

熱感応性高分子水溶液の レオロジー特性

平成 18 年 度

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻

羽多野 可奈子

熱感応性高分子水溶液の レオロジー特性

平成 18 年度 修士論文

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻

羽多野 可奈子



目次

第一章 緒言	3
第二章 実験	
試料および溶媒	6
PNIPAM の重合	8
沈殿精製	8
分子量分別	9
分子量測定	10
C* の測定	10
分子量分布測定	11
レオロジー測定	11
第三章 結果と考察	
分子量測定	15
C* の測定	15
分子量分布測定	18
レオロジー測定	19
第四章 総括	62
第五章 今後の展望	63
参考文献	64
謝辞	65

第一章

緒言

現代社会において高分子物質は無くてはならないものの一つである。プラスチック製品、医薬品、衣料品など生活の至るところに存在している。このため、これら高分子物質をより良い性能で手軽に利用するために多くの研究が行われている。

高分子物質が材料として活用されるときには高分子融体などの集合体で扱われることが多い。このため、材料としての性能、機能を測るときには集合体が注目されている。しかし、高分子集合体の挙動をより理解するためには孤立した分子としての挙動を知ることが重要となってくる。それには溶液状態の高分子を研究することが必要である。溶液中で全く絡み合っていない希薄溶液での高分子鎖の挙動、絡み合いが起り始めた準希薄溶液での分子間の相互作用、そして溶液中で高分子鎖が絡み合っている濃厚溶液の性質などを解明していくことが高分子物質の性質を理解していく要になるであろう。

レオロジー特性とは物質の変形や流動についての特性である。レオロジーは弾性論や流体力学とは違いフックの法則やニュートンの法則に従わない系においても研究対象になっている。またフックやニュートンの法則に従う理想的な物質は実際の材料では少ない。このため、レオロジーは化学、工業、生物などにおいて重要な要素となっている。

水溶性高分子には水溶液状態である転移温度以上で相分離を起こすものがある。またこれを転移温度以下に戻すと再び溶解する。このような性質を持つ高分子を熱感応性高分子と呼ぶ。

ポリ - N - イソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) は水溶液状態で 32 °C 近傍に下限臨界共溶温度 (Lower Critical Solution Temperature : LCST) を持つ熱感応性高分子である。これは、分子中に存在する疎水基 (イソプロピル基) と親水基 (アミド基) のコンフォメーション変化に起因している。

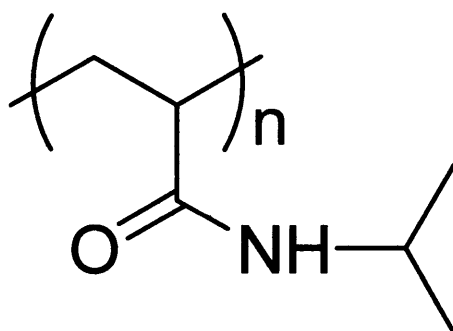


図 1-1 ポリ - N - イソプロピルアクリルアミド

このような特徴を持つ PNIPAM について様々な研究がなされている。例えば PNIPAM 水溶液に塩、界面活性剤など第三の成分を添加が LCST に与える影響についての研究⁽⁷⁾⁽⁸⁾や、NIPAM と他のモノマーを共重合することにより LCST を変化させる研究などがある。

また、PNIPAM の LCST である 32 °C 近傍は生理学的温度の 37 °C よりもわずかに低いために生物の分野でも注目されている。例えば、PNIPAM の LCST 以下の温度では親水性で、LCST 以上なら疎水性という性質を利用し細胞培養ゲルや培養皿が設計されている。⁽⁹⁾

しかしながら、このように PNIPAM について研究はされているが明確な結論は出ていない。それはこれらのほとんどが応用研究であり、PNIPAM 水溶液の基本的な理解がされていないことが原因である。PNIPAM 鎖の水溶液中での振舞いを解明することによって、応用研究も理解が進むようになるかもしれない。

また、本研究室においても様々な研究のサンプルとして PNIPAM を用いている。内容としては PNIPAM 水溶液の表面張力に与える温度と濃度の効果⁽¹⁰⁾、PNIPAM 水溶液中を上昇する泡の挙動⁽¹¹⁾、PNIPAM を添加したエマルションの安定化などである⁽⁶⁾。PNIPAM 水溶液の詳しい挙動が解明すればこれらの研究もより理解が進むであろう。

本研究では希薄領域の PNIPAM 水溶液の動的挙動を検討する。水が PNIPAM にとって良溶媒である温度（LCST 以下）と貧溶媒である温度（LSCT 以上）での挙動について観察した。今回はレオメーターを使用してゼロズリ粘度を測定し、その温度や水濃度を変化させ、その挙動の違いを観察した。

第二章

実験

試料および溶媒

- ・ *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM)

NIPAM は興人社製のものを使用した。この中には、重合禁止剤としてメチルヒドロキノンが含まれているために精製を行った。ベンゼン／*n*-ヘキサン (70 : 140) 混合溶液に約 40 °C で過飽和に達するまで溶解させ、熱ろ過した後、ろ液を冷暗所で一晩静置した。析出してきた白色結晶をろ過し、減圧乾燥した。その後、真空乾燥を行い十分に乾燥させた。

- ・ α , α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)

AIBN はナカライテスク社製のものを使用した。メタノールに約 30 °C で過飽和に達するまで溶解させ、熱ろ過した後、ろ液を冷暗所で一晩静置した。析出してきた結晶をろ過し、減圧乾燥した。その後、真空乾燥を行い十分に乾燥させた。

- ・ ベンゼン、*n*-ヘキサン

ベンゼン、*n*-ヘキサンはナカライテスク社製 (試薬一級) を使用した。ベンゼン、*n*-ヘキサンの沸点はそれぞれ 80.1 °C、68.74 °C であるので常圧蒸留を行った後に使用した。

- ・ アセトン、メタノール

アセトン、メタノールはナカライテスク社製 (試薬一級) のものをそのまま使用した。

- ・脱イオン水

脱イオン水には水道水を Millipore 社製 Elix 純水製造システムによって脱イオン化したものを使用した。

- ・N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、臭化リチウム (LiBr)

DMF は和光純薬工業社製 (高速液体クロマトグラフ用)、LiBr は和光純薬工業社製のものをそのまま使用した。

PNIPAM の重合

重合の手順

300 ml 四つ口フラスコに精製したモノマー（NIPAM）のベンゼン溶液を入れ、窒素雰囲気下で 49 °C に保った。そして、プロペラを使用して攪拌速度 150 rpm で攪拌した。滴下漏斗を用い、開始剤（AIBN）のベンゼン溶液を約 10 分かけて滴下した。1.5 時間後、生成してきた PNIPAM と思われる半透明の物質がプロペラに絡んできたため攪拌を止め、そのままの状態 で 22 時間重合を続けた。その後フラスコを氷冷し、重合を停止させた。

表 2-1 重合条件

NIPAM(mol)	AIBN(mmol)	ベンゼン(ml)
0.2652	3.226	290

沈殿精製

重合して得た PNIPAM 中に含まれるモノマーや不純物を取り除くために沈殿精製を行った。

従来ならば PNIPAM をアセトンに溶解し、ベンゼンに滴下して精製するのだが、今回の系では PNIPAM がベンゼン中で無色に近い透明のゲル状になってしまいうため上手く掬い取れなかった。このためまず PNIPAM のアセトン溶液を n-ヘキサンに滴下し、白色の沈殿物を掬い取った。しかし、n-ヘキサンは NIPAM も不溶であるので、その後ベンゼンで洗った。そして、完全に乾燥するまで真空乾燥を行った。

分子量分別

分別沈殿法を用いて分子量分別を行った。精製した PNIPAM 15.0 g を分別フラスコ内でアセトン 1 L に溶解させ、25 °C にした恒温槽に設置した。そして、沈殿剤として n-ヘキサンをビュレットで滴下した。攪拌棒が見えなくなる程度に白濁したら滴下を止め、恒温槽の温度を 35 °C まで上昇させた。フラスコ内が無色透明になったら恒温槽の温度を 25 °C に戻し、一晩静置した。静置後、高分子濃度が高く、高分子量成分を多く含んだ相（下相）と低濃度で低分子量成分を多く含む相（上相）に相分離していたら上相を別容器に移し分離した。下相にアセトンを加え、沈殿精製した後に真空乾燥を行った。上相にこの操作を繰り返し、F1 から F12 の 12 つに分別した。

表 2-2 合成した PNIPAM の収量、n-ヘキサン滴下量

フラクション	n-ヘキサン滴下量 (ml)	収量 (g)
F1	862.0	0.0099
F2	42.7	0.9625 ○
F3	5.6	0.5825
F4	6.7	0.8533 ○
F5	6.7	0.9153
F6	3.8	0.2957
F7	6.4	0.8285 ○
F8	16.4	1.1963
F9	18.6	1.0127 ○
F10	18.4	0.9640
F11	69.0	1.2529 ○
F12	100.0	2.2735

測定には F2、F4、F7、F9、F11 を選出して使用した。

各フラクションの PNIPAM を脱イオン水に溶解し、Millex-SV フィルター（ Millipore 社 ）を使用してゴミを取り除いた。そして、凍結乾燥後にサンプルとして使用した。

分子量測定

粘度測定法によって各フラクションの PNIPAM の分子量を測定した。PNIPAM を脱イオン水に溶解させ、ウベローデ希釈型多球粘度計を用いて流下時間を測定した。実験は 20 ± 0.1 °Cで行い、流下時間から極限粘度数 $[\eta]$ を得た。そして、Mark-Houwink-Sakurada の式 (1) を用いて分子量を決定した。

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1)$$

ここで $K = 14.5 \times 10^{-2}$ 、 $\alpha = 0.50$ (20.0 °C 溶媒:水)⁽¹³⁾を用いた。

重なり合いを始める濃度：C*の測定

粘度測定法によって高分子鎖が水溶液中で重なり合いを始める濃度 C*を測定した。PNIPAM を水に溶解させ、ウベローデ希釈型多球粘度計を用いて流下時間を測定した。実験は 10、20、25、 30 ± 0.1 °Cで行い、流下時間から極限粘度数 $[\eta]$ を得た。C*は式(2)で近似した。

$$C^* = 1 / [\eta] \quad (2)$$

分子量分布測定

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によって各フラクションの PNIPAM の分子量分布を測定した。

測定装置は高速 GPC 装置 HLC-8220GPC（東ソー）を使用した。測定カラムは TSK-GEL SuperHM-H、ガードカラムには TSK guardcolumn SuperH-H を使用した。溶離液は 10 mM LiBr in DMF を用いた。検出は示差屈折計で行った。

標準物質は TSK standard ポリスチレン（東ソー）を使用した。

表 2-3 GPC 測定の測定条件

溶離液	流速 (ml/min)	温度 (°C)	注入量 (μ l)
10mM LiBr in DMF	0.2	40	20

レオロジー測定

PNIPAM 水溶液の調製

測定サンプルには F2、F4、F7、F9、F11 の PNIPAM を選出した。溶媒には脱イオン水を使用した。

水溶液濃度は 20 °C での $C^*/10$ 、 $C^*/5$ 、 $C^*/2$ 、 C^* 、 $2C^*$ 、 $5C^*$ 、 $10 C^*$ と決定し、各々の水溶液濃度は表 2-4、表 2-5 に記した。

調製にはホールピペットを使用し、蓋付きエレンマイヤーフラスコに入れて冷蔵庫内で完全に溶解するまで静置した。

定常流測定

測定には以下の 2 種類のレオメーターを使用した。

- ・ ストレス制御レオメーター **AR-G2 型**（ **TA インストルメント社** ）

測定治具にはコーンプレート（ 直径：40 mm、角度：2° 、gap：58 μm ）を使用した。このプレートでの測定には 0.6 ml の溶液が必要であった。また、プレートには溶媒を滲みこませたろ紙を取り付けたカバーを被せ、溶媒の蒸発を防いだ。

測定は応力制御で、20–1000 μNm の範囲で行った。測定温度は 10、20、25、30、33 °C の 5 点とした。

- ・ レオメーター**MCR300**（ **Paar Physica 社** ）

測定治具にはコーンプレート CP75-1（ 直径：74.95 mm、角度：2° 、gap：50 μm ）を使用した。また、プレートには溶媒を滲み込ませたろ紙を取り付けたカバーを被せ、溶媒の蒸発を防いだ。

測定は **Flow & Viscosity Curve /Yield Fluid** で行った。ずり速度制御で、0.1–1000 1/s の範囲で測定した。測定温度は 10、20、25、30、33 °C の 5 点とした。

表2-4 各フラクションのC*/10から10C*までの水溶液濃度の計算値

	C*/10	C*/5	C*/2	C*	2C*	5C*	10C*
F2	0.02	0.05	0.12	0.23	0.47	1.17	2.33
F4	0.03	0.07	0.17	0.33	0.67	1.67	3.33
F7	0.05	0.10	0.25	0.51	1.02	2.55	5.10
F9	0.07	0.14	0.36	0.72	1.44	3.60	7.20
F11	0.11	0.23	0.57	1.15	2.29	5.73	11.46

単位：g/100ml

表2-5 各フラクションの $C^*/10$ から $10C^*$ までの水溶液濃度

	$C^*/10$	$C^*/5$	$C^*/2$	C^*	$2C^*$	$5C^*$	$10C^*$
F2	0.03	0.05	0.14	0.26	0.44	1.11	2.29
F4	0.03	0.06	0.17	0.36	0.58	1.62	3.35
F7	0.05	0.13	0.25	0.54	1.06	2.68	5.36
F9	0.08	0.16	0.35	0.79	1.46	3.68	7.35
F11	0.11	0.23	0.54	1.16	2.18	5.51	10.79

単位：g/100ml

第三章

結果と考察

分子量測定

粘度測定法により決定した各々の極限粘度数と、それを用いて算出した重量平均分子量を以下に示した。

表 3-1 20±0.1 °Cで測定した極限粘度数と粘度平均分子量

フラクション	極限粘度数： $[\eta]$	粘度平均分子量： M_v
F2	4.29	1.06×10^7
F4	3.00	5.27×10^6
F7	1.96	2.29×10^6
F9	1.39	1.16×10^6
F11	0.87	4.67×10^5

重なり合いを始める濃度 C^* の測定

粘度測定法によって決定した 10、20、25、30 °Cにおける極限粘度数と高分子鎖が水溶液中で重なり合いを始める濃度 C^* を表 3-2 から表 3-6 に示した。

表 3-2 F2 の各温度の極限粘度数と C*

温度 (°C)	極限粘度数 : $[\eta]$	C* (g/100ml)
10	5.55	0.18
20	4.29	0.23
25	4.08	0.25
30	3.10	0.32

表 3-3 F4 の各温度の極限粘度数と C*

温度 (°C)	極限粘度数 : $[\eta]$	C* (g/100ml)
10	3.40	0.29
20	3.00	0.33
25	2.49	0.40
30	1.95	0.51

表 3-4 F7 の各温度の極限粘度数と C*

温度 (°C)	極限粘度数 : $[\eta]$	C* (g/100ml)
10	2.35	0.43
20	1.96	0.51
25	1.62	0.62
30	1.34	0.74

表 3-5 F9 の各温度の極限粘度数と C^*

温度 (°C)	極限粘度数 : $[\eta]$	C^* (g/100ml)
10	1.60	0.63
20	1.39	0.72
25	1.20	0.83
30	0.94	1.06

表 3-6 F11 の各温度の極限粘度数と C^*

温度 (°C)	極限粘度数 : $[\eta]$	C^* (g/100ml)
10	1.03	0.97
20	0.87	1.14
25	0.78	1.28
30	0.65	1.53

全てのフラクションにおいて温度が上昇するにつれて C^* は増大した。 C^* が増大しているので高分子鎖の拡がりは減少していると考えられる。つまり、PNIPAM 鎖は温度の上昇に伴いコイル状態からグロビュール状態に変化したと考えられる。

これらの結果から 10、25、30 °C について極限粘度数 $[\eta]$ と M_w の関係を示す (図 3-1、2、3)。これらのプロットから表 3-7 に関係式を得た。

表 3-7 各温度における $[\eta]$ と M_w の関係式

温度 (°C)	$[\eta]$ と M_w の関係式
10	$\log [\eta] = -3.00 + 0.53 \log M_w$
25	$\log [\eta] = -3.07 + 0.52 \log M_w$
30	$\log [\eta] = -3.02 + 0.50 \log M_w$

表 3-7 の関係式より 10、25、30 °C の (1) 式における粘度指数： α と K が得られた。

表 3-8 各温度における α と K

温度 (°C)	α	$K \times 10^4$
10	0.53	9.93
25	0.52	8.49
30	0.50	9.58

一般的に α 、 K は高分子-溶媒によって決まる定数である。特に、 α の値は高分子の形状や屈曲性による指数である。PNIPAM 分子は線状系より高分子なので $0.5 \leq \alpha < 1$ である。そして、 $\alpha = 1$ なら高分子鎖は素抜け状態、 $\alpha = 0.5$ なら流体が完全に通り抜けない状態である。表 3-7 から 10 °C \rightarrow 25 °C \rightarrow 30 °C という温度上昇で α は減少した。これらの結果から温度が上昇するにつれて PNIPAM 鎖の拡がりは減少していると考えられる。つまり、PNIPAM 鎖はコイル状態からグロビュール状態に変化したということになる。

分子量分布測定

GPC の結果を以下に示した。オリジナルサンプル（分別していない PNIPAM）と各フラクションの重量平均分子量： M_w 、数平均分子量： M_n 、分子量分布： M_w/M_n を以下に示す。

表 3-9 各フラクションにおける M_w 、 M_n 、 M_w/M_n の値

フラクション	M_w	M_n	M_w/M_n
Original Sample	7.48×10^5	2.49×10^5	3.00
F2	1.67×10^6	6.60×10^5	2.52
F4	1.58×10^6	8.33×10^5	1.89
F7	9.52×10^5	6.88×10^5	1.38
F9	5.18×10^5	3.96×10^5	1.31
F11	2.57×10^5	2.10×10^5	1.22

（分子量はポリスチレン換算）

レオロジー測定

定常流測定

定常流測定の結果として粘度対ずり速度のプロットを図 3-4 から図 3-28 に示す。このプロットから全てのフラクション、水溶液濃度において 10、20、25 °C はずり速度が増大しても粘度は一定であった。これはニュートン流体としての挙動だと考えられる。そして、30 °C 以上になると非ニュートン性が観察された。

ニュートン性の観察された領域について

10、20、25 ℃ではニュートン流体の性質を示していた。ここで 10、20、25 ℃についてゼロずり粘度と高分子鎖の重なり度合い： C/C^* の関係についてプロットを行った（図 3-29、30、31）ところ、ゼロずり粘度は高分子の分子量に関係なく高分子鎖の重なり度合いによって変化した。つまりゼロずり粘度は分子量に依存するのではなく、高分子鎖の絡み合い（重なり）の度合いに依存していた。

図 3-32、33、34 は η_{sp} の濃度依存性である。

η_{sp} は比粘度で、式(3)で定義した。

$$\eta_{sp} = (\eta_0 - \eta_w) / \eta_w \quad (3)$$

η_0 はゼロずり粘度、 η_w は脱イオン水の粘度である。 η_{sp} は PNIPAM が存在することによる粘度率の増分である。

表 3-10 脱イオン水の粘度

温度 (℃)	η_w (Pa s)
10	1.35×10^{-3}
20	0.993×10^{-4}
25	0.885×10^{-4}

ここで、単分散直鎖高分子系のゼロずり粘度は以下のような実験式に従うことが一般的に言われている。

$$\eta_0 \propto M \quad M < M_c \quad (4)$$

$$\eta_0 \propto M^{3.4} \quad M > M_c \quad (5)$$

M_c は絡み合いの起こる分子量である。

今回の系では絡み合いが起こっていると考えられるので、式(5)で考える。

よって、式(3)で求めた η_{sp} を $M^{3.4}$ で換算する。

表 3-11 各フラクションの分子量の 3.4 乗の値

フラクション	$M^{3.4}$
F2	7.69×10^{23}
F4	7.15×10^{22}
F7	4.20×10^{21}
F9	4.16×10^{20}
F11	1.89×10^{19}

単分散直鎖高分子系では以下の関係が成立する⁽¹²⁾。

$$\eta_{sp} \propto M^{3.4} C^{3.4/(3\nu-1)} \quad (6)$$

ここから

$$\eta_{sp} / M^{3.4} \propto C^{3.4/(3\nu-1)} \quad (7)$$

PNIPAM 水溶液の ν は $\nu = 0.54$ (20 °C) ⁽⁴⁾なので

$$\eta_{sp} / M^{3.4} \propto C^{5.48} \quad (8)$$

従って、C の乗数は 5.5 程度になることが分かる。

各温度（ 10、20、25 °C ）における分子量で換算された η_{sp} と水溶液濃度の対数プロットを図 3-32、33、34 に示す。

今回の図 3-32、33、34 の C の乗数を求めるために図 3-35、36、37 に近似式を引いたものを示した。ここでの C の乗数は表 3-12 に示した。

表 3-12 (8) における C の乗数

	10 °C	20 °C	25 °C
F2	1.68	1.57	1.39
F4	1.27	1.26	1.16
F7	1.22	1.28	1.18
F9	1.39	1.35	1.32
F11	1.46	1.32	1.24

乗数の値が小さくなったのは、今回の系の水溶液濃度が 10C* までしか無いことが原因だと考えられる。希薄領域の測定のみであるので理論と比較することが出来なかった。さらに 100C* などを測定していけば理論と比較できる領域も出てくると考えられる。

非ニュートン性の観察された領域について

30 °Cから水溶液の状態が変化してきた。特に $C^*/10$ から $2C^*$ までの水溶液濃度で変化が確認された。図 3-7、12、17、22、27 に各分子量の 30 °C のプロットを示す。完全に相分離をする温度での 33 °C ほどではないが、ずり速度を増加させると粘度は低下していた。30 °C 以上になると弱い構造が出来ていて高いずり速度で壊されるからだと考えられた。

分子量や濃度に関係なく、33 °C の場所には均一な水溶液とならず、ずり速度を上げていくと粘度は低下した。これは、析出した PNIPAM が低いずり速度で

は流れにくいために粘度が増加し、一方、高いずり速度では流れてしまうために粘度が低下するからだと考えられる。

33 °C の水溶液は完全に白濁していた。図 3-38 に示す。さらに 33 °C でプレートを上げると目視で塊状の PNIPAM が観察された。さらに、高分子量の PNIPAM においては $10C^*$ 、 $5C^*$ の 33 °C の測定は不可能であった。

これらから、33 °C で PNIPAM は完全に相分離しており、PNIPAM 鎖はグロビュール状態になっていると考えられる。 $10C^*$ 、 $5C^*$ など完全に高分子鎖が絡み合っている水溶液濃度ではずりをかけない状態でも塊状の PNIPAM が観察された。それ以外の濃度では、塊状の PNIPAM は目視で観察できなかったが、白濁していた。

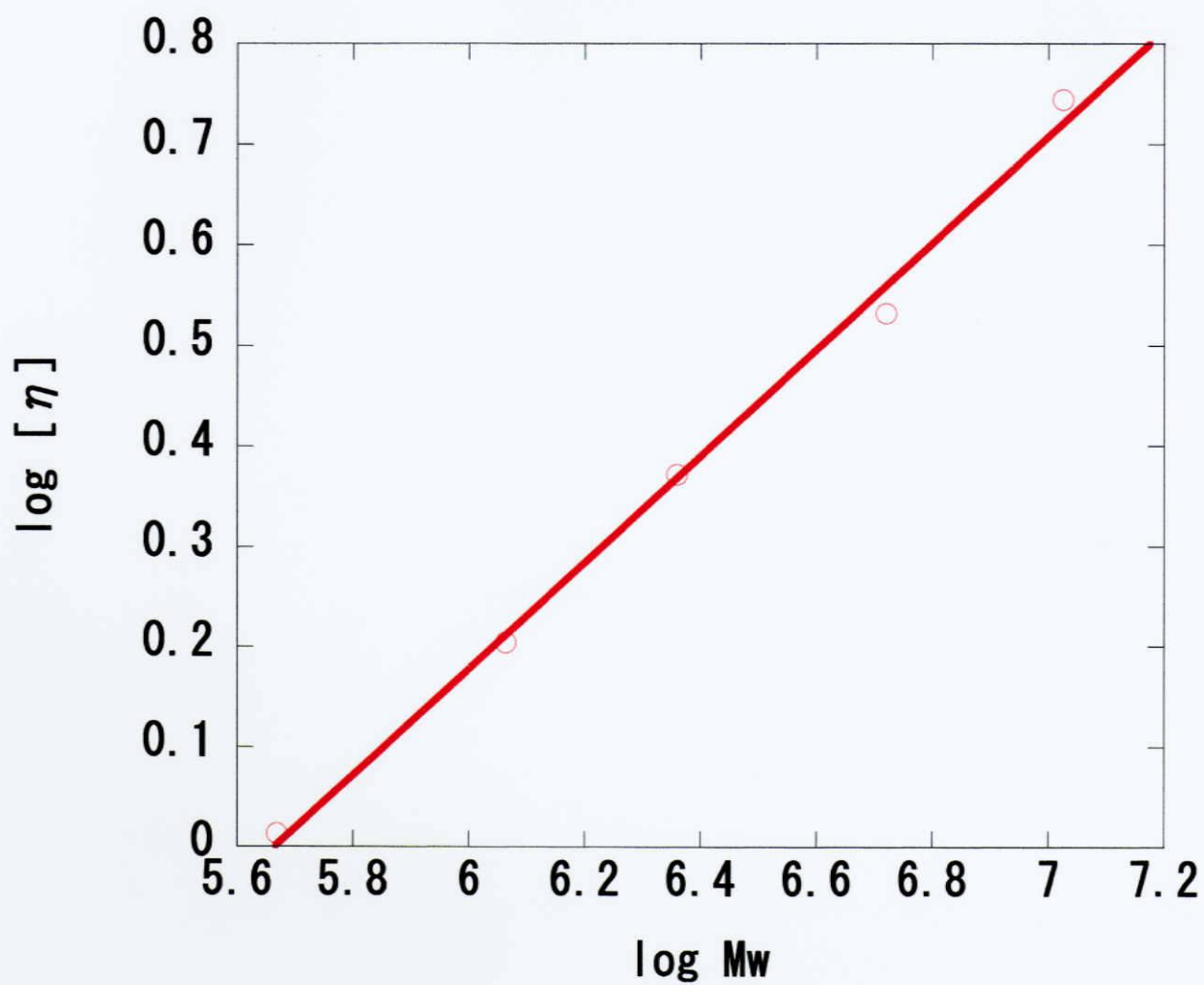


図3-1 PNIPAM水溶液の10 °Cにおける極限粘度数と分子量の関係

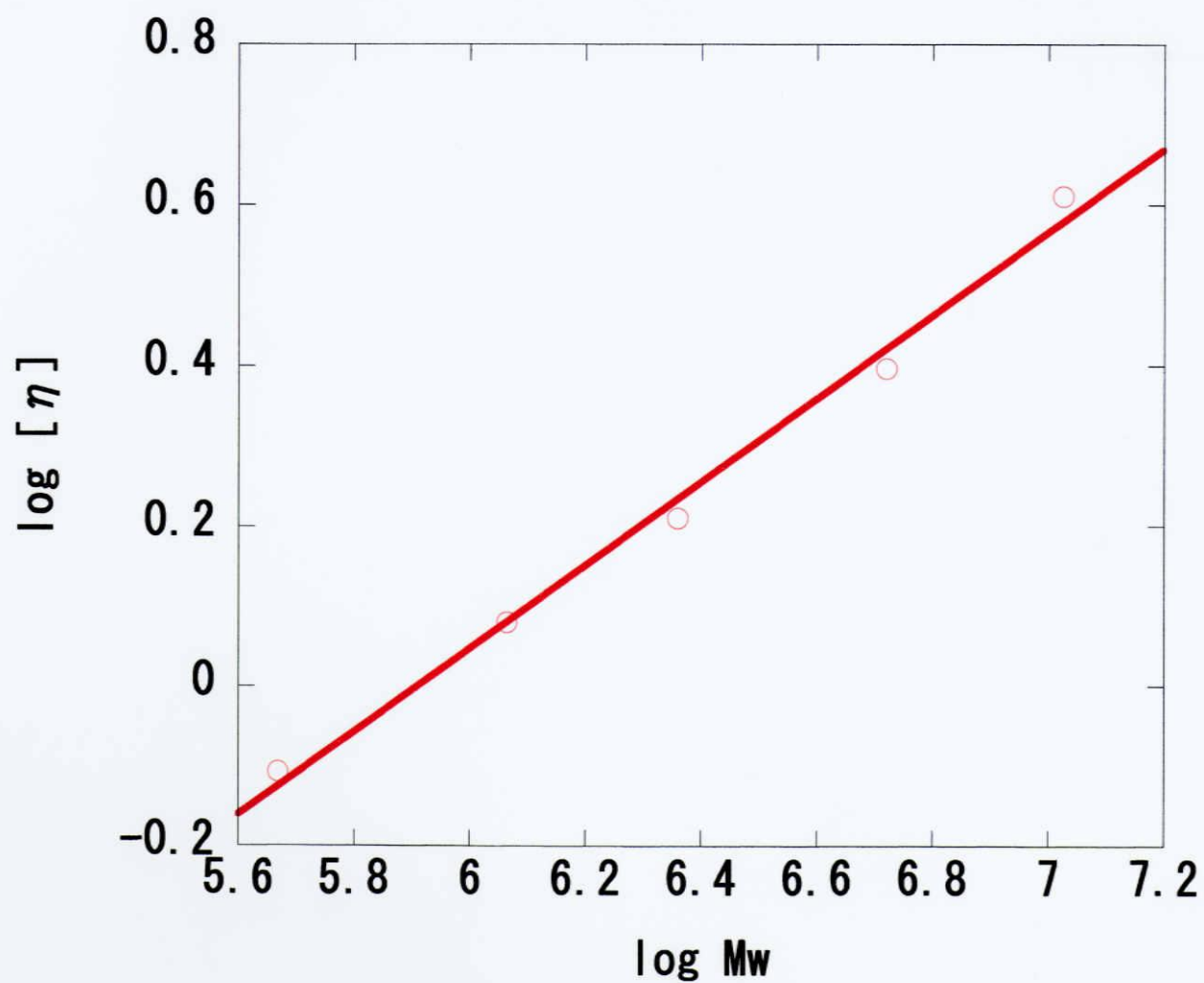


図3-2 PNIPAM水溶液の25 °Cにおける極限粘度数と分子量の関係

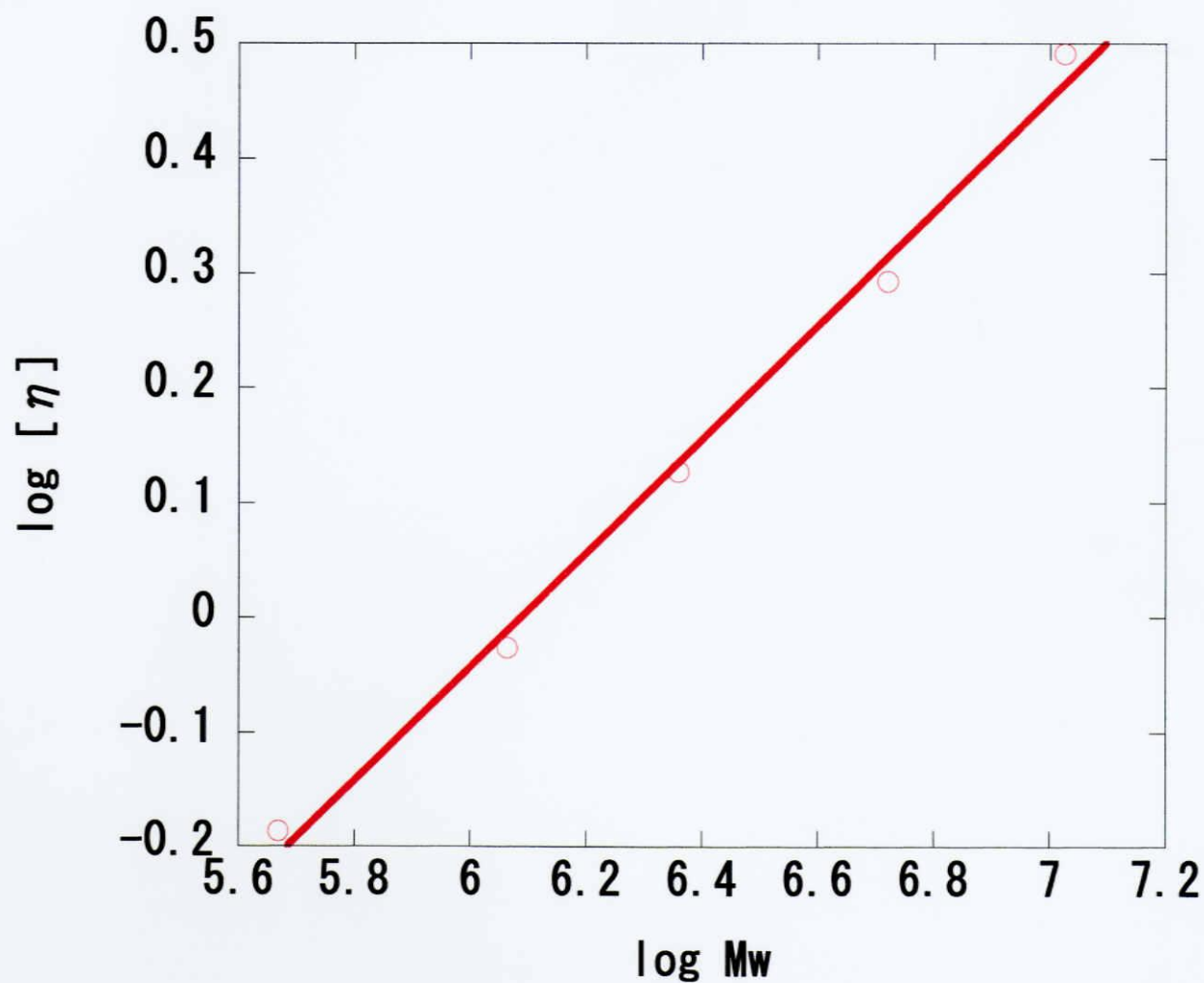


図3-3 PNIPAM水溶液の30 °Cにおける極限粘度数と分子量の関係

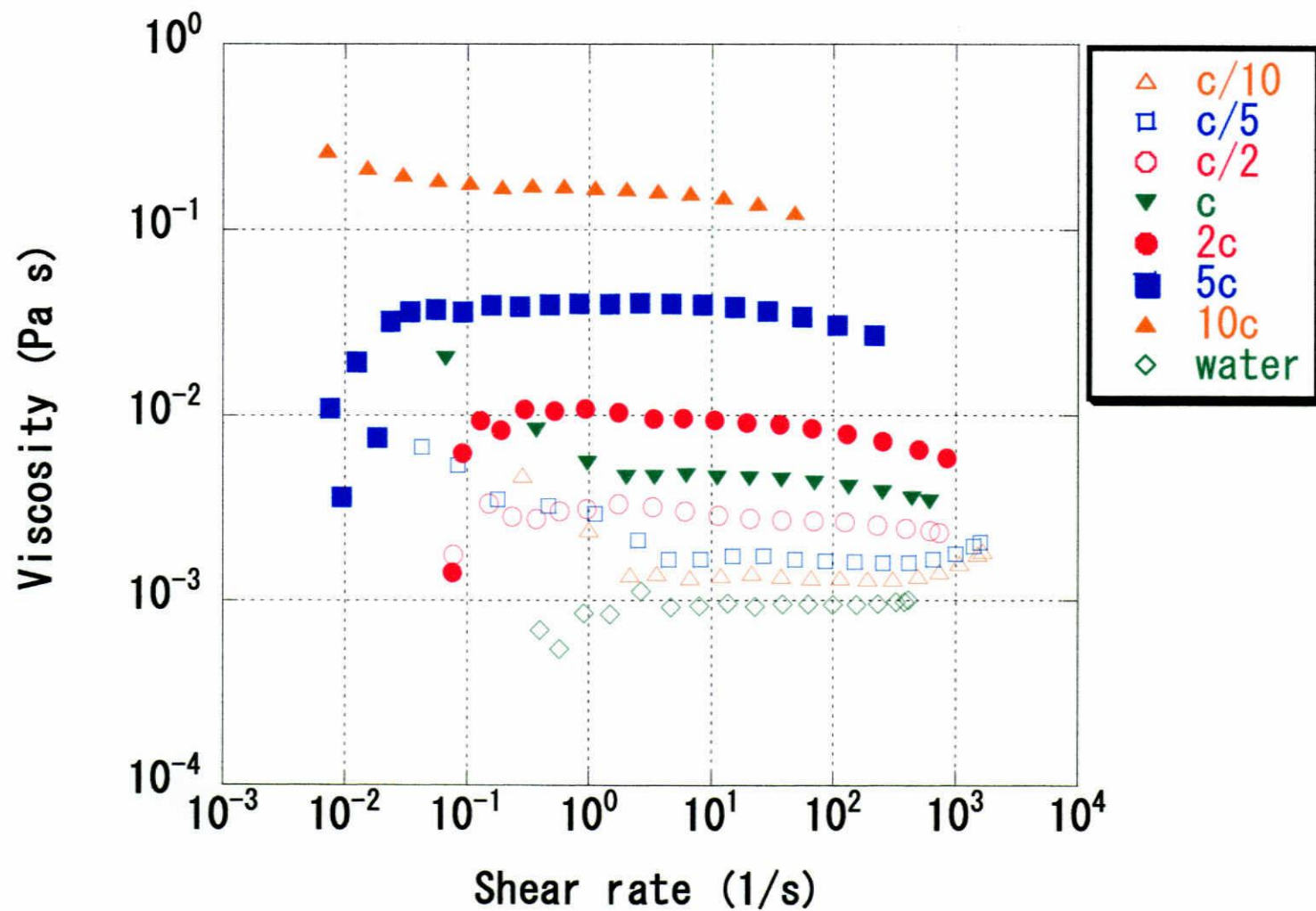


図3-4 F2のPNIPAM水溶液の10 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

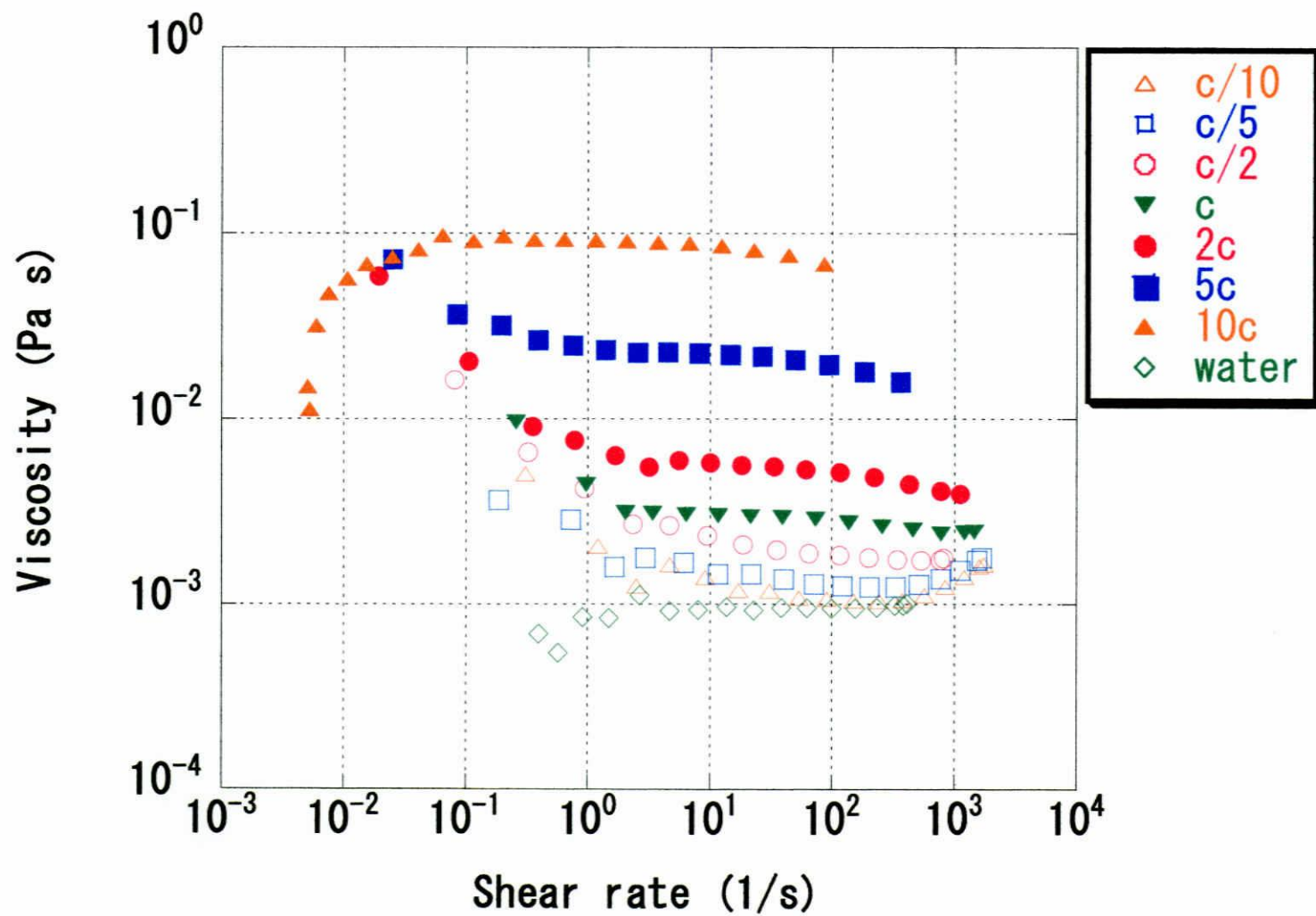


図3-5 F2のPNIPAM水溶液の20 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

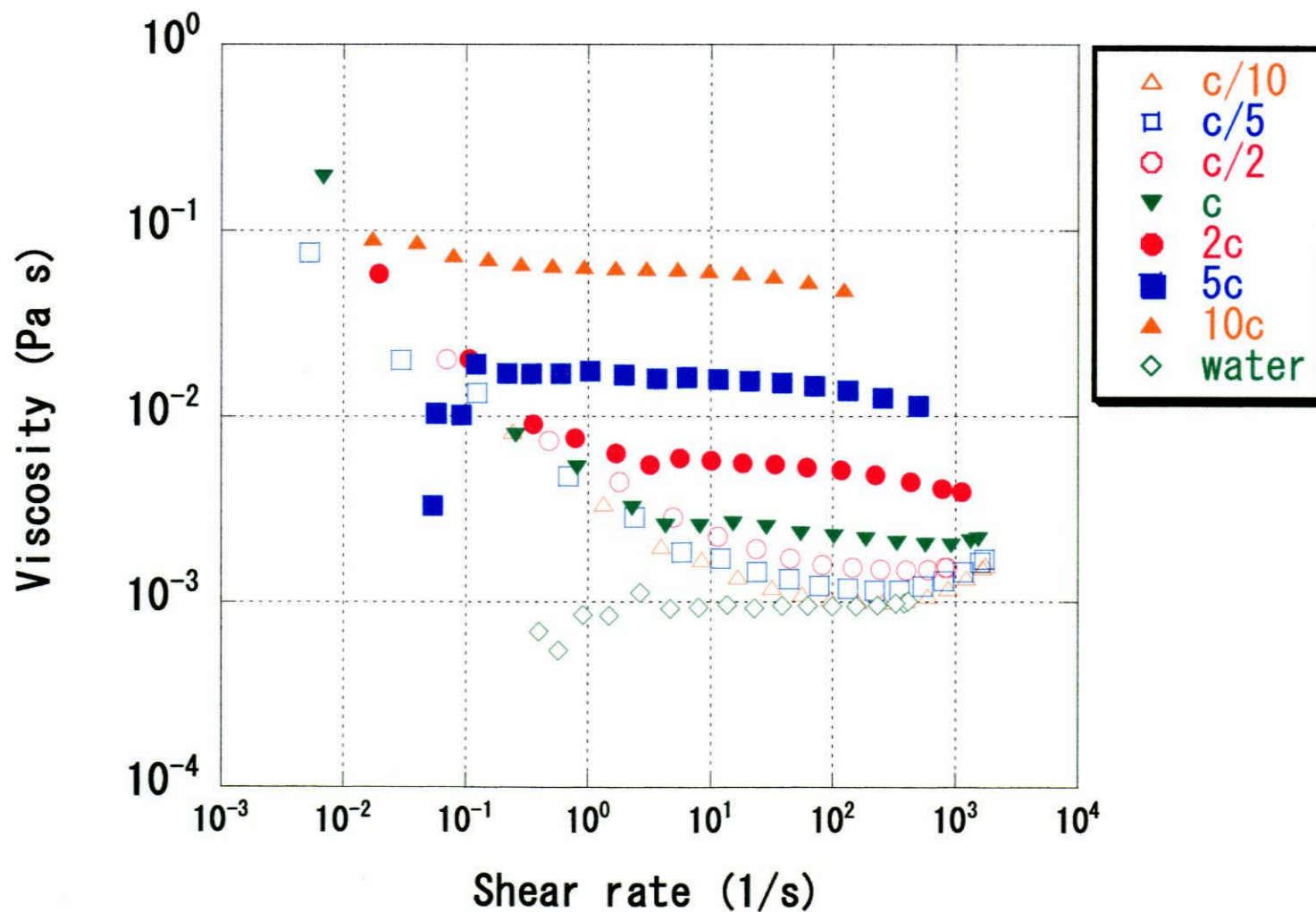


図3-6 F2のPNIPAM水溶液の25 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

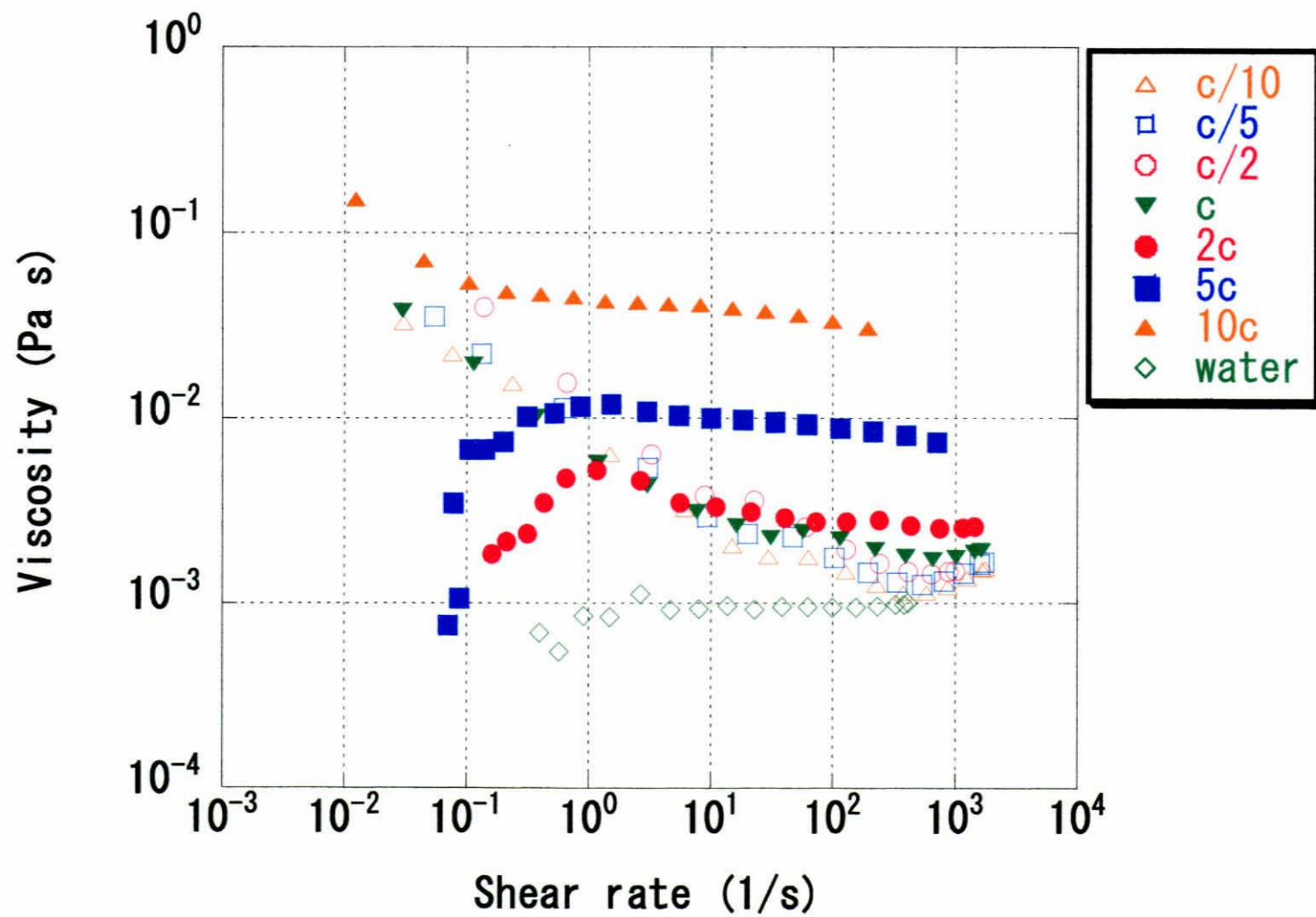


図3-7 F2のPNIPAM水溶液の30 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

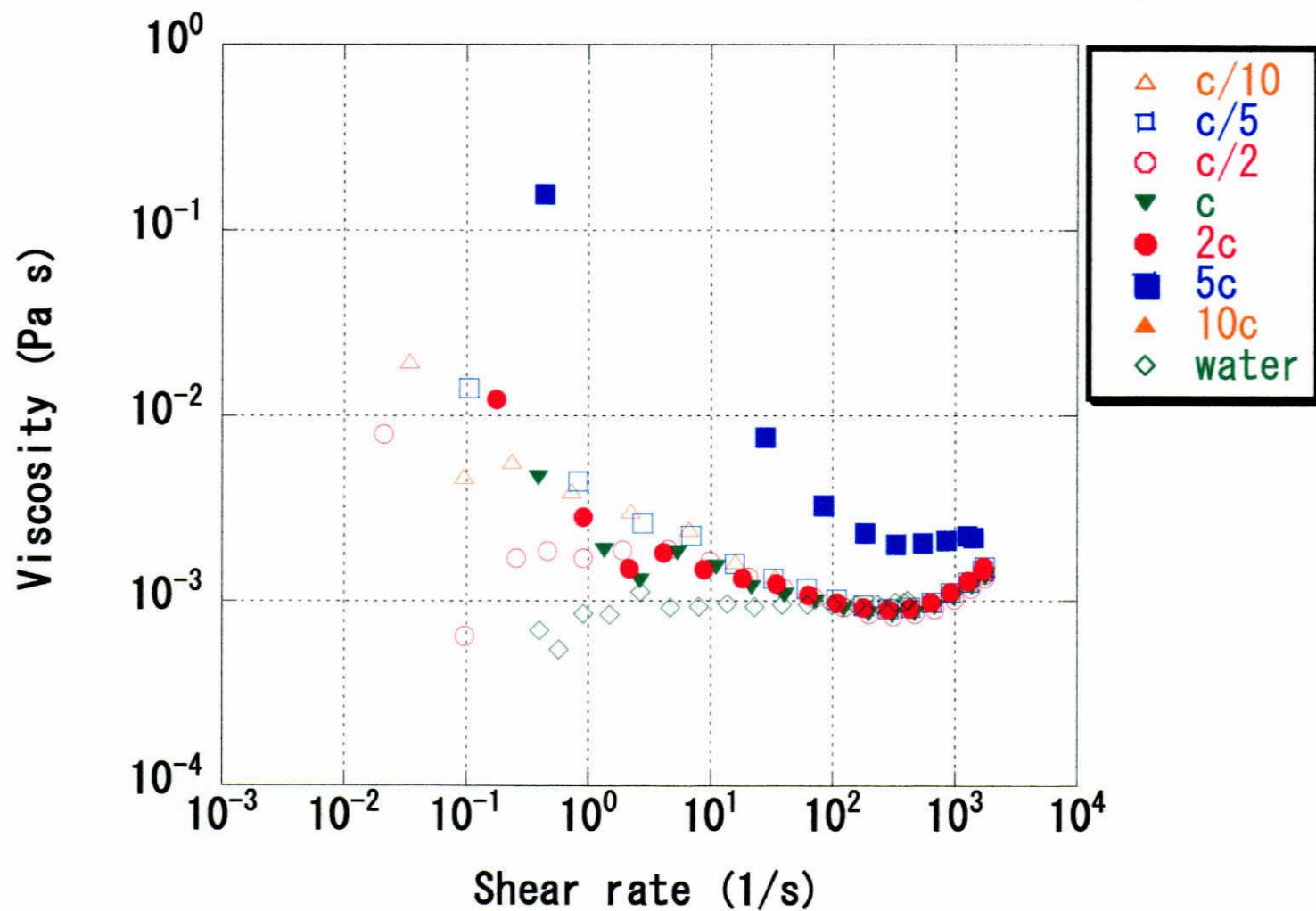


図3-8 F2のPNIPAM水溶液の33 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

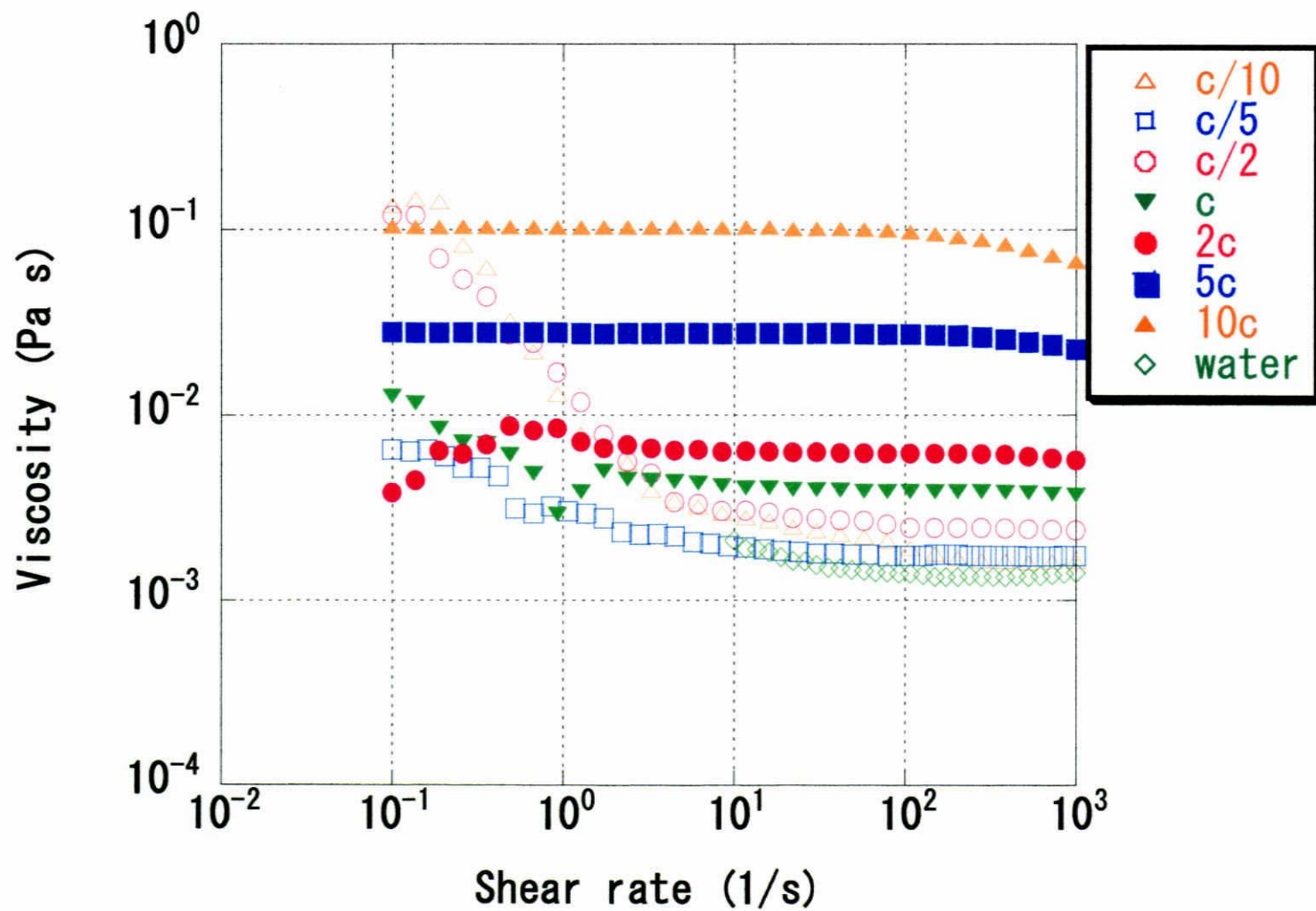


図3-9 F4のPNIPAM水溶液の10 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

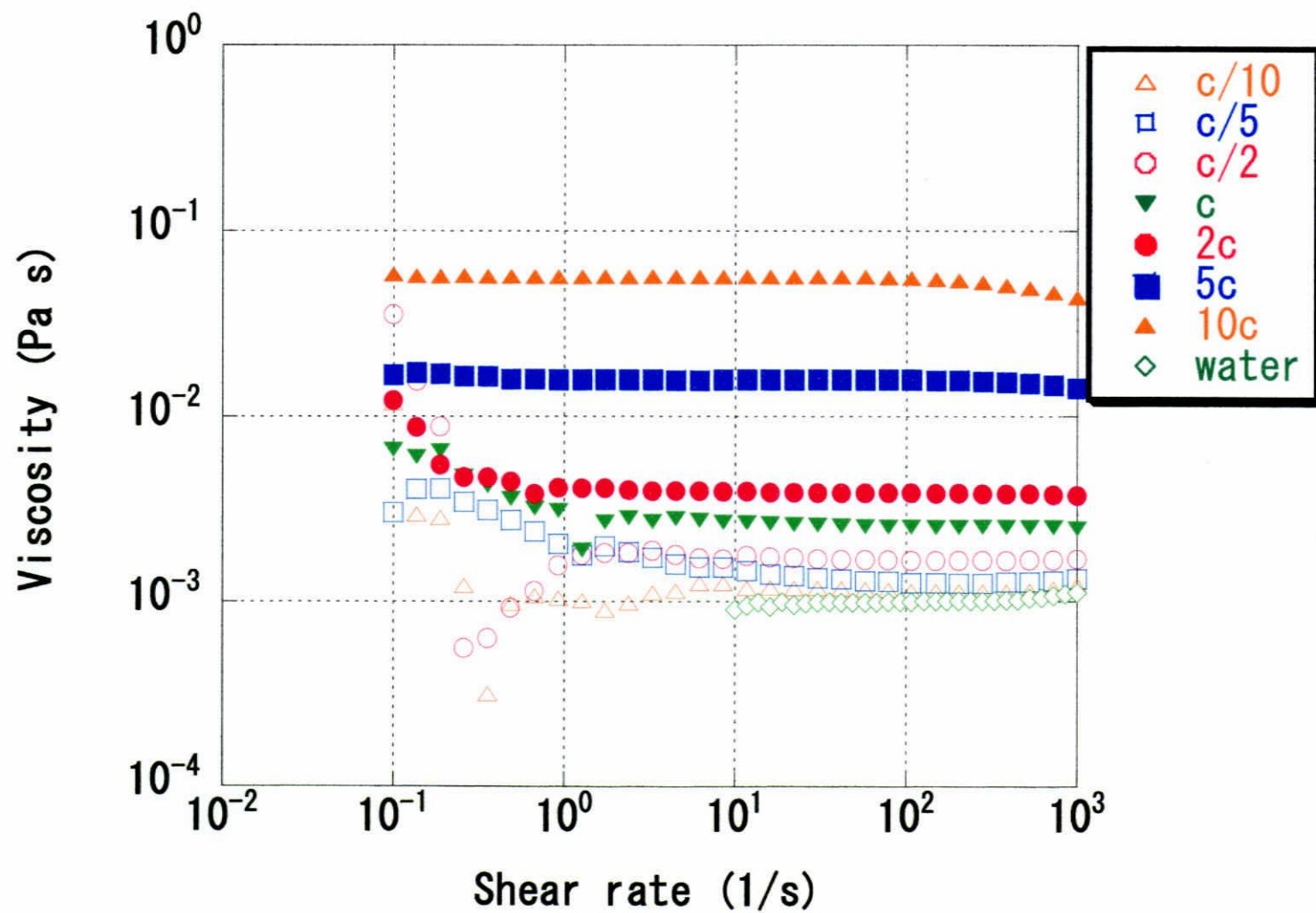


図3-10 F4のPNIPAM水溶液の20 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

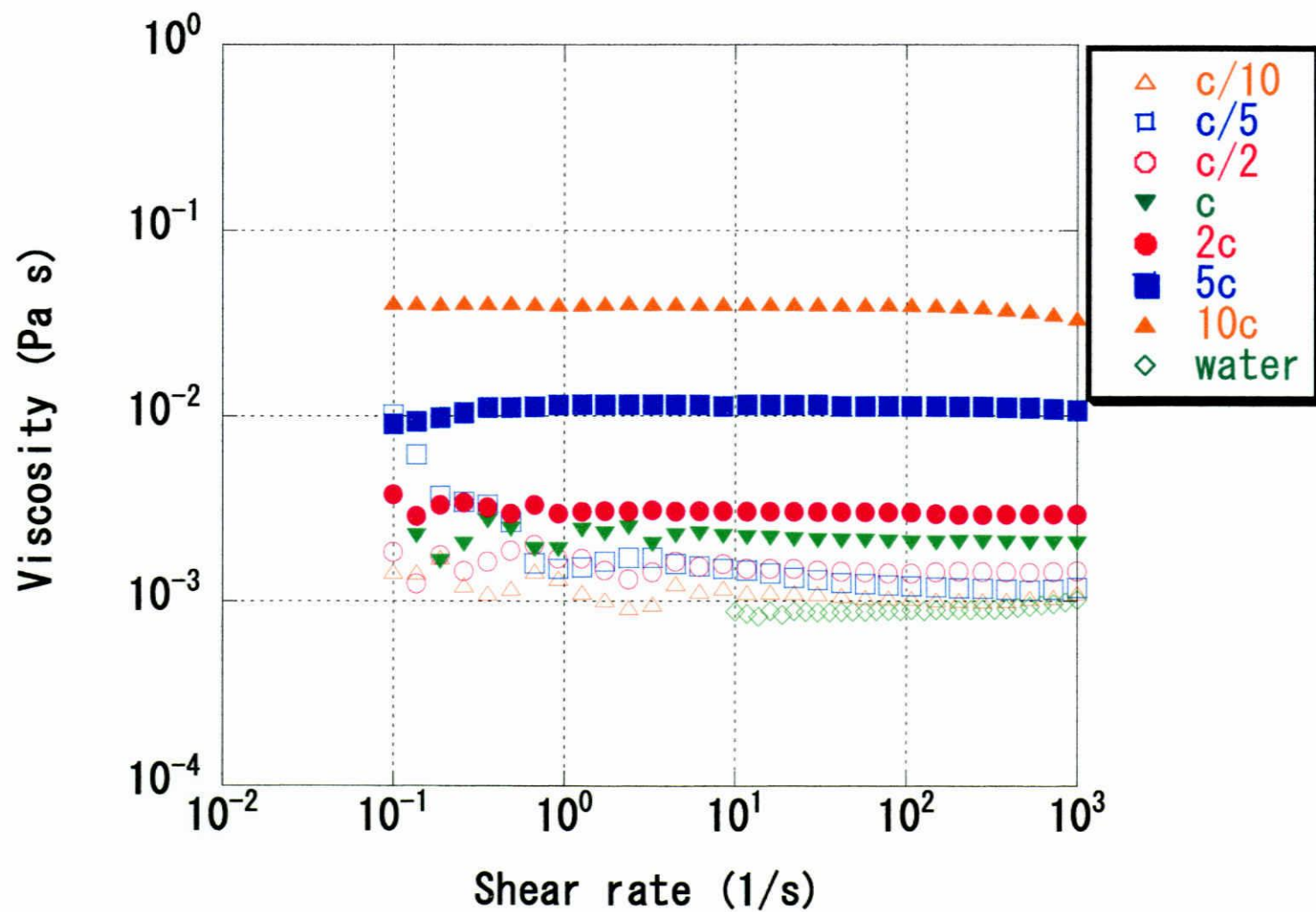


図3-11 F4のPNIPAM水溶液の25 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

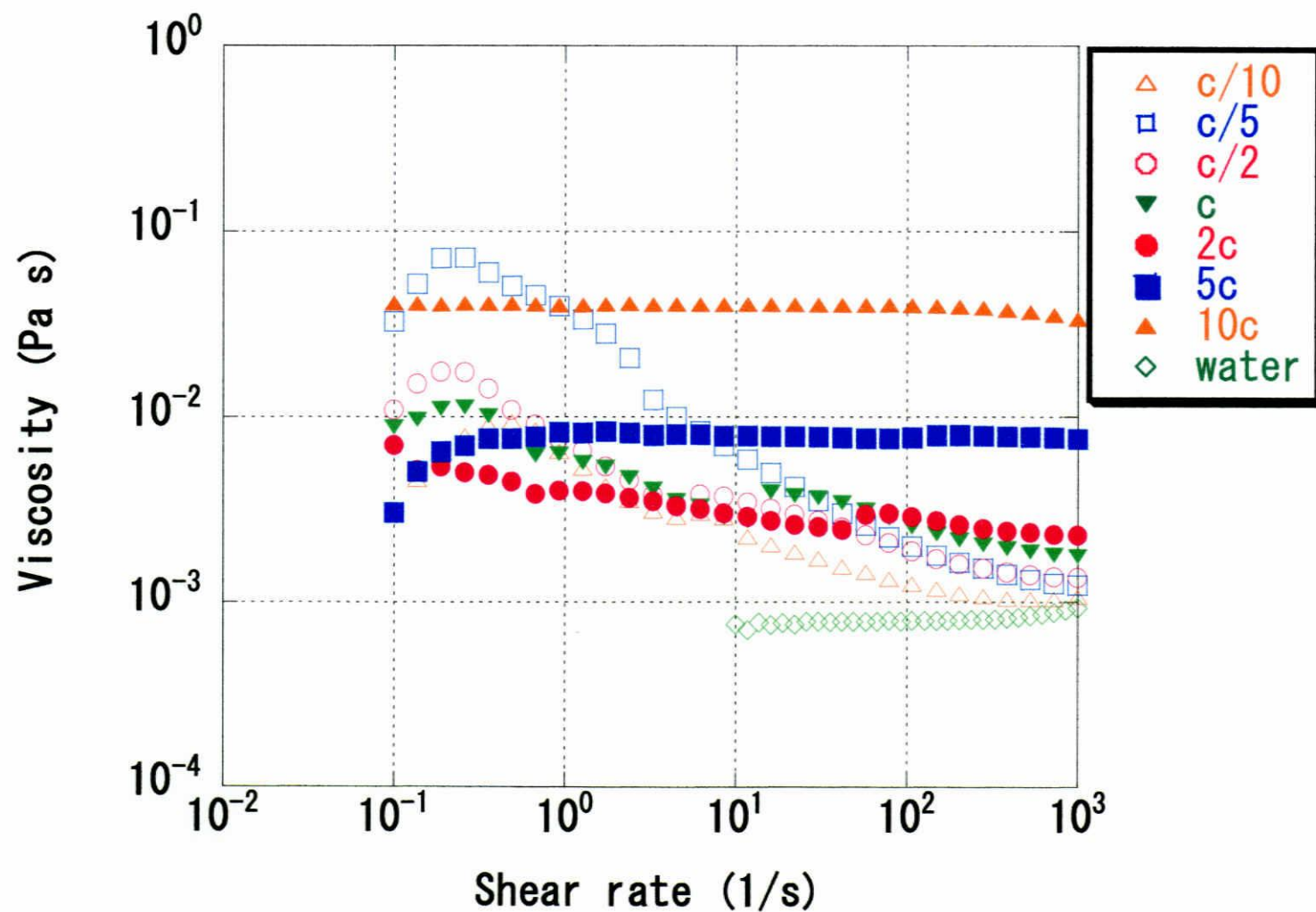


図3-12 F4のPNIPAM水溶液の30 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

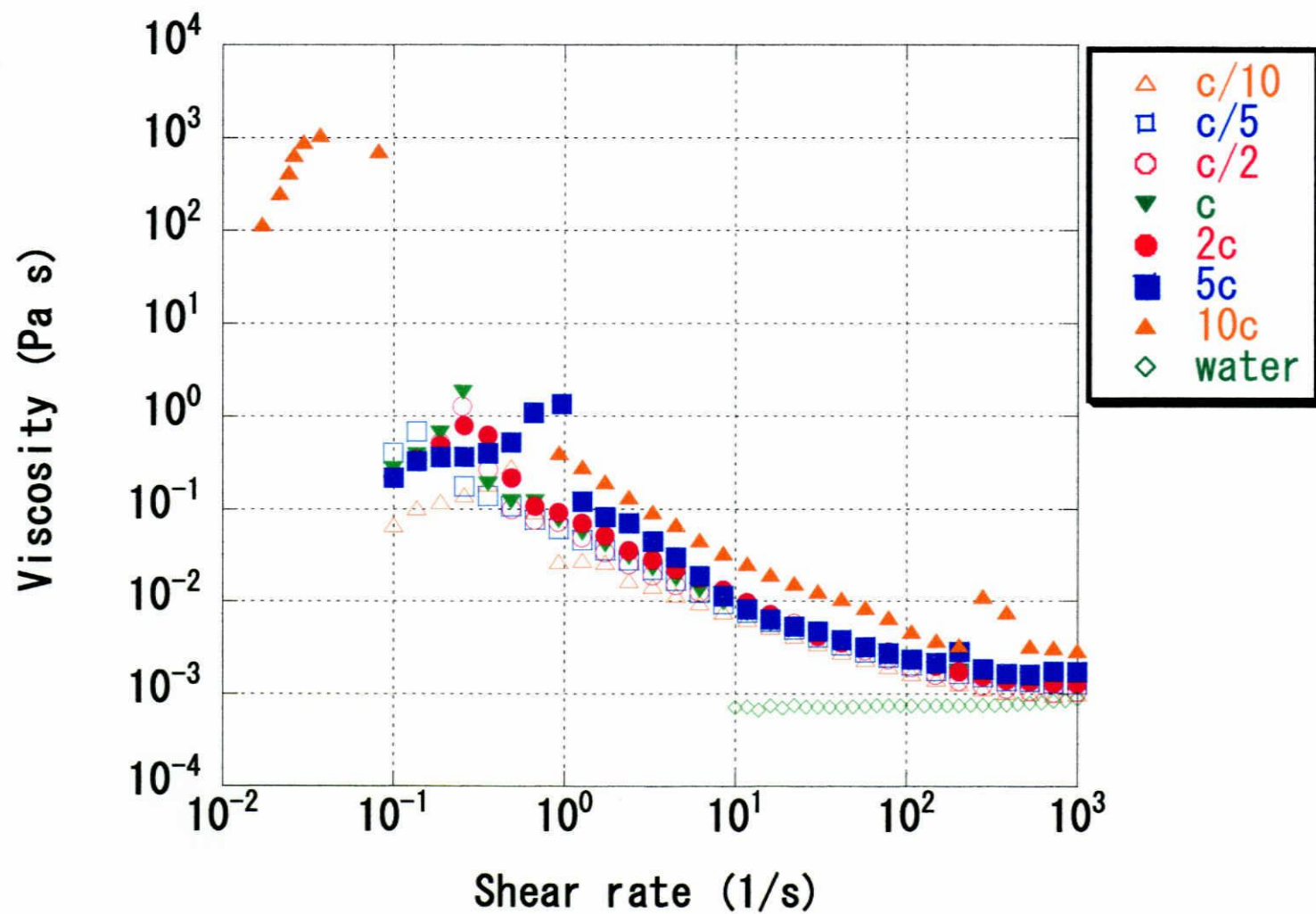


図3-13 F4のPNIPAM水溶液の33 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

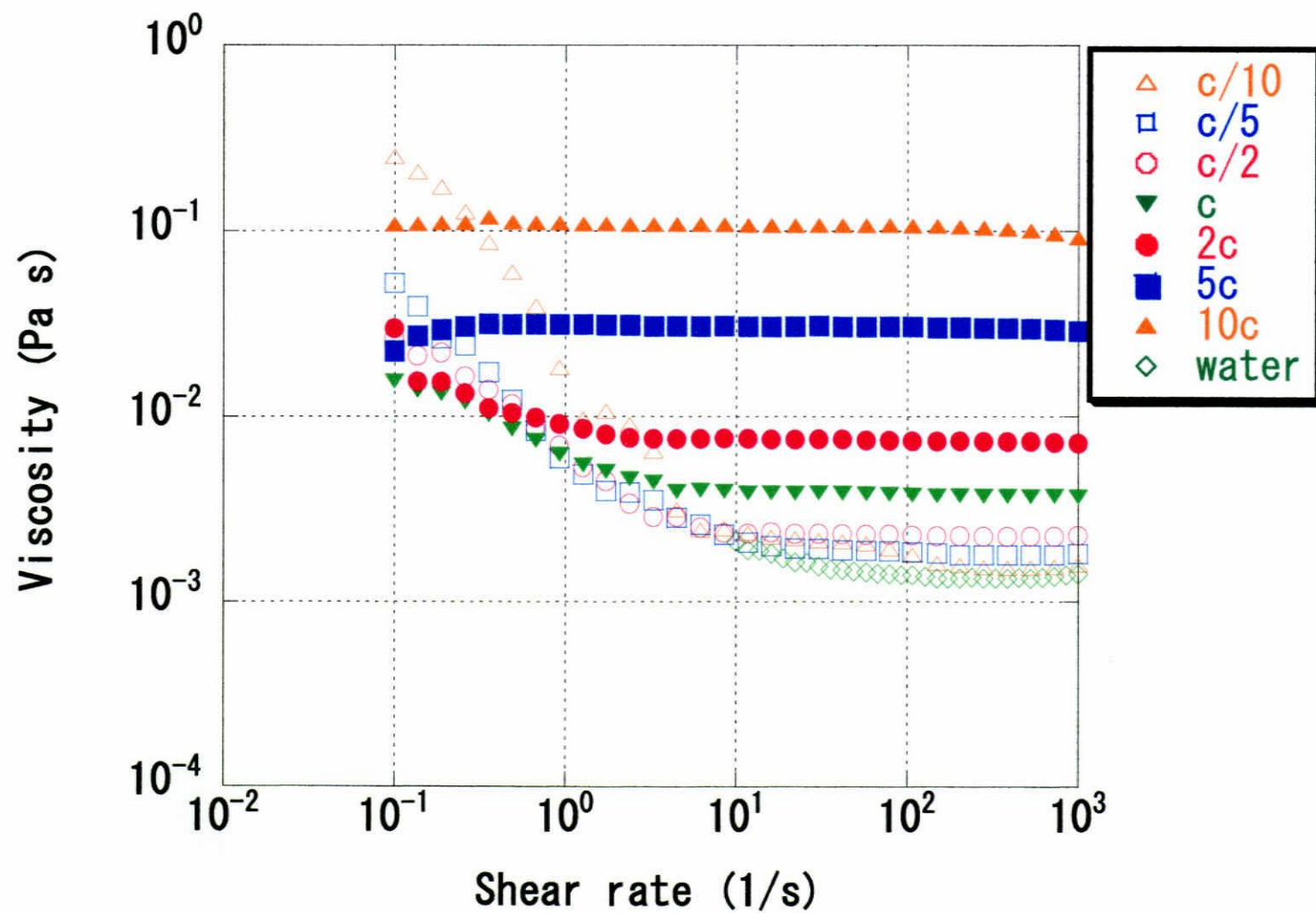


図3-14 F7のPNIPAM水溶液の10 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

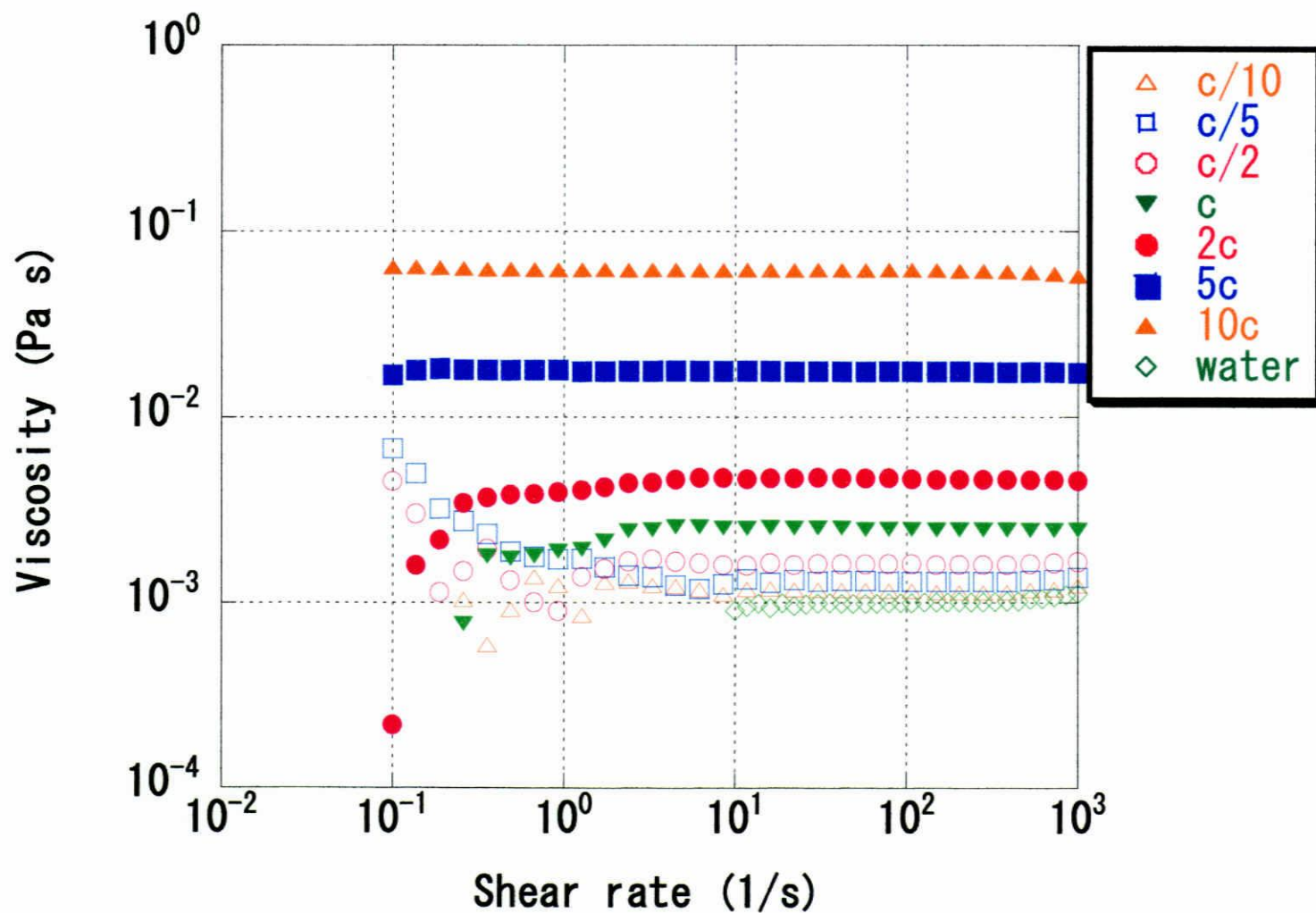


図3-15 F7のPNIPAM水溶液の20 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

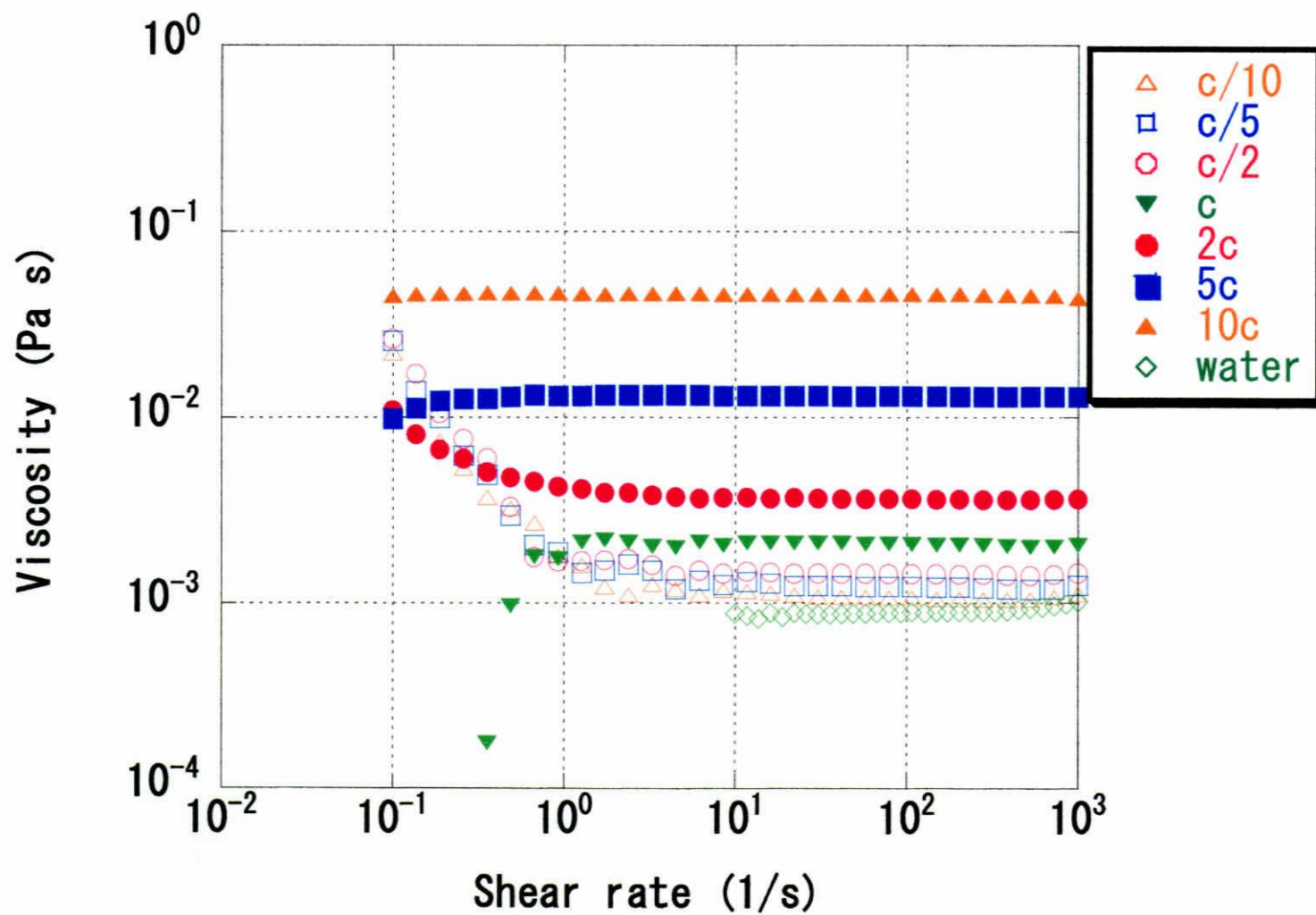


図3-16 F7のPNIPAM水溶液の25 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

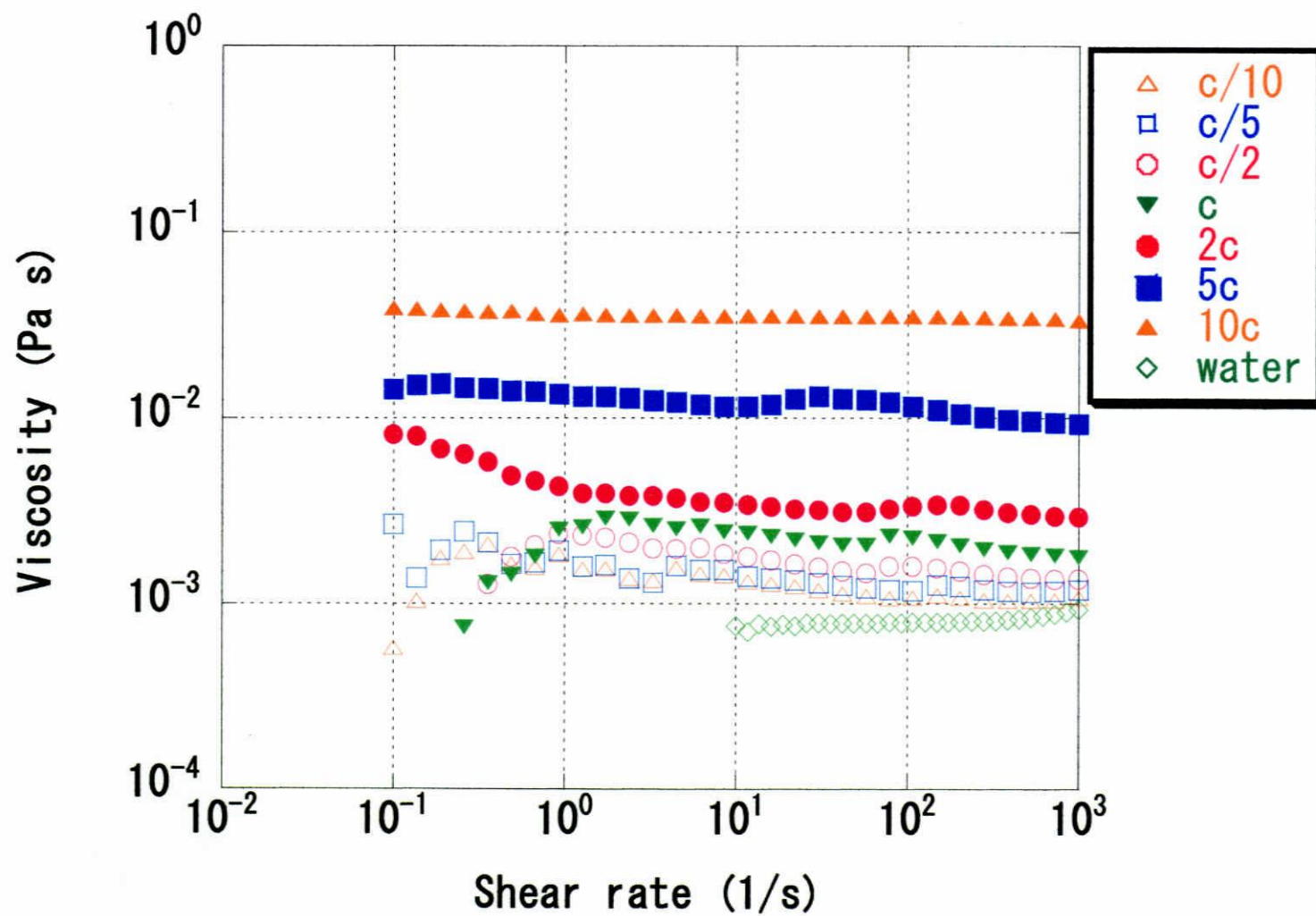


図3-17 F7のPNIPAM水溶液の30 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

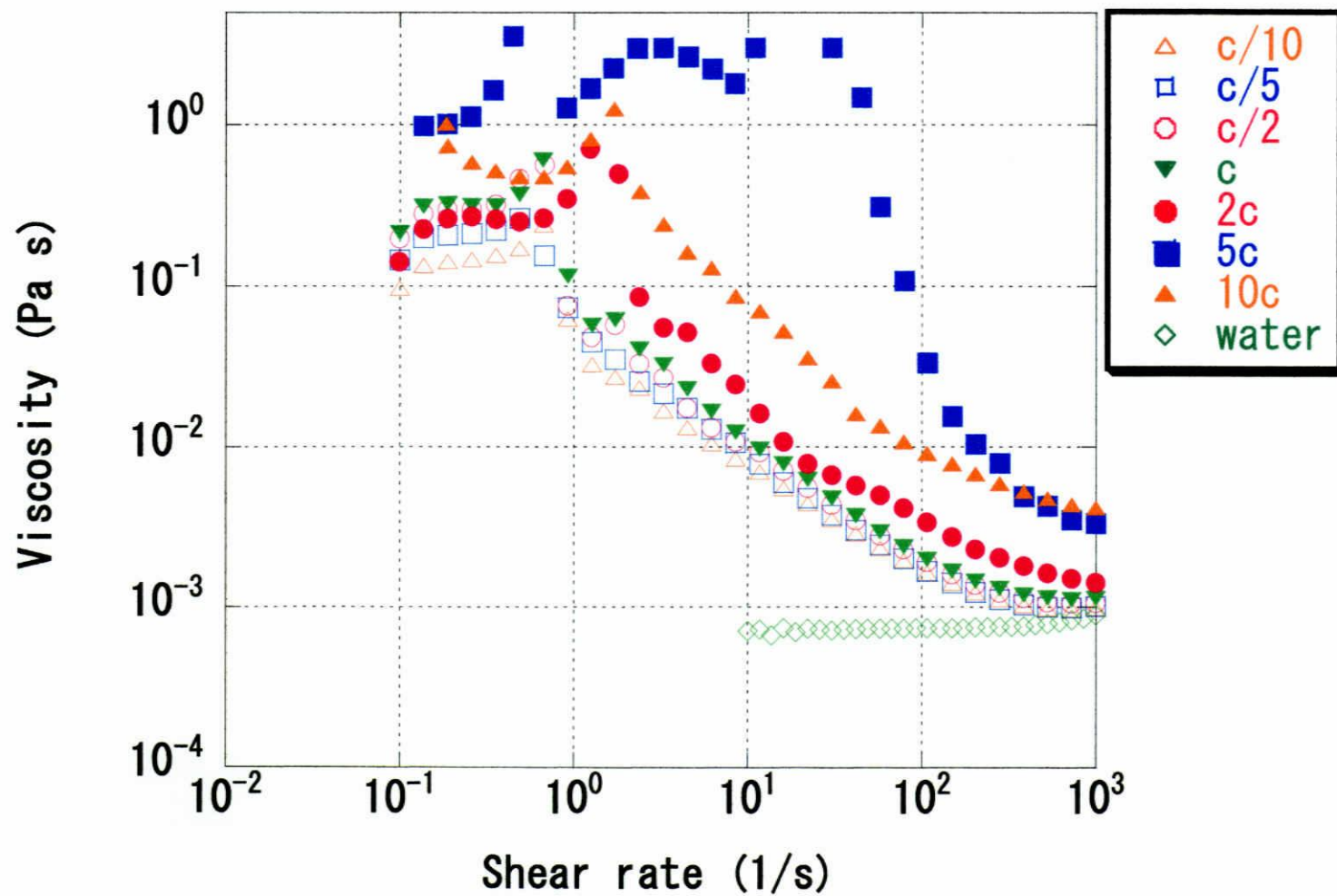


図3-18 F7のPNIPAM水溶液の33 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

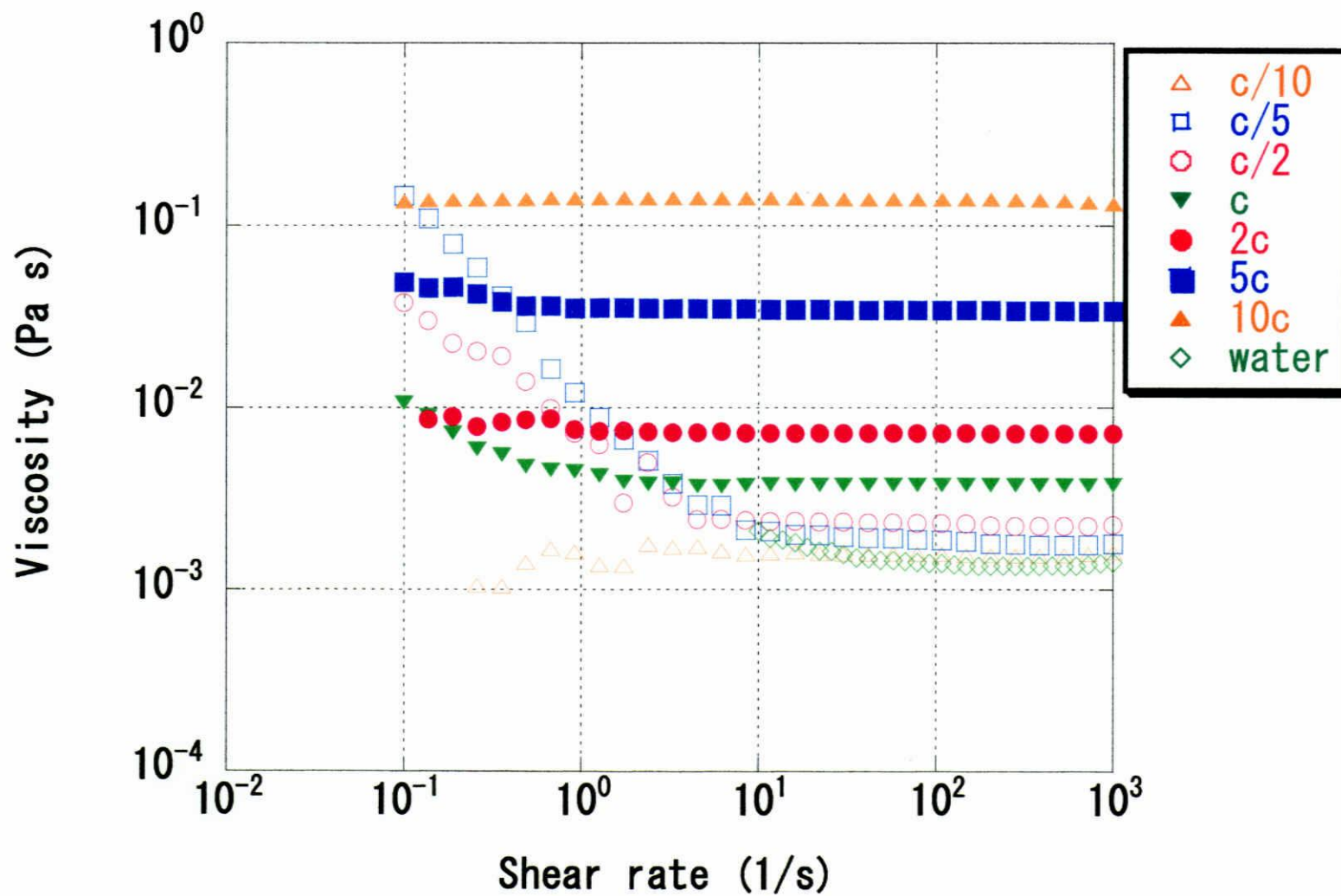


図3-19 F9のPNIPAM水溶液の10 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

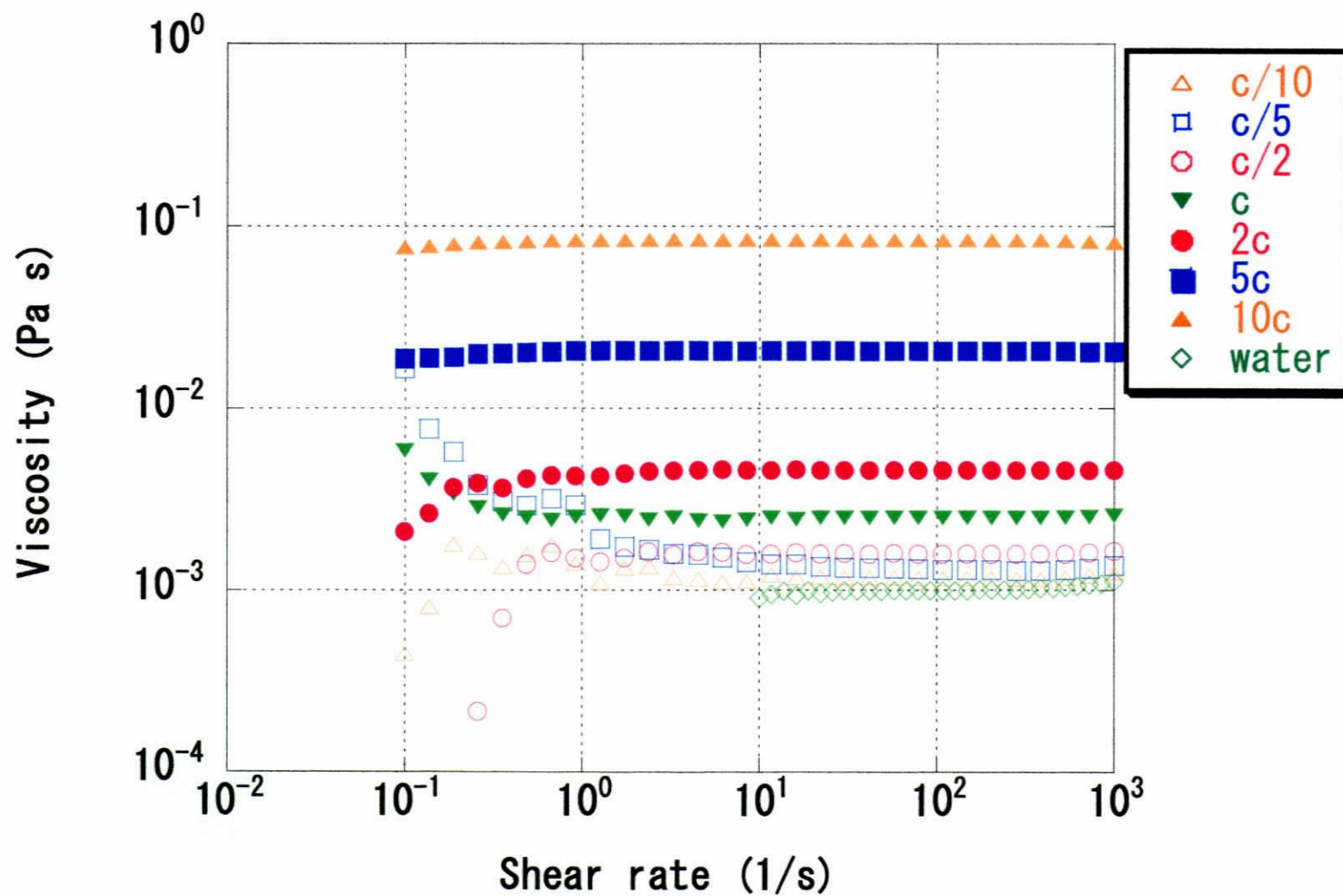


図3-20 F9のPNIPAM水溶液の20 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

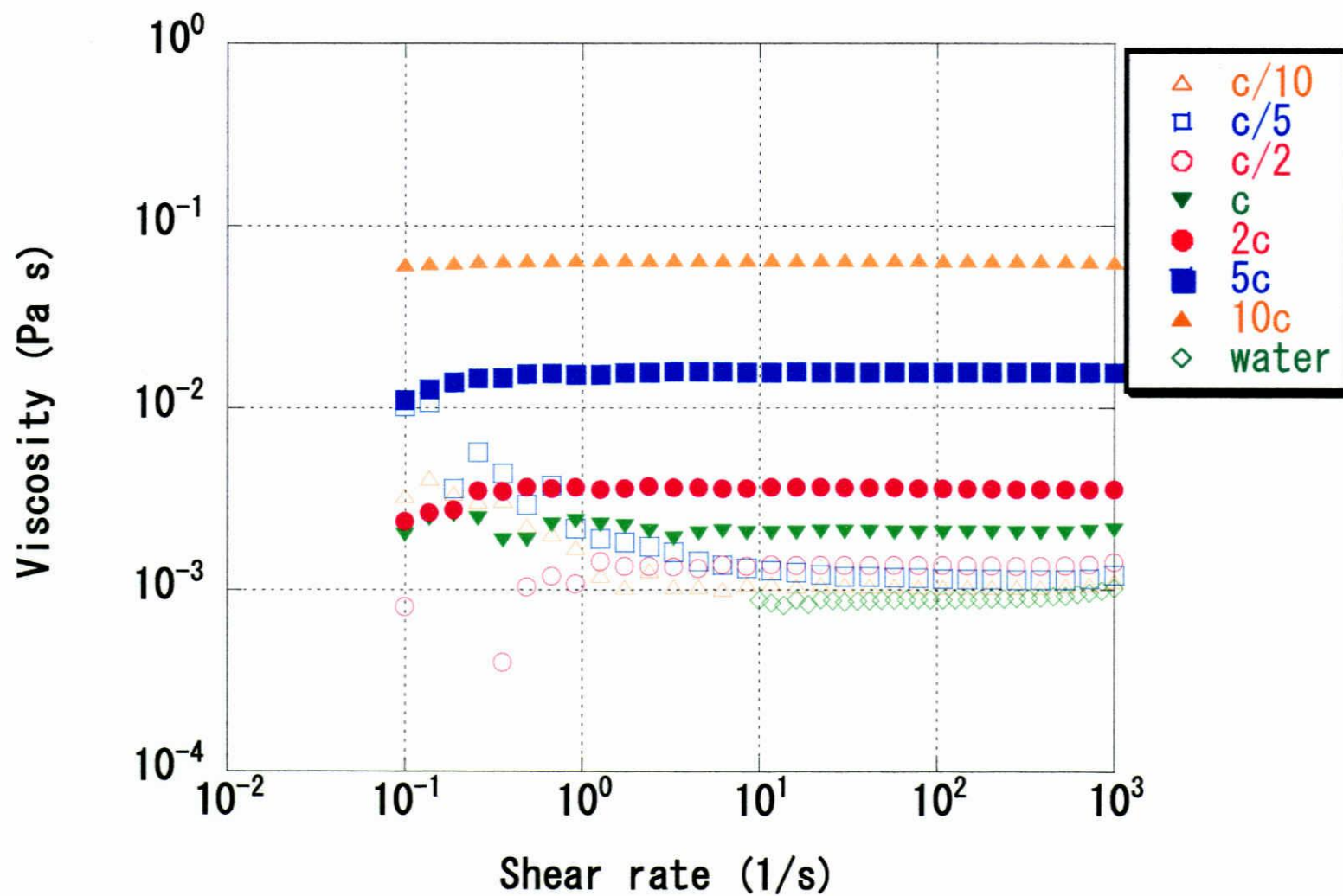


図3-21 F9のPNIPAM水溶液の25 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

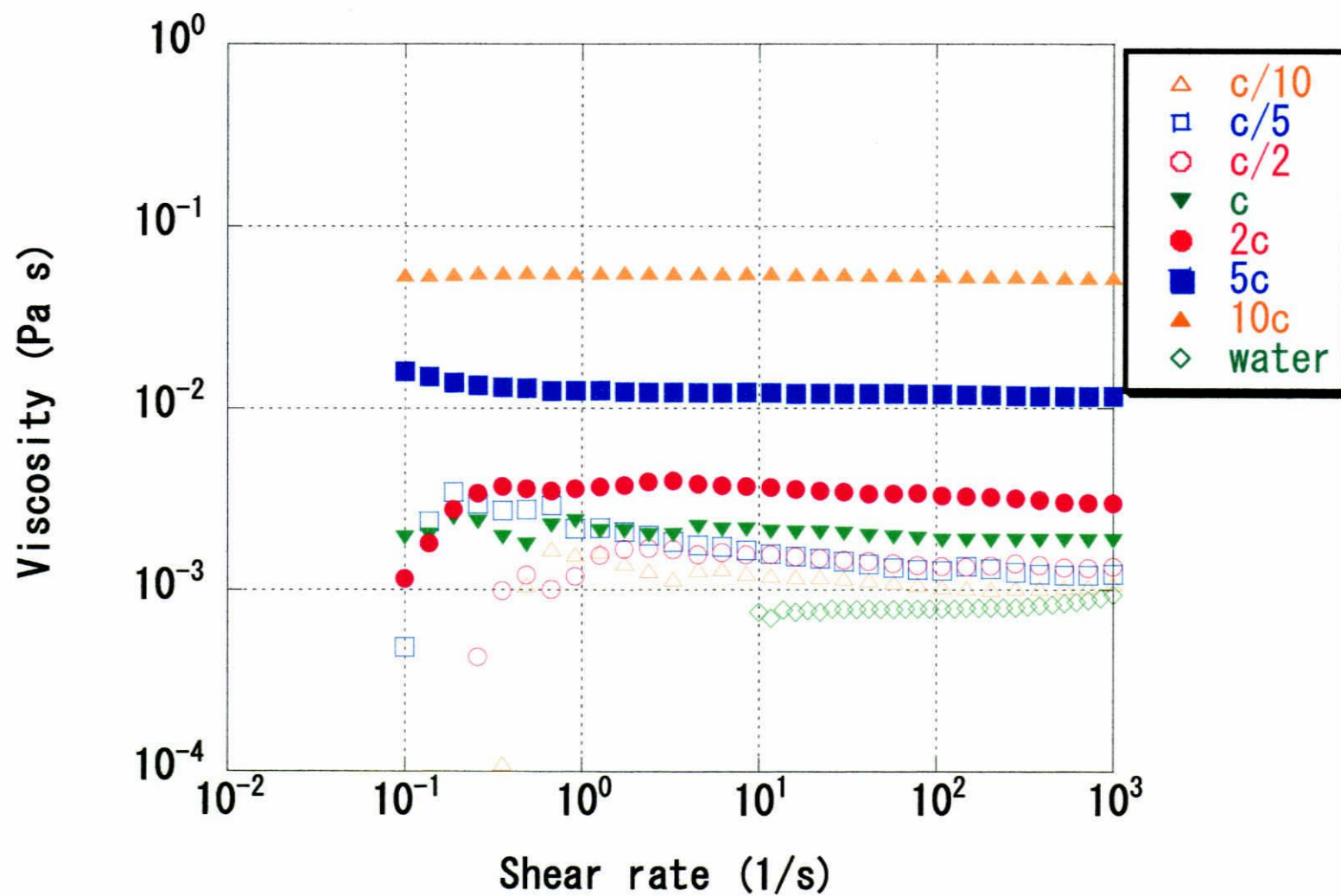


図3-22 F9のPNIPAM水溶液の30 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

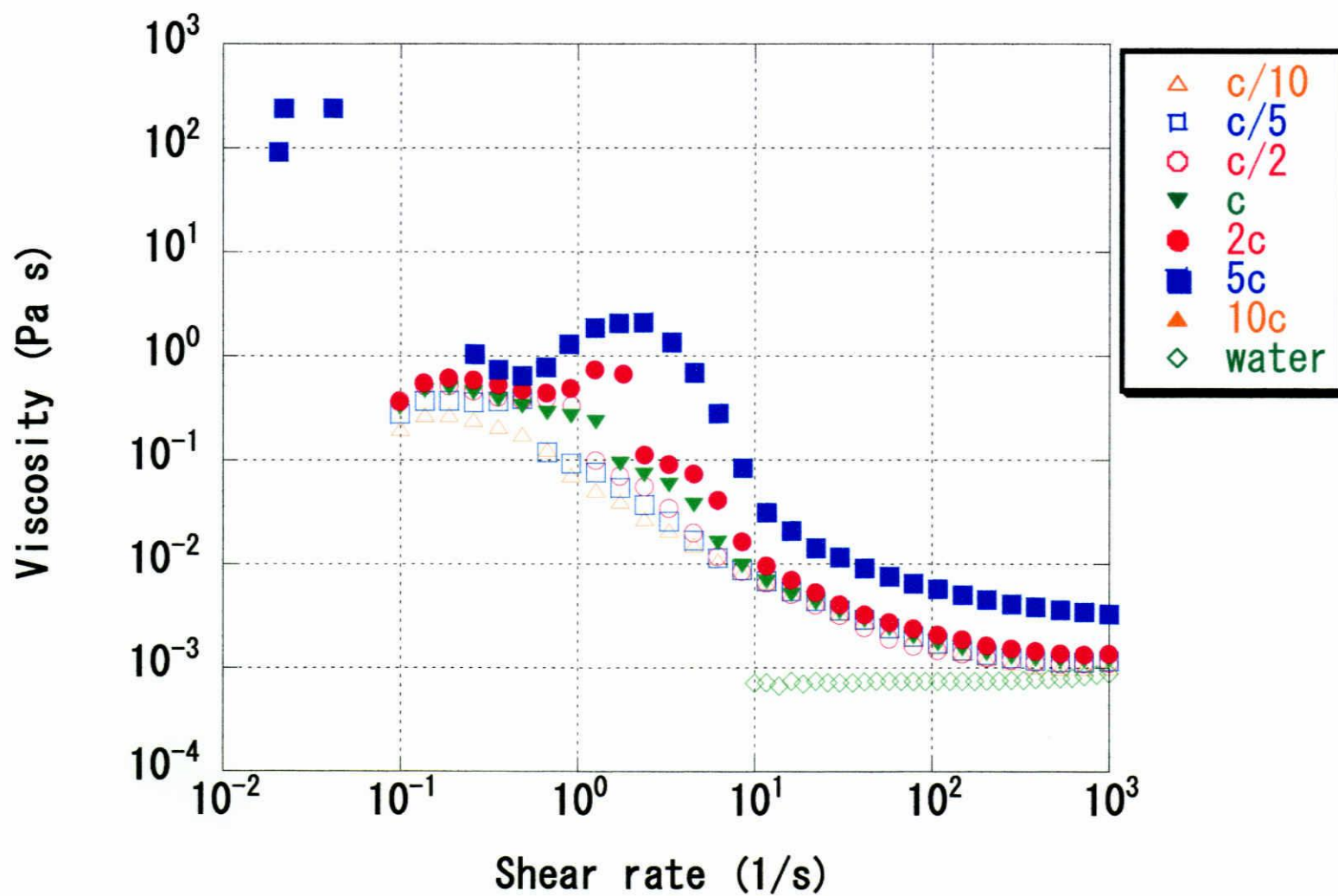


図3-23 F9のPNIPAM水溶液の33 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

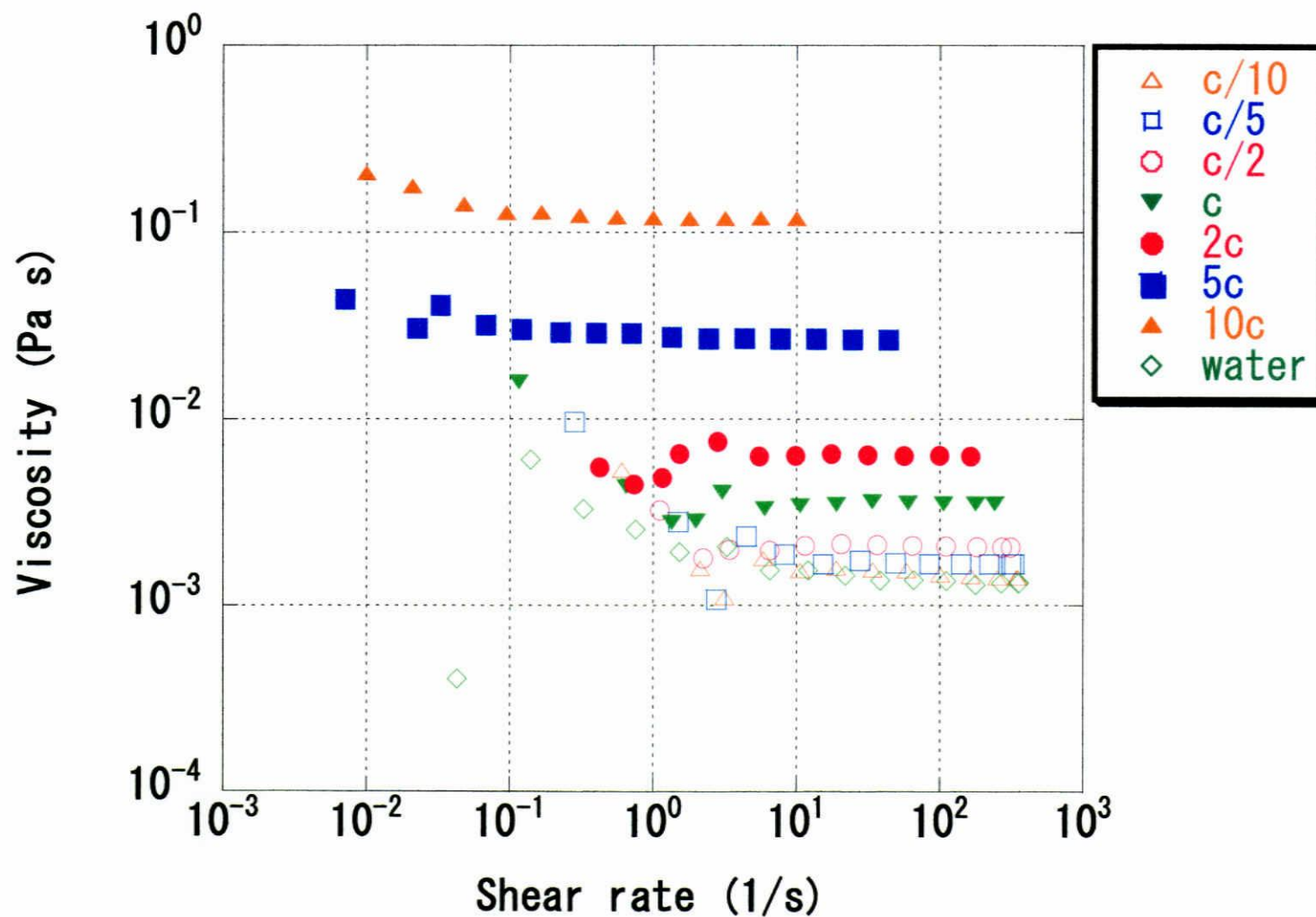


図3-24 F11のPNIPAM水溶液の10 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

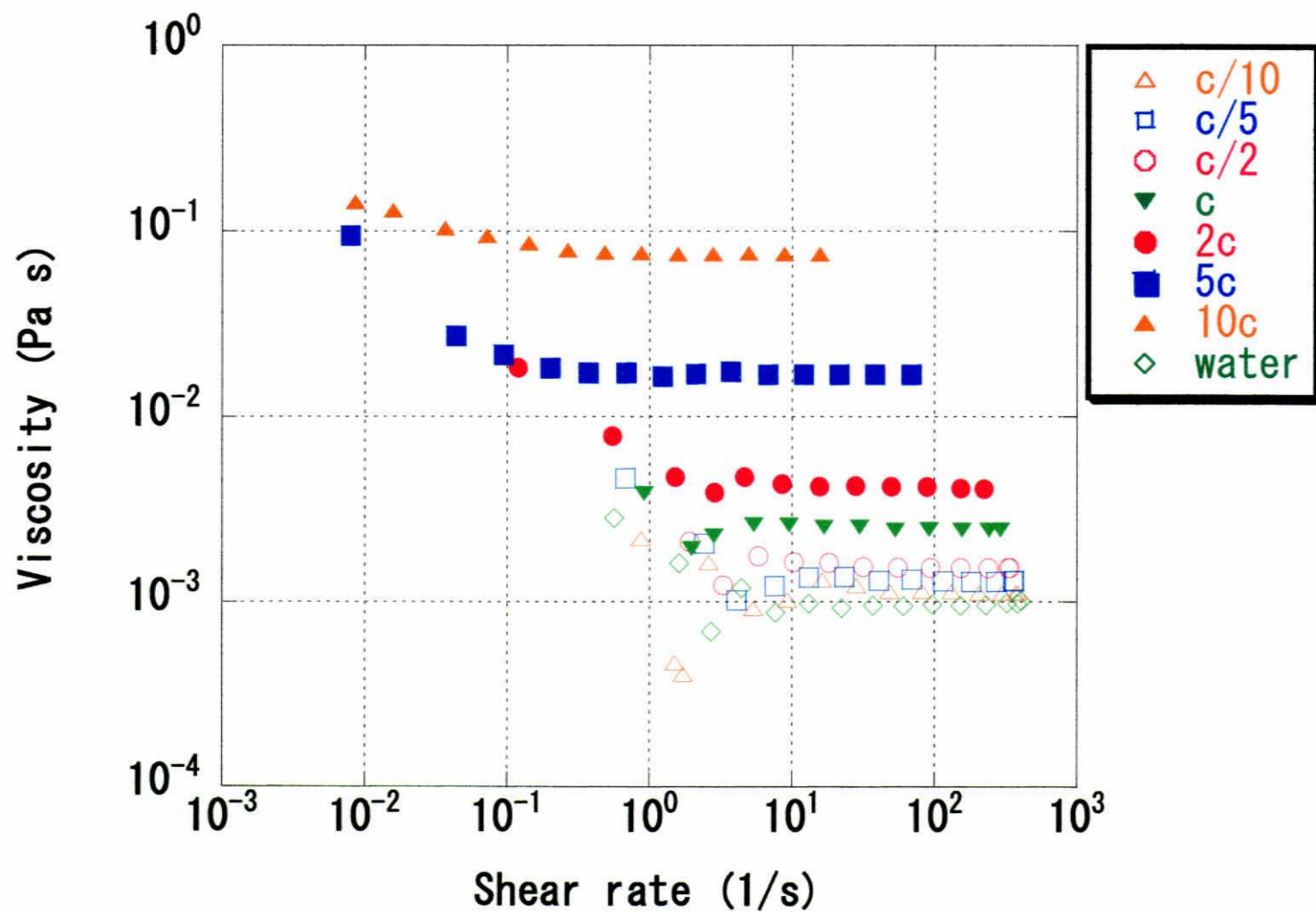


図3-25 F11のPNIPAM水溶液の20 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

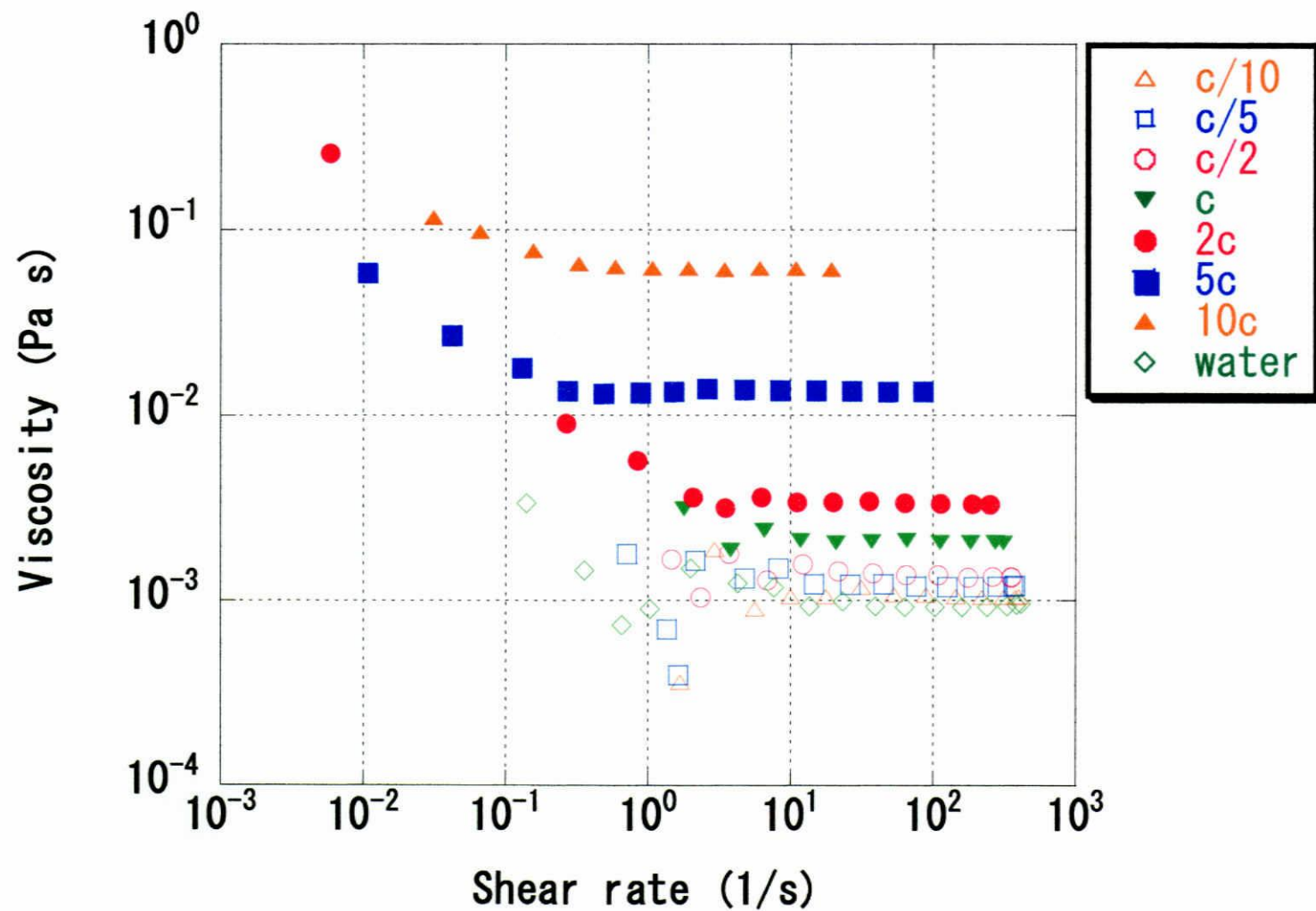


図3-26 F11のPNIPAM水溶液の25 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

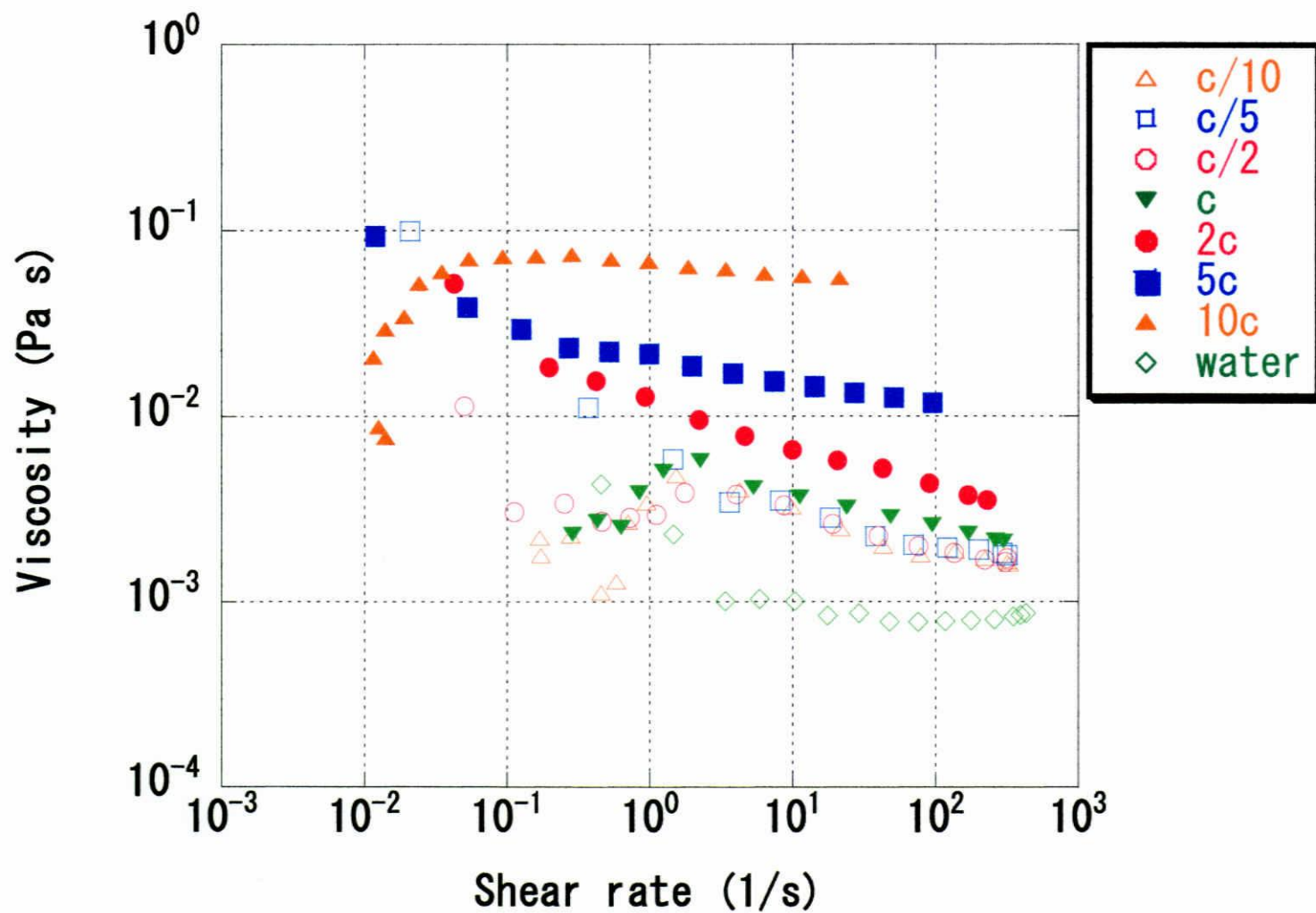


図3-27 F11のPNIPAM水溶液の30 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

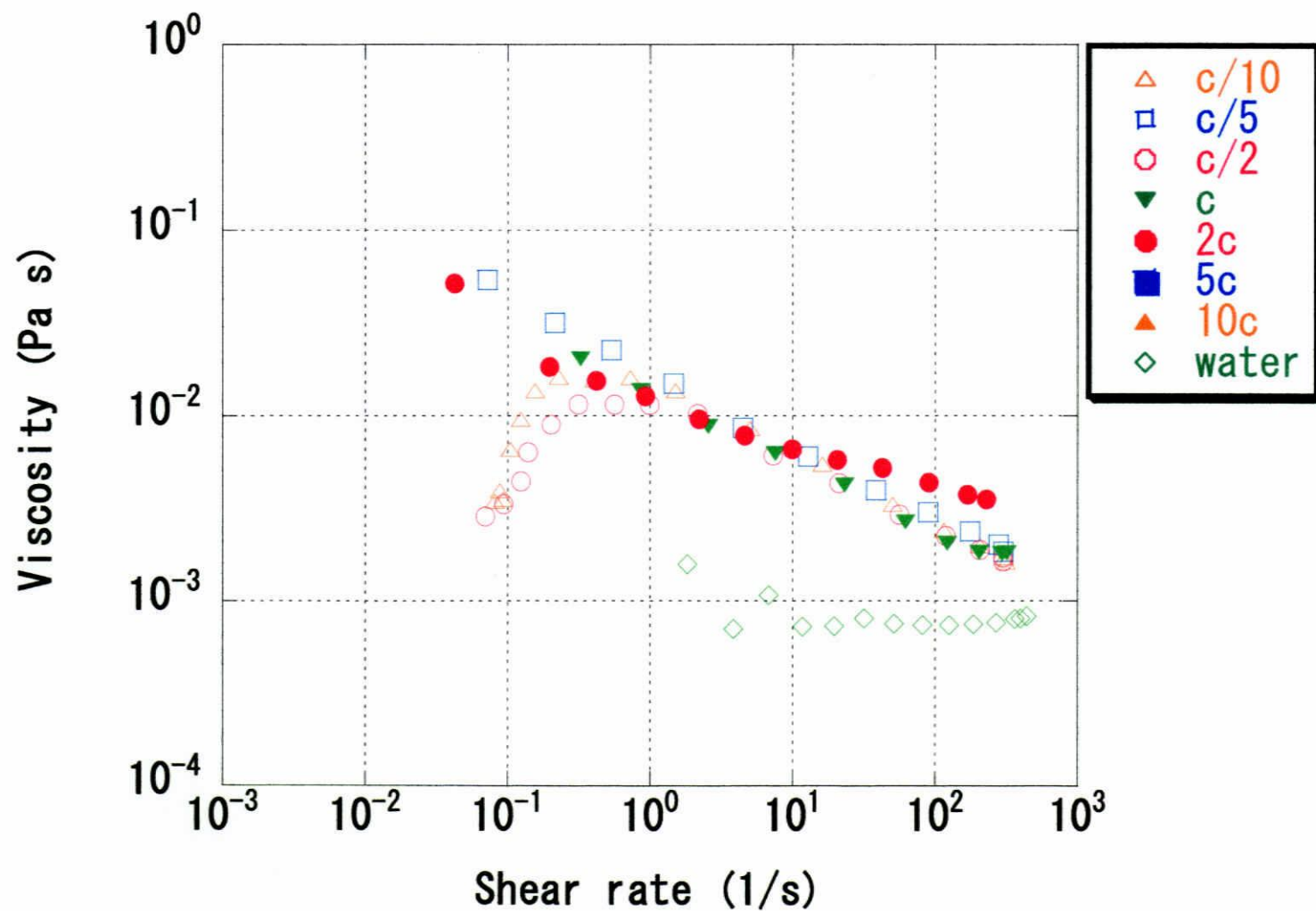


図3-28 F11のPNIPAM水溶液の33 °Cにおける粘度 - ずり速度プロット

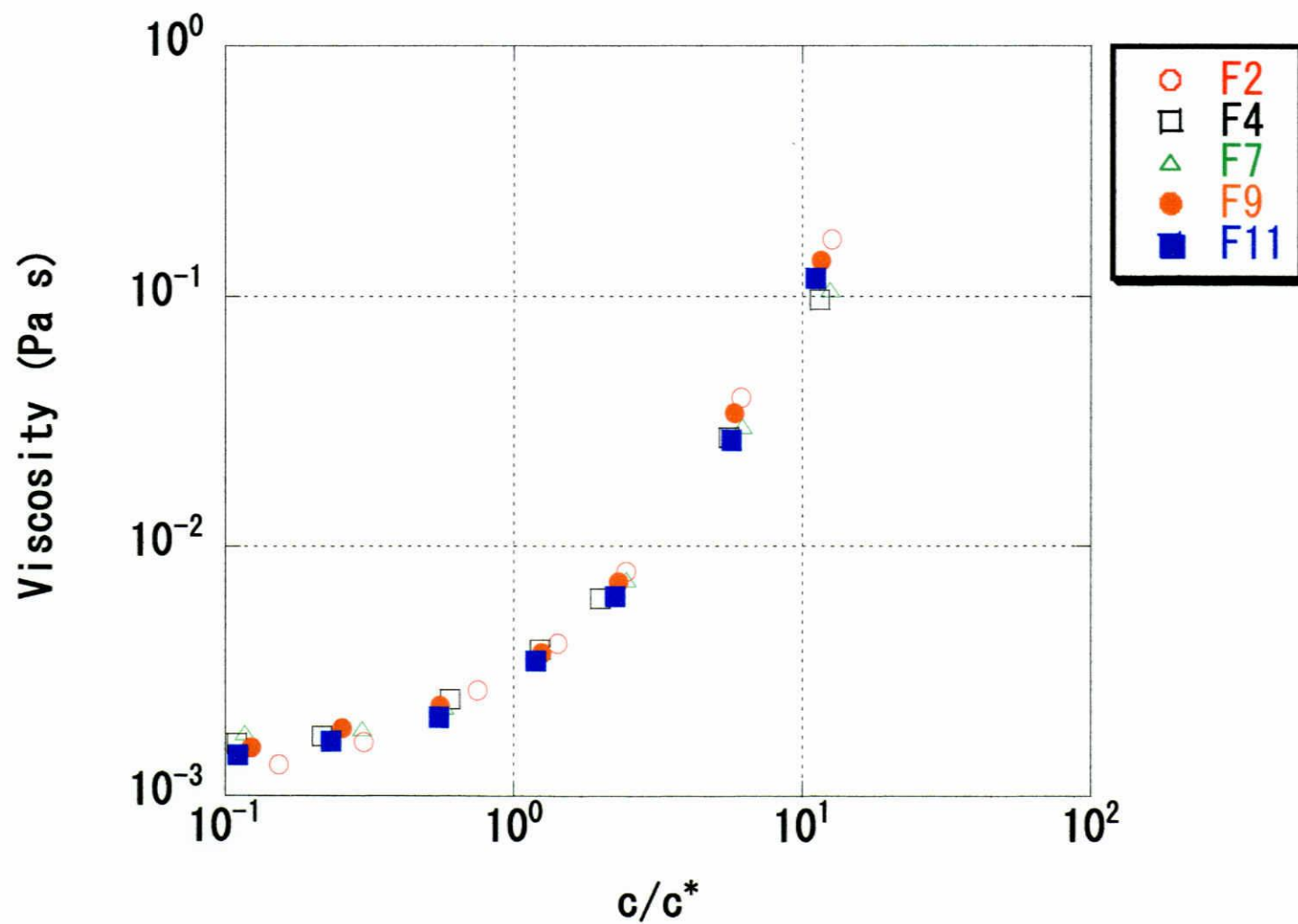


図3-29 10 °Cにおけるゼロズリ粘度と高分子鎖の重なり度合いの関係

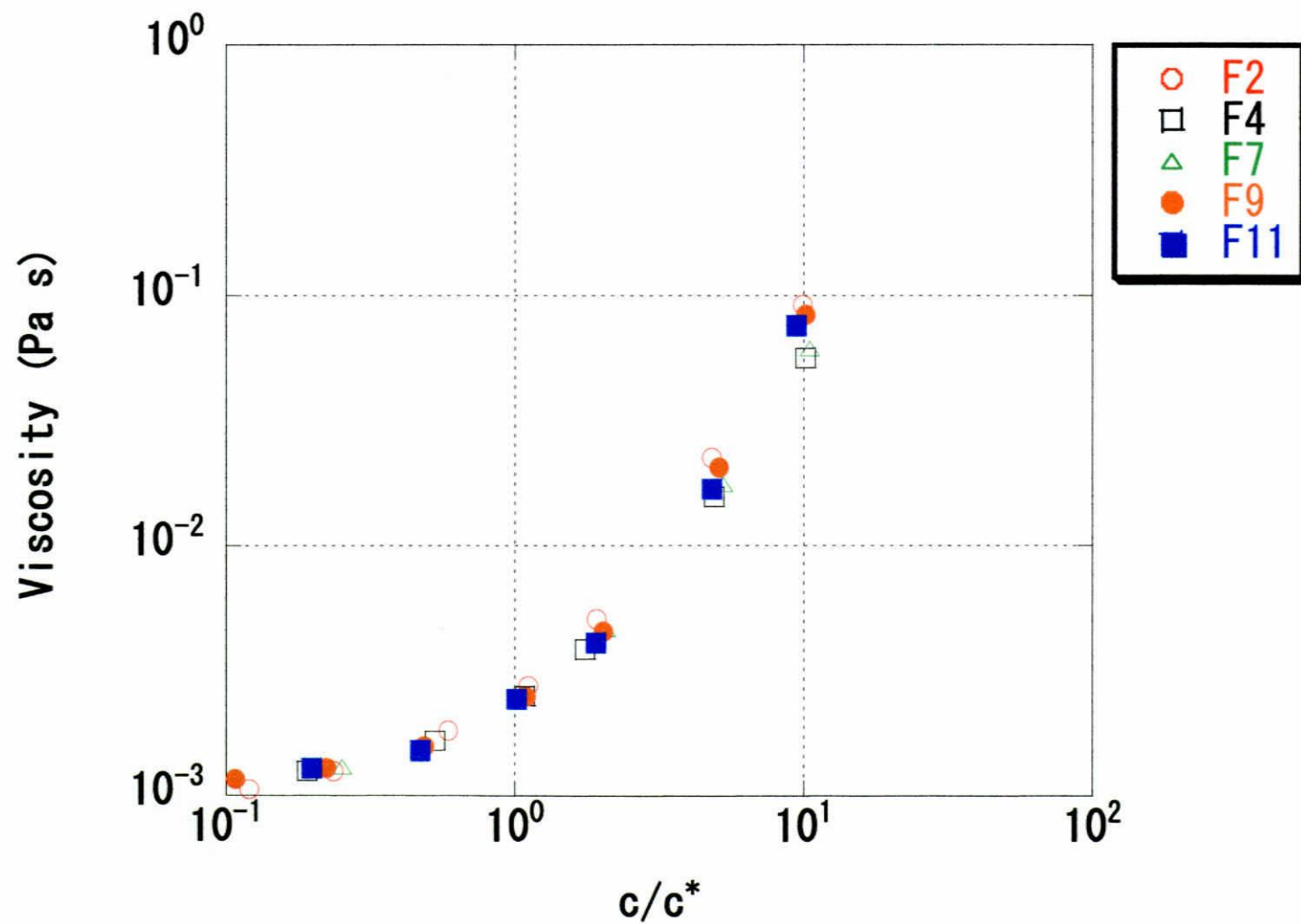


図3-30 20 °Cにおけるゼロずり粘度と高分子鎖の重なり度合いの関係

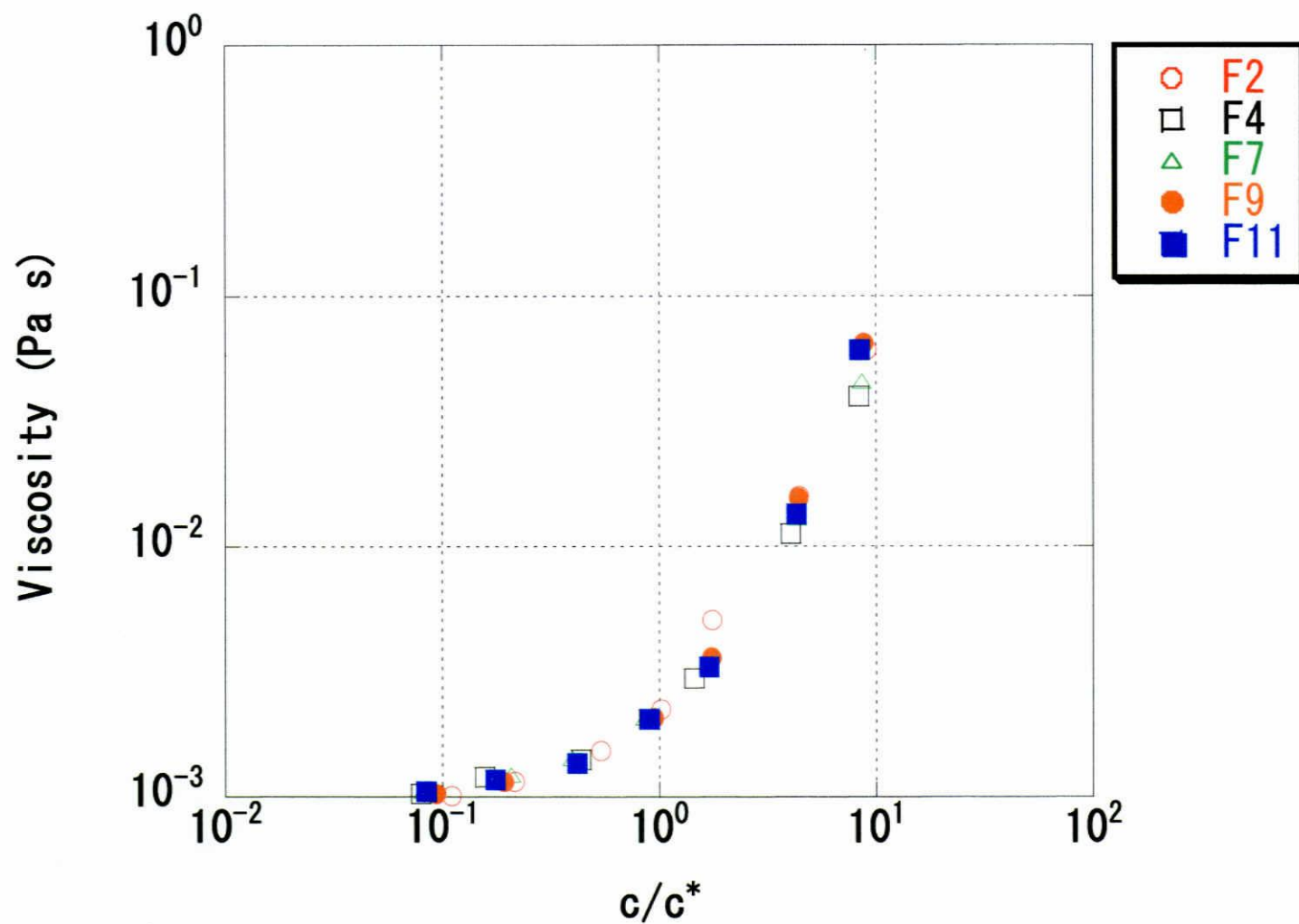


図3-31 25 °Cにおけるゼロずり粘度と高分子鎖の重なり度合いの関係

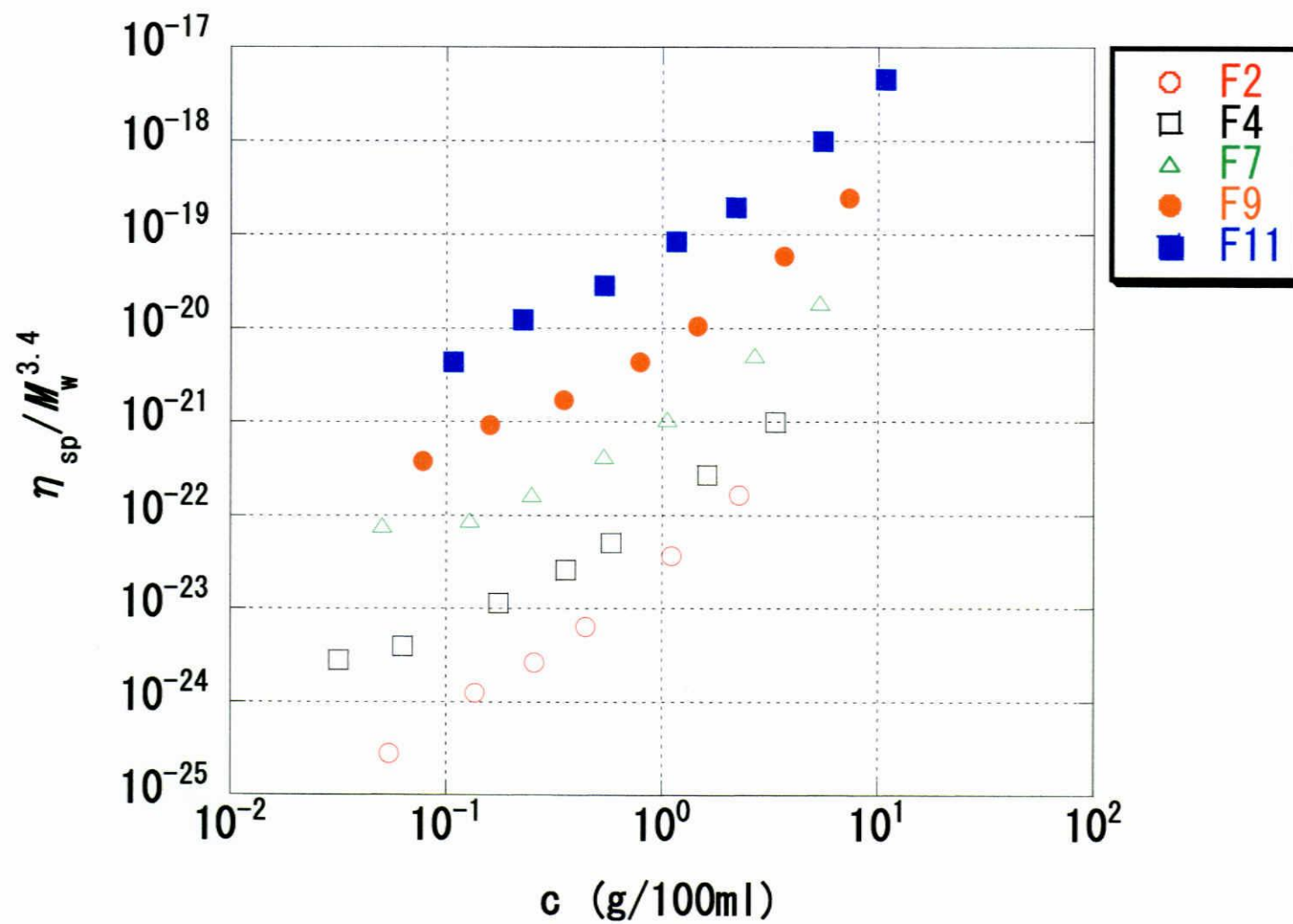


図3-32 10 °Cにおける $\eta_{sp}/M_w^{3.4}$ と c の関係

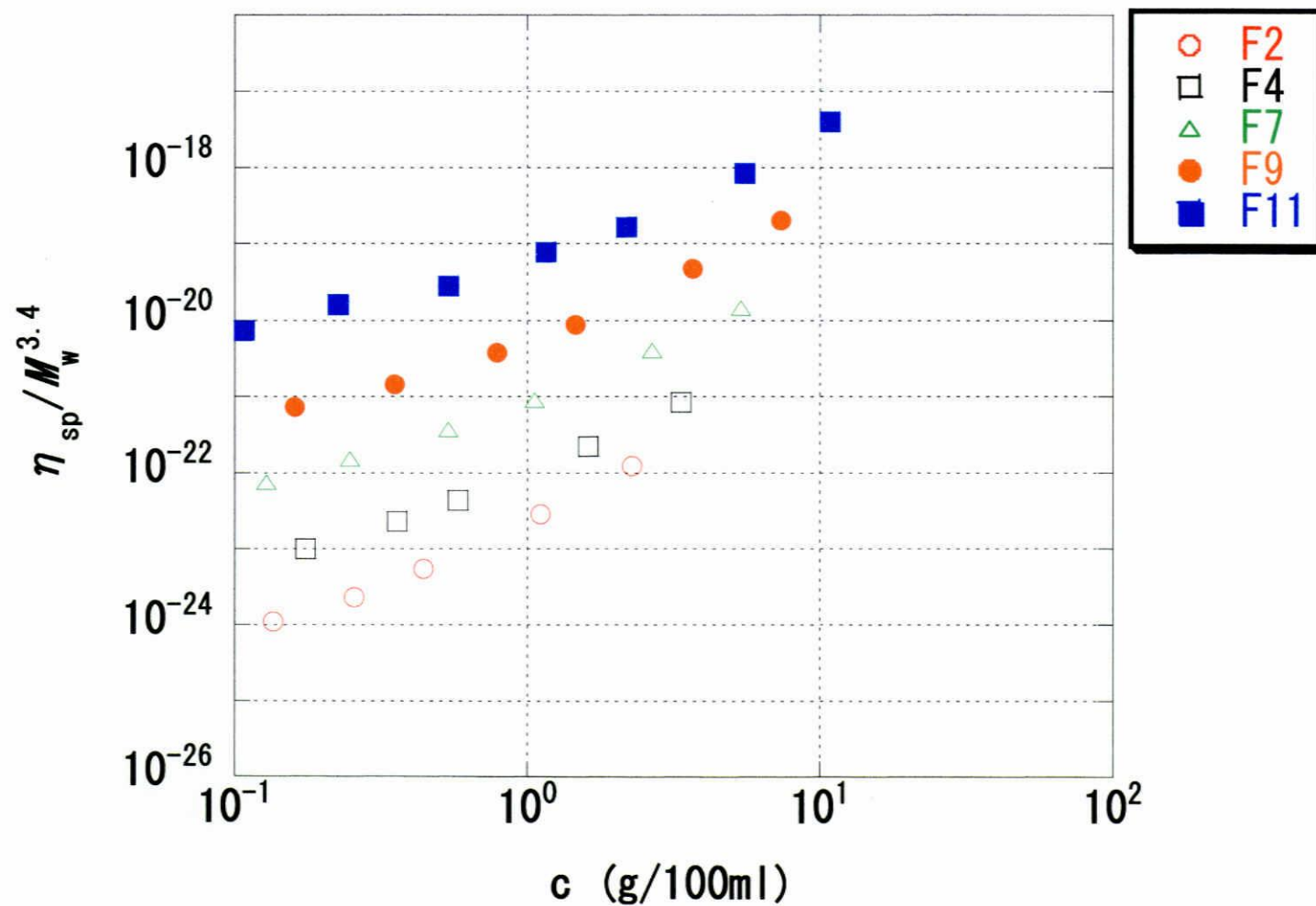


図3-33 20 °Cにおける $\eta_{sp}/M_w^{3.4}$ と c の関係

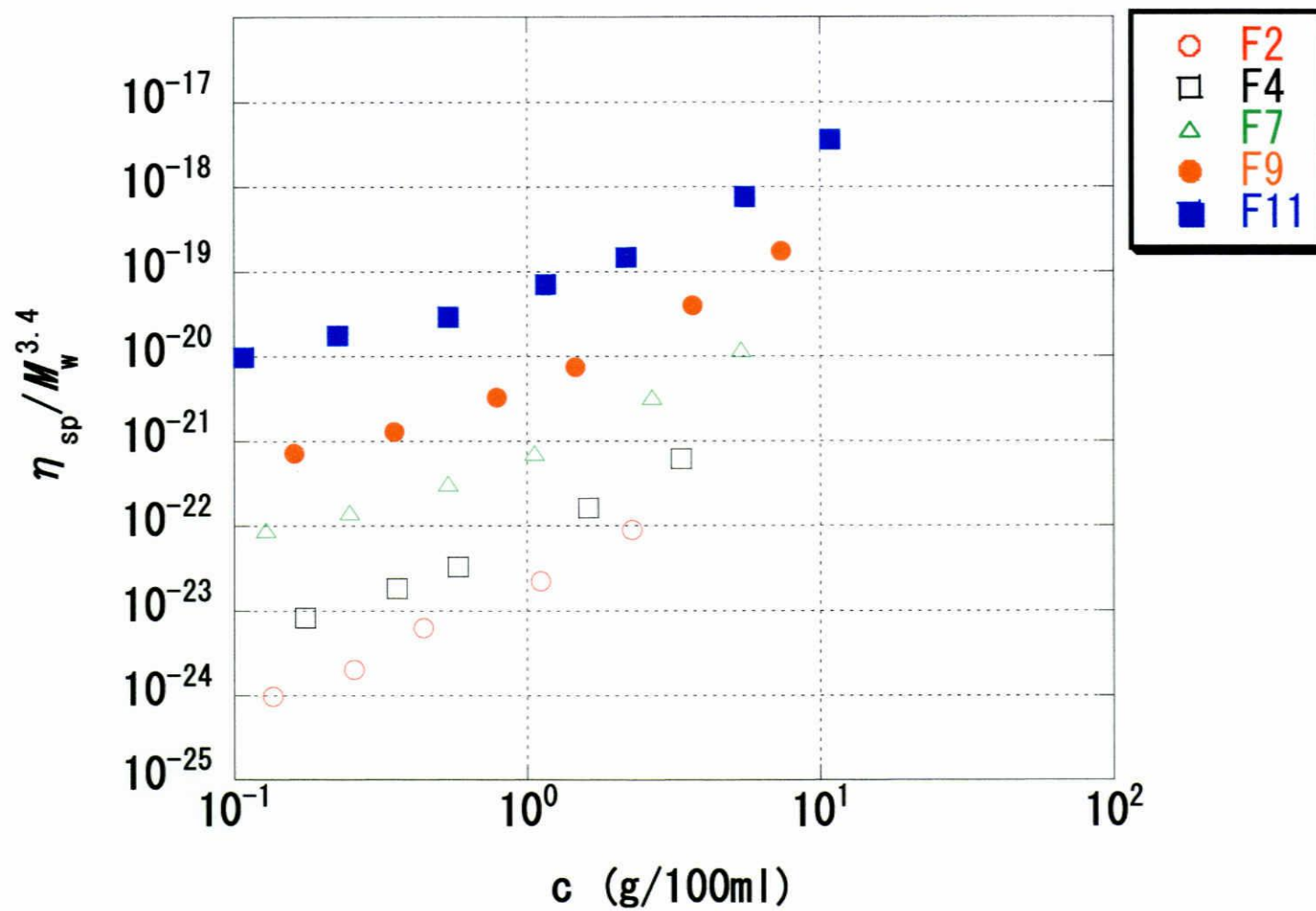


図3-34 25 °Cにおける $\eta_{sp}/M_w^{3.4}$ と c の関係

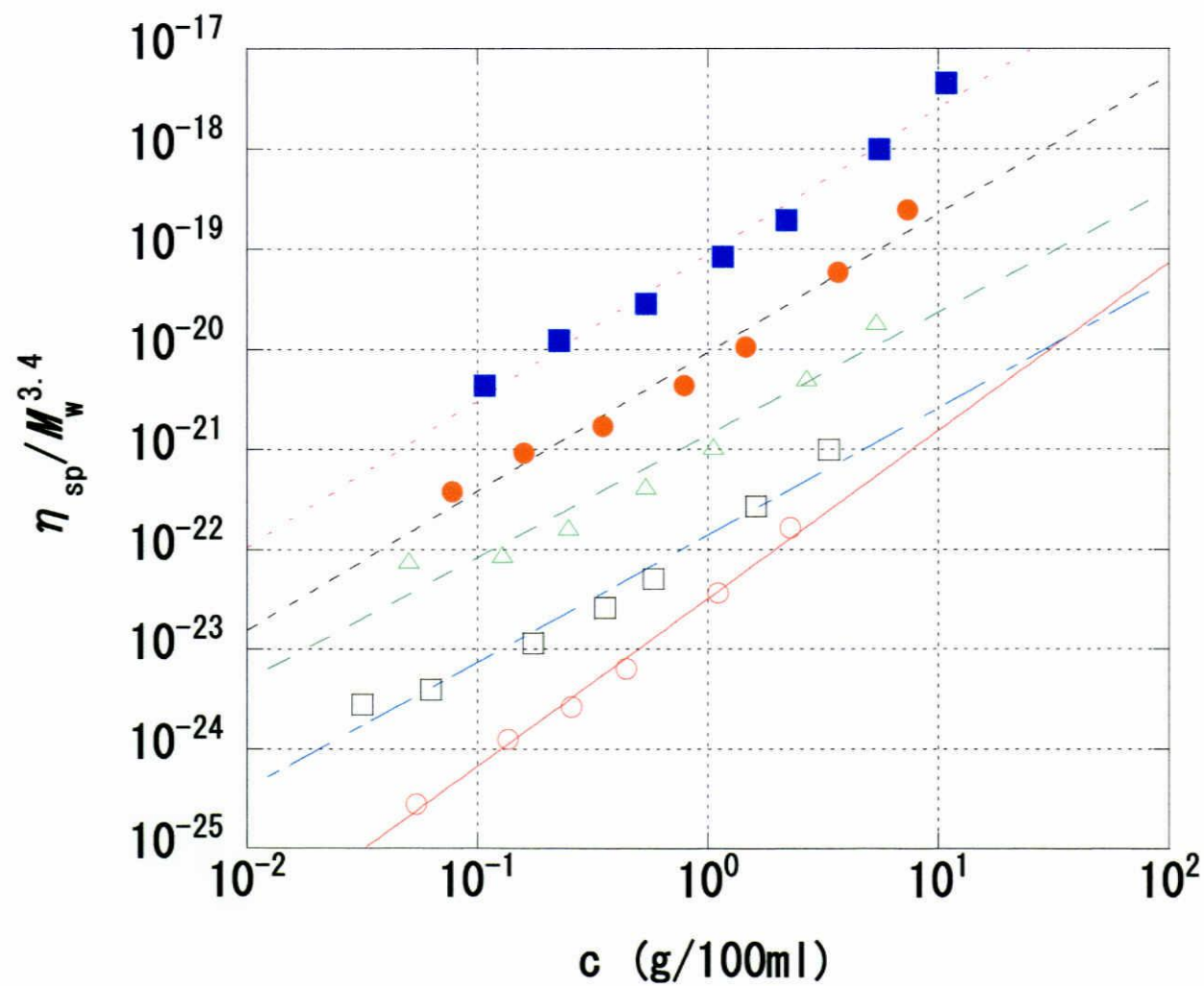


図3-35 10 °Cにおける $\eta_{sp} / M_w^{3.4}$ と c の関係

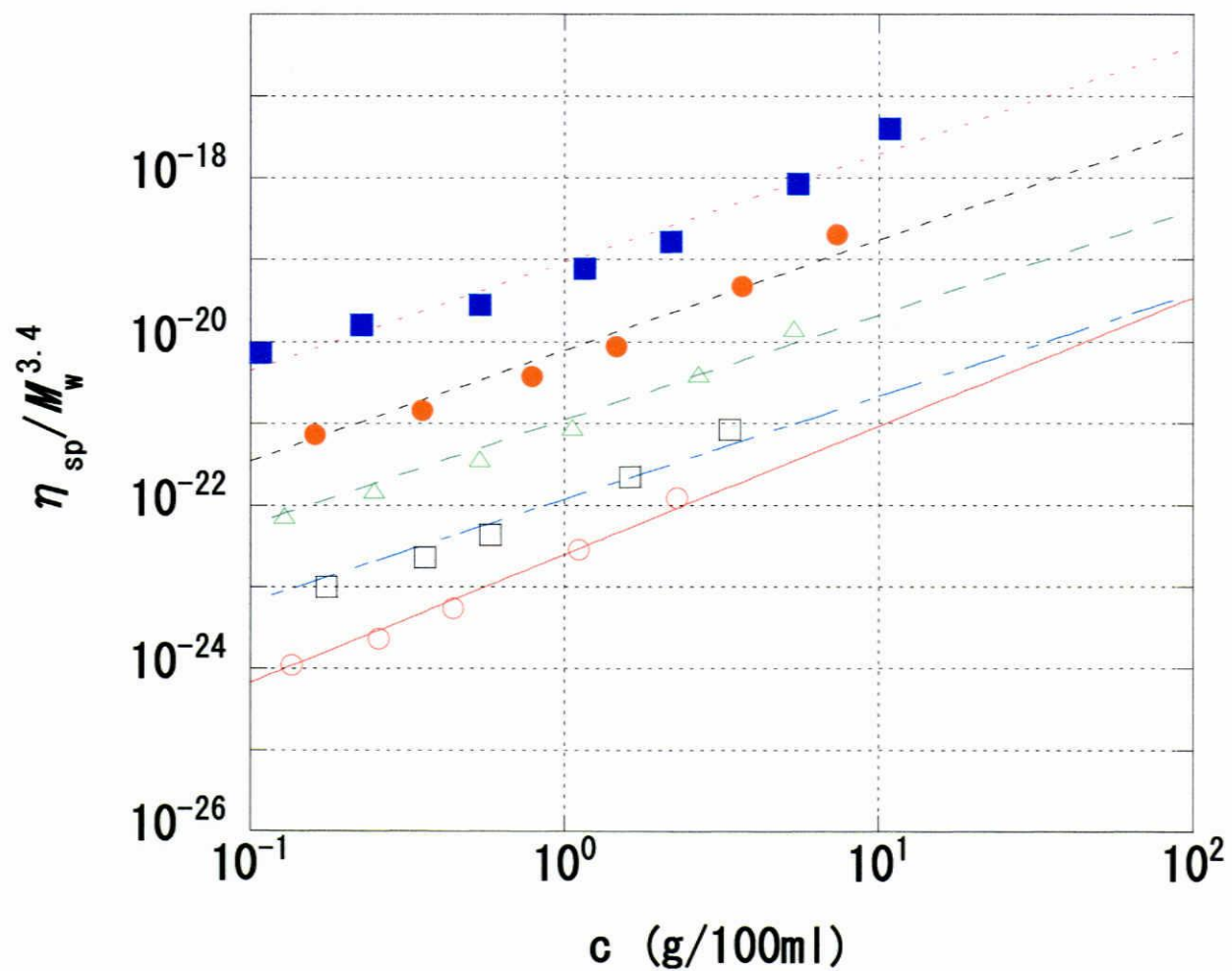


図3-36 20 °Cにおける $\eta_{sp} / M_w^{3.4}$ と c の関係

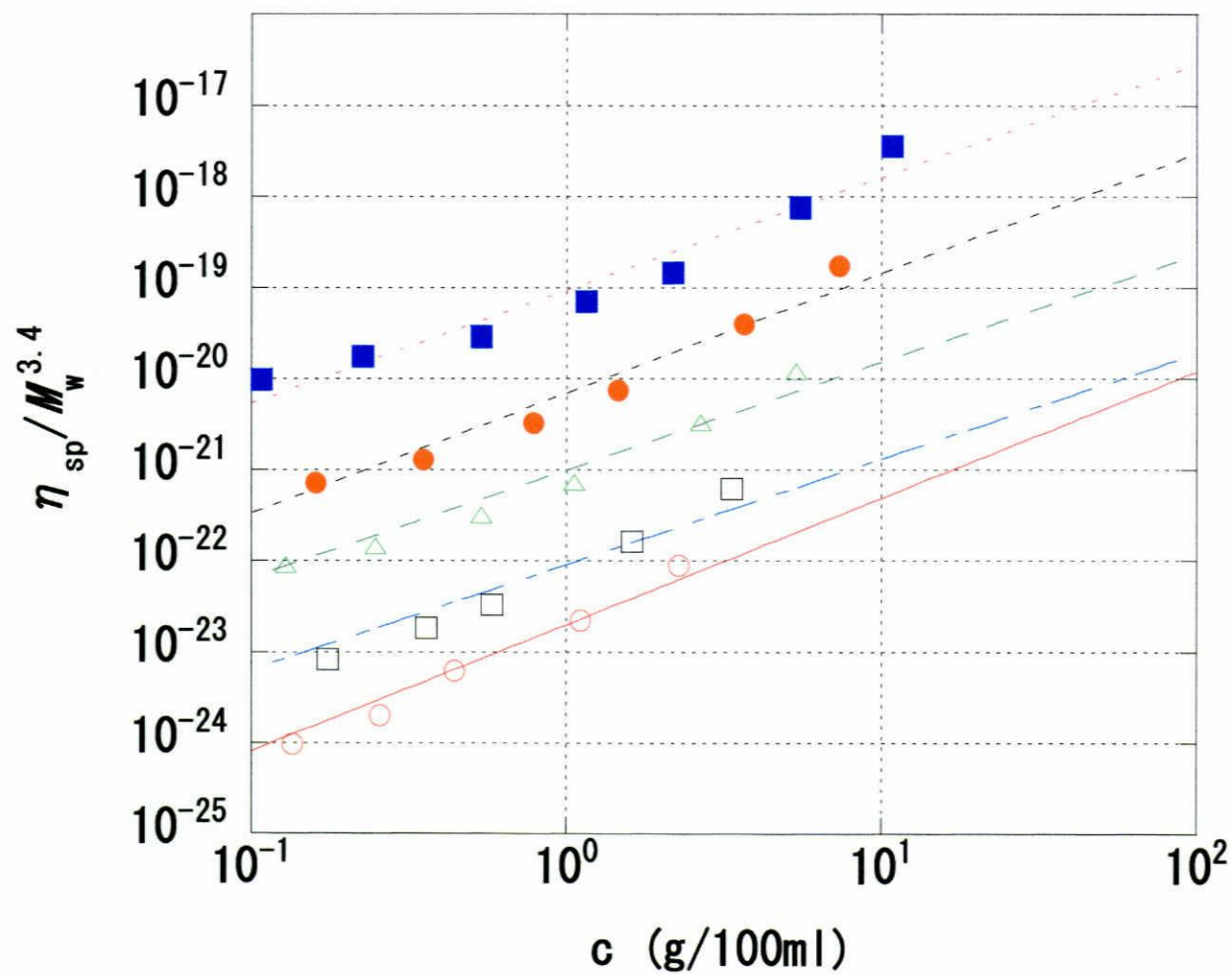


図3-37 25 °Cにおける $\eta_{sp}/M_w^{3.4}$ と c の関係

20 °C



33 °C

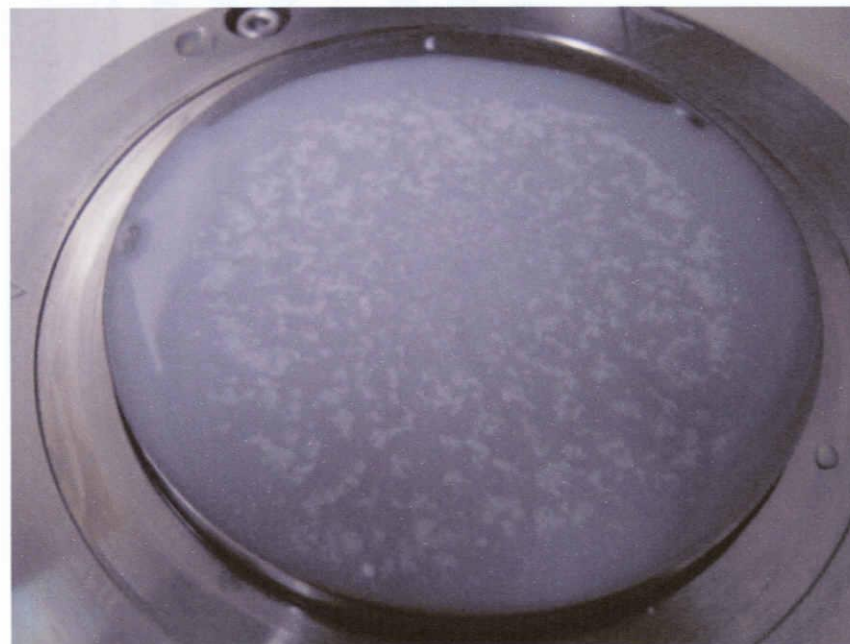


図3-38 20 °C、33 °CにおけるPNIPAM水溶液の状態の違い

第四章

総括

- ・ MHS 式における α の値の増加や C^* の減少などから、PNIPAM 鎖は 10→20 →25 °C と温度上昇に伴い拡がりが増加していったことが分かった。
- ・ PNIPAM 水溶液には LCST が存在しそれ以下の温度であるとニュートン流体の挙動を示した。
- ・ 30 °C から PNIPAM 水溶液では分子量に依存せず非ニュートン性が観察された。33 °C で完全に相分離が起きており、ずり速度の低いところでは粘度が高いが、ずり速度を上げていくと粘度は低下した。これらの非ニュートン性は LCST 以上で不均一状態の水溶液が弱い構造を形成し、ずりの影響によって壊されることで現れたと推測した。

第五章

今後への展望

今回、10、20、25 °Cのニュートン挙動が観察されている系において、10C*までの水溶液濃度であったので理論と比べることが出来ない部分があった。可能であれば今回より高い水溶液濃度で測定を行い、理論と併せて考察出来れば基礎をしっかりと抑えた研究になるであろう。

また、静的、動的光散乱やレオメーターを上手く組み合わせて PNIPAM 鎖の水溶液中での挙動をより良く観察出来れば、PNIPAM の応用にも役に立つであろう。

参考文献

- (1) S. Fujishige, *Polymer Journal*, 1987, Vol.19, No.3, 297-300
- (2) S. Fujishige, K. Kubota, I. Ando, *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, 3311-3313
- (3) S. Fujishige, K. Kubota, I. Ando, *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 5154-5158
- (4) K. Kubota, S. Fujishige, I. Ando, *Polymer Journal*, 1990, Vol. 22, No.1, 15-20
- (5) K. C. Tam, X. Y. Wu, R. H. Pelton, *Polymer*, 1992, Vol.33, No.2, 436-438
- (6) 小澤一馬 2006 年度 修士論文
- (7) K. V. Durme, H. Rahier, B. V. Male, *Mocromolecules*, 2005, 38, 10155-10163
- (8) Y. Zhang, S. Furryk, D. E. Bergbreiter, P. S. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 14505-14510
- (9) M. Hirose, O. H. Kwon, M. Yamato, A. Kikuchi, T. Okano, *Biomacromolecules*, 2000, 1, 377-381
- (10) M. Kawaguchi, Y. Hirose, T. Kato, *Langmuir*, 1996, 12, 3523-3526
- (11) 池田吉宏 2005 年度 卒業論文
- (12) Y. Takasashi, Y. Isono, I. Noda, M. Nagasawa, *Mocromolecules*, 1985, 18, 1002-1008
- (13) 藤永昇永、Alfred T. N. Pires、窪田健二、安藤勲
繊維高分子研究所報告 (特集号) No.167, 23

謝辞

本研究を進めて行くにあたり、始終ご指導頂きました川口正美教授、助言などで研究のサポートして頂きました樋口真弘助教授、私たちに近い目線で指導してくださった野村伸志助手、そして日々の実験、生活などで色々と補助をして頂きました山本みどり技官に厚くお礼申し上げます。また、測定機器で大変お世話になりました TA インスツルメントの野村亨さん、社員の皆様にも感謝しております。

特に、川口正美教授には公私に亘り、大変熱心にご指導賜りましたことは一生忘れません。

また、気まぐれで不思議な私に 2 年間も付き合ってくれた M1、1 年しか一緒に過ごさなかったのに印象深い 4 年生にも感謝しています。

最後になりましたが、3 年間共に戦い、泣き、笑い、ときに喧嘩し…それでもお互い支えあった同輩たちに感謝します！

3 年間ではありましたが有機素材化学研究室で過ごした時間は大変濃厚なものでした。この時間の中で吸収したものを活かし、さらに発展させ今後も頑張っていこうと思います！