

基礎からよくわかる！

高分子溶液の相分離とゲル化のメカニズム

令和2（2020）年2月13日（木）10:30～16:30

京都大学名誉教授

田中文彦

講義の目的

高分子溶液（特に高分子水溶液）の溶解性と相分離およびゲル化現象の特性を、分子間架橋と溶媒活性に注目して、熱力学、構造解析、レオロジーの視点から理解し、分子量調整、外力印加、溶媒混合、塩添加、流動場印加、多成分混合、などの方法でこれらの相転移を制御するための原理を探索する。

講義内容

Part 1 高分子溶液の特性

最初に、高分子量の極限に注目して、高分子鎖のコンホメーションおよび高分子溶液の相転移について説明する。分子内相互作用と分子間相互作用のバランスにより、高分子のユニークな特性が発現することを示す。

1-1 高分子と高分子溶液の相転移概観

分子量と高分子性、高分子間に働く力、高分子溶液の相転移、結晶化、ガラス転移、ゲル化、極限則とスケーリング則

1-2 高分子鎖の統計的性質

希薄溶液、ランダムコイルとその拡がり、ガウス鎖、フローリ則、膨潤鎖と凝縮鎖、コイル-グロビュール転移、張力-伸長曲線、張力プラトー

1-3 高分子溶液の基本的性質

重なり濃度と準濃厚溶液、濃厚溶液（融液）、溶液のスケーリング則、浸透圧、相分離、粘弾性、極限粘度数、複素弾性率

Part 2 高分子溶液の相分離

高分子の溶解性（相溶性）に関する基本的な考え方を説明する。フローリ-ハギンスの高分子溶液理論を紹介し、ファンデルワールス分子間力系（有機溶媒系）の混合自由エネルギーによる低温相分離現象、曇点曲線、共存線、スピノダル線、臨界相溶点と臨界現象、等の基本概念について説明する。溶解度パラメータ（SP 値）による相互作用の具体的評価と相分離予測法を紹介する。高分子水溶液系で見られる高温相分離現象やループ型相分離、鎖の高温収縮逆転移現象などは、ファンデルワールス力以外の特異相互作用を溶液論に取り込まなくては説明できない。そこで、3つの重要な特異相互作用（水素結合、疎水性凝集、イオン配位）について具体例を挙げ、水和、会合、イオン補足の熱力学的な考察を行う。

2-1 相分離の基本タイプ

高分子の溶解性を決める因子、混合エントロピーと混合エンタルピー、化学ポテンシャル、Gibbs の相平衡条件、スピノダル条件と不安定領域、相分離(UCST, LCST, LOOP)

2-2 フローリー-ハギンス理論

カイパラメータ, 溶解度パラメータ, VLBW 現象論 高分子非水 (有機) 溶液の UCST

2-3 高分子水溶液の LCST

水和と LCST, ランダム水和と協同水和, 感熱性, 鋭い iCG 転移, 平坦な曇点曲線

2-4 多成分高分子溶液, 特に混合溶媒中の高分子

三角相図の読み方, 溶媒の混合効果, 共良溶媒, 共貧溶媒, 臨界溶媒, 選択吸着

Part 3 高分子溶液のゲル化

高分子の示す種々の相転移の中で高分子性が最も顕著に現れるゲル化現象 (ゾル-ゲル転移) に注目し, ゲル化点の同定法, ゲル化点近傍での溶液物性, ゲルのレオロジー特性等について学び, 物理ゲルの高次機能化と可能性を探索する.

3-1 化学ゲルと物理ゲル (架橋の相違点)

多官能性分子の縮合反応, 反応度, ゲル化点, ゲル化に要する時間, 付加重合と不均一反応

3-2 ゲル化に導く分子間架橋

水素結合, 疎水凝集, イオン配位による架橋, 微結晶架橋, ガラス玉架橋

3-3 ゲル化点と架橋構造 (多重架橋ゲル化理論)

重量平均分子量とゲル化点, ゲル化点近傍でのスケーリング則 (自己相似則), 架橋多重度, 架橋長, 有効鎖, 架橋イオン錯体構造と再帰ゲル化, ネットワーク構造

3-4 相分離とゲル化の干渉

臨界端点, 3重臨界点, Berghmans の連結線, 多重度依存性, 架橋の構造解析

3-5 剪断印加による高分子溶液のゲル化

熱励起と剪断励起, 分子内架橋から分子間架橋へ, 臨界剪断速度

3-6 2元混合架橋ゲルのゾルゲル転移と相分離

2成分ネットワークと混合架橋, 単核架橋, 最適ゲル化濃度比, 完全非混合架橋と IPN, 完全混合ミセル架橋, 会合高分子/界面活性剤混合系, テレケリック高分子/片末端疎水化高分子混合系

参考文献

- [1] 田中文彦 「高分子の物理学」 (裳華房 1994)
- [2] 田中文彦 「高分子系のソフトマター物理学」 (培風館 2013)
- [3] F. Tanaka “Polymer Physics – Applications to Molecular Association and Thermoreversible Gelation” (Cambridge Univ. Press 2011)
- [4] R. Koningsveld, W. H. Stockmayer and E. Nies “Polymer Phase Diagram --- A Textbook ---” (Oxford Univ. Press 2001)
- [5] M. Djabourov, S. B. Ross-Murphy, K. Nishinari, “Physical Gels from Biological and Synthetic Polymers” (Cambridge Univ. Press 2013)
- [6]* K. te Nijenhuis, Adv. Polym. Sci. 130 (1997) 1-261
“Thermoreversible Networks”

予備知識

溶液の物理化学, 物体の変形と流動等に関する基礎的知識があることが望ましいが, 講義の進行状況を確認しながら復習を兼ねて初歩からの説明を試みる. **緑色タイトル**のスライドは復習のためのものである.