

# 非線形粘弾性指標を用いたゲル化点評価の検討

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

精密な架橋ポリマー系の設計において、ゾルからゲルに転移する点(以下、ゲル化点)を正確に見積もることは大変重要である。ゲル化点は、線形粘弾性(LVE)指標である貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ の交点として簡易的に見積もることができるが、角振動数 $\omega$ が変わると交点も変わってしまうという問題がある。Chambon<sup>1)</sup>は、 $G'$ と $G''$ は角振動数 $\omega$ に対して指数則を示し、その指数 $n$ が一致する点がゲル化点であると定義した。しかしながら、ゲル化点近傍の柔らかい試料に対して微小歪を印加する測定は、応答が小さい、LVE 範囲内においてもなお歪依存がある、など感度の点で非常に難しい。一方で感度を上げるために歪を大きくすると非線形粘弾性(NLVE)が現れ、正しい値が得られないといった困難がある。

我々はこれまで、ソフトマテリアルを対象に歪 $\gamma$ ・歪速度 $\dot{\gamma}$ ・応力 $\sigma$ の3次元リサージュ曲線(3D-Lis)の形状を曲率 $\kappa$ によって数値化することでNLVE特性を評価してきた<sup>2-8)</sup>。この評価法の利点はLVE、NLVEに係わらず成り立つ指標を用いるため、大きな歪を印加し高感度なデータを得られることである。

これまでの研究により、ソフトマテリアルの絡み合いの度合いによって $\kappa$ の最小値 $\kappa_{\min}$ が変化することを見出した。この変化はゲル化点の指標として利用できる可能性がある。本研究では、配合割合を様々に変えたゲルを用い、 $\kappa_{\min}$ とLVE指標から求めるゲル化点を比較し、新たなゲル化点評価の可能性を提案する。

## 2. 解析方法

解析方法として、3D-Lisの等時間間隔の3点を局所部分の円弧とみなし、曲率 $\kappa$ を求める。 $\kappa$ は曲率半径 $\rho$ の逆数で表される。時刻 $t=0$ で点Oにあるとし、時刻 $t$ での位置ベクトルを $\mathbf{r}$ 、弧長を $s$ とする。 $\mathbf{r}$ において、接線方向の単位ベクトルを $\mathbf{e}_1$ とする( $\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_1 = 1$ )。 $\mathbf{e}_1$ は $s$ で微分することで得られる(図1)。

$$\mathbf{e}_1 = \frac{d\mathbf{r}}{ds} \quad (1)$$

$\mathbf{e}_1$ をさらに $s$ で微分した  $\mathbf{e}_1' = d\mathbf{e}_1/ds$  と直角方向にある。

$$\frac{d}{ds}(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_1) = 2 \frac{d\mathbf{e}_1}{ds} \cdot \mathbf{e}_1 = 2\mathbf{e}_1' \cdot \mathbf{e}_1 = 0 \quad (2)$$

$\mathbf{e}_1'$ 方向の単位ベクトルを主法線ベクトル $\mathbf{e}_2$ とし、 $\mathbf{e}_1'$ の大きさを $\kappa$ で表す。

$$\mathbf{e}_1' = \kappa \mathbf{e}_2 \equiv \boldsymbol{\kappa} \quad (3)$$

(1)と(3)より、 $\boldsymbol{\kappa}$ は位置ベクトルの二階微分で与えられる。

$\mathbf{e}_1$ と $\mathbf{e}_2$ に対する直角方向の単位ベクトル $\mathbf{e}_3$ とする。この様に設定した $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ をフレネの標識と呼び、フレネ・セレの公式から $\boldsymbol{\kappa}$ を求めることができる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{e}_1' \\ \mathbf{e}_2' \\ \mathbf{e}_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \kappa & 0 \\ -\kappa & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{pmatrix} \quad (4)$$

規格化した3D-Lisのパラメータ( $\gamma, \dot{\gamma}, \sigma$ )は以下のように表示できる。

$$\mathbf{r}(t) = (\sin \omega t \quad \cos \omega t \quad \sigma(t)) \quad (5)$$

(1)、(4)より、 $\kappa = |d^2\mathbf{r}/ds^2|$  が得られる。(5)を用いると曲率ベクトル $\boldsymbol{\kappa}$ の時間変化の公式は次式となる。

$$\boldsymbol{\kappa} = \dot{\mathbf{e}}_1 / \dot{s} = \left( -\omega^2 \sin \omega t - \frac{\omega \dot{\sigma} \ddot{\sigma}}{\omega^2 + \dot{\sigma}^2} \cos \omega t \quad -\omega^2 \cos \omega t + \frac{\omega \dot{\sigma} \ddot{\sigma}}{\omega^2 + \dot{\sigma}^2} \sin \omega t \quad \ddot{\sigma} - \frac{\dot{\sigma}^2 \dot{\sigma}}{\omega^2 + \dot{\sigma}^2} \right) / (\omega^2 + \dot{\sigma}^2) \quad (6)$$

曲率 $\kappa$ は次式で与えられる。

$$\kappa = |\boldsymbol{\kappa}| = \sqrt{\omega^2 + \frac{\dot{\sigma}^2}{\omega^2 + \dot{\sigma}^2}} \frac{\omega}{(\omega^2 + \dot{\sigma}^2)} = \sqrt{\omega^2 + \left(\frac{d\dot{\sigma}}{ds}\right)^2} \frac{\omega}{\dot{s}^2} \quad (7)$$

(7)はLVE、NLVEに関わらず成り立つ公式である。

LVEの場合、 $\sigma = \sin(\omega t + \delta)$ で表すことができ、 $\kappa$ は $\delta$ だけによる簡単な式となる。

$$\kappa_{\min} = \frac{\sqrt{2}}{(1 + \cos^2(\omega t + \delta))^{3/2}} = \frac{4}{(3 + \cos 2(\omega t + \delta))^{3/2}} \quad (8)$$

このとき、 $\kappa$ の最大値 $\kappa_{\max}$ は $\sqrt{2}$ 、最小値 $\kappa_{\min}$ は0.5となる。図2に(8)の理論値から求めた完全粘性体および完全弾性体の $\kappa$ の1周期形状を示す。横軸は1周期(0.01Hz)の時間を示し、25s・75sは $\gamma$ が最大の時刻で弾性を表す部分となる。50sは $\dot{\gamma}$ が最大の時刻で粘性を表す部分となる。このことから、ゾル状態であれば $\kappa$ の1周期は完全粘性体と同様の形状になると考えられる。

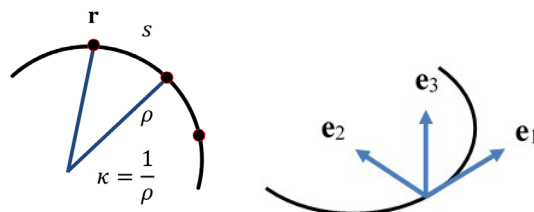


図1  $\kappa$ の定義

### 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-C0、主剤：ポリオール、硬化剤：イソシアネート）を用い、硬化剤割合（以下CRとする。CR = 硬化剤/(主剤+硬化剤)）を0.42から0.44まで変えて作成した。

粘弾性測定では、8 mm φの平行プレートに試料を挟み、捻じり方向の $\gamma$ を与え、このときの $\sigma$ を観測した。 $\gamma$ が1周する間に応力 $\sigma$ を等しい時間間隔で1024点測定した。 $G'$ と $G''$ は、最大歪 $\gamma_0$ がLVE範囲内となる10%、 $f$ は0.01~10Hz ( $f = \omega/2\pi$ ) で評価した。 $\kappa$ は、NLVEがより明確に観測できた $\gamma_0$ が500%、振動数 $f$ が0.01 Hzで固定とする。測定環境は室温とした。

### 4. 結果と考察

まず、各CRにおける $G'$ と $G''$ の $\omega$ 依存性から求めた指数 $n$ をプロットした図3を示す。なお、 $G'$ と $G''$ の $n$ はそれぞれ $n1$ 、 $n2$ とする。 $n1$ 、 $n2$ が交差する点を $CR^*$ とし、直線近似で求めると $CR^* = 0.426$ となる。

次に、 $\kappa_{min}$ のCR依存性を図4に示す。CRが $CR^*$ よりも低いとき(①②)  $\kappa_{min}$ は0.48付近の値であるが、 $CR^*$ よりも僅かに高くなると(③④)  $\kappa_{min}$ は急激に低下した。

そこで、 $CR^*$ 近傍における $\kappa$ の変化を詳細に捉えるため、1周期形状を図5に示す。なお、図4でプロットした▲の下にある番号と図5に示している番号は対応している。横軸は1周期(0.01Hz)の時間である。CRが0.420(①)と0.425(②)における $\kappa$ の1周期形状(図5上段)は、完全粘性体の理論形状(図2左参照)に近いことから、ゾル状態であると考えられる。CRが0.427(③ 図5左下)になるとピーク位置が固体側へとずれており、粘弾性物質に変化したことが分かる。また、50s付近の波形にショルダーが見られるが、これはゴムなど架橋された材料のNLVE時に見られる振舞いであり、粘弾性体であると判断できる根拠となる。CRが0.429(④)では更にゆがみが増幅(図5右下)し、ピーク部分がシャープになった。従って、 $CR^*$ がゲル化点であると推察される。更にこの結果は、 $G'$ と $G''$ の $\omega$ 依存性から求める従来の研究とも矛盾がない。

### 5. まとめと今後の展開

我々の考案したNLVE指標 $\kappa$ を用いて、ゲル化点評価の可能性について検討した。 $CR^*$ を境にして $\kappa$ の形状が変化していく様子は、液体から架橋構造を持つ弾性体への移り変わりを顕著に捉えていると考えられる。

本手法は、柔らかいゲルに対して大きな歪を与えて適度なトルクが得られる利点がある。このことから、精密なゲル化点評価方法として利用できる。

更に今回の研究で、ゲル化点近傍においては、粘性から弾性に変化していく過程で糸引き(曳糸性)が大きく変化することが分かった。曳糸性は製品を扱う上での欠点とされることから、今後はゲル化点と曳糸性との関係について検討していく予定である。

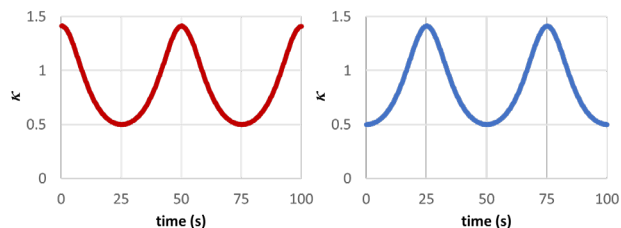


図2 理論値から求めた完全粘性体(左)と完全弾性体(右)の $\kappa$ の1周期形状

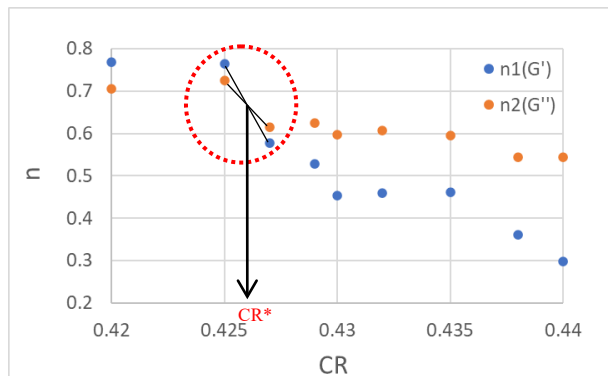


図3  $G'$ 、 $G''$ の $\omega$ 依存性から求めた指数 $n$  ( $\gamma_0=10\%$ 、 $f=0.01\sim 10\text{Hz}$ )

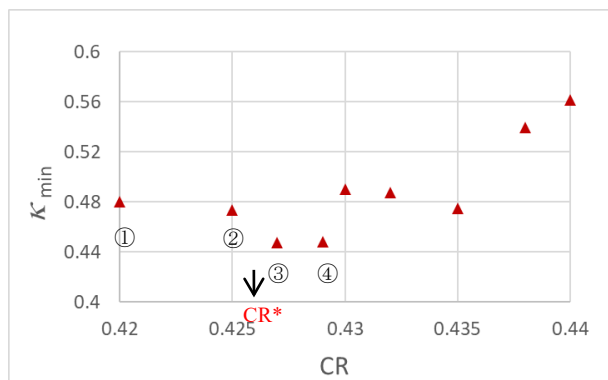


図4  $\kappa_{min}$ のCR依存性

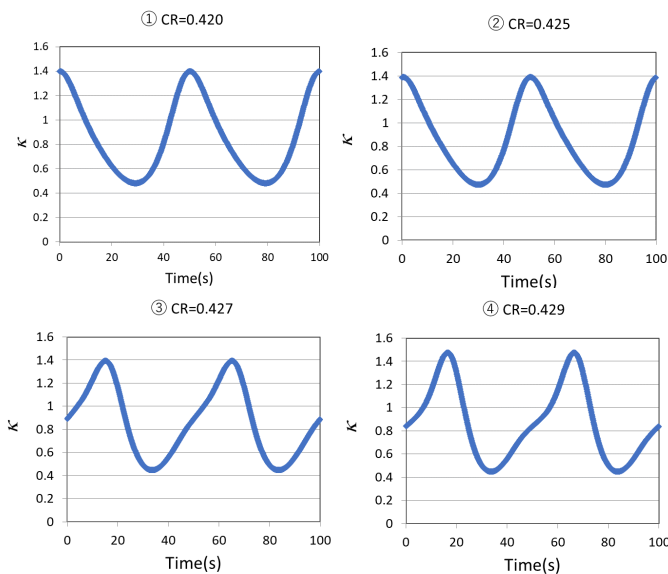


図5  $\kappa$ の1周期形状

(左上:  $CR=0.420$ 、右上:  $CR=0.425$ 、左下:  $CR=0.427$ 、右下:  $CR=0.429$ )

【参考文献】

1. F.Chambon and H.H.Winter、*J.Rheology*、31, 683 (1987) .
2. 武田、西村、津留崎、*神奈川県産業技術センター研究報告*、**No.21**, 1 (2015) .
3. 武田、本多、津留崎、*神奈川県産業技術センター研究報告*、**No.22**, 18 (2016) .
4. 武田、本多、津留崎、*神奈川県産業技術センター研究報告*、**No.23**, 9 (2017) .
5. 武田、柴田、津留崎、*KISTEC研究報告*、2019.
6. 武田、津留崎、*KISTEC研究報告*、2020.
7. 津留崎、武田、*高分子学会誌*、Vol.70,No.5,238-239 (2021)
8. 武田、津留崎、*KISTEC研究報告*、2021.

【外部発表】 口頭発表 3 件， 論文等発表 2 件