高分子ゲルのナノスケールダイナミクス

高橋伸明・金谷利治
(京都大学化学研究所)

Nanoscale Dynamics of Polymer Gels

Nobuaki Takahashi, Toshiji Kanaya
Institute for Chemical Research, Kyoto University

ABSTRACT

Neutron spin-echo (NSE) measurements have been performed on three types of poly(vinyl alcohol) (PVA) gels; two physical gels and one chemical gel. The first one was a PVA gel in a mixture of deuterated dimethyl sulfoxide (DMSO- d_6) and D_2O with volume fraction of DMSO- d_6 being 0.6, in which cross-links are made of crystallites. On the basis of NSE results, small-angle neutron scattering (SANS) intensity was divided into static and dynamic fluctuations to find that the static fluctuations were dominant in the present Q range. The dynamic fluctuations are analyzed in terms of fluctuations of cross-links in the quasi-equilibrium position. The second one was PVA in aqueous borax solution. The intermediate scattering functions of the gel as well as the sol were well described by the Zimm mode and the gel mode in Q regions of above and below a critical Q_c . The last one was the chemically cross-linked PVA gel. The intermediate scattering function was also described by Zimm mode in a short-time region, suggesting that the gel behaves like sol. However, in a long-time region, the data points deviated from Zimm function, suggesting that the long-time dynamics was restricted by the cross-links made of covalent bonds.

Keywords: gel, poly(vinyl alcohol), local dynamics, neutron spin echo

1. はじめに

高分子ゲルは高分子鎖が架橋点により三次元的に連結し形成された網目の溶媒膨潤体として定義される[1]。そのため、構造はもちろん材料開発に係る基礎物性も架橋点の種類、形成メカニズム、密度、分布などに強く依存する。数少ない平衡状態にあるゲル(水素結合などの物理的相互作用による架橋点を持つゲルやトポロジカルな絡み合いで網目が形成されているポリロタキサンゲルなど)を除けば、ほとんど全てのゲルは非平衡に架橋が形成される系であり、その過程で架橋構造が凍結されてしまう。例えば瞬時に架橋を施し平衡状態の網目構造を凍結できたとしても、温度や溶媒条件などおかれている状況が変化すれば、その網目構造はもはや非平衡状態に存在する。そういった意味でゲルは本質的に凍結された不均一性を持つ。同時にゲルは幅広い長さスケールで静的階層構造を持つため、凍結された不均一性(静的密度揺らぎ)と動的密度揺らぎをサイズの関数として評価することが重要になる。サブミクロンオーダーのダイナミクスとしては、ゲルモード[2]が特徴的である。単独の高分子鎖の並進拡散とは異なり、架橋を有するため網目が共同的に拡散するモードが動的散乱(DLS)によりとらえられる[3]。

近年、中性子スピネコー(NSE)装置を用いた研究が報告されはじめている[4-6]。NSEが走査する時空間スケールは、サブナノから数百ナノ秒、サブナノから数十ナノメートルであり、DLSよりローカルなダイナミクスを調べることが出来る。この領域は、ゲルに関して言えば、網目の運動モードから高分子セグメントの運動モードのクロスオーバーが見られる程度である。本稿では、異なる架橋構造を有する三種類のポリビニルアルコール(PVA)ゲルにおけるNSE測定の結果を示し、得られた中間散乱関数について議論する。

2. 実験

i) DMSO/水系 PVA ゲル (PVA-in-DMSO/water)

ユニチカ(株)製の完全ケン化アタクチック PVA(重合度 1730, 分子量分布 1.97)を重水素化ジメチルスルホキシド(DMSO- d_6)と重水(D_2O)を体積比 3:2 で混合した溶媒に、PVA 濃度(C_p)が 5 g/dl になるよう調整しオートクレーブ中で溶解させた。NSE 用セル中でこの高温溶液を 25 °C, 24 h 放置しサンプルとなるゲルを得た。

ii) PVA ホウ酸ゲル (PVA/SB)

溶液中での結晶化を阻害するため、ケン化度 87.89 mol% のアタクチック PVA(重合度 600)を用

いた。あらかじめ準備した PVA の 12 wt% 重水溶液、ホウ酸ナトリウム(SB; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)の 6 wt% D_2O 溶液を同量混合し D_2O で希釈することにより、各サンプルに含有される SB のモル数は PVA モノマーのモル数の半分に became ようにした。サンプルは、粘度が 5 桁異なる ($2 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $4 \times 10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) 二種類の濃度(PVA 濃度が 2.4, 4.8 wt%)のものをを用いた[7]。

iii) 化学架橋 PVA ゲル (PVA/GA)

上記 i) と同じ PVA を用いた。PVA の重水溶液(10 g/dl)をグルタルアルデヒド(GA)の重水溶液(2.5 wt%)を用い酸性条件下で化学架橋させた。サンプルゲル中の PVA 濃度は 8 g/dl、架橋度は GA 濃度 ($C_{\text{GA}} = 0, 6.4, 9.6, 12.8 \text{ mM}$)の関数とした。

iv) 測定

分光器は、SANS-U 及び ISSP-NSE(ともに日本原子力研究所改 3 号炉ガイドホール)を用いた。SANS は $0.004 < Q [\text{\AA}^{-1}] < 0.2$ の範囲で、NSE は $0.03 < Q [\text{\AA}^{-1}] < 0.12$ 、Fourier 時間は 0.08 から 15 ns の範囲でそれぞれ測定した。

3. DMSO/水系 PVA ゲル (PVA-in-DMSO/water)

背景として、このゲルの階層構造[8]について簡単に紹介する。幅広い Q 範囲における散乱測定から、架橋点は半径が約 7 nm の微結晶であり、その最近接間距離が約 20 nm であること、及びゲル化過程でスピノダル分解型のミクロ相分離が進行し、サブミクロンオーダーの高分子濃厚相と希薄相の共連続構造が存在していることが分かった。Fig.1 に SANS, NSE それぞれから得られた散乱強度を示す。NSE から得られた、Fourier 時間 $t = 0$ における中間散乱関数 $I(Q, 0)$ (図中 $\square$)は、SANS 強度(+)とその Q 依存性が良く一致した。さらに NSE において走査した Q 領域が図中実線のようにほぼ Porod 則が成立する領域であり、結晶表面が滑らかであることを示している[8]。

Fig.1. Scattering intensities of PVA-in-DMSO/water gel measured by SANS-U (+) and NSE ($\square$) spectrometers. The intensity by NSE is divided into the static ($\bullet$) and dynamic ($\blacksquare$) fluctuations.

次に NSE で観測された規格化中間散乱関数 $I(Q, t)/I(Q, 0)$ を Fig.2 に示す。一見して緩和の程度が非常に小さいことが分かる。詳細を見ると短時間側(2 - 3 ns)に速い緩和過程と、長時間側($t > 3 \text{ ns}$)

に架橋点の寿命が無限時間であることに起因すると考えられる非緩和項の存在が示唆された。そこで、次式のように中間散乱関数が緩和項と非緩和項の足し算で記述できるとした

$$\frac{I(Q, t)}{I(Q, 0)} = f_n(Q) + [1 - f_n(Q)]F(Q, t). \quad (1)$$

ここで、 $f_n(Q)$ は非緩和成分の比率、 $F(Q, t)$ は緩和関数であるが、ここでは単一指数関数型を仮定した。測定点は図中実線が示すとおり式(1)によって良く再現される。フィッティングの結果から $f_n(Q)$ を見積もり、散乱強度を静的成分 [$f_n(Q) \cdot I(Q, 0)$]と動的成分 [$(1 - f_n(Q)) \cdot I(Q, 0)$]に分解したところ(Fig.1), この Q 領域における散乱強度は静的成分(図中)が支配的であることが分かった。

Fig.2. Normalized intermediate scattering functions of PVA-in-DMSO/water gel measured by NSE spectrometer. Solid lines are the results of fits with eq. (1).

ここで、当該 Q 範囲における静的・動的成分の比率について、NSE を用いた他のゲルに関する研究例と比較してみる。poly(*N*-isopropyl acrylamide)ゲルの小角散乱強度は、 $Q < 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ では静的成分が支配的であるが、我々が測定した範囲($0.03 < Q [\text{\AA}^{-1}] < 0.12$)においては、動的成分が支配的である[6]。また、poly(fluorosilicone)ゲルは、 $0.06 \text{ \AA}^{-1}$ 以下では静的成分が支配的であるが、それ以上広角側ではほとんど動的揺らぎが支配的である[4]。これら二種類の報告と比較すると、このゲルは $0.12 \text{ \AA}^{-1}$ というかなり広角まで静的成分が支配的であることがわかった。このような特徴はどこからくるのだろうか。

分離した各成分について考えてみる。動的成分の特性緩和時間 τ_f は、TOF 型分光器(LAM80-ET)により、 $Q = 0.28 \text{ \AA}^{-1}$ において 2.0 ns と見積もられた。NSE の Q 範囲はこれより少し小角であるから、 $\tau_f \geq 2 \text{ ns}$ 程度と考えられる。この動的揺らぎは何に起因するのか。測定 Q 範囲は実空間では 5 ~ 20 nm に対応しており、可能性として半径 7 nm の微結晶と、架橋点間(tie-chain)やダングリングのアモルファス鎖が考えられる。Fig.1 より測定 Q 範囲が Porod 則に従い微結晶表面の相関を示していることから、前者のほうが確からしい。そこで架橋点が準平衡点を中心に架橋によって制限された空間内をランダム運動しているモデルを仮定する。

このとき距離 l における架橋点の存在確率は Gauss 関数に従うので、弾性散乱強度を与える非緩和項の Q 依存性は以下のように記述できる

$$f_n(Q) = \exp(-\langle l^2 \rangle Q^2 / 3). \quad (2)$$

ここで、 $\langle l^2 \rangle$ は平均二乗変位であり、 $\log f_n(Q)$ を Q^2 に対してプロットしたところ、非常によい直線性が得られることがわかった(Fig.3). この傾きから $\langle l^2 \rangle$ を見積もり、 $\sqrt{\langle l^2 \rangle} = 0.79$ nm を得た. これは架橋点が自身の半径(7 nm)の 11 %程度の大ささで熱揺らぎをしていることを示している.

Fig.3. Logarithm of the non-decaying component $f_n(Q)$ is plotted against Q^2 . Straight line is result of fit with eq. (2).

一般的に、NSE の時空間スケールにおいて観測される高分子熔融体や溶液のダイナミクスは、Rouse [9]や Zimm [10]などのセグメント運動や reptation [11]などの高分子鎖の運動による緩和を示すことが多い. それでは何故、このゲルにおいては tie-chain やダングリングのアモルファス鎖の運動がとらえられずに、架橋点の熱揺らぎが観測されたのだろう. それはこの系のゲル化メカニズムに依るものと考えられる. 架橋点は微結晶であるため、その成長に伴に tie-chain やダングリング鎖は微結晶に取り込まれ、前者はピンピンに張り後者は少なくなる. その結果アモルファス鎖のセグメント運動が制限され、NSE 測定にとらえられなかったのではないだろうか. さらに、架橋点自身の運動もピンピンに張った tie-chain により制限されるため、特性時間 2 ns 程度という比較的速いランダム運動を制限された空間内で行っているものと結論づけることが出来る.

4. PVA ホウ酸ゲル (PVA/SB)

二つ目は PVA ホウ酸ゲルである. 架橋点は、ホウ酸と PVA の水酸基間の水素結合により形成されているため、上述した DMSO 系のゲルと異なり有限の寿命を持つ. このように交換可能な架橋構造を持つため緩和時間約 0.1 s の流動性を有し[12], 厳密にはゲルではないが、粘度が 5 桁異なることを考慮し PVA 濃度が 2.4 wt% のものをゾル, 4.8 wt% のものをゲルと呼ぶこととする. ゾルの規格化中間散乱関数を Fig.4 inset に示す.

Fig.4. Zimm scaling plot of PVA/SB sol. Solid line is the master curve theoretically calculated from eq. (3). Inset shows normalized intermediate scattering functions of the sol.

Fig.2 とは異なり、時間無限大で完全に緩和するような過程の存在が示唆された. 溶液の高分子セグメントダイナミクスとしては Zimm モード(流体力学的相互作用を考慮したバネ・ビーズモデル)がよく知られており、干渉性の中間散乱関数が以下のように計算されている[10]

$$\frac{I(Q,t)}{I(Q,0)} = \int_0^\infty du \exp \left\{ -u - (\Gamma_z t)^{2/3} h \left[\frac{u}{(\Gamma_z t)^{2/3}} \right] \right\}$$

$$h(y) = \frac{4}{\pi} \int_0^\infty dx \frac{\cos x^2}{x^3} [1 - \exp(-y^{-3/2} x^3)] \quad (3)$$

$$\Gamma_z = \frac{1}{6\pi} \frac{k_B T}{\eta_s} Q^3$$

ここで Γ_z , η_s はそれぞれ Zimm モードの緩和速度と溶媒粘度を示す. (3)式より $I(Q,t)/I(Q,0)$ は Zimm time $[(Q^3 t)^{2/3}]$ でスケール出来ることが分かる. Fig.4 にその結果を示すが、理論式から計算したマスターカーブ (図中実線)に乗ることが示された. 次にゲルの $I(Q,t)/I(Q,0)$ を Fig.5 inset に、その Zimm スケーリングの結果を Fig.5 に示す.

Fig.5. Zimm scaling plot of PVA/SB gel. Solid line is the master curve theoretically calculated from eq. (3). Inset shows normalized intermediate scattering functions of the gel.

ゾルの場合と同様に式(3)で示される理論曲線にのることが示された。このときの緩和速度 Γ_z をそれぞれ見積もったところ、ゾルの緩和速度はゲルの高々2.2倍程度であった。つまり、マクロなダイナミクス($Q=0$)の指標である粘度は5桁異なるゾルとゲルのローカルダイナミクスは2倍程度しか変わらないことを示している。この理由を説明するため、緩和速度の Q 依存性についてFig.6に示す。NSEからは、 $\ln[I(Q,t)/I(Q,0)]$ の初期勾配から求めた第一キュムラント Γ を示しており、より小角のダイナミクスについては、根本ら[7, 13, 14]のDLSによる結果を参考に見積もった。

Fig.6. Decay rates Γ evaluated by NSE and DLS are plotted against Q in double logarithmic form.

まず広角から見ていくと、緩和速度が Q^3 に比例する領域が存在する。これは Zimm モードを示し、溶液中の高分子鎖のセグメント運動を示唆している。小角に進むと、 Q^2 への crossover が現れる。これは gel モードを示し、網目の協同運動を示唆している。実は Fig.4.5 で試行したスケーリングでは、Zimm time が小さすぎて gel モードは確認出来ていなかった。また、crossover はゾル(2.4 wt%)とゲル(4.8 wt%)でそれぞれ 0.060, 0.075 $\text{\AA}^{-1}$ であり、実空間では 10.5, 8.38 nm に対応している。Zimm モードから gel モードへの crossover はすなわちメッシュサイズに対応しており、その濃度依存性が $2^{1/3}$ に従うことから、網目の均一性が示された。また、ゲルだけでなくゾルも gel モードを示すことから、本質的に網目を決定している要素は、高分子鎖の重なり(絡み合い)であり、ホウ酸による架橋構造が gel モードを示すことに必ずしも必要でないことを示唆している。これは高分子溶液に見られる挙動に酷似している[15, 16]。さて、ここでさらに小角に目を移してみる。根本ら[7, 13, 14]によると、DLS の Q 領域に二種類の運動モードがあることが示されている。すなわち、緩和速度が Q^2 に比例す

る gel モードと、 Q に依存しない slow モードである。我々のサンプルに近い系の結果を Fig.6 に示す。まず、gel モードだが、ゾル(2.4 wt%), ゲル(4.8 wt%)両方において NSE の結果の延長線上に存在することが分かった。つまり、少なくとも 10 nm から 1.5 μm の範囲で網目の協同拡散運動が存在することが分かる。また、 Q に独立な slow モードがゲル(4.5 wt%)の場合にのみ存在し、対応する緩和時間($\tau_s = 0.21$ s)は mechanical relaxation time τ_m とほぼ一致することから、ネットワーク上の一時的な架橋点における連続的な結合-解離プロセスによる緩和運動を示していると結論づけられている。ゲル化臨界濃度以下の場合には上記の意味での運動モードは存在せず、slow モードは gel モードより高々一桁遅い領域に Q^2 の依存性を持って存在する。これは、PVA/SB complex の並進拡散を示していると考えられる。

緩和速度の Q 依存性を広い時空間スケールで調べるにより、動的階層構造とも言うべき情報を示すことが出来た。その結果、ゲル化臨界濃度を越えることにより粘度が発散する原因は、NSE で観測された運動モード(Zimm 及び gel モード)によるものではなく、DLS で観測されたホウ酸架橋の結合-解離運動(slow モード)によるものであることが分かった。

5. 化学架橋 PVA ゲル (PVA/GA)

最後に共有結合によって形成された架橋点を有する化学架橋 PVA ゲルについて述べる。GA 濃度 6.4 mM の PVA/GA ゲルの中間散乱関数は、その緩和挙動が PVA/SB 系のそれと類似していた。そこで式(3)に従い Zimm スケーリングを試行した。その結果を Fig.7 に示す。

Fig.7. Zimm scaling plot of PVA/GA gel. GA concentration was 6.4 mM. Solid line is the master curve theoretically calculated from eq. (3).

短時間側では Zimm モードの理論曲線に従うが、長時間側においては理論曲線の上方に外れてくる傾向が見られる。PVA/GA ゲルの架橋点は PVA/SB ゲルと異なり、3 で述べた PVA-in-DMSO/water ゲルの架橋点と同様に無限大の寿命を持つ。この架橋点の無限寿命効果が緩和出来ない成分として効くため、長時間側では Zimm モードから外れるの

ではないかと考えた。そこで、本系の間中散乱関数は以下のように Zimm 緩和関数 $F_{\text{Zimm}}(Q, t)$ と非緩和成分の足し算で記述できるとした

$$\frac{I(Q, t)}{I(Q, 0)} = f_n(Q) + [1 - f_n(Q)] F_{\text{Zimm}}(Q, t). \quad (4)$$

式(4)に従い $Q = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ における中間散乱関数をフィットした結果を Fig.8 に示す。

Fig.8. Normalized intermediate scattering functions of PVA/GA gels with various C_{GA} at $Q = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$. The solid line is Zimm master curve and the other lines are the results of fits with eq. (4).

まず、架橋を導入しなかった場合($C_{\text{GA}} = 0.0$)は式(4)において $f_n(Q) = 0$ 、つまり Zimm 関数に従う。架橋濃度を変化させると、その効果は緩和速度にはほとんど影響せず、非緩和成分 $f_n(Q)$ の比率上昇として現れた。誌面の都合上記載しなかったが、高い高分子濃度($C_p = 8.0 \text{ g/dl}$)における SANS 測定の結果は、架橋剤濃度に依存した散乱強度を与えなかった。つまり、高い高分子濃度における化学架橋の導入効果は、小角領域の静的構造変化としては現れず、ローカルダイナミクスにおける非緩和成分の増大という形で現れることが分かった。

6. おわりに

NSE 分光器を用い、三種類の架橋構造を持つ PVA ゲルのダイナミクスを調べた。時空間領域はそれぞれ、 $0.1 \sim 20 \text{ ns}$ 、 $5 \sim 20 \text{ nm}$ 程度に対応しており、それぞれのゲルから特徴的な結果を得ることが出来た。最後に三種のゲルを簡単に比較して本稿を締めくくる。PVA-in-DMSO/water ゲルの小角散乱強度は、静的成分が支配的であることが他のゲルと比較して非常に特徴的であった。これは架橋点の生成メカニズムに依ると結論づけた。PVA/SB ゲルは、溶液的性質(Zimm モード)とゲルの性質(gel モード)を示した。NSE と DLS の結果を合わせた広い Q 範囲での運動モード解析から、ゲル化による粘度発散は、NSE の時空間領域における運動モードと関連性が無いことが分かった。化学ゲルである PVA/GA ゲルの架橋点は共有結合により形成されている。架橋により分子鎖の運動が制限されることで、中間散乱関数は短時間では Zimm モードの緩和過程を示したが、非緩和成分が存在することが分かった。

参考文献

- [1] Y. Osada and K. Kajiwara, *Gel Handbook*, Academic Press, San Diego ; Tokyo (2001).
- [2] T. Tanaka, L. O. Hocker and G. B. Benedek, *J. Chem. Phys.*, **59**, 5151 (1973).
- [3] M. Shibayama and T. Norisuye, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 641 (2002).
- [4] A. M. Hecht, F. Horkay, P. Schlegler and E. Geissler, *Macromolecules*, **35**, 8552 (2002).
- [5] T. Kanaya, N. Takahashi, K. Nishida, K. Kaji, H. Seto, M. Nagao, Y. Kawabata and T. Takeda, *Journal of Neutron Research*, **10**, 149 (2002).
- [6] S. Koizumi, M. Monkenbusch, D. Richter, D. Schwahn, B. Farago and M. Annaka, *Appl. Phys. A*, **74**, S399 (2002).
- [7] A. Takada, P. Nishimura, A. Koike and N. Nemoto, *Macromolecules*, **31**, 436 (1998).
- [8] T. Kanaya, *Sen-i Gakkaishi*, **58**, P240 (2002).
- [9] P. G. de Gennes, *Physica*, **3**, 37 (1967).
- [10] E. Dubois-Violette and P. G. de Gennes, *Physics*, **3**, 181 (1967).
- [11] P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
- [12] T. Inoue and K. Osaki, *Reologica Acta*, **32**, 550 (1993).
- [13] N. Nemoto, A. Koike and K. Osaki, *Macromolecules*, **29**, 1445 (1996).
- [14] K. Koga, A. Takada and N. Nemoto, *Macromolecules*, **32**, 8872 (1999).
- [15] P. G. de Gennes, *Nature*, **282**, 367 (1979).
- [16] D. Richter, J. Hayter, F. Mezei and B. Ewen, *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 1484 (1978).