

平成 22 年度

修士論文

**Tetra-PEG ゲルの乾燥状態における構造と物性**  
**The Structure and Physical Properties of Dried**  
**Tetra-PEG Gel**

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

学籍番号 47-096036

野本 祐作

Yusaku NOMOTO

指導教官

柴山 充弘 教授

# 目次

<b>第 1 章</b>	<b>序論</b>	
1.1	高分子ゲル	3
1.2	高分子ゲル内の不均一性	4
1.3	Tetra-PEG ゲル	6
1.4	本研究の目的	9
<b>第 2 章</b>	<b>乾燥 Tetra-PEG ゲルの試料作製法</b>	<b>10</b>
2.1	試料作製法	10
2.2	乾燥ゲルの特性	11
<b>第 3 章</b>	<b>乾燥実験</b>	<b>12</b>
3.1	研究背景と目的	12
3.2	実験方法と測定条件	13
3.3	結果と考察	14
3.3.1	乾燥過程における重量変化	14
3.3.2	乾燥ゲルの直径、密度の $\phi_0$ 依存性	15
3.4	まとめ	16
<b>第 4 章</b>	<b>乾燥 Tetra-PEG ゲルの結晶構造</b>	<b>17</b>
4.1	研究背景と目的	17
4.1.1	小角 X 線散乱(SAXS)	18
4.1.2	広角 X 線散乱(WAXS)	19
4.2	実験方法と測定条件	21
4.3	結果と考察	23
4.3.1	SAXS 測定による乾燥ゲルの微視的構造変化	23
4.3.2	SAXS 測定による乾燥ゲルの結晶融解挙動の観察	26
4.3.3	WAXS 測定による乾燥ゲルの結晶構造解析	28
4.4	まとめ	32
<b>第 5 章</b>	<b>乾燥 Tetra-PEG ゲルの熱物性</b>	<b>33</b>
5.1	研究背景と目的	33
5.1.1	融点と結晶化	34

5.1.2 DSC 法.....	35
5.2 実験方法と測定条件.....	36
5.3 結果と考察.....	37
5.3.1 乾燥ゲルと各種マクロモノマーの熱物性の比較.....	37
5.3.2 乾燥ゲルの熱物性の $\phi_0$ 依存性.....	39
5.4 まとめ.....	42
<b>第 6 章 乾燥 Tetra-PEG ゲルの膨潤特性</b> .....	<b>43</b>
6.1 研究背景と目的.....	43
6.1.1 ゲルの膨潤収縮の速度論.....	44
6.1.2 有効網目鎖密度.....	46
6.1.3 ゲルの膨潤平衡.....	47
6.2 実験方法と測定条件.....	48
6.3 結果と考察.....	49
6.3.1 乾燥ゲルの膨潤挙動の $\phi_0$ 依存性.....	49
6.3.2 乾燥ゲルの網目鎖密度の $\phi_0$ 依存性.....	52
6.4 まとめ.....	55
<b>第 7 章 乾燥 Tetra-PEG ゲルの力学・光物性</b> .....	<b>56</b>
7.1 研究背景と目的.....	56
7.1.1 網目鎖密度とゴム弾性.....	57
7.1.2 力学測定による有効網目鎖密度の決定.....	58
7.1.3 高分子の複屈折.....	59
7.1.4 応力光学則.....	62
7.2 実験方法と測定条件.....	64
7.3 結果と考察.....	65
7.3.1 各 $\phi_0$ における乾燥ゲルの応力の変化挙動.....	65
7.3.2 各 $\phi_0$ における乾燥ゲルの複屈折の変化挙動.....	70
7.3.3 乾燥ゲルの応力—複屈折の関係.....	71
7.4 まとめ.....	74
<b>第 8 章 結論</b> .....	<b>75</b>
参考文献.....	78
謝辞.....	83

## 第 1 章 序論

### 1.1 高分子ゲル

柔軟で弾力のある材料であるソフトマテリアルは、今日の社会の中でなくてはならない素材である。その中でも代表的な物質に高分子ゲルがある。高分子ゲルは、その生体にも近いしなやかさから、日常品からコンタクトレンズやスポーツ用品の衝撃吸収材のような医療や福祉用品といった特殊用途にも用いられている。

IUPAC<sup>1</sup>の勧告では、高分子ゲルは「流体によりその体積が膨張している非流動性のポリマー網目」と定義されている。また、新版高分子辞典<sup>2</sup>によれば、「あらゆる溶媒に不溶の三次元網目構造をもつ高分子及びその膨潤体」と定義されている。その網目構造を成す高分子鎖をデザインすることで、外部環境に応答して体積を変える特異な機能を持った機能性高分子ゲルが開発されている。その代表例に温度応答性高分子ゲルがある。

機能性高分子ゲルの研究は、1978 年の田中豊一による高分子ゲルの体積相転移現象の発見を発端とする<sup>3</sup>。これは高分子ゲルの体積が温度や溶媒組成などの連続的な環境変化に対し不連続的に変化する現象である。温度応答性高分子ゲルの中でも代表的な物は N-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)ゲルである<sup>4,5</sup>。感温性高分子として知られる NIPAAm は、低温では水に溶解しているが、ある臨界温度以上で相分離する、いわゆる LCST（下限臨界溶液温度）型相分離を起こす高分子である。この NIPAAm を架橋して得られた NIPAAm ゲルは NIPAAm の LCST とほぼ同じ温度で体積相転移を起こす。すなわち、網目を形成する主鎖の溶解度が温度によって変化することにより、ゲルの親溶媒性が変化し体積が膨張、収縮する。このような機能性高分子ゲルを利用したアクチュエーターの開発が盛んにおこなわれている<sup>6</sup>。高分子ゲルを利用したアクチュエーターは、従来のモーターなどを利用した動力源に比べ衝撃に強く、動作音もしない上、内部に複雑な機構を持たないためマイクロスケールの微細な加工が容易にできる。さらに、機能性高分子ゲルは生体のようなしなやかな動作を実現することかできるため、ヒューマンフレンドリーなアクチュエーターとして将来のロボットに必要な人工筋肉などへの応用が期待されている。しかし従来の化学ゲルは非常に脆く、工業的な応用は困難である。その脆性の最大の原因は網目構造内の不均一性である。



## 1.2 高分子ゲル内の不均一性

高分子ゲルは、その化学構造や空間的なネットワークの均一性等の条件によって機械特性や光学特性が異なることがわかっている<sup>7,8</sup>。したがって、ゲルにとってネットワークの均一性というのは重要な性質である。しかしながら、一般的な高分子ゲルは、そのゲル化によって、分子のトポロジ的配置や運動性の凍結、制限を伴うため、網目構造にいくつかの不均一性が存在することがわかっている。ネットワーク内の不均一性の代表的なものとして図 1.1 に示すように、ゲル形成時における架橋点の疎密に起因した空間不均一性 (Spatial inhomogeneity)、分子内ループ、ダングリング鎖、分子鎖同士の絡み合いなど、ネットワーク内の欠陥により生じるトポロジ的不均一性 (Topological inhomogeneity)、質量フラクタル次元をもつ自己相似的なクラスター集団にみられる結合不均一性 (Connectivity inhomogeneity)、高分子鎖の濃度揺らぎがゲル化の際に凍結してできた運動性不均一性 (Mobility inhomogeneity) がある<sup>9</sup>。これらの不均一性は、光散乱、中性子散乱、平衡膨潤度測定などの手法を用いて研究されている<sup>10-14</sup>。

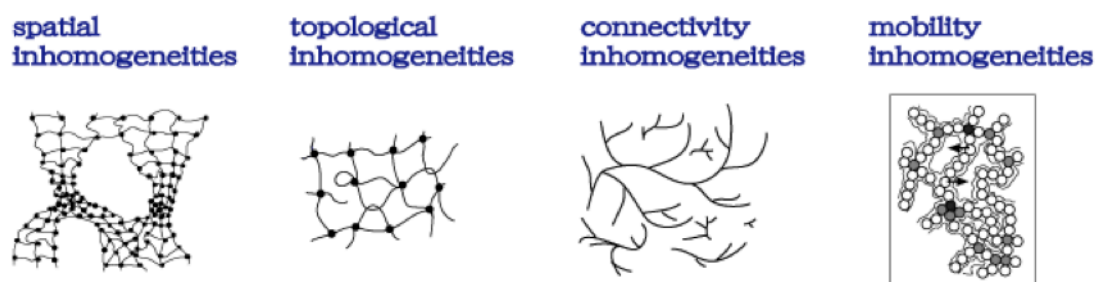


図 1.1 高分子網目内の不均一性 (文献 9 から引用)

様々な方法により、ネットワーク内の不均一性をなくす試みが行われている。ポリマー鎖のγ線架橋は、分子内ループ、絡み合い鎖などのトポロジ的不均一性は抑えられるが、架橋点間の距離の調節が困難であり、また原料ポリマーの末端が大量に残ってしまうという欠点がある<sup>15</sup>。さらに、放射線を利用するためネットワークにダメージが多いという問題点もある。末端架橋法は、架橋点間の分子量を精密に制御できることから、理論の検証などに用いるモデルネットワークなどに多く用いられているが<sup>16,17</sup>、ゲル化過程において大きなトポロジ的不均一性が発生する。

逆に、このような高分子ゲル内の不均一性を利用したゲルも開発されている。ダブル

ネットワークゲル<sup>18</sup>は、二種類の高分子網目鎖が絡み合った構造をしており、非常に高い破断強度を有する。その優れた力学特性は、第一ネットワークにおける空間不均一性と、その不均一構造内での第二ネットワークと第一ネットワークの絡み合い効果によるものであると考えられている<sup>19,20</sup>。さらに高分子ゲル内に存在する不均一性を、架橋点を工夫することで解消しているゲルも開発されている。スライドリングゲル<sup>21</sup>は、八の字型の架橋点に主鎖が貫通した架橋構造をもっており、架橋点自体に自由度があるために、固定化された空間不均一性をもたない。したがって、外場からの応力を緩和することができ、また架橋点は自ら均一に分散することが可能なため、高い伸長特性を有する<sup>22,23</sup>。また、ナノコンポジットゲル<sup>24</sup>は、ゲル中に均一に分散したクレイ粒子に高分子量の高分子鎖が面架橋することにより、高延伸を実現している。外場からの力に対して、クレイ粒子が変形方向へ配向し、さらにクレイ粒子からの高分子鎖の引き剥がれが起こることによって、高分子鎖にかかる力を分散している<sup>25,26</sup>。これらのゲルは優れた力学特性を有するが、未だかつて不均一性そのものを除去したゲルは開発されていない。

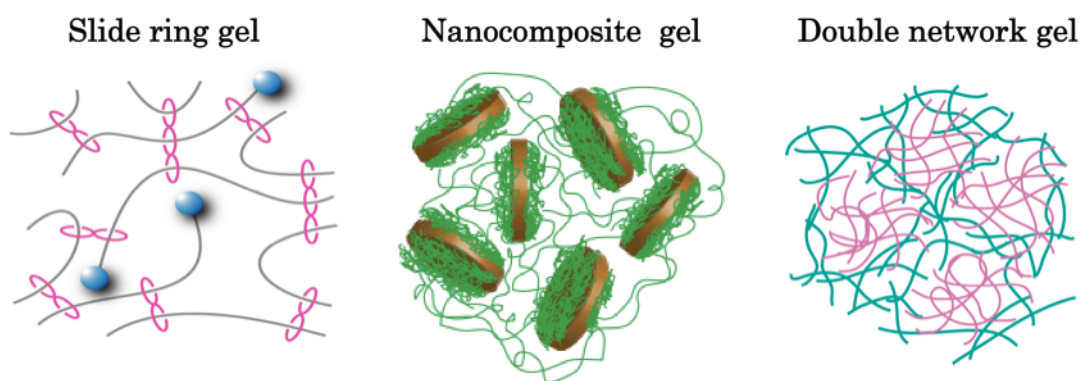


図 1.3 2000 年以降に開発された新規高分子ゲル

### 1.3 Tetra-PEG ゲル

2008 年、酒井らのグループにより均一な網目構造を目指し設計された Tetra-PEG(polyethylene glycol)ゲルが開発された。この Tetra-PEG ゲル<sup>27</sup>は分子量の揃った2種類の相互反応性を有する4分岐マクロモノマーを混合させることにより作製され(図 1.3)、生体軟骨強度を凌駕するほどの高い力学強度を有し(図 1.4)、10 倍程度延伸することも可能である。また、ループ鎖やダングリング鎖などの結合欠陥と関係がある損失正弦( $\tan\delta$ )の値が  $\tan\delta \approx 10^{-4}$  と、通常の化学架橋ゲルよりも2桁小さいことも報告されている<sup>28</sup>(図 1.5)。このような優れた力学特性は、Tetra-PEG ゲルの網目構造の均一性の寄与する所が大きいと考えられる。したがって、力学特性の向上のためにも Tetra-PEG ゲルの網目構造の解明は重要な課題である。

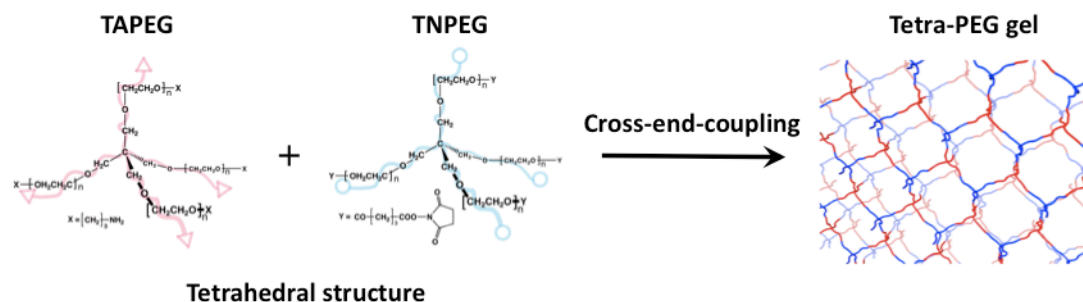


図 1.3 Tetra-PEG ゲルの作製方法の模式図

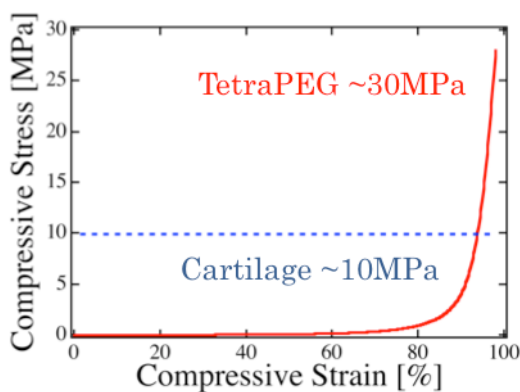


図 1.4 Tetra-PEG ゲルの圧縮強度  
(文献 28 から引用)

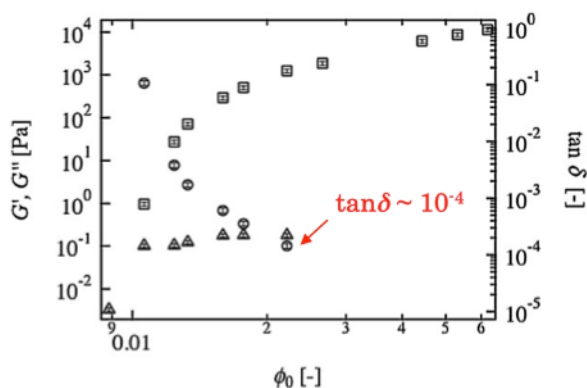


図 1.5 Tetra-PEG ゲルの動的粘弾性  
(文献 28 から引用)

Tetra-PEG ゲルの構造解析は、主に小角中性子散乱（SANS）により行われている。現在までに SANS の実験結果から、SANS の空間領域において空間不均一性が存在しないことがわかっており<sup>29</sup>、さらに空間不均一性が顕著化する平衡膨潤状態においても、空間不均一性は観察されなかった<sup>30</sup>（図 1.6）。また、ゾルフラクション、力学試験の結果から、分子内ループや絡み合いなどのトポロジカルな不均一性の非常に少ない理想的な網目構造を形成していることが推察されている<sup>31</sup>（図 1.7）。さらに、その均一網目構造形成には、最適な pH、イオン強度で調製することが重要であることも報告されている<sup>32</sup>。pH が低いと反応速度が遅すぎるために活性エステル基の分解が起こり、pH が高すぎると反応速度が速過ぎるために、均一な混合が困難になる。また、イオン強度が高いとアミノ基間の静電反発が遮蔽され、均一な混合が阻まれる（図 1.8）。最近になって、上述したクレイ粒子と高分子鎖の面架橋によるナノコンポジットゲル型の Tetra-PEG ゲルも開発されている<sup>33</sup>（図 1.9）。

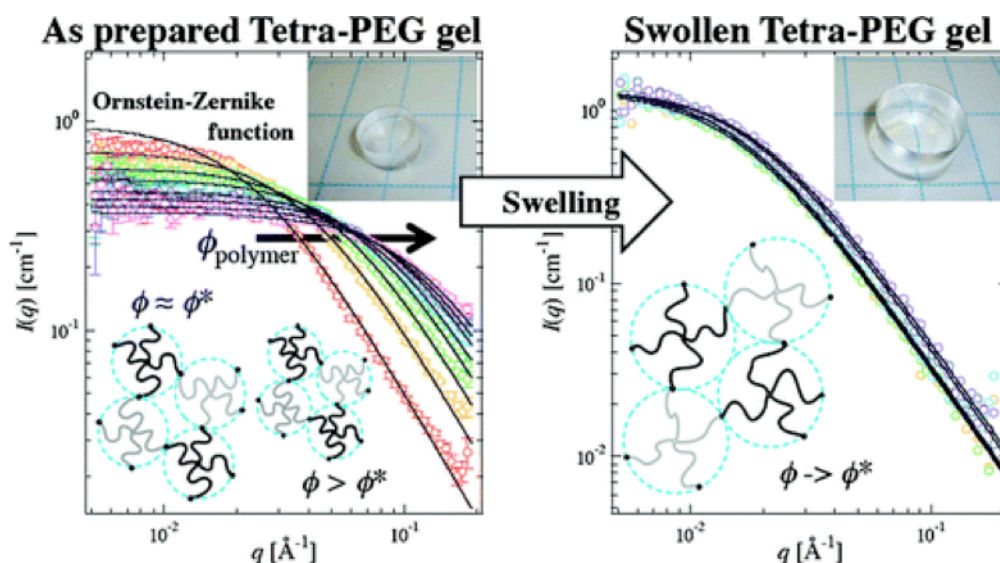


図 1.6 Tetra-PEG ゲルの SANS 実験結果(文献 30 から引用)

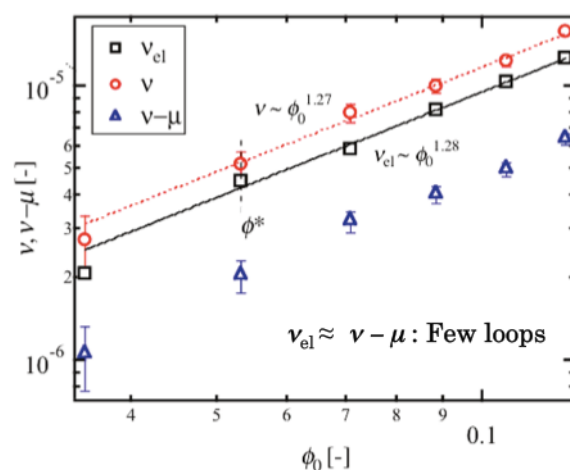


図 1.7 力学、ゾルフラクションから求めた網目鎖密度の比較  
(文献 31 から引用)

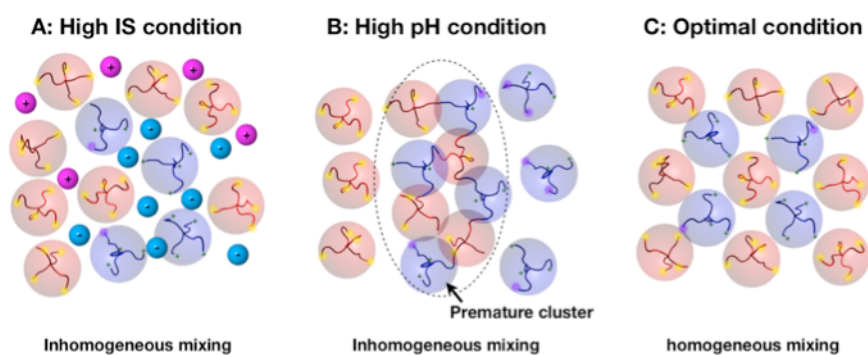


図 1.8 それぞれの状態でのマクロモノマー混合溶液の模式図  
(文献 32 から引用)

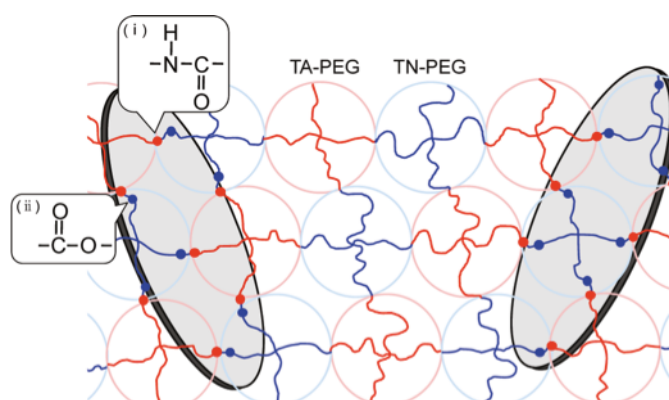


図 1.9 ナノコンポジット型の Tetra-PEG ゲルの模式図  
(文献 33 から引用)

#### 1.4 本研究の目的

本研究では、Tetra-PEG ゲルの更なる網目構造解明のため、ゲルの乾燥状態に着目した（図 1.10）。もし Tetra-PEG ゲルが絡み合い鎖のようなトポロジ的不均一性を殆ど有さない理想的なネットワークを形成しているのであれば、分子鎖同士の絡み合いはゲル調製時のポリマー濃度に依存しないため、その乾燥状態における物性はゲル調製濃度によらず一定であると考えられる。しかし、Tetra-PEG ゲル内に大きなトポロジ的不均一性が存在すると、絡み合い鎖は調整濃度の増加に比例し増えていく為、乾燥状態における物性はゲル調製時のポリマー濃度に依存するはずである。そこで、本研究ではさまざまな調製濃度で作製したゲルの乾燥状態における物性を調べることで、網目構造の均一性を評価することが目的である。

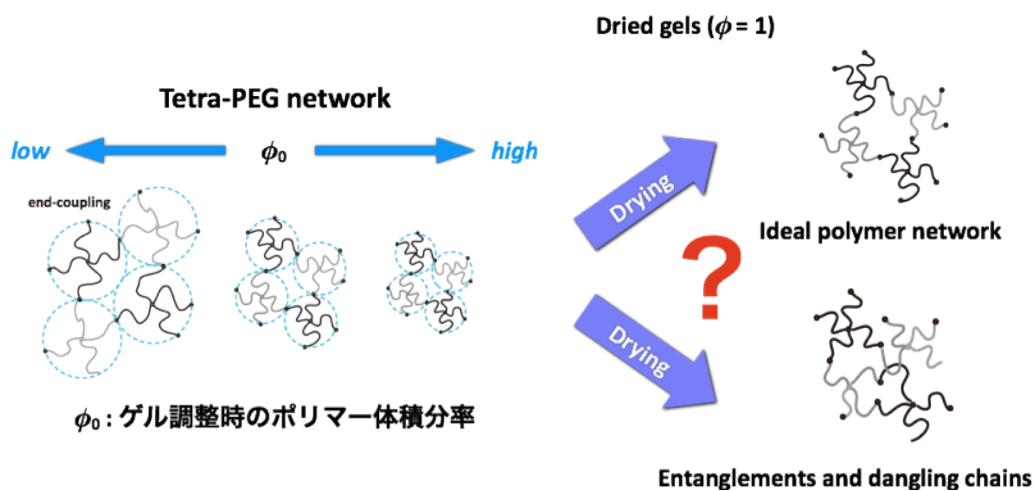


図 1.10 本研究の着眼点：乾燥状態における物性から網目の均一性を評価する



## 第 2 章 試料作製法

### 2.1 試料作製法

一連の乾燥ゲルの作製方法の模式図を図 2.1 に示す。一本あたりの分子鎖の長さを揃えた 2 種類のマクロモノマー、tetra-amine-terminated PEG (TAPEG) と tetra-NHS(*N*-hydroxysuccinimide)-glutarate-terminated PEG (TNPEG) は、tetrahydroxyl-terminated PEG (THPEG) から作製された。なお、TAPEG と TNPEG の詳細については、参考文献 27 に記述されている。本研究で用いたマクロモノマーの分子量はそれぞれ 10 kDa ( $M_w = 10000$ ) つまり一本鎖当たり  $M_w = 2500$  で揃えた。TAPEG と TNPEG をそれぞれリン酸バッファー(pH7.4)水溶液、リン酸・クエン酸バッファー(pH5.8)水溶液にゲル調製時のマクロモノマーの濃度( $\phi_0$ )=0.0354~0.142 の濃度で溶かし、2 種類のマクロモノマー水溶液を調製した。得られた 2 種類のマクロモノマー水溶液を混合し、モールドすると数分でゲル化する。ゲル化後は、完全にゲル化反応が終了するまで 12 時間放置した。得られた Tetra-PEG ゲルは未反応物質、バッファーの影響をなくすため、少なくとも 24 時間水中で膨潤させた。その後、48 時間空気中で乾燥させ、さらに 70 °C の真空乾燥機中において完全乾燥させた。

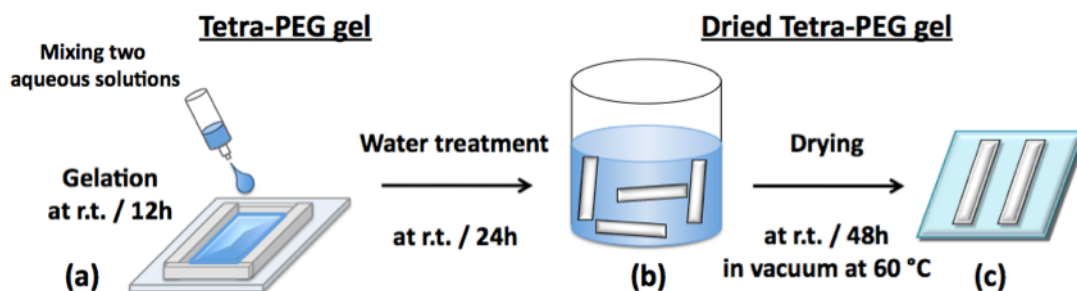


図 2.1 乾燥 Tetra-PEG ゲルの作製方法の模式図

それぞれの状態における Tetra-PEG ゲルの写真を図 2.2 に示す。調製時のゲルと膨潤状態のゲルは透明であるが、乾燥ゲルは室温においては結晶化しているため白濁している。乾燥ゲルにおいても融点以上に加熱することで高い透明性を示す。この高い透明性からもゲル内の不均一性が非常に低いことが分かる。

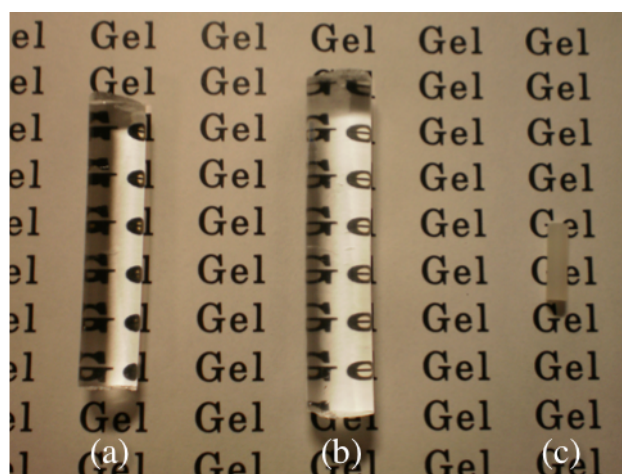


図 2.2 Tetra-PEG ゲル ( $\phi_0=0.0531$ ) の写真:それぞれ、(a) 調製時、  
(b) 膨潤時、(c)乾燥時

## 2.2 乾燥ゲルの特性

乾燥ゲルの興味深い特性を図 2.3 に示す。それぞれ、乾燥状態、膨潤状態、伸長状態の Tetra-PEG ゲルである。延伸した乾燥ゲルに融点以上の熱をかけるもしくは水中で膨潤させたのち乾燥させると、元の未延伸状態の乾燥ゲルに戻る。このような可逆的な変化は、ゲル内に非常に欠陥が少ないからこそ可能な現象であると考えられる。

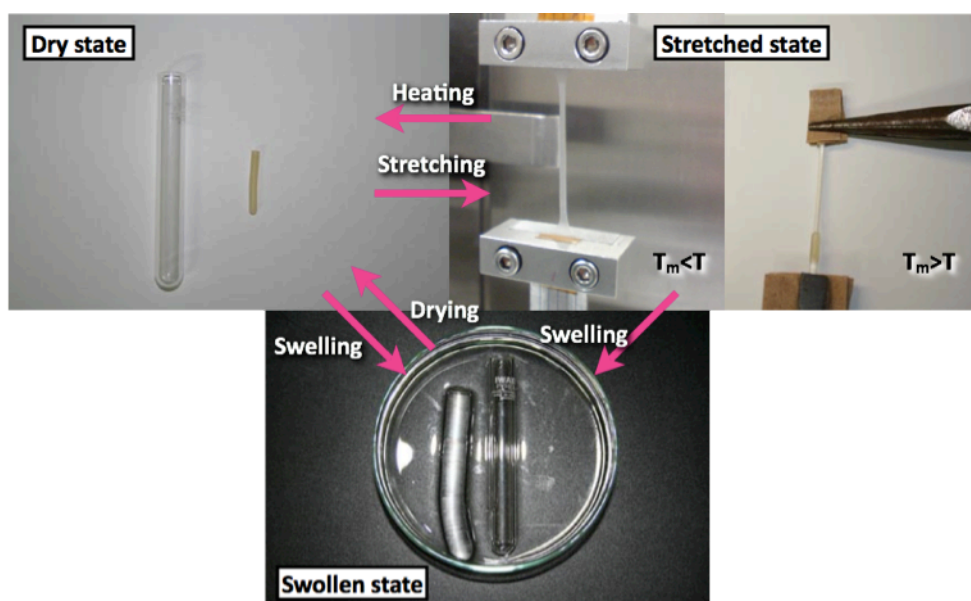


図 2.3 乾燥 Tetra-PEG ゲルにみられる可逆的特性



## 第 3 章 乾燥実験

### 3.1 研究背景と目的

高分子ゲルの物性に変化を与える要因の一つとして、高分子ゲル内の水分量がある。一般的なハイドロゲルは、網目鎖の隙間に水が溶媒として入り込んだ構造を形成している。ネットワーク分子鎖に近いところに存在する水と、ネットワーク分子鎖から比較的離れた空間にある水分子とでは、分子鎖との相互作用の観点で異なった環境下にある。この相互作用環境の違いによって、網目鎖の近くにある水を「束縛水」、網目鎖から離れて比較的自由に振る舞う水を「自由水」とよぶ。十分に水を含んだゲルを大気雰囲気中に長時間放置し、脱水にともなう重量減少の様子を観察してみると、はじめに急激な重量減少が観察され、そのあとでゆっくりとした重量減少へと変化する<sup>34</sup>。この現象は、まず自由水の脱離がおり、それが蒸発した後、ゆっくりと束縛水が蒸発すると考えられる。重量変化速度が変わる点はゲル状態からガラス状態への転移点と考えられ、この点を境にして力学強度が大きく変化する事が知られている<sup>35</sup>。

本章では、Tetra-PEG ゲルの水分量の変化を調べることで、乾燥ゲルが完全乾燥しているかどうかを調べた。また、ゲル調製濃度の違いが乾燥ゲルの密度に与える影響を調査した。

### 3.2 実験方法と測定条件

乾燥過程における Tetra-PEG ゲル( $\phi_0=0.0541$ )の重量を適時測定した。測定中はボタン型の温湿度記録計（ハイグロクロン DS1923 KN ラボラトリーズ社製）により、5分毎に温度と湿度を記録した。図 3.1 に乾燥過程における温度、湿度の経時変化を示す。測定の結果、平均温度  $22.8\pm0.8$  °C、平均湿度  $61.2\pm5.9$  %RH と温度、湿度ともにほぼ一定下の条件で測定が行えていることがわかる。なお、湿度測定の結果に観察される誤差は測定装置由来の誤差であり、温度測定の結果に観察される誤差は測定が十数日に及んだことにより外気の気温が変化したためであると考えられる。

また、同じ大きさの試験管内で作製した Tetra-PEG ゲル( $\phi_0=0.0354\sim0.142$ )の乾燥状態における直径と密度を測定した。

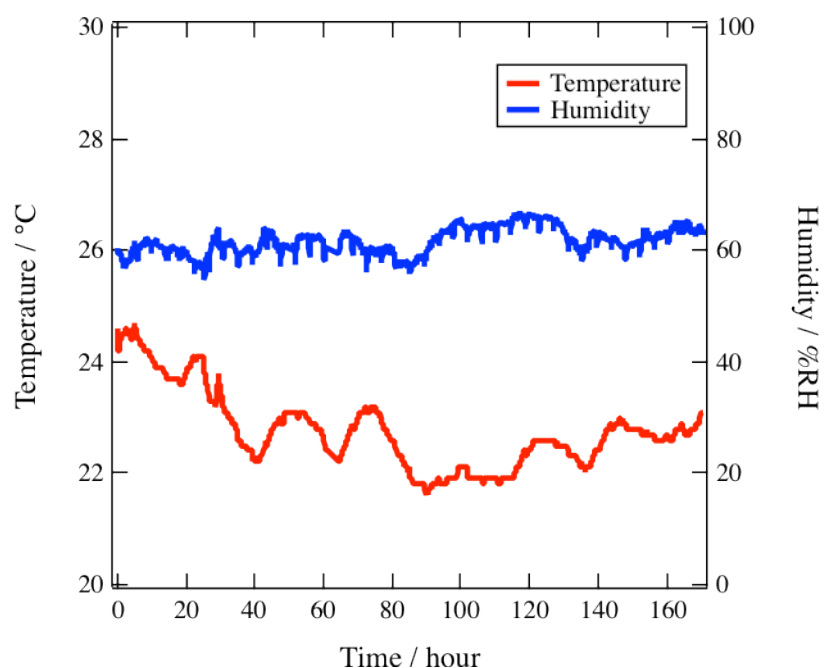


図 3.1 乾燥過程における温度、湿度の経時変化

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 乾燥過程における重量変化

調製時の Tetra-PEG ゲルの乾燥過程における重量変化を図 3.2 に示す。適時測定した Tetra-PEG ゲルの重量は初期の Tetra-PEG ゲルの重量で規格化した。図 3.2 から、乾燥過程は二つのステージに分けることができる。一つのステージは、乾燥開始時から 150 時間程度までの速い重量減少過程であり、ゲル内からの自由水の蒸発に対応している。もう一つのステージは、乾燥時間が 150 時間以降における遅い重量減少過程であり、高分子鎖からの束縛水の蒸発に対応している<sup>34, 36</sup>。また、乾燥過程末期での重量分率が約 7 wt%であった。測定に用いた Tetra-PEG ゲルの重量分率が約 6 wt%であることから、空气中室温での乾燥のみでは、乾燥ゲル内にごく少量の水分が残存していることがわかる。本研究において種々の測定に用いた乾燥ゲルは、空气中室温での乾燥に加え、さらに 70 °C の真空乾燥機内で乾燥させるという行程を加えていることから、測定に用いた乾燥ゲルはほぼ完全に乾燥していると考えられる。(マクロモノマーの体積分率,  $\phi_0=1$ )。

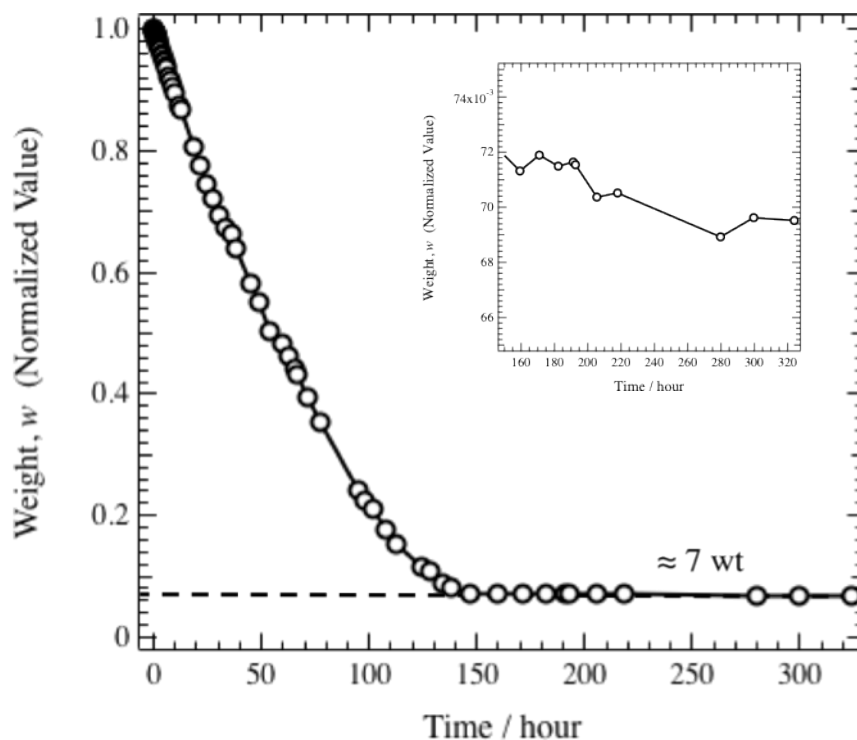


図 3.2 Tetra-PEG ゲルの乾燥過程における重量変化：挿入図は 150 時間以上の範囲を拡大したものである。

### 3.3.2 乾燥ゲルの直径、密度の $\phi_0$ 依存性

試験管内で作製した Tetra-PEG ゲル( $\phi_0=0.0354\sim 0.142$ )の乾燥状態における直径と密度を図 3.3 に示す。乾燥ゲルの密度は、 $\phi_0$  によらずほぼ一定であることがわかる。このことから、乾燥ゲルは調製濃度によらず同様のパッキング構造を形成しており、その結晶化度はほぼ等しいことがわかる。シロキサゲルの場合、希薄溶液中で作製されたゲルから得られる乾燥ゲルは、乾燥過程において高分子鎖間の相互作用の低下によるネットワークの過度な収縮が生じ、大幅に密度が高くなることが報告されている<sup>37</sup>。一方、Tetra-PEG ゲルの場合は、四面体型構造のマクロモノマーの分子間相互作用が強く、幅広い濃度領域において剛体球として振舞っているため<sup>29</sup>、乾燥過程において過度な収縮が起こりにくく、密度の変化はない。

挿入図は、直径と  $\phi_0$  の対数プロットをとったものである。 $\phi_0$  に対して直径の傾きがおおよそ 3 分の 1 であることがわかる。このことは、乾燥ゲルの網目鎖が 3 次元的に等方収縮していることを示している。網目構造内に大きなトポロジ的不均一性が存在していると、ネットワークの収縮過程に異方性が生じると考えられる。よって、この結果は均一な網目構造を形成していることを支持するものである。なお、最も低い調製濃度( $\phi_0 = 0.0354$ )においては高分子の重なり合い濃度( $\phi_0^* \equiv 0.0531$ )以下であり、十分なネットワークを形成に至っておらず、網目鎖が収縮してしまっているため直線からズレている<sup>27</sup>。

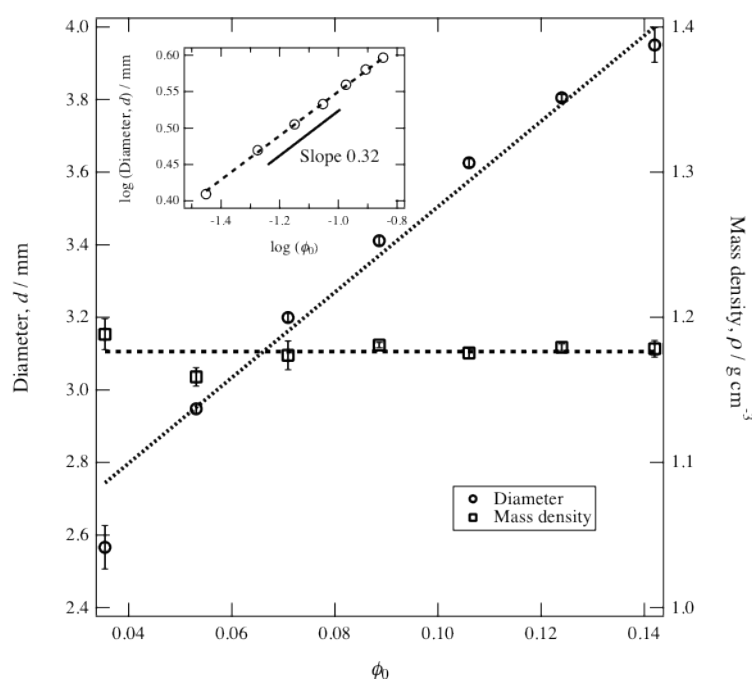


図 3.3 乾燥 Tetra-PEG ゲルの直径、密度の  $\phi_0$  依存性

### 3.4 まとめ

Tetra-PEG ゲルの乾燥速度と乾燥状態における直径、大きさを測定することで以下のことがわかった。

1. Tetra-PEG ゲルの乾燥過程は通常のゲルと同じように、ゲル内からの自由水の蒸発と高分子鎖からの束縛水の蒸発の2段階である。
2. ゲル調製時の重量分率と乾燥末期の重量分率が一致することから、乾燥ゲルは完全乾燥している（マクロモノマーの体積分率,  $\phi_0=1$ ）。
3. 乾燥ゲルの密度は、 $\phi_0$  によらずほぼ一定値を示した。このことから、乾燥ゲルは調製濃度によらず同様のパッキング構造を形成しており、その結晶化度はほぼ等しいことがわかる。またこの結果は、Tetra-PEG ゲルのマクロモノマー水溶液が広い濃度領域で剛体球として振舞っていることと関連づけられる。
4.  $\phi_0$  に対して直径の傾きがおおよそ 3 分の 1 であった。このことは、乾燥ゲルの網目鎖が 3 次元的に等方収縮していることを示している。

## 第 4 章 乾燥 Tetra-PEG ゲルの結晶構造

### 4.1 研究背景と目的

高分子に X 線を入射すると、その高次構造に反映した X 線回折や散乱が生じる。これらの X 線回折や散乱を利用すれば、サンプルを破壊することなく高分子の高次構造に関する詳細な知見が得られる。この高分子の階層構造を理解することは、構造と物性の相関を議論するうえで、きわめて重要である。

本章では、乾燥 Tetra-PEG ゲルの延伸過程での小角・広角 X 線散乱実験を行うことで、乾燥 Tetra-PEG の結晶構造解析を行うと共に、Tetra-PEG ゲルの有する均一な網目構造特有のふるまいを調査した。

#### 4.1.1 小角 X 線散乱(SAXS)

小角 X 線散乱(small-angle X-ray scattering : SAXS)は、X 線散乱角度が  $1^\circ$ 以下の領域の散乱 X 線を測定する方法である。図 4.1 に示すように通常の広角散乱測定においては高分子のパッキングなど分子構造の知見が得られる。小角散乱においてはそれらが配向した結晶、非晶相の繰り返しのサイズ（長周期）など大きなスケールの構造が観測できる。このように各種散乱法により測定できる波数の領域が異なる。波数  $q$  は次式により定義される。

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (4.1)$$

ここで、 $\lambda$ ,  $\theta$ はそれぞれ入射光の波長および散乱角である。測定では、周期構造に起因するピークのピークトップの  $q_m$  の値から、以下の関係式を用いて長周期  $L$  を求めた。

$$L = \frac{2\pi}{q_m} \quad (4.2)$$

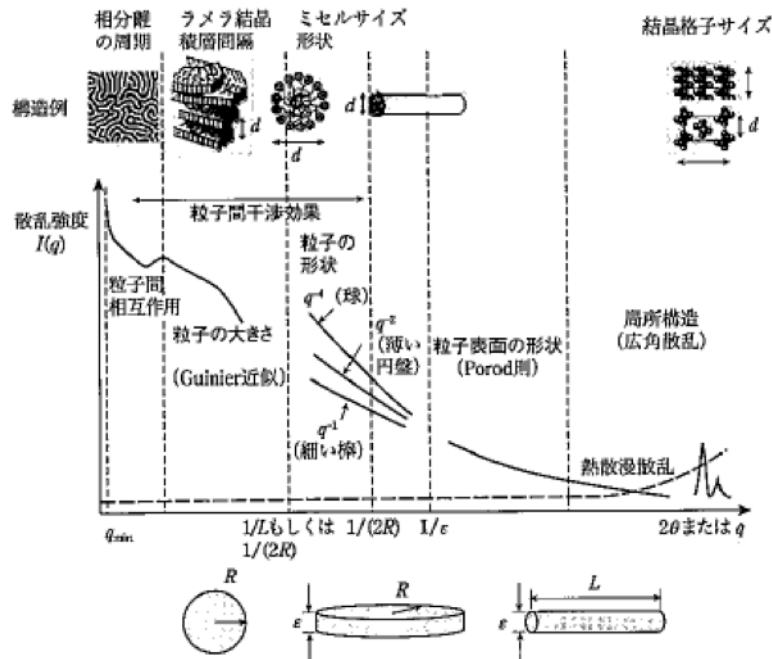


図 4.1 散乱プロファイルから得られる構造情報（文献 38 から引用）

#### 4.1.2 広角 X 線散乱(WAXS)<sup>39</sup>

結晶中には、単位格子と呼ばれる繰り返し単位が三次元的に配列されている。一般に単位格子は平行六面体であるが、三つの軸の長さ( $a, b, c$ )および軸のなす角( $\alpha, \beta, \gamma$ )により、三斜晶、単斜晶、斜方晶、稜面晶、正方晶、六方晶、立方晶の七つの結晶系に分類されている。また、最小の単位格子よりも大きく格子をとって対称性を上げた複合格子も含めると、14 種類の格子（ブラベ格子）に分類できる。

結晶内では原子が規則正しく配列したいろいろな平行平面の繰り返しを考えることができ、これを原子網面という。X 線の回折は特定の原子網面による反射として取り扱うことができるが、この場合 Bragg の条件(図 4.2 (a))

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.3)$$

が満たされるような方向に結晶が向いたときのみ、回折 X 線が観測される。ここで、 $d$  は原子網面の間隔、 $\lambda$ ,  $\theta$  はそれぞれ入射光の波長および散乱角、 $n$  は反射の次数である。

次に直線上に間隔  $h$  の一次元格子があるとする(図 4.2 (b))。軸に垂直に波長  $\lambda$  の X 線が入射したとすると、各格子点により散乱された X 線は、 $m$  を整数として、つぎの Polanyi 式を満足する方向に強い回折を生じる。

$$h \sin(\phi_m) = m\lambda \quad (4.4)$$

赤道線( $m = 0$ )、第一層線( $m = \pm 1$ )、第二層線( $m = \pm 2$ )と一連の反射が生じ、層線間隔がわかれば繊維周期  $h$  が評価できる。

4.3.2 章で述べるが、無配向試料の X 線回折像は、微結晶があらゆる方向に向いているため回折ピークは特定の方向に現れず、リング状に観察される。このサンプルを延伸すると延伸方向に対して高分子鎖が  $c$  軸配向するために、上述した Polanyi 式に従い、回折ピークは分離したスポットとして観察される。層線間隔から仰角  $\phi$  が求まり、繊維周期  $h$  が求まる。結晶構造を仮定して繊維周期を計算し、実測の値と照らし合わせることで、結晶構造を決定することができる。実験では、表 4.1 の関係と各単位格子における面間隔  $d$  と格子定数との関係式を用いて結晶構造を決定した。



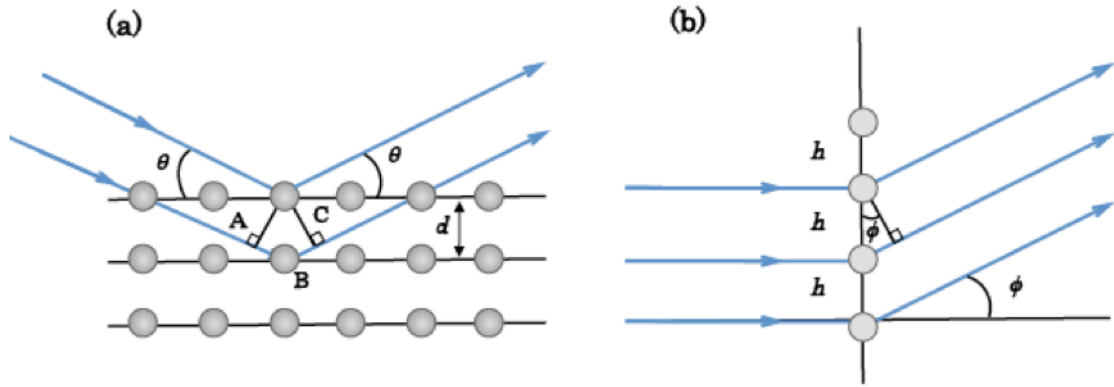


図 4.2 結晶モデルと散乱の模式図(a)と一次元格子からの散乱の模式図

表 4.1 実格子定数と逆格子定数の関係 (文献 40 から抜粋)

$a^* = bc \sin \alpha / V$	$a = b^* c^* \sin \alpha^* / V^*$
$b^* = ca \sin \beta / V$	$a = c^* a^* \sin \beta^* / V^*$
$c^* = ab \sin \gamma / V$	$a = a^* b^* \sin \gamma^* / V^*$
$\cos \alpha^* = (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) / \sin \beta \sin \gamma$	$\cos \alpha = (\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*) / \sin \beta^* \sin \gamma^*$
$\cos \beta^* = (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) / \sin \gamma \sin \alpha$	$\cos \beta = (\cos \gamma^* \cos \alpha^* - \cos \beta^*) / \sin \gamma^* \sin \alpha^*$
$\cos \gamma^* = (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) / \sin \alpha \sin \beta$	$\cos \gamma = (\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*) / \sin \alpha^* \sin \beta^*$

(注)  $V$  は単位格子の体積であり、

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

## 4.2 実験方法と測定条件

小角・広角 X 線散乱実験は、兵庫県にある大型放射光施設 Spring-8 のビームライン BL03XU, BL08B2 で行った (図 4.3, 図 4.4)。それぞれの測定条件を表 4.2 に示す。サンプルは乾燥 Tetra-PEG ゲル ( $\phi_0 = 0.0886$ ) をフィルム状に成形したものを用いた。なお、室温での延伸実験は、図 4.5 に示すように延伸装置をセットし、伸張比ごとに測定を行った。また図 4.6 に示すように、温度変調の実験にはリンカム社製冷却加熱延伸観察ステージ (ジャパンハイテック㈱) を用い、サンプルをホットステージ上で 25 °C から 80 °C まで加熱した。

表 4.2 SAXS/WAXS 測定条件

	BL03XU		BL08B2	
波長 [Å]	1.0		1.5	
ビーム径 [μm]	500×500		100×70	
	SAXS	WAXS	SAXS	WAXS
検出器	CCD 63 μm/pix 1344×1024	FPD 50 μm/pix 1056×1056	IP 100 μm/pix 3000×3000	IP 50 μm/pix 4000×5000
カメラ長 [mm]	1500	50	6199	100.2
分解能 [nm <sup>-1</sup> , degree]	0.06 < $q$ < 1.6	2θ < 30°	0.015 < $q$ < 1	2θ < 45°

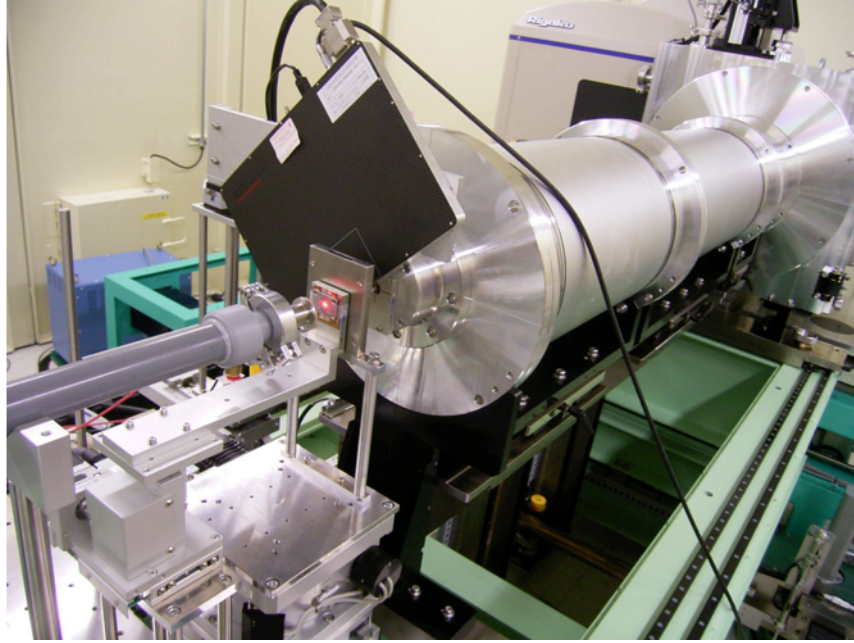


図 4.3 BL03XU @Spring-8

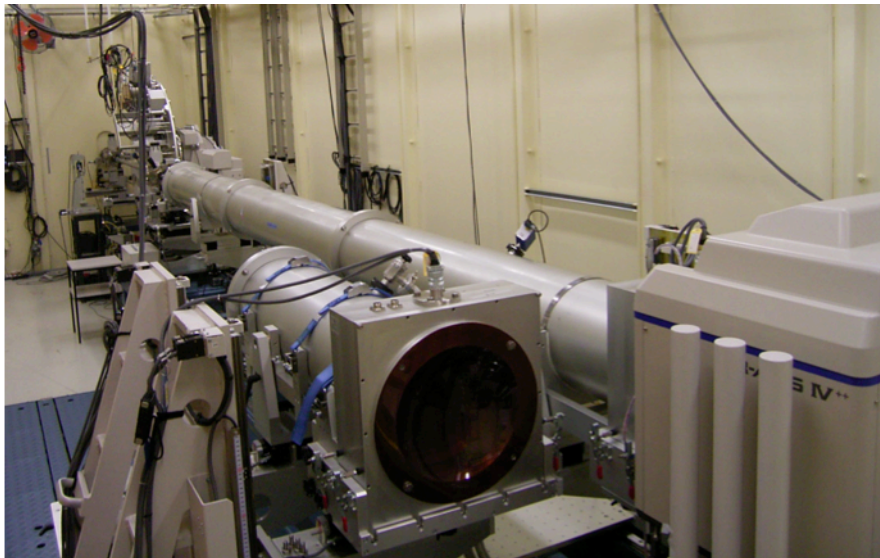


図 4.4 BL08B2 @Spring-8

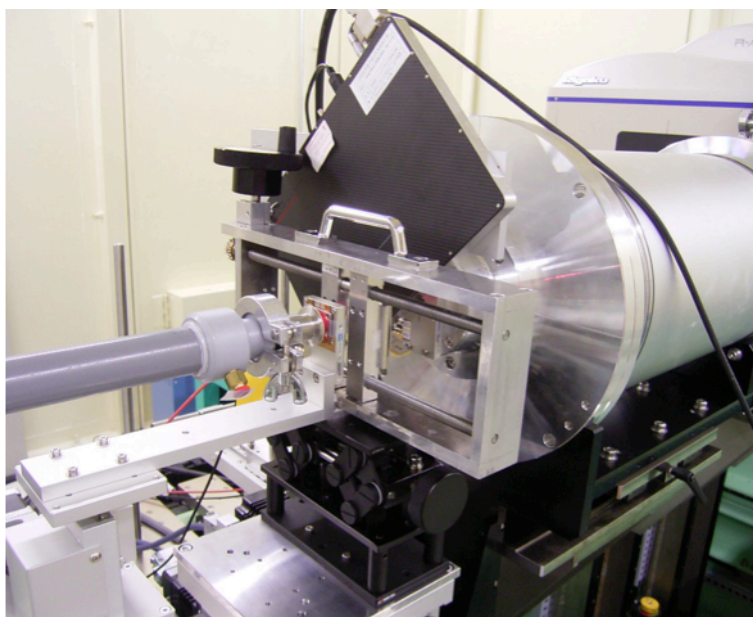


図 4.5 延伸下での SAXS-WAXS 測定装置図

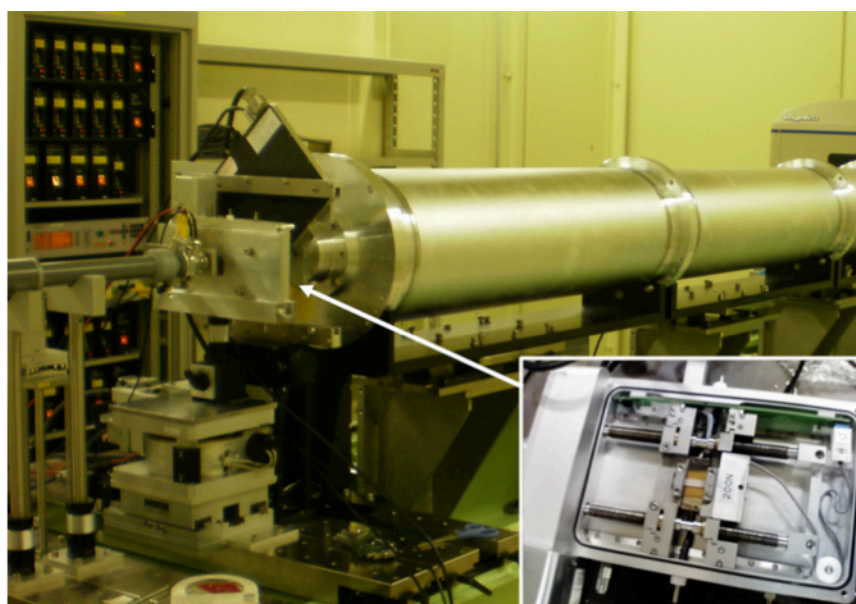


図 4.6 温度変調実験における SAXS-WAXS 測定装置図

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 SAXS 測定による乾燥ゲルの微視的構造変化

乾燥 Tetra-PEG ゲルの微視的構造変化を SAXS により調べた。図 4.7 に室温における乾燥 Tetra-PEG ゲルの延伸過程での二次元 SAXS パターンを示す。延伸前 ( $\lambda=1$ ) の二次元 SAXS パターンは楕円のリング状をしている。これは結晶化の際に試料に残存している履歴のため、若干分子鎖が配向していることを示している。延伸するにつれて、赤道方向にストリーク状のパターンが観察される。さらに、降伏点を過ぎると子午線方向に 2 スポットパターンが確認される ( $\lambda=2.75$ )。この延伸過程における二次元 SAXS パターンの変化は、いくつかの積層したラメラが変形により壊れてフィブリル構造を形成していることを示唆している。図 4.7 に対応する、各延伸比における SAXS プロファイルを図 4.8 に示す。すべての試料で  $q = 0.4 \sim 0.7 \text{ nm}^{-1}$  付近に結晶ラメラの長周期に起因するピークが観察される。また、長周期に起因するピークは、high- $q$  領域にシフトしていることが分かる。さらに、図 4.8 のそれぞれの SAXS プロファイルのピークトープにおける波数  $q_m$  を求め、式(4.2)を用いて長周期  $L$  を算出した結果を図 4.9 に示す。また、その延伸過程での応力-歪み曲線を上部に示す。図 4.9 から伸長比  $\lambda$  の増大に伴い、長周期  $L$  が減少していくことがわかる。この長周期の伸長比依存性を応力-歪み曲線と比較してみると、ちょうど降伏点を過ぎたあたりの伸長比から、長周期の減少が観察される。このことから、延伸に伴う長周期の減少は、降伏点以降のネッキング領域で分子鎖が非常に大きな変形を受けることで生じる、アモルファス部位の結晶化のためであると考えられる。以上の SAXS の結果より、無延伸状態では、ラメラがランダム配向しているが、延伸を加えることにより延伸軸に平行に分子鎖が配向していく様子が観察された(図 4.10)。

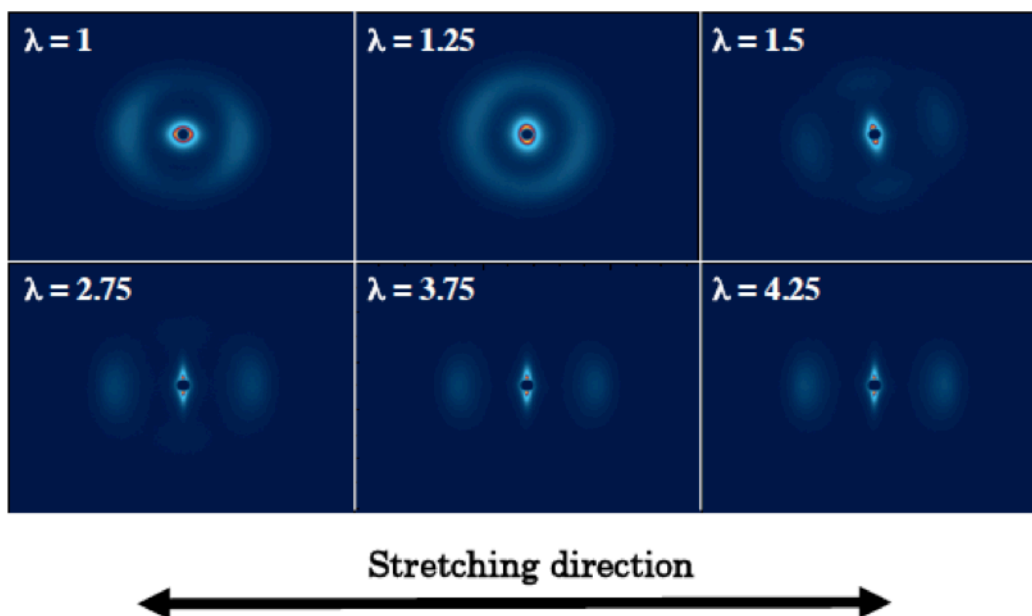


図 4.7 各延伸比における二次元 SAXS パターン

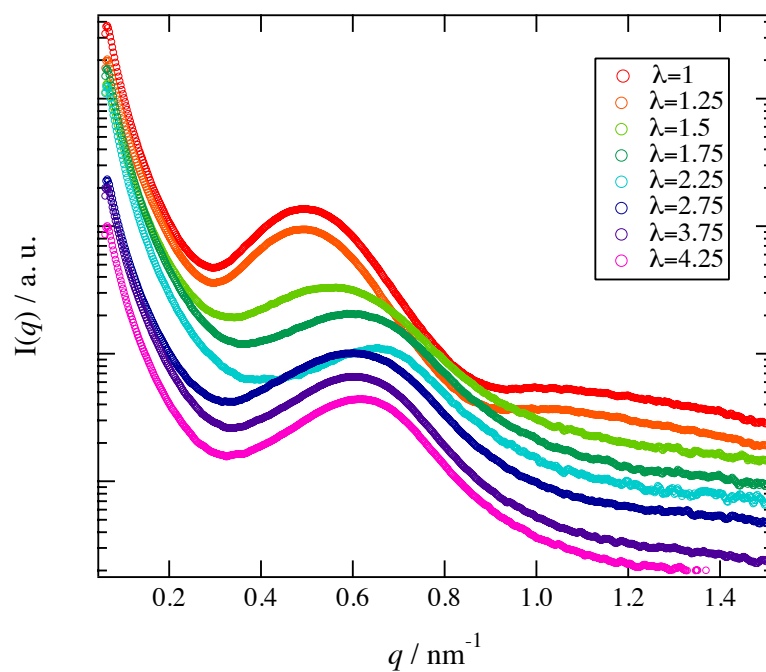


図 4.8 各延伸比における SAXS プロファイル

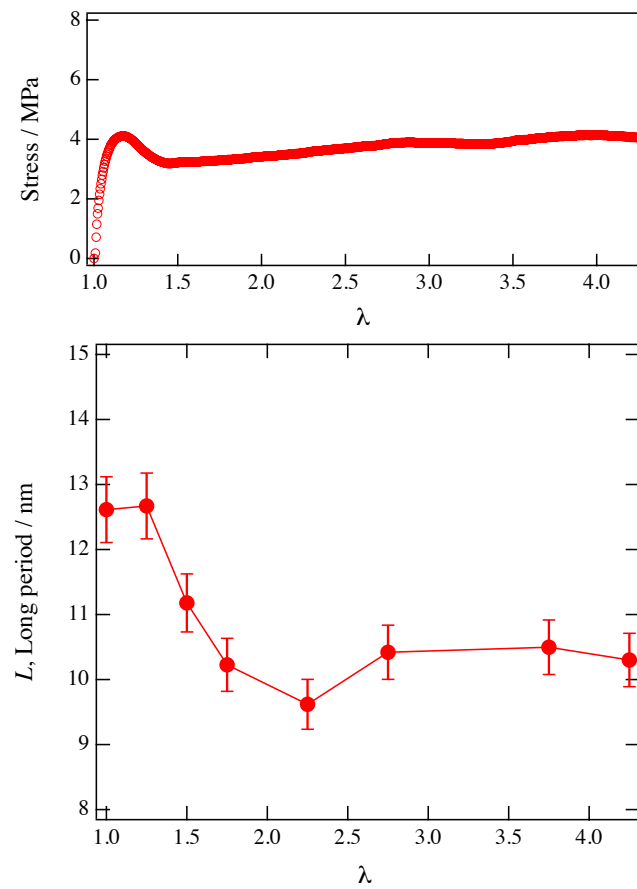


図 4.9 延伸過程における長周期  $L$  の伸長比依存性：上部は応力-歪み曲線

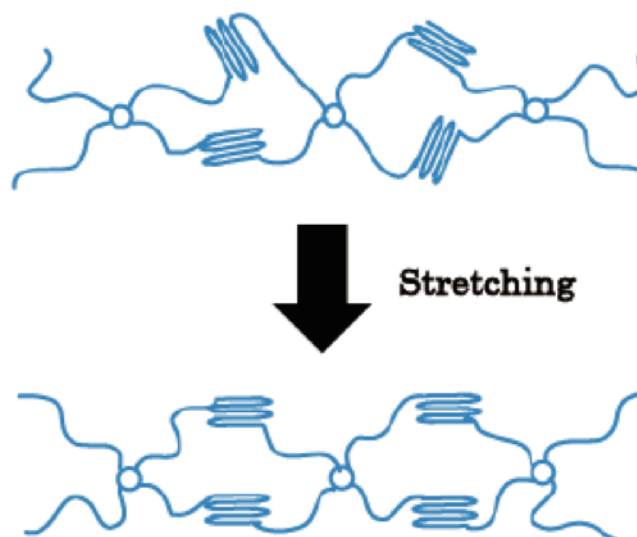


図 4.10 延伸によるラメラ積層構造の変化の模式図



#### 4.3.2 SAXS 測定による乾燥ゲルの結晶融解挙動の観察

乾燥 Tetra-PEG ゲルの結晶融解挙動を SAXS により調べた。図 4.11 に各温度における乾燥 Tetra-PEG ゲルの二次元 SAXS パターンを示す。また図 4.11 に対応する、各延伸比における SAXS プロファイルを図 4.12 に示す。図 4.12 から室温においては図 4.8 同様、 $q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$  付近に結晶ラメラの長周期に起因するピークが観察される。温度の上昇とともに、その長周期に起因するピークは、low- $q$  領域にシフトしていることが分かる。DSC の結果から分かった乾燥 Tetra-PEG ゲルの結晶融解温度  $T_m \approx 50^\circ\text{C}$  (5 章で詳しく述べる) を越えると、長周期に起因するピークはさらに low- $q$  領域にシフトするとともに、結晶の融解により長周期構造が乱れピークがブロードになっていることが分かる。さらに温度を上げると、結晶ラメラに起因するピークは無くなり、結晶が完全に融解していることが分かる。さらに、図 4.12 のそれぞれの SAXS プロファイルのピークトープにおける波数  $q_m$  を求め、式(4.2)を用いて長周期  $L$  を算出した結果を図 4.13 に示す。温度の上昇に伴い徐々に長周期が大きくなっていき、融点付近の温度で急激に長周期が大きくなっていることがわかる。これは温度上昇により、結晶中の分子鎖の分子間力が弱くなり、結晶の成長軸方向に滑りやすくなることで結晶の厚さが増大する、いわゆる熱処理による結晶厚化現象のためであると考えられる。

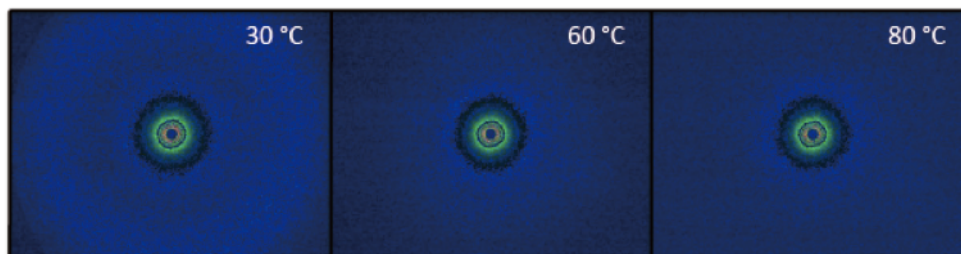


図 4.11 結晶状態からの二次元 SAXS パターンの温度変化



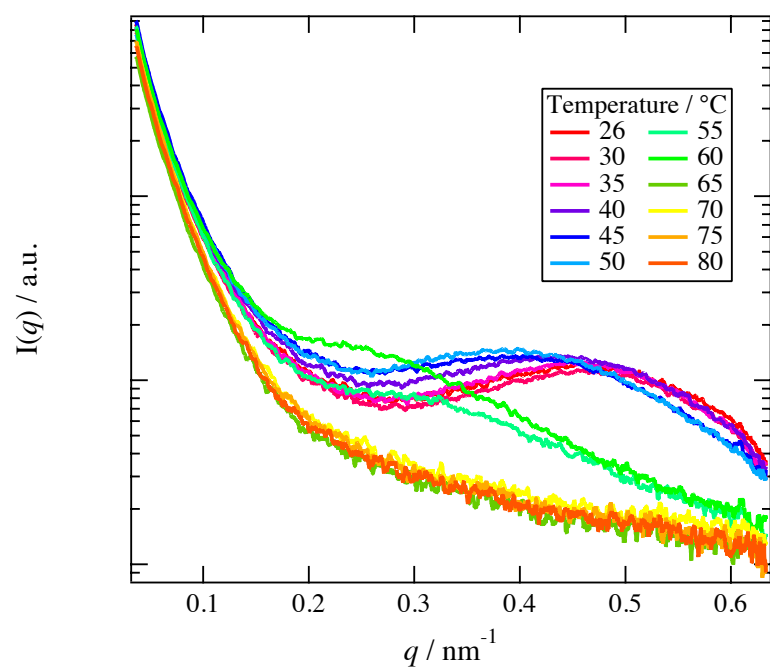


図 4.12 結晶状態からの SAXS プロファイルの温度変化

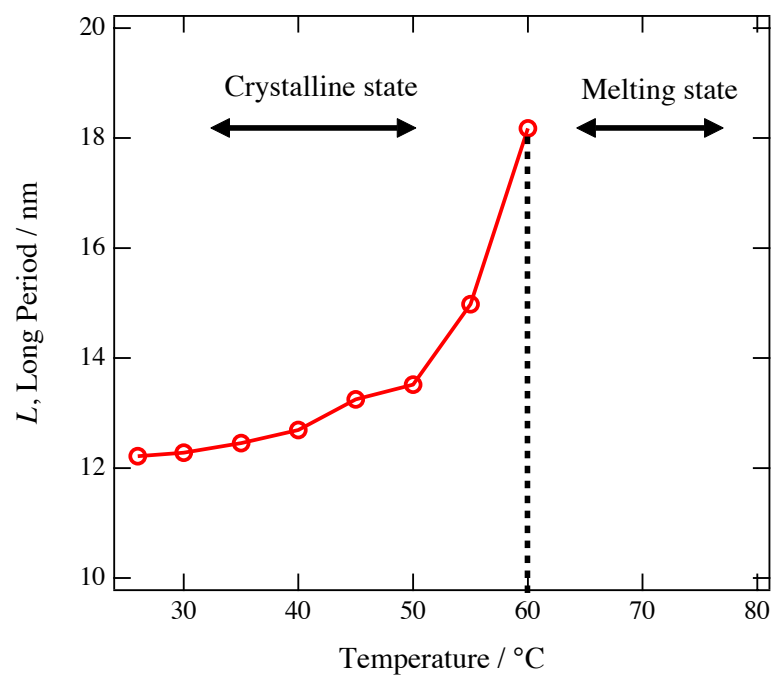


図 4.13 昇温過程における長周期  $L$  の温度依存性

#### 4.3.3 WAXS 測定による乾燥ゲルの結晶構造解析

乾燥 Tetra-PEG ゲルの結晶構造を WAXS により調べた。図 4.14 に室温における乾燥 Tetra-PEG ゲルの延伸過程での二次元 WAXS パターンを示す。延伸前 ( $\lambda=1$ ) の二次元 WAXS パターンには、微結晶があらゆる方向に向いているため回折ピークは特定の方向に現れないため、いわゆるデバイシェラー環が観察される。延伸に伴い、延伸方向に対して微結晶が配向することでリング状のパターンが変化し、式(4.4)に示した Polanyi 式に従う強度の強いスポットが観察されている。このように乾燥 Tetra-PEG ゲルは、架橋構造を形成し、さらに架橋点間分子量 5000 程度にも関わらず、通常の PEO と同様に結晶化し、さらに延伸により配向することは高分子の秩序構造形成がいかに強いものを物語っている。図 4.14 に対応する、各延伸比における WAXS プロファイルを図 4.15 に示す。図 4.15 から、 $2\theta=15\sim40^\circ$ の間に数個の回折極大が現れていることが分かる。これらのピークトップから式(4.4)を用いて、各々のピークにおける面間隔  $d$  を実測した。また、図 4.14 の乾燥 Tetra-PEG ゲルの WAXS プロファイルは、図 4.16 に示した過去に報告されている PEO の WAXS の研究結果とも一致する<sup>41</sup>。

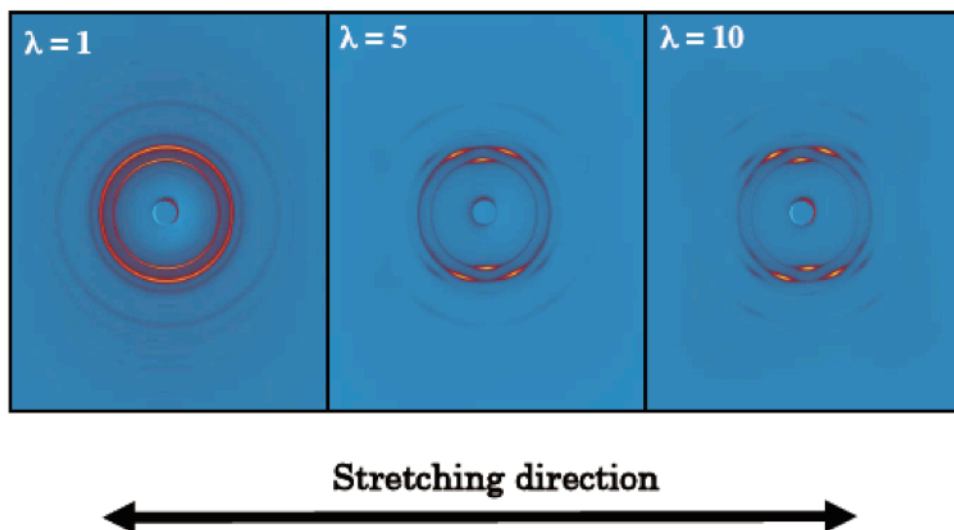


図 4.14 各延伸比における二次元 WAXS パターン

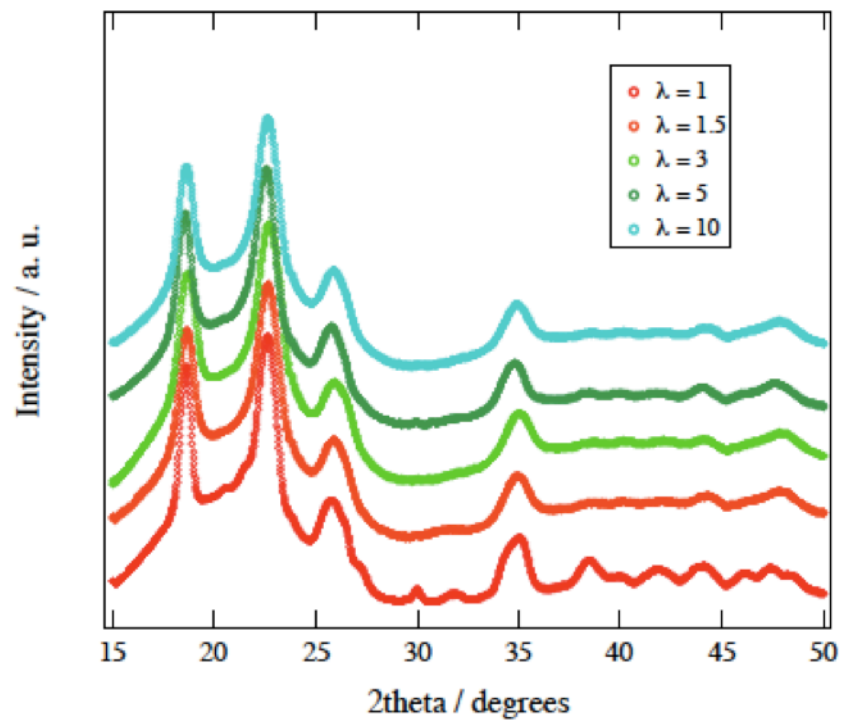


図 4.15 各延伸比における WAXS プロファイル

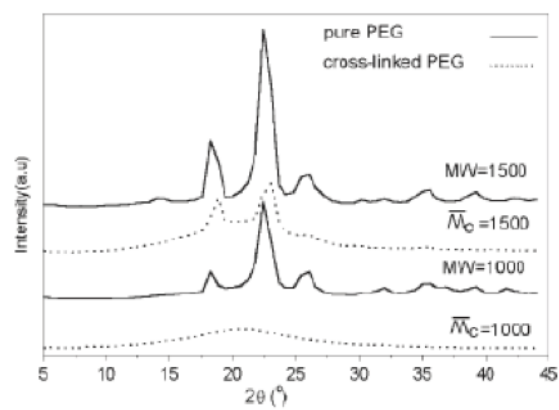


図 4.16 PEG の WAXS プロファイル (文献 51 から引用)

ところで、図 4.17 に示すように PEO の結晶構造は単斜晶、三斜晶の 2 種類あることが報告されている<sup>42-44</sup>。

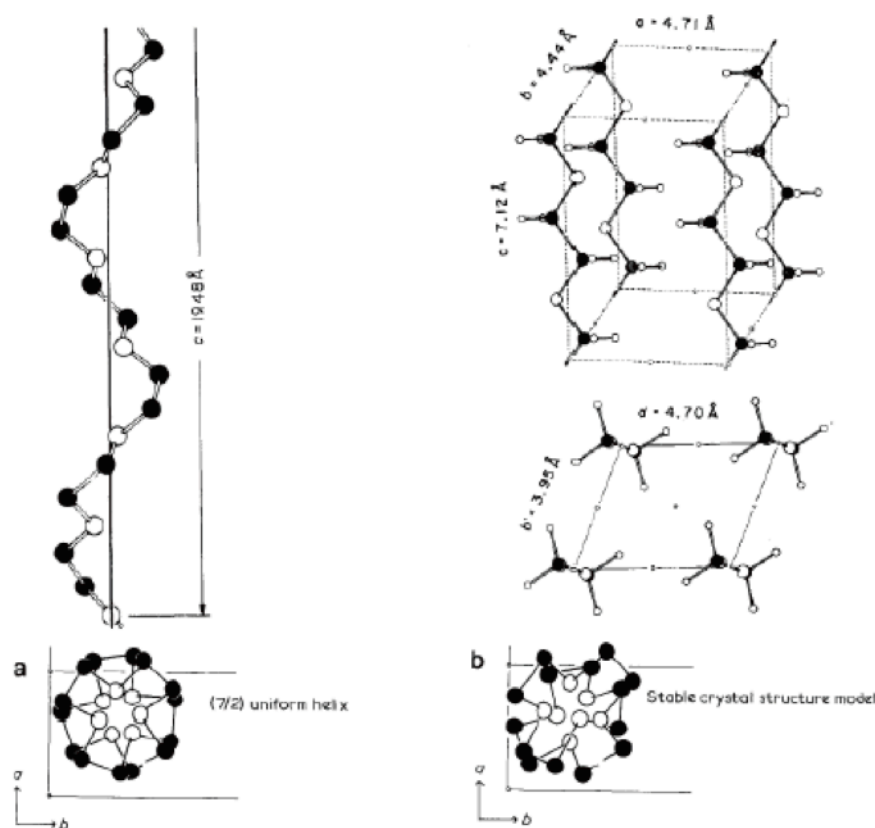
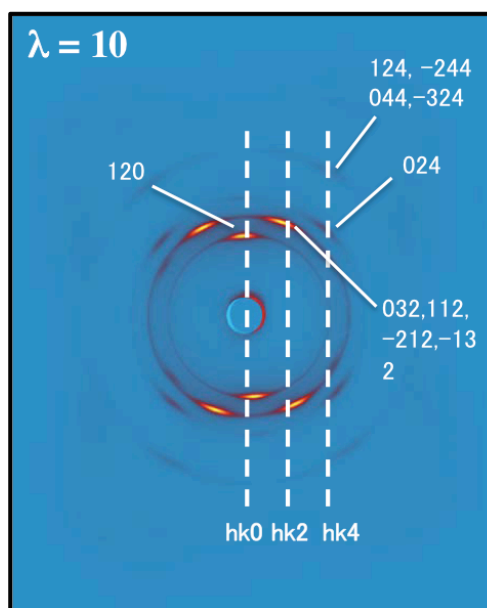


図 4.17 2 種類の PEO の結晶構造：a 単斜晶，b 三斜晶  
(文献 42~44 から引用)

それぞれ単斜晶と三斜晶の結晶構造を仮定して、各指数における面間隔を計算し、乾燥 Tetra-PEG ゲルの WAXS 結果から得られた実測値と照らし合わせたところ、単斜晶の面間隔と一致した (図 4.18)。このことより、乾燥 Tetra-PEG ゲルは単斜晶であることが分かった。図 4.18 に示すように、赤道方向に観察される最も強いスポットは、ミラー指数 120 の反射であると指数付けられる。また、第二層線にみられる強いスポットは 112, 212, 032, 132 の 4 つの反射の重なりによるものである。最も強いのは 032 からの反射であるが、他の反射の寄与も無視できないものである。なお三斜晶は思い切り張力をかけた状態で X 線を撮ることで観察されることが報告されているが<sup>42</sup>、量的にも微々たるもので、本研究においては完全に無視できるものであると考えられる。



2θ_実測	d_実測/Å	Index_単斜	d_単斜
6.8425	8.38	<002>	7.94
9.9944	5.75	<012>	6.78
12.668	4.54	<100>	6.56
15.42	3.74	<020>	6.52
17.535	3.29	<110>	5.86
20.328	2.85	<120>	4.62
21.565	2.69	<112>	3.85
		<21-2>	3.78
		<032>	3.81
		<13-2>	3.79
23.679	2.45	<024>	3.32
26.073	2.24	<220>	2.93
27.071	2.16	<124>	2.54
		<044>	2.52
		<24-4>	2.49
		<12-7>	2.47
28.387	2.06	<32-4>	2.48
29.784	1.97	<240>	2.57
32.138	1.83	<004>	2.57
35.01	1.69		

図 4.18 WAXS パターンの指数付け：実測値と単斜晶の面間隔がほぼ一致する

表 4.3 に示すように、PEO の単斜晶の結晶密度は  $1.228 \text{ g/cm}^3$  であることが報告されている<sup>45</sup>。一方、第 3 章で行った重量測定から得られた乾燥ゲルの密度は  $1.176 \text{ g/cm}^3$  であった。一般的に高分子は、単結晶を得ることがほとんど不可能であり、結晶領域と非晶領域が混在した状態で存在している。ネットワーク形成による結晶化度の低下のため、乾燥ゲルの密度はアモルファス部位を多く含み、単斜晶の結晶密度より大きく低い値をとっている。

表 5.3 PEO の結晶データ（文献 45 から抜粋）

Crystal system, Lattice Constants, and Number of Chains per Unit Cell	Molecular Conformation	Crystal Density ( $\text{g/cm}^3$ )
Form I, monoclinic, $a = 8.05 \text{ Å}$ , $b = 13.04 \text{ Å}$ , $c = 19.48 \text{ Å}$ , $\beta = 125.4^\circ$ , $N = 4$	Helix (7/2)	1.228
Form II, triclinic, $a = 4.17 \text{ Å}$ , $b = 4.44 \text{ Å}$ , $c = 7.12 \text{ Å}$ , $\alpha = 62.8^\circ$ , $\beta = 93.2^\circ$ , $\gamma = 111.4^\circ$ , $N = 1$	Planar zigzag (2/1)	1.197
$\beta$ -Form, triclinic, $a = 4.9 \text{ Å}$ , $b = 8.0 \text{ Å}$ , $c = 22.4 \text{ Å}$ , $\alpha = 90^\circ$ , $\beta = 77^\circ$ , $\gamma = 67^\circ$ , $N = 2$	Planar zigzag (1/0)	1.196

#### 4.4 まとめ

乾燥 Tetra-PEG の延伸過程での小角・広角 X 線散乱実験により結晶構造解析を行うことで、以下のことが分かった。

1. SAXS により乾燥 Tetra-PEG ゲルの微視的構造変化を調査した。その結果、無延伸状態では、ラメラがランダム配向しているが、延伸過程でネッキング領域において、伸長によるアモルファス部位の結晶化により長周期が減少する様子が観察された。
2. 乾燥 Tetra-PEG ゲルの結晶融解挙動を SAXS により調べた。その結果、温度の上昇に伴い結晶厚化現象による長周期の増大を確認した。また、結晶の融解により長周期構造が乱れピークがブロードになっていく様子が確認された。さらに温度を上げることで、結晶ラメラに起因するピークは無くなり、結晶が完全に融解していることが確認された。
3. WAXS の結果から、乾燥 Tetra-PEG ゲルの結晶構造は通常の PEO 同様に単斜晶であることが分かった。
4. 乾燥 Tetra-PEG ゲルは、架橋構造を形成し、さらに架橋点間分子量 5000 程度にも関わらず、通常の PEO と同様に結晶化し、さらに延伸により配向する。

## 第 5 章 示差走査熱量測定(DSC)

### 5.1 研究背景と目的

高分子を含め、全ての物質の性質は温度によって大きく変化する。例えば、硬い固体の水は、温度が上がると液体の水になり、さらには気体の水蒸気となる。この様に、同じ分子から構成された物質でも、その分子運動の活発さの程度、結合状態、配列状態の変化により、その性質は大きく変化する。高分子ネットワークの場合、その架橋密度（単位体積中の網目間鎖数濃度）の違いにより熱物性に変化が生じることが知られている。2, 3 の例を挙げると、加硫天然ゴムの異常比熱ピークは架橋密度を増すと減少することが報告されており<sup>46</sup>、PDMS (polydimethylsiloxane) の融解エントロピー、熱容量に架橋密度依存性があることも報告されている<sup>47</sup>。また、低密度、高密度ポリエチレンの融点、結晶化度は架橋密度が増すと減少することが報告されている<sup>48</sup>。調製濃度を変えて作製した乾燥 Tetra-PEG ゲル内の架橋密度は、その反応率、また結合率が不変であれば一定であると考えられる。しかし、網目内に絡み合い鎖が存在すると、絡み合い鎖が擬似的な架橋点として作用することにより、その熱物性は調製濃度によって変化が生じると予想される。

本章では、様々なゲル調製濃度で作製した乾燥 Tetra-PEG ゲルの熱物性を調べた。具体的には、各々の乾燥ゲルの DSC 測定を行い、融点、結晶化度を比較することで、乾燥ゲルの結晶融解挙動から網目の均一性を評価することを試みた。

### 5.1.1 融点と結晶化<sup>49-51</sup>

結晶性高分子の熱分析を行うと、昇温時には吸熱ピークが、そして降温時には発熱ピークが観測される。これらはそれぞれ、結晶性高分子における結晶→非晶の状態変化(融解)及び逆の状態変化(結晶化)に伴うものである。なお、分子量が大きい高分子では、昇温、降温速度にもよるが、融解温度、結晶化温度はかなり異なることが分かっている。ところで、結晶および熔融状態のギブスの自由エネルギーを  $G_{cry}, G_{melt}$  とすると、平衡融点  $T_m$  では両者が共存しているので、両エネルギーの差  $\Delta G$  は 0 になる。すなわち、

$$\Delta G = \Delta G_{cry} - \Delta G_{melt} \quad (5.1)$$

従って、結晶融解温度  $T_m$  は次のように融解の際のエンタルピー及びエントロピー変化量  $\Delta H$  及び  $\Delta S$  の比として表される。

$$T_m = \Delta H / \Delta S \quad (5.2)$$

この関係式は、高分子の融点と分子構造の相関性を考えるときに重要で便利な式である。ここで、例えば高分子の融点の上昇をはかるための分子設計を行うとする。その場合、式(5.2)から分かるように、 $\Delta H$  の値の増大、もしくは  $\Delta S$  の値を小さくすることが有効である。 $\Delta H$  の値の増大は、結晶状態では分子鎖間が強い相互作用によって結合するように、通常ファンデルワールス力以外に、水素結合や静電的相互作用が働くような極性基を分子鎖に導入することで可能である。また、 $\Delta S$  の値は、分子鎖自体を剛直なものとし、融解してもコンフォメーション変化があまり起こらないようにすることで小さくなる。

熱分析による結晶化度  $X_c$  の測定は、次式で行われる。

$$X_c / \% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (5.3)$$

ここで  $\Delta H_m^0$  は平衡融解エンタルピー、 $\Delta H_m$  は DSC で実測された試料の融解エンタルピーである。DSC では用いる試料量を質量で規定するので、上式から求まる  $X_c$  は重量分率結晶化度になる。本研究においては、直鎖のポリエチレンオキシドの平衡融解エンタルピーの値を用いた( $\Delta H_m^0 = 196.0 \text{ J g}^{-1}$ )<sup>52</sup>。



### 5.1.2 DSC 法

示差走査熱量測定（DSC）では、図 5.1 に示すように、試料と参照物質とを熱的に切り離し、別々にエネルギーを入力することにより、両者の温度を等しく保つために必要なエネルギー入力差  $\Delta E(E_s - E_r)$  を測定する方法である。この方法では、熱エネルギーを電気抵抗線のジュール熱として与えるため、一定電圧の下に入力電流の差がエネルギー入力に比例し、 $\Delta E$  はそのまま、試料と参照物質との比熱あるいは転移熱の差を与える。

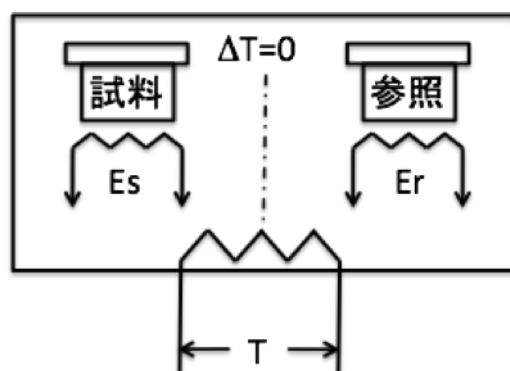


図 5.1 DSC の原理図

## 5.2 実験方法と測定条件

DSC により、マクロモノマーと乾燥ゲルの結晶融解挙動を調べた。測定装置は Rigaku DSC8230 を用い（図 5.2）、サンプルはおおよそ 10.0 mg に固定した。1 度目のスキャンでは、それぞれのサンプルは構造内の履歴を除去するために、走査速度 10 °C/min で 80 °C まで加熱し、10 分間保持した後、走査速度 5 °C/min で 10 °C まで冷却し、10 分間保持した。続いて 2 度目のスキャンにおいて、10 °C から 80 °C まで走査速度 1 °C/min で加熱した。なお、測定データはすべて 2 度目のスキャンのものをを用いた。また、マクロマー、乾燥ゲルの比較サンプルとして、直鎖のポリエチレングリコール(81280-1KG SIGMA-ALDRICH,  $M_w = 10000$ )を用いた。各種得られた DSC 曲線の結晶融解ピークのピークトップから融点( $T_m$ )を、面積から結晶融解エンタルピー( $\Delta H$ )をそれぞれ求めた。



図 5.2 示差走査熱量測定装置図

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 乾燥ゲルと各種マクロモノマーの熱物性の比較

図 5.3 に Tetra-PEG ゲルを構成するマクロモノマーである TAPEG と TNPEG、比較対象として直鎖の PEG、そして TAPEG と TNPEG を架橋して得られる Tetra-PEG ゲルの乾燥ゲル ( $\phi_0 = 0.0531$ ) の DSC 曲線を示す。また、表 5.1 にそれぞれの DSC 曲線のピークトップから求めた融点  $T_m$  と結晶融解ピークの面積から求めた結晶融解エンタルピー  $\Delta H_m$  を用いて式(5.3)から算出した結晶化度  $X_c$  を示す。

図 5.3、表 5.1 から、2 種類のマクロモノマー TAPEG, TNPEG の融点、結晶化度が直鎖の PEG より低い値を有することが分かる。この理由であるが、これはマクロモノマーが分岐構造を形成しているためである。分岐鎖においては、直鎖に比べて分子鎖の自由度が低いため、結晶化が抑制されていると考えられる。また、n-パラフィンの融点の分子量依存性を調べた例で、末端基が多いほど融点が低下することも報告されており、この原因は分子の末端が不純物に対応し、一種の融点降下が生じていると考察されている<sup>53</sup>。この末端基数の違いも TAPEG, TNPEG の融点、結晶化度が直鎖の PEG より低い値を有する大きな理由の一つである。

また、TAPEG の融点、結晶化度が TNPEG より高いことが分かる。この理由として二点挙げられる。まず一点目として、TAPEG は極性の高いアミノ基を置換基として有しているためである。極性の高い置換基を有しているため、その融解エンタルピー  $\Delta H$  が高く、式(5.2)からも分かるように融点が高くなっている。また二点目として、TNPEG が N-ヒドロキシスクシンイミジル基という嵩高い置換基を有しているためである。嵩高い置換基の効果により分子鎖が配列し難い状態となり、結晶化が抑制されることで、TAPEG に比べて不完全な結晶成長が誘発され、TNPEG の融点、結晶化度が低下したと考えられる。この嵩高い置換基の導入による熱物性の変化は、アモルファスで透明性の高いポリマーを作製する際の分子設計としてよく用いられる手法でもある。

また、TAPEG と TNPEG を架橋して得られる Tetra-PEG ゲルの乾燥ゲルの結晶化度が最も低いことが分かる。この実験結果に関しては、浦山らの PDMS の脱膨潤ゲルにおいても同様の挙動が報告されている<sup>54</sup>。この理由であるが、ネットワーク形成によりセグメントの易動度が低下することで、分子鎖の再配列が起こりにくくなり、結晶化が抑制されたためであると考えられる。浦山らも架橋点が結晶化の障害として働いているという同様の考察をしている<sup>54</sup>。

さらに、結晶融解を表す吸熱ピークがネットワークを形成している乾燥ゲルは単一ピークであるのに対して、架橋していない他のサンプルにおいては二つのピークが観察された。Clarson らによると、未架橋サンプルの二つのピークは、多数のナノサイズの不

完全な結晶の融解-再結晶化に起因するものであると報告されている<sup>55</sup>。この結晶の融解-再結晶化挙動がネットワーク形成により抑制されるため、乾燥ゲルは単一ピークしか観察されないと考えられる。

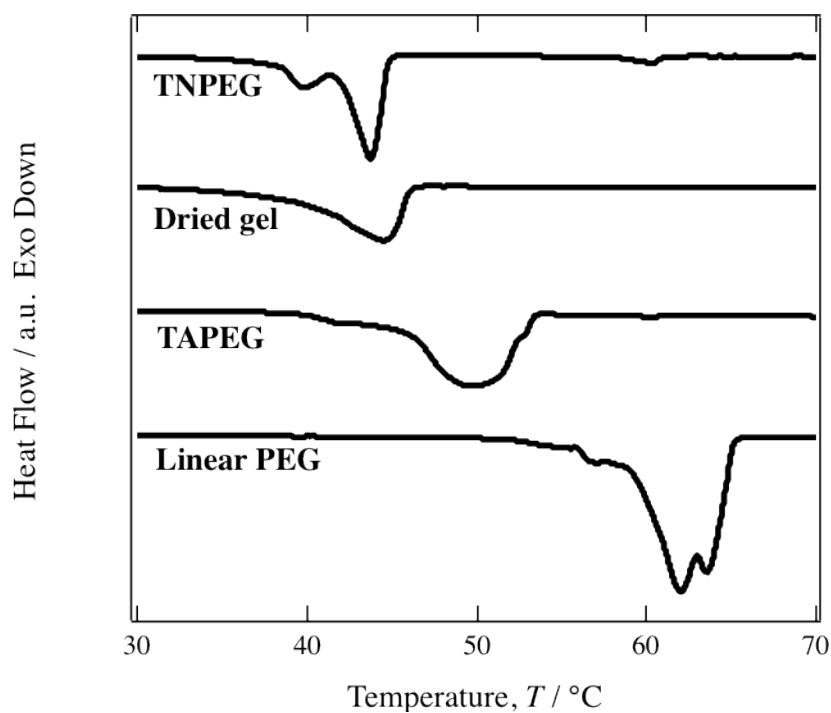


図 5.3 TAPEG, TNPEG, 乾燥ゲルの DSC 曲線：なお比較のため直鎖の PEG を測定した

表 5.1 TAPEG, TNPEG, 乾燥ゲル、直鎖 PEG のそれぞれの融点、結晶融解エンタルピー、結晶化度

	$T_m (^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m (\text{J g}^{-1})$	$X_c (\%)$
TNPEG	43.8	88.5	45.2
Dried gel	44.6	87.8	44.9
TAPEG	49.9	129.6	66.1
Linear PEG	62.9	179.6	91.6

### 5.3.2 乾燥ゲルの熱物性の $\phi_0$ 依存性

図 5.4 に各  $\phi_0$  で作製した乾燥 Tetra-PEG ゲルの DSC 曲線を示す。どの DSC 曲線においてもほぼ同じ位置に、結晶の融解挙動を表す単一の吸熱ピークが観察される。また、図 5.5 に図 5.4 のそれぞれの DSC 曲線のピークトップから求めた融点  $T_m$  と結晶融解ピークの面積から求めた結晶融解エンタルピー  $\Delta H_m$  を用いて式(5.3)から算出した結晶化度  $X_c$  の  $\phi_0$  依存性を示す。図 5.5 から乾燥ゲルの融点、結晶化度は  $\phi_0$  によらず一定であることが分かる。もし擬似的な架橋点として作用する分子内ループや絡み合い鎖が  $\phi_0$  を高くするに伴って増えるのであれば、それは架橋密度の増大に相当する。前述したように、融点、結晶化度は架橋密度が増すと減少することが報告されている<sup>48</sup>。それは架橋点の存在が結晶化過程において、結晶の再組織化、分子鎖の折り畳みを阻害し、その結果、小さなサイズかつ総量の少ない不完全な結晶が形成されるためである。すなわち、セグメントの易動度が減少することに起因する。しかし、図 5.5 から分かるように乾燥ゲルの融点、結晶化度は  $\phi_0$  によらず一定であったことから、DSC の結果からは分子内ループや絡み合い鎖などのトポロジカルな不均一性は観測されないことが分かる。

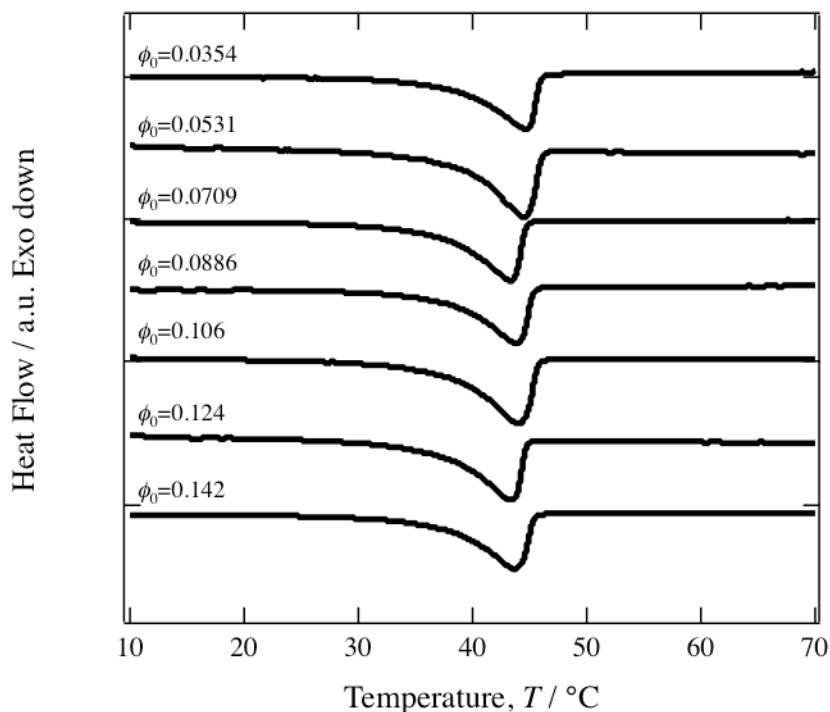


図 5.4 各  $\phi_0$  における DSC 曲線

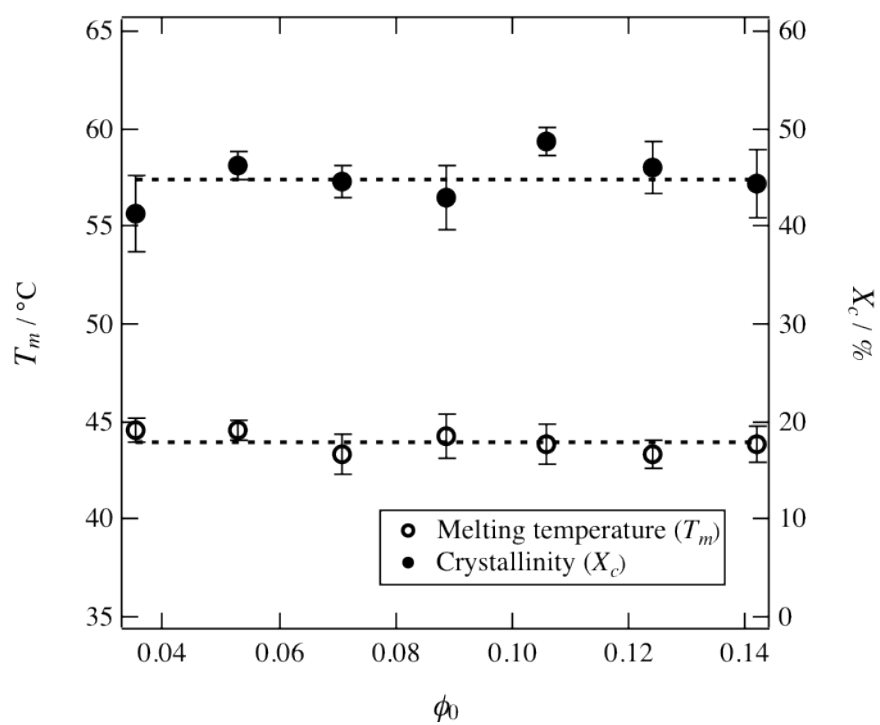


図 5.5 乾燥ゲルの融点、結晶化度の  $\phi_0$  依存性

## 5.4 まとめ

2 種類のマクロモノマーTAPEG, TNPEG と乾燥 Tetra-PEG ゲルの結晶融解挙動を DSC により調べることで以下のことが分かった。

1. 乾燥ゲルとその前駆体であるマクロモノマーの熱物性は大きく異なり、それはネットワーク形成によるセグメントの易動度の低下に起因する。
2. 2 種のマクロモノマーと直鎖の PEG の熱物性にもそれぞれ違いが観察された。その原因は、置換基の極性( $\Delta H$ )と立体配置( $\Delta S$ )、そしてその置換基数によるものである。
3. 未架橋サンプルは、ナノサイズの不完全な結晶の融解-再結晶化により二つの結晶融解ピークが観察される。しかし、乾燥ゲルはネットワーク形成により結晶の融解-再結晶化挙動が抑制されるため、単一ピークしか観察されない。
4. 乾燥ゲルの融点、結晶化度は  $\phi_0$  によらず一定であったことから、DSC の結果からは分子内ループや絡み合い鎖などのトポロジカルな不均一性は観測されないことが分かる。

## 第 6 章 乾燥 Tetra-PEG ゲルの膨潤特性

### 6.1 研究背景と目的

ゲルは様々な手法によって特性化される。その代表的な手法の一つに膨潤度測定がある。後述するように、中性の高分子ゲルの平衡膨潤度は、高分子と溶媒の相互作用パラメーターとその有効網目鎖密度によって決定される。すなわち同溶媒中、温度一定下の条件において平衡膨潤度は、その有効網目鎖密度により決まる。実験系においてもゲルの架橋密度を上げると、平衡膨潤度が減少することが報告されている<sup>14, 56, 57</sup>。調製濃度を変えて作製した乾燥 Tetra-PEG ゲル内の架橋密度は、その反応率、また結合率が不変であれば一定であると考えられる。しかし、網目内に絡み合い鎖が存在すると、絡み合い鎖が擬似的な架橋点として作用することで、平衡膨潤度は減少することが予想される。

また、ゲルをセンサーや人工筋肉などのアクチュエーターへと応用する場合、ゲルの膨潤収縮速度が重要な問題となる。ゲルの膨潤収縮速度は、網目状分子からなる連続体を考慮し、田中らにより理論的に誘導されており<sup>58</sup>、協同拡散係数を用いて定量化される。後に示すが、協同拡散係数は高分子網目の拡散係数、体積弾性率、剪断弾性率により決定される。乾燥ゲル内のトポロジカルな不均一性が調製濃度依存性をもっていると、これらのパラメーターが変化し、協同拡散係数が変化する可能性がある。

本章では、様々な調製濃度で作製した Tetra-PEG ゲルの乾燥状態からの平衡膨潤度を調べた。さらに、各々の乾燥ゲルについて協同拡散係数を測定することにより、ゲルの膨潤挙動という観点から網目の均一性を評価することを試みた。



### 6.1.1 ゲルの膨潤収縮の速度論 58-60

ゲルの膨潤収縮挙動は気体や液体の拡散とは本質的に違う。これはゲルにおいては分子鎖が互いにつながっているために、勝手な拡散は許されず、絶えず全体のひずみエネルギーを最小にしようとするためである。球状ゲルの膨潤収縮速度は

$$\frac{u(\mathbf{r},t)}{u(\mathbf{r},0)} = \sum_n B_n \exp\left[-\frac{t}{\tau_n}\right] \quad (6.1)$$

で与えられる。ここで、 $t$  は時間、 $u(\mathbf{r},t)$  は膨潤前後の位置ベクトル  $\mathbf{r}$  から定義される変位ベクトルである ( $t = \infty$  で  $u = 0$ )。また、 $\tau_n$  は  $n$  番目のモードの緩和時間である。実際の緩和は最長緩和時間  $\tau_1$  に支配されるため、式(6.1)は収束し、比較的簡素な式で表すことができる。ゲル表面での長時間の変位は、位置ベクトル  $\mathbf{r}$  をゲル粒子の半径  $a_r$  とおくと、

$$\ln \frac{u(a_r,t)}{u(a_r,0)} = B_1 - \frac{t}{\tau_1} \quad (6.2)$$

となる。この式(6.2)から、最長緩和時間  $\tau_1$  が決定される。ここで、剪断弾性率  $G$  と縦弾性係数  $M_{os}$  の比である  $R$  という複合関数を導入する。

$$R = \frac{G}{M_{os}} = \frac{G}{K_{os} + 4/3G} \quad (6.3)$$

ここで、縦弾性係数  $M_{os}$  は体積弾性率  $K_{os}$  と  $4/3G$  の足し合わせで表される。Tanaka らの理論によると  $R$  はその分子鎖の種類に依存せず、溶媒のみにより決定され<sup>59</sup>、シート溶媒中のゲルは理想鎖とみなすことができ、 $R = 1/2$  に相当し、実在鎖の場合には、 $R = 1/3$  になると予想されている。

式(6.2)により得られた最長緩和時間  $\tau_1$  から、協同拡散係数  $D_c$  を求められる。

$$D_c = \frac{a_\infty^2}{\tau_1 \alpha_1^2} \quad (6.4)$$

ここで  $a_\infty$  は平衡膨潤時のゲルの最終半径、 $\alpha_1$  は  $R$  のみの関数で決まる値である。Tanaka らにより  $\alpha_1$  の  $R$  依存性が計算されており<sup>59</sup>、それによると  $R = 1/3$  のとき、 $\alpha_1 = 2.6$  となる。この共同拡散係数であるが、式(6.4)から分かるようにゲルのサイズに大きく依存する (ゲルの最終半径の2乗に反比例する)。よって、ゲルをアクチュエーターなどに応用する際、膨潤収縮速度を速くするためには、繊維状や微粒子状に形成するなどしてゲルのサイズを小さくすることが重要である。

上述の理論は球状ゲルの場合である。棒状や平板上などの異方形状を持つゲルでは、膨潤の際の拡散によって生じるひずみに異方性が現れ、剪断エネルギーが蓄積されるため、そのひずみ緩和がおこる。この拡散、ひずみ緩和という一連の過程が各微小区間で

繰り返されることにより、巨視的な膨潤が記述される。よって、図 6.1, 図 6.2 に示すように、ゲルの協同拡散係数には形状依存性がある。ここで重要なのは、図 6.2 の  $r = a$  すなわちゲル表面における協同拡散係数が、球状ゲルは三次元的に膨潤できるのに対し、棒状ゲルは二次元、円盤状ゲルは一次元と限定されることである。したがって、異形状ゲルの膨潤は溶媒の拡散が許される次元数に依存し、円盤状ゲルや棒状ゲルの協同拡散係数は、球状ゲルの協同拡散係数のそれぞれ  $1/3$ ,  $2/3$  となる。

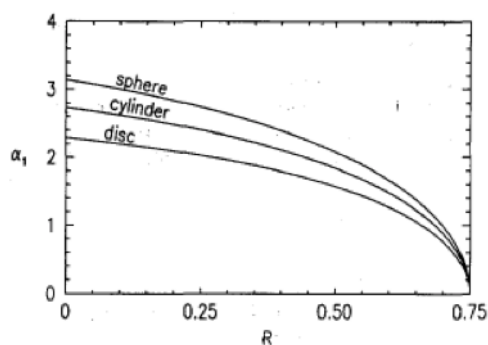


図 6.1 球状、棒状、円盤状ゲルの  
剪断弾性率の固有値  $\alpha_1$  依存性  
文献 59 から引用

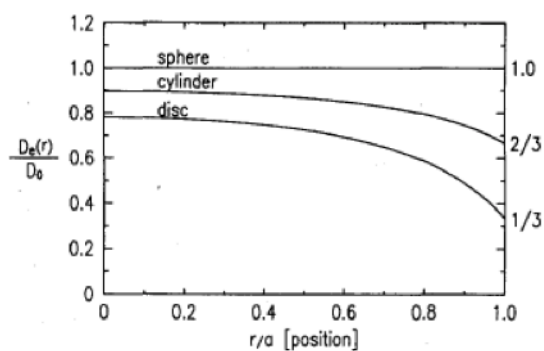


図 6.2 球状、棒状、円盤状ゲルの  
有効拡散係数の相対位置依存性  
文献 59 から引用

### 6.1.2 有効網目鎖密度

1 個の橋架け点から出ている高分子網目体の分子鎖の数を架橋点の官能数といい、 $f$  で表す。図 6.3 に示した架橋構造の場合、架橋部分を点とみなせば、 $f$  は 4 となる。網目鎖は二つの架橋点によって共有されるので、架橋構造が図 6.3(a) に示すように理想的な場合には、架橋密度は網目鎖の数の 1/2 になる。一般に架橋密度を  $n$ 、網目鎖密度を  $\nu$  とすると

$$n = \frac{2\nu}{f} \quad (6.5)$$

という関係が成り立つ。しかし、実際には架橋反応の過程では様々な現象が起こるため、図 6.3 に示すようなトポロジ的不均一性が生成し式(6.5)は必ずしも成立しない。すなわち、実験で測定した物性値から、ゴム弾性理論を利用して導出できるのは真の網目鎖密度  $\nu$  ではなく、有効網目鎖密度  $\nu_e$  である。

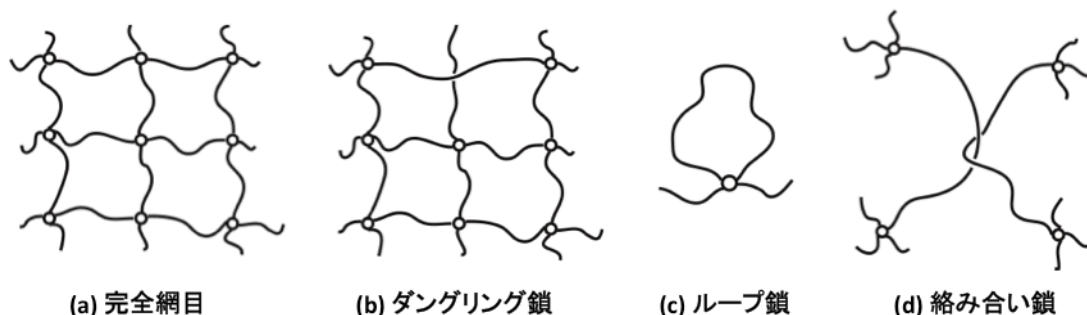


図 6.1 網目構造と欠陥（トポロジ的不均一性）

主な網目欠陥として、図 6.3(b),(c),(d) に示すダングリング鎖、ループ鎖、絡み合い鎖などがある。(b) のダングリング鎖は片端だけが架橋点と繋がっている網目鎖で、短い場合には応力の保持に関係しない。(c) のループ鎖は分子内架橋により生成し、有効鎖としては働かない。しかし、架橋密度が高くなってループ鎖にそって新たな架橋点が生じると、有効網として働くようになる。(d) の絡み合い鎖は分子鎖同士のトポロジ的な相互作用によるものである。ダングリング鎖に生じる絡み合いは一時的には架橋点として作用するが、十分に時間が経てば緩和して架橋密度には寄与しない。一方、図 6.3(d) のように絡み合いがトラップされていると(trapped entanglement)、一種の物理的な橋架けとみなすことができ、有効網目鎖の数を増加させる効果がある<sup>61, 62</sup>。

### 6.1.3 ゲルの膨潤平衡

ゲルを溶媒中に浸漬すると、溶媒の希釈に伴う混合エントロピー増大と、分子鎖の変形に伴うエントロピーの減少が同時に起こる。この二つの過程におけるギブス自由エネルギー変形  $\Delta G_s$  がゼロになるところで、ゲルは膨潤平衡に達する。すなわち、膨潤平衡時には、

$$\Delta G_s = \Delta G_m + \Delta G_{el} = 0 \quad (6.6)$$

ここで、 $\Delta G_m$ ,  $\Delta G_{el}$  はそれぞれ混合および弾性の自由エネルギー変化である。式(6.6)の成立を仮定すれば、 $\Delta G_m$  を Flory-Huggins 理論<sup>63</sup>で求め、 $\Delta G_{el}$  としてゴム弾性の統計論から求められる自由エネルギー変化を用いれば、有効網目密度を算出することが可能である。アフィン変形を仮定すれば、Flory-Rehner 式<sup>63</sup>が得られる。

$$v_e = - \frac{[\ln(1-\phi) + \phi + \chi\phi^2]}{\left[ V \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/3} - \frac{2}{f} \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) \right]} \quad (6.7)$$

ここで、 $V$  は溶媒のモル体積、 $\phi$  は溶質の体積分率、 $\chi$  は高分子と溶媒の相互作用係数である。また、弾性エネルギーとしてファントム網目の仮定から導かれる式を用いれば、四官能網目の場合、

$$v_e = - \frac{[\ln(1-\phi) + \phi + \chi\phi^2]}{V \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/3}} \quad (6.8)$$

となる。なお、アフィン変形、ファントム変形については 7 章で詳しく説明する。式(6.7),(6.8)から分かるように、中性の高分子ゲルの膨潤能は、高分子と溶媒の相互作用パラメーター( $\chi$ )とその有効網目鎖密度( $v_e$ )によって決定される。

## 6.2 実験方法と測定条件

水中における乾燥状態からの膨潤挙動を調べた。測定温度は、結晶化の影響を排除するためにドライゲルの融点( $T_m \approx 50\text{ }^\circ\text{C}$ )以上である  $70\text{ }^\circ\text{C}$  で行い、サンプルの形状は長さ一定の円柱型に成形し、得られた協同拡散係数は乾燥状態の直径で規格化した。膨潤過程において溶媒は適時新しいものに交換し、表面の水分を取り除いたゲルの重量を繰り返し測定した。適時測定したゲルの重量から、重量膨潤度( $Q = m_s / m_i$ )を求めた。ここで、 $m_i$ はドライゲルの初期の重量で、 $m_s$ は膨潤過程におけるゲルの重量である。また、測定温度  $70\text{ }^\circ\text{C}$  で長時間のゲルを膨潤させると、網目鎖内の結合部位が分解してしまうおそれがあるため、平衡膨潤度は  $25\text{ }^\circ\text{C}$  で測定した。なお、サンプルはディスク状に成形したものをを用いた。

## 6.3 結果と考察

### 6.3.1 乾燥ゲルの膨潤挙動の $\phi_0$ 依存性

図 6.4 に各  $\phi_0$  で作製した乾燥 Tetra-PEG ゲルの 70 °C における膨潤曲線を示す。すべての乾燥ゲルにおいて、膨潤初期における急速な膨潤領域(0~120 min)、それに続くプラトー領域(120~600 min)、そして完全に膨潤した平衡領域(800 min~)という同様の膨潤挙動を示していることがわかる。得られた図 6.4 のそれぞれの膨潤曲線において、式(6.2)に従い横軸に膨潤時間  $t$ 、縦軸に下式(6.9)で表される  $y$  をとったものを図 6.5 に示す。

$$y = \ln \frac{d_{\infty} - d(t)}{d_{\infty} - d_0} \cong \ln \frac{w_{\infty}^{1/3} - w(t)^{1/3}}{w_{\infty}^{1/3} - w_0^{1/3}} \quad (6.9)$$

ここで、 $d$  は乾燥ゲルの直径、 $w(t=0) = w_0$  は膨潤開始時の乾燥ゲルの重量、 $w(t=\infty) = w_{\infty}$  は平衡膨潤時のゲルの重量である。なお、膨潤初期において式(6.2)の理論関数からのズレがみられるが、これは式(6.2)が  $t \geq \tau \cong \tau_1$  を仮定した近似式であるためである。つまり、 $0 < t < \tau$  では式(6.2)の近似は適当ではないが、 $\tau < t$  においては十分協同拡散係数を評価できる。

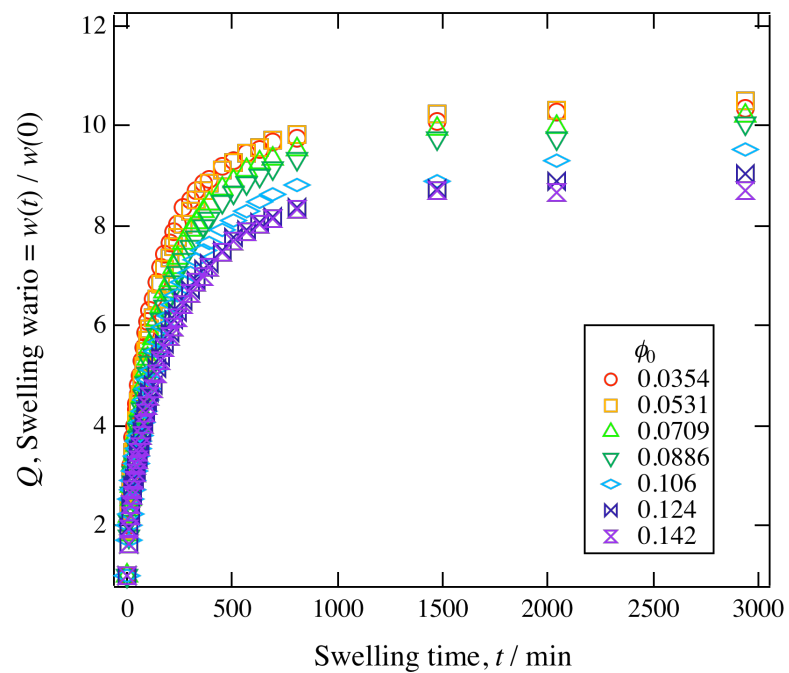


図 6.4 各  $\phi_0$  における 70 °C 水中での膨潤曲線

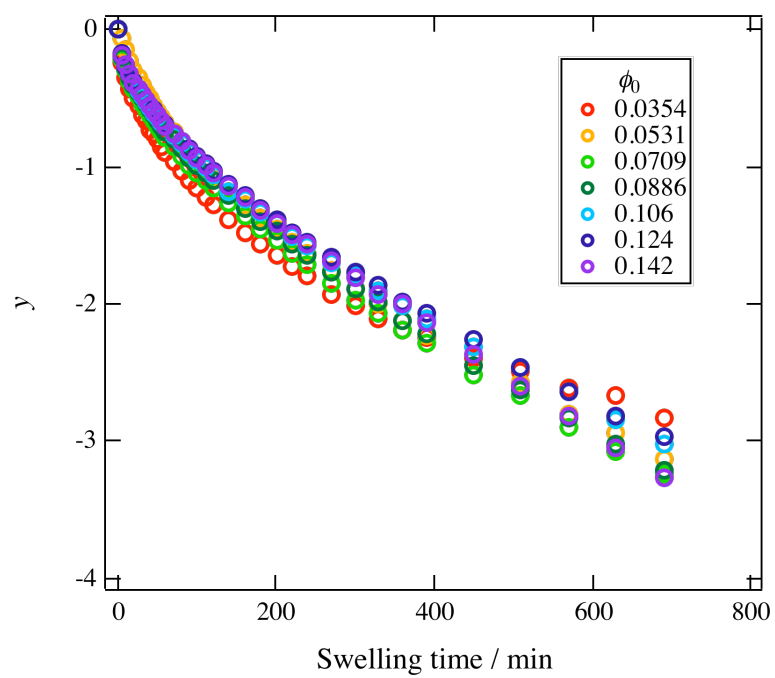


図 6.5 相対重量変化  $y$  の膨潤時間依存性

図 6.5 の各膨潤曲線において式(6.2)に従い、それぞれの傾きから最長緩和時間  $\tau_1$  を求め、式(6.4)に代入することで協同拡散係数  $D_c$  を求めた。図 6.6 に協同拡散係数の  $\phi_0$  依存性を示す。図 6.6 から、乾燥ゲルの協同拡散係数が  $D_c \cong 2.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  であることがわかる。一般的な高分子ゲルである N-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)ゲルの動的光散乱測定から求めた協同拡散係数は  $D_c \cong 2.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  であることが報告されており<sup>64</sup>、乾燥 Tetra-PEG ゲルの協同拡散係数より一桁大きい（網目の拡散速度が 10 倍速い）。この理由は、乾燥 Tetra-PEG ゲルは乾燥状態からの膨潤であるため、ゲル内に溶媒が侵入し網目が拡散するまでに時間がかかるためであると考えられる。また協同拡散係数は  $\phi_0$  によらずほぼ一定であることが分かる。ここで網目構造と協同拡散係数の関係について論じる。いくつかの実験から、架橋密度が増大すると最長緩和時間が減少し、協同拡散係数が減少することが報告されている<sup>65, 66</sup>。調製濃度を変えて作製した乾燥 Tetra-PEG ゲル内の架橋密度は、その反応率、また結合率が不変であれば一定であると考えられる。しかし、網目内に絡み合い鎖が存在すると、絡み合い鎖が擬似的な架橋点として作用し、協同拡散係数は増大すると考えられる。しかし、若干の上昇はみられるものの、協同拡散係数は  $\phi_0$  によらずほぼ一定であった。この結果は、Tetra-PEG ゲル内の絡み合いが非常に少ないことを示している。

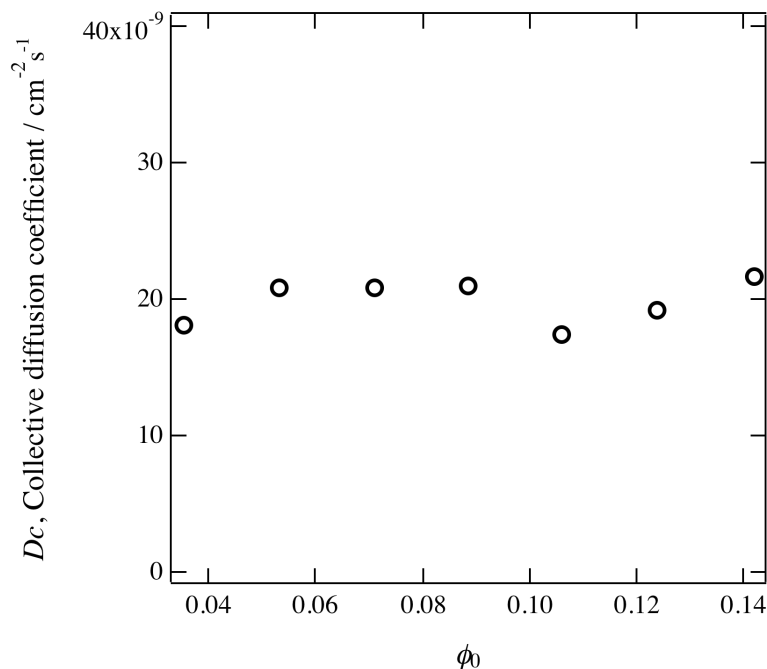


図 6.6 乾燥ゲルの協同拡散係数の  $\phi_0$  依存性



### 6.3.2 乾燥ゲルの網目鎖密度の $\phi_0$ 依存性

図 6.7 に乾燥 Tetra-PEG ゲルの平衡膨潤度  $Q$  の  $\phi_0$  依存性を示す。低濃度領域( $\phi_0 \leq 0.0531$ )においては平衡膨潤度の増大が確認されたが、高濃度領域( $0.0709 \leq \phi_0$ )において、平衡膨潤度はほぼ一定であった。上述したように一般的な高分子ゲルにおいては、架橋密度を上げると、平衡膨潤度が減少することが知られている。そのことは Flory-Rehner の式を展開した以下の式からも分かる。

$$Q^{5/3} = \phi_0' N_c \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \quad (6.10)$$

ここで、 $\phi_0'$  は膨潤開始時の溶質の体積分率、 $N_c$  は架橋点間高分子鎖のセグメント数である。乾燥 Tetra-PEG ゲルにおいては、 $\phi_0$  によらず  $\phi_0' = 1$  であり、また  $\chi$  も一定であることから、その平衡膨潤度は  $N_c$  に依存する。Tetra-PEG ゲルは末端架橋によりネットワークが形成されているため、理想的には  $N_c$  は  $\phi_0$  によらず一定であると考えられる。しかし網目構造内に絡み合いが生じると、絡み合い鎖が擬似的な架橋点として作用することで（架橋点間分子量の減少） $N_c$  が小さくなり、その結果平衡膨潤度は減少する。図 6.7 より、乾燥ゲルの平衡膨潤度は、高濃度領域においてほぼ一定であることから、Tetra-PEG ゲル内の絡み合いが非常に少ないことが分かる。低濃度領域における平衡膨潤度の増大の原因として二点考えられる。まず一点目は、 $\phi_0$  の減少によるマクロモノマー同士の反応率の低下である。そして二点目として、Tetra-PEG ゲルの高分子の重なり合い濃度  $\phi_0^*$  が  $\phi_0^* = 0.0531$  付近であるため<sup>27</sup>、低濃度領域においては  $\phi_0^*$  以下であり、十分なネットワーク形成に至っていないことが考えられる。

図 6.8 に図 6.7 のそれぞれの平衡膨潤度から phantom 網目における Flory-Rehner の式(式(6.8))を用いて算出した有効網目鎖密度の  $\phi_0$  依存性を示す。ここで  $\chi$  パラメータの値として、 $\chi = 0.475$  を用いた<sup>29</sup>。図 6.8 から図 6.7 同様に、高濃度領域では有効網目鎖密度はほぼ一定であったが、低濃度領域においては有効網目鎖密度の低下が確認された。

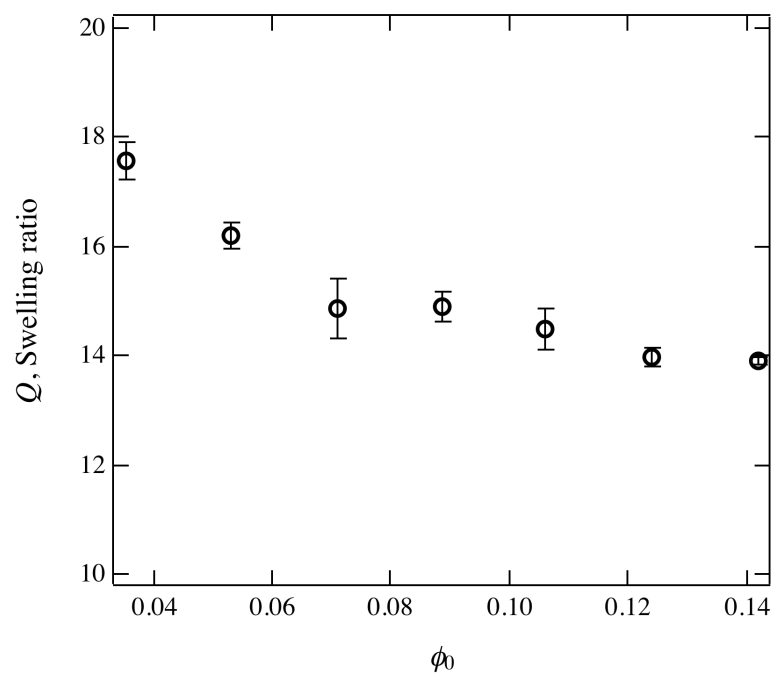


図 6.7 25 °C 水中における乾燥ゲルの平衡膨潤度の  $\phi_0$  依存性

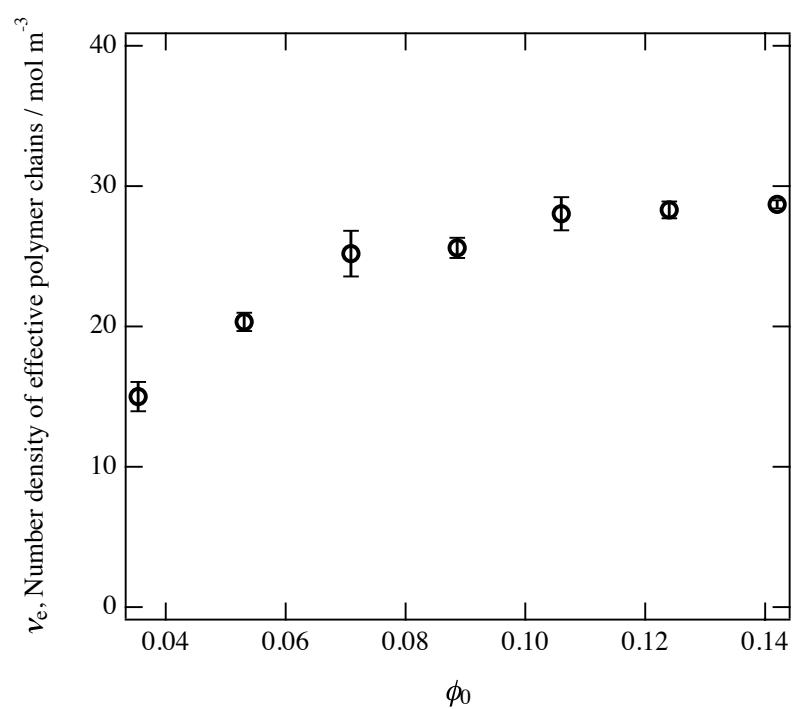


図 6.8 乾燥ゲルの有効網目鎖密度の  $\phi_0$  依存性

さらに絡み合い鎖の寄与を調べるために、図 6.9 に図 6.7 のそれぞれの平衡膨潤状態におけるポリマーの体積分率  $\phi_e$  と  $\phi_0$  の対数プロットを示す。得られた直線から、 $\phi_0$  に対して  $\phi_e$  の傾きが 0.169 であることが分かった( $\phi_e \sim \phi_0^{0.169}$ )。一方、トルエン中で膨潤した PDMS においては  $\phi_e \sim \phi_0^{0.71}$  であることが報告されている<sup>57</sup>。双方の傾きを比較すると、乾燥 Tetra-PEG ゲルの傾きの方が圧倒的に小さいことが分かる。この結果は、如何に Tetra-PEG ゲルの網目構造内に Trapped entanglement が少ないかを示している。

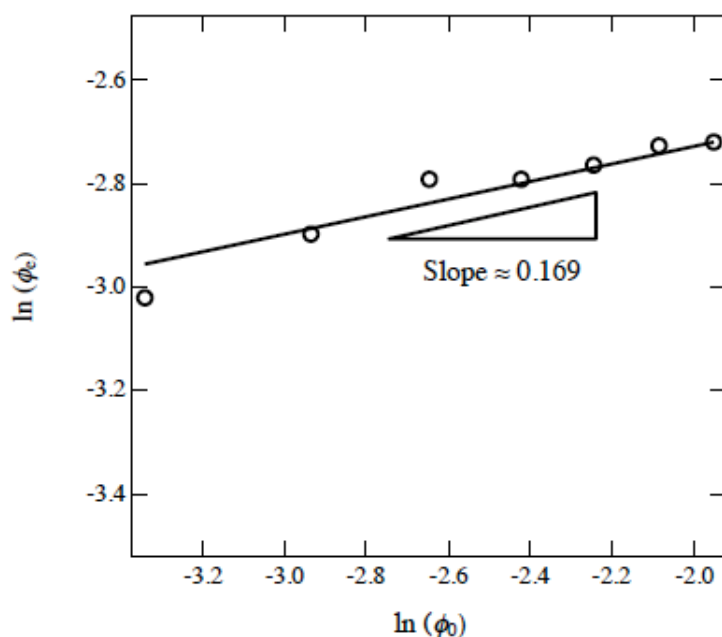


図 6.9 平衡膨潤時のポリマーの体積分率  $\phi_e$  の  $\phi_0$  依存性

## 6.4 まとめ

乾燥 Tetra-PEG ゲルの膨潤挙動を調べることで以下のことが分かった。

1. 70 °C 水中での膨潤曲線から算出した協同拡散係数は  $\phi_0$  によらずほぼ一定であった。この結果は、Tetra-PEG ゲル内の絡み合いが非常に少ないことを示している。
2. 25 °C 水中での平衡膨潤度測定から、低濃度領域( $\phi_0 \leq 0.0531$ )においては平衡膨潤度の増大が確認されたが、高濃度領域( $0.0709 \leq \phi_0$ )において、平衡膨潤度はほぼ一定であった。
3. 各々の平衡膨潤度から有効網目鎖密度を求めた。その結果、高濃度領域では有効網目鎖密度はほぼ一定であったが、低濃度領域においては有効網目鎖密度の低下が確認された。低濃度領域における有効網目鎖密度の増大は、低濃度領域では  $\phi_0^*$  以下であるため、十分なネットワーク形成に至っていないことが原因である。
4. それぞれの乾燥 Tetra-PEG ゲルの平衡膨潤状態におけるポリマーの体積分率  $\phi_e$  と  $\phi_0$  の対数プロットを行った結果、 $\phi_0$  に対して  $\phi_e$  の直線の傾きが 0.169 であった。この結果から、Tetra-PEG ゲルの網目構造内に Trapped entanglement が少ないことが分かった。

## 第 7 章 乾燥 Tetra-PEG ゲルの力学・光物性

### 7.1 研究背景と目的

高分子ゲルの内部構造を研究する一般的な手法として、光散乱や回折を利用して直接的に構造情報を得る方法と、ゲルに変形を与え、その応力応答から内部構造を研究する方法がある。後者は高分子ゲルの力学的な振る舞いから、高分子物理学におけるネットワーク高分子の理論として確立されているゴム弾性理論に基づき弾性率を計算することで、架橋密度を求めることができる。調製濃度を変えて作製した乾燥 Tetra-PEG ゲル内の架橋密度は、その反応率が不変であれば一定であると考えられる。しかし、網目内に絡み合い鎖が存在すると、絡み合い鎖が擬似的な架橋点として作用することで、弾性率が上昇し、有効網目鎖の数が増大すると予想される。

また、高分子鎖の繰り返し単位が変形により配向すれば、光学的に異方的になる。この光学的異方性は、複屈折として観測することができる。延伸に伴う複屈折変化を観測することで、応力測定と同等あるいは相補的な情報を引き出すことが可能である。

本章では、様々な調製濃度で作製した Tetra-PEG ゲルの乾燥状態からの一軸伸長試験を行い、その結果をゴム弾性理論などと比較考察することにより、その網目構造を調べた。さらに、複屈折を一軸伸長試験中に随時測定することにより、変形による乾燥 Tetra-PEG ゲルのネットワークの配向挙動を調べた。

### 7.1.1 網目鎖密度とゴム弾性<sup>67</sup>

ゴム弾性の基礎となるのは一本の網目鎖の弾性である。ガウス鎖では、弾性は網目鎖の末端間距離が減少することにより配位エントロピーが増大するために生じる。このとき、末端間に働く応力  $\sigma$  は、

$$\sigma = 3kTr / \langle r^2 \rangle \quad (7.1)$$

ここで、 $k$  は Boltzmann 定数、 $r$  は末端間距離である。この関係を網目鎖に拡張すれば、応力と網目鎖密度の関係が求められる。古典的に用いられてきたものに、アフィン変形の仮定がある。これは、架橋点の変形がマクロなひずみに対し比例的に生じ、末端間距離も同じく比例的に変化するという仮定である。一軸伸長の場合、次式が得られる。

$$\sigma = \nu_e kT (\lambda - 1/\lambda^2) \quad (7.2)$$

$$\lambda = L/L_0 \quad (7.3)$$

ここで、 $L$ ,  $L_0$  はそれぞれ延伸前と延伸後の長さ、 $\lambda$  は伸長比である。式(7.2)を用いれば、応力と伸長比の関係から有効網目鎖密度  $\nu_e$  を求めることができる。アフィン変形の仮定は、架橋点のゆらぎを無視しており、実際の網目鎖では成立するかどうか疑わしい。特に変形が大きい場合には実在鎖からのずれが大きくなると思われる。そこで考えられたのがファントム網目の仮定である。ファントム網目は、網目鎖や架橋点が網目の三次元構造を破壊することなく、自由に動きまわることができるという、仮想的なモデルである。ガウス鎖からなるファントム網目の応力—ひずみ関係から次式が導かれる。

$$\sigma = \zeta kT (\lambda - 1/\lambda^2) \quad (7.4)$$

ここで、 $\zeta$  は cycle rank と呼ばれる量で、網目中に存在するすべての環を切断して樹枝状構造にするために必要な切断数である。完全網目の cycle rank は、

$$\xi = \nu_e - n = (1 - 2/f)\nu_e \quad (7.5)$$

となり、四官能網目( $f=4$ )では  $\xi = \nu_e/2$  となる。式(7.2)と式(7.4)を比べると、 $\nu_e$  が  $\xi$  に置き換わっているだけであるので、四官能網目の場合ファントム網目モデルでは網目鎖密度をアフィン変形モデルに比べて、2 倍の大きさに評価していることになる。これは、ファントム網目で架橋点のゆらぎを仮定しているため、同じ架橋密度、同じ伸長比の試料に対し、アフィン変形の場合の半分の応力しか生じないことを意味している。

実際の網目の力学的性質はアフィン変形モデル、ファントム網目モデルのいずれによっても完全に説明できない。実験との比較でよく用いられるのは次の Mooney-Rivlin 式である。

$$\sigma_t = 2(\lambda^2 - 1/\lambda)(C_1 + C_2/\lambda) \quad (7.6)$$

なお上式は、真応力  $\sigma_t$  を用いた場合である。上式において、 $\sigma_t / 2(\lambda^2 - 1/\lambda)$  と伸長比  $\lambda$  の逆数とのプロットから Mooney-Rivlin の弾性係数  $C_1$ ,  $C_2$  を定めることができる。

### 7.1.2 力学測定による有効網目鎖密度の決定<sup>67, 68</sup>

力学測定から網目鎖密度を決定する方法として、Mooney-Rivlin の弾性係数  $2C_1$  を用いる方法がある。 $2C_1$  は、大変形極限への外挿値として求められ、いわばファントム極限の弾性率とみなすことができる。四官能網目では式(7.4),(7.5)から

$$2C_1 = \frac{1}{2} \nu_e kT \quad (7.7)$$

となり、 $\nu_e$  を求めることができる。この方法は  $2C_1$  が完全なファントム挙動のもとで弾性率を表しているという前提に従ったものである。

また、Mooney-Rivlin の弾性係数  $C_2$  についても多くの研究がなされている。それらをまとめると、(i)  $C_2$  は変形によって少し変化し、とくに二軸延伸では、 $C_2$  は一定ではない。(ii)  $C_2$  は膨潤度に依存し、ゴムの容積分率が約 0.2 以下になると  $C_2 \approx 0$  となる。(iii)  $C_2$  はゴムの種類によって変化しないとの報告がなされているが、極性の高いゴムほど大きい値を示す。(iv) 平衡に近い状態で変形させると  $C_2$  はゼロに近づく。また、温度を上昇させると  $C_2$  は減少する。これらの事実から、 $C_2$  は網目鎖間相互作用が一要因になっているとも考えられる。

### 7.1.3 高分子の複屈折<sup>69-71</sup>

高分子における複屈折発現機構の概念を図 7.1 に示す。高分子の繰り返し単位構造を楕円とし、鎖状の高分子を模式的に表している。楕円の半径は、繰り返し単位構造の分極率が大きい方向ほど大きくなっている。この楕円体を分極率楕円体とよぶことにする。完全な非晶質（無定形）状態では、ポリマー鎖はランダムに配向し、分極率楕円体の方向に偏りはなく、巨視的に見て等方性であるため、ただ一つの屈折率をもつ等方性物質となる。一方、ポリマー鎖が配向すると、分極率楕円体がある方向に配向し、巨視的に屈折率が方向により異なる複屈折性の媒体になる。このようにして生じる複屈折を配向複屈折  $\Delta n$  といい、次式で表される。

$$\begin{aligned}\Delta n &= n_{//} - n_{\perp} \\ &= \frac{2}{45} \pi \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \nu_e (\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)\end{aligned}\quad (7.8)$$

ここで、 $n_{//}$  および  $n_{\perp}$  はそれぞれ、ポリマー鎖の配向方向に平行および垂直な偏波を有する光線の屈折率である。また、 $n_0$  は自然状態における屈折率、 $\alpha_{//}$  および  $\alpha_{\perp}$  はそれぞれ、ポリマー鎖の配向方向に平行および垂直な方向の分極率の平均である。複屈折の符号は、分極率楕円体によって概念的に示されているように、高分子の化学構造がもつ分極率の異方性と関係があり、それぞれの高分子固有の性質である。

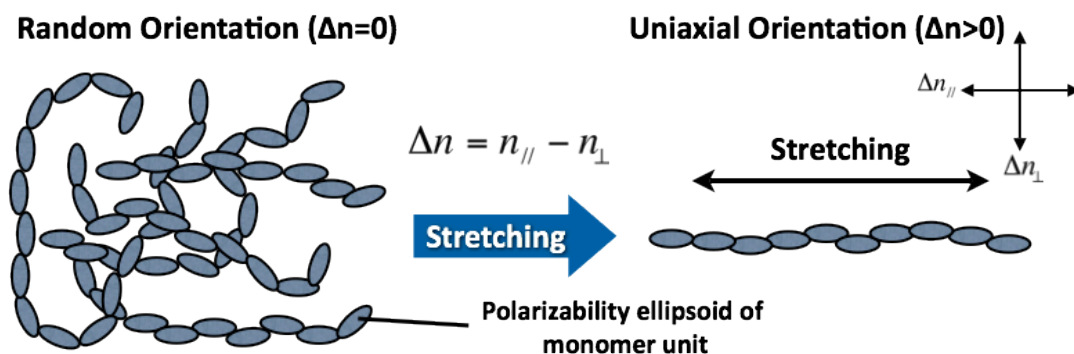


図 7.1 高分子の複屈折発現機構

複屈折  $\Delta n$  を求める実験的方法としては、アッペ屈折計を利用する方法、偏光顕微鏡を用いる方法、及び偏光成分強度測定から求める強度法などがある。本研究では分光計を利用した光学系を用いて複屈折を測定した。以下、分光計を利用した光学系を用いた複屈折の測定方法を述べる。



2枚の偏光板を、偏光面を互いに直交させて配置すると光は透過しない。このとき入射側および出射側の偏光板をそれぞれ、偏光子(polarizer)、検光子(analyzer)とよぶ。しかし、図 7.2 に模式的に示すように、これらの偏光板の間に光学異方性を有する試料を挿入すると光が透過するようになる。この光の透過の様相を観測することで複屈折を定量的に解析することが可能である。

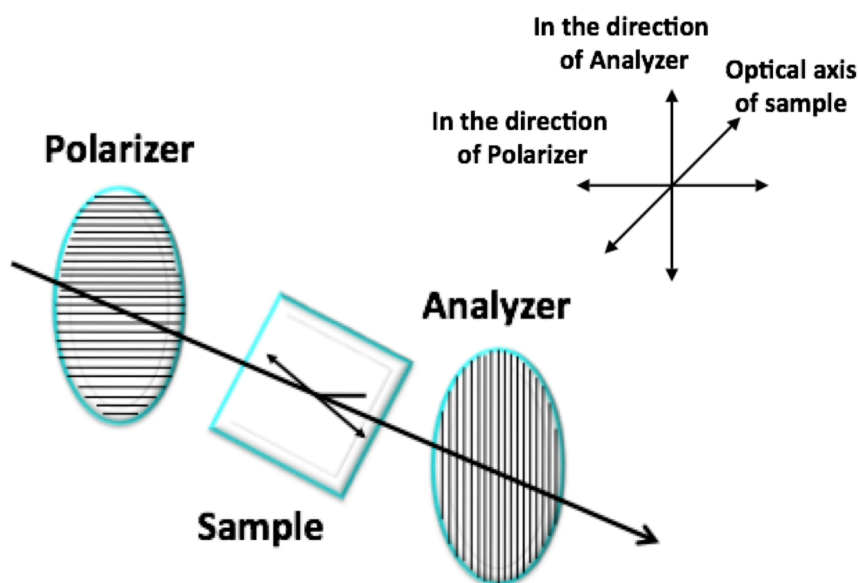


図 7.2 二枚の偏光板と試料の配向軸の関係

具体的には、透過光強度  $I$  は次式で表すことができる。

$$I = I_0 \sin^2 2\varphi \sin^2 \left( \frac{\Gamma}{\lambda} \pi \right) \quad (7.9)$$

ここで、 $I_0$  は入射光強度、 $\varphi$  は偏光板の偏光面と試料の配向軸のなす角、 $\lambda$  は光の波長である。また、 $\Gamma$  は試料の光学的異方性により生じる光学遅延（リターデーション）である。このリターデーションの値を用いて、試料の複屈折  $\Delta n$  が次式により計算できる。

$$\Delta n = \Gamma / t \quad (7.10)$$

ここで、 $t$  は試料の厚み（光の透過距離）である。

単色光を用いて観測すると、式(7.9)から分かるように、試料の配向軸と偏光面との角度を  $45^\circ$  にすると明暗のコントラストが最も強くなる。またこの時、リターデーションは透過率  $(T(\lambda) = I / I_0)$  により決定される。リターデーションが半波長の偶数倍の時、透

過率が最小になり、

$$\Gamma = m\lambda, (m \text{ は整数}) \quad (7.11)$$

半波長の奇数倍の時に透過率が最大になる。

$$\Gamma = (m + 1/2)\lambda \quad (7.12)$$

この時、透過率が最大もしくは最小の時の連続する波長  $\lambda_1, \lambda_2 (\lambda_1 > \lambda_2)$  の関係は次式で表される。

$$\Gamma = (m + 1/2)\lambda_1 = [m + (n - 1) + 1/2]\lambda_2 \quad (7.13)$$

よって次式が導かれる。

$$\Gamma = \frac{(n - 1)\lambda_1\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (7.14)$$

透過率から二点の最大もしくは最小時の波長を求めることで、式(7.14)から試料のリターデーションの値を推測することができる。得られたリターデーションの値を用いて、式(7.10)より複屈折  $\Delta n$  を求めた。

#### 7.1.4 応力光学則<sup>50, 71, 72</sup>

応力光学則(SOR)は、応力楕円体と屈折率楕円体の主軸方向が一致し、さらに主応力差と主屈折率差が比例するという経験則である。真応力を  $\sigma_i$  とすると、真応力と複屈折の間には次式に示すような比例関係が成立する。

$$\Delta n = C \sigma_i \quad (7.15)$$

ここで、 $C$ は応力光学定数(SOC)とよばれる。(7.2),(7.8)式から計算されるように、Kuhn と Grün のモデルでは、応力光学定数は、

$$C = \frac{2\pi}{45kT} \frac{\Delta\alpha(n_0^2 + n_0)^2}{n_0} \quad (7.16)$$

で与えられる。ここで、 $n_0$  は屈折率、 $\Delta\alpha$  は分子分極率の変化である。式(7.16)から分かるように応力光学定数は、屈折率と分子分極率により決定され、一般的に網目鎖密度によらない。

図 7.3 に伸長過程における応力と複屈折の関係を説明するための模式図を示す。伸長過程において、網目鎖がガウス鎖として振舞っている領域では、応力光学則は成立する。しかし高伸長領域になり、網目鎖が伸びきり鎖領域に達すると、網目鎖に応力が過剰にかかることにより、応力と複屈折の関係は比例関係から右側へとズレる。一方、伸長結晶化が生じると、網目鎖が伸長方向に自発的に配向することで、応力が減少する。その結果、応力と複屈折の関係は、伸長結晶化が進むとともに比例関係から左上方向にズレる。

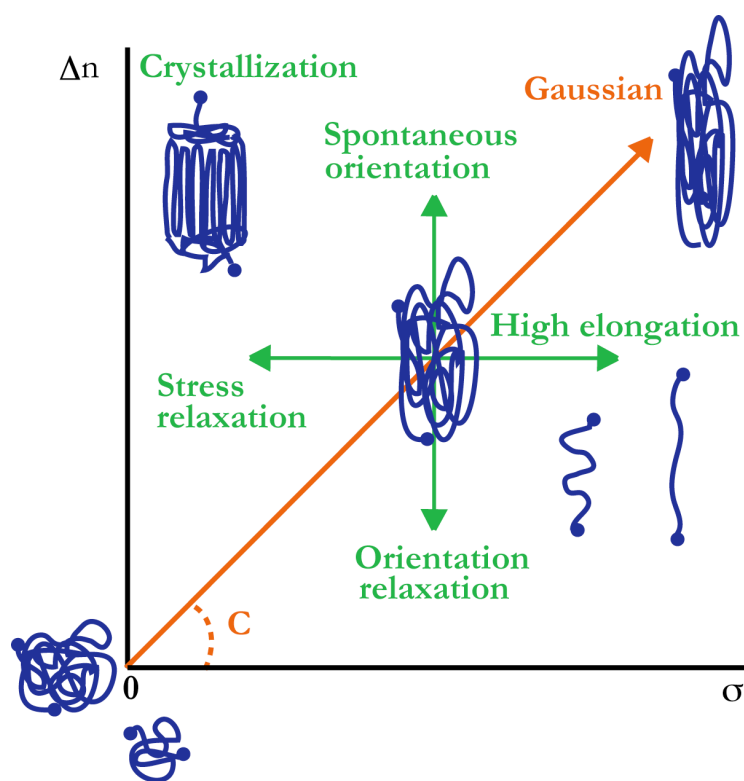


図 7.3 伸長過程における応力と複屈折の関係の模式図（文献 71 を参考）

## 7.2 実験方法と測定条件

応力、複屈折同時測定の装置図を図 7.4 に示す。複屈折は紫外線可視分光光度計 (BTC112E; B&W Tek, Newark, DE, USA) を用い測定し、一軸伸長試験は、土岐らの方法<sup>73</sup>と同じ手法を用い、一般的な 100N 容量ロードセルの引張試験機に特注のサンプルチャックを搭載することで、複屈折が同時に測定できるようにしたものを用いた。サンプルは図 7.5 に示すように 1 mm 厚のドライゲルフィルムを成形し、円周 50 mm のリング状に打ち抜いたものを使用した。リング状に成形したサンプルを引張試験機にセットし、伸長速度 10 mm/min、ドライゲルの融点以上の 60 °C で一軸伸長試験を行った。偏光子と検光子の間に引張試験機を設置することで、伸長過程における複屈折を随時測定した。

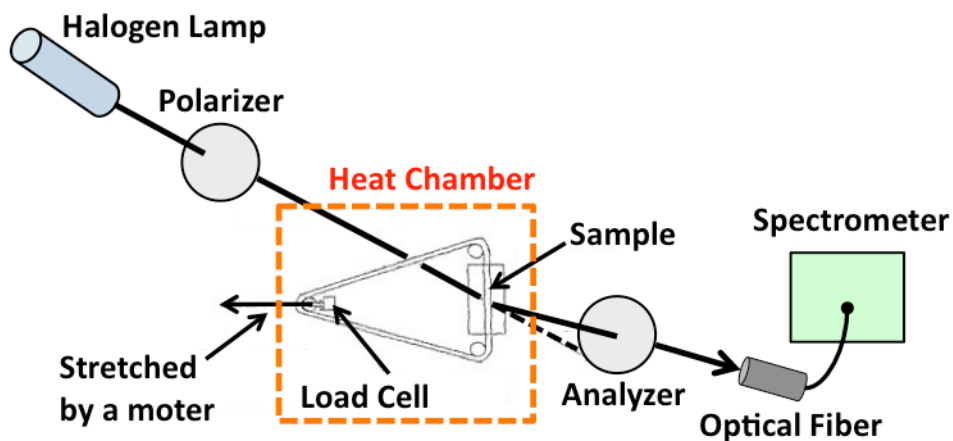


図 7.4 応力—複屈折同時測定装置図



図 7.5 リング状に打ち抜いたサンプル

### 7.3 結果と考察

#### 7.3.1 各 $\phi_0$ における乾燥ゲルの応力の変化挙動

図 7.6 に各  $\phi_0$  で作製した乾燥 Tetra-PEG ゲルの 60 °C における一軸伸長過程の応力-歪み曲線を示す。どの濃度においても 6 倍以上延伸可能であることがわかる。式(7.2)にあるように、乾燥ゲルの応力は架橋密度に依存する。高濃度領域( $\phi_0 \geq 0.106$ )の応力-歪み曲線が一つの曲線で表されることから、高濃度領域において  $\phi_0$  の増大による絡み合い鎖の増大はないことがわかる。また、低濃度領域において応力（架橋密度）の減少が観察されたが、この理由は 6 章で述べたように、 $\phi_0$  の減少によるマクロモノマー同士の反応率の低下と低濃度領域においては  $\phi_0^*$  以下であり、十分なネットワーク形成に至っていないためである。

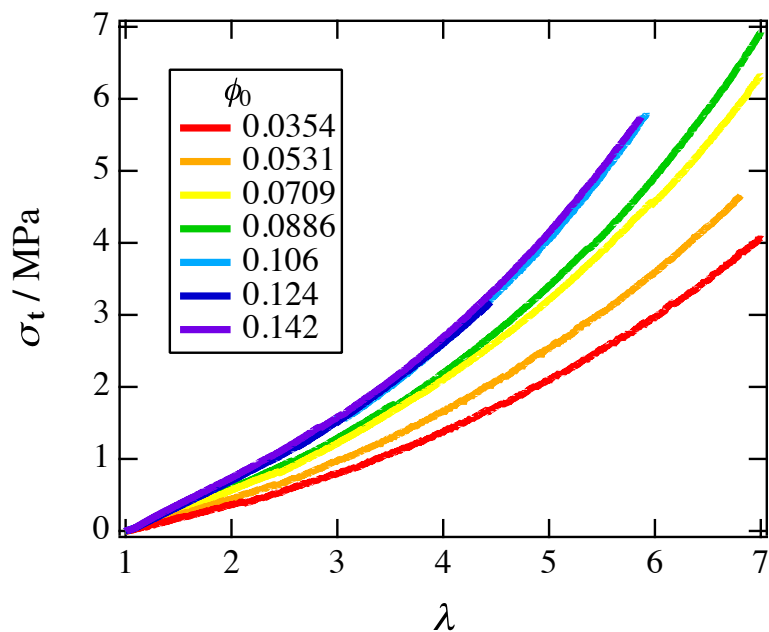


図 7.6 各  $\phi_0$  における乾燥ゲルの応力-歪み曲線

得られた図 7.6 のそれぞれの応力-歪み曲線において、式(7.6)に示した Mooney-Rivlin プロットを行った結果を図 7.7 に示す。分子鎖が伸びきり鎖領域に達すると  $\lambda^{-1}$  が小さくなるほどプロットが上ずるが、そのような挙動が  $\phi_0 = 0.0709, 0.0886$  において観察された。また、 $\lambda = 6.4$  から伸びきり鎖として振舞うことがわかった。理想鎖を仮定し、架橋点間分子量を 5000 とした時の伸びきり鎖の伸長比が  $\lambda = 5.3$  と計算されることから、乾燥ゲルはランダムコイル状態より網目鎖が収縮した状態であることが示唆される。他の  $\phi_0$  で調製された乾燥ゲルにおいては、プロットの立ち上がりが観察されず、ガウス領域で破断していることがわかる。

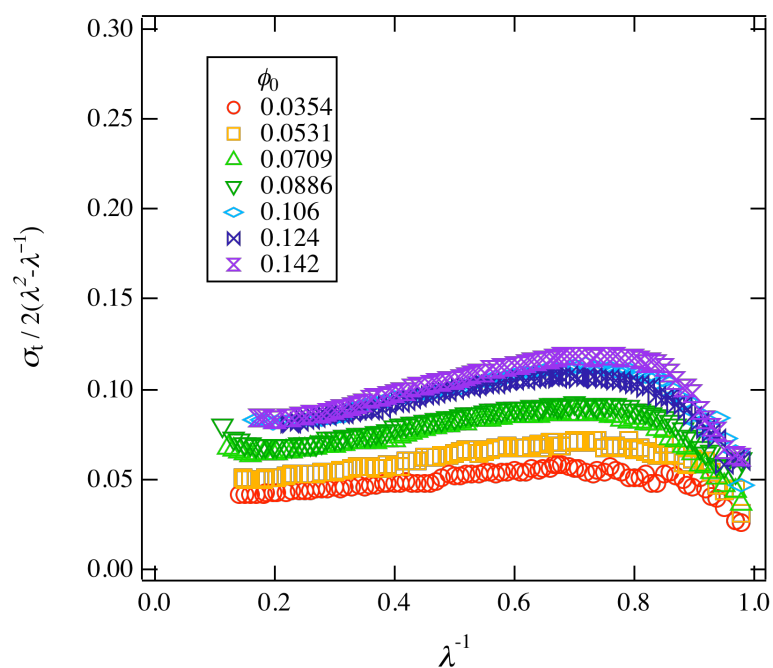


図 7.7 各  $\phi_0$  における Mooney-Rivlin プロット

図 7.8 に図 7.7 の Mooney-Rivlin プロットから得られる弾性係数  $C_1$ ,  $C_2$  と  $\phi_0$  の依存性を示す。なお、 $C_2$  項は弾性率に依存するため、それぞれの  $C_1$  項で規格化している。上述したように、弾性係数  $C_1$  は有効網目鎖密度と (式(7.7))、弾性係数  $C_2$  は分子内ループや分子間相互作用などの網目鎖間相互作用と関係があることが知られている。図 7.8 から、 $C_2$  項は  $\phi_0$  によらず一定であることがわかる。この結果は、 $\phi_0$  が増加しても網目構造内のループ鎖が増加しないことを示しており、Tetra-PEG ゲルはループ鎖が極めて少ないという研究結果とも一致する<sup>31</sup>。なお  $C_1$  項については後述する有効網目鎖密度の  $\phi_0$  の依存性で議論する。

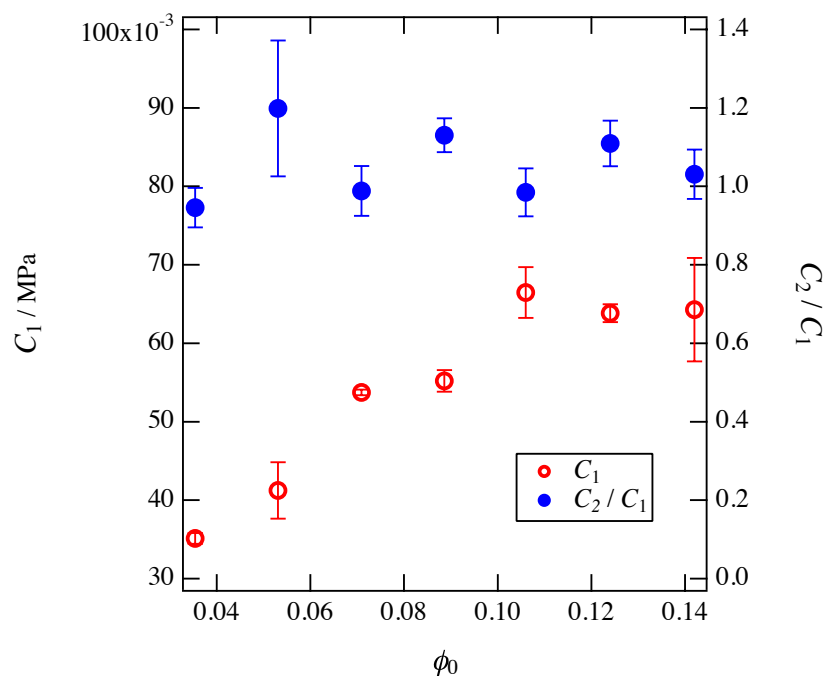


図 7.8 Mooney-Rivlin プロットから求めた弾性係数  $C_1$ ,  $C_2$  の  $\phi_0$  依存性



図 7.9 に phantom モデルを仮定した際の有効網目鎖密度の  $\phi_0$  依存性を示す。なお、 $\nu_{e, sw}$  は第 6 章で求めた平衡膨潤度から Flory-Rehner の式を用いて算出した値であり (図 6.8)、 $\nu_{e, el}$  は図 7.8 の弾性定数  $C_1$  項から式(7.7)を用いて算出した。ところで、ある濃度で作製したゲルを膨潤または乾燥させた時の弾性率にはある種の濃度依存性があることが報告されている<sup>74</sup>。図 7.10 に示すように、高分子鎖同士の絡み合いが生じ始めるポリマーの体積分率を  $\phi^{**}$  とすると、 $\phi < \phi^{**}$  の濃度領域では  $\nu_e \sim \phi^{7/12}$  となり、 $\phi^{**} < \phi$  の濃度領域では  $\nu_e \sim \phi^{47/42}$  という関係性がある<sup>74</sup>。 $\phi^{**} = 0.5$  の条件の下、調製濃度依存性を無くするために、図 7.9 の各  $\phi_0$  における有効網目鎖密度を規格化した ( $\nu_e(\phi^{**} - \phi_0)^{7/12}$ ) 結果を図 7.11 に示す。図 7.11 を観察すると、膨潤実験、力学試験から得られた有効網目鎖密度は、 $\phi_0$  に対し同様の挙動を示している。また、低濃度領域 ( $\phi_0 \leq 0.0531$ ) において有効網目鎖密度の減少がみられるが、これは調製時のゲルの濃度が  $\phi_0^*$  以下であり、完全な網目構造形成に至っていないためである。一方、高濃度領域 ( $0.0709 \leq \phi_0$ ) においては、有効網目鎖密度はほぼ一定であった。この結果は、 $\phi_0$  が増大しても網目構造内のトポロジ的不均一性が増加しないことを意味しており、それはすなわち Tetra-PEG ゲル内のトポロジ的不均一性が非常に少ないことを示している。

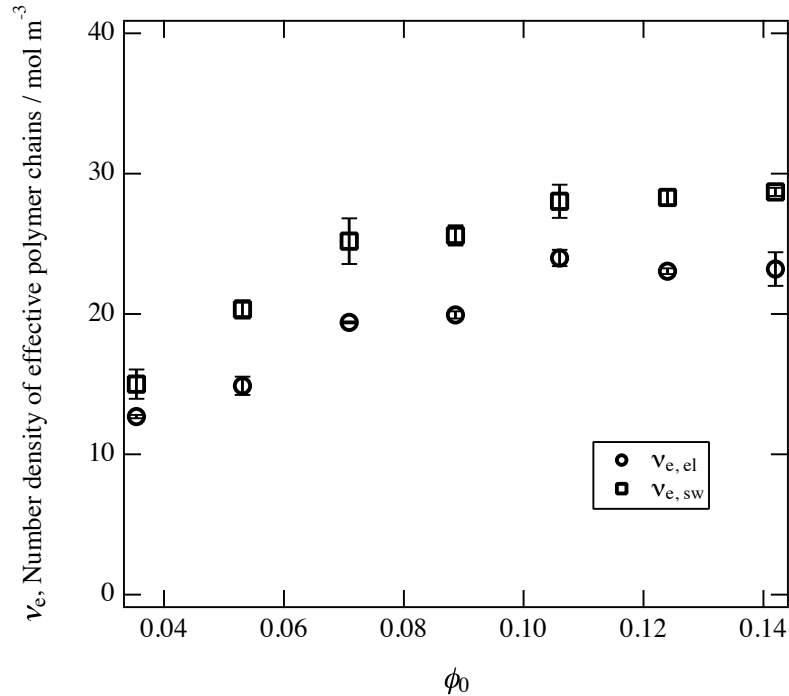


図 7.9 有効網目鎖密度の  $\phi_0$  依存性：  $\nu_{e, sw}$ ,  $\nu_{e, el}$  はそれぞれ膨潤、力学実験から得た有効網目鎖密度

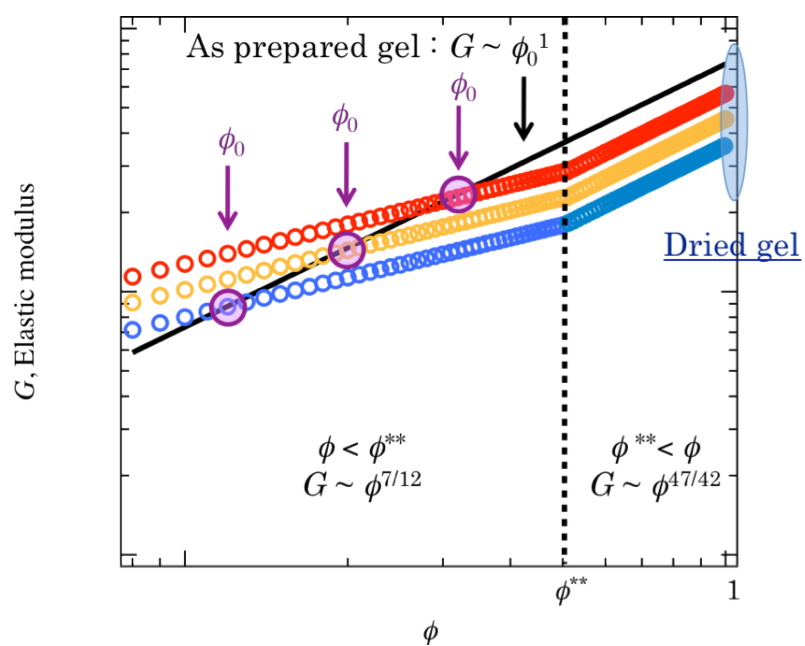


図 7.10 調製後のゲルの乾燥、収縮過程における弾性率のポリマー濃度依存性

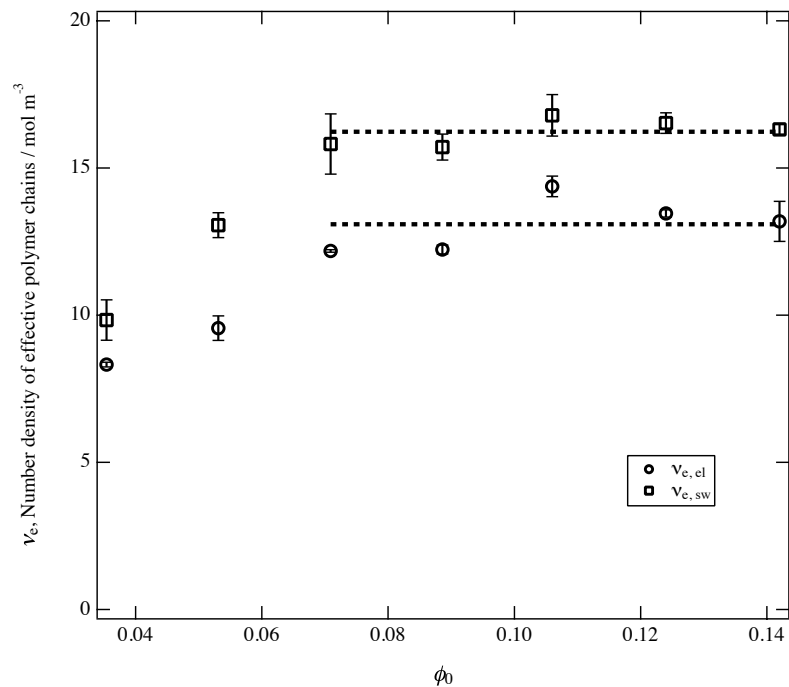


図 7.11 規格化した有効網目鎖密度の  $\phi_0$  依存性:  $\nu_{e, \text{sw}}$ ,  $\nu_{e, \text{el}}$  はそれぞれ膨潤、力学実験から得た有効網目鎖密度

### 7.3.2 各 $\phi_0$ における乾燥ゲルの複屈折の変化挙動

図 7.12 に各  $\phi_0$  での一軸伸張過程における複屈折の変化挙動を示す。複屈折が伸張比の増加に伴い増大していく様子が、どの  $\phi_0$  においても観察される。この現象は、変形に伴う伸長方向とこれに垂直な方向の屈折率の違いにより生じる弾性複屈折のためである。また、複屈折と伸長比のプロットは、高濃度領域( $0.0709 \leq \phi_0$ )において一つの曲線で表すことができる。このことは、 $\phi_0$  によらず分子鎖の配向挙動が等しいことを表している。構造内の結合欠陥が増大すると分子鎖の変形挙動に影響を与え、配向挙動に変化が生じると考えられる。事実、式(7.8)に示したように複屈折はその有効網目鎖密度と関係がある。乾燥ゲルのネットワーク中に絡み合い鎖が存在すると、絡み合い鎖が擬似的な架橋点として作用することで、高濃度領域において複屈折が増大することが予想される。しかし、図 7.12 から高濃度領域において複屈折の伸長比依存性は一定であったことから、複屈折測定からも Tetra-PEG ゲルは高濃度領域における絡み合いの増大がないことを支持する結果が得られた。なお、低濃度領域( $\phi_0 \leq 0.0531$ )における複屈折の減少は、再三述べているように  $\phi_0^*$  以下であることによる未完全なネットワークによるものである。

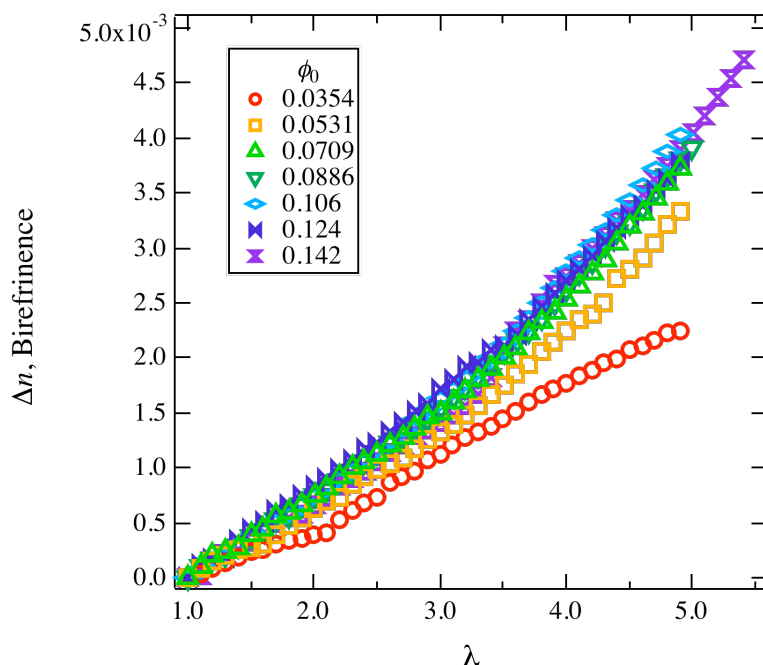


図 7.12 各  $\phi_0$  における乾燥ゲルの複屈折の伸長比依存性

### 7.3.3 乾燥ゲルの応力—複屈折の関係

図 7.13 に、各  $\phi_0$  の乾燥ゲルの延伸過程( $\lambda = 5$  まで)における複屈折と真応力の変化挙動を示す。ここで、複屈折と真応力関係は応力光学則(式(7.15))を用いて説明できる。図 7.13 の結果から、どの  $\phi_0$  においても応力光学則が成立し、一次関数で記述可能であった。このことから伸長過程( $\lambda = 5$  まで)において、乾燥ゲルは  $\phi_0$  にらずガウス鎖としてふるまっていることがわかる。この実験事実は、図 7.7 の Mooney-Rivlin プロットの結果と整合性が取れている。また、伸長結晶化が起こると図 7.13 においてプロットが式(7.15)の直線関係より左上にずれていくはずだが、どの  $\phi_0$  においてもそうした挙動は観察されなかった。

また、乾燥ゲルの比較対象として、ランダムに架橋点が導入される  $\gamma$  線架橋 PEO<sup>75</sup> を用いた。乾燥ゲルと  $\gamma$  線架橋 PEO の複屈折と真応力の変化挙動を比較すると明らかな違いが観察された。この違いを明白にするために、図 7.14 に各  $\phi_0$  の乾燥ゲルと  $\gamma$  線架橋 PEO の応力光学定数  $C$  をプロットしたものを示す。乾燥ゲルの  $C$  の値は、 $\gamma$  線架橋 PEO の  $C$  の値の約 2 倍大きいことがわかる。この理由として以下 3 点の可能性が考えられる。まず一点目として、乾燥ゲルの反応部位（末端基）の影響が考えられる。 $\gamma$  線架橋 PEO は純粋な PEO 骨格であるが、乾燥ゲルは末端基に反応部位があり、この反応部位の影響で異なる  $C$  の値が得られた可能性である。この反応部位の影響を調べるため、図 7.15 に乾燥ゲルの複屈折と真応力の関係の分子量依存性を示す。乾燥ゲルの  $C$  の値は、分子量によらずほぼ一定であることがわかる。同調製濃度で作製された乾燥ゲルの場合、分子量が大きくなると反応部位の数は減少する。しかし  $C$  の値に変化は表れなかった。この結果から、 $C$  の値の反応部位による影響は非常に少ないと考えられる。また二点目として、乾燥ゲルと  $\gamma$  線架橋 PEO の架橋構造に違いが考えられる。理論的には式(7.16)に示したように、 $C$  の値は分子鎖の基本構造単位での配向に対する応答で決まるため、網目を構成する分子の基本構造が同じ乾燥ゲルと  $\gamma$  線架橋 PEO では、 $C$  の値は架橋構造に依存せず一定のはずである。しかし、実際に天然ゴムの例などで、架橋構造に依存して  $C$  の値がかなり異なることが報告されていることから、ランダムな網目構造である  $\gamma$  線架橋と均一な網目構造である Tetra ネットワークの架橋構造の違いにより  $C$  の値が変化している可能性も考えられる。そして三点目として、分子鎖の相互作用で力がかかっていない分子鎖も配向する効果（ネマチック・インタラクション）が挙げられる。伸長結晶化や、液晶的な秩序が生じることにより分子鎖が自発配向し、乾燥ゲルの  $C$  の値が大きくなったと考えられる。 $\gamma$  線架橋 PEO の参考文献より、実際の乾燥ゲルの測定温度の方が低いので、可能性は十分にある。

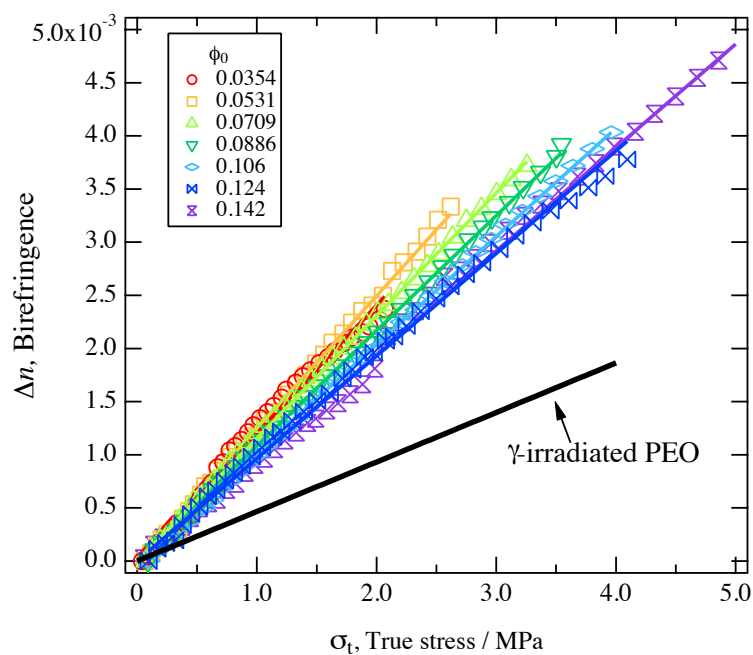


図 7.13 各  $\phi_0$  の乾燥ゲルの延伸過程における複屈折と真応力の関係：比較対象として  $\gamma$  線架橋 PEO を使用

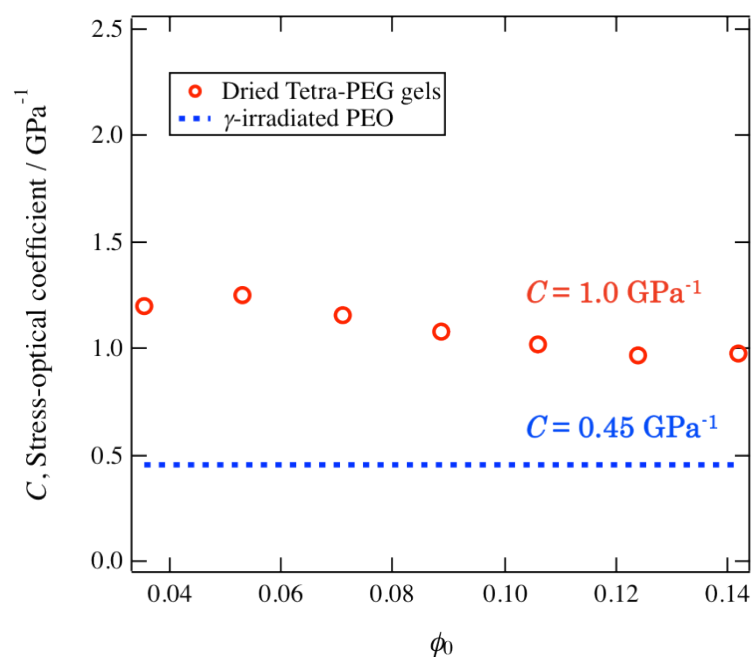


図 7.14 応力光学定数  $C$  の  $\phi_0$  依存性： $\gamma$  線架橋 PEO の  $C$  の値と比較

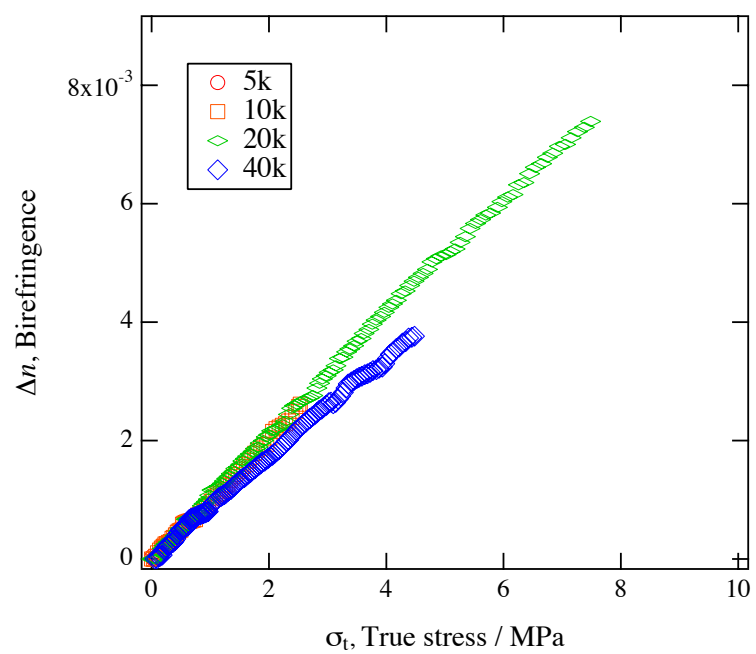


図 7.15 乾燥ゲルの延伸過程における複屈折と真応力の関係の分子量依存性

#### 7.4 まとめ

乾燥 Tetra-PEG ゲルの力学物性と光学物性を応力-複屈折同時測定により調べることで以下のことが分かった。

1. 高濃度領域の応力-歪み曲線が一つの曲線で表されたことから、高濃度領域において  $\phi_0$  の増大による絡み合い鎖の増大はないことが確認された。
2. Mooney-Rivlin プロットを行うことで、乾燥ゲルが  $\lambda = 6.4$  から伸びきり鎖として振舞うことがわかった。また、網目鎖間相互作用と関係がある弾性係数  $C_2$  項が  $\phi_0$  によらず一定であった。この結果は、 $\phi_0$  が増加しても網目構造内のループ鎖が増加しないことを示している。
3. 高濃度領域においては、膨潤実験、弾性係数  $C_1$  項から求めた有効網目鎖密度はともにほぼ一定であった。この結果は、Tetra-PEG ゲル内のトポロジー的不均一性が非常に少ないことを強く支持している。
4. 高濃度領域において複屈折の伸長比依存性は一定であったことから、複屈折測定からも Tetra-PEG ゲルは高濃度領域における絡み合いの増大がないことを支持する結果が得られた。
5. 伸長過程( $\lambda = 5$  まで)において、どの  $\phi_0$  においても応力光学則を満たしていたことから、ガウス鎖としてふるまっていることがわかった。また乾燥ゲルの応力光学定数の値が  $\gamma$  線架橋 PEO の約 2 倍であったが、この理由は伸長結晶化による自発配向の可能性と  $\gamma$  線架橋と Tetra-PEG ゲルの架橋構造の違いによる影響の 2 点が考えられる。

## 第 8 章 結論

本研究では、非常に優れた力学特性を有する Tetra-PEG ゲルについて、乾燥状態という新たな視点から網目構造の均一性を評価した。第 4 章では、乾燥状態特有の現象である結晶化に着目し、乾燥 Tetra-PEG ゲルの結晶構造を調査した。また、第 5~7 章では調製濃度を変えて作製した乾燥 Tetra-PEG ゲルのそれぞれ熱物性、膨潤特性、力学・光物性を調べることで、さまざまな角度から Tetra-PEG ゲルの網目構造の均一性を調べた。

### 乾燥 Tetra-PEG ゲルの結晶構造

1. SAXS により乾燥 Tetra-PEG ゲルの微視的構造変化を調査した。その結果、無延伸状態では、ラメラがランダム配向しているが、延伸過程でネッキング領域において、伸長によるアモルファス部位の結晶化により長周期が減少する様子が観察された。
2. 乾燥 Tetra-PEG ゲルの結晶融解挙動を SAXS により調べた。その結果、温度の上昇に伴い結晶厚化現象による長周期の増大を確認した。また、結晶の融解により長周期構造が乱れピークがブロードになっていく様子が確認された。さらに温度を上げることで、結晶ラメラに起因するピークは無くなり、結晶が完全に融解していることが確認された。
3. WAXS の結果から、乾燥 Tetra-PEG ゲルの結晶構造は通常の PEO 同様に単斜晶であることが分かった。また、乾燥 Tetra-PEG ゲルは、架橋構造を形成し、さらに架橋点間分子量 5000 程度にも関わらず、通常の PEO と同様に結晶化し、さらに延伸により配向する。



## 乾燥 Tetra-PEG ゲルの物性

1. DSC 測定の結果、融点、結晶化度ともに  $\phi_0$  によらず一定であった。この結果は網目構造内のトポロジー的不均一性が非常に少ないことを支持するものであるが、その一方で完全な網目構造形成に至っていない低濃度領域においても変化が観測されなかった。このことから DSC 測定は、トポロジー的不均一性を評価するには鈍い測定法であると考えられる。
2. 膨潤実験の結果、膨潤曲線から算出した協同拡散係数は  $\phi_0$  によらずほぼ一定であった。また、それぞれの乾燥 Tetra-PEG ゲルの平衡膨潤状態におけるポリマーの体積分率  $\phi_e$  と  $\phi_0$  の対数プロットを行った結果、 $\phi_0$  に対して  $\phi_e$  の直線の傾きが 0.169 であった。トルエン中で膨潤した PDMS においては  $\phi_e \sim \phi_0^{0.71}$  であることが報告されているため、この結果から Tetra-PEG ゲルの網目構造内に Trapped entanglement が如何に少ないのかが明らかになった。
3. 応力-複屈折測定の結果、高濃度領域の応力-歪み曲線が一つの曲線で表されたことから、高濃度領域において  $\phi_0$  の増大による絡み合い鎖の増大はないことが確認された。また Mooney-Rivlin プロットを行ったところ、網目鎖間相互作用と関係がある弾性係数  $C_2$  項が  $\phi_0$  によらず一定であった。この結果は、 $\phi_0$  が増加しても網目構造内のループ鎖が増加しないことを示している。さらに、高濃度領域において複屈折の伸長比依存性は一定であったことから、複屈折測定からも Tetra-PEG ゲルは高濃度領域における絡み合いの増大がないことを支持する結果が得られた。
4. 膨潤、力学試験から求めた有効網目鎖密度は、高分子の重なり合い濃度である  $\phi_0^*$  以上の濃度において一定であった。この結果から、 $\phi_0^*$  以上の濃度で作製された Tetra-PEG ゲルにおいては、 $\phi_0$  が増大しても網目構造内のトポロジー的不均一性が増加しないことがわかった。

以上の結果から図 8.1 に示すような網目構造モデルが考えられる。 $\phi_0^*$  以下の低濃度領域で作製された Tetra-PEG ゲルは、完全な網目構造形成に至っていないため、その乾燥ゲルは過度に収縮し、架橋密度も低い。しかし  $\phi_0^*$  以上の高濃度領域で作製された Tetra-PEG ゲルにおいては、それぞれの分子が相互侵入することなく、自らのブロッブサイズを小さくすることによりパッキングしているため、その乾燥ゲルは  $\phi_0$  に依存することなく同じもの（網目構造）である。この実験事実から、高濃度領域において

Tetra-PEG ゲルがループ鎖や絡み合い鎖等の非常に少ない均一網目構造を形成していることが、乾燥状態の立場からも明らかとなった。

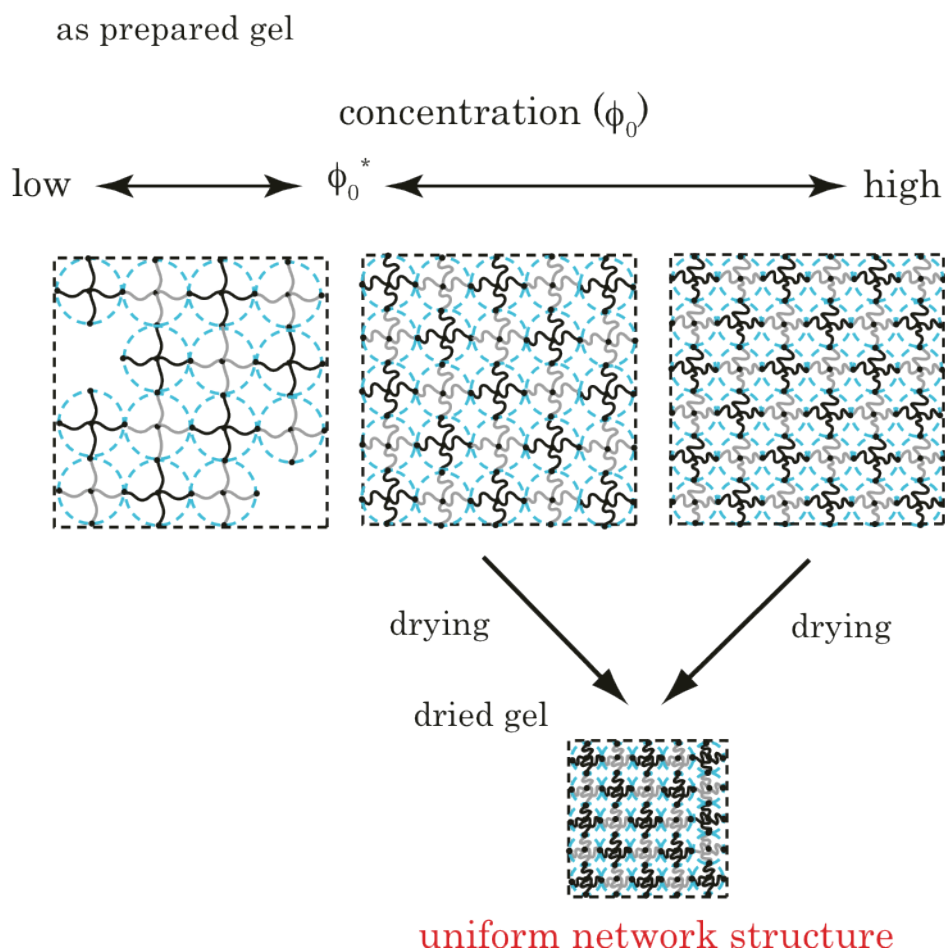


図 8.1 本研究で明らかになった Tetra-PEG ゲルの乾燥状態における網目構造モデル

また本研究は、乾燥状態という新たな視点から Tetra-PEG ゲルの均一性を評価したのみならず、同分子量の反応性モジュールを末端交差結合させるという新たな架橋方法をエラストマーやその他の高分子材料へ応用するための第一歩になることが期待される。

## 参考文献

1. Jones, R. G. *Pure Appl. Chem* **2007**, 79, (10), 1801–1829.
2. 高分子学会編：新版高分子辞典. 朝倉書店 **1988**, p.129.
3. Tanaka, T. *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 40, 820-823.
4. Hirotsu, S.; Hirokawa, Y.; Tanaka, T. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 1392-1395.
5. Hirotsu, S. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1987**, 56, (233).
6. Osada, Y.; Gong, J. P. *Adv. Mater.* **1998**, 10, (11), 827-837.
7. Kizilay, M. Y.; Okay, O. *Polymer* **2003**, 44, 5239-5250.
8. Li, Y.; Wang, G.; Hu, Z. *Macromolecules* **1995**, 28, 4194.
9. Shibayama, M.; Norisuye, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 641-659.
10. Shibayama, M. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1-30.
11. Norisuye, T.; Takeda, M.; Shibayama, M. *Macromolecules* **1998**, 31, 5316-5322.
12. Takeda, M.; Norisuye, T.; Shibayama, M. *Macromolecules* **2000**, 33, 2909-2915.
13. Shibayama, M.; Norisuye, T.; Ikkai, F. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A* **2001**, 70, 306.
14. Shibayama, M.; Shirotani, Y.; Hirose, H.; Nomura, S. *Macromolecules* **1997**, 30, (23), 7307.
15. Norisuye, T.; Masui, N.; Kida, Y.; Shibayama, M.; Ikuta, D.; Kokufuta, E.; Ito, S.; Panyukov, S. *Polymer* **2002**, 43, 5289-5297.
16. Mark, J. E.; Sullivan, J. L. *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 1006-1011.

17. He, J.; Machida, S.; Kishi, H.; Horie, K.; Furukawa, H.; Yokota, R. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 2501-2512.
18. Gong, J. P.; Katsuyama, Y.; Kurokawa, T.; Osada, Y. *Adv. Mater.* **2003**, 15, (14), 1155-1158.
19. Na, Y. H.; Kurokawa, T.; Katsuyama, Y.; Tsukeshiba†, H.; Gong, J. P.; Osada, Y.; Okabe, S.; Karino, T.; Shibayama, M. *Macromolecules* **2004**, 37, (14), 5370-5374.
20. Tsukeshiba, H.; Huang, M.; Na, Y. H.; Kurokawa, T.; Kuwabara, R.; Tanaka, Y.; Furukawa, H.; Osada, Y.; Gong, J. P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16304-16309.
21. Okumura, Y.; Ito, K. *Adv. Mater.* **2001**, 13, (7), 485-487.
22. Karino, T.; Okumura, Y.; Zhao, C.; Kataoka, T.; Ito, K.; Shibayama, M. *Macromolecules* **2005**, 38, 6161-6167.
23. Ito, K. *Polym. J.* **2007**, 39, 489-499.
24. Haraguchi, K.; Takehisa, T. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1120-1124.
25. Haraguchi, K.; Li, H.-J.; Matsuda, K.; Takehisa, T.; Elliot, E. *Macromolecules* **2005**, 38, 3482-3490.
26. Nishida, T.; Endo, H.; Osaka, N.; Li, H.-J.; Haraguchi, K.; Shibayama, M. *Phys. Rev. E* **2009**, 80, 030801.
27. Sakai, T.; Matsunaga, T.; Yamamoto, Y.; Ito, C.; Yoshida, R.; Suzuki, S.; Sasaki, N.; Shibayama, M.; Chung, U. *Macromolecules* **2008**, 41, 5379-5384.
28. Sakai, T.; Matsunaga, T.; Akagi, Y.; Kurakazu, M.; Chung, U.; Shibayama, M. *Macromol. Rapid Comm.* **2010**, 31, 1954-1959.
29. Matsunaga, T.; Sakai, T.; Akagi, Y.; Chung, U.; Shibayama, M.

- Macromolecules* **2009**, 42, 1344-1351.
30. Matsunaga, T.; Sakai, T.; Akagi, Y.; Chung, U.; Shibayama, M. *Macromolecules* **2009**, 42, 6245-6252.
  31. Akagi, Y.; Matsunaga, T.; Shibayama, M.; Chung, U.; Sakai, T. *Macromolecules* **2010**, 43, 488-493.
  32. Kurakazu, M.; Katashima, T.; Chijiishi, M.; Nishi, N.; Akagi, Y.; Matsunaga, T.; Shibayama, M.; Chung, U.; Sakai, T. *Macromolecules* **2010**, 43, 3935-3940.
  33. Fukusawa, M.; Sakai, T.; Chung, U.; Haraguchi, K. *Macromolecules* **2010**, 43, 4370-4378.
  34. Takushi, E.; Asato, L.; Nakada, T. *Nature* **1990**, 345, 298-299.
  35. Takushi, E.; Asato, L.; Nakada, T. *Nature* **1990**, 345, 298-299.
  36. Masuike, T.; Taki, S.; Hara, K.; Kai, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, 34, 4997-5000.
  37. Vasiliev, V. G.; Rogovina, L. Z.; Slonimsky, G. L. *Polymer* **1985**, 26, 1667-1676.
  38. 佐々木園、高分子分析入門第Ⅱ部6章. 講談社サイエンティフィック **2010**, p.205.
  39. 高分子学会編、基礎高分子科学. 東京化学同人 **2006**, p.118-120.
  40. 田所宏行、高分子の構造. 化学同人 **1976**, p.47-48.
  41. Qiao, C.; Jiang, S.; Dong, D.; Ji, X.; An, L.; Jiang, B. *Macromol. Rapid Comm.* **2004**, 25, 659-663.
  42. Takahashi, Y.; Sumita, I.; Tadokoro, H. *J. Polym. Sci.* **1973**, 11, 2113-2122.

43. Takahashi, Y.; Tadokoro, H. *Macromolecules* **1973**, 6, 672-675.
44. Tadokoro, H. *Polymer* **1984**, 25, 147-164.
45. Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*. 4 ed.; Wiley-Interscience: 2005.
46. 神戸博太郎、熱分解. 講談社サイエンティフィック **1975**, p.271.
47. Vera-Craziano, R.; Hernandez-Sanchez, F.; Cauich-Rodriguez, J. V. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 55, 1317-1327.
48. Khonakdar, H. A.; Jafari, S. H.; Taheri, M.; Wagenknecht, U.; Jehnichen, D.; Haussler, L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 100, 3264-3271.
49. 神戸博太郎、熱分解. 講談社サイエンティフィック **1975**, p.173-175.
50. 高分子学会編、高分子の物性(1); 熱的・力学的性質. 共立出版 **1997**.
51. 高分子学会編、高分子実験学 12; 熱力学的・電気的および光学的性質. 共立出版 **1984**.
52. Wunderlich, B., *Thermal Analysis*. Academic Press: 1990.
53. Broadhurst, M. *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 2578-&.
54. Urayama, K.; Yokoyama, K.; Kohjiya, S. *Polymer* **2000**, 41, 3273-3278.
55. Clarson, S. J.; Mark, J. E.; Dodgson, K. *Polym. Commun.* **1988**, 29, 208-212.
56. Inomata, H.; Wada, N.; Yagi, Y.; Goto, S.; Saito, S. *Polymer* **1995**, 36, (4), 875-877.
57. Candau, S.; Petersand, A.; Herz, J. *Polymer* **1981**, 22, 1504-1510.
58. Tanaka, T.; Fillmore, D. J. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 1214.
59. Li, Y.; Tanaka, T. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 1365.

60. 柴山充弘、ゲルハンドブック 1 章. エヌ・ティー・エス出版 **1997**, p.48-55.
61. Urayama, K.; Kohjiya, S. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 3352-3359.
62. Urayama, K.; Kohjiya, S. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 4833-4840.
63. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell Univ.: Ithaca, 1953.
64. Shibayama, M.; Nagai, K. *Macromolecules* **1999**, 32, 7461-7468.
65. Zriyni, M.; Rosta, J.; Horkay, F. *Macromolecules* **1993**, 26, 3097.
66. Chee, K. K. *Polym. Gels and Networks* **1997**, 5, 95.
67. 日本ゴム協会編、第四版ゴム工業便覧. 日本ゴム協会 **1994**, p.1226-1230.
68. 高分子学会編、入門高分子特性解析—分子・材料のキャラクタリゼーション. 共立出版 **1984**, p.203-204.
69. 小池康博、高分子の光物性. 共立出版 **1994**, p.19-21.
70. Kikutani, T.; Takarada, W. *SENT GAKKAISHI* **2010**, 66, 39-44.
71. Tosaka, M.; Kohjiya, S.; Ikeda, Y.; Toki, S.; Hsiao, B. S. *Polym. J.* **2010**, 42, 474-481.
72. Treloar, L. R. G., *The Physics of Rubber Elasticity*. Clarendon Press: Oxford, 1975.
73. Toki, S.; Fujimaki, T.; Okuyama, M. *Polymer* **2000**, 41, 5423-5429.
74. Obukhov, S. P.; Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Macromolecules* **1994**, 27, 3191-3198.
75. Ishikawa, T. *Polym. J.* **1973**, 5, 227-229.

## 謝辞

本研究を行うにあたり、研究全般において多大なご指導をして戴き、適切な助言を下さいました指導教官の柴山充弘教授に心より感謝いたします。実験結果に真摯に向かい合い、学生と対等な立場で議論する先生の研究に対する姿勢には日々感服する次第であり、そのような先生とご一緒に研究できたことは自分にとって本当に大きな財産となりました。まだまだ未熟者ではありますが、ご指導戴いたことを心に刻み、これからも邁進してまいります。

**Tetra-PEG** ゲルの開発者である東京大学大学院工学研究科、酒井崇匡博士にはサンプルの作製方法を始め、有益なご討論及びご助言を戴きました。心から感謝し、お礼申し上げます。

本研究において、応力—複屈折同時測定を行う機会を与えて下さり、異なる角度から有益なご指導を戴いた京都大学化学研究所、登阪雅聡博士に心から感謝し、お礼申し上げます。

本研究において、**Spring8-BL03XU** における小角、広角 X 線散乱測定を行う機会を与えて下さり、ご指導を戴いた住友ベークライトの方々にお礼申し上げます。

また、PEG 結晶の指数付けに関しましては豊田工業大学の田代孝二教授にご助言頂きました。深く感謝申し上げます。

研究の遂行のみならず公私ともにお世話になった柴山研究室の皆様、また柴山研究室をご卒業された皆様に感謝いたします。



## 研究業績

### [論文発表]

1. “Structure and Physical Properties of Dried Tetra-PEG gels”

Y. Nomoto, T. Matsunaga, M. Tosaka, T. Sakai, M. Shibayama, in preparation.

### [口頭・ポスター発表]

(1) GelSymp 2009 (2009/12/2-4, 大阪, ポスター)

“Physical Properties of Dried Tetra-PEG Gel” Y. Nomoto, T. Matsunaga, T. Sakai, Ung-il Chung, M. Shibayama

(2) 第 21 回 高分子ゲル研究討論会 (2010/1/13-14, 本郷, ポスター)

「Tetra-PEG ゲルの乾燥状態における物性」野本 祐作, 松永 拓郎, 酒井 崇匡, 鄭 雄一, 柴山 充弘

(3) つくばソフトマター研究会 2010 (2010/2/22, つくば, 口頭)

「Tetra-PEG gel の乾燥状態における物性」野本 祐作, 松永 拓郎, 酒井 崇匡, 鄭 雄一, 柴山 充弘

(4) 第 59 回 高分子討論会 (2010/9/15-17, 札幌, 口頭)

「Tetra-PEG ゲルの乾燥状態における構造と物性」野本 祐作, 登阪 雅聡, 松永 拓郎, 酒井 崇匡, 鄭 雄一, 柴山 充弘

(5) 第 59 回 高分子討論会 (2010/9/15-17, 札幌, 口頭)

「Tetra-PEG の伸長による複屈折」登阪 雅聡, 赤木 友紀, 片島 拓弥, 酒井 崇匡, 鄭 雄一, 野本 祐作, 柴山 充弘

(6) 第 59 回 高分子討論会 (2010/9/15-17, 札幌, 口頭)

「立体的に対称な四官能架橋剤を用いた末端架橋型剛直性高分子ゲルの物性」吉原 直希, 草野 大地, 野本 祐作, 柴山 充弘, 酒井 崇匡, 渡辺 敏行

(7) ゲルワークショップ イン 奈井江 (2010/9/17-18, 奈井江, ポスター)

「Tetra-PEG ゲルの乾燥状態における構造と物性」野本 祐作, 登阪 雅聡, 松永 拓郎, 酒井 崇匡, 鄭 雄一, 柴山 充弘

(8) ゲルワークショップ イン 奈井江 (2010/9/17-18, 奈井江, ポスター)

「立体的に対称な四官能架橋剤を用いた末端架橋型剛直性高分子ゲルの物性」吉原 直希, 草野 大地, 野本 祐作, 柴山 充弘, 酒井 崇匡, 渡辺 敏行

(9) 第4回ソフトマター物理若手勉強会 (2010/11/11-12, 大阪, ポスター)

「ダイヤモンド格子状構造を有する高分子ゲルの乾燥状態における力学物性と構造の関連」野本 祐作, 松永拓郎, 登阪 雅聡, 酒井 崇匡, 柴山 充弘

(10) 第22回エラストマー討論会 (2010/12/2-3, 京都, 口頭)

「ダイヤモンド格子状構造を有する高分子ゲルの乾燥状態における構造と物性」野本 祐作, 登阪 雅聡, 酒井 崇匡, 鄭 雄一, 柴山 充弘

(11) 第22回 高分子ゲル研究討論会 (2011/1/12-13, 本郷, ポスター)

「Tetra-PEG ゲルの乾燥状態における構造と物性」野本 祐作, 松永 拓郎, 酒井 崇匡, 鄭 雄一, 柴山 充弘

#### **[受賞]**

若手優秀発表賞 2010年12月 日本ゴム協会 第22回エラストマー討論会