

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成18年度
修士論文

荷電基の空間配置の異なる
弱荷電性高分子ゲルの微視的構造解析

2007年1月30日提出

指導教員：柴山 充弘 教授 印 

56123：鈴木 拓也

目次

第1章 序	3
1.1 はじめに	3
1.2 NIPAm ゲルについて	3
1.3 NIPAm/AAc ゲルについて	5
第2章 理論	8
2.1 膨潤収縮の理論	8
2.2 静的/動的散乱	9
2.2.1 静的散乱 (SLS)	10
2.2.2 動的散乱 (DLS)	10
2.2.3 非エルゴード系の散乱	11
2.3 中性子散乱	13
2.3.1 中性子の特徴	13
2.3.2 散乱の原理	15
2.3.3 Ornstein-Zernike モデルと Debye-Bueche モデル	16
2.3.4 Rabin-Panyukov 理論 (RP 関数)	17
第3章 実験	19
3.1 試料調製	19
3.1.1 ホモポリマーゲル	19
3.1.2 荷電ゲル	19
3.2 膨潤収縮実験	22
3.3 動的/静的散乱実験	22
3.4 小角中性子散乱実験	24
第4章 Redox/UV 重合ホモポリマーゲルの比較	28
4.1 膨潤収縮挙動	28
4.2 動的散乱	29
4.3 小角中性子散乱	36
第5章 NIPAm/AAc ゲル: pH 一定	39
5.1 膨潤収縮挙動	39
5.2 動的散乱	41

5.3	静的光散乱	48
5.4	小角中性子散乱	49
5.4.1	$T \leq T_{VPT}$	49
5.4.2	$T \geq T_{VPT}$	52
第 6 章	NIPAm/AAc ゲル : pH 依存性	56
6.1	膨潤収縮挙動	56
6.2	小角中性子散乱	60
第 7 章	結論	64
7.1	総括	64
7.2	各荷電ゲルの網目構造モデル	65
	謝辞	68
	参考文献	69

第1章 序

1.1 はじめに

ソフトマターは柔らかく複雑な物質（高分子、液晶、コロイド、ゲル、ガラス、生体物質を含む物質）を総称する言葉である。「ソフトマター」と言う言葉自体が現れたのは1990年前後のこととされ、1992年に *Reviews of Modern Physics* に掲載されたソフトマター物理学の権威である Pierre-Gilles de Gennes の論文のタイトルは“Soft matter”となっている [1]。

一方で人類とソフトマターの歴史は長い。すでに旧石器時代から毛皮が衣類として使用され、日本では縄文時代から布作りが始まっていたと見られる。18世紀の産業革命における発明史は、ジョン・ケイの飛杼の発明を中心とする木綿分野に始まったとされる。その後、木綿工業の発展とともに、大工場で使用する機械を製造する機械工業、機械の原料である鉄を精錬する鉄鋼業が飛躍的に発達していった。さらに20世紀前半にはポリ塩化ビニル(1927年)、低密度ポリエチレン(1933年)、ナイロン66(1934年)、ポリスチレン(1935年)といった多くのプラスチックが合成・工業化された。それ以降、1970年代には液晶ディスプレイが実用化され、近年では生体高分子を用いた複雑な構造や高分子の自己組織化を基礎としたデバイス作製に関する開発が行われるまでになってきている。

このように、合成化学の分野ではソフトマターは金属や半導体といった「ハードマター」と同等またはそれ以上のペースで発展を遂げてきたと言える。だが物質科学的な見地から言えば、高分子や液晶、コロイドなど個別の物質に関する科学に対しては古くから多くの研究がされており、これまで膨大なデータが蓄積されていたものの、物理学の対象として包括的なアプローチがされることは少なかった。これは構成分子の大きさから生じる柔軟性、多様性、階層性といったソフトマターが持つ特有の性質による。しかし最近になってようやくソフトマターに対する統一的なアプローチが基礎付けられてきており、特に非線形・非平衡物理学の研究対象として注目されると共にその工業的応用範囲の広さからも期待される研究領域である。

1.2 NIPAmゲルについて

高分子ゲルは、ソフトマターの一つに位置付けられ、高分子が架橋されることで三次元的な網目構造を形成してその内部に溶媒を吸収し膨潤したものである。1978年に田中豊一(MIT)は温度、溶媒組成に応じて高分子ゲルが可逆的に体積変化する体積相転移現

象を発見した [2]。これを契機に、温度、pH、イオン濃度、電場、光などの刺激 (環境) に応答して大きさや形を変化させるゲルは刺激応答性ゲルとして脚光を浴びるようになった。この性質を利用して、温度応答性培養皿による細胞の接着脱着制御 [3] やグルコース濃度に応答してインシュリンを放出するカプセル [4]、特定イオンの輸送制御技術 [5]、人工筋肉用アクチュエータ [6] に至るまで様々な高機能デバイスへの応用研究が盛んに行われている。一方では基礎物性の研究の面でも、架橋導入が網目の微視的不均一性に及ぼす効果に関してこれまで実験 [7]-[11] および理論両側面から [12]-[14] 広く研究されてきており、光散乱から小角 X 線散乱/小角中性子散乱に至る幅広い構造領域でゲル特有の不均一性に関する議論が展開されている。

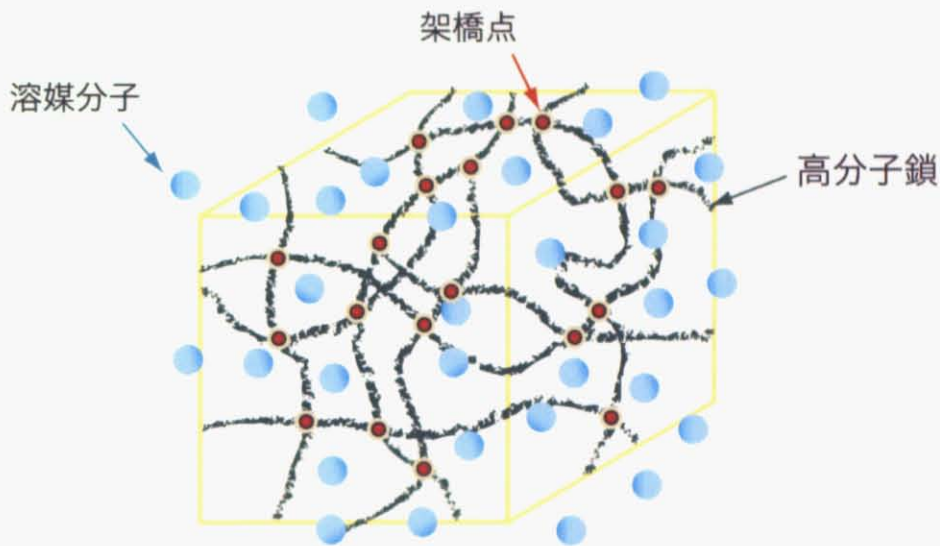


図 1.1: 高分子ゲルの模式図

高分子ゲルの中でも特に代表的なものがポリ *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAm) ゲルであり、温度変化に応じた体積相転移およびマクロな相分離 (白濁) を行う感熱応答性高分子として知られている (図 1.2)。NIPAm ゲルでは約 34 °C 以下の低温では疎水基であるイソプロピル基の周りに水分子が iceberg structure (氷殻構造) を形成し、疎水性水和が起きているとされる。その結果、低温では安定に水に溶け一相状態を呈する。しかし、それ以上の高温では熱振動により水の構造が壊れ疎水性相互作用によりイソプロピル基同士の凝集が起こっていくと考えられている。この現象はコイルグロビュール転移と呼ばれる急激なコンフォメーション変化を伴うものであり、タンパク質の変性やフォールディング機構を解明するモデルとしても注目されている。

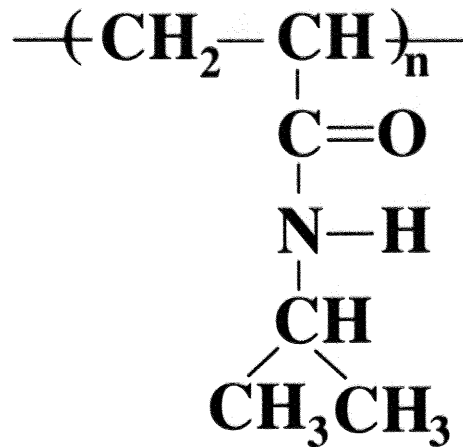


図 1.2: poly-NIPAm の構造式

1.3 NIPAm/AAcゲルについて

アクリル酸 (Acrylic acid) は、図 1.3 で示した構造式で表されるもっとも簡単な不飽和カルボン酸である。IUPAC 命名法では、2-プロペン酸 (2-Propenoic acid) と表される。25°C における解離定数 pKa が 4.25 とされる。適当な重合開始剤または酸素などの作用により容易に重合し、ポリアクリル酸となる。この重合体はカルボキシル基を多数持つために非常に高い親水性を備えている。さらに架橋を加えた網目状ポリマーは、ナトリウム塩の形にすると高吸水性、高保水性ゲルとして優れた性能を示し、身近な所では紙おむつ用などのサニタリー用途や化粧品用増粘剤に用いられている。

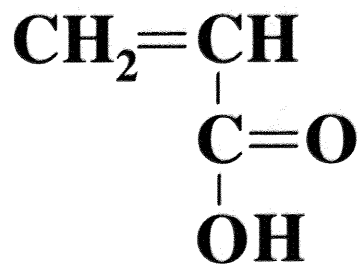


図 1.3: AAc の構造式

この弱荷電性物質であるアクリル酸 (AAc) を NIPAm と共重合して得られるゲルでは、温度上昇に伴い NIPAm 鎖の疎水性相互作用に起因する引力と AAc 基導入による静電相互作用および対イオンの浸透圧に起因する反発力が拮抗することで、ゲルの巨視的特性や微視的不均一性といった物性が大きく変わることが知られている。上述の NIPAm ゲル

ルが34°C付近で連続的に体積相転移するのに対し [15]、NIPAm/AAc 共重合ゲルでは膨潤能と転移温度が上昇し不連続な体積相転移が発現することが明らかになっている [16]。さらに小角中性子散乱法からは、温度上昇の過程でマクロ相分離の前段階において巨視的には均一でも微視的には疎水性相互作用により凝集した網目鎖の周期構造を反映した数百Åレベルの揺らぎサイズを持つマイクロ相分離構造が形成されることが知られている [17][18]。Borue と Erukhimovich は乱雑位相近似 (RPA) 理論に基づいた高分子電解質の散乱理論の中でマイクロ相分離現象を予言し [19]、上の実験結果を説明している。さらに近年になって Rabin と Panyukov は彼らの非荷電ゲルの散乱理論 [12][13] を見事に荷電ゲルへと拡張させている [14]。Rabin-Panyukov 理論の詳細は次章で述べる。

以上に述べたような温度/pH 応答ゲルとして位置付けられる NIPAm/AAc ゲルの物性を決定付ける荷電基効果に関するこれまでの理論においては、NIPAm 網目鎖上にモノマー単位で AAc 荷電基が配置された系のみが研究の対象であった。また AAc 荷電基の NIPAm 網目内での均一分散を仮定し、系全体に対する総荷電基量の比率のみが考慮されてきた。これには、静電的引力や周囲の pH に対する繊細な特性変化といった弱荷電性ゲル特有の相互作用を扱うこと自体の難しさはもとより、AAc をポリマー単位で NIPAm 網目内に共重合によって取り込むという試料作製を実験室レベルで行うことの困難さが主な理由に挙げられる。しかし、従来型の酸化還元反応を利用した Redox 重合でなく、紫外線照射による光重合反応を用いることでポリマー単位での AAc 荷電基の NIPAm との共重合を容易にできるようになることが近年、明らかになっている [20]。NIPAm 網目内で AAc 荷電基が局在化した場合、荷電基効果にどのような変化が現れるのかについての詳細な研究はこれまで行われていない。もし明らかになった場合、ゲルの微視的特性を決めるポリマー濃度や架橋濃度、荷電基分率といった従来の構成因子に荷電基の分布という新たな因子をもたらすことになるという意味でも、そのような研究を行う学問的意義は非常に大きい。

そこで本研究では、荷電基分布に着目し、NIPAm 網目内に等しい AAc 荷電基総量を持ちながら、AAc の空間分布に違いを持つ各種 NIPAm/AAc 共重合ゲルの巨視的物性および微視的な構造と動的特性を検証することを研究の目的とした。主な測定手法に膨潤収縮測定、動的散乱法および小角中性子散乱法を用いることでマクロな物性から Å レベルに至るまで様々なスケールでのゲルの構造、さらには緩和挙動といったダイナミクスを評価した。研究の具体的内容は以下ようになる。

(1) Redox 重合および紫外線重合で作製した NIPAm 単独ゲル (ホモポリマーゲル) の構造上の違いを上記の測定手法を用いて明らかにする。

(2)(1) で解明した Redox 重合/紫外線重合ホモポリマーゲルの構造上の違いを踏まえた上で、Redox および紫外線重合で作製した AAc の空間分布に違いを持つ各種 NIPAm/AAc 共重合ゲルの構造上の違いを温度依存性という観点から上記の測定手法を用いて明らかにする。

(3) さらに (2) の各種 NIPAm/AAc 共重合ゲルの巨視的膨潤特性や微視的な網目構造の違いを pH 依存性という観点から膨潤収縮測定と小角中性子散乱法を用いて明らかにする。

第2章 理論

2.1 膨潤収縮の理論

溶媒中で膨潤したゲルの自由エネルギーは、網目と溶媒との混合自由エネルギー ΔF_{mix} と網目の弾性エネルギー ΔF_{el} の和で与えられ、荷電性ゲルにおいてはさらにゲル内外の自由イオンの濃度差から生じるイオンの寄与 ΔF_{ion} が加わる。Khokhlov ら [21] によってゲル内の Coulomb 相互作用は自由エネルギーのエントロピーの寄与による自由エネルギーに比べ遙かに小さいことが指摘されている。Flory-Huggins モデルよると [22]、膨潤した高分子ゲルの全自由エネルギー ΔF は3つの項の和として表される。

$$\Delta F = \Delta F_{\text{mix}} + \Delta F_{\text{el}} + \Delta F_{\text{ion}} \quad (2.1)$$

ΔF_{mix} 、 ΔF_{el} 、 ΔF_{ion} はそれぞれ網目と溶媒との混合自由エネルギー、膨潤変形による網目の弾性エネルギー、ゲル内外の自由イオンの濃度差から生じるイオンの寄与である。膨潤ゲルの平衡膨潤状態は式 (2.1) が最小の時であり、この時 $-\partial\Delta F/\partial V$ で表される網目の浸透圧は0となる。ただし V はゲルの体積で $V \propto \phi_0/\phi$ である。 ϕ は高分子の体積分率で ϕ_0 は参照状態の値である。

$$\Pi = \Pi_{\text{mix}} + \Pi_{\text{el}} + \Pi_{\text{ion}} = 0 \quad (2.2)$$

Π_{mix} 、 Π_{el} についてはそれぞれゴム弾性理論および Flory-Huggins の理論から以下のように表されることが知られている。

$$\Pi_{\text{mix}} = -\frac{RT}{V_s} [\ln(1 - \phi) + \phi + \chi\phi^2] \quad (2.3)$$

$$\Pi_{\text{el}} = \nu_e RT \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) - \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/3} \right] \quad (2.4)$$

R は気体定数、 T は温度、 V は溶媒のモル体積、 ν_e は単位体積中の有効網目数（部分鎖密度）である。参照状態での体積分率を意味する ϕ_0 は調整時の体積分率とし、以降の議論でも同様である。また χ は Flory-Huggins の相互作用パラメータである。

一方、 Π_{ion} については自由イオンの浸透圧を考慮した Donnan の理論を用いることで説明される [22][23]。実際には固定電荷の存在によりゲルの界面には電気二重層 (charged bilayer) が形成されるが、巨視的な膨潤特性を検討する上では無視できるため Donnan ポ

テンシヤルはゲル中で一定と考える。ゲル内の自由イオン濃度 c_i とゲル外の自由イオン濃度 c'_i は Donnan ポテンシヤル U 、Donnan 比 K を用いて以下のように記述される [24]。

$$\frac{c_i}{c'_i} = \exp\left(-\frac{z_i e U}{k_B T}\right) = K^{z_i} \quad (2.5)$$

$$\Pi_{\text{ion}} = RT \sum_i (c_i - c'_i) = RT \Delta C \quad (2.6)$$

z_i 、 e 、 R はそれぞれ i 種イオンの価数、電気素量、気体定数である。

ここでは本研究で用いた NIPAm/AAc ゲルについて考える。まずゲル内外においてそれぞれ次の電気的中性条件が成り立つ。

$$[\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]_{\text{in}} + [\text{Cl}^-]_{\text{in}} = [\text{Na}^+]_{\text{in}} + [\text{H}^+]_{\text{in}} \quad (2.7)$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{out}} + [\text{Cl}^-]_{\text{out}} = [\text{Na}^+]_{\text{out}} + [\text{H}^+]_{\text{out}} \quad (2.8)$$

さらに自由イオンの浸透圧条件は $\text{pH} \ll 7$ 、 $\text{pH} \gg 7$ においてそれぞれ

$$[\text{H}^+]_{\text{in}} [\text{Cl}^-]_{\text{in}} = [\text{H}^+]_{\text{out}} [\text{Cl}^-]_{\text{out}} \equiv I^2 \quad (2.9)$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{in}} [\text{OH}^-]_{\text{in}} = [\text{Na}^+]_{\text{out}} [\text{OH}^-]_{\text{out}} \equiv I^2 \quad (2.10)$$

である。ただし I はイオン強度であり、簡略化のために活量係数は 1 とした。以上の式 (2.6)~(2.10) を用いることで結局

$$\Pi_{\text{ion}} = RT \left(\sqrt{[\text{COO}^-]^2 + 4I^2} - 2I \right) \quad (2.11)$$

となる。AAc の解離度 α に関しては、Henderson-Hasselbach の式より [25] [26]

$$\alpha = \frac{1}{10^{\text{pK}_a - \text{pH}} + 1} \quad (2.12)$$

となる。ただしゲル中の分子内相互作用に関するパラメータを 1 にした。この α を用いて

$$[\text{COO}^-] = \frac{\phi}{\phi_0} \alpha f C \quad (2.13)$$

となる。 f は網目中のアクリル酸分率、 C はポリマー濃度である。以上の式を用いることで非荷電ホモポリマーゲルのみでなく弱荷電性ゲルの膨潤平衡状態での膨潤度も導くことができる。

2.2 静的／動的光散乱

静的光散乱 (SLS) とは散乱体から散乱される光子数をカウントすることで散乱体の構造や形といった情報を評価する手法である。それに対し、動的光散乱 (DLS) とは、試料にレーザー光を照射し、その散乱光の相関から試料のダイナミクス (運動、緩和現象) について測定する手法である。ここでは両手法の原理を説明する。

2.2.1 静的光散乱 (SLS)

光散乱はポリマー溶液やゲルをキャラクタリゼーションする上での有用な手段の一つである。散乱ベクトルは

$$|q| = q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.14)$$

で表され、 λ は真空中の光の波長、 n_0 は溶液の屈折率、 θ は散乱角である。散乱強度を q の関数として測定することで散乱体の構造や形を評価することができる。以下によく知られた散乱強度 $I(q)$ の評価手法を述べる。希薄溶液からの散乱は [27][28]

$$\frac{KC}{I(q)} = \frac{1}{\langle M \rangle_w} \left[1 + \frac{\langle R_g^2 \rangle_z}{3} q^2 \right] + 2A_2C + 3A_3C^2 + \dots \quad (2.15)$$

で与えられる。 C はポリマー濃度、 A_2 、 A_3 はそれぞれ第2、第3ビリアル係数、 $\langle M \rangle_w$ は重量平均分子量、 $\langle R_g^2 \rangle_z$ は z 平均回転半径 2 乗であり、 K は

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)_0^2}{N_A \lambda^4} \quad (2.16)$$

で与えられるコントラスト因子である。 N_A はアボガドロ数である。式 (2.15) は低濃度においては $q = 0$ で散乱強度がポリマーの質量と濃度に比例することを意味する。

有限の濃度においては $KC/I(q)$ は普通 q と C に対して plot され、これは Zimm plot と呼ばれる。一般に高分子ゲルや準希薄溶液においては $C > C^*$ 、すなわちポリマー濃度は重なり合い濃度 C^* を越えているためポリマー間の干渉効果が現れ、式 (2.15) は適用できなくなる。

準希薄溶液の散乱においてはプロブの濃度揺らぎにより生じる散乱が観測され、散乱関数は

$$I(q) \propto \frac{1}{1 + q^2 \xi^2} \quad (2.17)$$

で与えられる。 ξ は相関長である [29]。 ξ の大きさは数十～数百 Å 程度であり、 q 依存性のある散乱を観測するには小角 X 線散乱や小角中性子散乱の q 領域が一般に適している。

2.2.2 動的光散乱 (DLS)

時間相関関数

まず、時間相関関数を定義する。測定の際、理論的には観測時間 T は $T \rightarrow \infty$ であるのが望ましいが実験上では不可能であるので、 T をなるべく長くにとって正確な相関関数を期する。観測されるのは散乱強度 $I(\mathbf{q}, t)$ で、これは散乱振幅 $E(\mathbf{q}, t)$ の絶対値の二乗である。即ち、

$$I(\mathbf{q}, t) = E(\mathbf{q}, t)E^*(\mathbf{q}, t) \quad (2.18)$$

である。従って、散乱強度から得られる相関関数は、

$$G^{(2)}(\tau) \equiv \langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle = \langle E(\mathbf{q}, 0)E^*(\mathbf{q}, 0)E(\mathbf{q}, \tau)E^*(\mathbf{q}, \tau) \rangle \quad (2.19)$$

となる。一方、散乱振幅の相関関数は

$$G^{(1)}(\tau) \equiv \langle E(\mathbf{q}, 0)E^*(\mathbf{q}, \tau) \rangle \quad (2.20)$$

である。このとき、初期値で規格化された相関関数

$$g^{(1)}(q, \tau) \equiv G^{(1)}(\tau)/G^{(1)}(0) \quad (2.21)$$

$$g^{(2)}(q, \tau) \equiv \langle I(q, 0)I(q, \tau) \rangle / \langle I(q, 0) \rangle^2 = G^{(2)}(\tau) / |G^{(1)}(0)|^2 \quad (2.22)$$

について、次の Siegert の関係式が成り立つ。

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (2.23)$$

これにより、測定された散乱強度の相関関数から、散乱振幅の相関関数を得ることができる。ただし、実際にはレーザービームの広がりにより、式 (2.23) は

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (0 \leq \beta \leq 1) \quad (2.24)$$

となる。ほとんどの装置で、 β は 1 に近い値を取る。

2.2.3 非エルゴード系の散乱

散乱の初期には高分子ゲルに対しても高分子溶液と同様に上記の式 (2.23) で示されるホモダイン法を用いて解析が行われていた。ホモダイン法（または self-beat 法）が散乱光同士の相互作用を扱うのに対し、ヘテロダイン法では local oscillator (通常は非散乱光の一部) と散乱光の相互作用を対象にする。実際、高分子ゲルでは架橋点の存在に依る構造凍結成分が local oscillator として作用するため散乱強度の相関関数 (ICF) $g^{(2)}(q, \tau)$ の時間平均と位置平均は一致せず、系は非エルゴード性を示す。この揺らぎを持たない成分を解釈するために、Wun ら [30] は調和的に束縛された粒子 (a harmonically bound particle) のモデルを提唱し、ポリマーゲルの非単一指数相関関数を導いた。Geissler 等 [31] は静的な散乱を架橋点近傍に生まれるポリマー濃度の不均一性に起源があると説いた。彼らは動的な散乱と比較して静的な散乱が遥かに大きいことを考慮して ICF をヘテロダイン法 [32] で扱った。また Pusey と van Megen [33] は架橋点による高分子鎖のブラウン運動の空間的な制限により高分子ゲルは非エルゴード系であるとして静的な成分を説明した。Joosten と Pusey [34]-[36] はゲルの動的な光散乱の理論体系を構築し実験データを用いて理論試験を行った。ここでは非エルゴード系の ICF を解析した代表的な二つのモデルを紹介する。

Joosten and Pusey's nonergodic medium method

ゲルではポリマー鎖は架橋点の存在によりブラウン運動は制限される。そのため散乱電場は時間で揺らぐ項と時間に依存しない項の和で表される。

$$E(q, t) = E_F(q, t) + E_C(q) \quad (2.25)$$

動的光散乱の測定では以下の相関関数が計測される。

$$g_T^{(2)}(q, \tau) \equiv \frac{\langle I(q, 0)I(q, \tau) \rangle_T}{\langle I(q, 0) \rangle_T^2} \quad (2.26)$$

この時、揺らぎ成分に関する散乱電場の相関関数は以下のように表される [33]。

$$\langle E_F(q, 0)E_F^*(q, \tau) \rangle_T = \langle I(q) \rangle_E [f(q, t) - f(q, \infty)] \quad (2.27)$$

$f(q, t)$ は規格化された散乱電場の相関関数の位置平均である。またこの時 $\tau = 0$ の極限をとることで

$$\langle I_F(q) \rangle_T = \langle I(q) \rangle_E [1 - f(q, \infty)] \quad (2.28)$$

となる。このとき ICF は [33]、

$$g_T^{(2)}(q, \tau) = 1 + Y^2 \{ [f(q, \tau)]^2 - [f(q, \infty)]^2 \} + 2Y(1 - Y) [f(q, \tau) - f(q, \infty)] \quad (2.29)$$

$$\sigma_I^2 = g_T^{(2)}(0) - 1 = \langle I^2(q) \rangle_T / \langle I(q) \rangle_T^2 - 1 \quad (2.30)$$

であり、時間平均強度に対する位置平均強度の比は

$$Y = \langle I(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_T \quad (2.31)$$

である。式 (2.29) より、ガラスのような non-fluctuating media では $f(q, \tau) = f(q, \infty)$ のため $g_T^{(2)}(q, \tau) = 1$ であり、fully-fluctuating media では $f(q, \infty) \rightarrow 0$ であるため $\sigma_I^2 = 1$ 、 $Y = 1$ であり式 (2.29) は τ とともに減衰することがわかる。短時間側の極限では

$$f(q, \tau) = 1 - D_{NE}q^2\tau + \dots \quad (2.32)$$

となる [35]。さらに式 (2.32) を式 (2.29) に代入することで、

$$g_T^{(2)}(q, \tau) - 1 = \sigma_I^2(1 - 2D_Aq^2\tau + \dots) \quad (2.33)$$

を得る。ただし D_A は

$$D_A = D_{NE}Y/\sigma_I^2 \quad (2.34)$$

で表される見かけの拡散係数であり、

$$D_A = -\frac{1}{q^2} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\partial \ln}{\partial \tau} \left[\sqrt{g^{(2)}(q, \tau) - 1} \right] \quad (2.35)$$

であることから非エルゴード系をあたかもエルゴード系と仮定したときに評価される拡散係数であることがわかる。

the partial heterodyne method

この手法では密度揺らぎの動的成分に着目し、以下の中間相関関数を用いて評価する [31][32][36][37]。

$$f_N(q, t) = \frac{\langle E_F(q, 0) E_F^*(q, \tau) \rangle_T}{\langle I_F(q) \rangle_T} \quad (2.36)$$

この時 $f_N(q, t)$ に対応した拡散係数 D は以下の式で関係付けられる。

$$f_N(q, t) = 1 - Dq^2\tau + \dots \quad (2.37)$$

また

$$X = \langle I_F(q) \rangle_T / \langle I(q) \rangle_T \quad (2.38)$$

を用いて、ICF は

$$g_T^{(2)}(q, \tau) = 1 + X^2 f_N^2(q, \tau) + 2X(1 - X) f_N(q, \tau) \quad (2.39)$$

で与えられる。この時、式 (2.39) と $f_N(q, 0) = 1$ から

$$\sigma_I^2 = X(2 - X) \quad (2.40)$$

となる。 D_{NE} 、 D_A と D には

$$D = \frac{Y D_{NE}}{X} = \frac{\sigma_I^2 D_A}{X} = (2 - X) D_A \quad (2.41)$$

の関係がある。 $X = 1$ 、すなわち完全に静的成分の寄与の無い場合、 $D = D_A$ で完全なホモダインモードであり、 $X = 0$ 、すなわち散乱が完全に静的な場合、 $D = 2D_A$ で完全なヘテロダインモードである。また式 (2.38)、式 (2.41) より

$$\frac{\langle I \rangle_T}{D_A} = \frac{2}{D} \langle I \rangle_T - \frac{\langle I_F \rangle_T}{D} \quad (2.42)$$

と変形できる。すなわち $\langle I \rangle_T / D_A$ を $\langle I \rangle_T$ に対してプロットすることで真の拡散係数 D と動的成分 $\langle I_F \rangle_T$ を評価することができる。さらに

$$\langle I \rangle_E = \langle I_F \rangle_T + \langle I_C \rangle_E \quad (2.43)$$

から高分子ゲルの架橋導入の効果を反映した静的成分 $\langle I_C \rangle_E$ も導くことができる。

2.3 中性子散乱

2.3.1 中性子の特徴

中性子の最も重要な性質は磁気モーメントを持つことと電氣的に中性であることである。前者については、中性子は磁気モーメントを持つために物質中の磁性電子の磁気モー

メントとの相互作用によって中性子は散乱される（磁気散乱）。このため磁性体で磁気モーメントの規則的な配列がある場合は、結晶構造と同様に磁気ブラッグ反射が観測でき、磁気モーメントの配列を知る事ができる。

本研究では後者の特徴を生かしている。中性子は電氣的に中性なので物質内の強力なクーロンポテンシャルの影響を受けず、原子核近傍で核力によって散乱される（核散乱）。図 2.1 は中性子と X 線の散乱長を比較したものである。X 線の場合には散乱振幅は電子密度に比例する。すなわち散乱長 f_a は原子番号 Z にほぼ比例する。

$$f_a = r_0 Z \quad (2.44)$$

$$r_0 = e^2/m^2c^2 = 2.82 \times 10^{-13} \text{ cm}$$

一方、中性子の散乱長 b_n は、原子番号とは無関係で核種により大きく異なる。中性子の場合、 1.80\AA の中性子に対し例えば軽水素の散乱長が $-3.74 \times 10^{-13}\text{cm}$ と負の値を持つのにに対し重水素の散乱長が $6.67 \times 10^{-13}\text{cm}$ であるように同位体によって散乱長は大きく異なる。こうした性質を利用して、酸素、炭素、水素などの軽元素の構造決定、あるいは原子番号が接近した元素を区別する事が、X 線に比べはるかに容易にできる。また通常の散乱実験に多く用いられる波長は数 \AA 程度、つまり物質中のマイクロ構造のスケールと同程度なのが特徴である。こうした理由により、中性子を用いることで X 線では測定することのできない高分子ゲルの微視的構造を調べることができるのである。

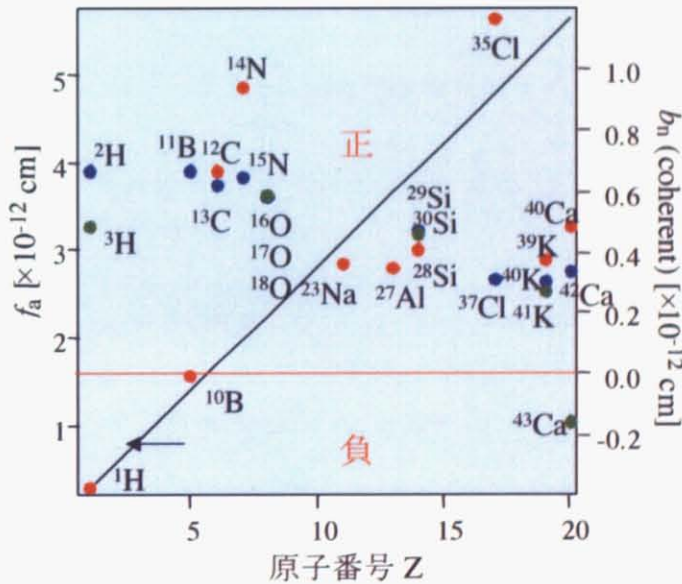


図 2.1: 中性子と X 線の散乱長の比較 (M. Nagao, private communication.)

2.3.2 散乱の原理

中性子散乱の基本となる散乱理論をここでは述べる [38]。波長 λ 、散乱角 θ に対して散乱ベクトルは

$$|\mathbf{q}| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.45)$$

で表される。各々の散乱体は散乱長 b_k を持つとすると、試料の散乱はすべての散乱振幅の重ね合わせで生じる。散乱振幅 $\Psi(\mathbf{r})$ は

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_k^N b_k \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k) \quad (2.46)$$

で与えられる。 \mathbf{r}_k は k 番目の散乱体の観測点からの距離、 N は散乱体の総数である。微分散乱断面積、すなわち単位時間に $d\Omega$ に入射した中性子の総数 $d\sigma/d\Omega$ は $\Psi\Psi^*$ を平均化することにより

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \left\langle \sum_k^N b_k \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k) \sum_j^N b_j \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \right\rangle \\ &= \sum_{j, k}^N \langle b_j b_k \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)) \rangle \\ &= \sum_{k=1}^N b_k^2 + \sum_{j \neq k}^N \langle b_j b_k \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)) \rangle \end{aligned} \quad (2.47)$$

第二項中の b_j と b_k は位置依存性がなく独立なので、 $b_j b_k$ は $\langle b_j \rangle \langle b_k \rangle = \langle b \rangle^2$ と置き換えることができる。これにより式 (2.47) は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = N \langle b^2 \rangle + \langle b \rangle^2 \sum_{j \neq k}^N \langle \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)) \rangle \quad (2.48)$$

と書き換えられる。ここで $\overline{\Delta b^2}$ を次のように定義する。

$$\overline{\Delta b^2} = \langle (b - \bar{b})^2 \rangle = \langle b^2 - 2b\bar{b} + \bar{b}^2 \rangle = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \quad (2.49)$$

このとき、式 (2.48) は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = N \overline{\Delta b^2} + \langle b \rangle^2 \sum_{j, k}^N \langle \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)) \rangle \quad (2.50)$$

と書き換えられる。第一項は b の揺らぎにのみ依存した値であり、非干渉性散乱を与え、実際の測定においては非干渉性散乱は主に水素原子からもたらされ、 q 依存性のない

フラットな散乱を与える。このため計算あるいは試料と同じ水素原子濃度を含む溶液などを用いて非干渉性散乱の寄与を差し引いて評価する。第二項の干渉性散乱が試料の微視的な構造に関する情報を持った重要な項である。

また導出の詳細は省略するが、 $d\sigma/d\Omega$ は散乱体密度の揺らぎの相関関数を表す量 $G(r)$ と Fourier 変換の関係にあり、同種の散乱体のみから成る系では

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 \left[V \int_V \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) G(r) d\mathbf{r} + N \right] \quad (2.51)$$

と表される。 V は試料の体積である。

2.3.3 Ornstein-Zernike モデルと Debye-Bueche モデル

高分子ゲルの散乱関数を記述するのによく用いられる関数形が Lorentz 型関数と Squared-Lorentz 型関数である。これらはそれぞれ Ornstein-Zernike モデルと Debye-Bueche モデルを基にした関数である [39]-[41]。

一成分系や低分子溶液系においては排除体積効果は小さく、散乱挙動に q 依存性は現れないが、臨界点に近づくと小角領域で散乱が著しく増加する。臨界点近傍でのこのような散乱挙動は Ornstein-Zernike 方程式を用いて記述することができ、散乱関数は

$$S(q) = \frac{1}{K^2} \frac{\xi^2}{(1 + q^2\xi^2)} \quad (2.52)$$

のように表される [40][41]。この時 ξ は臨界点において発散挙動を示す。また散乱関数 $S(q)$ の逆フーリエ変換をすることで相関関数 $G(r)$ は

$$G(r) \approx \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad (2.53)$$

となり、相関長 ξ の意味がより明白になる。

一方、系内に散乱を起こす明確な粒子が存在せず、入り組んだ二相構造があつて、その相関長 ξ で特徴付けられる時、Debye と Bueche は相関関数 $G(r)$ の形が

$$G(r) = \exp(-r/\xi) \quad (2.54)$$

と表されることを提案した [39]。等方性が成り立つ二相系においては、この式を Fourier 変換することにより散乱強度 $I(q)$ は

$$I(q) = V b_v^2 \varphi (1 - \varphi) 8\pi \xi^3 \left(\frac{1}{1 + q^2\xi^2} \right)^2 \quad (2.55)$$

と表されることが知られている。 b_v は散乱長密度の差、 φ は一方の相の体積分率である。この関数は q の大きな極限では散乱体とマトリックスの間に明確な界面が存在する時に成り立つ以下の Porod law に一致する [42]。

$$I(q) \sim q^{-4} \quad (2.56)$$

2.3.4 Rabin-Panyukov 理論 (RP 関数)

Rabin-Panyukov は Gauss 鎖の瞬間架橋された網目を考慮する Edwards のモデルに従い、以下に簡略に示す RP 理論を提案した [12]。彼らはモノマー密度の相関関数 (correlators) を計算する上で全構造因子を静的不均一性に関する相関子と熱揺らぎに関する相関子に分けた。

与えられた網目構造において、自由エネルギー $F(\delta\rho)$ の熱 (時間) 平均の計算にはギブス分布が考慮される。

$$P(\delta\rho) \equiv \frac{\exp(-F(\delta\rho)/T)}{\int D[\delta\rho] \exp(-F(\delta\rho)/T)} \quad (2.57)$$

関数 $A(\delta\rho)$ の熱平均 $\langle A(\delta\rho) \rangle$ は

$$\langle A(\delta\rho) \rangle \equiv \int D[\delta\rho] A(\delta\rho) P(\delta\rho) \quad (2.58)$$

で定義される。また平衡モノマー密度 $\langle \rho_q \rangle$ に関しては自由エネルギー最小の条件より

$$\langle \rho_q \rangle = \rho_q^{eq} = \frac{n_q}{1 + wg_q} \quad (2.59)$$

で与えられることが知られている。 w は排除体積を記述するパラメータ (Θ 条件において $w = 0$)、 n_q は排除体積効果が働かないときの平衡密度である。熱的な密度揺らぎ $\delta\rho^{th}(\mathbf{x}, t)$ は

$$\delta\rho^{th}(\mathbf{x}, t) \equiv \rho(\mathbf{x}, t) - \rho^{eq}(\mathbf{x}) \quad (2.60)$$

であり、式 (2.60) を式 (2.58) に代入し Gaussian 積分を評価することで熱的な密度揺らぎの相関子 G_q が得られる。

$$G_q \equiv \langle \rho_q^{th} \rho_{-q}^{th} \rangle = \frac{g_q}{1 + wg_q} \quad (2.61)$$

上式は

$$G_q^{-1} = g_q^{-1} + w \quad (2.62)$$

と書き換えることができ、熱揺らぎの実効自由エネルギーをエントロピー項と排除体積項の和で表したポリマー溶液に関する RPA 理論との類似性を示していることがわかる。 g_q は排除体積相互作用が働かないときの熱的な構造関数を意味すると解釈できる。一方で静的な不均一性に関しては、

$$\langle n_q n_{-q} \rangle_n = \nu_q \quad (2.63)$$

で定義される溶媒の質には依存しない網目の凍結構造 (静的な不均一性) に依存した相関子 ν_q を用いて計算される。 n_q は物理的意味として排除体積力が存在する時に網目の巨視的変形は最終変形時と同じという制約のもとでの排除体積が働かない時の網目の平衡

密度プロファイルを示す。この時、静的不均一性に関する相関子 C_q (位置平均した揺らぎの相関関数 $\overline{\delta\rho^{eq}(\mathbf{x})\delta\rho^{eq}(\mathbf{x}')}$ のフーリエ変換) は式 (2.57)、(2.61) より

$$C_q \equiv \overline{\rho_q^{eq} \rho_{-q}^{eq}} = \frac{\nu_q}{(1 + w_{gq})^2} \quad (2.64)$$

で与えられる。全体の構造因子 S_q は

$$S_q \equiv \overline{\langle \rho_q^{eq} \rho_{-q}^{eq} \rangle} = G_q + C_q \quad (2.65)$$

となる。相関子の具体的な形は測定条件や延伸条件により異なるが、弱荷電性ゲルにおいては以下の関数形が主に用いられる。

$$G_q = \frac{\phi N g(q)}{1 + w(q)g(q)} \quad (2.66)$$

$$C_q = \frac{\phi N}{[1 + w(q)g(q)]^2 (1 + Q^2)^2} \times \left[6 + \frac{9}{w_0(q) - 1 + (1/2)Q^2(\phi_0/\phi)^{2/3}\phi_0^{-1/4}} \right] \quad (2.67)$$

$$g_q = \frac{1}{Q^2/2 + (4Q^2)^{-1} + 1} + \frac{2(\phi/\phi_0)^{2/3}\phi_0^{1/4}}{(1 + Q^2)^2} \quad (2.68)$$

ここで N は架橋点間重合度、 $Q \equiv aN^{1/2}$ は無次元の散乱ベクトルである。 a はモノマー長で NIPAm では $a = 8.12\text{\AA}$ である。また添加塩の効果は無視した。 l_B は無次元 Bjerrum 長であり、Bjerrum 長 L_B を用いて $l_B = 4\pi L_B/a$ で与えられる。 L_B は室温 (25°C) で 7\AA であるが厳密には温度依存性を示し以下の式で表される。

$$L_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T} \quad (2.69)$$

e 、 ϵ 、 k_B はそれぞれ電気素量、溶媒の誘電率、ボルツマン定数である。相互作用パラメータ $w(q)$ 、 $w_0(q)$ はそれぞれ貧溶媒下、良溶媒下を仮定しており次のように表される。

$$w(q) = (1 - 2\chi + \phi)\phi N + \frac{l_B f^2 \phi N^2}{Q^2 + l_B f \phi N} \quad (2.70)$$

$$w_0(q) = \phi_0^{5/4} N + \frac{l_B f_0^2 \phi_0^{4/5} N^2}{Q^2(\phi_0/\phi)^{2/3} + l_B f_0 \phi_0^{5/4} N} \quad (2.71)$$

またこの関数は溶媒の質を下げた場合 ($w < 0$) に有限の散乱ベクトル $q = q_{\max}$ で最大値をとり、 $2\pi/q_{\max}$ の周期的相分離スケールをもったマイクロ相分離構造の挙動を記述する。

第3章 実験

3.1 試料調製

NIPAm、AAc、*N,N'*-メチレンビスアクリルアミド (BIS)、過硫酸アンモニウム (APS)、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン (TEMED) は和光化学社より、ポリアクリル酸はポリマーサイエンス社より購入した。ポリアクリル酸は重量平均分子量 $M_w = 118,000$ 、多分散度 $M_w/M_n = 1.13$ である。ただし M_n は数平均分子量である。各々のゲルの調製手順を以下に記す。

3.1.1 ホモポリマーゲル

Redox 重合法と紫外線重合法により作製されるゲルの微細構造の違いを明らかにするために、最初に Redox 重合、紫外線重合、それぞれで作製したホモポリマーゲルの構造解析を行った。試料コードは前者が Redox-NIPAm、後者が UV-NIPAm である。

Redox-NIPAm

700mM の NIPAm を 10ml の蒸留水に溶解した後、7mM の BIS と 1.54mM の APS を各々架橋剤および重合開始剤として加えた。さらに重合促進剤として 24 μ l の APS を添加後、20°C で 24 時間放置しゲル化させた。

UV-NIPAm

700mM の NIPAm を 10ml の蒸留水に溶解した後、20mM の APS を紫外線重合開始剤として加えた。さらに 20°C で 1 時間紫外線照射下で放置しゲル化させた。また小角中性子散乱実験には 5.8wt %、8.3wt %、17.7wt %、26.3wt % のポリマー濃度を持つ UV-NIPAm を用い、それぞれの試料コードを G058、G083、G177、G263 とする。

3.1.2 荷電ゲル

図 3.1 に荷電基の分布を示す。青セグメントが NIPAm、赤セグメントが AAc、丸印が架橋点を示す。(a) では網目鎖中に AAc がモノマー単位でランダムに配置され、(b) では AAc はポリマー単位で網目に架橋されている。また、(c) では AAc ポリマーはゲル網目

中に拘束されているが架橋されていない状態である。試料コードは、Redox 重合により作製した (a) の荷電基分布を持つゲル、紫外線重合により作製した (a) の荷電基分布を持つゲル、紫外線重合により作製した (b) の荷電基分布を持つゲル、Redox 重合により作製した (c) の荷電基分布を持つゲルに対して、それぞれ Redox-mono、UV-mono、UV-poly、Redox-poly となっている。

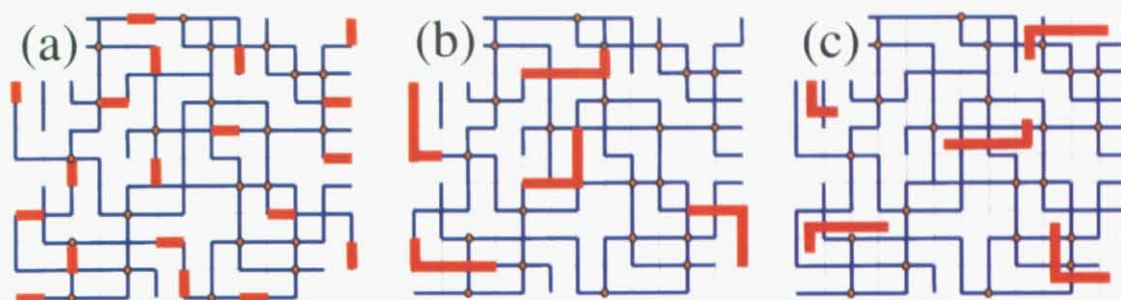


図 3.1: AAc 分布の模式図。青線、赤線はそれぞれ NIPAm 網目、AAc モノマーまたは AAC ポリマーを表す。

Redox-mono

668mM の NIPAm と 32mM の AAc を 10ml の蒸留水に溶解した後、7mM の BIS と 1.54mM の APS を各々架橋剤および重合開始剤として加えた。さらに重合促進剤として 24 μ l の APS を添加後、20 $^{\circ}$ C で 24 時間放置しゲル化させた。

UV-mono

668mM の NIPAm と 32mM の AAc を 10ml の蒸留水に溶解した後、20mM の APS を紫外線重合開始剤として加えた。さらに 20 $^{\circ}$ C で 1 時間紫外線照射下で放置しゲル化させた。

Redox-poly

668mM の NIPAm と 32mM の poly-AAc(モノマー単位で計算) を 10ml の蒸留水に溶解した後、7mM の BIS と 1.54mM の APS を各々架橋剤および重合開始剤として加えた。さらに重合促進剤として 24 μ l の APS を添加後、20 $^{\circ}$ C で 24 時間放置しゲル化させた。

UV-poly

668mM の NIPAm と 32mM(モノマー単位で計算) の poly-AAc を 10ml の蒸留水に溶解した後、20mM の APS を紫外線重合開始剤として加えた。さらに 20°C で 1 時間紫外線照射下で放置しゲル化させた。

表 3.1: 試料情報

	NIPAm/mM	AAc/mM	BIS/mM	APS/mM	TEMED/ μ l
Redox-mono	668	32	7	1.54	24
UV-mono	668	32	-	20	-
Redox-poly	668	32	7	1.54	24
UV-poly	668	32	-	20	-

紫外線照射重合は USHIO 製 500W Deep-UV ランプ ($\lambda \leq 300\text{nm}$) を用いて行った [20]。図 3.2 に装置の概要を示す。ディテクターは散乱角 90 度の位置に固定した。試料ホルダーと UV 光の間には $\lambda \leq 400\text{nm}$ の光のみを透過できる UV 透過フィルターが設置してある。さらに試料ホルダーとディテクター間には $\lambda \geq 500\text{nm}$ の光のみ透過可能なシャープカットフィルターを設置することで He-Ne レーザーからの散乱光のみを検出することができる。ゲル化点は散乱光の急激増大が観測される時間より決定した。

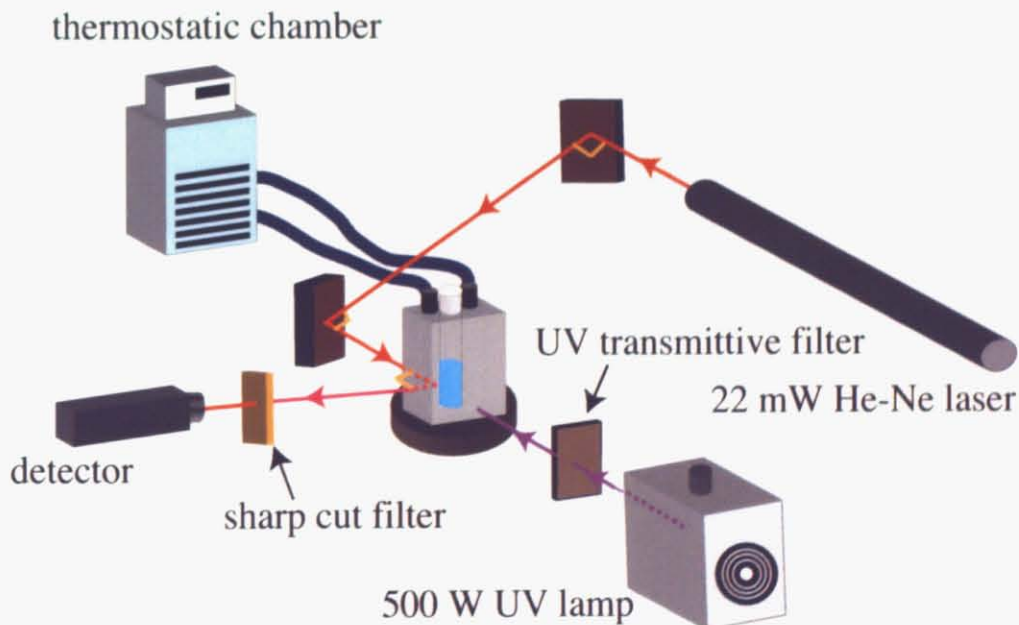


図 3.2: UV 照射装置概略図

3.2 膨潤収縮実験

測定には Nikon 社製倒立顕微鏡 TMD300 および Hamamatsu 社製イメージプロセッサ Algas 2000 を用いた (図 3.3)。膨潤収縮実験用の試料は直径約 $800\mu\text{m}$ のキャピラリー中で作製した。試料をキャピラリーから取り出し、大量の蒸留水で洗浄した後に $\text{pH} \approx 7$ の純水で満たしたセル内にセットした。測定温度が $20\sim 45^\circ\text{C}$ の準静的平衡測定とした。pH 依存性実験では HCl aq または NaOH aq で pH を調製した 20°C の溶液をセル中に絶えず循環させた。ゲルの外観を常時モニターで観測しながら、イメージプロセッサを用いて直径を測定した。測定インターバルを 20 分から数時間の間として円柱状試料の直径 d を測定し、インターバル前後の測定値が同一となる度に昇温または pH を変化させた。実験結果で示した直径 d は任意の 3 点の平均値である。



図 3.3: 膨潤収縮実験装置

3.3 動的/静的光散乱実験

動的/静的光散乱 (DLS/SLS) の測定には、ALV/SLS-5000 を用いた (図 3.4)。これは光源に He-Ne レーザー (22mW , 632.8nm) を用いており、散乱角は 30° から 150° まで測定可能である。ただし、動的光散乱測定法においては散乱角を 90° にした。測定温度は $20\sim 45^\circ\text{C}$ である。100 点測定用の回転ユニットには ALV/Cuvette Rotation/Translation Unit (ALV/CRTU) を用いた。また試料は直径 8mm の試験管内で調製時の $\text{pH} \approx 8$ の元で作製した。

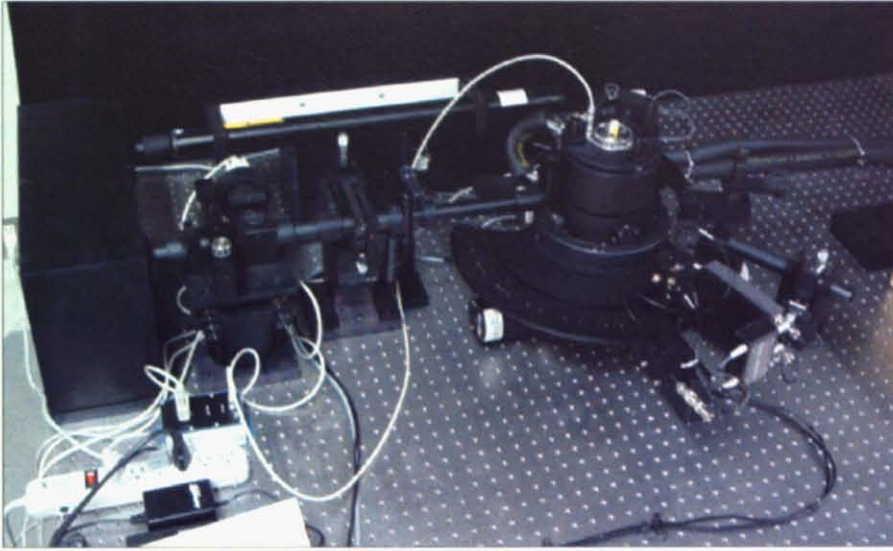


図 3.4: 動的／静的光散乱装置

ALV/SLS-5000 Compact Goniometer System ではレーザー光の強度をモニターダイオードで測定し、マッチング溶媒に浸された Pt-100 温度プローブで試料温度を測定する。測定される量は試料の相対強度であり、絶対強度補正に補正するには Rayleigh 比の知られている STANDARD 試料が必要である。一般的に用いられる STANDARD 試料はトルエンである。これは Rayleigh 比がよく知られていることおよび屈折率が約 1.5 とキュベット (ホウケイ酸または石英ガラス製) との屈折率に近い境界での反射を抑えられることが理由である。レーザー光が試料に照射されると、散乱光がディテクターで検出される。実際の測定では光子相関法を用いて散乱強度の変動を解析する。この方法では一定時間内の光電子増倍管の出力パルス数を数え、自己相関関数を構築する。各々のパルスがそれぞれの散乱されディテクターに入射した光子に対応する。したがって、 $n(t)$ が時間間隔 t と $t + \delta t$ の間に入ってきたフォトン数とすると光子相関法では

$$C(t) \equiv \langle n(t)n(0) \rangle \quad (3.1)$$

で与えられる時間自己相関関数が得られる。この時 δt 間の散乱強度 I との間に

$$n(t) = \sigma \int_A d^2R \int_t^{t+\delta t} dt' I(R, t') \quad (3.2)$$

の関係がある。 σ は光電陰極の量子効率に関連した定数であり、積分は光電陰極の照射面積 A に対してである。

3.4 小角中性子散乱実験

小角中性子散乱測定は日本原子力研究所の2次元小角中性子散乱装置 (SANS-U) を用いた。中性子の波長は7 Å、試料とディテクター間の距離は2m または8m である。試料は直径8mm の試験管内で作製し、500 μ m のふるいにかけた。3日間攪拌下で大量の蒸留水で洗浄し、乾燥した後に目的とするポリマー濃度になるように D₂O 溶媒を加えた。



図 3.5: 小角中性子散乱装置

中性子の発生

核燃料物質の核分裂で発生する中性子(図3.6)は、数 MeV のような高エネルギーから、数 meV 以下の低エネルギーまでの幅広いエネルギー範囲を持っている。それらは、「高速中性子」、「熱外中性子」、「熱中性子」、「冷中性子」などと呼ばれている。「冷中性子」は、一般に、波長に換算すると約 4Å 以上の中性子を称する。このような冷中性子を得るためには、熱中性子のなかに含まれるエネルギーが 5 meV 以下の成分を、フィルターを用いて選別したり約 20 K の液体水素のような極低温の減速材中に通して、冷中性子に変換するといった方法が行われる。一般には原子炉で発生する熱中性子を、液体水素あるいは液体重水素のような極低温の減速材によって減速し、冷中性子と呼ばれる 5 meV 以下の低いエネルギーの中性子に変えている。このような装置を冷中性子源装置 (Cold Neutron Source (CNS)) と呼ぶ。日本原子力研究所の研究用原子炉 JRR-3M には最新の設備を備えた CNS (JCNS) が設置されている。実験利用棟にビームホールを

設け、原子炉で発生した中性子を中性子導管を通して同施設内の実験装置まで導くことにより中性子ビーム実験の飛躍的な利用拡大が可能となっている。

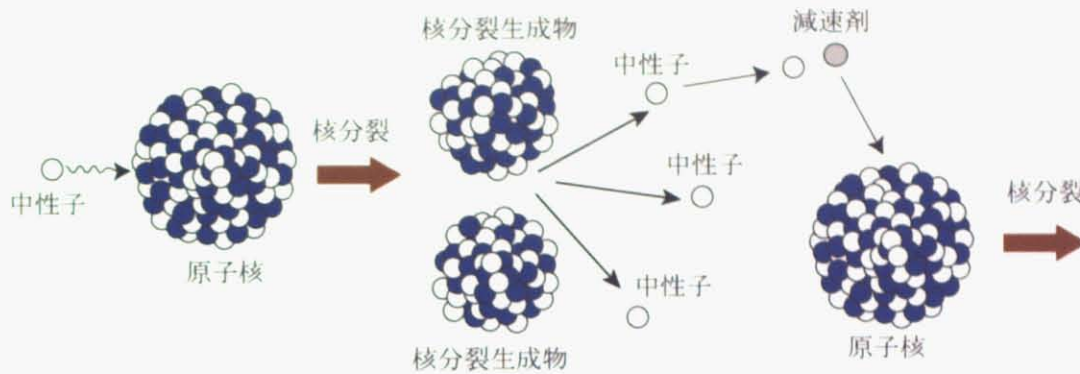


図 3.6: 中性子の発生

図 3.7 は SANS-U の光学系を示している [43][44]。原子炉から発生した中性子は波長分布を持つため、速度選別機で波長を 7\AA に揃え、ガイドチューブで中性子を全反射させて強度の減衰を少なくして導く。ピンホールコリメーションによって中性子ビームを絞ることができる。試料と二次元ディテクター間の距離は $1\sim 16\text{m}$ まで変えることができ、 q 領域は $0.002\sim 0.3\text{\AA}^{-1}$ となっている。

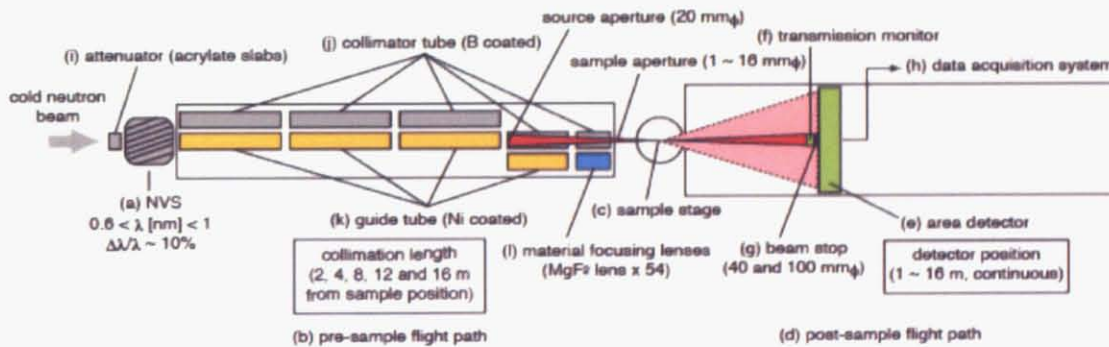


図 3.7: SANS-U 光学系

データ解析

適切なデータ解析を行うためには、散乱強度の規格化と非干渉性散乱バックグラウンドの除去が必要になる。実際に測定される散乱強度 $I_m(q)$ は

$$I_m(q) = I_0 \Omega_0 \varepsilon A d T (\partial \sigma / \partial \Omega)_V \quad (3.3)$$

で表され、 I_0 は入射中性子フラックス、 Ω_0 はディテクターのピクセルの立体角、 ε はディテクターの検出効率、 A はビーム面積、 d は試料厚さ、 T は試料の透過率である。 I_0 、 Ω_0 、 ε 、 A は基本的に測定を通して一定である。毎回実測でこれらの値を求めることは困難であるため、標準試料について絶対散乱強度を測定しておき、その標準試料と実測した試料との強度の比から実測した試料の絶対散乱強度を決定することが一般的に行われている。ここでいう標準試料とは測定する q 範囲において非干渉性の散乱のみを与える試料でバナジウムが最も一般的である。しかしバナジウムは酸化されやすく保管が容易でない上に、強度が弱いため測定に時間がかかる。そこで、バナジウムによって求めた I_0 を元に、2次標準試料としてSANS-UではLupolen（ポリエチレン）を用いている（現在では低密度ポリエチレン LDPE F200-0を使用）。本研究でもLupolenを用いた。

データ収集は2次元カウンターを用いて行っている。2次元データの1次元化には円環平均（circular-average）と呼ばれる方法を用いる。この方法はカウンター上におけるビーム中心からの距離 $r \sim r + \Delta r$ において観測されたカウント数を平均化するものである。図3.8には2次元カウンター上で得られる等方的な散乱パターンとそのデータの円環平均の概念図を示した。図3.8(a)は2次元カウンターの全体図で、ビーム中心から等方的な散乱が観測されている状況を考えている。図3.8(b)は図3.8(a)の一部の拡大である。一つ一つの小さな四角はカウンターのピクセルを示している。ビーム中心 (x_0, y_0) から任意のピクセル (x, y) までの距離 r は、

$$r = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2} \quad (3.4)$$

と表すことができる。カウンター距離 L を用いてそのピクセルを表す q は

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \left\{ \frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{r}{L} \right) \right\} \approx \frac{2\pi r}{L\lambda} \quad (3.5)$$

とる。今、ビーム中心からの距離が $r \sim r + \Delta r$ に入るピクセルの数が N 個あるとすれば、ある q に現れる散乱強度 $I^{s+c}(q)$ は、各ピクセルに入る強度 $I^{s+c}(\varphi, r)$ を考えることにより

$$I^{s+c}(q) = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_r^{r+\Delta r} dr I^{s+c}(\varphi, r)}{2\pi \Delta r N} \quad (3.6)$$

と表すことができる。これにより各ピクセルに入った中性子を円環平均し1次元の $I(q)$ vs q のデータに還元している。

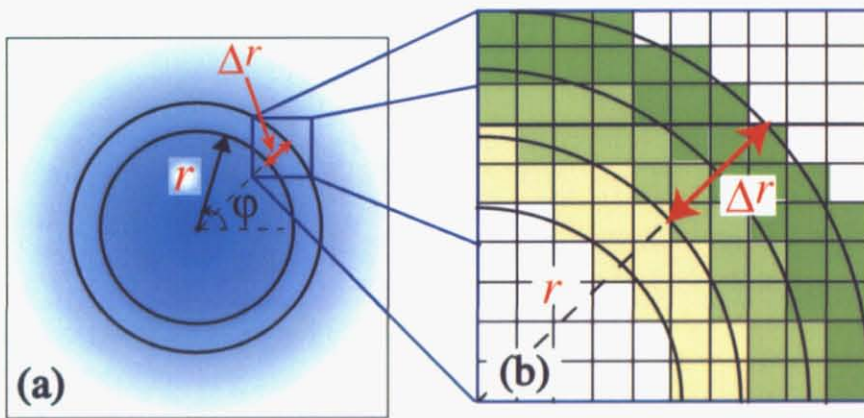


図 3.8: 2次元カウンター上のデータの円環平均の概念図 [45]。(a) 試料からの等方的な散乱が2次元カウンター上で得られる。(b) その一部の拡大図。ビーム中心からの距 $r \sim r + \Delta r$ 内にあるカウンターのピクセルの平均強度を計算することによって、ある q への散乱強度を求める。

第4章 Redox/UV 重合ホモポリマーゲルの比較

最初に Redox 重合および紫外線 (UV) 重合で作製したホモポリマーゲルの構造特性を膨潤挙動の測定、動的散乱法および小角中性子散乱法を用いて比較検討した。

4.1 膨潤収縮挙動

図 4.1 にホモポリマーゲルの膨潤度の温度依存性を示す。NIPAm ホモポリマーゲルは温度上昇に伴い体積相転移温度 $T_{VPT} = 34^\circ\text{C}$ で体積相転移を示すことが知られており、Redox-NIPAm は従来通り 34°C にて体積相転移を示した。一方で UV-NIPAm の転移点は Redox-NIPAm に比べわずかに高いようにも見えるが、特に低温時の膨潤度に関して 25°C で 1.7 付近と高いのが特徴的である。体積相転移後の膨潤度は約 0.5 であり、過去の実験結果とよく一致する [46]。ここでは紫外線重合法と Redox 重合法で作製したゲルの低温時の膨潤度の違いに着目し、架橋濃度 C_{cl} を評価した。以下にその手順を述べる。非荷電ゲルの平衡膨潤条件では

$$\Pi = \Pi_{\text{mix}} + \Pi_{\text{el}} = 0 \quad (4.1)$$

が成り立つ。 χ は温度と体積分率に依存し、

$$\chi = \chi_1 + \chi_2\phi \quad (4.2)$$

$$\chi_1 = (\Delta H - T\Delta S)/k_B T \quad (4.3)$$

で与えられる [47]。Hirotzu の NIPAm ホモポリマーの研究によると、 χ_2 、 ΔH 、 ΔS はそれぞれ $\chi_2 = 0.518$ 、 $\Delta H = -12.46 \times 10^{-21}/\text{J}$ 、 $\Delta S = -4.717 \times 10^{-23}/\text{J/K}$ で与えられる。また有効部分鎖密度 ν は量論的に

$$\nu = \frac{2C_{cl}\phi_0}{C_0 V_p} \quad (4.4)$$

で決まり、 C_{cl} 、 C_0 、 V_p はそれぞれ架橋濃度、調製時の架橋濃度、モノマー単位でのモル体積を示す。しかし実際には、ゲル化過程ではさらにポリマー鎖の絡み合いによる擬似

的な架橋点が形成される。Shibayamaらは絡み合いによる架橋点を考慮すると部分鎖数はポリマー濃度に比例することを提案した [48]。

$$\nu_e \equiv \nu(\phi_0/\phi_{0,\text{ref}}) = \nu(C_0/C_{0,\text{ref}}) \quad (4.5)$$

$\phi_{0,\text{ref}}$ 、 $C_{0,\text{ref}}$ はそれぞれ最低ゲル化濃度での体積分率とポリマー濃度である。したがって平衡膨潤条件は

$$\nu \frac{C_0}{C_{0,\text{ref}}} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) - \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/3} \right] = \frac{1}{V_s} [\ln(1 - \phi) + \phi + \chi\phi^2] \quad (4.6)$$

となる。ここでは $C_{0,\text{ref}}$ 、 V_p 、 V_s は NIPAm/水系での値 200 mM、103 cm³/mol、18 cm³/mol を用いた [48]。以上の結果、実効的な架橋濃度は Redox-NIPAm で 5mM、UV-NIPAm で 0.85 mM と評価された。紫外線重合では架橋濃度は Redox 重合に比べ明らかに少ないことが示された。

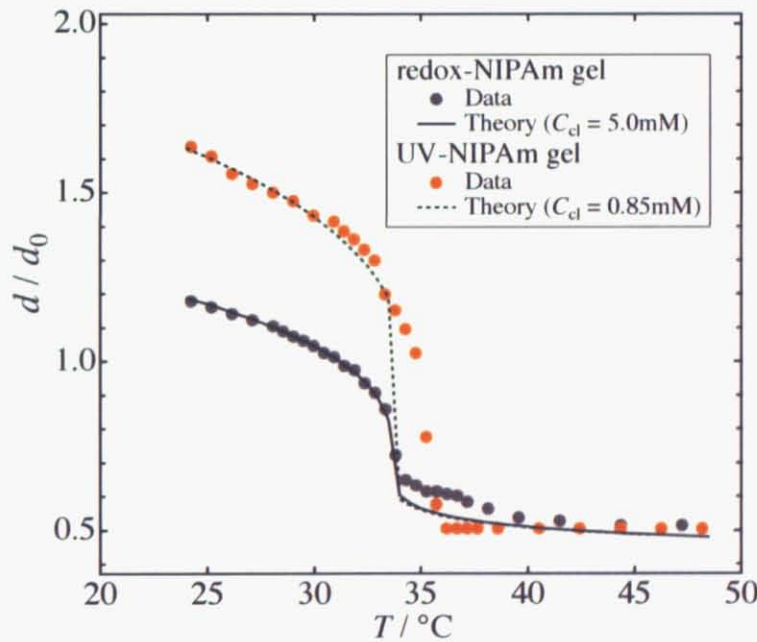


図 4.1: ホモポリマーゲルの膨潤度

4.2 動的光散乱

図 4.2 に散乱強度 $\langle I \rangle_E$ 、その動的成分 $\langle I_F \rangle_T$ 、静的成分 $\langle I_C \rangle_E$ の温度依存性を示す。散乱強度 $\langle I \rangle_E$ は Redox-NIPAm、UV-NIPAm で同様の変化を示している。しかし静的成分

$\langle I_C \rangle_E$ の変化が全く異なり、UV-NIPAm においては低温では $\langle I_C \rangle_E$ が Redox-NIPAm より一桁近く小さいのが分かる。すなわち UV-NIPAm では Redox-NIPAm に比べてより溶液的である。しかし、温度上昇と共に $\langle I_C \rangle_E$ は急激に増大し、約 32°C ではクロスオーバーが起こっている。この温度が溶液の臨界温度 $T_\Theta = 32^\circ\text{C}$ に対応するのは興味深い結果である。架橋点を持つ、架橋点の疎密がもたらす静的成分の変化、疎水性相互作用によるポリマー鎖の収縮相互作用を抑制する効果という二つの作用のうち後者が主に働いたことによる。これは低架橋濃度下での弱荷電性高分子ゲルにおいて観測された溶媒の質の変化に伴う散乱強度の架橋濃度依存性の逆転現象と一致する [11]。

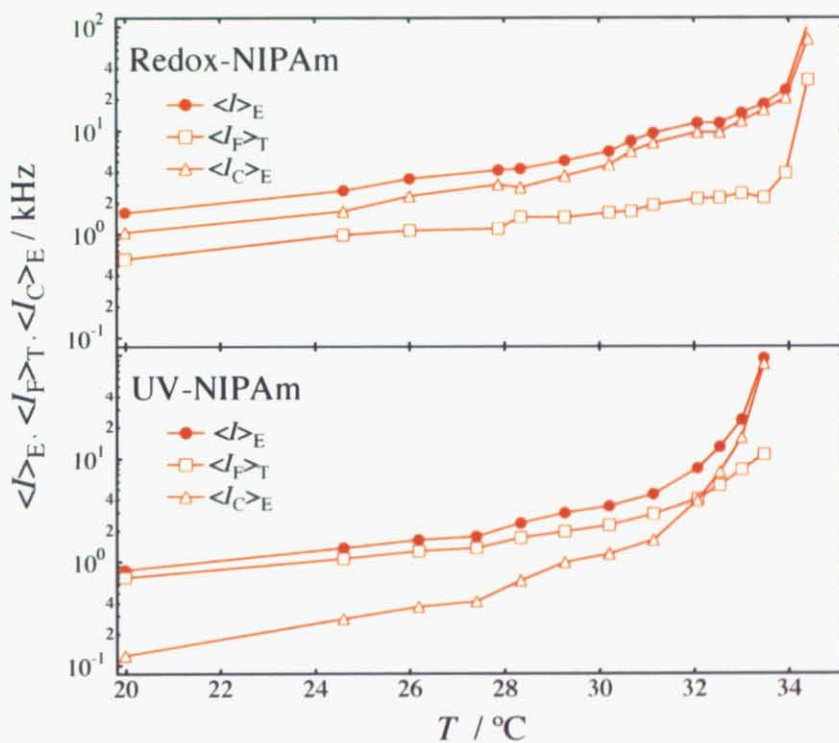


図 4.2: ホモポリマーゲルの散乱強度の温度依存性

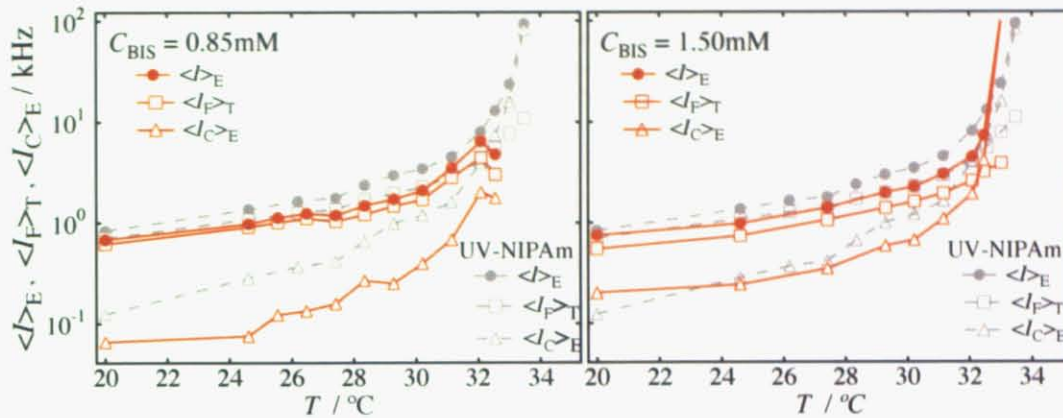


図 4.3: 各々の架橋濃度を持つ Redox-NIPAm の散乱強度の温度依存性

図 4.3 には Redox-NIPAm の架橋濃度を図 4.1 から見積もった値 0.85mM および 1.50mM にした時での散乱強度の温度変化を示した。1.50mM は 6.1 節で示す各荷電ゲルの膨潤度の pH 依存性から見積もった値である。赤色実線が各架橋濃度での Redox-NIPAm の散乱強度、灰色点線が UV-NIPAm の散乱強度である。 $C_{cl} = 0.85\text{mM}$ の Redox-NIPAm は UV-NIPAm と異なる不均一性の温度変化を示すが、 $C_{cl} = 1.50\text{mM}$ では UV-NIPAm と同様の不均一性を特に静的成分 $\langle I_C \rangle_E$ に関して有していることがわかる。 $C_{cl} = 0.85\text{mM}$ の Redox-NIPAm では、ほぼ溶液に近い挙動であるため静的成分 $\langle I_C \rangle_E$ は低温時に 0 に近く、散乱強度の位置依存性、すなわちスペックルが観測されない。また $\langle I_F \rangle_T$ と $\langle I_C \rangle_E$ のクロスオーバーが起こる前に NIPAm 溶液の臨界温度 $T_\theta = 32^\circ\text{C}$ で散乱強度が発散している。32°C 以上での散乱強度の減少はゲルの収縮が起きたことを意味する。一方、 $C_{cl} = 1.50\text{mM}$ の Redox-NIPAm では $T_\theta = 32^\circ\text{C}$ では散乱強度の発散は生じず、 $\langle I_F \rangle_T$ と $\langle I_C \rangle_E$ のクロスオーバーが起きていることが分かる。つまり、架橋濃度が低すぎると溶液に近い構造となりクロスオーバーが生じる前に体積相転移が起きるが、ある限られた架橋濃度領域では体積相転移の前にクロスオーバーが生じることを示している。この UV-NIPAm のクロスオーバー現象は次章で詳しく述べる。

さらに $C_{cl} = 1.50\text{mM}$ の Redox-NIPAm の膨潤度曲線は図 4.4 のようになった。理論曲線より $C_{cl} = 0.85\text{mM}$ と評価された UV-NIPAm に非常に近い値を示しているのがわかる。つまり図 4.1 の Redox-NIPAm に対する理論曲線による解析と同様に、調製時の架橋剤の中の一部に含まれる未反応物等の、ゲル化後に架橋点として機能し得ないものが膨潤挙動の理論的評価に大きく影響していることを示唆している。

図 4.5、図 4.6 にはそれぞれホモポリマーゲルの転移点に近づくに伴う緩和時間の相関関数および相関関数の逆ラプラス変換より得た分布関数を示す。ゲルの非エルゴード性を考慮してサンプルの代表的な 5 点の実験データを示した。Redox-NIPAm、UV-NIPAm 共に 20°C において高分子網目の協同拡散モード (ゲルモード) が 0.1ms 付近に見られる。

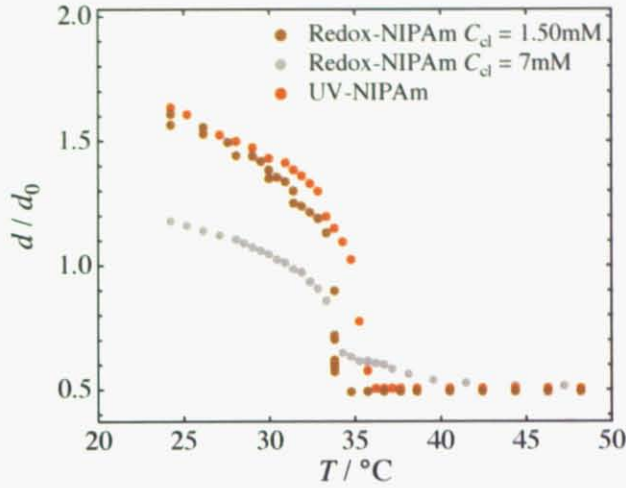


図 4.4: $C_{cl} = 1.50\text{mM}$ での Redox-NIPAm の膨潤度の温度依存性

温度上昇による疎水性相互作用効果が高まる過程でも Redox-NIPAm においては協同拡散モードが維持される。やがて転移点 34°C に近づくにつれて凝集した網目鎖のドメインから生じる長時間側の平坦な緩和が現れ始める。一方の UV-NIPAm では温度上昇に伴いゲルモードが消失し始めると共に 34°C に近づくにつれて相関関数はべき乗則的挙動に向かう。この挙動はゲル化点近傍での非エルゴード化に伴う静的不均一性の急激な増大に似ている。すなわち図 4.2 で見られた UV-NIPAm の静的成分 $\langle I_C \rangle_E$ がクラスターサイズの増大に起因することを示している。これは Redox-NIPAm と異なり UV-NIPAm では架橋密度が極端に小さく枝分かれのような connectivity 的な不均一性が大きいことを示す。ゲル化時の時間相関関数に対して成り立つ以下の式を用いて 33.5°C での UV-NIPAm に関して詳細な評価を行った [49]。

$$g^{(2)}(q, \tau) - 1 \approx \sigma_1^2 \left\{ A \exp(-Dq^2\tau) + (1 - A) [1 + (\tau/\tau^*)]^{(n-1)/2} \right\}^2 \quad (4.7)$$

σ_1^2 は ICF の初期振幅、 A は協同拡散モードの比、 τ^* はべき乗則が現れる特徴的時間、 n ($0 < n < 1$) はべき乗指数である。この時 $n = 0.51 \sim 0.60$ が得られ、ゲル化時の NIPAm 鎖のフラクタル性を記述する $n = 0.3$ [50] に比べても大きいことから UV-NIPAm の高い枝分かれ性を示していると言える。以上の議論は図 4.6 からより明白になる。Redox-NIPAm は温度上昇によらず 0.1ms 付近の協同拡散モードは常に見られる。それに対して、UV-NIPAm においては温度上昇により協同拡散モードがブロード化する。すなわちクラスターサイズの粗大化が起こっている。

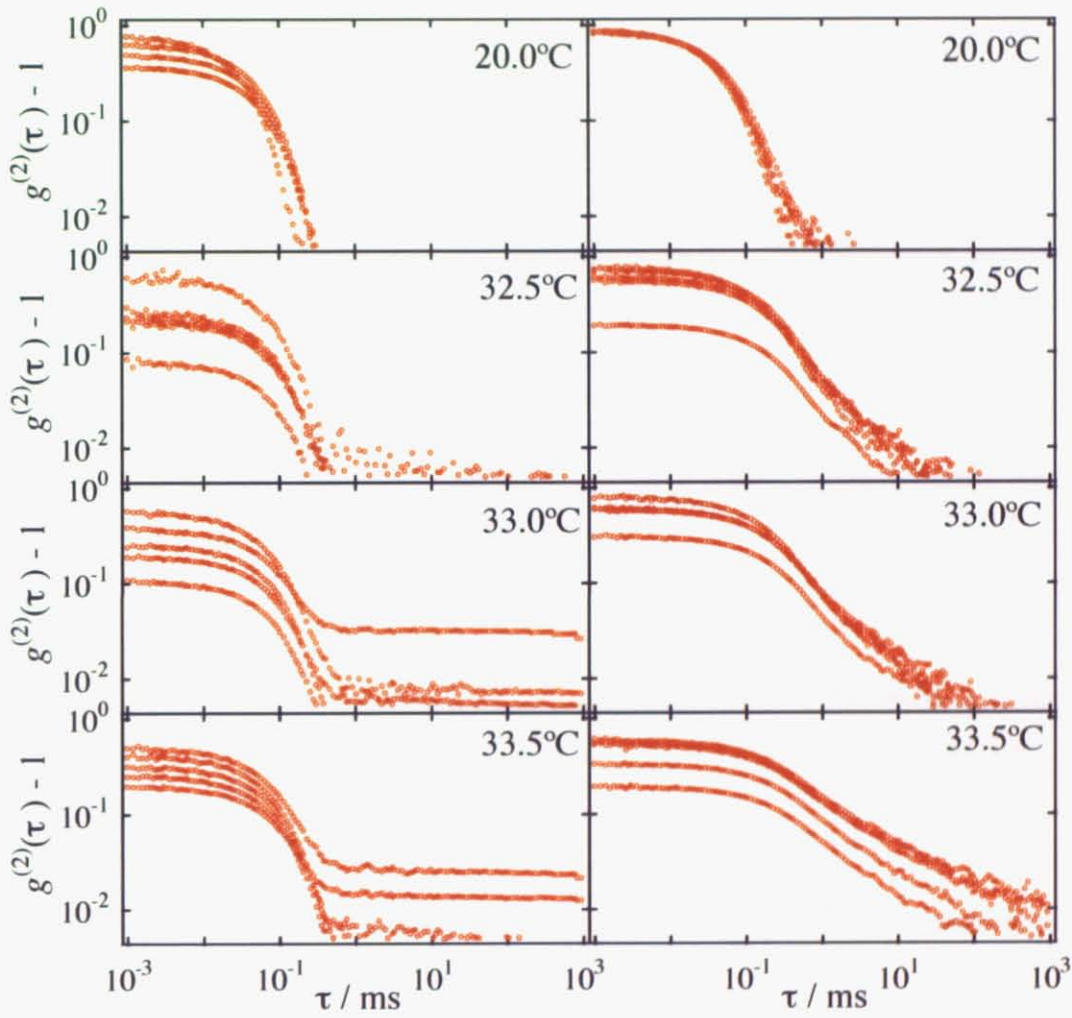


図 4.5: ホモポリマーゲルの相関関数の温度依存性
 (左) Redox-NIPAm (右) UV-NIPAm

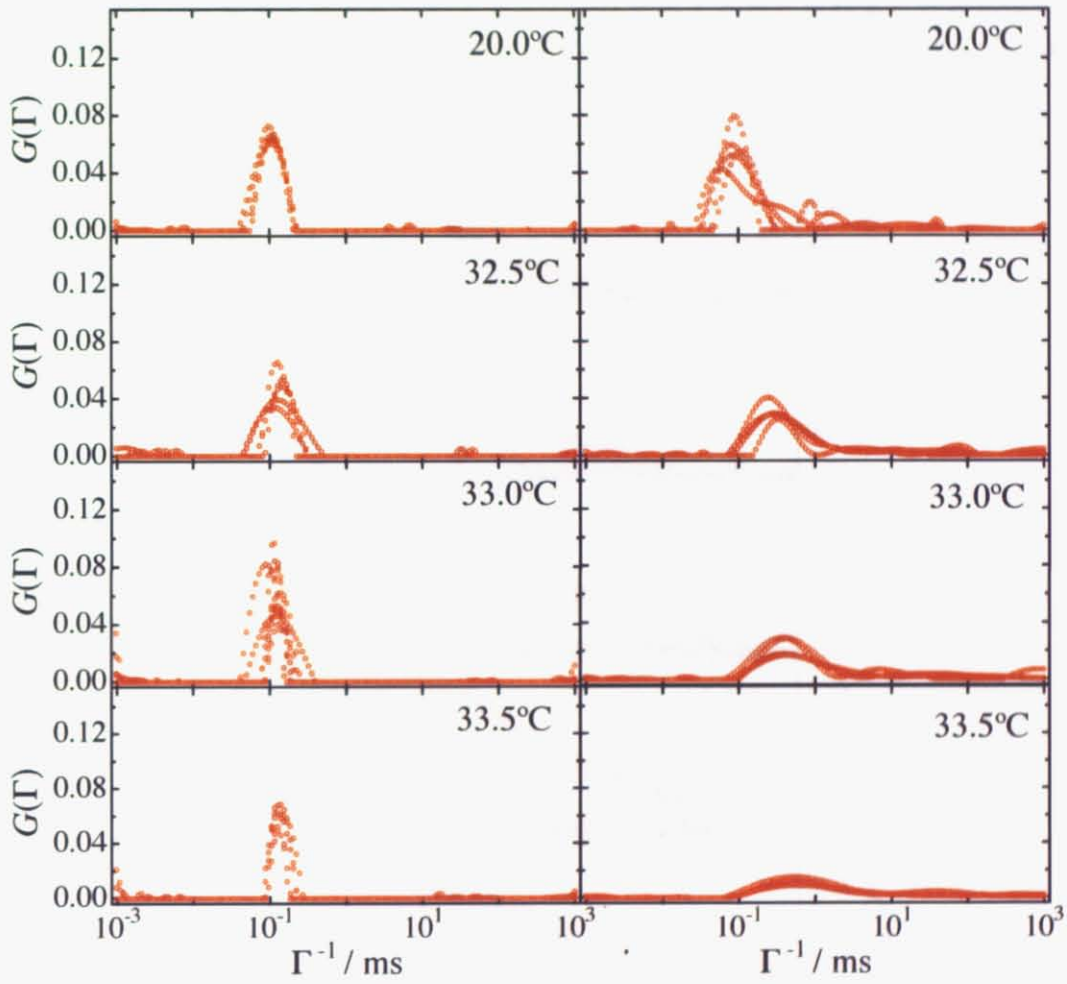


図 4.6: ホモポリマーゲルの分布関数の温度依存性
 (左) Redox-NIPAm (右) UV-NIPAm

図 4.5、4.6 で見られた UV-NIPAm に特徴的な相関関数と分布関数は、Redox-NIPAm でも架橋濃度を下げた場合に観測されるかを確認した。その結果である Redox-NIPAm の $C_{cl}=1.50\text{mM}$ 時での相関関数、分布関数を図 4.7 に示す。 $C_{cl}=1.50\text{mM}$ での Redox-NIPAm の緩和時間の温度に対する変化は図 4.5、4.6 の UV-NIPAm と同様と言える。すなわち、架橋濃度が低く dangling 鎖が密に存在する connectivity に関する不均一性の大きなゲル網目構造では疎水性相互作用による NIPAm 網目の凝集過程において次第にプロブのサイズ分布が拡大するとともにフラクタル性を示すと考えられる。さらにこの過程がゲル化時に見られるのと類似した急激な静的不均一性の上昇をもたらしたと思われる。

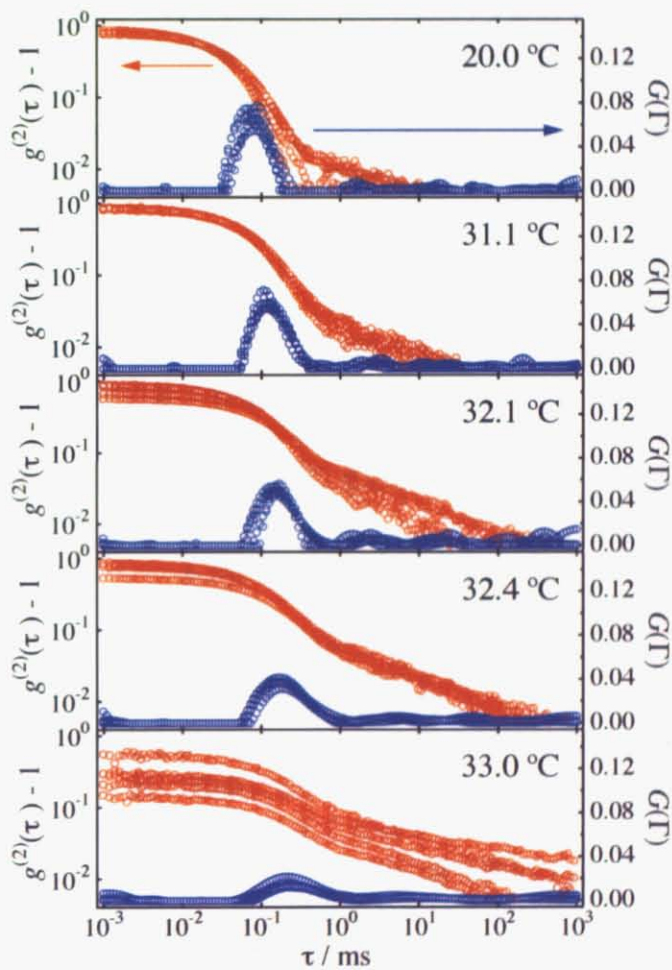


図 4.7: $C_{cl}=1.50\text{mM}$ での Redox-NIPAm の相関関数 (赤) と分布関数 (青)

4.3 小角中性子散乱

紫外線重合により作製したホモポリマーゲルの小角中性子散乱測定結果を図 4.8 に示す。実線は理論曲線を用いたフィッティング結果である。フィッティングには溶液的な熱揺らぎ成分を Lorentz 型関数、架橋密度由来の静的不均一成分を指数関数で表した [7][51]。

$$I_L(q) = \frac{I_L(0)}{1 + q^2\xi^2} + I_{\text{ex}} \exp\{-(\Xi q)^{\alpha}\} \quad (4.8)$$

G058 は溶液の関数に近く、Lorentz 型の関数のみで実験データとの良好な一致を示した。G083、G177、G263 は小角側に架橋導入による巨視的な静的不均一性に由来する立ち上がりが見られた。またポリマー濃度の増加あるいはそれに伴う架橋密度の増加とともに静的不均一性も大きく増大していることがわかる。また図 4.1 で示される UV-NIPAm の転移点 35°C 辺りから散乱関数は次第に Lorentz 型関数の挙動から架橋点の疎密の増大に由来する静的成分を表す Squared-Lorentz 型関数に移行した。理論曲線にはこれに伴い

$$I_{\text{SL}}(q) = \frac{I_{\text{SL}}(0)}{(1 + q^2\Xi^2)^2} \quad (4.9)$$

を式 (4.8) に加えた [52]。転移点以降の散乱挙動は収縮時での NIPAm リッチなグロービュールへと膨張した NIPAm 鎖の結合構造を意味する necklace-like ミクロドメイン構造への転移を表している [53]。さらにフィッティングより得た $I_L(0)$ および ξ を用いて熱揺らぎ成分と相関長それぞれに対する臨界温度 T_c を以下の式より求めた。 γ と ν は各々の臨界指数である。

$$I_L(0) = I'_L(0) \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\gamma} \quad (4.10)$$

$$\xi = \xi_0 \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\nu} \quad (4.11)$$

4.1 に臨界指数と臨界温度を示す。 I_L と ξ から得られる臨界温度は G058 以外の全ての試料でほぼ一致した。一般に溶媒に D_2O を用いた場合、 H_2O を用いた場合に比して誘電率の違いから臨界温度は 1°C ほど高くなるとされるが、それを考慮しても中性子散乱結果から得られる臨界温度に関しては膨潤収縮実験の T_{VPT} 同様に UV-NIPAm が Redox-NIPAm の値 33~34°C より高い値を示している [54]。これは NIPAm の側鎖の加水分解による親水性化が原因と考えられる。臨界指数は $\gamma = 2\nu$ のスケーリング説が各試料についてほぼ成り立っていることが分かる。データ点が少ないため詳細な議論には至らないが、 γ および ν は濃度の増大に伴い平均場の値 ($\gamma = 1.0, \nu = 0.5$) から 3次元 Ising 場の値 ($\gamma = 1.25, \nu = 0.63$) に移行していくことがわかる。

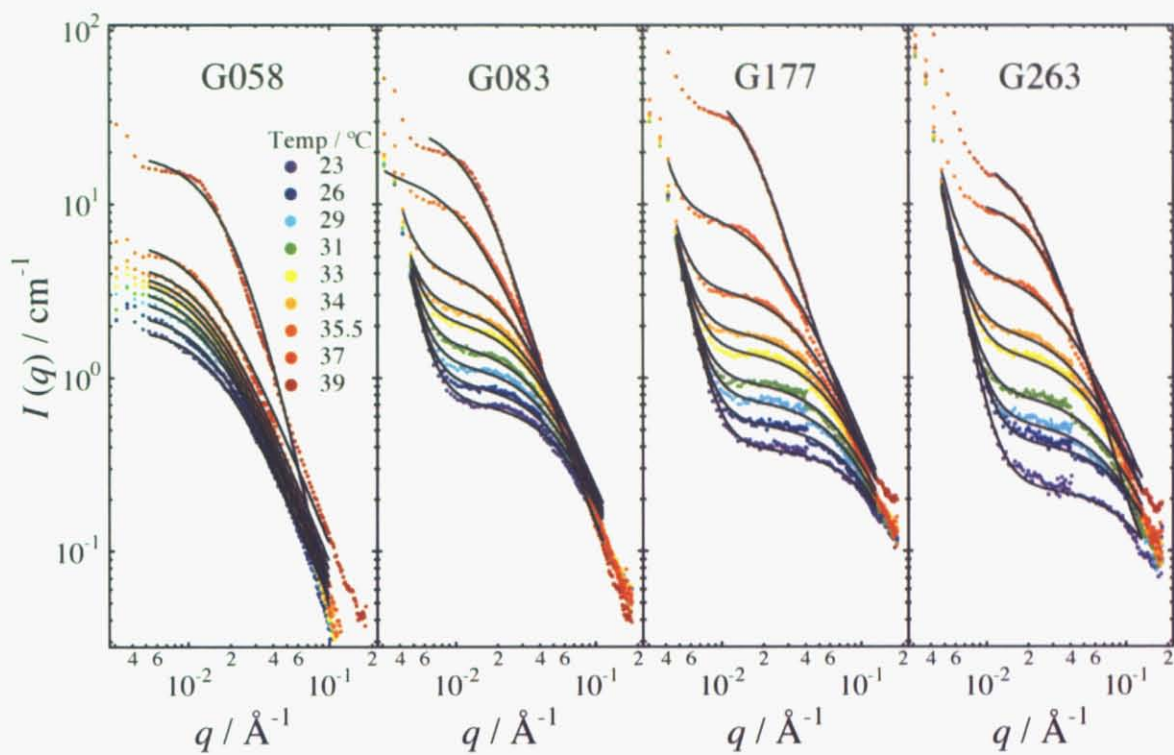


図 4.8: 紫外線重合ゲルの散乱関数のポリマー濃度依存性

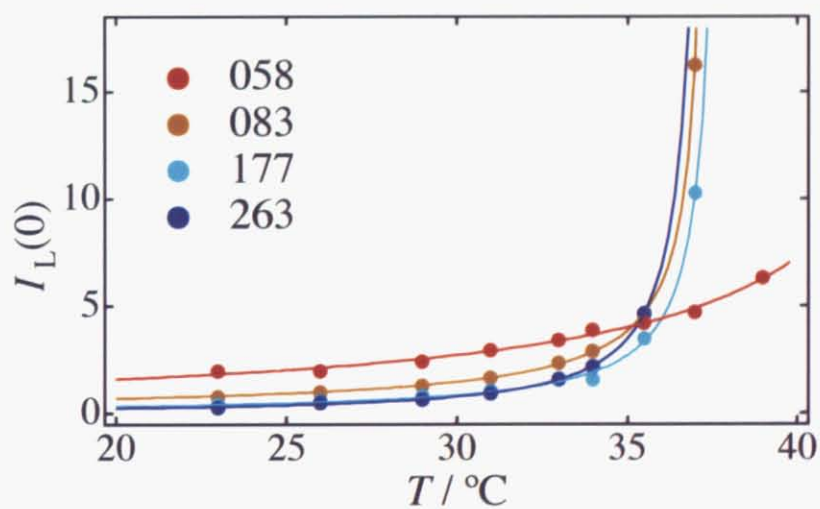


図 4.9: 熱揺らぎ成分 $I_L(0)$ の温度依存性

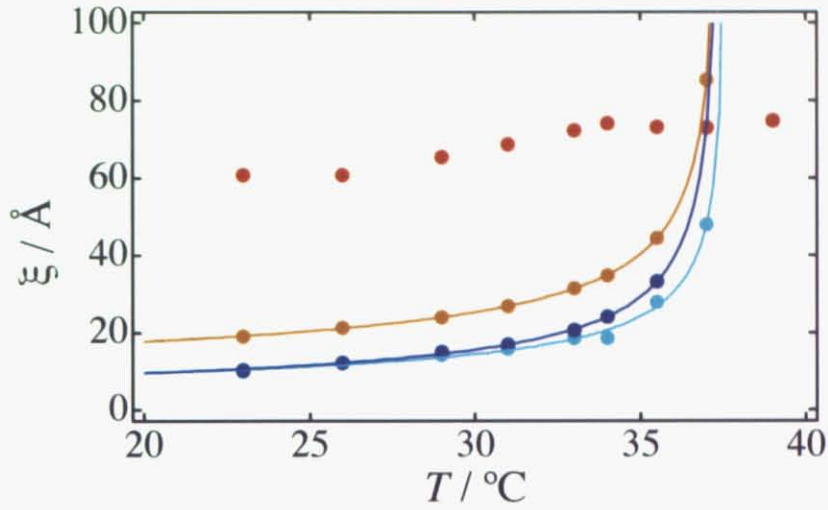


図 4.10: 相関長 ξ の温度依存性

表 4.1: 臨界温度と臨界指数

	$I_L(0)$		ξ	
	T_c	γ	T_c	ν
G058	47.49 ± 3.49	1.156 ± 0.33	-	-
G083	37.46 ± 0.024	0.862 ± 0.0189	37.38 ± 0.00658	0.411 ± 0.00248
G177	37.91 ± 0.025	1.153 ± 0.166	37.65 ± 0.208	0.487 ± 0.0633
G263	37.57 ± 0.254	1.376 ± 0.106	37.49 ± 0.273	0.565 ± 0.0404

第5章 NIPAm/AACゲル：pH一定

前章で明らかになった Redox 重合ゲル、紫外線重合ゲル各々の特性を踏まえ、各荷電ゲルの構造特性を温度依存性という観点から膨潤挙動の測定、動的/静的光散乱法および小角中性子散乱法を用いて比較検討した。

5.1 膨潤収縮挙動

図 5.1 は各荷電ゲルの膨潤度の温度依存性である。転移点に関しては AAC がモノマー単位で分散した Redox-mono および UV-mono において $T_{VPT} = 40^{\circ}\text{C}$ という高い温度を示した。一方の poly-AAC が化学架橋されていない Redox-poly においては転移点は $T_{VPT} = 34^{\circ}\text{C}$ と Redox-NIPAm と同じ値である。しかし poly-AAC が化学架橋された UV-poly においては転移点は $T_{VPT} = 36^{\circ}\text{C}$ と増大した。AAC 荷電基がモノマー単位で均一分散したゲルにおいて転移点は最も顕著に増大すると言える。膨潤度のシフトに関しては紫外線重合ゲルの架橋密度の小ささおよびトポロジカル的な不均一性の高さが高膨潤能をもたらしたと理解できる。

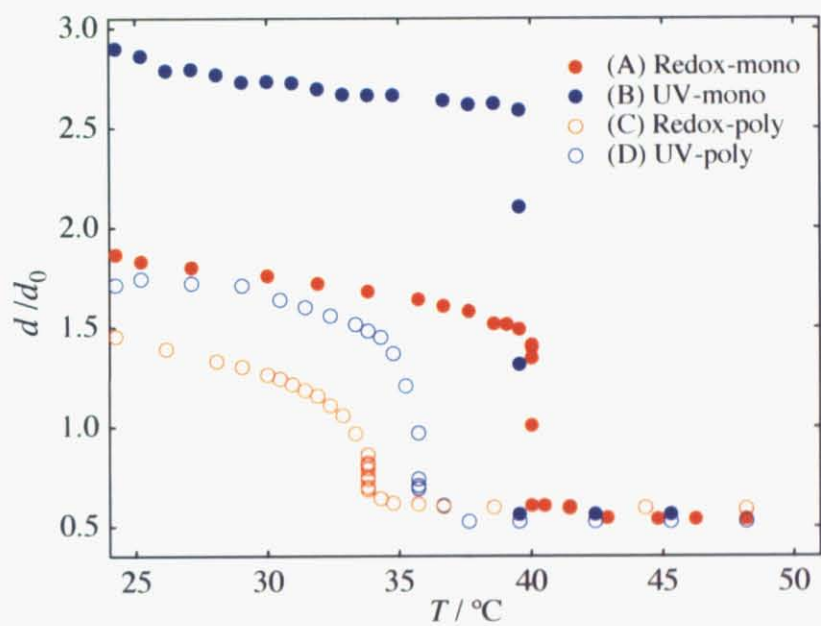


図 5.1: 荷電ゲルの膨潤度の温度依存性

5.2 動的光散乱

図 5.2 には各荷電ゲルの散乱強度の温度依存性を示す。散乱角は 90° である。 $\langle I \rangle_E$ 、 $\langle I_F \rangle_T$ 、 $\langle I_C \rangle_E$ はそれぞれ全散乱強度およびその動的成分、静的成分である。Redox-mono は体積相転移温度 T_{VPT} に近づくにつれて $\langle I \rangle_E$ 、 $\langle I_F \rangle_T$ 、 $\langle I_C \rangle_E$ はゆるやかに増加する。AAc 荷電基導入により不均一性が大きく抑えられているためである。一方の UV-mono においては図 4.2 の UV-NIPAm と同様の挙動である。すなわち低温での極端に小さい静的不均一性が 34°C に近づくにつれて発散する。このことから、平衡膨潤挙動には Redox-mono、UV-mono 共に荷電基効果が転移点と膨潤度の上昇という結果を伴って現れるが、体積一定の条件下で行っている DLS 実験では Redox-mono では荷電基導入により散乱強度が抑えられるのに対して UV-mono では前章で述べた逆転現象が疎水性相互作用の上昇という形で働くと考えられる。Redox-poly においては膨潤収縮実験同様 34°C にかけて散乱強度の発散挙動を示し、温度依存性は Redox-NIPAm と同様の挙動である。 34°C 以降の散乱強度の減少は体積相転移によるゲルの収縮が生じたことを意味する。UV-poly においては架橋された poly-AAc 鎖の導入により低温時の NIPAm 鎖が大きな歪み構造が形成された結果、 20°C の時点で既に著しい静的不均一性を有している。

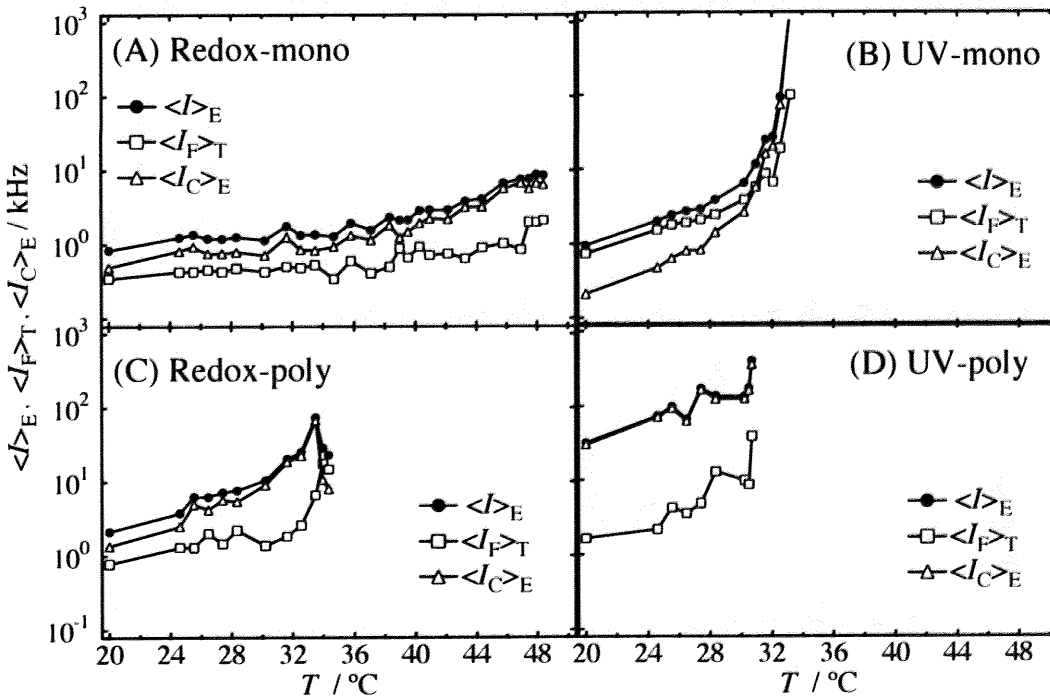


図 5.2: 荷電ゲルの散乱強度の温度依存性

さらに各荷電ゲルの散乱強度の温度依存性を RP 関数を用いて詳細に議論する。図 5.3 は式 (2.65)~(2.71) で表される RP 関数を用いた時の各イオン化度 $f = 0, 0.1000, 0.2000$,

0.0457における構造関数 $S(q)$ とその相関子 $G(q)$ 、 $C(q)$ の N 依存性を示している。実験時の散乱ベクトル q は 20°C での水の屈折率 1.332 と式 (2.14) から $q = 0.00187\text{\AA}^{-1}$ であり、ポリマー体積分率は $\phi = \phi_0 = 0.07$ である。 χ は式 (4.2)、式 (4.3) を用いた。パラメータ f 、 N の違いに応じて $S(q)$ 、 $G(q)$ 、 $C(q)$ は次のような特徴的な変化を示している。

(1) $S(q)$ 、 $G(q)$ 、 $C(q)$ はそれぞれ f の増加と共に減少する。これは AAc 荷電基導入による濃度揺らぎの抑制の結果であり、AAc モノマーの NIPAm 網目導入による荷電基効果を示す。(2) $S(q)$ と $C(q)$ の類似した温度依存性を示し、 $f = 0.0457$ では全ての温度領域で N の減少と共に増加の傾向を示す。しかし $f \leq 0.0457$ では高温になるとその挙動が逆転する。すなわち昇温により $C(q)$ が著しく増加する。これは荷電基効果が抑えられる一方で NIPAm 鎖の疎水性相互作用による静的不均一性の増加傾向が著しくなることを示している。(3) (2) で述べた $C(q)$ の急激増加は N が大きい程、より顕著に働く。これは N の増加 (架橋濃度の減少) により貧溶媒下での架橋点が網目の疎水凝集を抑止する効果が抑えられる結果の静的不均一性の増大を意味する。このことが $f = 0$ の場合では前章の UV-NIPAm の散乱挙動、 $f > 0$ の場合では UV-mono で観測された $\langle I_F \rangle_T$ と $\langle I_C \rangle_E$ のクロスオーバーを生じさせている。

以上の考察により、Redox-mono は $f = 0.0457$ 、 $N = 71$ で RP 理論に基づくシミュレーションが実験値と合致する結果を与えると推察できる。それに対して UV-mono では荷電基効果に寄与している AAc モノマーの総量は Redox-mono に比べ少なく、架橋点間重合度 N は前章で示した架橋濃度から導かれる値 $N = 417$ 程度と高いために昇温により 34°C 付近にかけて $S(q)$ と $G(q)$ が発散傾向を示すと考えられる。UV-poly はポリマー単位での AAc の網目鎖導入と低温時からの白濁のために RP 理論に基づくここでのシミュレーションは困難であると思われる。

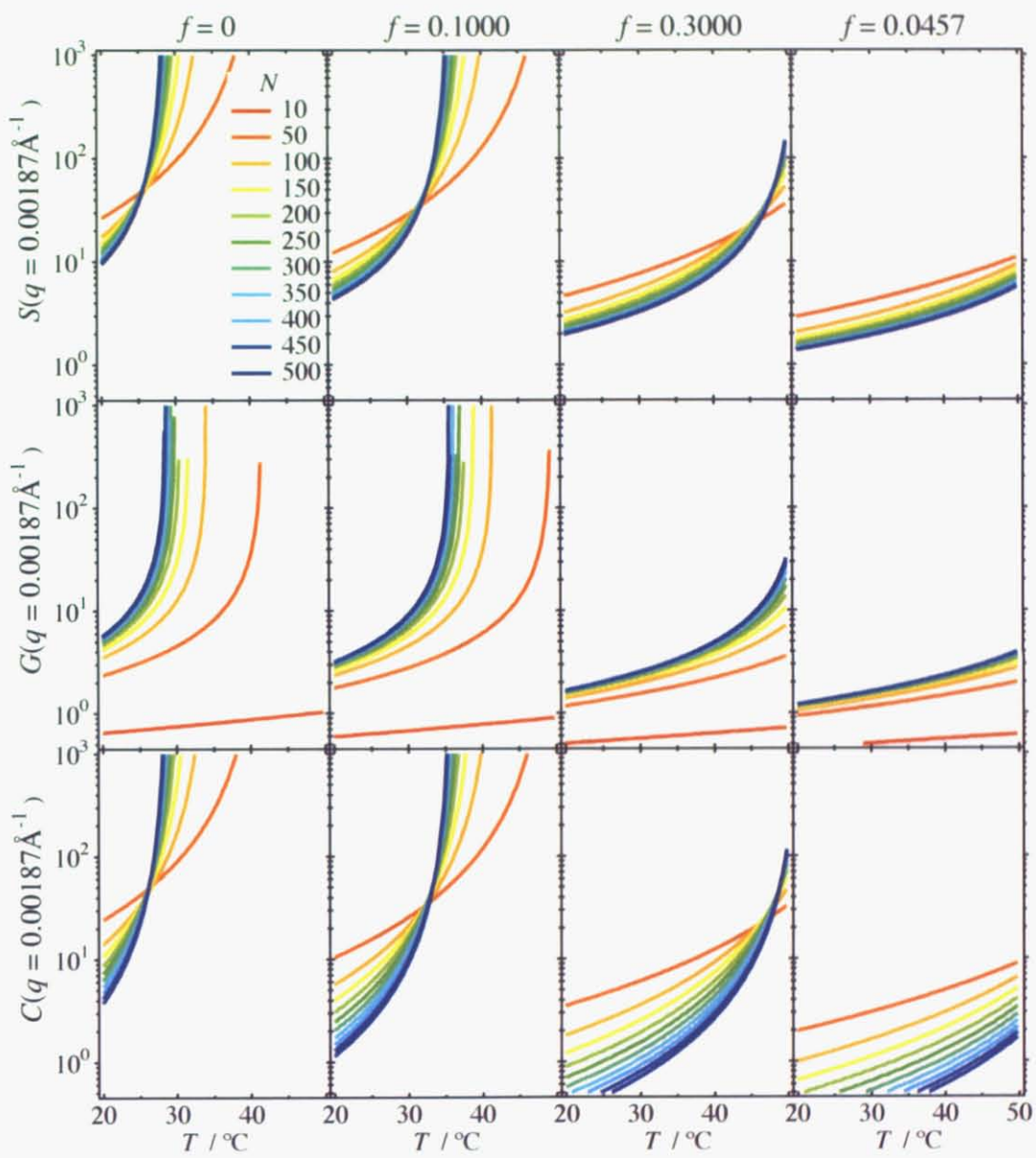


図 5.3: $S(q)$ 、 $G(q)$ 、 $C(q)$ の N 依存性

次に各荷電ゲルに対して相関長の発散が生じる臨界点を求めた。導出は式 (2.35)、式 (2.42) および Einstein-Stokes の関係式

$$\xi = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (5.1)$$

を用いた。AAc 荷電基導入にも関わらず、UV-mono、Redox-mono、UV-poly では NIPAm ホモポリマーゲルの転移点付近で相関長の発散が見られた。

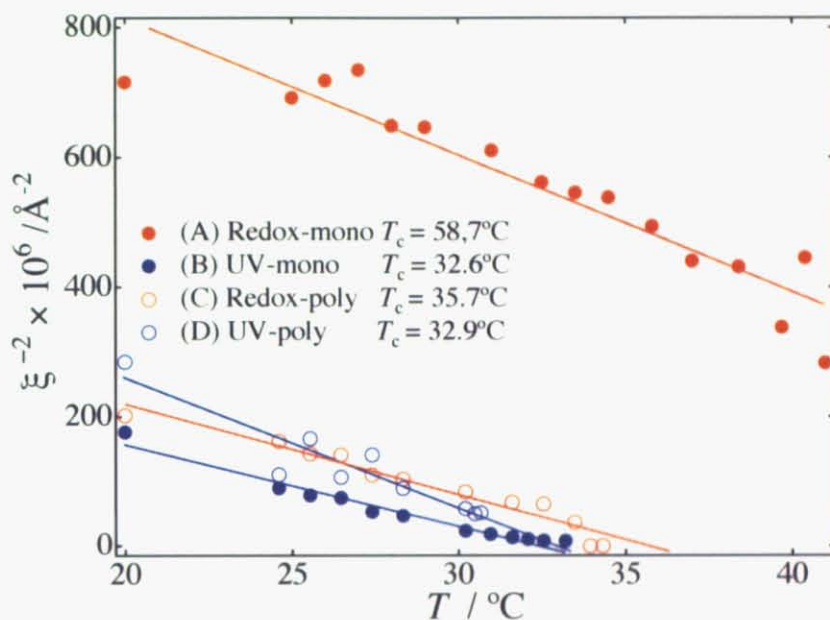


図 5.4: ξ^{-2} vs T

図 5.5、図 5.6 にはそれぞれ荷電ゲルの緩和時間の相関関数および相関関数の逆ラプラス変換より得た分布関数を示す。多分散性を持つ緩和時間スペクトルの場合、

$$\left| g^{(1)}(q, \tau) \right| = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (5.2)$$

が成り立つ。すなわち $G(\Gamma)$ は測定される $g^{(2)}(\tau)$ から式 (2.23)、式 (5.2) に基づいて逆ラプラス変換法より評価することができる。具体的には本解析では CONTIN プログラムを用いて $G(\Gamma)$ を評価した。

図 5.5 より、20.0°C では Redox-mono、UV-mono 共にゲルモードに対応した単一緩和が現れ AAc の効果は見られない。Redox-poly においては膨潤収縮挙動および動的光散乱においては観測されなかった架橋されていない poly-AAc 鎖の寄与が明らかな長時間側の緩和として現れている。UV-poly では大きな静的不均一性を反映して位置依存性が大きい。またこの挙動は UV-mono と Redox-poly の中間的な挙動とも言える。温度上昇によ

り、Redox-mono においては体積相転移温度前にも関わらず固体的な構造凍結性を意味する相関関数の平坦領域及び初期値の現象が生じる。またこの長時間側の緩和はマイクロ相分離時の NIPAm リッチドメインを反映していると考えられる。Redox-poly においては T_c に近づき網目の不均一性が増大するとともに収縮により poly-AAc の緩和が凍結していることが分かる。さらに図 5.6 の CONTIN 結果を用いることでより詳細にダイナミクスを述べる事ができる。20.0°C での Redox-mono と UV-mono 比べた時、Redox-mono が短時間側にピークを持っている。これは Redox-mono では均一網目構造に AAc が導入されたことによる網目弾性率の上昇が原因と考えられる。UV-NIPAm と同様、UV-mono では温度上昇により緩和時間の長時間化およびブロードニングが起こっている。

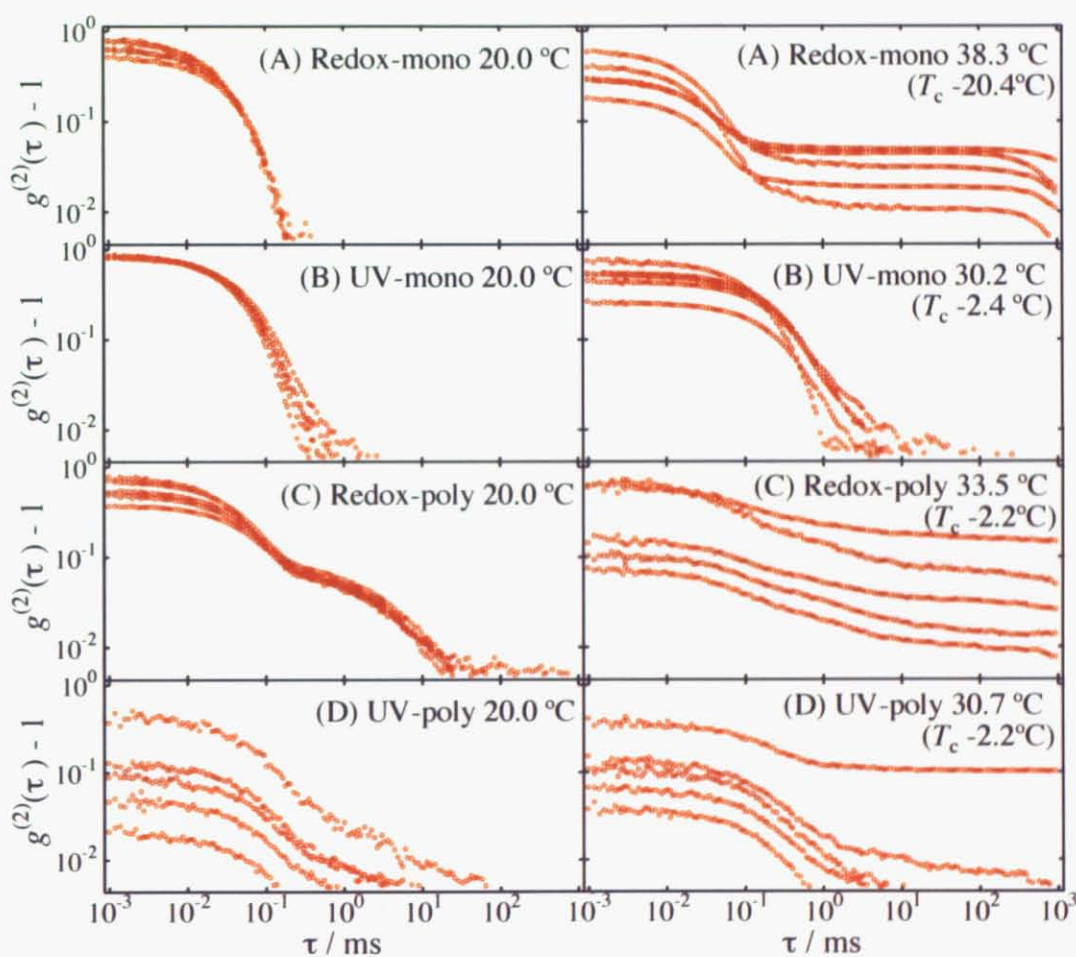


図 5.5: 荷電ゲルの緩和時間の相関関数。(左) 低温時 (20.0°C) (右) 高温時

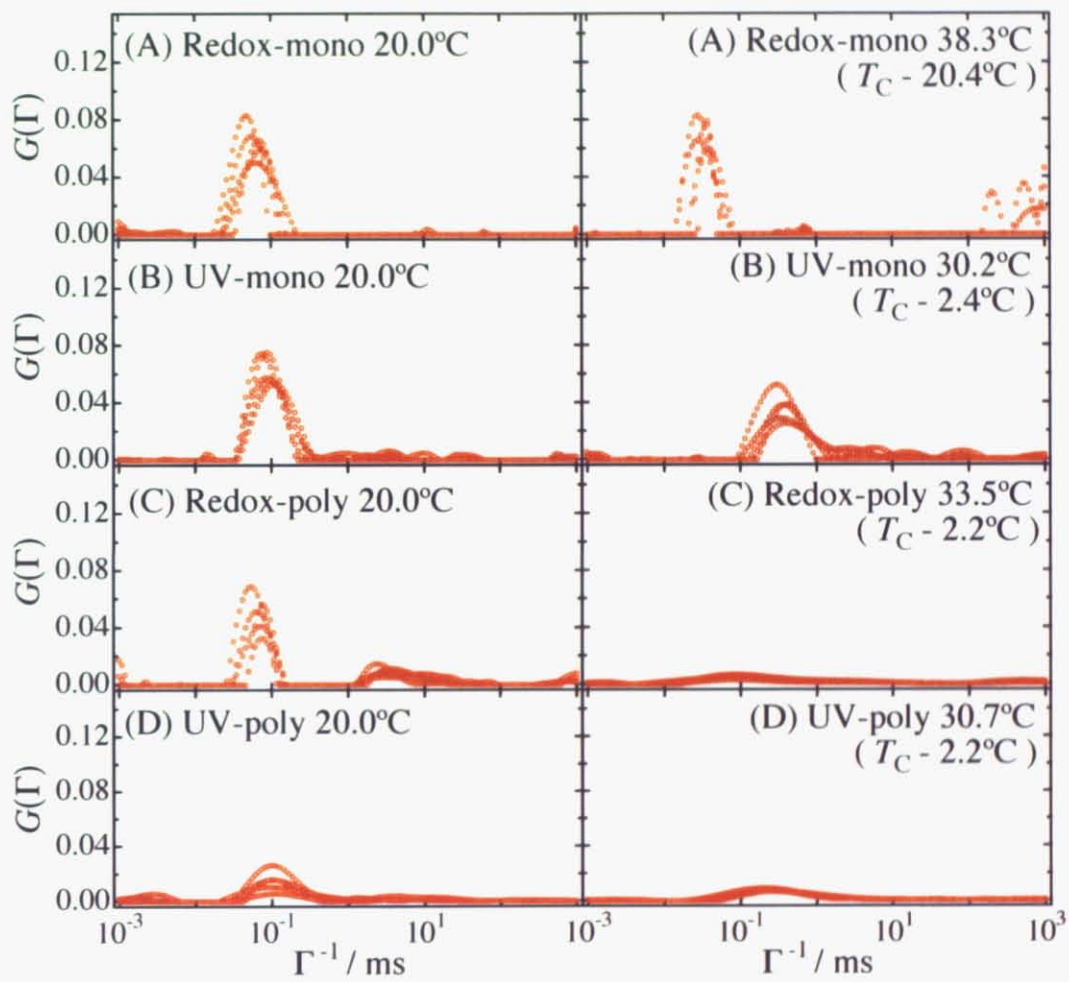


図 5.6: 荷電ゲルの緩和時間の分布関数。(左) 低温時 (20.0°C) (右) 高温時

さらに Redox-poly に特徴的な長時間側の緩和を詳細に解析すべく、低温時の相関関数および分布関数の AAc 濃度依存性を示したのが図 5.7 である。長時間側のピークは AAc 濃度の増加とともに短時間側へシフトしている。この濃度領域では poly-AAc 鎖は絡まり合い濃度を越えていて協同拡散モードが見られていると考えられ、AAc 濃度の増加に伴い poly-AAc 鎖に起因する相関長が減少していくことに対応している。一方でゲルモードも短時間側にシフトしていることは AAc 濃度の増加に伴い静電相互作用により網目の自由度が抑圧されて網目の緊張状態が高まったことを意味すると考えられる。

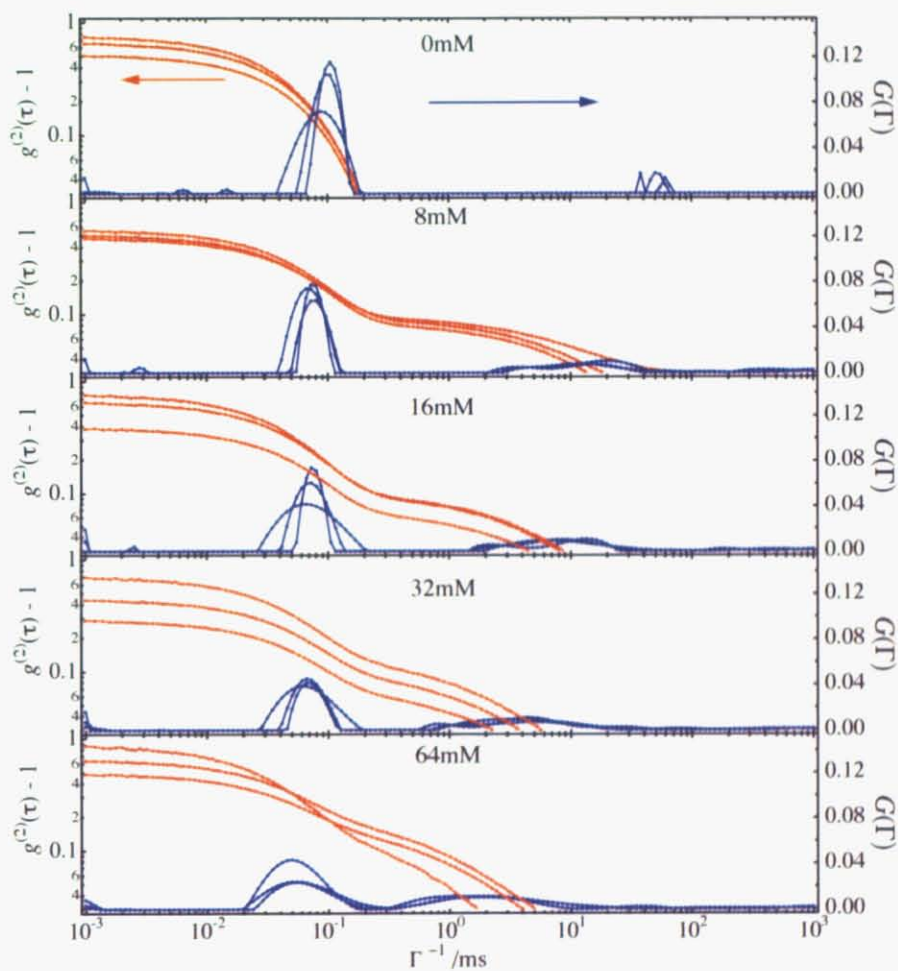


図 5.7: Redox-poly の相関関数 (赤) と分布関数 (青) の AAc 濃度依存性

5.3 静的光散乱

図 5.8 に各荷電ゲルの (a) 低温時 (20.0°C)、(b) 高温時における散乱強度の q 依存性を示す。なお高温時の各ゲルの温度は図 5.5、図 5.6 の値に統一してある。低温時 (20.0°C) の各ゲルの散乱強度 q の大小関係は図 5.2 と見事に一致しているのがわかる。高温時では Redox-mono の散乱強度が 38.3°C でもなお際立って低く、これは図 5.4 で示したように全試料中 Redox-mono の濃度揺らぎの不均一性 ξ が最も小さいことにも対応している。さらに、この q 領域 $0.0006 \sim 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ では全試料が q 依存性の無いフラットな散乱を示しており、本研究で用いた荷電ゲルにおいては静的光散乱を用いることでは微視的な網目構造に関する有益な知見を得ることができないことを如実に示している。

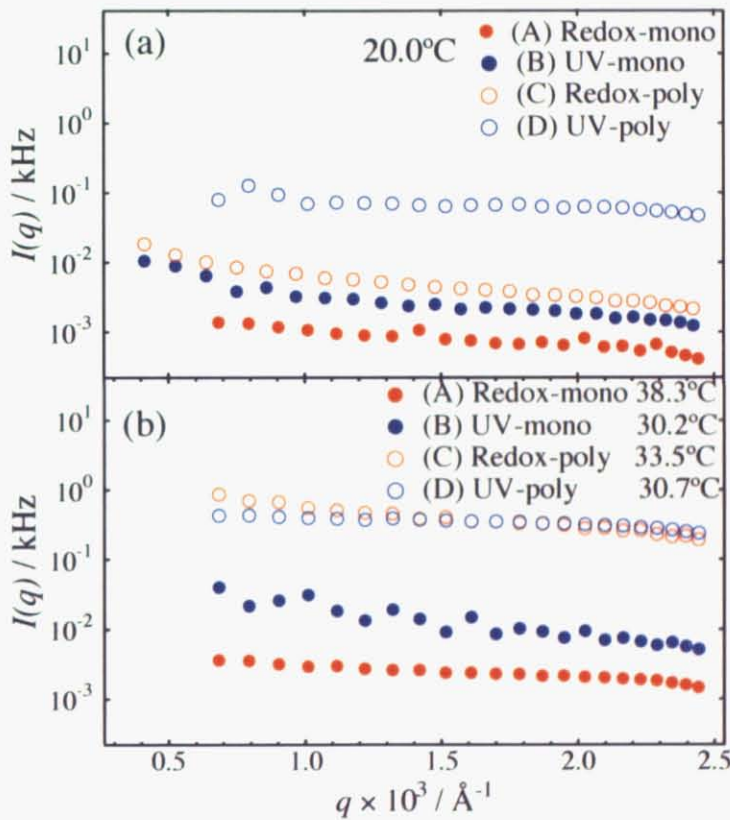


図 5.8: (a) 低温時、(b) 高温時における荷電ゲルの散乱強度の q 依存性

5.4 小角中性子散乱

図 5.9 に荷電ゲルの小角中性子散乱結果を示す。実線は理論曲線を用いたフィッティング結果である。散乱関数の挙動は、 T_{VPT} 以下の温度での S 字型の減少関数、体積相転移温度 T_{VPT} 近傍でのピーク関数、 T_{VPT} 以降でのべき乗型関数に大別することができる。

5.4.1 $T \leq T_{VPT}$

転移点前では Redox-mono、UV-mono、Redox-poly は以下の修正型 Squared-Lorentz 型関数を用いることで実験値との良い一致を見せた [52][55]。 $I_L(0)$ 、 $I_{SL}(0)$ はそれぞれ $q = 0$ での散乱強度に対する動的成分及び静的成分の寄与を示す。ここでの相関長 ξ はポリマーゲルにおける動的熱揺らぎと静的不均一性とのカップリングを意味しており、第 3 項は Horkay 等が導入した荷電ゲルにおける小角側の立ち上がりを示している [56]。

$$I(q) = \frac{I_L(0)}{1 + q^2\xi^2} + \frac{I_{SL}(0)}{(1 + q^2\xi^2)^2} + I_e(0)q^{-3.6} \quad (5.3)$$

UV-poly においては $q \leq 0.03$ で凸型関数を示したため、以下の Gauss-Lorentz 型関数でフィッティングを行った。第二項はランダム分散した孤立鎖からの散乱を記述している。

$$I(q) = \frac{I_L(0)}{1 + q^2\xi^2} + I_G \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right) \quad (5.4)$$

全てのゲルに対して $T \leq T_{VPT}$ の範囲で求めた ξ は図 5.10 で示されるように体積相転移点にかけて増大する結果となった。また試料中、荷電基が均一分散した Redox-mono と UV-mono で ξ が最も小さく、低温時から荷電基導入により不均一性が抑えられていることがわかる。Redox-poly は 20Å 程度と Redox-NIPAm の相関長とほぼ同じ値である。UV-poly では荷電基の局在化による大きな静的不均一性を反映した R_g が温度と共に 120Å から 135Å へ増大しており、この値は本研究で用いた poly-AAc 鎖の排除体積を考慮したランダムコイル鎖の回転半径にも対応する大きさとなっている。

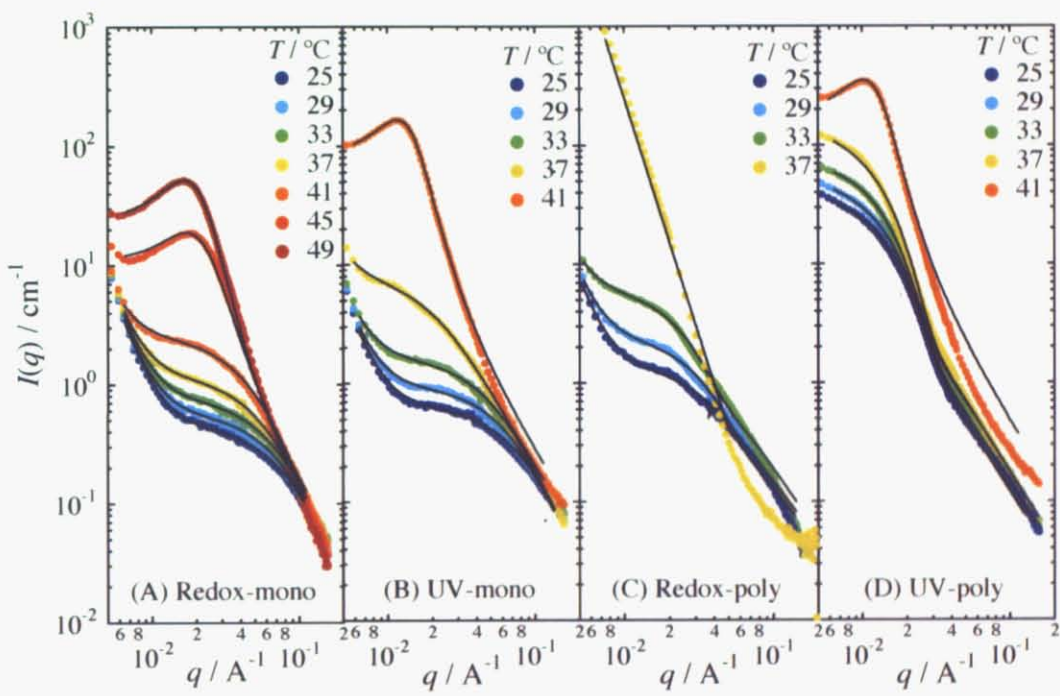


図 5.9: 荷電ゲルの散乱関数の温度依存性

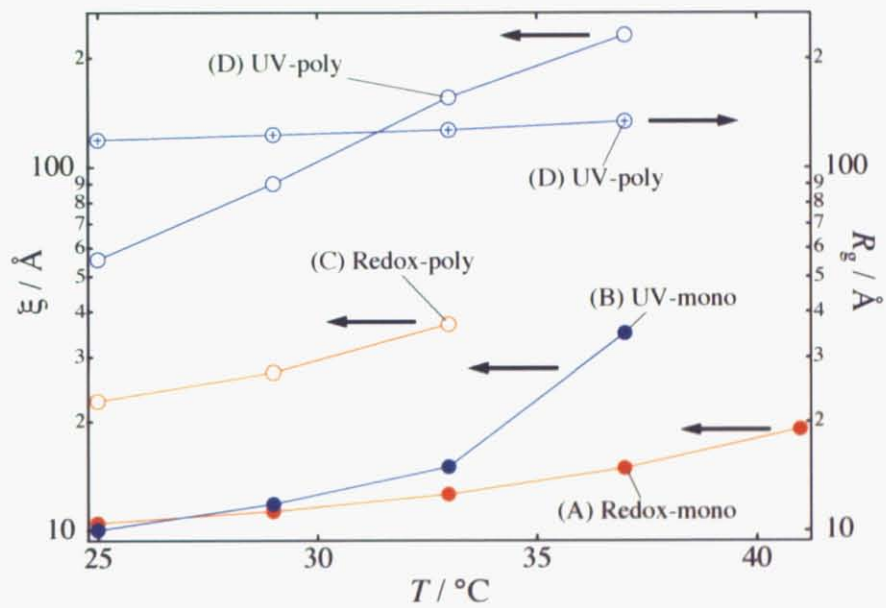


図 5.10: 荷電ゲルの相関長 ξ と回転半径 R_g の温度依存性

5.4.2 $T \geq T_{VPT}$

転移点近傍でのピーク関数は貧溶媒下でのマイクロ相分離構造を仮定し、式(2.65)~(2.71)で現される RP 関数を用いた。注目すべきは Redox-mono、UV-mono、UV-poly のマイクロ相分離を示す散乱強度の大小関係、さらには Redox-mono と比較して UV-mono が 33°C 付近から顕著に散乱強度が増大している点であり、これらは動的散乱結果に見られた NIPAm の疎水性相互作用による静的不均一性の拡大に対応した結果であると考えられる。さらに

$$D = 2\pi/q_{\max} \quad (5.5)$$

から得られるマイクロ相分離の周期的構造スケールは Redox-mono、UV-mono が UV-poly よりも小さいことが読み取れる。これはモノマー単位で AAc が分散した場合、ポリマー単位で分散した場合に比べてマイクロ相分離時により小さな凝集した NIPAm リッチドメインが多数存在することを意味すると考えられる。

マイクロ相分離時のピーク位置が荷電基分布の違いにより異なることに着目し、フィッティングパラメータを用いて以下に詳細な議論をする。表 5.1 はマイクロ相分離時の散乱関数のフィッティングパラメータである。架橋点間重合度 N に関しては図 4.1 で求めた C_{cl} と以下の式より導出した。

$$N \equiv \frac{C + 2C_{cl}}{2C_{cl}} \quad (5.6)$$

その結果、Redox-mono は $N = 71$ 、UV-mono、UV-poly は $N = 417$ となった。ポリマーの体積分率に関しては $\phi (= \phi_0) = 0.1$ で調製時の条件で決まる値である。したがって $f (= f_0)$ と χ がマイクロ相分離時の散乱挙動を決定づけることになる。 χ は温度と共に増大するパラメータである。Redox-mono の f は仕込み時の値 $f (= f_0) = C_{AAc}/(C_{NIPAm} + C_{AAc}) = 0.0457$ を用いて実験結果を再現できた。UV-mono はモノマー単位での荷電基導入にも関わらず $f = 0.0268$ と Redox-mono より低い値を示した。この違いは前章でも示した Redox 重合ゲルと紫外線重合ゲルの構造の違いに起因すると考えられる。すなわち紫外線重合ゲルである UV-mono では dangling 鎖に分散した AAc 網目が Redox-mono より多く含まれており、これらは溶媒中で高い自由度を持つため UV-mono での網目鎖中の自由イオンの濃度分布の偏りは Redox-mono のそれと比べて抑制されると考えられる。換言すれば、UV-mono では浸透圧に寄与する AAc 荷電基が Redox-mono より少なく、この差が表 5.1 の結果に現れたと考えられる。

表 5.1: ミクロ相分離時の RP 関数のフィッティングパラメータの比較

	$T/^\circ\text{C}$	N	$f (= f_0)$	$\phi (= \phi_0)$	χ
Redox-mono	49	71	0.0457	0.1	0.79
UV-mono	41	417	0.0268	0.1	0.66
UV-poly	41	417	0.0184	0.1	0.64

さらに UV-poly の f は 0.0184 と極めて低い値を示した。この差を説明するために、それぞれの構造関数の各パラメータに対する依存性を評価した。図 5.11 は構造関数の f 、 χ を含むパラメータ依存性を示している。ピーク位置の散乱ベクトル q_{\max} の変化に着目すると、荷電基率 f 、塩濃度 c_s の増加および体積分率 ϕ と相互作用パラメータ χ の減少によって構造関数は小角側にシフトしていくことがわかる。本研究では ϕ は一定、 $c_s = 0$ であり、またこの時の各パラメータ条件では χ の単調減少はピークの消失を意味する。したがってフィッティング結果は、同じ AAc 量にも関わらず UV-poly での荷電基率 f の減少を示す。

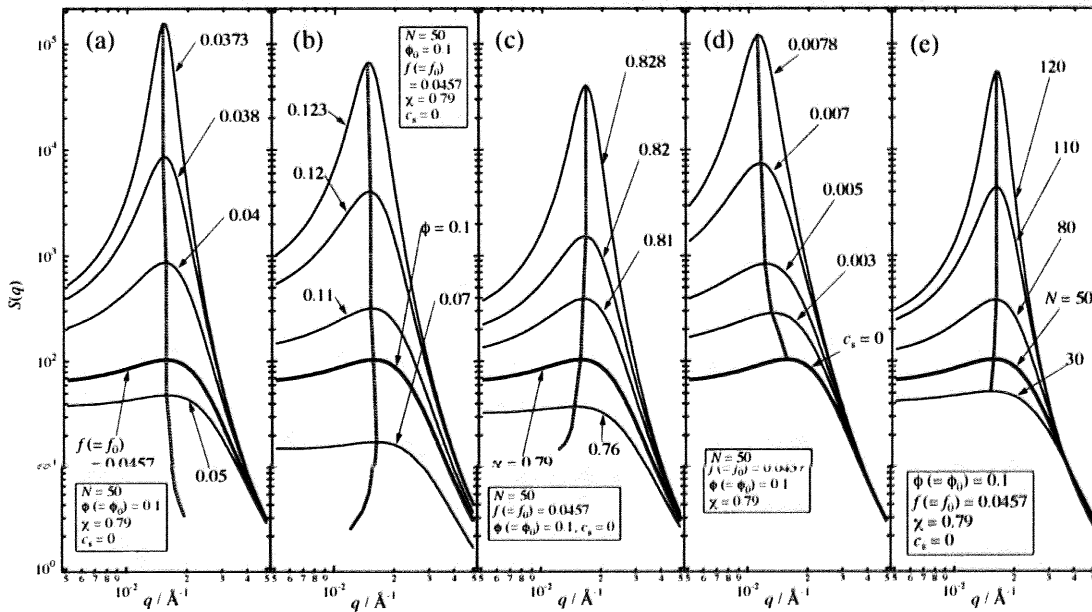


図 5.11: 構造関数の各フィッティングパラメータ依存性

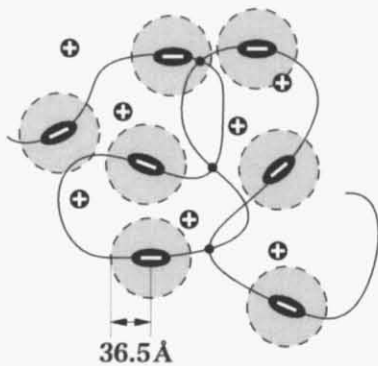
図 5.12 はイオン凝集の模式図を示しておりマイナスで表した楕円、プラスで表した円はそれぞれ AAc モノマーと対イオンを示している。AAc イオンの周りの薄灰色の円、実線、黒点はそれぞれデバイの遮蔽長、ポリマー鎖、架橋点を示している。図 5.12(a) では、32mM の AAc モノマーはランダムに分散して完全にイオン化していると考えられる。それゆえイオン化度 f は $f = 0.0457 (= 32/700)$ と SANS 結果の解析で示した値になる。さらに、Debye の遮蔽長 κ^{-1} は次の式より見積もられる [57]。

$$\kappa^2 = \frac{4\pi l_B}{a^3} \sum_i (z_i \phi_{s,i} + \alpha \phi) \quad (5.7)$$

l_B 、 a 、 $\phi_{s,i}$ 、 α 、 ϕ はそれぞれ Bjerrum 長、NIPAm のモノマー長、価数 z_i を持った i 番目イオンの体積分率、イオン分率、ポリマーの体積分率である。Redox-mono においては κ^{-1} は 36.5 Å と見積もられ図 5.12 で示したようになる。一方で UV-poly においては AAc

(a) Redox-mono

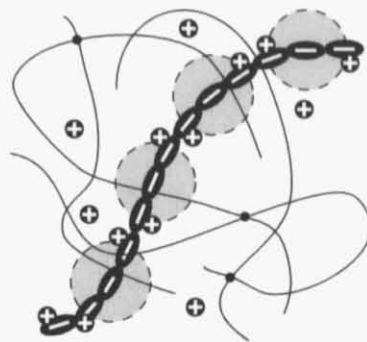
$C_{AAc} = 32 \text{ mM}$



$f = 0.0457$

(b) UV-poly

$C_{AAc} = 32 \text{ mM}$



$f = 0.0184$

● : Debye radius

◐ : AAc monomer unit

⊕ : counter ion

— : NIPAm polymer

• : crosslink point

図 5.12: イオン凝集の模式図

モノマーは互いに隣接してポリマー鎖を形成しており図 5.12(b) で示される。この場合、対イオンが離散することによるエントロピー的な利得よりも対イオンと AAc ポリマーとの静電相互作用による引力が支配的となる。すなわち対イオンは AAc ポリマーの周囲に束縛され、結果として実効的に AAc モノマーを中性化する。したがって、UV-poly の実効的なイオン化度は Redox-mono より遥かに小さな値となるのである。

Redox-poly においては $T \geq T_{VPT}$ での挙動は傾きが約-4 となりマクロ相分離構造を示す Porod 則が観測された。この結果は共重合されずに単に網目内に束縛された poly-AAc 鎖は動的な光散乱だけでなく中性子散乱での微視的不均一性の温度変化にも明確な影響を及ぼさないことを示している。

第6章 NIPAm/AAcゲル：pH依存性

前章では pH 一定下での各荷電ゲルの構造特性を膨潤挙動の測定、動的/静的光散乱法および小角中性子散乱法を用いて比較検討した。この章では pH の変化に対して各荷電ゲルの巨視的膨潤特性と微視的網目構造がいかに変わってくるのかを検討する。

6.1 膨潤収縮挙動

図 6.1 は 20.0°C での荷電ゲルの膨潤度の pH 依存性を示している。丸印が実験値、点線が理論値である。各荷電ゲル共、pH < 4 においては AAc の解離が起こらず、ホモポリマーゲルと同じ膨潤能を示している。pH の増大と共に Redox-mono、UV-mono、UV-poly では AAc 解離のための荷電基効果による膨潤が起こり始める。ただし、荷電基効果による膨潤が起こり始める pH の値は各ゲルで異なるのがわかる。さらに pH > 10 では対イオンである Na⁺ イオンの静電遮蔽効果により、収縮が起こっている。この収縮が起こり始める pH が UV-poly で低い値を示しているのは、ポリマー単位で網目内に分散することによる対イオンの遮蔽効果の起こりやすさを反映していると思われる。一方の Redox-poly では pH 依存性が見られない。

理論曲線による評価には式 (2.2)～式 (2.13) より得られる以下の式を用いた。

$$\frac{\Pi}{RT} = \nu_e \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) - \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/3} \right] - \frac{1}{V_s} \left[\ln(1 - \phi) + \phi + \chi\phi^2 \right] \left(\sqrt{[\text{COO}^-]^2 + 4I^2} - 2I \right) \quad (6.1)$$

上式中の ϕ_0 は調整時のポリマー体積分率であるため、

$$\phi_0 \approx \frac{V_p}{1000} C_0 \quad (6.2)$$

と表すことができ、さらに式 (4.4) を変形して

$$\nu = \frac{2C_{cl}}{1000} \quad (6.3)$$

とした [46]。ここでは BIS と AAc のモル体積は NIPAm の値に等しいとしている。表 6.1 は理論曲線で使用した各パラメータの値である。調製時のポリマーの体積分率 ϕ_0 はここでは $\phi_0 = 0.07$ である。ここで f に関してはアクリル酸がモノマー単位で分散した Redox-mono、UV-mono では仕込み時と同じ値 ($f = 0.0457$) を、UV-poly では中性子散乱結果

より得た値 ($f = 0.0184$) を用いた。Redox 重合ゲルでは図 4.1 より求めた C_{cl} 値を用いて Redox-NIPAm の膨潤度より χ を評価した。実験値を再現する pKa は $pKa = 5.3$ であり、AAc 基の NIPAm 鎖への束縛を反映して、AAc 単体での pKa 値 ($= 4.25$ at $25^\circ C$) より大きくなっている。一方、紫外線重合ゲルについて図 4.1 から得た値 $C_{cl} = 0.85mM$ では全てのゲルの実験値を再現できず、膨潤曲線を満足するための理論曲線の値は、 $C_{cl} = 1.50mM$ となった。この時 $\chi = 0.45$ であり Redox 重合ゲルと比較的良好一致を示している。同じモノマー単位で AAc が分散した Redox-mono と UV-mono の pKa の違いは UV-mono の高膨潤能がもたらした結果であると考えられる。pKa についてはさらに AAc の局在化を反映して UV-poly では極めて大きな値となった。 C_{cl} の差異については絡み合いによる架橋効果が最大の原因と考えられる。ここでは絡み合いによる架橋効果は取り入れなかったが、式 (4.5) で代表される実効的な架橋密度を dangling 鎖や loop といったトポロジカル的な網目の欠陥を考慮した上でいかに正確に用いるか、さらに体積分率の変化を考慮した χ のより適正な評価については今後の重要な課題であると言える。図 6.2 には各荷電ゲルの網目構造の pH 依存性に関する模式図を示す。

表 6.1: 理論曲線の作成に用いた各パラメータの比較

	χ	C_{cl}	pKa	f
Redox-NIPAm	0.47	5.0 ($N = 71$)	-	-
UV-NIPAm	0.45	1.50 ($N = 234$)	-	-
Redox-mono	0.47	5.0 ($N = 71$)	5.3	0.0457
UV-mono	0.45	1.50 ($N = 234$)	4.9	0.0457
UV-poly	0.45	1.50 ($N = 234$)	6.3	0.0184

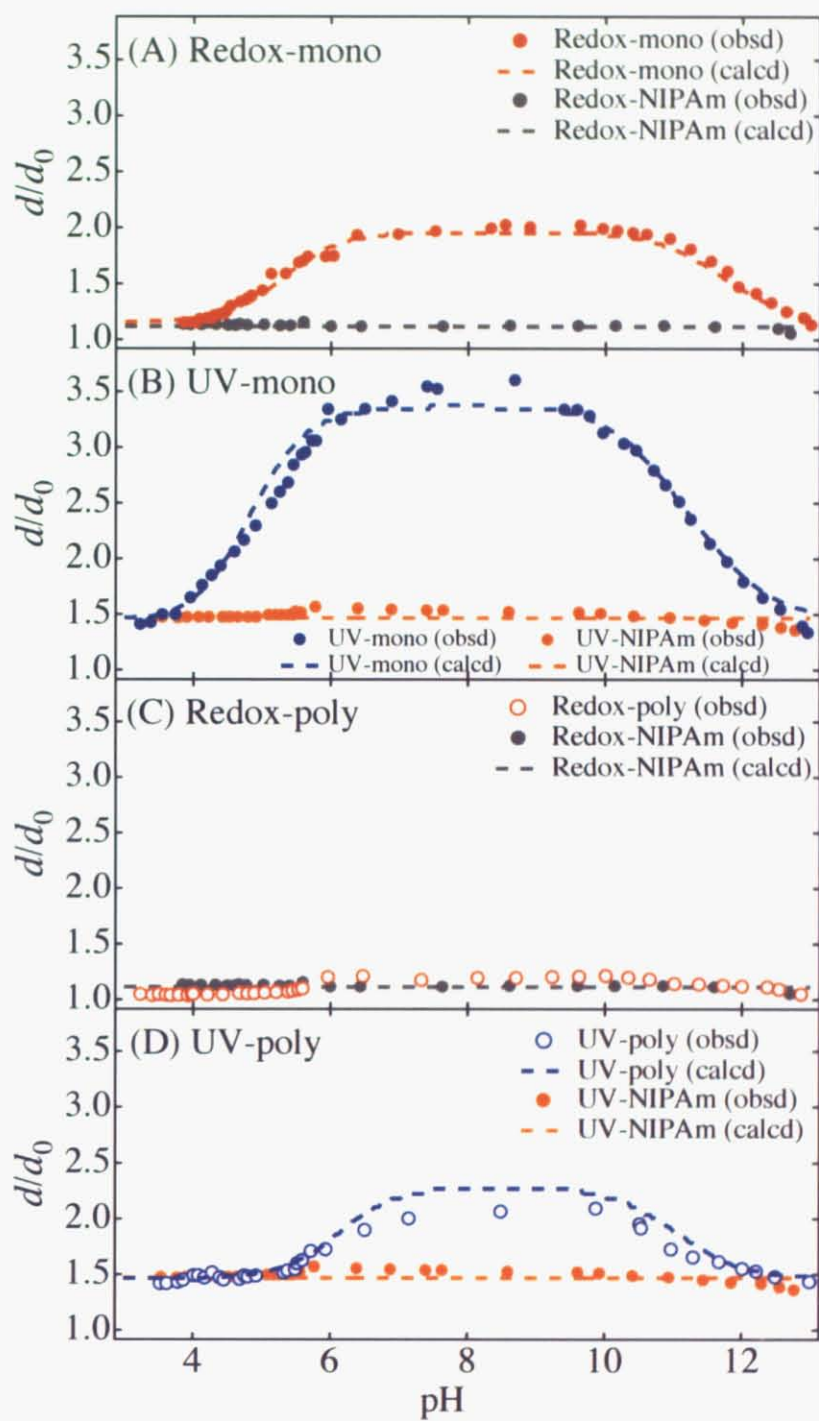


図 6.1: 荷電ゲルの膨潤度の pH 依存性

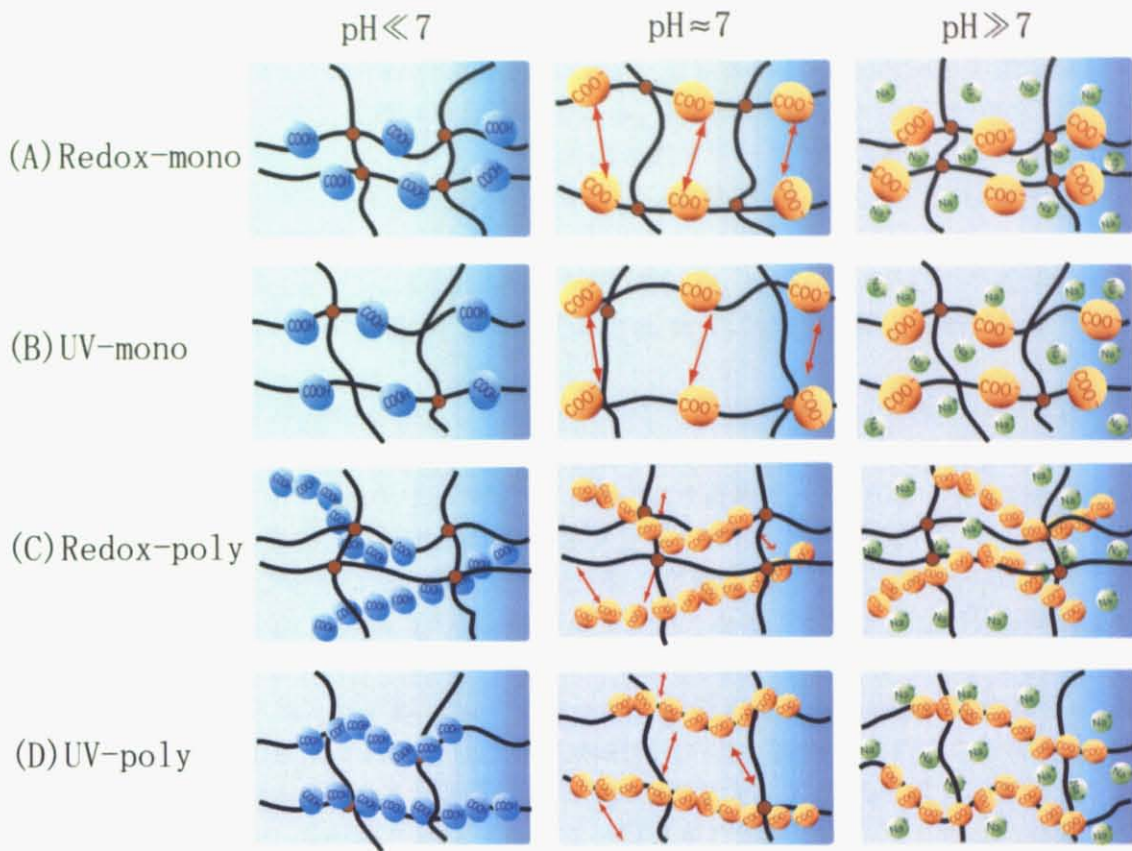


図 6.2: 荷電ゲルの網目構造の pH 依存性に関する模式図。実線は NIPAm 鎖、茶円は架橋点を示す。

6.2 小角中性子散乱

図 6.3、図 6.4、図 6.5 はそれぞれ Redox-mono、UV-poly、Redox-poly の散乱強度の pD 依存性を示している。実線は理論曲線である。Redox-mono の 45°C と 49°C および UV-poly の 37°C で見られるマイクロ相分離構造を表すピーク関数の形は pD によって異なっていることがわかる。Redox-poly においては pD 依存性は見られず、図 5.9(C) の結果と同様であると言える。

転移点前では Redox-mono、Redox-poly は式 (5.3) を、UV-poly は式 (5.4) を用いて評価した。結果は省略するが相関長 ξ および回転半径 R_g は前章の結果と同様に温度と共に増大した。

転移点近傍以降は Redox-mono と UV-poly では式 (2.65)~(2.71) で現されるマイクロ相分離構造を記述する RP 関数を用いた。また pD の違いによる AAc の解離度および実効的なイオン分率の変化を考慮して f はフィッティングより求めた。図 6.6 はマイクロ相分離時の周期的構造スケールを表す長さ D およびイオン分率 f の pD 依存性である。Redox-mono の場合、 D 、 f は pD と共にそれぞれ単調減少および単調増大する。すなわち、pD の増大によりモノマー単位で分散した AAc の解離度が高くなることでマイクロ相分離時の凝集した NIPAm リッチなドメインのサイズが小さくなる傾向に向かうと考えられる。一方、UV-poly では D 、 f はそれぞれ pD=6 で最小および最大になっている。この場合には、アルカリ性下になると Na^+ により AAc 間の静電相互作用が遮蔽されやすくなる結果、実効的なイオン分率が小さくなると考えられる。換言すると、pD の増大に伴い対イオンの存在により poly-AAc 鎖が折り畳まれた構造を形成する傾向に向かうと考えられる。この振る舞いは低温時においても、pD=11 での 25°C の散乱関数が Gauss-Lorentz 型よりも Squared-Lorentz 型に近い形となっており、局在化および解離した AAc により生じるはずの小角側の凸型関数が消失していることから推測される。図 6.7 にはピーク位置での散乱強度 $I(q_{\max})$ の pD 依存性を示した。Redox-mono においては pD=6 で $I(q_{\max})$ が最大となるのに対し、UV-poly においては pD=6 で $I(q_{\max})$ が最小となっている。図 6.1 の結果からは、Redox-mono は pD=6 から 8 の間で膨潤度が最大に達すると共に網目の微視的な不均一性は最小になり、図 6.7 と逆の傾向を示すことが推測される。しかし図 6.7 でそのような予測と逆の傾向を示した原因としては、Redox-mono ではこの温度範囲において試料が収縮している段階にあると考えられ、pD=6 付近で最も荷電基導入による高膨潤能および高転移点を実現した結果、照射体積が増大したことで散乱強度は最大値を示したと考えられる。一方、UV-poly においては転移点に達しておらず、pD=6 において荷電性ゲルが本来持つ濃度揺らぎの抑制効果が最も大きく働いたと考えられる。

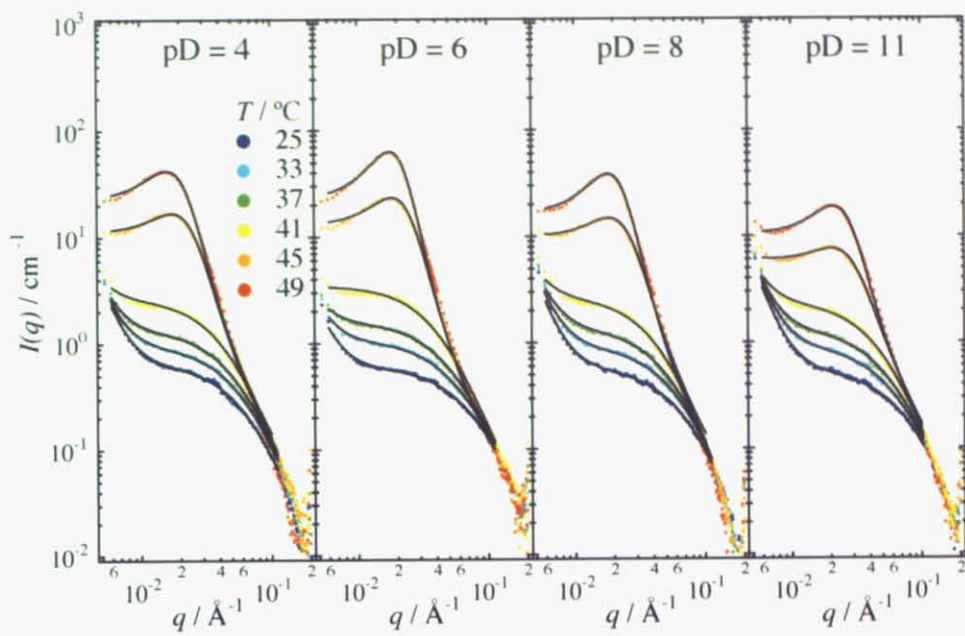


図 6.3: Redox-mono の散乱強度の pD 依存性

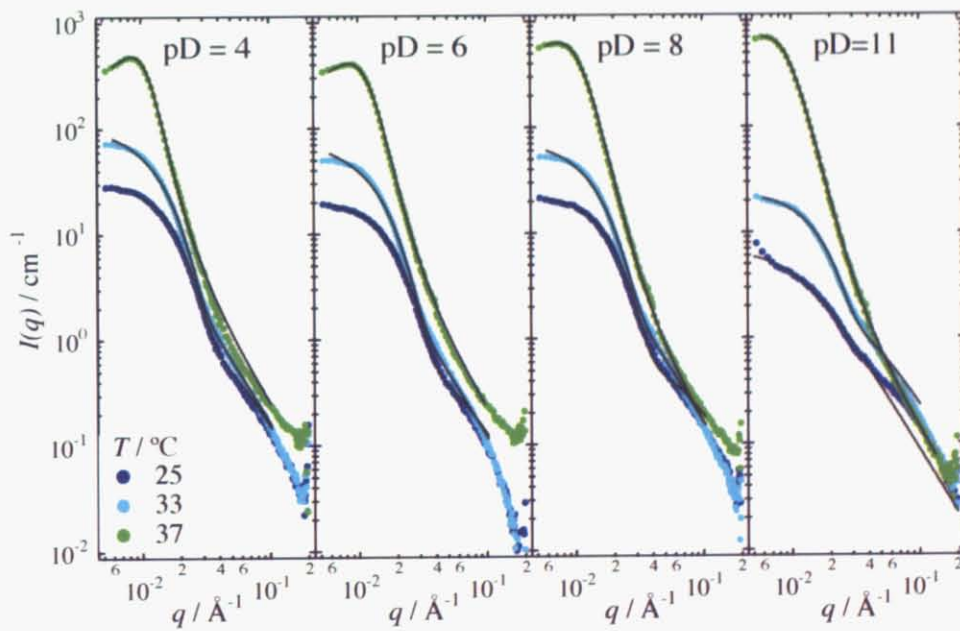


図 6.4: UV-poly の散乱強度の pD 依存性

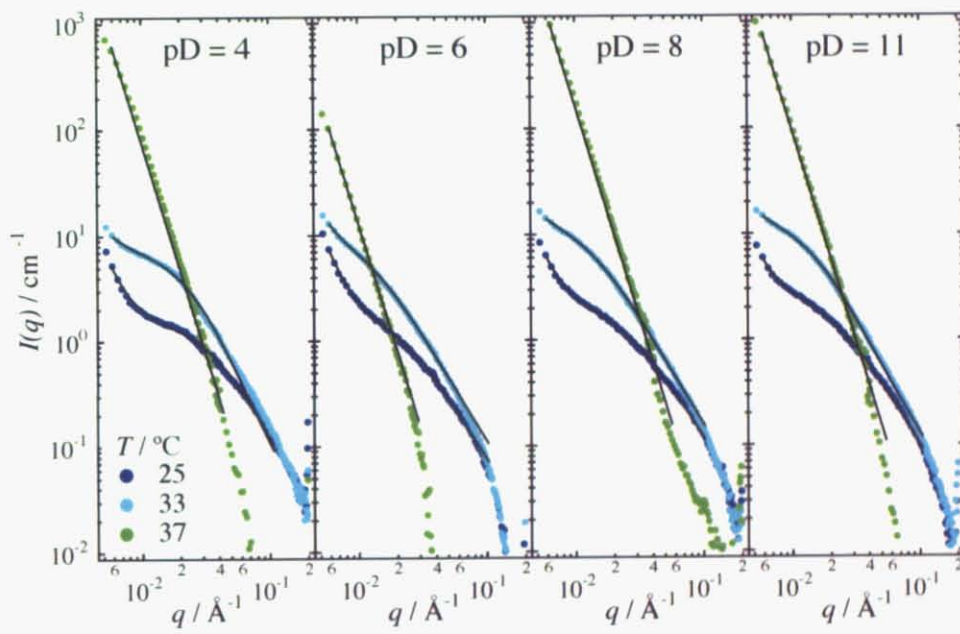


図 6.5: Redox-poly の散乱強度の pD 依存性

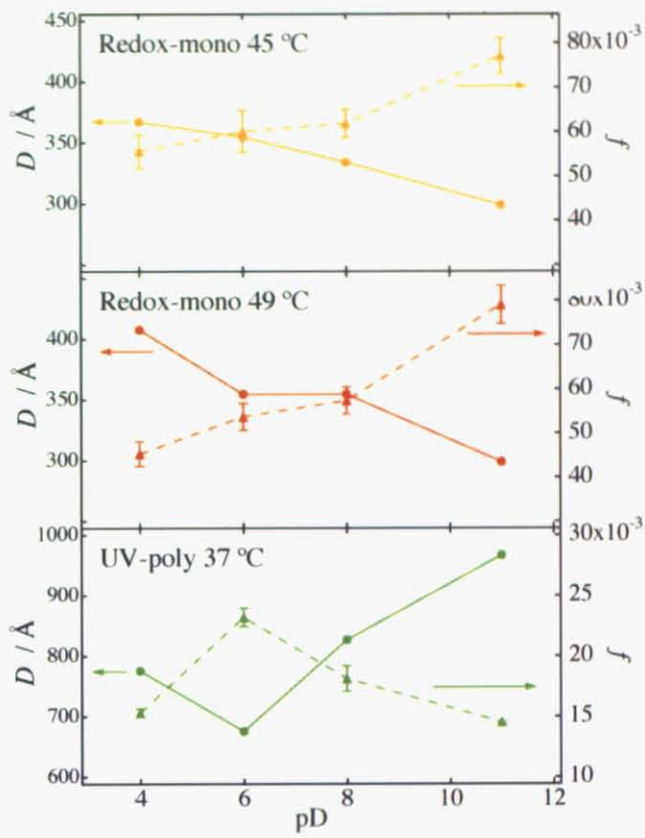


図 6.6: 各荷電ゲルのフィッティングパラメータの pD 依存性

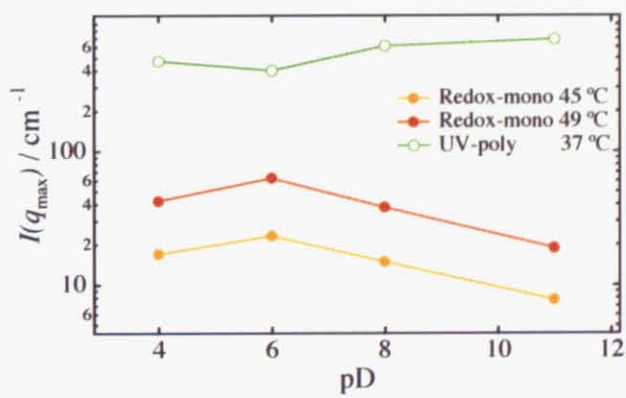


図 6.7: ピーク位置での散乱強度 $I(q_{\max})$ の比較

第7章 結論

以上の結果に従って本研究を総括する。

7.1 総括

(1) NIPAm ホモポリマーゲルの構造および動的特性を従来型の Redox 重合法と紫外線重合法で作製したゲルに関して比較解析した。その結果、Redox 重合により作製した NIPAm ホモポリマーゲル (Redox-NIPAm) と比べて紫外線重合で作製した NIPAm ホモポリマーゲル (UV-NIPAm) は高い膨潤能を持ち、低温時にはごく小さな静的不均一性を有した。しかし温度上昇と共に疎水性相互作用の寄与が著しく働き劇的な静的不均一性の増大を示した。こうした結果は RP 関数を用いたシミュレーションでも証明することができた。さらに動的特性の観点から検討すると、緩和時間の相関関数のべき乗化という形で現れ、疎水性相互作用が高まる過程でプロブサイズが percolation のような挙動を起こしているものと考えられた。小角中性子散乱の結果に関しては UV-NIPAm の網目の相関長 ξ と溶液由来の不均一性はポリマー濃度の増大と共に平均場の理論の値から 3次元 Ising 場の値へと移行し、過去の Redox-NIPAm の実験結果との一致を示した。最後に Redox-NIPAm の調製時の架橋濃度を 1.50mM にした場合、膨潤度曲線や動的光散乱で得られる散乱強度は UV-NIPAm にほぼ一致することを示した。

(2) 荷電基の空間配置の異なる 4 種の弱荷電性高分子ゲル (Redox-mono、UV-mono、Redox-poly、UV-poly) の巨視的膨潤特性と微視的構造およびダイナミクスを膨潤収縮実験、動的散乱実験、小角中性子散乱実験により比較解析した。その結果、AAc をモノマー単位で均一分散させることで膨潤能や体積相転移点の上昇や不均一性の抑制といった荷電基効果が著しく発現した (Redox-mono)。一方で低架橋濃度で結合に関する不均一性の大きなゲル (UV-mono) では貧溶媒下での光散乱結果や中性子散乱結果から導かれる実効的なイオン分率 f は調製時より減少しており、このような条件下では静的不均一性は 34°C 近傍にかけて急激に増大することがわかった (inversion)。さらに poly-AAc 鎖の NIPAm 網目内への共重合の有無により実験結果ははっきりとした違いを示した。poly-AAc 鎖の共重合の形成のない荷電ゲル (Redox-poly) では緩和時間といったダイナミクスおよび poly-AAc 鎖導入による不均一性の増大は見られたものの、荷電基効果は現れなかった。それに対し、poly-AAc 鎖を NIPAm 網目内に共重合したゲル (UV-poly) では著しい静的不均一性の増大がもたらされる一方で、膨潤能および体積相転移点の増大、マイクロ

相分離構造の発現といった荷電基効果も現れた。だがモノマー単位で AAc を導入したゲルに比較するとその効果は小さく、高分子電解質に特徴的なイオン凝集を示唆する結果を与えた。

(3) (2) で示した荷電ゲルの構造特性の pH 依存性を評価した。低温 (20.0°C) での膨潤収縮実験結果は pH 一定条件での各荷電ゲルで得られた結果から導いた網目構造モデルを裏付けるものであった。さらに小角中性子散乱実験では AAc の網目分布の違いに応じて、pH 依存性は大きく異なった。特に Redox-mono と UV-poly ではミクロ相分離時の構造を決定づける散乱ピークの形は pD に対して対照的な変化を示した。Redox-mono においては pD が増えることによる AAc のイオン化度の増大とともに疎水性凝集した網目の周期的スケールは減少した。それに対し UV-poly では pD=6 でイオン化度最大、周期的スケール最小となりアルカリ性下では AAc の局在化による対イオンの遮蔽が生じやすい状態にあると理解された。

(4) 以上のように、弱荷電性高分子ゲル中の荷電基は NIPAm 網目鎖中に導入することで網目の濃度揺らぎを均一化すると従来考えられていたが、AAc の分布に応じて網目を不均一化させることも可能であることが証明された。これらの事実は高分子網目の不均一性を左右するポリマー濃度、架橋濃度、荷電基分率、溶媒組成といった従来のパラメータに荷電基の分布度といった新たな因子を与えうることになる結果であり、pH によっても網目の均一性をより精密に制御できる可能性も示した。さらには荷電基の重合度に応じて荷電基分布を多彩に変化させることができると考えられ、高分子ゲルの微細構造を制御する手段としての多用性を本研究より示すことができた。

7.2 各荷電ゲルの網目構造モデル

以上の結果より導かれる、各荷電ゲルの網目構造モデルを図 7.1 に示す。なお図中の囲み円の大きさは各荷電ゲルの膨潤度に対応するようにとった。

(A) Redox-mono は全試料中で最も不均一性の小さなゲルであり、NIPAm ホモポリマーゲルの体積相転移点 34°C を越えて以降も不均一性は著しく抑えられた。また Redox 重合は従来型の重合法であり、膨潤曲線から見積もられる架橋濃度は 5mM と見積もられ、これは均一な網目を形成するのに十分な値である。したがって Redox-mono は均一な網目構造中に AAc 荷電基がモノマー単位で分散しており、自由イオンの濃度勾配から生じる浸透圧が全試料中で最も顕著に働くゲルであると言える。

(B) UV-mono は紫外線重合ゲルに特徴的な低架橋濃度を反映して、全試料中で最大の膨潤能を示した。また動的散乱においては荷電基導入にもかかわらず温度上昇により

静的不均一性の増大が支配的となり、この傾向は小角中性子散乱でも確認された。したがって UV-mono は低架橋濃度および dangling 鎖のようなトポジカル的不均一性の大きさを反映して調製時からルーズな網目構造を形成しており、dangling 鎖中の AAc 基が荷電基効果を及ぼし得ないために実効的なイオン分率 f も調製時より小さく、NIPAm の疎水性凝集によって動的散乱でみられたような静的成分の発散挙動が生じると言える。

(C)Redox-poly は膨潤実験で多少の膨潤度の増大が見られたが、体積相転移温度は NIPAm ホモポリマーゲルと同じ 34°C であった。また NIPAm 網目鎖中への poly-AAc 導入によって散乱強度の増大は見られたが散乱強度の発散する温度はやはり 34°C であり小角中性子散乱実験においても 34°C 以上でのマクロ相分離挙動が観測された。さらに相関関数では poly-AAc 鎖の長時間側での緩和が 34°C で消失した。したがって Redox-poly では図 7.1 のように低温では poly-AAc 鎖は自由度の高い状態にあるが温度上昇とともに poly-AAc 鎖は NIPAm 網目に強く束縛された状態へと移行すると考えられる。

(D)UV-poly は膨潤特性に関しては UV-mono とホモポリマーゲルの中間的挙動を示した。動的散乱では低温時からの著しく大きな静的不均一性を示し、この特徴は小角中性子散乱での Gauss 型関数成分として観測された。したがって UV-poly は UV-NIPAm 同様に低架橋濃度および dangling 鎖のようなトポジカル的不均一性の大きさを備えていると共に、AAc のポリマー単位での NIPAm 網目鎖導入により低温時から図 7.1 のように大きなひずみを持った構造を形成していると考えられる。さらに温度上昇により UV-mono と同様の理由で疎水性相互作用による静的成分の増大が顕著に起こると考えられる。

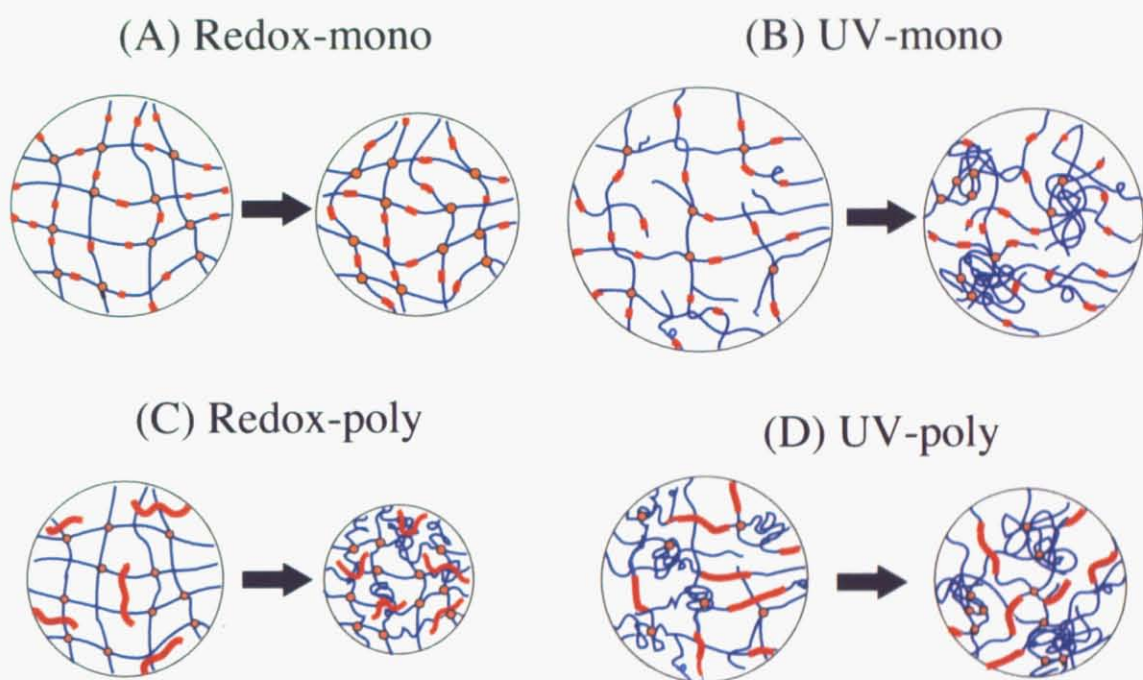


図 7.1: 各荷電ゲルの網目構造の模式図。(左) 低温 (20°C 付近) (右) $T_{\Theta} = 32^{\circ}\text{C} \approx 34^{\circ}\text{C}$ 付近。青線、赤セグメント、橙色丸印は各々NIPAm 網目、AAc モノマー (or AAc ポリマー)、架橋点を表す。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、全過程において終始格別なる御配慮、御指導および御教示を賜りました柴山充弘教授に、心より厚く御礼申し上げます。

学術的観点から多くの有益かつ示唆に富んだアドバイスを賜り、広く御助力を頂きました遠藤仁助手に心より感謝致します。日頃から研究に対する的確な御意見を賜ると共に、研究生活の面でも一方ならぬ細やかな御配慮を頂きました岡部哲士研究員に心より感謝致します。

懇親丁寧な御指導を頂き暖かく見守って下さった博士課程の大坂昇さんに感謝の意を表します。有益な議論および研究の進展に繋がる貴重かつ適切な御助言を頂きました宮崎翔君に心より感謝致します。熱心な御討論並びに研究全般に及ぶ御協力を頂きました修士課程一年の伊野本憲浩君、松永拓郎君に心より感謝致します。研究生活全般において事務的観点から御協力頂きました宮崎京子秘書に心より感謝致します。

また東海での中性子散乱実験を円滑で有意義に行うことができたのは東海村原子力機構関連施設勤務の皆様の御尽力があったからであり、心より感謝致します。2年間充実した研究生活を送ることができたのは物性研究所中性子科学研究施設の各研究室の皆様が暖かく見守り支えて下さったからであり、心より感謝致します。

さらに本研究を遂行する上で狩野武志元研究員の熱心な御協力および多岐に渡る助言を無くしては完遂は不可能であったことを記すと共に心より厚く御礼申し上げます。最後に、本試料を提供して頂くと共に、弱荷電性高分子ゲル研究の先駆者として暖かい御指導、御鞭撻を頂き全面的な御支援を賜りました日本ロリアル基礎研究所一階文良研究員に心より厚く御礼申し上げます。

以上の諸氏から頂いた御助力・御意見等は、本論文をまとめる上で欠くことのできなかつたものであり、言葉では表現し尽くせぬ程の感謝の気持ちで一杯です。この場を借りて、再度御礼申し上げます。

参考文献

- [1] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 645 (1992)
- [2] T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 820 (1978)
- [3] M. Hirose, O. H. Kwon, M. Yamato, A. Kikuchi, T. Okano, *Biomacromolecules* **1**, 377 (2000)
- [4] K. Kataoka, H. Miyazaki, M. Bunya, T. Okano, Y. Sakurai, *J. Am Chem. Soc.* **120**, 12694 (1998)
- [5] M. Higa, T. Yamakawa, *J. Phys. Chem. B* **109**, 11373 (2005)
- [6] Y. Osada, H. Okuzaki, H. Hori, *Nature* **355**, 242 (1992)
- [7] S. Mallam, F. Horkay, A. M. Hechet, E. Geisser, *Macromolecules* **22**, 3356 (1989)
- [8] Y. Cohen, O. Ramon, I. J. Kopelman, S. Mizrahi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **30**, 1055 (1992)
- [9] F. Schosseler, R. Skouri, J. P. Munch, S. J. Candau, *J. Phys. II* **4**, 1221 (1994)
- [10] M. Shibayama, T. Norisuye, S. Nomura, *Macromolecules* **29**, 8746 (1996)
- [11] F. Ikkai, M. Shibayama, *Macromolecules* **31**, 3275 (1998)
- [12] S. Panyukov, Y. Rabin, *Physics Report* **269**, 1 (1995)
- [13] S. Panyukov, Y. Rabin, *Macromolecules* **29**, 7960 (1996)
- [14] S. Panyukov, Y. Rabin, *Macromolecules* **30**, 301 (1997)
- [15] Y. Hirokawa, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **81**, 6379 (1984)
- [16] T. Hirotsu, Y. Hirokawa, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **87**, 1392 (1987)
- [17] M. Shibayama, T. Tanaka, C. C. Han, *J. Chem. Phys.* **97**, 6842 (1992)
- [18] M. Shibayama, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **102**, 9392 (1995)

- [19] V. Borue, I. Erukhimovich, *Macromolecules* **21**, 3240 (1998)
- [20] F. Ikkai, E. Adachi, *Macromol. Rapid Commun.* **25**, 1514 (2004)
- [21] A. R. Khokhlov, E. Y. Kramarenko, *Macromol. Theory Simul.* **3**, 45 (1994)
- [22] P. J. Flory, "*Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University, Ithaca (1953)
- [23] I. M. Lifshitz, A. Y. Grosberg, A. R. Khokhlov, *Rev. Modern Phys.* **50**, 683 (1978)
- [24] J. Ricka, T. Tanaka, *Macromolecules* **17**, 2916 (1984)
- [25] A. Katchalsky and P. Spitnik, *J. Polym. Sci.* **2**, 432 (1947)
- [26] M. Seno, M. L. Lin, K. Iwamoto, *Colloid. Polym. Sci.* **269**, 873 (1991)
- [27] P. Debye, *J. Phys. Colloid Chem.*, **51**, 18 (1947)
- [28] B. Zimm, *J. Chem. Phys.* **16**, 1093 (1948)
- [29] P. G. de Gennes, "*Scaling Concepts in Polymer Physics*," Cornell University, Ithaca (1979).
- [30] K. L. Wun, F. D. Carlaon, *Macromolecules* **8**, 190 (1976)
- [31] E. Geieeler, F. Horkay, A. M. Hecht, *Macromolecules* **24**, 6006 (1991)
- [32] E. Geieeler, M. A. Hecht, *J. Chem. Phys.* **66**, 103 (1976)
- [33] P. N. Pusey, W. van Megen, *Physica A* **157**,705 (1989)
- [34] J. G. H. Joosten, E. Gelade, P. N. Pusey, *Phys. Rev. A* **42**, 2161 (1990)
- [35] P. N. Pusey, *Macromol. Symp.* **79**, 17 (1994)
- [36] J. G. H. Jooeten, J. L. McCarthy, P. N. Pwy, *Macromolecules* **24**, 6690 (1991)
- [37] L. Fang, W. Brown, C. Konak, *Macromolecules* **24**, 6839 (1991)
- [38] J. S. Higgins, H. C. Benoit, "*Polymers and Neutron Scattering*" Clarendon Press: Oxford (1994)
- [39] P. Debye, A. M. Buche, *J. Appl. Cryst.* **20**, 518 (1949)
- [40] L. S. Ornstein, F. Zernike, *Physik. Z.* **19**, 134 (1918)

- [41] L. S. Ornstein, F. Zernike, *Physik. Z.* **27**, 761 (1926)
- [42] G. Porod, *Kolloid-Z.* **124**, 83 (1951)
- [43] 野田, 松下, 今井, 新高分子実験学, 3.2, 中性子弾性散乱, 共立出版 (1997)
- [44] S. Okabe, K. Takeshi, M. Nagao, M. Shibayama, "Nuclear Inst. and Methods" in Physics Research, A, in press.
- [45] 長尾, 柴山, 小角散乱入門講座: 散乱強度から散乱断面積へ, 日本中性子科学会誌「波紋」(2002)
- [46] M. Shibayama, Y. Shiotani, H. Hirose, S. Nomura, *Macromolecules* **30**, 7307 (1997)
- [47] S. Hirotsu, *J. Chem. Phys.* **94**, 3949 (1991)
- [48] M. Shibayama, Y. Shirotni, H. Hirose, S. Nomura, *Macromolecules* **30**, 7307 (1997)
- [49] J. E. Martin, J. Wilcoxon, J. Odinek, *Phys. Rev. A* **43**, 858 (1991)
- [50] M. Takeda, T. Norisuye, M. Shibayama, *Macromolecules* **33**, 2909 (2000)
- [51] A. M. Hecht, R. Duplessix, E. Geissler, *Macromolecules* **18**, 2167 (1985)
- [52] I. R. Nasimova, T. Karino, S. Okabe, M. Nagao, M. Shibayama, *J. Chem. Phys.* **121**, 9708 (2004)
- [53] S. Koizumi, M. Monkenbusch, D. Richter, D. Schwahn, B. Ferago, *J. Chem. Phys.* **121**, 12721 (2003)
- [54] M. Shibayama, T. Tanaka, C. C. Han, *J. Chem. Phys.* **97**, 6829 (1992)
- [55] M. Shibayama, K. Isono, S. Okabe, T. Karino, M. Nagao, *Macromolecules* **37**, 2909 (2004)
- [56] F. Horkay, A. M. Hecht, I. Grillo, P. J. Basser, E. Geissler, *J. Chem. Phys.* **117**, 9103 (2002)
- [57] M. Shibayama, F. Ikkai, S. Inamoto, S. Nomura, C. C. Han, *J. Chem. Phys.* **105**, 4358 (1996)
- [58] L. Smeller, *Biochimica et Biophysica Acta* **11**, 1595 (2002)

Publication

- (1) F. Ikkai, T. Suzuki, T. Karino, M. Shibayama, "Microstructure of *N*-isopropylacrylamide-Acrylic Acid Copolymer Gels Having Different Spatial Configurations of Weakly-Charged Groups" *Macromolecules* **40**, 1140 (2007)
- (2) T. Suzuki, F. Ikkai, M. Shibayama, "Structure and Dynamics of *N*-isopropylacrylamide-Acrylic Acid Copolymer Gels Prepared by Cross-linker-Free UV-Induced Polymerization" *Macromolecules* **40**, 2509 (2007)

Presentation

- (1) 第17回高分子ゲル研究討論会 (2006年1月、本郷、poster、awarded a prize)
「荷電基の空間配置が異なる NIPAm/AAc ゲルの膨潤挙動と微視的構造解析」
- (2) 第6回韓日中性子科学研究会 (2006年2月、東海、poster)
"Microstructure Analysis of *N*-isopropylacrylamide/Acrylic Acid Copolymer Gels Having Different Spatial Configurations of Weakly-Charged Groups"
- (3) 第55回高分子学会年次大会 (2006年5月、名古屋、poster)
「弱荷電高分子ゲルの網目鎖中の荷電基分布の違いによる微視的構造変化」
- (4) XIII International Conference on Small-angle Scattering (Japan, July 2006, poster)
"Microstructure Analysis of *N*-isopropylacrylamide/Acrylic Acid Copolymer Gels Having Different Spatial Configurations of Weakly-Charged Groups"
- (5) 第55回高分子討論会 (2006年9月、富山、poster)
「荷電基の空間配置の異なる NIPAm/AAc ゲルの微視的構造に関する pH 依存性」
- (6) 第6回日本中性子科学学会年会 (2006年12月、水戸、poster)
「紫外線重合法を用いた荷電基配置の異なる弱荷電性高分子ゲルに関する微視的構造の pH 依存性」
- (7) 台日中性子散乱セミナー (2006年12月、東海、poster)
"pH dependence of Microstructure Analysis of *N*-isopropylacrylamide/Acrylic Acid Copolymer Gels Having Different Spatial Configurations of Weakly-Charged Groups"
- (8) 第18回高分子ゲル研究討論会 (2007年1月、本郷、口頭)
「空間配置の異なる荷電基を持つ弱荷電性高分子ゲルの微細構造解析」