

# 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

本章においては、粒子と高分子の混合液が示す特殊なレオロジー挙動と分子レベルでの微細構造の関係性を明確にすることを目的としている。まず、5.1においては斥力作用をもつ液滴（エマルジョン）と高分子の混合系を用いた。次に、5.2では、球状の液滴であった分散媒体を異方性粒子 clay にかえて実験を行った。clay 同士は引力相互作用により凝集しやすい。この二つのサンプルは、粒子の分散状態が異なるほか、高分子との相互作用も変化するため、異なったレオロジー挙動を示す。具体的には、それぞれ shear thickening（粘度増大効果）と shear thinning（粘度減少効果）が観測される。小角中性子散乱測定を用いて、レオロジー物性と構造の関係性についての研究を行った。

## 5.1 Shake gel

### 5.1.1 概要

複雑液体と呼ばれるコロイドや界面活性剤などの分散系や高分子溶液は、せん断場において様々な興味深いレオロジー的挙動を示すことが知られている [80][81][82]。例えば、dilatancy, thixotropy, rheopexy や shear thinning, shear thickening などである。これらの性質は構造と物性というアカデミックな研究対象であるとともに、日常生活とも密接に関わりをもっている。医薬品や化粧品、ペンキなどがその例である。これら複雑液体のマクロスコピックな構造と物性を研究することで、さらなる飛躍向上が期待できるといえる。本研究では、複雑液体のなかでもナノサイズの oil in water タイプのエマルジョンと高分子の混合溶液においてある特定の濃度領域でのみ観測される shear thickening（粘度増加効果）を研究対象としている [83]-[87]。試験管等に入れて振ることで（せん断印加）によりゾル-ゲル転移を行うため Shake gel と呼ばれており、Shake gel の一種である [88][89]。Shake gel は、図 5.1 のように高分子が球状粒子を橋かけすることにゾル-ゲル転移する。そのゲル化機構に関して多くのメカニズムおよびモデルが考えられている [90]-[95]。本研究では、Shake gel の物性と構造の関係をレオメーターによる粘度測定と小角中性子散乱の同時測定 (Rheo-SANS) を行い詳細な議論を行う [96][97]。

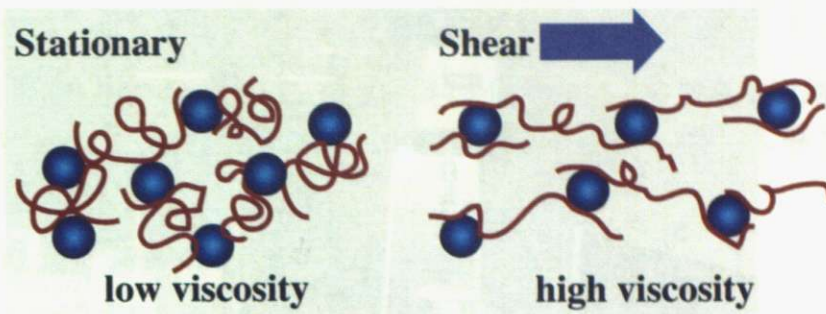


図 5.1: せん断誘起型ゾル-ゲル転移 (Shake gel) の図

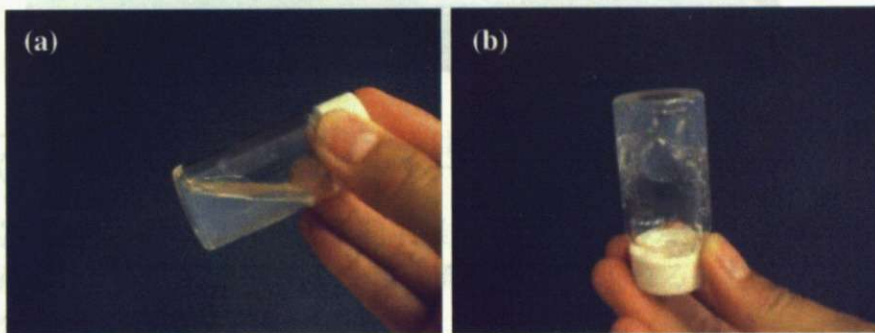


図 5.2: (a) せん断印加前の粘性体 Shake gel、(b) せん断印加後の粘弾性体 Shake gel の写真。

### 5.1.2 Rheo-SANS の設置

本章では、レオロジー的物性とそのマイクロスコピックな構造の関連性を調べることを研究目的としている。そのためにはレオロジーと構造解析測定 of 同時測定を行うことは不可欠である。そこで我々は、日本原子力研究開発機構東海研究所の改造 3 号原子炉 (JRR-3M) に設置された東大物性研の小角中性子散乱装置 (SANS-U) に新規レオメーターオプションの導入を行った。レオロジーの測定は Anton Paar 社製の粘弾性測定装置 MCR-501 を用い、ビームライン上のサンプル台に載せ使用した。



図 5.3: SANS-U のレオメーターオプション (Rheo-SANS)

図 5.4(a) は石英セルの写真である。内筒は直径 48mm、外筒は直径 50mm、Gap は 1mm でありビームパスは 2mm である。必要サンプル量は約 15mL である。セルは、二重円筒型石英セルであり、中性子ビームの入射位置は図 5.4(b) に示すように、円筒セルの radial 方向と tangential 方向の二カ所があり、それぞれ流れの向きに対して垂直、平行方向の試料の様子を観測することができる。

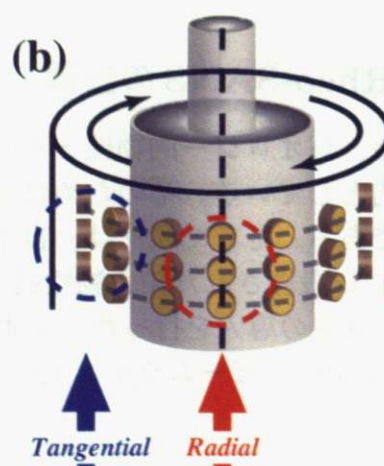
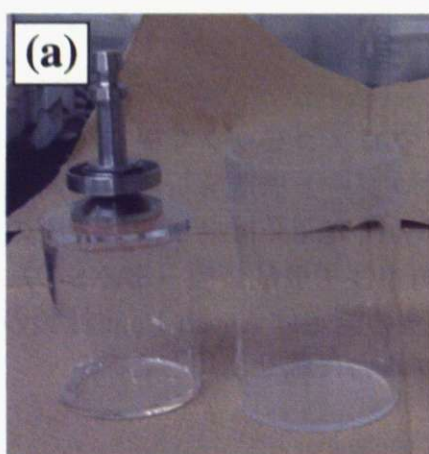


図 5.4: SANS-U レオメーターオプションの石英セル。

### 5.1.3 Percus-Yevick の式

本研究では、粒子の濃度がやや高いために粒子間干渉による散乱が観測された。ここでは、解析で用いた structure factor である Percus-Yevick の式について導入を行う。

#### 粒子間干渉因子

2章で述べたように球の散乱関数は

$$\begin{aligned} I(q) &= KnP(q) \\ P(q) &= v_1^2 \Phi^2(qR_1) \\ I(q) &= Knv_1^2 \Phi^2(qR_1) \\ \Phi(qR_1) &= \frac{3}{(qR_1)^3} [\sin(qR_1) - (qR_1)\cos(qR_1)] \end{aligned}$$

である。ここで  $K$  はコントラスト因子、 $n$  は粒子の数密度、 $R_1$  は球の半径、 $v_1$  は球の体積  $v_1 = (4\pi/3)R_1^3$  である。

媒体中で、粒子濃度が高くなると粒子間距離が接近するため、粒子間の干渉が無視できなくなる。粒子間干渉は構造因子  $S(q)$  として散乱関数に現れる。粒子間干渉効果は動径分布関数  $g(r)$  を用いて

$$S(q) = 1 + 4\pi n \int_0^\pi [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr$$

と表すことができる。

#### Debye equation

Debye はこの問題を半径  $R_2$  の剛体球ガスについて解き、

$$\begin{aligned} g(r) &= \begin{cases} 0 & r < 2R_2 \\ 1 & r \geq 2R_2 \end{cases} \\ I(q) &= Knv_1^2 \Phi^2(qR_1) [1 - 8nv_2 \Phi(2qR_2)] \end{aligned}$$

を得た。ここで、剛体球の半径は  $R_2 (\geq R_1)$  とし、球の実半径  $R_1$  と相互作用がおよぶ半径  $R_2$  (剛体球の半径) がことなる場合も考慮した。

## Fournet equation

しかし、この式 ( $R_2 = R_1$  のとき) は球の体積分率が 0.125 を超えると、値が負になってしまい、不具合が生じる。そこで、Fournet はその理由が 2 体相互作用までしか考慮されていないことだと気づき、3 体相互作用まで考慮して、次の式を得た。

$$I(q) = KnP(qR_1) \frac{1}{1 - n(2\pi)^{3/2}\varepsilon\beta(qR_2)}$$
$$\beta(qR_2) = \frac{2}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^\infty [\exp^{-\phi(r)/kt} - 1] \frac{\sin(qR)}{qr} r^2 dr$$
$$\varepsilon \approx 1$$

この Fournet の式は

$$\phi = \begin{cases} \infty & 0 < r \leq 2R_2 \\ 0 & 2R_2 < r \end{cases}$$
$$I(q) = Knv_1^2\Phi^2(qR_1) \frac{1}{1 + 8nv_2\Phi(2qR_2)}$$

と解くことができる。

## Zernike-Prins 関数

次に直接相関関数と相関関数とを結びつける。相関関数  $h(r)$  は動径分布関数  $g(r)$  と、以下のような関係にあり、直接相関関数  $c(r)$  を用いて以下のように積分方程式で与えられる。

$$h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1$$
$$h(r_{12}) = g(r_{12}) + n \int c(r_{13})h(r_{12})dr_3$$

この式を  $q$  空間で解いて、

$$S(q) = \frac{1}{1 - nC(q)}$$

が得られる。

## Percus-Yevick equation

直接相関関数の近似形として以下の式が有効である。

$$\begin{aligned}
 c(r) &\cong [\exp^{-\phi(r)/kT} - 1] \exp^{\phi(r)/kT} g(r) \\
 c(r) &= -(\alpha + \beta s + \gamma s^3) \\
 \alpha &= \frac{(1 + 2\eta)^2}{(a - \eta)^4} \\
 \beta &= -\frac{6\eta(1 + \eta/2)^2}{(1 - \eta)^4} \\
 \gamma &= \frac{1}{2} \frac{\eta(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4} \\
 s &= \frac{r}{2R_2}, \quad \eta = \frac{4\pi R_2^3 n}{3}
 \end{aligned}$$

ここで、 $\eta$  は剛体球の体積分率である。これらを用いると、直接相関関数および全相関関数は

$$\begin{aligned}
 C(q, R_2, \eta) &= -4\pi \int_0^{2R_2} (\alpha + \beta s + \gamma s^3) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \\
 S(q, R_2, \eta) &= \frac{1}{1 + 24\eta[G(A)/A]} \\
 A &= 2qR_2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 G(A) &= \frac{\alpha}{A^2} (\sin A - A \cos A) \\
 &+ \frac{\beta}{A^3} [2A \sin A + (2 - A) \cos A - 2] \\
 &+ \frac{\gamma}{A^5} \{-A^4 \cos A + 4[(3A^2 - 6) \cos A + (A^3 - 6A) \sin A + 6]\}
 \end{aligned}$$

のようになる。よって、規格化された散乱強度は  $\Phi(0) = 1, S(0) = 1/\alpha$  を用いて、

$$I_N(q, R_1, R_2, \eta) \equiv \frac{I(q)}{I(0)} = \frac{S(q)P(q)}{S(0)P(0)} = S(q, R_2, \eta) \Phi^2(aR_1) \alpha$$

と得られる [75]。

## Modified Percus-Yevick equation

Percus-Yevick の式は、 $R_1 = R_2$  のコアと同じポテンシャル半径をもつ場合の式であるが、実際には球の実半径  $R_1$  と相互作用がおよぶ半径  $R_2$  が異なる系へと Fournet 式を拡

張ることができる。すでに導出では  $R_1$ 、 $R_2$  を用いており一般化した式を求めている。ただ、注意することは実際の球の体積分率  $\phi$  は剛体球のそれ  $\eta$  でなく、 $\eta$  より、

$$\phi = \eta \left( \frac{R_1}{R_2} \right)^3 = \frac{4\pi}{3} R_1^3 n$$

と修正される。この式を用いることにより、弱い粒子間干渉効果がある球状粒子系の散乱関数を一般的に記述することができる [76][77]。

#### 5.1.4 実験

本研究で用いるサンプルである、ナノサイズのエマルジョンと 2-hydroxyethyl cellulose の混合製剤試料は、株式会社花王スキンケア 1 研の川田、久米、佐野らにより開発されたものである。ナノサイズのエマルジョンは高圧乳化法と呼ばれる手法により精製され、30 wt% グリセロール、3 wt% エタノール、16 wt% オイル (dimethylpolysiloxane)、5 wt% 脂肪酸 (*N*-(hexadecyloxyhydroxypropyl)-*N*-hydroxyethylhexadecanamide)、1.5 wt% アニオン性界面活性剤 (*n*-stearoyl-*L*-glutamic acid monosodium) を含んでいる [98]。溶媒は通常 H<sub>2</sub>O を用いるが、本研究では小角中性子散乱 (SANS) を用いるために D<sub>2</sub>O を用いて調製した。以降ナノサイズのエマルジョンは NE と省略する。動的光散乱 (DLS) 測定による NE の流体力学的半径  $R_h$  は 15.6 nm であった。また NE 原液においては、SANS 測定により近接粒子間距離  $a = 34.9$  nm、半径  $R = 16.5$  nm とわかっている [99]。Shake gel はこの NE 原液を様々な倍率で希釈し、そこに 2-hydroxyethyl cellulose (HEC) を混合することにより作られる。HEC は、粘度平均分子量  $M_v = 1.30 \times 10^6$  g/mol で、流体力学的半径  $R_h = 41.9$  nm である。また、HEC のモノマー分子量は 456.4 g/mol であり、重合度  $N$  は  $2.85 \times 10^3$  と計算される。サンプルコードとして  $D_x/y$  という表記を用いる。x は NE の使用分率であり 100 を調整時とし半分希釈して使用する際は 50 となる。y は HEC の重量分率を指す。例えば D50/04 は、50% の NE と 0.4 wt% HEC の混合溶液を示す。

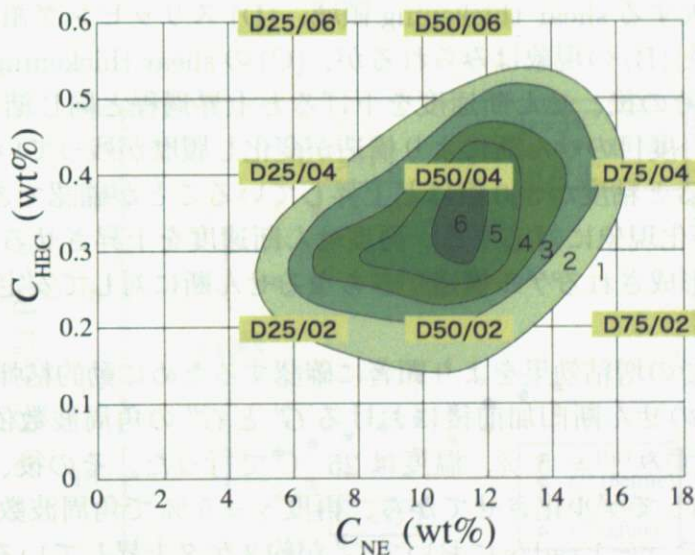


図 5.5: NE と HEC の濃度を変化させた際の Shake gel の増粘効果。数値が大きいとせん断を加える前後での粘度の差が大きいことを示す。



図 5.5 に NE と HEC の分率を変えた際の粘度増大効果のカウンターマップを示す。せん断印加前後の粘度の比をファクターとして求めた。一定のせん断を印加した後、粘度を回転粘度計を用い周波数 30 Hz、温度 25 °C で測定した。ファクターが大きいほど、粘度比が大きく高い増粘効果が働くことを示しており、D50/04 が最も最適な濃度であり、またこの shear thickening 現象は非常に狭い濃度域でしか起こらないということがわかる。本研究では、以降この最も増粘効果の大きい D50/04 のサンプルを用いて実験を行った。

### 5.1.5 結果と考察

D50/04 のサンプルを用いて、増粘効果の観測を行った。D50/04 と各構成成分の粘度のせん断速度依存性を図 5.6 に示す。低せん断速度 ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) から高せん断速度 ( $10^3 \text{ s}^{-1}$ ) への上昇過程および下降過程の粘度を測定した。それぞれの構成要素のみの粘度は、0.4 wt% HEC は shear thinning を、50 % NE は Newtonian 流体の挙動を示す。履歴は残らず、上昇下降の過程に関わらず同じ結果を得ることができる。また、黒の実線は、それぞれの単純な和であり、混合すると大きくその物性を変化させるということがわかる。D50/04 では、低せん断速度領域から顕著な変化がみられ 4 つの領域に分けることができる。低せん断速度から (A) 粘度が速度に依存しない Newtonian 領域、(B) 粘度が減少する shear thinning 領域、(C) 粘度が増大する shear thickening 領域、(D) スリッピング領域である。通常の高分子溶液では (A) と (B) の現象はみられるが、(C) の shear thickening は Shake gel の特徴的な挙動である。その後、せん断速度を下げると上昇過程と同じ結果を示さないことがわかる。これは、一度目のせん断により構造が変化し履歴が残っているためである。低せん断速度で比較すると粘度が 300 倍ほど上昇していることが確認できる。これが、Shake gel の振動後のゲル化現象に対応する。再度せん断速度を上昇させると下降させた粘度の後を辿る。これは形成されるゲル構造がさらなるせん断に対して安定であることを示している。

次に、定常状態での増粘効果をより顕著に確認するために動的粘弾性測定を行った。図 5.7 には、D50/04 のせん断印加前後における  $G'$  と  $G''$  の角周波数依存性を示す。まず、せん断印加前にひずみ  $\gamma = 5 \%$ 、温度は 25 °C で行った。その後、10 分間せん断速度  $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$  を印加してゲル化させてから、再度  $\gamma = 5 \%$  で角周波数依存性の測定を行った。ゲル化の前後で  $\omega = 1 \text{ rad/s}$  において  $G'$  が約 3 ケタ上昇している。さらに、 $G'$  と  $G''$  の大きさを比較すると、 $G' < G''$  から  $G' > G''$  に変化しており、明確にせん断誘起型のゾル-ゲル転移であることを示している。

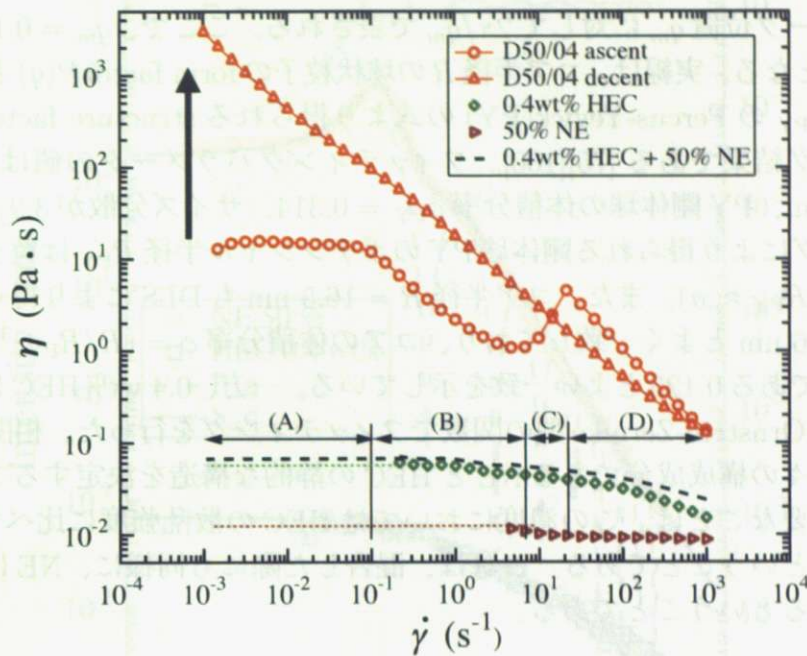


図 5.6: Shake gel および構成成分である 50 % NE, 0.4 wt % HEC の粘度のせん断速度依存性。破線は NE と HEC の粘度の和。

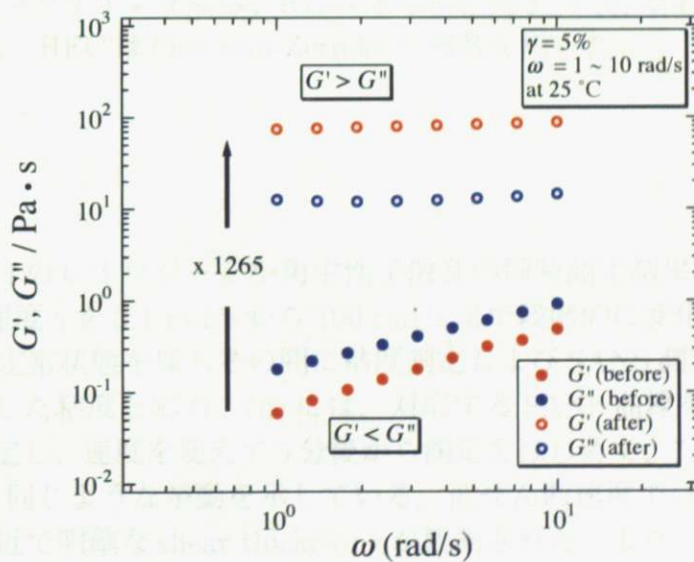


図 5.7: Shake gel のせん断印加前後の動的粘弾性測定結果の比較。せん断は  $100\text{s}^{-1}$  を 10 分間かけた。

図 5.8 には、50 %NE と 0.4 wt%HEC の SANS 測定により得られた散乱曲線を示す。50 %NE の散乱曲線には、ピークを持っており粒子間干渉が観測される。この平均の粒子間距離  $a$  はピーク位置  $q_m$  に対して  $2\pi/q_m$  で表される。ここで、 $q_m = 0.143 \text{ nm}^{-1}$  であり、 $a = 43.9 \text{ nm}$  となる。実線は、コア半径  $R$  の球状粒子の form factor  $P(q)$  と、Percus-Yevick 剛体球半径  $R_{PY}$  の Percus-Yevick(PY) の式より得られる structure factor,  $S(q)$  を用いたフィッティング結果である [75][100]。フィッティングパラメータの値は、 $R = 16.5 \text{ nm}$ 、 $R_{PY} = 21.4 \text{ nm}$ 、PY 剛体球の体積分率  $\phi_{PY} = 0.314$ 、サイズ分散が  $3.9 \text{ nm}$  である。このフィッティングにより得られる剛体球 PY のポテンシャル半径  $R_{PY}$  は粒子間距離によく一致している ( $2R_{PY} \approx a$ )。また、コア半径  $R = 16.5 \text{ nm}$  も DLS により得られた流体力学的半径  $R_h = 15.6 \text{ nm}$  とよく一致しており、コアの体積分率  $\phi = (R/R_{PY})^3 \phi_{PY} = 0.144$  となり、仕込み値である  $0.125$  とよい一致を示している。一方、0.4 wt%HEC は高分子溶液の散乱関数である Ornstein-Zernike 型の関数でフィッティングを行った。相関長は  $\xi = 3.9 \text{ nm}$  となった。個々の構成成分である NE と HEC の静的な構造を決定することができた。ここで、最も重要なことは、この濃度においては HEC の散乱強度に比べて NE は約  $10^3$  ほど強度が強いということである。これは、混合した際にも同様に、NE による散乱が支配的に観測されるということである。

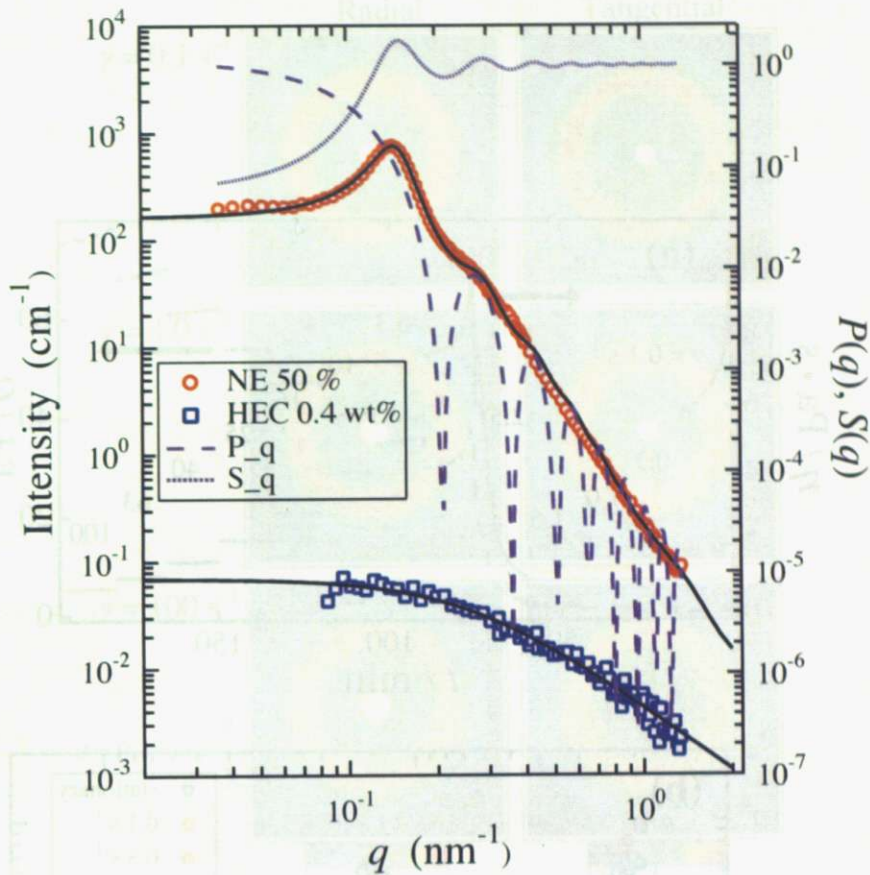


図 5.8: 50% NE および 0.4 wt% HEC それぞれの SANS 曲線。実線は理論関数によるフィッティング結果。フィッティングには、NE は球の形状因子、 $P(q)$  と Percus-Yevick の構造因子、 $S(q)$  を用いた。HEC は Ornstein-Zernike の関数を用いた。

図 5.9 に、D50/04 のレオロジーと小角中性子散乱の同時測定結果を示す (Rheo-SANS)。印加するせん断速度  $\dot{\gamma}$  を 0.1 rad/s から 100 rad/s まで段階的に変化させて測定を行った。各速度で 15 分間定常状態を保ちその間に粘度測定および SANS 測定を行った。(a) には、30 秒ごとに測定した粘度と応力、(b) には、対応する SANS 曲線を示す。SANS 測定は、カメラ長 12m 測定し、速度を変えて 5 分後から測定をはじめて、7 分間測定を行った。粘度  $\eta$  は、図 5.6 と同じような挙動を示している。低せん断速度では、shear thinning を示し、 $\dot{\gamma} \approx 4 \text{ s}^{-1}$  付近で明確な shear thickening が観測された。また SANS 曲線においては、 $q \approx 0.14 \text{ nm}^{-1}$  付近で明確なピークが観測される。これは、図 5.8 と同様に NE 由来のピークであるが、おもしろいことにせん断速度を変化させてもピークの位置は変化せずに、ブロードになっているだけである。それに加えて、shear thickening 現象後速度が上がるにつれて、low- $q$  領域の散乱強度の増大が見られる。

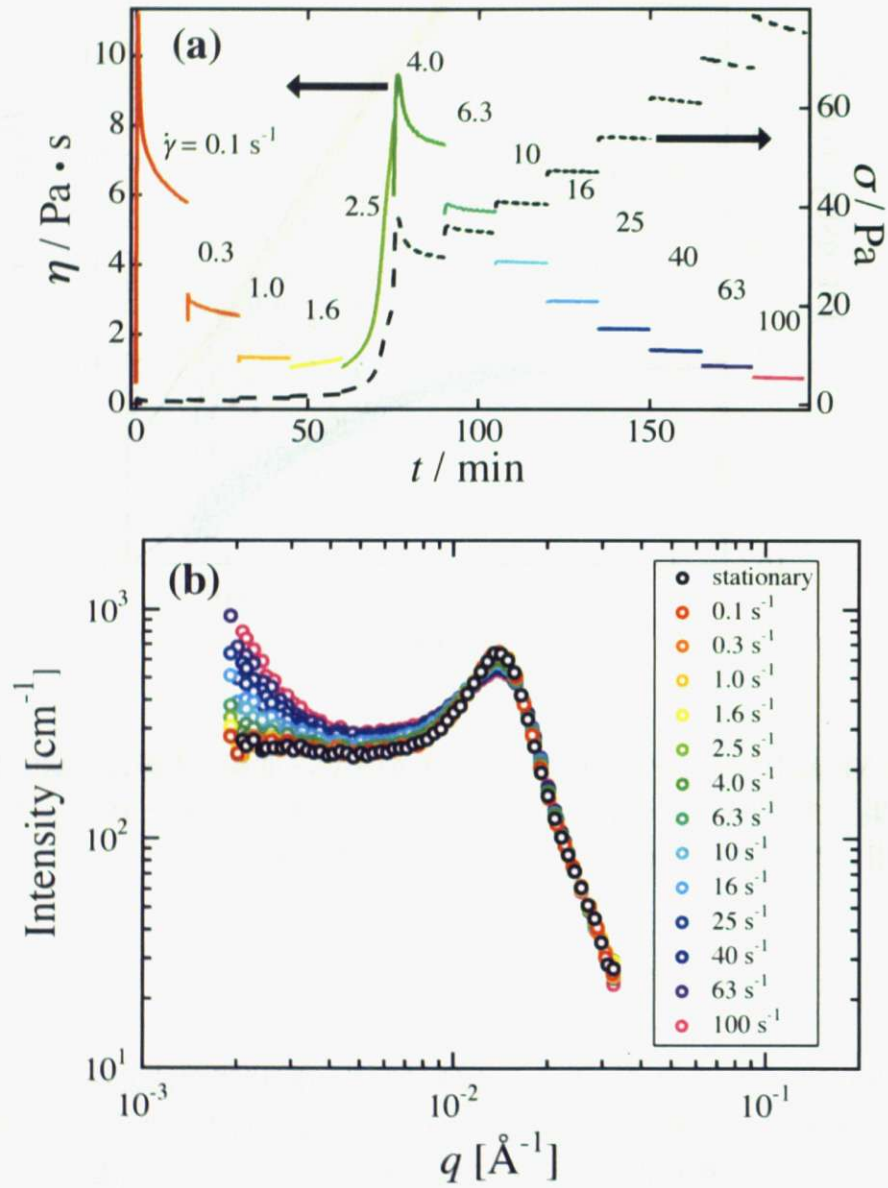


図 5.9: Rheo-SANS によるレオロジーと SANS の同時測定結果。一定速度で 15 分間せん断を印加し、段階的に速度をあげて測定した。(a) Shake gel の粘度および応力変化。(b) SANS 曲線。

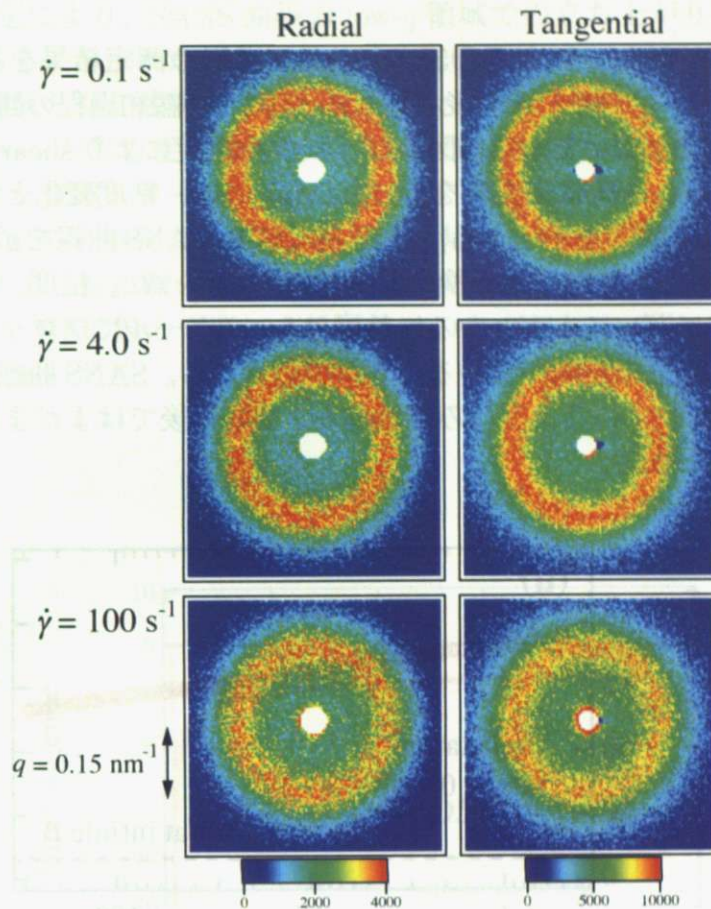


図 5.10:  $\dot{\gamma} = 0.1, 4.0, 100\text{s}^{-1}$  における SANS 二次元パターン。

図5.10に、D50/04の2D-SANSプロファイルを示す。ビーム照射位置をRadialとTangential方向で測定し、せん断速度は $\dot{\gamma} = 0.1\text{s}^{-1}$ とshear thickeningが起こる点 $\dot{\gamma} = 4.0\text{s}^{-1}$ および高せん断速度 $\dot{\gamma} = 100\text{s}^{-1}$ の結果を示す。一次元プロファイルでも観測されたようにピークのブロードニング、low- $q$ 領域での強度増大を除いて大きな変化は見られない。興味深いことは、最も速い $\dot{\gamma} = 100\text{s}^{-1}$ においても異方性のパターンが見られないことである。つまりNEは流れの場においても、静置状態と変化せず同じ間隔を保ち流動しているということである。より詳細な情報を得るためには溶媒のコントラストを変化させてコントラストマッチング法を用いる必要があるが、NEの構成成分（オイルや界面活性剤など）が複雑である、NEの散乱強度がHECに比べて非常に強い（ $> 10^3$ ）の理由により非常に難しい。これらの1次元および2次元の散乱パターンは、NEが粒子間距離を変えないように相分離しているということを示している。ピーク位置は変化しないために距離は変わらないが、さらに大きな塊としてとらえるとそのグレイン間で相分離が起き不均一性が生じているということである。これがlow- $q$ 領域の散乱強度増大となり現れる。

図 5.11 に、Rheo-SANS による D50/04 の緩和過程の測定結果を示す。はじめに  $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$  を印加しゲル化させ、その後  $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$  にして緩和過程の観測を行った。静置状態では粘度を測定できないために、図 5.6、図 5.9 の測定により shear thickening が起きない速度である  $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$  にて実験を行った。(a) には、粘度変化と定常状態で測定した  $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$  粘度 (破線) を示す。(b) には、対応する SANS 曲線を示す。SANS 測定は最初の 3 分間は 60 秒、その後は 300 秒の時分割測定を行った。粘度、SANS どちらの測定からも緩和が非常に遅いことがわかる。粘度は log スケールでプロットしているが完全に緩和するには数日以上の時間がかかることが予想される。SANS 曲線においても、若干の low- $q$  の強度が減少しているようにみられるが、250 分後ではまだまだ不均一性は解消されていないことがわかる。

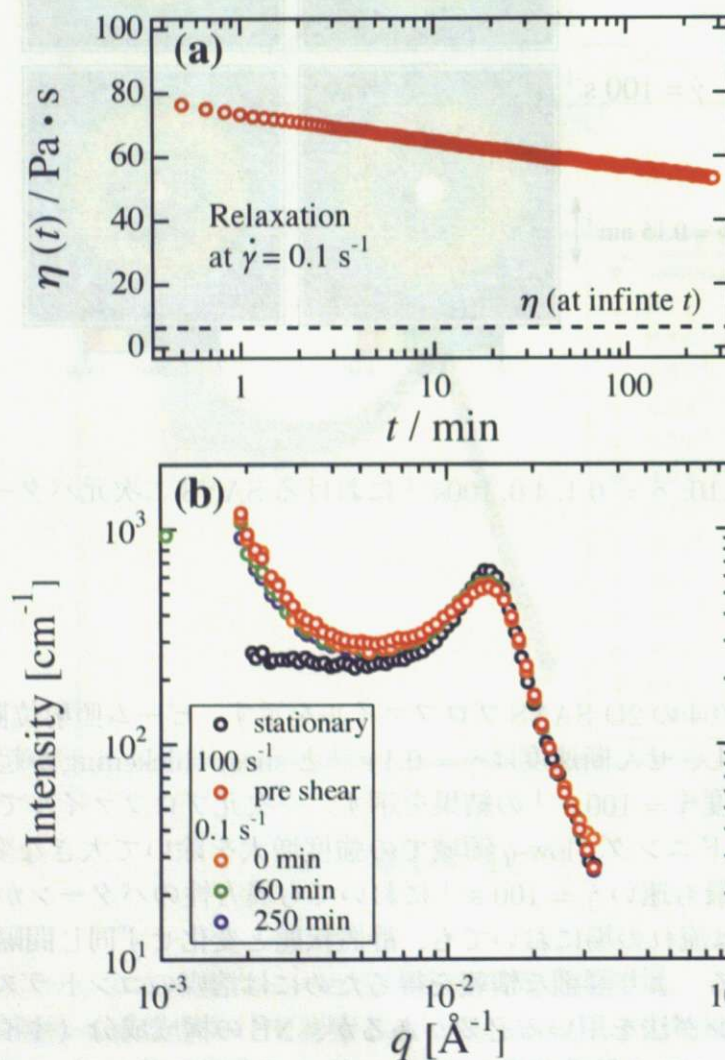


図 5.11: Rheo-SANS による Shake gel の緩和過程の測定。 $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$  でせん断を加えた後、 $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$  で測定。(a) 粘度の減衰過程、(b) SANS 曲線。

Rheo-SANS 測定により、SANS 曲線の low- $q$  領域での立ち上がりがレオロジー的な緩和現象と関係があることがわかった。これは、自発的に HEC 鎖が NE 粒子から離れるつまり構造緩和の現象として説明できる。また、大きなせん断 ( $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ ) を印加しても SANS の 2D パターンが異方性を示さないのは、NE と HEC の散乱強度の差が大きいためであり、より大きな空間スケール、もしくは HEC のみを観測した場合は異方性が確認できるものと予想される。重要なことは、高せん断場においても NE の形状および近接の粒子間距離が変化せずに長距離の不均一性のみが増大することである。Shake gel の shear thickening 現象は、HEC 鎖の変形による橋かけのみで起こるパーコレーション転移によるものであることがわかる。

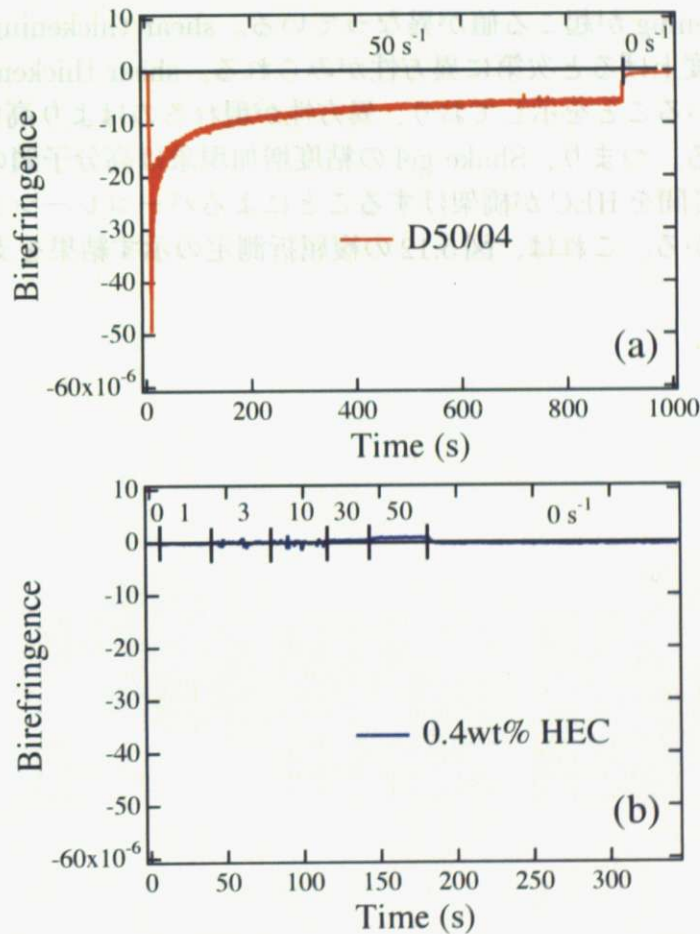


図 5.12: (a)D50/04、(b)0.4 wt% HEC のせん断印加前後における複屈折率の測定結果。



図 5.12 に、(a)D50/04、(b)0.4 wt%HEC の流動複屈折のせん断速度を変化させた際の経時変化を示す。複屈折は  $\Delta n \equiv n_{\parallel} - n_{\perp}$  により表される。ここで  $n_{\parallel}$  と  $n_{\perp}$  はそれぞれ流動方向に対して平行および垂直方向の屈折率である。印加したせん断速度は図中に示した値を用いた。D50/04 は  $50 \text{ s}^{-1}$  で大きな複屈折を示しており、これは shear thickening を示す D50/04 では HEC がせん断により実際に引き延ばされていることを示している。また 0.4 wt%HEC 溶液はせん断を加えても変化を示さない。この結果は HEC 鎖が、NE がないと伸張しないことを強く支持しており、斥力により流動場でも近接粒子間距離を変えない NE が留め金のように働いているということがわかる。

図 5.13 には、D50/04 の粘度と小角光散乱の同時測定結果を示す。この測定における空間スケールは  $\mu\text{m}$  オーダーである。サンプル調製には軽水を用いているため重水を用いたときと shear thickening が起こる値が異なっている。shear thickening が起こると強度が増加し、せん断速度上げると次第に異方性がみられる。shear thickening による不均一性の発現が一致していることを示しており、異方性が現れるのはより高いせん断速度が必要であることがわかる。つまり、Shake gel の粘度増加現象は高分子鎖の伸びきりからではなく、近接する NE 間を HEC が橋架けすることによるパーコレーション転移によるゲル化であることがわかる。これは、図 5.12 の複屈折測定の結果を支持するものである。

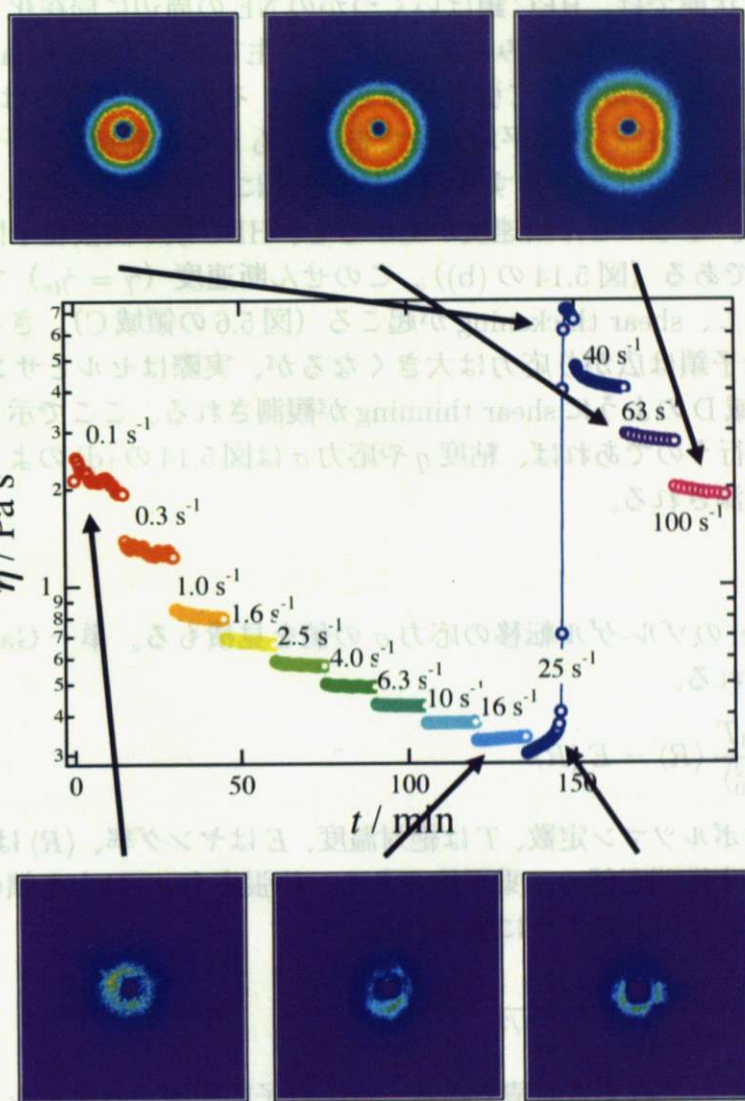


図 5.13: Rheo-SALS によるレオロジーと静的光散乱の同時測定。

(5.1)

近き時間間隔で測定される SALS パターンは、時間とともに変化する。これは、時間とともに変化する動的粘度  $\eta$  と、時間とともに変化する静的光散乱強度  $I$  の両方の変化を示している。この結果は、動的粘度と静的光散乱の同時測定が可能であることを示している。

これまでの実験結果より、Shake gel のゾル-ゲル転移についての考察を行う。Shake gel となるためにもっとも重要なことは、溶媒中のドロップレットと高分子鎖のサイズがほぼ同等であることである。図 5.14 は実験により得られた NE と HEC のサイズを図式化したものである。ここで図には NE が格子状に描かれているが、実際には近接間粒子が静電的な斥力により  $a = 43.9 \text{ nm}$  で存在しており、パッキングしているわけではない。その中に、弱い van der Waals 力もしくは水素結合により局在化した  $R_h = 41.9 \text{ nm}$  の HEC が浮遊している。静置状態では、HEC 鎖はいくつかの NE の周辺に局在化しており、パーコレートしていないためにせん断歪みによる応力が発生しない (図 5.14(a))。せん断をかけると HEC 鎖は流れの向きに対して引き伸ばされる、そのときの歪みは  $\gamma (\equiv \langle R \rangle / a)$  で表される。ここで  $\langle R \rangle$  は HEC 鎖の平均変位である。もしせん断速度が十分に大きくなければ、HEC 鎖は隣接粒子間を橋かけすることができずに、shear thinning 現象が観測される (図 5.6 の領域 B)。さらにせん断速度が上がると、HEC 鎖が隣接粒子間を橋架けする。このとき  $\gamma_{tr} \approx 1$  である (図 5.14 の (b))。このせん断速度 ( $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{tr}$ ) で高分子鎖は系全体をパーコレートし、shear thickening が起こる (図 5.6 の領域 C)。さらにせん断速度が上がるとより高分子鎖は広がり応力は大きくなるが、実際はセルとサンプル間ですべるために図 5.6 の領域 D のように shear thinning が観測される。ここで示したようなパーコレーション転移を行うのであれば、粘度  $\eta$  や応力  $\sigma$  は図 5.14 の (d) のように転移点前後で段階的な変化が観測される。

次に Shake gel のゾル-ゲル転移の応力  $\sigma$  の値を見積もる。単一 Gauss 鎖の復元力は以下の式で与えられる。

$$f = \frac{3k_B T}{\langle R_0^2 \rangle} \langle R \rangle = E \langle R \rangle$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $E$  はヤング率、 $\langle R \rangle$  は HEC 鎖の平均変位であり、 $\langle R_0^2 \rangle$  は末端間距離の二乗平均である。伸張応力  $\sigma_E$  は力を鎖の占有する面積で割った値で定義され、以下のように表される。

$$\sigma_E = \frac{f}{A} = \frac{3k_B T}{\langle R_0^2 \rangle^{1/2}} \frac{\langle R \rangle}{\langle R_0^2 \rangle^{1/2}}$$

ここで、 $A$  は鎖の占有する面積である。近接粒子間距離  $a$  のオールドロップレットの三次元格子空間上に HEC 鎖は分散しており、HEC の占有する面積  $A$  は単位ユニットの断面積に相当する ( $A = a^2$ )。また、せん断応力  $\sigma$  とせん断弾性率  $G$  には次の関係が成り立つ。

$$\sigma = G\gamma, G = E/3,$$

これより応力  $\sigma$  はせん断歪み  $\gamma$  の関数として以下のように表すことができる。

$$\sigma = G\gamma_{tr} \approx \frac{k_B T}{a^2 \langle R_0^2 \rangle^{1/2}} \frac{\langle R \rangle}{\langle R_0^2 \rangle^{1/2}} \approx \frac{k_B T}{a^2 \langle R_0^2 \rangle^{1/2}} \gamma \quad (5.1)$$

外力により関与する HEC のサイズは  $\langle R_0^2 \rangle$  ではなく  $R_h$  であり、その値は粒子間距離に近い ( $R_h \approx a$ )。それに加えて、さきほどの議論より shear thickening は  $\gamma = \gamma_{tr} \approx 1$  で起こ

ると仮定すると、以下の関係式を得ることができる。

$$\sigma_{tr} \approx \frac{k_B T}{a^3} \gamma_{tr}$$

実験結果である  $a = 43.9$  nm、 $T = 300$  K、 $\gamma_{tr} = 1.0$  を用いて計算すると、応力は  $\sigma = 48.9$  Pa となる。これは実験結果と良好な一致を示している ( $= \eta \dot{\gamma}_{tr} \approx 9.29$  Pa s  $\times 4$  s<sup>-1</sup> = 37.2 Pa)。

一般に、非常に引き伸ばされた高分子鎖は Gauss 鎖から逆 Langevin 鎖として振る舞い、その転移における応力は以下のように表されることが知られている [101]。

$$\sigma = \frac{4}{3} N^{1/2} \frac{k_B T}{a^2} L^{-1} \left( \frac{\gamma_{tr}}{N^{1/2}} \right).$$

ここで逆 Langevin 関数  $L^{-1}(x)$  は以下の式で与えられる [102]。

$$\begin{aligned} L^{-1}(x) &= 3x + (9/5)x^3 + (297/175)x^5 + O(x^7) \\ &\cong x \frac{3 - (36/35)x^2}{1 - (33/35)x^2} + O(x^6) \end{aligned}$$

ここで、 $L^{-1}(x)$ [102] に対して Padé approximation を使うと、 $x \rightarrow 0$  で Gauss 鎖として振る舞う。この伸張された非 Gauss 鎖の振る舞いは、応力の増大につながる。この逆 Langevin 鎖としての応力増大が Shake gel の shear thickening 現象の主な原因という報告もある [93][94]。しかしながら、本研究の場合においては ( $\sqrt{N} \approx 50$ )、 $x = \gamma/\sqrt{N}$  の  $\gamma_{tr}$  における値は約 0.02 となり非 Gauss 鎖としての振る舞いはほとんど期待できない。つまり、本研究で用いた Shake gel は  $\gamma = \gamma_{tr}$  における高分子鎖のパーコレーション転移が主な要因であると結論づけることができる。

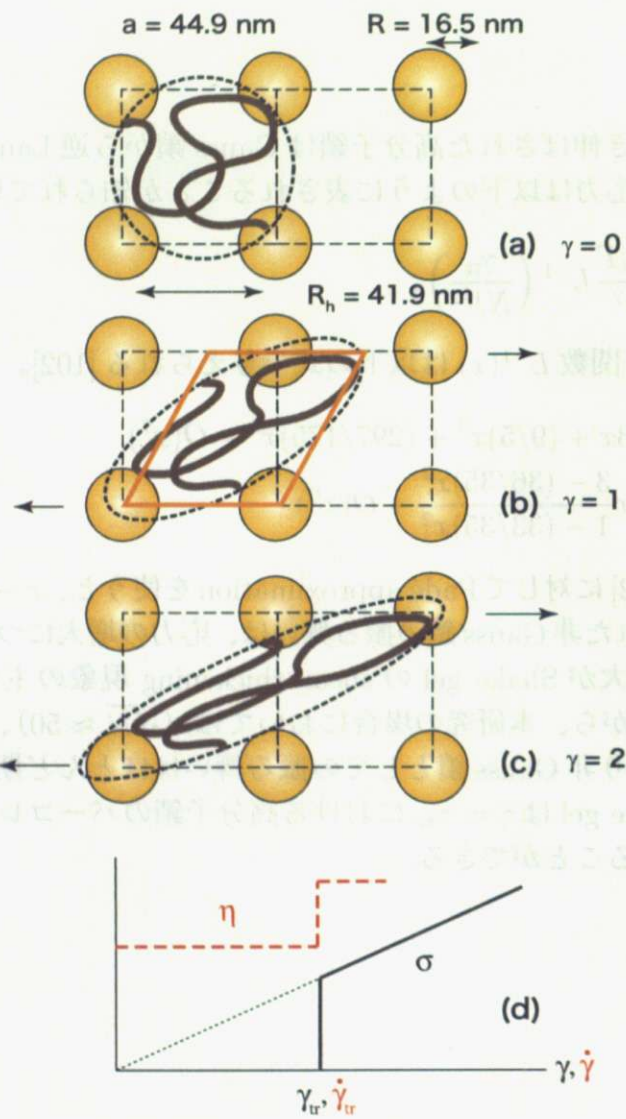


図 5.14: Shake gel の変形モデル。(a) 静置状態、(b) 低せん断領域 ( $\gamma = 1$ )、(c) 高せん断領域 ( $\gamma = 2$ )、(d) 歪み  $\gamma$  に対する応力  $\sigma$  とせん断速度  $\dot{\gamma}$  に対する粘度  $\eta$  のプロット。

### 5.1.6 まとめ

NE と HEC から成る Shake gel の shear thickening 現象と構造の関連性を調べるために粘度と小角中性子散乱の同時測定を行った。これより以下のことがわかった。

1. shake gel が shear thickening 現象を示すのは非常に狭い濃度分率のときのみであることがわかった。
2. Rheo-SANS 測定により、まずは shear thinning が起こりその後 shear thickening が起こることがわかった。また shear thickening が起きても NE の粒子間距離は変化せず、小角側での散乱強度の増大のみが観測された。これより本 shake gel は、HEC が引き伸ばされ架橋することによるパーコレーション転移でゲル化しているとわかる。
3. Rheo-SANS による Shake gel の緩和過程の観測より、小角側の散乱強度の増大が増粘効果によるものであることがわかり、また緩和するには少なくとも数日かかることがわかった。
4. 複屈折測定、Rheo-SALS 測定により SANS よりさらに大きな空間スケールにおいては異方性が見られることがわかった。これは高分子が伸びているまたは NE が作るグレインのズレによる不均一構造が異方性を有していることを示唆している。
5. NE 粒子間を同サイズの HEC がせん断により橋かけすることにより応力が発生するとして計算すると実験値とよく一致しており、また非ガウス鎖（逆 Langevin 鎖）による影響ではないことがわかった。

## 5.2 Clay-PEO 混合溶液

### 5.2.1 概要

コロイドや高分子の懸濁液は多くの機能を有し、幅広く利用されている。例えば、粘土やセメント、化粧品、食品や薬剤などである。コロイドサスペンションはその分散性のよさからも数多く利用されており、注目を集めている [103][104][105][106]。またコロイド懸濁液に高分子を添加することで、その相互作用によりコロイドの安定性が大きく変化することはよく知られている [107][108]。粘度をコントロールすることが高分子を添加する主な理由であり、その結果として様々な興味深いレオロジー的性質を得ることができる [109]。チキソトロピーやダイラタンシー、レオペクシーなどがある。本研究では、分散体として粘土鉱物 (clay) と高分子 Poly(ethylene oxide) (PEO) を用いてそのマクロスコピックなレオロジー的物性とマイクロスコピックな構造の関係性についての報告を行う。粘土鉱物 clay は異方性をもつ円柱状粒子であり、そのレオロジー的性質も興味深いものである。水中で層状に剥離した後、clay 同士はイオン相互作用によりカードハウス構造とよばれる構造を形成しやすく、一定濃度以上では物理ゲルとなることが知られている。この clay と高分子の複合材料 (ナノコンポジット材料) の研究は盛んに行われており、様々な報告がある [110][111][112]。図 5.15 は、高分子 PEO と clay の含有分率を変えた際のレオロジー挙動についてまとめた相図である [113]。彼らは、shear thickening 現象が起こる濃度についての研究を行っているが、その領域は狭く限られた濃度分率でしか観測されることがわかる ( $\Delta$  の領域)。また、濃度に応じて様々なレオロジー挙動を示すことがわかる。

本研究では、分子量の大きな Poly(ethylene oxide) を用い、高濃度 PEO、clay 混合溶液における shear thinning 領域での構造を小角中性子散乱により解析した。この系における小角中性子散乱の報告例はあるものの、構成成分が clay、PEO、溶媒の三成分であるために各成分の微細な構造描写は決定できていない [115][116]。そこで我々は、コントラスト変調小角中性子散乱法を用いることにより、構成成分それぞれの微細な構造解析を行った。

### 5.2.2 コントラスト変調中性子小角散乱法

ここでは、中性子散乱の利点を活かした多成分系の構造解析に対して強力なツールでコントラスト変調法について説明する。

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。

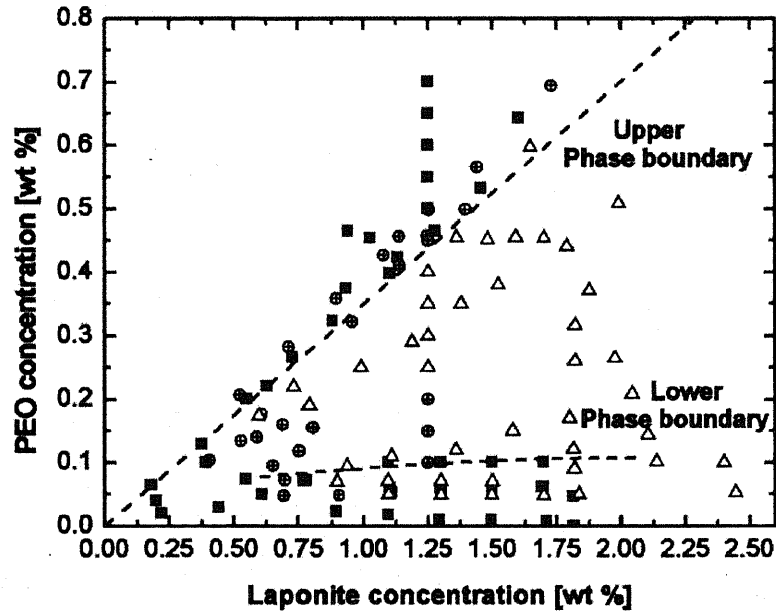


図 5.15: レオロジー挙動の clay、PEO の濃度依存性。△ はダイラタンシー挙動領域を示す。J. Zebrowski, V. Parasad, W. Zhang, L.M. Walker, and D.A. Weitz, *Colloids and Surfaces A*, **213**, 189 (2003) 引用

本研究で用いる系は clay、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、

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

と表される。ここで、 $\rho_i$  は  $i$  成分 ( $i = \text{clay}(C)$ 、ポリマー (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 clay とポリマー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 clay とポリマー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、調製を行うと、それらによる散乱関数と散乱長密度から、

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

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 [78]。

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マイクロ構造を調べることができる [79]。

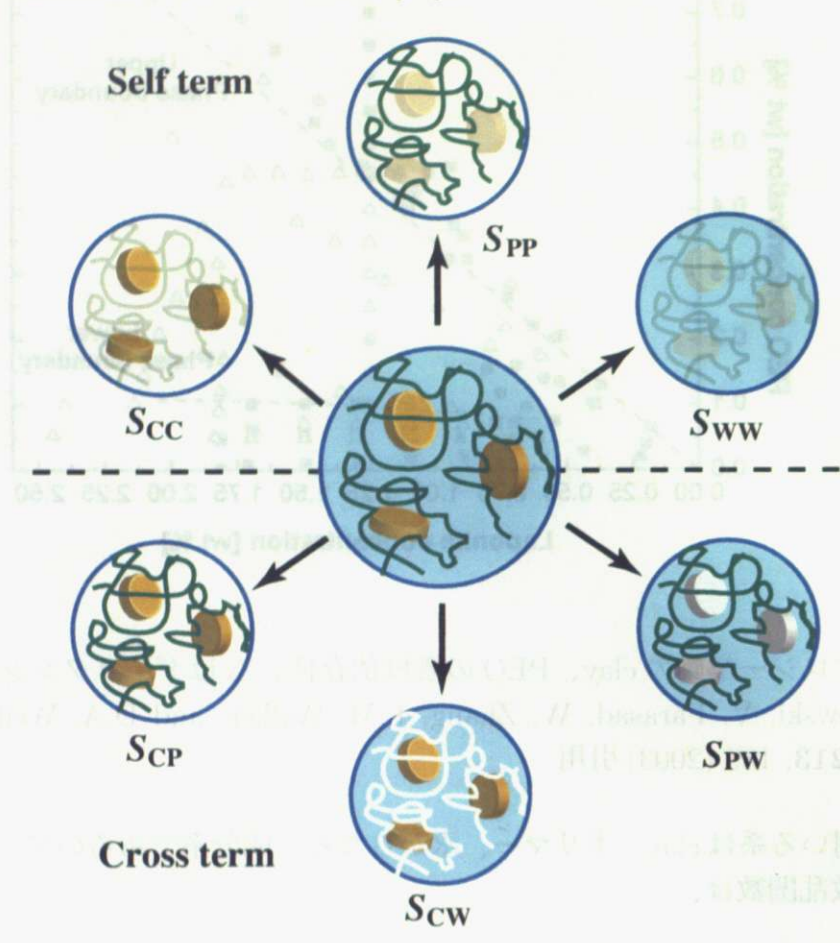


図 5.16: コントラスト変調中性子小角散乱法により三成分系を分解した図。

$$\begin{pmatrix} I_{PP} \\ I_{CC} \\ I_{WW} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{PP} & S_{CP} & S_{CW} \\ S_{CP} & S_{CC} & S_{CC} \\ S_{CW} & S_{CC} & S_{WW} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_P \\ C_C \\ C_W \end{pmatrix}$$

この式を逆行列を用いて変形すると、式(5.16)のようになる。ここで、 $C_P$ 、 $C_C$ 、 $C_W$ は各成分の濃度を表す。また、 $S_{ij}$ は各成分間の散乱関数である。この式を用いて、各成分の濃度を求めることができる。また、この式を用いて、各成分間の散乱関数を求めることもできる。

### 5.2.3 背景

#### 配向パターン

図5.17に、clayが配向したパターンとそのとき得られる散乱パターンの組み合わせを示す。左から全体図、上面図、radial方向、tangential方向から得られる二次元散乱パターンである。

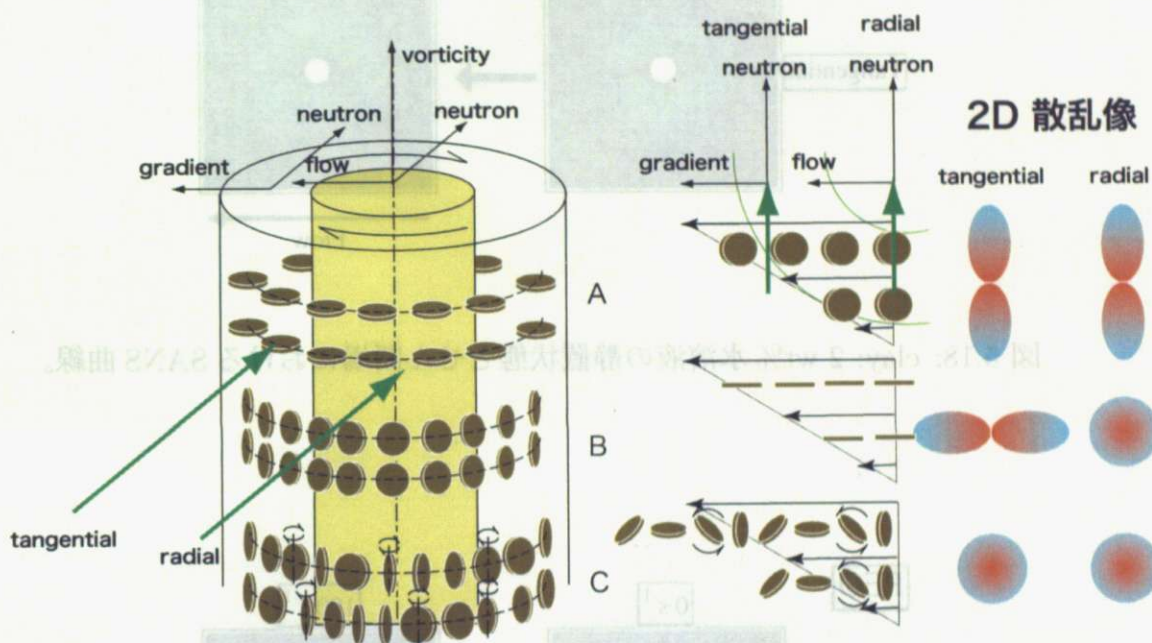


図 5.17: 二重円筒セル内の clay の配向とそこから予想される散乱パターンの関係図。

本実験で行う系については、これまでにいくつかの報告が行われており [114][115][116]、clay-高分子混合溶液はせん断場において、図5.17のAのパターンの異方性のある散乱像が得られることがわかっている。図5.18、5.19、5.20にSDD:8mにおけるclay、PEO単体およびその混合溶液の静置状態 ( $0 \text{ s}^{-1}$ ) とせん断場 ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) のSANS測定より得られた二次元散乱プロファイルを示す。clay-PEO混合溶液で観測される異方性は、clayのみおよび高分子のみではせん断場にあっても観測されない。これはおそらく異方性粒子clayの配向を示唆する結果である。しかし得られる散乱パターンにはclayのみの情報ではなく、その構造因子や高分子の寄与またはその相関からの散乱情報が含まれているために、微細な構造情報を決定することができない。そこで、本研究では5.2.2に示したコントラスト変調法を用いて詳細な構造解析を行った。

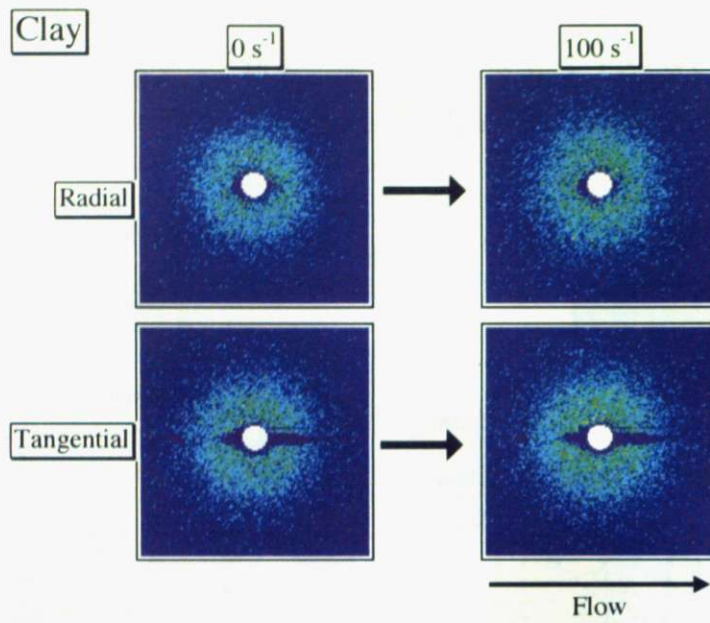


図 5.18: clay: 2 wt% 水溶液の静置状態とせん断場における SANS 曲線。

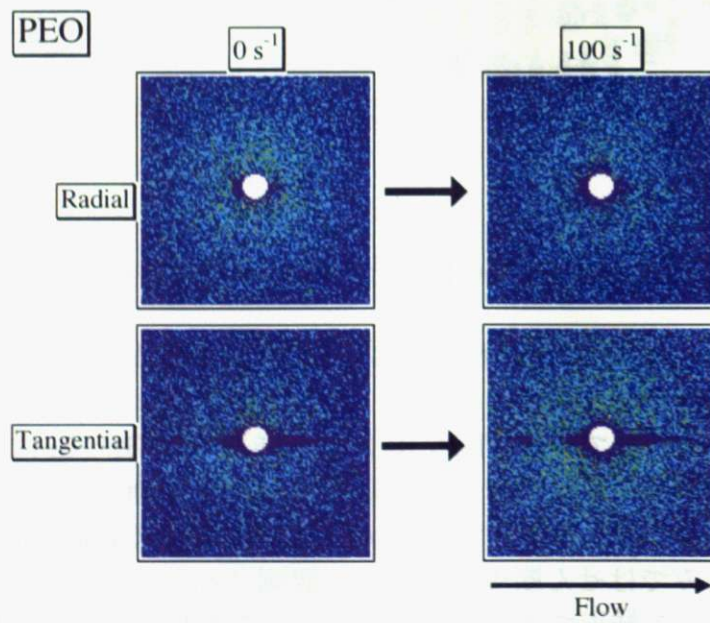


図 5.19: PEO: 3 wt% 水溶液の静置状態とせん断場における SANS 曲線。

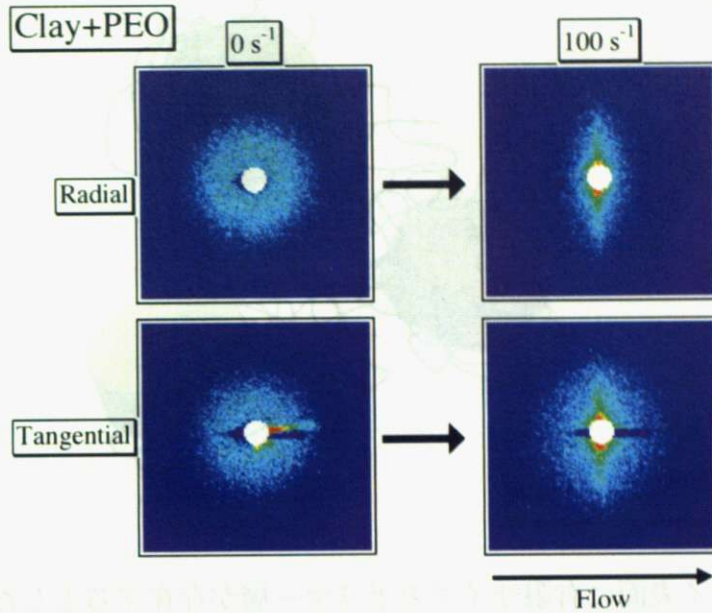


図 5.20: clay: 2 wt%, PEO: 3 wt% 混合液の静置状態とせん断場における SANS 曲線。

#### 5.2.4 モデル関数

図 5.21 に本研究で用いた静置状態でのモデル図を示す。clay 表面に密度の高い PEO 吸着層を仮定し、残りの PEO は clay 間を浮遊しているモデルである。これから考えられる自己相関  $S_{CC}$ 、 $S_{PP}$ 、相互相関  $S_{CP}$  の散乱関数を以下に示す。

##### Scattering Function for Clay, $S_{CC}(q)$

clay は円盤状の粒子であるのでその自己相関から得られる  $S_{CC}$  は、図 5.22 のように  $z$  軸に対する方位角  $\alpha$  がランダム配向した円板の散乱関数で表される [118]。半径  $R_C$ 、厚さ  $d_C$  の円板粒子 clay の form factor、 $P_C(q)$  は、

$$P_C(q) = \int_0^{\pi/2} \{A_C(q)\}^2 \sin \alpha d\alpha \quad (5.2)$$

ここで、 $A_C(q)$  は clay の散乱振幅である。

$$A_C(q) = V_C \frac{2J_1(qR_C \sin \alpha)}{qR_C \sin \alpha} \cdot \frac{\sin(qd_C \cos \alpha/2)}{qd_C \cos \alpha/2}, \quad (5.3)$$

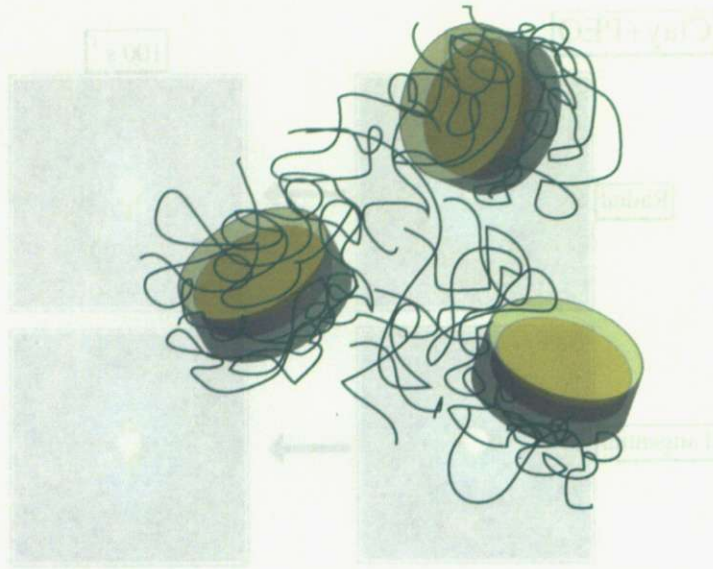


図 5.21: クレイ表面に有限サイズのポリマー層が存在するとした場合のモデル。

clay の体積は、

$$V_C = \pi R_C^2 d_C \quad (5.4)$$

と表せる。ここでは clay はランダム配向している場合を考える。

structure factor,  $S(q)$  は clay ディスクの配向により影響をうける [119]。この場合、 $S(q)$  は以下のように修正される。

$$S(q) \rightarrow S_C(q) = 1 + \frac{\langle A_C(q) \rangle^2}{P_C(q)} \{S(q) - 1\}, \quad (5.5)$$

ここで

$$\langle A_C(q) \rangle = \int_0^{\pi/2} A_C(q) \sin \alpha d\alpha. \quad (5.6)$$

それゆえに、clay の部分散乱関数,  $S_{CC}$  は以下のように定義できる。

$$S_{CC}(q) = n_C S_C(q) P_C(q) \quad (5.7)$$

$n_C$  は Clay の数密度である。

### Scattering Function for Polymer, $S_{PP}(q)$

PEO の部分散乱関数,  $S_{PP}$  を計算するためには、まず clay 表面に吸着した PEO 層の存在を考慮しなければならない。この場合、吸着層 PEO の form factor,  $P_P(q)$  は

$$P_P(q) = \int_0^{\pi/2} \{A_{P\parallel}(q \sin \alpha)\}^2 \times \{A_{P\perp}(q \cos \alpha)\}^2 \sin \alpha d\alpha, \quad (5.8)$$

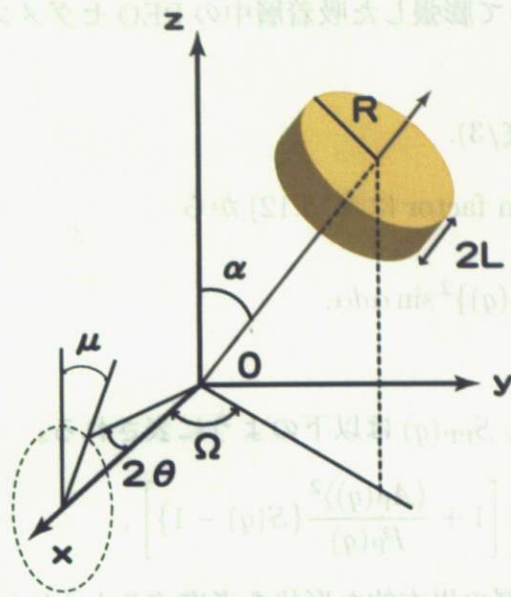


図 5.22: 円柱状粒子 (clay) の座標系。

ここで、clay 表面の吸着 PEO 層の、clay 表面に対して平行な成分の散乱振幅,  $A_{P\parallel}(q)$  と垂直な成分の散乱振幅,  $A_{P\perp}(q)$  である。それぞれ、

$$A_{P\parallel}(q) = \frac{2J_1(qR_P)}{qR_P}, \quad (5.9)$$

ここで、 $R_P$  は PEO 層の半径である。

$$A_{P\perp}(q) = \int_0^\infty \phi(z) \cos(qz) dz. \quad (5.10)$$

式(5.10)において、 $\phi(z)$  は clay 表面に対して垂直な PEO セグメントの密度プロファイルを表す。

Millner らによると、末端グラフト鎖のポリマーブラシは放物線状の密度プロファイルであり [120]、

$$\phi(z) \propto 1 - (z/\xi)^2 \quad (0 \leq z \leq \xi), \quad (5.11)$$

ここで層の厚みを  $\xi$  とする。そのときの散乱振幅  $A_{P\perp}(q)$  は  $z$  軸方向に対する  $\phi(z)$  のフーリエ変換により得られる。規格化された  $A_{P\perp}(q)$  は

$$\begin{aligned} A_{P\perp}(q) &= \frac{6}{3d_C + 4\xi} \left[ \int_0^{d_C/2} \cos(qz) dz + \int_{d_C/2}^{d_C/2 + \xi} \left\{ 1 - \left( \frac{z - d_C/2}{\xi} \right)^2 \right\} \cos(qz) dz \right] \\ &= \frac{12}{q^3 \xi^2 (3d_C + 4\xi)} \left[ \sin \left\{ q \left( \frac{d_C}{2} + \xi \right) \right\} - \sin \left( \frac{qd_C}{2} \right) - q\xi \cos \left\{ q \left( \frac{d_C}{2} \xi \right) \right\} \right]. \end{aligned}$$

式(5.12) clay の厚み  $d_C$  を含んでいるが、式(5.12)で除かれる。PEO 層の散乱振幅  $A_P(q)$  以下のように記述できる。

$$A_P(q) = \phi_P [V_P \cdot A_{P\parallel}(q \sin \alpha) \cdot A_{P\perp}(q \cos \alpha) - V_C \cdot A_C(q)], \quad (5.12)$$

ここで  $\phi_P$  は溶媒によって膨張した吸着層中の PEO セグメントの体積分率であり、 $V_P$  は吸着層の体積である。

$$V_P = \pi R_P^2 (d_C + 4\xi/3). \quad (5.13)$$

この結果 PEO 層の form factor は式 (5.12) から

$$P_P(q) = \int_0^{\pi/2} \{A_P(q)\}^2 \sin \alpha d\alpha, \quad (5.14)$$

となる。

PEO の部分散乱関数,  $S_{PP}(q)$  は以下のように表される。

$$S_{PP}(q) = n_C P_P(q) \left[ 1 + \frac{\langle A_P(q) \rangle^2}{P_P(q)} \{S(q) - 1\} \right], \quad (5.15)$$

式 (5.5) と同様に PEO 層の異方的な形状を考慮すると  $\langle A_P(q) \rangle$  は

$$\langle A_P(q) \rangle = \int_0^{\pi/2} A_P(q) \sin \alpha d\alpha. \quad (5.16)$$

と表すことができる。

### Scattering Function for Clay-Polymer Cross Term, $S_{CP}(q)$

clay と PEO 間の cross term,  $S_{CP}(q)$  は clay と PEO の相互相関を反映した項である。PEO 鎖が clay 表面に接している場合を考えると、 $S_{CP}(q)$  は以下のように表せる。

$$S_{CP}(q) = n_C [\langle A_C(q) \cdot A_P(q) \rangle + \langle A_C(q) \rangle \langle A_P(q) \rangle \{S(q) - 1\}], \quad (5.17)$$

ここで、式 (5.3), (5.6), (5.12), (5.16) を用いて、

$$\langle A_C(q) \cdot A_P(q) \rangle = \int_0^{\pi/2} A_C(q) \cdot A_P(q) \sin \alpha d\alpha \quad (5.18)$$

となる。

### Structure Factor

今回、structure factor として Percus-Yevick 理論式を用いた [75][100]。Percus-Yevick の式は、剛体球をモデルとする。今回の系においては、比較的希薄であり (PEO: 1.77 %, clay: 1.13 %) 球状の斥力相互作用を表すために用いた。Percus-Yevick の式は、剛体球の半径  $R_{PY}$  と体積分率  $\phi_{PY}$  により表される。この場合  $\phi_{PY}$  は、clay の数密度  $n_C$  を用いて、

$$\phi_{PY} = n_C \frac{4\pi R_{PY}^3}{3} \quad (5.19)$$

となる。

## 5.2.5 実験

### サンプル

本研究では、clay は、Rockwood 社の合成ヘクトライト "Laponite XLG" を用いた。半径 150Å、厚み 10Å である。PEO は Aldrich 社より購入した分子量  $M_w = 1.0 \times 10^6$  g/mol のものを用いた。clay=2 wt%、PEO=3 wt% を重水中に分散させて試料を作製した。その他に、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用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り求めることができる。密度はそれぞれ、clay; 2.65[g/cm<sup>3</sup>]、PEO; 1.13[g/cm<sup>3</sup>]、H<sub>2</sub>O; 1.00[g/cm<sup>3</sup>]、D<sub>2</sub>O; 1.105[g/cm<sup>3</sup>] である。図 5.24 に各成分の溶媒中の D<sub>2</sub>O 分率  $f_{D_2O}$  に対する散乱長密度の変化を示す。今回用いた溶媒は、 $f_{D_2O} = 0, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$  であり図に示すような散乱長密度となる。水の散乱長密度は  $f_{D_2O}$  によって

$$\rho_s(f_{D_2O}) = \rho_{H_2O}(1 - f_{D_2O}) + \rho_{D_2O}f_{D_2O}$$

と与えられる。ここで  $\rho_{H_2O}$ 、 $\rho_{D_2O}$  はそれぞれ軽水、重水の散乱長密度であり、その値は  $-5.6 \times 10^9$  cm<sup>-2</sup>、 $6.34 \times 10^9$  cm<sup>-2</sup> である。また、clay の組成 ( $[Mg_{5.34}Li_{0.66}Si_8O_{20}(OH)_4]Na_{0.66}$ ) には容易に H/D 置換が起こる OH 基が存在するために、その散乱長密度は、

$$\rho_c(f_{D_2O}) = \rho_{clay,H}(1 - f_{D_2O}) + \rho_{clay,D}f_{D_2O}$$

によって与えられる。ここで、 $\rho_{clay,H/D}$  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  $3.92 \times 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>、 $4.77 \times 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>。PEO については  $f_{D_2O}$  に対する変化はなく一定 ( $6.39 \times 10^9$  cm<sup>-2</sup>) であると考えられる。これらの D<sub>2</sub>O 分率の異なる 6 つのサンプルに対して静置状態 (0 s<sup>-1</sup>) とせん断場 (100 s<sup>-1</sup>) での SANS 測定を行った。





Poly (ethylene oxide)

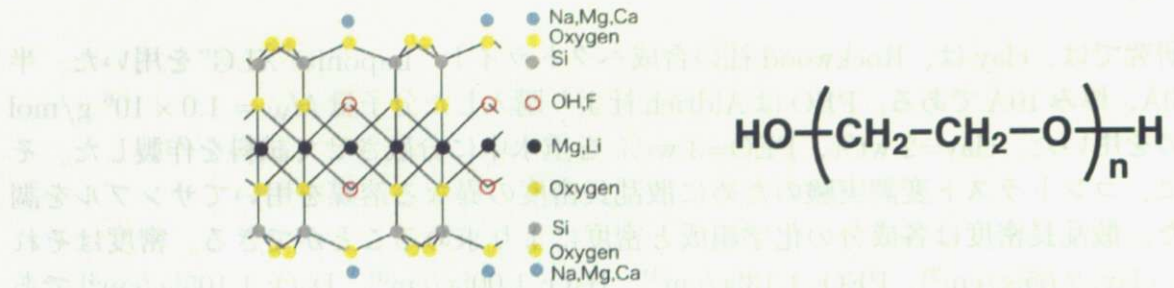


図 5.23: clay と Poly (ethylene oxide) の構造。

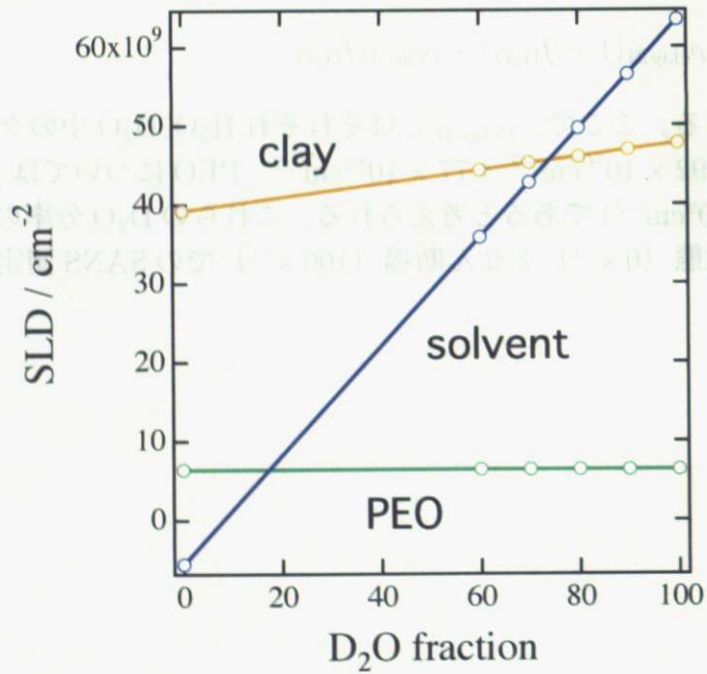


図 5.24: 各成分の散乱長密度 (Scattering length density) の値。

### 5.2.6 結果と考察

図 5.26 には、静置状態の SANS 散乱パターンを、図 5.27 にはせん断場でのパターンを示す。重水分率  $f_{D_2O} = 70\%$  が clay のコントラストマッチング点に近く、PEO のみの散乱パターンを示していると考えられる。静置状態では、溶媒と媒質 (clay と PEO) のコントラスト差による強度の変化が確認できるのみであり、等方的な散乱が観測できる。また、せん断場においては SDD:2m、8m どちらもすべての重水分率で異方性のパターンが観測された。 $f_{D_2O} = 70\%$  においても異方性をもつことよりせん断場で PEO の配向があることがわかる。

得られた二次元プロファイルを一次元化して各部分散乱関数への分解を行う。静置状態では、等方性の散乱パターンを示しているため、円環平均をとり散乱ベクトル  $q$  に対する強度を得る。しかし、せん断場では、異方性を示しているため、図 5.25 のようにマスクをかけ、せん断方向に対して  $\pm 20^\circ$  の角度で垂直成分 (perpendicular) および平行成分 (parallel) を扇状に切り出し一次元化し解析を行った。

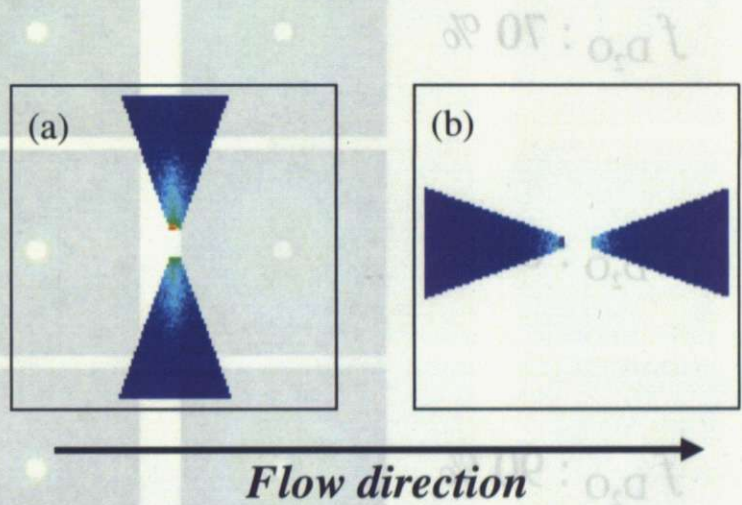


図 5.25: セクターアベレージ ( $\pm 20^\circ$ ) の例。流動方向に対して (a)perpendicular、(b)parallel

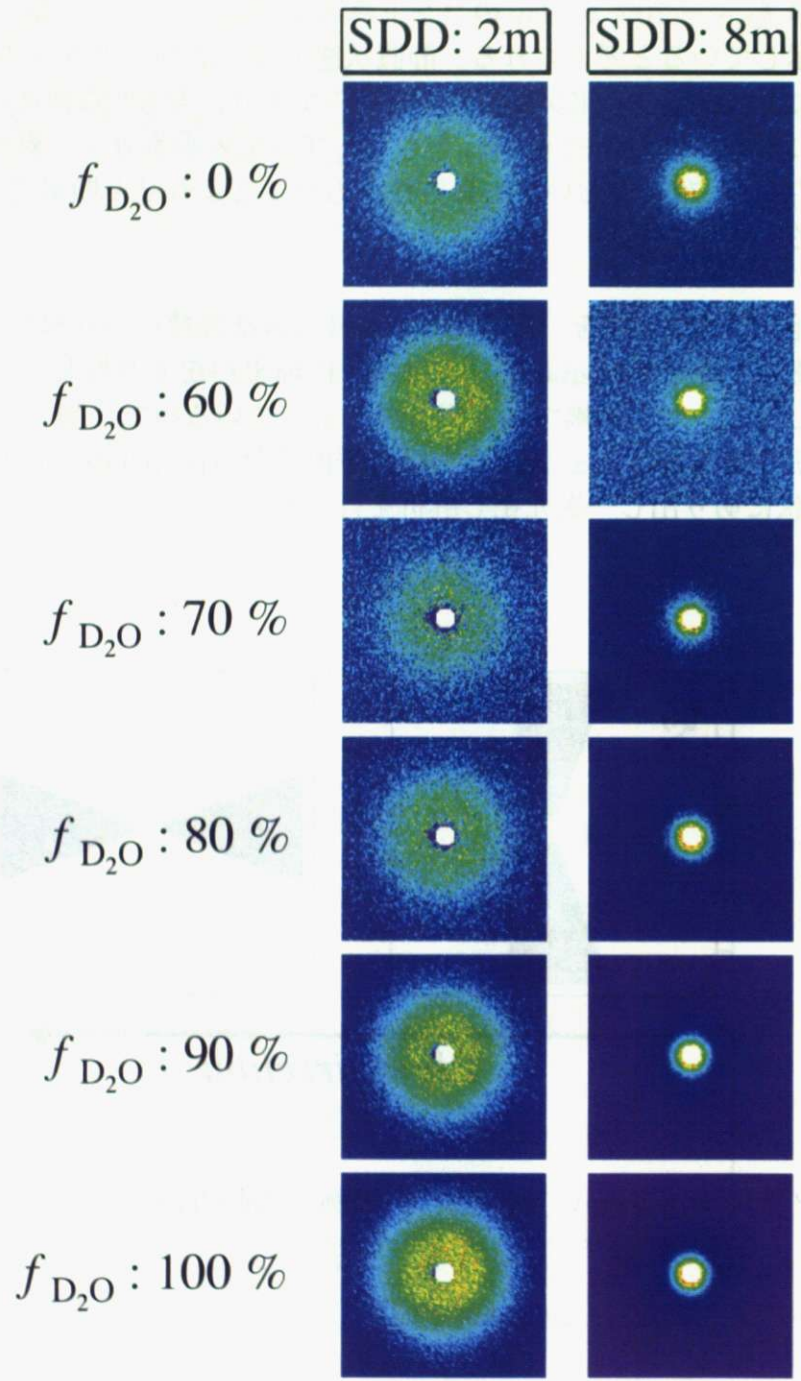


図 5.26: 各  $D_2O$  分率の静置状態 ( $0 \text{ s}^{-1}$ ) における絶対強度補正後の散乱パターン。

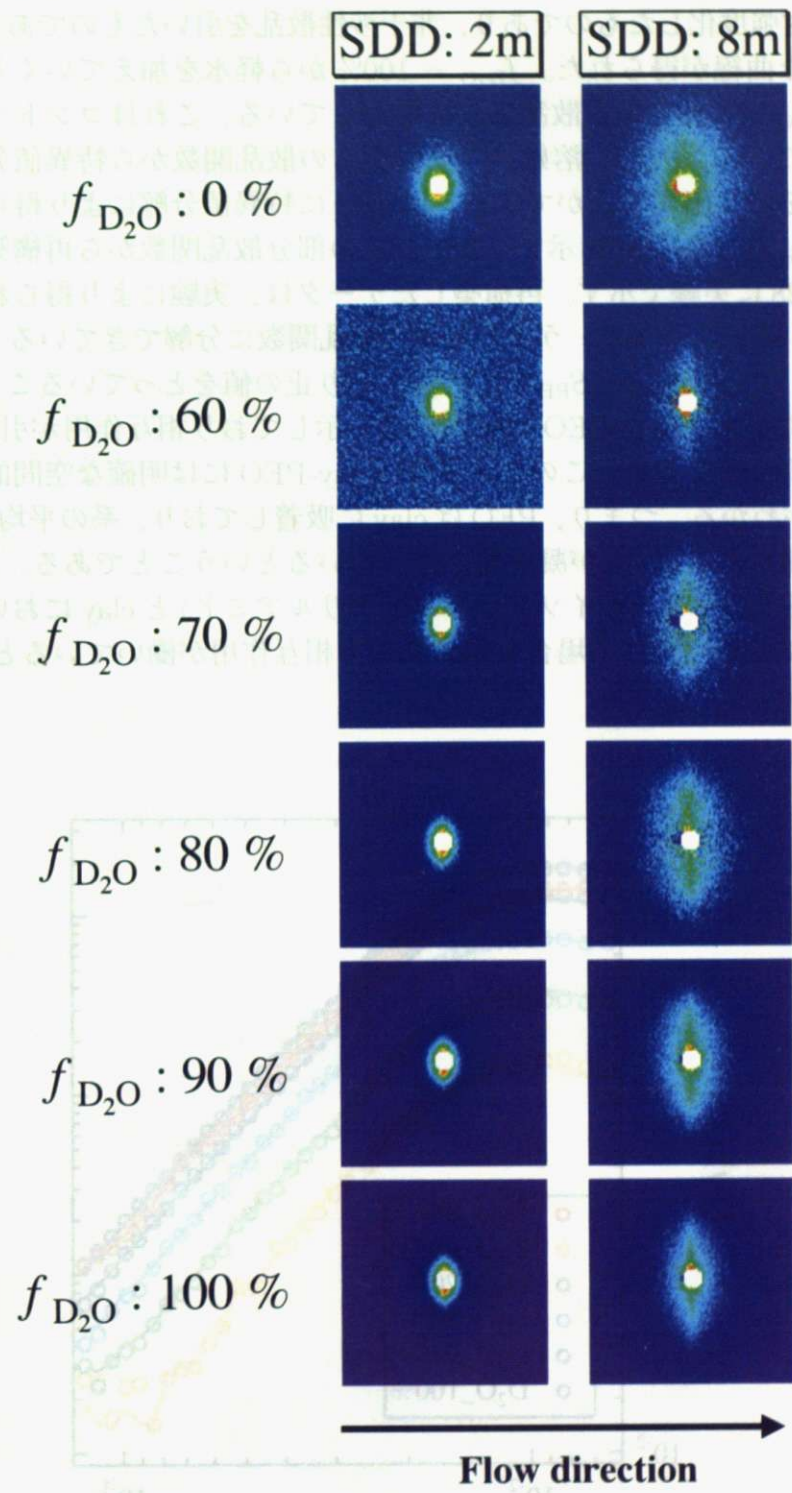


図 5.27: 各 D<sub>2</sub>O 分率の流動場 (100 s<sup>-1</sup>) における絶対強度補正後の散乱パターン。

## 静置状態における構造解析

図 5.28 に、図 5.26 から円環平均し得られた各重水分率サンプルの散乱曲線を示す。散乱曲線は、絶対強度化したものであり、非干渉性散乱を引いたものである。どの重水分率でも同じような曲線が得られた。 $f_{D_2O} = 100\%$  から軽水を加えていくと散乱強度が減少していき、 $f_{D_2O} = 0\%$  で再び散乱強度は増加している。これはコントラスト差によるものである。この clay、PEO、溶媒の三成分からの散乱関数から特異値分解により個々の部分散乱関数を取り出すことができる。図 5.29 に特異値分解により得られた部分散乱関数  $S_{CC}(q)$ 、 $S_{CP}(q)$ 、 $S_{PP}(q)$  を示す。また、この部分散乱関数から再構築した各重水分率の  $I(q)$  を図 5.28 に実線で示す。再構築したデータは、実験により得られた散乱関数をよく再現できている。これより、うまく各部分散乱関数に分解できていることがわかる。図 5.29 をみると、 $S_{CP}$  が  $S_{CC}$  と  $S_{PP}$  の間の値をとり正の値をとっていることがわかる。前述したように、 $S_{CP}$  は clay と PEO の相互相関を示しており相互作用が引力なら正の値を、斥力であれば負の値をとる。このことより、clay-PEO には明確な空間的相互作用が存在していることがわかる。つまり、PEO は clay に吸着しており、系の平均 PEO 濃度より高い濃度で局在化した PEO 鎖が凝集層を作っているということである。似たような系で、引力相互作用をもつポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) と clay においても同様の結果が得られており [79]、PEO の場合も同様に引力相互作用が働いていると考えられる。

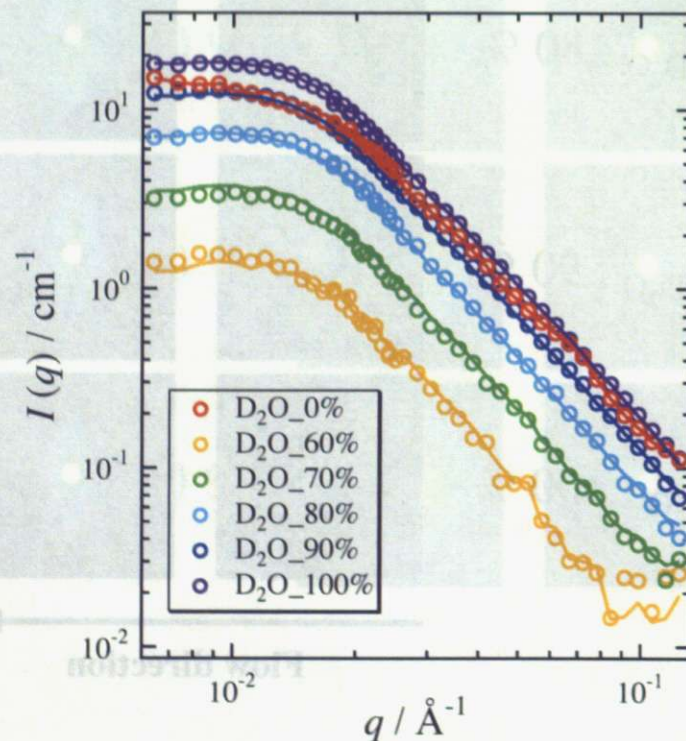


図 5.28:  $D_2O$  分率を変えて測定した SANS 曲線。実線は特異値分解により得られた各成分の部分散乱関数から再構築した散乱曲線。

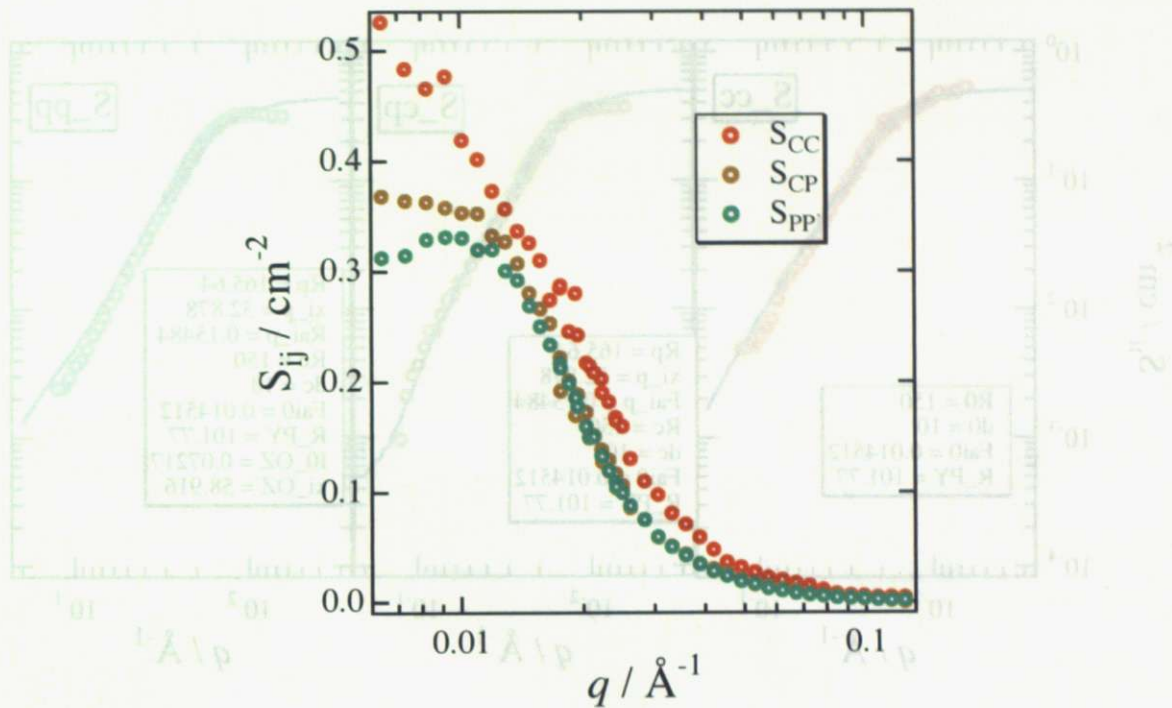


図 5.29: 特異値分解により得られた各部分散乱関数、 $S_{CC}$ 、 $S_{CP}$ 、 $S_{PP}$

これらの情報をもとに、モデル関数を用いてフィッティングを行い、より詳細な構造の解析を行った。用いる散乱関数は、5.2.4 に示した関数を用いた。モデルとしては、clay は円盤状の粒子であり互いに相互作用を及ぼすような距離をもち分散している（ランダム配向）。引力相互作用により、clay 周囲に PEO が凝集層を作っており、層を作っていない PEO は clay との相互作用はなく独立に溶液中を浮遊しているという描像である。

図 5.30 に静置状態での各部分散乱関数  $S_{CC}$ 、 $S_{CP}$ 、 $S_{PP}$  のフィッティング結果を示す。 $S_{CC}$  は、文献値の clay サイズ（半径 150 Å、厚み 10 Å）による円盤状散乱関数と、構造因子として Percus-Yevick の式を用いた。パラメータとして clay の体積分率と Percus-Yevick の排除体積がおよぼ半径を求めた。得られた値は、clay の体積分率が 0.0145、Percus-Yevick 半径が 102 Å であった。仕込み値の clay 体積分率は 0.0113 であり、非常によく一致を示した。また、clay-clay 間の排除体積のおよぼ半径が 102 Å であり、粒子間には小さな相互作用のみが働いていることがわかる。また、 $S_{CP}$  もモデル関数でよく表されており、PEO 層のサイズが半径 166 Å、厚み 32.9 Å で存在しており、層中の PEO と浮遊している PEO の体積分率の差 ( $\Delta\rho_{PEO}$ ) は 0.155 であり、ほとんどの PEO が凝集層として clay 表面に吸着していることがわかる。

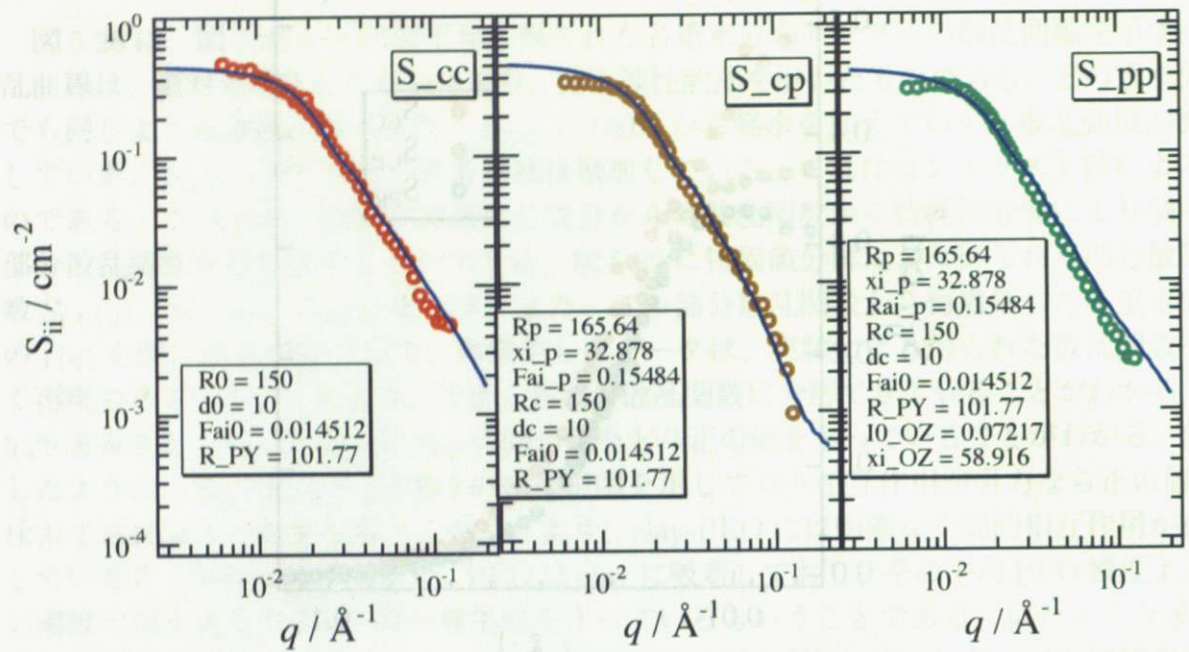


図 5.30: コントラスト変調法を用いて特異値分解により得られた各部分散乱関数。 $S_{cc}$ 、 $S_{pp}$  はそれぞれ clay、PEO のセルフターム、 $S_{cp}$  は clay-PEO のクロスターム。

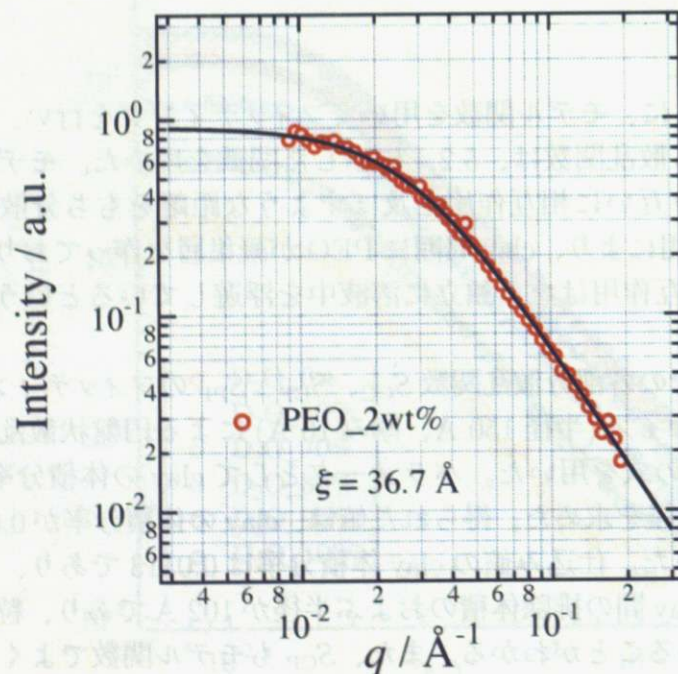


図 5.31: 2wt% PEO 溶液の SANS 曲線。実線は Ornstein-Zernike 関数によるフィッティング結果。

次に、 $S_{CP}$  から得られた PEO 層の構造と溶液中に浮遊している PEO 鎖からの散乱である  $S_{PP}$  のフィッティングを行った。高分子溶液の散乱関数である Ornstein-Zernike 型の散乱関数を加えることでうまくフィッティングできている。これにより、溶液中の PEO 鎖のゆらぎの相関長が  $58.9 \text{ \AA}$  であることがわかる。図 5.31 には、同濃度 PEO 溶液の静置状態における散乱関数を示す。Ornstein-Zernike 型の関数のフィッティングによりその相関長は  $36.7 \text{ \AA}$  であった。これは、吸着していない PEO が広がっていることを示している。

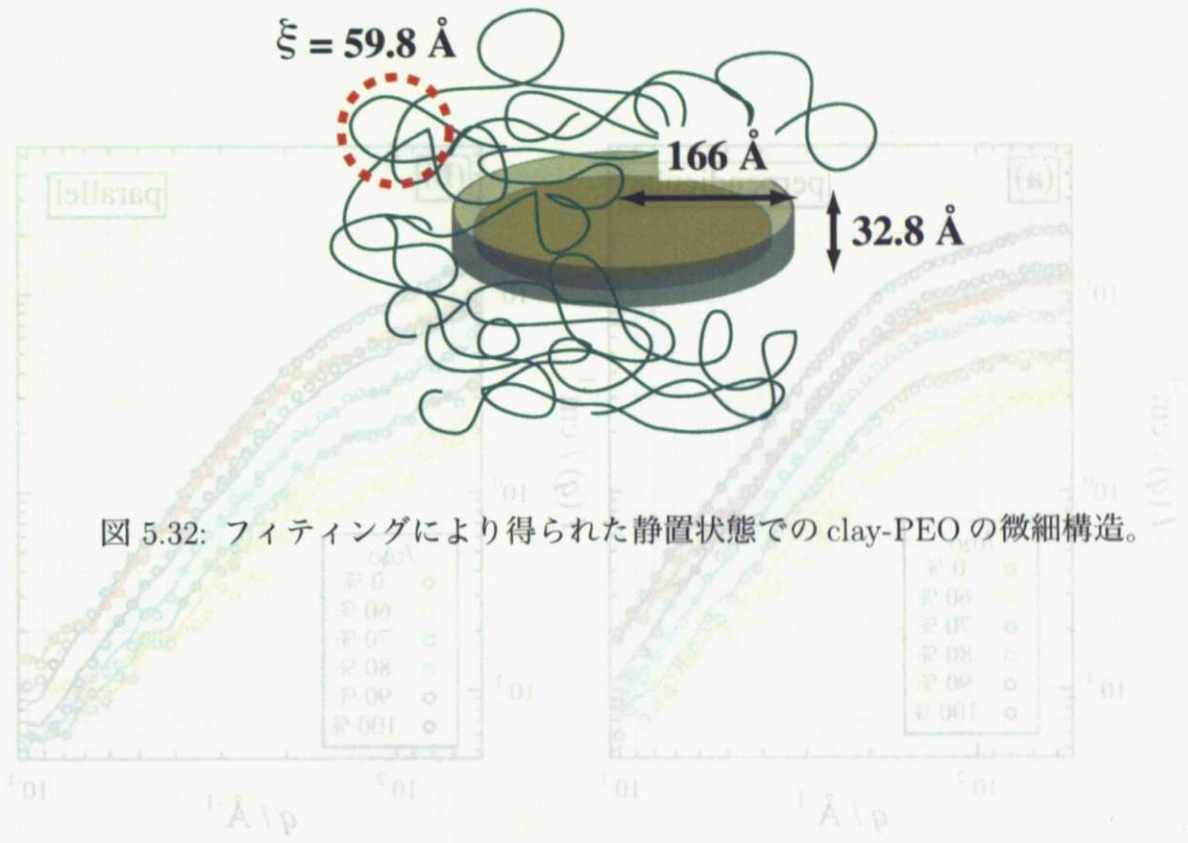


図 5.32: フィッティングにより得られた静置状態での clay-PEO の微細構造。



### せん断場における構造解析

せん断場 ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) における SANS 散乱パターンは、異方性をもつため図 5.25 に示すようにセクターアベレージをとり一次元化して解析を行う。図 5.33 には、図 5.27 を  $\pm 20^\circ$  で流動方向に対して perpendicular, parallel 方向にセクターアベレージをとり一次元化した結果を示す。(a)perpendicular、(b)parallel 方向である。一次元化すると、二次元パターンでも確認できるように各重水分率において散乱強度に異方性があることがわかる。図中の実線は、特異値分解により得られた各部分散乱関数から再構築した散乱強度になる。コントラスト差が非常に小さい  $f_{\text{D}_2\text{O}} = 60\%$  において少しズレが生じているものの十分に誤差範囲内であり、よく再構築できている。以下特異値分解により得られた各部分散乱関数について議論を行う。

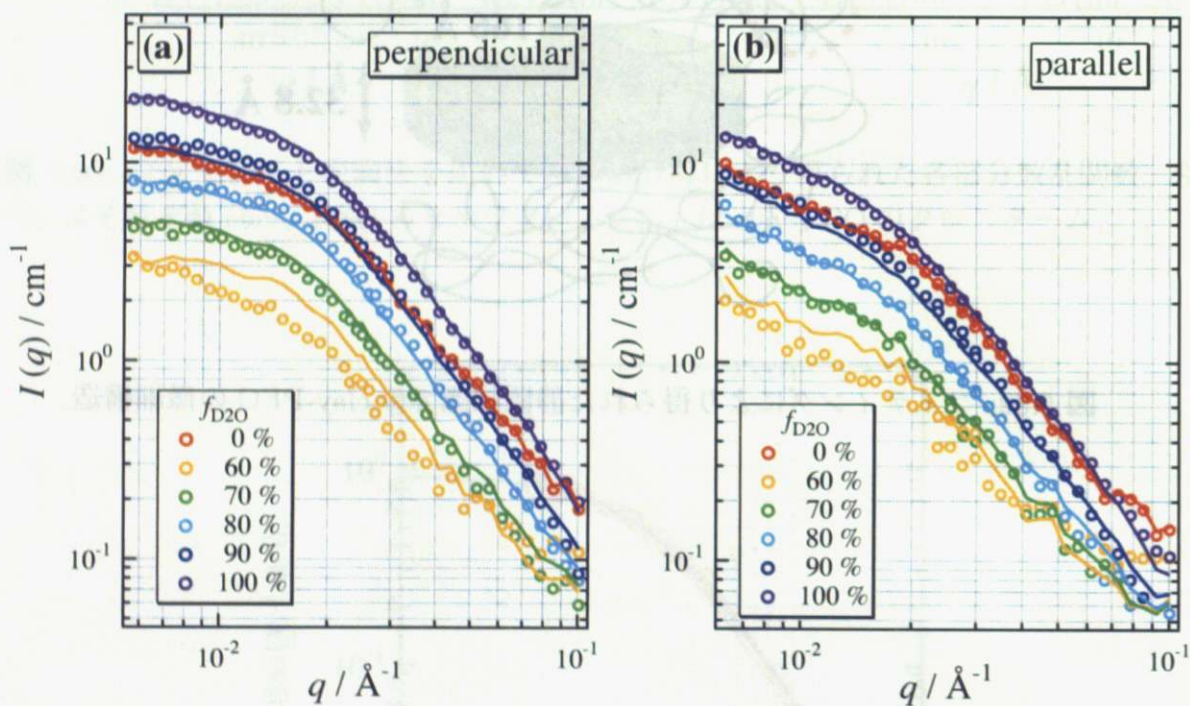


図 5.33: せん断場の SANS 二次元データを流動方向に対して (a)perpendicular 方向、(b)parallel 方向に  $\pm 20^\circ$  でセクターアベレージをとり一次元化した結果。

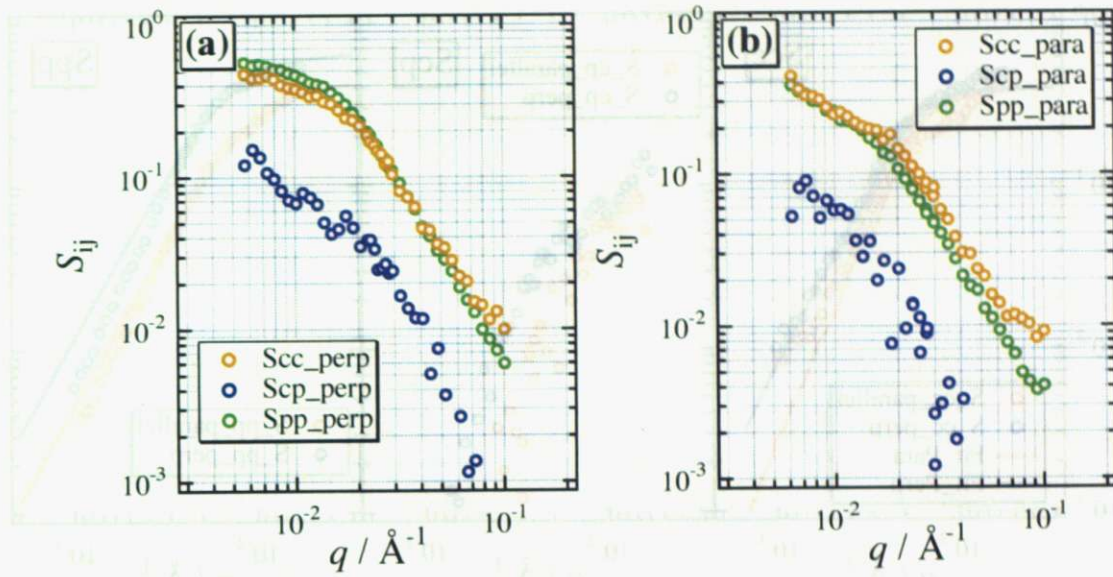


図 5.34: 特異値分解により得られたせん断場での各部分散乱関数、流動方向に対して (a)perpendicular 方向、(b)parallel 方向。

図 5.34 に、(a)perpendicular 方向と (b)parallel 方向の各部分散乱関数を示す。 $S_{CC}$ 、 $S_{PP}$  ともに perpendicular、parallel で散乱曲線が異なりどちらも異方性を示しており、clay、PEO どちらも配向していることがわかる。また、静置状態に比べて、 $S_{CP}$  が大きく減少していることが確認できる。 $S_{CP}$  は clay と PEO の相互相関を示しており、正の値をとっていることから attractive な相互作用で吸着していることはわかるが、PEO は clay 表面から引き剥がされながら流動しているということがわかる。

得られた部分散乱関数をモデル関数を使ってフィッティングを行い、より精密な構造についての議論を行う。図 5.35 に、フィッティングの結果を示す。 $S_{CC}$  と  $S_{PP}$  において関数を用いてフィッティングを行いパラメータを得た。図中の実線がフィッティング曲線である。 $S_{CC}$  の散乱関数に関しては、静置状態で用いた式 (5.2) を用い、さらに clay の配向を考慮した。せん断場では、図 5.22 に示すような座標系において、clay の主軸は  $\alpha$  と  $\Omega$  の角度方向に任意の値をとる。そこで、配向分配関数として Box-type function を用いた [118]。

$$W(\alpha) = \begin{cases} 1 & (0 < \alpha < (\pi/2)t) \\ 0 & ((\pi/2)t < \alpha < (\pi/2)) \end{cases} \quad (5.20)$$

$\Omega$  に関しても同様に配向を考慮することでどの程度傾きをもって流動しているかを知ることができる。

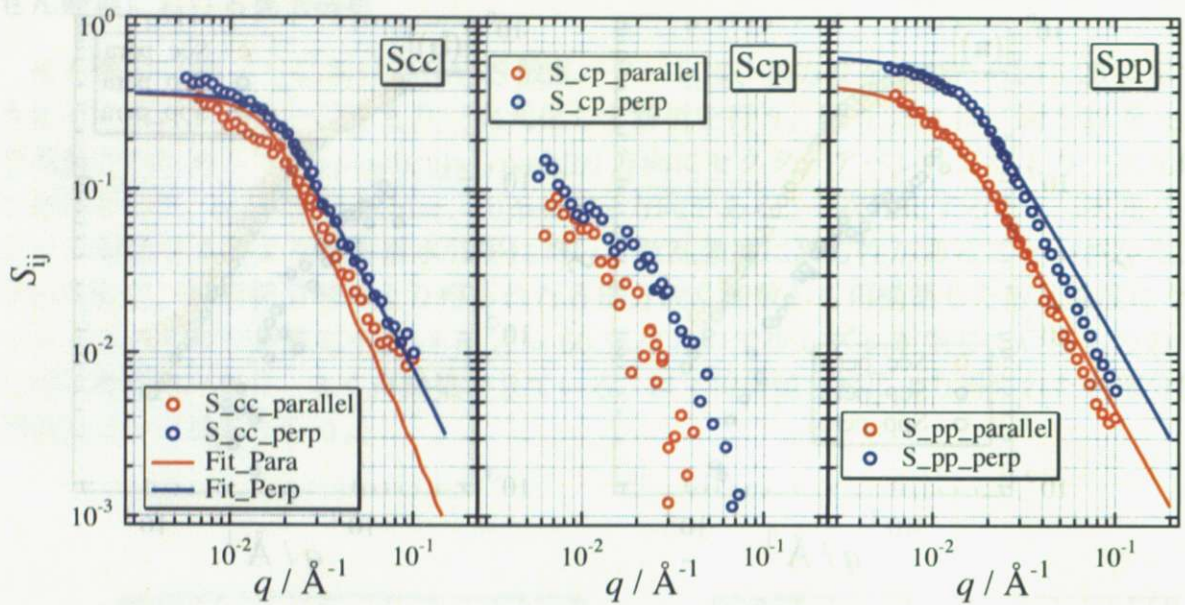


図 5.35: せん断場における各部分散乱関数の perpendicular と parallel 方向の散乱曲線とフィッティング結果。

得られたパラメータは structure factor の Percus-Yevick 半径  $R_{PY} = 111 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 1.34$  ( $76.8^\circ$ )、 $\Omega = \pi/2$  (Fixed) である。 $\Omega$  は  $\pi/2$  固定した。これは、フリーパラメータとしても約 1.53 となり ( $\pi/2 = 1.57$ ) ほぼ  $\Omega$  の角度には制限がないことを意味している。実際の系でいえば、図 5.36 に示すようにせん断方向に対して clay は面をねかせて流動しているということである。分子量の大きい PEO 鎖の影響で抵抗をできるだけ減らすように (a) の向きの揺れが抑えられていることがわかる。

次に clay と PEO の相互相関を示す  $S_{CP}$  であるがどちらも静置状態と比べて一ケタほど強度が落ちているこれは clay 表面から PEO が引き剥がされていることをしめしている。

perpendicular と parallel で比較すると parallel (流れの向き) に対してより相関が弱くなっていることがわかる。このため、次に示す PEO の部分散乱関数  $S_{PP}$  には、静置状態のような PEO 層を考慮せずに流れの場における理想鎖としてフィッティングを行った。実際は、 $S_{CP}$  をフィッティングすることで弱い吸着層の構造を決定してから PEO の全体の解

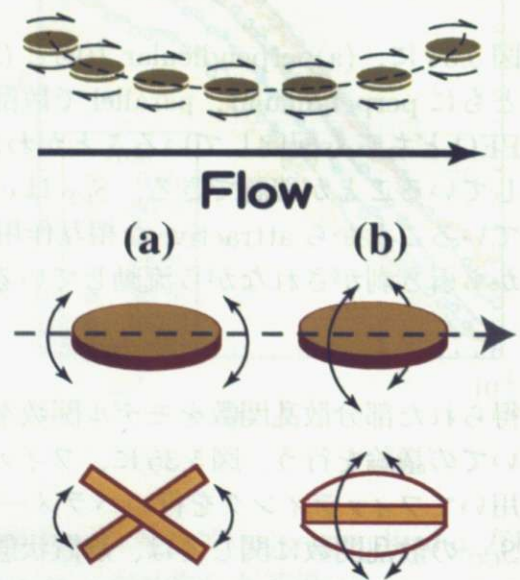


図 5.36: せん断場における clay 配向のモデル。下の図は横からみた際の clay。

析を行うべきであるが、これは現在詳細を解析中であり、今後の課題である。

さきほども述べたが、ここでは clay からの相互作用はなく  $S_{PP}$  は理想鎖で存在しているとして解析した。用いた散乱関数は、以下に示す Debye の式である。

$$I(q) \sim \frac{2}{q^2 R_g^2} [\exp(-q^2 R_g^2) - 1 + q^2 R_g^2] \quad (5.21)$$

ここで、 $R_g$  は回転半径である。 $R_{g,perp} = 105 \text{ \AA}$ 、 $R_{g,para} = 139 \text{ \AA}$  となった。これより約 1.3 倍引き伸ばされた状態であることがわかる。実際は、PEO 層を無視しているためこの縦横比で存在しているかはわからないが、せん断場において PEO が引き伸ばされていることはあきらかである。

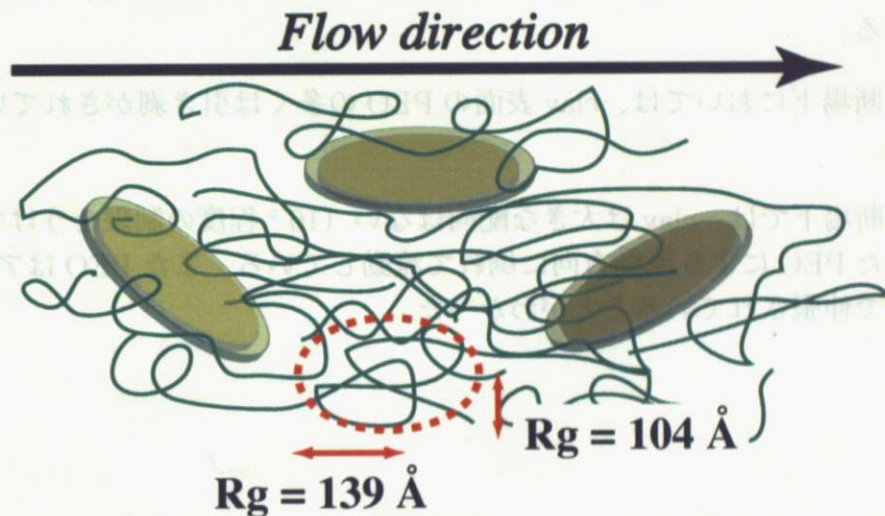


図 5.37: フィッティングにより得られたせん断場での clay-PEO の微細構造。

これらの解析より、せん断場においては図 5.37 のように流動しているとわかる。図 5.17 に示したように完全に配向せずとも、 $\alpha = 1.34 (76.8^\circ)$  とあまり傾いていない (PEO による制限がそれほど大きくない) 状態で十分に SANS パターンの異方性を証明することができた。濃度を上げる、もしくはせん断速度を早くすることでより配向が大きくなり  $\alpha$  が小さくなると考えられる。また流動場において PEO も十分に引き伸ばされていることがわかった。

今後の課題としては、clay 表面の PEO 層および詳細な  $S_{PP}$  の解析を行うことである。

### 5.3 まとめ

コントラスト変調SANS法を用いて、チキソトロピー性を有する clay-PEO 混合液の流動場下での微細構造解析を行った。現在解析中であるが、明らかになったところまでを以下にまとめる。

1. 静置状態およびせん断場下においてコントラスト変調法によりうまく部分散乱関数を取り出すことに成功した。
2. 静置状態では、ほとんどの PEO は clay 表面に吸着しており密度の高い層を形成している。
3. フィッティングにより静置状態では、ランダム配向した clay の周りを半径 166 Å、厚み 32.8 Å の PEO 凝集層が覆い、浮遊している PEO は少なく、その相関長が 58.9 Å である。
4. せん断場下においては、clay 表面の PEO の多くは引き剥がされていることがわかった。
5. せん断場下では、clay は大きな配向はない (10°程度の制限をうけている) が伸張された PEO により流動方向に倒れて流動している。また PEO はアスペクト比 1.3 程度で伸張されていることがわかった。

## 第6章 結論

本論文の目的は、物理ゲルを用いてソフトマターがもつメゾスケールの構造とその物性の関係性を調べることである。ソフトマターは外部刺激に敏感に応答しその挙動を変化させることが知られている。本稿では、ゼラチンハイドロゲルの熱可逆的なゲル化機構の解明（第3章）、光学活性を有する有機ゲル化剤のキラル場における影響（第4章）、せん断場における粒子-高分子混合液のレオロジー挙動と構造（第5章）を外部刺激による物性と構造の変化という観点から考察を行った。

### 6.1 ゼラチンハイドロゲルのゲル化機構

最も代表的な物理ゲルの一つであるゼラチンを用いてゾル-ゲル転移の空間スケールに関する研究を行った。ゲル化の条件を揃えてサンプルを調製し、そのゲル化過程を動的光散乱および粘弾性測定を行い比較を行った。それぞれの手法によるゲル化点の決定法は確立されているものの、それぞれの関係性は多く議論されていなかった。本研究において、粘弾性測定と光散乱測定によるゲル化点は非常によく一致することがわかった。また、測定より得られるゲル化点におけるフラクタル性が広い濃度領域、広い空間スケールに渡って等しいことがわかり、マクロスコピックな粘弾性測定とミクロスコピックな光散乱測定で同じゲル化点を観測できることを示した。また、小角中性子散乱による測定を行ったがゾルとゲルにおいて散乱関数に大きな違いは観測されなかった。これは小角中性子散乱測定がポリマーの水素結合による物理ゲルのゲル化に敏感でないことを示している。つまりより大きなレンジで構造の凍結が起こっているということである。

### 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

光学活性を有する有機ゲル化剤  $N^{\epsilon}$ -lauroyl- $N^{\alpha}$ -stearylaminocarbonyl-L-lysine ethyl ester (LEE) は熱可逆的にねじれた針状結晶的な構造をとることで有機溶媒をゲル化する物質である。ねじれた構造は分子のもつ光学活性に由来していると考えられており、本研究では光学活性溶媒の中でのゲル化挙動に着目した。溶媒に R-Limonene と S-Limonene を用いて、ゲル化挙動を動的光散乱・示差走査熱量計を用いてダイナミクスを、静的光散乱・小角 X 線散乱により静的な構造を調べた。その結果、溶媒によりゲル化温度が異なることがわかった。最も差が大きかった 8 wt% では約 2 °C ほど、S-Limonene 中でゲル化温度が高かった。できたゲルの構造を比較すると、不均一性に違いはみられず、さらにその構造もほぼ等しいことがわかった。さらに大きな分子（光学活性部位が二次構造に影

響を持つような)を用いることにより、顕著な差が観測できると考えられるが、小さな障害によってもダイナミクスには十分に影響を与えるということがわかった。

### 6.3 せん断場における粒子-高分子混合液の物性と構造

粘度と小角中性子散乱の同時測定 (Rheo-SANS) により、多成分系複雑液体の微細構造解析を行った。

#### Shake gel

ナノサイズのエマルジョン (NE) と 2-hydroxyethyl cellulose (HEC) の混合液は特定の濃度領域において shear thickening (粘度増大効果) が起こるせん断誘起型のゲルである。一般的に Shake gel と呼ばれているこの系のゲル化のメカニズムを Rheo-SANS を用いて研究した。粘度が増加する点を境に、low- $q$  側での強度の増加と NE 粒子の粒子間干渉によるピーク位置の変化はないがブロードニング化が観測された。これは、せん断場においても NE の粒子間距離が変化しないこと、せん断により不均一な構造が作られていることがわかった。さらに複屈折率の測定、Rheo-SALS (粘度と小角光散乱の同時測定) の結果を総合するとせん断による HEC の橋架けによる粘度増大であることがわかった。つまり本稿で用いた Shake gel はパーコレーション転移の一種でゲル化するということがわかった。理論的な応力計算からもこのことを支持する結果を得た。

#### clay-PEO 混合液

異方性粒子である粘土鉱物 clay と Poly(ethylene oxide)(PEO) の混合液はそれらの濃度分率で様々なレオロジー挙動を示すことが知られている。本研究では濃度が高い領域でチキソトロピー (粘度減少効果) を示すサンプルを用いて、せん断場における微細な構造解析を行った。三成分系である系は、各成分ごとの構造解析は非常に困難である。そこで本稿ではコントラスト変調 SANS 法を用いた。これにより各成分ごとの精密な構造および成分間の相関を知ることができる。これより以下のことがわかった。静置状態では、clay はランダム配向の状態に分散しており、ほとんどの PEO は clay 表面に吸着しており凝集層を形成していることがわかった (PEO 凝集層の半径 166 Å、厚み 32.9 Å)。せん断場においては、clay は PEO により制限をうけ、流れの方向に対して横にねて流動しやすくなっており、また多くの PEO は clay 表面を剥がされて伸張状態で流動していることがわかった。モデル関数によるフィッティングを行った結果、clay は 78° 程首を振ることができ (Max90° である。つまり少ししか制限をうけていない。) ことがわかり、また PEO はアスペクト比 1.3 程度流動方向に引き伸ばされていることがわかった。

## 参考文献

- [1] 今井正幸、ソフトマターの秩序形成 (シュプリンガー・ジャパン)
- [2] イアン W, ハムレー, ソフトマター入門 (Springer)
- [3] 高分子学会編、新高分子実験 6. 高分子の構造 (2)
- [4] T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 820 (1978).
- [5] Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.*, **13**, 485 (2001).
- [6] K. Haraguchi and T. Takehisa, *Adv. Mater.*, **14**, 1120 (2002).
- [7] J. P. Gong, Y. Kurokawa, T. Osada, *Adv. Mater.*, **15**, 1155 (2003).
- [8] 散乱長のホームページ; <http://www.ill.fr/YellowBook/D4/n-lengths.html>
- [9] S. Okabe, M. Nagao, T. Karino, S. Watanabe, T. Adachi, H. Shimizu, M. Shibayama, *J. Appl. Cryst.*, **38**, 1035 (2005).
- [10] SANS-U の HP; <http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/neutron/inst/sans-u/>
- [11] M. Shibayama, M. Nagao, S. Okabe, T. Karino, *J. Phy. Soc. Jpn.* **74**, 2728 (2005).
- [12] J. S. Higgins, H. C. Benoit, *Polymer and Neutron Scattering*. Clarendon Press: Oxford, (1994).
- [13] de Gennes, P. G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University: Ithaca, (1979).
- [14] Siegert, A. F. J., *MIT Radiation Report*, **465**, (1943).
- [15] S. W. Provencher, *Comp. Phys. Comm.*, **27**, 213 (1982).
- [16] 早川禮之助、伊藤耕三、木村康之、岡野光治, 非平衡系のダイナミクス入門
- [17] T. Tanaka, L. Hocker, G. B. Benedek, *J. Chem. Phys.*, **59**, 5151 (1973).
- [18] P. N. Pusey, W. van Megen, *Physica A*, **157**, 705 (1989).
- [19] J. G. Joosten, J. L. McCarthy, P. N. Pusey, *Macromolecules*, **24**, 6690 (1991).



- [20] Shibayama, M. *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1-30 (1998).
- [21] 柴山充弘, 高分子論文集, **63**, 6 (2006)
- [22] M. Shibayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 79, 1799 (2006).
- [23] 講座・レオロジー、日本レオロジー学会 編
- [24] 尾崎邦宏, レオロジーの世界
- [25] W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943).
- [26] G. R. Dobson and M. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **43**, 705 (1965).
- [27] D. Stauffer, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. ,II* **72**, 1354 (1976).
- [28] D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory* (Taylor & Francis, London, 1985).
- [29] P. G. de Gennes, *J. Physique Lett.*, **37**, L1 (1976).
- [30] M. Adam and D. Lairez, in "The Physical Properties of Polymeric Gels" (J. P. Cohen Addad, ed.), John Wiley, (1996).
- [31] H. H. Winter, P. J. Morganelli, F. Chambon, *Rheology*, **30**, 367 (1986).
- [32] J. E. Martin and J. Wilcoxon, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 373 (1988).
- [33] T. Brand, S. Richter, and S. Berger, *J. Phys. Chem. B*, **1110** 15853 (2006).
- [34] H. H. Winter and M. Mours, *Adv. Polym. Sci.*, **134**, 167 (1997).
- [35] J. E. Martin, J. Wilcoxon, and J. Odinek, *Phys. Rev. A*, **43**, 858 (1991).
- [36] J. M. Guenet, *Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers* (Academic Press, New York, 1992).
- [37] M. Okamoto, T. Norisuye, and M. Shibayama, *Macromolecules*, **34** 8496 (2001).
- [38] M. Shibayama, and M. Okamoto, *J. Chem. Phys.*, **115** 4285 (2001).
- [39] P. N. Pusey and W. van Megen, *Physica A*, **157**, 705 (1989).
- [40] M. Shibayama, S. Takata, and T. Norisuye, *Physica A*, **249**, 245 (1998).
- [41] S. Z. Ren, W. F. Shi, W. B. Zhang, and C. M. Sorensen, *Phys. Rev. A*, **45**, 2416 (1992).
- [42] S. Z. Ren and C. M. Sorensen, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1727 (1993).
- [43] F. Ikkai and M. Shibayama, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4946 (1999).

- [44] P. G. de Gennes, *J. Physique-Lett.*, **40**, 197 (1979).
- [45] J. G. H. Joosten, J. L. McCarthy, and P. N. Pusey, *Macromolecules*, **25**, 6690 (1991).
- [46] T. Norisuye, M. Shibayama, and S. Nomura, *Polymer*, **39**, 2769 (1998).
- [47] J. Peyrelasse, M. Lamarque, J. P. Habas, and N. El Bounia, *Phys. Rev. E*, **53**, 6126 (1996).
- [48] S. Richter, R. Matzker and K. Schroter, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1626 (2005)
- [49] A. Coniglio, H. E. Stanley, and W. Klein, *Phys. Rev. Lett.*, **42** 518 (1979).
- [50] P. Terech and R. G. Weiss, *Chem. Rev.*, **97**, 3133 (1997).
- [51] H. M. Willemen, A. T. Marcelis, E. J. R. Sudholter, W. G. Bouwman, B. Deme, P. Terech, *Langmuir*, **20**, 2075 (2004).
- [52] T. Kimura and S. Shinkai, *Chem. Lett.*, 1035 (1998).
- [53] K. Morino, M. Oobo, and E. Yashima, *Macromolecules*, **38**, 3461 (2005).
- [54] D. R. Trivedi, A. Ballabh, and P. Dastidar, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2606 (2005).
- [55] N. M. Sangeetha and U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 821 (2005).
- [56] K. Hanabusa, J. Tange, Y. Taguchi, T. Koyama, H. Shirai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1401 (1994).
- [57] K. Hanabusa, R. Tanaka, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai, *Adv. Mater.*, **9**, 1095 (1997).
- [58] Y. Yang, M. Suzuki, S. Owa, H. Shirai, K. Hanabusa, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1644 (2006).
- [59] M. Suzuki, S. Owa, H. Shirai, K. Hanabusa, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 803 (2005)
- [60] P. Dasidar, S. Okabe, K. Nakano, K. Iida, M. Miyata, N. Tohnai, M. Shibayama, *Chem. Mater.*, **17**, 741 (2005).
- [61] S. Kobayashi, N. Hamasaki, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai, K. Hanabusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6550 (2002).
- [62] M. Shirakawa, N. Fujita, T. Tani, K. Kaneko, S. Shinkai, *Chem. Commun.*, 4149 (2005).
- [63] K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura, H. Shirai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1946 (1996).

- [64] K. Sugiyasu, N. Fujita, S. Shinkai, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2747 (2005).
- [65] H. Nakagawa, and K. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.*, **53**, 52 (2005).
- [66] V. Kral, S. Pataridis, V. Setnicka, K. Zaruba, M. Urbanova, K. Volka, *Tetrahedron*, **61**, 5499 (2005).
- [67] S. Okabe, K. Ando, K. Hanabusa, M. Shibayama, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys. Ed.*, **42**, 1841 (2004).
- [68] S. Okabe, K. Hanabusa, M. Shibayama, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys. Ed.*, **43**, 3567 (2005).
- [69] R. I. Petrova, and J. A. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1168 (2004).
- [70] R. Wang, Z.-P. Jia, L.-R. Chen, X. Ge, J. Ma, Q. Zhang, H. Xie, Y. Ao, J. Wang, *Chromatographia*, **59**, 749 (2004).
- [71] M. Shibayama, and T. Norisuye, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 641 (2002).
- [72] M. Shibayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1799 (2006).
- [73] M. Shibayama, M. Tsujimoto, F. Ikkai, *Macromolecules*, **33**, 7868 (2000).
- [74] T. Ngai, C. Wu, Y. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5532 (2004).
- [75] J. K. Percus and G. J. Yevick, *Phys. Rev.*, **110**, 321 (1959).
- [76] D. Kinning and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **17**, 1712 (1984).
- [77] D. J. Yarusso and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **16**, 1871 (1983).
- [78] H. Endo, D. Schwahn and J. Cölfen, *J. Chem. Phys.*, **120**, 9410 (2004).
- [79] S. Miyazaki, H. Endo, T. Karino, K. Haraguchi, and M. Shibayama, *Macromolecules*, **40**, 4287 (2007).
- [80] P. G. de Gennes, "*Fragile Objects*", Springer-Verlag, New York (1996).
- [81] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1998).
- [82] M. Kleman and O. D. Lavrentovich, *Soft Matter Physics* (Springer-Verlag, New York, 2003).
- [83] H. Rehage and H. Hoffmann, *Rheol. Acta*, **21**, 561 (1982).
- [84] C.-H. Liu and D. J. Pine, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 2121 (1996).

- [85] R. Oda, V. Weber, P. Lindner, D. J. Pine, E. Mendes, F. Schosseler, *Langmuir*, **16**, 4859 (2000), and the references therein.
- [86] Y. Otsubo and K. Umeya, *J. Rheology*, **28**, 95 (1984).
- [87] J. Zebrowski, V. Prasad, W. Zhang, L. M. Walker, and D. A. Weitz, *Colloids and Surfaces A*, **213**, 189 (2003).
- [88] Y. Otsubo, *Langmuir*, **8**, 2336 (1992).
- [89] M. Horigome and Y. Otsubo, *Langmuir*, **18**, 1968 (2002).
- [90] D. C. Pozzo and L. M. Walker, *Colloids and Surfaces A*, **240**, 187 (2004).
- [91] F. Tanaka and S. F. Edwards, *Macromolecules*, **25**, 1516 (1992).
- [92] G. Marrucci, S. Bhargava, and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **26**, 6483 (1993).
- [93] T. Indei, T. Koga, and F. Tanaka, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 701 (2005).
- [94] T. Koga and F. Tanaka, *Euro. Phys. E*, **17**, 115 (2005).
- [95] M. Surve, V. Pryamityn, and V. Ganesan, *J. Chem. Phys.*, **125** 064903 (2006).
- [96] R. Oda, V. Weber, P. Lindner, D. J. Pine, E. Mendes, F. Schosseler, *Langmuir*, **16**, 4859 (2000).
- [97] Y. S. Lee, and N. J. Wagner, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 7015 (2006).
- [98] H. Iwai, T. Sano, H. Kawada, T. Kume, and Y. Suzuki, *Abs. Am. Chem. Soc.*, **223**, U383 (2002).
- [99] H. Kawada, T. Kume, H. Iwai, T. Sano, T. Karino, S. Okabe, and M. Shibayama, *Polymer Preprints*, **55**, 3210 (2006).
- [100] M. S. Wertheim, *Phys. Rev. Lett.*, **10**, 1 (1963).
- [101] L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity* (Oxford, Clarendon Press, 1975).
- [102] A. Cohen, *Rheologica Acta*, **30** 270 (1991).
- [103] Z.-R. Chen and J. A. Kornfield, *Polymer*, **39**, 4679 (1998).
- [104] H. Watanabe, M. L. Yao, K. Osaki, T. Shikata, H. Niwa, Y. Morishima, N. P. Balsara, H. Wang, *Rheol. Acta.*, **37**, 1 (1998).
- [105] M. Stieger, P. Lindner and W. Richtering, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 3861 (2004).

- [106] H. Wang, G. T. Christopherson, Z. Y. Xu, L. Porcar, D. L. Ho, D. Fry, E. K. Hobbie, *Chem. Phys. Lett.*, **416**, 182 (2005).
- [107] P.G. de Gennes, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **27**, 189 (1987).
- [108] S.M. Ilett, A. Orrock, W. C. K. Poon, P. N. Pusey, *Phys. Rev. E*, **51**, 1344 (1995)
- [109] S. Förster, M. Konrad, and P. Lindner, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 017803 (2005).
- [110] A. Okada and A. Usuki, *Macromol. mater. Eng.*, **291**, 1449 (2006).
- [111] K. Haraguchi, and T. Takehisa, *Adv. Mater.*, **14**, 1120 (2002).
- [112] 中篠澄編、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).
- [113] J. Zebrowski, V. Parasad, W. Zhang, L.M. Walker, and D.A. Weitz, *Colloids and Surfaces A*, **213**, 189 (2003).
- [114] A. Loiseau and J.-F. Tassin, *Macromolecules*, **39**, 9185 (2006).
- [115] G. Schmidt, A. I. Nakatani, P. D. Butler, A. Karim, and C. C. Han, *Macromolecules*, **33**, 7219 (2000).
- [116] G. Schmidt, A. I. Nakatani, P. D. Butler, and C. C. Han, *Macromolecules*, **35**, 4725 (2002).
- [117] E. Loizou, P. Butler, L. Porcar, and G. Schmidt, *Macromolecules*, **39**, 1614 (2006).
- [118] M. Shibayama, S. Nomura, T. Hashimoto, E. L. Thomas, *J. Appl. Phys.*, **66**, 4188 (1989).
- [119] M. Kotiarchyk and S.-H. Chen, *J. Chem. Phys.*, **79**, 2461 (1983).
- [120] S. Milner, T. A. Witten, and M. E. Cates, *Macromolecules*, **22**, 853 (1989)

## 謝辞

本稿をまとめるにあたり、柴山充弘教授には、すばらしい研究環境、多くの議論や助言を与えていただきました。研究や学会発表を通して多くの人々に引き合わせてくださいました。また、日常的に行われる先生とのディスカッションを通して、専門分野の知識だけでなく、様々な研究者としての考え方を学ぶことができたと感じております。心から感謝申し上げます。

信州大学英謙二教授には、第四章で用いた有機ゲル化剤のサンプルを提供していただきました。花王株式会社スキンケア研の久米卓司氏、川田裕三氏には、第五章で用いた Shake gel のサンプルを提供していただきました。精度の高い実験ができるのは、洗練されたサンプルのおかげだとひしひしと感じております。深く感謝いたします。また久米氏、川田氏にはサンプル提供だけでなく、粘弾性の測定や研究者としてのアドバイスなど多くのことを教えていただきました。またすべての方をあげることはできませんが、修士2年間を通して関わらせていただきました研究者の方々に感謝致します。特に、原田敦準教授、酒井崇匡助教、吉田純氏にはサンプル提供や議論をしていただきました。また、辻早希子氏には、博士課程進学についてや研究室での生活に関してなど多くの助言をいただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

研究生生活の指導、教育をしていただきました柴山研究室の皆様には深く感謝致します。遠藤仁助教には、特に中性子散乱実験においてお世話になりました。東海村での実験や、データの扱い方など多くの面において丁寧に指導していただきました。遠藤先生は様々な分野に博識であり、多くのことを教えていただきました。三井化学に就職なされた狩野武志博士には、修士1年の半年間でしたが大変お世話になりました。実験室の管理、事務手続きといった研究環境の整備、研究員としての姿勢などこれからの研究生生活で模範とさせていただきます。岡部哲士博士（現九州大学助教）には、研究室に配属されてから一年間ほとんど付きっきりで、研究や日常生活といったあらゆる面での面倒をみていただきました。岡部さんは私の目標でした。特に夜に話した人生論は今でも忘れることができません。Kundu 博士は、効率的に実験を行うその熱心な研究姿勢から刺激を受けました。大坂昇先輩、鈴木拓也先輩、宮崎翔先輩には、中性子実験やその結果におけるディスカッションやアドバイスを数多くしていただきました。先輩方の仕事ぶりには多くの刺激を受けました。研究室の同期である伊野本憲浩君は、明るく前向きな性格の持ち主で彼のおかげで楽しい研究室生活を送ることができました。後輩の西田理彦君は、勉強熱心な姿勢に刺激を受けました。研究室秘書の宮崎京子さん、井上直美さんは、事務手続きや宿泊の手続きなどのお世話をしていただきました。また持ち前の明るい性格で、暗くなりがちな研究室生活（雰囲気）を明るく華やかに変えていただき、とても楽しい日々を過ごすことができました。

物性研究所中性子科学研究部門の皆様には大変お世話になりました。東海のスタッフの

皆様のおかげで滞りなく中性子実験を行うことができました。日常生活においても多くの刺激と癒しを与えてくださった中性子科学研究グループの研究室の皆様、そして秘書の皆様へ感謝いたします。特に山室研究室のリサーチフェロー守屋映祐博士には、海外における研究の経験談をしていただいたり、行き詰まったときにより相談相手として研究生活を支えていただきました。修士論文発表会で苦悩していた私を発表直前まで熱く指導していただきました。この2年間苦楽をともにし励まし合った中性子部門の同期である飯田裕之君、鈴木尊雅君、染谷武紀君、増田健一郎君、森永礼君、与那嶺亮君に深く感謝致します。

最後にこれまでの長い学生生活を通して暖かく見守り、ときに支え励ましてくださった両親、そして兄に心から感謝いたします。

# 学外発表

## 論文発表

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

## 学会発表

1. ゲルワークショップイン知多 (2006/8/6-8, 知多, ポスター)  
「ゲル化における立体化学効果」
2. 第 55 回 高分子討論会 (2006/9/20-22, 富山, ポスター)  
「光学活性ゲルのゲル化機構」
3. 日本中性子科学会 第 6 回年会 (2006/12/5-6, 水戸, ポスター)  
「SANS-U による Rheo-SANS : 小角中性子散乱とレオロジーの同時測定」



4. Taiwan-Japan Workshop on Neutron Scattering of Biomaterials and Soft-Matters for Nanotechnology and Biotechnology (2006/12/7-9, 東海, ポスター)  
"Rheo-SANS at SANS-U : Simultaneous Measurements of Small-Angle Neutron Scattering and Rheology"
5. 第 18 回 高分子ゲル研究討論会 (2007/1/17-18, 本郷, ポスター)  
「光学活性ゲルのゲル化機構」
6. 7th Korea-Japan Meeting on Neutron Science (2007/2/21-23, Seoul(Korea), ポスター)  
"Rheo-SANS at SANS-U : Simultaneous Measurements of Small-Angle Neutron Scattering and Rheology"
7. 特定領域研究 非平衡ソフトマター物理学の創成第 1 回公開シンポジウム (2007/3/15-16, 本郷, ポスター)  
「SANS-U による Rheo-SANS : 小角中性子散乱とレオロジーの同時測定」
8. 第 56 回 高分子学会年次大会 (2007/5/29-31, 京都, 口頭)  
「動的光散乱およびレオロジーによるゼラチンゲルのゲル化機構の研究」
9. 特定領域研究 非平衡ソフトマター物理学の創成第 2 回領域研究会 (2007/6/21-23, 米沢, ポスター)  
「レオロジーと時分割動的光散乱によるゼラチンゲルのゲル化点決定」
10. GelSympo 2007 Polymer Gels: Fundamentals and Functional Control (2007/8/6-8, 本郷, ポスター)  
"Rheological and Dynamic Light Scattering Studies on Sol-Gel Transition of Gelatin"
11. 第 56 回 高分子討論会 (2007/9/19-21, 名古屋, 口頭)  
「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」
12. 第 7 回 関東ソフトマター研究会 (2007/11/10, 柏, ポスター)  
「ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) とゼラチンの絡み合い効果を利用したゲルの創製」
13. 物性化学のフロンティア 2007 (2007/11/20-22, 柏, ポスター)  
「粘弾性測定および光散乱法によるゲル化点決定」
14. 日本中性子科学会 第 7 回年会 (2006/11/27-28, 福岡, ポスター)  
「小角中性子散乱コントラストバリエーション法を用いた流動場における Clay-Poly(ethylene oxide) 混合系の微細構造解析」

15. The Second Japan-Taiwan Workshop on Neutron Scattering of Bio-Materials, Soft-Matters and Nano-Materials (2007/12/4-7, Wulai(Taiwan), ポスター)  
"Shear Induced Orientation in Polymer-Clay Suspension Investigated by Contrast-Variation Small-Angle Neutron Scattering"
16. 第19回 高分子ゲル研究討論会 (2008/1/16-17, 本郷, 口頭)  
「*N*-イソプロピルアクリルアミドとゼラチンの絡み合いゲルの構造と物性」