

非極性溶媒中における トリストEARIN酸アルミニウムの粘弾性

村田 将一^{*1,†}・高橋良彰^{*2}

(平成 18 年 1 月 31 日 受理)

Viscoelastic Properties of Aluminium Tri-Stearates in a Non-polar solvent

Shoichi MURATA, Yoshiaki TAKAHASHI

†E-mail of corresponding author: shoichi@mm.kyushu-u.ac.jp

Effects of sample preparation conditions on viscoelastic properties of aluminium tri-stearate/decalin gel-like systems are examined by changing dissolution and rest times and concentration. It was found that the system prepared with appropriate condition showed typical viscoelastic properties quite similar to that of well entangled polymer systems, denoting the formation of very long thread-like micelles. However, such condition is very limited for reproducible experiments.

Key words : *Viscoelasticity, Aluminium tri-stearate, Entangled polymer system, thread-like micelle*

1. 緒言

近年、低分子 - 低分子の組み合わせをはじめ、低分子 - 高分子、高分子 - 高分子などの組み合わせによる超分子の研究が様々な観点から盛んに行われており¹⁾⁻¹⁰⁾、その中には顕著な粘弾性挙動を示す系が数多く存在する⁸⁾⁻¹⁰⁾。本研究室においては分子鎖の両末端にカルボキシル基を有するテレケリックポリマーと金属イオンの会合体をアイオノマーのモデル系として研究をしてきた¹¹⁾⁻¹³⁾。この系と同様の会合を形成すると考えられる低分子系として、昔からよく知られている金属石鹸があり、中でもトリストEARIN酸アルミニウム(C₁₈-Al)はデカリンなどの非極性溶媒中でゲル状の物質を形成することが知られており¹⁴⁾⁻¹⁶⁾、両者の高次構造および力学的性質を比較、検討することは興味深く、またそのような研究は超分子系の統一的な理解を深めるためにも重要であろう。

これらの系では構成成分と溶媒のほとんどが炭化水素であり、屈折率や電子密度に大きな差がないので、

構造の検討は大きな制約を受けている。近年、高分子や分子集合体の構造を評価する上で試料の一部分や溶媒を重水素ラベルして、小角中性子散乱(SANS)を測定することが非常に有効な実験方法として利用されている^{17),18)}。我々も SANS によりこの系の構造を明らかにし、構造と力学的性質の関係について検討することを目指しているが、C₁₈-Al 系のゲル状物質は調製条件や時間経過などにより力学的性質が大きく変化することが報告されており¹⁴⁾、構造と力学的性質の関係を明らかにするためには再現性の良い実験条件を決めることが重要となる。

そこで本研究ではまず C₁₈-Al のデカリン溶液を作製する際の調製条件、サンプルを調製してからの時間経過に伴う粘弾性挙動の変化について検討した。また、このような系では試料をレオメータにセットする際のずりの影響が無視できない場合がある。そこで定常ずり流動の前後で粘弾性挙動に変化が現れるかどうか合わせて検討した。さらに得られた結果をもとに同一条件で濃度のみを変えた試料を作製し、それらの粘弾性挙動を検討した。

*1 物質理工学専攻修士課程

*2 物質科学部門

2. 実験

トリスチアリン酸アルミニウム(C_{18} -Al)およびデカリン(シス-トランス混合物)はキシダ化学(株)製のもをそのまま用いた。まず予備実験として温度を変えて溶解実験を行い、溶解温度をデカリンの沸点より少し低い温度の 130 に決定し、濃度 3.0 wt% となるよう C_{18} -Al とデカリンを秤量し、約 130 で攪拌して溶液を調製した。その際の攪拌時間と透明なゲル状物質(C_{18} -Al/Decalin)を作製するための室温での静置時間は以下のように変化させた。

攪拌時間による粘弾性挙動の変化を検討するために 2 時間、15 時間および 36 時間攪拌したものを調製し、室温で 1 日静置した後、動的粘弾性測定を行った。また静置時間の違いによる粘弾性挙動の変化の検討は、2 時間攪拌した溶液を室温でそれぞれ 1 日、4 日、7 日間静置した C_{18} -Al/Decalin 試料を用いて行った。流動による構造変化の有無は必ず速度 100 sec^{-1} で C_{18} -Al/Decalin を数分間流動し、流動前と流動後 20 分放置した後の粘弾性挙動を比較することで検討した。さらに得られた結果をもとに同一条件で C_{18} -Al/Decalin 3.0 wt% ~ 15wt% の粘弾性挙動を検討し、測定可能な濃度範囲も検討した。

粘弾性測定は Anton Paar 社製のレオメータ MCR300 で、直径 50 mm、コーン角 3° のコーン・プレートを用い、周波数 $\omega = 0.1 \text{ rad sec}^{-1} \sim 100 \text{ rad sec}^{-1}$ の範囲で、温度 25 で行い、貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' を求めた。

3. 結果および考察

Fig.1 に溶液調製後、1 日静置した C_{18} -Al/Decalin に必ず速度 100 sec^{-1} で数分間流動を加えた前後の動的粘弾性測定の結果を示した。流動直後にごく限られた周波数範囲で測定を行うと若干の G' , G'' の低下が見られたが、図に示した 20 分後の結果は流動前の結果とほぼ同じになった。用いた必ず速度は流動前の結果から推算される系の緩和時間の逆数より十分速く、また試料セット時に加わる必ずりよりはるかに速い。Fig. 1 の結果からは C_{18} -Al/Decalin 試料の内部構造は非線形領域に相当する必ずり流動では若干変化するが、すぐに元の構造が復元されると考えられる。このことから試料をセットした後、温度平衡に達するまで静置してから測定を行えば、試料セット時の流動の影響はほとんど受けないといえる。

Fig.2 に試料溶液の攪拌時間による C_{18} -Al/Decalin 3.0 wt% ゲル試料の粘弾性挙動の変化を示した。図から明らかなように粘弾性挙動は攪拌時間によって異なり、攪拌時間が長い系では高周波数側の平坦域が狭くなり、その弾性率が低下するのが観察された。また低周波数

側の流動域は高周波数側へシフトする、すなわち緩和時間が短くなることが観察された。なお、36 時間攪拌を行った試料では、粘弾性液体は得られず、粘度の低い液体になった。すなわち攪拌時間が長いとやわらかく、流れやすいサンプルができていているといえる。このことから C_{18} -Al/Decalin で粘弾性液体の性質を得るためには、攪拌時間を制御する必要があることがわかる。粘弾性が得られた場合について、同一条件で調製した試料を用いて繰り返し粘弾性測定を行ったところ、攪拌時間を同じにすれば、ほぼ再現性があることがわかった。

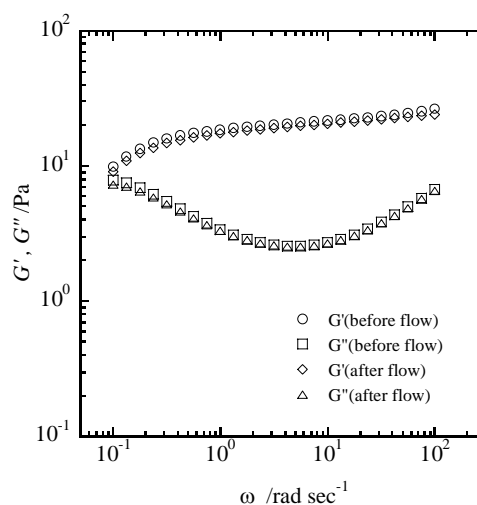


Fig.1 Frequency dependencies of $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$ for 3.0 wt% aluminium stearates in decalin at 25 before and after steady shear flow with 100 sec^{-1} .

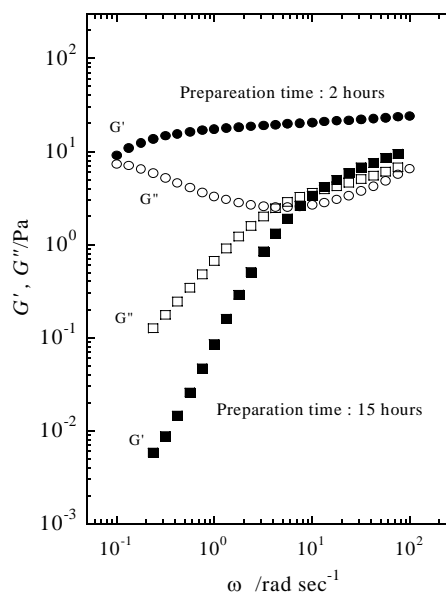


Fig.2 Frequency dependencies of $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$ for 3.0 wt% aluminium stearates in decalin with different sample preparation times.

Fig.3 に攪拌時間を 2 時間に統一した C_{18} -Al/Decalin 3.0 wt% の室温での静置時間を変えた場合の粘弾性挙動の変化を示した。このグラフから静置時間が長くなるにつれて平坦弾性率、緩和時間および粘度が減少していることがわかる。試料を室温 (20 前後) で放置して観察を続けたところ、サンプル調製から約 3 週間後に白濁しはじめ、約 2 ヶ月後には沈殿した。このことから C_{18} -Al/Decalin は適当な攪拌を加えると、一時的にゲルを形成するのだが、それは平衡状態ではなく、時間とともに溶媒と溶質が徐々に分離していき、それにもなって網目構造が粗くなるため弾性率が減少し、最終段階では分散系に近い状態となって、流れやすくなるという変化を示すことが明らかになった。これらのデータの再現性は静置時間が 24 時間以内であれば良好であったが、それ以上長く静置した場合は、その際の室温変化によって異なってくる可能性があるため、以下では静置時間は 24 時間とし、できるだけ高濃度でも均一溶液が得られるよう攪拌時間を 24 時間として、濃度依存性を検討した。

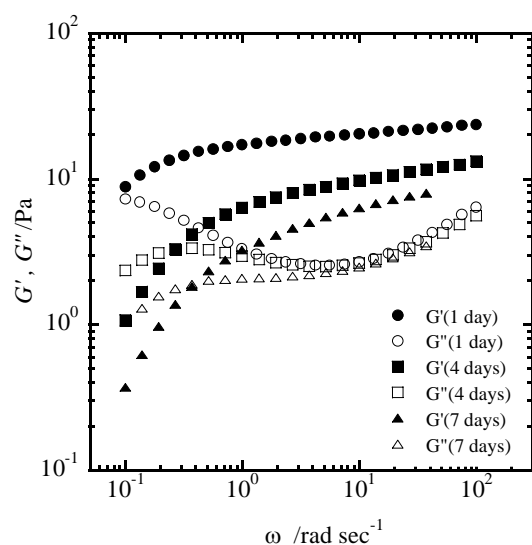


Fig.3 Frequency dependencies of $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$ for 3.0 wt% aluminium stearates in decalin at 1 day, 4 days and 7 days.

Fig.4 に攪拌時間を 24 時間、静置時間 24 時間の濃度の異なる C_{18} -Al/Decalin の動的粘弾性測定の結果を示した。この条件では 3.0 wt% 以下では粘弾性液体が得られず、また 10 wt% 超では溶解が困難であった。図に示した 6.0 wt% ~ 10 wt% の濃度範囲においては粘弾性液体の性質を示しており、繊維状会合体による疑似網目構造を形成していることが考えられる。またこれらの結果は単一マクスウェルモデルで表せないことは明らかであり、絡み合い高分子系と同様の傾向を示していることがわかる。

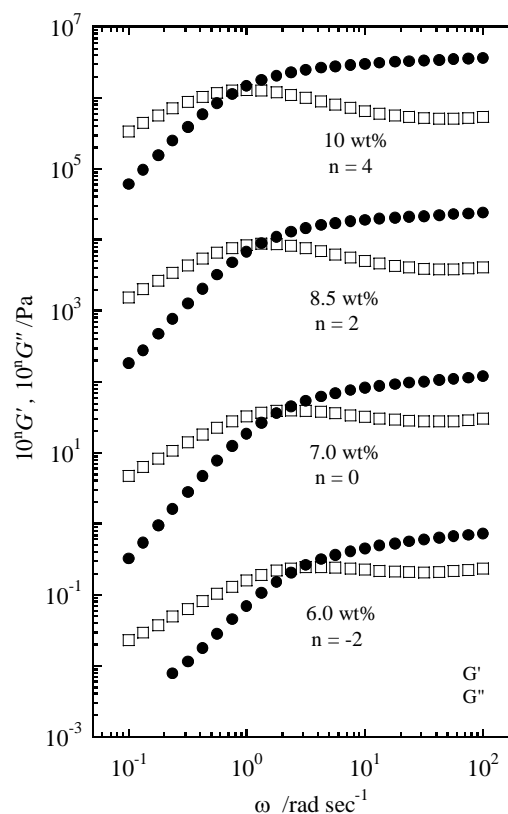


Fig.4 Frequency dependencies of $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$ for aluminium stearates in decalin at different concentrations. The curves are vertically shifted to avoid overlapping. The shift factor (10^n) and the concentrations are denoted in the figure.

濃度 - 時間換算則を用いた $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ の合成曲線を Fig 5 に示した。このグラフから 8.5 wt%, 10 wt% においては G'' の高周波数側の極小が明確で、分子量の高い高分子系と同様の粘弾性挙動を示すのに対し、6.0 wt%, 7.0 wt% においては極小がやや不明確であり、高周波数領域の G'' が重なり合わないことが明らかである。この結果は 8.5 wt% 以上においては十分絡み合った非常に長い繊維状会合体を形成しているのに対し、6.0 wt%, 7.0 wt% においては短い繊維状会合体も存在するため緩和時間の分布が広がっていると考えれば理解できる¹⁹⁾。

Fig.4 の平坦域で G'' が極小を示すときの G' の値から平坦弾性率 G_N を、流動域の G'' のデータから粘度 η を求め、それらを濃度に対してプロットしたものを Fig.6 に示した。 G_N の濃度依存性は約 3 乗、 η の濃度依存性は約 6 乗という結果が得られた。このような実験結果は過去に報告されていない。高分子準希薄溶液の熱力学的相関長の理論式で排除体積効果がないと仮定し、それを絡み合い系の粘弾性理論であるレプテーションモデルに導入すれば、形式的には上記の依存性が導出できる。

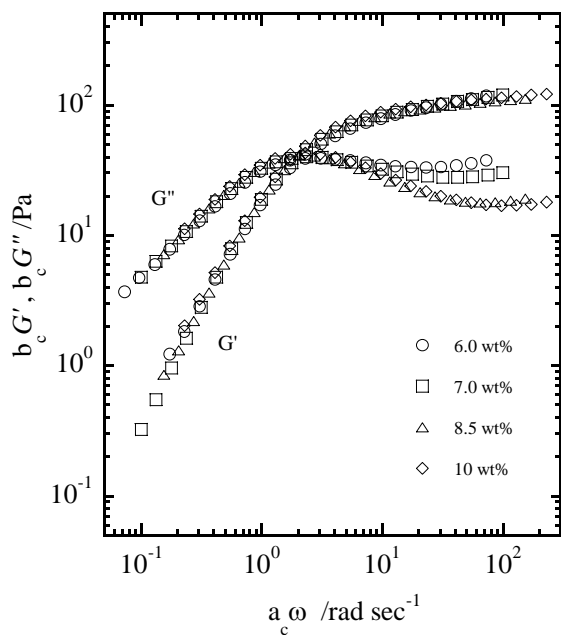


Fig.5 Master curves obtained from the time-concentration superposition for aluminium stearates in decalin. The reference concentration is 7.0 wt%.

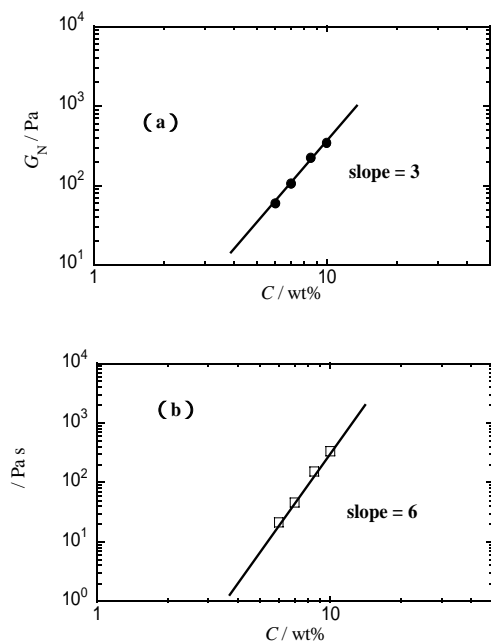


Fig.6 Concentration dependencies of (a) plateau modulus G_N and (b) zero shear viscosity η for aluminium stearates in decalin at 25 °C.

しかし粘弾性を発現する絡み合いは物理的網目であり、分子のすり抜けを許さないため、高分子系では状態においても弾性項の濃度依存性は単純な衝突確率に基づく2乗になる²⁰⁾。会合系で互に通り返け可能な幽霊網目になれば、上記条件に近づく可能性は否定できないが、このような系においても G_N は濃度の 2

乗に比例することが報告されている^{8),9)}。C₁₈-Al系はFig.5などで明らかなように絡み合い系の挙動を示しているため、上記の考えを適用することはできない。

濃度の異なる試料の作製でも述べたように、この系は高濃度ほど撹拌が困難になるので、Fig.6の結果は濃度の異なる試料を相応する状態で比較していないと解釈するのが適当であろう。これらの結果から1つの濃度で適当な同一条件で試料を作製してその構造と粘弾性の関係を議論することは可能であるが、濃度依存性やその他のパラメータ(例えば撹拌時間や静置時間)までを含めた検討は共通な指標が決まらないと行えないと結論できる。

参考文献

- 1) Terech, P.; Weiss, R. G. *Chem Rev* 1997, 97 3133.
- 2) Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Meijer E. W.; Sijbesma, R. P. *Chem Rev* 2001, 101 4071.
- 3) Wang, M.; Zhang, G.; Chen D.; Jiang, M.; Liu, S. *Macromolecules* 2001, 34, 7172.
- 4) Gohy, J-G.; Lohmeijer, B. G. G.; Varshney, S. K.; Schubert, U. S. *Macromolecules* 2002, 35, 7427.
- 5) Kuroiwa, K.; Shibata, T.; Takada, A.; Nemoto, N.; Kimizuka N. *J. Am. Chem. Soc* 2004, 126, 2016.
- 6) Akiba, I.; Masunaga, H.; Sasaki, K.; Jeoung, Y.; Sakurai, K. *Macromolecules* 2004, 37 10047.
- 7) Koga, K.; Takada, A.; Nemoto, N. *Macromolecules* 1999, 32, 8872.
- 8) Shikata, T.; Hirata, H.; Kotaka, T. *Langmuir* 1987, 3, 1081.
- 9) Dammer, C.; Maldivi, P.; Terech, P.; Guenet, J-M.; *Langmuir* 1995, 11, 1500.
- 10) Lopez, D.; Guenet, J-M. *Macromolecules* 2001, 34, 1076.
- 11) 北尾英樹, 高田晃彦, 根本紀夫 日本レオロジー学会誌, 1997, 25, 201.
- 12) Rahman, S. A.; Takada, A.; Nemoto, N.; *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 2002, 30-2, 95.
- 13) Rahman, S. A.; Nemoto, N.; *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 2003, 31-4, 219.
- 14) Morrison, J. C.; Stephens, J. S. *American Perfumer and Cosmetics*, 1967, 82, 53.
- 15) Lower, E. S.; *Pigment and Resin Technology*, 1982, February, 13.
- 16) Uzu, Y.; Hattori, M.; *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 45, 3476.
- 17) 高橋良彰, 鶴飼良明, 関基弘, 松下裕秀, 高分子論文集, 62, 23.
- 18) 新高分子実験学 6-(2) 高分子学会編.
- 19) Raju, V. R.; Menezes, E. V.; Marin, G.; Graessley, W. W.; Fetters, L. J. *Macromolecules*, 1981, 14, 1668.
- 20) Takahashi, Y.; Noda, I.; Nagasawa, M. *Macromolecules*, 1985, 18, 2220.