

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 城野 貴史

光化学ホールバーニング (PHB) はマトリックスに分散させた個々の色素の吸収を観測する手法である。従って、PHB 測定は色素とマトリックスの相互作用を測定することができ、構造緩和や低エネルギー励起モードなどのマトリックス固有の性質を測定することができる。これまで PHB 測定で低温の物性を評価した例として、単一組成のポリマーや無機ガラスなどがあり、複雑な系としてたんぱく質の系がある。たんぱく質はその低温における特異な性質が PHB 測定で明らかになっており、たんぱく質の特異な機能解明に大きく貢献している。構造緩和については、これまでに化学構造の違うさまざまなポリメタクリル酸エステル系のポリマーを使って、構造緩和の原因になる具体的な分子運動が明らかにされてきた。しかし、PHB 測定が具体的に色素周りのどの距離までの情報を得ることができるのか、実験的に距離依存性を求めた研究はこれまで行われてこなかった。

本研究は、粒径を三種類に変化させた両親媒性高分子単一ミセルを高分子マトリックス中に分散した系で PHB 測定を行い、色素とマトリックスの相互作用の距離依存性を、構造緩和について求めたものである。さらに、その知見を基にランダム共重合体バルクフィルムのナノスケールの相分離について評価を行い、PHB 測定の有用性を示している。ランダム共重合体は一般的によく使用されている高分子材料であるが、そのマイクロ構造は微小かつ測定困難であり研究報告例があまりない。しかしマイクロ構造はマクロな物性と相関を持っており、マイクロ構造を解明することはマクロな物性を理解する上で不可欠である。従って、ランダム共重合体バルクフィルムのマイクロ構造を評価する手段を提案することは高分子材料研究としても重要な意味がある。

第1章では、PHB 測定で得られる情報と最近の研究例をまとめ、構造を制御したナノ組織体、特に両親媒性高分子の研究を紹介し、本研究の背景と各章の目的について述べている。

第2章は、両親媒性高分子単一ミセルを高分子マトリックス中に分散させ、そのミセル内の環境を PHB 測定により評価している。嵩高い環状のシクロドデシル基を持つ両親媒性高分子ミセルはミセルの形態を保持したまま高分子マトリックスに分散することができたが、直鎖状のラウリル基を持つ両親媒性高分子はミセルの形態で高分子マトリックス中に分散させることは困難であった。さらに、高分子マトリックスに分散されたシクロドデシル基を持つ単一高分子ミセル内部は水溶液中の単

一高分子ミセル同様、特異な環境を色素に提供していることが明らかとなった。

第3章では、三種類の分子量を変えた、シクロドデシル基を持つ両親媒性高分子を合成し、その単一高分子ミセルを高分子マトリックスに分散させた系について PHB 測定を行っている。色素が感じる構造緩和情報の距離依存性を初めて実験的に明らかにし、色素から半径 2.3 nm 以内の情報が得られることを示している。

第4章では、第3章で明らかになった距離依存性に関する知見を基にして、TEM 測定によりナノスケールにおける相分離構造が明らかになっているラウリル基を持つ両親媒性ランダム共重合体バルクフィルムの相分離状態を PHB 測定により評価できることをまず確認している。この実験で、ランダム共重合体バルクフィルムにおけるナノスケールの色素まわりの相分離構造の評価に PHB 測定が有効な手段であることが明らかになった。さらに、シクロドデシル基を含む両親媒性ランダム共重合体バルクフィルムについては疎水基の凝集によるパッキング効果が働き、水溶液中と同様に疎水部が色素に対して特異な環境を提供していることを明らかにしている。

第5章ではナノスケールにおける相分離構造が明らかになっていない疎水性モノマー同士のランダム共重合体について、PHB 測定によりその色素まわりの相分離構造を評価している。ランダム共重合体 poly(MMA/nBMA), poly(MMA/BzMA)のバルクフィルムはホモポリマー同士の溶解度パラメータは差が小さいけれども、PHB 測定の結果は、ナノスケールに色素まわりで相分離していることを示している。この結論はランダム共重合体に対する一般的な認識を変えるものであり、重要な結論である。ただし、PHB 測定は、色素をマトリックスに分散させて、色素の吸収を測定する手法である。従って、色素の影響を受けない状態と違いがあるかどうかはこれからの検討課題である。

以上のように本論文は、PHB 測定で観測可能なまわりのマトリックスの構造緩和の色素からの距離依存性を求め、その知見を基にして、ランダム共重合体バルクフィルムのナノスケールにおける相分離構造を評価したものである。ランダム共重合体バルクフィルムのナノスケールにおける相分離構造は、相分離構造の微細さやコントラストのつけにくさより、これまでの測定手段では測定困難な状況である。そこで、構造緩和の差を用いて相分離を検出する PHB 法を新たに提案することは意義があり、高分子物理化学、特にランダム共重合体バルクフィルム系のマイクロ構造の解明に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。