

機関番号：14301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007~2010

課題番号：19350057

研究課題名 (和文) 感熱性テレケリック会合高分子の高次構造形成と運動

研究課題名 (英文) Structure Formation and Molecular Motion of Temperature-Responsive Telechelic Associating Polymers

研究代表者

田中 文彦 (TANAKA FUMIHIKO)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50107695

研究成果の概要 (和文)：

水溶性感熱高分子であるポリイソプロピルアクリルアミドを主鎖とし両末端に種々の疎水基を有する新規会合高分子 (テレケリック会合高分子) を合成し、それらの水溶液における高次会合構造と分子運動の中性子散乱測定を行い、結果を熱・統計力学的な手法で理論的に解明した。花型ミセル、メソグロビュール、ベシクル、ネットワーク、などの構造が解明された。これらの会合体中での単一鎖の分子運動、会合体全体の変形や流動現象をレオロジー的な手法で研究し、鎖の非線型伸長特性と緩和時間、粘性シッキング、歪硬化、応力極大、法線応力効果などとの関係を解明した。

研究成果の概要 (英文) : On the basis of poly(N-isopropylacrylamide) chains, new telechelic polymers carrying various functional groups at the chain ends were synthesized. Their dilute solution properties were measured. Their self-assembled structures, such as flower micelles, mesoglobules, networks, etc were studied by neutron scattering and theoretical analysis. Nonlinear rheological properties, such as thickening, strain hardening, stress overshoot, banding etc were studied on the basis of transient network theory. Their molecular origin was clarified.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2008年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子物性、テレケリック感熱高分子、ポリイソプロピルアクリルアミド、共貧溶媒性、組み替えネットワーク、紐状ミセル、歪み硬化、応力極大、法線応力

1. 研究開始当初の背景

課題研究開始時期にポリアクリルアミド (PNIPAM) を主鎖とし、両末端に種々の疎水基

を有する新規会合高分子 (テレケリック会合高分子) が合成され、それらの希薄水溶液における相分離、コイル-グロビュール転移が

測定された (海外共同研究者 F.M. Winnik). これらの新しい展開を視野に入れ、テレケリック会合高分子の高次会合構造と分子運動の測定を行い、その結果を熱・統計力学的な手法で理論的に解明する目標を設定した. 高次会合構造には、花型ミセル、メソグロビュール、ベシクル、ネットワーク、など興味深いものがあり、これらの会合体中での単一鎖の分子運動、会合体全体の変形や流動現象には特有の様式があるので、中性子散乱実験で構造を解明すると同時に、レオロジー的な手法での研究を開始した. 主鎖の感熱性に注目して温度変化による構造や運動の制御・転換 (感熱レオロジー) を行うために「協同水和」の新概念を導入し、PNIPAM 特有の感熱性相転移の分子論的起源を解明する目標で研究を始めた.

2. 研究の目的

本課題の研究目的は、水溶性感熱高分子ポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) を主鎖とし、両末端に種々の疎水基を有する新規会合高分子 (テレケリック会合高分子) を合成し、それらの水溶液における高次会合構造を熱・統計力学的な手法で理論的に解明することである. ここで、高次会合構造とは、水溶液に特徴的な水和 (溶媒である水分子の高分子鎖への水素結合) と末端基間の疎水性凝集との共存や競合によって生じる種々の複雑な会合構造をさし、花型ミセル、メソグロビュール、ベシクル、ネットワーク、などが代表的なものである. さらに、これらの会合体中での単一鎖の分子運動、会合体全体の変形や流動現象をレオロジー的な手法で解明する. 主鎖の感熱性に注目して温度変化による構造や運動の制御・転換を行い、新規感熱性テレケリック鎖の工学、医学、薬学、農学などへの応用の可能性を探る.

3. 研究の方法

研究組織としては以下の編成で行った.

○京大グループ (理論計算, シミュレーション実行): 田中文彦 (代表者), 古賀 毅, 岡田幸典 (本申請で雇用予定の博士研究員), 修士課程大学院生 6 名, 印出井 努 (福井謙一記念研究センター)

○海外共同研究者: モントリオール大学 (カナダ) グループ (テレケリック会合高分子の合成) Francoise M. Winnik 教授, Piotr Kujawa 研究員, 大学院生数名

○日本原子力研究所グループ (中性子散乱実験): 小泉 智, 元川竜一

研究目標は

(1) 新規テレケリック会合高分子の合成とキャラクター化:

主鎖として感熱性高分子 PNIPAM とポリオキサゾリン (PiPOZ) の 2 種, 末端疎水基としてアルキル鎖 (C-), コレステロール (Ch-), ピレン (Py-) の 3 種を組み合わせ、種々の新規テレケリック鎖を合成する. 既に C-PNIPAM-C (M=12, 22, 35, 49K), Py-PNIPAM-Py (M=6, 11, 26K), Ch-PNIPAM-Ch (M=10, 20, 30 K) の合成には成功している. これらの希薄溶液中での会合体の構造を光散乱法, DSC 測定, 蛍光偏光解消法等で実験的に調べる. 相分離開始点 (曇点) を測定する. (以上カナダのグループ).

主鎖の連鎖性共同水和と末端基の会合を考慮した「高分子水溶液の統計力学モデル」(田中) をこれらの結果に適用し、コイル・グロビュール転移曲線、ならびに LCST 型の曇点曲線を計算する. 末端基の凝集ミセルにより架橋されたネットワークの生成の問題に「多重架橋可逆ゲル理論」を適用し、ゲル化曲線を計算する. 結果をカナダグループの実験データと比較することにより、主鎖の個性が会合構造にどのように反映するか、末端基の凝

集力が転移曲線にどのように影響するか、等の問題が解明できる。さらに、これらの理論研究により、高分子系に特徴的な水素結合の現れ方（相関と連鎖）に関する基本的な知見が得られる。既にアルキル鎖に関しては解析の一部を原著論文として報告している（田中、岡田）。

(2) 上記(1)の高分子試料を用いて、水和構造と会合体形成との関係に注目しながら、種々の温度で（超）小角中性子散乱（USANS）の実験を行う（日本原子力研究所：小泉、元川）。会合体ミセル（主として花型ミセル）の構造因子の計算、ならびに会合体間の相関を乱雑位相近似（RPA）で取り込んだ散乱関数の計算を行い（田中、古賀、印出井、岡田）、散乱強度のプロファイルを解析することにより、高次会合構造を解析する。また、LCST以上の高温領域で出現する巨大サイズ（数百nm）の安定会合体（メソグロビュール）の構造解析を行い、安定化の分子機構を解明する。

(3) ネットワーク架橋点の揺動と拡散：

さらに、ゲル中でのテレケリック鎖の運動に対してレオロジー的なモデル構築を行い、架橋ミセルからの鎖端の引き抜き運動、自由端の再結合運動を解析する。末端にピレン基のついたPNIPAMで偏光測定を行うと分離再結合の頻度やミセル内での滞在時間が実測できるので、理論モデルとの比較により新たな知見が得られる。とくに架橋多重度が低い系では、末端が引き抜かれた瞬間に架橋点は大きく反動（リコイル）し、通常のゴム弾性におけるアフィン変形の仮定は成立しない場合が多い。我々は最近アフィン変形仮定を取り除いた一般的な「非アフィン組み換えネットワークの理論モデル」を構築した（田中、古賀）。この理論により、架橋点の平均揺動範囲と長時間拡散運動の解析ができるよう

になった。主鎖側から見ると、これは特定の鎖がネットワークの母体に連結しながら、架橋点に末端鎖の結合分離を繰り返して運動するテレケリック鎖特有の新しい運動モード（尺取り運動）に対応する。尺取り運動は線形粘弾性は勿論、非線形定常粘度のシッキング現象、スタートアップ流における応力オーバーシュート現象等に影響を及ぼす。例えば複素弾性率のCole-Coleプロットは低振動数領域で半円形からずれ、レムニスケードに近くなる。揺動効果が大きいほどずれは大きいので、測定結果から架橋点の運動が推測できる。今回の申請にあたり、これらの理論を分子レオロジーの視点から統合し、さらに計算を進める。

(4) 会合体の変形と流動の解析、他：

理論とシミュレーションを相補的に展開することにより、ネットワーク全体の流動特性（シッキングとオーバーシュート）、シェアバンディング、高剪断速度での破断現象の研究に入る。巨視的な流動特性と分子運動との関係を分子論的な視点を離れずに解析する。

さらに、以上の研究で得られた基本的な知見を、テレケリック高分子と界面活性剤との相互作用の研究に応用する。高分子サイドからみると微量の活性剤添加により複合体が形成され、ゲル化点が移動するとともに粘弾性が変化するので、物性の制御に応用できる。また、界面活性剤サイドからみると、エマルジョン液滴のテレケリック鎖による架橋、紐状ミセルとテレケリック鎖混合系の複合粘弾性を研究することになる。

4. 研究成果

両末端がアルキル鎖および種々の官能基で修飾された感熱性テレケリック鎖が合成

された(F. M. Winnik). C18-PNIPAM-C18(M=12, 22, 35, 49K)の純水中ならびに水/メタノール混合溶媒中での相分離開始点(曇点) LCSTを測定し, 末端会合効果ならびに共貧溶媒性の起源を解明した. これらの高分子の希薄溶液における高次会合構造を中性子散乱法で計測し(小泉, 元川), 結果を理論解析して構造パラメータに関する知見を得た(古賀, 田中). 競合水素結合による理論計算と比較検討することで共貧溶媒性の分子メカニズムを解明した(田中). 協同水和による架橋ゲルの体積相転移の理論的研究を行い, 未解決であった高温凝集型不連続相転移の分子メカニズムを解明した(田中, 小島). 主鎖の連鎖性協同水和と末端基の会合が共存するような溶液について「高分子水溶液の統計力学モデル」を構築し, コイル・グロビュール転移曲線, ならびに LCST 型の曇点曲線を計算することで主鎖ならびに末端基の効果を解明した(田中, 岡田, 古賀).

非アフィン組替えネットワーク理論(田中, 古賀)と分子シミュレーション(古賀)を用いて, 上記のテレケリック鎖ゲルの流動特性(シックニングとオーバーシュート), 法線応力効果, 剪断バンディング, 高剪断速度での破断現象の研究を行った. テレケリックポリエチレンオキシドを用いて剪断開始流における応力の経時変化を測定し, 結果を比較した(金田). オーバーシュートの起こる時間と剪断速度との関係を見出した.

界面活性剤準濃厚溶液における絡まりあった紐状ミセルの流動特性, 特に粘弾性と緩和時の実験結果を説明するため, すり抜け, 組み替えが可能な環状鎖モデルを構築し, トポロジー的な視点からレオロジーの解析を行った(田中). 緩和時間が濃度とともに減少する奇妙な現象が解明された

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

- ①Tanaka, F; Koga, T; Kojima, H; Winnik, F.M, Hydration and Phase Separation of Temperature-Sensitive Water-Soluble Polymers, Chinese Journal of Polymer Science、査読有、Vol.29、2011、pp.13-21
- ②F.Tanaka, Transient Network Theory of Wormlike Micelles: Topological Force Accelerates Relaxation, Langmuir、査読有、Vol.26、2010、pp.5374-5381
- ③F.Tanaka, T.Koga, H.Kojima, F.M.Winnik, Temperature- and Tension-Induced Coil-Globule Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) Chains in Water and Mixed Solvent of Water/Methanol, Macromolecules、査読有、Vol.42、2009、pp.1321-1330
- ④F.Tanaka, T.Koga, F.M.Winnik, Temperature-Responsive Polymers in Mixed Solvents: Competitive Hydrogen Bonds cause Cononsolvency, Phys. Rev. Lett.、査読有、Vol.101、2008、pp.028302[1-4]
- ⑤T.Koga, F.Tanaka, R.Motokawa, S.Koizumi, F.M.Winnik, Theoretical Modeling of Associated Structures in Aqueous Solutions of Hydrophobically Modified Telechelic PNIPAM Based on a Neutron Scattering Study, Macromolecules、査読有、Vol.41、2008、pp.9413-9422

[学会発表] (計 66 件)

- ①田中文彦, 鈴木圭史, 紐状ミセルの組替えネットワークモデル: 理論とシミュレーション、第 58 回レオロジー-討論会、2010 年 10 月 4 日、仙台国際センター
- ②Tanaka, F, Transient Network Theory of Wormlike Micelles: Topological Force Accelerates Relaxation, PRCR-5、2010 年 8 月 4 日、北海道大学
- ③田中文彦、感熱高分子水溶液の相分離とレオロジー、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 27 日、パシフィコ横浜
- ④田中文彦, 小島広之, 古賀毅, Françoise M. Winnik、溶媒混合による感熱高分子水溶液の曇点移動、第 58 回高分子討論会、2009 年 9 月 16 日、熊本大学
- ⑤田中文彦, 古賀毅, ウイニク フランソワーズ、水-メタノール混合溶媒中における PNIPAM 鎖への競合的水素結合と「共貧溶媒性」の発現、第 57 回高分子学会年次大会、2008 年 5 月 28 日、大阪市立大学

[図書] (計 3 件)

- ①Fumihiko Tanaka, Cambridge University

Press, Polymer Physics: Applications to
Molecular Association and Thermoreversi-
ble Gelation、2011年、388 ページ

[その他]
ホームページ等
<http://softmatter.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 文彦 (TANAKA FUMIHIKO)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50107695

(2) 研究分担者

古賀 毅 (KOGA TSUYOSHI)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80303866

金田 勇 (KANEDA ISAMU)
酪農学園大学・酪農学部・教授
研究者番号：30458129

(H19～H21)

小泉 智 (KOIZUMI SATOSHI)
日本原子力研究開発機構
・先端基礎研究センター・研究主幹
研究者番号：00343898

(H19)