

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

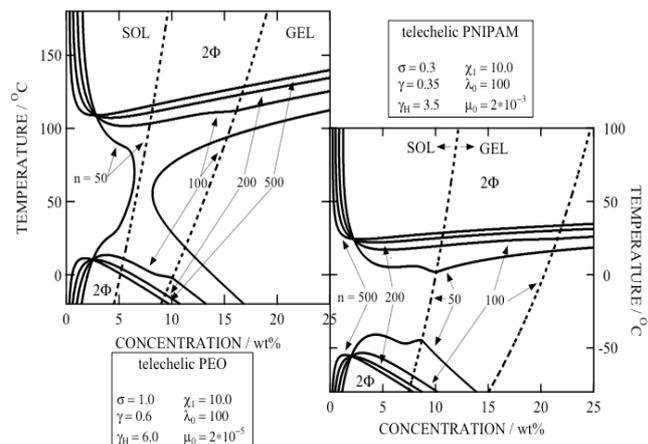
高分子溶液(融液)のゾル-ゲル転換を分子間相互作用の理論解析に基づいて制御することを目的とした。疎水化された水溶性高分子、水素結合性高分子、(可逆)反応性高分子のゲル化現象について、(1)ゲル化温度 T_g や濃度 c_g が官能基の数、配置、結合強度にどのように依存するか、(2)ゲル化点で弾性率がどのような鋭さで立ち上がるか、(3)初期状態とゲル化に要する時間、ゲルの融解に要する時間の関係、の解明を3つの主目的とした。実際は、感熱高分子ポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) 及びその両末端疎水化テレケリック鎖水溶液の相分離、水和、会合構造、ゲル化、レオロジー特性の研究が主体となった。協同水和、共貧溶媒性、フラワーミセル、剪断シッキング、歪硬化、応力極大、などの重要な新概念が導入され、実験家の協力のもとでそれらの分子機構の解明に成功した。

2. 研究成果

2-1. 感熱性高分子水溶液の相分離とゾル-ゲル転換

PNIPAM の感熱性の物理的原因は永く謎であったが、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[1]、ならびに架橋 PNIPAM ゲルの高温凝集型不連続体積相転移[2]を説明するのに成功した。また、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た[3,4]。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[3]と理論モデル [4]により解明した。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。

図1 (右図) : 主鎖の協同水和と末端基の会合 (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計算した相図。テレケリック PEO (左) とテレケリック PNIPAM (右) を比較してある。LCST の分子量依存性がある濃度で逆転し、高濃度領域では低分子量のものほど LCST の低下が著しい。これは、分子間会合により会合体の平均分子量が低分子量の試料ほど大きくなるからだと考えられる。点線はゾル-ゲル転移線。PNIPAM では感熱線と LCST が分離する。



また、テレケリック PNIPAM 水溶液中の中性子散乱実験を行い、散乱強度の温度変化(10～40 °C)と濃度変化(1, 10, 50 g/L)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[5].

図 2 (右図) : 実験結果(濃度 $c=10$ g/L)とモデル計算の比較

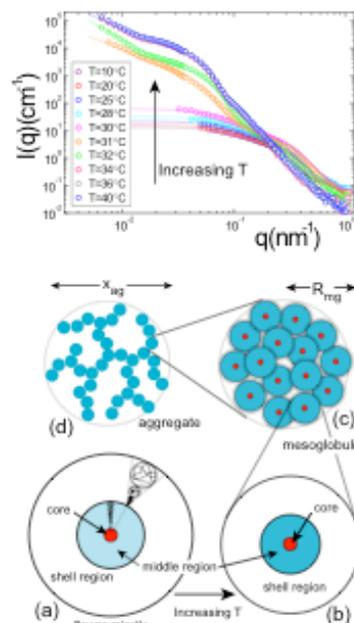
[10 ~ 20 °C] 会合数 14 程度のフラワーミセルを形成.

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)). 温度上昇と共に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)).

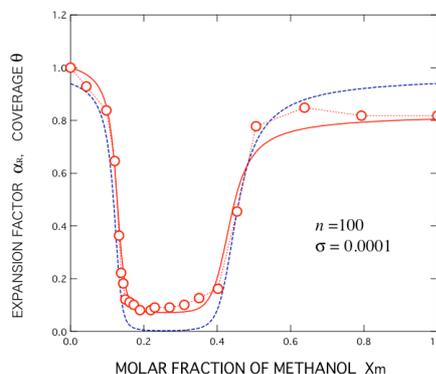
[34 ~ 40 °C] メソグロビュール及びその高次凝集体が安定して存在する.



2-2. 競合的水素結合と共貧溶媒性

PNIPAM 水溶液は、31°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(cononsolvency)と呼ばれる. このような奇妙な振る舞いは、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[6](図 3).

図 3 (右図) : 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.



2-2. 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[7]。剪断流下での鎖の伸長は、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歪硬化や応力オーバーシュート現象等を引き起こす。

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[8]。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。

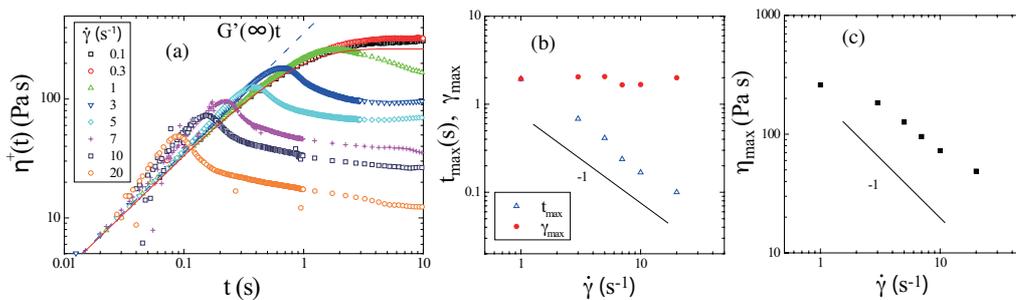


図4：(a) 両末端疎水化 PEO（分子量 27,000）の 2wt%水溶液における剪断開始流に伴う応力の成長。初期勾配，歪硬化開始時間，オーバーシュート時間が特徴的である。(b) 極大になるまでの時間，総変形量の剪断速度依存性。(c) 応力のピーク値の剪断速度依存性。

また、定常流における非線型定常粘度，第1，第2法線応力を剪断速度の冪展開法で詳細に計算し、剪断応力（粘度）のシックニング現象と第1法線応力のシックニング現象，第2法線応力の符号反転現象との関連を調べ、結果をレオロジー相図のかたちにとまとめた[9]。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。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。

2-3. その他

(1) 末端官能性 PNIPAM の合成と水和・相分離現象の実験・理論解析

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 を合成し、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を測定した。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を調べた[10]。

(2) 環状 PNIPAM の合成と水和・相分離現象

分子量の制御された環状 PNIPAM を合成し、分子量 $M_w=12 \text{ kg mol}^{-1}$ 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を得た[11]。線状ポリマーと比べると、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。

(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ブロボ模型で、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[12]。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。

【研究グループ】

研究代表者： 田中文彦（京大院工）

分担研究者： 古賀 毅（京大院工）全期間

印出井 努（京大院工）平成 18～19 年度

金田 勇（酪農大）平成 20～22 年度

海外共同研究者： Françoise M. Winnik (Univ. Montréal) 全期間

【参考文献】

- [1] Y. Okada; F. Tanaka, *Macromolecules* **38** (2005) 4465.
- [2] H. Kojima; F. Tanaka, *Macromolecules* **43** (2010) 5103.
- [3] P. Kujawa; F. Tanaka; F. M. Winnik, *Macromolecules* **39** (2006) 3048; P. Kujawa; Y. Okada; F. Tanaka; F. M. Winnik, *Macromolecules* **39** (2006) 341.
- [4] Y. Okada; F. Tanaka; P. Kujawa; F. M. Winnik, *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 244902[1-11].
- [5] T. Koga; F. Tanaka; R. Motokawa; S. Koizumi; F. M. Winnik, *Macromolecules* **41** (2006) 9413.
- [6] F. Tanaka; T. Koga; F. M. Winnik, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 028302 [1-4]; F. Tanaka; T. Koga; F. M. Winnik, *Macromolecules* **42** (2009) 1321.
- [7] F. Tanaka; T. Koga, *Macromolecules* **39** (2006) 5913.
- [8] T. Koga; F. Tanaka; I. Kaneda; F. M. Winnik, *Langmuir* **25** (2009) 8626; I. Kaneda; T. Koga; F. Tanaka, *Prog. Coll. Polym. Sci.* **136** (2009) 31.
- [9] T. Indei; T. Koga; F. Tanaka, *Macromol. Rap. Comm.* **26** (2005) 701; T. Koga; F. Tanaka, *Macromolecules* **43** (2010) 3052.
- [10] X-P. Qiu; F. Tanaka; F. M. Winnik, to be published.
- [11] X-P. Qiu; F. Tanaka; F. M. Winnik, *Macromolecules* **40** (2007) 7069.
- [12] F. Tanaka, *Langmuir* **26** (2010) 5374.