

# 水素結合性テレケリック鎖の架橋構造転移とゲル化

京大院工 首藤 靖幸、古賀 毅、田中 文彦  
酪農大 金田 勇

資生堂マテリアルリサーチセンター 岡 隆史、杉山 由紀

## 【緒言】

種々の有機溶媒をゲル化する高分子ゲル化剤ではゲル化の駆動力として化学結合あるいは物理結合が利用される。水素結合や $\pi$ - $\pi$ スタッキングなどの非共有結合性相互作用を利用すれば、温度変化などの外部刺激によって溶媒を熱可逆的にゾル-ゲル転移できるためこのような物理ゲルは熱可逆ゲルと呼ばれ注目されている。天然高分子や生体高分子においても水素結合が構造の形成に支配的であり機能性の発現に大きく関与しているため、水素結合部位を持つ高分子が溶媒中でどのような形態をとるのかということを知ることは重要である。過去に行われた水素結合性高分子ゲル化剤によるシリコンオイルのゲル化についての実験 [1] では、アスパルテム誘導体を重合度 80 のポリジメチルシロキサンに導入したテレケリックポリマー (Asp-80) をゲル化剤として用いたとき、バリン誘導体 (Val-80) やイソロイシン誘導体 (Ile-80) の場合と異なりゲル化点が低温側で Eldridge-Ferry の直線プロット [2] から大きく外れるという結果が得られた (Figure 1)。この特異性は末端官能基の構造によるものであり、この結果からは Asp-80 を用いて形成されたゲル中では、温度変化によってそのネットワーク構造が転移しているのではないかと推測される。本研究ではこのような水素結合性テレケリックポリマーの一般的なゲル化挙動を解明するために、計算機シミュレーションを用いてゲルネットワーク構造の温度依存性を調べた。

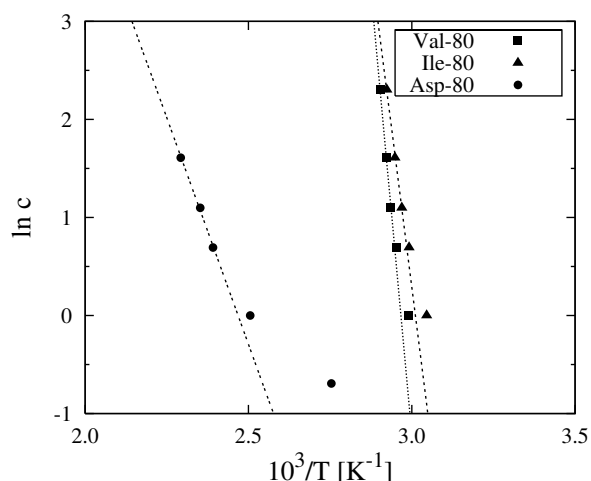


Figure 1 実験的に得られたゲル化点の関係

## 【方法】

バネ・ビーズ模型を用いて高分子のゲル化に関するモンテカルロシミュレーションを行った。高分子鎖は両端に官能基を導入したテレケリックポリマーであり、官能基間で水素結合が可能であるものとした。ポテンシャルにはビーズ間のバネポテンシャルとして FENE ポテンシャルを、また水素結合によるポテンシャルとして官能基間距離が閾値内にあるときに作用する井戸型のポテンシャルを用いた。各官能基は最大 2 本の水素結合が可能であるものとし、結合により繋がった官能基の間には立体歪みによる負の相関性が働くものとした。

## 【結果・考察】

水素結合で直接架橋されて繋がった官能基のクラスターを架橋点と呼ぶことにすると [3]、本研究で用いたモデルによるシミュレーションの結果、架橋点には水素結合によって直鎖状に繋がったもの

と環状となって閉じた構造をとっているものの二種類が現れる。このように架橋点を直鎖型と環型に分類し各分布の温度変化を調べることでゲルネットワーク構造を評価した。

シミュレーションによって得られたゲル化点の温度と体積分率の関係を Figure 2 に示す。グラフは温度の逆数に対し体積分率の自然対数をプロットしたもので、Eldridge-Ferry 解析法 [2,4] を用いて評価した。Asp-80 を用いたゲル化実験の場合と同様に、低温側で明らかに元の直線から外れていることが確認された。得られたゾル-ゲル転移線上の点においてネットワークの架橋構造を調べたところ、高温側では直鎖型が、低温側では環型が支配的に存在していることがわかった。つまり、ゾル-ゲル転移線に沿って温度を減少させていくと、主に直鎖状架橋点により形成されていたゲルネットワークが環状構造主体の構造へと変化していき、この構造転移のために Eldridge-Ferry プロットからのずれが生じると考えられる。

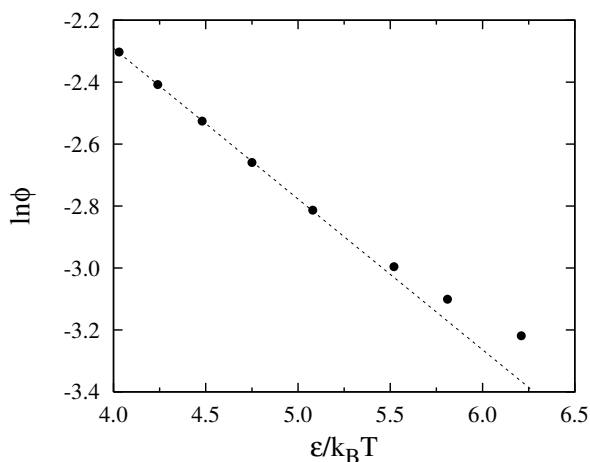


Figure 2 ゲル化点における温度と濃度の関係

また、ゾル-ゲル転移線上における、系中の水素結合の総数を官能基数で割った値を Figure 3(a) に示す。このシミュレーション結果ではゲルネットワーク中に弾性に寄与しない高分子鎖のループが現れているので、それらによる水素結合を除いた、ネットワークの骨格に關与する水素結合の数を Figure 3(b) に示した。系中の全水素結合数は温度の減少に伴い単調に増加する一方で、ループを除いた骨格部分の水素結合の数は転移線に沿ってほぼ一定であるということが分かった。このことは構造転移の過程において水素結合数の保存則、つまり水素結合の相関性が成立していることを示している。

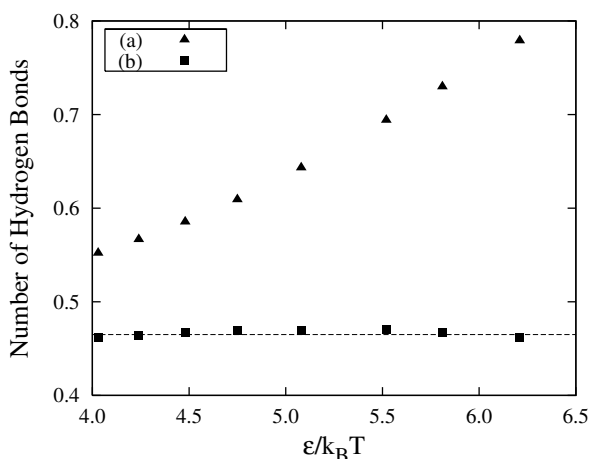


Figure 3 ゾル-ゲル転移線上における系中の水素結合数の変化

以上のことから、水素結合性テレケリックポリマーによるゲルではゾル-ゲル転移線に沿って温度を変化させていったとき、水素結合数を一定に保ったままネットワークの架橋構造転移が起きているということがわかった。

#### 【参考文献】

- [1] Y. Suzuki *et al.*, 第 59 回コロイドおよび界面化学討論会予稿集
- [2] J. E. Eldridge and J. D. Ferry, *J. Phys. Chem.* **1954**, 58, 992
- [3] F. Tanaka and W. H. Stockmayer, *Macromolecules* **1994**, 27, 3943
- [4] F. Tanaka and K. Nishinari, *Macromolecules* **1996**, 29, 3625