

非線形粘弾性指標を用いたゲル化点近傍の曳糸性評価

武田 理香、津留崎 恭一（化学技術部材料化学グループ）

1. はじめに

物質が糸を引く性質（曳糸性）は、接着剤をはじめとして化粧品、食品など多くの身近なところでみられる。曳糸性をコントロールする技術は、作業工程の改善やトラブル防止に直結することから多くの業界で望まれているが、学術的な研究が少ないことから試行錯誤で行われているのが実情である。

我々は、ゲル化点（ゾル-ゲル転移）を厳密に評価する方法として非線形粘弾性（Non Linear Viscoelasticity : NLVE）指標を提案した¹⁾。その研究の過程で、ゲル化点近傍において曳糸性が著しく変化することを発見した。

本研究では、ゲル化点と曳糸性変化の関係を見極めるとともに、NLVE 指標 κ によって簡便に曳糸性を評価できるかの検討を行う。これまではレオメーターによる振り歪で測定を行っていたが、今回は曳糸性の伸び方向に合わせて圧縮・引張り方向に稼働する DMA を用いる。

2. 解析方法

正弦波歪、歪速度、応力 (ε , $\dot{\varepsilon}$, σ) の 3 次元リサーチ曲線（図 1 参照 ex ; 硬化剤の配合割合 CR = 0.458）の形状の考察に微分幾何学の知見を使う。規格化した粘弾性測定点 $r = (\varepsilon(t), \dot{\varepsilon}(t), \sigma(t)) = (\sin \omega t, \cos \omega t, \sigma(t))$ の軌跡の曲率 κ は次式で与えられる¹⁻³⁾。

$$\kappa = \sqrt{\omega^2 + \frac{\dot{\sigma}^2}{\omega^2 + \sigma^2}} \frac{\omega}{(\omega^2 + \dot{\sigma}^2)} \quad (1)$$

(ω : 角周波数)

ここで、 σ の上にあるドットは時間微分を意味する。(1) は、NLVE の有無に関わらず成り立つ。

3. 実験方法

試料は、(株)エクシール製 2 液混合型ウレタン樹脂（製品名：人肌のゲル アスカーC0、主剤：ポリオール、硬化剤：イソシアネート）を用い、硬化剤の配合割合 CR (= 硬化剤 / (主剤+硬化剤)) を 0.450 から 0.462 まで変えて作成した。

ゲル化点は、NLVE 指標による評価法¹⁾で求める。装置はレオメーター（TA インストルメント社製 ARES-G2）を使用し、8 mm ϕ の平行プレートに試料を挟み、振り方向の正弦波歪 γ を与え、このときの応力 σ を観測する。 γ が 1 周する間に σ を等しい時間間隔で 1024 点測定した。明確に NLVE が観測できる条件として最大歪 γ_0 は 1000 %、振動数 f は 0.01 Hz に固定した。

曳糸長測定は 2 mm ϕ の円柱を試料から引き上げて糸

引きが切れる長さ（曳糸長）を観測した。観測には動画を使用し、切れる瞬間の長さを計測した。引き上げ速度は 1 mm/s とした。

DMA（TA インストルメント社製 RSA-G2）による NLVE 測定は、8 mm ϕ の平行プレートに試料を挟み、縦方向の正弦波歪 ε を与え、このときの σ を観測した。 ε が 1 周する間に σ を等しい時間間隔で 1024 点測定した。明確に NLVE が観測できる条件として最大歪 ε_0 は 50 %、振動数は 0.1 Hz、測定環境は全て室温とした。

4. 結果と考察

まず、図 2 に NLVE 指標 κ の最小値 κ_{\min} を示す。ゲル化点濃度 (CR*) は、 κ_{\min} の変化点とする¹⁾。今回の測定結果から、CR* は 0.458 付近であると推察する。この値は線形粘弾性指標 G' と G'' の角振動数 ω から求めるゲル化点⁴⁾と一致した。

次に、図 3 に曳糸長の CR 依存性を示す。曳糸長は CR が 0.456 までは大きな変化はないが CR が 0.458 で最も長くなった。この値は CR* と一致する。また、CR が 0.456 までは試料を引き上げると糸の径は細く最後は自重で切れていたが、CR が 0.460 以降は糸の径が太くて切れやすくなり、切れた後はゴムのように戻ることを目視により確認した。このことから曳糸長は CR* で最長となり、ゲル化前後で曳糸性の振舞いが変化することが分かった。

最後に、図 4 に DMA による κ の 1 周期変化を CR ごとに示す。2 s 付近と 4 s 付近にピークが見られるが、このピークは治具で試料を最大まで押し付けたとき、そこから引き上げるときの σ の曲がり具合に相当する。例として図 5 に CR が 0.45 のときの応力-歪のリサーチ曲線を示す。○で囲っている位置で κ が極大となる。図 6 にこの二つのピーク値 ($\kappa_{\max 1}$, $\kappa_{\max 2}$) の CR 依存性を示す。どちらのピーク値も CR が 0.458 で極小となり、この CR 値は CR* と一致した。

理論的には未だ不明であるが、実験的には曳糸長とゲル化点は相関し、更に曳糸長が最大になる点と DMA 測定による κ_{\max} の極小値は一致することが分かった。

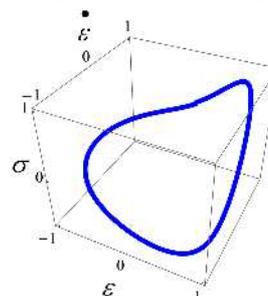


図 1 3次元リサーチ曲線 (CR = 0.458 のとき)

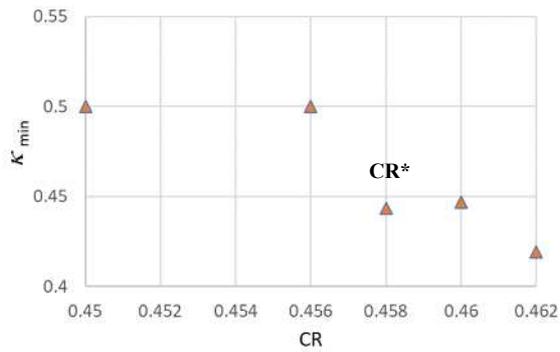
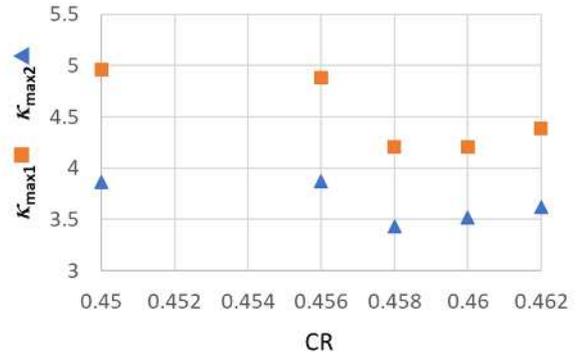
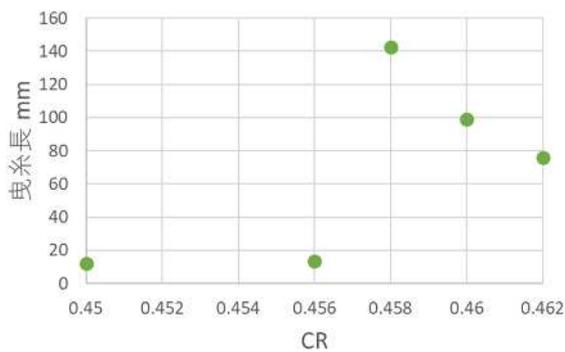
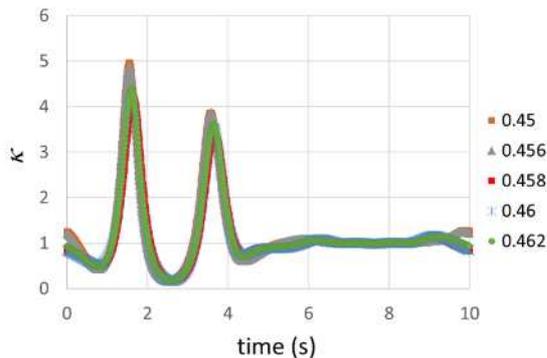
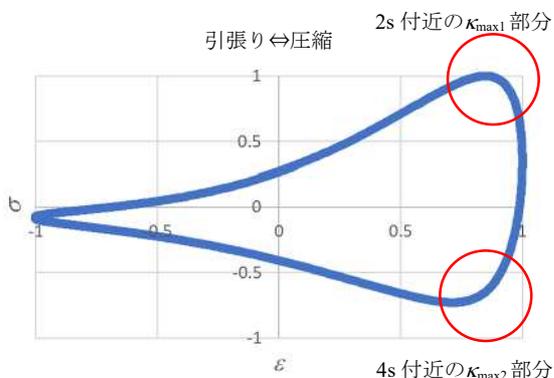
図2 κ_{\min} の CR 依存性図6 κ_{\max} の CR 依存性

図3 曳糸長の CR 依存性

図4 各 CR における κ の 1 周期変化図5 σ - γ リサージュ曲線 (CR = 0.458)

3. まとめと今後の展開

我々の考案した NLVE 指標 κ によって簡便に曳糸性の評価ができるかを検討した。本結果では、ゲル化点と曳糸長が最大になる CR が一致した。また、曳糸長が最大になる CR と DMA による κ_{\max} の極小値とも一致した。このことから、レオメーターや DMA から得られる κ_{\min} 、 κ_{\max} によって曳糸長が最大になる CR を見積もることが出来ると考えられる。但し、今回使用した材料ではゲル化点と最大曳糸長、 κ_{\max} は一致したが、他の材料による一般性については今後の課題となる。

実際に試料を引き上げて糸引きの長さや太さを計測するためには、十分なスパンで稼働できる試験機が必要となり、糸がいつ切れたかの判定や試料の取り扱いも含めて大変な作業となる。曳糸性を少量で手軽に評価できるになれば、分子設計でコントロールする指針が得られると考えられる。

DMA で NLVE 領域を測定するとレオメーターのような周期的な σ 応答では無くなる (図 5 のように圧縮と引張りでリサージュ曲線形状が非対称)。引張り側の σ 値が小さくなるため、結果として κ を過小評価している。今回の解析では、試料を引き上げたときの振舞いで見落としている情報もあり得るため、今後は DMA に対応出来る解析方法の検討も行う。

【参考文献】

1. 武田, 津留崎, *KISTEC 研究報告*, 36 (2023).
2. 武田, 津留崎, *KISTEC 研究報告*, 67 (2020).
3. 武田, 鈴木, 津留崎, *KISTEC 研究報告*, 51 (2021).
4. F. Chambon and H.H. Winter, *J.Rheology*, 31, 683 (1987).

【外部発表】 口頭発表 2 件