

振動試験：ゲル化過程における応力の影響

著者

K. Oldörp, F. de Jong, Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Germany

キーワード

ゲル化、応力下でのゲル形成、振動測定、ゾル/ゲル転移

はじめに

香水、洗剤、殺虫剤のような製品における有効な成分を見つけることは、顧客から高い評価を得られる製品を作るという仕事の半分でしかありません。もう半分は、有効成分を用途に合った形で、あるいは単に顧客が好む形で顧客に提供することです。

水のような粘性は、シャンプーには扱いにくく、殺虫剤でも雨が降ると流されてしまいます。用途に合わせて製品を調整するための一つのアプローチは、物質をゲルマトリックスに入れ、製品を粘着させたり、保持させたり、投与しやすくしたりすることです。従って、製品開発と品質管理には、ゲル化プロセスを理解し、ゲルの特性を明らかにすることが極めて重要です。

振動試験は、ゲル化過程における網目構造の発達を追跡する古典的なレオロジー手法です。振動試験に伴う応力や変形は小さいため、通常、非破壊検査とみなされます。特に多孔質の網目構造の場合、これが適した検査手法かどうか疑問が残ります。

サンプルが振動試験中にさらされる応力が、ゲル化プロセスに影響を与えるかどうか、またその程度を評価するために、以下の試験が実施されました。

材料および測定方法

この試験では、温度依存的に可逆的なゾル/ゲル転移を示すポリマーと溶媒の組み合わせを選択しました。



図1. PEEK製のサンプルフードは、温度勾配を最小にしたり、溶媒の蒸発を抑えたり、シールドガスでサンプルをフラッシュしたりするために使用

ペルチェ温調器と35 mmプレート形状を備えたThermo Scientific™ HAAKE™ MARS™レオメーターを50 °Cに設定しました。温度勾配を最小限に抑えるため、および初期温度を一定にするために試験中はPEEK製のサンプルカバー (図1) を使用しました。

液体サンプルは50 °Cでレオメーターにセットされ、-2 K/minで20 °Cまで冷却しました。ゾルからゲルへの移行は、一定周波数の1 Hzと一定応力の振動を加え、サンプルの特性が主に粘性から弾性に変化するクロスポイント温度を測定することでモニターしました。

一定応力は、0.1 Pa、1 Pa、20 Paの値を選び、加える応力の影響を検出しました。ゲル化後、ゲルは応力分散で特性評価を行いました。

測定・解析ソフトウェアであるThermo Scientific™ HAAKE™ RheoWin™ ソフトウェアの機能を使用することで、3つの応力全てを用いた試験プログラム全体を1つの試験方法にまとめられます。これらにはサンプルへの負荷、サンプルへの冷却、振幅掃引による特性評価、クロスポイントの決定、サンプルへの再加熱、異なる2つの応力による手順の繰り返しが含まれます。

結果と考察

50℃において、サンプルは明らかにゾルであり損失弾性率 (G'') は貯蔵弾性率 (G') より高いため、位相角 (δ) は45° 以上であることがわかります (図2)。温度が下がると弾性率と粘度は増加し、弾性率の差は小さくなり、30℃付近でクロスポイントに達します。この温度以下では、 G' は G'' よりも高く、 δ は45° 以下です。

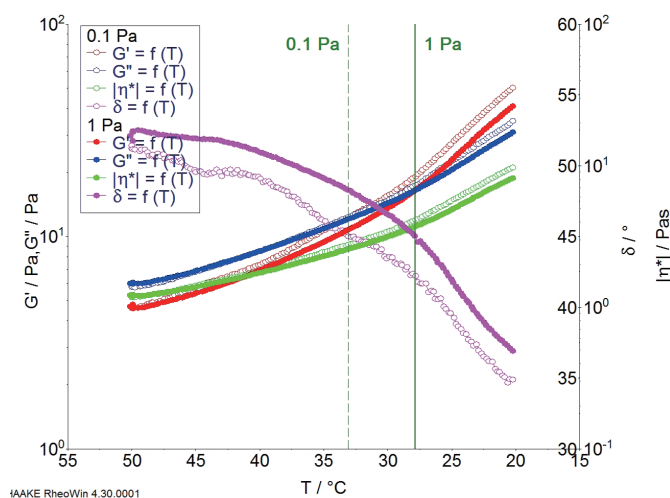


図2. ゾルからゲルへの転移は、0.1 Paでは33.1℃で起こり (点線)、1 Paでは27.9℃で生じる (実線)

ゾル/ゲル転移が起こるこのクロスポイントは、ゲル化点としてよく使われます。応力の影響は、冷却中に確認できます。0.1 Paと1 Paの試験結果を比較すると、応力が高いほど転移温度が5℃低くなることがはっきりとしています。

冷却後、サンプルは応力分散を用いて試験しました。図3に示す材料関数の一般的な形状は同じです。線形粘弾性範囲 (LVR) において、 δ は30°より若干高く、45°よりはるかに下回っているため、ゲル構造が形成されたことを証明しています。

LVR 中では、0.1 Paゲルと比較して、1 Paゲルは約10% G' は約11%、 G'' は約5%低く、 δ は約5.5%高くなります。これらの違いは、高い応力下では弱いゲル構造が形成されることを示しています。

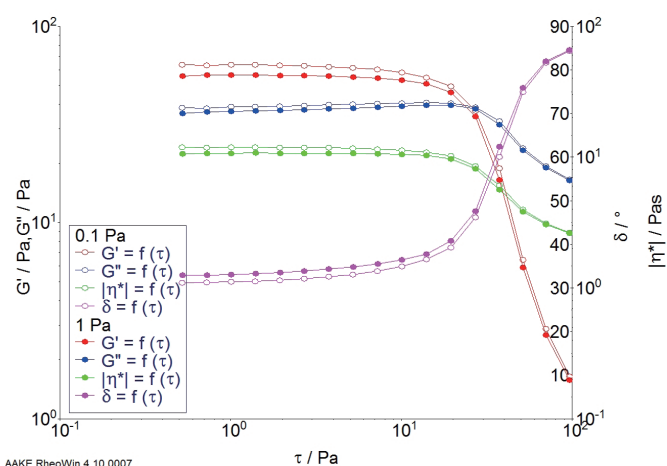


図3. 0.1 Paゲル (中抜き記号) と1 Paゲル (塗りつぶし記号) のゲル安定性

0.1 Paゲルの方がわずかに粘度が高く、全試験範囲にわたってわずかに弾性率が高い。クロスオーバーの差は1.5 Paと小さいため有意差がない。

サンプルの冷却中に20 Paの応力を加えると、まったく異なる結果が生じます。図4からわかるように、先に行った2つの試験と比較して、サンプルの粘度は半桁程低くなっています。位相角 δ は実験全体を通して80°前後でほぼ一定に保たれているため、ゾル/ゲル転移は起こらないことが分かります。

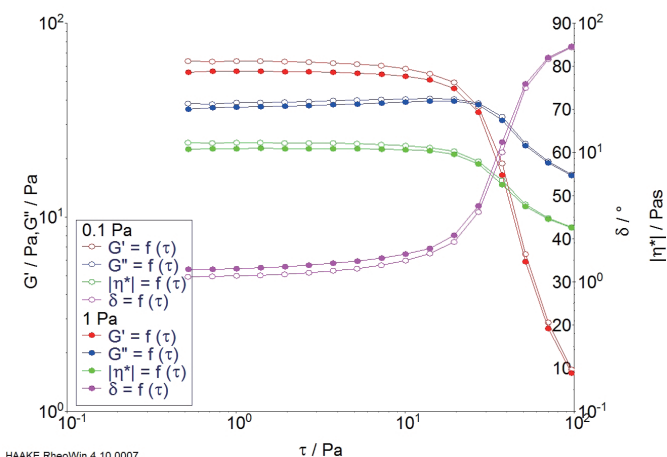


図4. 20 Paの振動応力下では、ゾル/ゲル転移は起こらない。粘度は先の2つの例と比べて約10倍低く位相角は試験全体を通して約80°であった。

サンプルは応力分散中に全く異なる挙動を示しました (図5)。0.1 Paゲルと比較して、20 Paゲルは粘度が74%、 G' が88%、 G'' が55%低く、 δ が67°と2倍以上高くなっています。LVRの位相角がこのように高い値であることは、冷却中にゲルが形成されなかったことを示します。

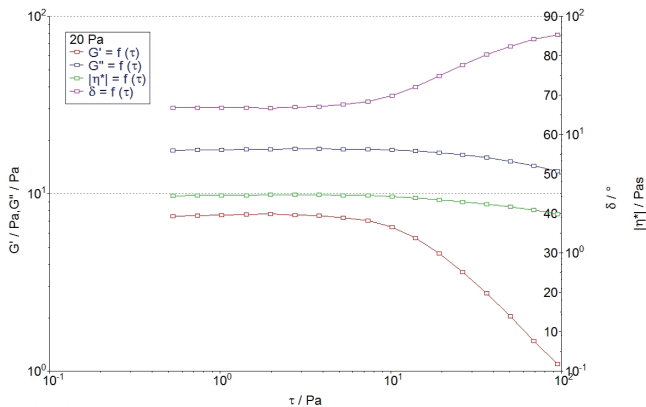


図5. 応力分散の結果

20 Paの振動応力下でゲルが形成されていないことを確認した。LVRの位相角は約67°で、ゾル/ゲル転移点である位相角45°をはるかに超す。

まとめ

ゲル化プロセス中に加えられた応力は、ゲルネットワークの発達に影響を及ぼしました。応力が大きくなるにつれて、ゲルの安定性は低下し、最大応力ではサンプル全体にわたってゲル構造を形成できなくなりました。サンプルはLVR中で位相角が67°前後であり、主に粘性のある液体のままでした。

特に壊れやすいゲルを合成する場合、再現性のあるゲル化プロセスを実行できるように、ゲル構造に作用する機械的な力を制御しなければなりません。一方で弱いゲルを作らなければならない場合、ゲル化中に材料にかかる応力を定義することは、処方を変えることなくこの目標を達成する簡単な方法です。

この結果は、ゲル化プロセスを記述することを目的としたレオロジー試験の設計でも考慮されなければなりません。ここでも、特に壊れやすいゲルの場合、誤って高すぎる応力を選択し、試験結果に影響を与えることは避けなければなりません。例えば、ゲル化剤の時間分散や温度分散を実施し、その結果を製造工程の設定に使用する前に、試験条件が製造時の条件を反映していることを確認する必要があります。通常、ゲルは可能な限り最高のゲル強度を得るため、静止状態で合成されます。したがって、レオロジー試験はゲルネットワークの発達を妨げてはいけません。安全面を考慮すると、ゲル化過程を追跡する試験やゲルの特性を評価する試験は、信頼できるレオロジーデータが得られる最小の応力または最小の変形で実施する必要があります。

ナノ・ニュートン・メートル領域までのトルク感度を持つHAAKE MARSレオメーターは、弱いゲル構造とその形成において不用意に影響を与えることなく特性評価するためのツールです。

HAAKE RheoWinソフトウェアの機能を利用し、サンプル投入、温度安定化、3回の冷却実行、3回の応力分散、クロスポイントの決定からなる試験プログラム全体を1つの試験方法に書き作成し、個々の試験結果を個別のファイルに保存しました。

HAAKE RheoWinソフトウェアで可能な自動化の程度に基づき、本報告書に記載されているような複雑な試験プログラムを準備し、開始するのに必要な作業時間はわずかです。従って、最適な試験条件を時間効率よく決定するのに適しています。ゲル化が試験条件の影響を受けない場合に限り、製造条件下でのゲル化プロセスを正しく記述する有意な結果を得られます。

詳細はこちらをご覧ください thermofisher.com/rheometers

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。

©2024 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。 thermofisher.com/jp-tc MC080-A24050B

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

お問い合わせはこちら thermofisher.com/contact

thermo scientific