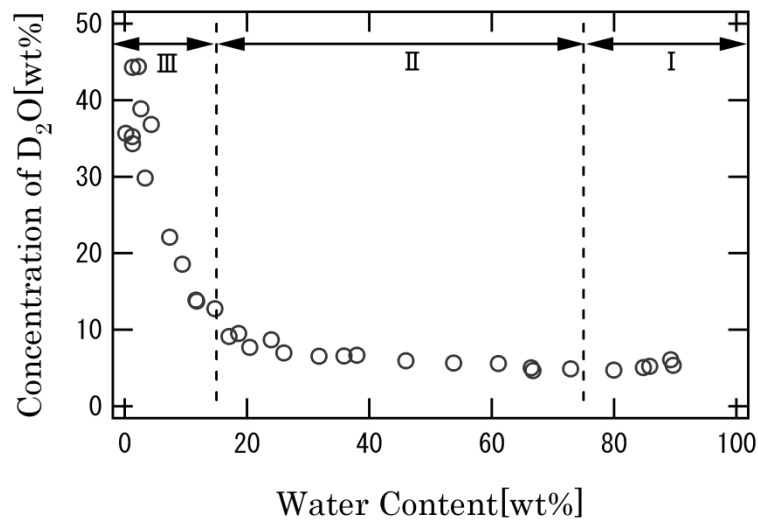


Figure 2. 乾燥に伴う重水含有 PDMAA ハイドロゲル中の重水濃度の変化

【参考文献】

- [1] Y. Sekine and T. Ikeda-Fukazawa, J. Chem. Phys **130** (2009) 034501.
- [2] Y. Sekine and T. Ikeda-Fukazawa, J. Phys. Chem. B **114** (2010) 3419.