

感熱性高分子水溶液の相分離・ゲル化・レオロジー



田中文彦

東京農工大学農学研究院環境資源物質科学専攻,
神奈川県産業技術センター

ftanaka@cc.tuat.ac.jp, ftanaka@kmj.biglobe.ne.jp

水溶性高分子ポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) は、昇温により 32°C 付近でランダムコイルから粒状高分子 (グロビュール) に転移する逆コイル-グロビュール転移 (iCG 転移) を引き起こす。転移温度が体温に近く、高温で凝集する非常に鋭い逆転移であるため PNIPAM は感熱 (感温) 高分子と呼ばれ、医学、薬学、工学などに広く応用されている。

PNIPAM の感熱性の分子論的起源は永く謎であったが、我々は最近水和の協同性に由来する鎖のシャープな脱水和が原因であることを指摘し、高分子の協同水和の理論モデル化を行った。このモデルに基づく水和量、鎖の平均両末端間距離、相分離線などの計算により、実測された iCG 転移の特性と、そのマクロな現れである高温相分離現象 (LCST) を説明するのに成功した。相分離を示唆する LCST 曇点曲線は、第 2 溶媒の混合、加圧、金属塩の添加などに敏感に反応して移動するので、iCG 転移や相分離の制御法には多くの可能性がある。このような特性を有する PNIPAM を架橋剤を用いて化学架橋したマクロおよびマイクロゲルも当然ながら感熱性を有し、32°C 付近で急激な体積転移が起こる。

水溶性高分子の両末端を疎水基 (短いアルキル鎖やフッ化炭素鎖) で疎水化すると、末端基の疎水凝集により会合したミセルを架橋点とする高分子ネットワークが形成される。両末端疎水化水溶性高分子はテレケリック会合高分子と呼ばれている。鎖の分子量を揃えると構造が均一なネットワークが形成されるので、疎水会合や可逆ゲルのレオロジー研究に格好のサンプルとなり、これまで多くの研究が行われてきた。末端疎水化 PNIPAM (tel-PNIPAM) の水溶液中の会合構造は階層性を有し、希薄溶液中で

のフラワーミセル、準濃厚領域でのミセル架橋ネットワーク、高温スピナル領域で現れるメソグロビュール (100 nm 程度の巨大会合体)、さらに高温でのメソグロビュールのフラクタル凝集構造などがあり、光散乱実験、中性子散乱実験、DSC 測定、蛍光測定などにより詳細が研究されている。

テレケリック会合高分子のミセル架橋点では末端鎖の引き抜きや会合による解離-再結合を繰り返すことができるため、ネットワーク全体としては連結しているにも拘わらず、ブリッジ鎖と末端自由鎖 (ダンダリング鎖) の間の転換による特異な運動様式で流動することができる。このような 2 状態間の鎖の組み替えによる流動を記述するために、ゴム弾性理論を動力学に拡張した「組み換え網目理論」を構築した。これにより、架橋ミセルの熱揺動や拡散、主鎖のコンホメーション変化などが溶液の粘弾性に及ぼす効果を精密計算し、レオロジー測定結果と比較することができるようになった。

溶液は線型領域では単一緩和時間を持つマクスウェル流体のように振る舞い、緩和時間は末端鎖の結合解離時間で支配されること、剪断速度とともに粘度が上昇するシックニング現象の原因がブリッジ鎖の非線型伸長によること、剪断開始流においては流動による硬化現象や応力極大現象が生じること、高剪断速度領域で流動によるネットワークの破断が見られること、などが明らかになった。

本稿では新規に合成した (tel-)PNIPAM を用いて、相分離とレオロジーについて汎用水溶性高分子 PEO と比較しながら系統的に行った研究を紹介し、水溶性高分子に関する最近の研究動向を解説するものである。

—Keywords—

コイル-グロビュール転移:
溶液中の高分子鎖は、溶媒との相互作用により全体が広がったコイル状態や、凝縮したグロビュール状態を取る。コイル-グロビュール転移とは、溶媒の温度や PH 等を変化させることにより、高分子鎖がコイル状態からグロビュール状態へ変化することである。

良溶媒・貧溶媒:
溶液中の高分子が、高分子鎖内部の相互作用を無視できる理想鎖の状態と比較して広がった状態を取り溶解し易い溶媒を良溶媒、凝縮した状態を取り溶解し難い溶媒を貧溶媒と呼ぶ。

曇点:
濃度が均一で透明な一様相から、温度を変化させ共存曲線にぶつかると相分離が起こり、均一な溶液とは異なる濃度の相が少量現れ溶液が濁る。この温度を曇点と言う。

上限臨界相溶温度、下限臨界相溶温度:
共存曲線より高温側で均一な相となる場合の相転移温度を上限臨界相溶温度、低温側で均一な相となる場合の相転移温度を下限臨界相溶温度と言う。

フラワーミセル:
テレケリック鎖が鎖末端の疎水基の凝集により形成する自己ループ (花弁に対応) がさらに何個か凝集して形成する花型のミセル。会合数 (花弁数) は疎水基の凝集力によるが、通常 10~20 程度である。

1. はじめに

近年、環境への負担軽減のため、有機溶媒の使用を極力避けた水溶性高分子の機能化に興味を持たれている。水溶性高分子は合成高分子と天然高分子に大別でき、それぞれさらに中性（非イオン性）高分子と高分子電解質に分けられる。本稿では中性合成高分子に焦点を絞り、高温で凝集する非常に急激な逆コイル-グロビュール転移（iCG転移）のために鋭い感熱性を示すポリイソプロピルアクリルアミド（PNIPAM）（図1右上）を取り上げ、汎用水溶性高分子ポリエチレンオキシド（PEO）（図1右下）と比較することにより、その特異な溶液物性の分子論的起源を探る。（図中の n は高分子の重合度（鎖上のモノマー個数）を表し、以下本稿では記号 n は重合度の意味で用いる。）

PNIPAM, PEOその他の主な水溶性高分子（ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルメチルエーテル（PVME）、メチルセルロース（MC）など）はすべて下臨界相溶温度（LCST）を持つ高温相分離型の水溶液となり、溶解性、ゲル化能、外力や流動場への応答、イオンとの相互作用、圧力効果などに関し、それぞれの個性に応じて多くの目的に供されている。これらの個性は鎖上で隣り合う水和水（束縛水）間の相互作用による水和水の協同性という視点からみると系統的に整理することができる。

以下では、まず単一鎖のコンホメーション転移、張力-伸長曲線、水和水構造の解析から始め、多鎖問題である溶液の相分離、曇点曲線の位置と形、混合溶媒効果、環境応答としての塩添加、加圧などによる曇点曲線の変形と移動、疎水化による機能化、ゾル-ゲル転移、レオロジー特性について、理論予測と実験データとの比較検討を通じて機能材料としての感熱性高分子の可能性を探索する。

2. 純水中の感熱性高分子—水和水と相分離—

高分子水溶液はしばしば奇妙な液-液相分離領域を持つ相図を示す。例えば、PEO水溶液は中間温度領域で閉じたループ型の相分離領域（相分離ループ）を示し、ループの境界である共存線は分子量に敏感に依存し、分子量の増加とともにループは拡大する。^{1,2)} ループの上限に存在す

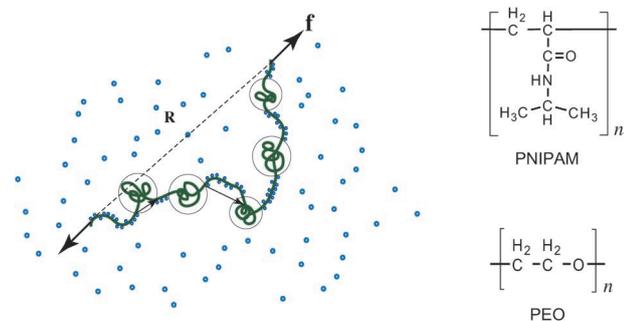


図1（左）協同水和水により真珠の首飾り型コンホメーションをとるPNIPAM鎖。真珠部分は疎水基で凝集した部分鎖、コイルの部分は水和水したランダムコイル状の部分鎖である。両末端に張力 f をかけて伸長すると、グロビュールから部分鎖が引き抜かれ水和水する。（右）PNIPAM, PEOの化学構造。

る上限臨界相溶温度（UCST）が高分子量の極限で通常のテータ温度に漸近するのは対照的に、ループの下限に存在するLCSTは、逆テータ温度に漸近する。また、相分離ループは4 kbar程度の圧力で急激に拡大し、高分子は常温で水に溶解しなくなる。^{3,4)}

このようなPEO水溶液に特異な相挙動は、溶媒である水分子が高分子鎖へ水和水（水素結合）することが原因であることが実験理論両面から示された。³⁻⁵⁾ その後、分子動力学シミュレーションにより、PEO鎖は常温では平均的に11₂（11モノマーで2ターンの周期）構造の緩いヘリックス構造をとり、ヘリックスのピッチ（ ≈ 1.7 nm）が水分子の大きさと一致するため、水分子は2個のプロトンが鎖上で隣接する2個の酸素原子を両手で掴むような構造で水和水することが示された。⁶⁾ 自由に運動している水分子（自由水）と対比させて、結合している水分子を水和水と呼ぶ。PEOの場合、水分子はヘリックスのポケットにランダムかつ互いに独立に吸着するので協同性は現れない。水和水は水分子間の水素結合と競合し、それほど強固なものではないので、ループ型相分離領域に対応する温度領域（100～200°C）では非結合性のファンデルワールス（vdW）相互作用が支配的で、低温凝集型の通常メカニズムにより相分離する。しかしながら、温度の低下とともに水和水が増加し、水和水が強固なものになるので、鎖は水分子の衣を着た複合分子となり、環境体である水に馴染んで溶解する（再帰溶解）。また加圧すると水和水の一部が消滅し、総数が減少するために相分離領域が拡大する。^{3,7)}

2.1 PNIPAM鎖の温度誘起コイル-グロビュール転移

これに比べて、感熱性高分子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個の水分子が水和水すれば、その場所の疎水基が移動し、隣接するアミド基に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する。このような連鎖性的水和水は協同水和水と呼ばれる。⁸⁾

図1（左）に示すように、高分子は脱水和により疎水凝集したグロビュールを水和水膨潤したランダム鎖で結合した真珠の首飾りのようなコンホメーションを取る。^{8,9)} 我々は、鎖に沿ってモノマー ζ 個からなるグロビュールが i_ζ 個と、モノマー ζ 個からなる水和水コイルが j_ζ 個が、交互に並んだモデルを用いて単一鎖のコンホメーション転移の解析を行った。^{8,10,11)} 鎖は指数 $\mathbf{i} \equiv \{i_1, i_2, \dots\}$ と指数 $\mathbf{j} \equiv \{j_1, j_2, \dots\}$ で指定され、分配関数は

$$Z_n(T) = \sum_{\mathbf{i}, \mathbf{j}} \frac{(\sum_{\zeta} i_{\zeta})! (\sum_{\zeta} j_{\zeta})!}{\prod_{\zeta} i_{\zeta}! \prod_{\zeta} j_{\zeta}!} \prod_{\zeta} (\lambda_{\zeta})^{i_{\zeta}} (\eta_{\zeta})^{j_{\zeta}} \quad (1)$$

である。右辺の組み合わせ因子は (\mathbf{i}, \mathbf{j}) で指定された連鎖

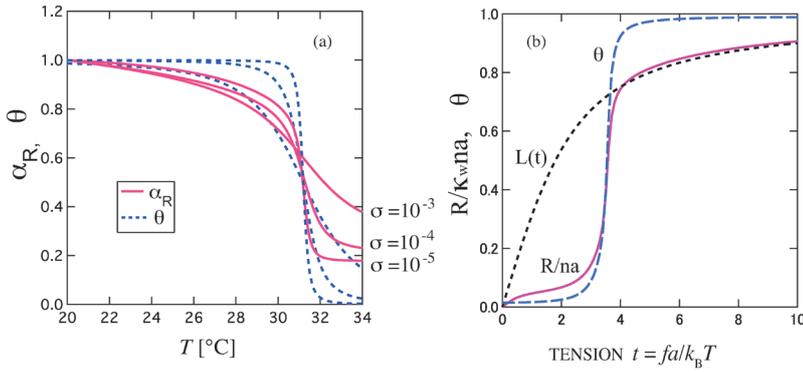


図2 (a) 水溶液中でのPNIPAM鎖の膨張因子 α_R (実線)と水和 θ (点線)を温度に対してプロットしたものである。協同性パラメータ σ の値を変えて計算値をグラフにしてある。協同性が強いほど変化がシャープになる。(b) 真珠の首飾りコンホメーションの張力-伸長曲線。グロービュールの引き抜き領域で張力にプラトーが生じる。 $L(t)$ は基準にしたランジバン鎖。張力 f はモノマーのサイズ a を用いて無次元化してある。

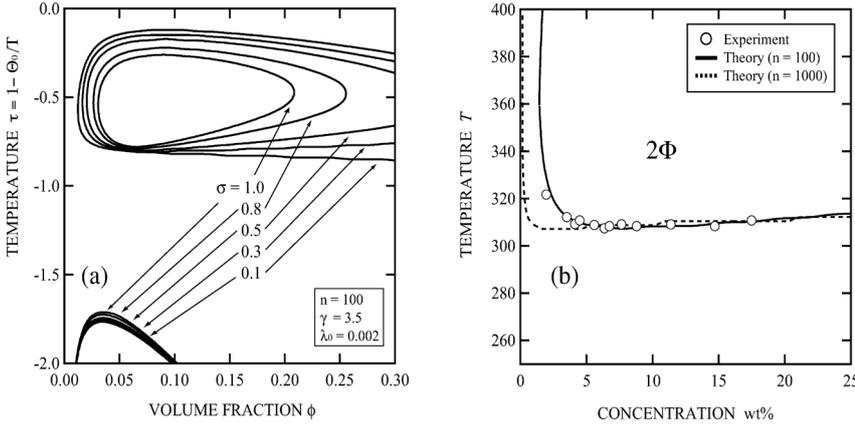


図3 (a) 連鎖性水和によるLCST相分離線の平坦化。濃度は高分子の体積分率 ϕ で表示してある。協同性パラメータ σ を減少させると、ループ型の相分離領域が箱型の相分離領域に変わる。箱型ではLCST (箱の底辺にあたる)の分子量依存性が弱い。理論計算で用いたパラメータは $n=100$, $\psi=1.0$, $\lambda_0=0.002$, $\gamma=3.5$ である (詳細は文献8参照)。(b) スピノダル線の実測 (Azevedo 他¹⁵⁾)と協同水和に基づく理論計算との比較。

を鎖上に交互に配置させる方法の数である。グロービュール1個当たりの自由エネルギーは、 γ を表面張力とすると $\Delta f_\zeta = -\epsilon_0 \zeta + \gamma \zeta^{2/3}$ の形になるので、その統計重率は $\lambda_\zeta(T) = e^{-\gamma \zeta^{2/3}} \lambda(T)^\zeta$ となる。 $(\epsilon_0$ はモノマーの凝集エネルギー、 $\lambda(T) \equiv e^{\beta \epsilon_0}$, $\beta \equiv 1/k_B T$)。一方、水和部分に関しては水素結合のエネルギーを $-\epsilon$ 、隣接した水和分子間の相互作用のエネルギーを $-\Delta\epsilon$ とすると、水素結合連鎖一つ当たりの統計重率はZimm-Bragg型¹²⁾ $\eta_\zeta = \sigma \eta(T)^\zeta$ となる。ここで、 $\sigma \equiv \exp(-\beta \Delta\epsilon)$ は協同性のパラメータ、 $\eta(T) \equiv \exp[\beta(\epsilon + \Delta\epsilon)]$ は会合定数(水素結合の結合定数)である。隣接分子間に相互作用のない場合は $\sigma=1$ でPEOにみられるようなランダムな水和に帰着し、 σ の値が小さくなるほど協同性が増す。

自由エネルギーを最小にする連鎖分布(最確分布) (i, j) を求め、水和度 $\theta \equiv \sum_{\zeta=1}^n \zeta \langle j_\zeta \rangle / n$ と平均末端間距離 $\langle R^2 \rangle$ を求めると、図2(a)のようになる。 $\langle R^2 \rangle$ は20°Cにおける値で規格化した鎖の膨張因子 α_R に直してプロットした。協同性が強くなるほど(σ が小さくなるほど)転移が急激になることが見てとれる。 $\langle R^2 \rangle$ については実験結果¹³⁾と良好な一致をみた。

このようなランダムコイル部分とグロービュール部分の共存する鎖の末端に張力 \mathbf{f} が作用すると(図1左)、グロービュール部分から鎖が引き抜かれ、両者の割合が変化する。引き抜かれた部分は溶媒である水と接触して水和されるので、張力が一定値のままでグロービュール部分からランダムコイル部分にセグメントが移行することになる。鎖長が同

一であれば、グロービュール状態での末端間距離よりも水和ランダムコイルの末端間距離の方が大きいので、張力により鎖は全体として伸長し、張力曲線にプラトーが現れる(図2(b))。プラトーの出現は、PNIPAM鎖を用いたAFM測定でレイリー不安定性の現れとして実験的に確認されていた。¹⁴⁾

2.2 PNIPAM水溶液の相分離

次に、溶液の相分離を調べるためにフローリー-ハギンズの高分子溶液理論に水和の効果を取り入れた会合溶液の自由エネルギー

$$\beta \Delta F = N_{fw} \ln \phi_{fw} + \sum_{i,j} N(i, j) \ln \phi(i, j) + \beta \sum_{i,j} \Delta A(i, j) N(i, j) + \chi(T) \phi(1-\phi) \Omega \quad (2)$$

を考察する。ここで、 N_{fw} は自由水の分子数、 ϕ_{fw} はその体積分率、 $N(i, j)$ は溶液中に存在するインデックス (i, j) で指定された水和タイプの高分子鎖の数、 $n(i, j)$ 、 $\phi(i, j)$ はその分子量と体積分率、 $\Delta A(i, j)$ は式(1)から得られる単一鎖の自由エネルギー、 $\Omega \equiv V/a^3 = nN + N_0 = \sum n(i, j) N(i, j) + N_{fw}$ は格子セルの総数(N は高分子の本数、 N_0 は溶媒分子数)、 $\chi(T)$ は背景に存在するvdW相互作用を表すフローリーの相互作用パラメータである。

自由エネルギーから化学ポテンシャルを求めると、相平衡条件やスピノダル条件を解析することができる。化学ポテンシャルは水和の平衡条件 $\Delta\mu(i, j) = \Delta\mu(1, 0) + (\sum \zeta j_\zeta) \Delta\mu_0$ を満たす。図3(a)には水和の協同性により相分離(スピノ

ダル) ループがどのように形状を変えるかを理論計算した結果を示す. すなわち, σ が減少するにつれて相分離ループの底の部分が平らになり, $\sigma=0.3$ あたりでほとんど水平になることが分かる. この水平部分はPNIPAM水溶液で観測される平坦なLCSTに対応する. このような考えに基づいてスピノダル線の理論計算と実験結果を比較した結果を図3(b)に示す. 分子量にはあまり依存せず, 20 wt%程度まで平坦なLCST曇点曲線が得られ, 実験データをうまく再現することが確認された.

3. 混合溶媒中の感熱性高分子

3.1 混合溶媒の基本的問題

高分子の成形加工プロセスではしばしば混合溶媒が用いられる. 溶媒を混合すると, それぞれの溶媒を混合組成で平均したような性質とは全く異なる新しい性質が現れる. 2種溶媒の混合に限ると, 混合効果は以下の3ケースに要約される. (1) 共良溶媒: 貧溶媒A, Bを混合することで良溶媒となる場合, (2) 共貧溶媒: 良溶媒A, Bを混合することで貧溶媒となる場合, (3) 臨界溶媒: 部分相溶する溶媒A, Bの臨界相溶点近傍の溶媒で良貧いずれの効果もある場合.

3.2 PNIPAM鎖の共貧溶媒性

PNIPAMの水溶液では第2溶媒(メタノール, THFなどの良溶媒)を混合するとLCST曇点曲線が急激に低温側にシフトする.¹⁶⁻¹⁸⁾ それぞれ単独では良溶媒であるが, 混合すると貧溶媒になるこの奇妙な現象は**共貧溶媒性**と呼ばれている. 共貧溶媒性の原因としては, (1) 溶媒間に量論的な水素結合複合体が形成され, 高分子が溶媒領域から排除

される(溶媒複合体形成), (2) 高分子鎖への水素結合に溶媒間で競合が生じる(競争的水素結合), (3) 水と第2溶媒との臨界点近傍で組成が揺らぐため高分子の凝集を強める(臨界揺動), などの説がある. メタノールの場合には(1)の複合体は水-メタノール間の水素結合(w-m)によるペンタゴン構造で, (2)では高分子-水(p-w), 高分子-メタノール(p-m)の水素結合の競合である. (3)はTHFの場合に可能性が指摘されている. 現在, 溶液, 架橋ゲル, ミクロゲル, 物理ゲルなどについて共貧溶媒性に関する多くの研究が進められている.

PNIPAMの場合, LCSTが極小となる溶媒組成が高分子の分子量に敏感に依存し, メタノール側に移動する(図5(b))ので, 共貧溶媒性が一定組成の溶媒複合体による(1)のメカニズムによるものとは考え難い. 我々は協同性のある選択吸着の考えに基づいて, 共貧溶媒性の分子論的起源を探った. 水/メタノール混合溶媒ではメタノール組成の増加とともに吸着分子が水からメタノールに置換されるが, 水素結合に協同性がある場合には分子を1個ずつ順に置換することが困難のため, 溶媒組成のわずかな差が鎖上では非線型に拡大される. その結果, 競合の最も強くなる組成では, 両者の吸着力が拮抗するため, いずれの溶媒も吸着困難になり, 鎖は脱水と状態で疎水性の凝集をする.

このような考えのもとに溶媒置換の競争吸着モデルを構築し, 鎖のコンホメーションを調べた.^{10,11)} 溶媒A, B分子と水素結合した高分子鎖の状態を, 長さ g 個の結合溶媒分子列の数を表す連鎖長の数分布 $\mathbf{j}^{\alpha} = \{j_1^{\alpha}, j_2^{\alpha}, \dots\}$, ($\alpha = A, B$)により記述し, 結合状態 $(\mathbf{j}^A, \mathbf{j}^B)$ である高分子鎖の数を $N(\mathbf{j}^A, \mathbf{j}^B)$ と表記することにする.(結合していないモノマーは上記のグロビュール部分*i*に対応する.) 高分子鎖に水素結合している溶媒分子の数と一本の高分子鎖上の水素結合サイト総数 n との比として, 水素結合率

$$\theta_{\alpha}(\mathbf{j}^{\alpha}) \equiv \sum_{\zeta=1}^n \zeta j_{\zeta}^{\alpha} / n \quad (\alpha = A, B) \quad (3)$$

を定義する. 結合された溶媒分子も含めた鎖のセグメント数は $n(\mathbf{j}^A, \mathbf{j}^B) \equiv n[1 + n_A \theta_A(\mathbf{j}^A) + n_B \theta_B(\mathbf{j}^B)]$ となる. また, 結合している溶媒分子の総数は $N_{b\alpha} = n \sum_{\mathbf{j}^A, \mathbf{j}^B} \theta_{\alpha}(\mathbf{j}^{\alpha}) N(\mathbf{j}^A, \mathbf{j}^B)$ である.

A成分を水, B成分をメタノールとして, 図5(a)では水と和度, メタノール和度の平均値(破線)と平均末端間距離

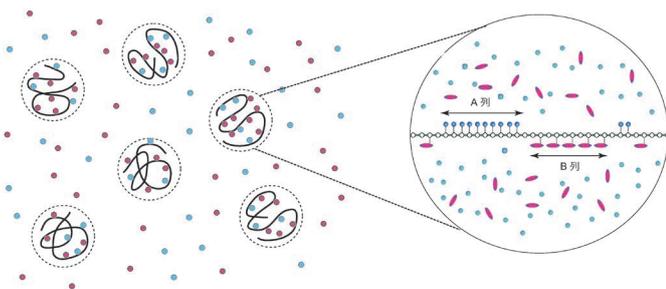


図4 水素結合性混合溶媒中の高分子による選択吸着のモデル. 溶媒成分間で競合が起こり, 水素結合に協同性がある場合には共貧溶媒性が出現する.

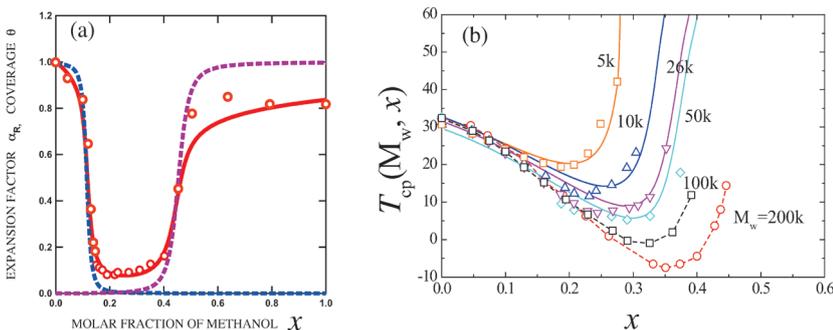


図5 (a) 水/メタノール混合溶媒中のPNIPAM鎖の末端間距離の膨張因子(実線)と水と和度(青点線), メタノール和度(赤点線)をメタノールのモル分率 x に対してプロットし, 実験データ(丸印)¹⁹⁾と比較したもの. 鎖の分子量から $n=10^5$, 溶媒の体積比を2とした. (b) LCST曇点曲線をメタノール組成に対してプロットし, 実験データ(記号)と理論計算(線)を比較したもの. 高分子の濃度は1 wt%に保つ. 各曲線は異なる分子量に対応する. 高分子量試料ほど相分離領域の拡大が著しい.

に関する膨張因子(実線)をメタノール組成に対してプロットし、理論計算^{10,11)}と巨大分子を用いた実験結果(丸印)¹⁹⁾とを比較検討してある。メタノールのモル分率が0.15あたりで急に脱水和しコイルは収縮する。凝集状態がモル分率0.4あたりまで続き、その後メタノールの本来の良溶媒性が回復して鎖は急激にコイル状態にもどる。競合組成で吸着総量が激減する様子が明らかで、この領域で実質的に溶媒置換が進行している。

3.3 PNIPAM水溶液の共貧溶媒性と相分離領域の拡大

PNIPAM水溶液のLCST型曇点曲線は、良溶媒性の第2溶媒(共溶媒)の混合により急激に低温シフトする。¹⁶⁻¹⁸⁾ 図5(b)中の記号はPNIPAMの水/メタノール混合溶媒中の曇点曲線を異なる分子量の高分子について測定したものである。混合系ではp-w, p-m, w-mの3種の水素結合が競合するが、曇点温度が最低になるメタノール組成は高分子の分子量に依存するので、メタノールと高分子との相互作用(p-m)が主要因であることが分かる。メタノールは良溶媒なので、過剰領域では本来の良溶媒性を回復する。

これらの共貧溶媒性相分離挙動を説明するため、式(2)に習って高分子P、主溶媒A、共溶媒Bの3成分高分子溶液モデルに溶媒分子と高分子との協同性水素結合を取り入れた溶液モデルを用いて相分離の解析を行った。²⁰⁾ 水素結合に関する会合平衡条件を用い、ギブスの安定性限界条件よりスピノダル線を求めてメタノールの体積分率 v_m (モル分率 x)の関数として計算し、実験と比較した²⁰⁾(図5(b)の細線)。

純水中の相分離ループからはLCSTの共貧溶媒性を反映した相分離領域の下方シフト(LCST共貧溶媒性)がみられ、低温領域の相分離ドームでは急激な相分離領域の上方拡大(UCST共貧溶媒性)がみられた。LCSTが最小になるメタノール組成をPNIPAMの分子量に対してプロットすると、高分子量の極限ではLCSTと低温側のUCSTが融合した二重臨界点(DCP)が出現し、さらに高分子量では砂時計型の相分離領域になる。

このようなPNIPAM鎖を化学架橋したゲルでは、通常の温度誘起体積相転移の他に共貧溶媒性に基づく溶媒誘起再帰体積相転移が観測される。溶液と異なる点は、ネットワークの弾性に基づく自由エネルギーが存在する、連鎖長の上限が架橋点間分子量で制限されることなどで、鎖の選択吸着、競合水素結合、混合エントロピーの変化などの概念はそのまま有効であることが分かった。²¹⁾

4. テレケリック会合高分子水溶液の相分離とゾル-ゲル転移

PEOやPNIPAMの両末端を疎水基(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)では、主鎖部分への水和と、末端疎水基の凝集によるミセル形成とが共存する。ミセルは高分子の架橋点となるので、疎水凝集によりネットワークが形成される。水和が疎水基の凝集を

妨げる場合には、架橋のために脱水和が必要なので高温でゲル化する。水和と疎水凝集が干渉しない場合には低温でゲル化する。いずれの場合も高温で相分離するLCST型相分離現象が見られる。

4.1 相分離とゲル化の共存

我々は、新規に合成されたtel-PNIPAMを用いた熱測定、²²⁾曇点測定、²²⁾蛍光測定、²³⁾光散乱、²⁴⁾レオロジー測定、²⁵⁾中性子散乱、²⁶⁾等の実験結果を参考にして、tel-PNIPAM水溶液の凝集構造や相分離現象、ゾル-ゲル転移について、詳細は省略するが、水和高分子溶液の自由エネルギーの式(2)に末端鎖間の多重架橋を取り入れた会合溶液の自由エネルギーによる解析を行った。²⁷⁾

その結果、低濃度では単鎖ループが凝集した花型のミセル(フラワーミセル)が出現し、濃度増加とともにミセル間を結合するブリッジ鎖が増加し、ある臨界濃度でネットワークが系全体にパーコレートしたゲル構造に至るゾル-ゲル転移が存在することが分かった。また、水和度 θ や連鎖長 ζ 、会合体の分子量分布、ゲル化点、スピノダル線を計算し、実験結果と比較した。図6は高分子の分子量によりLCST線(実線)とゾル-ゲル転移線(点線)がどのように変化するか調べた結果で、PEOのランダム水和(左図)とPNIPAMの協同水和(右図)の違いが著しい。²⁷⁾ 疎水性の末端会合により平均分子量が増加するために混合エントロピーが減少し、ホモポリマーと比べて相分離領域が拡大する(会合誘起相分離)。

主鎖がPEOの場合(図6左)の曇点曲線の低温側へのシフトについては一挙に100°C程度下がることが実測されている。これに連動して低温側のUCSTスピノダル線が上昇してくるので、両者がちょうど接触する二重臨界点に対応する分子量が存在することが予測される。また、同一長の末端鎖 $n=12$ について異なる分子量の主鎖の曇点シフトを観測すると、低分子量ほど低温シフト量が多い、つまり

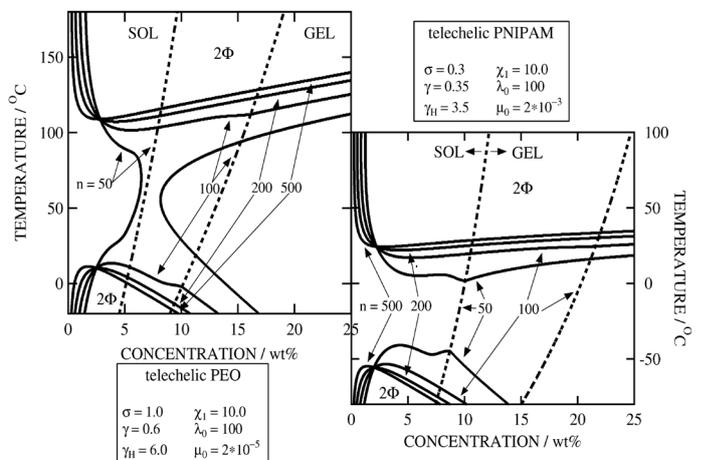


図6 (左)異なる分子量のtel-PEO水溶液における相転移の理論計算。曇点曲線(実線)、ゾル-ゲル転移線(点線)。末端会合による曇点の低下は低分子量鎖の方が大きい。最小分子量($n=50$)ではLCSTとUCSTが合体して砂時計型の相分離領域になっている。(右)同、異なる分子量のtel-PNIPAM水溶液における相転移の理論計算。tel-PEOとは異なり、低下量は少なく、二重臨界点は出現しない。

相分離し易いことが知られている。このような分子量に関する逆転現象は、低分子量の主鎖ほど末端鎖の数濃度が大きくなるので平均的に大きな会合体を形成するということが説明できそうである。

一方、tel-PNIPAM水溶液(図6右)に関しては、末端疎水化によるLCSTの低下は5-10°C程度に留まる。^{22,24)} DSC吸熱ピークの位置は32°Cでホモポリマーと同一なので、iCG転移温度は疎水化により変化しない、すなわち末端会合により感熱性は影響を受けないことが分かる。

4.2 溶液の会合構造

tel-PNIPAM水溶液では、相図変化に加えて特徴的な溶液の会合構造や物性が発現される。tel-PNIPAM水溶液の超小角中性子散乱(USANS)強度の温度変化(10~40°C)と濃度変化(1, 10, 50 g L⁻¹)の測定結果²⁶⁾を説明するために、PNIPAMの感熱性を考慮したフラワーミセルと、それらがさらに会合した高次構造(メソグロビュール)形成に対するモデルを構築し、実験結果の解析を行った。²⁶⁾ 図7に実験結果(○印, 濃度 $c = 10 \text{ g L}^{-1}$)とモデル計算(細線)の比較を示す。USANSデータと理論結果が非常によく一致していることが分かる。詳細な解析により以下のような構造形成が起こっていることが明らかとなった。

10~20°C領域では会合数30程度のフラワーミセルを形成し、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。

20~30°C領域では、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、フラワーミセルが2~3

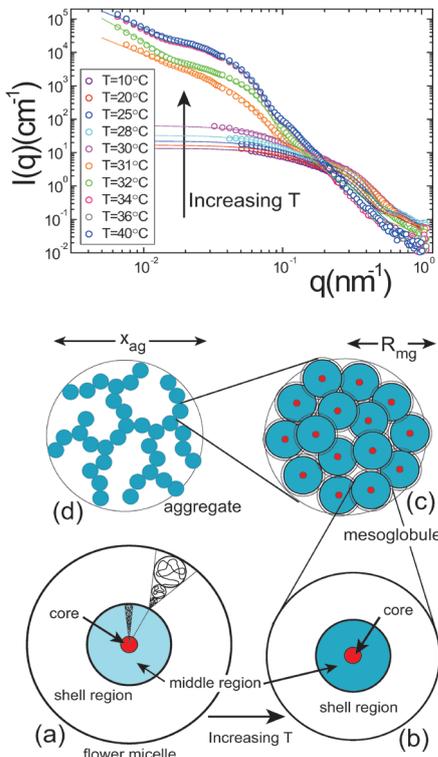


図7 テレケリックPNIPAM重水溶液の中性子散乱測定(記号)と理論解析(細線)。(上図)濃度 $c = 10 \text{ g L}^{-1}$ 溶液の散乱強度 ($T = 10 \sim 40^\circ\text{C}$)。 (下図) (a) フラワーミセル, (c) メソグロビュール, (d) フラクタル会合体。

個程度集まった凝集体を形成する。

31~32°C領域では、ミセルが80個程度凝集したメソグロビュールを形成し、温度上昇ととも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する。

34~40°C領域では、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。このため溶液は白濁するだけでマクロな相分離には至らない。

5. テレケリック会合高分子水溶液のレオロジー

テレケリック会合高分子水溶液は、常温、準濃厚領域(1~5 wt%)においてゲル形成に伴って興味深い粘弾性を示す。ネットワーク中の1本の鎖に注目すると、熱運動や変形、流動による外力の影響で3状態の間の組み替え運動が起こっている。すなわち、隣接架橋点を結合するブリッジ鎖、片末端が架橋点から引き抜かれ自由に運動する自由末端鎖(ダングリング鎖)、および両末端が同一の架橋点に結合したループ鎖の間の組み替え運動である。3状態の中でネットワークの張力を伝播できるのはブリッジ鎖だけであり、他の2状態は溶媒との弱い摩擦力を出すだけである。このため、ブリッジ鎖は弾性的有効鎖と呼ばれている。

このように、準濃厚領域での際だった粘弾性はブリッジ鎖の張力によるものなので、図8に示すようにネットワーク中の1本のブリッジ鎖に注目し、そのブラウン運動を記述するランジバン運動方程式をたて、これを末端ベクトル \mathbf{r} の指定されたブリッジ鎖の確率分布関数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ と片末端が解離したダングリング鎖の確率分布関数 $\phi(\mathbf{r}, t)$ に対する時間発展方程式に変換することにより、組み替えネットワークの2状態遷移基本方程式を得た。^{28,29)} (ループ鎖は粘弾性の絶対値を低下させるだけで、緩和や剪断速度依存性には効かないので省略した。)

ブリッジ鎖の生成消滅を記述する方程式は

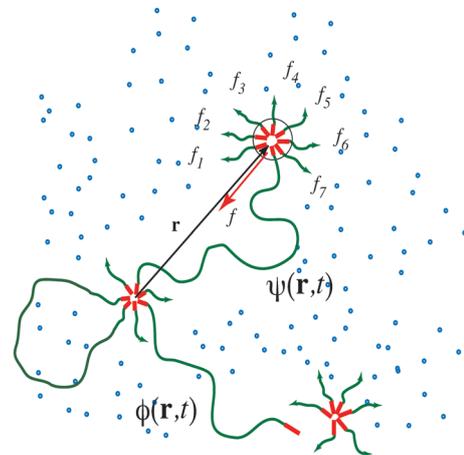


図8 テレケリック会合高分子ネットワーク中のブリッジ鎖、ダングリング鎖、ループ鎖の間の流動による変換。ブリッジ鎖の末端にあるミセルに注目して、そのブラウン運動を張力を用いて記述する。

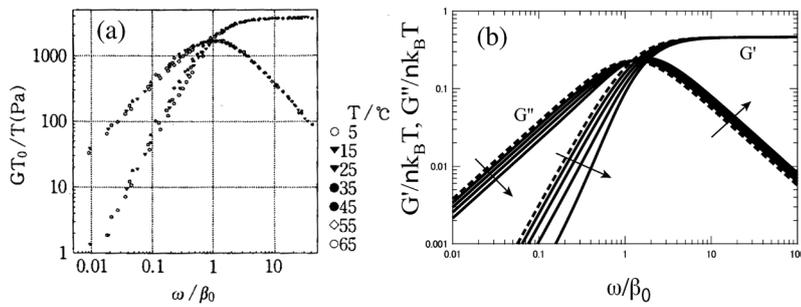


図9 (a) tel-PEO (C16/35) 3 wt% 水溶液の複素弾性率.³⁰⁾ 異なる温度での測定データを振動数軸に沿って平行移動し、基準温度 (5°C) のデータに重ねてマスター曲線を得る。(b) 架橋点 (疎水凝集ミセル) の揺動と拡散を取り入れて計算した複素弾性率。揺動により低振動数領域でのソフトニングと同時に、高振動数領域での損失弾性率の微小な増加が見られる (矢印)。

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot [\mathbf{v}(t) \psi(\mathbf{r}, t)] = -\beta(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) + \alpha(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

となる。ここで、 $\beta(\mathbf{r})$ はブリッジ鎖の解離確率、 $\alpha(\mathbf{r})$ はダンダリング鎖からブリッジ鎖への再結合確率、

$$\mathbf{v}(t) = \bar{\mathbf{v}}(t) - D[\nabla \ln \psi(\mathbf{r}, t) + \mathbf{f}/k_B T + \nabla \ln(\beta(\mathbf{r})/\alpha(\mathbf{r}))] \quad (5)$$

はベクトル \mathbf{r} の時間変化で、アフィン変形の部分は変形テンソル $\hat{\lambda}(t)$ を用いて $\bar{\mathbf{v}}(t) = (d\hat{\lambda}(t)/dt) \cdot \hat{\lambda}(t)^{-1} \mathbf{r}$ と表せる。拡散定数 $D \equiv k_B T / \zeta_m$ で表された拡散項はミセルの揺動による拡散効果である。鎖の張力 \mathbf{f} は非線型伸長効果を取り入れるため

$$\tilde{\mathbf{f}}(\tilde{r}) \equiv \frac{f a}{k_B T} = 3\tilde{r} \left[1 + \frac{2}{3} A \frac{\tilde{r}^2}{1 - \tilde{r}^2} \right] \quad (6)$$

の形に仮定した。振幅 A は非線型伸び切り効果を表し、 $A=0$ はガウス鎖に、 $A=1$ はランジバン鎖になる。($\tilde{r} = r/na$ は全長で規格化した末端距離。) また、ブリッジ鎖の解離確率は張力による引き抜き効果を取り入れて、2次の結合 $\beta(\mathbf{r}) = \beta_0(T) [1 + g \tilde{\mathbf{f}}(\tilde{r})^2]$ の形を仮定する。ダンダリング鎖 $\phi(\mathbf{r}, t)$ の時間発展も同様な方程式で書けるが、鎖の緩和時間が十分に速ければ、平衡分布と仮定して良いだろう。

5.1 線型粘弾性

図9(a)には tel-PEO 水溶液³¹⁾ の実測粘弾性マスター曲線を示す。線型複素弾性率は架橋寿命 τ を緩和時間とする単一緩和のマクスウェル液体に近い。基準温度 (5°C) にデータを重ねることにより、緩和時間は末端鎖解離のためのポテンシャル障壁 ΔF (C16 の場合は $\approx 64 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度) で決まる活性化タイプの温度依存性を示すことが分かった。弾性率の絶対値は弾性的有効鎖の平均数に比例し、高濃度では総鎖数の約60%が有効鎖である。図9(b)には、拡散項を含む式(4)を数値計算して求めた複素弾性率を示す。²⁹⁾ ブラウン運動の効果は低振動数領域でのソフトニングと、高振動数領域での損失弾性率の微小な増加に見られる。

5.2 非線型粘弾性

次に、非線型定常粘性率を調べるため、剪断流動場 $\lambda_{x,y}(t) = \dot{\gamma} t$ のもとで基本方程式(4)の定常解を求めた。任意の剪断速度 $\dot{\gamma}$ で解析解を求めることは困難なので、アフィン網

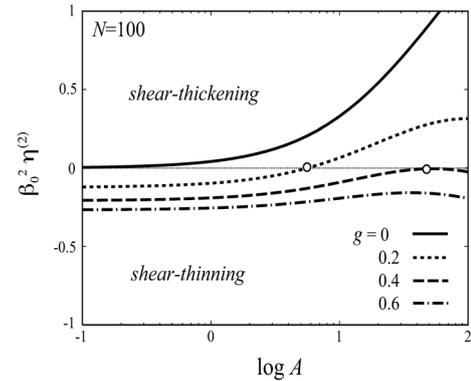


図10 張力の非線型性パラメータ A に対してプロットした非線型粘度係数。各曲線は主鎖と末端鎖の崩壊確率の間の結合係数 g を変化させてある。

目に関する数値計算と平行して $\dot{\gamma}$ によるべき展開で級数解を求める。その結果、非線形定常粘性率 $\eta(\dot{\gamma})$ は、 $\dot{\gamma}$ の関数として増大し (剪断シックニング)、極大を示した後に急激に減少することが分かった。また、 $\dot{\gamma}$ の大きい領域では一般に線形複素粘性率 $\eta(\omega)$ よりも大きいので、いわゆる **Cox-Merz 則** ($\omega = \dot{\gamma}$ で比較すると線型と非線型の違いが現れず、 $\eta(\omega) = \eta(\dot{\gamma})$ となる経験則) が破れていることになる。

シックニングの理論判定には非線型粘度の展開式

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta(0) + \eta^{(2)} \dot{\gamma}^2 + \dots \quad (7)$$

における最低次の係数 $\eta^{(2)}$ の符号を調べ、 $\eta^{(2)} > 0$ の場合にはシックニング、 < 0 の場合にはシニングと判定した。図10にはこの粘度係数を張力の非線型振幅 A の関数としてプロットしてある。³²⁾ 結合定数 $g=0$ の場合には張力の強さに関係なく熱運動による解離確率のみで決まるので、非線型性ととも $\eta^{(2)}$ が単調に増大し、常にシックニングが起こりやすくなる。しかし、有限の g 、例えば $g=0.2$ の場合をみると、非線型性の弱い、すなわちガウス鎖に近い主鎖の場合には $\eta^{(2)}$ は負から正に符号を変えている。これは柔らかい鎖ではシニングが起こり、鎖が固くなるとともにシックニングに変わることを意味している。

5.3 剪断開始流

次に、時間依存する流動 (遷移流動) について調べよう。遷移流動には開始流、停止流、これらの組み合わせなどがあり、研究目的により種々の手法が駆使されている。ここでは長時間静置して平衡状態にある溶液に、時刻 $t=0$ で一定の剪断速度の剪断流を開始した場合について考察する。

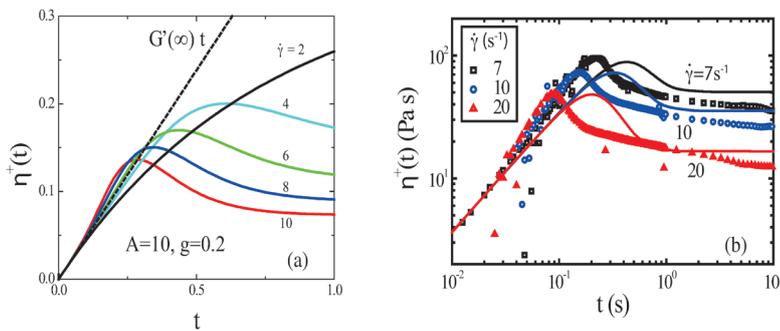


図11 (a) 剪断開始流における応力の流動硬化とオーバーシュート (理論計算). (b) tel-PEO 水溶液の剪断開始流中における剪断応力の時間発展について実験結果と理論を比較したものの。

このような初期状態のもとで組み替えアフィン網目の基本方程式の数値解析を行った。^{29,33)} 図11(a)には剪断応力を $\dot{\gamma}$ で割って求めた粘度の時間依存を示す。

初期過程では高振動数極限の弾性率 $G'(\infty)$ の傾きで応力が増大し、時間経過とともにこのベースラインから上方に離れ上に凹型の曲線に変化する。すなわち線型弾性よりも高い弾性を示すので、この現象は**流動硬化**と呼ばれている。流動硬化が起こるためには剪断速度がある程度大きくなければならない。(この図では $\dot{\gamma}=0.6$ 程度となっている。)その後、応力は極大値に達した後に定常値に漸近する。応力の極大現象は**応力オーバーシュート**と呼ばれる。応力オーバーシュートも剪断速度が臨界値(この図の場合 $\dot{\gamma}=3$)以上でないと出現しない。長時間極限の値(図11(a)の右端軸を切る点)は剪断速度とともに単調に減少しているのでシニング領域に属する。このようにして、応力オーバーシュートは定常粘度シニング領域に特徴的な過渡現象であると推測される。図11(b)はtel-PEO水溶液の剪断開始流下における応力の時間発展について、実験データ(記号)と数値計算(実線)とを比較したものである。³³⁾ 剪断速度の増加とともに流動硬化と応力極大が著しくなる様子が分かる。

これらのtel-PEOの結果とは対照的に、tel-PNIPAMでは主鎖の感熱性のためにiCG転移点近くまで温度を上げると感熱性のレオロジー応答が期待できる。この場合、末端鎖の解離時間に加えて、鎖のコンホメーション転移の特徴的時間が現れ、2つの時間スケールの違いにより両者が結合した2つの独立な運動モード(遅いモードと速いモード)が出現する。このモデルによる複素弾性率の理論計算の結果、マクスウェル要素とフォークト要素を直列に結合したバーガースモデル(4パラメータモデル)になることが示され、現象論に現れるパラメータと分子パラメータの関係が導出された。³⁴⁾ コンホメーション転移のタイムスケールが早い極限では遅いモードの緩和時間は末端基の解離時間に漸近し、速いモードは消失する。相転移と分子運動が複雑に絡んだ感熱レオロジーの研究は今後の課題である。

6. おわりに

感熱性高分子の水溶液に注目し、水和が分子コンホメーション、相転移、レオロジーにどのように反映するか概観

した。³⁵⁾ これらはこれまで単にそのように考えると多くの観測結果が矛盾なく説明できるという、いわば状況証拠的な説明にすぎなかったが、最近四方ら³⁶⁻³⁸⁾により広い振動数領域の誘電緩和測定による水和度 θ の定量評価法が確立され、測定結果と比較できるようになった。この測定法で生体高分子を含む多くの水溶性高分子の水和絶対量の温度変化がデータベース的に蓄積されるようになり、水溶性高分子の研究は新フェイズに突入した感がある。本稿で述べた水和の協同性や溶媒置換の概念は、そのままタンパク質の変性問題などの生体高分子の問題として読み替えが可能である。

一方、スピノダル線や選択吸着係数などは自由エネルギーの2階微分であるギブス行列要素で表せるが、これらの中には水和量 $\langle\theta\rangle$ のみならず、その揺らぎ量 $\langle(\Delta\theta)^2\rangle$ が含まれているので、揺らぎの直接測定が待たれる。さらに、iCG転移に要する時間、粘弾性を特徴付ける時間などの運動論的な問題の解析には、水和-脱水和の動的過程の直接測定も重要であり、これらについては今後の発展を待ちたい。

本研究は筆者が長年にわたり多くの研究者と共に行ったもので、そのすべての方々に感謝致します。特に、古賀毅氏、F. M. Winnik氏、松山明彦氏、庄司雅彦氏、印出井努氏には研究推進のための核心部において協力していただきました。改めて感謝の意を表します。

参考文献

- 1) G. N. Malcolm and J. S. Rowlinson: *Trans. Faraday Soc.* **53** (1957) 921.
- 2) S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata and M. Kaneko: *Polymer* **17** (1976) 685.
- 3) R. L. Cook, J. H. E. King and D. G. Peiffer: *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 3073.
- 4) T. Sun and J. H. E. King: *Macromolecules* **31** (1998) 6383.
- 5) A. Matsuyama and F. Tanaka: *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 341.
- 6) K. Tasaki: *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 8459.
- 7) S. Bekiranov, R. Bruinsma and P. Pincus: *Phys. Rev. E* **55** (1997) 577.
- 8) Y. Okada and F. Tanaka: *Macromolecules* **38** (2005) 4465.
- 9) X. Ye, Y. Lu, L. Shen, Y. Ding, S. Liu, G. Zhang and C. Wu: *Macromolecules* **40** (2007) 4750.
- 10) F. Tanaka, T. Koga and F. M. Winnik: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 028302.
- 11) F. Tanaka, T. Koga, H. Kojima and F. M. Winnik: *Macromolecules* **42** (2009) 1321.
- 12) B. H. Zimm and J. K. Bragg: *J. Chem. Phys.* **31** (1959) 526.
- 13) S. Fujishige, K. Kubota and I. Ando: *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 3311.
- 14) B. J. Haupt, T. J. Senden and E. M. Sevick: *Langmuir* **18** (2002) 2174.
- 15) R. G. de Azevedo, L. P. N. Rebelo, A. M. Ramos, J. Szydłowski, H. C. de Sousa and J. Klein: *Fluid Phase Equilibria* **185** (2001) 189.

- 16) H. G. Schild, M. Muthukumar and D. A. Tirrel: *Macromolecules* **24** (1991) 948.
- 17) F. M. Winnik, M. F. Ottaviani, S. H. Bossmann, M. Garcia-Garibay and N. J. Turro: *Macromolecules* **25** (1992) 6007.
- 18) F. M. Winnik, M. F. Ottaviani, S. H. Bossmann, W. Pan, M. Carcia-Gaibay and N. J. Turro: *Macromolecules* **26** (1993) 4577.
- 19) G. Zhang and C. Wu: *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 1376.
- 20) F. Tanaka, T. Koga, H. Kojima, N. Xue and F. M. Winnik: *Macromolecules* **44** (2011) 2978.
- 21) H. Kojima and F. Tanaka: *Soft Matter* **8** (2012) 3010.
- 22) X.-P. Qui, F. Tanaka and F. M. Winnik: *Macromolecules* **40** (2007) 7069.
- 23) P. Kujawa, F. Segui, S. Shaban, C. Diab, Y. Okada, F. Tanaka and F. M. Winnik: *Macromolecules* **39** (2006) 341.
- 24) P. Kujawa, F. Tanaka and F. M. Winnik: *Macromolecules* **39** (2006) 3048.
- 25) P. Kujawa, H. Watanabe, F. Tanaka and F. M. Winnik: *Eur. Phys. J. E* **17** (2005) 129.
- 26) T. Koga, F. Tanaka, R. Motokawa, S. Koizumi and F. M. Winnik: *Macromolecules* **41** (2008) 9413.
- 27) Y. Okada, F. Tanaka, P. Kujawa and F. M. Winnik: *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 244902.
- 28) F. Tanaka and S. F. Edwards: *Macromolecules* **25** (1992) 1516; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **43** (1992) 247; 272; 289.
- 29) F. Tanaka and T. Koga: *Macromolecules* **39** (2006) 5913.
- 30) T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie and D. Whittlestone: *J. Rheol.* **37** (1993) 695.
- 31) 正確には短鎖 PEO を数本ウレタン結合でつないだ高分子で HEUR (hydrophobic ethoxylated urethane) と呼ばれる。C16/35 は末端炭素数 16 個, 分子量 35 kg mol^{-1} の意味。
- 32) T. Indei and F. Tanaka: *Macromol. Rapid Comm.* **26** (2005) 701.
- 33) T. Koga, F. Tanaka, I. Kaneda and F. M. Winnik: *Langmuir* **25** (2009) 8626.
- 34) F. Tanaka: *J. Soc. Rheol. J.* **141** (2013) 179.
- 35) 紙幅の制限により本稿では割愛した理論計算の詳細, パラメータの評価の一部については, F. Tanaka: *Polymer Physics—Applications to Molecular Association and Thermoreversible Gelation* (Cambridge Univ. Press, 2011). 田中文彦『高分子系のソフトマター物理学』(培風館, 2013) を参照して頂きたい。
- 36) Y. Ono and T. Shikata: *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 10030.
- 37) Y. Ono and T. Shikata: *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 1511.
- 38) T. Shikata, M. Okuzono and N. Sugimoto: *Macromolecules* **46** (2013) 1956.

著者紹介

田中文彦氏： 専門は高分子物理学, 統計力学, レオロジー. 特に水溶性高分子や物理ゲルの相転移および粘弾性の理論モデル化.

(2014年9月27日原稿受付)

Phase Separation, Gelation, and Rheology in Aqueous Solutions of Temperature-Sensitive Polymers

Fumihiko Tanaka

abstract: The recent status of studies on the temperature-sensitive water-soluble polymers is briefly reviewed. The concept of cooperative dehydration, defined as simultaneous dissociation of the water molecules bound to a polymer chain in correlated sequences, has been applied to study the collapse transition and LCST phase separation of temperature-sensitive polymer, poly(*N*-isopropylacrylamide), in water and in mixed solvents of water and methanol. The transition becomes sharper as the cooperativity of hydration (dehydration) increases. The sharp depression by the LCST cononsolvency in the mixed solvents is shown to be caused by the competitive hydrogen bonding of water and methanol onto the polymer chains. The degree of hydration and of methanol binding, preferential adsorption coefficients, LCST cloud-point depression are theoretically calculated and compared with the experiments. The transient network theory is developed to study the dynamic-mechanical modulus, nonlinear stationary viscosity, time development of the shear stresses under start-up shear flows, etc. in networks formed by self-assembled telechelic hydrophobically-modified water-soluble polymers. The initial slope, flow hardening, and overshoot of the shear stress are studied in detail in relation to nonlinear stretching of the elastically active chains in the network.