

# 日本中性子科学会第 12 回学会賞を受賞して

中性子科学研究施設 柴山 充弘

この度、「中性子散乱による高分子ゲルおよびミセルの構造と変形機構に関する研究」で日本中性子科学会第 12 回学会賞を受賞しました。中性子科学会学会賞は「中性子科学の進歩発展に寄与しその業績が特に顕著な者」に授与されると定められております。受賞の対象となった研究は、熱敏感型高分子ゲルの体積相転移とマイクロ相分離、高分子ゲルの不均一性、水溶性ブロック共重合体のマイクロ相分離挙動、コントラスト変調法による高強度ゲルの構造解析と変形機構の研究、理想高分子網目の開発と構造評価およびイオンゲルの研究、ミセルの形成と流動場下での構造転移の研究、など多岐にわたりますので、紙面の関係上、それらについてのより詳しい紹介は中性子科学会誌「波紋」[1]や、関連する総説論文[2,3]、さらには物性研だよりに寄稿した研究室だより[4]に譲るとして、ゲルの体積相転移と高強度ゲルの構造解析・変形機構に話題を絞って、それらの研究の背景と意義について紹介したいと思います。

高分子ゲルとは非常に長い紐状の高分子が「架橋」によってところどころ繋がって網目状となった巨大分子系です。しかし、網目の大きさや分布の特定が難しく、架橋点の種類や構造も多種多様なので、1970 年代に始まる中性子散乱による高分子研究の中でも高分子ゲルの研究は大変遅れていました。私は 1985 年頃から、いわゆるスライムと呼ばれている可逆性高分子ゲルの研究を始めていました。その研究が縁で 1989 年に MIT の田中豊一教授に出会い、彼の研究室に 1991 年 4 月から 1 年間、留学することになりました。田中教授といえば、1973 年にゲルの協同拡散理論を提唱し、1978 年にはゲルの体積相転移を発見するなど[5]、まさに高分子物理分野でのスーパースターでした。私は 1983 年の最初の留学の際に、当時のアメリカ標準局(NBS；現在のアメリカ技術標準研究所 NIST)の原子炉を使って小角中性子散乱(SANS)による高分子ブレンドの臨界現象の研究をした経験があったので、SANS を使った体積相転移の微視的構造解析を提案し、本格的な中性子散乱によるゲルの研究を開始しました。そして、「熱敏感型高分子ゲルの体積相転移と臨界現象」に関する一連の研究を行いました[6-9]。

ゲルの体積相転移とは、その名の通りゲルの体積が環境の変化に伴い不連続的に変化する現象です。通常、ゲルは温度や pH などの環境の変化に対して連続的に体積変化(膨潤・収縮)しますが、体積相転移では、あたかも液体の気液転移のように不連続的な転移をします(一次相転移)。これは van der Waals 気体において分子間力が重要であるように、ゲルを構成する高分子と溶媒との間の分子間力(たとえば van der Waals 力、水素結合、疎水性相互作用、静電相互作用など)のわずかな変化に対し、自由エネルギーに極大極小が現れるからです。ゲルの自由エネルギーはゲル網目を構成する高分子鎖の弾性エネルギー(エントロピー弾性)と

分子間力に起因する混合自由エネルギーからなり、両者が拮抗するところで平衡膨潤状態となります。この場合、体積変化は連続的ですが、ゲルに荷電基が導入されると、解離した自由イオンの並進エントロピーに起因する自由エネルギー項が加わるため体積相転移は不連続になります。この不連続体積相転移を起こすゲルに対して、小角中性子散乱実験(SANS)を行ったところ、図 1 に示すような、SANS にピークが現れました[7]。実験に用いたゲルはガラスキャピラリーを鋳型として作成した一片の棒状ゲルで、巨視的には膨潤相、収縮相ともに透明なゲルです。

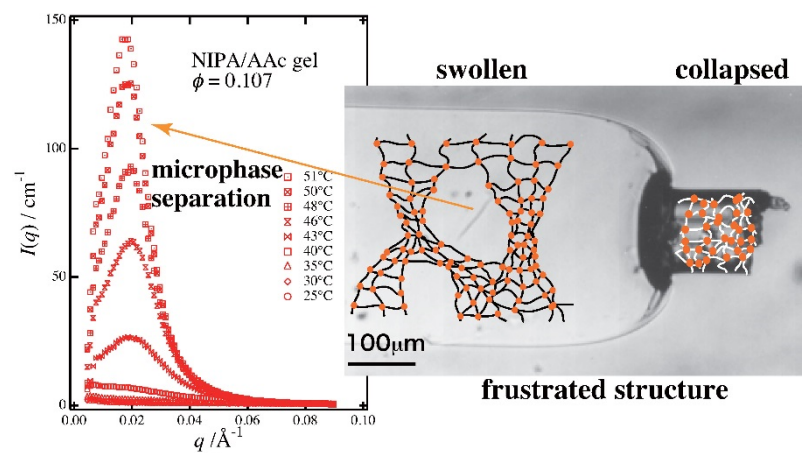


図1 弱荷電性 NIPA/AAc 高分子ゲルの光学顕微鏡写真とゲル網目の模式図(右)と対応する SANS 強度曲線の温度依存性(左)。[2]

しかし、SANSで観察すると左の図に示したように温度の上昇とともにピークの出現を伴う著しい散乱強度の増大が見られたのです。図にはその様子をゲルの顕微鏡写真、およびゲルの網目構造の模式図とともに示してあります。興味深いことに、このゲルでは転移温度(領域)では膨潤相と収縮相が共存した状態が出現します。しかも、一片のゲルは連続体であるので、膨潤状態(写真の左側)から収縮状態(右側)へと連続的に形状が変化しています。これら一連のSANS結果は、ゲル網目中の荷電部位とそうでないところの間で濃度揺らぎが発現し、それが温度の上昇とともに増幅されていったことや、高分子鎖が架橋によって固定されているというゲルの特性のため、濃度揺らぎの波長は成長できず、振幅だけが増大していった様子を忠実に再現しています。一方で、荷電基をもたない非荷電ゲルでは、そのようなピークは現れず、散乱ベクトル $q = 0$ での著しい散乱強度の増大、すなわち臨界現象(二次転移)が観測されました[6]( $q$ は散乱ベクトルの絶対値)。この研究がゲルの体積相転移の微視的研究の端緒となり、散乱による構造解析はもとより体積相転移の分子論的理解の発展に大きく貢献しました。

2000年代に入ってからゲル科学の世界に革命的な発見が立て続けに起こりました。ゲルは柔らかくて弱いものとされていた「常識」が覆り、非常に強力なゲルが次々と開発されました。図2に従来のゲル(a)と新たに発見された新規ゲル(b-d)の模式図を示します[3]。従来のゲルは合成高分子網目の宿命として網目が不揃いであり、そのため変形に対して網目の疎な部分から破壊が起こり、ゲルは柔らかくて弱いものと考えられていました(図2a)。しかし、2001年に、架橋点が高分子鎖に沿って動くことのできる環動ゲルが開発されました(図2b)。このゲルは環に紐を通したような構造をしており、環同士が8の字型に繋がっているため、紐と高分子で無限網目を形成した構造をしています。そのため、外部からの歪みがかかると、架橋点が動滑車のように自動的に動いて力の分散をすることを考えられています。筆者らは、この「仮説」を実証するために、SANS実験ならびに、中性子スピネコー(NSE)実験を行い、架橋点の可動性を実証しました。2002年には水中で無機鉱物クレイの存在下でアクリルアミド系モノマーを重合して得られるナノコンポジットゲル(NCゲル)が開発されました(図2c)。輪ゴムのように10倍以上の高延伸が可能で、引っ張り強度や圧縮強度も非常に大きいハイドロゲルであったため、瞬く間に多くの研究者の注目を集めました。筆者らはNCゲルの高延伸性や高強度発現のメカニズムを探るべく一連のSANS実験を行い、ゲルの構造と変形機構についての研究を行いました。2008年には、東大バイオエンジニアリング専攻の共同研究者とともに4枝状ポリエチレングリコール(Tetra-PEG)を末端架橋して得られるTetra-PEGを開発しました(図2d)。このゲルは、SANS研究によって非常に欠陥の少ない高分子網目から出来ることが証明されました。Tetra-PEGは透明で力学物性に優れ、生体適合性もあることから人工軟骨を始め様々な用途への応用が期待されています。

これら、3種の新奇な高分子ゲルに対し、延伸装置を試料台に取り付け、試料延伸SANS実験を行い、ゲルの変形機構をつぶさに研究しました。その研究成果をまとめたものが表1です[2]。まず、通常の化学架橋ゲルでは、試料延伸に伴い著しい異常散乱が現れ、不均一性の増大が認められました。環動ゲルでは、架橋導入率が低い場合には通常散乱が観測されますが、ある架橋導入率以上では、異常散乱が現れるという通常-異常散乱転移が観測されました。これは、可動架橋点の濃度が低い場合には「環動性」が発揮されるが、可動架橋点濃度が高くなるとその機能を失うことを示しています。2つめのNCゲルでは、変形によるゲル網目の散乱に変化に加えてクレイの配向や再配列などが起こり、散乱パターンは複雑化しました。そこで、延伸NCゲルに対しコントラスト変調実験を行い、ゲル網目、クレイ、および両者の交差項の散乱関数の延伸倍率依存性を調査したところ、延伸に伴いゲル網目は延伸方向に引き延ばされること、クレイは延伸方向に

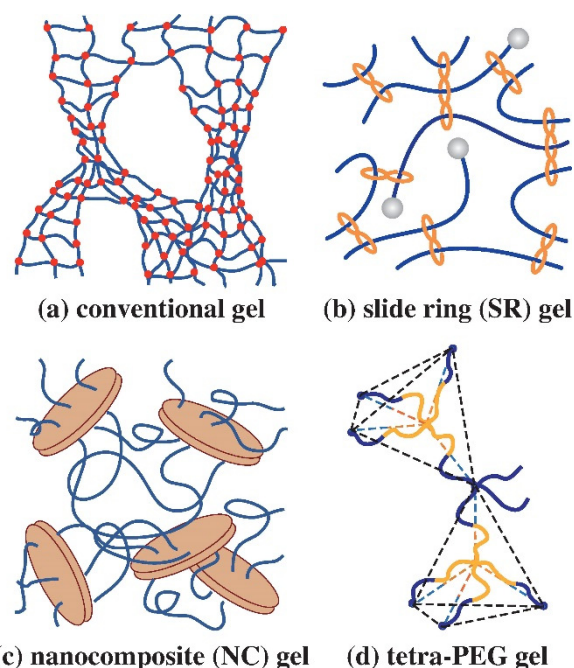


図2 ゲルの構造模式図。(a)従来のゲル、(b)環動ゲル、(c)ナノコンポジットゲル、(d)Tetra-PEGゲル。[2]

