九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

非極性溶媒中におけるトリステアリン酸アルミニウ ムの粘弾性

村田, 将一 九州大学総合理工学府物質理工学専攻

高橋, 良彰 九州大学大学院総合理工学研究院物質化学部門

https://doi.org/10.15017/14550

出版情報:九州大学大学院総合理工学報告. 27 (4), pp.351-354, 2006-03. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University バージョン: 権利関係:

非極性溶媒中における

トリステアリン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 examained 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, theread-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、中でもトリステアリン酸アルミニウム (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-AI 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-AI 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も 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

トリステアリン酸アルミニウム(C₁₈-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 のをそのまま用いた。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C₁₈-Al とデカリンを秤量し、約130 で撹拌して溶 液を調製した。その際の撹拌時間と透明なゲル状物質 (C₁₈-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。

撹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 時間撹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 時間撹拌した溶液を室温でそれぞれ1日、4日、7日間 静置した C₁₈-Al/Decalin 試料を用いて行った。流動に よる構造変化の有無はずり速度 100 sec⁻¹ で C₁₈-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 C₁₈-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*ω* = 0.1 rad sec⁻¹ ~ 100 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 C₁₈-Al/Decalin に ずり速度 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。用いたずり速度は流動前の結果とほぼ 同じになった。用いたずり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 セット時に加わるずりよりはるかに速い。Fig. 1 の結 果からは C₁₈-Al/ Decalin 試料の内部構造 は非線形領 域に相当する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 に試料溶液の撹拌時間による C₁₈-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撹拌時間によって異なり、 撹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ヘシフトする、すなわち緩和 時間が短くなることが観察された。なお、36時間撹拌 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。すなわち撹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るといえる。この ことから C₁₈-Al/Decalin で粘弾性液体の性質を得るた めには、撹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 に撹拌時間を2時間に統一した C₁₈-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 C₁₈-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 にと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撹拌時間を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 に撹拌時間を 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 の結果は単ー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 (10ⁿ) and the concentrations are denoted in the figure.

濃度 - 時間換算則を用いた G'(ω), G"(ω)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 .

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⁾。会合系で互いに通り抜け可能 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 ているので、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.
- Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Meijer E. W.; Sijbesma, R. P. Chem Rev 2001, 101 4071.
- Wang, M.; Zhang, G.; Chen D.; Jiang, M.; Liu, S. Macromolecules 2001, 34, 7172.
- Gohy, J-G.; Lohmeijer, B. G. G.; Varshney, S. K.; Schubert, U. S. *Macromolecules* 2002, 35, 7427.
- Kuroiwa, K.; Shibata, T.; Takada, A.; Nemoto, N.; Kimizuka N. J. Am. Chem. Soc 2004, 126, 2016.
- Akiba, I.; Masunaga, H.; Sasaki, K.; Jeoung, Y.; Sakurai, K. Macromolecules 2004, 37 10047.
- Koga, K.; Takada, A.; Nemoto, N. *Macromolecules* 1999, 32, 8872.
- 8) Shikata, T.; Hirata, H.; Kotaka, T. Langmuir 1987, 3, 1081.
- 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.
- Rahman, S. A.; Takada, A.; Nemoto, N.; Nihon Reoroji Gakkaishi, 2002, 30-2, 95.
- Rahman, S. A.; Nemoto, N.; *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 2003, 31-4, 219.
- Morrison, J. C.; Stephens, J. S. American Perfumer and Cosmetics, 1967, 82, 53.
- Lower, E. S.; *Pigment and Resin Technology*, 1982, February, 13.
- Uzu, Y.; Hattori, M.; Bulletin of the Chemical Society of Japan, 45, 3476.
- 17) 高橋良彰, 鵜飼良明, 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.
- Raju, V. R.; Menezes, E. V.; Marin, G.; Graessley, W. W.; Fetters, L. J. *Macromolecules*, 1981, 14, 1668.
- Takahashi, Y.; Noda, I.; Nagasawa, M. Macromolecules, 1985, 18, 2220.