

 茨城県 IBARAKI Prefectural Government MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2021/11/19
課題番号(Project No.) 2018PM0013 実験課題名(Title of experiment) 力学的にタフなナノコンポジットブレンドハイドロゲルの構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 武野宏之 所属(Affiliation) 群馬大学大学院理工学府	装置責任者(Name of responsible person) 石垣教授 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA 実施日(Date of Experiment) 2019/4/24

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>近年、我々が開発した力学的にタフなクレイ/高分子ブレンドハイドロゲルのタフネスメカニズムを明らかにするためには、ゲルの詳細な構造調査を行う必要がある。しかしながら、本ゲルは多成分系であるため、通常の散乱法では各成分の部分散乱関数を分離して求めることは困難である。そこで、本研究では、重水と軽水の比を変えて作製したコンポジットハイドロゲルに対して、コントラスト変調小角中性子散乱法を用いることにより、クレイ/高分子ブレンドハイドロゲルの構造を明らかにすることを目的とする。特に、クレイ/高分子ブレンドハイドロゲルの力学特性に重要なクレイナノ微粒子表面への、高分子の吸着構造を明らかにすることを試みる。</p>
2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
<p>2.1 試料 (sample(s)) 重水/軽水 (D_2O/H_2O) の比(重水の体積組成比:0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 1)を変えたクレイ/高分子コンポジットハイドロゲル。クレイ微粒子の分散として、ニリン酸ナトリウムを使用した。</p> <p>2.2 実験方法(Experimental procedure) 高分子コンポジットハイドロゲルに対して、溶媒である水の重水/軽水 (D_2O/H_2O) の比を変えた6~7種のゲルを作製し、コントラスト変調小角中性子散乱測定を行った。測定は、すべて室温で行った。得られた散乱データに対して、透過率補正、絶対強度補正を行った後、部分散乱関数分解解析を行うことにより、各成分間の部分散乱関数を求めた。</p>

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

放射光小角 X 線散乱のデータを含めて、部分散乱関数分解解析を行った結果、クレイ/高分子ブレンド水ゲルの放射光小角 X 線散乱曲線は、部分散乱関数分解解析により求めたクレイ-クレイ間の部分散乱関数とほぼ一致することが分かった。この結果は、クレイ粒子は電子密度の高い元素から構成されているためと考えられるが、小角 X 線散乱データと中性子散乱データの解釈を行う上で有用である。

クレイ/高分子ブレンド水ゲルにおいて、高分子にアニオン性高分子であるポリアクリル酸ナトリウムを用いると、低濃度(1wt%)高分子を用いたクレイ/ポリアクリル酸ナトリウムコンポジットゲルでは、求めたクレイ-高分子部分散乱関数より、クレイ粒子表面において明確な吸着高分子層の存在は観測できなかった。この結果は、以下のように考察された。アニオン性高分子であるポリアクリル酸ナトリウムは、プラスの電荷を帯びているクレイ粒子側面に吸着(架橋)することが予測されるが、クレイ微粒子の分散剤であるリン酸ナトリウム(リン酸アニオン)もまたクレイ粒子側面に吸着する。そのため、リン酸アニオンとアクリル酸アニオンの静電反発により、ポリアクリル酸ナトリウムはクレイ粒子上で密な(濃度の高い)吸着層を構築することができず、比較的広がった鎖の状態ではクレイ粒子に吸着しているためではないかと解釈された。また、得られた高分子-高分子部分散乱関数は、電解質高分子溶液の理論として知られる Boue-Erukhimovich 理論でうまくフィットすることができた。この結果もクレイ粒子上において、ポリアクリル酸ナトリウムは吸着層を構築していないことを支持する。

高濃度(3.5wt%)高分子を用いたクレイ/ポリアクリル酸ナトリウムコンポジットゲルでは、部分散乱関数解析の結果は濃度の低い場合と異なる様相を示した。クレイ-クレイ部分散乱関数の解析より、高分子濃度を上げるとクレイ粒子は凝集することが確認された。同様に、高分子-高分子部分散乱関数も小角側で不均一構造に由来すると考えられる小角散乱の増加が観測された。この結果は、以前の透過率測定の結果と一致する(H.Takeno and C.Sato, Appl Clay Sci. 123, (2016) 141-147)。

4. 結論(Conclusions)

多成分から成るクレイ-高分子水ゲルの構造解析に、コントラスト変調小角中性子散乱法は有効である。また、放射光小角 X 線散乱データとコントラスト変調小角中性子散乱データを併用した解析を行うことで、より信頼のある解析結果が得られていると考える。