

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

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

本研究では、高分子希薄・準希薄溶液の相分離・ゲル化過程における、鎖同士の凝集ダイナミクスと個々の高分子鎖のダイナミクスとの相関を明らかにすることを目的として研究を行った。高分子希薄溶液を相分離温度以下へ急冷すると、個々の鎖の収縮（コイル-グロビュール転移）と鎖同士の凝集が競合的に起こる。適切な測定条件を設定することにより、希薄溶液中のポリメタクリル酸メチル（PMMA）鎖のコイル-グロビュール転移と凝集過程のそれぞれを、静的・動的光散乱により測定し、高分子鎖および凝集体の構造のダイナミクスを詳細に調べた。また、高分子鎖の粘弾性効果により、温度応答性の溶液中の凝集構造形成が温度履歴を持つ可能性について検討した。PMMA 希薄溶液の相分離過程と、ゼラチンのゲル化過程において、特徴的な温度履歴を示すことを明らかにした。また、透析による物質の選択的拡散が誘起する、光学異方性ゲルの形成ダイナミクスと構造について調べた。この異方性ゲル形成は物質拡散により制御され、成長するゲル界面に沿って高分子鎖が配向することによって光学異方性が生じることを明らかにした。

2. 研究成果

2-1. 希薄溶液中の PMMA のコイル-グロビュール転移と凝集過程

PMMA と(*t*-ブチルアルコール(TBA)+水(2.5vol%))混合溶媒の希薄溶液のコイル-グロビュール転移と凝集過程を、動的光散乱により、詳細に調べた。この系では、コイル-グロビュール転移と凝集過程が非常にゆっくり進行することが知られている。本研究で、慣性半径と流体力学的半径の温度依存性（コイル-グロビュール転移曲線）は Grosberg-Kuznetsov の理論によって説明できることを明らかにした。また、コイル-グロビュール転移過程において、多段階の温度履歴を与えると、慣性半径と流体力学的半径の経時変化は、ガラス状物質のメモリー効果と類似した挙動を示した (Fig. 1)。この過程において、動的光散乱測定により見積もられる拡散係数の分布の広がりには顕著な変化がないことから、このメモリー効果の本質は、多数の鎖のサイズ分布によるものではなく、個々の鎖の特性にあることがわかった。また、PMMA 鎖の凝集過程における、凝集体のサイズ分布の時間発展を解析した。剛体コロイド粒子の凝集現象を表現するのに用いられる Smoluchowski の理論を利用して、静的・動的

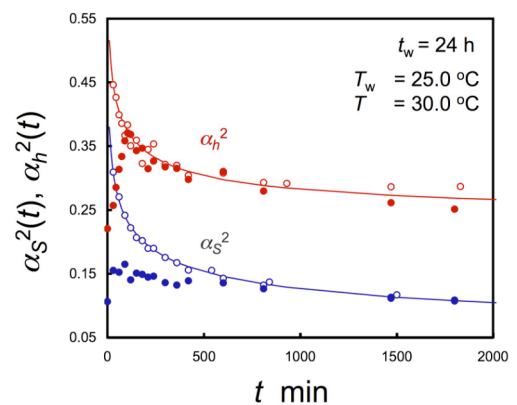


Fig. 1: 静的・動的光散乱による PMMA 鎖のコイル-グロビュール転移におけるメモリー効果。白抜記号は 41.5°C→30.0°Cへ変化後の凝縮過程。黒塗記号は 41.5°C→25.0°Cへ変化し、24 時間保存後 30.0°Cへ変化時の膨張・収縮挙動。

の実験データを一見矛盾なく説明することができた。実際の高分子鎖は剛体粒子ではなく、凝集過程において鎖同士の緩和が生じる(2-2 参照)。凝集現象の光散乱データから、そのような特性をどのように抽出していくかが、今後の課題である。

2-2. 凝集構造形成における温度履歴効果

相分離温度以下では、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。溶液に多段階の温度変化を与えることにより、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。PMMA と TBA+水(2.5vol%)混合溶媒の希薄溶液について、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凝集体構造の時間発展を調べた。凝集速度は、最初 t_a とともに減少するが、ある点を境に t_a とともに増加した。 t_a の増大による凝集速度の減少は、グロビュールの緊密化による鎖同士の構造緩和の阻害によると考えられる。また、 t_a の増大による凝集速度の増加は、25.0°Cで鎖の凝集が進行し、19.2°Cでの核生成・成長を促進したためと考えられる。

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はゆっくり上昇する(エイジング)。ゼラチン溶液に多段階の温度変化を与え、ゲルのエイジングにおける温度履歴の効果について調べた。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 日保存した。この間の動的弾性率の経時変化を測定すると、ガラス状物質と類似のメモリー効果を示すことがわかった (Fig. 2)。今後の展開として、粘弾性測定に加え、旋光度測定によりゼラチン分子の架橋構造形成過程を分子レベルで調べ、高分子鎖のダイナミクスとメモリー効果の関連を調べる予定である。

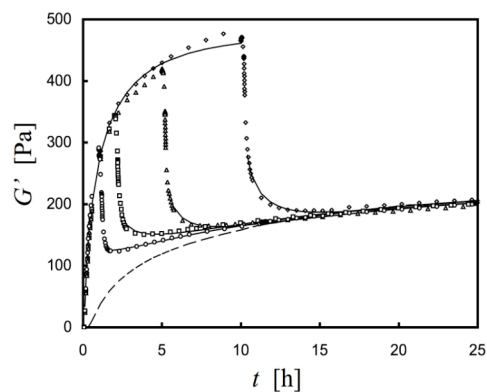


Fig. 2 ゼラチンのゲル化過程における温度履歴(60.0°C→5.0°C(t_w)→17.5°C)の効果。保存時間 $t_w=1h, 3h, 5h, 10h$ 。

2-3. 多糖類のゲル化における異方性構造の発現

高分子溶液を透析膜に入れ、ゲル化を誘起する物質を含んだ液体中で透析を行うと、膜を通したゲル誘起物質の拡散により界面からゲル化が順次進行する。キトサンの酢酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液中で透析して得られるゲルは、光学異方性を持つことを見出した¹。この時の配向度は、ゲル化における凝集構造形成と高分子鎖の配向のダイナミクスに依存すると考えられる。また、アルギン酸水溶液を塩化カルシウム水溶液中で透析して得られる光学異方性ゲルの構造について、複屈折と X 線小角散乱を用いて詳細に調べ、成長するゲル界面に沿ってアルギン酸の凝集により生じた棒状の架橋構造が配向することが、ゲルの光学異方性の起源であることがわかった。

<参考文献>

1. T. Dobashi, N. Tomita, Y. Maki, C. P. Chang, T. Yamamoto, An analysis of anisotropic gel forming process of chitosan, Carbohydr. Polym. **84**, 709-712 (2011)