

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 Dynamics of Heat-Sensitive Telechelic 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：感熱高分子，ポリイソプロピルアクリルアミド，混合溶媒，共貧溶媒性，塩析，フッ化炭素テレケリック鎖，組替えネットワーク，シックニング

1. 研究計画の概要

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(PNIPAM)を主鎖とし，両末端に種々の疎水基(とくにフッ素化炭素の短鎖)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，それらの水溶液中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．また，ネットワークを形成する濃度領域でレオロジー物性の測定を行い，結果を理論解析，分子シミュレーションを用いて解析する．具体的には

(1) PNIPAMの水/メタノール混合溶媒中における共貧溶媒性(鎖の再帰コンホメーション転移と曇点降下)の分子論的な起源を解明する．これにより，混合溶媒系の選択吸着に関する基礎的な知見が得られ，他の混合溶媒系に応用できる．本系では混合溶媒のモル分率が0.35あたりで貧溶媒性が顕著であり，メタノール過多領域では本来の良溶媒性を回復する．初期勾配(曇点降下係数)と極小組成を分子パラメータを用いて表現する．(カナダグループとの共同研究)

(2) 新規テレケリック会合高分子の合成と

キャラクタリゼーション：主鎖として感熱性高分子 PNIPAM とポリオキサゾリン (PiPrOx) の 2 種，末端疎水基としてアルキル鎖(C-)，フッ化炭素(F-)の新規テレケリック鎖を合成する．それらの希薄水溶液物性を測定する．順濃厚領域での溶液構造，流動特性を測定し，ネットワークの物性を分子論的に解明する．(カナダグループとの共同研究)

2. 研究の進捗状況

(1) 共貧溶媒性の解明：水分子とメタノール分子の高分子鎖への競争的水素結合吸着が原因であり，競合が最も激しくなる溶媒組成で水分子とメタノール分子を合わせた総吸着量(水素結合数)が最小になるために起こることを，理論モデルと実験結果との比較により論証した．バルクの組成のわずかな差が鎖上では非線型に拡大されること(非線型増幅効果)を確認した．これらの結果は現在水素結合する混合溶媒系に広く適用できる選択吸着溶液理論としてまとめつつあり，今後水溶液系の解析に基本的な知見を提供するものと予測している．

(2) 感熱レオロジー： 末端フッ素化テレケリック鎖 (F18-PNIPAM-F18) 水溶液の温度コントロール下でのレオロジー測定を精密に行い、新規特性を解明する (準備中)。フッ化炭素はアルキル鎖より疎水性が強いので凝集力が強く、感熱温度 (32°C) まで架橋が持続する。一方、主鎖 PNIPAM はコンホメーション転移を起こすので、25°C 付近で流動特性がシャープに変化することが予測される (感熱レオロジー)。コンホメーション転移の起こる鎖からなるネットワークの線型粘弾性の理論計算は既に完了している。

(3) 組替えゲルのレオロジー： これらのテレケリック鎖の準濃厚溶液の流動特性を測定し (四方)、非線型粘弾性 (シックニング)、剪断開始流における応力オーバーシュート、歪み硬化、応力緩和などのレオロジー的特性を「組替えネットワーク理論」により分子論的に研究している (田中, 古賀)。法線応力の非線型効果について、特に第2法線応力の符号反転について新発見があった (古賀)。

3. 現在までの達成度

②概ね順調に進展している。

(理由)

共貧溶媒性については競合水素結合で主要実験結果を説明出来るが、水-メタノール間の水素結合の効果を見積もる仕事が残っている。塩析効果については数値計算による解析に基づいて、なお一層の研究が必要である。剪断流についてはシックニング、歪み硬化、応力オーバーシュートの分子機構を解明できた。法線応力に関する新発見があった。紐状ミセル水溶液の緩和機構に関する新モデルを提案している。

4. 今後の研究の推進方策

混合溶媒中での架橋ゲルの体積相転移に共

貧溶媒理論を適用し、再帰体積相転移を説明する予定 (小島, 田中)。PNIPAM と PiPrOx との塩析効果の実験的結果の相違 (Winnik) から、アニオンが鎖にバウンドされる様子が分かるので、これらの実験結果を説明する理論計算を行う予定。感熱線付近でのネットワークのレオロジーについては実験 (四方) が進行中であるので、コンホメーション転移を伴う組替えネットワーク理論モデルを構築して準備を完了している (田中)。紐状ミセルとテレケリック鎖とのレオロジー的相互作用を研究するため、ミセルの緩和機構を解析するすり抜け鎖モデルを展開した (田中)。紐の絡まり合いによるトポロジー力により緩和が加速されるので、トポロジー力の基本的性質を分子シミュレーションで研究し始めている (鈴木, 田中)。これらの知見をもとに組み替えやすり抜けが起こる絡み合い系のレオロジー理論を構築する計画である。

5. 代表的な研究成果

(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 12 件)

① T. Koga, F. Tanaka, I. Kaneda and F. M. Winnik, Stress Buildup under Shear Flows in Self-Assembled Transient Networks of Telechelic Associating Polymers, *Macromolecules* 25(15) (2009) 8626-8638

② F. Tanaka, Transient Network Theory of Wormlike Micelles: Topological Force Accelerates Relaxation, *Langmuir* 26(8) (2010) 5374-5381

〔学会発表〕 (計 10 件)

① 田中文彦, 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

② 古賀毅, 組み替えネットワークの法線応力効果 II, 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月 17 日, 熊本大学

〔図書〕 (計 1 件)

① 田中文彦, 裳華房, ソフトマターのための熱力学, 2009, 252 ページ