

# 題目：「疎水水和系ブロックコポリマー水溶液の圧力誘起マイクロ及びマクロ相分離」

学籍番号：46113

氏名：大坂昇

柴山研究室

## はじめに

近年、ソフトマターと呼ばれる物質群（高分子、液晶、コロイド）が注目を集めている。その背景には、ソフトマターが持つ多自由度性、階層性などの興味深い物理的対象があり、また、そこから生まれる多様な物性のために、今後の科学技術への貢献に非常に期待が持たれているためでもある。高分子はそのようなソフトマターの物質群の中に位置づけられながらも、一本鎖が持つ形態の自由度の高さからくる汎用性の高さや、今後の科学技術の中心となっていく生体の分野での、最も基本的なモデルたりうる、などの理由でソフトマターの物質群の中でも中心的な存在ともなっている。それにも関わらず、物質の熱力学的状態を表す温度、圧力、体積の中で、高分子の圧力効果はその実験の困難さや、応用的見地の少なさからこれまであまり研究の対象とされることはなかった。ところが、近年になり、プラスチックの再利用に伴う環境への負荷の問題や、変性などの生体や食料問題にからんだ視点から圧力効果が注目を集めることとなった。また、そのような応用的見地からだけでなく、高分子の圧力効果を調べるということは、熱力学変数という基本的、かつ重要なパラメータを通してソフトマターの物性を研究する非常に意義のあることであり、またそれゆえに、この分野にまだ多くの未知の領域があると期待を抱かせるのに十分である。

本研究では、これら圧力効果が高分子に及ぼす構造の変化の観察を行い、その変化から圧力効果の特異性を温度-圧力軸の中で調べることを目的としている。

## 試料

サンプルとして、疎水性を持つブロックコポリマー、pEOEOVE-b-pMOVE (poly(2-(2-ethoxy)ethoxyethyl vinyl ether)-block-poly(2-methoxyethyl vinyl ether)), ( $M_n=5.7 \cdot 10^4$  kg/mol,  $M_w/M_n$  (多分散指数) = 1.20) を  $D_2O$  中に溶解させて用いた(質量濃度 15wt%)。  $H_2O$  中にはなく  $D_2O$  中に溶かしたのは中性子散乱の実験解析のためである。この溶媒の違いからくる本質的な違いはないものと考えられる。

疎水性高分子は、溶液中の水分子が高分子の周りで ice-berg 構造と呼ばれる構造を取ることで水和することが知られている。そのため、低温で ice-berg 構造が形成されている時に高分子は水和し、高温では、ice-berg 構造が壊れると、高分子は相分離を起こす。また、ブロックコポリマーは、異なる二つの高分子をつなげ合わせて一つの高分子としたものであり、図 1 に示されるように、マイクロ相分離に伴う構造形成を行う。

従来行われてきたホモポリマー水溶液を用いた実験では相分離に伴う析出のために、圧力による構造の変化を調べる時に困難が生じてきた。本研究ではこのブロックコポリマーの持つ構造形成の性質を利用することで、より定量的に圧力効果を議論することを目指していた。

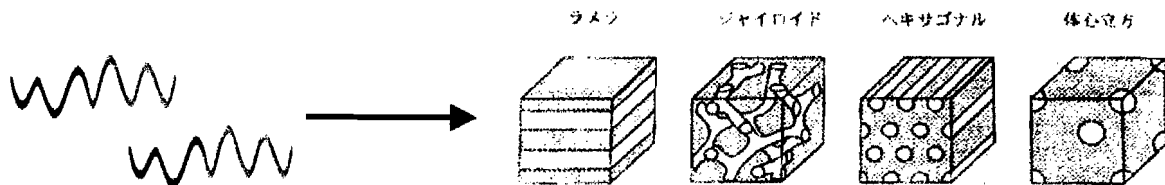


図 1 ブロックコポリマーの形成する特徴的なマイクロ相分離構造

## 実験手法

本研究で扱った高分子は、温度、圧力を変えることで異なるコンフォメーションをとる。そのため、動的散乱(DLS)を利用して、温度(20°C~70°C)-圧力(0.1MPa~350MPa)軸に対する相図の作成を行った。動的散乱装置はALV社製のDLS/SLS-5000Fを用いた。これは光源にHe-Neレーザー(22mW, 632.8nm)を用いている。圧力セルを設置したことにより、測定できる散乱角は90°Cのみとなっている。

る。また、サンプルはゴム膜で蓋をしたインナーセルに閉じ込められている。このインナーセルは周りを  $H_2O$  に浸されている。圧力ポンプで圧媒の  $H_2O$  を送り込み、ゴム膜をこの  $H_2O$  で圧迫することでサンプルの加圧を行なっている。次に、動的光散乱で得られた相図をもとにして、茨城県東海村にある東大物性研所有の小角中性子散乱装置(SANS-U)を用い、各条件下におけるブロックコポリマーの形成する構造を調べた。SANS-U におけるサンプルの加圧方法は動的光散乱装置のそれと同じで、液体を用いてゴム膜の圧迫を行なっている。ただし、中性子散乱では  $H_2O$  を用いると非干渉性散乱による寄与が大きくなり、系内のブロックコポリマーの構造に関する情報の解析が困難になる。そのため、圧媒分離器を用い、最終的な圧媒として  $D_2O$  を用いてゴム膜の圧迫を行なった。

## 結果と考察

①：まず、大気圧下において温度変化によるブロックコポリマーの構造の変化を SANS-U を用いて測定した。図 2(a)にこの時の散乱曲線の変化を示す。28°C においては、散乱曲線が高分子の分散状態を表す Ornstein-Zerinke 式を用いて上手くフィッティングされている。

45°C において、散乱曲線は明瞭なピークを出現させ、特徴的な肩を持っている。この散乱曲線に Hosemann のパラクリスタル理論に基づいた解析を行ない、フィッティングを行なった(b)。フィッティングに用いたモデルから大気圧下の 45°C において、ブロックコポリマーが図(c)に見られるようなミセルを形成し、そのミセルが BCC 格子状に配置したクラスター構造を形成していることが理解された。この時、ミセルのコアが EOEOVE セグメントにより形成されていることが DSC 測定により示唆されている。詳細は省略する。

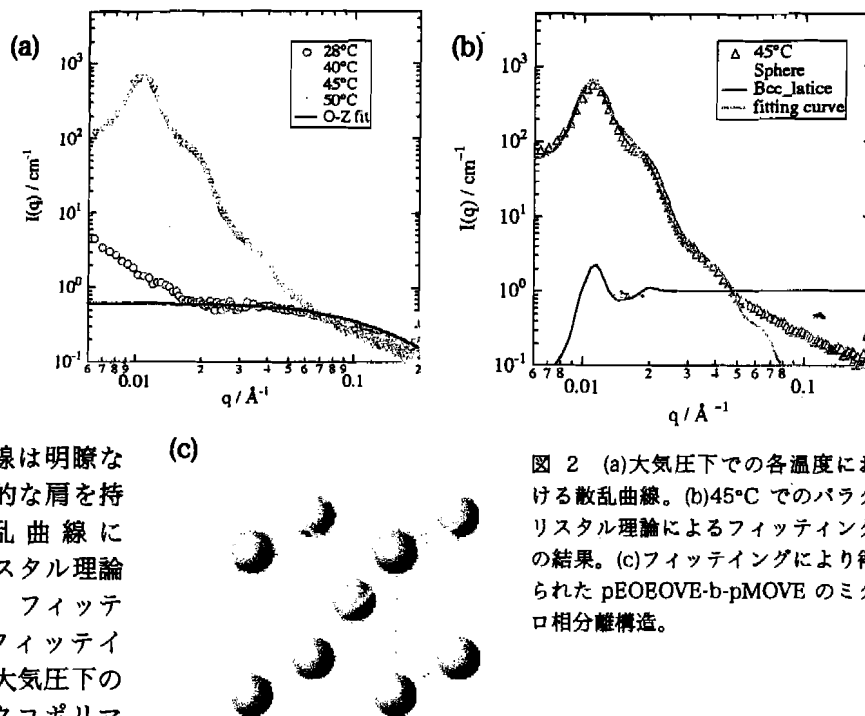
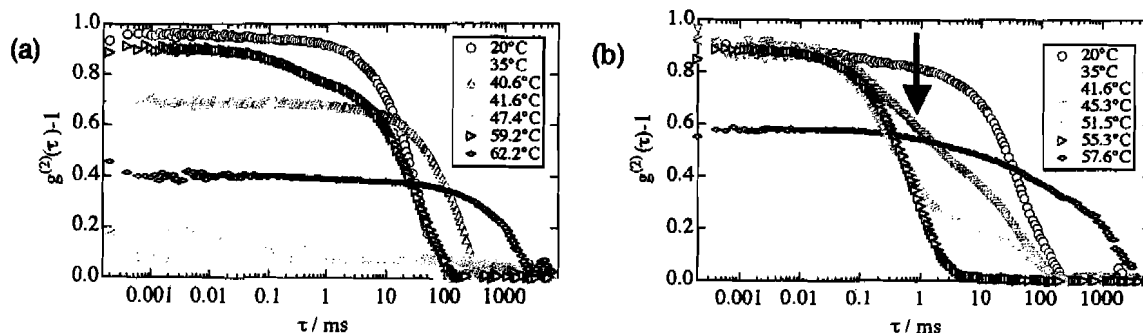


図 2 (a)大気圧下での各温度における散乱曲線。(b)45°C でのパラクリスタル理論によるフィッティングの結果。(c)フィッティングにより得られた pEOEOVE-b-pMOVE のミクロ相分離構造。

②：次に動的光散乱を用いて相図の作成を行なった。図 3に、大気圧下(a)、高圧 300MPa(b)での相関関数の変化を示す。大気圧下、及び低圧下では昇温により相関関数の初期値  $g^{(2)}(\tau=0)-1$  の低下が起きていることが分かる。これは系内でブロックコポリマーのアンサンブル平均が制限を受けていること (非エルゴード性) に起因しており、ブロックコポリマーの構造形成が起きていること



に対応している。そのため、大気圧下ではこの  $g^{(2)}(\tau=0)-1$  の値の減少が起きる温度を相分離点と定義した。一方、高圧下ではそのような相関関数の初期値の低下は観測されていない。しかし、昇温により矢印で表される速い緩和時間領域に新しいピークの出現を観測した。この変化は系内での構造変化に起因していると考えられるので、高圧下ではこの新しいピークの出現する温度を相分離点として決定した。得られた相図を図 3(c) に示す。図中の矢印は SANS-U において測定を行なった条件のうち代表的な点を表す。動的光散乱を用いて作成した相図と、SANS による測定点を図 3 に示す。図中に 2 つの相分離線があるが、低温側、高温側がそれぞれ pEOEOVE、pMOVE に対応する。

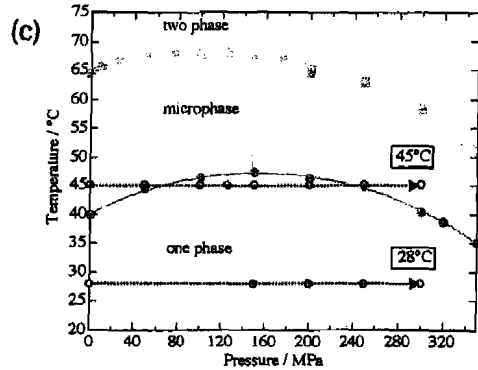


図 3 (a)0.1MPa、(b)300MPa での相関関数の温度変化。(c)DLS により得られた pEOEOVE-b-pMOVE の温度-圧力軸での相図。

③：図 3(a), (b)のそれぞれに低温(28°C)、高温(45°C)での加圧による散乱曲線の変化を示している。低温での加圧では、今回の測定範囲内で散乱曲線を全て Ornstein-Zernike 式で表すことができる。この時、フィッティングから得られる濃度ゆらぎの相関長  $\xi$  を圧力に対してプロットすると、

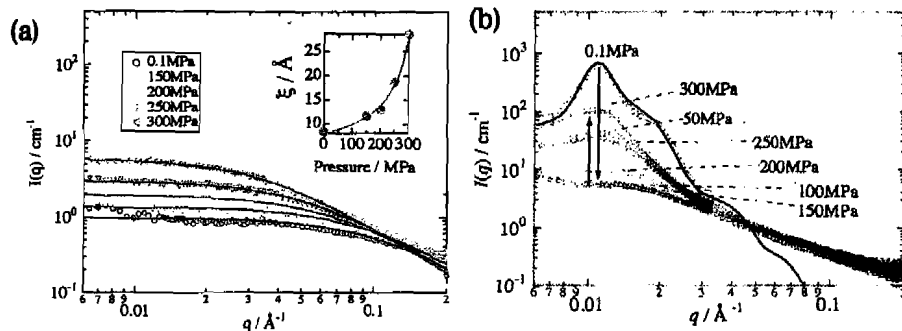


図 4 (a)低温(28°C)、(b)高温(45°C)の加圧による散乱曲線の変化。

(a)の挿入図にある様に発散傾向を示すことができる。また、この時の  $\xi$  の変化を臨界現象での発散様式を用いて表すことができる。前述のように、ブロックコポリマーは構成セグメント間での相溶性の違いからマイクロ相分離を起こすことが知られている。一方、今回得られた低温下での加圧では相関長の発散が見られ、ブロックコポリマーがマクロ相分離を起こしていると考えられる。次に高温(45°C)での加圧による結果を示す(図 4(b))。大気圧下ではマイクロ相分離が誘起され、ミセルが BCC 構造を形成していることは①で述べた。この状態から加圧を行なうと、強度が著しく減少し、100MPa ではピークの消滅が見られた。さらに加圧を行なうと 250MPa において強度の上昇と共にマイクロ相分離誘起と考えられるピークの出現が観測された。この現象はさらに高圧での 300MPa でより顕著に理解される。

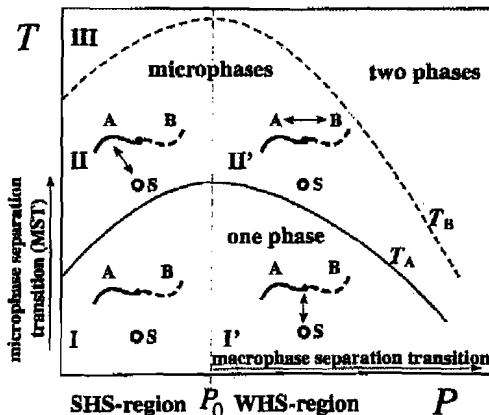


図 5 SANS-U により得られた散乱曲線から求められた、各温度、各圧力下でのブロックコポリマーの相溶性の変化。矢印は各分子間での分離に働く相互作用を表す。

#### (参考文献)

- S. Sugihara et al., *Macromolecules*. **38**. 1919 (2005)  
N. Osaka M. Shibayama, *Phys. Rev. Lett.*, in press.