

# ゾル・ゲル転換の分子機構

京都大学大学院工学研究科・教授 田中文彦

感熱高分子ポリイソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)の水溶液, ならびに両末端疎水化 PNIPAM 溶液の相分離, 高次会合構造, 非線型レオロジーについて, 水和理論, 散乱断面積の計算, 組替え網目理論により研究を行い, 相補的に分子シミュレーションを行った.

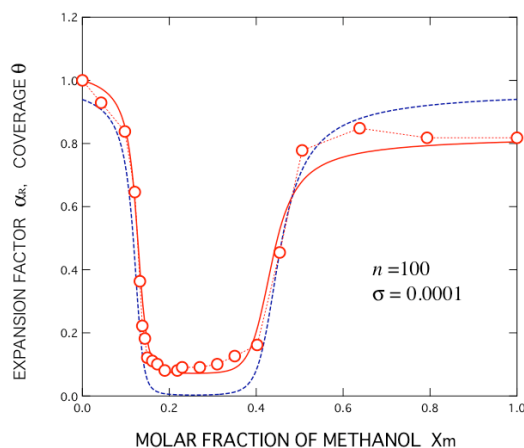
## 1. 環状 PNIPAM の合成と水和・相分離現象の実験および結果の理論解析

最近 Winnik 研において分子量の制御された新規環状 PNIPAM が合成され, 分子量  $M_w=12\text{kDa}$  の PNIPAM 水溶液 (濃度  $c=1.0\text{ g L}^{-1}$ ) の DSC による吸熱曲線 (脱水和のエンタルピー測定) ならびに濁度測定による曇点曲線が得られた(1). いずれも 5 度程度高温側にシフトする. 脱水和エンタルピーは線状ポリマーの 70%程度である. 環状ポリマーの連鎖水和エントロピーが線状のものとは異なるためと考えられる.

## 2. 競合的水素結合と共貧溶媒性

PNIPAM 水溶液は,  $31^\circ\text{C}$ 付近で 20 wt%程度まで分子量に依存しない平坦な LCST 型のスピノダル線や曇点曲線を持つ. 狭い温度領域で相分離が急激に進行するのは高分子のシャープなコンホメーション転移 (コイル-グロビュール転移) が起こることと結びついていて, PNIPAM の感熱性の発現機構となっている. このような PNIPAM 水溶液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や相分離の誘起などの貧溶媒性を示す. 良溶媒を 2 種混合すると貧溶媒になる現象は共貧溶媒性 (conosolvency) と呼ばれる. 本系では混合溶媒のモル分率が 0.35 あたりで貧溶媒性が顕著であり, メタノール過多領域では本来の良溶媒性を回復する. この奇妙な振る舞いは, 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, 競合が最も激しくなる溶媒組成で吸着量 (水素結合数) が最小になるために起こることを, 理論モデルと実験との比較により示した(2) (図 1).

図 1 : 水/メタノール混合溶媒中のポリイソプロピルアクリルアミド鎖の平均末端間距離. ともに良溶媒であるが混合すると貧溶媒になりシャープな再帰コイル-グロビュール転移を引き起こす. 水とメタノールの高分子鎖への水素結合が競合し, モル組成 0.35 で吸着量 (点線) が最小になる. このような競合性水素結合の効果を取り入れた平均末端間距離の理論計算 (実線) と実験結果 (丸印) とを比較.



### 3. テレケリック PNIPAM 水溶液の中性子散乱実験結果とその理論解析

両末端を短鎖アルキル鎖で修飾したテレケリック PNIPAM 水溶液の中性子散乱強度の温度変化(10–40 °C)と濃度変化(1, 10, 50 g/L)の測定結果を説明するために、感熱性を考慮したフラワーミセルとその高次構造(メソグロビュール)形成に対する理論モデルを構築し、実験結果の解析を行った(3)。相分離温度より十分低温では、PNIPAM 鎖は水和により膨潤しているため、希薄水溶液中では短鎖アルキル鎖をコアとし、その周りを PNIPAM 鎖のループが取り囲むフラワーミセルを形成すると考えられる。この構造を 3 層コア・シェルモデルを用いて表現した。また、温度上昇に伴う脱水和による PNIPAM のコアの周辺への凝集、及びそれに伴うメソグロビュール形成を考慮したモデルを考案し、散乱関数の計算を行った。

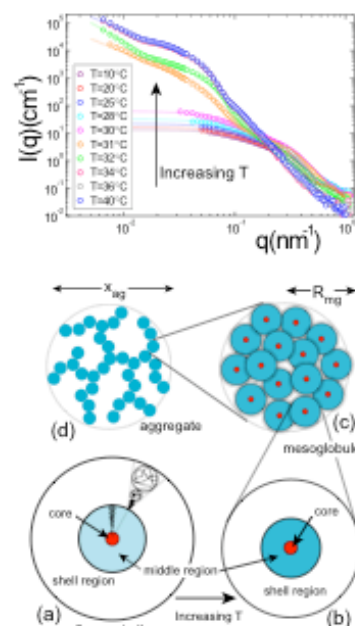
図 2 : 実験結果(濃度  $c=10$  g/L)とモデル計算の比較

[10 – 20 °C] 会合数 14 程度のフラワーミセルを形成。コアの周りで PNIPAM の密集した領域(中間領域)があり、その外側に PNIPAM が膨潤したシェル領域がある(図 2(a))。

[20 – 30 °C] 温度上昇に伴う脱水和により中間領域への PNIPAM の凝集が進行し(図 2(b))、会合数 2 – 3 程度のフラワーミセル凝集体を形成する。

[31 – 32 °C] ミセルが 80 個程度凝集したメソグロビュールを形成(図 2(c))。温度上昇に伴いメソグロビュール中でミセルが融解する。また、メソグロビュールが更に凝集し、フラクタル次元 2 程度の凝集構造を形成(図 2(d))。

[34 – 40 °C] メソグロビュール及びその高次凝集体が安定して存在する。



### 4. 剪断開始流における応力の発展

剪断開始流の初期過程における応力の各成分(剪断応力, 第一, 第二法線応力)の時間変化を非アフィン組替え網目理論(4)を基にして時間について素朴な巾展開を行い、各項の係数を求めることにより解析した。非線型鎖の場合には 3 次項は剪断速度とともに増大するので、オーバーシュートする前に応力の急激な増大(ハードニング)が観測されるはずである。実際のピーク値に達するまでの時間の計算には 4 次項の情報が必要である。オーバーシュートのピークは総変形量が一定値に達した時点で生じるというのが定説になっているが、ブリッジ鎖の伸長特性により異なる振る舞いをする可能性がある。

#### <参考文献>

- (1) X-P. Qiu, F. Tanaka and F.M. Winnik, *Macromolecules* **40** (2007) 7069.
- (2) F. Tanaka, T. Koga and F.M. Winnik, in preparation.
- (3) T. Koga, F. Tanaka, R. Motokawa, S. Koizumi and F.M. Winnik, in preparation.
- (4) F. Tanaka and T. Koga, *Macromolecules* **39** (2006) 17; in preparation.