

ゾル・ゲル転換の分子機構

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻・教授 田中文彦

感熱性高分子水溶液の下限臨界相分離とゾル・ゲル転移について統計熱力学理論を展開し、解析結果を最新の実験結果と比較検討するとともに計算機シミュレーション法で分子運動を研究した。得られた主な結果は、(1)水溶性高分子の水和にはランダム水和と(連鎖性)協同水和があり、高分子の感熱性は協同水和に起因する。(2)末端疎水基の会合により相分離が誘起され下限臨界型曇点曲線が低温シフトする。(3)熱可逆性ゾル・ゲル転移はボーズ・アインシュタイン凝縮に類似の3次相転移である。(4)組替えネットワーク中では架橋ミセルの揺動は大きく、末端基の解離時間より長時間スケールでは架橋点は拡散する。鎖は網目マトリクスに結合したまま尺取り運動(ルーパーモード)を行う。(5)剪断によるシックニングは主鎖伸長の非線型性と末端架橋の強度プロファイルの適切な組み合わせにより起こる。

1. 感熱性高分子水溶液の相分離とゾル・ゲル転換

水溶性の感熱高分子であるポリイソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)は、転移点が生理温度に近いため医学や薬学に広く応用されている。PNIPAMの感熱性の物理的原因は永く謎であったが、我々は最近水和の協同性(水分子の高分子への水素結合が連鎖状に形成される現象)に由来する鎖のシャープなコイル・グロビュール転移によることを指摘し、高分子の協同水和の理論モデル化を行って特異な下限臨界相分離現象を説明するのに成功した[1]。一方、Montreal大学のF.M. Winnik教授と協力して、PNIPAMの両末端をアルキル鎖で疎水化したテレケリックPNIPAMの会合構造の研究を行ってきた[2][3]。これらには希薄溶液中での花型ミセルの形成、曇点曲線、高温で現れるメソグロビュール(100 nm程度の巨大会合体)の光散乱実験、凝縮温度のDSC測定、蛍光測定の解析[2]と理論モデルの構築[3]を含んでいる。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、ゾル・ゲル転移現象、下限臨界(LCST)型のマクロ相分離現象が観測される。本年度は主鎖に感熱性高分子PNIPAMを用い、末端疎水基としてアルキル鎖、コレステロール、ピレンの3種

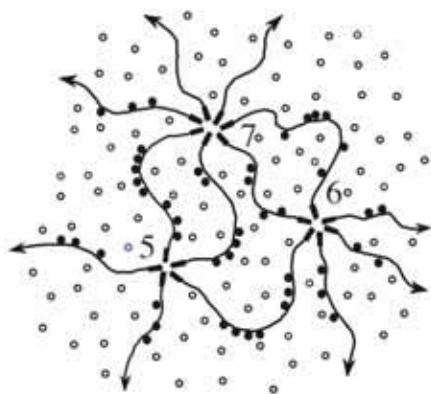


図1. 水和と末端疎水凝集の共存系

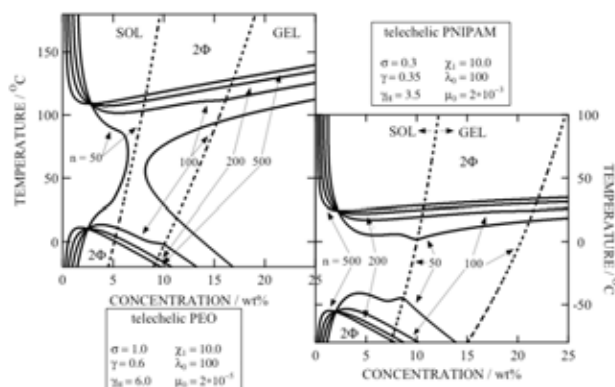


図2. テレケリックPEOとテレケリックPNIPAMの相図の比較

を有する新規テレケリック鎖の高次会合構造と分子運動を、温度変化による主鎖のコンホメーション転移と末端基の個性に注目しながら統合的に研究することにより水溶性高分子の新展開を試みた。図1は水和（水分子の高分子鎖への水素結合）と末端会合（疎水凝集）が共存するテレケリックPNIPAM水溶液の理論モデルである。水和には協同性があり、束縛水の連鎖が形成される。昇温により束縛水は一団となって脱水和するので31°Cで主鎖のシャープなグローブ転移が起こる。連鎖性に関してはZimm-Braggのヘリックス・コイル転移理論で導入された協同性パラメータを使用した。末端疎水基（ $-C_nH_{2n+1}$ ）は疎水性凝集によりミセルを形成する。ミセルの会合度は末端鎖長 n に依存し、 $n=18$ では室温で34程度に見積られている。実際には架橋ミセルはいくつかの単鎖ループにより修飾されているが、本ゲル化理論では単鎖ループの効果を無視した。

2. テレケリック会合高分子のレオロジー

両末端会合性高分子の組替えネットワークに対して、架橋ミセルのランダムな運動に注目したランジバン方程式をもとに非アフィン組替えネットワークの理論モデルを構築し、架橋点の平均揺動範囲と長時間拡散運動の解析を行った。主鎖側から見ると、これは特定の鎖がネットワークの母体に連結しながら架橋点に末端鎖の結合分離を繰り返して運動するテレケリック鎖特有の新しい運動モード（尺取り運動 Looper Mode）に対応する。尺取り運動は線形粘弾性は勿論、非線形定常粘度のシックニング現象、スタートアップ流における応力オーバーシュート現象等に影響を及ぼす。例えば、複素弾性率のCole-Coleプロットは低振動数領域で半円形からずれ、レムニスケードに近くなる。揺動効果が大きいほどずれは大きいので、測定結果から架橋点の揺動範囲や拡散定数が推測でき、架橋ミセルの多重度に関する情報が得られる。

3. 圧力制御ゾル・ゲル転移

多官能性分子の重縮合反応によるゲル化は古典的な問題であるが熱力学的研究は少ない。我々のグループでは離脱水分子の蒸気圧を制御することにより反応系をゲル化点に留めるための熱力学的な原理を探求し、相分離を避けて均質なゲルを得るための温度・圧力条件を見出す試みを行った[6]、この結果をもとに無機高分子（TEOSやTMOS）の低温ゾル-ゲル合成法に圧力調整の可能性を検討した。密閉系に関してはすでに水、アルコール分子の生成を取り入れた予備的な分子シミュレーションを行っている。溶媒の蒸気圧を制御した開放系でのゲル化点の同定法と化学反応と相分離との干渉に関する理論予測を行った。

<参考文献>

- [1] Y. Okada and F. Tanaka, *Macromolecules* **38** (2005) 4465.
- [2] P. Kujawa, F. Tanaka and F. M. Winnik, *Macromolecules* **39** (2006) 3048; P. Kujawa, Y. Okada, F. Tanaka and F. M. Winnik, *Macromolecules* **39** (2006) 341.
- [3] Y. Okada, F. Tanaka, P. Kujawa and F. M. Winnik, *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 244902[1-11]
- [4] F. Tanaka and T. Koga, *Macromolecules* **39** (2006) 5913.
- [5] F. Tanaka, *Phys. Rev. E* **73** (2006) 061405 [1-6].
- [6] Y. Okada and F. Tanaka, *Macromolecules* **39** (2006) 8153.