

固体界面近傍における熱応答性高分子の
ゲル化挙動と分子運動に関する研究

Study on Gelation Behavior and Molecular Motion of
Thermoresponsive Polymer at the Solid Interface

令和5年 3月

三重大学 大学院工学研究科 材料科学専攻

山岡 賢司

目次

第 1 章	序論	
1.1	本研究の背景	1
1.2	本研究の目的	4
1.3	本研究の構成	5
1.4	参考文献	6
第 2 章	メチルセルロース水溶液(バルク)のゲル化挙動	
2.1	緒言	9
2.2	熱応答性高分子	9
2.3	メチルセルロース	10
2.3.1	MC 水溶液の相図	
2.3.2	ゲル化に及ぼす昇温速度の効果	
2.3.3	MC の凝集構造	
2.4	実験	17
2.4.1	試料・溶液調製	
2.4.2	目視観察	
2.4.3	レオメータ	
2.4.4	SAXS	
2.5	結果・考察	20
2.5.1	メチルセルロース水溶液の相図	
2.5.2	バルク弾性率の温度および濃度依存性	
2.5.3	バルク弾性率の周波数依存性	
2.5.4	ゲル化温度に及ぼす MC 濃度の影響	
2.5.5	MC 相関長に及ぼす温度および濃度の効果	

2.6	結論	33
2.7	参考文献	34
第 3 章	固体界面におけるメチルセルロースの凝集構造	
3.1	緒言	37
3.2	高分子の吸着コンフォメーション	37
3.3	中性子反射率法	38
3.4	実験	40
3.4.1	溶液調製・水晶振動子模倣 Au 基板の作製	
3.4.2	中性子反射率測定	
3.4.3	接触角測定	
3.5	結果・考察	44
3.5.1	Au 界面における MC 凝集構造と温度依存性	
3.5.2	表面自由エネルギーの効果	
3.5.3	van der Waals の長距離相互作用の効果	
3.6	結論	51
3.7	参考文献	52
第 4 章	水晶振動子マイクロバランス	
4.1	緒言	54
4.2	水晶振動子マイクロバランスの理論と解析モデル	55
4.2.1	アドミタンス解析	
4.2.2	共振周波数変化および散逸率変化と負荷質量・粘性率・弾性率の関係	
4.2.3	水晶振動子の温度特性	

4.3	ベクトルネットワークアナライザーを用いた高倍音測定用 QCM 装置	64
4.3.1	装置概要	
4.3.2	精度検証	
4.4	結論	67
4.5	参考文献	68
第 5 章	ゲル化に伴う共振周波数変化および散逸率変化と基板性状の効果	
5.1	緒言	70
5.2	実験	70
5.2.1	共振周波数変化および散逸率変化の測定	
5.2.2	基板の表面性状評価	
5.3	結果・考察	72
5.3.1	共振周波数変化および散逸率変化の温度依存性	
5.3.2	共振周波数変化および散逸率変化の温度依存性に及ぼす濃度の影響	
5.3.3	基板表面性状の効果	
5.4	結論	78
5.5	参考文献	79
第 6 章	QCM で評価した MC 分子鎖のダイナミクス	
6.1	緒言	80
6.2	実験	81
6.2.1	周波数分散測定	
6.2.2	示差走査熱量測定	
6.2.3	フーリエ変換型赤外分光測定	
6.2.4	放射光顕微 IR マッピング	

6.3	結果・考察	84
6.3.1	弾性率の温度および濃度依存性	
6.3.2	弾性率の周波数依存性	
6.3.3	MC の水和水および側鎖の分子運動	
6.3.4	顕微 IR マッピングによる相分離構造内の分子運動評価	
6.4	結論	101
6.5	参考文献	102
第 7 章	分析深さ制御による固体界面近傍のゲル化挙動解析	
7.1	緒言	104
7.2	QCM の分析深さ	104
7.3	実験	105
7.3.1	分析深さ制御 QCM 測定	
7.4	結果・考察	106
7.4.1	分析深さの効果	
7.5	結論	109
7.6	参考文献	110
第 8 章	総括	111
	謝辞	114
	本研究に関する業績および学会発表リスト	116
	Glossary and Variable	119
	Appendix	123

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景

界面(interface)はある均一な物質の相(気相または液相、固相)が他の均一な相と接する境界である。一方が真空または気相で、もう一方が液相または固相の場合、特に表面(surface)と呼ぶ¹。表面や界面に対して、界面に触れていない内部をバルク(bulk)と呼ぶ。一般に物質の表面および界面に存在する分子は、異なる物質または相と分子スケールの非常に狭い空間内で接するため、異種物質間に働く相互作用の影響が顕著になり、バルクでは見られない表面・界面領域特有の現象や構造に由来する特異な物性をしばしば発現する²⁴。例えば、雲母(mica)などの無機固体表面やグラファイト、タンパク質などの高分子表面において、水分子は5~6個程度の厚みを持つ氷に似た秩序化された層構造を形成する⁵⁻⁷。近年、表面で秩序化した水は「不凍水」や「束縛水」と呼ばれ、タンパク質吸着などの機能性に関係しているといわれ注目を集めている^{8,9}。

低分子に限らず、高分子も界面において、バルクとは異なる特異的な構造や物性を示す。例えば、固体界面における高分子の吸着である。高分子の吸着は、モノマー単位が共有結合で鎖状につながった高分子特有の構造に起因して、低分子にはない考慮が必要となる。希薄溶液中または熔融状態の高分子は、ランダムコイルと呼ばれるエントロピー最大となる形態をとることがよく知られている¹⁰。溶液中から固体表面への高分子鎖の吸着を考えた場合、吸着が起きるためには、推進力として表面と高分子セグメント間に引力相互作用が働く必要があり、ロンドン分散力やクーロン力、水素結合、疎水性相互作用、化学結合が挙げられる。一方、吸着に伴う高分子鎖のコンフォメーションの制限からエントロピーは減少するため吸着の反発力となる。高分子吸着は、両者の寄与の競合によって支配され、ランダムコイルに比べると多様な吸着形態をとる¹⁰⁻¹²。この吸着形態を特徴づけるいくつかのパラメータとその計測方法については、既に多くの研究が報告されており、高分子吸着量や吸着層厚、吸着セグメント分布などの吸着形態に及ぼす高分子の濃度¹³や分子量¹⁴、溶媒特性¹⁶⁻¹⁸、固体表面性状¹⁹の影響が明らかになっている。特に高分子の溶媒特性は、

吸着高分子の形態が溶媒中での高分子鎖の形態に依存するため、吸着形態を支配する大きな要因の一つである。

固体界面における高分子鎖の吸着は、学術的な興味に留まらず、実用的にもその重要性が認識されている。固体表面に吸着した高分子は、固体粒子の分散性^{20,21}や固体表面の摩擦特性^{22,23}、細胞接着性²⁴などの機能性の制御につながるため、固体界面における吸着高分子の構造および物性の理解が求められる。

界面の構造は、X線・中性子反射率法や斜入射X線散乱法、X線光電子分光法、和周波発生分光法、全反射フーリエ変換赤外分光法などの放射線や光を使った分光学的手法により非破壊で解析することが可能である。特に、X線・中性子反射率法は、X線や中性子線の高い透過性を利用することで表面だけでなく、物質内部の埋もれた界面の構造を試料深さ方向にサブナノメートルの高い空間分解能かつ非破壊で観測でき、半導体や金属、ソフトマターなど幅広い分野で薄膜・界面構造解析手法として利用されている^{25,26}。

界面の物性、特に粘弾性は、摩擦特性のような力学物性を制御する上では、評価が必要不可欠である。また、幹細胞の分化が基材の硬さに依存して変化すること²⁷から、生体分野においても界面の粘弾性は非常に重要である。界面粘弾性は界面における構造によって決まるため非破壊での評価が必要不可欠であるが、分子スケールの局所空間における構造を破壊しない微小歪みを加え、それに対する僅かな応答を検出することが困難であるため、界面粘弾性の評価手法は限られている。

埋もれた固/液界面に直接微小歪みを加える手法として、水晶振動子マイクロバランス(QCM)に着目した。QCMは水晶振動子の電極表面に付着した分子レベルの質量変化を共振周波数変化として高感度に検出する微小重量測定法として生体分野や界面化学分野で利用されている^{28,29}。近年では、共振周波数変化が試料の粘弾性を反映することからコロイドや液晶、高分子などのソフトマターの粘弾性を評価する手法としても応用されている^{30,31}。水晶振動子の振動は、接触する液体試料へ伝播するとき界面から指数関数的に減衰するため、この振動振幅を動的粘弾性測定の歪みに応用することで、水晶振動子電極と試料

の異種材料間に埋もれた界面へ直接的に力を印加することが可能となり、共振周波数変化として界面近傍の粘弾性挙動を高感度に観測できると考えた。これまでに水晶振動子上に作製した高分子薄膜のガラス転移測定³²や電解質水溶液が固体界面で形成する電気二重層のレオロジー計測³³など埋もれた界面の粘弾性評価に応用した報告があり、QCMは高分子/異種固体間の埋もれた界面における粘弾性計測を可能にすることが期待される。

1.2 本研究の目的

本研究では固体界面における熱応答性高分子に及ぼす吸着高分子の影響を明らかにすることを目的とする。固体表面に吸着した高分子鎖の吸着形態は、高分子と溶媒の親和性を表す相互作用パラメータ(χ パラメータ)に依存する^{14,34}。温度によって χ パラメータが変化し、水溶液中での形態を変化させる熱応答性高分子は、温度を変化させることで高分子と溶媒の親和性が変化し、固体界面における高分子鎖の吸着形態が変化すると考えられる。熱応答性高分子の一種であるメチルセルロース(MC)^{35,36}の濃厚水溶液が示すゲル化挙動に及ぼす吸着高分子の影響を明らかにするため、中性子反射率(NR)法に基づく界面構造解析と QCM による界面粘弾性評価を組み合わせ、固体界面における MC 分子鎖の吸着形態と粘弾性の相関を理解する。

第一に NR 法に基づき、水晶振動子電極を模倣した金(Au)基板界面における MC の吸着の有無を確認し、MC 界面構造に及ぼす温度の効果を明らかにする。

次に、ゾル(液体)からゲル(固体)に変化する際に生じる非常に大きな弾性率の変化を QCM で観測することを確認するため、MC 水溶液と接した水晶振動子の共振周波数変化(Δf)および散逸率変化($\Delta \Gamma$)を温度の関数として評価する。また、MC 水溶液の界面近傍のゲル化挙動を粘弾性の観点から明らかにすることを目的とし、QCM の測定周波数を変えて分析深さを制御して、QCM による界面粘弾性計測を行った。NR 法に基づく界面構造解析の結果と比較することで、固体界面における MC 分子鎖の構造と物性の相関を明らかにし、固体界面近傍における MC 水溶液のゲル化挙動と分子運動に及ぼす影響を議論する。

1.3 本研究の構成

本論文はMC水溶液の固体界面におけるゲル化挙動に及ぼす吸着高分子の影響を界面近傍の構造と粘弾性の相関から明らかにした研究成果をまとめたものであり、第1章の序論および第8章の総括に加え、2~7章の6つの章を含めた全8章で構成される。

第2章では、MCの熱応答性およびゲル化挙動に関する先行研究を紹介しつつ、ゲル化メカニズムを述べる。また、本研究で用いたMC水溶液の相図の作成し、バルク弾性率の温度依存性からゲル化温度を決定する。

第3章では、NR法に基づく界面構造解析から、水晶振動子電極を模倣したAu基板界面におけるMCの吸着形態および界面構造に及ぼす温度の影響を評価し、界面濃縮の原因について議論する。

第4章では、QCMに関する理論と弾性率解析モデルを解説し、測定周波数制御のために作製したQCM装置の概要を示す。

第5章では、MC水溶液のゲル化挙動をQCMから得られる Δf および $\Delta\Gamma$ の温度変化から評価できることを確認する。また、水晶振動子の電極材料が界面近傍のゲル化挙動に影響を議論する。

第6章では、 Δf および $\Delta\Gamma$ から求めた弾性率の温度依存性および濃度依存性、周波数依存性からQCMで捉えたMC分子鎖のダイナミクスについて議論する。

第7章では、測定周波数を変えることで分析深さを制御し、MC水溶液の界面近傍におけるゲル化挙動を粘弾性の観点から評価し、NR法に基づく界面構造解析の結果と比較することで、MC分子鎖の固体界面近傍における構造と物性の相関を明らかにする。

第8章では本研究の総括をまとめた。

1.4 参考文献

1. M. Kawaguchi, K. Hayakawa, *Interfaces and Dispersion Colloids Basic Principles and Applications*, 1st ed.; CMC Publishing CO., LTD.: Tokyo, Japan, (2017).
2. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed.; Academic Press: San Diego, (2011).
3. R. A. L. Jones, R. W. Richards, *Polymers at Surfaces and Interfaces*, 1st ed.; Cambridge University Press: Cambridge, (1999).
4. Y. Fujii, H. Morita, A. Takahara, K. Tanaka, Mobility Gradient of Polystyrene in Films Supported on Solid Substrates. In *Glass Transition, Dynamics and Heterogeneity of Polymer Thin Films*, Kanaya, T., Ed. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 2013; pp 1-27.
5. J. N. Israelachvili, R. M. Pashley, Molecular layering of water at surfaces and origin of repulsive hydration forces. *Nature*, **306**, 249-250 (1983).
6. J. N. Israelachvili, H. Wennerström, Role of hydration and water structure in biological and colloidal interactions. *Nature*, **379**, 219-225 (1996).
7. H. Söngen, Y. Morais Jaques, L. Zivanovic, S. Seibert, R. Bechstein, P. Spijker, H. Onishi, A. S. Foster, A. Kühnle, Hydration layers at the graphite-water interface: Attraction or confinement. *Physical Review B*, **100**, 205410 (2019).
8. R. Koguchi, K. Jankova, M. Tanaka, Fluorine-Containing Bio-Inert Polymers: Roles of Intermediate Water. *Acta Biomaterialia*, **138**, 34-56 (2021).
9. M. Tanaka, T. Hayashi, S. Morita, The roles of water molecules at the biointerface of medical polymers. *Polymer Journal*, **45**, 701-710 (2013).
10. M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, 1st ed.; Oxford University Press: New York, (1986).
11. J. M. H. M. Scheutjens, G. J. Fleer, Statistical Theory of the Adsorption of Interacting Chain Molecules. 1. Partition Function, Segment Density Distribution, and Adsorption Isotherms. *Journal of Physical Chemistry*, **83**, 1619-1635 (1979).
12. P. G. De Gennes, Polymer Solutions near an Interface. Adsorption and Depletion Layers. *Macromolecules*, **14**, 1637-1644 (1981).
13. M. Kawaguchi, T. Sano, A. Takahashi, Adsorption of a Synthetic Rubber onto a White Carbon Surface. *Polymer Journal*, **13**, 1019-1025 (1981).
14. M. Kawaguchi, K. Hayakawa, A. Takahashi, Adsorption of Polystyrene onto Silica at the Theta Temperature. *Polymer Journal*, **12**, 265-270 (1980).
15. M. Kawaguchi, A. Takahashi, Molecular weight dependence of the thickness of the polystyrene layer adsorbed onto a metal surface in good solvent conditions. *Macromolecules*, **16**, 1465-1469 (1983).
16. M. Kawaguchi, A. Takahashi, Effect of solvent power on the adsorption of polystyrene onto a metal surface. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **18**, 2069-2076 (1980).
17. J. Klein, P. F. Luckham, Variation of effective adsorbed polymer layer thickness with molecular weight in good and poor solvents. *Macromolecules*, **19**, 2007-2010 (1986).

18. S. Vaslin-Reimann, F. Lafuma, R. Audebert, Reversible flocculation of silica suspensions by water-soluble polymers. *Colloid and Polymer Science*, **268**, 476-483 (1990).
19. M. Kawaguchi, M. Mikura, A. Takahashi, Hydrodynamic studies on adsorption of poly(ethylene oxide) in porous media. 2. Molecular weight dependence of hydrodynamic thickness. *Macromolecules*, **17**, 2063-2065 (1984).
20. C. Pramanik, J. R. Gissinger, S. Kumar, H. Heinz, Carbon Nanotube Dispersion in Solvents and Polymer Solutions: Mechanisms, Assembly, and Preferences. *ACS Nano*, **11**, 12805-12816 (2017).
21. H. Yang, V. Bezugly, J. Kunstmann, A. Filoramo, G. Cuniberti, Diameter-Selective Dispersion of Carbon Nanotubes via Polymers: A Competition between Adsorption and Bundling. *ACS Nano*, **9**, 9012-9019 (2015).
22. L. Qian, M. Charlot, E. Perez, G. Luengo, A. Potter, C. Cazeneuve, Dynamic Friction by Polymer/Surfactant Mixtures Adsorbed on Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 18608-18614 (2004).
23. T. J. Murdoch, E. Pashkovski, R. Patterson, R. W. Carpick, D. Lee, Sticky but Slick: Reducing Friction Using Associative and Nonassociative Polymer Lubricant Additives. *ACS Applied Polymer Materials*, **2**, 4062-4070 (2020).
24. M. Komiyama, K. Yoshimoto, M. Sisido, K. Ariga, Chemistry Can Make Strict and Fuzzy Controls for Bio-Systems: DNA Nanoarchitectonics and Cell-Macromolecular Nanoarchitectonics. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **90**, 967-1004 (2017).
25. N. L. Yamada, N. Torikai, K. Mitamura, H. Sagehashi, S. Sato, H. Seto, T. Sugita, S. Goko, M. Furusaka, T. Oda, M. Hino, T. Fujiwara, H. Takahashi, A. Takahara, Design and Performance of Horizontal-Type Neutron Reflectometer SOFIA at J-PARC/MLF. *The European Physical Journal Plus*, **126**, 108 (2011).
26. K. Mitamura, N. L. Yamada, H. Sagehashi, N. Torikai, H. Arita, M. Terada, M. Kobayashi, S. Sato, H. Seto, S. Goko, M. Furusaka, T. Oda, M. Hino, H. Jinnai, A. Takahara, Novel Neutron Reflectometer SOFIA at J-PARC/MLF for in-situ Soft-Interface Characterization. *Polymer Journal*, **45**, 100-108 (2013).
27. A. J. Engler, S. Sen, H. L. Sweeney, D. E. Discher, Matrix Elasticity Directs Stem Cell Lineage Specification. *Cell*, **126**, 677-689 (2006).
28. W. H. King, Piezoelectric Sorption Detector. *Analytical Chemistry*, **36**, 1735-1739 (1964).
29. H. Muramatsu, J. M. Kim, S. M. Chang, Quartz-crystal sensors for biosensing and chemical analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **372**, 314-321 (2002).
30. D. Johannsmann, A. Langhoff, C. Leppin, Studying Soft Interfaces with Shear Waves: Principles and Applications of the Quartz Crystal Microbalance (QCM). *Sensors*, **21**, 3490-1/79 (2021).
31. D. Johannsmann, *The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research: Fundamentals and Modeling*, 1st ed.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, (2015).
32. X. Du, X. Tang, J. Fang, D.-M. Zhu, Quartz crystal resonator study of glass transitions in polyvinylbutyral (PVB) films. *Journal of Applied Polymer Science*, **134**, 45433 (2017).
33. R. Funari, A. Matsumoto, J. R. de Bruyn, A. Q. Shen, Rheology of the Electric Double Layer in Electrolyte Solutions. *Analytical Chemistry*, **92**, 8244-8253 (2020).
34. C. A. J. Hoeve, Adsorption Isotherms for Polymer Chains Adsorbed from Θ Solvents. *The Journal of Chemical Physics*, **44**, 1505-1509 (1966).

35. A. Haque, R. K. Richardson, E. R. Morris, M. J. Gidley, D. C. Caswell, Thermogelation of methylcellulose. Part II: effect of hydroxypropyl substituents. *Carbohydrate Polymers*, **22**, 175-186 (1993).
36. A. Haque, E. R. Morris, Thermogelation of Methylcellulose. Part I: Molecular Structures and Processes. *Carbohydrate Polymers*, **22**, 161-173 (1993).

第 2 章 メチルセルロース水溶液(バルク)のゲル化挙動

2.1 緒言

本章では、固体界面に吸着した MC 分子鎖がゲル化挙動に及ぼす影響を理解するために、まずメチルセルロース (MC) 水溶液のバルクのゲル化挙動を確認した。MC の相分離挙動は未だ系統的に理解されていないため、本研究で用いた MC 水溶液の相図を作成した。目視による溶液の白濁および流動性の観察から相分離温度とゲル化温度をそれぞれ決定した。またレオメータで測定した MC 水溶液のバルク弾性率に及ぼす MC 濃度および温度、周波数の影響を確認し、小角 X 線散乱法 (SAXS) で評価した構造情報と比較した。

目視およびバルク弾性率の温度依存性から決定した MC 水溶液のゲル化温度に及ぼす MC 濃度の影響を観測時間スケールおよびサイズスケールから議論した。

2.2 熱応答性高分子

熱応答性高分子は、温度変化により水に対する溶解性が著しく変化させる刺激応答型の高分子である。熱応答性高分子は大きく 2 種類に分けられる。一方は、低温では水に溶解するが、ある温度まで昇温すると不溶化して白濁する下限臨界相溶温度 (LCST) を示し、代表的な高分子として Poly(N-isopropylacrylamide)^{1,2} や Poly(ethylene glycol)-b-poly(propylene glycol)⁶ が挙げられる。もう一方は、低温で不溶化し、高温で溶解する上限臨界相溶温度 (UCST) を示す高分子で、例として Poly(acrylic acid)⁹ や Polyacrylamide¹¹ がある。熱応答性高分子はドラッグデリバリーシステム (DDS) のようなインテリジェント材料としての利用が期待され、生理条件下での機能発現を目的とすることから、LCST 型の熱応答性高分子に注目が集まっている。LCST 型の熱応答性高分子は、分子内に親水性の官能基と疎水性の官能基を併せ持ち、LCST 以下の温度では高分子鎖は水和して広がったランダムコイル状のコンフォメーションをとる。LCST 以上の高温では脱水和が生じ、分子内の疎水性相互作用により高分子鎖がグロビュール状態へ変化する。そして、グロビュール状の分子鎖同士は分子間の疎水性相互作用により凝集をつくる。冷却すると凝集は分離し、グロビ

ユール状態を経て元のランダムコイル状に緩和する可逆的な熱応答性の分子鎖形態の変化を示す(Fig. 2-1)。

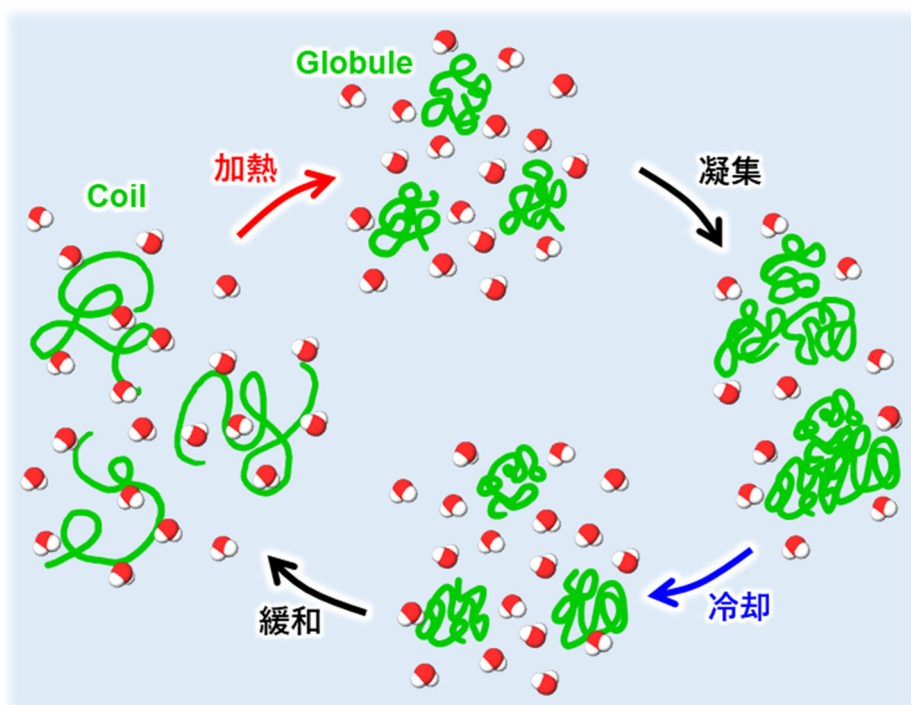


Figure 2-1. 下限臨界相溶温度 (LSCT) 型の熱応答性高分子のコイル-グロビュール転移.

2.3 メチルセルロース

MC の化学構造を Fig. 2-2 に示す。MC は、セルロース中の無水 β -グルコース環繰り返し単位の C2 および C3、C6 位にある親水性のヒドロキシ基(OH 基)の一部または全てが疎水性のメトキシ基(CH₃O 基)に置換することで、分子間の強力な水素結合を切断し、水に可溶化したセルロース誘導体の一種である。食品添加物^{12, 13}や医薬品添加剤^{14, 15}として広く利用されている。単位グルコース環あたりのメトキシ基置換度 (Degree of Substitution, DS)

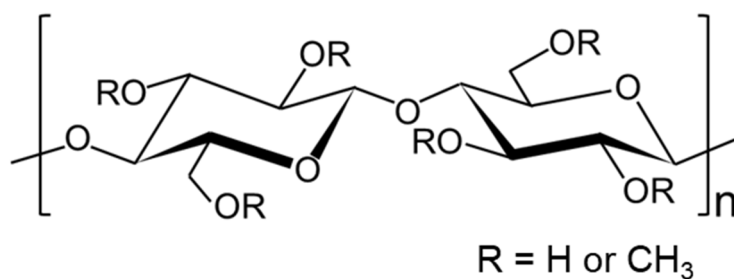


Figure 2-2. メチルセルロースの化学構造.

が中程度(1.3~2.2)^{16,17}のMCは、低温では水に溶解し、昇温に伴って白濁するLCST型の熱応答性高分子である。これは分子鎖中の親水性部と疎水性部のバランスと分子鎖中の置換度が不均一であるブロックポリマーのような構造に起因する。濃厚溶液の場合、脱水したMCが分子鎖間に働く水素結合や双極子相互作用、高いDS値をもつセグメント間の疎水性相互作用により凝集し、ファイバー上の構造を形成する¹⁸。形成されたファイバー同士が連結しネットワーク構造を形成することで、MC水溶液は無色透明のゾル状態から白濁したゲル状態へと変化する。MCゲルは、分子間に働く種々の相互作用の影響で凝集をつくる物理ゲルであるため、冷却すると再び元のゾル状態に戻る熱可逆性を示す。MC水溶液のゲル化挙動については、古くから多くの研究がなされており、次にMC水溶液の相図およびゲル化に及ぼす昇温速度の効果、MCの凝集構造に関する先行研究をまとめた。

2.3.1 MC水溶液の相図

MCは天然高分子由来であるため分子量分布が広いこと、分子鎖内に親水性の官能基と疎水性の官能基が不均一に分布して偏った構造をもつため、合成高分子に比べて複雑な熱応答性の相分離挙動を示す。そのため、MC水溶液の相分離メカニズムについて、古くから議論されている。加熱に伴ってポリマー濃厚相と希薄相へ相分離することは明らかであるが、それに至る相分離機構はスピノーダル分解^{4,19}、核生成と成長の機構³、粘弾性相分離²⁰の3つが報告されており、詳細なメカニズムは明らかにされていない。また、濃厚溶液の場合、脱水したMC分子鎖間の凝集によりネットワーク構造を形成するため、MC水溶液の相図はより複雑となる。これまでに種々の方法で相分離温度やゲル化温度を決定し作成されたMC水溶液の相図が報告されている。Fig. 2-3(a)はArvidsonらによって報告された³。分子量の異なるMCを用いて、水溶液の光透過率の温度変化から決定した曇点とWinter-Chambon理論^{21,22}に基づき、弾性率の周波数依存性を解析し決定したゲル化温度をプロットしたもので、MC水溶液の相分離温度およびゲル化温度がMCの分子量に依存しないことを明らかにした。Fig. 2-3(b)は、目視でMC水溶液の濁りと流動性の変化を観察

し作成した相図である⁴。Takeshita らは、すべてのゲルが濁っていることを発見し、MC 水溶液のゲル化は常に相分離に伴っていることを提案した。Fig. 2-3(c)は、Takahashi らによって報告されたものである⁵。示差走査熱量計(DSC)で測定した MC 水溶液の吸熱ピークにおける特徴的な温度と SAXS で評価した MC 分子の相関長および回転半径の温度依存性から決定した相分離温度をプロットし、目視でそれぞれの領域を定義した。Arvidson らの結果とは対照的に Takahashi らは MC の分子量によって相分離温度が異なる結果を報告している。Fig. 2-3(d)は、水溶液の光透過率の温度変化から決定した曇点と Winter-Chambon 理論に基づき、弾性率の周波数依存性を解析し決定したゲル化温度をプロットした相図である⁸。Chevillard らは Takahashi らの結果と異なり、相分離を伴わない透明で比較的強度の弱いゲル相があることを提案している。

以上のように様々な相分離機構や相図が報告されている原因は、大きく2つであると考えられる。ひとつはMCの分子構造に起因する。天然の樹木から精製され、生産されるセルロースは、原料となる植物や産地によってわずかに構造が異なり、広い分子量分布を持つ。さらに、分子鎖内の官能基の不均一性にも影響すると考えられる。二つ目は、測定条件の要因で、報告により昇温速度や熱履歴、評価している現象や構造スケールが異なる。これらの要因でMC水溶液の相分離機構をより複雑にしておき、本研究で使用するMCの相図を作成した。

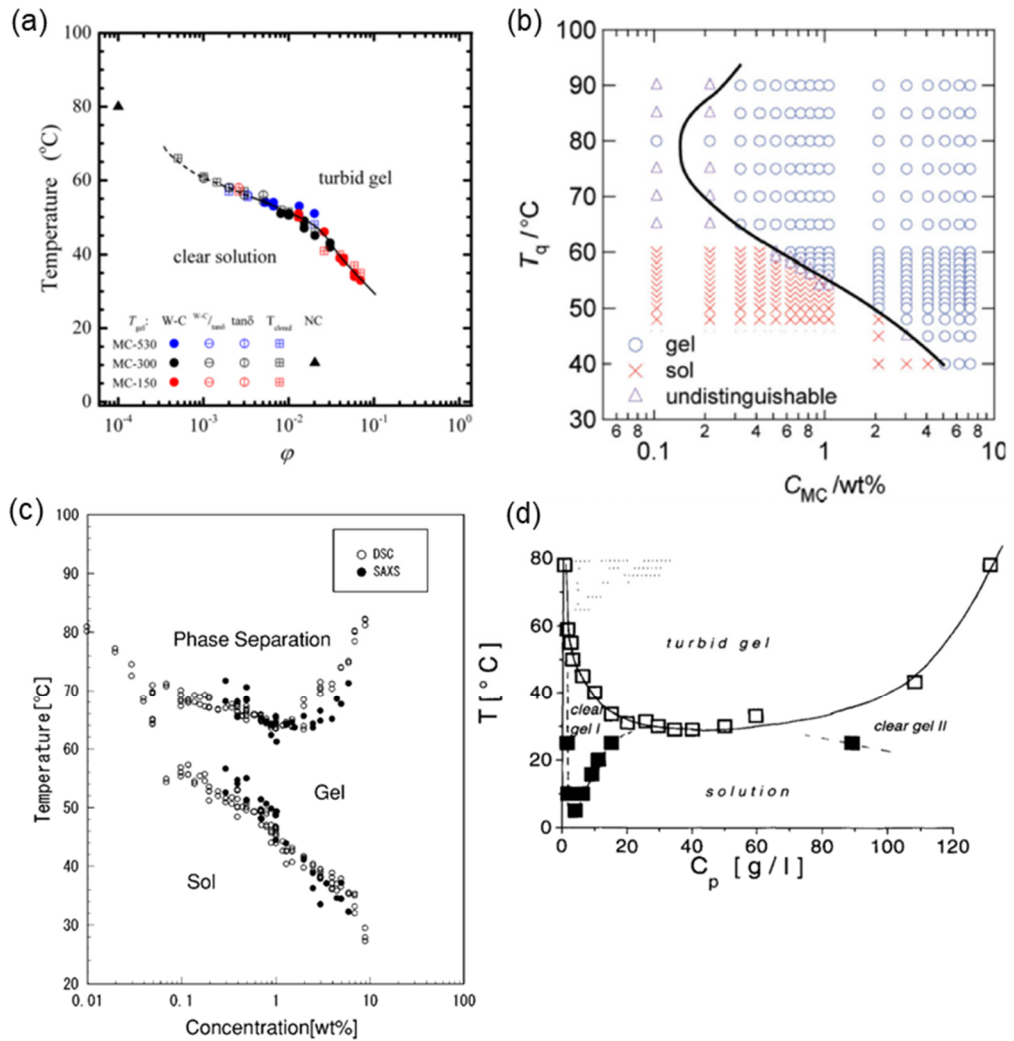


Figure 2-3. 先行研究で報告されている MC 水溶液の相図. (a) 光透過率から評価した曇点と Winter-Chambon 理論に基づき評価したゲル化温度³. (b) 目視観察で評価した曇点と流動性から決定したゲル化温度⁴. (c) 示唆走査熱量計(DSC)で評価した相分離温度と小角 X 線散乱法(SAXS)に基づき評価した回転半径と相関長の温度依存性から決定した相分離温度⁵. (d)光透過率から評価した曇点と Winter-Chambon 理論に基づき評価したゲル化温度⁸.

2.3.2 ゲル化に及ぼす昇温速度の効果

MC 水溶液のゲル化挙動は昇温速度に依存して変化することが知られている。Fig.2-4 に Arvidon らによって報告された異なる昇温速度で測定した MC 水溶液のゲル化に伴う弾性率の温度依存性を示す³。降温過程の弾性率変化は降温速度に因らない。一方、昇温過程における弾性率変化は、昇温速度を 0.2~9 °C/min まで上げるとゲル化温度は上昇し、最大で 23 °C の差が生じた。これは核生成と成長によって進行する一次相転移に典型的な「過熱」の影響であると考えられている。すなわち、昇温過程におけるゲル化挙動を議論する場合、昇温速度を考慮する必要がある。

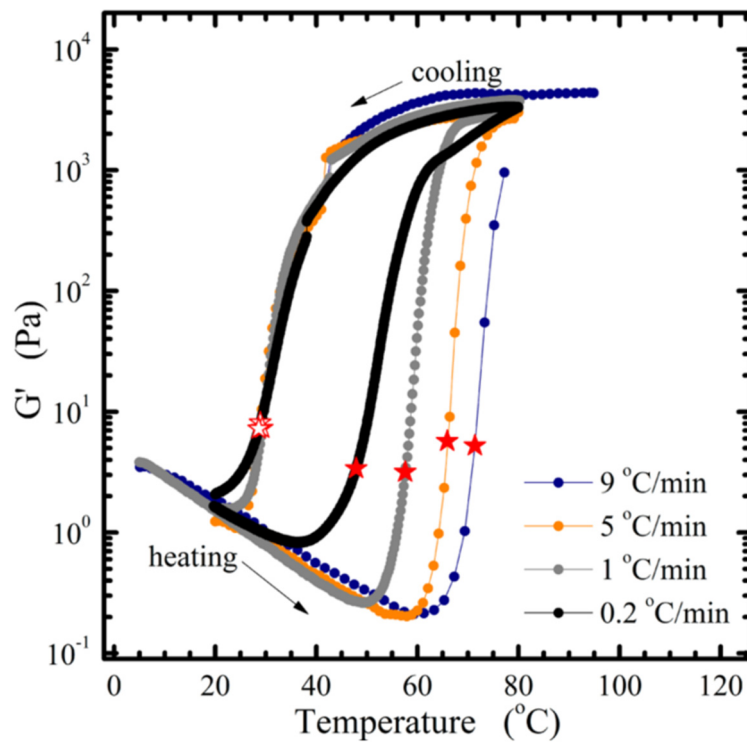


Figure 2-4. MC 水溶液のゲル化に及ぼす昇温速度の効果³.

2.3.3 MC の凝集構造

MC ゲルをつくるネットワーク構造は、以前まで3つのメトキシ基に置換された疎水性のセグメントが結晶構造をつくり、架橋点となるモデルが提案されていた^{23,24}。その後、2010年に Bodvik らは、ゲルのネットワーク構造中の MC がファイバー上に凝集し、ファイバー同士がつながったネットワーク構造を形成していることをクライオ透過型電子顕微鏡 (Cryo-TEM) で発見した⁷(Fig.2-5)。それからゲル状態の MC が形成するファイバーの構造について、Cryo-TEM や SAXS、小角中性子散乱法(SANS)を組み合わせた研究から次のことが分かっている。

- 1) ゲル状態で形成される MC 凝集体は半屈曲性のファイバーである²⁵。
- 2) ファイバーの直径および Kuhn 長、ファイバー中の平均 MC 体積分率は、MC の分子量および溶液濃度に因らず一定の値を示す。それぞれ、ファイバー直径は 15 nm、Kuhn 長は 50 nm、平均 MC 体積分率は 0.4 である^{25,26}。
- 3) ファイバーの長さは分子量に依存し、分子量の増加に伴って長くなる。ファイバーの直径は、MC の円周方向のらせんピッチによって制御されるため、分子量に依存せず、MC 分子鎖の Kuhn 長と一致した。^{26,27}

しかしながら、MC ファイバーの形成は、これまでに一部の分子量(22~530 kg/mol)で確認されている。天然高分子である MC の特徴から試料ロットやセルロースの原材料に依存する可能性もある。

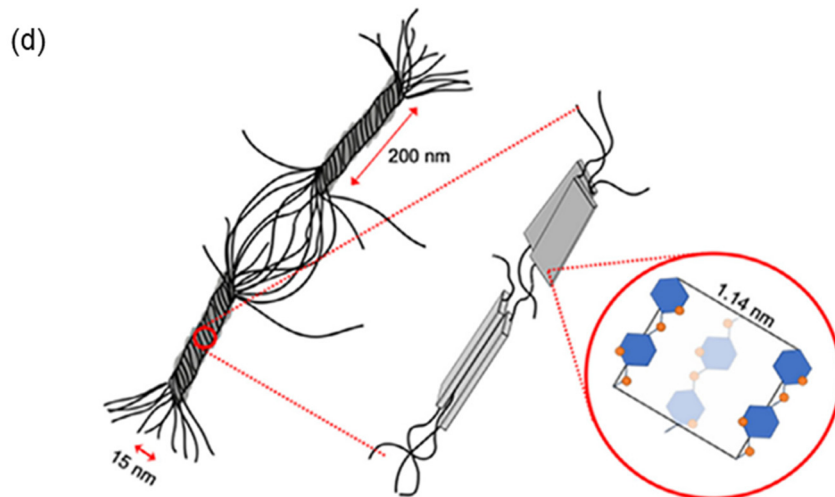
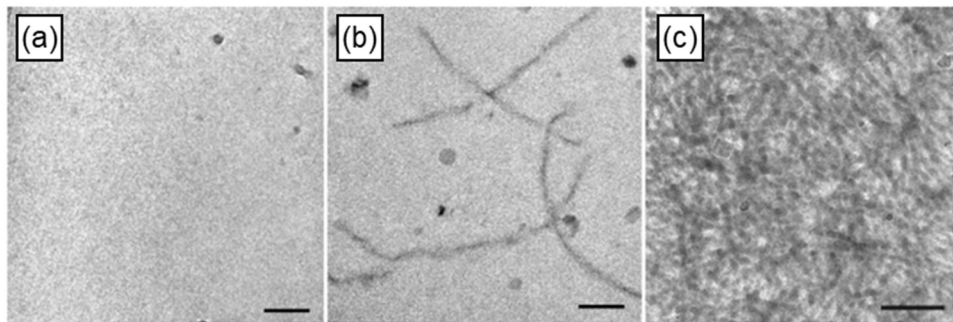


Figure 2-5. MC 水溶液の Cryo-TEM 画像⁷. (a) 25 °C, (b) 45 °C, (c) 55 °C.

(d) MC ファイバーの模式図¹⁰.

2.4 実験

2.4.1 試料・溶液調製

MC は信越化学工業株式会社から提供されたメトローズ SM-25 を使用した。重量平均分子量(M_w)は 51 kg/mol、分子量分布(M_w/M_n)は 1.52 であり、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で評価した。DS はカタログ値で 1.8 である。25 °C 水中における臨界からみあい濃度(c^*)および MC の回転半径(R_g)は、ウデローベ粘度計で評価した固有粘度($[\eta]$)²⁸ から式 (2.1) により算出し、それぞれ $c^* = 0.58$ wt% と $R_g = 15$ nm であった。

$$c^* \approx \frac{1}{[\eta]} = \frac{3M_w}{4R_g^3 N_A} \quad (2.1)$$

ここで、 N_A はアボガドロ数 ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) である。

MC 粉体は吸湿性が高いため、溶液調製の前日から真空乾燥を行った。MC 粉体に直接常温の水を加えると十分に分散せず凝集粒が生じるため、「熱水法」で水溶液を調製した。目的の濃度になるように MC を電子天秤で量り、スクリュウ管に入れて、80 °C 程度に加熱した純水をホールピペットで必要な量を加えた。熱水中に MC が分散するように強攪拌した後、氷水で急冷した。MC 分子の水和状態をそろえるため、調製した水溶液は冷所で一晩静置した後、実験に使用した。MC 水溶液の体積および MC 体積分率は MC の密度 $\rho = 1.39 \text{ g/cm}^3$ を用いて計算した²⁹。

2.4.2 目視観察

スクリュウ管 (胴外径 30 mm) に入れた MC 水溶液を 1 °C/min の速度で加熱または冷却しながら、任意の温度でスクリュウ管を 90 °傾けて溶液の流動性を確認するとともに、溶液の白濁を確認した。溶液の温度制御は、アルミブロックヒーター (Cool Stat 5100, Anatech 株式会社) で行った。溶液温度は、熱電対温度計 (MC3000, 株式会社 CHINO) で記録した。

2.4.3 レオメータ

MC 水溶液の貯蔵弾性率(G')および損失弾性率(G'')をレオメータ(MCR302, Anton Paar GmbH)で測定した。 G' および G'' はそれぞれ複素弾性率 G^* ($G^* = G' + iG''$)の実数部と虚数部であり、 G' は系の弾性成分、 G'' は系の粘性成分を示す。冶具は共軸円筒型(ギャップ 1 mm)を使用し、溶液温度はペルチェ温度制御システム(C-PTD200, Anton Paar 社)で制御した。測定中の溶媒蒸発を防ぐため、溶液の上をシリコンオイル(粘度 10 cS)で覆った。バルク弾性率の温度変化は、周波数 $f=1$ Hz、歪みは MC 水溶液の線形領域内の 1%で、溶液を 1 °C/min の速度で加熱または冷却しながら、 G' および G'' を 1 °C 毎に測定した。周波数分散測定は、歪み 1%、角周波数($\omega = 2\pi f$)を 0.01 ~ 100 まで掃引した。溶液温度は 10 ~ 80 °C の間で 2 または 5 °C 間隔で測定し、目的温度に設定した後、溶液温度が均一になるように 10 min 間静置してから、周波数掃引を行った。

2.4.4 SAXS

大型放射光施設 SPring-8 の BL40B2³⁰で行った。入射 X 線波長 $\lambda=0.1$ nm、X 線ビームスポットサイズ 0.2 × 0.2 mm で試料に X 線を照射し、SAXS パターンを検出器(Pilatus3S 2M, DECTRIS 社)を用いて、試料から検出器までの距離(カメラ長)2 m で記録し、散乱ベクトル(q)が 0.05 ~ 2 nm⁻¹ の範囲で散乱強度を測定した。 $q=(4\pi/\lambda)\sin\theta$ であり、散乱角は 2θ で表す。試料溶液は内径 2 mm の石英キャピラリーチューブに詰めて測定し、空のキャピラリーの散乱をバックグラウンドとして差し引くことで、試料からの散乱のみを反映した散乱強度プロファイルを得た。溶液温度は 20 ~ 80 °C まで 1 °C/min の速度で加熱または冷却しながら、5 または 10 °C 間隔で測定した。

得られた散乱強度プロファイルを次式でフィッティング解析を行った³¹。

$$I(q) = Aq^{-m} + B\exp(-q^s\Xi^s) + \frac{C}{\left\{1 + \left(\frac{d+1}{3}\right)q^2\xi^2\right\}^{\frac{d}{2}}} \quad (2.2)$$

$I(q)$ は散乱強度を表す。左辺第1項はべき乗項で m はべき乗指数である。第2項は低 q 領域に現れるゲルの構造情報を反映する。 Ξ はネットワーク構造の静的不均一性に関連する平均長さスケールであり、 s はネットワーク構造の性質に依存する正の定数で、ランダムに架橋したゲルでは $\sim 0.7^{32,33}$ 、末端架橋した理想的なゲルの場合、 $\sim 2.0^{34,35}$ となる。第3項は高 q 領域に現れる溶液の相分離に関する情報を反映する。 d はフラクタル次元で、 $d=2$ のとき、Ornstein-Zernike 型の関数を取り、溶液中の高分子鎖の熱揺らぎの相関長に関連する。一方、 $d=4$ のとき Debye-Bueche 型の関数を取り、高度に相分離した構造の表面形状に関連する。 ξ は高分子の濃度揺らぎに関連する平均長さスケールである⁴。また、 A および B, C はすべて回帰定数である。


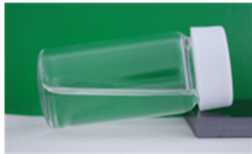
ここでは、 Ξ および ξ の温度変化から MC 水溶液のゲル化に伴うネットワーク構造および相分離構造の変化を評価した。

2.5 結果・考察

2.5.1 メチルセルロース水溶液の相図

目視観察による MC 水溶液の相分離の判断基準を Table 2-1 に示す。MC 水溶液は低温では無色透明であったが、溶液温度が上昇するとある温度で白濁した。また、白濁を観察した温度は、MC 濃度によって異なった。溶液の白濁は、MC 水溶液中の相分離構造が可視光の波長以上の大きさに成長して、光を散乱(ミー散乱)したことに起因する。そのため、溶液の白濁から MC 水溶液の相分離を判断した。相図には、無色透明で相分離が起きていない状態を黒色のシンボルで、白濁して相分離が起きた状態を赤いシンボルで示した。

Table 2-1. 相分離の判断基準. 写真は濃度 $1c^*$ の MC 水溶液.

Phase separation			
Temperature	Appearance	Condition	Symbol color
High		Turbid	Red
Low		Clear	Black

次に、目視観察によるゲル化の判断基準を Table 2-2 に示す。溶液の流動性の変化は、MC の凝集またはネットワーク構造に起因するため、流動性から MC 水溶液のゲル化を評価した。低温では流動性をもつゾル状態であったが、溶液温度の上昇に伴って部分的に流動性を失ったプレゲル状態を経て、高温では完全に流動性を失ったゲル状態に変化した。低濃度の MC 水溶液ではゲル化は観察されなかった。また、ゲル化を観察した温度は、MC 濃度によって異なった。相図には、ゾル状態を×、プレゲル状態を△、ゲル状態を●のシンボルで示した。

Table 2-2. ゲル化の判断基準. 写真は濃度 10c*の MC 水溶液.

Gelation			
Temperature	Appearance	Condition	Symbol
		Gel	●
		Pregel	△
		Sol	×

Fig. 2-6 に目視観察で MC 水溶液の相分離及びゲル化を評価して作成した相図を示す。MC 水溶液の濃度が増加するにしたがって、相分離とゲル化が起きた温度はどちらも低下した。この傾向は先行研究で報告されている相図(Fig. 2-3)と一致した。また、MC 水溶液のゲル化は $5c^*$ 以上の濃厚溶液で観察され、温度上昇によって形成される MC の凝集体がネットワーク構造をつくるには、十分な MC 濃度が必要であることがわかった。ゲル化が観察できた全ての濃度において、ゲル化は相分離が起きてから生じ、Takeshita らの報告⁴と一致した。

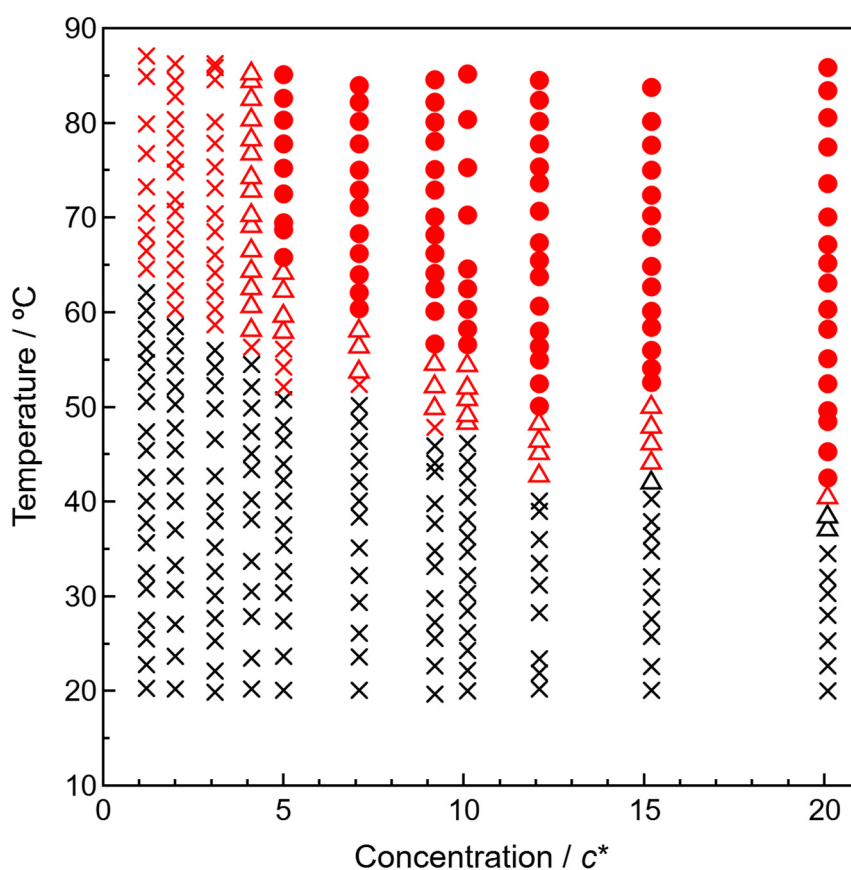


Figure 2-6. MC 水溶液の相図. 黒色のプロットは相分離なし. 赤色のプロットは相分離あり. ×はゾル状態、△はプレゲル状態、●はゲル状態を表す。

2.5.2 バルク弾性率の温度および濃度依存性

濃度 $10c^*$ の MC 水溶液が示す貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') の温度依存性を Fig. 2-7 に示す。加熱過程において、低温領域では G'' が G' より大きく、MC 水溶液は粘性的なゾル状態であることを示す。10~40 °C で G'' が緩やかに減少する傾向は、温度上昇に伴って分子の熱運動が活発になり、分子間相互作用が減少したため、粘性が低下したことに起因する³⁶。45 °C 付近から、いずれの弾性率も急峻に増加して G' と G'' の大小関係が逆転した。高温側では G' が G'' より大きく、MC 水溶液が弾性的なゲル状態に転移したことを示す。一方、冷却過程において、 G' と G'' はどちらも 40 °C 付近まで一定の値を示し、35 °C 付近から急峻に減少して、25 °C で G'' が G' より大きくなった。MC 水溶液の弾性率は、加熱時と冷却時で異なる経路で変化するヒステリシスを示した。このヒステリシスは、加熱過程における MC 凝集構造の形成とゲル化反応がエントロピー駆動であることに起因することが報告されている^{37,38}。さらに、20 °C 以下まで冷却すると加熱前とほぼ同じ値に収束して、MC 水溶液のゲル化が熱可逆的であることを示している。ゲル化に伴う弾性率の増加

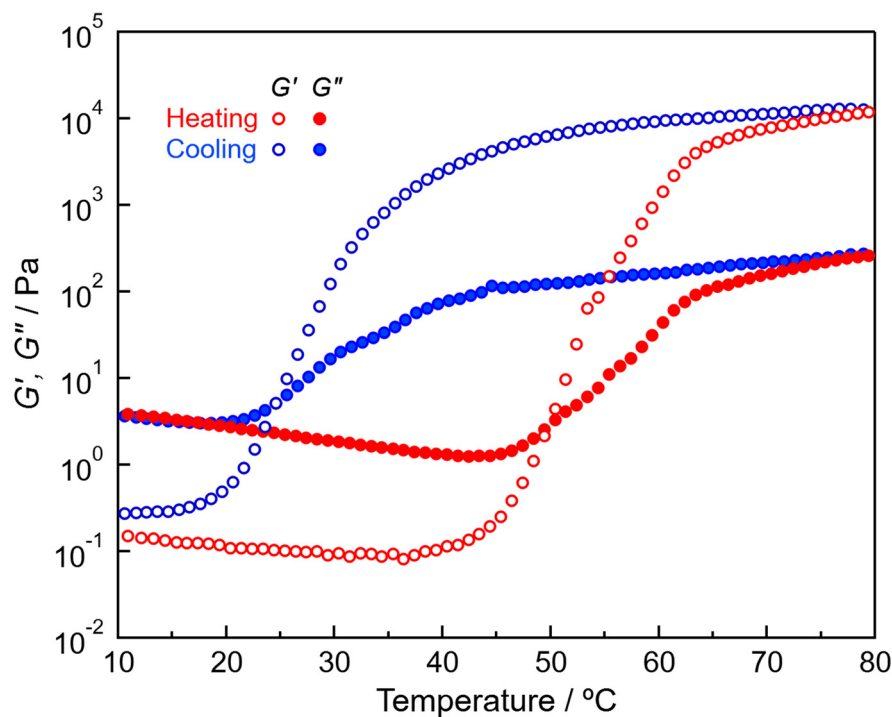


Figure 2-7. MC 水溶液 (濃度 $10c^*$) の貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') の温度依存性.

およびゲル融解に伴う弾性率の減少、ヒステリシス、熱可逆性は、目視観察でゲル化を確認した $5c^*$ 以上の全ての MC 水溶液で確認できた。

次に加熱過程の G' の温度依存性に注目して、MC 濃度依存性を確認した。Fig. 2-8 に 5~ $15c^*$ の MC 水溶液の加熱過程における弾性率の温度依存性を示す。レオメータのトルクの検出限界に近い場合、濃度 $5c^*$ の MC 水溶液の G' の温度依存性は、 40°C 以下のゾル状態で他のデータと異なる傾向を示した。低温のゾル状態における MC 水溶液の G' は、MC 濃度の増加に伴う MC 分子鎖同士のからみあいの増加に起因して上昇した。またゲル弾性の発現を表す G' の急峻な増加が観察された温度は、MC 濃度の増加に伴って低温側にシフトした。この傾向は、目視観察で観察したゲル化の MC 濃度依存性と一致する。さらに、高温のゲル状態における MC 水溶液の G' は、MC 濃度の増加に伴って増加した。ゲル中の MC の凝集構造は、MC 濃度に依存しないことを考慮すると、濃度による G' の違いは、凝集体が形成するネットワーク構造の違いに起因すると考えられる。一般的に、ゲルの弾性率は、ネットワーク構造の架橋密度に比例する³⁹。すなわち、MC 濃度の増加に従って高

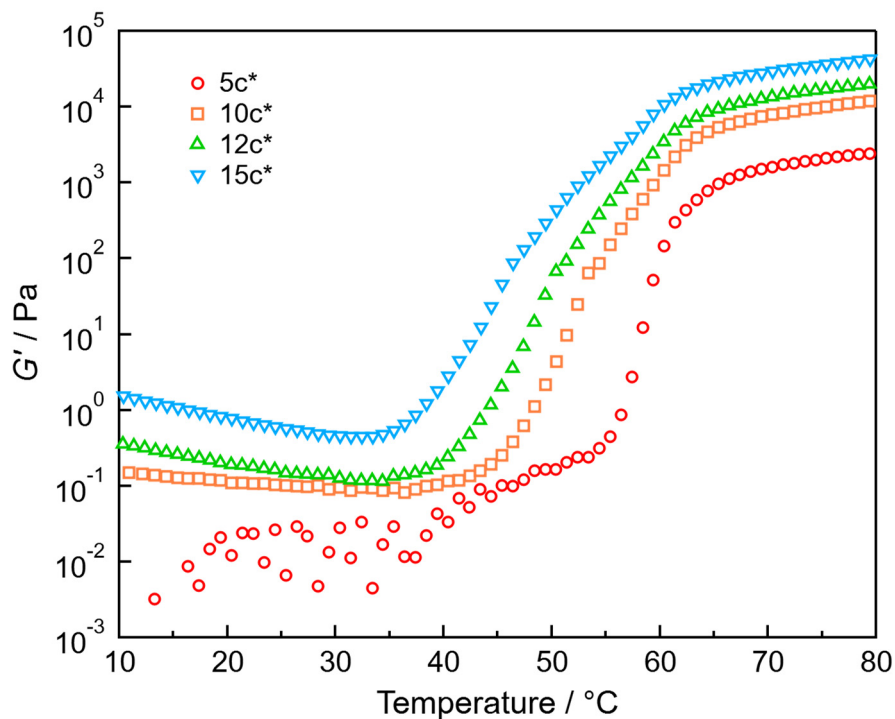


Figure 2-8. ゲル化に伴う弾性率変化に対する MC 濃度の影響.

温状態で形成される MC 凝集構造の数が増加して、より密なネットワーク構造を形成したと考えられる。

2.5.3 バルク弾性率の周波数依存性

Fig. 2-9 に濃度 $20c^*$ の MC 水溶液におけるバルク弾性率の周波数依存性を示す。高分子溶液および高分子熔融体は流動領域において、 $G' \sim \omega^2, G'' \sim \omega$ で表される周波数依存性を示す³⁹。低温のゾル状態において、 G'' は ω に従って増加して理論値と一致した。一方、 G' は $\omega^{1.2}$ に従って増加して理論値より小さい周波数に対する傾きを示した。さらに、低周波数 ($10^{-2} \sim 10^{-1}$) において、 G' が立ち上がる傾向が観察されて、ゾル状態であるにも関わらずネットワーク構造の形成が示唆された。MC 中のセルロース由来の構造に起因する分子間の水素結合が疑似的な架橋構造として働き、低周波数において G' が立ち上がったと考えられる。

高温のゲル状態では G', G'' ともに ω に依存せず一定値を示した。また 40°C 以上において、全ての周波数領域で G' が G'' より大きな値を示した。以上のことから MC 水溶液のネットワーク構造の形成が確認された。

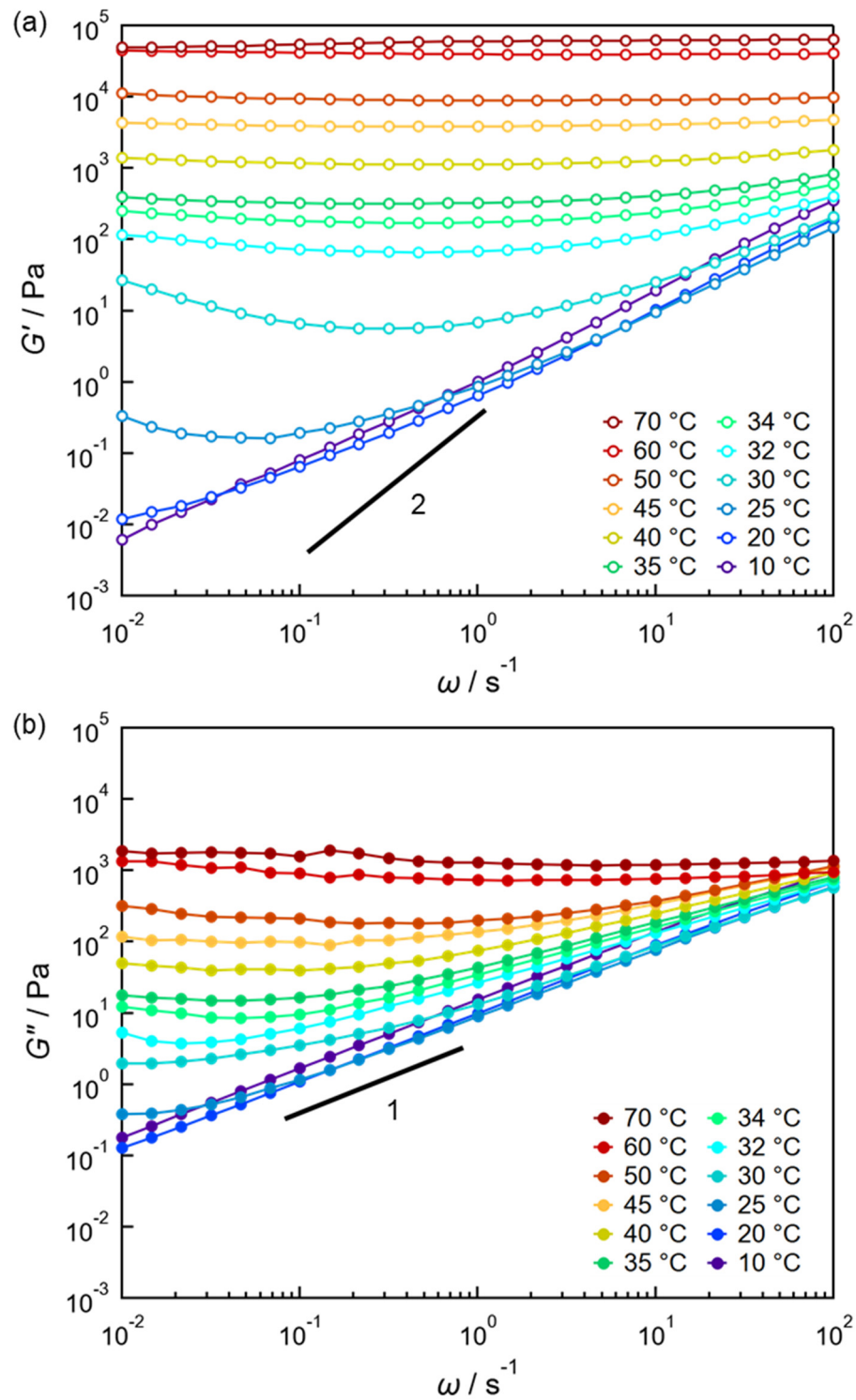


Figure 2-9. 濃度 $20c^*$ の MC 水溶液における(a)貯蔵弾性率(G')および (b)損失弾性率(G'')の周波数依存性と温度の影響.

2.5.4 ゲル化温度に及ぼす MC 濃度の影響

目視観察において、MC 水溶液が入ったスクリー管を傾けたとき、溶液が自重で流れなかった温度を目視観察におけるゲル化温度($T_{\text{gel}}^{\text{vis}}$)とした。また、レオメータで測定した MC 水溶液のバルク弾性率の温度依存性から、ゲル弾性の発現を表す G' の急峻な増加を示した温度をバルクのゲル化温度($T_{\text{gel}}^{\text{b}}$)とした。Fig. 2-10 にそれぞれのゲル化温度を MC 濃度に対してプロットした。

$T_{\text{gel}}^{\text{vis}}$ および $T_{\text{gel}}^{\text{b}}$ は、ともに MC 濃度の増加に伴って減少した。これは濃度の増加に従って、MC 水溶液の相分離および MC 分子鎖の凝集が起きやすくなったことに起因する。ゲル化温度の濃度に対する傾きは、 $T_{\text{gel}}^{\text{b}}$ に比べて $T_{\text{gel}}^{\text{vis}}$ で大きくなった。目視観察した MC 水溶液の流動性の特性時間が MC のネットワーク再配置の緩和時間より十分に長いことから、傾斜観察中にネットワークの再配置が起きたと考えられる。また、低濃度において $T_{\text{gel}}^{\text{vis}}$ と $T_{\text{gel}}^{\text{b}}$ の差が大きくなった。低濃度の場合、MC 凝集体が形成するネットワーク構造

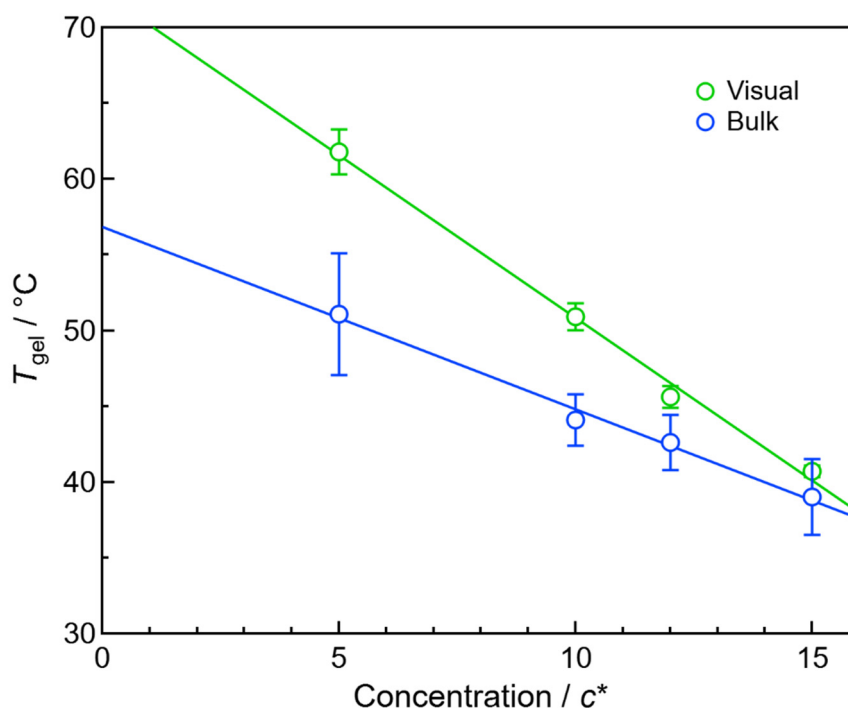


Figure 2-10. 目視観察およびレオメータ測定から決定したゲル化温度 (T_{gel}) の MC 濃度依存性.

は、比較的疎であり、目視観察中の溶液の流動でネットワーク構造が部分的に破壊され、より高温まで流動性を保ち、結果として $T_{\text{gel}}^{\text{vis}}$ が上昇したと考えられる。

2.5.5 MC 相関長に及ぼす温度および濃度の効果

Fig. 2-11 に 20~80 °C における濃度 $10c^*$ の MC 水溶液の散乱強度プロファイルを示す。温度上昇に伴い、 $0.2 \sim 0.5 \text{ nm}^{-1}$ の q 領域における減衰が急峻になっている。式(2.2)の第1項に表すように高分子の散乱曲線は、 $I(q) \sim q^{-m}$ のべき乗則依存性を示すため、ゲル化に伴って水溶液中の MC 鎖のフラクタル次元 m の上昇が観察された。すなわち、MC 鎖の密な凝集構造の形成を示す。また、 $0.06 \sim 0.4 \text{ nm}^{-1}$ の q 領域において、温度上昇に伴って散乱強度の上昇が観察された。さらに、50 °C 以上の温度からショルダーピークが出現して、MC 分子鎖の凝集により形成される架橋点の相関に起因する。

Fig. 2-12 には Fig. 2-11 に示した散乱強度プロファイルを式(2.2)でフィッティングした結果を示す。各温度の散乱強度プロファイルは縦軸に沿って平行にシフトして示した。

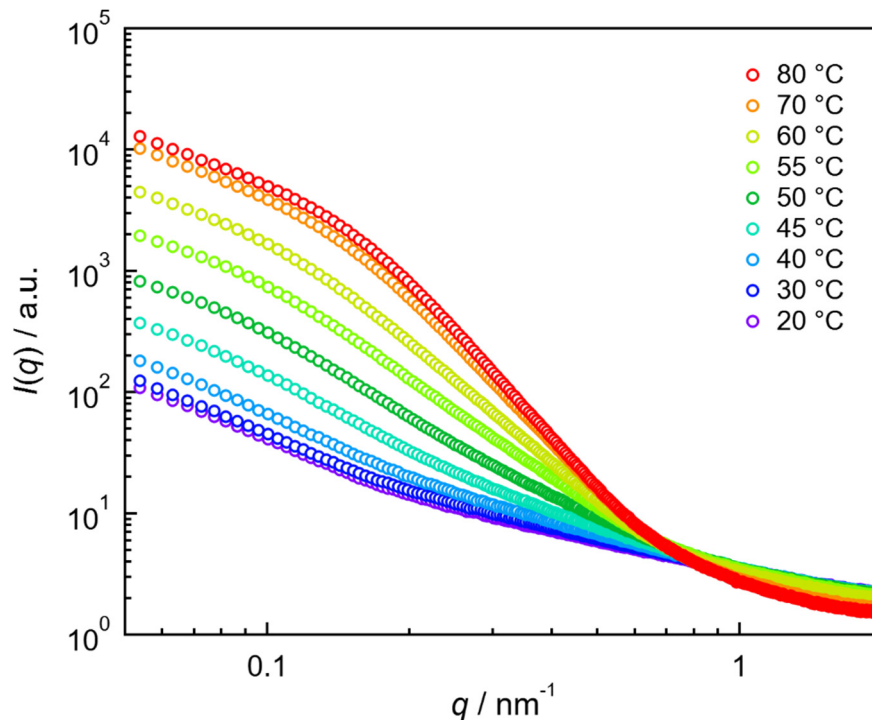


Figure 2-11. 各温度における濃度 $10c^*$ の MC 水溶液の散乱強度プロファイル。

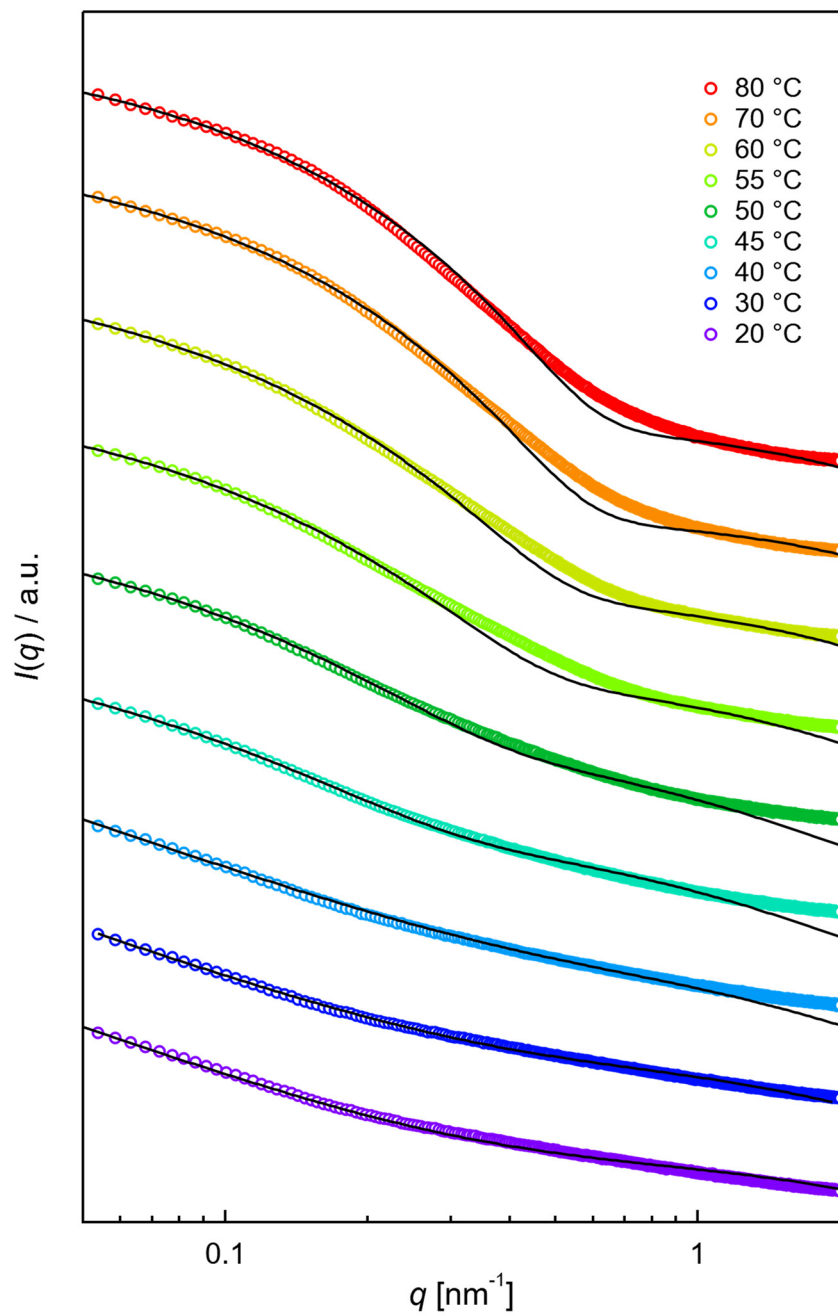


Figure 2-12. 濃度 $10c^*$ の MC 水溶液の散乱強度プロファイルのフィッティング結果. 各温度のプロファイルは縦軸に沿って平行にシフトした.

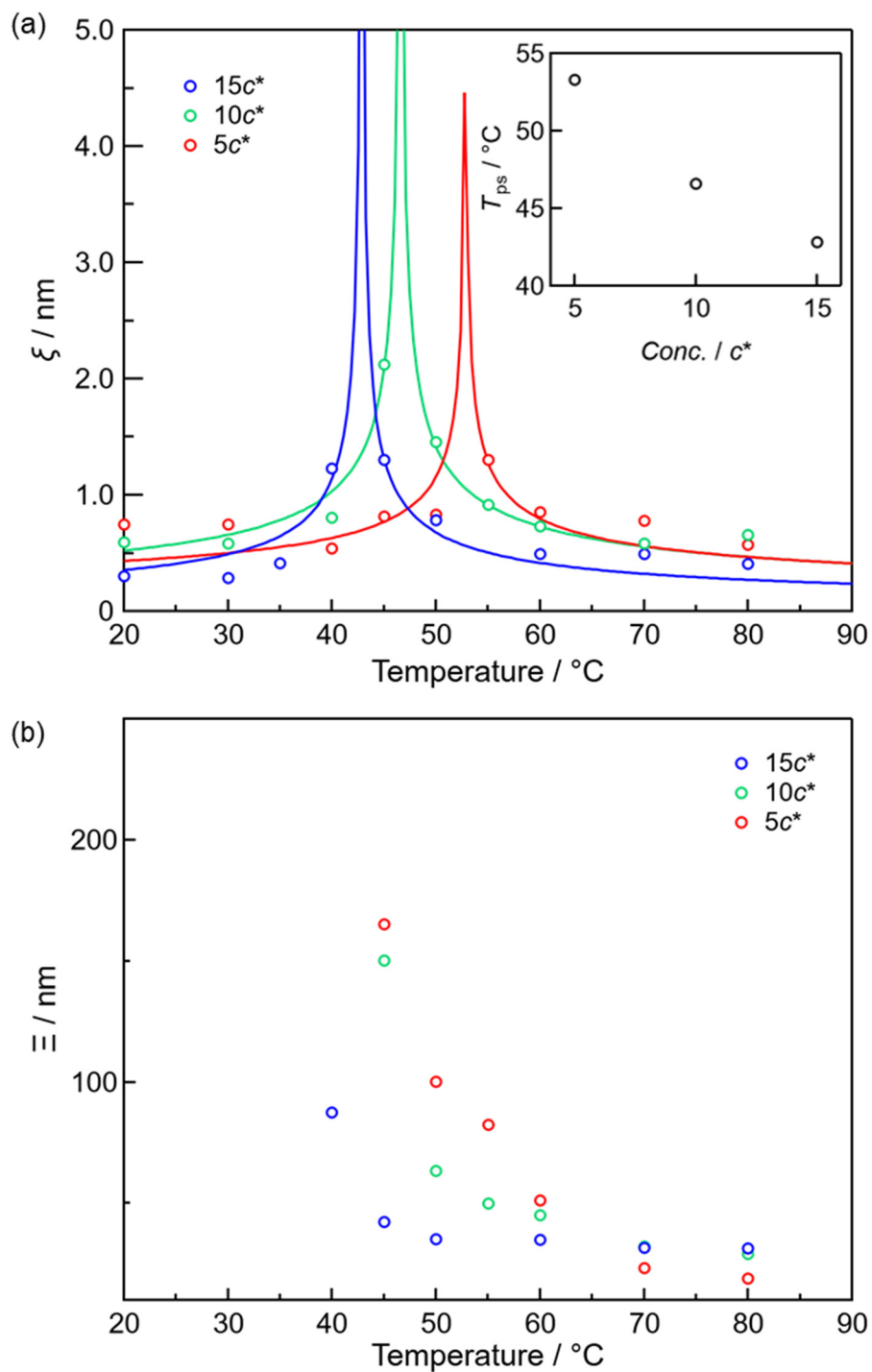


Figure 2-13. (a)高分子の濃度揺らぎに関連する相関長(ξ)および(b)ネットワーク構造の静的不均一性に関する相関長(Ξ)の温度依存性と MC 濃度の影響.

10c*に加えて、5c*および 15c*の散乱強度プロファイルのフィッティングの結果から得られた ξ および Ξ の温度依存性を Fig. 2-13 に示した。

重なり濃度より十分に濃い高分子濃度において、溶液中の高分子は互いに入り組んで重なり合い、お互いにかみあつてできた網目のような構造をとる。この高分子網目構造の隙間には、溶媒のみが存在する領域があり、 ξ はその領域の平均サイズを表す。 ξ は相分離温度(T_{ps})において、高分子溶液が濃厚相と希薄相に相分離する過程で無限に発散すると仮定すると、 ξ と T_{ps} の関係は次式で表される。

$$\xi(T) = \xi_0 \left| \frac{T - T_{ps}}{T_{ps}} \right|^{-\nu} \quad (2.3)$$

ここで、 T は溶液温度で、 ξ_0 は温度に依存しない定数である。 T_{ps} は相分離温度を表す。 ν は臨界指数であり、同じ LCST 型の熱応答性高分子である Poly(*N*-isopropylacrylamide)水溶液の場合、 $\nu=0.45$ であり、本研究における MC 水溶液では $\nu=0.4\sim 0.5$ の値をとった。

ξ は、はじめ 0.5 nm 程度の値から T_{ps} 付近で約 2~4 倍の大きさに発散する傾向を示した。 ξ は溶液調製や試料をキャピラリーチューブに詰めるときに生じるせん断の影響で変化するため、 ξ の大きさに対する MC 濃度の影響は議論できない。一方、 T_{ps} は MC 濃度の増加に伴って減少する傾向 (Fig. 2-13a の挿入図) を示した。この傾向は、目視観察で評価した溶液の白濁の傾向と一致して、MC 水溶液の相分離挙動をナノメートルスケールの微視的な構造変化から評価することに成功した。

Ξ は架橋点の疎密に依存する不均一構造の大きさを表す。そのため、低温のゾル状態では架橋構造がないため、 Ξ は無有限大と考えられる。温度上昇に伴って MC 分子鎖の凝集を架橋点とするネットワーク構造を形成することで、 Ξ は有限の値をとり、その大きさは加熱に伴うネットワーク構造の成長に伴って一定の値を示した。温度上昇に伴う Ξ の減衰は、濃度が高いものほど速く、低いものほど遅い傾向を示し、MC 濃度が高いほどネットワーク構造が形成されやすいことを確認した。この傾向は、目視およびバルク弾性率から評価した T_{gel} の濃度依存性と一致した。

一方、ゲル状態の Ξ は濃度に因らず、およそ50 nm に収束した。MC 濃度に依存しないゲル中の MC ファイバーの直径(およそ 15 nm) より大きく、MC の分子量によって決まる MC ファイバーの長さ(分子量 49 kg/mol のときおよそ 100 nm) より小さい値であった。そのため、 Ξ は MC の凝集体によって形成される密にからみあったネットワーク構造を反映したと考えられる。また、MC 濃度に依存するバルクのゲル弾性(Fig. 2-8)は、さらに大きな不均一構造の疎密に起因することが示唆された。

2.6 結論

本章ではバルクとしてのMC水溶液のゲル化挙動を評価するため、目視観察による溶液の白濁および流動性の評価、レオメータによるバルク弾性率評価、SAXSによる相分離およびネットワーク構造の評価を行った。以下に得られた結果をまとめた。

- 1) MC水溶液の相図を作成して、MC水溶液の相分離温度およびゲル化温度は、MC濃度の増加に伴って低下することを確認した。これらはMC濃度の増加に伴って分子鎖が凝集しやすくなることに起因する。
- 2) MCは温度上昇に伴って脱水和を起こして、分子間の疎水性相互作用により凝集することで、凝集構造を形成する。MC凝集体が連結したネットワーク構造を形成することで、MC水溶液はゲル化する。
- 3) SAXSの結果から微視的な相関長およびネットワーク構造の不均一構造がMC水溶液のゲル化挙動に伴って変化することを確認した。バルクのゲル弾性率は、凝集体が形成するネットワーク構造の疎密よりも大きな不均一構造に依存することが示唆された。

2.7 参考文献

1. C. Boutris, E. G. Chatzi, C. Kiparissides, Characterization of the LCST Behaviour of Aqueous Poly(N-isopropylacrylamide) Solutions by Thermal and Cloud Point Techniques. *Polymer*, **38**, 2567-2570 (1997).
2. L. Yan, Q. Zhu, P. U. Kenkare, Lower Critical Solution Temperature of Linear PNIPA Obtained from a Yukawa Potential of Polymer Chains. *Journal of Applied Polymer Science*, **78**, 1971-1976 (2000).
3. S. A. Arvidson, J. R. Lott, J. W. McAllister, J. Zhang, F. S. Bates, T. P. Lodge, R. L. Sammler, Y. Li, M. Brackhagen, Interplay of Phase Separation and Thermoreversible Gelation in Aqueous Methylcellulose Solutions. *Macromolecules*, **46**, 300-309 (2013).
4. H. Takeshita, K. Saito, M. Miya, K. Takenaka, T. Shiomi, Laser Speckle Analysis on Correlation between Gelation and Phase Separation in Aqueous Methyl Cellulose Solutions. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **48**, 168-174 (2010).
5. M. Takahashi, M. Shimazaki, J. Yamamoto, Thermoreversible gelation and phase separation in aqueous methyl cellulose solutions. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **39**, 91-100 (2001).
6. I. R. Schmolka, Artificial skin I. Preparation and properties of pluronic F-127 gels for treatment of burns. *Journal of Biomedical Materials Research*, **6**, 571-582 (1972).
7. R. Bodvik, A. Dedinaite, L. Karlson, M. Bergström, P. Bäverbäck, J. S. Pedersen, K. Edwards, G. Karlsson, I. Varga, P. M. Claesson, Aggregation and Network Formation of Aqueous Methylcellulose and Hydroxypropylmethylcellulose Solutions. *Colloids and Surfaces A*, **354**, 162-171 (2010).
8. C. Chevillard, M. A. V. Axelos, Phase separation of aqueous solution of methylcellulose. *Colloid and Polymer Science*, **275**, 537-545 (1997).
9. C. Zhao, L. Dolmans, X. X. Zhu, Thermoresponsive Behavior of Poly(acrylic acid-co-acrylonitrile) with a UCST. *Macromolecules*, **52**, 4441-4446 (2019).
10. P. W. Schmidt, S. Morozova, S. P. Ertem, M. L. Coughlin, I. Davidovich, Y. Talmon, T. M. Reineke, F. S. Bates, T. P. Lodge, Internal Structure of Methylcellulose Fibrils. *Macromolecules*, **53**, 398-405 (2020).
11. A. Asadujjaman, T. Espinosa de Oliveira, D. Mukherji, A. Bertin, Polyacrylamide “revisited”: UCST-type reversible thermoresponsive properties in aqueous alcoholic solutions. *Soft Matter*, **14**, 1336-1343 (2018).
12. T. Sanz, A. Salvador, S. M. Fiszman, Effect of Concentration and Temperature on Properties of Methylcellulose-Added Batters Application to Battered, Fried Seafood. *Food Hydrocolloids*, **18**, 127-131 (2004).
13. T. Sanz, A. Salvador, G. Vélez, J. Muñoz, S. M. Fiszman, Influence of Ingredients on the Thermo-Rheological Behaviour of Batters Containing Methylcellulose. *Food Hydrocolloids*, **19**, 869-877 (2005).
14. B. Saša, P. Odon, S. Stane, K. Julijana, Analysis of Surface Properties of Cellulose Ethers and Drug Release from Their Matrix Tablets. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **27**, 375-383 (2006).
15. L. Yang, J. Kuang, J. Wang, Z. Li, L.-M. Zhang, Loading and in vitro Controlled Release of Indomethacin Using Amphiphilic Cholesteryl-Bearing Carboxymethylcellulose Derivatives. *Macromolecular Bioscience*, **8**, 279-286 (2008).

16. J. Desbrieres, M. Hirrien, M. Rinaudo, A calorimetric study of methylcellulose gelation. *Carbohydrate Polymers*, **37**, 145-152 (1998).
17. Y. Xu, L. Li, P. Zheng, Y. C. Lam, X. Hu, Controllable gelation of methylcellulose by a salt mixture. *Langmuir*, **20**, 6134-6138 (2004).
18. M. L. Coughlin, L. Liberman, S. P. Ertem, J. Edmund, F. S. Bates, T. P. Lodge, Methyl cellulose solutions and gels: fibril formation and gelation properties. *Progress in Polymer Science*, **112**, 101324 (2021).
19. M. A. Villetti, V. Soldi, C. Rochas, R. Borsali, Phase-Separation Kinetics and Mechanism in a Methylcellulose/Salt Aqueous Solution Studied by Time-Resolved Small-Angle Light Scattering (SALS). *Macromolecular Chemistry and Physics*, **212**, 1063-1071 (2011).
20. H. Tanaka, Viscoelastic Phase Separation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **12**, R207-R264 (2000).
21. H. H. Winter, Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the $G' - G''$ crossover? *Polymer Engineering & Science*, **27**, 1698-1702 (1987).
22. F. Chambon, H. H. Winter, Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry. *Journal of Rheology*, **31**, 683-697 (1987).
23. T. Kato, M. Yokoyama, A. Takahashi, Melting Temperatures of Thermally Reversible Gels IV. Methyl Cellulose-Water Gels. *Colloid and Polymer Science*, **256**, 15-21 (1978).
24. L. Li, P. M. Thangamathesvaran, C. Y. Yue, K. C. Tam, X. Hu, Y. C. Lam, Gel network structure of methylcellulose in water. *Langmuir*, **17**, 8062-8068 (2001).
25. J. R. Lott, J. W. McAllister, M. Wasbrough, R. L. Sammler, F. S. Bates, T. P. Lodge, Fibrillar Structure in Aqueous Methylcellulose Solutions and Gels. *Macromolecules*, **46**, 9760-9771 (2013).
26. J. R. Lott, J. W. McAllister, S. A. Arvidson, F. S. Bates, T. P. Lodge, Fibrillar structure of methylcellulose hydrogels. *Biomacromolecules*, **14**, 2484-2488 (2013).
27. P. W. Schmidt, S. Morozova, P. M. Owens, R. Adden, Y. F. Li, F. S. Bates, T. P. Lodge, Molecular Weight Dependence of Methylcellulose Fibrillar Networks. *Macromolecules*, **51**, 7767-7775 (2018).
28. 稲吉崇志, ホウ素を添加したメチルセルロース水溶液のゲル化挙動. 三重大学平成27年度卒業論文.
29. K. Kobayashi, C.-i. Huang, T. P. Lodge, Thermoreversible Gelation of Aqueous Methylcellulose Solutions. *Macromolecules*, **32**, 7070-7077 (1999).
30. H. Masunaga, S. Sasaki, K. Tashiro, M. Hanesaka, M. Takata, K. Inoue, N. Ohta, N. Yagi, Development of Synchrotron DSC/WAXD/SAXS Simultaneous Measurement System for Polymeric Materials at the BL40B2 in SPring-8 and its Application to the Study of Crystal Phase Transitions of Fluorine Polymers. *Polymer Journal*, **39**, 1281-1289 (2007).
31. T. Chatterjee, A. I. Nakatani, R. Adden, M. Brackhagen, D. Redwine, H. Shen, Y. Li, T. Wilson, R. L. Sammler, Structure and properties of aqueous methylcellulose gels by small-angle neutron scattering. *Biomacromolecules*, **13**, 3355-3369 (2012).
32. F. Horkay, A. M. Hecht, S. Mallam, E. Geissler, A. R. Rennie, Macroscopic and microscopic thermodynamic observations in swollen poly(vinyl acetate) networks. *Macromolecules*, **24**, 2896-2902 (1991).
33. E. Geissler, F. Horkay, A.-M. Hecht, Scattering from network polydispersity in polymer gels. *Physical Review Letters*, **71**, 645-648 (1993).

34. S. Mallam, F. Horkay, A. M. Hecht, A. R. Rennie, E. Geissler, Microscopic and macroscopic thermodynamic observations in swollen poly(dimethylsiloxane) networks. *Macromolecules*, **24**, 543-548 (1991).
35. A. M. Hecht, A. Guillermo, F. Horkay, S. Mallam, J. F. Legrand, E. Geissler, Structure and dynamics of a poly(dimethylsiloxane) network: a comparative investigation of gel and solution. *Macromolecules*, **25**, 3677-3684 (1992).
36. S. M. Silva, F. V. Pinto, F. E. Antunes, M. G. Miguel, J. J. Sousa, A. A. Pais, Aggregation and Gelation in Hydroxypropylmethyl Cellulose Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **327**, 333-340 (2008).
37. N. Bizmark, N. J. Caggiano, J. X. Liu, C. B. Arnold, R. K. Prud'homme, S. S. Datta, R. D. Priestley, Hysteresis in the thermally induced phase transition of cellulose ethers. *Soft Matter*, **18**, 6254-6263 (2022).
38. L. Li, Thermal gelation of methylcellulose in water: Scaling and thermoreversibility. *Macromolecules*, **35**, 5990-5998 (2002).
39. T. P. Lodge, P. C. Hiemenz, *Polymer Chemistry*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, (2020).

第 3 章 固体界面におけるメチルセルロースの凝集構造

3.1 緒言

固体界面に吸着した MC 分子鎖は、バルクとは異なる形態をとり、固体界面に束縛されるため、MC 水溶液のゲル化挙動に影響を与えと考えられる。界面における MC の構造を評価して、粘弾性挙動との相関を理解することで、固体界面に吸着した MC 分子鎖がゲル化挙動に及ぼす影響を明らかにする。本章では、中性子反射率(NR)法に基づく界面構造解析から、水晶振動子電極と同種の Au 基板表面に MC 分子鎖が吸着していることを確認した。さらに、固体界面における MC の凝集構造および温度の影響を評価して、表面自由エネルギーおよび van der Waals の長距離相互作用の影響を議論した。

3.2 高分子の吸着コンフォメーション

高分子が溶液中から固体表面に吸着すると、Fig. 3-1(a)に示す多様な形態を示す¹⁻⁵。両端のセグメントが表面に束縛され、その間は表面から離れた loop と、セグメントが表面に吸着してアンカーの役割をする train、片末端のセグメントが表面に束縛され、もう一方が自

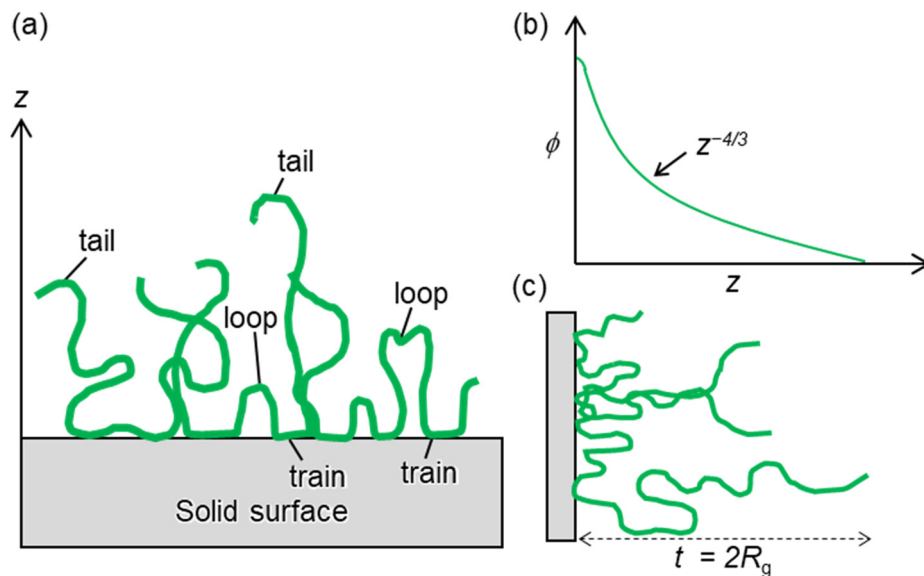


Figure 3-1. (a) 固体界面における高分子の吸着形態. 良溶媒中における(b)高分子体積分率(ϕ)プロファイルおよび(c)吸着層厚(t)と回転半径(R_g)の関係. z は界面からの距離.

由に動くことができる tail の 3 つの形態からなる。固体界面近傍における高分子セグメントは界面垂直方向に対して不均一に分布する。de Gennes は Flory-Huggins の格子モデルに従う理論計算から、良溶媒中における吸着高分子の体積分率(ϕ)と固体界面からの距離(z)の関係性を求めた。吸着層の中心部における体積分率プロファイルは、Fig. 3-1(b)に示すように $\phi \sim z^{-4/3}$ に従い、吸着層厚さ(t)はおおよそ回転半径(R_g)の 2 倍程度となる (Fig. 3-1(c)) ことを報告している⁶。すなわち、固体界面近傍における MC 水溶液は、分子鎖 1 本程度($2R_g$)の厚みを持つ濃度勾配を示すことが予想される。

3.3 中性子反射率法

NR 法は、平滑な物質界面で中性子が光学的に反射する性質を利用して、物質中に埋もれた界面や薄膜の構造をサブナノメートルスケールの高い空間分解能で、かつ非破壊で評価できる測定手法である⁷。反射率法において、中性子を利用する利点をここでは 2 つあげる。

- 1) 中性子の高い透過性によって、基板側からでも中性子を入射でき、固/液界面を直接観察できること。
- 2) 同位体で中性子の散乱長が異なるため、同位体(特に軽水素と重水素)を用いてコントラストをつけられること。

Fig. 3-2 に示すように、媒質 0 と媒質 1 の界面に中性子を小さな角度で斜めに入射すると、光と同じように界面で中性子の反射や屈折が生じる。非磁性体の場合、中性子に対する屈折率(n_i)は次式で表される。

$$n_i^2 = 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} (b/V) \quad (3.1)$$

λ は中性子の波長を表す。 b および V は、物質の散乱長およびモル体積である。 (b/V) は散乱長密度と呼ばれ、次式のように計算できる。

$$(b/V) = \frac{\rho N_A \sum b_i}{M} \quad (3.2)$$

ここで M は構成分子の分子量、 ρ は密度、 N_A はアボガドロ数、 $\sum b_i$ は分子を構成するすべての原子散乱長の総和である。 b の値は同位体で大きく異なり、例えば、軽水素(H)は -3.74×10^{-6} nm、重水素(D)は 6.67×10^{-6} nm である⁸。そのため、高分子や界面活性剤などのソフトマターが分子内に有する多数の H 原子の一部または全てを D 原子で置換(重水素ラベル)することで、試料の物理的な性質を大きく変えることなく、試料中に中性子に対するコントラストをつけることができる。また、構成元素が既知である場合、 (b/V) から分子組成を求めることが可能である。

NR 法では、試料表面に対する中性子の入射角(θ_{in})と反射角(θ_{out})が等しい位置に見られる鏡面反射を、試料表面に対して垂直な方向(z 方向)の中性子の移行運動量(q_z)の関数として測定することにより、屈折率 n_i 、すなわち散乱長密度(b/V)の z 方向の分布を高い空間分解能で評価することができる。移行運動量 q_z は中性子の入射角 θ_{in} と波長 λ から次式で表される。

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta_{in} \quad (3.3)$$

得られた反射率曲線から、 (b/V) の z 方向の分布を示す (b/V) プロファイルを一義的に求めることはできないため、ある (b/V) プロファイルを仮定する。それから計算されるモデル

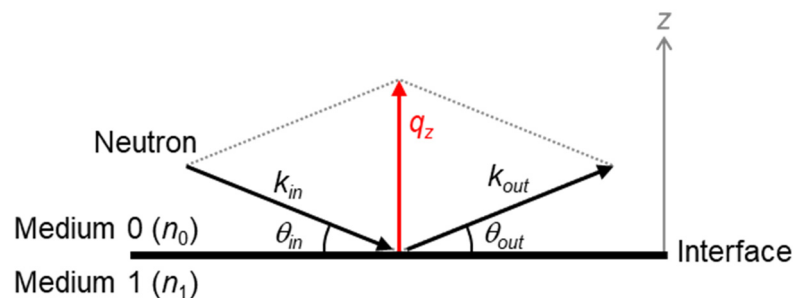


Figure 3-2. 異なる屈折率(n_0, n_1)をもつ媒体界面における中性子鏡面反射の模式図。鏡面反射条件(入射角 θ_{in} = 反射角 θ_{out})において、界面垂直方向(z 方向)の移行運動量は、 $q_z = |k_{out} - k_{in}|$ で定義され、式(3.3)で表される。 k_{in} および k_{out} は入射または反射中性子の波数ベクトルである。

反射率曲線と実測値を比較して、残差が小さい(b/V)プロファイルを試料のもののみならずモデル解析を行った。解析には多層膜の反射と粗さのある界面での反射を考慮した。ここでは反射率のモデル⁹に関する詳細は省略して、参考文献をいくつかあげる¹⁰⁻¹³。

本研究では、水晶振動子電極と同種の Au 基板と MC 水溶液間の固/液界面における反射率を測定した。得られた(b/V)プロファイルを Au/MC 水溶液界面における MC 組成の z 方向の分布に変換して、固体界面における MC 分子鎖の吸着形態および MC 凝集構造を評価した。

3.4 実験

3.4.1 溶液調製・水晶振動子模倣 Au 基板の作製

試料の(b/V)が小さい場合、中性子は界面で反射せず、試料中を透過してしまう。さらに、軽水素(H)および炭素(C)、酸素(O)原子のみから構成される MC と溶媒である軽水(H_2O)の(b/V)差は小さく、コントラストの差が不十分であるため、溶媒に重水(D_2O)を用いた MC 重水溶液を調製した。 D_2O の密度は $\rho = 1.11 \text{ g/cm}^3$ を用いて、MC 濃度が $10c^*$ (バルク体積分率 $\phi_b = 4.24 \times 10^{-2}$)となるように 2.4.1 章に示した方法で溶液を調製した。

Table 3-1. 中性子散乱長密度(b/V)

Material	$(b/V) \times 10^4 \text{ [nm}^{-2} \text{]}$
H_2O	-0.56
D_2O	6.36
MC	1.69
MC D_2O solution ($10c^*$)	6.14
Au	4.50
SiO_2	3.47
Si	2.07

水晶振動子と MC 水溶液の界面を評価するため、水晶振動子を模倣した基板を作製した。本研究では Au 電極を持つ水晶振動子を使用した。厚さ 7 mm、40 mm 四方のシリコン (Si) 基板上におよそ 60 nm の Au をスパッタリングして、水晶振動子模倣 Au 基板を作製した。Si 基板の表面には自然酸化層 (SiO₂) があると仮定して、反射率曲線のモデル解析を行った。試料の (b/V) を Table3-1 にまとめる。

3.4.2 中性子反射率測定

大強度陽子加速器施設 J-PARC の物質・生命科学実験施設 BL16 SOFIA ソフト界面解析装置^{14,15}を使用した。 $\lambda=0.20\sim 0.80$ nm のパルス中性子を、 $\theta_m=0.30^\circ, 0.75^\circ, 1.80^\circ$ の 3 つの角度で入射して、 $q_z=0.07\sim 2.0$ nm⁻¹ の鏡面反射率を測定した。

Fig. 3-3 は、実験に使用した固/液界面測定用試料セルの模式図である。表面に Au をスパッタした Si 基板をセルに取り付け、MC 重水溶液を注入した。中性子は基板側から入射して、Au/MC 水溶液の固/液界面からの鏡面反射率を測定した。加熱過程における 25~70 °C の任意の温度で反射率を測定して、ゲル化に伴う固体界面近傍における MC の凝集構造の変化を評価した。1 回の反射率測定におよそ 40 min を要して、昇温速度は制御していない。

Fig. 3-4(a)に解析に用いたモデルを示す。固体基板は下層から Si、SiO₂、Au の 3 層であると仮定した。MC 水溶液層は、Au 界面に MC 分子鎖が吸着して形成される吸着層 (l_n) と、Au 界面に近づくにつれて MC 濃度が増加する濃度勾配が存在することを仮定して、モデル解析を行った。MC 水溶液層のモデル (b/V) プロファイルは、任意の数の層 (l_n) の (b/V) が n の増加に伴って高い値を示すブロック状のプロファイルを仮定して、各層の厚さ d_n と層 l_n と l_{n+1} 間の界面に粗さ σ_n を与えることで、Fig. 3-4(b)中の緑色の実線で示すような MC の濃度勾配をモデル化した。モデル化した各層における (b/V) および d_n 、 σ_n を初期値として回帰分析を行い、実測値と最も残差の小さい (b/V) プロファイルを得た。回帰分析は MOTOFIT プログラム¹⁶を IGOR Pro (WaveMetrics, Inc.) 上で使用して行った。

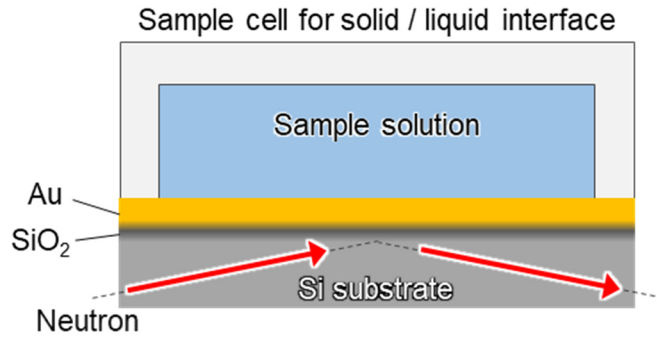


Figure 3-3. 固/液界面測定用試料セルの模式図.

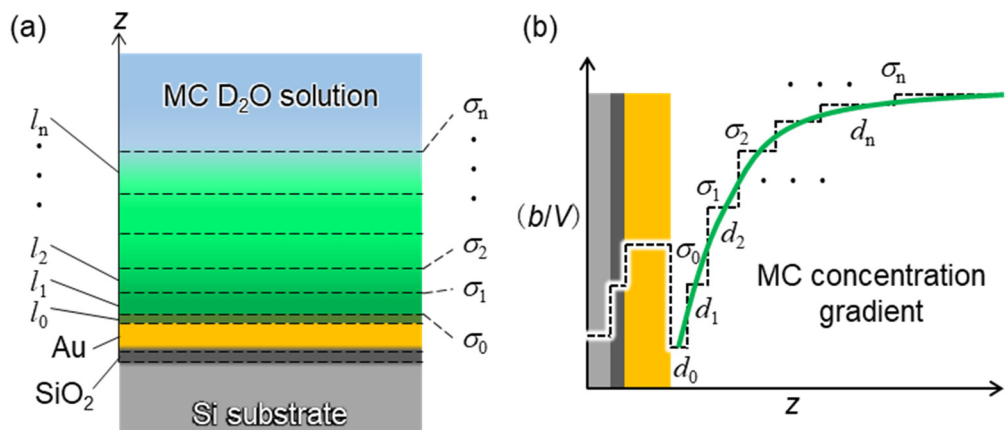


Figure 3-4. (a)反射率曲線の解析に用いた Au/MC 水溶液界面のモデル模式図. (b)モデル散乱長密度 (b/V) プロファイルの模式図. z は Au/MC 水溶液界面に対して垂直方向の距離を表す. l_0 は MC 吸着層であり, $l_1 \sim l_n$ は MC 水溶液の濃度勾配をモデル化する任意の数の層である. d_n は各層の厚み, σ_n は層 l_n と l_{n+1} 間の界面粗さである.

3.4.3 接触角測定

接触角計(DMs-401, 協和界面科学株式会社)を用いて、MC 水溶液の表面張力と水晶振動子の Au 電極の表面自由エネルギーを評価した。MC 水溶液の表面張力をペンダントドロップ法で評価した。次に表面自由エネルギーの評価法を示す。

Owens - Wendt の理論^{17,18}に基づき、表面自由エネルギー(γ^{total})を分散成分(γ^d)と双極子-水素結合成分(γ^h)に分けた。

$$\gamma^{total} = \gamma^d + \gamma^h \quad (3.4)$$

純水およびジヨードメタンに対する静的接触角を測定して、Au の表面自由エネルギーを Young-Dupré の式¹⁹と Forks の拡張理論¹⁸に基づき計算した。純水およびジヨードメタンの表面張力と各成分を Table 3-2 にまとめた。

Table 3-2. プローブ液体の表面張力とその各成分.

Material	γ^d [mJ/m ²]	γ^h [mJ/m ²]	γ^{total} [mJ/m ²]
Water	21.8	51.0	72.8
Diiodomethane	49.5	1.3	50.8

3.5 結果・考察

3.5.1 Au 界面における MC 凝集構造と温度依存性

Fig. 3-5 に加熱過程における Au/MC 重水溶液界面の反射率曲線を示す。図中の黒の実線は、Fig. 3-6 に示した各温度における (b/V) プロファイルから計算されたモデル反射率曲線である。 $q_z=0.2\sim 0.7\text{ nm}^{-1}$ の領域で一定周期の規則正しい振動が観察された。これは Kiessig フリンジと呼び、この振動周期 Δq_z と膜厚 d の間には、 $d=2\pi/\Delta q_z$ の関係が成り立つ。観測された Δq_z から d はおおよそ 78 nm と見積もられ、フリンジの周期が温度に関わらず一定値を示すことから、Au 層の厚さであると考えられる。また、フリンジの振幅は、温度の上

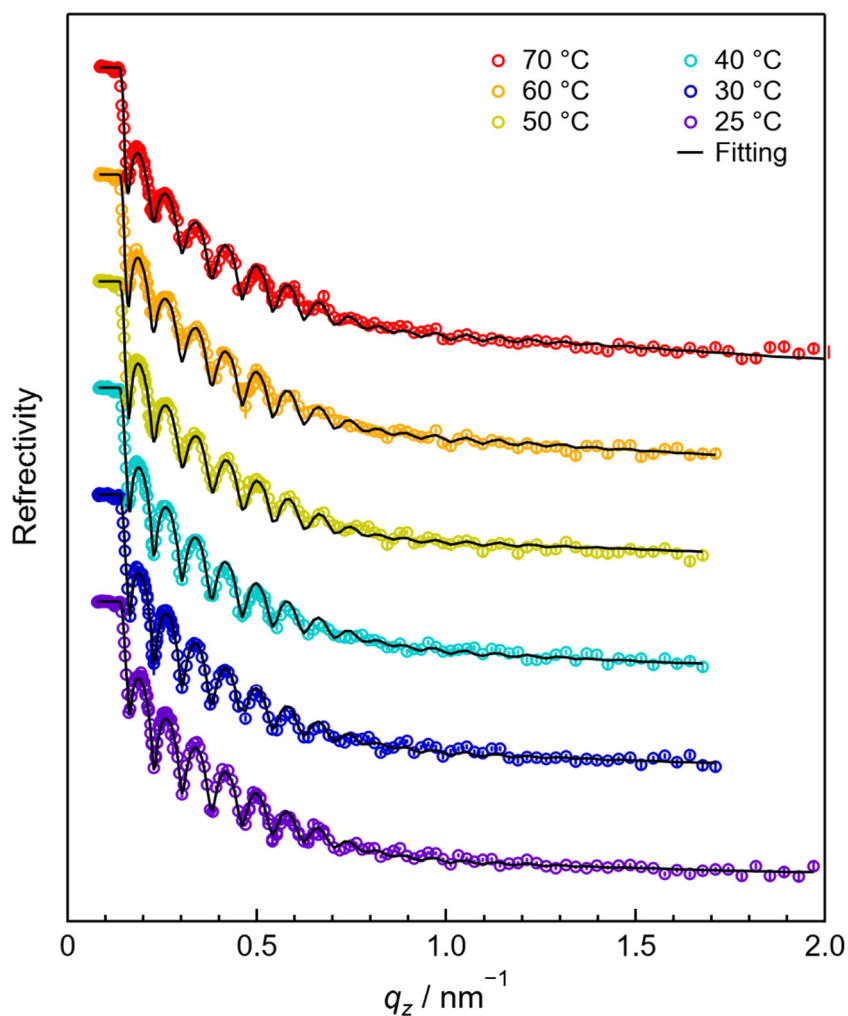


Figure 3-5. 加熱過程における Au/MC 重水溶液界面の反射率曲線。黒の実線は、Fig. 3-6 に示すモデル (b/V) プロファイルから計算されたモデル反射率曲線である。

昇に伴って小さくなり、Au/MC 重水溶液の界面粗さが増加したことが示唆され、温度の上昇に従って、MC の濃度勾配が変化したと考えられる。

回帰分析の結果から得られた Au/MC 重水溶液の界面における (b/V) プロファイルを図 3-6 に示した。 $z = -50 \sim 0 \text{ nm}$ において $(b/V) = 4.5 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ であり、Au 層であることを表す。 Au と MC 重水溶液の界面を示す $z = 0$ 近傍で (b/V) は急激に低下して、 (b/V) 値の小さい MC が Au 界面に吸着していることを表す。 また、全ての温度において MC 重水溶液層 ($z > 0 \text{ nm}$) の (b/V) は、MC 濃度が均一な状態を仮定した黒色の実線より小さい値を示して、Au 界面近傍で MC が濃縮していることが示唆された。

MC 重水溶液層の MC 体積分率 (ϕ_{MC}) は (b/V) を使って次式で表すことができる。

$$\left(\frac{b}{V}\right)_{MC} \phi_{MC}(z) + \left(\frac{b}{V}\right)_{D_2O} (1 - \phi_{MC}(z)) = \left(\frac{b}{V}\right)(z) \quad (3.5)$$

$(b/V)_{MC}$ および $(b/V)_{D_2O}$ はそれぞれ MC および D_2O 単体の散乱長密度であり、 $z > 0 \text{ nm}$ の (b/V) から、Au 界面近傍における ϕ_{MC} の z 方向の分布を求めることができる。

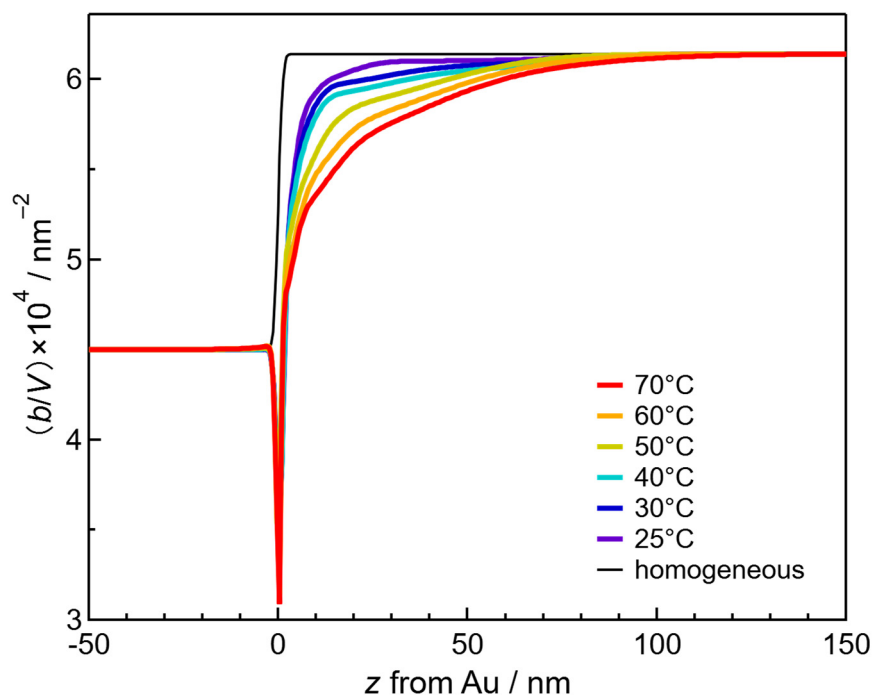


Figure 3-6. 加熱過程における Au/MC 重水溶液界面の (b/V) プロファイル. 横軸は Au 界面からの距離 (z). 黒色の実線は、界面において MC 分子鎖の吸着および溶液の濃度勾配が存在しない均一な状態を仮定した (b/V) プロファイルである。

Fig. 3-7に式(3.5)を用いて、Fig. 3-6に示す**(b/I)**プロファイルから計算した ϕ_{MC} のAu界面に対して垂直方向の分布を示す。黒色の実線は濃度 $10c^*$ のMC重水溶液のバルク体積分率($\phi_b = 4.24 \times 10^{-2}$)である。温度に関わらずAu界面近傍において、バルクより高い ϕ_{MC} を示したことから、Au界面においてMCが吸着していることを確認した。さらに、界面近傍におけるMC重水溶液の濃度勾配は、 $z = 100$ nmまで広がっており、分子鎖1本分の大きさ($2R_g = 30$ nm)より長距離に及んでいることが確認できる。このことから、Au/MC重水溶液界面におけるMCの界面濃縮が、Au界面にMC分子鎖が吸着した影響だけではないことが示唆された。

Au界面近傍におけるMC重水溶液の濃度勾配は、温度上昇に伴って界面濃縮が進展した。さらに、挿入図に示したAu表面($z=0$)におけるMC体積分率 $\phi_{MC}(z=0)$ の温度依存性は、 40 °Cを超えたところから急峻に増加するMC水溶液のゲル化挙動と類似する傾向を示した。 $\phi_{MC}(z=0)$ の増加は、吸着したMC分子鎖によって被覆されたAuの面積が増加し

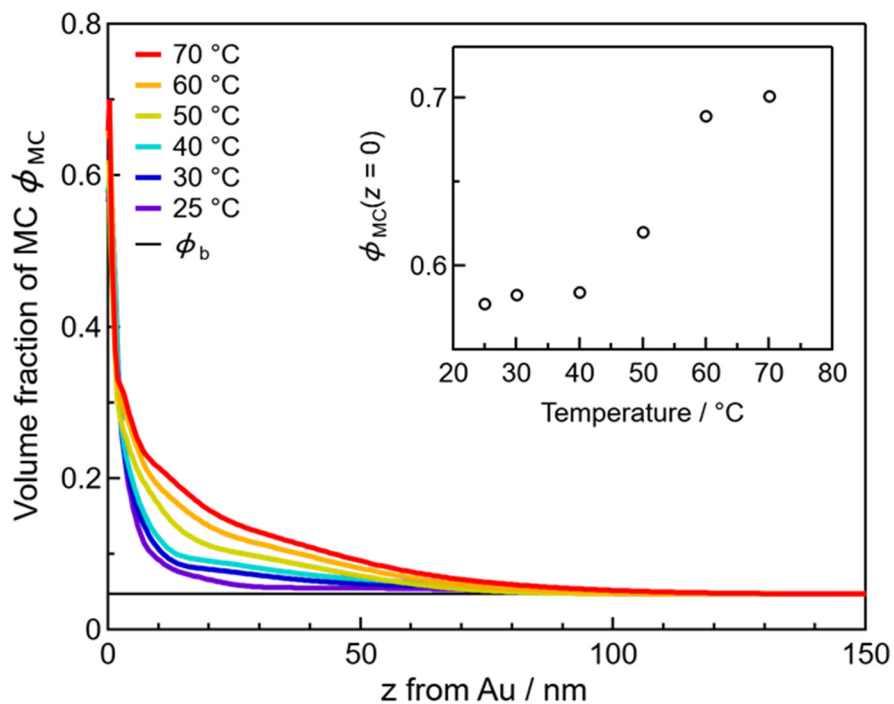


Figure 3-7. Au/MC重水溶液界面における ϕ_{MC} のAu界面に対して垂直方向の分布。黒色の実線はバルク体積分率($\phi_b = 4.24 \times 10^{-2}$)を表す。挿入図はAu表面($z=0$)における ϕ_{MC} の温度依存性である。

たことを表す。すなわち、Fig. 3-1 に示した 3 種類の吸着形態のうち、表面に吸着する train の形態をとる MC セグメントの割合が増加したことを表す。固体界面における分子鎖の吸着形態が MC の熱応答性によって変化したことを確認した。また、冷却過程における Au/MC 重水溶液界面における ϕ_{MC} 分布は、温度低下に伴って加熱前の濃度勾配に戻る傾向を示して、Au 界面近傍で生じた MC の界面濃縮が熱可逆的であることを確認した。

3.5.2 表面自由エネルギーの効果

Au の表面自由エネルギーと水および MC 水溶液の表面張力の関係から界面における MC の吸着について考察した。

Table 3-3 に純水および濃度 $10c^*$ の MC 水溶液の表面張力、Au の表面自由エネルギーをまとめた。純水および濃度 $10c^*$ の MC 水溶液の表面張力から MC 水溶液が界面活性を示すことを確認した。MC が親水性のヒドロキシ基と疎水性のメトキシ基の両方を分子鎖中にもつことに起因する。

Au の表面自由エネルギーが 40.2 mJ/m^2 であったことから Au/純水間の高い界面張力を下げため、MC が界面活性剤の役割を果たして、Au 界面に吸着したと考えられる。

Table 3-3. 表面張力および表面自由エネルギーとその各成

Material	γ^d [mJ/m ²]	γ^h [mJ/m ²]	γ^{total} [mJ/m ²]
Water	21.8	51.0	72.8
MC solution ($10c^*$)	-	-	46.7*
Au	35.3	4.9	40.2

* By pendant drop method.

3.5.3 van der Waals の長距離相互作用の効果

NR 測定の結果から Au 界面近傍で生じた MC の界面濃縮が MC 分子鎖の吸着の影響だけでなく、より長距離に及んでいることを確認した。この結果を van der Waals の長距離相互作用から考察する。

van der Waals の長距離相互作用は、コロイド²⁰やネマチック液晶²¹、基板上的高分子薄膜^{22,23}などのソフトマターの安定性や運動性に影響を与える。また、Okuzono らは高分子ゲル表面に対する粒子の吸着が van der Waals の長距離相互作用によって制御できることを報告しており²⁴、本研究における固体表面に対する高分子の濃縮に影響を与えると考えた。

ギャップ(h)だけ離れた 2 つ平行平板間に働く理論的な有効界面ポテンシャル $\Phi(h)$ は、次式で表すことができる²²。

$$\Phi(h) = \frac{C}{h^8} + \Phi(h)_{vdW} \quad (3.6)$$

ここで、 C は h^8 に反比例する短距離相互作用の強さに関連する定数であり、 $\Phi(h)_{vdW}$ は van der Waals ポテンシャルによる長距離相互作用を表す。 $\Phi(h)_{vdW}$ は Hamaker 定数(A)を用いて次式で表される。

$$\Phi(h)_{vdW} = -\frac{A}{12\pi h^2} \quad (3.7)$$

本研究では、次式から水中における Au と MC 間の Hamaker 定数を求めた。

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (3.8)$$

A_{11} および A_{22} 、 A_{33} は真空中で相互作用する同一相間の Hamaker 定数である。 A_{132} は相 3 中で相互作用する 2 つの異なる相 1 および 2 間の Hamaker 定数を表す。計算に使用した Au および水、MC の Hamaker 定数^{25,26}を Table 3-4 にまとめた。

Table 3-4. Hamaker 定数.

Temp. [°C]	$A_i \times 10^{20}[\text{J}]$			
	Au*1	Water*2	MC*2	Au/Water/MC*3
25	45.3	2.79	4.78	2.62
70	NA	2.84	4.81	2.57

*1 ref. 19. *2 Based on Lifshitz theory. *3 Calculated from eq. (3. 8).

$A_{\text{Au/Water/MC}}$ から求めた $-\Phi(h)_{\text{vdW}}$ の h 依存性を Fig. 3-8 に示す。 $-\Phi(h)_{\text{vdW}} > 0$ の場合、引力相互作用が働くことを表す。 Au と MC 間の $-\Phi(h)_{\text{vdW}}$ は、 $h = 100 \text{ nm}$ 付近まで正であったため、 25°C 水中において、 Au/MC 間に引力相互作用が長距離で働くことを確認した。 Fig. 3-8 の挿入図は Fig. 3-7 から 25°C における ϕ_{MC} 分布を抜粋した。 $-\Phi(h)_{\text{vdW}}$ と比較すると、 $z = 100 \text{ nm}$ まで MC の界面濃縮が確認でき、 Au/MC 間に引力相互作用が働く距離と一致した。 さらに、 $z = 30 \text{ nm}$ 以下で急峻な ϕ_{MC} の増加が観察され、 $-\Phi(h)_{\text{vdW}}$ の増加傾向と一致した。

以上より、 NR 測定で観察された Au 界面における MC 水溶液の長距離に及ぶ濃縮挙動が van der Waals の長距離相互作用に起因することを明らかにした。 また、 Au 界面における MC 分子鎖の吸着が、 MC の界面活性だけではなく、 Au/MC 間の長距離相互作用の影響を受けることを確認した。

一方、温度上昇に伴う MC 界面濃縮の進展は、 25 および 70°C の $A_{\text{Au/Water/MC}}$ に大きな差がなく、 $-\Phi(h)_{\text{vdW}}$ の h 依存性に違いがないため、 van der Waals の長距離相互作用では説明できない。

低温において、 MC 分子鎖のメトキシ基の周囲には、水分子が氷に似た秩序構造を形成して水和(疎水性水和)していることが知られている²⁷⁻²⁹。温度上昇に伴って水分子の秩序構造は破壊され、メトキシ基が水中に暴露されるため、 MC 分子鎖の疎水性が強くなる。疎水的な Au 表面と MC 分子鎖間および分子鎖同士で働く疎水性相互作用によって、 MC の界面濃縮が進展したと考えられる。また、 Au 界面の吸着およびからみあい、凝集により運動性が低下した MC 分子鎖が自由に動くことは困難であるため、界面近傍から水分子が離水することで、相対的に MC の濃度が増加したと考えられる。

以上より、界面近傍における MC 分子鎖の吸着形態や濃度勾配の温度変化は、水分子の水和・脱水和挙動に支配されていると考えられる。吸着形態や濃度勾配の変化が熱応答性や熱可逆性を示すことから十分に考えられる。

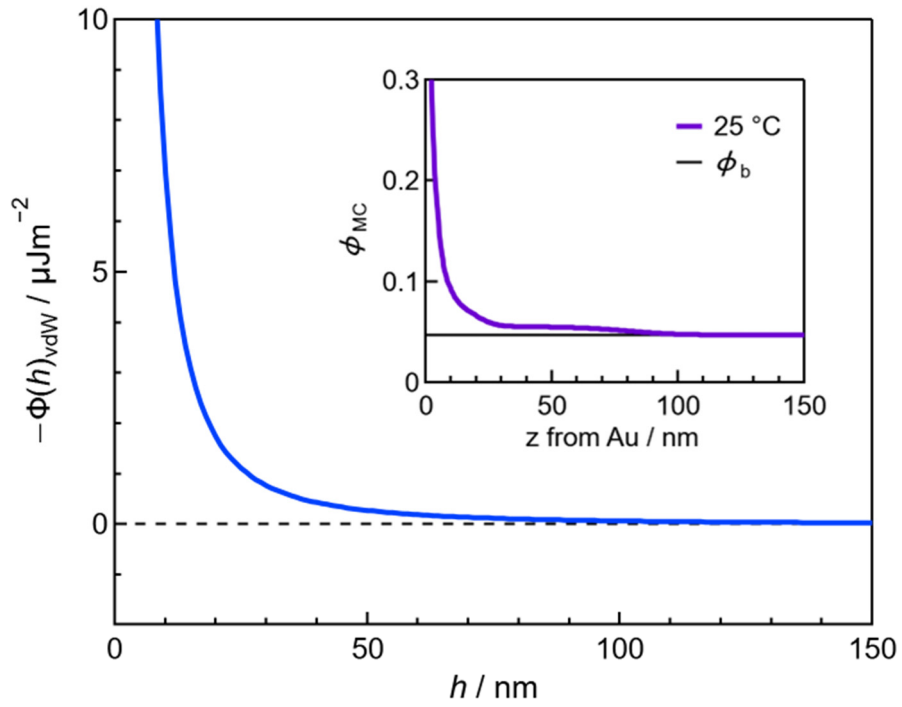


Figure 3-8. 25 °C 水中における Au および MC 間に働く van der Waals 長距離相互作用の Au/MC 間の距離 (h) 依存性. 挿入図は Au 界面における MC 体積分率 (ϕ_{MC}) の界面垂直方向 (z) の分布.

3.6 結論

本章では、Au 界面における MC 分子鎖の吸着形態と濃度勾配に及ぼす温度の影響を NR 法に基づく界面構造解析から明らかにした。さらに、Au 界面における MC 水溶液の濃縮挙動を表面自由エネルギーと van der Waals の長距離相互作用から考察した。以下に得られた結果をまとめた。

- 1) NR 測定で評価した Au 界面における MC 体積分率の分布から、MC 分子鎖が Au 界面に吸着していることを確認した。さらに、界面における MC の濃度勾配が、高分子吸着によって生じる不均一なセグメント分布より長距離に広がることを確認した。
- 2) Au 界面における MC 分子鎖の吸着は、MC の界面活性と Au/MC 間の van der Waals の長距離相互作用に起因することを明らかにした。
- 3) Au 界面において、長距離に広がる MC 界面濃縮は、Au/MC 間の van der Waals の長距離相互作用に起因することを明らかにした。
- 4) Au 界面における MC 分子鎖の吸着形態と濃度勾配の温度変化は、MC の熱応答性や熱可逆性と同様の傾向を示して、水分子の水和・脱水和に支配されることが示唆された。

3.7 参考文献

1. C. A. J. Hoeve, Theory of Polymer Adsorption at Interfaces. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, **34**, 1-10 (1971).
2. C. A. J. Hoeve, On the general theory of polymer absorption at a surface. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, **30**, 361-367 (1970).
3. C. A. J. Hoeve, Adsorption Isotherms for Polymer Chains Adsorbed from Θ Solvents. *The Journal of Chemical Physics*, **44**, 1505-1509 (1966).
4. C. A. J. Hoeve, E. A. DiMarzio, P. Peyser, Adsorption of Polymer Molecules at Low Surface Coverage. *The Journal of Chemical Physics*, **42**, 2558-2563 (1965).
5. C. A. J. Hoeve, Density Distribution of Polymer Segments in the Vicinity of an Adsorbing Interface. *The Journal of Chemical Physics*, **43**, 3007-3008 (1965).
6. P. G. De Gennes, Polymer Solutions near an Interface. Adsorption and Depletion Layers. *Macromolecules*, **14**, 1637-1644 (1981).
7. T. Imae, T. Kanaya, M. Furusaka, N. Torikai, *Neutrons in Soft Matter*, 1st ed.; John Wiley & Sons. Inc.: Hoboken, (2011).
8. N. C. f. N. Research Scattering Length Density Calculator. <https://www.ncnr.nist.gov/resources/sldcalc.html> (accessed March, 17, 2023).
9. L. G. Parratt, Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Physical Review*, **95**, 359-369 (1954).
10. 藤井義久, 鳥飼直也, 中性子反射率法によるソフト界面・薄膜のその場ナノ構造解析. *日本油化学会誌「オレオサイエンス」*, **16**, 29 (2016).
11. 犬東学, 田中敬二, 中性子反射率法に基づく高分子・ソフトマターの界面構造解析. *日本加速器学会誌「加速器」*, **13**, 202-207 (2016).
12. 鳥飼直也, 武田全康, 中性子反射率法の原理. *日本中性子科学会誌「波紋」*, **18**, 221-227 (2008).
13. 鳥飼直也, 野呂篤史, 松下裕秀, 中性子反射率法による埋もれた高分子界面の構造評価. *日本放射線化学会誌「放射線化学」*, **83**, 29-35 (2007).
14. N. L. Yamada, N. Torikai, K. Mitamura, H. Sagehashi, S. Sato, H. Seto, T. Sugita, S. Goko, M. Furusaka, T. Oda, M. Hino, T. Fujiwara, H. Takahashi, A. Takahara, Design and Performance of Horizontal-Type Neutron Reflectometer SOFIA at J-PARC/MLF. *The European Physical Journal Plus*, **126**, 108 (2011).
15. K. Mitamura, N. L. Yamada, H. Sagehashi, N. Torikai, H. Arita, M. Terada, M. Kobayashi, S. Sato, H. Seto, S. Goko, M. Furusaka, T. Oda, M. Hino, H. Jinnai, A. Takahara, Novel Neutron Reflectometer SOFIA at J-PARC/MLF for in-situ Soft-Interface Characterization. *Polymer Journal*, **45**, 100-108 (2013).
16. A. Nelson, Co-Refinement of Multiple-Contrast Neutron/X-ray Reflectivity Data using MOTOFIT. *Journal of Applied Crystallography*, **39**, 273-276 (2006).
17. D. K. Owens, R. C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, **13**, 1741-1747 (1969).
18. F. M. Fowkes, Attractive Forces at Interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry*, **56**, 40-52 (1964).
19. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed.; Academic Press: San Diego, (2011).

20. A. P. Prosser, J. A. Kitchener, Direct Measurement of Long-Range van der Waals Forces. *Nature*, **178**, 1339-1340 (1956).
21. E. Dubois-Violette, P. G. De Gennes, Effects of Long Range van der Waals Forces on the Anchoring of a Nematic Fluid at an Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **57**, 403-410 (1976).
22. R. Seemann, S. Herminghaus, K. Jacobs, Dewetting Patterns and Molecular Forces: A Reconciliation. *Physical Review Letters*, **86**, 5534-5537 (2001).
23. C. Zhang, Y. Fujii, K. Tanaka, Effect of Long Range Interactions on the Glass Transition Temperature of Thin Polystyrene Films. *Acs Macro Letters*, **1**, 1317-1320 (2012).
24. N. Sato, Y. Aoyama, J. Yamanaka, A. Toyotama, T. Okuzono, Particle Adsorption on Hydrogel Surfaces in Aqueous Media due to van der Waals Attraction. *Scientific Reports*, **7**, 6099 (2017).
25. P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of colloid and surface chemistry*, 3rd ed.; Marcel Dekker: New York, (1997).
26. E. M. Lifshitz, The Theory of Molecular Attractive Forces between Solids. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, **2**, 73-83 (1956).
27. Y. C. Lam, S. C. Joshi, B. K. Tan, Thermodynamic Characteristics of Gelation for Methyl-Cellulose Hydrogels. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **87**, 475-482 (2007).
28. A. Haque, E. R. Morris, Thermogelation of Methylcellulose. Part I: Molecular Structures and Processes. *Carbohydrate Polymers*, **22**, 161-173 (1993).
29. A. Haque, R. K. Richardson, E. R. Morris, M. J. Gidley, D. C. Caswell, Thermogelation of methylcellulose. Part II: effect of hydroxypropyl substituents. *Carbohydrate Polymers*, **22**, 175-186 (1993).

第 4 章 水晶振動子マイクロバランス

4.1 緒言

水晶振動子は、極めて薄い板状に切り出した水晶切片の両側に金属薄膜電極を取り付けたものである (Fig. 4-1(a))。AT カット面で切り出した水晶薄片の場合、電極に交流電圧を印加すると、水晶の逆圧電効果によって、一定の周波数 (共振周波数) で水晶面に水平な方向に厚みすべり振動する (Fig. 4-1(b))。AT カット水晶振動子の共振現象を利用して、電極表面における分子レベルの質量変化を共振周波数変化として評価する手法を、水晶振動子マイクロバランス (QCM) 法と呼ぶ。

QCM は、真空または空気中において、電極表面の質量変化を高感度に捉える微小重量測定法¹として利用されていた。その後、Mason らによって液体中の測定が可能となり、共振周波数変化が液体の粘性率や密度と関係することが示された^{2,5}。さらに、接触する物質に伝わる水晶振動子の振動減衰から物質の粘弾性を評価できること⁶が報告され、現在では、コロイド^{7,9}や液晶^{10,11}、高分子薄膜¹²⁻¹⁵、高分子ブラシ^{16,17}、高分子溶液¹⁸⁻²⁰などのソフトマターの粘弾性挙動を評価する手法として注目を集めている²¹。

本章では、共振周波数の測定に用いたアドミタンス解析の概要と、電極表面で起きる質量または粘弾性変化と共振周波数変化を関係づける解析モデルの概要、水晶振動子の温度特性について記載した。

また本研究では、QCM の分析深さを制御するため、高倍音での測定が可能な QCM 装置を新たに組んだ。装置の概要を記載するとともに、純水の接触に伴う共振周波数変化および半値半幅変化から測定精度を確認した。

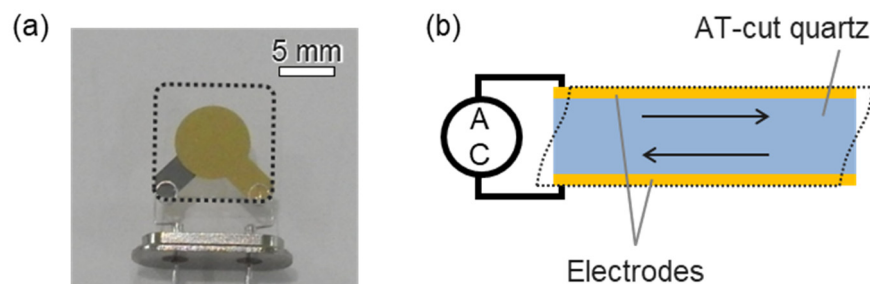


Figure 4-1. 水晶振動子の(a)写真および(b)振動挙動の模式図。

4.2 水晶振動子マイクロバランスの理論と解析モデル

4.2.1 アドミタンス解析

本研究ではアドミタンス法²²に基づき、水晶振動子の共振挙動を測定した。水晶振動子の機械的な振動現象は Voigt モデル(Fig. 4-2(a)) で近似した場合、共振現象を記述する運動方程式が次式のようにあらわされる。

$$m \frac{dx^2}{dt^2} + \eta \frac{dx}{dt} + kx = F \cos \omega t \quad (4.1)$$

ここで、 m および η 、 k はそれぞれ水晶振動子にかかる負荷質量および粘性係数、弾性係数を表す。また、 x および t 、 ω はそれぞれ変位および時間、角周波数 ($\omega = 2\pi f$, f は周波数) である。 F は力を表す。

一方、Fig. 4-2(b)に示す LCR 回路の共振現象を表す回路方程式は次のように表すことができる。

$$L_1 \frac{dI^2}{dt^2} + R_1 \frac{dI}{dt} + \left(\frac{1}{C_1}\right) I = V \omega \cos \omega t \quad (4.2)$$

式中の L_1 はリアクタンス、 R_1 はレジスタンス、 C_1 はキャパシタンス、 I は電流、 V は印加電圧を表す。水晶振動子の機械 (Voigt) モデルと LCR 回路モデルは、電気機械結合係数 K を用いて、数学的に等価として扱うことで、機械パラメータ (m, η, k) と LCR 回路パラメー

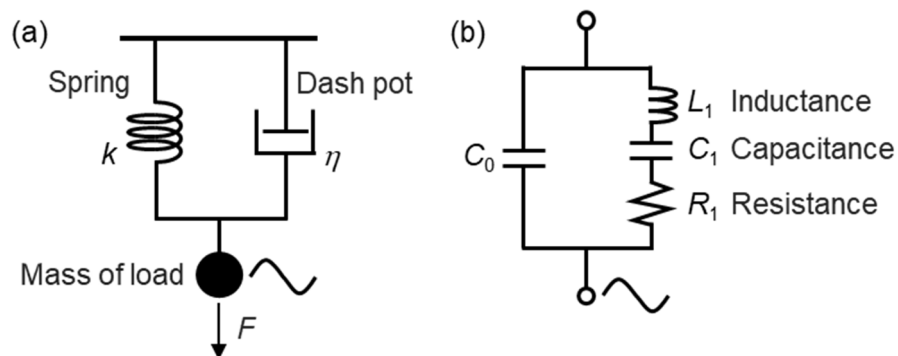


Figure 4-2. 水晶振動子の共振現象を表す(a)機械的な Voigt モデル
および(b)LCR 回路

タ (L_1, R_1, C_1) を関係式が与えられ、共振する水晶振動子の LCR 回路パラメータを測定することで、機械パラメータの変化を見積ることが可能となる²²。

$$L_1 = m/K^2 \quad (4.3)$$

$$1/C_1 = k/K^2 \quad (4.4)$$

$$R = \eta/K^2 \quad (4.5)$$

アドミタンス法では、Fig. 4-3(a)および(b)に示すように水晶振動子の共振点近傍の周波数掃引から得られるアドミタンス(Y)の実数成分(コンダクタンス G)と虚数成分(サセプタンス B)を測定する。 G および B は LCR 回路パラメータを用いて、次式で表される。

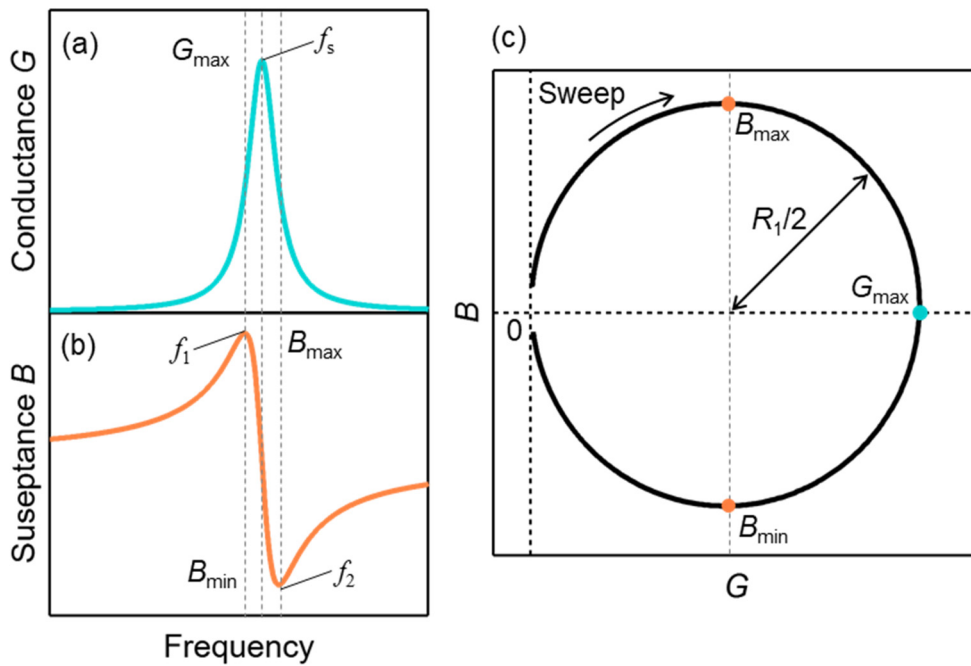


Figure 4-3. (a)コンダクタンス(G)および(b)サセプタンス(B)の周波数依存性. (c)アドミタンス円. G 最大値(G_{max})における周波数(共振周波数 f_s). B 極大値(B_{max})および B 極小値(B_{min})における周波数(それぞれ f_1 および f_2).

$$Y = G + iB = \frac{1}{R_1 + i2\pi fL_1 + \frac{1}{i2\pi fC_1}} + i2\pi fC_0 \quad (4.6)$$

$$G = \frac{R}{R_1^2 + \left(2\pi fL_1 - \frac{1}{2\pi fC_1}\right)^2} \quad (4.7)$$

$$B = 2\pi fC_0 - \frac{\left(2\pi fL_1 - \frac{1}{2\pi fC_1}\right)}{R_1^2 + \left(2\pi fL_1 - \frac{1}{2\pi fC_1}\right)^2} \quad (4.8)$$

式(4.7)および(4.8)から Fig. 4-3(b)に示すアドミタンス円は、次式で表される。

$$\left(G - \frac{1}{2R_1}\right)^2 + (B - \omega C_0)^2 = \left(\frac{1}{2R_1}\right)^2 \quad (4.9)$$

G 最大における周波数が共振周波数(f_s)であり、式(4.7)から水晶振動子の共振条件は次式で表される。

$$2\pi f_s L_1 - \frac{1}{2\pi f_s C_1} = 0 \quad (4.10)$$

B が極大および極小を示す周波数をそれぞれ f_1 および f_2 とすると、LCR 回路パラメータはそれぞれ次のように整理することができる。

$$R_1 = \frac{1}{G_{max}} \quad (4.11)$$

$$L_1 = \frac{R_1}{2\pi(f_2 - f_1)} \quad (4.12)$$

$$C_1 = \frac{1}{(2\pi f_s)^2 L_1} = \frac{f_2 - f_1}{2\pi f_s^2 R_1} \quad (4.13)$$

すなわち、水晶振動子の負荷質量および粘弾性の変化は、共振周波数 f_s や G ピークの半値全幅を示す $(f_2 - f_1)$ 、 G_{max} から評価することができる。負荷質量や弾性が大きくなると f_s の値は減少する。また、粘性が高くなると $(f_2 - f_1)$ の値は増加し、 G_{max} が減少する。

4.2.2 共振周波数変化および半値半幅変化と負荷質量・粘性率・弾性率の関係

Fig. 4-4 は水晶振動子の共振点近傍で周波数掃引したとき、得られる共振ピークである。ピークトップにおける周波数(= G_{\max} における周波数)が共振周波数(f_s)であり、ピークの半値半幅は共振半値半幅(Γ)である。 f_1 および f_2 を用いて、

$$\Gamma = \frac{f_2 - f_1}{2} \quad (4.14)$$

で定義される。

水晶振動子上の物質の質量または粘弾性の変化は、基準状態(Base)の共振周波数(f_{s0})および半値半幅(Γ_0)から、水晶振動子に物質が接触して負荷がかかった状態(Load)の f_s および Γ の変化量(Δf_s および $\Delta\Gamma$)として評価する。

$$\Delta f_s = f_s - f_{s0} \quad (4.15)$$

$$\Delta\Gamma = \Gamma - \Gamma_0 \quad (4.16)$$

複素共振周波数変化(Δf^*)は、次式で表される。

$$\Delta f^* = \Delta f_s + i\Delta\Gamma \quad (4.17)$$

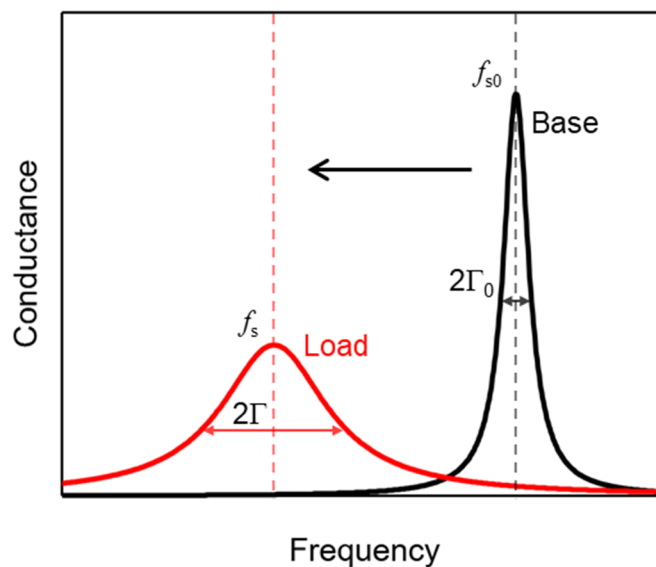


Figure 4-4.共振周波数(f, f_0)および半値半幅(Γ, Γ_0)の定義. 何も負荷がない状態(Base, 黒色)と負荷がある状態(Load, 赤色)の共振ピーク変化.

はじめに、水晶振動子上に剛直な物質の均質な膜が接触した場合を考える。このとき、物質に伝播される振動の速度が、水晶中を伝わる速度と同じであると仮定すると、振動の波長は膜厚分だけ長くなる。それに伴って周波数は減少する。物質の密度が既知である場合、膜厚は質量に換算できる。したがって、水晶振動子の共振周波数変化と質量変化の関係は、次の Sauerbrey の式¹で表すことができる。

$$\Delta f^* \approx \Delta f_s = -\frac{2nf_0}{Z_q} \Delta m \quad (4.18)$$

ここで、 n は倍音数 ($n=1, 3, 5, \dots$) であり、 f_0 は基本共振周波数、 Z_q は水晶の密度および剛直性に関する定数 ($Z_q = 8.86 \times 10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) を表す。 Δm は単位面積当たりの質量変化である。物質の剛直性が水晶と同程度の場合、 Δf は非常に小さく無視できる。

次に、水晶振動子が振動の伝播限界より広い半無限領域の均質なニュートン液体と接触した場合を考える。このとき、振動は液体界面から指数関数的に減衰すると考えることができ、振動変位は次式で表され、減衰挙動を Fig. 4-5 に示す。

$$u(z, t) = u_0 \cos\left(\omega t - \frac{z}{\delta}\right) \exp\left(-\frac{z}{\delta}\right) \quad (4.19)$$

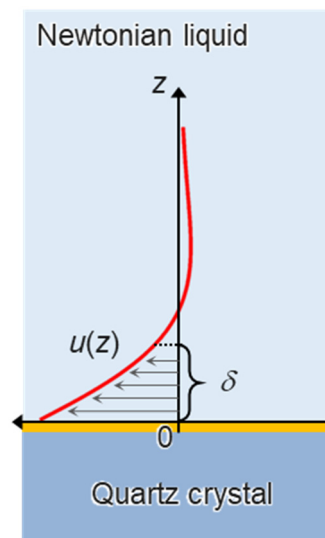


Figure 4-5. 式(4.19)で表される振動変位の減衰挙動.

$u(z, t)$ は液体界面に対して垂直方向の距離 z 、時間 t における振動変位を表す。 u_0 は液体界面 ($z = 0$) における振動変位であり、 δ は粘性侵入度と呼び、水晶振動子の分析深さを表す。

水晶振動子のすべり振動が液体内部を減衰しながら伝播する系において、減衰振動の運動方程式を解くことで、共振周波数変化とニュートン流体の粘性率および密度の関係を導き、次の Kanazawa-Gordon の式⁵で表される。

$$\eta_{liq}\rho_{liq} = -\frac{\pi Z_q^2}{nf_0^3} \Delta f_s^2 \quad (4.20)$$

ここで、 η_{liq} および ρ_{liq} はニュートン流体の粘性率および密度である。液体が完全なニュートン流体である場合、粘性率および密度による Δf_s と $\Delta \Gamma$ の絶対値は等しく、互いに反数となる。また、ニュートン流体中の粘性侵入度は、次式で表すことができる。

$$\delta = \sqrt{\frac{\eta_{liq}}{\pi n f_0 \rho_{liq}}} \quad (4.21)$$

δ は η_{liq} および ρ_{liq} に依存して、 f_0 および n で制御することができる。 $f_0 = 9$ MHz の水晶振動子で $n = 1$ の場合、純水中の δ はおよそ 190 nm である。

粘弾性体の場合、 Δf^* と複素粘性率(η^*)および複素弾性率(G^*)の関係は次式で表すことができる²¹。

$$\frac{\Delta f^*}{f_0} = \frac{-1+i}{\sqrt{2}\pi Z_q} \sqrt{\omega \eta^* \rho} = \frac{i}{\pi Z_q} \sqrt{G^* \rho} \quad (4.22)$$

複素粘性率と複素弾性率はそれぞれ実数成分と虚数成分に分けられる。

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (4.23)$$

$$G^* = G' + iG'' \quad (4.24)$$

$G^* = i\omega\eta^*$ で関係づけられ、各成分ごとに整理すると、

$$G' = \omega\eta'' = \frac{\pi^2 Z_q^2}{\rho f_0^2} (\Delta\Gamma^2 - \Delta f_s^2) \quad (4.25)$$

$$G'' = \omega\eta' = -\frac{2\pi^2 Z_q^2}{\rho f_0^2} \Delta f_s \Delta\Gamma \quad (4.26)$$

と表すことができ、 Δf_s および $\Delta\Gamma$ から物質の粘弾性を求めることができる。また、粘弾性体中の粘性侵入度は次式で表される^{21,23}。

$$\delta \approx \frac{1}{2\pi n f_0 \sqrt{\rho}} \frac{|G^*|}{\sqrt{G''}} \quad (4.27)$$

δ は G^* および G'' 、 ρ_{eq} に依存して、 f_0 および n で制御することができる。

4.2.3 水晶振動子の温度特性

水晶の剛直性および密度は、温度の上昇に伴って低下する温度依存性を示す。そのため、水晶振動子には、共振周波数が温度によって変化しない AT カット水晶が最もよく用いられる。しかしながら、共振周波数に対する温度補償には限界があり、温度の影響を無視することができない。AT カット水晶振動子の共振周波数に対する温度特性は、次の 3 次多項式で表すことができる。

$$\Delta f_T = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 \quad (4.28)$$

T は水晶の温度で、 $a_0 \sim a_3$ は温度係数であり、水晶の切り出し角度のわずかな違いや倍音数、昇温速度に依存する。

Fig. 4-6 に共振周波数に対する温度特性に及ぼす倍音数および異なる水晶振動子、昇温速度の影響をまとめた。

本研究では、測定に使用した水晶振動子および倍音数、昇温速度をそろえて測定した Δf を式(4.28)でフィッティングして、温度係数を求めた。本論文中に示す Δf_s は全て、測定条件をそろえて測定した Δf を差し引き、物質による負荷だけを反映したものである。

Γ は水晶振動子の温度に影響を受けないことを確認したため、本研究では Γ に対する温度特性は考慮しない。

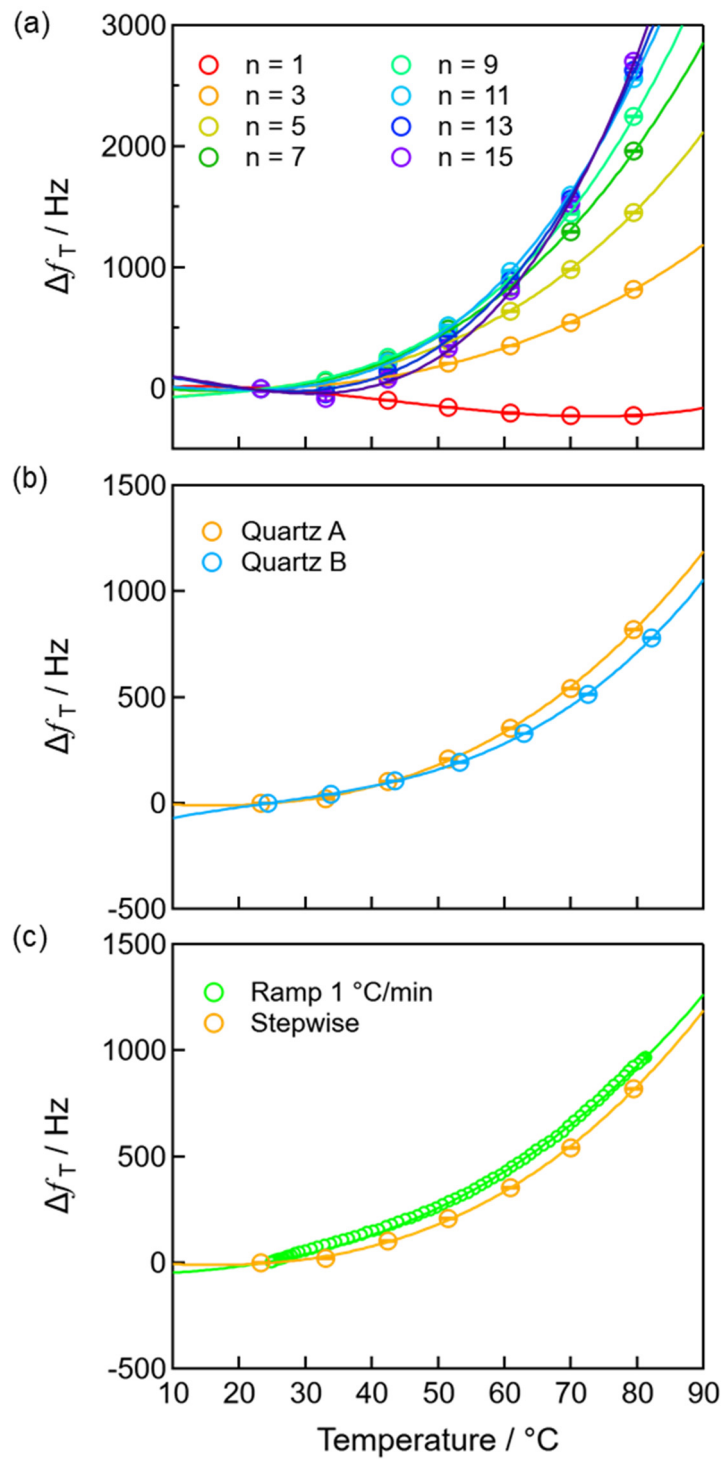


Figure 4-6. 共振周波数に対する温度特性. (a)倍音数の影響. (b)異なる水晶振動子の影響($n=3$). (c)昇温速度の影響. 昇温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Ramp) および共振周波数を等温で記録して、段階的に温度を変化した測定 (Stepwise).

4.3 ベクトルネットワークアナライザを用いた高倍音測定用 QCM 装置

本研究では 2 種類の QCM 装置を使用した。1 つはセイコー・イージーアンドジー株式会社の QCM922A で、測定周波数範囲は 5~30 MHz である。そのため、 $f_0=9$ MHz の水晶振動子を使用した場合、 $n=1,3$ の 2 つの倍音のみ測定でき、分析深さ(粘性侵入度)を十分に制御できない。そこで、より広い周波数範囲の測定が可能なベクトルネットワークアナライザを用いて、QCM 装置を組み、分析深さを制御することを可能にした。以下に装置の概要を示す。

4.3.1 装置概要

Fig.4.7 に装置の外観写真と回路模式図を示す。ベクトルネットワークアナライザ(VNWA)は、一般に掃引信号発生器と検波装置を組み合わせたもので、接続した被測定素子に信号を流して、信号減衰やインピーダンス、位相などの電気回路網特性を測定する装置である。VNWA は電子回路の反射特性(S_{11})または伝送測定(S_{21})を測定することができるが、本研究では水晶振動子の 1 ポートで接続して、反射特性からインピーダンス(Z)を測定した。インピーダンスはアドミタンス(Y)の逆数であり($Z = Y^{-1}$)、水晶振動子のコンダクタンスおよびサセプタンスが測定可能である。

VNWA は、SDR-Kits の DG8SAQ VNWA3E²⁴を使用した。1 kHz~1.3 GHz まで周波数掃引が可能であり、水晶振動子を取り付けた状態では、~150 MHz まで水晶振動子のコンダ

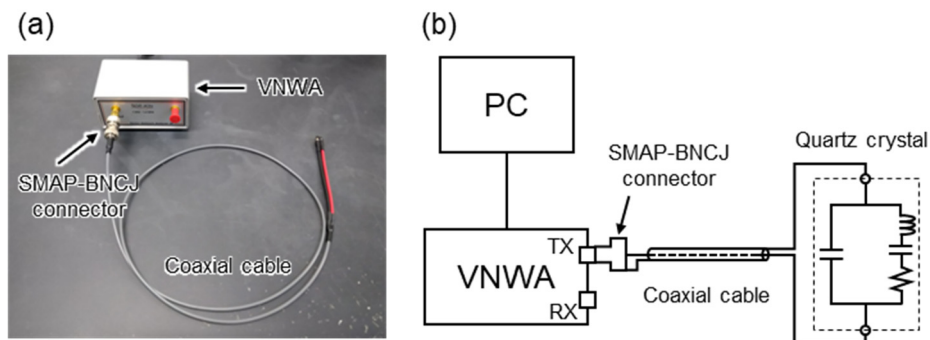


Figure 4.7. 高倍音測定用 QCM 装置の(a)外観写真と(b)回路模式図.

クタンスピークが測定できることを確認した。これは、 $f_0 = 9 \text{ MHz}$ の水晶振動子を使用した場合、 $n=1 \sim 15$ まで測定することが可能である。

VNWA と水晶振動子を同軸ケーブルでつなぎ、付属のソフトウェアで水晶振動子のコンダクタンスとサセプタンスを記録した。式(4.7)および(4.8)でフィッティングを行い、LCR 回路パラメータを決定して、 f_s および f_1 、 f_2 を求めた。 f_s および f_1 、 f_2 を求めるために使用したプログラムのコードを Appendix に記載した。

4.3.2 精度検証

VNWA を用いた QCM 装置の測定精度を、純水の接触に伴う Δf_s および $\Delta\Gamma$ から確認した。Fig. 4-8 に 25°C の純水の接触に伴う Δf_s および $\Delta\Gamma$ の n 依存性を示す。図中の黒色の実線は、 25°C における純水の $\eta_{\text{liq}} (= 0.8937 \text{ mPa}\cdot\text{s})$ および $\rho_{\text{liq}} (= 997.04 \text{ kg/m}^3)$ の文献値²⁵ を式(4.20)を整理した次式に代入して求めた Δf_s および $\Delta\Gamma$ である。

$$-\Delta f_s = \Delta\Gamma = \sqrt{\frac{nf_0^3}{\pi Z_q^2} \sqrt{\eta_{\text{liq}} \rho_{\text{liq}}}} \quad (4.29)$$

Fig. 4-8(a)に示す Δf_s の実測値は $n = 15$ のとき、理論値よりわずかに大きな値を示したが、おおそ一致した。一方、式(4.14)で求めた $\Delta\Gamma$ (Fig. 4-8(b)中の水色のプロット)は、実測値が理論値より小さい値をとり、 n が大きくなるにつれて差は大きくなった。VNWA の高周波信号は、周波数が高くなるにつれて、位相差が大きくなり、共振ピークの高周波数側がゆがむことがある²⁶。さらに、水晶の異なる結晶格子面で生じる非調和の側波帯振動に起因するピーク(スプリアスピーク)が、共振ピークより高い周波数域に出る²⁷。水晶振動子に大きな負荷がかかった時、スプリアスピークも低波数側にシフトして、共振ピークに近づき、共振ピークの高周波数側を歪ませる。これらの影響で f_2 の値が真値より小さくなり、 $\Delta\Gamma$ は理論値より低い値を示したと考えられる。この影響を小さくするため、VNWA を使った QCM 測定では次式で $\Delta\Gamma$ を定義した。

$$\Gamma = f_1 - f_s \quad (4.30)$$

式(4.30)で求めた $\Delta\Gamma$ (Fig. 4-8(b)中の青色のプロット)は、理論値に近づいたが、 $n > 11$ 以上では未だ差は大きく、データの解釈には注意が必要であることが示された。

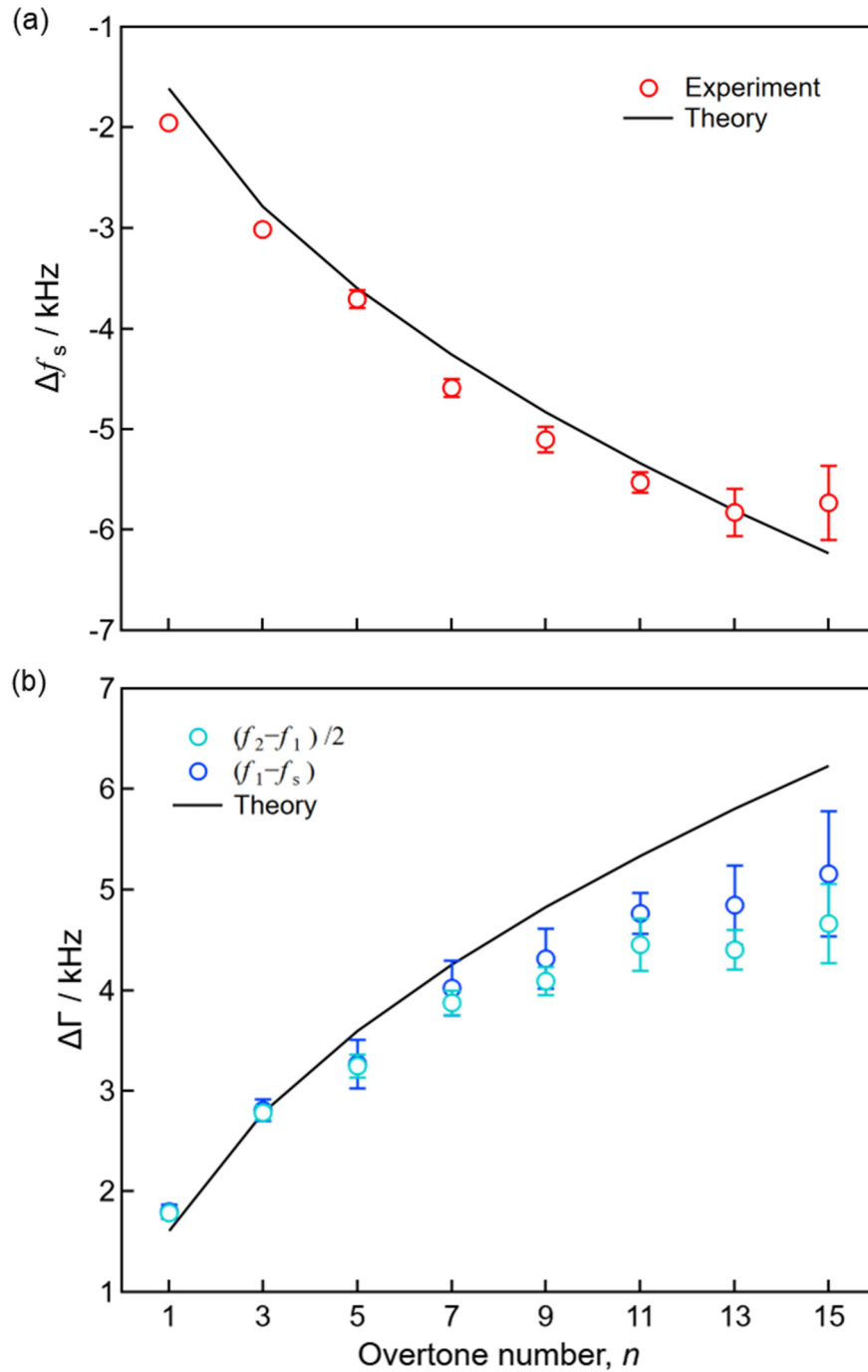


Figure 4-8. 純水の接触に伴う(a)共振周波数変化(Δf_s)および(b)半値半幅変化($\Delta\Gamma$)の倍音数(n)依存性.

4.4 結論

本章では、QCM のアドミタンス解析の概要、共振周波数変化と物質の負荷質量や粘弾性の変化との関係、水晶振動子の温度特性などの測定データの解析に必要な情報をまとめた。さらに、QCM の分析深さを制御するために、VNWA を QCM 装置に利用した。これにより、測定周波数範囲は、既存の 5~30 MHz から ~135 MHz まで拡大して、 $f_0=9$ MHz の水晶振動子を使用した場合、 $n=1\sim 15$ まで測定することが可能となった。

VNWA を使用した QCM 装置の精度は、純水の接触に伴う Δf_s および $\Delta\Gamma$ から確認した。 Δf_s は高倍音でもよい精度を示した。一方、 $\Delta\Gamma$ は高倍音では、理論値より低い値をとった。この原因は共振ピークが歪んだことに起因することを示して、VNWA を使用した QCM 装置における半値半幅の算出方法を再定義した。これにより、 $\Delta\Gamma$ は理論値に近づいたが、 $n=11$ 以上の高倍音では、データの取扱に注意が必要であることを示した。

4.5 参考文献

1. G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik*, **155**, 206-222 (1959).
2. W. P. Mason, W. O. Baker, H. J. McSkimin, J. H. Heiss, Measurement of Shear Elasticity and Viscosity of Liquids at Ultrasonic Frequencies. *Physical Review*, **75**, 936-946 (1949).
3. T. Nomura, O. Hattori, Determination of micromolar concentrations of cyanide in solution with a piezoelectric detector. *Analytica Chimica Acta*, **115**, 323-326 (1980).
4. S. Bruckenstein, M. Shay, Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution. *Electrochimica Acta*, **30**, 1295-1300 (1985).
5. K. K. Kanazawa, J. G. Gordon, Frequency of a Quartz Microbalance in Contact With Liquid. *Analytical Chemistry*, **57**, 1770-1771 (1985).
6. D. Johannsmann, Viscoelastic analysis of organic thin films on quartz resonators. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **200**, 501-516 (1999).
7. Y. Seida, Viscoelastic behavior of thermo-responsive hydrogel during temperature swing process - measurement of viscosity free mass effect via QCM-A. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **38**, 651-654 (2013).
8. M. Berglin, A. Olsson, H. Elwing, The Interaction Between Model Biomaterial Coatings and Nylon Microparticles as Measured with a Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring. *Macromolecular Bioscience*, **8**, 410-416 (2008).
9. M. S. Helling, A. R. Rennie, M. Rodal, F. Hook, Charged Polystyrene Nanoparticles Near a SiO₂/Water Interface. *Langmuir*, **35**, 222-228 (2019).
10. A. Domack, D. Johannsmann, High frequency effective viscosities of nematic liquid crystals with tilted orientation. *Applied Physics Letters*, **80**, 4750-4752 (2002).
11. H. Muramatsu, F. Iwasaki, Monitoring of the Changes of Dynamic Viscoelastic Properties of Liquid Crystals - During the Orientation with Voltage Pulses Using a Quartz Crystal Resonator. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **258**, 153-162 (1995).
12. V. N. Simonov, D. A. Vlasov, Piezoresonance Chemical Sensors on Elastic Polymer Films. *Measurement Techniques*, **62**, 294-298 (2019).
13. J. Petri, D. Johannsmann, Determination of the Shear Modulus of Thin Polymer Films with a Quartz Crystal Microbalance: Application to UV-Curing. *Analytical Chemistry*, **91**, 1595-1602 (2019).
14. H. Y. Yoo, M. Ju, S. Bruckenstein, Increasing QCM sensitivity based on high molecular weight porous polymer films. *Sensors and Actuators B-Chemical*, **254**, 573-577 (2018).
15. X. F. Tang, J. J. Fang, X. B. Du, D. M. Zhu, Probing the viscoelastic moduli of thin, soft films with a quartz crystal resonator. *Journal of Applied Polymer Science*, **134**, 44532 (2017).
16. H. Furusawa, T. Sekine, T. Ozeki, Hydration and Viscoelastic Properties of High- and Low-Density Polymer Brushes Using a Quartz-Crystal Microbalance Based on Admittance Analysis (QCM-A). *Macromolecules*, **49**, 3463-3470 (2016).

17. H. Tanoue, N. L. Yamada, K. Ito, H. Yokoyama, Quantitative Analysis of Polymer Brush Formation Kinetics Using Quartz Crystal Microbalance: Viscoelasticity of Polymer Brush. *Langmuir*, **33**, 5166-5172 (2017).
18. A. Bund, H. Chmiel, G. Schwitzgebel, Determination of the complex shear modulus of polymer solutions with piezoelectric resonators. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1**, 3933-3938 (1999).
19. X. Wu, Z. Zhao, Y. Kang, X. Ji, Y. Liu, Viscoelasticity of poly(ethylene glycol) in aqueous solutions of potassium sulfate: a comparison of quartz crystal microbalance with conventional methods. *Polymer Journal*, **51**, 471-480 (2019).
20. Z. L. Zhao, X. L. Ji, R. Dimova, R. Lipowsky, Y. G. Liu, Viscoelasticity of Poly(ethylene glycol) Solutions on Supported Lipid Bilayers via Quartz Crystal Microbalance with Dissipation. *Macromolecules*, **48**, 1824-1831 (2015).
21. D. Johannsmann, *The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research: Fundamentals and Modeling*, 1st ed.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, (2015).
22. H. Muramatsu, E. Tamiya, I. Karube, Computation of equivalent circuit parameters of quartz crystals in contact with liquids and study of liquid properties. *Analytical Chemistry*, **60**, 2142-2146 (1988).
23. D. Johannsmann, A. Langhoff, C. Leppin, Studying Soft Interfaces with Shear Waves: Principles and Applications of the Quartz Crystal Microbalance (QCM). *Sensors*, **21**, 3490 (2021).
24. C. B. Thomas, A Small, Simple, USB-Powered Vector Network Analyzer Covering 1 kHz to 1.3 GHz. *QEX A Forum for Communications Experimenters* American Radio Relay League: Newington, 32-36 (2009)
25. J. H. Perry, *Chemical Engineer's Handbook*, 3rd ed.; McGraw-Hill: New York, (1950).
26. M. Cassiède, J. H. Paillol, J. Pauly, J. L. Daridon, Electrical behaviour of AT-cut quartz crystal resonators as a function of overtone number. *Sensors and Actuators A: Physical*, **159**, 174-183 (2010).
27. H. Bahadur, R. Parshad, Acoustic vibrational modes in quartz crystals: their frequency, amplitude, and shape determination. In *Physical Acoustics, Principles and Methods*, Mason, W. P., Ed. Academic Press: New York, 1982; Vol. 16, pp 37-171.

第 5 章 ゲル化に伴う共振周波数変化および散逸率変化と基板性状の効果

5.1 緒言

本章では、ゾルからゲルへの変化に伴う大きな粘弾性の変化を QCM によって、共振周波数変化(Δf_s)および散逸率変化($\Delta\Gamma$)として評価できることを、 Δf_s および $\Delta\Gamma$ の温度依存性、MC 濃度依存性から確認した。QCM を用いて、 Δf_s および $\Delta\Gamma$ を温度の関数として測定することで、MC 水溶液のゲル化挙動に伴う変化を評価した。MC 水溶液の濃度が Δf_s および $\Delta\Gamma$ の温度依存性に及ぼす影響を評価して、バルクの結果と比較した。

さらに、水晶振動子の界面選択性に着目して、水晶振動子の電極材料を変え、 Δf_s および $\Delta\Gamma$ を温度の関数として測定することで、基板の表面性状の影響を評価した。接触角計および原子間力顕微鏡を用いて、電極の表面自由エネルギーおよび表面粗さの影響を考察した。

5.2 実験

5.2.1 共振周波数変化および散逸率変化の測定

水晶振動子は電極が金(Au)およびシリコン(Si)、シリカ(SiO₂)で、基本共振周波数(f_0)がおよそ 9 MHz のもの(QA series, セイコー・イージーアンドジー株式会社)を使用した。水晶振動子の f_s および Γ の測定は、QCM 測定システム(QCM922A, セイコー・イージーアンドジー株式会社)で行った。水晶振動子は、エタノール中で 15min 超音波洗浄した後、窒素ブローで乾燥させてから測定に使用した。加えて、Si 電極の水晶振動子は、表面の自然酸化層を 1%のフッ酸溶液と反応させて、疎水性の Si-H 基で修飾した¹。Fig. 5-1 に QCM 測定装置の概略図を示す。水晶振動子は、液体中の測定を可能にするディップセル(QA-CL3, セイコー・イージーアンドジー株式会社)に取り付け、ブロックヒーター中の注いだ MC 水溶液中に浸した。溶液温度はブロックヒーター(PB-105, 株式会社サイニクス)で制御して、1 °C/min の昇温・降温速度で加熱または冷却した。ここでは、昇温・降温速度を制御して連続的に温度を変える実験を Ramp 測定と呼ぶ。 Δf_s および $\Delta\Gamma$ を測定すると同時に熱電対温度計を用いて、水晶振動子付近の溶液温度を記録した。 Δf_s および $\Delta\Gamma$ は、セルに取り付け

た水晶振動子の25 °C 空気中における共振周波数および散逸率を基準(f_{s0} および Γ_0)として評価した。倍音数は $n=1$ で固定して、 Δf_s および $\Delta\Gamma$ を温度の関数として評価した。

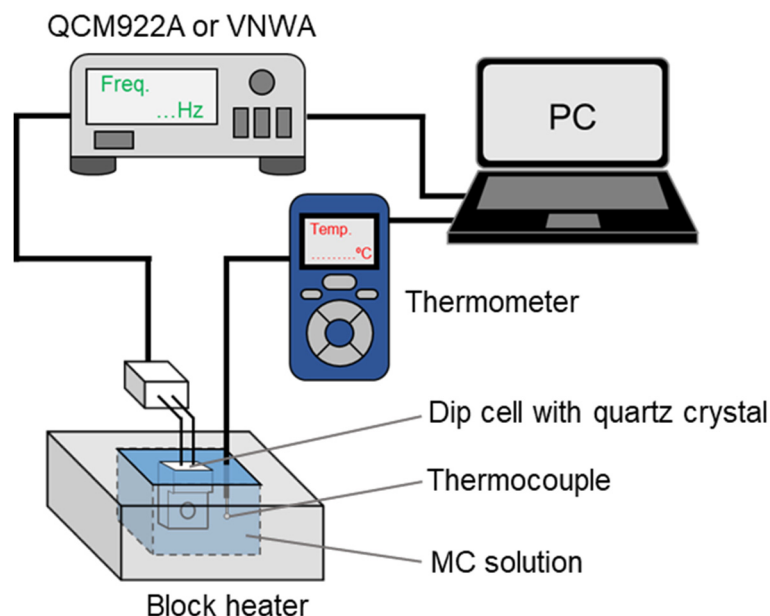


Figure 5-1. QCM 測定装置の概略図。5 章の実験では QCM922A, 6 章および 7 章の実験では VNWA を使用した。

5.2.2 基板の表面性状評価

QCM で測定した MC 水溶液のゲル化挙動に及ぼす水晶振動子の電極材料の影響を考察するため、電極の表面自由エネルギーおよび表面粗さを評価した。

表面自由エネルギーは、接触角計(DMs-401, 協和界面科学株式会社)を用いて、純水およびジヨードメタンに対する静的接触角を測定して、評価した。

表面粗さは、原子間力顕微鏡(AFM5200S, 株式会社日立ハイテク)を用いて、DFM モードで測定した。カンチレバー(SI-DF03, セイコーインスツル株式会社)のばね定数は 1.8 N/m、共振周波数が 28 kHz のものを使用した。5 × 5 μm の範囲における自乗平均平方根表面粗さ(R_q)を求めた。

5.3 結果・考察

5.3.1 ゲル化に伴う共振周波数変化および散逸率変化

ここでは Au 電極の水晶振動子を用いて、測定した結果を示す。Fig. 5-2 は、濃度 $10c^*$ の MC 水溶液における Δf_s および $\Delta\Gamma$ の温度依存性である。まず加熱過程に着目する。10~40°C で Δf_s は緩やかに増加 ($\Delta\Gamma$ は緩やかに減少) が観測された。これは温度に依存する溶液粘度の低下を示し、Fig. 2-7 に示したバルク弾性率の温度依存性において、同じ温度領域で観察された G'' の減少と一致する。さらに温度が上昇すると、ある温度を境に Δf_s は急峻な減少 ($\Delta\Gamma$ は急峻な増加) を示し、60°C 以降 Δf_s と $\Delta\Gamma$ ともに一定の値をとった。

一方、冷却過程では加熱過程とは異なる経路をとるヒステリシスが観察された。また、20°C 以下で Δf_s および $\Delta\Gamma$ の値は、加熱前とほぼ同じ値に収束する熱可逆性を示した。これらの傾向は、Fig. 2-7 に示したバルク弾性率の温度依存性と類似しており、 Δf_s および $\Delta\Gamma$ の温度依存性は MC 水溶液のゲル化挙動を反映していることが示唆された。

以上の傾向は、濃度 1~15 c^* の全ての MC 水溶液で観察された。

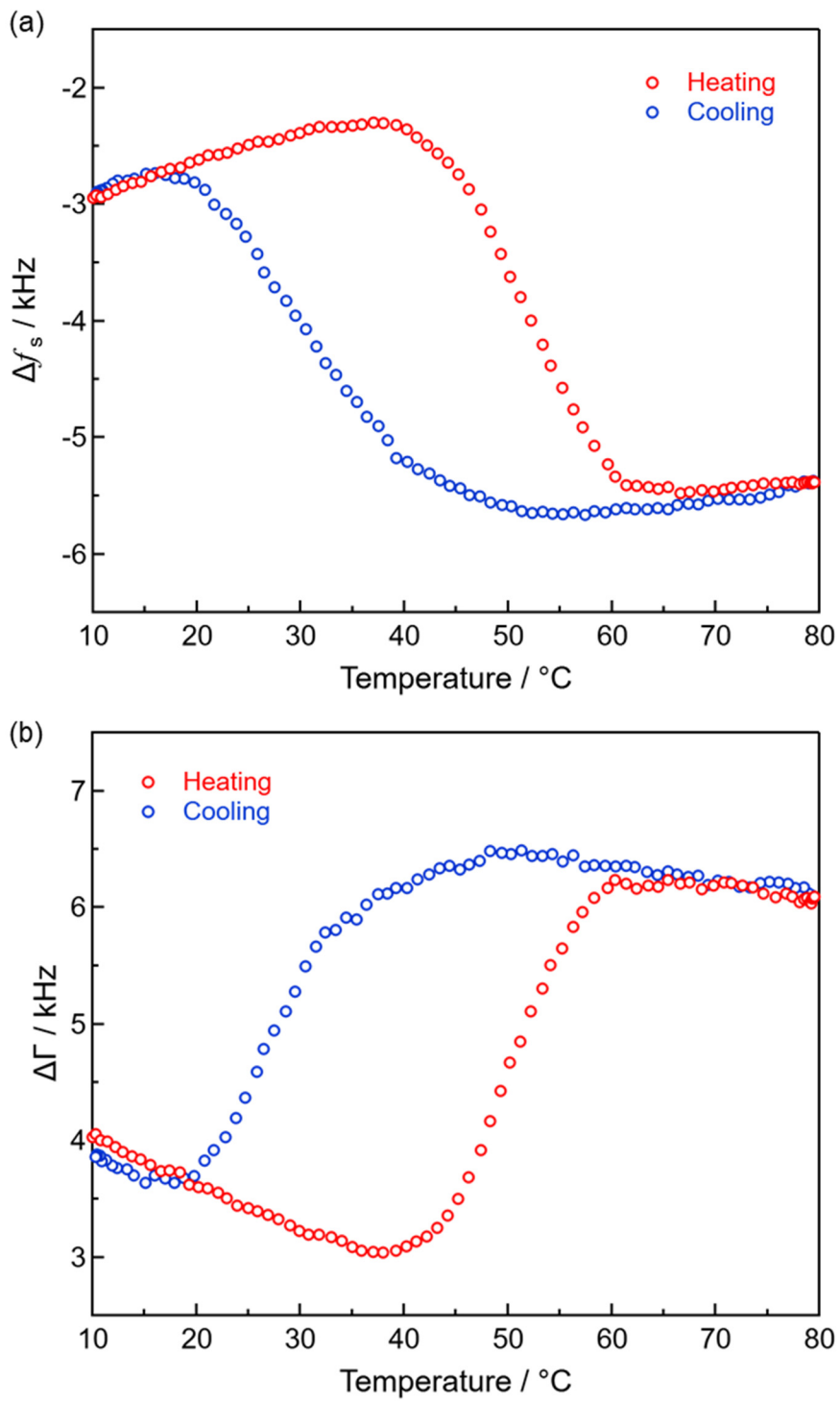


Figure 5-2. 濃度 $10c^*$ の MC 水溶液における(a)共振周波数変化(Δf_s)および(b)散逸率変化($\Delta \Gamma$)の温度依存性.

5.3.2 共振周波数変化および散逸率変化の温度依存性に及ぼす濃度の影響

Fig. 5-3 には、濃度 $1 \sim 15c^*$ の MC 水溶液が示す加熱過程における Δf_s および $\Delta \Gamma$ の温度依存性で、各濃度の平均的な傾向を示したプロットを抜粋して示した。目視観察の結果から作成した相図 (Fig. 2-6) から、 $1c^*$ の MC 水溶液は高温でもゲル化せずゾル状態のままであり、 $5 \sim 15c^*$ は高温でゲル化する。

40°C 付近の低温領域では、MC 濃度の増加に伴って、 Δf_s は低下し、 $\Delta \Gamma$ は上昇した。これらはどちらも高分子濃度の増加に伴う粘性率の上昇に起因する (式(4.20))。また、 Δf_s と $\Delta \Gamma$ の絶対値を比較すると、 $\Delta \Gamma$ が大きく、MC 水溶液がニュートン流体ではないことが確認できる。

さらに、MC 水溶液のゲル化に伴う粘性の上昇を表す Δf_s が急峻に減少 ($\Delta \Gamma$ が急峻に増加) する温度は、MC 濃度の増加に伴って低温側へシフトした。この傾向は、目視観察やバルク弾性率の温度依存性で観察されたゲル化温度の MC 濃度依存性の傾向と一致する。

一方、 60°C 以上の高温領域では、 Δf_s と $\Delta \Gamma$ の両方で、ゲル化しない $1c^*$ の低濃度溶液とゲル化する $5 \sim 15c^*$ の濃厚溶液で明確な差はなく、測定間のばらつきを考慮して、濃厚溶液間を比較しても、MC 濃度との相関関係は見られず、一定の値を示した。

以上より、QCM で得られた Δf_s および $\Delta \Gamma$ は、からみあいや凝集によって生じる分子鎖間の摩擦のような局所的な構造の違いに起因する粘性の増加を反映した。一方で、MC 水溶液のゲル化によって形成されるネットワーク構造のような巨視的な構造の違いに起因する弾性の変化を反映しないことが示唆された。

QCM で捉えた MC 水溶液のダイナミクスに関する詳細は、次章で議論する。

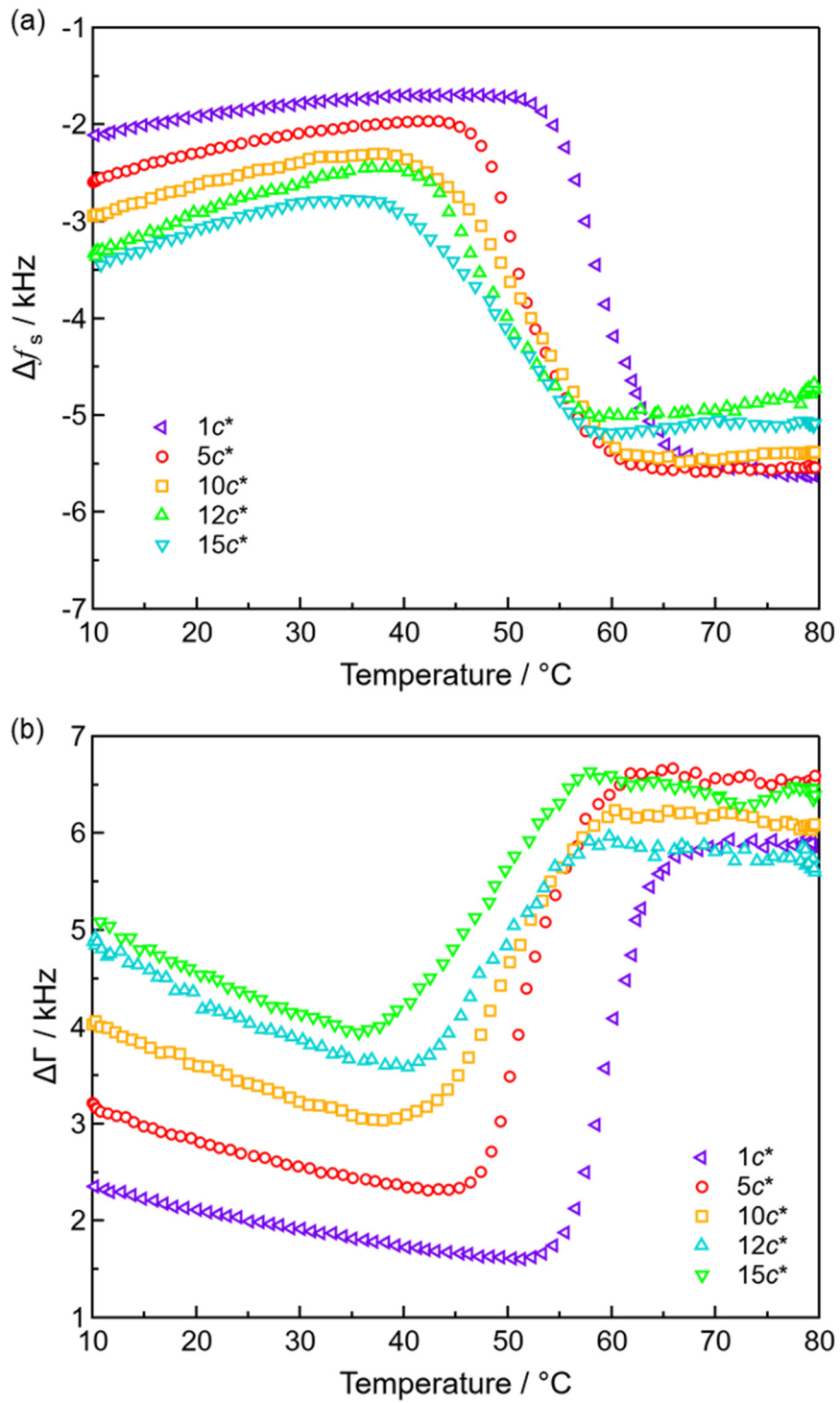


Figure 5-3. 加熱過程における(a) Δf_s および(b) $\Delta \Gamma$ の温度依存性に及ぼす MC 濃度の影響.

5.3.3 基板表面性状の効果

Fig. 5-4 は Au および親水性の SiO₂、フッ酸(HF)を使って疎水化処理を施した Si 電極を有する 3 種類の水晶振動子を用いて測定した濃度 10e*の MC 水溶液のゲル化に伴う Δf_s および $\Delta\Gamma$ の温度依存性である。Au および SiO₂ 電極界面における MC 水溶液の Δf_s および $\Delta\Gamma$ の温度依存性には、顕著な差は見られなかった。一方、疎水化 Si 電極界面では、Au および SiO₂ 電極と比較して、 Δf_s は低く、 $\Delta\Gamma$ は高い値を示した。

Δf_s および $\Delta\Gamma$ と液体の粘性率や密度を関係づける式は、平滑な界面を仮定して導出されている。しかしながら、実際の水晶振動子電極の表面は、表面粗さを持ち、共振周波数および散逸率の応答に影響を与えることが簡単な実験と定量的な数学的記述で報告されている^{2,3}。表面の凹凸に閉じ込められた液体の影響で、 Δf_s は低下して、 $\Delta\Gamma$ は増加する⁴。原子間力顕微鏡で評価した電極の表面粗さ (R_q) は、Au および SiO₂ 電極は同程度であったのに対して、疎水化 Si 電極はより粗くなっていることが確認 (Table 5-1) され、 Δf_s および $\Delta\Gamma$ の差は R_q に起因することを明らかにした。Si 電極の高い R_q は、フッ酸によって表面の自然酸化層が化学的にエッチングされたことが原因であると考えられる。

さらに、ゲル化に伴う急峻な粘性の増加を示す Δf_s の低下が始まる温度を $T_{\text{onset}}(\Delta f_s)$ として、電極材料ごとに比較したところ、疎水化 Si 電極で他 2 つに比べて、低い値を示した。このことより、QCM は電極の親疎水性や表面粗さの違いに起因する固体界面近傍における MC 水溶液の粘弾性挙動の違いを敏感に捉えられることが示唆された。

Table 5-1. 各電極表面におけるゲル化に伴う Δf_s 低下の開始温度 ($T_{\text{onset}}(\Delta f_s)$) および表面自由エネルギー (γ), 表面粗さ (R_q).

Electrode	$T_{\text{onset}}(\Delta f_s)$ [°C]	γ [mJ/m ²]	R_q [nm]
Au	44.2 ± 0.5	40.2	0.80
SiO ₂	43.8 ± 0.7	54.5	0.85
Si (HF)	39.6 ± 0.5	55.9	1.76

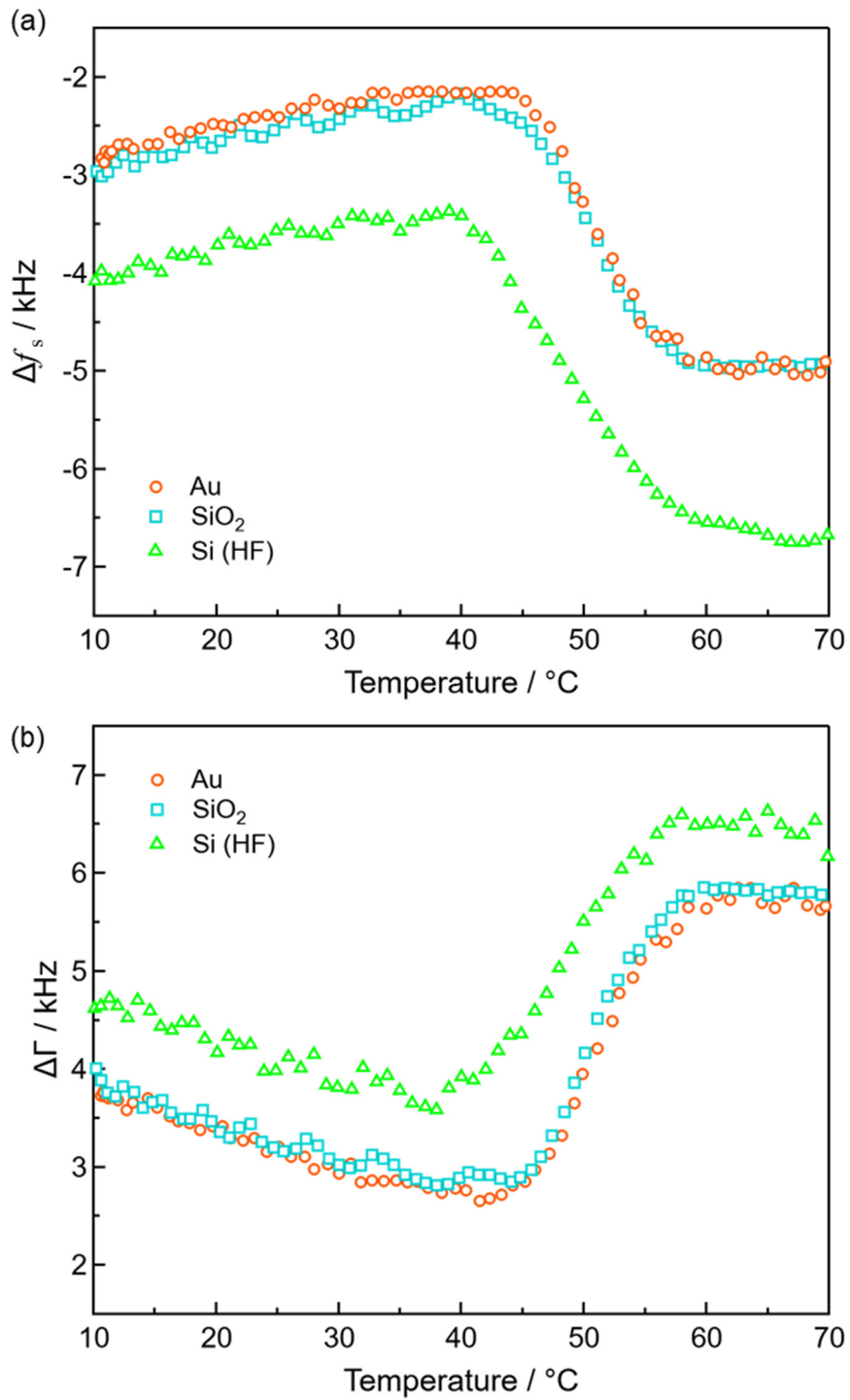


Figure 5-4. 濃度 $10c^*$ の MC 水溶液が示す加熱過程における(a) Δf_s および (b) $\Delta \Gamma$ の温度依存性に及ぼす水晶振動子電極材料の影響.

5.4 結論

本章では、MC 水溶液のゾルからゲルに変化する際の大きな粘弾性の変化が、QCM で共振周波数変化および散逸率変化の温度関数として、評価できることを確認した。以下に得られた結果をまとめる。

- 1) Δf_s および $\Delta\Gamma$ は、MC 水溶液のゲル化に伴う粘性率の変化に起因する温度依存性を示した。また、MC 水溶液のヒステリシスや熱可逆性を示し、目視観察やバルク弾性率の温度依存性と同じ傾向を示した。
- 2) Δf_s および $\Delta\Gamma$ は、ゾル状態では MC 濃度の増加に従って変化するが、ゲル状態では濃度との相関関係は観察されず、一定の値を示した。これより、QCM は、からみあいや凝集に伴う分子鎖間に働く摩擦の増加のような局所的な構造変化に起因する粘性変化を反映するが、ゲルが形成するネットワーク構造のような巨視的な構造変化に起因する弾性変化を反映しないことが示唆された。
- 3) QCM は、水晶振動子電極の表面自由エネルギーや表面粗さなどの表面性状の違いに起因する固体界面近傍における MC 水溶液の粘弾性挙動の変化を高感度に評価できることが示唆された。

5.5 参考文献

1. M. Burrows, U. Das, M. Lu, S. Bowden, R. Opila, R. Birkmire, Hydrofluoric acid treatment of amorphous silicon films for photovoltaic processing. MATERIALS RESEARCH SOCIETY Publishing, 431-436 (2007).
2. S. J. Martin, G. C. Frye, A. J. Ricco, S. D. Senturia, Effect of surface roughness on the response of thickness-shear mode resonators in liquids. *Analytical Chemistry*, **65**, 2910-2922 (1993).
3. L. Daikhin, E. Gileadi, G. Katz, V. Tsionsky, M. Urbakh, D. Zagidulin, Influence of Roughness on the Admittance of the Quartz Crystal Microbalance Immersed in Liquids. *Analytical Chemistry*, **74**, 554-561 (2002).
4. A. Bund, M. Schneider, Characterization of the Viscoelasticity and the Surface Roughness of Electrochemically Prepared Conducting Polymer Films by Impedance Measurements at Quartz Crystals. *Journal of the Electrochemical Society*, **149**, E331 (2002).

第 6 章 QCM で評価した MC 分子鎖のダイナミクス

6.1 緒言

本章では、第 4 章でまとめた水晶振動子上の物質の粘弾性解析モデルに基づいて、MC 水溶液の共振周波数変化 (Δf_s) および散逸率変化 ($\Delta \Gamma$) から求めた弾性率に対する温度依存性および MC 濃度依存性、周波数依存性を評価して、QCM で捉えた水溶液中の MC 分子鎖のダイナミクスを議論した。

弾性率の温度依存性および MC 濃度依存性は、第 5 章で示した Δf_s および $\Delta \Gamma$ の温度依存性および MC 濃度依存性から求めた。周波数依存性は、ネットワークアナライザー (VNWA) を用いた高倍音測定用 QCM 装置を使用して、倍音数が $n = 1 \sim 15$ 、周波数で $f = 9 \sim 135$ MHz ($f_0 = 9$ MHz のとき) の範囲で周波数分散測定を行った。弾性率の周波数依存性から QCM で捉えた MC 分子鎖のダイナミクスを議論した。

これまでに、Pastorczak や Kazanechi らは、Raman 分光法に基づいて評価した熱応答性ゲルの官能基のピークシフトから側鎖の運動性が水和状態に依存して変化することを明らかにした^{1,2}。これにより、分光学的手法により MC 分子鎖の微視的なダイナミクスや水和水の影響を評価できることが示された。そこで、フーリエ変換型赤外分光法 (FTIR) と示差走査型熱量計 (DSC) に基づき、MC 分子鎖および水和水の微視的スケールの運動に及ぼすゲル化の影響を評価した。FTIR では MC 側鎖や水分子に関するピークの温度変化を測定した。また、DSC で確認した MC 水溶液の相転移挙動と比較して、MC 分子鎖および水和水の微視的スケールの運動に及ぼすゲル化の影響を評価した。さらに、放射光 IR を用いた顕微 IR 測定により MC 水溶液の相分離構造をマッピングした。高分子濃厚相と希薄相に相分離したそれぞれの相内の MC 分子鎖および水和水の微視的スケールの運動を比較した。

6.2 実験

6.2.1 周波数分散測定

水晶振動子は電極が Au で、 f_0 がおよそ 9 MHz のもの (QA series, セイコー・イージーアンドジー株式会社) を使用した。水晶振動子の f_s および Γ の測定は、VNWA を用いた高倍音測定用 QCM で行った。水晶振動子は、エタノール中で 15min 超音波洗浄した後、窒素ブローで乾燥させてから測定に使用した。QCM 測定装置と温度制御モジュールは、Fig. 5-1 と同じものを使用した。溶液温度は、ブロックヒーターで制御して、目的温度に設定した後、15 min 間静置して溶液温度を均一にしてから倍音数 $n=1\sim 15$ で Δf_s および $\Delta\Gamma$ を測定した。全ての倍音で測定し終わった後、次の目的温度に設定して、15 min 間静置したのちに再び Δf_s および $\Delta\Gamma$ を測定した。この操作を繰り返して、20~80 °C の範囲でそれぞれ Δf_s および $\Delta\Gamma$ を測定して弾性率の周波数依存性を評価した。ここでは、昇温速度を制御して連続的に温度を変える Ramp 測定に対して、段階的に温度を変える実験を Stepwise 測定と呼ぶ。 Δf_s および $\Delta\Gamma$ は、セルに取り付けた水晶振動子の 25 °C 空気中における共振周波数および散逸率を基準 (f_{s0} および Γ_0) として評価した。

6.2.2 示差走査熱量測定

示差走査熱量計 (DSC6100, セイコーインスツル株式会社) を使用した。簡易密閉アルミパン (CVB-0008, 株式会社日立ハイテク) に MC 水溶液 40 mL を詰めて、リファレンスは純水とした。アルミパンは測定で使用する前に 30 分間煮沸処理してあらかじめ酸化させることで、測定中に試料中の水によって酸化することを防いだ。N₂ を 50 mL/min で流入しながら、昇温速度 1 °C/min で 10~80 °C まで加熱した。

6.2.3 フーリエ変換型赤外分光測定

MC のヒドロキシ基と水分子の O-H 結合の赤外吸収ピークを分離するため、溶媒は重水 (D_2O) を用いた MC 重水溶液を実験に使用した。O-H 結合の伸縮振動および変角振動の吸収ピークは、それぞれ 3400 cm^{-1} および 1650 cm^{-1} に出る³。一方、O-D 結合の場合、原子の換算質量が変化するため、伸縮振動および変角振動の吸収ピークは、それぞれ 2400 cm^{-1} ~ 2500 cm^{-1} および 1200 cm^{-1} に出る⁴。そのため、MC のヒドロキシ基と水分子の O-H 結合の赤外吸収ピークを分離することができる。

赤外分光光度計 (FTIR550, 日本分光株式会社) を用いて、試料溶液からの透過光を測定して、赤外吸収スペクトルを得た。波数 4000 cm^{-1} ~ 900 cm^{-1} 、分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 64 回の条件で測定した。自作の液体加熱用セル (Fig. 6-1) のフッ化カルシウム (CaF_2) 板の間に試料溶液を詰めて、アルミセルに取り付けたラバーヒーターでセルを加熱して、溶液温度を制御した。30 ~ 80 °C の範囲で目的温度に設定して、15 min 間静置したのち測定を行った。赤外吸収スペクトルは、IGOR Pro の Multi-peak Fit パッケージを使用して、波形分離することで、官能基のピーク波数やピーク面積を計算した。スペクトルの解析に使用した赤外バンドの帰属表を Table 6-1 に示す^{3,6}。

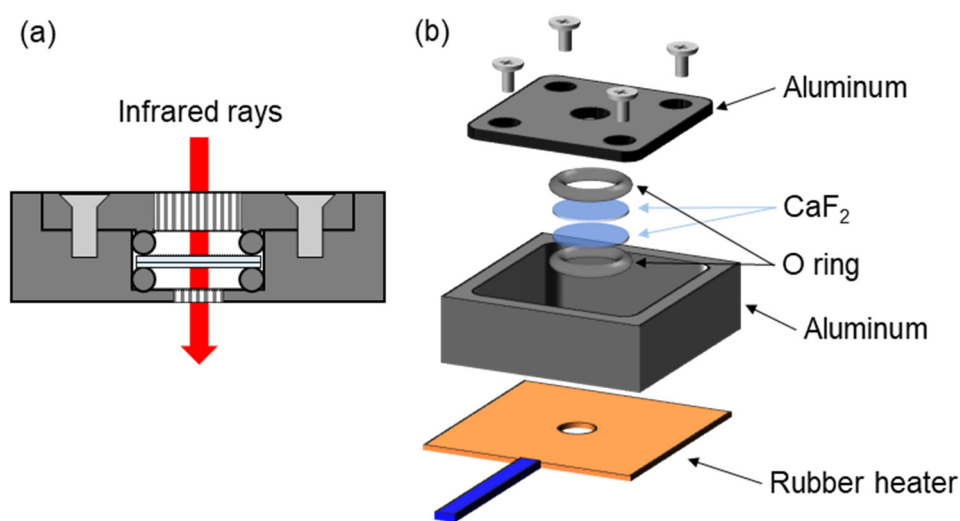


Figure 6-1. 赤外分光測定用液体加熱セルの(a)断面図と(b)模式図.

Table 6-1. 赤外バンドの帰属表

Assignment	Wavenumber [cm ⁻¹]	Note	Ref.
$\nu(\text{O-H})$	3420 ~ 3450	Hydroxy group of MC	5
$\nu_s(\text{O-D})$	2600	Strong hydrogen bond	6
	2500	Medium hydrogen bond	
	2400	Weak hydrogen bond	
$\delta(\text{O-D})$	1200	Bending of bulk water	3, 4

6.2.4 放射光顕微 IR マッピング

大型放射光施設 SPring-8 の BL43IR で行った。高輝度の放射光 IR を光源に使用することで、赤外光を小さく絞った状態で IR 測定が可能であり、高空間分解能の顕微 IR マッピングが可能である。高空間分解顕微鏡 (Hyperion2000, Bruker) を使用して、試料溶液を透過した IR 光を測定することで赤外吸収スペクトルを得た。波数 4000~900 cm⁻¹、分解能 2 cm⁻¹、積算回数 128 回の条件で測定した。赤外光を 3×3 μm に絞り、20 μm 間隔で 25 点を測定した。自作の液体加熱用セル (Fig. 6-1) の CaF₂ 板の間に試料溶液を詰めて、アルミセルに取り付けたラバーヒーターでセルを加熱して、溶液温度を 80 °C に制御した。

6.3 結果・考察

6.3.1 弾性率の温度および濃度依存性

Fig. 6-2 は、QCM で $n=1$ の条件で評価した濃度 $10c^*$ の MC 水溶液における Δf_s および $\Delta \Gamma$ から式(4.25)および(4.26)を用いて計算した貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') の温度依存性である。

弾性率の値はレオメータで評価したバルク弾性率の値 ($10^{-1} \sim 10^4$) より高い値をとった。また、バルク弾性率はゾルからゲルへ変化したとき、 G' は 6 桁、 G'' は 2 桁にわたって変化したのに対して、QCM で評価した弾性率はどちらも 1 桁の変化にも満たなかった。さらに、ゾルからゲルへの変化を示す G' と G'' の逆転は観察されず、温度に関わらず常に G'' が高い値をとった。これらの要因は、レオメータと QCM の測定周波数の違いに起因する捉えた運動スケールの違いを反映していると考えられる。各測定の測定周波数はレオメータで 1 Hz、QCM では水晶振動子の基本共振周波数である 9 MHz である。レオメータ測定では MC 水溶液のゲル化に伴う流動性の変化のような巨視的な粘弾性変化を捉えた。一方、

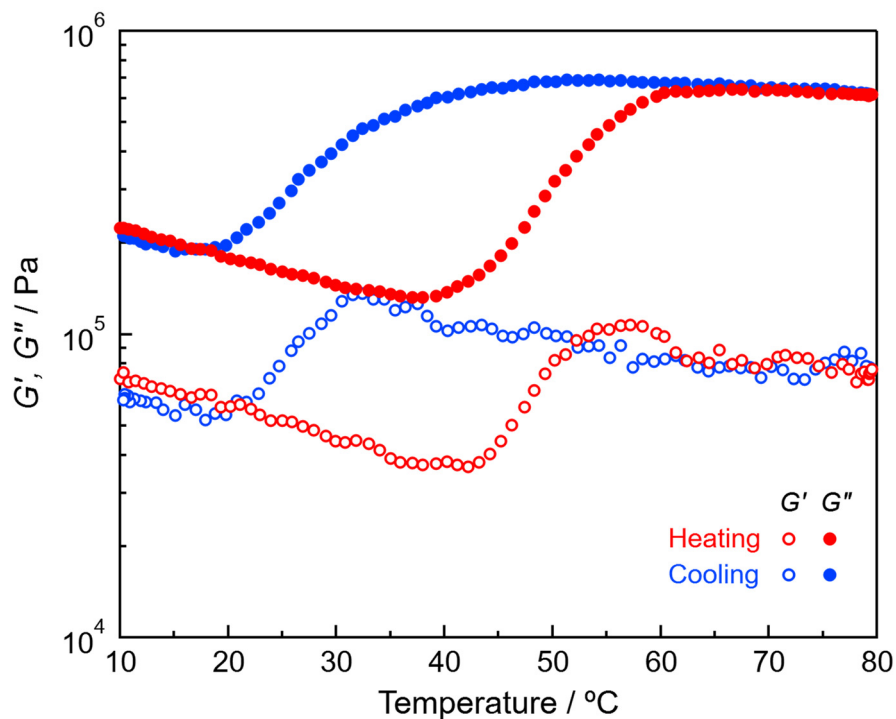


Figure 6-2. 濃度 $10c^*$ の MC 水溶液における Δf_s および $\Delta \Gamma$ (Fig. 5-2) から求めた貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') の温度依存性。

QCM ではより速く局所的な MC 分子鎖の運動を捉え、局所運動によるエネルギー散逸により温度に関わらず G'' が高くなったと考えられる。これまでに 50 GHz の高周波誘電緩和測定から MC 分子のメトキシ基の回転緩和の緩和時間が 3 ナノ秒であることが報告されている⁷。緩和時間(τ)と測定周波数(f)の関係($\tau \approx 1/(2\pi f)$)から QCM で評価した高い G'' を示した局所運動の緩和時間は、18 ナノ秒と見積もることができ、メトキシ基の回転緩和運動よりわずかに大きい MC セグメントの運動であると予想される。

一方で、 G' および G'' の両方がある温度を境に上昇する傾向は、バルク弾性率の温度依存性と一致して、MC 水溶液のゲル化にとって巨視的な粘弾性挙動だけではなく、MC 分子鎖の局所的な運動性も変化したことが示唆された。さらに、バルク弾性率と同様に、MC 水溶液のヒステリシスと熱可逆性が QCM で評価した弾性率からも確認した。

次に加熱過程の G' の温度依存性に注目して、MC 濃度依存性を確認した。Fig. 6-3 に目視でゲル化が観察された 5 ~ 15c* の MC 水溶液の加熱過程における G' の温度依存性を示す。低温のゾル状態における MC 水溶液の G' は、MC 濃度の増加に伴う MC 分子鎖同士のからみあいの増加に起因して上昇した。またゲル弾性の発現を表す G' の急峻な増加が観察され

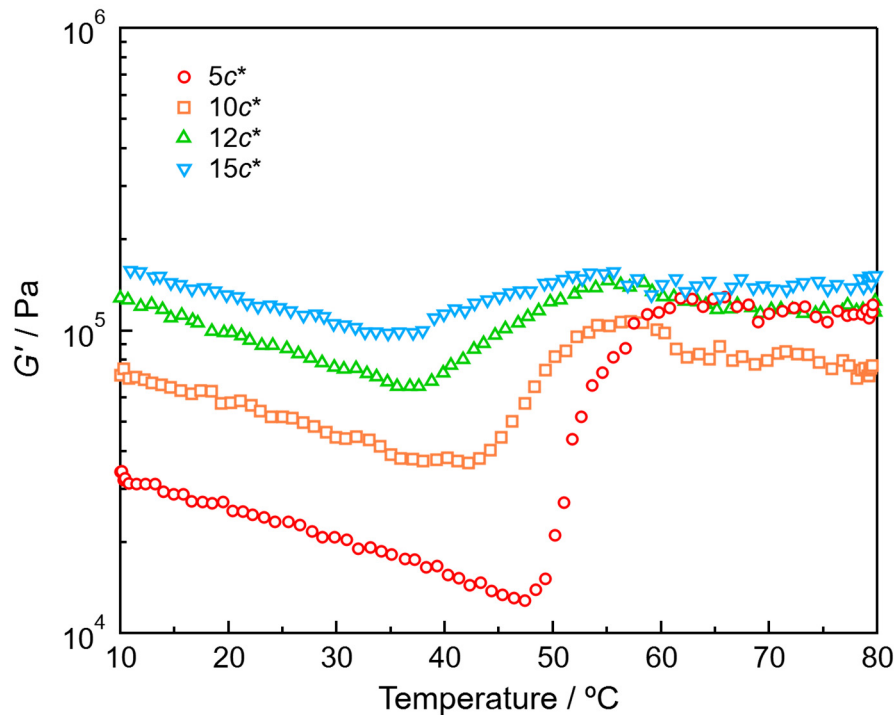


Figure 6-3. QCM で評価した貯蔵弾性率(G')の温度変化に対する MC 濃度依存性.

た温度は、MC 濃度の増加に伴って低温側にシフトした。この傾向は、バルク弾性率で観察したゲル化の MC 濃度依存性と一致した。

一方、高温のゲル状態における MC 水溶液の G' は、測定のばらつきを考慮すると濃度に関わらず一定で濃度に対する依存性を示さなかった。MC ゲルのネットワーク構造をつくるファイバー状の構造は、MC の分子量や濃度に依存しないことが分かっている^{8,9}。ファイバーの Kuhn 長やファイバー中の平均 MC 体積分率が濃度に因らず一定であることから、ファイバーを形成する MC 分子鎖のセグメントの運動性が同程度であると予想され、MC 分子鎖のセグメント運動を反映する QCM で評価した G' が濃度に関わらず、一定値を示したと考えられる。この結果は、QCM が MC 分子鎖のセグメント運動のような局所運動を捉えたという仮説を支持する。

バルク弾性率と同様に、加熱に伴う G' の急峻な増加の開始温度を QCM で評価したゲル化温度 (T_{gel}^Q) として、Fig. 2-10 に示した目視およびバルク弾性率から決定したゲル化温度の MC 濃度依存性に加えて、Fig. 6-4 に示した。 T_{gel}^Q は、 T_{gel}^b とほぼ同程度の値を示して、濃度に対する傾きも一致した。このことから、溶液の流動性の変化に関する巨視的なネ

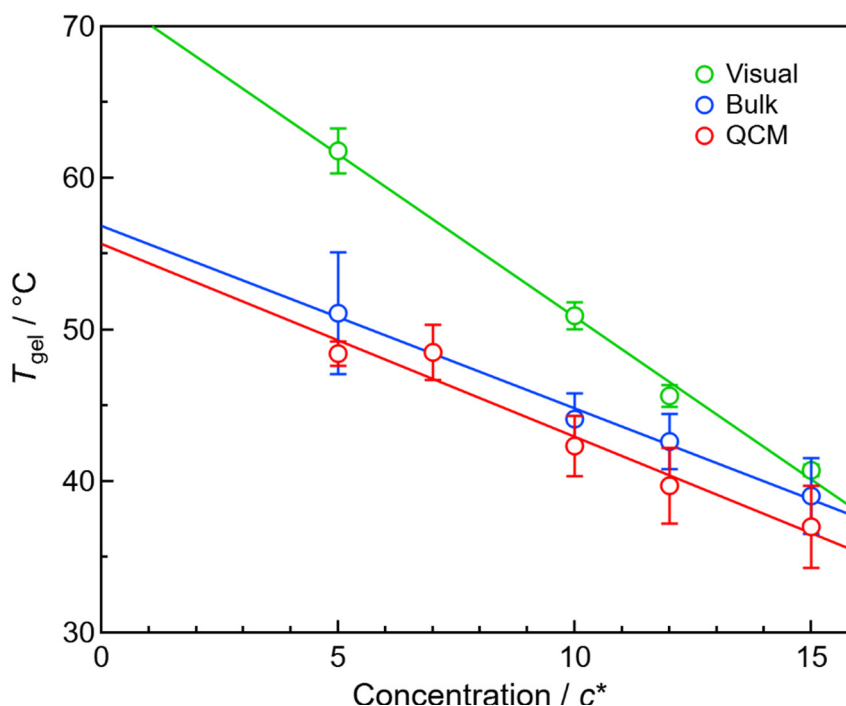


Figure 6-4. 各測定で決定したゲル化温度の MC 濃度依存性.

ネットワーク構造の形成と MC 分子鎖のセグメント運動の変化に関する局所的な構造変化の MC 水溶液内部のサイズスケールが異なる構造が加熱過程で同時に形成されたことを示唆する。また、 $T_{\text{gel}}^{\text{vis}}$ の濃度に対する傾きだけが顕著に大きいことから、傾きの違いは測定するとき試料に加えられる歪みの大きさに起因して、目視観察では溶液を傾けた際に MC ゲルのネットワーク構造の一部が破壊されたことが示唆された。

6.3.2 弾性率の周波数依存性

Fig. 6-5 に濃度 $10c^*$ の MC 水溶液における弾性率の周波数依存性を示す。水溶液中の分子鎖が示す弾性率を議論するため、MC 水溶液の G'' から溶媒成分 $\omega\eta_s$ を差し引いて表す。 η_s は溶媒の粘性率で、本実験では各測定温度における水の η_s の文献値¹⁰ を使用した (Table 6-2)。ここでは、 G' および G'' の周波数に対する傾きの変化を QCM で捉えた MC 分子鎖の

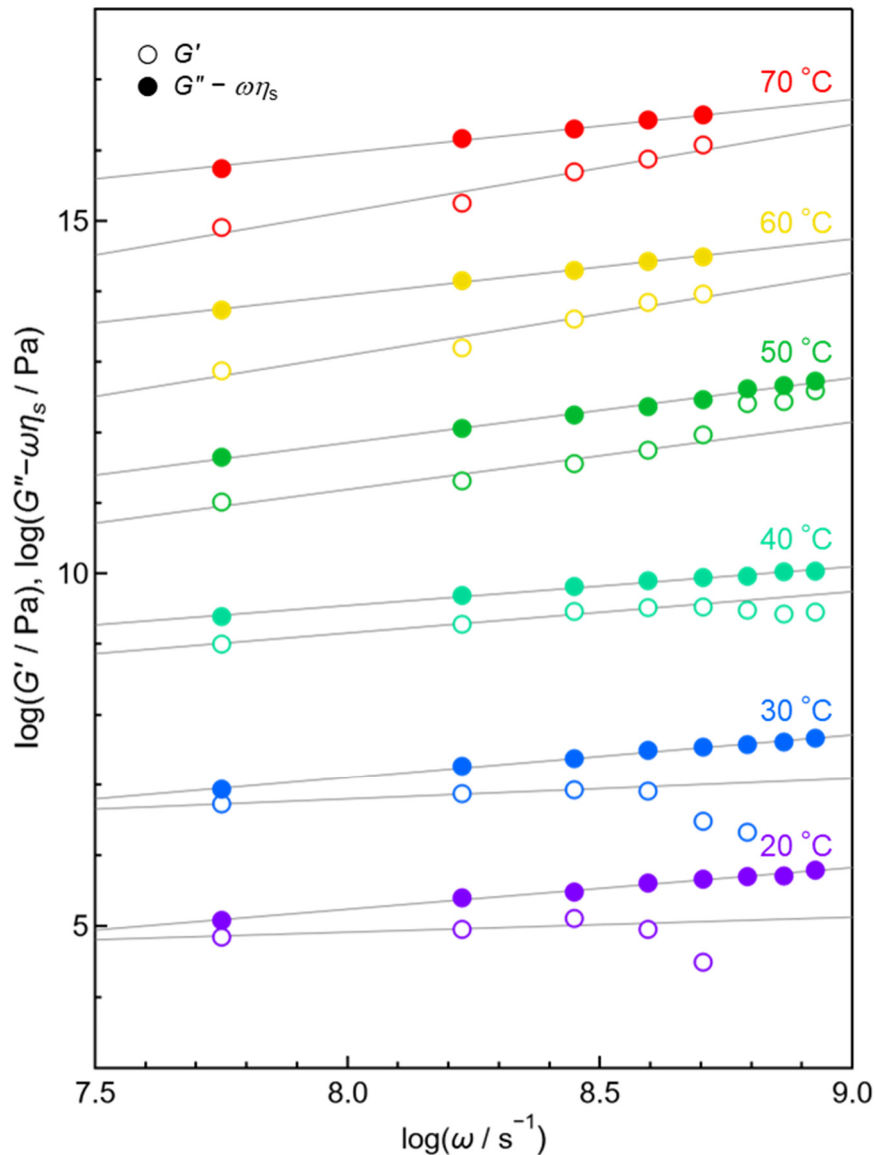


Figure 6-5. MC 濃度 $10c^*$ における水溶液中の MC 分子鎖の貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 ($G'' - \omega\eta_s$) の周波数依存性. 灰色の実線は線形フィッティングである.

ダイナミクスを議論するため、縦・横軸共に常用対数でプロットして、傾きの変化を見やすくするため、温度ごとにプロットを縦方向にシフトさせた。

温度および周波数に関わらず、常に G'' は G' より大きな値を示し、Fig. 3-4 と同様に QCM によって評価した弾性率が MC 分子鎖の局所的なダイナミクスを反映していることが高倍音の結果からも示唆された。次に QCM で捉えた MC 分子鎖のダイナミクスの詳細を弾性率の周波数依存性から議論する。弾性率の周波数依存性はべき乗則に従い、 $G'(\omega), G''(\omega) \sim \omega^\alpha$ で表すことができる。 α はスケーリング指数であり、 α は高分子鎖のダイナミクスに対応して任意の値を示すことが経験的に明らかとなっている。例えば、高分子溶融体の流動領域では $G' \sim \omega^2, G'' \sim \omega$ となることが知られている¹¹。両対数でプロットした Fig. 6-5 の場合、 α は直線の傾きとなる。Fig. 6-6 に各温度の G' および G'' の線形フィッティングから得られた周波数に対する傾き α を温度に対してプロットした。 G' および G'' のスケーリング指数 (α) はどちらも温度の上昇に伴い増加して、50 °C 付近で同じ値を示した。これは MC 水溶

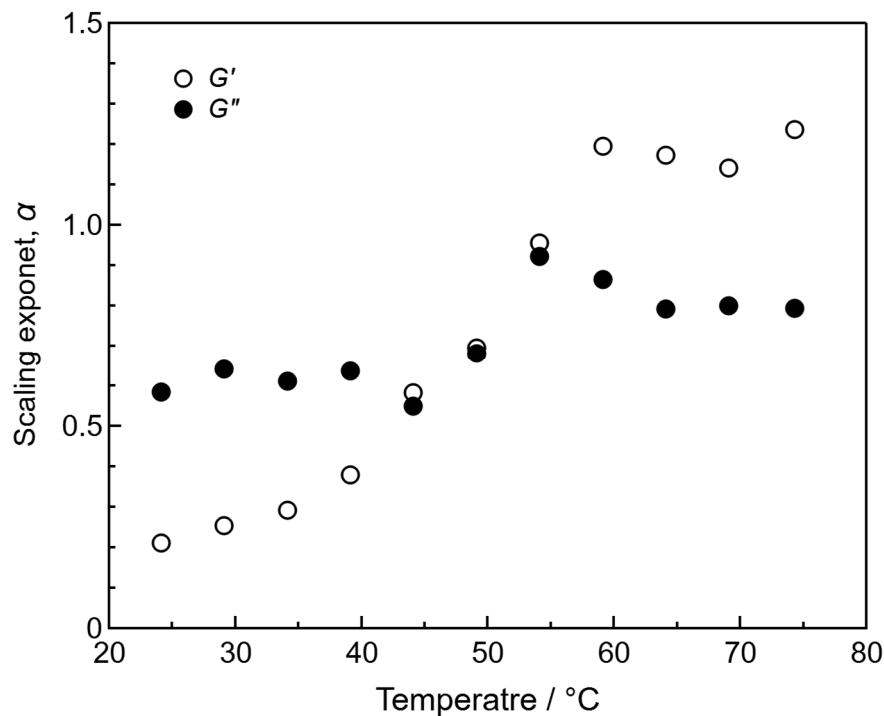


Figure 6-6. スケーリング指数 (α) の温度依存性.

液がゲル化したことを示す。Winter および Chambon は、レオロジー的にゲル化点を決定する手法を次のように提案した¹²。

$$G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^\alpha \quad (6.1)$$

すなわち、ゲル化点では G' および G'' の α が一致する。一般的にこの理論は、巨視的な流動性を反映する比較的低周波数領域 ($10^{-3} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$) で適用されるが、本研究で初めて高分子鎖の局所的なダイナミクスを反映する高周波数領域でも適用できることが示唆された。

ゲル状態である $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温領域において、 G'' の α は一定の値をとった。また、 $\alpha \approx 0.79$ であった。Gittes らは半屈曲性高分子が密な絡み合いまたは架橋ネットワークを形成している系における単一 Kuhn セグメントの曲げモードの応答が $G''(\omega) \sim \omega^{3/4}$ に従うことを報告している¹³。MC は分子鎖中にピラノース環をもつ半屈曲性の高分子であり、ゲル化に伴う架橋ネットワークの形成を分子鎖セグメントの局所的な運動の応答として捉えたと考えられる。

以上より QCM で評価した弾性率は、MC 分子鎖の単一 Kuhn セグメントの運動を反映したもので、ゲル化によって分子鎖同士のからみあいおよび架橋構造が形成されたことによるセグメントの運動性の変化を捉えたと結論づけた。このことから QCM では、高周波数領域における高分子鎖のセグメント運動のような局所的なダイナミクスを反映した弾性率を評価できることが示された。

ニュートン流体と異なり、高分子溶液は粘性率が周波数の減少関数^{14,15} となり、高分子鎖内の運動を反映する高周波数領域の粘弾性応答については、未解明な点が多い^{16,17}。QCM は、 $10^7 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ の高周波数域における粘弾性挙動を、機械的な歪みを加えて直接観察できることから、高分子溶液の未解明領域における粘弾性挙動を定量的に評価することが期待される¹⁸。

Table 6-2. 各温度における水の粘性率¹⁰.

Temperature [°C]	Viscosity [mPa·s]	Temperature [°C]	Viscosity [mPa·s]	Temperature [°C]	Viscosity [mPa·s]	Temperature [°C]	Viscosity [mPa·s]
0	1.7921	25	0.8937	51	0.5404	77	0.3702
1	1.7313	26	0.8737	52	0.5315	78	0.3655
2	1.6728	27	0.8545	53	0.5229	79	0.3610
3	1.6191	28	0.8360	54	0.5146	80	0.3565
4	1.5674	29	0.8180	55	0.5064	81	0.3521
5	1.5188	30	0.8007	56	0.4985	82	0.3478
6	1.4728	31	0.7840	57	0.4907	83	0.3436
7	1.4284	32	0.7679	58	0.4832	84	0.3395
8	1.3860	33	0.7523	59	0.4759	85	0.3355
9	1.3462	34	0.7371	60	0.4688	86	0.3315
10	1.3077	35	0.7225	61	0.4618	87	0.3276
11	1.2713	36	0.7085	62	0.4550	88	0.3239
12	1.2363	37	0.6947	63	0.4483	89	0.3202
13	1.2028	38	0.6814	64	0.4418	90	0.3165
14	1.1709	39	0.6685	65	0.4355	91	0.3130
15	1.1404	40	0.6560	66	0.4293	92	0.3095
16	1.1111	41	0.6439	67	0.4233	93	0.3060
17	1.0828	42	0.6321	68	0.4174	94	0.3027
18	1.0559	43	0.6207	69	0.4117	95	0.2994
19	1.0299	44	0.6097	70	0.4061	96	0.2962
20	1.0050	45	0.5988	71	0.4006	97	0.2930
20.2	1.0000	46	0.5883	72	0.3952	98	0.2899
21	0.9810	47	0.5782	73	0.3900	99	0.2868
22	0.9579	48	0.5683	74	0.3849	100	0.2838
23	0.9358	49	0.5588	75	0.3799		
24	0.9142	50	0.5494	76	0.3750		

6.3.3 MC の水和水および側鎖の分子運動

Fig. 6-7 に MC 水溶液の加熱過程における DSC 曲線を示す。濃度 $5 \sim 20c^*$ の全ての MC 水溶液の加熱過程において、吸熱ピークが観察され、ピーク温度は濃度の増加に伴って低温側にシフトしており、MC 水溶液のゲル化に関係することが示唆された。

Li は熱力学的な仮説をもとに、MC 水溶液のゲル化の駆動力を考察した^{19,20}。MC 水溶液のゲル化に伴う自由エネルギー変化 ΔG を考える。ゲル化の反応がある温度 (T) で自発的に進展する場合、 ΔG は負となる。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (6.2)$$

ΔH および ΔS はそれぞれエントロピー変化およびエンタルピー変化である。加熱過程において、吸熱ピークが観察されたため、ゲル化に伴う $\Delta H > 0$ である。したがって、式(6.2)の条件を満たすためには、 $\Delta S > 0$ でなければならない。しかしながら、ゲル化に伴う MC 分子鎖の凝集は、分子鎖の形態エントロピーおよび並進エントロピーを減少させる。そのため、MC 水溶液の熱力学的特性は溶媒である水分子が大きな役割を担うと考えられる。

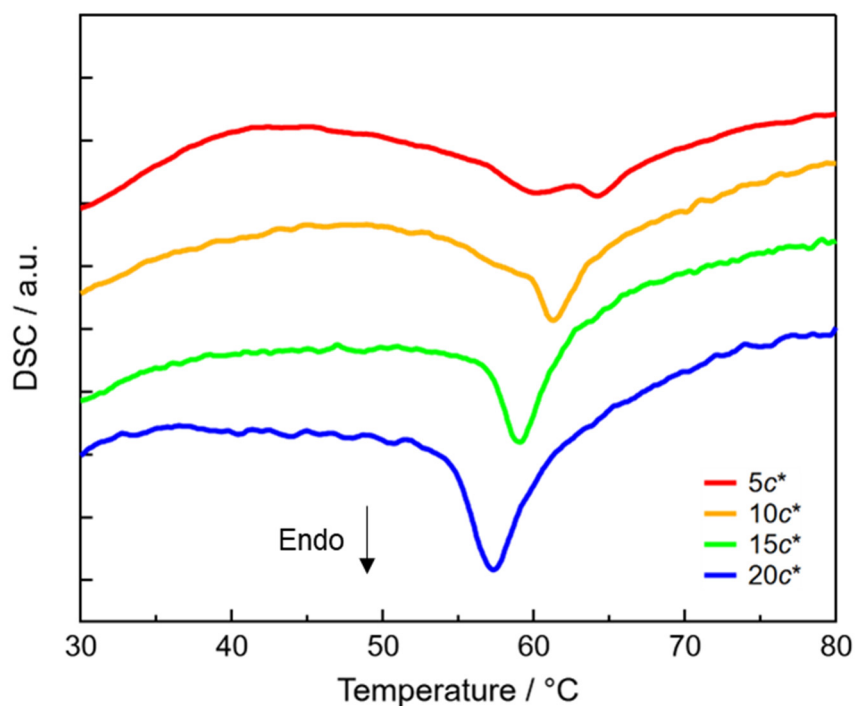


Figure 6-7. 加熱過程における MC 水溶液の DSC 曲線.

MC が水に溶けるのは、極性分子である水が MC 分子鎖を取り囲むように水素結合をつくり水和しているためである。そのため、これらの水和水は溶液中である程度の秩序を持っている。さらに、疎水性官能基の周囲の水分子は疎水性水和²¹といい、より構造化され、秩序だった状態となる。MC 水溶液を加熱すると、MC と水和水間の水素結合が破壊され、その後、MC 間に働く疎水性相互作用によって凝集が可能になる。この脱水和過程で水分子は比較的秩序だった状態からランダムな状態に変化するため、水分子の $\Delta S > 0$ となると考えられる。したがって、MC 水溶液のゲル化挙動は、水分子の脱水和に起因するエントロピー駆動の反応であるといえる。

そのため、DSC 測定で確認した吸熱ピークは、MC 分子鎖に水和した水分子が脱水和するときの吸熱であると考えられる。

次に、MC に水和する水分子の水和状態を赤外分光法で評価した。Fig. 6-8 に D₂O および MC 重水溶液中の O-D 結合に関する赤外吸収スペクトルを示す。2800 ~ 2200 cm⁻¹のピークは O-D 結合の伸縮振動であり、挿入図の 1250 ~ 1150 cm⁻¹のピークは O-D 結合の変角振動に帰属される。O-D 結合の伸縮振動のピークは、O-D の対称伸縮振動と非対称伸縮振動、そして伸縮振動の基本音とのフェルミ共鳴によって強まった変角振動の倍音の 3 つのピークが重なったブロードな形状を示す²²。高分子に水和した水は、水素結合の強さの違いから大きく、3 つに分類することができ、バルクの水に最も近い弱い水素結合の影響を受ける 2400 cm⁻¹ および疎水性水和のような中程度の水素結合の影響を受ける 2500 cm⁻¹、親水性基との強い水素結合の影響を受ける 2600 cm⁻¹ の 3 つに帰属される²³。O-D 結合の伸縮振動のピークを 3 つのピークに波形分離して、ピーク面積比を温度に対してプロットしたグラフを Fig. 6-9(a) に示す。はじめに、D₂O 単体のピーク面積比の温度依存性は着目する。2400 cm⁻¹ および 2600 cm⁻¹ のピーク面積比は温度の上昇に伴って緩やかに減少した。一方で、2500 cm⁻¹ のピーク面積比は温度の上昇に伴って増加した。これは水分子間の水素結合の変化に起因する。温度が上昇すると、水分子の熱運動が活性化して、分子間の水素

結合の影響が弱くなる。それにより、O-D の伸縮振動の赤外活性が弱くなり、ピーク面積比が低下する。すなわち、 2400 cm^{-1} および 2600 cm^{-1} のピークは O-D の対称伸縮および非対称伸縮振動に帰属される。一方、分子間の水素結合が弱まった時、水分子内の運動は活性化して、ピーク強度は強くなる。したがって、 2500 cm^{-1} のピークは O-D の変角振動に帰属される。Fig. 6-8(a)の挿入図に示す O-D の変角振動の基本音の赤外吸収は、温度の上昇に伴って増加することからも明らかである。

次に、MC 重水溶液ピーク面積比は、 D_2O 単体と比べて、 2400 cm^{-1} のピークで低下した。一方、 2500 cm^{-1} のピークは増加したことから、MC と D_2O 間の疎水性水和の形成を表す。 2600 cm^{-1} は大きな変化は見られなかった。

MC 水溶液のピーク面積比 (A_{MC}) を D_2O 単体のピーク面積比 ($A_{\text{D}_2\text{O}}$) で割ることで、 D_2O 単体の温度依存性の傾向を除き、MC 水溶液のゲル化に伴う水和状態の変化を Fig. 6-8(b)に示す。疎水性水和した水分子に関する 2500 cm^{-1} のピークの温度変化に着目した。 $30\text{ }^\circ\text{C}$ において D_2O 単体と比べて MC 重水溶液は 3 倍大きく、温度の増加に伴って低下した。DSC で観察された水分子の脱水和に関する吸熱ピークのピークトップ温度 ($57.1 \pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$) 以上で傾向は変化して一定値を示した。

以上より、DSC で確認した吸熱ピークは、MC に疎水性水和した水分子の脱水和に伴う吸熱であることが示唆され、MC 水溶液のゲル化挙動は、疎水性水和した水分子の脱水和に伴うエントロピー増加を駆動力する反応であることが示唆された。

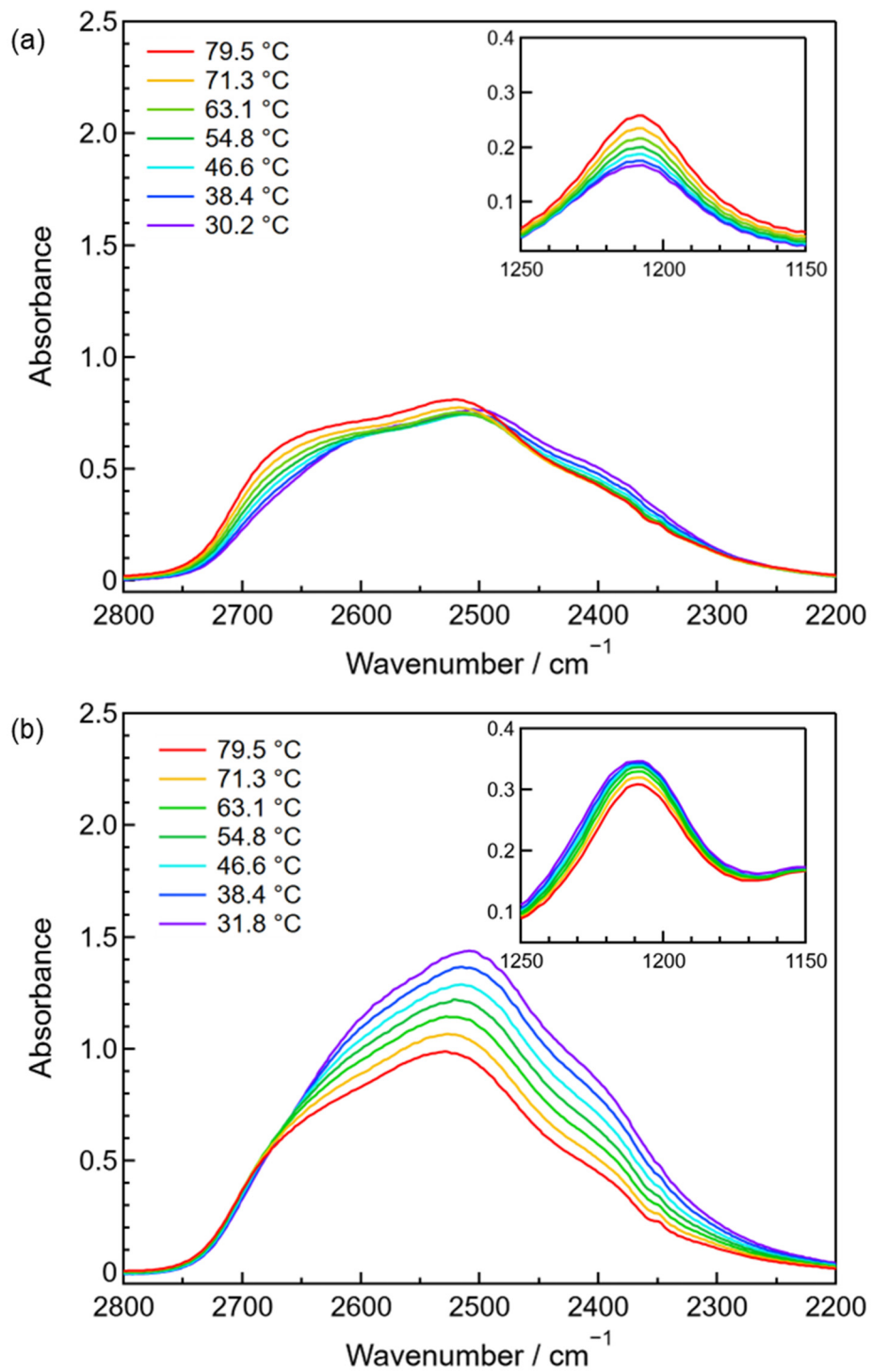


Figure 6-8. (a)重水および(b)MC 重水溶液の O-D 伸縮振動(2800 ~ 2200 cm⁻¹)の吸収スペクトル. 挿入図は O-D 変角振動の吸収スペクトル.

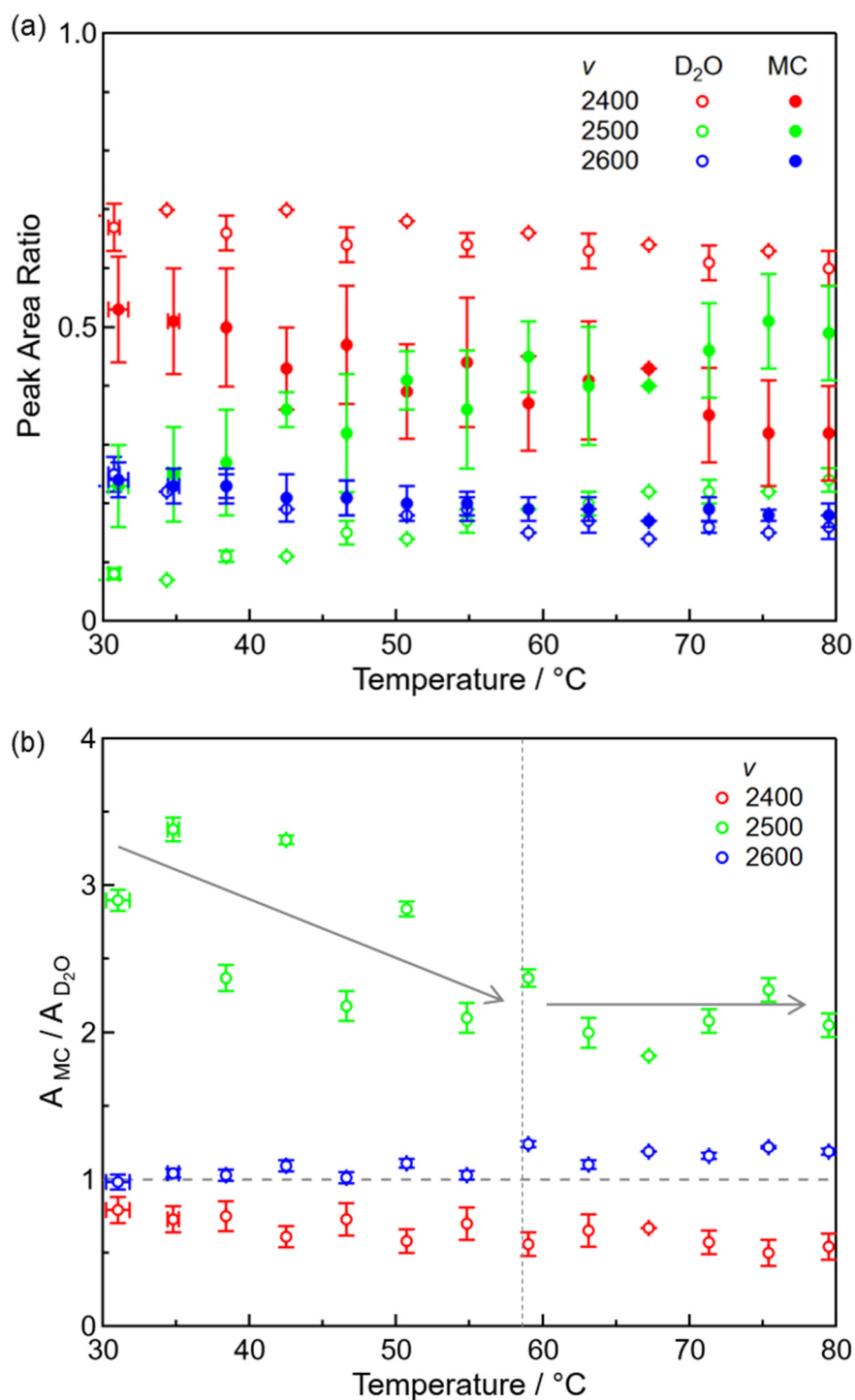


Figure 6-9. (a)重水およびMC 重水溶液における水素結合強度が異なる O-D 伸縮振動のピーク面積比の温度依存性. (b) D₂O 単体の温度依存性の傾向を除いた MC 水溶液のゲル化に伴う水和状態の変化. DSC で評価した吸熱ピークのピークトップ温度 (57.1 ± 0.1 °C) を灰色の縦破線で示す。灰色の矢印は疎水性水和した水分子に関するピーク (2500 cm^{-1}) の温度変化の傾向を表す。

続いて、ゲル化に伴う MC 分子鎖の側鎖であるヒドロキシ基の運動性の変化を考察する。O-H 結合の伸縮振動に関する赤外吸収スペクトルを Fig. 6-10 に示す。MC 分子鎖のヒドロキシ基である O-H 結合の対称伸縮振動に帰属される 1 つのピークが得られた。ここで、OH 基が受ける相互作用の強さを調和振動子近似に基づいて考える²⁴。近似モデルを Fig. 6-11 に示す。O 原子と H 原子間の化学結合をばね定数(k)のばねとみなし、フックの法則が成り立つと仮定した場合、O-H 結合の伸縮振動の波数($\tilde{\nu}$)と k の関係は、換算質量(μ)を用いて次式で表すことができる。

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6.3)$$

$$\mu = \frac{m_{\text{O}}m_{\text{H}}}{m_{\text{O}} + m_{\text{H}}} \quad (6.4)$$

c は波の速度であり、 m_{O} および m_{H} はそれぞれ O 原子および H 原子の質量である。

MC 分子鎖の OH 基に帰属されるピークは、温度上昇に伴って高波数側にシフトした、言い換えると $\tilde{\nu}$ が増加した。温度によって μ は変化しないと考えられるため、 $\tilde{\nu}$ の増加は \sqrt{k} の増加と等しくなる。 k の増加は、外力によって O-H 結合の伸縮振動が抑制されたと考えることができ、OH 基が受ける相互作用が強くなったことを示唆する。OH 基が受ける相互作用の候補として、水素結合やファンデルワールス力が考えられる。このことから、ゲル化に伴う MC 分子鎖の凝集は、疎水部同士で生じる疎水性相互作用だけでなく、MC 側鎖のヒドロキシ基の水素結合やファンデルワールス力も影響することが示唆された。

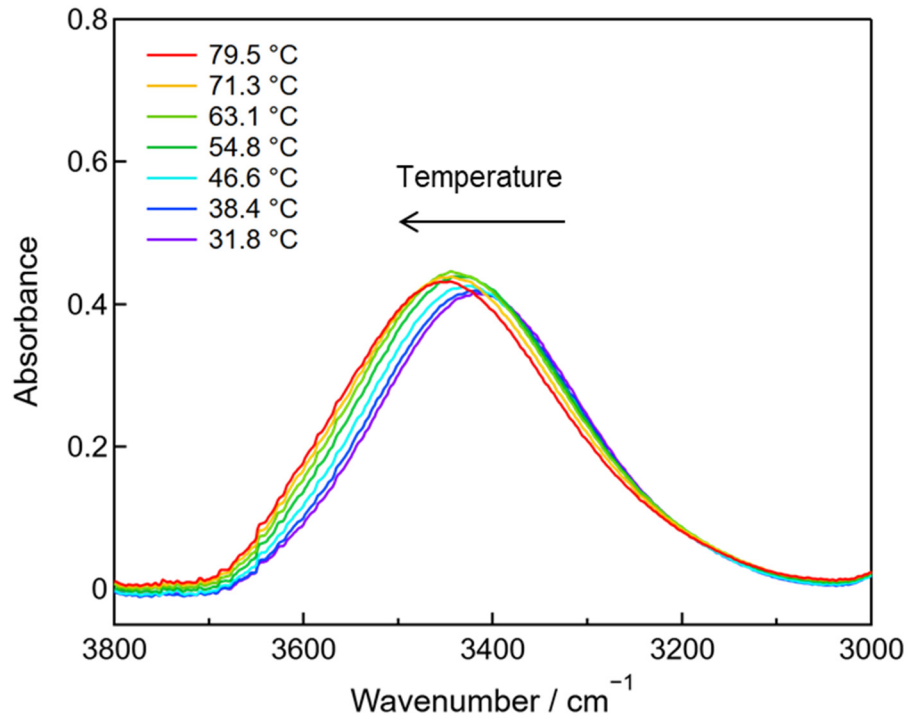


Figure 6-10. 濃度 $20c^*$ の MC 水溶液における OH 基の伸縮振動ピークの温度依存性. 図中の矢印は温度上昇に伴うピークのシフト方向を示す.

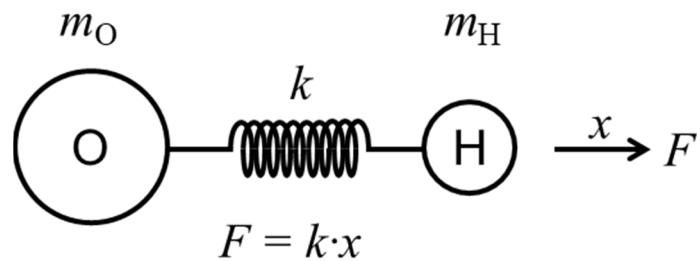


Figure 6-11. O 原子と H 原子の化学結合をばね定数 (k) のばねとみなす調和振動子近似モデル. フックの法則 ($F = k \cdot x$) が成り立つと仮定する. x は変位である.

6.3.4 顕微 IR マッピングによる相分離構造内の分子運動評価

Fig. 6-12(a)に顕微 IR 測定箇所を示す顕微鏡画像を示す。画像中の丸印の箇所を測定した。顕微 IR 測定画面では、Fig6-12(b)に示す光学顕微鏡画像のようなはっきりとした MC 水溶液の相分離構造が見られなかった。また、MC 水溶液の相分離構造のドメインサイズが顕微 IR の空間分解能より小さく、相分離構造を狙って測定することはできなかった。水分子の分子運動に関する O-D 結合の伸縮振動に帰属される吸収スペクトル(Fig. 6-12(c))において、測定箇所によるピーク形状の違いは観察できなかった。また MC 分子鎖の分子運動に関する O-H 結合の伸縮振動に帰属される吸収スペクトル(Fig. 6-12(d))にもピーク形状の違いは見られず、O-D 結合との相関も見られなかった。以上より MC 水溶液の相分離構造は、サイズが顕微 IR の空間分解能より小さいため、相分離構造を評価することは困難である。

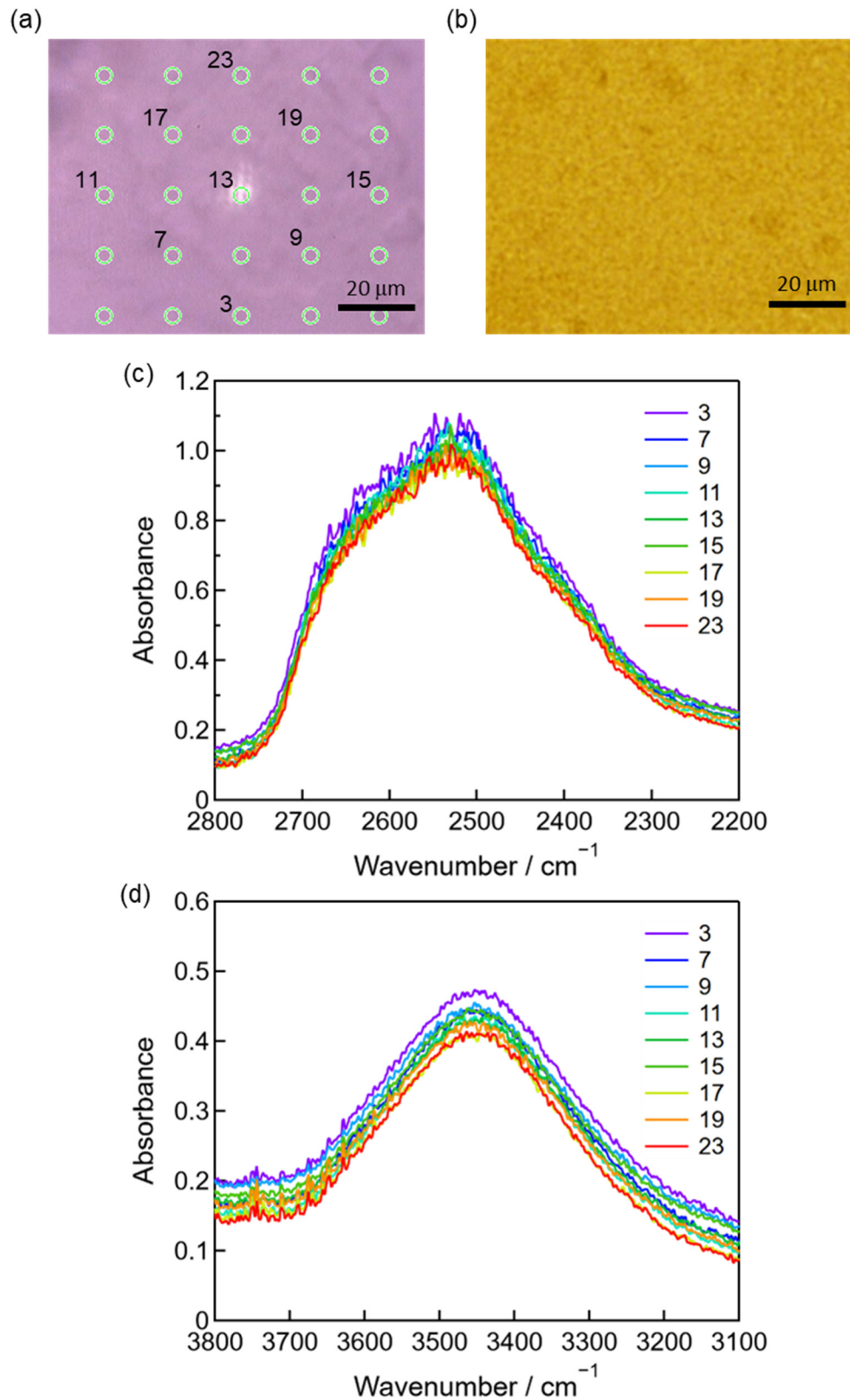


Figure 6-12. 80 °C における濃度 $20c^*MC$ 水溶液の(a)顕微 IR の測定箇所. (b)光学顕微鏡画像. (c)O-D 結合および(d)O-H 結合の赤外吸収スペクトル.

6.3 結論

本章では、QCMで測定したMC水溶液の Δf_s および $\Delta\Gamma$ から弾性率を求め、温度依存性および濃度依存性、周波数依存性を評価して、QCMで捉えたMC分子鎖のダイナミクスを考察した。さらに、DSCおよびFTIRからMC分子の側鎖や水和水などの微視的スケールの運動性を評価して、ゲル化に伴う変化を議論した。以下に得られた結果をまとめた。

- 1) QCMで評価した弾性率は、MC分子鎖の単一Kuhnセグメントの運動を反映したことを明らかにした。さらに、MC分子鎖のセグメント運動は、ゲル状態のMCファイバーの構造が分子量や濃度に因らず同一であることに起因して、ゲル状態では同程度の G' を示した。
- 2) 流動領域のゲル化点を定義するWinter-Chambon理論が、QCMで評価した高周波数域($10^7 \sim 10^9$)の弾性率にも適用できることが示唆された。
- 3) MC水溶液のゲル化挙動は、疎水性水和した水分子の脱水和に伴うエントロピー増加を推進力とする反応であることが示唆された。さらに、ゲル化に伴うMC分子鎖の凝集は、疎水性相互作用だけではなく、親水性のヒドロキシ基間で形成される水素結合によって形成されることが示唆された。

6.5 参考文献

1. M. N. Olejniczak, M. Kozanecki, J. Saramak, M. Matusiak, S. Kadlubowski, K. Matyjaszewski, Raman spectroscopy study on influence of network architecture on hydration of poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate) hydrogels. *Journal of Raman Spectroscopy*, **48**, 465-473 (2017).
2. M. Pastorczak, M. Kozanecki, J. Ulanski, Water-Polymer interactions in PVME hydrogels – Raman spectroscopy studies. *Polymer*, **50**, 4535-4542 (2009).
3. H. A. Al-Abadleh, V. H. Grassian, FT-IR Study of Water Adsorption on Aluminum Oxide Surfaces. *Langmuir*, **19**, 341-347 (2003).
4. K. Park, Y. Kim, K. J. Lee, Analysis of deuterated water contents using FTIR bending motion. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **322**, 487-493 (2019).
5. C. G. Otoni, M. V. Lorevice, M. R. d. Moura, L. H. C. Mattoso, On the effects of hydroxyl substitution degree and molecular weight on mechanical and water barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. *Carbohydrate Polymers*, **185**, 105-111 (2018).
6. M. Tanaka, T. Hayashi, S. Morita, The roles of water molecules at the biointerface of medical polymers. *Polymer Journal*, **45**, 701-710 (2013).
7. K. Arai, T. Shikata, Hydration/Dehydration Behavior of Cellulose Ethers in Aqueous Solution. *Macromolecules*, **50**, 5920-5928 (2017).
8. J. R. Lott, J. W. McAllister, M. Wasbrough, R. L. Sammler, F. S. Bates, T. P. Lodge, Fibrillar Structure in Aqueous Methylcellulose Solutions and Gels. *Macromolecules*, **46**, 9760-9771 (2013).
9. J. R. Lott, J. W. McAllister, S. A. Arvidson, F. S. Bates, T. P. Lodge, Fibrillar structure of methylcellulose hydrogels. *Biomacromolecules*, **14**, 2484-2488 (2013).
10. J. H. Perry, *Chemical Engineer's Handbook*, 3rd ed.; McGraw-Hill: New York, (1950).
11. T. P. Lodge, P. C. Hiemenz, *Polymer Chemistry*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, (2020).
12. H. H. Winter, F. Chambon, Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point. *Journal of Rheology*, **30**, 367-382 (1986).
13. F. Gittes, F. C. MacKintosh, Dynamic shear modulus of a semiflexible polymer network. *Physical Review E*, **58**, R1241-R1244 (1998).
14. Z. L. Zhao, X. L. Ji, R. Dimova, R. Lipowsky, Y. G. Liu, Viscoelasticity of Poly(ethylene glycol) Solutions on Supported Lipid Bilayers via Quartz Crystal Microbalance with Dissipation. *Macromolecules*, **48**, 1824-1831 (2015).
15. X. Wu, Z. Zhao, Y. Kang, X. Ji, Y. Liu, Viscoelasticity of poly(ethylene glycol) in aqueous solutions of potassium sulfate: a comparison of quartz crystal microbalance with conventional methods. *Polymer Journal*, **51**, 471-480 (2019).
16. V. Shankar, M. Pasquali, D. C. Morse, Theory of linear viscoelasticity of semiflexible rods in dilute solution. *Journal of Rheology*, **46**, 1111-1154 (2002).
17. T. Inoue, N. Furusawa, O. Urakawa, Linear Viscoelasticity and Birefringence of Poly- γ -Benzyl-L-Glutamate Solutions. *Macromolecules*, **54**, 11360-11371 (2021).

18. 僚. 吉澤, 理. 浦川, 正. 井上, 汎用水晶振動子マイクロバランスを用いた 10MHz 域の動的粘性率評価. *日本レオロジー学会誌*, **50**, 333-337 (2022).
19. L. Li, H. Shan, C. Y. Yue, Y. C. Lam, K. C. Tam, X. Hu, Thermally induced association and dissociation of methylcellulose in aqueous solutions. *Langmuir*, **18**, 7291-7298 (2002).
20. L. Li, Thermal gelation of methylcellulose in water: Scaling and thermoreversibility. *Macromolecules*, **35**, 5990-5998 (2002).
21. V. V. Yaminsky, E. A. Vogler, Hydrophobic hydration. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **6**, 342-349 (2001).
22. M. Falk, T. A. Ford, INFRARED SPECTRUM AND STRUCTURE OF LIQUID WATER. *Canadian Journal of Chemistry*, **44**, 1699-1707 (1966).
23. S. Morita, M. Tanaka, Y. Ozaki, Time-Resolved In Situ ATR-IR Observations of the Process of Sorption of Water into a Poly(2-methoxyethyl acrylate) Film. *Langmuir*, **23**, 3750-3761 (2007).
24. 古川行夫, 赤外分光法の基礎. *分光学シリーズ 第4巻 赤外分光法*, 第4刷; 古川行夫 編 株式会社講談社: 東京都, 2021; pp 23-54.

第 7 章 分析深さ制御による固体界面近傍のゲル化挙動解析

7.1 緒言

第 3 章で、NR 法に基づき、Au 固体界面における MC の吸着形態および界面濃縮を確認した。本章では、VNWA を用いた高倍音測定用 QCM を使用して、倍音数を変えることで水晶振動子の分析深さを制御した。分析深さを変えて、MC 水溶液のゲル化に伴う弾性率の温度変化を測定することで、ゲル化温度を分析深さの関数として評価した。界面近傍の構造と比較することで、それらの相関を理解して、固体界面に吸着した MC 分子鎖がゲル化挙動に及ぼす影響を明らかにする。

7.2 QCM の分析深さ

ニュートン流体および粘弾性体中を伝播する水晶振動子の振動は、界面から指数関数的に減衰する。振動が伝播する距離は粘性侵入度(δ)と呼び、QCM の分析深さを表す。粘弾性体中の δ は式(4.27)で定義され、物質の G^* および G'' に依存して、水晶振動子の f_0 およ

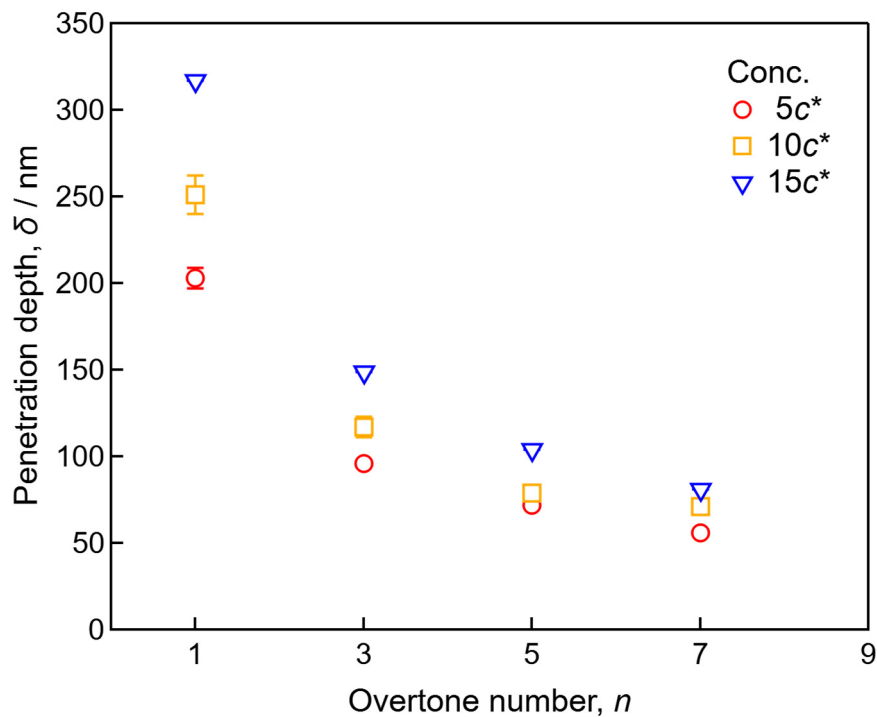


Figure 7-1. 25 °C の MC 水溶液中における δ の n 依存性. $f_0 = 9$ MHz.

び n で制御できる。 $f_0=9\text{MHz}$ の水晶振動子を使用したときの MC 水溶液中における δ の n 依存性を Fig. 7-1 に示す。 $n=1\sim 7$ まで変更することで、 δ はおよそ 300 nm から 50 nm まで制御でき、より界面選択的になる。

7.3 実験

7.3.1 分析深さ制御 QCM 測定

水晶振動子は電極が Au で、 f_0 がおよそ 9 MHz のもの (QA series, SEIKO EG&G 社) を使用した。水晶振動子の f_s および Γ の測定は、VNWA を用いた高倍音測定用 QCM で行った。水晶振動子は、エタノール中で 15min 超音波洗浄した後、 N_2 ブローで乾燥させてから測定に使用した。QCM 測定装置と温度制御モジュールは、Fig. 5-1 と同じものを使用した。溶液温度はブロックヒーターで制御して、 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温・降温速度で加熱する Ramp 測定で行った。倍音数 $n=1\sim 7$ の各倍音で Δf_s および $\Delta\Gamma$ を測定すると同時に熱電対温度計を用いて、水晶振動子付近の溶液温度を記録した。 Δf_s および $\Delta\Gamma$ は、セルに取り付けた水晶振動子の $25\text{ }^\circ\text{C}$ 空気中における共振周波数および散逸率を基準 (f_{s0} および Γ_0) として評価した。式 (4.25) および (4.26) を用いて測定した Δf_s および $\Delta\Gamma$ から G' と G'' を求めた。 $|G^*|$ は次式で計算した。

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (7.1)$$

7.4 結果・考察

7.4.1 分析深さの効果

Fig. 7-2 に濃度 $10c^*$ の MC 水溶液中における $|G^*|$ の温度依存性を示す。縦軸は常用対数でプロットした。 $|G^*|$ はすべての温度で、 n を大きくするにつれて高い値を示した。Fig. 6-5 で示した通り、弾性率は周波数の増加関数となるため、 n の上昇に伴う $|G^*|$ の増加は測定周波数の増加に起因する。また、ゲル化に伴う $|G^*|$ の上昇が観察され、MC 分子鎖の凝集に伴うセグメント運動の変化を捉えたと考えられる。 $|G^*|$ が上昇し始める温度を固体界面近傍におけるゲル化温度 (T_{gel}^Q) として、 δ に対してプロットしたグラフを Fig. 7-3 に示す。

Fig. 7-3 中に示した灰色の破線は、NR 法に基づき評価した固体界面近傍において、MC 水溶液の濃縮が観察された界面垂直方向の距離を示し、 $\delta = 100$ nm である。すなわち、界面から 100 nm より近い領域に存在する MC 分子鎖は、表面自由エネルギーや van der Waals の長距離相互作用の影響を受けているといえる。

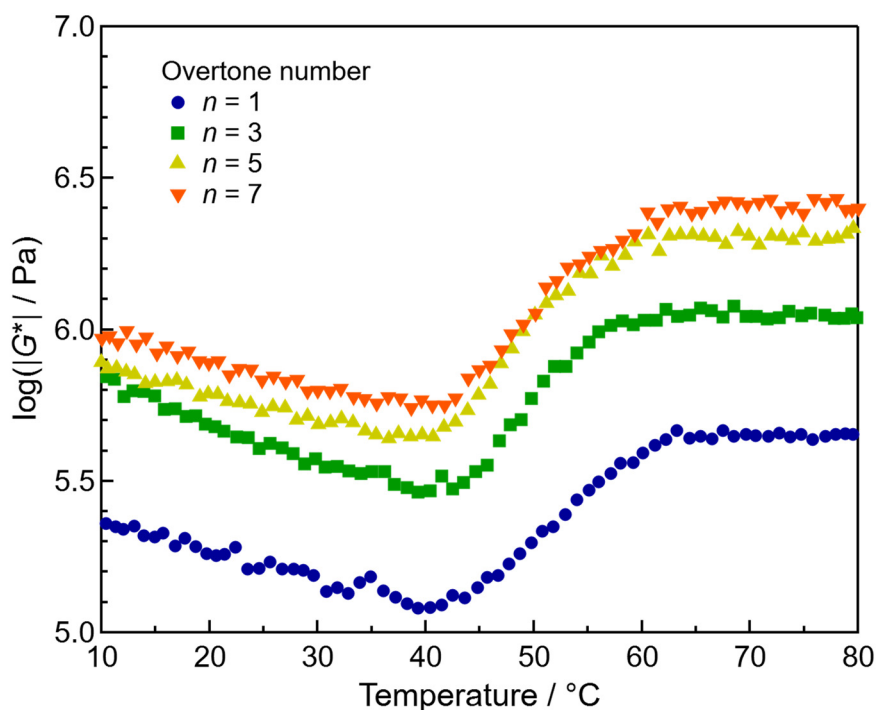


Figure 7-2. 濃度 $10c^*$ の MC 水溶液中における $|G^*|$ の温度依存性と n の効果.

$\delta > 100 \text{ nm}$ の比較的解析深さが大きい場合、 $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ は δ に依存せず、MC 濃度ごとに一定値を示した。また、 $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ の濃度依存性は、MC 濃度が高くなるにつれて低下した。この傾向は、目視やバルク弾性率、 $n=1$ の条件で評価した $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ の濃度依存性と一致して、MC 水溶液のゲル化挙動におけるバルクの特性を捉えた。一方、 $\delta < 100 \text{ nm}$ の解析深さが小さい場合、 $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ は分析深さが小さくなるにつれて、すなわち界面近傍を選択的に評価したとき上昇した。この傾向は $10c^*$ および $15c^*$ で顕著に現れた。Au 界面から 100 nm までの領域は、NR 法に基づき MC の界面濃縮が確認された。言い換えると、界面近傍では MC 濃度は増加している。そのため、バルクの特性を考慮すると、濃度の増加に伴って $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ は低下すると予想されるが、得られた結果は全く異なり、より高 MC 濃度の Au 界面に近づくにつれて、 $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ は上昇した。

そこで、MC 分子鎖の運動性を議論する。Au 界面近傍の MC 分子鎖は、固体表面への高分子鎖の吸着や Au/MC 間に働く van der Waals の長距離相互作用の影響を受け、運動性が

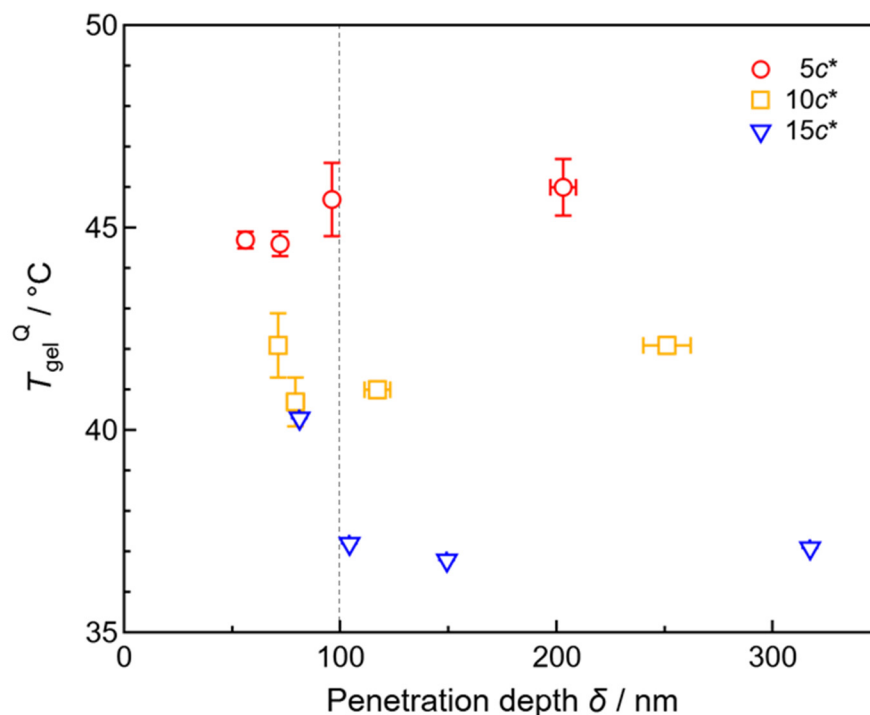


Figure 7-3. $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ の δ 依存性. $\delta = 100 \text{ nm}$ の灰色の破線は NR 法で評価した Au 界面において MC 水溶液の濃縮が観察された界面垂直方向の距離を示す.

低下していると考えられる。界面近傍における MC 分子鎖の運動性の低下は、ゲル化に伴う MC 分子鎖の凝集を妨げ、 $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ は上昇したと結論付けた。

$5c^*$ の MC 水溶液における $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ は、Au 界面に近づいても上昇する傾向を示さず、 δ が大きい場合とほぼ同じ値を示した。これは界面における吸着高分子の形態に起因する。固体界面の吸着高分子の形態は、高分子溶液の濃度に依存する¹³。また、吸着形態は c^* 以下の低い濃度で飽和を迎えるため、本研究で検討している c^* 以上の条件では、界面吸着高分子の形態は、全て同一であると考えられる。さらに、van der Waals の長距離相互作用は、平行平板間に働く相互作用を検討しているため、MC 濃度に依存しない。そのため、 $T_{\text{gel}}^{\text{b}}$ が比較的低い $10c^*$ および $15c^*$ では、界面選択的に評価したとき、界面近傍の構造に起因して $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ は上昇した。一方で、 $T_{\text{gel}}^{\text{b}}$ が他の2つの MC 濃度のものより高い $5c^*$ では、界面選択的に評価しても、分子運動性の低下を効果が観察されなかったと考えられる。この仮説を確認するには、異なる濃度の MC 水溶液と Au 界面の構造を NR 法に基づき評価する、または、さらに分析深さを小さくして $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ を評価する必要がある。

以上より、分析深さを制御することで、Au 界面近傍の構造に起因するバルクとは異なる MC 水溶液のゲル化挙動を評価できることを明らかにした。

7.5 結論

本章では、QCM の分析深さを制御して、MC 水溶液のゲル化温度を測定することで、Au 界面近傍の構造に起因するゲル化挙動を評価した。以下に得られた結果をまとめる。

- 1) n を変更することで、MC 水溶液に対する QCM の分析深さを、50 ~ 300 nm まで制御することに成功した。
- 2) QCM の分析深さが比較的大きい場合、 $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ は MC 濃度の増加に伴って低下するバルクの特性を示した。
- 3) QCM の分析深さが比較的小さい場合、NR 法で確認した MC の界面濃縮から、Au 界面に近づくにつれて $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ は低下することが予想される。しかしながら、 $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ は δ が小さくなるにつれて上昇した。
- 4) 界面近傍における $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ の上昇は、Au 界面における分子鎖の吸着および van der Waals の長距離相互作用によって、MC 分子鎖の運動性が低下したことに起因することを明らかにした。

7.6 参考文献

1. M. Kawaguchi, M. Kawarabayashi, N. Nagata, T. Kato, A. Yoshioka, A. Takahashi, Adsorption of polybutadienes with polar group terminations on the solid surface. 1. Infrared study at the silica surface. *Macromolecules*, **21**, 1059-1062 (1988).
2. M. Kawaguchi, A. Sakai, A. Takahashi, Competitive and displacement adsorption of polystyrene and poly(ethylene oxide). *Macromolecules*, **19**, 2952-2955 (1986).
3. A. Silberberg, Adsorption of Flexible Macromolecules. IV. Effect of Solvent-Solute Interactions, Solute Concentration, and Molecular Weight. *The Journal of Chemical Physics*, **48**, 2835-2851 (1968).

第 8 章 総括

本研究では、熱応答性高分子の機能に及ぼす固体界面に吸着した高分子鎖の影響を評価するため、MC 水溶液の固体界面近傍におけるゲル化挙動を、NR 法に基づく界面構造解析と QCM による界面粘弾性評価を組み合わせ、界面における構造と粘弾性の相関を明らかにした。

MC 水溶液のゲル化挙動のバルク特性は、溶液の白濁や流動性およびバルク弾性率、相分離構造、熱力学的性質から評価した。種々の方法で測定した MC 水溶液の特性温度を目視観察から作成した相図(Fig. 2-6)に重ねて、Fig. 8-1 に示した。

バルク特性を示す特性温度はそれぞれ次のとおりである。 $T_{\text{gel}}^{\text{vis}}$ は目視で観察した溶液の流動性の消失から決定したゲル化温度、 $T_{\text{gel}}^{\text{b}}$ はレオメータで測定したバルク弾性率の温度依存性から決定したゲル化温度、 $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}(n=1)$ は $n=1$ の条件で QCM により評価した弾性率

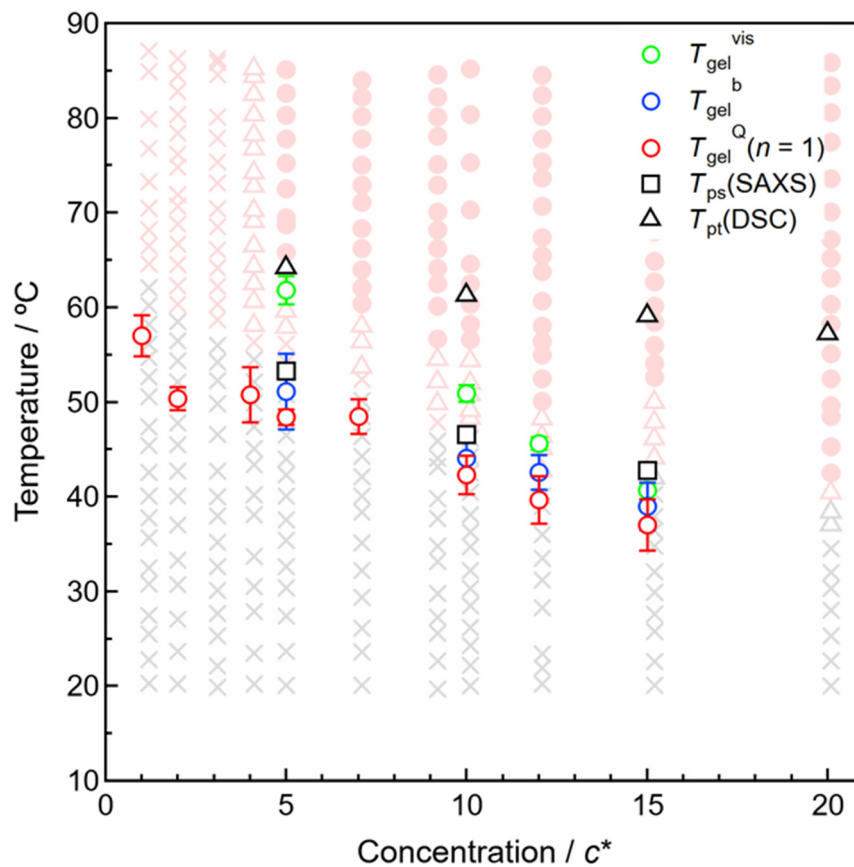


Figure 8-1. MC 水溶液の相図およびバルク特性を示す特性温度の MC 濃度依存性.

の温度依存性から決定したゲル化温度、 T_{ps} (SAXS)は小角 X 線散乱法(SAXS)で評価した相関長の温度依存性から決定した相分離温度、 T_{pt} (DSC)は示差走査熱量計(DSC)で評価した吸熱ピークのピークトップ温度である。

MC 水溶液のゲル化挙動は、バルク特性として、MC 濃度が増加するにつれて、ゲル化や相分離が起きやすくなり、特性温度は低下する傾向を示した。全ての特性温度を合わせて示すことで、レオメータおよび QCM で測定した粘弾性変化から評価したゲル化温度 T_{gel}^b および $T_{gel}^Q(n=1)$ が、SAXS で測定した微視的な構造変化から評価した相分離温度 T_{ps} (SAXS)と一致することを確認し、これらのスケールにおけるゲル化と相分離が同時に進行することが示唆された。また、 T_{pt} (DSC)が他の特性温度と大きく異なるのは、他の物性は MC 分子鎖に関する変化を評価したのに対して、DSC の吸熱ピークは疎水性水和の脱水和に関係することに起因すると考えられる。

6 章では、QCM で評価した MC 水溶液の弾性率に対する温度依存性および濃度依存性、周波数依存性から、QCM で捉えた水溶液中の MC 分子鎖のダイナミクスを議論した。QCM で評価した弾性率は、MC 分子鎖の単一 Kuhn セグメントの局所運動を反映したことを明らかにした。さらに、MC 分子鎖のセグメント運動は、ゲル状態の MC の凝集構造が分子量や濃度に因らず同一であることに起因して、ゲル状態では同程度の弾性率を示すことを確認した。

また、VNWA を用いた高倍音測定用 QCM により高周波数領域における弾性率の周波数分散測定から、流動領域でゲル化点を定義する Winter-Chambon 理論が、 $10^7 \sim 10^9$ の高周波数領域でも適用できることが示唆された。

第 7 章では、VNWA を用いた高倍音測定用 QCM により n を変更することで、MC 水溶液に対する QCM の δ を、50 ~ 300 nm まで制御することに成功した。

Au 界面近傍における MC 水溶液の $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ は、 δ を小さくしてより界面選択的に評価したとき、上昇する傾向を確認した。NR 法に基づく界面構造解析から Au 界面近傍において、表面自由エネルギーに起因する MC 分子鎖の吸着と van der Waals の長距離相互作用の影響で、MC 分子鎖の運動性が低下し、ゲル化に伴う MC の凝集を妨げたため、 $T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$ が上昇したことを明らかにした。

本研究では、熱応答性高分子の固体界面におけるゾル-ゲル転移挙動が、界面に吸着した高分子鎖の形態および固体との相互作用によって、バルクとは異なる界面特性を示すことを提案した。さらに、QCM の倍音数を変更して評価することで、埋もれた固液界面における高分子鎖の粘弾性挙動を界面選択的に評価できることが示された。QCM による界面粘弾性評価は、NR 法による界面構造解析を組み合わせることで、埋もれた界面における高分子の構造と粘弾性の相関を理解する有力なツールとなりえる。

謝辞

本研究の実施および論文をまとめるにあたり、終始多大なるご指導、ご鞭撻を賜りました、三重大学大学院 工学研究科 分子素材工学専攻 有機素材化学研究室の鳥飼直也 教授に厚く御礼申し上げます。

研究室配属時より直接研究をご指導いただき、博士後期課程への進学を進めてくださった同研究室の藤井義久 准教授に深く感謝申し上げます。

外部施設における実験や共同研究、学生研究会幹事、学生依頼講演などの貴重な機会をたくさん頂き、有意義な経験を通して、研究者としてだけでなく人として成長させて頂いた先生方に重ねて感謝申し上げます。

本論文の審査に際しまして、貴重なご教示、ご助言を賜りました、本学工学研究科 分子素材工学専攻の今西誠之 教授、八尾浩史 教授、湊元幹太 教授に深謝申し上げます。

本研究の一部はNIMS 連携拠点推進制度を利用した成果であり、レオメータ計測の機会を頂きました国立研究開発法人物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門の内藤昌信 副部門長に感謝申し上げます。

中性子反射率実験に際しまして、測定のサポートおよびデータ解析でご助言を賜りました高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所の山田悟史 准教授に感謝申し上げます。

顕微赤外分光実験に際しまして、測定や解析に関するご指導および液体加熱用セルを製作するにあたりご助言を頂きました高輝度光科学研究センター 分光推進室の池本夕佳 主幹研究員に感謝申し上げます。

示差走査熱量実験に際しまして、代理測定をしていただきました九州大学 先導物質化学研究所の田中賢 教授、並びに大阪大学 高等共創研究院の高島義徳 教授に感謝申し上げます。

メチルセルロースを提供していただいた信越化学工業株式会社に御礼申し上げます。

小角 X 線散乱測定および顕微赤外分光測定の放射光実験は、公益社団法人 高輝度光科学研究センター (JASRI) の承諾を得て、大型放射光施設 SPring-8 の BL40B2 (一般研究課題 課題番号 2019A1595, 2020A1581) および BL43IR (一般研究課題 課題番号 2022A1533) を利用して行われた。

大強度陽子加速器施設 J-PARC 物質・生命科学実験施設 BL16SOFIA における中性子反射率実験は、ユーザープログラム (課題番号 2018A0271) に基づき実施された。

本研究は、2020 年度三重大学工学部同窓会研究費支援事業、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2137 の助成を受けたものである。

同研究室の技術職員である藤田由紀子 氏には、ご厚意により物品の発注や博士研究支援金の管理、財務処理に至るまでサポートしていただき、心より感謝いたします。

6 年間の研究室での生活を支えてもらった先輩、同期、後輩諸君に感謝します。

博士後期課程への進学を快く応援していただき、経済面、生活面で支えていただいた家族に心から感謝しております。

本研究に関する業績および学会発表リスト

< 学術論文 >

1. Kenji Yamaoka, Norifumi L. Yamada, Koichiro Hori, *Yoshihisa Fujii, Naoya Torikai, “Interfacial Selective Study on the Gelation Behavior of Aqueous Methylcellulose Solution via a Quartz Crystal Microbalance”, *Langmuir*, **38**, 4494-4502 (2022).
2. Kenji Yamaoka, *Yoshihisa Fujii, Naoya Torikai, “Evaluation of Local Gelation Behavior of Aqueous Methylcellulose Solution Using Quartz Crystal Microbalance”, *Materials Transactions*, **62**, 647-654 (2021).
3. ○山岡賢司, *藤井義久, 鳥飼直也, “水晶振動子マイクロバランスを用いたメチルセルロース水溶液の局所的ゲル化挙動計測”, *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, **85**, 23-29 (2021).

< 記事 >

1. 日本中性子科学会誌「波紋」, Vol. 32, No. 4, p. 189, up-and-comers, 2022年11月.
2. 「水圏機能材料：環境に調和・応答するマテリアル構築学の創成」 Aquatic Functional Materials News, 第14号, p. 4, 若手の研究紹介, 2022年10月.

< 国際会議発表 >

1. Kenji Yamaoka, Yoshihisa Fujii, Naoya Torikai, “Multi-scale Characterization for Rheological Behavior of Aqueous Methylcellulose Solution using Quartz Crystal Microbalance”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Online, December 17, 2021.
2. Kenji Yamaoka, Yoshihisa Fujii, Naoya Torikai, “High-Frequency Rheometry of Methylcellulose Aqueous Solution using Quartz Crystal Microbalance”, The 9th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU, Mie University, Mie, Japan, September 25, 2019.
3. Kenji Yamaoka, Yoshihisa Fujii, Naoya Torikai, “Quartz Crystal Microbalance Technique for Analysis of Sol-Gel Transition of Methylcellulose Aqueous”, The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018), International Conference Center Hiroshima, Hiroshima, Japan, December 5, 2018.
4. Kenji Yamaoka, Yoshihisa Fujii, Naoya Torikai, “Analysis of Gelation Behavior for Methylcellulose Aqueous with Quartz Crystal Unit”, 2018 Taiwan-Japan Bilateral Symposium, Chiayi, Taiwan, October 2, 2018.
5. Kenji Yamaoka, Yoshihisa Fujii, Naoya Torikai, “Analysis of Thermoreversible Gelation Behavior using Quartz Crystal Microbalance”, The 8th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU, Mie University, Mie, Japan, September 26, 2018.

< 国内会議発表 >

1. ○山岡賢司, “水晶振動子マイクロバランスを用いたソフトマター界面における粘弾性計測”, CIQuS 研究会「マルチプローブを用いたソフト界面解析技術~量子ビームの枠を超えたマルチプローブ実験の普及を目指して~」, KEK つくば, 2023 年 3 月 16 日.
2. ○山岡賢司・藤井義久・鳥飼直也, “NR 法と QCM 法を組み合わせた固体界面におけるメチルセルロース水溶液のゲル化挙動計測”, 2022 年度量子ビームサイエンスフェスタ, つくば国際会議場, 2023 年 3 月 15 日.
3. ○山岡賢司, “水晶振動子マイクロバランスを用いたメチルセルロース水溶液の高周波粘弾性解析”, 第 183 会東海高分子研究会講演会, 名古屋大学, 2022 年 9 月 17 日.
4. ○山岡賢司・藤井義久・鳥飼直也, “Interfacial Viscoelastic Behavior of Aqueous Methylcellulose Solution in High Frequency Region”, 第 71 回高分子討論会, 北海道大学, 2022 年 9 月 7 日.
5. ○山岡賢司・藤井義久・鳥飼直也, “水晶振動子マイクロバランスを用いた水中におけるメチルセルロースの局所運動評価”, 第 71 回高分子学会年次大会, オンライン開催, 2022 年 5 月 27 日.
6. ○山岡賢司, “水晶振動子マイクロバランスを用いたメチルセルロース水溶液の高周波粘弾性計測とゲル化に及ぼす界面濃縮の効果”, 第 20 回産官学接着若手フォーラム, オンライン開催, 2021 年 12 月 17 日.
7. ○山岡賢司・藤井義久・鳥飼直也, “NR および QCM で評価したメチルセルロースゲルの固体界面における凝集構造と粘弾性”, 日本中性子科学会 第 21 回年会, オンライン開催, 2021 年 12 月 2 日.
8. ○山岡賢司・山田悟史・藤井義久・鳥飼直也, “水晶振動子マイクロバランスを用いたメチルセルロース水溶液のゲル化挙動の評価と界面濃縮の効果”, 日本化学会秋季事業 第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021, オンライン開催, 2021 年 10 月 21 日.
9. ○山岡賢司・山田悟史・藤井義久・鳥飼直也, “固体界面におけるメチルセルロース水溶液のゲル化と界面濃縮挙動の温度依存性”, 第 70 回高分子討論会, オンライン開催, 2021 年 9 月 8 日.
10. ○山岡賢司・山田悟史・藤井義久・鳥飼直也, “基板界面におけるメチルセルロース水溶液の濃度勾配とゲル化挙動”, 第 70 回高分子学会年次大会, オンライン開催, 2021 年 5 月 26 日.
11. ○山岡賢司・藤井義久・鳥飼直也, “水晶振動子を用いた界面近傍におけるメチルセルロース水溶液のゲル化挙動計測”, 第 68 回レオロジー討論会, オンライン, 2020 年 10 月 21 日.
12. ○山岡賢司・藤井義久・鳥飼直也, “水晶振動子を用いたメチルセルロース水溶液の局所レオロジー特性”, 第 69 回高分子討論会, オンライン, 2020 年 9 月 16-18 日.
13. ○山岡賢司・藤井義久・鳥飼直也, “メチルセルロース水溶液の階層的なレオロジー特性評価”, 2020 年繊維学会年次大会, 開催中止, 2020 年 6 月 11 日.
14. ○山岡賢司・藤井義久・鳥飼直也, “水晶振動子を用いたメチルセルロース水溶液の

- レオロジー計測”，第 69 回高分子学会年次大会，開催中止，2020 年 5 月 28 日。
15. ○山岡賢司・藤井義久・鳥飼直也，“水晶振動子を用いた界面近傍の粘弾性評価と基板表面性状の効果”，日本金属学会研究会 No.82「微小領域の力学特性評価とマルチスケールモデリング」2019，日本大学軽井沢研修所，2019 年 11 月 8 日。
 16. ○山岡賢司・藤井義久・内藤昌信・鳥飼直也，“基板界面近傍におけるメチルセルロース水溶液の粘弾性”，第 67 回レオロジー討論会，滋賀県立大学，2019 年 10 月 16 日。
 17. ○山岡賢司・藤井義久・鳥飼直也，“QCM を用いた熱応答性可逆ゲルの粘弾性計測”，第 169 回東海高分子研究会講演会（夏季合宿），三重県 湯の山温泉 湯元グリーンホテル，2019 年 8 月 30 日。
 18. ○山岡賢司・藤井義久・鳥飼直也，“水晶振動子を用いたメチルセルロース水溶液の粘弾性解析”，第 68 回高分子学会年次大会，大阪府立国際会議場，2019 年 5 月 29 日。
 19. ○山岡賢司・藤井義久・鳥飼直也，“水晶振動子マイクロバランスを用いたメチルセルロース水溶液のゲル化挙動解析”，第 67 回高分子討論会，開催中止，2018 年 9 月 13 日。
 20. ○山岡賢司・藤井義久・鳥飼直也，“QCM と用いた熱可逆ゲルの F-R ダイアグラム解析”，第 165 回東海高分子研究会講演会（夏季合宿），愛知県 形原温泉 鈴岡旅館，2018 年 8 月 24 日。
 21. ○山岡賢司・藤井義久・鳥飼直也，“水晶振動子マイクロバランスを用いたメチルセルロース水溶液のゾルーゲル転移挙動解析”，第 67 回高分子学会年次大会，名古屋国際会議場，2018 年 5 月 23 日。

Glossary

Abbreviation

QCM	水晶振動子マイクロバランス
MC	メチルセルロース
NR	中性子反射率法
SAXS	小角 X 線散乱法
LCST	下限臨界相溶温度
UCST	上限臨界相溶温度
DDS	ドラックデリバリーシステム
DS	単位グルコース環あたりのメトキシ基置換度
DSC	示差走査熱量計
Cryo-TEM	クライオ透過型電子顕微鏡
SANS	小角中性子散乱法
GPC	ゲル浸透クロマトグラフィー
VNWA	ベクトルネットワークアナライザー
FTIR	フーリエ変換型赤外分光法

Variable

M_w	重量平均分子量
M_n	数平均分子量
M_w/M_n	分子量分布
c^*	からみあい濃度
R_g	回転半径
$[\eta]$	固有粘度
N_A	アボガドロ数 ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
ρ	密度 [kg/m^3]
G^*	複素弾性率
G'	貯蔵弾性率
G''	損失弾性率
f	周波数 [Hz]
ω	角周波数 ($\omega = 2\pi f$) [s^{-1}]
λ	波長 [nm]
q	散乱ベクトル ($q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$)
2θ	散乱角

$I(q)$	散乱強度
M	べき乗指数数 (フラクタル次元)
Ξ	ネットワーク構造の静的不均一性に関する相関長
s	ネットワーク構造の性質に依存する定数
d	フラクタル次元
ξ	濃度揺らぎに関連する相関長
$T_{\text{gel}}^{\text{vis}}$	目視で観察した流動性変化から決定したゲル化温度
$T_{\text{gel}}^{\text{b}}$	バルク弾性率の温度依存性から決定したゲル化温度
T_{ps}	相分離温度
T	溶液温度
ξ_0	温度に依存しない相関長に関する定数
ν	臨界指数
ϕ	体積分率
z	表面・界面に対して垂直方向の距離
n_i	屈折率
b	散乱長
V	モル体積
(b/V)	散乱長密度
M	分子量
Σb_i	分子を構成する全ての原子散乱長の総和
q_z	z 方向の移行運動量
$\theta_{\text{in}}, \theta_{\text{out}}$	入射角, 反射角
$K_{\text{in}}, k_{\text{out}}$	入射または反射中性子の波数ベクトル
l_n	モデル解析における n 番目の層
d_n	n 番目の層の膜厚
σ_n	層 l_n と l_{n+1} 間の界面粗さ
γ^{total}	表面自由エネルギーの総和
γ^{d}	Owens-Wendt 理論における γ の分散成分
γ^{h}	Owens-Wendt 理論における γ の双極子-水素結合成分
Δq_z	Kiessig フリンジの振動周期
$\Phi(h)$	2 つの平行平板間に働く有効界面ポテンシャル
h	平行平板間のギャップ(距離)
C	短距離相互作用の強さに関連する定数
$\Phi(h)_{\text{vdW}}$	van der Waals ポテンシャルによる長距離相互作用

A	Hamaker 定数
m	負荷質量
η	粘性係数
k	弾性係数
x	変位
t	時間
F	力
L_1	リアクタンス
R_1	レジスタンス
C_1	キャパシタンス
I	電流
V	印加電圧
K	電気機械結合係数
Y	アドミタンス ($Y = G + iB$)
G	コンダクタンス
B	サセプタンス
f_s	共振周波数 (G_{\max} における周波数)
Γ	散逸率 ($= (f_2 - f_1)/2$)
f_2	B_{\min} における周波数
f_1	B_{\max} における周波数
f^*	複素共振周波数 ($f^* = f_s + i\Gamma$)
n	倍音数 ($n = 1, 3, 5, \dots$)
f_0	基本共振周波数
Z_q	水晶の密度および剛直性に関する定数 ($8.86 \times 10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
Δm	単位面積当たりの質量変化
$u(z, t)$	振動変位
u_0	液体界面 ($z = 0$) における振動変位
δ	粘性侵入度
η_{liq}	ニュートン流体の粘性率
ρ_{liq}	ニュートン流体の密度
η^*	複素粘性率 ($\eta^* = \eta' - i\eta''$)
η'	η^* の実数部 (動的粘性率)
η''	η^* の虚数部
a_0, a_1, a_2, a_3	温度係数

R_q	自乗平均平方根表面粗さ
$T_{\text{onset}}(\Delta f_s)$	ゲル化に伴う Δf_s 低下の開始温度
τ	緩和時間 ($\tau = 1/(2\pi f)$)
$T_{\text{gel}}^{\text{Q}}$	QCM で評価した弾性率の温度変化から決定したゲル化温度
η_s	溶媒の粘性率
α	スケーリング指数
ΔG	自由エネルギー変化 ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)
ΔH	エンタルピー変化
ΔS	エントロピー変化
A_i	物質 i の IR 吸収ピークのピーク面積比
T_{pt}	DSC で評価した吸熱ピークのピークトップ温度
c	波の速度
μ	換算質量
m_i	i 原子の質量
k	ばね定数

Appendix

VNWA を用いた高倍音測定用 QCM 装置におけるアドミタンス解析プログラム

(Visual Basic)

```
1 Sub AdmittanceAnalysis()  
2  
3     Call SheetFormat  
4     Call ParameterInput  
5     Call ChartFormat  
6     Call FittingGB  
7  
8 End Sub  
9  
10  
11 Sub SheetFormat()  
12  
13     'シートフォーマット  
14     Range("1:2").Insert (xlShiftToDown)  
15  
16     With Range("B1:C1")  
17         .Merge  
18         .HorizontalAlignment = xlCenter  
19     End With  
20     With Range("D1:E1")  
21         .Merge  
22         .HorizontalAlignment = xlCenter  
23     End With  
24     With Range("L1:M1")  
25         .Merge  
26         .HorizontalAlignment = xlCenter  
27     End With  
28     With Range("G14:H14")  
29         .Merge  
30         .HorizontalAlignment = xlCenter  
31     End With  
32  
33     Cells(1, 2).Value = "Experimental data"  
34     Cells(1, 4).Value = "Fitting curve"  
35     Cells(2, 1).Value = "F [Hz]"  
36     Cells(2, 2).Value = "G [S]"  
37     Cells(2, 3).Value = "B [S]"  
38     Cells(2, 4).Value = "fit_G"  
39     Cells(2, 5).Value = "fit_B"  
40     Cells(2, 7).Value = "C0"  
41     Cells(2, 8).Value = "L"  
42     Cells(2, 9).Value = "C"  
43     Cells(2, 10).Value = "R"  
44     Cells(5, 7).Value = "fs"  
45     Cells(5, 8).Value = "f1"  
46     Cells(5, 9).Value = "f2"  
47     Cells(8, 7).Value = "Gmax"  
48     Cells(8, 8).Value = "Gmin"  
49     Cells(8, 10).Value = "Goff"  
50     Cells(11, 7).Value = "Bmax"
```



```

51     Cells(11, 8).Value = "Bmin"
52     Cells(11, 9).Value = "Bs"
53     Cells(11, 10).Value = "Boff"
54     Cells(14, 7).Value = "RSS"
55     Cells(15, 7).Value = "G"
56     Cells(15, 8).Value = "B"
57     Cells(1, 12).Value = "Residual error"
58     Cells(2, 12).Value = "G"
59     Cells(2, 13).Value = "B"
60
61 End Sub
62
63 Sub ParameterInput()
64     '数式入力(G, B)
65     Dim LRowN As Long
66     LRowN = Cells(Rows.Count, 3).End(xlUp).Row
67     Range(Cells(3, 4), Cells(LRowN, 4)).Formula = "=J$3/(J$3^2+(2*PI()*A3*H$3-
(1/(2*PI()*A3*I$3))^2)+J$9)" 'fit_G
68     Range(Cells(3, 5), Cells(LRowN, 5)).Formula = "=2*PI()*A3*G$3-(2*PI()*A3*H$3-
(1/(2*PI()*A3*I$3))/(J$3^2+(2*PI()*A3*H$3-(1/(2*PI()*A3*I$3))^2)+J$12)" 'fit_B
69
70     '数式入力(LCR)
71     Range("G3").Formula = "=I12/(2*PI()*G6)" 'C0
72     Range("H3").Formula = "=J3/(2*PI()*(I6-H6))" 'L
73     Range("I3").Formula = "=1/((2*PI()*G6)^2*H3)" 'C
74     Range("J3").Formula = "=1/(G9-H9)" 'R
75
76     '数式入力(RSS)
77     Range(Cells(3, 12), Cells(LRowN, 12)).Formula = "=(B3-D3)^2"
78     Range(Cells(3, 13), Cells(LRowN, 13)).Formula = "=(C3-E3)^2"
79     Range("G16") = "=SUM(L3:L5003)"
80     Range("H16") = "=SUM(M3:M5003)"
81
82
83     '共振周波数の取得
84     'fs を取得
85     Dim GmaxRowN As Long
86
87     Cells(9, 7) = Application.WorksheetFunction.Max(Range(Cells(3, 2),
Cells(Rows.Count, 2).End(xlUp))) 'Gmax を求める
88
89     GmaxRowN = Application.WorksheetFunction.Match(Cells(9, 7), Range(Cells(3, 2),
Cells(Rows.Count, 2).End(xlUp)), 0) 'Gmax のセルの行数を取得
90
91     Cells(6, 7) = Cells(GmaxRowN + 2, 1) 'Gmax の隣のセル(fs)を取得
92
93     Cells(12, 9) = Cells(GmaxRowN + 2, 3) 'Bs を取得
94
95     'f1, f2 の取得
96     Dim BmaxRowN, BminRowN As Long
97
98     Cells(12, 7) = Application.WorksheetFunction.Max(Range(Cells(3, 3),
Cells(Rows.Count, 3).End(xlUp))) 'Bmax を求める
99
100     BmaxRowN = Application.WorksheetFunction.Match(Cells(12, 7), Range(Cells(3,
3), Cells(Rows.Count, 3).End(xlUp)), 0) 'Bmax のセルの行数を取得
101

```

```

102         Cells(6, 8) = Cells(BmaxRowN + 2, 1) 'Bmax の隣のセル(f1)を取得
103
104         Cells(12, 8) = Application.WorksheetFunction.Min(Range(Cells(3, 3),
Cells(Rows.Count, 3).End(xlUp))) 'Bmin を求める
105
106         BminRowN = Application.WorksheetFunction.Match(Cells(12, 8), Range(Cells(3,
3), Cells(Rows.Count, 3).End(xlUp)), 0) 'Bmin のセルの行数を取得
107
108         Cells(6, 9) = Cells(BminRowN + 2, 1) 'Bmin の隣のセル(f2)を所得
109
110         'Gmin の取得
111         Cells(9, 8) = Application.WorksheetFunction.Min(Range(Cells(3, 2), Cells(Rows.Count,
2).End(xlUp)))
112
113         'Goff=Gmin、Boff=0 を代入する。
114         Cells(9, 10).Value = Application.WorksheetFunction.Min(Range(Cells(3, 2),
Cells(Rows.Count, 2).End(xlUp)))
115         Cells(12, 10) = "0"
116
117 End Sub
118
119 Sub ChartFormat()
120
121     'グラフ作製
122     Dim FvsGBchart As ChartObject
123
124     Set FvsGBchart = ActiveSheet.ChartObjects.Add(720, 20, 500, 350)
125     With FvsGBchart.Chart
126         .ChartType = xlXYScatter
127         .SetSourceData Range("A3:E5003")
128         .PlotArea.Format.Line.ForeColor.RGB = RGB(0, 0, 0)
129         .HasLegend = True
130         .Legend.IncludeInLayout = False
131         .Legend.Top = 10
132         .Legend.Left = 360
133
134
135     End With
136
137     With FvsGBchart.Chart.SeriesCollection(1)
138         .Name = "G_data"
139         .MarkerSize = 6
140         .MarkerStyle = 8
141         .MarkerBackgroundColor = RGB(255, 255, 255)
142         .MarkerForegroundColor = RGB(0, 200, 200)
143     End With
144
145     With FvsGBchart.Chart.SeriesCollection(2)
146         .Name = "B_data"
147         .MarkerSize = 6
148         .MarkerStyle = 8
149         .MarkerBackgroundColor = RGB(255, 255, 255)
150         .MarkerForegroundColor = RGB(255, 100, 0)
151         .AxisGroup = 2
152     End With
153
154     With FvsGBchart.Chart.SeriesCollection(3)

```

```

155         .Name = "G_fit"
156         .MarkerSize = 2
157         .MarkerStyle = -4115
158         .MarkerForegroundColor = RGB(0, 0, 100)
159     End With
160
161     With FvsGBchart.Chart.SeriesCollection(4)
162         .Name = "B_fit"
163         .MarkerSize = 2
164         .MarkerStyle = -4115
165         .MarkerForegroundColor = RGB(130, 80, 30)
166         .AxisGroup = 2
167     End With
168
169     With FvsGBchart.Chart.Axes(xlValue, 1)
170         .HasTitle = True
171         .AxisTitle.Characters.Text = "G / S"
172         .Format.Line.ForeColor.RGB = RGB(0, 0, 0)
173         .HasMajorGridlines = False
174         .MajorTickMark = xlInside
175     End With
176
177     With FvsGBchart.Chart.Axes(xlValue, 2)
178         .HasTitle = True
179         .AxisTitle.Characters.Text = "B / S"
180         .Format.Line.ForeColor.RGB = RGB(0, 0, 0)
181         .HasMajorGridlines = False
182         .MajorTickMark = xlInside
183     End With
184
185     With FvsGBchart.Chart.Axes(xlCategory)
186         .HasTitle = True
187         .AxisTitle.Characters.Text = "Frequency / Hz"
188         .Format.Line.ForeColor.RGB = RGB(0, 0, 0)
189         .HasMajorGridlines = False
190         .MajorTickMark = xlInside
191     End With
192
193 End Sub
194
195 Sub FittingGB()
196
197     SolverReset
198     'G のソルバマー
199     SolverOk setCell:=Range("G16"), _
200         MaxMinVal:=2, _
201         ByChange:=Range("G6:I6, G9:H9, J9, I12"), _
202         EngineDesc:="GRG Nonlinear"
203
204     SolverAdd cellRef:=Range("G6"), _
205         relation:=3, _
206         formulaText:=Range("H6")
207
208     SolverAdd cellRef:=Range("I6"), _
209         relation:=3, _
210         formulaText:=Range("G6")
211

```

```
212 SolverOptions AssumeNonNeg:=False
213
214 SolverSolve UserFinish:=True
215
216 'B のソルバー
217 SolverOk setCell:=Range("H16"), _
218     MaxMinVal:=2, _
219     ByChange:=Range("J12"), _
220     EngineDesc:="GRG Nonlinear"
221
222 SolverOptions AssumeNonNeg:=False
223
224 SolverSolve UserFinish:=True
225
226 End Sub
```