

令和元年度卒業論文

せん断履歴がシェービングフォームの力学応答に与える影響

2020 年 3 月

名古屋大学工学部物理工学科

応用物理学コース

増渕研究室

学生番号 081620371

河井 俊也

要旨

リキッドフォームは液体中に気体が分散した構造を持つ。内部に多数の界面を有することから特殊なレオロジー特性を持ち、産業から身近な日常生活まで幅広く活用されている。

リキッドフォームにスタートアップせん断変形を与えると、降伏挙動を示したのちに定常状態となり、応力は一定値となる。また、降伏過程で応力のオーバーシュートが見られることがある。オーバーシュート自体は粘弾性液体でよく見られるものの、その機構は明らかになっていない。

本研究ではこれを解明するべくせん断履歴が系の力学応答に与える影響を調べることを目的とした。シェービングフォームに対して断続せん断測定を行ったところ、累積せん断時間及びせん断印加回数がその後の系の力学応答に影響を与えないことが分かった。また、せん断履歴によってスタートアップ変形時の応力のオーバーシュート挙動が変化した。これらの実験的に得られた挙動を説明するための機構を考察した。オーバーシュート挙動はせん断流に誘起された非自明な密な構造によって発生しているものと考えられる。

目次

要旨	i
第 1 章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 リキッドフォーム	1
1.3 降伏	3
1.4 ベーンレオメトリー	3
1.5 先行研究	4
1.6 本研究の目的	5
第 2 章 実験方法	6
2.1 実験概要	6
2.2 ベーン治具の作成	6
2.3 ベーンレオメトリー及びパラレルプレートによる線形粘弾性測定	7
2.4 ベーンレオメトリーによるシェービングフォームの定常せん断測定	10
2.5 予備せん断を加えた定常せん断測定	10
2.6 断続せん断測定	10
第 3 章 実験結果	12
3.1 ベーンレオメトリーの評価	12
3.2 予備せん断を加えた定常せん断測定	14
3.3 断続せん断測定	15
3.4 せん断履歴による降伏時のオーバーシュート	16
第 4 章 考察	22
4.1 累積せん断時間及びせん断印加回数がリキッドフォームの力学応答に及ぼす影響	22
4.2 せん断履歴により誘起される降伏時のオーバーシュート	22
4.3 今後の展望	24
第 5 章 結論	26
参考文献	28

第 1 章

序論

1.1 はじめに

リキッドフォームは洗浄や表面処理など工業的にも活用されている。シェービングフォームやメレンゲのように私たちの日常生活にも広く浸透しているため、そのレオロジー特性は昔からの研究対象となっている。[1] その中でも降伏現象は食感や手触りのような官能評価に関連づけられており [2]、その特性を理解し、評価することが求められている。そこで本研究ではこの降伏挙動の機構に注目した。

1.2 リキッドフォーム

フォームとは界面活性剤を含む液体中に気相が分散したものである。気泡が泡を形成する構造を持ち、特に気相の体積分率が約 90% を超えるものはリキッドフォームと呼ばれる。リキッドフォームのその体積の多くを占めるのは気泡であり、構成成分である液体に比べフォーム全体としては極めて密度の低い物質である。また、気泡が多数集まっていることから内部に多数の界面が存在する。フォームのダイナミクスを考える上で重要な要素を以下に示す。

1.2.1 排水、粗大化

リキッドフォームは液相と気相の 2 相に分かれ多数の界面を持つが、エネルギー的に安定な状態は 2 相が完全に分離しその間の界面積が最小になることである。したがって、より密度の高い液相が重力により気相よりも下へ流れ、その結果液体がフォームから流れ出る排水が発生する。

また気体は程度の差はあれど基本的に液体に溶けるため、気相から液相へと気体が溶解出す。加えて気泡間の圧力差によって気体が液相を通して拡散する。これを繰り返すことにより、気泡の数が減少し、その平均サイズが大きくなる。これを粗大化と呼ぶ。[3]

主にこの 2 つの現象が原因でリキッドフォームは絶えず時間発展している。本研究ではこの時間発展を考慮しフォーミングしてからの経過時間を可能な限り制御して測定を行なった。

1.2.2 配列の組み替え

先述の粗大化により気泡の大きさが変わるが、その際に気泡は変形し、気泡間の境界であるプラトー境界の長さが伸びたり縮んだりする。このとき幾何的な配置の組み替えが発生する。この再配置は T1 プロセス、及び T2 プロセスと呼ばれる 2 つの基本的過程によって構成されている。[4] T1 プロセスは気泡

の数が変わらない気泡の連結性の交換のような過程である。図 1.1 に T1 プロセスの模式図を示す。単純のため 2 次元のモデルを考える。このとき 4 つの気泡のうち 2 つの隣接した気泡 2,4 が稜を共有している。気泡 2,4 の間の稜が消え、代わりに気泡 1,3 の間に稜が形成される。このような過程が T1 プロセスである。

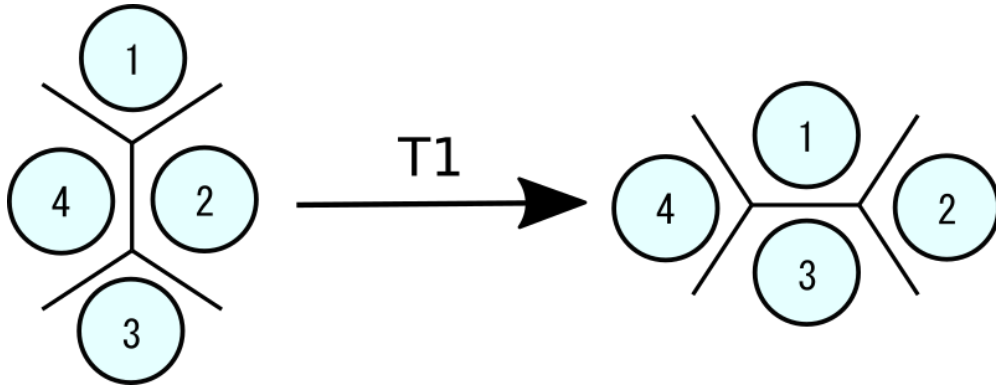


図 1.1 T1 プロセス、1-4 はそれぞれ別の気泡とする

T2 プロセスは気泡の消滅過程である。図 1.2 に T2 プロセスの模式図を示す。これは排水、及び粗大化の典型的な過程である。図 1.2 の左側では気泡 1,2,3 の間に小さい気泡 4 がある。排水、及び粗大化により気泡 4 が周りの気泡に取り込まれ消滅することで右図の状態となる。

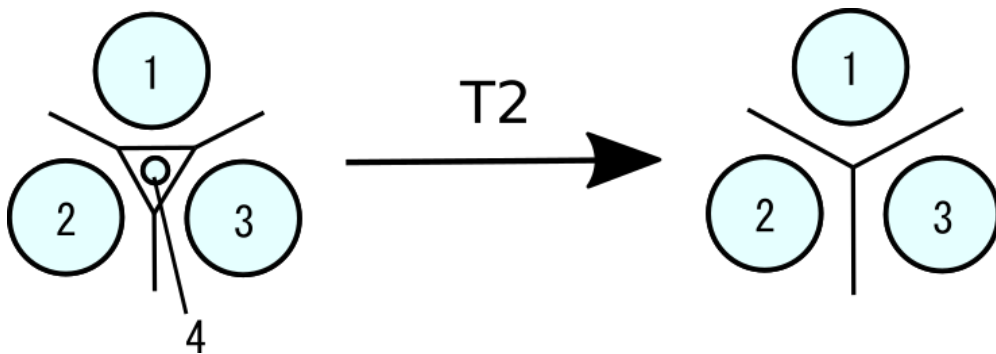


図 1.2 T2 プロセス

この 2 つの過程は時間発展により自然に発生するものだが、流動にもこれらのプロセスは関係する。例えば、せん断流動下でのフォームの流動は T1 プロセスによるとされる [5]。図 1.3 に T1 プロセスによるせん断流動の模式図を示す。

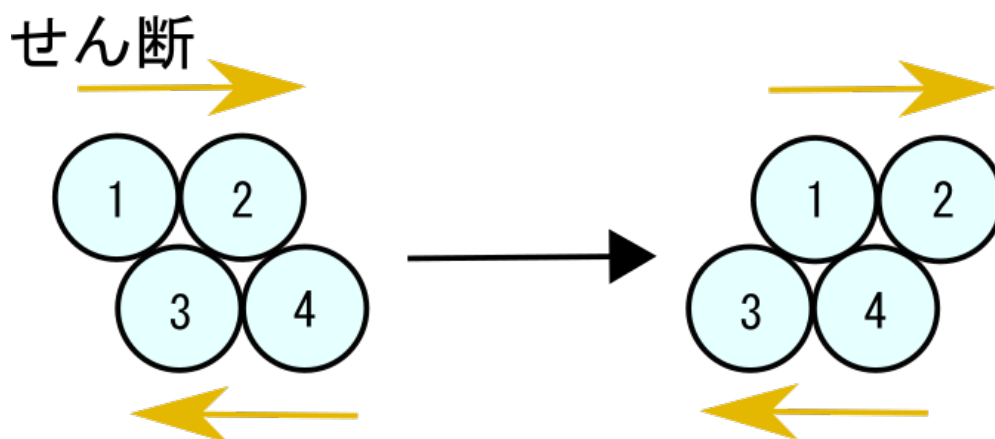


図 1.3 せん断を加えた時の T1 プロセスによる流動

1.3 降伏

フォームの力学応答は構成成分である液体や気体のそれとは大きく異なる。フォームは固体のようにひずみと応力が比例し可逆的に変形する線形弾性を持つ。また、かかる応力が大きくなると可逆な変形が起こる弾性的な挙動から変形が不可逆になる液体的な挙動へと遷移する。このようにな性質を塑性という。この遷移には応力の閾値が存在し、その閾値を越えると流動的な挙動へと遷移する降伏を示す。また応力の閾値は降伏応力と呼ばれる。[6]

1.4 ベーンレオメトリー

回転式レオメーターを用いたレオロジー測定のためのジオメトリーには、一般に平行板にサンプルを挟みせん断を加える平行プレートや、サンプルで満たした共軸円筒に円筒を挿入するクエットなどがある。本研究ではベーンレオメトリーを採用した。ベーンレオメトリーとは、薄い刃を持つベーン治具をサンプルで満たした共軸円筒に挿入し、回転させトルクを検出する手法である。[7] 図 1.4 にベーン治具の模式図を示す。

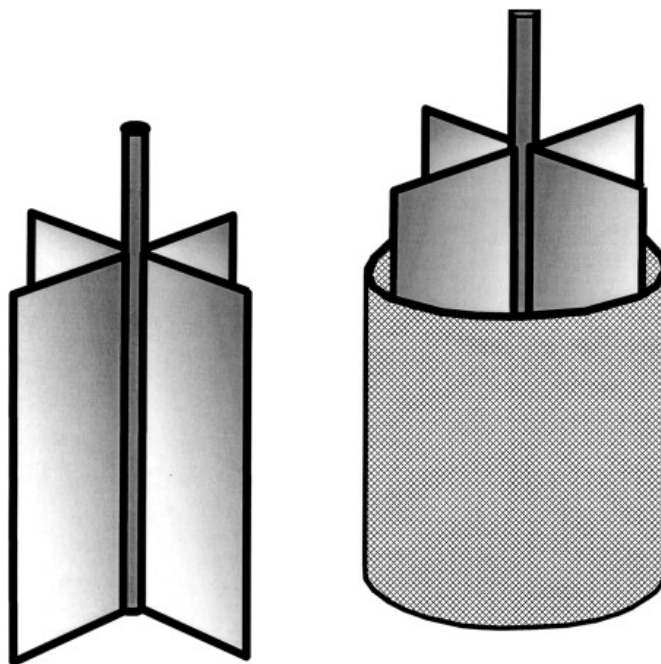


図 1.4 ベーン治具の模式図

ベーンレオメトリーはフォームに対する従来手法の難点を解決するものである。問題の1つは壁面滑りである。ジグとフォームの間に液体の薄膜ができ、スリップすることで正常に測定が行えない。2つ目はロードの際の負荷である。リキッドフォームは他の系に比べ繊細であり、平行プレートやクエットではロードの際の系への負荷が大きく、構造が変化してしまう。この2つの問題点に対してベーン治具は、刃が薄いため挿入の際の系への損傷を最小限に抑えられる。また、せん断面がサンプル内部にできるため壁面滑りを防ぐことができる。[8]

1.5 先行研究

リキッドフォームの降伏については既に多数の先行研究がある。リキッドフォームの降伏についてオーバーシュートが発生するという報告がある。[9]

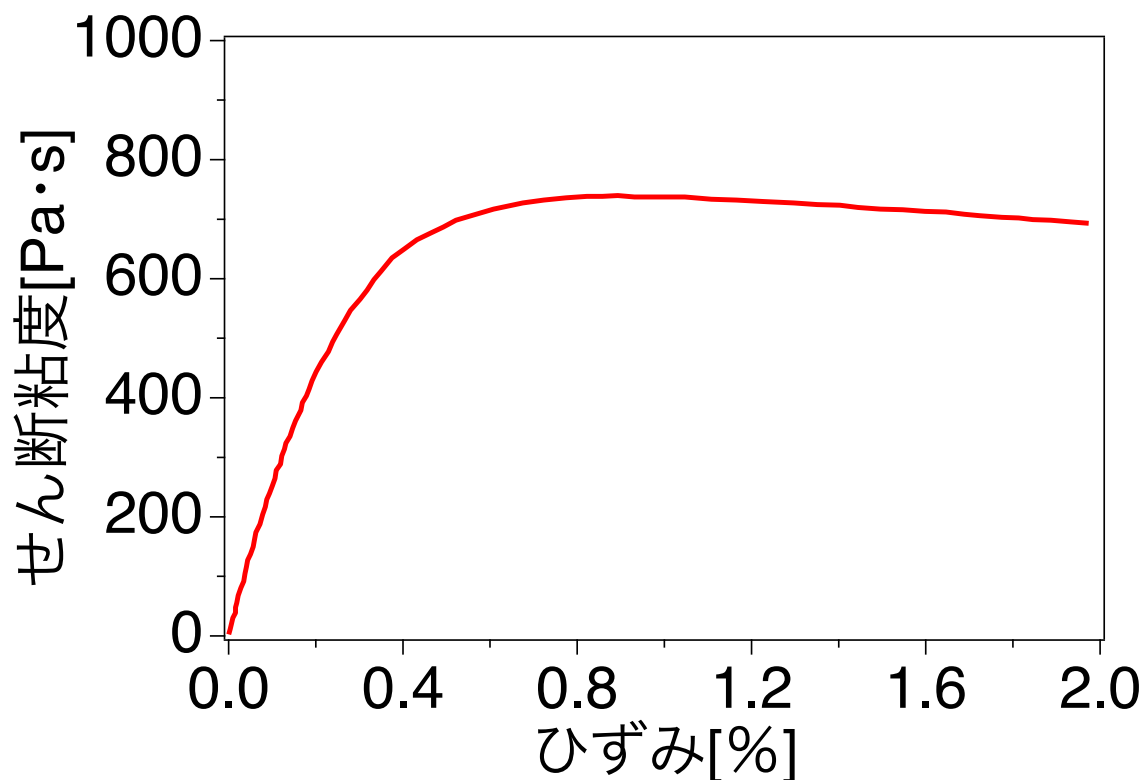


図 1.5 リキッドフォーム (PEO ベース) の定常せん断測定 (参考文献 [9])

図 1.5 に PEO ベースのリキッドフォームを一定せん断速度で定常せん断を加えた測定結果を示す。横軸はひずみ、縦軸はせん断粘度を表している。ひずみ 0%~0.4% ではひずみに比例してせん断粘度が上昇しており、この領域は線形弾性挙動を示している。また、ひずみ 0.8% 以降はひずみに対してせん断粘度が下がっており、系が時間発展しているため得られる応力が徐々に小さくなっている。また、ひずみ 0.5% 付近で降伏が起こっていることがわかる。

更に、降伏時に流動時の一定値よりも高い応力が得られる応力オーバーシュートが観測されている。この応力オーバーシュートは粘弾性液体の粘度成長曲線等においてよく見られる現象である [10] [11]。からみ合った高分子液体については次のように説明がなされている。高分子は紐状であり、紐同士がからみ合ったからみ合い構造を持つ。せん断によりこのからみ合い構造が解けることでオーバーシュートが発生する。[11]

他の粘弾性液体でも同様にせん断による構造の破壊によってオーバーシュートが発生しているが、リキッドフォームに関して降伏時のオーバーシュートを説明できる機構は報告されていない。

1.6 本研究の目的

せん断履歴がリキッドフォームの力学応答に与える影響を調べることで、降伏時のオーバーシュートの機構を解明することを本研究の目的とした。

第 2 章

実験方法

2.1 実験概要

本研究ではシェービングフォームを用い、せん断履歴がフォームの力学応答に与える影響を研究対象とした。序論で述べた通り、ベーンレオメトリーを用いてロード中に発生する系への影響を最小化しフォームの構造を保護した。ベーンレオメトリーの妥当性を確認するため従来の測定手法との線形粘弾性測定の比較を行った後、予備せん断を加えたせん断測定及び断続せん断測定を行った。せん断によりオーバーシュートが誘起される結果が得られたため、これに対する追加実験としてせん断時間とせん断間の待機時間をパラメーターとして断続せん断測定を行なった。

2.2 ベーン治具の作成

アルミニウムのブロックをフライス盤を用いて図 2.1 の寸法で切削加工した。

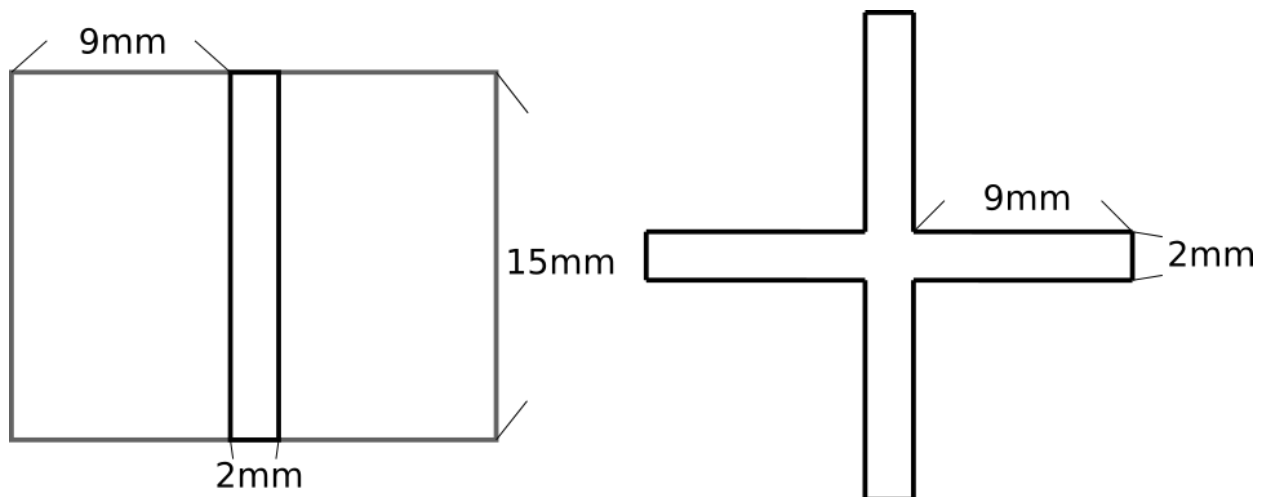


図 2.1 ベーン治具の羽根部分の寸法図 (左から正面図、平面図)

また直径 6mm、長さ 25mm のアルミニウムの円柱と使い捨て治具 (10638 Anton Paar 社製) を図 2.2 の通りに二液性エポキシ樹脂接着剤 (スリーボンド 2088E スリーボンドファインケミカル株式会社製) を用いて接着した。図 2.3 に実際に製作し使用したベーン治具の実物写真を示す。

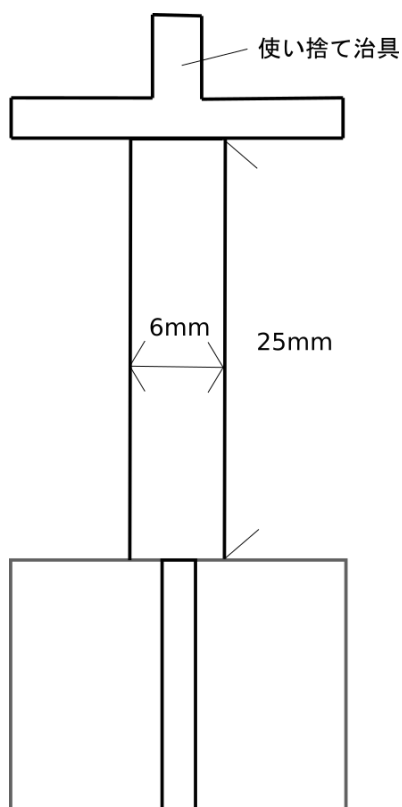


図 2.2 ベーン治具の寸法図



図 2.3 ベーン治具の実物写真

2.3 ベーンレオメトリー及び平行プレートによる線形粘弾性測定

序論で述べた通りベーンレオメトリーは広く使われている手法ではない。そのため本研究の系についてベーンレオメトリーを用いて線形粘弾性測定を行い、他手法と比較することで線形領域でのベーンレオメトリーの使用の妥当性を確かめた。本研究では、回転型レオメーター (MCR-301、Anton Paar 社製) を使用した。実際に使用したレオメーターを図 2.4 に示す。



図 2.4 回転型レオメーター (MCR-301、Anton Paar 社製)

また、せん断履歴が力学応答に及ぼす影響に主眼を置いているため、フォームの調製やフォーミングが影響を与えないよう市販のシェービングフォーム (Schick® hydro shaving foam) を使用した。図 2.5 に使用したシェービングフォームの実物写真を示す。図 2.6 にシェービングフォームの顕微鏡による拡大写真を示す。



図 2.5 Schick® hydro shaving foam

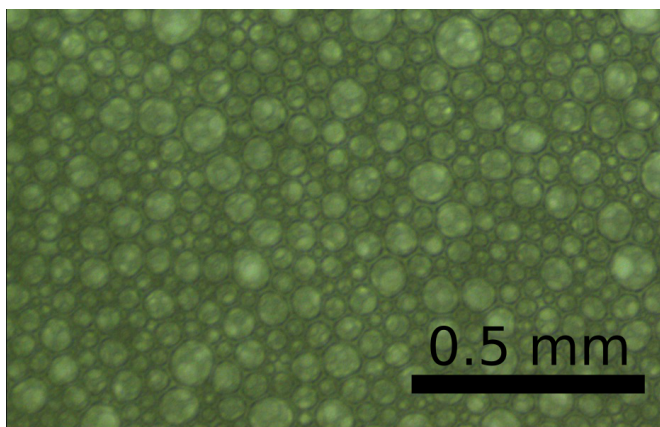


図 2.6 シェービングフォームの拡大図

ビーカーにシェービングフォームを充填し、ベーン治具を挿入した。測定時のサンプルと治具の概念図

を図 2.7 に示す。以下、ベーンレオメトリーを用いた全ての実験で同様にシェービングフォームの充填とベーン治具の挿入を行った。また、温度は全ての実験通して室温 (約 22 °C) で行った。ベーンレオメトリーでは理想的なせん断を加えられない。本研究では便宜上、先行研究に倣ってせん断変形と呼称する。

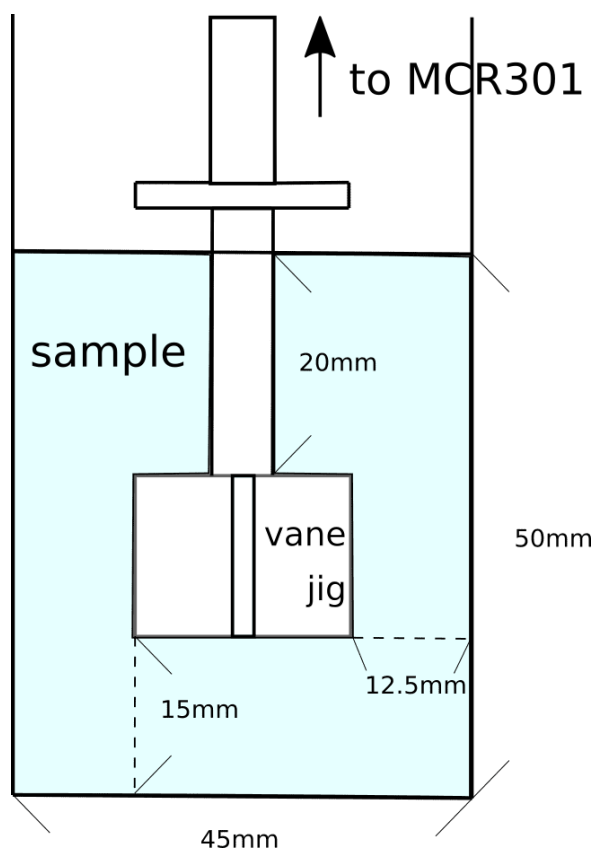


図 2.7 ベーン治具によるシェービングフォームの測定時のジオメトリー

角周波数を 500~0.01[1/s] の範囲で対数昇降させながら線形領域であるひずみ率 0.5 %で振動ひずみを加え、 G' , G'' を測定した。線形領域はひずみ分散測定により決定した。

また、一般に広く使用されているレオメトリーの一つである平行プレートを用いて同様の条件で測定を行った。プレートの直径は 25mm、ギャップ間隔が 1mm になるよう設定した。プレート及びステージとサンプル間での壁面滑りを防ぐため、プレートとステージに紙やすりを接着した。この測定法の模式図を図 2.8 に示す。

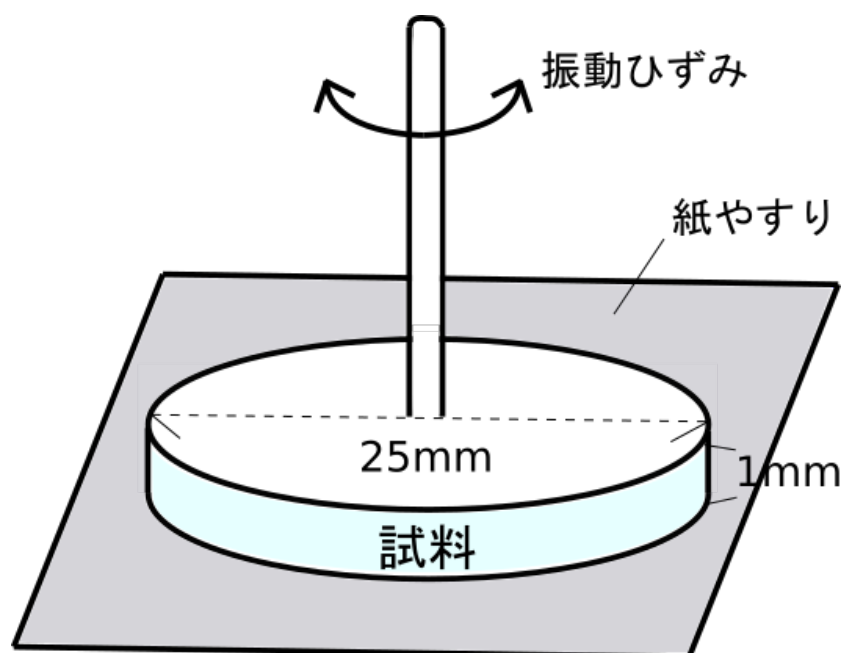


図 2.8 パラレルプレートの模式図

2.4 ベーンレオメトリーによるシェービングフォームの定常せん断測定

定常せん断実験を行い、シェービングフォームが降伏挙動を示すことを確認した。回転速度 1 rpm で 20 秒間せん断し、トルクを測定した。また対照実験として、降伏挙動を示さない粘性流体であるシリコンオイル (KF-96H-10 マン CS、信越化学工業株式会社製) についても同様に測定し比較した。

2.5 予備せん断を加えた定常せん断測定

予備せん断が系の力学応答に与える影響を調べるため、予備せん断を加えたせん断試験を行った。予備せん断として回転速度 1 rpm で 4.2 秒間せん断し 5 秒間待機した後に、再び回転速度 1 rpm で 20 秒間せん断した。

2.6 断続せん断測定

せん断履歴が系の力学応答に与える影響を調べるため、せん断を加え、待機時間を設け再びせん断を加える手順を繰り返す断続せん断測定を行った。

2.6.1 せん断と降伏の与える影響

せん断と降伏回数が系に与える影響を調べるため以下の4つの測定を行なった。

- (1) 回転速度 1 rpm で 20 秒間せん断した後に 80 秒間待機し、更に回転速度 1 rpm で 20 秒間せん断した。以降この測定モードを (20/80) と呼称する。
- (2) 回転速度 1 rpm で 20 秒間せん断し 5 秒間待機する。この手順を 4 回繰り返した後に、更に回転速

度 1 rpm で 20 秒間せん断した。以降この測定モードを (20/5) と呼称する。

- (3) 回転速度 1 rpm で 40 秒間せん断し 10 秒間待機する、この手順を 2 回行い、更に回転速度 1 rpm 一定で 20 秒間せん断した。以降この測定モードを (40/10) と呼称する。
- (4) 回転速度 1 rpm で 120 秒間せん断した。以降この測定モードを (120) と呼称する。

以上の測定を図 2.9 にまとめた。横軸が測定時間を表し、実線部がせん断を印加している時間、空白の部分が待機時間を表す。各色の線が各測定モードを表している。

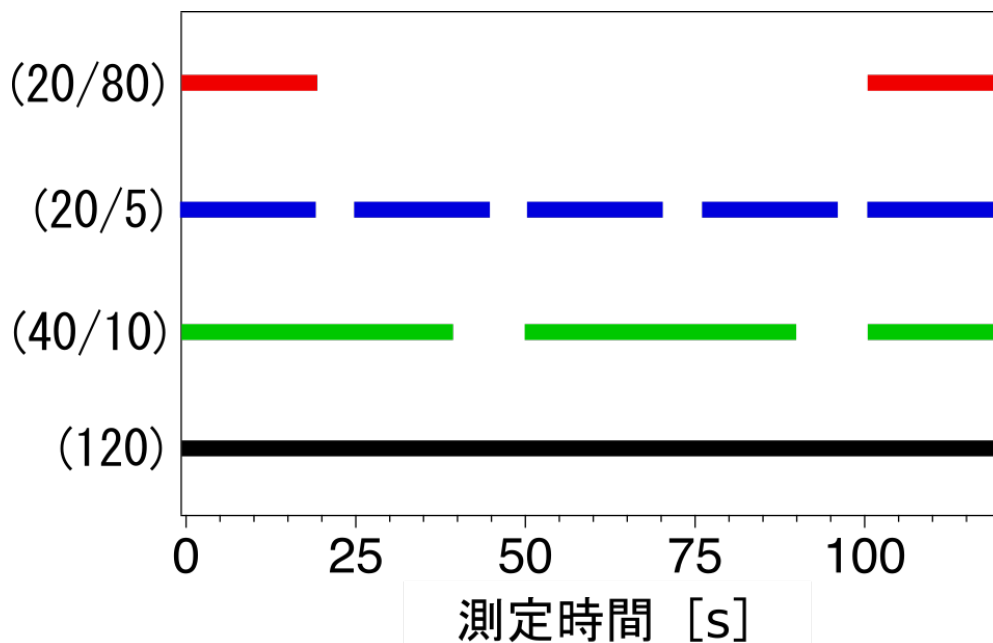


図 2.9 断続せん断測定の概略図

2.6.2 2 度のせん断間の待機時間

せん断を 1 rpm で 20 秒間加えたのち 100, 80, 50, 20, 5 の 5 種類の時間待機し、その後再び同様にせん断を加えた。このとき泡のフォーミングからの時間発展の寄与を排除するため、1 度目のせん断の前に待機時間を設けて経過時間を揃えた。

2.6.3 1 度目のせん断時間

せん断を 1 rpm で 30, 10, 5, 1 秒の 4 種類の時間加え、4.2 秒間待機した。その後再び 1 rpm で 20 秒間加えた。また、前節と同様にフォーミングからの経過時間を揃えた。

第 3 章

実験結果

3.1 ベーンレオメトリーの評価

図 3.1 にベーンレオメトリー及び平行プレートを用いて測定したシェービングフォームの線形粘弾性を示す。

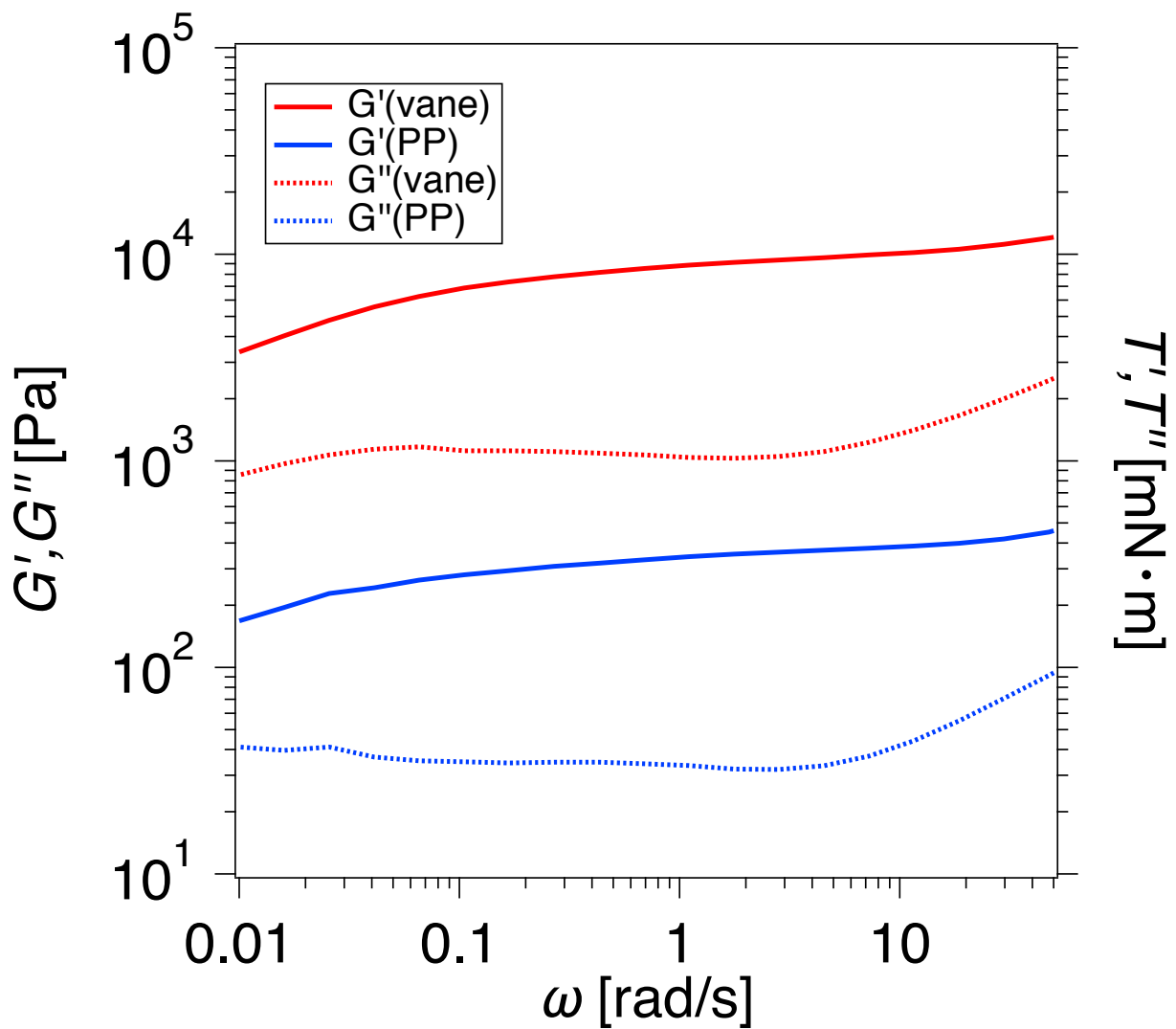


図 3.1 ベーンレオメトリーと平行プレートで得られた線形粘弾性

横軸は角周波数 ω を表している。また、平行プレートについて縦軸は弾性的な性質を表す貯蔵弾性率 G' と粘性的な性質を表す損失弾性率 G'' であり、ベーン治具について縦軸は G' に相当するトルクの成分である T' と G'' に相当するトルクの成分である T'' を表している。線形領域ではベーンレオメトリーでも平行プレートによる単純せん断と同様の挙動が見られる。しかしながら、ベーンレオメトリーではひずみ、応力が直接定義されていないため定量的に2つのデータを比べることができない。そこで、両者が一致するようにトルクを弾性率に変換する。

$$G'_{\text{vane}}(\omega) = AT'(\omega) \quad (3.1)$$

$$G''_{\text{vane}}(\omega) = AT''(\omega) \quad (3.2)$$

$A = 0.04[\text{Pa}/\text{Nm}]$ としたデータを図 3.2 に示す。この定数 A を用いてベーンで得られるトルクを弾性率へ変換できる。

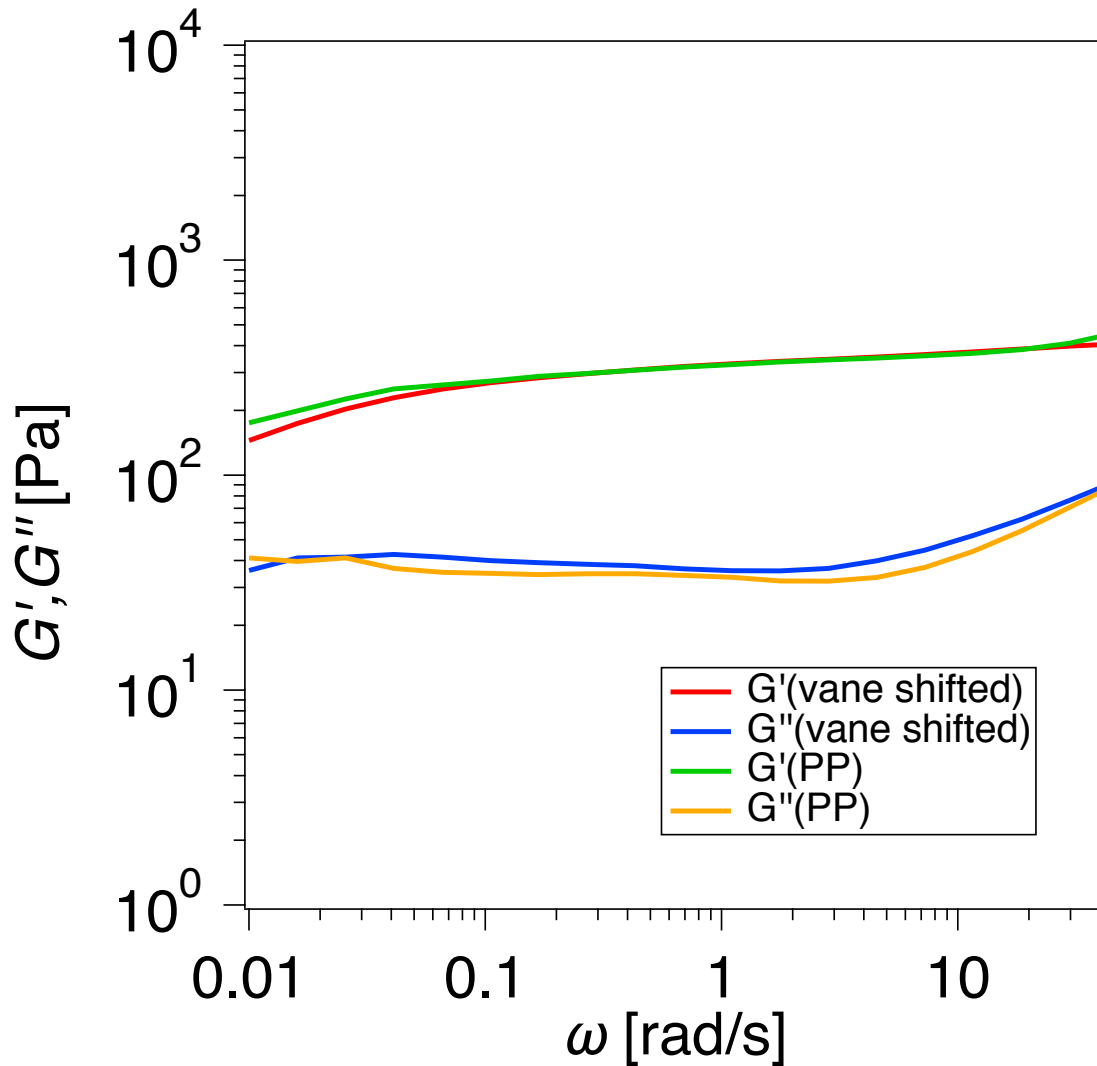


図 3.2 ベーンレオメトリーで得られた T' と T'' を弾性率に変換した結果

これにより本研究の系において線形領域でベーンレオメトリーの妥当性が確かめられ、また実測値を得るための装置定数が決められた。

次に図 3.3, 3.4 にベーンレオメトリーを用いたスタートアップせん断測定の結果を示す。

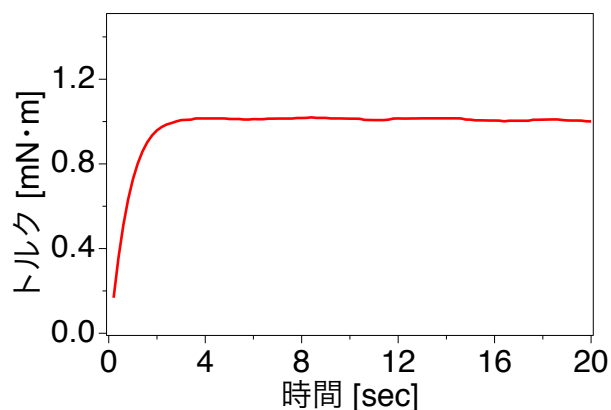


図 3.3 スタートアップせん断時におけるシェービングフォームのトルクの時間発展

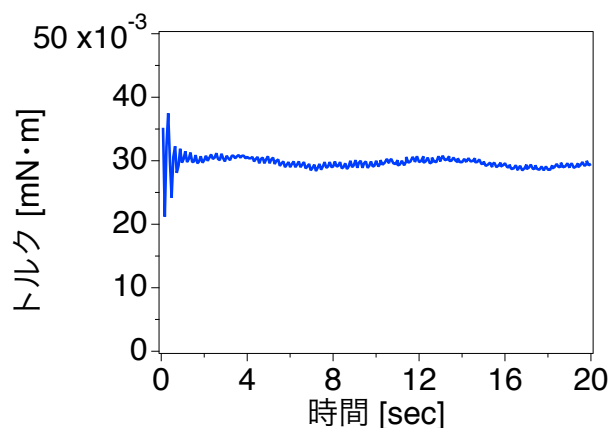


図 3.4 スタートアップせん断時におけるシリコンオイルのトルクの時間発展

一般にせん断実験では縦軸に応力または粘度をとるが、ペーン治具のジオメトリではトルクと応力あるいは粘度の換算は自明でない。線形粘弾性の結果からトルクを応力に変換することも原理的には可能である。ただし非線形領域では線形領域の変換係数の妥当性は保証されない。

降伏挙動を示さない粘性流体であるシリコンオイルではトルクが一定であり、単純せん断と同様の挙動であると解釈できる。一方、シェービングフォームは0~2秒で線形にトルクが上昇し、弾性的な挙動を示したのち、3秒付近で降伏を示し、以降はトルクがほぼ一定となった。これは単純せん断時の挙動と同様であり、ペーンレオメトリーを用いてシェービングフォームの降伏挙動が確認された。

3.2 予備せん断を加えた定常せん断測定

図 3.5 に 2.5 節の予備せん断を加えた定常せん断測定の結果を示す。

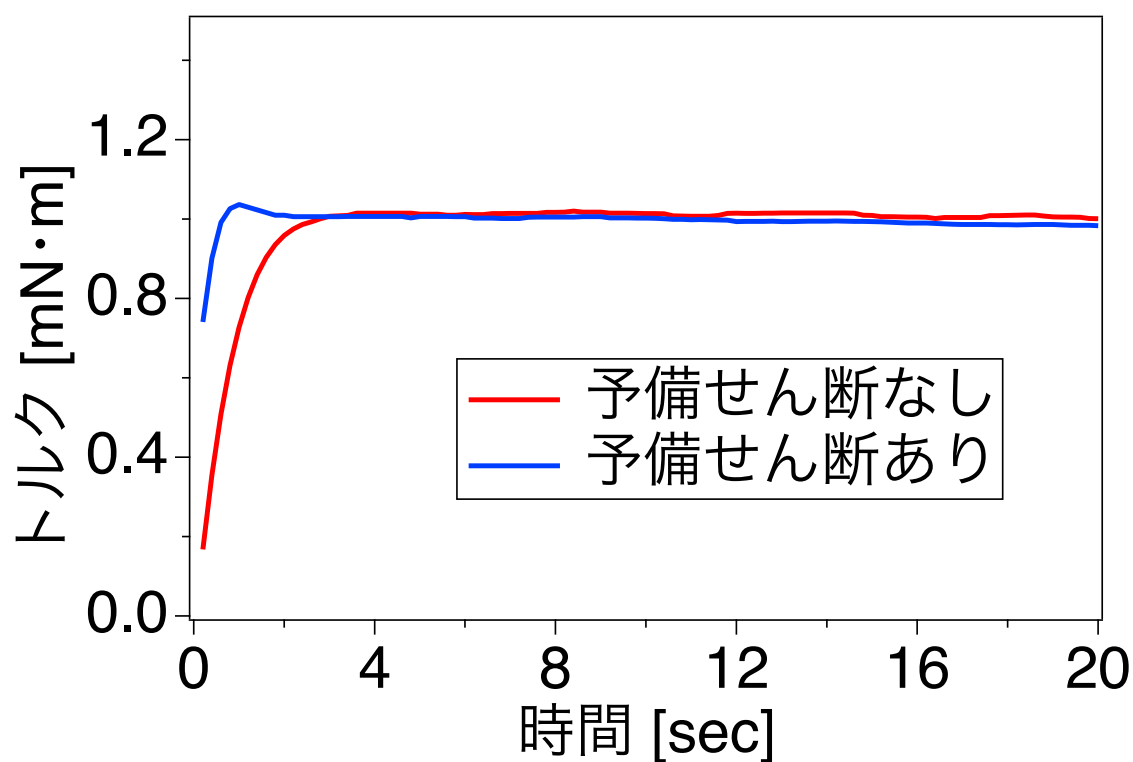


図 3.5 予備せん断がある場合とない場合のシェービングフォームのトルクの時間発展

予備せん断を加えない場合は、図 3.3 同様に降伏挙動が見て取れる。一方、予備せん断を加えた場合は序論で述べたような降伏時のオーバーシュートが観測された。また、降伏後のトルクは予備せん断の有無によらず一致した。すなわち、予備せん断はオーバーシュート挙動のみに影響していると言える。

3.3 断続せん断測定

図 3.6 にせん断の時間と印加回数を変えた断続せん断測定の結果を示す。

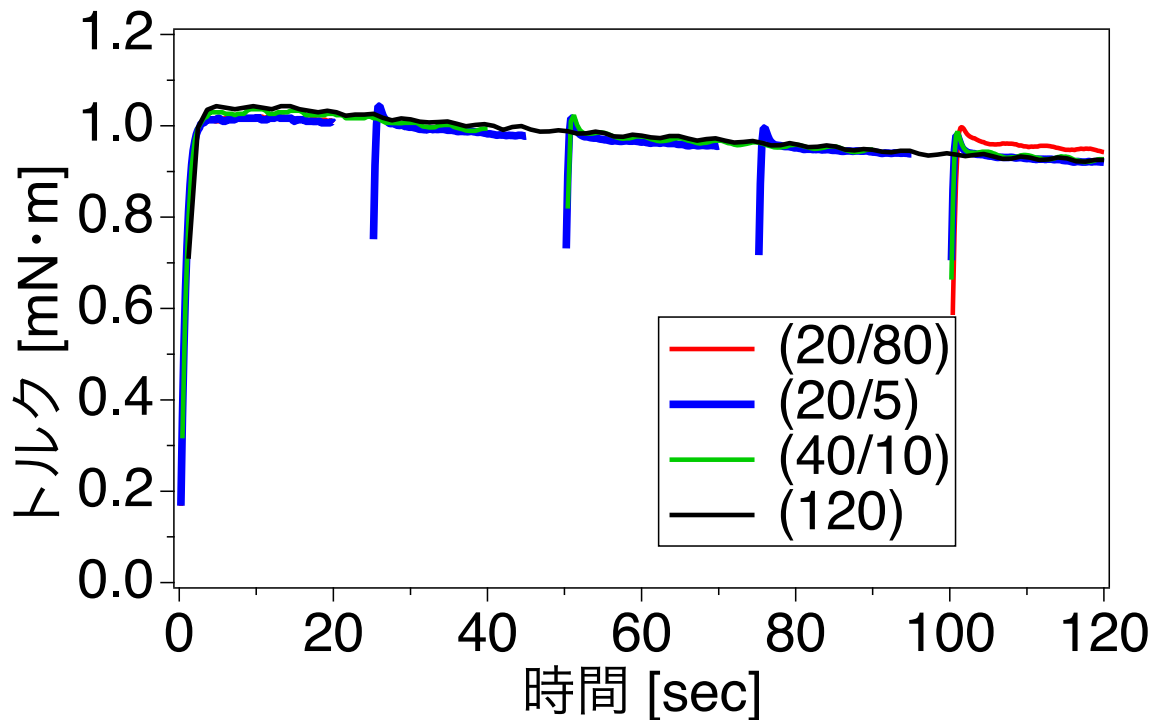


図 3.6 断続せん断下でのシェーピングフォームのトルクの時間変化

まず、100 秒から 120 秒の区間に注目する。どの測定モードにおいても 100 秒からせん断が印加される。(20/5),(40/10),(120) についてはこの区間でトルクがほぼ一致していることがわかる。ただし、オーバーシュート挙動には若干の差異が見られる。(20/5),(40/10) は累積せん断時間が同じでせん断印加回数が異なる測定である。一方、(120) は (20/5),(40/10) と累積せん断時間もせん断印加回数も異なる。従って、累積せん断時間及びせん断印加回数はオーバーシュートを除き、ほぼ影響がないものと言える。また、(120) 以外の測定において 2 回目以降のせん断において降伏時の応力のオーバーシュートが発生している。これはせん断履歴によってオーバーシュート挙動が変わるという図 3.6 の結果と一致している。

3.4 せん断履歴による降伏時のオーバーシュート

節 3.2,3.3 においてせん断履歴により降伏時の応力オーバーシュートが誘起されるという非自明な現象が観測された。この現象を理解するため、2.6.2 及び 2.6.3 節の実験を行った結果を以下に示す。

3.4.1 2 度のせん断間の待機時間

図 3.7 に待機時間を変え、2 回のせん断を印加した測定結果に例を示す。待機時間は 5 秒とした。

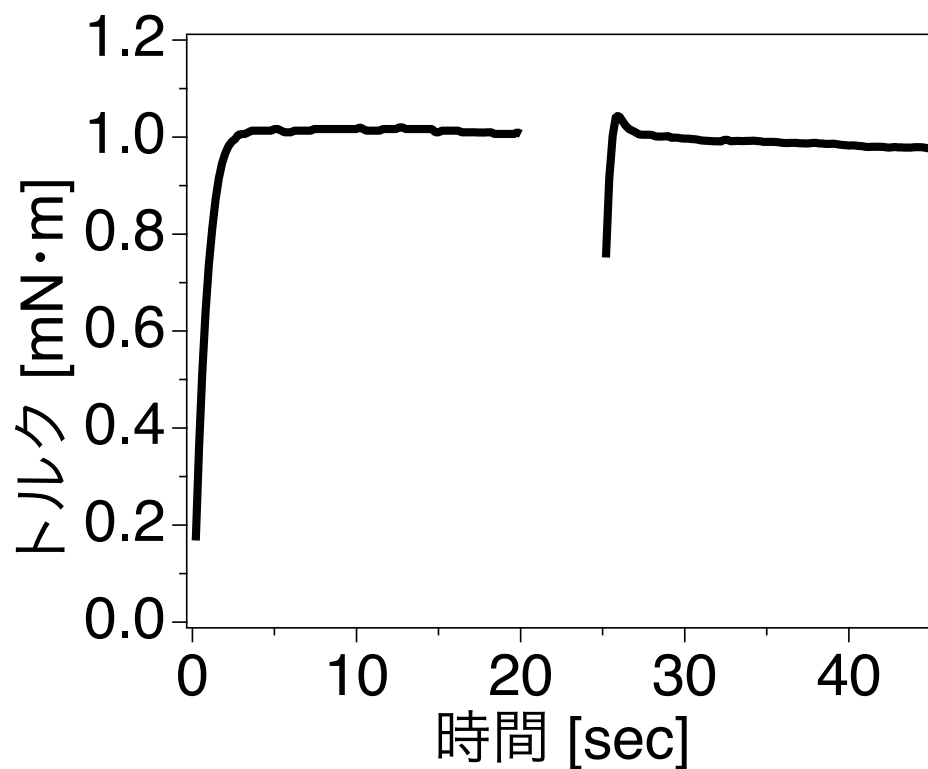


図 3.7 2.6.2 節のせん断条件におけるトルクの時間発展の例

先程の断続せん断測定の結果と同様に、1 度目のせん断ではオーバーシュートが発生せず、2 度目のせん断で発生したことからせん断履歴によりオーバーシュートが誘起されたことが分かる。

次に、各待機時間について 2 回目のせん断印加時のトルクの時間発展を図 3.8 に示す。経過時間を t 、1 回目のせん断及び待機を終えた時間を t_2 とする。

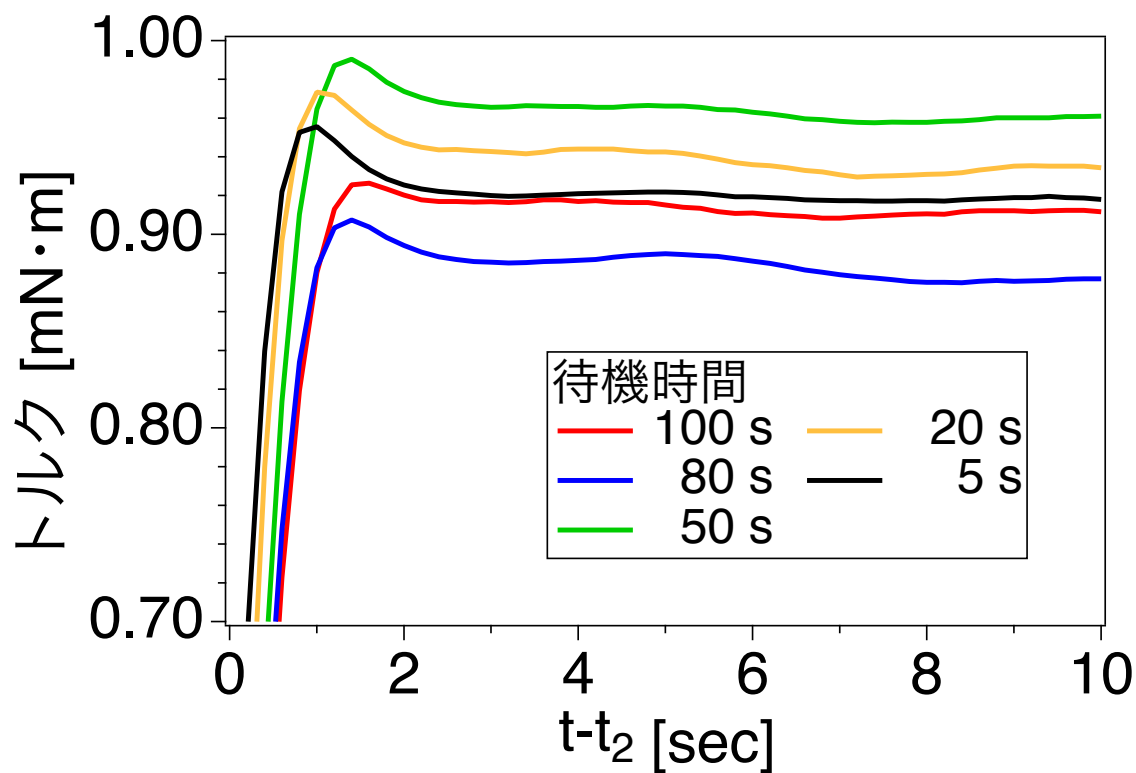
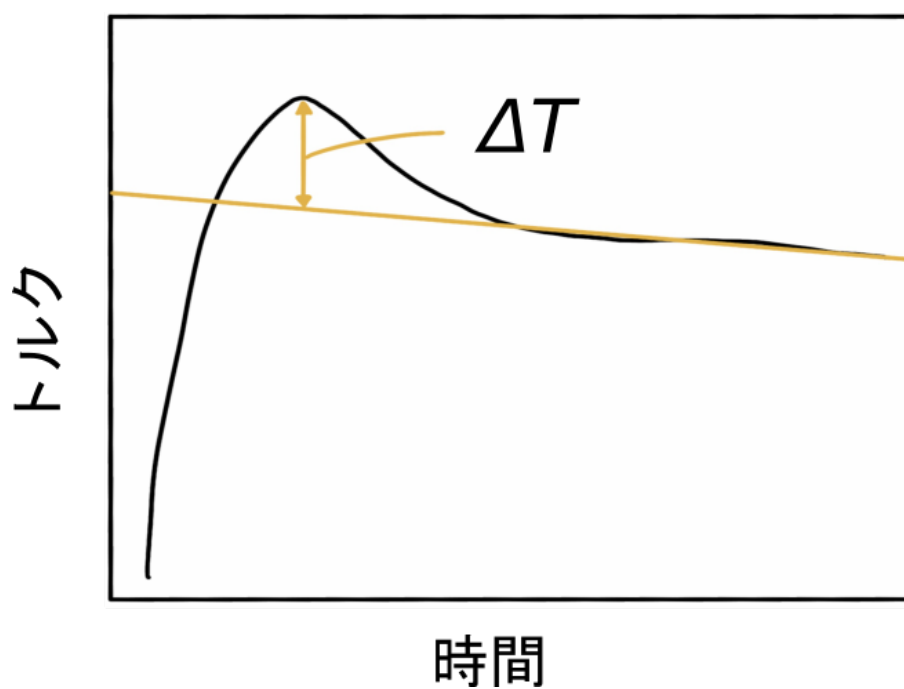


図 3.8 2.6.2 節のせん断条件における 2 度目のせん断下でのトルクの時間発展

いずれの待機時間についてもオーバーシュートが発生していることが見て取れる。しかしながらオーバーシュートの高さは待機時間によって変化していることが分かる。待機時間依存性をより詳細に調べるため、オーバーシュートの高さ ΔT を以下の図 3.9 のように定義した。

図 3.9 トルクのオーバーシュートの高さ ΔT の概略図

オーバーシュート後のトルクを線形関数 $\tilde{T}(t) = \alpha(t - 4) + T_0$ として表現し、トルクの最大値をとる時間 t^* のトルクと外挿値との差として $\Delta T = T(t^*) - \tilde{T}(t^*)$ として定義する。この ΔT の待機時間依存性を図 3.10 に示す。

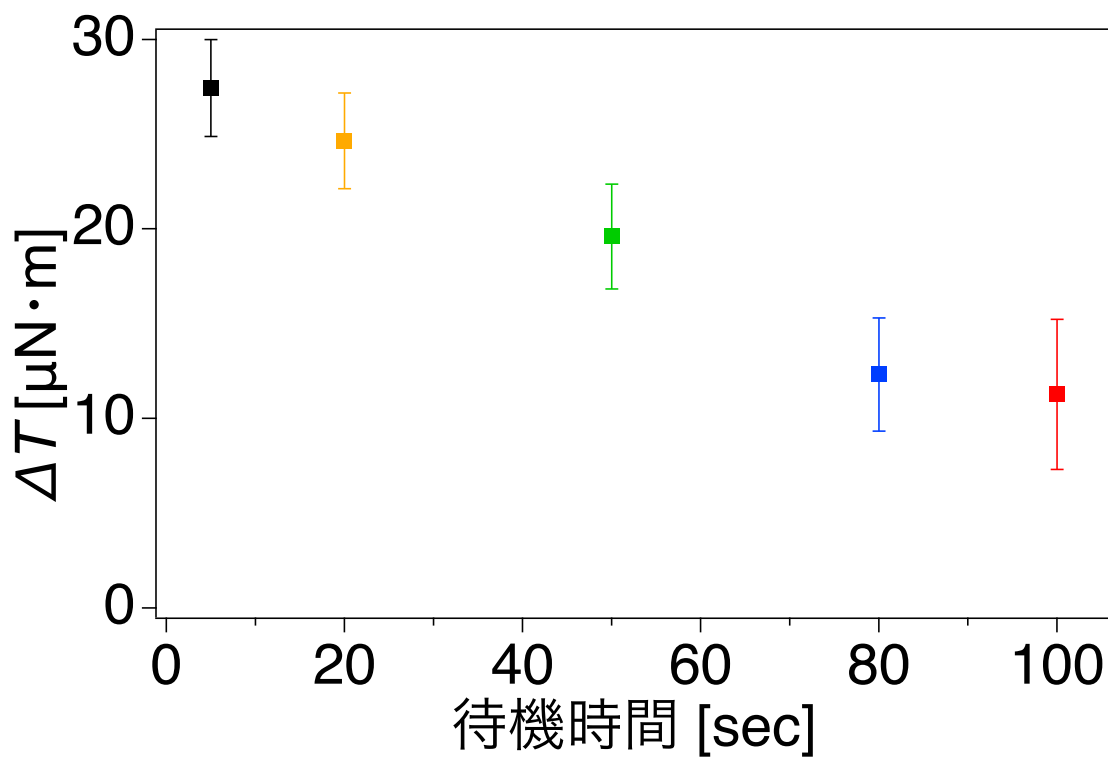


図 3.10 トルクオーバーシュート ΔT の待機時間依存性

待機時間に対して ΔT が単調減少しており、待機時間が長くなるにつれてオーバーシュートが低くなっていることが分かる。

3.4.2 1 度目のせん断時間の影響

続いて待機時間を 4.2 秒とし、1 度目のせん断時間を変化させて測定を行った。図 3.11 に 2 回目のせん断を印加した際のトルクの時間発展を示す。

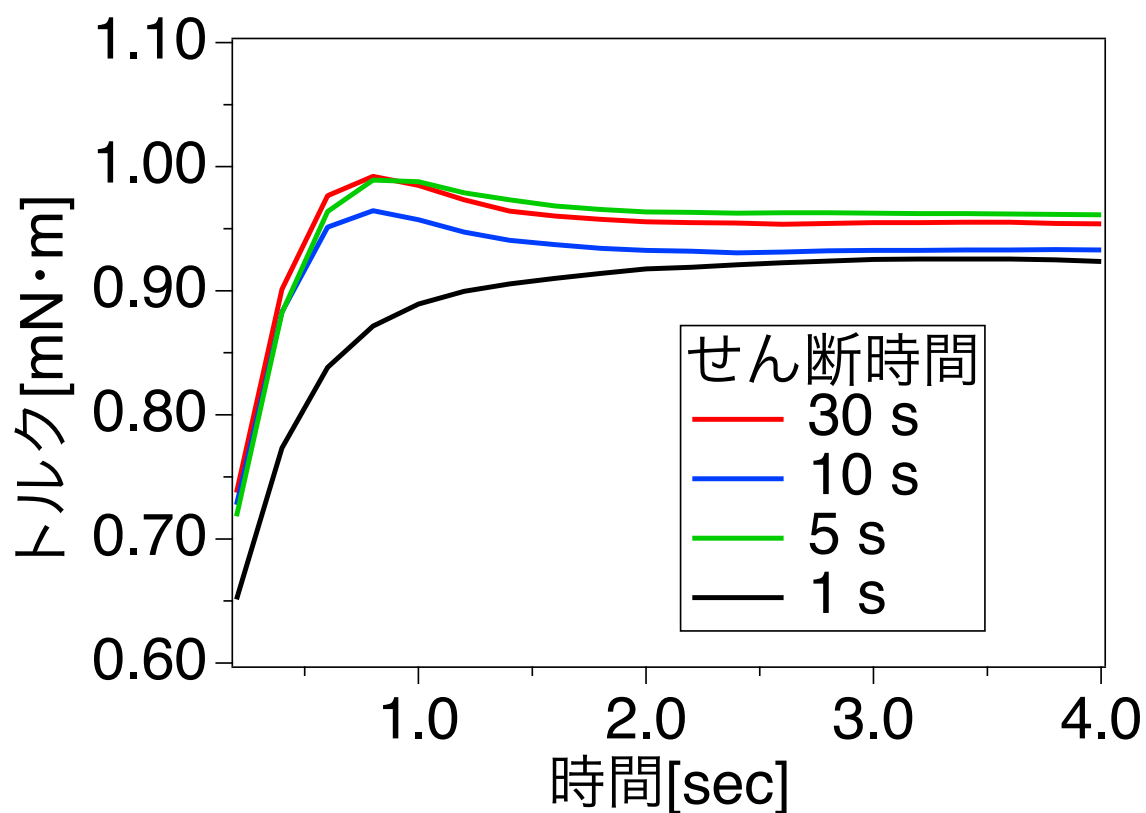
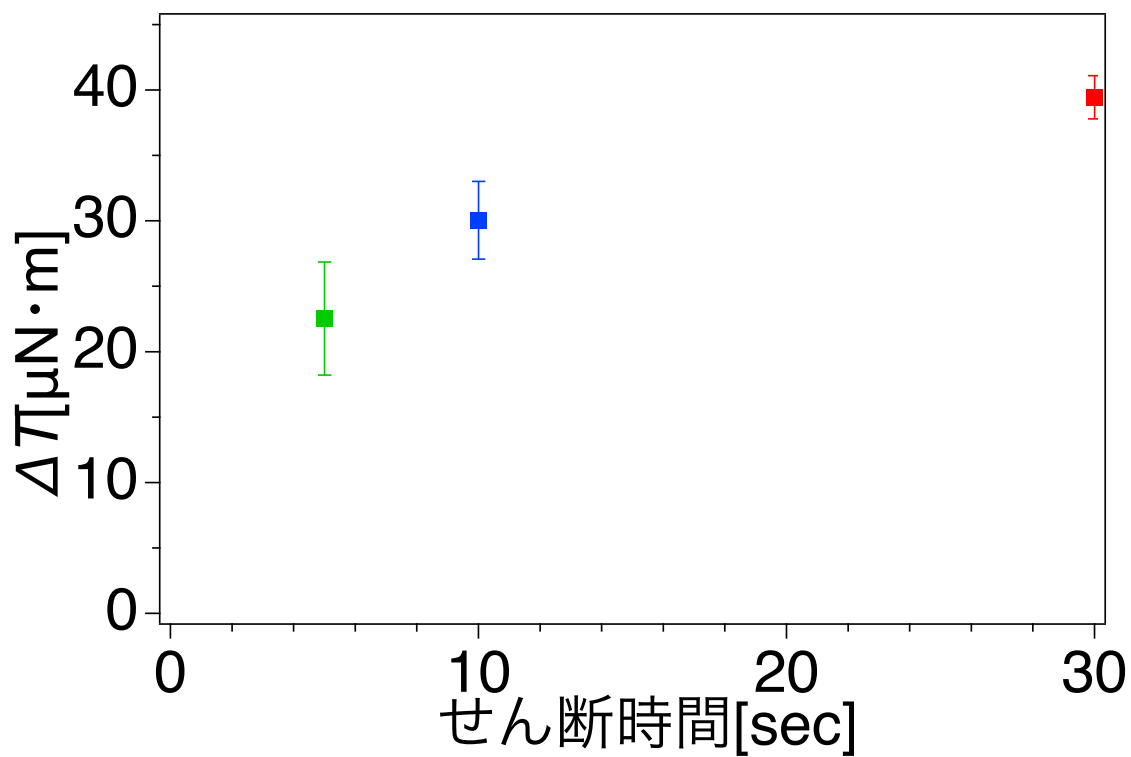


図 3.11 2.6.3 節のせん断条件における 2 度目のせん断下でのトルクの時間発展

せん断時間が 30, 10, 5 秒の場合、これまでに示した断続せん断測定結果と同様に降伏時に応力のオーバーシュートが発生している。一方、せん断時間が 1 秒の場合はオーバーシュートは見られなかった。オーバーシュートが見られた場合について、図 3.10 と同様にオーバーシュートの高さ ΔT を 1 度目のせん断時間に対して図 3.12 に示した。

図 3.12 トルクオーバーシュート ΔT の 1 度目のせん断時間依存性

1 度目のせん断時間に対して ΔT が単調増加している。また、十分に 1 度目のせん断時間が長くなると、 ΔT の値はある一定値に漸近していくように見える。

第 4 章

考察

4.1 累積せん断時間及びせん断印加回数がリキッドフォームの力学応答に及ぼす影響

せん断時間や降伏といったせん断履歴が、本研究の系の力学応答に及ぼした影響について考察を行う。図 3.6 の結果より、累積せん断時間及びせん断印加回数はオーバーシュートを除きトルクには影響しなかった。せん断流動下では T1 プロセスに従って泡が再配置すると考えられる。累積せん断時間やせん断印加回数によってトルクが変化しないことから、安定に流動している状態においては泡の構造や運動が詳細な流動履歴によっていないものと考えられる。以降、このような構造あるいは状態を流動時の構造、流動状態と呼ぶ。ただし、これは (20/80) の実験データを説明できない。(20/80) においては待機時間が他の条件と比べて長いため、ここで想定していない別の機構による影響が生じている可能性がある。

4.2 せん断履歴により誘起される降伏時のオーバーシュート

断続せん断測定からせん断履歴によって降伏時のオーバーシュート挙動が変化することが分かった。また、オーバーシュート量は待機時間やせん断印加時間に応じて変化した。この理由について考察を行う。

4.2.1 先行研究との比較

粘弾性液体である高分子液体 (ポリイソブチレン溶融体) を対象に、本研究と同様に断続せん断測定を行なった先行研究 [11] との比較を行った。

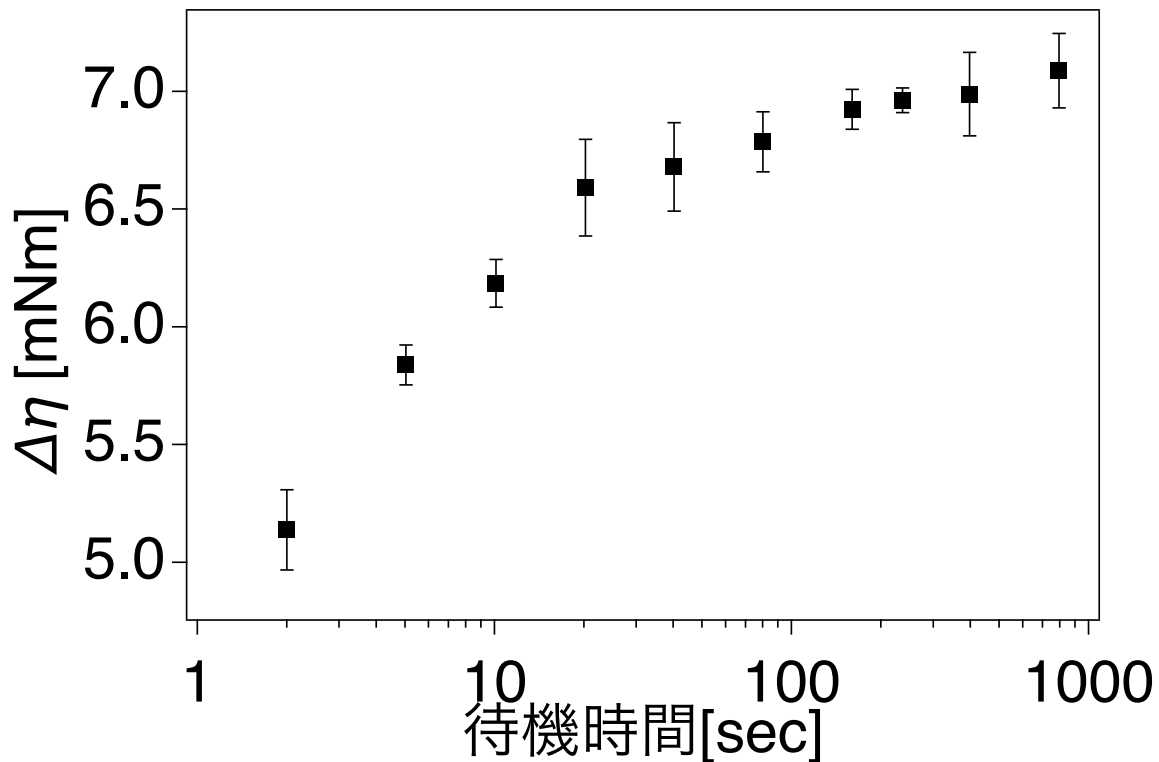


図 4.1 高分子液体 (ポリイソブチレン溶融体) の待機時間ごとのオーバーシュートの高さ (参考文献 [11])

図 4.1 は図 3.10 と同様にせん断を加え、待機時間を設けたのちに 2 度目のせん断を加えた実験の、2 度目のせん断のオーバーシュートの高さ $\Delta\eta = \eta_{\max} - \eta_{ss}$ の待機時間依存性を示す。両図を見比べると、からみ合ったポリイソブチレン溶融体では待機時間が長くなるにつれてオーバーシュートが高くなる。一方、シェービングフォームでは待機時間が長くなるにつれてオーバーシュートが低くなっており、定性的に逆の傾向を持つことがわかる。

序論で述べたとおり、からみ合う高分子液体はせん断によりからみ合い構造が解けることがオーバーシュートが発生する一因であるとされている。加えて先行研究によりせん断により解けたのち、時間経過によってからみ合い構造へと構造が回復することが報告されている。[11] つまり、図 4.1 の待機時間が長くなるにつれてオーバーシュートが高くなる傾向は、時間経過によってせん断によって解けたからみ合い構造が回復する様子を表している。待機時間が長くなるにつれオーバーシュートの高さが一定値に近づいていることも、平衡状態のからみ合い構造へ緩和していることを示している。

4.2.2 せん断によるリキッドフォームの構造変化

以上を踏まえ、シェービングフォームで見られた結果を構造の観点から考察する。序論で述べたとおり、リキッドフォームは静置状態ではバブルが密に詰まった構造をしていると考えられている。T1 プロセスにより配置の組み替えで流動が起こる。本研究では静置状態からのせん断では応力のオーバーシュートが発生せず、2 度目以降のせん断でオーバーシュートが発生した。このことから、静置状態の安定構造ではオーバーシュートは発生しないことが分かる。流動状態からせん断を停止したとき直ちに静置状態の安定構造へと戻るのではなく、オーバーシュートの発生しうる非自明な構造へと遷移すると考察する。以降この非自明な構造を励起構造と呼称する。

からみ合う高分子液体では静置状態でオーバーシュートしうる構造がせん断により解け、時間経過によって元のからみ合い構造へと回復する。一方、リキッドフォームでは静置状態でオーバーシュートしない安定構造がせん断によってオーバーシュートしうる励起構造へと遷移し、時間経過によって元のオーバーシュートしない構造へと緩和したと説明できる。

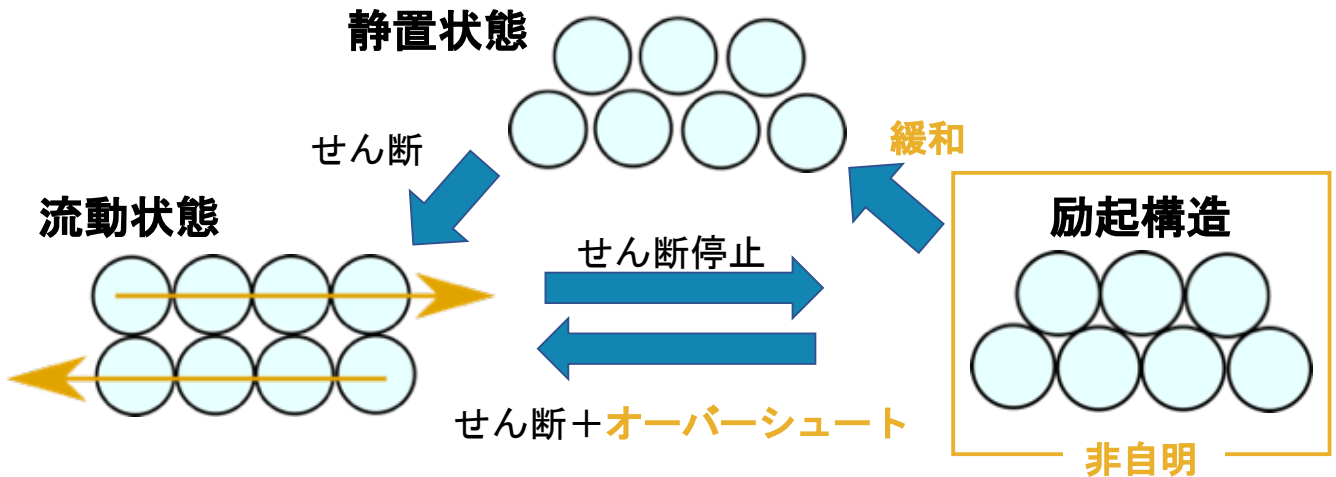


図 4.2 せん断によるリキッドフォームの構造変化の概念図

図 3.11 において 30 秒から 5 秒へとせん断時間が短くなるにつれオーバーシュートが低くなっていたのに対し、1 度目のせん断時間 1 秒ではそもそもオーバーシュートが発生していない。このことからせん断時間 1 秒から 5 秒の間は連続的ではなく、オーバーシュートの発生する閾値が存在すると思われる。すなわち泡の構造を変化させるのに必要な臨界せん断量に相当する値があると思われる。図 3.3 のスタートアップ挙動を見ると、せん断時間 5 秒では降伏が完了し流動状態にある。対して、せん断時間 1 秒では弾性的な応答を示す線形領域であり降伏しておらず、つまり降伏による再配置が起こっていない。このことからオーバーシュートの発生は配置の組み替えが条件であると考察でき、せん断により励起構造へと遷移する考察が補強される。またオーバーシュートの発生しうる泡の配列は、流動状態へ移るのにより大きなトルクが必要な点、及び不可逆な配置の変化でない点から静置状態の配置よりもバブル同士がより密に詰まった構造であると考えられる。この構造について確かめることを今後の展望とする。

4.3 今後の展望

4.3.1 せん断により誘起される密な構造

4.2.2 節において、せん断履歴によって誘起されるオーバーシュートの発生しうる構造は密なものであると考えた。水面に浮かべたバブルにせん断をかけることによって 2 次元的なバブルのダイナミクスを観察した先行研究がある [13]。もし仮に 2 次元的なバブルの構造でも同様にせん断履歴によってオーバーシュートが誘起された場合、そのときのバブルの動きが直接観察できる可能性がある。例えば、フォームをガラス板で挟み込み擬二次元系を作ることによって観察することが考えられる。

また、せん断時のせん断方向と垂直な方向の力であるノーマルフォースを測定することで、構造が密に詰まっている間接的な結果が得られるのではとも考えている。法線力の緩和として構造緩和が観測できるのではないかと予想される。

4.3.2 セン断停止による効果

高分子液体では、図 4.1 において待機時間のゼロ極限はせん断でからみ合い構造が解け、全く回復していない状態なのでオーバーシュートはでないはずであり、グラフの傾向もそう読み取れる。一方リキッドフォームにおいては、図 3.10 においての待機時間のゼロ極限はグラフの傾向からすると限りなくオーバーシュートの高さが増大してしまう。せん断を加えている状態を待機時間のゼロ極限と考えると矛盾している。これはせん断を停止した瞬間の流動状態から、密な状態へと移行するまでに特徴的時間が存在していることが原因と考えている。せん断停止した瞬間の慣性が構造変化に関連すると予想される。例えばせん断速度を変えて、流動状態やそこから励起状態への遷移を変化させられれば、せん断速度依存性から情報が得られるものと期待できる。

4.3.3 セン断時間によって変動するオーバーシュートの高さ

図 3.12 から、1 度目のせん断時間が長くなるほどオーバーシュートが高くなり、一定値へと漸近していることが分かった。既に述べたように、励起状態を実現するにはまず流動状態を実現する必要がある。十分に安定な流動状態が実現されるにはある程度のせん断時間が必要になると考えられる。逆に、十分なせん断時間をかけられればせん断時間によらず同じ流動状態を実現でき、従って励起状態及びそこから誘起されるオーバーシュート挙動もせん断時間依存性を持たなくなると考えられる。本研究ではせん断速度は一律で 1rpm であり 60 秒で一周し、使用した十字型の 4 枚刃のベーンジグであるため 15 秒程度でサンプル全体が掃引されることになる。これは図 3.12 の結果と矛盾しない。これを確かめるべくより多くのせん断時間での測定を行い、データを補完する。

4.3.4 泡径の寄与

本研究では泡径がほぼ一定の市販のシェービングフォームを用いている。再配置プロセスは泡径に強く依存することが分かっている。本研究の考察においてバブルの配列の組み替えを考えていることから、泡径は結果に影響を与えらると思われる。せん断履歴により誘起される密な構造について、泡径によっては配列の組み替えに必要な力が変わると考えられる。従って、泡径を変化させて測定を行うことで、励起状態の構造やオーバーシュートについてさらなる情報が得られるのではないかと期待できる。

4.3.5 工業的な応用

本研究で使用したシェービングフォームのようにリキッドフォームは日常生活でも活用されており、ふわふわ、もちもちといった官能評価と物理的な性質を関連づけるサイコロロジーも近年注目されている。[14] 一般に、泡径や界面張力のようなフォーム自身のパラメーターが官能評価に寄与している。降伏は泡を手に取り、伸ばして使用する使用感に深く関連している。本研究の結果より、例えばフォーミング時にフォームにかかるせん断をうまくコントロールすることで、目的とする手触りを実現する等のレオロジーコントロールが可能になるのではないかと考えられる。

第 5 章

結論

本研究では、シェービングフォームを対象にせん断履歴が系の力学応答に及ぼす影響を調べることを目的に、せん断測定を行なった。測定にはベーンレオメトリーを採用し、治具は自作したものを使用した。予備せん断を加えた測定では予備せん断の有無で得られるトルクは降伏時を除いて変わらなかった。一方、予備せん断を加えた測定では降伏時に応力のオーバーシュートが発生した。累積せん断時間及びせん断印加回数を変えた断続せん断測定では、オーバーシュートを除いた系の力学応答に影響を及ぼさないことが分かった。また、せん断履歴が降伏時のオーバーシュートを誘起する非自明な現象が観測された。この現象に対しせん断間の待機時間、せん断時間をパラメーターとした断続せん断測定を行い検証した。これらの挙動は、流動を停止したときにフォームが安定な静置状態へ直接緩和せず、一旦密な励起状態へと遷移しているためだと考えられる。

謝辞

本卒業論文は多くの方々のご協力やご助力によって書き上げられました。つきまして以下の方々に厚く御礼申し上げます。

何も分からない素人に研究に携わる機会と研究環境を提供してくださった増渕教授。いつも手厚い助言とサポートをしてくださった畝山准教授。普段の他愛もない雑談から行き詰った時の相談など、いつもフレンドリーに対応してくださった山本助教授。

いつも楽しく、また研究については真摯に、最高の環境で1年間を過ごさせていただいた先輩方。辛い時も共に支え合い、切磋琢磨してきた同期達。

そしてこれまでの大学生活を支えてくださった家族、友人たちに改めて御礼申し上げます。ありがとうございました。

参考文献

- [1] R. Höhler and S. Cohen-Addad. Rheology of liquid foam. *Journal of Physics Condensed Matter*, Vol. 17, No. 41, 2005.
- [2] Gipsy Tabilo-Munizaga and Gustavo V. Barbosa-Cánovas. Rheology for the food industry. *Journal of Food Engineering*, Vol. 67, No. 1-2, pp. 147–156, 2005.
- [3] D. J. Durian. Relaxation in Aqueous Foams. *MRS Bulletin*, Vol. 19, No. 4, pp. 20–23, 1994.
- [4] Denis Weaire and Stefan Hutzler. The physics of foams. 2000.
- [5] Saad A. Khan and Robert C. Armstrong. Rheology of Foams IV. Effect of Gas Volume Fraction. *Journal of Rheology*, Vol. 33, No. 6, pp. 881–911, 1989.
- [6] I. Cantat and S. Cohen-Addad. Les mousses structure et dynamique. 2010.
- [7] N. J. Alderman, G. H. Meeten, and J. D. Sherwood. Vane rheometry of bentonite gels. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 39, No. 3, pp. 291–310, 1991.
- [8] C. W. Pernell, E. Allen Foegeding, and C. R. Daubert. Measurement of the yield stress of protein foams by vane rheometry. Vol. 65, No. 1, pp. 110–114, 2000.
- [9] Nguyen Q. Dzuy and D. V. Boger. Direct Yield Stress Measurement with the Vane Method. *Journal of Rheology*, Vol. 29, No. 3, pp. 335–347, 1985.
- [10] Yuichi Masubuchi and Hiroshi Watanabe. Origin of stress overshoot under start-up shear in primitive chain network simulation. *ACS Macro Letters*, Vol. 3, No. 11, pp. 1183–1186, 2014.
- [11] D. Roy and C. M. Roland. Reentanglement kinetics in polyisobutylene. *Macromolecules*, Vol. 46, No. 23, pp. 9403–9408, 2013.
- [12] Yuntao Hu and Eric F. Matthys. The effects of salts on the rheological characteristics of a drag-reducing cationic surfactant solution with shear-induced micellar structures. *Rheologica Acta*, Vol. 35, No. 5, pp. 470–480, 1996.
- [13] Michael Dennin. Statistics of bubble rearrangements in a slowly sheared two-dimensional foam. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, Vol. 70, No. 4, p. 11, 2004.
- [14] J V Boyd. Psycho-rheology the relevance of rheology to consumer acceptance. *J. Soc. Cosmet. Chem*, Vol. 27, pp. 247–256, 1976.