

異種高分子混合水溶液の剪断誘起ゾル-ゲル転移

横国大理工 横国大院工^A 農工大院農^B 神奈川産技セ^C ハイモ(株)^D

松本拓巳, 白崎良演^A, 田中文彦^{B,C}, 津留崎恭一^C, 武田理香^C, 本多剛^D

Shear-Induced Sol-Gel Transition in Aqueous Solutions of Polymer Mixtures

Dep. Sci. Eng. ^A Grad. Sch. Eng., Yokohama Nat. Univ.,

^B Tokyo Univ. Agr. Tech., ^C Kanagawa Industrial Technology Center, ^D Hymo Co.

T. Matsumoto, R. Shirasaki^A, F. Tanaka^{B,C}, K. Tsurusaki^C, R. Takeda^C, G. Honda^D

低分子分散系には剪断流の印加により粘度が上昇するシェアシッキングやダイラタンシー性を示す様々な物質があることが知られている。一方、高分子溶液では通常、剪断によりシェアシッキングという粘度の減少が起こる。しかし近年、ポリアニオン (PA) とポリカチオン (PC) を水に溶解させたイオン性高分子溶液において、超希薄溶液 (< 0.1wt%) においても粘度が上昇しゲル化に至る系があることが実験的に報告された [1, 2, 3]。このような系のダイナミクスは、水溶媒を背景とする溶液中での異種分子間の閉じた会合から開いた会合への転移に伴う外力誘起ネットワーク形成とみなすことができる (図 1)。本講演では官能基を有する異種高分子混合系に関する Stockmayer の 2 元ゲル化理論 [4] に基づき、超希薄領域での剪断誘起ゲル化の可能性を理論的に考察する。官能基 A を f 個有する高分子 $R\{A_f\}$ (鎖長 n_A) と官能基 B を g 個有する高分子 $R\{B_g\}$ (鎖長 n_B) が溶媒に溶けた 3 成分系を考察する。混合自由エネルギーには Flory-Huggins の理論を物理架橋とゲル化を含むように多分散系に拡張したものをを用い、ネットワークの形成は 2 段階の化学平衡に分けて考える。ここで考える理論的枠組みは多くの系に適用できると期待されるが、今回は特に、テレケリック会合高分子 ($f = 2$) と多官能高分子 ($g > 3$ 任意) の混合系において、テレケリック会合高分子の剪断によるループ鎖からブリッジ鎖への変化を解析し、3 成分相図上で剪断によりゾル-ゲル転移線が溶質の体積濃度 ϕ が小さい希薄領域にまで移動することを示す (図 2)。さらに、ゲル化には両者の鎖長比と電荷密度比 (官能基数の比) が重要であり、ゲル化に要する最低高分子濃度 (臨界ゲル濃度) は、官能数に関する化学量論関係が破れた状態であることを示す。

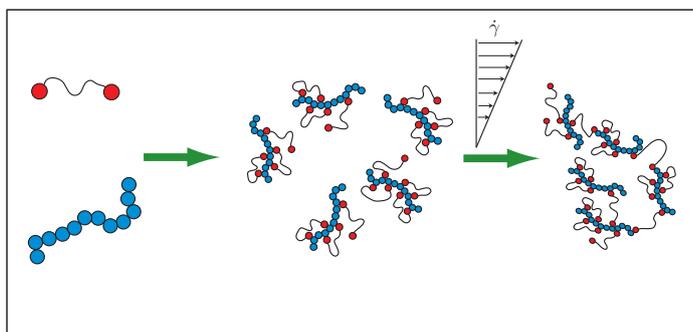


図 1 剪断流動 (剪断速度 $\dot{\gamma}$) の引加により、ループの開裂に伴って高分子間の会合は閉じた会合から開いた会合へと変化する。

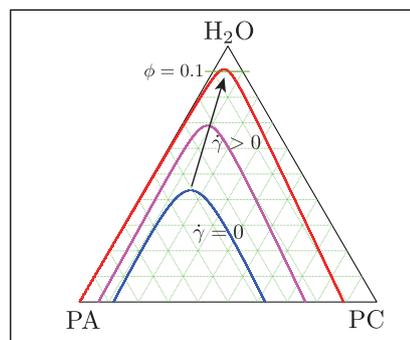


図 2 剪断による相図上でのゾル-ゲル転移線の移動. PA の鎖長を $n_A = 20$, PC の鎖長を $n_B = 100$, 会合定数を $\lambda = 10$ とした。

[1] 神奈川県ものづくり技術交流会 98 (2009)

[2] 神奈川県産業技術センター研究報告 18, 14 (2012)

[3] 神奈川県産業技術センター研究報告 20, 11 (2014)

[4] W. H. Stockmayer, J. Polym. Sci., 9, 69 (1952)