

複雑系化学物理学における分布関数法
—PNIPAAゲルの体積相転移過程のベキ数則及び分布関数法による解析—

東京農工大学農学部・BASE 牛木秀治・橋本千尋

[緒言] この数年来、我々はPNIPAA(poly(N-isopropylacrylamide) gel)の温度ジャンプ後の体積相転移過程の現象論的解析を試みてきた。温度誘起型体積相転移ゲルの研究はこれまで様々な視点からの多くの研究が報告されているが、その非平衡的メカニズムは明かではない。我々はPNIPAAゲルの体積収縮過程において、①面積収縮の時間変化は拡張指数型関数で表現される、②白濁生成消失の時間変化は拡張指数型関数を含んだ連続反応型関数で表現できる、③面積収縮と白濁生成は連動した現象である(即ち、肉眼レベルと光散乱レベルの階層間で何等かの相互作用が存在する現象である)、ことを主張してきた[1-2]。

本報告では、現象論的な拡張指数型関数フィッティングの内容について、我々が最近提起した「分布関数法」の視点から[3]議論する。

[実験] 0.3mmのスペーサを持ったセル内、20°Cで通常の方法で薄膜上のPNIPAAゲルを合成した。約1週間洗浄した後、図1に示す測定装置にゲル試料をセットし、ゲルの転移温度以上T_c+ΔT(ΔT=0.0, 0.4, 1.0, 3.0°C)で、測定をした。得られたビデオ画像はPLASMA[4]で処理され、図2に示す面積変化及び白濁度変化を得た(a:3, b:24, c:30, d:49, e:60, f:516, g:1296, f:2456min)。この結果を規格化して再プロットしたのが図3である。

<結果と考察> これらの結果は、緒言で述べたように、面積及び白濁度は拡張指数型関数を含む現象論的な関数で

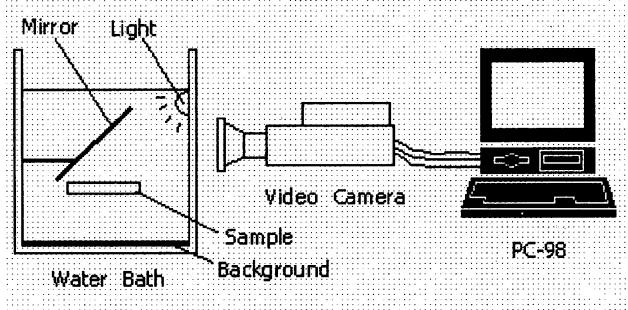


図1 測定装置の概観

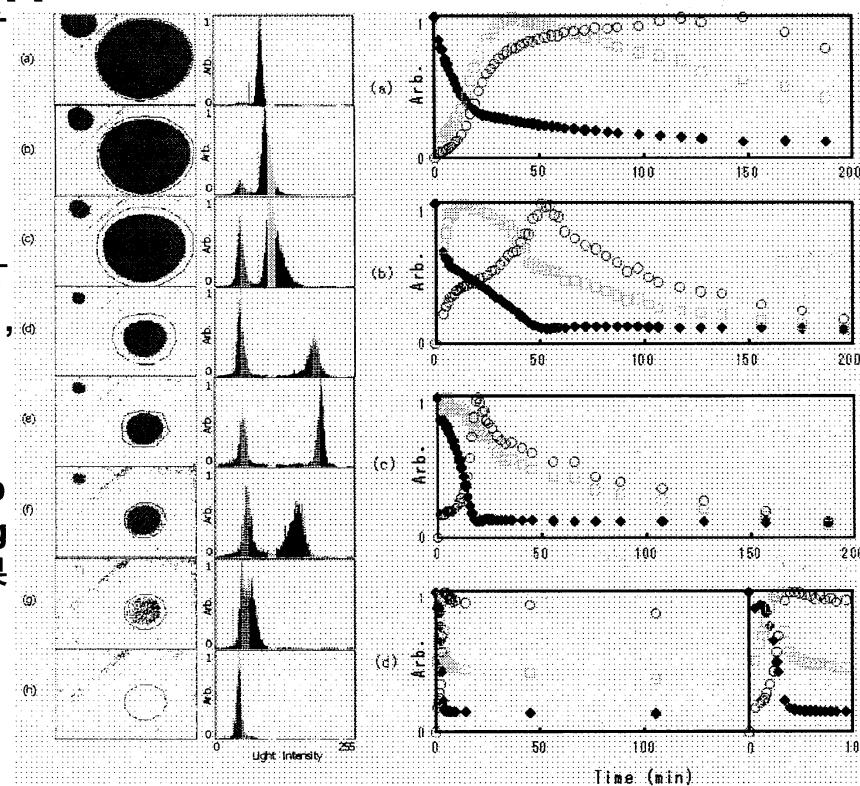


図2 ゲル画像の時間変化 図3 面積と白濁度の変化

Distribution Function Method in Complex Chemical Physics - Power Law and Distribution Function Analysis on Volume Phase Transition Process of PNIPA Gels

USHIKI Hideharu and HASHIMOTO Chihiro, (Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology, 3-5-8, Saiwai-cho, Fuchu-shi, Tokyo 183-8509, Japan)

Tel: 042-367-5616 Fax: 042-367-5616 E-mail: ushiki@cc.tuat.ac.jp

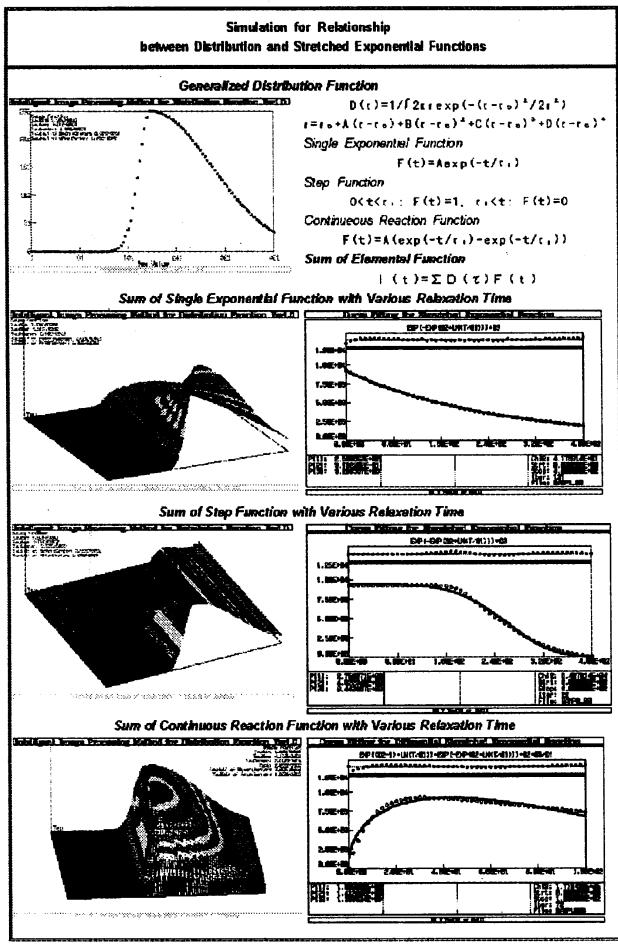


図4 拡張指数型関数フィティングと寿命の分布関数の関係

表現することができる。図4に拡張指数型関数と素反応の寿命分布関数との関係を示す。図4の上段は素反応が指数関数の場合、中段は素反応が階段関数の場合、下段は素反応が連続反応関数の場合においての最上段左側の分布関数に基づく総和の拡張指数型関数フィティングのシミュレーションの例である。これらの素反応の総和は上段では $0 < \beta \leq 1$ 、中段では $\beta > 1$ となる。本実験では $\beta > 1$ となるので、面積収縮が階段関数的に生じていることが想定できる。その場合の分布関数を図5に示す。即ち、面積変化から見たゲルの不均一分布である。同様の方法で白濁度の分布も引き出すことが可能である。今後、顕微鏡観察等での白濁泡分布との比較などが可能になる。図6にこの非平衡過程のイメージを付け加える。

- [1] H.Ushiki and C.Hashimoto, RPPPJ, 39, 179 (1996), 40, 171 (1997), 41, 165 (1998), 42, 71 (1999).
- [2] C.Hashimoto and H.Ushiki, Polymer J, 32, 807 (2000).
- [3] H.Ushiki, J.Rouch, J.Lashaise, and A.Graciaa, RPPPJ, 41, 497 (1998), 42, 447 (1999).
- [4] H.Ushiki, Complex Macromolecular Chain Dynamics -Proposal from Far East-, Springer (1999).

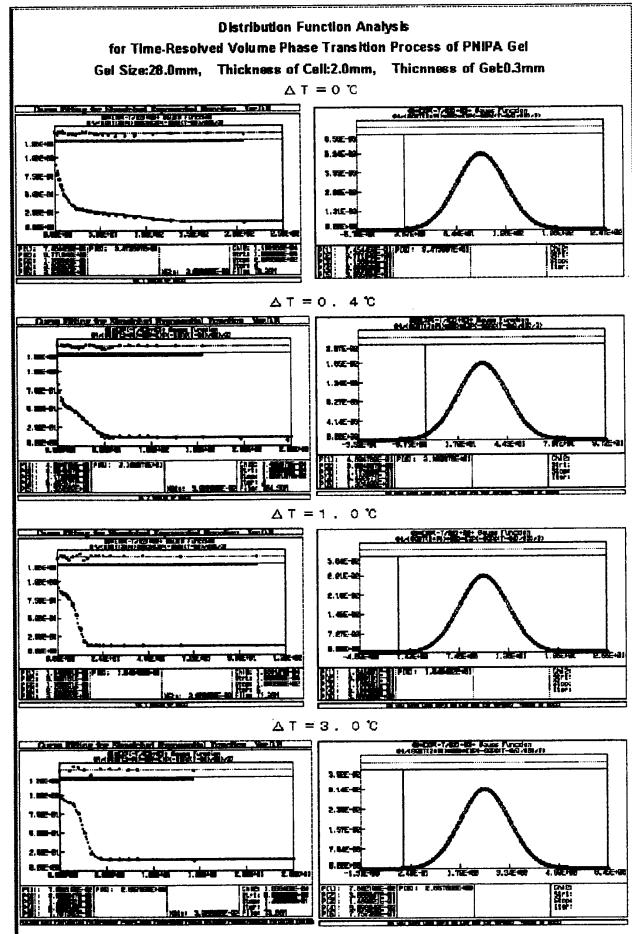


図5 ゲルの面積変化と寿命の分布関数

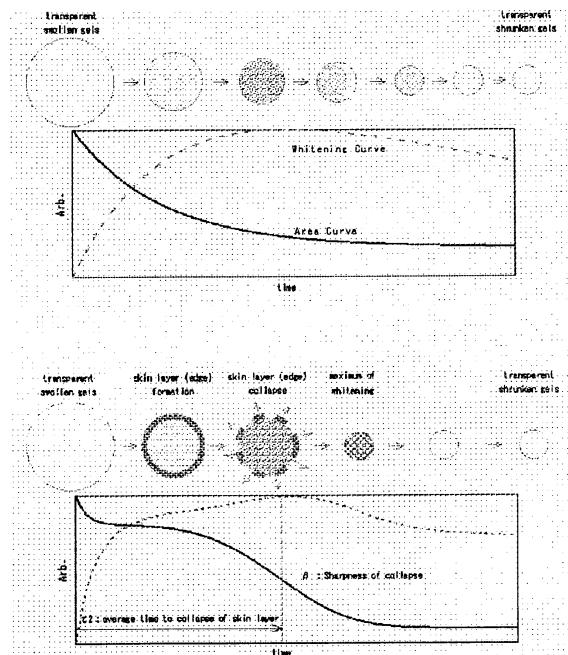


図6 PNIPAゲルの体積相転移過程のイメージ