

課題名	中性子準弾性散乱法で見たメチルセルロースハイドロゲルにおける水のダイナミクス Dynamics of water in methylcellulose hydrogels by quasi- elastic neutron scattering	
実験代表者 ；	菘口 あゆみ	所属 ；富士フイルム(株)

背景；化粧品などの機能性高分子ゲル材料の開発において、ゲル中分子のダイナミクスを理解することが不可欠である。セルロース誘導体であるメチルセルロース(MC)と水から成るハイドロゲルでは、MC分子の疎水基と水分子あるいは、疎水基同士の会合がゲル化に密接に関連していることがDSC測定等により示唆されている[1]。これらのモデルを明確にするためには、MC分子および水和水や自由水のダイナミクスの解析が有効である。
 [1] K. Nishinari *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 1217(1997)

中性子実験の必要性；ダイナミクスを観測する手段としては、NMR法や誘電緩和法などがあるが、ポリマー、水和水および自由水の運動を分離した観測が容易ではない。中性子準弾性散乱法はNMRや誘電緩和法よりも高い周波数帯を得意とし、しかも中性子が水素に対して大きな非干渉性散乱断面積を持つため、水和水や自由水のダイナミクスを見るのに適した方法である。

実験 メチルセルロース(MC)5%水溶液0.3ccを同心円筒型セルに試料を封入して測定した。弾性散乱測定により試料の平均二乗変位の温度依存性を測定した。次に、自由水が結晶化している温度(263K)とゾル状態(293K, 308K, 323K)およびゲル状態(348K, 353K, 363K)において、13 μ eVおよび3 μ eVの両エネルギー分解能により準弾性散乱測定を行った。

結果と考察 弾性散乱測定から得られた平均二乗変位 $\langle u^2 \rangle$ の温度依存性を図1に示した。自由水の融点(273K)とゾル-ゲル転移点(348K)において $\langle u^2 \rangle$ が大きく変化し、準弾性散乱の存在が示唆された。
 また、文献[2]と同様にMC分子の局所振動と水の拡散運動に起因すると考えられる準弾性散乱スペクトルが観測された(図2(左))。自由水の融点とゾル-ゲル転移点で準弾性散乱スペクトルが大きく変化し、高分解能測定でも同様の結果が得られた(図2(右))。
 MC分子の局所振動と考えられる弾性散乱をデルタ関数、水の拡散運動と考えられる準弾性散乱をローレンツ関数により解析し、MC分子振動の平均二乗変位 $\langle u^2 \rangle$ と水の拡散係数Dの温度依存性を得た(図3)。
 273K以上では、MC分子の $\langle u^2 \rangle$ はゲル化温度で最小値を示したが、水のDの温度依存性はゲル化温度付近で顕著な変化はみられなかった。しかし、この結果はゲル化温度以上でDおよび $\langle u^2 \rangle$ が減少する文献[2]の結果とは一致しなかった。これは、[2]よりも高エネルギー分解能のDNAを用いたことで、観測可能な時間(エネルギー)領域が異なったことが原因と考えられる。

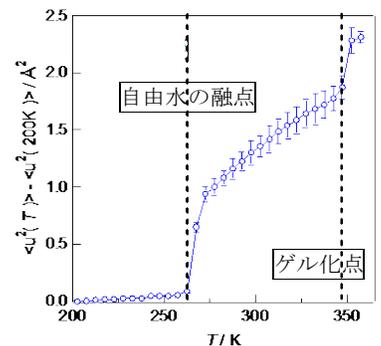


図1 弾性散乱から得た平均二乗変位 $\langle u^2 \rangle$ の温度変化

[2] N. O. Yamamuro *et al.*, *Physica B*,393,158(2007).

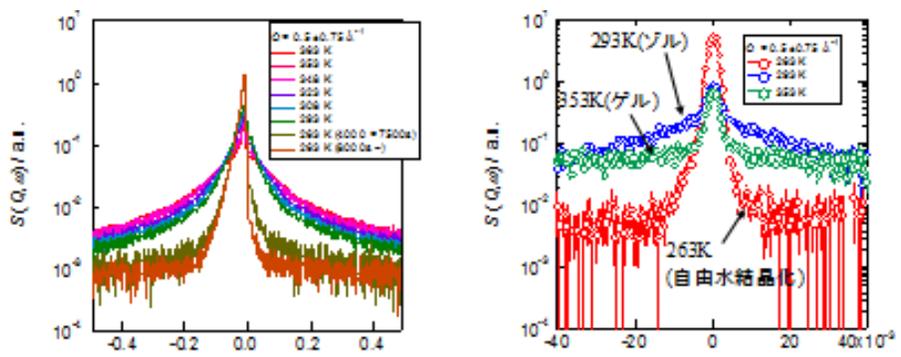


図2 メチルセルロース溶液の準弾性散乱強度(左) $\Delta E=13 \mu$ eV、(右) $\Delta E=3 \mu$ eV

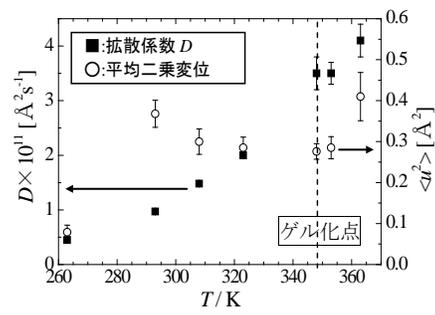


図3 MC分子局所振動の平均二乗変位 $\langle u^2 \rangle$ と水の拡散係数Dの温度依存性