

PNIPAAm ゲルを用いたゲル法

静岡県立富岳館高等学校

自然科学系列 3年 立花咲結 赤池百華 山田ひより

1. 研究の背景

私たちが通う静岡県立富岳館高等学校は、総合学科の高等学校であり、現在「国際教養」、「自然科学」、「社会科学」の3つの普通系列、「生物生命（農業科）」、「工業テクノロジー（工業科）」、「情報ビジネス（商業科）」、「健康福祉（福祉科）」の4つの専門系列という7つの系列がある。私たちは、そのなかの自然科学系列に属し、数学や理科で学んだことを活用した探究活動を行っている。

私たちは結晶形成に興味があり、人工的に色が美しく、形状が綺麗な結晶を作成したいと思った。調べてみると、結晶作成の方法の1つにゲルを媒体としてゲル中で結晶の生成反応を起こし、結晶を作成する方法である「ゲル法」という方法があることを知った。ゲルは、架橋方法の違いによって物理ゲルと化学ゲルに分けることができる。物理ゲルは水素結合やイオン結合による分子間相互作用や、高分子鎖の物理的な絡み合いによって架橋しているため、熱などの外部刺激によって可逆的にゾルゲル転移を起こす。化学ゲルは化学反応によって共有結合で架橋されたものであり、構造を壊さない限り溶媒に溶けることはなく、化学的に安定である。ゲル法による結晶生成の有効性については、次の3点を挙げるができる。(1) 反応がゆるやかに進行するので、溶液中での反応では沈殿してしまう成分を結晶化できる。(2) 実験時の条件を変えることが容易である。(3) ゆっくり結晶が生成されるため、非常に綺麗な形状の結晶になる。

ゲル法では、主にシリカゲルやケイ酸ゲルが使われている。シリカゲルがよく使われているのは、寒天ゲルのゲルに比べ、ゲルの構造が緻密であり、反応がゆるやかに進行し、結晶が形状の整った状態で生成しやすいためである。しかし、他のゲルでも結晶成長は起きるのではないかと。そこで、私たちはこのゲルの種類を変えてゲル法を行うことを考えた。次にゲルの検討を行った。私たちは、加熱すると水を放出して収縮することで大きく体積変化する体積相転移現象を示す化学ゲルのポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)ゲル(以下、PNIPAAmゲル)に注目した。PNIPAAmゲルの体積相転移現象は、32℃以上の温度では収縮・白濁・分離し、それ以下の温度では再び水和して膨潤して透明に戻るという可逆的な相分離挙動を示すことが報告されている。このPNIPAAmゲルの体積相転移現象から、次の22つの仮説を立てた。

- (1) ゲルの体積変化が結晶の大きさや形状に影響を与えるのではないかと。
- (2) 32℃以上で分離する性質により、ゲル内部の結晶を容易に取り出せるのではないかと。

以上のことを背景に、研究の目的を以下のように設定した。

2. 研究の目的

本研究は、PNIPAAmゲルを用いたゲル法を開発し、現在までに得られているシリカゲルやケイ酸ゲルを用いたゲル法との実験結果(結晶の大きさや形状、実験の手順など)と比較して、PNIPAAmゲルを用いたゲル法の特徴を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

この実験では、ケイ酸ゲルとPNIPAAmゲルを作成し、主に硫酸銅5水和物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)とフェロシアン酸カリウムの結晶をゲル法により生成する。

3.1. ゲルの作成

3.1.1 ケイ酸ゲルの作成

- (1) 酒石酸溶液とケイ酸ナトリウム溶液を試験管に入れ、パラフィルムで密閉する。
- (2) 温度を約 30°Cに保持して、試験管を恒温水槽内で約 1 週間静置し、ゲル化する。

3.1.2 PNIPAAm ゲルの作成

- (1) 主鎖成分 N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm)、架橋剤テトラエチレングリコールジアクリラート (TEGDA)、を各々秤量し、合成溶媒に溶かしながら全て合成容器に加える (図 1)。
- (2) 全て溶解したら、窒素バブリングを 30 分間行い、残存の酸素を追い出す (図 2)。
- (3) バブリングの最後の 10 分間で、重合開始剤過硫酸アンモニウム (APS)、重合促進剤 TMEDA を同様にバブリングし、その後、APS、TMEDA を全て加えて重合を開始させる。
- (4) 更に 30 分間バブリングを行い、その後バブリングを止め、パラフィルムで密閉にする。
- (5) マグネチックスターラーを用いて、攪拌しながら、一晩以上保存して重合させる (図 3)。



図 2: PNIPAAm ゲルの作成に使用した試薬と器



図 1: 窒素バブリングの様子

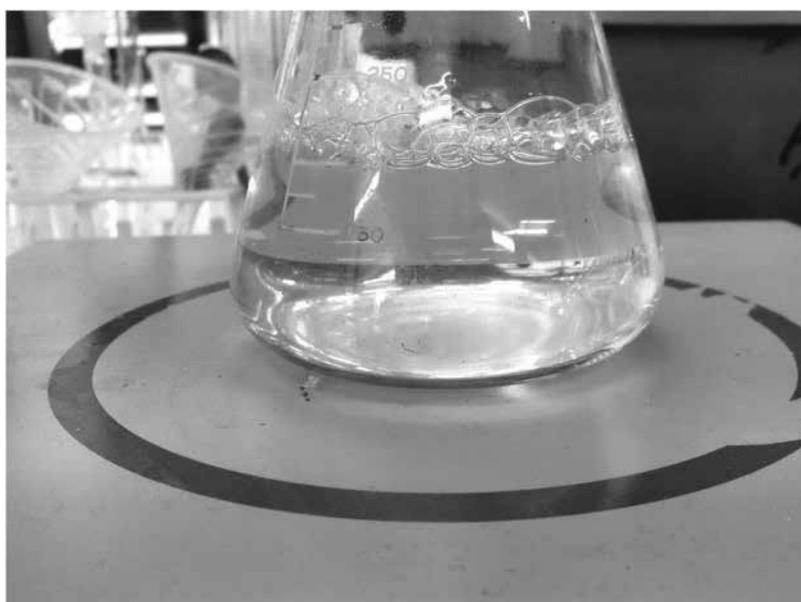


図 3: マグネチックスターラーで攪拌している様子

3.2. 結晶の作成（ゲル法）

ケイ酸ゲルと PNIPAAm ゲルの上部に、硫酸銅溶液などの溶液を注ぎ、約 1 時間静置し、結晶がゲル中に生成するかを調べる（図 4、図 5）。

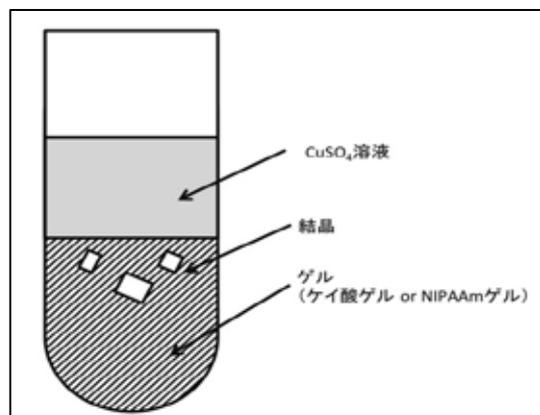


図 4：ゲル法のイメージ図



図 5：ゲル法の様子

3.3. 結晶の観察

結晶ができるかを確認する。ゲル法によって結晶が生じた場合には、できた結晶の色や大きさ、形などを観察する。

4. 実験結果

4.1. ゲルの作成

本実験で作成した各ゲルの詳細を示す。

4.1.1. ケイ酸ゲルの作成

ゲル法に使うケイ酸ゲルを作成するにあたり、酒石酸溶液とケイ酸ナトリウム溶液の量を検討した。試験管（30ml）に、ケイ酸ナトリウムと酒石酸を加え、恒温水槽内で約 1 週間静置し、ゲル化させた。「ゲル化しているか」、「弾力があるか」、「白濁しているか」について調べ、その結果を表 1 にまとめた。

表 1：ケイ酸ゲルの作成（試験管 30ml）

ケイ酸 ナトリウム (ml)	酒石酸 (ml)	ゲル化	弾力	白濁	その他
1	5	×	×	×	ゲル化しない
2	5	×	×	×	糸状のゲルが少し浮いている
3	5	△	×	○	非常に柔らかいゲル
4	5	○	○	×	—
5	5	○	○	○	—
5	4	○	×	○	柔らかい
5	3	○	×	×	とても固い
5	2	○	×	○	とても固い
5	1	×	×	○	ゲルを崩すと上が透明で下が白く濁る

以上の結果から、ケイ酸ナトリウムの量が多いほど固く固まることがわかった。また、100ml の試験管では、ケイ酸ナトリウムの量が増えるほど、徐々に白濁していくことがわかった。試験管の大きさが異なっても、酒石酸とケイ酸ナトリウムが同じ比（1：1）のゲルは、似た性質を示した。

本実験では、「ゲル化していること」、また「弾力があること」を判断基準として、ケイ酸ナトリウム溶液と酒石酸溶液の比を 1：1（30ml の試験管では、ケイ酸ナトリウム溶液 5ml と酒石酸溶液 5ml とした。100ml の試験管では、ケイ酸ナトリウム溶液 15ml と酒石酸溶液 15ml）とした。ケイ酸ゲルを作成する注意点として、ケイ酸ナトリウムと酒石酸を素早く入れ、混ぜないと途中からゲル化が始まってしまい、均一なゲルが作れないため、素早く行うことが必要であることがわかった。

4.1.2. PNIPAAm ゲルの作成

先行研究を参考に、試薬と手順に従って、PNIPAAm ゲルを合成した。表 3 のレシピで本実験では PNIPAAm ゲルを作成した。10 個のサンプルを作り、攪拌しながら、ゲル化するかを確認した（表 4）。1 週間後、サンプル 10 個中 3 個のみがゲル化した。ケイ酸ゲルと違い、同じ比率であっても、バブリングや攪拌が足りないとゲル化しないことがわかった。成功したゲルが、PNIPAAm ゲルの体積相転移温度である 32℃で体積相転移現象を示すかを調べた。その結果、作成したゲルは、すべて体積相転移現象を示した（図 6、図 7）。

表 3：PNIPAAm ゲルのレシピ

NIPAAm (g)	TEGDA (g)	APS (g)	TEMEDA (g)	緩衝液 (ml)
2.5	0.0142	0.0367	0.0587	100

表 4：サンプルの結果

サンプル名	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
ゲル化	×	×	×	○	×	○	×	×	○	×

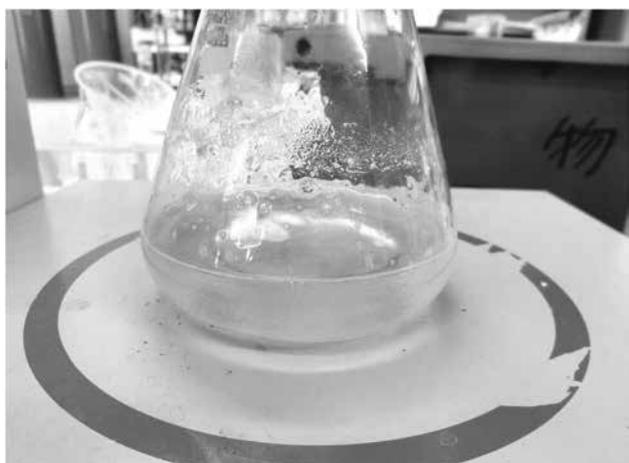


図 6：作成した PNIPAAm ゲル



図 7：積相転移した PNIPAAm ゲル

4.2. ゲル法の結果

それぞれのゲルでゲル法を行った。その結果を示す。紙面の関係上、本寄稿では、PNIPAAm ゲルを用いたゲル法の結果のみを示す、

4.2.2. PNIPAAm ゲルを用いたゲル法

実験で作成した PNIPAAm ゲルの上部に、硫酸銅溶液を注ぎ、体積相転移していない状態と体積相転移した状態で約 1 週間静置し、結晶がゲル中に生成するかを調べた (図 8)。ゲル法により、硫酸銅の結晶を取り出すことができなかった。極微小な結晶は確認できたが、ケイ酸ゲルを用いた際に、採取できた結晶のような大きな結晶を得られなかった。その理由について、次の 3 点を考えた。

- (1) PNIPAAm ゲルと硫酸銅溶液が反応している。
- (2) ゲルの隙間が小さく溶液が浸透することができない。
- (3) 硫酸銅の溶液の濃度が薄い。

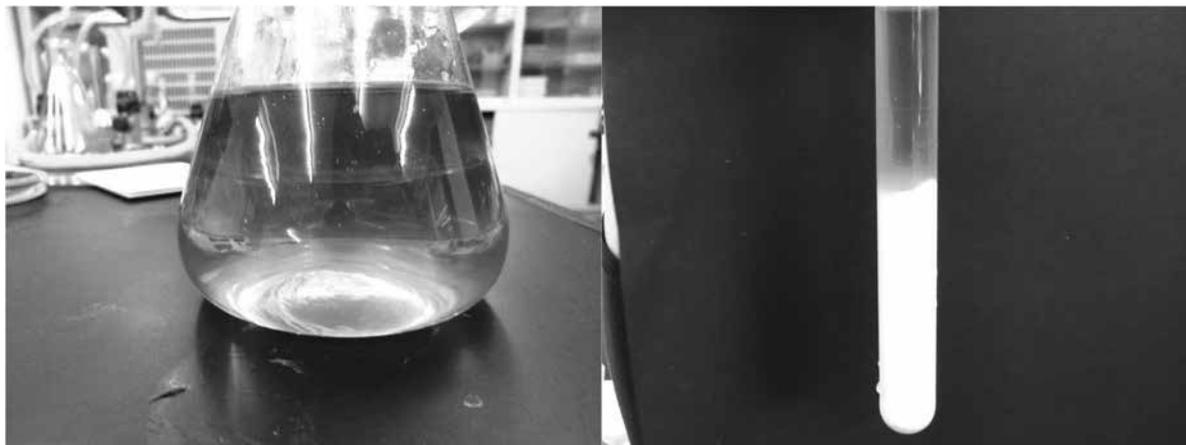


図 8 : PNIPAAm ゲルを用いたゲル法の様子

5. 感想と今後の課題

PNIPAAm ゲルを学校の実験室で実験するのは、想像していたよりも難しく苦戦した。本研究で PNIPAAm ゲルを作成するにあたっての注意点として、3 点が明らかになった。1 つ目は、素早く試薬を入れ、窒素バブリングを行うこと。2 つ目は、室温を 15 度前後にすること。3 つ目は、十分に攪拌したら、しばらく放置することである。最初は、なかなかゲル化しなかったが、最終的には安定して PNIPAAm ゲルを合成できるようになった。加熱すると水を放出して収縮することで大きく体積変化する体積相転移現象がうまく行った時は、すごくうれしかった。

また、本研究では、PNIPAAm ゲルのゲル法がケイ酸ゲルと同じやり方ではうまくいかないことが明らかになった。ゲル法で体積相転移現象を利用するためには、様々な試薬や PNIPAAm ゲルのレシピを検討する必要があると考えた。また、ゲルの過密さなどを調べるために、大学などの研究機関と連携して、調べたいと思った。これらの課題を後輩に引き継ぎ、安定して PNIPAAm ゲルを用いたゲル法が成功するように研究を続けていきたい。

参考文献

- (1) 大石修治・毎田繁・小平 紘平、「硫酸バリウムの育て方」、化学と教育、45 巻、10 号、572-575、1997。
- (2) 可知祐次、「ゲル中の結晶成長」、日本結晶学会誌 16、115、115-119、1974。
- (3) 三重県立津高等学校 SSC 化学部会 大森千輝、「ゲル法で作成した結晶の美しさ」、学校法人神奈川大学広報委員会 全国高校生理科・化学論文大賞専門委員会編、『未来の科学者との対 VIII』、241-252、2010。