

PNIPAM の収縮に対応していると考えられる。また、 ρ は低濃度では温度の上昇に伴い減少し、高濃度では増加した。低濃度はコロナ部分の PNIPAM の収縮に、高濃度は sea of blobs の減少に対応していると考えられる。

次にゲルの物性および微視的構造を調べるため

に動的粘弾性測定を行なった。濃度 200mg/ml 水溶液の各温度における貯蔵弾性率および損失弾性率を Fig. 4 に示す。15°C から 30°C の温度範囲では、ほぼ単一マクスウェル型の挙動が観測された。31°C で異なる挙動を示したのは PNIPAM の coil-to-globule 転移による構造変化のためであると考えられる。これは DSC 測定によって得られた結果とも一致する。また、15°C から 30°C の温度範囲では、温度の上昇に伴い緩和時間が短くなった。この挙動は、測定した他の濃度においても同様に観測された。この測定では緩和時間は架橋点の鎖の組み換え時間に相当するものであると考えられる。したがって、温度が上昇することでミセル同士を架橋している PNIPAM の鎖長が収縮することで短くなり、外れやすくなるために緩和時間が減少したものと考えられる。Fig. 5 に様々な濃度におけるマスターカーブを示す。濃度の上昇に伴い、弾性率は増大し、緩和時間が長くなっていることがわかる。弾性率の増大は、高分子鎖数の増大に伴い、架橋点の数が増えたことを示唆しており、緩和時間の遅延は濃度が増加することでミセル間距離が短くなり、したがってミセル間を架橋する PNIPAM 鎖がより多くのコンフォメーションをもつために抜けにくくなることを示唆していると考えられる。

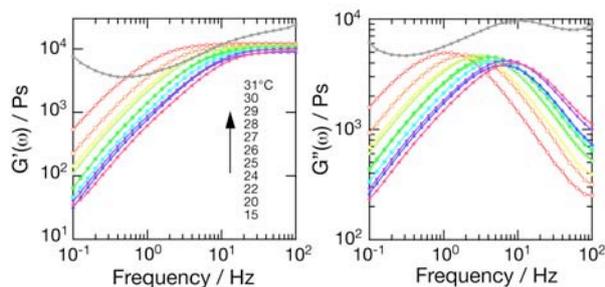


Fig. 4 Temperature dependence of storage modulus, $G'(\omega)$ and loss modulus, $G''(\omega)$ for 300 mg/mL C18-PNIPAM-C18 aqueous solution.

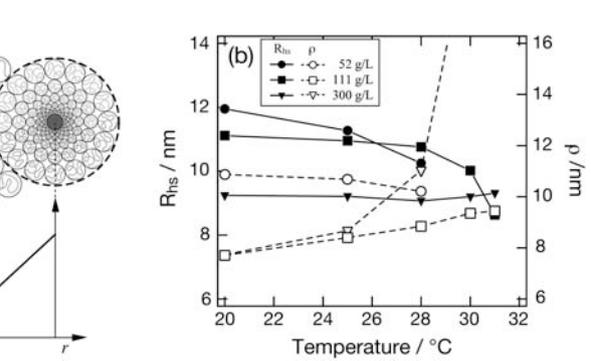


Fig. 3 (a) Schematic representation of semi-dilute solutions of star-like polymer micelles. The “sea of blobs” and internal unperturbed regions of coronas are depleted. (b) The temperature dependence of the interaction radius, R_{hs} and the non-overlapping radius, ρ .

【参考文献】

- (1) Daoud, M.; Cotton, J. P. *J. Phys. (Paris)* 1982, 43, 531.
- (2) Beaudoin, E *et al.*, *Macromolecules*, 2002, 35, 7436.