

高分子溶液の相分離における分子鎖凝集ダイナミクス

群馬大学大学院工学研究科・助教 榎 靖幸

希薄溶液中の高分子鎖の構造変化と相分離ダイナミクスの関係を明らかにするため、希薄溶液中のポリメタクリル酸メチル(PMMA)のコイル-グロビュール転移を静的・動的光散乱を用いて調べた。また、PMMA 希薄溶液に相分離温度以下で2段階の温度ジャンプを行うことにより、高分子希薄溶液の相分離過程への温度履歴の効果を調べた。また、ゼラチン水溶液のゲル化過程への温度履歴の効果を調べ、高分子ガラスにおけるメモリー効果と同様の現象を見いだした。

1. ポリメタクリル酸メチル(PMMA)のコイル-グロビュール転移

高分子鎖のコイル-グロビュール転移の実験は、溶液の相分離の影響を受けるため、再現性のある測定を行うことは一般的に困難であるが、PMMA の希薄溶液は相分離が遅いため、静的光散乱を用いてコイル-グロビュール転移の測定を行うことが可能であった。本研究では、動的光散乱測定により、コイル-グロビュール転移の実験を行った。

試料に分子量 1.1×10^7 の PMMA 分別試料、溶媒に *t*-ブタノール+水(2.5vol%)混合溶媒を用いて、流体力学的半径の温度依存性を動的な光散乱測定により調べた。静的光散乱により求められたコイル-グロビュール転移曲線(慣性半径の温度依存性)から、Grosberg-Kuznetsov の理論によりモノマー間の第二・第三ビリアル係数を見積もり、これらの値を用いて、同理論により計算される流体力学的半径の温度依存性を実験結果と比較したところ、理論値は実験値よりも少し小さい値を示した。これは Grosberg-Kuznetsov の理論において、グロビュール状態では流体力学的相互作用の近似が正確でなくなるためであると考えられる。

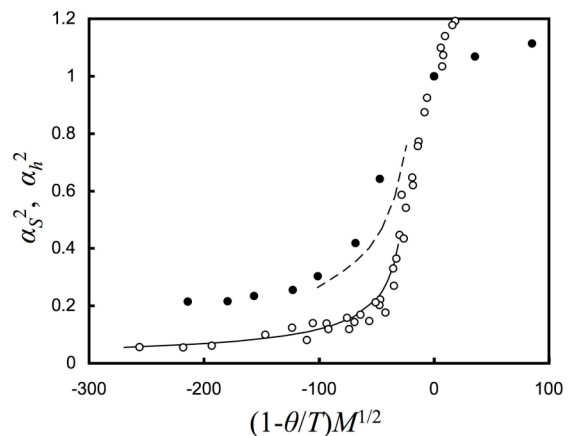


Fig. 1 PMMA 鎖の膨張係数 $\alpha_S^2 = \langle S^2 \rangle / \langle S^2 \rangle_\theta$ (○), $\alpha_h^2 = (R_h/R_{h\theta})^2$ (●) の温度依存性。曲線は Grosberg-Kuznetsov 理論による計算結果

2. PMMA 希薄溶液の相分離過程における温度履歴の効果

高分子希薄溶液を θ 温度から相分離温度以下へ急冷すると、コイル-グロビュール転移と相分離による鎖の凝集が競合的に起こる。本研究では、溶液の温度を段階的に急冷することにより鎖の凝集過程の初期状態を制御し、高分子のコイル-グロビュール転移が相分離ダイナミクスへ与える影響を調べた。

試料に分子量 6.4×10^6 の PMMA 分別試料、溶媒に *t*-ブタノール+水(2.5vol%)混合溶媒を用いた。溶液温度を θ 温度(41.5°C)から 25.0°Cへ急冷し、一定時間(t_a)保存後、19.2°Cへ急冷し、静的光散乱を用いて、相分離により生成する PMMA 鎖の凝集体(クラスター)の重量平均分子量

$\langle M \rangle_w$, 平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_z$ の時間変化を調べた。 $\langle M \rangle_w$ の時間発展は保存時間 t_a に依存して変化した。測定時間に適当なシフトファクタ A をかけることにより、全ての凝集過程を1つの曲線で表現することができた。ここで、 A は凝集速度を表す。 A ははじめ t_a とともに減少するが、ある点を境に t_a とともに増加することがわかった。希薄溶液中では、鎖の凝集に先立ってコイル-グロビュール転移が起こるため、最初の t_a の増大による A の減少は、コイル-グロビュール転移により鎖同士の混合が妨げられ、凝集が遅くなったためであると考えられる。その後の、 t_a の増大による A の増加は 25.0°C で鎖の凝集が進行することにより、19.2°C での核生成・成長を促進したためであると考えられる。

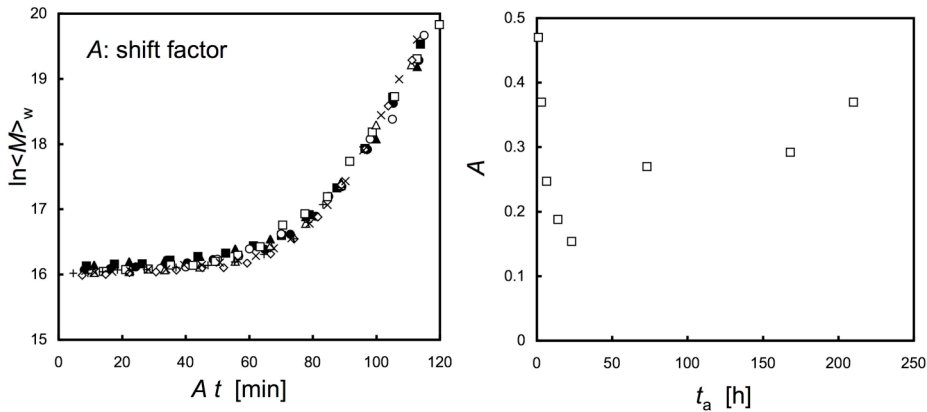


Fig. 2 2段階温度変化後の PMMA 鎖の凝集過程のマスターカーブ(左)と、シフトファクタ A の保存時間 t_a 依存性(右)

3. ゼラチンのゲル化におけるメモリー効果

ゼラチン水溶液をゲル化点以下へ急冷すると、数日間にわたって弾性率がゆっくり上昇し続けることが知られている。転移点以下で物性値がゆっくりと変化し続けるという点で、ゼラチンのゲル化はガラス化と類似している。本研究では、ゼラチンのゲル化過程における温度履歴の効果について調べた。2.0wt%ゼラチン水溶液を 60.0°C から 5.0°C へ急冷し、一定時間(t_w)保存後、17.5°C へ温度を上昇し、約 2 日間保存した。この間の動的

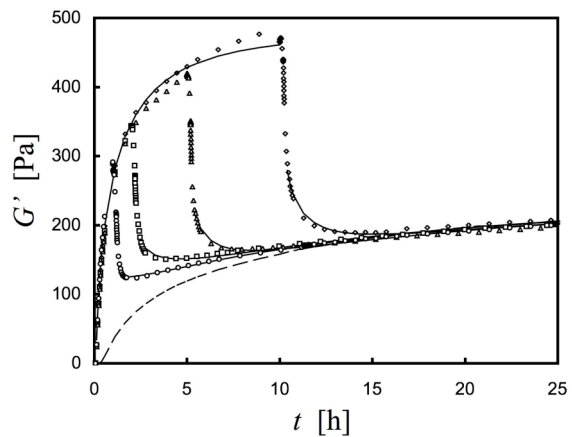


Fig. 3 ゼラチンのゲル化過程における温度履歴 (60.0°C→5.0°C(t_w)→17.5°C) の効果。保存時間 $t_w=1h, 3h, 5h, 10h$ 。

弾性率 G' の経時変化を測定した。5.0°C から 17.5°C へ温度上昇後、 G' は最初急激に減少したが、その後ゆっくりと増加した。温度

上昇した点を時刻 0 としてプロットすると、長時間側の G' の増加は t_w によらず 1つの曲線で表現され、またこの曲線は、60.0°C から 17.5°C へ急冷時の G' の時間変化の曲線と一致した。すなわち、2段階の温度変化において、ゼラチンのゲル化過程はガラス状物質と同様のメモリー効果を示すことが明らかとなった。