

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	NMR法を用いた高分子ゲルの構造とダイナミックスの研究
Title(English)	
著者(和文)	松川真吾
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第3428号, 授与年月日:1997年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第3428号, Conferred date:1997/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

# NMR法を用いた高分子ゲルの構造と ダイナミックスの研究

平成8年度

東京工業大学大学院理工学研究科 高分子工学専攻 博士課程

松川真吾

# 目次

第1章 緒言	1
付録1-1 ゲル内物質の拡散係数の測定方法	4
第2章 構造とダイナミックスのNMRによる測定方法	10
2-1 序論	11
2-2 ブロッホ方程式	11
2-3 拡散係数、 $T_1$ および $T_2$ の測定結果の解析	17
第3章 高分子ゲル内の物質と網目鎖高分子との間の相互作用	
— 流体力学的相互作用 —	24
3-1 序論	25
3-2 実験	26
3-2-1 試料調製	
3-2-2 NMR測定	
3-3 結果と考察	28
3-3-1 PGSE $^1\text{H}$ NMRスペクトルとその帰属	
3-3-2 PDMAAゲル中におけるHDOの拡散係数	
3-3-3 PDMAAゲル中におけるPEGの拡散係数	
3-4 結論	31
付録3-1 高分子ゲル内の溶媒の拡散係数	31
付録3-2 高分子ゲル内の高分子の拡散係数	33
第4章 高分子ゲル内の物質と網目鎖高分子との間の相互作用	
— 水素結合によるプローブ高分子—網目鎖高分子複合体の形成—	45
4-1 序論	46
4-2 実験	47
4-2-1 試料調製	
4-2-2 NMR測定	

4-3	結果と考察	-----	48
4-3-1	PGSE $^1\text{H}$ NMRスペクトルとその帰属		
4-3-2	DMAA-AAゲル中におけるHDOの拡散係数		
4-3-3	DMAA-AAゲル中におけるPEGの拡散係数		
4-3-4	DMAA-AAゲル中におけるPEGの $^1\text{H}$ $T_2$		
4-3-5	DMAA-AAゲル系における $^{13}\text{C}$ NMR化学シフトと高分子間相互作用		
4-4	結論	-----	55
付録4-1	重水中のPEGの $^1\text{H}$ $T_2$ 緩和	-----	55
第5章	高分子ゲル内の物質と網目鎖高分子との間の相互作用		
	ープローブ高分子と網目鎖高分子との間の疎水性相互作用ー	-----	72
5-1	序論	-----	73
5-2	実験	-----	74
5-2-1	ステアリルイタコン酸アミド(SIA)の合成		
5-2-2	ステアリルイタコン酸アミド(SIA)の凝集および沈殿温度		
5-2-3	ミセル含有ゲルの合成		
5-2-4	NMR測定		
5-3	結果と考察	-----	76
5-3-1	PGSE $^1\text{H}$ NMRスペクトルとその帰属		
5-3-2	DMAA-SIA共重合ゲル中におけるHDO及びPEG- $\alpha$ -レイルI-テルの拡散係数		
5-4	結論	-----	81
第6章	総括	-----	97

# 第1章 序論

高分子ゲルは架橋した網目構造を持つ高分子と溶媒とからなっており、この溶媒を介して、外部環境の影響を受けやすいのが特徴である。今、溶質Sを含む溶液中に、a) 高分子溶液を入れた場合と、b) 溶液に溶解しない固体状高分子を入れた場合について考えてみる(図1-1)。a) の場合、高分子溶液中の高分子は、拡散によって、溶液中に均一になるまで希釈され、そして、溶質Sとは分子レベルで混合される。一方、b) の場合は固体状の高分子はその形を保ったままであり、高分子と溶質Sとは固体表面で接しているだけである。固体状の高分子の大きさを小さくして表面積を大きくしても、分子レベルで混合している状態に比べると、高分子と溶質Sとの接触の機会は少なく、それらの間の相互作用は小さい。

このような高分子溶液や固体状態の高分子に比べ、c) 高分子ゲルを溶液の中に入れた場合は、巨視的に見ると流動性の無い固体としての性質を示しながら、微視的にその内部を見ると、溶媒、網目鎖、溶けている溶質などに高分子溶液と同様の運動性があるという特徴がある。すなわち、溶液中に高分子ゲルを浸漬すると、形状を維持しながら、内部には溶質Sが拡散によって浸透していき、高分子鎖と分子レベルで混合され、高分子鎖と溶質Sは大きな相互作用を持つ。このような混合によって、高分子鎖の溶媒への溶解性が変化する場合には、巨視的な体積変化などが引き起こされる。また、ゲル内の溶質は拡散によって徐々にゲル外に放出される。このように、高分子ゲル内のダイナミックスが、高分子ゲルを特徴づける最大の要因であり、高分子ゲルの応用研究においても、この特徴が利用される。以下、いくつかの例を挙げる。

ソフトアクチュエーター； 温度、pH、塩濃度などの外部環境の変化に対して、体積変化や変形などの応答を示す。pHや塩濃度などの外部からの刺激は、ゲル内をイオンなどの溶質が拡散することによって伝搬する。また、体積変化や変形の手速度は、溶媒内における網目鎖の運動性によって決まる。

分離担体； 分離膜やカラム担体として使用される。溶質はゲル内部に拡散によって溶解し、網目鎖との間に相互作用を持つ。相互作用の大きさによって、透過速度及び溶解度に差ができる。固体の表面への吸着を利用するカラム担体と比べると、溶質と高分子網目鎖との分子レベルでの相互作用が展開速度に影響するので、網目鎖高分子の化学構造の設計によって所望の分離機能を持たせることができる。

薬物放出担体； 溶媒に溶解している状態で、溶質を保持でき、また、溶出速度を加減することで、薬物を徐々に放出させることができる。また、温度、溶液濃度などの外部環境の変化に応答させて、放出と保持をコントロールすること試みられている。

固定化触媒； 網目鎖高分子に触媒機能を持つ基を導入することにより、固体と同様の取り扱いが可能でありながら、溶質との混合は分子レベルで行われるので、触媒活性が高くなる。また、酵素の固定化においては、有機溶媒中や乾燥状態においても水溶液と同様の環境を酵素の周りに形成することができる。

高分子ゲル内の溶媒、溶質、網目鎖高分子の運動性を理解することは、応用面においてのみならず、高分子溶液のダイナミックスを基礎的観点から理解する上でも重要である。高分子の濃厚溶液のダイナミックスにおいては、高分子鎖の絡み合いによる相互作用が重要な要因となるが、高分子融体と異なり、濃厚溶液では、絡み合い点の緩和時間が十分には長くはないので、その寄与は複雑になる。

一方、高分子ゲルにおいては、化学的架橋点が、絡み合い点の緩和を遅くするので、この中におけるプローブ高分子の拡散運動を考察する場合には、網目鎖の絡み合い点は緩和しないと考えることができる。たとえば、高分子ゲル内のプローブ高分子の拡散を動的散乱法<sup>1-1,2,3</sup>や強制レーラー散乱法<sup>1-4,5</sup>によって測定し、濃厚溶液においてもレプテーションする領域があることが明らかにされた。また、プローブ高分子の分子量が小さい場合には、網目鎖の溶液中での特性を反映する流体力学的遮蔽距離についての基礎的な研究が行える。

NMRを用いる測定結果から、ゲルの構造とダイナミックスに関する情報を得ること

ができる。すなわち、自己拡散係数と緩和時間の測定結果からは、ゲルのダイナミックスに関する情報が得られる。特に、ゲル内にある高分子の運動性については、自己拡散係数は、分子全体の並進運動に関する情報であり、緩和時間はセグメントスケールでの揺らぎによる振動運動を反映する。

一般に固体状の高分子のNMR測定において、化学シフトや核オーバーハウザー効果 (NOE) などの測定結果からは、構造に関する情報が得られる。すなわち、水素結合などの構造を形成すると化学シフトが変化し、NOEからは着目している核間の距離に関する情報が得られる。しかし、高分子ゲル内における構造は、しばしば、分子運動によって短い相関時間の間に変化する。したがって、このような場合には、化学シフトやNOEなどの測定結果は様々な構造の平均的な姿を反映する。一方、自己拡散係数と緩和時間の測定結果などのダイナミックスに関する情報から、ゲルの構造について考察することも可能である。いずれにしても、ゲルの構造はダイナミックに変化するものとして捉えなければならない。

これまでに行われてきた基礎的研究においては、網目鎖とプローブ高分子の間には直接的な立体的相互作用（トポロジカル的相互作用）や溶媒の流れを介した相互作用（流体力学的相互作用）以外には特別な相互作用を考慮していない場合が多い。本研究においては、プローブ高分子の運動性を詳細に調べることにより、プローブ高分子と網目鎖高分子との間の高分子-高分子相互作用について、その発現機構などを明らかにする方法論を確立することを目的としている。

ゲルのダイナミックスの測定においてNMR法は、他の方法とは異なる特徴がいくつかある。まず、不均質な複雑な構造を持つゲルについても測定が可能である。この特徴は、第4章や第5章において用いられた構造に特徴のあるゲルのダイナミックスの測定を可能にしている。また、高分解能NMRによって、スペクトルを得る場合には、周波数差を利用して、多成分について同時に拡散係数や緩和時間を測定することができる。ゲル内の、プローブ高分子、溶媒、網目鎖などについての同時測定により、ゲル内のダイナミックスをより良く理解できる。第3章から第5章において、プローブ高分子の運動性と溶媒の運動性が関連づけられながら考察されている。プローブに人工的な標識を導入する必要が無いという特徴も応用範囲を広いものにしていく。

以下に、論文の概要を述べる。第1章では、この研究の背景と目的について述べた。第2章では、本研究において用いられる、拡散係数、 $T_1$ 、 $T_2$ の測定方法について詳しく解説する。また、得られた実験結果の解析方法についても述べる。第3章では、網目鎖高分子とプローブ高分子との間の相互作用が立体的障害による流体力学的相互作用が主であり、他に特別な相互作用が無い場合の、溶媒およびプローブ高分子の運動性について、拡散係数の測定結果を通して考察する。このような系での結果は、高分子鎖のダイナミクスを基礎的に理解する上で重要であるとともに、第4章、第5章で述べる複雑な系について考察するための基礎として必要である。第4章では網目鎖高分子とプローブ高分子との間にカルボキシル基とエーテル基の酸素原子との間の水素結合による相互作用がある場合の溶媒、プローブ高分子、高分子網目鎖の運動性を拡散係数、 $T_2$ 及び高分解能 $^{13}\text{C}$  NMRの測定結果を通して考察する。この系においては、カルボキシル基を含む網目鎖高分子と、プローブ高分子であるポリエチレングリコールが、高分子-高分子コンプレックスを形成するが、その機構について詳しく議論する予定である。第5章では、網目鎖高分子とプローブ高分子の両方に長鎖アルキル鎖含有させ、それらとの間に疎水性相互作用が働く系について、溶媒、プローブ高分子、高分子網目鎖の運動性を拡散係数、 $T_1$ 及び $T_2$ の測定結果を通して考察する。この系では、プローブ高分子の運動性は著しく抑制されており、その拡散係数を測定するために、超高磁場勾配( $22.2\text{Tm}^{-1}$ )を発生するプローブを用いた。第4章及び第5章の系においては、網目鎖とプローブ高分子が複雑な形態を持つので、このような複雑な系についても測定できるのがNMR法の特徴である。第6章では、本研究において得られた結果をまとめ、高分子ゲルの構造とダイナミクスの研究において、NMR法の有用性を強調する。

## 付録 1-1 拡散係数の測定法

ゲル内物質の拡散係数の古典的測定法としては、溶質のゲルからの溶出量やゲルを介した透過量を測定する方法がある。例えば、Haggerty らはローダミン色素を含むポリアクリルアミドゲルを、色素を含まない溶液中に浸漬し、溶液中に放出され



た色素の濃度の経時変化を解析することによって拡散係数を求めている<sup>1-6</sup>。また、溶質を含む溶液からゲルを介して溶質を含まない溶液に透過していく量を透過時間に対してプロットすると、定常状態では直線となり、この直線の濃度0への外挿点（タイムラグ）から拡散係数が求められる<sup>1-7</sup>。ロッド状のゲルの一端を溶液に浸漬し、溶質がゲル内を拡散していく過程を顕微 FTIR によって追跡する方法や<sup>1-8</sup>、ESR イメージングの経時変化を解析する方法<sup>1-9</sup>なども報告されている。

近年のレーザー光技術とコンピュータの発展によって、光散乱測定による拡散係数の測定が広く行われるようになった。動的散乱法では、散乱光強度の時間的な自己相関を測定する<sup>1-10</sup>。高分子からの散乱においては、自己相関関数は高分子の重心の運動による項と、各セグメントの運動による項とに分離でき、重心の運動からは、高分子の並進拡散係数を求めることができる。位置  $\mathbf{r}$ にある散乱体からの  $\mathbf{R}$ における散乱電場  $\mathbf{E}$ （この2乗が観測される散乱光強度となる）は次式となる。

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}, t) \propto \sum \exp(-i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}(t)) \quad (1-1)$$

$\sum$ は散乱体全部についての和を表わし、 $\mathbf{k}_s$ は入射光と散乱光の差ベクトルである。時刻0で、 $\mathbf{r}$ にあった高分子の重心が、時刻  $t$ で  $\mathbf{r}'$ にある確率を  $P(\mathbf{r}, 0; \mathbf{r}', t)$ とすると、 $\mathbf{r}$ と $\mathbf{r}'$ からの散乱電場の相関のアンサンブル平均は次式となる。

$$\sum \iint \exp\{-i\mathbf{k}_s \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')\} P(\mathbf{r}, 0; \mathbf{r}', t) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (1-2)$$

これは散乱電場の相関関数の時間平均に等しいので次のようになる。

$$\begin{aligned} \sum \iint \exp\{-i\mathbf{k}_s \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')\} P(\mathbf{r}, 0; \mathbf{r}', t) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ = \langle \sum \exp\{-i\mathbf{k}_s \cdot (\mathbf{r}_{(0)}-\mathbf{r}_{(t)})\} \rangle \end{aligned} \quad (1-3)$$

この式の左辺はPの空間でのフーリエ変換になっているので、Pがフィックの法則 $\partial P/\partial t = -D\nabla^2 P$ が成り立つならば、 $n_m \exp(-Dk_s^2 t)$ に等しい。よって、(1-1)、(1-3)式より、次式となる。

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}, 0) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \rangle &\propto \langle \sum \exp\{-i\mathbf{k}_s \cdot (\mathbf{r}_{(0)}-\mathbf{r}_{(t)})\} \rangle \\ &= n_m \exp(-Dk_s^2 t) \end{aligned} \quad (1-4)$$

この式は重心の運動による散乱電場の時間自己相関関数が、緩和時間 $1/Dk_s^2$ の指数関数となることを示しており、散乱光強度の自己相関関数を直接測定することでDを

求めることができる。また、(1-4)式を時間についてフーリエ変換すると散乱光のスペクトルを表わす次のようなローレンツ型の式となる。この式を用いて、スペクトルの線幅からDを求めることもできる。

$$I_m(\mathbf{k}_s, \omega) \propto Dk_s^2 / \{(\omega - \omega_0)^2 + Dk_s^2\} \quad (1-5)$$

このように、希薄溶液中の高分子に対しては並進拡散係数が求められるが、ゲルの網目鎖に対しては協同拡散係数を求めることができる。これは高分子鎖全体の協同的な運動によつての濃度揺らぎが伝達する速さを表わすものである。ゲル内のプローブ高分子の並進拡散係数を測定する場合には、通常は、溶媒とゲルの網目鎖の屈折率を合わせ、網目鎖からの散乱を無くして測定する<sup>1-11, 12</sup>。また、網目鎖からの散乱がある場合でも、時間相関関数のラプラス変換によつて緩和時間分布を求め、プローブ高分子の拡散係数を分離して決めることが可能である<sup>1-13</sup>。

以上述べた方法によつて測定されるのは、濃度差や濃度揺らぎなどの濃度勾配が駆動力となつて起こる相互拡散係数であるが、パルス状磁場勾配スピネコー

(PGSE) - NMR法や強制レーリ-散乱法では、核磁気的あるいは光化学的な励起状態に標識された分子が動く平均距離の時間変化を測定するので自己拡散係数が求められる。

PGSE-NMR 法では、スピネコー法のパルスシーケンスの途中でパルス状磁場勾配が加えられ、座標に応じた磁化ベクトルの位相差による標識がなされる。一定時間後、最初の磁場勾配とは逆の効果をもたらす磁場勾配が加えられると位相差は引き戻され、エコー信号においてはすべての座標における磁化ベクトルの位相は揃っている。2つの磁場勾配の間に分子運動によつて核の座標が変化すると位相は完全に揃わずにエコー信号強度は低下する。この信号強度の減衰比 ( $A / A_0$ ) は

$$A / A_0 = \exp(-K D) \quad (1-6)$$

で表わされる。ここで  $K$  は磁場勾配パルスの間隔、継続時間および強度などを含むパラメータであり、 $D$  は拡散係数である。 $K$  を変化させた場合の信号強度の変化より  $D$  が求められるが、これは磁場勾配間隔のタイムスケールでの拡散係数であること注意しなければならない。一般的な装置では数ミリ秒から数秒の磁場勾配間隔での測定が可能であるが、このタイムスケールでは分子内運動による変位の影響は表われず、並進運動による拡散によつて信号は減衰する。また、拡散運動が空間的に

制限されている場合は、磁場勾配間隔によって観測される  $D$  は変わってくる<sup>1-14, 15</sup>。PGSE-NMR 法は人工的標識を分子に付ける必要がなく、また、溶媒の屈折率の制限などがなく、不均一構造を持った不透明なゲル内の物質拡散も測定可能である。さらに、系中にある成分の共鳴周波数の差を利用してそれぞれの拡散係数を同時に求めることができる<sup>1-16, 17</sup>。

強制レーザースカッター法では2つのレーザー光束の干渉によって試料中に形成される励起状態の回折格子が消滅していく過程を別のレーザー光で追跡する<sup>1-18</sup>。この時、回折格子の消滅過程は励起状態の寿命  $\tau$  と励起された分子の拡散  $D$  を反映している。波長  $\lambda$  の平面波レーザー光を2光束に分け、角度  $\theta$  で交差させると間隔  $\Lambda$  の干渉縞ができ、光が強め合っている部分ではプローブが励起されるので、励起状態の縞ができる。ここで縞の間隔  $\Lambda$  は

$$\Lambda = \lambda / 2 \sin (\theta / 2) \quad (1-7)$$

で表わされる。この励起状態の縞はプローブが吸収しないレーザー光に対しては回折格子として働き、励起状態の縞のコントラストの減少とともに回折光の強度は低下する。回折強度  $I(t)$  の時間変化は

$$I(t) \propto \exp[ - 2 t (1/\tau + 4\pi^2 D/\Lambda^2) ] \quad (1-8)$$

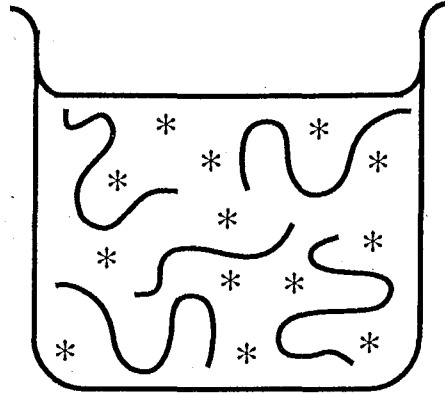
で与えられる。ここで  $\tau$  が既知ならば(1-8)式より直接  $D$  が求められるが、未知の場合には  $\Lambda$  を変えた測定結果より  $\tau$  と  $D$  のそれぞれを求める。レーザー光の干渉によってできる干渉格子の間隔は  $1 \mu\text{m}$  程度まで狭くできるので移動量が小さく遅い拡散の測定も可能であり、また、測定面積は小さくてよい。測定のためには、プローブとしてレーザー光によって励起される分子を用いるか、または、色素などで標識されたプローブを用いなければならない。ゲル内における高分子の拡散については、4-ブロモメチルアゾベンゼンで一部ラベルしたポリスチレンのゼラチンゲル中での拡散<sup>1-19</sup> やスピロピランで一部ラベルしたポリスチレンのポリスチレンゲル中での拡散<sup>1-20</sup> についての報告がある。

## 参考文献

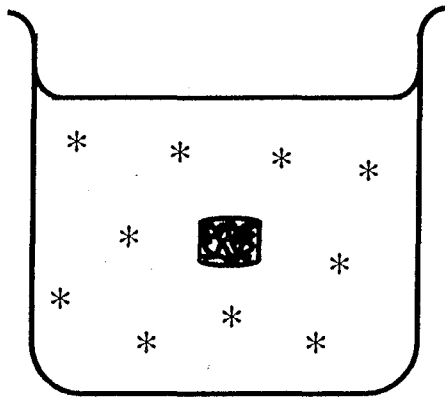
- 1-1) Aven, M. R.; Cohen, C. *Polymer* 1990, 31, 778-80.
- 1-2) Rotstein, N. A.; Lodge, T. P. *Macromolecules* 1992, 25, 1316-25.

- 1-3) Pajevic, S.; Bansil, R.; Konak, C. *Macromolecules* **1993**, *26*, 305-12.
- 1-4) Yoon, H.; Kim, H.; Yu, H. *Macromolecules* **1989**, *22*, 848-52.
- 1-5) Widmaier, J.M.; Ouriaghli, T.E.; Leger, L.; Marmonier, M.F. *Polymer* **1989**, *30*, 549-52.
- 1-6) L.Haggerty, J.H.Sugarman, R.K.Prudhomme, *Polymer*, **29**, 1058-1063(1988).
- 1-7) M.Tokita, *Polymer Preprints, Japan*, **42** (8), 3072-3073(1993).
- 1-8) R.E.Cameron, M.A.Jalil, A.M.Donald, *Macromolecules*, **27**, 2708-13 (1994).
- 1-9) S.Schlick, J.Pilaar, S.C.Kweon, J.Vacik, Z.Gao, J.Labsky, *Macromolecules*, **28**, 5780-5788, (1995).
- 1-10) a) 高分子学会編, 緩和現象の科学, p89, 共立出版(1982).  
b) B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, p24, Plenum Press, New York and London(1985).
- 1-11) N. A. Rotstein, T.P.Lodge, *Macromolecules*, **25**, 1316-25(1992).
- 1-12) M. R. Aven, C. Cohen, *Polymer*, **31**, 778-80(1990).
- 1-13) S.Pajevic, R.Bansil and C.Konak, *Macromolecules*, **26**, 305-12(1993)
- 1-14) J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **69** (4), 1748-1754, (1978).
- 1-15) E. von Meerwall, R. D. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **74** (12), 6956-6959(1981).
- 1-16) S.Matsukawa, I.Ando, *Polymer Preprints, Japan*, **44** (8), 1614(1995).
- 1-17) H. Yasunaga, M. Kobayashi, S. Matsukawa, H. Kurosu, I. Ando, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **31**, (1996) in press.
- 1-18) 青柳克信、瀬川勇三郎: 固体物理、**18**, 221-229, (1983).
- 1-19) H. Yoon, H. Kim, H. Yu, *Macromolecules*, **22**, 848-52(1989).
- 1-20) J.M.Widmaier, T.E.Ouriaghli, L.Leger, M.F.Marmonier, *Polymer*, **30**, 549-552, (1989).

a)



b)



c)

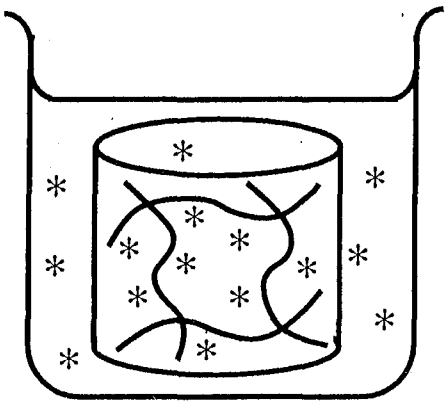


图 1-1 Interactions between polymer and solute(\*) in polymer solution with solute(a), in bulk polymer in solution (b), and in polymer gel in solution(c).

## 第2章 NMR 法によるダイナミックスの測定

## 2-1 序論

この章では、この論文の中心となっている自己拡散係数、 $T_1$ 、 $T_2$ の物理的意味と測定原理およびデータの解析方法について述べる<sup>2-1</sup>。解説を通して、これら拡散係数、 $T_1$ 、 $T_2$ がすべて、核の集団の磁化の減衰を現象論的に見た場合の時定数になっていることを示したい。解説のなかで、着目している減衰の過程を明らかにするために、随時、座標系を変えているが、それぞれの座標系における磁化の表記と相互の関係を下記にまとめて示した。

$M_+$  ; 回転座標系における $M_+$

$$M_+ = M_+ \exp(i \omega_0 t)$$

$\psi$  ;  $T_2$ によって減衰していく座標系における $M_+$

$$M_+ = \psi \exp(-t / T_2)$$

A ;  $\gamma (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$ の速度で回転する座標系における $\psi$

$$\psi = A \exp(-i \gamma (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})(t - 2n\tau))$$

結果の解析方法については、最近、コンピュータの普及によって簡単に用いられるようになった、指数関数をそのまま用いて解析する方法などについて述べ、注意点なども明らかにする。

## 2-2 ブロツホ方程式

磁場H中における巨視的磁化Mに対する $T_1$ および $T_2$ 緩和を考慮したブロツホ方程式は次のようになる。

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H} - \frac{M_z - M_0 \mathbf{k}'}{T_1} - \frac{M_x \mathbf{i}' + M_y \mathbf{j}'}{T_2} \quad (2-1)$$

ここで、 $\gamma$ は磁気回転比、 $M_x$ 、 $M_y$ 、 $M_z$ は磁化Mのx、y、z成分、 $\mathbf{i}'$ 、 $\mathbf{j}'$ 、 $\mathbf{k}'$ は実験室座標系のx、y、z方向の単位ベクトル、 $M_0$ は $M_z$ の平衡値である。

(2-1)式の右辺の第1項は、磁化の磁場中での運動を表わしているが、ラジオ波磁

場が無い場合は静磁場方向を軸とする歳差運動を表わし、ラジオ波がある場合は、回転座標系で見た実効磁場方向を軸とする回転を表わす。

(2-1)式の右辺の第2項は、 $M_z$ が格子（ここでは、着目しているスピン系以外のスピン系など）とエネルギーのやり取りをしながら熱的な平衡状態に向かっていく緩和を表わす。ラジオ波磁場が無い場合、回転系において、(2-1)式は $M_z$ に関して次式となる。

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2-2)$$

ラジオ波磁場照射によってMを-z方向まで回転させた（ $\pi$ パルス）直後からの $M_z$ の時間変化は、 $t = 0$ の時 $M_z = -M_0$ として(2-2)式を解いて次式となる。

$$M_z = M_0 (1 - 2\exp(-t/T_1)) \quad (2-3)$$

反転回復法においては、 $\pi$ パルス後、 $t = \tau$ において、 $\pi/2$ パルスを照射することによって $M_z$ を観測し、十分に磁化が回復した後、異なる $\tau$ による測定を繰り返し(2-3)式によって解析することにより、 $T_1$ を実験的に求める（図2-1(a)）。この間、 $\pi$ パルスが完全であれば、一連の実験の間 $M_x = M_y = 0$ であり、 $\pi$ パルスが完全でない場合は、 $\tau$ の間にこれらの成分が緩和しない場合には、次の不完全な $\pi/2$ パルスの後、観測される磁化の大きさに成分を残す。 $\tau$ の間に $M_x$ と $M_y$ が完全に緩和すると、このような影響は無くなる。このような $M_x$ と $M_y$ の緩和は意図的な不均一磁場によって促進することができ、この場合に、第1のパルスは $\pi$ パルスで無くてもよい。飽和回復法においては、 $\pi/2$ のパルスが第1のパルスとして用いられ（図2-1(b)）、この場合には、 $t=0$ の時、 $M_z = 0$ となるので、(2-3)式は次式となる。

$$M_z = M_0 (1 - \exp(-t/T_1)) \quad (2-4)$$

この方法は、測定時間を短縮できるが、磁場勾配などの意図的な不均一磁場を発生する装置が必要である。(2-2)式に示されたように、 $T_1$ は平衡状態からズレた $M_z$ が、そのズレの大きさ（ $M_z - M_0$ ）に比例した速度で平衡状態へもどっていく過程を現象論的に見た場合の時定数である。

これを量子力学的に考察する。低エネルギー準位を $\alpha$ 準位、高エネルギー準位を



$\beta$ 準位とし、それぞれの準位の核の占拠数を $N_\alpha$ 、 $N_\beta$ とする。 $\alpha$ 準位から $\beta$ 準位への遷移の確率を $W_u$ 、 $\beta$ 準位から $\alpha$ 準位への遷移の確率を $W_d$ とすると、 $N_\alpha$ 及び $N_\beta$ の時間変化は次式となる(図2-2)。

$$dN_\alpha/dt = -N_\alpha W_u + N_\beta W_d \quad (2-5)$$

$$dN_\beta/dt = N_\alpha W_u - N_\beta W_d \quad (2-6)$$

$\alpha$ 準位と $\beta$ 準位との占拠数の差を $n (=N_\alpha - N_\beta)$ 、和を $N (=N_\alpha + N_\beta)$ とすると、 $n$ の時間変化は次式の様に表わされる。

$$\begin{aligned} dn/dt &= dN_\alpha/dt - dN_\beta/dt \\ &= -2N_\alpha W_u + 2N_\beta W_d \\ &= -(N+n)W_u + (N-n)W_d \\ &= -\{n - N(W_d - W_u) / (W_d + W_u)\} (W_d + W_u) \end{aligned} \quad (2-7)$$

ここで、平衡状態における $\alpha$ 準位と $\beta$ 準位との占拠数の差を $n_0$ とすると、平衡状態においては、 $N_\beta W_d = N_\alpha W_u$ なので、次式が成り立つ。

$$(N - n_0) W_d = (N + n_0) W_u \quad (2-8)$$

よって、次式となる。

$$n_0 = N (W_d - W_u) / (W_d + W_u) \quad (2-9)$$

(2-9)式を用いて(2-7)式を書き変えると次式となる。

$$dn/dt = - (n - n_0) (W_d + W_u) \quad (2-10)$$

磁化 $M$ の $z$ 成分の大きさ $M_z$ は $\alpha$ 準位と $\beta$ 準位との占拠数の差に比例するので、 $M_z/M_0 = n/n_0$ となり、(2-10)式は次式となる。

$$dM_z/dt = - (M_z - M_0) (W_d + W_u) \quad (2-11)$$

(2-11)式は(2-2)式に一致しており、また、現象論的に見た緩和の速さとして(2-2)式中に用いられている $1/T_1$ は、量子論的な遷移の確率と次式の関係があることがわかる。

$$1/T_1 = W_d + W_u \quad (2-12)$$

(2-1)式の右辺の第3項は、 $M_x$ と $M_y$ が $T_2$ という時定数で位相の相関を失うことによる緩和を表わしており、 $M_x$ 、 $M_y$ はそれぞれ次式となる。

$$\begin{aligned} dM_x / dt &= \gamma (M_y H_z - M_z H_y) - M_x / T_2 \\ dM_y / dt &= \gamma (M_z H_x - M_x H_z) - M_y / T_2 \end{aligned} \quad (2-13)$$

$H_x$ 、 $H_y$ 、 $H_z$ はHのx、y、z成分であり、Hは静磁場 $H_0$ と角速度 $\omega$ のラジオ波磁場 $H_1$ とから成っているので、 $H_x = H_1 \cos \omega t$ 、 $H_y = -H_1 \sin \omega t$ 、 $H_z = H_0$ となり、(2-13)式は次式となる。

$$\begin{aligned} dM_x / dt &= \gamma (M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t) - M_x / T_2 \\ dM_y / dt &= \gamma (M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_0) - M_y / T_2 \end{aligned} \quad (2-14)$$

ここで、歳差運動する横磁化を $M_+ = M_x + iM_y$ とすると、

$$\begin{aligned} dM_+ / dt &= -i \gamma H_0 M_+ + \gamma H_0 H_1 (\sin \omega t + i \cos \omega t) - M_+ / T_2 \\ &= i \omega_0 M_+ - \omega_0 H_1 (\sin \omega t + i \cos \omega t) - M_+ / T_2 \end{aligned} \quad (2-15)$$

ラジオ波が切られた後の状態 ( $H_1 = 0$ ) を考えると、

$$\begin{aligned} dM_+ / dt &= -i \gamma H_0 M_+ - M_+ / T_2 \\ &= i \omega_0 M_+ - M_+ / T_2 \end{aligned} \quad (2-16)$$

となる。ここで、

$$M_+ = \mathbf{M}_+ \exp(i \omega_0 t) \quad (2-17)$$

とすると ( $\mathbf{M}_+$ は回転座標系における $M_+$ となる)

$$d\mathbf{M}_+ / dt = - \mathbf{M}_+ / T_2 \quad (2-18)$$

(2-18)式を(2-2)式と比べると、 $T_2$ もまた、平衡状態 ( $M_+ = 0$ ) からズレた $M_+$ が、そのズレの大きさに比例した速度で平衡状態へもどっていく過程を現象論的に見た場合の時定数であることがわかる。この緩和過程を引き起こすものとしては、双極子-双極子相互作用などが考えられるが、磁場に不均一性がある場合には $M_+$ の減衰はさらに速くなる。磁場勾配 $G$ がある場合に、 $r$ の位置での磁場のz成分 $H_z$ が次式で表わせるとする。

$$H_z = H_0 + G \cdot r \quad (2-19)$$

これを用いて、(2-16)式を座標依存の式に書き換えて次式を得る。

$$\begin{aligned} \partial M_+ / \partial t &= -i \gamma (H_0 + G \cdot r) M_+ - M_+ / T_2 \\ &= i \omega_0 M_+ - M_+ / T_2 - i \gamma (G \cdot r) M_+ \end{aligned} \quad (2-20)$$

ここで、(2-17)式を用いて回転座標系における次式を得る。

$$\partial M_+ / \partial t = - M_+ / T_2 - i \gamma (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) M_+ \quad (2-21)$$

さらに、

$$\begin{aligned} \partial M_+ / \partial t &= - M_+ / T_2 - i \gamma (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) M_+ \\ &= - M_+ / \{ T_2 - 1/i \gamma (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \} \end{aligned} \quad (2-22)$$

と書き改めると、 $\{ T_2 - 1/i \gamma (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \}$ が磁場の不均一性による位相の乱れも考慮したときの $M_+$ の減衰に対する時定数となっているのがわかる。シングルパルスによる通常の測定においては、FIDの減衰や線幅などはこのこの見かけの時定数  $T_2^* = \{ T_2 - 1/i \gamma (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \}$ に従っている。

ここで、

$$M_+ = \psi \exp(-t / T_2)$$

となる $\psi$ を用いると(2-20)は次式となる。

$$\partial \psi / \partial t = - i \gamma (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \psi \quad (2-23)$$

これは、 $\psi$ の位相が回転座標系の中で $-\gamma (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$ の速さで回転することを表わしている。Carr-Purcell / Meiboom-Gill 法 (図2-3) においては、x 軸方向からの $\pi/2$ のパルスによってy 軸方向に倒れた $\psi$ が、 $\tau$ だけ時間が経つと $-\gamma (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \tau$ だけ回転する。ここでy 軸方向から $\pi$ パルスをかけると、y 軸方向から $\gamma (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \tau$ だけ回転した位置に $\psi$ がくる。磁場勾配 $\mathbf{G}$ と核の位置 $\mathbf{r}$ が変わらなければ、次の $\tau$ の間に $-\gamma (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \tau$ だけ回転するので、すべての核の $\psi$ はy 軸上に並ぶ。さらに $\tau$ だけ時間が経つと $-\gamma (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \tau$ だけ回転するが、同様に、y 軸方向から $\pi$ パルスをかけることにより、次の $\tau$ 後には $\psi$ はy 軸上に並ぶ。このように、x 軸方向からの $\pi/2$ パルス後の時刻 $\tau$ 、 $3\tau$ 、 $\dots$   $(2n-1)\tau$ にy 軸方向から $\pi$ パルスをかけることにより、時刻 $2\tau$ 、 $4\tau$ 、 $\dots$   $2n\tau$ において、 $-\gamma (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$ による回転角度は0になり、 $\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}$ による減衰はなくなる。この時の磁化をAとすると、 $(2n-1)\tau$ と $(2n+1)\tau$ の間において(2-23)式より、 $\psi$ の解は次式で表わされる。

$$\psi = A \exp(-i \gamma (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})(t - 2n\tau)) \quad (2-24)$$

すなわち、 $t = 2n\tau$ における $\psi$ はAに等しく、 $\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}$ による減衰はない。したがっ

て、 $t = 2n\tau$ における $M_+$ の減衰速度より、実験的に $T_2$ を求めることができる。また、 $(2n-1)\tau$ と $(2n+1)\tau$ の間における急激な減衰（エコーの形になる）は $G \cdot r$ によるものである（この間の $T_2$ による減衰は非常に小さいとする）。

ここまでは、核の位置 $r$ が変わらない、すなわち、拡散がない、と仮定したが、次に、拡散がある場合について考える。ある時刻に、微小区間内の $\psi$ が核の拡散によって減衰する。この最初、ある微小区間にあった核が他の区間に時間とともに拡散する様式がフィックの法則に従うとすると次式が成り立つ。

$$\partial \psi / \partial t = -D \nabla^2 \psi \quad (2-25)$$

ここで、 $D$ は拡散係数となり、核の拡散による $z$ 方向の変位の自乗平均 $\langle z^2 \rangle$ とは次式の関係がある。

$$\langle z^2 \rangle = 2 D T \quad (2-26)$$

ここで、 $T$ は拡散時間である。 $\psi$ の位置依存が $G \cdot r$ だけによるとすると、 $A$ は位置に依存しない。したがって、(2-24)式を $\nabla^2$ によって微分することにより次式が得られる。

$$-D \nabla^2 \psi = D \gamma^2 G^2 (t - 2n\tau)^2 A \quad (2-27)$$

ここで、 $G$ は $G$ の $z$ 成分である。(2-25)式による項を(2-21)式に加えると次式となる。

$$\partial \psi / \partial t = -i \gamma (G \cdot r) \psi + D \nabla^2 \psi \quad (2-28)$$

(2-24)式と(2-27)式を用いて(2-28)を書き換えると次式となる。

$$\partial A / \partial t = -D \gamma^2 G^2 (t - 2n\tau)^2 A \quad (2-29)$$

(2-29)式を $2n\tau$ から $(2n+1)\tau$ の間で積分し、さらに、帰納法によって $2n\tau$ における $A$ を $\tau$ における $A$ で表わすと次式となる。

$$\begin{aligned} A(2n\tau) &= A\{(2n+1)\tau\} \exp\{D \gamma^2 G^2 \tau^3 / 3\} \\ &= A(\tau) \exp\{-D \gamma^2 G^2 \tau^3 (2n-1) / 3\} \end{aligned} \quad (2-30)$$

$n=0$ の時、 $A(0) = A(\tau) \exp\{D \gamma^2 G^2 \tau^3 / 3\}$ なので、これを用いて(2-30)式を書き直すと、次式が得られる。

$$\begin{aligned} A(2n\tau) &= A(0) \exp\{-2 D \gamma^2 G^2 \tau^3 n / 3\} \\ &= A(0) \exp\{-D \gamma^2 G^2 \tau^2 / 3 \times t\} \end{aligned} \quad (2-31)$$

(2-31)式、あるいは(2-29)式からわかるように、拡散による減衰もまた平衡状態 ( $A=0$ ; したがって、 $\partial \psi / \partial t = 0$ 、観測範囲全体の核が均一である状態) からズ

れたA が、そのズレの大きさに比例した速度で平衡状態へもどっていく過程であり、その時の時定数が  $3 / D \gamma^2 G^2 \tau^2$  であることがわかる。(2-18)式に  $G \cdot r$  の寄与及び拡散の寄与を考慮すると次式となる。

$$\partial M_+ / \partial t = - M_+ \{ 1/T_2 + 1 / i \gamma (G \cdot r) + D \gamma^2 G^2 \tau^2 / 3 \} \quad (2-32)$$

Carr-Purcell / Meiboom-Gill 法においては、 $t = 2n\tau$  の強度は  $1 / i \gamma (G \cdot r)$  の項は0になり、また、 $\tau$  を小さくすることにより、 $D \gamma^2 G^2 \tau^2 / 3$  の項も十分小さくできる。

スピンエコーのパルスシーケンスにパルス状の磁場勾配を用いる実験においては(図2-4)、Carr-Purcell / Meiboom-Gill 法と同様に  $t = 2\tau$  の強度は  $1 / i \gamma (G \cdot r)$  の項は0になる。また、 $\tau$  を一定にする実験では、第1項の寄与も一定なので、パルス状磁場勾配の継続時間  $\delta$  以外における磁場勾配を0とすると、次式となる。

$$A(\delta) = A_0 \exp \{ - D \gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta / 3) \} \quad (2-33)$$

ここで、 $(\Delta - \delta / 3)$  が拡散運動の観測時間Tになり、この時間内に起きた核の変位の自乗平均  $\langle z^2 \rangle$  を  $A(\delta)$  の減衰として観測することになる。(2-26)式参照。

### 2-3 拡散係数、 $T_1$ 及び $T_2$ の測定結果の解析

拡散係数は  $\delta$  を変化させた測定結果を(2-33)式により解析することにより、求めることができる。ここで、 $k = \gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta / 3)$  とすると次式が得られる。

$$\ln \{ A(\delta) / A_0 \} = - D k \quad (2-34)$$

したがって、 $k$  に対して  $\ln \{ A(\delta) / A_0 \}$  をプロットすると直線となり、その傾きからDが得られる。しかし、拡散子が単一の拡散係数を持っていない場合には、このプロットは直線とならない。2成分の拡散成分がある場合には(2-34)式は次式となる。

$$A(\delta) / A_0 = f_1 \exp(-D_1 k) + f_2 \exp(-D_2 k) \quad (2-35)$$

ここで、拡散係数が  $D_1$  の核の分率を  $f_1$ 、拡散係数が  $D_2$  の核の分率を  $f_2$  とした。ただし、

$f_1 + f_2 = 1$  である。k に対する  $\ln \{ A(\delta) / A \}$  のプロットが直線にならなかった場合に、2成分の拡散子を仮定して、k に対する  $A(\delta) / A_0$  のプロットに対して(2-35)式によるフィテングを行い  $D_1$ 、 $D_2$  を求めることができる。また、 $D_1$ 、 $D_2$  の差が大きい場合には(2-35)式を次式の様に書き替え、直線部の傾きより求めることもできる。

$$\ln \{ A(\delta) / A_0 \} = \ln \{ f_1 \exp(-D_1 k) + f_2 \exp(-D_2 k) \} \quad (2-36)$$

すなわち、 $k \gg 1 / D_1$  の時、第1項は0となり、(2-36)式は次式となる。

$$\ln \{ A(\delta) / A_0 \} = - D_2 k + \ln f_2 \quad (2-37)$$

これより、kが大きいところでのデータに対して直線をフィテイングすることにより、傾きと切片より、 $D_2$  と  $f_2$  を求める。これらの値を用いて、(2-35)式より導かれる次式にしたがい、kに対して、 $\ln [ \{ A(\delta) / A_0 - f_2 \exp(-D_2 k) \} / (1-f_2) ]$  をプロットし、その傾きから  $D_1$  を求める。

$$\ln [ \{ A(\delta) / A_0 - f_2 \exp(-D_2 k) \} / (1-f_2) ] = - D_1 k \quad (2-38)$$

拡散成分が分布を持っている場合もk に対する  $\ln \{ A(\delta) / A_0 \}$  のプロットは直線にならない。この分布を正規分布に近似すると、2次までのキユムラント展開による方法によって、平均値  $D_A$  と分布の幅の目安となる分散Mを得ることができる<sup>2-2</sup>。

$$\ln \{ A(\delta) / A_0 \} = - D_A k + M/2 k^2 \quad (2-39)$$

ここで  $D_A$  とMは、Dの分布関数  $f(D)$  を用いて次式となる。

$$D_A = \int D f(D) dD$$

$$M = \int (D - D_A)^2 f(D) dD$$

Carr-Purcell / Meiboom-Gill 法による  $T_2$  の解析も同様に行える。この場合には、(2-34)式に相当する式は次のようになる。

$$\ln A(t) = - t / T_2 + \ln A_0 \quad (2-39)$$

t に対する  $\ln A(t)$  のプロットが直線にならない場合には、(2-35)式、(2-36)式に相当する次式によって解析することも可能である。

$$A(t) / A_0 = f_1 \exp(-t / T_{2,1}) + f_2 \exp(-t / T_{2,2}) \quad (2-40)$$

$$\ln \{ A(t) / A_0 \} = \ln \{ f_1 \exp(-t / T_{2,1}) + f_2 \exp(-t / T_{2,2}) \} \quad (2-41)$$

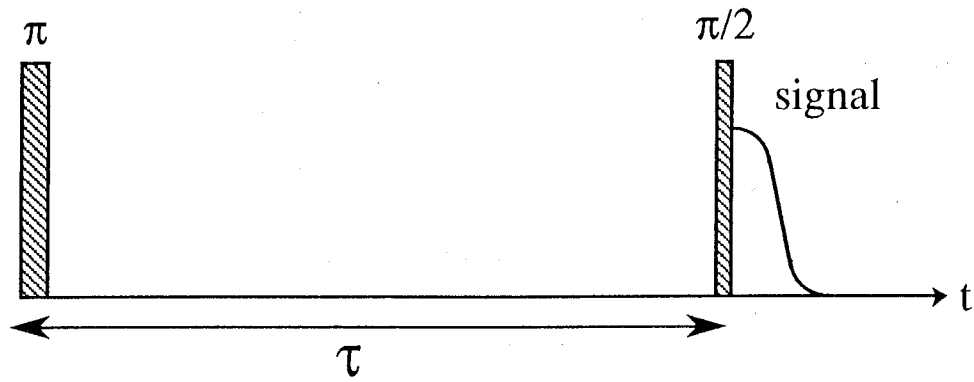
ただし、フーリエ変換後のスペクトル強度の減衰からこのような多成分の運動成分を仮定して解析するには注意が必要である。スペクトル上、単一の化学シフトを持つピークに起因する核は磁気的環境が同じである。このような核の集団は運動の相関時間に分布を持っているが、集団内で核が相互作用を及ぼし合いながら、位相が分散していく過程が単一の指数関数にしたがって減衰すると仮定した場合の時定数が $T_2$ である。したがって、多成分の運動成分を過程するということは、それらの成分間に核間の相互作用が無いと考えることであり、その妥当性を考える必要がある（例えば、磁気的環境の異なるドメインを形成している場合など）。

$T_1$ 測定における反転回復法および飽和回復法による測定結果の解析も同様である。拡散係数、 $T_1$ 、 $T_2$ 測定の結果は、いずれの場合も、測定結果をそのまま指数関数にフィッティングする方法と対数を取って、直線の傾きから求める方法があるが、後者は強度が小さく誤差の大きい測定点での重みが相対的に大きくなるので注意が必要である。また、2成分を仮定して解析する場合に、それぞれの成分に対応する値の差が小さい場合には、どちらの方法においても、フィッティングによって与えられる成分比は大きな誤差幅を持つことになることに注意しなければならない。

## 参考文献

- 2-1) a) A. Abragam, 核の磁性, 吉岡書店(1964).  
b) T. C. Farrar, E. D. Becker, パルスおよびフーリエ変換NMR, 吉岡書店(1976).  
c) C. P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance Third Enlarged and Updated Edition, Springer-Verlag(1992).
- 2-2) 高分子学会編、高分子溶液, p454, 共立出版(1982).

a)



b)

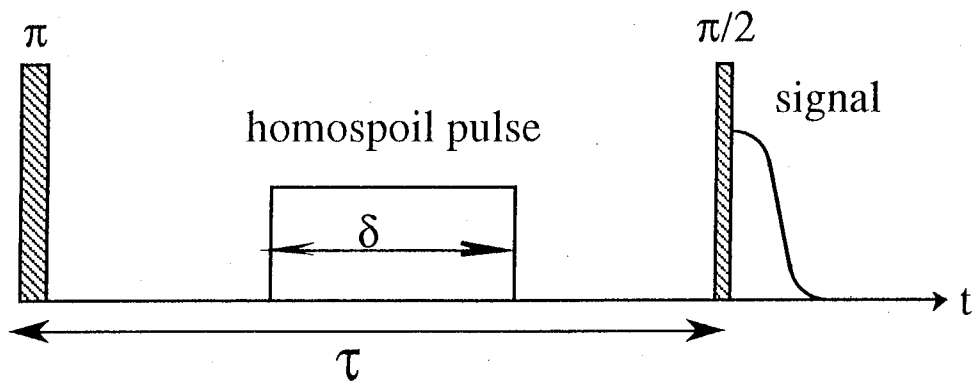


图 2-1

Pulse sequences for  $T_1$  measurement;  
(a) Inversion-recovery (IR) method  
(b) Saturation recovery method.



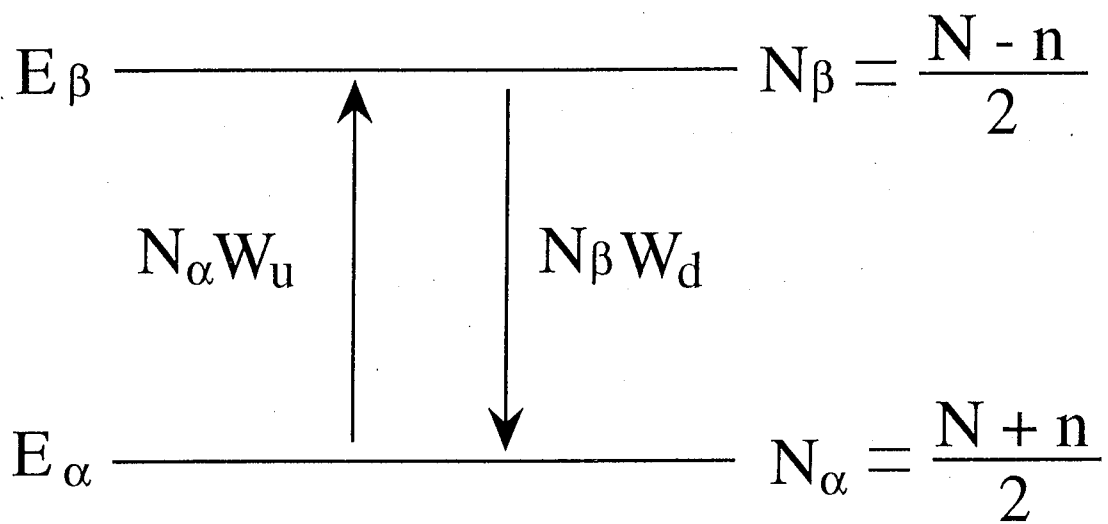


图 2-2

Transitions between energy levels for  $I=1/2$

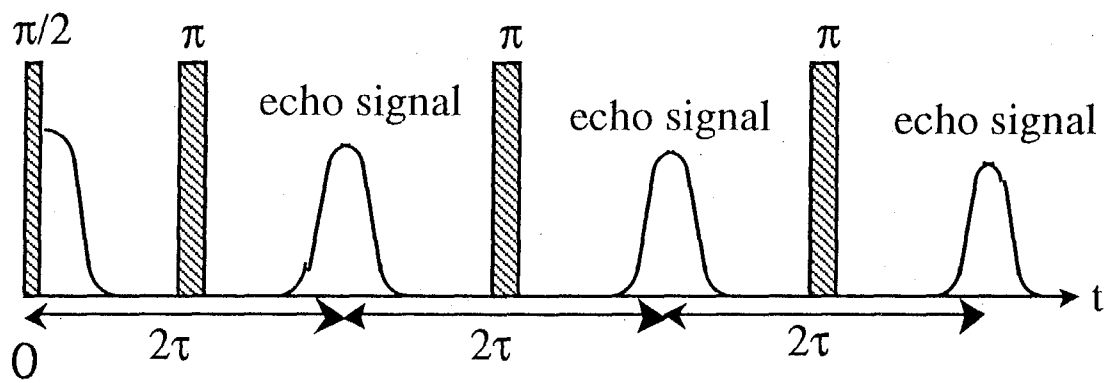


图 2-3

Pulse sequence for T2 measurement;  
Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) method

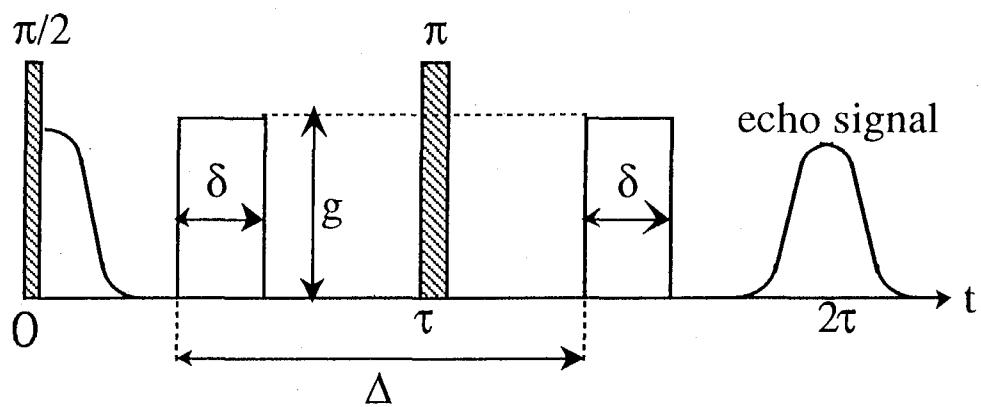


图 2-4

Pulse sequence for diffusion coefficient measurement; Pulse-gradient-field spin-echo (PGSE) method.

第3章 高分子ゲル内の物質と  
網目鎖高分子との間の相互作用

—流体力学的相互作用—

### 3-1 序論

プローブポリマーと網目鎖高分子との間に水素結合や疎水性相互作用及びクーロン引力などの特別な相互作用が無い場合には、プローブポリマーの拡散に対して網目鎖は立体障害としてのみ働く。網目の大きさに対してプローブポリマーが大きい場合には、プローブポリマーの運動は網目鎖とのトポロジカルな相互作用（プローブポリマーが網目鎖を横切れないということにより生じる相互作用）によって制限される（図3-0 (a)）。一方、網目の大きさに対してプローブポリマーが小さい場合には、周りの流体（溶媒）との粘性抵抗を介した相互作用（流体力学的相互作用）が支配的要因となる（図3-0 (b)）。また、網目鎖の影響を受けて、溶媒の運動性も変化するので、これがプローブポリマーの運動性に与える影響も考慮する必要がある。

この章では、溶媒として重水を用いたN,N-ジメチルアクリルアミド (DMAA) ゲルの中に、プローブポリマーとしてポリエチレングリコール (PEG) を含有させ、溶媒及びプローブポリマーの拡散係数を30℃においてPGSE法によって測定し、溶媒の運動性に対する網目鎖濃度の影響とプローブポリマーの運動性に対する網目鎖との流体力学的相互作用による影響について述べる。この系において、重水はPDMAA網目鎖とPEGに対して良溶媒であり、また、PEGとPDMAA網目鎖の間に特別に強い相互作用は無い。このような系での実験は、高分子鎖のダイナミクスを基礎的に理解するために重要であるとともに、第4章および第5章で述べる、プローブポリマーと網目鎖高分子との間に直接的な強い相互作用がある系での結果を議論するための基礎となる。

## 3-2 実験

### 3-2-1 試料調製

ゲル合成のモノマーであるDMAAは興人（株）より提供されたものを341K、1463Paにおいて蒸留したものをを用いた。架橋剤であるN,N'-メチレンビスアクリルアミド（MBAA, 和光純薬）はエタノール溶液から再結晶により精製したものをを用いた。重合開始剤である過硫酸カリウム（KPS, 関東化学）は水溶液から再結晶により精製したものをを用いた。溶媒である重水は99.8%重水素化率のものをアルドリッチより購入してそのまま用いた。プローブポリマーであるPEG（ポリサイエンス）はそのまま用いた。サンプル名と分子量及び分量分布を下表に示す。

表1 使用したポリエチレングリコールの分子量

Sample	$M_w$	$M_w/M_n$
PEG4250	4,250	1.03
PEG11000	10,890	1.19
PEG20000	20,000	1.06

DMAA(2.0mol/l)、MBAA(0.2 - 51.2mmol/l)、KPS(0.02mol/l)及びPEG(1wt%)を重水に溶解し、0℃で30分間のArバブリングの後、40℃において重合してゲルを合成した。得られたゲルは、1wt%PEG重水溶液に30℃で3日間浸漬された。この間、外部溶液を繰り返し交換し、未反応のモノマーと開始剤及び副生物として生成する線状のPDMAAを除去し、また、膨潤平衡状態とした。平衡膨潤状態となったゲルのうち、大きさがサンプルチューブに合うものをNMR測定に用いた。この時のゲルの形状によって、NMRスペクトルの分解能は著しく影響を受けるので、その形状に注意した。

ゲルの平衡膨潤度 (Q) は平衡膨潤状態のゲルの重量 ( $M_{\text{swollen}}$ ) とそのゲルを 50℃で重量変化が無くなるまで減圧乾燥した時の重量 ( $M_{\text{dry}}$ ) の比として次式によって求めた。

$$Q = M_{\text{swollen}} / M_{\text{dry}} \quad (3-1)$$

架橋剤であるMBAAの配合量モル分率 ( $f_c$ ) によってQは図3-1(a)のように変化した。このように架橋剤の量を変えることにより、平衡膨潤度の異なるゲルを得ることができる。架橋密度が均一であると仮定すると、平衡状態における膨潤度と架橋密度 ( $N_c$ ) との関係はゴム弾性理論より、次式で与えられる<sup>3-1</sup>。

$$N_c \approx Q^{-5/3} \quad (3-2)$$

配合した架橋剤と実際に架橋に寄与した架橋剤の割合を架橋効率とすると、これは  $N_c/f_c$  を計算することで見積もることができる。 $f_c = 0.01$  において  $N_c/f_c = 1.0$  であるとし、ここを基準とした場合の  $N_c/f_c$  を  $f_c$  に対してプロットし図3-1(b)を得た。架橋剤の量が増えると架橋効率が低くなっている。架橋密度が高くなってくると、合成反応中の網目鎖の運動が束縛され、架橋剤の重合性2重結合の両方が反応することが困難になってくるからと考えられる。また、架橋剤の量が多い場合には、合成反応中に架橋領域がポリマー濃度の高い領域を作り、その後に重合が進む領域よりも架橋密度が高くなり、架橋密度に分布ができ、このためQから計算される架橋密度が小さくなったことも考えられる。このように、 $f_c$  によって  $N_c/f_c$  が変化することから、ゲルの架橋密度を反映する特性値として、配合した架橋剤の量ではなく平衡膨潤度Qを用いた。

### 3-2-2 NMR 測定

測定原理については第2章で述べた。分光器は日本電子のGSX-270NMR ( $^1\text{H}$ の共鳴周波数270.1Mz) に試作した磁場勾配プローブおよび磁場勾配発生器を接続したものをを用いた。サンプルは、内径4.2mmのサンプルチューブ内にいれ、サンプルの高さが8mm以下となるようにした。スペクトル幅、データポイント数、磁場勾配強度はそれ

ぞれ、4.0kHz、4096、5.9Tm<sup>-1</sup>とし、30℃において測定した。積算回数は64回、積算繰り返しの待ち時間は20msとした。解析は第2章で述べたように(2-33)式を用いて行ったが、ここで、 $\tau$ 、 $\Delta$ はそれぞれ、30ms、30msであり、また、 $\delta$ は0.06-2.0msの間で変化させて測定した。

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 PGSE <sup>1</sup>H NMR スペクトルとその帰属

例として図3-2に30℃において $\delta$ を変化させながら測定したPEG (M<sub>w</sub> = 20,000)を含むPDMAAゲルのPGSE <sup>1</sup>H NMRスペクトルを示す。PEGの溶液及びPDMAAの溶液の<sup>1</sup>H NMRスペクトルとの比較により4.73、3.72、2.92 ppmのピークをそれぞれHDO、PEGのメチレンプロトン、PDMAAのメチルプロトンに帰属した。4.73及び3.72 ppmのピークはそれぞれの分子の拡散速度を反映して $\delta$ の増加にともない強度が減衰しているが、2.92 ppmのピークは減衰していない。網目鎖の運動は重心を中心とした往復運動と考えられ、拡散の観測時間 $\Delta$ の前後での変位は小さく、本研究で用いた磁場勾配強度ではピーク強度の減少として検出できなかったと考えられる。

4.73と3.72 ppmのピークに対して、(2-33)式に従って $\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$ に対し $\ln[A(\delta)/A(0)]$ をプロットしたところ、それぞれ、図3-3の(a)と(b)を得た。それぞれのプロットが直線上にあることから、HDOとPEGは観測時間30msにおいて、それぞれ単一の拡散成分を持つことがわかる。これらの直線の傾きから、HDOとPEGの拡散係数はそれぞれ $2.02 \pm 0.03 \times 10^{-5}$ と $1.96 \pm 0.03 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と計算された。ここで誤差範囲はプロットのバラつきから求められる標準誤差を用いて表わした。

#### 3-3-2 PDMAA ゲル中における HDO の拡散係数

分子量の異なるPEGを含む平衡膨潤状態にあるPDMAAゲル中におけるHDOの拡散係数



( $D_{\text{HDO}}$ ) を 30℃においてPGSE法により測定した結果を平衡膨潤度 $Q$ に対してプロットした(図3-4)。HDOは溶媒である重水中に微量含まれるものであるが、 $D_2O$ と物理的性質がほぼ同じなので、この拡散係数より溶媒の拡散挙動について議論できる。 $Q$ の増加と共に $D_{\text{HDO}}$ も増加しており、また、一緒にゲル中に含まれているPEGの分子量には依存していない。 $Q$ が小さい領域では $D_{\text{HDO}}$ の変化は、 $Q$ が大きい領域での変化よりもはるかに大きく、また、 $Q$ が大きくなっていくと徐々に重水中のHDOの拡散係数 $2.22 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ に近づいていく。この結果より、網目サイズが小さくなるほど溶媒と網目鎖間の相互作用は大きくなり、それによって溶媒分子の運動性は抑制され、また、プローブポリマーであるPEGの分子量の違いは溶媒分子の運動性の抑制には影響を与えないことがわかる。

このようなゲル中の溶媒の拡散挙動は、ポリマー濃度依存性を表わす自由体積理論を用いてより良く理解することができる<sup>3-2</sup>(付録3-1参照)。図3-4中の実線は実験データに(3-13)式(付録3-1)を最小自乗法によりフィティングして得られた理論曲線である。理論曲線は実験データと良く一致している。無限膨潤状態のゲル( $Q \rightarrow \infty$ )内におけるHDOの拡散係数は $2.16 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ と与えられたが、これは重水中のHDOの拡散係数 $2.22 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ よりも小さい。このことは自由体積理論を用いて無限膨潤ゲルについて外挿した値は、ポリマーを含まない溶媒中の拡散係数とは異なることを示している<sup>3-3</sup>。また、ポリマー中に孤立したHDO分子に( $Q \rightarrow 1$ )については $2.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ となり<sup>3-4,5</sup>、バルク状のポリマー中の溶媒分子の並進運動はゲル中のものに比べて、はるかに抑制されているといえる。以上のことから、 $Q$ が小さい領域での $D_{\text{HDO}}$ の急激な減少は、溶媒の自由体積の減少によるものであると考えられる。

### 3-3-3 PDMAA ゲル中における PEG の拡散係数

ゲル中のプローブポリマーの並進運動について考察するために、平衡膨潤状態にあるPDMAAゲル中における分子量の異なるPEGの拡散係数( $D_{\text{PEG}}$ )を30℃においてPGSE法により測定し、平衡膨潤度 $Q$ に対してプロットした(図3-5(a))。 $Q$ が小さくなると

$D_{PEG}$  も小さくなり、また、PEGの分子量によって異なる挙動を見せている。ゲル中における $D_{PEG}$ を1wt%の水溶液中における $D_{PEG}$  (図3-5 (b))と比較して見ると、溶液中に比べて、ゲル中のPEGの並進運動は網目鎖との大きな相互作用によって強く抑制されていることがわかる。また、分子量の大きなPEGは、より強い抑制を受けている。

次に、網目鎖による 動的遮蔽距離とPEGの大きさとの比によって、ゲル中のPEGの分子運動がどのように抑制されるかを、付録3-2の(3-20)式を用いて考察した。動的遮蔽距離と網目鎖濃度  $c$  および膨潤度 $Q$ との関係は次式で表わせる。

$$\kappa^{-1} \sim c^u = Q^{-u} \quad (3-3)$$

ここで、 $u$ は網目鎖の性質 (かたさ(stiffness)や溶媒との親和性) によって決まる定数であり、 $-0.5$  から  $-1.0$  の値をとる<sup>3-6</sup>。(3-3)式と付録3-2の(3-21)式を付録3-2の(3-20)式に代入して次式を得る。

$$D_{PEG} D_{HDO}^{neat} / D_{PEG}^{soln} D_{HDO} = \exp(-Q^u R) \quad (3-4)$$

これは次のように書ける。

$$\ln\left(-\ln \frac{D_{PEG} D_{HDO}^{neat}}{D_{PEG}^{soln} D_{HDO}}\right) = u \ln Q + \ln R \quad (3-5)$$

図3-5のデータを用いて膨潤度 $Q$ の対数に対して  $\ln(-\ln(D_{PEG} D_{HDO}^{neat} / D_{PEG}^{soln} D_{HDO}))$  をプロットして図3-6を得た。分子量の異なるPEGに対するデータはそれぞれ傾きがほぼ同じで、切片の異なる直線上にある。ゲル内におけるPEGの大きさ $R$ が1wt%溶液中のものと同じであると考え、 $R$ は次式となる。

$$R = kT/6\pi\eta_s D_{PEG}^{soln} \quad (3-6)$$

ここで $\eta_s$ は溶媒の粘度である。(3-6)式を用いて、(3-5)を書き替え、PEGの分子量によって変わる $D_{PEG}^{soln}$ を左辺にまとめると、次式が得られる。

$$\ln\left[\left(-\ln \frac{D_{PEG} D_{HDO}^{neat}}{D_{PEG}^{soln} D_{HDO}}\right) D_{PEG}^{soln}\right] = u \ln Q + \ln(kT/6\pi\eta_s) \quad (3-7)$$

実験で得られた値を用いて計算された  $\ln[(-\ln(D_{PEG}^{neat} / D_{PEG}^{soln} D_{HDO})) D_{PEG}^{soln}]$

を  $\ln Q$  に対してプロットして図 3-7 を得た。全てのデータ点に対する最小自乗法によるフィッティングより傾きが  $-0.71$  の直線が得られ、 $u = -0.71$  であることがわかった。すなわち、 $\kappa^{-1} \sim Q^{0.71} = c^{-0.71}$  である。網目鎖と溶媒の性質に依存して動的遮蔽距離  $\kappa^{-1}$  のポリマー濃度依存性に関しては、理論計算がいくつかなされている<sup>3-6</sup>。de Gennes は良溶媒中の柔軟な網目鎖に対して  $\kappa^{-1} \sim c^{-0.75}$  であることを示しており<sup>3-7</sup>、ここで得られた実験結果はこれと近い値となった。

### 3-4 結論

平衡膨潤度  $Q$  の異なる PDMAA ゲル中における溶媒 (HDO) とプローブポリマー (PEG) の拡散係数を PGSE NMR 法により求めることができた。広い  $Q$  の範囲にわたって HDO の拡散係数の変化の挙動を自由体積理論によってよく説明できた。PEG の拡散係数は  $D / D_{PEG}^0 = \exp(-\kappa R)$  によって表わすことができ、この時、 $\kappa^{-1} \sim Q^{0.71} = c^{-0.71}$  であった。de Gennes は良溶媒中の柔軟な網目鎖に対して示した  $\kappa^{-1} \sim c^{-0.75}$  に近い値となり、PDMAA の網目鎖が柔軟で、重水溶媒がこれに対して良溶媒であることと対応している。

### 付録 3-1 高分子ゲル内の溶媒の拡散係数

立体的な制限が網目鎖との間の支配的な相互作用である場合、網目構造が均一な高分子ゲル内の溶媒の拡散係数の濃度依存性は、Fujita らによって提案された modified 自由体積理論によって解析できる<sup>3-2</sup>。拡散係数  $D$  は摩擦係数と次式の関係がある。

$$D = kT / \zeta \quad (3-8)$$

ここで  $k$  はボルツマン定数であり  $T$  は絶対温度である。摩擦係数の溶媒濃度依存性は

自由体積分率 $f$ の指数関数として表わされる。すなわち、ある温度での摩擦係数 ( $\zeta$ ) と、基準とした温度での摩擦係数 ( $\zeta_r$ ) の比は次式となる。

$$\zeta / \zeta_r = \exp[B(1/f - 1/f_r)] \quad (3-9)$$

式中の $f_r$ は基準とした濃度での自由体積分率であり、 $B$ は溶媒の移動に必要な最小空隙の大きさを表わすパラメーターで、これはポリマー濃度によって変わらず、 $B=1$ と近似できる。温度が一定の場合に、溶媒濃度の増加に比例して $f$ が増加すると仮定すると $f$ は次のように書ける<sup>3-2,8,9</sup>。

$$f = f_r + \beta(v - v_r) \quad (3-10)$$

ここで $v$ は溶媒の体積分率であり、 $v_r$ は基準とした濃度における溶媒の体積分率であり、 $\beta$ は比例係数である。自由体積の溶媒濃度依存性を表わす(3-10)式の仮定は、もともとは十分に溶媒濃度が低い領域における解析に対して導入されたものである<sup>3-9</sup>。しかしながら、この溶媒濃度依存性を表わす自由体積理論は溶液中またはゲル中の溶媒の拡散を解析するのに用いられ、実験結果を良く説明することが示されている<sup>3-3,4,10,11</sup>。(3-9)式と(3-10)式とから次式が得られる。

$$\zeta / \zeta_r = \exp[-(v - v_r) / f_r (f_r / \beta + v - v_r)] \quad (3-11)$$

この式より、無限に膨潤した状態 ( $v_r = 1$ ) を基準とすると、ゲル中のHDOの拡散係数 ( $D_{HDO}$ ) は次式となる。

$$D_{HDO} = D_{HDO}^0 \exp[ (1-v) / \{ (1-v) f_{solv} - f_{solv}^2 / \beta \} ] \quad (3-12)$$

ここで $D_{HDO}^0$  と $f_{solv}$ はそれぞれ無限に膨潤したゲル中におけるHDOの拡散係数と自由体積分率である。ポリマーの体積分率はポリマーの重量分率とほぼ同じと考えられ、 $1-v \approx Q^{-1}$ となるので、次式が成り立つ。

$$D_{HDO} = D_{HDO}^0 \exp[ Q^{-1} / (Q^{-1} f_{solv} - f_{solv}^2 / \beta) ] \quad (3-13)$$

## 付録3-2 高分子ゲル内の高分子の拡散係数

溶媒中の粒子の拡散係数 $D_0$ はEinsteinの関係式より次式となる。

$$D_0 = kT/\zeta \quad (3-14)$$

ここで、 $k$  はBoltzmann定数、 $T$ は絶対温度、 $\zeta$ は粒子の移動に対する摩擦係数である。巨視的な剛体球の場合はStorks式により次式で表わされる。

$$\zeta = 6\pi R\eta \quad (3-15)$$

$R$ は剛体球の半径、 $\eta$ は溶媒の粘度である。(3-14)式と(3-15)式より、

$$D_0 = kT/6\pi R\eta \quad (3-16)$$

が得られる。ランダムコイル状態の高分子の拡散の場合、コイル内部の溶媒が一緒に運動し、このコイルの流体力学的な挙動が半径  $R_h$  の剛体球の挙動に近似できると仮定すると(3-16)式は

$$D_0 = kT/6\pi R_h\eta \quad (3-17)$$

となる。ここで、 $R_h$ はランダムコイル状態の高分子鎖の運動による溶媒の流れの影響が及ぶ距離と考えることができ、分子量  $M$  との関係は

$$R_h \propto M^\nu \quad (3-18)$$

で表わされる。 $\nu$ は良溶媒中では0.6となるので(3-17)式は

$$D_0 = kT/6\pi M^{0.6}\eta \quad (3-19)$$

となる。

ゲル中の物質の拡散挙動は、網目鎖濃度が低い場合には拡散子と溶媒との相互作用が支配的であり、溶液中での拡散挙動と似ているが、網目鎖濃度が高くなると網目鎖高分子による拡散の制限が重要となってくる。粒子の大きさ  $R$  がゲルの網目サイズよりも小さい場合には、粒子の拡散係数は網目鎖の遮蔽距離と粒子の大きさとの比によって解析することができる。準濃厚溶液<sup>3-6, 12, 13</sup>またはゲル中<sup>3-14</sup>の粒子の拡散係数  $D$  は

$$D = D_0 \exp(-\kappa R) \quad (3-20)$$

で表わされる。ここでは  $\kappa^{-1}$ は流体力学的な網目サイズであり、動的遮蔽距離と呼ばれている。 $D/D^0 = e^{-1}$ の時、 $\kappa^{-1}$ は $R$ と等しくなる。この式は、粒子の大きさと

網目サイズの比によってゲル内における拡散の抑制が決まることを示している。(3-20)式の関係は溶液中またはゲル中におけるランダムコイル状態のプロープポリマーの拡散挙動を解析するのに用いられる<sup>3-15, 16</sup>。ここで、 $\kappa^{-1}$ はプロープポリマーの拡散挙動が剛体球と同じように扱えるほど十分に大きいとする。このような場合には、プロープポリマーの拡散に対して、流体力学的相互作用がトポロジカルな制限よりも寄与が大きく、プロープポリマーの流体力学的半径が  $R$  として用いられる。また、不均質構造を持つゲル内における粒子の拡散についても、孔のサイズを  $\kappa^{-1}$  の代わりに用いて(3-20)式により解析できる。

希薄溶液中でのPEGの拡散係数 ( $D_{PEG}^{soln}$ ) から孤立したPEGの拡散係数 ( $D_{PEG}^0$ ) を決める場合にはポリマーの局所的な摩擦係数の変化を考慮しなければならない。これは、溶媒の拡散係数の変化から見積もることができるので<sup>3-17</sup>、 $D_{PEG}^0$  は次式のよう求められる。

$$D_{PEG}^0 = D_{PEG}^{soln} / ( D_{HDO}^{neat} / D_{HDO} ) \quad (3-21)$$

ここで  $D_{HDO}^{neat}$  は重水中のHDOの拡散係数である。

トポロジカルな制限が無視でき無くなってくると  $D$  は(3-20)式で与えられるよりも小さくなっていく。すなわち、 $R_n$  が大きい場合には、プロープ高分子鎖の垂直方向への移動は網目鎖による抑制が著しくなり、(3-20)式で表わされるような拡散運動はできなくなる。この場合には高分子鎖方向への移動のみが可能となる。いわゆるレプテーション領域であるが、熔融高分子中での拡散は

$$D = M_e M^{-2} \quad (3-22)$$

で表わされる<sup>3-18</sup>。 $M_e$  は網目鎖高分子の絡み合い間の分子量である。溶媒を含んだゲル内のプロープ高分子については、 $M_e$  の網目鎖濃度への依存性や化学的架橋の効果などは完全には明らかになっていないが、プロープ高分子の分子量の2乗に反比例することが知られている<sup>3-19, 20</sup>。

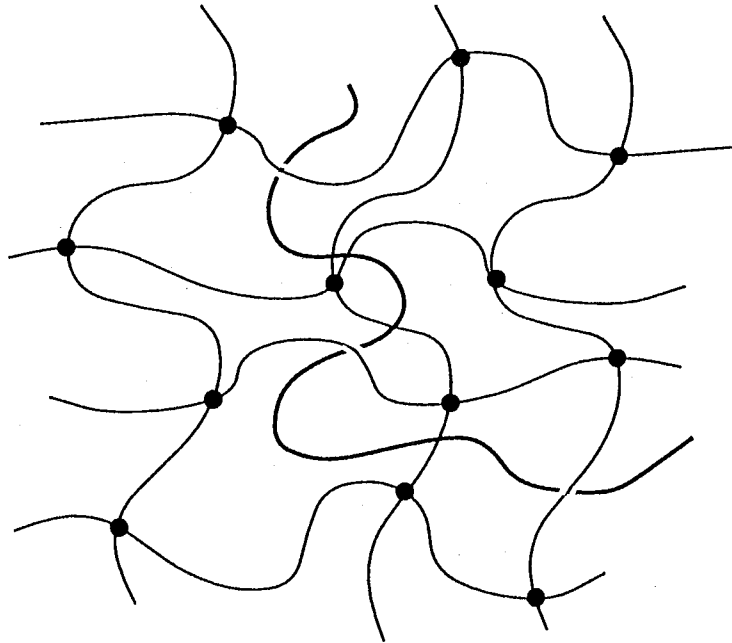
## 参考文献

- 3-1) Ong C. J. ; Saxon R. *J. Appl. Polym. Sci.* 1976, **20**, 1695-710.
- 3-2) Fujita, H. *Advan. Polymer Sci.* 1961, **3**, 1-47.
- 3-3) Boss, B. D. ; Stejskal, E. O. ; Ferry, J. D. *J. Phys. Chem.* 1967, **71**, 1501-6.
- 3-4) Yasuda, H. ; Lamaze, C. E. ; Peterlin, A. *J. Polymer Sci., A2* 1971, **9**, 1117-31.
- 3-5) Barrie, J. A. In "Diffusion in Polymers"; Crank, J. and Parks, G. S., Eds. ; Academic Press: New York, 1968, p259-313.
- 3-6) Cukier, R. *Macromolecules* 1984, **17**, 252-5.
- 3-7) de Gennes, P. G. ; *Macromolecules* 1976, **9**, 594-8.
- 3-8) Fujita, H. ; Kishimoto, A. *J. Chem. Phys.* 1961, **5**, 393-8.
- 3-9) Fujita, H. ; Kishimoto, A. ; Matsumoto, K. *Trans. Faraday Soc.* 1960, **56**, 424-37.
- 3-10) von Meerwall, E. D. ; Amis, E. J. ; Ferry, J. D. ; *Macromolecules* 1985, **18**, 260-6.
- 3-11) Muhr, A. H. ; Blanshard, M. V. *Polymer* 1982, **23**, 1012-26.
- 3-12) Langevin, D. ; Rondelez, F. P. *Polymer*, 1978, **19**, 875-82.
- 3-13) Phillies, G. D. J. ; Malone, C. ; Ullmann, K. ; Ullmann, G. S. ; Rollings, J. ; Yu, L. *Macromolecules* 1987, **22**, 2280-9.
- 3-14) Cameron, R. E. ; Jalil, M. A. ; Donald, A. M. *Macromolecules* 1994, **27**, 2708-13.
- 3-15) Rotstein, N. A. ; Lodge, T. P. *Macromolecules* 1992, **25**, 1316-25.
- 3-16) Wheeler, L. M. ; Lodge, T. P. *Macromolecules* 1989, **22**, 3399-408.
- 3-17) Nemoto, N. ; Landry, M. R. ; Noh, I. ; Kitano, T. ; Wesson, J. ; Yu, H. *Macromolecules* 1985, **18**, 308-10.
- 3-18) P. G. de Gennes, *Macromolecules*, 1986, **19**, 1245-1249.

- 3-19) N. Numasawa, K. Kuwamoto and T. Nose, *Macromolecules*, 1986, **19**, 2593-601.
- 3-20) S. Pajevic, R. Bansil and C. Konak, *Macromolecules*, 1993, **26**, 305-12.



a)



b)

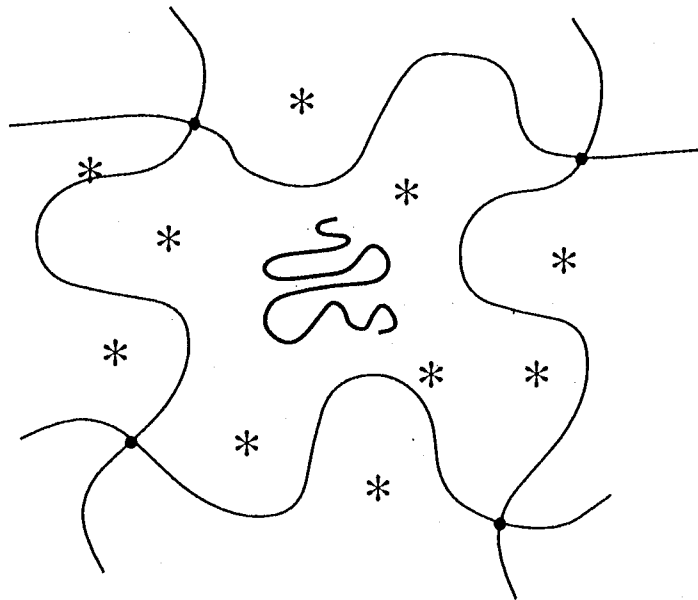


図3-0 a) 網目の大きさに対してプローブポリマーが大きい場合。トポロジカルな相互作用が支配的。b) 網目の大きさに対してプローブポリマーが小さい場合。流体力学的相互作用が支配的。

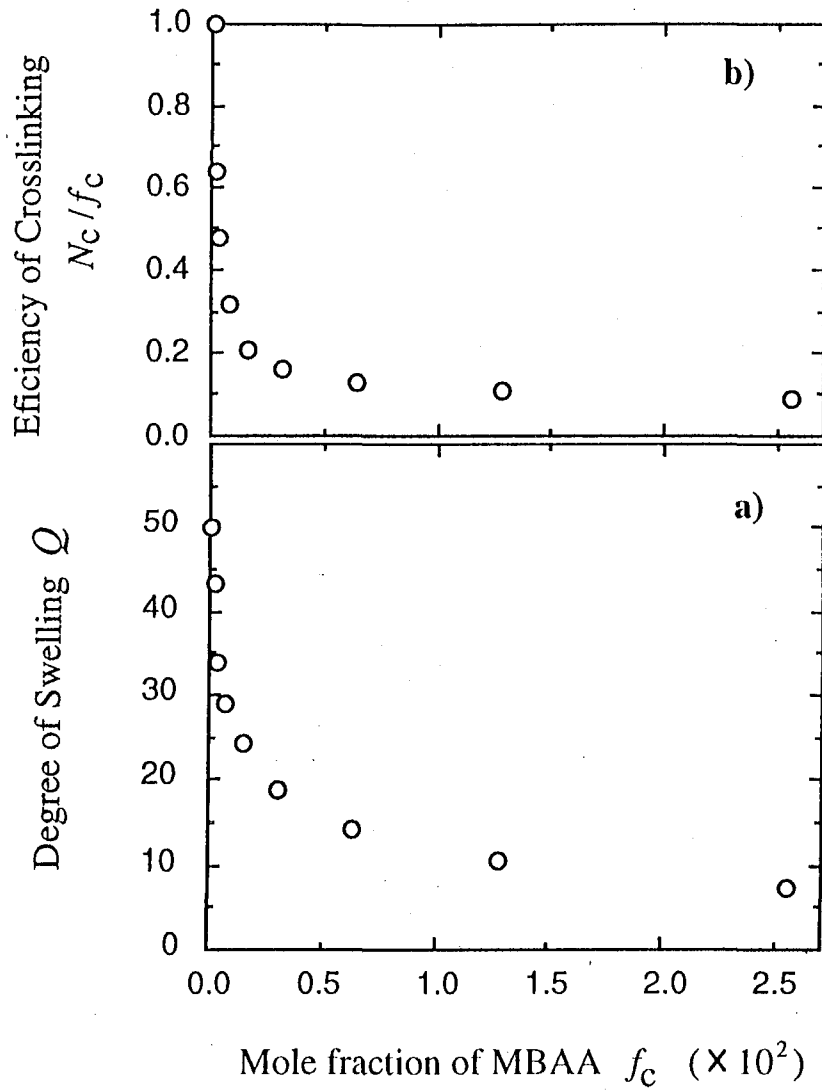


图 3 - 1 303K (a) 中 PDMAA 凝胶的溶胀度 ( $Q$ ) 对  $f_c$  的依赖性, 其中  $f_c$  是  $N,N$ -亚甲基双(丙烯酰胺) (MBAA) 作为交联剂的摩尔分数。图 (b) 中  $N_c/f_c$  对  $f_c$  的依赖性, 其中假设在  $f_c = 0.01$  时  $N_c/f_c = 1.0$ 。  $N_c$  是根据实验测得的  $Q$  值利用方程 (3-2) 估算出来的。

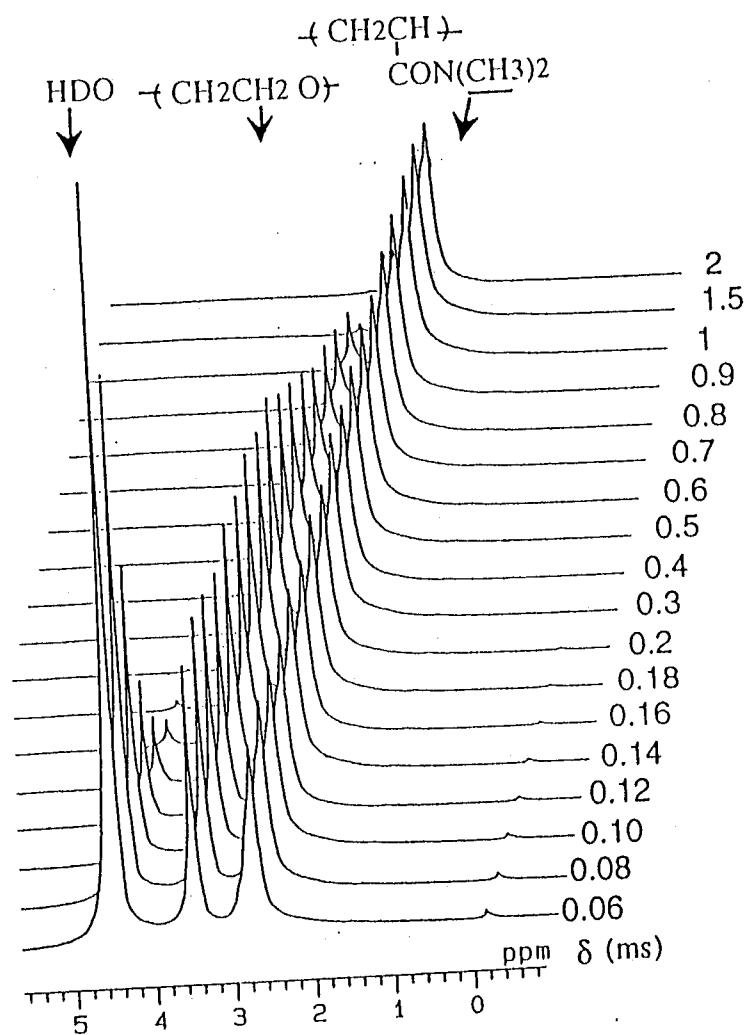


图 3 - 2 Spin-echo  $^1\text{H}$  NMR spectra of PDMAA gel with  $Q=46.3$  containing PEG with  $M_w=20,000$  as probe polymer and H<sub>2</sub>O as solvent by varying field gradient pulse duration ( $\delta$ ).

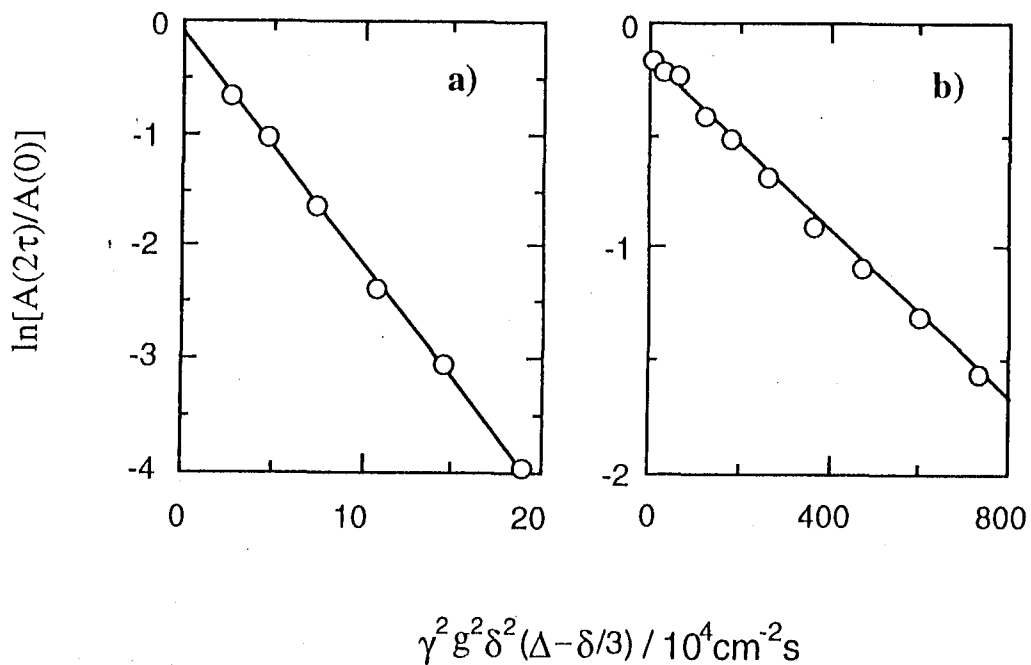


图 3-3 Diffusional spin-echo attenuation of HDO (a) and PEG (b) with  $M_w=20,00$  in a PDMAA gel with  $Q=46.3$  by varying field gradient pulse duration ( $\delta$ ). From the slope of the solid straight line,  $D_{HDO}$  and  $D_{PEG}$  were obtained to be  $2.02 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  and  $1.96 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ , respectively, using eq.(2- ).

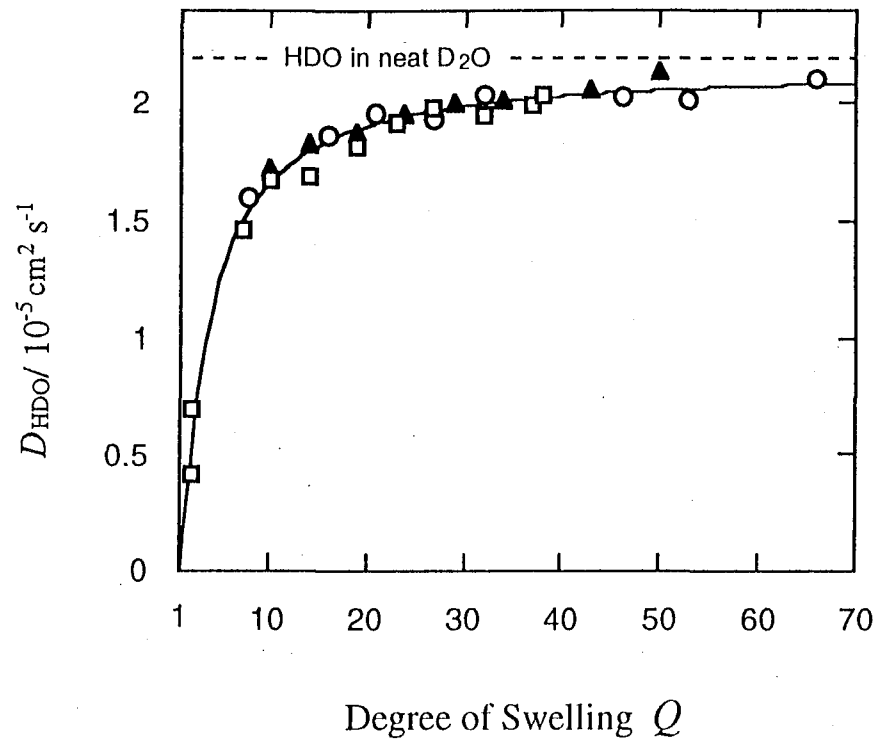


图 3-4 水分子扩散系数 ( $D_{HDO}$ ) 与 PDMAA 凝胶中 PEG 的交联度 ( $Q$ ) 的关系 (PEG 的  $M_w$  分别为 4,250 ( $\square$ ), 10,890 ( $\blacktriangle$ ) 和 20,000 ( $\circ$ )) 在 303K。

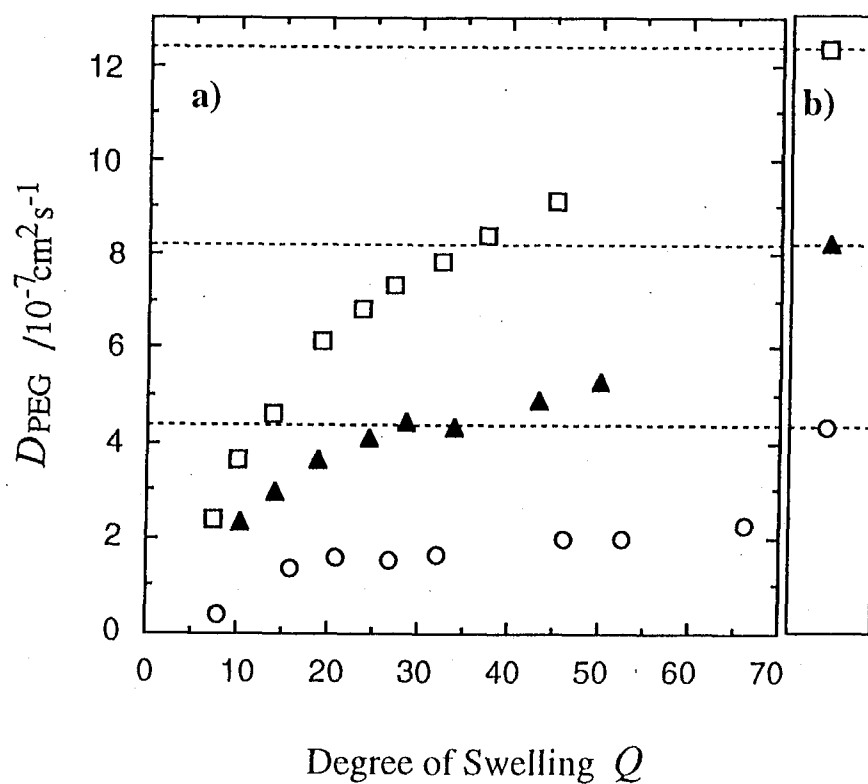


图 3-5 dependence of the diffusion coefficient of PEG ( $D_{PEG}$ ) in PDMAA gel on the degree of swelling ( $Q$ ) at 303K (a). The diffusion coefficients of PEG in 1wt% aqueous solution at 303K (b).  $M_w$ s of PEGs used are 4,250 ( $\square$ ), 10,890 ( $\blacktriangle$ ) and 20,000 ( $\circ$ ).

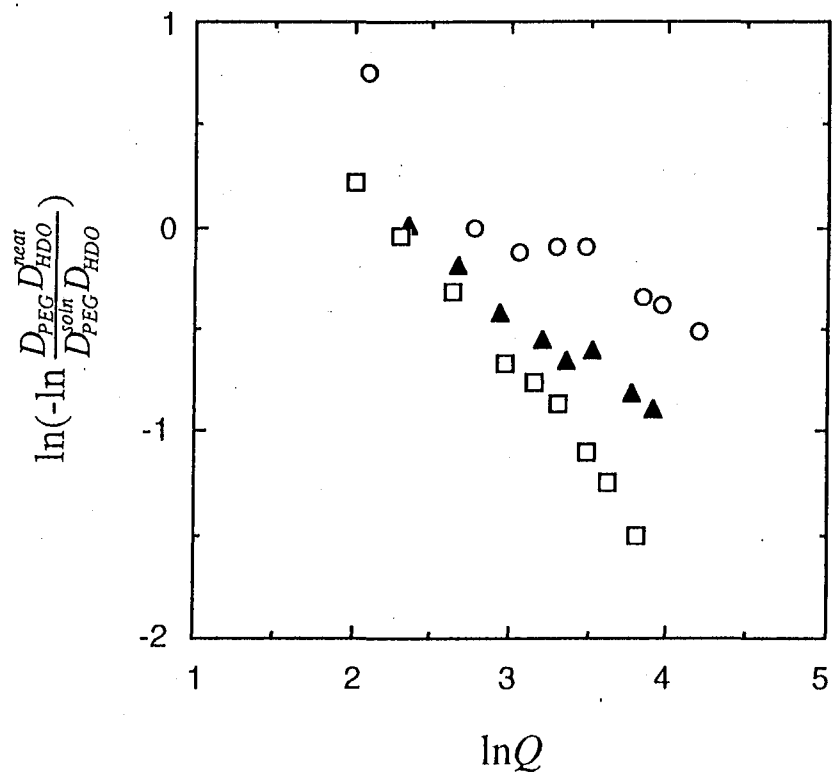


图 3-6 The plot of  $\ln(-\ln(D_{PEG}^{neat} D_{HDO}^{neat} / D_{PEG}^{soln} D_{HDO}^{soln}))$  against  $\ln Q$  at 303K.

$M_w$ s of PEGs used are 4,250 ( $\square$ ), 10,890 ( $\blacktriangle$ ) and 20,000 ( $\circ$ ).

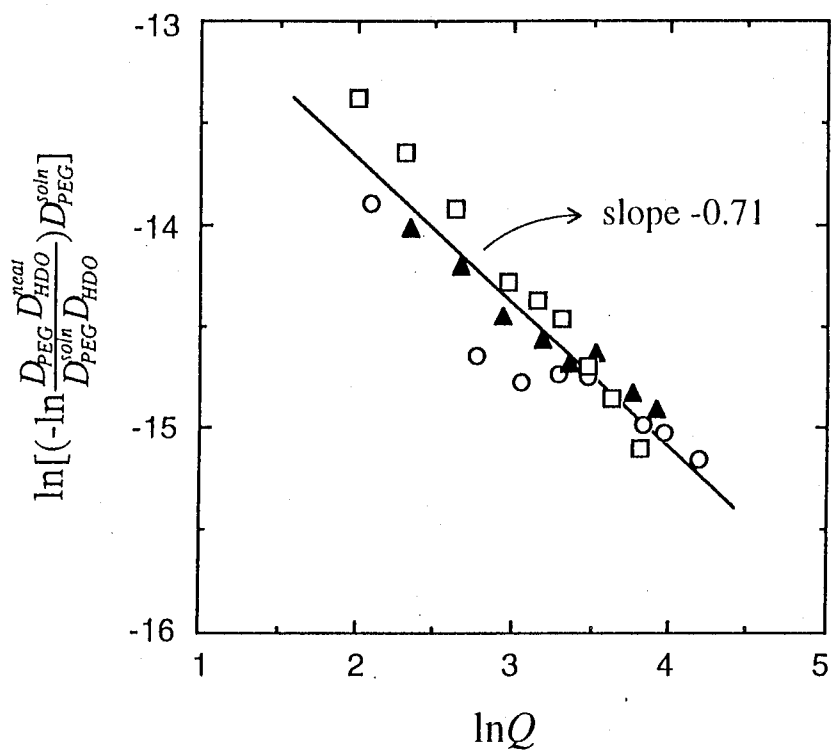


图 3 - 7 The plot of  $\ln\left[\left(-\ln\left(\frac{D_{PEG}^{neat}}{D_{HDO}^{soln}}\right)D_{PEG}^{soln}\right)\right]$  against  $\ln Q$  at 303K.  $M_w$ s of PEGs used are 4,250 ( $\square$ ), 10,890 ( $\blacktriangle$ ) and 20,000 ( $\circ$ ).



## 第4章 高分子ゲル内の物質と

### 網目鎖高分子との間の相互作用

-水素結合による

プローブ高分子 -網目鎖高分子複合体の形成 -

## 4-1 序論

ゲル中におけるプローブポリマーの分子運動は網目鎖との高分子-高分子間相互作用によって大きく影響を受ける。したがって、プローブポリマーの動的挙動を詳しく調べることによって、ゲル中における高分子-高分子間相互作用について理解することができる。最も単純な系は、プローブポリマー、プローブポリマーと相互作用を持つ官能基を持たない高分子網目鎖およびプローブポリマーと網目鎖の両方に良溶媒となる溶媒とからなる系である。このような系においては、高分子網目鎖は立体的な障害物として働き、網目サイズに対してプローブポリマーが小さい場合には、流体力学的相互作用がプローブポリマーの動的挙動の理解のために考慮される。しかしながら、一般にプローブポリマーと網目鎖との間には水素結合や疎水性相互作用、クーロン相互作用などの分子間相互作用が存在し、プローブポリマーの運動性に影響を与える。

第3章では、溶媒として重水を用いたポリN,N-ジメチルアクリルアミド (PDMAA) ゲル中におけるポリエチレングリコール (PEG; プローブポリマー) の拡散係数の測定結果を示し、この系の場合には、溶媒の運動を介したプローブポリマーと網目鎖との間の流体力学的相互作用がプローブポリマーの運動性を支配することを示した。しかし、プローブポリマーとマトリックスポリマーとの間に強い特別な相互作用が働く系も知られている。たとえば、溶液中においてPEGとポリアクリル酸 (PAA) はPEGの酸素原子とアクリル酸ユニットのカルボキシル基との間の水素結合によって、コンプレックスを形成し<sup>4-1,2,3</sup>また、ポリメタクリル酸ゲルの外部溶液にPEGを加えると、コンプレックス形成のために、ゲルが収縮することが報告されている<sup>4-4</sup>。しかし、これらの報告においては、コンプレックス形成の確認を溶液の粘度観察や、ゲルの重量変化などの巨視的な観察によって行っている。このため、プローブポリマーとマトリックスポリマーとの分子間相互作用およびそれによって引き起こされるコンプレックス形成の機構を詳細に調べるためには、NMR法などの微視的な観察が必要となる。

この章では、アクリル酸 (AA) ゲル、DMAAゲルおよびDMAA-AA共重合ゲル中におけるPEGの拡散係数 (D) とスピン-スピン緩和時間 ( $T_2$ ) の測定を行ない、その結果をもとに、PEGの運動性について分子全体の並進運動とセグメントスケールでの揺ら

ぎによる運動の両面から考察する。さらに、固体高分解能 $^{13}\text{C}$  NMRの測定を行い、その結果から得られる構造と運動性に関する情報をもとに、アクリル酸のカルボニル基とPEGの酸素原子とによる水素結合に基づくコンプレックス形成の機構について議論する。

## 4-2 実験

### 4-2-1 試料調製

ゲル合成に用いるDMAA、N,N-メチレンビスアクリルアミド (MBAA)、過硫酸カリウム (KPS)、及び $\text{D}_2\text{O}$ は第3章と同じものを用い、AA(東京化成工業)は318K、1733Paにおいて蒸留して用いた。プローブポリマーであるPEGは、第3章で用いたもののうち、 $M_w=4250$ 、 $M_w/M_n=1.03$ のものを用いた。

DMAA-AA 共重合ゲルは、DMAA(0.2 - 1.6mol/l)、AA(1.8 - 0.4mol/l)、MBAA(0.2 - 12.4mmol/l)、及びKPS(0.02mol/l)を重水に溶解し、0℃で30分間のArバブリングの後、40℃において重合して合成した。AAのモル分率 ( $f_{AA}$ ) は0.2から0.9の間で変化させた。同様に、DMAA(2.0mol/l)、MBAA(0.2 - 12.4mmol/l)、及びKPS(0.02mol/l)の重水溶液よりDMAAゲルを合成し、AA(2.0mol/l)、MBAA(0.2 - 12.4mmol/l)、及びKPS(0.02mol/l)の重水溶液よりAAゲルを合成した。得られたゲルは、重水中に30℃で3日間浸漬した。この間、重水を繰り返し交換し、未反応のモノマーと開始剤及び副生物として精製する線状のポリ(DMAA-AA)を除去した。さらに、1wt%PEG重水溶液に30℃で3日間浸漬し、膨潤平衡状態とした。平衡膨潤状態となったゲルのうち、大きさがサンプルチューブに合うものをNMR測定に用いた。この時のゲルの形状によって、NMRスペクトルの分解能は著しく影響を受けるので、その形状に注意をした。

ゲルの平衡膨潤度 ( $Q$ ) は、第3章と同様に平衡膨潤状態のゲルの重量 ( $M_{\text{swollen}}$ ) とそのゲルの減圧乾燥重量 ( $M_{\text{dry}}$ ) の比として(3-1)式によって求めた。

## 4-2-2 NMR 測定

自己拡散係数の測定は第3章と同じ方法を用いた。ただし、PEGの拡散係数が小さい試料については、 $\delta$ を最大 2.30msとして測定した。

$^1\text{H}$   $T_2$ の測定は、CPMG法により  $\tau=2\text{ms}$ とし、30℃において測定した。

固体高分解能 $^{13}\text{C}$ NMR測定は、CP/MAS (cross polarization/magic angle spinning) 法とPST/MAS (pulse saturation transfer/magic angle spinning) 法によって、 $^{13}\text{C}$ の共鳴周波数が67.8Mz、30℃において測定した。CP/MAS法においては運動が抑制されている場合に $^1\text{H}$ と $^{13}\text{C}$ との間の双極子-双極子相互作用は大きくなり、交差分極 (CP; cross polarization) が効果的に起こり、信号強度が強調されるが、運動性が高い場合には双極子-双極子相互作用が小さくなり、CPによって得られる信号強度も弱くなる。他方、PST/MAS法においては、運動性が高い場合には、核オーバーハウザー効果 (NOE) が大きく (図4-14)、信号強度が大きくなるが、運動性が低い場合には、NOE が小さく、また、 $T_1$ が長くなる (図4-12) ことによる積算中の飽和の影響が現われ大きな信号強度が得られない。したがって、CP/MAS法においては、運動性の低い核の信号強度が相対的に大きくなり、PST/MAS法においては、運動性が高い核の信号強度が大きくなる。

## 4-3 結果と考察

### 4-3-1 PGSE $^1\text{H}$ NMR スペクトルとその帰属

例として30℃において $\delta$ を変化させながら測定したPEG ( $M_w = 4,250$ ) を含む  $f_{\text{AA}}=0.5$ ;  $Q = 67$ のDMAA-AA共重合ゲル (図4-1) 及び $Q = 23$  のPAAゲル (図4-2) のPGSE  $^1\text{H}$  NMRスペクトルを示す。第3章と同様の方法により、4.73、3.72、2.92 ppmのピークをそれぞれH<sub>2</sub>O、PEGのメチレンプロトン、PDMAAのメチルプロトンに帰属した。また、図4-1で測定された $f_{\text{AA}}=0.5$ のDMAA-AA共重合ゲルをシングル

パルスを用いて測定すると図4-3に示したスペクトルが得られた。このように、シングルパルスによる測定では、PDMAAとPAAのメチレン基及びメチン基に帰属されるピークが大きく観測されているが、PGSE法による測定ではこれらのピークは非常に小さくなり、ほとんど観測されない。これらは、網目鎖高分子の主鎖にあり、運動性が低く $T_2$ が短いのでエコー時間( $2\tau$ )の間にピーク強度が減衰してしまうからである。このことは、運動性の低い網目鎖の巨大ピークがプローブポリマーのピークに重なる場合には、 $\tau$ を適当に選ぶことにより、これを除去できることを示している。第3章と同様に、DMAAのメチルプロトンに基づく2.92 ppmのピーク強度は変わらず、変位の小さな網目鎖の運動はピーク強度の減衰として検出できない。4.73 ppmと3.72 ppmのピークに対して、(2-34)式に従って $\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$ に対し $\ln[A(\delta)/A(0)]$ をプロットしたところ、図4-1からは、それぞれ、図4-4の(a)と(b)を、また、図4-2からは図4-5の(a)と(b)を得た。いずれの場合も、それぞれのプロットが直線上にあることから、HDOとPEGは観測時間30 msにおいてそれぞれ、単一の拡散成分を持つことがわかる。この章で示すすべての測定結果において、拡散成分が単一成分であった。これらの直線の傾きからHDOとPEGの拡散係数は、図4-4からはそれぞれ $2.09 \times 10^{-5}$ と $1.03 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、図4-5からはそれぞれ $2.01 \times 10^{-5}$ と $5.69 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となった。

#### 4-3-2 DMAA-AA 共重合ゲル中における HDO の拡散係数

分子量4,250のPEGを含む平衡膨潤状態にあるPDMAAゲル、PAAゲル及びDMAA-AA共重合ゲル中におけるHDOの拡散係数( $D_{\text{HDO}}$ )を30℃においてPGSE法により測定した結果を平衡膨潤度 $Q$ に対してプロットした(図4-6)。第3章で述べた様に、HDOの拡散係数の測定結果によって溶媒の拡散挙動について議論できる。この図に見られるように、 $Q$ の増加と共に $D_{\text{HDO}}$ も増加しており、また、網目鎖中のAAの分率( $f_{\text{AA}}$ )が0.9以下の場合には、 $D_{\text{HDO}}$ は $f_{\text{AA}}$ に依存しない。すなわち、PDMAAゲルおよび $f_{\text{AA}} \leq 0.9$ のDMAA-AA共重合ゲル内においては、第3章で用いたPDMAAゲル内における $D_{\text{HDO}}$ と同様に、 $Q$ が小さい領域では $D_{\text{HDO}}$ の変化は大きい領域での変化よりはるかに大きく、また、 $Q$ が大きくなっていくと徐々に重水中のHDOの拡散係数 $2.22 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ に近

づいていく。この結果より、網目サイズが小さくなるほど溶媒と網目鎖間の相互作用は大きくなり、それによって溶媒分子の運動性は抑制され、また、AAの濃度の違いは溶媒分子の運動性の抑制には影響を与えないことがわかる。図中には第3章でPDMAAゲル中における $D_{\text{HDO}}$ について自由体積理論を用いて求めた理論曲線を記入してあるが、PDMAAゲルおよび $f_{\text{AA}} \leq 0.9$ のDMAA-AA共重合ゲル内においては、求められた $D_{\text{HDO}}$ はこの曲線によく一致しており、これらのゲル中におけるHDOの拡散挙動が、自由体積理論によって説明されることがわかる。

一方、 $f_{\text{AA}} = 1.0$ 、すなわち、PAAゲル中における $D_{\text{HDO}}$ は、PDMAAゲルおよび $f_{\text{AA}} \leq 0.9$ のDMAA-AA共重合ゲル中における $D_{\text{HDO}}$ よりも大きな値となっている。これは、おそらく、PAAのカルボキシル基から解離する $\text{H}^+$ の濃度がPDMAAゲルおよび $f_{\text{AA}} \leq 0.9$ のDMAA-AA共重合ゲル内よりも高く、また、 $\text{H}^+$ がHDOよりも速く拡散するためと考えられる。

#### 4-3-3 DMAA-AA 共重合ゲル中における PEG の拡散係数

ゲル中のプローブポリマーの並進運動について考察するために、平衡膨潤状態にあるPDMAAゲル、PAAゲル及びDMAA-AA共重合ゲル中における分子量4,250のPEGの拡散係数 ( $D_{\text{PEG}}$ ) を30°CにおいてPGSE法により測定し、平衡膨潤度 $Q$ に対してプロットした(図4-6)。

PDMAAゲル中の $D_{\text{PEG}}$ は1%溶液中での値(図中の点線)よりも小さく、また、 $Q$ が小さくなると $D_{\text{PEG}}$ も小さくなる。この挙動は、網目鎖による動的遮蔽距離  $\kappa^{-1}$  とPEGの大きさ $R$ との比によって、付録3-2の(3-20)式を用いて表わすことができ、第3章と同様の結果となった。すなわち、PDMAAゲル中におけるPEGの分子運動に対して網目鎖は立体的な障害物として働き、PEGの並進運動は網目鎖との流体力学的相互作用によって抑制される<sup>4-5</sup>。

一方、PAAゲル中における $D_{\text{PEG}}$ はPDMAAゲル中におけるものより非常に小さな値となっている。これは、PEGとPAA網目鎖によるコンプレックスが、PEGの酸素原子とPAAのカルボキシル基との間の強い相互作用によって形成されることによると考えら

れる<sup>4-3</sup>。さらに、DMAA-AA共重合ゲル中における $D_{PEG}$ を見てみると、 $f_{AA}$ が0.5以下のゲル中においては、 $D_{PEG}$ の値はPDMAAゲル中におけるものとあまり差がなく、 $f_{AA}$ が0.9以上になると急激に減少している。これらの結果から、以下のことが示唆される。 $f_{AA}$ が小さく、AAユニットが網目鎖中に分散されて存在する場合には、PEGの分子運動は、このような分散されたAAユニットとの相互作用によっては抑制されない。しかし、 $f_{AA}$ が大きくなり、ある程度連続したAAユニットが網目鎖中存在するようになると、PEGと連続したAAユニットとの相互作用によってコンプレックスが形成され、PEGの分子運動が著しく抑制される<sup>4-6</sup>。

ゲスト分子と呼ばれる分子の存在下で、このゲスト分子中の官能基と強い相互作用を持つ官能基を持つモノマー（ホストモノマー）を他のモノマーと共重合すると、重合中にホストモノマーがゲスト分子の周りに配置され、ゲル中にホスト構造を形成することが報告されている<sup>4-7,8</sup>。PEGの存在下でのDMAAとAAの共重合においては、PEGはAAモノマーと強い相互作用を持つのでゲスト分子として働き、重合中にAAモノマーをPEGの周りに配置し、一旦、PEGを洗い出した後に再びPEG溶液に浸漬すると、ゲル中に残されたホスト構造が、PEGとのコンプレックス形成を助長することが期待できる。しかしながら、AAに対してエチレングリコールユニットが当量となる量のPEGの存在下で重合した $f_{AA}=0.5$ のゲル中における $D_{PEG}$ は、PEGを含有させない条件で合成した $f_{AA}=0.5$ のゲル中の $D_{PEG}$ と違いがなかった（図4-6中  $\blacksquare$ ）。このことから、AAとPEGとの間の相互作用は重合中にAAの配置を固定するほど強いものではないことが示唆される。

ゲルの外部溶液に濃度が0.15mMとなるようにHClを添加したところ、ゲルは収縮し、この時、 $D_{PEG}$ は図4-6中の矢印のように減少した。コンプレックスは図4-7に示したように、PEGの酸素原子と解離していないカルボキシル基とによって形成される。したがって、HClの添加によって解離していないカルボキシル基の濃度が増え、それによって図4-7に示した平衡が右にずれて、コンプレックス形成を促進するとともにゲルが収縮し、また、 $D_{PEG}$ が小さくなったと考えられる。

#### 4-3-4 DMAA-AA 共重合ゲル中における PEG の $^1\text{H T}_2$

$T_2$ の大きさは分子運動の大きさを反映する。重水中のPEGにおいては、分子内の双極子-双極子相互作用が主に緩和を引き起こすので（付録4-2）、分子全体の並進運動や回転運動などよりも、セグメント運動が緩和に対して支配的な要因となる。ゲル中のプローブポリマーのセグメント運動について考察するために、平衡膨潤状態にあるPDMAAゲル、PAAゲル及びDMAA-AA共重合ゲル中における分子量4.250のPEGの $^1\text{H T}_2$ を30℃においてCPMG法により測定し、平衡膨潤度Qに対してプロットした（図4-8）。PDMAAゲルおよび $f_{\text{AA}} < 0.5$ のDMAA-AA共重合ゲル中においては、 $^1\text{H T}_2$ はQの増加とともに増加している。このことは、網目サイズが小さくなるとPEGのセグメント運動が抑制されることを示している。前節でPDMAAゲルおよび $f_{\text{AA}} < 0.5$ のDMAA-AA共重合ゲル中において、PEGの並進運動は網目鎖との流体力学的相互作用によって抑制されることを示した。したがって、これらPDMAAゲルおよび $f_{\text{AA}} < 0.5$ のDMAA-AA共重合ゲル中におけるセグメント運動の抑制もまた流体力学的相互作用によって起きていると考えられる。

PAAゲルおよび $f_{\text{AA}} \geq 0.9$ のDMAA-AA共重合ゲル中における $^1\text{H T}_2$ は、PDMAAゲルおよび $f_{\text{AA}} < 0.5$ のDMAA-AA共重合ゲル中における $^1\text{H T}_2$ よりもずっと小さい値となっており、 $D_{\text{PEG}}$ における結果と類似している。これより、PEGと網目鎖中の連続したAAユニットとの間のコンプレックス形成は、並進運動のみならず、セグメント運動も同時に抑制することがわかる。このことは以下のことを示唆している。PAAゲルおよび $f_{\text{AA}} \geq 0.9$ のDMAA-AA共重合ゲル中における並進運動は、網目鎖のカルボキシル基とPEGのポリマー鎖の一部分との強い水素結合によってではなく（なぜなら、この場合には水素結合に関与していない大部分のPEGのポリマー鎖のセグメント運動性は抑制されず、 $^1\text{H T}_2$ は小さくならない）、水素結合によって安定化される網目鎖中の連続したAAユニットと、PEG分子全体によるコンプレックス形成によって抑制される。このように、ポリマー鎖中の一部分の水素結合によっては、コンプレックスが形成されないという推定機構は、拡散係数の測定において、 $f_{\text{AA}} < 0.5$ のDMAA-AA共重合ゲル中



においては、コンプレックス形成による $D_{\text{PEG}}$ の減少がみられなかった結果と矛盾しない。

#### 4-3-5 PEG/PAA ゲル系における $^{13}\text{C}$ NMR 化学シフトと 高分子-高分子間相互作用

水素結合の形成にともない化学シフトが変化することが知られている。たとえば、水素結合を形成しているカルボニル基は、水素結合していないカルボニル基よりも低磁場に現われる<sup>4-9</sup>。PEGとPAAのメタノール溶液におけるコンプレックス形成においては（この場合には溶媒との水素結合も考慮しなければならない）、PAAのカルボニル基は0.11-0.32 ppmの高磁場移動をみせた<sup>4-10</sup>。また、PEGとPAAの水溶液において形成したコンプレックスを乾燥させた試料の固体NMR測定を温度を変えながら行ったところ、低温ではPEGとコンプレックスを形成しているカルボキシル基と、カルボキシル基同士で会合しているものとのカルボニル炭素のピークが分離して観測されたが、37℃においては、AAのカルボニル基は、PEGとコンプレックスを形成している状態とカルボキシル基同士で会合している状態との速い交換により、単一の信号を与えた<sup>4-11</sup>。したがって、溶媒を含んだゲルにおいても、室温付近では、PAAのカルボニル基は溶媒和されている状態と、PEGと水素結合している状態の間を十分に速く交換していることが考えられる。

カルボニル基の水素結合している状態と、水素結合していない状態との間の交換時間が $1 / |\delta_b - \delta_{ub}|$ よりも短い場合には（ここで、 $\delta_b$ と $\delta_{ub}$ は、それぞれ、水素結合している状態としていない状態との化学シフト値である）、観測される化学シフト値 $\delta$ は次式で表わされる<sup>4-12</sup>。

$$\delta = P_b \delta_b + P_{ub} \delta_{ub} \quad (4-2)$$

ここで、 $P_b$ と $P_{ub}$ は、それぞれ、水素結合している状態のカルボニル基としていない状態のカルボニル基のモル分率である。

図4-9は、a)PEG溶液、b)PAAゲル(Q=18)、c)0.5wt%PEG溶液に浸漬したPAAゲル(Q=7)およびd)1wt%PEG溶液に浸漬したPAAゲル(Q<5)の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルである。a)、b)およびc)は溶液測定によって得られ、4,4-ジメチル-4-シラペンタ

ンスルホン酸ナトリウム (DSS) のメチル基の信号 (0.03 ppm) を基準としている。d) はPST/MAS法による固体測定において800回の積算によって得られた。この時、PAAメチレン基の信号をa)の溶液での測定と同じ34.21 ppmであるとし、これを基準とした。d)の測定に用いたサンプルは溶液測定では十分な分解能のスペクトルが得られなかった。また、CP/MAS法による固体測定では、4000回の積算の後にも全く信号が得られなかった。このことから、d)の測定に用いられた試料中において形成されているコンプレックス中のPAAの運動は、双極子-双極子相互作用や化学シフトテンソルの異方性を平均化して線幅を狭くするほど速くはなく、また、交差分極 (CP) が効率良く起こるほど遅くはない。したがって、このような領域の運動性をもつ試料において高分解能のスペクトルを得るためには、PST/MAS法が適している<sup>4-13</sup>。PAAのカルボキシル基の<sup>13</sup>C化学シフトは b)では178.62 ppmであるが、c)では178.56 ppm、d)では178.45 ppmと高磁場移動を見せている。水素結合状態に帰属される信号は見られず、また、これらの化学シフト差は非常に小さいので、コンプレックス中のPAAのカルボキシル基のうちPEGの酸素原子と水素結合しているものの割合 ( $\theta$ ) は小さく、また、水素結合している状態としていない状態との間での交換時間が  $1 / |\delta_b - \delta_{ub}|$  ( $\delta_b - \delta_{ub} \sim 4$  ppmとすると<sup>4-11</sup>約0.9ms) よりも短いと考えられる。このように  $\theta$  が非常に小さい値であるというのは、分子量が3,000のPEGと分子量が1840,000のPAAについて電位差滴定法によって求めた値が0.05であったという報告と矛盾しない<sup>4-14</sup>。しかしながら、4-3-3節と4-3-4節では、拡散係数と $T_2$ の測定結果からは、コンプレックスは、網目鎖中の連続したAAユニットとPEG分子全体との間の相互作用によって形成されることを述べた。このことから、以下のことが示唆される。このPAAとPEGの間に働く分子間相互作用は、PAAのカルボキシル基とPEGの酸素原子とによる少しの量の水素結合によって成り立っており、この水素結合は短いタイムスケールで結合と解離を繰り返している。このとき、この一時的な水素結合が、同じコンプレックス内における次の水素結合形成を助長する。このような水素結合の形成と解離がPEG分子全体にわたって協同的に繰り返され、コンプレックスが安定化される (図4-12)。

#### 4-4 結論

PDMAA ゲル、PAAゲルおよびDMAA-AA共重合ゲル中におけるPEG（プローブポリマー）の拡散係数 ( $D_{\text{PEG}}$ ) 及び $T_2$ の測定をPGSE法及びCarr-Purcell/Meiboom-Gill法によって行った。これらの測定結果より、PDMAA ゲルおよび $f_{\text{AA}} < 0.5$ のDMAA-AA共重合ゲル中に比べて、PAA ゲルおよび $f_{\text{AA}} \geq 0.9$ の DMAA-AA共重合ゲル中においては、PEGの $D_{\text{PEG}}$  及び $T_2$ が著しく小さくなり、並進運動及びセグメント運動がともに抑制されていることがわかった。このことから、PEGと網目鎖中の連続したAAユニットとがコンプレックスを形成していることが考えられる。さらに、固体NMR法による $^{13}\text{C}$  NMRの測定結果より、網目鎖とPEGとの分子間相互作用は、結合と解離を繰り返すPAAのカルボキシル基とPEGの酸素原子との間の少しの量の水素結合によって成っており、これがコンプレックスを安定化していると考えられた。また、このような強い高分子-高分子相互作用を持つ系において、拡散係数、 $T_2$ 、固体NMRによる $^{13}\text{C}$  NMR測定を行い、考察することが、ゲルの構造とダイナミックスの研究において有用な方法であることが示された。

#### 付録 4-1 重水中の PEG の $T_2$ 緩和

磁化の緩和速度は、相対的な運動の相関時間  $\tau_c$ 、相互作用を持つ核同士の距離  $r$  及びその核のラーモア周波数  $\gamma$  に依存し、 $\omega_0 \tau_c \ll 1$  の場合 (図 4-13)、次式で表わされる<sup>4-12</sup>。

$$1/T_1 = 1/T_2 = \frac{\hbar^2 \gamma_{\text{H}}^2 \gamma_{\text{D}}^2}{r_{\text{HD}}^6} \tau_c + \frac{3/2 \hbar^2 \gamma_{\text{H}}^4}{r_{\text{HH}}^6} \tau_c$$

$\gamma_{\text{H}} \doteq 7\gamma_{\text{H}}$  であり、また、重水中のPEGにおける核間距離は $r_{\text{HH}}$  (PEG分子内)  $< r_{\text{HD}}$  (PEG-D<sub>2</sub>O分子間) 分子内) なので (図 4-14 (a))、第1項は無視できる。このことは、並進運動や回転運動による溶媒との相対的な位置の変化により引き起こされる緩和が、重水中のPEGの $^1\text{H}$   $T_2$ 緩和においては寄与が小さく、セグメントスケールでの揺らぎによる分子内の $^1\text{H}$  間の相対的な位置の変化により引き起こされる緩和

による寄与が大きいことを示している (図 4-14 (b))。

## 参考文献

- 4-1 Balley, F., E., Jr., Lundberg, R., D., Callard, R., W., *J. of Polymer Sci. ; Part A: 1964*, 2, 845-851.
- 4-2 Smith, K., L., Winslow, A., E., Petersen, D., E., *Ind. Eng. Chem.*, 1959, 51, 1361.
- 4-3 Tsuchida, E., Abe, K., *Advan. Polymer Sci.* 1982, 45, 2.
- 4-4 Philippova, O., E., Karibyants, N., S., Starodubtzev, S., G., *Macromolecules*, 1994, 27, 2398-2401.
- 4-5 de Gennes, P. G., *Macromolecules* 1976, 9, 594-8.
- 4-6 Iliopoulos, I., Audebert, R., *Macromolecules* 1991, 24, 2566-75.
- 4-7 Mosbach, K., *Trends in Biochem. Sci.* 1994, 19, 9-14.
- 4-8 Nicholls, I. A., Andersson, L. I., Mosbach, K., Ekberg, B. *Trends in Biotechnol* 1995, 13, 47-51.
- 4-9 たとえば, K. Tauchiya, A. Takahashi, N. Takeda, N. Asakawa, S. Kuroki, I. Ando, A. Shoji, T. Ozaki, *J. Mol. Struct.*, 1995, 350, 233-240.
- 4-10 Maunu, S., L., Korpi, T., Lindberg, J., J., *Polymer Bull.*, 1988, 19, 171-7.
- 4-11 Miyoshi, T., Takegoshi, K., Hikichi, K., *Polymer*, in press.
- 4-12 Pople, J. A., Schneider, W. G., Bernstein, H. J., *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance* McGraw-hill Book Company: New York, 1959; p218.
- 4-13 a) Yoshimizu, H, Mimura, H., Ando, I., *J. Mol. Struct.*, 1991, 246, 367.  
b) Ohta, H., Ando, I., Fujishige, S., Kubota, K. *J. Mol. Struct.*, 1991, 245, 391.  
c) Chen, Q., Yamada, T., Kurosu, H., Ando, I., Shiono, T., Doi, Y., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1992, 30, 591.

c) Chen, Q. , Yamada, T. , Kurosu, H. , Ando, I. , Shiono, T. , Doi, Y. , *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* , 1992 , 30, 591.

d) Yasunaga, H. , Ando, I. , *J. Mol. Struct.* , 1993 , 301, 129-36.

4-14 Osada, y. , *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.* , 1979, 17, 3485-98.

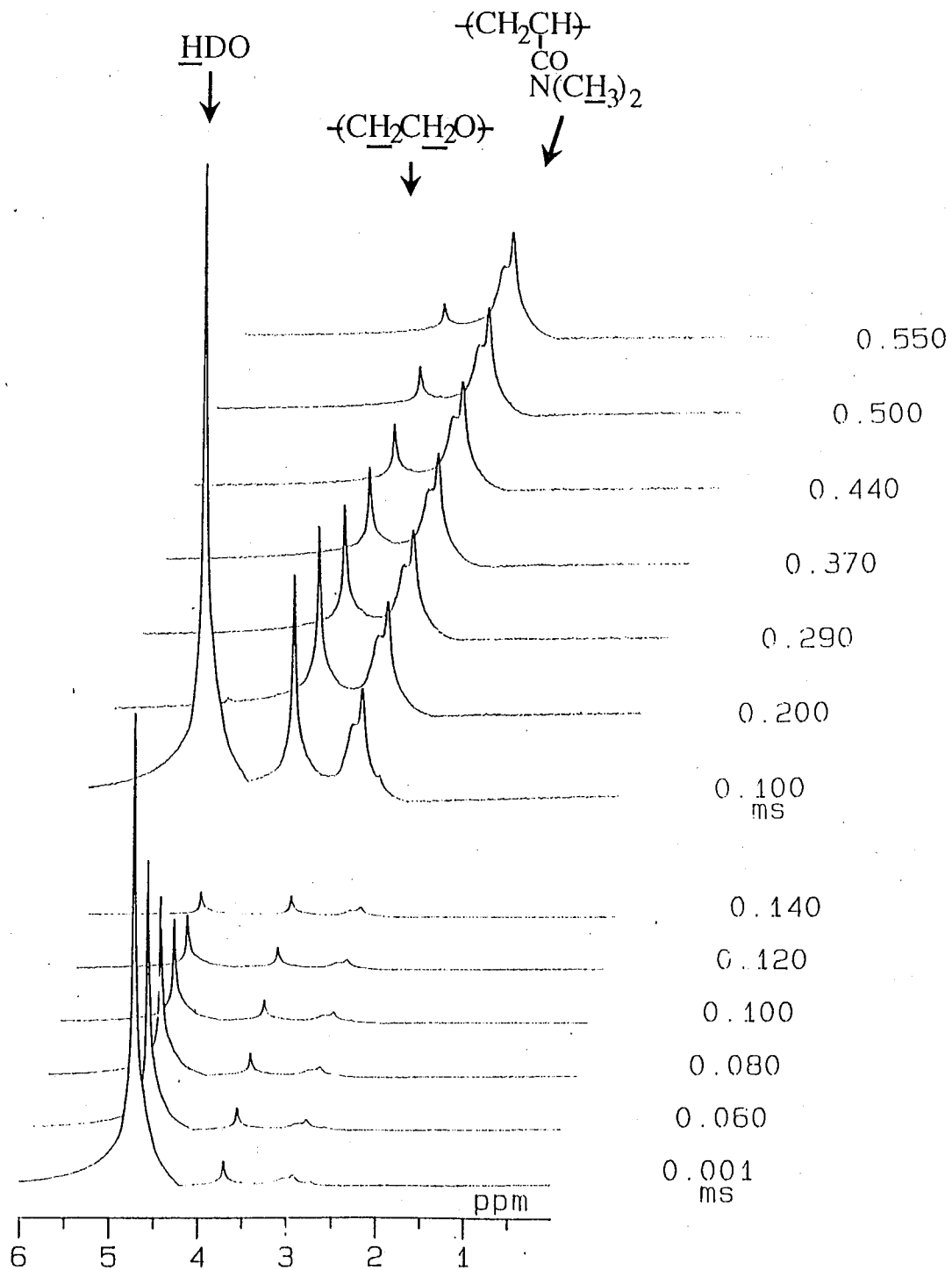


图 4 - 1 Spin-echo  $^1\text{H}$  NMR spectra of a DMAA-AA copolymer gel ( $Q=67, \text{DMAA}/\text{AA}=50\text{mol}/50\text{mol}$ ) containing PEG with  $M_w=4,250$  as probe polymer and HDO as solvent by varying field gradient pulse duration ( $\delta$ ).

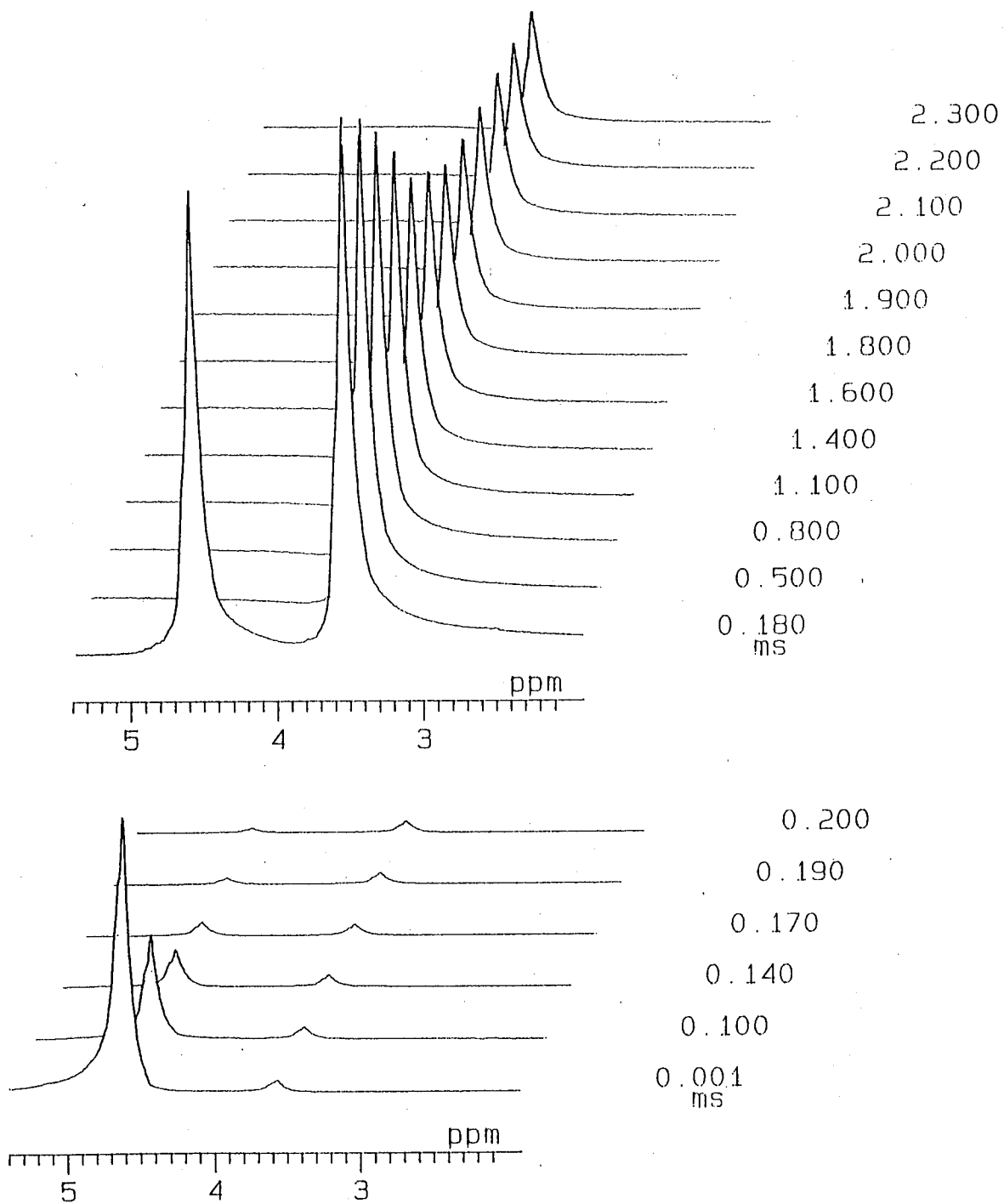


图 4-2 Spin-echo  $^1\text{H}$  NMR spectra of a PAA gel ( $Q=23$ ) containing PEG with  $M_w=4,250$  as probe polymer and H<sub>2</sub>O as solvent by varying field gradient pulse duration ( $\delta$ ).

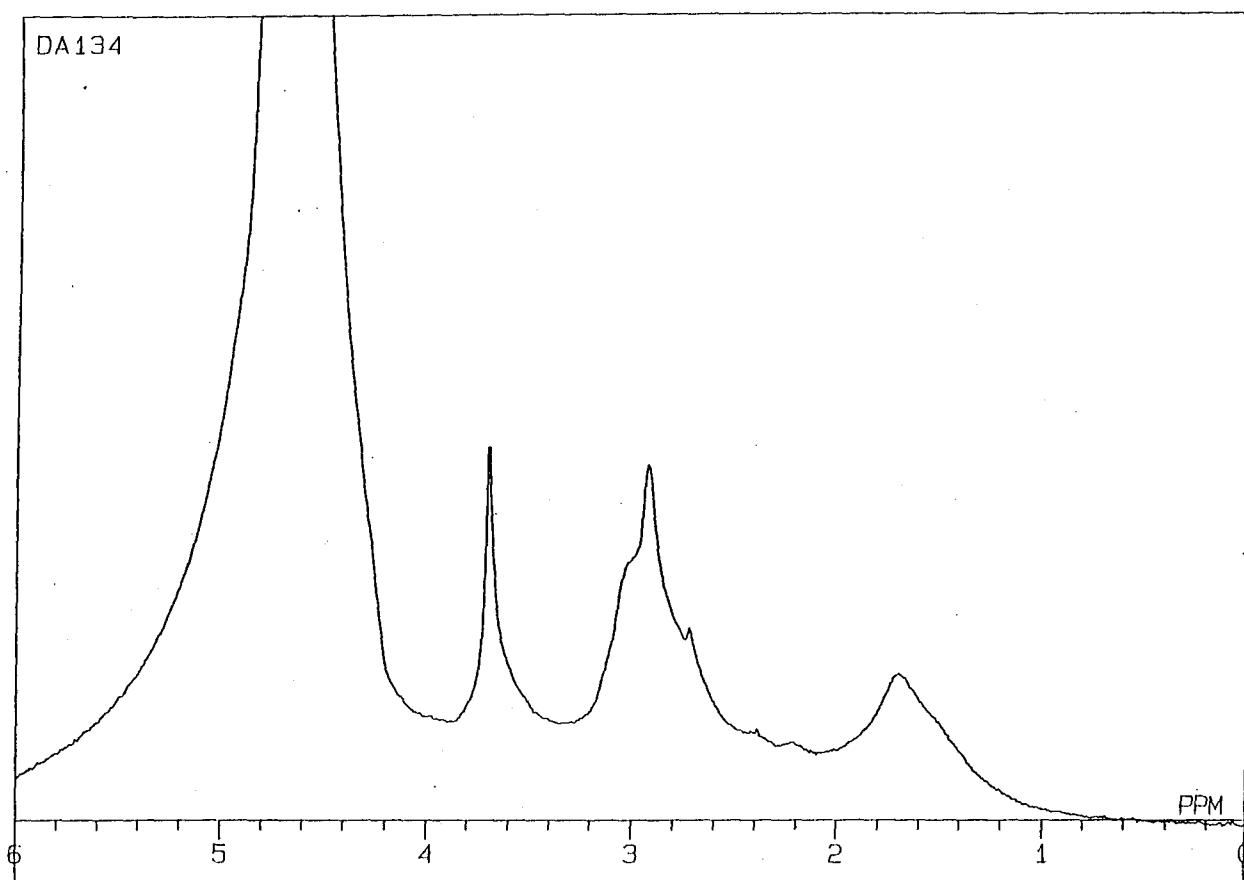


图 4-3 Single pulse  $^1\text{H}$  NMR spectrum of a DMAA-AA copolymer gel ( $Q=67$ , DMAA/AA=50mol/50mol) containing PEG with  $M_w=4,250$  as probe polymer and H<sub>2</sub>O as solvent.



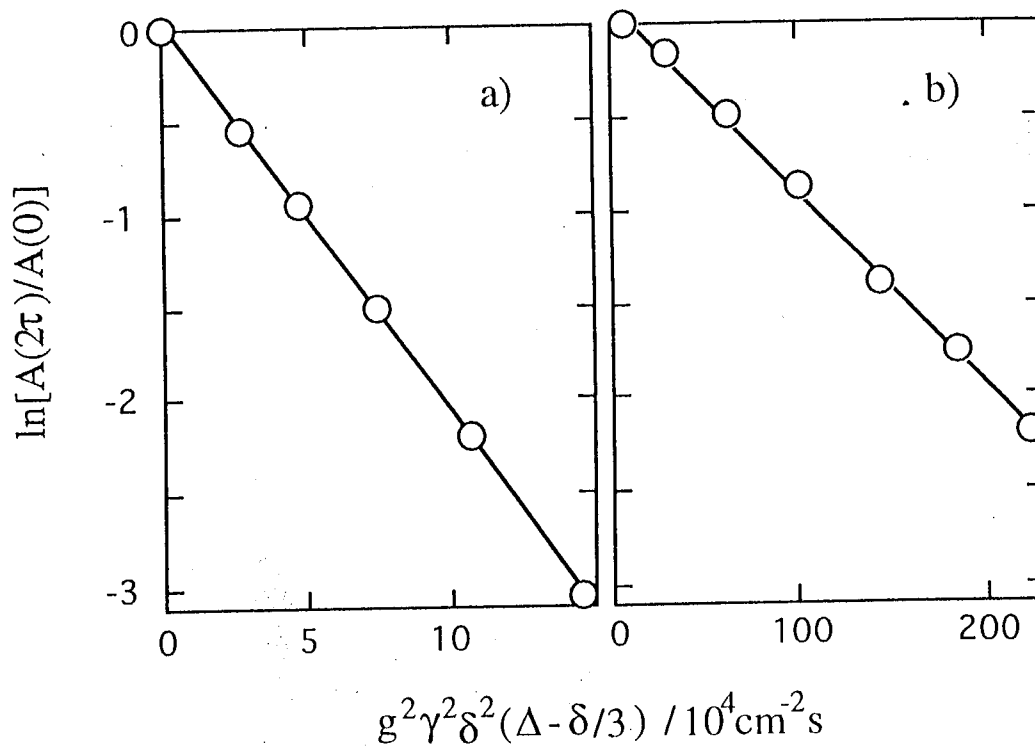


图 4-4 Diffusional spin-echo attenuation of HDO (a) and PEG (b) with  $M_w=4,250$  in a DMAA-AA copolymer gel ( $Q=67, \text{DMAA/AA}=50\text{mol}/50\text{mol}$ ) by varying field gradient pulse duration ( $\delta$ ). From the slope of a solid straight line,  $D_{\text{HDO}}$  and  $D_{\text{PEG}}$  were obtained to be  $2.08 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  and  $1.03 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ , respectively, using eq.(2).

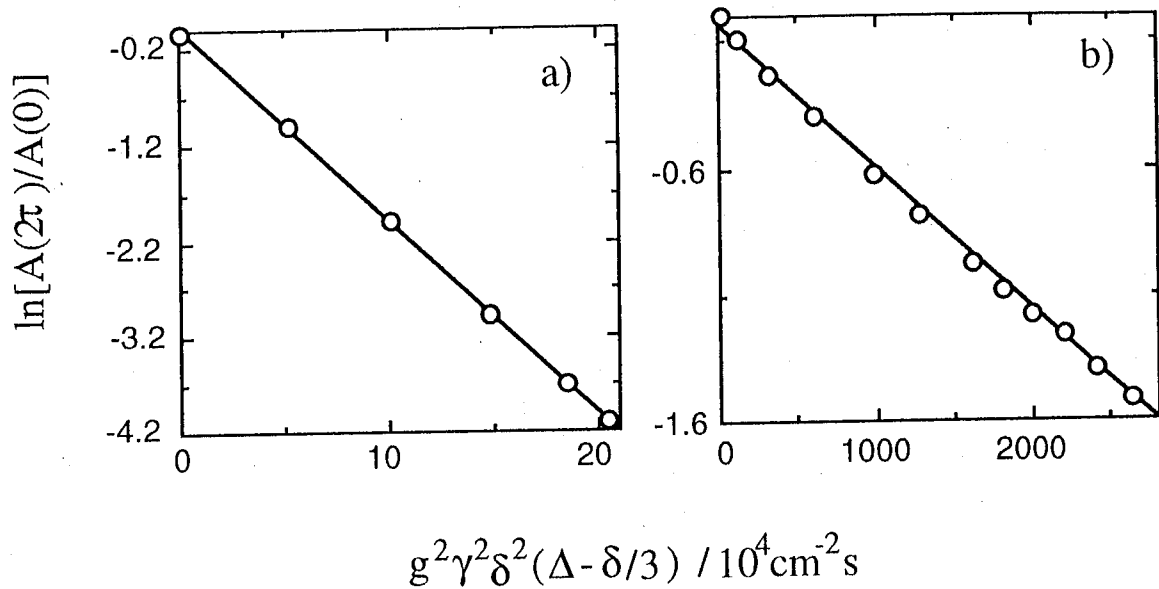


图 4 - 5 Diffusional spin-echo attenuation of HDO (a) and PEG (b) with  $M_w=4,250$  in a PAA gel ( $Q=23$ ) by varying field gradient pulse duration ( $\delta$ ). From the slope of a solid straight line,  $D_{HDO}$  and  $D_{PEG}$  were obtained to be  $2.01 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  and  $5.69 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ , respectively, using eq.(2).

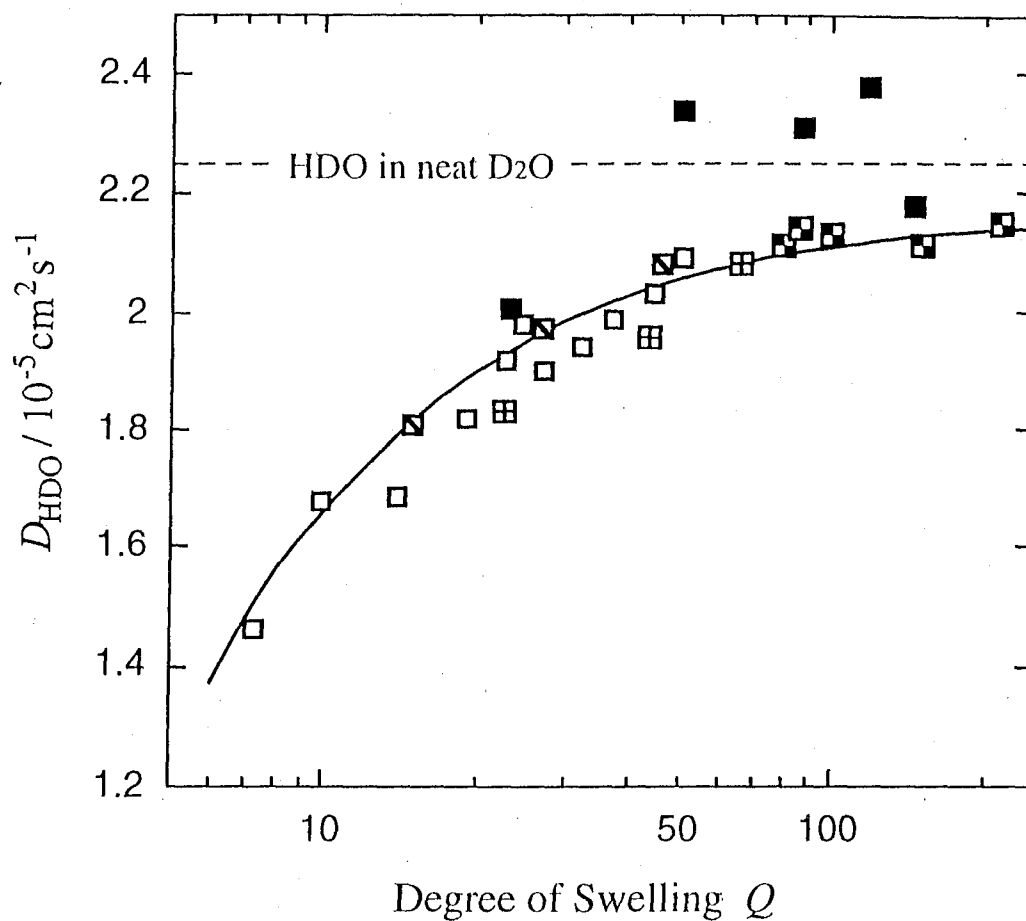


图 4-6 dependence of the diffusion coefficient of water molecule ( $D_{HDO}$ ) on the degree of swelling ( $Q$ ) in DMAA-AA copolymer gels containing PEG with  $M_w$  of 4,250 at 303K. The mole fraction of AA in gels,  $f_{AA}$ : ( $\square$ )0mol%; ( $\blacksquare$ )20mol%; ( $\boxplus$ )50mol%; ( $\boxminus$ )90mol%; ( $\blacksquare$ )100mol%.

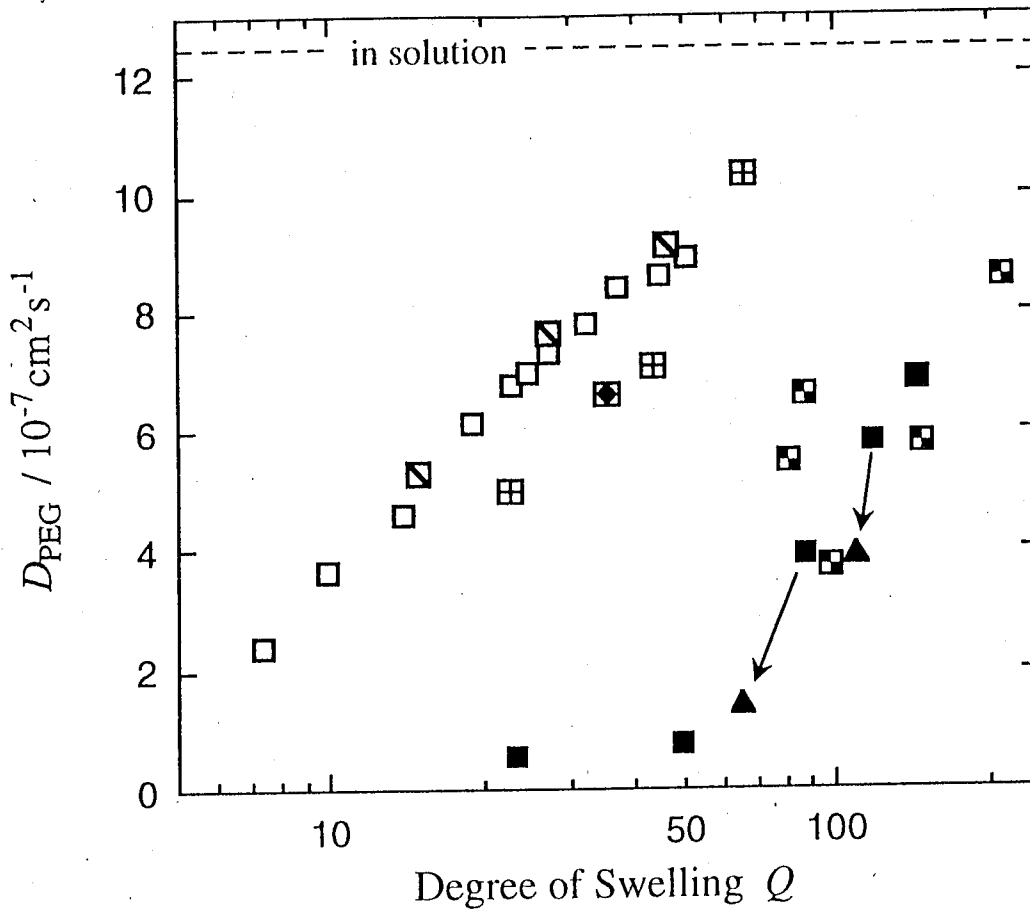


图 4-7 Dependence of the diffusion coefficient of PEG with  $M_w$  of 4,250 ( $D_{PEG}$ ) in DMAA-AA copolymer gels on the degree of swelling ( $Q$ ) at 303K. The diffusion coefficient of PEG with  $M_w$  of 4,250 in 1wt% aqueous solution at 303K is indicated by the dashed line. The mole fraction of AA in gels,  $f_{AA}$  is ( $\square$ )0mol%; ( $\square$  with diagonal line)20mol%; ( $\square$  with cross)50mol%; ( $\square$  with dot)90mol%; ( $\blacksquare$ )100mol%; ( $\blacktriangle$ )100mol% (soaked in 0.15mM HCl) and ( $\square$  with dot) 50mol% (copolymerized under the existence of PEG).

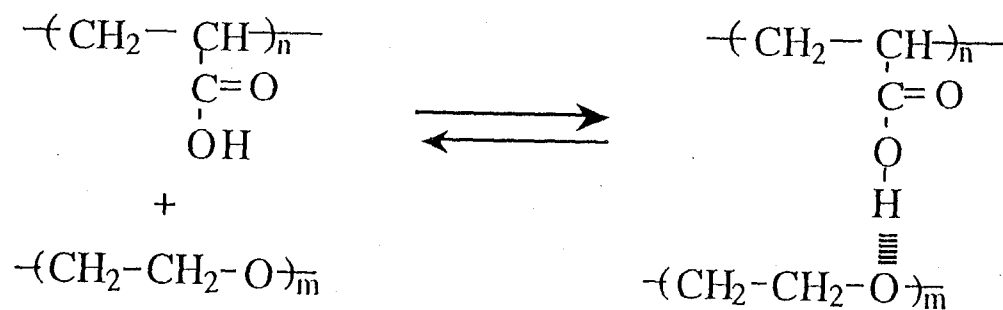


图 4-8 氢键在 PEG 的醚基与 PAA 的羧基之间氢键结合和未氢键结合形式之间的交换。

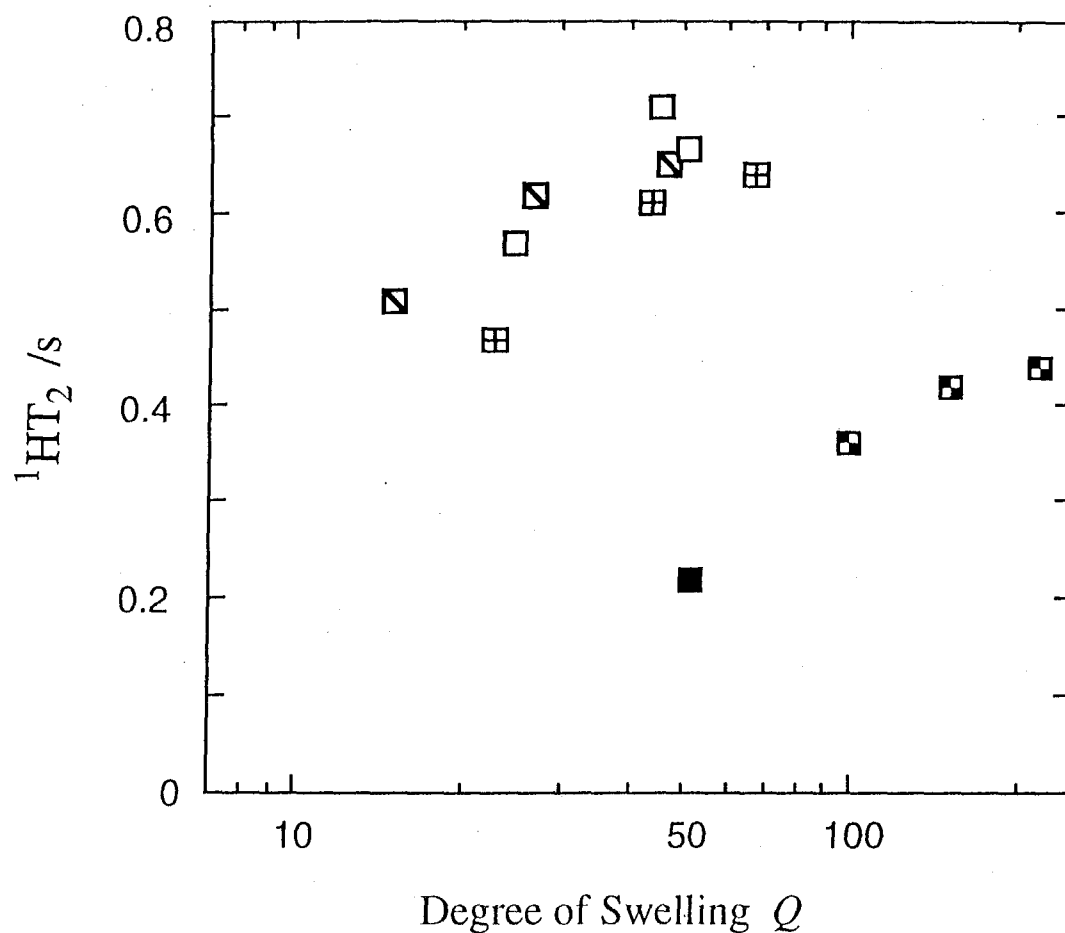


图 4-9 Dependence of  $^1H T_2$  of PEG with  $M_w$  of 4,250 in DMAA-AA copolymer gels on the degree of swelling ( $Q$ ) at 303K. The mole fraction of AA in gels,  $f_{AA}$ : ( $\square$ )0mol%; ( $\boxtimes$ )20mol%; ( $\boxplus$ )50mol%; ( $\boxtimes$ )90mol%; ( $\blacksquare$ )100mol%.

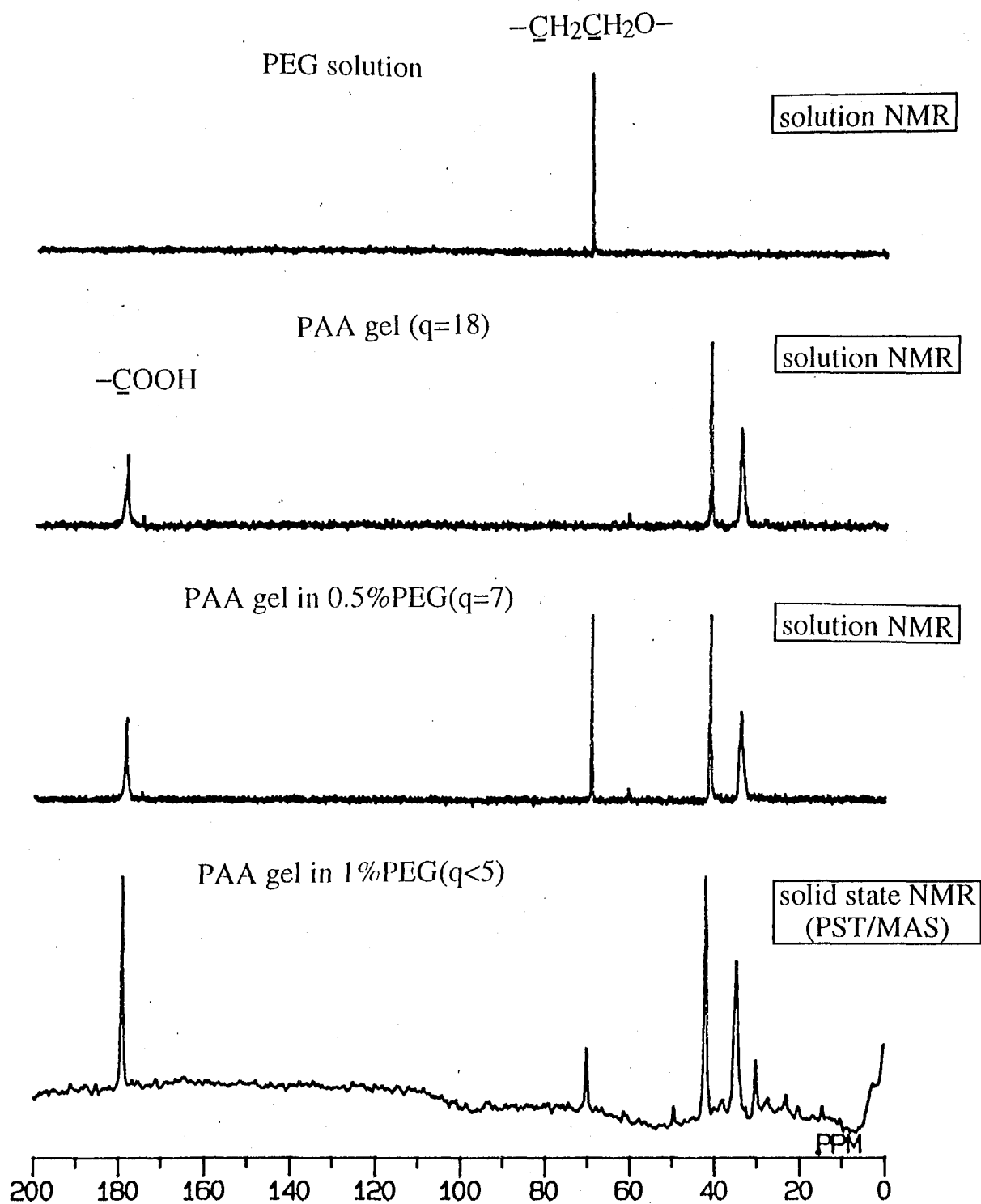


图 4-10  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of PEG solution(a), PAA gel(b), PAA gel soaked in 0.5wt% PEG solution( $Q=7$ ) (c) and PAA gel soaked in 1wt% PEG solution( $Q < 5$ ) (d). Spectra (a),(b) and (c) was measured by solution NMR, and spectrum (d) was measured by solid state PST/MAS NMR.

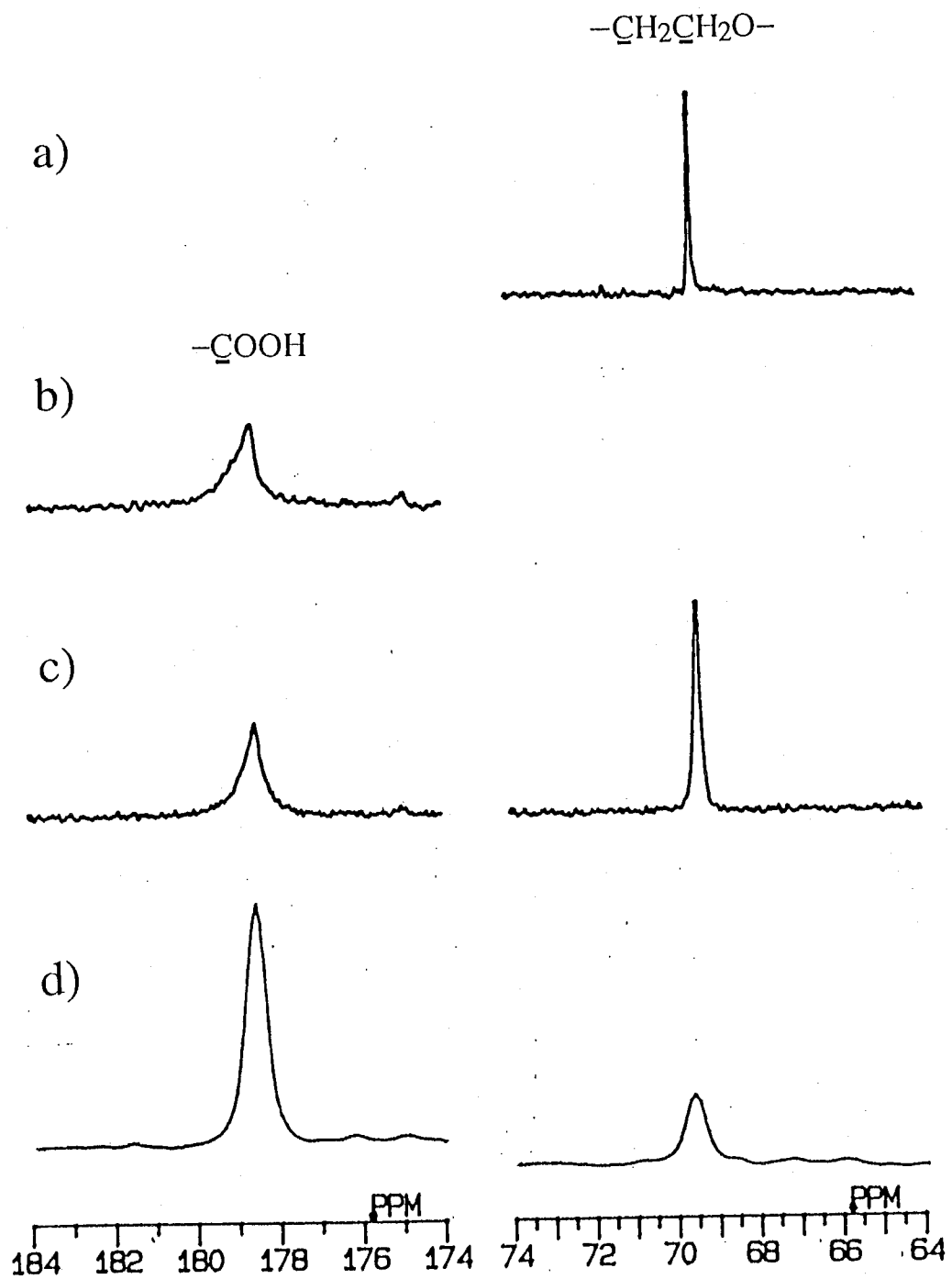


图 4 - 1 1 Expanded  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of PEG solution(a), PAA gel(b), PAA gel soaked in 0.5wt% PEG solution(Q=7) (c) and PAA gel soaked in 1wt% PEG solution(Q < 5) (d). Spectra (a),(b) and (c) was measured by solution NMR, and spectrum (d) was measured by solid state PST/MAS NMR.



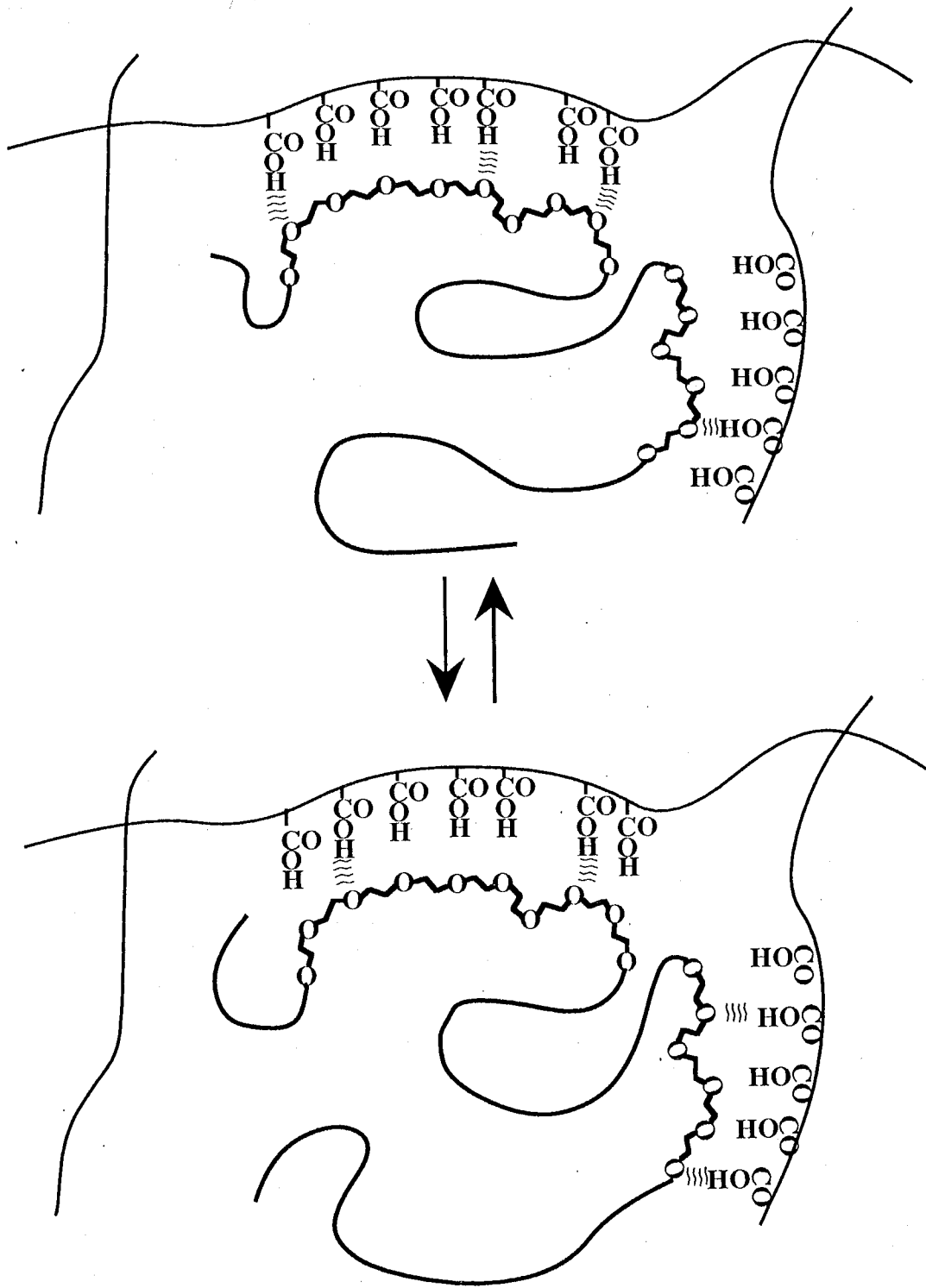
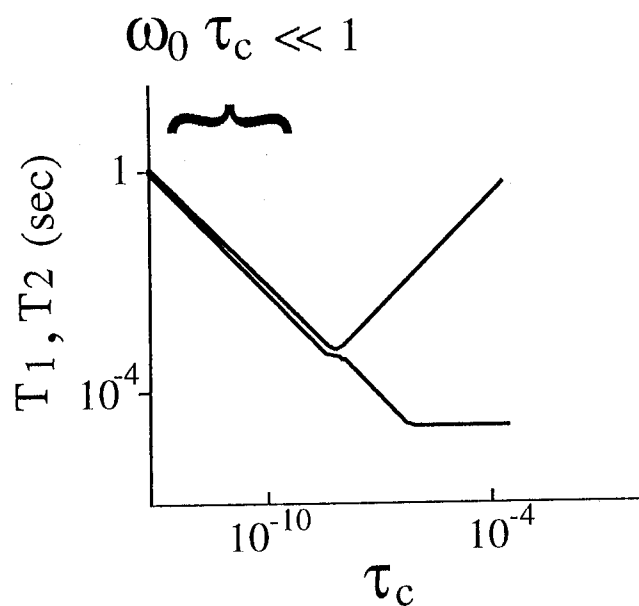


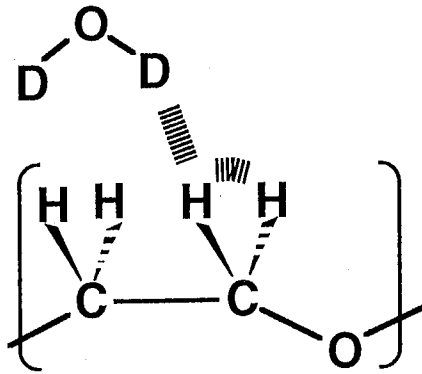
图 4-1-2 Possible structure of PAA gel with PEG



$$1/T_1 = 1/T_2 = \frac{\hbar^2 \gamma_H^2 \gamma_D^2}{r_{HD}^6} \tau_c + \frac{3/2 \hbar^2 \gamma_H^4}{r_{HH}^6} \tau_c$$

图 4-13 T1 and T2 curves depending on correlation time in molecular motion( $\tau_c$ )

a)



b)

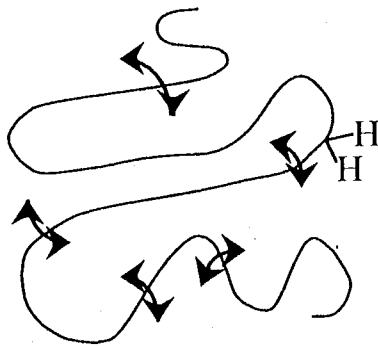


图 4-1-4 Magnetic relaxation for  $^1\text{H}$  of PEG in the gel system

第5章 高分子ゲル内の物質と  
網目鎖高分子との間の相互作用

-プローブ高分子と網目鎖高分子との間の  
疎水性相互作用 -

## 5-1 序論

ゲル内のプローブポリマーの運動性に関し、第3章では、網目鎖高分子との直接的な相互作用がなく、溶媒の運動を介した流体力学的相互作用が主である系での拡散係数の測定結果を述べた。また、第4章では、網目鎖高分子との間に水素結合による相互作用があり、プローブポリマーの運動性が著しく抑制される場合の拡散係数と $T_2$ 及び $^{13}\text{C}$ の化学シフトの測定結果について述べた。これらの結果を通して、NMR法が網目鎖高分子とプローブ高分子との間に働く相互作用を詳細に議論する上で非常に有用な方法であることを示した。この方法は、一般的な分子間の相互作用について考える場合にも適用できる。すなわち、溶液中における分子間の相互作用の大きさは、それぞれの分子の運動性に反映され、特に、一方が高分子ゲルの網目鎖高分子に固定されている場合には、相互作用の強さに応じて他方の分子の拡散が大きく抑制されるので、ゲル内の物質の運動性を調べることによって、分子間の相互作用についての知見を得ることができる。分子間に働く相互作用としては、すでに述べた流体力学的相互作用や水素結合によるものなど以外に、クーロン引力や疎水性相互作用等がある。

ここでは、網目鎖高分子とプローブポリマーのそれぞれが疎水性基を持っており、この間に疎水性相互作用がある場合の網目鎖高分子とプローブポリマーからなる高分子ゲル系における運動性をNMR法によって測定し、その結果を通してこれらの間の相互作用について考察する。疎水性基を持つ網目鎖高分子としては、重合性2重結合とカルボキシル基を持つ長鎖モノマーを合成し、これを中和して、親水性モノマーを含む重水中にミセル状に分散し、親水性モノマーとともに重合して、ミセル構造を含有したゲルを合成して用いた。疎水性基を持つプローブポリマーとしては、ポリエチレングリコール (PEG) 鎖とオレイル基を持つノニオン型界面活性剤を用いた。また、この系での特徴を明確にするために、このミセル構造を含有したゲル内におけるPEGの運動性、ミセル構造を含有しないゲル内におけるノニオン型界面活性剤の運動性及び溶液中におけるノニオン型界面活性剤の運動性を比較する。

運動性の考察のためには、これらの網目鎖高分子とプローブポリマーの拡散係数

、スピン-格子緩和時間( $T_1$ )及びスピン-スピン緩和時間( $T_2$ )を測定した。拡散係数はPGSE法によって測定したが、この測定方法においては、観測時間 $\Delta$ が数10msとなるので、得られる拡散係数はプローブポリマーの重心の移動、すなわち、並進運動についての情報である。他方、 $T_1$ 及び $T_2$ はセグメントスケールの分子運動に関する知見を与え、特に、 $T_1$ はMHzオーダーのタイムスケールの運動に敏感である。このように、拡散係数、 $T_1$ 及び $T_2$ の結果を通して、分子全体の並進運動、回転運動及びセグメントスケールでの振動運動などについて考察することにより、プローブポリマーの運動性をより詳細に調べることができると考え、本研究を行った。

## 5-2 実験

### 5-2-1 ステアリルイタコン酸アミド (SIA) の合成

ステアリルアミン (東京化成) 10.78g(0.04M)を200mlのTHFに溶解し、水浴中で冷却しながら攪拌し、無水イタコン酸 (東京化成) 5.31g(0.0408M)を加えた。約7分後に反応液が白濁した。12時間放置後、沈殿物をろ過した。収量は8.15g(収率51%)。シリカゲルTLC上で展開溶媒を酢酸エチル/ギ酸=100/1とした場合のRf値は、ステアリルアミンは1.0、イタコン酸は1.0、生成物は0.4であり、生成物中に未反応物の混在は認められなかった。DMSO中に溶解し、アルコール性可性ソーダで滴定したところ、カルボキシル基当たりの分子量は390(理論値399)であった。重DMSOに溶解した生成物の $^1\text{H}$  NMRと $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルをそれぞれ図5-1と図5-2に示す。これらのスペクトルから、生成物が、図5-3中のa)とb)のどちらの構造であるかは判別できなかった。ただし、図5-2中のスペクトルにおいて、120、131、162及び163 ppmの信号に対する異性体の信号が見られないので、a)とb)の混合物ではなく、どちらかの単体であると考えられる。ろ液を濃縮したところ、さらに沈殿が出たが以後の実験には用いなかった。

### 5-2-2 ステアリルイタコン酸アミド (SIA) の凝集および沈殿温度

合成したSIA (0.02M) を $t$ -ブチルアミン (tBA) 水溶液で中和し、65℃に加熱して、透明になった溶液を徐々に冷却し、溶液からSIAが凝集、沈殿する温度(クラフト点に近いと考えられる)を測定したところ、SIAに対して1.4当量及び1.8当量のtBAで中和したものは、それぞれ、55℃及び44℃であった。また、SIAに対して1.4当量のtBAで中和したものに、ポリエチレングリコール(PEG)-オレイルエーテル(数平均PEGユニット数20;  $M_w \approx 1200$ ; 東京化成製)をSIAに対して20wt% (0.07当量)、53wt% (0.19当量) 及び92wt% (0.33当量) 加えた場合は、それぞれ、55℃、51℃及び50℃であった。

### 5-2-3 ミセル含有ゲルの合成

N,N-ジメチルアクリルアミド (DMAA)、N,N-メチレンビスアクリルアミド (MBAA)、過硫酸カリウム (KPS) 及び重水は第4章のものと同じものを用いた。合成したSIA 1.199g(0.15 mol/l)を $t$ -ブチルアミン0.4388g(0.636 ml, 0.3 mol/l)で中和し、親水性モノマーであるDMAA 2.974g(3.08 ml, 1.5 mol/l)、0.1 mol/lのMBAA(架橋剤)を0.03-0.48 ml(0.15-2.4 mmol/l) および1 mol/lのKPSを0.3 ml (0.015 mol/l; 開始剤) とともに47℃において水に溶解して全体を20 mlとし、Arバブリングの後、50℃で重合した。得られたゲルを50℃においてアセトンに24時間、 $t$ -ブチルアミン水溶液に24時間浸漬して未反応のモノマー、線状のポリマー及び開始剤などを除去した。さらに、ゲルの体積の20倍量の重水を24時間毎に交換しながら72時間浸漬して重水置換した後、30℃において0.5wt%のポリエチレングリコール(PEG)-オレイルエーテル(PEGユニット数20;  $M_w \approx 1200$ )重水溶液中に保存した。

また、このゲルをPEG-オレイルエーテルの代わりに $M_w=1500$ のPEGの0.5 wt%重水溶液中に保存した試料を調製した。

また、SIAを含まないゲル(PDMAAゲル)を第3章と同様に合成し、0.5 wt%のPEG-オレイルエーテル重水溶液中に保存した。

#### 5-2-4 NMR測定

用いた分光器、スペクトル幅、データポイント数は第2章および第3章と同様であり、測定は30℃において行った。自己拡散係数Dは試作した磁場勾配プローブおよび磁場勾配発生器を分光器に接続し、磁場勾配強度は $5.9\text{Tm}^{-1}$ 及び $22.2\text{Tm}^{-1}$ において測定した。 $\tau$ 、 $\Delta$ はそれぞれ、30 ms、30 msであり、また、 $\delta$ は0.06-0.738 msの間で変化させて測定した。 $^1\text{H } T_1$ は、反転回復法により、待ち時間は5 s、 $\tau$ は50 - 10,000 msの間で変化させて測定した。 $^1\text{H } T_2$ は、第4章と同様に、CPMG法により $\tau = 2\text{ ms}$ とし、 $n$ は4 - 400の間で変化させて測定した。いずれの測定においても、結果の解析は、第2章で述べた方法により行った。

### 5-3 結果と考察

#### 5-3-1 PGSE $^1\text{H}$ NMRスペクトルとその帰属

測定例としてPEG-レイルエーテルを含む平衡膨潤度 $Q = 78$ のDMAA-SIA共重合ゲルのPGSE- $^1\text{H}$  NMRスペクトルを図5-4に示す。小さい $\delta$ 値での4.72 ppmのピークの強度の変化から、H<sub>2</sub>O（重水溶媒中に微量含まれる）の拡散係数を求めた。大きい $\delta$ 値での1.32 ppm（メチレン基）のピークの強度変化と3.72 ppm（オキシエチレン基）のピークの強度の変化は一致した。1.32 ppm（メチレン基）のピークには高分子網目鎖中に固定されたミセルのステアリル基に基づくものも含まれていることも考えられるが、今回の測定では、観測時間30 msの間に $T_2$ 緩和によって減衰し、測定には影響を与えないと考えられる。実際には、以下に述べるPEG-レイルエーテルの拡散係数の解析には、ピーク強度の大きい3.72 ppmのピークの強度変化を用いた。



### 5-3-2 DMAA-SIA共重合ゲル中におけるHDO及びPEG-ホリルエーテルの 拡散係数

図5-5にQの異なるDMAAゲル及びDMAA-SIA共重合ゲル中のHDOの拡散係数の測定結果を示す。いずれも、重水中のHDOの拡散係数(図中点線)より小さい値であるが、PEG-ホリルエーテルの0.5及び0.1wt%重水溶液中のHDOの拡散係数とほぼ同じである。すなわち、Qの変化による $D_{HDO}$ の変化は小さい。第3章および第4章で述べた測定結果では、特にQの小さい領域において、Qの減少とともに溶媒の自由体積分率が小さくなり、 $D_{HDO}$ が小さくなった。ここで用いたゲルは、第3章および第4章で用いたものに比べて、Qが大きいのでこのような影響が見られず、ほぼ同じ値となったものと考えられる。また、ゲルの高分子網目鎖構造(ミセル構造の有無)及び共存しているプローブポリマーの種類によっても大きな差がない。ミセルが溶媒に対して大きな障害物として働き、溶媒の拡散運動を空間的に制限する場合には、見かけの拡散係数は小さな値となる $4^{-1}$ 。SIAの網目鎖高分子中における重量分率は28.7wt%であるので、例えば、Q=20のゲル中においてはSIAの濃度は、1.4wt%であり、このように低い濃度であるために、溶媒の拡散運動に空間的制限が見られなかったと考えられる。

図5-6にはQ=30と19のPDMAAゲル(疎水基を持たない)中におけるPEG-ホリルエーテルのエチレン基ピーク信号強度について、 $\ln[A(\delta)/A(0)]$ を $\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$ に対してプロットした結果を示す。図5-7にはQ=74, 53及び177のDMAA-SIA共重合ゲル中におけるPEG(疎水基を持たない)のエチレン基のピーク信号強度について、同様のプロットを行った結果を示す。それぞれのプロットが直線上にあることから、PDMAAゲルにおけるPEG-ホリルエーテルおよびDMAA-SIA共重合ゲル中におけるPEGは、観測時間30msにおいて、それぞれ単一の拡散成分を持つことがわかる。

図5-8および図5-8に、それぞれ、Q=169および78.1のDMAA-SIA共重合ゲル中におけるPEG-ホリルエーテルのエチレン基およびDMAAのCH<sub>3</sub>基に基づくピークの信号強度について、 $\ln[A(\delta)/A(0)]$ を $\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$ に対してプロットした。それぞれのプロットは直線とはならず、さらに、網目鎖高分子中のDMAAのCH<sub>3</sub>基によるピーク信号強度も減衰している。網目鎖高分子の運動は重心を中心とした往復運動と

考えられ、拡散の観測時間  $\Delta = 30 \text{ ms}$  の前後での変位は小さく、ピーク強度の減少として検出できないと考えられる。さらに、プロットが上に凸になっていることから（通常の拡散による減衰ならば、直線か下に凸の曲線となる）<sup>5-3</sup>、この減衰はパルス状の磁場勾配のあとの残留磁場や、パルス発生器の性能に起因していると考えられる。付録 5-1 に示したように残留磁場の影響を含めたピーク信号強度の減衰は、次式によって表わされる。

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{A(x)}{A(0)}\right) &= -\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D - (\gamma g d R t_r)^2 \exp\left(-\frac{2\Delta + 1}{t_r}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta}{t_r}\right)\right)^2 \left(\exp\left(\frac{\delta}{t_r}\right) - 1\right)^2 \\ &= -\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D - K_{(g,d,R,t_r,\Delta)} \left(\exp\left(\frac{\delta}{t_r}\right) - 1\right)^2 \end{aligned} \quad (5-1)$$

ここで、 $K$  は装置定数であり、 $t_r$  は残留磁場の誘起および減衰の緩和時間である。DMAA の CH<sub>3</sub> のピーク信号の強度変化には拡散による減衰の影響はないとすると、(5-1) 式の第 1 項は 0 となるので、このピークの信号強度変化を解析することによって  $K$  と  $t_r$  を求めることができる。DMAA の CH<sub>3</sub> のピーク信号に対する  $\ln[A(\delta)/A(0)]$  のデータプロットに対し、最小自乗法によって、図 5-8 および図 5-9 中の実線のようなフィティングカーブが得られ、 $t_r$  として、それぞれ、 $0.40 \text{ ms}$  と  $0.42 \text{ ms}$  が求められ

られた。これらの値を用いて、 $\ln[A(\delta)/A(0)] + K_{(g,d,R,t_r,\Delta)} \left(\exp\left(\frac{\delta}{t_r}\right) - 1\right)^2$  を計算し

、これを  $\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$  に対してプロットして図 5-10 および図 5-11 を得た。これらの図に見られるように、PEG-*レイル*-*テル* の拡散挙動は単一の拡散係数では表わせない。また、 $\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$  が大きなところでは、傾きはほとんど 0 となっていることから、ゲル中の PEG-*レイル*-*テル* には、高分子網目鎖中のミセルと疎水性相互作用によって強く拘束され、観測時間内では拡散していないと考えられる成分と、ゲル内の溶媒で膨潤した部分を拡散している成分とが混在していると仮定した。この仮定により、図 5-10 および図 5-11 のプロットに対し次式を用いた最小自乗法により図中の曲線を得て、拡散している成分の割合と拡散係数を求めた。

$$\ln[A(\delta)/A(0)] + K_{(g,d,R,t_r,\Delta)} \left(\exp\left(\frac{\delta}{t_r}\right) - 1\right)^2$$

$$= \ln[P_1 \times \exp(-\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) D_{PEG-01}) + (1 - P_1)] \quad (5-2)$$

ここで、 $P_1$ 及び $D_{PEG-01}$ は、それぞれ、ピーク信号強度中の拡散している成分による信号強度の分率及び拡散係数である。PGSE法でもちいられてるパルスシーケンスにおいて(図2-4)、エコー信号が出るまでの信号強度の減衰はそれぞれの成分によって違うので( $T_2$ によって決まる)、この信号強度の分率が成分の存在分率に等しいとは限らないが、次節で述べる様に、それぞれ、拡散している成分と拡散していない成分とでは、 $T_2$ にあまり差がないので、 $P_1$ を成分の存在分率とすることができる。拡散している成分の $D_{PEG-01}$ は $Q=169$ と $Q=78$ のDMAA-SIA共重合ゲル中のPEG-レイルエーテルに対して、それぞれ、 $2.23 \times 10^{-7}$ と $5.42 \times 10^{-8}$ であった。また、 $P_1$ は、それぞれ、0.30及び0.08であり、膨潤度が小さくなると、拡散している成分が少なくなる。また、 $Q=14$ 及び30のDMAA-SIA共重合ゲル中のPEG-レイルエーテルに対しては、ピーク強度の減衰が非常に小さかったので、単一拡散成分として解析し、 $D_{PEG-01}=0.9 \times 10^{-8}$ と $0.3 \times 10^{-8}$ を得た。

図5-12(a)に、PDMAAゲル中におけるPEG-レイルエーテル(□)、DMAA-SIA共重合ゲル中におけるPEG(●)、DMAA-SIA共重合ゲル中における拡散しているPEG-レイルエーテルの拡散している成分(■)の拡散係数を $Q$ に対してプロットした。図5-12(b)には重水溶媒中のPEG(○)及び重水溶媒中のPEG-レイルエーテル(□)の拡散係数を $Q$ に対してプロットした。図5-12(a)中の破線及び点線は、それぞれ、重水溶媒中のPEGおよびPEG-レイルエーテルの拡散係数を基に、(3-4)式に第3章でPDMAAの高分子鎖に対して与えられた $u=-0.71$ を代入して得られた次式を用いて計算した結果である。すなわち、PEGおよびPEG-レイルエーテルが重水溶媒中と同じ形態でゲル内に存在し、網目鎖高分子からは流体力学的相互作用だけを受けると仮定した場合の拡散係数である。

$$D = D_{PEG}^0 \exp(-R_h / Q^{0.71}) \quad (5-3)$$

ここで、

$$D_{PEG}^0 = D_{PEG}^{soln} / (D_{HDO}^{neat} / D_{HDO})$$

$$R_h = kT / 6\pi\eta_s D_{PEG}^{soln}$$

さらに、

$$D_{HDO} = D_{HDO}^0 \exp[ (1-v) / \{ (1-v) f_{solv} - f_{solv}^2 / \beta \} ]$$

である（第3章参照）。図5-12(b)にみられるように、重水溶媒中においてPEG-レイルエーテル ( $M_w=1200$ ) はミセルを形成するために、その拡散係数は、同程度の分子量のPEG ( $M_w=1500$ ) の拡散係数より小さく、また、濃度によって観測される拡散係数が変化する。

図5-12(a)において、PDMAAゲル中におけるPEG-レイルエーテルの $D_{PEG-01}$  (□) は、0.5wt%溶液中及び0.1wt%溶液中と同じサイズのみセルがゲル内において(5-3)式に従って拡散が抑制されるとして計算した値(点線)より大きい値となった。PEG-レイルエーテルは、PDMAAゲル中では溶液中のみセルと異なる構造をとっていると示唆される。しかし、同程度の分子量のPEG ( $M_w=1500$ ) について同様の計算によって得られた値(破線)より小さい値であることから、ゲル中のPEG-レイルエーテルは一部会合して小さなみセルを形成しているか、または、単分子状態で存在しながらPDMAAゲルの網目鎖高分子との間に相互作用を持ちながら拡散していると考えられる。

DMAA-SIA共重合ゲル中におけるPEGの $D_{PEG}$  (●) は、DMAA-SIA共重合ゲル内において、(5-3)式に従ってPEGの運動性が抑制されるとして計算した値(点線)とほぼ同じ値となった。このことから、PEGはDMAA-SIA共重合ゲルの網目鎖高分子と流体力学的相互作用以外には特別な相互作用を持たないと考えられる。

DMAA-SIA共重合ゲル中におけるPEG-レイルエーテルの拡散している成分の $D_{PEG-01}$  (■) は、いずれの値よりも非常に小さくなった。この結果より、PEG-レイルエーテルのオレイル基がDMAA-SIA共重合ゲル中のみセル内部のステアリル基と強い相互作用により拡散が強く抑制された状態と、ゲル内の溶媒で膨潤した部分を拡散している状態の間を交換しており、拡散している成分の $D_{PEG}$ として計算された値が小さくなったと推測される(図5-15)。

### 5-3-3 DMAA-SIA共重合ゲル中におけるPEG-レイルエーテルの $^1H T_1$ 及び $^1H T_2$

図5-13および図5-14に、それぞれのサンプルにおける $^1H T_1$ 及び $^1H T_2$ を $Q$ に対してプロットした。PDMAAゲル中におけるPEG-レイルエーテル(□)、DMAA-SIA共重合

ゲル中におけるPEG (●) 及び重水溶媒中のPEG-ホイルエーテル (□) は $^1\text{H } T_1$ 及び $^1\text{H } T_2$ がともに大きな値となり、PEG部の運動性が高いことを示している。また、重水溶媒中のPEG-ホイルエーテル (□) よりもPDMAAゲル中のPEG-ホイルエーテル (□) の方がPEG部の $^1\text{H } T_1$ 及び $^1\text{H } T_2$ が大きい。拡散係数の測定結果より、PEG-ホイルエーテルは重水溶媒中よりもPDMAAゲル中の方が並進運動が速いことを示した。ここで示した $^1\text{H } T_1$ 及び $^1\text{H } T_2$ の結果から、PEG-ホイルエーテルのPEG部のセグメントスケールの運動性も重水溶媒中よりもPDMAAゲル中の方がよいことがわかる。DMAA-SIA共重合ゲル中におけるPEG (●) の $^1\text{H } T_1$ 及び $^1\text{H } T_2$ も、また、PDMAAゲル中のPEG-ホイルエーテル (□) のPEG部と同程度の大きさであり、セグメントスケールの運動性が良いことがわかる。

DMAA-SIA共重合ゲル中におけるPEG-ホイルエーテル (■) の $^1\text{H } T_2$ は、拡散係数と同様に、ほかのサンプルより著しく低い値となり、DMAA-SIA共重合ゲル中のミセルとの相互作用により運動が抑制されていると考えられる。この時、 $^1\text{H } T_1$ はあまり大きく変化していない。 $T_1$ はMHzオーダーのタイムスケールの運動に敏感である。DMAA-SIA共重合ゲル中のPEG-ホイルエーテルは拡散運動は強く抑制されているが、PEG部のセグメントスケールの分子内運動は極端に強く抑制されていないことが示唆される (図5-15)。

#### 5-4 結論

疎水性相互作用がある高分子ゲル系において、拡散係数、 $^1\text{H } T_1$ 及び $^1\text{H } T_2$ の測定結果より、以下のことが考察された。

PDMAAゲル中におけるPEG-ホイルエーテルは、0.1及び0.5wt%の重水溶液中においてよりも並進運動およびセグメントスケールでの運動の両方において、より速く運動している。

DMAA-SIA共重合ゲル中におけるPEGの運動性は、高分子網目鎖中のミセルとの疎水性相互作用による影響を受けずに、溶媒の動きを介した、流体力学的相互作用を高分子網目鎖から受ける。

DMAA-SIA共重合ゲル中におけるPEG-セルロースは、高分子網目鎖中のミセルとの疎水性相互作用によって並進運動が強く抑制された成分と、ゲル内の溶媒で膨潤した部分を拡散している成分とがあり、拡散している成分の拡散係数は、抑制された状態との観測時間30ms内での交換により、小さく観測される。一方、セグメントスケールでの運動は、並進運動が強く抑制された成分においても、あまり強く抑制されていないことが示唆された。

## 参考文献

- 5-1 J. E. Tanner, J. Chem. Phys., 69(4), 1748-1754, (1978).
- 5-2 E. von Meerwall, R. D. Ferguson, J. Chem. Phys. 74(12), 6956-6959(1981).
- 5-3 E. von Meerwall, M. Kamat, J. Magn. Reson. 1989, 83, 309-323.

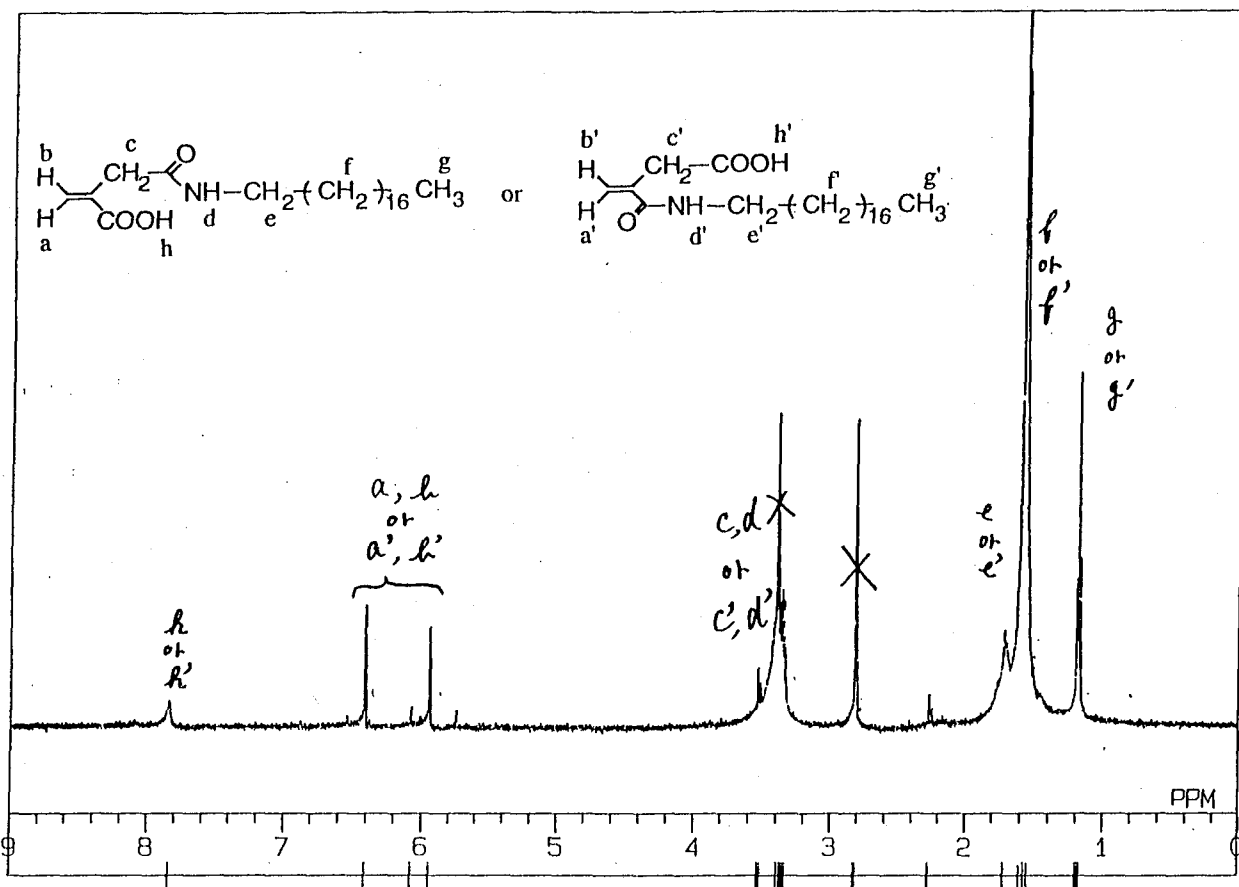


图 5-1  $^1\text{H}$  NMR spectrum of stearyl itaconamide in DMSO solution.

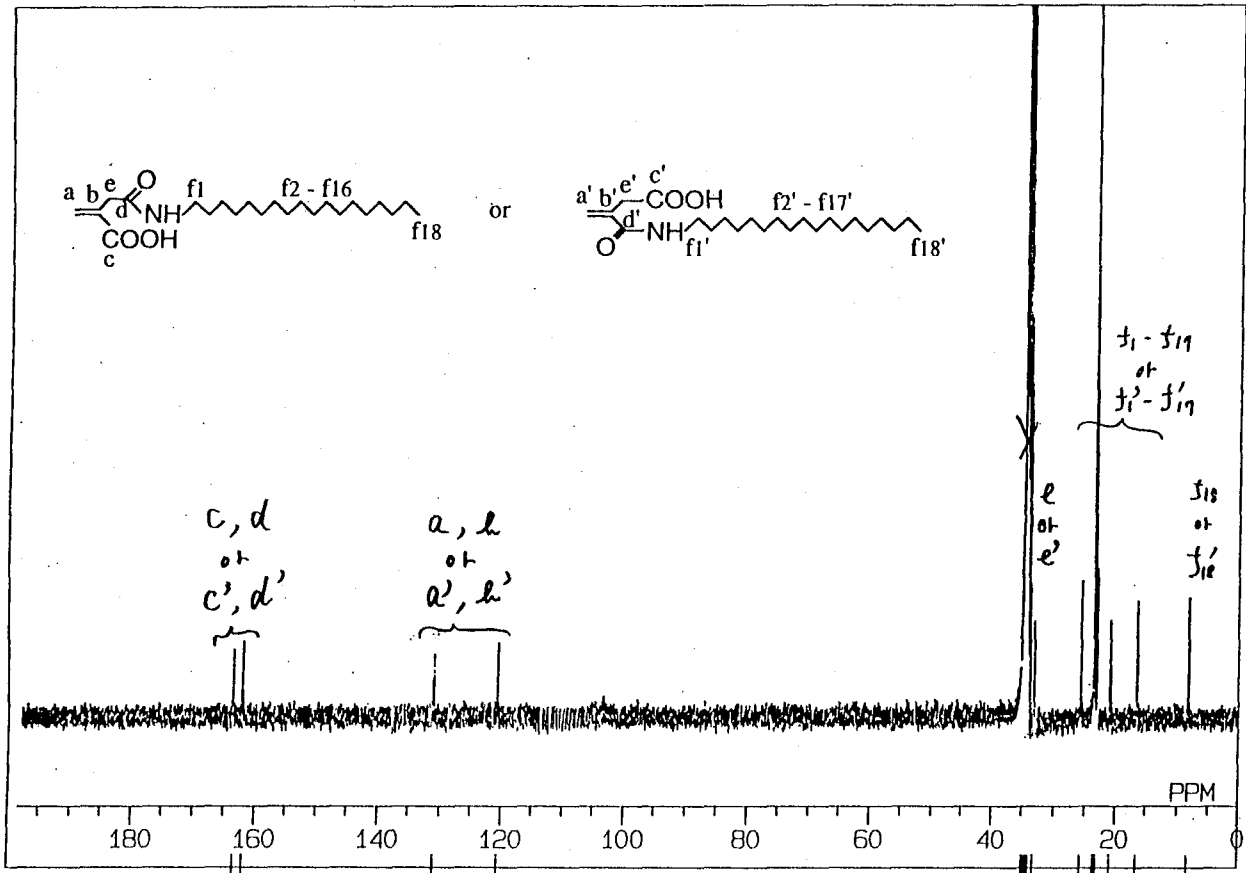
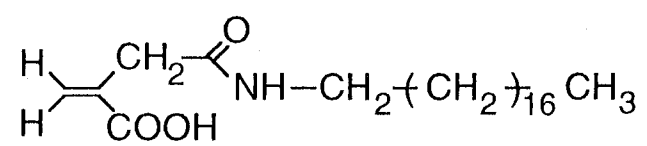


图 5-2  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of stearyl itaconamide in DMSO solution.



a)



b)

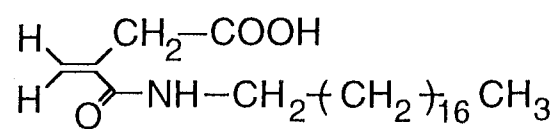


图 5-3 Structures for stearyl itaconamides.

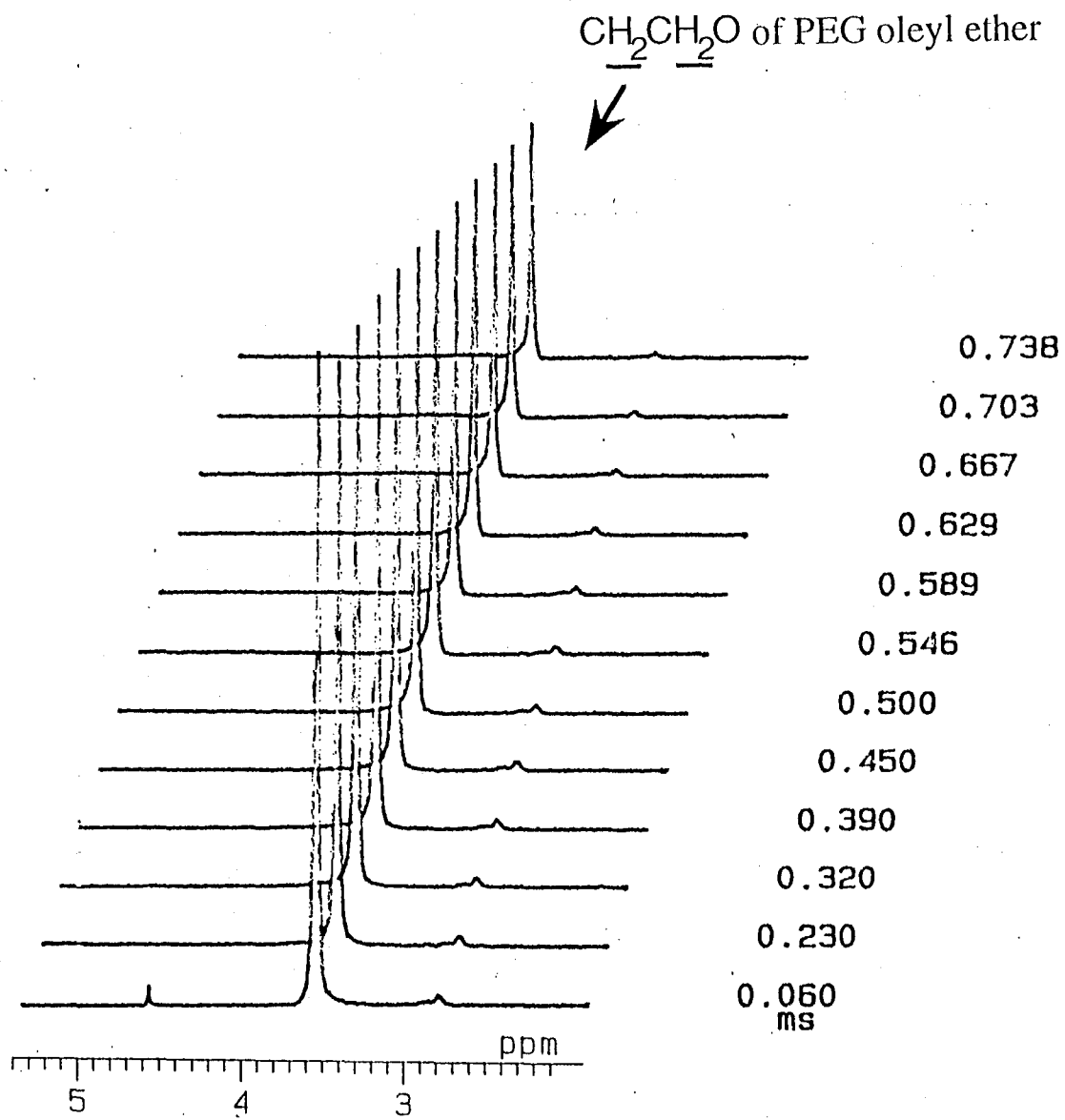


图 5-4 Spin-echo  $^1\text{H}$  NMR spectra of SIA-DMAA gel with the degree of swelling  $Q=78.1$  containing PEG oleyl ether with  $M_w=1200$  as probe polymer and HDO as solvent by varying field gradient pulse duration ( $\delta$ ).

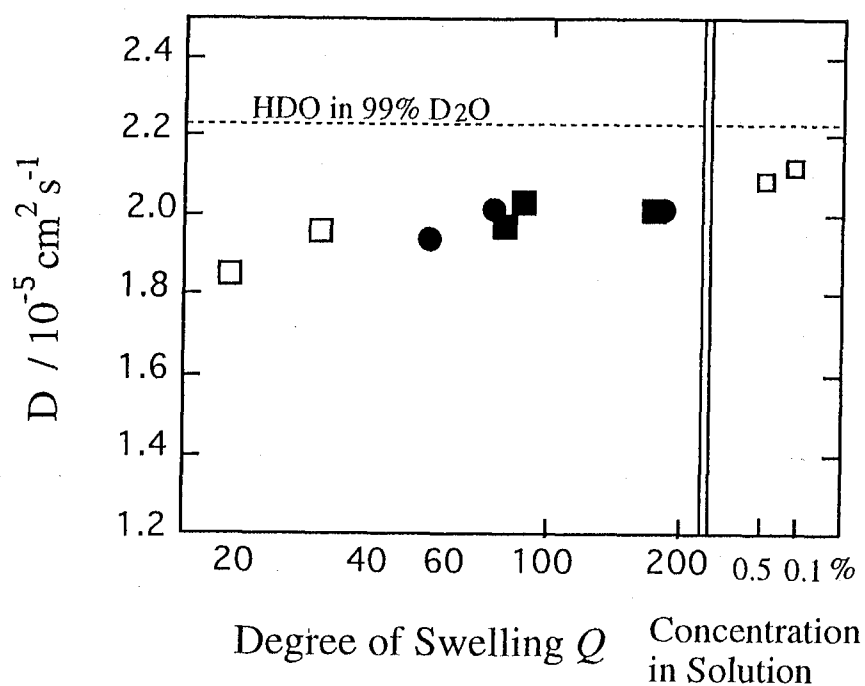


图 5-5 Dependence of the diffusion coefficient of water molecule ( $D_{HDO}$ ) on the degree of swelling ( $Q$ ) in a PDMAA gel containing PEG oleyl ether with  $M_w$  of 1200 (□), in a SIA-DMAA gel containing PEG with  $M_w$  of 1500 (●), in a SIA-DMAA gel containing PEG oleyl ether with  $M_w$  of 1200 (■) and in solution containing PEG oleyl ether with  $M_w$  of 1200 (□) at 303K.

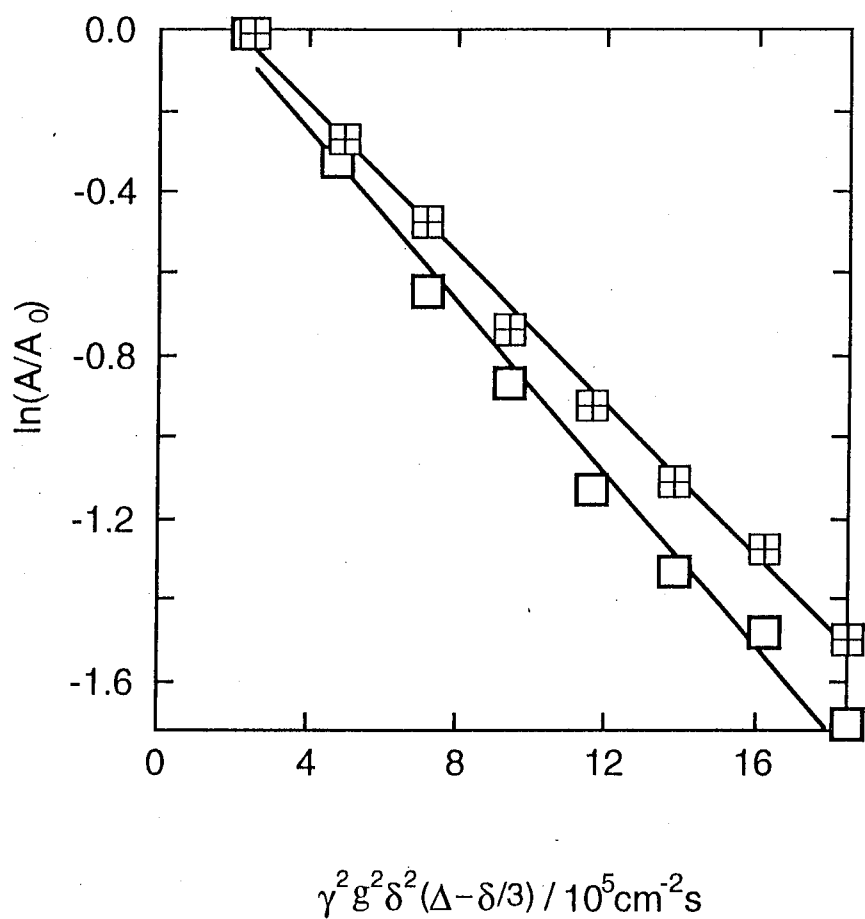


图 5-6 Diffusional spin-echo attenuation of PEG oleyl ether in PDMAA gel with the degree of swelling  $Q=19$  ( $\square$ ) and with  $Q=30$  ( $\boxplus$ ).

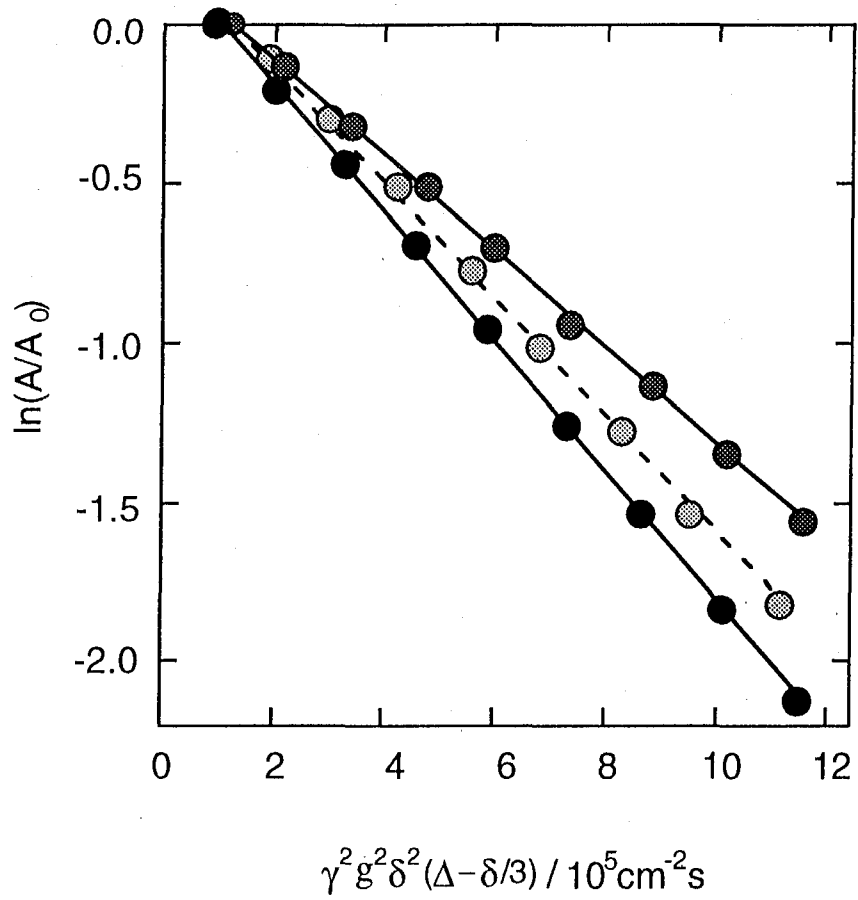


图 5-7 Diffusional spin-echo attenuation of PEG in SIA-DMAA gel with  $Q=74$  (○), with  $Q=53$  (◐), and with  $Q=177$  (●) (b).

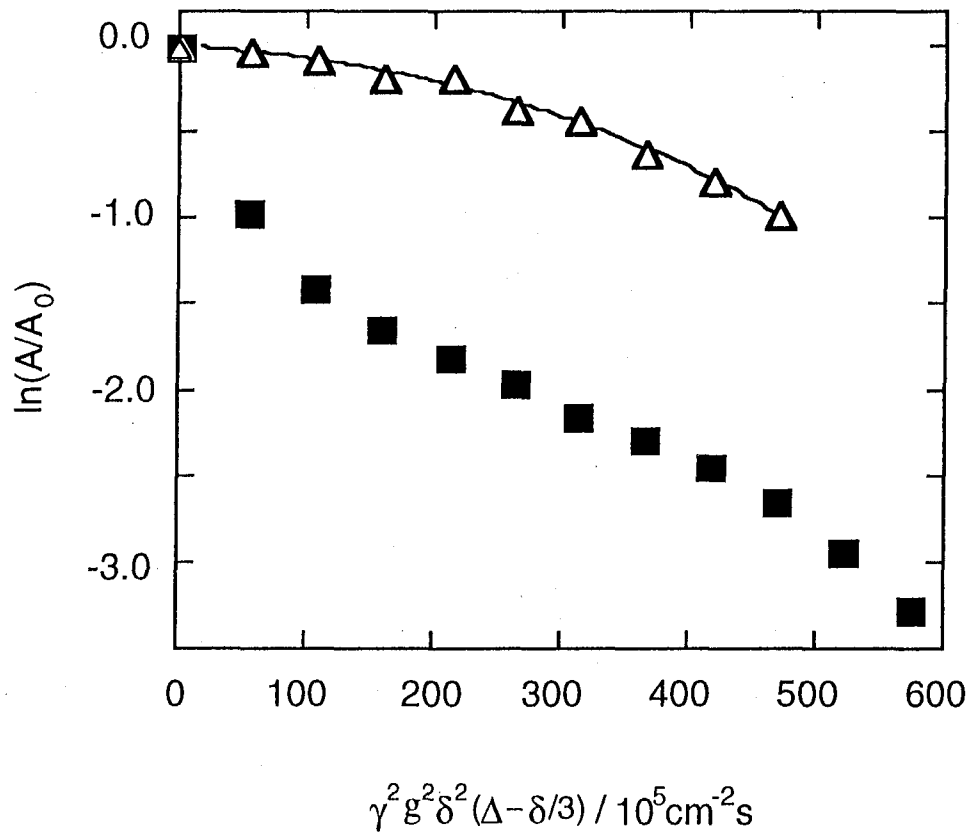


图 5-8 Diffusional spin-echo attenuation of PEG oleyl ether (■) and CH<sub>3</sub> of DMAA (△) in SIA-DMAA gel with the degree of swelling  $Q=169$ .

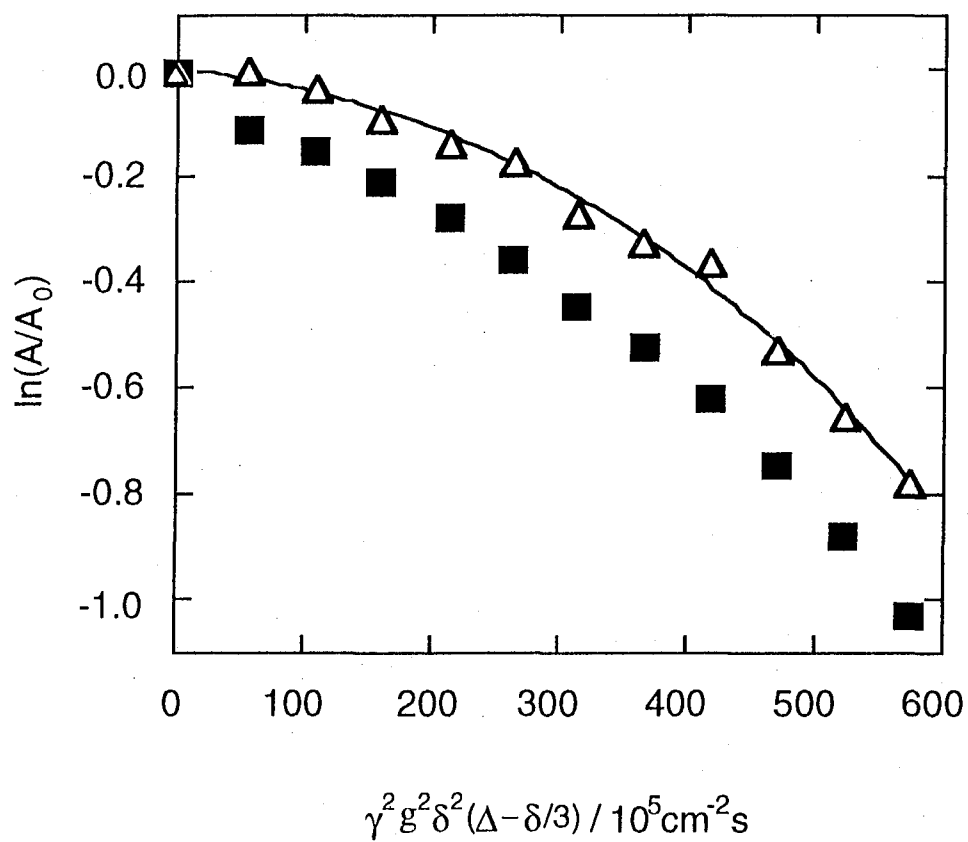


图 5-9 Diffusional spin-echo attenuation of PEG oleyl ether (■) and CH<sub>3</sub> of DMAA (△) in SIA-DMAA gel with the degree of swelling with  $Q=78$ .

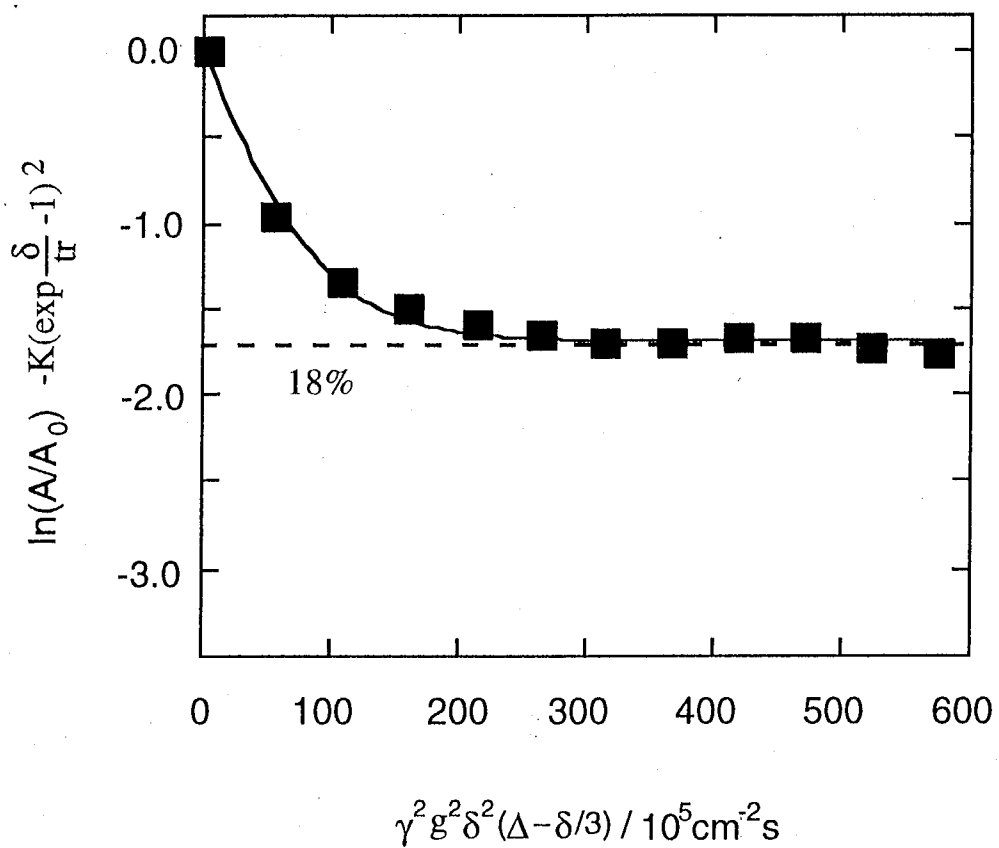


图 5-10 Diffusional spin-echo attenuation of PEG oleyl ether in SIA-DMAA gel with the degree of swelling  $Q=169$  corrected by using eq. (5-2).



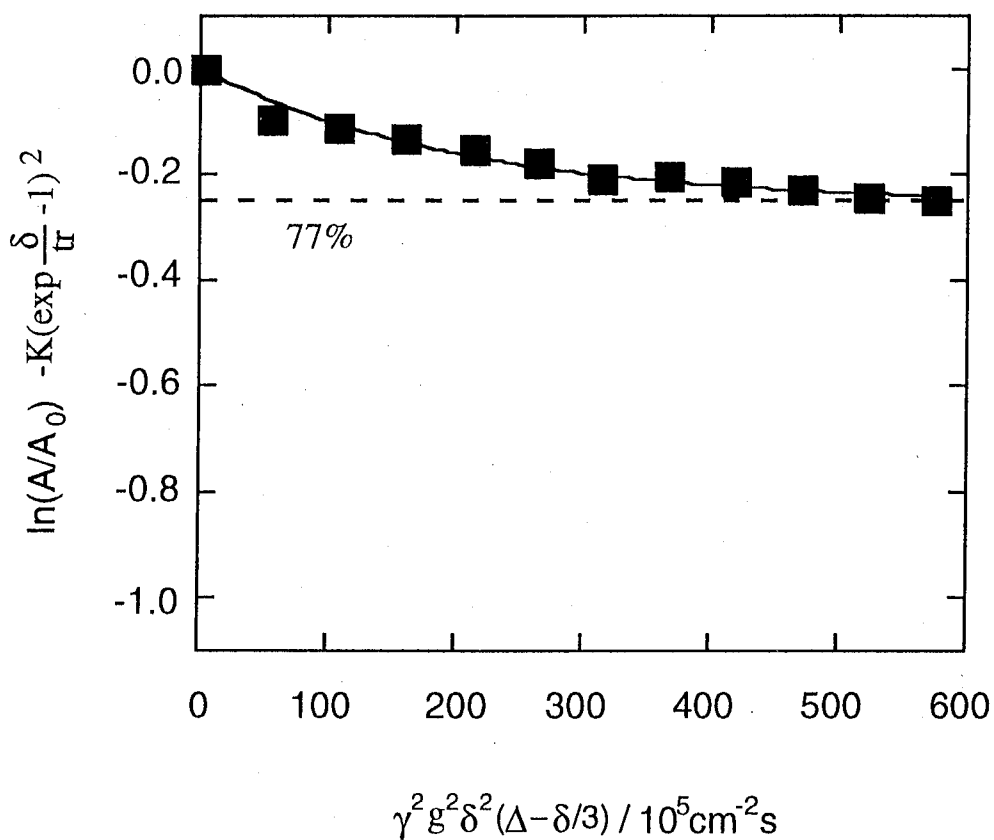


图 5-11 Diffusional spin-echo attenuation of PEG oleyl ether in SIA-DMAA gel with the degree of swelling  $Q=78$  corrected by using eq. (5-2).

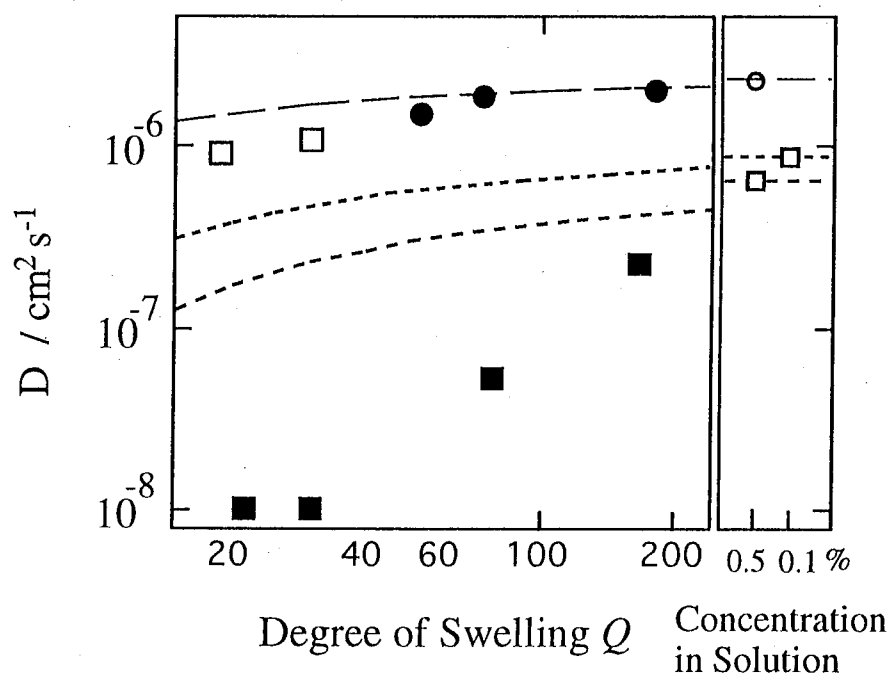


图 5-12 (a) Plots of the diffusion coefficient ( $D$ ) for PEG oleyl ether with  $M_w$  of 1200 in PDMAA gel( $\square$ ), for PEG with  $M_w$  of 1500 in a SIA-DMAA gel( $\bullet$ ), for PEG oleyl ether with  $M_w$  of 1200 in a SIA-DMAA gel( $\blacksquare$ ) against the degree of swelling  $Q$  at 303K. The dashed lines are calculated by using eq. (5-3) for PEG with  $M_w=1200$  (.....) and for micell of PEG oleyl ether with  $D = 5.45 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  in solution(- - -). (b) Plots of the diffusion coefficient ( $D$ ) for PEG with  $M_w$  of 1500 ( $\circ$ ) and for PEG oleyl ether with  $M_w$  of 1200 ( $\square$ ) in solution against the degree of swelling  $Q$  at 303K.

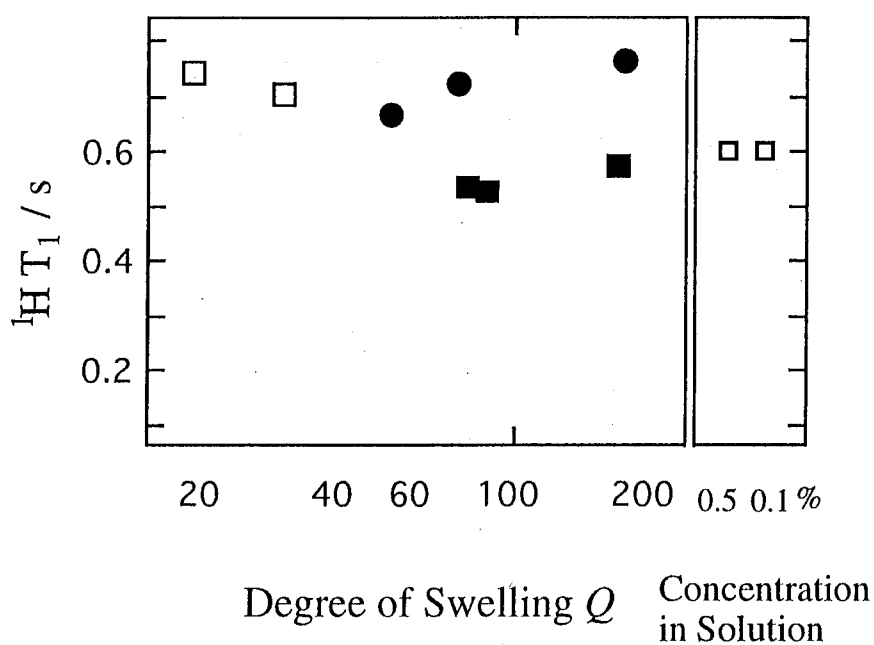


图 5-13 (a) Plots of  $^1\text{H } T_1$  for PEG oleyl ether with  $M_w$  of 1200 in PDMAA gel( $\square$ ), for PEG with  $M_w$  of 1500 in a SIA-DMAA gel( $\bullet$ ), and for PEG oleyl ether with  $M_w$  of 1200 in a SIA-DMAA gel( $\blacksquare$ ). (b) Plots of  $^1\text{H } T_1$  for PEG oleyl ether with  $M_w$  of 1200 ( $\square$ ) in solution against the concentration at 303K.

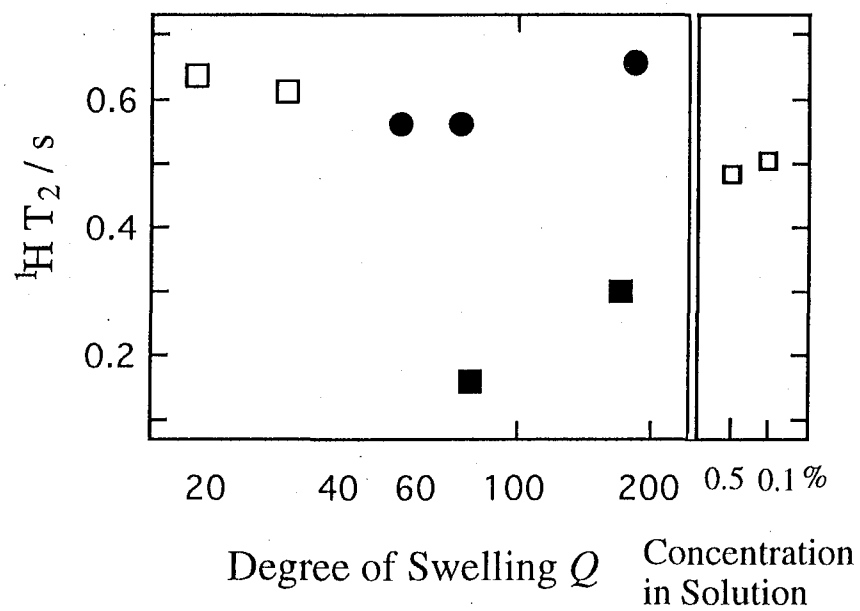


图 5-14 (a) Plots of  $^1\text{H } T_2$  for PEG oleyl ether with  $M_w$  of 1200 in PDMAA gel(□), for PEG with  $M_w$  of 1500 in a SIA-DMAA gel(●), and for PEG oleyl ether with  $M_w$  of 1200 in a SIA-DMAA gel(■). (b) Plots of  $^1\text{H } T_2$  for PEG oleyl ether with  $M_w$  of 1200 (□) in solution against the concentration at 303K.

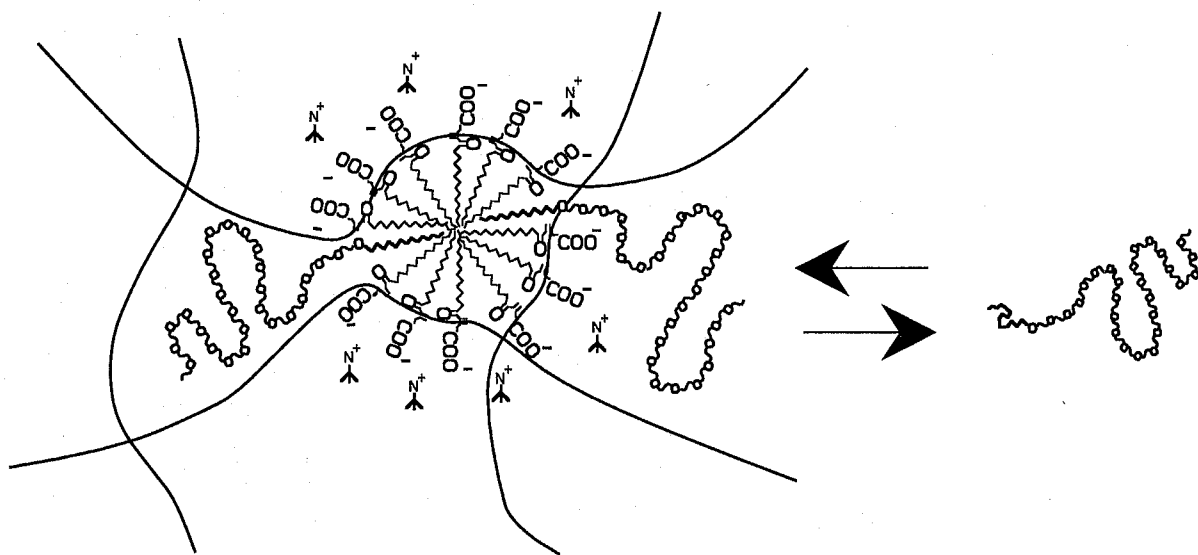


图 4-12 Possible structure of SIA-DMAA copolymer gel with PEG oleyl ether

## 第6章 総括

第1章では、この研究の背景と目的について述べた。付録として、動的光散乱法や強制レーラー散乱法などのNMR法以外によるゲル内物質の拡散係数の測定方法について解説し、特徴を述べた。

第2章では、本研究において用いられる、拡散係数、 $T_1$ 、 $T_2$ の測定方法について詳しく解説し、これらがすべて、核の集団の磁化の減衰を現象論的に見た場合の時定数になっていることを示した。また、得られた実験結果の解析方法についても述べた。

第3章では、網目鎖高分子とプローブ高分子との間の相互作用が溶媒の動きに対して立体的障害として働くことによる流体力学的相互作用が主であり、他に特別な相互作用が無い場合の、溶媒およびプローブ高分子の運動性について、拡散係数の測定結果を通して考察した。その結果、広い膨潤度の範囲にわたって溶媒の拡散係数の変化の挙動を自由体積モデルによって説明することができた。また、プローブ高分子の拡散係数は $D/D_0 = \exp(-\kappa R)$ によって表わすことができた。この時、PDMAAゲルの高分子網目鎖に対しては $\kappa^{-1} \sim Q^{0.71} = c^{-0.71}$ であった。付録では、溶媒の運動性の濃度依存性を表わす自由体積理論の解説と、高分子ゲル内のプローブ高分子の拡散運動に関する理論の説明を行った。

第4章では網目鎖高分子とプローブ高分子との間にカルボキシル基とエーテル基の酸素原子との間の水素結合による相互作用がある場合の溶媒、プローブ高分子、高分子網目鎖の運動性を拡散係数、 $T_2$ 及び高分解能 $^{13}\text{C}$  NMRの測定結果を通して考察した。カルボキシル基を含む網目鎖高分子と、プローブ高分子であるポリエチレングリコール (PEG) が、高分子-高分子コンプレックスを形成する機構について、結合と解離を繰り返す網目鎖中のカルボキシル基とPEGのエーテル基の酸素原子との間の少しの量の水素結合によって安定化されている、と推定できた。付録では、重溶媒中におけるプローブポリマーの緩和機構について考察し、重溶媒のD核との双極子-双極子相互作用は相対的に小さいので、分子内のプロトン間の双極子-双極子相互作用が支配的な緩和機構となり、そのために、緩和時間がセグメントスケール

での運動性を反映することを示した。

第5章では、網目鎖高分子とプローブ高分子の両方に長鎖アルキル鎖含有させ、それらとの間に疎水性相互作用が働く系について、溶媒、プローブ高分子、高分子網目鎖の運動性を拡散係数、 $T_1$  及び  $T_2$  の測定結果を通して考察した。この系では、疎水基を持つプローブ高分子の並進運動は網目鎖高分子に疎水基を持つゲル中において著しく抑制されるが、セグメントスケールの運動においては極端には抑制されないことが示唆された。

以上述べたように、高分子ゲル内のプローブ高分子の運動性について、NMR法による拡散係数測定からは分子全体の並進運動について明らかになり、緩和時間測定からは、セグメントスケールでの運動性についての知見が得られる。また、これらの結果を比べることにより、より詳細にプローブ高分子の運動性とゲルの構造について議論することができる。さらに、このようなプローブ高分子の運動性の詳細な挙動を明らかにすることにより、プローブ高分子と網目鎖高分子との間の高分子-高分子間相互作用について考察することができる。特に、NMR法は網目鎖高分子とプローブ高分子が強い相互作用を持ち、複雑な形態をとる系についても、その運動性を詳細に検討することができるので、このような高分子-高分子相互作用を研究する上で有力な手段である。

## 謝辞

3年前に笑顔で研究室に迎かえ入れて下さってから、本研究の遂行はもとより、研究生活全般にわたり、終始、暖かいご指導とご助言を頂きました本学高分子工学科安藤勲教授に心から感謝いたします。

ご多忙にもかかわらず論文審査をお引き受けください、また、有意義な討論とご助言を頂きました高分子工学科の福富元教授、野瀬卓平教授、渡辺順次教授、有機材料工学科の谷岡明彦助教授に深く感謝いたします。

研究活動全般において、ご指導とご助言を頂きました安藤慎治助教授、黒子弘道博士に深く感謝いたします。

研究室での生活が快適で楽しいものであるよう、心づかいと協力を頂いた安藤研究室の皆様心から感謝いたします。

経済的な不自由と不安の中、私の勝手な決断を認め、心と体の健康を支えてくれた愛妻一江には、労を慰し、深く感謝する。

最後に、チャレンヂと不撓の精神を残してくれた父良真に感謝の気持ちを伝えたい。

平成 9年3月 松川 真吾