

感熱性高分子水溶液の相分離・ゲル化・レオロジー

東海大院理（非） 田中文彦

感熱（温）性高分子とは温度変化に敏感に反応してコンホメーションを急激に変える高分子のことであるが、狭義には昇温により急凝集する水溶性高分子を指す。典型的な例として poly(*N*-isopropylacrylamide)(PNIPAM), poly(dimethylacrylamide) (PDMAM), poly(2-isopropylloxazoline) (PIPOX)などが挙げられる。PNIPAM 水溶液は以下のような奇妙な性質を有する： 1)昇温により 31°C付近でランダムコイル状態から緊密なグロビュール状態に急激に転移する（逆コイル-グロビュール転移 iCG）[1]。2)グロビュールを伸長すると張力に 15 pN のプラトーが現れる[2]。3)同温度付近で 20 wt%程度まで濃度・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もつ[3]。4)加圧により 100MPa 付近で曇点曲線に極大が生じる（圧力極大）[4]。5)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凝集（再帰コイル-グロビュール-コイル転移 rCGC）[5]や、相分離の誘起[6,7]などの貧溶媒性を示す（共貧溶媒性）。6)塩を添加すると一般に曇点は降下するが、2,3 のアニオン(I⁻, SCN⁻)に対しては極大が見られる（塩析と塩溶）[8]。7)立体規則性を制御すると、メソ分率 64%でゲル化し[9]、67%以上では溶解しなくなる[10]。

以上のような特性を矛盾なく導出できる分子機構はどのようなものだろうか？ PNIPAM は側鎖に疎水性のイソプロピル基を有するので、水分子がその根元付近のアミド基に水素結合する際に協同性が現れる。すなわち、1 個の水分子が水和すれば、その場所の疎水基が移動し、隣接するアミド基に 2 個目の水分子が結合し易くなり、水素結合の連鎖が形成される傾向が生じる。逆に、脱水和する場合には水分子がランダムに 1 個ずつ解離するのではなく、連鎖として集団脱水和するため、露出したイソプロピル基の疎水凝集が急激に進行しシャープな iCG 転移となる。このような隣接水和水の相互作用による連鎖性の水和は協同水和と呼ばれる[11]。第 3 者（共溶媒や塩）が存在する場合には、協同水和が阻害されるという視点で現象を捉えることができる。講演では、PNIPAM の水和・脱水和が協同的に生じることを基本的な作業仮設とし、高分子溶液論、分子運動論、統計力学、レオロジーなどを統合して種々の物性解析を行い実験結果と比較することにより、その正否を検証する試み[11,12,13]を紹介する。また、PNIPAM 鎖の疎水修飾による機能化を行い、とくに両末端をアルキル鎖で修飾した水溶性高分子（テレケリック会合高分子）に注目して、主鎖部分の水和と末端疎水基の凝集による花型のミセル形成とが共存するネットワークの構造解析[14]、非線型粘弾性[15]や破断[16]などを調べた結果も（時間の許す範囲で）報告する。

-
- [1] Fujishige, S. et al, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3311. [2] Nakajima, K. private communication 2015. [3] Azevedo, R. G. d. et al, *J. Fluid Phase Equilibria* **2001**, 185, 189. [4] Osaka, N. et al, *Macromolecules* **2006**, 39, 5875. [5] Zhang, G.; Wu, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1376. [6] Schild, H. G. et al, *Macromolecules* **1991**, 24, 948. [7] Winnik, F. M. et al, *Macromolecules* **1992**, 25, 6007. [8] Zhang, Y. et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14505. [9] Nakano, S. et al, *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 114903. [10] Ray, B. et al, *Polym. J.* **2005**, 37, 234. [11] Okada, Y.; Tanaka, F. *Macromolecules* **2005**, 38, 4465. [12] Tanaka, F. et al, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 028302. [13] Tanaka, F. et al, *Macromolecules* **2009**, 42, 1321. [14] Motokawa, R. et al *Macromolecules* **2005**, 38, 5748. [15] Koga, T. et al, *Langmuir* **2009**, 25, 8626. [16] Tanaka, F. *J. Chem. Phys.* **2014**, 141, 134904.