

# 感熱高分子水溶液の相分離とレオロジー

(京大院工) ○田中文彦, 古賀 毅, 小島広之  
(Univ. Montréal) Na Xue, Françoise W. Winnik

【はじめに】水溶性の感熱高分子ポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) のシャープなコイル-グロビュール転移, 水溶液における 31°C付近での分子量に依存しない平坦な LCST 型曇点曲線は, 水和の協同性に由来する束縛水の集団(脱)水和によることを我々は最近指摘し, 高分子の**協同水和理論**を構築した[1-3]. PNIPAM 水溶液や架橋ゲルにメタノールを混合すると, メタノールは PNIPAM の良溶媒であるにも拘わらず鎖の収縮, 溶液の相分離, ゲルの体積相転移の誘起などの貧溶媒性 (**共貧溶媒性** cononsolvency) を示す. このような奇妙な振舞いは, 水分子とメタノール分子の高分子鎖への競争的水素結合吸着が原因であり, 選択的吸着の結果競合が最も激しくなる溶媒組成で水分子とメタノール分子を合わせた総吸着量が最小になるためであることを, 理論モデルと実験との比較により推論した[2, 3]. 本講演では純水中の温度誘起コイル-グロビュール転移と協同性脱水和現象との関連を考察した後, 外力誘起コイル-グロビュール転移, ならびに混合溶媒中における再帰コイル-グロビュール-コイル転移, LCST 相分離領域とその拡大現象 (曇点温度の低下) について報告する[3]. また, Winnik 教授との共同研究で PNIPAM の両末端をアルキル鎖で疎水化したテレケリック PNIPAM を合成し, その水溶液会合構造及びレオロジーの研究を行ってきた. 準濃厚領域では末端鎖の疎水凝集によるミセルで架橋されたネットワーク構造が形成され, ゼル-ゲル転移現象と高温相分離 (LCST) 現象が観測される. ネットワークのミセル架橋点では末端アルキル鎖が熱運動や外力により分離・再結合を繰り返すことができるため, 溶液全体としては高分子でパーコレートしているにも拘わらず, 特異な運動様式で流動することができる. **組換え網目理論**により, 剪断流における剪断応力のシッキング, 法線応力効果 (符号反転など), 歪硬化, オーバーシュート, バンディングなどについてのレオロジー測定結果を解析した結果を報告する[4, 5].

【結果と考察】図(a)は水/メタノール混合溶媒中の種々の分子量の PNIPAM について (高分子濃度を  $c=1 \text{ g L}^{-1}$  に

固定して)メタノールのモル分率に対して曇点曲線の変化をプロットしたものである. 曇点温度に極小が生じるが, その点の温度と純水中の曇点温

度との差を  $\Delta T_{\text{min}}$ , メタノール組成を  $x_{\text{min}}$  とし, 分子量の逆数に対してプロットしたのが図(b)である. いずれも記号は実験データ, 実線は理論計算結果である[3]. 理論は競合性水素結合による選択吸着の概念を高分子溶液論に取り込んで構築した. 高分子量の極限で両者が不一致になるのは LCST 曇点と低温領域に存在する UCST 曇点とが融合する 2 重臨界点が出現するためである.

【参考文献】 [1] Okada, Y.; Tanaka, F., *Macromolecules* **2005**, *38*, 4465. [2] Tanaka, F.; Koga, T.; Winnik, F. M., *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 028302; Tanaka, F.; Koga, T.; Kojima, H.; Winnik, F. M., *Macromolecules* **2009**, *42*, 1321. [3] Tanaka, F.; Koga, T.; Kojima, H.; Xue, N.; Winnik, F. M., *Macromolecules*, to be published (2011). [4] Koga, T.; Tanaka, F.; Kaneda, I.; Winnik, F. M., *Langmuir* **2009**, *25*, 8626. [5] Koga, T.; Tanaka, F., *Macromolecules* **2010**, *43*, 3052.

