

せん断流動誘起によるシリカサスペンションの凝集構造転移とそのレオロジー特性

三重大学大学院工学研究科・教授 川口 正美

シリカサスペンションとシリカサスペンションを乳化剤として調製した Pickering エマルションの分散安定性やレオロジー特性などについて検討した。ジオキサンに分散した疎水性シリカサスペンションの示すせん断応力の不規則で持続的振動について解析した。カチオン性界面活性剤を添加した負に帯電したコロイダルシリカのヒステリシス曲線及びせん断応力の時間変化（過渡現象）を求め、せん断流動誘起される構造転移の解明を試みた。水溶性高分子の吸着によって疎水性シリカを水に分散させたシリカサスペンションで調製したエマルションのレオロジー特性を水溶性高分子の吸着量に関連付けて検討した。

1. 疎水性シリカサスペンション

シラノール基を n -ヘキサデカンで修飾した疎水性シリカをジオキサンに分散したシリカサスペンションのせん断応力に、0.3 から 30 s^{-1} のせん断速度領域において図 1 に示すような不規則で持続的な振動が観察された。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 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が、 30 s^{-1} よりかなり高いせん断速度ではアンダーシュート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。この振動挙動がレオカオスであるか否かを判定するためにポアンカレ断面を描いたところ、その断面図は 1 点に収束するが、レオカオスであることを示唆するらせん状の軌跡ではなかった。また、振動するせん断応力の最近接のピーク値の時間幅の分布が狭いことから、この振動はカオス的ではないと結論した。

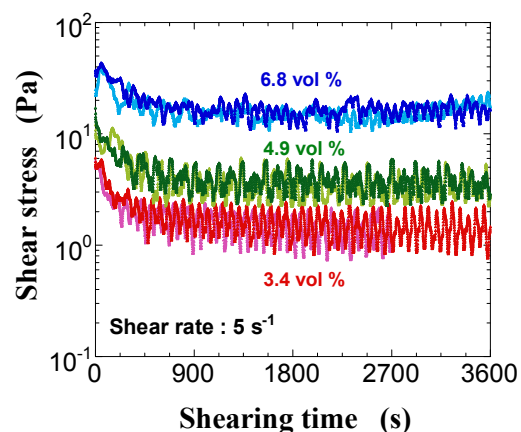


図 1. 3 種類のシリカサスペンションのせん断応力の時間変化。

2. コロイダルシリカ

カチオン性界面活性剤の n -ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド (C16TAC) を添加すると負に帯電したコロイダルシリカは、静電的な中和により凝結を起こすが、C16TAC 濃度が $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 以下 (C16TAC の CMC 濃度は $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$) ではゾルとして存在し、その流体力学的大きさは C16TAC 添加前のほぼ 2 倍程度で、シリカ濃度が 7vol.% 以下まで殆んど変化しないことが分かった。せん断速度を 1 から 1000 s^{-1} まで 5 分間で上昇させ、その後 5 分間で 1000 から 1 s^{-1} 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、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。また、せん断速度の上昇と下降のループを繰り返しても正のヒステリシスや交差するヒステリシスのそれぞれの上昇曲線と下降曲線の間隔は狭くなったが、一致することは無かった。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ところ、C16TAC 濃度が 10^{-4} 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が、C16TAC 濃度が高くなると、凝結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 (図 2) が観察された。せん断速度に関係なくほぼ同じ歪みでせん断応力が極大値を示すことが分かる。これは、せん断速度に関係なく、同じ歪みにおいて凝結した構造の再構成と崩壊が起きていることを示唆している。一方、定常状態の見かけ粘度とせん断速度のプロットは C16TAC 濃度に関係なく擬塑性流動挙動を示したが、C16TAC 濃度が高い場合には、低いせん断速度領域では定常値が得られなかった。

3. Pickeringエマルション

シラノール基をジメチルで修飾した疎水性シリカを水溶性高分子のポリ-N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) を吸着させ、PNIPAM の吸着量を制御した水に分散したシリカサスペンション (未吸着の PNIPAM は存在しない) でシリコンオイルを乳化して Pickering エマルションを調製した。PNIPAM の吸着量に関係なく、エマルションの型は油が水に乳化した O/W 型であった。

勾玉のように変形した液滴の数は PNIPAM の吸着量の増加と共に減少したが、親水性シリカを用いた場合に比べて、液滴径の減少割合は少ない。せん断応力と歪み曲線は、PNIPAM の吸着量に関係なくほぼ重なった。また、せん断流動下での液滴の変形あるいは流動をレオロジー測定と同時に観察したところ、降伏応力を与える臨界歪みまでは液滴には全く変化は観察されず、臨界歪みを越えると液滴が流れ始めることが明らかになった。但し、液滴の変形は観察されなかった。

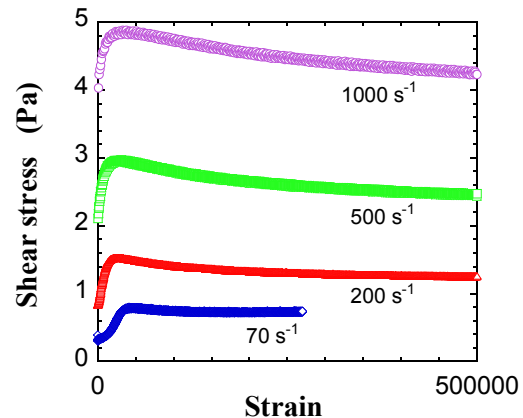


図 2. 7.0×10^{-4} M の C16TAC 存在下におけるシリカ濃度 5.7vol% のコロイドダルシリカのせん断応力の歪み依存性。

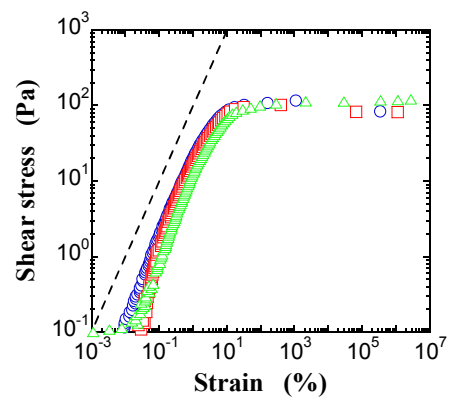


図 3. PNIPAM の吸着量を制御したサスペンション (丸、四角、三角の順に吸着量は増加) で調製した Pickering エマルションのせん断応力と歪みの関係。図中の破線の傾きは 1 である。