

# 水溶性高分子の イオン架橋再帰ゾル-ゲル転移

京都大学名誉教授

田中文彦

不可転載・不可他目的使用

## 高分子水溶液へのイオン(塩)添加効果

2

- 相分離温度の移動(塩析と塩溶)

LCSTの単調低下(一般的) salting-out  
PEO, PNIPAM / H<sub>2</sub>O / KCl, NaCl, KBr, NH<sub>4</sub>F, ...

LCSTの極大現象(イオン特異的) salting-in/out  
PEO / H<sub>2</sub>O / I<sup>-</sup>  
PNIPAM / H<sub>2</sub>O / I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>

- ゾル-ゲル転移の誘起

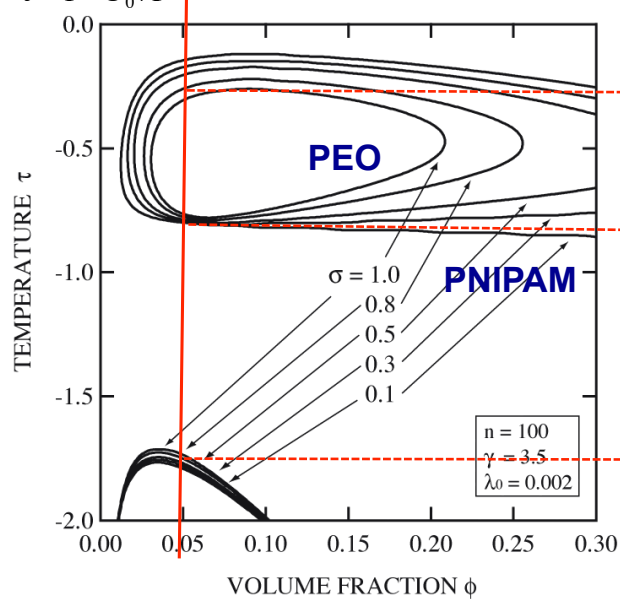
PVA / H<sub>2</sub>O / Borate ion (slime)  
galactomannan / H<sub>2</sub>O / Borate ion  
pectin, arginate, ... (polysaccharides) / H<sub>2</sub>O / Ca<sup>2+</sup>

## 添加塩によるLCST相分離線の移動 (序論に代えて)

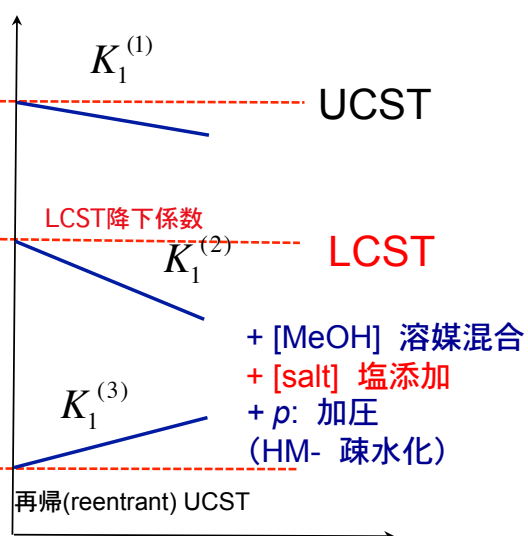
### LCSTの移動操作

$$\chi_{pw} = 1/2 - \psi\tau$$

$$\tau \equiv 1 - \Theta_0/T$$

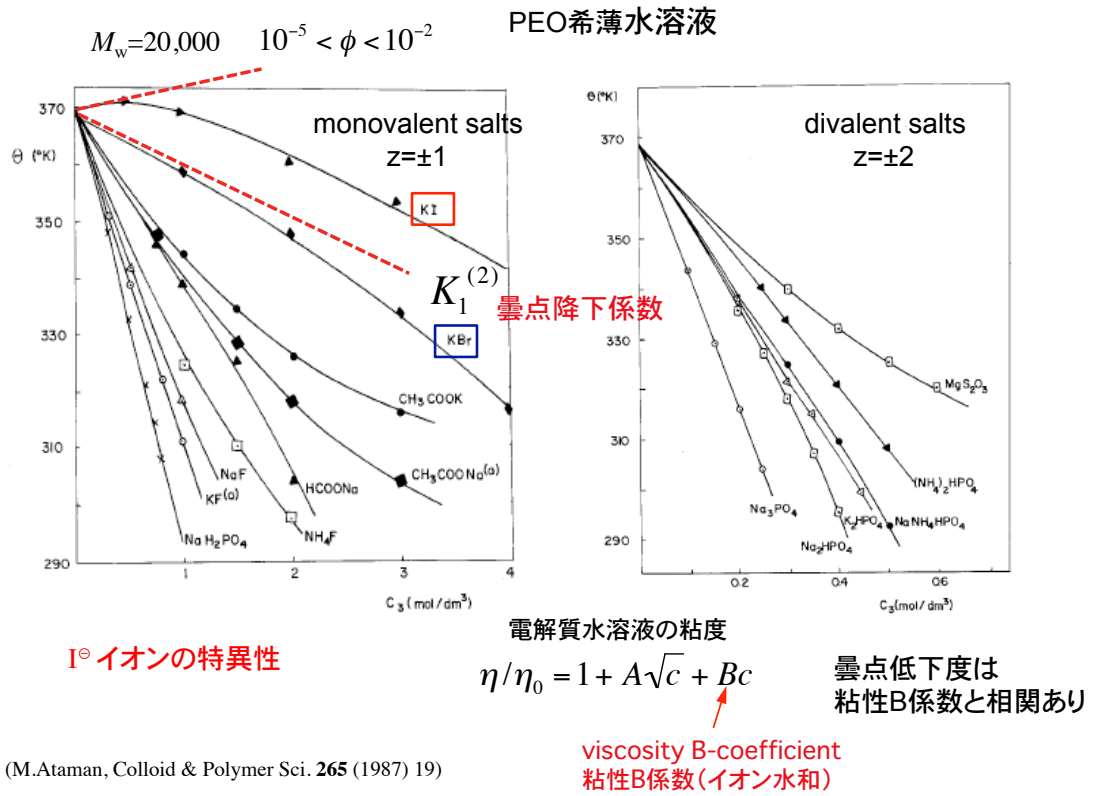


高分子濃度を固定

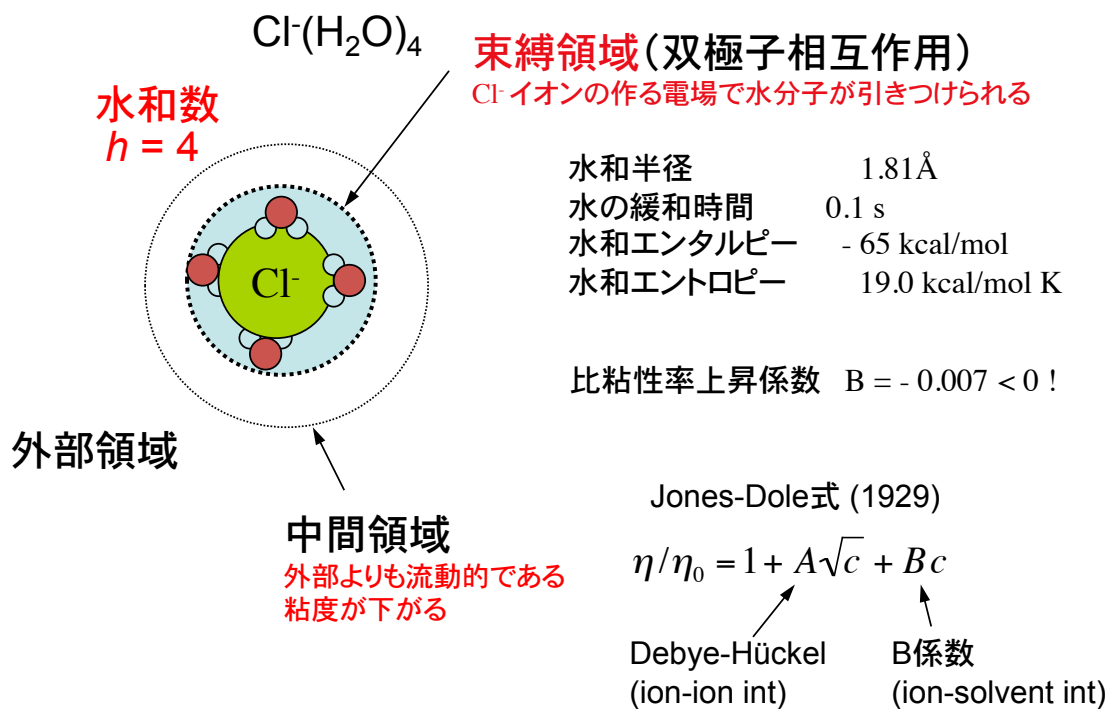


種々の操作で相分離温度を制御できる

# 塩添加による曇点降下 (PEO)

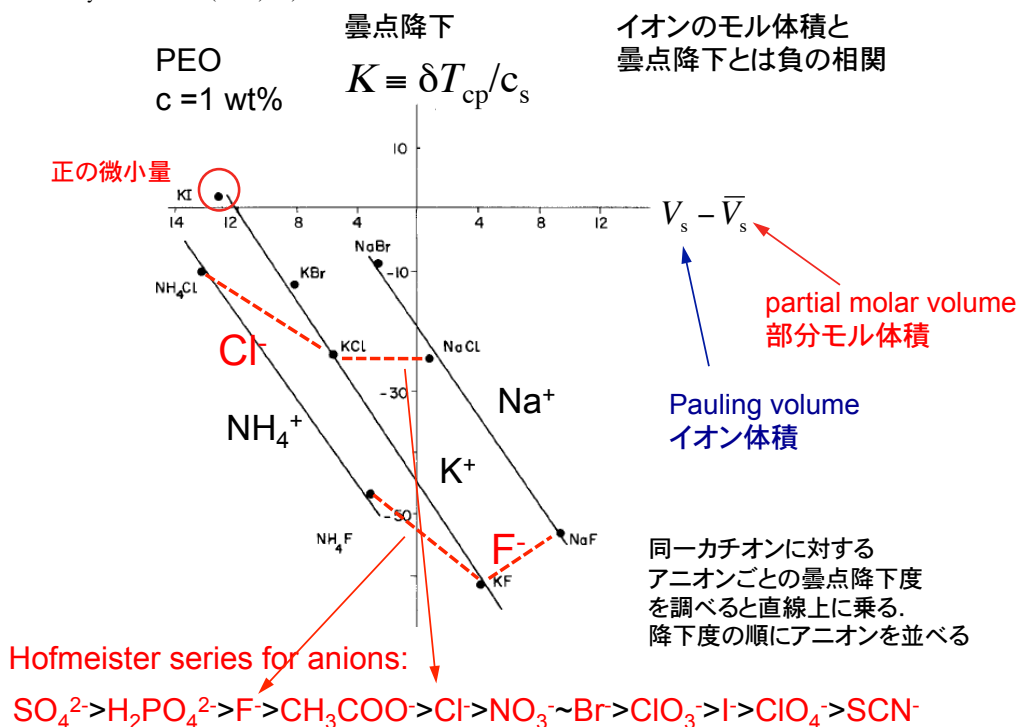


# イオン水和の基本



# ATAMANプロット(アニオン系列)

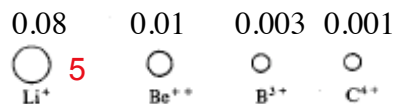
(M.Ataman, Colloid & Polymer Sci. 265 (1987) 19)



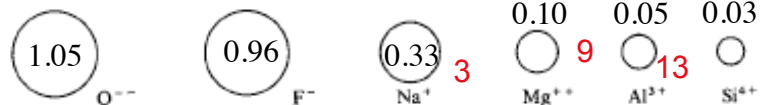
# イオン体積と水和数

小さいイオンほど周囲の電場が強いので水和数が大きい

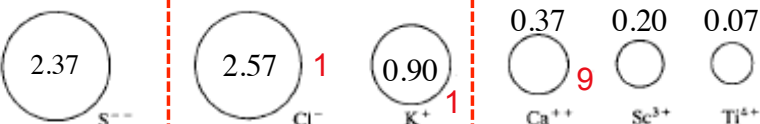
$R(H_2O) = 1.38 \text{ \AA}$



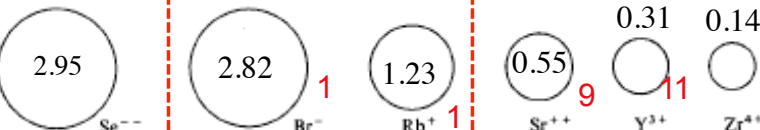
Pauling's  
Ionic Radius



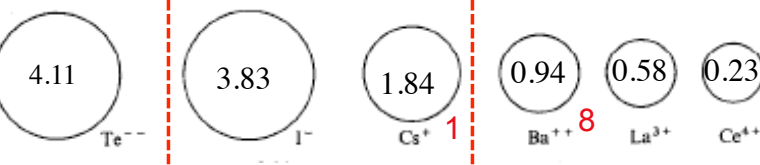
イオン水和  
(イオンの作る電場で  
水分子が分極する)

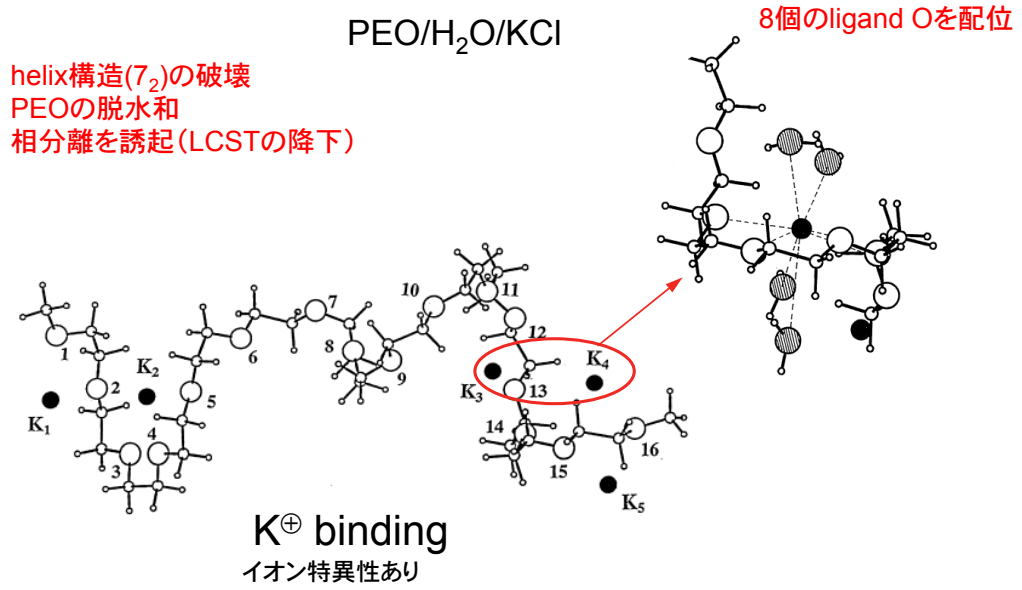


水和数  
 $h$



(水和数は文献により大きく異なる)





(K.Tasaki, Comp. Theor. Polym. Sci. 9 (1999) 271)

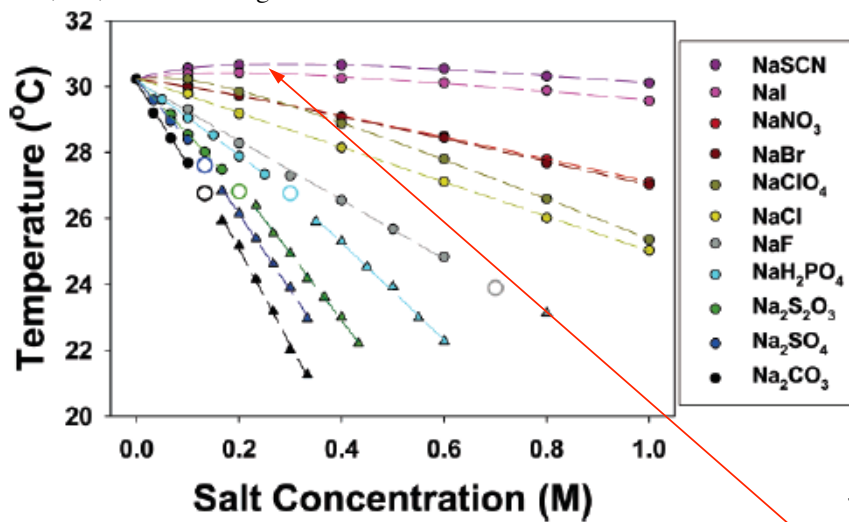
添加塩 (アニオン系列) によるLCST曇点移動

PNIPAM

$\bar{M}_w = 6,980 \sim 360,000$ ,  $c = 2 \sim 15 \text{ mg/mL}$

(Zhang, Y.; Furyk, S.; Bergbreiter, D. E.; Cremer, P. S., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 14505)

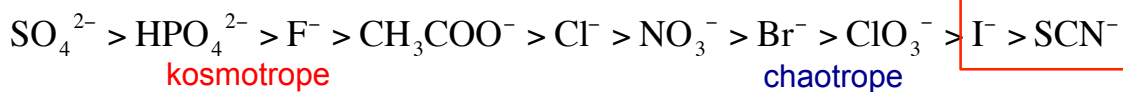
カチオンをNa<sup>+</sup>に固定し,アニオンを変える

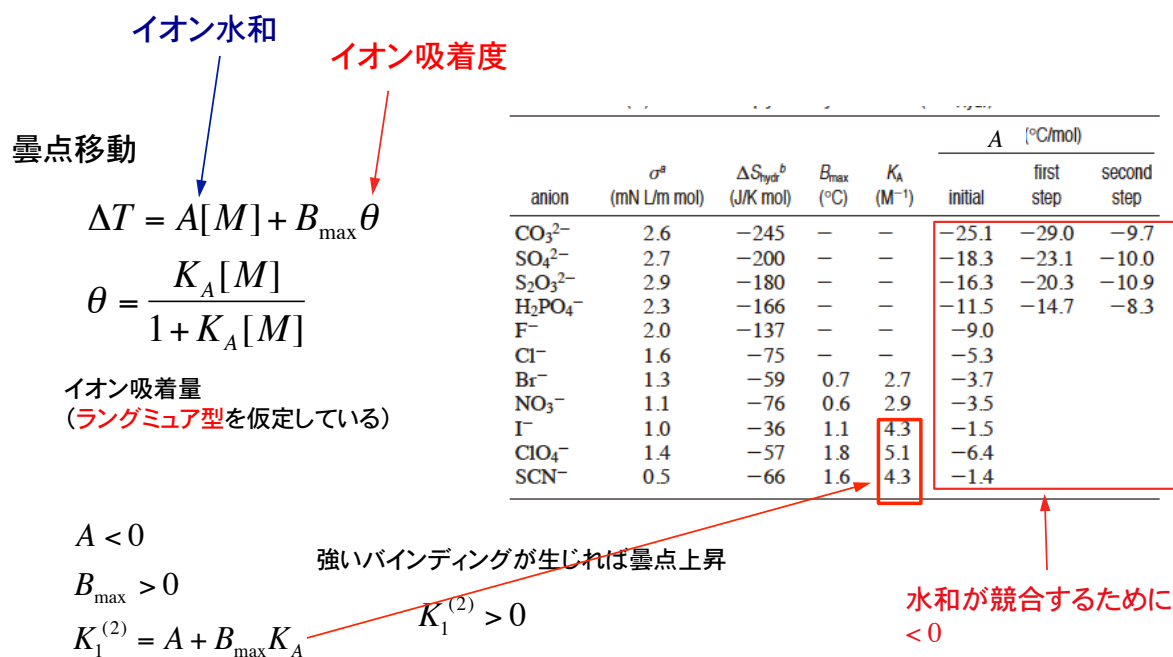


一旦上昇する

アニオン系列(Hofmeister series)

ion binding

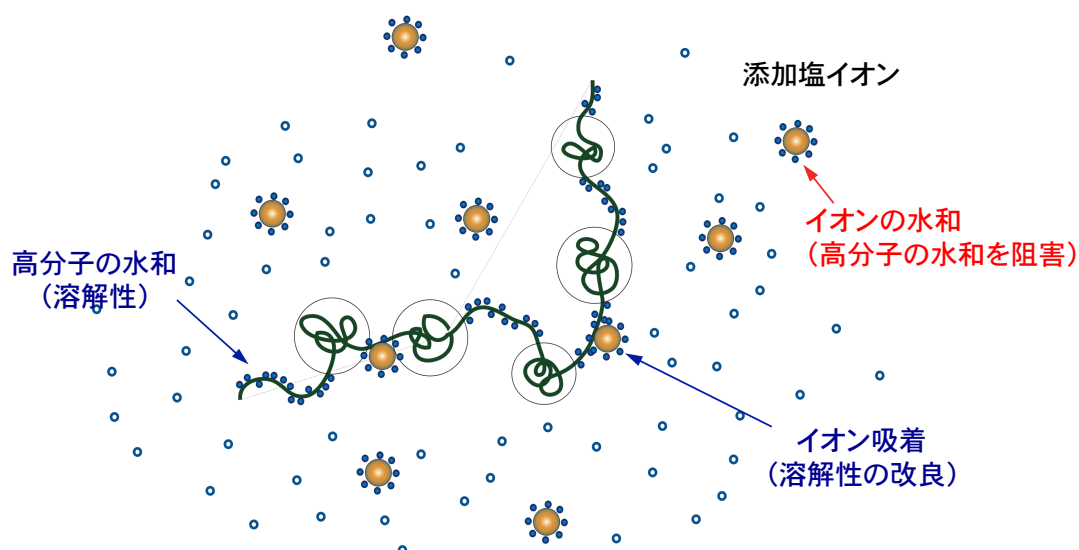




(Y.Zhang et al, JACS 127 (2005)14505)

## 高分子の水和とイオン水和との競合 (まとめ)

自由イオンは水和水の一部を奪うので、高分子の溶解性が下がる。  
しかし、イオンが鎖に吸着すると高分子は電解質的な振る舞いをするので溶解性が良くなる。

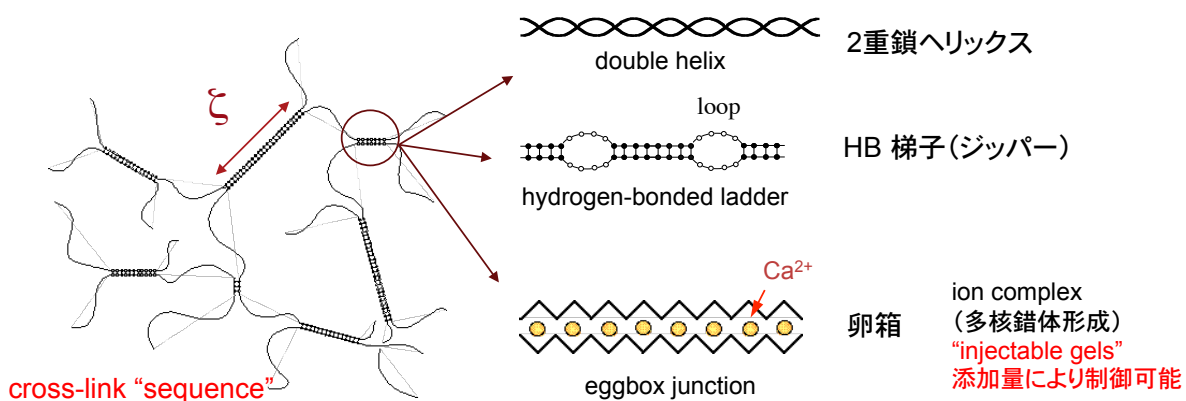


イオン水和と高分子水和とが競合し、  
高分子水和水の一部が脱水和する。  
イオン種によりイオン自身が鎖に強く結合すると  
(K<sup>+</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>など)溶解傾向に転じる

イオン種による  
塩析 (salting-out) と塩溶 (salting-in)

# イオン捕捉による高分子水溶液のゲル化 (本論)

## 多糖のイオン架橋ゲル化



ヘリックス量θに比例する  
比旋光度

ゲル化とともに旋光性を示す

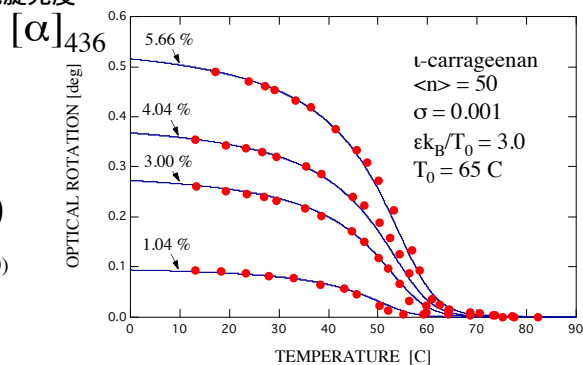
粘弾性(架橋量)と光学活性(ヘリックス量)  
の同時測定

*ι*-carrageenan  
(2重らせん)

$$G', \eta \approx \theta$$

experiment (D.Reid et al Faraday Disc. **57** (1974) 230)  
theory (F.Tanaka, Macromolecules **36** (2003) 5392)

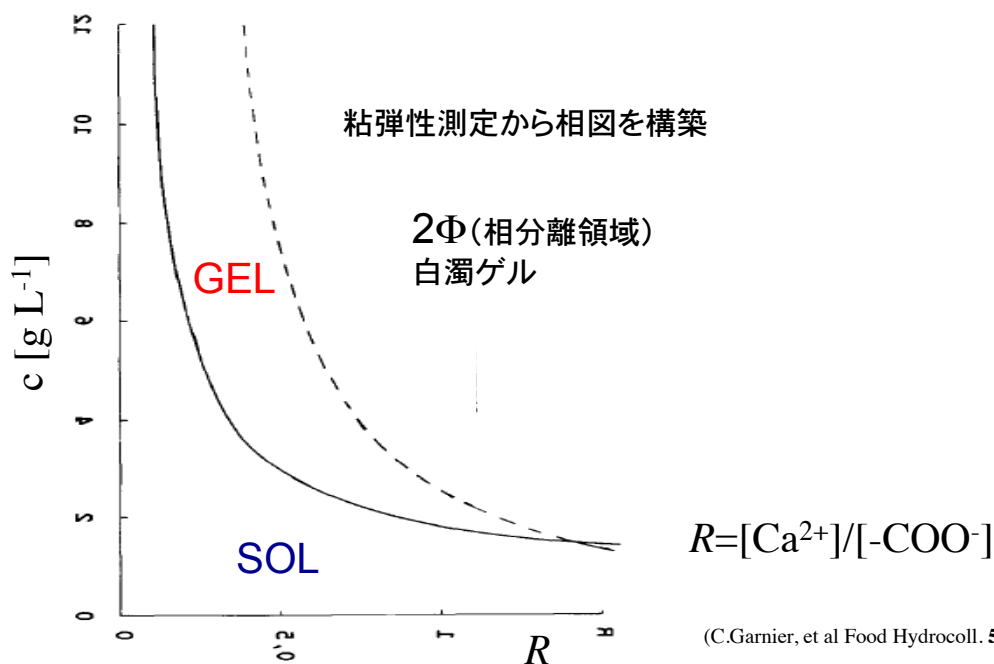
添加塩なしの実験と理論



pectin

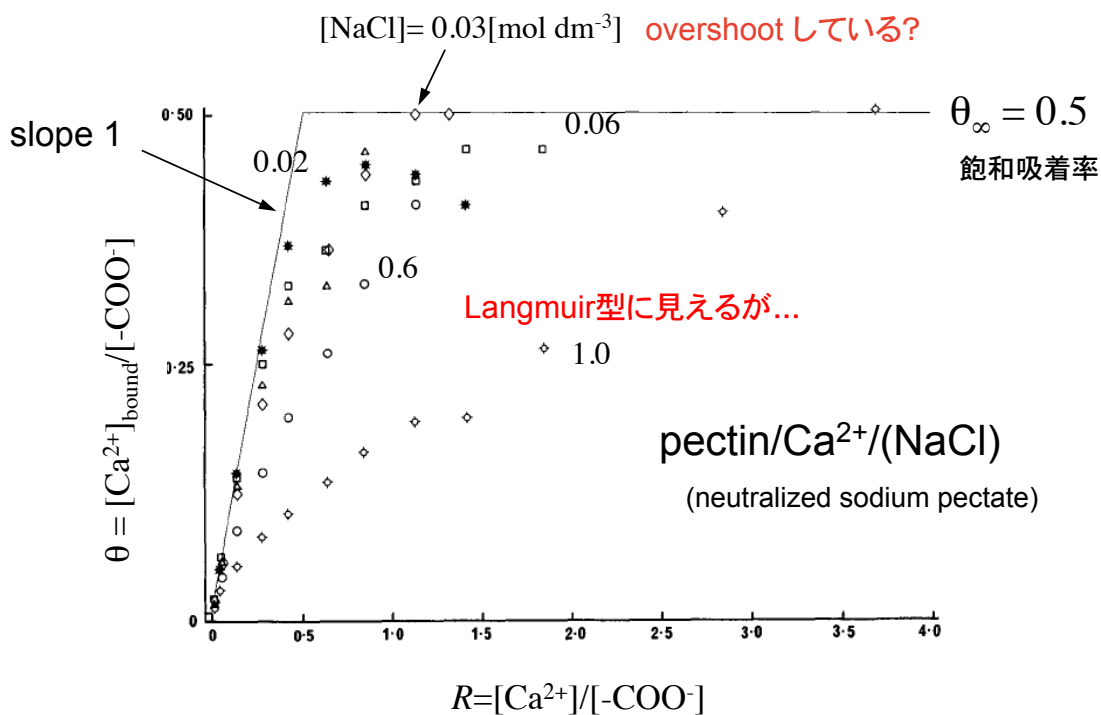
c(DE 28%) / NaCl(0.1 mol dm<sup>-3</sup>), pH=7, T=20°C

(DE ≡ degree of esterification)



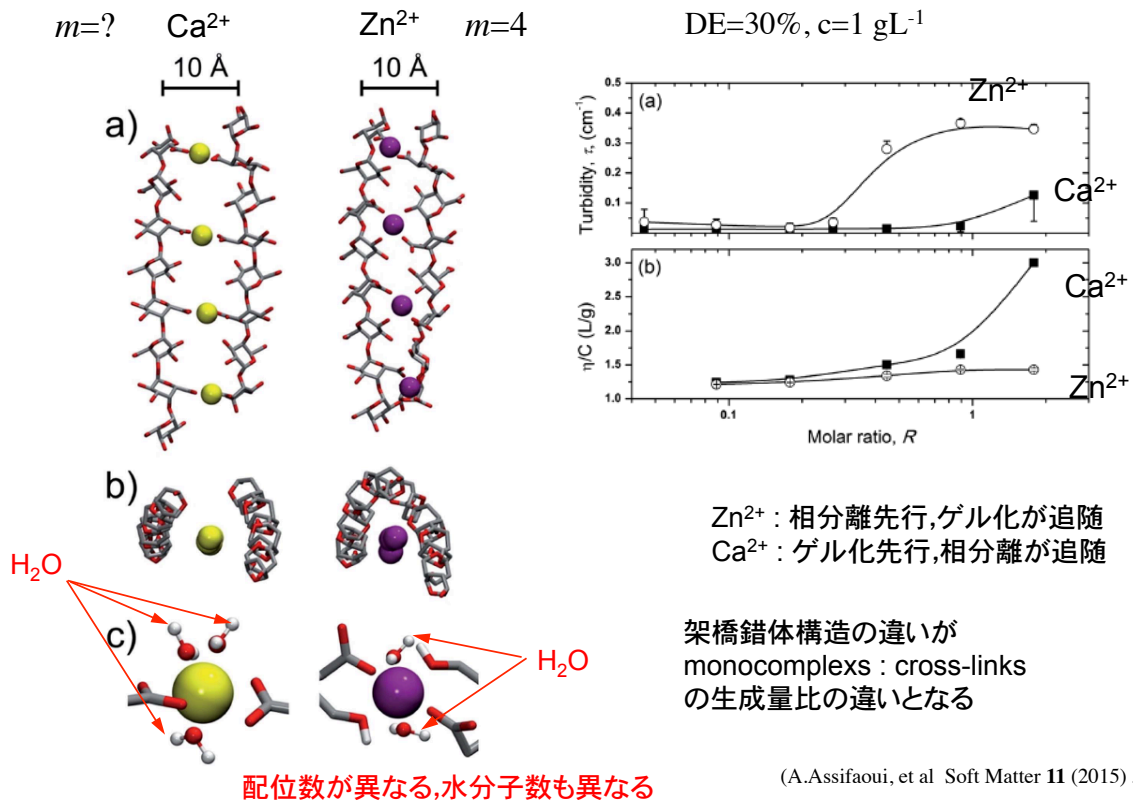
(C.Garnier, et al Food Hydrocoll. 5 (1991) 105)

BINDING ISOTHERM

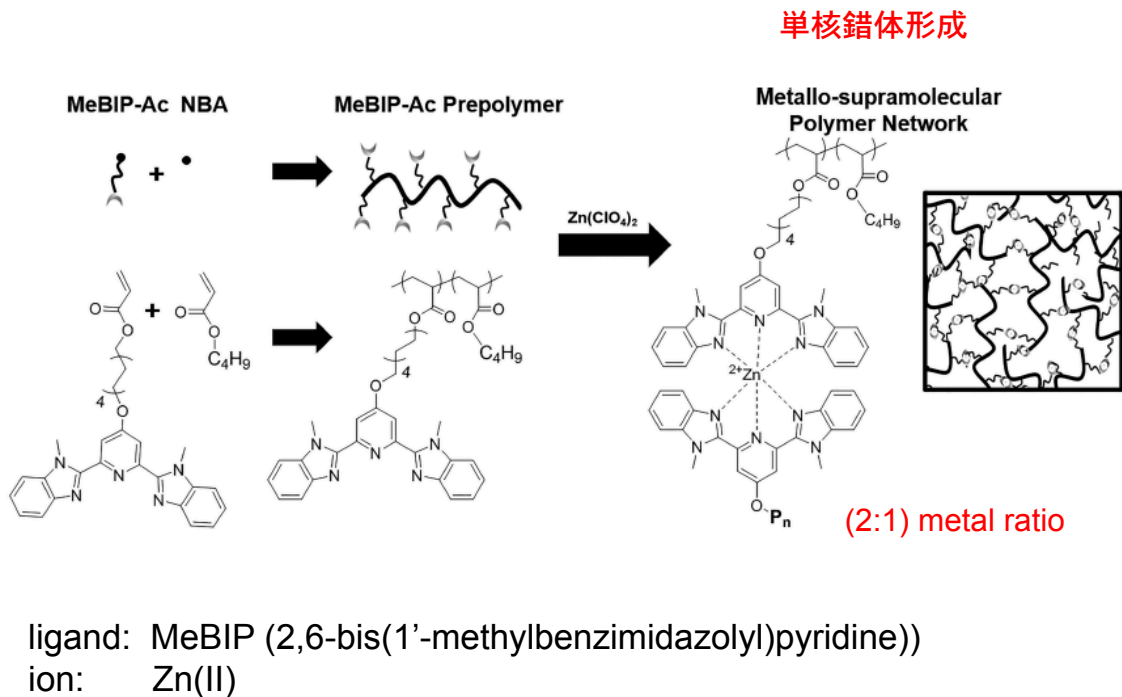


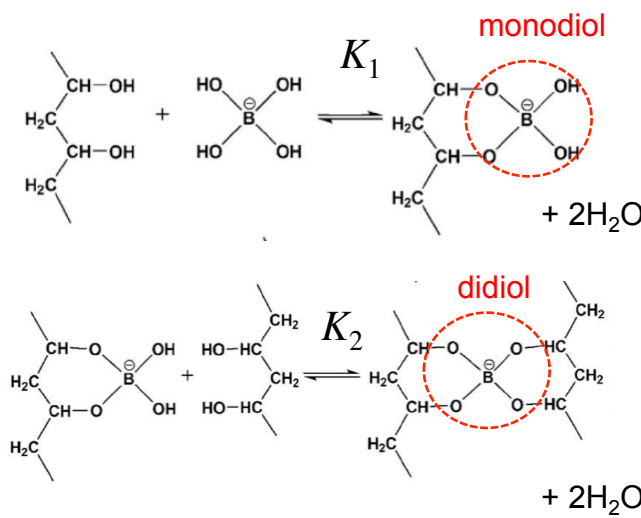
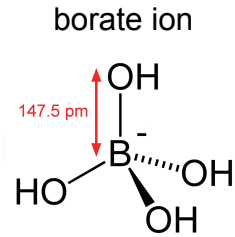
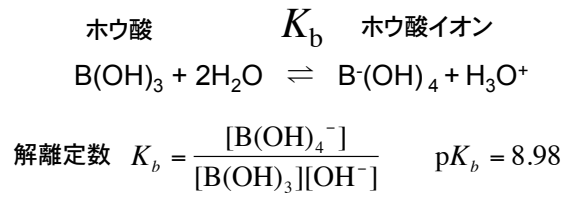
(A.Lips et al, Food Hydrocoll. 5 (1991) 87)





## MeBIP/ $H_2O$ / $Zn(II)$ のゲル化(配位結合)





逐次平衡定数  $K_i$

結合エンタルピー

$$\Delta H_1 = -7.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = -6.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

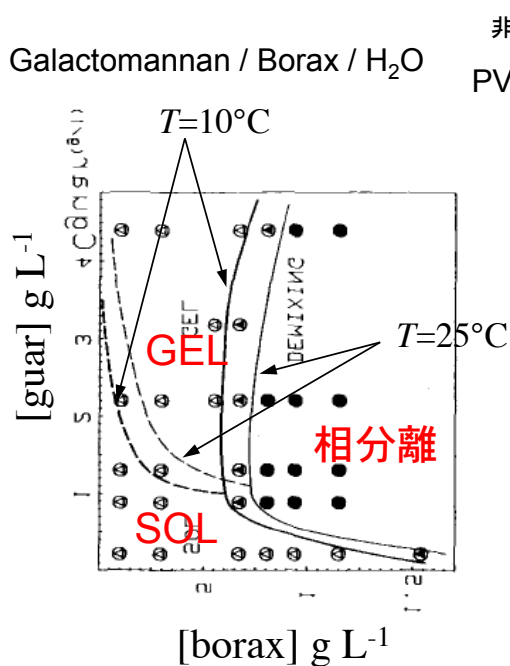
少し弱い

$$K_1 > K_2$$

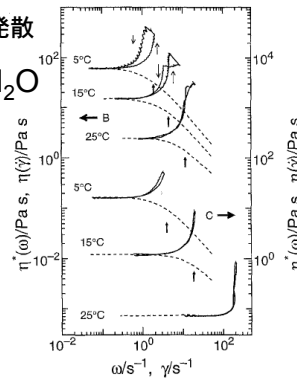
$$K_2 \equiv K_1 \gamma \quad (\gamma < 1)$$

減衰因子

Boraxイオンによる分子内架橋と分子間架橋

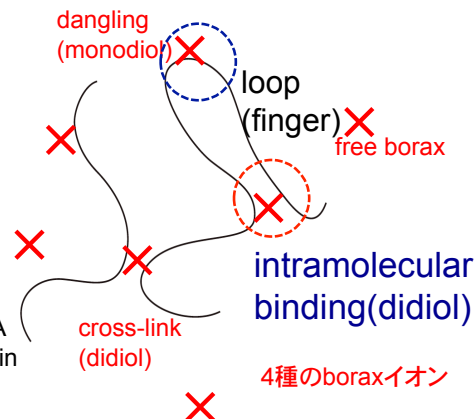


非線型粘度の発散  
PVA/Borax/H<sub>2</sub>O



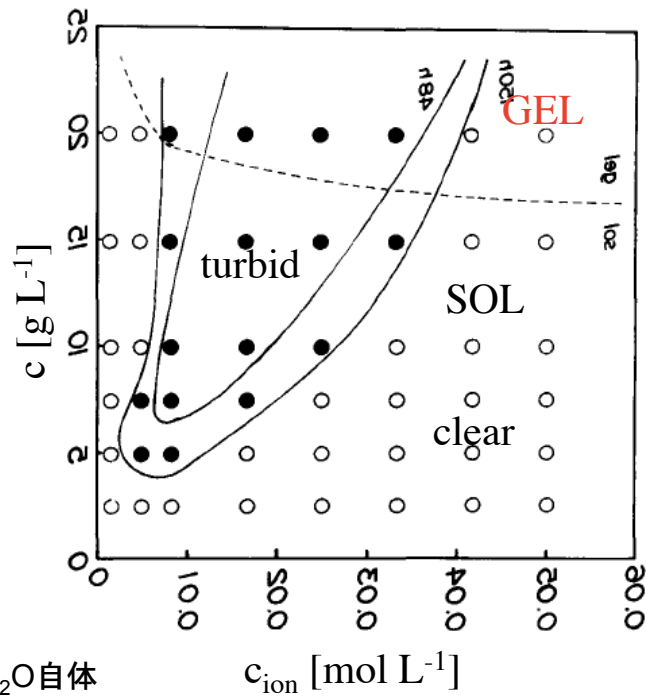
ゾル領域で剪断を  
かけるとゲル化する

剪断による  
ループの解裂  
thickening  
gelation



## PVA/H<sub>2</sub>O/Borate系の相図(??...)

21



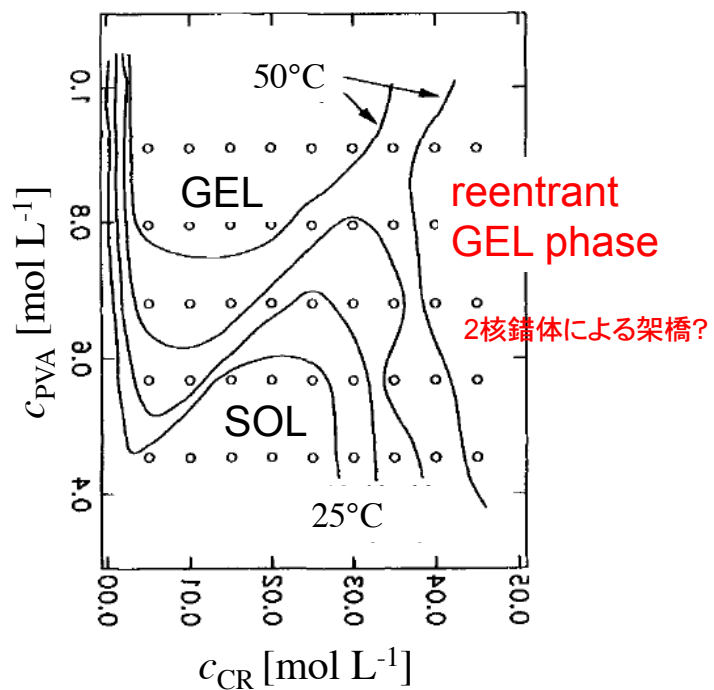
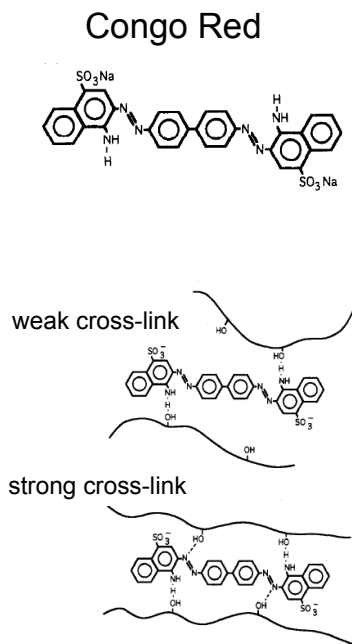
PVA/H<sub>2</sub>O自体  
曇点測定は難

(H.Kurokawa, et al Polymer 33 (1992) 2182)

## PVA / H<sub>2</sub>O / CR(congo red)系の相図

22

非単調,再再帰SOL-GEL-SOL-GEL転移

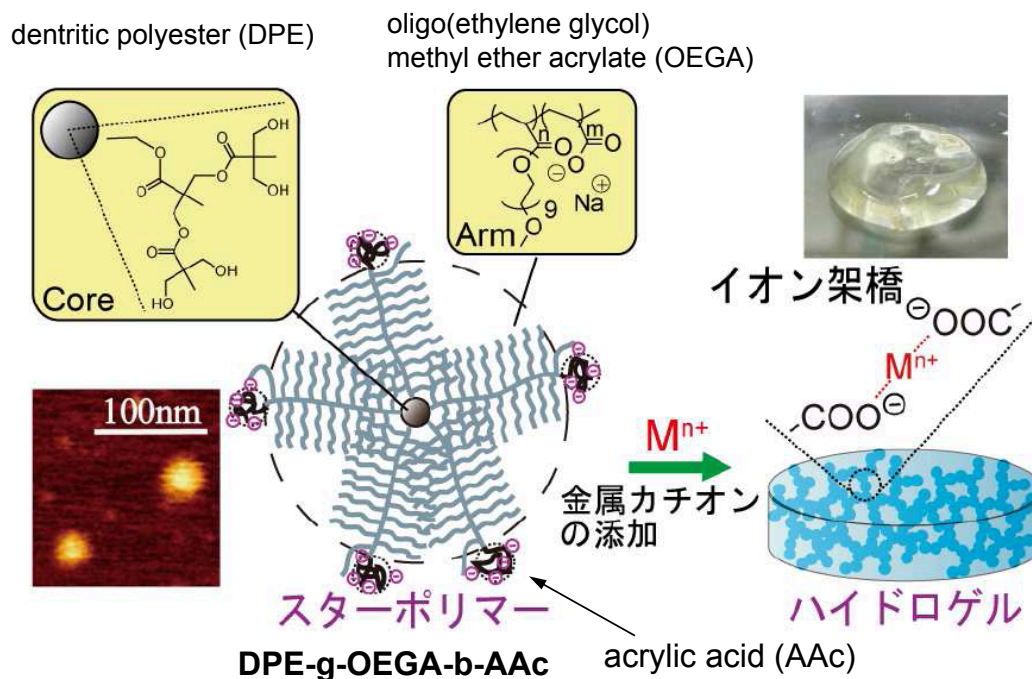


(M.Shibayama, et al Macromolecules 27 (1994) 1738)

## イオン架橋可逆ゲルの理論解析

F.Tanaka, Y.Nakagawa, S.Ohta, T.Ito, *J. Chem. Phys.* **150** (2019) 174904

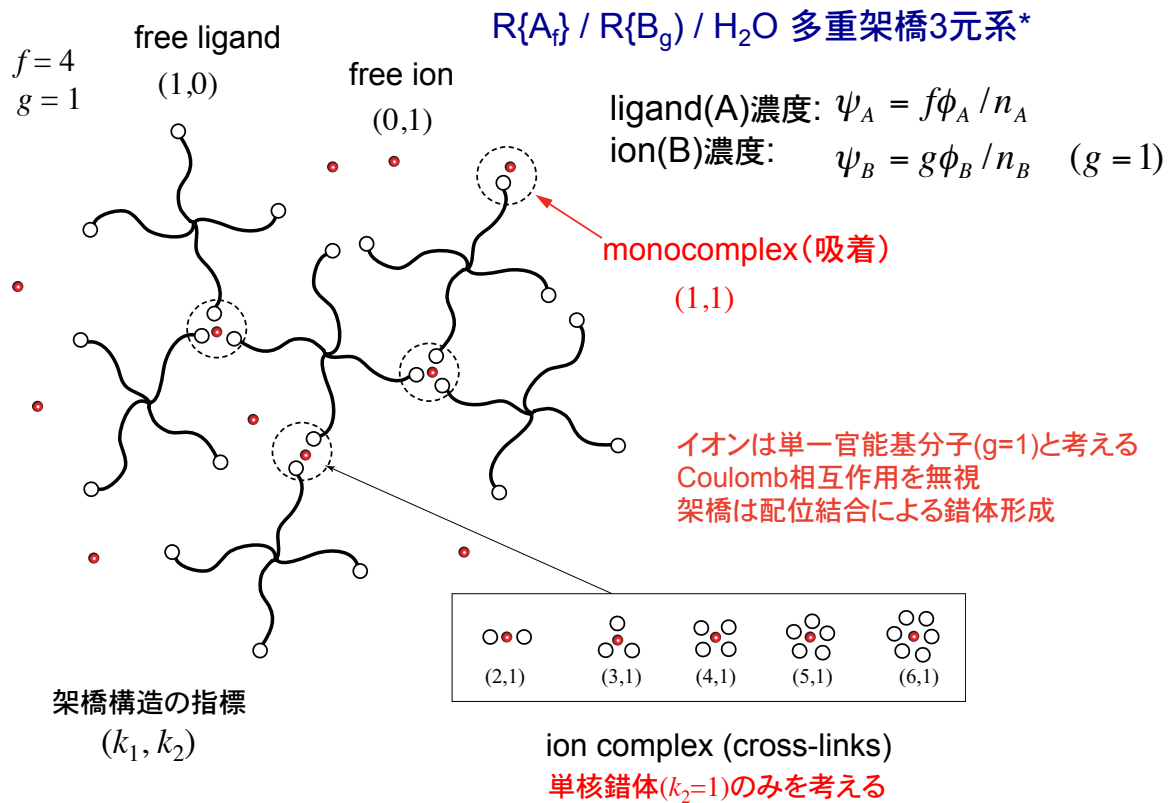
## 星型ブロックアクリル酸ポリマーのイオン架橋ゲル化



$f = 2$  (telechelic),  $f = 9$   
 $M_w = 1.0 \times 10^5, 5.2 \times 10^4$

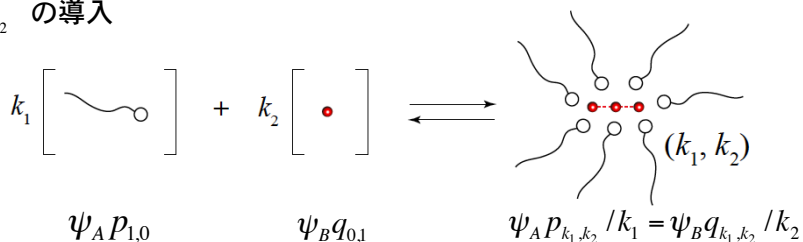
$M^{n+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$

(Y.Nakagawa, et al ACS Biomater. Sci. Eng. **1** (2015) 1)



## 錯体形成の平衡条件

$p_{k_1, k_2}$ ,  $q_{k_1, k_2}$  の導入



単核錯体では  $k_2 = 1$   
 Egg Box構造は多核錯体の一種

平衡条件

$$\frac{\psi_A p_{k_1, k_2} / k_1}{(\psi_A p_{1,0})^{k_1} (\psi_B q_{0,1})^{k_2}} = \frac{\psi_B q_{k_1, k_2} / k_2}{(\psi_A p_{1,0})^{k_1} (\psi_B q_{0,1})^{k_2}} = K_{k_1, k_2} \quad \text{平衡定数}$$

反応度について解くと

$$\begin{aligned} \psi_A p_{k_1, k_2} &= k_1 K_{k_1, k_2} z_A^{k_1} z_B^{k_2} & z_A &= \psi_A p_{1,0} \\ \psi_B q_{k_1, k_2} &= k_2 K_{k_1, k_2} z_A^{k_1} z_B^{k_2} & z_B &= \psi_B q_{0,1} \end{aligned} \quad \text{(未反応基の濃度)}$$

$k_1, k_2$  について和をとると

$$\psi_A = z_A u_A(z_A, z_B) \quad \text{総 ligand 数の保存則}$$

$$\psi_B = z_B u_B(z_A, z_B) \quad \text{総 ion数の保存則}$$

$$u_A(z_A, z_B) = \sum_{k_1 \geq 1, k_2 \geq 0} k_1 K_{k_1, k_2} z_A^{k_1-1} z_B^{k_2}$$

$$u_B(z_A, z_B) = \sum_{k_1 \geq 0, k_2 \geq 1} k_2 K_{k_1, k_2} z_A^{k_1} z_B^{k_2-1}$$

Binding Polynomials  
吸着多項式

未反応官能基の濃度  $z_A, z_B$  を変数にとると  
官能基数保存則を簡潔に表現できる

## ゲル化点の条件\*

ゲル化点では重量平均分子量が無限大になる:

$$\overline{M}_w = \infty$$

R{A<sub>f</sub>} / R{B<sub>g</sub>}系の多重架橋ゲル化理論

F.Tanaka, J.Polym.Sci., Part B: Polym. Phys. **41** (2003) 2413

分子内架橋を無視

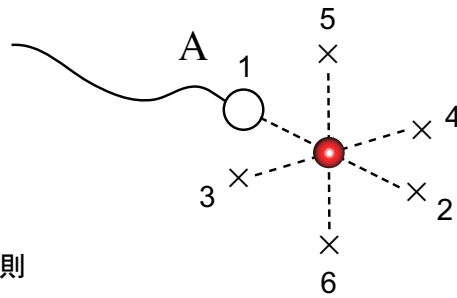
Stockmayer 1952 (pairwise cross-linking) の一般化

重量平均分子量を求めることにより,ゲル化点の条件は

$$1 - (f-1)\kappa_{A,A} - (g-1)\kappa_{B,B} + (f-1)(g-1)D_\kappa = 0$$

$$\kappa_{\alpha,\beta} \equiv \frac{\partial \ln u_\alpha}{\partial \ln z_\beta}$$

$$D_\kappa \equiv \kappa_{A,A}\kappa_{B,B} - \kappa_{A,B}\kappa_{B,A}$$

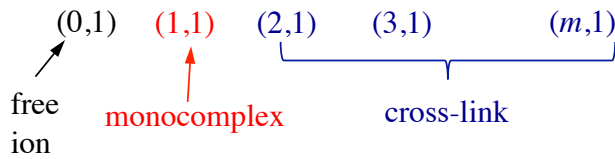


$m = 6$   
 Werner's maximum  
 coordination number  
 (最大配位数)

イオン数の保存則

$$\psi_B = z_B u_B(z_A, z_B)$$

$$= z_B \left\{ 1 + z_A \left[ K_{1,1} + K_{2,1} z_A + K_{3,1} z_A^2 + \dots + K_{m,1} z_A^{m-1} \right] \right\}$$



$$K_{k,1} = {}_m C_k \lambda_k \quad \text{逐次形成定数} \quad \text{stepwise formation constants}$$

$$\lambda_1 \equiv \lambda$$

$$\lambda_k = \gamma_2 \gamma_3 \dots \gamma_k (\lambda)^k \quad \text{増幅(減衰)因子}$$

## 相分離線(スピノダル線)\*

### R{A<sub>f</sub>} / R{B<sub>g</sub>} / H<sub>2</sub>O 3元系の化学ポテンシャル

(F.Tanaka, Polymer Physics---Application to Molecular Association and Thermoreversible Gelation, Cambridge Univ. Press, 2011)

$$\beta \Delta \mu_A = \frac{1 + \ln x}{n_A} - \nu^S + g_A$$

$$\beta \Delta \mu_B = \frac{1 + \ln y}{n_B} - \nu^S + g_B$$

$$\beta \Delta \mu_0 = 1 + \ln \phi_0 - \nu^S + g_0$$

$$x \equiv \phi_{1,0}, \quad y \equiv \phi_{0,1}$$

$$\nu^S \equiv \phi_0 + \sum_{l,m} \nu_{l,m}$$

(l,m)-架橋体の数濃度

溶媒基準の化学ポテンシャルに変換

$$\beta \Delta \mu'_A \equiv \beta(\Delta \mu_A - \Delta \mu_0) = \frac{1}{n_A} \ln x - \ln \phi_0 + g_A - g_0 + \text{const.}$$

$$\beta \Delta \mu'_B \equiv \beta(\Delta \mu_B - \Delta \mu_0) = \frac{1}{n_B} \ln y - \ln \phi_0 + g_B - g_0 + \text{const.}$$

$$\begin{bmatrix} d(\beta \Delta \mu'_A) \\ d(\beta \Delta \mu'_B) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1 + \kappa_{B,B} - f'(\kappa_{A,A} + D\kappa)}{n_A \phi_A D_\mu} + \frac{1}{\phi_0} - 2\chi_A & -\frac{f' \kappa_{A,B}}{n_A \phi_B D_\mu} + \frac{1}{\phi_0} - (\chi_A + \chi_B - \chi_{A,B}) \\ -\frac{g' \kappa_{B,A}}{n_B \phi_A D_\mu} + \frac{1}{\phi_0} - (\chi_A + \chi_B - \chi_{A,B}) & \frac{1 + \kappa_{A,A} - g'(\kappa_{B,B} + D\kappa)}{n_B \phi_B D_\mu} + \frac{1}{\phi_0} - 2\chi_B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d\phi_A \\ d\phi_B \end{bmatrix}$$

Gibbs matrix

## 背景のvdW相互作用

$$g_A = [\chi_A(1 - \phi_A) - \chi_B\phi_B]\phi_0 + \chi_{A,B}(1 - \phi_A)\phi_B$$

$$g_B = [\chi_B(1 - \phi_B) - \chi_A\phi_A]\phi_0 + \chi_{A,B}(1 - \phi_B)\phi_A$$

$$g_0 = (\chi_A\phi_A + \chi_B\phi_B)(1 - \phi_0) - \chi_{A,B}\phi_A\phi_B$$

case I : **good solvent**, polymer-ion int

$$\chi_{A,0} = 0, \quad \chi_{A,B} = 1/2 - \psi(1 - \Theta_0/T)$$

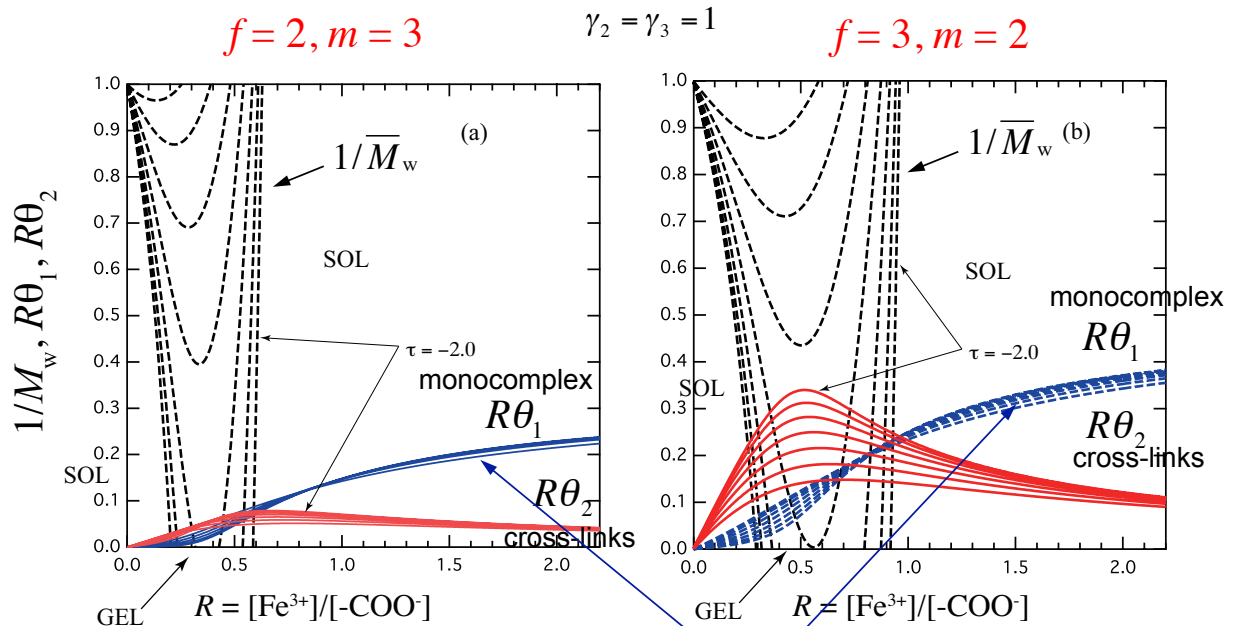
case II : **poor solvent**, no polymer-ion int

$$\chi_{A,0} = 1/2 - \psi(1 - \Theta_0/T), \quad \chi_{A,B} = 0$$

以下,温度は換算温度で表す  $\tau \equiv 1 - \Theta_0/T$

## 架橋体平均分子量の変化と吸着等温線(モデル計算)

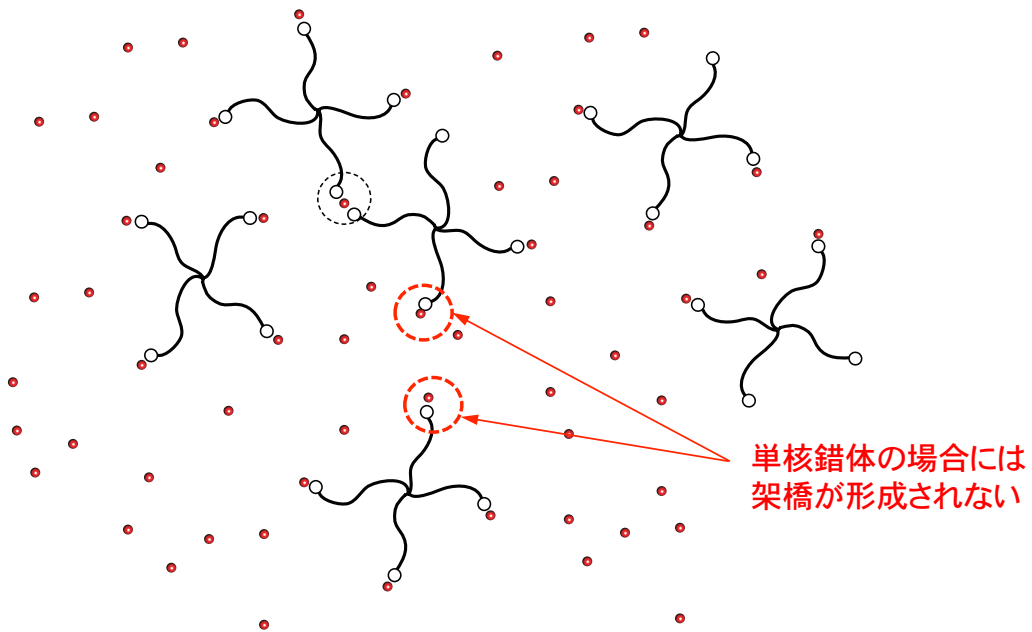
温度変化による各量の移動の仕方 ( $\tau = -1.0 \sim -2.0$ )



$\theta_2$  のピークあたりがゲル領域  
幅が狭い

再帰ゾル相



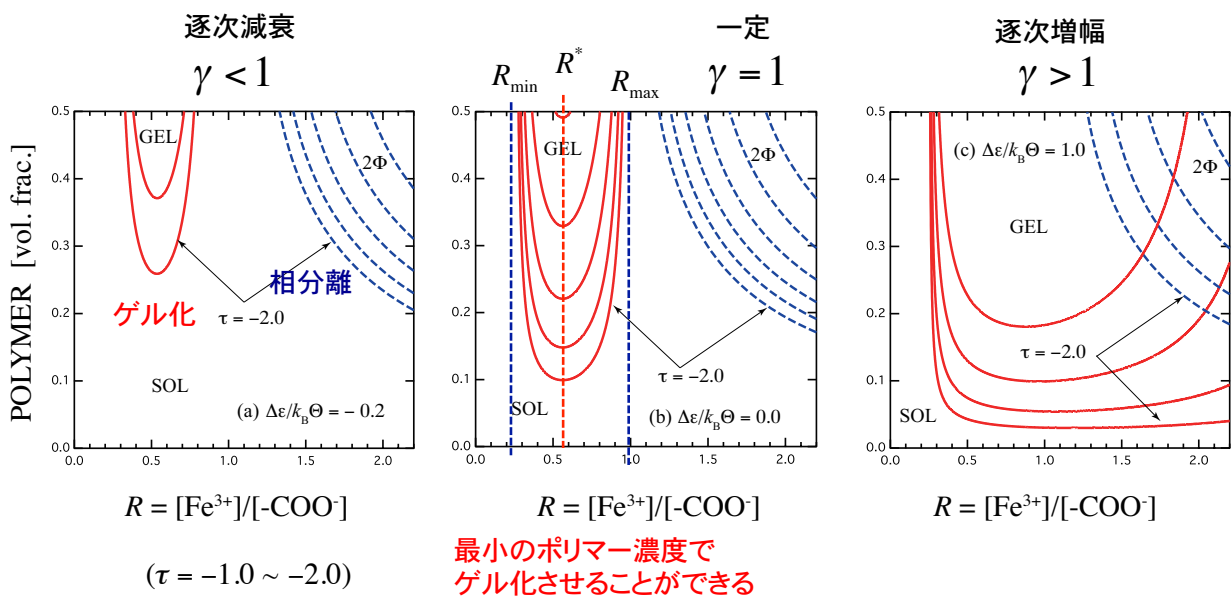


過剰イオンの存在下では架橋より吸着(monocomplex)が優先されるため、高分子は吸着イオンで被覆され、ゲル化が困難になる。

## 相図のテスト計算 (3官能 f=3, ブリッジ架橋 m=2)

$\gamma_k = \gamma$  簡単のため一定の増幅(減衰)度と仮定

Case I (good solvent)  $\lambda(T) = \lambda_0 \exp(\varepsilon/k_B T)$  (異なる曲線は温度変化による)  
 $\gamma = \exp(\Delta\varepsilon/k_B T)$



最適ゲル化イオン濃度(ここで最小のゲル化ポリマー濃度となる)

$$R^* = \frac{(f'm'+1)^2}{4f'mm'} \frac{\gamma - 1 + [(f'm'+1)/(f'm'-1)]^m}{[(f'm'+1)/(f'm'-1)]^m} \sim f\gamma$$

特に配位数 $m=2$ では

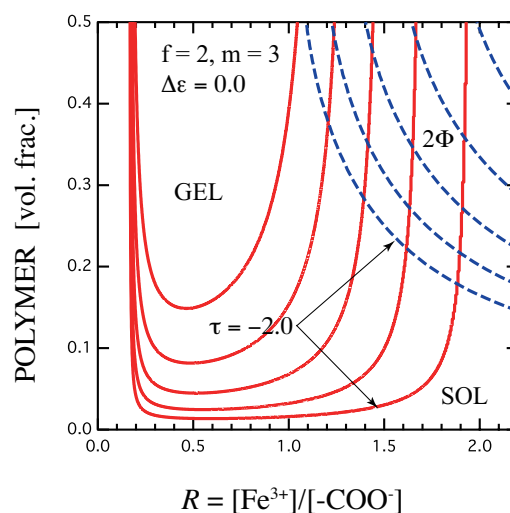
$$R^* = \frac{f^2}{8f'} \frac{\gamma - 1 + (f/f'')^2}{(f/f'')^2} \sim f\gamma$$

ゲル領域の下限と上限

$$R_{\min} = \frac{1}{f'mm'} \sim \frac{1}{f}$$

$$R_{\max} = \frac{(\gamma - 1)(f'm' - 1)^m + (f'm')^m}{f'mm'(f'm')^m} \sim f\gamma$$

## テレケリック(トリブロック)ポリマーの場合 ( $f=2, m=3$ )



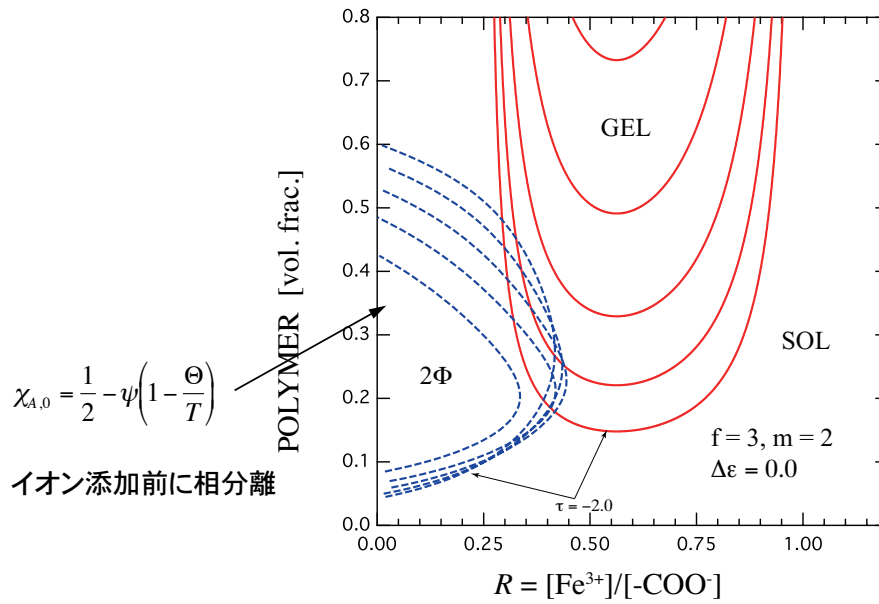
( $\tau = -1.0 \sim -2.0$ )

底が平たくなる  
結構ゲル化効率が良いのでは?

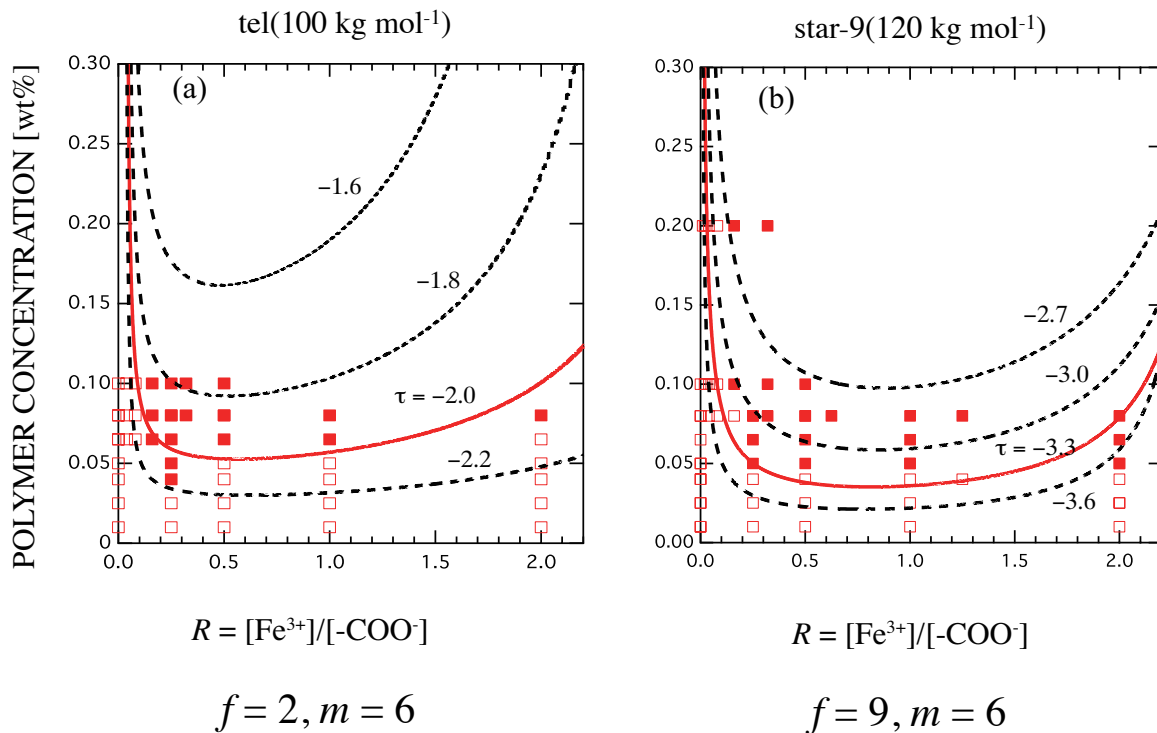
Case II (poor solvent)

$f = 3, m = 2$

( $\tau = -1.0 \sim -2.0$ )



ゾル-ゲル転移点の実測値(粘弾性測定)と理論との比較



官能数  $f$  による相違が見て取れる

- ゾル-ゲル転移は再帰型となる
- ゲル化に最適のイオン濃度が存在する
- ゲル領域に下限と上限が存在する
- ゲル領域と相分離領域との重なり(干渉)には多くのタイプが出現する

### 今後の課題

- 多核錯体の形成と再再帰ゾル-ゲル-ゾル-ゲル転移の可能性
- 協同性の出現機構 = 多核架橋構造内でのイオン間相互作用
- キレート効果による特定配位の安定化
- リガンドと水分子の交換運動と相図の変化