化学ゲルの構造並びに生成過程の解析

氏　　　　名	野　坂　　　誠
生　年　月　日	
本　　　　籍	福井県
学 位 の 種 類	博士(理学)
学 位 記 番 号	博甲第506号
学位授与の日付	平成14年3月22日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	化学ゲルの構造並びに生成過程の解析
論文審査委員(主査)	樋渡　保秋(理学部・教授)
論文審査委員(副査)	小田　立樹(理学部・講師)　田子　精男(自然科学研究科・教授) 高須　昌子(岡崎国立共同研究機構分子科学研究所・助教授) 宮川　博夫(大正製薬株式会社研究システム部・主事)

学位論文要旨

In chapter 1, I explain the classification and thc properties of gels, and introduce theories and recent experiments of gels.

In chapter 2, I explain our model for radical polymerization with linkers. Radicals and monomers are treated as particles, and linkers are treated as dimers. Linkers are divided to two kinds; one is inner linker, and the other is outer linker. Inner linker is a linker pair whose particles react in one polymer. Outer linker is a linker pair whose particles react in different polymers.

In chapter 3, I report the investigation of Monte Carlo simulation of gelation. Simulation is performed at fixed number of radicals, and with changing the numbers of monomers and linkers. I calculated the distribution of the degree of polymerization of clusters, which is used as criteria of gels. The results qualitatively correspond to the experimental results. And the number of outer linkers showed correlation with the number of polymer above and below the gel point.

In chapter 4, I report investigation of Brownian dynamics simulation of gelation at low density. I introduced two conditions; one permits forming inner linkers (Rule A (allow)), another rejects forming inner linkers (Rule D (deny)). Simulation is performed with fixed ratio of numbers for radicals, monomers and linkers. Basic density is $(N_r, N_l, N_m) = (16,42,963)$. Simulations are performed at basic density and also at twice and triple of basic density. I observed gels in rule D at triple density, which is six times larger than experimental result. I investigate inhomogeneities for all densities with both rules. Simulations of rule D indicate higher inhomogeneity than those of rule A.

In chapter 5, I suggest that gelation process can be divided to two categories. One is gelation at microscopic scale; it is forming blob of polymers by condensation of monomers and linking polymers. Another is gelation at macroscopic scale;

it is forming infinite cluster corresponding to percolation theory. This suggestion can explain the following two facts. First, the gels have inhomogeneity. Secondly, simulation indicates higher gelation threshold than that of experiment. Inhomogeneity is caused by condensation of monomers and linking polymers. Simulation can show the gelation threshold at condensed condition.

本研究では、化学ゲルの構造ならびに生成過程の解析を行った。ゲルは高分子による三次元の網目で構成される構造体で、高分子の性質のみならず、内包する溶媒の性質によっても違った特性を示す興味深い物質である。しかし、応用が先行して、その基本的な構造や物性は今だ明らかではない。我々は、コンピューターシミュレーションで、ゲルの生成法の一つであるラジカル重合と架橋の取り込みをモデル化して、ゲルを擬似的に生成しその解析を行った。

第一章では、ゲルの種類や性質、そして理論および実験での取り組みを簡単に紹介した。

モデル

二章では、ラジカル重合のモデル化と架橋の性質について述べた。我々のモデルは、ラジカルとモノマーを粒子として取り扱い、リンカーはモノマーが二つ結合した粒子として取り扱った。重合反応は単純化し、ラジカルと未反応のモノマーおよびリンカーが接触した時点で結合が生じるものとした。

シミュレーション中では、ラジカルと未反応のモノマー(リンカー)間にレナードジョーンズ(LJ)ポテンシャルを導入し、ラジカルと反応後のモノマー(リンカー)および、モノマー間の相互作用は、LJポテンシャルの引力項を削除したポテンシャルを用いた。結合した粒子間にはバネポテンシャルを導入した。シミュレーションはモンテカルロ法(MC)とブラウニアンダイナミクス法(BD)で行ったが、BDではさらに結合角ポテンシャルも導入した。

また、重合によってリンカーが高分子鎖に取り込まれると、架橋が形成されるが、同じ高分子に取り込まれた場合を分子内架橋、二本

の高分子に取り込まれた場合を分子外架橋と分類した。本研究では直鎖状高分子をポリマーと呼び、ラジカル重合および架橋の形成によってつながった集団をクラスターと呼んだ。

モンテカルロ法

三章では、モンテカルロ法で計算を行い、実験と定性的に比較しうる結果が得られた。シミュレーションは二章で述べたモデルを用い、ラジカル数を40に固定して、モノマー数を375ごとに375から2250まで6種類、リンカー数は0から50ごとに300までの7種類、変化させ合計で42のサンプルポイントで、それぞれ10回ずつ独立に計算を行った。系の大きさは一辺が粒子20個分の大きさの立方体で連続空間として取り扱い、20万Time Step計算を行った。

化学ゲルのゲル化は非平衡的な生成過程であり、モンテカルロ法は平衡系での計算技法と認識されているが、我々は、単一粒子は単一粒子の平衡状態、高分子鎖は高分子鎖の平衡状態で取り扱い、結合の瞬間のみ確率でなく距離による決定論的な取り扱いを行った。これによりマルコフ過程が破られるために、アンサンブル平均と時間平均が一致しない。この点に注意して、独立な試行でのみ平均をとり物理量を導出した。

この系の大きさでは従来のゲル化の指標であるパーコレーションが利用できなかったために、動的光散乱実験で確認されている高分子のクラスター化をゲル化の指標とし，クラスター重合度分布を導入した。この分布からモノマー数およびリンカー数が増大すると、クラスター化が起き、最終的にすべての高分子鎖が一つのクラスターに取り込まれるゲル化が確認された。この結果は実験とも一致し、ゲル化の直前にはクラスターが乱立するマイクロゲル領域も確認できた。さらに、数平均重合度および重量平均重合度とこの分布との相関を調べた。また、分子内架橋数と分子外架橋数を調べ、高分子数(ラジカル数)との相関で、高分子数の二倍の分子外架橋が存在した場合にゲルが確認されていることを示した。これにより、分子外架橋の生成要因を調べることがゲル化に重要であると、結論づけた。

ブラウニアンダイナミクス法

三章のモンテカルロ法は、実験と定性的な一致を示したが、定量的には30倍以上高い濃度でのゲル化となっており、実験との隔たりが大きいことがわかった。そこで、クラスターの拡散を効果的に取り扱うことで、違ったゲル化が見れる可能性を考慮して、ブラウニアンダイナミクス (BD) による計算を行った。

モデルは二章で述べたモデルと同じものを用いた。また分子外架橋の効果を調べるために、分子内架橋を禁止したルール D (Deny) と分子内架橋を禁止しないルール A (Allow) の二つの条件で計算を行った。モデルはNIPA(N イソプロピルアクリルアミド) のゲル化を仮定し、粒子半径を0.5nmと仮定し、系の大きさは粒子直径の40倍の20nmとした。粒子数は $(N_r, N_l, N_m)=(16,42,963)$, $(32,84,1926)$, $(48,126,2889)$, それぞれ濃度 ρ_1, ρ_2, ρ_3 とする。これは実験におけるモノマー濃度200mM,400mM,600mMに対応している。この三つの濃度をルールDとルールAで独立に10回の計算を行った。シミュレーションは80万 Time Step 行った。

クラスター重合度分布を元に、ルールAでは200mM,400mMともにゾルの状態で600mMにてクラスター化が確認された。ルールDでは200mMでゾル、400mMでクラスター化、600mMにてゲル化が確認された。ルールAとルールDとでは重合率に違いが現れルールDの方が若干重合率が悪くなっている。これはクラスターが形成されラジカルがクラスターにトラップされた効果だと考えられる。分子内架橋と部分反応架橋 (リンカーの片方が重合した状態) は、シミュレーション初期に大量に生成され、後半ではほとんど生成されない。しかし、分子外架橋は後半でも生成され、分子外架橋の生成は分子内架橋よりも時間がかかることが確認された。

ゲル化のメカニズムに関する考察

MCおよびBDの研究を通してゲル化の濃度依存性を調べたが、モデルの性質では説明できない、実験とシミュレーションのゲル化濃

度の違いが見えてきた。そこで、我々は以下のゲル化のメカニズムを提案した。ゲル化閾値近傍のゲル化では、ラジカル重合によりモノマーの凝集が、そして、架橋の生成により高分子のクラスター化(ネットワークに凍結)が生じ、密度不均一さが発現する。これがブロッブを形成し、ブロッブ同士の結合はパーコレーション理論に従う。このメカニズムから、シミュレーションが実験よりも高いゲル化閾値を示す、ということと、ゲルに不均一さが生じる、という2つの結果をうまく説明できる。シミュレーションが示すゲル化閾値は、局所クラスター形成濃度を示していて、実験のゲル化閾値は不均一性による高分子のない空間の密度を含んだゲル化濃度を指し示しているものと推察される。また、このメカニズムを証明するための実験も提案した。

ゲルの基礎的な構造と生成過程を計算し、実験では見ることができない架橋の役割に注目して研究を行い、様々な結果とゲル化に対するメカニズムの提案を行った。また、不均一さが非平衡状態での揺らぎの増大に関与している可能性も示唆できる。今後応用的な研究に結び付くことを期待したい。

学位論文審査結果の要旨

提出された学位論文を基に，平成14年2月5日に口頭発表会を行い，その後開催された学位論文審査会に於いて，以下の結論を得た。

ゲルは高分子が互いに結合し，三次元網目構造を持つ構造体であり，医薬，工学の分野で既に様々な応用がなされている。一方で，その構造や生成過程は，実験における観測が難しく，未だ明らかではない。本論では，コンピュータシミュレーションを用いて，ゲルの構造とその生成過程の研究を行った。

本研究では，高分子の生成法であるラジカル重合をモデル化し，ラジカルとリンカーは粒子として取り扱った。ゲルに不可欠な架橋はリンカーと呼ばれるモノマーがあらかじめ結合したものとした。重合はラジカルと未反応のモノマーが接触した時点で生じるものとした。

モンテカルロ法を用いたシミュレーションから得れるゲル化の濃度は，実験で観測される濃度よりも高いとの結果を得たが，このことから本論文ではゲル化をミクロ領域とマクロ領域に分けることを提案している。ミクロ領域では，ラジカル重合によるモノマーの凝集と，ポリマーの架橋結合によるクラスター化の効果による局所クラスター形成すなわちブロックが形成され，他方，マクロ領域では，ブロック同士が互いに結合しあい無限大クラスターすなわちゲルを形成する，というメカニズムを考案し提唱している。ブロックの存在は既に実験で確認されているが，その構造生成にモノマーの凝集が重要な寄与を示すとしている。また，ミクロ領域とマクロ領域ではゲル化の理論体系が違うのではないかと予想し，マクロな領域は既存のパーコレーション理論に従い，ミクロ領域ではより高濃度でのクラスター化が必要であると結論づけた。

以上の如く本論文は独創性及び質の高さから判断し，学位論文として合格であると判断する。