

## クライオ条件におけるゲル化の QCM-A 測定

Cryo-measurement of gelation process by means of QCM-A

清田 佳美\*

### 1. はじめに

筆者は水晶振動子マイクロバランス (QCM) を用いて分子レベルでゲル体の特性評価を行ってきた。QCM は、ずり振動する水晶板に負荷がかかることによって生じる振動の周波数変化と位相遅れを指標として、負荷の質量変化や粘弾性変化を原子レベルの空間オーダーで観測するセンサーである。温度、溶媒組成、塩濃度といった環境条件の変化 (刺激) に応じて生じるゲル体の相変化を高感度かつ精密に観測する手法の開発をこれまで行ってきた。特にゲルを構成する高分子鎖の可逆的な水和・脱水和の変化、高分子鎖・グラフト鎖のコンホメーション変化や有機分子の吸着現象などを高感度に観測している<sup>1-5)</sup>。QCM はゲルの多様で微細な相変化を精密に観測することが可能な高感度プローブになることから、より広範な温度条件で使用可能な QCM を構築しようと考え、クライオ条件におけるソフトマテリアルの測定系の開発を行なった。本報では、クライオ条件におけるハイドロゲルの形成プロセス (ゲル化プロセス) を観測する QCM 測定系の開発について紹介する。

### 2. アドミッタンス解析

本研究ではアドミッタンス法により QCM の共振挙動をモニターしている。以下、アドミッタンス法の概要を示す<sup>4)</sup>。QCM の機械的振動現象をフォークトモデルで近似すると、共振現象 (強制振動の運動方程式) は(1)式で表される。ここで、 $m$ 、 $\eta$ 、 $k$  はそれぞれ QCM にかかる負荷の質量、粘性係数、弾性係数を表し、 $x$ 、 $t$ 、 $\omega (=2\pi f)$  はそれぞれ変位、時間、角振動数を表す。

$$m \frac{dx^2}{dt^2} + \eta \frac{dx}{dt} + kx = F \cos \omega t \quad (1)$$

(1)式は LCR 直列回路の強制振動を表す理論式(2)式と

数学的に等価であることから、共振する QCM の LCR 回路パラメータ (リアクタンス  $L$ 、キャパシタンス  $C$  ( $1/C$ )、レジスタンス  $R$ ) を求めることによって負荷の質量  $m$ 、粘性  $\eta$ 、弾性挙動  $k$  の変化を推察可能である。

$$L \frac{dI^2}{dt^2} + R \frac{dI}{dt} + \left(\frac{1}{C}\right) I = V \omega \cos \omega t \quad (2)$$

アドミッタンス法では、図 1 に示すように共振点近傍の周波数( $f$ )スキャンにより得られるアドミッタンス ( $Y = G + iB$ ) の実数成分 (コンダクタンス  $G$ ) と虚数成分 (サセプタンス  $B$ ) を測定することにより、(3)、(4)式の関係を用いて(5)~(7)式より LCR 回路パラメータを求める。

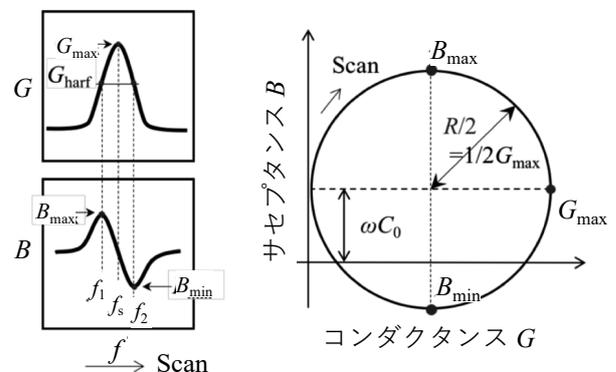


図 1 アドミッタンス測定 の原理<sup>8)</sup>

$$G = \frac{R}{R^2 + (2\pi f_s L - 1/2\pi f_s C)^2} \quad (3)$$

$$B = \frac{2\pi f_s L - 1/2\pi f C}{R^2 + (2\pi f L - 1/2\pi f C)^2} + 2\pi f C_0 \quad (4)$$

$$R = \frac{1}{G_{max}} \quad (5)$$

$$L = \frac{R}{2\pi(f_2 - f_1)} \quad (6)$$

$$C = \frac{1}{(2\pi f_s)^2 L} = \frac{f_2 - f_1}{2\pi f_s^2 R} \quad (7)$$

直感的には、QCM の負荷の質量・弾性変化や粘性変化は共振周波数  $f_s$  や  $f_2$  (近似的に粘性影響フリーの  $f$  変

化)および  $R$  値 ( $=1/G_{\max}$ ) により推定できる。一般的には、負荷の質量や弾性が大きくなると振動しにくくなることから  $f$  値は減少し、負荷の粘性が高くなると  $R$  値が増加する。

### 3. クライオ条件測定への適用

#### 3. 1 測定方法

はじめに純水の相変化の観測を通じて QCM のクライオ条件測定系の構築を試みた。本測定系の開発ポイントはモイスチャーコントロールにある。気相中に含まれる水蒸気は、クライオ条件では QCM の電極表面に吸着して  $f$  値を乱す要因になることから空間サイズ

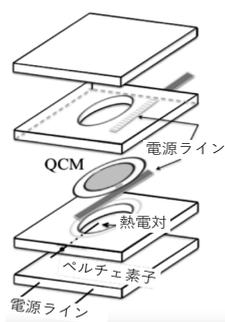


図2 セル構造<sup>8)</sup>

を極力小さくする必要がある。水が凍ると QCM への負荷が非常に大きくなるため発振が不安定になる。そのためマイクロ量 ( $\sim 2\mu\text{L}$ ) の試料を取り扱うことになる。反面、微量の水は容易に蒸発するため、これを制御する必要がある。そこで図2に示す膜状セルおよびディンプル構造を有する薄層フィルムキャップを用いたセルを構築した<sup>8)</sup>。薄層シートを積層する形でセルを構築し、容積を極力小さくした密閉セルを実現している。セルの最下面に設置したペルチェ素子を用いて  $283\text{K} \rightarrow 243\text{K}$   $\rightarrow 283\text{K}$  のシーケンスで温度を走引し ( $\pm 1\text{K}/\text{min}$ )、純水の凍結・融解過程の QCM 応答をアドミッタンス法によりモニタリングした。

#### 3. 2 水の凍結融解測定

図3<sup>8)</sup>に QCM-A 測定例を示す。冷却過程では  $f$  値や  $G$  値は温度の低下とともに密度の増加により微減する。過冷却したのち、本系では  $254\text{K}$  付近で凍結による  $f$  値の高周波数側へのシフト、 $G$  値の大幅減少が見られる。凝固後は  $f$  値、 $G$  値ともに変化はわずかである。昇温過程では、 $268\text{K}$  付近から  $273\text{K}$  にかけて  $f$  値が急激に高周波数側にシフトし、 $G$  値は減少する現象が観察される。

氷が融解する前に柔らかくなり粘性が増すものと解釈される。 $273\text{K}$  では融解により  $f$  および  $G$  値は液体状態の値に戻る。水の密度は、液体から固体への相変化 (凍結) により約  $8\%$  減少するが、凍結によって非常に弾性が大きくなる状態において水晶板の固有振動数  $f_0$  (無負荷時の振動数) よりも高い  $f$  値にシフトした。この現象は QCM 応答に関する一般的な理解と異なる異常現象であるように見える。高粘性の物質を QCM で測定すると、高粘性であるにもかかわらず共振周波数が高周波数側にシフトするというパラドックスを経験することがある。本系の結果はまさにこの一例である。図3の結果から求めた各温度における LCR 回路パラメータを図4に示す。冷却過程では、 $L$ 、 $1/C$ 、および  $R$  値は水が凍結するまで温度の低下とともに微増し、温度の低下に伴って QCM 上の水の密度、弾性および粘度が増加することを示している。約  $254\text{K}$  での  $L$ 、 $1/C$ 、および  $R$  値の

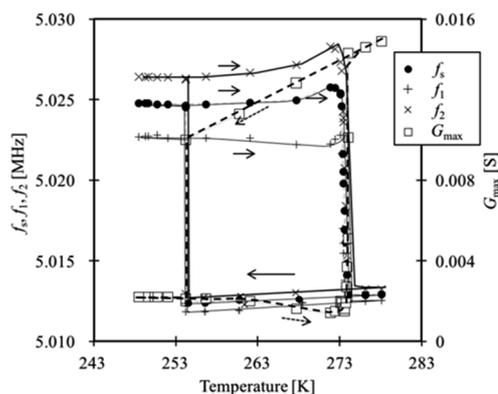


図3 水の凍結融解過程の QCM 応答<sup>8)</sup>

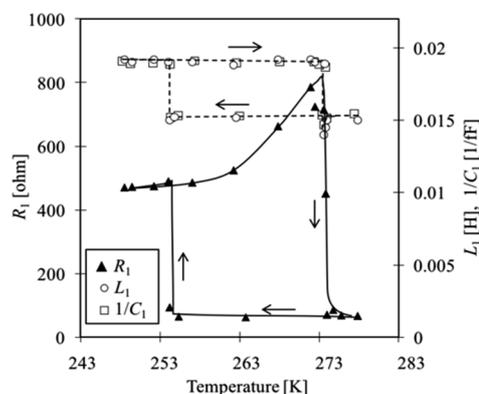


図4 アドミッタンス解析結果<sup>8)</sup>

急激な変化は、水の凍結により質量および粘性に起因する負荷が増加していることを示している。質量に関してはQCMの振動の浸透厚みの変化を反映してる。氷の状態では、温度の低下とともに $L$ と $1/C$ 値は増加し、 $R$ 値はわずかに減少する。昇温過程では、 $R$ 値は温度とともに増加し、その後、氷の融解とともに約273Kで初期レベルに戻る。

273K付近の昇温過程で粘度の顕著な上昇がみられる。温度の上昇に伴い、QCMの電極表面の氷層が軟化することによりこの現象が発生する可能性があると考えられる。氷の界面層の融解または軟化により、界面層の上の氷層は、界面層でより長いタイムラグを伴って振動するようになり、 $R$ が大きくなると推察している。

図4に示すようにLCR回路パラメータにより水の凍結・融解プロセスにおける粘弾性変化が捉えられており、現象の直感的な理解とおおむね整合する。LCR等価回路モデルを用いて $G$ スペクトルをシミュレートすると、負荷の粘性が非常に高い場合(図5、Case II)には $f$ 値は $f_0$ を超えて高周波数側に大きくシフトすることがわかる<sup>8)</sup>。本現象は、ポリスチレンの段階的積層に伴うQCM応答を観察すると同様に観察され(図6)、応答現象との対応関係について報告している<sup>6)</sup>。

### 3.3 PVAゾルのゲル化過程のQCM応答

PVAゾルは、反復凍結融解操作によってゲル化することが知られている図7(a), (b)にPVAゾル(15%水溶液)の反復凍結融解過程(1サイクル、283K→248K→283K)

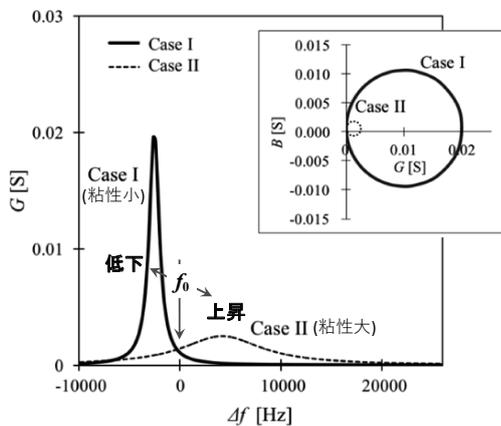


図5  $G$  スペクトルの粘性依存性<sup>8)</sup>

におけるQCM-A応答を示す<sup>7)</sup>。凍結融解操作を繰り返すことによって、 $R$ 値の挙動から試料の粘性が高くなること、 $f$ 値の挙動から負荷が大きくなり過冷却後に凍結する温度が低温側にシフトすることが確認できる。冷却過程では、凍結融解操作を繰り返すことによって $f$ 値は減少し $R$ 値増加する傾向にある。一方、昇温過程では、凍結融解操作の繰り返しによって $f$ 値や $R$ 値の温度依存性が低温側にシフトする傾向が見られる。

一般に、PVAゾルを時間オーダーでゆっくりと反復凍結融解するとゲル化し、その回数が増すに従ってゲル中に多孔質構造が発達した高強度ゲルを生成することがわかっている。図7(a), (b)に示す $f$ および $R$ 値の変化は多孔質構造の初期形成を敏感に反映していると考えられる。多孔質体において多孔質構造の形成・発達と細孔内の水の熱力学的挙動は相関する。ゲル体における多孔質構造の形成はゲルの粘弾性および細孔内の水和構造に反映する。多孔質構造の発達による水和構造変化(凍結・融解温度・融解エンタルピーの低下)について含水させたシリカゲルを用いた熱分析による検討を行なっている。種々の多孔質構造(細孔サイズ)を有する飽和

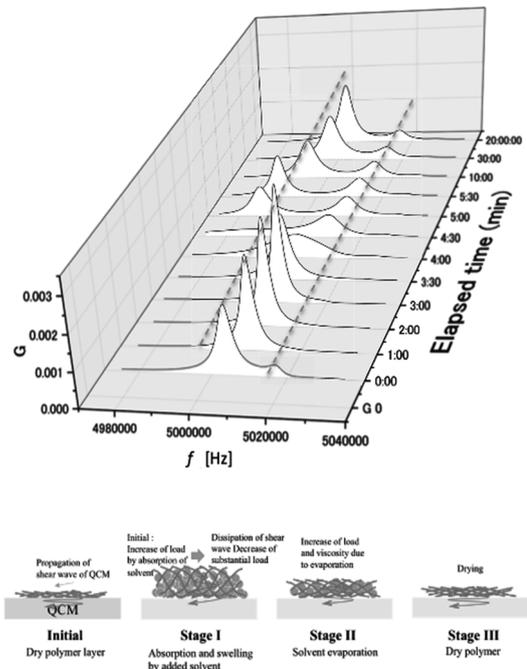


図6 ポリスチレン高負荷時のQCM応答( $G$  スペクトルの経時変化(上図)と概念図(下図))<sup>6)</sup>

含水シリカゲルを用いて多孔質内の水の凍結温度、融解温度および凍結・融解エンタルピーの傾向を分析した<sup>7)</sup>。シリカゲルでは、細孔が形成され細孔サイズが大きくなるにつれて細孔内の水の凍結温度や融解温度が高温にシフトし、凍結・融解時のエンタルピー変化が大きくなる。細孔が小さいほど運動を束縛される水の割合が高いことを意味する。QCM で測定した（短時間に反復凍結融解操作を行った）PVA について各サイクルごとの試料の熱分析（各サイクル毎）により、初期の細孔構造形成が示唆される傾向が認められた。図 7(c)に凍結融解操作の反復回数（cycle number）と凍結温度( $T_f$ )、融解温度( $T_m$ )、融解エンタルピー( $\Delta H_m$ )の関係を示す。凍結融解操作を繰り返すことによって凍結・融解温度 ( $T_f$ ,  $T_m$ ) は低温側にシフトしている。一方、融解のエンタルピー変化もサイクル数の増加とともに増加している。

多孔質構造の発達は昇温プロセスの 263~273K で起こることが他の構造分析でも示唆されている。QCM で観測された昇温プロセスにおける挙動は氷晶の軟化、ゲルの多孔質構造形成や高分子鎖のバンドル形成と関連していると考えられる。なお、昇温過程で粘性が大きくなる領域では QCM の応答が比較的不安定であるため、安定な測定に向けた手法の間発が必要である。

#### 4. まとめ

本研究で構築した QCM 測定系はクライオ条件で粘弾性挙動の変化を観察するなど、低温物性の評価に寄与

すると考えている。特にゲルなどのソフトマテリアルや混合溶媒の物性評価など、従来測定が困難な物質の低温物性評価において有用と考えられ、種々のハイドロゲル、オルガノゲル、無機ゲルなどのゲル体や DMSO やプロパノール-水混合系など、混合溶媒系の低温粘弾性挙動（温度依存性）の評価に適用している。

**謝辞** 本研究の一部は JSPS 科研費（課題番号 15K00586）の助成より行われた。

#### 参考文献

- 1) 中野、清田、川邊、*高分子論文集*, **55**(12), pp.791-795 (1998)
- 2) Nakano Y., Seida Y., Nakano Y., **36**(10), *J. Chem. Eng. Jpn.*, pp.1204-1205 (2007)
- 3) Nakano Y., Seida Y., Nakano Y., *Chem Lett.*, **36**(10), pp. 1204-1205 (2007)
- 4) 清田、佐藤、中野(由)、中野(義)、*化学工学シンポジウムシリーズ 80*, 「機能性微粒子の高機能化・新展開・用途開発」, pp.154-162 (2008)
- 5) Seida Y. et al., *Tans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **32**(3), pp.783-786 (2007), **38**(4), pp.651-654 (2013)
- 6) 清田、*東洋大学紀要 自然科学篇*, 第 59 号, pp.47-56, pp.57-64 (2015)、第 60 号, pp.85-92 (2016)
- 7) Seida Y., Ogawa M., *J. Mat. Sci. Res.* **5**(3), pp.42-51(2016)
- 8) Seida Y., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **50**(3), pp.195-200 (2017)

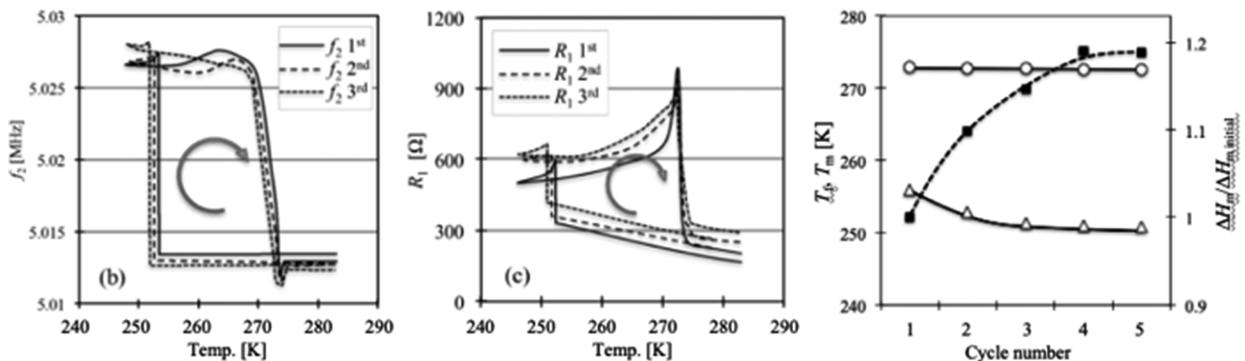


図 7 PVA ゼルの反復凍結過程における QCM 応答および各サイクル終了後におけるゲルの凍結融解温度と融解エンタルピー結果。(a) $f$  値の変化、(b) $R$  値の変化、(c)熱分析結果<sup>7)</sup>