

ソフトマターのレオロジー：流動光学による精密解析



研究ノート

井上正志*

Rheology of Soft Matters:
Detailed Analysis with Rheo-optical Methods.Key Words : Rheo-Optics, Rheology, Soft Matter,
Poly macromonomer, Birefringence

1 はじめに

高分子、液晶、コロイド、生体膜、生体分子などの一連の分子性物質群のことを総称してソフトマターと言う。これらの物質では、当該物質を構成する単位が複雑な形・構造を持ち、さらに集団となって階層的な構造を示す。その結果、内部自由度が極めて大きいことが特徴として挙げられる。このため、力場、電場、磁場等の外場に対して柔軟な応答を示し、大きな変形、応答がゆえに、刺激と応答の間に顕著な非線形性が観測されることが多い。こうしたソフトマターの性質を調べるために、物質の変形を扱うレオロジーが利用される。しかしながら、元来、レオロジーでは応力とひずみ関係（構成方程式）を調べるのが主目的であって、内部構造と力学的応答の関係を解明するためには、分子モデル・統計力学を経由することが必要となり、物理的な高い専門性が必要となって化学者にはなかなか容易には扱えない。こうしたレオロジーにおける困難さを回避する方法の一つとして、我々は流動光学的手法を利用している。前述のように、応力とひずみの関係から分子レベルでの構造変化を検知するには高いハードルが存在するので、直接的に分子レベルでの構造変化を調べようという考えである。構造変化の検出には、散乱法が有効であるが、散乱法で得た構造情報から応力を計算するためには、分子モデル・統計力

学が必要となって、ふたたび難解な問題に直面する。こうした観点からすると、複屈折は応力との親和性が高く、実験の結果の解釈が容易に行える。

ここで、ひずみ誘起の複屈折について説明しよう。ゴム状物質を変形すると、応力が発生し複屈折が観測される。複屈折（屈折率の異方性）と応力の間には、応力光学則（SOR）と呼ばれる密接な関係がある¹⁾。

$$\mathbf{n} = C \boldsymbol{\sigma} \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{n} と $\boldsymbol{\sigma}$ は屈折率テンソルと応力テンソルの異方性成分、 C は応力光学係数と呼ばれる時間に依存しない物質定数である。高分子の分子理論によると、SORはゴム状物質の応力と複屈折が、セグメントの配向によって生じることを示し、現代の高分子物性論や高分子レオロジーの基本的でかつ普遍的な概念になっている。SORは長い鎖状分子のもつ本質（高分子性）を反映していると言っても過言ではない。ゴム弾性論によれば、架橋網目の鎖は重合度に関わらず、弾性率に一本あたり kT の寄与を与える。このことは、粘弾性測定からは応力を保持するユニットの数を簡単に数えることができるが、その実体に関する分子的な情報、化学的個性に関する情報が欠落しやすいことを意味する。複屈折の場合、その強度はセグメントの分極率の異方性によって定まるので、応力を保持するユニットに関して直接的な知見を与えてくれる。さらに重要な点として、少し複雑な高分子系では、SORが成立しない場合がある。SORの破れは一般的な高分子性の破綻を意味しているが、このSORの破れを詳細に調べれば、新しい高分子性の発見に辿り着くことが期待される。本稿では、ソフトマターのレオロジー研究における複屈折測定の利用法を紹介する。



* Tadashi INOUE

1961年3月生
京都大学大学院工学研究科工業化学専攻
博士後期課程（1988年）
現在、大阪大学大学院理学研究科高分子
科学専攻 教授 京大工博 高分子物理
化学 レオロジー 流動光学
TEL : 06-6850-5464
FAX : 06-6850-5464
E-mail : tadashi@chem.sci.osaka-u.ac.jp

2 ポリマクロモノマー

現在の高分子の粘弾性に関する分子理論では、鎖を粗視化した分子モデルが利用される。化学構造の詳細には目をつぶり、ひもとしての性質を抽出する方法である。応力と複屈折の比、すなわち応力光学係数は、高分子鎖を粗視化できる最小の単位（セグメントサイズ）の大きさに関する知見を与える。例えば、ポリスチレンではセグメントのサイズは、繰り返し単位が10個程度の大きさである。一方、ポリマクロモノマーでは、繰り返し単位ごとに分岐側鎖が導入され、Fig. 1 に示すように高密度の分岐構造を持ち、通常の線状高分子と同様な方法で粗視化することはできない。希薄溶液中では高密度の分岐によって、主鎖が剛直になることが知られているが、溶融状態でのダイナミクスをいかに粗視化して記述するかは、未解決の問題である。

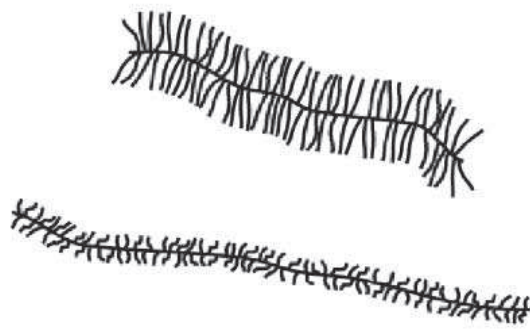


Fig. 1 Structure of bottle-brush type polymacromonomers.

この問題に対し、我々はポリマクロモノマーについて粘弾性と複屈折の同時測定を行った^{2,4)}。アニオン重合により、重合度15, 20, 30, 40のスチレンマクロモノマーを合成し、さらにラジカル重合により4種のポリマクロモノマー (PM15, PM20, PM30, PM40) を得た。主鎖の重合度は、約700で、ボトルブラシ状の形状を持つ。

Fig. 2 に時間温度換算則を用いて作成したPM40の弾性率 G^* とひずみ光学係数 K^* の合成曲線を示す。 G^* は周波数の減少とともに小さくなり、これは分子運動によって応力が緩和することを意味する。したがって、 G^* の周波数依存性から、高分子の分子運動に関する知見が得られるが、Fig. 2 の結果は、単調な変化を示しており、この図から直ちに分子運動の詳細について議論することは困難である。

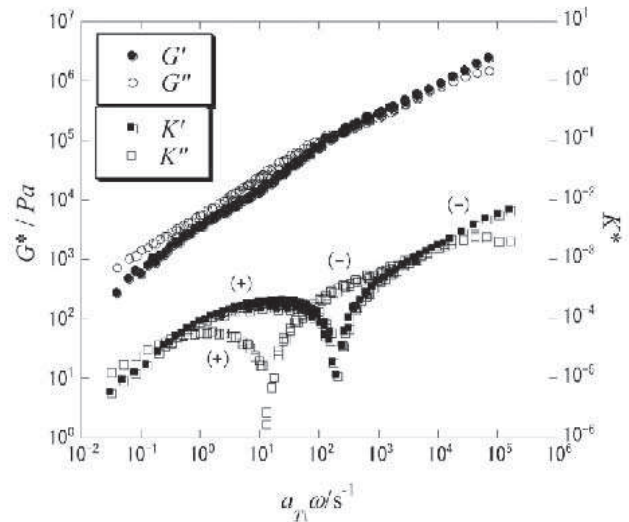


Fig. 2 Frequency dependence of G^* and K^*

$\omega < 100 \text{ s}^{-1}$ 付近で G^* にショルダーが見られ、枝鎖の運動に対応していることが示唆される。一方、 K^* に符号の変化が観測され、 G^* より情報量が多いことがわかる。前述のSORが成立するならば、 $K^* = CG^*$ と書ける。通常の線状ポリスチレンについて測定を行えば、 K^* と G^* の間にはSORが成立し、 K^* は G^* と全く同じ周波数依存性を示す。ポリマクロモノマーの複雑な K^* の周波数依存性は、単純なSORが成立しないこと、すなわち応力を保持するユニットが二種類あること、あるいは言い換えると二種類の分子運動が反映されていることを示している。

このように応力の発生機構に、異なる応力光学係数を持つ2成分が含まれると考えることができる場合には、以下の修正応力光学則が利用できる⁴⁾。

$$\begin{cases} G^* = G_{Tr}^* + G_{Br}^* \\ K^* = C_{Tr} G_{Tr}^* + C_{Br} G_{Br}^* \end{cases} \quad (2)$$

二つの係数 C_{Tr} と C_{Br} は実験的に決定できるから、(2)式を用いると連立方程式を解く要領で、二つの成分 G_{Tr}^* と G_{Br}^* を求めることができる。2成分に分離した結果を Fig. 3 に示す。高周波数側に現れる G_{Br}^* は枝鎖の運動成分に相当すると考えられる。応力光学係数 C_{Br} は枝鎖の分子量によらず $-4 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ 程度で、この値は直鎖状PSの値とほぼ等しい。 G_{Br}^* の定常状態コンプライアンスを計算すると、枝鎖の分子量に等しい直鎖のそれより、二桁以上大きいことがわかる。このことは、 G_{Br}^* は粗い分岐鎖

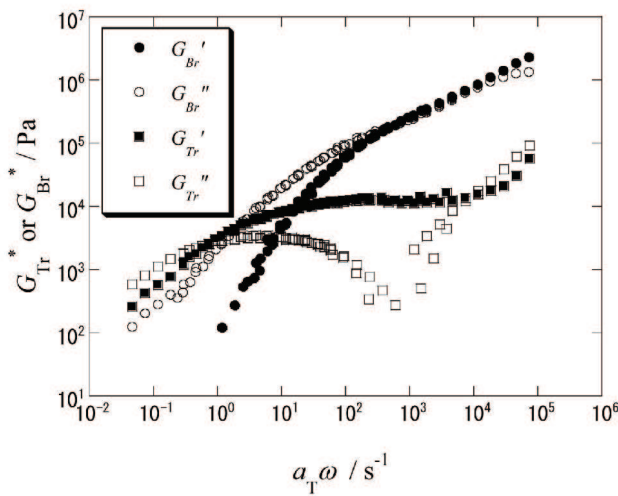


Fig. 3 Frequency dependence of G_{Tr}^* and G_{Br}^* for PM40 at 433K.

の場合のように、単純に一本の枝鎖のダイナミクスを表すのではなく、100本程度の枝鎖の協同的な分子運動を表すものと考えられる。このような枝鎖の協同的な分子運動は、本研究によって初めて明らかにされたものである。

低周波数側で支配的になる G_{Tr}^* は、幹鎖の運動成分にあたる。この G_{Tr}^* の周波数依存性は線状高分子のものと同一であり、このことから十分大きなスケールで粗視化してやれば、猫じゃらしのような高分子も、通常の線状高分子のように扱えることがわかった。 G_{Tr}' が高周波数側で平坦となっていることから、その値 $G_{Tr}'(\infty)$ を用いて、主鎖のセグメント分子量 $M_{Tr} = \rho RT / G_{Tr}'(\infty)$ を見積ることがで

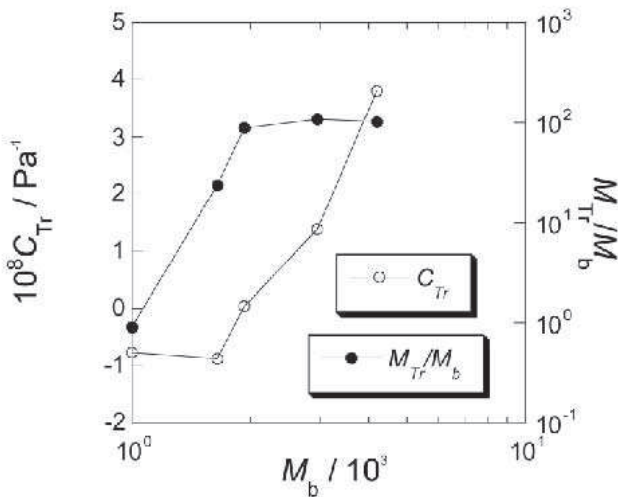


Fig. 4 M_b dependence of C_{Tr} and M_{Tr}/M_b for PM40 at 433K.

きる。この値から、繰り返し単位 100 個程度で粗視化してやれば、線状として扱えることがわかった。各試料についても同様の解析を行い、得られた枝鎖分子量 M_b と C_{Tr} および M_{Tr}/M_b の関係を Fig. 4 に示す。 Fig. 4 から、 C_{Tr} は M_b の増加に伴って負の値から正の値へと変化していることがわかる。また幹鎖の剛直性に相当する M_{Tr}/M_b は M_b の増加に伴って増大している。 $M_b > 2000$ となると分子量に依存しなくなるように見えるが、現在、より高分子量での測定を進めている。

4 おわりに

本稿では、流動光学を用いたポリマクロモノマーに関する最近の研究について簡単に説明させていただいた。粘弾性測定と併用すれば、複屈折測定から、応力の起源について確定的な知見が得られることが、ご理解いただければ幸いである。透明であること、マクロに不均質でないことなど、適用範囲は限定的であるが、うまく利用すれば、複屈折測定は有用な方法となる。現在、我々は、ブロック共重合体の示すマイクロ相分離構造^{5,6)}、高分子イオン液体⁷⁾、セルロース/イオン液体⁸⁾、ひも状超分子構造体、逆ミセルなど、さまざま物質に本手法を適用している。これらに結果については、別の機会に紹介できれば幸いである。

参考文献

- 1) Janeschitz-Kriegl, H. *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence*; Springer-Verlag: Berlin, 1983.
- 2) Inoue, T., Matsuno, K., Watanabe, H. and Nakamura, Y., *Macromolecules* **39**, (2006), 7601.
- 3) Iwawaki, H., Inoue, T. and Nakamura, Y., *Macromolecules* **44**, (2011), 5414.
- 4) Iwawaki, H., Inoue, T. and Nakamura, Y., *Macromolecules* **45**, (2012), 4801.
- 5) Tamura, E., Kawai, Y., Inoue, T., Matsushita, A. and Okamoto, S., *Soft Matter* **8**, (2012), 6161.
- 6) Tamura, E., Kawai, Y., Inoue, T. and Watanabe, H., *Macromolecules* **45**, (2012), 6580.
- 7) Inoue, T., Matsumoto, A. and Nakamura, K., *Macromolecules* **46**, (2013), 6104.
- 8) Maeda, A., Inoue, T. and Sato, T., *Macromolecules* **46**, (2013), 7118.