

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18068010

研究課題名（和文） ゾル・ゲル転換の分子機構

研究課題名（英文） Molecular Mechanism of Sol-Gel Transformation

研究代表者

田中 文彦（タナカ フミヒコ）

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：ゾル・ゲル転移，両末端疎水化（テレケリック）高分子，水和とミセル架橋，混合溶媒によるゾル・ゲル転移点の移動，共貧溶媒性，組替えゲルの粘弾性，剪断流のシックニング現象，応力極大

#### 1. 研究計画の概要

統計力学的理論解析及びレオロジー理論解析に基づいて，高分子溶液（融液）のゾル・ゲル転換の基本特性を解明することにより，転移特性を制御する方法を開発する．また，モデル物質を用いてそれらの制御法を実験的に確認する．

(1) ゲル化点（特に温度）の制御：ゲル化温度  $T_g$  や濃度  $c_g$  が会合基や官能基の数，配置，結合強度にどのように依存するかについて統計熱力学を基礎にした理論解析を行い，その予測を実験的に検証する方法を考案する．これにより，ゾル・ゲル転移温度の人工移動，高温ゲルと低温ゲル間の反転，再帰ゾル・ゲル・ゾル転移などが分子設計で可能になる．

(2) 転換幅（鋭さ）の制御：ゲル化点で弾性率がどのような鋭さで立ち上がるかを，複素弾性率（弾性的に有効な鎖の数）の理論計算で予測する．例えば，水素結合基の数と鎖上の配置を工夫し，水素結合架橋ゴムの転移温度幅が狭く鋭い転移にできれば，製造工程（ゾル状態）では加工しやすく，使用時（ゲル状態）には強固なゴムが開発できる．

(3) 転換速度の制御：任意の初期条件からゲル化点に到達するまでの時間，ゲルの融解に要する時間を分子動力学的な視点から研究を行い，架橋反応のダイナミックスや反応速度を温度や外力印加でコントロールする分子

機構を解明する．ゲル化に要する時間が短縮できれば転換に要する時間が節約できる．逆に，ゲルの融解に要する時間を遅延させることができれば薬物の徐放に応用できる．

(4) ゾル・ゲル転移点での流動制御：非線型定常粘度のシックニング-シニング特性，剪断開始流の歪み硬化，応力ピークなどの分子論的メカニズムを解明することにより，非線型流動特性を制御する．

#### 2. 研究の進捗状況

海外協同研究者の Winnik 研において種々の末端基（疎水性，親水性）を有する分子量の制御された新規感熱性高分子ポリイソプロピルアクリルアミド（PNIPAM）が合成され，水溶液（濃度  $c=0.5 \text{ g L}^{-1}$ ）の DSC による吸熱曲線（脱水和のエンタルピー測定）ならびに曇点曲線の分子量依存性が測定された．疎水基の場合には高濃度で凝集によりゲル化することが確認された．これらの結果を「会合高分子溶液理論」により解析し，末端基が水和に及ぼす効果，環状トポロジーの効果を分子論的に解明した．

PNIPAM 架橋ゲルについて，水和の協同性が強い場合には非イオン性であっても不連続な体積相転移が生じることを理論モデルを用いて示した．水/メタノール混合溶媒中では，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起こり、競合が最も激しくなる溶媒組成で吸着量（水素結合数）が最小になるために体積相転移が再帰的に起こることを、理論モデルと実験との比較により示した。第2溶媒がメタノールの場合にはLCST型共貧溶媒性のみが観測されているが、エタノール、プロパノールではLCST, UCST双方の型が観測されているので、現在理論的に検討中である。

テレケリック会合高分子のネットワークに誘起した剪断開始流の初期過程における応力の各成分（剪断応力、第1、第2法線応力）の時間変化を「非アフィン組替え網目理論」をもとに時間について素朴な巾展開を行い、各項の係数を求めることにより解析した。非線型鎖の場合には応力がオーバーシュートする前に急激な増大（歪み硬化）が観測される。硬化が起こる条件を高分子鎖の張力-伸長曲線の非線型性と関連づけ、分子パラメータで表すことができた。オーバーシュートのピークは総変形量が一定値に達した時点で生じるというのが定説になっているが、ブリッジ鎖の伸長特性により異なる振る舞いをする可能性がある。また、非線型性の増大とともに第2法線応力の符号が反転することを発見した。

### 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

（理由）

当初の目的であったハイドロゲルのゾル・ゲル転移については、疎水基の会合による架橋形成と主鎖の水和のバランスにより転移点がきまるので、外力印加、第2溶媒（メタノール）添加、などの方法で転移点を制御できることが解明された。ゲル化に要する時間については、反応の運動論的な解析に基づいて、なお一層の研究が必要である。ゾル・ゲル転移点近傍でのネットワークの組み替えによる流動特性については、定常流、剪断開始流の双方とも十分に解析でき、シックニング、歪み硬化、応力極大、などの興味深い現象を分子論的に説明できた。

### 4. 今後の研究の推進方策

水和モデルの精密化（多層水和、2種水和の競合など）を計り、鎖の立体規則性とLCST相分離、ゾル・ゲル転移、ゲルの体積相転移との関連を徹底して解析する。種々の末端基を導入したPNIPAMのグロービュール転移温度、LCST曲線の測定から末端基架橋と主鎖の水和

との相関を解明する。これにより転移点の人工移動が可能になる。

メタノールなどの第二溶媒混合による貧溶媒化を「競合する連鎖性水素結合」という観点から理論解析し、コイル-グロービュール転移、相分離、体積相転移に及ぼす「共貧溶媒性」の影響を解明し、溶媒シリーズとして体系的に整理する。分子シミュレーションにより水とメタノールとのPNIPAM鎖に対する水素結合の争奪の様子を3Dグラフィックスを用いて解明する。

会合高分子溶液を剪断流や伸長流下に置くことにより、高分子のコンホメーション変化によるゲル化の加速・遅延現象を測定する。結果をブリッジ鎖の転移を取り入れた組替えネットワーク理論により解析する。ゾル・ゲル転移は相転移かどうかという問題について多くの研究者の間に混乱がある。典型的な系をモデルにしてゾル・ゲル転移の熱力学的な特性を理論的に解明する。

5~10%wt濃度のテレケリックPNIPAM水溶液のレオロジー的性質を、非線型領域に注目して理論（田中）、実験（金田）、シミュレーション（古賀）の3方法により総合的に研究する。特に、シックニング、歪み硬化、応力ピークなどの興味深い現象を、分子レベルの情報に還元させて、求めるレオロジー的性質を発現するような高分子の分子設計原理を探る。

### 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5件）

①F.Tanaka, T.Koga, and F.M.Winnik, Temperature-Responsive Polymers in Mixed Solvents: Competitive Hydrogen Bonds cause Cononsolvency, *Phys.Rev.Lett.* 101(2008) 028302[1-4]

〔学会発表〕（計12件）

①Fumihiko Tanaka, Competitive Hydrogen Bonding in Solutions of Temperature-Sensitive Polymers in Mixed Solvents, International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter, 2008年6月3日, 京都  
②田中文彦, 熱可逆ゾル・ゲル転移は相転移か?, 第56回高分子学会年次大会, 2007年5月30日, 京都国際会館

〔図書〕（計1件）

田中文彦, 裳華房, ソフトマターのための熱力学, 2009, 240