

コントラスト変調中性子散乱法によるナノコンポジットゲルの精密構造解析

東京大学物性研究所附属中性子科学研究施設 遠藤 仁

e-mail: hit-endo@issp.u-tokyo.ac.jp

ナノコンポジット (NC) ゲルとは、有機高分子と無機物 (クレイ) がナノスケールで混合した複合ゲルで、「軟らかくもろい」という従来の高分子ゲルの観念を打ち破る、高強度・高延伸性という特性をもつ。[1, 2] 通常、材料の複合化は、単に各成分の平均的な物性をもたらす場合が多いが、NC ゲルにおいては、吸水性を失う事無く、10倍から100倍の驚異的な弾性率や延伸性の向上をもたらす。これは、複合化によって従来の高分子ゲルとは非常に異なる微細構造が得られた為と推測され、例えばその構造として、クレイがナノオーダーの板状粒子を形成し、その粒子が架橋点となって高分子鎖がネットワークを形成するという図1に示すモデルが予想されているが実験的な検証例はまだ無い。

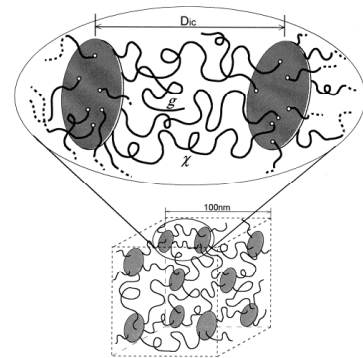


図1：NCゲルの予想される構造 (文献[2]より引用)。

本研究では、NCゲルのメゾスケールの構造をコントラスト変調中性子小角散乱 (SANS) により精密に決定した。

中性子を散乱のプロープとして用いる場合、試料分子の水素原子 (H) を重水素 (D) で置換する事により、その物理的性質に大きな影響を及ぼす事なく散乱コントラストを大幅に変える、いわゆるコントラスト変調法が可能である。[3] この手法を用いることにより、多成分系における各成分の散乱寄与を分離し、その構造を定量的に評価することが可能となる。本研究に於いては、高分子とクレイが大きな散乱コントラスト差を有する事から、溶媒である水の D_2O/H_2O 混合比を変える事でコントラスト変調中性子小角散乱実験を行った。即ち、重水の体積分率 $\phi_{D_2O} = 0, 0.56, 0.59, 0.65, 0.70, 0.77, 1$ を有する7種類の重水/軽水混合水を用い、高分子とクレイが等しい体積分率を持つ様にNCゲルをそれぞれ合成する事で7つの試料を調製し、中性子散乱実験に用いた。図2に各成分の散乱長密度並びに測定点を示す。クレイが重水の体積分率に対して弱い勾配をもつのは、水酸基のH/D置換を考慮した為である。NCゲルの調製法は、文献[1, 2]の方法に従って合成した。中性子小角散乱実験は、日本原子力研究開発機構東海研究開発センターの研究用原子炉 JRR-3M に設置され東京大学物性研究所が所有する

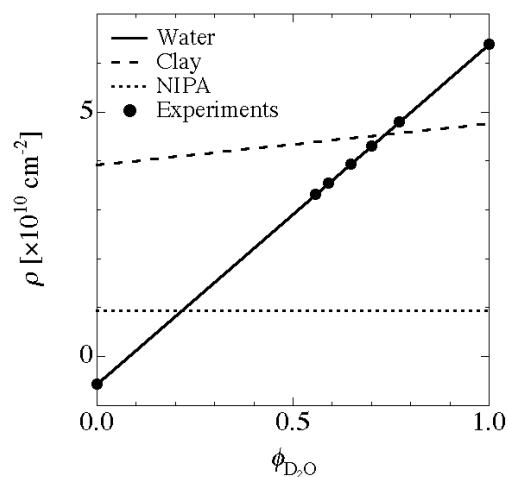


図2：各成分の D_2O 分率による散乱長密度。コントラスト変調実験の測定点を丸で示している。

SANS-U 分光器を用いて行った。

図3に得られたクレイ (S_{cc})・高分子(S_{pp})・クレイ-高分子間 (S_{cp}) の各部分散乱関数を示す。部分散乱関数は、絶対強度と散乱長密度で規格化され、体積の単位を持つ。小角領域で $S_{pp} > S_{cc}$ という結果が得られ、これは高分子成分がゲル中でクレイ粒子より大きな会合体を形成している事を示唆するものである。また、クレイ-高分子間の相互作用を直接反映するクロスターム S_{cp} のシグナルは、正の値を取り、その強度は S_{cc} と S_{pp} との中間に位置する。このことから、高分子会合体はクレイ粒子の周りを覆う様に存在する事が結論付けられる。則ち、高分子とクレイとの間には強い引力的相互作用が存在し、その引力によって誘因されるクレイ-高分子間の特異的な相互作用が NC ゲルの優れた機械的特性を発現させたと理解する事が出来る。当日、実験手法の詳細と定量的な解析結果を発表する。

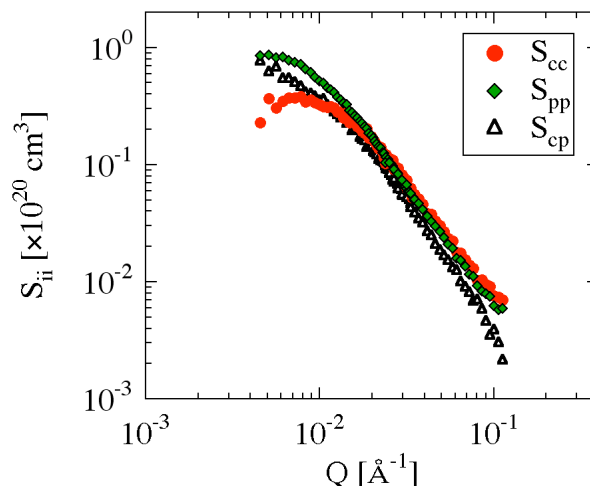


図3：散乱強度から分離された各成分の部分散乱関数。それぞれ● S_{cc} :クレイ・◆ S_{pp} :高分子・△ S_{cp} :クレイ-高分子間クロスタームの部分散乱関数を示す。

【参考文献】

- [1] K. Haraguchi and T. Takehisa, *Adv. Materials* **14**, 1120 (2002).
- [2] K. Haraguchi, T. Takehisa and S. Fan, *Macromolecules* **35**, 10162 (2002).
- [3] 例えば J. S. Higgins and H. C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering* (Clarendon, Oxford, 1994).