

光子相関解析によるソフトマターダイナミクス

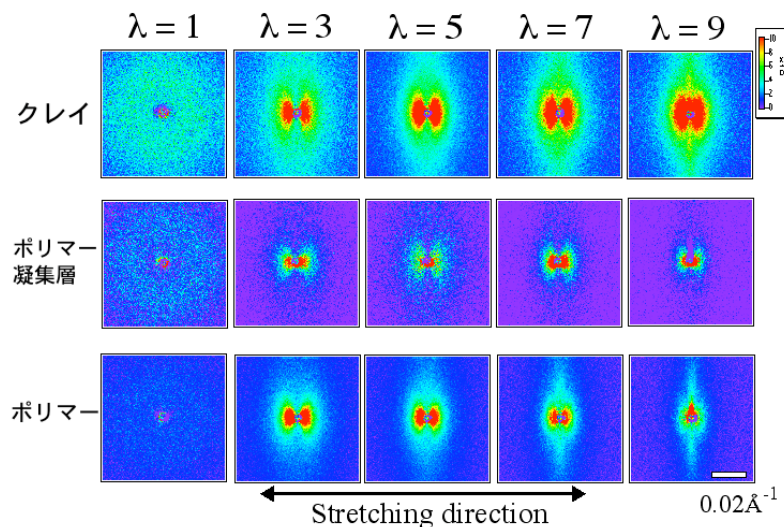
東京大学物性研究所・教授 柴山 充弘

要旨

ナノコンポジットゲル、ポリロタキサン、4腕状高分子網目、ラクトグロブリン、イオン性ゲル化剤を対象に動的光散乱、中性子小角散乱、中性子スピネコー法を用いて構造とダイナミクスの研究を行った。

1. コントラスト変調小角中性子散乱による高性能ゲルの構造解析

高分子とクレイとからなる有機—無機ナノコンポジットゲルの構造解析に精緻なコントラスト変調(CV-SANS)法を適用し、散乱関数を成分に分解した。その結果、クレイ表面に高分子の吸着層が存在すること、クレイが2次元架橋面として働いていることがわかった¹⁾。さらに、CV-SANSを延伸NCゲルに適用し、初めて異方性2次元散乱パターン²⁾の散乱強度の分解に成功した。Fig. 1は一軸延伸したNCゲルの散乱パターン(λ は延伸比)からクレイ散乱 S_{CC} 、ポリマーとクレイの交差項 S_{PC} 、およびポリマー散乱 S_{PP} を抽出した結果である。延伸に伴い、クレイおよびポリマー鎖が延伸方向に優先配向していくこと、ポリマーとクレイの界面に吸着していたポリマー層の離脱が起こることなどがわかった。この結果より、NCゲルの驚異的な力学物性の発現には、クレイによる補強効果、架橋効果に加え、凝集層の存在が重要であることが分かった。また、CV-SANSを水溶液中におけるシリカ粒子の表面構造の決定にも応用した



ところ、粒子径が小さくなるほど軽水素/重水素置換する表面シラノール基濃度が増大することがわかった

Fig. 1 NCゲルの2次元コントラスト変調実験により得られたクレイ散乱 S_{CC} 、ポリマーとクレイの交差項 S_{PC} 、およびポリマー散乱 S_{PP} 。 λ は延伸比。

2)。この研究は粒子充填系高分子材料の物性、とくに力学物性を左右する表面構造について重要な知見を与えるものと期待される。

2. ポリロタキサンの局所ダイナミクス

シクロデキストリン(CD)環状分子にポリエチレングリコール(PEG)を貫通して得られるポリロタキサンのDMSO溶液のコンフォメーションを小角中性子散乱(SANS)、および

中性子スピンエコー法(iNSE)により濃度の関数として評価した。SANSからは、ポリロタキサン濃度が上昇するにつれ、持続長が減少するのに対し、PEGのそれは変化しないことが分かった³⁾。その理由として、CD分子がPEG上を速い速度で動き回っていると推論した。通常の水素化ポリロタキサン(h-PR)に加え、重水素化ポリロタキサン(d-PR)を使ったCV-SANS および CV-NSE 実験を行い、ポリロタキサンのダイナミクスを詳細に調べたところ、ロタキサン中のCD分子の拡散係数は、CD水溶液のそれに比較して約 1/3 であることが分かった。これにより、ロタキサン中の CD 分子は軸鎖上を一次元運動していると結論した⁴⁾。

3. 新規ゲルおよび生体高分子ゲルの構造とダイナミクス

新規ハイドロゲルとして、4腕状ポリエチレングリコール鎖からなる星形高分子をユニットとするテトラPEGゲルを調製した。このゲルは驚異的な圧縮強度を持ち、生体適合性もあり、構造も均一であることから、そのゲル化過程、力学挙動などを調べたところ、殆ど架橋不均一性を持たないゲルであることが分かった^{5,6)}。

ベータラクトグロブリン水溶液の熱および圧誘起ゲル化を小角中性子散乱および動的な光散乱により研究した。熱誘起ゲル化では急激にゲル化が進行し、折りたたみがほぐれたタンパク質分子が密に詰まって凝集構造を形成すること、一方、圧誘起ゲルでは、ゲル化が徐々に進行し、ベータラクトグロブリンの一次構造体がフラクタル構造を形成することがわかった⁷⁾。また、荷電型低分子ゲル化剤による水のゲル化機構およびゲル破壊後の自己修復機構を動的な光散乱、SANS、およびレオロジーを用いて研究した⁸⁾。

<参考文献>

- (1) H. Endo, S. Miyazaki, K. Haraguchi, and M. Shibayama, *Macromolecules*, **41**, 5406-5411 (2008).
- (2) T. Suzuki, H. Endo, and M. Shibayama, *Macromolecules*, **41**, 4537-4543 (2008).
- (3) K. Mayumi, N. Osaka, H. Endo, H. Yokoyama, Y. Sakai, M. Shibayama, and K. Ito, *Macromolecules*, **41**, 6480-6485 (2008).
- (4) K. Mayumi, H. Endo, M. Nagao, N. Osaka, M. Shibayama, and K. Ito, submitted.
- (5) T. Sakai, T. Matsunaga, Y. Yamamoto, C. Ito, R. Yoshida, S. Suzuki, N. Sasaki, M. Shibayama, and U. Chung, *Macromolecules*, **41**, 5379-5384 (2008).
- (6) T. Matsunaga, T. Sakai, Y. Akagi, U. Chung and M. Shibayama, *Macromolecules*, in press.
- (7) N. Osaka, S. Takaka, T. Suzuki, H. Endo, and M. Shibayama, *Polymer*, Vol. **49**, 2957-2963 (2008).
- (8) S. K. Kundu, T. Matsunaga, M. Yoshida, U. Chung, M. Shibayama, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 11537-11541 (2008).

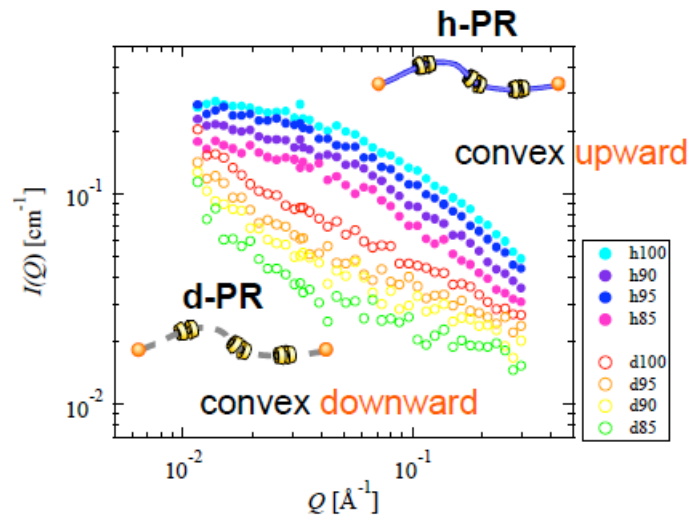


Fig. 2 軽水素ポリロタキサン (h-PR), 重水素化ポリロタキサン (d-PR) を使った CV-SANS および CV-NSE 実験。溶媒を軽水 100% (h100) から重水 100% (h100) まで変化して測定。