小角散乱による高分子ゲルの構造とダイナミクス

和泉 義信

Yoshinobu Izumi, 山形大学工学部

1. はじめに

高分子ゲル（以下「ゲル」）とは、三次元網目構造をもつ高分子で溶媒を含んだものである。ゲルの性質は、その形成過程および構成要素間の相互作用に大きく依存している。ゲルを形成過程で二つに分ける。すなわち、分子鎖間の一次（化学）結合によるゲルを化学ゲル、水素結合や微結晶形成などの二次的（物理的）結合によるゲルを物理ゲルとする。ゲルの性質を静的および動的構造に基づいて分子レベルで解明するために、これまで様々な手法が用いられてきた¹⁾。これらの手法のうち、本稿では、小角散乱²⁾に話を限定し、これを用いた物理ゲルの構造と構造形成過程のダイナミクスに関する研究の現状に焦点を絞る。さらに、対象とする物理ゲルを、ポリスチレン物理ゲルとした。これまで多くの研究がこの物理ゲルの機構解明に捧げられてきたが、今なおはっきりしない点が多い。何がその解明を遅らせているのであろうか？ 一見単純そうに見えるポリスチレン鎖は、立体規則性の点で多様性を示す。この多様性がこのゲルの機構解明を遅らせている一因ともいえる。以下、アイソタクチック、シンジオタクチック、アタクチックの3種類のポリスチレン物理ゲルについて小角散乱研究の立場からその現状を記述する。

以下、小角散乱の結果は、主として Kratky プロットの形で表示した。このプロットは当初、孤立鎖状高分子の小角散乱の中間 q 領域をあらわに表示するために導入された³⁾。ここで、 q は散乱ベクトルの絶対値を表す。鎖状高分子の回転半径を R_g 、結合長を b とすると、 $R_g^{-1} < q < b^{-1}$ の領域を意味する。このプ

ロットでは、例えば、ゲル中の孤立鎖が、ガウス鎖の場合は水平部分、棒状分子の場合は、原点を通る直線、ガウス鎖と棒状分子の中間の固さを持つ鎖状高分子の場合は、水平部分と原点を通る直線との組み合わせで特徴づけられる。ゲルの小角散乱に対する孤立鎖の寄与を除くとゲルの凝集構造が見えてくる。さらに、このプロットの積分強度は、ゲル化の程度を表すと考えられるインバリエントを評価するのににも利用される。

2. アイソタクチックポリスチレン (IPS) ゲル

1976 年、Keller らは、部分的に乾燥、延伸した IPS ゲルを用いて、X 線繊維図に 5.1 Å の新しい子午線反射を見いだした⁴⁾。その後、この反射を説明するために、IPS ゲルが TT 型 (12/1) ラセン構造からなることを提唱した。このことは、IPS のゲル化に高分子鎖の立体規則性部（結晶部）が関与することを意味している。その後、乾燥も延伸もしていない IPS ゲルは、TT 型 (12/2) ラセンでなく、TG 型 (3/1) ラセン構造からなることが他のグループにより明らかにされた^{5),6)}。現在の IPS ゲル形成機構はこの (3/1) ラセン構造に基づいている。

IPS ゲルの小角散乱研究は、10 から 1000 Å の範囲のゲルの凝集構造およびゲル中の孤立鎖のコンホメーションを明らかにする目的で行われた。IPS と希釈剤との組み合わせでは、IPS/cis デカリン系が詳細に研究された^{1),7),8)}。図 1a は、IPS/cis デカリンゲルの Kratky プロットを縦軸任意尺度で示したものである⁷⁾。試料としては、重水素化 IPS と重水素化していない溶媒の組み合わせを用いた。重水素化物と軽水素化物のコントラストの違いを考慮し、凝集構造を図 2a の 2 相モデルで近似する。この時、散乱強度 $I(q)$ は、Debye-Bueche (DB) の式

$$I(q) = c_{DB} \xi_c^3 / (1 + q^2 \xi_c^2)^2$$

和泉義信 山形大学工学部付属高分子材料研究施設 (992 米沢市城南 4-3-16) 教授、理博 1972 年北大大学院博士課程修了。1973 年北大理学部助手、助教授を経て、1990 年山形大教授。専門は高分子溶液物理、小角散乱。現在、ゾル-ゲル転移に伴う構造形成、生体高分子の溶液構造解析。

Structure and Dynamics of Polymer Gels by Small-Angle Scattering

a) 高分子は重水素化合物，希釈剤は軽水素化合物からなる。 $C_p=32.8\%$
 b) $C_p=30\%$, $C_D=1\%$, 実線は, Y. Muroga: *Macromolecules*, 21, 2751 (1988) からの計算曲線
 図 1 アイソタクチックポリスチレン($M_w=2.5 \times 10^5$)-シスデカリンゲルの Kratky プロット⁷⁾

で記述できる。ここで、 c_{DB} は定数、 ξ_g はゲルの密度揺らぎの相関長を示す。 $\xi_g=24 \text{ \AA}$ (矢印の位置) のときの DB 式を図 1a に実線で示した。この関係式は、低 q 領域の散乱データを一見再現しているように見える。しかし、高 q 領域の散乱データを再現できないばかりでなく、再現されたかに見える低 q 領域の散乱データも、絶対強度測定の結果、その絶対値が一桁以上も違うことが示された⁷⁾。その結果、図 2 a の 2 相モデルは適当でないことが結論された。

代わりに、図 2b のように、ゲルを半径 r_c の無限長の平行な棒の集合体で近似する。この時、散乱強度は、動径分布関数 $g(r)$ を用いて

$$I(q) = (\pi m_L / q) (J_1(qr_c) / (qr_c)^2) \times \{1 - 2\pi n_A \int_0^\infty [1 - g(r)] J_0(qr) dr\}$$

と書ける。ここで、 m_L は棒の単位長さ当たりの質量、 n_A は単位面積当たりの棒の数、 J_0 と J_1 はそれぞれ 0 次と 1 次のベッセル関数を表す。この式は、図 1 a の全 q 領域の散乱挙動を記述できるので、図 2 b のモデルが IPS ゲルの凝集構造を表していると考えられる。

ところで、個々の IPS 鎖は図 2b に示した鎖のようなコンホメーションをどの程度とっているのだろうか？ この検証は、全濃度を 15 か 40% の範囲で変え

a) 二相モデル

b) はしご状モデル

ここで直線は高分子鎖，○印は希釈剤を表す。
 図 2 架橋ゾーンの模式図⁷⁾

たゲルに重水素でラベルした IPS を少し混ぜた試料を用いてなされた。15% ゲルの孤立鎖は、セグメント長が 80 Å のミズ鎖で記述できた^{7a)}。絶対強度に換算した q^{-1} の散乱挙動から評価した m_L の値 (52 $\text{\AA} \cdot \text{g/mol}$) は、 12_1 (44.1) ヘリックスより 3_1 (50.8) ヘリックスの値に近いことが示された。また、30% ゲルの孤立鎖の散乱挙動には分子量依存性が見られること、ミズ鎖よりは、別の散乱関数で、より容易に記述できることが示された (図 1b)。30% 以下の濃度のゲルでは、高 q 領域で q^{-1} の共通した挙動が観測された。このことから、30% 以下のゲルでは、孤立鎖の断面因子が極めて小さいことが示唆される。これに対し、40% ゲル中の孤立鎖では、むしろ q^{-2} に近い挙動が観測された。

回転半径と分子量の点から、孤立鎖の挙動を調べて見よう。これらの量は、

$$KC_D/I_N(q) = [1/M_w(1 + q^2 R_g^2/3) + 2A_2 C_D]$$

の関係式から求められる。ここで、 $I_N(q)$ は規格化された散乱強度、 K は定数、 C_D はラベルした IPS の濃度、 M_w は重量平均分子量、 R_g は、 z 平均の回転半径、 A_2 は、第 2 ビリアル係数である。表 1 は、各ゲル濃度に対する孤立鎖の M_w と R_g 値とをまとめて示したものである。 M_w 値が GPC で得られた値とほぼ一致することから、この実験では、明らかにゲル中の

表 1 各ゲル濃度中での孤立鎖の分子量と回転半径⁷⁾

ゲル濃度 (%)	$10^{-5} M_w^{\text{SANS}}$	$R_g/\text{\AA}$
15		332 ± 30
22.5	2.2	368 ± 40
30	2.2	448 ± 60
40	2	401 ± 50

ここで、GPC から得られた分子量は、 $10^{-5} M_w^{\text{GPC}} = 2.5$ である。30% ゲルの M_w^{SANS} と R_g の値は、調整したゲルの温度 (0° または、14°C) に依らない。

孤立鎖を見ていることになる。また、孤立鎖の R_g 値が、かなり大きいことが分かる。各分子量の R_g 値はいずれも、IPS 濃度と共に増加し、30% で最大値をとり、さらに濃度が増加すると減少する傾向が見られる。濃度増加に伴う、このような複雑な散乱挙動の説明は与えられていないが、Kratky プロットの結果とは矛盾していない。ここで、 R_g が最大値をとる濃度が、高分子と溶媒の化学量論的化合物を形成する濃度にちょうど対応していることに注目しよう¹⁾。さらに、ゲルの調製温度を変えることでいくつかの新しい相構造が報告されている¹⁰⁾。また、IPS ゲルの形成はかなり速く進行することが指摘されているが、そのダイナミクスに関する研究は皆無で、今後の研究課題と考えられる。

3. シンジオタクチックポリスチレン (SPS) ゲル

1990 年、小林らは、IPS の対極に位置する SPS が高温で多くの希釈剤に溶解し、その溶液を室温に放置すると安定なゲルを生じること、そしてそのゲル中に

a) *o*-ジクロロベンゼン, b) 四塩化炭素, c) 重水素化クロロホルム

図 3 シンジオタクチックポリスチレン-希釈剤系の Kratky プロット (25°C)¹³⁾

は、かなり規則性の高い TTGG 連鎖 (結晶部) が含まれることを報告した¹¹⁾。さらに、分子レベルの構造形成とゲルに特有な 10 から数 100 Å 大の分子凝集の形成との相関を明らかにするために、小角散乱研究を行った^{12)~15)}。図 3 は、*o*-ジクロロベンゼン (a)、四塩化炭素 (b) および重水素化クロロホルム (c) 中での SPS ゲルの Kratky プロットを示したものである。曲線 a と b には、ピークが現われているが、曲線 c には全く現われていない。さらに、c のゲル形成過程では、インバリエント Q の時間変化に、顕著な濃度および温度 (図 4 参照) 依存性が見られる。図 4 の結果から、クロロホルム中でのゲル形成速度は遅く、図 3 a で観測されたのはゲルの初期構造と考えられる。このようにゲル形成に伴う分子凝集過程が、希釈剤の種類に大きく依存することおよび適当な希釈剤を用いることで、ゲル形成過程の時間変化を追跡できることが示された^{14),15)}。

4. アタクチックポリスチレン (APS) ゲル

APS を希釈剤に溶かし、低温にするとゲル化する現象は 1979 年に Baer らにより初めて見いだされた¹⁶⁾。さらに、同グループは、1983 年、分子量および希釈剤の種類を変えて広範囲な APS ゲル化の研究を行い、相図を決定し、これに基づいて APS ゲル化の機構-相分離とゲル化の競合現象-を提出した¹⁷⁾。これに対し、Guenet らは、別のゲル化機構を提出した¹⁾。提出された APS ゲルの機構の不一致は、Baer らが二硫化炭素を低温で貧溶媒、Guenet らが低温でも良溶媒と考えることから生じている。いずれが正しいかを小角散乱測定により検討した^{18)~21)}。

a) 24°C, b) 15°C, c) 10°C
図 4 シンジオタクチックポリスチレン-クロロホルムゲル化過程のインバリエント Q の時間変化 ($M_w = 36 \times 10^4$, $C_p = 7.57\%$)¹⁴⁾

a) $C_p=23\%$, 1 (300 K), 2 (280 K), 3 (270 K), 4 (260 K), 5 (250 K), 6 (230 K), 7 (220 K), 8 (210 K), 9 (190 K), 10 (180, 170 K)

b) $C_p=23\%$, $C_D=1\%$, 1 (300 K), 2 (280 K), 3 (260 K), 4 (230 K), 5 (200 K), 6 (170 K)

図 5 アタックチックポリスチレン-二硫化炭素系の Kratky プロットの温度変化 ($M_w=11.1 \times 10^4$)¹⁸⁾

図 5 a は APS/二硫化炭素系のゲル化に伴う散乱挙動の温度変化を Kratky プロットの形で示したものである¹⁸⁾。室温では典型的な良溶媒中の散乱挙動を示す。すなわち、Ornstein-Zernike (OZ) 則

$$I(q) = c_{OZ} \xi_p^3 / (1 + q^2 \xi_p^2)$$

で記述できる。ここで、 c_{OZ} は定数、 ξ_p は鎖の密度揺らぎの遮蔽長である。温度低下に伴い、Kratky プロットの低 q 領域が盛り上がり、ピークとして成長する。ピークの出現は、ほぼゲル化温度 (約 270 K) にはじまり、その成長は溶媒の凝固点 (163 K) 近くまで進行する。散乱強度の温度変化は、OZ 則と 2 節の DB 則の一般化した式との組み合わせで記述できる。温度低下に伴うゲル化の進行に伴い、Kratky プロットのピーク位置がほとんど変化せず、ピークの高さが増加する。前者は、 ξ_p の大きさが変化しないことを意味している。これに対し、後者は、定数 c_{DB} が増加すること、すなわち、 ξ_p 内の架橋点密度が温度低下に伴い増加することを意味している。したがって、温度低下に伴い、ゲルの架橋ゾーンは明確な界面を持つようになる。

図 5 b は、APS ゲル中の孤立鎖のコンホメーションの温度変化を Kratky プロットで示したものである¹⁸⁾。室温での APS 鎖は良溶媒中のコンホメーションをとっている。温度低下に伴い、鎖は、よりコンパクトな形態をとることが理解できる。この結果は、少数のラベルした高分子同志の会合が、周囲の大多數のラベルしていない高分子の存在により妨げられ、孤立鎖の温度変化が観測されたものと考えられる。

APS 孤立鎖のコンホメーション変化は、希薄溶液の R_g , M_w および Kratky プロットの温度変化からも

調べられた¹⁹⁾。しかし、この場合には、温度低下に伴い、孤立鎖の形態変化はもはや観測されず、 R_g と M_w とは二段階の急激な増加を示した。これらの量の増加する傾向は、鎖間の架橋によって生じる。さらに、希薄溶液の Kratky プロットの結果もこの結果を支持している。このように、希薄溶液の結果は、孤立鎖の温度変化でなく、孤立鎖が有限サイズの会合体高分子へと成長する過程を示している。温度低下に伴う、会合体やゲルの出現およびよりコンパクトな形態をとることなどは、“物理的結合が引力相互作用と等価である”ことを意味している。その結果、二硫化炭素が APS に対し室温で非常に良い溶媒であっても、低温では“貧溶媒として振る舞う”のであろう²⁰⁾。

より高 q (しかし $2.5 \text{ \AA}^{-1}$ 以下の) 領域の散乱実験から、温度低下に伴い、APS のベンゼン核と二硫化炭素とが分子レベルで特異的な複合体を形成することが示唆された^{18), 21)}。この複合体形成エネルギーは、熱エネルギーと同程度である。温度低下に伴い、前者が後者を凌駕するようになる。ゲル形成の最低温度近くでは、SPS ゲルとほぼ同じ位置に秩序構造を示す肩が現れることから、小林らの示した TTGG 型の短い連鎖が安定化していると考えられる^{12), 20)}。

このように APS ゲルの架橋ゾーンには、溶媒である二硫化炭素が介在することが示唆された。どのように介在しているのかその詳細な構造解析が進行中である。また、APS のゲル化を議論する際、従来の良溶媒、貧溶媒という概念は単純に適用できない (これらの概念の拡張が必要であろう)。

これまでの研究から、APS/二硫化炭素系のゲル形成はかなり早い速度で進行することが明らかとなって

きたが、そのダイナミックスの詳細は今後の課題である。

5. おわりに

以上、ポリスチレン物理ゲルの小角散乱で見える凝集構造とゲル中の孤立鎖のコンホメーションを主体に記述してきた。ここで小角散乱とは、中性子小角散乱を指している。これは、ポリスチレン物理ゲルの構造研究において、中性子小角散乱の果たしている役割が最も大きいことによる。また、この種の研究における絶対強度測定的重要性を指摘しておきたい。標題の小角散乱によるダイナミックス研究については、研究が始まったばかりで、SPS ゲルを除き、記述することが出来なかった。しかし、IPS ゲルや APS ゲルについても、SPS ゲルのように、適当な希釈剤との組み合わせでダイナミックスの研究が可能となるであろう。また、これらのゲルの中で、APS ゲルは、SPS ゲルと共通する部分を持っている。この共通部分が APS 物理ゲルの機構解明の鍵となるかもしれない。今後のさらなる進展が期待される。

文 献

- 1) J. -M. Guenet : Thermoreversible gelation of polymers and biopolymers, Academic Press (1992)
- 2) 梶原完爾 : 高分子, **42**, 600 (1993)
- 3) O. Glatter, O. Kratky : Small Angle X-ray Scattering, Academic Press (1982)
- 4) M. Girolamo, A. Keller, K. Miyasaka, N Overbergh :

- J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **14**, 39 (1976)
- 5) J. -M. Guenet : *Macromolecules*, **19**, 1961 (1986)
- 6) T. Nakaoki, M. Kobayashi : *J. Mol. Struc.*, **242**, 315 (1991)
- 7) M. Klein, A. Brulet, J.M. Guenet : *Macromolecules*, **23**, 540 (1990)
- 8) M. Klein, J.M. Guenet, A. Brulet, F. Boue : *Polymer*, **32**, 1943 (1991)
- 9) J.-M. Guenet : *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1532 (1987)
- 10) J.-M. Guenet, A. Menelle, V. Schaffhauser, P. Terech, A. Thierry : *Coll. Polym. Sci.*, **272**, 36 (1994)
- 11) M. Kobayashi, T. Nakaoki, N. Ishihara : *Macromolecules*, **23**, 78 (1990)
- 12) M. Kobayashi, K. Tashiro, T. Nakaoki, T. Kozasa, Y. Izumi, J. Suzuki, S. Funahashi : *Rept. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **35**, 133 (1992)
- 13) M. Kobayashi, T. Yoshida, T. Kozasa, K. Tashiro, J. Suzuki, S. Funahashi, Y. Izumi : *Macromolecules*, **27**, 1349 (1994)
- 14) 小林雅通, 吉岡俊典 : 表面, **31**, 826 (1993)
- 15) M. Kobayashi, T. Yoshioka, M. Imai, Y. Ito : *J. Chem. Phys.*, to be published
- 16) S. Wellingshoff, J. Shaw, E. Baer : *Macromolecules*, **12**, 932 (1979)
- 17) H. -M. Tan, A. Hiltner, E. Moet, E. Baer : *Macromolecules*, **16**, 28 (1983)
- 18) Y. Izumi, S. Katano, S. Funahashi, M. Furusaka, M. Arai : *Physica B*, **180 & 181**, 539, 545 (1992)
- 19) Y. Izumi, M. Kobayashi, M. Furusaka : *Rept. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **35**, 59 (1992)
- 20) 和泉義信 : 日本物理学会誌, **48**, 808 (1993)
- 21) Y. Izumi, S. Katano, J. Suzuki, S. Funahashi : *Rept. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **36**, 47 (1993)

掲示板

(財)長瀬科学技術振興財団平成7年度助成候補者募集

1. 研究助成対象

- ① 生化学および有機化学等の分野において研究活動を行う研究者または研究機関
- ② 生化学および有機化学等の分野において研究調査を行う研究者の海外派遣または招聘 (除く留学)
生化学・微生物の基礎および応用研究・酵素の基礎および応用研究・細胞培養の基礎および応用研究・内因性防御物質の応用研究
有機化学・ π 電子系機能材料の基礎および応用研究・分子機能材料, 機能分子デバイスの基礎および応用研究・新規生理活性物質等の生体関連機能物質の合成研究

2. 助成対象期間: 平成7年4月~平成8年3月末

3. 件数および金額

- ① 研究助成金: 1件 250万円程度, 10数件
- ② 国際交流助成金: 1件 50万円程度, 10件程度

4. 応募資格

- ① 研究者であれば個人またはグループを問いません。
- ② 同一内容で他の財団から既に助成を受けている個人またはグループはご遠慮願います。
- ③ 当財団に結果の報告書提出が可能な方。

5. 応募締切: 12月15日

6. 交付の時期: 平成7年4月予定

所定の用紙に記入して応募して下さい。

〒(財)長瀬科学技術振興財団

[550] 大阪市西区新町1-1-17 ☎ 06-535-2117 Fax 06-535-2160

[103] 東京都中央区日本橋小舟町5-1 ☎ 03-3665-3021 Fax 03-3665-3030