

91
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

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

2007年1月30日提出
指導教員：柴山 充弘 教授



47 - 56147 : 宮崎 翔

目次

第1章 序論	1
1.1 高分子ゲルについて	1
1.2 ナノコンポジット材料	1
1.3 ポリマー-クレイ・ナノコンポジットゲル	2
1.4 研究の方法	4
1.5 本研究の目的	4
第2章 実験手法	5
2.1 サンプル	5
2.2 測定手法	5
2.2.1 小角中性子散乱 (SANS)	5
2.2.2 動的光散乱 (DLS)	13
第3章 一軸延伸下における NC ゲルの微細構造	18
3.1 概要	18
3.2 実験	18
3.3 実験結果と考察	19
3.3.1 力学特性	19
3.3.2 SANS	21
3.3.3 NC ゲルの構造と変形機構	29
3.4 まとめ	31
第4章 一軸延伸下における NC ゲルの微細構造のクレイ濃度依存性	32
4.1 概要	32
4.2 実験	32
4.3 実験結果と考察	33
4.3.1 力学特性	33
4.3.2 SANS ; 二次元パターン	33
4.3.3 未延伸状態	36
4.3.4 延伸状態	41
4.4 まとめ	45
第5章 NC ゲルのゲル化過程について	46
5.1 概要	46

5.2	理論背景	46
5.2.1	DLS によるゲル化解析	46
5.2.2	コントラスト変調 SANS 測定	47
5.3	実験	50
5.3.1	DLS 測定	50
5.3.2	SANS 測定	50
5.4	実験結果と考察	52
5.4.1	DLS	52
5.4.2	SANS	54
5.5	まとめ	59
第 6 章	結論	60
6.1	延伸下の NC ゲルの構造	60
6.2	NC ゲルのゲル化過程	61

第1章 序論

1.1 高分子ゲルについて

高分子ゲルとは高分子鎖によって形成される網目が多量の溶媒を保持してできるソフトマターである。ゲル中の高分子鎖は架橋により網目構造を形成するが、その架橋様式により物理ゲル、化学ゲルに分類することができる。物理ゲルは高分子鎖が水素結合やイオン結合、疎水性相互作用などにより一部が微結晶化することで架橋されるものであり、温度や pH などをコントロールすることで可逆的なゾル-ゲル転移を示す。ゼラチンや寒天など主に生体由来のゲルはその多くが物理ゲルに分類される。また、化学ゲルは化学反応による架橋様式であり、多官能の架橋剤を用いるものやガンマ線、紫外線の照射によるものなどがある。化学ゲルは紙おむつ、コンタクトレンズなどとして利用されている。

高分子ゲルは高分子と溶媒によって形成されているが、含まれる高分子と溶媒の組み合わせによっては、温度依存性、pH 応答性などの刺激応答性を示すことから、インテリジェント・マテリアルとして注目を集めている。また、センサー、アクチュエーター、細胞培養基剤、ドラッグ・キャリアーなどとしての応用研究もさかんに行われている。

従来の化学ゲルは架橋不均一性が大きいために非常に脆く、工業的な応用が困難であった。しかし、近年分子設計という観点から新たな架橋様式を持つゲルが登場し、非常に強いゲルや変形性の高いゲルができるようになった。奥村らの開発したスライドリングゲル (SR ゲル) は、環状分子であるシクロデキストリンに高分子鎖を包摂させ、両末端をかき高い置換基によってキャッピングしたポリロタキサンを用いて、環状分子間を架橋することによって形成される、架橋点が可動なゲルである [1]。また、Gong らはボイドの大きな化学ゲルをファーストネットワークとし、セカンドネットワークとして異なる高分子を相互侵入させることで軟骨にも劣らない非常に強いダブルネットワークゲル (DN ゲル) を開発した [2]。これらの優れたゲルの構造と物性の関係をよく理解することで、今後さらなる優れた物性を持つスマートゲルの開発が可能になると考えられる。

1.2 ナノコンポジット材料

ポリマー-クレイ・ナノコンポジット (PCN) 材料の研究は、1985 年に豊田中研によってナイロン 6-クレイ・ハイブリッド (NCH) が開発されたことがその最初である [3]。ポリマー系ナノコンポジット材料とはポリマーマトリクス中にナノサイズ (1 ~ 100nm) の超微粒子をフィラーとして分散させた超微細分散系であり、わずか数%のフィラー含有率で引っ張り強度、耐火性などの物性が数倍から数十倍も向上することが知られている。以来 20 年にわたりさまざまな PCN が研究・開発されてきた。簡単に歴史を辿ってみると、1989

年; NCH を車に装備、1997 年; Gilman が NCH の優れた耐火性を発見、1997 年; ポリプロピレン-クレイ・ナノコンポジットの合成、1998 年; PCN の合成手法の完成、2002 年; 原口によるポリマー-クレイ・ナノコンポジットゲルの合成という具合である。これ以外にも、ポリイミド系、ポリエチレン、エポキシ、フェノールといった多くのポリマーとのコンポジット材料が研究されている [3],[4]。現在、実際に工業利用されているのはナイロン-クレイ系のみであるが、今後多くの PCN の工業利用が期待される。また 2007 年 1 月現在、“clay & polymer”のキーワードで論文を検索すると 2529 件の論文が存在することからもわかるように、学問的研究も盛んに行われていることがわかる。

1.3 ポリマー-クレイ・ナノコンポジットゲル

2002 年、原口らは poly(*N*-isopropylacrylamide)(PNIPA) の重合過程において有機架橋剤のかわりにヘクトライト型のクレイ (粘土鉱物) である Laponite を添加することで、従来の化学ゲルの常識を打ち破る非常に優れた力学特性を示すナノコンポジットゲル (NC ゲル; 図 1.2) を合成した [5]。PNIPA は図 1.1(a) のように側鎖に疎水性のイソプロピル基を持つ高分子であり、約 32°C 以下の低温で水に溶け、それ以上の温度では水に不溶であるという感熱応答性高分子としてよく知られる。また、クレイは図 1.1(b) のように 2:1 型層構造を持つスメクタイト類に属する Si-Mg ケイ酸塩である。組成式は $[\text{Mg}_{5.34}\text{Li}_{0.66}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0.66}$ であり、クレイは半径 150Å、厚さ 10Å の円盤状の粒子である。水中で層状に剥離した後、イオン相互作用によりカードハウス構造と呼ばれる構造を形成してゲル化する性質がある。これらによって形成される NC ゲルは元のサイズの約 15 倍まで延伸することが可能であり、破断強度も化学ゲルよりもはるかに大きい。また、化学ゲルでは架橋剤濃度を上げることで破断強度を上げることが可能であるが構造の不均一性から白濁が起こる。これに対し、NC ゲルではクレイのが含有率を上げることで、破断強度を上げることが可能であるが、透明性はほとんど減少することはないという特徴などもある。

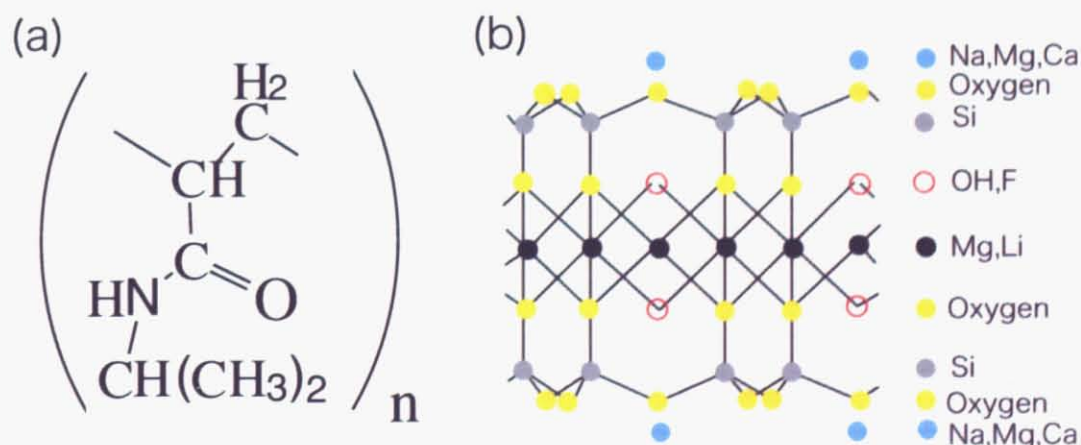


図 1.1: (a)PNIPA, (b)Laponite の組成。



図 1.2: (a)NC ゲル, (b) 約 15 倍の延伸が可能、(c) 高い変形性。

このような優れた物性を示すNCゲルは、化学ゲルの有する架橋不均一性のための脆さと言う弱点を克服するヒドロゲルとして工業的な応用も期待される。また、先に述べたSRげるやDNゲルのように、従来とは異なる架橋様式を持つと考えられ、その構造と物性の関係を明らかにすることは学問的にも非常に興味深い対象である。

1.4 研究の方法

ゲルの架橋構造を調べる代表的な方法として、小角中性子散乱 (SANS) と動的光散乱 (DLS) が挙げられる。SANS は、ゲルの網目サイズの静的構造を調べるのに用いられる方法である、またその特異な識別性からソフトマター研究において非常に重要である。一方、DLS ではゲル中の高分子鎖のダイナミクスについての情報を得ることができ、ゲルの構造解析のための有効な手法である。これらの散乱法は、分子レベルでの構造解析を非破壊的に行える手法であり、ゲルの構造解析を行うための最も有効な手段である。2007 年 1 月現在、“clay & SANS”, “clay & Light Scattering” のキーワードで検索するとそれぞれ 39 件、200 件の論文が該当した。

1.5 本研究の目的

NC ゲルは高分子鎖の数%の含有量しか持たないにもかかわらず、従来の化学架橋ゲルをはるかにしのぐ力学特性を示す。しかし、要因は明らかにされていない。本研究の目的はNCゲルの力学特性の発現のメカニズムを明らかにすること。さらに、NCゲルのネットワーク形成の過程を明らかにすることである。

第2章 実験手法

2.1 サンプル

NCゲルは、NIPAモノマーをクレイ溶液に分散させたあと、触媒と重合開始剤を混合することで、ラジカル重合によって得ることができる。NIPAモノマーはトルエン/石油エーテル溶液中で再結晶により精製したものをを用いた。クレイは、Rockwood社の合成ヘクトライト”Laponite XLG”を用いた。重合のために触媒としてTEMED(*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine)、重合開始剤としてKPS(potassium persulfate)を用いた。

具体的な合成手順を以下に示す。まず、数時間窒素置換した超純水(またはD₂O)にクレイを均一に分散させる。次にNIPAモノマーを加え、遮光をして0°Cで約20分間攪拌する。この間も窒素バブリングを行う。この混合溶液を氷水で約5°Cに冷やし、予め冷やしておいたTEMED、KPS溶液を加え、室温で24時間静置する。KPSはTEMEDの下では室温程度でラジカルを発生するので、注入後よく攪拌させるために溶液を冷やしておく。この論文では、クレイ濃度が $0.01 \times x$ [M]、NIPA濃度が y [M]であるようなNCゲルを”NC x –M y ”、特にNIPA濃度が1Mであるものを”NC x ”と呼ぶことにする。KPS、TEMEDはそれぞれ2.94mM、5.07mMとした。

また、NCゲルとの比較のためにBIS(*N,N'*-methylenebis(acrylamide))を架橋剤とした化学ゲル(ORゲル)も調製した。合成方法は上述の手順でクレイをBISに置き換えたものであり、BIS濃度を $0.01 \times x$ 、NIPA濃度を1[M]としたものを”OR x ”と呼ぶことにする。

2.2 測定手法

2.2.1 小角中性子散乱(SANS)

中性子散乱について

中性子散乱とX線散乱は相補的に利用されることが多いが、その最大の違いは正にその線種である。図2.1に中性子とX線に対する散乱長(それぞれ b_n, f_a とする)の原子番号 Z に対する依存性を示す。散乱長は長さの次元をもつ量であり、散乱のコントラストに対応する重要な物理量である。X線は電磁波の一種で波動性が強いので、原子核の周りに存在する電子雲により散乱される。そのため、散乱長 f_a は一つの電子あたりの散乱長 b_x

$$b_x = \frac{e^2}{m_e^2 c^2} = 2.82 \times 10^{-13} [\text{cm}] \quad (2.1)$$

に比例して、

$$f_a = b_X Z \quad (2.2)$$

であり、一般に原子番号の大きな原子に強い影響を受けるため、系に存在する原子番号のより小さい原子を観測するのは難しいことが多い。一方、中性子は素粒子であるが粒子性が強いために、原子核により散乱される(核散乱)。中性子に対する散乱長 b_n は、擬フェルミポテンシャルを用いて、

$$V(\mathbf{r}) = \frac{h^2}{2\pi m_n} b_n \delta(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

によって実験的に決められており、理論的には算出はなされていない。ここで、 h, m_n はそれぞれプランク定数、中性子の質量である。図 2.1 に示したように原子番号に対して系統的に依存しないため、原子番号の小さな原子でも見分けることが可能である。また、同じ元素であっても散乱長は同位体間で異なり、特に軽水素 $H(0.374 \times 10^{-12}\text{cm})$ と重水素 $D(0.667 \times 10^{-12}\text{cm})$ では値に大きな差がある。(散乱長の値はホームページ [6] でも調べることができる。)

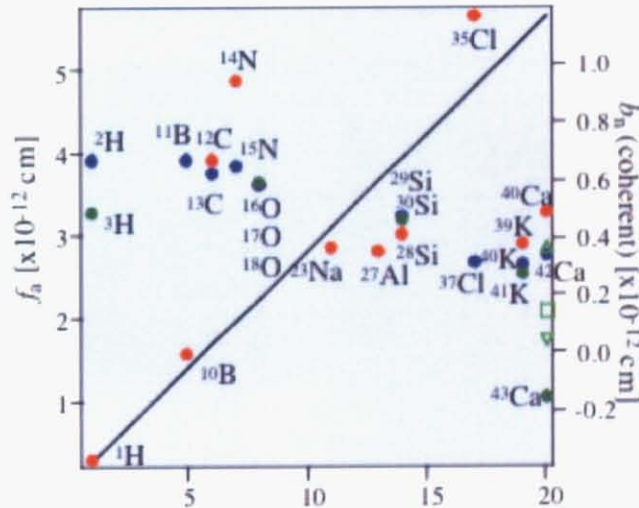


図 2.1: 中性子 (点) と X 線 (直線) に対する散乱長と物質の原子番号の関係。

X 線では小さい原子番号の原子同士では散乱長密度に差が出にくいため、高分子ゲルの場合、溶媒である水と高分子鎖のコントラストが得にくい。しかし、中性子を用いると、溶媒に重水を加えることで、高分子鎖と溶媒のコントラストを自由に変えることができる。このようにソフトマターの研究で扱う物質は水素を含むものが多いため、研究方法としてよく利用される。また、X 線散乱と中性子散乱では用いる波長は近いが、そのエネルギーは大きく異なる。今回用いた冷中性子はエネルギーが低い(数 meV)、高分子などの大きな構造をもった物質の構造や、ゆっくりした運動の研究に適している。これらの

理由から中性子散乱はソフトマターの研究において非常に重要な手法であるが、ソフトマターの特徴として、そのサイズの大きさと階層構造が挙げられる。そのため特に小角中性子散乱 (SANS) が用いられる。本研究でも小角中性子散乱の手法を用いた。

SANS 測定

SANS 測定は日本原子力研究開発機構の原子炉 JRR-3M のガイドホールに設置された、東大物性研究所所有の二次元中性子小角散乱装置 SANS-U(図 2.2) を用いて行った [7]。図 2.3 に SANS-U のレイアウトを示す [8]。原子炉から取り出された冷中性子は速度選別機により単色化され、コリメーター管では中性子を減衰させないで導く Ni 被覆導管とビームを絞るボロン被覆コリメーター管の組み合わせによって、分解能と中性子強度を最適化できる仕組みになっている。試料で散乱された中性子は飛行管に導かれ、真空中に設置された二次元検出器によって計数される。二次元検出器の位置は必要とする分解能に応じて、1 ～ 16m で可変となっている。

本研究では入射中性子の波長は 7.0\AA とし、そのときの波長分解能は約 $\pm 10\%$ であった。サンプル-検出器管の距離を 2m, 8m とし、得られた波数ベクトル q の範囲は $0.005\text{\AA}^{-1} \sim 0.2\text{\AA}^{-1}$ であった。試料の温度は水循環恒温槽 (NESLAB, RTE111) を用いて $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の精度で制御した。散乱強度は透過率、空気散乱の影響を修正し、標準試料ルポレンの非干渉性散乱を用いて絶対強度化を行った [9]。



図 2.2: SANS-U(東大物性研所有)。

中性子散乱理論

ここでは小角中性子散乱 (SANS) の基本的なことを簡単に述べる。試料に中性子が当たると検出器で散乱強度 $I_m(q)[\text{cps}]$ が計測される。この強度は単位時間あたりの散乱中

Overview of the SANS-U

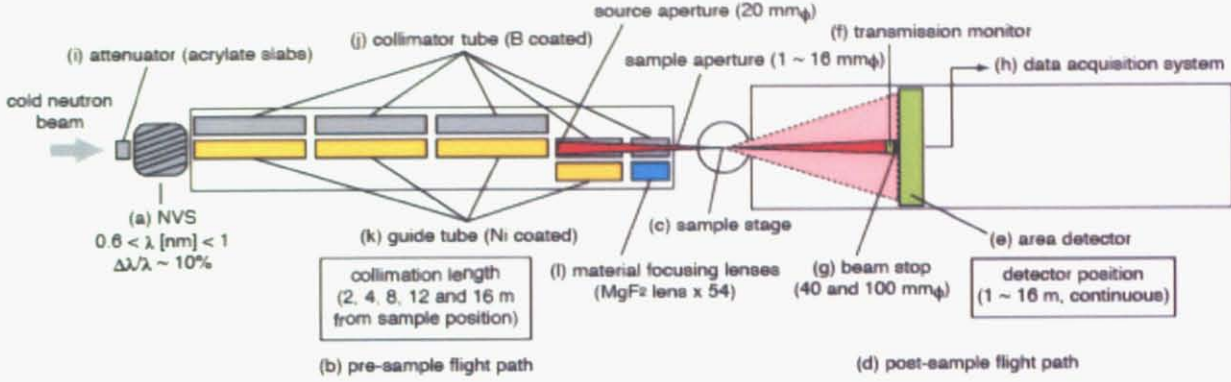


図 2.3: SANS-U のレイアウト (SANS-U の HP[8] より)。

中性子数であるが、装置に依存しない絶対中性子散乱強度としての単位は微分散乱断面積 $d\Sigma/d\Omega[\text{cm}^{-1}]$

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)(q) = \frac{1}{\varepsilon A t T \Delta\Omega} \frac{I_m(q)}{I_0} \quad (2.4)$$

である。ここで、 ε は検出器の計数効率、 $A[\text{cm}^2]$ は被照射面積、 $t[\text{cm}]$ は試料厚み、 $I_0[\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}]$ は入射強度、 $\Delta\Omega$ は検出器のピクセルあたりのカバーする立体角である。 $d\Sigma/d\Omega$ は物質内のナノ構造情報をあたえ、

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)(q) = (\rho_A - \rho_B)^2 S(q) + \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{inc}} \quad (2.5)$$

のような形式で与えられる。ここで、 ρ_i は成分 i ($i = A, B$) の散乱長密度であり、成分 i を構成する各原子 j の散乱長 $b_j[\text{cm}]$ (図 2.1, [6]) と数密度 $d_j[\text{cm}^{-3}]$ を用いて、

$$\rho_i = \sum_j \frac{b_j}{d_j} \quad (2.6)$$

と表される。 $(\rho_A - \rho_B)^2$ の項が中性子散乱の際のコントラストを決定する。 $S(q)$ は散乱体の構造を示す構造因子である。右辺第一項が干渉性散乱の項である。先ほども述べたように中性子散乱では散乱長が同位体間で異なることから、コントラストを自由に変化させたり、X線ではコントラストのつきにくい系など対して非常に有効である。一方、右辺第二項は非干渉性散乱の項で、構造に関係のないバックグラウンドを与える。水素原子は非常に大きな非干渉性散乱断面積をもつため、中性子散乱実験では一般に背景となる成分の水素を重水素に置換することが必要となる。以下の節および章では散乱強度 $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$ を $I(q)$ と記述する。

NC ゲルの散乱関数

中性子散乱に対する系内の各成分の散乱振幅 F_i は、

$$F_i = \frac{\int \rho_i \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) dV}{\int \rho_i dV} \quad (2.7)$$

であり、これらは非圧縮性を仮定すると、

$$\sum_i F_i = 0 \quad (2.8)$$

である。ここで、 ρ_i は i 成分の散乱長密度であり、 \mathbf{q} は散乱ベクトルであり、入射波と散乱波の波数ベクトルをそれぞれ \mathbf{q}_{in} 、 \mathbf{q}_{sc} とすると、 $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\text{sc}} - \mathbf{q}_{\text{in}}$ である。弾性散乱では入射波と散乱波のエネルギーは同じであると考えられるので、散乱ベクトル \mathbf{q} の大きさは、入射波と散乱波のなす角を θ 、波長を λ とすると、

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.9)$$

である。NC ゲルはクレイ (C)、PNIPA(P)、水 (S) からなる三成分系であるので、その散乱関数 $I(q)$ は

$$I(q) = \sum_{ij} F_i F_j^* \quad (2.10)$$

で与えられる [10]。ここに、式 (2.8) を代入すると、

$$I(q) = (\rho_C - \rho_S)^2 S_{CC}(q) + (\rho_P - \rho_S)^2 S_{PP}(q) + 2(\rho_C - \rho_S)(\rho_P - \rho_S) S_{CP}(q) \quad (2.11)$$

がえられる。ここで、 $S_{ij}(q)$ は部分散乱関数と呼ばれ、

$$\begin{aligned} S_{ij}(q) &= \frac{1}{2} (F_i F_j^* + F_i^* F_j) \\ &= |F_i F_j| \end{aligned} \quad (2.12)$$

である。

ポリマー溶液の中性子散乱

SANS によって得られる高分子準希薄溶液からの散乱は、系内の全てのモノマー対の対相関関数

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} [\langle c(\mathbf{0})c(\mathbf{r}) \rangle - c^2] \quad (2.13)$$

のフーリエ変換によって得られる。 $c(\mathbf{r})$, c は \mathbf{r} における局所濃度、平均濃度である。この対相関関数は、理想的な孤立系における対相関関数 $g_D(\mathbf{r})$ とは異なる。準希薄系では高分子鎖は互いに排斥し合い、その差は全てのモノマーに作用しているポテンシャルを用いて

記述される。これは電解液中の遮蔽されたクーロン相互作用に対する Debye-Hückel 則と同様の高価である。その結果、対相関関数は

$$g(\mathbf{r}) \approx c \frac{\xi}{r} \exp(-r/\xi) \quad (2.14)$$

となり、そのフーリエ変換により、

$$g(q) \approx \frac{c\xi}{q^2 + \xi^{-2}} \quad (2.15)$$

となる。これにより、高分子準希薄溶液の散乱関数は、

$$I(q) = \frac{I(0)}{1 + \xi^2 q^2} \quad (2.16)$$

という、いわゆる Ornstein-Zernike 型の関数で表される [11]。

ゲルの中性子散乱

高分子準希薄系では図 2.4 のようなブロブモデルで表される。すなわち、高分子鎖は大きさ ξ の部分鎖が繋がった構造をしており、ブロブ内では自己排除鎖 (SAW 鎖) として振る舞うが、 ξ より大きなところでセグメント長 ξ の理想鎖として振る舞うと考えられる。これに対し、ポリマーゲルでは、ブロブサイズより小さい空間では準希薄高分子溶液散乱、ブロブより大きな空間スケールでは架橋を反映した散乱が付与されると考えられる。つまり、

$$I(q) = I_{\text{soln}}(q) + I_{\text{ex}}(q) \quad (2.17)$$

となり、 $I_{\text{soln}}(q)$ は式 (2.16) で表され、 $I_{\text{ex}}(q)$ はしばしば、

$$I_{\text{ex}} = \frac{I_{\text{ex}}(0)}{(1 + \Xi^2 q^2)^2} \quad (2.18)$$

が用いられる。 Ξ はゲルの不均一性の特徴的長さと考えられる [12]。

一軸延伸化におけるゲルの中性子散乱

高分子溶液をずり流動下で光散乱を行うと、流動方向と垂直な方向に散乱強度の増大が見られる。これはずり流動によって高分子鎖がずり流動方向に配向するためであり、このような散乱パターンは「ノーマル・バタフライパターン」と呼ばれている。

これに対し、化学ゲルを一軸延伸下で SANS 測定することにより得られる二次元散乱パターンは延伸方向と平行方向に散乱強度の増大が見られる (図 2.5) [14],[15],[16],[17]。このような散乱パターンは「アブノーマル・バタフライパターン」と呼ばれている。化学ゲルはその脆さの原因は架橋不均一性の大きさであると考えられており、その架橋不均一性が延伸によって増幅された結果であると考えられている [18],[19],[20]。

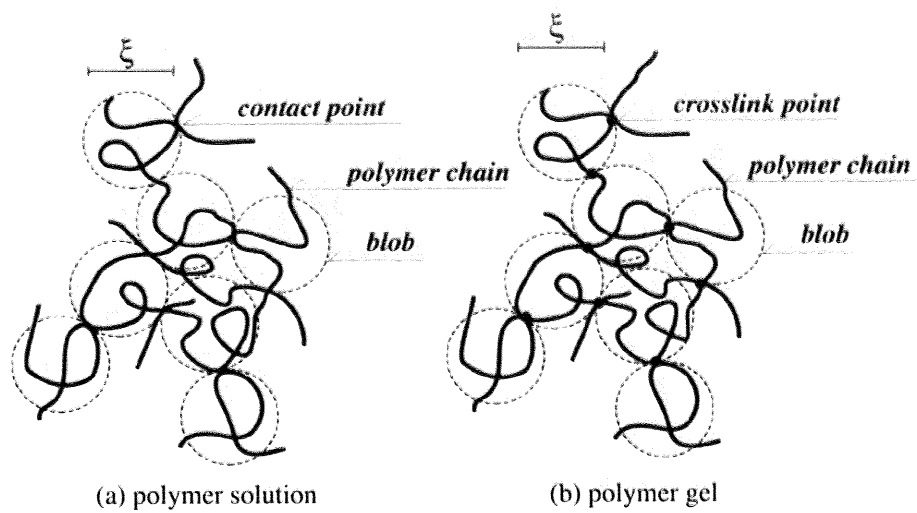


図 2.4: (a) ポリマー溶液、(b) ポリマーゲルにおけるブロブの模式図。[13] より。

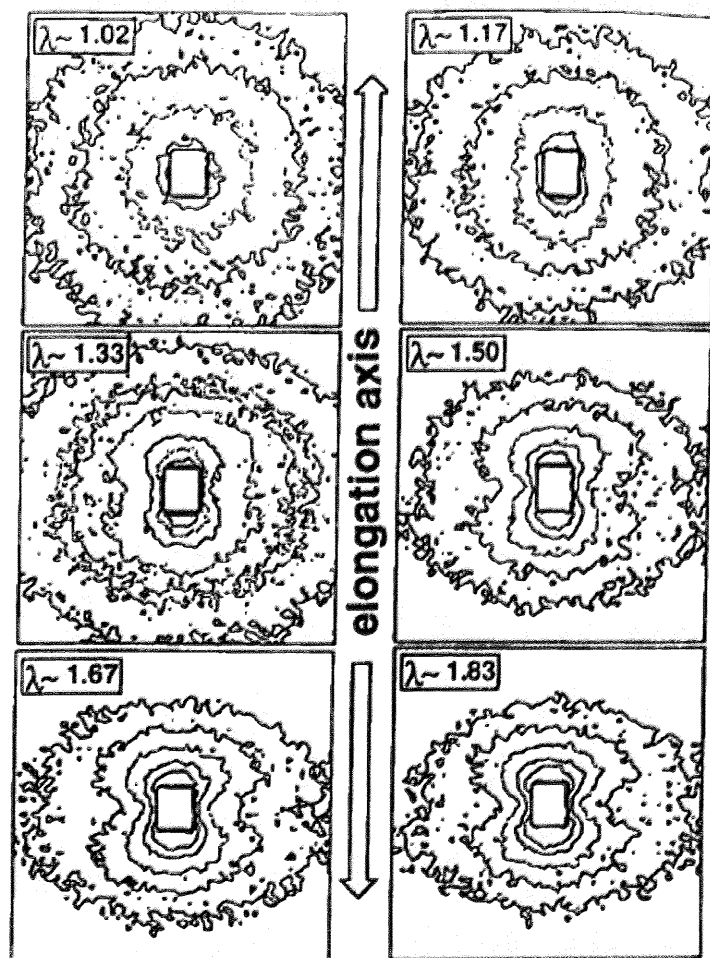


図 2.5: ポリスチレンゲルの延伸下での SANS パターン ([14] より)。

小貫はゲルを変形したときに現れる異方性散乱パターンを説明するために、動的濃度ゆらぎと歪みがカップルしたモデルを使った理論を展開した [18]。その結果得られる散乱関数は、

$$S(q) \sim \frac{\phi^2 k_B T}{K + (1/3)\mu + \mu J(\beta) + C\phi^2 q^2} + p \frac{[J(\beta) - (\phi_0/\phi)^{-2/3}]^2 (\phi_0/\phi)^{2/3} \mu \phi^2 k_B T}{[K + (1/3)\mu + \mu J(\beta) + C\phi^2 q^2]^2} \quad (2.19)$$

となる。ここで、 β は延伸方向と散乱ベクトル q のなす角、 K, μ はそれぞれ弾性率、剪断弾性率、 ϕ_0 は参照条件でのポリマーの体積分率、 $p(0 < p \ll 1)$ は不均一性に対応するパラメーターである。 $J(\beta)$ は延伸による断面積の変化などを反映した部分で、

$$J(\beta) = \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \cos^2 \beta + \frac{1}{\lambda} \quad (2.20)$$

で表される。この関数から、図 2.6 のような結果が得られる。(a) $p^* \equiv p(\phi_0/\phi)^{2/3}$ が小さい場合にはノーマル・バタフライパターン、(b) p^* が大きい場合はアブノーマル・バタフライパターンが得られている。

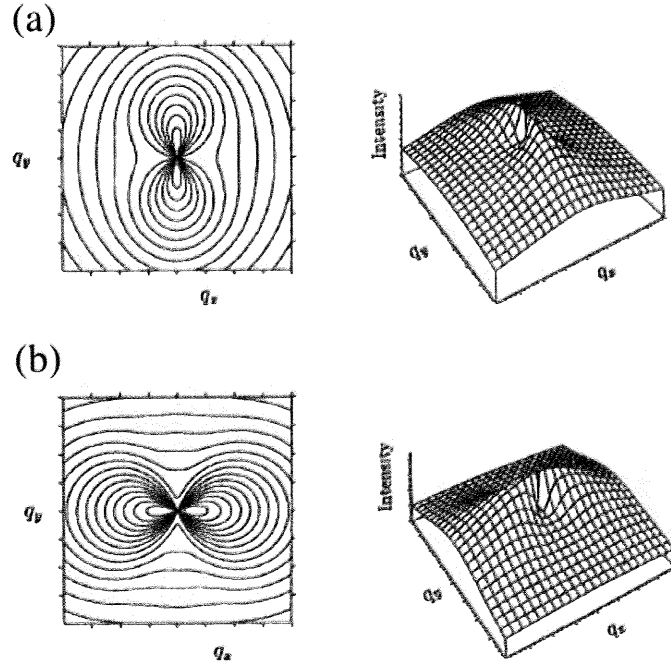


図 2.6: (a) $p^* = 0.1$, (b) $p^* = 1.3$ としたときの式 (2.19) による計算結果 (左右方向に延伸した場合)。[18] より。

2.2.2 動的光散乱 (DLS)

DLS について

有限の温度の下ではすべての粒子は熱運動しており、系を記述する物理量は程度の差はあれ平均値のまわりで揺らいでいる。光散乱は、この揺らぎに基づく光の散乱現象であり、完全な均一系では散乱は起こらない。入射光と散乱光の振動数がほとんど変化しない散乱を弾性散乱 (静的光散乱) とよぶ。この弾性散乱からは、重量平均分子量、回転半径、第二ビリアル係数といったいわゆる静的物性が得られる。これに対し、動的光散乱法 (DLS) は分子のブラウン運動によるわずかな、入射光と散乱光のわずかな振動数の変化から散乱体の運動に関する知見を得るものである。この実験には微小な振動数の変化を検知するために、光源に非常に振動数分布の少ない単色光が必要であり、レーザー技術の発展により可能となった測定法である。実際の測定では散乱光からの干渉信号は光電子増倍管などにより増幅され、光電変換により光子パルス信号として光子パルス信号として光子相関計で相関関数が得られる。

DLS 測定

DLS 測定には He-Ne レーザー (出力; 35mW、波長; 632.8nm) を光源とする動的/静的光散乱装置 ALV-5000E(ALV 社製) を用いた。装置の概略図を図 2.7 に示す。レーザー発生装置から出力された光をアテニュエーターにより適当な強度に調節し、サンプルに入射する。特定の散乱角で検知された光散乱強度に対して、その時間相関関数が得られる。試料の温度調節には水循環恒温槽 (NESLAB, RTE111) を使用した。

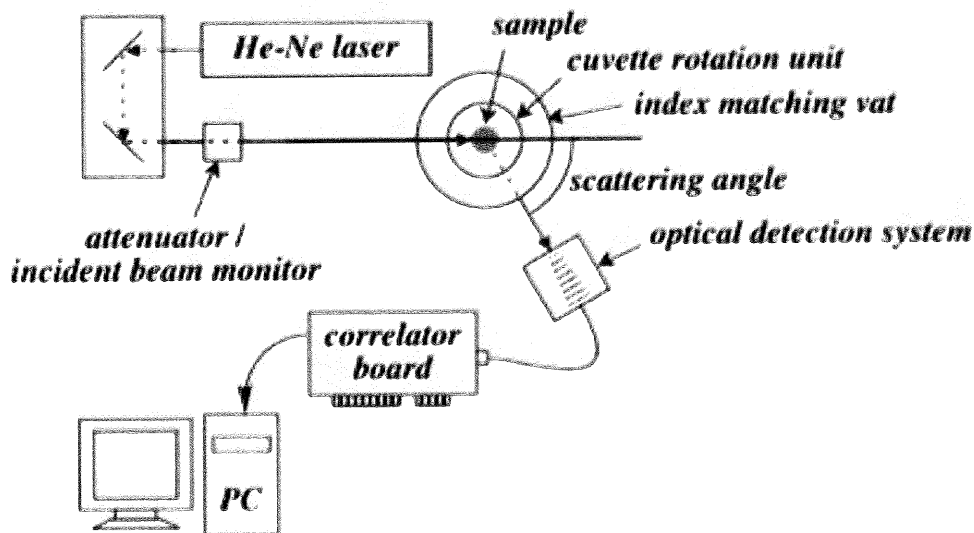


図 2.7: DLS 装置の概略図。

高分子鎖の DLS 測定

DLS 測定によって分子運動を反映した散乱強度の時間相関関数が得られ、高分子鎖のダイナミクスはこの相関関数をもとに議論することができる。規格化された、散乱電場の一次相関関数 $g^{(1)}(\mathbf{q}, t)$ は、

$$g^{(1)}(\mathbf{q}, t) \equiv \frac{\langle E(\mathbf{q}, t) E^*(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle}{\langle |E(\mathbf{q}, t)|^2 \rangle} = \frac{\langle E(\mathbf{q}, 0) E^*(\mathbf{q}, \tau) \rangle}{\langle |E(\mathbf{q}, 0)|^2 \rangle} \quad (2.21)$$

により定義される。 $q, t, E(\mathbf{q}, t)$ はそれぞれ散乱ベクトルの大きさ、時間、散乱電場である。DLS 測定では、散乱強度の時間相関関数

$$g^{(2)}(q, \tau) \equiv \frac{\langle I(q, 0) I(q, \tau) \rangle}{\langle |I(q, 0)|^2 \rangle} = \frac{\langle E(q, 0) E^*(q, 0) E(q, \tau) E^*(q, \tau) \rangle}{\langle |E(q, 0)|^2 \rangle^2} \quad (2.22)$$

ここで、 $I(q, \tau)$ は散乱強度である。これら二つの相関関数は Siegert の関係式

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

で関係づけられる [21]。また、 $g^{(1)}(q, \tau)$ は単分散の系において

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp(-Dq^2\tau) \quad (2.24)$$

で表されることから、 $g^{(2)}(q, \tau)$ は減衰速度 (緩和時間の逆数) の分布関数 $G(\Gamma)$ によって、

$$g^{(2)}(q, \tau) + 1 = \left[\int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \right]^2 \quad (2.25)$$

として表される [22]。ここで、 Γ は減衰速度であり、ブラウン運動のような拡散モードである場合、

$$\Gamma = Dq^2 \quad (2.26)$$

のように拡散係数 D と関係づけられる。この関係と以下の Einstein-Stokes の関係から、

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D} \quad (2.27)$$

流体力学的半径 R_h が求まる。ここで、 k_B, η はそれぞれボルツマン定数、温度 T における溶媒の粘度である。

ゲルの DLS 測定

ゲルモード

ゲル中の高分子鎖は「並進拡散」ができない状態であるので、前節のような議論をそのままゲルに適用することはできないが、ゲル中の高分子鎖は平均一近傍で局所的に揺らいでおり、これをゲルの協同拡散 (ゲルモード) という。Tanaka, Hocker, Benedek (THB) はゲルを連続体としてとらえ、ゲルの協同拡散理論を提案した [23]。この理論はゲルのダ

イナミクスを扱う上で標準的な手法となっており、ポリマー溶液に架橋が施されても相関関数 $g^{(2)}(q, \tau)$ は単一指数関数で表されるということを示す。

ゴム弾性の理論によると、質量密度 ρ の変化をとまなうようなゲルの微小変形は以下の式にしたがう。

$$\rho \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{u} = \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \left(K + \frac{1}{3} \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) - \zeta \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{u} \quad (2.28)$$

ここで、 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ は変位ベクトルの変化、 K, μ は弾性率、剪断弾性率、 ζ はポリマーと溶媒の摩擦係数である。多くの場合、左辺は無視してよく、

$$\zeta \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \left(K + \frac{1}{3} \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (2.29)$$

となり、さらに書き下すと、

$$\frac{\partial u_j}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u_j}{\partial x^2} \quad (2.30)$$

という拡散方程式となり、拡散定数 D は、

$$D = \begin{cases} K + (4/3)\mu/\zeta & (\text{長さ方向}) \\ \mu/\zeta & (\text{断面方向}) \end{cases} \quad (2.31)$$

であり、 u_j は変位ベクトルの進行方向 (j ; 長さ方向)、横方向 (j ; 断面方向) 成分である。

散乱電場 $E(q, t)$ が変位ベクトル $u(q, t)$ のフーリエ変換に比例すると仮定すると、 $g^{(1)}(q, \tau)$ は、

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp[-D_l q^2 \tau], (\text{偏光散乱}) \quad (2.32)$$

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp[-D_t q^2 \tau], (\text{非偏光散乱}) \quad (2.33)$$

D_l, D_t はそれぞれ式 (2.31) での長さ方向、断面方向に対応している。以上の議論は、前節のものに似ているがその物理的意味は異なるものである。

協同拡散定数は、

$$D = \frac{1}{3N} \int_0^\infty g(\mathbf{r}) \frac{k_B T}{6\pi\eta r} d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

によって与えられ、 N は高分子鎖の重合度である。高分子準希薄系では対相関関数は

$$g(r) \approx \frac{\xi}{r} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad (2.35)$$

であたえられるので [11]、

$$D \approx \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi} \quad (2.36)$$

が得られる。相関長 ξ はゲルの網目サイズと考えることが出来るが、濃度相関のおよぶ距離に対応しており、臨界点近傍では網目サイズは物理的に有限であるが ξ は発散する。

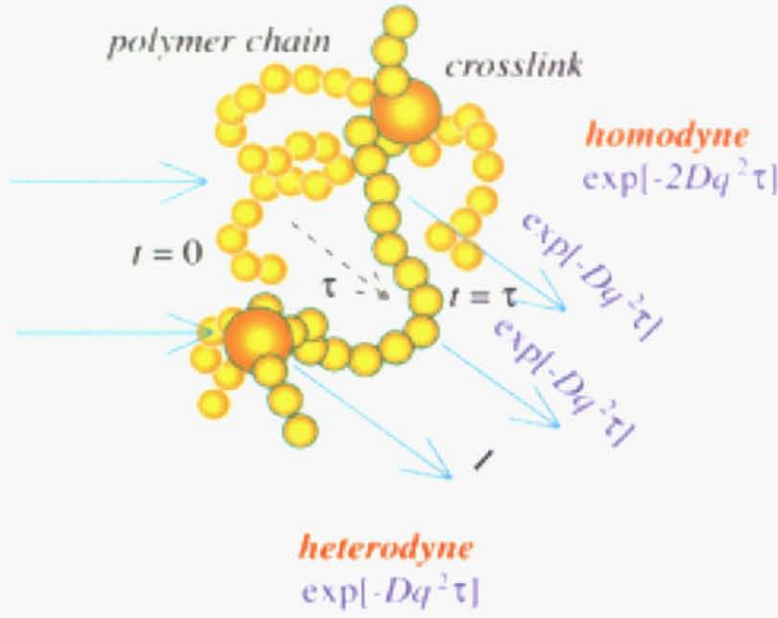


図 2.8: ゲルによる光散乱の模式図 ([26] より)。

ゲルの非エルゴード性と DLS

ゲルのような非エルゴード状態にあるものの光散乱のために、図 2.8 のようにサンプルポジションによって散乱強度が一定でないような場合を考える [24]。図中の小さな丸はポリマーを構成するモノマーであり、大きな丸は架橋点を表す。高分子ゲル中では架橋点間の高分子鎖は決まった平均位置のまわりをブラウン運動によって熱揺らぎし、架橋点は比較的運動が制限を受けると考えると、散乱振幅は

$$E(t) = E_F(t) + E_C \quad (2.37)$$

として表される。 E_F, E_C はそれぞれ熱的に揺らいでいる成分 (ポリマー鎖) と揺らがない一定値の部分 (架橋点) を表しており、

$$\langle E_F(t) E_F^*(t) \rangle_E = \langle E_F(t) E_F^*(t) \rangle_T = I_F \quad (2.38)$$

$$\langle E_{C,p} E_{C,p}^* \rangle_E = \langle I_C \rangle_E, \langle E_{C,p} E_{C,p}^* \rangle_T = I_{C,p} \quad (2.39)$$

という関係が成り立つ。ここで、 $p, I_F, I_{C,p}$ はそれぞれサンプルポジション、散乱強度の熱揺らぎの寄与、静的な成分の寄与である。あるサンプルポジション p における散乱強度の相関関数は、

$$\begin{aligned} g_{T,p}^{(2)} &\equiv \frac{\langle I(t) I(t+\tau) \rangle_{T,p}}{\langle I(t) \rangle_{T,p}^2} \\ &= [X_p g_F^{(1)}(q, \tau)]^2 + 2X_p(1 - X_p) g_F^{(1)}(q, \tau) + 1 \end{aligned} \quad (2.40)$$

と表される [25]。ここで、 $X_p, g_F^{(1)}(q, \tau)$ はそれぞれ、全散乱強度における熱揺らぎの寄与の割合、熱揺らぎをしている部分からの散乱電場の相関関数であり、

$$X_p \equiv \frac{\langle I_F \rangle_T}{\langle I \rangle_{T,p}} \quad (2.41)$$

$$g_F^{(1)}(q, \tau) = \frac{\langle E_F(q, 0) E_F^*(q, \tau) \rangle_E}{\langle I_F(q, 0) \rangle_E} = \frac{\langle E_F(q, 0) E_F^*(q, \tau) \rangle_T}{\langle I_F(q, 0) \rangle_T} \quad (2.42)$$

と表される。ここで、式 (2.40) の $g_F^{(2)}(q, \tau)$ は p に依存している。よって、 $g_F^{(1)}(q, 0) = 1$ なので $g_F^{(2)}(q, \tau)$ の初期値 $\sigma_{I,p}^2$ は X_p により次式のように表される。

$$\sigma_{I,p}^2 \equiv g_{T,p}^{(2)}(q, 0) - 1 = X_p(2 - X_p) \quad (2.43)$$

よって、溶液のようなエルゴード系 ($X_p = 1$) では $\sigma_I^2 = 1$ であり、非エルゴード系 ($X_p < 1$) では $\sigma_I^2 < 1$ となる。この関係はゾル-ゲル転移の指標としても非常に重要である (5.2.1)。

第3章 一軸延伸下におけるNCゲルの微細構造

3.1 概要

NCゲルが非常に優れた力学特性を示すことは原口らの研究により調べられているが、どのようにしてその優れた力学特性が生まれるのかはよくわかっていない。SchmidtらはPEO-クレイ混合溶液をSANSとレオロジー測定することで構造と物性について調べているが[29],[30],[31],[32]、このような混合溶液系でNCゲルのような優れた物性は発現しない。PEO-クレイ混合系はクレイ表面とPEOの引力的な相互作用のために物理ゲル的挙動を示すが、流動性をもつためずり流動ののちに初期状態に戻ることはない。NCゲルは大変形の後にも初期のサイズに戻ることから、PEO-クレイ混合系とは異なる結合をもつと考えられる。この章では、一軸延伸下でのNCゲルのSANS測定から延伸下におけるNCゲルのミクロ構造を調べ、NCゲルの優れた力学特性の発現メカニズムについて考察する。

3.2 実験

力学測定にはNC4-M1(以下、NC4)とOR3を用いた。また、中性子散乱におけるコントラスト・マッチング条件の確認のためにClay4溶液(NC4と同じクレイ濃度の水溶液)をD₂O分率0, 25, 50, 66, 80, 100vol%の水で調製した。さらに、延伸実験のためにNC4をD₂O分率100, 66vol%の溶媒中で調製した。延伸用のサンプルは幅2cm、長さ4cm、厚さ4mmのテフロン製の型を用いて板状のゲルを調製した。延伸実験は20°Cで、サンプルを図3.1のような装置を用いて延伸した。延伸倍率 λ (初期長 l_0 、測定長 l として $\lambda \equiv l/l_0$)は $\lambda = 1.0$ から $\lambda = 2.0$ まで $\Delta\lambda = 0.2$ 、 $\lambda = 2.5$ 、 $\lambda = 3.0$ から $\lambda = 6.0$ までは $\Delta\lambda = 1.0$ とした。それぞれ測定長にした後10分間静置した。また、ゲルの乾燥をさけるため溶媒の入った小瓶を入れて密封した。実験後ほとんどサンプルの重さは変わっていなかった。SANS測定はカメラ長2m, 8mで行い、それぞれ10分、2時間の測定を行った。SANS測定は東京大学物性研の中性子小角散乱装置SANS-Uを用いて行った。

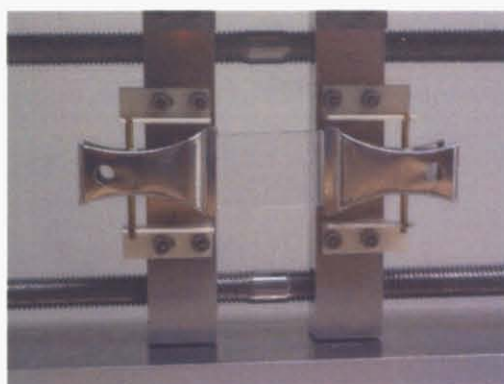


図 3.1: SANS 用延伸セル。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 力学特性

図 3.2 に NC4 と OR3 の応力-歪み曲線を示す。引っ張り係数は架橋密度に依存するために OR3 のほうが NC4 よりも大きい。注目すべきは NC ゲルの破断強度、破断伸びがそれぞれ OR ゲルのそれらに比べて非常に大きいということである。破断強度は 87.8kPa で OR3 の 9.4kPa の約 10 倍、破断伸びは 1040% で OR3 の 21% の約 50 倍である。このような大きな変形性は NC ゲルの非常に重要な特徴の一つである。また、延伸下状態で張力をゼロにすると非常に速い収縮を示した後ゆっくりとした収縮を経て、もとの大きさに戻るという特徴的な緩和挙動が見られた。この緩和挙動は力学モデルとして図 3.2 中に示すようなバネ S1 とバネ S2 ダッシュポット D からなるフォークトモデルが並列したモデルで表される。原口らによるとクレイ濃度を上げることで (NC10 以上)、初期状態には緩和できなくなることが報告されており、これらがさらにダッシュポットと直列しているモデルで表されることが示されている [27]。

図 3.3 に延伸倍率に対する NC ゲルの厚みの変化を示す。延伸時の厚み t は初期厚み t_0 で規格化されている。図中の実線は体積一定の変形を仮定したときの厚みの変化

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (3.1)$$

を示している。測定は延伸後 10 分間静置の後 3 回の測定の平均値である。図からわかるように $\lambda \approx 2.0$ までは体積一定の変形であり、それ以上では体積が減少していることがわかる。これは高延伸時の応力緩和によるものである。実際、素早く延伸して戻すと $\lambda \approx 6.0$ でも素早く初期状態にもどり、SANS 実験などで約 1 日延伸下に置いておくと初期状態に戻るのに半日以上の時間がかかる。すなわち、NC ゲルは高速の延伸に対してはゴムのような応答を示し、ゆっくりとした延伸に対しては粘弾性体のような応答を示すといえる。これらは、図 3.2 中の力学モデルに一致する応答挙動である。

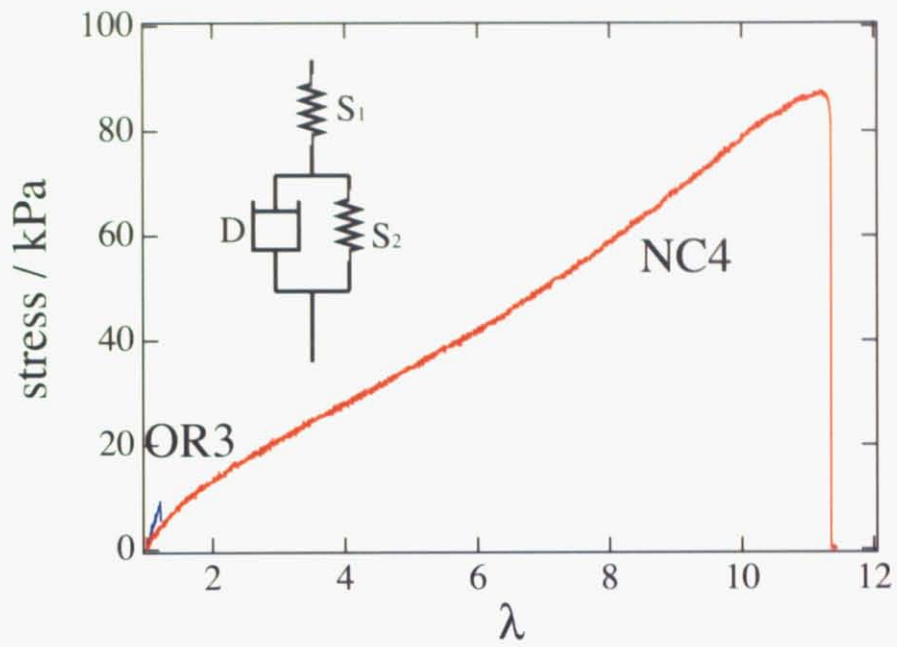


図 3.2: NC4 と OR3 の応力-歪み曲線。挿入図は NC ゲルの力学モデルを示す。

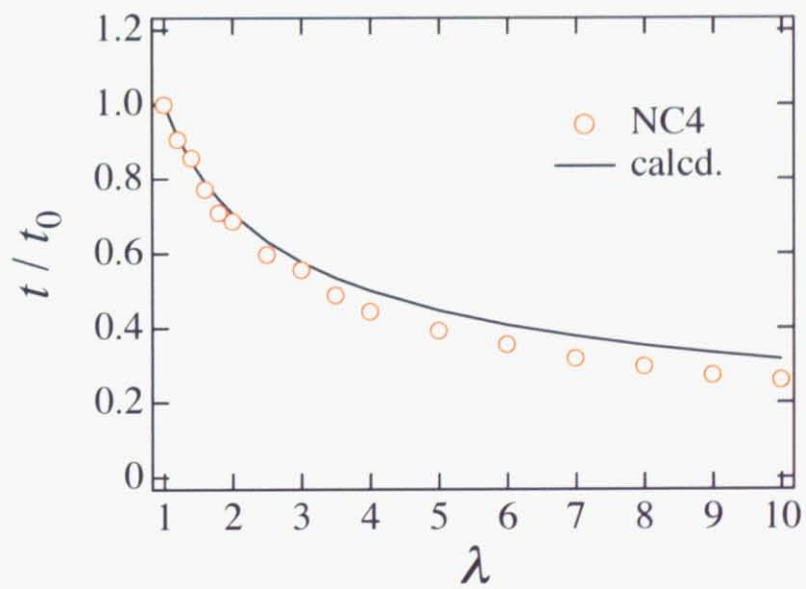


図 3.3: NC4 の延伸による厚みの変化率。

3.3.2 SANS

クレイ溶液によるコントラスト・マッチング実験

NC ゲルの散乱関数は式 (2.11) のように、

$$I(q) = (\rho_C - \rho_S)^2 S_{CC} + (\rho_P - \rho_S)^2 S_{PP} + (\rho_C - \rho_S)(\rho_P - \rho_S) S_{CP}$$

と表されるので、溶媒中の D₂O 分率を変化させることで、 $\rho_C = \rho_S$ とすることが出来る (コントラストマッチング)。このとき式 (2.11) は

$$I(q) = (\rho_P - \rho_S)^2 S_{PP}(q) \quad (3.2)$$

となり、ポリマーからの散乱のみを取り出すことが出来る。

まず、クレイとのマッチング条件を調べるために種々の D₂O 分率からなる溶媒で調製したクレイ溶液 (Clay4) の散乱強度を測定した。図 3.4 に測定結果を示す。実験結果は $f_{D_2O} = 66\text{vol}\%$ の時に散乱強度が最小になった。クレイは半径 $R = 150\text{\AA}$ 、厚さ $2H = 10\text{\AA}$ の円盤状の粒子なので、円盤の散乱振幅

$$F_{\text{cyl}}(R, H, \beta) = 2V \frac{\sin(qH \cos \beta)}{qH \cos \beta} \frac{J_1(qH \sin \beta)}{qH \sin \beta} \quad (3.3)$$

を用いて、 $S_{CC}(q)$ は、

$$\begin{aligned} S_{CC}(q) &= \frac{\int_0^\pi F_{\text{cyl}}(R, H, \beta)^2 \sin \beta d\beta}{\int_0^\pi \sin \beta d\beta} \\ &= \frac{V^2}{2} \int_0^\pi \left[\frac{\sin(qH \cos \beta)}{qH \cos \beta} \frac{J_1(qH \sin \beta)}{qH \sin \beta} \right]^2 \sin \beta d\beta \end{aligned} \quad (3.4)$$

となる。ここで、 β は円盤の面法線の方位角、 J_1 は第一種ベッセル関数、 V は円盤の体積で $V = \pi R^2 2H$ である。実線は式 (3.4) によるフィッティング結果である。図 3.5 は図 3.4 のフィッティング関数を $q = 0$ に外挿して得られる $I(0)$ を溶媒中の D₂O 分率 f_{D_2O} に対してプロットしたものである。ここで散乱強度の初期値 $I(0)$ の値がコントラストの関数として、

$$\begin{aligned} I(0) &= (\rho_C - \rho_S(f_{D_2O}))^2 S_{CC}(0) \\ &\approx (\rho_C - \rho_S(f_{D_2O}))^2 V^2 \end{aligned} \quad (3.5)$$

と表される。ここで、 $\rho_S(f_{D_2O})$ 、 V_C はそれぞれ種々の D₂O 分率における溶媒の散乱長密度、クレイ一枚の体積である。計算による $I(0)$ の f_{D_2O} 依存性は図 3.5 に点線で示した。この結果、マッチングポイントは計算から $f_{D_2O} = 66\%$ 、実験から $f_{D_2O} = 68.4\%$ となった。この結果は Lal らによるポリエチレングリコール-クレイ溶液による報告と一致している。[28] この結果を受けて、我々はケース A ; D₂O 溶媒中 ($f_{D_2O} = 100\%$) とケース B ; マッチング溶媒中 ($f_{D_2O} = 66\%$) の二種類で調製し、二つの散乱関数を比較することにより NC ゲルの構造を詳しく調べた。ケース A、ケース B からの散乱はそれぞれ $S_{CC}(q)$ 、 $S_{CP}(q)$ 、 $S_{PP}(q)$ の合計、 $S_{PP}(q)$ の寄与のみからなる。

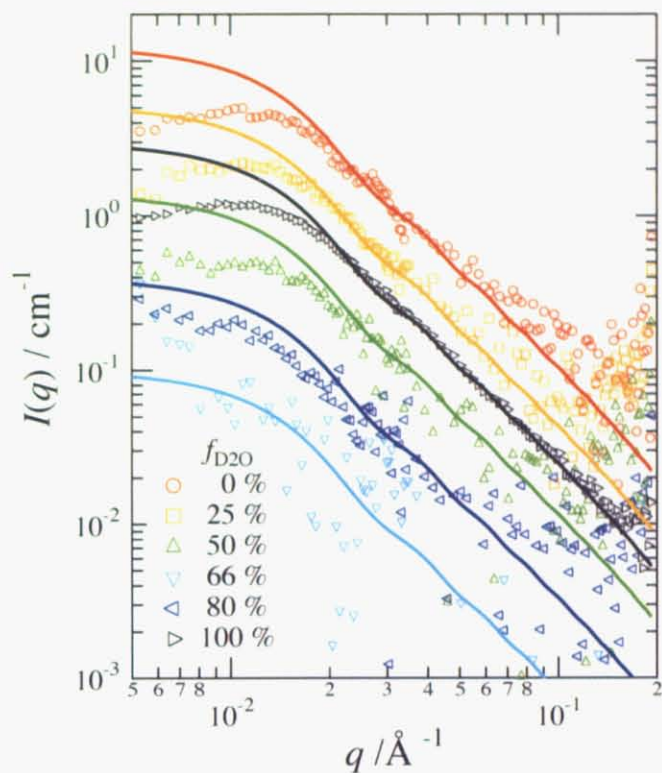


図 3.4: Clay4 の散乱関数の $f_{\text{D}_2\text{O}}$ 依存性。実線は $S_{\text{CC}}(q)$ によるフィッティング結果。

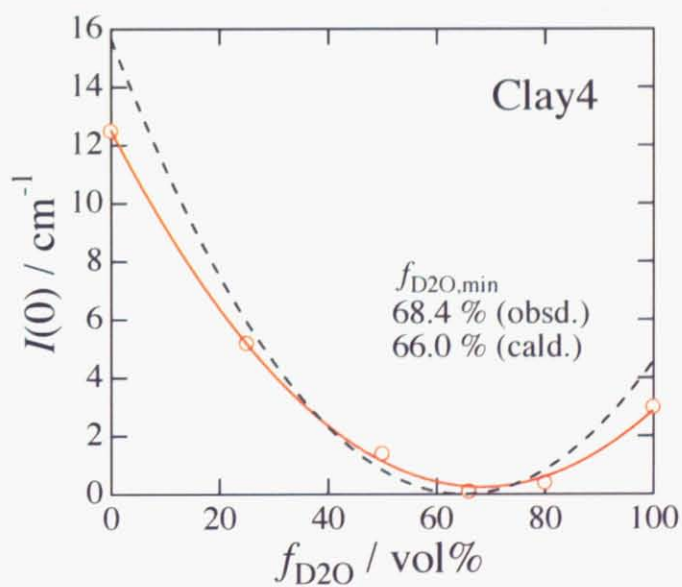


図 3.5: Clay4 の $I(q)$ の $f_{\text{D}_2\text{O}}$ 依存性。式 3.5 によるフィッティング結果と文献値による計算結果。

ケース A ; オフ・マッチング

図 3.6 に D_2O 中 ($f_{D_2O} = 100\%$) で調製した NC4 の一軸延伸下における二次元散乱パターンを示す。延伸比は左から $\lambda = 1.0, 2.0, 4.0, 6.0$ である。上段と下段はカメラ長がそれぞれ 2m, 8m である。延伸方向は左右方向である。2m の結果を見ると $\lambda = 1.0$ で等方的であった散乱パターンが、延伸により長軸を延伸方向に対して垂直方向に向けた楕円形になっていくことがわかる。また、8m の結果を見ると広角側の楕円形のパターン (緑) に加えて、小角側に延伸方向を向いた双葉型のパターン (赤) が存在していることがわかる。これらのパターンがどの要素による散乱からの寄与かを調べるためにコントラスト・マッチング実験を行った。

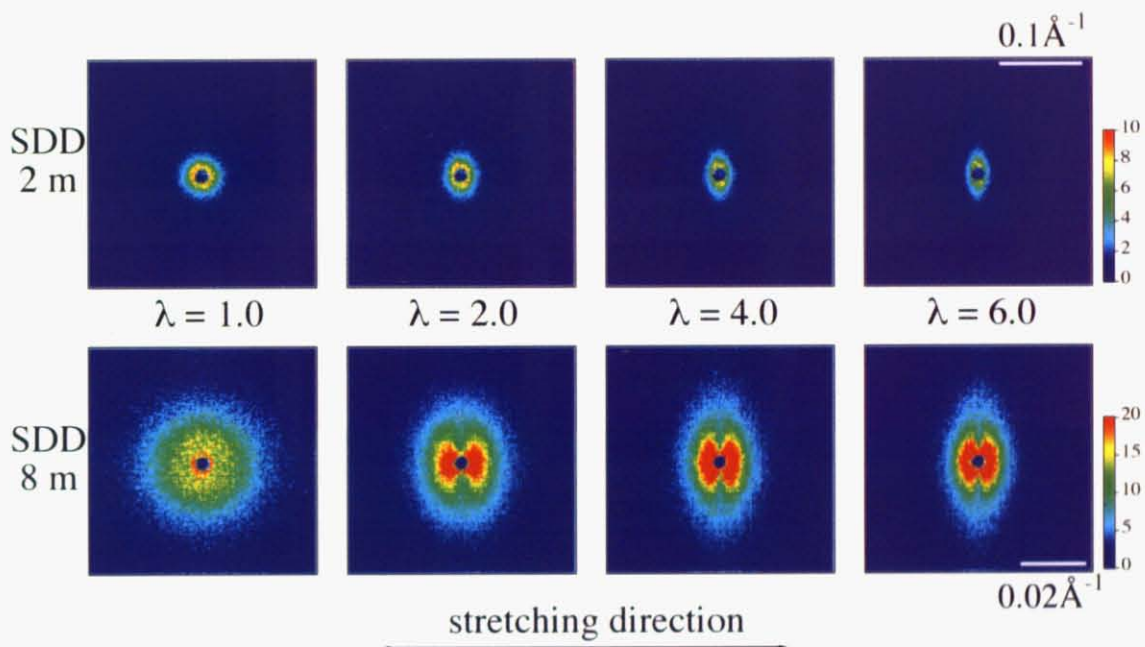


図 3.6: D_2O 中での NC4 の SANS による二次元パターン。

ケース B ; コントラスト・マッチング

図 3.7 にコントラスト・マッチング溶媒中 ($f_{D_2O} = 66\%$) で調製した NC4 を先程と同じ条件で測定した結果である。この結果は PNIPA 鎖の構造情報を反映したものである。散乱が図 3.6 と比較して弱いのはコントラスト・マッチングによりコントラストが弱くなったためである。興味深いことに 8m での延伸方向に向いた双葉型のパターンがここでも見られた。このパターンは化学架橋ゲルの延伸時に見られる「アブノーマル・バタフライパターン」(2.2.1 参照) に似ている。化学架橋ゲルに見られるアブノーマル・バタフライパターンは架橋点の不均一分布が延伸により増幅された結果であると考えられる。また、Schmidt らは PEO-クレイ・ナノコンポジット溶液でアブノーマル・バタフライパターンを観測している [29],[30],[31],[32]。これはクレイの円盤が面法線をシア方向に向けるような配向が起きているためである。この結果、NC ゲルも化学架橋ゲルや流動場における PEO-クレイ・ナノコンポジット溶液と同様に架橋不均一性を有するかのように見える。しかし、後に述べるように NC ゲルから観測されるアブノーマル・バタフライパターンはクレイの配向によるものである。注目すべきことに、図 3.7 のパターンは最近狩野らによって報告されたスライドラッシング・ゲル (SR ゲル) のものとは異なる。この SR ゲルは架橋点 が可動であることにより、変形による歪みを最小にすることが出来る。この特徴的な架橋様式により延伸下の SR ゲル中のポリマーは流動場でのポリマー鎖とのアナロジーが成り立つ。その結果、一軸延伸下の SR ゲルはノーマル・バタフライパターンを示す。

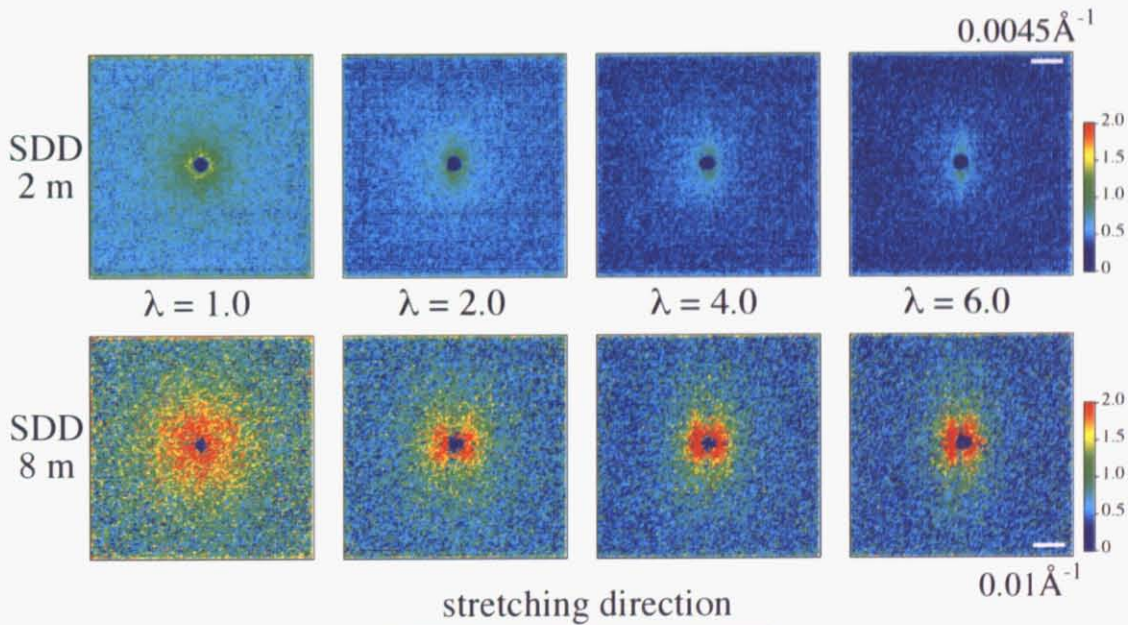


図 3.7: マッチング溶媒中での NC4 の SANS による二次元パターン。

図 3.8 に未延伸状態 (左) と延伸下 (右) での NC ゲルの構造の略図を示す。茶色の円盤はクレイを、青い線はポリマー鎖を表している。上段はケース A に対応しておりクレイとポリマー鎖がどちらも「見えて」いる状態であり、散乱にはそれぞれの自己相関と両者の相互相関のすべてが寄与している。一方、下段のケース B ではポリマー鎖のみが「見え

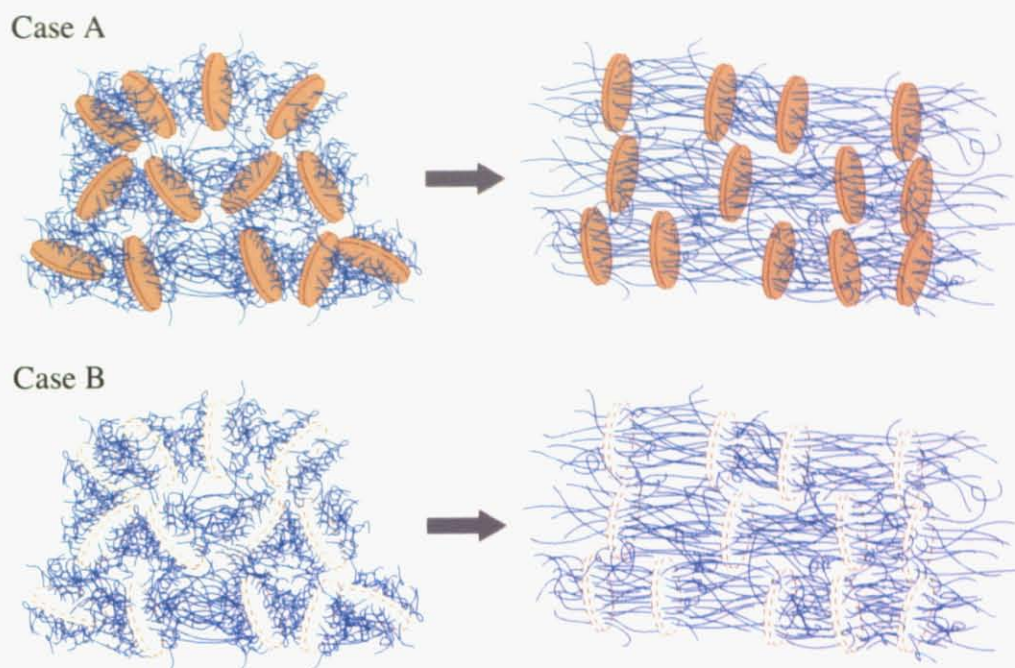


図 3.8: D_2O 中とマッチング溶媒中での NC ゲルの延伸の様子。

る」状態であり、クレイは存在するが見えていないので点線で示してある (正しくはクレイが茶色のままで、背景が茶色になった状態である)。この条件では散乱関数はポリマーの自己相関による寄与のみであるが、溶媒とポリマー鎖のコントラストも小さくなっているため、散乱強度はケース A に比べて非常に小さい。未延伸状態ではクレイはランダムな方向を向いている。しかし、ポリマー鎖によりクレイの面は架橋されているので延伸下では面法線を延伸方向に向けるように配向する。これにより延伸下の NC ゲルは配向したクレイによるアブノーマル・パタフライパターンと、延伸により異方性をもつポリマーブロープからなるノーマル・パタフライパターンを示す。ここで非常に興味深いのはクレイとコントラストマッチした系 (ケース B) においてもアブノーマル・パタフライパターンが現れているということである。以下、変形によるポリマー鎖のコンフォメーションについて考える。

異方性解析

散乱関数 $I(q)$ は、(i) 配向したクレイからの散乱と (ii) 変形したポリマー鎖からの散乱からなる。ここではポリマー鎖の変形について、コントラスト・マッチング条件での結果から評価する。異方性のある散乱パターンの解析のために、延伸方向と平行方向、垂直方向からそれぞれ $\pm 10^\circ$ に含まれる部分の散乱関数を求める。具体的には得られた二次元データにマスク関数を掛けることによって得られる図 3.9 の様なパターンを円環平均する。これによって平行方向、垂直方向の散乱強度 $I_{\text{para}}(q)$, $I_{\text{perp}}(q)$ を得ることができる。

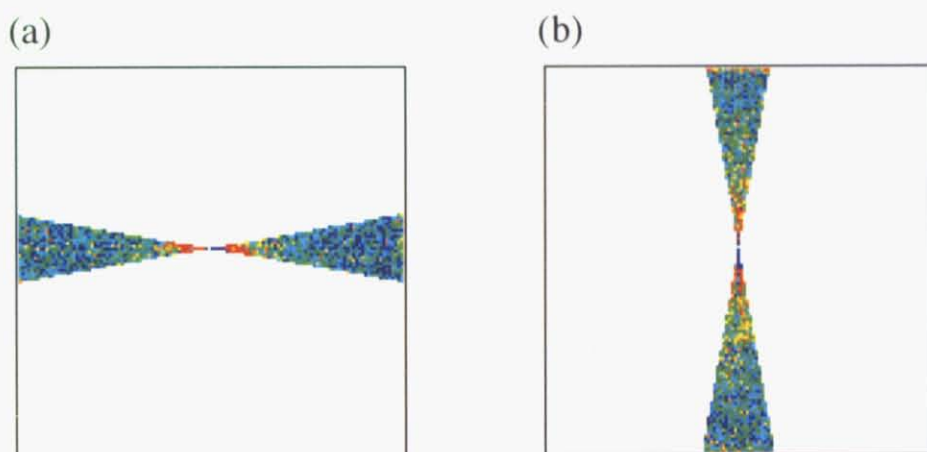


図 3.9: 延伸方向と (a) 平行方向、(b) 垂直方向のセクター平均を求めるためのマスク関数をかけた散乱パターン。これを円環平均することでそれぞれ $I_{\text{para}}(q)$, $I_{\text{perp}}(q)$ を得ることができる。

図 3.10 は図 3.7 から得られた (a) $I_{\text{para}}(q)$, (b) $I_{\text{perp}}(q)$ である。ここで、 $I_{\text{para}}(q)$ も $I_{\text{perp}}(q)$ も散乱強度が非常に弱いためにデータのばらつきが大きいですが、どちらも単調減少関数である。

図 3.11 に Ornstein-Zernike(OZ) プロット、すなわち $I_{\text{para}}(q)^{-1}$ vs. q^2 , $I_{\text{perp}}(q)^{-1}$ vs. q^2 を示す。

$$\frac{1}{I_{\text{para}}(q)} = \frac{1 + \xi_{\text{para}}^2 q_{\text{para}}^2}{I_{\text{para}}(0)}, \quad \frac{1}{I_{\text{perp}}(q)} = \frac{1 + \xi_{\text{perp}}^2 q_{\text{perp}}^2}{I_{\text{perp}}(0)} \quad (3.6)$$

ここで、 ξ_{para} , ξ_{perp} はそれぞれ延伸方向と平行方向、垂直方向のポリマー鎖の相関長を表す。当然ながら、 $\lambda = 1.0$ において $I_{\text{para}}(q)$ と $I_{\text{perp}}(q)$ は一致する。しかし、 $\lambda = 2.0$ では両者は大きく異なっていることがわかる。ここで非常に重要なことは散乱関数が OZ 関数によってよく表されているということである。従来の化学ゲルでは散乱関数は架橋不均一性を有するので、ポリマー溶液を表す OZ 関数に空間不均一性に対応する squared-Lorentz 関数を加えた形で記述される [12]。散乱関数が OZ 関数のみで表されるという事実は、NC ゲル中には架橋不均一性がほとんど存在しないことを意味する。

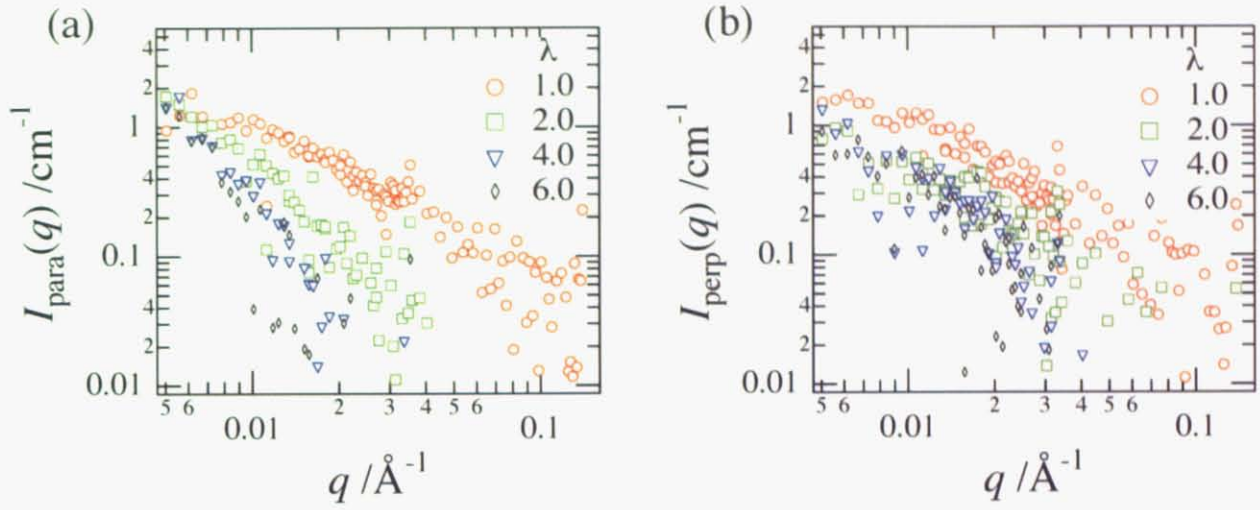


図 3.10: 延伸方向と (a) 平行方向 ($I_{\text{para}}(q)$), (b) 垂直方向 ($I_{\text{perp}}(q)$) のセクター平均による散乱強度。

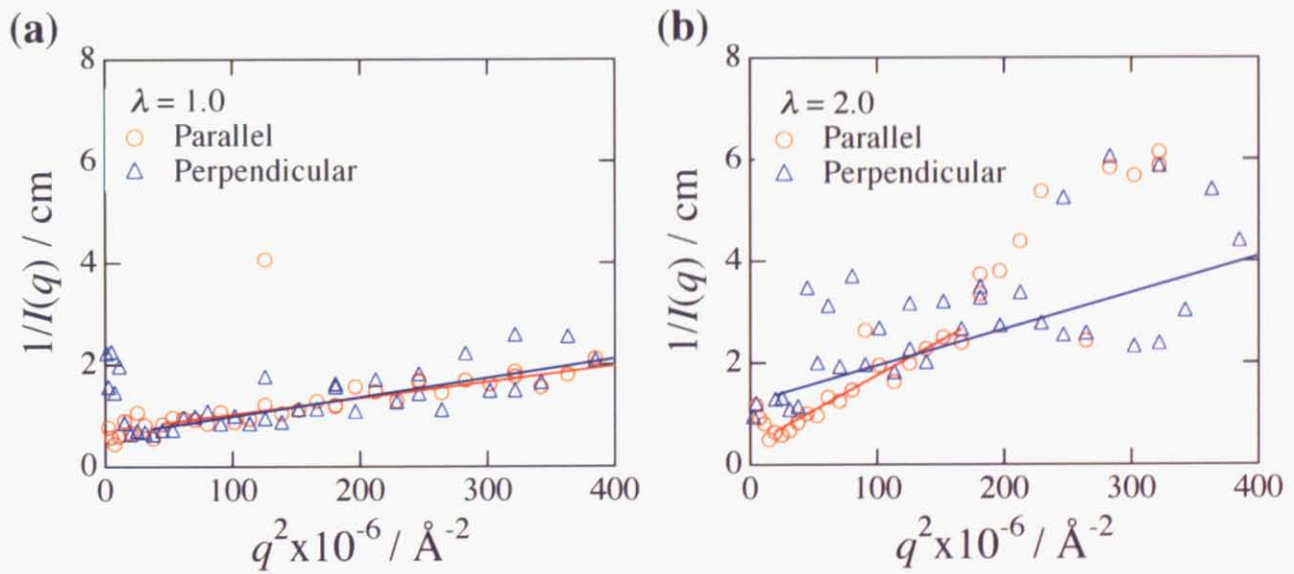


図 3.11: (a) $I_{\text{para}}(q)$, (b) $I_{\text{perp}}(q)$ の OZ プロット。

図 3.12(a) に相関長 ξ_{para} , ξ_{perp} の延伸による変化の様子を示す。 $\lambda = 1.0$ では両者はほとんど同じ値である。未延伸状態における相関長 ξ_0 は $\xi_0 \approx \xi_{\text{para}} \approx \xi_{\text{perp}} \approx 70\text{\AA}$ であり、これは従来の化学ゲルにおける相関長 $\xi \approx 20\text{\AA}$ と比較すると非常に大きな値である [33]。これはクレイの存在により仕切られているプロブのサイズによるものと考えられる (これについては第 4 章でも考える)。延伸倍率 λ を大きくしていくと、構造の異方性が増大することに対応して ξ_{para} と ξ_{perp} の差が大きくなる。図中の実線のように ξ_{para} は λ に対してほぼ線形に変化する。これに対し、 ξ_{perp} は興味深い挙動を示し、 $\lambda = 2.0$ あたりで凹みが現れた。これは延伸によるクレイの配向によって相関長が変化しているためと考えられる。実際、NC4 のクレイ間距離 ($\approx 400\text{\AA}$) は直径約 300\AA の円盤状のクレイが回転するには十分とは言えないために延伸倍率の低い条件ではクレイが回転するために余分な空間を必要とするために相関長の挙動が変化するものと考えられ、延伸倍率の高い条件では比較的安定した挙動となっている。この凹みを除いて考えると、 $\lambda = 2.0$ まではアフィン変形を仮定して予測される $\xi_{\text{perp}} \sim \lambda^{-1/2}$ (図中点線) にしたがっている。 ξ_{para} はクレイ間距離が増大するのにしたがって増大し、 ξ_{perp} は変形により潰されたプロブの相関長にしたがい減少する。 $\lambda > 2.0$ の領域では ξ_{para} は同様に λ にしたがって増大していくが、 ξ_{perp} はおよそ 100\AA の値を保ちほとんど変化しない。

図 3.12(b) に $I_{\text{para}}(0)$, $I_{\text{perp}}(0)$ の延伸倍率 λ に対する変化を示した。 $I_{\text{para}}(0)$, $I_{\text{perp}}(0)$ は図 3.12(a) の ξ_{para} , ξ_{perp} と同様の挙動を示すことが分かる。このことは NC ゲルに架橋不均一性がほとんどないことを示す。なぜなら化学架橋ゲルなどのように架橋不均一性の大きな系では、相関長の変化に加えて架橋不均一性の増大による散乱強度の増大が見られるためである。これは NC ゲルの透明度が非常に高いことにも対応している。以上から、NC ゲルは重合反応における架橋不均一性が非常に小さいために延伸によっても不均一性の増大は見られないということが考えられる。

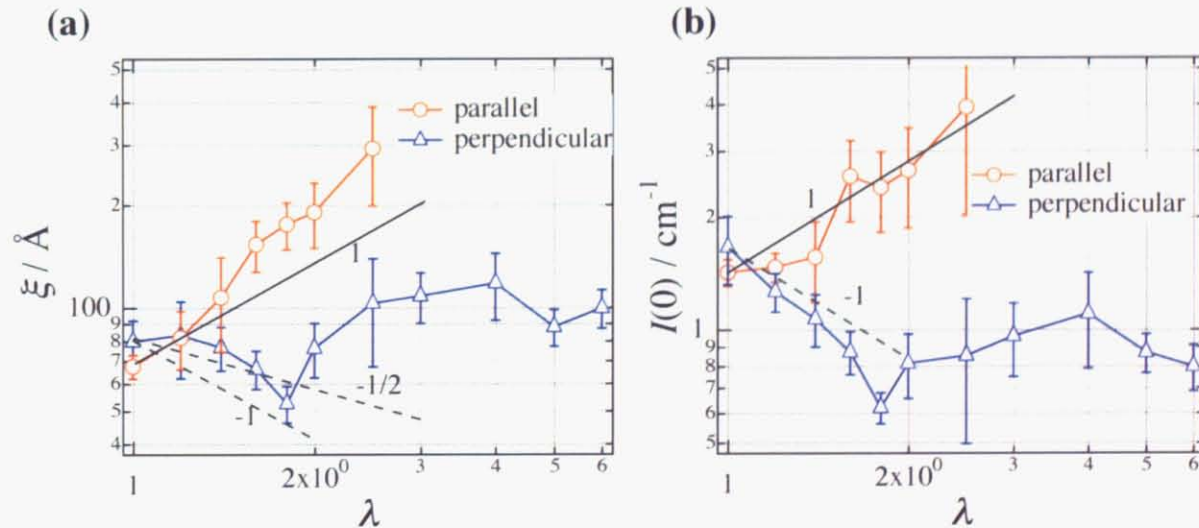
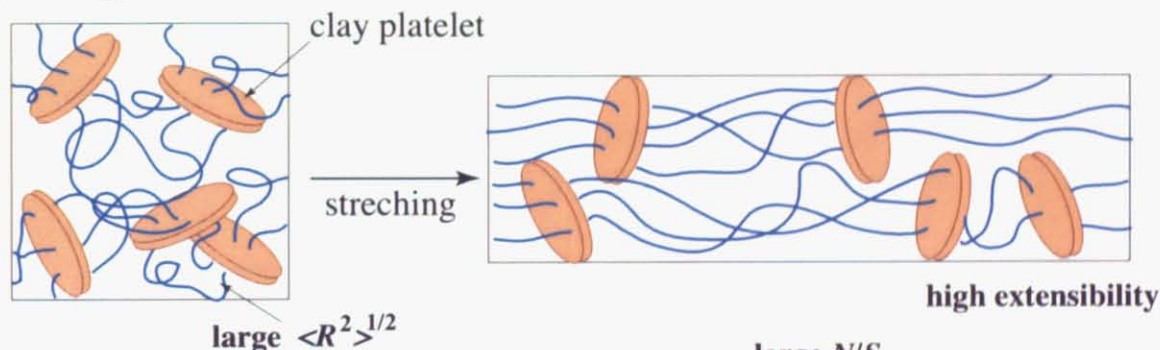


図 3.12: (a) $I_{\text{para}}(q)$, (b) $I_{\text{perp}}(q)$ の OZ 関数によるフィッティングの結果。

3.3.3 NCゲルの構造と変形機構

ここでは3.3.2で得られた実験事実をもとにNCゲルの構造と変形機構について考察していく。図3.13にNCゲルとORゲルの構造の違いを示す。まず、NCゲル中の平均架橋点間距離 $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ は約400ÅでORゲル(PNIPA濃度700mMでその5%を架橋したもの)の10～20Åという値よりも遥かに大きい[33], [34]。これはクレイが非常に大きな粒子であるため、その式量から計算される仕込み濃度と同じモル濃度でのBISとでは粒子数が約1500倍も異なることによる。この事実から $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ がORゲルに比べて非常に長いことがわかる。このような少ない粒子数でゲル化が起こるのはクレイが比較的大きな粒子であることによる、面架橋の効果であると考えられる。面架橋であるためクレイの数よりもはるかに多くの高分子鎖を有効架橋することができることによって、BISなどの従来の化学架橋剤よりもはるかに少ない粒子数でゲル化するのである。さらに、ORゲルでは架橋不均一性により系内の短い高分子鎖に応力集中が起こってしまうが、NCゲルでは架橋不均一性が非常に小さいため応力集中による破断がほとんど起こらない。これらの事実によりNCゲルは非常に大きな変形性と破断強度を実現しているのである。また、NCゲルの弾性率がORゲルよりも小さいのは単位断面積あたりの有効架橋鎖数がORゲルに比べて少ないからである。この点についてはNCゲル中のクレイ濃度依存性ととも第4章で詳しく議論する。

(a) NC gel



(b) OR gel

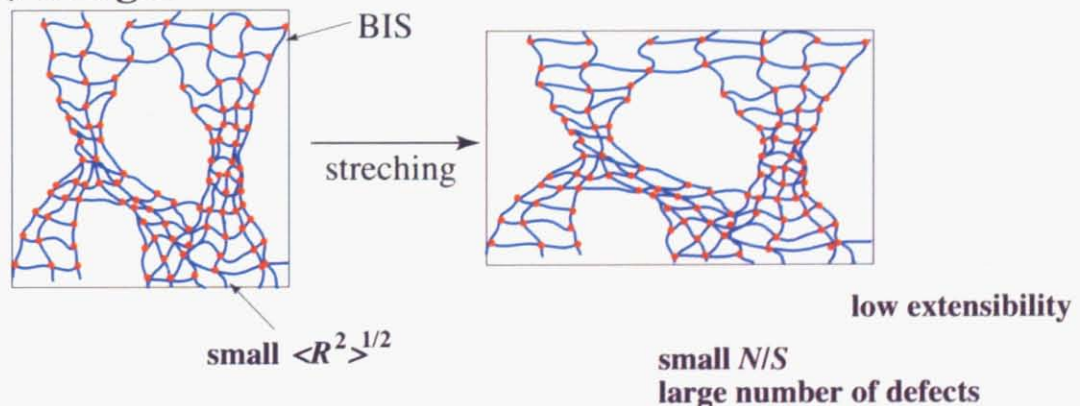


図 3.13: (a)NCゲルと (b)ORゲルでの構造および変形機構の模式図。

また、NC ゲル中のクレイは延伸によって、面法線を延伸方向に向けるように配向する。これは面法線を流れ方向と垂直に向ける、PEO-クレイ混合溶液の流動場下での挙動とは異なる。ここで注意すべきなのは流動場での挙動もクレイの種類によって異なるということである。一方は面法線を渦方向に向ける場合 (我々の系と同じ laponite を用いた場合)[29],[32] で、もう一方は面法線を速度方向に向ける場合 (直径が 700 ~ 1500Å、厚さ 10Å のクレイ; CAN を用いた場合)[35] である。どちらにしても、NC ゲルとは異なる配向を示す。しかし、ポリマー鎖は NC ゲルでは延伸方向、PEO-クレイ混合系では流動方向に配向するということは共通している。これらの系が本質的に異なるのはポリマー鎖が応力に耐えているかいないかという点である。NC ゲル中ではポリマー鎖は延伸の応力に耐え、その結果大きく変形する。ポリマー鎖はクレイ表面で架橋しているため、外力を支えるためクレイ表面に対して垂直に配向しようとする。これに対し、PEO-クレイ混合系ではポリマー鎖とクレイは架橋されていないので、クレイは流れに対する抵抗を最小にするために配向するのである。以上のような理由によって、似たような「アブノーマル・バタフライパターン」を示しても、ゲルの延伸下と溶液の流動場下でのクレイの配向の様子は異なるのである。

延伸実験後の収縮挙動はダングリング鎖の存在を示す。高延伸下では有効架橋鎖は延伸により変形しているが、ダングリング鎖やループ鎖は一時的に引き延ばされたあと、応力緩和とともに安定なコンフォメーションを取ると考えられる。したがって、延伸下ではクレイ間にわずかながら濃度勾配が存在し、収縮する方向へ浸透圧が働いていると考えられる。遅い収縮はダングリング鎖と溶媒の拡散に支配されるので比較的長い時間を要するのである。つまり、延伸後の収縮にはエントロピー弾性による速い過程と、浸透圧による遅い過程が存在するのである。

コントラスト・マッチング溶媒での NC4 の結果から、PNIPA 鎖は延伸方向に配向し、 $\xi_{\text{para}} \sim \lambda$ にしたがって変形していくことが分かる。これは化学架橋剤の BIS が点架橋であるのに対して、クレイは面架橋であるために架橋が非常に有効に働いて、その結果応力をうまく支える構造になっていることを示す。よって、NC ゲルの強靱さは面架橋による架橋の有効性とポリマー鎖、クレイの配向による応力をうまく支える構造によるものであるといえる。

3.4 まとめ

中性子小角散乱により NC ゲルの構造と変形機構について調べ、以下のことが分かった。

1. NC4 の力学特性は BIS による化学架橋ゲルに比べて非常に優れていることが分かった。破断強度は約 88 kPa で化学架橋ゲルの約 10 倍であり、最大延伸倍率は 1040% で化学架橋ゲルの約 50 倍である。
2. D₂O 中で調製した NC ゲルの延伸下の SANS 実験では、「アブノーマル・バタフライパターン」が見られた。しかし、この結果は流動場下の PEO-クレイ混合系での散乱パターンに似ており、延伸により配向したクレイからのものであると考えられる。
3. コントラスト・マッチング溶媒で調製した NC ゲルの SANS 実験の結果から PNIPA 鎖の変形の機構が分かった。この系でも、「アブノーマル・バタフライパターン」が現れたが、これは架橋不均一性によるものではなく、延伸により変形したポリマー鎖によるものである。
4. PNIPA 鎖はブロブとして観測され約 2 倍の延伸までは、アフィン変形することが分かった。
5. 延伸後の収縮に二段階の過程があることが分かった。一つは高分子の変形によるエントロピー的な速い収縮過程であり、もう一つはダングリング鎖の存在による遅いものである。ダングリング鎖は延伸時に濃度勾配を生じさせ、それにより生み出される浸透圧がこの収縮過程をもたらすと考えられる。
6. 非常に優れた力学特性はクレイによる「面架橋」によるものと考えられる。クレイは非常に長いポリマー鎖により架橋されており、配向により外力をうまく分散して支えられることが有効に働いていると考えられる。