

高分子の分子会合とゲル化

田中文彦 (Fumihiko Tanaka), 古賀毅 (Tsuyoshi Koga)

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

1 分子会合による相転移

従来研究されてきた相転移現象は、化学結合的に飽和した状態のきまった素単位 (仮に分子素単位とよぶ) の集合体としての相変化や構造変化を対象にしてきた。その場合、分子素単位間の強い相互作用によって協力現象として生起する突然の秩序化や状態転換は、その定量的な記述においては熱力学量の特異点として表現されるものの、素単位の分解や再編成は考えられていなかった。我々が近年導入してきた分子会合による相転移の概念は、これとは全く異なるものである。ここでは、分子素単位の間での会合 (物理力による強い二次的な結合) が体系全体の変化に先だって仮定される。つまり、素単位がそのままの状態が存在する限り相転移は起こらないが、それらが有限個、あるいは無限個会合することによって始めて誘起されるような相転移現象である。これまで主として高分子物質について次のような相転移を考察し、理論的な解析を行ってきた [1, 2, 3]。最近、会合高分子のモンテカルロシミュレーションにより、理論と相補的な研究を始めている。

- (1) 分子会合相分離 I (会合によるブロック共重合体)
- (2) 分子会合相分離 II (溶媒和)
- (3) 分子会合ゲル (物理架橋による可逆ゲル)
- (4) 会合高分子・界面活性剤相互作用

以下では、これらのうちのいくつかを順に概観しよう。

2 分子会合相分離 I

現在、研究されている高分子系の相分離現象は、2種高分子のブレンド (A/B) や、高分子ブロック共重合体 (A-B) などで、前者ではマクロ相分離が、後者ではミクロ相分離が主たる研究対象である。しかし、分子会合相分離 I では高分子 A と高分子 B の分子会合 (主として水素結合による) によって誘起される相分離を考えるのである。もっとも簡単な場合は A と B が末端会合基によって可逆ブロック共重合体 (A·B) を形成する場合で、水素結合力の調節、温度変化などによりブレンド的な性質から化学結合ブロック共重合体的な性質に連続的に変化させることができる。一般にはマクロ

相分離とマイクロ相分離が競合することになり、新しい興味深い相転移現象が観測される可能性がある。現在までに実験的に確認されているこのタイプの相分離現象は、(末端会合では少しマイクロ相の誘起力が弱いので) 高分子 A のサイドに短い高分子や界面活性剤 B を多数会合させる $A \cdot B_f$ ($f \gg 1$) 型のものである。例として側鎖型の分子会合相転移の相図 (理論予測) を図 1(a) に示す。最近の実験については [3] を参照のこと。

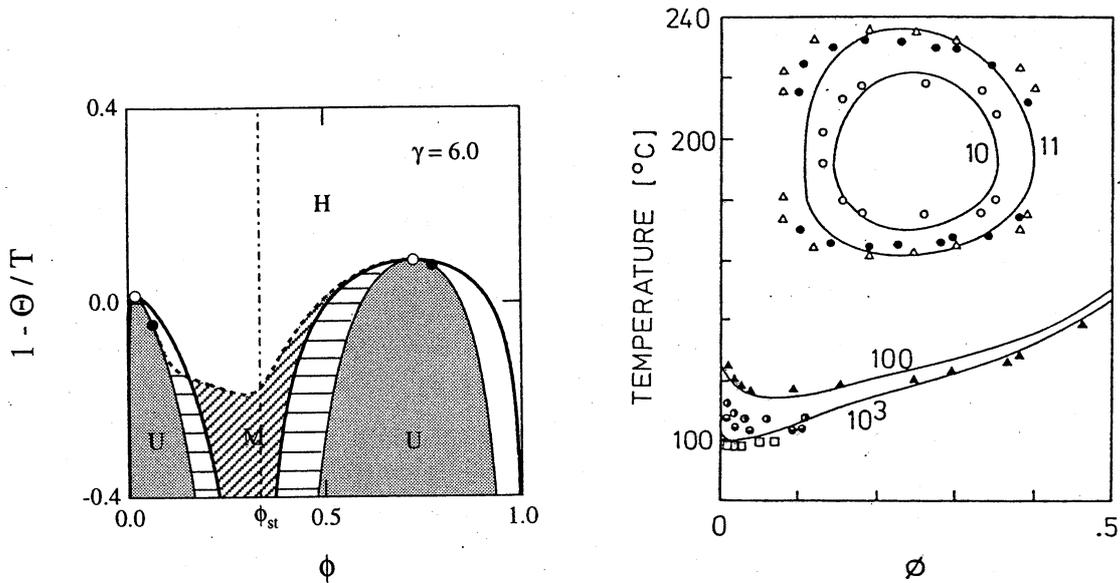


図 1: (a) 櫛形会合によるマイクロ・マクロ相分離の競合 (b) ポリエチレン水溶液における水和と閉じた 2 相領域

3 分子会合相分離 II

以上と少し異なるタイプの分子会合相分離現象に、溶媒和によって誘起される高分子溶液の相分離がある。特に高分子水溶液では、溶媒である水が水素結合によって高分子鎖に水和するために、分子量の変化とともに閉じたループ型の 2 相領域や砂時計型の 2 相領域が出現する (図 1 (b))。両者がちょうど移り変わるころでは、下限臨界点 (LCST) と上限臨界点 (UCST) が重なり、2 重臨界点が現れる。また、2 相分離ループがちょうど消滅するような条件ではハイパー臨界点が出現する。水溶性ゲルの高温相分離現象、水/油/界面活性剤混合系における巨大な高温相分離領域の出現などは、それぞれゲルのネットワークやミセル表面が水和することによって起こるものと予想される。このように、溶媒会合相分離は最も基本的なメカニズムで、水溶液では普遍的な現象と考えられる。

4 分子会合ゲル

従来の高分子濃厚溶液の研究では、一方で全く不活性な高分子の溶液が研究され、他方で化学的に架橋されたゲルの研究が溶液論から離れて研究されてきた。前者では、高分子間の絡まり合いという、分子量の2乗に比例する寿命をもつトポロジカルな相互作用（空間局在化していない一種のゆるい架橋と考えられる）が重要な意味を持ち、後者では共有結合で対結合された寿命が無限大の（つまり熱運動では離れることのない）結節点の導入が基本的であった。化学ゲルはこのため架橋の導入時の状態（結節点の空間分布、鎖の有効鎖と自由末端への分配など）をそのまま永久に記憶として維持する凍結系になっている。そのため物理量の平均は厳密には凍結ランダム変数についての平均を行わなければならない。

しかし、ここで考える分子会合ゲルは、架橋が熱運動で崩壊、再編成可能なほど十分に弱く、観測時間内に有限の寿命をもつ会合体で形成されているようなゲルである。主として会合高分子（疎水基で修飾された水溶性高分子）のゲルを対象に研究してきたが、これ以外にも生体高分子ゲル、イオノマー、微結晶ゲルなど多くのゲルがこの範疇に属している [4]。分子会合ゲルの特徴は、まず第一にゲルのネットワークのトポロジ的な構造は凍結していないという点にある。架橋構造は熱運動や外力によって崩壊し、あらたな会合によって生成されるような本質的にダイナミックなものである。そのため、体積相転移のようなものは基本的には起こり難く、代わってゾル・ゲル転移、（一見矛盾するようであるが）ゲル固体の流動性、網目高分子自体の相分離、ミクロ相形成や液晶化などの、これまでに研究の対象に入っていなかったような新しい世界が開けるのである。第二の特徴は架橋点の構造が複雑で、点というより内部構造を持つ空間領域となっている場合が多いことである。これらの特徴から、分子会合ゲルの研究の再優先課題は、ゾル・ゲル転移の性質の解析（とくにゲル点の精密決定）、架橋構造と分子運動の解析ということになる。これらの分子機構が解明されれば、ゲル点の人工移動、転移の鋭さの調節などを通じて分子会合ゲルを制御することも不可能ではないだろう。図2には、(a) ポリスチレン/2 硫化炭素溶液におけるゾル・ゲル転移と2相分離との競合の様子をあらわす実験データと、理論による相図との比較を、(b) 会合高分子ゲルに界面活性剤を添加したときのゲル点のシフトと、cmc との関係を表す3成分相図とをしめす。前者ではゾル・ゲル転移と2相分離との交点が3重臨界点、後者ではゾル・ゲル転移とcmc との交点が新しいゲル・ミセル臨界点（この臨界点の存在は当理論研究によってはじめて発見されたの [6] で仮にこう呼んでおく）である。高分子と界面活性剤との相互作用の研究は、近年一大分野となってきている [7]。

5 可逆ゲルの分子運動

熱可逆性ゲルのレオロジー的性質を考えるとときに最初に重要なパラメータになるのは、架橋点の寿命

$$\tau_x = \tau_0 \exp(\Delta F/k_B T) \quad (1)$$

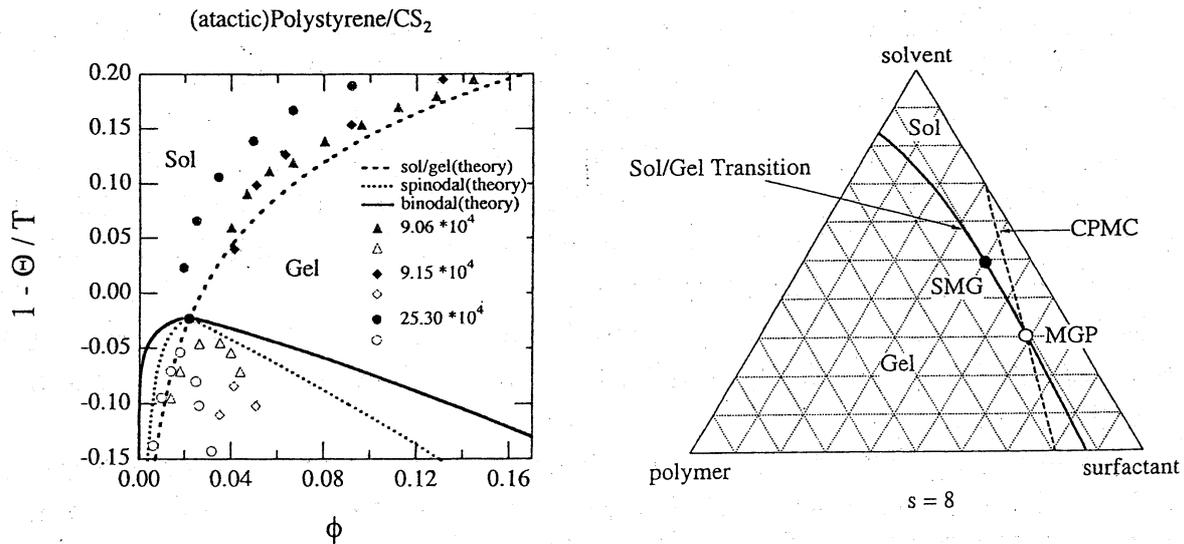


図 2: (a) 可逆ゾル・ゲル転移と相分離との競合 (b) 会合高分子/界面活性剤系における cmc とゲル化との競合

である。ここで ΔF は、結合状態と非結合状態のあいだをへだてる自由エネルギーの障壁の高さである。 τ_0 はミクロな時間スケールで10ns くらいである。寿命 τ_x よりも長い時間のレオロジー的観測では、架橋点の再編成(ネットワークの流動)が観測できるが、逆に短い時間の観測では、たまたまできてしまった体系全体としての結合状態(トポロジ的構造)が凍結したようにみえる。このように熱可逆性ゲルは、測定に用いる振動数によって、高分子融液の粘性とゴムの弾性の両面をみせるはずである。

架橋点の再編成を実際に見ることができるような簡単なモデルとして、分子量のそろった高分子の両末端についた会合基で架橋されたネットワークを考えよう。ポリエチレンオキシドの両末端を短いアルキル鎖でキャップした HEUR とよばれる水溶性高分子は、thickener(せん断速度とともに粘性を増加させるような高分子のこと)として用いられている。高分子の絡まりあいの効果を考えなくて済むように、分子量 M は絡まりあいの分子量よりも十分小さい場合を調べることにする [8]。

体系の中には、ネットワークの母体に両端でつながっているような鎖(活動鎖という)のほかに、一端がはなれているもの(末端鎖)や、ネットワークとは離れて浮遊しているゾルの鎖がある。体系の自由エネルギーは伸長した活動鎖に蓄えられているはずである。以下のモデルでは浮遊鎖は考えないことにし、ネットワークの単位体積当たりに存在する鎖の総数を n とする。

時間に依存する任意の巨視的な変形 $\lambda(t)$ が試料にかけられると、たまたま張力が集中した活動鎖の一端が架橋点からはがされ末端鎖になる。(文字の頭につけたの記号は、その量がテソルであることを表している。) このとき鎖に蓄えられていた自由エネルギー(実質的にはエントロピー)が媒質中に散逸し、粘性に寄与する。分子が伸長から緩和してガウス鎖になるまでに要する時間はラウスの緩和時間 $\tau_R \equiv \zeta a^2 N^2 / 3\pi^2 k_B T$

で与えられる。ζはまさつ係数， N は高分子の重合度， a はモノマーのサイズである。以下では寿命が緩和時間より十分長く， $\tau_x \gg \tau_R$ が成立するような場合を考える。したがって，高分子間のまさつによる粘性は無視できるほど小さい。

末端間ベクトルが \mathbf{r} であるような活動鎖の一端が単位時間あたりに架橋点からはがされる確率を $\beta(\mathbf{r})$ とする。これは $|\mathbf{r}|$ の増加関数である。また逆に末端鎖の自由端が熱運動の途中で近くの架橋点をつかみ，活動鎖に変わるようなことも起こるはずである。単位時間あたりのこのような再結合確率を p とする。ゾル中の鎖とネットワークの鎖の間の組み替えもおこる。このように全体が連結していながら個々の高分子の並進運動が可能であるので，結合しながら拡散するという分子運動の新しいモードがあることが予測される。

任意の時間での体系の自由エネルギーを求めるために，活動鎖の時間変化を追跡しよう。いま， $F(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$ を時刻 t で単位体積あたりに存在する，末端間ベクトルが \mathbf{r} であるような活動鎖の数とする。活動鎖の総数は

$$\nu(t) = \int F(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r} \quad (2)$$

である。時間軸を寿命 τ_x より十分小さいが，緩和時間 τ_R よりは十分大きいような微小区間 Δt で分割し，変形 $\hat{\lambda}(t)$ を各区間での微小変形 $\hat{\gamma}_i$ の積の形

$$\hat{\lambda}(t) = \prod_{i=1}^n \hat{\gamma}_i \quad (3)$$

で表そう。ここで $\hat{\gamma}_i \equiv \hat{\lambda}(t_i) \cdot \hat{\lambda}(t_{i-1})^{-1}$ は時刻 $t_{i-1} = (i-1)\Delta t$ から $t_i = i\Delta t$ の区間に与えられる変形である。この時間区間の直後には活動鎖の数は $F_{i-1}(\mathbf{r}_{i-1})d\mathbf{r}_{i-1}$ から

$$F_i(\mathbf{r}_i)d\mathbf{r}_i = [1 - \beta(\mathbf{r}_{i-1})\Delta t]F_{i-1}(\mathbf{r}_{i-1})d\mathbf{r}_{i-1} + \Delta n_i f_0(\mathbf{r}_i)d\mathbf{r}_i \quad (4)$$

に変化する。ここで右辺の第1項は Δt のあいだ活動的であり続けた鎖の数，第2項は末端鎖の再結合によって増加した活動鎖の数である。数 Δn_i はこの時間区間で新たに加わった活動鎖の総数，関数 $f_0(\mathbf{r})$ は末端間ベクトルの分布を表すガウス関数

$$f_0(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi Na^2}\right) \exp\left(-\frac{3r^2}{2Na^2}\right) \quad (5)$$

である。自由端が分子運動の過程で近傍にある架橋点を単位時間につかまえる確率を $p(\mathbf{r})$ とすると， Δn_i は

$$\Delta n_i = p(\mathbf{r}_i)\Delta t(n - \nu_{i-1}) \quad (6)$$

で与えられる。ここで末端間ベクトルは変形の前後も巨視的変形 $\hat{\gamma}_i$ とアフィンに変形するという，ゴム弾性の古典論の仮定をもちいることにすると，関係

$$\mathbf{r}_i = \hat{\gamma}_i \cdot \mathbf{r}_{i-1} \quad (7)$$

が成立する。漸化式(4)で無限小区間 $\Delta t \rightarrow 0$ の極限をとると，

$$F(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r} = \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, 0)F(\mathbf{r}_0, 0) + p \int_0^t \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')[n - \nu(t')]f_0(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (8)$$

の関係が得られる。これは与えられた変形 $\hat{\lambda}(t)$ に対して、任意の時刻 t における活動鎖の数を表したものである。簡単のため再結合の確率 p は末端間ベクトル \mathbf{r} に依存しないと仮定した。右辺に $\nu(t)$ が含まれているので、積分方程式の形になっている。プロパゲータの

$$\Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \equiv \exp\left[-\int_{t'}^t \beta(\hat{\lambda}(t'')) \cdot \hat{\lambda}(t')^{-1} \cdot \mathbf{r}' dt''\right] \quad (9)$$

は、時刻 t' で生成された活動鎖が時刻 t まで崩壊しないで活動的でありつづける確率である。積分方程式(8)を時間で微分して微分方程式の形になおすと、ラウスの緩和時間 τ_R より長い時間スケールでの F の変化は、

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \nabla \cdot (F\mathbf{v}) = G(\mathbf{r}, t) - \beta(\mathbf{r})F(\mathbf{r}, t) \quad (10)$$

にしたがうことがわかる。ここで \mathbf{v} は変形速度 $\mathbf{v} \equiv (d\hat{\lambda}/dt) \cdot \hat{\lambda}^{-1} \cdot \mathbf{r}$ である。また、単位時間に生成する活動鎖の数 G は、 $G(\mathbf{r}, t) = p(n - \nu(t))f_0(\mathbf{r})$ で与えられる。

この基本的な方程式から導かれる変形と応力の関係を数値計算すると、以下のような結果が得られる。

- (1) せん断速度 $\dot{\gamma}$ の関数としての非線形定常粘性率 $\eta(\dot{\gamma})$ は、 $\dot{\gamma}$ の関数として単調に減少するが、 $\dot{\gamma}$ の大きい領域で一般に線形複素粘性率 $\eta(\omega)$ よりも大きい(Cox-Merz 則の破れ)。これと対照的に伸長粘性率は伸長速度 $\dot{\mu} \simeq \beta_0$ のところで最大値をしめす。
- (2) 線形複素弾性率は τ を緩和時間にもつような単一緩和の Maxwell 液体に近い(図3(a))。緩和時間はポテンシャル障壁 ΔF できまるような活性化タイプの温度依存性をしめす。高振動数における平坦部の絶対値は、架橋寿命より十分短い時間スケールでみたときの瞬間的な構造のネットワークの弾性率を与え、これはネットワーク中の活動鎖の平均数に比例する。図3(b)には高分子の濃度の関数として測定された平坦部弾性率の実験データと理論計算との比較を示してある。
- (3) 非線形の応力緩和は、変形の大きさ γ に依存する因子と、時間因子との積の形に分離できない。しかし、せん断応力は任意の時刻で第1法線応力差に比例し、Lodge-Meissner の関係 $N_1(t) = \gamma \Sigma_{xy}(t)$ が成立する。第2法線応力差は弱いオーバーシュートをしめす。
- (4) 定常流を急にスタートさせると、応力がオーバーシュートする。せん断流ではまずせん断応力がオーバーシュートし、第1法線、第2法線応力が順にこれにつづく。

このように、弱い結合による熱可逆性ゲルではゲル化点を越えても流動がおこる。すなわち、体系が巨視的に連結していても、内部の鎖の組み替えにより流動性をしめすことができるのである。

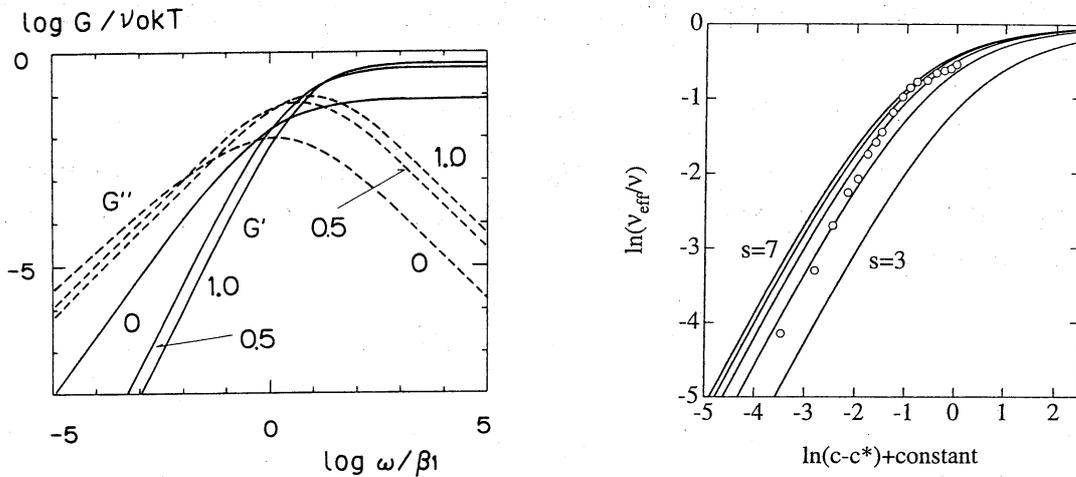


図 3: (a) 可逆ゲルの複素弾性率 (b) HEUR 会合高分子の有効鎖数 (HEUR についての実験と理論の比較)

6 一般的特徴と可能性

まとめとして、以上に述べたような分子会合相転移に共通の特徴をあげると

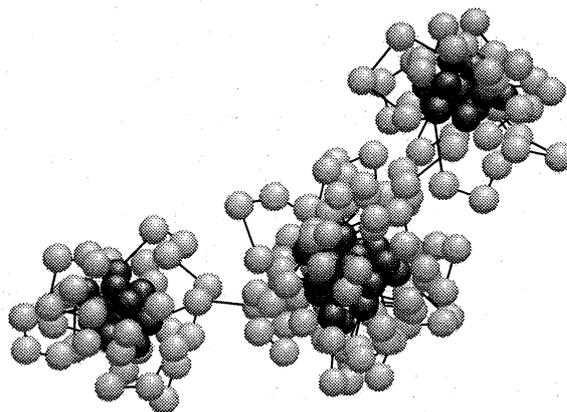
- 複数の相転移が共存、あるいは競合する。
- このために、それぞれの相転移では見られなかった新しい臨界現象（多重臨界現象）が見られる。
- 分子素単位の離合集散は可逆であるので、相転移も可逆に誘起できる。
- このため、転移現象を熱機関サイクルとして用いることができる。（生物細胞はゾル・ゲル転移をサイクルとして用いることにより移動する。）
- 分子会合は静止状態にあるのではなく本質的にダイナミックな平衡状態にあるため、構造の分解と再編成が容易である。（全体との連結性を保ちながら構成分子の組み替えが可能である。）

などが考えられる。また、高分子性と液晶性、連結性と流動性などの異なる性質を組み合わせて、それぞれにない性質のものを作り出すことができるので、まだ我々が知らない新しいタイプの相転移を発見できる可能性がある。それらの相転移を外部パラメータにより制御できるようになれば、材料設計に役立つであろう。

本小文の目的に応じて、参考文献は主として解説・レビューのみにとどめた。それぞれのテーマについては各解説の末尾にある原著論文を参照されたい。

参考文献

- [1] 田中文彦, 表面 **31**, (1993) 483.
- [2] 田中文彦, 表面 **34**, (1996) 549.
- [3] F. Tanaka, Prog. Colloid Polym. Sci., **106**, (1997) 158.
- [4] G. ten Brinke and O. Ikkala, Trends in Polymer Science **5**, (1997) 213.
- [5] J.M. Guenet, "Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers", Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich Publishers (1992).
- [6] F. Tanaka, Macromolecules **31**, (1998) 384.
- [7] E.D.Goddard and K.P.Ananthapadmanabhan ed., "Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins", CRC Press, Boca Raton, FL, (1993).
- [8] F.Tanaka and S.F.Edwards, Macromolecules **25**, (1992) 1516; F.Tanaka and S.F.Edwards, J. Non-Newtonian Fluid Mech. **43**, (1992) 247; 273; 289.
- [9] 田中文彦, 高分子加工, **43**, (1994) 39.



モンテカルロシミュレーションによる
会合基を周期的に配置した二本の高分子の構造(分子内, 分子間ミセルの形成)