

## 論文内容の要旨

# Structure and Dynamics of Connectivity-correlated Macromolecular Systems

(結合相関巨大分子系の構造とダイナミクスに関する研究)

氏名 岡部 哲士

### 概要

我々は様々な種類の柔らかい物質-ソフトマター-に囲まれて生活している。ソフトマターとは高分子、液晶、コロイド流体などの総称である。その中でも、ゲルは高分子によって形成された三次元ネットワークが溶媒中で膨潤した物質であり、高分子同士の結合によってもたらされる一つの巨大分子系であると言える。ゲルはその構造に起因して、固体と液体両方の性質を持つ、すなわち弾性体でありかつ流動性を持つ系であり、さらに人間の生活環境に近い条件で機能を発揮するよう分子設計することも容易であることから、ソフトでウェットな材料として、吸湿材や増粘剤など、工業的にも様々な応用がなされている。一方、ゲルはその複雑さゆえ、形成されるネットワーク構造の詳細や形成機構、また、作成時に不可避免的に生じる微視的な不均一性など、未解明の問題も多い。本研究では、疎水性相互作用や水素結合を主な駆動力として可逆的に形成されるゲル-物理ゲル-の形成過程およびその構造とダイナミクスについて研究した。そしてソフトマター系において特に重要なこれらの相互作用が高次構造や物性に及ぼす影響を明らかにした。また、物質研究において実験法の整備は重要な課題であると考え、小角中性子散乱(SANS)に関して装置のアップグレードおよび新たな散乱理論の導出を行った。以下では、各項目別に研究の概要を述べる。

## (I)小角中性子散乱測定法の整備

実験装置である SANS-U(東大物性研所有)のさらなる実験効率の向上および装置の老朽化対策を目的としてアップグレードを行った。その主な項目は (1)二次元検出器の交換、(2)microVAX コンピュータから Windows コンピュータへの置き換えおよび LabVIEW-RT による制御系の開発、(3)集光デバイスの導入、(4)各種試料環境の導入、である。これらにより、SANS 実験の効率化、メンテナンス性の向上が実現できた。

一方、多くのソフトマター系に含まれる水素原子は非常に大きな非干渉性中性子散乱断面積を持ち、構造情報を持たない散乱に寄与する。したがって、ソフトマターの構造情報を得るためには試料からの非干渉性散乱の影響を除くことが重要である。本研究では水素を多く含む系における非干渉性散乱の多重散乱過程に着目し、非干渉性(弾性)散乱強度を導出した。

## (II)ブロック共重合体水溶液系の構造とダイナミクス

ブロック共重合体は、異なる複数の高分子鎖(ブロック鎖)の端同士が共有結合によって結びつけられた高分子である。外部環境の変化によりブロック鎖間で相分離が起きる際、共有結合によって結びついているために相分離は分子サイズ程度に限定される(マイクロ相分離)。マイクロ相分離については多くの研究がなされており、外部環境によって多彩なマイクロ相分離構造が形成されることが理論、実験の両面から示されている。また、高分子鎖に沿って連続的なモノマー組成プロファイルを持つグラジエント共重合体は、近年の精密重合法の発達によって合成が可能になった高分子であり、ブロック共重合体の関連物質として位置づけられる。本研究では、ブロック共重合体やグラジエント共重合体の水溶液が疎水性相互作用により、外部環境に応答して物理ゲルを形成するメカニズムについて実験的に調べた。

20℃以上/以下で疎水性/親水性である 2-ethoxyethyl vinyl ether (EOVE)と、親水性の 2-hydroxyethyl vinyl ether (HOVE)により構成されたブロック共重合体(EOVE-*b*-HOVE)の水溶液は、例えば濃度 20wt%では 20℃以下で溶液状態であるが、20℃以上では流動性のないゲル状態になる。EOVE-*b*-HOVE 水溶液に対する SANS 測定により、低温においては高次構造を持たない高分子溶液であり、17℃付近で EOVE セグメントをコアとする球状ミセルを形成し、高濃度ではさらに超格子構造を形成することがわかった(Fig.1)。また、動的散乱(DLS)測定により、分子鎖の運動がすなわち、構造形成によるゲル特有の凍結ダイナミクス(ゲルモード)が観測された。さらに、超格子構造が形成される条件においてのみ、散乱強度の試料位置依存性(散乱スペckル)が現れた。このことから、超格子構造形成は系の非エルゴード性、すなわち系の空間的不均一性を発現させることが分かった。

アセトンに可溶で水に不溶である 2-phenoxyethyl vinyl ether (PhOVE)とアセトンにも水にも可溶である 2-methoxyethyl vinyl ether (MOVE)で構成されたブロック共重合体(PhOVE-*b*-MOVE)は、アセトンに溶解させた後に水を添加することで溶液が物理ゲル化する。PhOVE-*b*-MOVE 溶液に対する SANS 測定結果から、水添加により PhOVE セグメントをコアとするミセルおよび超格子構造が

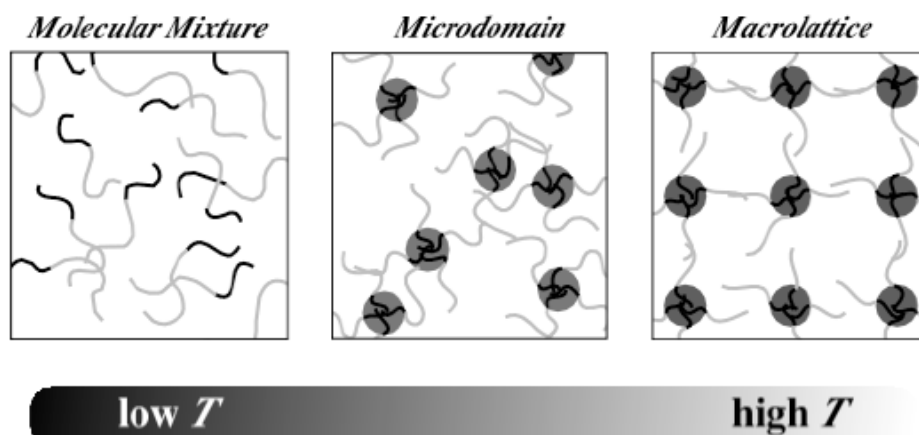


Fig.1 Schematic representation of structural transitions in EOVE-b-HOVE aq. solution.

形成されることがわかった。マイクロ相分離構造は温度誘起型の場合と類似であるが、明確な孤立球状粒子が形成される前に、ドメイン間の長距離相関が現れたことから、マイクロ相分離過程は溶液中の密度揺らぎが成長して長周期を保ちながらミセルへと分化していくスピノーダル分解的であることがわかった。一方、温度誘起型マイクロ相分離は、ミセル形成が完了した後にマイクロ相分離構造への再配列が起こるといった核生成・成長過程であった。この構造転移過程の違いは、高分子と溶媒分子の間の相互作用パラメータの変化が、溶媒組成を変化させた場合(溶媒誘起型)は連続的であり、温度を変化させた場合(温度誘起型)は不連続であることに起因すると考えられる。

グラジエント共重合体もブロック共重合体同様、水溶液中で物理ゲルを形成することが観測されている。本研究では SANS と DLS を用いてグラジエント共重合体の水溶液中で形成する構造とダイナミクスを調べ、ブロック共重合体の場合と比較を行った。そして、グラジエント共重合体の系に特徴的な reel-in 現象を発見し、これが構造転移および巨視的な物性に大きく影響していることを明らかにした。

### (III) オイルゲル化剤溶液系の構造とダイナミクス

油や有機溶媒などの溶媒に、少量添加することで系を物理ゲル化させることができる物質をオイルゲル化剤(gelator)と呼ぶ。オイルゲル化剤に関して、ゲル特有の力学特性を利用した廃液処理やナノ構造を制御する方法の一つとして盛んに研究・開発がすすめられている。ゲル形成に際しては、水素結合によるオイルゲル化剤分子間の会合が重要な役割を果たすと考えられており、このことを考慮して水素結合可能部位を持たせるように分子設計が行われる場合が多いが、オイルゲル化剤の分子構造とゲルのネットワーク構造やその形成メカニズムについては明らかでない。本研究ではオイルゲル化剤として cyclo(*L*-β-3,7-dimethyloctylasparaginyll-*L*-phenylalanyl) (CPA), trans-(1*R*,2*R*)-bis(undecylcarbonylamino)cyclohexane (TCH), *N*<sup>ε</sup>-lauroyl-*N*<sup>α</sup>-stearylaminocarbonyl-*L*-lysine ethyl ester (LEE)を用い、それぞれの系で形成された物理ゲルの構造を調べることで、分子構造とネットワーク構造の関係、およびゲルの形成メカニズムを明らかにした。CPA, TCH, LEE をそれぞれトルエンに加え高温で溶解させた後、室温付近まで

徐々に冷却することでゲルを得た。

SANS 測定により、各系において nm スケールの円柱状粒子の存在が示された。ゲル化剤分子が分子間相互作用によって会合し、nm オーダーの持続長を持つ、またはある確率でスタッキングの形態に欠陥を生じることによって円柱状粒子の連続構造となり、ネットワークが形成されたと考えられる。これらのことから Fig.2 のような分子の会合形態モデルを提案した。さらに、CPA, TCH, LEE のすべての系のゲル状態において散乱スペckルが観測された。このことから、ブロック共重合体溶液系や他のゲルと同様に、オイルゲル化剤系においても非エルゴード性が生じることが示された。一方、DLS 測定により、物理ゲル化した後にはどの系においても明確な緩和が観測されなかったことから、ネットワークの分子運動は強く制限されていることが示唆された。

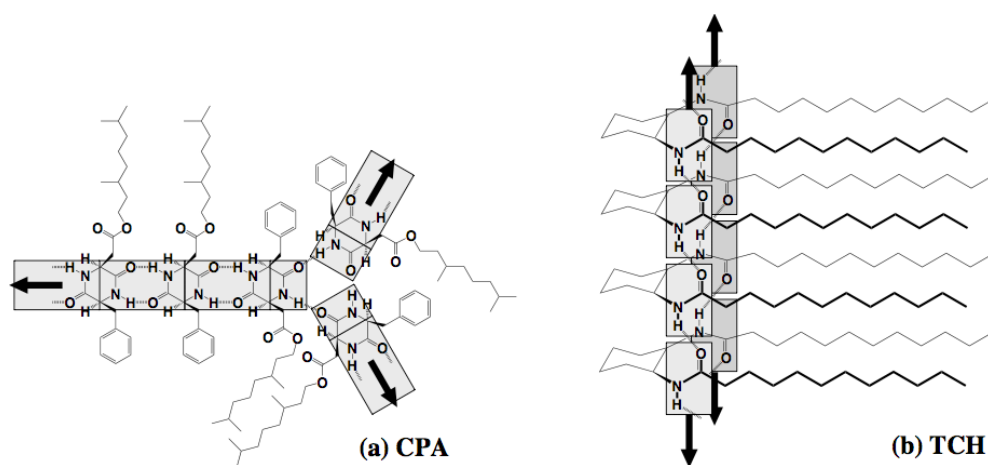


Fig.2 Schematic illustration of the molecular stacking for the cases of (a) CPA and (b) TCH.

## 総括

(I)小角中性子散乱測定法の整備により、SANS 実験を容易かつ効率的に行えるようになった。(II)ブロック共重合体水溶液系の構造とダイナミクスおよび(III)オイルゲル化剤溶液系の構造とダイナミクスでは、様々な系における物理ゲル化のメカニズムと形成される構造を明らかにし、さらに、非エルゴード性および凍結ダイナミクスといったゲルに特徴的な性質がこれらの系において共通して観測され、物性に大きく影響していることを明らかにした。特に(II)では、水溶液系において構造形成に重要な役割を果たすのは疎水性相互作用であり、共重合体中のモノマー配列によって外部刺激に対する応答性やマイクロ構造を制御できることを示した。(III)では、水素結合が構造形成の中心的な駆動力である有機溶媒系においては、相互作用の異方性を利用したマイクロ構造の制御が可能であることを示した。また、ネットワークの構成単位（高分子であるか円柱であるか、またそのアスペクト比）によって、局所的な運動状態が大きく異なることを示した。