



小角・中角散乱法によるゲル材料における球状ドメイン または架橋点の空間分布状態

山本勝宏
名古屋工業大学

キーワード：ランダム共重合体, ハイドロゲル, 架橋点

1. 背景と研究目的

ランダム共重合体では、特に液晶性メソゲンや長鎖アルキル鎖を含む側鎖が凝集することによって、主鎖と側鎖が形成するドメイン間で相分離が生じることが知られている。また、親水性と疎水性の組み合わせに大きな非対称性があっても、ミセル形成のような小さなスケールで秩序を示す系も報告されている。本研究では、メタクリル酸誘導体由来のかさ高い疎水性側鎖と親水性モノマーから構成されるランダム二元共重合体が、水系環境下で形成する秩序構造の発現について調べた。ブロック共重合体に比べ、ランダム共重合体は合成が容易であり、ナノスケールの構造秩序をもつ材料創製への応用が期待される。

2. 実験内容

疎水性側鎖をもつモノマーとして trimethyl siloxy-1-silyl propyl methacrylate (MPTS) を用い、親水性モノマーとして methyl methylene pyrrolidinone (NMMP)、*N,N*-dimethyl acrylamide、および hydroxyethyl acrylate などを使用した。これらを AIBN を開始剤として 60°C でラジカル共重合し、数平均分子量 $M_n =$ 約 40,000~100,000、分散度 (PDI) = 1.6~2.2 のランダム共重合体を合成した。

共重合体フィルムの内部構造解析には、乾燥状態および含水状態（ハイドロゲル）で小角 X 線散乱 (SAXS) 測定 (BL8S3) を行った。またこのハイドロゲルは秩序構造を形成することが期待され、その秩序構造は物理架橋点として働く。この物理架橋点を含む試料とさらに化学架橋を施した試料を調整し、秩序構造の安定性を確認する目的で同様に散乱実験を行った。

3. 結果および考察

バルクフィルム（乾燥および含水）の SAXS 測定結果を図 1 に示す。MPTS の重量比を 24~55 wt% の範囲で調製した試料では、乾燥状態では $q = 1.5 \text{ nm}^{-1}$ 付近にブロードなピークのみが観測された。一方、含水状態の試料では、MPTS 含有量が 50 wt% まで増加するにつれて $q \approx 1 \text{ nm}^{-1}$ 付近の散乱ピークが強くなり、かつシャープになり、さらにその 2 倍の位置に二次ピークが明確に現れた。これらの秩序構造は主鎖、疎水性側鎖、水和領域の 3 層からなるラメラ構造（三層ラメラ）であることが他の実験（小角中性子散乱、中性子反射率測定）を含め明らかになった。この秩序構造をもつハイドロゲルは、秩序構造をもたないものに比べて破断エネルギーが高く、秩序構造が物理的な架橋点として機能していることが示唆された。また秩序構造と化学架橋を導入したハイドロゲルが力学的に最もタフ（破断エネルギーが大きい）な試料となることも確認した。

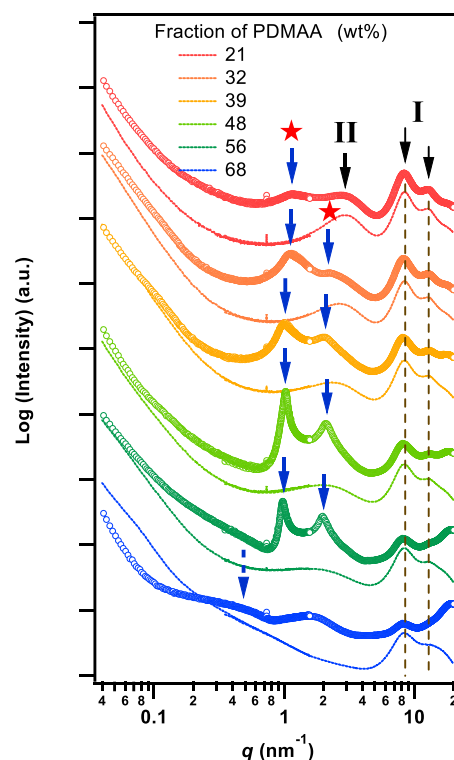


Figure 1. SAXS-WAXS profiles of random copolymer at dry state (dotted lines) and wet state (symbols).