

「会合高分子ゲルの架橋点構造解析と運動原理」

Structure and Dynamics of Network Junctions  
in Thermoreversible Gels of Associating Polymers

(課題番号 09650987)

平成9 - 11年度  
文部省科学研究費補助金 (基盤研究 (C) (2))  
研究成果報告書

平成12年3月

研究代表者

田中文彦

(京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻)

Fumihiko Tanaka

Department of Polymer Chemistry

Graduate School of Engineering

Kyoto University

「会合高分子ゲルの架橋点構造解析と運動原理」

Structure and Dynamics of Network Junctions  
in Thermoreversible Gels of Associating Polymers

(課題番号 09650987)

平成 9 - 11 年度  
文部省科学研究費補助金 (基盤研究 (C) (2))  
研究成果報告書

平成 12 年 3 月

研究代表者

田 中 文 彦

(京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻)

Fumihiko Tanaka

Department of Polymer Chemistry

Graduate School of Engineering

Kyoto University

## はしがき

この報告書は、平成9年度から11年度にわたり交付された文部省科学研究費補助金(基盤研究(C))により行なった研究

「会合高分子ゲルの架橋点構造解析と運動原理」(課題番号 09650987)

### Structure and Dynamics of Network Junctions in Thermoreversible Gels of Associating Polymers

の成果をまとめたものである。研究発表、研究成果の項には交付中の3年間に得られた成果をまとめてあるが、巻末の論文資料にはこの課題に至る準備段階として平成9年以前に行なっていた高分子関連の研究論文も若干含めてある。この報告書を座右に置き、今後の研究の出発点として利用したかったためである。配列は解説類を前に置き、以下に原著論文を年代順に並べた。

会合高分子とは非共有結合性の引力で会合するような基をもつ高分子の総称であるが、狭義には、疎水基で部分的に修飾された水溶性高分子のことをさす。分子会合をひきおこすような引力相互作用には、疎水性相互作用、水素結合、静電相互作用などがあり、それぞれに対応して会合高分子も多岐にわたるが、溶液相での構造形成、高分子集合体の自己組織化という基本的な役割を担っている点で共通している。会合高分子が分子会合によって形成する相や構造体には、ミセル、ゲル、微粒子、マクロ相分離、ミクロ相分離、共連続構造、種々の液晶などがあり、ソフトマテリアルの典型的なものと考えられる。これらの複雑な相挙動を分子論的な立場から予測できれば、材料開発の現場で有効であると同時に、我々のまだ知らない新しい相の発見にもつながるだろう。本課題では、主に疎水性会合高分子の熱可逆性ゲルに的を絞って、ゾル・ゲル転移の熱力学的な性質、架橋点の構造、部分鎖の運動性を中心テーマにして統計力学的な立場から研究を行った。熱可逆性ゲルとは、温度、濃度、圧力などの熱力学的な変数を変えることにより転移できるゲルのことで、生体系における物質の普遍的な存在形態と考えられる。架橋点が複雑な構造をしている上に生成消滅できるため本質的にダイナミックなもので、その研究には架橋多重度、架橋長などの静的な構造パラメータの他に、架橋点の平均寿命などの動的パラメータも考慮する必要がある。今後、新素材の開発や、生体機能への分子論的アプローチという観点から、高分子関連の複雑物質の中にひそむ分子会合現象の探求はますます盛んになっていくだろう。ここで報告する研究は、物質の新しい存在様式としての“可逆ゲル”を軸にして、物理学の側から化学や生物の方に目を向けようとするささやかな理論的試みある。

平成12年2月

研究組織

研究代表者： 田中 文彦 (京都大学大学院工学研究科・教授)

交付研究経費

平成 9年度 2, 100千円

平成10年度 600千円

平成11年度 800千円

計 3, 500千円

--- 目次 ---

§ 1. 研究概要	4
§ 2. 研究発表	6
論文発表	
[原著論文]	6
口頭発表	
[国際会議]	7
[海外研究会]	8
[国内学会]	8
[国内研究会]	9
§ 3. 論文資料	11
[解説・レビュー]	13
[原著論文]	35

## § 1. 研究概要

熱可逆性ゲル（物理ゲル）とは、非共有結合性の弱い力による分子間の会合で架橋された高分子のネットワークのことである。架橋点は温度や濃度の変化で生成消滅し、高分子の熱運動で連結状態が崩壊・再編成されるので化学ゲルとは基本的に異なる。この研究課題では、研究の歴史の浅い熱可逆性ゲルについて、ゾル・ゲル転移の基本的性質、相分離との競合現象、流動特性、高分子のコンフォメーションとの関連について統計力学的な視点から研究し、その成果を計算機システムに組み込むことにより材料開発に役立たせようとする試みを行った。

解明しようとした問題を整理すると、次の3つに要約される：

- (A) 熱可逆性ゲルのゾル・ゲル転移の性質と架橋点の構造とはどのように結びついているのだろうか？

少し捕捉すると次のようになる。ゲル点は重量平均分子量の発散点で定義される。つまり、ゲル化は連結成分が巨視的に大きくなる点である。このようなゲル点は高分子の反応性（会合基の数や配置）に依存するのは勿論であるが、架橋多重度、架橋長にも依存するのである。この問いに対する解答は、論文 [2-1], [2-3] で与えられている。これらの結果を逆に用いると、熱可逆ゲルのゲル点の測定から架橋構造を推測できることになる。論文 [2-3] ではこのような推定方法（修正 Eldridge-Ferry 法）を提案し、測定データの蓄積された2, 3の代表例に適用して、その有効性を確認した。その後、このような多重架橋構造をコントロールするひとつの方法として、低分子界面活性剤の添加による混合ミセル形成について研究し、ゲル点の移動、ゲル弾性率の変化について新たな知見を得た [2-10]。

つぎに、ネットワークを構成している分子が架橋点の消滅と生成を繰り返すことにより、全体と連結していながらなお並進的な分子運動が可能であるならば、つぎのような疑問が生じる：

- (B) 熱可逆性ゲルの粘弾性的な性質に影響を与えるのはネットワークのどの部分のどのような運動によるのだろうか？

この問題の解答は論文 [2-4], [2-8] に与えられている。応力を伝播するネットワーク中の部分鎖は「弾性的に有効な鎖」と呼ばれる。架橋構造と有効鎖の数との間には相互に強い相関があるので、粘弾性レオロジー測定の結果に適用することにより、架橋構造と運動性が別の観点から推測される。論文 [2-4] ではこの理論を水溶性会合高分子の測定結果に適用し、架橋を構成する疎水基のミセルの構造を推定した。

さらに、つぎのような疑問も生じる：

- (C) 架橋点が形成されるためには、高分子のコンフォメーションがどのように変化しなければならないか？

我々の身近で見られる天然高分子水溶液のゲル化現象では、高分子鎖のコンフォメーション変化が架橋結合の前提条件になっている場合が多い。例えば、アガロースやカラギーナンの水溶液では、ランダムコイル状態の高分子がまずコイル・ヘリックス転移を起こしてからヘリックス部分が凝集することによりゲル化すると考えられている。また、ある種の蛋白質では、分子内の水素結合が切れて外部に突出することにより、他分子との結合が可能になる。つまり、ネイティブ（粒状高分子）・変性（ランダムコイル）の変化がゲル化の前提となっているのである。このように高分子の形態変化と可逆ゾル・ゲル転移が強く結びついた現象は水溶性会合高分子でも見られ、分子内ミセル形成と分子間架橋の競合現象の原因となっている。論文 [2-14], [2-15] ではこのような問題に対する理論的な解答を与えた。現在印刷中であるので、本報告書に資料として載せるのは割愛した。

この研究では、熱可逆性ゲルの相図を統計力学に基づいて構築する理論（「会合高分子溶液論」）がもとになっている。これは Flory, Huggins に始まる高分子溶液の格子理論と、Flory, Stockmayer によって確立された（化学）ゲル化の古典理論（樹木近似）の2つの大きな流れを統合するような、反応平衡の理論である。この理論では、高分子の”反応”と”物性”を同時進行で研究できるので、単純な1成分ゲルから出発して、水和したゲル [2-2], 2成分ゲル [2-12], 相互貫入型ゲル [2-12], 高分子のコンフォメーション変化を伴うゲル [2-15], など複雑な相挙動を示す体系（複雑液体）の相図を導くことができる。これらの成果を踏まえて、ゾル・ゲル転移線、共存線、スピノダル線、ミクロ相分離線などを相図上で求める一連の手順をプログラミングし、ワークステーション上で分子デザインの入力により直ちに相図を予測するシステムが開発できれば、材料設計のシミュレーションとして有効であろう。可逆ゲルは物質の存在様式として普遍的な意味をもち、自然界の細部で生命を支える重要な役割を担っているのである。

## § 2. 研究発表

### 論文発表

#### [原著論文]

- [1] F. Tanaka and M. Ishida,  
Microphase Formation in Mixtures of Associating Polymers,  
Macromolecules, **30**, (1997) 1836-1844.
- [2] M. Ishida and F. Tanaka,  
Theoretical Study of the Post-Gel Regime in Thermoreversible Gelation,  
Macromolecules, **30**, (1997) 3900-3009.
- [3] F. Tanaka  
Structure and Dynamics of Transient Gels  
Prog. Theor. Phys., Suppl. **126**, (1997) 257-260.
- [4] F. Tanaka,  
Polymer-Surfactant Interaction in Thermoreversible Gels ,  
Macromolecules, **31**, (1998) 384-393.
- [5] F. Tanaka  
Thermoreversible Gelation of Associating Polymers  
Physica A, **257**, (1998) 245-255.
- [6] F. Tanaka  
Phase Formation and Dynamics of Associating Polymers  
Prog. Colloid Polym. Sci., **106**, (1998) 158-166.
- [7] F. Tanaka and M. Ishida  
Thermoreversible Gelation with Two-Component Networks  
Macromolecules, **32**, (1999) 1271-1283.
- [8] F. Tanaka and T. Koga  
Intramolecular- and Intermolecular Association in Thermoreversible Gelation of  
Hydrophobically Modified Associating Polymers  
Comp. Theor. Polym. Sci., (2000) in press.

[9] F.Tanaka

Thermoreversible Gelation Strongly Coupled to Polymer Conformational Transition  
Macromolecules, (2000) in press.

口頭発表

[国際会議]

[1] F. Tanaka (invited)

Thermoreversible Gelation of Associating Polymers  
LAWMP'97: 5th Latin American Workshop on Non-Linear Phenomena  
1997.9.28 - 10.2 Gramado, Brazil

[2] F. Tanaka (invited)

Polymer-Surfactant Interaction in Thermoreversible Gels  
JUTEN'97 Conference: Complex Liquids Symposium  
1997.11.10 - 12 Symposium Hall, Nagoya Univ., Nagoya, Japan

[3] F. Tanaka (invited)

Thermoreversible Gelation of Associating Polymers: Stability and Reorganizability of  
Network Junctions  
Gordon Conference on Colloidal, Macromolecular and Polyelectrolyte Solutions  
1998.2.8 - 13 Ventura, California, USA

[4] F. Tanaka (invited)

Thermoreversible Gelation with Multiple Junctions in Associating Polymers  
The Taniguchi Conference on Polymer Science Towards the 21st Century  
1998.5.9 - 13 Kyoto, Japan

[5] F. Tanaka (invited)

Polymer - Surfactant Interaction in Thermoreversible Gels  
OUMS'98: Osaka University Macromolecular Symposium on Molecular Interactions and  
Time-Space Organization in Macromolecular Systems  
1998.6.3 - 6 Osaka University Convention Center, Japan

[6] F. Tanaka (invited)  
Thermoreversible Gelation with Multiple Junctions  
Osaka City University International Symposium '98  
1998.10.4 - 10 Osaka, Japan

[7] F. Tanaka (invited)  
Thermoreversible Gelation with Multiple Junctions  
Japan-France Workshop in Sapporo  
1999.3.22 - 26 Sapporo, Japan

[海外研究会]

[1] F. Tanaka  
Thermoreversible Gelation with Multiple Junctions in Associating Polymers  
1998.3.16 IFF, J"ulich, Germany

[2] F. Tanaka  
Heteropolymer Association  
1998.12.7 IFF, J"ulich, Germany

[3] F. Tanaka  
Polymer-Surfactant Interaction in Thermoreversible Gels and Related Problems  
1998.12.10 Institute Charles Sadron, Strasbourg, France

[4] F. Tanaka  
Polymer-Surfactant Interaction in Thermoreversible Gels and Related Problems  
1999.3.3 ESPCI, Paris, France

[国内学会]

[1] 田中文彦, 石田雅彦  
可逆ゲルと界面活性剤との相互作用  
高分子学会年次大会  
1997.5.24 - 26 東京工業大学大岡山キャンパス

- [2] 田中文彦  
会合高分子のゾル・ゲル転移と弾性率の変化  
高分子学会年次大会  
1998.5.27 - 29 国立京都国際会館
- [3] 田中文彦, 古賀 毅  
会合高分子の分子内ミセル形成とゲル化 [I]  
高分子学会年次大会  
1999.5.27 - 29 国立京都国際会館
- [4] 古賀 毅, 田中文彦  
会合高分子の分子内ミセル形成とゲル化 [II]  
高分子学会年次大会  
1999.5.27 - 29 国立京都国際会館
- [5] 田中文彦  
高分子のコンフォメーション変化と強く結合した熱可逆ゲル化  
日本 MRS 学術シンポジウム  
1999.12.16 - 17 かながわサイエンスパーク

[国内研究会]

- [1] 田中文彦, 石田雅彦  
会合高分子と界面活性剤との相互作用  
高分子科研費研究会「ソフトマテリアルの構造とダイナミクス」  
1997.1.24 - 26 静雲荘, 箱根
- [2] 田中文彦  
会合高分子液体の相形成に関する理論的・計算物理的研究  
科研費重点領域「複雑液体における協力現象」  
1997.1.6 - 8 ルブラ王山, 名古屋
- [3] 田中文彦  
可逆ゾル・ゲル転移： 架橋点の構造と運動性を中心にして  
ゲルワークショップ 葉山  
1997.7.30 - 8.1 総合大学院大学

- [4] 田中文彦  
複雑液体としての会合高分子溶液  
科研費重点領域「複雑液体における協力現象」  
1998.1.7 - 9 アステールプラザ, 広島
- [5] 田中文彦  
可逆ゲルの相転移とダイナミックス  
関西レオロジー研究会  
1998.7.4 京都大学化学研究所
- [6] 田中文彦, 古賀 毅  
高分子の分子会合とゲル化  
数理解析研究所研究会「複雑流体の数理」  
1998.11.18 京都大学数理解析研究所
- [7] 田中文彦, 石田雅彦, 古賀 毅  
分子会合相転移  
高分子学会ミクロシンポジウム  
1999.1.25 - 26 東京大学山上会議所
- [8] F. Tanaka  
Polymer-Surfactant Interaction in Thermoreversible Gels  
名工大ワークショップ  
1999.2.6 - 7 名古屋工業大学
- [9] 田中文彦, 古賀 毅  
物理ゲルの新展開： 理論・シミュレーションの立場から  
高分子基礎物性研究会  
1999.7.12 東京工業大学百年記念館
- [10] 田中文彦, 古賀 毅  
会合高分子の分子内ミセル形成とゲル化  
高分子計算機科学研究会  
2000.3.3 大阪大学待兼山会議室

#### § 4. 論文資料

##### [ 解説・レビュー ]

- [1-1] 田中文彦  
巨大分子はミクロかマクロか？  
パリテイ **10** (No.9) (1995) 1995 - 1909.
- [1-2] 田中文彦  
会合性高分子のゲル --- 物理架橋の分子機構 ---  
表面 **34** (No.9) (1996) 549 - 563.

##### [ 原著論文 ]

- [2-1] F. Tanaka and W. H. Stockmayer,  
Thermoreversible Gelation with Junctions of Variable Multiplicity,  
*Macromolecules*, **27**, (1994) 3943-3954.
- [2-2] F. Tanaka and M. Ishida,  
Thermoreversible Gelation of Hydrated Polymers,  
*J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, (1995) 2663-2670.
- [2-3] F. Tanaka and K. Nishinari,  
Junction Multiplicity in Thermoreversible Gelation,  
*Macromolecules*, **29**, (1996) 3625-3628.
- [2-4] F. Tanaka and M. Ishida,  
Elastically Effective Chains in Transient Gels with Multiple Junctions,  
*Macromolecules*, **29**, (1996) 7571-7580.
- [2-5] F. Tanaka,  
Phase Formation of Associating Polymers: Gelation, Phase Separation and Microphase  
Formation,  
*Adv. Colloid Interface Sci.*, **63**, (1996) 23-40.
- [2-6] F. Tanaka and M. Ishida,  
Microphase Formation in Mixtures of Associating Polymers,  
*Macromolecules*, **30**, (1997) 1836-1844.

- [2-7] M. Ishida and F. Tanaka,  
Theoretical Study of the Post-Gel Regime in Thermoreversible Gelation  
*Macromolecules*, **30**, (1997) 3900-3909.
- [2-8] F. Tanaka  
Structure and Dynamics of Transient Gels  
*Prog. Theor. Phys., Suppl.* **126**, (1997) 257-260.
- [2-9] F. Tanaka  
Phase Formation and Dynamics of Associating Polymers  
*Prog. Colloid Polym. Sci.*, **106**, (1997) 158-166.
- [2-10] F. Tanaka,  
Polymer-Surfactant Interaction in Thermoreversible Gels  
*Macromolecules*, **31**, (1998) 384-393.
- [2-11] F. Tanaka  
Thermoreversible Gelation of Associating Polymers  
*Physica A*, **257**, (1998) 245-255.
- [2-12] F. Tanaka and M. Ishida  
Thermoreversible Gelation with Two-Component Networks  
*Macromolecules*, **32**, (1999) 1271-1283.
- [2-13] F. Tanaka  
Polymer-Surfactant Interaction in Thermoreversible Gels  
in *"Molecular Interactions and Time-Space Organization in Macromolecular Systems"*  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1999) 81-89
- [2-14] F. Tanaka and T. Koga  
Intramolecular- and Inter-molecular Association in Thermoreversible Gelation of  
Hydrophobically Modified Associating Polymers  
*Comp. Theor. Polym. Sci.*, (2000) in press.
- [2-15] F. Tanaka  
Thermoreversible Gelation Strongly Coupled to Polymer Conformational Transition  
*Macromolecules*, (2000) in press.

15～167頁は学術雑誌等に掲載された論文です。出版社から著作権の許諾が得られておりませんので、電子化しておりません。