

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19年度

修士論文

レオロジーと散乱法を用いた物理ゲルの構造解析

Structure Analyses of Physical Gels with
Rheological and Scattering Methods

2008年1月29日提出

指導教員：柴山 充弘 教授 

47 - 66146 : 松永 拓郎

目次

第1章	序論	3
1.1	ソフトマター	3
1.2	ゲル	4
第2章	実験装置と原理	7
2.1	小角中性子散乱 (SANS)	7
2.2	光散乱	13
2.3	粘弾性測定	18
第3章	ゼラチンハイドロゲルのゲル化機構	25
3.1	概要	25
3.2	背景	25
3.3	実験	28
3.4	結果と考察	29
3.4.1	DLS&レオロジー	29
3.4.2	SANS	35
3.5	まとめ	38
第4章	光学活性をもつ有機ゲル化剤のゲル化に関する研究	39
4.1	概要	39
4.2	実験	40
4.3	結果と考察	41
4.4	まとめ	48
第5章	せん断場における粒子-高分子混合溶液の物性と構造	49
5.1	Shake gel	49
5.1.1	概要	49
5.1.2	Rheo-SANS の設置	50
5.1.3	Percus-Yevick の式	52
5.1.4	実験	56
5.1.5	結果と考察	57
5.1.6	まとめ	70
5.2	Clay-PEO 混合溶液	71
5.2.1	概要	71

5.2.2	コントラスト変調中性子小角散乱法	71
5.2.3	背景	74
5.2.4	モデル関数	76
5.2.5	実験	80
5.2.6	結果と考察	82
5.3	まとめ	93
第6章	結論	94
6.1	ゼラチンハイドロゲルのゲル化機構	94
6.2	光学活性をもつ有機ゲル化剤のゲル化に関する研究	94
6.3	せん断場における粒子-高分子混合液の物性と構造	95

第1章 序論

1.1 ソフトマター

ソフトマター (Soft Matter) とは高分子・液晶・両親媒性分子・コロイドなどの物質群を指し、その基本構造のサイズが $1 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 程度と大きく、また分子集合体として比較的ゆっくりとした動きをするという特徴を有する [1][2]。ソフトマターはその化学的な構造を変化させることで、単純な構造からより複雑な構造へと変化させることができる。さらにそれらの分子が複合し、より高次の構造や機能を有する分子集合体へと発展していく。その分子集合体としての柔らかさから、小さな外部からの刺激に対しても大きな変形挙動、すなわち豊かな非線形・非平衡現象を示す。ソフトマターはその基本となる大きさの単位が金属や半導体、低分子化合物と違い、巨大分子もしくは分子集合体のもつ nm サイズから μm サイズのスケールである。この原子のスケールと巨視的なマクロなスケールの間であるメゾスケールの構造が重要になる。そのためソフトマターを扱う上では、原子レベルの第一原理的なものよりそれらを統計的に粗視化した手法を用いることが多い。

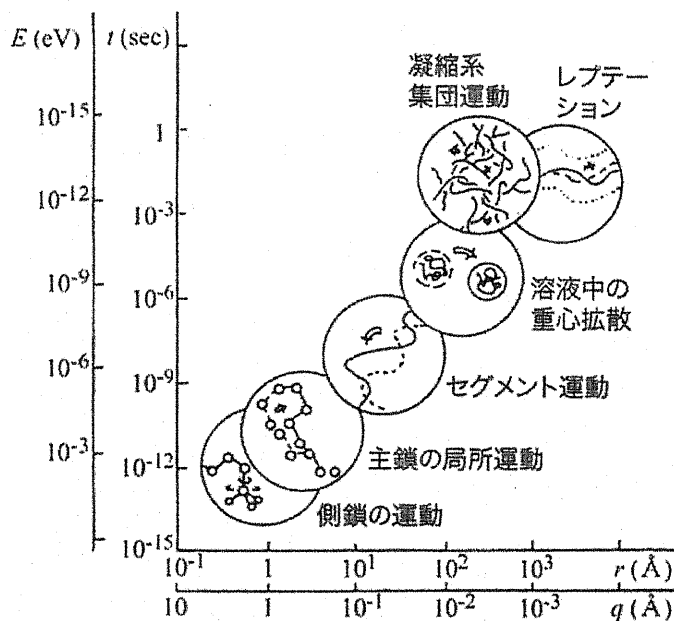


図 1.1: 高分子鎖の各運動に対する緩和時間、エネルギー、サイズ、散乱ベクトルの相関関係図。高分子学会編、新高分子実験学6, 高分子の構造 (2) より引用 [3]。

その測定手法としては、光学顕微鏡や電子顕微鏡 (SEM, TEM など) の実空間測定、X線、中性子、光散乱法を用いた逆空間測定が用いられている。また、構造がメゾスケールに階層的に広がっているということは、そのダイナミクスも非常にゆっくりしたものであることがわかる。例として図 1.1 に代表的なソフトマターである高分子のもつ運動の空間スケールと時間スケールの関係を示す [3]。非常に広域に渡って特徴的な構造や運動モードが存在することがわかる。ソフトマターの研究は、これらの複雑な挙動を解明する基礎的な学術研究対象であるとともに、生体系を構成する基本的な物質群とも一致しており非常に多くの注目を集めている。DNA やタンパク質、細胞膜など生体中の多くの物質がソフトマターであり、より複雑な系、複雑な相互作用により支配されている。近年様々な手法により研究が行われているにも関わらず、生体内ソフトマターの機能や役割についての詳細は、未だ多くの謎が残されており、盛んな研究分野であるといえる。

また、ソフトマターはその多様な機能性のため産業的な利用やその応用としても中心的な役割を果たしている。食品や医療品、化粧品、塗料、オイル、セメントなど、日常生活にも大きな関わりをもち、その応用範囲は非常に広い。例えば、化粧品や食品などの分野においては様々な用途や目的のために、肌触りや形状の変形、ゾル-ゲルの使い分けなどが必要となってくる。また塗料やインクなどにおいては粘性や弾性により、乾きやすさや塗れやすさなどが変わってくる。複雑な挙動を示すソフトマターの構造と物性を関係づけることができれば、さらなる応用や発展が可能となる。本研究では、ソフトマターの中でも主にゲルについての構造と物性の関係性をあきらかにすることを目的としている。以下にゲルについての簡単な説明と本研究で用いたサンプルについて説明する。

1.2 ゲル

ソフトマターという物質群を構成する一つの分野としてゲルがある。ゲルとは、分子間架橋による三次元網目構造をもち溶媒を内包することができる物質である。ゲルは昔から利用されてきた物質であるが、その構造が不均一であることから謎に包まれている物質であった。しかし、1978年にMITのT.Tanakaらが発表したゲルの膨潤と収縮の相転移に関する論文に端を発して [4]、現在まで数多くの研究が行われてきた。今では、人工筋肉やアクチュエータ、形状記憶材料やドラッグデリバリーシステムなどへの幅広い応用が期待される将来有望な研究分野となっている。

ゲルは、その架橋の形式から化学ゲルと物理ゲルとに分けられる。化学ゲルとは、共有結合により架橋したものの、物理ゲルとは共有結合以外の比較的弱い van der Waals 力や水素結合などの相互作用により架橋したものである。共有結合が架橋点であるため、化学架橋ゲルのゾル-ゲル転移は不可逆過程であり、また化学ゲルはその不均一構造により力学的強度という面からは非常に脆いといえる。化学架橋を利用したゲルの代表的な例としては、高膨潤性を示す紙おむつや、透明性を有するコンタクトレンズなどである。それに対して物理ゲルは、比較的弱い相互作用により架橋しており様々な外部刺激 (温度、pH、圧力など) により可逆的にゾル-ゲル転移する。ゼラチンや寒天などが物理ゲルの代表的

な例である。近年、これまでにないタイプ（化学ゲルとも物理ゲルとも言い難い）の高強度ゲルが開発された [5][6][7]。これらの高強度ゲルは、ゲル特有の不均一性をうまくコントロールした応用産物であり、様々な用途に利用されることが期待されている。

本研究では、その中でも物理ゲルを対象として環境（外部刺激）との関係性を空間スケールという概念から観測した。物理ゲルは、さきほども述べたように、可逆的にゾル-ゲル転移を行い環境にやさしい材料であるとともに、外部刺激に対する応答性も高いため、非常に多くの用途に用いられている。特に物理ゲルの外部刺激に対する構造と物性の変化およびその関係性を明らかにすることが目的である。

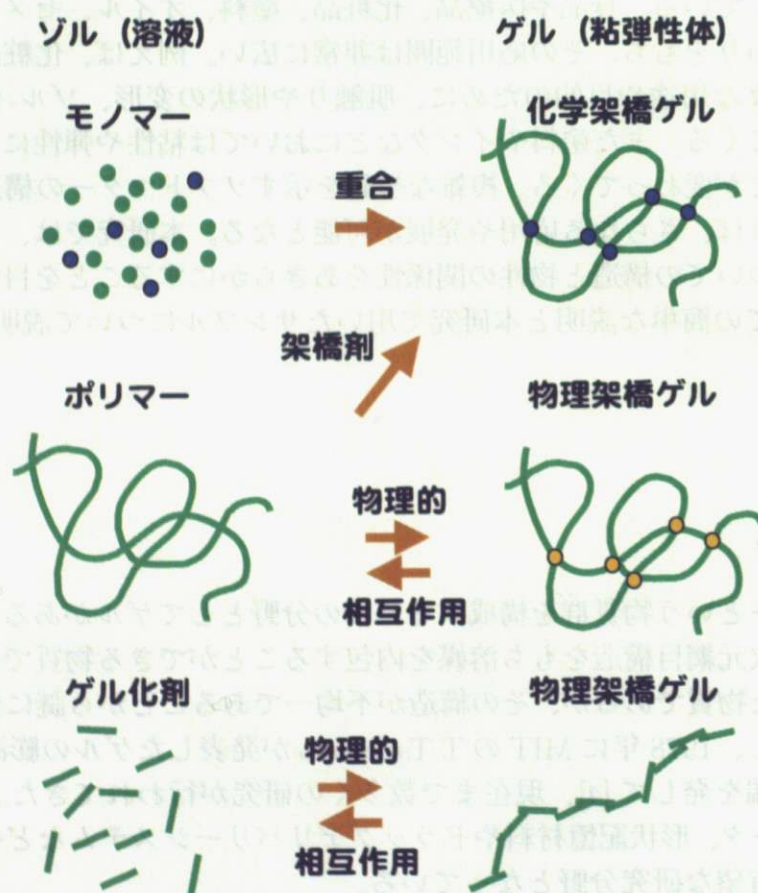


図 1.2: 架橋形式によるゲルの種類。

以下に本稿の概要について説明する。

第2章では、本研究に用いた測定手段について簡単に原理および測定手法を説明する。第3章では、ゼラチンハイドロゲルを用いて物理ゲルの可逆的ゾル-ゲル転移の精密な解析を行った。この章では外部刺激として温度を変化させた。動的光散乱・粘弾性測定・小角中性子散乱実験を行いゾル-ゲル転移を様々な空間スケールから捉え比較を行った。これにより、ゼラチンハイドロゲルのゲル化点（ゲル化温度）における自己相似的な構造が光散乱のスケール (\gg 数十 nm) から系全体を対象とする粘弾性のスケールまで広がっていることがわかった。

第4章では、光学活性を有する有機ゲル化剤を用いてキラル場がゲル化に与える影響について研究を行った。有機ゲル化剤の多くは光学活性部位をもっておりその構造はねじれた針状結晶であることが知られている。本章ではキラル場として溶媒に光学活性をもつ Limonene(R-Limonene と S-Limonene) を用いて有機ゲル化剤によりゲル化させた。その結果、ゲル化ダイナミクスに違いが確認されたものの、ゲルネットワーク構造は等しいものであるということがわかった。

第5章では、“Shake gel” と呼ばれるせん断誘起型のゲルと“粘土鉱物 clay と高分子の混合液”の二つのサンプルを用いて流動場でのソフトマターの構造解析を行った。せん断場において Shake gel は粘度増大効果、clay-polymer の系は粘度減少効果を示すことが知られており、その物性と構造の関係性を明らかにすることが目的である。粘度と小角中性子散乱の同時測定を行うことで詳細な構造解析を行い、メカニズムの解明に成功した。

本修論で用いたサンプル	印加する外場
(第3章) ゼラチンハイドロゲル	温度
(第4章) キラル有機ゲル化剤ゲル	キラル場
(第5章) Shake gel, clay-PEO 混合液	せん断

表 1.1: サンプルと印加した外場。

第2章 実験装置と原理

本章では、用いた装置の原理と測定手法について簡単に説明する。本研究では主に、小角中性子散乱 (SANS)、静的・動的散乱 (SLS, DLS)、粘弾性の測定を行った。

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ため、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、原子散乱振幅 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、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 [8]。

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、

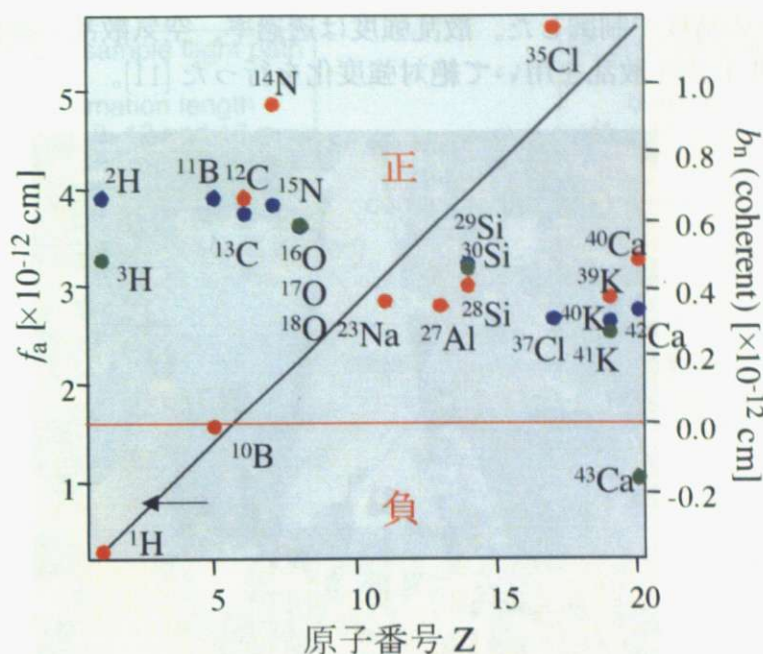


図 2.1: 中性子 (点) と X 線 (直線) に対する散乱長と物質の原子番号の関係。

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ため (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 [9]。図 2.3 に SANS-U のレイアウトを示す [10]。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-検出器間の距離を 2m, 8m とし、得られた波数ベクトル $q \equiv (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ 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[11]。



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 $I_m(q)$ [cps]が計測される。この強度は単位時間あたりの散乱中性子数であるが、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 $d\Sigma/d\Omega[\text{cm}^{-1}]$

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

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,[8])と数密度 $d_j[\text{cm}^{-3}]$ を用いて、

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

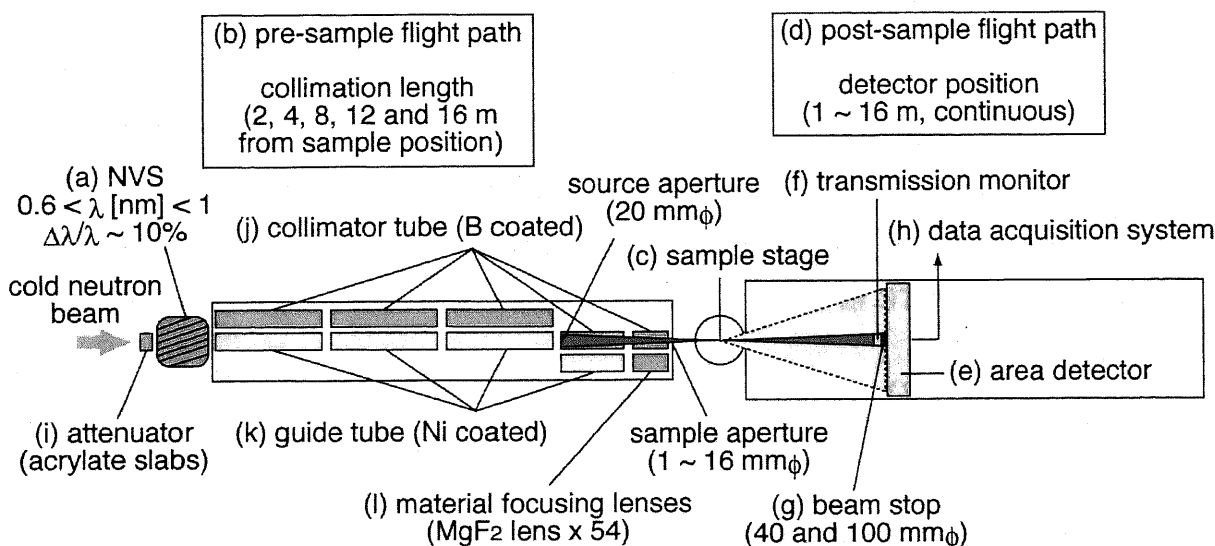


図 2.3: SANS-U のレイアウト (SANS-U の HP[10] より)。

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に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 [12]。

種々の物体の形状因子

種々の物体の形状因子は以下のように与えられる。

(i) 半径 R の球

$$P(q) \equiv \Phi^2(q) = \left[3 \frac{\sin qR - qR \cos qR}{q^3 R^3} \right]^2 = \frac{9\pi}{2} \left[\frac{J_{3/2}(qR)}{(qR)^{3/2}} \right]^2 \quad (2.7)$$

ここで $J_{3/2}(x)$ は 3/2 次の Bessel 関数

(ii) 軸長が $2a, 2\mu a$ の回転楕円体

$$P(q) = \int_{\alpha=0}^{\pi/2} \Phi^2 \left(qa \sqrt{\cos^2 \alpha + \mu^2 \sin^2 \alpha} \right) \cos \alpha d\alpha \quad (2.8)$$

ここで α は主軸と散乱ベクトルのなす角

(iii) 直径 $2R$ 長さ $2H$ の棒

$$P(q) = \int_{\alpha=0}^{\pi/2} \frac{\sin^2(qH \cos \alpha)}{(qH \cos \alpha)^2} \frac{4[J_1(qR \sin \alpha)]^2}{(qR \sin \alpha)^2} \sin \alpha d\alpha \quad (2.9)$$

ここで $J_1(x)$ は一次の Bessel 関数、 α は主軸と散乱ベクトルのなす角

(iv) 長さ $2H$ で非常に細い棒

$$P(q) = \frac{S_i(qH)}{qH} - \frac{\sin^2(qH)}{(qH)^2} \quad (2.10)$$

ここで $S_i(x)$ は正弦積分関数

(v) 半径 $2R$ の非常に薄い円板

$$P(q) = \frac{2}{q^2 R^2} \left[1 - \frac{1}{qR} J_1(2qR) \right] \quad (2.11)$$

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

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} [\langle c(\mathbf{0})c(\mathbf{r}) \rangle - c^2] \quad (2.12)$$

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

$$g(\mathbf{r}) \approx c \frac{\xi}{r} \exp(-r/\xi) \quad (2.13)$$

となり、そのフーリエ変換により、

$$g(q) \approx \frac{c\xi}{q^2 + \xi^{-2}} \quad (2.14)$$

となる。これにより、高分子準希薄溶液の散乱関数は、

$$I(q) = \frac{I(0)}{1 + \xi^2 q^2} \quad (2.15)$$

という、いわゆる Ornstein-Zernike 型の関数で表される [13]。

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、

$$I(q) = I_{\text{soln}}(q) + I_{\text{ex}}(q) \quad (2.16)$$

となり、 $I_{\text{soln}}(q)$ は式 (2.15) で表され、 $I_{\text{ex}}(q)$ はしばしば、

$$I_{\text{ex}} = \frac{I_{\text{ex}}(0)}{(1 + \Xi^2 q^2)^2} \quad (2.17)$$

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 [20][21]。

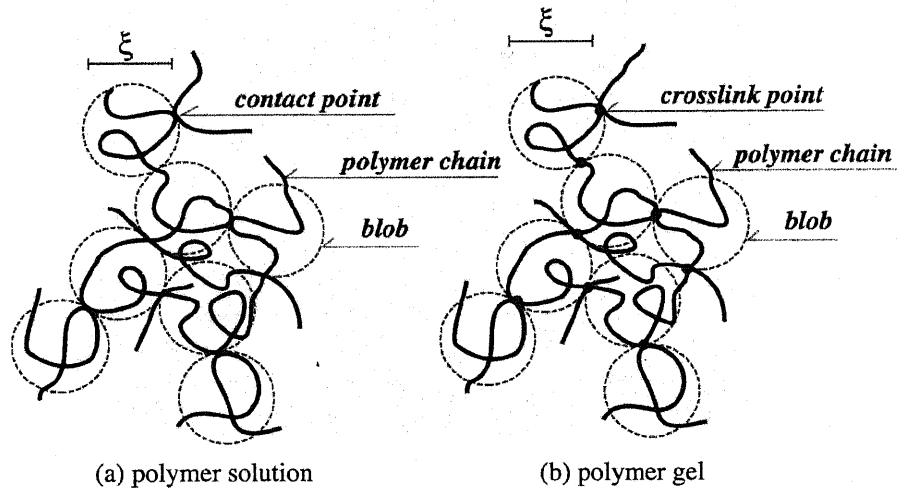


図 2.4: (a) ポリマー溶液、(b) ポリマーゲルにおけるブロブの模式図。

2.2 光散乱

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相関計で相関関数が得られる。



図 2.5: 動的/静的光散乱装置。

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 2.6 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。

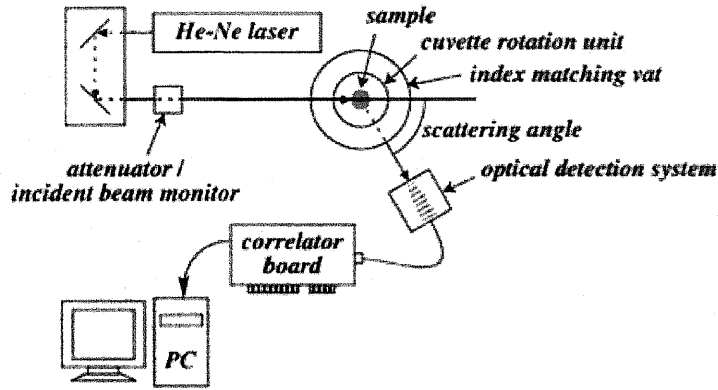


図 2.6: DLS 装置の概略図。

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、

$$g^{(1)}(\mathbf{q}, t) \equiv \frac{\langle E(\mathbf{q}, t)E^*(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle}{\langle |E(\mathbf{q}, t)|^2 \rangle} = \frac{\langle E(\mathbf{q}, 0)E^*(\mathbf{q}, \tau) \rangle}{\langle |E(\mathbf{q}, 0)|^2 \rangle} \quad (2.18)$$

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

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

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

$$g^{(2)}(q, \tau) = 1 + |g^{(1)}(q, \tau)|^2 \quad (2.20)$$

で関係づけられる [14]。また、 $g^{(1)}(q, \tau)$ は単分散の系において

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp(-Dq^2\tau) \quad (2.21)$$

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、

$$g^{(2)}(q, \tau) + 1 = \left[\int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \right]^2 \quad (2.22)$$

として表される [15]。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、

$$\Gamma = Dq^2 \quad (2.23)$$

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、

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D} \quad (2.24)$$

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 [16]。

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の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 [17]。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。

$$\rho \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{u} = \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \left(K + \frac{1}{3} \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) - \zeta \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{u} \quad (2.25)$$

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、

$$\zeta \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \left(K + \frac{1}{3} \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (2.26)$$

となり、さらに書き下すと、

$$\frac{\partial u_j}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u_j}{\partial x^2} \quad (2.27)$$

という拡散方程式となり、拡散定数 D は、

$$D = \begin{cases} K + (4/3)\mu/\zeta & (\text{長さ方向}) \\ \mu/\zeta & (\text{断面方向}) \end{cases} \quad (2.28)$$

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、

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp[-D_l q^2 \tau], (\text{偏光散乱}) \quad (2.29)$$

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp[-D_t q^2 \tau], \text{ (非偏光散乱)} \quad (2.30)$$

D_l, D_t はそれぞれ式 (2.28) 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、

$$D = \frac{1}{3N} \int_0^\infty g(r) \frac{k_B T}{6\pi\eta r} dr \quad (2.31)$$

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

$$g(r) \approx \frac{\xi}{r} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad (2.32)$$

であたえられるので [13]、

$$D \approx \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi} \quad (2.33)$$

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。

ゲルの非エルゴード性と DLS

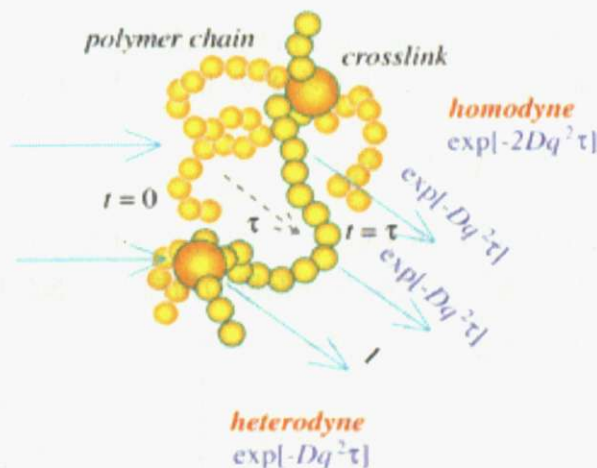


図 2.7: ゲルによる光散乱の模式図 ([22] より)。

ゲルのような非エルゴード状態にある試料、図 2.7 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 [18]。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

$$E(t) = E_F(t) + E_C \quad (2.34)$$

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、

$$\langle E_F(t)E_F^*(t) \rangle_E = \langle E_F(t)E_F^*(t) \rangle_T = I_F \quad (2.35)$$

$$\langle E_{C,p}E_{C,p}^* \rangle_E = \langle I_C \rangle_E, \langle E_{C,p}E_{C,p}^* \rangle_T = I_{C,p} \quad (2.36)$$

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、

$$\begin{aligned} g_{T,p}^{(2)} &\equiv \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle_{T,p}}{\langle I(t) \rangle_{T,p}^2} \\ &= [X_p g_F^{(1)}(q, \tau)]^2 + 2X_p(1 - X_p)g_F^{(1)}(q, \tau) + 1 \end{aligned} \quad (2.37)$$

と表される [19]。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、

$$X_p \equiv \frac{\langle I_F \rangle_T}{\langle I \rangle_{T,p}} \quad (2.38)$$

$$g_F^{(1)}(q, \tau) = \frac{\langle E_F(q, 0)E_F^*(q, \tau) \rangle_E}{\langle I_F(q, 0) \rangle_E} = \frac{\langle E_F(q, 0)E_F^*(q, \tau) \rangle_T}{\langle I_F(q, 0) \rangle_T} \quad (2.39)$$

と表される。ここで、式 (2.37) 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。

$$\sigma_{I,p}^2 \equiv g_{T,p}^{(2)}(q, 0) - 1 = X_p(2 - X_p) \quad (2.40)$$

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。

2.3 粘弾性測定

レオロジー (Rheology) とは物質の変形と流動を取り扱う科学の一分野である。物体の変形や流動に関する物理学は、古くから弾性論や流体力学として存在した。弾性論は、フックの法則を基本にして弾性固体を、流体力学は粘性のない流体およびニュートンの法則を基本とする粘性流体を、できる限り厳密にその挙動を追求しようとするものである。それに対してレオロジーは理想的な”物体”に限ることなく、日々遭遇する”物質または材料”を対象にした変形と流動を取り扱う学問である。試料にひずみをかけて応力を測定することで、力学的性質を理解しさらには内部構造に関する知見を得ることができる。なかでも、大きなウェイトを占めているのは高分子の分野である。プラスチック、エラストマー、フィルム、繊維などは高分子溶融物または溶液から流動変形により成形加工され製品となる。このとき、高分子の液体には複雑な流動変形が与えられる。この分野の発展には、個々の高分子材料のレオロジー的性質を知り、よく記述する構成方程式と呼ばれる応力-ひずみの関係を得ることが不可欠であることはいうまでもない。また成形加工後レオロジーも非常に重要である。高分子固体のレオロジーをその内部構造と関係づけて知るとは、使用目的に合った製品の設計、品質の改良さらには成形加工過程の改善に極めて重要である。レオロジーは、高分子の他にもサスペンション (懸濁液) においても非常に重要な領域である。例えば、コロイドや両親媒性分子の分散系においては、ダイラタンシーやチキソトロピー、レオペクシーなど複雑なレオロジー挙動を示すことが知られている。日常製品としては、ペイント、印刷インキ、コーティング剤、化粧品などがあげられる。このようにレオロジーは様々な分野に広がっている。

応力とひずみ

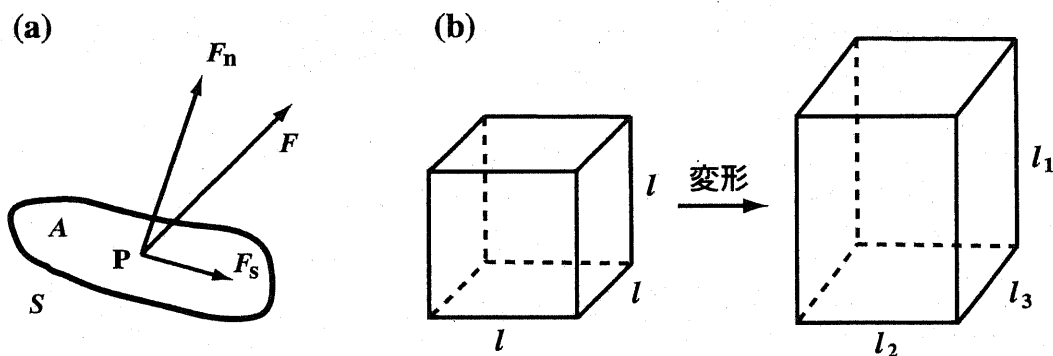


図 2.8: (a) 平面に働く力。(b) 物体の変形。

外力を受けてつり合っている物体中に任意の1点Pを通る任意の平面Sを考える。図2.8(a)に示すように、点Pには面に対しある角度を持った方向に力Fが働いている。この力はSに垂直な法線成分 F_n と接線成分 F_s とに分解できる。Sの面積Aが非常に小さいとき、Aに対するこれらの力の比、 F/A は微小面積Aによらなくなる。このとき、 $\sigma = F/A$ を応力といい、 $\sigma_n = F_n/A$ を法線応力、 $\sigma_s = F_s/A$ を接線応力という。応力とは、単位面

積当たりの力である。

物体が応力を受けて形または大きさが変わったとき、この物体は変形したという。変形前の物体中に一辺 l の微小な立方体を考える。図 2.8(b) のように立方体が向きを変えずに、3 辺が l_1, l_2, l_3 になったとする。変形が微小なときは、 $r_j = (l_j - l)/l (j = 1, 2, 3)$ を j 方向のひずみという。ひずみとは、単位長さ当たりの変形量である。

せん断変形

せん断変形とは、図 2.9 に示すような変形である。立方体の底辺を固定し、上面に平行な力 F を加え、高さを変えずに変形させる。上面における変形量（距離）を x 、高さを l_0 、傾いた角を θ とするとき

$$\gamma = \frac{x}{l_0} = \tan \theta \quad (2.41)$$

をせん断ひずみ γ という。 θ が小さいときは、 $\gamma = \theta$ である。応力は接線応力 $\sigma = F/A_0$ であり、せん断応力と呼ばれる。

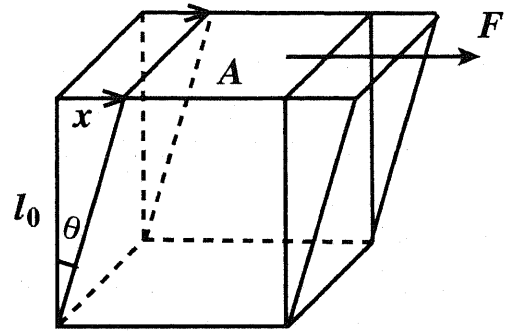


図 2.9: せん断変形。

流動とひずみ速度

図 2.9 に示したせん断変形において上面における変形量 x が時間に比例して $x = v_0 t$ のように増加するとき、長時間後にはひずみ γ は無限に大きくなる。このとき応力が有限に留まるとき、物体は流動するといひ、この物体を液体、または流体という。物体中には、 v_0/l_0 の速度勾配が生じる。このとき速度勾配はせん断速度

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.42)$$

に等しくなる。

非線形弾性体

応力を加えると瞬間的に一定のひずみ速度の変形が生じ、応力を取り去るとひずみが回復することなく一定に留まり、かつひずみ速度と応力の間には比例関係の成立する物体をニュートン流体という。ニュートン流体では、ひずみは時間に比例して増大する。応力とせん断速度 ($\dot{\gamma} = d\gamma/dt$) の間には、

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (\eta: \text{一定}) \quad (2.43)$$

の関係があり、これをニュートンの法則という。 η を粘性率、または粘度とよぶ。

ただし、一般の流体ではニュートンの法則が成り立たない場合が多く存在する。このような流体を非ニュートン液体、その流動を非ニュートン流動と総称する。図 2.10(a) には、種々の流体の流動曲線を示す。流動曲線とは、物体が流動するときの応力とひずみ速度の関係を表すものである。A はニュートン流体であり、原点を通る直線である。他に、B はチキソトロピー流体、C はダイラタント流体、D はビンガム流体、E、F は降伏応力をもつ。高分子溶融物や溶液では B、ペイントや血液などのサスペンションでは E の流動挙動を示すことが多い。複雑な流動を示す流体の粘度も式 (2.42) と同様に定義される。すなわち、せん断流動の場合は、

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma} \quad (2.44)$$

であり、ニュートン流動以外では η は $\dot{\gamma}$ (または σ) の関数となる。例えばビンガム流体の粘度は $\sigma > \sigma_y$ で求まり

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma} = \sigma_y / \dot{\gamma} + \eta_{pl} \quad (2.45)$$

ここで η_{pl} は塑性粘度である。図 2.10(b) は粘度の定義式 (2.44) によって求めた種々の流体の粘度とひずみ速度との関係を両対数で表したものである。

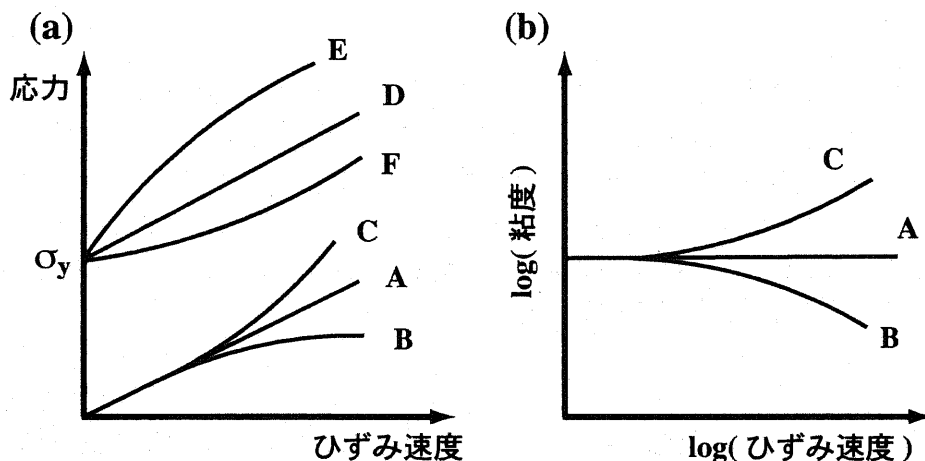


図 2.10: (a) 非ニュートン流体における応力とひずみ速度の関係。(b) 種々の流体における粘度とひずみ速度の関係。

以下に、コロイドやサスペンションなどの分散系において見いだされてきた興味深い性質であるチキソトロピー (thixotropy)、レオペクシー (rheopexy)、ダイラタンシー (dilatancy) について簡単にまとめる。

チキソトロピー：ひずみや応力を加え流動させたとき、流動性が一時的に増加する、すなわち粘度が低下する現象である。流動を停止すると所用時間の長短にかかわらず再びもとの状態に回復する。流動性が增加する程度はせん断速度に依存する。この定義は、流動

性の回復に時間を要しない（履歴現象を示さない）ひずみ速度と共に粘度が低下する非ニュートン流体（図 2.10）の B,D,E）をも含んでいる。

レオペクシー：レオペクシーとは本来、チキソトロピー性流体の攪拌による液化後の固化が、静置するよりもゆるい攪拌速度によって促進される現象である。固体粒子が液体に分散した分散系では、せん断流動によって粒子が作る構造が破壊され粘度が下がるが、その程度がせん断速度によって決まるチキソトロピー性を示すものがある。高せん断速度を印加して一度構造を破壊し粘度を下げた後、低いせん断速度を与えると構造が回復するため粘度の上昇が観測される。この現象は古典的には逆チキソトロピーと呼ばれたが、レオペクシーに含むことが近年の傾向である。

ダイラタンシー：もともとは変形により体積の増加を示す分散系が流動性を低下させる現象について与えられたものである。最近では、せん断速度の増加によって粘度が増加する非ニュートン流動にも拡張され、ダイラタント流動と呼ばれている。

本研究第 5 章で用いるサンプルは、チキソトロピー性（図 2.10 の B）およびダイラタンシー性（図 2.10 の C）を有するものを用いる。

線形粘弾性

高分子物質（ゲルも含む）は典型的な粘弾性体である。粘弾性体とは粘性と弾性の両方の性質を併せ持つ物質である。ニュートン流体と理想弾性体についての知識をもとにそれを合わせた粘弾性体の力学挙動について考える。図 2.11 に示すように、フック弾性（弾性率 G ）をばねで、ニュートン粘性（粘性率 η ）をダッシュポットで表しこれらの組み合わせでモデルをつくる。図 2.11(a) は直列に、(b) は並列に結合したもので、それぞれマクスウェル要素、フォークト要素と呼んでいる。

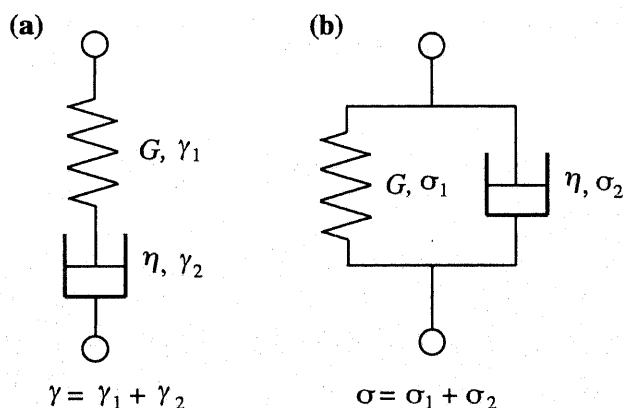


図 2.11: 粘弾性物質の力学モデル (a) マクスウェル要素、(b) フォークト要素。

まず、マクスウェル要素におけるひずみ γ と応力 σ の間の関係を求める。ばねとダッシュポットのひずみを γ_1 、 γ_2 とすると、共通の σ に対してフックの法則とニュートンの法則が成り立つから、以下の式が得られる。

$$\sigma = G\gamma_1 = \eta \frac{d\gamma_2}{dt}, \quad \gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \quad (2.46)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.47)$$

同様にしてフォークト要素では、図 2.11(b) を参照して、

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.48)$$

が得られる。式 (2.47) および (2.48) はそれぞれ両要素における応力とひずみの間の関係を示す基礎方程式である。

マクスウェル要素に $t=0$ で $\gamma = \gamma_0$ (一定) のひずみを与えたのち、これを保たせた場合には、 $t > 0$ で $d\gamma/dt = 0$ を式 (2.47) に代入して解けば、

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau) \quad (2.49)$$

が得られる。ただし、 $\tau = \eta/G$ 、 $\sigma_0 = G\gamma_0$ である。これからわかるように応力は時間とともに指数関数的に減少する。この現象を応力緩和といい、その様子は図 2.12(a) に示している。物体に固有な時間 $\tau = \eta/G$ は応力が緩和する速さの尺度とみなすことができ、緩和時間と呼ばれている。 $t = \tau$ で応力が $t = 0$ における値の $1/e$ にまで低下する。ここでも弾性率は、応力とひずみの比として定義され、緩和する応力 $\sigma(t)$ の印加したひずみ γ_0 に対する比は時間とともに変化する弾性率、

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = Ge^{-t/\tau} \quad (2.50)$$

を与え、これを緩和弾性率という。次に、マクスウェル要素に正弦的に振動するひずみ

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2.51)$$

を与えたときの式 (2.47) の定常解は、

$$\sigma(t) = \frac{1}{1 - i/\omega\tau} G\gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2.52)$$

$$= \left(\frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} + i \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right) G\gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2.53)$$

である。再び応力とひずみの比として定義される G^* は複素数となり、その実数部 G' と虚数部 G'' は角周波数 ω の関数となる。式 (2.53) より

$$G^*(i\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (2.54)$$

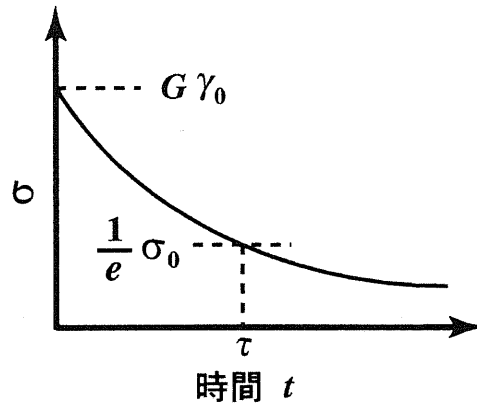


図 2.12: マクスウェル要素の応力緩和。

$$G' = G \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad G'' = G \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.55)$$

となる。ここで G^* を複素弾性率、 G' および G'' をそれぞれ動的弾性率および損失弾性率という。

さらに式 (2.53) は

$$\sigma(t) = |G^*| \gamma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2}) \quad (2.56)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{1}{\omega \tau} \quad (2.57)$$

と表すこともできる。式 (2.40) は粘弾性体に振動ひずみを与えたときの応答応力は同じ振動数の振動であるが、その位相が変わることを意味している。すなわち応力の位相がひずみに対して δ だけ進んでいる。この δ は $\omega \tau \rightarrow 0$ で $\pi/2$ 、 $\omega \tau \rightarrow \infty$ で 0 であり中間で $\pi/2 \sim 0$ の値をとる。また純粘性液体では $\delta = \pi/2$ 、理想弾性体では $\delta = 0$ である。

動的粘弾性測定法

動的粘弾性測定法は、振動数 ν で振動するひずみ（応力）を与える測定法である。ひずみは角振動数 $\omega = 2\pi\nu$ を用いて、次式のように表わす。これは図 2.13 で時間の原点 $t = 0$ を I とすることに相当する。

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t \quad (2.58)$$

応力も同じ周波数で振動するが、位相が δ だけ進んだものとなる。

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \\ &= \sigma_1 \cos \omega t - \sigma_2 \sin \omega t \end{aligned}$$

$$\sigma_1 = \sigma_0 \cos \delta, \quad \sigma_2 = \sigma_0 \sin \delta \quad (2.59)$$

これより、次のような関数が定義される。

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_1(\omega)}{\gamma_0}, \quad G''(\omega) = \frac{\sigma_2(\omega)}{\gamma_0} \quad (2.60)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.61)$$

ここで G' は貯蔵（あるいは動的）弾性率、 G'' は損失弾性率、 $\tan \delta$ は損失正接と呼ばれ、いずれも角振動数の関数である [23][24]。

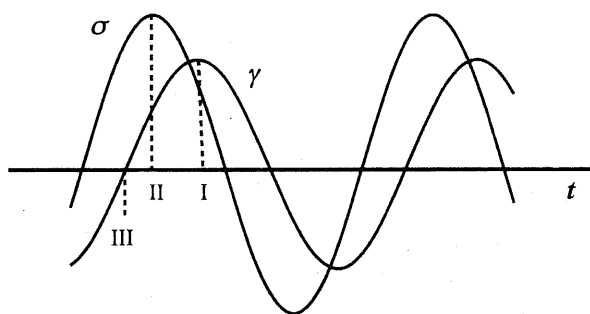


図 2.13: 動的粘弾性測定のみずみと応力。

第3章 ゼラチンハイドロゲルのゲル化機構

3.1 概要

ゾル-ゲル転移は、1940年代の Flory と Stockmayer によるベテ格子モデルやカスケード理論により研究されてきた [25][26]。これらのモデルは、ゲル化を予測することはできたが、ゲル化点近傍の挙動を正確に表すことできないという問題があった。そこで1970年代には、Stauffer や de Gennes らによりゾル-ゲル転移をパーコレーション転移として扱うことが提案された [27][28][29]。これは、ゲル化を臨界現象の一つとして捉えることで臨界点近傍での現象を表現できる [30]。

また、ゾル-ゲル転移を観測する実験手法は、これまで様々な方面から行われてきた。現在、粘弾性 [31]、光散乱 [32]、NMR[33]、IR などの測定により詳細な議論が行われている。本研究では、粘弾性測定、動的散乱測定 (DLS) および小角中性子散乱測定 (SANS) を用いて動的静的両面からゲル化を観測し、測定手法の空間スケールの違いに焦点をあて研究を行った。

3.2 背景

レオロジー的観点から見たゲル化点とは、図 3.1 に示すように粘度が発散する点および弾性体と変じ平衡弾性率が生じる点と定義される。また、1986年に H. H. Winter らにより動的粘弾性測定による決定法が提案された [31][34]。それは、図 3.2 (a) に示すように、貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' がクロスオーバーする点、つまり弾性項 (G') が粘性項 (G'') より大きくなることによりゲル化点を観測することができるというものである。また、Winter らはゲル化反応前後において弾性率の角周波数依存性を測定すると特徴的なべき乗則を持つことを発見した。図 3.2 (b) に示すように、ゲル化点以下のゾル状態では、 $G' \sim \omega^2$ 、 $G'' \sim \omega^1$ 、ゲル状態になる

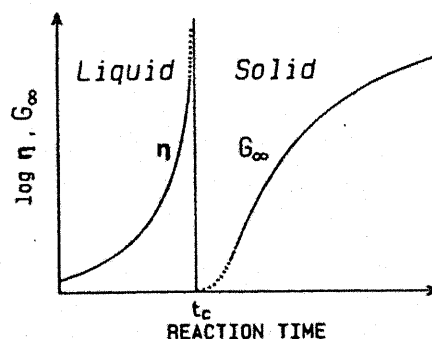


図 3.1: ゲル化反応におけるレオロジー挙動、粘度と平衡弾性率を示す。H. H. Winter et al, *Rheology*, **30**, 367 (1986) より

と、 $G' = const.$ 、 $G'' \sim \omega^1$ となり、ゲル化点においては $G' \sim G'' \sim \omega^n$ となり G' と G'' がある指数 n をもち co-linear になること発見した。ここで ω は角周波数である。

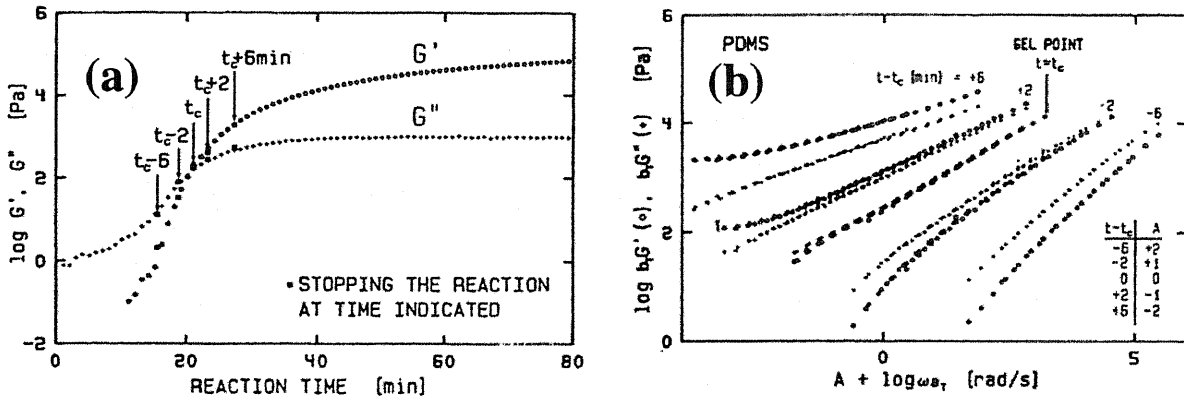


図 3.2: (a) ゲル化過程における動的粘弾性 G' と G'' の変化、(b) ゲル化点近傍におけるゾルおよびゲルの G' と G'' の角周波数依存性。H. H. Winter et al, *Rheology*, 30, 367 (1986) 引用

また、光散乱もゲル化点の決定法として強力な手段の一つである。1989年に、Martinらにより動的光散乱 (DLS) 測定により得られる強度相関関数 (ICF) がゲル化点においてべき乗則を示すということが示された [32][35]。図 3.3 はテトラメトキシシランのゲル化を示している。ゲル化が進行すると特徴的な緩和のモードがなくなり、べき乗則が現れる。自己強度相関関数 $S(q, t)$ は以下のような関係を満たす。

$$S(q, t) \equiv g^{(2)}(t) - 1 \sim t^{-(D_p - 1)} \quad (3.1)$$

$$I(q, t) \equiv \langle I(t)I(0) \rangle \quad (3.2)$$

$$S(q, t) \equiv \frac{I(q, t) - \langle I(0) \rangle^2}{\langle I(0) \rangle^2} = \frac{\langle I(t)I(0) \rangle - \langle I(0) \rangle^2}{\langle I(0) \rangle^2} \equiv g^{(2)}(t) - 1 \quad (3.3)$$

ここで $I(q, t)$ はある位置 q 、時間 t における散乱強度、 D_p は光散乱より得られるべき乗指数を表す [32]。べき乗則は階層的構造を示しており、ゲル点において自己相似的構造をとっていることがわかる。

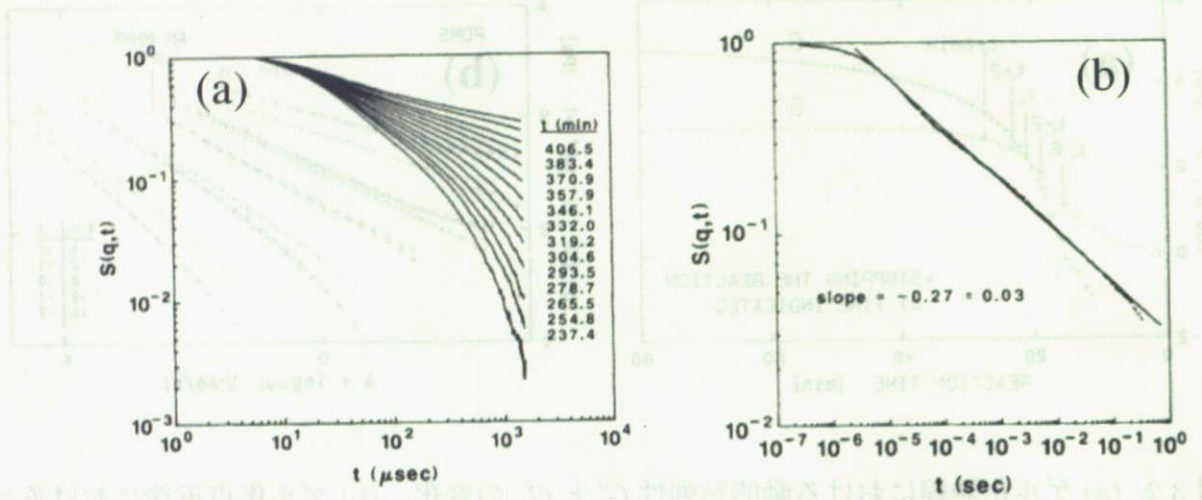


図 3.3: (a) ゲル化過程における動的散乱から得られる自己相関関数の変化、(b) ゲル化点での自己相関関数。Martin et al, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 373 (1988) 引用

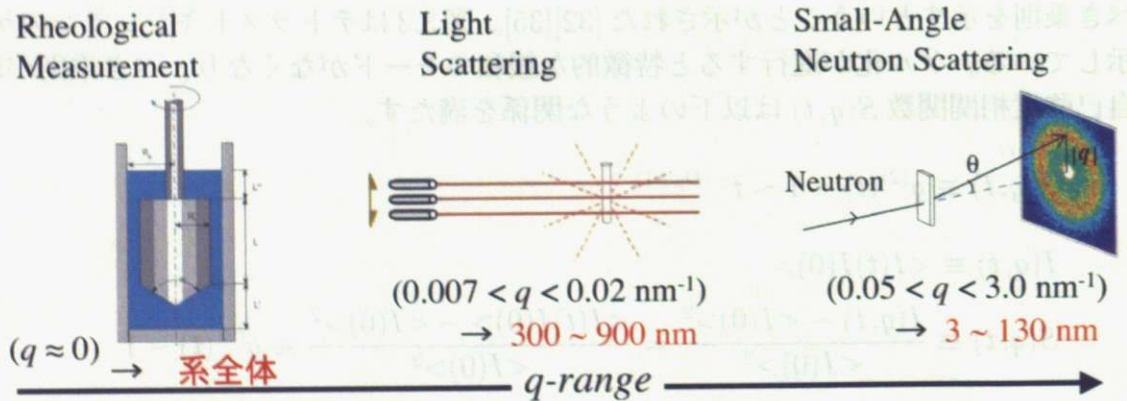


図 3.4: 測定手法とその実空間と逆空間の観測レンジの関係性。

本研究の目的は、異なる空間スケールからゾル-ゲル転移を観測し比較することである。用いた手法は粘弾性測定、光散乱、小角中性子散乱であり手法と空間スケールの関係を図 3.4 に示す。これまでレーザーの照射される一部のみをみた光散乱によるゲル化点と系全体を対象としたレオロジー的に決められたゲル化点が一致しないという懸念があった。そこで、本研究では以下の点に焦点を当てて研究を行った。

1. 異なる空間スケールで測定したゲル化点は一致するか
2. 粘弾性の示すべき乗指数 n と光散乱のべき乗指数 D_p の関係

3.3 実験

本研究では、サンプルとして最も代表的な物理ゲルの中の一つであるゼラチンを用いた。ゼラチンは、熱可逆的にゾル-ゲル転移する [36]。新田ゼラチン(株)により提供された写真用のアルカリ牛骨ゼラチン(脱イオン処理)をサンプルとして使用した。分子量 M_w は 1.45×10^5 Da、等電点は pH 4.97 である。ゼラチンゲルは、温度履歴等の実験条件により物性値が異なる。そのため、本研究では試料調製後 50°C で一時間加熱溶解させ、その後 $0.2 \mu\text{m}$ のフィルターを通して、 $40^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C}$ の降温過程 ($0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ 一定) における動的な光散乱および粘弾性の測定

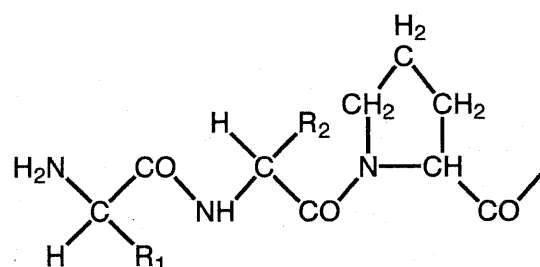


図 3.5: ゼラチンの化学構造式。

を行った。DLS 測定は、ALV 社製 SLS/DLS 5000 を使用した。時分割 DLS 測定は、一つの測定を 30 秒間行い相関関数を得た。粘弾性測定は、AntonPaar 社製 MCR-501 を使い、セルは内筒 26.7mm、外筒 28.9mm の二重円筒タイプのセルを使用した。小角中性子散乱 (SANS) 測定は、東京大学物性研究所所有の SANS-U を用いた。SDD は 2m、8m を使用した。試料濃度は 1, 3, 5, 10wt% を使い、温度 50°C と 20°C で測定した。また、本研究では溶媒として重水を用いた。これは、中性子散乱を用いる際に水素の同位体 H と D の散乱長密度の差を利用して、溶媒と溶質のコントラスト差をつけるためである。ゼラチンハイドロゲルにおいては水素結合を介してゲル化を行うために、軽水と重水でゲル化のダイナミクスが変わってくる。そのため、粘弾性測定、光散乱測定においても重水を用いて一連の実験を行った。図 3.6 に軽水と重水を用いた際のゼラチン溶液のゲル化温度の違いを示す。同じ条件下で測定しても数 $^\circ\text{C}$ ゲル化温度が異なる。

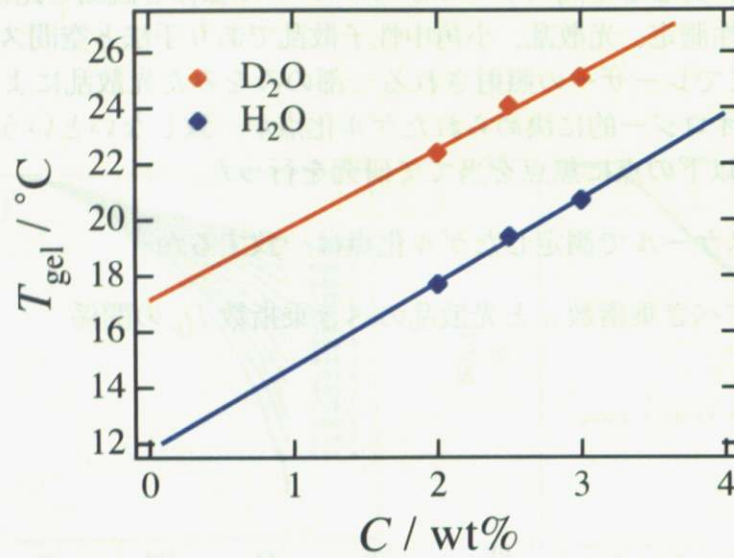


図 3.6: ゼラチンゲルの重水素化効果。D₂O と H₂O を溶媒として用いた際のゲル化温度の変化。

3.4 結果と考察

3.4.1 DLS&レオロジー

図 3.7 に 3 wt% ゼラチン溶液の冷却過程における時分割 DLS 測定結果を示す。ゾルからゲルになるにつれて強度相関関数 (ICF) が大きく変化していくのがわかる。ゾル状態では、ゼラチンポリマー由来の二つのモード (指数関数型と伸張指数関数型) から温度が下がりクラスターサイズが大きくなるにつれて長時間側のモードが成長していき、ゲル化点で広域に渡ってべき乗則が観測される [37][38]。その後、ゲルになると非エルゴード性をもつため、ICF の初期振幅の減少がみられる。この測定から、ゲル化温度 (T_{gel}) は、25.3 °C と決定できる [39]。

図中の黒の破線と実線はゾルとゲル化点における相関関数のフィッティング結果である。ゾルは、式 (4.4) を用いてフィッティングを行った。

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = \sigma_1^2 \{ A \exp(-Dq^2\tau) + (1 - A) \exp[-(\tau/\tau_c)^\beta] \}^2 \quad (3.4)$$

ここで、 σ_1^2 は ICF の初期振幅、 D は拡散係数、 A は fast mode の分率、 τ_c は slow mode の特徴的緩和時間、 β は伸張指数である。フィッティングにより得られたパラメータは、

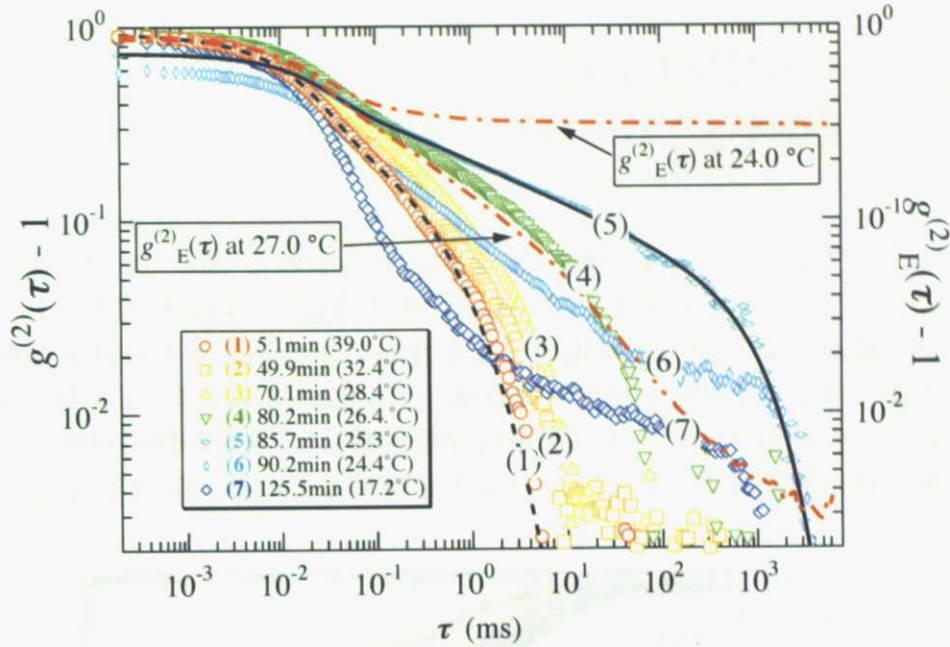


図 3.7: 3wt%ゼラチン水溶液の時分割 DLS 測定結果。40 °C から 10 °C の冷却過程における自己相関関数。黒線はゾル状態およびゲル化点におけるフィッティング結果を示す。赤の一点鎖線は 100 点測定のアンスンブル平均自己相関関数、 $g_E^{(2)}(\tau) - 1$ 。

$D = 1.31 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $A = 0.319$ 、 $\tau_c = 0.636 \text{ ms}$ 、 $\beta = 0.474$ 。以下の式を用い、拡散係数 D から相関長（もしくは高分子メッシュサイズ） ξ は、2.67 nm と見積もることができる。

$$\xi = kT/6\pi\eta D \quad (3.5)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η は溶媒粘度である。

またゲル化点においては、以下の式 (4.6) を用いた。

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = \sigma_I^2 \left\{ A \exp(-Dq^2\tau) + \frac{(1-A) \exp(-\tau/\tau_{\max})}{[1 + (\tau/\tau^*)]^{(1-D_p)/2}} \right\}^2 \sim \tau^{-(1-D_p)}. \quad (3.6)$$

ここで、 τ^* はべき乗則の特徴的時間である。また、 τ_{\max} は長時間側の cut-off が現れる特徴的時間である。フィッティング結果は、 $D = 0.913 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $A = 0.189$ 、 $\tau^* = 0.013 \text{ ms}$ 、 $D_p = 0.752$ 、 $\tau_{\max} = 899 \text{ ms}$ となった。本来、無限の自己相似性をもっているなら τ_{\max} は無限大であるが、実際には volume-feeling の生じる有限のクラスターサイズが存在するため有限の値をもつ。また、 D_p はゲル化点における散乱光子のフラクタル次元であり、 $0 \leq D_p \leq 1$ の値をとり、ネットワーク構造の自己相似性を表すパラメータである。この D_p の値は、フラクタル構造の情報をもっており位置依存性をもたない。図 4.6 の右軸には、式 4.7 を用いて求めた 100 点測定によるアンスンブル平均の自己相関関数 $g_E^{(2)}(\tau) - 1$ を示す。

$$g_E^{(2)}(\tau) = \frac{(1/N) \sum_j^N \langle I \rangle_{T,j}^2 g_j^{(2)}(\tau)}{\left\{ (1/N) \sum_j^N \langle I \rangle_{T,j} \right\}^2} \quad (3.7)$$

ここで j はサンプルポジションである [$1 \leq j \leq N (= 100)$]。図には、ゲル化点近傍 ($T = 27^\circ\text{C}$) とゲル ($T = 24^\circ\text{C}$) を示している。ゲル化点近傍では、時間平均 ICF と同じようなべき乗則が確認できるが、ゲル化してしまうとアンサンプル平均 ICF は時間平均 ICF の結果と大きく異なる挙動をしめす。これは、ゲル化が非エルゴード転移であることに由来している。この結果は、ゲル化点決定には時分割 DLS 測定が使用可能であり、DLS 測定により系全体を観測できているということを支持している [40][71][72]。

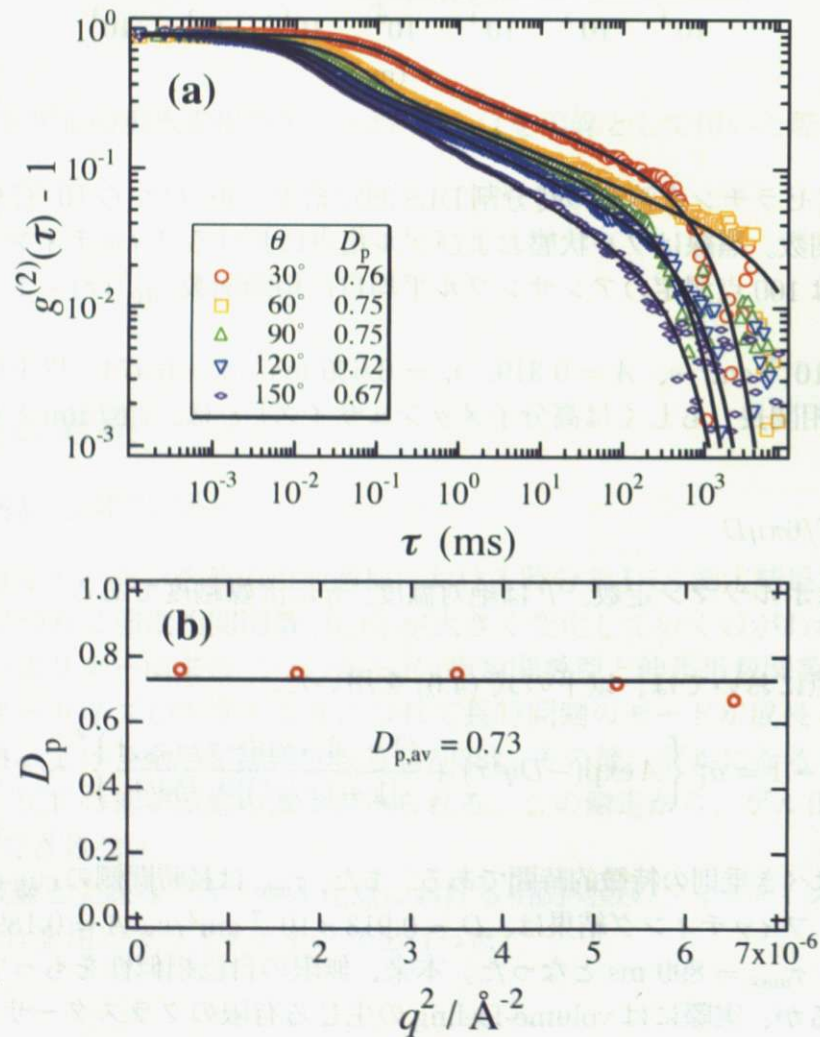


図 3.8: (a)3wt%ゼラチン溶液のゲル化点による自己相関関数の散乱角依存性、(b)自己相関関数のべき乗指数、 D_p の散乱ベクトル q 依存性。

図 3.8 (a) には、3 wt% ゼラチン溶液のゲル化点における自己相関関数の散乱角依存性を示す。散乱角を 30 °C から 150 °C まで変化させて 0.2 °C/min の一定冷却速度でゲル化させた。図中の実線は式 (4.6) によるフィッティング曲線であり、これよりフラクタル次元 D_p を求めた。得られた各角度における D_p は図 3.8 (b) にプロットした。 D_p は q 依存性がないことがわかる。これは、ゲル化点においてはすべての空間レンジにおいて同じような自己相似性をもった構造が現れていることを示している。これは、 q 依存性があるとした Ren、Sorensen による報告とは異なった結果である [41][42]。 q 依存性がないということはレオロジー的なマクロな空間スケール ($q \rightarrow 0$) においても同様の結果を示すことを示唆しており、空間スケールによらないゲル化点が観測できることを支持している。 D_p の値は 0.73 であり、以前の報告と近い値であった (ゼラチンゲル $D_p = 0.74$ 、TMOS $D_p = 0.73$) [37]。また、ゼラチンゲルは準希薄系 (C^* 近傍、 $C \approx 0.3$ wt%) においてはより小さな $D_p \approx 0.4$ を示し、Poly(vinyl alcohol)-Congo Red 物理ゲルにおいては、 $D_p \approx 0.4$ をとるという報告がある [43]。 D_p の値は、系に特有の値であると考えられる。

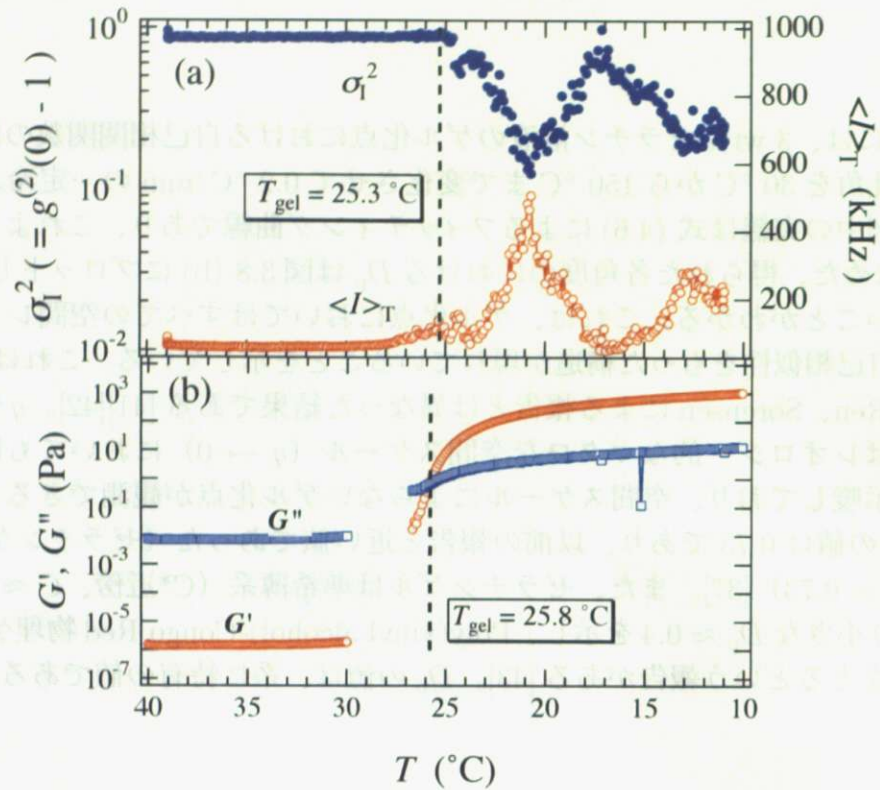


図 3.9: 3wt%ゼラチン溶液の (a) 冷却過程における相関関数の初期値, σ_1^2 と時間平均散乱強度, $\langle I \rangle_T$ の変化、(b) 冷却過程における動的粘弾性の変化。冷却速度は $0.2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 一定。

図 3.9 に、3 wt%ゼラチン溶液のゲル化過程における時分割 DLS 測定と粘弾性測定の結果を示す。(a) には、時分割 DLS 測定による ICF の初期振幅 σ_1^2 と時間平均散乱強度 $\langle I \rangle_T$ の変化、(b) には粘弾性測定による貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' の変化を示す。この測定でも同様に $0.2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ の一定冷却速度で実験を行った。DLS によるゲル化点は、 σ_1^2 の減少、 $\langle I \rangle_T$ の増加によっても確認できる [44][45][46]。(これらの点は、相関関数にべき乗則が現れる点と一致する。) DLS によるゲル化点は、 $T_{gel} = 25.3 \text{ }^\circ\text{C}$ となった。また粘弾性測定においては、粘性体から弾性体に変化する点、つまり G' と G'' がクロスオーバーする点がゲル化点であり、 $T_{gel} = 25.8 \text{ }^\circ\text{C}$ と決定できる。ゲル化点の決定では、ゲル化に与える影響を限りなく無視できるようにひずみ γ を小さくして測定を行うため、弾性率が低い溶液状態ではトルクが低く正しい弾性率を得ることができない。そのため図 3.9 (b) には、ひずみ γ を大きくして測定した弾性率の値を挿入している。粘弾性測定と光散乱測定で非常によい一致をした結果を得た。

同様の測定を濃度を変えたゼラチン溶液でも行った。その結果を図 3.10 に示す。濃度は、1, 3, 5, 7 wt% で行った。このタイプのゾル-ゲル転移は、ポリマー濃度である横軸を site 数、架橋濃度に関係する温度である縦軸を bond 数と見ることができ、site-bond パーコレーション転移と一致していることがわかる [28]。また、広い濃度範囲で粘弾性測定と DLS 測定によるゲル化温度が一致している。レーザーの照射される一部のみをみた DLS 測定と系全体のマクロな物性から評価する粘弾性測定で同じゲル化点が定義でき、ゼラチンハイドロゲルのパーコレーション転移はシステムサイズによらずに観測可能であることがわかる。また、図 3.10 の右軸にはゲル化点における自己相関関数の D_p の値をプロットしている。濃度を変えても変化せず、約 $D_p \approx 0.73$ となる。光散乱により得られる系のフラクタル次元は濃度によらず一定であることを示している。

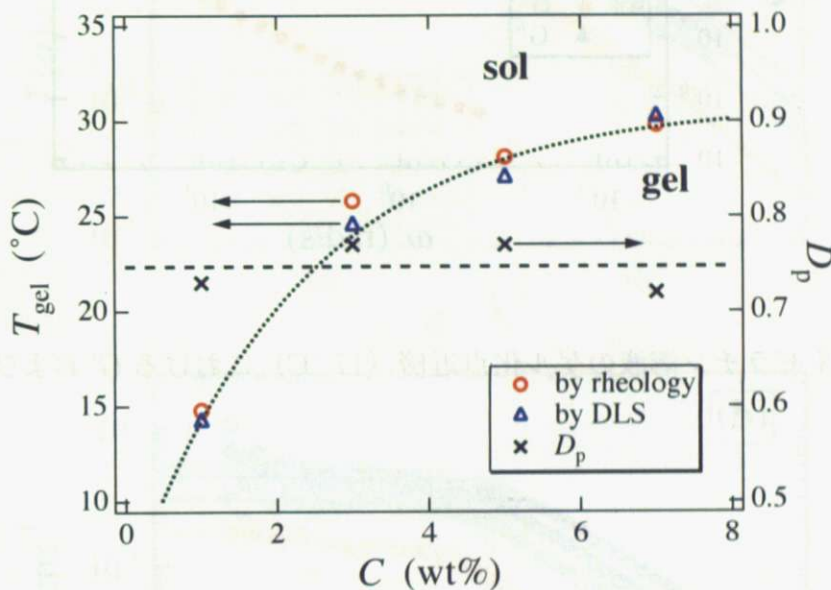


図 3.10: 左軸: 各ゼラチン濃度におけるレオロジーおよび DLS 測定により得られたゲル化温度, T_{gel} 。右軸: 各濃度のゲル化点における自己相関関数のべき乗指数, D_p

次に、図 3.11 に $C = 1$ wt% ゼラチン溶液の G' と G'' の角周波数依存性を示す。ゲル化点では、線形領域において広範囲にわたり G' と G'' が同じ値をとり、対数プロットするとある“べき”をもった直線になる [31]。0.2 °C/min の冷却過程において、17 °C でゾル、16 °C でゲル化点の測定を行った。ゲル化は常に進行していくため、低周波数での時間のかかる測定は非常に難しい。そのため、時間依存の影響が一番小さい 1 wt% を用いて測定した。ゾル状態では、 G' が非常に小さな値をとる。ゲル化が進行するにつれて、 G' が大きくなりやがてゲル化点において G' と G'' が等しくなる。そのときのべき乗指数 n は 0.7 ± 0.2 となった。この値は、DLS により得られる指数 ($D_p = 0.73$) とほぼ同じ値である。これはつまり、ゲル点においては、ゼラチンゲルネットワークは q に依存しないべき乗指数を

もった自己相似的な構造をとり、本実験においては、そのユニバーサルな指数 (≈ 0.73) を観測することができたということを示している [47][48]。

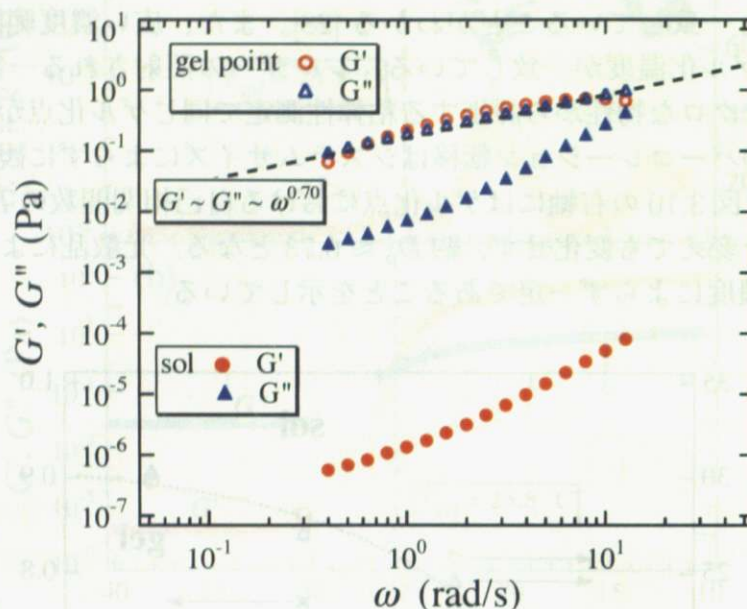


図 3.11: 1wt% ゼラチン溶液のゲル化点近傍 (17 °C) における G' および G'' の角周波数依存性。

3.4.2 SANS

次に、対象がより小さな空間スケールである SANS により実験を行った。この SANS 測定は、一つの測定に 30 分から 1 時間ほど時間がかかるためダイナミクスの測定ではなく静的な構造をみることを目的としている。そのため、ゲル化をトレースするのではなくゲル化前後におけるゼラチンネットワークの平衡状態の観測を行った。図 3.12 に (a) ゴル (50 °C)、(b) ゲル (20 °C) 状態のゼラチン溶液の SANS 散乱曲線を示す。実線は、高分子溶液の熱ゆらぎを表す関数である Ornstein-Zernike 型の関数でフィッティングを行った結果である。

$$I(q) \approx \frac{1}{1 + \xi^2 q^2}$$

どの濃度においても、OZ 関数でフィッティングできている。これはゴル、ゲルの状態に関わらず熱ゆらぎしか観測されないということである。20 °C において、すべての濃度で

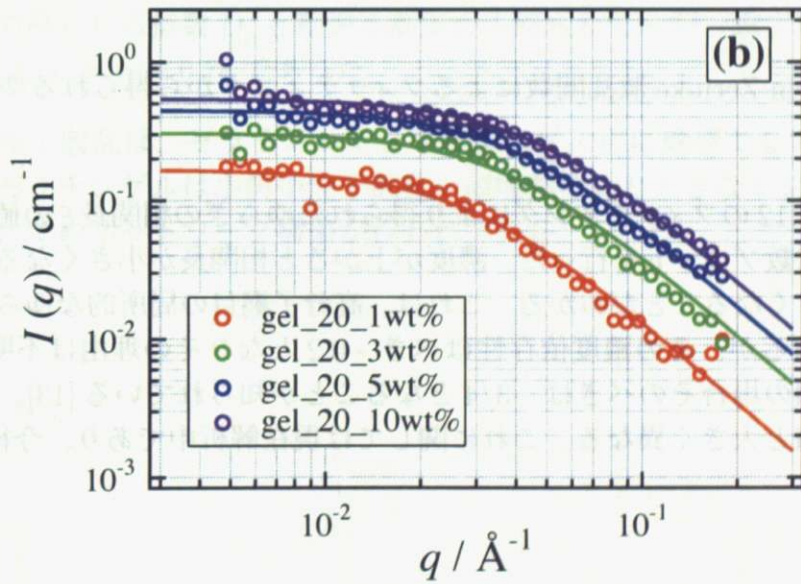
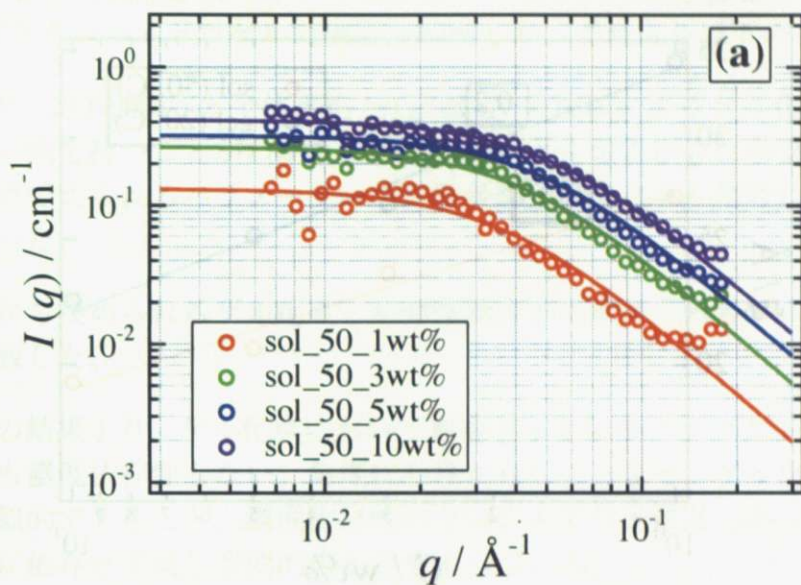


図 3.12: (a) 各濃度のゼラチンゾル (50 °C) の SANS 曲線、(b) 各濃度のゼラチンゲル (20 °C) の SANS 曲線。

ゲル化するが、どの濃度においてもゾル-ゲルで大きな変化が観測できない。これはつまりゲルネットワークの水素結合によるパーコレーション転移はさらに大きなレンジで起きているということであり（ここでは、光散乱や粘弾性測定のスケール）、SANSは、ゼラチンのような高分子物理ゲルのゾル-ゲル転移に対してあまり敏感ではないということを示唆している。

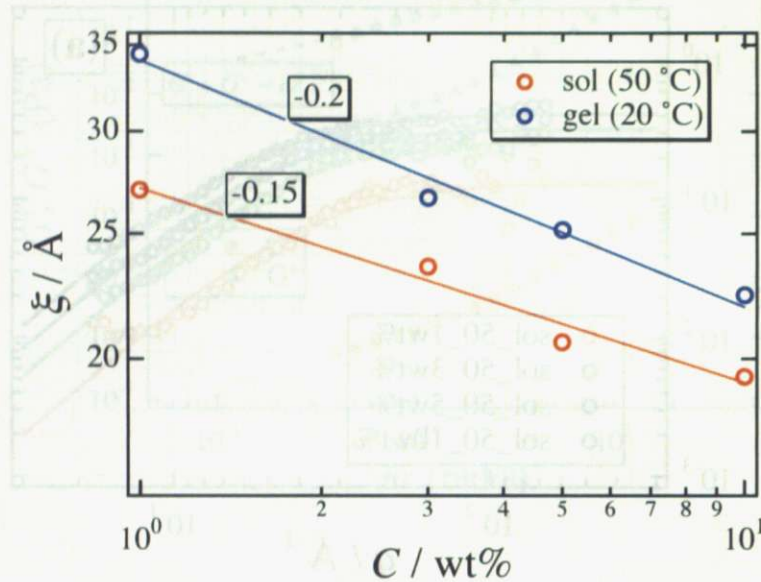


図 3.13: Ornstein-Zernike 散乱関数によるフィッティングから得られるゆらぎの相関長の濃度変化。

図 3.13 に図 3.12 のフィッティングにより得られたゆらぎの相関長 ξ の値を示す。濃度の関数として両対数プロットを行った。濃度が上がると相関長が小さくなる、温度が上がると相関長が小さくなるのがわかる。これは、高分子網目の局所的なゆらぎの相関長をみているためであるが、その濃度依存性はべき -0.2 となりその理由は不明である。もし、準希薄系理想鎖の場合そのべきは $-3/4$ となることが知られている [13]。しかし、ゼラチンの場合その値と大きく異なる。これに関しては現在解析中であり、今後の課題である。

3.5 まとめ

ゼラチンハイドロゲルのゲル化機構を異なった空間スケールをもつ手法（レオロジー、光散乱、小角中性子散乱）で観測した。ゲル化条件をそろえた実験を行い、粘弾性測定と光散乱測定によるゲル化点決定法についての比較を行った。また小角中性子散乱測定を行い、マクロな粘弾性測定からマイクロスコピックな小角中性子散乱のレンジまで広いスケールからゼラチンハイドロゲルの構造を観察した。これより以下のことがわかった。

1. 時間平均 (30 秒測定) と全体平均 (百点測定) の比較によりゲル化点までは、系がエルゴード性を持つことがわかり光散乱測定がゲル化点決定に有効であること、またゲル化点でえられるパラメーター（拡散係数やフラクタル指数）が有効であることがわかった。
2. 光散乱から決められるゲル化点と粘弾性測定から求められるゲル化点が高い濃度範囲で一致した。
3. 光散乱の結果より、ゲル化点において散乱フォトンのフラクタル次元 (D_p) は角度依存性も濃度依存性もない。角度依存性がないことより、ゲル化点における構造が自己相似的であること、濃度依存性がないことより光散乱でみられる領域においては濃度に依存せず同じ空間的広がりをもっている。
4. 光散乱で得られる指数 D_p と粘弾性測定から得られる n が一致することがわかった。その値は $D_p \approx n \approx 0.74$ であった。
5. 小角中性子散乱は、ゼラチンハイドロゲルのゲル化に敏感でないことがわかった。つまりゼラチンゲルは小角中性子散乱の領域外のより大きなレンジ（光散乱のレンジ以上）でのネットワーク構築が行われている。

第4章 光学活性をもつ有機ゲル化剤のゲル化に関する研究

4.1 概要

有機ゲル化剤は比較的少量の添加で溶媒や油をゲル化する低分子化合物であり、形成されるゲルは熱可逆的にゾル-ゲル転移現象を示す物理ゲルである [50][51][52][53][54]。有機ゲル化剤によるゲル化の原動力は水素結合に代表される非共有結合であり、熱溶液の放冷過程でゲル化剤分子が自己会合し三次元網目構造を形成し、ゲル化する [55]。有機ゲル化剤は天ぷら油凝固剤、海上流出原油固化剤、化粧品、グリース用原料として実用化されているが、形成されるゲルが準安定状態にあり低分子化合物であるがゆえにゲルは長時間放置すると結晶へ転移してしまう傾向がある。本研究のサンプル提供者である信州大英謙二教授らの報告によると、結晶の代わりにゲルを形成するのは異常であり、ゲル化能を示す低分子化合物は少ない。低分子化合物がゲル化するには、いくつかの条件が必要である [56][57][58][59]。1. 有機溶媒に可溶であるために長鎖アルキル基などの疎水性部位、2. 分子間で結合するための水素結合などの部位、3. 結晶化しないための非対称性である。また、4. 分子が光学異性をもつと結晶化せずゲルになりやすい。ゲル化剤として機能するためには結晶化しない微妙な構造をつくるような分子設計が必要である。電子顕微鏡や円二色性スペクトル測定により、光学活性を有する有機ゲル化剤の多くは、ひも状の螺旋構造を作ることが知られている [60][61][62][63][64][65][66]。本研究室においても、これまで動的光散乱や小角中性子散乱法を用いて、ゲル化過程の観測やネットワークの構造解析を行ってきた [67][68]。

構造異性の一環である光学異性とは、像と鏡像が互いに重ね合わせることができない関係をさす。光学異性体は、融点や沸点、密度など物理的性質は全く同じであるが、旋光度の符号のみが異なる。アミノ酸や糖など生体分子の多くはキラルであり、原則として片方のエナンチオマーのみが使われている（アミノ酸ではL体、糖ではD体が主流）。また、アキラルな分子に対する反応性は全く同じだが、別なキラル分子との反応や、キラルな反応場下での反応（たとえば酵素反応）は反応性が異なる。この性質は有機合成においてエナンチオ選択性や不斉合成に応用されており非常に重要である [69][70]。

本研究では、光学活性がゲル化に与える効果を調べることを目的として、光学活性な溶媒を用いてゲル化の観測や構造の変化を調べた。

4.2 実験

サンプルは、信州大学英謙二教授に提供していただいた N^ϵ -lauroyl- N^α -stearylaminocarbonyl-L-lysine ethyl ester(LEE) を有機ゲル化剤として用いた。溶媒は、光学異性体である R-Limonene と S-Limonene を用いた。Limonene は Wako 試薬より購入したものを使用した。図 4.1 に、LEE と Limonene の化学構造式を示す。図中にあるように、R-Limonene はオレンジの香り、S-Limonene はモミの木のマツカサに含まれていてテレピン油の香りがする。人の鼻は、光学異性をかぎ分けることができる例の一つである。有機ゲル化剤は、熱可逆的にゾル-ゲル転移を行う物理ゲルである。以降、R-Limonene、S-Limonene を LEE によりゲル化させたサンプルをそれぞれ LEE/R-Lim、LEE/S-Lim と表記する。溶媒中に分散させた後、80 °C で一時間加熱して溶解させたあと冷却することによりゲル化する。ゲル化過程の観測は、時分割動的光散乱 (TR-DLS) と示差走査熱量測定 (DSC) を用いた。DSC は、リガクの DSC8230 を用いた。また静的な構造の比較として静的光散乱 (SLS) および小角 X 線散乱 (SAXS)、不均一性の比較として DLS の百点測定を行った。DLS 測定では、冷却速度を 0.28 °C/min、DSC 測定では、5 °C/min 一定でゲル化過程を観測した。SAXS 測定は、リガクの Nano Viewer を用いて室温にて測定を行った。光源は CuK α (波長 1.54 Å) を使用した。サンプル濃度は 5, 8, 10, 15 g/L を用いた。図 4.2 にゲルの写真を示す。(a) がゾル、(b) がゲルの写真であり透明なゲルができることがわかる。

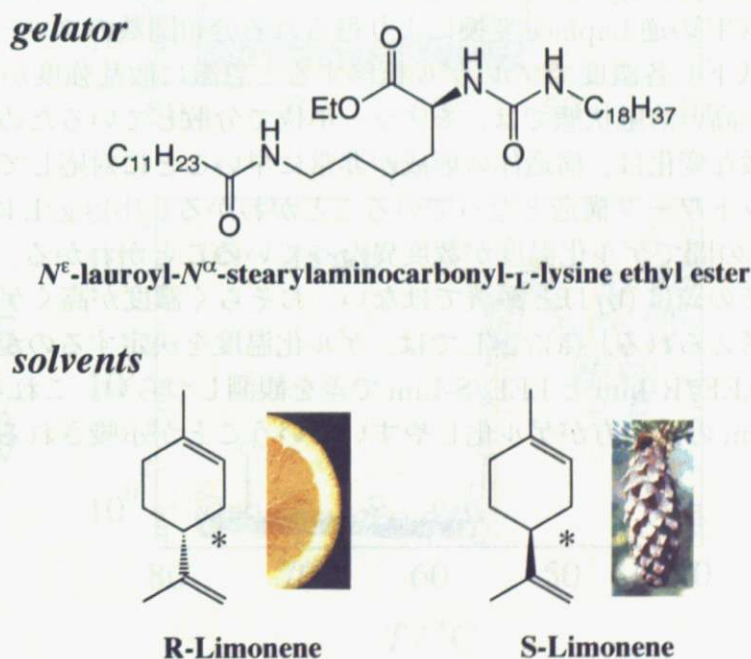


図 4.1: 本研究で用いた有機ゲル化剤と溶媒の化学構造式

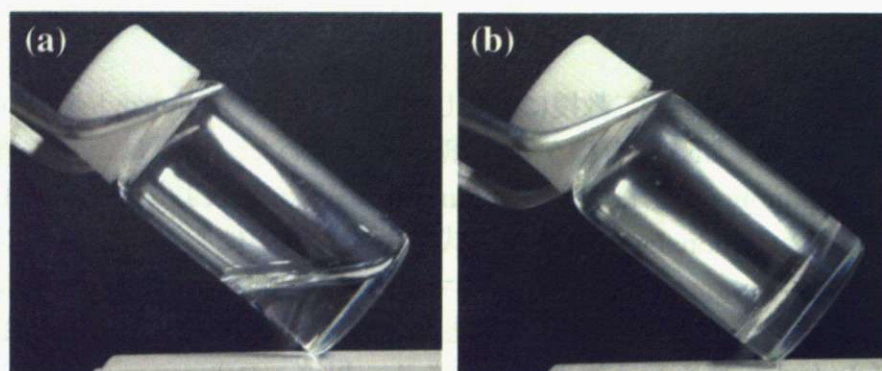


図 4.2: (a) ゾル、(b) ゲル写真。

4.3 結果と考察

図 4.3 に $C = 5, 8, 15$ g/L での TR-DLS 測定結果を示す。DLS 測定では、以下の 4 点よりゲル化点を決定した [71][72]。(i) 散乱強度の急激な増大、(ii) 自己相関関数 (ICF) のべき乗則化、(iii) ICF の逆 Laplace 変換により得られる分布関数のブロードニング、(iv) ICF の初期振幅の低下。各濃度でゾル-ゲル転移すると急激に散乱強度が増大することが確認できる。温度が高い溶融状態では、モノマー単位で分散しているために非常に散乱強度が弱い。この急激な変化は、構造体の形成が非常に早いことに対応しておりゲル化温度以下では即座にネットワーク構造となっていることがわかる。(b) 8 g/L において LEE/R-Lim と LEE/S-Lim の間でゲル化温度が数度異なっていることがわかる。また (c) 15 g/L でも同様であるがその差は (b) ほど顕著ではない。おそらく濃度が高くゲル化速度が早すぎるためであると考えられる。(a) 5 g/L では、ゲル化温度を決定するのが難しい。立ち上がりが緩やかな分 LEE/R-Lim と LEE/S-Lim で差を観測しづらい。これらの結果から、8 g/L では LEE/S-Lim の系の方がゲル化しやすいということが示唆される。

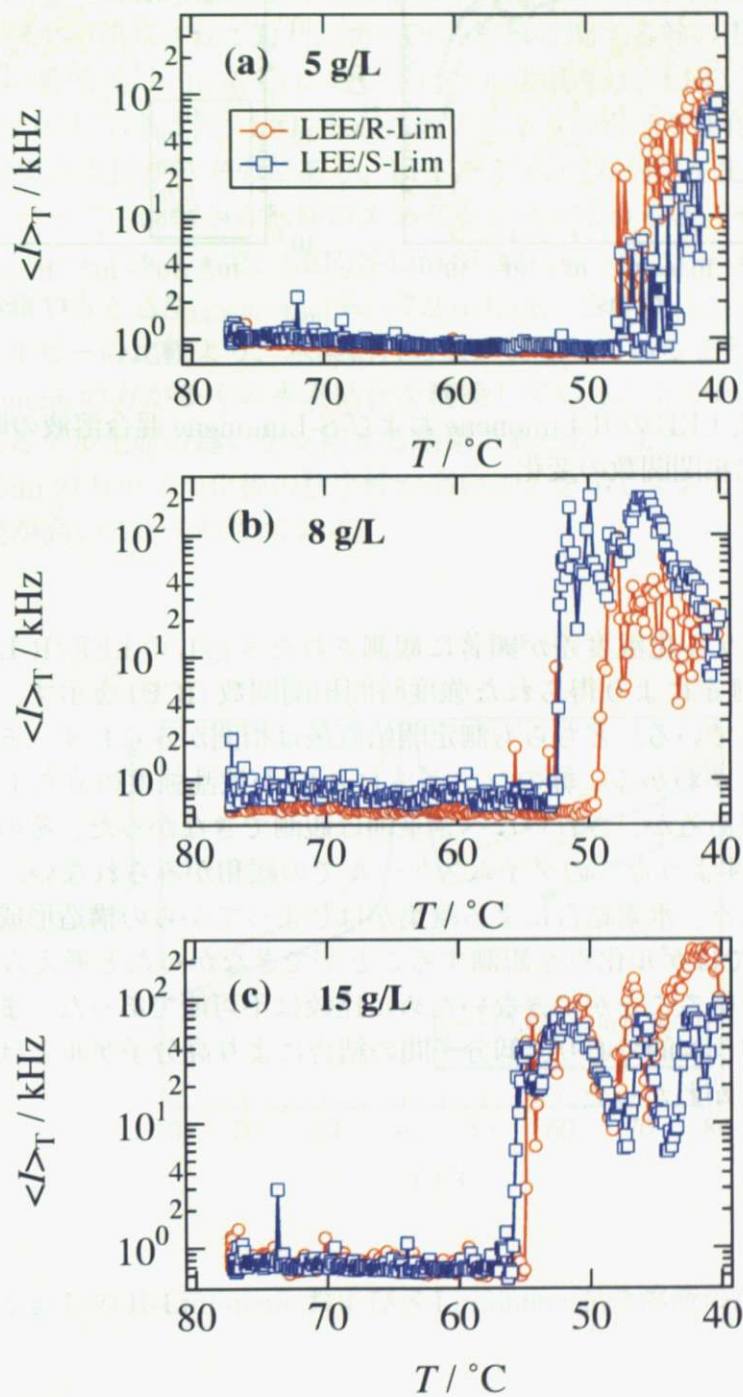


図 4.3: 時分割 DLS 測定を用いたゲル化温度の決定。(a) 5 g/L, (b) 8 g/L, (c) 15 g/L

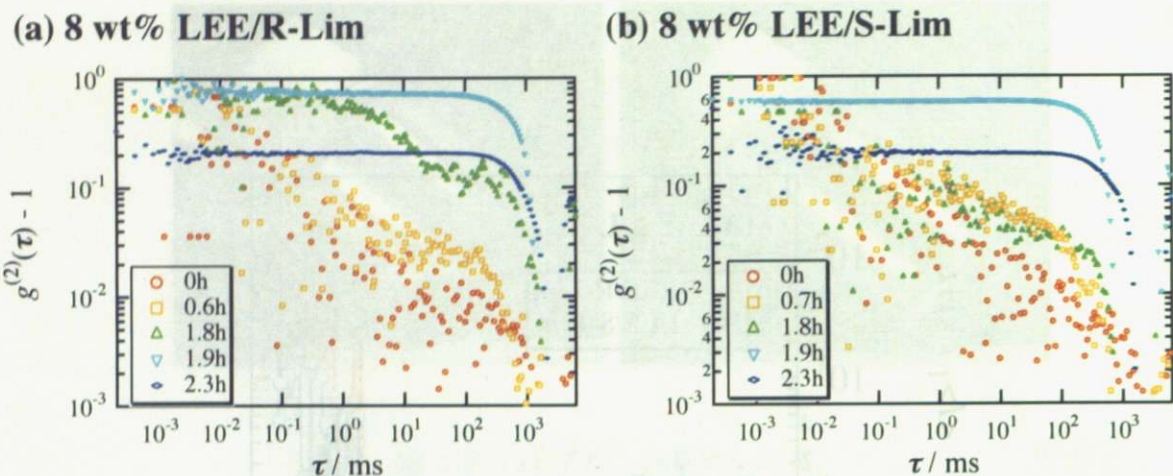


図 4.4: 濃度 8 g/L LEE の R-Limonene および S-Limonene 混合溶液の時分割 DLS 測定により得られた自己相関関数の変化。

図 4.4 には、最もゲル化温度差が顕著に観測された 8 g/L の LEE/R-Lim および LEE/S-Lim の TR-DLS 測定により得られた強度時間相関関数 (ICF) を示す。それぞれ図 4.3(b) のデータと対応している。どちらも測定開始直後は相関がみられず、モノマー単位で均一分散していることがわかる。緑のシンボル (1.8 h) が散乱強度の立ち上がりが観測される点での相関関数であるが、きれいなべき乗則は観測できなかった。その後、次の測定では 1.9 h、2.3 h が示すようなこのタイムスケールでの緩和がみられない、ガラスのような相関関数へと変化した。水素結合による凝集がはじまってからの構造形成が早いために、一測定 30 秒の間隔ではゲル化点を観測することができなかったと考えられる。ゲル化点における相関関数を得ることができないために比較は不可能であった。またゲル相関関数をみてもどちらもガラス的であり、低分子間の結合により高分子ゲルとは異なる剛直な構造をとっていることがわかった。

次に、図4.5に $C = 15 \text{ g/L}$ の LEE/R-Lim と LEE/S-Lim の冷却過程における DSC 測定の結果を示す。冷却速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で行い、数回測定を行った。サンプルはアルミのパンに密封し、空のアルミセルをリファレンスとして用い測定した。DSC は走査速度にも敏感な測定であり、DLS と同じ冷却速度での測定は不可能であった。図をみると、どちらのサンプルも発熱ピークが観測されており、ゾル-ゲル転移に関する熱の出入れがあったことがわかる。またこの濃度 ($C = 15 \text{ g/L}$) においてはゲル化温度は、LEE/R-Lim が 38.6°C で、LEE/S-Lim が 41.0°C であった。LEE/S-Lim の方がより高温でゲル化している。この結果は TR-DLS の結果を支持するものであり、LEE/S-Lim の方がゲル化能が高いと考えられる。また、DSC ピークの面積から転移のエントルピーを求めると、その値は LEE/R-Lim が $\Delta H_{(\text{LEE/R-Lim})} = -2.25 \text{ J/g}$ で、LEE/S-Lim が $\Delta H_{(\text{LEE/S-Lim})} = -2.72 \text{ J/g}$ であり、エントロピーに換算すると $\Delta S_{(\text{LEE/R-Lim})} = -7.2 \text{ mJ/gK}$ 、 $\Delta S_{(\text{LEE/S-Lim})} = -8.7 \text{ mJ/gK}$ であった。エントルピーの比較より、水素結合の数が異なっていることを示しており、つまり LEE/S-Limonene の方が多くの水素結合を構築していることがわかる。これは、ゲル化温度の差によるゲル化能の違いを支持する結果であった。また、エントロピーで比較すると、LEE/S-Lim の方がゲル化後の秩序性が高いことを示しており、同様に LEE/S-Lim の方がゲル化能が高いことを指している。

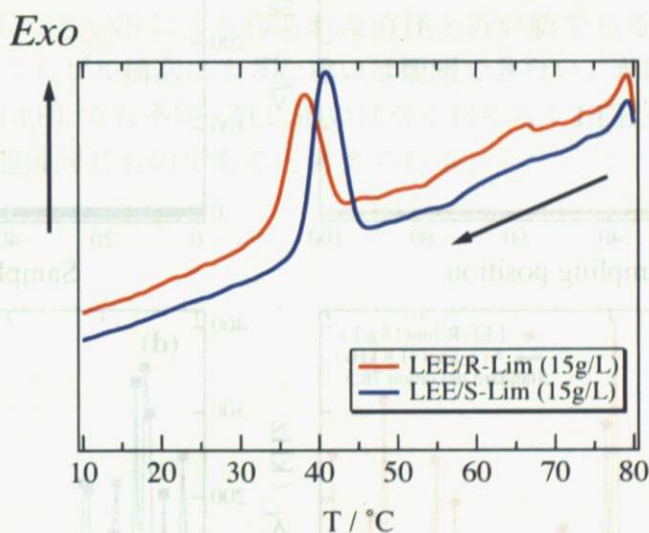


図 4.5: 濃度 15 g/L の R-Limonene および S-Limonene 混合溶液の冷却過程 DSC 結果。

図4.6には、DLSによるレーザー照射位置を変えて測定した百点測定の結果を示す[73][74]。測定ごとにサンプルを回転させて位置を変えながら百点分の散乱強度を測定し、プロットしている。(a)LEE/R-Lim ゾル、(b)LEE/S-Lim ゾル、(a)LEE/R-Lim ゲル、(a)LEE/S-Lim ゲルである。ゾルは 80°C 、ゲルは 25°C で測定した。LEE/R-Lim、LEE/S-Lim どちらもゾル状態では散乱強度が非常に弱く、位置依存性がないことがわかる。モノマー単

位で分散しているために非常に散乱強度が弱い、また強度が弱いと位置依存性があるか確認できないが、分散状態であると系はエルゴード性をもつため依存性はないものと考えられる。どちらのサンプルもゲルになると、急激に散乱強度が増大していることがわかる。またサンプルの位置に依存してその値が大きく揺らいでおり、系が非エルゴード性であることがわかる。実線は百点分の平均散乱強度を示しており、破線が散乱強度の最小値を示している。この最小値は、散乱強度中の動的成分を示している。つまり局所的なゆらぎがほとんどない系であるということがわかる。これは、DLSによる時間相関関数の緩和現象が観測されないことに対応している。また実線の平均値からゆらぎが系の静的成分のゆらぎに対応しており、非常に大きなゆらぎをもっていることがわかる。LEE/R-LimとLEE/S-Limを比較してみると、全体の平均散乱強度も強度の標準偏差もほとんど同じであることがわかる。これは、系のもつ不均一な構造が非常に近いことを示しており、できるゲルの構造が光散乱では区別がつかないということである。

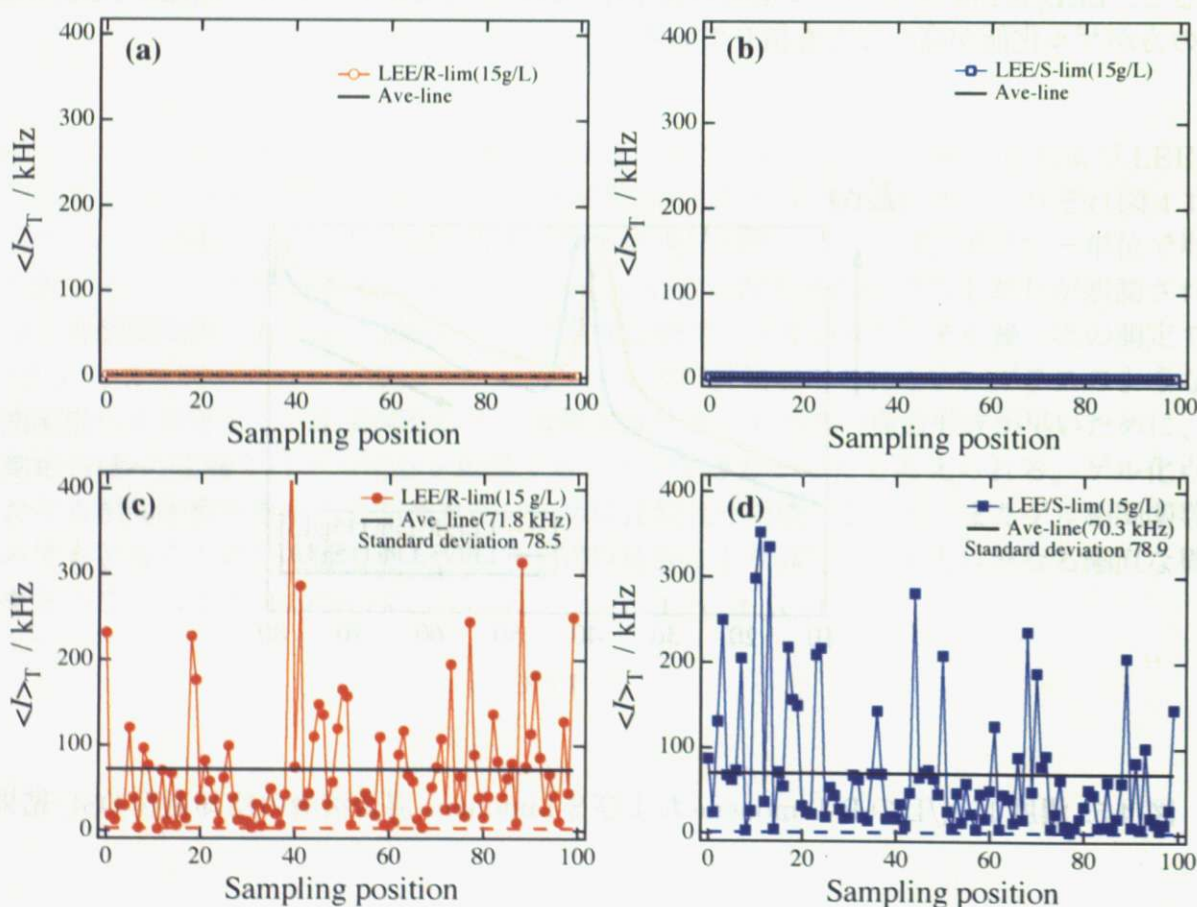


図 4.6: (a), (b): R-Limonene および S-Limonene の濃度 15 g/L LEE のゾル状態 (80 °C) におけるスペックル測定の結果、(c), (d): R-Limonene および S-Limonene の濃度 15 g/L LEE のゲル状態 (25 °C) におけるスペックル測定の結果

図4.7には、 $C = 10$ g/LのLEE/R-LimとLEE/S-LimのSLSとSAXSにより得られた散乱曲線を示す。測定は25 °Cで行った。散乱強度 $I(q)$ は、散乱ベクトル q 絶対強度化は行っておらず、SLSのデータにあうようにSAXSのデータを補正した。LEE/R-LimとLEE/S-Limはほぼ等しい散乱曲線を示している。式(4.1)に、rodの散乱関数を示す。

$$I(q) \propto \int_{\alpha=0}^{\pi/2} \frac{\sin^2(qH \cos \alpha)}{(qH \cos \alpha)^2} \frac{4[J_1(qR \sin \alpha)]^2}{(qR \sin \alpha)^2} \sin \alpha d\alpha \quad (4.1)$$

ここで、 $2H$ と $2R$ はそれぞれrodの長さおよび直径であり、 α はrodの軸と散乱ベクトルの間の角度である。ランダム配向のrodのアスペクト比が非常に大きい場合 ($H \gg R$)、式(4.1)は以下のように近似できる。

$$I(q) \sim \frac{1}{qH} \left[\frac{J_1(qR)}{qR} \right]^2 \quad (4.2)$$

実線は、式(4.2)より得られた、直径 $2R = 130$ Åの細く長い棒の散乱関数である。これは、以前に報告されたSANSにより得られた直径と近い値である [68]。LEE/R-LimとLEE/S-Limを比較してもゲル構造に大きな違いは観測できない。光散乱のレンジにおけるスペックルの比較 (図4.6) でも不均一性に違いはなくおそらくLEE/R-LimとLEE/S-Limは形成するゲルの構造は同じものであると考えられる。

図 4.7 は、 $C = 10 \text{ g/L}$ の LEE/R-Lim と LEE/S-Lim の SAXS および SLS 測定結果を示している。縦軸は強度 $I(q)$ (a.u.)、横軸は散乱ベクトル q (\AA^{-1}) の対数スケールで示されている。SLS 領域 ($q < 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) では、両者のデータはほぼ一致し、直線的な傾きを示している。SAXS 領域 ($q > 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) では、両者のデータは異なる傾きを示している。図には、両者のデータに合わせたフィット曲線 (fitted curve) が描かれている。

(4.1)

図 4.7 は、 $C = 10 \text{ g/L}$ の LEE/R-Lim および LEE/S-Lim ゲルの SAXS および SLS 測定結果を示している。

(4.2)

図 4.7 は、 $C = 10 \text{ g/L}$ の LEE/R-Lim および LEE/S-Lim ゲルの SAXS および SLS 測定結果を示している。縦軸は強度 $I(q)$ (a.u.)、横軸は散乱ベクトル q (\AA^{-1}) の対数スケールで示されている。SLS 領域 ($q < 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) では、両者のデータはほぼ一致し、直線的な傾きを示している。SAXS 領域 ($q > 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) では、両者のデータは異なる傾きを示している。図には、両者のデータに合わせたフィット曲線 (fitted curve) が描かれている。

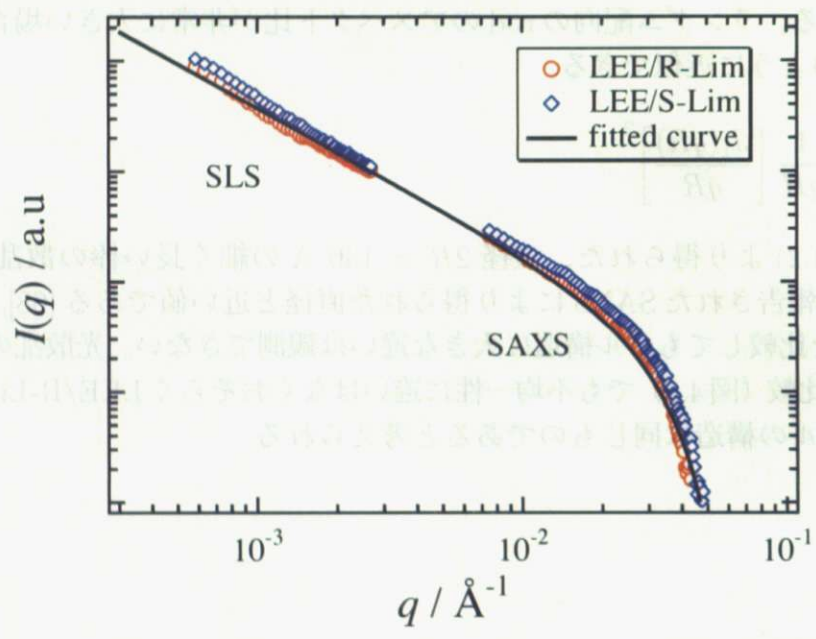


図 4.7: $C = 10 \text{ g/L}$ の LEE/R-Lim および LEE/S-Lim ゲルの SAXS および SLS 測定結果

4.4 まとめ

光学活性を有する有機ゲル化剤 (N^ϵ -lauroyl- N^α -stearylaminocarbonyl- L -lysine ethyl ester) の光学活性がゲル化に与える効果について、溶媒に光学活性を有する R-Limonene、S-Limonene を用いて比較を行った。以下のことがわかった。

1. 時分割 DLS 測定により冷却速度 $0.28\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ でのゲル化温度を決定し、R-Limonene と S-Limonene で比較したところ S-Limonene の方がゲル化温度が高かった。最大で 8 wt% において $2\text{ }^\circ\text{C}$ 以上異なった。
2. TR-DLS から得られる相関関数がべき乗則が確認できずに非エルゴード的な挙動に変化しており、LEE のゲル化は DLS ではトレースできないほど短い時間でパーコレーションが起こっていることがわかった。
3. 15 wt% において DSC によるゲル化温度の比較でも DLS と同様に S-Limonene の方がゲル化温度が高いという結果を得た。
4. DLS によるゲル構造の不均一性の評価 (百点測定) よりできるゲルの不均一性にほとんど違いがないことがわかった。
5. SLS および SAXS 測定により、棒の直径が約 130 \AA の構造を作っていることがわかった。しかし R-Limonene、S-Limonene で違いは確認できなかった。
6. 溶媒の光学活性が LEE に与える影響はダイナミクスには現れるが、できるネットワーク構造には大きな影響を及ぼさないということがわかった。これは溶媒の構造が単純であるために影響が小さいのであり、より大きな分子構造をもつキラル分子を用いることで、酵素の基質特異性のようにより顕著な差が確認できると予想している。