

ヒドロゲルの相転移の熱力学推算モデルの確立

Development of prediction model for phase transition of hydrogels

代表研究者 東北大学工学部附属超臨界溶媒工学研究センター助教授 猪股 宏
Assoc. Prof., Research Center of Supercritical Fluid Tech., Faculty of
Engineering, Tohoku Univ.
Hiroshi INOMATA

Hydrogels exhibited a volume phase transition, at which volume of the gel changes reversibly and discontinuously in response to changes in surrounding conditions such as temperature, solvent composition, *etc.* The aim of the present work is to establish the prediction method of volume phase transition with various patterns. Swelling experiments were performed with *N*-isopropylacrylamide gel, which is a nonionizable and thermoshrinking gel. Osmotic pressure of aqueous solution of NIPA polymer was also measured. The experimental data revealed that hydrogen bonding and hydrophobic interaction played an important role in the phase transition of the gel. A lattice model, which was proposed by Prange *et al.* with considering local composition and hydrogen bonding, was applied to the prediction of swelling equilibria of the gel. The model could represent the swelling behaviors of the gels with various crosslinking density when the model parameters were determined from the swelling pressure data but the osmotic pressure data.

研究目的

水溶性モノマーを重合・架橋することによって得られるヒドロゲルは、自重の百倍～千倍もの水を吸収できるという独特の性質を有している。最近このヒドロゲルに、外部環境の微小変化に対して不連続に体積を変化させる相転移現象が発見された。この相転移現象の発見は、センサーやメカのトランスデューサー、スイッチ素子などの工学的分野から、生化学分野での人工筋肉、高選択性分離膜の合成といった広い範囲での応用の可能性を示唆するもので、各分野での研究が盛んに行われ始めている。しかしながら、ヒドロゲルの相転移が発見されたのは最近のことであり、理論的な面での検討は現在のところ十分とは言えない状況にある。すなわち、従来の理論では相転移の支配因子として、溶媒-ゲル網目間の相互作用、網目の弾性エネルギーおよびイオン間相互作用に基づく電気化学ポテンシャルが考慮されているが、例えば上部臨界共溶温度 (UCST) 型と下部臨界共溶温

度 (LCST) 型およびその混合型が存在する相転移の予測は困難な状況にあり、上記因子の定式化の見直しあるいは別の因子の考慮の必要性が指摘されている。このような状況において、ヒドロゲル応用のための基礎研究としてゲルの分子設計論あるいは相転移の推算モデルを確立することが望まれている。

本研究では以上のような状況に鑑み、ゲル相転移の支配因子を明確にし、ゲルの状態方程式の確立を目的とする。ところで、高分子の性質はその単量体の性質でほぼ決定され、さらにゲルはゲル網目を構成している高分子の性質に依存するとされている。したがって、低分子を基礎とし、絡み合い (自由容積) を考慮することで高分子の状態方程式が、さらに架橋の効果 (ゴム弾性) を導入することでゲルの状態方程式が導出可能と考えられる。特に、現在までに相転移が確認されているのがほとんど水溶液中であることに着目し、水分子の相互作用という観点からヒドロゲル系の相転

移の推算モデルを開発し、さらにヒドロゲルの状態方程式の導出を試みた。

研究経過

本研究では推算モデルの開発を目的として浸透圧および膨潤圧を温度、濃度を操作変数として測定した。高分子の浸透圧データに対して Taylor 展開より得られるビリアル係数や Gibbs-Helmholtz の関係式から得られる混合エンタルピー、混合エントロピーを算出した。試料となる水溶性高分子には水中で LCST を示す代表的高分子であるポリエチレングリコール (PEG)、ポリ-*N*-イソプロピルアクリルアミド (PNIPA) を用いた。ヒドロゲルの膨潤圧測定には高温収縮型体積相転移を示す代表的なヒドロゲルとして知られ、多くの研究が行われている *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) ゲルを用いた。さまざまな架橋度を持つ NIPA ゲルを合成し、それぞれについて膨潤領域から収縮領域までの広範囲な温度で膨潤圧測定を行った。さまざまな濃度の外部高分子溶液中での測定により広範囲な膨潤圧依存性データを得た。ゲルの膨潤圧毎の膨潤平衡における転移点がゲルの binodal 曲線を表すが、これと高分子の液液共存 (binodal) 曲線との類似性を考察した。

高分子-溶媒混合系の相平衡推算には格子モデルが一般的に用いられている。中でも Flory-Huggins 式は最も広く用いられており、ゲルの状態式にも多く応用されている。Flory-Huggins 式では、溶液は無秩序に混合し、格子間の相互作用は最近接のものについて一様に作用するという最も単純な仮定に基づいており、LCST の存在を理論的に予測することはできない。一方ゲルの体積相転移に関する推算モデルとしては田中らの式が広く用いられてきた。これは Flory-Huggins 式を混合に伴う自由エネルギー項 (混合項) に用い、それに弾性に伴う自由エネルギー項 (弾性項) を加えた形をしている。この加成性の仮定は極めて重要であり、この仮定を認めれば混合項は高分子に対する状態式をそのままゲルに適用可能となる。しかしこのような検証を行った例はほとんどない。そこで本研究では、水溶性高分子やヒドロゲルに対して最近提案された Prange らのモデル

を対象として、まず高分子溶液に対する式を用いて水溶性高分子の浸透圧に対する相関を試みた。しかる後に構成高分子である PNIPA の浸透圧データを用いて混合項を相関し、弾性項を追加することでゲルの膨潤平衡が推算可能かどうかを検討した。次に NIPA ゲルの膨潤圧データに相関することによって NIPA ゲルの膨潤平衡が精度良く推算可能かどうかを検討した

研究成果

PEG105,000 ($\bar{M}_n=105,000$), PEG520,000 ($\bar{M}_n=520,000$) PNIPA 水溶液の浸透圧測定結果から、これらの浸透圧は濃度に対する第 3 ビリアル係数までの展開式で近似できることがわかった。またビリアル展開式の切片から PNIPA の数平均分子量を求めたところ $M_n=3.6 \times 10^5$ であった。

次にビリアル係数を温度に対してプロットしたところ、PEG 水溶液では第 2 ビリアル係数が単調に減少する傾向を示し、分子量によって傾きが異なる傾向があることがわかった。PNIPA 水溶液では第 2 ビリアル係数が 288 K 付近に極大値を持ち、低温側で減少する結果が得られた。第 2 ビリアル係数の減少は貧溶媒化によって高分子鎖同士の分子間力が相対的に増大することから説明される。PEG, PNIPA 水溶液はどちらも高温で貧溶媒化して相分離することから、高温側での減少傾向は説明が可能である。しかし PNIPA 水溶液の低温での貧溶媒化の明確な原因は不明である。なお本測定からは第 3 ビリアル係数も有意な寄与があることが示された。PEG105,000 および PNIPA の混合エンタルピー、混合エントロピーは測定温度範囲では共に負の値をとり、混合エンタルピーの方がやや負に大きいことがわかった。すなわち溶解はエンタルピー支配で起こり、溶質である高分子が溶液内で局在化しているものと考えられる。PEG105,000 ではこれらは温度とともに増加したが、PNIPA では温度上昇とともに大幅に減少するという大変興味深い結果が得られた。

NIPA ゲルの膨潤圧測定結果から、膨潤圧が高くなると膨潤領域での膨潤度が小さくなり、転移幅が小さくなった。また転移温度はわずかに下

がったが、6,000 Pa で 0.2 K 程度であった。これは架橋度が異なってもほぼ同様の傾向を示した。このことから転移点が示すゲルの binodal 曲線の形状は、下に凸で底が非常に平坦であることがわかった。ゲルの相転移点は構成高分子の液液共存曲線に対応すると考えられるが、本結果は PNIPA の液液共存曲線が臨界点付近で平坦であることとして一致し、これを裏付けたものである。

次に既往の溶液モデルに基づく推算式として、Prange らの格子モデルを基礎とした推算式を用い、本研究によって得られた PEG105,000, PNIPA 水溶液の浸透圧データ、および NIPA ゲルの膨潤圧の測定値に対し、Prange らの式を用いて相関し、平衡物性推算を行った。まず Prange らの式を高分子溶液の浸透圧データに相関し、ビリアル係数、混合エンタルピー、混合エントロピーを計算した。第 2 ビリアル係数は、PEG 水溶液の場合単調減少する傾向は表現できたが、分子量による傾きの違いは表現できなかった。一方、PNIPA 水溶液の場合、極大値を持つ傾向を表現できなかった。しかし PNIPA 水溶液の第 2 ビリアル係数が極大値を持つ原因についてはまだ不明な点が多く、他の系についても同様の測定報告がなければそれを直ちにモデルに反映させることはできないと考える。浸透圧データからは第 3 ビリアル係数の影響も観測されているが、本モデルではこれを表現することはできなかった。混合エンタルピー、混合エントロピーに関しては、本式は温度に対して大きく変化しないことがわかった。このことより本式の相互作用項は温度に対する再現性が悪いことがわかった。次に NIPA ゲルの膨潤平衡推算を試みた。しかし推算値は実験値から大きく偏倚した。原因として相互作用エネルギーパラメータが高分子の分子量に依存しており、分子量を無限大として取り扱うゲルに対して高分子のどの分子量に対するパラメータを代表値とすべきか不明である点がまず第 1 に挙げられる。また高分子-水混合系に対する相関が希薄溶液中のものであり、鎖の密度の高いゲルの膨潤平衡に対して適用したことに問題があった

か、あるいは推算式そのものが高濃度領域まで対応できなかった可能性も考えられる。

次にゲルの膨潤圧データから直接式中の相互作用エネルギーパラメータを決定し、膨潤平衡推算を試みた。膨潤域での推算精度は十分とは言えないが、架橋度による転移幅の違いを弾性項のみで表現することができた。このことから混合項+弾性項の加成性はほぼ成立していると推論できる。転移温度の推算値は実験値と異なり架橋度によって差が生じたが、これは混合項の推算精度が弾性項にまで影響を及ぼしているためであると考えられる。転移点を結んでできるゲルの binodal 曲線は測定結果より曲率が大きく表現されたが、これは本式の高分子溶液の液液平衡に対する適用性がゲルの転移点の推算結果にも現れたものと考えられる。これらのことから本式は弾性項よりは混合項に検討すべき点があると結論できる。

高分子溶液の浸透圧測定において高濃度で第 3 ビリアル係数の影響が大きくなるのは隣接 2 分子間の相互作用だけでなく 3 分子以上が関与している可能性が考えられたので、3 隣接対を考慮した Guggenheim の準化学平衡近似を応用して浸透圧のモデル計算を試みた。しかし第 3 ビリアル係数を表現することはできず、3 隣接対を考えることは第 3 ビリアル係数の直接的な表現には寄与しないことがわかった。本研究で用いた Prange らのモデルの物理的意味をさらに明確にするため Guggenheim の準化学平衡近似を用いたグループモデルの導出を行った。グループパラメータの決定には数多くの実験データが必要となるが、残念ながら現時点ではこの式のパラメータを決定するに十分なデータがないため、本モデルの有効性を確認するには至らなかった。

今後の課題

弾性項の検討には弾性率測定が不可欠であるが、市販の弾性率測定装置ではゲルの弾性率を測定困難であり、本研究ではこれを行うことができなかった。ゲルの弾性率測定を行うためには装置的な工夫が必要であると考えられる。浸透圧測定に用いた装置は高い粘性を示す高濃度の試料に不向きであり、本研究で得られた以上の濃度範囲で

の測定が困難であった。もう少し高濃度領域での浸透圧測定が行えれば、ゲルの高い膨潤圧データが得られ、もっとはっきりとした不安定領域を示すことができると考える。本研究で行った浸透圧・膨潤圧測定は限られた物質に対してのみであるが、その有効性が確認されたことから今後広範囲な物質に対する系統的な測定が期待される。

本研究で用いた Prange らのモデルには多くの問題点が確認された。最も大きな問題は相互作用エネルギーパラメータに分子量依存性があることである。現在提案されている既存のモデルの中で相互作用エネルギーパラメータが高分子の分子量に依存することなく、分子量で代表されるような分子の大きさや形状をモデル内で完全に表現できる式は皆無であり、この点の解決が高分子量物質に対する推算モデルのブレイクスルーであると考ええる。また、Prange らのモデルに限らず溶媒-高分子間の相互作用エネルギーが溶媒-モノマー間の相互作用エネルギーの重合度倍になるような仮定を持つモデルでは限界がある。そこには分子量

の増加に伴って高分子効果が現れ、単位モノマー当たりの溶媒との相互作用エネルギーの大きさが分子量によって変化するような何らかの係数が存在すると考えられる。以上の課題をグループ寄与状態式に反映させ、汎用性の高い推算モデルの確立を今後の目標にしたいと考えている。

発表論文リスト

口頭発表

- 1) 長浜, 猪股, 斎藤: *N*-イソプロピルアクリルアミドゲルに対する膨潤圧測定並びに膨潤平衡推算モデルの検討. 第 41 回高分子討論会, 28 v 19 (1992).
- 2) 長浜, 猪股, 佐藤, 斎藤: *N*-イソプロピルアクリルアミドゲルに対する膨潤圧測定並びに膨潤平衡推算. 化学工学会第 58 年会, I314 (1993).

学術論文

- 1) K. Nagahama, H. Inomata and S. Saito: Measurement of Osmotic Pressure in Aqueous Solution of Poly(ethylene glycol) and Poly(*N*-isopropylacrylamide). *Fluid Phase Equilibria*, in press (1993).
- 2) K. Nagahama, H. Inomata and S. Saito: Measurement and Prediction of Swelling Pressure of *N*-Isopropylacrylamide, in preparation.