

## Chapter 4. *P-T* Phase diagram

DLS を用いて温度-圧力軸での相図の作成を行なった。測定範囲は温度：20～70°C、圧力：0.1～350MPa である。得られた相図は上に凸の形を持ち、150MPa 近傍を境に低圧側と高圧側で相分離線の傾きの符号の変化が観測された。本節では DLS の理論的説明と DLS により得られた相分離線の形を、疎水性相互作用の理解に基づき熱力学的に説明する。

### 4.1 Theory of dynamic light scattering

#### 4.1.1 homodyne method

動的光散乱に用いる散乱光の検出には2種類の方法がある。1つは散乱光のみの強度ゆらぎを測定するホモダイン法で、もう1つは、散乱光に比べて十分強い一定光量の光を参照光として散乱光とともに取り込み、両者によって生じるうなりを測定するものでヘテロダイン法と呼ばれている。本節では溶液系の解析に用いるホモダイン法の説明を行なう。

ブラウン運動によるゆらぎはランダムなゆらぎであり、ゆらぎの平均は0となる。そのため、ゆらぎの評価のために相関関数を導入する。

$$\text{一次相関関数: } g^{(1)}(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle E(\vec{q}, t) E^*(\vec{q}, t + \tau) \rangle}{\langle |E(\vec{q}, t)|^2 \rangle} = \frac{\langle E(\vec{q}, 0) E^*(\vec{q}, \tau) \rangle}{\langle |E(\vec{q}, 0)|^2 \rangle}$$

ここで、 $E(\vec{q}, t)$  は時間  $t$  における検出器上での電磁波の大きさである。 $\vec{q}$  は散乱ベクトルを表す。

しばしば見られるように、この相関関数の時間変化は exponential の式で書くことができる。

$$\therefore g^{(1)}(\vec{q}, \tau) = \exp(-\Gamma \tau)$$

さらに、実際の系では粒子に粒径に分布が存在するため、一次相関関数は

$$g^{(1)}(\vec{q}, \tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma \tau) d\Gamma$$

と書くことができる。また、式の形から、一次相関関数  $g^{(1)}(\vec{q}, \tau)$  は多分散性  $G(\Gamma)$  とラプラス変換の関係にあることが分かる。

実際に、実験で観測されるのは以下で述べる二次相関関数であり、次の様に式で表すことができる。

$$g^{(2)}(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle I(\vec{q}, 0) I(\vec{q}, \tau) \rangle}{\langle |I(\vec{q}, 0)|^2 \rangle} = \frac{\langle E(\vec{q}, 0) E^*(\vec{q}, 0) E(\vec{q}, \tau) E^*(\vec{q}, \tau) \rangle}{\langle |E(\vec{q}, 0)|^2 \rangle^2}$$

照射体積を、光の波長より小さい区間に分け、そこに十分多くの粒子数が存在する

ことを考える。検出器に届く電磁波はこの微小区間からの重ね合わせで書くことができる。この時、この微小区間の数が十分多くあるとすると、電磁波の重ね合わせに対して中央極限定理が成り立ち、検出器に届く電磁波はガウス分布に従うと考えられる。そのため、二次相関関数の式中にある4次のモーメントの項を展開し、以下のように一次相関関数と結びつけることができる。

$$g^{(2)}(\vec{q}, \tau) = 1 + |g^{(1)}(\vec{q}, \tau)|^2 \quad (\text{Siegert の関係式})$$

さらに、単分散の系で  $g^{(1)}(\vec{q}, \tau) = \exp(-Dq^2\tau)$  であることを考慮すると、二次相関関数  $g^{(2)}(\vec{q}, \tau)$  は

$$g^{(2)}(\vec{q}, \tau) = 1 + \exp(-2Dq^2\tau)$$

となる。

以上より、動的な光散乱実験の行なう手順としては、測定で二次相関関数  $g^{(2)}(\vec{q}, \tau)$  を求めて Siegert の関係式から一次相関関数に結びつけ、一次相関関数を逆ラプラス変換で評価することにより (CONTIN 解析)、粒径分布を評価することができる。

## 4.1.2 nonergodicity

ゲルなどのように構造が凍結された物質からの散乱では、観測量の時間平均とアンサンブル平均が一致することはない (非エルゴード性)。このような非エルゴード性物質からの散乱に対し、Pusey らの提案した部分ヘテロダイン法が用いられてきている。ここでは詳細な議論は行わず、部分ヘテロダイン法から得られる結果のみを述べる [29][30]。

**部分ヘテロダイン法：** 構造の凍結した非エルゴード性物質からの散乱では、散乱電磁波を熱ゆらぎからくる動的な項  $E_F(\vec{q}, t)$  と、構造の不均一性からくる静的な項  $E_C(\vec{q})$  に分けることができる。

$$E(\vec{q}, t) = E_F(\vec{q}, t) + E_C(\vec{q})$$

(この電磁波の表し方がヘテロダイン法のそれと同じであることに注意。)

ここで、 $\langle E(\vec{q}, t) \rangle = E_C(\vec{q})$  である。計算は省くがここから二次相関関数を求めると

$$\begin{aligned} g^{(2)}(q, \tau) &\equiv \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle_T}{\langle I(t) \rangle_T^2} \\ &= 1 + X^2 g_F^{(1)}(q, \tau)^2 + 2X(1-X)g_F^{(1)}(q, \tau) \end{aligned}$$

となる。ここで、 $X$ 、 $g_F^{(1)}(\vec{q}, \tau)$  はそれぞれ、入射強度  $I(\vec{q}, \tau)$  に占める熱ゆらぎからくる強度  $I_F(\vec{q}, \tau)$  の割合、熱ゆらぎにより生じる散乱電磁波  $E_F(\vec{q}, \tau)$  の規格化した相関関数である。つまり、

$$X \equiv \frac{\langle I_F \rangle_T}{\langle I \rangle_T}$$

$$g_F^{(1)}(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle E_F(\vec{q}, 0) E_F^*(\vec{q}, \tau) \rangle_E}{\langle I_F(\vec{q}, 0) \rangle_E} = \frac{\langle E_F(\vec{q}, 0) E_F^*(\vec{q}, \tau) \rangle_T}{\langle I_F(\vec{q}, 0) \rangle_T}$$

となる。熱ゆらぎによる項だけに注目するとエルゴード性が保たれているのが分かる。真の拡散係数を  $D$  とすると、 $g^{(2)}(\vec{q}, \tau)$  は

$$g^{(2)}(q, \tau) = 1 + X^2 \exp(-2Dq^2\tau) + 2X(1-X) \exp(-Dq^2\tau)$$

と書くことができる。 $g^{(2)}(\vec{q}, \tau)$  への寄与として、ホモダイン法により導かれる  $\exp(-2Dq^2\tau)$  の項と、(導出は省くが) ヘテロダイン法により導かれる  $\exp(-Dq^2\tau)$  の項がある。また、それぞれには  $X$  を基にした重みが与えられており、この表式が部分ヘテロダイン法の名の由来になっている。

今回の相関作成において用いたものは、 $g^{(2)}(\vec{q}, \tau) - 1$  の初期値  $\sigma_I^2 \equiv g^{(2)}(\vec{q}, 0) - 1 = X(2 - X)$  である。非エルゴード系において ( $X < 1$ ) この値が 1 よりも小さい値をとることは容易に理解することができる。対して、エルゴード系においては  $X = 1$  が期待でき、 $\sigma_I^2$  の値も 1 に近い値をとることが分かる。非エルゴード性が強くなるにつれ、つまり、 $X$  の値が小さくなるにつれ  $\sigma_I^2$  の値も小さくなることが分かる。

この時間平均の相関関数の緩和時間変化を図に表している。比較としてガラスなどの完全に運動が凍結した系を(a)に載せてある。ガラスでは運動が完全に凍結しているため熱ゆらぎからの散乱はない。そのため、全ての緩和時間において  $g^{(2)}(\vec{q}, \tau)$  の値は 0 となる。一方、液体のようにエルゴード性が保たれている物質では(b)にあるように、 $g^{(2)}(\vec{q}, \tau)$  の初期値が 2 の値をとることが分かる。非エルゴードの系では(c)に示してあるように、 $g^{(2)}(\vec{q}, \tau)$  の初期値が 2 よりも小さい値をとっていることが注目になる。また、それぞれの相関関数において、緩和時間が十分大きい所では時間相関がなくなり、 $g^{(2)}(\vec{q}, \tau)$  の値が全て 1 となっている。しかし、現実のゲルなどの非エルゴード性が強い系においては測定範囲内において長時間側まで相関が残っており 1 になることはない。

$$g^{(2)}(q, \tau) \equiv \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle_T}{\langle I(t) \rangle_T^2}$$

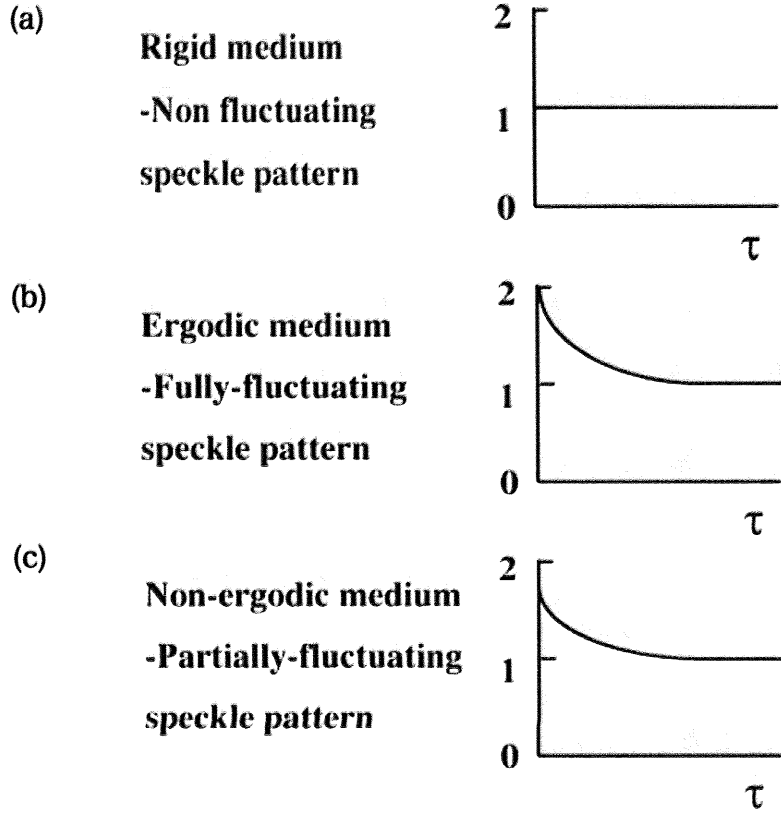


図 4.1 (a) rigid scatter は熱ゆらぎによる散乱を起こさず、 $g^{(2)}(\tau)$  は常に 1 となる。

(b) Ergodic medium では粒子が自由にブラウン運動を行なうため  $g^{(2)}(\tau)$  の初期値は 1 であり、時間と共に相関は減少する。

(c) non-ergodic medium では粒子が運動の束縛を受けているため  $g^{(2)}(\tau)$  の初期値が 1 よりも小さくなる。

## 4.2 Construction of $P$ - $T$ phase diagram

今回は DLS から得られる相関関数を用いて相図の作成を行なった。通常、Homopolymer などのマクロ相分離を起こす物質を用いた系では、巨視的なゆらぎを目視で確認でき、Cloud Point の決定から容易に相図の作成が行なえる。一方、ブロックコポリマーなどのミクロ相分離を起こす系では相分離時に誘起されるゆらぎの大きさが可視光に比べて十分大きくはないため、目視による相図の決定が難しくなる。

そのため、前述の時間相関関数の初期値  $g^{(2)}(\tau)-1$  の変化に注目して相図の作成を行なった。

**DLS 結果：** 低圧、高圧のそれぞれで得られた DLS の結果を図 4.2.1、図 4.2.2、及び図 4.2.3 に示す。

まず、図 4.2.1 に大気圧下での昇温による相関関数の変化(a)、分布関数の変化(b)を示す。(a)のデータから、20°C では初期値の値は 1 に近くエルゴード性が保たれていることが分かる。28~40.6°C では、昇温によりミセル形成のためのブロックコポリマーの凝集体が出現し始めており、初期値が徐々に下がっていることが分かる。41.6°C では  $g^{(2)}(\tau)-1$  の初期値の急激な減少が観測され、 $\tau \rightarrow$  大では  $g^{(2)}(\tau)-1$  の値が 0 に緩和しきれていないことも分かる。この時の初期値の温度変化を図 4.2.3(a)に示してある。このため、41.6°C おいて、非エルゴード性が如実に現れており、系内にゲル的な構造ができたと考えられる。そのため、大気圧下、および、低圧下において観測される、急激に初期値の落ちる温度 41.6°C をマイクロ相分離点と決定した。この温度は DSC により求めた値と非常に近い。

次に図 4.2.2 に高圧下 (300MPa) での昇温による相関関数の変化(a)、分布関数(b)を示す。20°C での  $g^{(2)}(\tau)-1$  の初期値は 1 に近い値をとるが、昇温を続けても初期値の減少は観測されない (図 4.2.3(a))。この初期値の振る舞いの違いが、低圧下と高圧下でのブロックコポリマーの異なる挙動を如実に表している (図 4.2.3(a))。57.6°C において初期値の減少が観測されるが、この温度ではブロックコポリマーの二段階転移のために析出が観測されたものと考えられる。初期値の変化がないことから、高圧下では非エルゴード性に寄与する構造形成が起こらないと考えられるが、相関関数の変化を見ていくと、昇温により相関関数の落ち込みが  $\tau$  の小さい方にシフトしていくことが見て分かる。さらに、図 4.2.2(b)では 40°C 前後で  $\tau$  の小さい側に顕著なピークが出現していることが分かる。

ピークの積分をとった値を図 4.2.3(b)に示してある。この時、積分の総和は 1 になる。0.1MPa では 40°C 近傍で不連続的な積分値の落ち込みが見られる。一方、300MPa では低温下では遅い緩和のピークしか見られていないが、昇温により速い緩和時間に新しいピークの出現が見られる。このため、積分値の変化は連続的に増加していることが分かる。この結果からも、低圧下と高圧下でのブロックコポリマーの挙動の違いが理解される。この挙動の説明の一つの可能性として、低圧下では強い疎水性相互作用による不連続的な変化が起き、高圧下では弱い疎水相互作用のために液-液相分離に近い形で相分離が起きていることが考えられる。詳細は今後の研究で明らかにしたい。

本研究の範囲内では、この相関関数の変化と系内でのブロックコポリマーの変化との対応関係は十分に理解されるに至っていない。しかし、この相関関数の変化は相分離に誘起されるものと考えられるため、 $\tau$  の小さい側に顕著なピークが出現する 41.6°C をこの圧力下での相分離点と仮定した。他の高圧下の条件においても同様の方法で相分離点を決定した。

以上より求めた相図を図 4.2.4 に示す。

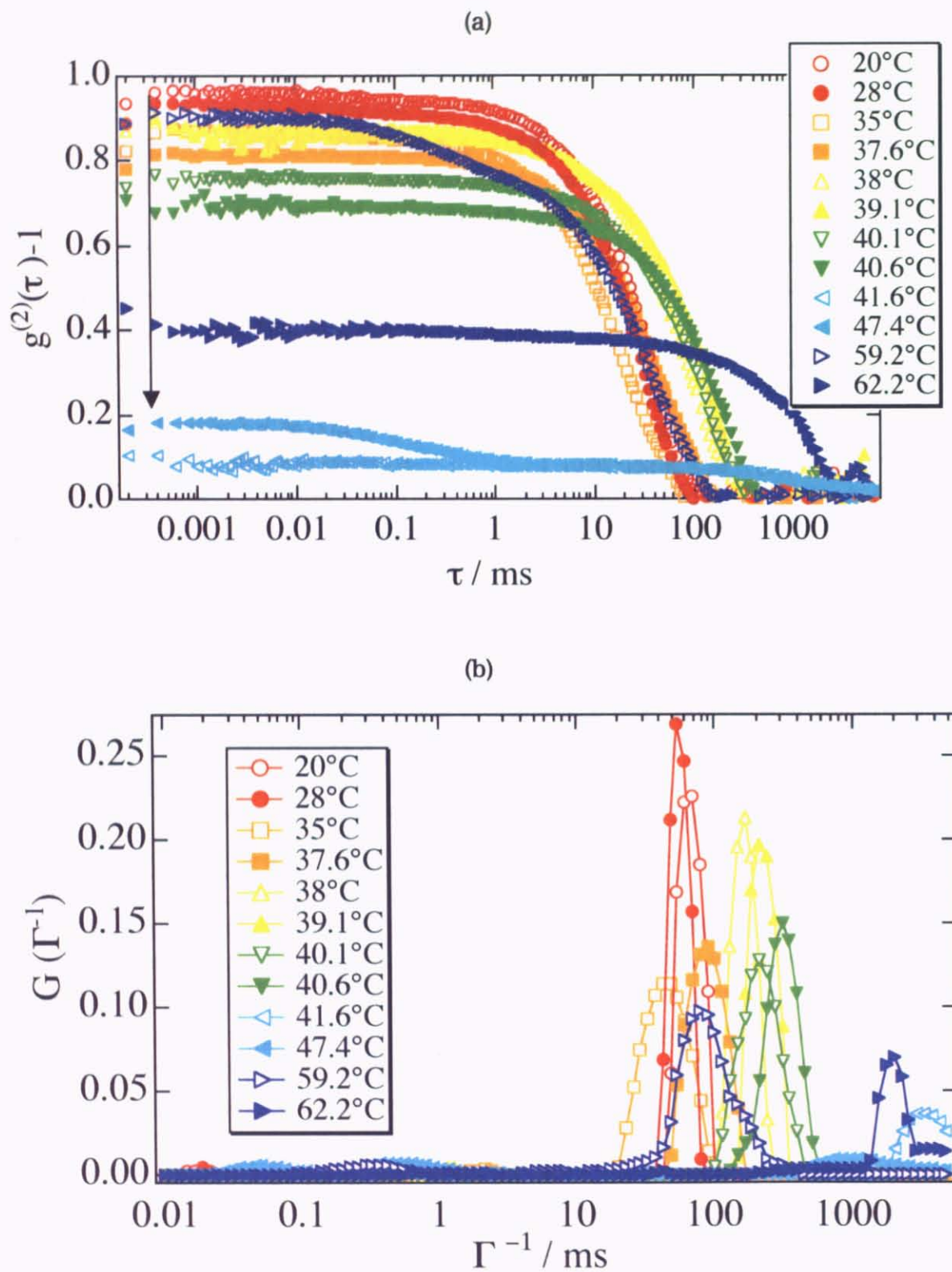


図 4.2.1 (a)時間相関関数  $g^{(2)}(\tau)-1$ 、(b) 分布関数の大気圧下での温度による変化。



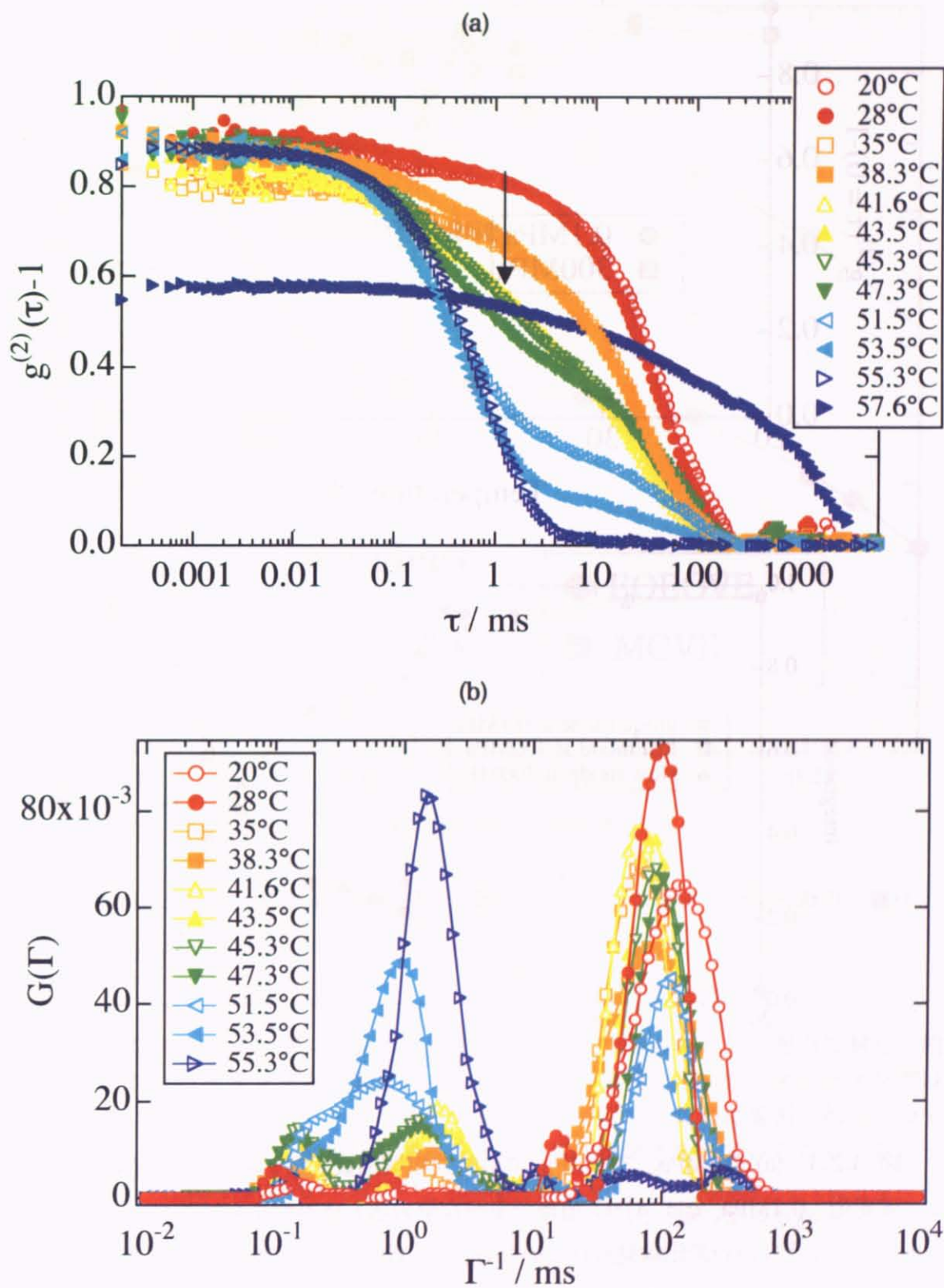


図 4.2.2 (a)時間相関関数  $g^{(2)}(\tau)-1$ 、(b) 分布関数の 300MPa での温度による変化。

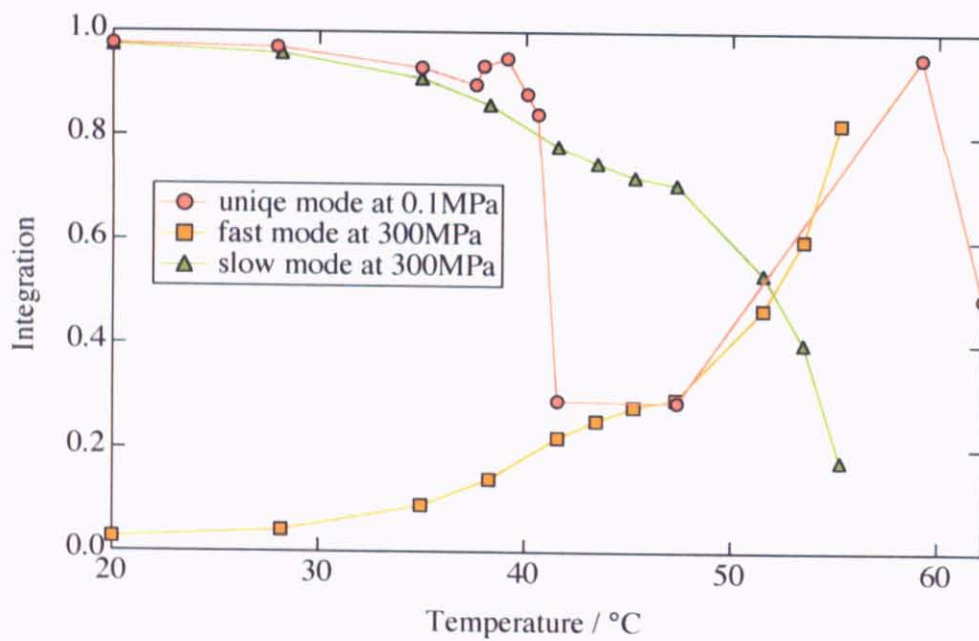
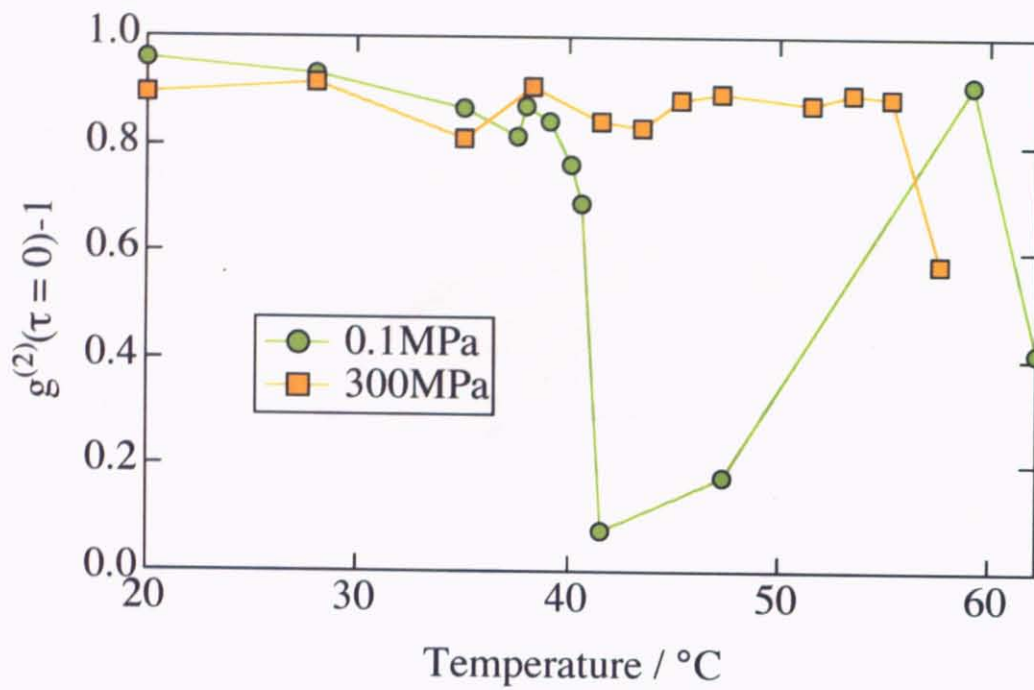


図 4.2.3 (a) 0.1MPa、300MPa での時間相関関数  $g^{(2)}(\tau)-1$  の初期値 ( $\tau=0$ ) の温度変化。0.1MPa では 41°C 前後で急激な値の落ち込みが見られるが、300MPa ではそのような値の変化は見られていない。(b) 各ピークの積分値の温度変化。



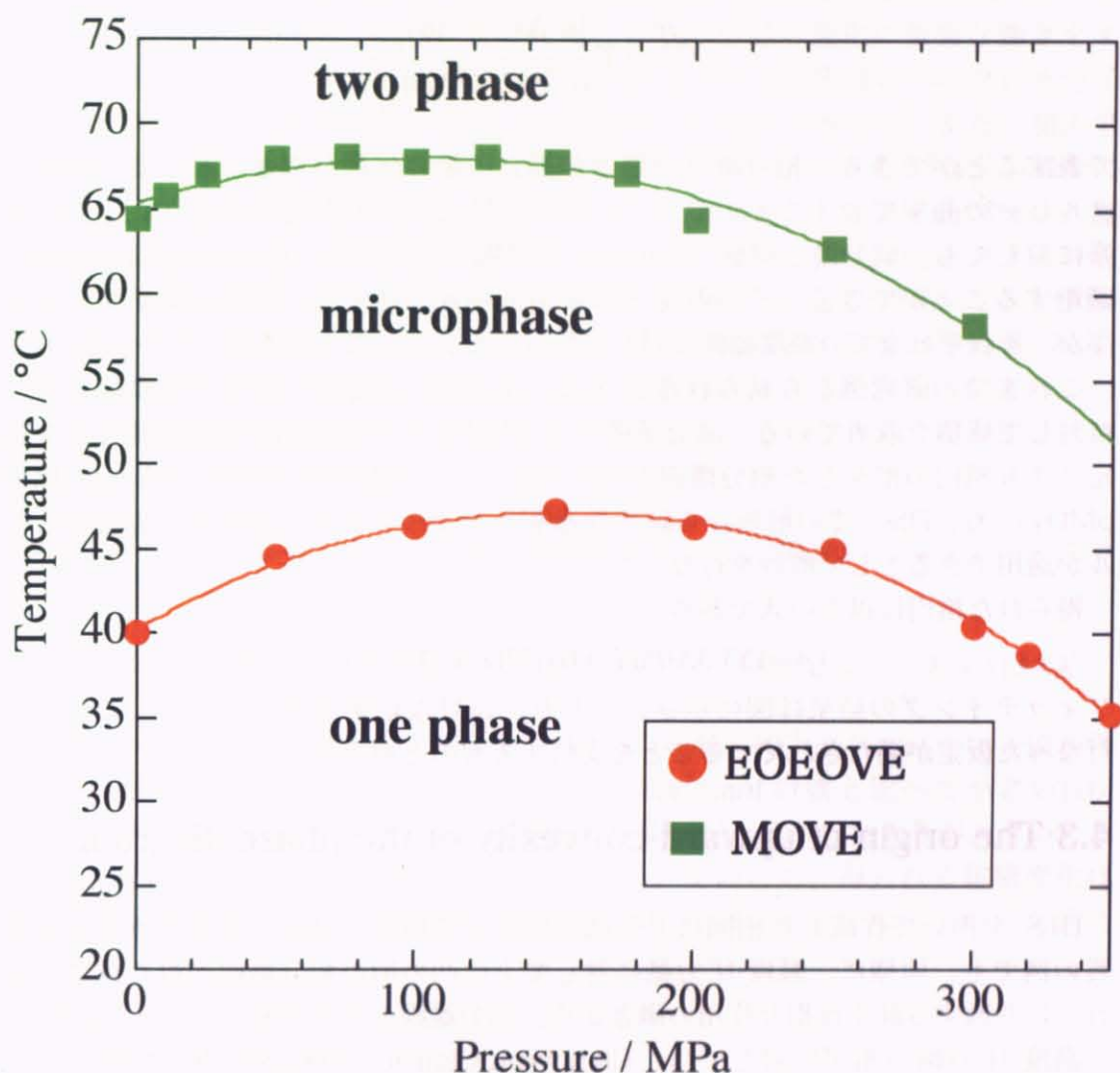


図 4.2.4 DLS を用いて作成された相図。●は EOEOVE ブロックの相分離点、■は MOVE ブロックの相分離点を表している。

**楕円によるフィッティング：** 疎水性水和を行なう系で得られた相分離点に対し、楕円を用いたフィッティングが頻繁に行なわれている。楕円を用いたフィッティングは Hawley により高圧下でのタンパク質の変性状態を特定するために提案されたものであるが[31]、タンパク質の水和にも疎水性水和が重要な働きをしているため、高分子系に対しても同様な解析が用いられている[32]。

この解析で注意することは Hawley の提唱したモデルが一成分系を基礎としていることにある。同じように、Clausius-Clapeyron 式も一成分系を仮定しているため、通常、高分子水溶液系のように必然的に二成分以上となる系に対しての適用には注意が必要である[14]。

二成分以上からなる系に対しては、温度-圧力軸での相分離線の傾きが

$$\frac{\partial T}{\partial p} = T \frac{(\partial^2 \Delta V / \partial^2 \Delta \phi)_{P,T}}{(\partial^2 \Delta H / \partial^2 \Delta \phi)_{P,T}}$$

で表すことができる。相分離線の傾きが高分子鎖の体積分率  $\phi$  に対して、体積、エンタルピーの曲率で表すことができる。この関係式に次の仮定を行なうことで、多成分系に対しても一成分系と同様、Hawley の提唱したモデル、Clausius-Clapeyron 式を適用することができる。その仮定とは体積分率  $\phi$  に対する、体積、エンタルピーの曲率が、それぞれ全ての濃度範囲に対して符号を変えないことである。

これまでの研究例から見られるように、Hawley の提唱したモデルはほとんどの系に対して成功を収めている。高分子系でも PNIPA などの疎水性水和が働く系では、測定により楕円の形をした相分離線が得られている。本研究で用いている pEOEOVE-b-pMOVE も、DSC での解析から疎水性水和を行なっており、Hawley の提唱したモデルが適用できるとして解析を行なった。

得られた楕円は以下の式である。

$$(p - 153.3 \text{ MPa})^2 + 0.031(T + 11.5^\circ \text{C})^2 = 3450$$

フィッティングの結果は図に示されており、良好な結果を表している。これは上記で行なった仮定が満たされていることを支持するものと考えられる。

### 4.3 The origin of upward-convexity of the phase diagram

DLS を用いて作成した相図は上に凸の形をしていた。過去の疎水性水和を行なう物質の例でも、同様に、温度-圧力軸に対して上に凸の形の相分離線が得られている。これらに共通する疎水性相互作用の働きから、相分離線の形を理解することを試みる。

温度-圧力軸の相図に対しては、Clapeyron-Clausius 方程式を用いて符号の正負を議論することができる。Clapeyron-Clausius 方程式は

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

のように書くことができる。ここで、 $\Delta H_m$ 、 $\Delta V_m$  は混合によるモル当たりのエンタルピー、体積の変化である。この二つの状態量の符号の変化により相分離線の符号が変化する。混合の変化の向きは、二相状態→一相状態である。混合のエンタルピーは、二相状態→一相状態では iceberg 構造形成のために常に吸熱的な反応が起こると考えられる。このため、相分離線の符号の変化に効いてくるのは  $\Delta V_m$ 、混合による体積変化、の符号の圧力による変化であると考えられる。得られた相分離線の符号を再現するには混合の体積変化は低圧で負であり、高圧で正となることが必要となる。

この  $\Delta V_m$  の符号の変化を説明するために stones-with-sand mixing model を考える [32]。まず、 $\Delta V_m$  に効いてくる体積変化を二つに分割する。一つは iceberg 構造形成による体積変化、 $\Delta V_{\text{iceberg}}$ 、もう一つは混合による自由体積の減少、 $\Delta V_{\text{mix}}$  である。式で書くと

$$\Delta V_m = \Delta V_{\text{iceberg}} + \Delta V_{\text{mix}}$$

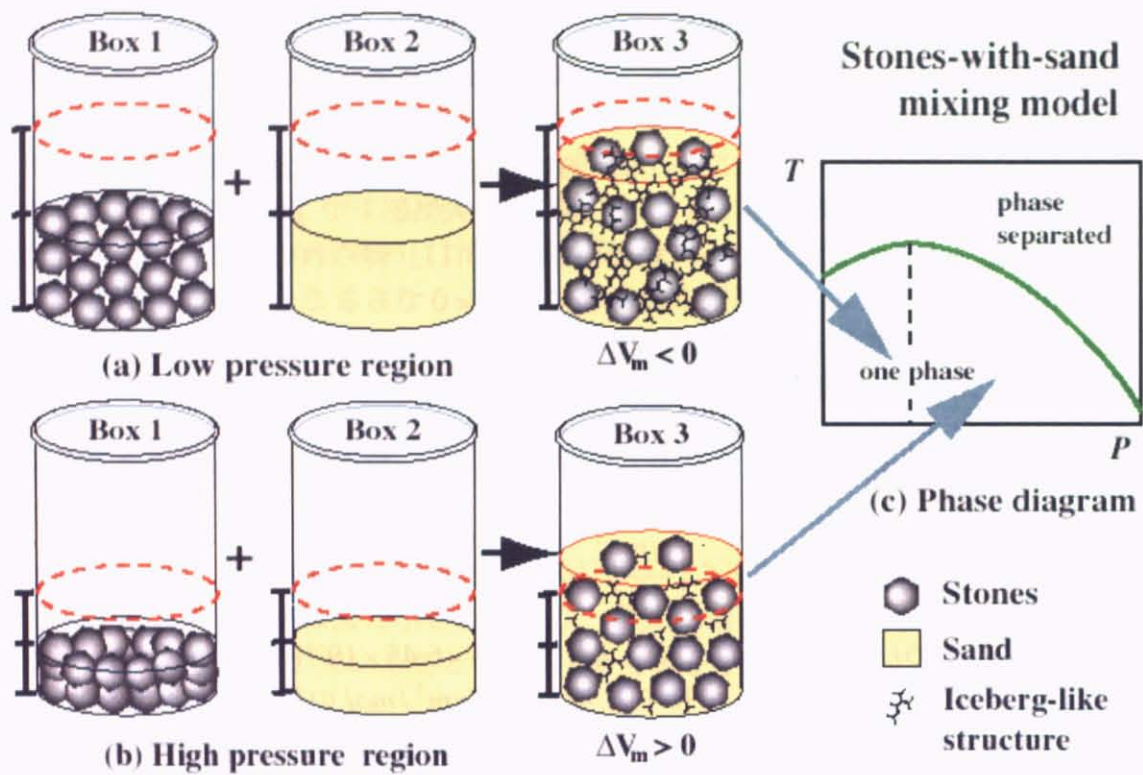
である。ここで、混合による自由体積の減少は溶質粒子と溶媒粒子の体積に差がある時には常に負となる ( $\Delta V_{mix} < 0$ )。そのため、 $\Delta V_m$  の符号の変化に重要な働きをするのは  $\Delta V_{ice}$  の変化である。Iceberg 構造で形成される水分子の密度はバルクの水分子の密度に比べて小さいと考えられ、 $\Delta V_{iceberg}$  は正の符号を持つ(Hirata)。また、加圧で系の密度が上昇するために  $|\Delta V_m|$ 、 $\Delta V_{iceberg}$  の両方ともが減少していく。 $|\Delta V_m|$  の減少の程度が  $\Delta V_{iceberg}$  に比べて大きいために、低圧で  $|\Delta V_{iceberg}| < |\Delta V_{mix}|$ 、であった関係が、高圧側では  $|\Delta V_{iceberg}| > |\Delta V_{mix}|$ 、となるため最終的に  $\Delta V_m$  の符号の変化が起こると考えられる。

本研究では体積変化の測定は行なっておらず、大気圧下で DSC を用いてエンタルピー変化  $\Delta H_m$  のみの測定を行なっている (Chap 3.1)。得られた結果は昇温過程において吸熱反応を示しており、低圧下において  $\Delta V_m < 0$  であることを示している。この時の得られたエンタルピーの値から  $\Delta V_m$  の値を見積もることができる。相分離線は楕円関数でフィッティングされており、この傾

きの値が  $\frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$  と結びつくことから  $\Delta V_m$  の値を出す。楕円曲線の大気圧下での傾きを

フィッティングから見積もると、 $\left(\frac{dP}{dT}\right)^{-1} = 9.81 \times 10^{-2} K/MPa$  となる。 $T = 313.6 K$ ,

$\Delta H_{EOEOVE} = -2.05 kcal/mol$  を代入すると、 $\Delta V_m = -6.45 \times 10^{-1} cm^3/mol$  という値が得られた。この値は PNIPA ゲルで得られる、 $-2.5 cm^3/mol$  の値と比べて小さい[16]。EOEOVE では iceberg に寄与する水分子の数が多いが、分子の大きさが大きいために混合による自由体積の減少も大きいと考えられる。そのため、得られる体積変化は双方の和で与えられるために、最終的に得られる  $\Delta V_m$  の値が小さくなっていると考えられる。



### Clapeyron-Clausius equation

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \quad (2\text{phase} \rightarrow 1\text{phase} \text{では常に } \Delta H_m < 0)$$

$$\Delta V_{iceberg} + \Delta V'_{mix} = \Delta V_m \quad (\Delta V_{iceberg} > 0)$$

$$(lowP) \quad \Delta V_m < 0$$

$$(highP) \quad \Delta V_m > 0$$

図 4.3 stones-with-sands mixing model を模式的に表した図。(a)低圧側での混合による体積変化。自由体積の減少大きい。(b)高圧側での混合による体積変化。自由体積の減少が小さい。[32]



## Chapter 5. Scattering intensities curves at various temperatures and pressures

これまで、大気圧下でのブロックコポリマーの相分離挙動の解明や、温度-圧力軸での相分離線の作成を行ってきた。本章では上述の結果に基づき、SANS を用いた圧力実験の測定結果について説明する。疎水性相互作用の働きにより、低温、高温で測定結果に違いが現れたため低温 (28°C) と高温、相分離線近傍(40°C)、相分離線を横切る温度(45°C)、相分離線より高い温度(50°C)、に分けて考えることが測定から理解された。

### 5.1 Pressure dependence at low temperature region (28°C)

図 5.1.1 に 28°C での測定点を示す。矢印は加圧の方向を示している。今回の圧力範囲では明らかに相分離線よりも下の温度範囲であり、常に一相状態を保っていることが容易に分かる。

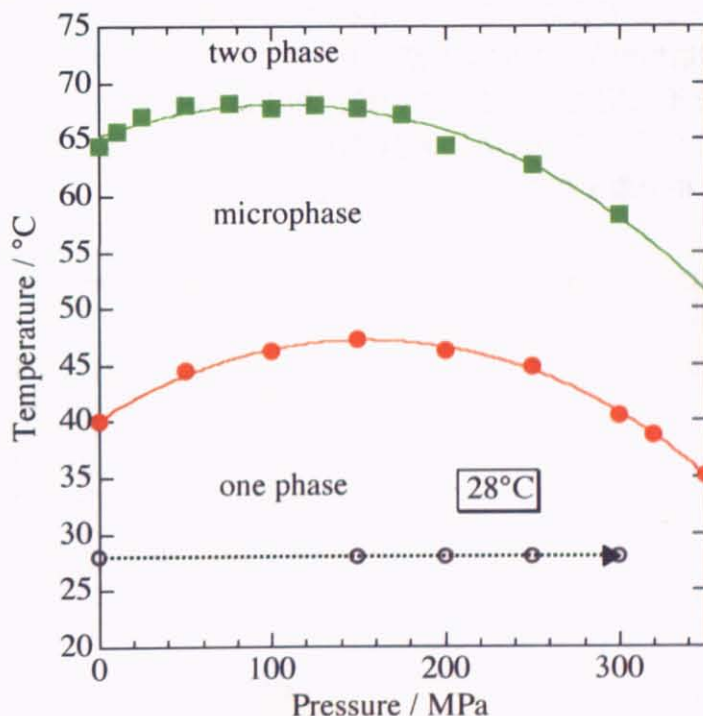


図 5.1.1 ○は低温 28°C での測定点を表す。また、矢印は SANS での測定方向を表す。

図 5.1.2(a)に 28°C での加圧による散乱関数を示す。今回の圧力範囲では、全ての散乱関数は図 5.1.2(b)に示されるように O-Z 式で上手くフィッティングできる。ただし、

ここでは O-Z 式を  $I^{-1}(q) = \frac{1}{I(0)} + \frac{q^2 \xi^2}{I(0)}$  として用いている。

図 5.1.3(c)にはこのフィッティングから得られた相関長の圧力依存性が図示されて

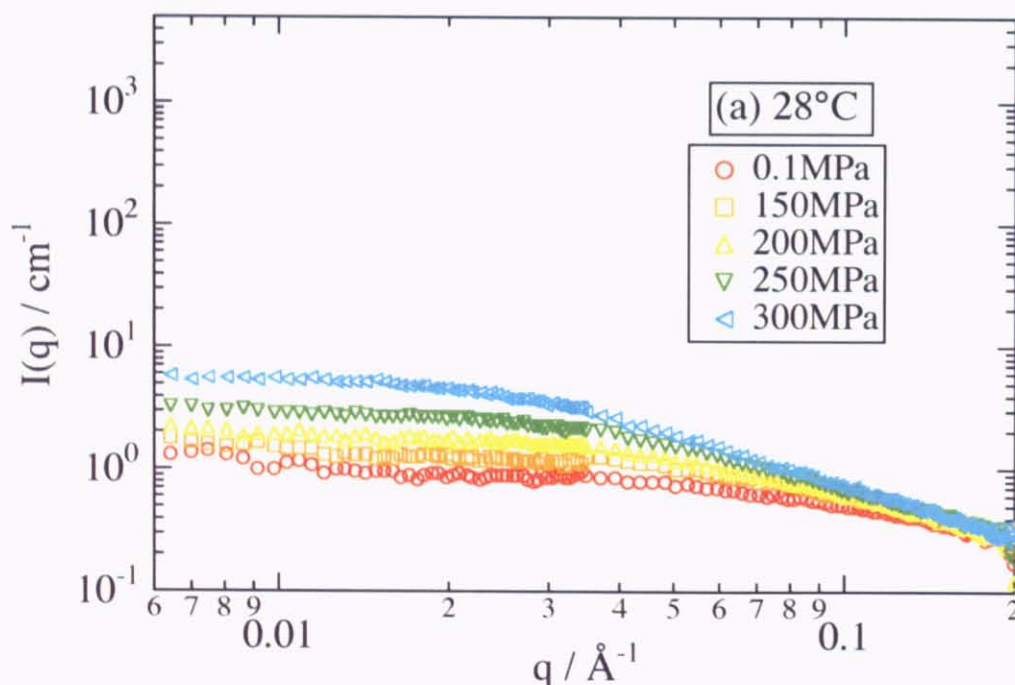
いる。この時、得られた相関長 $\xi$ は、一般の臨界現象で用いられる式、

$$\xi \approx \xi_0 \left| \frac{P - P_{sp}}{P_{sp}} \right|^{-\nu_p}$$

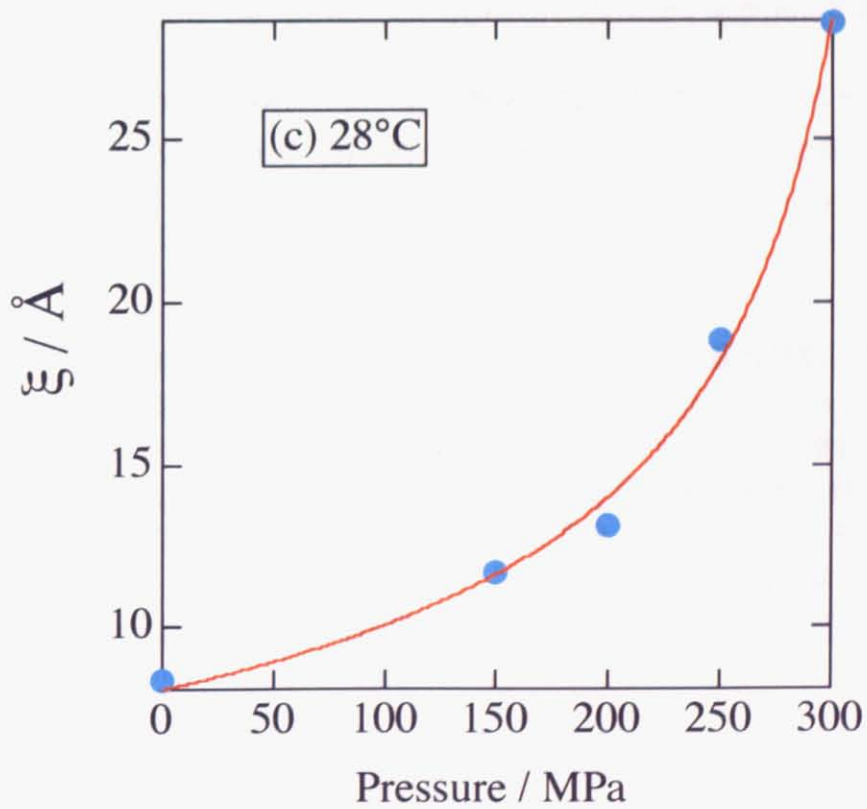
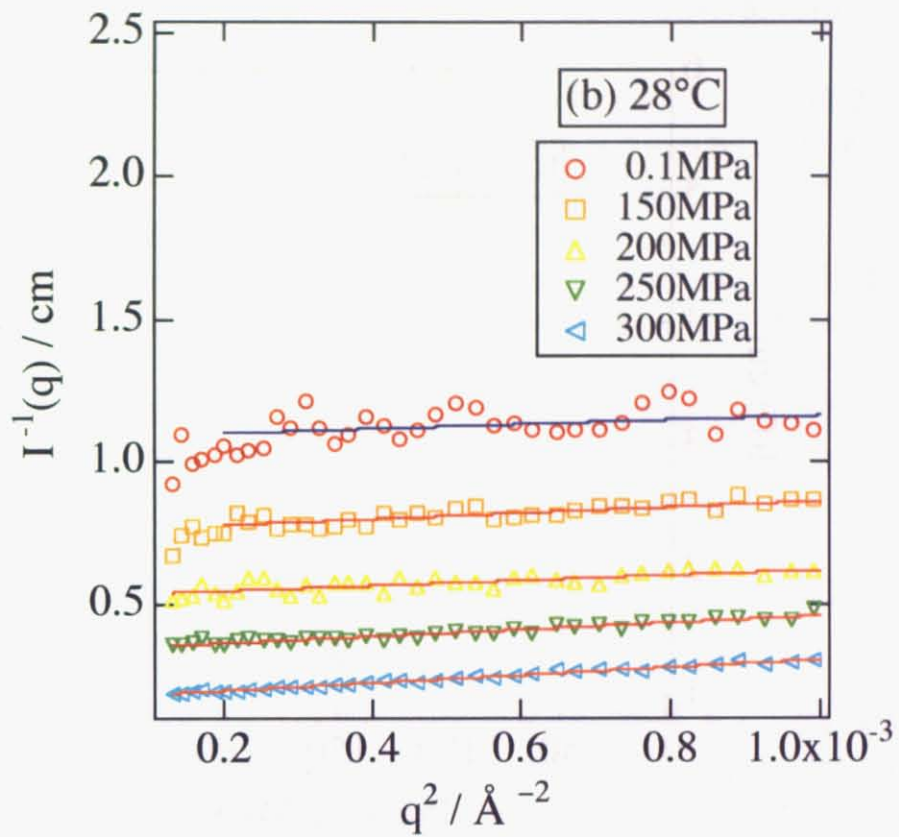
で表される。ここで、 $\nu_p$ は臨界指数であり、 $P_{sp}$ は28°Cでのスピノーダル圧力である。

通常、ブロックコポリマーはマイクロ相分離を誘起するために相関長はポリマー鎖のスケールに限定される (correlation hole)。そのため、相関長の大きさは相分離の前後でほとんど変化は見られない。しかし、本研究ではブロックコポリマーを用いた系にも関わらず相関長が発散傾向を示すことが分かった。このことは、ブロックコポリマー水溶液は低温で加圧を行なうことによりマクロ相分離が誘起されることを意味している。

一般に、ブロックコポリマーは各構成セグメント間の相溶性に違いがある。そのため、一方のセグメントが相分離を起こし、結果、マイクロ相分離が起こる。ところが、今回の実験結果からはマクロ相分離が観測され、各構成セグメント間の相溶性の違いが無視されていると考えられる。今回扱っているサンプルは疎水性水和を行なっており、iceberg 構造形成が本質的な役割を果たしている。加圧は iceberg 構造を徐々にゆがめていき系を不安定化させる。この時、加圧は各セグメントの詳細によらず自由体積を減少させていく。このため、低温で加圧を行なうと各セグメント間の違いが現れず、系はマクロ相分離を起こすと考えられる。







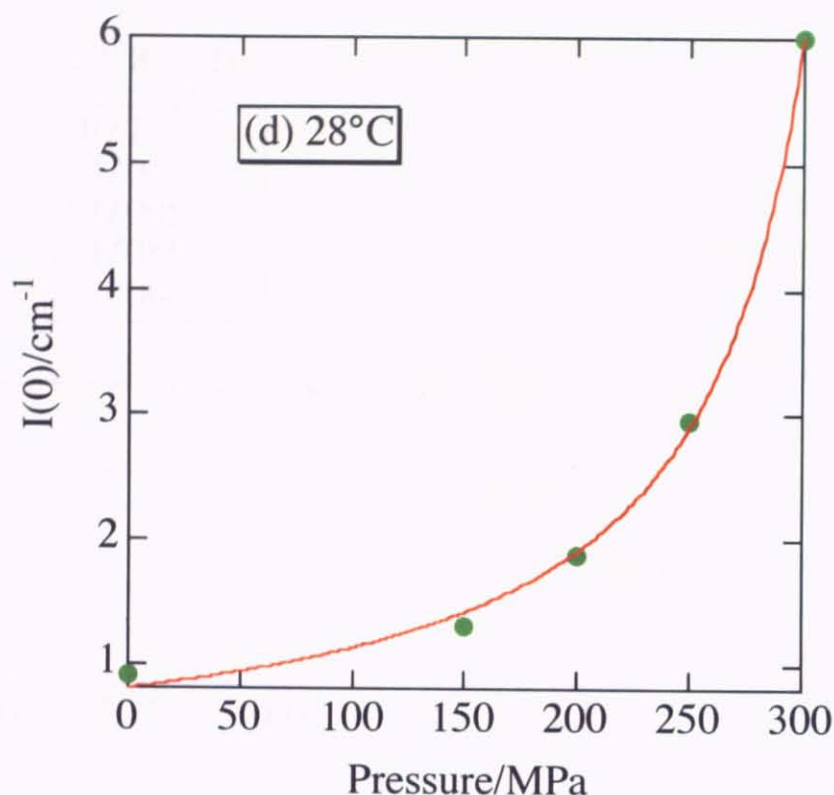


図 5.1.2 (a)低温 28°C での圧力変化による散乱曲線。(b)(a)のプロットを縦軸

$I(q) \rightarrow I^{-1}(q)$ 、横軸  $q \rightarrow q^2$  と変換している。(c)Ornstein-Zernike 式から得られた相関長を圧力に対してプロットした図。(d) Ornstein-Zernike 式から得られた  $I(0)$  を圧力に対してプロットした図。

**臨界現象と臨界指数：** 相転移において、臨界点近傍では様々な物理量が異常性を示す[33]。これを臨界現象という。例えば、強磁性体の相転移では、零磁場での比熱、磁化率が発散し、自発磁化が 0 に収束する。また、液相-気相の相転移（臨界点近傍）では、比熱、感受率が発散し、二相の密度差が 0 に収束する。ここで、温度や圧力などの変化させるパラメータを  $T$ 、その臨界点での値を  $T_c$  とすると、臨界点への近さを表す無次元量  $\varepsilon$  が

$$\varepsilon \equiv \frac{T - T_c}{T_c}$$

として定義できる。このとき、 $|\varepsilon| \ll 1$ 、即ち臨界点近傍で、物理量  $X$  は

$$X \propto |\varepsilon|^{-\alpha}$$

のようにべき乗の形で表せる。この  $\alpha$  を臨界指数という。臨界指数の値は相互作用の

詳細には依らず、相互作用の範囲、次元などによっていくつかの類(class)に分類される。このことを、臨界現象の普遍性(universality)と呼ぶ。

2成分系の相分離では、平均場理論の指数から3次元 Ising 模型の指数への“crossover”が起こることが知られている。平均場理論での指数は、相関長、感受率に対応して 0.5、1.0 であり、3次元 Ising 模型の指数は 0.63、1.25 である。この移り変わりは Ginzburg 数と呼ばれる無次元数  $G_i$  で特徴づけられ、 $|e| \gg G_i$  (臨界点の遠く) では平均場的で、 $|e| \ll G_i$  (臨界点の近く) では、3次元 Ising 的な指数をとる。低分子の二流体系の例では、 $G_i$  が大きくほとんどが3次元 Ising 的になることが知られている。

しかし、高分子系の場合には、物質によって  $G_i$  が大きく異なり、小さな  $G_i$  を持つ系では3次元 Ising 的な領域が観測しづらく、指数は平均場理論に従うことが指摘されているため、指数について議論することに意味があると言える[34]。

過去の研究例では、PNIPA 水溶液、ゲルの温度誘起相分離では3次元 Ising 模型の指数に従うことが分かっている[35][36]。また、圧力誘起でも PNIPA 水溶液、ゲルに対して同様に3次元 Ising 模型に従うことが分かっている[15]。

さて、本研究で用いたブロックコポリマー水溶液でもフィッティング結果から  $\nu_p$  は 0.61 の値が得られている。この値は3次元 Ising 模型に従うと考えられ、NIPA の水溶液、ゲルの温度、圧力誘起のそれぞれと同一のユニバーシティークラスに属することを示唆している。

また、この時の  $P_{sp}$  の値は 350MPa であった。この値は DLS を用いて作成した相分離線の値と非常に近くなっている。この結果からも、高压側で相図作成に用いた速いピークの出現が相分離に関係していることが期待される。

同様の解析を  $I(0)$  についても行なった (図 5.1.2(d))。  $I(0)$  から得られた指数は  $\gamma_p$  は 1.00 の値が得られた。  $P_{sp}$  の値は 347MPa で相関長のフィッティングで求めた値と非常に近い。

スケーリング仮説から相関長の指数  $\nu_p$  と  $I(0)$  から求めた  $\gamma_p$  の間に  $\gamma_p = 2\nu_p$  の関係が成り立つことが知られている。今回求めた値からは  $\gamma_p$  の値は小さく、この関係が成り立っていない。  $\gamma_p = 1.00$  の値は3次元 Ising 模型から得られる値よりも平均場近似で得られる値に近い。今回の研究では、pEOEOVE-b-pMOVE 水溶液系がどちらの模型に属するか、を決定するには至っていない。指数の決定にはより多くの測定点を求めることが必要になる。今回は測定を行なった5点のみでフィッティングを行なったため、フィッティングの精度が低いことが考えられる。臨界指数の決定には、今後の実験が期待される。

## 5.2 Pressure dependence at high temperature region (40°C, 45°C, 50°C)

前節では低温で加圧を行なっている。低温では疎水水和が十分に働いているために iceberg 構造が十分に維持され、その影響が加圧によるマクロ相分離につながったと考えられる。では、熱運動により iceberg 構造の維持が難しい高温においては、どの

ような圧力誘起相分離が行なわれるかを見ていこう。

図 5.2.1 に 40, 45, 50°C での測定点を示す。矢印は加圧の方向を示している。40°C は相分離線の近傍か、それよりも低い温度で測定を行なっている。45°C では大気圧下で相分離線よりも高い温度にあるが、加圧により相分離線を 2°C 跨ぐ形となっている。50°C では常に相分離状態であり、相分離線よりも高い温度での測定となっている。

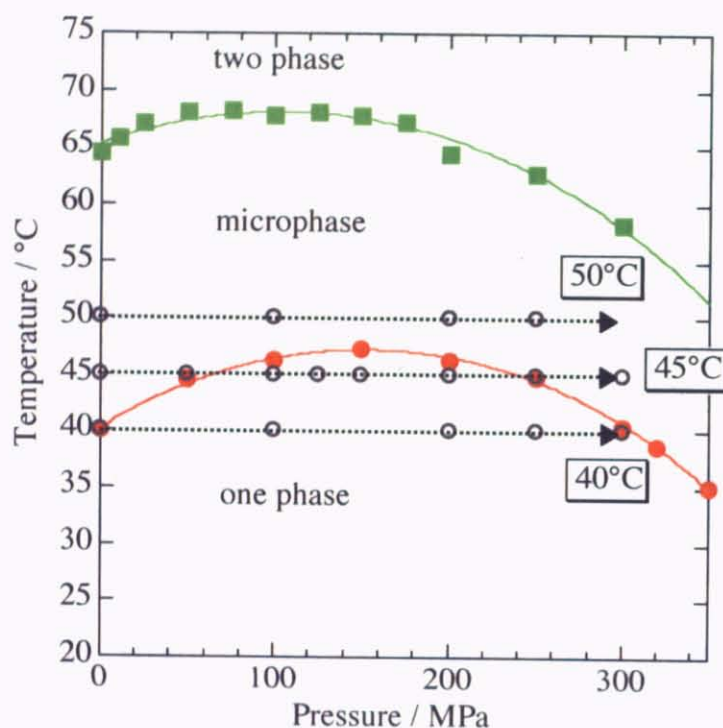


図 5.2.1 ○は高温 40°C, 45°C, 50°C での測定点を表す。また、矢印は SANS でのそれぞれの測定方向を表す。

### 5.2.1 Pressure dependence at 40°C

図 5.2.2 に 40°C で加圧を行なったときの散乱関数の変化を表している。初め、大気圧下ではマイクロ相分離の前兆を示すピークを伺うことができる (Chap. 3)。100MPa まで加圧を行なうと強度は減少し、マイクロ相分離を示すピークが消滅したことが分かる。さらに加圧を行なうと 200MPa では再び強度が上昇している。250MPa でも同様の傾向が見られる。ところが、300MPa まで圧力を上げると、さらに強度が上昇することに加え新しいピークが出現したことが分かる。ピーク位置は、Gauss 関数を使ったフィッティングでは  $q = 0.0105 \text{ \AA}^{-1}$  となる。

このことから、40°C において加圧を行なうと、再帰的なマイクロ相分離の変化が見られた。また、300MPa では系は特定の構造をとってはいないが、大気圧下と同程度の濃度ゆらぎを持った構造をしていることが分かる。



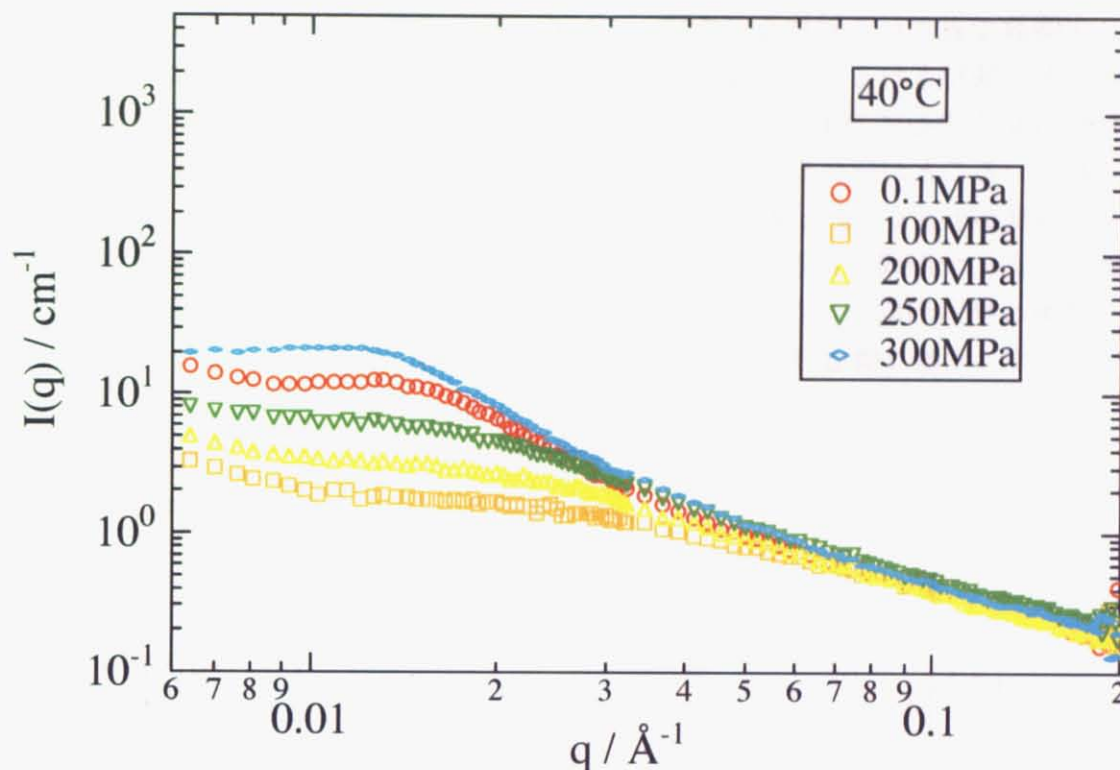


図 5.2.2 40°C での散乱曲線の圧力変化。

## 5.2.2 Pressure dependence at 45°C

40°C で加圧を行なうと、大気圧下での構造が判然としていないために、構造の変化について詳細な知見を得ることができなかった。45°C では、大気圧下でミセルが bcc 構造をとっているために、加圧による詳細な構造の変化を理解することを目指す。

図 5.2.3 に 45°C での加圧による散乱曲線の変化を示す。0.1MPa ではミセルが bcc 構造をとっていることを示す特徴的な散乱曲線が得られている。50MPa では強度が急激に減少しているが顕著なピークが存在することが分かる。ピーク位置は 0.1MPa の値とほとんど変わることはない。

100MPa ではさらに強度が減少しピークは完全に消滅する。この時、散乱曲線は O-Z 式を用いてフィットすることができ、高分子が溶液中で分散していることが分かる。この状況は 150MPa でも同様である。さらに加圧を行なうと、200MPa ではピークの出現はないが、強度が上昇することが分かる。250MPa でも強度が上昇しミクロ相分離に由来するピークの出現が観測される。300MPa ではさらに強度が上昇し、よりシャープなピークが観測されている。

これらの散乱関数の変化は DLS で作成した相図と上手く対応している。低圧下、高圧下のそれぞれで行なった相分離点の決定に用いた仮定が上手くいっていると考えられる。

45°C の結果から高温高压下での構造については明確な答えは得られていない。しかし、相図の対称性から一つの知見を得ることはできる。相図は 150MPa 近傍を中心に 2 次関数で表される対称な形を持っている。散乱曲線もこの中心軸に対して対称であることが期待されるが、実際、SANS より得られた散乱曲線は対称になっていない。150MPa を中心に 0.1MPa と 300MPa を比較してみると明らかに異なる散乱曲線が得られていることが分かる。300MPa ではピーク位置は 0.1MPa と変わらないが、明らかに強度が小さく、また周期構造を示す特徴的な肩も見られていない。このことから、低圧と高压で形成される構造が異なるだけでなく、低圧では強い疎水性相互作用により明瞭な構造形成が行なわれているのに対し、高压では疎水性相互作用が十分に働いておらず、明瞭な構造形成が行なわれていないと考えられる。

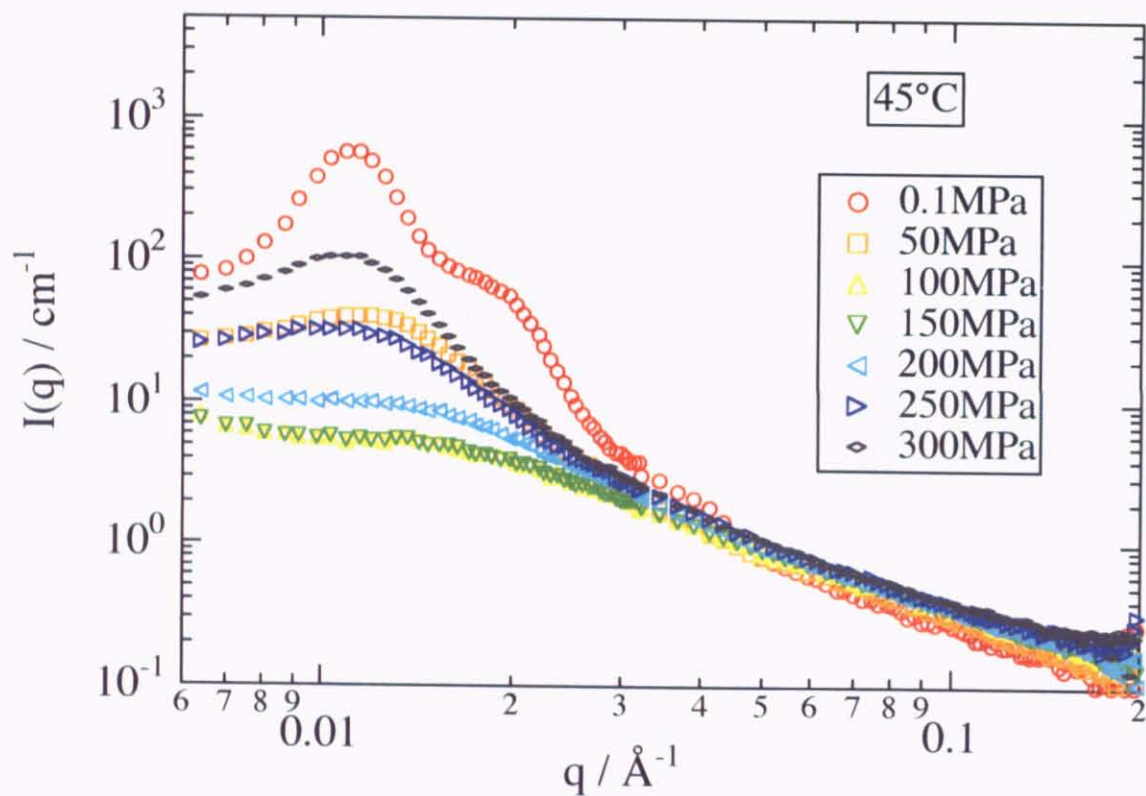


図 5.2.3 45°C での散乱曲線の圧力変化。



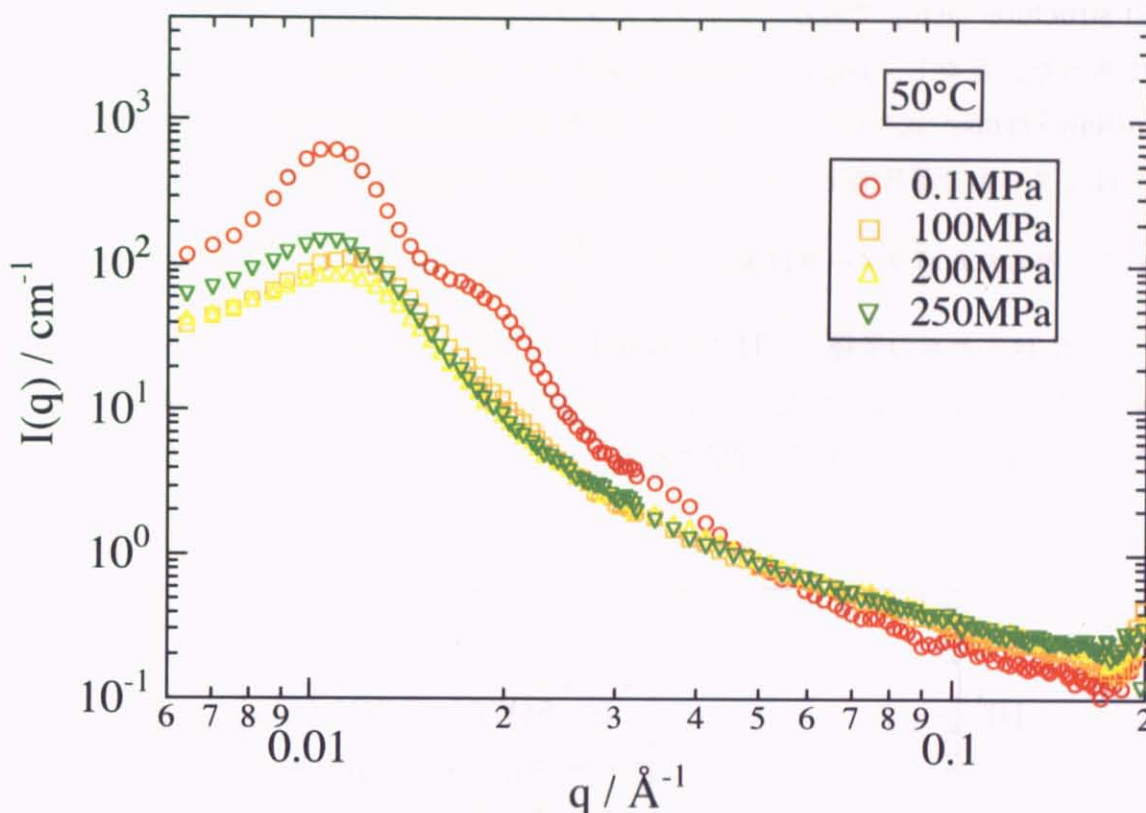


図 5.2.4 50°C での散乱曲線の圧力変化。

### 5.2.3 Pressure dependence at 50°C

図 5.2.4 に 50°C で加圧した時の散乱曲線の変化を示す。0.1MPa では 45°C と同様に、ミセルが bcc 構造をとっていることを示す特徴的な散乱曲線が表されている。100, 200, 250MPa での散乱曲線が得られているが、それぞれマイクロ相分離に特徴的なピークを示している。このことは、50°C でブロックコポリマーが常に相分離した状態であるためであることが相図から理解される。また、わずかであるが 45°C と同様に、加圧により低圧では強度が下がっていき、高圧では強度が上がる再帰的な強度の変化も見られる。250MPa の高圧においては、散乱関数に大気圧下で見られるような特徴的な肩がなく、周期的なマイクロ相分離構造を持っていないことも分かる。

### 5.2.4 determination of microphase separation at high pressure

高温高圧下で得られた散乱曲線からブロックコポリマーのマイクロ相分離状態を特定するためにフィッティングによる評価を試みた。用いた散乱曲線は強度が大きく、ピ

ークがシャープで相分離状態が一番顕著である 50°C、250MPa のものを用いた。大気圧下と同様にパラクリスタル理論を用い、使用した関数は球の form factor と bcc 格子の structure factor である。フィッティングの結果は図 5.2.5 に表されている通り良好であった。ただし、High  $q$  側でも大気圧下と同様にコロナからの散乱を考慮して Ornstein-Zernike 式を用いている。この結果から高温高圧下においてブロックコポリマーはミクロ相分離状態でミセルが bcc 格子状態に配置した状態をとっていると考えられる。得られたパラメータは  $R = 215 \text{ \AA}$ ,  $\frac{\Delta R}{R} = 0.2$ ,  $a = 720 \text{ \AA}$ ,  $\frac{\Delta a}{a} = 0.23$ , となる。

ここで  $R$  はミセルの半径、 $a$  はミセル間距離である。得られた値の定量的な解析は今後の課題であるが、分布が大きいことが特徴的である。このことから、球の形、格子の配置はかなりひずんだ状態と理解される。

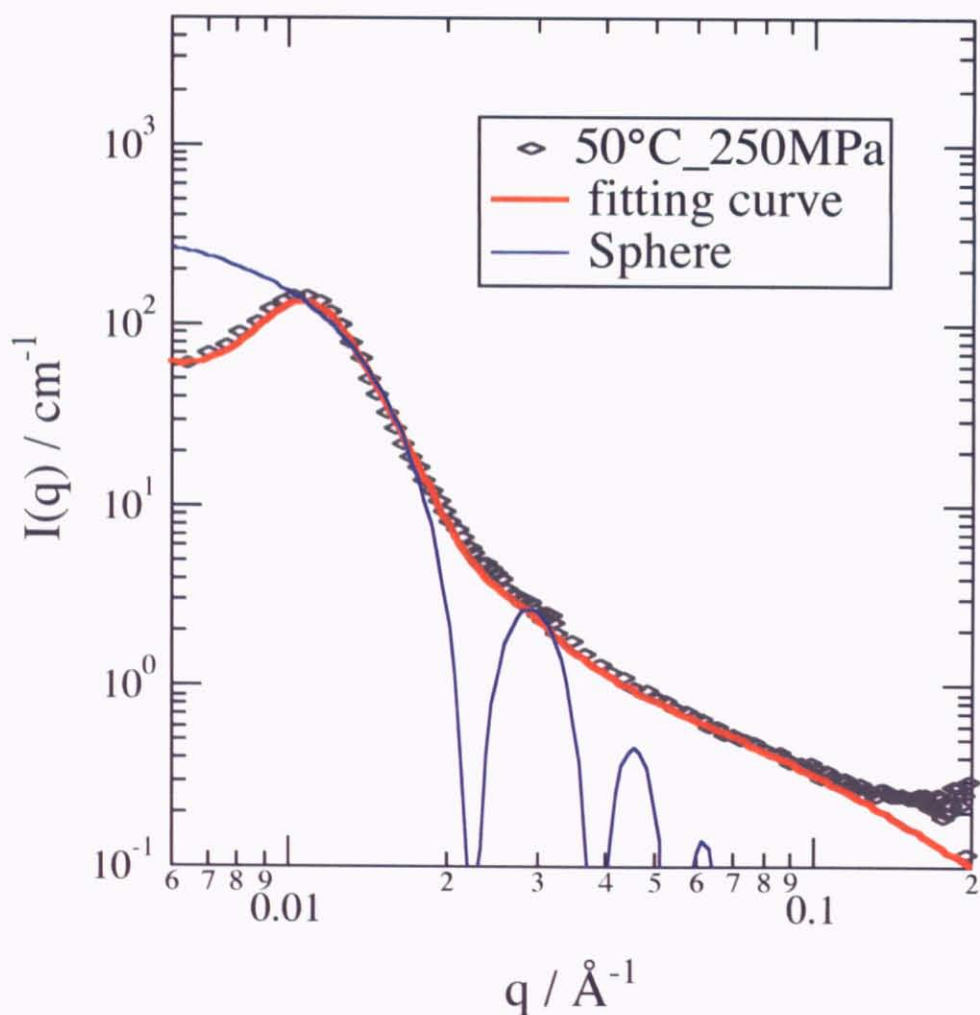
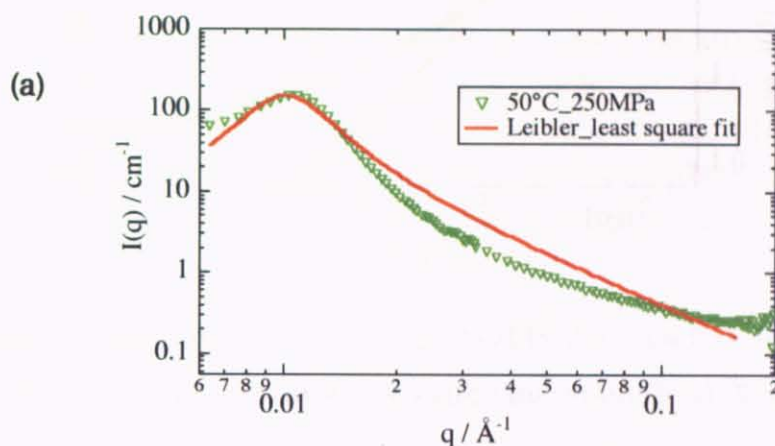


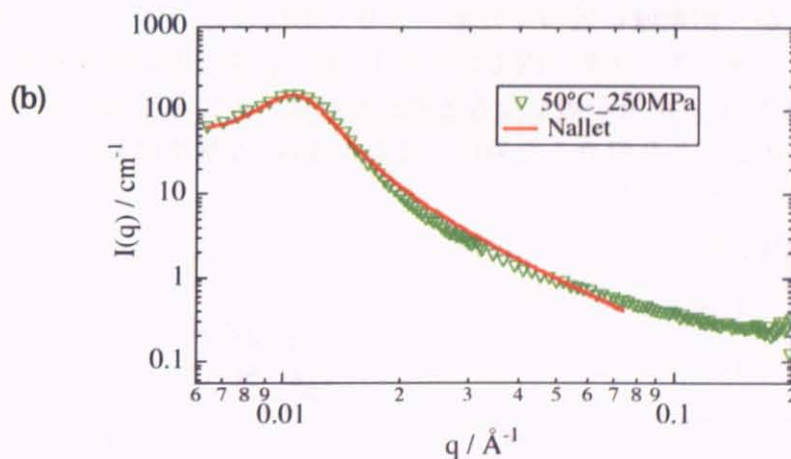
図 5.2.5 50°C、250MPa の散乱曲線に対してパラクリスタル理論によるフィッティングを行なった。

上記のパラクリスタル理論以外にもいくつかの式を用いてフィッティングを行なっている。以下に結果だけを示す。全てのフィッティングにおいて結果は上手くいっていない。

- 1) Leibler の式[3]： RPA 理論から導出されるバルク系での散乱関数を用いた。結果が下図になる。



- 2) Nallet の式[37]： マイクロエマルション系でピークのフィッティングに頻繁に用いられる Nallet の式を用いてみた。Nallet の式は完全に配向した希薄ラメラ構造の式を用いてフィッティングを行なった。



3) Teubner and Strey model[38]: 系を連続媒体として扱い Ginzburg-Landau の自由エネルギー展開からの散乱関数の導出を行なった。

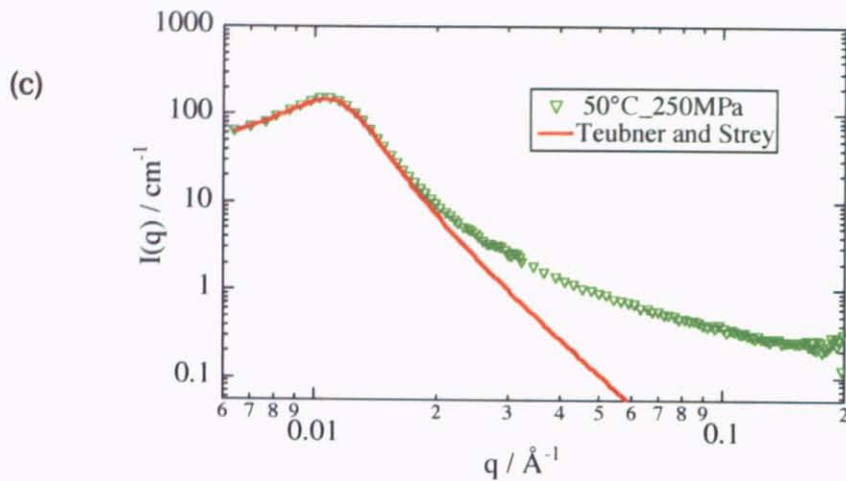


図 5.2.6 (a) Leibler の式を用いたフィッティング (b) Nallet の式を用いたフィッティング (c) Teubner and Strey の式を用いたフィッティング

### 5.3.5 pressure dependence of peak position at 45 and 50°C

図 5.2.7 に 45, 50°C での散乱関数のピーク位置を示している。どちらの温度においても 100MPa 近傍まではピーク位置が波数空間で高波数側にシフトしている。一方、150MPa よりも大きい圧力ではピーク位置が低波数側に移行している。低圧側で圧力を上げていくと系が一相領域に近づくため、ミセル形成などのミクロ相分離構造が消失する。そのため、周期クラスター内でのミセル like な構造間の反発が弱まり、ミセル like 間での実空間での距離が短くなると考えられる。逆に高圧側では、加圧により系はミクロ相分離状態をとり始めるために、ミセル like な構造間の反発が生まれ低波数シフトが生じると考えられる。

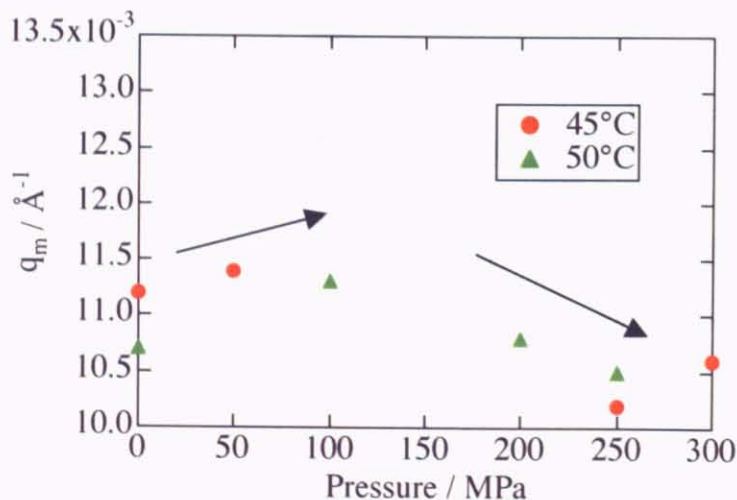


図 5.2.7 45°C(●)、50°C(▲)での加圧によるピーク位置の変化

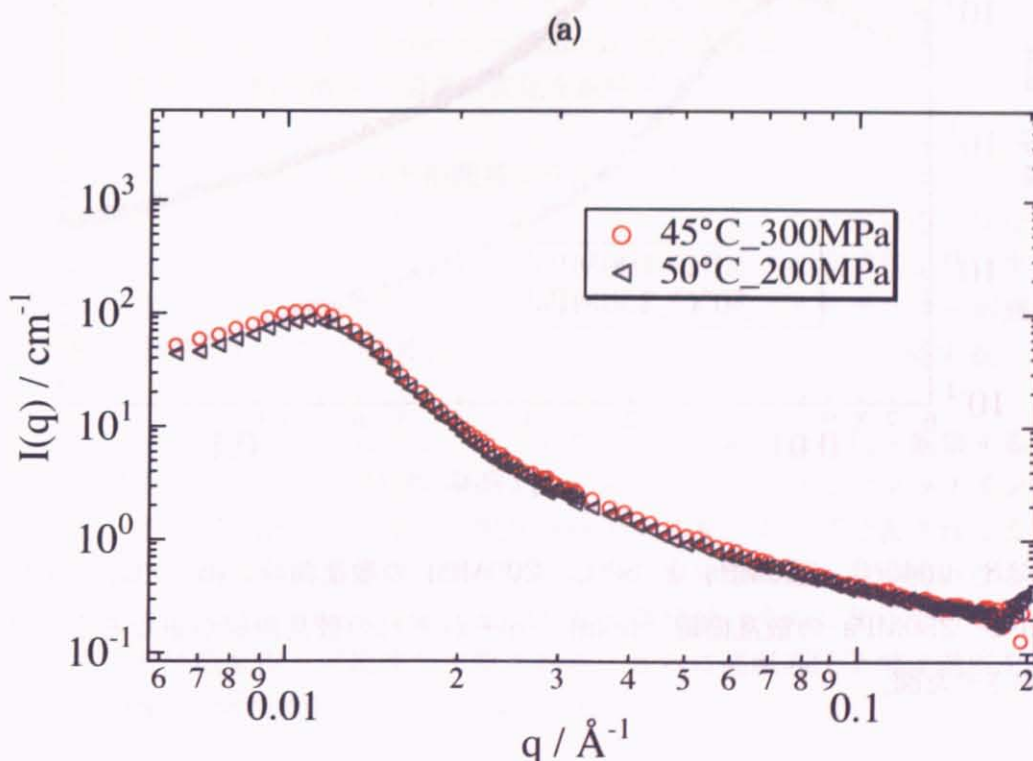


## 5.2.6 equivalency of temperature and pressure at high temperature region

図 5.2.8 の(a)と(b)に 45°C, 300MPa と 50°C, 200MPa、50°C, 100MPa と 50°C, 250MPa のそれぞれの散乱曲線を表している。これらの散乱曲線は形が互いに非常に似ていることが重要である。それぞれの散乱曲線をグラフ中で並進移動させると、図 5.2.8 の(c)で示されるように散乱曲線が重なり、散乱曲線の形が同じであることが分かる (マスターカーブ)。

このことは何を示しているのだろうか。まず、50°C, 100MPa と 50°C, 250MPa の重ね合わせに注目する。この二つの散乱曲線は強度、ピーク位置に若干の違いが見られるが、相図の対称軸である 150MPa を中心に考えてみる。同じ温度で加圧しているため、対称軸からの距離を考えると 100MPa の方が 250MPa よりも対称軸に近い。このことから、高压下では低压下に比べて相分離の誘起に働く力が弱くなっていることが示唆される。また、300MPa よりも高い圧力下でさらに加圧を行なうと、相分離の誘起に働く力が強くなり、大気圧下で見られるような特徴的な周期構造の出現が期待される。

次に 45°C, 300MPa と 50°C, 200MPa に注目する。通常、温度と圧力の関係は気体の状態方程式で見られるように、温度を上げることが圧力を下げることと等価になっている。今回、50°C, 200MPa で温度を下げて加圧を行なったにもかかわらず、得られた散乱曲線は 45°C, 300MPa と同じ形が得られている。このことは、気体の状態方程式と異なり、高温高压下では温度を上げる効果と圧力を上げる効果が等価であることを示唆していると考えられる。



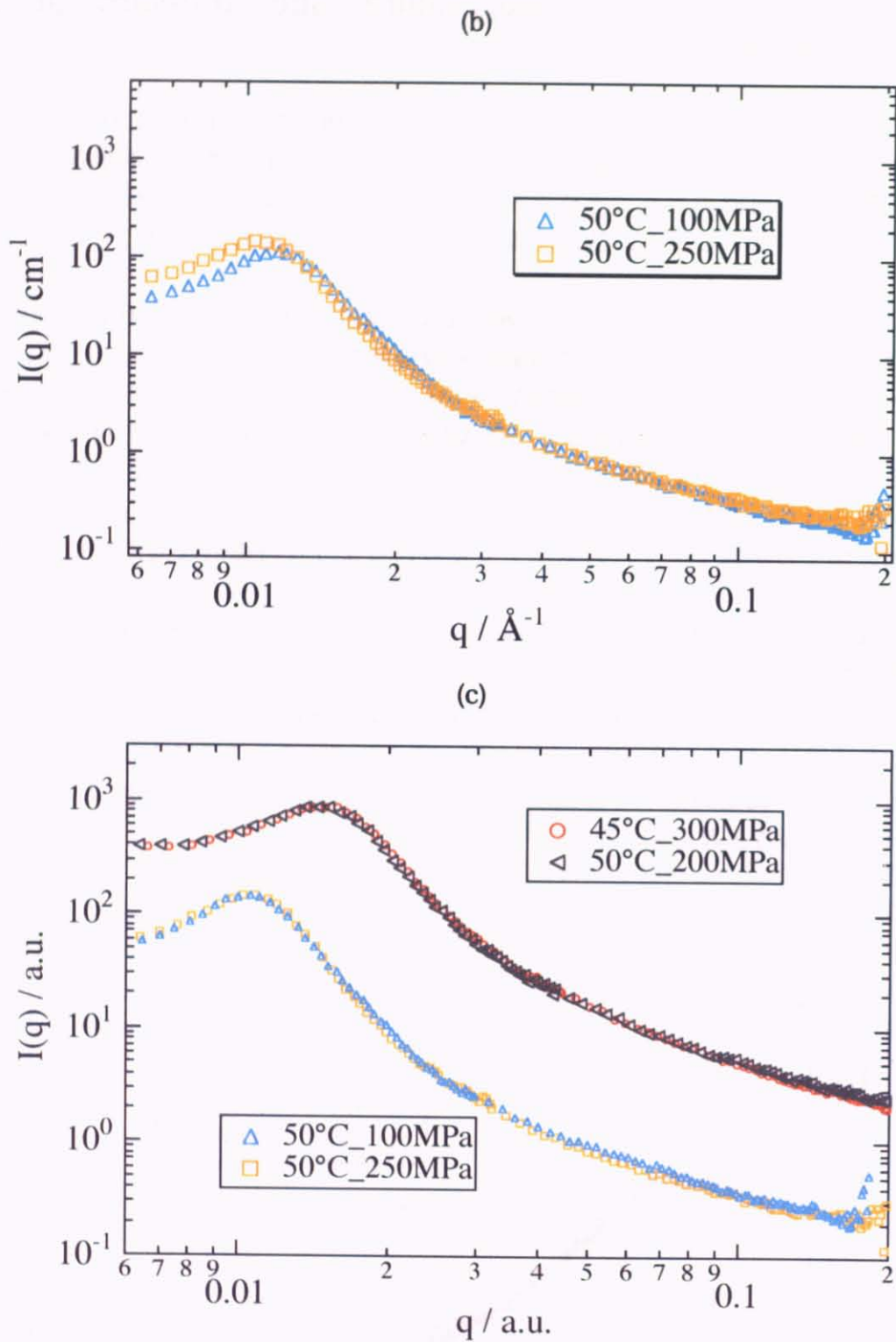


図 5.2.8 (a)45°C、300MPa と 50°C、200MPa の散乱曲線。(b)50°C、100MPa と 50°C、250MPa の散乱曲線。(c)(a)、(b)それぞれの散乱曲線が重なるように並進移動させた図。



## Chapter 6. Summary

これまでに得られた主要な結果を以下に示す。特に、6.2 においてはブロックコポリマーと水分子との相互作用についてまとめている。

### 6.1 Main result of this thesis

本研究では疎水水和系ブロックコポリマー pEOEOVE-b-pMOVE の 15wt% 水溶液を異なる温度、圧力下の条件で、主に小角散乱法を用いて調べた。以下にその主要な結果を示す。

- ① 小角中性子散乱(SANS-U)を用いて大気圧下での pEOEOVE-b-pMOVE のマイクロ相分離構造の観察を行なった。その結果、45°C ではブロックコポリマーがミセルを形成し、さらに、そのミセルが BCC 構造をとっていることが paracrystal 理論に基づく解析から理解された。
- ② 温度-圧力軸での相図作成を動的光散乱を用いて行なった。その際、低圧下においてはマイクロ相分離点 $g^{(2)}(\tau)-1$ の初期値( $\tau=0$ )の減少から決定できた。一方、高圧下においてはそのような $g^{(2)}(\tau)-1$ の初期値の減少は観測されず、分布関数において速い緩和時間側に新しいピークの出現が観測された。このピークの出現する点を相分離点と仮定した。
- ③ 得られた相図は疎水水和系の特徴である上に凸の形の相図であった。また、この相図は楕円の式を用いて上手くフィッティングすることができた。そのため、本研究で扱う 3 成分系においても Clapeyron-Clausius 式の仮定が成り立つことが示唆され、体積変化の観点から相分離線の傾きの変化を説明することができた。
- ④ 低温 28°C で加圧を行なうと相関長が発散傾向を示すことが分かった。ここから、pEOEOVE-b-pMOVE が本来ブロックコポリマーの示すマイクロ相分離ではなく、マクロ相分離を起こす可能性が示唆された。また、この時の相関長の臨界指数は 3 次元 Ising モデルに従うことが分かった。これは、過去に行なわれたホモポリマー溶液、ゲル、弱荷電性高分子溶液、ゲルの温度誘起、圧力誘起の系と同じモデルに属する。
- ⑤ 高温 45°C で加圧を行なうと、マイクロ相分離の再帰的な変化を観察することができた。高温高圧下のマイクロ相分離構造は bcc 格子をとることがフィッティングから示唆された。また、高温下では種々の散乱曲線がマスターカーブで表されることが分かった。このことから、高圧下では低圧下に比べて相分離に働く力が弱いことが分かった。そのため、45°C, 300MPa でのマイクロ相分離状態はさらに加圧を行なうと明確なマイクロ相分離構造を作る可能性が示唆された。さらに高温高圧下では温度を上げることと加圧の働きが同じであることが示唆された。

## 6.2 Hydrophobic interaction at various temperatures and pressures

ブロックコポリマーはミクロ相分離を引き起こすため、高分子鎖の構造は相分離状態を前後して顕著な変化を起こす。本研究では温度、圧力を用いて高分子と水の相互作用の変化に注目し、それにより生じる構造の変化を調べてきた。この節では、これまで得られた散乱関数を、高分子と水との相互作用の変化の観点から統一的に解釈することを目指す。

図に pEOEOVE-b-pMOVE の相状態を分けて示している。図中で A, B, S はそれぞれ pEOEOVE, pMOVE, 溶媒 ( $D_2O$ ) を示している。また、 $T_A$  は pEOEOVE の相分離温度を示している。

状態Ⅰ： 散乱関数が O-Z 型を示すことから、ブロックコポリマー鎖は分散状態をとって水和していることが分かる。この時、ブロックコポリマーと水との相互作用を考えると EOEOVE, MOVE 間での相溶性の違いがほとんど効いていないことが分かる。

状態Ⅱ： 大気圧下で温度を上げていくと EOEOVE セグメント周りの iceberg 構造が不連続的に崩壊し、ブロックコポリマーはミクロ相分離を起こす。この時、EOEOVE セグメントと水との相溶性の低下が起こっている。図中ではその時に働く分離の相互作用を矢印で表示している。

状態Ⅲ： 大気圧下でのミクロ相分離点よりさらに温度を上げていくと、ミセルのコロナを形成している MOVE セグメントの周りの iceberg 構造が崩壊を起こす。この時、ミセル同士の凝集が起こり、系内でのブロックコポリマーは通常のマクロ相分離と同様に析出を引き起こす。

状態Ⅰ'： 低温 28°C で、高圧側での状態を考える。Chap5 で見たように、低温で加圧を行なうと散乱関数は常に O-Z 型で表され、ゆらぎの相関長は発散傾向を示している。そのため、低圧側で分散していたブロックコポリマーが、高圧側では水との相溶性が低下し、図に示されるように低圧側よりも強い分離の相互作用が効いてくるのが分かる。ただし、この時はミクロ相分離を示すピークは観測されずに、マクロ相分離の兆候が見られている。そのため、ブロックコポリマー内の各セグメントの持つ水との相溶性の差は効いてきておらず、ブロックコポリマーが通常のホモポリマーと同様に扱われていると考えられる。このことから、低温で加圧を行なう時に、圧縮による iceberg 構造の崩壊には EOEOVE と MOVE の各セグメント間に差がほとんど現れないと考えられる。

状態Ⅱ'： 本研究の測定範囲内では高温高圧下でブロックコポリマーが bcc 格子の形成に向かうことがフィッティングにより示唆された。また、低圧下の散乱曲線とマスターカーブを形成することからも、高圧と低圧でブロックコポリマーに働く相互作用に本質的な違いはないと考えられる。

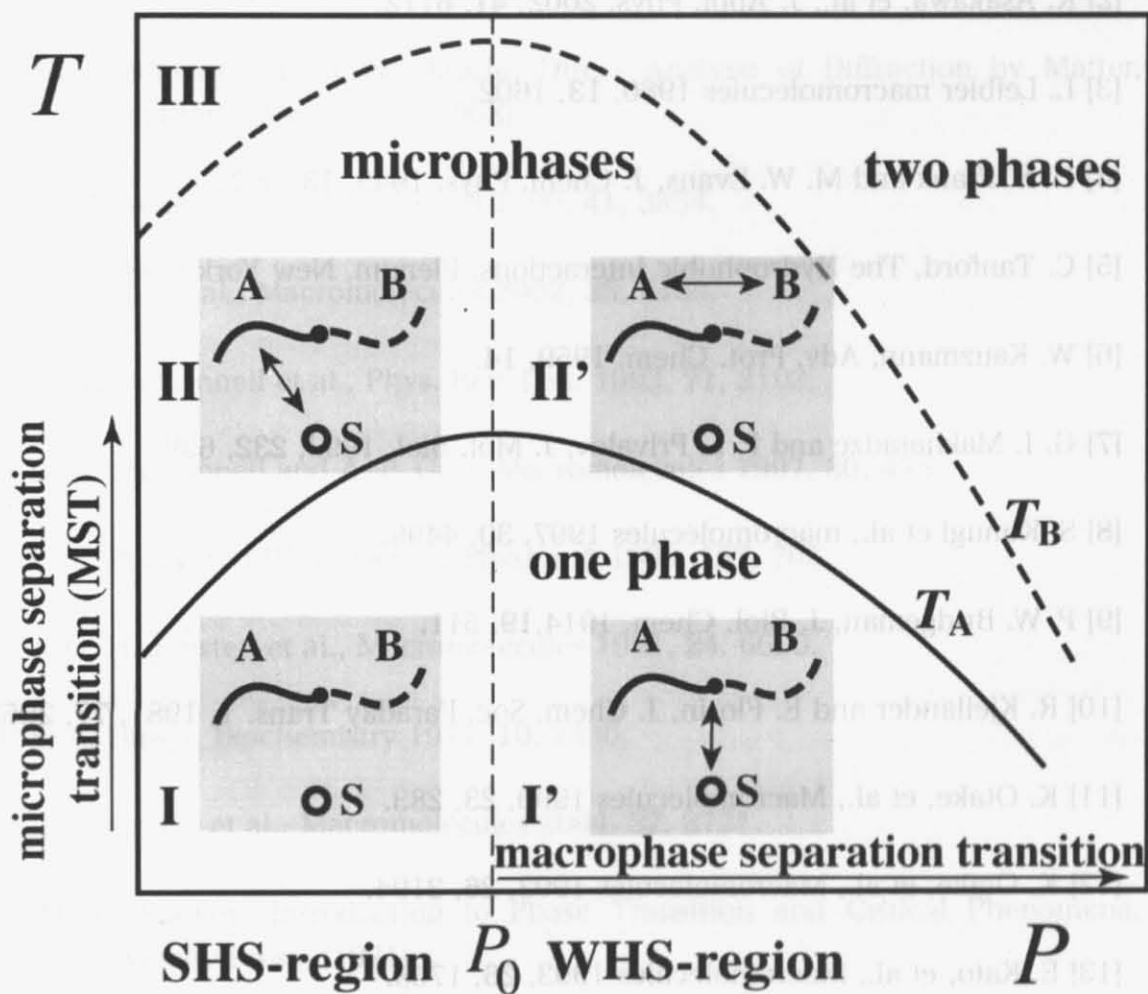


図 6.1 各温度、圧力下での水とブロックコポリマーとの相互作用の変化。A、B はブロックコポリマーの各セグメントを表す。S はここでは水分子である。疎水性相互作用が強い低圧側を Strong Hydrophobic Solvation (SHS)、疎水性相互作用が弱い高圧側を Weak Hydrophobic Solvation (WHS) と呼び区別を行なっている。T<sub>A</sub>、T<sub>B</sub> は各セグメントの相分離線を表している。

## References

- [1] 高分子辞典（第3版）高分子学会編，朝倉書店（2005）
- [2] K. Asakawa. et al., J. Appl. Phys. 2002, **41**, 6112.
- [3] L. Leibler macromolecules 1980, **13**, 1602.
- [4] H. S. Frank and M. W. Evans, J. Chem. Phys. 1945, **13**, 507.
- [5] C. Tanford, The Hydrophobic Interactions. Plenum, New York (1980)
- [6] W. Kauzmann, Adv. Prot. Chem. 1959, **14**.
- [7] G. I. Makhatadze and P. L. Privalov, J. Mol. Biol. 1993, **232**, 639.
- [8] S. Kunugi et al., macromolecules 1997, **30**, 4499.
- [9] P. W. Bridgeman, J. Biol. Chem. 1914,**19**, 511.
- [10] R. Kjellander and E. Florin, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1981, **77**, 2053
- [11] K. Otake, et al., Macromolecules 1990, **23**, 283.
- [12] K. Otake, et al., Macromolecules 1993, **26**, 2194.
- [13] E. Kato, et al., Macromolecules 1993, **26**, 1758.
- [14] L. P. N. Rebelo et al., Macromolecules 2002, **35**, 1887.
- [15] M. Shibayama et al., Macromolecules 2004, **37**, 2909.
- [16] E. Kato, J. App. Polym Sci. 2005, **97**, 405.
- [17] K. Mortensen et al., Phys. Rev. Lett. 1993, **71**, 1728.
- [18] J. A. Gonzalez-Leon et al., Nature 2003, **426**, 424.
- [19] G. Sazaki, et al., J. Crystal Growth. 1999, 196, 204.
- [20] 林 力丸編，食品へ的高圧利用，さんえい出版（1998）.

- [21] S. Sugihara, et al., *Macromolecules* 2005, **38**, 1919.
- [22] M. Shibayama et al., *Macromolecules* 1996, **29**, 2019.
- [23] ド・ジャン, 高分子の物理学, 吉岡書店 (1984).
- [24] R. Hosemann and S. N. Bagchi, *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, North-Holland Pub, Amsterdam (1962).
- [25] H. Matsuoka et al., *Phys. Rev. B* 1990, **41**, 3854.
- [26] S. Okabe et al., *Macromolecules* 2002, **35**, 8139.
- [27] G. A. McConnell et al., *Phys. Rev. Lett.* 1993, **71**, 2102.
- [28] G. A. McConnell and A. P. Gast, *Macromolecules* 1997, **30**, 435.
- [29] P. N. Pusey and W. V. Megen, *Physica A* 1989, **157**, 705.
- [30] J. G. H. Joosten et al., *Macromolecules* 1991, **24**, 6690.
- [31] S. A. Hawly, *Biochemistry* 1971, **10**, 2436.
- [32] I. Nasimova et al., *Macromolecules* 2004, **37**, 8721.
- [33] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena*, Oxford University Press, (1971).
- [34] P.-G. de Gennes, *J. Phys. Lett.*, 1977, **38**, L-411.
- [35] Y. Li and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.* 1989, **90**, 5161.
- [36] M. Shibayama et al., *J. Chem. Phys.* 1992, **97**, 6829.
- [37] M. Teubner and R. Strey, *J. Chem. Phys.* 1987, **87**, 3195.
- [38] F. Nallet et al., *J. Phys. France* 1990, **51**, 2333.

## Acknowledgment

多くの方々の御指導、御支援により、本研究を修士論文という形でまとめることに至ることができました。この場をお借りして御協力頂いた方々に感謝の意を表したいと思います。

まず、指導教官である柴山充弘教授には「疎水水和系ブロックコポリマー水溶液系の圧力誘起ミクロ及びマクロ相分離」という非常に興味深い研究テーマを与えて頂き、高いモチベーションを持って充実した2年間の研究生活を送らせて頂きました。また、高分子、中性子散乱などは私にとって0から始まる未知の領域でしたが、柴山充弘教授が非常にお忙しい日常の合間をぬって設けて下さるディスカッションのおかげで知識、理解とも修士の学位に相応するものを得ることができました。長尾道弘助手には装置に明るくない私に的確なご意見を承り、東海での実験を円滑に遂行することができました。狩野研究員には議論、実験、研究室の運営、書類の手続きなど多岐にわたる事柄で2年もの間お世話になりました。岡部哲士先輩には深夜にまで及ぶ議論やプログラムなどを特に懇切丁寧に教えて頂きました。後輩の宮崎翔君、鈴木拓也君には自主ゼミなどを通じてサイエンスを深く理解し、楽しむ機会を頂きました。遠藤仁研究員には柴山研究室に入られたばかりにも関わらず、私の研究に懇切丁寧な指導をして頂きました。宮崎京子秘書にはあふれんばかりの元気で柴山研を引っ張って行ってもらいました。

私の行った研究は圧力装置を用いるもので、特に東海での実験には上記の方々の御協力なしには十分なデータを得ることはできませんでした。肉体的にも精神的にも非常につらい実験にお付き合いくださり、改めてここで感謝の意を申し上げます。

既に研究室を去られた増井直樹研究員、須田淳子先輩、勝村聡一郎君にも研究生活の上での重要なアドバイスを承り非常に感謝しています。甲元研究室の大平賢司先輩には理論的見地からの深い洞察を多く頂くことができました。

また、私にサンプルの提供をして下さった阪大の青島貞人教授、平原裕美さんにも感謝の意を表します。特に平原さんにはこちらの都合に合わせて貴重な時間をさいて頂き、私のために何度もサンプルの作成をして下さりました。非常に感謝しています。

同じ中性子科学研究施設の吉沢研究室、廣田研究、山室研究室、佐藤研究室の所員、秘書、研究員、学生の方々ののおかげで充実した2年間の研究生活をおくることができました。特に、古府麻衣子先輩、崎山直樹君等には私にとってまったく分野の異なる固体物理の話題に接する機会を与えて頂き感謝しています。私にとって、固体物理の話は難解で十分に理解することはできませんでしたが、楽しい時間であったと記憶しています。

みなさま、2年もの間お付き合いくださり本当にありがとうございました。



## Publication

### Paper

- “Pressure-Induced Phase Separation of Hydrophobically Solvated Block-Copolymers In Aqueous Solution.”  
N. Osaka, M. Shibayama, Phys. Rev. Lett., 2006, **96**, 048303.

### Proceeding

- “SANS study of hydrophobic effects on pressure-induced micro- and macro-phase separations of block copolymers.”  
N. Osaka, S. Okabe, T. Karino, Y. Hirabaru, S. Aoshima, M. Shibayama, Physica B, accepted.
- “Pressure-Induced Microphase Separation of Block Copolymers in the Aqueous Solution.”  
N. Osaka, S. Okabe, T. Karino, Y. Hirabaru, S. Aoshima, M. Shibayama, 物性研究, 2005 年 9 月号, vol. 84.

## Presentation

### Oral

- 高分子ゲル研究討論会(2005. 1, 本郷)
- 日本物理学会秋季体会 (2005 年 9 月)
- 高分子ゲル研究討論会 (2006 年 1 月)

### Poster

- 第 5 回関東ソフトマター研究会(2004 年 8 月)
- 日本中性子科学会第 4 回年会(2004 年 12 月)
- 第 54 回高分子学会年次大会(2005 年 5 月)
- ソフトマターの物理学 2005(8 月)
- 6th International Gel Symposium(2005 年 10 月)
- International Conference of Neutron Scattering 2005 (11 月)