

# 光子相関解析によるソフトマターダイナミクス

東京大学物性研究所・教授 柴山 充弘

近年、ソフトマターのダイナミクスに対する関心が非常に高まっている。光子相関法と中性子散乱法を併用し、複雑な新奇高分子ゲルの構造とダイナミクス、ゾルーゲル転移などの研究を展開した。

## 1. 新奇高分子ゲルの構造とダイナミクス

メチル化したシクロデキストリン(CD)とポリエチレングリコール(PEG)からなるポリロタキサン(図1)の水溶液の溶解性、構造を小角中性子散乱(SANS)と動的光散乱(DLS)により、メチル化率、温度の関数として解析した。メチル化率が30%以下では全測定温度(20-80°C)で透明であったが、それ以上では温度誘起型ゾルーゲル転移が観測された。メチル化は分子間水素結合によるCD同士の凝集を防ぐ一方、疎水化をもたらすことで温度依存性が発現することが分かった。(図2)

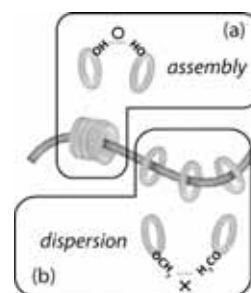


Fig. 1 Schematic model of hydrophobically modified polyrotaxane.

また、従来の高分子ゲルとは比較にならないほどの高延伸性、高い透明度、高膨潤性などさまざまな優れた物性を有するナノコンポジット型ヒドロゲル(NCゲル)の物性発現メカニズムを解明するために、延伸ゲルに対するSANS実験、クレイ濃度依存性、ゲル化過程の研究を行った。

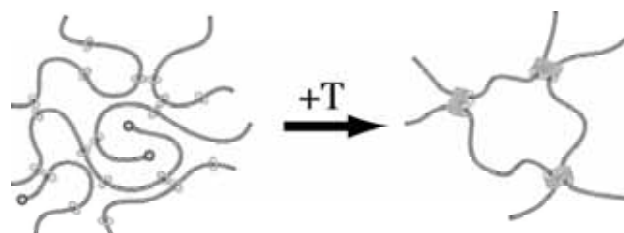


Fig. 2 Temperature-induced aggregation of hydrophobically modified polyrotaxane.

その結果、優れた力学物性は、構成する高分子鎖の鎖長が非常に長いこととクレイによる面架橋に由来することが分かった(1,2)。(図3)一方、従来のゲルと同じゲル化機構を持つが、クレイによるナノゲル化を経てゲルが出来ることが時分割DLSにより初めて確認された(3)。

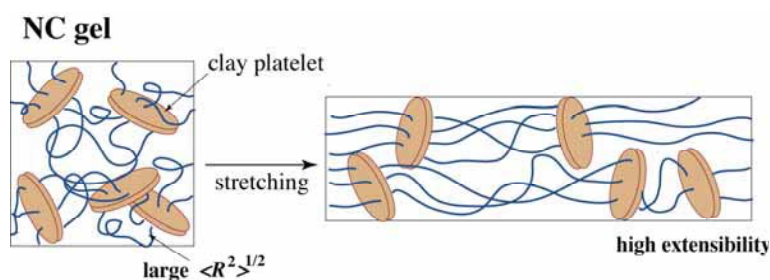


Fig. 3 Deformation mechanism of nanocomposite (NC) hydrogels.

## 2. ダイナミクスから見たゲルの普遍性と個別性

化学ゲル、物理ゲル、ゲル化剤による有機溶媒系ゲルを対象とした。化学ゲルとしてポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPA)、ポリアクリルアミド(PAAm)、テトラメトキシラン(TMOS)、ポリ(スチレン・ジビニルベンゼン)共重合体(PSt/PVB)、ハイブリッドゲルとしてPNIPA/シリカ、PNIPA/クレイ、物理ゲルとしてポリビニルアルコール/コンゴレッド錯体(PVA/CR)、ゼラチン、カラギーナン、ブロック共重合体水溶液、ゲル化剤としてアミノ酸誘

導体ゲル化剤/トルエン系、塩錯体系ゲル化剤、などについてゲルの普遍性と個別性を調べた。我々が開発したゲルの濃度揺らぎの静的・動的成分分離解析により解析した結果、ゲルの種類にかかわらず動的成分は試料条件と測定条件（温度、膨潤度）に依存するが、静的成分はそれらに加えてゲルの調製条件にも強く依存することが認められた(4,5)。

一方、ゲル化点近傍でのゲルのダイナミクスはいずれも、(1) 散乱強度の急激な増大（非エルゴード成分の出現）と(2) 相関関数におけるべき乗的挙動の出現と分布関数の広幅化、という共通の特長を持つことが確認された。また、天然ゴムの不均一性についても興味ある結果を得た(6)。

### 3. 環境敏感型ブロック共重合体水溶液の相転移・相分離

水溶性ブロック共重合体の水溶液はブロック鎖に疎水性を付与することで環境敏感型材料となる。大阪大学青島グループと共同で、環境敏感型ブロック共重合体水溶液の相分離・相転移について一連の研究を行っている。なかでも、圧力 $P$ と温度 $T$ を変数としたとき、圧力ではマクロ相分離、温度上昇に対してはマイクロ相分離が観測され、従来の経験的な温度・圧力換算ルールは疎水性基をもつ高分子系には適用できないことなどが分かった(7,8)。(図4) また、連続的な組成分布を持つグラジエント型共重合体の温度誘起相分離現象についても研究した結果、リールイン効果と呼ばれる分子のたぐり寄せ機構を伴う相分離が観測された(9,10)。

#### <参考文献>

- (1) T. Karino, et al., *Macromolecules*, **39**, 9435 (2006). (2) S. Miyazaki, et al., *Macromolecules*, **39**, 8112 (2006). (3) S. Miyazaki, et al., *Macromolecules*, submitted. (4) M. Shibayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1799 (2006). (5) S. Okabe, *Polymer*, **47**, 6446 (2006). (6) T. Karino, et al., *Biomacromolecules*, **8**, 693 (2007). (7) N. Osaka and M. Shibayama, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 048303 (2006). (8) N. Osaka, et al., *Macromolecules*, **39**, 5875 (2006). (9) S. Okabe, et al., *Macromolecules*, **39**, 1592 (2006). (10) Okabe, et al., *Polymer*, **47**, 7572 (2006).

Table.1 Universality and Specificity of gel dynamics near the gelation point.

	Intensity rise	power law	
		$t \approx t_{gel}$	$t \gg t_{gel}$
<b>Chemical gel</b>			
PNIPA	○	○	exp
PAAm	○	○	exp
TMOS	○	○	str. ex.
PS/DVB	○	○	frozen
<b>Hybrid</b>			
PNIPA/silica	○	○	str. ex.
PNIPA/clay	○	○	str. ex.
<b>Physical gel</b>			
PVA/Congo	○	○	str. ex.
$\beta$ -lactoglobulin	○	○	str. ex.
gelatin	○	○	str. ex.
$\kappa$ -arrageenan	○	○	str. ex.
block copolymer	○	○	frozen
<b>Gelator</b>			
aminoic acid	○	○	frozen
salt complex	○	○	frozen

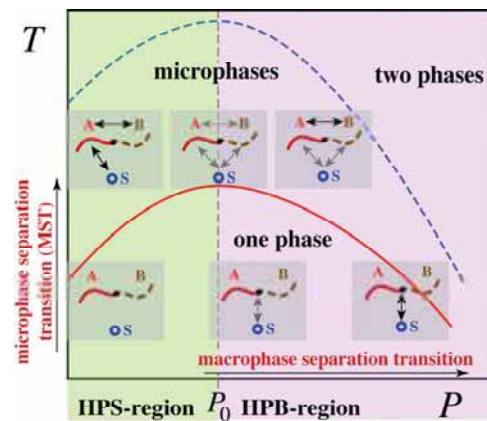


Fig. 4  $P$ - $T$  phase diagram of block copolymer aqueous solutions undergoing microphase and macrophase separation transition.