

異種架橋点が共存する物理ゲルのレオロジー

京大院工 印出井努,¹ 田中文彦

1 はじめに

非共有結合性の引力によって会合し得る活性基を有する高分子を、一般に会合高分子と呼ぶ。最近、疎水基と電気双極子の双方をあわせ持つ、新しい型の会合高分子 (co-associating polymer, 以下 CAP と呼ぶ) が合成された [1]。会合高分子は官能基同士の会合によって物理ゲルを形成するが、CAP の場合は同種官能基同士の会合のみが起こるため、その物理ゲルは寿命の異なる 2 種類の架橋点 (疎水基のみからなるものと双極子のみからなるもの) を持つ。このような物理ゲルは、環境 (溶媒の極性等) の変化により、疎水架橋によるネットワークから双極子架橋によるネットワークへと (あるいはその逆) 「反転」することが期待されている [2]。本講演では、組み換えネットワーク理論 [3, 4] を用いて CAP が形成する物理ゲルのレオロジーを予測し、ゲルの反転現象のレオロジー的な側面を議論する。

2 CAP のモデル

CAP を代表するものとして、2 官能性及び 3 官能性の線状鎖を考える。CAP の特性として、鎖は会合特性の異なる 2 種の官能基 (A 基と B 基) を持っている。これらの会合基は、2 官能性の場合は鎖の両末端 (A-B) に存在するとし、3 官能性の場合は両末端及び中心 (A-B-A 及び A-A-B) に存在するとする。A 基は A 基と、B 基は B 基とのみ会合する。

例として、最もシンプルな構造を持つ 2 官能性の A-B 型モデル鎖について、組み換えネットワーク理論による取り扱い方を述べる。ネットワークに属するある一本の鎖に着目すると、この鎖は両末端共に架橋点に組み込まれていて弾性的に有効な状態 (active chain) にあるか、一端のみが架橋点に組み込まれていて弾性に寄与しない状態 (dangling chain) にあるかのどちらかである。鎖は 2 種類の会合基を有しているので、dangling chain は架橋点に組み込まれていない会合基の種類によって、さらに 2 種類に分類される。ループ鎖は存在しない。さて、会合基間の相互作用が弱いことから、架橋点に組み込まれている会合基は時間がたつと架橋点から解離し得る。 i 基 ($i = A, B$) が架橋点から解離する確率 (単位時間あたり) を β^i とする。また逆に、自由な会合基は近くの架橋点と結合し得る (結合率を p^i とする)。つまり注目している鎖は、時間の経過と共に状態が変化する。このことに注意して一連の時間発展方程式を得ることが出来る。3 官能性モデル鎖について

¹E-mail: indei@phys.polym.kyoto-u.ac.jp

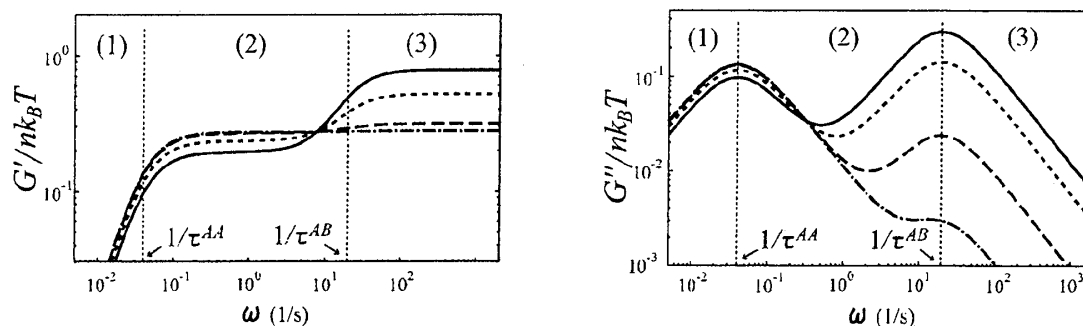


図 1: A-A-B 型 CAP の貯蔵弾性率 (左) と損失弾性率 (右)。 n は単位体積あたりの鎖数、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。 $\beta^A = 0.02$ 、 $\beta^B = 20$ 、 $p^A = 0.015$ (1/sec) に対し、 $p^B = 100$ [実線]、 $p^B = 10$ [点線]、 $p^B = 10$ [破線]、 $p^B = 1$ [点鎖線] (1/sec) である。

も、同様な考えに基づいて時間発展方程式を立てることができる。それらを解くことによって複素弾性率が求まる。

3 結果

2 官能性 A-B 鎖の複素弾性率は、単一の緩和時間 $\tau^{AB} \equiv 1/(\beta^A + \beta^B)$ を持つ Maxwell 型になる。 τ^{AB} は弾性的に有効な鎖の寿命でもある。

3 官能性 A-B-A 型、及び A-A-B 型の複素弾性率は、A 基が B 基に比べて十分に解離しにくい ($\beta^A \ll \beta^B$) 場合は、どちらも 2 つの緩和時間 τ^{AB} と $\tau^{AA} \equiv 1/(2\tau^{AA})$ を持つ 2-モードの Maxwell 型でよく表わされる。例えば、A-A-B 型の複素弾性率は $\beta^A \ll \beta^B$ の場合図 1 のようになる。粘弾性的な観点から言うと、図 1 中の振動数領域 (1) においては系はゾル状態にある。領域 (2) は A-架橋点のみが弾性的に有効に働く領域で、系は A-ゲル状態にあると言える。領域 (3) では A-架橋点と B-架橋点が共に有効に働き、系は AB-ゲル状態にある。つまり、領域 (2) から (3) へ移り変わる時間スケールで、ゲル骨格の組み替えが起こる。ゲル骨格の変化を反映して、2 つの緩和時間、及び 2 つの平坦弾性率が粘弾性に現れるのである。

参考文献

- [1] K. Miyazawa and F.M. Winnik, *Macromolecules* 35 (2002), 2440 ; 9536.
- [2] F. Tanaka, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 41 (2003), 2405 ; 2413.
- [3] F. Tanaka and S.F. Edwards, *Macromolecules* 25 (1992) 1516 ; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 43 (1992), 247 ; 273 ; 289.
- [4] T. Indei and F. Tanaka, *J. Rheology* 48 (2004) 641 ; 日本レオロジー学会誌 投稿中 (2004).