

# 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, 会合溶液理論, 組替え網目理論により研究を行い, これらと相補的に分子シミュレーションを行った.

## 1. 末端官能性及び環状 PNIPAM の合成と水和・相分離現象の実験・理論解析

最近 Winnik 研において種々の末端基 (疎水性, 親水性) を有する分子量の制御された新規 PNIPAM, ならびに環状 PNIPAM が合成され, 水溶液 (濃度  $c=0.5 \text{ g L}^{-1}$ ) の DSC による吸熱曲線 (脱水和のエンタルピー測定) ならびに曇点曲線の分子量依存性が測定された. これらの結果を「会合高分子溶液理論」により解析し, 末端基が水和に及ぼす効果, 環状トポロジーの効果を調べた (1).

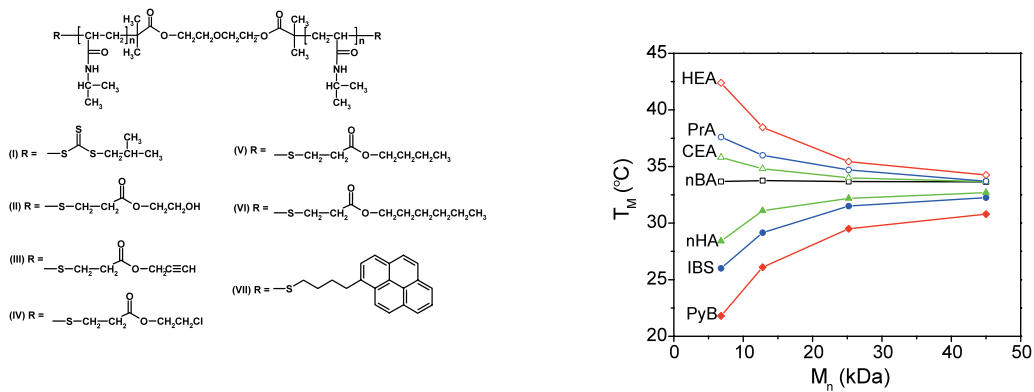


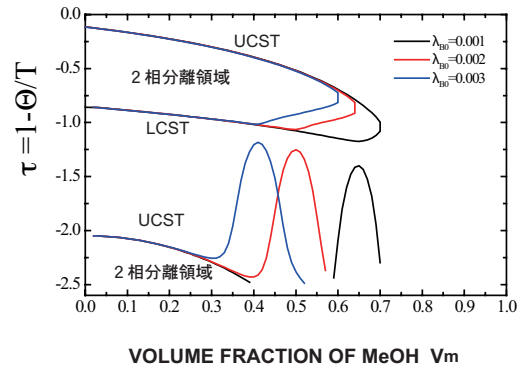
図 1 : 種々の親水基, 疎水基を両末端にもつ PNIPAM 鎖 (左図) のコイル-グロビュール転移温度を DSC 測定から推定した (右図). 主鎖の水和に及ぼす末端基の効果をシミュレーションで調べた.

## 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. PNIPAM 水溶液にメタノールを混合すると, メタノールは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 (cononsolvency) とよばれる. 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 2). 純水中の相分離ループからは LCST の共貧溶媒性を反映した相分離領域の下方シフト (LCST 共貧溶媒性) がみられ, 相分離ドームからは UCST 共貧溶媒性による急激な相分離領域の上方拡大 (UCST 共貧溶媒性) がみられる. 第 2 溶媒がメタノールの場合には LCST 共貧溶媒性のみが観測されているが, エタノール, プロパノールでは

LCST, UCST 双方が観測されている。

図2：相分離領域を換算温度  $\tau$  とメタノールの体積分率の平面で表示。PNIPAM の濃度を体積分率 0.1 に固定し、メタノールの水素結合強度パラメータの中のエントロピーに関する部分を変化させ、3本のスピノダル線を表示してある。UCST と LCST の共貧溶媒性が見られる。エントロピー変化の大きいほど低濃度領域でメタノールの良溶媒への回復がみられる。大分子量ポリマーでは UCST と LCST が融合する。



### 3. テレケリック PNIPAM 組替えネットワークの剪断開始流下での応力成長

テレケリック会合高分子のネットワークに誘起した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1，第2法線応力）の時間変化を「非アフィン組替え網目理論」をもとに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応力がオーバーシュートする前に急激な増大（歪み硬化）が観測される．硬化が起こる条件を高分子鎖の張力-伸長曲線の非線型性と関連づけ，分子パラメータで表すことができた．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．また，非線型性の増大とともに第2法線応力の符号が反転することを発見した．

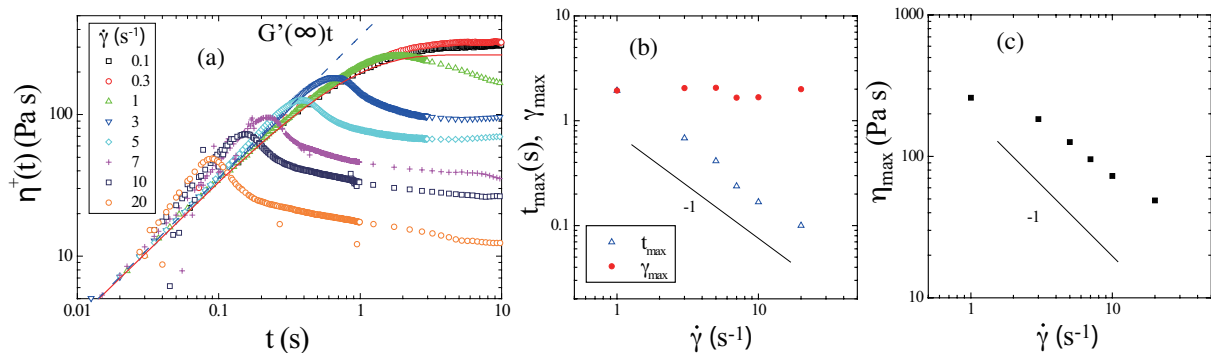


図3：(a) 両末端疎水化 PEO（分子量 27,000）の 2wt% 水溶液における剪断開始流に伴う応力の成長．初期勾配，歪硬化開始時間，オーバーシュート時間が特徴的である．(b) 極大になるまでの時間，総変形量の剪断速度依存性．(c) 応力のピーク値の剪断速度依存性．

#### <参考文献>

- (1) X-P. Qiu, F. Tanaka and F.M. Winnik, *Macromolecules* **40** (2007) 7069; Y. Satokawa, T. Shikata, F. Tanaka, X-P. Qiu, F.M. Winnik, **42** (2009) Feb. 02 (ASAP).
- (2) F. Tanaka, T. Koga and F.M. Winnik, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 028302; *Macromolecules* **42** (2009) Jan. 15 (ASAP).
- (3) T. Koga, F. Tanaka, I. Kaneda and F.M. Winnik, *Langmuir* **25** (2009) 特集号掲載予定.