

物性研に着任して

中性子散乱研究施設 柴山充弘

1 はじめに

日本においては最近まで統計物理や物性物理をあまり深く勉強しなくても高分子科学を学ぶことができる時代が続きました。もちろん、以前から高分子科学には酔歩統計があり、誘電体とのアナロジーに基づいた伸張高分子鎖を記述する逆ランジュバン関数があり、粘弾性関数における因果律と応答関数など、物性物理に通じる共通語が多くありました。久保亮五先生も処女作「ゴム弾性」(1946年)の中で「分子的物性論」[1]の対象として「ゴム」を掲げ、ゴム弾性を美しい統計力学で記述されています。また、排除体積の問題は古く、溶液論の拡張として難解な高分子溶液論が展開されもしていました。しかし、こうした問題の多くは「高分子物理学」の名で示されるように、高分子特有の学問として位置づけられていたと思われる。ところが、1970年代になるとスケーリングや繰り込み群論、相転移、乱雑位相近似、パーコレーション、フラクタル、経路積分法、多重臨界点などの新しい手法、概念が次々に高分子物性の分野に押し寄せるようになってきました。それは世界の潮流として、多くの物性物理学者が高分子などのソフトマターの研究に進出してきたからです。残念ながら、こうした傾向は日本よりも欧米、特にフランスで著しくPierre G. de Gennes(1991年ノーベル物理学賞受賞)を旗手とするグループが高分子科学の教科書をどんどん塗り替えていきました[2]。その結果、ソフトマター、ソフトマテリアル、複雑系などと呼ばれる高分子、液晶、ミセルなどを対象とする物性物理学が発展しました。

私は、物理的視点からの高分子研究に興味を持ち、ブロック共重合体のマイクロ相分離に関するスケール則、秩序―無秩序転移、高分子ブレンドの臨界現象、相分離の速度論における重水素化効果、高分子ゲルのゾル―ゲル転移とパーコレーション理論など、について研究してきました。このたびハードマター研究の一大拠点である物性研に着任したことを契機に、ハードマターで培われた美しい物理学を学ぶとともに、ソフトマターの面白さを広めることで、少しでも2つの分野の相互理解のお役に立つことができると希望しています。物性研だよりに寄稿させていただいたこの機会に、最近もっとも力を入れている高分子ゲルの研究の一端をご紹介しますことで自己紹介の代わりとさせていただきます。

2 高分子ゲル

12月1日、2日の物性研一般公開に参加して、私の研究の紹介をする前に、高分子ゲルそのものについて

若干紙面を割く必要を感じましたので、蛇足かもしれませんが少しばかり高分子ゲルについて述べたいと思います。

高分子ゲルは人類の歴史と共に人と深くかかわってきた物質で、ゼラチンや寒天などの多くの食材、にかわやうるしなどの接着剤、塗料など、さまざまな用途に用いられてきました。人体の構成要素の多くもゲルできていて、たとえば目の組織、軟骨、膜、筋肉などはゲルと呼ぶことができます。感覚的な定義は別として、高分子ゲルの定義としては、図1に示すように、「3次元高分子網目が溶媒を吸って膨潤したもの」です。この「網目」は単に多くの高分子鎖を「架橋点」で繋ぐことにより形成されますが、架橋導入によって通常の高分子とは比べものにならないほどの複雑性が付与されます。高分子自身、単一種からなることは稀で、一般には分子量の異なる分子の集まりであり、またモノマー(単量体)の結合様式やコモノマーという「異物」の存在、分子の枝分かれの有無、程度によって、物性が大きく変わります。ポリエチレン一つとっても、分岐の程度によって結晶性が異なり、高密度(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)などに分類されます。高分子ゲルは、ただでさえ(少なくとも構造を定義する意味で)複雑な高分子に「架橋」という操作で途方もない数の自由度が与えられた物質なのです。高分子ゲルには架橋点間の分子量の分布、分子鎖のからみあい、未架橋鎖、などの構造的・トポロジ的欠陥なども多く存在します。したがって、ハードマターで取り扱う規則正しく原子が並んだ結晶とは全く対極的な位置に存在する物質です。こうした理由からか、高分子ゲルはP. J. Flory(1974年ノーベル化学賞受賞)らの膨潤に関する熱力学的理論(1940年代)[3]などを除くと、全く理論の対象にならないような物質でした。

ゲルという「惑星」を覆う厚い雲を取り除いた先駆者の一人として、田中豊一博士(故MIT教授;2000

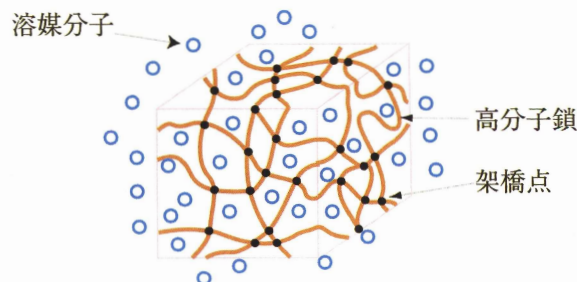


図1 高分子ゲルの模式図

年に急逝)の名を挙げないわけにはいきません。彼は、ゲルを複雑な網目ではなく連続体として捉え、弾性体に対する理論を応用することで協同拡散理論を展開し、ゲルの膨潤の速度式の提案、およびゲルからの準弾性光散乱の説明に成功しました(1973年)[4]。また、1978年には「ゲルの体積相転移(後述)」を発見し[5]、ゲルが物性物理学の対象であることを強く印象づけました。以来、この惑星の探査は真理探究と応用開発の両面で飛躍的に進んでいます。ゲル探索の第1ステージが軌道上からの観察による協同現象や体積相転移の発見とすると、第2ステージは惑星に着陸しておこなう、より精密な採取研究です。その一つが「不均一性」という結合性からくるゲル特有のもう一つの複雑性についての研究ということができます。

3 ゲルの不均一性

架橋導入によるゲルの不均一性とは、図2に示すように、濃度のみならず、トポロジー(絡み合い)、運動性、結合性、などのさまざまな空間不均一性を指します。高分子ゲルではこの「不均一性」のために、浸透圧などのように熱力学理論によって記述される性質と、散乱実験などによって評価される構造因子の熱力学的極限との対応は一意的ではありません。ゲルからの散乱は架橋により著しく増大します。その理由は、架橋導入により「静的不均一性」(凍結した濃度ゆらぎ)が発

現し、それが動的熱ゆらぎに比べて甚大である場合が多いからです。私たちのグループは、図3に模式的に示すようにゲルを「動的熱ゆらぎ」と「静的不均一成分子」の「2種のゆらぎからなる系」として捉え、分離することで、ゲル固有の複雑性を単純化・捨象化し、ゲルの静的・動的描像を統一的かつ系統的に特性化する研究を行って来ました[6]。Panyukovらの理論[7]によれば、動的熱ゆらぎ、および静的不均一性に対応するそれぞれの相関子(応答関数)、動的相関子 G_q 、静的相関子 C_q は

$$G_q \equiv \langle \rho_q \rho_{-q} \rangle = \frac{g_q}{1+wg_q}, \quad C_q \equiv \overline{\rho_q^{eq} \rho_{-q}^{eq}} = \frac{v_q}{(1+wg_q)^2} \quad (1)$$

で表されます。ここで、 q は散乱ベクトル、 ρ_q 、 g_q 、 w はそれぞれモノマー密度(密度揺らぎ)のフーリエ成分、相互作用が存在しないときの網目中の部分鎖の応答関数、相互作用パラメータです。また、 ρ_q^{eq} は平衡状態での ρ_q 、 v_q はランダム場 n_q の自己相関関数、 $v_q = \langle n_q n_{-q} \rangle_n$ です。さらに、 $\langle \rangle$ 、 $\overline{}$ はそれぞれ熱平均、アンサンブル平均を意味します。すると、系の応答関数 S_q は

$$S_q \equiv \overline{\langle \rho_q \rho_{-q} \rangle} = G_q + C_q, \quad (2)$$

すなわち、 G_q と C_q の和となります。 G_q は通常为非架橋系の応答関数にほぼ等しく、測定時の温度や濃度などに依存した関数ですが、 C_q はゲルに特有で、測定条件のみならず、ゲルを調製したときの環境に強く依存した関数です。この C_q の存在は、調製時の高分子の形態が架橋により凍結固定されるということの意味しています。

(1)式で示すような、時間平均とアンサンブル平均が異なる系は非エルゴード系と呼ばれ、ゲルもそうした非エルゴード系であると考えられています[8]。非エルゴード性の発現を端的に示す現象として、レーザースペックルがあります。レーザーのような高干渉性の入射光を用いたゲルの光散乱実験では、図4に示すように、スペックルと呼ばれる、測定位置に依存した散乱強度の激しい振動が観測されます。かつてスペックルは光散乱によるゲルの定量的解析を邪魔する一大要因でしたが、逆にスペックルがもつ情報を利用することで、濃度ゆらぎの G_q と C_q 成分への分離が可能と

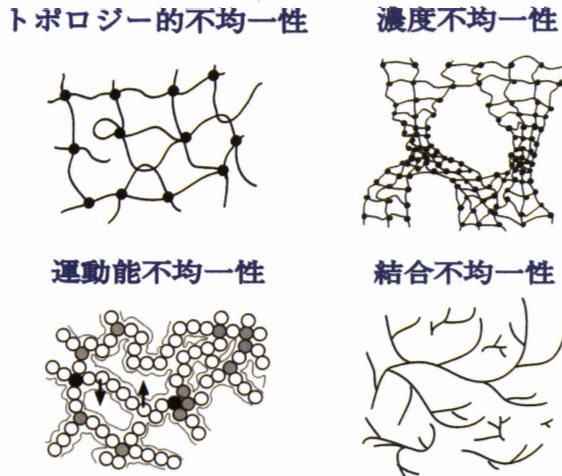


図2 高分子ゲルに存在するさまざまな不均一性

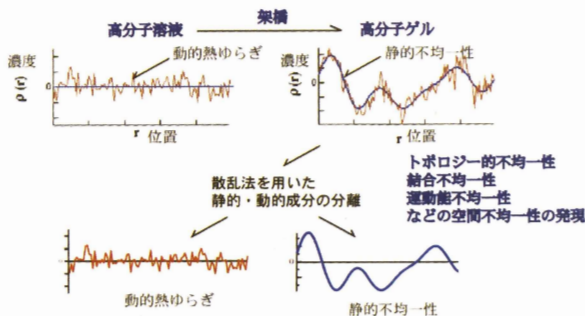


図3 高分子ゲルのゆらぎ分離

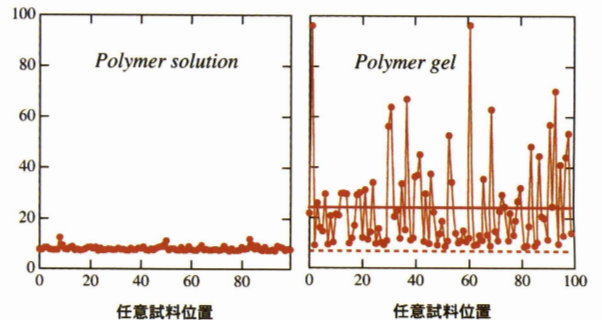


図4 光散乱スペックル。左:高分子溶液、右:高分子ゲル。ゲル化するとスペックルが発現する。丸は時間平均散乱強度(G_q に相当)、実線はアンサンブル平均散乱強度(G_q に相当)、破線は散乱強度の動的成分(G_q)。

なることが最近わかってきました[9]。さらに、化学反応系に対してスペックルの時分割測定を行うことで、非接触的にゲル化点が決定できることがわかってきました[10]。ゲル化点においては、大小さまざまなクラスターが自己相似的なサイズを保って存在します。このようなクラスターの存在により、ゲル化点近傍では散乱強度の時間緩和関数がべき乗関数になるということもわかってきました[11]。このような性質(結合-非結合転移における臨界ダイナミクス)を利用しても、ゲル化点の決定やゾル-ゲル転移点の決定が行えます[12]。このようにゲルにはさまざまな興味ある物理現象がみられますが、紙面の関係上、現在所属の中性子散乱研究施設の2次元位置敏感型小角中性子散乱装置(SANS-U)を用いた弱荷電性ゲルの微細構造と不均一性の研究についてと分子の結合性に由来する特徴的なゲルのダイナミクスについてのみ、もう少し詳しく紹介します。

4 体積相転移と不均一性

高分子ゲルには外界の温度やpHに敏感に応答し、「体積相転移」とよばれる不連続な膨潤や収縮挙動を示すゲルが存在します。我々は、33-50℃付近で、体積相転移を起こす弱荷電性高分子ゲル(N-イソプロピルアクリルアミド/アクリル酸共重合体ゲル; NIPA/AAcゲル、モル分率でAAcが4.6%存在)について、膨潤・収縮実験、熱解析、小角中性子散乱実験などを行いました。このゲルは温度により体積を変化させる温度敏感型ゲルで、疎水性相互作用とカウンターイオンの浸透圧の拮抗により、温度上昇に伴ってゲル網目の疎水性が増大し、膨潤状態から収縮状態へと不連続的に体積相転移を起こします。図5はその一例で、膨潤相と収縮相が共存している状態の写真です。一見、左右の膨潤・収縮相がいずれも均一であるかに見えますが、体積相転移温度以下で小角中性子散乱(SANS)実験を行ったところ、温度上昇につれて図6に示すようにSANS強度曲線に鋭いピークが現れることがわかりました。これにより、体積相転移近傍においては、ゲル内に強いフラストレーション状態が発現し、数10nmオーダーというマイクロな次元での相分離、すなわちマイクロ相分離(あるいはその前駆段階)が起こることがわかりました[13]。

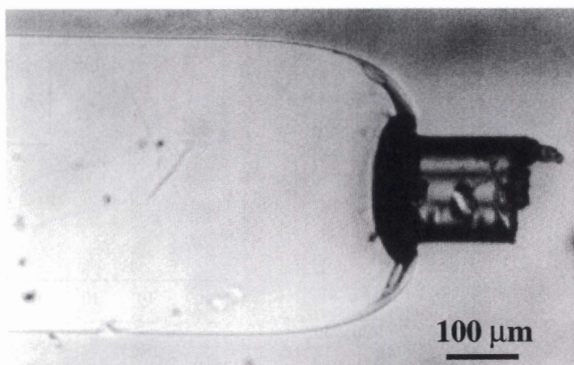


図5 膨潤、収縮二相共存状態にある温度敏感型高分子ゲル。左:膨潤相、右:収縮相

このマイクロ相分離とゲル固有の不均一性の関係を明確にするため、上述の弱荷電ゲルを加熱、延伸した状態でSANS測定を行ってみました[14]。その結果を図7に示します。左列は未延伸状態での、右列は延伸比 $\lambda = 1.26$ で縦方向に延伸したNIPA/AAcゲルの散乱

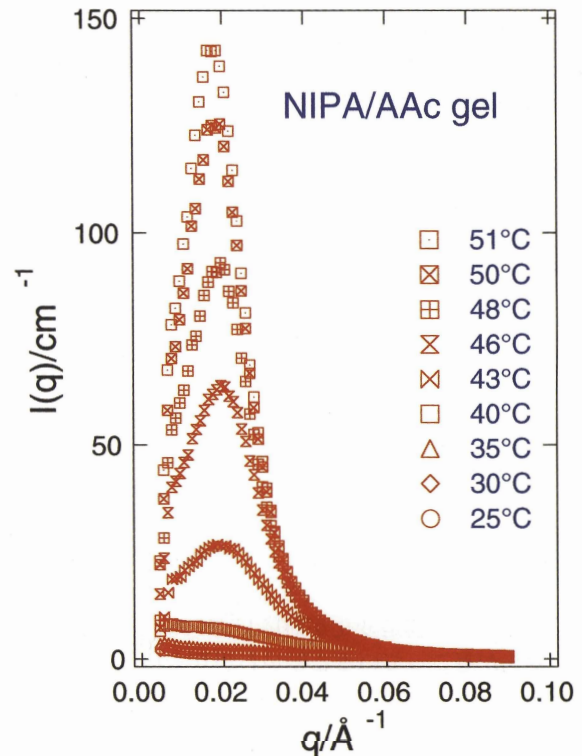


図6 温度敏感型高分子ゲルのSANS強度曲線の温度による変化。

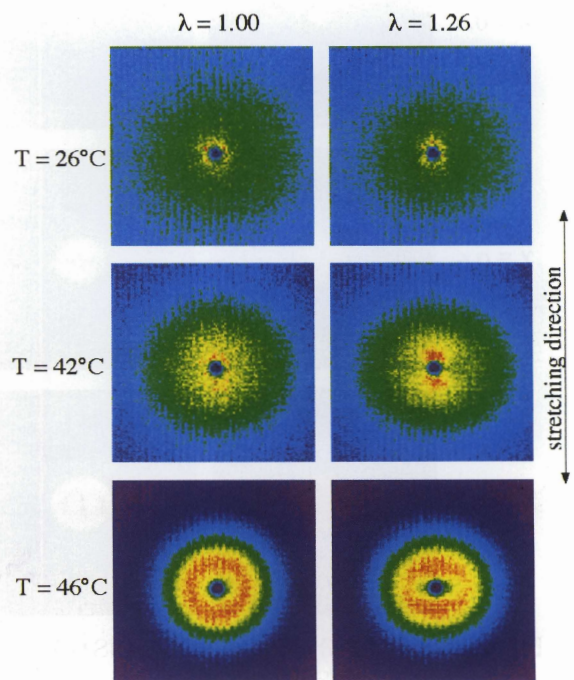


図7 温度敏感型高分子ゲルの2次元SANSパターンの変化。左:未延伸ゲル、右:26%延伸ゲル

パターンを示しています。温度が26℃から42℃と上昇すると「バタフライパターン」と呼ばれる異常散乱が出現しました。これは、不均一性の顕在化による散乱強度の増大を示すものですが、系が異方性であるため、散乱強度にも異方性が現れています。しかし、Babinetの散乱の「逆関係」原理によれば、上下に延伸した物体の散乱は左右に延びた散乱パターンのを与えるはずであり、実験結果はその逆を示しています。この矛盾は1980年代に指摘され、その理由が説明できないため、「異常」バタフライパターンと呼ばれていました。最近、この問題は「不均一性」の概念をもって初めて説明できることが、光散乱スペckルを併用した研究により示されました[15]。本研究においてもそれを検証することができましたが、さらに面白いことは、それよりわずか4℃の温度上昇で、マイクロ相分離（ドーナツ状の散乱極大）が発現し、延伸系ではそれに異方性が現れることが初めて示されました[14]。これらの2次元SANS強度曲線は「不均一性を考慮したPanyukov-Rabin散乱理論」[16]を用いることで定量的に解析でき、図8のように実験結果をうまく再現することができます。これは、ゲルにおけるマイクロ相分離は動的熱ゆらぎのみならず、静的不均一性を強く反映していることを示唆しています。さらに、巨視的変形と微視的構造変化が対応し、アフィン変形的に構造変化が起こっていることがわかりました。

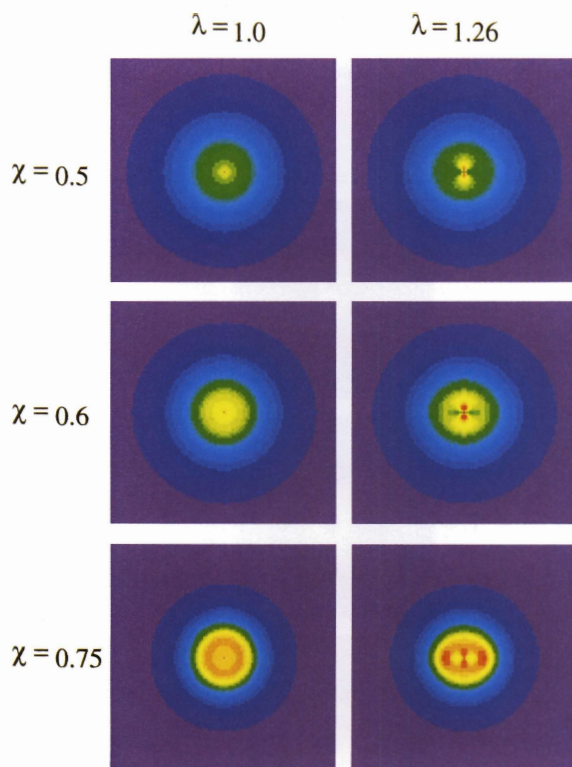


図8 温度敏感型高分子ゲルの2次元SANSパターンの温度による変化の理論予想。左:未延伸ゲル、右:26%延伸ゲル。 χ は相互作用パラメーター

5 結合相関系としてのゲル

いままではゲルの不均一性を濃度ゆらぎの観点から紹介してきましたが、ゲルの最大の特徴はむしろ、その結合性にあると言えます。そしてその結合性は、静的性質より緩和現象などの動的性質に強く現れます。図4に示したスペckルの発現はその一つですが、このスペckルを利用することでゲル化点が正確に決定できることがわかってきました。図9左下図はテトラメトキシシラン(TMOS)の脱水縮合反応によるシリカゲルの生成過程の様子を、光散乱でモニターした結果です。反応の経過に伴い、徐々に散乱強度 $\langle I \rangle_T$ は増大しますが、突然、ゲル化時間 $t=16.7$ h付近で、散乱強度が急激に増大するとともにゆらぎの振幅が大きくなっています。これがゲル化点に相当し、この時間以降は系は非エルゴード系へと変わります。その変化の過程を動的散乱法を用いて追跡すると、ゲル化点のみならず分子鎖のダイナミクスの変化の様子も時系列的に捉えることができます。

動的散乱では、散乱強度 $I(\tau)$ に関する時間相関関数

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(0)I(\tau) \rangle}{\langle I(0) \rangle^2} \quad (3)$$

を評価し、それから粒子の拡散や、分子のダイナミクスに関する知見などを得ますが、ゲルの場合には、ゲル網目の協同拡散に関する情報が得られます。私たちはこの動的散乱を時分割モードで測定することで、ゲル化に伴うダイナミクスの変化を詳細に検討しました。図9右図は上述のTMOSのゲル化過程の相関関数の時間変化を示したものです。最初は孤立したクラスターが存在するため、それらの並進拡散が観測され、それに対応する緩和が観測されます。ゲル化点近傍になると、クラスターの分布は自己相似的になるため相関関数はべき乗挙動をとるようになります($t \approx 16.7$ h)。しかし、ゲル化点を過ぎると系全体にパーコレート(浸透)した無限ネットワーク(ゲル分)が出現するため、クラスターの並進拡散は凍結し、網目内の運動モード(協同拡散モード)が支配的になります。その結果、緩和時間は短時間側へと移行します。同時に、非エルゴード性の出現のため、図9左上図に示すように相関関数 $g^{(2)}(\tau)-1$ の初期振幅 σ_1^2 は大きく1より減衰します。こ

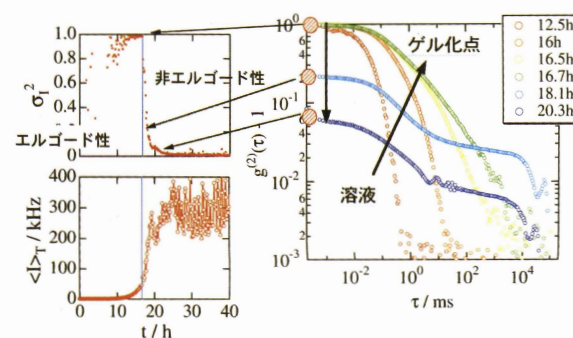


図9 化学反応によってゲル化していく系の散乱強度および相関関数の時間変化

うした特徴のそれぞれがゲル化点を明確に示すことから、逆に動的光散乱という非接触的な手法によりゲル化点が決定出来るわけです[12]。

この手法は化学反応によるゲル化系に限らず、モノマーや架橋剤濃度をいろいろと調製して得られるゲルにも適用できます。その一例を図10上図に示します。ここではゾルーゲル転移境界を上述の方法で決定した相図を表しています[17]。縦軸が架橋剤濃度、横軸が調製時のモノマー濃度です。図10下図はStanleyらによって提案されたサイト・ボンドパーコレーションモデルでゾルーゲル境界がボンド確率およびサイト確率によって決まることを示しています[18]。実験で得られた境界が理論とうまく対応していることがわかります。

こうしたゾルーゲル転移は、温度によって可逆的に変化する物理ゲルにおいても見られることがわかりました。図11はスライムの一種であるポリビニルアルコール(洗濯糊の成分)とコンゴレッド(赤色色素)からなるゲルのゾルーゲル転移を示しています[12]。温度の昇降によって、スペックルの消滅・出現、相関関

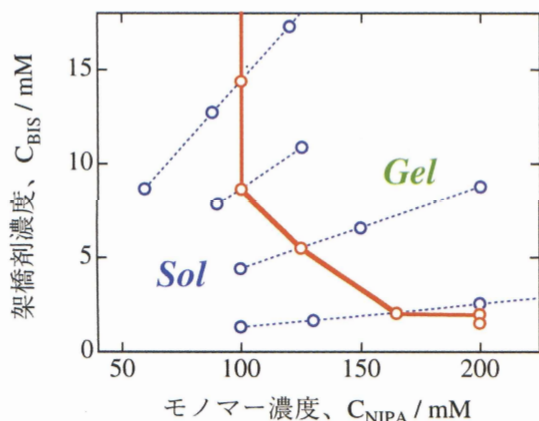


図10 (上)N-イソプロピルアクリルアミドゲルのゾルーゲル相図。
(下)サイト・ボンドパーコレーション論理によるゾルーゲル相図。

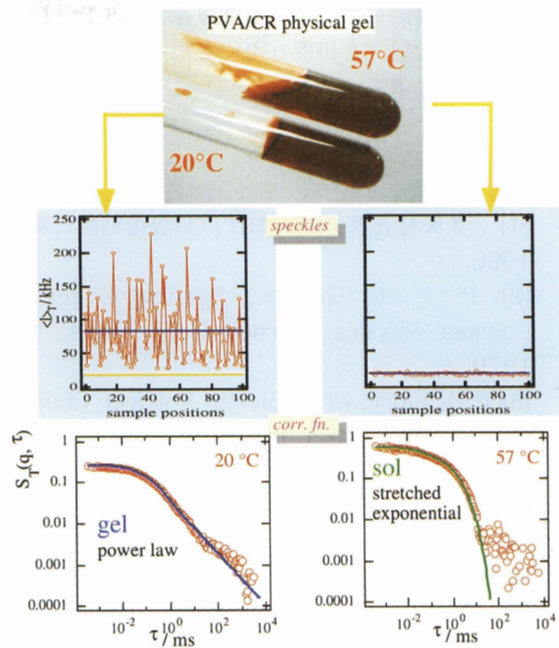


図11 ポリビニルアルコール/コンゴレッド温度可逆ゲルのゾルーゲル転移(上)、スペックル(中)、相関関数(下)。

数の伸張指数関数化・べき乗化が可逆的に見られます。このように、ゲルを構成する分子の量的制御や温度や濃度などの環境因子の制御などによって、ゲルの動的性質は大きく変化します。こうした知見はゲルをアクチュエーターやセンサーとして用いる場合の、応答速度の制御などに非常に重要であり、分子の結合相関性とダイナミクスの関係が盛んに研究されています。

このような、ゲルの不均一性、マイクロな構造変化、ゾルーゲル転移などは、ゲルをアクチュエーター、ドラッグデリバリーシステム、センサーなどの設計・開発はもとより、生命活動におけるゲルの役割の解明に重要な知見を与えるものとして今後ますますの研究の発展が待たれています。

6 おわりに

身近にありながら、それでいて未だ興味の尽きない物質、高分子ゲル、を物理的な観点から紹介してきました。ゲルの魅力を少しでも読みとっていただければ幸いです。私は、2次元小角中性子散乱装置の共同利用の促進に尽力するとともに、このような高分子ゲルを「結合相関系」超分子と位置づけ、他の相関系とのアナロジーを模索し、ゲルの普遍性と特殊性についての研究を当面のテーマとしていきたいと考えています。

着任してからこの数ヶ月、所員や助手、技官、事務官の方々の暖かい援助と理解をいただきながらも、ソフトマター屋としての孤立性、東海と柏の勤務地二重性、研究と装置管理と教育という3軸上での最適化問題など、いまだに山積する問題を抱える毎日です。一日

も早く実質的に機能する研究室を立ち上げ、インタラクティブな研究を再開したいと思っています。よろしくお願いいたします。

参考文献

- [1] 久保亮五著、「ゴム弾性」(初版復刻版)、裳華房、1996.
- [2] P. J. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1979.
- [3] P. J. Flory, *Principles in Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953.
- [4] T. Tanaka, L. O. Hocker, G. Benedek, *J. Chem. Phys.*, 59, 5151 (1973).
- [5] T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, 40, 820 (1978).
- [6] M. Shibayama, *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 1 (1998).
- [7] S. Panyukov, Y. Rabin, *Statistical Physics of Polymer Gels*, *Phys. Report*, 269, 1, 1996.
- [8] P. N. Pusey, W. van Megen, *Physica A*, 157, 705 (1989).
- [9] M. Shibayama, Y. Fujikawa, S. Nomura, *Macromolecules*, 29, 6535 (1996).
- [10] T. Norisuye, M. Shibayama, S. Nomura, *Polymer*, 39, 2769 (1998).
- [11] J. E. Martin, J. Wilcoxon, *Phys. Rev. Lett.*, 61, 373 (1988); T. Norisuye, M. Takeda, M. Shibayama, *Macromolecules*, 31, 5316 (1998).
- [12] F. Ikkai, M. Shibayama, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 4946 (1999).
- [13] M. Shibayama, T. Tanaka, C. C. Han, *J. Chem. Phys.*, 97, 6842 (1992).
- [14] M. Shibayama, K. Kawakubo, F. Ikkai, M. Imai, *Macromolecules*, 31, 2586 (1998).
- [15] C. Rouf, J. Basitide, J. M. Pujol, F. Schosseler, J. P. Munch, *Phys. Rev. Lett.*, 73, 830 (1994).
- [16] Y. Rabin, S. Panyukov, *Macromolecules*, 30, 301 (1997).
- [17] M. Takeda, T. Norisuye, M. Shibayama, *Macromolecules*, 33, 2909 (2000).
- [18] A. Coniglio, H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.*, 42, 518 (1979).