

SAXS と XAFS による EO 系および PO-EO 系非イオン性 界面活性剤保護金ナノ粒子の構造解析

Structural Analysis of Gold Nanoparticles Protected with EO-type and PO-EO-type Nonionic Surfactants by SAXS and XAFS

矢田詩歩¹、吉村倫一¹、阿久津和宏²、岩瀬裕希²

1 奈良女子大学大学院、2 総合科学研究機構(CROSS)

【緒言】界面活性剤は粒子の安定性を制御できるため、金属ナノ粒子の保護剤として広く用いられている。本研究では、オクタオキシエチレンドデシルエーテル($C_{12}EO_8$ 、EO 系)とトリオキシプロピレンオクタオキシエチレンドデシルエーテル($C_{12}EO_8PO_3$ 、PO-EO 系)の2種類の単鎖長非イオン性界面活性剤を保護剤とした金ナノ粒子の構造を調べ、保護剤の分子構造の違いによる影響を検討した。

【実験】 $C_{12}EO_8$ および $C_{12}EO_8PO_3$ 保護金ナノ粒子は、界面活性剤と塩化金酸の濃度比が 1:1、4:1、8:1 の水溶液を、水素化ホウ素ナトリウムにより還元して合成した。金ナノ粒子の構造は、X線小角散乱(SAXS)、X線吸収微細構造(XAFS)、透過型電子顕微鏡(TEM)、低温透過型電子顕微鏡(cryo-TEM)の測定により調べた。

【結果と考察】 $C_{12}EO_8$ または $C_{12}EO_8PO_3$ と塩化金酸の濃度比が 1:1 で調製した金ナノ粒子の SAXS プロファイルを図 1(挿入図は cryo-TEM 写真)に示す。 $C_{12}EO_8$ 保護金ナノ粒子は cryo-TEM より 5.3 ± 2.1 nm の球状構造であることがわかった。SAXS プロファイルより Guinier の式を用いて得られた回転半径は 3.9 nm であった。これより粒径は 10.1 nm と見積もることができ、cryo-TEM から求めた粒径と比べて大きくなった。一方、 $C_{12}EO_8PO_3$ 保護金ナノ粒子では、粒径約 10 nm の粒子による凝集体が cryo-TEM より確認された。SAXS プロファイルにおいて、散乱ベクトル $Q = 0.6 \sim 1.5$ nm⁻¹ の領域では散乱強度の減衰は Q^{-4} に従い、低 Q 領域の $Q = 0.1 \sim 0.2$ nm⁻¹ では $Q^{-1.3}$ に従うことから、球状の金ナノ粒子がフラクタル凝集していることがわかった。さらに、 $C_{12}EO_8$ または $C_{12}EO_8PO_3$ と塩化金酸の濃度比を変えて調製した金ナノ粒子の構造を SAXS と cryo-TEM、XAFS を用いて調べ、保護剤の濃度や EO 鎖と PO-EO 鎖の構造の違いによる影響について検討した。

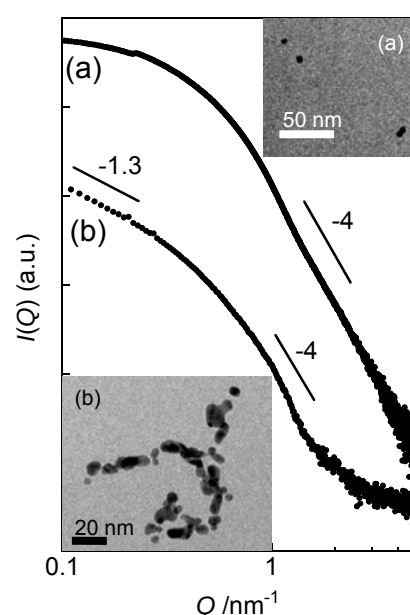


Fig. 1 SAXS curves and cryo-TEM images (inset) of gold nanoparticles protected with (a) $C_{12}EO_8$ and (b) $C_{12}EO_8PO_3$.

ミュオンスピン緩和でみるポリブタジエンの MHz-GHz帯緩和 to band relaxation in polybutadiene probed by muon spin relaxation

竹下聡史, 岡部博孝, 平石雅俊, 小嶋健児, 山内一宏,
幸田章宏, 門野良典, 瀬戸秀紀, 増井友美^A, 若林昇^A
KEK 物構研, 住友ゴム^A

近年ゴム材料の開発においては、複素弾性率の周波数依存性を元に、目的とする周波数帯域での貯蔵弾性率、損失弾性率をコントロールすることが一つの開発指標となっている。このため、各周波数帯域における貯蔵弾性率、損失弾性率の、マクロブラウン運動、ミクロブラウン運動、或いは分子の回転運動等の分子の運動モードとの関係を明らかにする事が重要である。揺動散逸定理によれば、熱平衡状態にある系に内在するミクロな揺らぎ(揺動)と外部からの摂動に対する緩和(散逸)は密接に対応している。具体的には、系の自発的揺らぎの周波数スペクトル密度と、複素感受率の複素成分(ここでは損失弾性率)の周波数スペクトル密度とが対応していることが示される。本研究では、この内在する揺らぎを広い周波数領域において観測するため、様々な観測時間窓を有する量子ビームを用いて、内在するゆらぎを捉えることを目的としている。

ミュオンスピン緩和法(μ SR)は、他の手法では比較的観測しにくい周波数帯である GHz~MHz領域に特有の観測窓を有するので、放射光や中性子散乱実験とは相補的な情報が得られることが期待される。そこで、我々は、 μ SRの観測窓において、ポリブタジエン(PB)のエネルギー散逸に関連する分子ダイナミクスが観測されるかを明らかにする為に μ SR 実験を行った。実験はカナダ TRIUMF 研究所 M20 ビームライン、及び J-PARC MLF エリア D1 にて行った。

PB における縦磁場 μ SR 実験で得られた時間スペクトルの解析を、動的なミュオニウム偏極減衰関数を用いて行った結果、MHz帯においてミュオンが何らかの揺らぎ周波数を感じていることが明らかとなった。この MHz帯の緩和が具体的にどのような分子運動のモードに対応するかは現時点では明らかになってはいないが、その温度依存性を考慮すると、これまで他の手法で観測されている緩和とは異なる緩和を捉えていると推察される。

環状アミローストリス(*n*-オクタデシルカルバメート)の溶液中での分子形態

Chain conformation of cyclic amylose tris(*n*-octadecylcarbamate) in solution

領木研之¹、北村進一²、寺尾憲¹

1 阪大院理 2 阪府大院生命環境

多くの直鎖高分子の希薄溶液中での分子形態は、みみず鎖モデルで記述され、その鎖の形態は高分子鎖の経路長 L とKuhn長 λ^{-1} で特徴づけられる。みみず鎖モデルは直鎖だけでなく、分岐高分子や環状高分子にも適用できる。現状、屈曲性環状高分子については多くの研究例があるのに対し、 λL の小さい剛直な環状高分子については研究例がほとんどなく、みみず鎖理論の適用性はこれまでほとんど議論されていなかった。最近我々は、一部のアミロース誘導体がアミロースに比べて溶液中で著しく剛直になることを利用して、剛直な環状鎖が得られることを見出した。ただし、それらの高分子の溶液中における広がり、直鎖の分子形態からみみず鎖モデルを適用して計算される値と有意に異なる場合もあることを発見した。すなわち、鎖の変形に対しコンホメーションエネルギーが線形に変化する弾性ワイヤーモデルでは、実在高分子のコンホメーションを正確には再現できていないことを意味する。この現象の一般性を検証するため本研究では、メチル *t*-ブチルエーテルおよび 2-オクタノン中で直鎖アミローストリス(*n*-オクタデシルカルバメート)(以下、ATODC)の剛直性が $\lambda^{-1} = 75 \text{ nm}$ 程度であることを利用して、環状ATODC(以下、cATODC、Chart 1 に化学構造を示す)を合成し、同溶媒中での分子形態を調査した。

酵素合成によって得られた環状アミロースを *n*-オクタデシルイソシアナートと反応させたのち、精製し cATODC 試料を得た。

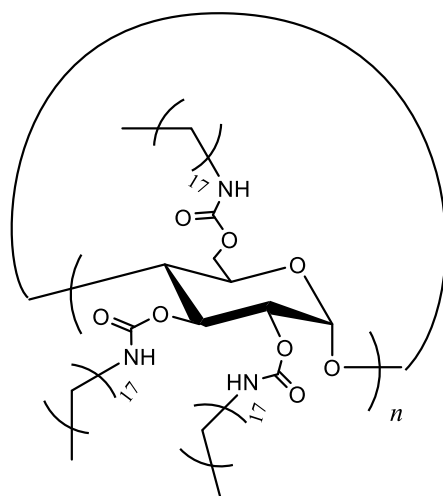


Chart 1. Chemical structure of ATODC.

SPRING-8(BL40B2)および KEK-PF(BL10C)において小角 X 線散乱測定を行い、2-オクタノンおよびメチル-*tert*-ブチルエーテル中での z -平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_z$ と散乱関数 $P(q)$ を決定した。得られた $P(q)$ と $\langle S^2 \rangle_z$ を環状みみず鎖のモンテカルロシミュレーションで解析することにより、 h と λ^{-1} を求めた。その結果、cATODCの λ^{-1} はATODCに比べて1/2程度であることが分かった。これまで調べた4種の環状アミロース誘導体の剛直性はいずれも直鎖に近い、それよりも小さくなることが明らかにされた。

O/W エマルションタイプのチョコレートの 多形転移過程の解明

上野 聡

広島大学大学院生物圏科学研究科

ガナッシュはチョコレートに生クリームや洋酒などを混ぜ合わせ、固さを調整したチョコレートクリームである。生チョコレートとも呼ばれ、口どけが良いことが特徴である。作製条件により構造が変化し、O/W エマルション状態や W/O エマルション状態などをとる。ガナッシュはエマルション状態であることに加え、カカオマスや砂糖が含まれているため、内部構造は複雑であり、その詳細は解明されていない。本研究では O/W エマルション型ガナッシュに着目し、内部構造の解明を目的に実験を行った。また、ガナッシュの特徴である良い口どけは油脂結晶の融解挙動が関与している。ガナッシュ中に含まれる油脂はチョコレート中のココアバター(CB)と生クリーム中の乳脂(MF)である。ガナッシュ中ではこれら 2 つの油脂が結晶化しており、その結晶の融点がガナッシュの口どけを左右する。そこで問題となるのが O/W エマルション中の 2 種類の油脂の混合状態と結晶多形である。

CB と MF の油脂混合状態について、2 つの仮説が考えられる。1 つは単独状態で CB と MF の油滴がそれぞれ単独で存在している状態である。この場合、CB と MF それぞれ単体の融点を示す。2 つ目は共存状態で、CB と MF が同じ油滴内に共存している状態である。この場合、CB に MF が混ざることによって、融点が低下すると考えられる。このように油脂の混合状態は結晶の融点に影響する。我々の過去の研究で、偏光顕微鏡観察の結果から共存状態であることが示唆されているが、油脂結晶の融点の観点から、油脂の混合状態や結晶多形を関連させた研究はなされていない。本研究では O/W エマルション型ガナッシュの油脂結晶の融点に着目し、CB と MF の混合状態と結晶多形との関係を明らかにすることを目的とし、BL-6Aにおける放射光X線回折測定をはじめとして各種測定を行った。

その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) ガナッシュの内部構造

CBとMFは別々に油滴を形成しているのではなく、油滴内にCBとMFが混在している。

(2) 油脂結晶状態

油脂には、中融点成分と高融点成分の結晶がある。ガナッシュの中融点成分(21.0℃)はCBとMF中融点成分由来であり、 β' 型で混晶を形成していると考えられる。ガナッシュの高融点成分(32.6℃)はMF高融点成分由来であり、 β 型でCBと共晶を形成していると考えられる。

溶液中におけるセルロース、アミロース及びその誘導体のコンホメーションとダイナミックス

Conformation and dynamics of cellulose, amylose, and their derivatives in solution

蔣 昕悦、寺尾 憲、井上 正志、佐藤 尚弘
阪大院理

【緒言】高分子の分子形態を決定する要素である高分子主鎖の剛直性は、そのバルクや濃厚溶液の代表的な物性である粘弾性にも顕著な影響を及ぼす。高分子のコンホメーションとダイナミックスの関係を明らかにすることは、高分子の物性と化学構造との相関を知る上で重要な手掛かりとなることが期待されるが、粘弾性測定に適する溶媒条件は分子形態を決める測定には不向きであることが多く、屈曲性高分子を除くと、系統的な実験研究は未だ少ない。実際に、当研究室の前田らは、セルロースのコンホメーションを反映する Kuhn のセグメントサイズとダイナミックス由来の Rouse のセグメントサイズの関係が屈曲性高分子について知られるものと大きく異なることを示した [1, 2]。本研究では、同様の検証を他の多糖誘導体－溶剤系に展開し、異なる分子形態をもつ高分子の分子形態と Rouse のセグメントとの関係を明らかにすることを目的とする。

【実験】溶媒としてリン酸トリクレジル(TCP)と 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(BmimCl)を、試料にセルロース、アミロース及びセルロースフェニルカルバメート(CTPC)を選んだ。これらの高粘性溶剤用に測定セル及び溶液注入方法を検討し、高粘性溶媒中での小角 X 線散乱(SAXS)測定を可能にした。得られたデータから散乱関数を見積もって、Kuhn セグメントあたりのモル質量 M_k を求めた。Rouse セグメントあたりのモル質量 M_s を得るため、ARES G2 レオメーターを用いてセグメントサイズの分子運動を反映する高周波数における粘弾性を測定すると共に自作の装置を用いて広い温度範囲で流動複屈折の測定を行った。

【結果と考察】得られた BmimCl 中アミロースの M_k は約 900 g mol^{-1} 、希薄溶液中で得られた M_s と比べはるかに小さい。一方、ダイナミックスのデータ解析より TCP 中の CTPC の M_k と M_s をそれぞれ 14000 g mol^{-1} と 18500 g mol^{-1} と決定した。屈曲性高分子と異なり、高分子鎖の化学構造に寄らず、主鎖が比較的剛直になると M_k と M_s はほぼ同じであることが明らかになった。

Reference

- [1] Maeda, A.; Inoue, T.; Sato T. *Macromolecules*, 2013, 46, 7118
- [2] Peterson, S. C.; Echeverria, I.; Hahn, S. F.; Strand, D. A.; Schrag, J. L. *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys* 2001, 39, 2860.

使用ステーション／ビームライン(PF-BL10C, PF-BL6A)

力学的にタフな高分子ークレイ ブレンドハイドロゲルの力学物性と構造 Mechanical and Structural Properties of Mechanically Tough Hydrogels Composed of Clay and Polymers

武野宏之・木村有里
群大院理工

[緒言] 化学架橋によって作られるハイドロゲルは一般的に圧縮、伸張、ひねりのような力学的な負荷に対して脆弱である。このような欠点を克服した力学的にタフなハイドロゲルの研究が注目されている。無機クレイ微粒子の存在下でアルキルアクリルアミドを重合することにより作製される高分子/クレイナノコンポジットハイドロゲルは力学特性の優れたハイドロゲルの一つで、1500%以上の伸張度を有する¹。近年、我々はクレイ微粒子の分散剤、ポリアクリル酸ナトリウム(PAAS)、クレイを単純混合することによって得られる高分子/クレイブレンドハイドロゲルが力学的にタフであることを見つけた²。さらに中性高分子であるポリアクリルアミド(PAM)を用いた高分子/クレイブレンドハイドロゲルの弾性率はPAAS/クレイブレンドハイドロゲルの弾性率に比べて小さくなるものの、~1400%以上の伸張度を示すことを報告した³。本研究では、PAAS/クレイブレンドハイドロゲルとPAM/クレイブレンドハイドロゲルの構造を放射光小角X線散乱(SAXS)によって調査した結果について報告する。

[実験] 本研究では、クレイ微粒子の分散剤としてニリン酸ナトリウム(TSPP)、高分子としてPAASとPAM、クレイ微粒子としてRockwood社製のLaponite RD

$\{\text{Na}_{0.7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\}$
を用いた。PFの小角ビームラインBL-10CとBL-6Aにて、放射光SAXS測定を行った。

[結果と考察] Fig.1は伸張下におけるPAM/クレイブレンドハイドロゲルのSAXS画像を示す。伸張方向に短軸を持つ楕円形の散乱像が得られた。

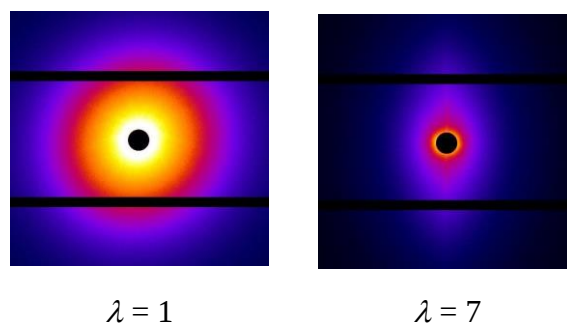


Fig. 1 SAXS images of a 12.5 wt% clay/1 wt% PAM/0.5 wt% TSPP blend hydrogel at different elongation ratios (left: $\lambda = 1$) and (right: $\lambda = 7$).

[参考文献]1. Haraguchi, K.; Li, H. J.; Matsuda, K.; Takehisa, T.; Elliott, E. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3482.

2. Takeno, H; Nakamura, W. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291*, 1393.

3. Takeno, H; Kimura, Y., *Polymer* **2016**, *85*, 47.

12-ヒドロキシステアリン酸ゲルの構造における溶媒効果 Solvent effects on structure of 12-hydroxystearic acid gels

小塚舞、柳田倫奈、武野宏之
群大院理工

[緒言]

低分子オルガノゲルは有機溶媒中で低分子ゲル化剤同士が自己集合し、三次元ネットワークを形成することによりゲル化する。また、高温でゾル、低温でゲルとなる物理ゲルである。12-ヒドロキシステアリン酸(12-HSA)はヒマシ油をけん化することで得られるバイオベースのゲル化剤であり、廃油固化剤などに用いられている。このゲルは結晶性のファイバーがネットワーク形成することによりゲル化し、過冷却度により複数の(001)ピークの出現が報告されている。本研究では、イオン液体などの様々な溶媒による 12-HSA ゲルの構造変化を調査する。

[実験]

イオン液体 1-Allyl-3-butylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (ABIm TFSI)、ドデカン、フェニルメチルシリコンオイル(F5)を溶媒として用いた。12-HSA を溶媒に加えて 130°C のオイルバスで加熱溶解させた後、室温に放置することでゲルを作製した。種々の温度履歴によって作製した 12-HSA ゲルに対して小角 X 線散乱/広角 X 線散乱(SAXS/WAXS)同時測定を行った。

[結果及び考察]

0.4°C/min の降温過程における 3wt% 12-HSA/ABIm TFSI ゲルの小角 X 線散乱を測定した結果、 $q_1=0.135 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $q_2=0.147 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $q_3=0.159 \text{ \AA}^{-1}$ に 3 つの(001)ピークが観測された。ピーク分離解析を行った結果、低温では form1 の割合が多く、高温では form2 の割合が多かった(Fig.1)。一方、form3は温度に関係なく、一定の低い割合で存在していることが確認できた。

[参考文献]

1. H. Takeno, M. Yanagita, Y. Motegi and S. Kondo, Colloid. Polym. Sci. 293, 199–207 (2015).

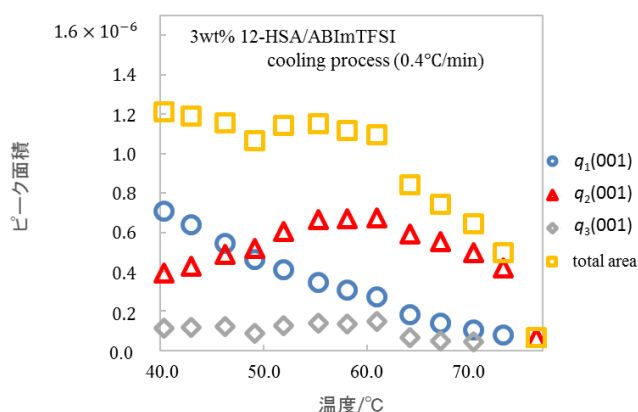


Fig.1 Peak area of each crystal form estimated from peak decomposition analysis at various temperatures for 3wt% 12-HSA/ABImTFSI gel during a cooling process at 0.4°C/min.

フォトンファクトリーの SAXS ビームラインを利用した ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造の構造解析 **Structural analysis of micro-phase separated structures in block copolymers using SAXS beamlines at PF**

高木秀彰¹、清水伸隆¹、五十嵐教之¹、森丈晴¹、
西條慎也¹、永谷康子¹、大田浩正²
1KEK-PF、2 三菱電機 SC

PF には BL-6A、BL-10C 及び BL-15A2 の 3 本の SAXS ビームラインが運用されている。BL-6A と BL-10C は 2013 年から高度化が行われ、BL-15A2 は 2013 年から建設され、2014 年の秋からユーザー利用が開始された。詳細な高度化内容はここには示さないが[1, 2]、BL-15A2 は PF 内でもっとも長いカメラ長(3.5m)が利用でき、X 線のエネルギーも 2.1keV から利用できる。そのため PF 内でもっとも空間分解能が良い SAXS 実験が行える。また BL-15A2 には比較的低エネルギー X 線専用の GISAXS 回折計が導入されており、一般的な硬 X 線を用いた GISAXS 実験と比較してユニークな実験が可能となっている。

我々は高度化されたフォトンファクトリーの SAXS ビームラインを用いてブロック共重合体とホモポリマーブレンドが形成するマイクロ相分離構造に関する研究を行ってきた。その中でも球状マイクロ相分離構造が形成する格子構造に関して体系的な研究を展開しており、ブレンドするホモポリマーの分子量を変化させることで様々な格子を組むことが分かった。ホモポリマーの分子量の大きさによって球状マイクロ相分離構造が体心立方格子、面心立方格子、六方最密充填格子、Frank-Kasper の ϕ 相を形成することが分かった。さらに ϕ 相のすぐ低温側に準結晶と強く示唆される実験結果が得られた。

本発表では SAXS ビームラインの現状及び、これらのビームラインを利用したマイクロ相分離構造に関する研究結果について報告する。

1. H. Takagi, et al., 第 24 回ポリマー材料フォーラム, 2015, 2PD13.
2. H. Takagi, et al., *AIP conference Proceedings*, in press.

異なるキャスト溶媒から作られた ブロック共重合体/ホモポリマー混合系の球状ミセル構造

Spherical Micelle Structure of Block Copolymer/Homopolymer Blends Formed by different Cast Solvents

土屋 徹州¹ 鳥飼直也²

1 三重大院工、2 三重大院地域イノベ

ブロック共重合体単独及び、その構成成分ホモポリマーとのブレンド系については、高分子多成分系のモルフォロジー制御を目的として、これまでに実験、理論の両面で多くの研究が行われた[1]。ブロック共重合体／構成成分ホモポリマー混合系の相分離構造は、ホモポリマーのブレンド比のみならず分子量にも依存する。少量のブロック共重合体をホモポリマー中にブレンドした場合、低分子の選択溶媒中に形成されるような球状ミセル構造が形成される[2]。

本研究では、ポリスチレン(PS)とポリイソプレン(PI)から成る二元ブロック共重合体(SI)のポリスチレン(HS)とのブレンド系が形成する球状ミセル構造について、用いるキャスト溶媒の溶媒性の違い、HS の分子量、HS のブレンド比による、ミセル構造への影響を透過型電子顕微鏡観察と小角 X 線散乱(SAXS)測定により調べた。SAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設の BL6A で実施した。

PS、PI に対して共通良溶媒のトルエン、及び PS に対して選択溶媒の p-ジオキサンをキャスト溶媒に用いた場合、溶媒性の違いによらず、HS の分子量が SI の PS ブロック鎖と比較して同等かそれ以下の系では、SI が PI をコアとする球状ミセルを形成し、HS マトリックス中で球状ミセルはランダムに分散した。また、形成された球状ミセルのコアサイズはトルエンより p-ジオキサンを溶媒に用いたほうが小さかった。HS の分子量が PS ブロック鎖と比較して遥かに高い系では、トルエンの場合、SI リッチな相と HS リッチな相にマクロ相分離したのに対して、p-ジオキサンでは球状ミセルが凝集した様子が観察された。

[1] I. W. Hamley: The Physics of Block Copolymers, Oxford Univ. Press (1998)

[2] D. J. Kinning et al.: Morphological studies of micelle formation in block copolymer/ homopolymer blends, J. Chem. Phys., 90: 5806–5825 (1989).

リン脂質二分子膜中に閉じ込められた水のダイナミクス Dynamical behavior of water confined between phospholipid membranes

○山田武¹、高橋伸明²、高田慎一³、富永大輝¹、瀬戸秀紀⁴

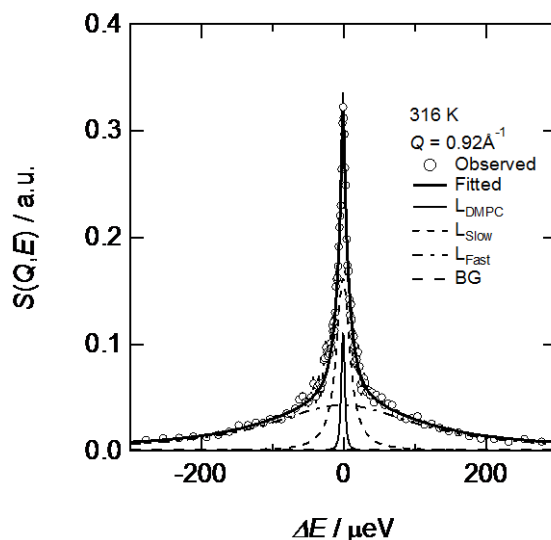
¹CROSS 東海、²京大化研、³J-PARC センター JAEA

⁴KEK 物構研

細孔性物質に吸着した水などナノ空間に閉じ込められた分子はバルク状態とは異なる相転移やダイナミクスを示すと言われ、多くの研究が報告されている。これまでの研究では、メソポーラスシリカなどの比較的硬い細孔壁を持つ物質が用いられてきた。一方で、脂質など比較的柔軟な物質が形成するナノ空間中の水のダイナミクスはあまり調べられていない。また、生物学的な観点からも脂質など生体分子中の水のダイナミクスは重要である。菱田らは、テラヘルツ分光を用いて、リン脂質二分子膜中の水が水分子 4.5 層にわたる広い範囲で水和の影響を受けていると報告した[Hishida and Tanaka, Phys. Rev. Lett. 106, 158102 (2011)]。本研究では水和した水のダイナミクスを調べることが目的として、親水基も重水素化した d_{67} -1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (d_{67} DMPC)の水和物である d_{67} DMPC-37H₂O の中性子準弾性散乱(QNES)を行った。

試料は d_{67} DMPC に所定の水を加え、 d_{67} DMPC-37H₂O を調整した。中性子準弾性散乱実験(QENS)は J-PARC MLF に設置されたダイナミクス解析装置(DNA)を用いて行った。QENS 測定は 275 K ~ 316 K の範囲で測定を行った。図には d_{67} DMPC-37H₂O の 316 K における準弾性散乱プロファイルを示した。

得られたプロファイルはデルタ関数、3 個のローレンツ関数とバックグラウンドの和に装置関数を畳み込んだ関数によりよくフィットされた。当日は得られた半値半幅や強度から水和水の状態について議論する。



膨潤した液晶性イオン液体の X 線構造解析 Structural Analysis on Swollen Liquid-Crystalline Ionic Liquids by X-ray Scattering

根本文也¹、山田悟史¹、瀬戸秀紀¹
1 KEK-中性子

イオン液体(IL)とは室温近傍で液体状態にある塩の総称で、アルキル鎖をもつかさ高いカチオンと、アニオンから形成される。アルキルイミダゾール系 IL はカチオンの極性部とアニオン、カチオンの非極性部がそれぞれ凝集したナノ構造を形成する。アルキルイミダゾール系 IL の一種で 394 K 以下に SmA 液晶相をもつ 1-hexadecyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate において、液晶相・液体相の両方で層構造の相関に対応する $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の回折ピークが観測され、ナノ構造が液晶相での層構造の揺らぎ構造であることが示されている[1]。この層構造の形成には、イオン間の相互作用やアルキル鎖の秩序化などの理由が考えられているが、詳細は不明である。一方で、剛直なビフェニル基とアルキル鎖をもつ分子が作る SmA 液晶相では、添加したアルカンがアルキル鎖部分に局在し、層間隔の広がりや SmA 液晶相の温度範囲の拡大が観られる[2]。その理由として、両親媒性のない分子でアルキル鎖部分と剛直な部分のミクロ相分離による層構造の安定化が示唆されている[2]。そこで本研究ではミクロ相分離と層構造安定化の関係を明らかにするため、より強くミクロ相分離した IL にアルカンを添加したときの層構造を調べる。

実験は、SmA 液晶相をもつイオン液体 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide (以下、C12mimBr) と tetradecane (以下 C14) を混合し、キャピラリーに封入して PF-BL6A において X 線回折測定を行った。

得られた層構造ピーク位置の温度依存性を図 1 に示す。C12mimBr 単体に比べて C14 を混合したサンプルではピーク位置が小角側にシフトしており、予想通りアルキル鎖の局在により層間隔の広がりが観測された。また、C12mimBr 単体では昇温に伴う層間隔の収縮や、液晶・液体相転移に伴うピーク位置の飛びが観測されるものの、C14 の混合量の増加に伴ってピーク位置の飛びが小さくなり、昇温で層間隔広がる傾向が見られた。その理由については現在考察中である。

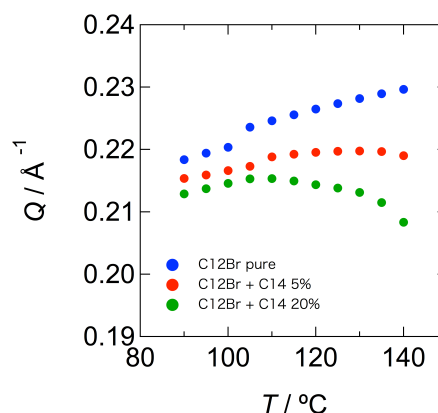


図 1 ピーク位置の温度依存性

[1] F. Nemoto et al., J. Phys. Chem. B. 119, 5028 (2015).

[2] Y. Yamaoka et al., J. Chem. Phys. 135, 044705 (2011).

カーボン材表面に吸着したエラストマーの分子鎖熱運動性 Thermal Molecular Motion of Adsorbed Elastomer on Carbon Material Surface

堀耕一郎¹、山田悟史¹、増井友美²、瀬戸秀紀¹
高エネルギー加速器研究機構、住友ゴム工業

【緒言】日常的に用いられているタイヤ材にはエラストマーに加え、カーボンプラックやシリカ微粒子等のフィラーが含まれており、フィラーによってタイヤ材の力学特性が著しく増加することが知られている。とくに、カーボンプラックとエラストマーの相互作用により形成されるバウンドラバーは、タイヤ材の力学特性増加の一因であるとされており、これまでにその構造や物性に関して様々な検討が行われている。しかしながら、タイヤ材の力学物性とバウンドラバーの構造および物性の関係は未解明な点が多く、その知見を蓄積する必要がある。本研究では、カーボン材表面に吸着したエラストマーの分子鎖熱運動性を明らかにすることを目的とする。

【実験】試料として数平均分子量 190k、分子量分布指標 2.3 の 1,4-cis ポリブタジエン (PB) を用いた。PB 薄膜は、トルエン溶液からスピンコート法によりダイヤモンドライクカーボン (DLC) を蒸着したシリコン基板上に調製し、真空下、室温で 18 時間以上乾燥した。その後、PB 薄膜を大量のトルエンで洗浄し、室温で 8 時間以上乾燥することでバウンドラバーを得、これを測定試料とした。試料の力学特性は、原子間力顕微鏡を用いたフォースカーブ測定に基づき評価した。プローブには短冊形カンチレバー (Si 製、バネ定数: $1.3 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$) を用いた。

【結果および考察】X 線反射率測定に基づき、試料の膜厚および密度を測定した結果、それぞれ 7 nm および $0.99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であった。得られた密度はゴム状態であるバルク試料のそれ ($= 0.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) より大きく、ガラス状態における PB の密度 ($= 0.99\text{--}1.00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) と同程度であったことから、バウンドラバーの分子鎖熱運動性はバルクのそれと異なることが考えられる。Figure 1 は種々の温度で測定した、バウンドラバーのフォースカーブである。373 K と 378 K の間で、試料とプローブ間が接触した直後における Normal force と試料-探針間距離の傾きが変化した。このことから、バウンドラバーは 373 K から 378 K の間において、ガラス状態からゴム状態に転移することが示唆され、バルクのガラス転移温度 ($= 173 \text{ K}$) と著しく異なることが明らかになった。当日は、DLC の表面自由エネルギーとバウンドラバーの分子鎖熱運動性の関係について議論する。

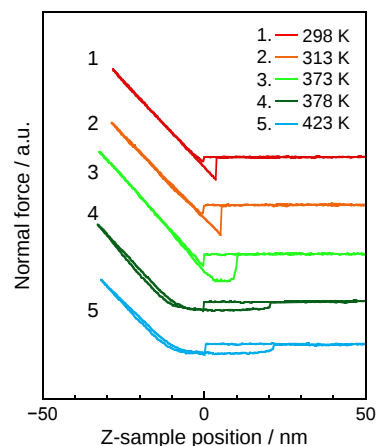


Figure 1. Temperature dependence of force curve for PB bound rubber.

高分子ゲルの架橋不均一性についての定量的解析 Quantitative Analysis of Frozen Inhomogeneity in Polymer Gels

朝倉 隆文、眞弓 皓一、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

ゲルとは、ポリマーが架橋されてできた 3 次元網目の中に溶媒が閉じ込められた物質である。高分子ゲルの力学的な物性、特に大変形・破壊挙動には、架橋の空間不均一性が大きな影響を及ぼすと考えられている。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、微細構造の変形様式を解析するとともに、架橋の空間不均一性を定量的に評価する方法を構築することを目的とした。高分子ゲルの架橋不均一性を様々に変化させるために、架橋密度および架橋様式の異なるゲルを準備した。架橋様式としては、高分子ゲルを共有結合で架橋した化学ゲルと、高分子鎖を環状分子からなる8の字架橋点で架橋した環動ゲルの2種類について比較を行った。化学ゲルの架橋点は高分子鎖上で固定されているのに対して、環動ゲルの8の字架橋点は高分子鎖上をスライドできる。このスライド運動によって、延伸下における架橋不均一性が抑制されることが期待される。

ゲルの内部構造には図 1 のように架橋およびポリマー濃度の粗密があるため、この構造不均一性による散乱と、ポリマー鎖の熱揺らぎによる散乱が生じる。我々はまず、この不均一構造の相関長 ξ の延伸による変化を解析した結果、アフィン変形よりも大きく歪むことが分かった。また、延伸に伴う散乱強度の変化を記述できる関係式を新しく考案することで、構造不均一性からの散乱とポリマーの熱揺らぎからの散乱を分離することに成功し(図 2)、環動ゲルと化学ゲルでそれぞれの散乱の寄与を比較した結果、環動ゲルの方が構造不均一性からの散乱の寄与が小さいことが分かった。発表では、架橋による構造不均一性が微細構造の変形様式に及ぼす影響および構造不均一性の定量方法の妥当性について詳細に議論する。

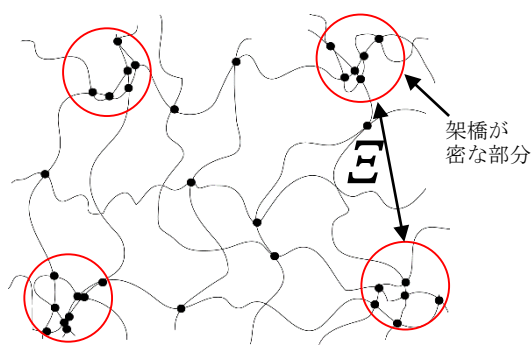


図 1. ゲルの内部構造

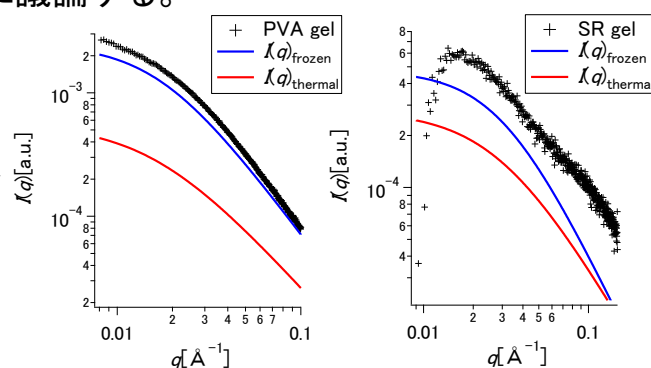


図 2. 散乱強度を構造不均一性からの散乱 $I_{\text{frozen}}(q) = I_{\text{frozen}}(0)/(1 + \xi^2 q^2)$ とポリマーの熱揺らぎからの散乱 $I_{\text{thermal}}(q) = I_{\text{thermal}}(0)/(1 + \xi^2 q^2)$ に分離した様子。左が化学ゲル、右が環動ゲル。

Double Network キセロゲルの構造 Hierarchical structure of DN polymers (xerogel)

富永大輝¹、高田慎一²、山田武¹、松浦直人¹、柴田薫²

1CROSS東海 2J-PARCセンター

ソフトマターの 1 つである高分子は、水分子と同程度の大きさのモノマーが連なり、巨大分子となり、特異なマクロ物性を発現する物質である。タンパク質や核酸も高分子の一種であり、生体の大部分はソフトマターによってできている。従って生命現象の謎を解く上でも、ソフトマターの構造と物性に関する理解は必要不可欠である。

本研究では、軟骨の模倣物質として研究が行われている高強度合成高分子ゲル(DN ゲル)から水を絶乾させた多孔質高分子物質(キセロゲル)を用い、静的構造を評価した。強電解質のモノマーである 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid sodium salt (NaAMPS)と非電解質のモノマーとされる Acrylamide (AAm)、架橋剤に *N,N'*-methylene bisacrylamide (MBAA) を用いて重合した水溶性合成高分子ハイドロゲル(DN ゲル)[1]を作成した後、ゲル中の水を凍結乾燥法等によって取り除き、多孔質の試料を作成した[2]。

ソフトマターの持つ、階層構造に着目し、同様に階層構造を持つこの物質のどの階層にどのように水分子が吸着するのかを明らかにするために、大強度陽子加速器施設(J-PARC)のパルス小角中性子散乱装置(BL15 大観)と KEK 放射光科学研究施設の小角 X 線散乱装置(BL10C)を相補的に用いて、湿度雰囲気制御下における物質への水の吸着の様子を解析した。また、大強度陽子加速器施設(J-PARC)の後方散乱装置(BL02DNA)を用いて、水の吸着によるダイナミクス変化を評価した。

[1] J.P. Gong, et al.,: Adv. Mater. 15 2003 1155.

[2] T. Tominaga, et al: ACS Macro Lett. 1 2012 432.

X 線小角散乱による EO 系非イオン性両親媒性 オリゴマーが形成するミセルの構造解析

Structural Analysis of micelles Formed by α -type ionic Amphiphilic oligomers by Small-Angle X-ray Scattering

長野真季¹、矢田詩歩¹、吉村倫一¹、阿久津和宏²、岩瀬裕希²

1 奈良女子大学大学院、2 総合科学研究機構(CROSS)

【緒言】ポリオキシエチレン(EO)鎖を有する EO 系非イオン性界面活性剤は、低刺激性や安全性の観点から現在多く使用されている界面活性剤の一つである。本研究では、1 本のアルキル鎖と複数のトリオキシエチレン鎖を有する EO 系非イオン性両親媒性オリゴマー(C_n - m EO₃、 n はアルキル鎖長で 12、16、 m は EO 鎖の数で $n = 12$ のとき $m = 4.1 \sim 13.0$ 、 $n = 16$ のとき $m = 10.4$) の水溶液中における会合体の構造を、アルキル鎖長と EO 鎖数を変えて調べ、ミセル構造に及ぼす両鎖長の影響について検討した。

【実験】EO 系非イオン性両親媒性オリゴマー C_n - m EO₃ が水溶液中で形成する会合体のナノ構造は、X 線小角散乱(SAXS)を中心に、動的光散乱(DLS)と低温透過型電子顕微鏡(cryo-TEM)の測定により調べた。

【結果と考察】 C_n - m EO₃ オリゴマーの 25 および 100 mg mL⁻¹ の水溶液における SAXS プロファイルを Fig. 1 に示す。各アルキル鎖長および重合度において、SAXS プロファイルを濃度で規格化すると、高 Q 領域(Q は散乱ベクトルの大きさ)で散乱強度がほぼ一致することから、濃度増加に伴うミセル構造の転移は認められないことが示唆される。高 Q 領域ではわずかにピークが見られ、これは親水部と疎水部の散乱長密度の違いによるものと考えられる。Guinier の式を用いて得られた回転半径 R_g は、25 mg mL⁻¹ では 4~6 nm、100 mg mL⁻¹ では 3~8 nm であった。DLS より算出した見かけの流体力学的半径 R_H と R_g より異方性比 R_g/R_H を求めたところ、低重合度では $R_g/R_H = 0.78$ であり、重合度およびアルキル鎖長が増加するとずれることがわかった。これより不均一な球状ミセルの形成が考えられる。 C_{12} -10.3EO₃ および C_{16} -10.4EO₃ の 100 mg mL⁻¹ 水溶液の cryo-TEM 観察では、ミセルと考えられる小さな会合体が確認された。 C_{16} -10.4EO₃ の 100 mg mL⁻¹ では SAXS プロファイルの低 Q 領域で立ち上がりが見られ、これはミセルの凝集と考えられる。

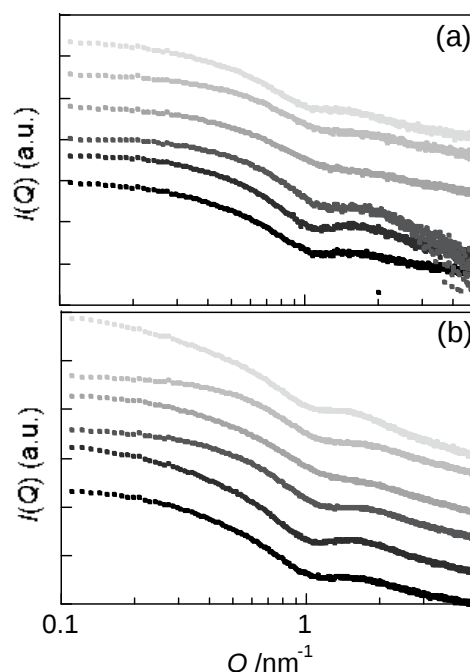


Fig. 1 SAXS curves for C_n - m EO₃ at (a) 25 and (b) 100 mg mL⁻¹. From bottom: $m = 4.1, 6.3, 7.8, 10.3, 13.0$ ($n = 12$), and 10.4 ($n = 16$).