



キャピラリー破断方式による液体・ゲルの解析

HAAKE CaBER 1

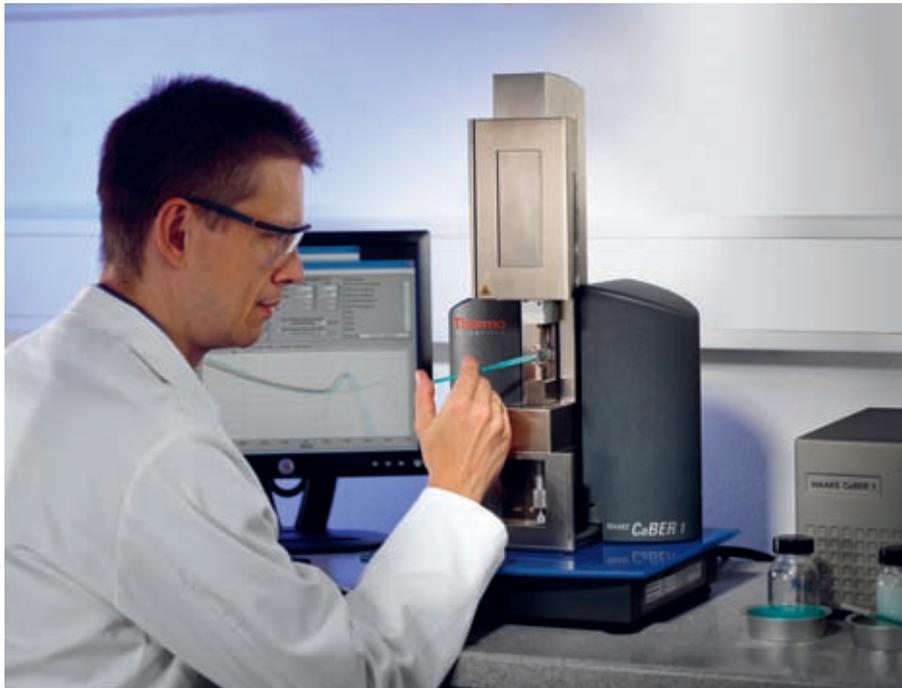
伸長せん断型レオメーター

HAAKE CaBER 1 概要と測定原理

塗布工程、合繊紡績、スプレーや印刷、咀嚼や嚥下など多くの物理プロセスにおいて、定常せん断や定常振動では同じような挙動を示す材料が、強力な伸長性流動を含む複雑な流動下ではまったく異なった挙動を示すことがあります。そこで、さまざまな用途やプロセスにおける流体挙動を理解するために、こうした伸長挙動についての知見を得ることが重要な課題となります。

流体用伸長ひずみによるキャピラリー破断方式レオメーター、Thermo Scientific™ HAAKE™ CaBER™1が、この課題を解決します。

HAAKE CaBER 1は、キャピラリー破断方式レオロジー測定における先駆的研究の第一人者である、Entov、Rozhkovとその共同研究者らを中心としたCambridge Polymer Group (CPG) により開発され、サーモフィッシャーサイエンティフィック社が製品化しました。



測定手法

少量の液体サンプルを二つの円形プレートで挟みます。設定した速度で急激に上部プレートを下部プレートから引き離すと、瞬時に伸長せん断が与えられるため、液体はフィラメントを形成します。

引き伸ばされた後、液柱は伸長せん断を引き起こした毛管力により圧縮されます。この液柱の表面積減少に働く力である表面張力が、せん断応力となります。レーザー方式のマイクロメーター (図1) により、経時的に変化する液柱の中間地点の直径をモニタリングします。この際、直径の変化がサンプルのひずみを表します。弾性体は曲線が平坦になり、ニュートン流体は液柱が線形に収縮していき、その間をとるものが粘弾性体となります (図2、図3)。

その結果、伸長粘度や伸長緩和時間などが定量化されます。

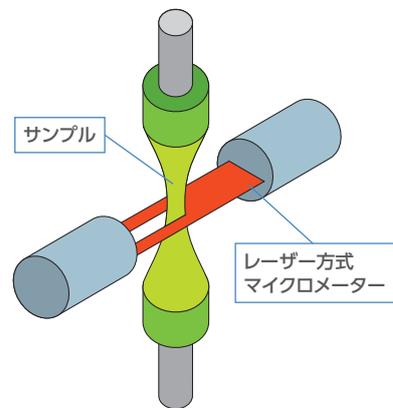


図1:レーザー方式マイクロメーター

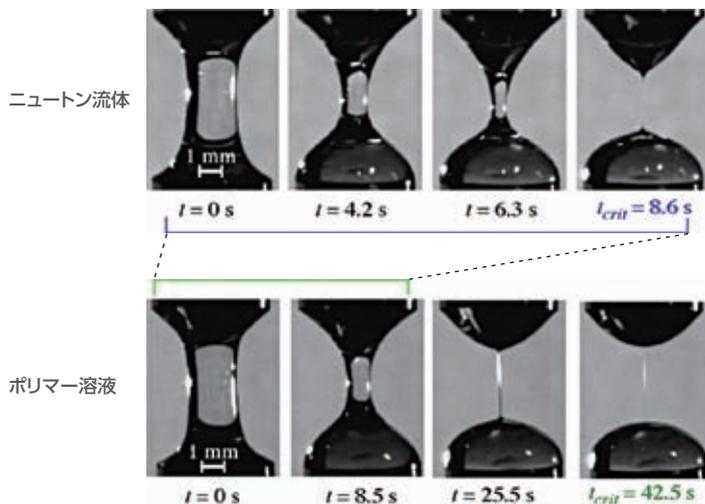


図2:液柱の収縮の連続写真

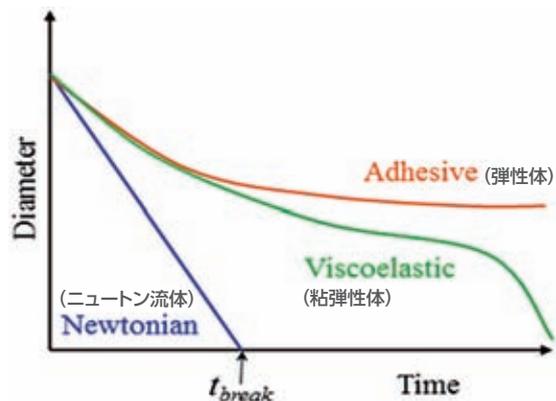


図3:各種液体の直径収縮モデル

伸長せん断とずりせん断

回転式粘度計や回転式レオメーターで与えられるせん断は、ずりせん断に分類されます(図4)。どんなにひずみを大きくしてもせん断による体積の変化が伴わないため、高分子の配向性が整うほどの伸長を引き起こすことはできません(図5)。

一方、CaBERによる伸長せん断では体積の低下が生じるため(図6)、サンプルに十分な伸長を与えることができます(図7)。かつ、弾性応答の要因となる物質が極低濃度に存在していたとしても、その影響を検知することができます。

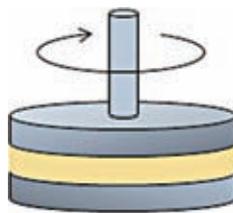


図4: 回転方式による「ずりせん断」

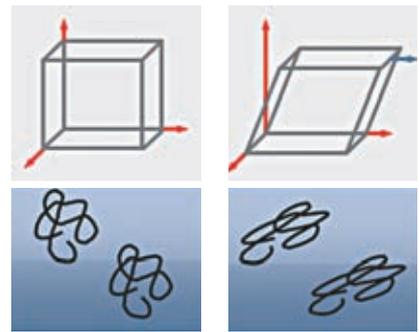


図5: ずりせん断による高分子伸長のイメージ

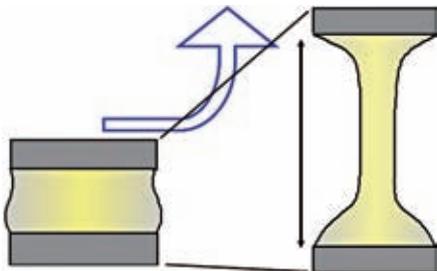


図6: キャピラリー破断方式による「伸長せん断」

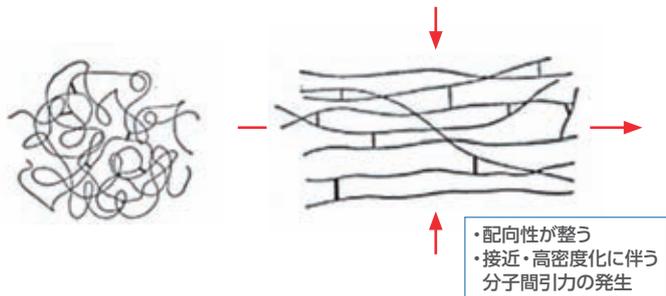


図7: 伸長せん断による高分子伸長のイメージ

現場における流動や塗装を伴う工程では、せん断時に液体の面積や体積が変化するケースが多く、ずりせん断による粘弾性データでは評価が難しい場合があります。

えいせい 曳糸性の主要因

一般的に、曳糸性は液体の粘性と弾性により促進されます。粘性は流動を遅延させるため、曳糸性を補助する要因として働きますが、本当の意味での曳糸性は粘弾性に起因するといえます。

粘弾性要因として、ポリマー濃度が高いことや分子量が大きいこと、また直鎖よりは分枝系であることにより絡み合いが起きやすくなり、曳糸性が促進されることがあります。また、分子量分布が広い場合は小さな分子が分子間の隙間を埋めるため、曳糸性が促進されます。逆に、表面積を最小化させる働きを持つ表面張力と、流動を促進させる密度は、曳糸性に抵抗する要因となります。

ニュートン流体による、液柱破断時間と伸長粘度のずりせん断粘度依存性

液柱の径は時間の関数として収縮変化し、高粘度であるほど流動を遅延させ、曳糸性を補助する要因となります(図8)。なお、伸長粘度はずりせん断粘度の3倍程度高くなります(図9)。

測定試料: 粘度標準液

E6000 (ずりせん断粘度 = 6000 mPa·s、20°C)

E40000 (ずりせん断粘度 = 40000 mPa·s、20°C)

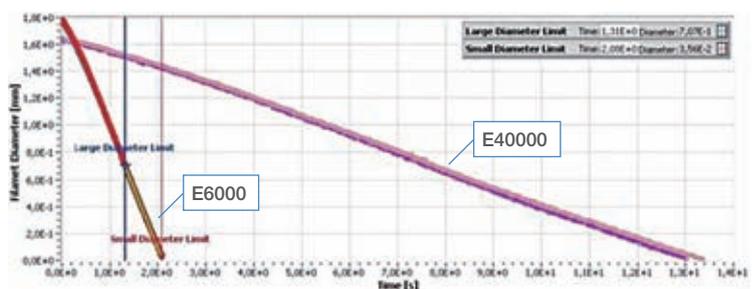


図8: 2種の異なるニュートン流体(粘度標準液 E6000、E40000) 液柱直径の経時変化

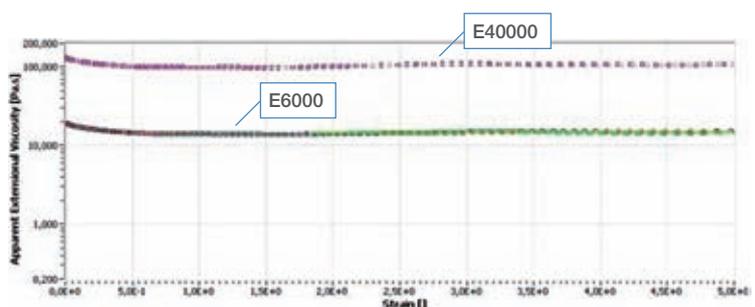


図9: 伸長粘度(図8データより計算、横軸: ひずみ量)

ポリスチレン、超低濃度スチレンオリゴマー溶液 ($M_w = 1.8 \text{ Mio g/mol}$) を用いた濃度依存性

ずりせん断での粘度測定では差異が出ないような、ppmオーダーの低濃度溶液の濃度差による粘弾性応答の違いを、CaBERを用いた液柱の破断時間により検出しました(図10、図11)。

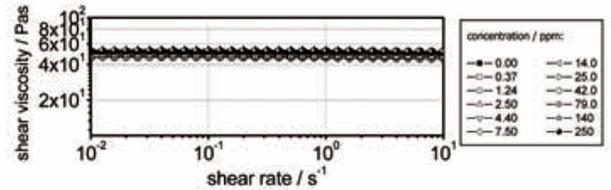
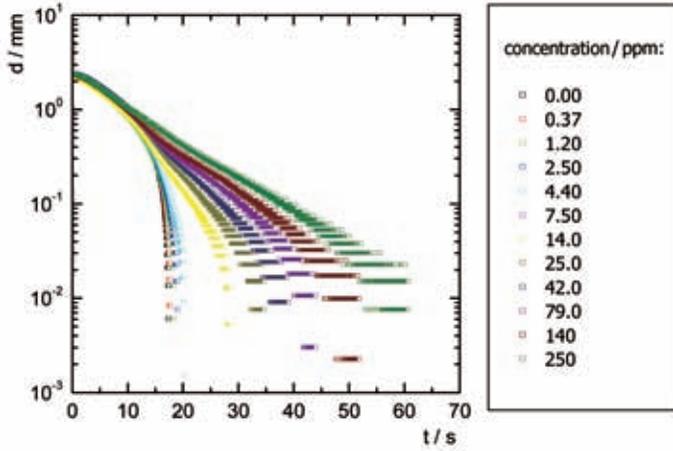


図11: 回転式レオメーターによる図10と同サンプルのずりせん断粘度

図10: スチレンオリゴマー溶液の液柱破断時間による濃度依存性評価

ポリスチレンを用いた、分子量分布 (M_w を一定にした各種配合比率) の依存性

ずりせん断での粘度測定では差異が出ないような、分子量分布の違い(表1)による粘弾性応答の違いを、CaBERを用いた液柱の破断時間により検出しました(図12、図13)。

表1: 各サンプルの分子量分布

Blends ($M_w = \text{const}$)	(M_w/M_n)
1.0	1.00 ~ 1.05
1.1	1.06
1.2	1.11
1.5	1.36
2.0	1.66
3.0	1.84

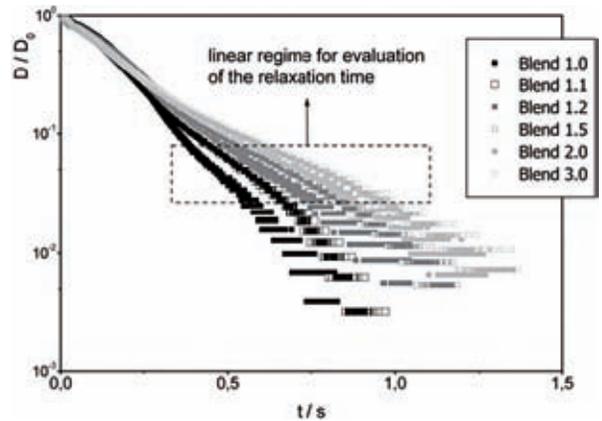


図12: ポリスチレン溶液の液柱破断時間による分子量分布依存性評価

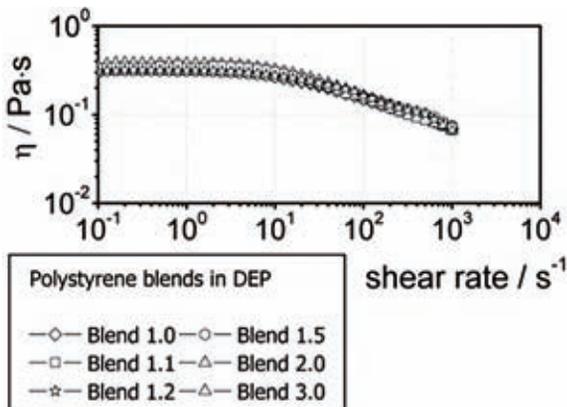


図13: 回転式レオメーターで測定した図12と同サンプルのずりせん断粘度

HAAKE CaBER 1 基本仕様

測定範囲(ずりせん断粘度)	10 ~ 10 ⁶ mPa·s
ステージ径	4、6 (標準)、8 mm
温度範囲(循環恒温槽使用)	0 ~ 80℃
径測定分解能	10 μm
最大取り込み速度	30,000 Hz
本体サイズ(W×D×H)	40 x 34 x 60 cm

主なアクセサリ

HAAKE CaBER用 測定プレート (直径 4 mm、2個/組)
HAAKE CaBER用 測定プレート (直径 6 mm、2個/組(標準付属))
HAAKE CaBER用 測定プレート (直径 6 mm、2個/組)
HAAKE CaBER用 揮発防止治具
HAAKE CaBER用 キャリブレーションツール



CaBERアプリケーションノート

以下、さまざまなアプリケーションノートをご用意しております。ご希望のお客様は、弊社までご連絡ください(現時点ではすべて英語版となりますことをご了承ください)。

- V-204 Optimization of the filling process of shampoo sachets with the HAAKE CaBER 1
- V-206 The influence of thickeners on the application method of automotive coatings and paper coatings - HAAKE CaBER 1
- V-208 Correlation of misting during printing with extensional rheological investigations on offset printing inks with the HAAKE CaBER 1
- V-211 Optimizing and forecasting the filling behavior of coatings with the HAAKE CaBER 1
- V-212 HAAKE CaBER 1 - molecular weight distribution Polystyrene, blends of standards, same MW, different MWD
- V-213 HAAKE CaBER 1 - polymer solutions Polystyrene, Mw= 1.8 Mio g/mol in styrene oligomers at very low concentrations
- V-214 HAAKE CaBER 1 - binary polymer mixtures
- V-215 HAAKE CaBER 1 - reproducibility
- V-219 Cellulosic Derivatives in Capillary Break-up - Influence of the MWD and Gel Particles
- V-235 Investigating the processing properties of instant release film-coating polymers in aqueous solutions by means of extensional rheology
- V-236 Investigating the influence of colouring agents on the rheological characteristics of a film-coating dispersion
- V-256 Enhanced Oil Recovery and Elongational Flow - The Thermo Scientific HAAKE CaBER 1

CPG (Cambridge Polymer Group)による技術論文

CaBERの技術開発を行ったCPGは、数々の技術論文を発行しています。下記リンクよりご参照ください。

<http://www.campoly.com/cpg-services/electronics-and-hardware/instruments/caber/caber-journal-publications/>

アプリケーション

塗料・インク

サンプル

インクジェットインク、水・油性の各種塗料

評価目的

カーテン塗装、オフセット印刷、スプレー塗装、サテライト現象、ミスティング



ポリマー・樹脂

サンプル

各種ポリマー溶液、安定剤、増粘剤、接着剤、樹脂

評価目的

糸曳き、流動性、粘着性



食品

サンプル

チョコレート、乳製品、練り粉、調味料、飲料

評価目的

コーティング、飲み込み・咀嚼・嚥下・充填のしやすさ



医薬・化粧品

サンプル

乳液・クリーム、軟膏、整髪料

評価目的

伸び・塗りやすさ、充填のしやすさ、流動特性



石油化学

サンプル

原油、分散剤、界面活性剤溶液、乳化液

評価目的

ポリマー攻法、界面活性剤攻法、流体置換、流動抵抗



© 2018 Thermo Fisher Scientific Inc. 無断複写・転写を禁じます。 MC004_B18040B
ここに記載されている会社名、製品名は各社の商標または登録商標です。
ここに記載されている内容は予告なく変更することがあります。
ここに記載されている製品は研究用機器であり、医療機器ではありません。

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

www.thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC