

粘度光学同時観察装置（レオオプティクスシステム）の開発

化学技術部 材料化学グループ 津留崎 恭 一
武 田 理 香
加 藤 千 尋
横浜国立大学大学院工学府 物理情報工学専攻 末 松 健
篠 原 大 也
白 崎 良 演

動的粘弾性測定装置に光学観察部を組み込んだレオオプティクス（RO）システムを構築した。本報告では、RO システムを用いて、ダイラタンシー性ポリイオンコンプレックス水溶液（DiPIC）の剪断流動下におけるネットワーク形成過程及び静置下におけるネットワーク崩壊過程の観察と高粘度状態からの戻り時間を求めた結果を示す。

キーワード：レオオプティクス，ダイラタンシー性ポリイオンコンプレックス，戻り時間

1 はじめに

粘度測定と光学観察を同時に行うレオオプティクスシステム（以下 RO システム）は、時間あるいは温度によって構造が変化する試料のモルフォロジーと粘度を結びつける有用な測定方法として近年、様々な研究が行われるようになってきた¹⁻³⁾。

本報告では、動的粘弾性装置に光学観察部を組み込んだ RO システムを用いた研究例を紹介する。我々は、ダイラタンシー特性を有するポリイオンコンプレックス水溶液（以下 DiPIC）について、ゲル化のメカニズムの探求と応用を目指した研究開発を進めている^{4,7)}。ポリイオンコンプレックス（PIC）とは、ポリカチオン（PC）とポリアニオン（PA）を溶かした溶液の総称である。DiPIC は、振ると過渡的にゲル化し（図1左から右）、ゲル状態をしばらく静置すると元の低粘度状態に戻る新しい機能を持った PIC である（図1右から左）。

DiPIC の応用を考える上では、ゲル状態を静置したときに低粘度状態に戻る時間（以下、戻り時間 τ_r ）が重要である。例えば、 τ_r が大きければ液ダレの少ない塗料、小さければ速度センサーなどの応用が想定できる。従って、 τ_r を正確に知ることは大変重要な研究課題である。

DiPIC が起こす過渡的ゲル化のメカニズムは、以下の様に考えている。まず、静置状態の PC と PA は、数分子が集まった数〜数十 nm 程度の弱い会合状態にある。但し、DiPIC に使われている PC と PA の結合は、通常の PIC のものに比べて非常に弱い。これに、剪断流を与えると会合が分離され、PC と PA の組み換えが起き、その後にネットワークが過渡的に形成される。但し、DiPIC の架橋点は

一般の物理架橋ゲルに比べると脆弱で、剪断流を停止してから一定の時間後に熱揺らぎで崩壊する。ネットワークから切り離された PC と PA は、最終的に静置状態で安定な元の会合状態へと戻っていく。

以上の推察の中で、 τ_r は剪断停止してからネットワークが崩壊する時間に該当する。ここで、粘度測定によって τ_r を知るには原理的な困難が存在することに注意する。粘度 η は、平行な 2 枚の板の片側を動かして剪断流を与えた時、固定側の板が受ける応力 σ を剪断速度 $\dot{\gamma}$ で除した値で求められる（図2）。この定義に従えば、力学的な粘度測定をする限り、静置状態は実現することが出来ない。

そこで、RO システムを使い、光学的なモルフォロジー観察から τ_r を推察する。ゲル化後の粘度の大きさから、ネットワークの大きさは光の波長程度以上と想定される。

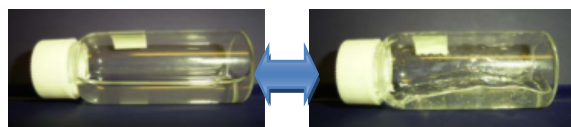


図1 静置した水溶液の状態（左）と振ってゲル化様となった状態（右）。右のゲル化状態はしばらく静置すると左の低粘度状態に戻る。

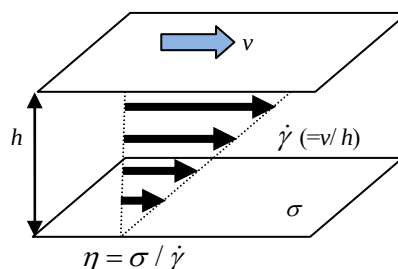


図2 剪断流を与えた時の粘度 η の定義。距離 h 離れた 2 枚の上面を速度 v で動かしたとき、 η は下面が受ける応力 σ を剪断速度 $\dot{\gamma}(=v/h)$ で除して求める。

2 実験方法

動的粘弾性測定装置 (TA Instruments 社製 ARES-G2) に光学測定部を組み込むことで RO システムを作成した。図 3 に RO システムの外観を示す。治具は, SUS 製平行板とガラス製クエットの 2 種類を用意した。図 3 で設置しているものは平行板のものである。

平行板治具による測定概念図を図 4 に示す。DiPIC を入れた平行板の隙間に He-Ne レーザ (波長 632.8 nm) を透過させ, 画像を CCD カメラで撮影する。図 4 にゲル化前における DiPIC のスナップショットを差し込んである。スナップショットにある上下の強い光は治具からの反射光であり, 中央部には構造も見られないことが分かる。

3 結果

3. 1 剪断流動下におけるゲル化過程の観察

事前準備として, 剪断流動化におけるゲル化過程を観察した。静置状態から一定の剪断流を与え, 粘度測定と同時に動画の撮影を開始した。ここでは, できる限り理想に近い剪断流を与えるため, 治具には SUS 製平行板を用いた。剪断速度は, ある程度の時間をかけてゆっくりゲル化させるために, ゲル化を起こす最低の剪断速度 (臨界剪断速度 約 600 s^{-1}) よりも少し高い値 ($\dot{\gamma}=630 \text{ s}^{-1}$) に設定した。

剪断を開始した時刻 t を 0 とし, η の時間変化と $t=40, 55, 80 \text{ s}$ のスナップショットを図 5 に示す。図 5 の各スナップショットに現れている上下の強い光は, 治具からの反射によるものである。剪断開始からしばらくすると小さな霧の様な構造が発生し, 40 s までは η の上昇に伴ってそれが大きくなる様子が観察された。 η が最大となる 55 s では霧が系全体に広がり, 定常粘度となる 80 s 以降ではこれが均一化した。このことから, この霧は剪断流によって誘起されたネットワーク構造に起因すると判断できる。

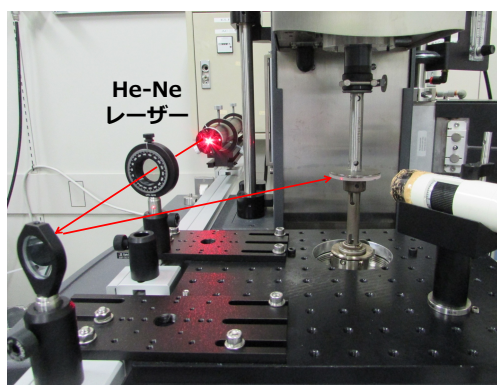


図 3 動的粘弾性装置 (TA Instruments 社製 ARES-G2) に光学測定部を取り付けて作成した RO システムの外観写真。ここでは平行板治具を取り付けている。

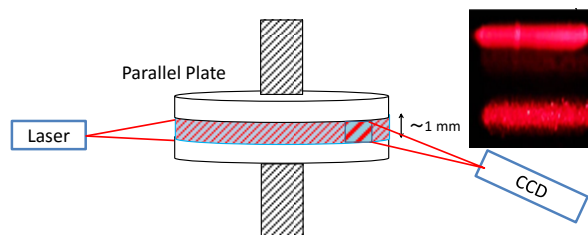


図 4 平行板治具を用いた光学観察。差し込み写真はゲル化前 DiPIC のスナップショットである。上下に見られる強い光は, 平行板からの反射による。

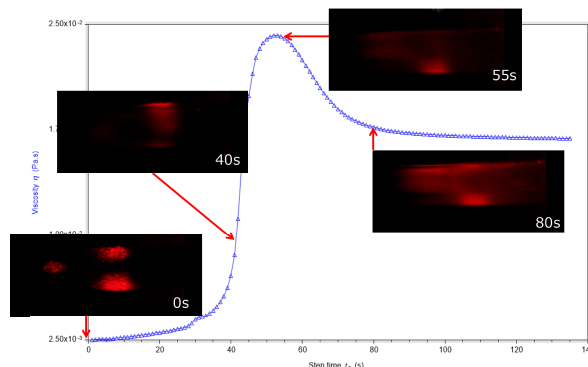


図 5 一定剪断流 ($\dot{\gamma}=630 \text{ s}^{-1}$) を与えた時の粘度 η とモルフォロジーの時間変化。 η が上昇を始めるにつれて霧の様な構造が大きくなり, η が最大になる 55 s 以降では構造が系全体に広がっている様子が確認できた。

3. 2 静置下におけるゲル状態からの戻り時間

図 5 の結果から粘度と光の散乱量は相関すると仮定し, ゲル状態の戻り時間 τ_r を光の散乱量の半減時間によって見積もることとする。測定精度を高めるため, 治具はクエットを用いる。クエットのカップ部は自作したガラス製で内径が 34.7 mm, ボブ部は Ti 製で直径は 31.4 mm である。観測は, ボブの底面とカップの上面の間に隙間を 4.5 mm 程度空けた隙間で行った (図 6)。ここは, ボブが回転したときに均一剪断流にはならない。しかしながら, τ_r はゲル状態を静置すればよいので, 剪断の均一性は大きな問題とはならない。この為, 観察場所として大きな面積が取れるクエットの隙間部を選択した。



図 6 τ_r を測定する際に用いたクエット。上部は Ti 製ボブ, 自作したガラス製の透明カップである。 τ_r は, ボブとカップの隙間部のレーザ光の散乱量で求めた。

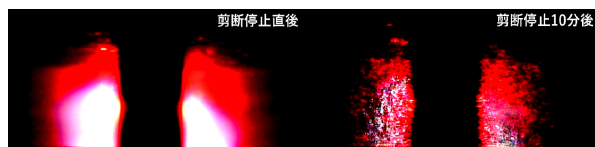


図 7 剪断停止直後と 10 分後における散乱パターンの変化. DiPIC は、分子量 330 万の PA と分子量 49 万の PC を重量比 1:4 で混合し、ポリイオンの重量濃度が 0.2 wt.% となるように調整した. 中央部の黒い部分は、レーザー光のカメラへの直接入力为了避免するために設置した棒の影である. 散乱強度 I は、スナップショットを画像解析して求めた.

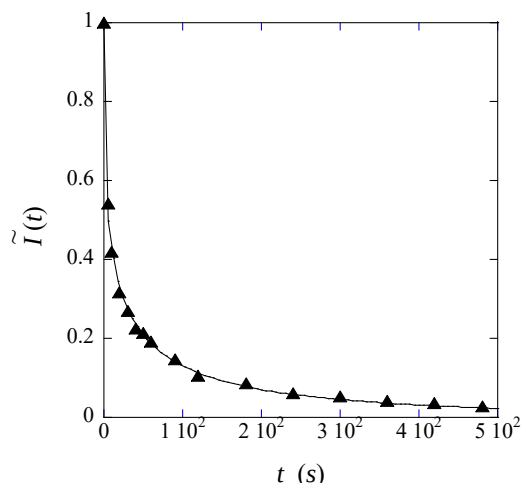


図 8 一定剪断流 ($\dot{\gamma}=1000 \text{ s}^{-1}$) を与えた後に剪断を停止してからの規格化した散乱強度 $\tilde{I}(t)$ の時間変化.

図 7 に剪断流停止直後と 10 分後のスナップショットを示す. 実際の動画では、剪断停止直後にみられる系全体に広がった霧が徐々に消失していく様子が観察できる.

図 7 の様なスナップショットを集め、画像解析によって散乱光の強度 I を計算した. 解析を容易にするために、初期の散乱強度の値 $I(t=0)$ と十分時間が経ったときの値 I_{∞} によって規格化した散乱強度 $\tilde{I}(t)$ を定義する.

$$\tilde{I}(t) = \frac{I(t) - I_{\infty}}{I(0) - I_{\infty}} \quad (1)$$

図 8 に $\tilde{I}(t)$ の時間変化を示す. $\tilde{I}(t)$ に拡張型指数関数(2)を当てはめ、 τ_r を求めた.

$$\tilde{I}(t) = \exp\left[-(t/\tau_r)^{\beta}\right] \quad (2)$$

最小二乗法によって、今回の測定結果からは $\tau_r=15.5 \text{ s}$ と $\beta=0.38$ の値が得られた.

4 まとめ

本報告では、動的粘弾性測定装置に光学観察を組み込んだ RO システムについて紹介した. RO システムの応用例として、接着剤や塗料等の硬化過程の観察がある. 硬化するまでの時間を正確に知ることができれば、接着不良の未然防止や製造工程の最適化による生産コストの削減に直結する. RO システムは、学術のみならず企業のものづくり現場においても有効な測定手法である.

謝辞

本システムは、科学研究費 基盤研究 C (15K05258) の助成を受け開発を行った.

文献

- 1) 小野木重治; 日本レオロジー学会誌, 147, 14 (1986) .
- 2) C.-h. Liu and D. J. Pine; Phys. Rev. Lett., 1185, 77, (1996) .
- 3) A. J. Hu *et al.*; J. Rheol., 2121, 42, (1998) .
- 4) 武田理香ほか; 神奈川県産業技術センター研究報告, 17, 22, (2011) .
- 5) 武田理香ほか; 神奈川県産業技術センター研究報告, 18, 14, (2012) .
- 6) 武田理香ほか; 神奈川県産業技術センター研究報告, 20, 11, (2014) .
- 7) 津留崎恭一ほか; “せん断下粘度の変化パターンが可変である水溶液組成物”, 特願 2014-98233 (2014).