

イオン性高分子のダイラタント特性に関する研究

化学技術部 材料化学チーム 武 田 理 香

津留崎 恭 一

ハイモ株式会社 本 多 剛

若 月 将 吾

せん断を加えることで粘度上昇するシェアシックニング或いはダイラタンシー性を示す物質は、低分子の分散系では様々な報告がある。筆者らは、カチオンとアニオンからなるイオン性高分子を混合して水に溶かすと、希薄溶液にもかかわらず著しいダイラタンシー性を示すことを報告した。この系は、せん断を加えると初期には水と同程度の低粘度であるが、時間がある程度経過すると突然、急激な粘度上昇を起こし半ゲル化状態となる。さらに、この半ゲル化状態を静置すると、元の低粘度状態に戻るという可逆性を有する。この系の特徴として、せん断を加えてから粘度上昇を起こすまでに一定の待ち時間 τ があることが挙げられる。本研究では、動的粘弾性測定によって τ の性質について詳細に調べた。振動数 ω を固定 ($\omega=10$ Hz) し歪 γ を変えながら τ を測定したところ、ある $\omega\gamma$ の値でべき的に発散した。ここでは、発散する $\omega\gamma$ の点を臨界せん断速度 $\dot{\gamma}_c$ として定義する。 $\dot{\gamma}_c$ は試料を調製してからの放置時間が長くなるにつれて大きくなり、5週間程度でほぼ一定の値 (2100 [1/s]) となった。このことから、この系が完全に平衡状態に達するには、ある程度の時間が必要であることが分かった。

キーワード：ダイラタンシー、イオン性高分子、シェアシックニング、粘度上昇、せん断速度

1 はじめに

流動体にせん断を加えることで粘度が上昇する現象を、シェアシックニングあるいはダイラタンシーと呼ぶ。シェアシックニング現象は、単純なレオロジー理論では説明することができず、多くの研究者によって様々なメカニズムが提案されている¹⁾。濃厚コロイド分散系（例えば、片栗粉ペースト）の場合、古くはせん断による系の膨潤効果が原因とする理論がレイノルズによって提案されたが²⁾、最近ではジャミング転移と関連付けて説明されている³⁾。また、両末端に会合基を持つテレケリック会合高分子溶液の場合は、高せん断によって架橋点を繋ぐ鎖の伸長効果によりシェアシックニングを引き起こすことが知られている⁴⁾。

筆者らは、カチオンとアニオンからなるイオン性高分子を水に溶かしたときに、この系が強いダイラタンシー性を示すことを報告した^{5)~8)}。図1に、バイアル瓶に溶液を入れて振とうしたときの粘度変化を示す。このときの水に対する高分子成分の重量分率は、高々0.1~0.3パーセントであり、絡み合いがほとんど起きない希薄領域である。粘

度でみると、静置状態では水と同程度であるが、振とう後では半ゲル化状態となるまで上昇する。また、一般的なダイラタント流体は外力を除くと直ちに流動化するのに対し、この系は数分間ゲル化状態を保った後に元の低粘度状態に戻る。低粘度に戻った後に、再度、振とうすると再びゲル化する。このような例はこれまで報告がなく、新規なシェアシックニングを示す系と考えられる。

図2に、振動数を10 [Hz]、歪量を200 [%]としたときの複素粘度 η^* の時間変化を示す。測定を開始してから220秒後から η^* が急激に立ち上がり、半ゲル化が起きたことが分かる。粘度上昇を起こすまでに一定の待ち時間があることが、この系の大きな特徴である。ここでは、待ち時間を τ とする。

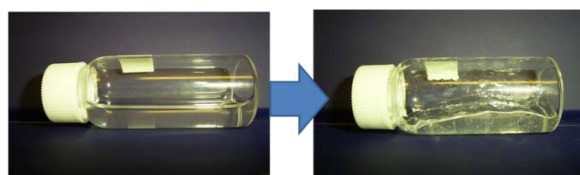


図1 振とうする前（左）と後（右）の粘度変化の様子

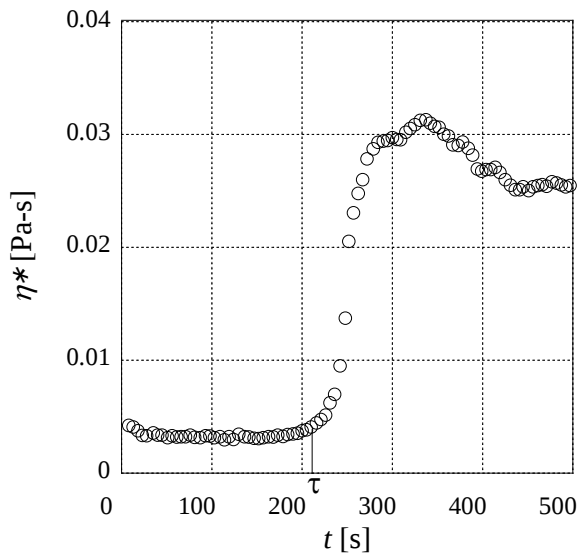


図2 複素粘度 η^* の時間変化

本研究では、動的粘弾性測定を用いて、 τ の物理特性を特徴付けることを試みる。 τ を調べる理由は、この系がシェアシックニングを起こすメカニズムを探る上で、重要な因子となり得るためである。また、この材料を増粘剤、衝撃吸収材などの工業製品として応用する際には、 τ が製品性能に直結すると考えられる。

これまでの研究で、せん断速度が十分大きければ、測定開始からすぐに粘度上昇を起こし、逆にせん断速度が十分小さいと今度は測定時間の範囲では粘度上昇を起こさないことが分かっている^{7,9)}。さらに、文献8では、振動数 ω と歪量 γ を様々に変えて動的粘弾性測定を行うと、 τ はせん断速度に相当する $\omega\gamma$ のみにほぼ依存し、ある $\omega\gamma$ の点で発散しているようにみえることを報告した。つまり、この系にはシェアシックニングを起こすせん断速度の閾値が存在すると考えられる。

今回の測定では、 ω を固定して γ を変えながら τ のせん断速度依存性を調べる。この理由は、考えるパラメタを1つに絞ることで、存在するかもしれない僅かな振動数依存性を無くし、より正確にせん断速度の閾値を特定するためである。実は、今回の研究で、試料を調製してから測定するまでの放置時間によって閾値が変化することが分かった。大まかにいえば、放置時間が長くなるにつれて、閾値は大きくなる。これは、溶液中における高分子の分散状態が安定するまで、ある程度の時間を必要とすることを意味する。製品化を考える上で、シェアシックニング性能が安定するまでに必要な時間を知ることは大変重要である。

2 実験方法

2. 1 試料の調製

カチオン性高分子は、カチオンモノマーである 2-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド (MW 207) を常法により水溶液重合して得た。アニオン性高分子は、アクリル酸 (MW 72) 3%とアクリルアミド (MW 71) 97%を常法により水溶液重合して得た。

ここで、カチオン性高分子は全てカチオン性基をもつモノマーが連なっているのに対して、アニオン性高分子はアニオン性基とノニオン性基をもつモノマーがランダムにつながった共重合体となっていることが重要である。図3に、両者の模式図を示す。カチオン性高分子はカチオン性基を表す薄い灰色の丸の連なり、アニオン性高分子はアニオン性基を示す黒丸とノニオン性基のモノマーを表す白丸の共重合体で描かれている。今回合成したカチオン性高分子の分子量は 70 万から 80 万程度、アニオン性高分子の分子量は 150 万程度であり、カチオン性高分子はアニオン性高分子の半分程度の長さとなる。また、組成から計算すると、1 分子あたりに含まれるカチオン性高分子のカチオン性基はアニオン性高分子の 6 倍程度となる。後述するが、両者の鎖長と電荷密度に差をつけていることが、シェアシックニングを起こすメカニズムにとって非常に大切な点であると考えられる。

合成したカチオン性とアニオン性高分子を 1:4 の割合で水に溶解し、全体として 0.1%の水溶液とする。試料は、水溶液を調製してからスターラで 800 回転/分、10 分間攪拌する。測定は、最初に調製してから 1 週間毎に最大で 5 週間まで放置した試料について行う。

2. 2 粘弾性測定

動的粘弾性測定装置を使用して、複素粘度 (η^*) の時間変化を測定する。装置は、TA Instruments社製ARESを用いる。測定治具は直径 40mmのパラレルプレートを使用し、プレート間隔(Gap)は約 3mm、測定温度は 30℃とする。本研究では、 ω は 10[Hz]で固定とし、 γ を様々に変えて測定を行う。

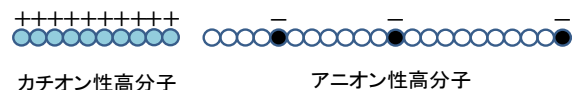


図3 カチオン性高分子とアニオン性高分子の模式図
カチオン性高分子はカチオン性基を持つモノマーのみであるのに対して、アニオン性高分子はアニオン性基をもつモノマー（黒丸）とノニオン性基（白丸）のモノマーがランダムに結合している。

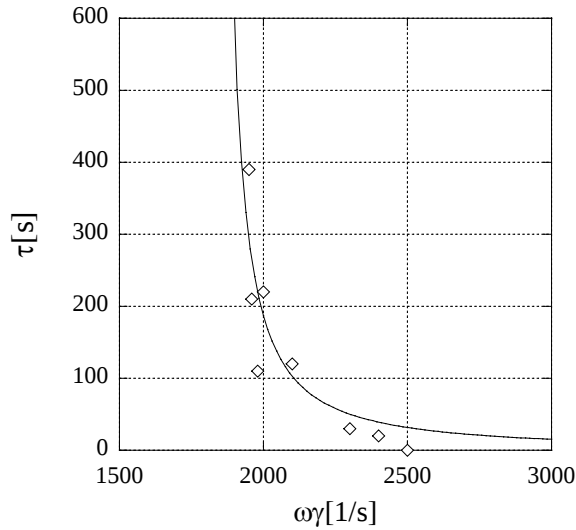


図4 調製後3週間放置した試料の τ と $\omega\gamma$ との関係
実線は(1)式でフィットした結果である。

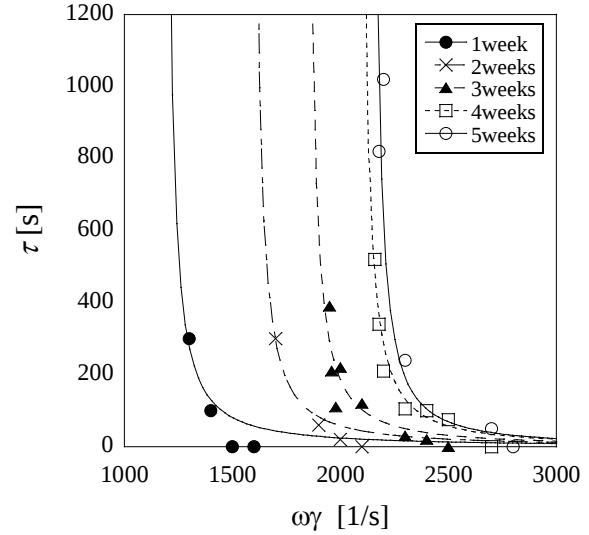


図5 攪拌してからの放置時間依存性

3 結果

3. 1 歪量依存性

図4に、調製してから3週間後の試料について、 γ を様々に変えて測定した時の τ の変化を示す。横軸は、せん断速度の次元をもつ $\omega\gamma$ をとった。 $\omega\gamma > 2500$ では、測定の開始直後から粘度上昇が始まる($\tau \rightarrow 0$)。 τ は、 $\omega\gamma < 2500$ となると急激に増加し、 $\omega\gamma$ のある点で発散しているように見える。そこで、次式によって τ をフィットした。

$$\tau = \frac{A}{(\omega\gamma - \dot{\gamma}_c)^\beta} \quad (1)$$

(1)式の定数項 A と指数 β は、実験結果と合うようにそれぞれ 1.5×10^5 と 1.4 に選んだ。しかしながら、これらの値が最適かどうかは実験データの点数が少なくばらつきも大きい分分からない。

$\dot{\gamma}_c$ は、粘度上昇を起こすために必要な最小のせん断速度と考えられ、ここでは臨界せん断速度と呼ぶことにする。

3. 2 試料放置時間による依存性

次に、試料の作製後に、放置する時間によって臨界せん断速度がどのように変わるかを調べる。図5に初期試料を調製してから1週間、2週間、3週間、4週間、5週間後における τ の $\omega\gamma$ 依存性を示す。時間が経つにつれて、 $\dot{\gamma}_c$ の値が大きくなる事が分かる。

表1に、(1)式でフィットした $\dot{\gamma}_c$ の最適値を放置時間毎に示す。 A と β は、全て 1.5×10^5 と 1.4 とした。図6に、 $\dot{\gamma}_c$ を放置時間毎にプロットする。 $\dot{\gamma}_c$ は、約5週間放置するとほぼ一定の値(約 $2100 [1/s]$)に落ち着くことが分かる。

表1 $\dot{\gamma}_c$ 値の放置時間による変化

[1/s]	1week	2weeks	3weeks	4weeks	5weeks
$\dot{\gamma}_c \times 10^3$	1.17	1.58	1.83	2.08	2.13
	± 0.02	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01

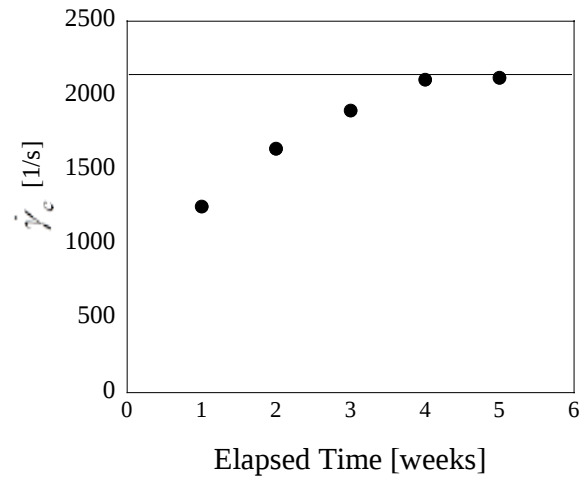


図6 臨界せん断速度の放置時間依存性

4 まとめと考察

イオン性高分子混合溶液のダイラタンシー特性を把握する為、動的粘弾性測定を行った。この結果、シェアシックニングを起こすまでの待ち時間 τ は、せん断速度に相当する $\omega\lambda$ に敏感に依存し、臨界せん断速度 $\dot{\gamma}_c$ 以下では発散する、つまり粘度上昇を起こさないことが分かった。 $\dot{\gamma}_c$ は、試料調製後の放置時間によって変化し、5週間程度経つとほぼ変わらなくなった。

シェアシックニングを起こすメカニズムについて、我々は次のようなことを考えている。水溶液中では、カチオン性高分子は、全てのモノマーがプラスに帯電しているために、自己の静電反発によって剛直な高分子として振る舞うことが期待される。一方、アニオン性高分子はマイナスと中性のモノマーがランダムに繋がっているために、自己反発力は弱く、柔軟なコイル状態に近いと考えられる。

せん断がないときには、電荷密度や溶液中の両高分子の比率から考えて、カチオン性高分子1分子当たり数分子（おそらく電荷的に安定な3から4分子）のアニオン性高分子がコイル状態で会合していると思われる。会合した分子は希薄条件で存在しているために、他の会合分子との絡み合いはほとんどない。従って、水溶液は水に近い低粘度状態となっていると考えられる（図7上図参照）。

せん断を加えると、柔軟なアニオン性高分子は引き延ばされる。一方、カチオン性高分子は剛直で鎖長も短いため、せん断がかかっても変形しない。このため、元の会合状態は壊され、カチオン性高分子1分子に対して1から2分子程度の引き延ばされたアニオン性高分子が会合するようになる。この結果、カチオン性高分子は一種の架橋材のように働き、見かけの鎖長が延長され絡み合いが生じる（図7下左図）あるいは一時的なネットワーク構造が形成される（図7下右図）ことによって、粘度上昇が起こる。

せん断力が無くなると、アニオン性高分子はエントロピー的に安定なコイル状態に戻ろうとする。よって、架橋点は、熱揺らぎによって有限の時間で切れ、イオン性高分子は元の電荷的に安定な会合状態に戻る。

ここで重要なことは、両イオン性高分子の電荷密度と鎖長が異なることである。両者とも全てのモノマーが帯電していると、静電相互作用によって多数の高分子が容易に会合して沈澱してしまうことが実験によって確認されている。逆に、両者とも中性モノマーを含むランダム共重合体とすると、せん断がかかった時の架橋を担う剛直な高分子がないため、ネットワークを形成することが出来ずにシェアシックニングを起こさない。つまり、剛直性を持つ高分

子と柔軟性を持つ高分子の共同現象によって、ダイラタント流体となると考えられる。

以上の推察は、粘度上昇を起こすために必要な待ち時間があることや臨界せん断速度の存在とも整合している。即ち、待ち時間 τ は会合状態の組み換えを起こすのに必要な時間であり、臨界せん断速度 $\dot{\gamma}_c$ は会合状態を壊すあるいはアニオン性高分子を引き延ばすために必要な最低のせん断速度と解釈することができる。

このことを実験的に確認するには、せん断をかけた状態で光散乱などの測定を行えば良いが、特殊な装置が必要となるため、今後の検討課題である。

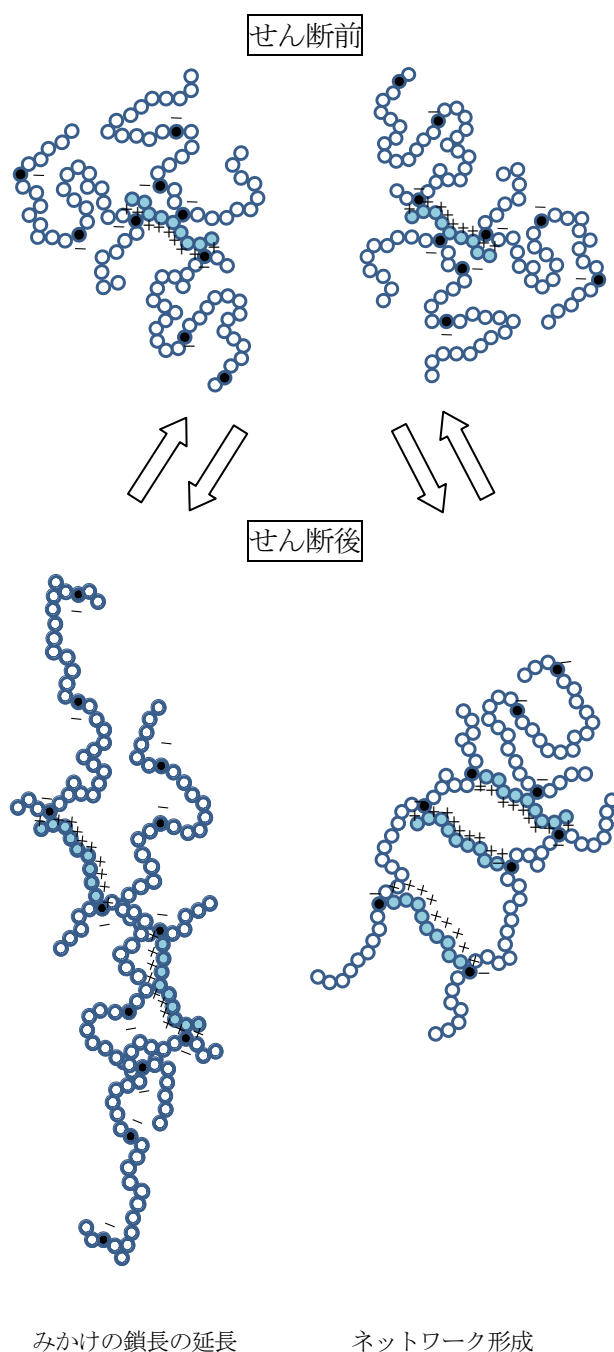


図7 シェアシックニングを起こすメカニズムの予想図

文献

- 1) N. J. Wagner and J. F. Brady; Physics Today, 62 (10), 27(2009).
- 2) O. Reynolds; Phil. Mag,**20**,469(1885).
- 3) M. E. Cates, M. D. Haw and C. B. Holmes; J. Phys. : Condens. Matter,**17**, S2517(2005).
- 4) I.Kaneda, T. Koga and F. Tanaka;Prog. Coll.Polym. Sci. ,136, 39 (2009).
- 5) 特開 2010-18660 ダイラタンシー性を誘起する水溶性ブロック状共重合体及びダイラタンシー性組成物.
- 6) 特開 2010-95636 水溶性イオン性高分子混合物からなるダイラタンシー性組成物.
- 7)本多, 武田 ;平成 21 年度ものづくり技術交流会要旨集,98 (2009).
- 8) 津留崎, 本多, 若月;田中豊一記念シンポジウム要旨集,5 (2010).

Study on Dilatant Properties of Aqueous Ionic Polymer Solution

Rika TAKEDA, Kyoichi TSURUSAKI, Go HONDA and Shogo WAKATSUKI

Recently, we have reported that dilute solutions of ionic polymer mixtures in water show remarkable viscous increase by shear stress, shear thickening. The mixture consists of anionic and cationic polymers where the ionic group density and the polymer length of the anionic polymers are lower and longer than those of the cationic polymers, respectively. Interestingly, the apparent viscosity of the polymer solution is transient, i.e., while we measure the viscosity at a constant shear rate, it suddenly increases at an induction time τ . Moreover, there exists a critical shear rate $\dot{\gamma}_c$ to induce the shear thickening. In this paper, we precisely investigated τ by the viscoelastic measurement under changing the strain γ at a constant frequency ω ($=10$ [Hz]). As a result, we found that τ diverges at a specific value of $\gamma\omega$, γ_c . The value of $\dot{\gamma}_c$ depends on elapsed time from when the sample of the polymer solution was prepared, and is shifted from 1000 [1/s] of an initial sample to 2100 [1/s] of 5 weeks later the sample. This means that the ionic polymers need a long time to reach the most stable state in water.