

# 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  
東京大学新領域研究科・教授 伊藤 耕三  
東京大学物性研究所・助教 遠藤 仁

3種の高性能高分子ゲル、4腕高分子鎖からなる高分子ゲル(Tetra-PEG)、ポリロタキサン、およびナノコンポジットゲル、の構造とダイナミクスについて小角中性子散乱、中性子スピネコー法、動的・静的光散乱法を用いて研究し、構造の決定と変形メカニズムの解明を行った。Tetra-PEGについては不均一性をほとんど持たないダイヤモンド格子状網目であること、ポリロタキサンについては環状分子であるシクロデキストリンの滑り運動、ナノコンポジットゲルについてはクレイ表面への高分子吸着と延伸による高分子鎖の着脱現象が高延伸性の由来の一つであること、などがわかった。また、温度・圧力敏感型水溶性高分子の水和水のダイナミクスを圧力の関数として評価した。

## 1. Tetra-PEGの構造と物性

4つの枝ポリマーをもつテトラポリエチレングリコール(Tetra-PEG)からなるモデル高分子網目を調製し、その構造を小角中性子散乱、および光散乱により解析した。従来にない均一なゲル構造が観測され、膨潤によっても不均一性の発現はみ

られず、調製時の濃度に依存せず、分子量でスケールされる膨潤構造が得られた。また、異なる分子量から調製したゲルの散乱関数に換算則が成立し、自己相似的構造であることが確認された。

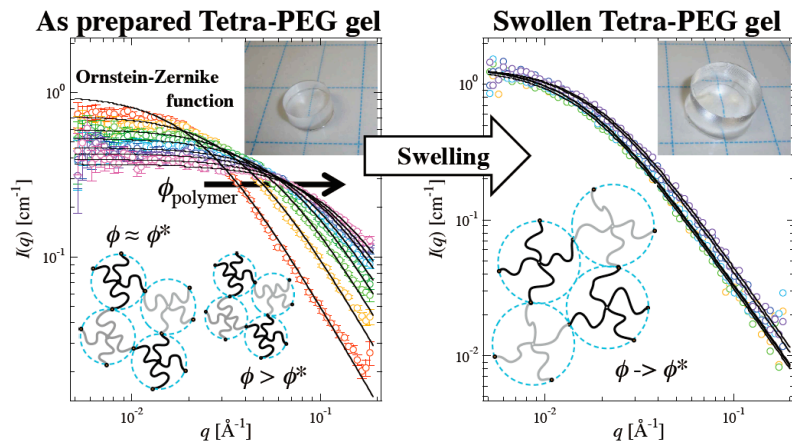


Fig. 1 Tetra-PEG ゲルの散乱関数。不均一性がなく、膨潤により調製濃度に依存しない構造へと変化する。

## 2. ポリロタキサン溶液の構造とダイナミクス

分子ネックレスとして知られるポリロタキサンのダイナミクスをコントラストバリエーション・中性子スピネコー法により研究した。環状分子であるシクロデキストリンが包接されることにより、軸分子のポリエチレングリコールのダイナミクスが遅くなることを観測した。この現象を包接による軸高分子の stiffening で説明することができた。

## 3. ナノコンポジットゲルの変形機構

コントラスト変調中性子散乱法を初めて異方性散乱パターンの解析に応用し、ナノコンポジットゲルの変形機構の研究を行った。クレイおよび高分子鎖のそれぞれの部分散乱関数に加え、それらの交差項の部分散乱関数を評価した。その結果、延伸に伴って、クレイの配向、高分子の配向・延伸挙動が起こるだけでなく、クレイ表面に吸着した高分子鎖の剥離がナノコンポジットゲルの変形挙動に重要な役割をしていることが分かった。

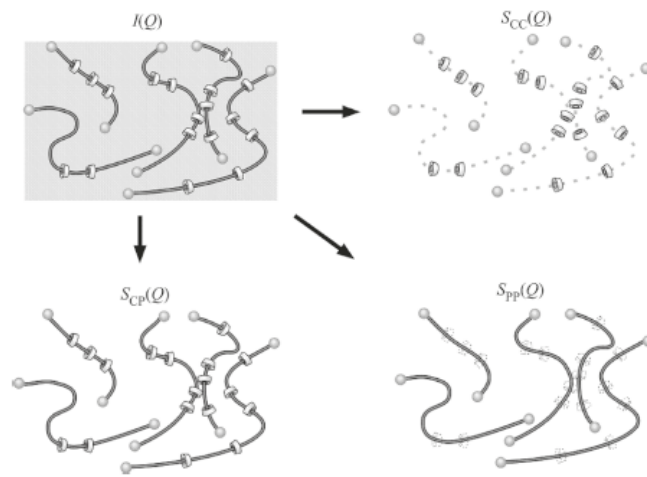


Fig.2 ポリロタキサンのコントラストバリエーション。

#### 4. 水溶性高分子ゲルの疎水性相互作用の圧力依存性

準弾性中性子散乱、動的散乱を用いて、濃厚水溶液中におけるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPA)の水和状態を温度および圧力の関数として研究した。水の拡散係数は、PNIPAの下限臨界共溶温度(LCST)以下では、圧力と共に増大し、以上では、逆に圧力とともに低下した。これより、LCSTでの拡散係数の跳びは圧力と共に減少することが分かった。これらの知見をもとに水和の圧力依存性を議論した。

<参考文献>

T. Matsunaga, et al., *Macromolecules*, 42, 6245-6252 (2009)

K. Mayumi, et al., *Macromolecules*, 42, 6327-6329 (2009)

T. Nishida, et al., *Phys. Rev. E*, 80, 030801(2009)

N. Osaka, et al., *J. Phys. Chem. B*, Vol. 113, 12870-12876 (2009)

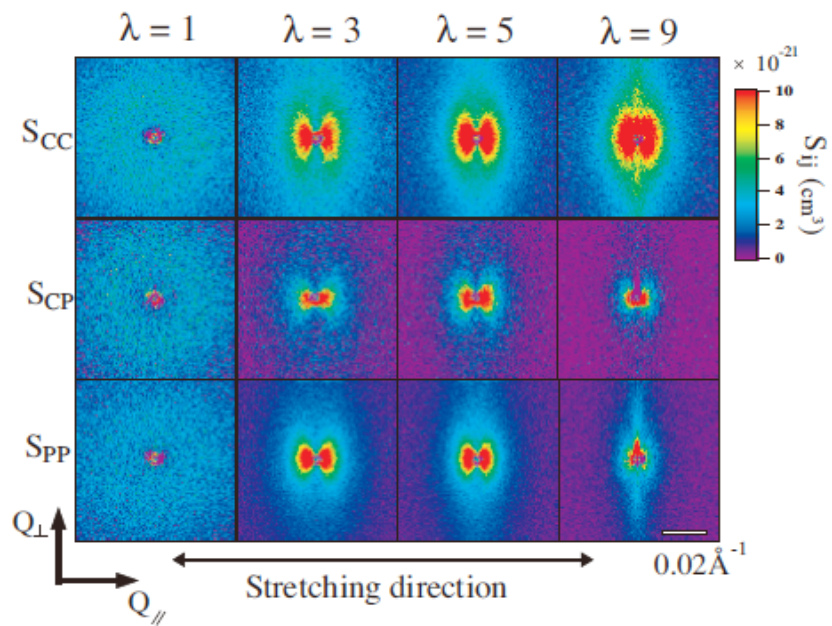


Fig.3 ナノコンポジットゲル 1 軸変形時のコントラストバリエーション小角中性子散乱像。λは延伸比。