



高分子溶液の粘性

佐藤 尚弘*

Viscosity of Polymer Solutions

Key Words : Polymer Solution, Viscosity, Polymer Dynamics, Chain Stiffness, Entanglement

1. はじめに

高分子は、様々な工業製品や食品の増粘剤として利用されている。これは、高分子が溶液の粘性を著しく増大させる能力を持つためである。図1には、例として、サラダドレッシング等の食品の増粘剤として利用されているザンサン(キサントガム)と呼ばれる2重らせん多糖の塩水溶液に対するゼロずり

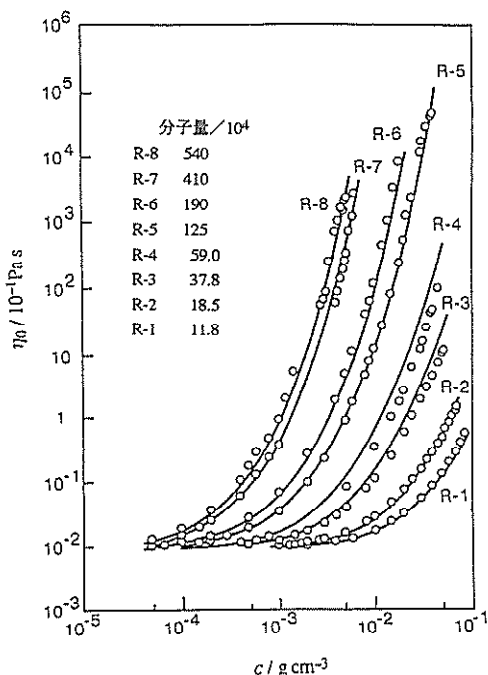


図1 2重らせん多糖ザンサンの0.1 M NaCl水溶液のゼロずり粘度

粘度 η_0 の濃度・分子量依存性を示す¹⁾。最高分子量のザンサン試料(R-8)では、 0.01g/cm^3 以下の希薄な溶液でも水の100万倍近くの粘性を呈し、僅かな添加量で著しい増粘効果があることを示している。一般に高分子溶液の粘性は、溶液中での高分子のダイナミクス、特に高分子鎖の回転運動と密接に関係している。本稿では、高分子溶液の粘性と高分子の分子特性との関係、およびその関係を定量的に説明するダイナミクス理論の現状について紹介する。

2. 高分子の分子形態と粘性

高分子溶液の粘性が、高分子の分子形態に顕著に依存していることは、図2に示す実験データが如実に示している²⁾。この図には、鎖の剛直性が異なる4種類の高分子の溶液粘度の濃度依存性が示されている。ただし、4つの試料とも高分子鎖の全長 L は約200nmに揃えてあり、また縦軸には溶液の粘度 η_0 を溶媒の粘度 $\eta^{(s)}$ で割った相対粘度を、横軸には g/cm^3 単位の質量濃度 c を高分子の分子量 M で割った

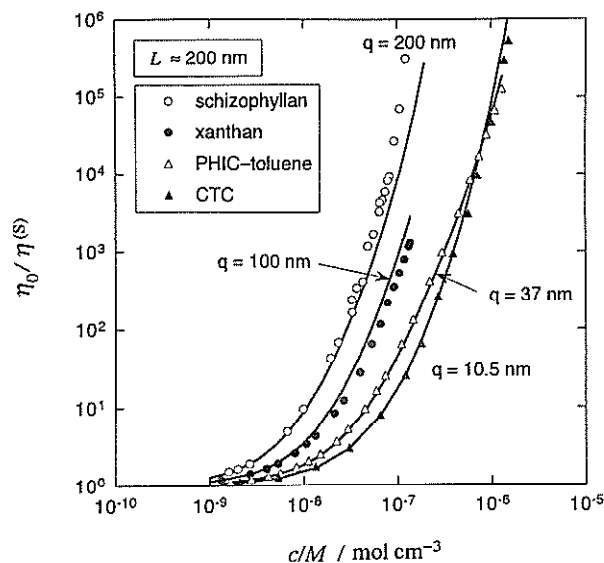
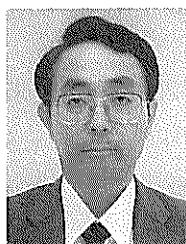


図2 4種類の高分子溶液系の相対粘度の比較



* Takahiro SATO
 1957年3月生
 大阪大学・大学院理学研究科・高分子学専攻修了
 現在、大阪大学・大学院理学研究科・高分子科学専攻、教授、理学博士、高分子物理化学・高分子溶液学
 TEL 06-6850-5461
 FAX 06-6850-5461
 E-Mail tsato@chem.sci.osaka-u.ac.jp

モル濃度を使っている。高分子鎖の剛直性は、通常持続長 q で表わされ、 q の値が大きいほど剛直性が高い。図中では、3重らせん多糖であるシゾフィラン ($q=200\text{nm}$)、ザンサン ($q=100\text{nm}$)、ポリ(ヘキシルイソシアナート)(PHIC; $q=37\text{nm}$)、セルロース誘導体の一種であるセルロース(トリスフェニルカルバメート)(CTC; $q=10.5\text{nm}$)の順に剛直性が高い。シゾフィランの場合には q と L は等しく、殆ど棒状に近い形態をとっているが、CTCの場合には $L \gg q$ であり、相当に曲がりくねった糸まり状の形態をとっている。図から、剛直性が高く棒状に近い高分子ほど、より低いモル濃度から粘度の急激な増加が見られる。ただし、PHICとCTCについては、高濃度で粘度の逆転が起こっている。

3. モデルと理論³⁾

高分子溶液のゼロズリ粘度は、一般に次の式で与えられる^{3,4)}。

$$\eta_0 = \eta^{(s)} + \frac{c' k_B T}{10 \hat{D}_{10}} \left(\frac{4}{3} r^{-1} - \chi^2 + \chi^2 \frac{\hat{D}_{10}}{D_r} \right) \quad (1)$$

ここで、 $\eta^{(s)}$ は溶媒の粘性係数、 c' は高分子の数濃度、 $k_B T$ は Boltzmann 定数と絶対温度の積、 D_r と \hat{D}_{10} はそれぞれからみ合い効果があるときとないときの高分子鎖の回転拡散係数、そして r と χ は流体力学より計算可能なパラメータである。したがって、個々の系についてゼロズリ粘度を計算しようとするれば、各系についての D_r と \hat{D}_{10} を見積もる必要がある。

有限濃度の溶液中では、高分子鎖全体の回転拡散運動は、周りの高分子鎖との衝突(からみ合い)によって束縛される。棒状の高分子を除き、高分子鎖は溶液中でその形態を時々刻々と変化させているので、高分子鎖同士の衝突の確率を計算するのは容易ではない。そこで、次のような高分子鎖の粗視化を行う。からみ合いがそれほど密でない場合には、各高分子鎖全体の並進運動と末端間ベクトル \mathbf{R} の回転運動は、からみ合いによって束縛を受けるが、分子形態変化は比較的自由に起こっていると考えられる。そのような場合には、高分子鎖を構成している単位(セグメント)は、ある時間スケールでは図3の右側に示すような円筒の内部に分布するように見えるだろう。そこで、溶液中に存在する高分子鎖をそのような円筒状の対象物(これをファジー円筒と呼ぶ)と見なし、ファジー円筒間の衝突の影響を考慮しながら、回転

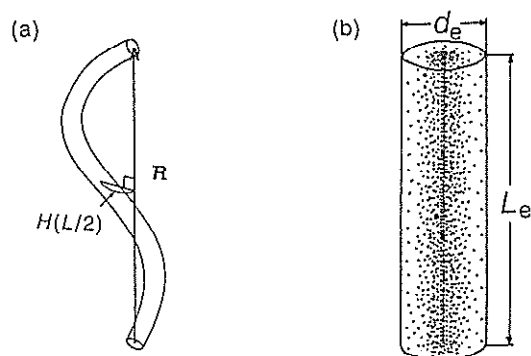


図3 ファジー円筒モデルの説明図

および並進の運動の定式化を行う。詳細については文献^{3,5)}に譲るが、回転拡散係数 D_r と円筒の軸と直角方向の並進拡散係数は Green 関数法により、また円筒軸と平行方向の並進拡散係数については空孔理論を用いて定式化できる。

ファジー円筒モデルの長さ L_e と太さ d_e は、それぞれ両末端間距離の自乗平均の平方根および両末端ベクトル \mathbf{R} と鎖の midpoint との距離 $H(L/2)$ の自乗平均の平方根で与えられるとする。すると、それらは高分子の分子特性値より計算され、上述の理論によって、からみ合いによる回転拡散の遅延化の度合い D_r/\hat{D}_{10} が計算される。また、溶液中での高分子間の流体力学的相互作用は、 \hat{D}_{10} に影響を与える。希薄領域で実験的に求められる Huggins 係数を用いて、この \hat{D}_{10} の濃度依存性を表わすことができる⁶⁾。これらの結果を式(1)に代入すると、高分子溶液の η_0 が、高分子の分子特性パラメータより計算できる。

図1と2中の実線は、以上のような方法で計算した η_0 の理論値を表わしている。どちらの図においても、理論線は実験データ点をよく再現している。図2において、 q の値が大きいほどより低濃度で粘度の急激な増加が起こるのは、高分子の全長 L が一定ならば q が大きいほどファジー円筒の有効な長さ L_e が長く、からみ合いによる回転拡散の遅延化がより低濃度から顕著になるためである。また、図2の高濃度領域で、PHICとCTCの粘度が逆転しているのは、分子間流体力学的相互作用が、屈曲性の高い(q の値の小さい)方がより強いことに起因している。

4. おわりに

図1と2に示した高分子の溶液粘度は、ファジー

円筒モデルに基づく理論によって見事に説明できた。できるだけ少量の添加量で効率的に増粘効果をもたらすためには、できるだけ剛直で高分子量の高分子を用いるべきであることを、この理論は教示している。

しかしながら、例えばPHICでも分子量が100万を超える高分子試料の溶液⁷⁾や、CTCよりも q の値が小さいヒアルロン酸ナトリウムの水溶液⁸⁾については、この理論では実験結果を完全には説明できなかった。これらの試料では、鎖の屈曲性が著しく、図3に示したように鎖の形態変化が自由ではなく、ファジー円筒モデルが適用できないことを示唆している。からみ合いの密度が十分に高い場合には、溶液中の各高分子鎖はあたかも曲がった管の中に閉じ込められているような状況に強いられ、高分子鎖は曲がった管に沿った前後運動(これをレプテーション運動と呼ぶ)を優先的に起こすと考えられる。このレプテーション運動は、de Gennes, Edwards, および土井によって、管モデルを用いて定式化されている⁴⁾。しかし、この管モデルとファジー円筒モデルを結び付けて高分子溶液の粘性を統一的に説明する理論体系はまだない。

さらには、上では述べなかったが、 q の値が大きい剛直性高分子の溶液はある臨界濃度以上で液晶状態となる³⁾。図1と2に示したデータは、いずれもこの臨界濃度以下の等方溶液に対する結果であった。高分子の液晶溶液は非常に特異的なレオロジー的性

質を呈することが知られているが、その基礎にはやはり溶液中での高分子鎖の回転運動が関係している。上で説明したファジー円筒モデル理論を適用して、液晶溶液のレオロジー的性質を説明することにはまだ成功していない³⁾。今後、これら2つの方面での進展が期待される。

参 考 文 献

- 1) Y. Takada, T. Sato, and A. Teramoto: *Macromolecules*, **24**, 6215 (1991).
- 2) 佐藤尚弘: 日本レオロジー学会誌, **27**, 205 (1999).
- 3) T. Sato, and A. Teramoto: *Adv. Polym. Sci.*, **126**, 85 (1996).
- 4) M. Doi, and S. F. Edwards: "The Theory of Polymer Dynamics," Clarendon Press, Oxford, 1986.
- 5) T. Sato, Y. Takada, and A. Teramoto: *Macromolecules*, **24**, 6220 (1991).
- 6) T. Sato, A. Ohshima, and A. Teramoto: *Macromolecules*, **31**, 3094 (1998).
- 7) A. Ohshima, A. Yamagata, T. Sato, and A. Teramoto: *Macromolecules*, **32**, 8645 (1999).
- 8) 佐藤尚弘, 山本真一, 瀧川敏算, 升田利史郎: 日本レオロジー学会誌, **29**, 201 (2001).

