

東京大学大学院 新領域創成科学研究科
物質系専攻

修士論文

論文題目：

疎水水和系ブロックコポリマー水溶液の圧力誘
起ミクロ及びマクロ相分離に関する研究

指導教官：柴山充弘 教授 

学籍番号：46113

氏名：大坂 昇

平成 18 年 1 月

Outline

Chapter 1 Introduction	4
1.1 What is a polymer, or a block copolymer?	4
1.2 Hydrophobic interaction	6
1.3 Pressure studies in polymer science	7
1.4 The objectives of this study	9
Chapter 2. Experiments	10
2.1 Sample	10
2.2 Differential scanning calorimetry (DSC、断熱示差走査熱量測定)	11
2.3 Dynamic light scattering (DLS、動的光散乱)	12
2.4 Small-angle neutron scattering (SANS、小角中性子散乱)	18
Chapter 3. DSC and SANS experiments at ambient pressure	22
3.1 DSC	22
3.2 theory of neutron scattering	23
3.3 Temperature dependence at ambient pressure	28
Chapter 4. <i>P-T</i> Phase diagram	34
4.1 Theory of dynamic light scattering	34
4.2 Construction of <i>P-T</i> phase diagram	37
4.3 The origin of upward-convexity of the phase diagram	43

<u>Chapter 5. Scattering intensities curves at various temperatures and pressures</u>	<u>46</u>
5.1 Pressure dependence at low temperature region (28°C) _____	46
5.2 Pressure dependence at high temperature region (40°C, 45°C, 50°C) _____	50
<u>Chapter 6. Summary</u>	<u>60</u>
6.1 Main result of this thesis _____	60
6.2 Hydrophobic interaction at various temperatures and pressures _____	61
<u>References</u>	<u>63</u>
<u>Acknowledgment</u>	<u>65</u>

Chapter 1 Introduction

1.1 What is a polymer, or a block copolymer?

近年、高分子 (ex. ブロックコポリマー)、液晶、ゲル、コロイドなどを総称したソフトマターと呼ばれる物質群が注目を集めている。ソフトマターが広範囲に注目を集める理由の一つに、ソフトマターの形成する秩序構造が、外部からの刺激により容易に別の構造へと相分離、相転移すること、そして、この変化に伴い容易にその物性も大きく変化することにある。高分子はこのようなソフトマターの物質群の中でも、特に一本鎖がもつ形態の自由度の大きさのため、他のソフトマターの物質との組み合わせの汎用性の高さや、複雑な構造から成る多くのタンパク質などの本質的なモデルとして用いられるなど、ソフトマターの物質群の中でも中心的な位置を占めている。

IUPAC の高分子命名法によれば、ポリマー(polymer)とは、「1種または数種の原子あるいは原子団を構成単位とし、これが互いに数多く繰り返し連結されている分子からなる物質であって、その分子の構成単位の繰り返し回数が非常に多く、その物質のある物理的性質が1個あるいは数個の構成単位の増減によって変化しない物質である」、と定義されている。一方、高分子(macromolecule)は文字通り分子量の大きい分子を意味しており、本来、ポリマーと高分子は区別すべき概念であるが、現在では厳密に区別されることなく使われている。本論文においても両者の区別を意識せず用いている。分子量を基準にするならば高分子は分子量が大雑把に言って一万以上の分子(重合度ではおよそ100程度)であり、それ以下の分子量で連結されている分子をオリゴマーと呼び区別を行なっている。[1]

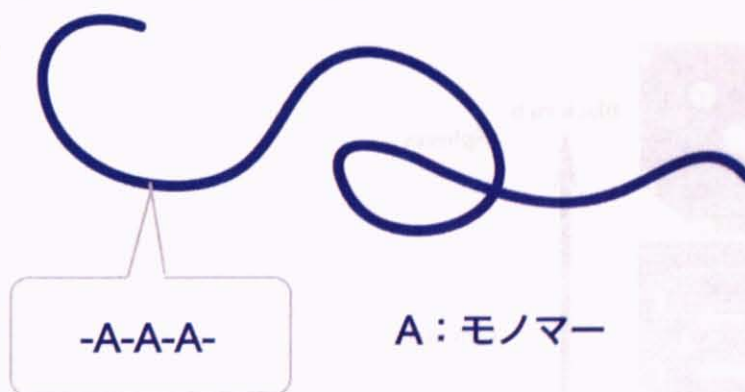


図 1.1.1 鎖のミクロな構造と鎖全体の構造。

高分子の歴史は古く、1920年代の Staudinger による高分子仮説に端を発している。それ以後、Carothers によるナイロンの合成などに広く工業的に用いられ、基礎的見地からだけでなく工業的要請からも非常に多岐にわたる高分子が生み出されてきた。高分子系の物性には高分子鎖の形が重要でありブロックコポリマー、デンドリマー、ブランチポリマー、高分子ブラシ、スターポリマーなどの特徴的な構造を持つ高分子鎖が合成されてきた。ブロックコポリマーは二つの異なる性質を持つ高分子を共有結合で繋げたものであり、一本の線形高分子として扱うことができる(図 1.1.2)。

このブロックコポリマーは、異なる二つの性質を内在することから、分散剤、機能性素材などの用途で用いられるだけでなく、ナノテクノロジーなどの最先端技術分野でも超微細加工技術においてブロックコポリマーの自己組織化構造形成が利用されてきている[2]。

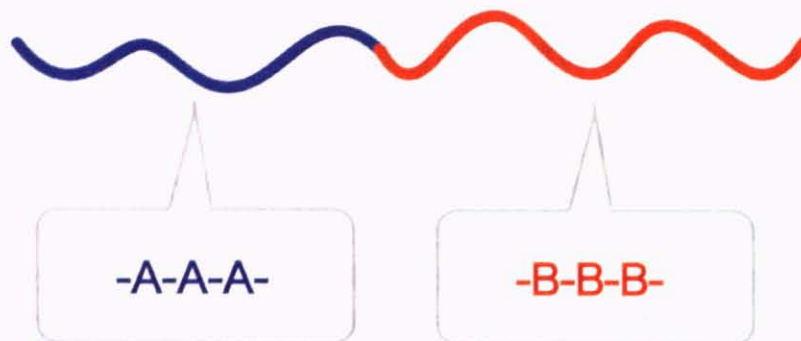


図 1.1.2 A、B の異なるモノマーからなるブロックコポリマー。

1960年代に入り、Skoulios らの観測から、前述のブロックコポリマーが相分離を起こす際に、各構成高分子の相反する性質が一般の相分離とは異なるマイクロ相分離と呼ばれる相分離を引き起こすことが明らかにされた。ある濃度以上の系ではブロックコポリマーはこのマイクロ相分離に見られる非常に多様な周期構造を形成する（図 1.1.3）[3]。特に、必要に応じてブロックコポリマーを調製することで、目的に合わせた構造を作り出し、種々の物性を生み出すことができる。

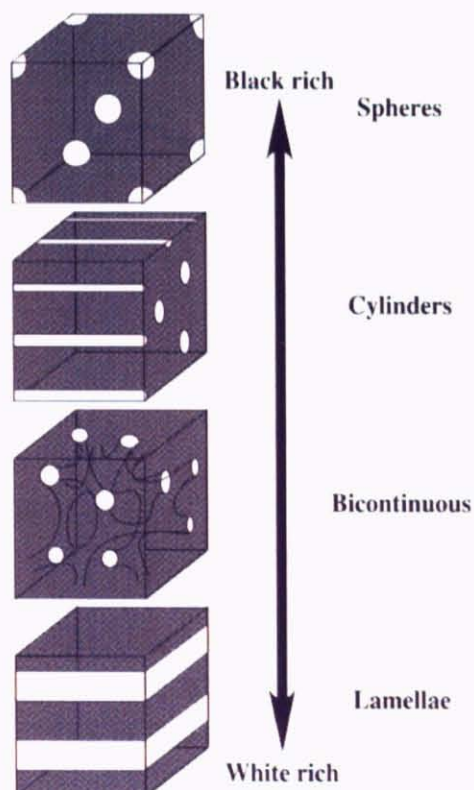


図 1.1.3 ブロックコポリマーが形成するマイクロ相分離構造。各構成セグメントの構成比の変化により様々な構造をとる。

1.2 Hydrophobic interaction

本研究では以上述べたブロックコポリマーを、水をマトリクスとした系で扱っている。水は人間にとって最も身近でありふれた物質の一つであり、生命活動に不可欠なものであり、また、日々の営み、近代的な生活を支える工業にも非常に重要な物質である。古来“Like dissolves like”と言われているように、水と性質の似た物質が水に溶解したときに生じる溶液の性質は、一般の溶液と同じ考え方で比較的容易に説明できるが、水と性質の異なる、いわゆる“疎水性”分子や、疎水基（例えば炭化水素基）を有する極性分子が水中に溶解した際には後述するように極めてユニークな挙動が見られる。一般に、高分子は主鎖が炭化水素基からなり側鎖にも同様に炭化水素基からなる疎水基を多く含んでいる。このような物質の水和を考える際に疎水性水和と呼ばれる相互作用が本質的な役割を果たしていると考えられている[4]。本研究で扱うブロックコポリマーもこの例にもれず、その水和に疎水性水和が本質的な役割を果たしている系と考えられる。

それにも関わらず、水分子は水素結合で知られるその特徴的な結合の強さだけでなく、水分子相互に存在する結合の配向性のために、非常に多くの奇妙な物性を提供してくれる[5]。その中の一つに、疎水基の水和に本質的な役割を果たす疎水性水和がある。一般に疎水基は分極、電離を伴わないため、疎水基の周りで水分子は疎水基を避けるように配向する。その結果、水分子は **iceberg 構造** と呼ばれる特殊な構造を作り、疎水基を取り囲むことが知られている（図 1.2）。このような水分子の働きを **疎水性水和** と呼ぶ[4]。この iceberg 構造が温度、溶媒組成、光、圧力などの外部パラメータにより破壊されると系は不安定化し、周りの水分子を避けるように疎水基同士の凝集を引き起こす（**疎水性相互作用**）[6]。このような疎水性相互作用はタンパク質などの機能発現、ミセル化、両親媒性分子の脂質構造など多岐にわたり、生命現象、種々の物性などで重要な働きをしていると考えられている。

特にタンパク質の分野では、タンパク質溶液およびタンパク質分子の立体構造がその熱力学的諸量とともに高い精度で得られる様になり、水溶液中におけるタンパク質の立体構造の安定性の原理の理解に疎水性相互作用の重要性が改めて指摘されている[7]。しかし、タンパク質はその内部に様々な種類の疎水基、及び親水基を保持しているため、疎水性相互作用の理解には非常に困難を伴う。そのため、より単純な系として合成高分子を用いることで、疎水性相互作用へのより深い理解を確立できるものと考えられる[8]。

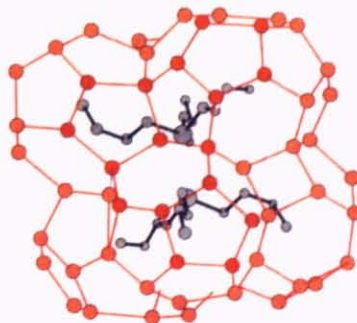


図 1.2 iceberg 構造のイメージ。

1.3 Pressure studies in polymer science

従来、高分子の研究には外部パラメータとして主に温度、濃度、溶媒、光等が用いられてきている。圧力を用いた研究は、一つにはその実験的困難さのため、もう一つにはその応用的見地の少なさのために、これまで行なわれてきた大気圧下での研究に比べると非常に少ない。しかし、圧力は熱力学的変数という基本的、かつ重要なパラメータであるので、圧力実験は基礎的見地から非常に重要なものとして位置づけられる。また、温度を変えた実験では熱的变化が起こるが、一定温度で圧力を変えた実験では熱的寄与を一定に保って構造変化の効果のみを抽出することができる。高圧実験は高価で困難であるが、他の方法では得られない価値ある情報をもたらすことができる。

圧力実験の先駆者である P. W. Bridgman は 1914 年に一万気圧を超える圧力発生装置を開発し、卵白を室温で加圧して、700MPa で卵白が完全に凝固することを見いだした[9]。以来、生物体や生体関連物質に対する圧力効果の研究は大きく分けて、生化学や医学、生理学、とタンパク質などの生物物理化学や生物物理学の二つの流れとなって現在に至っている。

高分子系においても圧力効果の研究は、方向性は異なるが二つの流れがある様に見受けられる。一つは Van Der Waals 相互作用が支配的で、古典的な Flory-Huggins 理論が有効である有機溶媒系であり、もう一つは溶媒を水とした系である。高分子は工業的利用を背景として発展してきた分野であるため、圧力効果でも有機溶媒系に関する研究が支配的である。一方、水溶液系での研究は、先述のようにタンパク質などの生体や、疎水性相互作用などを見据えたものとして捉えることができる。しかし、水が作る水素結合には方向性が存在し、また、その結合の強さが大きいことから理論的扱いとしては非常に厄介であり、理論的整備が薄いものとなっている。圧力は水素結合の生み出す特異な構造に直接働きかけるため、温度効果に見られない新規な現象の発見が期待できる。

以下に、水溶液系での代表的研究を手短に述べる。

水溶液系の高圧研究： 高分子水溶液系の高圧下での研究は主に polyethylene oxide (PEO)、poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPA) の 2 つの高分子を用いて研究が行われてきた。PEO は主鎖内の酸素分子が溶媒の水分子と水素結合を介することにより水中での安定状態を保っている[10]。一方、PNIPA はモノマー内にイソプロピル基を含み、その周りに iceberg 構造を形成することで水和を行なうことが知られている[11]。PNIPA は温度を上げると 34°C 近傍で iceberg 構造の崩壊に伴う不連続的な相分離を起こすため、感熱応答性高分子の代表例となっており、疎水性相互作用の研究や、タンパク質のモデルポリマーとしても扱われている。そのため、ここでは、PNIPA を用いた研究例を中心に述べる。

Otake らは PNIPA 水溶液と PNIPA-AAc (アクリル酸コポリマー) 水溶液について相分離の境界が放物線状になることを確認した[12]。特に PNIPA 水溶液については 0.5wt% から 5.0wt% (wt% は質量パーセント濃度) の範囲で測定を行ない、温度-圧力軸

の相図が濃度によらないことを確かめた。Kato らは PNIPA からなるゲルを用い、加圧下における体積相転移の観察を行なった[13]。ゲルにおいても溶液と同様に高温で加圧を行なうと再帰的な相挙動を示すことが分かった。さらに、この再帰的な挙動の変化を Flory の χ パラメータを用いた議論から理解することを試みた。Kunugi らは PNIPA の温度-圧力軸の相図が楕円の式で表されることを明らかにし、PNIPA の示す鎖としての挙動がタンパク質の変性の理解の助けになることを示した[8]。Rebelo らは温度、濃度、圧力の3つの軸の中で相図の議論を行なった[14]。2004 年になって Shibayama らは PNIPA の溶液、ゲルの圧力誘起の相分離が、温度誘起の相分離と同じ3次元イジングモデルのユニバーサリティークラスに属することを明らかにした[15]。2005 年には Kato が大気圧下での体積測定を行ない相分離線の傾きの定量的な評価を行った[16]。

このような流れの中でブロックコポリマーを用いた研究例はほとんど示されていない。唯一の例が 1992 年に Mortensen らによって行なわれた polyethylene oxide と polypropylene oxide のブロックコポリマー(PEO-b-PPO)を用いた例に限られる[17]。この中で Mortensen らはミセル結晶の融解の観察を行なっている。ホモポリマーを用いた例では相分離による析出が引き起こされるため、構造変化の解析に困難が伴う。ブロックコポリマーはミクロ相分離状態を作ることが知られており、このミクロ相分離で形成される構造を調べることで、より定量的な圧力効果の理解が期待される。

これまで述べた様に、少しずつではあるが高分子水溶液系への圧力効果が調べられてきている。しかし、本質的な役割を果たすと考えられる高分子と水分子との相互作用を調べている例は極めて少ない。本研究ではブロックコポリマーの示すミクロ相分離構造を利用して、この相互作用の働きの理解をすることを目的としている。

圧力効果の応用的見地： 以上、基礎的見地を中心に圧力効果について述べてきた。最後に応用的見地から圧力効果の代表例をいくつか紹介する。

- 1) 圧力を用いたプラスチックの再利用： プラスチックの再利用にはこれまで加熱による溶解が使われてきた。しかし、この方法では高分子や添加剤（難燃剤や紫外線安定剤など）の相当の劣化が起こり、また、加熱に膨大なエネルギーが消費される。そのため、これに取って替わる方法が模索されている。その中で、加圧を用いた方法は環境にかかる負荷や、エネルギー消費が少ないなどの理由から精力的に研究が進められている[18]。
- 2) 圧力制御によるタンパク質の結晶化： 卓越した機能を持つタンパク質分子の立体構造と機能発現との相関は生命科学分野での重要問題の一つである。この研究はタンパク質結晶を用いた散乱実験と深い関わりを持つが、散乱実験で十分な精度のあるデータを得るためには大きな結晶が必須となる。加圧を加えることでいくつかの種類のタンパク質で劇的に結晶化速度が大きくなることが知られている。このため、圧力は生命分野においても非常に期待さ

れるパラメータとなっている。[19].

- 3) 圧力を利用した食品加工技術の開発： 加圧を用いた殺菌では加熱による殺菌に比べ香り、色、ビタミン等を損なわずに殺菌を行なうことができる[20]。また、食品保存の天敵である溶存酵素がほぼ除かれることから長期保存にも適している。このため、食品分野でも圧力は非常に期待されるパラメータとなっている。

1.4 The objectives of this study

以上述べてきた事柄を踏まえると本研究の目的は以下の3つに分類される。

- (1) 圧力効果の研究は、まだ多くの未知の領域を残している。そのため圧力を用いた実験を行ない、未知の物性を探求、理解することを目指す。
- (2) 本研究では高分子水溶液の高分子としてブロックコポリマーを用いている。前述のようにブロックコポリマーは系が不安定下することでミクロ相分離構造を形成する。そのため、このミクロ相分離構造への圧力効果を調べることでより定量的に圧力効果を理解できるものと考えている。
- (3) 本研究の主題はあくまで水溶液系での話に限られている。この時、高分子の水和に本質的な役割を果たす疎水性相互作用への圧力効果を理解し、測定で現れる相挙動への説明を試みる。

Chapter 2. Experiments

この Chapter では本研究で行なった測定手法の簡単な説明を行なう。本文の実験結果に合わせて適宜参照されたし。

2.1 Sample

2.1.1 poly(2-(2-ethoxy)ethoxyethyl vinyl ether)-block-poly(2-methoxyethyl vinyl ether) (pEOEOVE-b-pMOVE)

用いたサンプルは水溶性のブロックコポリマー、poly(2-(2-ethoxy)ethoxyethyl vinyl ether)-block-poly(2-methoxyethyl vinyl ether) (pEOEOVE-b-pMOVE) である (図 2.1(a))[21]。分子量は $M_n=5.7 \times 10^4 \text{g/mol}$ であった。図に見られるように高分子鎖内に多くの疎水基 (メチル基- CH_3) を含み、水溶液中において疎水基の周りに iceberg 構造が形成されることが分かる。水素結合ネットワークが水和に重要な働きをしている系では、外部環境の変化で水素結合が破壊される時に系は不安定になる。このため、本研究で用いている pEOEOVE-b-pMOVE などの疎水水和を行なっている系などでは、低温側で水中に溶解し、高温側では水素結合ネットワークの崩壊が起こるために、高温側で疎水基同士の凝集による相分離を起こす下限臨界共溶温度(LCST)を示す。

本研究では 15wt%水溶液を用いて実験を行なった。この濃度では溶液中で高分子鎖同士の絡み合いが起こっていると考えられる。また、高い濃度で実験を行なうことで、ブロックコポリマーのミクロ相分離による周期的なクラスター構造の形成を期待することができる。

2.1.2 living polymerization

高分子の合成には常に分子量分布の問題が付きまとう。分子量分布の存在は高分子系に本質的なもので、分子量分布の値が大きい時には転移がブロードになるだけでなく、ミクロ相分離の周期的構造の形成にも影響を与え、その制御は非常に重要である。そのため、本研究では近年開発されたカチオン重合法を用いた新規リビング重合を用いて合成を行なった。得られた分子量分布は比較的小さい値で、 $M_w/M_n=1.2 \sim 1.28$ であった(図 2.1(b))。このため、本研究ではシャープな転移が観察され、大気圧下で得られたミクロ相分離構造も明確な構造を持つものであった。

リビング重合： 高分子の重要な合成方法に連鎖反応を利用した重合反応 (連鎖重合) がある。一般に重合反応は開始反応、成長反応、連鎖移動反応、停止反応の4つの素反応からなっている。リビング重合はこのうち開始反応と成長反応の2つのみからなる。さらに、成長末端鎖が重合終了後も活性を保持していることに特色がある。

このリビング重合を用いると、ポリマーの重合度は消費したモノマー量と消費した開始剤の比の値と等しくなり、その値にモノマー単位の分子量を掛けると生成ポリマーの分子量となる。要するに、重合前の条件でポリマーの分子量を決めることが可

能である。ポリマーの合成で問題となる分子量分布の問題も開始反応が成長反応より速ければ、生成ポリマーの分子量分布はポアソン分布に従い、狭く単分散に近くなり、多分散指数の値は 1 に近づく。また、重合後も成長鎖末端は活性を保持しているために、異種のモノマーを加えることでブロックコポリマーを生成することができる。

また、リビング重合は最近までアニオン重合に限られていたがカチオン重合でもリビング重合が見いだされ、本研究で用いているビニルエーテル等の系でもリビング重合が行なえるようになった。

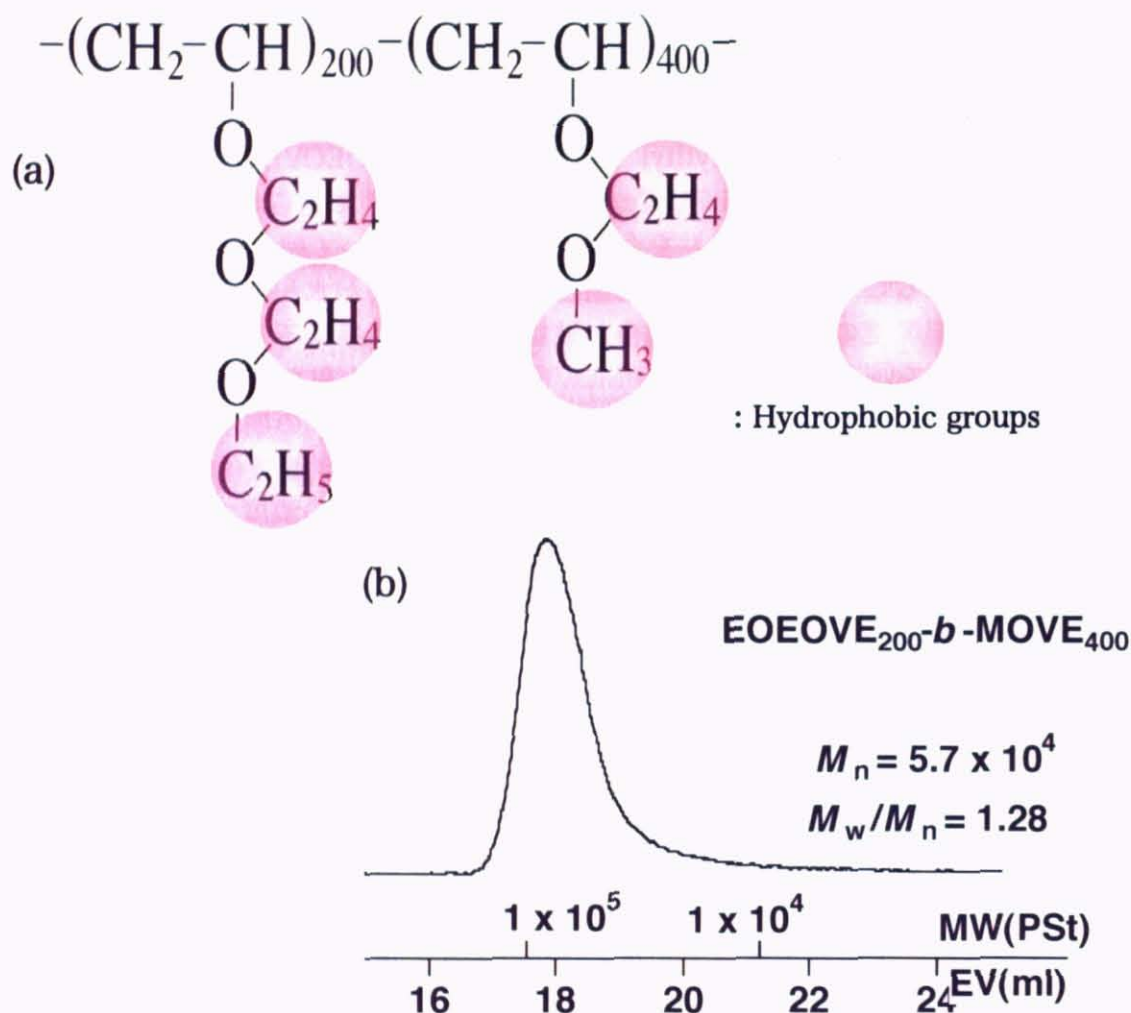


図 2.1 (a)pEOEOVE-b-pMOVE の化学式, (b)pEOEOVE-b-pMOVE の分子量分散。

2.2 Differential scanning calorimetry (DSC、断熱示差走査熱量測定)

DSC は物質の転移、融解、反応を吸発熱として観測する手法である。DSC には 2 つの異なる技法が含まれているが、本研究では入力補償 DSC と呼ばれるタイプを用いて

いる。

一般に熱分析は物質の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、その物質の物理的性質を温度の関数として測定する方法である。入力補償 DSC の基本原理は非常に簡単であり、試料と基準物質との間に生じる温度差を補償回路のヒーターで打ち消し、その補償量 $d\Delta Q/dt$ (試料と基準物質へのエネルギー供給速度をそれぞれ dQ_s/dt および dQ_r/dt とすると、 $d\Delta Q/dt = dQ_s/dt - dQ_r/dt$) を記録することである。物質の状態に変化がない時にはこの補償量は一定であるが、物質の状態に変化が起こると吸発熱に対応したピークが観測される。

DSC の特徴として試料と基準物質との温度差が実質的にゼロに近いので、両者の熱リークその他の熱的環境をそろえやすく相殺がうまくゆく、原理的には測定結果に試料依存性のパラメータが入らない、エネルギー補償量そのものが測定される、などのために他の簡易な熱測定装置に比べ定量性に優れている。また、試料量が少なくてよいこと (通常数 mg から数十 mg) などのメリットもある。

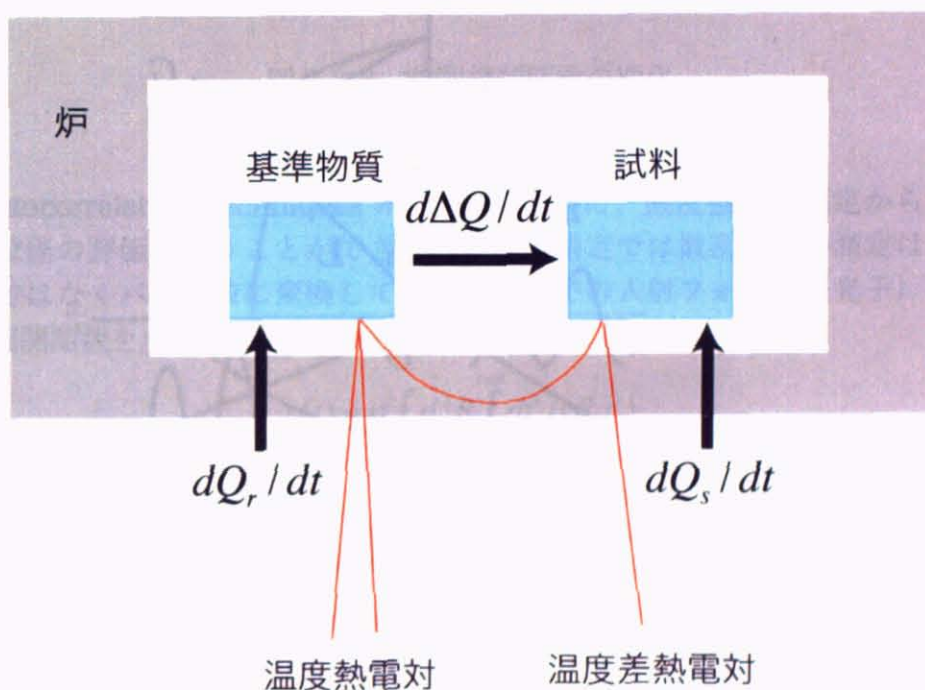


図 2.2 DSC の模式図

2.3 Dynamic light scattering (DLS、動的光散乱)

動的光散乱の原理： 動的光散乱法は準弾性散乱を基礎とし、試料内部の屈折率のゆらぎから生じる散乱光の時間ゆらぎの情報を得る手法である。

DLS の特徴として

- (長所)・測定時間が短い (せいぜい数分)
- ・測定可能対象の大きさの範囲が広い (1nm~5 μ m)
- ・溶媒の屈折率と粘度のみ必要で、それ以外の外部定数を必要としない。

・精度が高い（数%のエラー）

（短所）・白濁系や着色系などでは、それぞれ多重散乱、吸収などがおこり測定が困難。
が挙げられる。

一般の光散乱の原理として、ある物体に光（電磁波）を照射すると、照射体積内にある電荷は電磁波を受けて振動し、加速度運動を行なう。この時、物体は系の分極率に応じて電気双極子を誘起し、物体による吸収、励起等を考えなければ、入射光の波長と等しい光を物体は散乱光として放出する（弾性散乱）。しかし、実際には有限の温度下では物体は溶媒の熱運動を受けてブラウン運動をしており、散乱光の波長も平均値から揺らいでいる（ドップラーシフト）。動的光散乱では、この平均値からのゆらぎの時間相関関数を解析することで系内における、物体のダイナミクス、粒径、粒径分布等の評価を行なう。詳細については Chap3 で述べる。

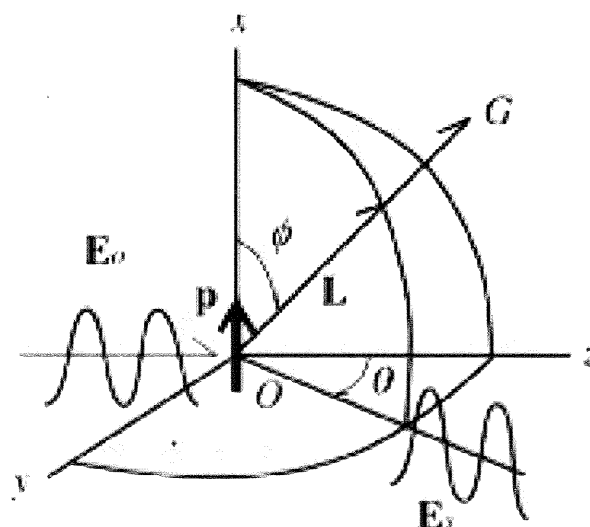
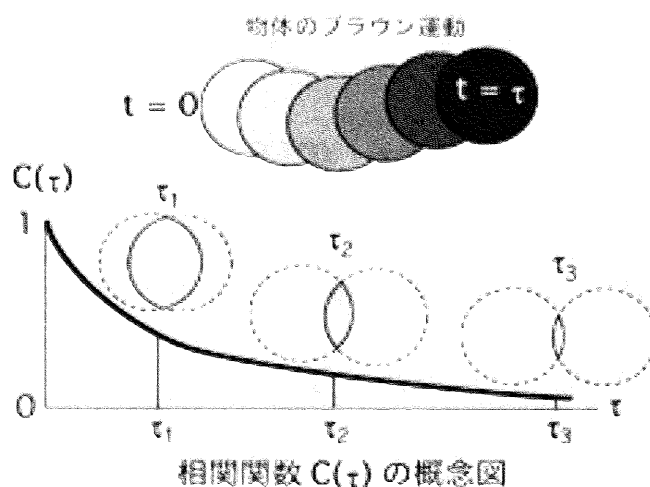


図 2.3.1 電磁波の散乱の模式図



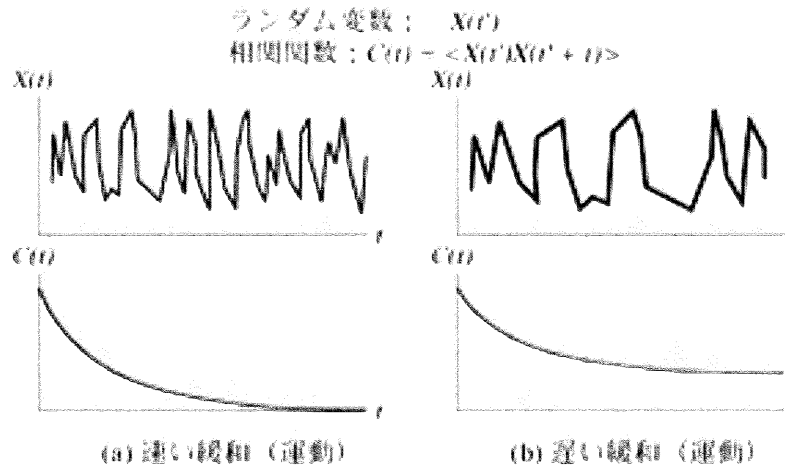


図 2.3.2 時間相関関数の変化

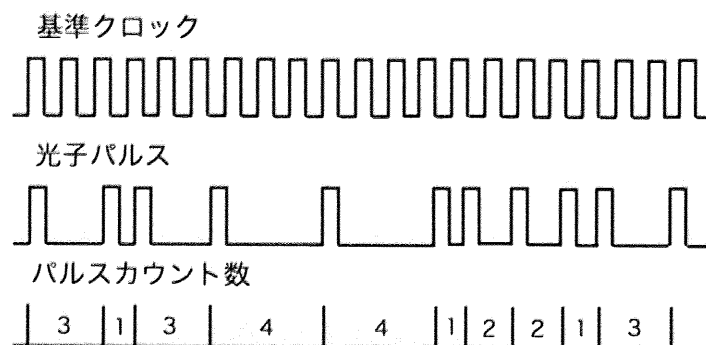
Digital autocorrelation techniques: 上述のように、散乱強度の測定から種々の解析を経て粒径の評価を行うことができる。実際の測定では散乱強度の測定は、散乱光を連続光ではなくパルス波に変換して、検出器上での入射光子（光子）数を用いて強度の相関関数を求めている。このことを式で書くと

$$n(t) = \sigma \int_A d^2R \int_t^{t+\delta t} dt' I(R, t')$$

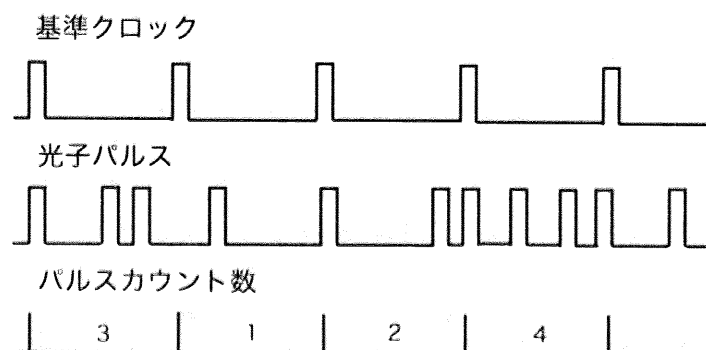
で表される。ここで、 σ は検出器の性能に関係した定数、 A は検出器の表面積であり、 δt 時間内に入ってきた散乱光を時間 t における光子数と変換することができる。ここで、 δt は任意の値である。

検出器に入ってきた光子の相関の求め方には、タイムインターバル(TI)法、タイムドメイン(TD)法の2種類の方法がある（図 2.3.3）。TI法は散乱により次々と送られてくるパルスの時間間隔を基準クロックを決めておいて測定する方法である。サンプリングタイムを小さくすることができるため、時間分解能が良く、分布精度もよい。また、比較的散乱強度が弱くても有効である。TD法は基準クロック内にいくつかのパルスがあるのかを計算し、時間相関に計算し直す方法である。このため、粒径の大きい粒子などの長相関に対応しやすい。また、散乱強度が比較的大きいときに統計精度がよい。

TI 法：フォトンパルス間のクロック数を計算



TD 法：サンプリングタイム間のフォトン
パルス数を計算



注) パルス数は全て 1 としている。

図 2.3.3 フォトンカウンティングのイメージ。(上図) タイムインターバル(TI)法。(下図) タイムドメイン(TD)法。

装置について： DLS の測定には、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)を用いており、散乱角も 30°から 150°まで測定可能である (図 2.3.4)。ただし、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 (図 2.3.5)。

また、圧力セルはテラメックス社製の PCI-4000 を用いた (図 2.3.6)。これはインナーセルを用いるタイプで、約 400MPa まで圧力をかけることが可能である。加圧ポンプには、同じくテラメックス社製の TP-500 を用いた。これらの仕様を表 2.1 に記す。

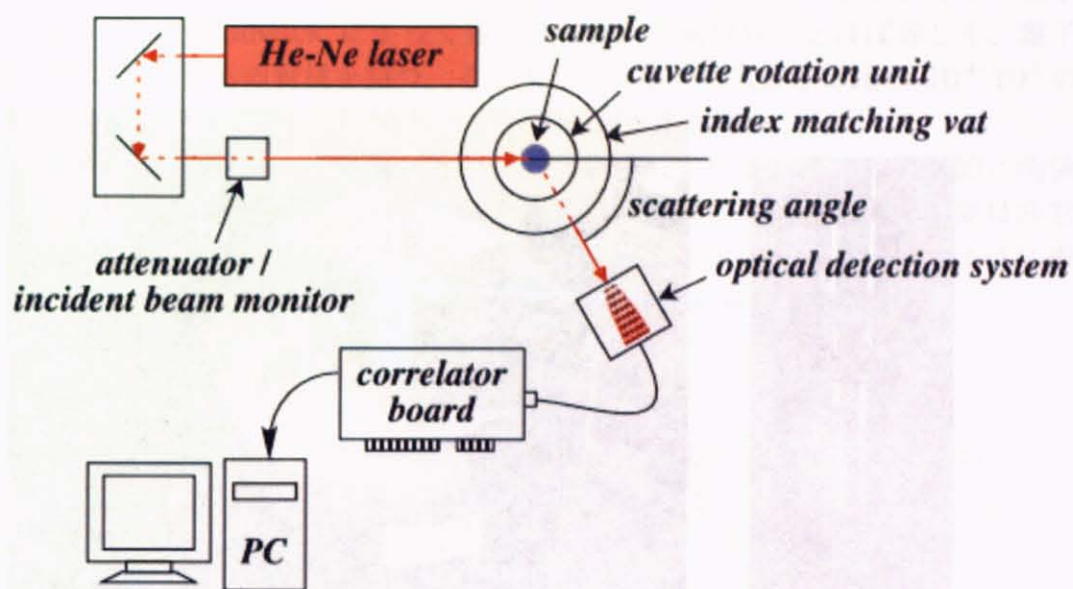


図 2.3.4 動的光散乱(DLS)装置の模式図

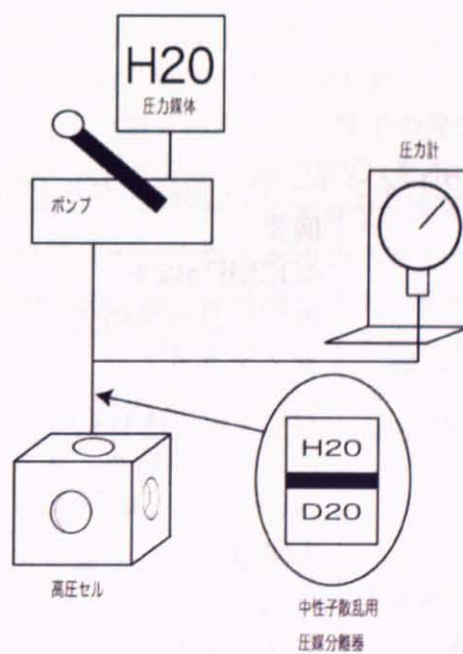


図 2.3.5 圧力装置の模式図。中性子散乱実験時にのみ圧媒分離器を用いて重水でインナーセルの加圧を行なう

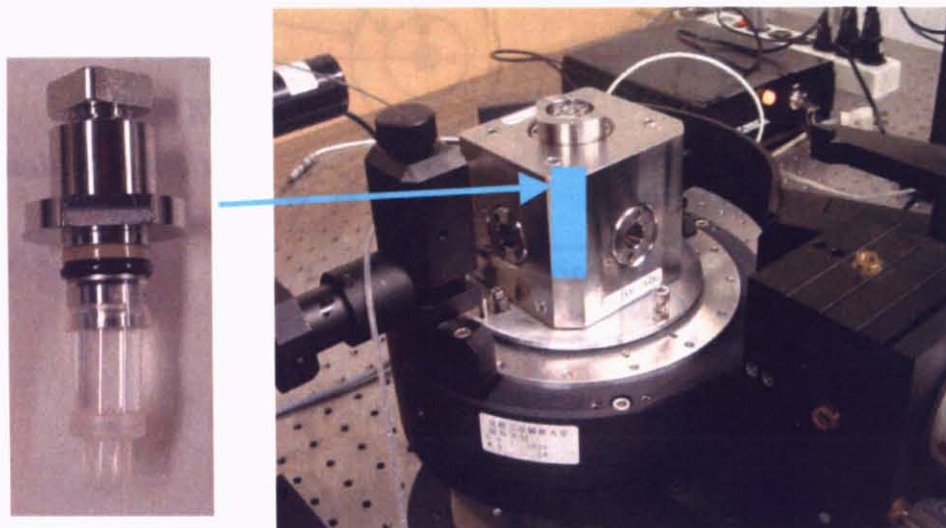


図 2.3.6 動的光散乱用の高圧セルとインナーセル

表 2.1:インナーセル型高圧セル PCI-400の仕様

項目		摘要
使用圧力		400MPa以下
温調方式		外部恒温水循環式
インナーセル容量		ダイアフラム型 1.8ml
インナーセル径		外径 12mm内径 10mm
使用圧媒		精製水（蒸留水、イオン交換水等）
外寸		W96mm× D83mm× H99mm
重量		4.5kg
材質	インナーセル	石英
	光学窓	サファイア
	シール部分	PEEK、バイトン（フッ素）ゴム、テフロン
	主材質	SUS630

2.4 Small-angle neutron scattering (SANS、小角中性子散乱)

中性子の性質： 中性子は電子、陽子とともに原子を構成する基本的な素粒子であり、1932 年に Chadwick によって発見された。質量は陽子とほぼ等しく、電子と比べると約 2000 倍もの質量を持つ。その大きさは原子の大きさに比べ 10^{-4} ~ 10^{-5} の大きさで非常に小さい。また、電荷を持たず、スピン 1/2 を持つ。

本研究の散乱実験には中性子の持つ核力を利用している。核力は電氣的に関係のない陽子と中性子を結びつける力で、強く原子核内で働いているが到達距離は非常に短い。このため、核力による散乱では、中性子に働くポテンシャルは次のように表される。

$$V(r) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_0} b\delta(r)$$

この b は核散乱振幅（散乱長）と呼ばれる。Born 近似を適用すると、このポテンシャルからの微分散乱断面積は、一個の孤立した原子からは

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |b|^2$$

として表される。

中性子の発生： 現在、中性子の実験室規模の利用には至っていない。中性子を利用する際には加速器を用いるか、原子炉内で実験を行なうかのどちらかに限られている。本研究は後者であり、日本原子力研究所の研究炉 JRR-3M に設置されている東大物性研所有の 2 次元小角中性子散乱装置 SANS-U を使用した。

さて、原子炉内では ^{235}U の核分裂を利用して中性子の発生を行なっている。核分裂を効率よく行なうためには発生した中性子（数 MeV）を水(H_2O)、重水(D_2O)等の減速材を用いて 25meV 程度の熱中性子と呼ばれるエネルギー領域まで下げる必要がある。さらに、ソフトマター等の構造解析に中性子を用いるためにはさらにエネルギーを下げる(1meV)必要がある。そのため、通常の減速材（水、重水）に 20 K 程度に冷やした液体重水素 (D_2) をアルミニウム製のデュワーに入れたものを挿入し、減速を行なう。この時、減速され平衡状態に達した中性子は Maxwell 分布で表されるエネルギー分布を持つ。減速を行なう際には目的とする温度に分布の最大値がくるように温度を下げる必要がある。

中性子の伝達： 前述のように原子炉内で発生した中性子は波長分布を持っている。実際に測定を行なうためには波長を単色化する必要があり中性子速度選別機(NVS, neutron velocity selector)を用いて測定に最適な波長(7Å)の選択を行なっている。次に、ここで発生した中性子を試料に届けるためにニッケルとチタンを交互に多層膜にした「スーパーミラー」を用いている。これは中性子の持つ波動性を利用したもので全反射を利用することで目的とする位置まで、効率よく中性子の損失を抑えて届けることを可能にしている。また、多層膜を用いることで実質的に臨界角 θ_c （全反射の起こる角度）を数倍に増大させることができる。

試料の前には 3mmφのスリットを置き、入射ビームの大きさを整えた。試料と検出器の間の距離(SDD)は、2m と 8m を用いた。測定時間は十分なカウントが得られるまで試料に応じて変え、15分程度から2時間とした。

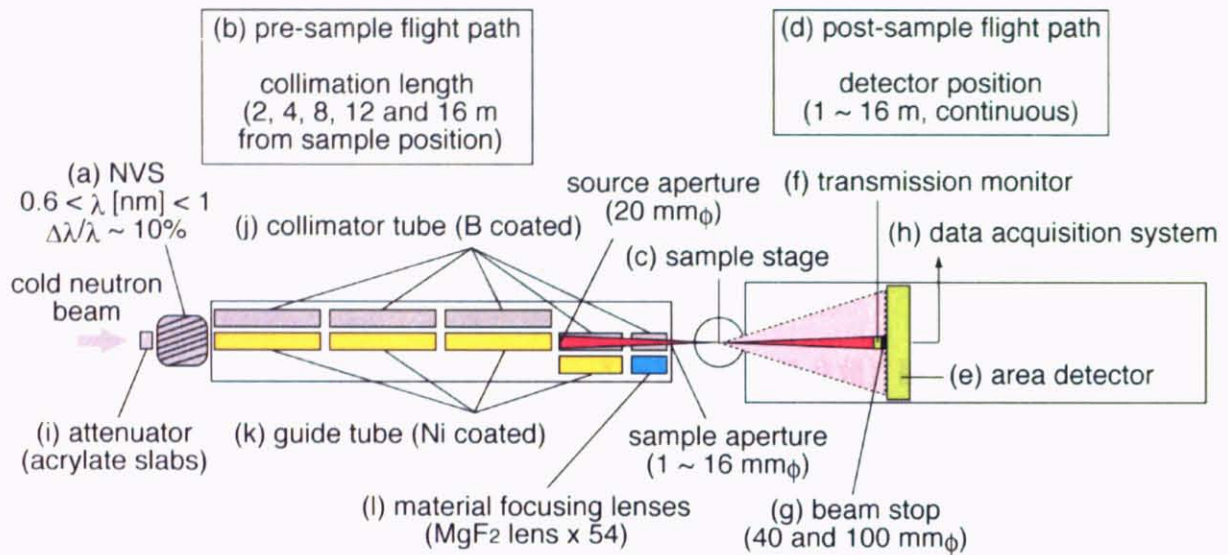


図 2.4.1 中性子小角散乱装置(SANS-U)の概念図

圧力セル： 圧力実験を行なうためには加圧を行ない、それに耐えるためのインナーセルが必要である。インナーセルは本体がアルミニウム製で、石英窓を持つ高圧測定用のものを用いた。また、高圧セル本体は 400MPa まで加圧可能であるが、配管が損傷する機会が多くあり 300MPa 程度までしか加圧を行うことができなかった。試料の厚さは 2mm である。

圧力セルは中性子散乱用の高圧セルを用い、高圧ポンプは光散乱用のものと同じポンプを用いた。加圧原理は動的散乱と同じであるが、中性子散乱の場合 ^1H による非干渉性散乱が大きいため圧媒は軽水(H_2O)ではなく重水(D_2O)を用いる。ただし、重水は貴重であるためポンプでの圧媒は H_2O を用い、ポンプと高圧セルの間に圧媒分離器を設置して、高圧セルには D_2O による圧力を届ける、という方法をとって D_2O の使用量を抑えた (図 2.3.5)。

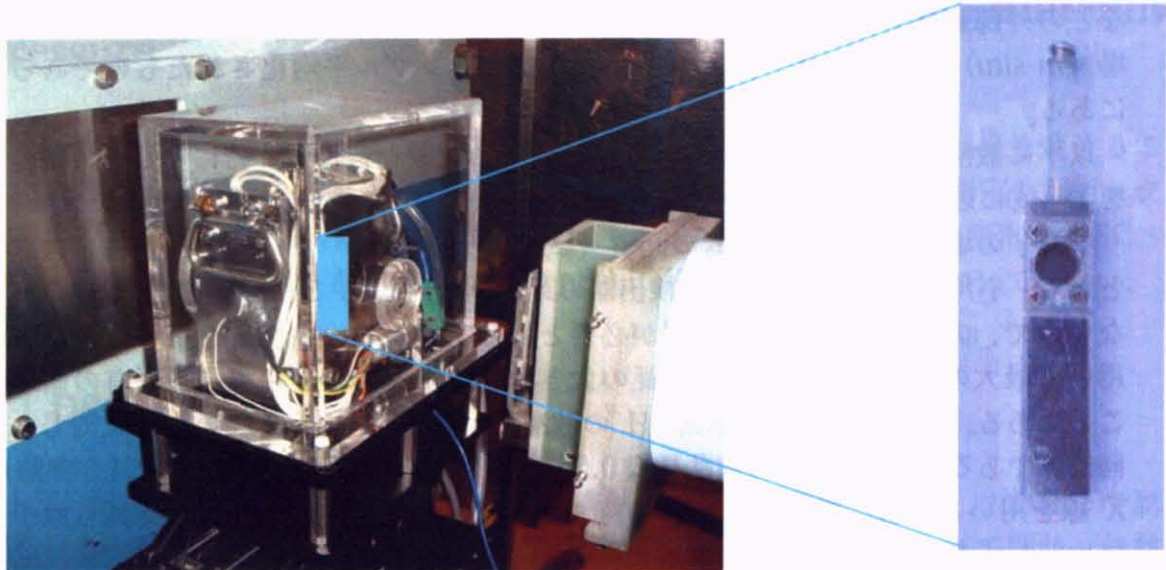


図 2.4.2 中性子小角散乱用の高圧セル

中性子の検出： 中性子は電荷を持たないため、中性子を検出するには原子核反応により荷電粒子を発生させて、それを間接的に検出する。現在広く用いられている方法は、 ^3He ガス検出器であり、SANS-U においても以下の原理を用いている。



ガス検出器内には極めて細い導線が一本張っており、筒に対して約 2000V の電圧がかけられている。中性子がこの中にはいって、 ^3H に捕獲されると、上記のように電荷を持つ陽子 p が発生し、瞬間的にパルス電流が流れる。その信号を増幅して計数回路に送って入射中性子の個数を調べることができる。ちなみに、 ^3H は吸収断面積が大きく、使い勝手がよいが値段が非常に高いなどの問題がある。

中性子小角散乱の原理： 中性子小角散乱は弾性散乱の一手法であり、数十 Å～1000 Å 程度のいわゆるメゾスケールと呼ばれる大きさの構造解析に適した測定法である。系内の状態に関する情報は各々の原子の持つ散乱長と、位置関係からくる位相差を解析することで得ることができる。詳細については Chap. 3 で述べる。

高分子研究における小角中性子散乱： 高分子は自身の持つ大きな分子量のため、分子の大きさの指標である回転半径は少なくとも数十 Å～数百 Å 程度にまで及ぶ。また、このような高分子が凝集して形成する多層構造も、その密度ゆらぎが数十 Å～1000 Å 程度にまで達する。この大きさの空間スケールが小角中性子散乱の測定可能領域に対応するため、小角中性子散乱を用いた手法が高分子、ソフトマター系の構造解析に良く用いられる。

このようなメゾスコピックな構造を調べる方法には中性子散乱以外に、電子顕微鏡やプローブ顕微鏡に代表される実空間で測定する方法と、X 線、光などによる散乱法、即ち逆空間で測定する方法の 2 通りが存在する。散乱法の特徴は、温度・圧力・歪み

などの外部刺激を与えながらの構造変化や相転移などの時間発展を比較的容易にその場 (*in-situ*) で測定でき、得られる情報がアンサンブル平均化されたものであることにある。

以下に散乱法の代表例である X 線と中性子の比較を行なう。特に中性子の持つ利点を①～④に述べる。

中性子の場合には入射ビームの面積 (ビームサイズ) が X 線より圧倒的に大きいことから、小角を得るために試料と検出器の距離を 1m から 20m 程度離さなければならぬので、非常に大掛かりな装置が必要となる。しかし、中性子を用いた散乱実験を用いる最大の利点は、前述の散乱長の大きさが原子番号によらず原子固有の値を持つことにある。具体的には、軽水素 ^1H の散乱長が $-0.374 \times 10^{-12} \text{cm}$ であるのに対し、その同位体である重水素 $^2\text{H(D)}$ の散乱長は $0.667 \times 10^{-12} \text{cm}$ と大きく異なる (図 2.4.3 参照)。X 線を用いる場合、散乱長は原子の持つ電子密度に比例するため、散乱長も原子番号に比例して大きくなる (図 2.4.3 参照)。

①中性子散乱を用いた構造解析では、この ^1H と ^2H の散乱長の違いを利用し、水素を多量に含む有機物の測定が容易であるという利点がある。例えば本研究においては、重水を溶媒として用いているため、 ^1H を多く含む高分子鎖からの散乱が非常に明瞭である。特に中性子散乱の強度は実験室据え置き型の X 線散乱装置とほぼ同程度であるが、上述の利点を持って今だ第 3 世代の放射光源による X 線小角散乱装置を凌駕している。他に中性子の持つ利点として、②本研究では用いていないが $^1\text{H}/^2\text{H}$ 混合により、系の構造に影響をほとんど及ぼすことなくコントラストのみを変調させるコントラストバリエーション法が可能であることも大きな特徴である。また、③中性子は電荷をもたないことから物質への透過力が強く、④質量を持つことからそのエネルギーは同程度の波長を有する X 線より遥かに小さい。

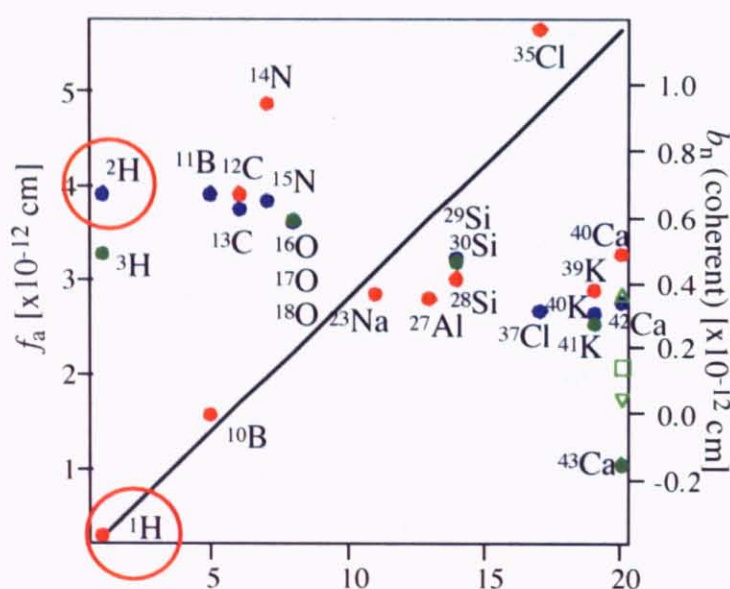


図 2.4.3 直線：原子番号 Z の原子の X 線の散乱長。

プロット：各核種の中性子の散乱長(M. Nagao, private communication.)

Chapter 3. DSC and SANS experiments at ambient pressure

本研究は圧力を用いた実験である。ここでは、大気圧下(0.1MPa)で温度を変えることによる pEOEOVE-b-pMOVE の相挙動への興味に加えて、高圧下で測定したデータとの比較、検討のために、大気圧下で昇温によるブロックコポリマーの変化を DSC、SANS を用いて測定した。測定は 15wt%の pEOEOVE-b-pMOVE 溶液について行ない、溶媒は D₂O を用いた。

3.1 DSC

DSC 測定は理学電機株式会社製の示差走査熱量計 DSC8230 を用い、大気圧下で測定を行なった。15wt%pEOEOVE-b-pMOVE 水溶液をアルミパンに入れて閉じ、加熱速度は 5°C/min で測定を行なった。温度範囲は 15-80°C である。測定前と測定後でアルミパンの重量に特別な変化は見られず、測定による試料の漏れなどは起こっていないことが確認できた。

図に 2 つの顕著な吸熱ピークが観測された。それぞれのピークの温度は約 41, 67°C に対応している。これらの温度は過去の測定からそれぞれが、EOEOVE(41°C)、MOVE(67°C)のホモポリマーの相分離温度に対応しており、今回の測定でも同様に 41°C のピークが EOEOVE、67°C のピークが MOVE に対応していると考えられる。

これらの吸熱ピークと溶液内での相状態の変化を考えてみる。低温側で、pEOEOVE-b-pMOVE は水和状態を実現するために iceberg 構造と呼ばれる水分子の構造を pEOEOVE-b-pMOVE の疎水基の周りに形成していることを先に述べた。昇温により、これらの水分子が熱を吸収して iceberg 構造が崩壊を起こす。その結果、ブロックコポリマーが不安定化し相分離が起きる。この一連のメカニズムが吸熱ピークの発生に対応していると考えため、DSC で観測される吸熱ピークは iceberg 構造を形成する水分子が吸収する熱量であると考えられる。

DSC で得られた吸収熱量の値を代表的な感熱応答性高分子である PNIPA と比較してみる。本研究で測定されたエンタルピーは溶液 1g 当たり、-3.435J/g であった。これを EOEOVE セグメントのモル当たりに変換すると、 $\Delta H_{EOEOVE} = -2.05 \text{ kcal/mol}$ となる。この値を PNIPA で見積もると $\Delta H_{NIPA} = -0.946 \text{ kcal/mol}$ の値が得られている[22]。このことから、EOEOVE モノマーの周りには iceberg 構造に寄与する水分子が NIPA モノマー(10~15 水分子)の 2 倍近く存在することになる。この値の差には EOEOVE の側鎖が NIPA に比べて長いこと、疎水基をより多く含むことの寄与があると考えられる。

MOVE についても同様の解析を行なうと、 $\Delta H_{MOVE} = -1.36 \text{ kcal/mol}$ の値が得られる。これは EOEOVE の値よりも小さくなり、モノマー内に疎水基の数が少ないことと対応している。また、この値は NIPA モノマーの値と比べてと大きい値となっている。NIPA モノマーはイソプロピル基として疎水基が接しているのに比べ、MOVE では疎水基が酸素分子を挟んで分かれて存在しているため、より多くの水分子が iceberg 構造を形成しやすいと考えられる。

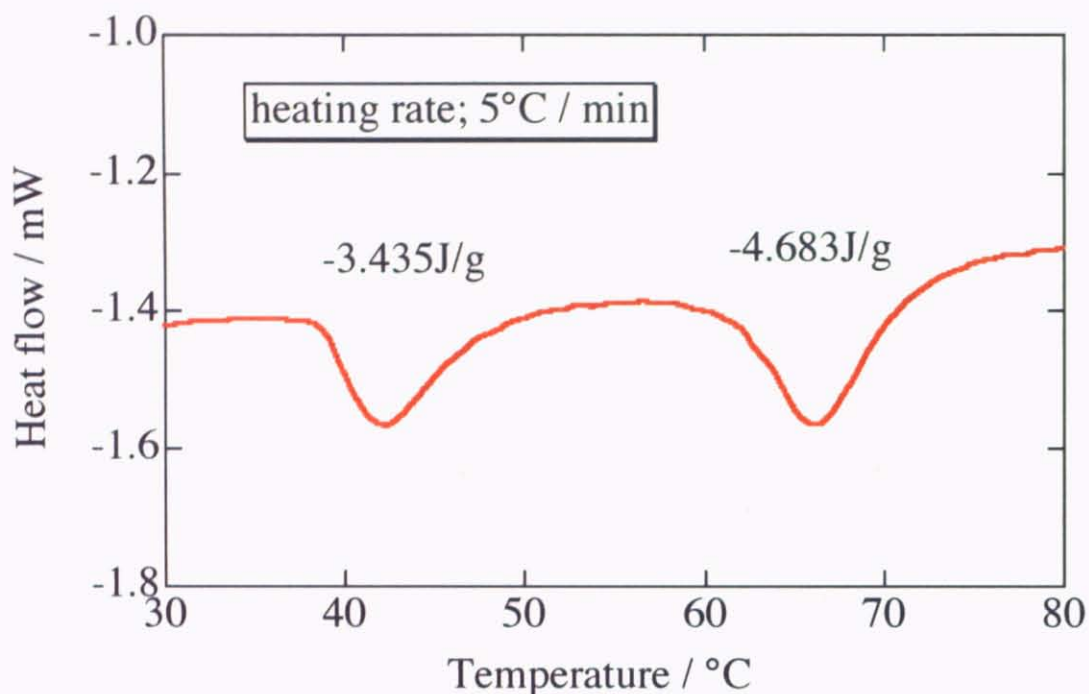


図 3.1 大気圧下で測定した DSC の結果。それぞれ、41°C、67°C に急熱ピークが存在している

3.2 theory of neutron scattering

Chapter 2 では中性子散乱実験の原理を簡単に説明した。ここでは小角中性子散乱の理解に必要な散乱の理論の説明に入る。

3.2.1 coherent and incoherent elastic scattering

SANS のように弾性散乱を用いて系内の構造を調べる測定では、データの解析に干渉性微分散乱断面積を用いる。

試料中の高分子の作る構造を調べるためには、散乱されてきた中性子のもつ情報を位相差の和として取り出さなければならない。そのためには、測定された微分断面積を以下のように展開する。

ここでまず、散乱ベクトル \vec{q} を定義する。散乱ベクトルは逆格子空間上でのベクトルを表す。散乱ベクトルは入射波と散乱波の波数ベクトルの差で表され、特に、弾性散乱においてその大きさは

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\theta \text{ は散乱角})$$

で表される。この散乱ベクトルの単位は実空間でのスケールと逆数の関係になっている。散乱のデータの理解に重要なことは、この逆数の関係のために、

$$\text{実空間でのスケール} \sim \frac{2\pi}{q}$$

の関係が成り立つことである。

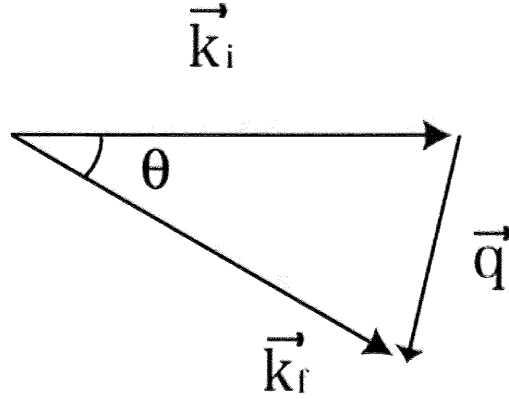


図 3.2 散乱ベクトルの定義

また、以下の式で $\langle \dots \rangle$ は高分子鎖のアンサンブル平均を表している。高分子鎖は熱運動を受けて様々な構造をとるため、そのアンサンブル平均をとって高分子鎖の構造とすることが必要である。

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \left\langle \left| \sum_j b_j \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \right|^2 \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{j,k}^N b_j b_k \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{j=k}^N b_j^2 + \sum_{j \neq k}^N b_j b_k \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \right\rangle \\ &= N \langle b^2 \rangle + \sum_{j \neq k}^N \langle b_j b_k \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \rangle \\ &= N \langle b^2 \rangle + \langle b \rangle^2 \sum_{j \neq k}^N \langle \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \rangle \\ &= N \overline{\Delta b^2} + \langle b \rangle^2 \sum_{j,k}^N \langle \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \rangle \end{aligned}$$

上式右辺の第一項を非干渉性微分散乱断面積 $\frac{d\sigma}{d\Omega_{inc}}$ 、第二項を干渉性微分散乱断面積

$\frac{d\sigma}{d\Omega_{coh}}$ と呼ぶ。非干渉性微分散乱断面積は \vec{q} に依存する項を含まないため構造に対する

情報を持っていない。第二項の干渉性微分散乱断面積を調べることで構造に対する情報を得ることができる。以下で行なうように、散乱で得られたデータは主にフィッテ

イング等を用いて評価することができる。この時、フィッティングに用いる式は各々の構造を仮定して、アンサンブル平均を行なうことで得ることができる。

3.2.2 static correlation function

上述の干渉性微分散乱断面積 $\frac{d\sigma}{d\Omega_{coh}}$ に注目して話を進める。まず、 $\frac{d\sigma}{d\Omega_{coh}}$ を波数空間でのゆらぎの式として表現する。

粒子の局所的な密度を δ (デルタ) 関数を用いて表すと

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

と書くことができる。さらに、以下の変形を考える。

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) &= \int \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \cdot \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \\ &= \int n(\vec{r}) \cdot \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \\ &= \int (\Delta n(\vec{r}) + n_0) \cdot \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \\ &= \int \Delta n(\vec{r}) \cdot \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} + n_0 V \delta(\vec{q}) \\ &\approx \int \Delta n(\vec{r}) \cdot \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \\ &\approx \Delta n(\vec{q}) \end{aligned}$$

ここで、 n_0 は密度の平均値である。 n_0 からの散乱は $\vec{q} = \vec{0}$ の条件でしか測定にかかることはない。 $\vec{q} = \vec{0}$ からの散乱は強度が非常に強く測定が困難であるため、ここでは考慮に入れない。しかし、 $\vec{q} = \vec{0}$ の情報は試料のマクロな情報と結びつく。そのため、解析ではフィッティング等により $\vec{q} = \vec{0}$ での情報を取り出して評価を行なっている。

上式を用いると

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega_{coh}} &\propto S(\vec{q}) \\ &= \sum_{j,k} \langle \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk}) \rangle \\ &\approx \langle \Delta n(\vec{q}) \Delta n(-\vec{q}) \rangle \\ &\approx \langle |\Delta n(\vec{q})|^2 \rangle \end{aligned} \tag{1}$$

となり、散乱がゆらぎがと直接結びついていることが理解される。ここで、 $S(\vec{q})$ は構造因子と呼ばれ、位相差のみから生じる干渉効果を記述している。

3.2.3 random phase approximation (RPA、乱雑位相近似)

ド・ジャンにより高分子系に適用された RPA 理論[23]を用いて Ornstein-Zernike(O-Z)型の散乱関数を導出する。RPA 理論は線形応答理論に立脚しており、一様な系のゆらぎと応答関数を結びつけることで、より汎用性の高い散乱関数を導出している。O-Z 式はランダムな濃度ゆらぎからくる散乱を表す。そのため、準希薄系と呼ばれるある濃度以上において、高分子のつくりだす濃度ゆらぎからの散乱を表す。また、この高分子鎖の振る舞いは一般の臨界現象でも観察されるため、スピノーダル線に向かうときの相関長の発散を記述する時にも用いられる。

波数ベクトル \vec{q} を持つ濃度ゆらぎの振幅を $\phi_{\vec{q}}$ と表す。この時の系の自由エネルギーの増加は、各々のゆらぎが独立であるため

$$\delta G = \frac{1}{2} a_{\vec{q}} \phi_{\vec{q}}^2$$

と書くことができる。また、 $\phi_{\vec{q}}$ と共役なポテンシャル $\psi_{\vec{q}}$ を導入する。応答関数 $\alpha_{\vec{q}}$ を用いると、この二つの関係は

$$\phi_{\vec{q}} = \alpha_{\vec{q}} \psi_{\vec{q}}$$

と表すことができる。ここで、 $\alpha_{\vec{q}}$ は $a_{\vec{q}}$ の逆数である ($\alpha_{\vec{q}} = \frac{1}{a_{\vec{q}}}$)。

Boltzmann 統計より $\phi_{\vec{q}}$ に対する確率分布は

$$p(\phi_{\vec{q}}) \sim \exp\left(-\frac{\phi_{\vec{q}}^2}{2k_B T \alpha_{\vec{q}}}\right)$$

であるから、この式を用いて熱平衡状態でのゆらぎの 2 乗平均が次のように求められる。

$$\langle \phi_{\vec{q}}^2 \rangle = k_B T \alpha_{\vec{q}}$$

3.2.2 の最後の式(1)より、密度ゆらぎと濃度ゆらぎを結びつけると、最終的に

$$S(\vec{q}) = k_B T \alpha_{\vec{q}}$$

の関係があることが分かる。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

高分子溶液の散乱関数: A 分子鎖と B 分子鎖の無熱混合物の散乱関数について考える。このことは上述の関係式から応答関数を求めることと同値であることが分かる。また、混合物は密に詰まっており、非圧縮性であると仮定する。

波数ベクトル \vec{q} を持つ濃度波の励起に伴う応答関数を計算する。この励起は A モノマーとのみ相互作用し、正弦的に変化するポテンシャルの作用によるものとする。このポテンシャルの振幅が $\psi_{\vec{q}}$ であれば、応答は

$$\phi_{\vec{q}} = \alpha_{\vec{q}}^0 \psi_{\vec{q}} \quad (2)$$

と書くことができる。 $\alpha_{\vec{q}}^0$ は集団的応答関数を表している。上添字 0 は無熱溶媒混合系を考えていることを表している。

非圧縮性により振幅 $\phi_{\vec{q}}$ の濃度波の励起は必然的に B モノマーの同時励起を伴う。こ

の B モノマーの励起は非圧縮性からくる内部場 $\hat{\psi}_{\bar{q}}$ の作用の結果である。この内部場はモノマーの区別なく働くので

$$\begin{aligned}\phi_{\bar{q}} &= \alpha_{\bar{q}}^{AA}(\psi_{\bar{q}} + \hat{\psi}_{\bar{q}}) \\ \phi_{\bar{q}}^B &= -\phi_{\bar{q}} = \alpha_{\bar{q}}^{BB}\hat{\psi}_{\bar{q}}\end{aligned}\quad (3)$$

この2つの式を加えると

$$\hat{\psi}_{\bar{q}} = -\frac{\alpha_{\bar{q}}^{AA}}{\alpha_{\bar{q}}^{AA} + \alpha_{\bar{q}}^{BB}}\psi_{\bar{q}}$$

が得られ、これを (3)に代入すると

$$\phi_{\bar{q}} = \frac{\alpha_{\bar{q}}^{AA}\alpha_{\bar{q}}^{BB}}{\alpha_{\bar{q}}^{AA} + \alpha_{\bar{q}}^{BB}}\hat{\psi}_{\bar{q}}$$

が得られる。これを(2)と比較すれば、

$$\frac{1}{\alpha_{\bar{q}}^0} = \frac{1}{\alpha_{\bar{q}}^{AA}} + \frac{1}{\alpha_{\bar{q}}^{BB}}$$

となる。こうして、集団的応答関数 $\alpha_{\bar{q}}^0$ に対して、それぞれの既知の単一分子鎖応答関数 $\alpha_{\bar{q}}^{AA}$ と $\alpha_{\bar{q}}^{BB}$ を用いた表式が得られた。

無熱溶媒でない場合には Flory-Huggins 理論と同様に χ パラメータを導入することで、近似的に取り扱うことができる。結果だけを記すと

$$\frac{1}{\alpha_{\bar{q}}} = \frac{1}{\alpha_{\bar{q}}^{AA}} + \frac{1}{\alpha_{\bar{q}}^{BB}} - 2\chi kT$$

と表される。

この応答関数の関係式を用いることで、構造因子を計算することができ、

$$\frac{1}{S(\vec{q})} = \frac{1}{\phi N_A S_D(R_A^2 q^2)} + \frac{1}{(1-\phi) N_B S_D(R_B^2 q^2)} - 2\chi$$

という関係式を得ることができる。 S_D に対して一本の高分子鎖の形状因子（デバイ関数）を代入すると（簡単のために $N_A = N_B = N$ とした。）

$$\begin{aligned}\frac{1}{S(\vec{q})} &= \frac{1}{N} \frac{1}{\phi(1-\phi)} + \frac{q^2}{18N} \left(\frac{R_A^2}{\phi} + \frac{R_B^2}{1-\phi} \right) - 2\chi \\ &= 2(\chi_{sp} - \chi) + 2\chi_{sp} \frac{q^2}{18} R_\phi^2\end{aligned}$$

となる。

ここで、 $R_\phi^2 \equiv (1-\phi)R_A^2 + \phi R_B^2$, $\chi_{sp} = \frac{1}{2N\phi_A(1-\phi_A)}$ はそれぞれ、 ϕ に依存するコイル

半径の平均値、濃度 ϕ でのスピノーダル線上での χ パラメータの値である。

さらに、この式を変形して

$$S(\bar{q}) = \frac{S(0)}{1 + q^2 \xi_\phi^2}$$

の形に直すことができる。ここで、 $S(0)$ 、 ξ_ϕ はそれぞれ $q=0$ での構造因子、濃度 ϕ での相関長を表し、次の式で表される。

$$S(0) = \frac{1}{2(\chi_{sp} - \chi)}$$

$$\xi_\phi^2 = \frac{\chi_{sp} R_\phi^2}{18(\chi_{sp} - \chi)}$$

ここで得られた、 $q=0$ でピークをもつ形の散乱関数が Ornstein-Zernike 型と呼ばれる。相関長、 $S(0)$ 共にスピノーダル線上($\chi \rightarrow \chi_{sp}$)で発散傾向を示すため、臨界現象の記述にも使われる。

3.3 Temperature dependence at ambient pressure

図 3.3.1 に大気圧下で温度を変化させたときの SANS 結果が示されている(28°C, 40°C, 45°C, 50°C)。28°C のグラフは図中で示されているように RPA 理論で求められた O-Z 式、

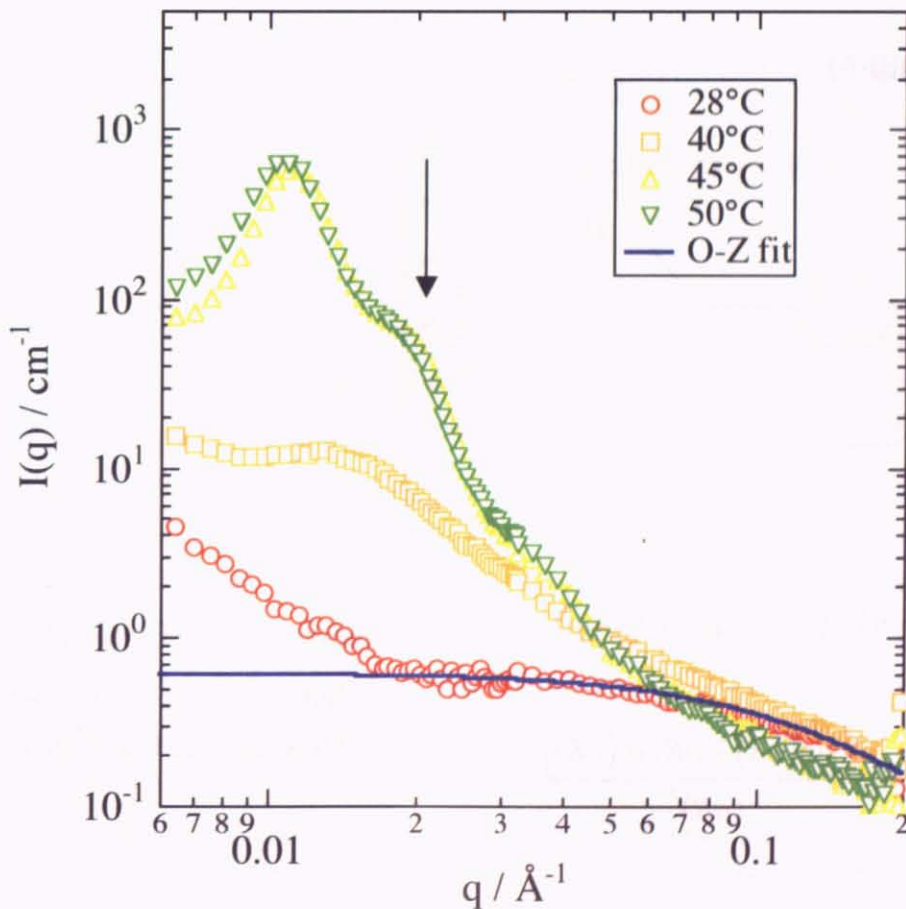


図 3.3.1 大気圧下での散乱曲線の温度変化(28°C、40°C、45°C、50°C)。

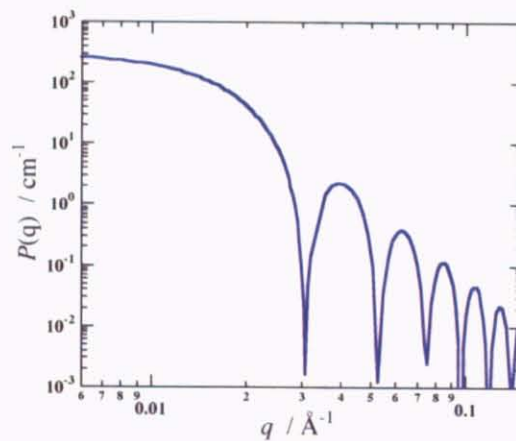
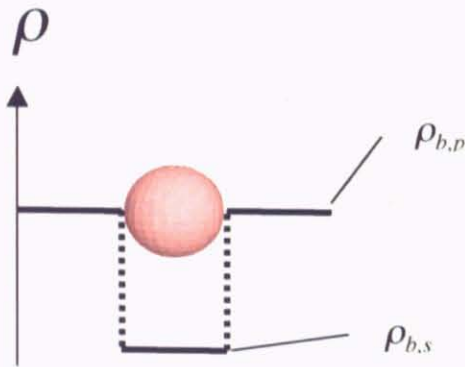
$I(q) = \frac{I(0)}{1+q^2\xi^2}$ を用いたフィッティングで上手く表わされる。ここで、 $I(0)$ は $q=0$ で

の散乱強度、 ξ は溶液中での濃度ゆらぎの相関長を表す。フィッティングで得られた値は 8.5\AA であり、ブロックコポリマーが水溶液中で大きな濃度ゆらぎをとらずに、分散していることが分かる。グラフの小角側ではべき乗での立ち上がりが見えている。

これは過去の研究例でもしばしば観測されており、調製時における不均一性の寄与が生じたためと考えられる。後日測定した系ではこの立ち上がりは観測されていない。

また、他の散乱関数では異なる挙動が観測されることはなかった。 40°C では強度の上昇と共に、 $q=0.012\text{\AA}^{-1}$ 近傍にミクロ相分離由来と思われるピークの出現が観測される。 45°C ではより急激な強度の上昇が観測される。さらに、より顕著なピークが $q=0.0112\text{\AA}^{-1}$ に出現し、散乱関数に特徴的な肩の出現が観測される。この時、Hosemann により導出された paracrystal 理論([24][25][26])を用いて、散乱関数を球と bcc 格子を用いたフィッティング関数で評価した図 3.3.2。フィッティング結果を図 3.3.3 に示す。太い線で示されたフィッティング曲線が極めてよく 45°C の散乱関数を再現していることが分かる。このことから 45°C の温度においては、系はミクロ相分離を完了しており、ミセルが bcc 格子に配置した構造をとっていることが分かる。ただし、系全体が連続的に繋がっている訳ではなく（架橋構造）、格子はクラスターとして分布している。

(球の構造因子)



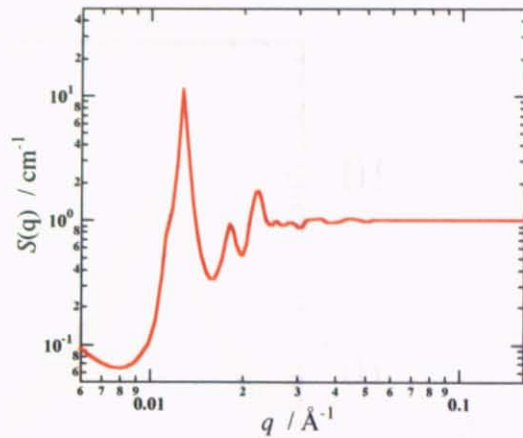
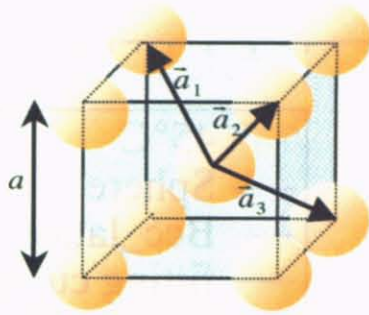
$$P(q) = nV^2(\rho_{b,p} - \rho_{b,s})^2 \Phi^2(qR)$$

n ; the number density of the spheres

V ; the volume of the spheres ($=4\pi R^3/3$)

$\rho_{b,p}, \rho_{b,s}$; the scattering length densities for

$$\Phi(qR) = \frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3}$$



$$Z(q) = \int Z_1 Z_2 Z_3 d\Omega$$

$$|F(q)| = \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{\Delta a^2}{a^2} \{ (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{q})^2 + (\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{q})^2 + (\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{q})^2 \} \right]$$

$$Z_k = \frac{1 - |F(q)|^2}{1 - 2|F(q)| \cos(\mathbf{a}_k \cdot \mathbf{q}) + |F(q)|^2}$$

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{q} = \frac{1}{2} a q (\sin \theta \sin \phi + \sin \theta \sin \phi + \cos \theta)$$

$$\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{q} = \frac{1}{2} a q (-\sin \theta \cos \phi - \sin \theta \sin \phi + \cos \theta)$$

$$\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{q} = \frac{1}{2} a q (-\sin \theta \cos \phi + \sin \theta \sin \phi - \cos \theta)$$

図 3.3.2 上図：球の形状因子、下図：BCC 格子の構造因子

フィッティングで得られたパラメータは図 3.3.4、表 3.3.1 にまとめられている。フィッティングより得られたミセルのコアの大きさは 180\AA である。ブロック内の EOEOVE を全て足し合わせると、主鎖の炭素間距離が 1.2\AA 、重合度が 200、一つのモノマー内で炭素が二つあるため、最長で EOEOVE ブロックの長さは $200 \times 1.2\text{\AA} \times 2 = 480\text{\AA}$ である。そのため、測定されたコアの大きさは現実的に可能な長さであると考えられる。pEOEOVE の長さは、理想鎖を仮定すると $1.2\text{\AA} \times 2 \times 200^{0.5} \approx 340\text{\AA}$ であるため、形状としては高分子鎖が理想鎖に比べて収縮した状態であると考えられる。ミセルの中心間距離として 770\AA が得られている。ミセルはクラスター形成のためにコロナ間の接着が必要となることが考えられる。そのため、この値からミセルの大きさを引き、それを 2 で割った $(770\text{\AA} - 180\text{\AA} \times 2) / 2 = 205\text{\AA}$ よりもコロナの長さが大きいことが bcc 構造形成のための条件であると考えられる。MOVE モノマーを全て足し合わせると $1.2\text{\AA} \times 2 \times 400 = 960\text{\AA}$ の長さである。理想差を仮定すると $1.2\text{\AA} \times 2 \times 400^{0.5} = 480\text{\AA}$ の

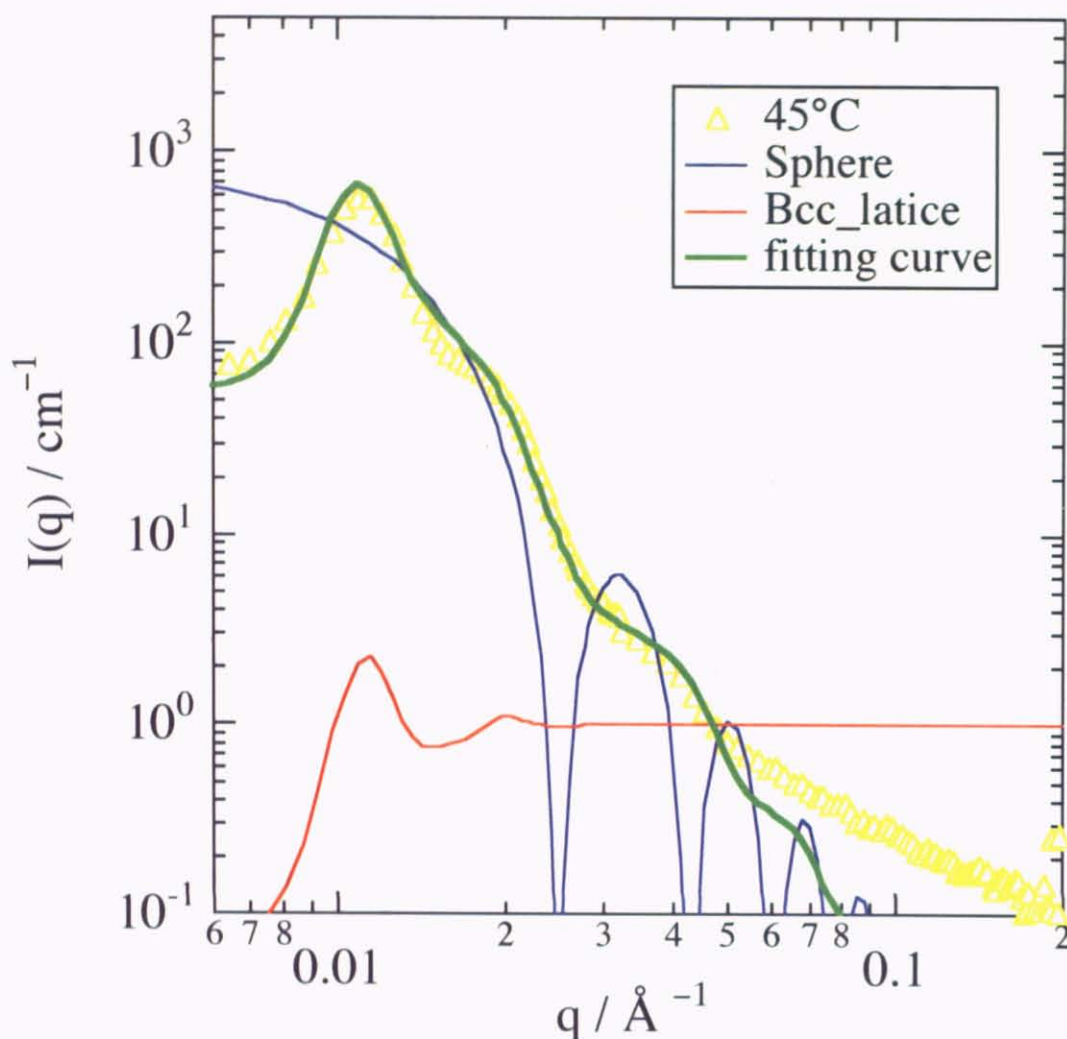


図 3.3.3 大気圧下において 45°C の散乱曲線に paracrystal 理論に基づくフィッティングを行なった。

長さである。測定した温度は 45°C であり、この温度では MOVE モノマーは貧溶媒化状態になることはない。一般に、固体などの結晶構造では bcc 構造よりも fcc 構造のほうが散見される。これは結晶構造形成に働く斥力的なポテンシャルのみを考えているためである[27][28]。本研究で扱うミセル型結晶ではミセルのコア、コロナそれぞれの間に働く分子間力による引力的な相互作用に加えて、コロナの接触がエントロピーの損失のために反発的な相互作用として働く。この二つの異なる向きの相互作用のバランスのためにミセル型結晶では fcc 構造ではなく bcc 構造をとる例がしばしば見られている。本研究でも多くの例と同じように bcc 構造のモデルを仮定したフィッティングで散乱関数を評価することができた。

50°C でも同様にミセルが bcc 格子をとった構造を仮定したフィッティングを行なった。パラメータの値は表 3.3.1 に示されている。45°C に比べてミセルの大きさ、ミ

セル間距離ともに大きい値となっている。これは、昇温により EOEOVE セグメントと水分子との相溶性が低下し、マイクロ相分離が促進されたからと考えることができる。

図 3.3.5 に 40, 45, 50°C でのマイクロ相分離由来のピーク位置をまとめた。昇温で波数空間でのピーク位置が小さくなっていることから、実空間では昇温により、ミセル間距離が長くなっていると理解される。これはフィッティングにより得られた結果と一致する。EOEOVE セグメントがと水との相溶性が低下し、ミセル形成に寄与する高分子鎖の数が増えた事によると考えられる。その結果、ミセル間距離が大きくなったものと考えることができる。

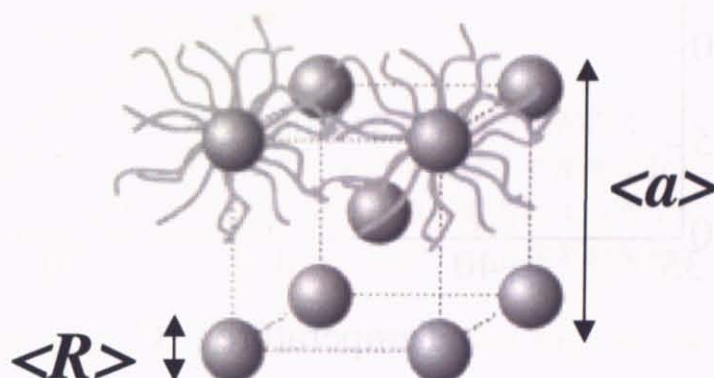


図 3.3.4 フィッティングにより得られた大気圧下での pEOEOVE-b-pMOVE のマイクロ相分離構造。

	$\langle R \rangle$	$\Delta R / \langle R \rangle$	$\langle a \rangle$	$\Delta a / \langle a \rangle$
45°C	180Å	0.25	770Å	0.15
50°C	185Å	0.26	780Å	0.18

表 3.3.1 フィッティングにより得られたパラメータ。

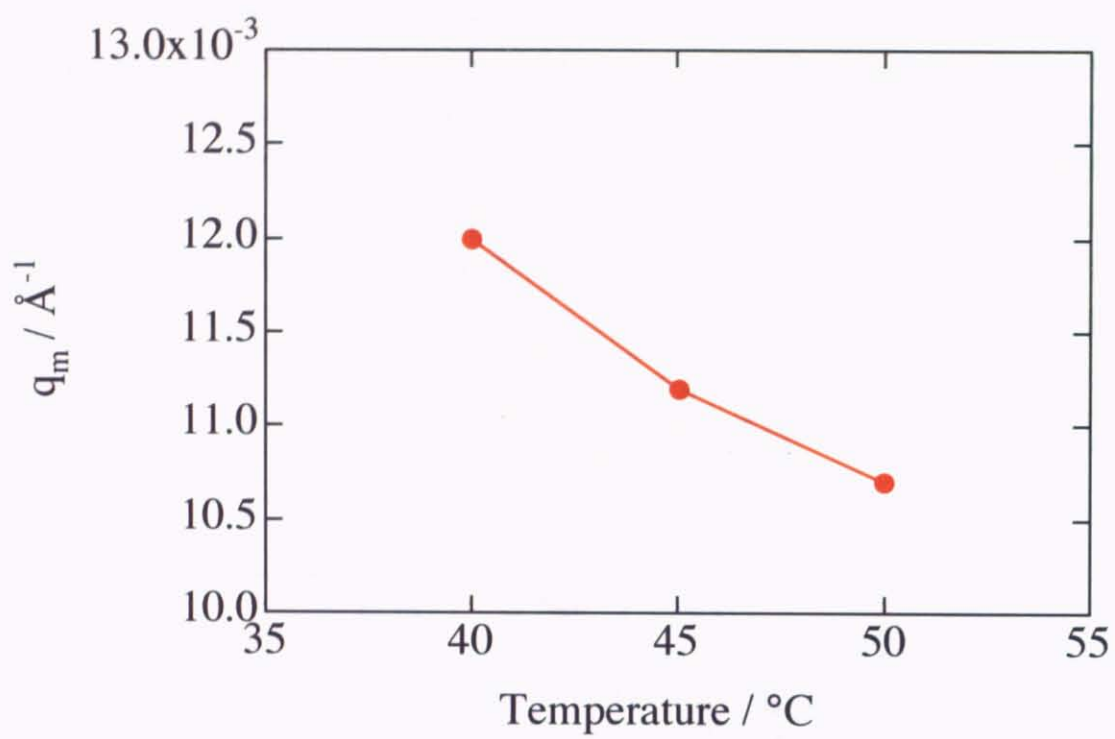


図 3.3.5 散乱曲線のピーク位置の温度変化。