

# 分散コロイドの示す特異な挙動

(三重大院 工) 川口 正美

## 【はじめに】

分散コロイドの 1 つであるサスペンションの分散安定性を評価するための手法として、レオロジーが用いられている。ここでは、二種類のシリカサスペンションに観察された特異なレオロジー挙動について報告する。

## 【実験】

ガラスや銅などの研磨に広く利用されている **Chemical Mechanical Polishing (CMP)** 用のコロイダルシリカ (マイクロキャボットエレクトロニクス(株)製) にカチオン性界面界製剤で、球状ミセルを形成することが知られている **n**-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド (**C16TAC**) を添加した場合のレオロジー挙動について、シリカや **C16TAC** の濃度を変化させ検討した。**C16TAC** のシリカへの吸着特性は、オレンジ II と **C16TAC** のコンプレックス形成に基づくオレンジ II 法から検討した。

シランカップリング反応を利用してシリカ表面のシラノール基を **n**-ヘキサデカンで修飾した微粉末のヒュームド疎水性シリカ (日本アエロジル(株)製) をジオキサン、あるいは **n**-ヘキサデカンに分散したシリカサスペンションのレオロジー挙動について、シリカ濃度を変化させ検討した。

## 【結果と考察】

1. **コロイダルシリカ C16TAC** 添加によるコロイダルシリカの相図を求め、ゾル、ゲル、二相分離領域を決定した。添加した全ての **C16TAC** が吸着したゾルおよびゲル状態のシリカサスペンションに着目して実験を行った。ゾル状態のシリカサスペンションに対しては、動的光散乱測定、レオロジー測定などを、ゲル状態のサスペンションに対しては主にレオロジー測定などをそれぞれ行った。ゲル状態のサスペンションのレオロジー挙動等は既に論文として報告した。<sup>1)</sup>

動的光散乱実験が可能なゾル状態で、シリカ粒子のサイズはシリカ濃度に関係なく **170 nm** と得られた。このサイズは、シリカ粒子の製造プロセスなどを考えると、一次粒子が凝集体を形成した二次粒子の大きさと考えられ、これをここで用いるコロイダルシリカの基本単位とする。また、コロイダルシリカのζ電位は電気泳動光散乱測定よりシリカ濃度が **2.0** から **9.0 vol. %** の範囲内で  $-50 \pm 51 \text{ mV}$  と得られた。また、限られた濃度範囲であるが、**C16TAC** を添加すると **2** つの二次粒子が会合体を形成していることが動的光散乱測定から分かった。

一方、ゾル状態のサスペンションのシリカ濃度を **7.2 vol. %** に固定し、**C16TAC** 濃度を変化させ、せん断速度を一定に保ち、せん断応力の時間変化を検討した。**C16TAC** 濃度が  $10^{-4} \text{ M}$  以下では、せん断速度に関わらず、せん断応力は直ぐに定常値に達した。さらに、**C16TAC** 濃度が高くなると、会合体の構造がせん断による崩壊を示すアンダーシューティングやせん断によって新たな構造が誘起されることを示唆するオーバーシューティングなどの挙動が観察されるようになったので、ヒステリシス測定を行った。ヒステリシス曲線は、せん断速度を **1** から **1000 s<sup>-1</sup>** まで **5** 分間で上昇させ、その後 **5** 分間で **1000** から **1 s<sup>-1</sup>** まで戻して求めた。

ヒステリシス曲線は **C16TAC** 濃度の増加に伴い、図 1 に示すように正のヒステリシスからヒステリシス曲線の交差する場合へと変化した。これは、せん断によって、予め形成されたシリカ粒子の会合構造が複雑に変化していることを示唆しており、散乱実験とせん断流動実験とを同時に行い、せん断による凝集構造の変化を追跡する必要がある。

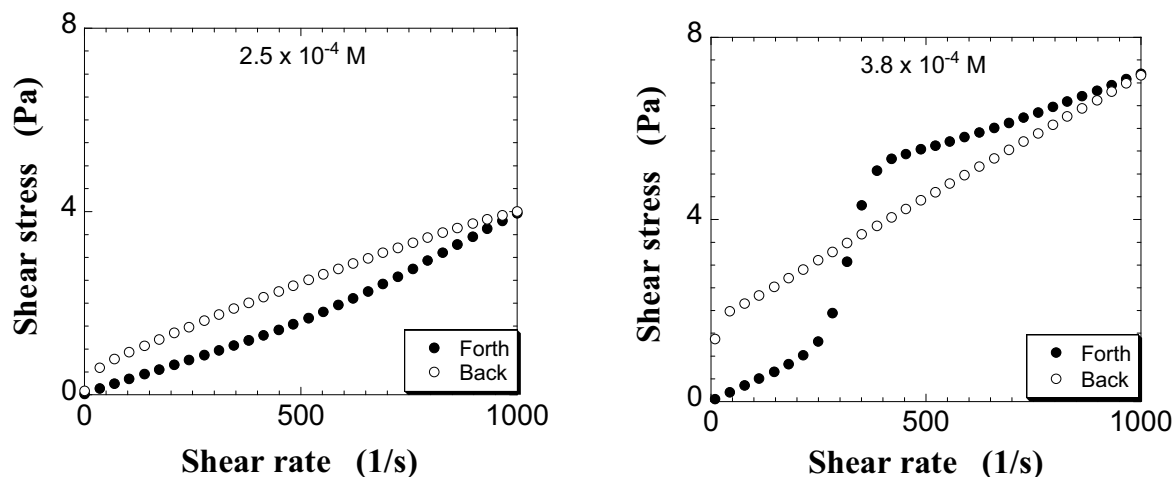


図 1. **C16TAC** 濃度が  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$  (左) と  $3.8 \times 10^{-4} \text{ M}$  (右) のコロイダルシリカのヒステリシス曲線。せん断速度を増加した場合のせん断応力は●で、減少した場合は○でそれぞれ示す。

2. 疎水シリカ ジオキサン中に分散した疎水性シリカペンション（シリカ濃度は 3.4 から 6.8 vol. %）のせん断応力は、 $0.3$  から  $30 \text{ s}^{-1}$  のせん断速度領域において不規則で持続的に振動し続けることが分かった。図 2 にその一例を示す。この振動は、せん断によってシリカ粒子の形成する凝集構造の一部が崩壊と再構築を繰り返しているために生じると考えられる。また、 $0.3 \text{ s}^{-1}$  より低いせん断速度でのせん断応力の時間変化にはオーバーシュートイングが、 $30 \text{ s}^{-1}$  よりかなり高いせん断速度ではアンダーシュートイングがそれぞれ観察された。定常流粘度とせん断速度とのプロットには、振動する領域でシア・シックニング挙動が観察された。一方、*n*-ヘキサデカンに分散した場合には、せん断応力に持続的な振動は一切観察されず、その定常流粘度とせん断速度とのプロットは典型的な擬塑性流動であった。

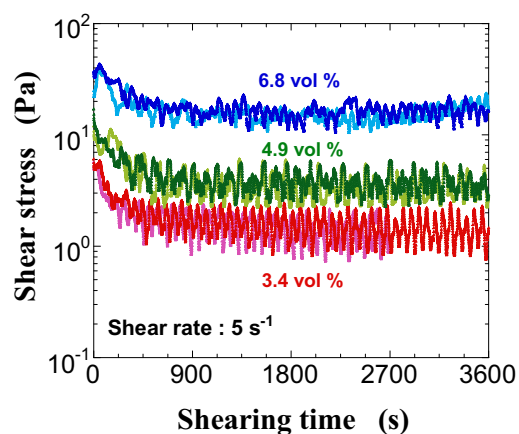


図 2. 3 種類のシリカサスペンションのせん断応力の時間変化。

#### 【参考文献】

- (1) H. Asai, A. Masuda, and M. Kawaguchi, *J. Colloid Interface Sci.*, **328**, 180 (2008).