

2007 年 3 月

有機/無機ナノコンポジット型ヒドロゲルの形成および変形機構の研究

物質系専攻 56147 宮崎 翔

指導教員：柴山 充弘（教授）

キーワード：ゲル、小角中性子散乱、動的光散乱、変形、ゲル化

はじめに

ゲルは高分子鎖からなる網目構造が多量の溶媒を含むことで、液体と固体の両方の性質を持つという非常にユニークな物質である。特に、高分子と溶媒の組み合わせによって、温度や溶媒、圧力に対して応答することからインテリジェント・マテリアルとしての工業的応用が期待されている。従来のゲルはその架橋様式から物理ゲル、化学ゲルに分けることができる。前者は高分子鎖の一部が微結晶化することにより、後者は架橋剤を導入することによってゲルとなる。従来の化学ゲルは架橋点の不均一性によって、延伸による張力が一部の高分子鎖かかることにより非常に脆いという弱点がある。近年、原口らは架橋剤としてクレイ(粘度鉱物)を用いることにより、化学ゲルの 50 倍以上の延伸性、10 倍以上の破断強度を持つ有機/無機ナノコンポジット型ヒドロゲル(NC ゲル)を開発した。¹この NC ゲルは高延伸性、高強度のほかに高い透明性、高膨潤性などの特性をもった非常に優れたゲルとして注目を集めている。本研究では、この NC ゲルの優れた力学特性が発現するメカニズムとそのゲル形成過程を明らかにするものである。

実験

NC ゲル； NC ゲルは、熱応答性高分子としてよく知られる *N*-isopropylacrylamide(NIPA)モノマーをクレイ(合成ヘクトライト； Laponite)水溶液に分散させ、重合開始剤 potassium peroxodisulfate(KPS)、触媒 *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine(TEMED)を用いて重合させることにより得られる。重合はラジカル重合であるため十分な窒素置換を行い、触媒と開始剤は十分低温にして添加している。以下、サンプルコードをクレイ濃度とポリマー濃度により、NCx-My (クレイ濃度; 0.01x [M]、ポリマー濃度; y [M])とする。

小角中性子散乱(SANS)； SANS 実験は東大物性研の SANS-U で行った。²波長は 7Å であり、測定した q 範囲は $0.005\text{Å}^{-1} < q < 0.14\text{Å}^{-1}$ である。得られた散乱強度はセル、バックグラウンドの散乱を差し引いた後、標準試料を用いて絶対強度化した。

動的光散乱(DLS)； DLS 実験は ALV 社製の DLS/SLS-5000F を用いた。光源は He-Ne レーザーを用い、波長は 6328Å である。

延伸実験； 2cm×4cm×4mm の板状の型を用いて、NC2-M1、NC4-M1、NC6-M1 を調製したものと SANS 測定した。それぞれのサンプルを D₂O、クレイに散乱長密度を合わせるために D₂O : H₂O

$= 0.66 : 0.34$ とした溶媒(マッチング溶媒)の二種類の溶媒を用いて調製した。延伸倍率 λ (初期長 l_0 、測定長を l として、 $\lambda \equiv l/l_0$)は $\lambda = 1.0$ から $\lambda = 6.0$ まで変化させた。延伸セルを用いてゲルを引き延ばした後、約10分をおいて測定を開始した。測定中にサンプルが乾燥するのを防ぐために、セル内に溶媒の入った瓶を入れて密閉した。

ゲル化測定: NC1-M1を調製し、開始剤を加えた直後から時分割DLS測定を行った。また、ラジカル重合の反応時間の短さから、重合途中の各時間における構造を詳しく調べることが難しい。そこで、NC1-M0.4、NC0.6-M0.24、NC0.2-M0.08、NC0.05-M0.02を調製し、濃度をコントロールすることで各重合段階に対応させた。これらのサンプルをDLSとSANSにより測定した。SANS実験はコントラスト変調法のためにD₂O分率を0、56、66、76、100vol%とした溶媒中で調製したサンプルを測定した。

結果と考察

延伸実験

図1にNC4-M1の二次元散乱パターンを示す。延伸方向は水平方向であり、上段はD₂O、下段はマッチング溶媒での結果である。どちらも、未延伸時には等方的な散乱を示したが、延伸倍率 λ を大きくすると、異方的なパターンを示した。外側の延伸に対して垂直方向を向いた楕円のパターンは延伸により延伸方向に沿って配向した高分子鎖によるものであり、内側の延伸方向を向いた双葉型のパターンは面法線を延伸方向に向けて配向したクリエイによるものである。このパターンの傾向はクリエイが「見えない」はずのマッチング溶媒での結果にも現れていることは非常に興味深いが、これはクリエイ表面にポリマー層が存在することを示唆する。また、NC2-M1、NC6-M1でも同様の傾向が見られたが、クリエイ濃度の高いサンプルの散乱強度が強く、パターンもよりはつきりと現れた。以下、マッチング溶媒における実験結果からNCゲルの一軸延伸下における構造について解析する。

高分子準希薄系では散乱関数はOrnstein-Zernike(OZ)型の関数 $I(q)=I(0)/(1+\xi^2 q^2)$ で記述できることが知られているが、通常の化学ゲルではOZ関数に squared-Lorentz 項を加えた形で記述され、この項は化学ゲルの架橋不均一性に対応している。図2

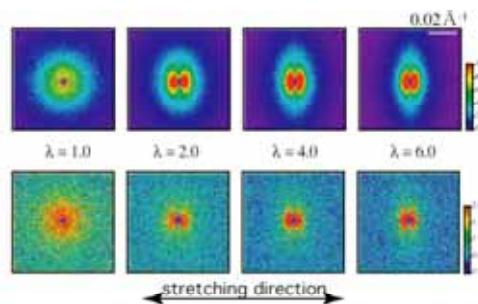


図1. NC4-M1の二次元散乱パターン。上段はD₂O、下段はマッチング溶媒。延伸方向は水平方向。

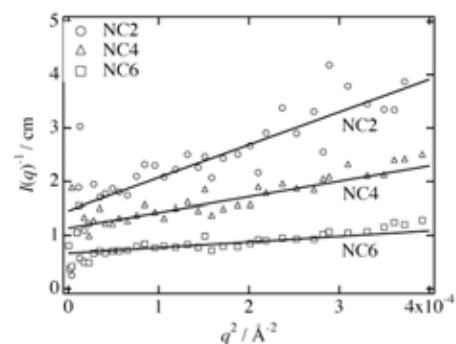


図2. 未延伸時における散乱関数のクリエイ濃度依存性。

に未延伸時の散乱結果を円環平均して得られた散乱関数を示す。図はOZプロット($I(q)^{-1}$ vs. q^2)により表しているが良く直線で近似できている。つまり、NCゲルの散乱関数がOZ関数で表さ

れることは、NC ゲルに架橋不均一性が非常に小さいことを示す。また、高分子鎖の相関長 ξ が約 100Å であり、化学架橋ゲルの 10 ~ 20Å に比べて非常に大きいのも特徴である。相関長のクレイ濃度依存性は $\xi \sim C_{\text{clay}}^{-1/3}$ であり、これはクレイ間距離が同様に $C_{\text{clay}}^{-1/3}$ に比例することから、ポリマーの相関長がクレイにより遮蔽されていることを示唆している。また、延伸時の散乱パターンについては延伸方向と平行方向、垂直方向からそれぞれ±10°でセクター平均により散乱強度 $I_{\text{para}}(q)$ 、 $I_{\text{perp}}(q)$ を得たがこれらも OZ 関数によってよく記述できることがわかった。即ち、NC ゲルは延伸によても構造不均一性は増大しない。また、延伸による相関長は、 ξ_{para} は λ に比例し、 ξ_{perp} は $\lambda^{-1/2}$ におよそ比例した。これにより NC ゲルはアフィン変形をしているといえる。

力学測定により、クレイ一枚あたりに架橋している有効架橋鎖の本数 N^* を見積もることができるが、 $N^* \sim C_{\text{clay}}^{1/3}$ というクレイ濃度依存性を示す。即ち、クレイ濃度が高い方がクレイ一枚あたりの有効架橋鎖の本数が増えることを示す。これが配位数の決まっている通常の化学架橋剤との違いであり、クレイによる「面架橋」の大きな特徴であり、NC ゲルが強い破断強度を発現する要因である。^{3,4}

ゲル化過程

図 3 に NC1-M1 のゲル化における時分割 DLS 測定の結果(散乱強度の時間相関関数)を示す。反応は反応開始(1)から重合開始直前(2)までほとんど変化が見られないが、重合開始するとクラスターの成長により長時間側にシフトする(3)。ゲル化点(4)においてクラスターがフラクタル化することにより、相関関数はべき乗則を示す。反応後(5)、(6)ではゲル網目揺らぎを示すゲルモードが見られた。この測定における散乱強度の時間変化を調べると、ゲル化点近傍において急激に散乱強度が増大する。これはクラスター成長によって散乱体のサイズが最大に達するためであり、ゲル化後には系は均一化するので再び散乱強度は低下する。また、各重合過程における構造を調べるためにコントラスト変調による SANS 実験を行った。この結果、散乱関数におけるクレイ-クレイ、クレイ-ポリマー、ポリマー-ポリマーの相関による寄与を分解することができた。クレイ-ポリマーの項からクレイの表面にポリマー層が存在することが分かった。このポリマー層の存在は実験した四つのサンプルで同一であり、ポリマーの相関長はクレイ濃度に対して、クレイ間距離と同様の依存性を示した。すなわち、NC ゲルのミクロ構造はゾル、ゲル状態にはよらず同じである。⁵

参考文献

- [1] K. Haraguchi et al., *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1120. [2] S. Okabe et al., *J. Appl. Cryst.* **2005**, 38, 1035.
- [3] M. Shibayama et al., *Macromolecules*. **2005**, 38, 10772. [4] S. Miyazaki et al., *Macromolecules*. **2006**, 39, 8112. [5] S. Miyazaki et al., *Macromolecules*., submitted.

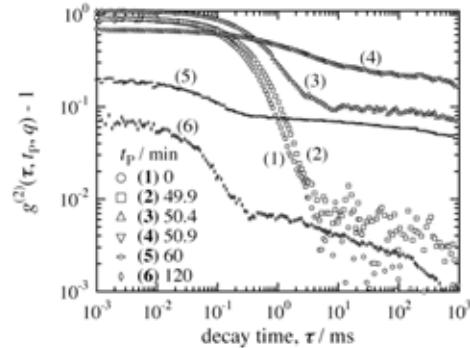


図3. NC1-M1の相関関数の経時変化。