

(信大・繊維) ○中町敦生、柳瀬慶一、佐藤高彰

**諸言** メチルセルロース (MC) は、セルロースをメトキシ化することで得られるポリマーである。その水溶液は、室温では MC が溶解し一相状態で存在するが、加熱することで白濁したゲルとなり二相状態で存在する。このような特異的な性質によって、MC は食品や医療などの分野で応用され、<sup>1</sup> 多くの研究者の興味を惹いてきた。しかし、MC 水溶液のゲル化が、水中の MC 鎖のどのような構造変化によって引き起こされるかは明らかになっていない部分が多い。本研究では、散乱構造解析法を用いて、昇温過程における水中の MC の微視的構造変化を調べることで、MC 水溶液のゲル化機構の理解を深めることを目的とした。

**実験** 試料には、平均分子量と鎖上のメチル化分布の違いにより、室温での溶液粘度が大きく異なる 5 種類の MC (SM-100, SM-100S, SM-4000, SM-4000S, SM-100TS) 水溶液を用いた。各水溶液の小角・広角 X 線散乱実験を昇温しながら行い、得られた散乱曲線に対してバックグラウンドや光学的な補正をすることで、水中の MC 鎖の構造情報を反映する散乱ベクトル  $q$  [ $\text{nm}^{-1}$ ] の関数である絶対散乱強度  $I(q)$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] を得た。散乱曲線における MC ゲルの網目構造によって生じる揺らぎの寄与は、相関長を  $\xi_{\text{OZ}}[\text{nm}]$ 、前方散乱強度を  $I_{\text{OZ}}(0)$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] として、次の Ornstein-Zernike (OZ) 式<sup>2</sup> によって記述される。

$$I_{\text{OZ}}(q) = \frac{I_{\text{OZ}}(0)}{1 + q^2 \xi_{\text{OZ}}^2} \quad (1)$$

可変パラメータである  $\xi_{\text{OZ}}$  と  $I_{\text{OZ}}(0)$  は、それぞれ網目構造によって生じる揺らぎの空間スケールと振幅に関係する。小角領域の  $I(q)$  を OZ 式と相分離構造を記述する Debye-Bueche (DB) 式の重ね合わせを仮定したモデルにより分析を行った。

**結果** Figure 1 に、3 wt% 水溶液中の SM-100S の散乱強度の温度依存性を示す。温度の上昇に伴い、小角側における減衰の傾きが急峻になっている。ポリマーの散乱曲線はフラクタル次元を  $d_f$  とすると、 $I(q) \propto q^{-d_f}$  のべき乗則依存性を見せることから、ゲル化過程における水中の MC 鎖のフラクタル次元の上昇が認められる。広角側では、50 °C 以上の高温領域において、ピークが出現しており、ピーク位置の比から水中の MC はゲル化点以上の高温領域でヘキサゴナル型の結晶状にパッキングすると考えられる。

Figure 2 に、3 wt% 水溶液中の SM-100S の散乱曲線に対するフィッティングによって得られた OZ 式のパラメータ  $\xi_{\text{OZ}}$  と  $I_{\text{OZ}}(0)$  の温度に対するプロットを示す。どちらのパラメータもスピノダル温度  $T_s$  [°C] にて発散する臨界挙動を確認した。 $T_s$  以下の温度領域における発散挙動の定量的な記述を、それぞれ次の式を用いて試みた。

$$\xi_{\text{OZ}} = \xi_0 \left| \frac{T - T_s}{T_s} \right|^{-\nu}, \quad I_{\text{OZ}}(0) = I_0 \left| \frac{T - T_s}{T_s} \right|^{-\gamma} \quad (2)$$

ここで、 $\xi_0$  と  $I_0$  は温度に依存しない定数であり、 $\nu$  と  $\gamma$  は臨界指数である。それぞれの臨界指数は平均場モデルによって得られる値 ( $\nu = 0.50$ ,  $\gamma = 1.0$ ) と近い値を示した。

**総括** これらの結果から、水中の MC 鎖が作り出す網目構造によって生じる揺らぎのサイズと大きさは、温度の上昇に伴って増大し、スピノダル温度において発散様の極大を示した後、急激に減少する。また、ゲル化点以上の高温領域では、MC 鎖はヘキサゴナル型の結晶状にパッキングする。臨界挙動に対しては、MC 鎖上のメチル化分布が影響を与える。

1) N. Sarkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1073–1087 (1979).

2) H. Takeshita et al., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **48**, 168–174 (2010).

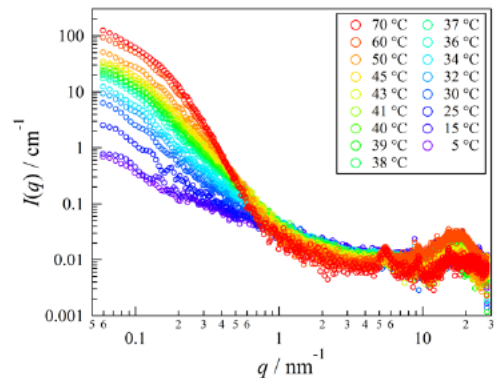


Fig.1. The absolute scattering intensities,  $I(q)$ , of 3 wt% SM-100S in aqueous media in the temperature range of  $5 \leq T/^\circ\text{C} \leq 70$ .

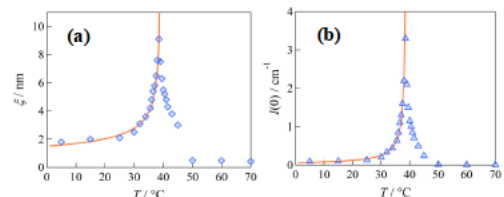


Fig.2. Temperature dependence of (a) the correlation length,  $\xi_{\text{OZ}}$ , and (b) the asymptotic OZ forward intensity,  $I_{\text{OZ}}(0)$ , for SM-100S in aqueous media at 3 wt%. Solid lines represent fit curves (equations (2)).