

剪断流下の高分子のコンホメーション転移と臨界ゲル化剪断速度

(農工大院農, 東海大院理, *神産技センター) ○ 田中文彦*, 津留崎恭一*, 武田理香*

Conformation Transition and Critical Shear Rate for Gelation of Polymers under Shear Flows

F. Tanaka, K.Tsurusaki* and R.Takeda*

Dep. Ecomat., Tokyo Univ. Agr. Tech., Dep. Phys., Tokai Univ., *Kanagawa Ind. Tech. Center

ABSTRACT: A new theoretical model for shear-induced gelation is presented. The critical shear rates of hydrophobically-modified water-soluble polymers are calculated as functions of the polymer concentration, temperature, molecular weight and the number of hydrophobes. The relation between thermal gelation and shearing gelation is studied. It is shown that there is a minimum concentration below which the solution never gels no matter how high the shear rate is increased. The results are compared with the recent experimental data on aqueous solutions of hydrophobic poly(dimethylacrylamide)s.

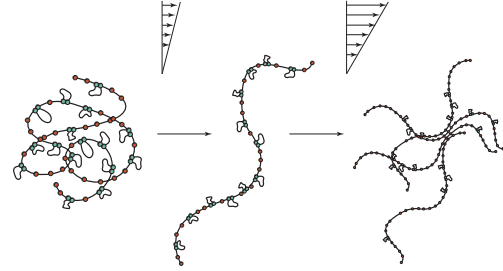


Fig.1 In the low-shear regime, polymers are stretched and oriented. In the high-shear regime, hidden functional groups are activated and form intermolecular cross-links. Gelation takes place when the number of active functional groups exceeds a critical value under sufficiently high shear above the critical value of the rate.

1 はじめに

ある種の高分子溶液は剪断速度 $\dot{\gamma}$ とともに定常粘度が増大するシッキング現象を示すが, 特に高分子の活性化が著しい場合には $\dot{\gamma}$ が臨界値 $\dot{\gamma}_c$ を越えると急激なゲル化に至ることがある. 古くは PMMA の濃硫酸溶液 [1], ポリエチレンのデカリン溶液 [2] などで「臨界ゲル化剪断速度」の研究が行われていたが, 正確な測定については疎水化水溶性高分子 (会合高分子) [3], 高分子電解質混合水溶液 [4], 絹やケラチン水溶液, PVA 水溶液 (これは剪断でなく延伸) などについて最近の研究報告がある. 本講演では会合高分子の剪断ゲル化に注目し, 分子内ミセルの開裂による疎水基の活性化, それに続く分子間架橋の生成とゲル化現象について, 剪断流下での鎖のコンホメーション変化と分子運動を解析することで $\dot{\gamma}_c$ を温度, 濃度, 高分子の分子量, 疎水化率の関数として求め, 実験データ [3] と比較した結果を報告する.

2 定常剪断流下での分子内ミセルの開裂

高分子 (分子量は繰り返し単位数で n とする) は鎖に沿って一定の間隔で総数 f_0 個の官能基 (疎水基) を有するとする. 疎水化率は $y \equiv f_0/n$ である. 官能基は剪断により不活性状態 α から活性状態 β に励起されるとする (Fig.1). まず, それぞれの状態にある部分鎖 (Rouse 鎖とする) の剪断流下での定常運

動に対して Peterlin の厳密解 [5] を適用し, それらの正確な分布関数と状態数とを求める. この結果から疎水基の励起確率 $P_\beta(\dot{\gamma})$ を算出し, 鎖 1 本当たりの活性官能基数 $f(\dot{\gamma}) = f_0 P_\beta(\dot{\gamma})$ を導出する.

3 会合高分子の臨界ゲル化剪断速度

次に, 励起官能基の分子間架橋 (ゲル化反応) について, $f = f(\dot{\gamma})$ を用いて Flory-Stockmayer のゲル化理論を溶液に適用する. 疎水凝集の場合は実際には多重架橋となるので, FS 理論を拡張した Fukui-Yamabe 理論とそれを溶液論に展開した Tanaka-Stockmayer 理論 (TS)[6] を用いる. 溶液濃度 (体積分率) ϕ を官能基濃度 $\psi \equiv f\phi/n$ に換算すると, TS 理論では反応度 α と反応平衡条件

$$\psi\alpha/[\psi(1-\alpha)]^k = \lambda(T) \quad (1)$$

で結びついている. ここで, $\lambda(T)$ は会合の平衡定数 (会合定数) で温度の関数であり, k は架橋多重度である. 特に $k = 2$ (対架橋) とすれば FS 理論に戻る. ゲル化点の反応度は $\alpha^* = 1/(f-1)(k-1)$ であるので, ゲル化点の高分子濃度は

$$\lambda(T)\phi/n = (f-1)(k-1)/f[(f-1)(k-1)-1]^{k/(k-1)} \quad (2)$$

で与えられる。右辺の f は剪断速度 $\dot{\gamma}$ の関数であるから、この式を逆に解くと臨界剪断速度 $\dot{\gamma}_c$ を濃度と温度の関数として表せる。

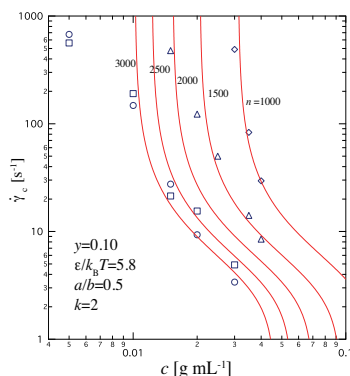


Fig.2 The critical shear rates of aqueous solutions of hydrophobically-modified poly(dimethylacrylamide) (HM-PDMAm) plotted as a function of the polymer concentration. The molecular weight of the polymer is changed from curve to curve. Theretical calculations (lines) are compared with experimental data[3].

4 実験結果との比較

計算結果の一部を Fig.2 に実線で示す。各線は異なる分子量に対応している。 $\epsilon/k_B T$ は 1 個の疎水基当たりの凝集エネルギー、 a, b はそれぞれ α, β 状態での部分鎖の基本ステップ長で、本図では対架橋 $k = 2$ から安定に生成されるものと仮定している。分子量の増大とともにゲル化し易くなり、 $\dot{\gamma}_c$ が減少する。架橋多重度については $k = 2$ が禁止されると急激にゲル化し難くなり $\dot{\gamma}_c$ が増大することが判明した。架橋が微結晶形成によるポリエチレンの剪断ゲル化では、結晶の臨界核サイズが多重度の下限を決め、このような状況に該当するものと推定できる。

まず、本図では剪断がなくても ($\dot{\gamma} = 0$ でも) 濃度さえ上げればゲル化が起こる結果となっているが (熱励起ゲル)、低温 (大きな $\epsilon/k_B T$ 値) ではバルクの高分子融液でもゲル化に至らない場合がある。これは、熱励起だけでは十分な量の分子内ミセルを開裂させることができないためである。なお、LCST タイプのポリマー (PNIPAM など) をベースにした疎水化高分子では、温度効果については逆転することに注意する。

一般に剪断励起ゲルには高分子濃度に下限臨界濃度が存在し、それ以下ではいかに高剪断を印加してもゲル化しないという結果が得られる。これは希薄溶液の極限では分子間架橋が起こらないことに対応

する。図の実験結果では 1% 以下の低濃度領域における左端 2 個のデータが下限臨界濃度が非常に小さいことを示唆しているが、これらのデータを除いて理論と実験の一致は良好である。

5 2 元系ゲルへの展開

剪断によりゲル化ユニットの官能基が励起され、官能数がコントロールされるという考え方は、ゲル網目が 2 成分の高分子からなる 2 元系に拡張できる。例えば、ポリアニオン (PA) とポリカチオン (PC) の混合水溶液では、剪断によりポリイオンコンプレックス形成が促進され、超希薄溶液 (0.1wt% 以下) でも容易にゲル化する現象が知られている [4]。PA は長鎖ポリマーで鎖上に十分な間隔をあけて負電荷が付加されている。一方、PC は短鎖でモノマー全体が正電荷を帯びている。これについては PA に被覆された 1 本の PC をゲル化のユニットと考え (Fig.3), 剪断印加により被覆している PA のループが開裂し、正負の電荷が活性化されると考えると臨界剪断速度を計算することができる。解析には 2 種の官能基を有する多官能性モノマーの 2 元ゲル化反応理論が必要であるので詳細は講演に譲る。

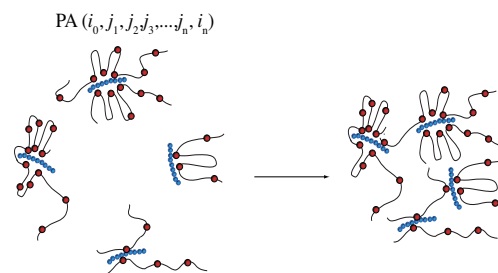


Fig.3 Shear-induced gelation of aqueous mixture of polyanion (PA) and polycation(PB). PA carries positive charges sparsely distributed along the chain, while PC is designed as a short condensed negative charges. Fundamental building blocks (left figure) are considered as the unit of network-former, whose functionality (number of unneutralized positive and negative charges) is controlled by the applied shear rate.

- [1] T.Matsuo et al, J. Coll. Int. Sci. **24** (1967) 241-251.
- [2] K.A.Narb, P.J.Barham and A.Keller, Macromolecules **15** (1982) 464-469.
- [3] A.Cadix et al, Macromolecules **38** (2005) 527-536.
- [4] K.Tsurusaki et al, private communication (2015).
- [5] B.H.Zimm, J. Chem. Phys. **24** (1956) 269-278.
- [6] F.Tanaka and W.H.Stockmayer, Macromolecules **27** (1994) 3943-3954.