

LDPEをマトリックスとする粘弾性発泡体の線形粘弾性測定

榎本 裕太

要旨

近年、世間一般で幅広く用いられているプラスチック発泡体の高温時のレオロジー特性を理解するためには、粘弾性フォームのレオロジーへの理解が不可欠である。本研究では粘弾性フォームの線形粘弾性を調べることを目的とした。試料として溶融したLDPE フォームを用い、動的粘弾性測定を行った。解析をした結果、高周波数領域ではGibson,Ashby のソリッドフォームの理論と、高密度領域ではPal のエマルジョンの理論と一致したが低密度かつ低周波数の領域においてはどちらの理論とも一致しなかった。実験値と理論値の差について、Pal の理論に補正を加えることでズレを減少させることに成功したが、実験値の再現には至らなかった。実験値と理論との差は、気泡の圧縮性に起因するものと考えられる。

目次

要旨	1
第 1 章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 フォーム	1
1.3 ソリッドフォームのレオロジーに関する先行研究	1
1.4 リキッドフォームのレオロジーに関する先行研究	2
1.5 高分子粘弾性の基礎	2
1.6 本研究の目的	4
第 2 章 実験方法	5
2.1 実験の概要	5
2.2 試料作成	5
2.3 回転レオメーターによる線形粘弾性測定	8
2.4 DSC による融点の測定	8
2.5 ひずみ分散測定	8
2.6 一定周波数下での長時間測定	8
2.7 顕微鏡を用いた気泡の直接観察と気泡半径の測定	8
2.8 時間発展に対する気泡半径の測定	8
第 3 章 実験結果	9
3.1 線形粘弾性測定の結果	9
3.2 DSC による融点の測定結果	12
3.3 ひずみ分散測定の結果	12
3.4 一定周波数下での長時間測定の結果	14
3.5 顕微鏡を用いた気泡の直接観察と粒径の測定結果	14
3.6 時間発展に対する気泡半径の測定結果	15
第 4 章 考察	20
4.1 固体フォームの理論との比較	20
4.2 エマルジョンの理論との比較	22
4.3 今後の展望	28
第 5 章 結論	29

目次	3
第 6 章 謝辞	30
参考文献	31

第 1 章

序論

1.1 はじめに

スポンジや発泡スチロールが例に挙げられるプラスチック発泡体は現在の社会において幅広く用いられており、これらのプラスチック発泡体製品を用いる際に重要な力学物性も良く調べられている [1]。一方で、プラスチック発泡体の高温時の物性への理解に必要な粘弾性フォームのレオロジーについてはまだ良く調べられていない。

1.2 フォーム

フォームとは構造内に気泡を多く含む物の総称であり、マトリックスとなる物性に着目すると固体物質の中に気泡を含むソリッドフォーム、液体が気泡を含有し構造を作るリキッドフォーム、粘弾性体が気泡を含む粘弾性フォームなどに分けられる [2]。ソリッドフォームの例としてはスポンジや木材など、リキッドフォームでは、発泡酒の泡やシェービングフォーム、粘弾性フォームにおいては発酵後のパンや溶融したプラスチック発泡体などが挙げられる。

1.3 ソリッドフォームのレオロジーに関する先行研究

ソリッドフォームのレオロジーは Gibson, Ashby [2] により良く調べられ、まとめられている。彼らの研究から、ソリッドフォームの物性の多くは、単一の気泡とその周囲のマトリックスからなるセル構造を考えることでモデル化できる。図 1.1 のように気泡が連続するオープンセルや、気泡が独立しているクローズドセルなど簡易的なセル構造として表現することで、その力学挙動を説明できることがわかっている。ソリッドフォームの力学物性はマトリックスの物性値とフォームとマトリックスの密度比である相対密度で表せるとされている。粘弾性についても力学物性と同様に扱えるものと考えられる。

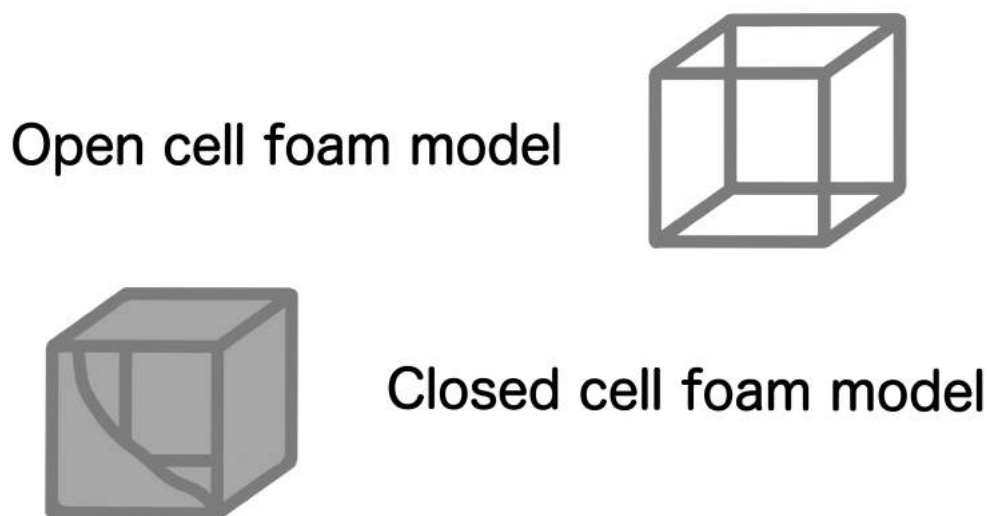


図 1.1 Gibson, Ashby のモデル 参考文献 [2] より転載

1.4 リキッドフォームのレオロジーに関する先行研究

リキッドフォームに関する研究は先行研究 [3] によくまとめられている。リキッドフォームは主に粘性液体に界面活性剤などを添加し、攪拌することで作成される。フォームを形作る泡の構造について、界面張力と気泡内部の気体の圧力が大きく関与している。気泡同士が接触しあい幾何的な構造を持つことで、リキッドフォームは固体に似た振る舞いと液体的振る舞いの両方を持つ。気泡同士が構造を持つことで系を保っている関係上、高い気体の体積分率でのみ系が成立し得るという特徴がある。

リキッドフォームとソリッドフォームの異なる点として、系の粗大化が挙げられる。リキッドフォームは系が常に非平衡な状態にある。そこでは気泡が合一しながら粗大化し、徐々に気体が抜けていく。最終的には、平衡状態である気泡を含まない粘性液体の状態となる。また固体で作られるソリッドフォームに対してリキッドフォームのマトリックスは液体であるため、流動を示す。気泡が形を保ったままマトリックスが流れることにより、降伏現象や履歴現象など単純な粘性液体にはない複雑なレオロジー特性を多く示す。

1.5 高分子粘弾性の基礎

本研究では粘弾性フォームの試料として、高温状態の高分子溶融体を用いた。一般に高分子は粘弾性を示すことが知られている [4]。以下では弾性、粘性及び粘弾性の基礎について述べる。

1.5.1 弾性

弾性体では、物体の最初の長さ L とそこからの伸び ΔL から得られるひずみ $\epsilon = \Delta L/L$ と、力 F と変形後の断面積 S から得られる単位面積当たりの力である応力 $\sigma = F/S$ とすると、応力はひずみの関数となる。ひずみが小さい場合に

$$\sigma = E\epsilon \quad (1.1)$$

のように書けるフックの法則という関係が成立する。 E をヤング率と呼ぶ。この法則はずり変形でも用いられ、ずりひずみを γ 、応力を σ として以下のような式となる。

$$\sigma = G\gamma \quad (1.2)$$

G をせん断弾性率と呼ぶ。このような式で表せる性質を弾性といい、この性質を持つ物質を一般に弾性体と呼ぶ。ヤング率 E とせん断弾性率 G は物質固有の値として知られている [5]。

1.5.2 粘性

理想的な弾性体は応力をかけないときに特定の形を持ち、変形後の形と応力が 1 対 1 で対応する。対して液体は特定の形を持たず、有限な応力下では限りなく変形し、応力を除去すれば変形は停止する。このような液体の変形の様子を流動と呼ぶ。

ひずみ速度が小さいとき、流動の抵抗力が速度勾配に比例する。単純な液体の応力はひずみ速度 $\dot{\gamma}$ の関数として表現できる。(粘性)

$$\sigma = \eta\dot{\gamma} \quad (1.3)$$

ここで η は粘度である。このような挙動を示す液体をニュートン流体と呼ぶ [6]。

1.5.3 粘弾性

変形などによって物質中の分子の配置が平衡状態からずれると、平衡状態に戻ろうとする働きにより復元力が発生する。理想的な弾性体の場合においては分子の位置はほとんど動かない。理想的な粘性体においては、分子の特徴的な運動に要する時間が非常に短いため、非平衡状態から平衡状態へと瞬時に遷移する。これらの場合にはひずみ γ やひずみ速度 $\dot{\gamma}$ が外部応力 σ と 1 対 1 で対応する。一方でコロイド粒子や高分子などでは分子の運動スケールが長く、結果として平衡状態に戻るまでの時間が観測できるほど長くなるため、例えば弾性率が定数の代わりに時間の関数として表されることとなる。このような性質を粘弾性と呼ぶ [7]。

1.5.4 線形領域

物体に加えるひずみ速度を定数倍したときに、応答する応力の値も定数倍されるという関係が成り立つひずみの領域を一般に線形領域と呼ぶ。

1.5.5 線形領域における動的粘弾性測定

本研究においては、試料に対し動的粘弾性測定を行う。動的粘弾性測定は、試料に線形領域内の振動ひずみを加えることで、応力緩和、クリープと等価な情報を高精度かつ高感度で得られる粘弾性測定法である。

円形平板型のジグで挟んだ試料に振動ひずみ $\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t$ を加えると、式 1.2、1.3 から分かる通り、弾性体では $\sigma(t) = G\gamma \propto \cos \omega t$ 、粘性体では $\sigma(t) = \eta \dot{\gamma} \propto -\sin \omega t = \cos(\omega t + \pi/2)$ という、それぞれひずみと同位相および $\pi/2$ だけ位相のずれた応力が生じる。弾性と粘性の中間的な性質を示す粘弾性体については、弾性体と粘性体の中間である $0 < \delta < \pi/2$ の位相差が生じる。

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \\ &= \sigma_1 \cos \omega t - \sigma_2 \sin \omega t\end{aligned}\tag{1.4}$$

このことから、応力を 1.4 式が示すように分解すると、粘弾性体の応力を第 1 項の弾性的成分と第 2 項の粘性的成分の 2 つに分けることができる。これにより、分解した応力成分を振動ひずみの振幅で規格化した貯蔵弾性率 $\sigma_1/\gamma_0 \equiv G'(\omega)$ と損失弾性率 $\sigma_2/\gamma_0 \equiv G''(\omega)$ を定義する。貯蔵弾性率、損失弾性率は主に弾性成分の強さ、粘性成分の強さを表す。本研究では主にこの 2 つのパラメーターの周波数依存性について議論する。

1.6 本研究の目的

前述の通り、リキッドフォームやソリッドフォームは日常で幅広く用いられ研究も多くなされている。しかし一方で、粘弾性フォームの物性は未だよく理解されていない。そこで本研究では粘弾性フォームの物性への理解の足がかりとして主に線形粘弾性に注目し測定を行った。またその結果をソリッドフォームおよびエマルジョンの理論と比較して考察した。

第 2 章

実験方法

2.1 実験の概要

本実験では、樹脂として LDPE(Low density polyethylene) を、発泡材として OBSH(4-4' -oxybisbenzene-sulphonohydrazide) を用いてプラスチック発泡体を作成した。作成した試料を融点以上の温度で加熱しながら、回転レオメーターを用いて線形粘弾性測定を行い、貯蔵弾性率と損失弾性率を幅広い周波数域で計測した。また DSC による LDPE の融点の測定、貯蔵・損失弾性率の一定周波数下での長時間測定とひずみ分散測定も行い、実験の正当性を確かめた。考察のために、常温の固体状態における気泡の観察と高温状態での時間変化における気泡半径の測定も行った。

2.2 試料作成

試料作成方法については先行研究 [8] を参考にした。試料の作成手順の概要を図 2.1 に記す。

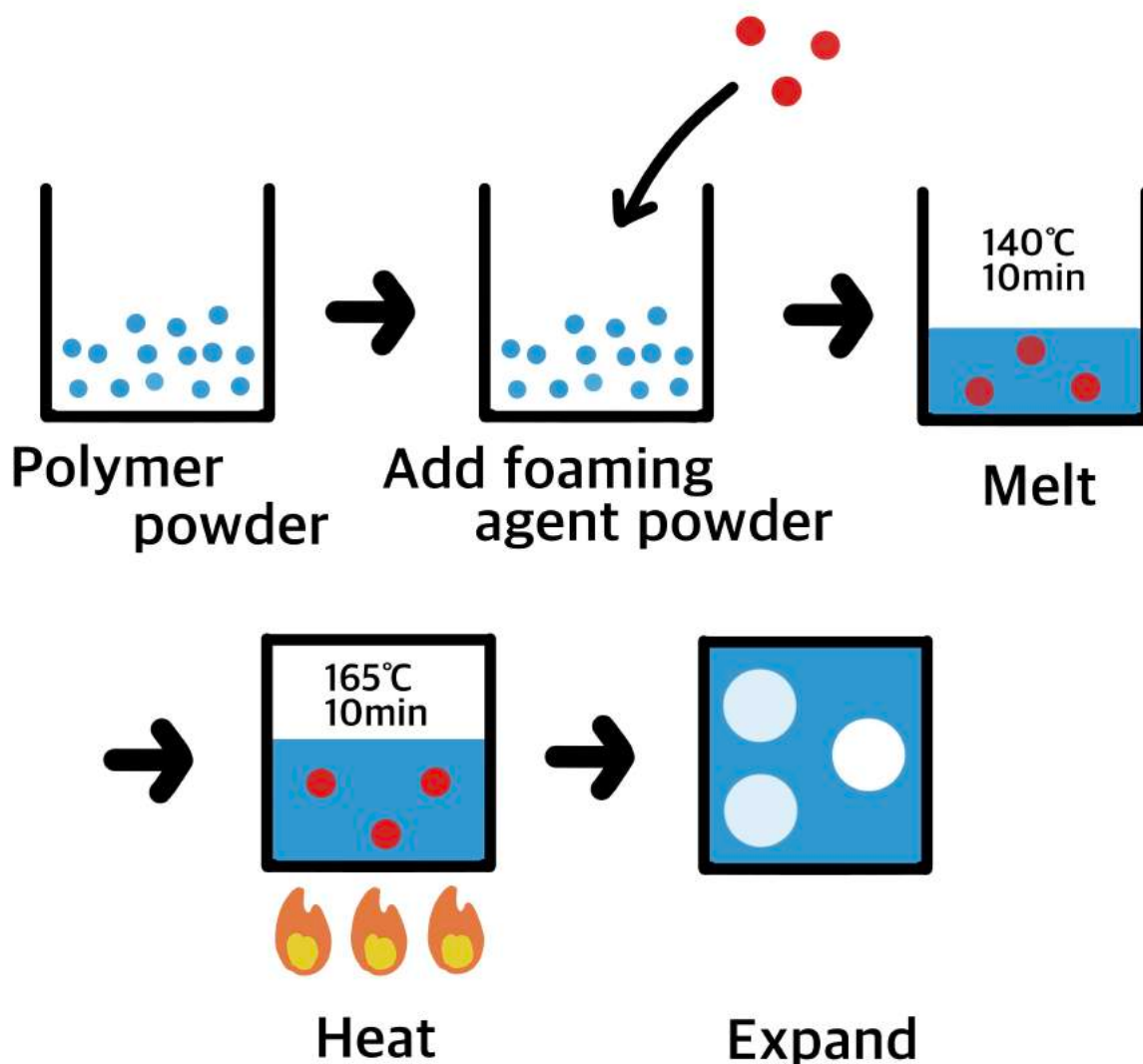


図 2.1 試料作成方法

粉末状のポリマーと発泡材を攪拌し、枠に入れた。これを高分子の融点以上かつ発泡材の分解温度以下の温度で十分加熱し、高分子を融解させた。その後、分解温度を超える温度で加熱し発泡させた。その後室温下で冷却し固体試料を得た。

以下に具体的な試料作成方法を記述する。LDPE($M_w = 1.7 \times 10^5$, $M_w/M_n = 3.9$)に OBSH を 0.25, 0.5, 1.0, 1.5wt % 加えたものを用意した。10 分間十分に攪拌したのち、厚さ 2mm、内幅 130mm 四方のアルミ枠に入れ、その上下を厚さ 1mm のアルミ板で挟んで、ホットプレス機で 10Mpa の圧力をかけたまま、 130°C で 10 分間加熱した。この際、LDPE とアルミ板が張り付くことを防ぐために、上下両方のアルミ板の試料側にイミドテープを貼り付けた。加熱圧縮後、板状のサンプルを室温下で冷却し、厚さを計測した。この厚さからアルミ板の厚さを引いたものを h_0 とする。その後、予熱槽に入れ 140°C で 10 分間、高分子が完全に融解するまで加熱した後、 165°C の高温槽に 10 分間入れ発泡した。その後室温で冷却することで、固体状のサンプルとした。またサンプルの厚さを計測し、その同様にそこからアルミ板の厚さを差し引いたものを h_s とした。

今回用いた作成方法では、水平方向をアルミ枠に固定されているため、体積変化は上下方向に限定される。そのため、発泡体試料の密度を ρ^* 、樹脂に使用した LDPE の密度を ρ_s とすると以下のように書ける。

$$\rho^*/\rho_s \approx h_s/h_0 \quad (2.1)$$

ρ^*/ρ_s を相対密度と呼称する。以降では発泡の程度をこの相対密度で表現することにする。

今回得られた試料の OBSH の質量パーセントに対する相対密度を以下の表 2.2 に示す。表 2.2 からわかるように、相対密度は未発泡試料中の発泡材の分率に依存する。

表 2.1 LDPE 試料の相対密度

OBSH [wt%]	ρ^*/ρ_s
0.25	0.82
0.5	0.67
1.0	0.46
1.5	0.38

得られた拡大写真を図 2.2～2.5 に示す。写真から相対密度 ρ^*/ρ_s が減少するに従って気泡が増えている様子が見て取れる。

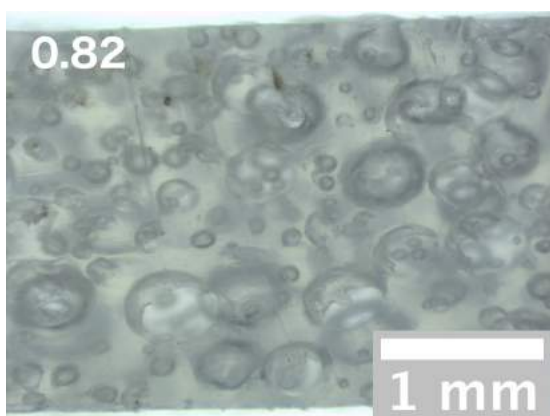


図 2.2 試料の顕微鏡による拡大写真 $\rho^*/\rho_s = 0.82$

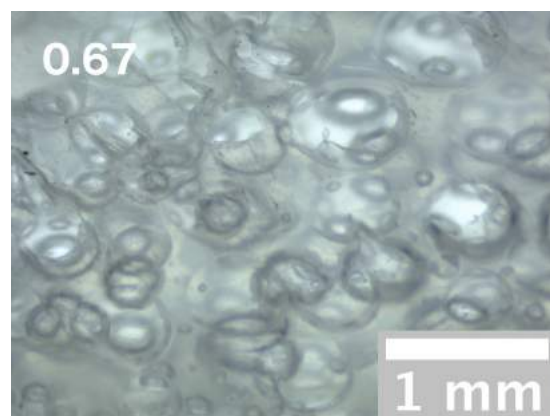


図 2.3 試料の顕微鏡による拡大写真 $\rho^*/\rho_s = 0.67$

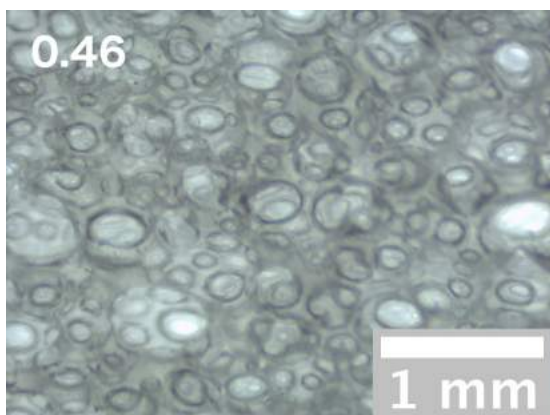


図 2.4 試料の顕微鏡による拡大写真 $\rho^*/\rho_s = 0.46$

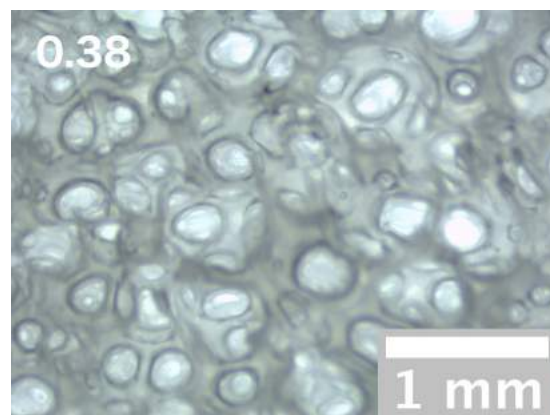


図 2.5 試料の顕微鏡による拡大写真 $\rho^*/\rho_s = 0.38$

2.3 回転レオメーターによる線形粘弾性測定

線形粘弾性測定を用いて、貯蔵弾性率と損失弾性率の周波数依存性を測った。測定には Anton Paar 社製の回転レオメーターである MCR301 を用いた。治具は直径 25mm の平行プレートを用い、ギャップは 1.85~2mm に設定した。温度は 130°C とし、窒素をガス充填下で、ひずみ 1 %、周波数 0.01~500rad/s とした。高周波側から低周波側に向けて、周波数を対数下降させて測定を行なった。

2.4 DSC による融点の測定

本実験で用いた LDPE は結晶性の高分子であり、融点を境に大きくレオロジーが異なる。また、融点以上の温度域においては、貯蔵・損失弾性率ともに温度依存性が非常に小さいことが分かっている [9]。本試験ではその特性に着目し、試料内部の温度分布が測定結果に与える影響を小さくすることを目論んだ。そのため DSC を用いた LDPE の融点測定を行い、2.3 で行なった測定の温度が融点を上回っていることを確かめた。測定には TA Instruments 社製の Q20 を用いた。40~180°C を 20°C/min の速度で昇温し、10 分間おいた後、180~400°C を 20°C/min の速度で降温するサイクルを 2 度繰り返した。

2.5 ひずみ分散測定

2.3 節で行なった測定において、試料に加えられたひずみが線形範囲内にあることを確かめるために、貯蔵弾性率と損失弾性率のひずみ依存性を測った。測定には 2.3 節と同様 MCR301 を用い、周波数 10rad/s、ひずみ 0.01~50 %、残る条件は 2.3 章で行なったものと同様として測定を行なった。

2.6 一定周波数下での長時間測定

本試験で用いた溶融した LDPE 発泡体は非平衡な状態にあり、時間発展とともに系が緩和し、未発泡の LDPE 樹脂に近づいていくと予想される。そのため測定時間の長さによっては、測定中に試料の状態が変化している可能性がある。その影響を調査するため、貯蔵・損失弾性率の一定周波数下での長時間測定を行なった。測定には MCR301 を用い、周波数 0.01, 0.03rad/s で一定とし、残る条件は 2.3 章と同様として測定を行なった。

2.7 顕微鏡を用いた気泡の直接観察と気泡半径の測定

顕微鏡を用いて常温の固体状態の試料断面を拡大し、気泡の状態を観察した。試料には $\rho^*/\rho_s = 0.38$ のものを用いた。観察された気泡を楕円体とみなして、その長径と短径を測ることで気泡の中心の断面積を算出し、その長軸・短軸長の平均として平均半径を導出した。

2.8 時間発展に対する気泡半径の測定

2.6 節でも述べたとおり、今回用いた試料は非平衡な状態にあるため、時間経過に伴って気泡半径も変化している可能性が高い。その影響を調べるため、 $\rho^*/\rho_s = 0.38$ の試料片を複数用意し、130°C でそれぞれ異なる時間だけ加熱した。常温まで急冷した後、2.7 節と同様の測定手法で測定を行なった。

第 3 章

実験結果

3.1 線形粘弾性測定の結果

以下に線形粘弾性測定によって得られた 130°C での種々の相対密度を持つ LDPE 発泡体の貯蔵・損失弾性率周波数依存性を示す。

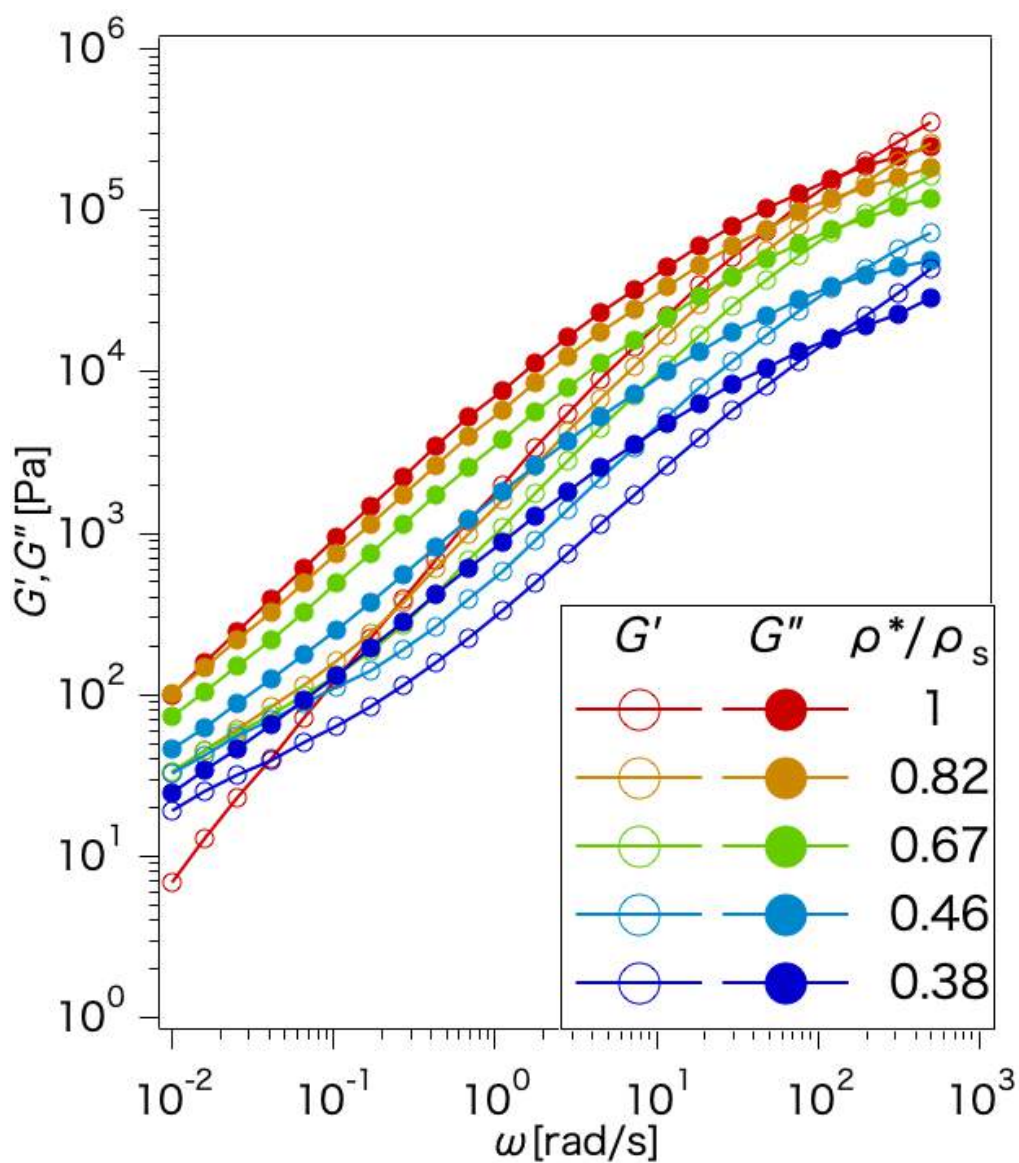


図 3.1 LDPE 発泡体の線形粘弾性

まず、 $\rho^*/\rho_s = 1$ の未発泡状態、つまり LDPE そのものの挙動を見ると、典型的な高分子液体の粘弾性挙動であることがわかる。この LDPE は十分によく絡み合っており、100rad/s 付近にある貯蔵弾性率と損失弾性率のクロスポイントはおよそ絡み合いの緩和に対応する。高周波数側では損失弾性率が貯蔵弾性率を上回り、固体的性質を濃く示す。一方で低周波数側では損失弾性率が貯蔵弾性率を上回り、液体的性質を濃く示していることがわかる。測定の高周波数領域でも終端挙動 ($G' \sim \omega^2, G'' \sim \omega^1$) は見

られないが、概ねマトリックスが緩和した時間スケールで測定できているものといえる。図 3.1 の 10～500rad/s の高周波領域に注目すると、貯蔵・損失弾性率ともに相対密度が減少するにつれて絶対値が減少していることがわかる。また、グラフの挙動が似ていることが見て取れる。

高周波数領域での挙動を比較するために、図 3.1 をデータを 50～500rad/s の領域で相対密度 1 のデータに合わせてその他のデータをシフトしたものを示す。ここで A は縦シフト量である。

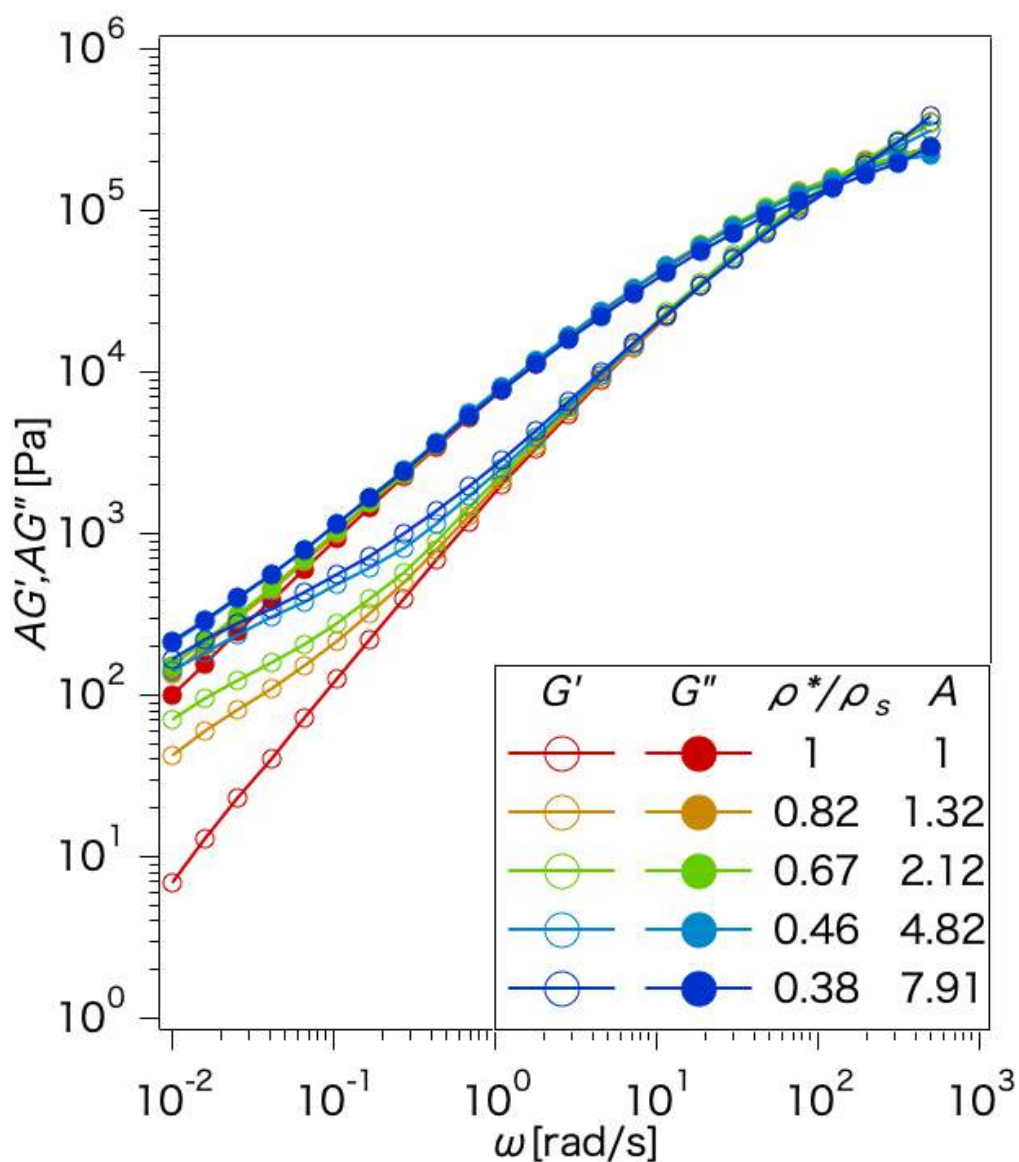


図 3.2 LDPE 発泡体の線形粘弾性 相対密度 1 のものに合わせてシフトしたもの

図 3.2 のグラフから、縦方向にシフトを行うと 50~500rad/s の高周波数領域では貯蔵・損失弾性率の挙動が概ね一致することが確認できた。また低周波数側、0.01~10rad/s の領域に注目すると、高周波数側とは挙動が異なり、貯蔵・損失弾性率ともに相対密度が減少するにつれて増加している。このことから、低周波数領域での緩和はマトリックスにはないものであり、泡に起因するものであることがわかる。

3.2 DSC による融点の測定結果

DSC を用いて得られた結果を以下に示す。

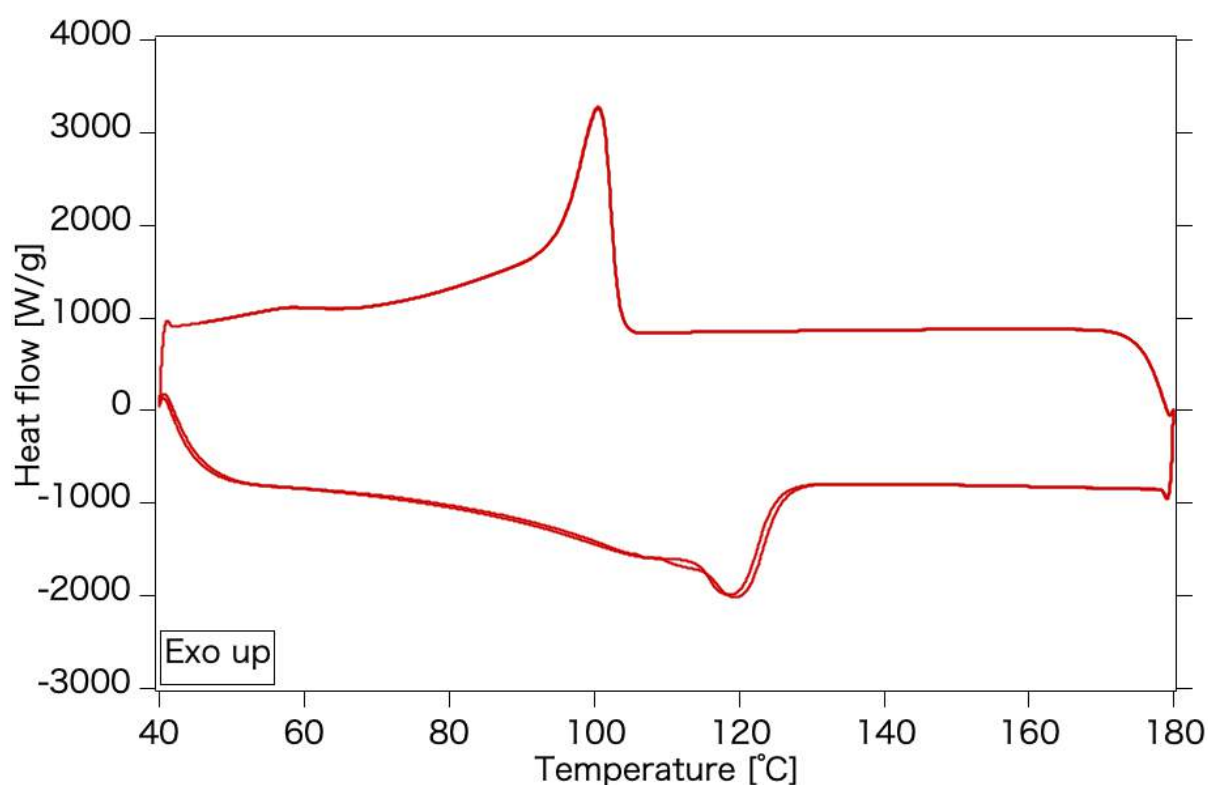


図 3.3 DSC を用いた LDPE の融点の測定

図 3.3 の 40°C から昇温していく過程を見ると、試料が徐々に熱を吸収しながら結晶を融解させていることがわかる。この DSC カーブより融点は 120°C と見積れる。180°C から降温していく過程のピーク位置により結晶化温度は 100°C 付近と見積れる。以上の結果から、本実験に用いた LDPE の融点は 120°C 付近であり、130°C の温度設定で行なった 2.3,2.5,2.6 節での測定では、試料は十分融解していることがわかった。

3.3 ひずみ分散測定の結果

$\rho^*/\rho_s = 0.38$ の試料における 130°C でのひずみに対する貯蔵・損失弾性率を以下の図 3.4 に示す。

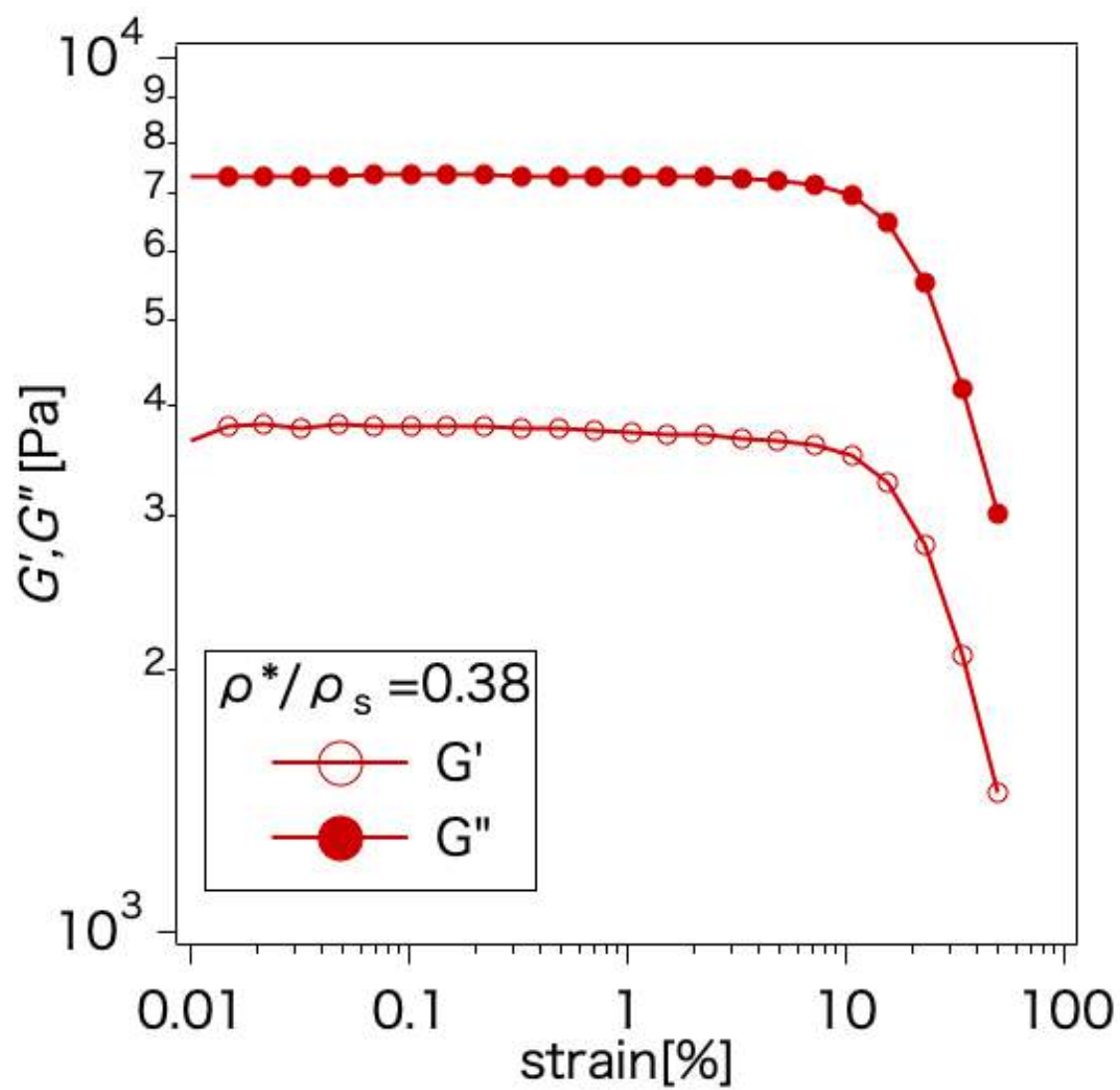
図 3.4 $\rho^*/\rho_s = 0.38$ の試料における貯蔵・損失弾性率のひずみ依存性

図 3.4 より、ひずみ 2 % 付近までは貯蔵・損失弾性率ともにほぼ一定値であることがわかる。以上の結果より本試験で用いた試料はひずみ 1 % は線形領域の範囲内であることが確かめられた。

3.4 一定周波数下での長時間測定の結果

130°C での貯蔵・損失弾性率の時間変化を以下に示す。

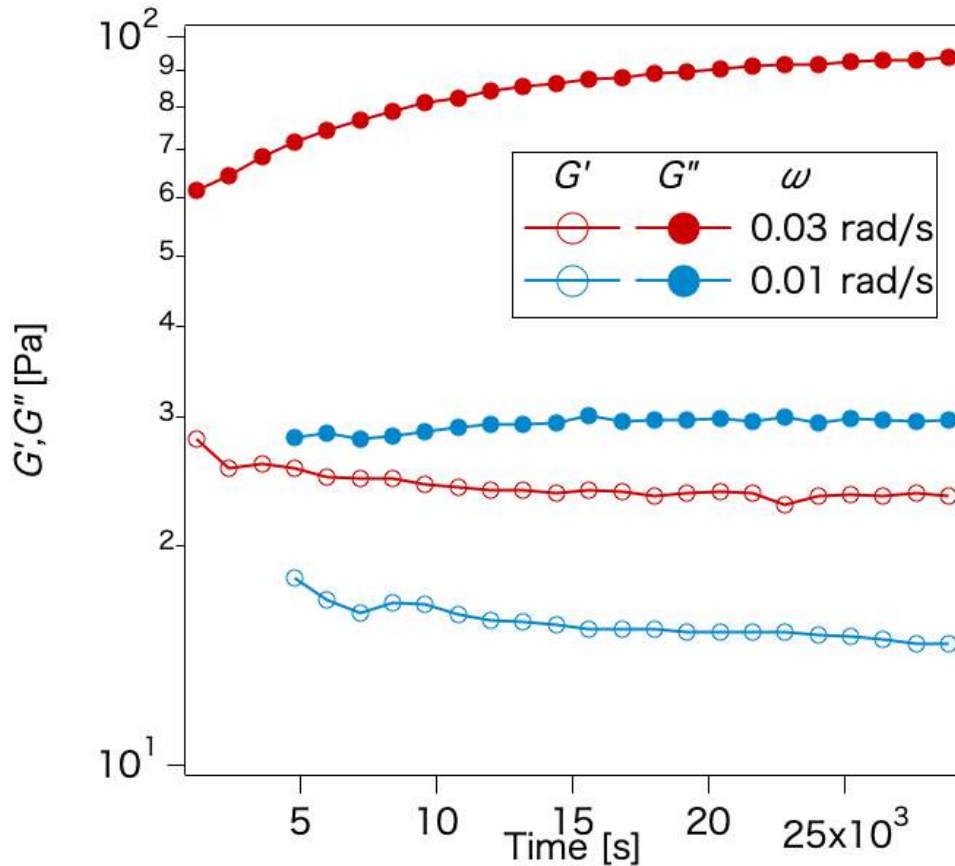


図 3.5 $\rho^*/\rho_s = 0.38$ の試料における貯蔵・損失弾性率の時間変化

図 3.5 の結果より得られた時間に対する貯蔵・弾性率から、系が気泡の粗大化により発展している様子がわかる。2.3 節の実験において、測定開始から終了までの時間は約 90 分であり、測定は高周波側から対数時間間隔で測定を行なった。そのため 500rad/s のデータが得られてから 0.01rad/s のデータを取得するまでに 5000 秒程度経過している。その間に試料の構造が発展し、高周波数側のデータと低周波数側のデータで試料の状態が若干異なっている可能性があることがわかった。

3.5 顕微鏡を用いた気泡の直接観察と粒径の測定結果

$\rho^*/\rho_s = 0.38$ の試料における顕微鏡での観察写真を以下の図 3.6 に示す。

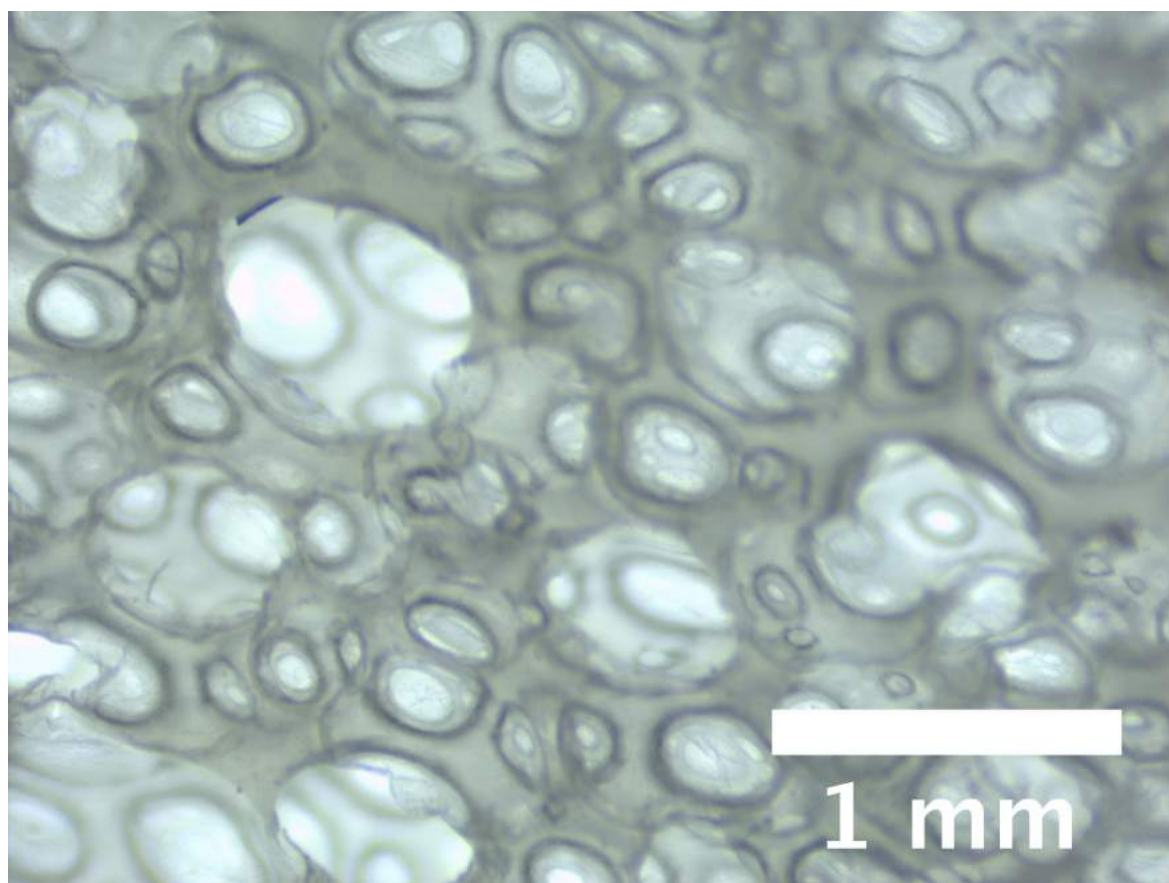


図 3.6 $\rho^*/\rho_s = 0.38$ の試料の顕微鏡拡大写真

写真から、気泡の大きさは幅広い分布を持ち、形状も綺麗な円形をしていないことがわかる。気泡半径を計測した結果、気泡の平均半径は 0.31mm となった。

3.6 時間発展に対する気泡半径の測定結果

得られた測定結果を以下の図 3.7 に示す。

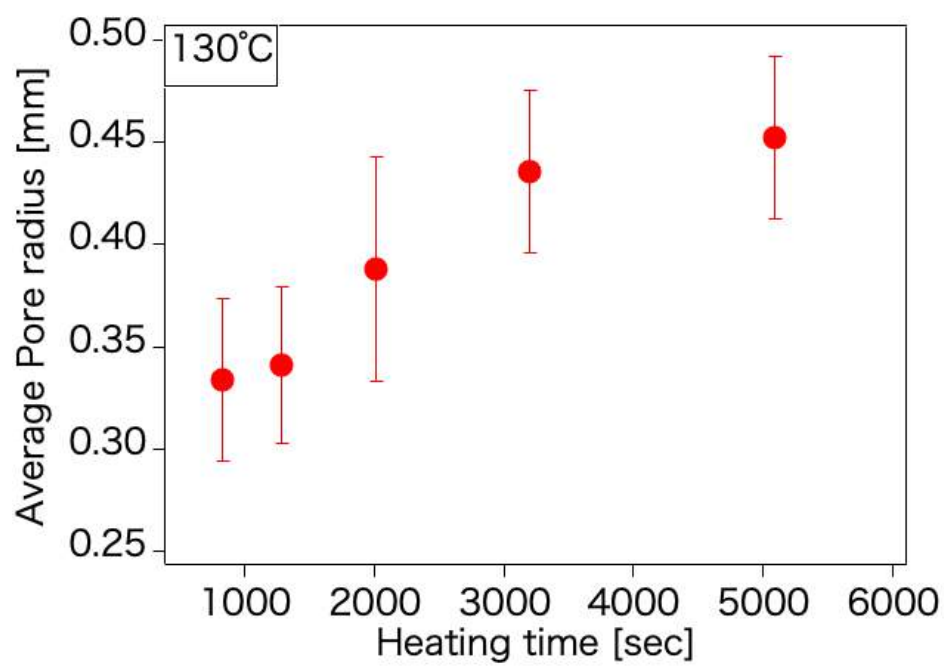


図 3.7 $\rho^*/\rho_s = 0.38$ の試料における気泡半径の時間発展

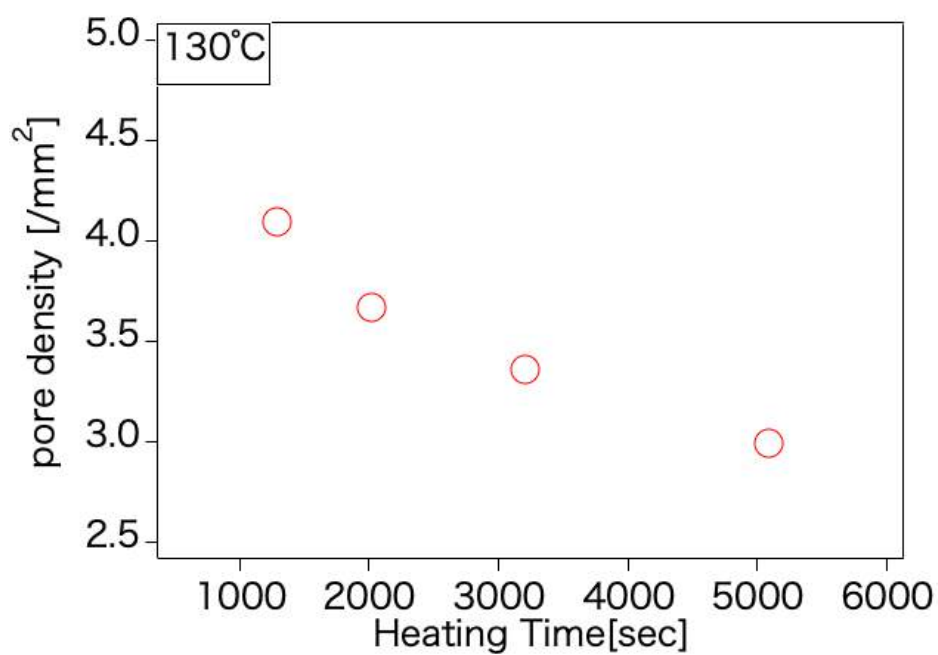


図 3.8 $\rho^*/\rho_s = 0.38$ の試料における気泡の数密度の時間発展

図 3.7 より、時間経過に対して気泡半径が増大していることがわかる。また気泡半径の増加に対して、図 3.8 から見てわかるように気泡の数が減少していることがわかる。

次に、異なる加熱時間における試料の顕微鏡観察写真を示す。

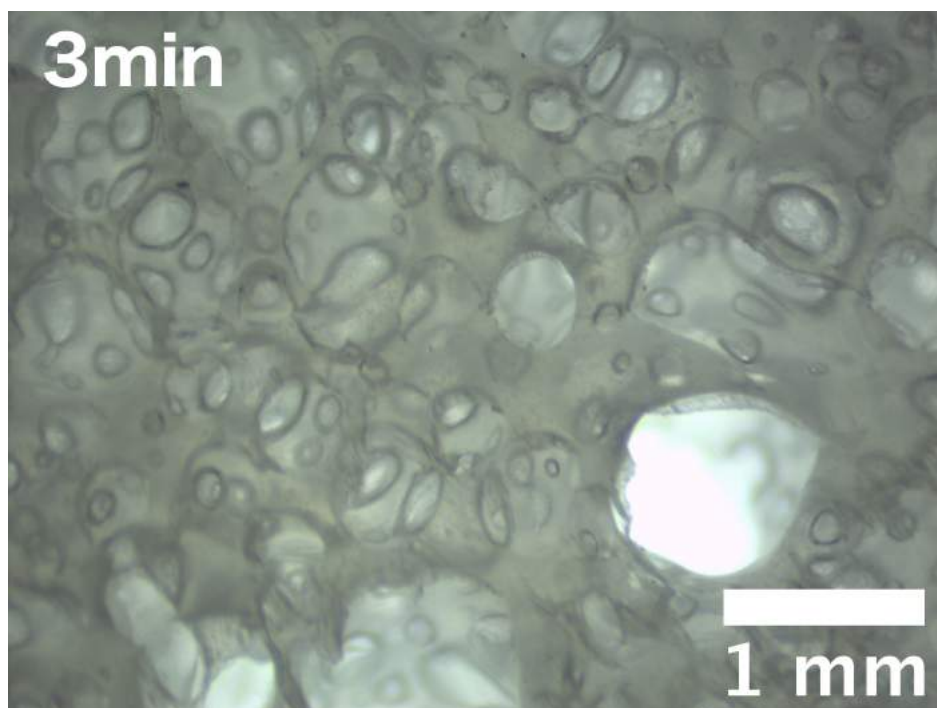


図 3.9 $\rho^*/\rho_s = 0.38$ の試料の顕微鏡拡大写真 加熱時間 3 分

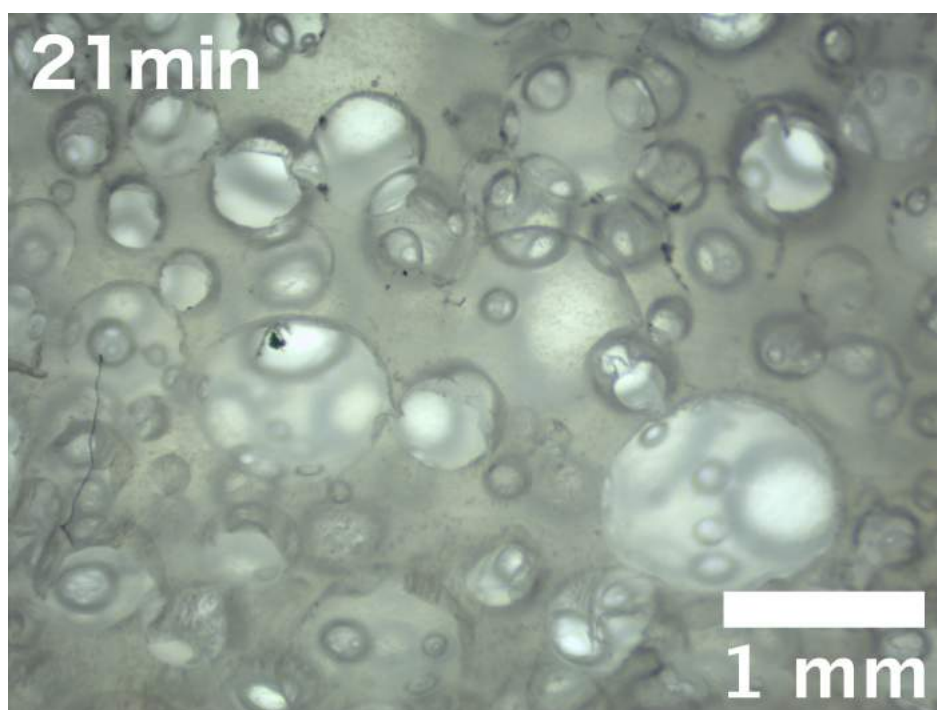


図 3.10 $\rho^*/\rho_s = 0.38$ の試料の顕微鏡拡大写真 加熱時間 21 分

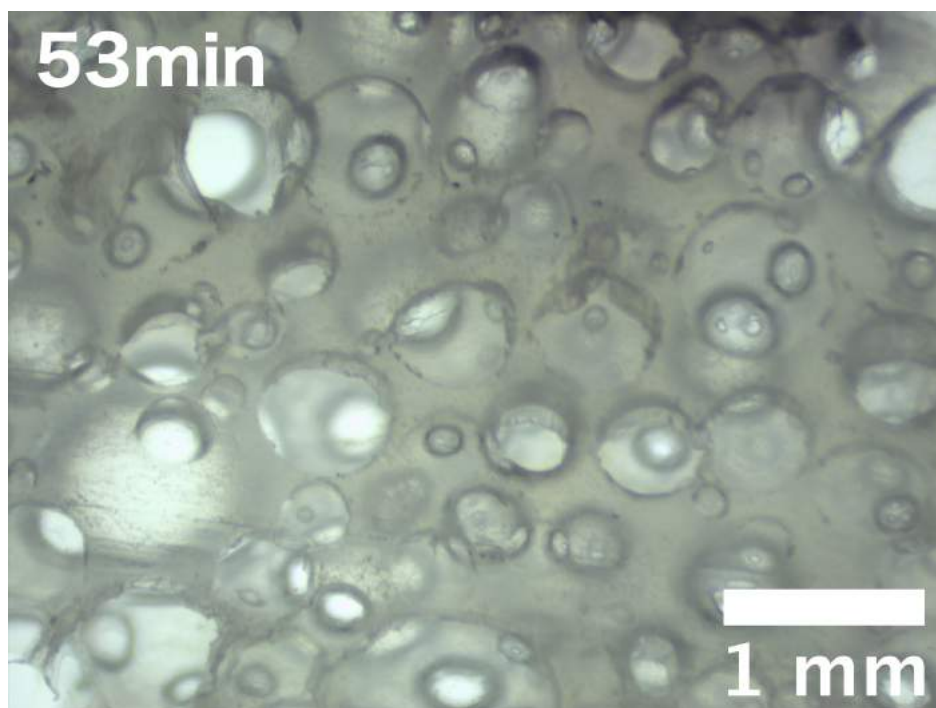


図 3.11 $\rho^*/\rho_s = 0.38$ の試料の顕微鏡拡大写真 加熱時間 53 分

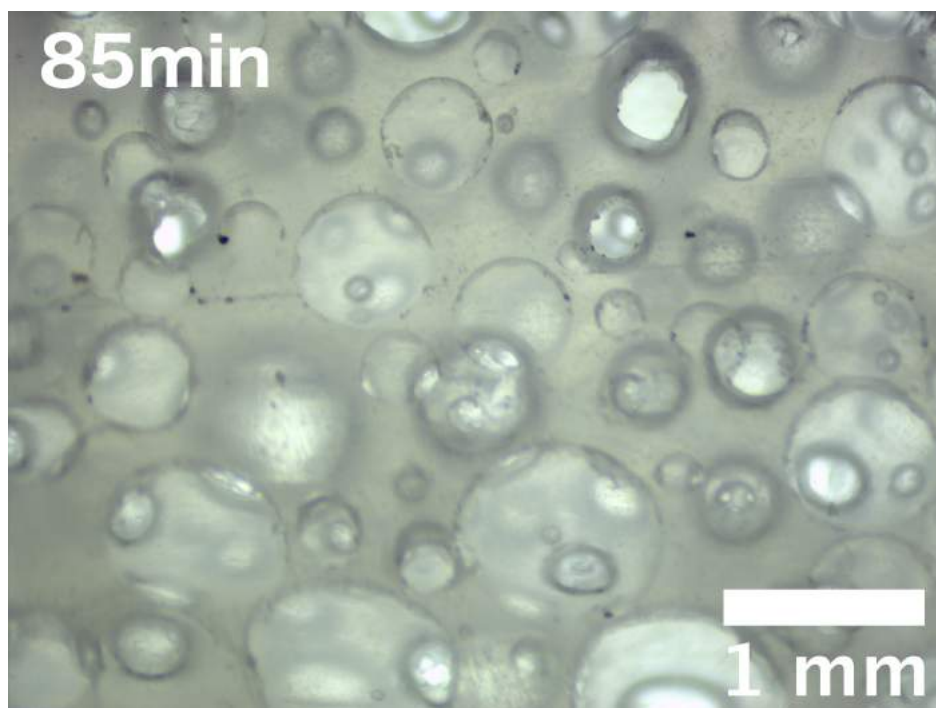


図 3.12 $\rho^*/\rho_s = 0.38$ の試料の顕微鏡拡大写真 加熱時間 85 分

図 3.9～3.12 から見て取れるように、確かに気泡半径の増加に伴って気泡の数密度が減少している。加えて気泡の形状が綺麗な円形に近づいていることがわかる。気泡半径の増大は気泡同士が合一しながら形状を緩和させていくことで生じているといえる。

第 4 章

考察

4.1 固体フォームの理論との比較

ここでは、線形粘弾性測定によって得られた図 3.1 の結果を、主に $10\sim 500\text{rad/s}$ の高周波領域に注目して考察を行う。3.1 節では、貯蔵・損失弾性率が相対密度とともに減少していることを述べた。ここではその貯蔵・損失弾性率の減少率と相対密度の関係について考察する。

まず固体フォームのせん断弾性率の相対密度依存性における先行研究の結果を以下の図 4.1 に示す。

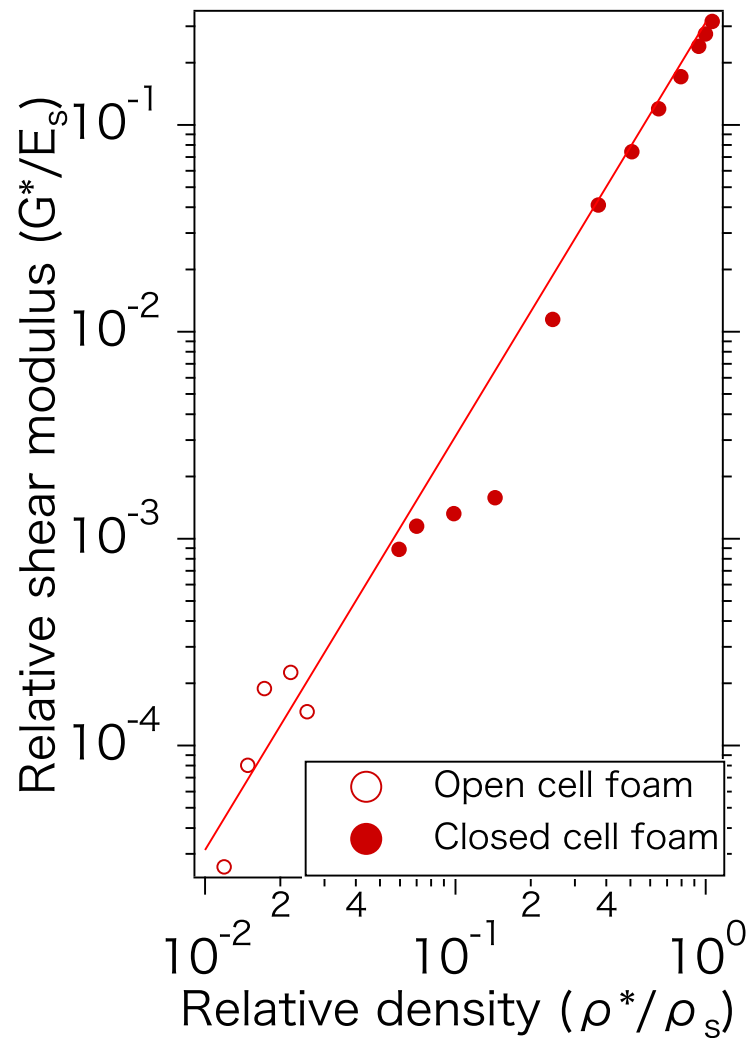


図 4.1 マトリックスのヤング率で規格化された剛性率と相対密度の関係 参考文献 [2] よりデータを引用 直線は $\frac{G^*}{E_s} = \frac{8}{3} \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2$ を示す

横軸は相対密度、縦軸はマトリックスのヤング率で規格化された弾性率を表しており、シンボルの違いはオープンセルとクローズセルを示している。実線は 1.1 に示したオープンセル型フォームの立方体モデルから計算された理論式である。

次に、本研究における図 3.2 で示した縦シフト量 A の逆数と相対密度との関係を以下の図 4.2 に示す。

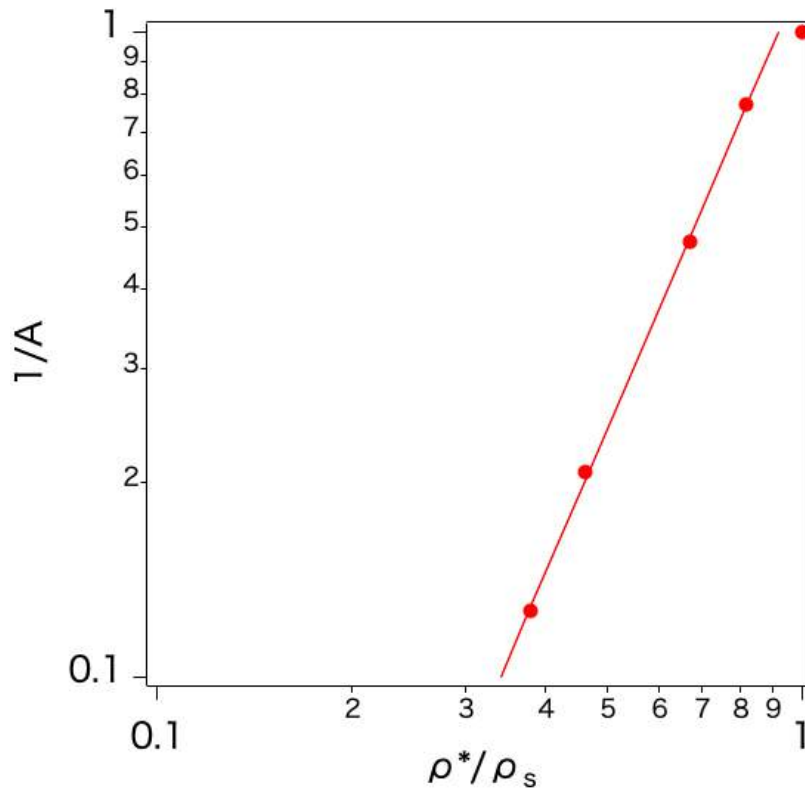


図 4.2 $1/A$ と相対密度の関係 直線は $\frac{1}{A} = \frac{1}{5} \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{2.3}$ を示す

図 4.1 と図 4.2 を比較する。図 4.1 のデータは、縦軸のせん断弾性率をマトリックスのヤング率で規格化しているが、図 4.2 が示す本実験のデータは未発泡試料のせん断弾性率で規格化しているため、今回はべき指数に注目して考察を行う。

図 4.1 と図 4.2 のべき指数を比較するとややズレがある。このズレは、図 4.1 では、理論式がオープンセルフォームをモデルとしているのに対し、本実験で用いた試料がクローズドセルであることに起因すると考えられる。実際、Gibson, Ashby らが示しているデータを見てみても、クローズドセルフォームの実験値は理論の示す直線からやや外れていることがわかる。図 4.1 のクローズドセルフォームの実験値のみを取り出してべき乗則にフィットすると、指数は 2.19 となり、本実験で得られた結果に近い。これは、オープンセルフォームに比べクローズドセルフォームの方が、セルのフェース部分に多く固体が残る影響だと考えられる。図 4.2 で示す本実験の結果において、相対密度 1 の点は直線から外れている。これは Gibson-Ashby らの理論において、相対密度 1 付近の値はある程度の幅を持つとされているためである。その理由は、セルフェースの体積分率の不均一性や、フォームの幾何学構造が同一でないこと、セル壁構成材料の弾性率そのものが不確かであることなどと説明されている。以上のことから、本研究において、LDPE 発泡体の高周波数領域におけるせん断弾性率は、固体フォームの理論に従うといえる。

4.2 エマルジョンの理論との比較

前節では固体発泡体の理論との比較を行い、本実験で用いた粘弾性フォームは高周波数領域で固体フォームと同様の振る舞いを見せることがわかった。しかし、周波数 0.01~10rad/s の低周波数側におい

ては、固体発泡体の理論では説明できない結果が得られた。この低周波数側の挙動に関して、特にマトリックス樹脂には見られない遅い緩和が見られた。そこで本節では液体的・粘弾性的観点から考察を行うことを考える。

まず初めに、液体フォームの理論 [10] が粘弾性フォームに有効であるかどうかを検証する。しかし典型的な液体フォームの理論によると液体フォームはガスの体積分率が 64 % 以上でなければならないのに対し、本実験で用いた LDPE 発泡体のガスの体積分率の最大値は 62 % である。このため比較は不可能である。よって本節では、エマルジョンの理論を粘弾性フォーム適応することを考える。比較する対象にエマルジョンを選択した理由には、泡ひとつを粒子とみなせば、粘弾性フォームは粒子分散系の粘弾性体と見なせること、粘弾性フォームと同様にマトリックスとして粘弾性体を想定していること、貯蔵・損失弾性率の周波数依存性が 3.1 節の結果に類似していることなどがある。泡一つを内側に粘度と弾性率の限りなく低い物質を含んだエマルジョンとみなす。エマルジョンの線形粘弾性を記述する理論としては Palierne[11] のモデルがあるが、ここではより広範囲の体積分率で適応できる Pal[12] のモデルとの比較を行なった。

Palierne[11] の理論は、Oldroyd[13] の理論に基づいている。有効媒質近似に基づき、ニュートン流体をマトリックスとしたサスペンションの線形粘弾性を記述する理論式を一般化して、粘弾性体で構成されたエマルジョンに拡張している。Pal[12] の理論は、粒子の密集効果を考慮して、Palierne[11] の理論の分散相の体積分率の項に補正を加えている。Pal による複素せん断弾性率の表式を以下に記す。

$$G^* = G_s^* \left(\frac{1 + \frac{3}{2} \Psi \phi \frac{E}{D}}{1 - \Psi \phi \frac{E}{D}} \right) \quad (4.1)$$

$$\Psi \phi = 1 - \exp \left[\frac{-\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}} \right] \quad (4.2)$$

$$E \equiv 2(G_d^* - G_s^*)(19G_d^* + 16G_s^*) + \frac{8\Gamma}{a}(5G_d^* + 2G_s^*) \quad (4.3)$$

$$D \equiv (2G_d^* + 3G_s^*)(19G_d^* + 16G_s^*) + \frac{40\Gamma}{a}(G_d^* + G_s^*) \quad (4.4)$$

ここで G_s^*, G_d^* はマトリックスと分散相の複素せん断弾性率、 Γ は界面張力、 a は分散相の粒径である。 ϕ は気体の体積分率、 ϕ_m は気体の限界体積分率を表している。

Pal の理論を適応するに際して、マトリックスを LDPE、分散層を OBSH の分解によって生じた気体とする。気体のせん断弾性率に比べ、高分子のせん断弾性率ははるかに大きいため、 $G_s^* \gg G_d^*$ として、式 4.3, 4.4 を次のように近似した。

$$E \approx -32G_s^{*2} + \frac{16\Gamma}{a}G_s^* \quad (4.5)$$

$$D \approx 48G_s^{*2} + \frac{40\Gamma}{a}G_s^* \quad (4.6)$$

以上の式により、3.1 節の結果と、式 4.1,4.2,4.54.6 による Pal の理論を比較したものを以下の図 4.3～4.6 に示す。 G_s^* は 3.1 節、 a は 3.5 節の結果を用い、 ϕ は $\phi = 1 - \rho^*/\rho_s$ として 3.1 節の ρ^*/ρ_s から導出した。 Γ は先行研究の値 [14] から 24.9mJ/m^2 とした。 ϕ_m は 0.95 とした。

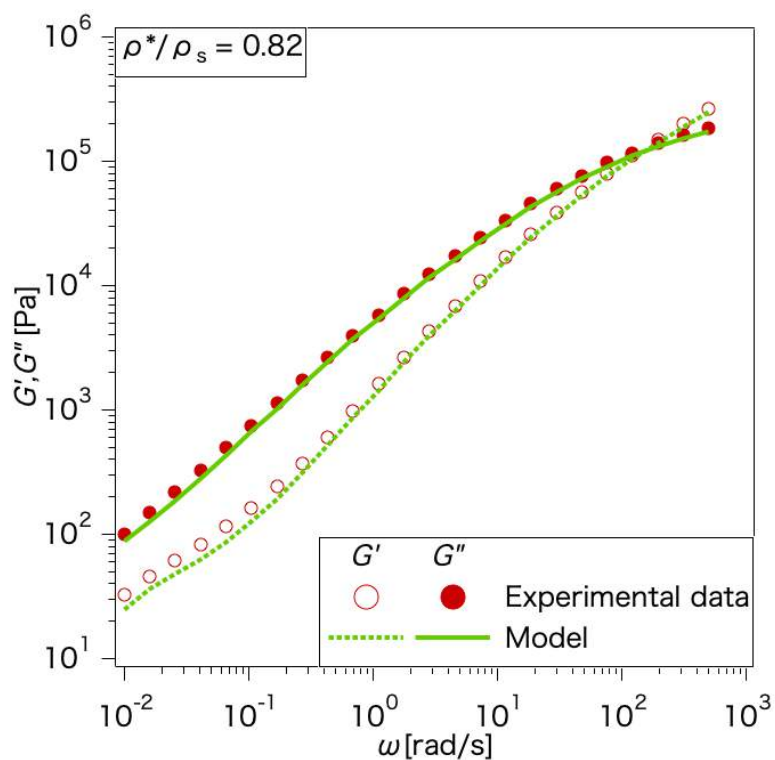


図 4.3 粘弾性フォームの線形粘弾性に対する Pal の理論との比較 $\rho^*/\rho_s = 0.82$

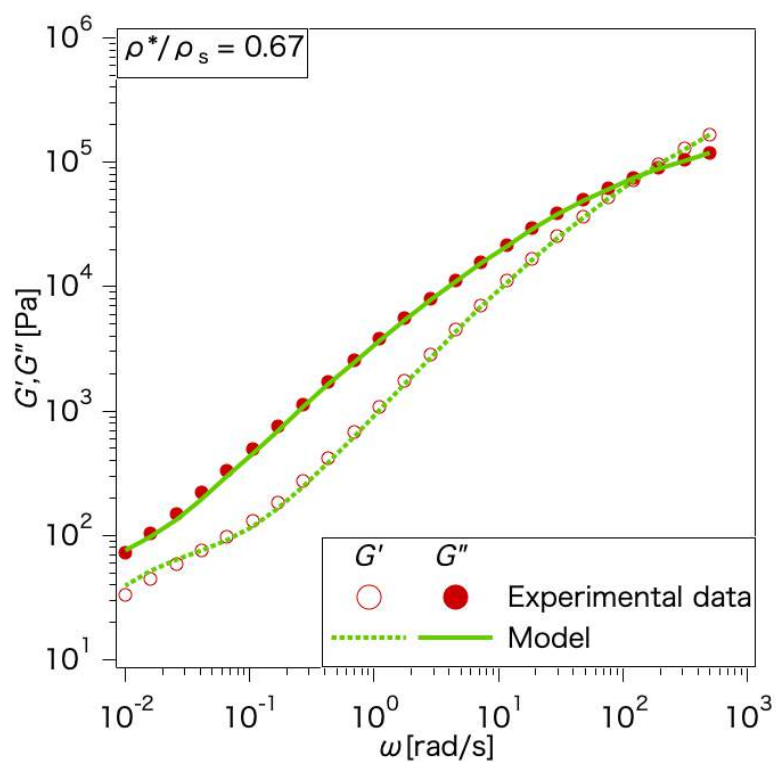


図 4.4 粘弾性フォームの線形粘弾性に対する Pal の理論との比較 $\rho^*/\rho_s = 0.67$

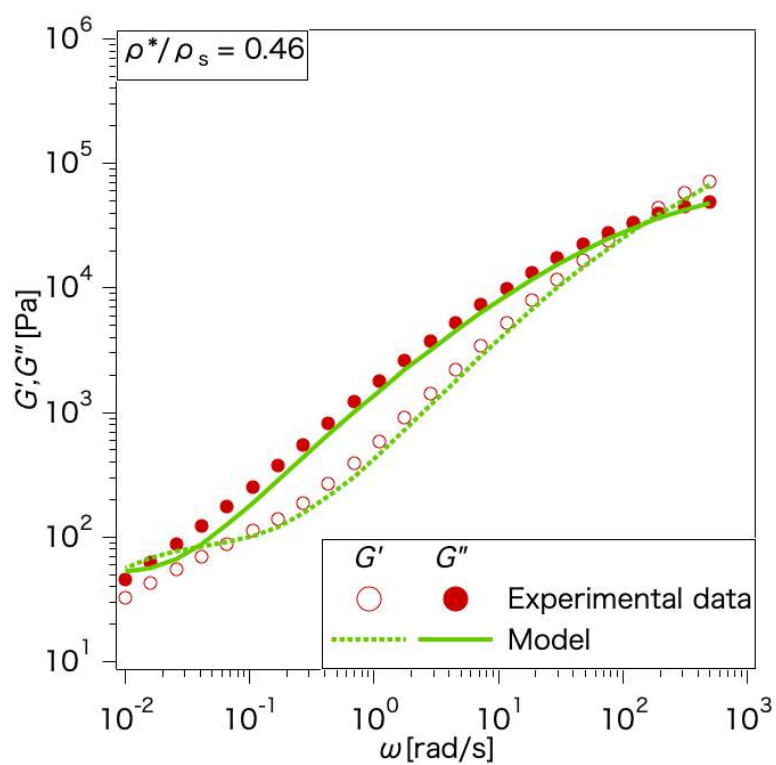


図 4.5 粘弾性フォームの線形粘弾性に対する Pal の理論との比較 $\rho^*/\rho_s = 0.46$

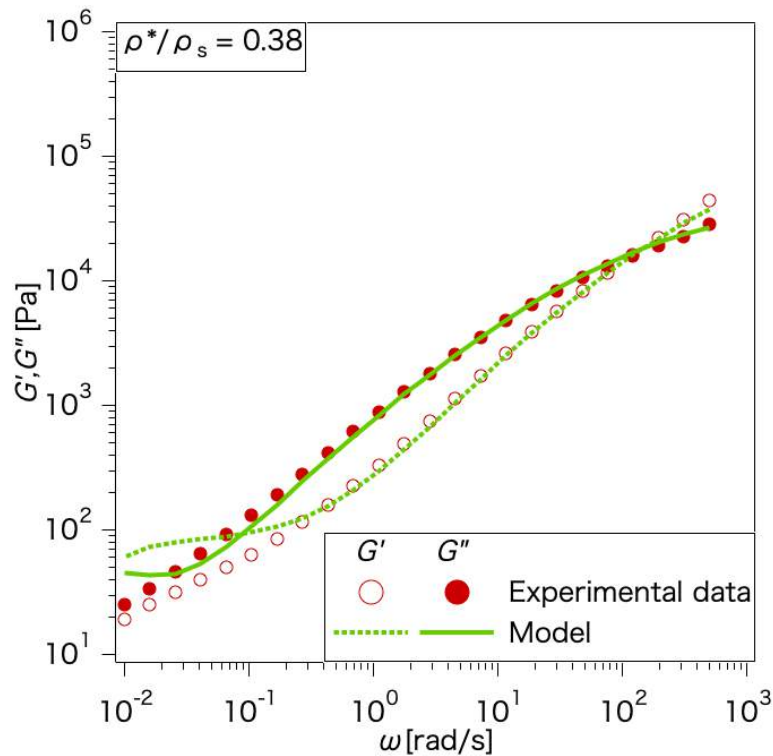


図 4.6 粘弾性フォームの線形粘弾性に対する Pal の理論との比較 $\rho^*/\rho_s = 0.38$

図 4.3～4.6 において、1～500rad/s の高周波域および相対密度 0.67 以上の高密度領域では、理論は実験をよく再現していることがわかる。Pal らの理論は、エマルジョンの構成物質となる高分子の線形粘弾性に界面張力の寄与を考えて作られている。よって本研究の粘弾性発泡体の線形粘弾性にも界面張力の寄与が現れ、低周波域での緩和に対応していると考えられる。しかし低密度、低周波側の値については理論と実験は大きく異なる。このズレに関してさらに考察を行う。

式 4.5, 4.6 にあらわれる分散相の半径の値としてここでは 3.5 節で求めた平均半径の値を用いた。しかし 3.6 節の結果からわかる通り、実際は時間発展により気泡半径が粗大化している。2.3 節に記述したように、測定は高周波数側から低周波数側に向けて行っており、結果的に低周波数側に行くほど気泡の粗大化により実際の気泡半径と理論で仮定した気泡半径のズレが大きくなる。このズレを補正するために、気泡半径の時間変化と、線形粘弾性測定の測定時間とを対応させ、理論に補正を加えた。結果を以下の図 4.7 に示す。

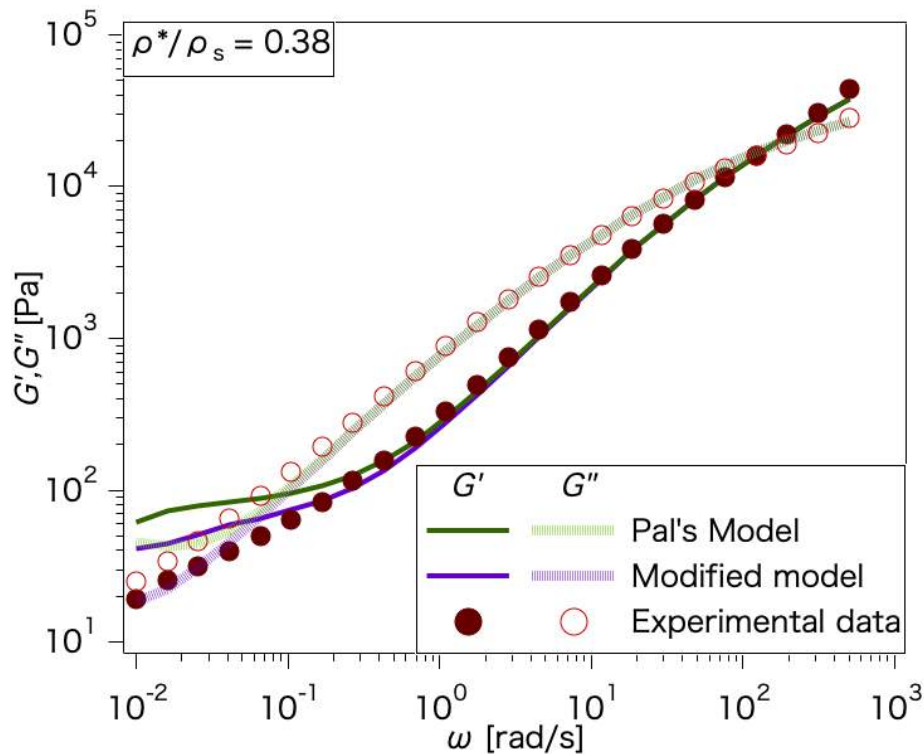


図 4.7 粘弾性フォームの線形粘弾性に対する Pal の理論及び修正理論との比較 $\rho^*/\rho_s = 0.38$

図 4.7 より、 G' 、 G'' の両方において、補正により実験値と理論値との差が小さくなっていることがわかる。全相対密度領域の試料で気泡半径の変化による寄与があるため、補正により高密度領域の理論値が変わることが懸念される。しかし 3.6 節で述べたように、気泡半径の粗大化は泡同士が合一することによって起きているため、高密度、つまり試料内の気泡の量が少なくなれば時間経過に伴う気泡半径の増加は小さくなる。よって高密度な状態においては気泡半径の変化による影響は小さいと考えられる。直接的な検証を行うには相対密度の異なる試料での気泡半径変化の観察が必要である。

さて、低密度かつ低周波数の領域では修正理論においても実験値とズレがある。この差は主にエマルジョンの理論では分散相に非圧縮性の流体を想定しているのに対し、気泡は圧縮性の気体であることに起因すると推測できる。

エマルジョンにおいて、マトリックスとした高分子の緩和時間よりも遅い時間スケール、つまり本試験における低周波数側では、粒子の変形が物性に大きな影響を与えられている。粒子内部が非圧縮性の粘弾性体で満たされている場合、粒子の分率が十分低いときは、粒子の変形挙動は個々で独立なものとして扱えるが、粒子の体積は常に一定であるため、粒子の分率が上昇するに従って一つの粒子の変形が流体相互作用により近傍粒子へ与える影響を無視できなくなる。一方、内部が圧縮性の気体で満たされているフォームの場合では、与えられた変形に対し気泡自体の体積を減少させることができるため、内部が非圧縮性の物質で満たされている場合に比べ、近傍粒子に与える影響が小さいと期待できる。そのため、フォームの場合試料に与えられたひずみに対する粒子表面の変形量が、エマルジョンに比べ小さくなり、低密度、低周波数側においては界面張力の寄与がエマルジョンよりも小さくなったのではないかと考えられる。

4.3 今後の展望

溶融した LDPE 発泡体の線形粘弾性について、実験および解析を行った結果、高周波数領域では Gibson, Ashby によるソリッドフォームの理論と、高密度領域では Pal によるエマルジョンの理論と一致した。しかし低密度かつ低周波数の領域ではどちらの理論でも実験結果を説明できなかった。気泡の粗大化を考慮した補正理論により、実験値との差は小さくなったものの、実験データを完全に再現することはできなかった。そこで、実際の試料の状態を踏まえ、泡の圧縮性を考慮して理論にさらなる補正を加えることで、粘弾性フォームの線形粘弾性を理論的に表すことを今後の展望としたい。また、4.2 節でも述べたように、高密度領域における気泡半径の変化に対する影響も調べるとともに、LDPE 以外の試料においても理論が成り立つかどうかを確かめたいと考えている。

第 5 章

結論

LDPE を用いた粘弾性発泡体を作成し、溶融状態における線形粘弾性測定を行った。その結果を解析した結果、 $10 \sim 500 \text{ rad/s}$ 付近の高周波領域では、固体クローズドセルフォームの実験結果とよく一致した。また全周波数域において試料の相対密度が十分高い領域では、Pal が示す粘弾性体エマルジョンの理論式に近い振る舞いをするのがわかった。しかし、低密度、低周波では Pal の理論は実験を説明できなかった。理論値と実験値との差に関して気泡半径の時間発展に寄与を考えて理論に補正を加えた。補正理論は Pal の理論より実験値に近づいたが、実験データを十分には再現できなかった。補正理論と実験値との差は気泡の圧縮性によるものだと考えられる。

第 6 章

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々にご協力をいただきました。増渕雄一教授、山本哲也様には、学会発表の準備や研究方針についてのアドバイスなど多大なるご指導をいただきました。ありがとうございました。また畝山多加志准教授におかれましては、高分子や泡の物性に関して多くの知識をご教授いただいた他、試料の選定や作成、実験機材の手配など研究に関してたくさんの協力をいただきました。ありがとうございました。年長者として、至らない点の多い学部4年性を温かく見守り親身に指導してくださった研究室の先輩方、井上夏さん、草田慧さん、後藤一真さん、佐々木弘至さん、木津悠さん、仲井文明さん、斉藤麻亜久さんには感謝します。そして研究室の同期である河井俊也くん、福永紘平くん、山本直弥くんにもお礼を言いたいと思います。共に支えあいながら楽しく過ごせた一年間でした。最後になりましたが、ここまで育て、支えてくれた家族に感謝の言葉を述べたいと思います。ありがとうございました。

参考文献

- [1] 奥村 剛監訳. ムースの物理学 構造とダイナミクス. 吉岡書店, 2016.
- [2] M.F.Ashby L.J.Gibson. *CELLULAR SOLIDS Structure and Properties 2nd ed.* CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 1997.
- [3] R. Höhler and S. Cohen-Addad. Rheology of liquid foam. *Journal of Physics Condensed Matter*, Vol. 17, p. 1041, 2005.
- [4] 深堀美英. 設計のための高分子の力学. 技法堂出版, 2000.
- [5] 澤田龍吉. 連続体力学. 朝倉書店, 1983.
- [6] 尾崎邦宏. レオロジーの世界. 工業調査会, 2004.
- [7] 新講座・レオロジー. 日本レオロジー学会, 2014.
- [8] Takashi Uneyama, Tetsuhiro Honda, Toshiro Igarashi, and Koh Hei Nitta. Compressive behavior of moderately expanded low density polyethylene (LDPE) foams. *Nihon Reoroji Gakkaishi*, Vol. 44, p. 29, 2016.
- [9] H. Mavridis and R. N. Shroff. Temperature dependence of polyolefin melt rheology. *Polymer Engineering & Science*, Vol. 32, p. 1778, 1992.
- [10] T. G. Mason, J. Bibette, and D. A. Weitz. Elasticity of compressed emulsions. *Physical Review Letters*, Vol. 75, p. 2051, 1995.
- [11] J. F. Palierne. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheologica Acta*, Vol. 29, p. 204, 1990.
- [12] Rajinder Pal. A new linear viscoelastic model for emulsions and suspensions. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 48, p. 1250, 2008.
- [13] Oldroyd JG. The elastic and viscous properties of emulsions and suspensions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 218, No. 1132, pp. 122–132, jun 1953.
- [14] D. Y. Kwok, L. K. Cheung, C. B. Park, and A. W. Neumann. Study on the surface tensions of polymer melts using axisymmetric drop shape analysis. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 38, p. 757, 1998.