〔原 著 論 文〕

マイクロゲル・高分子混合系のレオロジー

山崎 香奈^{*1}・片島 拓弥^{*1}・井上 正志^{*1}
中村 綾野^{*2}・那須 昭夫^{*2}

(受付 2016 年 6 月 1 日・審査終了 2016 年 7 月 28 日)
(早期公開 2016 年 10 月 13 日・DOI:10.1295/koron.2016-0035)

要 旨 本報ではゲル微粒子分散系に種々の分子量の線状高分子を導入することで、そのレオロジー特性がどのように影響を受けるか、とくに線形と非線形レオロジーの関係性を評価した。動的粘弾性測定よりゲル微粒子と高分子間のからみ合いの発生、および高分子量線状高分子の場合には高分子の偏析による微粒子の脱膨潤が示唆された。大振幅振動測定から、ひずみの非線形性がみられる臨界ひずみは分子量の増加とともに増加し、高分子は線形領域の拡大に寄与していることが示された。また、定常流測定ではシェアシンニングが観察されたが、その程度は高分子の導入に伴い抑制された。定常流挙動はBKZモデルを用いてある程度予測可能であり、シェアシンニングは系の非線形性が抑制されたと考えることで記述できた。これらの結果は高分子の導入により、線形領域が拡大されたことを示しており、ソフト微粒子分散系と高分子混合系のレオロジー特性の理解の基盤となるものである。

1 結 言

数百ナノメートルからマイクロメートルサイズの固体微粒子が、液体中に分散している物質を分散系と呼ぶ。分散している固体微粒子は分散媒に溶解しておらず、分散媒と異なる 2 相を形成している。この特徴的な構造から、顕著な非線形粘弾性・非ニュートン性・時間依存流動性などの高分子液体とは異なるレオロジー特性を示す。これらの性質を用いて化粧品・食品から成形加工までさまざまな応用研究がなされている。

分散系中の固体微粒子は、その性質によって剛体球 (hard sphere) と分散物が形を変えるソフトな球 (soft sphere) の 2 種類に大別できる。剛体球は、シリカ微粒子やポリスチレン微粒子などに代表される無機・有機ガラスから形成されており、分散媒との間に明確な界面を有する。剛体球分散系のレオロジーはこれまで多く研究されており、その性質は粒子間の引力・斥力相互作用に起因する凝集構造によって大きく影響を受けることが明らかにされている¹⁾。一方、ソフトな粒子の分散物は微粒子状に成形したゴムやゲルなどの架橋高分子体から成り、剛体球と比べ界面が明確でないという特徴に加え、

温度・pH・印加応力・電場・浸透圧などの外場の影響を受ける。このため、高分子の排除体積効果に起因する分散安定性²⁾や、表面摩擦力などの短距離相互作用が支配的な降伏挙動^{3),4)}などを示す。

このように固体分散系のレオロジー挙動は、粒子間相互作用の影響を強く受け、その制御には微粒子の作り込みが不可欠である。軟らかい粒子の作成にはマイクロエマルジョン法などが利用されるが、この手法では使用できる高分子や溶媒の条件などに制限があり、自由に微粒子を作ることがいまだ困難である。そこで、粒子間の相互作用を簡便に制御する方法として、高分子などの添加剤を粒子表面に吸着させる手法が提案されてきた。剛体球分散系については、すでに大坪らが実験的なアプローチを行い、凝集構造の変化がレオロジー特性に強く影響を及ぼしていることを示した^{5),6)}。一方、軟らかい粒子の系では、高分子との混合系のレオロジー研究例が極めて少ない。軟らかい粒子は上記のような凝集構造の変化のみならず、高分子と微粒子間のからみ合いの形成や浸透圧の変化による微粒子の脱膨潤なども考えられ、より複雑になることが予測される。実際に Wolfe らはゲル微粒子分散系と高分子の混合系の流動特性について高分子の分子量・濃度依存性を調べ、高濃度・高分子量領域において流動軟化が顕著に表れていることを示した⁷⁾。彼らはこの原因に高分子とゲル微粒子のからみ合い、およびゲル微粒子の脱膨潤を挙げている。しかし、

^{*1} 大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻 (☎ 560-0043 豊中市待兼山町 1-1)

^{*2} 資生堂リサーチセンター (☎ 224-8558 横浜市都筑区早渕 2-2-1)

彼らの研究では流動領域のみに着目しており、その線形粘弾性挙動や流動が始まる臨界点の挙動についての知見はない。

そこで本研究では、線形粘弾性と非線形粘弾性の相関を理解するためにゲル微粒子分散系中に線状高分子を導入した混合系を調整し、その動的粘弾性・大振幅振動測定・定常流測定を行った。具体的には、ジメチルアクリルアミド (DMAA)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS) の共重合によって調製されたゲル微粒子分散系に、親水性高分子であるポリエチレングリコール (PEG) を一定濃度添加した。ここでは、浸透圧による微粒子の脱膨潤の影響を除外するために、一定濃度下でモル質量を変化させた際のレオロジー挙動の変化について評価を行った。

2 実験

2.1 マイクロゲルの調製

マイクロゲル (MGP) の重合には、モノマーとしてジメチルアクリルアミド (DMAA)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS) を、架橋剤としメチレンビスアクリルアミド (MBA) を使用した。重合時のモノマー濃度は 20 wt% に調整し、モノマー組成比は DMAA : AMPS = 80 : 20 (mol 比) とし、架橋剤である MBA は DMAA および AMPS の合計量に対して 0.1 mol% の割合で重合系に添加した。マイクロゲルは既報の方法に従い、逆相マイクロエマルジョン重合により合成した⁸⁾。重合終了後にアセトンによりマイクロゲルを沈殿回収し、アセトンおよびイソプロパノールで未反応モノマーおよびその他、乳化剤などを洗浄除去後、減圧乾燥し白色粉末状のマイクロゲルの沈殿を得た。

2.2 マイクロゲル・高分子混合系の調製

マイクロゲル粉末とポリエチレングリコール (PEG) を純水に溶解し、それぞれの濃度を 0.5, 5 wt% になるように調製した。この混合水溶液において、PEG のモル質量を 2.0×10^4 から 1.0×10^6 g/mol と変化させた。今後、混合系のサンプルコードを MGP/PEG20k~1000k と表記する。

2.3 マイクロゲル・高分子混合系のレオロジー測定

試料の動的粘弾性測定は、応力制御型レオメータ (MCR302, Anton Paar Co.) を用いてひずみ制御法によって行った。ひずみ γ の大きさは 0.01 とした。測定温度、測定角周波数領域は 25°C, 0.1–100 rad/s とした。測定に先立ち、ひずみ領域が線形範囲内であることを確認している。治具には直径 25 mm, 円錐角 4° のコンプレートを用了。また、応力制御法により印加応力を 0.01–100 Pa まで変化させ、線形粘弾性の範囲を調べた。この際の測定周波数は 1.0, 10 rad/s とした。

定常流測定は、同じ装置・治具を用い、せん断速度

0.001 – 1000 s^{-1} でせん断粘度を測定した。各せん断速度における粘度は定常状態になっていることを確認している。

3 結果と考察

3.1 動的粘弾性

MGP と PEG の濃度をそれぞれ 0.5 wt%, 5.0 wt% とし、PEG のモル質量 M_{PEG} を 2.0×10^4 から 1.0×10^6 g/mol と変化させた複素弾性率 $G^* = G' + iG''$ の結果を Figure 1 (A) に示す。MGP 単体は、測定周波数領域では貯蔵弾性率 G' が損失弾性率 G'' より高い値を示した。また G' は周波数に対してほぼ一定値を取り、典型的な固体の挙動を示した。このことから MGP は空間中に十分にパッキングしており、ゲル微粒子の並進運動が止まったジャミング転移点よりも高い領域にあることが示唆される。Einstein の粘度式より分散系の固有粘度と体積分率の関係は以下のように関連付けられることが知られている^{7), 9)}。

$$c[\eta] = 2.5\phi \quad (1)$$

c は溶質濃度、 $[\eta]$ は固有粘度、 ϕ は体積分率を示す。先行調査より本研究で用いている MGP の $[\eta]$ は 0.70 L/g であるため¹⁰⁾、 $c = 5.0 \text{ g/L}$ では $\phi = 1.4$ となり、十分に微粒子が充填していることが見て取れる。一方、混合系においては PEG のモル質量によって複素弾性率の変化が見られた。MGP/PEG20k ではほとんどの周波数領域で MGP 単体のものと同じ値を示したが、低周波数側で G' の値の減少が見られた。これは PEG の導入によって、実質的な MGP の占有体積分率が低下したためと考えられる。PEG のメルト状態におけるからみ合い点間モル質量 M_e は、 2000 g/mol であり¹¹⁾、希釈によってからみ合い点間分子量の変化は、 $M_e \sim \phi^{-1}$ のスケーリング則に従う。したがって、測定濃度 (5 wt%) では、 $4.0 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 程度と推定されるので、PEG 鎖どうしのからみ合いは形成されていないと考えられる。

MGP/PEG500k では、低周波数極限の G' の値は MGP 単体と変わらなかったが、高周波数側で G' 、 G'' の増加が見られた。MGP の実質的な体積分率は MGP/PEG20k の系と変わらないことを勘案すると、PEG 鎖の緩和が極めて遅くなっていることが示唆される。Figure 1(B) に PEG500k, PEG1000k 水溶液の動的粘弾性の結果を示す。低周波数領域においては $G' < G''$ となり $G' \sim \omega^1$ 、 $G'' \sim \omega^2$ の流動挙動が見えた。PEG 500k と比べると PEG1000k の水溶液では二次平均緩和時間 $\langle \tau \rangle_w = \lim_{\omega \rightarrow 0} [G' / (\omega G'')]$ が 8 倍程度遅くなっている。一般的なかからみ合い高分子では、 $\langle \tau \rangle_w$ は $M^{3.5}$ でスケールされることが知られており¹²⁾、今回の結果はこれに近い挙動を示し、用いた PEG 溶液中では PEG 鎖間のからみ合いが生

Figure 1. (Color online) (A) Frequency dependence of the complex shear moduli for MGP and PEG in the 0.5/5.0 mixed system. Blue, sky blue, gray and black symbols represent the results of MGP, MGP/PEG20k, 500k, and 1000k, respectively. (B) Frequency dependence of the complex shear moduli for 5wt% PEG solution. Blue and black symbols represent the results of PEG500k and 1000k, respectively. Circles: the storage modulus, triangles: loss moduli.

じていると考えられる。溶液の粘弾性の結果と比べると、混合系においてはPEG鎖の緩和がより低周波数側に移動していることから、MGPの存在によってPEG鎖の運動が阻害され、緩和が遅延していることが示唆された。

Figure 2. (Color online) Strain amplitude (γ) as a function of stress amplitude (σ) for MGP/PEG500k. The $\log \gamma$ - $\log \sigma$ relationship exhibits an inflection at a point of $\sigma_c = 130$ Pa and $\gamma_c = 19.6\%$. In the low σ region, γ linearly increases with an increase in σ .

さらにPEGのモル質量を増加させたところMGP/PEG1000k程度の試料において低周波数側の G' は、高分子を含まないMGP (0.5 wt%)の値よりも低い値を示した。低周波数域の弾性率の低下は、MGPのパッキングの低下を示唆し、PEGのモル質量が高い場合には、MGP間にPEGが偏析し、MGPの脱膨潤を引き起こしたと考えられる。格子を用いた統計モデル^{13), 14)}においても、高分子(A)-高分子(B)-溶媒(S)系の偏析は重合度 N が大きく影響する。とくに溶媒Sが高分子A, B双方にとって良溶媒であっても、AB間の偏析因子が強い場合、重なりあい濃度程度を超えると相分離を起こしやすくなることが予測されており、本実験結果を定性的によく表している。MGP/PEG500kと異なり、微粒子間にPEGが偏析しているとする、PEGの局所濃度が高くなり、PEGどうしがさらにかかっている可能性もあり、混合系の緩和はMGPによる緩和遅延効果とPEGどうしのかみ合い点数の増加の双方の影響の可能性が考えられる。

3.2 大振幅振動せん断測定

Figure 2にゲル微粒子・高分子混合系の大振幅振動せん断測定の結果を示す。十分に小さい応力 σ 下においては、印加ひずみ γ は σ に対して比例関係を示し、弾性体におけるHookeの法則に従う挙動を示した。 σ を増加させると、ある臨界応力 σ_c 以上では、 $\log \gamma$ と $\log \sigma$ の関係は上方にずれていき、非線形応答が始まったことを示唆している。応力-ひずみ関係から相関直線を最小二乗法で求め、Hookeの法則からのズレが10%以上になったところを非線形性が出始める臨界点とし、臨界応力 σ_c ・ひずみ γ_c と見積もった。

Figure 3に混合系の臨界ひずみ・応力の M_{PEG} 依存性を示す。臨界応力・臨界ひずみともにPEGの分子量の増加に伴って増加した。一般的な微粒子分散系の降伏ひず

Figure 3. (A) Critical strain (γ_c) as a function of the molecular weight of PEG. (B) Critical stress (σ_c) as a function of the molecular weight of PEG.

み・応力は微粒子のサイズ・体積分率・表面自由エネルギーなどの構造によって影響を受ける^{3), 4), 15), 16)}。これら先行調査の結果を考慮すると、今回の結果はPEGの導入によって微粒子間の短距離相互作用が増加、もしくは微粒子と高分子間のからみ合いによることが考えられる。

そこで、これらの効果を検証するために、印加振動数を変化させた際に臨界点がどのように変化するかを評価した。角周波数を10 rad/sから1.0 rad/sへ低下させると、臨界ひずみ・応力ともに低下した。この結果は、臨界ひずみ・応力の上昇は微粒子・高分子間のからみ合いによる微粒子間のすべりの抑制が主因であり、表面自由エネルギーの影響はほぼ無視できると考えられる。

3.3 定常ずり流動測定

Figure 4に定常流印加時のせん断粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ の結果を示

す。ゲル微粒子分散系単体および混合系双方の試料において、せん断速度の増加に伴いせん断粘度が減少する流動軟化が顕著に見られた。さらに流動軟化の程度はゲル微粒子分散系単体が最も顕著で、高分子の導入によりその程度が抑制された。Wolfeらの先行研究においても、濃厚分散系溶液の定常せん断を行った際に顕著な流動軟化が観測されており、今回の実験結果と傾向は一致する⁷⁾。Figure 4には動的粘弾性測定から見積もった複素粘度 $|\eta^*(\omega)|$ の角周波数依存性も示す。一般的なかみ合い高分子では、せん断速度と角周波数を等価と見なした際に、 $\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|$ となるCox-Merzの経験則が成り立つことが知られている¹⁷⁾。本実験で得られた結果は、すべてのサンプルで複素粘度の方がせん断粘度よりも大きな値をとった。とくにその差は低ひずみ速度・低角周波数領域で顕著となった。一方で高ひずみ速度・高角周波数領域における差は M_{PEG} の増加に伴い小さくなり、MGP/PEG1000kの試料においては高ひずみ速度・高角周波数領域のデータがほとんど一致した。

Cox-Merz 則からの逸脱の原因として、分散系のもつ強い非線形性が考えられ、その一つの例として、緩和弾性率の強いひずみ依存性があげられよう¹⁸⁾。分散系の流動曲線をこのような強いひずみ依存性から表す方法として、Bernstein, Kearsley, Zapasらが提唱した構成モデル(BKZモデル¹⁹⁾)が用いられてきた。BKZモデルでは現在の時刻 t と過去の時刻 t' を固定したとき、粘弾性体の構成方程式は弾性体のひずみエネルギー密度関数 Ψ がそのまま適用できるとしている。この方程式を t' について積分することで現時刻の応力 $\sigma(t)$ を予測することが可能である。ただし、粘弾性体においては減衰記憶効果を考慮し、 $t-t'$ が大きいかほど現時刻の応力に与える影響は小さくなるとしている²⁰⁾。粘弾塑性体は非線形性の強い粘弾性体として見なすことができると考えられるため、ここではBKZモデルを用いて流動挙動で記述することを試みた。このような試みは、これまでに、シリカ粒子分散系^{21)~23)}、選択性溶媒を用いたブロック共重合体のミセル溶液^{24), 25)}で行われている。

ひずみ依存性を含めた緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ は、時間変化を表す関数 $G(t)$ とひずみ依存性を表すダンピング関数 $h(\gamma)$ に分離できるものとする。

$$G(t, \gamma) = G(t)h(\gamma) \quad (1)$$

このようなひずみ依存性と時間依存性の分離は、からみ合い高分子系では長時間領域で一般的に成り立つことが知られている。また、分散系の場合でも成り立つことが知られている。

一般的な粘弾性体の場合、緩和モード分布を考慮して、 $G(t)$ を以下の式で記述する。

Figure 4. Steady shear rate dependence of viscosity for (A) MGP and (B) MGP/PEG20k, (C) MGP/PEG500k and (D) MGP/PEG1000k. Circles and triangles represent the complex viscosity and the steady flow viscosity, respectively. Dashed lines correspond to the prediction of the BKZ model.

$$G(t) = \sum_p G_p \exp(-t/\tau_p) \quad (2)$$

ここで G_p , τ_p はそれぞれモード p の緩和強度, 緩和時間を示す. これを用いて, 複素弾性率は

$$G'(\omega) = \sum_p \frac{G_p \omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (3)$$

$$G''(\omega) = \sum_p \frac{G_p \omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (4)$$

と書き表せる.

ダンピング関数については, からみ合い高分子ではいくつかの関数形が提案されているが, 計算を簡単にするために指数関数を用いられることが多い. この場合, $G(t, \gamma)$ は G_p , τ_p を用いて以下のように記述できる.

$$G(t, \gamma) = G(t)h(\gamma) = \sum_p G_p \exp(-t/\tau_p) \exp(-\alpha\gamma) \quad (5)$$

ここで, α はひずみ依存性の強さを表す定数で, からみ合い高分子系では 0.3 程度, 分散系では 10 倍程度大きな

値となることが知られている. 緩和弾性率が式 (5) で表されるとき, BKZ 構成方程式によれば, 定常流粘度は次のように記述できる.

$$\begin{aligned} \eta(\dot{\gamma}) &= \sum_p \frac{G_p \tau_p}{(1 + \alpha \dot{\gamma} \tau_p)^2} \sim \sum_p G_p \tau_p \frac{\sqrt{1 + \tau_p^2 (3\alpha \dot{\gamma})^2}}{1 + \tau_p^2 (3\alpha \dot{\gamma})^2} \\ &= |\eta^*(3\alpha \dot{\gamma})|_{\omega=3\alpha \dot{\gamma}} \end{aligned} \quad (6)$$

非線形性の強さを示す定数 α は, 式 (5) では複素粘度の横軸移動量に相当している. からみ合い高分子系では, $\alpha \sim 0.3$ 程度であるので, Cox-Merz 則に帰着することがわかる. 分散系では α が大きくなるので, $\eta(\dot{\gamma})$ が $|\eta^*(\omega)|$ より下になることが説明できる. ここでは, 式 (6) を拡張 Cox-Merz 則と呼ぶことにする.

拡張 Cox-Merz 則による予測を Figure 4 中の点線で示す. ここでは, 拡張 Cox-Merz 則が成立するように α を選んだ. PEG の混合系では, 拡張 Cox-Merz 則により, 定常流動下の粘度をほぼ記述することができた.

一方でゲル微粒子単体の分散系においては, $\dot{\gamma} >$

Figure 5. (Color online) Comparison of non-linear parameters, $1/\alpha$ and γ_c . Black and red symbols represent the data at 1.0 and 10 rad/s, respectively. Circles, rhombuses, squares, and triangles represent the data of MGP, MGP/PEG20k, MGP/PEG500k, and MGP/PEG1000k, respectively.

1 s^{-1} の高ひずみ速度領域で実験値と予測値の乖離が顕著に見られた。この乖離は緩和弾性率のひずみ依存性が高周波数側と低周波数側で異なっていることを示唆している。実際に $\omega > 1\text{ rad s}^{-1}$ の高周波数領域の緩和成分の α の値を下げることで、定常粘度のひずみ速度依存性を記述可能である (図中破線)。この非線形性分布は、流動下においてゲル微粒子自体が変形していること²⁶⁾ や流動によって凝集構造が変化すること¹⁾ などが考えられる。

応力の起源が複数考えられるような系において、各々の寄与を分離するにはレオロジー測定と複屈折測定の同時測定を行う流動光学的な手法が有効である^{24), 27)}。今回のように MGP と PEG の間に応力光学係数の差がある系ではとくに可能であると考えられるが、それは今後の課題である。

Figure 5 に非線形性の強さを示す定数 α と臨界ひずみ γ_c の関係を示す。赤印は 10 rad/s, 黒印は 1.0 rad/s での γ_c の値を示している。非線形性が周波数領域によって異なるゲル微粒子単体の分散系については低ひずみ速度領域での α の値を用いている。周波数領域に依らず、臨界ひずみの増加に従い $1/\alpha$ が増加する傾向が見られた。 γ_c の定義と式 (5) から、

$$\exp(-\alpha\gamma_c) = 0.9 \quad (7)$$

が得られる。したがって、次式の関係を得る。

$$1/\alpha = -\gamma_c / \ln(0.9) \sim 9.49\gamma_c \quad (8)$$

式 (7) の結果を Figure 5 中の点線で示す。とくに 1.0 rad/s のデータの MGP/PEG20k, 500k のデータは傾き 6.9 の直線 (図中実線) 上に載り、式 (7) と近い挙動を示した。より正確に非線形挙動を議論する際には、ダンピング関数に Papanastasiou, Scriven, Macosko らの PSM モ

デル²⁸⁾ や、Luo, Tanner らの LT モデル²⁹⁾ などを用いる方法もある。本報ではダンピング関数を指数関数で近似している。1 サンプルだけであるが非線形応力緩和測定からダンピング関数を求め、ある程度の一致を示していることを確認しているが、ここで得られた実験値との誤差は容認できると考えられる。一方、MGP/PEG1000k のデータはこの近似直線の予測より大きなひずみを示した。線形粘弾性測定から、この試料はゲル微粒子の脱膨潤が示唆されており、脱膨潤に伴うパッキング性の低下が生じていることを先に指摘した。この結果、低周波数域では非線形性が強まり、一方、高周波数域では高分子の存在により非線形性が抑制され、非線形性が測定周波数域 (時間域) によって強く変化することになる。これは、 γ_c が周波数に強く依存することを意味し、式 (8) の関係が特定の周波数のみでしか成立しないことがわかる。

4 結 語

高分子ゲル微粒子と線状高分子の混合系のレオロジー測定を行い、以下のことが明らかになった。

(1) 動的粘弾性の緩和挙動より、微粒子と高分子間にはからみ合いが形成されていることが示唆された。また、高分子のモル質量を増加させると偏析が起り、結果としてゲル微粒子が脱膨潤した。

(2) 弾性率のせん断ひずみ依存性測定から、高分子のモル質量の増加に伴い、流動を始める臨界ひずみは増加した。また臨界ひずみは周波数依存性を示し、高分子とゲル微粒子間のからみ合いにより、ゲル微粒子間の滑りが抑制され、線形領域が広がっていることが示唆された。

(3) 定常流測定よりモル質量の増加に伴い流動軟化が抑制されることがわかった。この結果は、BKZ 構成方程式より弾性率の臨界ひずみの変化と矛盾なく説明することができた。

(4) これらの結果より、導入された高分子のモル質量の増加は、系全体の非線形性を抑制し、通常のからみ合い高分子の非線形挙動に近づく働きがあることが明らかになった。

謝 辞 本研究は JSPS 科研費 16H04204 の助成を受けたものです。

文 献

- 1) 大坪泰文, 日本レオロジー学会誌, **31**, 15 (2003).
- 2) S. Fujii, Y. Yamashita, Y. Nakamura, A. Tsuchida, and T. Okubo, *Colloid Polym. Sci.*, **292**, 1627 (2014).
- 3) Y. Kosugi, Y. Matsuoka, and K. Urayama, 日本レオロジー学会誌, **43**, 93 (2015).

- 4) K. Urayama, T. Saeki, S. Cong, S. Uratani, T. Takigawa, M. Murai, and D. Suzuki, *Soft Matter*, **10**, 9486 (2014).
- 5) Y. Otsubo, *Langmuir*, **11**, 1893 (1995).
- 6) Y. Otsubo, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 2939 (2001).
- 7) M. S. Wolfe, *Prog. Org. Coat.*, **20**, 487 (1992).
- 8) I. Kaneda and A. Sogabe, *Colloids Surf., A*, **270–271**, 163 (2005).
- 9) I. Kaneda, A. Sogabe, and H. Nakajima, *J. Colloid Interface Sci.*, **275**, 450 (2004).
- 10) 金田 勇, 日本レオロジー学会誌, **34**, 77 (2006).
- 11) L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, and A. Zirkel, *Macromolecules*, **27**, 4639 (1994).
- 12) J. D. Ferry, “Viscoelastic Properties of Polymers”, 3rd edition, Wiley (1980).
- 13) P.-G. de Gennes, “Scaling Concepts in Polymer Physics”, 1st edition, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1979).
- 14) P. J. Flory, “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell University Press, Ithaca (1953).
- 15) G. Brambilla, S. Buzzaccaro, R. Piazza, L. Berthier, and L. Cipelletti, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 118302 (2011).
- 16) L. A. Lyon and A. Fernandez-Nieves, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **63**, 25 (2012).
- 17) W. P. Cox and E. H. Merz, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958).
- 18) K. Osaki, H. Watanabe, and T. Inoue, *Nihon Reorogi Gakkaishi*, **26**, 49 (1998).
- 19) B. Bernstein, E. A. Kearsley, and L. J. Zapas, *Trans. Soc. Rheol.*, **7**, 391 (1963).
- 20) 新講座・レオロジー, 日本レオロジー学会 (2014).
- 21) H. Watanabe, M.-L. Yao, K. Osaki, T. Shikata, H. Niwa, and Y. Morishima, *Rheol. Acta*, **36**, 524 (1997).
- 22) H. Watanabe, M.-L. Yao, K. Osaki, T. Shikata, H. Niwa, and Y. Morishima, *Rheol. Acta*, **38**, 2 (1999).
- 23) H. Watanabe, M.-L. Yao, A. Yamagishi, K. Osaki, T. Shitata, H. Niwa, and Y. Morishima, *Rheol. Acta*, **35**, 433 (1996).
- 24) E. Tamura, Y. Kawai, T. Inoue, A. Matsushita, and S. Okamoto, *Soft Matter*, **8**, 6161 (2012).
- 25) H. Watanabe, T. Sato, K. Osaki, and M.-L. Yao, *Macromolecules*, **29**, 3890 (1996).
- 26) Z. Zhou, J. V. Hollingsworth, S. Hong, G. Wei, Y. Shi, X. Lu, H. Cheng, and C. C. Han, *Soft Matter*, **10**, 6286 (2014).
- 27) E. Tamura, Y. Kawai, T. Inoue, and H. Watanabe, *Macromolecules*, **45**, 6580 (2012).
- 28) A. C. Papanastasiou, L. E. Scriven, and C. W. Macosko, *J. Rheol.*, **27**, 387 (1983).
- 29) X.-L. Luo and R. I. Tanner, *Int. J. Numerical Methods Eng.*, **25**, 9 (1988).

[Original Papers]

Rheological Properties of Microgel/Linear Polymer Mixed Systems

Kana YAMAZAKI^{*1}, Takuya KATASHIMA^{*1}, Tadashi INOUE^{*1}, Ayano NAKAMURA^{*2}, and Akio NASU^{*2}

^{*1}Department of Macromolecular Science, Graduate School of Science, Osaka University (1-1 Machikaneyamacho, Toyonaka 560-0043, Japan)

^{*2}Shiseido Research Center, Shiseido Co. Ltd. (2-2-1, Hayabuchi, Tsuzuki-ku, Yokohama 224-8558, Japan)

We investigate the rheological properties of microgel/linear polymer mixed systems. Dynamic viscoelastic measurements reveal the presence of entanglement coupling between linear polymers and microgels. The critical sinusoidal strain, where the non-linear viscoelastic behavior becomes pronounced, increases with an increase in the molar mass of polymers, suggesting that the linear region is extended by the introduced polymers. Steady shear flow measurements unveil that the shear thinning behavior is suppressed with an increase in polymer length, and that the flow curve asymptotically approaches the Cox-Merz rule. These results indicate that the linear polymer in the mixed system promotes the linear viscoelastic response, which makes the mixed system behave like the ordinary entangled polymeric liquid. These findings will help us to understand the relationship between the dynamic properties and the structure of the mixed system.

KEY WORDS Microgel / Suspension / Non-Linear Rheology / Shear Thinning / BKZ Model /

(Received June 1, 2016; Accepted July 28, 2016; Advance Publication October 13, 2016)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **73**, 532–538 (2016)]

©2016, The Society of Polymer Science, Japan