

化学反応速度論に基づくダイラタンシー性ポリイオンコンプレックス水溶液の過渡的ゲル化理論

津留崎 恭一, 武田 理香 (化学技術部 材料化学グループ)

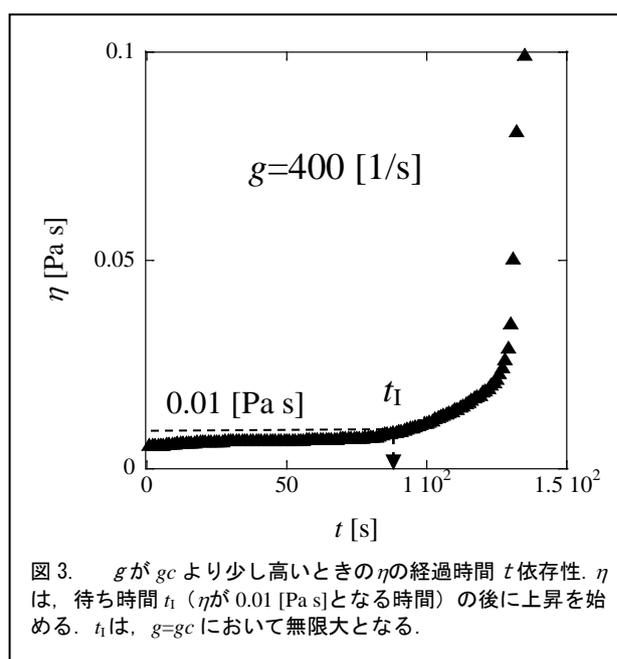
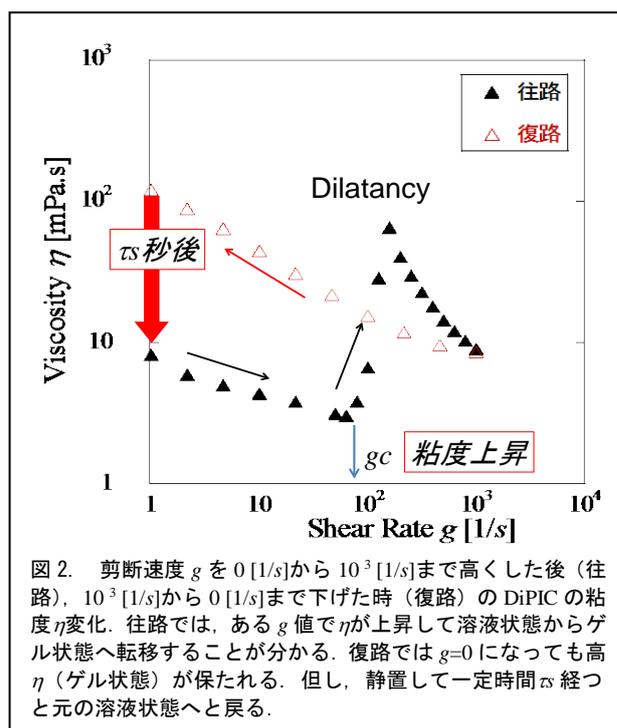
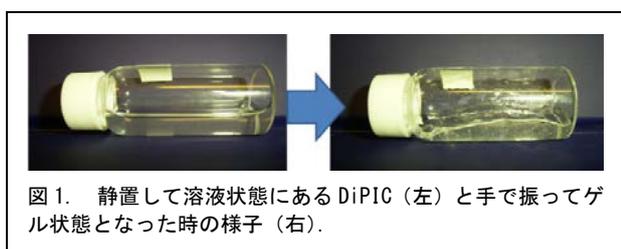
1. はじめに

我々は、静置状態では低粘度の水溶液状態だが、振ると過渡的に高粘度状態（ここでは簡便にゲル状態と称する）となるダイラタンシー性ポリイオンコンプレックス希薄水溶液 (DiPIC) について研究を続けてきた (図1)¹⁻⁵。DiPICの興味深いレオロジー特性を説明するために、図2に剪断速度 g を高くしてから (往路)、低くする (復路) ループ試験における粘度 η のヒステリシス曲線を示す。

図2 往路の最初では、一般的な高分子水溶液と同様に g の上昇に対して η が減少するシアニングを示す。この状態をここでは単に溶液状態と呼ぶことにする。しかし、ある g 値に達すると急に η が高くなってゲル状態に転移するダイラタンシー現象を示す。

溶液からゲル状態へ転移する最低の g 値 (図2を参照) を臨界剪断速度 g_c と定義する。但し、実験的に g_c を求めることは難しい。図3に $g (>g_c)$ 一定下での、 η の剪断流動開始からの経過時間 t 変化を示す。ゲル化するまでに一定の待ち時間 t_1 の後に η が上昇を始める。ここで、実験で定める t_1 は、 η が 0.01 [Pa s] となる時間とする。 t_1 は、 $g (>g_c)$ が g_c に近づくにつれて大きくなり (図4)、 $g=g_c$ で発散する。従って、 $g \sim g_c$ では、非常に長い時間、粘度を測定しなければならない。

図2の復路においては、静置状態 ($g=0$) になってもゲル状態を保持している。外観観察からゲル状態は静置して一定時間経つと溶液状態に戻る様子が分かる。しかし、ゲル状態から溶液状態に戻る時間 τ_s を粘度測定で求めることは、原理的な困難がある。なぜなら、粘度は剪断流を与えた時の応力を測定する必要がある為、これでは静置の条件を満たせないからである。我々は粘度と光学観察を同時に行うレオオプティクスシステムを構築し、画像解析によって光散乱量が半減する時間 (図5参照) から τ_s を求めたが⁵、解析に非常に多くの手間と時間がかかってしまうことが問題であった。



DiPICの実用化を目指す上で、 g_c と τ_s は製品性能に直結する重要な物理量である。そこで、溶液からゲル状態及びゲル状態から溶液状態に戻る過程を記述する理論構築が求められる。基礎となる理論があれば、ポリイオンの分子構造から DiPIC のダイラタンシー性能が予測できる可能性がある。

本論文では、化学反応速度論に基づく過渡的ゲル化理論を提案し、実験結果と理論を比較する。

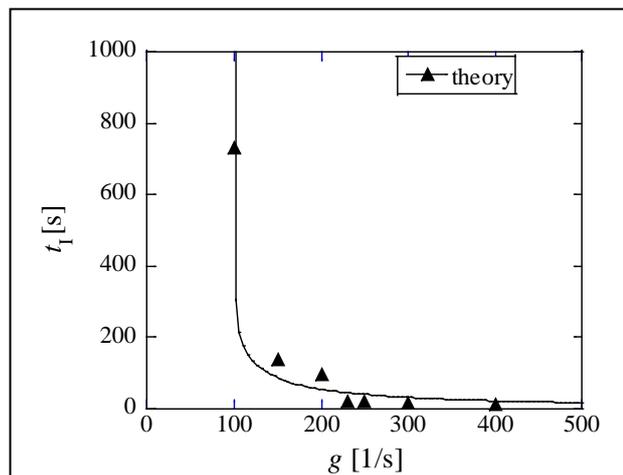


図4. t_1 の剪断速度 g 依存性. ▲は実験結果, 実線は理論曲線を表している. $g_c (=99.9 [s^{-1}])$ で t_1 は発散する.

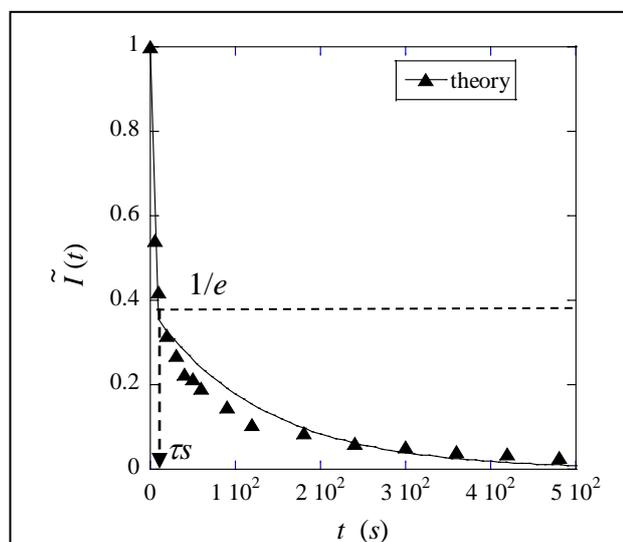


図5. DiPIC に剪断流を加えてゲル状態させた後、剪断流を停止して ($t=0$) からの規格化光散乱強度の時間変化. ▲は実験結果を表し、実線は理論曲線である.

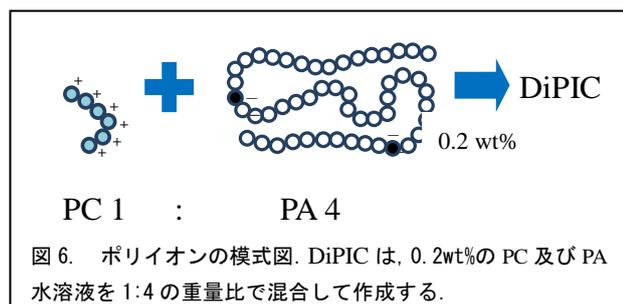


図6. ポリイオンの模式図. DiPIC は、0.2wt%の PC 及び PA 水溶液を 1:4 の重量比で混合して作成する.

2. 試料調整

DiPICには、カチオンモノマーである(3-アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロリド (APMA:分子量 207) を重合したホモポリカチオン (PC) とアニオンモノマーであるアクリル酸 (分子量 72) とノニオンモノマーであるアクリルアミド (分子量 71) を混合して重合したランダムポリアニオン (PA) を用いる (図6)。PA 鎖のアニオン基率は、1.5%である。本研究では、ハイモ株式会社で合成した PC と PA を提供していただいた。

DiPIC は、PC と PA をそれぞれ純水に 0.2 wt%溶かし、両者の水溶液を 1:4 の割合で混合して作成する。作成した DiPIC は、30 日静置してから実験に用いた。

これまでの我々の研究により、PC と PA の分子量を変えると g_c および τ_s が様々に変化することが分かっているが、ここでは PC と PA の分子量がそれぞれ 49 万と 260 万を用いた DiPIC の結果について報告する。

3. 過渡的ゲル化理論

我々は、DiPIC が過渡的にゲル化するメカニズムについて、以下の通りに考えている。

静置した水溶液中では、PC と PA は数分子が会合した状態にある (図7の①)。但し、PA のアニオン基率は、1.5% と低いことから会合エネルギーは非常に小さく、剪断速度流を加えると容易に乖離する (図7の②)。

乖離した PC と PA は、流動配向によって徐々に小さな初期構造を形成し始める。この時間が τ_1 に対応する。この小さな構造は、特定の数 (閾値) を超えると成長して最終的には巨視的なネットワーク構造 (ゲル化) に至る (図7の③)。

一方、流動を停止すると PC と PA の結合点は熱揺らぎによってたちまち分離し、ネットワーク構造から乖離状態へと戻る。この戻り時間が τ_s となる。乖離状態は、さらに細分化されて、ゆっくりと元の会合状態に戻っていく。

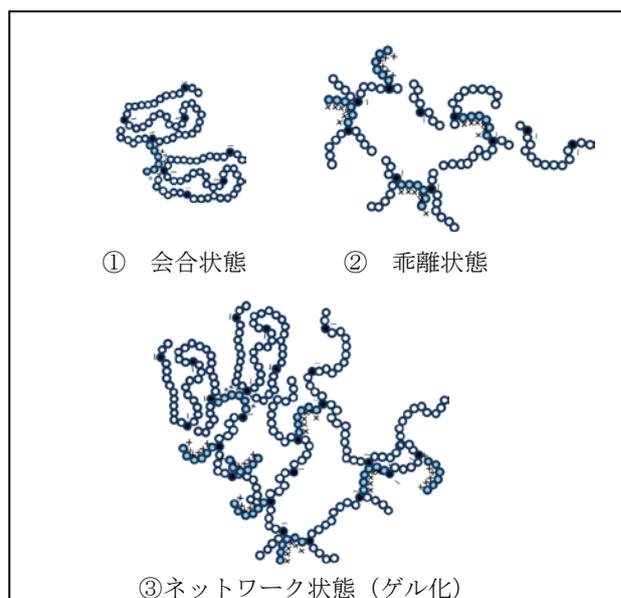


図7. PC と PA が会合している状態から、剪断流によって乖離状態、ネットワーク状態 (ゲル化) に至るまでの模式図.

いま、ポリイオンは①会合状態、②乖離状態、③ネットワーク状態のいずれかにあるとする。①、②、③にあるポリイオンの個数をそれぞれ N_1 、 N_2 、 N_3 とし、特に N_3 は粘度に比例すると考える。

ここで、ポリイオンの保存則から①、②、③の状態数の合計は一定 ($N_1+N_2+N_3=\text{const.}$) とし、それぞれの状態間は反応速度式に従って遷移すると仮定する。つまり、単位時間に N_i が増える個数 dN_i は、単位時間に j から i に移る遷移確率 $P_{j,i}$ で決まるとする。さらに、中間の②を経ずに①から③、あるいは③から①に直接移らないとすれば、次の連立微分方程式が成り立つ。

$$\begin{aligned} dN_1 / dt &= P_{21} - P_{12} \\ dN_2 / dt &= -P_{21} + P_{12} - P_{23} + P_{32} \\ dN_3 / dt &= P_{23} - P_{32} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、DiPICの実験から得られた知見を元にして、以下の(i)-(iii)によって遷移確率を設定する。

- (i) ①から②に移る遷移確率 P_{12} は g に比例する。
- (ii) ②ら③へと移行するには N_2 がある特定の値 \hat{N}_2 を越えなければならない。つまり、 $N_2 < \hat{N}_2$ では $P_{23}=0$ である。一方、 $N_2 > \hat{N}_2$ では P_{23} は $N_2 - \hat{N}_2$ に比例する。ここで、 \hat{N}_2 はゾルーゲル転移を記述するパーコレーション理論における閾値に対応する値だが、紙面の関係上、ここでは詳しい説明はしない。 t_1 は、剪断流開始後に N_2 が \hat{N}_2 に達するまでの時間となる。
- (iii) ③ネットワーク状態の一部は、熱揺らぎによって壊されて乖離状態に戻る。

これらの仮定の下に P_{12} 、 P_{23} 、 P_{32} 、 P_{21} を以下の様に設定する。

$$\begin{aligned} P_{12} &= p_{12}N_1 \\ P_{23} &= p_{23}(N_2 - \hat{N}_2)H(N_2 - \hat{N}_2) \\ P_{32} &= ap_{32}N_3 \\ P_{21} &= p_{21}N_2 \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 a は、熱揺らぎの効果を示す。 $H(x)$ は Heaviside の階段関数とする。

$$H(x) = \begin{cases} 1 & (x > 0) \\ 0 & (x \leq 0) \end{cases} \quad (3)$$

N_i を体積分率 $\phi_i (=N_i/(N_1+N_2+N_3))$ に直して無次元化すると以下ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_1}{dt} &= p_{21}\phi_2 - p_{12}\beta\phi_1 \\ \frac{d\phi_2}{dt} &= -p_{21}\phi_2 + p_{12}\beta\phi_1 \\ &\quad - p_{23}H(\phi_2 - \hat{\phi}_2)(\phi_2 - \hat{\phi}_2) + ap_{32}\phi_3 \\ \frac{d\phi_3}{dt} &= p_{23}H(\phi_2 - \hat{\phi}_2)(\phi_2 - \hat{\phi}_2) - ap_{32}\phi_3 \end{aligned} \quad (4)$$

β は、 g を g_c で規格化した値である ($\beta=g/g_c$)。

(4) は、連立線形微分方程式なので初期条件が与えられれば、解析的に解くことが出来る。ここでは、図4に対応する「I. ネットワーク形成初期段階」と図5に対応する「II. ネットワーク崩壊段階」について、解析解を与える。

I. ネットワーク形成初期段階

(初期条件: $\phi_1=1, \phi_2=\phi_3=0$)

静置状態から剪断流動を開始し、 ϕ_2 が $\hat{\phi}_2$ に達する時間 t_1 までを考える。 $t < t_1$ では ϕ_3 は 0 であるので(4)は次のように簡単にかける。

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_1}{dt} &= p_{21}\phi_2 - p_{12}\beta\phi_1 \\ \frac{d\phi_2}{dt} &= -p_{21}\phi_2 + p_{12}\beta\phi_1 \end{aligned} \quad (5)$$

(5) は行列対角化法によって簡単に解くことができ、 ϕ_1 の時間 t 依存性は

$$\phi_1 = \frac{1}{(\chi + \beta)} \left[\chi + \beta \exp(-p_{12}(\chi + \beta)t) \right] \quad (6)$$

で与えられる。ここで、 $\chi = p_{21}/p_{12}$ とした。

t_1 は、実験的には粘度上昇を始める時間だが、ここでは ϕ_2 が $\hat{\phi}_2$ となる時間と定義する。すると、 t_1 は次の様に求められる。

$$t_1 = -\frac{1}{p_{12}(\chi + \beta)} \ln \left[1 - \frac{\hat{\phi}_2(\chi + \beta)}{\beta} \right] \quad (7)$$

臨界剪断速度 g_c は、 t_1 が発散する点である。臨界点直上 ($g=g_c$) では、 $\beta = 1$ になるので次の関係が得られる。

$$\hat{\phi}_2 = (\chi + 1)^{-1} \quad (8)$$

(7) から $\hat{\phi}_2$ を消去すると、 t_1 は β の関数として 2 つのパラメータ p_{12} 、 χ で表すことができる。

$$t_1 = -\frac{1}{p_{12}(\chi + \beta)} \ln \left[1 - \frac{(\chi + \beta)}{\beta(\chi + 1)} \right] \quad (9)$$

$t > t_1$ では③ネットワーク状態への遷移が始まることから、 η が急激に上昇すると考えられる。 η が ϕ_3 に比例すると仮定すれば、図4における t_1 の g 依存性の実験結果は(9)式で表すことができる。

II. ネットワーク崩壊段階

(初期条件: $\phi_1=\phi_2=0, \phi_3=1$)

剪断停止直後からネットワークが崩壊する過程を考える。剪断速度がないと $\beta=0$ であるため、(4)式は次の様になる。

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_1}{dt} &= p_{21}\phi_2 \\ \frac{d\phi_2}{dt} &= -p_{21}\phi_2 - p_{23}\phi_2 + ap_{32}\phi_3 \\ \frac{d\phi_3}{dt} &= p_{23}\phi_2 - ap_{32}\phi_3 \end{aligned} \quad (10)$$

(10)は、(5)と同様に行列対角化法で解くことが出来る。この計算過程はかなり煩雑であるため、ここでは ϕ_3 について結果のみを示す。

$$\phi_3(t) = C_2 \exp(-\lambda_2 t) + C_3 \exp(-\lambda_3 t) \quad (11)$$

C_2 と C_3 は初期条件によって決まる未定乗数で、 λ_2 と λ_3 は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \lambda_2 &= \kappa + \delta \\ \lambda_3 &= \kappa - \delta \\ \kappa &= (p_{21} + p_{23} + ap_{32}) / 2 \\ \delta &= \sqrt{\kappa^2 - ap_{21}p_{32}} \end{aligned} \quad (12)$$

初期条件 ($\phi_1=\phi_2=0, \phi_3=1$) の下で C_2 と C_3 を求めると、次式が得られる。

$$\begin{aligned} C_2 &= \frac{(ap_{32} - \lambda_3)}{(\lambda_2 - \lambda_3)} \\ C_3 &= (1 - C_2) = \frac{(\lambda_2 - ap_{32})}{(\lambda_2 - \lambda_3)} \end{aligned} \quad (13)$$

(11)より、 ϕ_3 の時間変化は、2つの指数関数の和で表されることが分かる。 $\lambda_2 > \lambda_3$ であるので、 ϕ_3 は緩和時間 (λ_3)⁻¹ で急激に減少し、その後、(λ_2)⁻¹ でゆっくりと減少する。この振る舞いは、光散乱の実験結果 (図5) と一致する。

t_1 と同様に ϕ_3 が η に比例すると考えれば、光散乱の結果 (図5) は (11)式で表すことが出来る。すると、 τ は λ_3 の逆数に対応することになる。

4. 考察

(9)-(13)式からわかる通り、 t_1 と τ の表式は、共通の変数 p_{21} が含まれることから、独立の変数ではない。従って、図4及び図5が同時にフィッティングできるかどうかによって、ある程度の理論検証となる。

図4に(9)式、図5に(11)式を当てはめた理論式を実線で示す。フィッティングに用いたパラメータ値は以下のとおりである。

$$\begin{aligned} g_c &= 99.99 \text{ [1/s]}, \chi = 32.6 \text{ [-]}, \\ p_{12} &= 3.72\text{E-}4 \text{ [1/s]}, p_{23} = 0.639 \text{ [1/s]}, \\ ap_{32} &= 1.06 \text{ [1/s]} \end{aligned} \quad (14)$$

図4-5より、過渡的ゲル化理論から導いた理論式は、実験結果を大まかに再現していることがわかる。但し、(14)のパラメータ値が最適値である保証はない。実際、異なるパラメータ値の組み合わせでも図4-5に近いフィッティング曲線を得ることができる。

フィッティングで得られた遷移確率のパラメータ群が実際のダイラタンシー特性を再現できるかを検証するには、より詳細な解析をしなければならない。具体的には、数値解析によって(4)式を $t > t_1$ まで解き、 ϕ_3 の時間変化が図3の振る舞いを再現できるかなどを確かめる必要がある。

また、近年、田中らは、ゲル化の古典論を記述する Flory-Stockmayer 理論をランダムポリアニオンに使えるように拡張し、 g_c をポリイオン濃度や温度の関数として求めた⁶。ポリイオンの相互作用をミクロな立場から計算できれば、最適な遷移確率を求める際の大きな助けとなる。

5. 今後の展開

過渡的ゲル化理論によって、 t_1 および τ の実験結果を再現することに成功した。このことから、本理論は、DiPIC が持つダイラタンシー特性を少なくとも定性的には説明すると考えられる。

今後の課題として、遷移確率を曖昧さなく定める手順を確立することが挙げられる。これまでの我々の研究によって、 g_c や τ が PC と PA の分子量によって大きく変化することが見出されている。過渡的ゲル化理論の遷移確率の分子量依存性が明らかになれば、その結果として分子設計によってダイラタンシー性能が制御できる可能性が広がる。

謝辞

本論文で用いた実験結果は、横浜国立大学大学院工学府物理情報工学 白崎良演研究室の篠原大也氏と末松健氏の卒業研究のデータを使いました。また、本研究は、科学研究費 基盤研究 C (15K05258) の助成を受けて実施しました。

【参考文献】

1. 武田理香ほか; 神奈川県産業技術センター研究報告, **17**, 22, (2011).
2. 武田理香ほか; 神奈川県産業技術センター研究報告, **18**, 14, (2012).
3. 武田理香ほか; 神奈川県産業技術センター研究報告, **20**, 11, (2014).
4. 津留崎恭一ほか; “せん断下粘度の変化パターンが可変である水溶液組成物”, 特願 2014-98233 (2014).
5. 津留崎恭一ほか; 神奈川県立産業技術総合研究所研究報告, **23**, 41 (2017).
6. F. Takana, R. Takeda, and K. Tsurusaki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87**, 074801 (2018).

【外部発表】 口頭発表 2件, 論文等発表 2件