

# 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

ゲルダイナミクスの個別性と普遍性および、それらの個々のダイナミクスが、ゲル全体のダイナミクスに対して協同的かつ階層的にどのように影響し合うのか系統的に検討した。

## 1. レオロジーと動的相関関数によるゲル化点決定<sup>1)</sup>

物理ゲルのゾルゲル転移点は一般にレオロジー的手段によって決定されてきた。特に、Winterらによる貯蔵弾性率  $G'(\omega)$  と損失弾性率  $G''(\omega)$  が  $\omega$  に対して平行になる温度 (反応度) をゲル化温度 (ゲル化点) とする定義が一般的である。ここで  $\omega$  は角周波数である。一方、Martin らや我々は動的相関関数(DLS)からは相関関数がべき乗化する点や、非エルゴード性が現れる点などをゲル化点であると提案している。しかしながら、これら2つの手法によるゲル化点が一致するかどうかなどの検証はなされてこなかった。本研究では、もっとも典型的な物理ゲルであるゼラチンゲルについて、同一ゲル化条件にてレオロジーおよび DLS 実験を行い、図1に示すような、(a)光散乱による非エルゴード性の現れる温度と (b)レオロジーにおける  $G'(\omega) = G''(\omega)$  となる温度が実験誤差内で一致すること、べき指数が一致することを確認した。またべき指数の空間スケールに対する普遍性についても確認した。

## 2. シェイクゲルの Rheo-SANS 研究<sup>2)</sup>

せん断変形を加えると突然粘度が上昇、ゲル化する系は、シェイクゲルと呼ばれ、1980年代から主としてレオロジー測定により研究が行われてきた。今回、この現象の微視的描像を解明するため、ナノサイズのオイル微粒子が分散したヒドロキシエチルセルロース(HEC)水溶液を対象としてレオロジー測定と小角中性子散乱(SANS)の同時測定を行い、詳しく考察した。図1はレオロジー測定(a)と SANS の同時測定の結果の一例である。せん断速度を  $0.1\text{s}^{-1}$  から徐々に増大していくと、最初は粘度の低下がみられ、 $2.5\text{s}^{-1}$  付近から突然増大し、 $4.0\text{s}^{-1}$  付近でピークを迎えた後、再び減少した。この  $4.0\text{s}^{-1}$  付近でゲル化が起こった。一方、SANS 結果は、オイル微粒子の粒子間干渉を反映した散乱ピークが観測されるが、せん断速度がこのゲル化点を与える点を過ぎたあたりから、このピークはそのまま小角側のみが増大した。これらの結果から、ゲル化はせん断により引き延ばされた HEC 分子鎖が隣接するオイル微粒子を橋かけする、パーコレーションによるものであることが分かった。

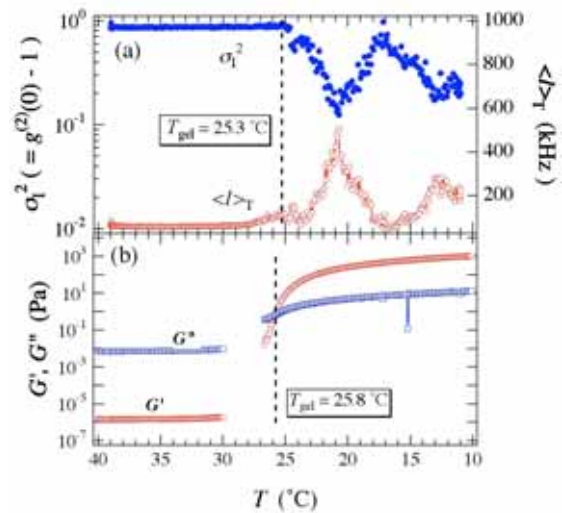


Fig. 1 ゼラチン水溶液の、光散乱強度  $\langle I \rangle$  および相関関数の初期値  $\sigma^2$ 、(b)貯蔵弾性率  $G'$ 、損失弾性率  $G''$  の温度依存性。

### 3. ナノコンポジットゲルのゲル化機構<sup>3)</sup>

ポリ N-イソプロピルアクリルアミド (NIPA)とクレイからなる NC ゲルのゲル化機構を DLS および小角中性子散乱(SANS)により研究した。NC ゲルの場合、ゲル化反応の途中で一旦、系が白濁する傾向が見られたが、これは分散したクレイを成長中の NIPA 鎖によってパーコレートしたことに対応し、その後、架橋がさらに進行し、力学的性質に優れた NC ゲルへと成長することが分かった。さらに、できあがった NC ゲルに対し、中性子コントラスト変調法により精密構造解析を行い、クレイ表面に NIPA 鎖が凝集した厚み約 10Å の層が存在する事を明らかにした。

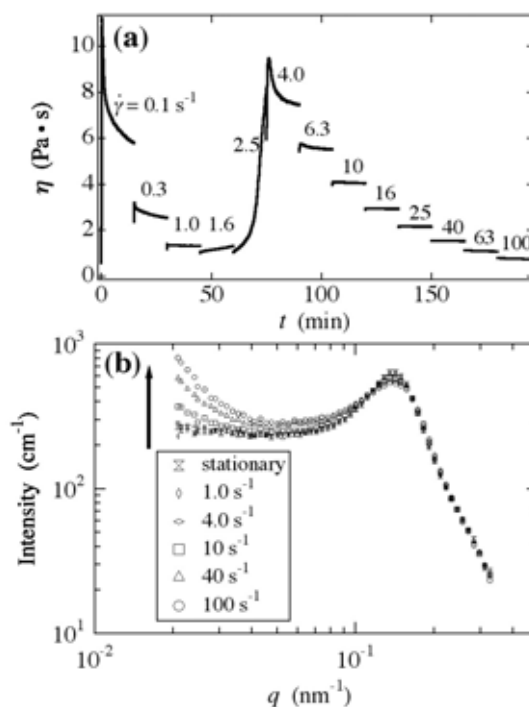


Fig.2 せん断速度変化に伴う、シェイクゲルの(a)粘度 $\eta$ および(b)SANS 散乱関数の変化。

### 4. 中性子小角散乱及びスピネコーによる環動ゲルの精密構造解析

中性子小角散乱実験によって、ポリロタキサソとポリエチレングリコール(PEG) の分子形態を比較した。また、PEG 鎖と鎖に束縛されたシクロデキストリン(CD)をそれぞれ分離して評価するために、重水素化PEGを用いたコントラスト変調中性子小角散乱実験を行った。その結果、PEGおよびポリロタキサソの持続長がそれぞれ0.55nm、1.5nmであることが分かった。これにより、PEG鎖にCDが包接することによって分子鎖の剛直性が増したことが明らかになった。さらに現在、スピネコーを用いて、CDのダイナミクスに関する詳細な知見が得られつつある。

### 5. 紫外線架橋 NIPA/アクリル酸 (AAc) ゲルの構造とダイナミクス<sup>4)</sup>

架橋剤を用いないで強力な紫外線により、さまざまな AAc 構造を持つ NIPA/AAc ゲルを調製し、その構造とダイナミクスを研究した。AAc がモノマー単位として分散したゲルでは、これまでの架橋剤存在下でラジカル重合により作成したゲルに比べて膨潤度が高く、網目欠陥が多いこと、ポリアクリル酸が NIPA 網目にトラップされた系では、ポリアクリル酸がゲルの膨潤に全く寄与しないことなどが分かった。

<参考文献>

- 1) T. Matsunaga and M. Shibayama, Phys. Rev. E, 76, 030401 (2007).
- 2) M. Shibayama, et al., J. Chem. Phys., 127, 144507 (2007).
- 3) S. Miyazaki, et al., Macromolecules, 40, 4287 (2007).
- 4) T. Suzuki, et al., Macromolecules, 40, 2509 (2007).