

感熱性テレケリック会合高分子の相分離とゲル化に関する理論的研究

— 競合的水素結合と「共貧溶媒性」 —

○ 田中文彦・古賀 毅 (京大院工)

Françoise M. Winnik (Univ. Montréal)

1 はじめに

水溶性の感熱高分子であるポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) 水溶液は、31 °C 付近で濃度 20 wt% 程度まで分子量に依存しない平坦な LCST 型の曇点曲線をもつ。狭い温度領域で透過度が急激に減少するのは高分子のシャープなコイル-グロビュール転移と結びつき感熱性の発現機構と関係している。PNIPAM の感熱性の物理的原因は永く謎であったが、最近我々は水和の協同性に由来する束縛水の集団 (脱) 水和によることを指摘し、高分子の**協同水和理論**を構築して特異な LCST 現象を説明するのに成功した [1]。スピノダル線も希薄領域を除いて曇点曲線と同様に平坦な線になり、溶液を加熱してスピノダル線内側の不安定領域に入れても数百 nm スケールの微粒子が形成されるだけで相分離には至らない。**メソグロビュール**とよばれるこのような微粒子は数百のポリマー鎖の凝集体からなり、内部はガラス状態に近い高密度 (80%wt 程度) と推定される。

このような PNIPAM 水溶液にメタノールを混合すると、メタノールは PNIPAM の良溶媒であるにも拘わらず鎖の収縮 [2]、ゲルの相転移 [3, 4]、相分離の誘起 [5, 6, 7] などの貧溶媒性を示す。良溶媒を 2 種混合すると貧溶媒になる現象は**共貧溶媒性** (cononsolvency) と呼ばれる。水/メタノール系ではメタノールのモル分率が 0.35 あたりに貧溶媒性が顕著であり、メタノール過剰領域では本来の良溶媒性を回復する。このような奇妙な振る舞いは、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原因であり、競合が最も激しくなる溶媒組成で水分子とメタノール分子を合わせた総吸着量 (水素結合数) が最小になるためであることを、理論モデルと実験との比較により推論した [8]。

本講演では純水中の温度誘起コイル-グロビュール転移と協同性脱水和現象との関連を考察した後、外力誘起コイル-グロビュール転移、ならびに混合溶媒中における再帰コイル-グロビュール-コイル転移について報告する。また、溶液中の鎖間相互作用の考察により、純水中ならびに混合溶媒中の LCST 相分離領域とその拡大現象 (曇点温度の低下) について報告する。

2 純水中の PNIPAM 鎖の温度誘起コイル-グロビュール転移

PNIPAM は側鎖に疎水性のイソプロピル基を有するので、水分子がその根元付近のアミド基に水素結合する時に協同性が現れる。すなわち、1 個の水分子が水和すれば、その場所の疎水基が移動し、隣接するアミド基に 2 個目の水分子が結合し易くなり、水素結合の連鎖が形成される傾向が生じる。逆に、脱水和する場合には水分子がランダムに 1 個づつ脱離するのではなく、ひとつつながりの連鎖として脱水和するため、露出したイソプロピル基の疎水凝集が急激に進行する (ドミノ効果)。このような連鎖性水和は**協同水和**と呼ばれる (図 1)。

図 1 に示すように高分子は協同水和により疎水凝集したグロビュールを水和で膨潤したランダ

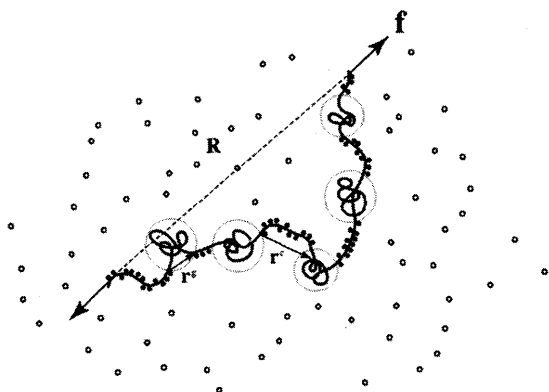


図1 協同水和により真珠の首飾り型コンホメーションをとる PNIPAM 鎖の両末端に張力をかけて伸長すると、グロービュールから部分鎖が引き抜かれる。真珠部分は疎水基で凝集した部分鎖、紐の部分は水和したランダムコイル状の部分鎖である。

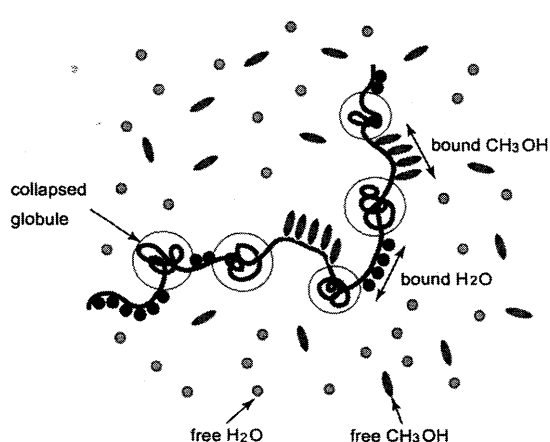


図2 水/メタノール混合溶媒中における PNIPAM 鎖のコンホメーション。高分子と水の水素結合 (p-w) と高分子とメタノールの水素結合 (p-m) が競合する。

ム鎖で結合した真珠の首飾りのようなコンホメーションを取る [1, 9]. コイル-グロービュール転移の特性を解析するために、まず単一鎖の分配関数 $Z_n(T)$ から出発して、水和量や平均末端間距離を温度の関数として求めよう。

指数 $\mathbf{i} \equiv \{i_1, i_2, \dots\}$ 指定されるようなモノマー ζ 個からなるグロービュールと、指数 $\mathbf{j} \equiv (j_1, j_2, \dots)$ で指定されるようなモノマー ζ 個からなる水和コイルが j_ζ 個が交互に鎖上に形成されているものとする、末端間ベクトルが $\mathbf{R}$ に固定された分配関数は

$$Z_n(T, \mathbf{R}) \equiv \sum_{\mathbf{i}, \mathbf{j}} \omega(\mathbf{i}, \mathbf{j}) \prod_{\zeta} (\lambda_{\zeta})^{i_{\zeta}} (\eta_{\zeta})^{j_{\zeta}} \int \dots \int \prod_i \rho_i^g(\mathbf{r}_i^g) d\mathbf{r}_i^g \prod_j \rho_j^c(\mathbf{r}_j^c) d\mathbf{r}_j^c, \quad (1)$$

で表される。ここで

$$\omega(\mathbf{i}, \mathbf{j}) = \frac{(\sum i_{\zeta})! (\sum j_{\zeta})!}{\prod i_{\zeta}! \prod j_{\zeta}!} \quad (2)$$

はグロービュール部分とコイル部分を交互に配列する可能な方法の数で、水和のエントロピーと関連している。 λ_{ζ} と η_{ζ} はそれぞれ ζ 個のモノマーからなるグロービュールと水和膨潤鎖の統計重率を表す。また、 $\rho_i(\mathbf{r}_i)$ はそれぞれのタイプの末端間ベクトル分布関数で $\mathbf{R} = \sum_i \mathbf{r}_i^g + \sum_j \mathbf{r}_j^c$ の関係がある。

グロービュール1個の自由エネルギーは γ を表面張力とすると $\Delta f_{\zeta} = -\epsilon\zeta + \gamma\zeta^{2/3}$ の形になるので、その統計重率は

$$\lambda_{\zeta}(T) = e^{-\gamma\zeta^{2/3}} \lambda(T)^{\zeta}, \quad (3)$$

協同水和を表すために、水素結合のエネルギーを $-\epsilon$ 、水素結合により隣接した2つの水分子間の相互作用のエネルギーを $-\Delta\epsilon$ とすると、水素結合連鎖一つ当たりの統計重率は Zimm-Bragg 型 [11]

$$\eta_{\zeta} = \sigma \eta(T)^{\zeta} \quad (4)$$

となる。ここで、 $\sigma \equiv \exp(-\beta\Delta\epsilon)$ は協同性のパラメータ ($\beta \equiv 1/k_B T$)、 $\eta(T) \equiv \exp[-(\epsilon + \Delta\epsilon)/k_B T]$ は会合定数 (水素結合の結合定数) である。隣接分子間に相互作用のない場合は $\sigma = 1$

で PEO にみられるようなランダムな水和に帰着し、 σ の値が小さくなるほど協同性が増す。自由エネルギーを最小にする連鎖分布（最確分布） $\mathbf{j}$ を求め、水和量 $\theta \equiv \sum_{\zeta=1}^n \zeta j_{\zeta} / n$ と平均末端間距離を求めると、図 3 のようになる。後者は 20°C における値で規格化した膨潤因子 α_R でプロットした。協同性が強くなるほど（ σ が小さくなるほど）転移が急激になることが見てとれる。図 4 は光散乱による実験結果 [10] に理論計算（ $\sigma = 10^{-4}$ ）をフィットさせた結果である。

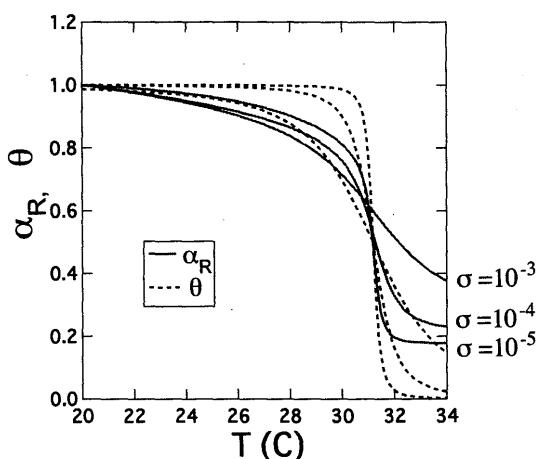


図 3 水溶液中での鎖の膨張因子 α_R （実線）と水和量 θ （点線）を温度に対してプロットしたもの。3つの協同性パラメータ σ についてグラフにしてある。協同性が強い程変化がシャープになることが分かる。

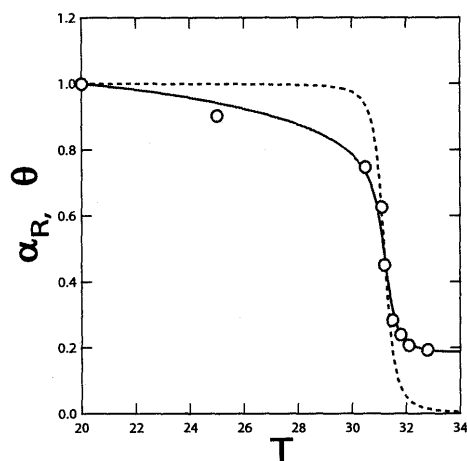


図 4 膨張因子 α_R （実線）の理論計算と Fujishige らの実験データとの比較。点線は対応する水和量。

3 外力（張力）誘起コイル-グロビュール転移

低温の水和状態でランダムコイル部分とグロビュール部分の共存する鎖の末端に張力 f が作用すると（図 1）、グロビュール部分から鎖が引き抜かれ、両者のバランスが崩れる。引き抜かれた部分は溶媒である水と接触するので直ちに水和され、張力の大きさに応じて結局グロビュール部分からランダムコイル部分にセグメントが移行することになる。同一の部分鎖長で比べると、グロビュール状態での末端間距離よりも水和ランダムコイルの末端間距離の方が大きいので、張力により鎖は全体として伸長する。式 (1) の分配関数に張力因子を組み込み、張力を独立変数とする分配関数

$$Q_n(T, f) \equiv \int d\mathbf{R} Z_n(T, \mathbf{R}) e^{\beta f \cdot \mathbf{R}}. \quad (5)$$

に移行する高分子鎖統計の標準的な手法により平均末端間距離並びに水和量を算出する。図 5 は平均末端間距離 R/na を無次元化した張力 $t \equiv fa/k_B T$ の関数としてプロットしたものである [12]。(a はモノマーのサイズ。) 換算温度 $\tau \equiv 1 - \Theta_0/T$ で $\tau = -1.5$ （水和状態）、 $\tau = -0.5$ （部分的にコラプスしたグロビュール状態）、 $\tau = 0$ （全体がコラプスしたグロビュール状態）の 3 つについて張力-伸長曲線が表示されている。（点線はリファレンスに選んだ非線型ランジバン鎖のプロファイル。）

特に興味深いのは、部分凝集状態に張力を作用させると、ある臨界張力 t_c で末端間距離が急

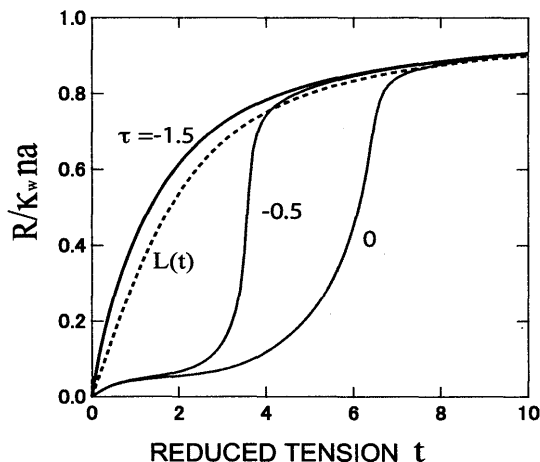


図5 水中におけるPNIPAM鎖の張力-伸長曲線。 $\tau \equiv 1 - \Theta_0/T$ は換算温度、 $\tau = -0.5$ が真珠の首飾りコンホメーションの伸長に対応する。理論計算に必要なパラメータは $n = 100, \lambda_0 = 0.001, \gamma = 3.5, \sigma = 0.001, \kappa_w/\kappa = 1.0$ 。

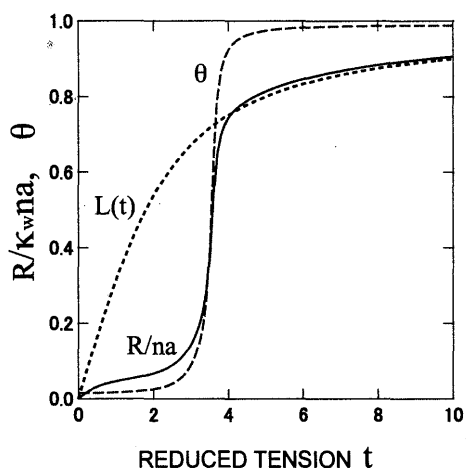


図6 真珠の首飾りコンホメーションの張力-伸長曲線。グロビュールの引き抜き領域で張力にプラトーが生じる。 $L(t)$ は基準にしたランジバン鎖。

激に増加する「引き抜き領域」が出現することである。引き抜き領域は張力を末端間距離に対してプロットしたグラフでは平坦部（プラトー）となって現れる。すなわち、プラトーの出現とその場所が外力によるグロビュールの消滅領域と考えられる。臨界張力はコイル-グロビュール転移温度 τ_c からの温度差 $\Delta\tau \equiv \tau - \tau_c$ に依存し $t_c \simeq |\Delta\tau|^{1/2}$ のような変化をする。引き抜かれた鎖は水和するので溶媒中に溶解しやすい。従って、張力により鎖の溶解性が増すことが予測される。剪断流下でPNIPAM水溶液の曇点を測定すると高温側にシフトする「剪断誘起相融合」現象が観測される可能性がある。

4 混合溶媒中のPNIPAMの再帰コイル-グロビュール転移

次に第2溶媒（メタノール）を混合した時に「見られる」混合溶媒の貧溶媒化について考察する。このため、グロビュール部分が2種の膨潤した部分鎖（水和鎖とメタノール水素結合鎖）により連結された真珠の首飾りコンホメーションを仮定する（図2）。与えられた温度、溶媒混合率（メタノールのモル分率で x_m ）のもとで、水和率は $\theta^{(w)}$ 、メタノールによる水素結合率が $\theta^{(m)}$ 、またメタノールの水素結合は協同性パラメータ σ_m で表されるものとする。結合分子が全鎖長に占める割合は $\theta = \theta^{(w)} + p\theta^{(m)}$ で与えられる。メタノール分子の体積は水分子の体積の p 倍であるとした。

分配関数を最大にする熱平衡分布は、水に対して $j_\zeta^{(w)}/n = (1 - \theta)\eta_\zeta^{(w)}t(\lambda_w t)^\zeta$ 、メタノールに対して $j_\zeta^{(m)}/n = (1 - \theta)\eta_\zeta^{(m)}t(\lambda_m t^p)^\zeta$ となる。ここで t は Zimm-Bragg の均衡条件

$$\frac{t}{1-t} \left\{ V_0^{(w)}(\lambda_w t) + V_0^{(m)}(\lambda_m t^p) \right\} = 1. \quad (6)$$

を満たす解である [11]。この解 t を用いると全被覆率は

$$\theta = 1 - 1 / \left\{ 1 + t \left[V_1^{(w)}(\lambda_w t) + p V_1^{(m)}(\lambda_m t^p) \right] \right\}, \quad (7)$$

平均 2 乗末端間距離は

$$\langle R^2 \rangle = (an^{\nu_G})^2 [1 - \theta_w(\lambda_w t) - \theta_m(\lambda_m t)] + [\kappa_w^2 \zeta_w^{2\nu_F-1}(\lambda_w t)] \theta_w(\lambda_w t) + p[\kappa_m^2 \zeta_m^{2\nu_F-1}(\lambda_m t^p)] \theta_m(\lambda_m t^p) \quad (8)$$

から計算することができる。ここで $\langle R^2 \rangle_c^{1/2} \equiv an^{\nu_G}$ はグロビュール状態での平均 2 乗末端間距離で、 $\zeta^{2\nu_F-1}(x) \equiv V_{2\nu_F}(x)/V_1(x)$ は各溶媒成分の鎖上での連鎖長、 κ は膨潤状態と凝集状態でのモノマー当たりのステップ長の比である。指数 $\nu_F = 3/5$ はフローリ指数、 $\nu_G = 1/3$ はグロビュール状態の指数である。溶媒のメタノール組成を変えると、鎖上に吸着する分子数も変

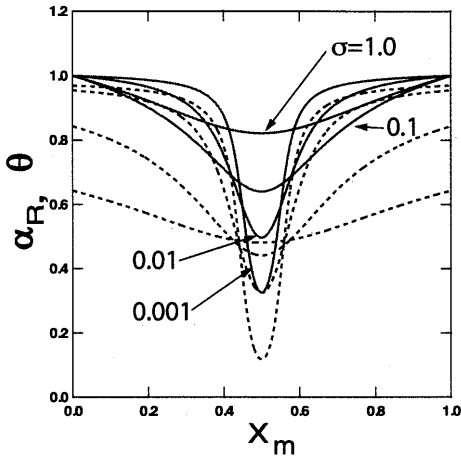


図 7 (A/B)2 成分混合溶媒中の PNIPAM 鎖の末端間距離の膨張因子 (実線) と水和量 (点線) を成分 B のモル分率に対してプロット。同一水素結合力, 同一分子サイズの対称系に対するモデル計算。(体積比 $p = 1$, 協同性パラメータ $\sigma_w = \sigma_m$ を変化させる。) 他のパラメータは $\bar{\lambda}_w = \bar{\lambda}_m = 1.8, \kappa_w = \kappa_m = 2.0$ に固定

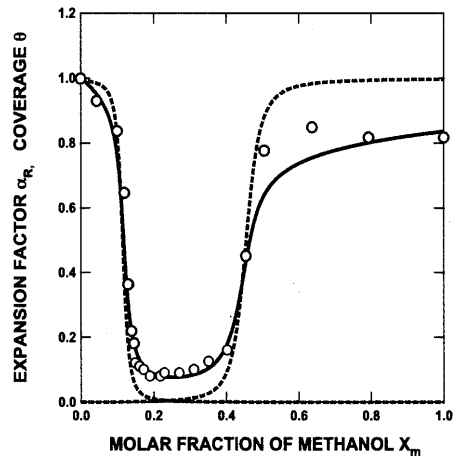


図 8 水/メタノール混合溶媒中の PNIPAM 鎖の末端間距離の膨張因子 (実線) と水和量 (青点線), メタノール和 (赤点線) をメタノールのモル分率に対してプロットし, Zhang らの実験データ [2] と比較したもの。鎖の分子量から $n = 10^5$, 溶媒の体積比から $p = 2$ とした。

化するが、水素結合に協同性がある場合には吸着に競合が起こり、バルクの混合組成のわずかな差が鎖上では非線型に拡大される (非線型増幅効果)。図 7 では水和率 (破線) と平均末端間距離に関する膨張因子 (実線) をメタノール組成に対してプロットし、協同性により競合が増大する結果、吸着総量が激減する様子を示す。図 8 は理論計算と巨大分子を用いた実験結果 (丸印) [2] とを比較検討してある。メタノールのモル分率が 0.15 当たりで急に脱水和しコイルは収縮する。凝集状態がモル分率 0.5 当たりまで続き、メタノールの本来の良溶媒性が回復して鎖は急激にコイル状態にもどる。

5 純水中の PNIPAM 鎖の相分離

次に、溶液の相分離を調べるために水和の効果を考慮したフローリ-ハギンスの溶液自由エネルギー

$$\beta \Delta F = N_{fw} \ln \phi_{fw} + \sum_{i,j} N(i,j) \ln \phi(i,j) + \beta \sum_{i,j} \Delta A(i,j) N(i,j) + \chi \phi(1 - \phi) \Omega, \quad (9)$$

を考察する．ここで、 N_{fw} は自由水の分子数、 ϕ_{fw} はその体積分率、 $N(i,j)$ は溶液中に存在するインデックス j で指定された水和タイプの高分子鎖の数、 $\phi(i,j)$ はその体積分率、 $\beta A(i,j)$ は水和鎖の形成自由エネルギー、 $\Omega \equiv V/a^3 = nN + N_0 = \sum n(i,j)N(i,j) + N_{fw}$ は格子セルの総数、 $\chi(T)$ はフローリの χ -パラメータである．水和自由エネルギーは重率 η_c と $\beta A(i,j) = -\ln[\omega(i,j) \prod (\eta_c)^{j_c}]$ の関係で結びついている．

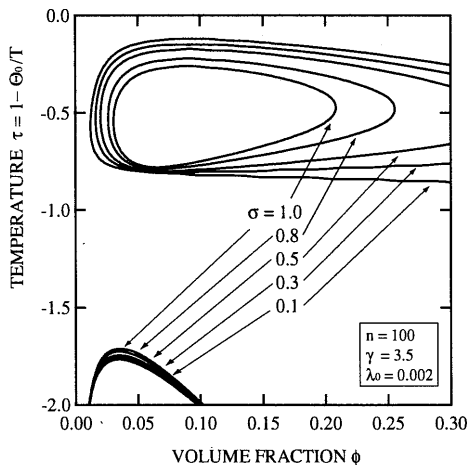


図9 連鎖性のドミノ効果による LCST 相分離線の平坦化．協同性パラメータ σ を変化させると、ループ型の相分離領域が箱型の相分離領域に変わる．箱型では LCST (箱の底辺にあたる) の分子量の依存性が弱い．理論計算で用いたパラメータは $n = 100$, $\psi = 1.0$, $\lambda_0 = 0.002$, $\gamma = 3.5$ である．

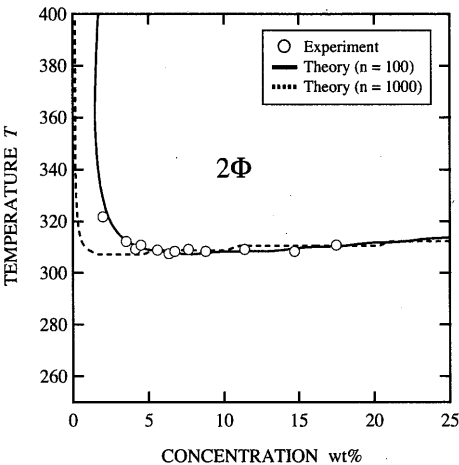


図10 スピノダル線の実測 (Azevedo 他) と協同水和にもとづく理論計算との比較．理論計算で用いたパラメータは $\Theta_0 = 555$, $\lambda_0 = 0.002$, $n = 100$, $\Theta_0 = 565$, $\lambda_0 = 0.003$ for $n = 1000$, $\gamma = 3.5$, $\sigma = 0.3$ である．

自由エネルギーから化学ポテンシャルを求めると、相平衡条件やスピノダル条件を解析することができる．図9には協同性によって相分離 (スピノダル) ループがどのように形状を変えるか理論計算した結果を示す．すなわち、 σ が減少するにつれて相分離ループの底の部分が平らになり、 $\sigma = 0.3$ あたりでほとんど水平になることがわかる．これは PNIPAM で観測される平らな LCST に対応する．このような考えに基づいてスピノダル線の理論計算と実験結果を比較した結果を図10に示す．予想通り分子量にはあまり依存せず、20%wt 程度まで平坦な LCST 曇点曲線が得られ、実験データをうまく再現することが確認された．

6 混合溶媒の共貧溶媒性と相分離領域の拡大

混合溶媒中の PNIPAM の3成分系の相分離は3個の χ -パラメータを用いて解析が試みられた [5] が、パラメータが多い上に、それらの温度依存性を現象論的に仮定せざるを得ないので解析が不完全のみならず、得られた結果の物理的な解釈が困難であった．本研究では図2の競合水素結合という物理描像から出発して、競合が最も激しくなる溶媒組成で結合溶媒の総数 $\theta = \theta^{(w)} + p\theta^{(m)}$ が最小になり、高分子が凝集することを示す．自由エネルギーは式 (9) にな

らって

$$\begin{aligned} \beta \Delta F = & N_{fw} \ln \phi_{fw} + N_{fm} \ln \phi_{fm} + \sum_{i,j_w,j_m} N(i,j_w,j_m) \ln \phi(i,j_w,j_m) \\ & + \beta \sum_{i,j_w,j_m} \Delta A(i,j_w,j_m) N(i,j_w,j_m) + [\chi_{pw} \phi_p \phi_w + \chi_{pm} \phi_p \phi_m + \chi_{wm} \phi_w \phi_m] \Omega, \end{aligned} \quad (10)$$

水とメタノールは完全溶解するので $\chi_{wm} = 0$ 、またメタノールは PNIPAM の良溶媒であらゆる温度で溶解するので $\chi_{pm} = 0$ と仮定する。

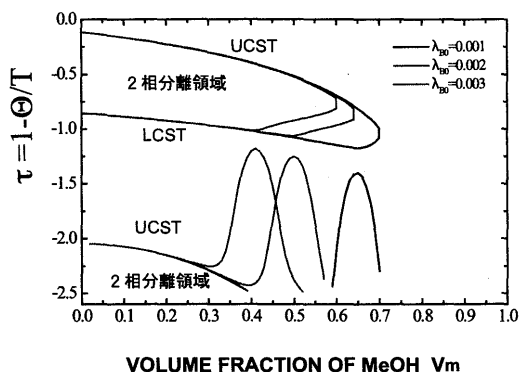


図 11 相分離領域を換算温度 τ とメタノールの体積分率の平面で表示。PNIPAM 野濃度を固定し、メタノールの水イソ結合強度パラメータの中のエントロピーに関する部分を変化させ、3本のスピノダル線を表示してある。UCST と LCST の共貧溶媒性が見られる。

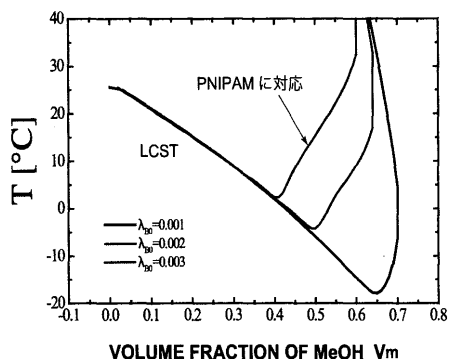


図 12 LCST 部分の拡大図。温度は実温度に換算した。3つのスピノダル線の初期傾斜はほぼ等しいことがわかる。

高分子、メタノール、水の体積分率をそれぞれ $\phi_p \equiv \phi$, $\phi_m \equiv (1-\phi)v_m$, $\phi_w \equiv (1-\phi)(1-v_m)$ とし、メタノールおよび水の化学ポテンシャルから得られるギブスの行列

$$G = \begin{bmatrix} \partial \Delta \mu_m / \partial \phi_m & \partial \Delta \mu_m / \partial \phi_w \\ \partial \Delta \mu_w / \partial \phi_m & \partial \Delta \mu_w / \partial \phi_w \end{bmatrix} \quad (11)$$

を求める。図 11 には安定性の限界条件 $|G| = 0$ よりスピノダル線を計算した結果を、換算温度 $\tau \equiv 1 - \Theta/T$ とメタノールの体積分率 v_m の平面上に示してある。高分子の濃度は $\phi = 0.1$ に、水に関するパラメータは純水中の実験と比較して決めた図 9 の値を用いた。メタノールに関しては新たな吟味が必要であるが、今回は協同性パラメータを $\sigma_m = 10^{-3}$ に固定し、水素結合の強度（会合定数） $\lambda_m(T) = \lambda_{m0} \exp[\gamma_m(1-\tau)]$ における振幅 λ_{m0} （エントロピーの寄与）を変化させた。純水中の相分離ループからは LCST の共貧溶媒性を反映した相分離領域の下方シフト（LCST 共貧溶媒性）がみられ、相分離ドームからは UCST 共貧溶媒性による急激な相分離領域の上方拡大（UCST 共貧溶媒性）がみられる。図 12 は UCST 共貧溶媒性の部分を拡大し、実温度でプロットした相図を示す。実測されている曇点曲線の低温シフト [5, 6, 7] に対応している。

-
- [1] Y. Okada and F. Tanaka, *Macromolecules* **38**, 4465 (2005).
 - [2] G. Zhang and C. Wu, *Macromolecules* **123**, 1376 (2001).
 - [3] S. Hirotsu, *J. Phys. Soc. Jpn* **56**, 233(1987).
 - [4] S. Hirotsu, *J. Chem. Phys.* **88**, 427 (1988).
 - [5] H. G. Schild, M. Muthukumar and D. A. Tirrel, *Macromolecules* **24**, 948 (1991).
 - [6] F. M. Winnik, M. F. Ottaviani, S. H. Bossmann, M. Garcia-Garibay and N. J. Turro, *Macromolecules* **25**, 6007 (1992).
 - [7] F. M. Winnik, M. F. Ottaviani, S. H. Bossmann, W. Pan, M. Carcia-Gaibay and N. J. Turro, *Macromolecules* **26**, 4577 (1993).
 - [8] F.Tanaka, T.Koga and F.M.Winnik, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 028302[1-4](2008).
 - [9] X. Ye, Y. Lu, Y. Ding, S. Liu, G. Zhang and C. Wu, *Macromolecules* **40**, 4750 (2007).
 - [10] S. Fujishige, K. Kubota, and I. Ando, *J. Phys. Chem.* **93**, 3311 (1989).
 - [11] B. H. Zimm and J. K. Bragg, *J. Chem. Phys.* **31**, 526 (1959).
 - [12] F.Tanaka, T.Koga and F.M.Winnik, *Macromolecules* **42**, to appear (2009).