

コントラスト変調小角中性子散乱法と超小角中性子散乱法を用いた 精密三次元ネットワークゲルの構造解析

Structure analysis of precise three-dimensional network gel
by contrast variation small-angle and ultrasmall-angle neutron scattering

柴田 基樹¹⁾ 中西 洋平¹⁾ 元川 竜平²⁾ 熊田 高之²⁾ 杉田 剛²⁾ 上田 祐生²⁾
Motoki SHIBATA Yohei NAKANISHI Ryuhei MOTOKAWA Takayuki KUMADA Tsuyoshi SUGITA Yuki UEDA
山本 勝宏³⁾ 竹中 幹人¹⁾ 宮崎 司¹⁾
Katsuhiko YAMAMOTO Mikihito TAKENAKA Tsukasa MIYAZAKI

¹⁾京大 ²⁾原子力機構 ³⁾名工大

親溶媒性のポリ（エチレングリコール）メタクリレートと疎溶媒性のパーフルオロアルキルメタクリレートからなる会合性トリブロック共重合体は、水と有機溶媒中でゲルを形成し、その内部構造は共重合体の一次構造に応じて制御できると期待される。そこで、ゲルの架橋点としてはたらくミセルの構造を、小角中性子散乱法により調べた。

キーワード： 会合性ランダム共重合体、ミセル、自己組織化、ゲル、小角中性子散乱法

1. 目的

高分子ゲルは、高分子鎖同士が架橋し、溶媒を含んで三次元ネットワーク構造をとったものである。この材料は、食品から医療、建築に至るさまざまな分野で活用される。近年、温度や外力に応じて自在に形成・解離する非共有結合（会合）を架橋点に導入する（物理架橋）ことで、高強度性や自己修復性を付与したゲル（物理ゲル）が開発されている[1]。ゲルの物性には、架橋点の構造に加えて、その間をつなぎ、弾性に寄与するブリッジ鎖の構造が寄与する。そのため、これらを官能基の種類や配列といった高分子の一次構造で制御する方法を確立することは、材料設計上重要であるといえる。

一次構造によって会合挙動が精密に制御される例として、近年ではポリ（エチレングリコール）（PEG）鎖と、パーフルオロアルキル（FR）基を側鎖としてもつメタクリレート（MA）系のランダム共重合体が見いだされている[2]。PEG 鎖は水のほか、多くの有機溶媒に溶解するが、FR 基は水のみならず、*N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）などの有機溶媒にも溶解しない。その結果として、この共重合体は水中ならびに DMF 中でミセルを形成するが、そのサイズは側鎖の種類と共重合組成によって決定されるほか、会合分子数を共重合体の重合度で調節できる。そのため、この共重合体を両端部分（A）とし、その間を長い PEG 鎖（B）で連結した ABA 型トリブロック共重合体は、架橋点とブリッジ鎖の空間配置を制御可能な機能性ヒドロゲルまたはオルガノゲルを形成すると期待される。しかし、ミセルの詳細な構造については、いまだ知見が少ないという状況にあった。ここで、FR 基はフッ素を含むので、その中性子散乱長密度（SLD）は、PEG 鎖のそれの約 4 倍に相当し、両者には明確な差がある。そのため、コア、シェルそれぞれの形状とサイズの情報を分離して得るには、中性子の利用が最適である。本研究では、内部構造と物性を制御可能な物理ゲルの構築に資するために、共重合体の水中および DMF 中における構造を、小角中性子散乱（SANS）法で調べた。

2. 方法

ランダム共重合体の合成と SANS 測定に用いる分散液の調製を、以下の方法で行った。モノマーとして、ポリ（エチレングリコール）メチルエーテルメタクリレート（PEGMA、数平均分子量 500）と 2,2,3,3,4,4-ヘプタフルオロブチルメタクリレート（7FBMA）をモル比 42:58 で混合して用いた。そして、トルエンを溶媒、2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）をラジカル開始剤としてフリーラジカル重合を行い、生成物を回収、精製し、PEGMA/7FBMA 共重合体を得た。これを、軽溶媒と重

水素化溶媒を所定の体積比で混合した溶媒（DMF-h7/DMF-d7 または $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ ）に、共重合体の濃度が 0.5 wt% となるように分散させた。混合溶媒における重水素化溶媒の体積分率と中性子散乱長密度（SLD）の関係を、各モノマーの SLD とともに図 1 に示す。

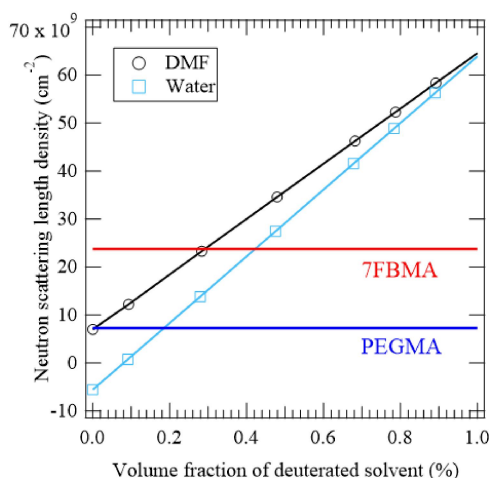


図 1：PEGMA/7FBMA ランダム共重合体の SANS 測定用分散液の調製：重溶媒の体積分率に対する混合溶媒の SLD（○：DMF、□：水）と、各モノマーの SLD。

SANS 測定は以下の方法で行った。入射ビームの波長は $\lambda = 0.65 \text{ nm}$ であった。分散液試料を石英セル（光路長 2 mm）に入れ、その位置から検出器までの距離は 2 m および 10 m とした。それぞれの散乱測定に 10 分、25 分をかけたほか、距離 10 m で透過率測定（3 分）を行った。得られた散乱データは、円環平均をとり、セルからのバックグラウンド、検出器の電子ノイズ、検出器感度、インコヒーレント散乱、透過率の影響を補正した。さらにアルミニウム標準を用いて絶対強度に変換して、一次元化プロファイル、すなわち散乱ベクトルの大きさ q に対する強度 $I(q)$ を得た。

3. 結果および考察

図 2 に PEGMA/7FBMA を DMF/DMF-d7（図 2a）または $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ （図 2b）に分散させた液に対する SANS プロファイルを示す。DMF-d7 が 9 vol%、あるいは D_2O が 28 vol% の場合、溶媒組成が異なる場合に比べて散乱強度が顕著に低下することがわかった。これは、ミセルの大部分を占めるコアの SLD が、溶媒の SLD と近い値になったためであると推測される。図 1 によれば、当該溶媒組成における溶媒 SLD は $1.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であり、この値は 7FBMA の SLD と PEGMA のその間に位置することから、コアは 7FBMA に加えて、PEGMA の一部によって構成されていると考えられる。

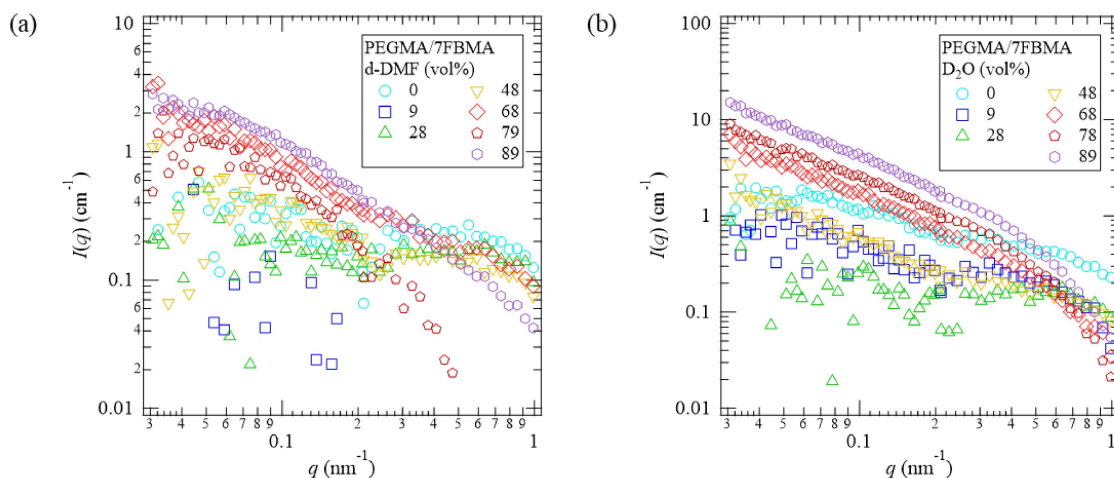


図 2：異なる組成の混合溶媒中に分散した PEGMA/7FBMA 共重合体の SANS プロファイル：(a) DMF 中、(b) 水中。

続いて、ミセルのサイズを調べるために、溶媒中に 89 vol%の重水素化溶媒を含む系について、Guinier プロットにより回転半径 R_g を求めた (図 3)。その結果、DMF/DMF-d7 中では $R_g = 18.5$ nm であったのに対し、 H_2O/D_2O 中では $R_g = 26.3$ nm であり、より大きな会合体を形成することがわかった。現在、すべての溶媒組成について得られたプロファイルを用いたコントラスト変調法とモデルフィッティングを用いた解析を行うとともに、超小角領域の情報も用いることで、ミセルのコアとシェルの組成やサイズに加えて、ミセル間の凝集と相関について、さらなる定量的知見の取得を進めている。

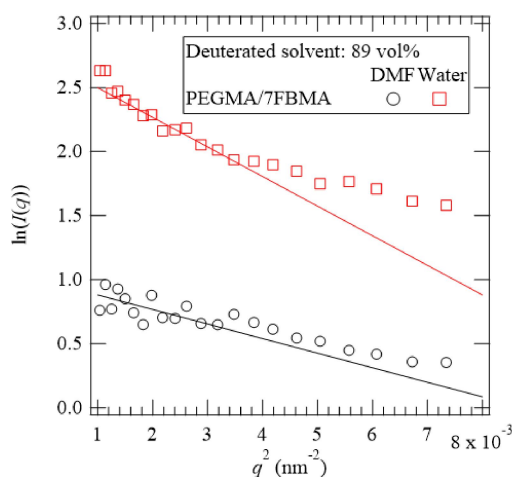


図 3 : PEGMA/7FBMA 共重合体の Guinier プロット (○ : DMF 中、□ : 水中、直線はフィッティング結果)。

4. 文献

- [1] H. Jiang, L. Duan, X. Ren, and G. Gao, "Hydrophobic association hydrogels with excellent mechanical and self-healing properties," *Eur. Polym. J.* **112**, 660–669 (2019).
- [2] Y. Koda, T. Terashima, and M. Sawamoto, "Multimode Self-Folding Polymers via Reversible and Thermoresponsive Self-Assembly of Amphiphilic/Fluorous Random Copolymers," *Macromolecules* **49**(12), 4534–4543 (2016).