4P043

軟X線分光によるN-イソプロピルアクリルアミドゲルの膨潤、乾燥状態の観測

(理研・放射光科学総合研究センター[1], 北九州市立大 [2], 福岡大・理 [3])
○堀川裕加 [1], 秋葉勇 [2], 勝本之晶 [3], 徳島高 [1], 大浦正樹 [1]

The study of swollen and dried P-NiPAm gel observed by soft X-ray absorption spectroscopy

(RIKEN/SPring-8 center[1], The University of Kitakyusyu[2], Fukuoka University[3])
○Yuka Horikawa[1], Isamu Akiba[2], Yukiteru Katsumoto[3], Takashi Tokushima[1], Masaki Oura[1]

【序】軟X線発光分光とは、分子内の特定元素の内殻電子を励起し、その後に起こる発光を分光することによって特定の元素周りの価電子状態を調べる手法である。軟X線は軽元素との相互作用が強く真空中でしか伝搬しないため、真空チャンバー中に配置できる試料の測定が主に行われてきた。近年、軟X線が透過可能な窓材を用いることによりチャンバーの外に配置した常温常圧下の液体の測定が可能となり、水や水溶液中の酢酸、炭酸イオンの価電子状態観測が行われ、軟X線分光が水の水素結合状態に敏感であること、多成分系からなる溶液中での特定分子の選択的観測に有効であることが示されてきた。

そこで新たな展開としてソフトマターへの応用を見据え、常温常圧下でのウェットな試料測定のための最初のステップとして膨潤ゲルの測定ができるセットアップを作製し（図１）、スペクトル測定に成功したので報告する。

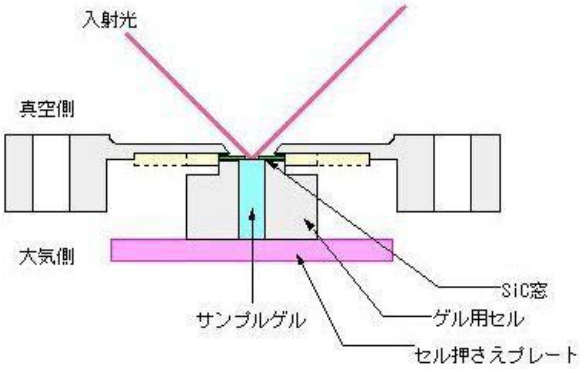

図１ ゲル測定用セル

【実験】窓材、ゲル用セルを組み立ててフランジに固定した後、セルの上部から試料を流し込みセル内でゲル化させた。この方法により窓と膨潤ゲルとの間に空気が入ることを防ぎ、均一に窓に付着させることができるため真空チャンバーに取り付けた際に窓材が破損することなく測定を行うことが可能となった。試料は代表的な N-イソプロピルアクリルアミド（NiPAm）ポリマーゲルを用いた（図２）。参照物質として同様に作製したゲルを真空チャンバー内で乾燥させた乾燥ゲル、NiPAm ポリマー水溶液、NiPAm モノマー水溶液、別途合成された NiPAm ポリマー粉末（m-46）の測定も行った。測定

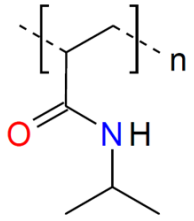

図２ N-イソプロピルアクリルアミドポリマー

は SPring-8 BL17SU a-branch の軟 X 線発光分光ステーションにて行った。

【結果と考察】図 3 に吸収スペクトルを示す。上から順に乾燥ゲル、ポリマー粉末、膨潤ゲル、NiPAm ポリマー水溶液、NiPAm モノマー水溶液の吸収スペクトルであり、下の 3 つは 535eV に水の共鳴ピークが見られ、534eV 以上のエネルギーでは水の吸収も重なっている様子が確認できる。全てのスペクトルで NiPAm 由来の C=O π*ピークが 532.3eV 周りに見られ、乾燥ゲル、ポリマー粉末、膨潤ゲル、ポリマー水溶液のスペクトルでは 531eV 付近に肩構造が見られる。ピークトップの位置は乾燥ゲルから膨潤ゲルで 0.2eV 程高エネルギー側へシフトしている。モノマー水溶液以外で観測される肩構造はポリマーへと重合したことによる近隣の側鎖同士の相互作用によるものと考えられる。ピークトップのシフトは水を含んだことによる変化と考えられ、同様のシフトが分子構造の似た N-Methylacetamide (NMA) 純液体と NMA 水溶液の吸収スペクトルでも観測されることを確認した。次に膨潤ゲルと乾燥ゲルでの状態変化を見るため C=O π*ピークトップと肩構造でのエネルギー励起による発光スペクトル測定を行った（図 4）。C=O π*励起、肩構造での励起ともに膨潤ゲルと乾燥ゲルで主なスペクトル形状は保たれているが、肩構造の励起では発光ピークのシフトが起こっていた。この原因としては、分子内の C=ONH 周りの骨格構造を主に反映する C=O π*ピーク励起の発光では水分子のあるなしで大きく変わらないが、近隣の側鎖間との相互作用の状態は水分子がある場合とない場合で異なってくるためだと考えられる。図 5 に 2 か所で測定した膨潤ゲル中の水の発光スペクトルを示す。照射場所により水分量に差があることが分かったが水の発光スペクトル形状を比較すると高エネルギー側の 2 本ピーク比率に僅かな変化は見られたものの、ほぼピーク強度比が一致した。これは膨潤ゲル中の水の大部分はバルク水と同様の水素結合状態であることを示唆しており、今後水の含有量がより少ない部分などを観測することにより水和水の情報を引き出していきたいと考えている。

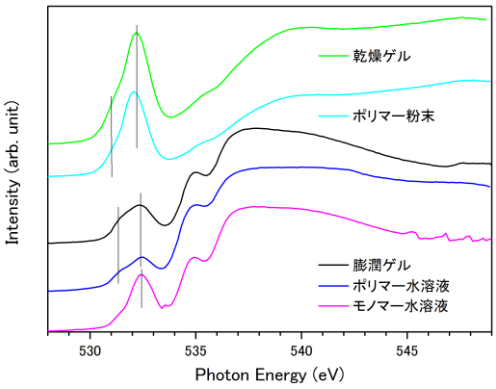

図 3　O 1s 軟 X 線吸収スペクトル

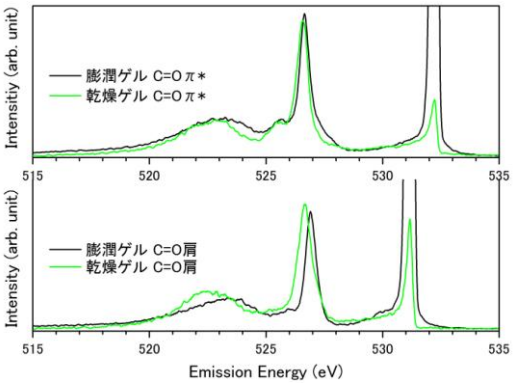

図 4　P-NiPAm の発光スペクトル

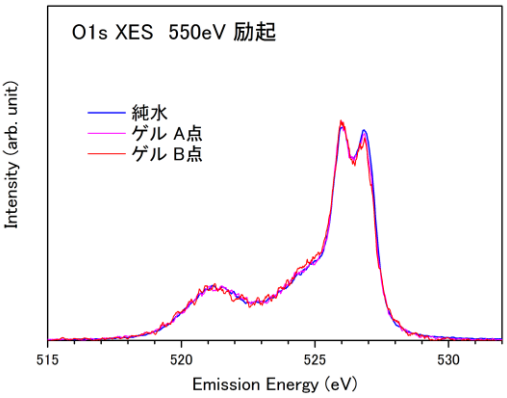

図 5　水の 軟 X 線発光スペクトル