

論文の内容の要旨

Studies on Gelation Kinetics and Elasticity-Structure Relationship of Model Polymer Networks

(モデル高分子網目からなるゲルの反応動力学および
弾性-構造相関に関する研究)

西 健吾

1. 緒言

高分子が架橋によって無限網目を形成していく過程を追跡すると、ある特定の段階で、尖鋭なゲル化点が存在する。高分子溶液は、このゲル化点で急に粘稠な液体から弾性ゲルへと変化する。この現象がゾル-ゲル転移である。

ゾル-ゲル転移に関する研究は古く、1940年代に Flory と Stockmayer によって提出された樹状構造理論に端を発する。樹状構造理論とは樹状に多分岐のモノマーが次々と反応して樹木のように成長し、一本の樹が全空間に枝を張り巡らせた時点でゲル化が達成される。このような仮定から、ゲル化過程におけるゲル化点、クラスター分布、ゾルフラクション、弾性率といった種々の物性値を解析的に計算することができるため、これまで高分子科学者たちに幅広く受け入れられてきた。しかしその一方で分子内に環を含まないという仮定は、ゲル化過程を単純化しすぎていると批判されてきた。

これに対して、ゲル化点を臨界点と対応させ相転移の物理をゲル化に応用する試みが 1970 年代に行われた。Stauffer は臨界現象の一般論でよく用いられるパーコレーション理論を高分子架橋反応に応用した。この理論ではまず格子を組み、その格子の中へモノマーを配置する。各格子点が隣接格子点の数だけの官能基を持つモノマーであると考えられ、隣接格子点間を確率 p で結合させる。この理論では分子内環形成を容易にモデルの中へ取り込むことが可能である。しかしながらパーコレーション理

論においては諸物性量の解析的に取り扱う手段がなく、近似や計算機実験が必要であるのが現状である。

2つの理論の違いはゲル化点近傍の臨界挙動に現れてくる。計算機実験の結果はパーコレーション理論の妥当性を支持しているものの、実験ではその優劣を判定するほどの実験精度が得られていない。これはゲル化点、または臨界点近傍の物性値を正確に測定するのが難しいためと考えられる。

このようにして見てくると、高分子網目の諸物性を決定づけているのは結合度であり、ゲル化反応の反応動力学に関する知見が重要であることがわかる。末端の化学反応性について平均場近似を置けば、反応速度について二次式になることが期待される。 $dC_A(t)/dt = dC_B(t)/dt = -k C_A(t) C_B(t)$ ここで $C_A(t)$ や $C_B(t)$ 、 k が分子種 A と B の濃度、そして反応速度定数である。しかしながら現実の実験系ではこのような簡便な表式に従う例は少ない。その原因として以下の3つが考えられる。1つ目は置換基効果である。置換基効果とは、多分岐モノマーの重縮合において、同一モノマーに属する他の官能基が既に反応しているか未反応かによって官能基の反応性が変化する効果を目指す。2つ目は立体障害である。これはクラスターの成長とともに、反応点が次第にクラスター内部に埋め込まれてしまう効果である。最後はクラスターの拡散性である。クラスターの成長とともに運動性が時々刻々変化するため、反応点が出会う頻度が変化するという現象がおこる。このような種々の要因が絡み合い、ゲル化反応速度は複雑に変化するため、ゲル化反応速度に関する統一的な知見は少なかった。

またこのようなゲル化反応において網目構造がどのように出来上がるのかを観察することも、材料特性を向上させるために非常に重要であると考えられる。一般的にゾルでは均一に高分子が分散しているが、ゲル化によって何らかの不均一性が導入されることが観測されている。この不均一性のために外力に対して構造を保つことができず容易に破断がおこる。この脆弱性がゲルの応用開発妨げる一因となっており、その形成プロセスを理解することは重要である。しかしながら反応条件や試料条件を適切に調整しながら散乱実験を行うことが難しく、ゲル化過程に関する散乱実験例は少なかった。

ここまでの話を総合すると、単純な系を取り扱う理論や方法論は提案されているものの、実際の実験系はより複雑で、その妥当性を検証することが難しいのが実情であろう。そこで我々は酒井らによって開発された Tetra-PEG ゲルに着目した。Tetra-PEG ゲルは相互に連結可能な多分岐高分子間の反応である AB 型架橋点間結合により、理想的にはダイヤモンド格子が形成されると考えられている。プレポリマーの主鎖はポリエチレングリコール (PEG) A、B 末端はそれぞれアミンと活性エステルである。近年このゲルを用いて、従来のゲルの弾性論の妥当性が高精度に検証されている。そこで本研究ではこのゲルを用いて、上記に挙げた課題の解決を試みた。

2. 各章の概要

第一章では、イントロダクションとしてゲル化過程における理論モデルと実験例を外観し、それらの課題を確認した。

第二章では、Tetra-PEG ゲルのゲル化反応に対して ATR-IR 測定を行った。測定結果から

Tetra-PEG ゲルのゲル化反応は単純な二次反応に従うことが明らかとなった。またゲル化反応の温度依存性を測定したところ、通常の化学反応速度論と同様にして、Eyring プロットを作製することができ、そこから反応遷移状態に関する熱力学諸量を算出した。

第三章では、第二章に引き続き、Tetra-PEG ゲルのゲル化反応に対して ATR-IR 測定と UV 測定を行った。Tetra-PEG ゲルのゲル化反応速度の濃度および分子量依存性を測定し、反応速度定数が濃度や分子量に依存しないことを観測した。加えて一本鎖 PEG の反応速度に関する同様の実験を行い、その反応速度定数がゲル化反応の速度定数に一致することを観測した。一連の実験結果から Tetra-PEG ゲルのゲル化反応速度は拡散律速ではなく、反応律速であることが明らかとなった。また反応律速であるために、Tetra-PEG ゲルのゲル化過程においてはポリマーが均一に混合され、均一網目が出来上がると考察した。

第四章では、高分子網目における弾性率 G と結合率 p の $p=1$ における一次近似式について議論を行った。まず最初に弾性率 G の $p=1$ における一次近似式は、一般的に $G=(fp/2-1)Nk_B T/V$ で書けることを見いだした。ここで f は格子の配位数、 N は体積 V 中の格子点数、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。そしてこの式は環構造の有無といった網目の詳細に依らず、必ず成立することを証明した。さらにこの一次近似式の妥当性をシミュレーションと Tetra-PEG ゲルによる実験で確認した。

第五章では、第四章に引き続き、高分子網目における弾性率 G と結合率 p の関係性について議論した。前章で提示した近似法では一次近似式の有効範囲がわからないこと、そしてゲル化臨界点近傍の挙動が記述できないことが課題であった。そこで本論では伝導網のコンダクタンスの理論を手がかりに、全結合率領域における弾性率の近似式を提案し、さらに一次近似式の有効範囲を決定した。そしてこれらの理論の妥当性をシミュレーションと Tetra-PEG ゲルによる実験によって確認した。

第六章では、不均一構造の形成機構を解明するために、Tetra-PEG ゲルを用いた散乱実験を行った。まず濃度を系統的に変化させた場合のゲル化過程に対して時分割 SANS 測定を行った。その結果 C^* 以上の濃度領域では反応が進行しても散乱曲線は変化しない一方で、 C^* 以下の希薄領域では反応の進行とともに相関長と散乱強度の増大が観測された。これは希薄領域では高分子が凝集しながら、空隙の多い網目が出来上がるためと考察した。また次に結合欠陥を系統的に導入し、SANS 測定を行った。その結果結合欠陥の導入量に依らず、ほとんど散乱関数に変化は見られなかった。これは未反応の高分子鎖が網目内に残存しているためと考えられた。そこで、結合欠陥を導入したゲルを平衡膨潤させ SANS 測定を行ったところ、結合欠陥が増えるとともに相関長と散乱強度が大きくなり、小角側の散乱強度も大きくなることが明らかとなった。これは平衡膨潤させたことにより、網目に残存していた高分子鎖が溶出し、結合欠陥が強調されたためであると考えられる。

第七章では、これまでの研究成果を外観するために、各章の総括を主要な実験データとともに記

述した。

3. 結言

第二、三章においては分光学的手法を用いて Tetra-PEG ゲルのゲル化の反応速度を測定した。その結果反応律速であることが明らかとなり、その場合反応速度式は二次式になり、通常の化学反応速度論が適用できることを確認した。また反応律速であるが故に、均一混合が実現され、均一網目が形成されていることを考察した。また第四、五章においては乱れた高分子網目の弾性率の計算方法を提案し、その妥当性をシミュレーションと実験で確認した。最後に第六章では均一網目に不均一性を導入し SANS 測定を行い、その網目構造の様子を考察した。上記のいずれの研究成果も Tetra-PEG ゲルだけでなく、他のゲル系にも適用される一般的な方法と結果であり、重要な基礎的知見が得られたと考えている。