

レオロジーと散乱法を用いた物理ゲルの構造解析

物質系専攻 47-66146 松永 拓郎

指導教員：柴山 充弘（教授）

キーワード：物理ゲル、小角中性子散乱、光散乱、レオロジー

【緒言】

ソフトマター（高分子、液晶、コロイド、エマルジョン、両親媒性分子、ガラスなど）は食品や医療品、化粧品、塗料、オイル、セメントなど、日常生活に大きな関わりをもっている。その応用範囲は非常に広く、メソスコピックなスケールにおける静的・動的観点から、基礎的な物性や構造に関する研究が盛んに行われている。ソフトマターは、分子間の相互作用により比較的大きな構造体を作り、その結果幅広い空間スケールで階層性を有するような構造となる。これは当然ダイナミクスにも大きな影響を及ぼすため、ソフトマターは外部刺激（温度、電場、せん断など）に対し優れた応答性を有する。これは、絶えず非平衡条件下にさらされていることであり、ソフトマターのマクロスコピックに観測される物性とミクロスコピックな分子構造とは密接な関係があることがわかる。本研究では、ソフトマターの特徴である階層的構造を、様々な空間スケールから調べ、構造と物性の関係性を明らかにすることを目的とする。

本修士論文においては、(i) 光学活性有機ゲル化剤、(ii) ゼラチンハイドロゲル、(iii) エマルジョン-高分子混合液、(iv) 粘土-高分子混合液の4つをサンプルとして用いて研究を行ったが、本発表においては、(iii) と (iv) を主に取り上げる。図1には今回用いた主な測定手法であるレオメーター、光散乱、小角中性子散乱（SANS）の対象とする空間スケールについての概略図を示す。

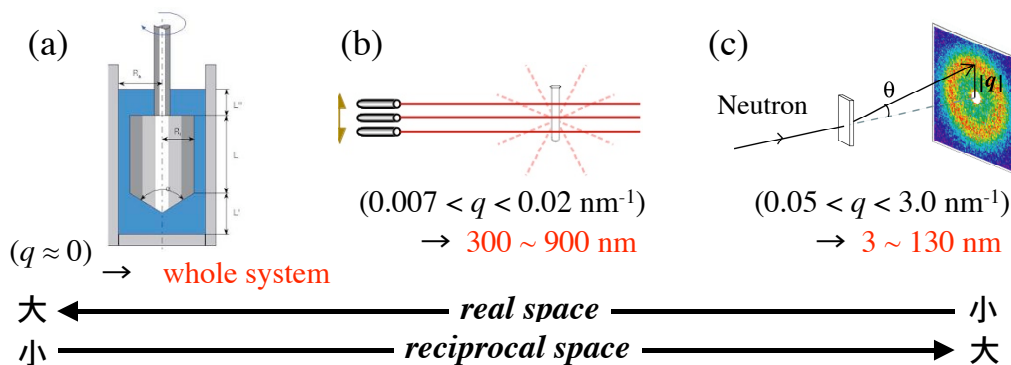


図1. (a)レオメーター、(b)光散乱、(c)小角中性子散乱の各測定法の対象とする実空間、逆空間の空間スケールの関係

【実験】

主な測定手段として、“粘度”と“SANS”の同時測定可能な「Rheo-SANS」を用いた。東京大学物性研究所が所有する小角中性子散乱装置 SANS-U に Anton Paar 社製レオメーターMCR-501 を導入し、*in situ* 測定を行った。サンプルは、(iii) エマルジョン-高分子混合液、(iv) 粘土-高分子混合液の二つを用いた。(iii)はナノサイズの oil in water タイプのエマルジョン(nano-size emulsion: NE)と 2-hydroxyethyl cellulose(HEC)の混合系である。この混合液は、試料提供花王株式会社スキんケア研久米、川田らにより強いせん断（振動）を加えることでゾル-ゲル転移することが見い

だされた。このような挙動を示す物質は **shake gel** と呼ばれており[1]、この **shake gel** の増粘効果 (shear thickening) のメカニズム解明を行った。(iv) は異方性粒子である粘土鉱物 **clay** と Poly(ethylene oxide)(PEO)の混合系である。この **clay-PEO** の系では、チキソトロピー (粘度減少効果) が観測され、せん断場において構造変化が起きていることがわかる。しかし三成分系 (**clay**、PEO、溶媒) であるため、これまでは各成分についての詳細な描像は得られていなかった。そこで今回、中性子散乱特有の手法であるコントラスト変調法[2]を用い、各成分の散乱関数を取り出しそれぞれの微細構造についての解析を行った。

【結果と考察】

Shake gel: 図2に Shake gel の Rheo-SANS 測定結果を示す。せん断速度は、 0.1 s^{-1} から 100 s^{-1} まで段階的に上昇させて、5 分間定常せん断を印加したあと 7 分間 SANS 測定を行った。図2(a)からせん断速度 4.0 s^{-1} で shear thickening が起きていることがわかる。(b)の SANS 測定からは、shear thickening に対応して小角側の強度が増加していることがわかる。ここで、最も興味深いことは $q = 0.014 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピーク位置が全く変化しないことである。このピークは NE の粒子間干渉効果からくるものであり、ピークの位置から粒子間の距離を求めることができる。せん断場においても、また shear thickening が起きた後においても近接粒子間の距離は保たれているということがわかる。つまり、本 **shake gel** の粘度増加の原因は、高分子鎖 HEC が引き伸ばされ NE 間を橋かけするパーコレーション転移によるゲル化現象であることがわかった。また他の測定 (複屈折やレオロジー測定) との比較を行い、より詳細なメカニ

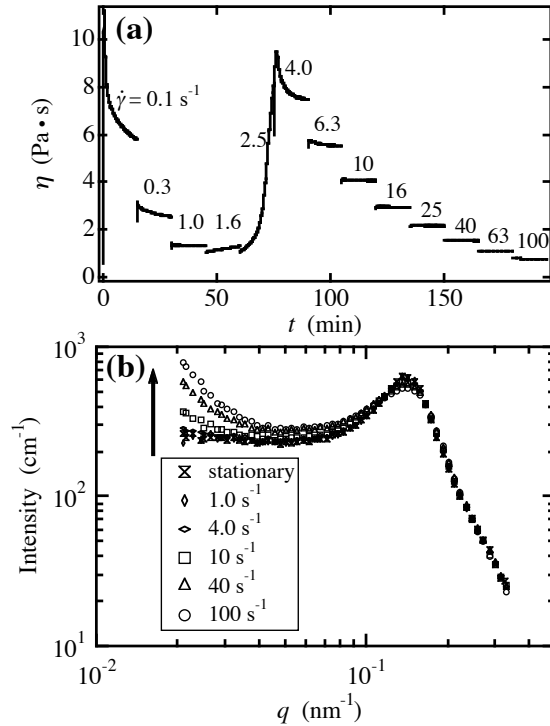


図2. Shake gel の(a)粘度と(b)SANS の同時測定結果 (Rheo-SANS)

ズムの解明や、そのモデルを用いた計算から得られる応力と実験値との比較を行った。

clay-PEO 溶液: clay-PEO 混合溶液系においては、その濃度分率により様々なレオロジー挙動を示すことが知られている[3][4]。本研究ではそのなかでも濃度の高い領域で、せん断をかけることにより粘度が低下する (チキソトロピー) サンプルを用い、その構造解析を行った。図3に clay-PEO 混合液にせん断を印加した際の SANS 測定結果を示す。静置状態 (0 s^{-1}) においては等方的な散乱パターンが得られたのに対して、せん断場 (100 s^{-1}) では流れの方向に対して垂直方向に引き伸ばされたパターンが得られた。clay のみ、PEO のみのどちらにおいてもこの異方性パターン観測されず、混合することにより配向挙動が誘発されることがわかった。この系の配向挙動を明らかにするために、コントラスト変調 SANS 法を用いて実験を行った。

三成分からなる系における散乱強度 $I(q)$ は以下のように表される。

$$I(q) = (\rho_C - \rho_S)^2 S_{CC}(q) + (\rho_P - \rho_S)^2 S_{PP}(q) + 2(\rho_C - \rho_S)(\rho_P - \rho_S) S_{CP}(q) \quad (1)$$

ここで、 ρ_C 、 ρ_P 、 ρ_S はそれぞれ clay、PEO、溶媒の散乱長密度であり、 S_{CC} 、 S_{PP} は clay、PEO の self-term、

S_{CP} は clay と PEO の cross-term と呼ばれる部分散乱関数である。コントラスト変調法は重水と軽水の分率を調整することにより ρ_s を変えて散乱強度を測定し、得られた結果から(1)式を解くことで、各成分からの散乱関数を取り出す手法である。このコントラスト変調法により得られた各部分散乱関数に対してモデル関数によるフィッティングを行い、静置状態およびせん断場における各成分の精密な構造解析を行った。その結果 clay、PEO どちらも配向していることがわかり、そのアンサンブルな構造の描像を得ることができた。

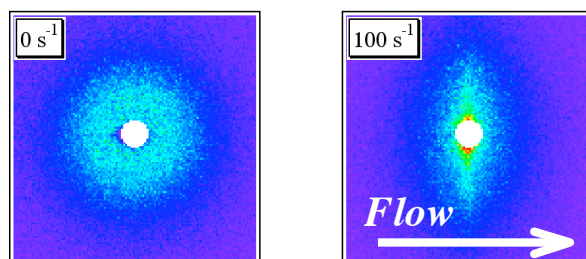


図3. 静置状態とせん断場における Clay-PEO 混合液の SANS 二次元プロファイル

【参考文献】

- [1] Y. Otubo et al, *J. Rheol.*, **28**, 95 (1984)
- [2] H. Endo et al, *J. Chem. Phys.*, **120**, 9410 (2004)
- [3] J. Zebrowski et al, *Colloids and Surfaces A*, **213**, 189 (2003)
- [4] G. Schmidt et al, *Macromolecules*, **39**, 1614 (2006)

【論文】

1. T. Matsunaga and M. Shibayama, *Phys. Rev. E*, **76**, 030401 (2007) "Gel point determination of gelatin hydrogels by dynamic light scattering and rheological measurements"
2. M. Shibayama, Y. Kawada, T. Kume, T. Matsunaga, H. Iwai, T. Sano, N. Osaka, S. Miyazaki, S. Okabe, H. Endo, *J. Chem. Phys.*, **127**, 144507 (2007) "In situ small-angle neutron scattering and rheological measurements of shear-induced gelation"
3. T. Sakai, T. Matsunaga, Y. Yamamoto, C. Ito, R. Yoshida, S. Suzuki, N. Sasaki, M. Shibayama and Ung-il chung, submitted. "Design and fabrication of a high-strength hydrogel with ideally homogeneous network structure from tetrahedron-like macromonomers"
4. T. Matsunaga and M. Shibayama, in preparation. "Gelation mechanism of the chiral gels",

【学会発表】

ポスター発表 (13 件)

1. Gelsympo2007 Polymer Gels: Fundamentals and Functional Control 「Rheological and Dynamic Light Scattering Studies on Sol-Gel Transition of gelatin」 (2007 東京)
2. 7th Korea-Japan Meeting on Neutron Science 「Rheo-SANS at SANS-U: Simultaneous Measurements of Small-angle Neutron Scattering and Rheology」 (2007 韓国) 他、11 件

口頭発表 (3 件)

1. 第 56 回 高分子学会年次大会 「動的散乱およびレオロジーによるゼラチンゲルのゲル化点決定」 (2007 京都)
2. 第 56 回 高分子討論会 「新奇な N-イソプロピルアクリルアミド-ゼラチン複合ゲルの物性と構造の研究」 (2007 名古屋) 他、1 件