

# 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

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 付近で急激な体積相転移が起こる。

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、凝集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。