

# 第3章 コントラスト変調法を用いた 変形下NCゲルの精密構造 解析

## 3.1 緒言

序論でも述べたようにナノコンポジット材料の研究は、100年以上にわたり研究が行われている<sup>1</sup>。我々の身近にあるタイヤもそうであるようにナノ粒子の存在により材料の力学物性が向上する補強効果について、多くの実験、理論、シミュレーションによる研究がある<sup>1-15</sup>。それにもかかわらずナノコンポジット材料の補強効果については未だ十分には明らかになっていない。補強効果が明らかになっていないことの一つの理由として、高分子鎖のナノ粒子の界面(吸着状態)が変形下にてどのように変化しているかがわかっていないということが要因の一つとしてあげられる。界面の情報も含めて、ナノコンポジット材料のような多成分系の変形下での微視的な構造を調べるのにはコントラスト変調法は非常に有効な手法である。コントラスト変調法を用いると、ナノ粒子、高分子、そしてナノ粒子-高分子の相互相関(吸着情報)について詳細に調べることが可能なためである。本研究は変形したソフトマターに対しコントラスト変調法を適用した初めての例である。これまで、NCゲルの構造を調べた研究は中性子散乱によって行われていたが、これまでの手法ではコントラスト変調法を用いてクレイ、ポリマーを別々に調べる研究がなされていないため、クレイナノ粒子の配向に関しては誤った解釈がなされていたことが本研究により明らかになった。

## 3.2 実験手法

### 3.2.1 サンプル調整法

NCゲルは、NIPAモノマーをクレイ溶液に分散させたあと、触媒と重合開始剤を混合することで、ラジカル重合によって得ることができる。NIPAモノマーはトルエン/石油エーテル溶液中で再結晶により精製したものをを用いた。クレイは、Rockwood社の合成ヘクトライト”Laponite XLG”を用いた。重合のために触媒としてTEMED( $N,N,N',N'$ -tetramethylethylenediamine)、重合開始剤としてKPS(potassium persulfate)を用いた。

具体的な合成手順を以下に示す。まず、数時間窒素置換した超純水(または $D_2O$ )にクレイを均一に分散させる。次にNIPAモノマーを加え、遮光をして $0^{\circ}C$ で約20分間攪拌する。この間も窒素バブリングを行う。この混合溶液を氷水で約 $5^{\circ}C$ に冷やし、予め冷やしておいたTEMED、KPS溶液を加え、室温で24時間静置する。KPSはTEMEDの下では室温程度でラジカルを発生するので、注入後よく攪拌させるために溶液を冷やしておく。この論文では、クレイ濃度が $0.01 \times x[M]$ 、NIPA濃度が $y[M]$ であるようなNCゲルを”NC $x - My$ ”、特にNIPA濃度が1Mであるものを”NC $x$ ”と呼ぶことにする。KPS、TEMEDはそれぞれ2.94mM、5.07mMとした。

また、NCゲルとの比較のためにBIS( $N,N'$ -methylenebis(acrylamide))を架橋剤とした化学ゲル(ORゲル)も調製した。合成方法は上述の手順でクレイをBISに置き換えたものであり、BIS濃度を $0.01 \times x[M]$ 、NIPA濃度を $1[M]$ としたものを”OR $x$ ”と呼ぶことにする。

中性子散乱の延伸実験には、サンプルとしてNC15-M1(以下、NC15)を用いた。また、中性子散乱におけるコントラスト・バリエーション法を行うために重水の割合を変えた多数のサンプルを準備し実験を行った。重水の体積分率が0, 21.6, 70, 80, 100%5つの重水分率のサンプルを準備した。

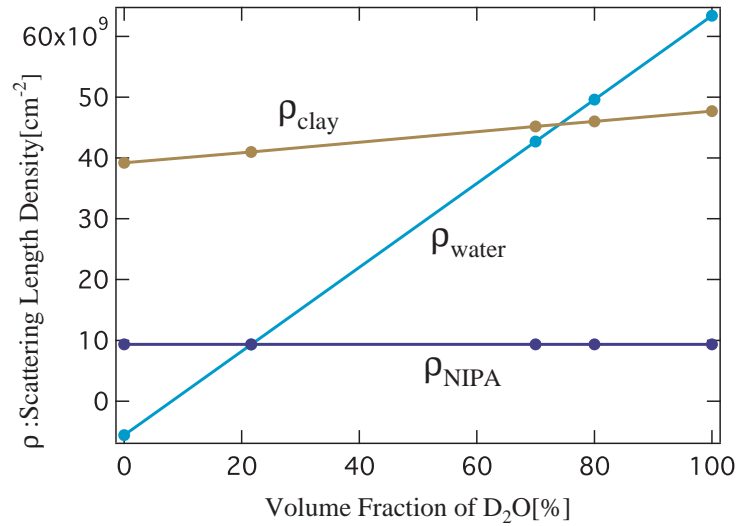


図 3.1: 散乱長密度  $\rho_i$  ( $i = \text{Water, NIPA, Clay}$ ) の溶媒中の  $D_2O$  分率依存性。

### 3.2.2 実験装置、実験方法

実験に用いた中性散乱の装置およびゲルの延伸の実験の詳細について説明する。

#### 小角中性子散乱 (SANS)

SANS 測定は、日本原子力研究開発機構の原子炉 JRR-3M のガイドホールに設置された、東大物性研究所所有の二次元中性子小角散乱装置 SANS-U (図 3.2) で行われた。図 3.3 に SANS-U のレイアウトを示す。原子炉から取り出された冷中性子は速度選別機により単色化される。コリメーター管では、中性子を減衰させないで導く Ni 被覆導管とビームを絞るボロン被覆コリメーター管の組み合わせによって、分解能と中性子強度を最適化できる。試料で散乱された中性子は飛行管に導かれ、真空中に設置された二次元検出器によって計数される。二次元検出器の位置は必要とする分解能に応じて、1 ~ 16m で可変となっている。表 3.4 に SANS-U の装置性能を示す。

本研究の入射中性子の波長は  $7.0\text{\AA}$  で、そのときの波長分解能は約  $\pm 10\%$  である。サンプル-検出器管の距離を 2m, 8m とし、得られた波数ベクトル  $q$  の範囲は  $0.005\text{\AA}^{-1} \sim 0.2\text{\AA}^{-1}$  である。試料の温度は水循環恒温槽 (NESLAB, RTE111) を用

いて  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  の精度で制御した。散乱強度はサンプルの透過率、空気散乱の影響を修正し、標準試料ルポレンの非干渉性散乱を用いて絶対強度化を行った。



図 3.2: 東海村原子力研究所にある SANS-U

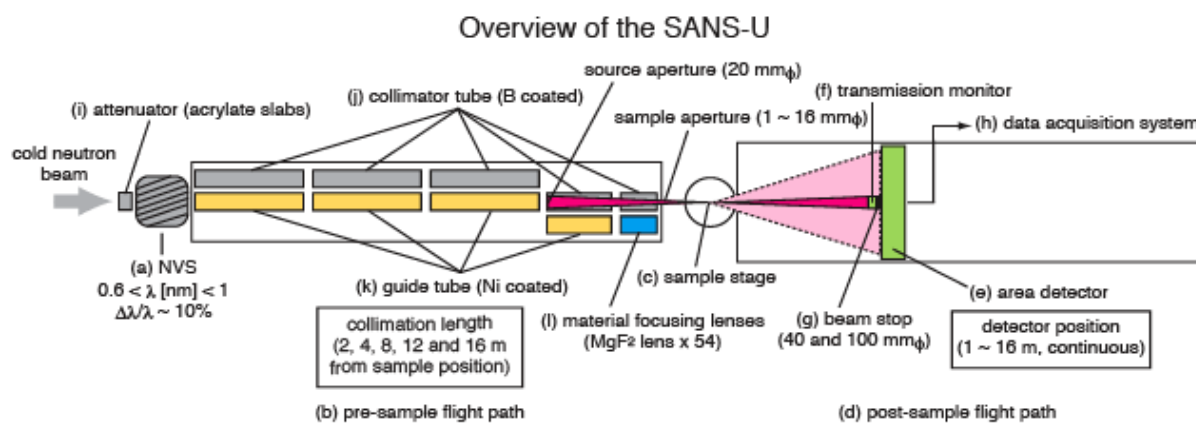


図 3.3: SANS-U のレイアウト。

Monochromator	Mechanical velocity selector (Astrium)
Wavelength Range	0.65 to 1.1 nm
Wavelength Resolution	10 % ( $\Delta\lambda/\lambda$ )
Neutron Flux	$2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (white beam)
Collimation Length	1, 2, 4, 8, 12, 16 m
S-D distance	1 to 16 m continuously variable
Detector	64.5 x 64.5 $\text{cm}^2$ $^3\text{He}$ 2D-PSD (0.5 x 0.5 $\text{cm}^2$ resolution, model 2660N, ORDELA)
Q-range	0.02 to 3.0 $\text{nm}^{-1}$ (for 0.7 nm beam)
Sample Equipment	Automatic multi-specimen sample changer (cell number: 10, temperature: 10 to 200 °C) Furnace (300 to 450 K) Pressure cell (0.1 to 300 MPa) Shear cell with a rheometer ( $10^{-3}$ to $10^3 \text{ s}^{-1}$ )

図 3.4: SANS-U の装置性能。

## 中性子散乱実験におけるゲルの延伸方法

延伸用のサンプルとして幅 3cm、長さ 4cm、厚さ 1,2,4mm の板状のゲルを調製した。延伸実験は 20°C で、サンプルを図 3.5 のような装置を用いて延伸した。図 3.6 のようにゲルを延伸した際のすべり防止のために紙ヤスリにはさんで延伸をおこなった。図 3.7 は延伸後のゲルの写真である。乾燥防止のために図 3.8 のような外箱にいれ溶媒の入った小瓶を入れて密封した。実験後サンプルの重さはほとんど変わっていなかった。延伸倍率  $\lambda$  (初期長  $l_0$ , 測定長  $l$  として  $\lambda \equiv l/l_0$ ) は  $\lambda = 1, 3, 5, 7, 9$  にて実験を行った。

## 延伸予備実験

中性子散乱のデータ解析で散乱強度からの絶対値化を行う際、サンプルの厚みの情報が非常に重要となる。予備実験として、SANS 用の延伸装置 (図 3.5) を用い、延伸した状態でのゲルの厚み測定を NC2,4,6,15 に対し行った。結果を図 3.9 に示す。延伸時の厚み  $t$  は初期厚み  $t_0$  で規格化されている。図中で Affine と書いた直線は体積一定および Affin 変形が生じたと仮定した場合の理論曲線である。この仮定によると、

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (3.1)$$

のようにゲルの厚みは延伸倍率の平方根だけ薄くなる。高延伸倍率において、理論曲線からずれる。中性子散乱のデータ解析では実測した厚みを用いてデータ解析を行った。

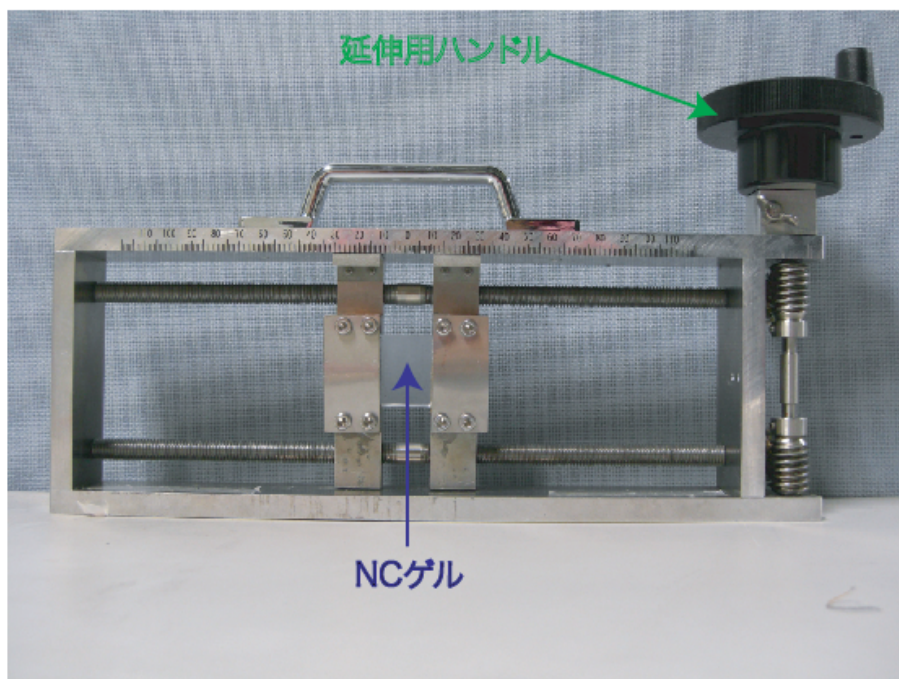


図 3.5: 延伸装置。NCゲルを図のように設置する。

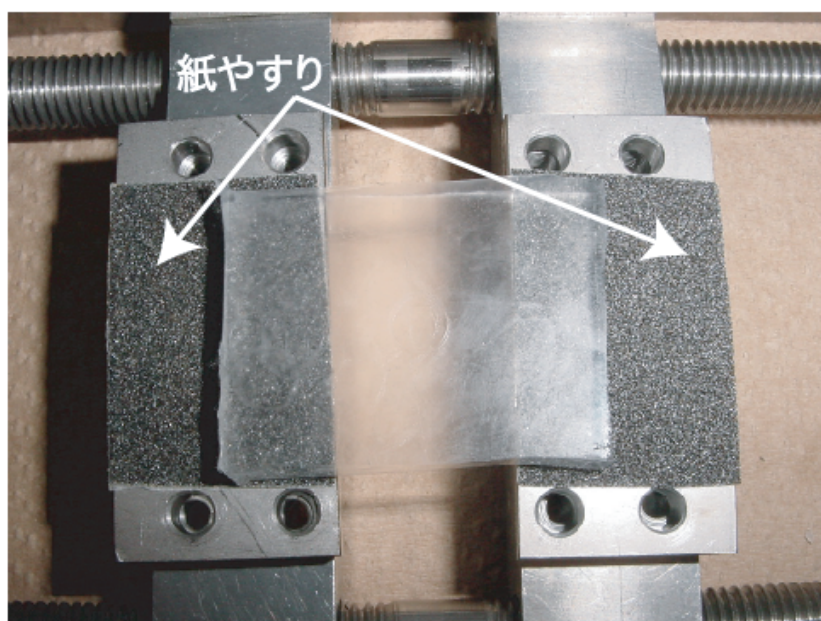


図 3.6: 延伸装置上のゲルを固定する部分に紙やすりをはり NCゲルのすべりを防止した。

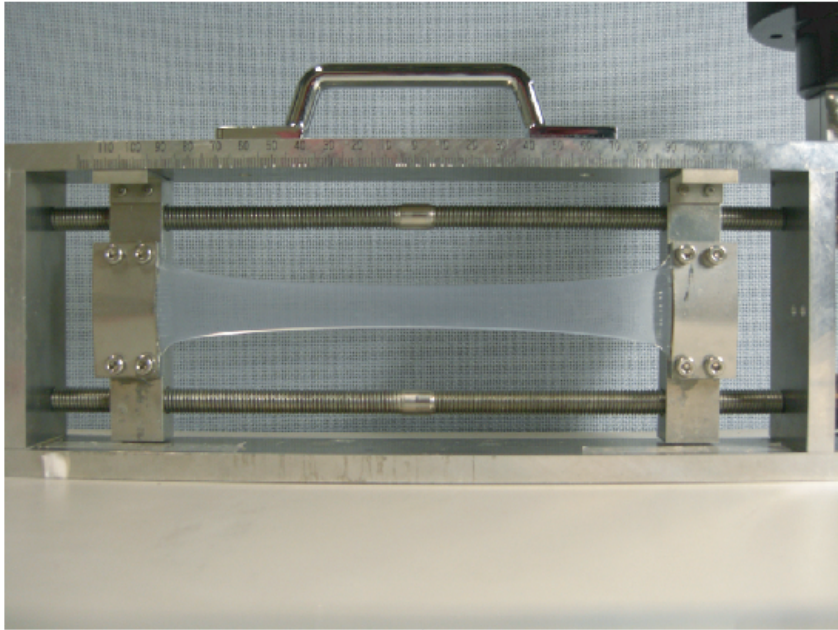


図 3.7: NC ゲルを延伸した様子。中心部が大きく湾曲する。

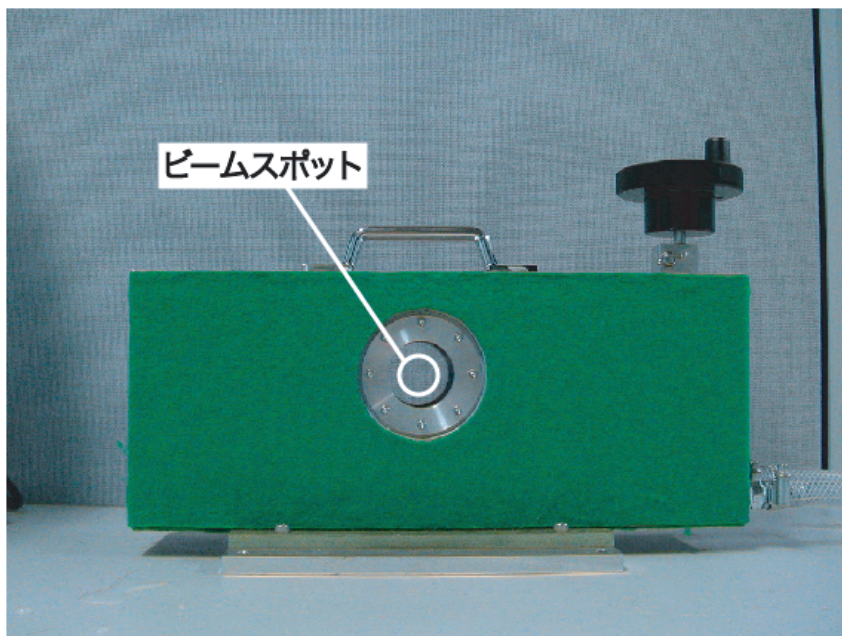


図 3.8: 延伸装置。外箱に入れ密閉しゲルの乾燥を防いだ。



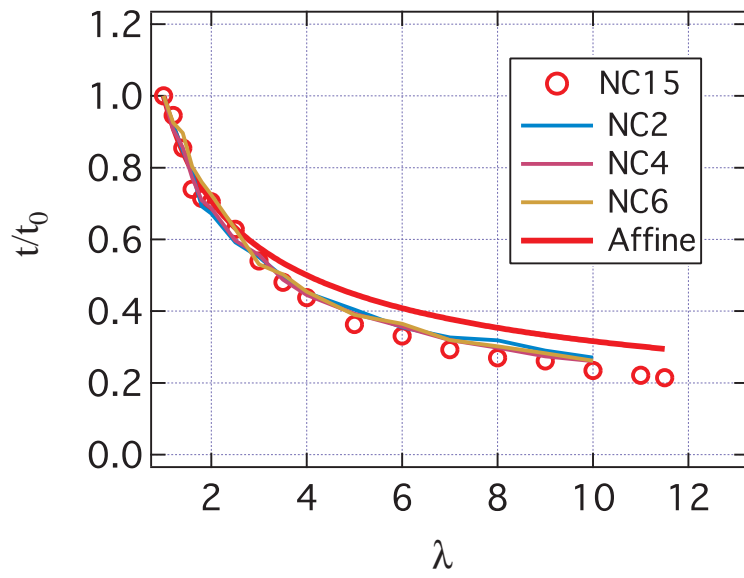


図 3.9: 予備実験:延伸による厚み変化

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 延伸したNCゲルのコントラスト変調中性子散乱実験結果 (各部分散乱関数への分解)

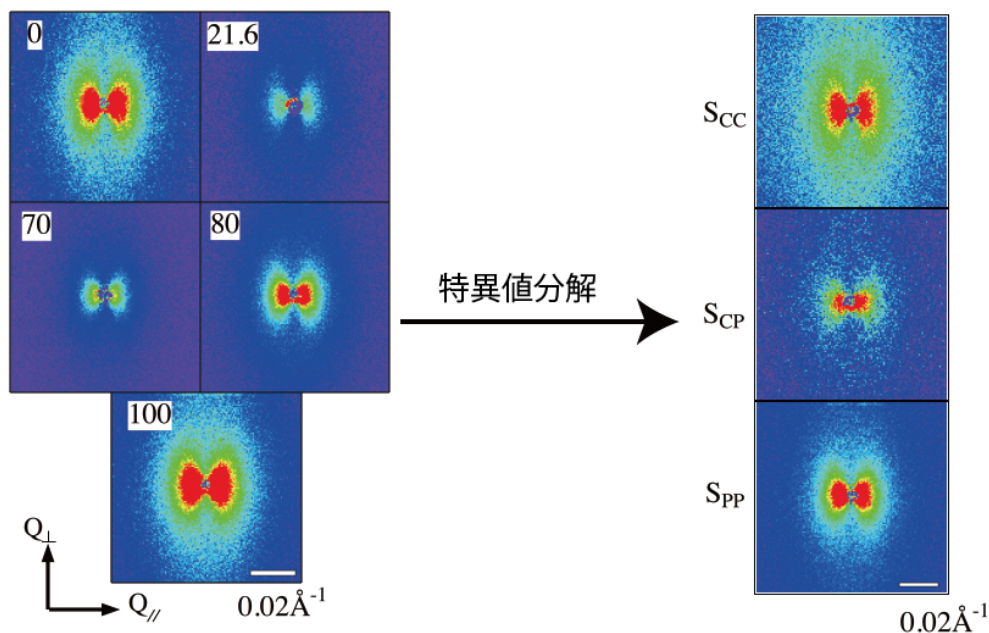


図 3.10: 延伸倍率 3 倍での様々な重水分率で調整した NC ゲルの二次元散乱強度とそれらを分解して得られた二次元部分散乱関数。

2 章のコントラスト変調法の原理で説明したように、多数の重水分率において小角中性子散乱を行い、それらの実験結果について連立方程式を解くことにより、クレイ散乱  $S_{CC}$ 、高分子散乱  $S_{PP}$ 、クロスターム  $S_{CP}$  の三つに分解することが可能である。延伸倍率 3 倍のゲルについて具体的にこの手法を行った結果が図 3.10 である。

溶媒中の重水分率が 0、21.6、73、83、100% のゲルを延伸倍率 3 倍にて変形した状態でそれぞれ SANS 実験をおこない、これらから得られる二次元散乱強度のデータから構築される連立方程式を解くことにより二次元部分散乱関数  $S_{CC}$ 、 $S_{CP}$ 、 $S_{PP}$  が得られる。

### 3.3.2 部分散乱関数への分解結果: 二次元散乱パターン

#### (1) 二次元コントラスト変調法により得られる散乱パターン $S_{CC}, S_{CP}, S_{PP}$ (2m)

図3.11は、2次元コントラスト変調法により得られた部分散乱関数  $S_{CC}, S_{CP}, S_{PP}$  を各延伸倍率 ( $\lambda = 1, 3, 5, 7, 9$ ) でまとめて整理したものである。SDD=2mのパターンである。クレイ一枚ほどの空間スケール、すなわち、数10nmの長さスケールの情報を含んでいる。無延伸状態において  $S_{CC}, S_{CP}, S_{PP}$  すべてが等方的な円形のパターンを示しており、このことからクレイ粒子は延伸前にはランダム配向し、また、スタックなどの凝集構造の形成もないことがわかる。延伸後のパターンからわかる情報について説明する。クレイ散乱  $S_{CC}$  は延伸方向に対し垂直方向に伸びた楕円状のパターンが得られている。このパターンよりクレイ粒子が延伸方向に平行に配向することがわかる。クレイナノ粒子が延伸方向に対し垂直方向に配向することは本研究により初めて明らかとなり、過去の先行研究においてクレイ粒子は延伸方向に対し垂直方向に配向するとされる解釈は誤りであることが明らかとなった<sup>23,24</sup>。また、パターンの形状がほぼ同じであることから配向が  $\lambda = 3$  でほぼ終了していることが示唆される。次に、クレイ-ポリマー相関を表す  $S_{CP}$  の二次元パターンについて説明する。まず符号がすべて正である ( $S_{CP} > 0$ )。  $S_{CP}$  の符号の正負によりクレイのまわりにポリマーが吸着している傾向にあるか、離れて分布しているかが判別可能である。実験結果は全ての延伸倍率について  $S_{CP} > 0$  であり、クレイの近傍にポリマーが密に吸着していることを示している。一次元化したデータで詳述するが、  $S_{CP}$  の二次元パターンはほとんどポリマー吸着層の散乱を示しており、クレイ円盤上にポリマー吸着層が円盤に近い形で吸着しているためにクレイの二次元パターンと非常によく似たパターンが得られている(吸着層のことを以下「円盤型ポリマー吸着層」と呼ぶこととする)。そのため、クレイの配向により「円盤型ポリマー吸着層」も配向し、  $S_{CP}$  の散乱パターンは延伸方向に垂直な楕円状のパターンとなっている。  $S_{CP}$  の  $\lambda = 9$  のパターンを見ると、パターンがほとんど消えていることがわかる。すなわち、  $S_{CP}$  の絶対値が小さくなっている。  $S_{CP}$  の絶対値はポリマー吸着層の体積に比例しており、パターンの消滅はポリマー吸着層がクレイの表面から引きはがされていっていることを意味している。最後に、ポリマー散乱  $S_{PP}$  であるが、  $\lambda = 7, 9$  において  $\lambda = 5$  に比べるとすこしパターンがするどくなっている。これは、延伸によりポリマー吸着層

が引きはがされることによりクレイを架橋しているネットワークの散乱情報が見えてきて、ポリマー鎖が延伸方向に平行に配向していることを示している。

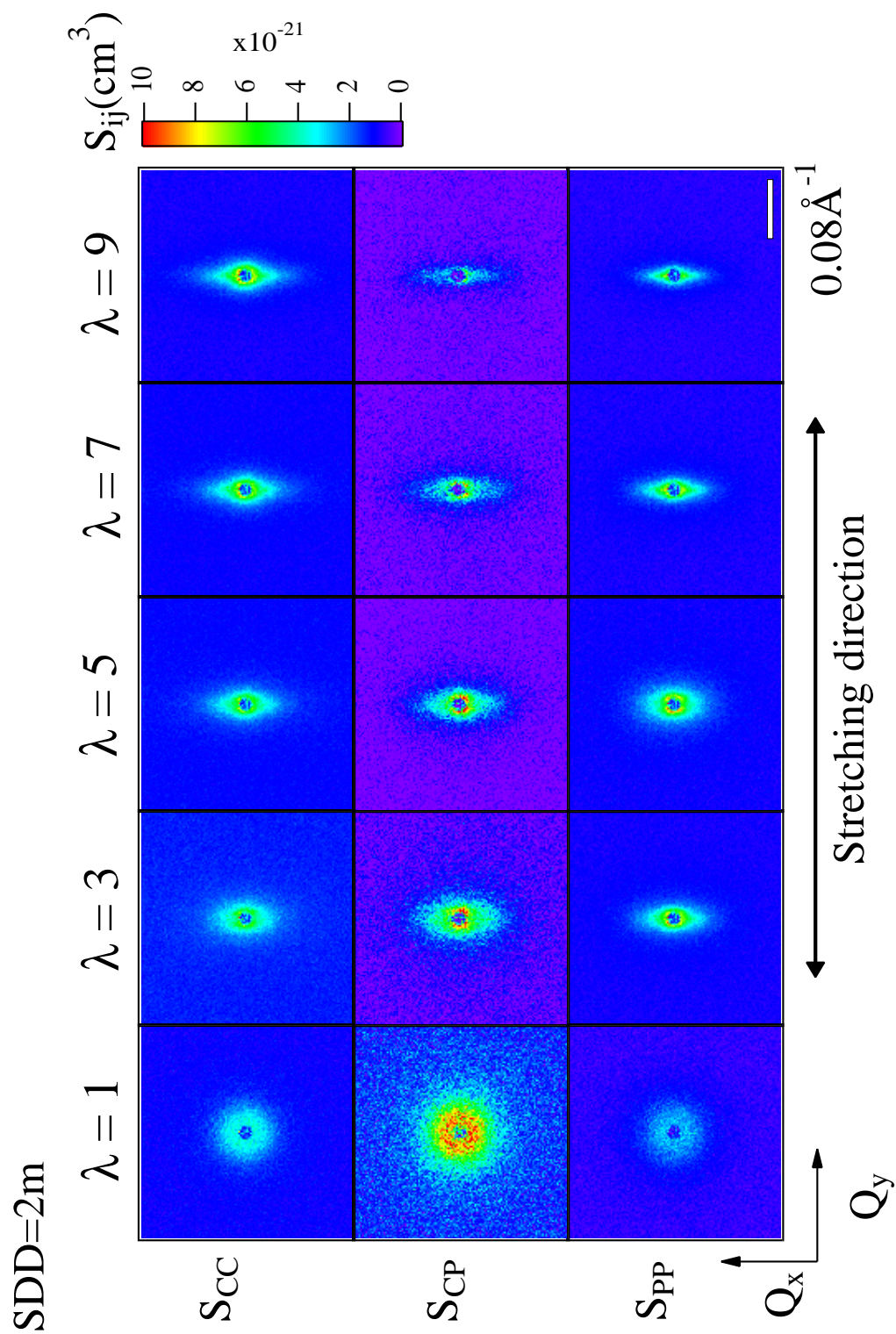


図 3.11: コントラスト変調法により得られた NC15 ゲルの二次元散乱強度 (SDD=2m)。

## (2) 二次元コントラスト変調法により得られる散乱パターン $S_{CC}, S_{CP}, S_{PP}(8m)$

図3.12は、2次元コントラスト変調法により得られた部分散乱関数  $S_{CC}, S_{CP}, S_{PP}$  を各延伸倍率 ( $\lambda = 1, 3, 5, 7, 9$ ) でまとめて整理したものである。SDD=8mのパターンであり、2mよりも小角側、すなわちより大きな構造が見られる。そのため、中心のパターンの部分からより大きな構造、すなわち、クレイ一枚ではなくクレイが空間中にどのように配置しているかをあらます構造因子についてこれらのデータから議論することが可能である。延伸後 ( $\lambda = 3, 5, 7, 9$ ) のパターンについて説明する。 $S_{CC}$  は、外側にある延伸方向に垂直に楕円状に伸びた散乱パターン (図の水色で示された部分) に加え、中心部分の双葉状のパターンがある。楕円パターンはクレイ粒子が延伸方向に対し平行に配向していることを示している。中心付近の双葉状パターンはクレイの粒子間相関の変化 (後述) により双葉状 ( $\lambda = 3, 5, 7$ )  $\rightarrow$  等方パターン ( $\lambda = 9$ ) に変化している。 $S_{CP} > 0$  であることから高分子鎖がクレイに吸着していることが分かる。 $S_{PP}$  (ポリマー散乱) は、 $\lambda = 9$  で中心パターンが消失し、延伸方向に垂直にストリーク状のパターンを示す。中心の双葉状パターンは「円盤型ポリマー吸着層」と「円盤型ポリマー吸着層」の粒子間相関により引き起こされる。そのため、中心パターンの消失はクレイ近傍で吸着層を形成する高分子鎖が延伸によって引きはがされていくことを意味している。ストリーク状のパターンは、引きはがされたポリマー鎖が延伸方向に平行に配向することにより得られるパターンである。ここでバタフライパターンに特に着目してポリマーの散乱についての考察する。2章にて高分子ゲルのバタフライパターンは、高分子ゲルの架橋の不均一性によりあらわれるものであると説明した。しかし、NCゲルのようなクレイ、高分子からなるコンポジット系では、バタフライパターンは、クレイに吸着した高分子鎖に起因したものであり、従来の架橋の不均一性由来したものとは起源が全く異なっていることが明かとなった。このような解釈は多成分系ではコントラスト変調法を行うことにより、初めて可能である。高分子散乱のみを計測してもバタフライパターンが吸着層に起因したものかそれとも従来から知られている架橋の不均一性に起因したもののかの判別は難しく、多成分系のゲルを散乱手法で調べる上でコントラスト変調法は非常に重要な手法であることがわかる。

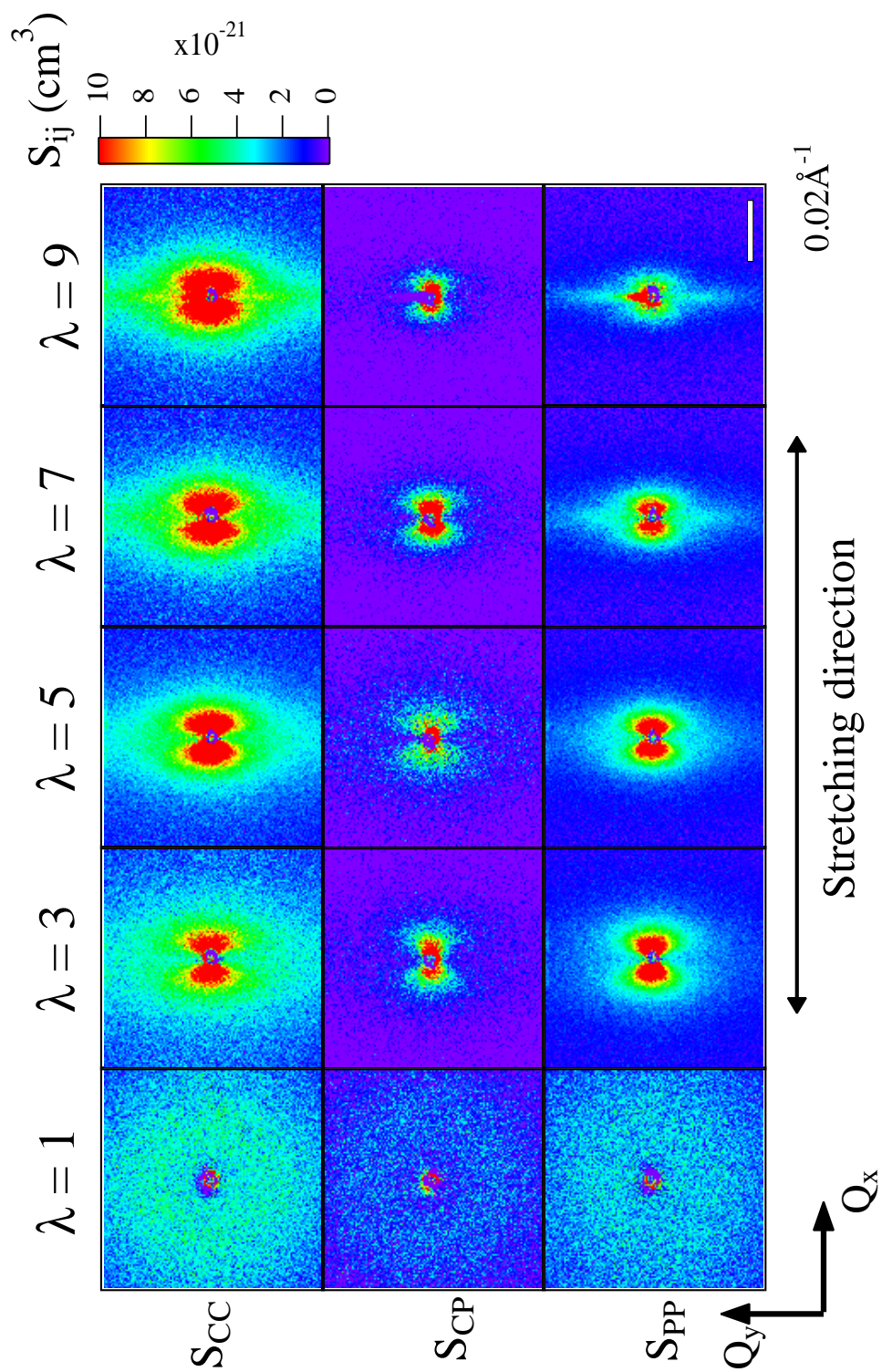


図 3.12: コントラスト変調法により得られた NC15 ゲルの二次元散乱強度 (SDD=8m)。

### 3.3.3 部分散乱関数への分解結果: 一次元散乱関数

2次元散乱パターンにより、クレイの配向およびポリマーの配向などの情報がわかった。2次元散乱強度のデータを円環平均により一次元化を行う。未延伸状態のNCゲルについては等方的なパターンが得られているので円環平均をすることにより一次元化を行い、延伸状態の実験結果については延伸方向に平行方向、垂直方向のデータを取り出した。本節にて具体的にどのように一次元化を行ったかを説明する。

#### 一次元化 (未延伸状態)

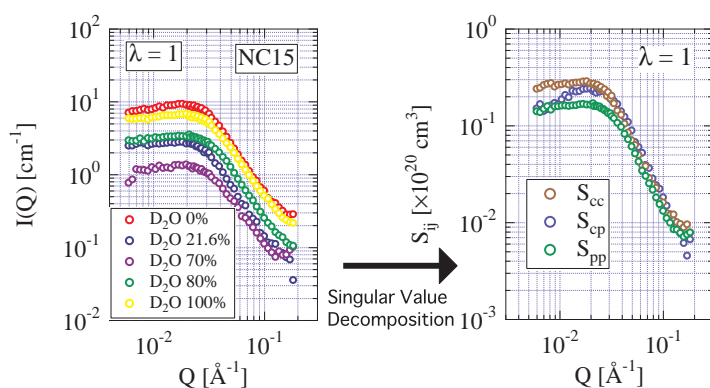


図 3.13: 円環平均により得られる一次元散乱強度 (重水分率5コントラスト)。それらの散乱強度のデータの特異値分解により解くことにより得られる部分散乱関数  $S_{ij}$



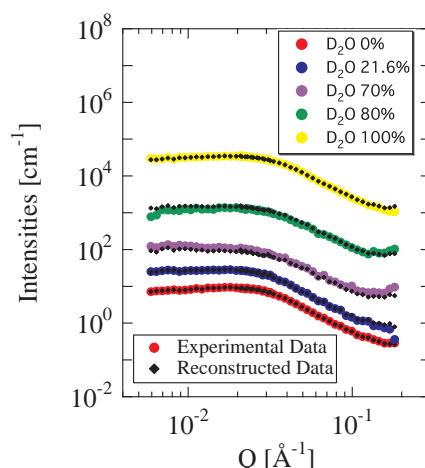


図 3.14: 得られた部分散乱関数から再構築された5つの散乱強度(黒丸)。実験の結果得られた一次元散乱強度のデータをよく再現できている。

図 3.13 は、NC15 について、円環平均により一次元化した各重水分率(5分率)のデータおよび、これらのデータを用いて特異値分解により得られる部分散乱関数のデータである。また、図 3.14 は得られた部分散乱関数のデータから逆算することにより、もとの散乱強度(実験データ)と一致するかどうかを確かめた結果である(Reconstruction)。得られた部分散乱関数から再構築された5つの散乱強度(黒丸)が、実験の結果得られた一次元散乱強度のデータをよく再現できている。ここから、コントラスト変調法によりきちんと各成分に分解できた事の確認が可能である。コントラスト変調法では重水の分率の誤りなどのミスはこの操作をおこなうことにより確認することが可能である。

### 1次元化(延伸状態)

異方性のある散乱パターンの解析のために、延伸方向と平行方向、垂直方向からそれぞれ $\pm 20^\circ$ に含まれる部分の散乱関数を求める。具体的には得られた二次元データにマスク関数を掛けることによって得られる図 3.15 の様なパターンを円環平均する。これによって平行方向、垂直方向の散乱強度  $I_{\text{para}}(Q)$ ,  $I_{\text{perp}}(Q)$  を得ることができる。図 3.16、図 3.17 が得られた部分散乱関数を延伸倍率ごとに各図  $S_{CC}$ ,  $S_{CP}$ ,  $S_{PP}$  をまとめて整理したものである。また、図 3.18、図 3.19 が  $\lambda = 1$  のデータを加え、 $S_{CC}$ ,  $S_{CP}$ ,  $S_{PP}$  の延伸倍率依存性を示したものである。次のセク

シヨンにおいてこれらの一次元化したデータに対しモデルを仮定しカーブフィッティングを行い定量的な情報を取り出す。

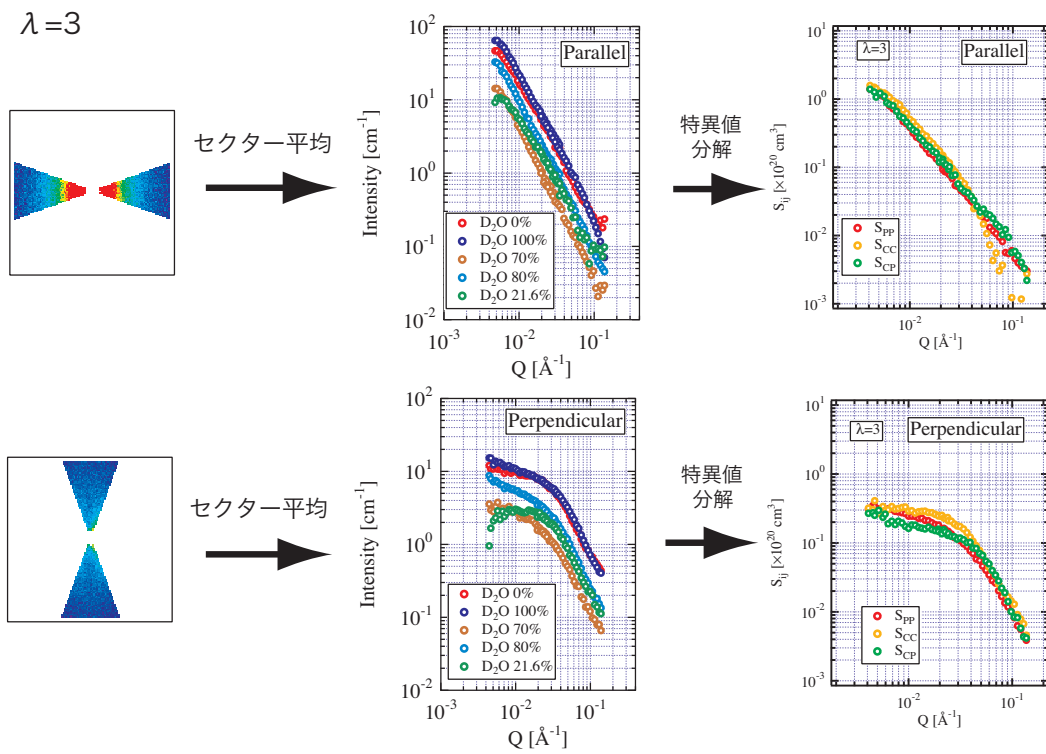


図 3.15: コントラスト変調法の手順 (延伸倍率 3 倍での例)。ゲルを延伸すると非等方的な散乱強度がえられるので、延伸方向に対し平行、垂直な方向の情報を取り出す (セクター平均)。得られた一次元散乱強度を特異値分解することにより部分散乱関数が得られる。

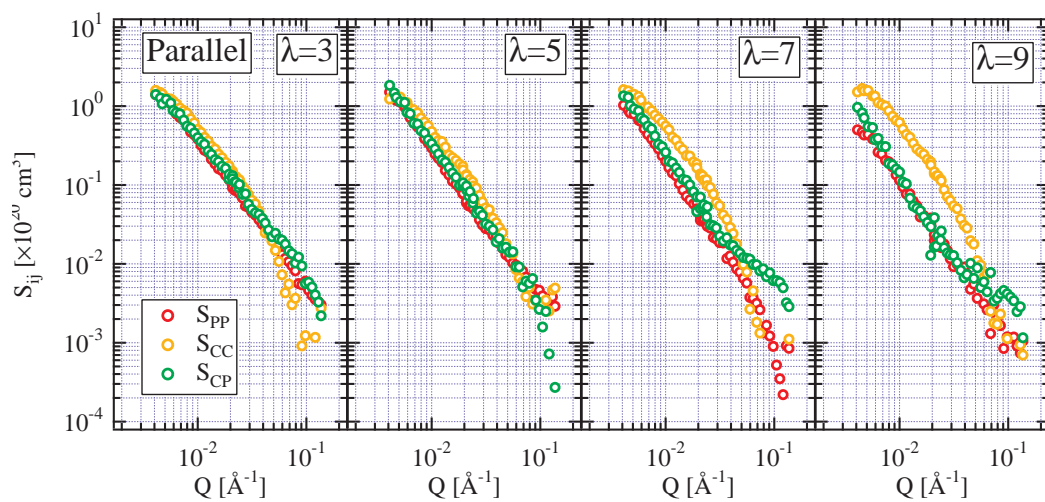


図 3.16: コントラスト変調法により得られた1次元散乱強度の各伸倍率でまとめたもの。延伸方向に対し平行な方向 (Parallel)。

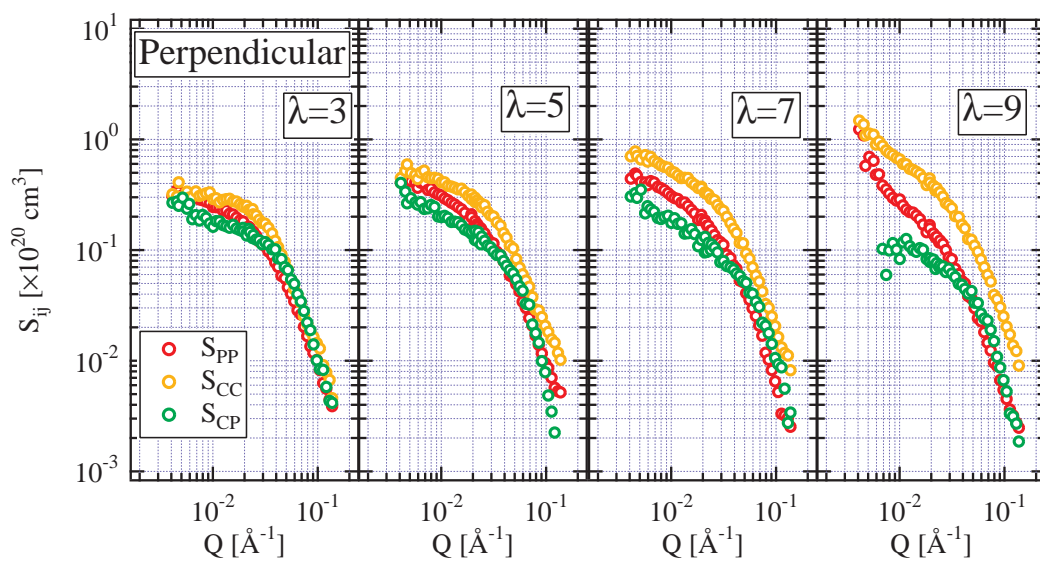


図 3.17: コントラスト変調法により得られた1次元散乱強度の各伸倍率でまとめたもの。延伸方向に対し垂直な方向 (Perpendicular)。

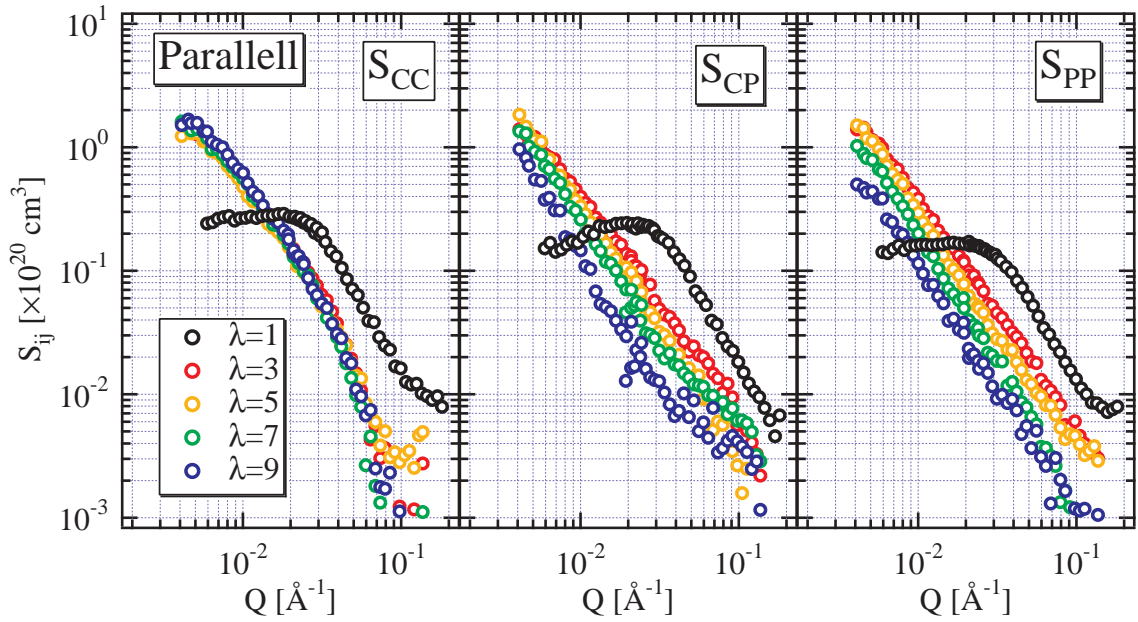


図 3.18: コントラスト変調法により得られた 1 次元散乱強度の延伸倍率依存性。延伸方向に対し平行な方向 (Parallel)。

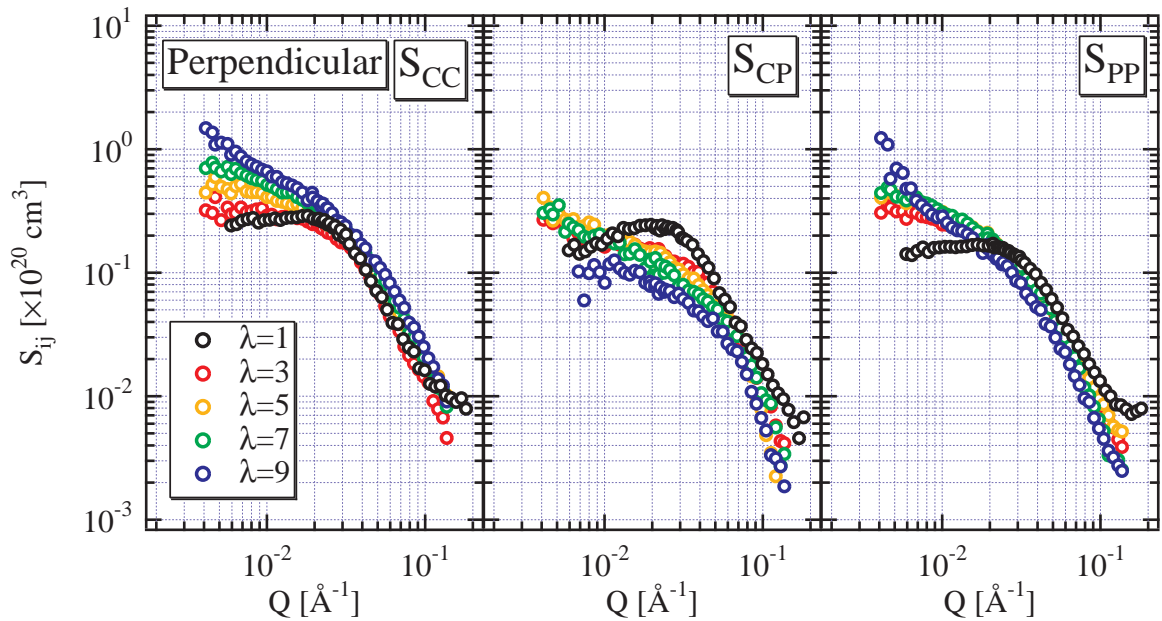


図 3.19: コントラスト変調法により得られた 1 次元散乱強度の延伸倍率依存性。延伸方向に対し垂直な方向 (Perpendicular)。

### 3.3.4 未延伸下での NC ゲルの構造 (定量的解析)

#### Fitting 結果

前節で説明したように、未延伸状態については二次元パターンを一次元化することにより一次元の散乱関数が得られる。得られた部分散乱関数について、2.6.1 節にて説明した未延伸状態での NC ゲルの散乱関数の理論関数を用い、計算値とデータとを最小二乗法で比較し定量的な情報をひきだすことを試みた。

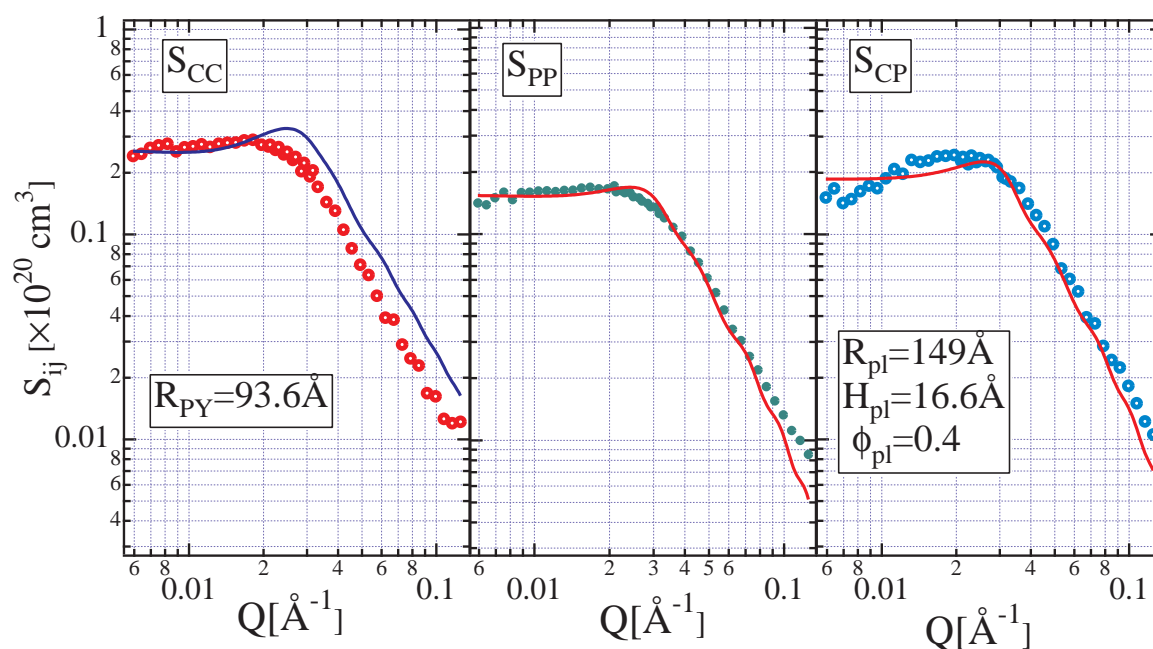


図 3.20:  $S_{CC}$ ,  $S_{CP}$ ,  $S_{PP}$  についてクレイ円盤吸着モデルを用い解析した結果。

まず、クレイの散乱関数  $S_{CC}$  については式 (2.72) のランダム配向した円盤の式 (構造因子として Percus-Yevick モデル) を用い計算を行った。クレイの Percus Yevick 半径  $R_{PY}$  が得られる。 $R_{PY} = 92.7 \text{ \AA}$  であった。ここでクレイの半径は  $150 \text{ \AA}$ 、厚みは  $10 \text{ \AA}$ 、体積分率を  $0.0398$  としている。クレイ-ポリマーのクロスターム  $S_{CP}$  については、クレイ円盤の周りに高分子鎖が円盤状に分布しているとして式 (2.82) を用い解析を行った。Fitting 結果から、吸着層の厚みは、 $H_{pl} = 16.6 \text{ \AA}$  半径が  $R_{pl} = 149 \text{ \AA}$  であり、ポリマー吸着層中の体積分率が  $\phi_{pl} = 0.4$  が得られた。

ポリマーの散乱関数  $S_{PP}$  については、ポリマー吸着層にポリマー吸着層外のポリマーネットワーク層の散乱を加えて、Fitting をおこなった。Fitting から  $S_0$  は

0に近い値が得られ、NC15ゲルではポリマー散乱のほとんどは吸着層によるものである。

### 3.3.5 延伸下でのクレイ粒子の構造変化: クレイの配向度

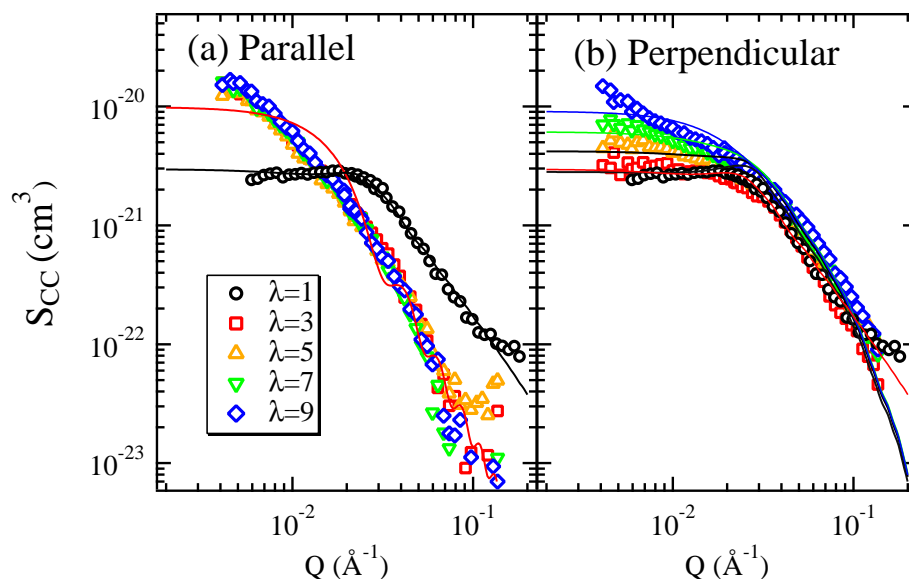


図 3.21: 部分散乱関数  $S_{CC}$  の延伸倍率依存性。

図 3.21 はクレイの散乱情報を示す部分散乱関数  $S_{CC}$  および二章で説明した配向した円盤粒子の式 (2.87) で Fitting した結果である。延伸下での Fitting 結果に加え、参考のために未延伸状態での散乱関数および Fitting 結果も示した。配向度合いを示す角度  $\alpha$  および Percus Yevick 半径の延伸倍率依存性が得られた。図 3.22 に配向度合いを示す角度の延伸倍率依存性を示す。  $\lambda = 3$  にてクレイ粒子は延伸方向に平行に完全に配向した状態から平均で  $\pm 40^\circ$  の自由度は許されている。

また、図 3.23 は、Fitting の結果得られた Percus Yevick 半径である。本来、Percus-Yevick モデルは剛体球に対するモデルで等方的な場合にのみ適用可能であるが、平行方向および垂直方向に別々に Percus-Yevick モデルを適用してそれぞれのパラメータを得た。延伸方向に対し平行な方向では、 $R_{PY}$  は、 $\lambda = 3$  で一定値に達し  $\lambda = 3$  以上では変化していない。また、延伸方向に対し垂直な方向では  $R_{PY}$  は減少していく。延伸方向に垂直な方向での Percus-Yevick 半径の減少は、延伸方向に垂直な方向での排除体積の減少、すなわち、クレイ粒子が延伸方向に垂直な方向で近づいていっていることを意味している。図 3.24 に示すように。巨視的には NC ゲルは延伸を加えると延伸方向に垂直な方向ではゲルは圧縮され縮んでいるのでその効果がミクロにもあらわれ、ゲル中のクレイ粒子間の距離は垂直



方向では近づいていくと考えられる。

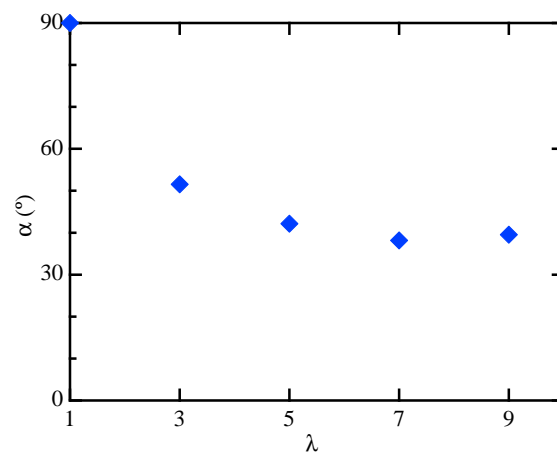


図 3.22: クレイの配向自由度の延伸倍率依存性。  $\alpha=0^\circ$  が完全配向、  $\alpha=90^\circ$  がランダム配向を意味する。  $\lambda=3$  以上でクレイの配向はほぼ終了していることがわかる。

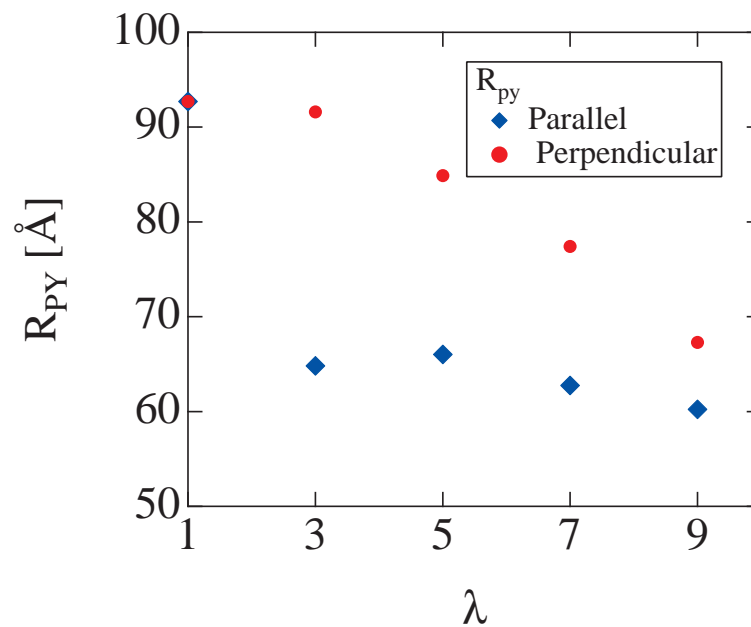


図 3.23: Persuc-Yevick 半径の延伸倍率依存性。

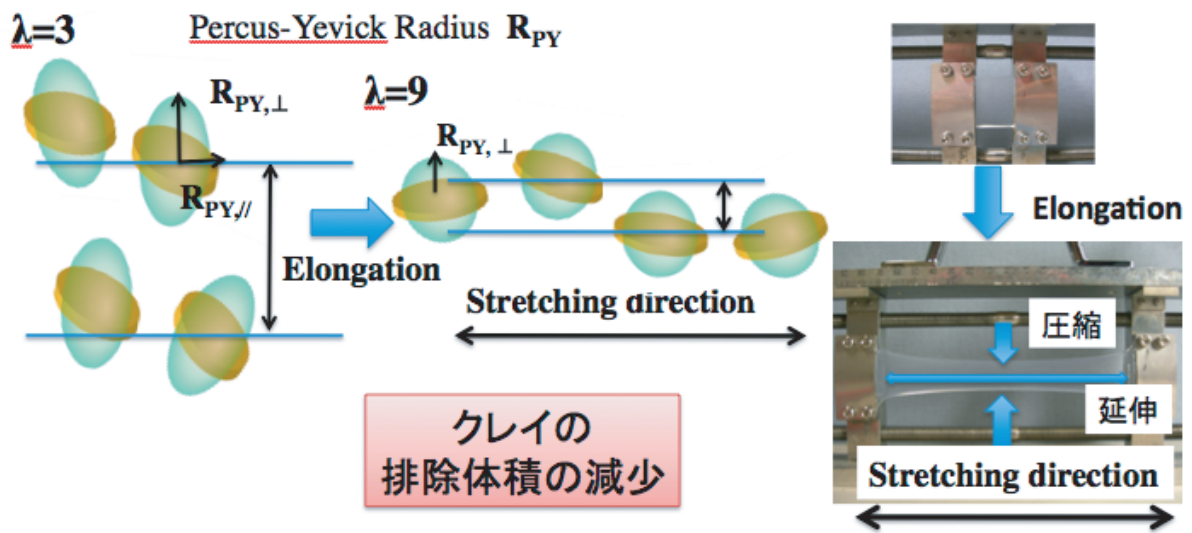


図 3.24: クレイの排除体積の減少についての模式図による説明。

### 3.3.6 延伸下での高分子鎖の構造変化: 高分子吸着層のひきはがれ

図 3.24 にセクター平均することにより得られたクレイ-高分子クロスターム  $S_{CP}$  の延伸倍率依存性を示す。クロスタームはすべての延伸倍率について正の値を示している。このことから、クレイナノ粒子と高分子鎖が正の相関を持っていることがわかり、クレイの表面に高分子鎖が吸着していることがわかる。 $\lambda \geq 3$  においては、延伸方向に垂直方向、平行方向ともに散乱関数の形状を変化させずに絶対値のみが減少していくことがわかった。 $S_{CP}$  の強度の絶対値の減少は、高分子吸着層中の局所的な高分子濃度の減少、すなわち、クレイ表面からの高分子のときほぐれを意味する。そのため、強度の絶対値の比をとることによりどの程度の高分子鎖が表面から解きほぐされていくかを調べることが可能である。 $r_{SCP} \equiv \overline{S_{CP}(Q)} / \overline{S_{CP}(Q)}_{\lambda=1}$  という変形前と変形後の  $S_{CP}$  の強度の比をとり各延伸倍率において図示したのが図 3.26 である。 $\cdots$  は  $S_{CP}(Q)$  を二次元部分散乱関数の結果において、 $Q$  領域にして  $0.027 \text{ \AA}^{-1} \leq (Q_{\parallel}, Q_{\perp}) \leq 0.067 \text{ \AA}^{-1}$  において足し合わせることを意味する。図に示したように、 $\lambda = 9$  においては、 $r_{SCP} \approx 0.2$  となっており、約 8 割の吸着高分子鎖は解きほぐされていることがわかる。

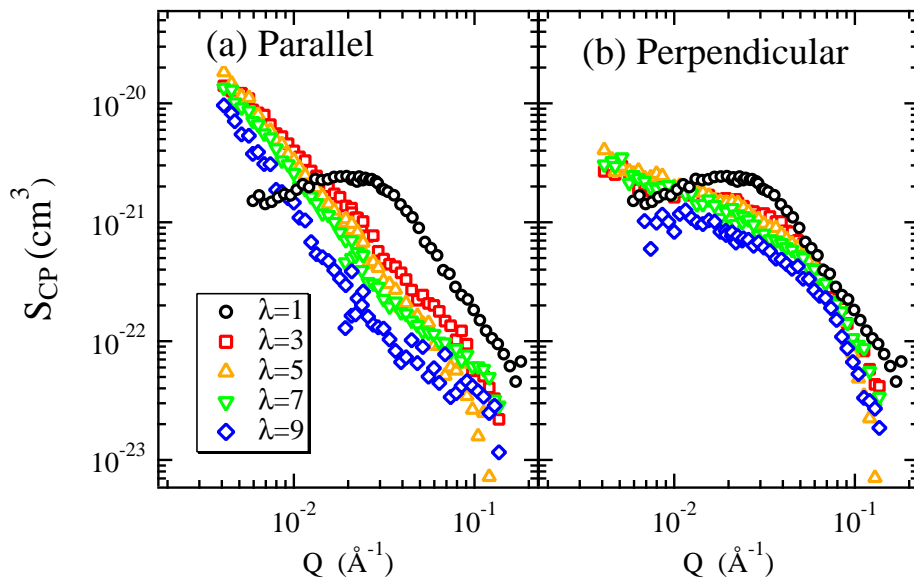


図 3.25: クレイ-ポリマークロスターム  $S_{CP}$  の延伸倍率依存性。延伸方向に対し (a) 平行方向 (b) 垂直方向

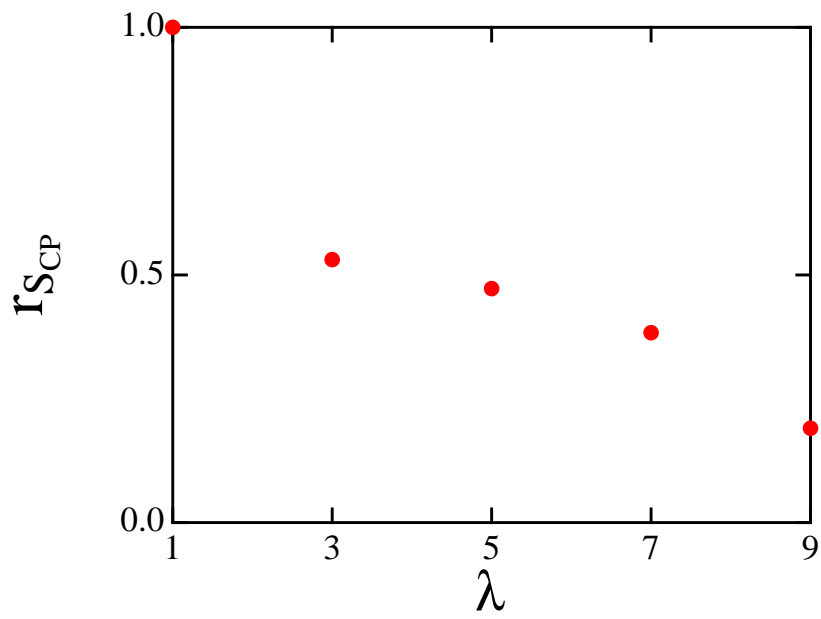


図 3.26: クロスタームの絶対強度の比  $r_{\text{SCP}} \equiv \overline{S_{\text{CP}}(Q)} / \overline{S_{\text{CP}}(Q)}_{\lambda=1}$

### 3.4 結論

コントラスト変調小角中性子散乱法により NC ゲルの構造と変形機構について調べ、以下のことが分かった。

1. 多成分ゲルの変形下 (一軸延伸下) にコントラスト変調法をはじめて適用し、クレイ、ポリマーの詳細な構造を得ることに成功した。2次元コントラスト変調法を初めて適用した。
2. ポリマーの散乱パターンでは双葉状のパターンが得られた。この双葉状パターンは変形下ソフトマターでよく見られる「アブノーマルバタフライパターン」と非常に似ている。しかし、NCゲルにおける双葉状パターンはゲルの架橋不均一性によるものではなく「円盤型ポリマー吸着層」の配向により「円盤型ポリマー吸着層」同士の相関が変化することに由来することがわかった。
3. 静置状態の NC15ゲルをコントラスト変調法をもちいて調べた。クレイ粒子は、ランダム配向し均一に分布している。また、クレイ近傍にポリマーが吸着していることがわかった。厚みが  $17\text{\AA}$ 、半径が  $150\text{\AA}$ 、吸着層中の体積分率が 0.4 のポリマー吸着層であることがわかった。
4. 延伸後のクレイ散乱のデータ  $S_{CC}$  から、NCゲル中のクレイ粒子が延伸方向に平行な方向へ配向していることがわかった。配向は  $\lambda = 3$  でほぼ終了していることがわかった。
5. 延伸したゲル中のクレイ粒子の粒子間相関が延伸前と変化していることがわかった。この相関の変化を Percus Yevick モデルにより、排除体積として考えると、排除体積が減少していることがわかった。これは NCゲルを延伸すると延伸方向に垂直な方向ではマクロに圧縮変形を受けるが、その効果がミクロな構造変化に反映されているためであると考えられる。
6. クレイ近傍にまとわりついていたポリマー凝集層のひきはがされていく様子が観測された。ポリマー吸着層のひきはがれは  $\lambda=9$  では約 8 割の吸着高分子鎖は解きほぐされていることがわかる。

7. NCゲルの延伸下の微視的構造の変化をまとめると図3.27のようになる。

- (1) 延伸方向に平行な方向へのクレイ粒子が配向する
- (2) クレイ近傍にまとわりついていたポリマー吸着層がひきはがれる
- (3) 延伸方向に垂直な方向でのクレイ粒子間距離が減少する (排除体積の減少)

という微視的な構造の変化が起こっていることがコントラスト変調法を用いた詳細な構造解析の結果明らかとされた。

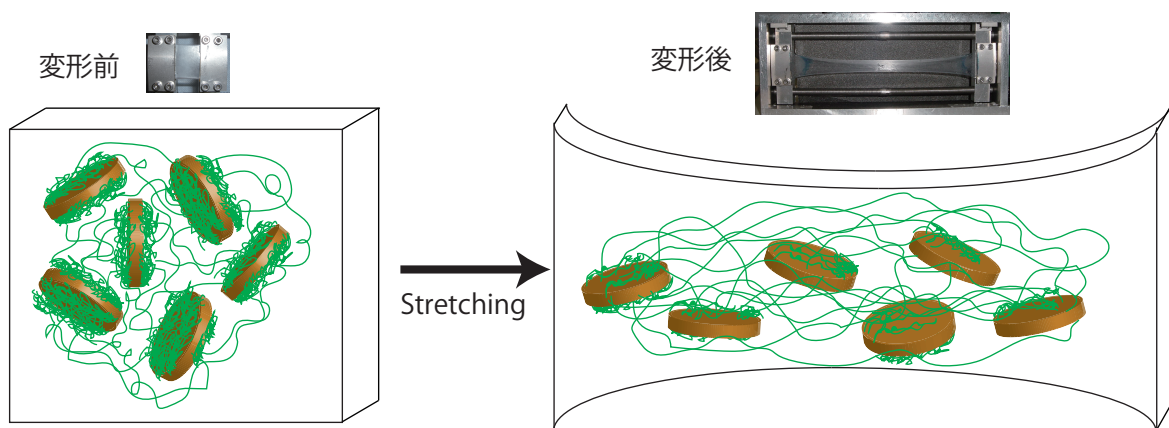


図 3.27: コントラスト変調中性子散乱実験によって明らかとなった室温でのNCゲルの変形メカニズム。

## References

- [1] E. Guth J. Appl. Phys. **16**, 20 (1945)
- [2] J. E. Mark J. Phys. Chem. B **107**, 903 (2003)
- [3] M. Takenaka Macromolecules **42**, 308 (2009)
- [4] T. Rieker, S.Misono, F. Ehrburgre-Dolle Langmuir **15**, 914 (1999)
- [5] T. Rieker, M. Hindermann-Bischoff, F. Ehrburgre-Dolle **16**, 5588 (2000)
- [6] J. Hyeon-Lee, G. Beaucage, S. Pratsinis, S. Vemury Langmuir **14**, 5751 (1998)
- [7] E.Hinkis, E,Lima, O. Schuvert-Bischoff Langmuir **20**, 8823 (2004)
- [8] M. Kluppel Advances in Polymer Science **164**, 1 (2003)
- [9] T. A. Witten, M. Rubinstein, R. H. Colby Journal de Physique **3**, 367 (1993)
- [10] J. Oberdisse, A. E. Harrak, G. Carrot, J. Jestin, F. Boue Polymer **46**, 6695 (2005)
- [11] M.-J. Wang Rubber Chemistry and Technology **72**, 430 (1999)
- [12] G. Huber, T. A. Vilgis Macromolecules **35**, 9204 (2002)
- [13] T. Koga, M. Takenaka, K. Aizawa, M. Nakamura, T. Hashimoto **21**, 11409 (2005)
- [14] J. Oberdisse Soft Matter **2**, 29 (2006)
- [15] T. Koga, T. Hashimoto, M. Takenaka, K. Aizawa, N. Amino, M. Nakamura, D. Yamaguchi, S. Koizumi **41**, 453 (2008)
- [16] K. Haraguchi, T. Takehisa, Adv. Mater. **14**, 1120 (2002).
- [17] A. Onuki J. Phys. II France, **2**, 45 (1992)
- [18] C. Rouf, J. Bastide, J. M. Pujol, F. Schosseler, and J. P. Munch: Phys. Rev. Lett. **73**. 830. (1994)
- [19] Treloar, L. R. G. The Physics of Rubber Elasticity; Clarendon Press:Oxford, U.K., 1975.
- [20] S. Miyazaki, H. Endo, T. Karino, M. Shibayama, Macromolecules **40**, 4287 (2007).
- [21] H. Endo, S. Miyazaki, M. Shibayama Macromolecules **41** 5406 (2008).

- [22] S. Okabe, T. Karino, M. Nagao, S. Watanabe, M. Shibayama, Nucl. Inst. Meth. A, **572**, 853 (2007).
- [23] M. Shibayama, T. Karino, S. Miyazaki, S. Okabe, T. Takehisa, K. Haraguchi, Macromolecules **38**, 10772 (2005).
- [24] S. Miyazaki, T. Karino, H. Endo, K. Haraguchi, M. Shibayama, Macromolecules **39**, 8112 (2006).
- [25] K. Murata and K. Haraguchi, J. Mater. Chem. **17**, 3385 (2007)
- [26] M. Shibayama, S. Nomura, T. Hashimoto, E. L. Thomas J. Appl. Phys **66**, 4188 (1989).
- [27] J. K. Percus, G. J. Yevick, Phys. Rev. **110**, 1 (1958).
- [28] M. Kotlarchyk, S-H. Chen, J. Chem. Phys. **79**, 2461 (1983).



# 第4章 ミクロ相分離したNCゲルの 延伸下構造変化

## 4.1 緒言 (相分離構造を有するソフトマターの研究)

NCゲルはNIPA高分子鎖および円盤状のクレイ粒子を内包し興味深い相分離挙動を示す。NIPA高分子鎖は水中にて下限臨界共溶温度 (Lower Critical Solution Temperature、LCST と定義する) 以上にてマクロに相分離し、高分子鎖が凝集しマクロな相分離を形成し白濁することが知られている。NIPA高分子水溶液、NIPAゲルの相挙動については盛んに研究が行われている<sup>1-8</sup>。ゲル中にクレイを多量に含むNCゲルでは可視光オーダーでの相分離構造が生じない(白濁しない)、すなわちクレイ含有量によりNIPA高分子鎖のコイルーグロビュール転移を制御できる事が原口らにより報告されていた<sup>9</sup>。そこで高クレイ濃度NCゲルの相分離メカニズムを明らかにするためコントラスト変調法を用いLCST以上でのクレイ、高分子の構造を測定した。クレイナノ粒子の存在によりNIPA高分子鎖のマクロな相分離がおさえられナノスケールにてミクロ相分離し、クレイを媒介してNIPA高分子鎖が双連結ネットワークを形成していることを明らかとした<sup>10</sup>。

本研究においてミクロ相分離したNCゲルに変形を加えるとどのように構造が変化するかを調べた。これまでミクロ相分離構造を有するハイドロゲルを延伸した際の構造変化の研究は、微少変形に関しては柴山らの荷電性NIPA高分子鎖の実験などがあるが、大変形したゲルに関しては行われておらず本研究が初めての試みである<sup>11</sup>。相分離構造を有するソフトマターの変形機構の研究は流動誘起相転移など非平衡現象への興味から過去に様々なソフトマターの系に対し研究が行われている。高分子<sup>12-15</sup>、ブロックコポリマー<sup>16,17</sup>、界面活性剤<sup>18,19</sup>など様々なソフトマターにシアをかけることにより非平衡下において新たな秩序状態があらわれるため研究が行われている。界面活性剤などの系では、スポンジ相(双連結構造)にシアをかけるとラメラ相へと転移することが報告されている。本研究にお

いてはマイクロ相分離したゲルに延伸変形を加えた状態でのマイクロな構造の変化を調べた。コントラスト変調小角中性子散乱法 (CV-SANS) により、変形下でのクレイ粒子の構造、高分子鎖の構造を詳細に調べた。

## 4.2 実験

### 4.2.1 サンプル

NCゲルは、NIPAモノマーをクレイ溶液に分散させたあと、触媒と重合開始剤を混合することで、ラジカル重合によって得ることができる。調整方法および調整に用いたクレイ濃度は3章と同じである。

中性子散乱の実験には、サンプルとしてNC15-M1(以下、NC15)を用いた。また、中性子散乱におけるコントラスト・バリエーション法を行うために重水の割合を変えた多数のサンプルを準備し実験を行った。重水の体積分率が21.6, 73, 100%三つの重水分率のサンプルを準備した。

### 4.2.2 延伸実験

延伸実験は島津の Rheogel-E4000 を用いて実験を行った。延伸実験は、大気圧下で 20 °C (LCST 以下) および 60 °C (LCST 以上) にて行われた。ゲルは質量として3割が蒸発された状態で実験で行っている。この条件は小角中性子散乱でおこなった条件と同じである。水でしめらせたキムワイプをレオメータの密閉空間に封入して実験を行っている。サンプルの形状は初期長が 4.5mm、幅が 5mm、厚みが 2mm である。延伸速度は 1.1mm/s である。

### 4.2.3 小角中性子散乱実験

SANS 測定は3章と同様に日本原子力研究開発機構の原子炉 JRR-3M のガイドホールに設置された、東大物性研究所所有の二次元中性子小角散乱装置 SANS-U(図 3.2) で行った<sup>7</sup>。サンプル検出機間距離は 2m、8m にて実験を行った小角中性子散乱に用いたサンプルの形状は長さが 70mm(初期長 40mm)、幅が 5mm、厚みが 2mm で直方体型である。このサンプルを密閉し水でしめらせた湿らせた脱脂綿を入れた延伸装置の中に3章で用いたのと同様な装置の中に封入し延伸実験を行った。温度は 20 °C (LCST 以下) および 40 °C (LCST 以上) にて実験を行っており、温度制御は水循環型の Neslab RTE-111 にて行っている。40 °C という温度は、ゲルからの水の蒸発を最小限にするために選ばれている。ゲル中の水の分率は、密閉した延伸装置内を飽和蒸気圧にすることにより保たれている。

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 相分離したNCゲルの力学物性

図 4.1 に 20 °C および 60 °C での NC ゲルの延伸曲線を示す。20 °C (LCST 以下) では、応力歪み曲線は線形である (ゴム弾性挙動) に対し、60 °C (LCST 以上) では延伸倍率  $\lambda > 2$  で応力一定の領域が見られている。また、 $\lambda < 2$  の領域では、60 °C (LCST 以上) の延伸曲線の方が上側にある、すなわち初期弾性率が高くゲルが固くなっている。

図 4.2 に NC ゲルの動的粘弾性の測定結果を示す。(a) に示したように温度の上昇とともに貯蔵弾性率  $E'$ 、損失弾性率  $E''$  とともに上昇していく。(b) に損失正接  $\tan\delta = E''/E'$  の温度依存性を示した。比較のために化学架橋により作成された NIPA-BIS ゲルの実験結果も示してある。NIPA-BIS ゲルは NIPA 高分子の Coil-Globule 転移により  $\tan\delta$  が著しく上昇するのに対し、NC ゲルはわずかに上昇するが化学架橋ゲルに比べほとんど値が変化していないことがわかる。これは、クレイナノ粒子の存在により NIPA 高分子鎖の相分離が抑えられているためであると考えられる。

これらの力学物性の違いのミクロな構造の観点から明かにするために、LCST 以下 (20 °C) および LCST 以上 (40 °C) にてコントラスト変調 SANS 実験を行った。

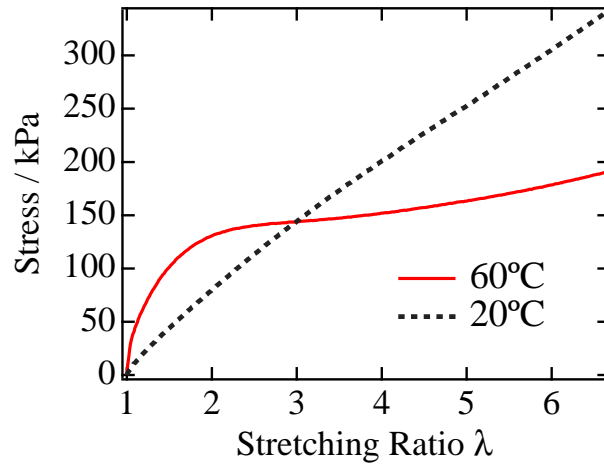


図 4.1: LCST 以下 (20°C) および LCST 以上 (60°C) における NC ゲルの応力歪み曲線。LCST 以下の曲線がゴム弾性挙動 (直線) を示すのに対し、LCST 以上の応力歪み曲線には、応力一定の平坦領域が観察される。

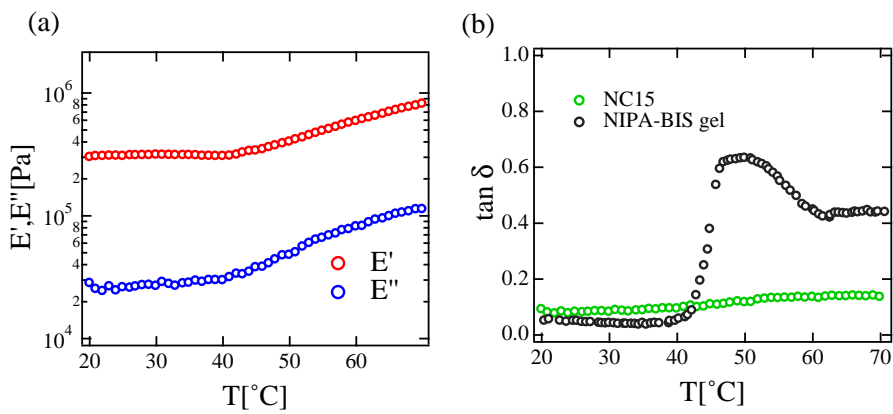


図 4.2: (a) NC ゲルの貯蔵弾性率  $E'$ 、損失弾性率  $E''$  の温度依存性。(b) NC ゲルと化学架橋により合成された NIPA ゲルの損失正接  $\tan \delta$ 。

### 4.3.2 相分離したNCゲルの変形下でのクレイの構造 $S_{CC}$

相分離したゲルを延伸した状態で微視的構造がどのように変化していくかを調べた。まず、相分離したNCゲル中のクレイ粒子の構造が延伸によりどのように変化していくかを調べた。図 4.3 にコントラストマッチング法により得られた LCST 以上 (40 °C) でのクレイの二次元散乱パターンを示す。また、図 4.4 に比較のために LCST 以下 (20 °C) で得られたクレイの二次元散乱パターンを示す。図 4.3 と図 4.4 を比較すると散乱パターンはほぼ同じであることがわかる。すなわち、3 章で明らかとなったクレイナノ粒子の変形下の構造変化と同じ構造変化がマイクロ相分離したNCゲルに関し起こっていることがわかった。延伸倍率1倍ではクレイ粒子がランダム配向している。延伸を加えると中心にバタフライパターンおよび、外側に楕円状のパターンが得られている。これは中心のバタフライ状のパターンは、クレイ粒子の粒子間相関の異方性によって生じており、外側の楕円状のパターンはクレイナノ粒子が延伸方向に平行方向に配向することを示している。

図 4.5 にコントラストマッチング法により得られた LCST 以上でのクレイ散乱をセクター平均した実験結果を示す。広角領域 (Q の大きい領域、クレイ一枚の空間スケール) においては Parallel 方向では、強度が減少し、平行方向においては強度が増加している。広角側での散乱はクレイ一枚の空間スケールでの散乱である。広角側での強度の増加および減少は 3 章にて LCST 以下のクレイの 1 次元散乱関数の延伸による変化と同じで、クレイ粒子が延伸方向に対し平行方向に配向していることをあらわしている。延伸倍率2倍以上で広角側の散乱強度はほとんど変化しないことは、2倍以上ではクレイの配向がほとんど変化しないことを意味する。また、小角側では延伸方向に垂直方向では散乱強度が増加しているがここから延伸により垂直方向ではクレイの粒子間距離が短くなっていることがわかる (排除体積の減少)。

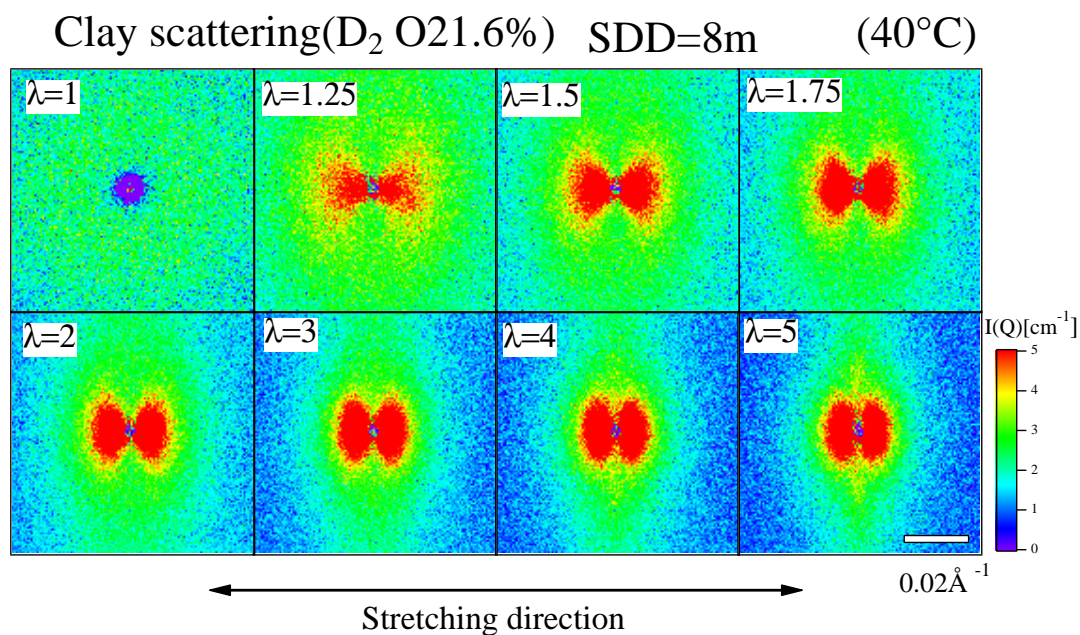


図 4.3: コントラストマッチング法 (D<sub>2</sub>O 体積分率 21.6%) により得られた LCST 以上 (40°C) での各延伸倍率  $\lambda$  でのクレイの二次元散乱関数。サンプル検出器間距離 SDD は 8m。

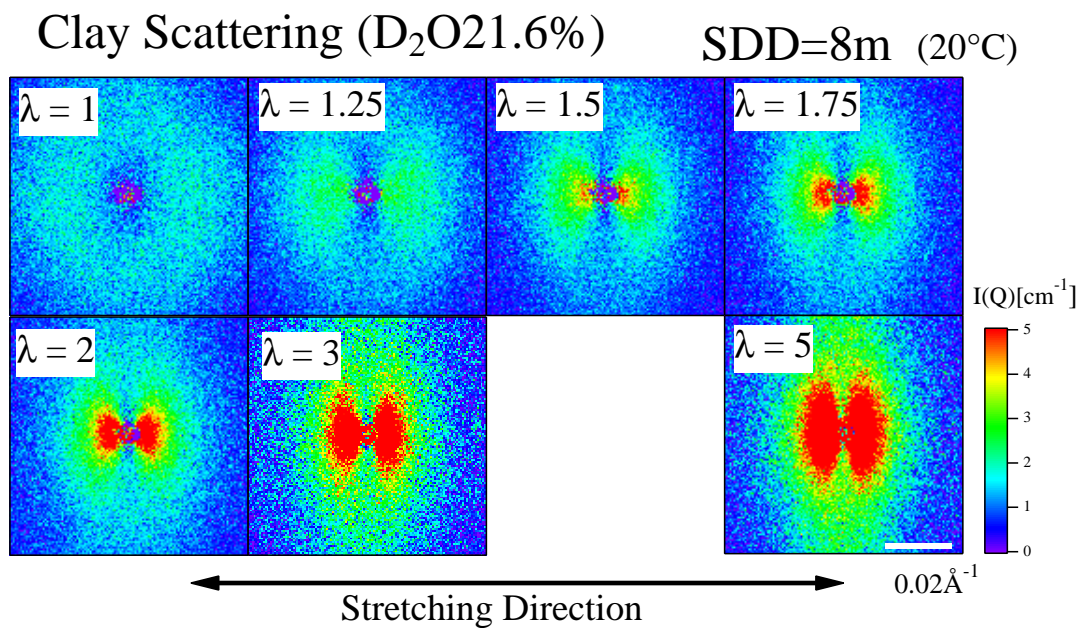


図 4.4: コントラストマッチング法 (D<sub>2</sub>O 体積分率 21.6%) により得られた LCST 以下 (20°C) での各延伸倍率  $\lambda$  でのクレイの二次元散乱関数。

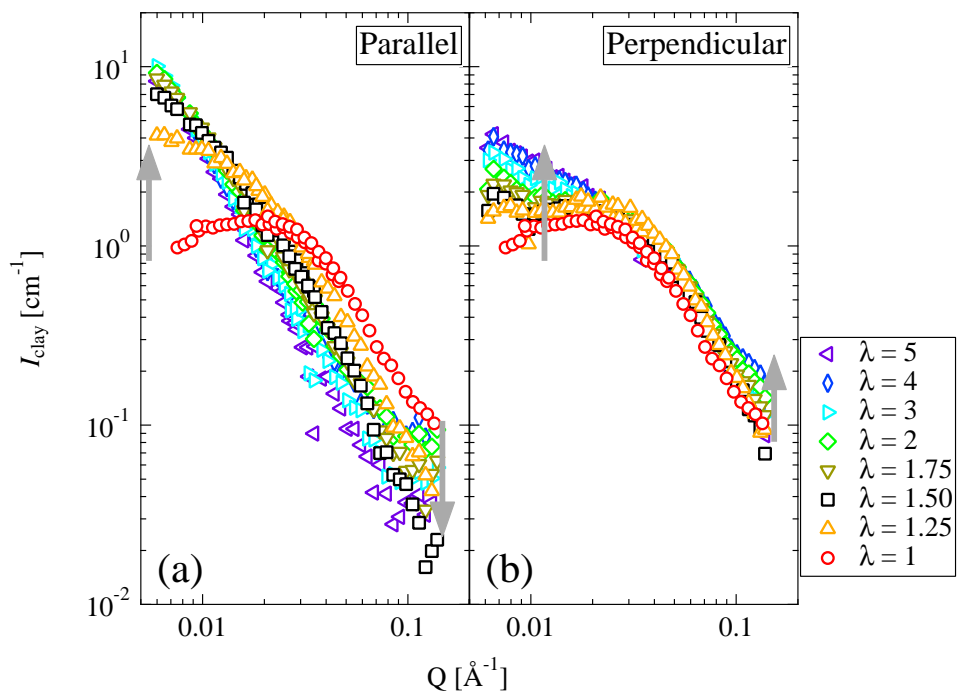


図 4.5: コントラストマッチング法により得られて LCST 以上でのクレイ散乱 (a) 延伸方向に平行な方向 (b) 延伸方向に垂直な方向.



### 4.3.3 変形下での高分子散乱 (LCST 以上および LCST 以下)

図 4.6 に高分子の散乱パターンを示す。室温では 3 章にて述べたように Polymer 散乱はクレイ表面に吸着した高分子鎖の散乱を示している。図 4.7 に 40 °C (LCST 以上) での高分子鎖の散乱パターンを示す。20 °C (LCST 以下) の散乱とは大きく異なっている。 $\lambda=1$  でのリング状のパターンは LCST 以上においてクレイの存在により相分離がおさえられることにより生じたマイクロ相分離構造を示している。リング状のパターンのピークから得られるマイクロ相分離構造のドメイン間距離は 420 Å である。サンプルを変形するとリング状の散乱パターンは引き伸ばされていく。これは延伸により延伸方向に平行方向にドメインが引き伸ばされていくことを示している。延伸方向に垂直な方向ではピーク位置は不変であるので垂直方向のドメイン間隔は保ちつつ平行方向に高分子鎖がするすると伸ばされていくことがわかる。

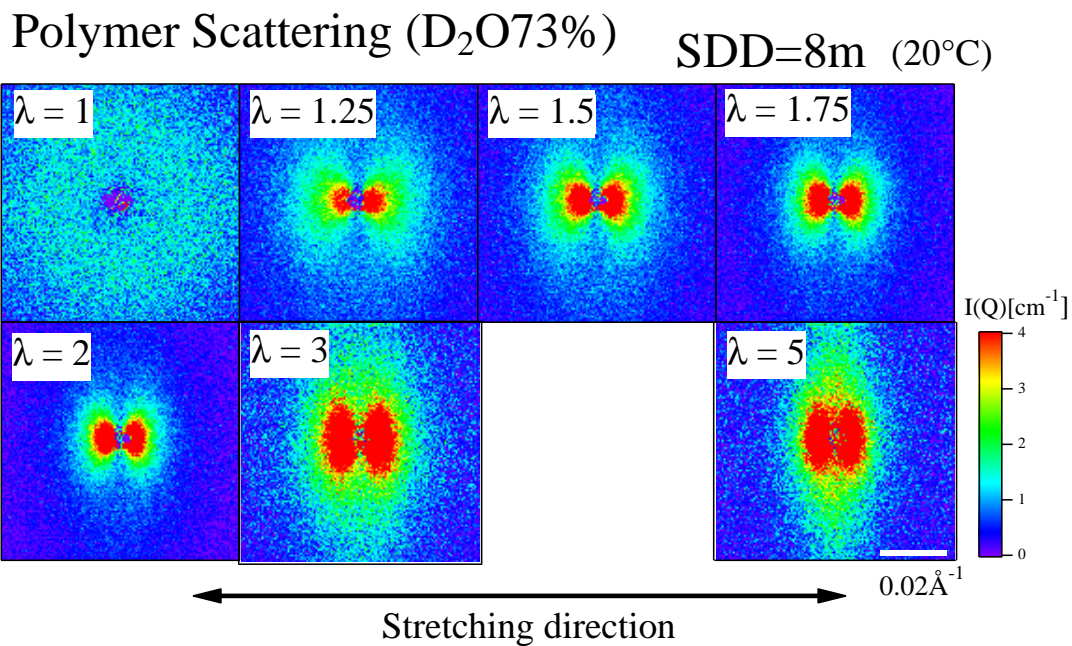


図 4.6: コントラストマッチング法 ( $D_2O$  体積分率 73%) により得られた LCST 以下 (20 °C) での各延伸倍率  $\lambda$  での高分子の二次元散乱関数。

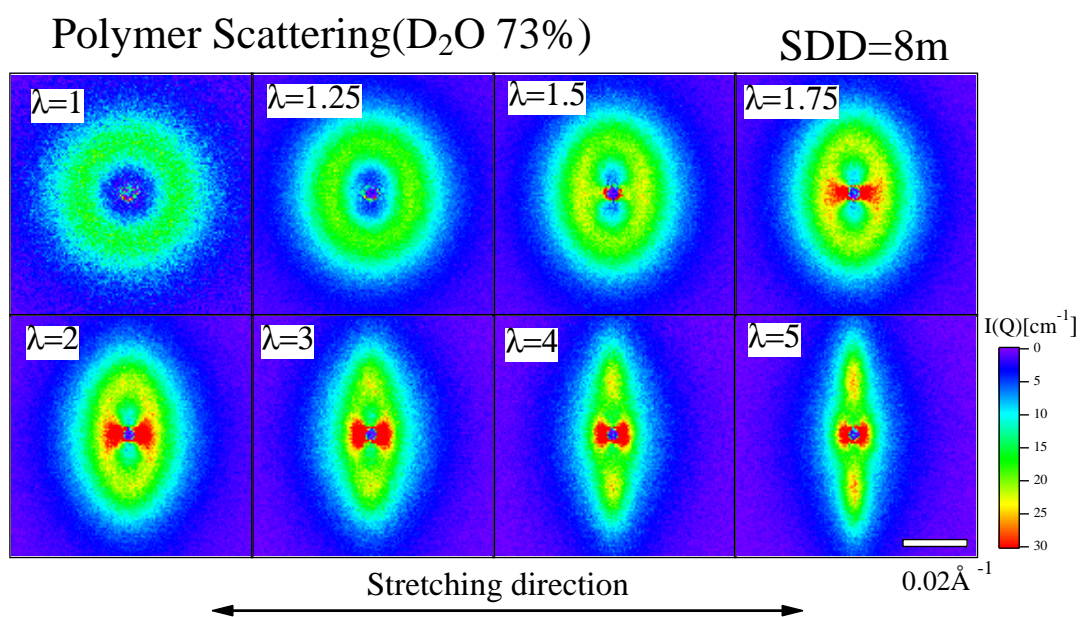


図 4.7: コントラストマッチング法 ( $D_2O$  体積分率 73%) により得られた LCST 以上 (40 °C) での各延伸倍率  $\lambda$  での高分子の二次元散乱関数。

#### 4.3.4 相分離したNCゲルのコントラスト変調法により得られた二次元部分散乱関数

図4.8に二次元部分散乱関数  $S_{CC}(Q_{para}, Q_{perp}), S_{CP}(Q_{para}, Q_{perp}), S_{PP}(Q_{para}, Q_{perp})$  を示す。二次元コントラスト変調法は3章で用いたのと同様に各ピクセルごとに連立方程式を解くことにより部分散乱関数への分解をおこなった。 $S_{CC}(Q_{para}, Q_{perp})$  と  $S_{PP}(Q_{para}, Q_{perp})$  はコントラストマッチング法によって得られた実験結果とよく一致した結果を示している。コントラスト変調法によってのみ得られる  $S_{CP}(Q_{para}, Q_{perp})$  はまず正の値をもっている。 $S_{CP} \geq 0$  は、クレイと高分子鎖が正の相関、引力相互作用をもっていることを示している。すなわち、ここから高分子鎖はクレイのまわりに凝集していることがわかる。もし、高分子鎖がクレイの周囲でなくクレイとクレイの間に凝集するような相分離構造を形成した場合には、 $S_{CP} \leq 0$  となるためそのような相分離構造はとっていないことがわかる。

図4.9は3章でおこなったのと同様な手法により、 $r_{SCP} \equiv \overline{S_{CP}(Q)} / \overline{S_{CP}(Q)}_{\lambda=1}$  という変形前と変形後の  $S_{CP}$  の強度の比をとり各延伸倍率において図示したものである。 $\cdots$  は  $S_{CP}(Q)$  も3章同様、二次元部分散乱関数の結果において、 $Q$  領域にして  $0.027\text{\AA}^{-1} \leq (Q_{\parallel}, Q_{\perp}) \leq 0.067\text{\AA}^{-1}$  において足し合わせることを意味する。図4.9には、比較のために今回の LCST 以上での結果に加えて LCST 以下の結果を示している。20 °C (LCST 以下) の  $r_{SCP}$  が減少するのに対し、40 °C (LCST 以上) においては絶対強度は延伸後もほぼ一定値であることがわかった。20 °C (LCST 以下) において、 $r_{SCP}$  が減少することと大きく違う結果が得られている。LCST 以下では、クレイ表面から高分子鎖がはがれていくために絶対値が減少しているが、LCST 以上では、表面近傍でのひきはがれが室温に比べ少なくなっている。LCST 以下では、高分子吸着層とネットワーク鎖の濃度の差が大きいため、クレイ表面近傍からの吸着層からの解きほぐれ生じる。それに対し、LCST 以上では相分離によりもともとネットワークを形成していた部分の濃度も上昇し、クレイ吸着層の濃度に近い値になるので、表面近傍からの解きほぐれが室温に比べ少なくなると考えられる。

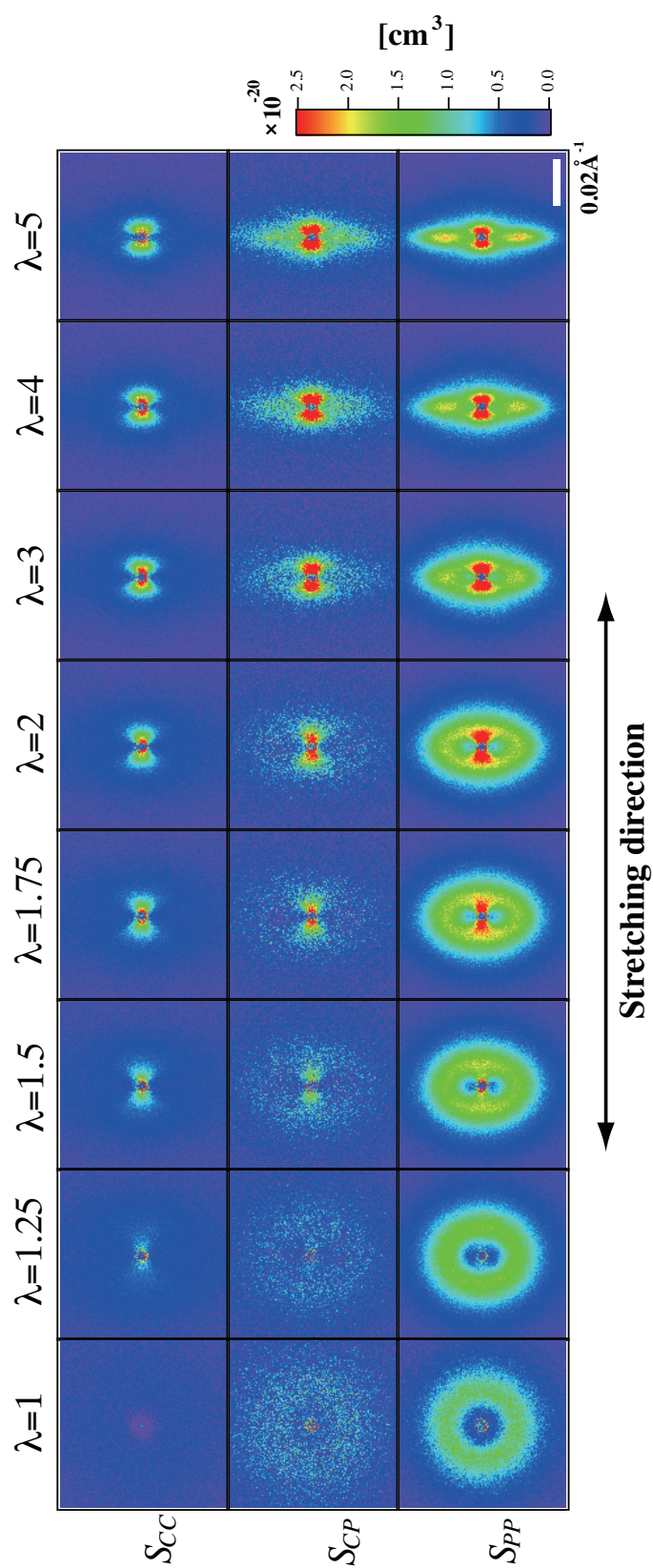


図 4.8: 各延伸倍率でのコントラスト変調法によって分解された二次元部分散乱関数  $S_{CC}$ ,  $S_{CP}$ ,  $S_{PP}$

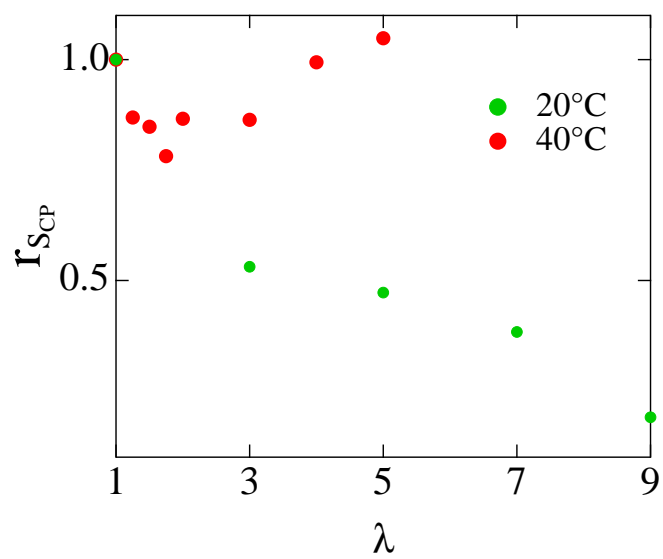


図 4.9: 20 °Cおよび 40 °Cの延伸によるクレイ表面からの高分子鎖の引きはがれ度合

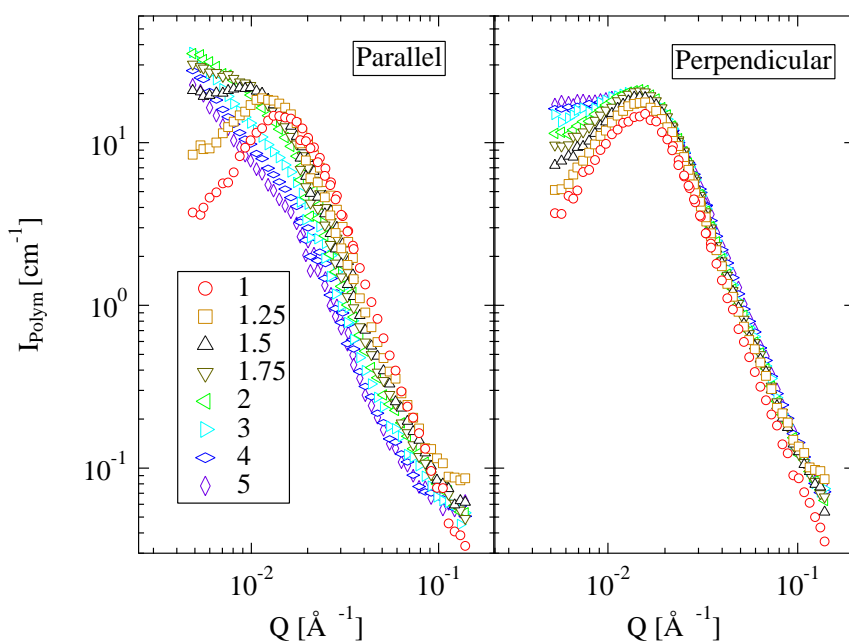


図 4.10: セクター平均によって得られた 40°C (NIPA の LCST 以上) での高分子散乱。 延伸方向に対し (a) 平行方向 (b) 垂直方向

#### 4.3.5 相分離した NC ゲルの変形下での高分子の構造 (セクター平均により得られた 1 次元散乱関数)

図 4.10 にコントラストマッチング法により得られた高分子散乱をセクター平均することにより得られた一次元散乱関数の延伸倍率依存性を示す。(a) 延伸方向に平行方向では、 $\lambda \geq 2$  でピークがなくなっている。これは、延伸方向に平行な方向ではドメインが引き伸ばされていくために、ピーク位置が今回の測定の空間スケールよりも小角側へとシフトしているためである。また、広角側では散乱強度が減少している。これは、共連続ドメイン中での高分子鎖が引き伸ばされていくことを示している。一方、(b) 延伸方向に垂直方向ではピーク位置は変わらず、変形方向に垂直な方向ではドメイン距離は延伸により変化しない事が明らかとなった。

ピークよりも広角側はより小さな構造すなわちドメインの界面の情報をあらわしている。広角では散乱関数はべき関数となっており、べきは 3.6 乗である。なめらかな界面ならばべきは Porod 則として 4 乗になることが知られている。荒い界面をもつ場合べきは 4 乗からずれてくることが知られており、ずれの解釈としては界面厚みと結晶表面の乱れの二つの効果が考えられる。界面厚みの効果があれば通常べきは 4 よりも大きくなる<sup>20</sup>。今回の実験結果はべきが 3.4

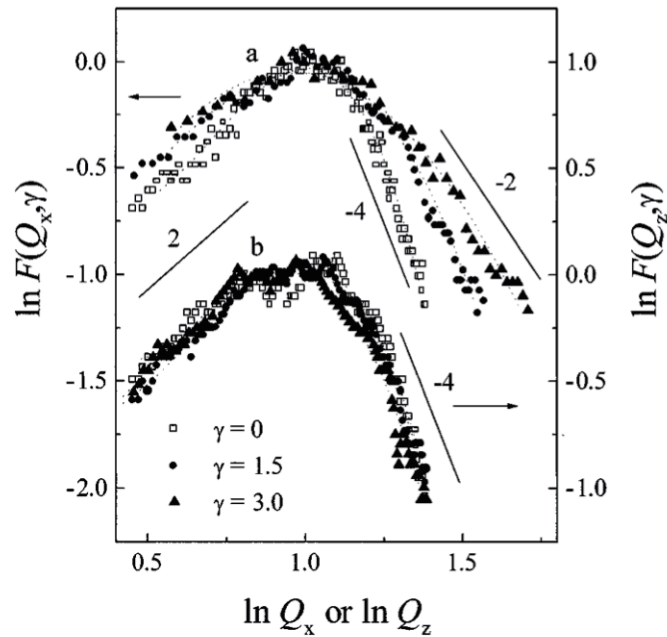


FIG. 3. Plot of the normalized scattering intensity  $F(Q, \gamma)$  as a function of normalized scattering vector  $Q$  at various shear strain  $\gamma$ :  $\square$ , 0;  $\bullet$ , 1.5;  $\blacktriangle$ , 3.0. (a) Normalized scattering intensity along the flow direction; (b) Normalized scattering intensity along the perpendicular direction.

図 4.11: 光散乱法により得られたポリスチレン/ポリビニルエーテル高分子ブレンドの流動場での散乱強度の変化。a. 流動場に対し垂直方向、b. 流動場に対し平行方向<sup>21</sup>。

で4よりも小さい値であるので高分子凝集ドメインと水の界面がフラクタル的な乱れをもっていると考えることができる。変形後の高分子散乱のべきの指数は変形方向に垂直方向、平行方向のどちらも変化しなかった。この結果と比較検討できる本研究に似た研究例として双連結構造を有する高分子ブレンドに剪断流動を加えた際の構造変化を調べた研究例がある<sup>21</sup>。図 4.11 は光散乱法により得られたポリスチレン/ポリビニルエーテル高分子ブレンドの流動場での散乱強度の変化を示したものである。流動場に対し平行方向では、広角側でべきが変化することが報告されている。これは高分子ブレンドに剪断をかけると図 4.12 に示したようなドメインの破壊、合体により特に流動場方向で顕著にドメインが破壊されドメインの合体が生じるためである。NCゲルの変形過程ではべきが変化せず、双連結ドメインの破壊は抑えられていることがわかる。

図 4.13 は高分子散乱のピーク位置から求めた、ドメイン間距離  $D$  の延伸倍率

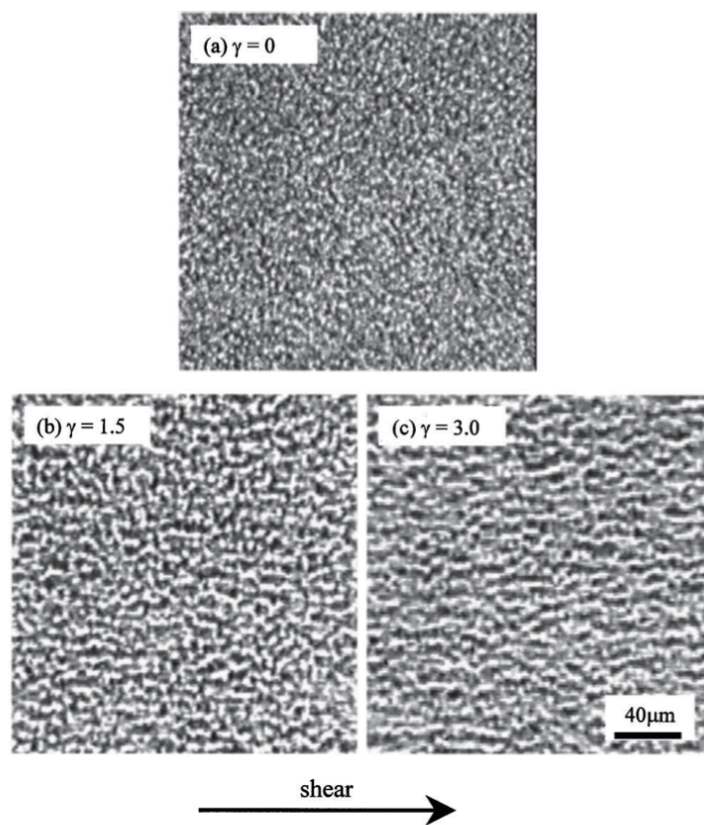


FIG. 4. Optical micrographs of PS/PVME blend captured at various shear strain: (a) 0.0, (b) 1.5, and (c) 3.0. The shear rate is  $0.5 \text{ s}^{-1}$ .

図 4.12: ポリスチレン/ポリビニルエーテル高分子ブレンドの流動場での光顕微鏡像<sup>21</sup>。



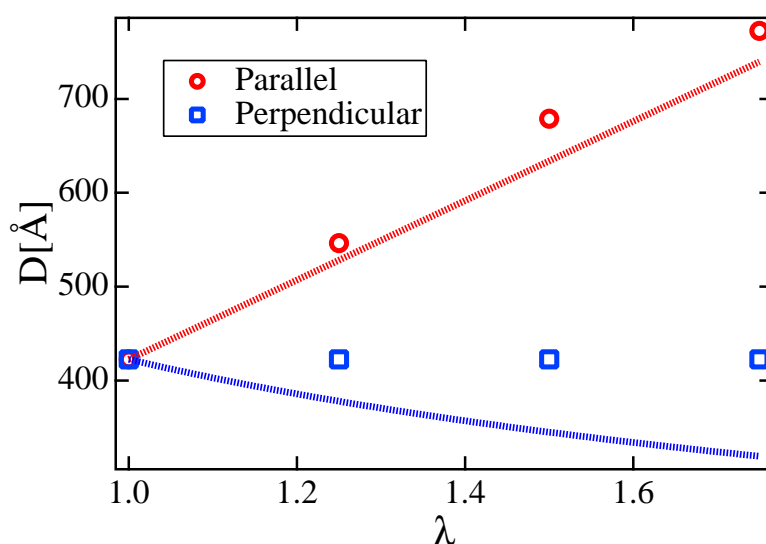


図 4.13: 高分子散乱のピーク位置から求めたドメイン間距離の延伸倍率依存性。破線はゲルが Affine 変形したと仮定した際のドメイン間距離の変化。

による変化である。破線は、Affine 変形 (マクロとミクロが比例) を仮定した際のドメイン間距離の変化である。延伸方向に平行方向では、ドメイン間距離は増大しておりほぼ Affine 変形に従っている、すなわち、2 倍延伸するとマクロに 2 倍ドメイン間距離が増大することがわかった。一方、垂直方向ではピークの位置が不変であることからわかるようにドメイン距離は延伸により変化しないことがわかった。マクロにはゲルは垂直方向で圧縮されており、マクロに比例して微視的に構造が変化しているなら垂直方向ではゲルが圧縮しているためドメイン間距離は減少するはずである。これに対する考察は今後、シミュレーション、理論などにより詳細に考察するべきである。現段階では変形によりドメインが引き伸ばされる (細くなる) ことによるドメイン間距離の増加とドメイン間の水たまりの部分はマクロな変形を反映し圧縮され、その部分の距離は短くなり、これらの両者のバランスにより距離が一定に保たれていると考えている。

#### 4.3.6 高温での変形モデル

変形下コントラスト変調法により得られた構造変化をもとに高温での図 4.1 の応力-歪み曲線を微視的構造の観点から考察する。ミクロ相分離した NC ゲルの応力-歪み曲線は  $\lambda \geq 2$  にて応力一定の領域が見られる。このような、応力一定の

カーブはタンパク質一本鎖を一軸延伸した実験や相分離し globule 状になった一本の NIPA 高分子を延伸した場合の理論計算により得られることが報告されている<sup>22,23</sup>。マイクロ相分離した NC ゲルにおいてもこれらの系と非常に似たメカニズムで高分子鎖が変形していくと考えられる。すなわち、マイクロ相分離構造を有する NC ゲルでは  $\lambda \geq 2$  においてクレイの配向変化は終了し、双連結構造ドメインを形成する高分子鎖が引き伸ばされるため、応力一定の領域があらわれている。

## 4.4 結論

PNIPA の下限臨界共溶温度 (LCST) 以上での NC ゲルの変形下での構造変下をコントラスト変調法を用い詳細に調べた。

1. クレイ粒子は、(LCST) 以上、以下でも定性的には同じ構造変化を示すことが明らかとなった。マイクロ相分離した NC ゲルの中でもクレイ粒子は 3 章と同様に延伸方向に平行な方向にクレイ粒子は配向することがわかった。
2. 延伸により、マイクロ相分離ドメイン中の高分子鎖が引き伸ばされていくことが明らかとなった。クロスターム  $S_{CP}$  から、クレイ表面のはりついている高分子鎖のひきはがれが LCST 以上ではほとんど生じていないことが明らかとなった。表面近傍ではなく共連続ドメイン全体が変形していくと考えられる。
3. LCST 以下と LCST 以上で NC ゲルの力学物性は大きく異なる。特に、LCST 以上のゲルでは延伸倍率 2 倍以上の変形領域において応力一定の領域がある。応力一定の起源は、延伸倍率 2 倍までにゲル中でのクレイの配向などが終了し  $\lambda \geq 2$  でドメイン中で凝集した高分子鎖が解きほぐれているために生じていると考えられる。

## References

- [1] Schild, H. G . (1992). *Prog. Polym. Sci.*, **163**, 17.
- [2] de Azevedo, R. G.; Rebelo, L. P. N.; Ramos, A. M.; Szydłowski, J.; de Sousa, H. C.&Klein, J. (2001). *Fluid Phase Equilib.*, **185**, 189.
- [3] Rebelo, L. P. N.; Visak, Z. P.; de Sousa, H. C.; Szydłowski, J.; de Azevedo, R. G.; Ramos, A. M.; Najdanovic-Visak, V.; da Ponte, M. N.&Klein, J(2002). *Macromolecules .*, **35**, 1887.
- [4] Milewska, A.; Szydłowski, J.& Rebelo, L. P. N(2003). *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **41**, 1219.
- [5] Fujishige, S.; Kubota, K.& Ando, I(1989). *J. Phys. Chem.*, **93**, 3311.
- [6] Wu, C.& Zhou, S(1995). *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **28**, 8381.
- [7] Hirokawa, Y.& Tanaka, T.(1984). *J. Chem. Phys.*, **81**, 6379.
- [8] Okada, Y.& Tanaka F. (2005) *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **38**, 4465.
- [9] Haraguchi, K.; Takehisa, T. (2005) *Angew. Chem.* 117, 6658-6662
- [10] Osaka, N.; Endo, H.; Nishida, T.; Suzuki, T.; Li, H.-j.; Haraguchi, K.; Shibayama, M. (2009) *Physical Review E* 79, 060801
- [11] Shibayama, M.; Kawakubo, K.; Ikkai, F.; Imai, M. (1998) *Macromolecules* 31, 2586
- [12] Kume, T.; Asakawa, K.; Moses, E.; Matsuzaka, K.& Hashimoto (1995) *Acta Polym.*, **46**, 79.
- [13] Hashimoto, T., Matsuzaka, K., Moses, E.& Onuki, A. (1995) *Acta Polym.*, **46**, 79.
- [14] Kume, T.; Asakawa, K.; Moses, E.; Matsuzaka, K.& Hashimoto, T. (1995) *Physical Review Letters*, **74**, 126.
- [15] Kume, T.; Asakawa, K.; Moses, E.; Matsuzaka, K.& Hashimoto, T. (1995) *Acta Polym.*, **46**, 79.
- [16] Krishnan, K.; Almdal, K.; Burghardt, W. R.; Lodge, T. P.; Bates, F. S. (2001) *Physical Review Letters*, **87**, 098301.
- [17] Cochran, E. W.; Bates, F. S. (2004) *Physical Review Letters*, **93**, 087802.

- [18] Yamamoto, J.; Tanaka, H. (1996) *Physical Review Letters*, **77**, 4930.
- [19] Cates, M. E.; Milner, S. T. (1989) *Physical Review Letters*, **62**, 1856.
- [20] Sottman, T.; Strey, R.; Chen, S. H.; (1997) *J. Chem. Phys*, **106**, 6483.
- [21] Feng, Q.; Jiandong, D.; Yuliang, Y. ; (1998) *Physical review E*, **58**, 1230.
- [22] Wada, H.; Murayama, Y.; Sano, M. (2002) *Physical review E*, **66**, 06192.
- [23] Zhang, R.; Shklovskii, B. I. (2005) *PhysicaA*, **349**, 563.

