

感熱性高分子水溶液の表面張力

維工業指導所

染色部 小祝 和彦

1. 緒言

高分子化合物の中には水溶液状態において熱的刺激に対しある特定の温度（相転移温度）で構成変化が起こり、その温度以上では白濁し、以下では溶解するという特別な挙動を示す感熱性高分子と呼ばれる化合物がある。これらは近年、増粘剤、生体モデル等への活用が研究されている。

つくば市にある工業技術院繊維高分子材料研究所においても新たな機能性高分子の開発をめざし、同種の感熱性挙動を示す各種のポリアクリルアミド誘導体が合成されている。しかし、これらの感熱性高分子については新規高分子であることから相転移の原因をはじめ、まだわからないことが多くある。このため今回の研究において、繊維高分子材料研究所で合成された感熱性高分子の一種を用い相転移温度前後での表面張力を測定しその物性の一部を明らかにするとともに、表面張力と相転移構造モデルとの関連を検討した。

なお、本研究は中小企業事業団の中小企業技術指導員養成課程 6 ヶ月コースのなかで、繊維高分子材料研究所において実習として行ったものである。

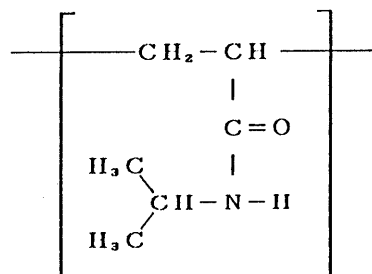
2. 実験方法

2.1 感熱性高分子水溶液

感熱性高分子は、繊維高分子材料研究所で合成、分離、精製された相転移温度 31°C のポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）（以下では PNIPAM と略称する）を用いた。

そのうち分子量が 60 万 (PNIPAM-A4)、150 万 (PNIPAM-A3)、620 万 (PNIPAM-AIH) の 3 種類について、0.25、0.5、0.75、1.0 W/V% 水溶液を調整し、試験溶液として使用した。PNIPAM 水溶液は、相転移温度以下では無色透明を、相転移温度以上では白濁状態を示す。

また、比較のための高分子として PNIPAM と基本構造が同じポリアクリルアミド（以下では PAA と略称する）1.0 W/V% 水溶液を用いた。なお、PAA は感熱挙動は示さない。



2.2 測定試料

表面張力測定用試料として、白金板（以下Pt板と略称する）、ポリテトラフルオロエチレン丸棒（PTFE）、ポリエチレン丸棒（PE）、ポリオキシメチレン丸棒（POM）、ポリプロピレン丸棒（PP）を使用した。

2.3 表面張力測定法

表面張力測定には、Wilhelmy法を応用したレスカ社製エレクトロ表面張力計を用いた。

Wilhelmy法とは金属板などの試料を液体中に浸し、そのときに生じる表面張力と浮力の合力を測ることにより、その液体の表面張力または接触角を求める方法である。

液体の表面張力（ r ）及び接触角（ θ ）と測定される力（ F ）との関係は図1のとおりである。

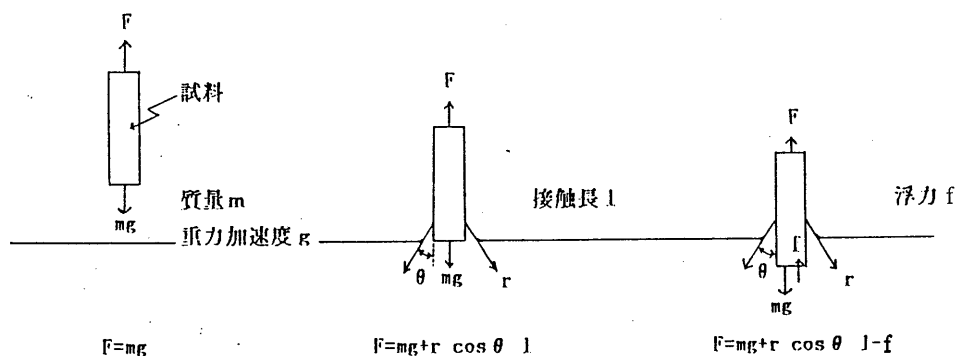


図1 $r - \theta - F$ の関係

また、表面張力実験装置の構成は図2のとおりである。

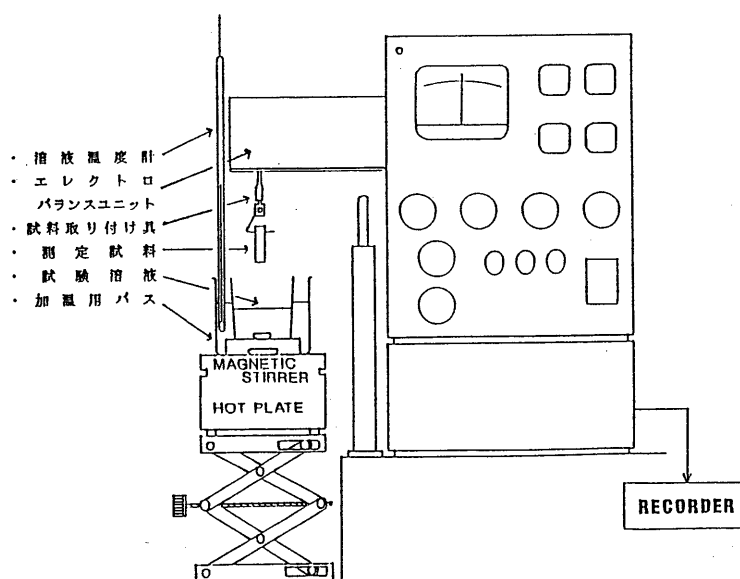


図2 表面張力実験装置

3. 結果及び考察

実験時における試料-液体の接触状態と測定値は、モデル的には図3のような関係にある。それぞれの試料についての測定データを解析し、検討した結果は次のとおりである。

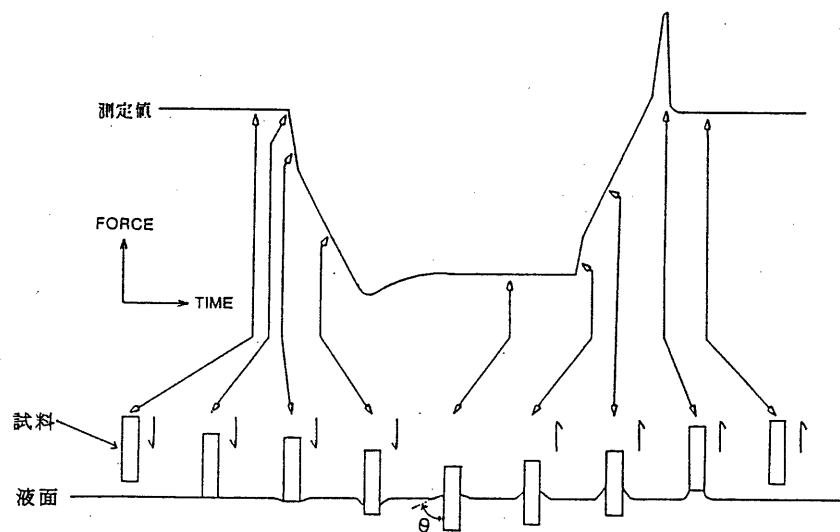


図3 試料・液体接触状態と測定値の関係モデル図

3.1 PNI PAM 水溶液の Pt 板による表面張力

Pt 板の表面張力 r_s と PNIPAM 水溶液の表面張力 r_l は、 $r_s \gg r_l$ という大小関係にあることからその接触角はゼロ度になると考えられる。これより Pt 板を用いて、相転移温度前後の PNIPAM 水溶液の表面張力を求めた。その結果は図4のとおりである。なお、比較として PAA 水溶液の値もあわせて載せる。

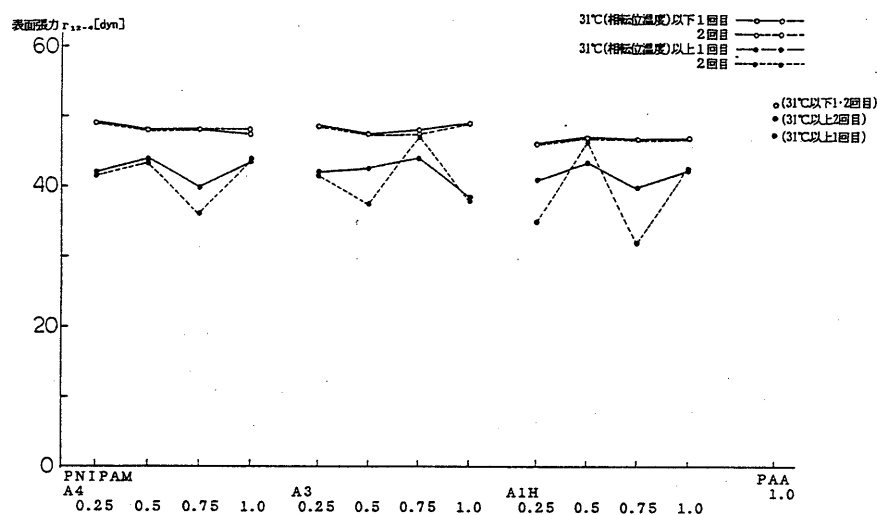


図4 PNIPAM-Pt 表面張力

31°C以下での表面張力は、PNIPAM水溶液が約48dyn/cm、PAA水溶液が約52dyn/cmとの値が得られた。

PNIPAM、PAAの表面張力がH₂O（文献値72～73dyn/cm）にくらべ著しく小さいのは、両高分子が疎水性部分と親水性部分の両方を分子内にあわせ持っていることによって生じる界面活性的性質によるものである。さらにPNIPAMがPAAよりもわずかに小さい値なのは、分子構造的に見てPNIPAMがPAAより疎水性—親水性部分の能力差が少し大きいと判断され、結果として界面活性能力が少し大きいためだと考えられる。

31°C以上での表面張力は、PNIPAM水溶液が約42dyn/cm、PAA水溶液が約48dyn/cmとの値が得られた。

31°C以下のときの表面張力にくらべPNIPAMが6dyn、PAAで4dynの低下が見られた。このうちPAAの4dynの低下は水分子とPAA分子の温度上昇に伴う熱運動増加に起因すると考えられる。これよりPAAと類似の分子構造を持つPNIPAMにも同様の低下効果があると考えられるので、31°C以上でもPNIPAMの界面活性能力が変わらなければ2dynがPNIPAM相転移の立体構造変化に起因する表面張力低下量と判断してもよいと思われる。

しかし現在考えられている相転移後の構造モデルは疎水基を外側に向けた球状の特殊な構造であり、このモデルから考えて相転移温度以上では分子内にある親水基部分が外部から遮断された構造になる。このため、この立体的原因によりPNIPAMの界面活性能力はほとんど無くなると予想される。よって、31°C以上のときの相転移後の立体構造に起因するPNIPAMの表面張力低下効果は、約26dynに相当すると考えられる。この低下効果が現われる原因は、相転移温度以上での粘性増加からわかるように相転移後の特異の立体構造になることでPNIPAM分子の占める体積が増えること、かつ大きな体積を占めるにいたった分子が同時に非親水性になることで周囲の水分子の配列が大きく乱されるためと考えられる。

3.2 PNIPAM水溶液のPTFEに対する濡れ特性

PNIPAM水溶液のPTFE表面に対する影響を各接触角を調べることで解明を試みた。結果は図5 [PNIPAM—PTFE 前進接触角, 接触角, 後退接触角] のとおりであった。なお、比較としてPAA水溶液、H₂Oの値もあわせて載せる。

この結果の中で特にきわだっているのが前進接触角の測定1回目と2回目における変化である。このような驚くべき現象を示す原因は、相転移温度の前後に関係がないこと、PAAとはまったく異なる挙動を示すが、表面張力はPNIPAM水溶液とPAA水溶液ではあまり変わらないこと、構造的にPAAとPNIPAMはイソプロピル基の有無しか変わらないことなどから、感熱性挙動を示す大きな原因にもなっている疎水基部分が特に重要な役割を担っていると予想される。

また、PNIPAMは相転移温度以下ではある程度自由に動ける線状分子構造で水溶性であるのに対し、相転移温度以上ではPNIPAM分子がなんらかの原因で構造変化を起こし疎水基を外側に向けた球状の

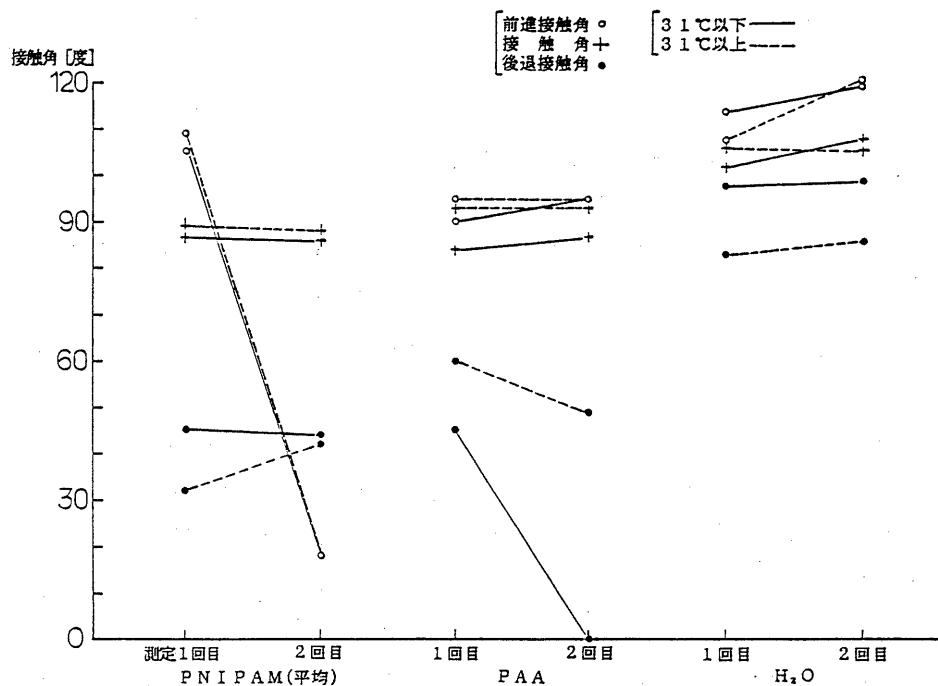


図5 PNIPAM-PTFE 前進接触角, 接触角, 後退接触角

特殊な構造になるモデルが提案されており, 性質は非水溶性になるとともに水溶液は白濁現象を起こす。これらのことから前進接触角に大きな変化をもたらす原因として, 図6のようなモデルを考えた。

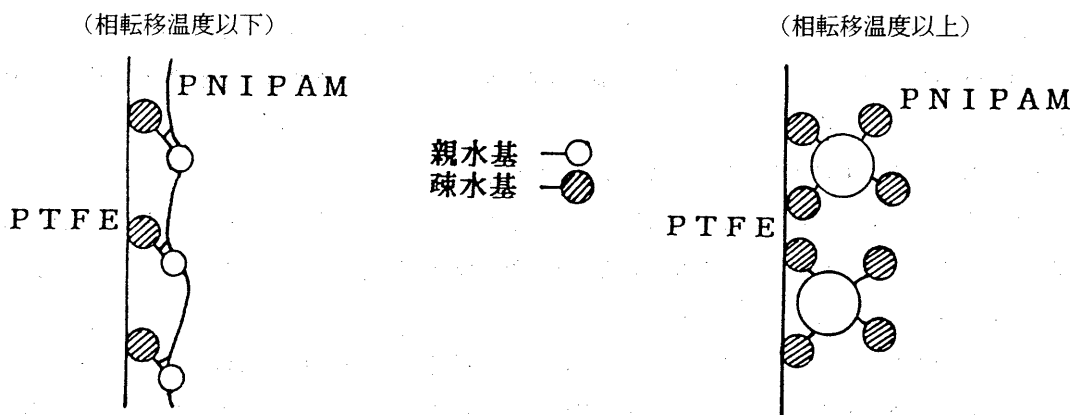


図6 前進接触角に変化をもたらす原因のモデル

相転移温度以下ではPNIPAM分子の疎水基がPTFE表面に配向, 吸着することでPTFE表面にPNIPAMをコーティングしたような状態に, 相転移温度以上でもPNIPAM分子の外側に向いて出ている疎水基によりPTFE表面に吸着し表面に分子層を形成した状態になることで, PTFE表面の性質を大きく変える。この結果として前進接触角に大きく変化が起こったと考えられる。

3.3 PNIPAM 水溶液の PE・POM・PP に対する濡れ特性

PTFE と同様に各試料と PNIPAM 水溶液の各接触角を測定した結果は図7 [PNIPAM-PE・POM, PP 前進接触角, 接触角, 後退接触角] のとおりであった。なお, 比較として PAA 水溶液の値もあわせて載せる。

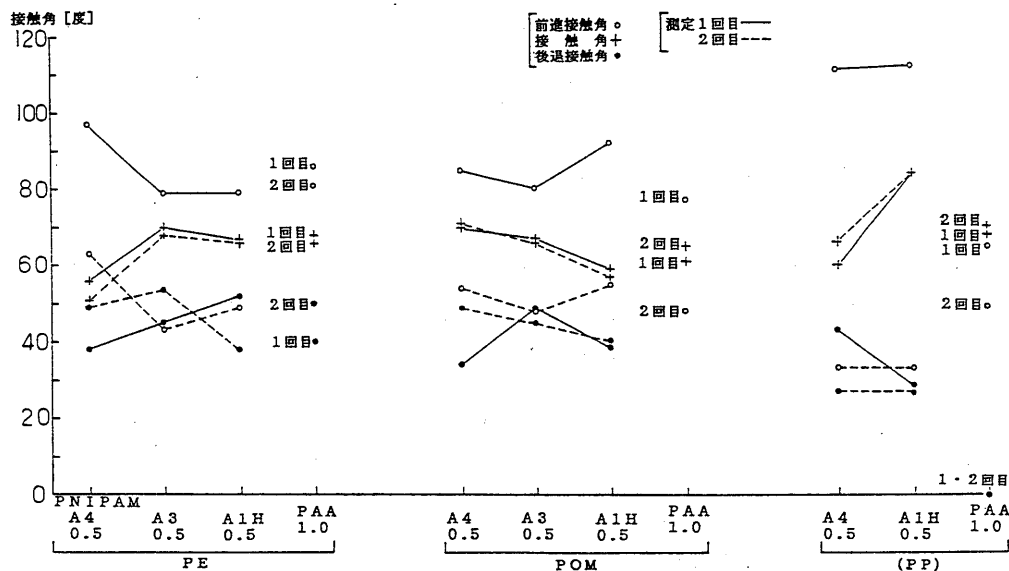


図7 PNIPAM-PE・POM・PP 前進接触角, 接触角, 後退接触角

PP は PTFE と同様にかなり強い疎水の性質を持っており, 従来 PTFE と同じく表面を濡らす物質はほとんど知られていなかった。今回 PNIPAM に対する濡れ特性を調べた結果, PP も PTFE 同様前進接触角の変化に表れているように表面の濡れ性が大きく変化し濡れることがわかった。

また, PP ほどではないがやはり疎水の性質を持つ PE も PTFE や PP より小さい前進接触角に変化が表れ, 表面の濡れ特性が変わったことを示している。

これら PP, PE の濡れ特性を変えた原因は, PP, PE 表面の化学的性質から見て PTFE と同一であると考えられる。

一方, POM 試料でも PNIPAM 水溶液に対し他の試料と同様の变化を示しているが, PAA でもほぼ同じような変化が表われているのが他の試料と大きくことなる。原因は, POM の構成原子として酸素が入っているためと考えられ, 結果として酸素原子と PAA との相互作用により PAA にも PNIPAM と同様の濡れ性変化を起こさせる。

4. 結 言

感熱性高分子水溶液の相転移温度前後における表面張力を調べ, かつ相転移構造モデルとの関連づけを目的とした今回の研究において次のような結論を得た。

- 1) PNI PAM 水溶液の相転移温度以下における表面張力は、約 48dyn/cm と算出された。

当水溶液の表面張力が水にくらべ著しく小さいのは、主に PNIPAM が持つ界面活性的性質によるものと考えられる。

- 2) PNIPAM 水溶液の相転移温度以上における表面張力は、約 42dyn/cm と算出された。

当水溶液の表面張力が水にくらべ著しく小さいのは、主に PNI PAM が相転移温度以上で特異的構造をとることにより水分子の配列が大きく乱されるためによるものと考えられる。

- 3) PNIPAM 水溶液は相転移温度の前後にかかわりなく、他の物質には見られない PTFE の濡れ特性を変化させるという特別な性質があることがわかった。

これは主に、PNIPAM が大きく疎水基を持つことに代表される特異的立体構造の結果として PTFE 表面に分子層を形成するためと考えられる。

- 4) PNIPAM 水溶液には PTFE と同様の疎水的性質を持つ PP や PE の濡れ特性も変化させる性質があることがわかった。これらのことから、PNIPAM 水溶液は疎水的性質を持つ多くの材料表面の濡れ特性を変化させることが可能と考えられる。

- 5) PAA 水溶液の表面張力は、31°C以下では約 52dyn/cm, 31°C以上では約 48dyn/cm と算出された。当水溶液の表面張力が水にくらべ小さいのは、主に PAA の持つ界面活性性質によるものと考えられる。

また、今回の研究結果から感熱性高分子が高分子素材への印刷や接着などでの表面処理剤として、応用も期待できることがわかった。

おわりに、本研究をすすめるにあたりたいへん御多忙にもかかわらず終始懇切丁寧な御指導をしてくださった、繊維高分子材料研究所素材合成部 藤重主任研究官にあらためて厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 佐々木信博：材料技術. , vol 5, No.6, P18 (1987)
- 2) 白石 誠：高分子加工. , vol 37, No.7, P25 (1988)
- 3) L. Smith, C. Doyle, D. E. Gre9onis and J. D. Andrede, J. APPL. Polym. Sci. , 27, 1269 (1982)