

テレケリックコポリマーで架橋された

ひも状ミセルの線形粘弾性挙動

(お茶大院・理) 中谷香織・今井正幸

(LCVN, Univ. Montpellier II) C. Ligoure・R. Laurence

【はじめに】

水中で transient な 3 次元的ネットワークを自己組織化する系は多く知られるが、その中で我々はひも状ミセルとテレケリックコポリマーの 2 つの系に着目した。ひも状ミセル (Wormlike Micelle; WM) とは、界面活性剤水溶液でみられる柔らかく長いシリンダー状の分子集合体であり、高分子鎖に類似した平衡構造やダイナミクスを持つことが知られている。WM は互いに絡み合うことで transient な 3 次元的ネットワークを形成し、その緩和過程は高分子鎖とは異なり Maxwell モデルでいう単一緩和を示す¹⁾。一方、親水鎖の両端を疎水鎖で修飾されたテレケリックコポリマーもその疎水鎖部分が水中で会合することで架橋点となり、transient な 3 次元的ネットワークを形成する。そのネットワークの緩和は架橋点における疎水鎖部分の抜き差しの時間により記述でき Maxwell モデルに従うことが知られている²⁾。

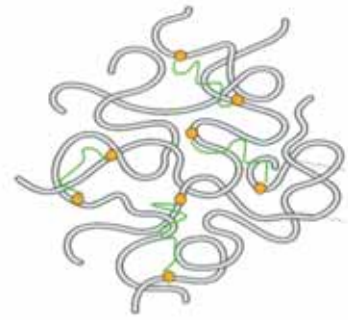


Figure 1 :Sketch of the structure of the double transient network formed by addition of telechelic polymers to a solution of entangled WM in the one phase domain of the phase diagram, as inferred from structural investigations³⁾.

我々はこの WM とテレケリックコポリマーを複合させた。テレケリックコポリマーは、隣接する WM 間を架橋 (bridge) 或いは WM を修飾 (loop) することが予測され、テレケリックコポリマーによって架橋された WM (図 1) は double transient networks として、ダイナミクスにおける 2 つの系の相乗効果は非常に興味深い。本発表では、特に線形領域における架橋 WM のダイナミクスについて報告する⁴⁾。

【結果と考察】

WM の系として CpCl/NaSal/NaCl 水溶液を採用し、テレケリックコポリマー(2-stickers)として C₁₈-PEO_{10K}-C₁₈ (PEO 部分の分子量 1.0×10⁴) を用いた。Bridge と Loop の効果を区別するため、親水鎖の分子量が半分のジブロックコポリマー (1-sticker) として C₁₈-PEO_{5K} をアンカーさせた hairy WM を用意した。CpCl 濃度 ϕ 、2-stickers および 1-sticker のコポリマー濃度 β をパラメータに、線形領域において粘弾性測定を行った。実験は TA-instruments ARES-RFS II および Anton-Paar MCR301 で行い、2 重円筒セルおよびコーンプレートを用いた。測定はすべて 30°Cで行った。

$\phi=9\%$ のWMに2-stickers および1-sticker の濃度 β を変えて混合した場合の粘度を図 2 に示す。1-sticker を混合した系では β によらず粘度はほとんど変わらないが、2-stickers を混合した系では $\beta=2.5\%$ の添加で約20倍も粘度が上昇することが判明した。この粘度の上昇はWMが2-stickers によって架橋されたことを示唆するものである。この急激な粘度上昇の原因を理解するために動的周波数依存実験を行い、得られた貯蔵弾性率 G' と損失剛性率 G'' の Cole-Cole プロットを示した (図 3)。緩和過程が 1mode で記述できる Maxwell モデルでは、

$$G''(\omega) = \sqrt{G'(\omega)G_\infty - G'(\omega)^2} \quad (1)$$

で表される半円を示すことが知られており、実際 naked WM の G' 、 G'' の関係は完全な半円となった。1-sticker を混合した系はわずかな偏差があるものの naked WM とほぼ同じ半円を示し、その緩和過程に差がないことがわかった。一方、2-stickers と混合した系では2つの半円の重ね合わせが観測され、 G' および G'' の周波数依存は、

$$G'(\omega) = G_{slow} \frac{\tau_{slow}^2 \omega^2}{1 + \tau_{slow}^2 \omega^2} + G_{fast} \frac{\tau_{fast}^2 \omega^2}{1 + \tau_{fast}^2 \omega^2} \quad (2)$$

$$G''(\omega) = G_{slow} \frac{\tau_{slow} \omega}{1 + \tau_{slow}^2 \omega^2} + G_{fast} \frac{\tau_{fast} \omega}{1 + \tau_{fast}^2 \omega^2} \quad (3)$$

で表される速いモードと遅いモードの並列 Maxwell モデルで記述できた。つまり系はWM自身の絡み合いを解消する遅いモードとWM上を会合の場としたテレケリックコポリマーの抜き差しに起因する速いモードの和で記述できることが明らかになった (図 3)。またテレケリックコポリマーによるWM間の架橋の効果により、WM自身の絡み合いの緩和過程が遅延される実験結果を得ることができた。

【参考文献】

- 1) T. Shikata *et al*, *Langmuir*, **3**,1081(1987)
- 2) F. Tanaka *et al*, *Macromolecules*, **25**,1516(1992)
- 3) L. Ramos *et al*, *Macromolecules*,**40**,1248(2007)
- 4) K. Nakaya *et al*, *submitted to Journal of Rheology*

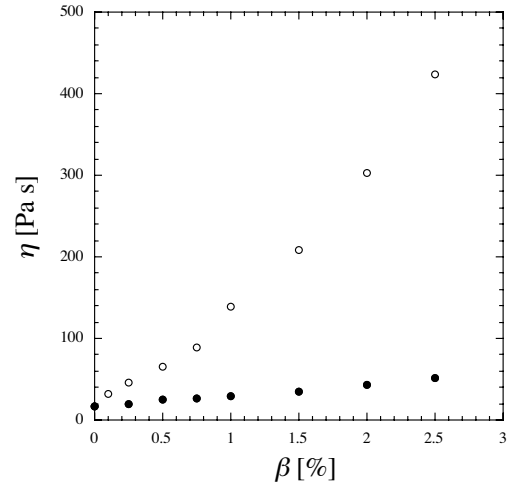


Figure 2: Zero-shear viscosity, η , for hairy (closed circles) and bridged (open circles) WM at a surfactant concentration $\phi = 9\%$ as a function of the amount of polymer, β . The temperature is $T=30^\circ\text{C}$.

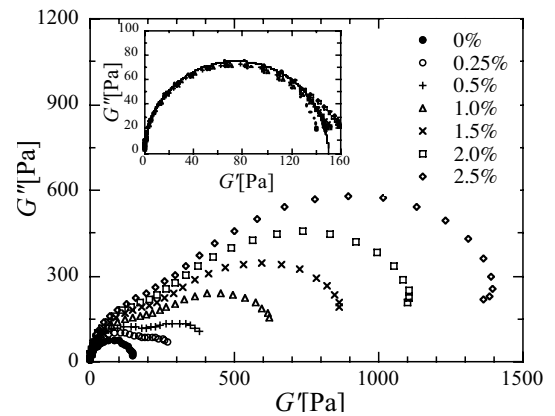


Figure 3: Cole-Cole plot for WM with various telechelic polymer concentration. Inset: Cole-Cole plot for WM with various amphiphilic polymer concentration β (same symbols as the main figure). In both graphs, the surfactant concentration is $\phi = 9\%$ and the temperature is $T=30^\circ\text{C}$.