

Clay-PEO 系 Shake gel 中の水の構造とダイナミクス

(明治大院理工*, 東医歯大生材研**) ○森久保諭*, 関根由莉奈**, 深澤倫子*

【序】

粘土粒子とポリマーの混合物は、その特異な性質により工業製品や化粧品等として幅広い分野で応用され、近年様々な研究が行われている。特に、Laponite-poly(ethylene oxide) (PEO)水溶液は、特定の濃度領域において、せん断を加えるとゲル (Shake gel と呼ばれる[1]) を生成するという興味深い性質をもつため、注目されている。Shake gel の形成メカニズムを解明するためには、混合物の物性を知ることが重要である。しかし、Laponite-PEO 混合物は、粘土粒子-PEO-水の間の相互作用を伴う複雑なシステムであるため、混合物中の 90 %以上を占める水の構造や機能については、未だ不明な点が多い。本研究では、マイクロレオロジー法およびラマン分光法を用いて、Laponite-PEO 混合物中の水の構造変化を調べた。

【実験】

PEO 粉末 ($M_w = 300,000$) と Laponite 粉末をそれぞれ超純水に溶かし、原液を調製した。これらの原液を Laponite と PEO の重量%濃度の割合 W_L/W_P が 2-10、含水率が 97.550 ± 0.006 wt%となる比率で混合し、Laponite-PEO 水溶液を調製した。調製した水溶液に、Vortex Mixer を用いて、約 90 秒間せん断を加えた。全ての試料に対して、せん断前後にラマンスペクトルを測定し、 W_L/W_P 依存性およびゲル化前後の変化を解析した。ラマン分光測定には、日本分光製の分光器 NRS-3100 を用いた。また、マイクロレオロジー測定により、せん断前後のレオロジー変化を調べた。マイクロレオロジー測定では、粒径 1 μm の Polystyrene 粒子を試料中に分散させ、粒子のブラウン運動の軌跡の解析により、複素粘弾率を求めた。

【結果と考察】

マイクロレオロジー測定により、Laponite-PEO 混合物のせん断前後の粘弾性の変化を調べた結果、 W_L/W_P が 4 以上の試料では、せん断後に複素粘弾率の値が増加することが分かった。この結果より、 W_L/W_P が 4 以上の試料では、せん断により混合物のレオロジー特性が大きく変化し、ゲルが生成されることが分かった。この結果を基に、ゲル化前後の水の構造変化を調べるため、ラマン分光測定を行った。

Laponite-PEO 混合物中の水の構造を調べるため、 $2700-3800\text{ cm}^{-1}$ に存在する O-H 伸縮振動に注目してラマンスペクトルの解析を行った。O-H 伸縮振動の振動数領域には、複数のピークが重なって存在する。そこで、本研究では、バルク水のモデル[2, 3]に従い、5つのピーク(2999 cm^{-1} 、 3234 cm^{-1} 、 3413 cm^{-1} 、 3534 cm^{-1} 、 3633 cm^{-1} 付近のピーク)に分離して解析した。分離した5つのピークのうち、低振動数側のピーク(2999 cm^{-1} 、 3234 cm^{-1} 、 3413 cm^{-1} 付近のピーク)は、水素結合を形成する水分子に、高振動数側のピーク(3534 cm^{-1} 、 3633 cm^{-1} 付近のピーク)は、水素結合を形成しない水分子または、弱い水素結合を形成する水分子に起因するモードに帰属される[2, 3]。

解析の結果、面外 O-H 伸縮振動モード (3413 cm^{-1} 付近のピーク)の振動数の値は、 W_L/W_P 値の増加に伴って増加する傾向が得られた(Figure 1(a))。この結果は、混合物中の Laponite の割合の増加に伴い、水分子間の水素結合強度が減少することを示している。また、せん断による振動数の変化を調べたところ、 W_L/W_P の値が 4 以下の試料では、ほとんど変化を示さなかったが、 W_L/W_P の値が 5 以上の試料では、振動数が増加する傾向が得られた。この結果は、ゲル化により水素結合強度が減少することを示している。

さらに、水素結合の密度の変化を調べるために、水素結合を形成する水分子に起因するピーク (2999 cm^{-1} 、 3234 cm^{-1} 、 3413 cm^{-1} 付近のピーク)と水素結合を形成しない水分子に起因するピーク (3534 cm^{-1} 、 3633 cm^{-1} 付近のピーク)の面積比 $I_{\text{HB}}/I_{\text{NHB}}$ の変化を解析した。解析の結果、 W_L/W_P 値の増加に伴い、 $I_{\text{HB}}/I_{\text{NHB}}$ の値は増加することが分かった(Figure 1(b))。この結果は、混合物中の Laponite の割合が増加することにより、水素結合の密度が増加することを示している。また、せん断による $I_{\text{HB}}/I_{\text{NHB}}$ の変化を調べたところ、 W_L/W_P の値が 5 以下の試料では、ほとんど変化を示さなかったが、 W_L/W_P の値が 5 以上の試料では、 $I_{\text{HB}}/I_{\text{NHB}}$ 値が増加する傾向が得られた。この結果は、ゲル化により混合物中の水素結合密度が増加したことを示している。

以上の結果から、Laponite-PEO 混合物の組成比の変化およびゲル化が水の構造に影響を与えることが明らかとなった。これらの結果を基に、ゲル化に伴う混合物中の水の構造変化について議論する。

参考文献

- [1] Zebrowski, J.; Prasad, V.; Zhang, W.; Walker, L. M.; Weitz, D. A. *Colloids and Surface A* **2003**, 213, 189-197.
- [2] Sekine, Y.; and Ikeda-Fukazawa, T. *J. Chem. Phys* **2009**, 130, 034501.
- [3] Morikubo, S.; Sekine, Y.; Ikeda-Fukazawa, T. *J. Chem. Phys* **2011**, 134, 044905.

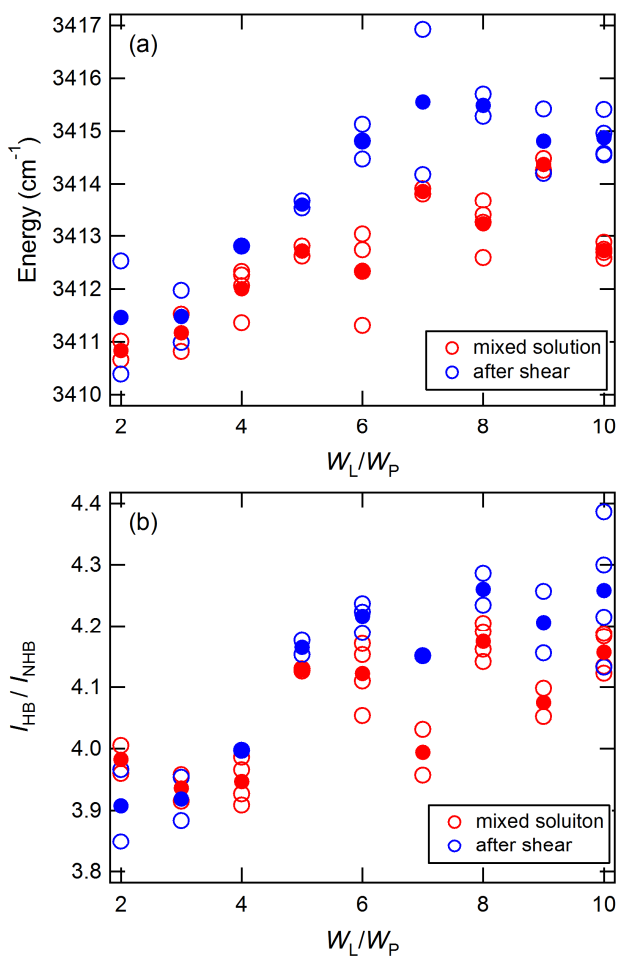


Figure 1: Composition dependence of (a) frequency ν_{oop} (HB), and (b) $I_{\text{HB}}/I_{\text{NHB}}$.