< 綜 説 >

(受理: 平成 15 年 9 月 16 日)

走査型顕微光散乱による高分子ゲルのナノ網目構造の
不均一性解析～均一な網目を構築するための重合条件の検討
Inhomogeneity Analysis of Nanometer-scale Network
Structure in Polymer Gels by Scanning Microscopic Light
Scattering- Determination of the Preparing Condition to
Build a Homogeneous Network

古川 英光*・丹 紀子*・堀江 一之*

Hidemitsu FURUKAWA, Noriko TAN and Kazuyuki HORIE

1. はじめに

ゲルの作り方にはいろいろあるが、多かれ少なかれ必ず不均一性や欠陥が網目構造に記憶されてしまう¹⁾。ゲルには化学ゲルと物理ゲルがあるが、特に化学ゲルの場合は高分子の鎖同士が共有結合で架橋されるので、一度できてしまった架橋体は鎖の切断がない限りは未来永劫同じ構造を保つことになる。そのために作り方が重要になる。同じ材料を使っても作り方によって出来映えが大きく変わってしまうとはまるで料理のようである。面白いがやっかいである。

一方、高分子ゲルに関する学問は、ゲルの網目構造をまるでジャングルジムのように整った構造であると理想化したところから始まっている。同じ長さの高分子鎖をたくさん用意して、その末端を決まった分岐数になるように架橋していく。理想的にはそうやってジャングルジムのように整った網目を構築できる。理想的な網目構造は網目サイズがすべて一緒なので理論的な扱いに好都合である。Flory は網目構造の理想化をうまく適用してゲルの膨潤-収縮を説明するすばらしい統計物理を作り出した²⁾。それを基にゲルの体積相転移現象が予言され³⁾、発見された⁴⁾。

しかし、理想的な網目構造と現実の網目構造には大きな隔たりがあるから、既存のゲル理論で現実の現象を説

古川 英光

略歴: 1996年 東京工業大学大学院理工学研究科 物理学専攻博士課程修了, 同年 東京工業大学工学部高分子工学科助手, 2002年 東京農工大学工学部有機材料化学科助手, 現在に至る。

専門: インテリジェント材料, ソフトマター物理学。

趣味: 音楽鑑賞, D.I.Y.

丹 紀子

略歴: 2002年 東京農工大学工学部応用化学科卒業, 同年 東京農工大学大学院工学研究科応用化学専攻入学, 在学中。

趣味: 旅行, ビール鑑賞, 料理

堀江 一之

略歴: 1966年 東京大学大学院理学研究科 化学専門課程修士課程修了, 同年 東京大学宇宙航空研究所助手, 1981年 同工学部境界研助教授, 1989年 同先端科学技術研究センター助教授, 1990年 同工学部教授, 2001年 東京大学名誉教授, 同年 東京農工大学工学部教授。

趣味: 卓球, スラブ系の言語, 都下散歩

* 東京農工大学工学部有機材料化学科
東京都小金井市中町 2-24-16 〒152-8552
Department of Organic and Polymer Materials Chemistry,
Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture
and Technology
2-24-16 Naka-cho, Koganeishi-shi, Tokyo 152-8551,
Japan

明しようとすると思われ。だからゲル理論がそれ自身でどんなに発展したとしても、「そんな理想的な網目のゲルは存在しないのだから、理論なんて意味がない」という極論的批判はまぬがれない。学問の発展においてこれほど不幸な状況はない。この状況を打開するためには双方からの歩み寄りが必要である。一つは現実の網目構造を正しく表現できるように理論を改良することであり、いま一つは理想的な網目構造を作ることである。どちらもゲルとは何かという本質を理解する上で、不可欠なアプローチだと思われる。

現実の網目構造をありのままに捉えて正しく理解しようという試みについて、我々は走査型顕微光散乱 (SMLS) という新しい測定法を提案した^{5,6)}。顕微鏡と光散乱を組み合わせたようなこの装置によって、従来よりもずっと詳しく網目構造に関する情報が得られるようになってきた。これについては既に別の場所でも紹介した⁵⁾。一方、網目構造を理想的にするという逆方向の試みも重要であると考え、均一な網目構造を構築する合成条件の検討を行っている。まだ取り組み始めたばかりだが、その延長線上にはいろいろな発展が考えられる。

本総説では、如何にして理想的な網目構造を作ることについて我々が取り組み始めた試みについて報告する。

2. ジャングルジム型ポリイミドゲル

理想的な網目構造を構築する試みとして、(シリコンゴム) ポリシロキサンゲルの系はたくさん研究されている。重合度のそろった線状高分子鎖を末端架橋でつなぐことで、まるで魚採り網のような構造ができると考えられる。

しかし、実際にはそう簡単ではない。末端架橋反応を起こすためには、鎖の末端が架橋剤と出会う必要があるが、それにはある程度の濃度が必要である。濃度を上げると当然鎖同士が絡み合うので、魚取り網は実現できなくなる。また、理想的には 100% 架橋反応が進む必要があるが、なかなかうまく行かないので、現実には架橋剤を多目に入れたりする工夫をする。

シリコンゴムは、調製法によって柔軟性を自在に変えることができる上に、耐熱性や耐薬品性にも優れているので多方面に利用されている。しかし、シリコンゴムをやわらかく膨潤させた状態で、衝撃吸収材料や成形医療材料として用いようとすると、網目の欠陥に起因する破壊や物質のしみ出しが無視できないようである。このように屈曲性の高い高分子を末端架橋して理想的な網目を構築しようとすると原理的に難点があると考えられる。

そこで絡み合いが起きないようにする一つのアプローチとして、剛直で棒のような鎖を用いる方法が考えられる。我々が最近報告したポリイミドを主鎖骨格に用いる末端架橋ゲルの合成法は、これに相当する⁷⁾。図 1 にその合成スキームの一例を示す。合成の過程では、まず酸二無水物とジアミンを化学量論比が $X+1:X$ となるように反応させて長さのそろった剛直なオリゴマーを作成する。それを溶媒 (NMP や DMF など) に溶かして対称型三官能性末端架橋剤 TAPB で架橋し、アミド酸ゲルを調製する。溶媒を含んだ状態で熱イミド化すれば、ポリイミドゲルができる。この系を使えば、実際にジャングルジムのような骨格を持ったゲルを合成できる可能性がある。

図 1 ポリイミドゲルの合成スキームの一例。酸二無水物 PMDA とジアミン ODA からオリゴイソイミドを合成し、対称型三官能性アミン TAPB で末端架橋し、イミド化反応によってポリイミドゲルを調製する。ODA の代わりに PDA を用いると、より剛直な網目に行うことができる。

3. 走査型顕微光散乱 (SMLS)

ジャングルジムのようなゲルを合成するためには、用いるモノマーや架橋剤を工夫するだけでなく、重合条件を検討する必要がある。具体的には、ゲルを重合する際の仕込み濃度によって異なる網目構造が合成される可能性がある。図2にそのイメージを示した。仕込み濃度が低いときには網目が空間に行き渡らずに欠陥の多い網目構造ができることが予想される。一方、仕込み濃度が高いときには高分子鎖同士の絡み合いが多くなり、

図2 網目構造の濃度依存性の概念図。(a) 仕込み濃度が低く、欠陥の多い網目構造。(b) 仕込み濃度がちょうど良く、均一な網目構造。(c) 仕込み濃度が高く、絡み合いやぶら下がり鎖が多い網目構造。

混み合っただれた網目構造ができると予想される。

したがって最も整った網目構造ができあがるようなちょうど良い仕込み濃度を決定する必要がある。そのためには、合成したゲルの網目構造がどのようになっているかを詳しく調べなくてはならない。

SMLSを用いるとゲルの網目構造について均一・不均一の度合いを調べることができる⁵⁾。SMLS装置の概略を図3に示す。SMLSが従来の光散乱装置と異なる点は、(1) 入射光の集光や散乱光の検出部分に対物レンズを用いて、散乱が起こる部分(散乱体積)を小さく絞っていること、(2) 試料を走査ステージを用いて、散乱体積の位置を変えながら測定ができること、の二点がある。

SMLSの活用法はいろいろあるが、ここではゲルの網目構造のキャラクタリゼーションに適したアンサンブル平均測定について紹介する⁶⁾。実際のゲルは光散乱の観点からは非常に不均一なので、局所的な測定だけでは「木を見て森を見ず」というような状況に陥ってしまうので、解析方法を工夫する必要がある。図4に解析方法の手順を示した。SMLSを用いると試料中の複数の場所で連続的に散乱光強度 I を走査測定できる。各場所

走査型顕微光散乱(SMLS)

図3 走査型顕微光散乱の概略図。試料管を上下に走査することで、数 μm ステップの測定が可能となり、右下に示したような、空間領域と時間領域の双方における揺らぎの構造を調べることができる。

図4 走査型顕微光散乱を用いた解析方法の手順。

得られた時間平均散乱光強度 $\langle I \rangle_t$ から、空間-時間平均散乱光強度 $\langle \langle I \rangle_t \rangle_{sp}$ を算出することができる。空間平均と時間平均の両方を厳密に行うので、こうして算出した散乱光強度を $\langle \langle I \rangle_t \rangle_{sp} = \langle I \rangle_{en}$ と表し、「アンサンブル平均」散乱光と呼ぶ。SMLS の一つの特徴は、こうしたアンサンブル平均の観測量を厳密に測定できることであり、不均一なゲルの構造を正しく解析することができる。

散乱光の時間的変化を相関関数として観測すると試料内部における緩和現象についての知見が得られる。これを動的散乱 (DLS) と呼ぶ。ゲルの場合には DLS で測定された緩和時間から網目サイズを決定することができる。最近我々は SMLS を使って厳密にアンサンブル平均相関関数 $g_{en}^{(1)}(\tau)$ を求める式を提案した⁸⁾。以下に説明するように $g_{en}^{(1)}(\tau)$ を用いるとゲルの網目構造のキャラクタリゼーションが可能になる。

4. 末端架橋ゲルの仕込み濃度依存性

SMLS を使って均一な網目の合成条件を決定した例を紹介する^{9,10)}。SMLS 用の試料として長さを変えたイソイミドオリゴマー-OiI (PMDA/ODA) ($X+1/X$), ($X=3, 7, 18$) を TAPB で末端架橋し、透明なゲルを合成した。PAA (OiI (PMDA/ODA) ($X+1/X$)-TAPB) を様々な仕込み濃度 C (wt%) で調製し、その網目構造に含まれる不均一性の度合いを SMLS を使って調べた。

図5 ポリアミド酸 PMDA/ODA ゲルにおけるアンサンブル平均散乱光強度の静的成分 $\langle I_s \rangle_{en}$ と動的成分 $\langle I_d \rangle_{en}$ の仕込み濃度 C に対する依存性。X はオリゴマーの長さ。曲線は目安のために引いた。溶媒は DMAc で合成したままの as-prepared 状態で測定を行った。散乱角は 60° で、測定温度は 30°C 。

図5に $g_{en}^{(1)}(\tau)$ を用いて求めたアンサンブル平均散乱光強度の静的成分 $\langle I_s \rangle_{en}$ と動的成分 $\langle I_d \rangle_{en}$ の仕込み濃度依存性を示す。それぞれの長さのオリゴマーについて $\langle I_s \rangle_{en}$ が極小になる濃度がある。 $\langle I_s \rangle_{en}$ は入射光の波長と散乱角で決まるサブミクロンスケールの静的な不均一性の強度に対応しているので、 $\langle I_s \rangle_{en}$ が極小になる濃度はサブミクロンスケールで均一な網目ができる最適濃度と考えられる。一方、 $\langle I_d \rangle_{en}$ はオリゴマーの長さによらず、濃度だけに依存する。これはビニルポリマーゲルでも観測されている現象⁶⁾であり、動的揺らぎが熱揺動に起因することを示している。

図6に $g_{en}^{(1)}(\tau)$ から逆ラプラス変換を用いて数値的に求めたアンサンブル平均緩和時間分布 $P_{en}(\tau_R)$ の仕込み濃度依存性を示す。 $P_{en}(\tau_R)$ に見られるピークは網目のブラウン運動に対応しており、ゲルモードと呼ばれるものである。仕込み濃度によってピークの位置が変わるとともに、分布の幅も変わる。

$P_{en}(\tau_R)$ はゲルモードのピークの分布はゲル全体に含まれる網目サイズの分布に対応していると考えて解析することができる⁶⁾。誤解を恐れずに言うと、高分子溶液における分子量分布に相当する。ここでは分布関数のかたちとして、対数ガウス分布関数 $P_{en}(\tau_R) = N \exp[-(\log_{10} \tau_R - \mu)/2\sigma^2]$ を仮定して数値的なフィッティングを行うことにより、平均の緩和時間 $\langle \tau_R \rangle = 10^\mu$ と分布の幅 σ を決定した。

図6 ポリアミド酸 PMDA/ODA ゲルにおけるアンサンプル平均緩和時間分布 $P_{en}(\tau_R)$ の仕込み濃度 C に対する依存性。図はオリゴマーの長さが $X=3$ のときの測定結果。

図7 ポリアミド酸 PMDA/ODA ゲルにおける協同拡散係数 D_{coop} と網目サイズ 2ξ の仕込み濃度 C に対する依存性。X はオリゴマーの長さ。曲線は目安のために引いた。

緩和時間 $\langle\tau_R\rangle$ から、DLS の関係式 $\langle\tau_R\rangle = 1/(q^2 D_{coop})$ (q は散乱ベクトルの大きさ) を用いるとゲルモードの協同拡散係数 D_{coop} を求めることができる。また、Einstein-Stokes の式 $D_{coop} = k_B T / (6\pi\eta\xi)$ (η は溶媒の粘性率) を用いると、 D_{coop} から直接ゲル網目のサイズ 2ξ を決定できる。図7に D_{coop} と 2ξ の濃度依存性を示す。このゲルの網目サイズは仕込み濃度に依存し、網目サイズが最も小さくなる仕込み濃度が存在することが分かった。

さらに図8には σ の仕込み濃度依存性を示した。 σ の極小値は網目サイズ分布が最も小さくなる仕込み濃度に対応していると考えられ、ナノスケールで欠陥の少ない均一な網目ができる最適な濃度であると考えられる。

図8 ポリアミド酸 PMDA/ODA ゲルにおける緩和時間分布の幅 σ の仕込み濃度 C に対する依存性。X はオリゴマーの長さ。曲線は目安のために引いた。

5. 最適仕込み濃度と網目構造

前節のような解析結果を組み合わせることにより、サブミクロンスケールやナノスケールで均一な網目構造ができる条件を決定することができる。図9に上述した $\langle I_s \rangle_{en}$, D_{coop} , σ から決まる最適重合濃度を示した。図には PAA (OiI (PMDA/ODA) (X+1/X)- μ -TAPB) ゲルの他に、ODA の代わりに剛直な構造をもつモノマーである PDA を用いた PAA (OiI (PMDA/ODA) (X+1/X)- μ -TAPB) ゲルについての測定結果も示した。PMDA/ODA 系のゲルでは $\langle I_s \rangle_{en}$, D_{coop} , σ から決まるそれぞれの最適仕込み濃度が近く、その近くの濃度で合成すればナノスケールからサブミクロンスケール

図9 $\langle I_s \rangle_{en}$, D_{coop} , σ から決まる最適重合濃度。二種類のポリアミド酸ゲル (PMDA/PDA 系と PMDA/ODA 系) についての結果を示す。PMDA/PDA 系については $X=3$ のときに、 $\langle I_s \rangle_{en}$ から決定した濃度領域と D_{coop} , σ から決定した濃度領域に明確な差が見られる。

図10 主鎖の剛直性によって異なる網目構造形成の模式図。

まで均一なゲルを調製することが可能であることが予想される。そのような組成で合成し、化学イミド化と熱イミド化を経て得られたPI (OI (PMDA/ODA) (X+1/X) -レー-TAPB) は溶媒を含んだ状態で数百 Mpa という非常に大きな弾性率が得られることが分かった。

一方、PMDA/PDA 系のゲルでは、ナノスケールで均一になる仕込み濃度と、サブミクロンスケールで均一になる仕込み濃度に違いが見られる。系統的な測定結果を基に考察を行ったところ、PMDA/ODA 系のゲルと PMDA/PDA 系のゲルでは、網目構造の濃度依存性に違いが存在することが分かった^{9,10)}。図10にその模式図を示した。このような濃度依存性はオリゴマーの剛直性の違いに起因するゲル化過程の違いを反映していると考えられる。

剛直な PMDA/PDA 系のゲルでは、ゲル化過程の初期に多数のミクロゲル粒子が生成する。これらの粒子内部の網目構造は比較的均一である。ゲル化過程の後期にこれらのミクロゲルが合体してマクロゲルが形成されるが、重合反応の進行に伴い網目構造の局所的な高密度化が進んで網目サイズ分布が乱れる。

一方、半剛直な PMDA/ODA 系のゲルでは、ゲル化過程の初期に比較的粗な網目構造が系全体に行き渡り、マクロゲルが形成される。重合反応の進行に伴い内部の網目が空隙を埋めるように形成され、ナノスケールからミクロンスケールにわたって比較的均一な構造ができる。更に反応が進むと、局所的に高密度化により網目が不均一になる。

以上の結果から、完全に剛直なオリゴマーよりも、多少屈曲性があるオリゴマーを用いた方が、理想的な網目構造に近くなるということが示唆された。このようなアプローチにより、理想に近い網目構造の構築を目指したい。

6. まとめ

SMLS を用いると均一な網目構造を合成するための重合条件を決定できることを説明した。最近、我々はジャングリズムのように均一な網目構造を持つこのタイプのゲルの主鎖に、光異性化反応を起こすアゾベンゼン基を導入することによって光照射によってマクロ変形するゲルの合成に成功した¹¹⁾。均一な網目構造を活かせば、これまで以上に高性能で高機能なゲルを重合できる可能性がある。さらに SMLS を用いれば、重合した後の網目構造の分析だけでなく、重合反応過程の追跡、膨潤や収縮に伴う網目構造の変化などを詳しく調べることができる。これらについてはまた別の機会に説明したい。

参考文献

- 1) 古川英光, 高分子加工, **49**, 353 (2000).
- 2) P. J. Flory 著・岡小天, 金丸競誌, “高分子化学 下”, 丸善 (1956).
- 3) K. Dusek, D. Patterson, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 1209 (1968).
- 4) T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 820 (1978).
- 5) 古川英光, 堀江一之, 高分子論文集, **59**, 578 (2002).
- 6) H. Furukawa, K. Horie, R. Nozaki, M. Okada, *Phys. Rev. E*, **68**, 031406 (2003).
- 7) J. He, S. Machida, H. Kishi, K. Horie, H. Furukawa, R. Yokota, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. Ed.*, **40**, 2501 (2002).
- 8) H. Furukawa, S. Hirotsu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 2873 (2002).
- 9) 丹紀子, 川岸健, 古川英光, 堀江一之, 横田力男, “高分子学会予稿集”, **52**(12), 3462 (2003).
- 10) H. Furukawa, N. Tan, Y. Miyashita, K. Horie, R. Yokota, in preparation.
- 11) H. Furukawa, M. Yoshikawa, T. Watanabe, K. Horie, Abstracts of 21st Internat. Confer. Photochemistry, Nara, July, p 229 (2003).
- 12) 日本ポリイミド研究会編, “最新ポリイミド～基礎と応用～”, エヌ・ティー・エス (2002).