

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：82718

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05258

研究課題名(和文) 剪断流動下におけるPICの過渡的ネットワーク形成機構の解明

研究課題名(英文) Study of gelation mechanism in aqueous solutions of PIC under shear flow

研究代表者

津留崎 恭一 (Tsurusaki, Kyoichi)

地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所・化学技術部・主任研究員

研究者番号：90426388

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：剪断流で過渡ゲル化するポリイオンコンプレックス水溶液を、実験と理論の両面から検討した。臨界剪断速度 g_c 及び粘度上昇開始時間 t_l のポリカチオン分子量依存性を調べたところ、 g_c は上に凸、 t_l は下に凸の関数、つまりゲル化を起こす最適分子量があることが分かった。静置後に起こるゲル崩壊は、本課題で作成したレオオプティクスによって初めて観測に成功し、短長2段階の緩和過程で起こることが分かった。ダイナミクスを表す反応速度式を構築し、 g_c やゲル崩壊の時間依存性など実験結果と一致する解析解が得られた。また、ランダムポリイオンに対応する過渡的ネットワーク理論を構築し、 g_c をポリイオン濃度や温度の関数として求めた。

研究成果の概要(英文)：We investigated specific polyion complex aqueous solutions that gel transiently by shear flow from both experimental and theoretical approaches. The critical shear rate g_c and the induction time t_l are convex and concave as a function of the molecular weight of polycation, MC, respectively. This result means that an appropriate value will exist in MC for gelation mechanism. By using the rheo-optical measurement, we found that the collapse process of transient networks when the shear flow stops occurs in two dynamics with fast and slow time scales. We proposed a model based on reaction kinetics and obtained analytical solutions of g_c and t_l , which are consistent with the experimental results. We also proposed a theory of the transient network formation for random polyions and derived the dependence of g_c on the polyion concentration and the temperature.

研究分野：高分子物性、非線形レオロジー

キーワード：過渡的ゲル化 ポリイオンコンプレックス ダイラタンシー レオオプティクス 過渡的ネットワーク理論

1. 研究開始当初の背景

(1) 本多[研究協力者]は、ホモポリカチオン(PC)とアニオン基が数%ランダムに分布したランダムポリアニオン(PA)を水に僅か0.1wt%溶かしたポリイオンコンプレックス水溶液が、静置時は水様だが、振ると急激に粘度が上昇する(ここでは簡便にゲル化と呼ぶ)「ダイラタンシー(Di)現象」を示すこと発見した[特開 2010-018660, 2010-095636](図 1.1)。以降、これを DiPIC と呼ぶ。津留崎[研究代表者]と武田[連携研究者]は、DiPIC が学術のみならず工業的にも重要と考え、発見当初から本多と共同研究[H24-25 JST A-STEP FS シーズン在化等]を行ってきた。

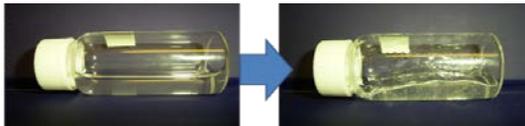


図 1.1 静置状態にある DiPIC (左) に剪断を加えてゲル化した時の様子 (右)。

(2) DiPIC は、非常に興味深いレオロジー特性を示す。例えば、剪断速度 g を高くした後、低くするループ試験において、DiPIC は大きなヒステリシスを描く(図 1.2)。 g 上昇開始当初はシェアニングを示すが、ある特定の臨界値 g_c を超えた時に急激に粘度 η が上昇しゲル化する。その後、 g を下げていくと、ゲル状態を保ったまま、 $g=0$ に到達する。

このゲル状態は過渡的であり、しばらく静置すると元の低粘度状態に戻る。静置状態では原理的に粘度が測れないため、これまでは低粘度状態に戻る時間(戻り時間 τ)を実験的に知ることが出来なかった。

また、 g が g_c より少し高い時には、ゲル化するまでに一定の待ち時間を要する。図 1.3 に $g (>g_c)$ を一定にした時の η の時間 t 変化を示す。待ち時間の後に η が上昇を始め、 t_1 で最大となる。 t_1 は、 g が g_c に上から近づくにつれて大きくなり(図 1.4)、 $g=g_c$ では発散する。実験で t_1 の発散の振る舞いを知ることが、測定時間の制限から困難であるため、理論的な予測が求められる。

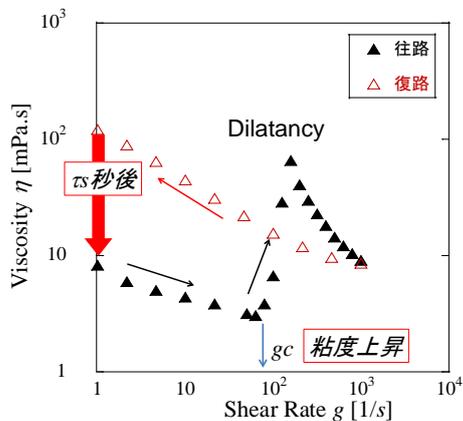


図 1.2 剪断速度 g のヒステリシスループ。

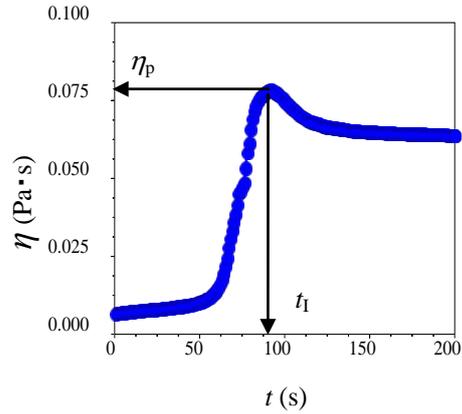


図 1.3 g が g_c より少し高いときの η の経過時間 t 依存性。 η は、一定の待ち時間を経て t_1 で最大値 η_p をとる。

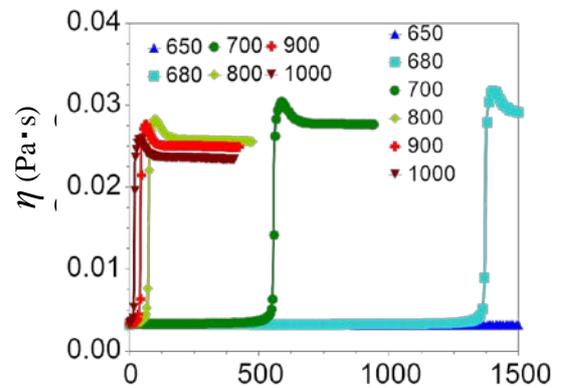


図 1.4 t_1 の g 依存性。図中の数字は g の値を表す。 $g=650 (1/s)$ では、測定時間 1500 (s) 内で Di を起こさない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、DiPIC が示す興味深いレオロジー特性を実験と理論の両面から解明することである。

(1) ポリイオン組成を変えた DiPIC を作成し、分子設計によって、Di 性能を表す g_c や τ をどの程度制御できるかを知る。

(2) 剪断開始から待ち時間後に始まるネットワーク形成、および静置後のネットワーク崩壊を観測するため、粘度と光学観察を同時に行う Rheo-Optics (RO) システムを構築する。RO システムによるネットワーク形成のその場観察を行うことによって、過渡的ネットワーク理論の知見とする。

(3) 理論的なアプローチとして、DiPIC に適応できる過渡的ネットワーク理論を構築し、実験結果と対比する。これによって、Di 性能を予測する技術へつなげる。

3. 研究の方法

(1) 試料作成

分子量の異なる PC と PA をそれぞれ 3 種類ずつ用意し、0.2wt% で水に溶かした。これら PC と PA の 0.2wt% 水溶液を重量比 1:4 で混合して、合計 9 種類の DiPIC を作成した。

表 3.1 作成した分子量の異なる PC と PA。

表記名	PCs	PCm	PCI
分子量(万)	21	49	450

表記名	PA _s	PA _m	PA _l
分子量(万)	230	260	330

(2) RO システムの構築

既存設備である動的粘弾性測定装置 (TA インスツルメントジャパン社製 ARES-G2) に He-Ne レーザと光学機器を組み込んだ RO システムを作成した (図 3.1)。冶具は、石英製の透明な平行板とクエットを自作した。

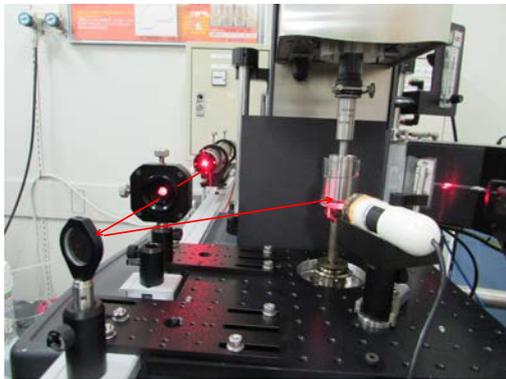


図 3.1 自作した RO システムの外観写真。図中では石英製クエット冶具を用いている。

(3) 剪断流動開始からネットワーク形成に至る過程を詳細に追うため、反応速度論を DiPIC に応用した動的ネットワーク形成理論を構築する。また、ゲル化の古典論である Flory-Stochmayer 理論をランダムポリアニオンに適用できるように拡張する。

4. 研究成果

4.1 ネットワーク形成過程と臨界剪断速度 g_c

作成した 9 種類の DiPIC について、以下の手順に従って g_c を見積もった。まず、図 1.2 と同様に g 走査を行い、 η が上昇した値を g_c の上限値として定める。次に、この値より少し低い一定の g 下で、 η の時間変化を調べる。測定時間 1500 (s) 内で η が上昇すれば、さらに g を下げて η の時間変化を測定する。この過程を繰り返して、最終的に 1500 (s) で粘度上昇しない g を見つけ、 g_c とする。例えば、図 1.4 では $g=650$ (s) が g_c となる。

9 種類の DiPIC の g_c を表 4.1 に示す。PC と PA の組み合わせによって、 g_c は 5 (1/s) から 650 (1/s) まで変わる。ここで、 g_c の PC および PA 分子量依存性に言及する。 g_c は、

PA の分子量が高くなると単調減少しているが、PC の分子量依存性は PA_s と PA_m 時に極大値が存在している。水溶液中の PC 重量分率は常に一定であるので、PC の分子量が大きくなると、鎖長は長くなるがモル数は減る。従って、PA 分子量が小さい時には、Di を起こすメカニズムが PC 分子量によって変わる可能性を示唆している。

剪断流によって形成された過渡的ネットワークの強さを見るために、 η_p の g 依存性を調べる。例として、PC_s に対する PA 依存性と PA_s に対する PC 依存性を図 4.1 と図 4.2 に示す。PA、PC 共に分子量が大きいくほど η_p が高くなることから、ネットワークの強さはポリオンの鎖長で決まっているといえる。 g_c については、PC の分子量が高くなると極端に小さくなるが大変興味深いが、現時点ではこの理由は分かっていない。

表 4.1 3 種類の PC と 3 種類の PA を組み合わせた 9 種類の DiPIC の臨界剪断速度 g_c (1/s)。PC と PA の分子量は、表 3.1 を参照。

	PA _s	PA _m	PA _l
PC _s	600	290	50
PC _m	650	300	20
PC _l	230	120	5

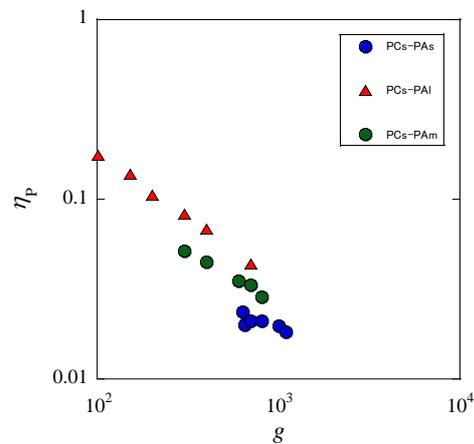


図 4.1 η_p の PA 分子量依存性。

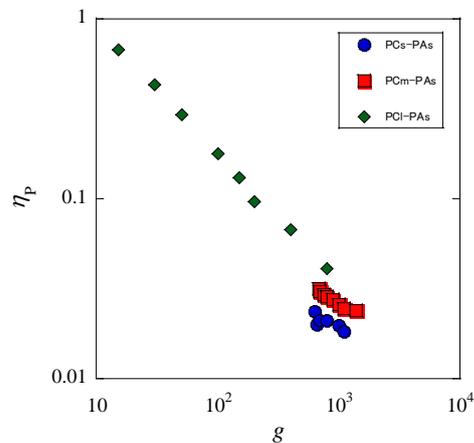


図 4.2 η_p の PC 分子量依存性。

粘度と光学測定を同時に行える RO システムを用いて剪断流動化におけるゲル化過程を観察した。ここでは、治具には SUS 製平行板を用いた (図 4.3)。剪断速度は、臨界剪断速度 ($g_c=600$ 1/s) よりも少し高い値 ($g=630$ 1/s) に設定した。

剪断を開始した時刻 t を 0 とし、 η の時間変化と $t=40, 55, 80$ (s) のスナップショットを図 4.4 に示す。各スナップショットに現れている上下の強い光は、治具からの反射によるものである。剪断開始からしばらくすると小さな霧の様な構造が発生し、40 (s) までは η の上昇に伴ってそれが大きくなる様子が観察された。 η が最大となる 55 (s) では霧が系全体に広がり、定常粘度となる 80 (s) 以降ではこれが均一化した。このことから、この霧は剪断流によって誘起されたネットワーク構造に起因すると判断できる。

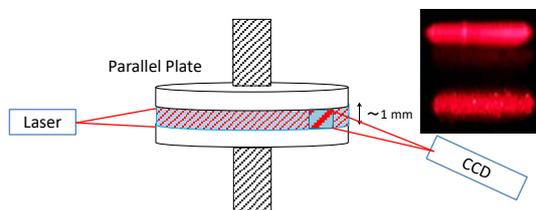


図 4.3 平行板治具を用いた光学観察。差し込み写真はゲル化前 DiPIC のスナップショットである。上下に見られる強い光は、平行板からの反射による。

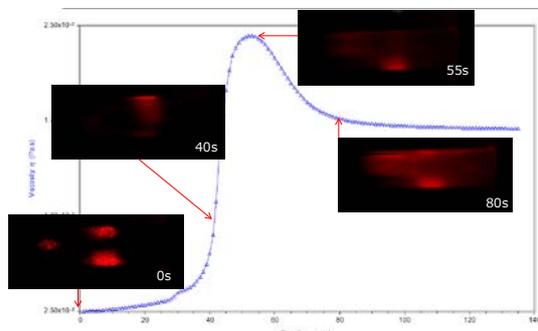


図 4.4 一定剪断流 ($g=630$ 1/s) 時の粘度 η とモルフォロジーの時間変化。

4.2 ネットワーク崩壊過程と緩和時間 τ_s

剪断流停止直後と 10 分後のスナップショットを図 4.5 に示す。実際の動画では、剪断停止直後にみられる系全体に広がった霧が時間を経るにつれて徐々に消失していく様子が観察できる。

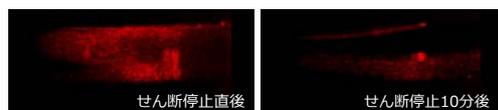


図 4.5 剪断停止直後と停止 10 分後のモルフォロジー変化。

図 4.4 及び図 4.5 の結果から粘度と光の散乱量は相関すると仮定し、ゲル状態の戻り時間 τ_s を光の散乱量の半減時間によって見積もる。散乱強度を高めるため、治具は大きな観察領域をとれるクエットを用いた。

観測は、ボブの底面とカップの上面の間に空けた 4.5 mm 程度の間隙で行った (図 4.6)。ここは、ボブが回転したときに均一剪断流にはならない。しかしながら、 τ_s を知るにはゲル状態を静置すればよいので、剪断の均一性は大きな問題とはならない。この為、観察場所として大きな面積が取れるクエットの隙間部を選択した。



図 4.6 τ_s を測定する際に用いたクエット。 τ_r は、Ti 製ボブとガラス製カップの隙間部のレーザー光の散乱量で求めた。

図 4.4 の様なスナップショットの画像解析から散乱光の強度 I を求めた。 I が時間経過で減衰する様子を図 4.7 に示す。強度はすべて初期値 $t=0$ で規格化してある。

I は、初期に一度速やかに減少した後、ゆっくりと減少する 2 段階の緩和をしているように見える。表 4.2 には、短い緩和時間を 9 種類の DiPIC について示す。臨界剪断速度 g_c とは反対に PCm で極小になっている。

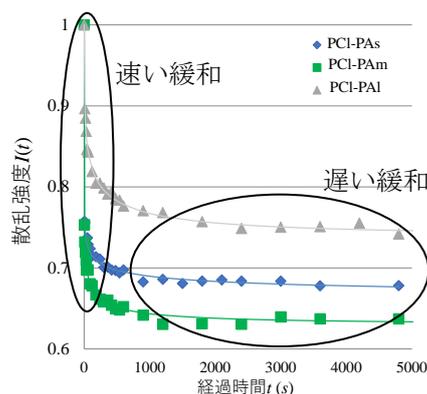


図 4.7 ゲル化した DiPIC を静置したときの散乱光の強度 I の時間変化。

表 4.2 短緩和モードにおける緩和時間 τ_s (s)。

	PAs	PAm	PAI
PCs	4.4	6.2	16.4
PCm	0.2	2.8	16.1
PCI	1.8	3.7	79.0

4.3 過渡的ゲル化の反応速度理論

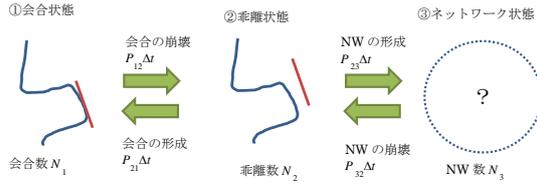


図 4.8 ポリオンが移り変わる3状態。

DiPIC が示す過渡的ゲル化を表す理論を構築した。ポリオンは、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り、それぞれの状態は反応速度式に従って遷移すると仮定する (図 4.8 参照)。

①、②、③にあるポリオンの数密度をそれぞれ ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 とし、すべての状態数の合計は一定 ($\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 = \text{const.}$) とする。

また、 i 状態の数密度 ϕ_i が単位時間に増える個数 $d\phi_i$ は、単位時間に j から i に移る遷移確率 P_{ji} で決まるとする。中間の②を経ずに①から③、あるいは③から①に移らないとすれば、次の方程式が成り立つ。

ここで、DiPIC の実験から得られた知見をもとにした P_{ji} に関する仮定をおく。

I. 会合を乖離するには、剪断速度 g が g_1 以上にならないといけない、つまり $g < g_1$ では $P_{12} = 0$ となる。また、 $g \geq g_1$ では P_{12} は g に比例する。

II. ②の数 ϕ_2 が ϕ_2 以下ではネットワークがつかられない。

III. NW は、熱揺らぎの他、歪が破断歪 κ_3 になると壊される。

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

$$\begin{aligned} P_{12} &= p_{12}(g - g_1)\phi_1 \\ P_{23} &= p_{23}H(\phi_2 - \phi_2)\phi_2 \\ P_{32} &= p_{32}(a + H(g(t - t_2) - \kappa_3))\phi_3 \\ P_{21} &= p_{21}\phi_2 \end{aligned} \quad (1)$$

$H(x)$ は、Heaviside の階段関数である。 a は熱揺らぎの効果、 t_2 は ϕ_2 が ϕ_2 になる時間である。 β は、剪断歪を無次元化した量で $\beta = (g - g_1) / g_c$ と定義する。

(1) を基に反応速度式を書き下すことで (2) を得る。(2) は、線形方程式なので初期条件が与えられれば、解析的に解ける。

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_1}{dt} &= p_{21}\phi_2 - p_{12}\beta H(g - g_1)\phi_1 \\ \frac{d\phi_2}{dt} &= -p_{21}\phi_2 + p_{12}\beta H(g - g_1)\phi_1 \\ &\quad - p_{23}H(\phi_2 - \phi_2)\phi_2 \\ &\quad + p_{32}(a + H(g \times (t - t_2) - \kappa_3))\phi_3 \\ \frac{d\phi_3}{dt} &= p_{23}H(\phi_2 - \phi_2)\phi_2 \\ &\quad - p_{32}(a + H(g \times (t - t_2) - \kappa_3))\phi_3 \end{aligned} \quad (2)$$

ネットワーク形成過程 ($g > g_c$)

初期条件 $\phi_1 = 1, \phi_2 = \phi_3 = 0$ の下で ϕ_1 の時間 t 依存性と t_2 は次のように与えられる。

$$\phi_1 = \frac{1}{(p_{21} + p_{12}\beta)} \left[(p_{12}\beta) \exp(-(p_{21} + p_{12}\beta)t) + p_{21} \right]$$

$$t_2 = -\frac{1}{(p_{21} + p_{12}\beta)} \ln \left[1 - \frac{\hat{\phi}_2(p_{21} + p_{12}\beta)}{p_{12}\beta} \right]$$

g_c は、 t_2 が発散する点によって求められる。

$$g_c = g_1 \left(\frac{(1 - \hat{\phi}_2)}{(1 - \hat{\phi}_2) - \hat{\phi}_2 \chi} \right), \quad \chi = p_{21} / p_{12}$$

g が g_c に近いとすれば ($g/g_c = 1 + \varepsilon, \varepsilon \ll 1$)、 t_2 は臨界点近くで対数発散することが分かる。

$$t_2 = -\frac{1}{p_{12}(\chi + \beta_c)} \ln \left[\frac{\varepsilon}{\beta_c} \right]$$

図 4.9 に、粘度に関する③状態の濃度時間依存性を Mathematica で解いた結果を示す。実験的にも、 ϕ_3 と類似の振る舞いは観測されている (図 4.4 参照)。

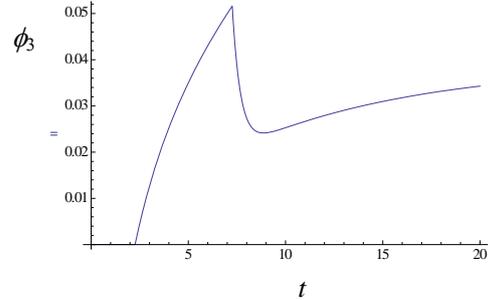


図 4.9 ①会合状態に剪断を加えた時の ϕ_3 の時間依存性。実験 (図 4.4 参照) の振る舞いが定性的に再現されている。

ネットワーク崩壊過程 ($g = 0$)

剪断停止直後から始まるネットワーク崩壊について ϕ_3 の解析解を示す。

$$\phi_3(t) = C_2 \exp(-(\kappa + \delta)t) + C_3 \exp(-(\kappa - \delta)t)$$

ここで

$$\kappa = \frac{1}{2}(p_{21} + p_{23} + ap_{32})$$

$$\delta = \frac{1}{2} \sqrt{-4ap_{21}p_{32} + (p_{21} + p_{23} + ap_{32})^2}$$

である。

実験 (図 4.7 参照) における長短2段階緩和を示すことが理論的にも確認することが出来た。

Mathematica によって数値的に解くと図 4.10 となり、図 4.7 の振る舞いが少なくとも定性的に再現されている。

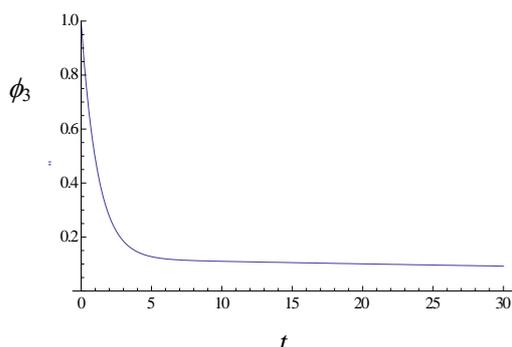


図 4.10 剪断を停止した時の ϕ_3 の時間依存性。

4.4 過渡的ゲル化理論

ゲル化の古典論である 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、臨界剪断速度を濃度と温度の関数として求めた。詳細は、論文①に譲り、ここでは結果のみ示す (図 4.11)。

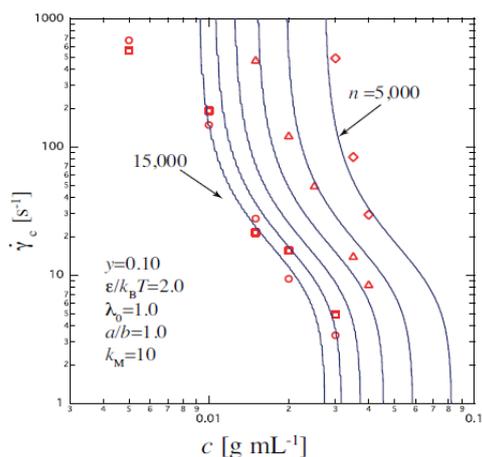


図 4.11 臨界剪断速度の濃度依存性。

5. 主な発表論文等

(研究代表者は下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① Fumihiko Tanaka, Rika Takeda, Kyoichi Tsurusaki, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、accepted、2018.

② 津留崎恭一、武田理香、加藤千尋、末松健、篠原大也、白崎良演、粘度光学同時観察装置 (レオオプティクスシステムの開発)、神奈川県立産業技術総合研究所 研究報告、vol. 23、p. 41、査読無、(2017)。

[学会発表] (計 5 件)

① 津留崎恭一、武田理香、加藤千尋、末松健、篠原大也、白崎良演、振ると粘度上昇す

る PIC 水溶液の粘度-光学同時観察、神奈川県ものづくり技術交流会、2017。

② 末松健、津留崎恭一、武田理香、PIC の剪断誘起構造の光学観察、神奈川県ものづくり技術交流会、2017。

③ 篠原大也、末松健、白崎良演、武田理香、津留崎恭一、PIC におけるゾルゲル転移の分子量・濃度依存性、神奈川県ものづくり技術交流会、2017。

④ 篠原大也、末松健、白崎良演、武田理香、津留崎恭一、ダイラタンシー性ポリイオンコンプレックスの剪断による粘度上昇過程の分子量依存性、日本物理学会春季大会 (2018)。

⑤ 末松健、篠原大也、白崎良演、武田理香、加藤千尋、津留崎恭一、ポリイオンコンプレックス水溶液における剪断誘起性構造の光学測定、日本物理学会春季大会 (2018)。

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

津留崎 恭一 (TSURUSAKI Kyoichi)
神奈川県立産業技術総合研究所・化学技術
部材料化学グループ・グループリーダー
研究者番号：90426388

(2) 研究分担者

白崎 良演 (SHIRASAKI Ryoen)
横浜国立大学・工学研究院・准教授
研究者番号：90251751

[その他の研究協力者]

田中 文彦 (TANAKA Fumihiko)
京都大学・大学院工学研究科・名誉教授

武田 理香 (TAKEDA Rika)
神奈川県立産業技術総合研究所・化学技術
部材料化学グループ

加藤 千尋 (KATO Chihiro)
神奈川県立産業技術総合研究所・化学技術
部環境安全グループ