

小角 X 線散乱を用いた高分子ゲルの架橋不均一構造解析 SAXS Study on Heterogeneous Structure of Polymer Gels under Deformation

眞弓 皓一*, 朝倉 隆文, 加藤 和明, 横山 英明, 伊藤 耕三

東京大学大学院新領域創成科学研究科, 〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5 基盤棟 603

Koichi Mayumi*, Takafumi Asakura, Kazuaki Kato, Hideaki Yokoyama, and Kohzo Ito

University of Tokyo, 5-1-5-603 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan

1 はじめに

高分子ゲルは、高分子網目に溶媒が閉じ込められた物質である。一般的に、ゲル内には局所的な架橋点及びポリマーの疎密が存在し、ゲル内部には不均一な階層構造が形成されている。この架橋不均一性は、高分子ゲルを変形させた際の応力集中を引き起こし、高分子ゲル一般の機械的脆弱性の原因となっていた。近年では Tetra PEG ゲル[2]や環動ゲル[3]など、不均一構造を制御する手法が開発され、ゲルの物性向上につながっている。実際にこのような新規高分子ゲルがどの程度不均一構造を制御できているのかを知るためには、変形下におけるゲルの構造均一性・不均一性を定量的に評価する手法が必要である。これまで、高分子ゲルの構造解析が小角中性子散乱法や小角 X 線散乱法などを用いて調べられてきたが、変形に伴う複雑な階層構造の変化を定量するには至っていない [4]。本研究では、一軸延伸下における高分子ゲルの微細構造を小角 X 線散乱法 (SAXS) によって観察し、数ナノから数十ナノメートル程度の大きさの構造の変形様式や架橋不均一性について詳細に解析した。PF の小角散乱ビームラインに近年新しく導入された半導体検出器 PILATUS を用いると、その高い S/N 比から、高分子ゲルのような比較的散乱強度の低い試料についても、広範囲の q 領域において高精度な構造情報を得ることが可能となっている。

2 実験

軸分子にポリエチレングリコール(PEG)、環状分子に α -CD を有するポリロタキサンを、脱水 DMSO 中でヘキサメチレンジイソシアネートを用いて架橋し、環動ゲルを作製した。また、架橋点が固定された従来の化学ゲルとして、ポリビニルアルコール(PVA)を水中でグルタルアルデヒドを用いて架橋した PVA ゲルを作製した。それぞれのゲルについて、異なる架橋剤濃度の試料を複数用意し、様々な一軸延伸倍率における内部構造を小角 X 線散乱 (SAXS) によって測定した。実験は、高エネルギー加速器研究機構内の Photon Factory で、BL6A を使って行った。

3 結果および考察

図 1 に得られた 2 次元散乱パターンを示す。環動

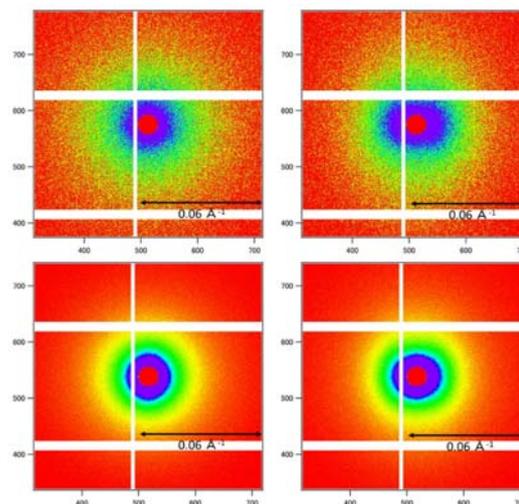


図 1. 二次元散乱パターン (左上：環動ゲル 未延伸、右上：環動ゲル 延伸倍率 1.3 倍、左下：化学ゲル 未延伸、右下：化学ゲル 延伸倍率 1.3 倍)

ゲルおよび化学ゲルともに、延伸前の散乱パターンは等方的であるのに対して、延伸後は、特に低角領域において、延伸方向に対して平行な方向に散乱パターンが歪んでいる。図 2 に一次元化した散乱プロファイルを示す。延伸方向に平行方向におけるセクター平均であり、赤線が変形前、青線が変形後に対応している。

ここで、散乱関数を定量解析するために、以下のモデル関数を導入する：

$$I(q) = \frac{I(0)_{\text{frozen}}}{(1 + \xi^2 q^2)^x} + \frac{I(0)_{\text{thermal}}}{1 + \xi^2 q^2} \quad (1)$$

ここで、第 1 項は架橋によって生じるポリマーの粗密による散乱、第 2 項はポリマーの熱揺らぎによる散乱を表す。また、 q は散乱ベクトル、 ξ は不均一構造の相関長、 ξ はゲルの網目サイズ、 d はポリマーのフラクタル次元である。第一項分母のべき x は $1 \leq x \leq 2$ とする。 $x=1$ のとき、 $I(q)_{\text{frozen}}$ は Ornstein-Zernike 型の関数となり、 $x=2$ のとき、Square-Lorentz 型関数となる。Square-Lorentz 型関数は、明瞭な界面をもつ 2 相構造の密度揺らぎを仮定している [1] が、本研究では、架橋によるポリマーの粗密の界面が、相分離を仮定できるほど明瞭ではないと考え、

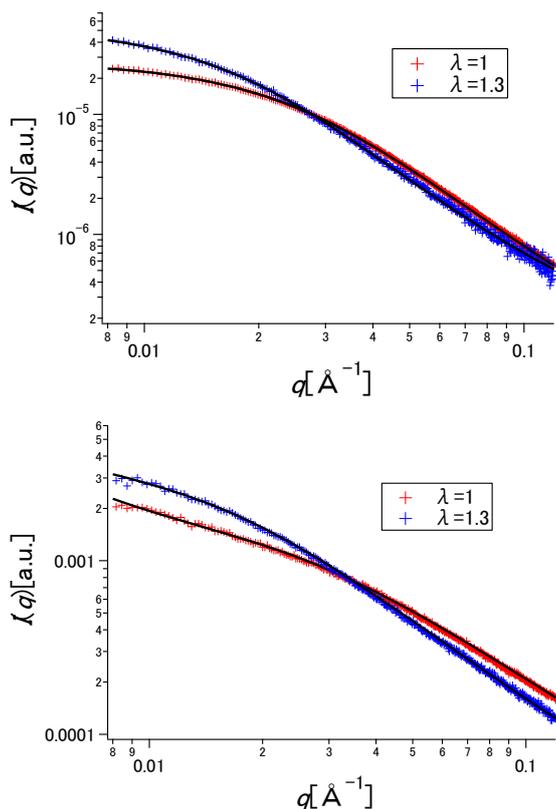


図 2. 延伸と平行方向における散乱プロファイル (上: 化学ゲル、下: 環動ゲル、赤線: 未延伸、青線: 延伸倍率 1.3 倍)

$1 \leq \lambda \leq 2$ とした。また、ポリマーの熱揺らぎによる散乱は、ポリマーが理想鎖のとき Ornstein-Zernike 型の関数となる[1]が、理想鎖でない場合、近似的に(1)式右辺第2項のように書ける。

式(1)を用いたフィッティング結果を、図2の黒線に示す。ゲルの種類、延伸倍率によらず、式(1)によって実験結果をよく記述することができる。図3に不均一構造の相関長 Ξ の延伸倍率 λ 依存性を示す。実線は、マクロな変形とマイクロな網目の変形が相似である場合の理論曲線である (アフィン変形)。環動ゲル、化学ゲルともに不均一構造の変形はアフィン変形よりも大きいことが分かる。ゲル内には架橋が疎な部分と密な部分ができるが、変形下では架橋が疎な部分が密な部分よりも歪みやすいと考えられる。よって、 Ξ が架橋の疎な部分の大きさを表すとすれば実験結果を説明できる。このように、架橋によって生じる不均一性はゲル内のマイクロな構造の変形様式に大きな影響を及ぼす。

次に、ゲル内部の架橋不均一性の程度を定量するために、不均一成分の散乱強度 $I(0)_{\text{frozen}}$ と全体の散乱強度 $I(0)$ の比を調べた。図4に示したように、未延伸の場合、 $I(0)_{\text{frozen}}/I(0)$ は化学ゲルに比べて環動ゲルの方が小さい。変形に伴って、 $I(0)_{\text{frozen}}/I(0)$ の値は

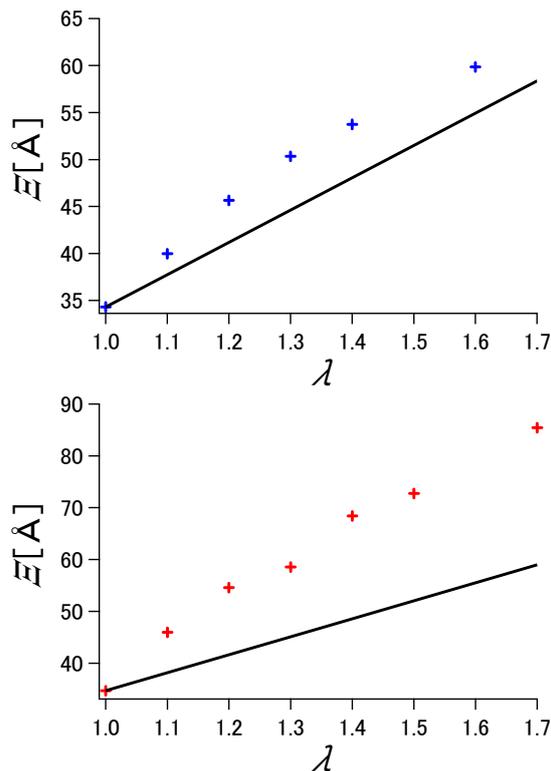


図 3. 不均一構造の相関長 Ξ の延伸倍率 λ 依存性 (上: 化学ゲル、下: 環動ゲル、実線: アフィン変形)

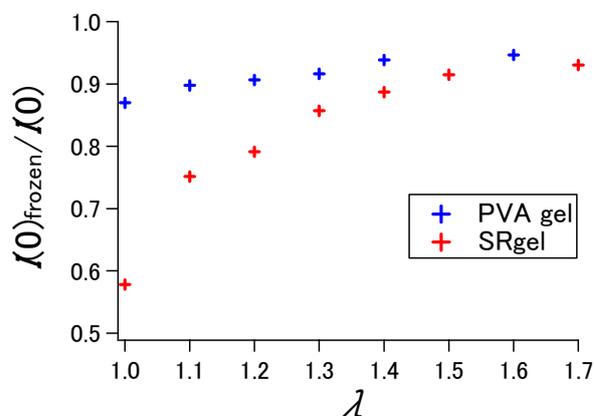


図 4. 不均一成成分の散乱強度比率 $I(0)_{\text{frozen}}/I(0)$ の延伸倍率 λ 依存性

増加し、環動ゲルと化学ゲルの差も小さくなっていく。これは、環動ゲルを変形させると、軸高分子の末端や可動架橋点間で環状分子が詰まり、架橋点の可動性が阻害されるためであると考えられる。

4 まとめ

本研究では、従来の化学ゲル、および可動架橋点を有する環動ゲルの延伸下における微細構造を小角 X 線散乱 (SAXS) によって観察した。高分子ゲルの階層構造を記述する新しいモデル関数を用いて解析を行うことで、ゲルの不均一構造に関する構造情

報を取り出すことに成功した。未延伸および比較的小さな歪み領域において、架橋不均一構造に由来する散乱成分の比率は、化学ゲルに比べて環動ゲルの方が小さく、環動ゲルは架橋点の可動性によって、より均一な網目構造を有していることが分かった。今後、環動ゲルの構造パラメータ、具体的には軸高分子量や環状分子の充填率などを制御することで、より可動架橋点のスライド可動距離の長い環動ゲルを作製し、その構造解析を SAXS によって行うことで、架橋点の可動距離と網目の変形様式との相関を明らかにしていきたい。

参考文献

- [1] Mitsuhiro Shibayama (1998). *Macromol. Chem. Phys.* 199, 1–30
- [2] Takamasa Sakai, et al (2008). *Macromolecules*, 41, 5379-5384
- [3] Kohzo Ito (2007). *Polymer Journal*. 39, 6, 489-499
- [4] E. Mendes, et al (1996). *Macromolecules*, 29, 5574-5584

謝辞

本課題を遂行するにあたり、KEK PF 五十嵐 教之様、清水 伸隆様、森 丈晴様をはじめ、PF 小角散乱ビームラインの皆様の実験をサポートいただきました。この場をお借りして感謝申し上げます。

* kmayumi@molle.k.u-tokyo.ac.jp