

機関番号：14301

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） ゴル・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 (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）：

水和モデルの精密化（多層水和，2種水和の競合など）を図り，LCST相分離，ゾル-ゲル転移，ゲルの体積相転移との関連を解析した．メタノールなどの第2溶媒混合による貧溶媒化（共貧溶媒性）の起源を分子論的に解明した．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析した．テレケリック PNIPAM 水溶液のレオロジー的性質（剪断シッキング，歪み硬化，応力極大など）と鎖の分子情報を一意的に結びつけた．

研究成果の概要（英文）：The hydration model of water-soluble polymers is refined to cope with multilayer hydration, cooperative and competitive hydration, effect of stereoregularity and copolymerization in relation to LCST phase separation, sol-gel transition and volume phase transition of gels. Effect of consoolvency in mixed solvents was clarified. Shear thickening, strain hardening, stress overshoot, banding and fracture of the networks of PNIPAM chains were studied on the basis of the transient network theory and their molecular mechanisms were clarified.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	13,500,000	0	13,500,000
2007年度	16,500,000	0	16,500,000
2008年度	4,000,000	0	4,000,000
2009年度	3,600,000	0	3,600,000
2010年度	4,100,000	0	4,100,000
総計	41,700,000	0	41,700,000

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：ゾル-ゲル転換、ゲル化時間、協同水和、共貧溶媒性、競合的水素結合、  
組替え網目、歪み硬化、応力極大

## 1. 研究開始当初の背景

種々の官能基を末端に有するポリアクリルアミド(PNIPAM)鎖（新規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-グロー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コイル・グロービュール転移，

相分離、ゲル化などの測定を行い、ゾル・ゲル転移に注目して熱・統計力学的な手法で理論的に解明する目標を設定した。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がゾル・ゲル転換に及ぼす効果を、特に転換の鋭さを制御する視点から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

高分子溶液（融液）のゾル-ゲル転換を分子間相互作用の理論解析に基づいて制御することを目的とした。疎水化された水溶性高分子、水素結合性高分子、（可逆）反応性高分子のゲル化現象について、(1)ゲル化温度  $T_g$  や濃度  $c_g$  が官能基の数、配置、結合強度にどのように依存するか、(2)ゲル化点で弾性率がどのような鋭さで立ち上がるか、(3)初期状態とゲル化に要する時間、ゲルの融解に要する時間の関係、の解明を3つの主目的とした。

## 3. 研究の方法

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した。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した。

(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した。これにより、分子設計でゾル・ゲル転移温度の人工移動、高温ゲルと低温ゲルの間の反転、再帰ゾル・ゲル・ゾル転移などが可能になっ

た。

(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）の理論計算で予測した。例えば、水素結合基の数と鎖上の配置が、水素結合架橋ゴムの転移温度幅に及ぼす効果を調べた。

(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クスや反応速度を温度や外力印加でコントロールする試みを行った。

(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、法線応力効果、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し、非線型流動特性を制御する方法を考案した。

## 4. 研究成果

実際の研究は、感熱高分子ポリイソプロピルアクリルアミド（PNIPAM）及びその両末端疎水化テレケリック鎖水溶液の相分離、水和、会合構造、ゲル化、レオロジー特性の研究が主体となった。協同水和、共貧溶媒性、フラワーミセル、剪断シックニング、歪硬化、応力極大、などの重要な新概念が導入され、実験家の協力のもとでそれらの分子機構の解明に成功した。

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判明した。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。

水溶性感熱高分子に対する水和モデルの精密化（多層水和、2 種水和の競合など）を図り、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解析した。種々の末端基を導入した PNIPAM のグロビュール転移温度、LCST 曲線の測定から末端基架橋と主鎖の水和との関係が明解になった。

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、相分離やゲル化に対する溶媒効果を選択吸着の視点から体系的に整理した。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・遅延現象を測定し、その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した。

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視点から総合的に研究した。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っている。

#### 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 24 件）

①Tanaka, F., Transient Network Theory of Wormlike Micelles: Topological Force Accelerates Relaxation, *Langmuir*, 査読有、Vol. 26, 2010, pp. 5374-5381

②Kojima, H; Tanaka, F., Cooperative Hydration Induces Discontinuous Volume Phase Transition of Cross-Linked Poly(N-isopropylacrylamide) Gels in Water, *Macromolecules*, 査読有、Vol. 43, 2010, pp. 5103-5113

③T. Koga, F. Tanaka, Theoretical Prediction on Normal Stresses under Shear Flow in Transient Networks of Telechelic Associating Polymers, *Macromolecules*, 査読有、Vol. 43, 2010, pp. 3052-3060

④R. Obeid, F. Tanaka, F. M. Winnik, Heat-Induced Phase Transition and Crystallization of Hydrophobically End-Capped Poly(2-isopropyl-2-oxazoline)s in Water, *Macromolecules*, 査読有、Vol. 42, 2009, pp. 5818-5828

⑤F. 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

〔学会発表〕（計 93 件）

①田中文彦、感熱高分子水溶液の相分離とレオロジー、ソフトマター物理 第5回領域研究会、2011年1月7日、東京大学 弥生講堂

②Fumihiko Tanaka, Cooperative Hydration and LCST Phase Separation of Temperature-Sensitive Water-Soluble Polymers, ECI S2010, 2010年9月7日、Congress Centre "U Hajku" Prague (チェコ)

③F. Tanaka, Hydration, phase separation and nonlinear rheology of temperature-sensitive watersoluble polymers, International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter 2010, 2010年8月17日、奈良県新公会堂

④Fumihiko Tanaka, Hydration and Phase Separation in Aqueous Solutions of Temperature-Sensitive Polymers, PP' 2010, 2010年6月9日、Shandong Hotel, Ji'nan (中国)

⑤田中文彦、競合水素結合による水溶性熱高  
分子の曇点移動、ソフトマター物理第4回  
領域研究会、2009年7月2日、北海道大学

[図書] (計3件)

①Fumihiko Tanaka、Cambridge University  
Press、Polymer Physics: Applications to  
Molecular Association and Thermoreversible  
Gelation、2011年、388ページ

②田中文彦、裳華房、ソフトマターのための  
熱力学、2009年、240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

(H20～H22)

印出井 努 (INDEI TSUTOMU)  
京都大学・福井謙一記念研究センター  
・研究員

研究者番号：30420409

(H18～H19)