

# 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

## 4.1 概要

第3章[39]では一軸延伸下におけるNC ゲルの構造を小角中性子散乱により調べ、NC ゲルが優れた力学特性を発現するメカニズムについて考察した。すなわち、(i) 架橋不均一性が非常に小さいこと、(ii) BISなどの点架橋ではなく「面架橋」であることがNC ゲルの力学特性の発現に大きく貢献している。前者は原口らのTEM観察[36]やWAXS[37]の結果とも一致しており、後者はOppermannらのいう“multifunctional cross-linking”ということと同じである[38]。この章ではこれらの点に注目し、NC ゲルの微細構造がクレイ濃度に対してどのように変化するかを調べ、構造に関するパラメータをスケーリングの観点から考察する。

## 4.2 実験

力学測定にはNC2-M1、NC4-M1、NC6-M1(以下それぞれNC2、NC4、NC5と呼ぶ)とOR3を用いた。中性子散乱実験はNC2、NC4、NC6のサンプルをD<sub>2</sub>O溶媒中、コントラスト・マッチング溶媒(D<sub>2</sub>O分率66vol%の水; 第3章で確認済み)中で調製したものを用いた。延伸用のサンプルは幅2cm、長さ4cm、厚さ4mmのテフロンの型を用いて板状のゲルを調製した。

延伸実験は20°Cで、サンプルを第3章で用いたセル(図3.1)によって延伸した。延伸倍率 $\lambda$ (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。

## 4.3 実験結果と考察

### 4.3.1 力学特性

図4.1にNCゲルとORゲルの応力歪み曲線を示す。クレイ濃度 $C_{\text{clay}}$ によらず、延伸倍率も破断応力もOR3よりもはるかに大きい。しかし、OR3の引っ張り係数はNCゲルよりも大きいということは注意すべきである。これは、NC2, NC4, NC6中のクレイの数はOR3中の架橋点BISの数よりもはるかに少ないため、架橋点間のポリマー鎖の分子量がOR3に比べて明らかに大きく、架橋不均一性が非常に少ないためである。また、 $C_{\text{clay}}$ が増大すると引っ張り強度も係数も増大することが分かるが、これは $C_{\text{clay}}$ が増大することによりクレイ間距離が減少し、架橋密度が大きくなるからである。

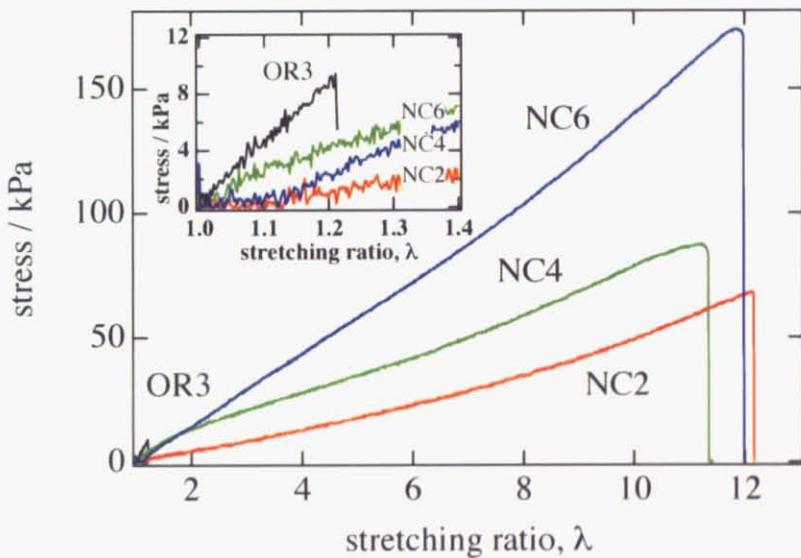


図 4.1: NC2, NC4, NC6 と OR3 の応力-歪み曲線。

また、第三章でも述べたように、NCゲルは延伸後二つの異なる時間スケールの収縮挙動すなわち、速いが完全ではない緩和とそれに続く遅い緩和を経て元のサイズに戻る[39]。原口らはクレイ濃度を $C_{\text{clay}} = 0.20M$  (NC20)まで上げることで非常に面白い挙動を示すことを報告している[27]。彼らによるとNC10以上のクレイ濃度のNCゲルでは延伸によるクレイの配向が延伸後にも元に戻ることができなくなるため、延伸による大変形の後に元のサイズに戻すことができなくなる。この章のサンプルは、クレイ濃度 $C_{\text{clay}}$ が0.02 (NC2), 0.04 (NC4), 0.06 (NC6)であるので延伸による大変形の後にも元のサイズに戻すことができる。

### 4.3.2 SANS ; 二次元パターン

NCゲルはクレイ、ポリマー、溶媒からなる三成分系であるので、式(2.11)で表すことができる。ここで、第三章で行ったように、溶媒の散乱長密度をクレイに合わせることに

より散乱強度は

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

となり、散乱強度はポリマーの自己相関のみで表される。図 4.2 は NC2 を一軸延伸下で SANS 実験を行い、カメラ長 8m で測定した結果である。上段は  $D_2O$  溶媒中、下段はコントラスト・マッチング溶媒中での散乱パターンである。延伸方向は左右方向である。図からわかるように散乱パターンは延伸により変化する。初期状態 ( $\lambda = 1.0$ ) では散乱パターンは等方的である。延伸倍率を大きくしていくと二つの異なる特徴が現れる。一つは周辺領域に現れる延伸方向と垂直方向に長軸を向けた楕円形のパターン（緑）であり、もう一つは中心部に現れる延伸方向と同じ方向に広がる双葉型のパターン（赤）である。中心部のパターンは架橋不均一性の大きな化学ゲルなどを延伸した際に現れるアブノーマル・バタフライパターンに似ている [40], [41]。これらのパターンは下段のコントラスト・マッチング条件下でも現れており、NC2、NC6 にも見られる。

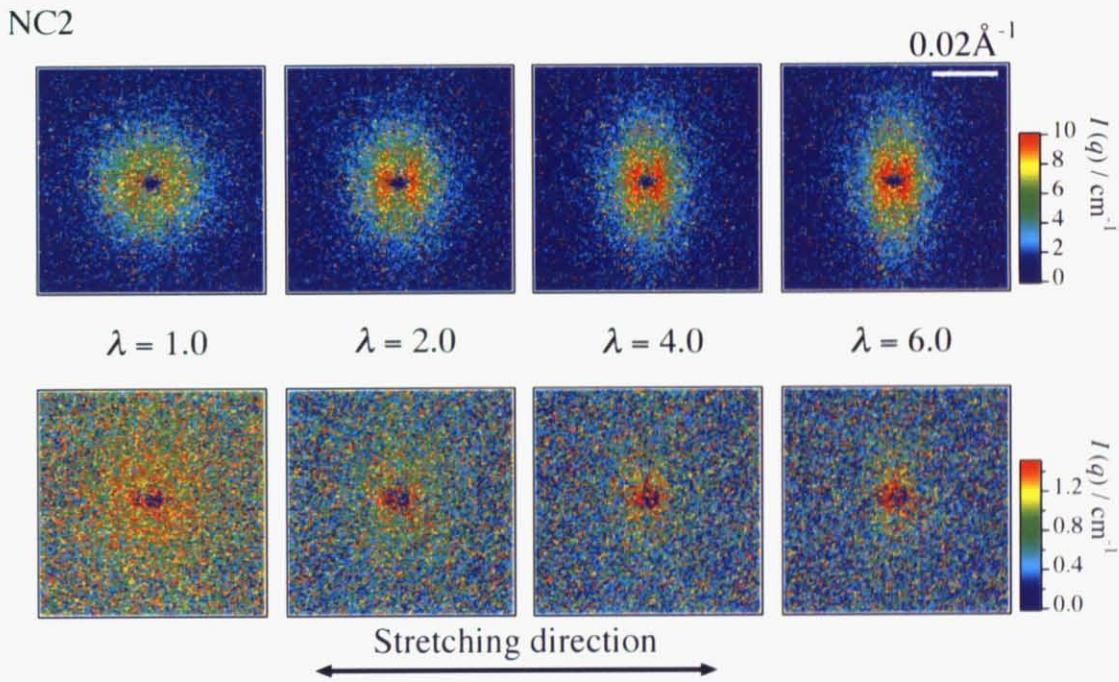


図 4.2: SANS による NC2 の二次元パターン。上段は  $D_2O$  中、下段はマッチング溶媒中。

図 4.3 は延伸下での NC4 の二次元パターンを示したものである。こちらはコントラスト・マッチング条件においても NC2 よりもはっきりと特徴が現れている。コントラスト・マッチング下でも延伸による双葉型のパターンがはっきりと現れている。この条件下ではクレイは「見えていない」ので、この双葉型の散乱パターンは変形したポリマー鎖の異方性に起因していると考えられる。しかし、この散乱パターンは後に述べるように「見えない」クレイに関連した散乱から生じているのである。一方、広角側の楕円形パターンは延伸により、延伸方向に配向したポリマー鎖からの散乱として説明することが出来る。このように、 $D_2O$  溶媒とコントラスト・マッチング溶媒で実験を行うことによって、散乱パターンの寄与を分離することが出来る。

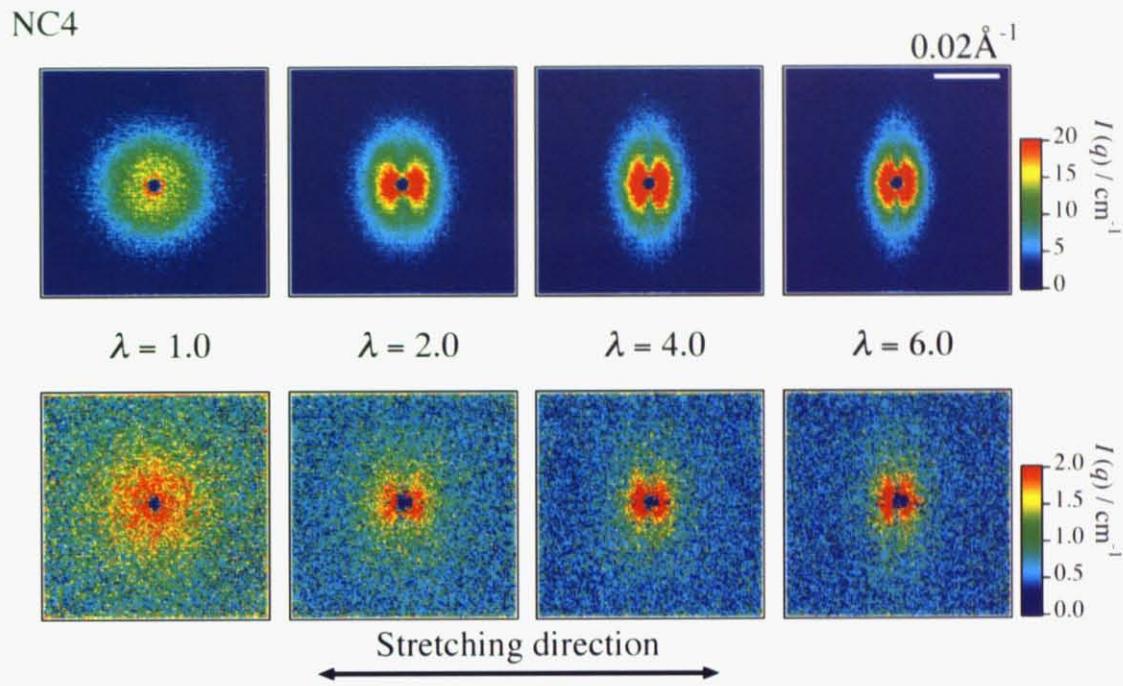


図 4.3: SANS による NC4 の二次元パターン。上段は  $\text{D}_2\text{O}$  中、下段はマッチング溶媒中。

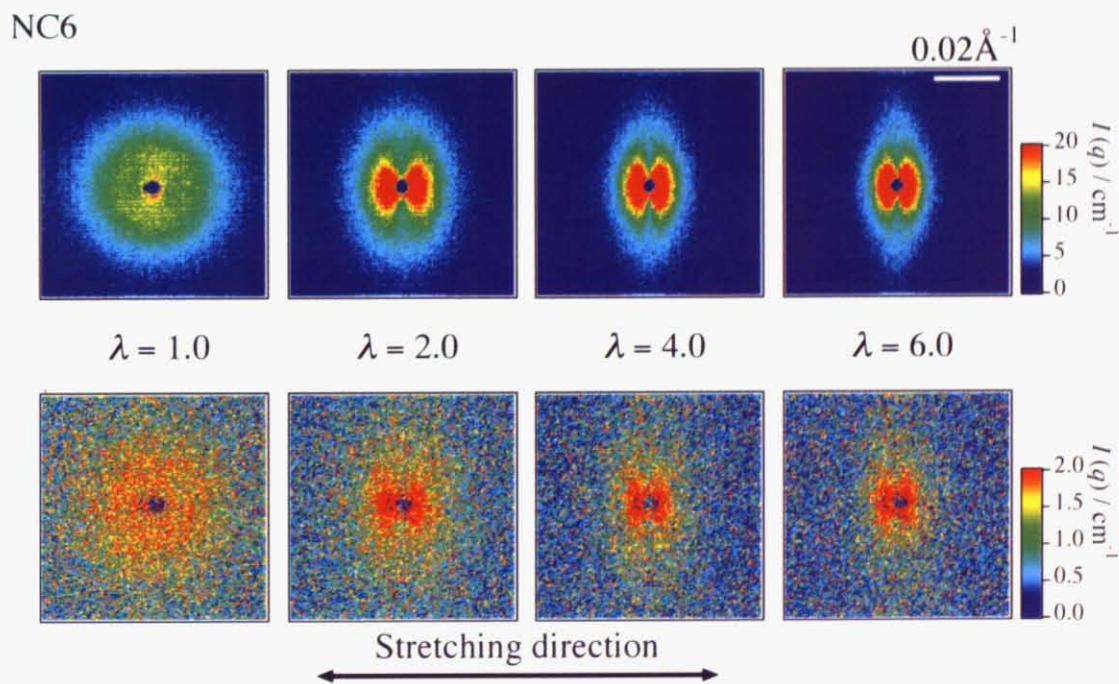


図 4.4: SANS による NC6 の二次元パターン。上段は  $\text{D}_2\text{O}$  中、下段はマッチング溶媒中。

図4.4に示されているNC6ではD<sub>2</sub>O溶媒(上段)とコントラスト・マッチング溶媒(下段)の両方ともNC2, NC4よりもはつきりと散乱パターンが現れている。前者ではクレイもポリマー鎖も両方見えているのでこの傾向は当然である。しかし、後者ではクレイはコントラスト・マッチングにより「見えていない」ので、ポリマー鎖の濃度一定のこれらの実験で散乱強度にクレイ濃度依存性が現れるのは矛盾している。しかし、コントラスト・マッチング下でのNCゲルでは、散乱パターンは延伸倍率 $\lambda$ 依存性とともにクレイ濃度 $C_{\text{clay}}$ 依存性も存在している。この問題は議論する価値が非常に高い。以下の節では、変形したポリマー鎖について考えるため、コントラスト・マッチング溶媒での散乱結果について調べていく。

#### 4.3.3 未延伸状態

準希薄高分子溶液では散乱関数 $I(q)$ はいわゆる Ornstein-Zernike (OZ) 型の散乱関数

$$I(q) = \frac{I(0)}{1 + \xi^2 q^2} \quad (4.1)$$

で表されることはよく知られている[11]。ここで、 $\xi$ はポリマー鎖の相関長、 $I(0)$ は前方散乱である。これに対し、従来の架橋不均一性の非常に大きな化学架橋ゲルの散乱関数はローレンツ関数に squared-Lorentz 関数を加えた関数で表される[18][12]。図4.5はコントラスト・マッチング条件で $\lambda = 1.0$ での散乱パターンを円環平均して得られた散乱関数をOZプロットしたものである。どのプロットも直線によりよく表されている。この結果はNCゲル中のポリマー鎖は本質的にポリマー溶液中と同じ濃度揺らぎをしていることを示す。言い換えると、この結果はNCゲルがクレイ濃度 $C_{\text{clay}}$ によらず架橋不均一性が非常に小さいことを示している。

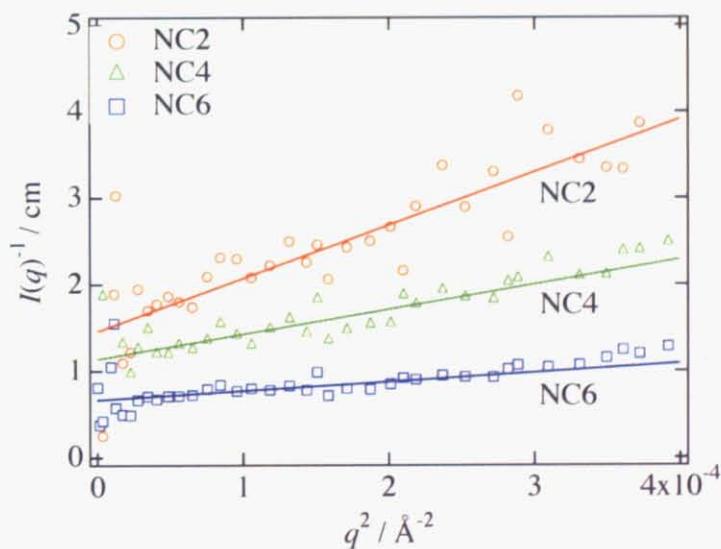


図4.5:  $\lambda = 1.0$ におけるNC2, NC4, NC6の散乱関数のOZプロット。

図4.6は(a)相関長 $\xi$ と(b) $I(0)$ のクレイ濃度 $C_{\text{clay}}$ 依存性を示したものである。 $C_{\text{clay}}$ が増加すると $\xi$ が減少する。 $I(0)$ は高分子準希薄系では $\phi_P \xi^3$ に比例することが知られており、今回の実験でポリマーの体積分率 $\phi_P$ は一定である。したがって、高分子希薄溶液にクレイが添加物として加えられているだけであれば、 $\xi$ も $I(0)$ も $C_{\text{clay}}$ に依存することはないはずである。しかし、実験結果はこのようにはなっていない。これはクレイとポリマー鎖がNCゲルのミクロ構造を形成する上で特徴的な関係をなしていることを示す。 $C_{\text{clay}}$ が増加すると、クレイ間距離が減少し、ポリマー鎖のプロブのサイズが小さくなると考えられる。その結果、 $\xi$ が減少し、それにともなって $I(0)$ も減少する。ところが、測定された $I(0)$ は $C_{\text{clay}}$ が増加すると増加する。この $I(0)$ の $C_{\text{clay}}$ 依存性を説明するためにはクレイに関係した散乱が存在するようなモデルを提案しなくてはならない。そこで、クレイ自体はコントラスト・マッチングにより「見えない」状態であるが、表面にポリマーによる装飾がなされることでクレイ濃度の影響が現れていると考える。原口らによって、クレイとNIPAモノマーを混合するとNIPAモノマーはクレイ表面に付着しており、重合開始後に“clay-brush particle”を形成するということが報告されている[37]。このことからも前方散乱 $I(0)$ の増加も上のモデルによるものであると考えられる。これについては、第5章でより詳しく議論する。

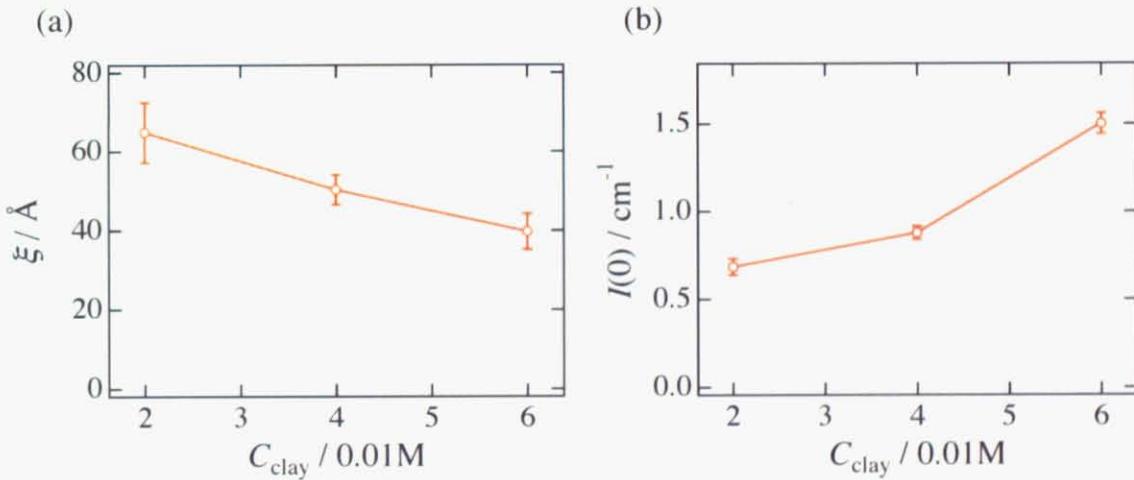


図4.6: (a) 相関長 $\xi$ と(b) 前方散乱 $I(0)$ のクレイ濃度 $C_{\text{clay}}$ 依存性。

ここで、クレイ間距離 $d_{\text{clay}}$ を考える。クレイが均一に分布していると仮定すると、 $d_{\text{clay}}$ は

$$d_{\text{clay}} = \left( \frac{V_{\text{clay}} \hat{\rho}_{\text{clay}}}{m_{\text{clay}} C_{\text{clay}}} \right)^{1/3} \quad (4.2)$$

により求められる。ここで、 $V_{\text{clay}}$ 、 $\hat{\rho}_{\text{clay}}$ 、 $m_{\text{clay}}$ はそれぞれクレイ一枚の体積、密度、分子量(式量)である。図4.7は $d_{\text{clay}}$ と図4.6(a)と同じ相関長 $\xi_{\text{SANS}}$ に加えて、動的光散乱(DLS)により求めた相関長 $\xi_{\text{DLS}}$ を表している。 $\xi_{\text{DLS}}$ はEinstein-Stokesの関係式

$$\xi_{\text{DLS}} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (4.3)$$

によって求めた。ここで、 $k_B$ 、 $T$ 、 $\eta$ 、 $D$  はそれぞれボルツマン定数、絶対温度、溶媒の粘度、拡散係数である。式(4.2)から明らかなように  $d_{\text{clay}}$  は  $C_{\text{clay}}^{-1/3}$  に比例する。興味深いことに SANS、DLS から求めた相関長  $\xi_{\text{SANS}}$ 、 $\xi_{\text{DLS}}$  は値が近く、 $C_{\text{clay}}^{-1/3}$  に比例していることがわかる。これは NC ゲル中のポリマー鎖の濃度揺らぎがクレイの存在により遮蔽を受けていることを示す。

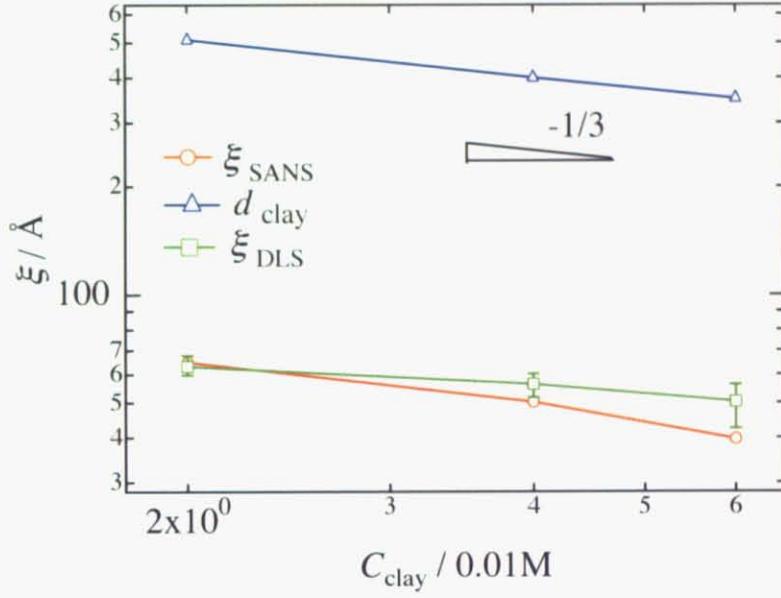


図 4.7: SANS と DLS によりえられたポリマー鎖の相関長  $\xi_{\text{SANS}}$ 、 $\xi_{\text{DLS}}$  とクレイ間距離  $d_{\text{clay}}$  の  $C_{\text{clay}}$  依存性。

原口らは NC ゲルの構造に関係した三つの特徴的な値を力学測定により見積もっている [36]。その値とは単位体積あたりのクレイの枚数  $N_{\text{clay}}$ 、単位体積あたりの応力を支えうる有効架橋鎖の本数  $N_{\text{chain}}$ 、一枚のクレイに架橋されている有効架橋鎖の本数  $N^*$  である。 $N_{\text{clay}}$  は  $d_{\text{clay}}$  と同様に仕込み濃度、体積、密度から計算により求めることができる。これに対し、 $N_{\text{chain}}$  は応力歪み実験を行いゴム弾性の関係式 [42]

$$F = \Phi N_{\text{chain}} k_B T (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (4.4)$$

から見積もっている。ここで、 $F$  は単位体積あたりの張力、 $\Phi$  は架橋の方法などによってきまるフロントファクターでこの場合は 1 と仮定している。 $\lambda$  は延伸倍率である。また、 $N^*$  は  $N_{\text{chain}} / N_{\text{clay}}$  により与えられる。図 4.8(a) に  $N_{\text{chain}}$  と  $N_{\text{clay}}$  の  $C_{\text{clay}}$  を示す。明らかであるが  $N_{\text{clay}}$  は  $C_{\text{clay}}$  に比例するのに対し、 $N_{\text{chain}}$  は  $C_{\text{clay}}^{4/3}$  に比例していることが分かる。エラストマーや従来のゲルでは応力を支えうる有効架橋鎖の本数は架橋剤濃度に比例する [43]。したがって、この場合、 $N_{\text{chain}} \sim C_{\text{clay}}$  という関係が期待されることになるが実際には  $N_{\text{chain}} \sim C_{\text{clay}}^{4/3}$  であった。余剰の  $C_{\text{clay}}^{1/3}$  の寄与は、従来の点架橋ではなく「面架橋」であることにより生じていることが考えられる。

図 4.8(b) はクレイ一枚あたりの有効架橋鎖の本数  $N^*$  のクレイ濃度依存性を示している。 $N^*$  は  $C_{\text{clay}}$  に対して単調に増加し、その値は 50 から 100 である。先ほど述べたよう

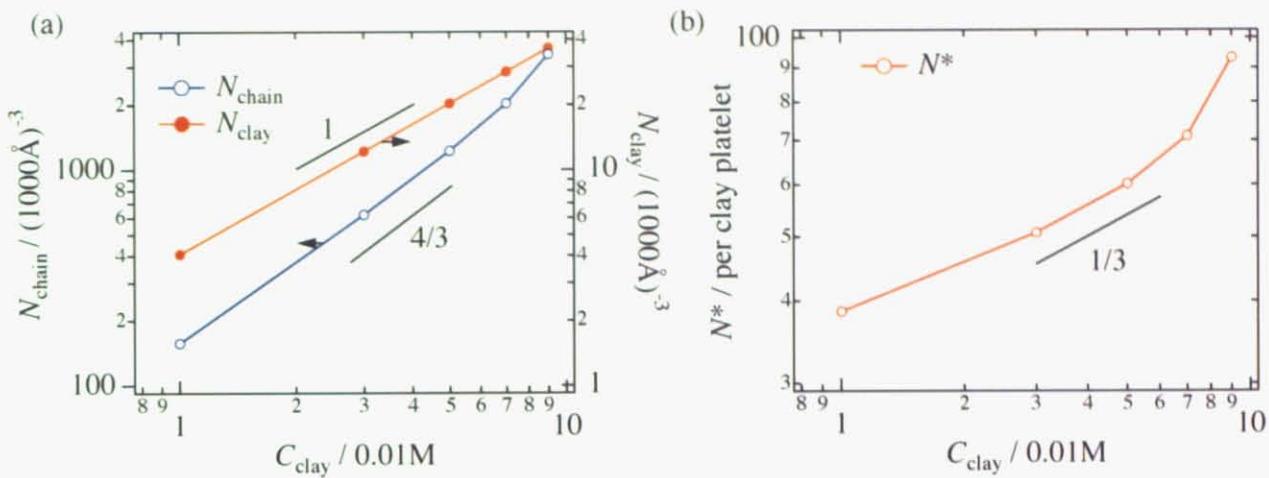


図 4.8: (a)\$N\_{\text{chain}}\$ と \$N\_{\text{clay}}\$, (b)\$N^\*\$ の \$C\_{\text{clay}}\$ 依存性。

に \$N^\*\$ の \$C\_{\text{clay}}\$ 依存性は以下のように表される。

$$N^* \equiv \frac{N_{\text{chain}}}{N_{\text{clay}}} \sim \frac{C_{\text{clay}}^{4/3}}{C_{\text{clay}}} \sim C_{\text{clay}}^{1/3} \quad (4.5)$$

これは表面でポリマー鎖の高密度化が起こっていることを示す。空間充填プロブから形成されるゲルでは、従来の化学ゲルなどで \$\xi^3 C\_{\text{clay}}\$ が定数になるという関係が成り立つ。しかし、NC ゲルの場合は \$C\_{\text{clay}} \xi / N^\*\$ は定数 (\$C\_{\text{clay}}^0\$) ではなく、\$C\_{\text{clay}}^{1/3}\$ に比例する。これは架橋点が三次元的な分布ではなく、クレイ表面という二次元に局在したためと考えられる。これにより、NC ゲルは長いポリマー鎖を持つことができ、その結果高い延伸性を有しているのである。

以上の議論をもとに図 4.9 に NC ゲルのミクロ構造の概略図を示す。図中は簡略化のためポリマー鎖の数は少なく描かれている。それぞれのクレイを仕切っている枠の大きさはクレイ濃度から見積もったクレイ間距離をもとにしている。この枠の大きさは \$C\_{\text{clay}} < 0.10\$ (NC10) まではクレイの直径よりも大きいが、それ以上の濃度ではクレイの直径よりも小さくなる。さらに、クレイ一枚あたりの有効架橋鎖の数はクレイ濃度とともに多くなっている。図中の黄色の円はポリマー鎖の相関長 (プロブの大きさ) を表しており、この枠の一辺の長さに比例したクレイ濃度依存性を示す。

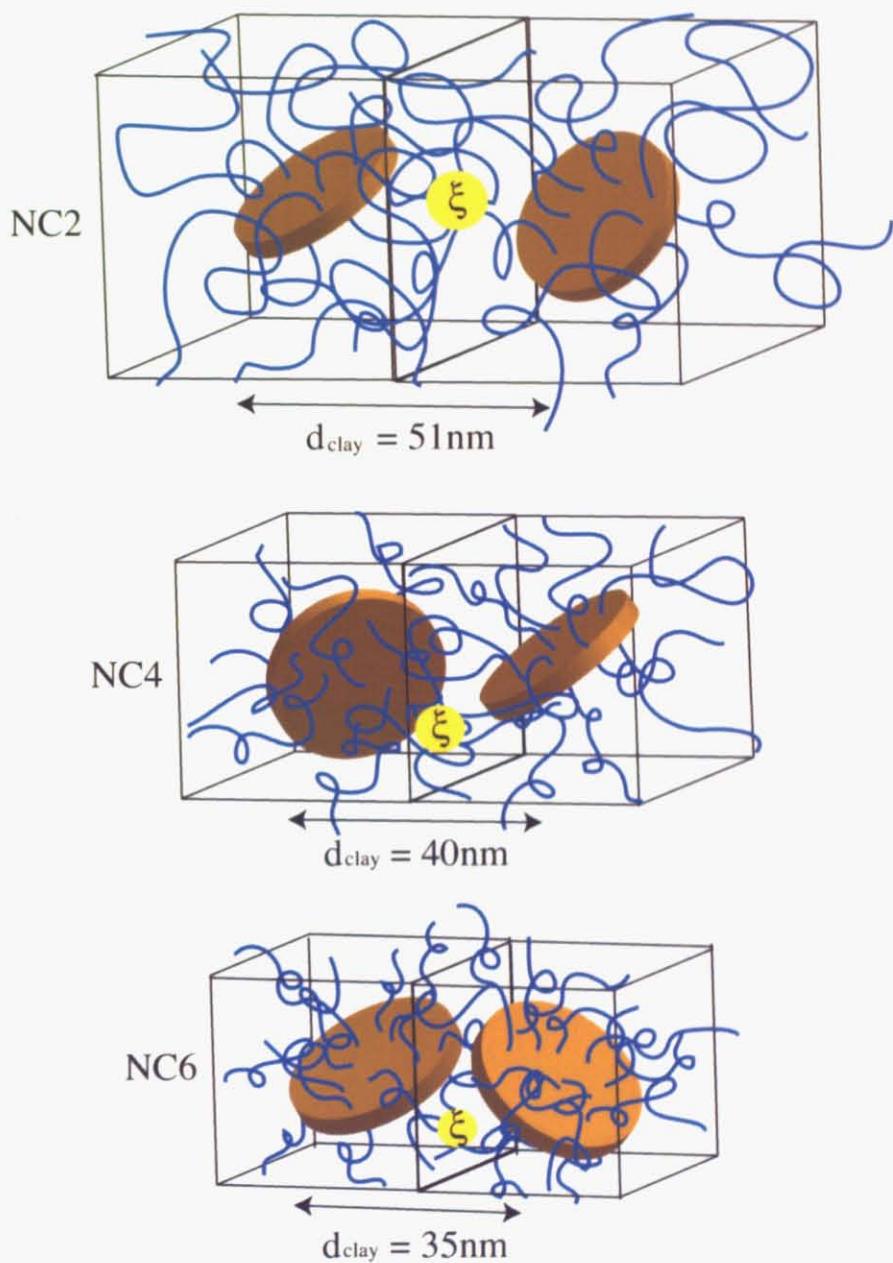


図 4.9: NC2, NC4, NC6 の模式図。図中の円盤はクレイ、青い線はポリマー鎖、黄色い円はポリマー鎖の相関長を示す。また、外側の格子はクレイ一枚あたりの占有できる立方体を示す。

#### 4.3.4 延伸状態

NC ゲルを延伸すると ( $\lambda > 1.0$ ) その散乱パターンは異方性を示す。そこで、コントラスト・マッチング条件の結果から延伸方向に対して平行方向と垂直方向から  $\pm 10^\circ$  の範囲でセクター平均をとったものをそれぞれ  $I_{\text{para}}(q)$ 、 $I_{\text{perp}}(q)$  とすると、これらも未延伸状態と同様に OZ 関数で表されることが分かった。これは延伸状態においても異方性が非常に小さいことを示す。これに対し、従来の化学ゲルでは架橋不均一性が延伸方向に増大する。二次元パターンで見られた延伸方向に配向した双葉型の散乱パターンは、クレイ表面に付着したポリマー鎖の局所濃度によるコントラストから現れており、これはクレイが面法線を延伸方向に向けて配向することによるものである。

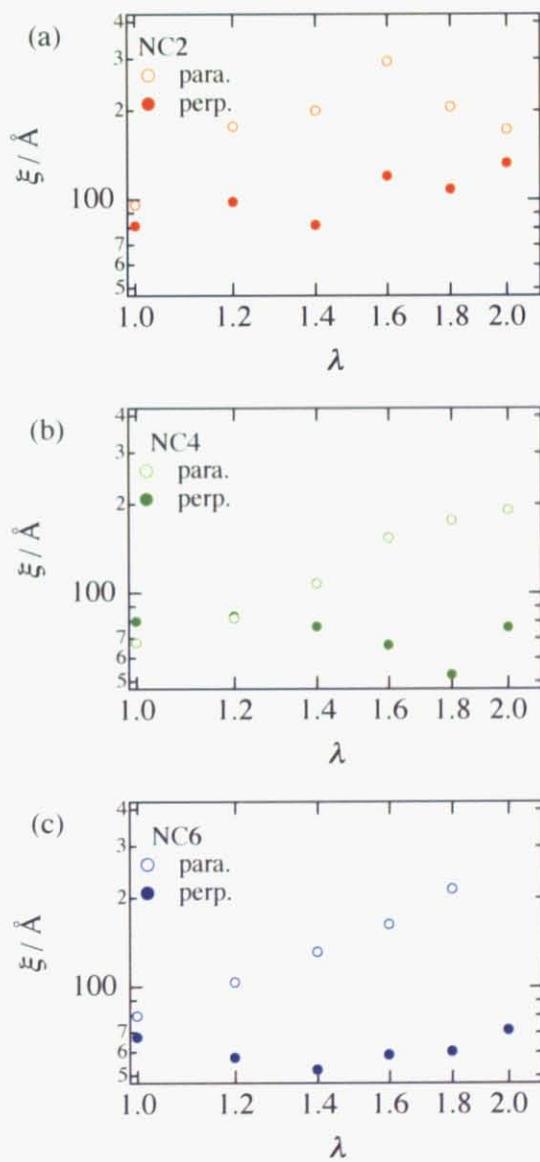


図 4.10: (a)NC2, (b)NC4, (c)NC6 の相関長  $\xi$  の  $\lambda$  依存性。

図 4.10 はコントラスト・マッチング条件下での (a)NC2, (b)NC4, (c)NC6 の延伸方向と平行方向、垂直方向のポリマー鎖の相関長  $\xi_{\text{para}}$ ,  $\xi_{\text{perp}}$  の  $\lambda$  依存性を示している。 $\xi_{\text{para}}$ ,  $\xi_{\text{perp}}$  はセクター平均により得られた散乱関数  $I_{\text{para}}(q)$ ,  $I_{\text{perp}}(q)$  から OZ 関数によるフィッティングから求められた値である。クレイ濃度によらず、平行方向の相関長  $\xi_{\text{para}}$  は  $\lambda$  とともに増大していくが、垂直方向の相関長  $\xi_{\text{perp}}$  は  $\lambda$  にとともにわずかに減少している。NC2 ではわずかに増大しているが、散乱強度が非常に弱いことから誤差が大きいものと考えられる。またこれらの  $\lambda$  依存性は、延伸によりブロブの変形が起こっていることによるものと考えられる [27]。

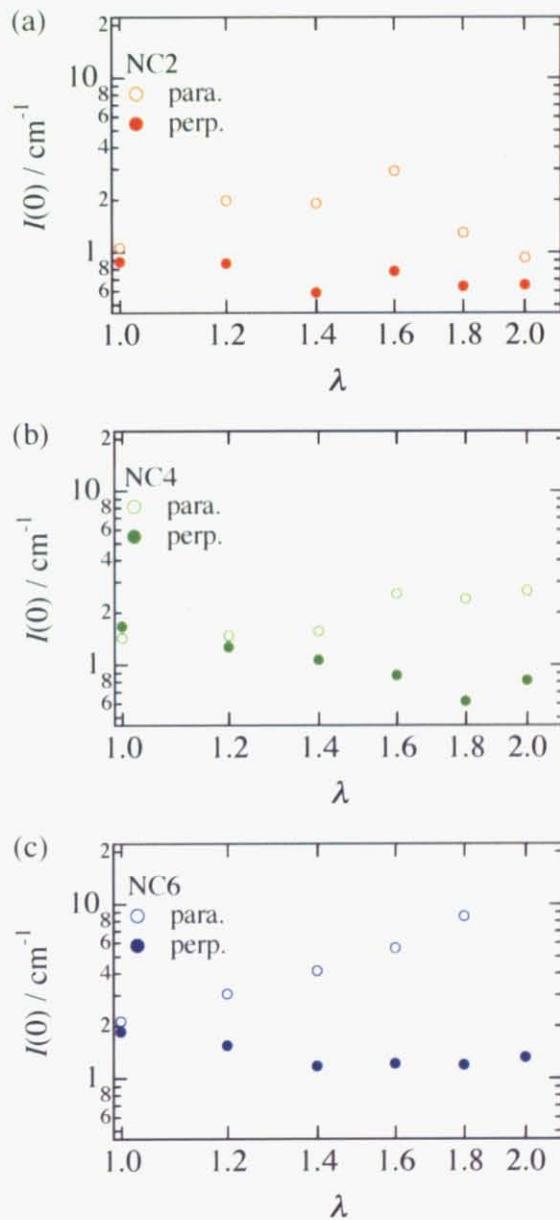


図 4.11: (a)NC2, (b)NC4, (c)NC6 の  $I(0)$  の  $\lambda$  依存性。

図4.11は(a)NC2, (b)NC4, (c)NC6での前方散乱  $I_{\text{para}}(0)$ ,  $I_{\text{perp}}(0)$  の  $\lambda$  依存性を示したものである。 $I_{\text{para}}(0)$ ,  $I_{\text{perp}}(0)$  はそれぞれ  $\xi_{\text{para}}$ ,  $\xi_{\text{perp}}$  と同様の  $\lambda$  依存性を示している。前節で述べたように、 $I_{\text{para}}(0)$ ,  $I_{\text{perp}}(0)$  はそれぞれ  $\phi_P \xi_{\text{para}}^3$ ,  $\phi_P \xi_{\text{perp}}^3$  に比例している。ここでポリマー鎖の体積分率は一定なので、 $\lambda$  依存性は相関長  $\xi_{\text{para}}$ ,  $\xi_{\text{perp}}$  によって決められる。延伸による二次元の双葉型のパターンはセクター平均をとることで平行方向、垂直方向ともOZ関数で表されていることから、散乱の異方性は架橋不均一性によるものではなく変形したポリマー鎖のプロブからの散乱とクレイの配向によるものであると考えられる。

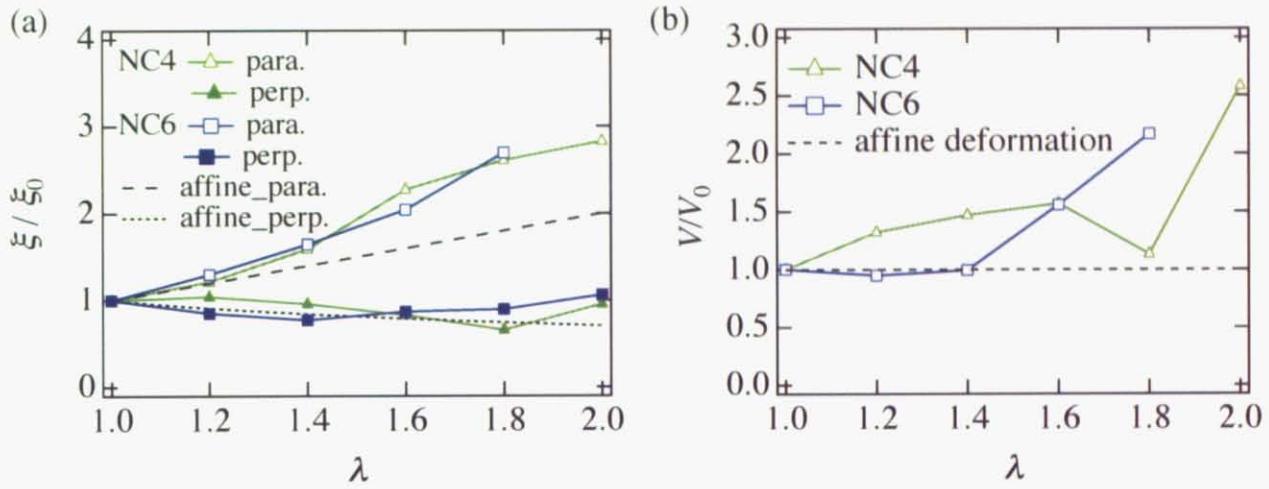


図 4.12: (a) 規格化した相関長、(b) 体積変化率の  $\lambda$  依存性。点線はアフィン変形の場合の変化を示す。

図4.12(a)はNC4、NC6について規格化した相関長  $\xi_{\text{para}}/\xi_0$ ,  $\xi_{\text{perp}}/\xi_0$  の  $\lambda$  依存性を示したものである。ここで、 $\xi_0$  はそれぞれのサンプルにおける  $\lambda = 1.0$  での相関長である。NC2の結果は散乱強度が弱いためデータの統計的問題からここに示していない。また、図中に点線でアフィン変形を仮定して、 $\xi_{\text{para}}/\xi_0$ ,  $\xi_{\text{perp}}/\xi_0$  がそれぞれ  $\lambda$ ,  $\lambda^{-1/2}$  に比例する理論曲線も加えてある。図4.12(b)に規格化した体積  $V/V_0 = (\xi_{\text{para}}/\xi_0) \times (\xi_{\text{perp}}/\xi_0)^2$  の  $\lambda$  依存性を示した。アフィン変形の場合は  $V/V_0$  は  $\lambda$  によらず 1 となる。この結果から、NC ゲルのミクロ構造の延伸による体積変化は小さいといえる。

図4.13は延伸状態 ( $\lambda = 2.0$ ) におけるNC ゲルのミクロ構造の概略図を示している。それぞれのクレイは図4.9と同様の枠に仕切られておりその枠は延伸によりアフィン変形をしている。その中でクレイは面法線を延伸方向に向けて配向している。原口らはクレイ濃度が  $C_{\text{clay}} > 0.10$  (NC10以上) になるとこのような配向はできなくなると報告している[27]。このような高クレイ濃度での延伸によるクレイ配向の変化については今後に残された課題である。

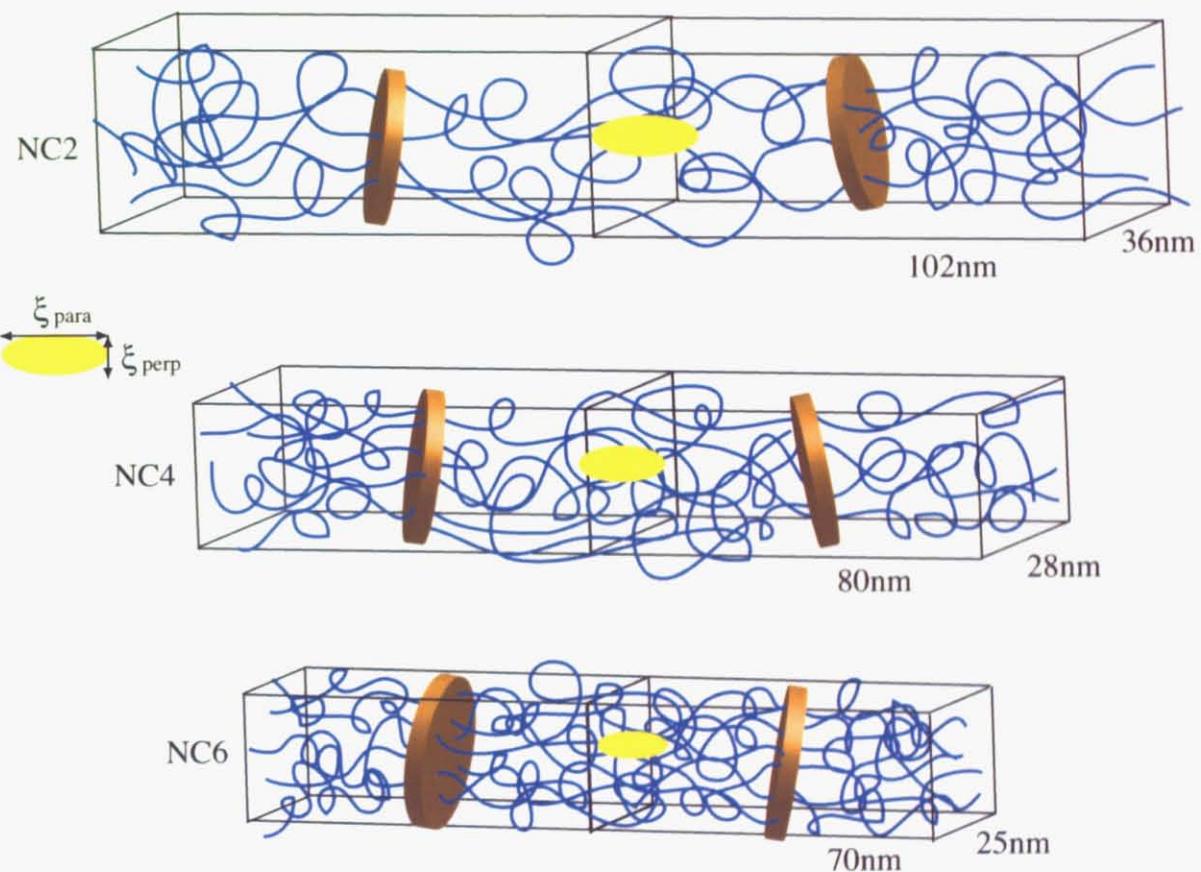


図 4.13: NC2, NC4, NC6 の  $\lambda = 2.0$  の模式図。図中の格子はクレイ一枚あたりの占有できる立方体の変形したものと示す。

## 4.4 まとめ

三つの異なるクレイ濃度で調製したNCゲルで、力学測定とコントラスト・マッチング溶媒下とD<sub>2</sub>O溶媒下において延伸状態でのSANS実験を行った。これにより以下のことが分かった。

1. 力学測定により破断強度と引っ張り係数がクレイ濃度  $C_{\text{clay}}$  の上昇とともに増大した。ゴム弾性の理論を用いて解析することで、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、この値もクレイ濃度  $C_{\text{clay}}$  とともに増加することが分かった。
2. 未延伸状態における散乱パターンは  $C_{\text{clay}}$  によらず等方的であった。これを円環平均して得られた散乱関数はOZ関数で表された。これはNCゲル中での架橋不均一性が非常に低いことを示している。
3. OZ関数によるフィッティングから求められた相関長  $\xi$  は  $C_{\text{clay}}^{-1/3}$  に比例していることが分かった。
4. 単位体積あたりの有効架橋鎖の本数  $N_{\text{chain}}$  は  $N_{\text{chain}} \sim C_{\text{clay}}^{4/3}$  に従うことが分かった。架橋剤濃度とプロブの特徴的体積の積は  $C_{\text{clay}}\xi/N^* \sim C_{\text{clay}}^{1/3}$  となり、化学ゲルのように定数とはならなかった。これはクレイによる架橋が面架橋であるために架橋点がクレイ表面に局在化しているためである。これは面架橋の大きな特徴である。
5. 延伸下での散乱パターンはD<sub>2</sub>O溶媒中でもコントラスト・マッチング溶媒中でも、二つの特徴を備えたパターンとなった。一つは、延伸方向と垂直方向に長軸を向けた楕円のパターンで、高分子鎖の配向によって現れるものである。もう一つは、延伸方向と平行な方向を向いた双葉型のパターンで、高分子プロブの変形とクレイの配向によって現れるものである。
6. セクター平均をとった散乱関数は延伸方向と平行方向、垂直方向ともOZ関数によって表される。これは、NCゲルは延伸下でも架橋不均一性が非常に低いことを表している。
7. 変形したプロブの相関長  $\xi_{\text{para}}, \xi_{\text{perp}}$  を求めることができた。これらから求められるプロブの体積は延伸に対して不变であった。

# 第5章 NCゲルのゲル化過程について

## 5.1 概要

原口らは、NCゲルはそのゲル化過程において透過率が著しく低下することを報告しており、これはポリマー鎖の重合、化学架橋剤による化学ゲル化の反応過程には見られない現象である。彼らはクレイ、NIPAモノマーの混合溶液に TEMED, KPS を加えることから生じる粘度上昇により反応溶液において TEMED と KPS がクレイ表面に付着しているとし、そのためクレイ表面からポリマーが成長すると報告している。このことから、重合過程における光の透過率の減少はクレイからポリマーが成長していく段階で存在すると考えられる”clay-brush particle”によるものであると考察している [37]。

この章では NC ゲルの構造形成過程について時分割 DLS 測定とコントラスト変調 SANS 測定によって調べた。時分割 DLS 測定はゲル化過程を調べるための簡便かつ非常に有効な方法であり、リアルタイムに構造を調べることのできる方法である [26]。また、コントラスト・マッチング法では得られる部分散乱関数は一つのセルフスター  $S_{ii}(q)$  のみであるのに対し、コントラスト変調 SANS 測定は全ての部分散乱関数  $S_{ij}(q)$  を得ることができる。特にクロスターの解析により二成分間の相互相関を知ることができるために、より精密な構造解析が可能である [44]。しかし、実際の実験で用いた例は少なく、本研究はクレイ-ポリマー系におけるおそらく初めての適用例である。

## 5.2 理論背景

### 5.2.1 DLS によるゲル化解析

ゲル化過程を時分割 DLS で測定すると、反応時間  $t_P$ 、散乱ベクトル  $q$  における散乱強度  $I(t_P; q)$  はゲル化点において急激に増大する。散乱強度の時間相關関数  $g^{(2)}(\tau; t_P; q)$ 、

$$g^{(2)}(\tau; t_P; q) = \frac{\langle I(t_P; q)I(t_P + \tau; q) \rangle}{\langle I(t_P; q) \rangle^2} \quad (5.1)$$

についても、同様に特徴的変化を示す。(i)  $g^{(2)}(\tau; t_P; q) - 1$  の初期値 ( $\tau \rightarrow 0$ ) はゾル状態では 1 であり、ゲル状態では 1 よりも小さくなる(式 (2.43))。(ii)  $g^{(2)}(\tau; t_P; q)$  は伸張指數関数からべき乗関数に変化する。(iii) 緩和率分布関数  $G(\Gamma; t_P)$  は広幅化する。ここで、 $G(\Gamma; t_P)$  は、相関関数の逆ラプラス変換によって求められる [22]。

$$g^{(2)}(\tau; t_P; q) - 1 = \left[ \int_0^\infty G(\Gamma; t_P) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \right]^2 \quad (5.2)$$

によって求められる。ここで、 $\Gamma$  は特徴的な緩和率(緩和時間;  $\Gamma^{-1}$  の逆数)である。 $G(\Gamma; t_P)$  はゲル化点  $t_{th}$  で最も広幅化するのは、クラスターの分布がフラクタル化するためである。 $t_P \gg t_{th}$  において再び分布はシャープになる(ゲルモード)[26]。

## 5.2.2 コントラスト変調SANS測定

中性子散乱では同位体の散乱長密度が異なるという特徴があるために、例えば軽水と重水の混合比を変化させることでコントラストを変化させることができる。これを用いて散乱関数を部分散乱関数に部分散乱関数に分解することができる。

NC ゲルはクレイ、ポリマー、水からなる三成分系であるので、系の非圧縮性を仮定すると散乱関数は、式(2.11);

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

と表される。ここで、 $\rho_i$  は  $i$  成分( $i = \text{クレイ}(\text{C})$ 、PNIPA(P)、水(S))の散乱長密度である。 $S_{ij}(q)$  は部分散乱関数であり、 $S_{CC}(q)$ 、 $S_{PP}(q)$  はそれぞれクレイと PNIPA 鎖の自己相関関数から得られるセルフタームであり、 $S_{CP}(q)$  はクレイと PNIPA 鎖の相互相関関数からえられるクロスタームと呼ばれる項である。また、この  $S_{ij}(q)$  は絶対強度化された散乱関数と散乱長密度から求められ、体積の次元を持つ。いま、軽水と重水の混合比をさまざまに変えた溶媒で、NC ゲルを調製すると、それらによる散乱関数と散乱長密度から、

$$\begin{pmatrix} S_{CC}(q) \\ S_{PP}(q) \\ S_{CP}(q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1\Delta\rho_C^2 & 1\Delta\rho_P^2 & 2^1\Delta\rho_C^{-1}\Delta\rho_P \\ 2\Delta\rho_C^2 & 2\Delta\rho_P^2 & 2^2\Delta\rho_C^2\Delta\rho_P \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ n\Delta\rho_C^2 & n\Delta\rho_P^2 & 2^n\Delta\rho_C^n\Delta\rho_P \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} I_1(q) \\ I_2(q) \\ \vdots \\ I_n(q) \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

によって求めることができる。ここで、 $m\Delta\rho_i \equiv \rho_i - \rho_S$  は  $i$  成分と  $m$  番目に測定した水との散乱長密度の差である。コントラスト行列の擬似逆行列  $(m \times n \Delta\rho)^{-1}$  は、特異値分解によって求めることができ、 $(m \times n \Delta\rho)^{-1} \cdot (m \times n \Delta\rho) = E$  を満たす[44]。

このように、散乱関数を部分散乱関数に分解することができたら、これらと式(2.11)から実験で得られた散乱関数が再構築できることを確認しなくてはならない。よく再構築できていれば正しく分解できていると考えられる。さらに、得られた部分散乱関数を解析することで詳細に系のミクロ構造を調べることができる。以下にその具体例を示す。

クレイは円盤状の粒子であるので、クレイの自己相関関数から得られる  $S_{CC}(q)$  は、図 5.1(a) のように  $z$  軸に対する方位角  $\beta$  がランダムに配向した円盤の散乱関数で表される。すなわち、

$$S_{CC}(q) = \frac{n_C}{2} \int_{\beta=0}^{\pi} F_{cyl}(R_C, H_C, \beta)^2 \sin \beta d\beta \quad (5.4)$$

ここで、 $n_C$ 、 $R_C$ 、 $2H_C$ 、 $F_{cyl}(R_C, H_C, \beta)$  はそれぞれクレイの数密度、半径、厚さ、円柱の散乱振幅であり、 $F_{cyl}(R, H, \beta)$  は

$$F_{cyl}(R, H, \beta) = 2V \frac{\sin(qH \cos \beta)}{qH \cos \beta} \frac{J_1(qR \sin \beta)}{qR \sin \beta} \quad (5.5)$$

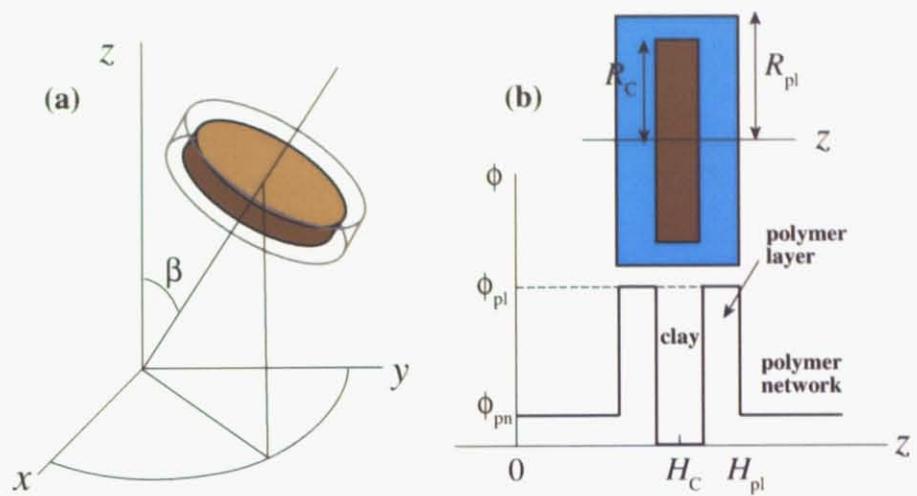


図 5.1: クレイ表面に有限サイズのポリマー層が存在するとした場合のモデル。

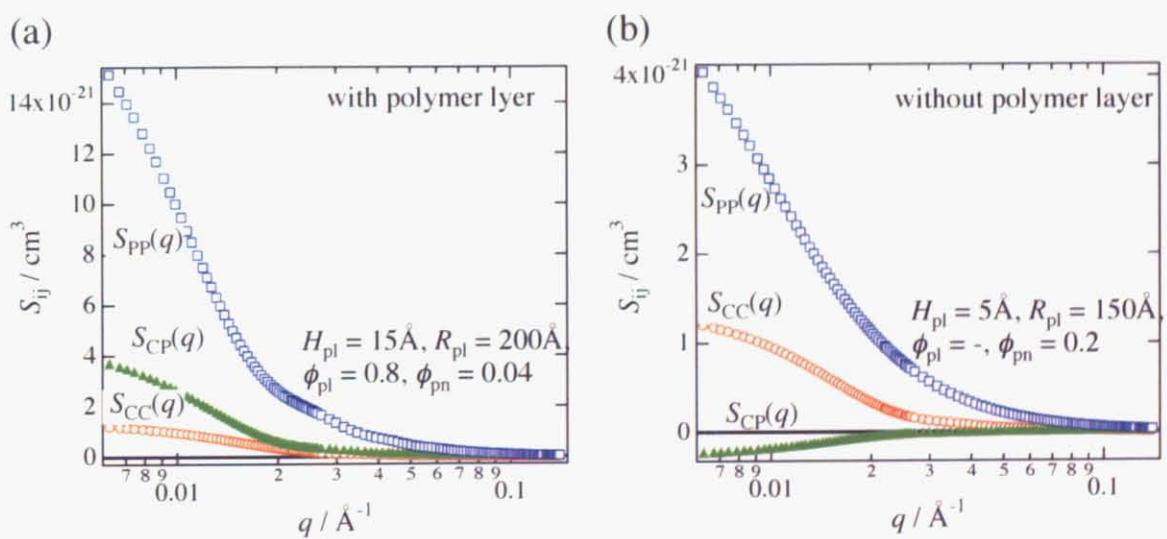


図 5.2: ポリマー層が存在する場合 (a) と存在しない場合 (b) におけるモデル計算の結果。

となる。ここで、 $V$  は円柱の体積であり、 $V = \pi R^2 H$ 、 $J_1(x)$  は第一種ベッセル関数である。

いま、図 5.1(b) にクレイの周りに円柱状で系の平均よりも濃度の高いポリマー層が存在するとする。このとき、クレイ-ポリマーの相互相関から求められる  $S_{CP}(q)$  は以下のように求まる。

$$S_{CP} = \frac{n_C}{2} \int_{\beta=0}^{\pi} F_{cyl}(R_C, H_C, \beta) \{(\phi_{pl} - \phi_{pn}) F_{cyl}(R_{pl}, H_{pl}, \beta) - \phi_{pl} F_{cyl}(R_C, H_C, \beta)\} \sin \beta d\beta \quad (5.6)$$

ここで、 $\phi_{pl}$ 、 $\phi_{pn}$ 、 $R_{pl}$ 、 $2H_{pl}$  はそれぞれポリマー層中の局所濃度、ポリマー層以外の部分のポリマー濃度、ポリマー層の半径、ポリマー層の厚さである。仮に、 $R_{pl} = R_C$ 、 $H_{pl} = H_C$  とするとポリマー層がない場合に相当し、 $S_{CP}(q)$  は

$$S_{CP}(q) = -\phi_{pn} S_{CP}(q) \quad (5.7)$$

となり、負の部分散乱関数となる。

ここで、クレイはポリマー溶液中に存在すると仮定すると、高分子準希薄溶液の散乱関数としてよく知られている以下の関数で与えられる Ornstein-Zernike(OZ) 型の項を加えなくてはならない [11]。

$$S_{PP}^0(q) = \frac{S_{PP}^0(0)}{1 + \xi^2 q^2} \quad (5.8)$$

ここで  $\xi$  は高分子鎖の相関長である。よって、ポリマー-ポリマーの相間からの寄与である  $S_{PP}(q)$  は、

$$S_{PP}(q) = \frac{n_C}{2} \int_{\beta=0}^{\pi} ((\phi_{pl} - \phi_{pn}) F_{cyl}(R_{pl}, H_{pl}, \beta) - \phi_{pl} F_{cyl}(R_C, H_C, \beta))^2 \sin \beta d\beta + S_{PP}^0(q) \quad (5.9)$$

となる。

図 5.2 にこれらの部分散乱関数を計算した例を示す。クレイのサイズは文献値を用い、 $R_C = 150$ 、 $H_C = 5$  とした。(a) はクレイ表面にポリマー層が存在する場合で、各パラメーターは  $(R_{pl}, H_{pl}, \phi_{pl}, \phi_{pn}) = (200, 15, 0.8, 0.04)$  とした。(b) はポリマー層が存在しない場合で、各パラメーターは  $(R_{pl}, H_{pl}, \phi_{pl}, \phi_{pn}) = (150, 5, -, 0.2)$  とした。これらのパラメーターは両者の違いを明確にするための値であり、実際の系での値とは異なる。注目すべきなのは、クレイ-ポリマー相互相間からの寄与である  $S_{CP}(q)$  であり、前者の場合は正、後者の場合には負の値となっている。すなわち、 $S_{CP}(q)$  の符号を調べることによりクレイとポリマーの相互相間についての情報を得ることができる。このように、第 3 章 [39]、第 4 章 [45] でもちいたコントラスト・マッチング法ではセルフターム  $S_{PP}(q)$  のみを得たが、コントラスト変調法を用いることによってクロスターム  $S_{CP}(q)$  を含めて全ての部分散乱関数を得ることができ、クロスタームの解析からより精密な構造解析が可能となる。

## 5.3 実験

### 5.3.1 DLS 測定

NC1-M1 と OR ゲルの時分割測定と、NC1-M0.4、NC0.6-M0.24、NC0.2-M0.08、NC0.05-M0.02 の測定を行った。時分割 DLS 測定はクレイ溶液に NIPA モノマーを混合した後、開始剤と触媒を分散させた直後を開始時刻 ( $t_P = 0$ ) とし、一回 30 秒で 2 時間の測定を行った。温度は 20°C、散乱角は 90° とし、このとき透過率の変化も測定した。比較のための OR ゲルは NC1-M1 と同じポリマー濃度 ( $C_{\text{NIPA}} = 1\text{M}$ )、架橋剤濃度 ( $C_{\text{BIS}} = 0.01\text{M}$ ) である OR1 をもちいた。NC ゲルの重合反応はラジカル重合によるものであり、反応速度が非常に速く、各重合段階における構造を散乱により調べることが困難である。そこで、後者の 4 つのサンプルによって濃度を変化することで、各重合段階による構造とした。これら 4 つのサンプルについても温度 20°C、散乱角 90° での DLS 測定を行った。また NC1-M0.4 と NC0.05-M0.02 については散乱角 30° ~ 150° での測定も行った。

### 5.3.2 SANS 測定

SANS 測定は東大物性研の SANS-U で行った [7]。波長は 7.0 Å で、カメラ長を 2m と 8m でおこない、得られた  $q$  の範囲は  $0.005\text{\AA}^{-1} < q < 0.15\text{\AA}^{-1}$  であった。得られた散乱関数は絶対強度下を行った [9]。温度は Neslab RTE-111 によって 20°C として測定した。コントラスト変調実験のために散乱長密度の異なる溶媒をもちいてサンプルを調製した。散乱長密度は各成分の化学組成と密度によって求められるが、用いた値はクレイ;  $2.65[\text{g}/\text{cm}^3]$ , NIPA;  $1.26[\text{g}/\text{cm}^3]$ , H<sub>2</sub>O;  $1.00[\text{g}/\text{cm}^3]$ , D<sub>2</sub>O;  $1.105[\text{g}/\text{cm}^3]$  である。図 5.3 に各成分の溶媒中の D<sub>2</sub>O 分率  $f_{\text{D}_2\text{O}}$  に対する散乱長密度の変化を示す。今回もちいた溶媒は  $f_{\text{D}_2\text{O}} = 0, 0.56, 0.66, 0.76, 1.0$  の水であり、図中に示した散乱長密度である。水の散乱長密度は  $f_{\text{D}_2\text{O}}$  によって、

$$\rho_S(f_{\text{D}_2\text{O}}) = \rho_{\text{H}_2\text{O}}(1 - f_{\text{D}_2\text{O}}) + \rho_{\text{D}_2\text{O}}f_{\text{D}_2\text{O}} \quad (5.10)$$

と与えられる。 $\rho_{\text{D}_2\text{O}}, \rho_{\text{H}_2\text{O}}$  はそれぞれ軽水、重水の散乱長密度であり、その値は  $-5.6 \times 10^9\text{cm}^{-2}, 6.34 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$ 。また、クレイの組成 ( $[\text{Mg}_{5.34}\text{Li}_{0.66}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0.66}$ ) には容易に H/D 置換の起こる OH 基が存在するため、その散乱長密度は

$$\rho_C(f_{\text{D}_2\text{O}}) = \rho_{\text{clay,H}}(1 - f_{\text{D}_2\text{O}}) + \rho_{\text{clay,D}}f_{\text{D}_2\text{O}} \quad (5.11)$$

によって与えられる。ここで、 $\rho_{\text{clay,H/D}}$  はそれぞれ H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O 中のクレイの散乱長密度であり、その値は  $3.92 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}, 4.77 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$ 。PNIPA については  $f_{\text{D}_2\text{O}}$  に対する変化はなく一定 ( $9.33 \times 10^9\text{cm}^{-2}$ ) であると考えられる。

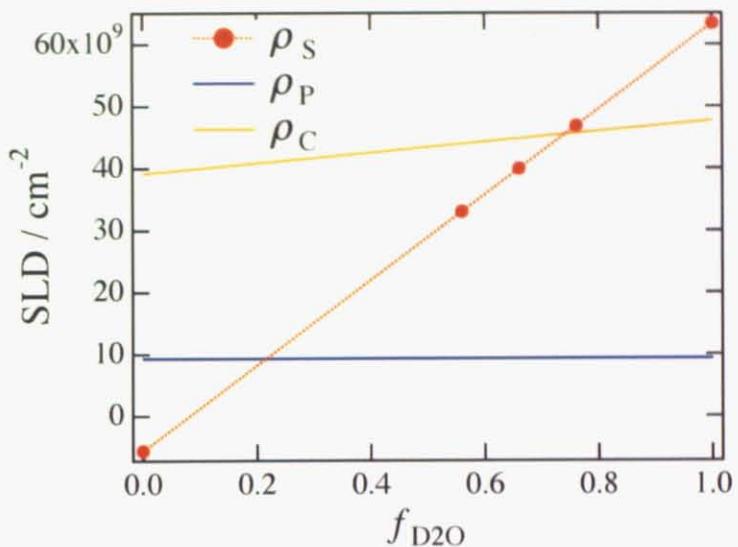


図 5.3: 散乱長密度  $\rho_i$ (i = S(水), P(PNIPA), C(クレイ)) の溶媒中の  $\text{D}_2\text{O}$  分率依存性。

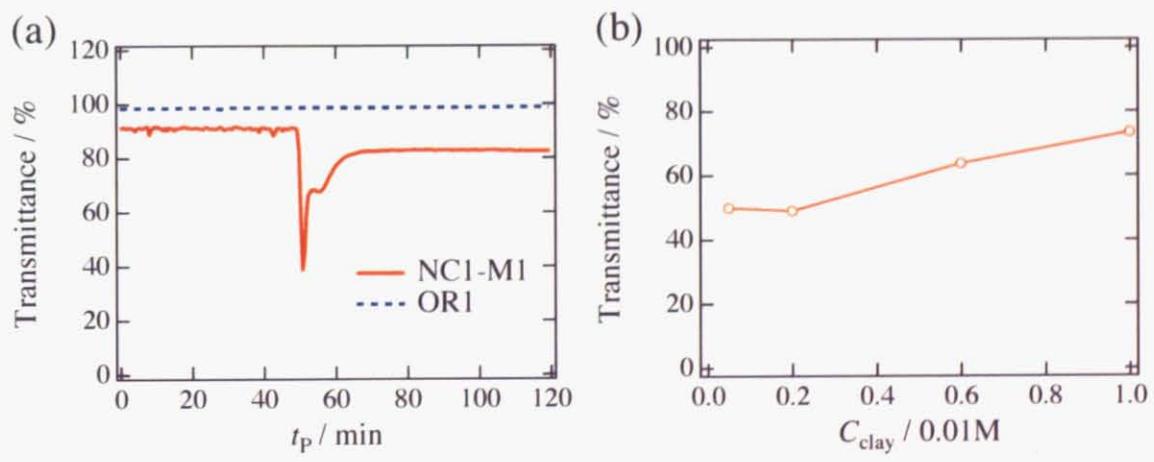


図 5.4: (a)NC1-M1 と OR1 の光の透過率の経時変化。 (b)NC0.05-M0.02、 NC0.2-M0.08、 NC0.6-M0.24、 NC1-M0.4 の光の透過率。

## 5.4 実験結果と考察

### 5.4.1 DLS

図 5.4(a)NC1-M1 と OR1 の光の透過率の経時変化を示す。確かに原口らの報告のように NC ゲルのみ透過率の一時的な減少が見られた。図 5.4 は (b)NC0.05-M0.02、NC0.2-M0.08、NC0.6-M0.24、NC1-M0.4 の透過率のクレイ濃度依存性を示したものである。図 5.4(a) と比較するとこれらのサンプルは重合過程における各反応段階に対応しているということが分かる。したがって、NC ゲルの時分割 DLS 測定とこれらの四つのサンプルのダイナミクス、ミクロ構造を調べることにより NC ゲルのゲル化過程について調べる。

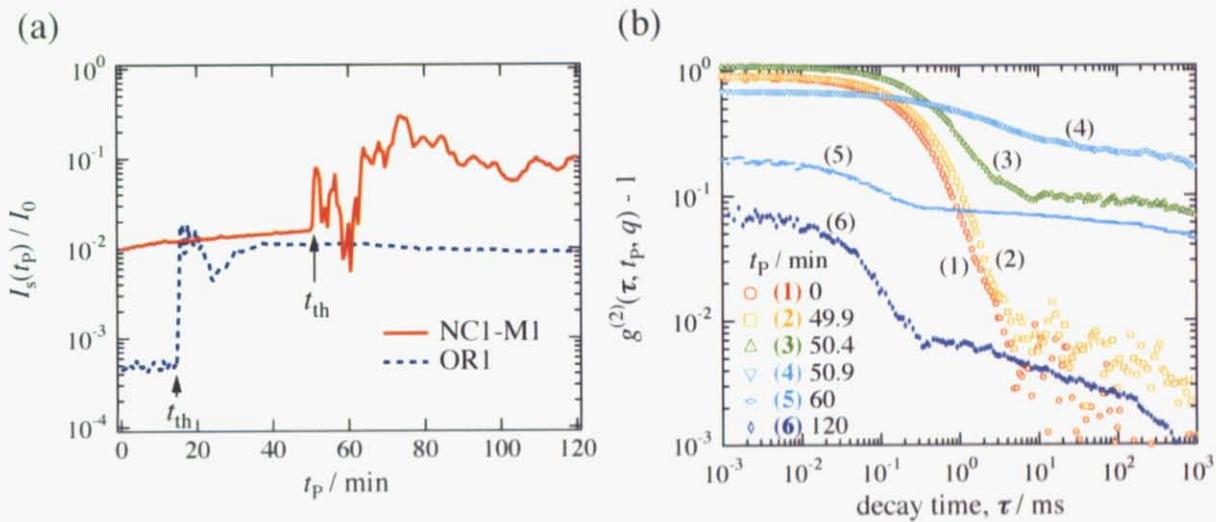


図 5.5: (a)NC1-M1, OR1 の散乱強度の反応時間依存性。(b)NC1-M1 の時分割 DSL 測定。

図 5.5(a) は同じモノマー濃度  $C_{\text{NIPA}}$  で調製した NC ゲル (NC1-M1) と OR1 の重合過程における散乱強度  $I_s(t_P)/I_0$  の反応時間  $t_P$  に対する変化を示したものである。散乱角は  $90^\circ (q = 0.0018\text{\AA}^{-1})$  である。どちらのサンプルもゲル化時間  $t_{\text{th}}$  (OR1;  $t_{\text{th}} \sim 13.6\text{min}$ 、NC ゲル;  $t_{\text{th}} \sim 50.9\text{min}$ ) に急激な散乱強度の増大が見られた。ところが、NC1-M1 の散乱強度のピークは OR1 よりもはるかに大きい。これは NC1-M1 ではゲル化点直前におけるクラスターのサイズが OR1 よりも大きいことを示唆している。これは NC ゲルではクレイ間距離が OR ゲルの架橋点間距離に比べて非常に大きいことによるもので、これらのクラスターが系全体にパーコレートすることでゲルとなる。この非常に大きなクラスターが入射光を強く散乱し、その結果 NC ゲルではゲル化点近傍において透過率が一時的に大きく減少するのである。図 5.5(b) は NC1-M1 のゲル化過程における散乱角  $90^\circ (q = 0.0018\text{\AA}^{-1})$  での散乱強度の時間相関関数  $g^{(2)}(\tau; t_P; q) - 1$  の経時変化を示す。図中の (1), (2)  $t_P < t_{\text{th}}$  では緩和時間  $\tau \approx 0.50\text{ms}$  ほどの単一緩和を示す。ここまででは重合反応は始まっていない。ところが、(3) 重合が開始すると、クラスターの成長に対応して相関関数が長時間側に延びはじめ、(4) ゲル化点  $t_P \approx t_{\text{th}}$  ではクラスターの分布がフラクタルになることに対

応して相関関数はべき乗則的な挙動を示す。(5), (6) ゲル化時間を過ぎると、ゲルに特有のゲルモードが現れる。

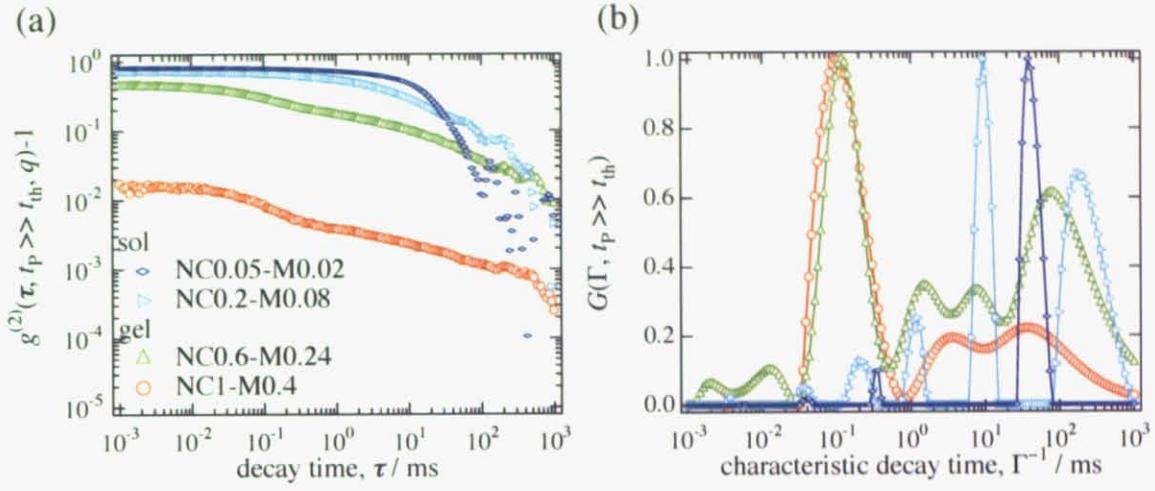


図 5.6: NC1-M0.4, NC0.6-M0.24, NC0.2-M0.08, NC0.05-M0.02 の (a) 散乱強度の時間相関関数と (b) 緩和時間の分布関数。

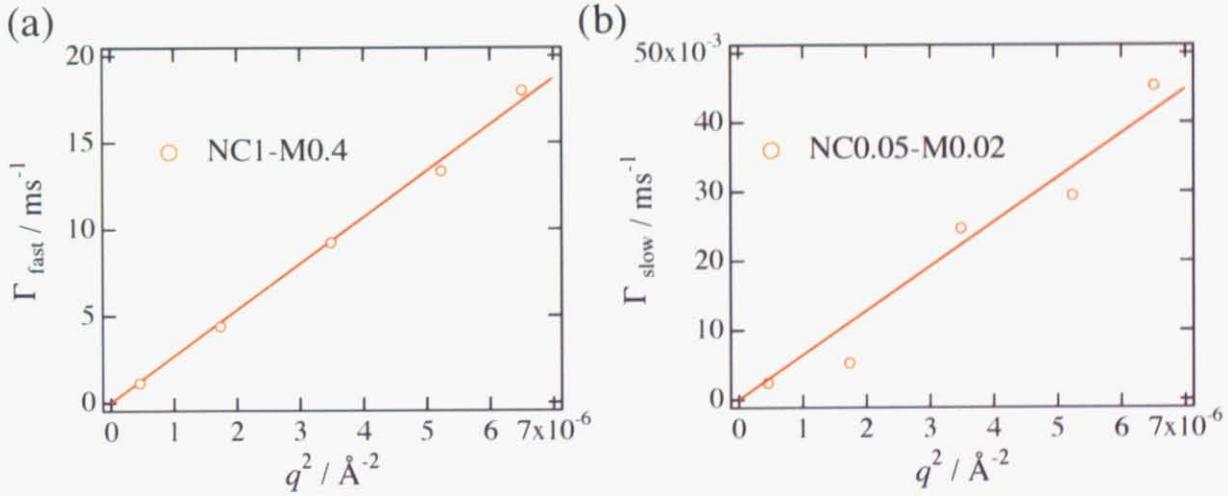


図 5.7: (a)NC1-M0.4( $\Gamma_{\text{fast}}$ ) と (a)NC0.05-M0.02( $\Gamma_{\text{slow}}$ ) の相関関数の減衰速度の散乱角依存性。

図 5.6 に NC0.05-M0.02, NC0.2-M0.08, NC0.6-M0.24, NC1-M0.4 の反応終了後 ( $t_p \gg t_{\text{th}}$ ) における DLS の結果を示す。図 5.6(a) は散乱強度の時間相関関数  $g_s^{(2)}(\tau; t_p; q) - 1$ 、図 5.6(b) は緩和時間の分布関数  $G(\Gamma; t_p \gg t_{\text{th}})$  を示している。NC0.05-M0.02 と NC0.2-M0.08 は  $g_s^{(2)}(\tau; t_p; q) - 1 \approx 1$  からゾル状態であることがわかるが、これに対して NC0.6-M0.24 と NC1-M0.4 は  $g_s^{(2)}(\tau; t_p; q) - 1 < 1$  となっており、非エルゴード性を示すゲル状態である。また後者の二つのサンプルの分布関数は約 0.1ms にピークを持つ。このピー

クはいわゆるゲルモードであり、この緩和時間からゲルの網目サイズはおよそ  $53\text{\AA}$  となる。これらの分布関数を見るとゲルモード以外により遅い緩和時間側のブロードな分布が存在する。これらは系全体としてパーコレートしているが有限サイズのクラスター(ミクロゲル)も同時に存在していることを示唆している。このような遅い緩和はよりクレイ濃度  $C_{\text{clay}}$  やポリマー濃度  $C_{\text{NIPA}}$  の高い NC ゲルでは現れない。NC0.2-M0.08 の相関関数は  $\tau > 0.1\text{ms}$  の範囲でべき乗則的な挙動を示している。これはこのサンプルがゲル化点近傍であることを示す。NC0.05-M0.02 は非常に遅い緩和時間 ( $\tau \approx 38\text{ms}$ ) で単一指数関数的な減衰を示す。この緩和時間から Einstein-Stokes の関係式によって求められる流体力学的半径は約  $3 \times 10^4\text{\AA}$  という非常に大きいものである。このサンプルは非常に濃度が低く、ゲル状態があるのでこのサイズはサンプル内の有限クラスターのサイズであると考えられる。このサイズは可視光の波長サイズに近いので、この濃度の NC ゲルは光をよく散乱し、その結果光の透過率の減少が起こる。図 5.7 は (a)NC1-M0.4 の減衰速度(緩和時間の逆数)  $\Gamma_{\text{fast}} (\Gamma_{\text{fast}} ; \text{ゲルモード})$  と (b)NC0.05-M0.02 の減衰速度  $\Gamma_{\text{slow}} (\Gamma_{\text{slow}} ; \text{クラスターの並進モード})$  の散乱角度依存性を示している。図からわかるように、どちらの減衰速度も  $q^2$  に比例しており、拡散モードであることが分かる。

以上の結果から、NC ゲルは重合反応開始後、ミクロゲルのクラスターが形成され、それらが系全体にパーコレートするまで成長し、さらにすべてのモノマーが反応することで、バルクのゲルが形成されると考えられる。このゲル化の過程で現れるクラスターのサイズが OR ゲルに比べて非常に大きいため、NC ゲルでは重合過程において光の透過率が一時的に著しく減少するのである。では、各重合段階における系内のミクロな構造はどうなっているのであろうか。

#### 5.4.2 SANS

図 5.8 はさまざまな  $D_2O$  分率で調整した NC1-M0.4 の散乱関数である。散乱強度は絶対強度化したものである。散乱関数はどれも非常に似た形をしている。 $f_{D_2O} = 0$  の散乱関数は  $f_{D_2O} = 0.56$  の結果よりも大きく、 $f_{D_2O} > 0.56$  では  $f_{D_2O}$  を大きくするにつれて散乱強度が増大する。クレイの散乱長密度とのマッチングポイントは  $f_{D_2O} \approx 0.66$  であるが、 $f_{D_2O} = 0.66$  の散乱関数は最小にはなっていない。これは NC ゲルの散乱関数において、PNIPA の寄与はクレイの寄与よりも非常に大きいということを示している。

NC ゲルの散乱関数  $I(q)$  は特異値分解(式(6.1))によって部分散乱関数に分解することができる。図 5.9 に NC1-M0.4 の散乱関数から得た部分散乱関数  $S_{CC}(q), S_{CP}(q), S_{PP}(q)$  を示す。また、これらの部分散乱関数から式(2.11)にしたがって再構築した散乱関数を図 5.8 中に実線で示してあるが、実験によって得られた散乱関数をよく再現していることが分かる。このことから部分散乱関数は正しく得られたと考えられる。図を見ると、先ほども述べたように  $S_{PP}(q)$  が  $S_{CC}(q)$  よりも大きい。これは PNIPA の体積分率  $\phi_{\text{PNIPA}}$  がクレイの体積分率  $\phi_{\text{clay}}$  よりもはるかに大きいためである。ここで最も重要な結果は  $S_{CP}(q)$  が正であり、 $S_{CC}(q)$  と  $S_{PP}(q)$  の間にあるということである。5-2 節で述べたように、 $S_{CP}(q)$  はクレイとポリマー鎖の相関を知るために非常な重要な情報である。この場合、 $S_{CP}(q)$  が  $S_{CC}(q)$  と  $S_{PP}(q)$  の間にあるというのは、クレイ-ポリマー間に明確な空間的相互相関

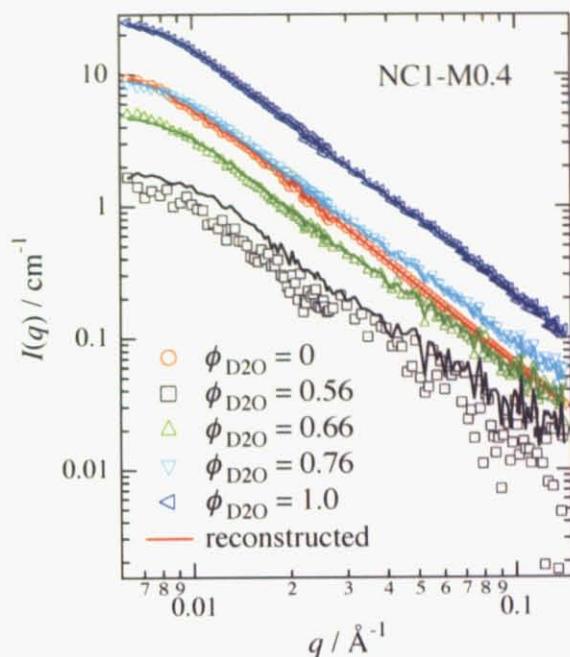


図 5.8: NC1-M0.4 のコントラスト変調 SANS 測定結果。実線は部分散乱関数から再構築した各溶媒での散乱関数。

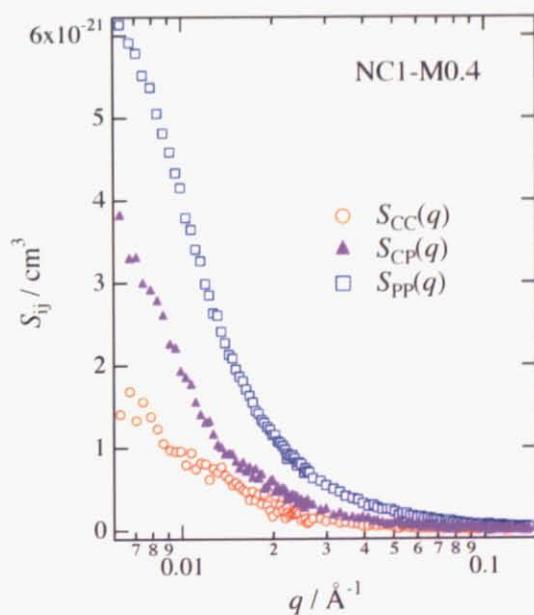


図 5.9: 特異値分解によって得られた NC1-M0.4 の部分散乱関数。

が存在することを示唆する。仮に空間的相互相関が全くないかほとんどない場合、 $S_{CP}(q)$ は全部または大半の部分にわたって負の値を取るはずである。この議論から、クレイは系内の平均ポリマー濃度よりも高い濃度で局在したポリマー層によって囲まれているであろうと考えられる。PNIPA鎖とクレイ表面は引力的な相互作用を持っているので、この仮定は妥当であろう。より具体的なイメージとしては、クレイ間を架橋していないダンギング鎖やループ鎖がクレイ表面との引力相互作用によって表面に引きつけられることにより濃度の高いポリマー層を形成すると考えられる。また、クレイ間を架橋しているネットワークポリマーはクレイとは相互相関がないと考えられる。これらのモデルから考えられる部分散乱関数  $S_{CC}(q)$ ,  $S_{CP}(q)$ ,  $S_{PP}(q)$  はそれぞれの 5.2.2 の式 (5.4)、(5.6)、(5.9) で表される。

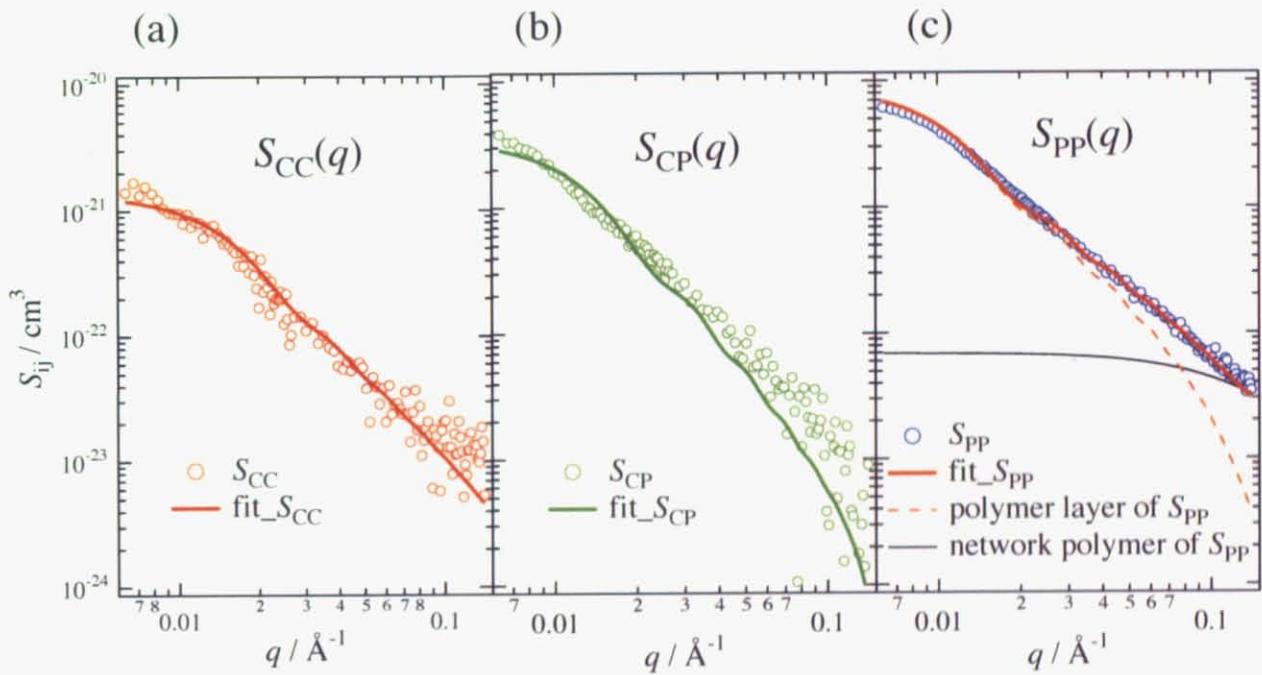


図 5.10: 各部分散乱関数 (a)  $S_{CC}(q)$ , (b)  $S_{CP}(q)$ , (c)  $S_{PP}(q)$  のモデル関数によるフィッティング結果。

図 5.10 に NC1-M0.4 の (a)  $S_{CC}(q)$ 、(b)  $S_{CP}(q)$ 、(c)  $S_{PP}(q)$  のフィッティング結果を示す。 $S_{CC}(q)$  は文献値のクレイのサイズによる円盤状の散乱関数と仕込み濃度から求めた数密度 ( $2.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) により表すことができた。また、 $S_{CP}(q)$  もモデル関数でよく表されており、ポリマー層のサイズが半径  $200\text{\AA}$ 、厚さ  $30\text{\AA}$ 、局所濃度が約 60vol% となった。 $S_{PP}(q)$  はクレイ表面に局在したポリマー層とクレイ間を架橋しているネットワーク鎖の二つに分けることができるが、前者は  $S_{CP}(q)$  から求められた値から図中の点線のように決まるので、これから後者を独立に見積もることができる(図中の実線)。これらの合計で表される  $S_{PP}(q)$  は実験結果をよく再現している(図中の太線)。

SANS 実験は NC0.6-M0.24、NC0.2-M0.08、NC0.05-M0.02 についても行い、それぞれ部分散乱関数に分解することができた。NC1-M0.4 と同様にどのサンプルも  $S_{CP}(q)$  が  $S_{CC}(q)$

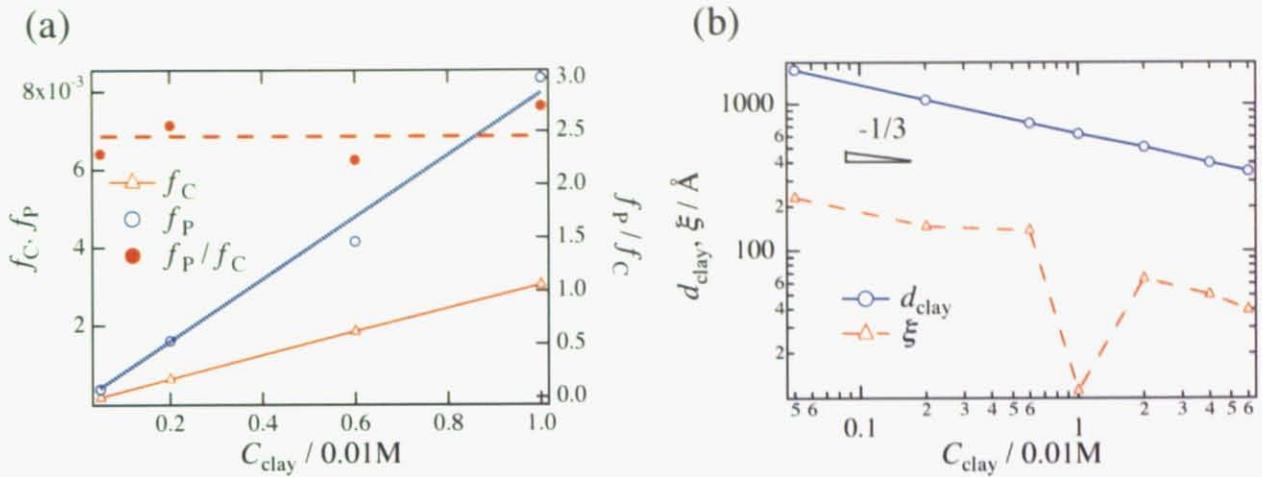


図 5.11: モデル関数によるフィッティング・パラメータ。(a)  $f_C$ ,  $f_P$  および  $f_P/f_C$ 、破線はガイドのために引いてある、(b)  $\xi$  およびクレイ間距離  $d_{\text{clay}}$ 。

と  $S_{\text{PP}}(q)$  の間の値となっており、同じモデルによる解析が可能であった。フィッティング結果によると、ポリマー層のサイズや局所濃度はどれもほぼ同じであり、ネットワーク鎖の相関長は NC1-M0.4 よりも大きい値となった。図 5.11(a) はポリマー層に関するフィッティング結果の  $C_{\text{clay}}$  依存性を示している。実線と点線はそれぞれクレイとポリマー層が系内に占める空間の割合  $f_C$ ,  $f_{\text{pl}}$  を表している。ここで、 $f_{\text{pl}}$  は

$$f_{\text{pl}} = \phi_{\text{pl}} f_C \frac{V_{\text{P}} - V_{\text{C}}}{V_{\text{C}}} \quad (5.12)$$

により見積もっている。図中にはクレイに対するポリマー層の比、 $f_{\text{pl}}/f_C$  も示した。興味深いことにこの値は破線のように  $C_{\text{clay}}$  によらず約 2.5 でほぼ一定値となっている。この値はクレイ表面と PNIPA 鎖の相互作用の飽和量と考えられる。

図 5.11(b) にネットワーク鎖の相関長  $\xi$  (破線) とクレイ間距離  $d_{\text{clay}}$  (実線) のクレイ濃度  $C_{\text{clay}}$  依存性を示す。クレイ間距離  $d_{\text{clay}}$  は

$$d_{\text{clay}} = \left( \frac{V_{\text{C}} \hat{\rho}_{\text{clay}}}{m_{\text{clay}} C_{\text{clay}}} \right)^{1/3} \quad (5.13)$$

により求められる。ここで、 $\hat{\rho}_{\text{clay}}$ ,  $m_{\text{clay}}$  はそれぞれクレイの質量密度、クレイの分子量である。図中には 4.3.3[45] で求めた相関長  $\xi$  も同様に示されている。式 (5.13) からわかるように  $C_{\text{clay}}$  を増加すると  $d_{\text{clay}}$  は減少するが、 $\xi$  も  $C_{\text{clay}} = 0.01M$  以外では  $C_{\text{clay}}^{-1/3}$  に比例している。 $\xi$  と  $d_{\text{clay}}$  を比較すると、 $\xi$  は  $d_{\text{clay}}$  に影響を受けていると考えられる。これは 4.3.3 の結果にも一致している。以上の結果から NC ゲルの構造は ( $C_{\text{clay}} = 0.01M$  以外では) クレイ濃度によらずほぼ同じであることがわかる。

図 5.12 は NC ゲルのゲル化過程を図式的に示したものである。中心は図 5.5 と同じく NC1-M1 と OR1 の散乱強度  $I_s(t_{\text{P}})/I_0$  の反応時間  $t_{\text{P}}$  依存性であり、上段に NC ゲル、下段に OR ゲルの特徴的な段階における構造を描いている。図中には簡潔のため PNIPA 鎖や

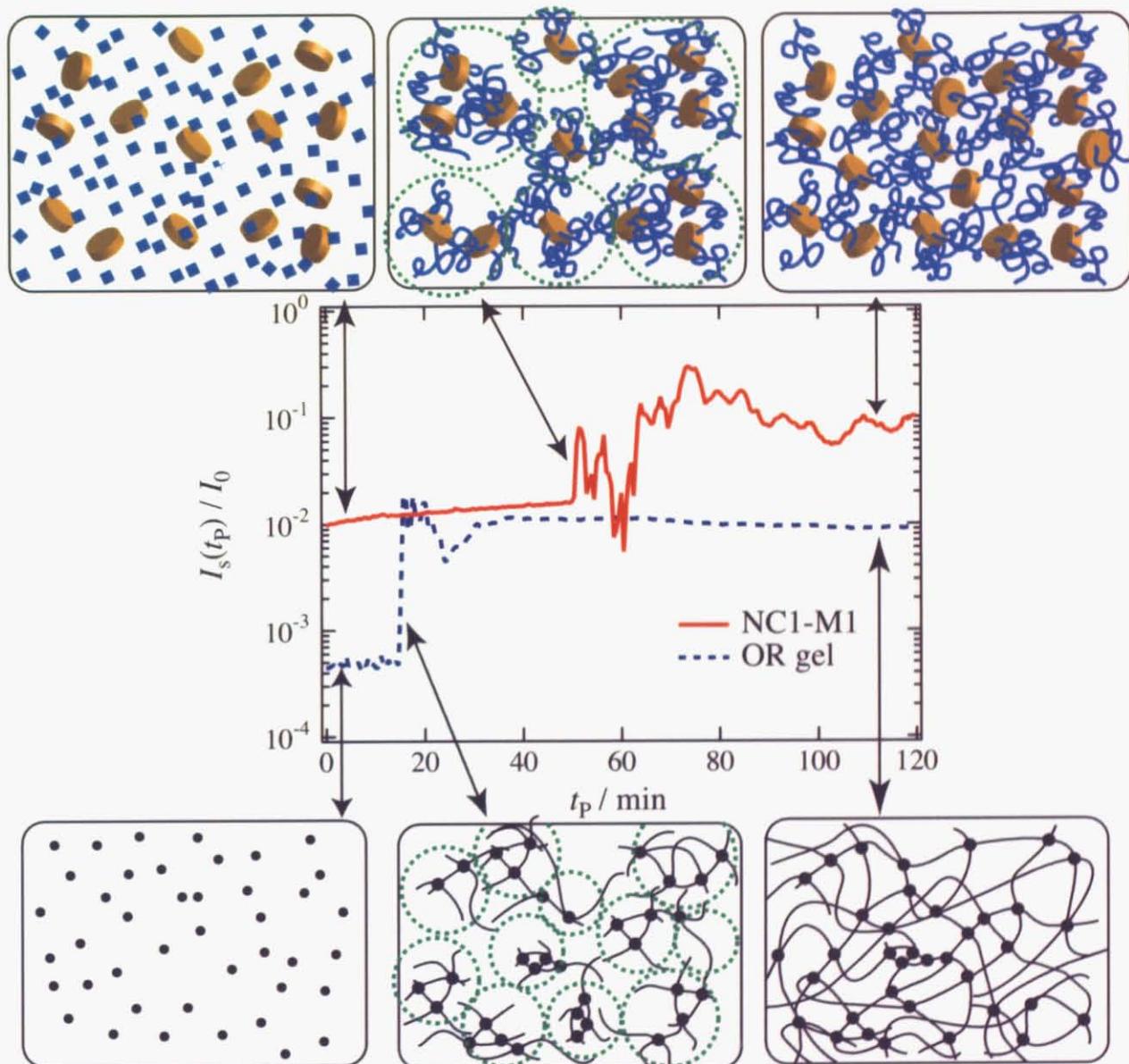


図 5.12: NC ゲルと OR ゲルのゲル化過程の模式図。中心には散乱強度の経時変化を示す。

クレイの数は少ししか描かれていない。反応溶液中にはクレイと NIPA モノマーが存在しており、原口らが報告しているように重合開始剤、触媒はクレイ表面に付着している[37]。重合反応が開始すると、ラジカル重合による重合が起こり、ポリマー鎖が伸びていき、隣のクレイとを架橋していくことで有限サイズのミクロゲル・クラスターが形成される。その後  $C_{\text{NIPA}}$  が十分であればクラスターが系内にパーコレートし、クラスターがフラクタルな分布となる ( $t_P \approx t_{\text{th}}$ )。その後ゲルが形成される。この一連の流れは OR ゲルのゲル化と同じ過程である。しかし、これまで議論してきたように、NC ゲルの  $t_{\text{th}}$  近傍における有限クラスターのサイズは OR ゲルのものよりもはるかに大きい。この事実が NC ゲルの  $t_{\text{th}}$  における散乱強度が OR ゲルよりも非常に大きくなり、それによりゲル化過程において光の透過率の急激な減少が起こる。

## 5.5 まとめ

この章では NC ゲルのゲル化過程を動的光散乱 (DLS) とコントラスト変調法を用いた小角中性子散乱 (SANS) 実験によって調べた。時分割 DLS 測定によって NC ゲルと OR ゲルでのゲル化における共通点と相違点がわかった。また、クレイ系において初めてコントラスト変調 SANS 実験によってえられた散乱関数を特異値分解により分解によって部分散乱関数をえることができた。これら実験を解析することによって以下のような重要な結果を得た。

1. NC ゲルのゲル化過程においては OR ゲルと共通した現象が見られた。つまり、急激な散乱強度の増大、散乱強度の時間相関関数のべき乗則的挙動、そして、エルゴード-非エルゴード転移が起こる。
2. NC ゲルのゲル化過程において光の透過率が一時的に急激に減少するという現象が特異的に現れたが、これはゲル化点直前に非常に大きなミクロゲル・クラスターのサイズが現れるためである。
3. NC ゲル中のクレイはクレイ濃度  $C_{\text{clay}}$  によらず、その約 2.5 倍の体積にもなる高濃度のポリマー層によって覆われている。
4. ネットワークポリマーの相関長  $\xi$  はおおまかに  $C_{\text{clay}}^{-1/3}$  に比例する。
5. 3, 4 の結果から、NC ゲルのミクロ構造は  $C_{\text{clay}}$  によらずほぼ同じであると考えられる。

これらすべての事実が NC ゲルの特徴的な構造や物性を支持するものである。

# 第6章 結論

この論文では、従来の化学ゲルに比べて非常に優れた力学特性を示すポリ *N*-イソプロピルアクリルアミド-クレイ・ナノコンポジット型ヒドロゲル (NC ゲル) について、力学測定、延伸下における小角中性子散乱 (SANS) 測定を行い構造と力学特性の関係について考察した (第3章および第4章)。また、時分割動的光散乱 (DLS) 測定によってゲル化過程を調べ、またコントラスト変調 SANS によって反応の各段階における構造を調べた (第5章)。

## 6.1 延伸下の NC ゲルの構造

1. NC ゲルは従来の化学架橋ゲルに対して、最大延伸倍率は約 50 倍、破断強度は約 10 倍であった。最大延伸倍率はクレイ濃度  $C_{\text{clay}}$  によらずほぼ一定であるが、破断強度は  $C_{\text{clay}}$  に対して単調に増大した。ゴム弾性の理論とクレイ濃度からクレイ 1 粒子あたりの有効架橋鎖の数  $N^*$  を見積もることができたが、 $N^* \sim C_{\text{clay}}^{4/3}$  であった。
2. 未延伸状態におけるクレイとのコントラスト・マッチング溶媒中での NC ゲルの散乱関数は  $C_{\text{clay}}$  によらず、高分子準希薄溶液の散乱関数と同じく Ornstein-Zernike (OZ) 型の関数で表された。これは NC ゲルは架橋不均一性が非常に小さいということを示す。得られた相関長  $\xi$  は通常の化学ゲルのものよりも非常に大きな値であり、 $C_{\text{clay}}^{-1/3}$  に比例した。これは NC ゲル中の高分子鎖が非常に長く、そしてクレイによる遮蔽を受けていることを示唆している。また、マッチング溶媒中での散乱強度は、同じポリマー濃度にもかかわらず  $C_{\text{clay}}$  依存性を示した。これはクレイ表面にポリマーの凝集が起こっていることを示唆している。
3. 1, 2 で得られた  $N^*, \xi$  から  $C_{\text{clay}}\xi/N^* \sim C_{\text{clay}}^{1/3}$  となり、化学ゲルの  $C_{\text{BIS}}\xi^3 \sim C_{\text{BIS}}^0$  とは明らかに異なった。これは NC ゲルでは架橋点がクレイの表面という二次元に局在するためであり、面架橋による効果であると考えられる。
4. 延伸倍率を大きくすると SANS パターンは二つの特徴を持った異方性パターンを示した。一つは広角側に現れる延伸方向と垂直方向に長軸を向けた楕円のパターンであり、これは延伸方向に配向した高分子鎖によるものである。もう一方は小角側に現れる延伸方向に開いた双葉型のパターンであり、これは延伸方向に面法線を向けて配向したクレイによるものである。どちらの特徴も D<sub>2</sub>O、マッチング溶媒で共に見られたが、後者はクレイに付着したポリマー層によるものであると考えられる。

- 異方性パターンをセクター平均して延伸方向と平行方向、垂直方向の散乱関数を得たが、どちらもクレイ濃度、延伸倍率によらずOZ型の関数で表された。これは延伸下でも架橋不均一性がほとんどないということを示す。得られた相関長からNCゲルはミクロにもアフィン変形をしていることがわかった。

以上からNCゲルの優れた力学特性は、非常に小さい架橋不均一性と架橋点間の高分子鎖が十分に長いこと、面架橋による架橋点の二次元への局在によるものであるといえる。

## 6.2 NCゲルのゲル化過程

- NCゲルは重合過程において一時的に光の透過率が大きく減少した。これはポリマーや化学ゲルの重合過程においては見られない現象である。
- 時分割DLS測定によって、NCゲルのゲル化過程を測定すると、ゲル化点において散乱強度の急増、散乱強度の時間相関関数のべき乗則化、相関関数の初期振幅の低下が見られ、従来の化学ゲルと同様の特徴によりゲル化点を決定できた。
- 時分割DLS測定によって決定したゲル化点と光の透過率の減少が起こる時間は一致した。そこで、ORゲルの散乱強度の変化と比較すると、NCゲルのゲル化点における散乱強度のピークはORゲルのそれの10倍以上であった。すなわち、NCゲルの光の透過率の減少はゲル化点直前に存在する最大クラスターのサイズが非常に大きいことによって、ほとんどの入射光が散乱されることによるものである。
- ゲル化の各段階でのミクロ構造を調べるために、コントラスト変調SANS実験を行った。この実験はクレイ系としては初めての適用例である。散乱関数は部分散乱関数に正しく分解され各部分散乱関数から詳細な構造情報を得ることができた。特に、クレイとポリマーのクロスター  $S_{CP}(q)$  がそれぞれのセルフターム  $S_{CC}(q), S_{PP}(q)$  の間にあることから、クレイの表面には濃度の高いポリマー層が存在することが示唆され、そのようなモデル関数によってよく表すことができた。(この結果は延伸の結果2., 4.を支持する結果である。)
- モデル解析の結果、クレイあたりのポリマー層の体積はほとんど  $C_{clay}$  によらず、またネットワークの相関長はおよそ  $C_{clay}^{-1/3}$  に比例した。これはゲル化過程におけるミクロゲルと完成したNCゲルの構造がミクロには同一であることを示している。

すなわち、NCゲルのゲル化は重合開始によるミクロゲルの形成、成長を経て系全体にパーコレートすることによる系全体のゲル化という過程で形成され、ゲル化点直前の最大クラスターのサイズはORゲルよりもはるかに大きい。また、NCゲル中のクレイ表面は濃度の高いポリマー層によって覆われており、ゲル化点以前のミクロゲルにおいても同じである。

# Appendix

## 特異値分解を用いた擬似逆行列の導出

### 特異値分解

階数  $r$  の  $n \times m$  の実行列  $A$  は

$$S = U\Sigma V^T \quad (6.1)$$

の形に分解される。ここで、 $U$  は  $n$  次直交行列、 $V$  は  $m$  次直交行列、 $\Sigma$  は

$$\Sigma = \begin{bmatrix} D & O_{r,m-r} \\ O_{n-r,r} & O_{n-r,m-r} \end{bmatrix} \quad (6.2)$$

のような  $n \times m$  行列である。ここで、 $D$  は対角行列である。式 (6.1) は  $A$  の**特異値分解**、対角要素  $\sigma_i (i = 1, \dots, r)$  は  $A$  の**特異値**と呼ばれる。式 (6.1) より、

$$A^T A = (U\Sigma V^T)^T (U\Sigma V^T) = V\Sigma^T \Sigma V^T \quad (6.3)$$

であるから、 $A$  の特異値は  $A^T A$  の非零固有値の平方根に等しく、 $V$  の列ベクトルは  $A^T A$  の固有ベクトルである。同様に、

$$AA^T = (U\Sigma V^T)(U\Sigma V^T)^T = U\Sigma \Sigma^T U^T \quad (6.4)$$

であるから、 $U$  の列ベクトルは  $AA^T$  の固有ベクトルである。

### 擬似逆行列を数値的に求める

ここでは、実際に特異値分解によって  $n \times m$  行列の逆行列を求める方法について具体的に説明する。計算ソフトは”Igor Pro”を用いた。”Igor Pro”には特異値分解の演算が組み込み関数として存在するので、それを用いる(”Microsoft Excel”にも存在する)。以下に手順を示す。

1. 特異値分解を行う行列(例えば第5章におけるコントラスト行列)を作製する(ここでは  $A$  とする)。
2. 行列  $A$  についての特異値分解が行われるが、式 (6.1, 6.2) における  $U, V^T$  として  $M\_U, M\_VT$  が得られる。また、特異値は対角行列ではなく  $r \times 1$  行列(ベクトル);  $W\_W$  として与えられる。

”MatrixSVD A”

3. 2. によって得られた行列から図 6.1 に従つた、特異値分解の形に再構成する。具体的には、

(a)  $m$  次正方行列で与えられる” $M\_U$ ”を  $m \times r$  行列に変換する。

”Redimension/N=(-1,'r') M\\_U”

(b) ベクトル;  $W\_W$  で与えられた特異値を対角行列; MatW とする。

”Make/O/N=(numpnts(W\\_W),numpnts(W\\_W)) MatW= (p==q)\*W\\_W(p)”

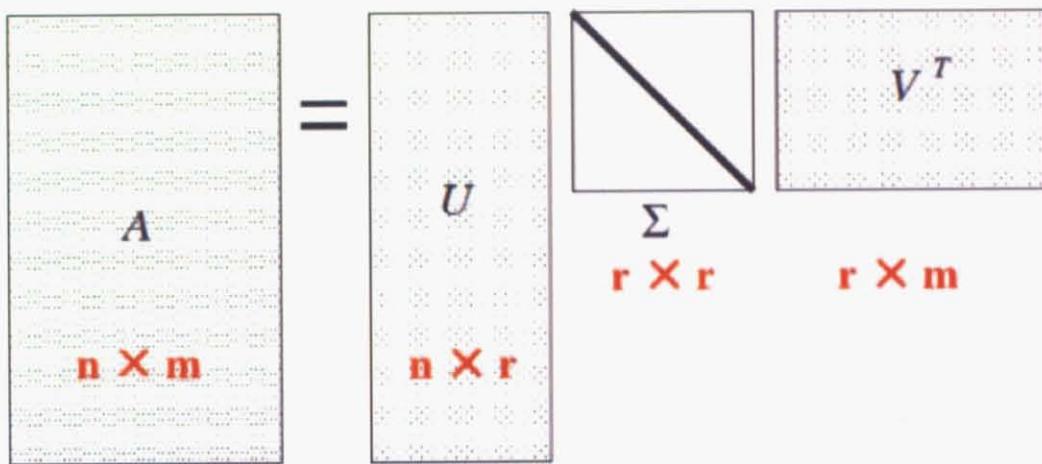


図 6.1: 2. の分解によって得られた各成分から再構築するイメージ。

4.

$$A^T = U^T \Sigma V \quad (6.5)$$

に従つて擬似逆行列を計算する (Mat\_A\_1 とする)。

”MatrixOPO Mat\_A\_1 = M\_VT^t \times Inv(MatW) \times M\_U^t”

# 参考文献

- [1] Okumura, Y.; Ito, K. *Adv. Mater.* **2001**, 13, (7), 485-487.
- [2] Gong, J. P.; Katsuyama, Y.; Kurokawa, T.; Osada, Y. *Adv. Mater.* **2003**, 15, (14), 1155-1158.
- [3] Okada, A.; Usuki, A. *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, 291, 1449-1476.
- [4] 中條澄編、「ポリマー系ナノコンポジットの最新技術と応用」、シーエムシー、(2001).
- [5] Haraguchi, K.; Takehisa, T. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1120-1124.
- [6] 散乱長のホームページ; <http://www.ill.fr/YellowBook/D4/n-lengths.html>
- [7] Okabe, S.; Nagao, M.; Karino, T.; Watanabe, S.; Adachi, T.; Shimizu, H.; Shibayama, M. *J. Appl. Cryst.* **2005**, 38, 1035-1037.
- [8] SANS-U の HP; <http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/neutron/inst/sans-u/>
- [9] Shibayama, M.; Nagao, M.; Okabe, S.; Karino, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2005**, 74, 2728-2736.
- [10] Higgins, J. S.; Benoit, H. C., *Polymer and Neutron Scattering*. Clarendon Press: Oxford, **1994**.
- [11] de Gennes, P. G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University: Ithaca, **1979**.
- [12] Shibayama, M. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1-30.
- [13] 柴山充弘, 高分子論文集, **2006**, 63, 6
- [14] Bastide, J.; Mendes, E.; Boue, F.; Buzuier, M. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1990**, 40, 81.
- [15] Baumgartner, A.; Picot, C. E., *Molecular Basis of Polymer Networks*. Springer: Berlin, **1989**; Vol. 42.
- [16] Mendes, E. J.; Lindner, P.; Buzier, M.; Boue, F.; Bastide, J. *J. Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 1595.

- [17] Shibayama, M.; Kawakubo, K.; Ikkai, F.; Imai, M. *Macromolecules* **1998**, 31, (8), 2586-2592.
- [18] Onuki, A. *J. Phys. II France* **1992**, 2, 45-61.
- [19] Rouf, C.; Bastide, J.; Pujol, J. M.; Schosseler, F.; Munch, J. P. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 830-833.
- [20] Mendes, E.; Oeser, R.; Hayes, C.; Boue, F.; Bastide, J. *Macromolecules* **1996**, 29, 5574.
- [21] Siegert, A. F. *J. MIT Radiation Report*. **1943**, 465.
- [22] Provencher, S. W. *Comp. Phys. Comm.* **1982**, 27, 213-227.
- [23] Tanaka, T.; Hocker, L.; Benedek, G. B. *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 5151-5159.
- [24] Pusey, P. N.; van Megen, W. *physica A* **1989**, 157, 705-741.
- [25] Joosten, J. G. H.; McCarthy, J. L.; Pusey, P. N. *Macromolecules* **1991**, 24, (25), 6690-6699.
- [26] Shibayama, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79, 1799-1819.
- [27] Haraguchi, K.; Li, H.-J. *Macromolecules* **2006**, 39, 1898-1905.
- [28] Lal, J.; Auvray, L. *J. Appl. Cryst.* **2000**, 33, 673-676.
- [29] Schmidt, G.; Nakatani, A. I.; Butler, P. D.; Han, C. C. *Macromolecules* **2002**, 35, 4725-4732.
- [30] Lin-Gibson, S.; Schmidt, G.; Han, C. C.; Hobbie, E. K. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 8080-8083.
- [31] Lin-Gibson, S.; Kim, H.; Schmidt, G.; Han, C. C.; Kobbie, E. K. *J. Colloid. Interface Sci.* **2004**, 515-525.
- [32] Schmidt, G.; Nakatani, A. I.; Butler, P. D.; Karim, A.; Han, C. C. *Macromolecules* **2000**, 33, 7219-7222.
- [33] Shibayama, M.; Norosuye, T.; Ikkai, F. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A* **2001**, 70, 306.
- [34] Shibayama, M.; Norisuye, T.; Nomura, S. *Macromolecules* **1996**, 29, 8746-8750.
- [35] Malwitz, M. M.; Butler, P. D.; Porcar, L.; Angelette, D. P.; Schmidt, G. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2004**, 42, 3102-3112.
- [36] Haraguchi, K.; Takehisa, T.; Fan, S. *Macromolecules* **2002**, 35, 10162-10171.

- [37] Haraguchi, K.; Li, H.-J.; Matsuda, K.; Takehisa, T.; Elliot, E. *Macromolecules* **2005**, 38, 3482-3490.
- [38] Nie, J.; Du, B.; Oppermann, W. *Macromolecules* **2005**, 38, 5729-5736.
- [39] Shibayama, M.; Karino, T.; Miyazaki, S.; Takehis, T.; Haraguchi, K. *Macromolecules* **2005**, 38, 10772-10781.
- [40] Boue, F.; Bastide, J.; Buzier, M., *In Molecular Basis of Polymer Networks* Springer; Berlin, **1989**, p65.
- [41] Ramzi, A.; Zielinski, F.; Bastide, J.; Boue, F. *Macromolecules*, **1995**, 28, 3570-3587.
- [42] Treloar, L. R. G., *The Physics of Rubber Elasticity*. Clarendon Press: Oxford, **1975**.
- [43] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell Univ.: Ithaca, **1953**.
- [44] Endo, H.; Schwahn, D.; Cölfen, J. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 9410-9423.
- [45] Miyazaki, S.; Karino, T.; Endo, H.; Haraguchi, K.; Shibayama, M. *Macromolecules* **2006**, 39, 8112-8120.

# 謝辞

本論文をまとめるにあたり、多くの方にお世話になりました。この場を借りて感謝致します。

指導教員の柴山充弘教授にはまだ入学する前の学部の卒業論文のときから二年以上にわたってお世話になりました。非常に忙しい中にもかかわらず頻繁に議論や実験の助言をして頂き、その結果3報の論文を発表することができたことは大変に勉強になりました。新しい実験結果をと議論が非常に好きな教授で、得られた結果について真摯に向き合って解釈しようとする姿勢や、学生とも対等な立場で議論する態度は研究者として目指すべき姿であるように思います。なによりもそのような素晴らしい姿勢で研究をおられる教授のもとで過ごせたことは貴重な経験となりました。心から感謝を申し上げます。

共同研究者であり、NCゲルの開発者である川村理研の原口和敏博士には何度も議論をして頂きました。非常に丁寧に議論をなさる方で論文の草稿も詳しくチェックして頂きました。川村理研にお邪魔した際には美術館へ案内して頂いたり、研究所見学、さらには懇親会まで開いて頂きました。また、実験に用いたクレイも原口博士から頂きました。

研究室の以下の方々にお世話になりました。感謝申し上げます。

三井化学に就職なされた狩野武志博士には、NCゲルの作り方から実験についての助言、論文化の際の議論までお世話になったうえ、実験室の管理、事務手続きといった研究環境の整備まで、全ての面でお世話になりました。非常に勤勉で、テキパキと仕事をこなす姿を見習っていきたいと思います。助手の遠藤仁博士にはコントラスト変調SANS実験について一から丁寧に教えて頂きました。博学で気さくな方で特にSANSについての知識が深く、東海村での実験では非常にお世話になりました。議論をして頂いたり、助言、参考文献の紹介などとても勉強になりました。NISTに栄転なされた長尾通弘博士には、お会いするたびに議論や助言をして頂きました。岡部哲士博士には議論はもとより、解析ソフトからネットワーク関係にわたり非常にお世話になりました。普段から後輩のことをよく気にかけて頂いてとても頼りになりました。大坂昇先輩にはもっとも歳の近い先輩として多くのことを学びました。M1のときは自主ゼミにも誘って頂き非常に勉強になりましたし、互いの研究内容でもない内容などについてもよくはてしない議論をしたことばとても刺激になりました。中性子の同級生の6人から多くの刺激を受け、研究の励みとなりました。後輩の伊野本憲広君、松永拓郎君にはいつも研究室の雰囲気を明るくしてくれ、また時には鋭い質問をしてくれてとても励みになりました。秘書の宮崎京子さんには事務手続きから学会での宿泊の手続き、実験室の管理などでお世話になり、なによりいつも元気な姿で研究室を明るくして頂いてとても楽しく過ごすことができました。

全ての方の名前を挙げることはかないませんが、私のこの二年間に関わってくださった全ての方々に心から感謝を申し上げます。

# 学外発表

## 論文発表

1. "Small-Angle Neutron Scattering Study on Uniaxially Stretched Poly(*N*-isopropylacrylamide)-Clay Nanocomposite Gels"  
M. Shibayama, T. Karino, S.Miyazaki, S. Okabe, T. Takehisa, and K. Haraguchi. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10772.
2. "Clay Concentration Dependence of Microstructure in Deformed Poly(*N*-isopropylacrylamide)-Clay Nanocomposite Gels"  
S.Miyazaki, T. Karino, H. Endo, K. Haraguchi, and M. Shibayama *Macromolecules* **2006**, *39*, 8112.
3. "Gelation Mechanism of Poly(*N*-isopropylacrylamide)-Clay Nanocomposite Gels"  
S.Miyazaki, H. Endo, T. Karino, K. Haraguchi, and M. Shibayama *Macromolecules*, submitted.

## 学会発表

1. ゲルワークショップ イン 箱根 (2005/8/7-9, 箱根, ポスター)  
「NC ゲルのゲル化過程」宮崎翔, 狩野 武志, 原口 和敏, 柴山 充弘
2. 第 54 回 高分子討論会 (2005/9/20-22, 山形, ポスター)  
「動的光散乱によるナノコンポジット型ヒドロゲルのゲル化機構」宮崎翔, 狩野 武志, 原口 和敏, 柴山 充弘
3. 第 17 回 高分子ゲル研究討論会 (2006/1/18-19, 本郷, 口頭)  
「動的光散乱による NC ゲルのゲル化解析」宮崎翔, 狩野 武志, 原口 和敏, 柴山 充弘
4. 6th Korea-Japan Meeting on Neutron Science (2006/2/2-3, 東海村, ポスター)  
"Microscopic Structure of poly(*N*-isopropylacrylamide)-Clay Nanocomposite Gels"  
S.Miyazaki, T. Karino, K. Haraguchi, and M. Shibayama

5. 第55回高分子学会年次大会(2006/5/24-26、名古屋、ポスター)  
「動的光散乱によるナノコンポジット型ヒドロゲルのネットワーク形成過程の構造解析」宮崎翔, 狩野 武志, 原口 和敏, 柴山 充弘
6. XIII International Conference on Small-angle Scattering(2006/7/9-13、京都、ポスター)  
"Microscopic Structure of Poly(N-isopropyl acrylamide)-Clay Nanocomposite Gels"  
S.Miyazaki, T. Karino, K. Haraguchi, and M. Shibayama
7. 第54回高分子討論会(2006/9/20-22、富山、ポスター)  
「一軸延伸下におけるナノコンポジット型ヒドロゲルの微細構造解析」宮崎翔, 狩野 武志, 遠藤 仁, 原口 和敏, 柴山 充弘
8. 日本中性子科学会第6回年会(2006/12/5-6、水戸、ポスター)  
「コントラスト変調法を用いたナノコンポジット型ヒドロゲルのゲル化過程の解析」  
宮崎翔, 遠藤 仁, 狩野 武志, 原口 和敏, 柴山 充弘
9. Taiwan-Japan Workshop on Neutron Scattering of Biomaterials and Soft-Matters for Nanotechnology and Biothchnology(2006/12/7-9、東海村、ポスター)  
"Gelation Mechanism of Poly(N-isopropyl acrylamide)-Clay Nanocomposite Gels ; SANS Investigation by Applying Contrast Variation" S.Miyazaki, H. Endo, T. Karino, K. Haraguchi, and M. Shibayama
10. 第18回高分子ゲル研究討論会(2007/1/17-18、本郷、白頭)  
「ナノコンポジット型ヒドロゲルのゲル化過程の解明」宮崎翔, 遠藤 仁, 狩野 武志, 原口 和敏, 柴山 充弘
11. 7th Korea-Japan Meeting on Neutron Science(2007/2、韓国、ポスター、予定)  
"Gelation Mechanism of Poly(N-isopropylacrylamide)-Clay Nanocomposite Gel" -  
S.Miyazaki, H. Endo, T. Karino, K. Haraguchi, and M. Shibayama