

学 位 論 文 題 名

Rheological Studies on the Structural Transition of Complex Fluids

(複雑流体の構造転移に関するレオロジー的研究)

学位論文内容の要旨

高分子溶液・界面活性剤溶液・微粒子懸濁液のように、溶媒中に数十 nm から数 μm の構造体が分散した流体は、複雑流体または超分子流体と呼ばれる。複雑流体は水素結合や静電相互作用のような比較的弱い結合で大きな集合体を形成しており、その構造はマイクロ秒から秒にいたるゆっくりとした運動で、絶えず時間的に変化する。このため、外力の影響下においてその構造は平衡状態からずれ、流動誘起構造転移のような非線型非平衡の応答が重要になる。本研究では、複雑流体の動的な性質を実験的に解明することを目的とした。このためには、非線型領域で生じる構造転移とその過程を実験的に知る必要がある。特に、流動により誘起される構造と、静止場における構造との相関を見出すことは、流動誘起現象を普遍的現象として特徴付けるための糸口となる。ここでは、複雑流体の典型である高分子溶液・界面活性剤溶液を用い、伸長流やせん断流動の印加によって誘起される構造転移の挙動と静止場での動的挙動とを比較した。

屈曲性高分子溶液の伸長流動場に対する応答は、臨界ひずみ速度を超えた時に生じるコイル-ストレッチ転移によって特徴付けられる。ここで、臨界ひずみ速度の逆数は高分子鎖の緩和時間に対応することが予測されてきた。しかしながら、この臨界ひずみ速度の定義は明確ではなく、Rouse や Zimm の緩和時間のモデルと比較し検討する必要がある。本論文ではポリスチレンの希薄溶液、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)の準希薄溶液を用い、分子の伸長過程と臨界ひずみ速度の物理的意味を明確にすることを目的とした。Zimm モデルの予測では、良溶媒中の単一高分子鎖の緩和時間は分子量の約 1.8 乗で与えられる。ポリスチレン/ベンジルブチルフタレート(良溶媒)の 2 成分系の希薄溶液について、臨界ひずみ速度を流動複屈折測定から決定し、Muthukumar の理論により無限希釈溶液の臨界ひずみ速度を見積もった。この操作を数種類の分子量について行い、無限希釈溶液の臨界ひずみ速度の分子量依存性を見積もった結果、Zimm モデルによって予測される指数値 1.8 乗より小さな値 1.3~1.1 が得られた。この結果は、高分子鎖のコイル-ストレッチ転移の存在そのものを再考する必要性を要請する。

HPC 準希薄溶液では、臨界ひずみ速度が、動的光散乱、粘弾性測定から得られる緩和時間と対応することを見出した。特に、動的光散乱からは 2 つの運動モードが検出され、より遅い時間スケールの運動モードが臨界ひずみ速度と粘弾性測定から得られる緩和時間と対応することが明らかにされた。これは流動複屈折の起源が遅い時間スケールで緩和する構造体の変形によるものであることを示唆す

る。その構造体の流体力学的半径は、光散乱から約 133nm と見積もられ、単一分子鎖の大きさ 10.3nm よりもはるかに大きく、分子鎖が重なり合った擬似的網目構造の形成の結果として生じる濃度ゆらぎと考えられた。また、それぞれの温度・濃度で得られた複屈折曲線のひずみ速度を緩和時間について換算することにより、一つのマスターカーブが見出された。そのマスターカーブは HPC 準希薄溶液系の普遍的な複屈折曲線であると考えられ、分子の伸長過程が温度・濃度によらず分子固有のものであることを示唆する。このマスターカーブの成立は、本研究により初めて見出された結果である。HPC 準希薄溶液の緩和時間は濃度の 2 乗に比例して増大することが見出された。

ヒドロキシプロピルセルロースは温度を上昇させることにより液晶相形成を伴った相分離を示すことが知られている。その液晶相形成過程を伸長流動複屈折と粘弾性測定から調べた。相分離点近傍における複屈折曲線は、上述のマスターカーブからはずれ、温度上昇に伴い複屈折パターンは次第に棒状分子に固有なパターンへと変化した。棒状分子的な応答は分子鎖の堅さの増大を意味している。この結果は、Chevallard ら(1998)や、Larez ら(1995)が提案したように、液晶相形成の前駆体相が相分離以前に形成されることを示している。

界面活性剤ひも状ミセルの準希薄溶液系は、流動場を印加することにより等方相－ネマチック液晶相転移や、流動誘起ゲル化を引き起こすことが知られている。Cates によれば静止場におけるミセルの緩和過程は、ミセルの可逆的な切断・再結合の特性時間とレプテーションの特性時間で決まり、塩濃度の増加はミセルの切断・再結合過程を促進する。そのような塩の効果が流動誘起構造転移に与える影響は明らかにされていない。そこで、伸長流動によって誘起される構造転移の様子を、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド(CTAB)+サリチル酸ナトリウム(NaSal)系のひも状ミセルを用い、塩 NaSal の濃度を調整することによって調べた。静止場でのひも状ミセルの運動の様子は、動的粘弾性測定から評価され、Maxwell モデル型の単一の緩和時間で記述された。伸長流動場下での構造形成の様子は塩濃度に依存し、大きく 2 種類の挙動に分類された。一つは流動の印加による、強い複屈折・著しい粘弾性を示す新たな構造の出現である。この構造の形成過程は流動複屈折測定から、ゆっくりと進行することが明らかにされ、流動によるミセルの合体・成長に関連付けられた。もう一つは高塩濃度領域における流動によるミセルの切断であり、このため流動誘起構造転移は観測されないことを流動複屈折から明らかにした。これらの結果は、流動誘起構造転移が静止場で見られる切断・再結合過程により支配されることを意味している。流動によって誘起される構造は静止場でのミセルの動的挙動に依存することを示唆するものである。

非イオン性界面活性剤 $C_{12}E_5$ とイオン性界面活性剤 LiFOS の混合水溶液について、せん断流動誘起ラメラ－ベシクル相転移過程を粘弾性測定によって調べた。ベシクル構造の制御は、マイクロカプセルへの応用や、細胞膜のモデル物質を考える場合に重要な課題である。ラメラ－ベシクル相転移はせん断流動の印加により誘起されるが、その転移過程はラメラ→中間状態→ベシクルと 2 段階で進行し、その転移過程は流動速度そのものより、むしろ流動の印加により分子が受けるひずみにより制御されることが明らかにされた。また、せん断流動によって作り出されたベシクル相は、流動停止後も安定に存在し、ゲルのように流動性を失うことが見出された。これは、流動によって誘起されたベシクル構造が密にパッキングされたためであり、CTAB/NaSal ひも状ミセルについて流動下においてのみ達成される粘弾性効果とは異なると考えられる。

以上の結果より、流動により誘起される構造は、常に静止場での構造・運動によって決定されるこ

とを示唆する。複雑流体と流動との結合現象の理解は、静止場での流体の性質の理解がベースである。特に、HPC 準希薄溶液における濃度ゆらぎや、ひも状ミセルの切断・再結合過程のような系を特徴付ける運動を知ることが、流動誘起現象を知るために重要であるといえる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 田 允 夫

副 査 教 授 新 田 勝 利

副 査 助 教 授 佐々木 直 樹

副 査 助 教 授 ゲンチェンピン

学 位 論 文 題 名

Rheological Studies on the Structural Transition of Complex Fluids

(複雑流体の構造転移に関するレオロジー的研究)

ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)の水溶液は温度を上昇させると、液晶相形成を伴った相分離 (LCST) を起すことが知られている。この相分離の挙動は半屈曲性高分子や棒状高分子に特有のもので、HPC の水溶液の粘弾性測定による研究は複雑流体の挙動に関して新たな知見を提供すると期待される。本研究では、伸長流動場のひずみ速度に対する複屈折の変化を水+グリセリン (33.6weight%) の混合溶媒を用い、HPC 濃度の広い範囲で測定した。水にグリセリンを加えることにより、混合溶媒の粘性係数が大きくなり、広いひずみ速度の範囲での測定を可能にした。

HPC には重量平均分子量 $M_w = 4.4 \times 10^5$ の試料を使用した。はじめに、HPC と水+グリセリン (33.6weight%) 系の相分離温度を $0 - 0.1 \text{ g/cm}^3$ の HPC 濃度範囲で決定した。LCST は HPC+水の系より 10°C 程度下がって、ほぼ $25 - 30^\circ\text{C}$ の範囲に現れた。この濃度範囲では、半屈曲性高分子の溶液に特有な相図の挙動は観測されなかった。

伸長流動複屈折の測定には Taylor の改良による Four-Roll-Mill (FRM) を使用した。まず、一相領域と相分離領域における HPC の伸長流動場に対する応答を調べる目的で、ひずみ速度と複屈折の関係を 1.7°C から 32.3°C の広い温度範囲で測定した。HPC の濃度は 0.020 g/cm^3 とした。一相領域の複屈折曲線には、屈曲性高分子に特有な臨界ひずみ速度が存在し、Coil-Stretch 転移に似た挙動を観測した。臨界ひずみ速度は温度の上昇と共に増大し、極大を示した後急速に減少して、相分離温度付近で零となった。ひずみ速度が 120 s^{-1} における複屈折強度は温度の増大と共に減少して、小さい極大を示した後、急に減少して相分離温度を越えたところで零となった。ひずみ速度を臨界ひずみ速度で割った換算ひずみ速度に対して複屈折強度をプロットすると、一相領域の複屈折曲線は一本の合成曲線となった。一相領域での温度上昇に伴う臨界ひずみ速度の増大は HPC 鎖の柔軟性の増大を示唆した。相分離温度付近での臨界ひずみ速度の消滅は、HPC 鎖が会合し

棒状分子的に伸長流動場の方向に配向することを示した。棒状の会合体の存在により、液晶相形成の先駆体が相分離以前に形成されることを明らかにした。

次に、一相領域における伸長流動複屈折の挙動をより詳細に調べるために、温度と HPC の濃度を変えて実験を行なった。HPC の分子量 M 、溶媒は上の実験と同じである。HPC の濃度 (cg/cm^3) は $c \times 10^2 = 0.77, 1.04, 1.52, 2.00, 2.78$ と変化させ、測定温度は 5, 10, 15, 20, 25 °C と変えた。ひずみ速度 ϵ' を $0 - 160 \text{ s}^{-1}$ の範囲で変えて複屈折曲線を測定した。ひずみ速度 ϵ' に対して複屈折 Δn をプロットして、濃度と温度に依存した複屈折曲線を得た。この曲線には臨界ひずみ速度 ϵ_c' が存在した。濃度一定で、 Δn を換算ひずみ速度 ϵ'/ϵ_c' に対してプロットして、温度に依らない一本の合成曲線を得た。さらに、温度一定で、 $\Delta n/c$ を ϵ'^2 に対してプロットして、濃度に依存しない一本の合成曲線を得た。以上の解析結果に基づいて、 ϵ_c' の物理的意味の考察を行なった。

希薄溶液中の屈曲性高分子鎖は、伸長流動場のひずみ速度を増大させると、臨界ひずみ速度 ϵ_c' で糸まり状から十分伸びた状態へとコンフォメーション変化を起す (Coil-Stretch 転移)。この臨界ひずみ速度の逆数 $1/\epsilon_c'$ は高分子鎖のコンフォメーション変化の緩和時間に等しいとする予測がある。上の伸長流動複屈折の測定は準希薄濃度領域での実験であるが、得られた ϵ_c' の逆数も同様に高分子鎖に関係する緩和時間 τ_{el} を表していると仮定した。de Gennes は絡み合いを持つ高分子溶液系の最長緩和時間 τ_{max} は Rous-Zimm の緩和時間 $\tau_1 \sim \eta_s[\eta]M/T$ と換算濃度 c/c^* を用いて $\tau_{max} = \tau_1 f(c/c^*)$ と表現できると推察した。この推察に基づいて実験の複屈折曲線を解析するために、各温度で固有粘度 $[\eta]$ を測定し、濃度一定のところで、 $\epsilon'\eta_s[\eta]/T$ に対して Δn をプロットした。その結果、温度に依らない一本の合成曲線を得た。以上の解析より、絡み合いを持つ高分子溶液系の最長緩和時間として $\tau_{max} \sim \tau_1 c^2$ を推定し、さらに $\epsilon_c' \sim 1/\tau_1 c^2$ の関係を推定した。

本研究では、HPC の準希薄溶液に対し伸長流動複屈折の実験を行ない、複屈折曲線の挙動が高分子の屈曲性、濃度、会合の状態とよく対応していることを明らかにした。準希薄溶液で観測される臨界ひずみ速度の物理的意味を明確にした。HPC の溶液の相分離温度近くでの臨界ひずみ速度の挙動から液晶相形成の先駆体が相分離以前に形成されていることを示した。以上のように、伸長流動複屈折の実験は複雑流体の研究に新たな知見をもたらす事を明らかにした。よって審査員一同は申請者が博士 (理学) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた。