

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

1. 疎水性微粉末シリカを極性の異なる分散媒に懸濁したり、せん断力を変化したりしてシリカ粒子の凝集構造を制御したシリカサスペンションのせん断流動誘起によるシリカ粒子の凝集構造の転移とそのレオロジー挙動を解明することを初期の研究目標とした。しかしながら、せん断力を変化させ凝集構造を継続的に維持するシリカサスペンションの調製を試みたが、それは容易でなかった。つまり、分散媒とシリカ粒子との相互作用が主にシリカ粒子の凝集構造を支配していることが分かったので、実際の研究は、極性の異なる分散媒中のシリカサスペンションについて実施した。
2. シリカサスペンションの調製には、極性の異なる 3 種類の有機溶剤を分散媒に用い、シリカ濃度の変化や分子量の異なるポリスチレンの添加による枯渇作用がシリカ粒子の凝集構造あるいはシリカサスペンションのレオロジー挙動に及ぼす影響を検討したところ、以下のような研究成果が得られた。

2-1. 相図と定常流せん断応答

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極性の異なる 3 種類の有機溶剤の n -ヘキサデカン (n -D)、トルエン (T)、ジオキサン (D) に分散したシリカサスペンションの相図は、溶剤によって変化した。すなわち、 n -D の場合にはゾル状態の、T の場合はゾル、プレゲル、ゲル状態の、D の場合はプレゲルとゲル状態のシリカサスペンションがそれぞれ得られた。T および D にはポリスチレン (PS) は溶けるが、PS はこれら溶剤からシリカ粒子に吸着しないので、枯渇作用の影響を検討できるので、分子量が 2.5×10^3 と 1110×10^3 の PS を $0.05\text{g}/100\text{mL}$ の濃度になるように添加した。 n -D に分散したシリカサスペンションの任意のせん断速度におけるせん断応力は、シリカ濃度に殆んど関係なく時間の増加に伴い直ぐに定常状態に達し、定常状態のせん断応力とせん断速度のプロットは擬塑性流動を示した。D に分散したシリカサスペンションは、その相状態に関係なく、せん断速度が 0.3 から 30s^{-1} では、せん断応力に不規則で持続的な振動が観察された。これは、せん断によってシリカ粒子のフラクタル的な凝集構造の一部が崩壊と再構築を繰り返していることを示唆している。この振動がレオカオスか否かをポアンカレ断面等で判定したところ、カオス的でないことが分かった。¹⁾ また、 0.3s^{-1} より低いせん断速度ではオーバーシュートが、 30s^{-1} よ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のプロットのシア・シックニングはせん断応力が振動する領域に観察された。T に分散したプレゲルおよびゲル状態のシリカサスペンションにもせん断応力に不規則で持続的な振動が観察されたが、その振幅は D の場合に比べて小さく、定常流粘度にはシア・シックニングは観察されなかった。PS を添加した場合のシリカサスペンションの定常流せん断下での応答は、PS の存在しない場合とほとんど同じであった。これは、枯渇作用が弱いためであろう。 n -D と D に分散したシリカサスペンションのせん断流動下での中性子散乱実験から得られた。

散乱強度とせん断速度のプロット（図 1）に、せん断応力に不規則で持続的な振動が観察されたせん断速度領域において散乱強度の増加が見られるのは、シリカ粒子のフラクタル的な凝集構造がせん断によって部分的に崩壊・再構築を繰り返しているために、見かけ上散乱体の数が増加していると考えられる。

2-2. 応力 - ひずみ曲線

定常流流れのシリカサスペンションの応答では、枯渇作用の効果は殆んど観察されないことが分かったので、シリカサスペンションのフラクタル的な凝集構造を壊さずに、線形応答を示す低いひずみ領域を含む応力 - ひずみ曲線と動的粘弾性のひずみ依存性を測定した。両者の結果は同じであるが、ここでは、後者に比べ広いひずみ領域（特に高いひずみ領域）をカバーできる応力 - ひずみ曲線を中心に述べる。T に分散したシリカサスペンションは広いシリカ濃度範囲に渡って安定であるために、D に分散した場合に比べ特異的な応力 - ひずみ曲線が観察された。つまり、ゾル状態にあるシリカサスペンションの応力 - ひずみ曲線には降伏応力は一切観察されなかったが、図 2 に示すようにプレゲル状態にあるシリカの体積分率が 0.08 のシリカサスペンションには降伏応力が、シリカの体積分率が 0.09 と 0.11 のゲル状態にあるシリカサスペンションには 2 つの降伏応力が、それぞれ観察される。また、二つの降伏応力の値はシリカ濃度の増加に伴い増加することが分かる。さらに、降伏応力を与えるひずみを臨界ひずみと定義すると、低い降伏応力の臨界ひずみはシリカ濃度の増加に伴い低下するが、高い降伏応力の臨界ひずみはシリカ濃度に関係なくほぼ等しいことが分かる。ゲル状態をフラクタル的な凝集構造が繋がっている会合構造と考えるならば、低い降伏応力では会合構造の一部が崩壊し、高い降伏応力ではフラクタル的な凝集構造単位まで壊れると予想される。PS 添加による枯渇作用によって応力 - ひずみ曲線の降伏応力の値は大きくなり、そのシフト量は低分子量の PS のほうが大きくなった。このことは、枯渇作用、つまり浸透圧による凝集力は高分子濃度が等しければ低分子量の高分子ほど大きくなることに対応している。

<参考文献>

- 1) M. Ando and M. Kawaguchi, "Shear Induced Changes in Rheological Responses and Neutron Scattering Properties of Hydrophobic Silica Suspensions at Low Silica Concentrations", J. Dispersion Sci. Technology, in press.

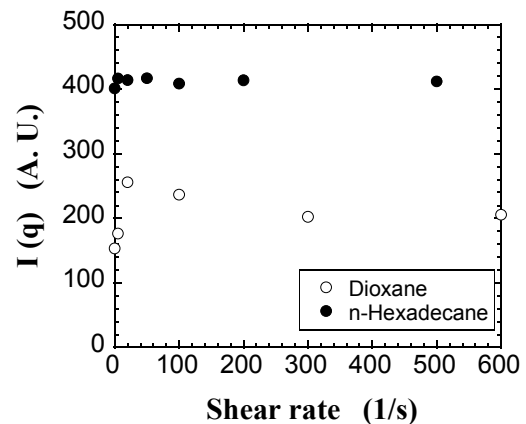


図 1. $\phi = 0.0493$ のシリカサスペンションの散乱ベクトルが 0.1 nm^{-1} における中性子散乱強度とせん断速度の関係

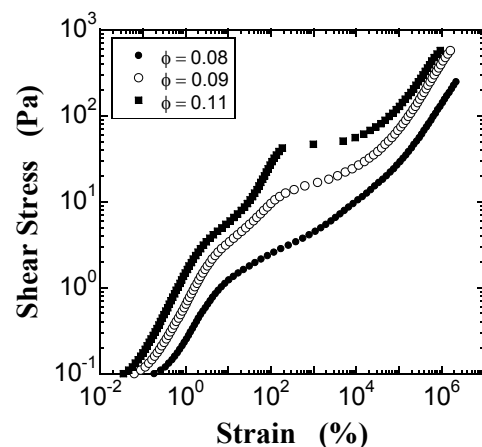


図 2. トルエン中に分散したシリカサスペンションの応力 - ひずみ曲線