

ゲル中に形成される超分子構造の配向を強磁場により制御して得られる複屈折ゲルの開発

Development of Birefringent Gel by Controlling the Orientation of Supramolecular Structures Using High Magnetic Fields

京都工芸繊維大学院・高分子機能工学 櫻井 伸一, 鄭 然桓, 安井 章文

東北大・金研 高橋 弘紀, 茂木 巖

S. Sakurai¹, Y. Jeong¹, A. Yasui¹, K. Takahashi², I. Mogi²

¹ Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

低分子ゲル化剤と呼ばれる一群の化合物は溶媒中で水素結合、van der Waals力、静電的相互作用、ドナー・アクセプター相互作用などの弱い相互作用により自己凝集し、溶媒の種類、化合物の濃度、温度などの条件により球状や棒状など様々な構造を形成してゲル化することが知られている[1]。我々は最近、キレート剤であるグルタミン酸-N,N-二酢酸ナトリウムとオレイン酸ナトリウム(Scheme 1 にそれらの化学構造を示した)の混合水溶液がゲル化する過程で強磁場(10テスラ)を印加することによって、ナノ凝集構造の配向だけに留まらず、様々な影響が見られることを発見した[2]。この系は200 nm ~ 1 μmの直径をもつ繊維状組織(ゲルファイバー)を形成し、さらにその内部で4 ~ 5 nm程度の周期のラメラ構造を形成するが、磁場中でゲルファイバーおよびラメラ構造が配向(印加磁場に対して垂直に配向した)するだけでなく、磁場中でのみ安定に存在し得る新しい(周期と各層の厚みの異なる)ラメラ構造が形成されることもわかったのである。しかしながら次のような問題もあった。

・ラメラ構造の配向度は0.4(配向係数)と決して高くなく、中途半端なものであった。

・磁場中でのみ安定に存在し得る新しいラメラ構造(磁場新相)が100%できる訳ではなく、もともとのラメラ構造(固有相)と共存していた。

そこで本研究では、これらの問題点を全て解決し(ラメラ構造の高配向化、磁場新相の独占形成)、ゲルファイバーの配向を高めることによって、複屈折ゲルを作製することを目的とする。すなわち、ゲル中でゲルファイバーが配向しているため、それに平行な方向と垂直な方向で屈折率が異なる(光学異方性)。このような材料はこれまでに作製されることがなく、新規材料として興味深い。

2. 実験

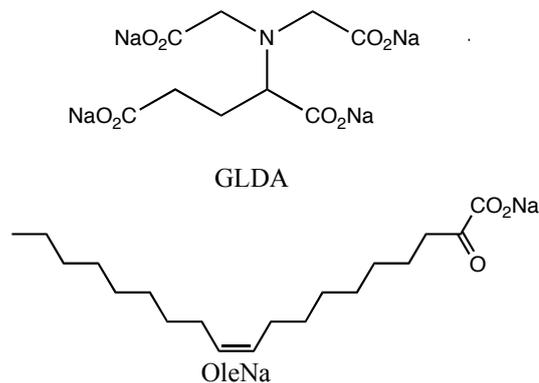
強磁場センターの18T-CSMの無冷媒型超伝導マグネットを使用し、その室温ボア内(実際の温度は恒温循環水によって30°Cに一定に保った)で2日間程度でゲル化する過程で強磁場(18Tホールド)を印加した。試料はクォーツキャピラリーに充填した。キャピラリーに対して磁場を平行ならびに垂直に印

加するために、ボア内で試料を鉛直に立てた場合と寝かせた場合の2種類を行なった。磁場処理後のゲル試料のナノ構造解析は、シンクロトン放射光を用いた小角X線散乱測定によって行なった。

試料(ゲル化前の水溶液ゾル)の濃度は、1.0~10.0wt%の間で変化させた。ゲルファイバーの配向のしやすさは、低濃度でも高濃度でも達成されることがこれまでの検討でわかっている[2]ので、最適濃度を試行錯誤的に決定する必要があるため、濃度を変化させて実験した。ゲル化時間が適度に長くないと、ゲルファイバーが配向するための条件(磁気トルクが十分な程度にゲルファイバーが成長していないといけませんが、成長が早すぎると粘度が増大しすぎてしまって、磁気トルクが効かなくなる)が満たされないので、濃度依存性については綿密に検討した。

3. 結果と考察

水溶液中でGLDA分子同士間もしくはGLDAと



Scheme. 1 Chemical structures of tetrasodium N,N-bis(carboxylatomethyl) glutamate (GLDA) and sodium oleate (OleNa).

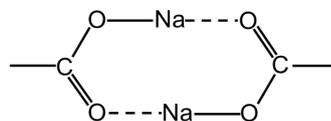


Fig. 1 Electrostatic interaction between carboxylate anion, sodium cation, and carboxylate anion.

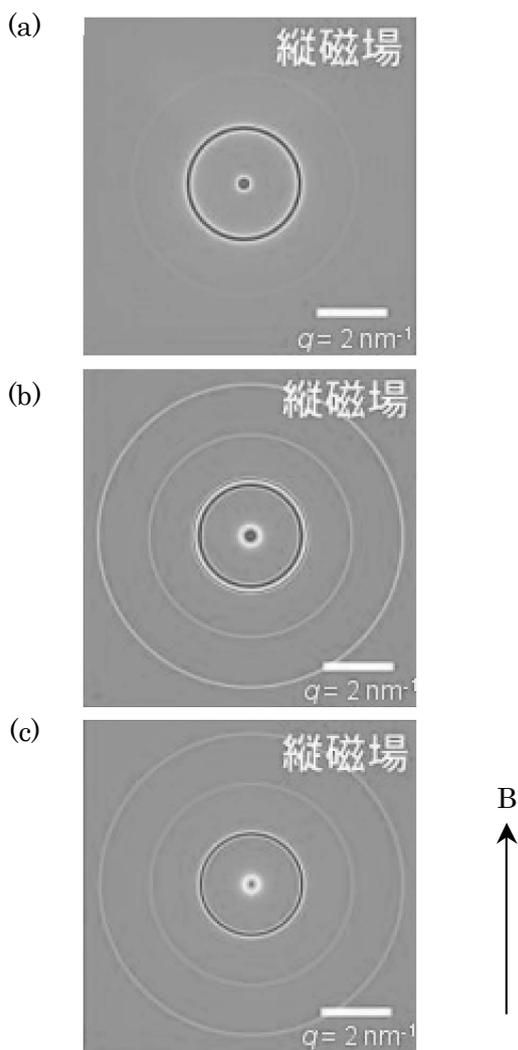


Fig. 2 Two-dimensional small-angle X-ray scattering (SAXS) patterns for (a) 3.4 wt%, (b) 6.8 wt%, and (c) 10.0 wt% aqueous gels consisted of the GLDA/OleNa mixtures with ratio of 1:1, which underwent gelation for 5 hours at 35°C in the presence of the 18T vertical magnetic field (parallel to the capillary axis). In the SAXS patterns, the direction of the magnetic field is vertical (meridional).

OleNa間のカルボキシレート基-ナトリウムイオン-カルボキシレート基の静電的相互作用により凝集体が形成されると、Fig. 1のように平面状になり、その平面が磁場印加方向に対して平行に並ぶと考えられる。それによってGLDA分子同士とOleNa分子同士が形成するラメラ構造は磁場に対して垂直に配向していると考えられる。このことを確認するために、2次元小角X線散乱測定を室温（すなわちゲル状態）で行なった。結果を Fig. 2 に示した。濃度3.4 ~ 10.0 wt%の3種類について、縦磁場、すなわち、キャピラリー軸に対して平行に18Tの磁場を印加した状態でボア中を恒温循環水で35°Cで一定に保持し、5時間静置してゲル化させた。2次元小角X線散乱パターンと印加磁場の方向の関係は、図

中の矢印（↑B）が示す通り、子午線方向と平行である。また、 q は散乱ベクトルの大きさを示しており、次式で与えられる。

$$q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$$

ここで、 λ はX線の波長、 θ は散乱角である。全ての散乱パターンに高次にわたる複数のリング状の散乱が観察され、それらのピーク位置（ q 値）の相対比は整数比で表す事ができた。このことから、ラメラ状の組織構造が形成されていることがわかり、一次ピークの q 値からラメラ構造の周期は、4.6 nmであることがわかった。これは、これまでに明らかにされている結果と何ら矛盾していない。

上記の予想が正しければ、ラメラ構造は磁場と垂直に配向するため、子午線方向にラメラ構造からの回折スポットが集中するはずであるが、全ての結果において、等方的なリングが観察されるのみであった。すなわち、強磁場によって配向させることが全く出来なかった。

4. まとめ

予想に反して磁場配向が実現できなかった理由は次の2つが考えられる。まず第一に、ゲル化温度が最適ではなかったことが挙げられる。すなわち、あまり低温では、ゲル化が速く、ラメラ構造が磁気トルクを受けて配向するために必要な緩和時間よりも短時間でゲル化が終了してしまえば、磁場配向は達成されないし、ゲル化温度が高温すぎるとゲル化が急激に遅くなり、本実験で磁場印加を行なった時間内でゲル化が終了せず、折角配向したとしても、その後の急激な冷却過程で配向がランダム化された可能性が考えられる。ちなみに、6.8wt%のゲルは40°C付近が融解温度であり、それよりも高温ではゲル化しない。3.4wt%ではゲル化温度が低く、逆に10.0wt%では高くなりすぎる粘性が高過ぎて配向しにくいという危険性が指摘される。本実験では35°Cで実験を行なったので、6.8wt%のゲル化温度に近く最適と思われたが、いずれの試料でも磁場配向しなかった。

第2の理由は、図1に示した静電的相互作用がラメラ状の凝集構造内部でラメラの界面に垂直ではなく、色々な方向を向いている可能性が指摘される。その場合、ラメラ構造に磁気トルクがかかることはないため、磁場配向が得られない。この理由が正しければ、構造の詳細な理解につながる有益な知見が得られたと結論できるが、前者の可能性を排除できないため、さらなる検討が必要である。

参考文献

- [1] Y. Jeong, K. Uezu, M. Kobayashi, S. Sakurai, H. Masunaga, K. Inoue, S. Sasaki, N. Shimada, Y. Takeda, K. Kaneko, K. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2006, Vol. 80, 410 - 417.
- [2] 鄭然恒、安井章文、木村史子、木村恒久、原滋郎、岡本茂、山本勝宏、櫻井和朗、櫻井伸一、平成18年度日本磁気科学会年次大会要旨集75ページ