

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, ゲル化現象, 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. 紐状ミセル準濃厚溶液における緩和機構を, 絡み合いトポロジー力によるミセルの切違い効果に注目し, 分子論的に解明した.

1. 水/メタノール混合溶媒中の PNIPAM 鎖の共貧溶媒性に関する理論的研究

LCST を示す 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(1). さらに種々の分子量の PNIPAM を合成し, LCST 最小となるメタノール組成の分子量依存性を解明した(図 1). メタノールと水分子の PNIPAM 鎖への競合的な水素結合により共貧溶媒性が発現すると考えられる.

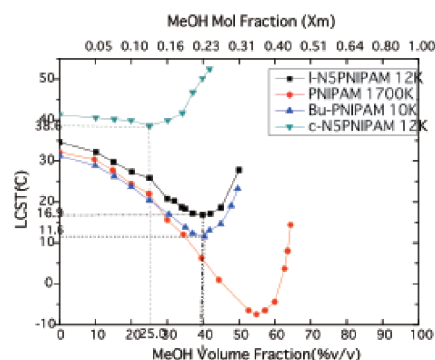


図 1 : 水/メタノール混合溶媒中の PNIPAM の曇点曲線の降下. 分子量依存性が著しい.

2. テレケリック PNIPAM 組替えネットワークの法線応力効果

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(2). 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, テレケリック会合高分子準濃厚溶液の非線型定常粘度, 第 1, 第 2 法線応力を「非アフィン組替え網目理論」をもとに剪断速度の冪展開法で詳細に計算し, 剪断応力 (粘度) のシッキング現象と第 1 法線応力のシッキング現象, 第 2 法線応力の符号反転現象との関連を調べた. 結果をレオロジー相図のかたちにとまとめた (図 2) (3). ブリッジ鎖の伸長特

性（非線型性を表す振幅 A ）と張力-解離結合定数 g 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。

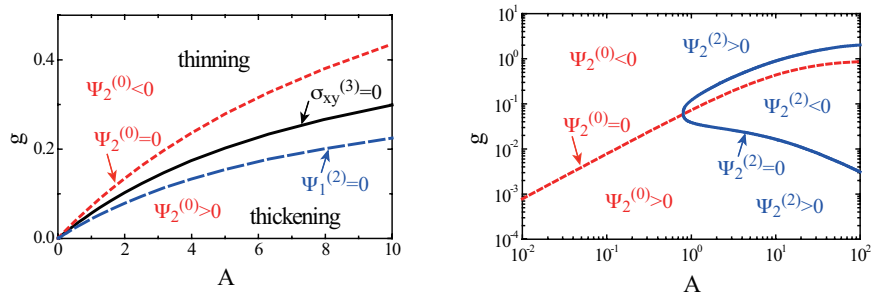


図 2：シックニング境界を表示したレオロジー相図。（左図）剪断応力（実線），第 1 法線応力（破線）のシックニング-シニング境界，第 2 法線応力の符号反転境界（点線）。（右図）第 2 法線応力の符号反転境界（点線）とシックニング境界（実線）。

3. 紐状ミセルの緩和に関する組替えネットワーク理論の構築

紐状ミセルの切り違い緩和を説明するために、環状高分子の絡まり合った新しいモデルを構築した。環状分子は絡まった紐の空間構造の一部を表すプロブ模型で、界面活性剤濃度とともにその全長は短くなるためリング対に作用するトポロジカルな力が増大し、環の切り違いを促進する。これによりミセルの緩和は濃度とともに速くなる(4)。四方の幽霊切り抜け鎖モデルを分子論的に精密化したものに該当する。リビングポリマーのレプテーションでは濃度とともに緩和時間が増大し実験結果を説明できなかったが、切り違いモデルではトポロジー力が緩和を加速するので一見奇妙な実験データを自然に説明できる。

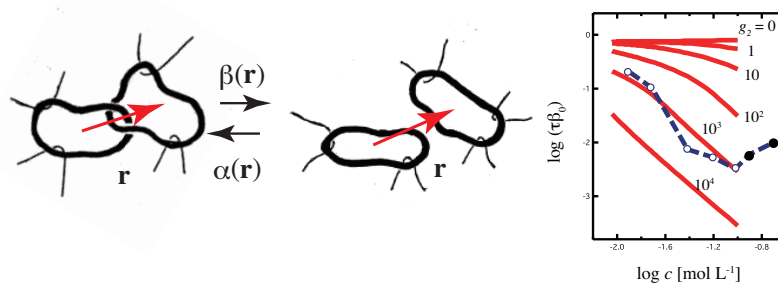


図 3。（左図）絡まり合った環状高分子の切り違い緩和。（右図）緩和時間の濃度依存性。実験データ（白丸）と理論計算（実線）との比較。

<参考文献>

- (1) F. Tanaka, T. Koga, H. Kojima and F. M. Winnik, *Macromolecules* **42** (2009) 1321-1330.
- (2) T. Koga, F. Tanaka, I. Kaneda and F. M. Winnik, *Langmuir* **25** (2009) 8626-8638.
- (3) T. Koga and F. Tanaka, *Macromolecules* **44** (2010) ASAP.
- (4) F. Tanaka, *Langmuir* **26** (2010) ASAP.
- (5) 田中文彦「ソフトマターのための熱力学」裳華房 (2009) pp. 240