Article

The Yield Stress of a Soft and Water Swellable Microgel Aqueous Suspension in Semi-Dilute Regime

Isamu KANEDA

Material Science Research Center, Shiseido Co., Ltd.
2-2-1, Hayabuchi, Tsuzuki-ku, Yokohama 224-8558, Japan

The rheological properties and the morphology of a water swellable microgel developed as a viscosity thickener for cosmetics were studied. The water swellable microgel was synthesized by a novel inverted microemulsion polymerization technique. The apparent yield stress appeared in semi-dilute regime, at around twice the overlapped concentration of the microgel and the value of the apparent yield stress increased with the concentration of the microgel. Although the deformation behavior of the microgel suspension at very small shear stress looked like elastic deformation from its flowcurve, it was revealed the suspension flowed in such case by creep measurement. It is implied that there would be a structure causing quite slow relaxation by creep and dynamic modulus measurements. The morphology of the microgel through the freeze-fracture TEM showed the microgel was swollen as a spherical shape and closely packed at a concentration at which the apparent yield stress appeared. One possible mechanism of the appearance of yield stress is the friction between the layers where the microgel particles arrange in a random closed packing state.

Key Words: Viscoelasticity / Polymer blend / Physical gel / Suspension /

柔らかい水膨潤性ミクロゲルの準希薄分散液の降伏応力の評価

金田 勇

(原稿受理：2005年11月24日)

1. 緒 言

化粧品原料の中でも増粘剤は最も重要な原料の一つである。増粘剤は製品の粘度調整のみならず、化粧品の使用感の調整にも大きく影響を及ぼす。化粧品は嗜好性の高い工業製品であり、消費者の好みに応じた製品特性が求められる。大げさに言えば十人の消費者には十通りの好みがあると言っても過言ではない。したがって化粧品技術者は多様な消費者の嗜好にマッチする増粘剤を取り揃えて、化粧品の処方開発を行わなければならない。

水系増粘剤としてはもっぱら水溶性高分子、具体的にはポリアクリル酸、¹⁻³⁾あるいは水溶性多糖類などが汎用されているが、これらの増粘剤には使用感上の問題がある。それは高分子鎖の絡み合いに起因すると考えられる曳糸性である。^{4,5)}化粧品の皮膚上に塗布する際に糸を曳き、いわゆるべたべたする、という好ましくない使用感になってしまうのである。この問題を解決すべく著者らはミクロゲルの化粧品増粘剤としての応用を進めてきた。⁶⁾最近著者らは逆相マイクロエマルジョン重合法を用いて水膨潤性ミクロゲルの開発に成功した。^{7,9)}このミクロゲルは化粧品へ配合され、好ましい

使用感を発揮しており、さらに幅広い応用が期待されている。本論文では、このミクロゲルのレオロジー特性、特に降伏応力に着目し、柔らかいコロイド粒子分散液のレオロジー特性に関する一つの実験例として興味深い知見を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 水膨潤性ミクロゲルの合成

水膨潤性ミクロゲル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-1-プロパンスルホン酸 (AMPS) およびメチレンビスアクリルアミド (MBA) をモノマーとして用い、既報の方法⁷⁾に従い、逆相マイクロエマルジョン重合法により合成した。各モノマーの共重合比は DMAA : AMPS = 80 : 20 (mol 比) であり、架橋性モノマーである 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て合成を行った。逆相マイクロエマルジョン重合系での重合終了後にアセトンによりミ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、白色粉末状のミクロゲル (MG01) を得た。収率は 90 % 以上であった。実験に供したサンプルはすべて 3 mmol/L 塩化ナトリウム水溶液に粉末状の MG01 を分散させた分散液を用いた。

2.3 レオロジー測定

ストレス制御型レオメーター (MCR-300:Paar Physica) を用いて測定した。測定治具はコーンプレート (25 mm, 2°) を用いた。すべての測定は25 °Cで行った。

2.4 フリーズフラクチャー透過型電顕観察

液体窒素を用いてマイクロゲル分散液を-220 °Cで急速凍結し、凍結サンプルの切断面のレプリカ膜を炭素および白金蒸着により作成した。レプリカ膜を透過型電顕用グリッドに回収し、透過型電子顕微鏡 (H-7000, 日立製作所) でフリーズフラクチャー透過電顕 (FF-TEM) 像を観察した。

3. 結果および考察

3.1 降伏応力の決定

著者らは、今回実験に用いたMG01の見かけ粘度と濃度の相関についてもすでに報告しており、^{7,9)}アインシュタインの粘度式(1)により、このマイクロゲルの形状について考察している。

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

ここで c は溶質濃度 (g/dL), $[\eta]$ は溶質の固有粘度 (dL/g), および ϕ は溶質の体積分率である。もし溶質分子が球形で相互貫入しないならば, $\phi \sim 0.4$ で溶質分子の重なり合い濃度 c^* になる。MG01の3 mmol/L塩化ナトリウム水溶液中での $[\eta]$ は7.0 dL/gであり, その c^* は, ほぼ $c[\eta] = 1$ に等しい。⁷⁾したがって, 少なくとも希薄領域ではMG01は相互貫入しない球として振舞っていると考えられる。また, (1)式より, 溶質濃度から溶質の体積分率を見積ることが可能である。

一般に, コロイド濃厚分散系は塑性流動あるいは擬塑性流動を示し, 見かけの降伏応力 (σ_a) を示す。しかしながら, σ_a は変形速度などに大きく依存し, 一義的にその値を決定することは困難である。本報告では, 応力-ひずみ曲線から σ_a を見積る方法を採用した。すなわち, 応力制御型レオメーターを用い, ずり応力を一定の割合で増加させたときのひずみをモニターした。この測定から得られたずり応力とひずみの測定値を対数プロットし, その相関直線を最小二乗法で求め, 相関直線が屈曲する点を σ_a と定義して決定した。MG01の濃度が0.35, 1.0, および2.0%のサンプルの結果をFig. 1に示す。この濃度範囲では, いずれのサンプルも相関直線が明確に屈曲点を示している, すなわち, σ_a を超えるずり応力が負荷されると分散液は流動を開始していることが見てとれる。一方で, 動的弾性率のずり応力依存性の測定からも σ_a を見積り, この方法が妥当であるかを確認した。Fig. 2に0.35%および2.0%のサンプルの結果を示す。いずれのサンプルも低いずり応力下ではゲル様の挙動を示すが, あるずり応力において貯蔵弾性率 (G') が急激に低下した。この G' の変曲点が σ_a に対応すると考えられる。実際に, このような動的測定から見積った σ_a はFig. 1のS-S曲線より見積った値とよく一致することが確認できた。

また注目すべき点として, Fig. 2において G' が急激に低下するずり応力の領域で損失弾性率 (G'') にピークが出現する点である。このような挙動はコロイド濃厚系によく見られる現象であるが, これは密に充填したコロイド粒子が形成するク

ラスターの崩壊によるものであるとの報告がある。¹⁰⁾ この点については後に再び議論する。

S-S曲線から c^* 以上の濃度のマイクロゲル分散液の σ_a を見積り, その濃度依存性について整理した結果がFig. 3である。なおFig. 3ではMG01の濃度を規格化した $c[\eta]$ で示した。見かけの降伏応力 σ_a は $c[\eta] = 2$ 程度の濃度で出現し, その後濃度依存的に一樣に増加する。しかしながら, $c[\eta] = 5$ 付近を境にその増加率は頭打ちになった。先述の通り, 希薄領域ではこのマイクロゲルは(1)式に従うような剛体球として考えることができる。重なりあい濃度 c^* 以上の濃度においても(1)式に従うと仮定して σ_a が出現する濃度, すなわち $c[\eta] = 2$ での ϕ を(1)式から試算すると $\phi = 0.8$ 程度ということになる。剛体球のRandom Closed Packing (RCP) の極限の体積分率は $\phi = 0.64$ であり, 最密充填状態であるとしてもせいぜい $\phi = 0.78$ 程度である。この結果は明らかに理論的に破綻している。これはマイクロゲルの柔らかさによるものであることは容易に推察できる。マイクロゲル粒子が孤立している希薄領域では, 流体力学的にはあた

Fig. 1. The stress-strain curves of the MG01 suspensions in various concentrations. Circles, triangles, and squares denote 0.35 %, 1.0 %, and 2.0 % of the MG01 suspensions, respectively. Lines on these plots are correlation curves.

Fig. 2. The shear stress dependency of the dynamic modulus for the MG01 suspensions. Open and closed symbols denote the storage modulus (G') and the loss modulus (G''), respectively. Circles and squares denote the samples of 0.35 % and 2.0 %, respectively. All the measurements were done at 1 rad / s and 25 °C.

かも剛体球のように振舞うが、いったん粒子同士が接触する濃度を超えると、マイクロゲル粒子同士は変形しながら充填し始めると考えられる。したがってRCPの限界値である0.64に到達する濃度であっても σ_a が見かけ上は発生しない理由は、RCPに近い状態でマイクロゲル粒子が充填しても降伏応力が発生するほどには系全体が「固化」していないことであると考えられる。一方で動的測定の結果 (Fig. 2) からわかるように、 σ_a 未満の小さな外力に対しては系全体がゲル化したかのような力学特性を示している。⁹⁾ このように変形可能な柔らかいコロイド粒子が密に充填し見かけ上ゲル化したかのようなレオロジー特性を示すとき、マイクロゲル粒子はどのように充填するか、ということは極めて興味深い問題である。コロイド粒子自体の力学物性がその分散液全体の力学物性に及ぼす影響、特にコロイド粒子自体が変形可能であるケースについては、Zwanzigらによる理論モデル¹¹⁾ から発展させたいくつかの報告がある。¹²⁻¹⁴⁾ このようなコロイド濃厚分散液の弾性率は、コロイド粒子の動径分布 (関数)、粒子間ポテンシャル、および粒子自体の弾性率等のパラメータにより記述可能であるとされている。すなわち実験的にいくつかのパラメータを決定できれば、動径分布関数から充填状態を推測することも可能である。しかしながら、MG01のような極めて架橋密度が低く、かつ高分子電解質よりなるマイクロゲルではこれらのパラメータを特定することが困難である。したがって、MG01のような水膨潤性のマイクロゲル粒子充填による見かけのゲル化の詳細なメカニズムの理論的解析は現時点では難しい課題である。

3.2 降伏応力より小さなずり応力下での変形

ここで σ_a より小さいずり応力下ではこのマイクロゲル分散液はどのように変形しているかという問題を考えてみたい。化粧品を皮膚上で塗り伸ばす際の使用感触において、この「流れ始める」ときの変形挙動は極めて重要であると考えられる。実際に化粧品の使用感触の官能評価においても降伏応力

の大小がかなり正確に感知されているようである。Fig. 1のS-S曲線を見てみると、 σ_a 未満のずり応力ではその傾きがほぼ1に近く、見かけ上弾性変形しているように見える。また動的測定結果 (Fig. 2) も同様の傾向を示している。Fig. 2の測定は1 rad/sの速度で変形させたが、この変形速度では「ゲル」として振舞っているということになる。しかしながら、この現象はある時間スケールでの外力負荷に対する応答を観察しているにすぎない。そこで、実際に密に充填したマイクロゲル分散液は微小変形下では弾性変形しているのか否かを確認するために、クリープ曲線と動的弾性率の周波数依存性を調べた。Fig. 4に $c[\eta] = 2.45$ の濃度のサンプルのクリープ回復曲線を示す。黒塗りのシンボル (●) は σ_a 未満のずり応力 (0.3 Pa) を負荷した結果であり、白抜きシンボル (○) は動的弾性率のずり応力依存性の測定で G' と G'' が交差する点でのずり応力を負荷した結果である。いずれもずり応力は60秒間負荷した後、ずり応力を開放し回復を観察した。またずり応力負荷60秒後のひずみを最大ひずみ ($\gamma_{\max}$) として、測定されたひずみ値を $\gamma_{\max}$ で除した $\gamma/\gamma_{\max}$ として示している。Fig. 4から、見かけの降伏応力 σ_a 未満の微小なずり応力下においてもクリープ現象が観察されており、この濃度のMG01分散液は微小変形下でも弾性変形ではなく、「流動」していることが明らかである。一方で、大きなずり応力下では完全に流動してしまうこともわかる。この $\sigma < \sigma_a$ でのクリープ曲線をマックスウェルモデルとフォークトモデルが直列した四要素力学モデル (Burger model) を用いて解析を試みた。四要素力学モデルのクリープフェーズのコンプライアンス $J(t)$ は(2)式のように書き表せる。

$$J(t) = J_0 + J_m \left(1 - e^{-t/\lambda} \right) + t/\eta_0 \quad (2)$$

ここで J_0 は瞬間コンプライアンス、 J_m は最大コンプライアンス、 λ は遅延時間、および η_0 はゼロずり粘度である。測定デー

Fig. 3. The concentration dependency of the apparent yield stress for MG01 suspensions. The concentration of sample is represented as the normalized concentration, $c[\eta]$.

Fig. 4. The creep-recovery curves for the MG01 aqueous suspension ($c[\eta] = 2.45$) applied various shear stresses. Applied shear stresses were 0.3 Pa and 7 Pa for the closed and open symbols, respectively. The applied stress values for the measurements are represented the normalized values divided by the maximum strain, $\gamma_{\max}$.

タを用い(2)式から λ を求めたところ、10-15秒程度の値が得られ、非常にゆっくりとした緩和機構の存在が示唆された。この非常にゆっくりとした緩和機構について、遅い変形速度での応答について調べるために比較的長周期側での動的弾性率の角速度(ω)依存性を調べた。MG01の $c[\eta]=2.45$ ($c=0.35\%$)のサンプルに一定ずり応力(0.1 Pa)下で $\omega=0.01-100$ rad/sの範囲で測定した動的弾性率の結果を示す。 G' は弱い周波数依存性を示し、長周期側に向かってわずかに減少している。一方 G'' は測定周波数範囲の最も長周期側で大きく上昇している。この結果は0.01 rad/sよりもさらに遅い変形速度に対応したきわめて遅い緩和(100秒のオーダー)があることを示唆している。¹⁵⁾このような極めて遅い緩和は高分子鎖の熱運動による緩和ではなく、おそらくは密に充填して、クラスターを形成しているマイクロゲル粒子の、外力による擾乱に対する再配置を観察しているものと考えられる。¹⁰⁾その証拠として動的弾性率のずり応力依存性の測定結果 (Fig. 3)においても、このようなコロイド粒子によるクラスターの崩壊に特徴的な G'' の挙動があったことは先述したとおりである。ここでクリープ曲線の解析結果と動的測定の結果から得られた緩和時間に一桁以上の差異があることの原因については現時点では明確な説明ができない。ただ一つ言えることはクリープ曲線の解析の精度に問題がある可能性があるということである。今回は単純な四要素モデルでフィッティングを行ったが、実在のサンプルの力学物性はこのような単純なモデルでは到底記述できない。またレオメーターの応答速度の問題でずり応力負荷直後のデータの信頼性が低いこと、さらにクリープフェーズも60秒と比較的短い時間での測定結果であり、この時間内に定常流に達しているか否かは不明である。今後クリープ測定についてはさらなる詳細な実験が必要であると考えている。

3.3 水膨潤性マイクロゲルの充填状態の直接観察

これまでにレオロジー測定結果からこのマイクロゲルの充填状態について考察してきた。ここで実際のマイクロゲル粒子の膨潤状態あるいは充填状態を確認するために、フリーズフ

Fig. 5. The frequency dependency of the dynamic modulus of the MG01 suspension ($c[\eta]=2.45$). Closed and open symbols denote $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$, respectively.

ラクチャー透過型電子顕微鏡 (FF-TEM) 観察を試みた。一般にTEM観察はサンプルチャンバー内を低圧にする必要があり、溶媒を含むゲルの膨潤状態を観察することは困難である。そこで本研究ではFF-TEMの手法を用い、急速凍結したマイクロゲル分散液サンプルの切断面のテクスチャーを炭素-白金蒸着によりレプリカ膜として写し取り、これをTEMで観察した。この方法によれば溶媒で膨潤したマイクロゲルのスナップショットを観察可能であると考えられる。Fig. 6に観察例を示す。このサンプルは $c[\eta]=3$ ($c=0.43\%$)の濃度のサンプルである。画像よりこのマイクロゲルは確かに球形に膨潤しており、かつそのサイズはよく揃っている。またマイクロゲル粒子は密に充填している様子が見てとれる。特筆すべきことは、切断面の平面上にマイクロゲルがきれいに並んでいるということである。このことは膨潤状態にあつて、マイクロゲル粒子は層状に配列しており、それぞれの粒子の熱運動はほとんど凍結されていると思われる。外力による変形挙動は、以下のような描像を描くことができる。まず σ_a 未満の外力に対してはマイクロゲル粒子自体の変形・回復を伴いながらゆっくりと流動する。一方、 σ_a を上回る外力により粒子が配列している層間が滑ることで急激に流動すると考えられる。Cristはコロイド濃厚系、いわゆるコロイドガラスあるいはコロイド結晶の降伏応力を考察するモデルとしてこのような層状モデルを提唱しているが、¹⁶⁾まさに現実の実験例として示された興味深い例であると考えられる。

3.4 柔らかいコロイド粒子充填系の変形挙動

ここまで逆相マイクロエマルジョン重合で重合された水膨潤性マイクロゲルの準希薄系のレオロジー挙動について降伏応力に焦点を絞って論じてきた。現時点での未解決問題としては、極めて膨潤率の高いこのようなマイクロゲルが c^* を超える濃度でどのように膨潤し、充填されていくか、という問題である。この問題について今回得られた実験結果に基づいて現象論的な立場で考察してみる。本報ではデータを示さ

Fig. 6. The freeze-fracture TEM image of the MG01 suspension ($c[\eta]=3.0$).

ないが、MG01の高濃度分散液のFF-TEM像を詳細に観察すると、一つ一つのマイクロゲル粒子のサイズが小さくなっていく傾向が見られる。このような現象から推察されることは、溶質としてのマイクロゲル粒子数が増えていくと、それぞれのマイクロゲル粒子は脱膨潤しながら、さらに密に充填していくのではないかと考えられる。もしマイクロゲル粒子濃度の増加により、マイクロゲル粒子それぞれが脱膨潤するとすれば、そのドライビングフォースは何であるか、言い換えれば、熱力学的安定状態（ゲルの膨潤平衡状態）のシフトは、どのようなメカニズムで生じるのか、という問題に直面することになる。

また、マイクロゲル（ポリマー）の濃厚状態のレオロジー挙動解析も、化粧品の実用研究という観点で考えると重要な課題である。なぜなら、化粧品、特にスキンケア製品では、製剤を皮膚上に塗布した後に揮発性溶媒（水・アルコールなど）は皮膚状から揮発し、結果的に不揮発性の原料は皮膚上に残留する（高分子量の成分は経皮吸収されない）。言い換えれば、高分子原料は皮膚上で濃縮されることになる。冒頭に述べたように、化粧品の使用感触は、その製品の価値を左右する重要なファクターであるが、それは製剤適用時の流動特性のみならず、このように皮膚上に残留した「濃縮された」製剤の力学物性と強い相関があることが予想される。

柔らかいマイクロゲル（コロイド粒子）の準希薄分散液のレオロジーについては、有機溶媒に膨潤するマイクロゲルに関する研究成果がいくつか報告されているが、^{10, 17-19)}高分子電解質からなる水膨潤性で、かつ、形状がある程度制御された（球形）マイクロゲルに関するこの種の報告は、寒天を用いた「硬い」マイクロゲルの報告²⁰⁾が見られる程度である（ポリアクリル酸のマイクロゲルに関する報告¹⁻³⁾については、これらのマイクロゲルの膨潤状態でのマイクロゲルの形状に関する記載はない）。

本論文では制限された空間内、すなわち逆相マイクロエマルジョン相で重合された形状がコントロールされた水膨潤性マイクロゲルを用いて、その準希薄分散液のレオロジー挙動を降伏応力に注目して行なったいくつかの実験結果を紹介した。柔らかいコロイド粒子の充填状態での物理化学的研究は、これまで述べてきたとおり多くの未解決問題を残しており、学術的興味はもちろんのこと、応用研究としても今後注目すべき課題であると考えられる。

4. 結 言

逆相マイクロエマルジョン重合法で重合され、極めて架橋密度の低い柔らかい水膨潤性マイクロゲルの準希薄分散液のレオロジー挙動を降伏応力に着目して詳細に調べた。このマイクロゲル分散液は基本的に流動する「流体ゲル（Fluid Gel）」であり、その流動挙動は変形速度に大きく影響されることがわかった。見かけ上あたかも容器内を張り巡らされた網目構

造を持つかのようなゲル様になった濃厚分散液にもクリープ現象が観察され、その柔らかさのため、このマイクロゲルは高充填状態でも外力により流動することがわかった。FF-TEMの手法を用い、このような水膨潤性マイクロゲルの膨潤状態あるいは充填状態の直接観察に成功した。密に充填したマイクロゲル粒子は層状に配列しており、その変形は、この層のすべりが関連していることが示唆された。

5. 謝 辞

FF-TEM観察において名古屋大学国際物質研究センターの今榮東洋子教授に丁寧なご指導をいただいたことを感謝いたします。

REFERENCES

- 1) Ketz Jr. RJ, Prud'homme RK, Graessley WW, *Rheol Acta*, **27**, 531 (1988).
- 2) Nae HN, Reichert WW, *Rheol Acta*, **31**, 351 (1992).
- 3) Islam MT, Rodriguez-Hornedo N, Ciotti S, Ackermann C, *Pharmaceutical Research*, **21**, 1192 (2004).
- 4) Nakagawa T, *Bull Chem Soc Japan*, **25** (2), 88 (1952).
- 5) Nakagawa T, *Bull Chem Soc Japan*, **25** (2), 93 (1952).
- 6) Kaneda I, Yanaki T, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **30**, 89 (2002).
- 7) Kaneda I, Sogabe A, Nakajima H, *J Colloid Interface Sci*, **275**, 450 (2004).
- 8) Kaneda I, Sogabe A, Miyazawa K, Nakajima H, *J Soc Cosmet Chem Jpn*, in press.
- 9) Kaneda I, Sogabe A, *Colloids Surf A*, **270-271**, 163 (2005).
- 10) Fridrikh S, Raquois C, Tassin JF, Rezaiguia S, *J Chem Phys*, **93**, 941 (1996).
- 11) Zanzig R, Mountain RD, *J Chem Phys*, **43**, 4464 (1965).
- 12) Goddard JD, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, **2**, 169 (1977).
- 13) Snabre P, Mills P, *Colloids Surf*, **A 152**, 79 (1996).
- 14) Snabre P, Mills P, *J Phys III*, **6**, 1835 (1999).
- 15) Gisler T, Ball RC, Weitz DA, *Phys Review Lett*, **82**, 1064 (1999).
- 16) Crist B, "Structure and Properties of Polymers, Materials Science and Technology", vol. 12, Thomas EL (ed), (1993) VCH Publishers, New York.
- 17) Wolfe MS, Scopazzi C, *J Colloid Interface Sci*, **133**, 265 (1989).
- 18) Quemada D, *Eur Phys J AP*, **1**, 119 (1998).
- 19) Berli CL A, Quemada D, *Langmuir*, **16**, 7974 (2000).
- 20) Adams S, Frith WJ, Stokes JR, *J Rheol*, **48** (6), 1195 (2004).