

湿式シリカーベンジリアルアルコール サスペンションのレオロジー

平成 27 年度修士論文

三重大学大学院工学研究科

分子素材工学専攻

有機素材化学研究室

林保菜美

目次

第 1 章 緒言	1
第 2 章 実験	
2.1 試料と試薬	2
2.2 装置	4
2.3 サスペンションの調製	4
2.4 サスペンションの相図	5
2.5 レオロジー測定	6
2.5.1 定常流粘性率測定	6
2.5.2 周波数依存性測定	6
2.5.3 線形安定領域測定	6
第 3 章 結果と考察	
3.1 サスペンションの相図	7
3.2 レオロジー測定	7
3.2.1 定常流粘性率測定	7
3.2.1-1 セン断応力の時間変化	7
3.2.1-2 流動曲線	24
3.2.1-3 ベキ乗数の式	28
3.2.1-4 Krieger Dougherty 式	32
3.2.2 線形安定領域測定	36
3.2.3 フラクタルゲルモデル	40
3.2.4 周波数依存性測定	42
第 4 章 総括	48
参考文献	49
謝辞	50

第 1 章 諸言

サスペンションとは、液体に固体粒子を懸濁させたものであり、塗料、化粧品、など様々な工業製品に幅広く用いられている。

湿式シリカは沈降(沈殿)法とゲル法シリカに類別されるが、一般的にケイ酸と鉍酸(通常は硫酸)の中和反応よりシリカが合成される。[1]湿式シリカとしての特徴は、シリカ表面には、シラノール基が存在し、水と良い分散性を示す。

湿式シリカの表面シラノール基数は、乾式シリカの約 2 倍である。

乾式シリカは溶媒中で凝集構造を形成し、その構造は比較的強いことが知られている。製品の原料として加工する際には、用途に応じたレオロジーの制御が必要である。そのため国内外問わず研究はなされてきた。

以前には、乾式シリカを分散質に用いたサスペンションのレオロジー研究は行われてきた[2,3,4,5,6]。疎水性乾式シリカに関して、表面処理剤に対し分散媒の溶解性が良いサスペンションを調製した場合、シリカはより密にパッキングすることがわかった。また、親水性湿式シリサスペンションの場合より、少ないシリカでパッキングすることがわかった。

しかし、湿式シリカを分散質に用いたレオロジー研究は数少ない。

本研究では、湿式シリカとシリカの表面シラノール基を一部疎水化された湿式シリカを用い、有機溶媒であるベンジルアルコールに懸濁させたサスペンションを調製し、粘弾性の変化からレオロジー挙動を検討したので報告する。

第 2 章 実験

2.1 試料と試薬

サスペンションの分散質に東ソー・シリカ株式会社製の親水性湿式シリカ (Nipsil SS-115 原粉) と 2 種類の疎水性湿式シリカ (Nipsil SS-115、Nipsil SS-10) を用いた。シリカの物性値は、Table 1 に示す。

Table 1 Nipsil SS-115 原粉、Nipsil SS-10、Nipsil SS-115 の物性

		Nipsil SS-115 原粉	Nipsil SS-10	Nipsil SS-115
一次粒子径(概 算)	nm	19	20	20
DBA 吸着量 (※1)	mmol/kg	-	0	0
M 値(※2)	%	-	65	70
pH	4% Susp.	10.7	11.5	11.5
BET	m ² /g	155	-	-

※1 DBA 吸着量・・・シリカのジ-n-ブチルアミン(以下 DBA とする)の吸着量は疎水性の度合をあらわすものである。

通常、シリカはその表面上に多量のシラノール基が存在して、親水性を示す事が知られている。このため、疎水性に表面処理されたシリカに残存するシラノール基に、このジ-n-ブチルアミンが結合することから、シリカの疎水性の度合を知る手段として利用できる。

DBA 吸着量測定法

①乾燥試料 250mg を精秤し、これに 50ml の N/500-ジ-n-ブチルアミン溶液(石油ベンジル溶媒)を加え、20℃で約 2 時間放置(吸着)する。

②この上澄液 25ml にクロロホルム 5ml、指示薬(クリスタルバイオレット)2～3 滴を加え、紫色は青色に変わるまで N/100- 過塩素酸溶液(無水酢酸溶液)で滴定し、この時の滴定値を Aml とする。

③別にブランク実験の滴定値を Bml とし、式(1)によって DBA 吸着量を算出す

る。

$$\text{DBA 吸着量}(\text{m} \cdot \text{mol/kg}) = ※80(\text{B}-\text{A})f \quad (1)$$

ここで、 f は $\text{N}/100$ -過塩素酸溶液の力価である。

$$※80 = 0.01\text{mol}/1000\text{mlHClO}_4 \times 50\text{ml}/25\text{ml} \times 1000\text{g}/0.25\text{g}$$

$$0.08\text{mol/kg} \quad 0.08 \times 1000 = 80\text{m} \cdot \text{mol/kg}$$

※2 M 値・・・疎水化の度合を知る方法である。

メタノールの混合水溶液に処理が湿潤しはじめるメタノールの容量％で表示される濃度である。値が高い程、疎水性が高いと言える。

メタノールの濃度を 5 溶液％の間隔で変化させた水との混合水溶液を調製し、これを容積 10ml の試験管に 5ml 入れる。次いで供試粉体を 0.1～0.2g 入れ、振り混ぜ静置後観察し、粉体が懸濁する最小メタノールの濃度を知り、これを M 値とする。

分散媒はベンジルアルコール(精密分析用、和光純薬株式会社)を用いた。その物性値は Table 2 に示す。

Table 2 分散媒に用いたベンジルアルコール物性

分散媒名	沸点(℃)	密度(g/mL)	粘度(mPa・s)	屈折率
ベンジル アルコール	205	1.041	5.687	1.538

2.2 装置

- (1)真空定温乾燥機(ヤマト科学株式会社製)
- (2)高速脱泡機 HM-500(キーエンス社製)
 - 攪拌モード(自転：800rpm、公転：2000rpm)
 - 脱泡モード(自転：60rpm、公転：2200rpm)
- (3) レオメーター MCR-300(Paar Physica 社製)
- (4)タッチミキサー(ヤマト科学社製)

2.3 サスペンションの調製

真空乾燥したシリカを 150mL ポリ容器に量り、各体積分率になるようベンジルアルコールを加えた。この時、シリカとベンジルアルコールの全量は 15mL とした。量りとった後、高速脱泡機を用い、攪拌モード 6 分、脱泡モード 3 分を行い、容器壁面に付着したシリカをタッチミキサーにて取り込み、再度、攪拌モード 6 分、脱泡モード 3 分を行った。

2.4 サスペンションの相図

サスペンション調製後の状態を目視観察から下記 a から c に示すような「ゾル」「プレゲル」「ゲル」の 3 つの相に分け、相図を作成した。Fig. 1 には、疎水性 Nipsil SS-115 と疎水性 Nipsil SS-10 と親水性 Nipsil SS-115 原粉のサスペンション調製直後(攪拌脱泡終了時から 1 時間後)の状態を示した。

- a.ゾル：シリカ粒子が分散媒中に均一に分散しており、ポリ容器を傾けた際に流動し、シリカ粒子の凝集物が確認できない状態。
- b.プレゲル：ポリ容器を傾けると流動するが、ゲル状の凝集物が確認できる状態。
- c.ゲル：ポリ容器を傾けた際に流動性がなく固体的であり、ゲル中に含まれる分散媒の一部が外に染みだしていない状態。

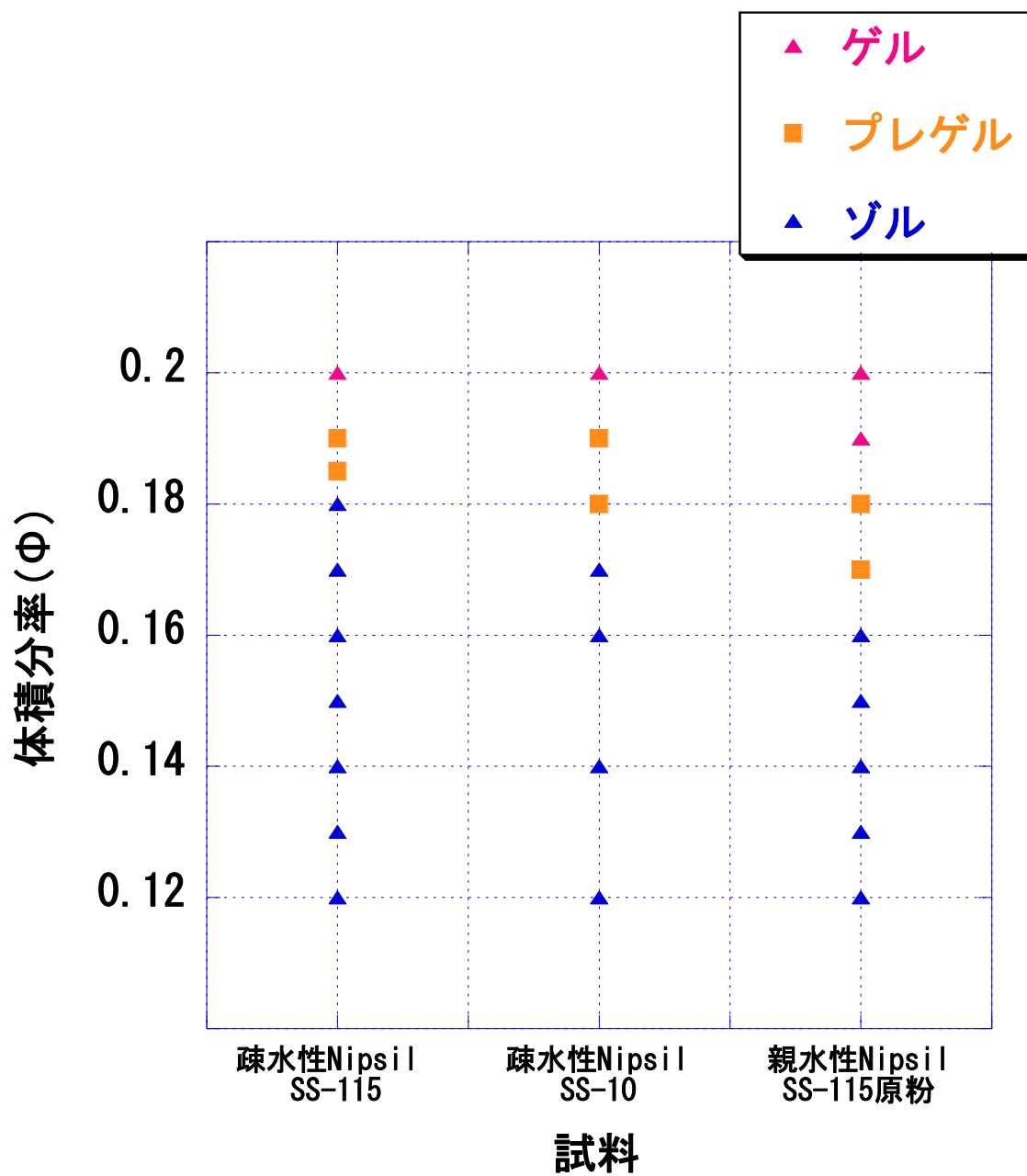


Fig. 1 疎水性(Nipsil SS-115 と Nipsil SS-10)と親水性 SS-115 原粉サスペンションの相図

2.5 レオロジー測定

レオロジー測定は、MCR-300を用い、定常流粘性率測定、動的粘弾性測定(線形安定領域測定・周波数依存測定)を行った。サンプルは調製直後(1時間)のものを測定に用いた。装置の測定条件は、温度 $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、Gap 0.05mm 。測定治具に、コーンプレートCP25-1(コーン径： 25mm 、コーン角： 1°)、下プレートには格子プレートを用いた。

2.5.1 定常流粘性率測定

測定において、サンプルであるサスペンションの状態を測定毎に同じにするためプレシエアをせん断速度 $1000(1/\text{s})$ 、時間 $1500(\text{s})$ かけた。プレシエア後に直後から任意のせん断速度で測定を行った。測定のせん断速度は 0.1 、 0.3 、 0.6 、 1 、 3 、 10 、 20 、 30 、 50 、 100 、 500 、 $1000(1/\text{s})$ と変化した。ただし、せん断速度を変化させる測定毎にプレートとコーンを洗浄した。測定はせん断応力の値が時間経過によって変化しなくなるまで行い、定常値とした。

2.5.2 線形安定領域測定

プレゲルとゲル状態のサスペンションに、一定の角周波数 0.5rad/s においてひずみ 0.1 - 1000% を加え、貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' を求めた。

2.5.3 周波数依存測定

プレゲルとゲル状態のサスペンションに線形領域にある一定のひずみ 1% を、角周波数 0.01 - 1000rad/s を加え、 G' および G'' を求めた。

第3章.結果と考察

3.1 サスペンションの相図

Fig. 1 の結果より、疎水度の高い疎水性 Nipsil SS-115 のほうが疎水性 Nipsil SS-10 に比べてゲル化する体積分率が高く、より多くのシリカを充填できることがわかる。また、疎水性 Nipsil SS-10 は親水性 Nipsil SS-115 原粉よりゲル化する体積分率が高いことから、疎水度が高いほど溶媒中にシリカを多く充填できることがわかる。

また、以前に報告された疎水性乾式シリカ(ヒュームドシリカ)をベンジルアルコールに分散させたサスペンションの系[2]では、およそ $\Phi = 0.04$ からゲル化している。本研究で用いた湿式シリカでは $\Phi = 0.18$ からゲル化がはじまっており、乾式シリカに比べゲル化するまでに多くのシリカを充填できることがわかる。これは、湿式シリカ表面のシラノール基数が乾式シリカの場合に比べて約二倍と多いためと考えられる。

3.2 レオロジー測定

3.2.1 定常流粘性率測定

3.2.1-1 セン断応力の過渡的挙動

サスペンションに、一定のせん断で前処理すること(プレシェア)により均一な状態でサスペンションを評価した。プレシェア後のせん断速度の違いによる、時間経過に伴うせん断応力の変化、すなわちせん断応力の過渡的挙動を Fig. 2 から Fig. 17 に示す。シリカの種類に関係なくせん断速度が高くなると、せん断応力の値も高くなることがわかる。

また、親水性 SS-115 原粉は、ゾル状態でも応力の値は不安定で評価できないことがわかった。これは、粒子の表面シラノール基同士が結合し、大きな凝集体をつくるために均一なサスペンションが調製できていない可能性がある。これ以降、本研究では親水性シリカを評価することは難しいので評価しない。

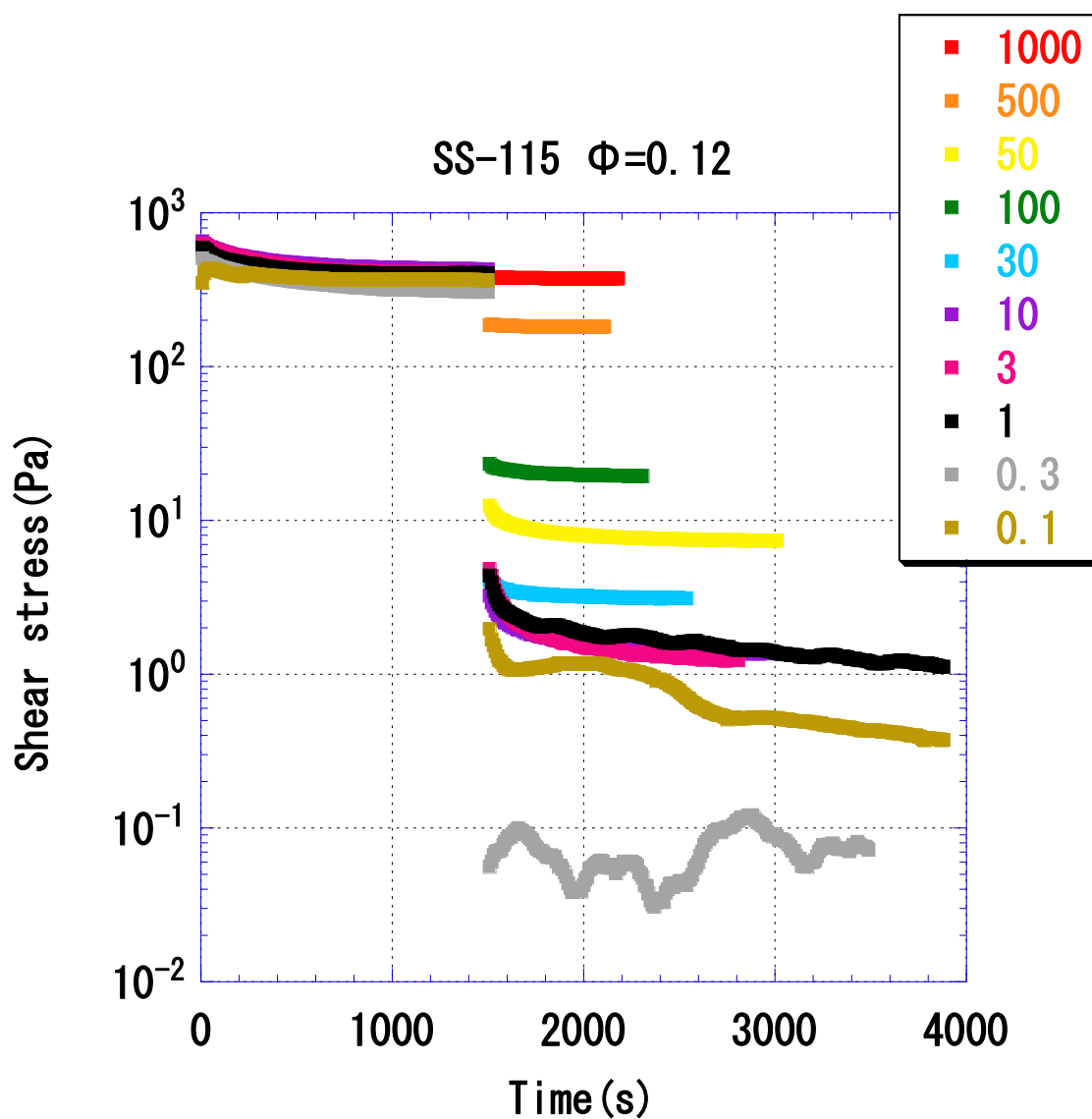


Fig. 2 Nipsil SS-115 シリカサスペンション(シリカ体積分率 $\Phi=0.12$)の異なるせん断速度におけるせん断応力の過渡的挙動

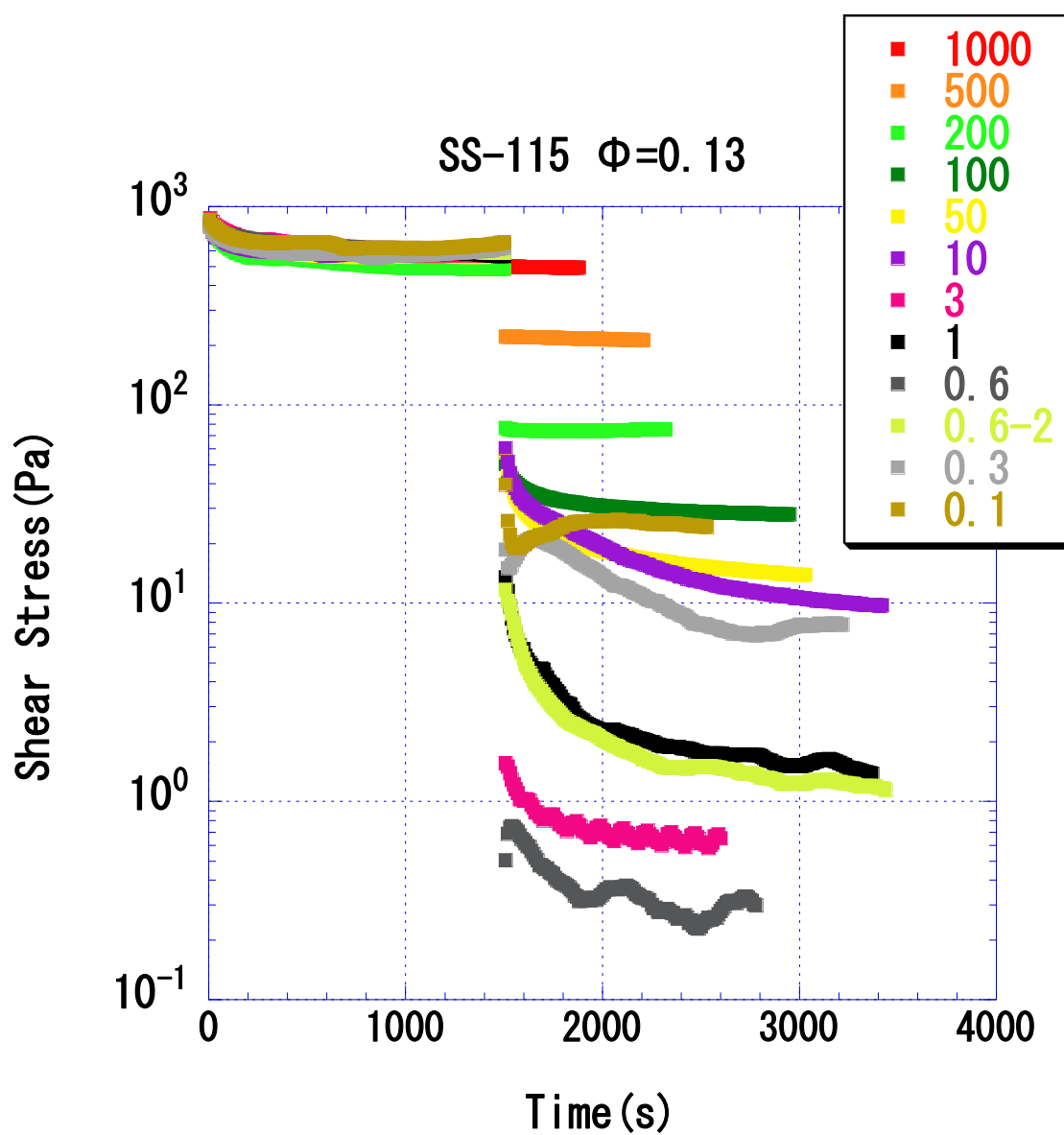


Fig.3 Nipsil SS-115 シリカサスペンション(シリカ体積分率 $\Phi=0.13$)の異なるせん断速度におけるせん断応力の時間変化プロット

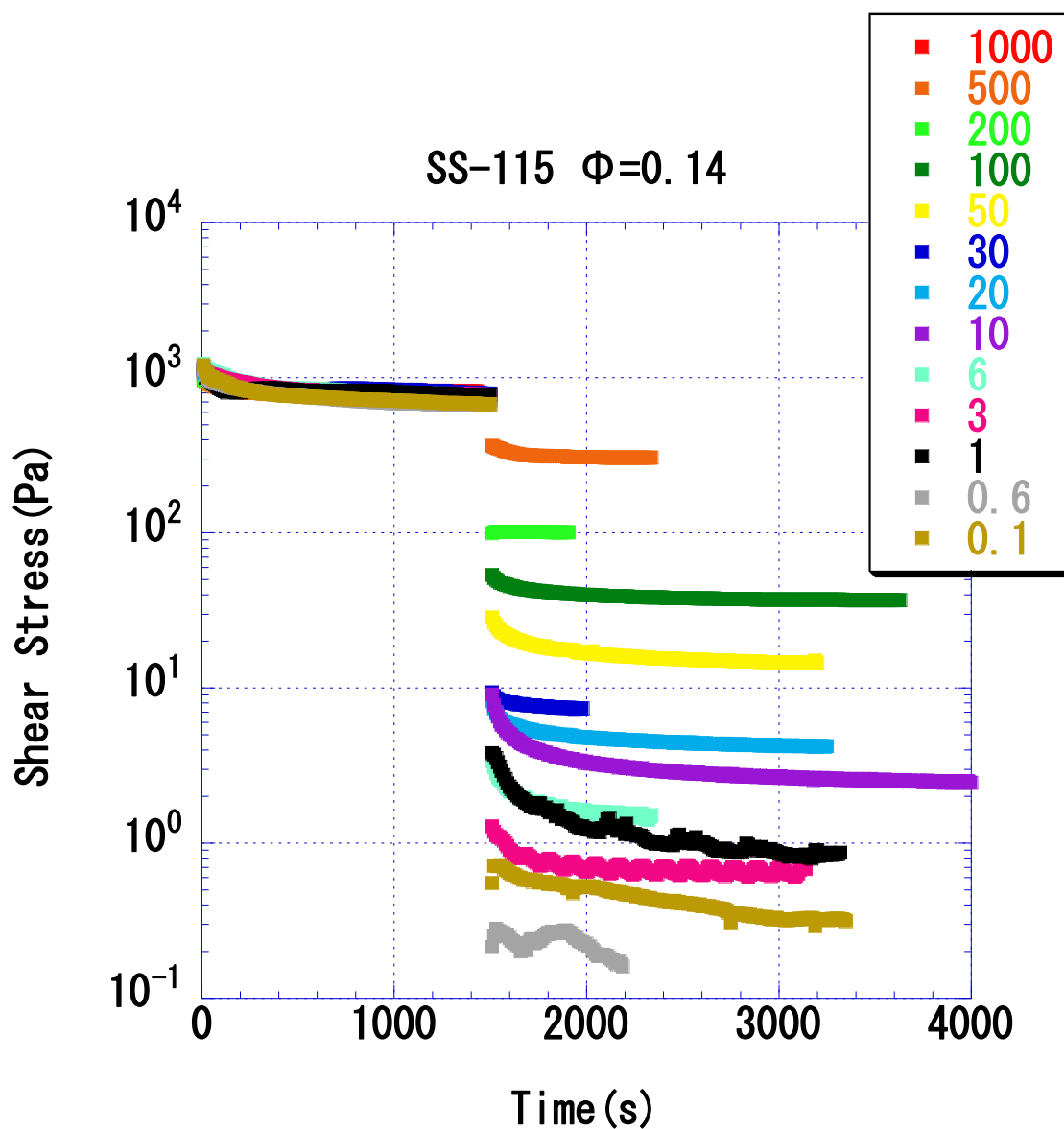


Fig.4 Nipsil SS-115 シリカサスペンション(シリカ体積分率 $\Phi=0.14$)の異なるせん断速度におけるせん断応力の時間変化プロット

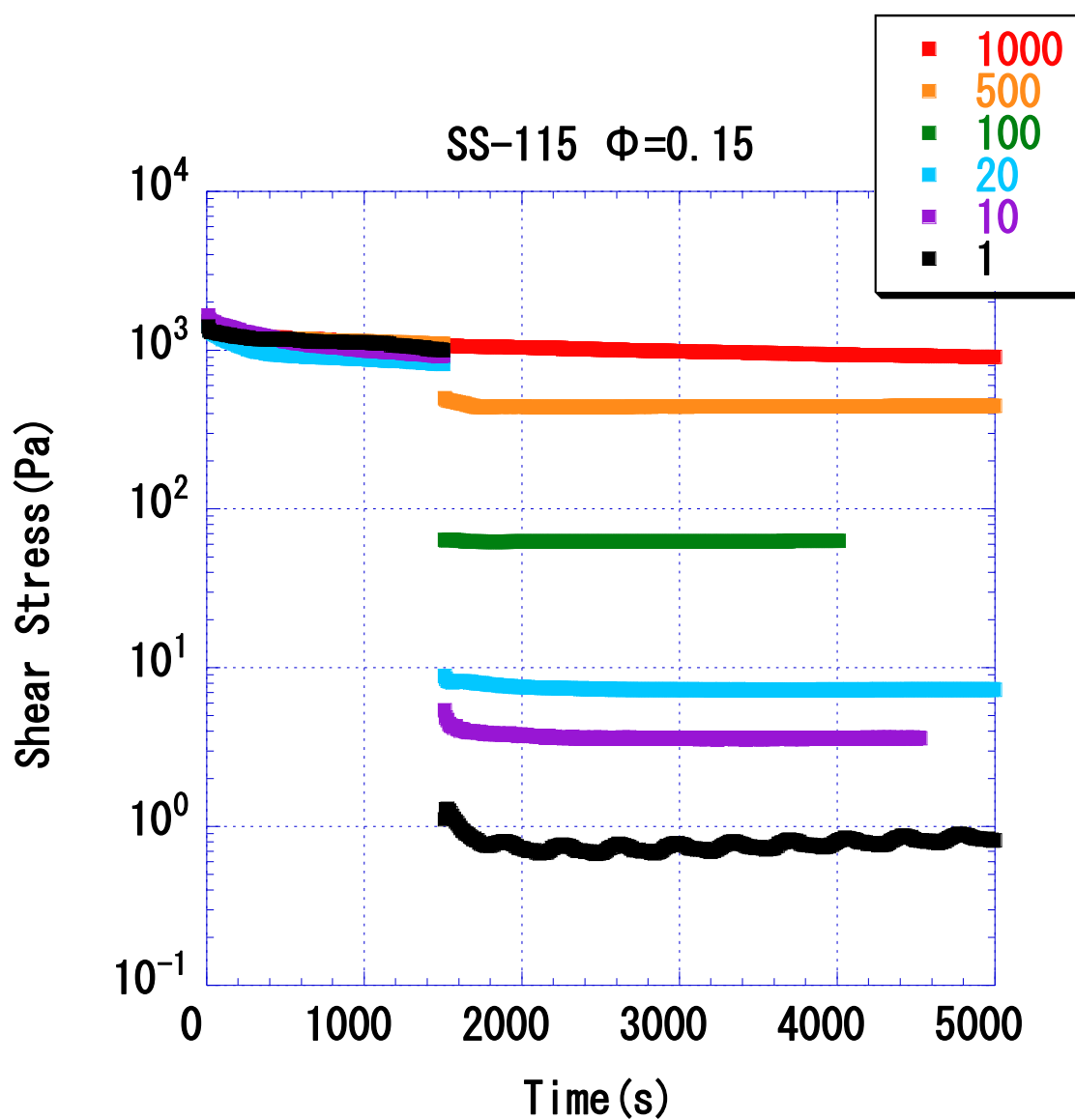


Fig. 5 Nipsil SS-115 シリカサスペンション(シリカ体積分率 $\Phi=0.15$)の異なるせん断速度におけるせん断応力の過渡的挙動

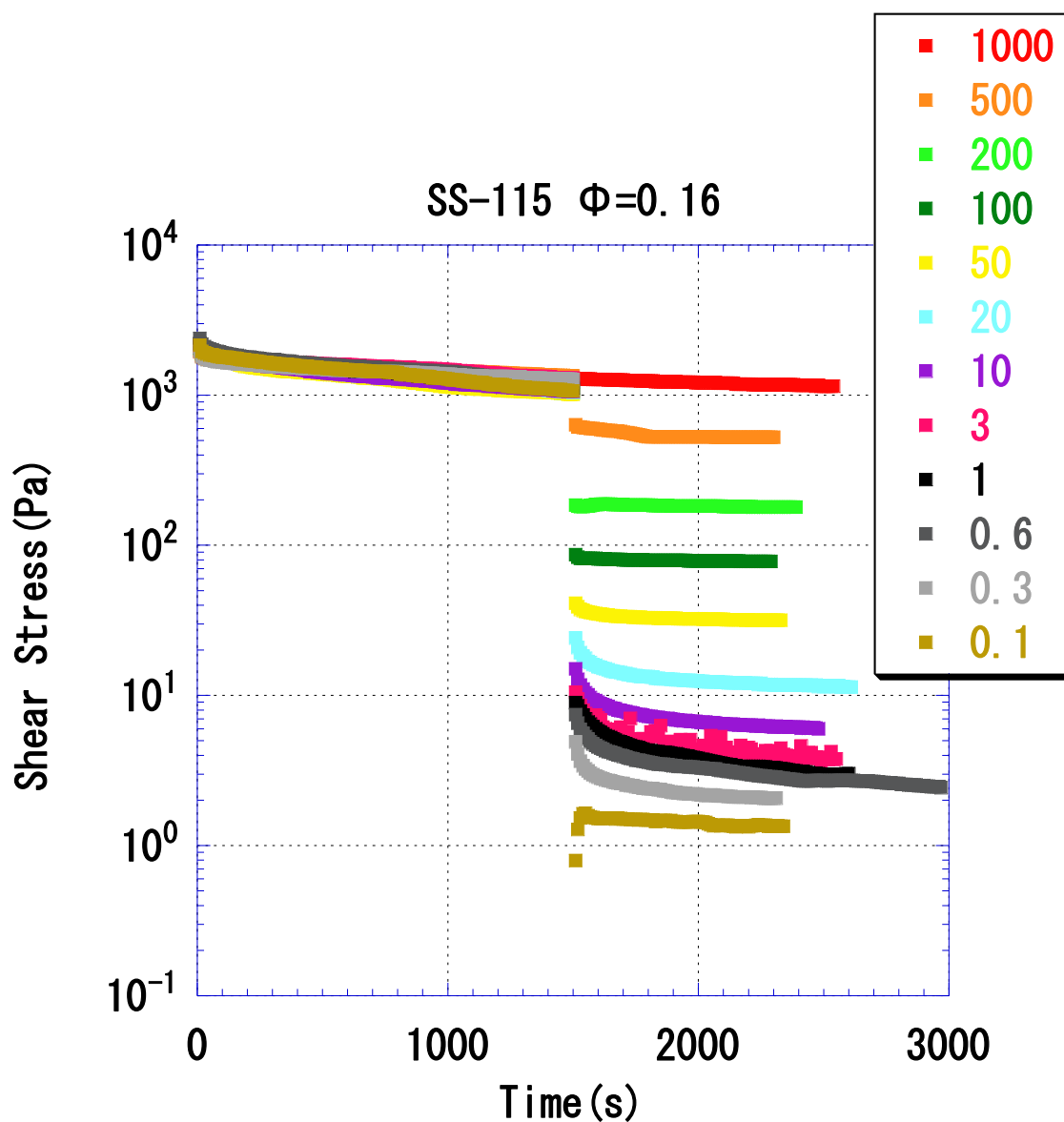


Fig. 6 Nipsil SS-115 シリカサスペンション(シリカ体積分率 $\Phi=0.16$)の異なるせん断速度におけるせん断応力の過渡的挙動

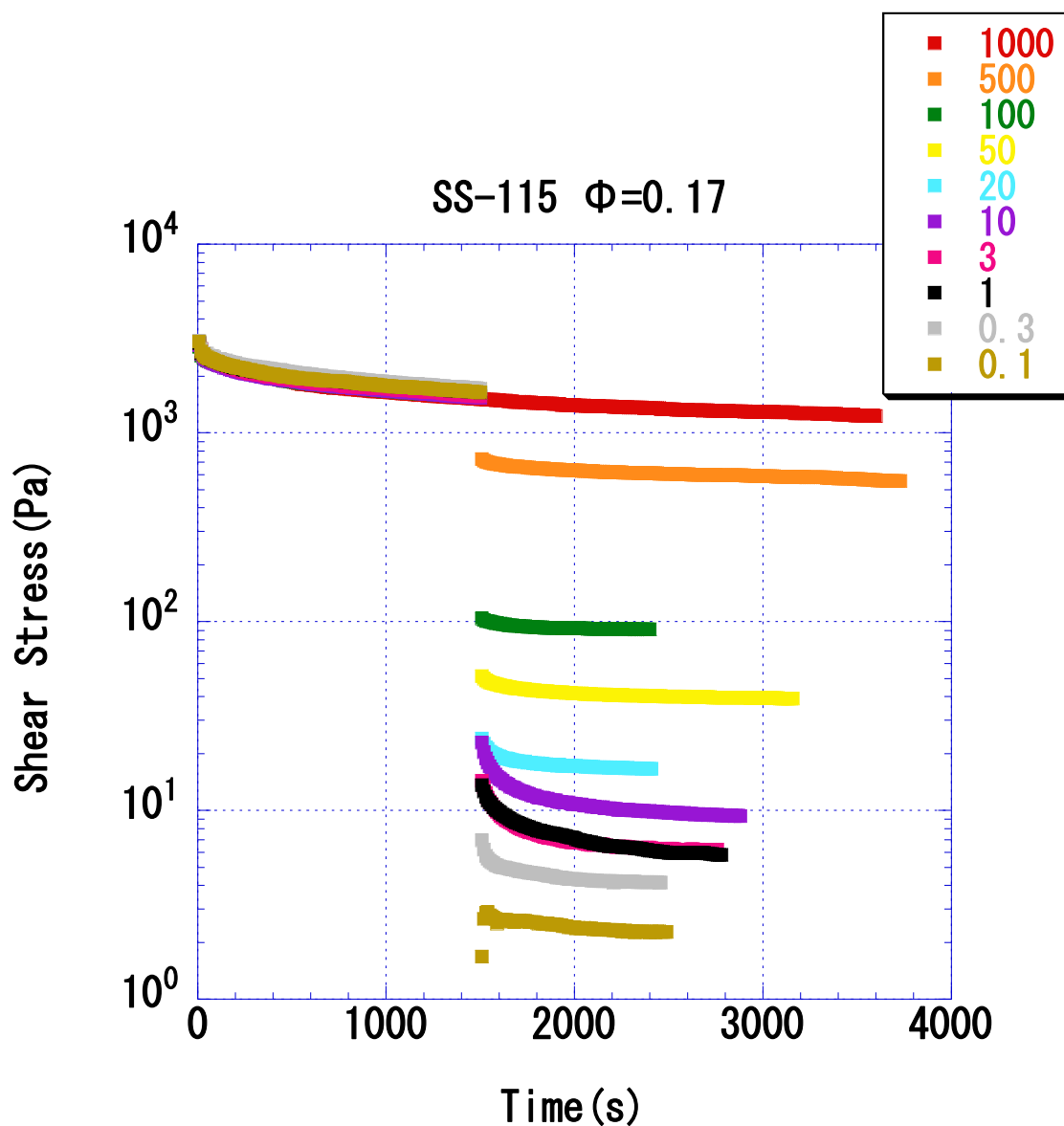


Fig. 7 Nipsil SS-115 シリカサスペンション(シリカ体積分率 $\Phi=0.17$)の異なるせん断速度におけるせん断応力の過渡的挙動

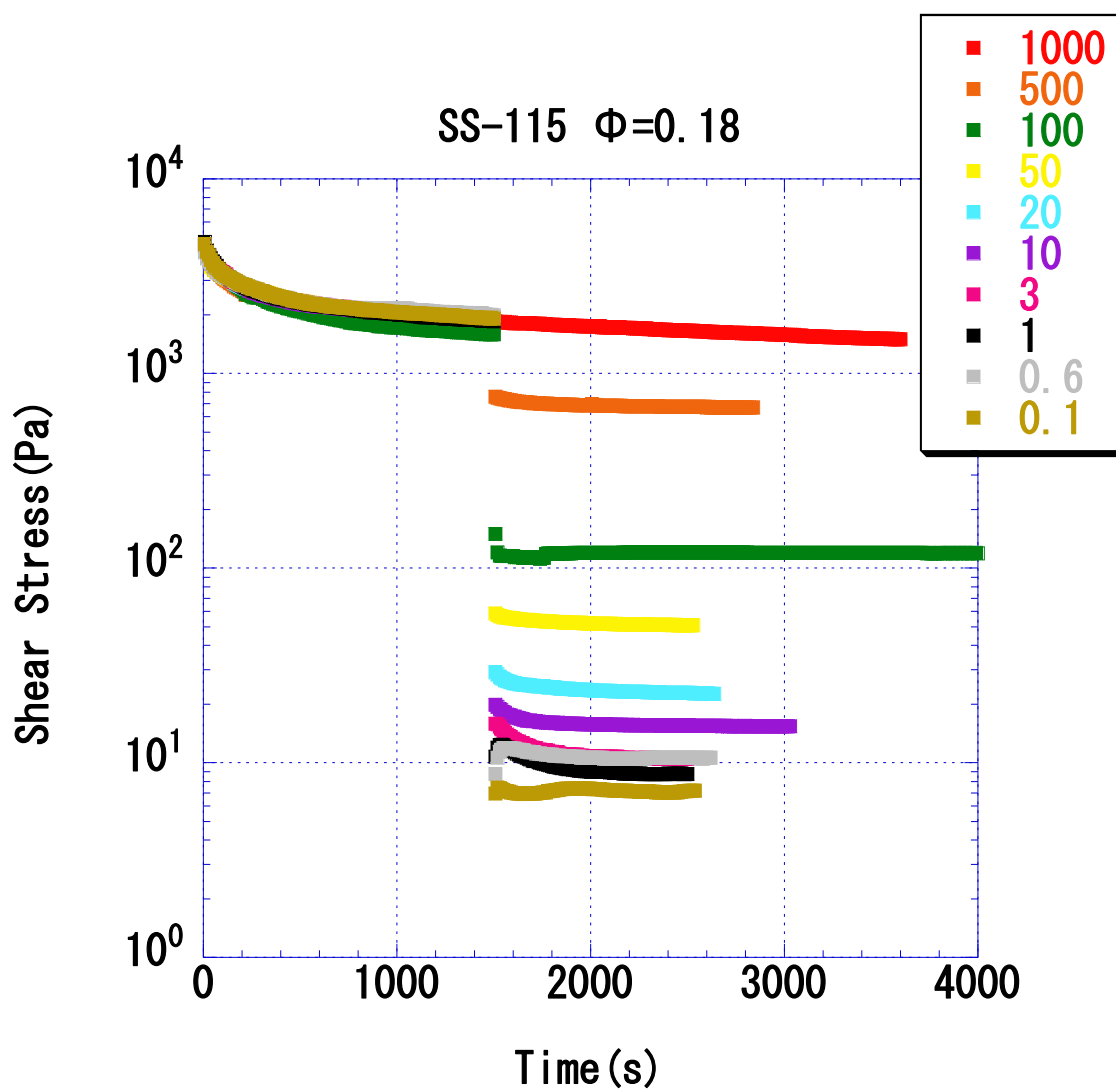


Fig. 8 Nipsil SS-115 シリカサスペンション(シリカ体積分率 $\Phi=0.18$)の異なるせん断速度におけるせん断応力の過渡的挙動

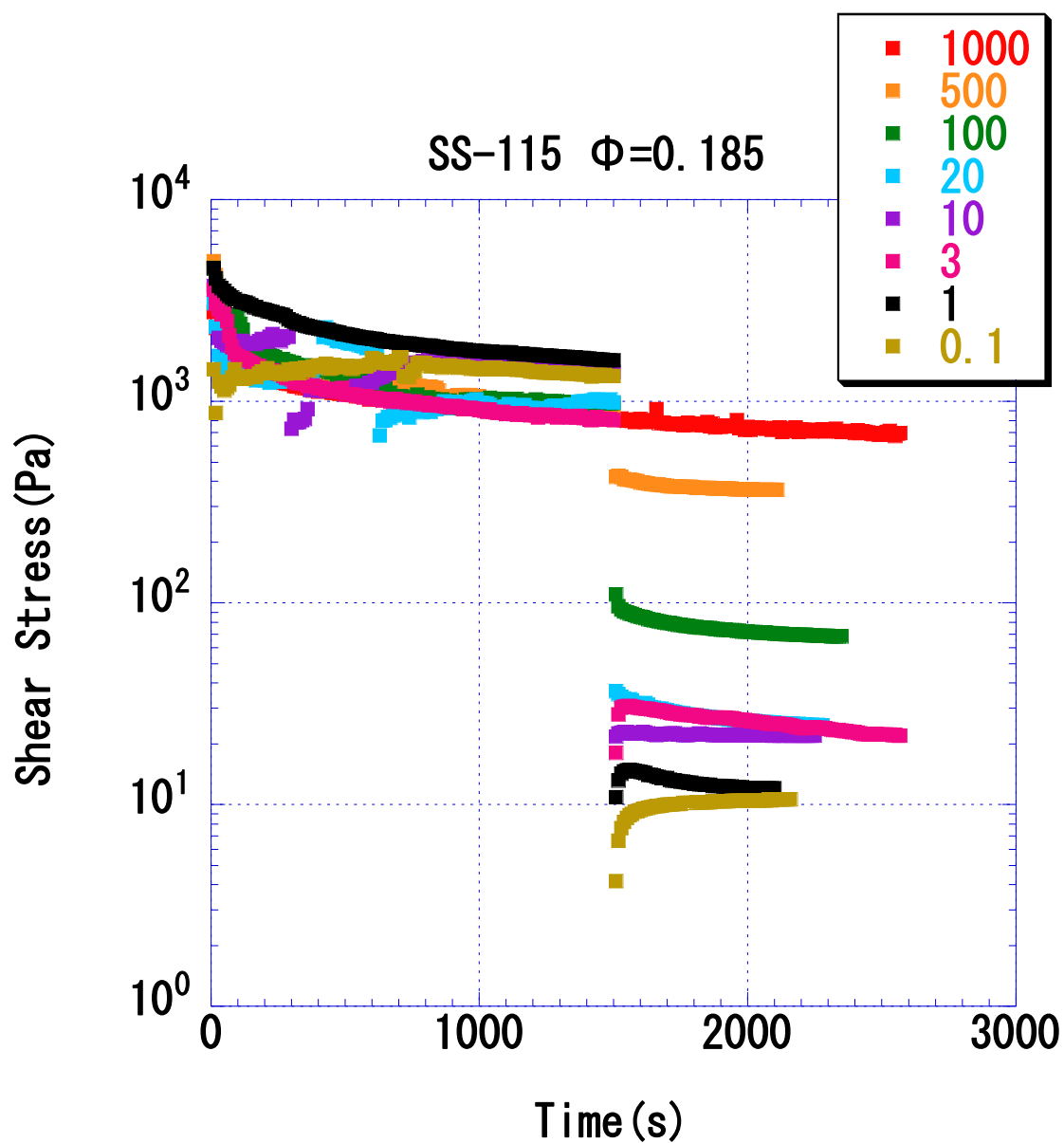


Fig. 9 Nipsil SS-115 シリカサスペンション(シリカ体積分率 $\Phi=0.185$)の異なるせん断速度におけるせん断応力の過渡的挙動

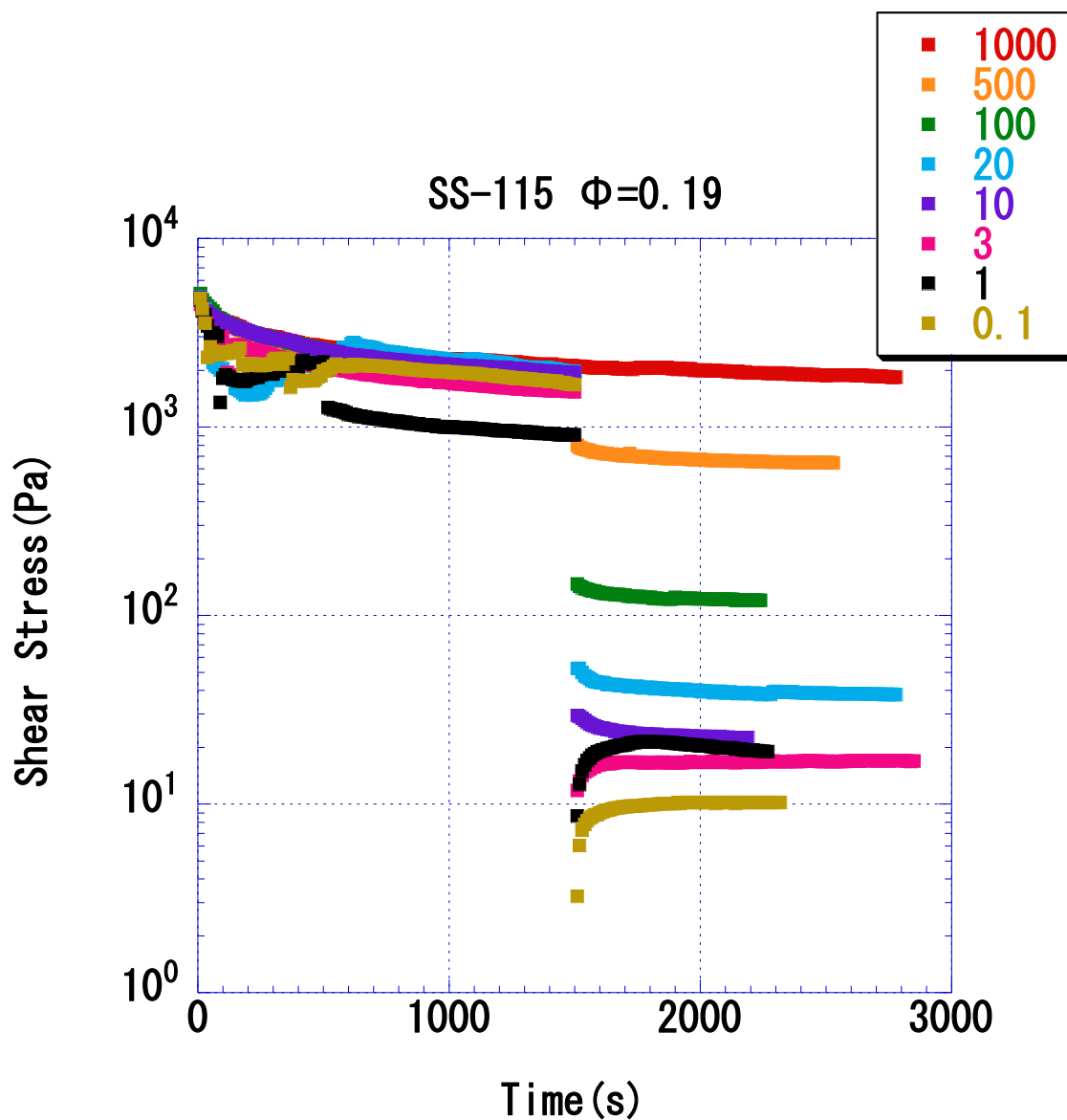


Fig. 10 Nipsil SS-115 シリカサスペンション(シリカ体積分率 $\Phi = 0.19$)の異なるせん断速度におけるせん断応力の過渡的挙動

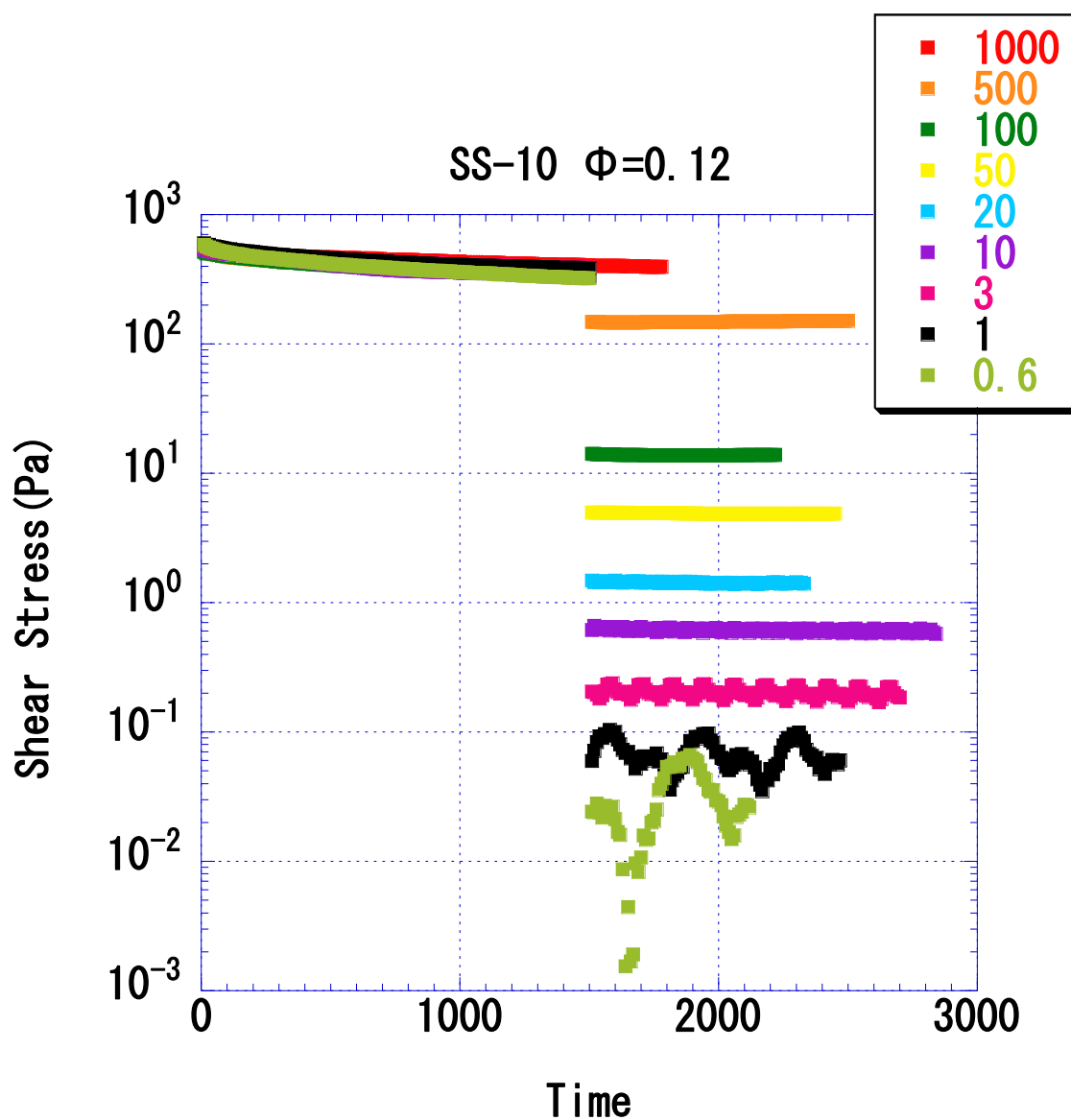


Fig. 11 Nipsil SS-10 シリカサスペンション(シリカ体積分率 $\Phi=0.12$)の異なるせん断速度におけるせん断応力の過渡的挙動

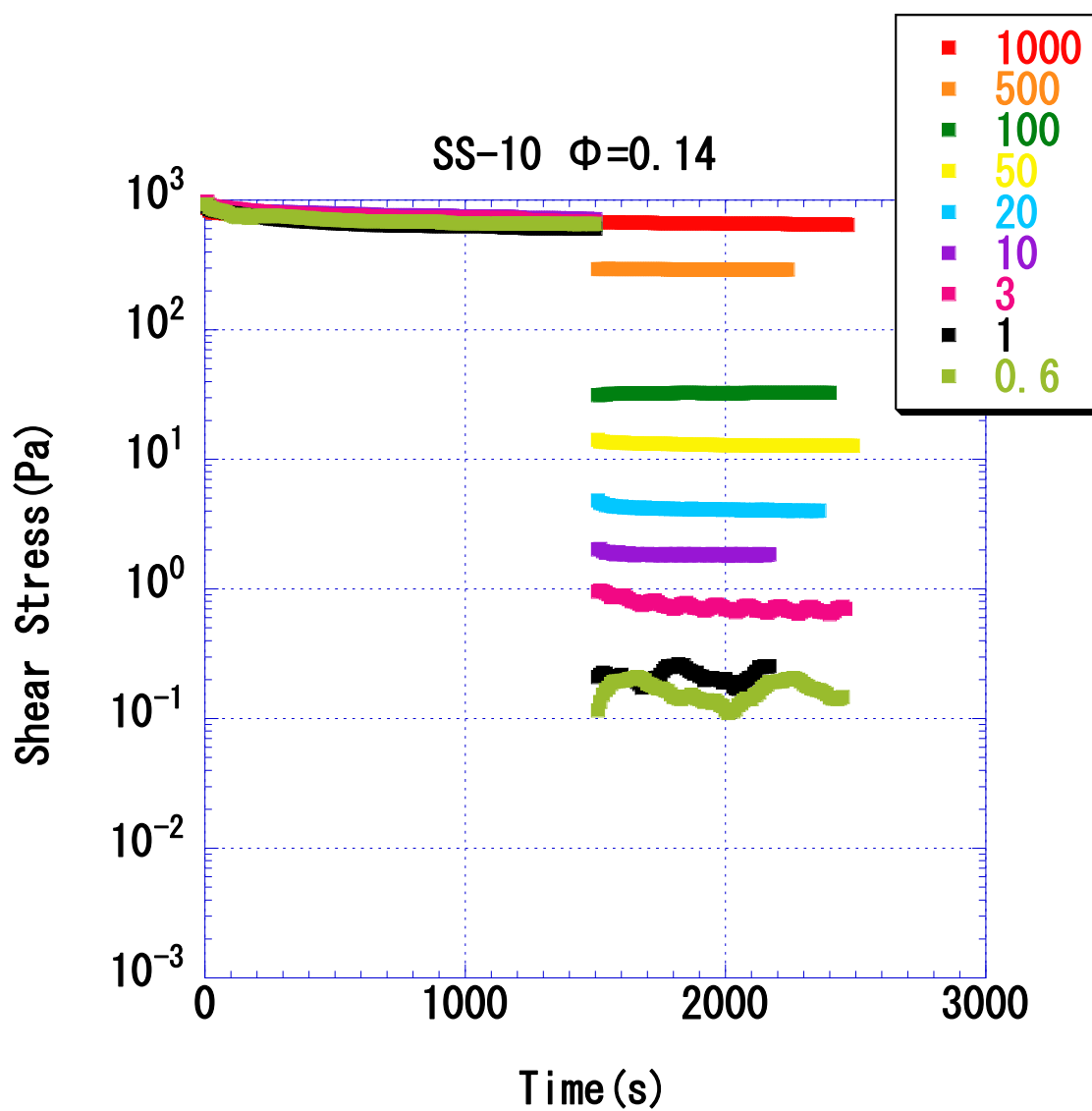


Fig. 12 Nipsil SS-10 シリカサスペンション(シリカ体積分率 $\Phi=0.14$)の異なるせん断速度におけるせん断応力の過渡的挙動

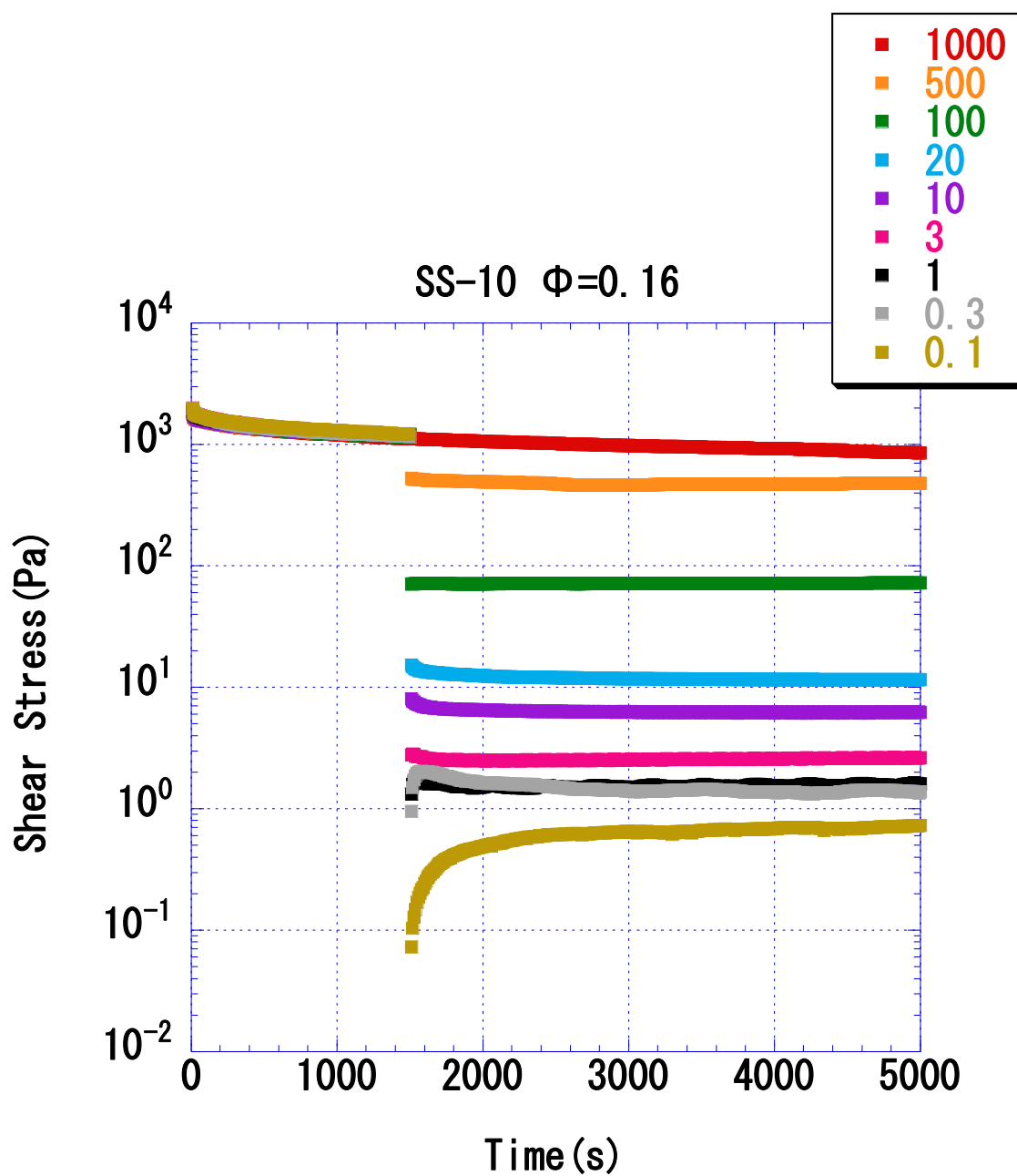


Fig. 13 Nipsil SS-10 シリカサスペンション(シリカ体積分率 $\Phi=0.16$)の異なるせん断速度におけるせん断応力の過渡的挙動

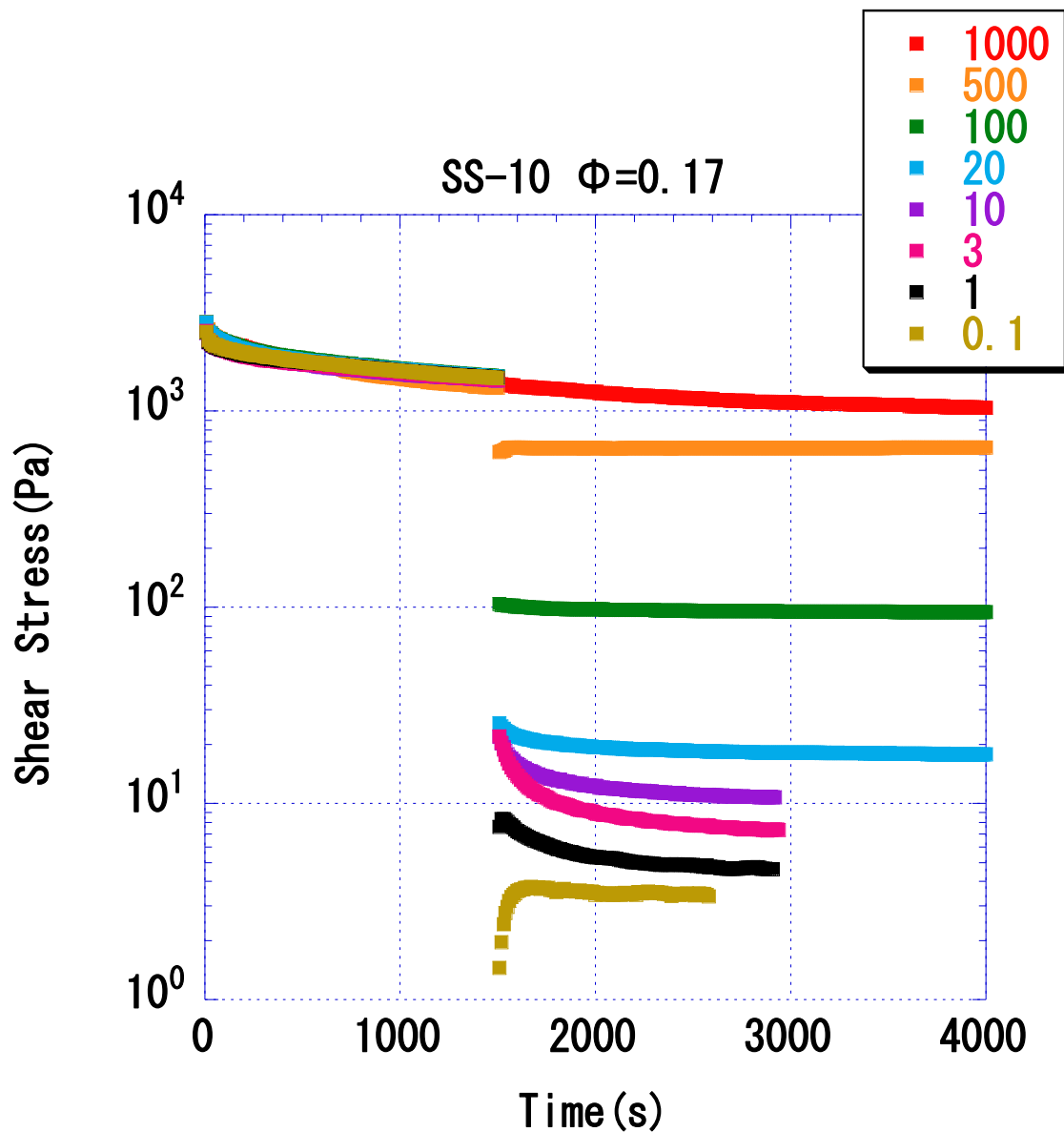


Fig. 14 Nipsil SS-10 シリカサスペンション(シリカ体積分率 $\Phi=0.17$)の異なるせん断速度におけるせん断応力の過渡的挙動

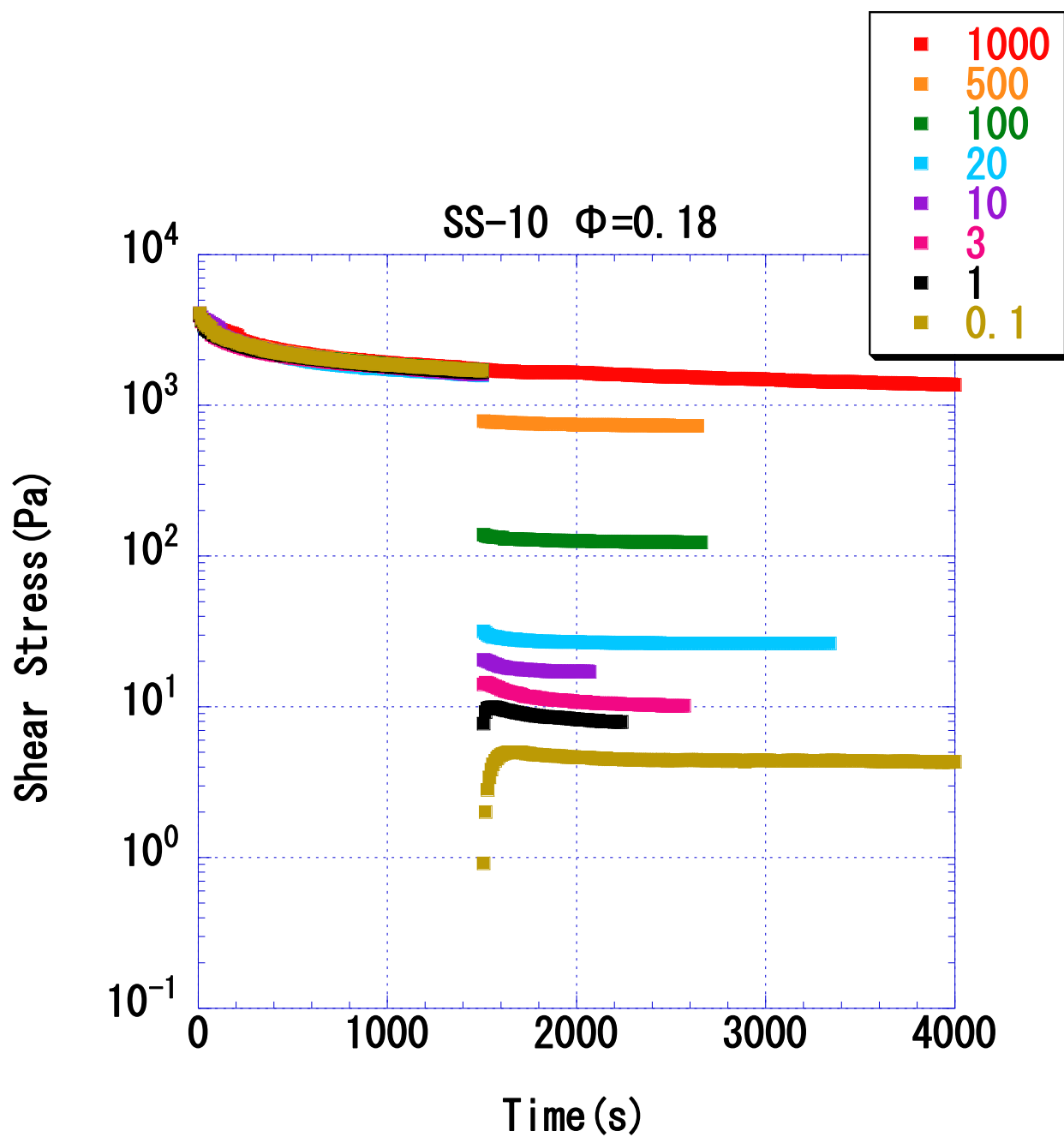


Fig. 15 Nipsil SS-10 シリカサスペンション(シリカ体積分率 $\Phi=0.18$)の異なるせん断速度におけるせん断応力の過渡的挙動

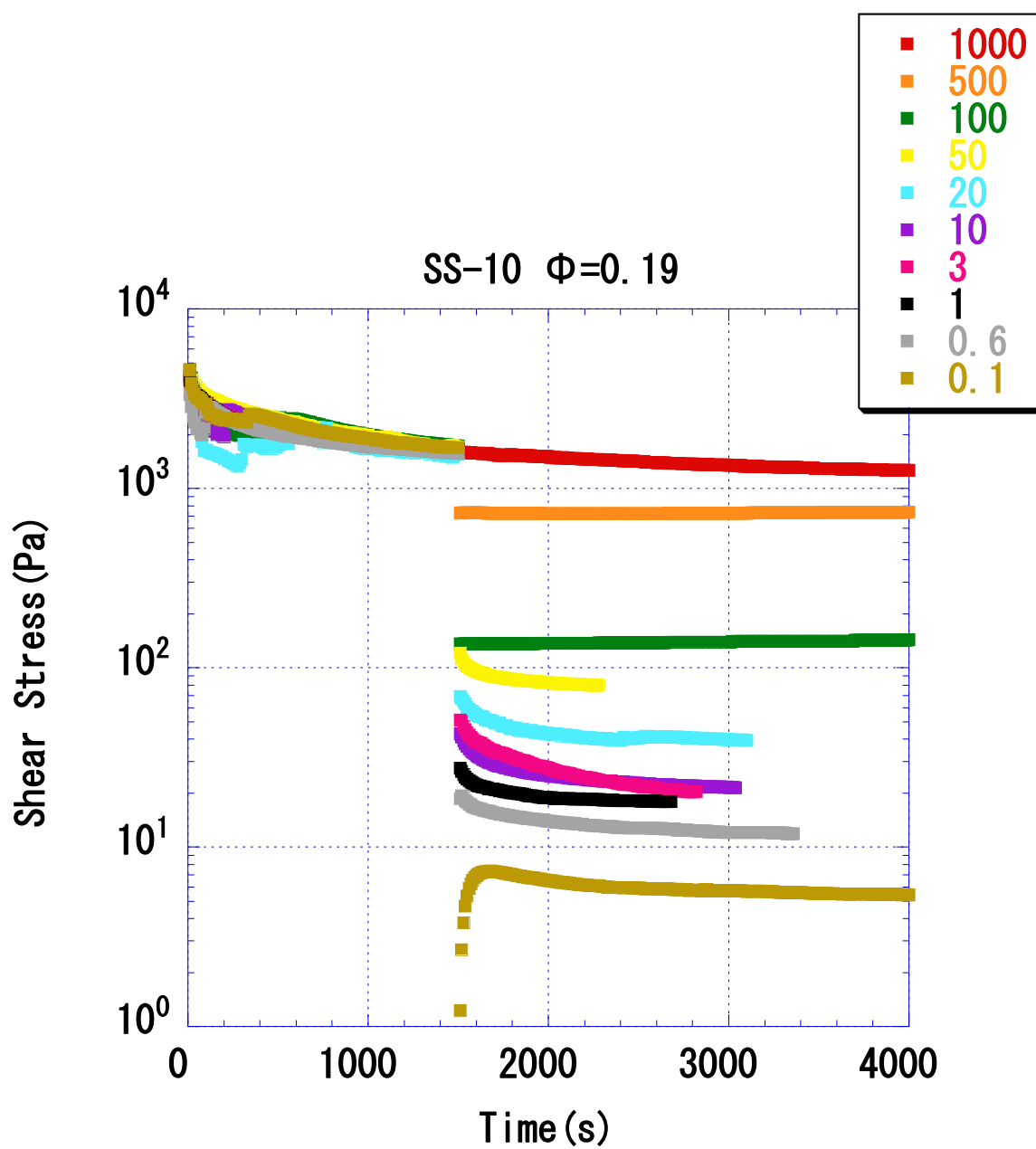


Fig. 16 Nipsil SS-10 シリカサスペンション(シリカ体積分率 $\Phi=0.19$)の異なるせん断速度におけるせん断応力の過渡的挙動

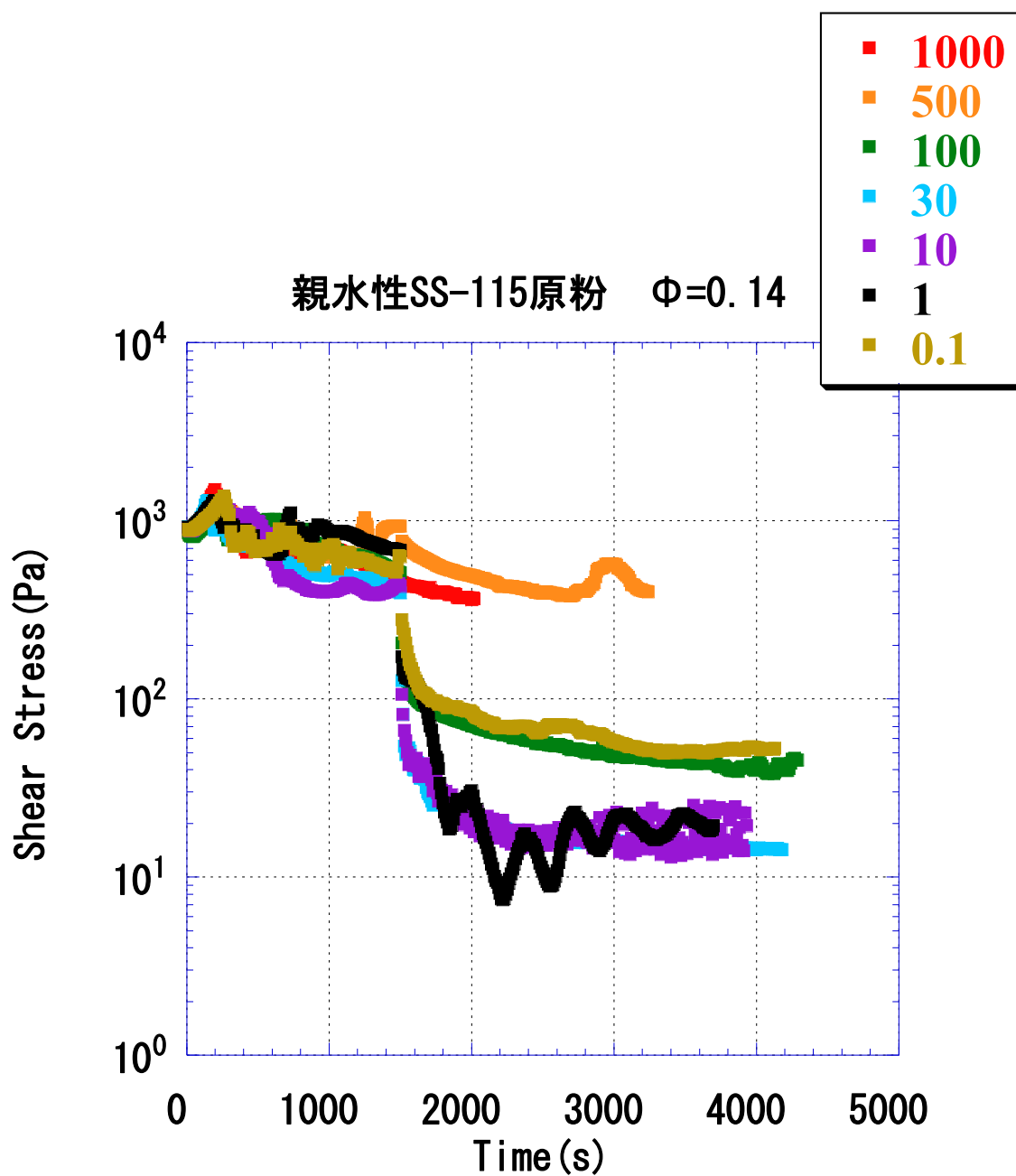


Fig. 17 Nipsil SS-115 原粉シリカサスペンション(シリカ体積分率 $\Phi=0.14$)の異なるせん断速度におけるせん断応力の過渡的挙動

3.2.1-2 流動曲線

定常流粘性率測定より、定常値となったせん断応力とせん断速度のプロットである Nipsil SS-115 と Nipsil SS-10 のサスペンションの流動曲線を Fig. 18 と Fig. 19 に示す。ただし、せん断応力が大きく変動し、明らかに一定値になっていないものはプロットから除いた。

Fig. 18 と Fig. 19 から、せん断応力の値はシリカ体積分率に依存していることがわかる。つまり、体積分率が増加すると、せん断応力の値は高い値を示している。シリカ体積分率の増加は、分散媒中でのシリカの凝集体同士の衝突確率を高めるので、粒子が互いに結合して凝集を起し、この凝集が発達するほど凝集体同士の会合が進み、サスペンションのせん断応力の値が増大すると考えられる[7,8]。

一方、せん断速度の高い領域で見られるせん断応力の上昇は、**shear thickening** 挙動と考えられる。高いせん断速度下において、凝集体同士の再配列によって新たな構造を形成することでせん断応力の値が上昇する。

Nipsil SS-115 と Nipsil SS-10 サスペンションの流動曲線を同体積分率($\Phi=0.16$)の時のせん断応力の値で比較する(Fig. 20)。Nipsil SS-115 サスペンションの流動曲線は、Nipsil SS-10 サスペンションの流動曲線よりせん断応力の値が高いことがわかる。これは、Nipsil SS-115 が疎水度が高いことに起因している。表面のシラノール基は、Nipsil SS-115 より Nipsil SS-10 の方が疎水化されずに残っているため、シリカ同士の凝集がシリカと分散媒のヒドロキシ基の水素結合により弱められると考えることができる。

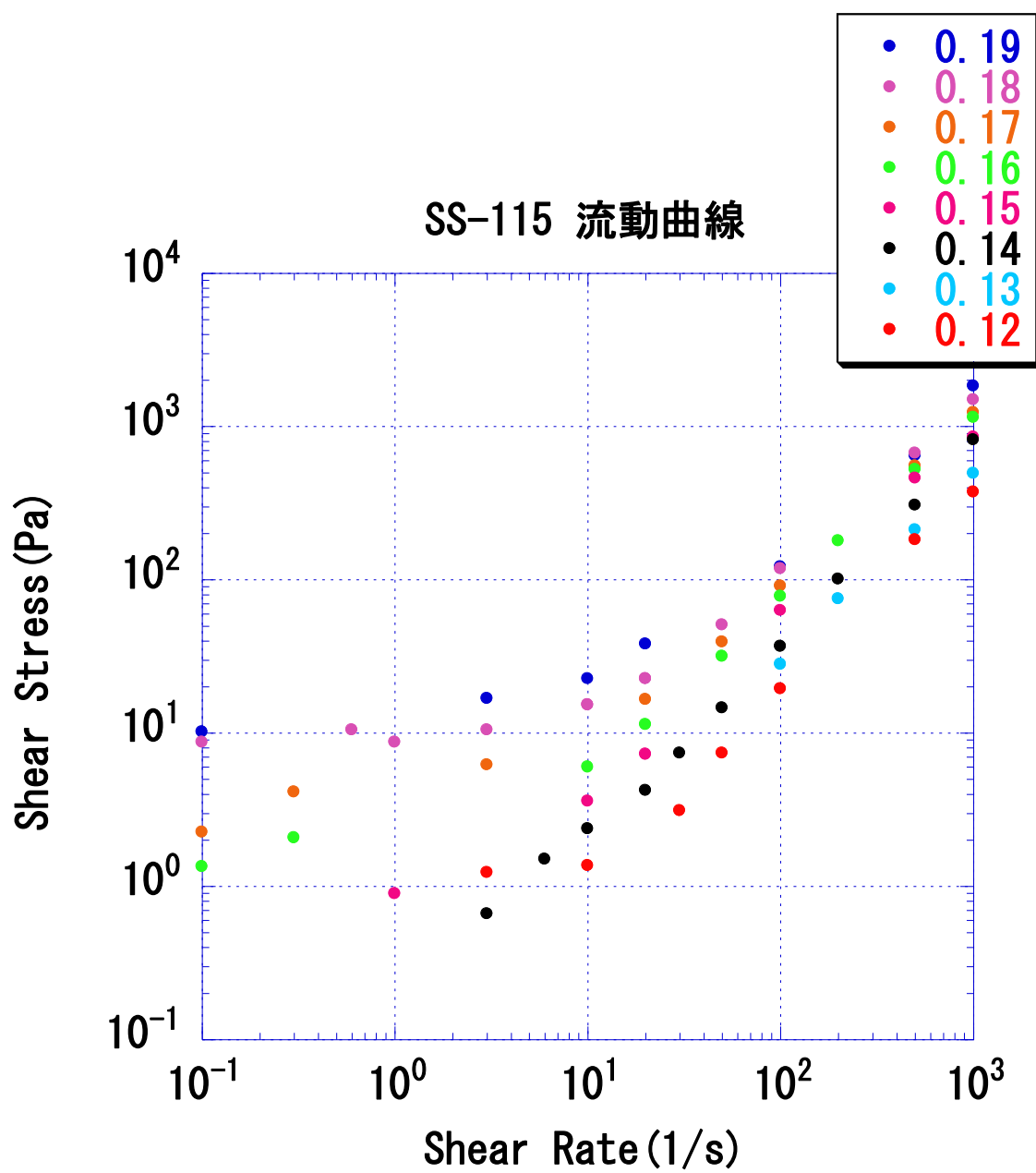


Fig. 18 Nipsil SS-115 サスペンションの流動曲線

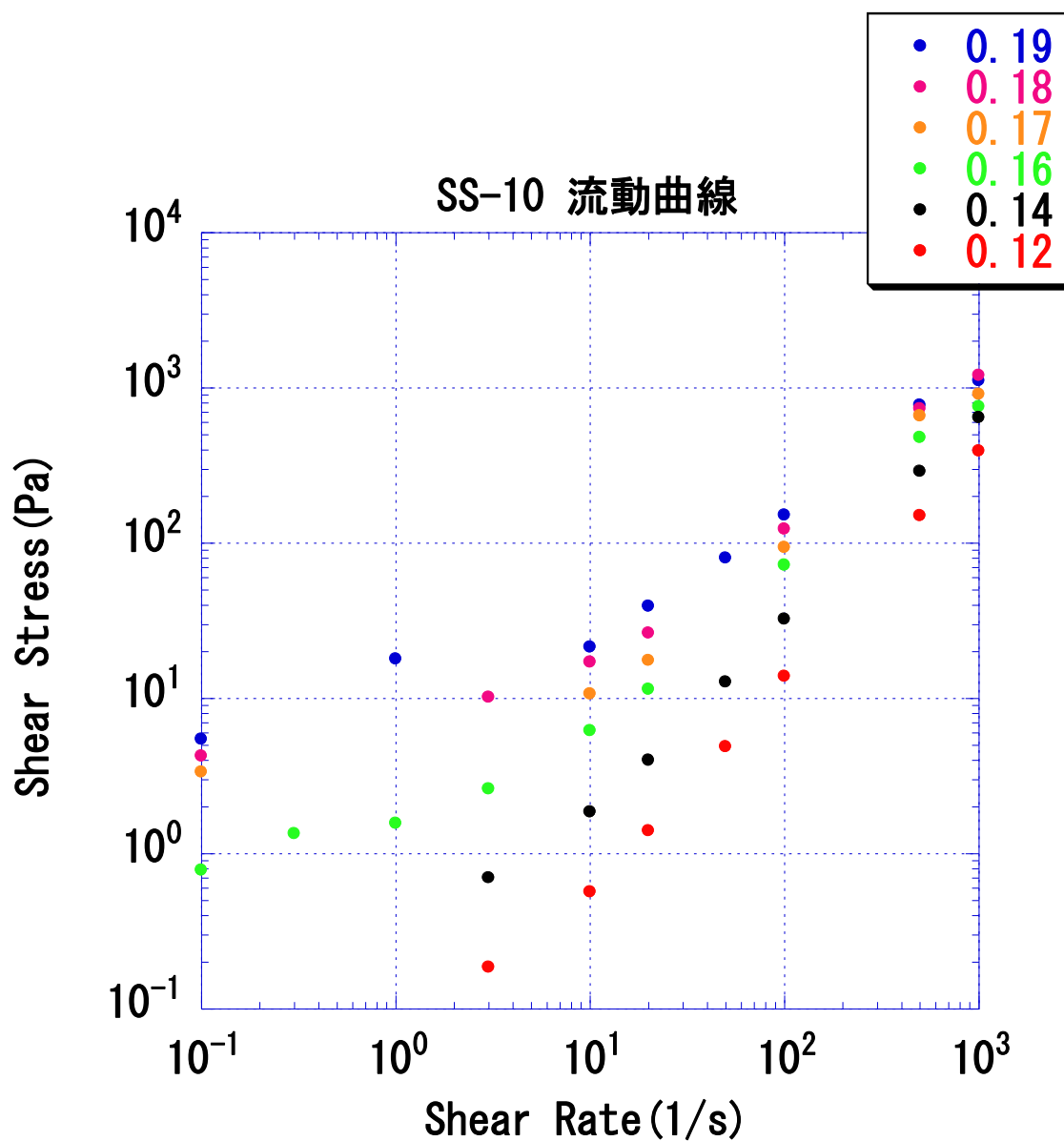


Fig. 19 Nipsil SS-10 サスペンションの流動曲線

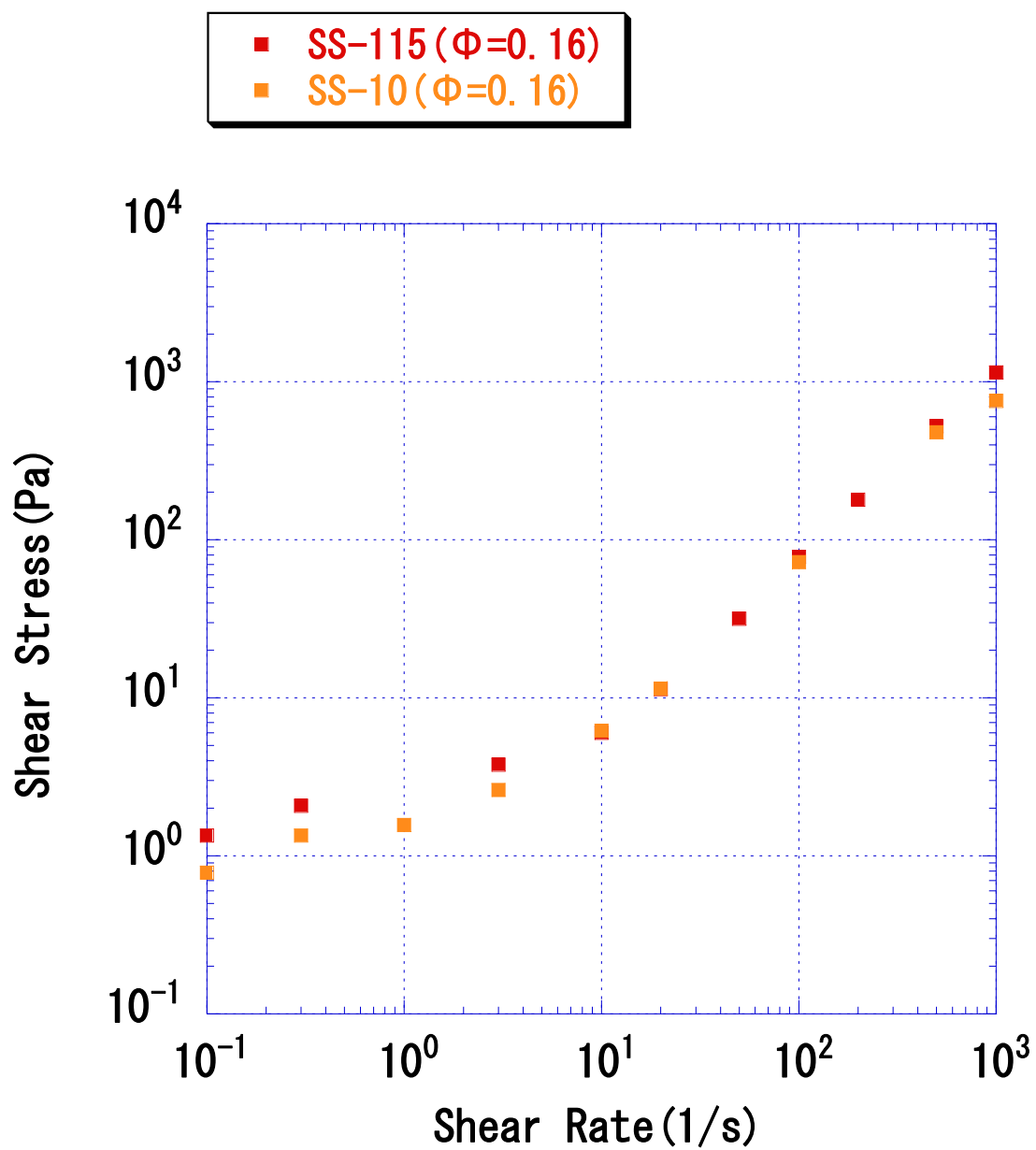


Fig. 20 Nipsil SS-115 と Nipsil SS-10 サスペンション $\Phi=0.16$ の流動曲線の比較

3.2.1-3 べき乗数の式

非ニュートン流動は、べき乗数の式(2)で表記できる。

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n \quad (2)$$

この式は、 $n=1$ のときニュートンの粘性式となる。 $n>1$ のとき Shear thickening 挙動、 $n<1$ のとき Shear thinning 挙動を示す。ここで k は粘性係数、 n は粘性指数である。

Nipsil SS-115 と Nipsil SS-10 サスペンションの流動曲線の結果より、求めた粘性係数 k と粘性指数 n を Table 3 と Table 4 に示す。Fig. 18 と Fig. 19 の流動曲線を見ると、シリカ体積分率の高いサスペンションでは、せん断速度が 20s^{-1} 越えるとプロットの傾きが変化することがわかる。そこで、せん断速度の低い領域と高い領域でそれぞれ式(2)を用いて粘性係数 η と粘性指数 n の値を求めた。Fig. 18 と Fig. 19 に式(2)を当てはめた図を、それぞれ Fig. 21 と Fig. 22 に、求めた η と n の値を Table 3 と Table 4 にそれぞれ示す。ただし、せん断速度の低い領域での η と n を η_1 および n_1 、せん断速度の高い領域の場合を η_2 および n_2 とする。

粘性係数の値は、 η_1 および η_2 どちらもシリカ体積分率依存性が見られ、高い体積分率ほど値は増加する。体積分率が同じ場合の粘性指数 n_1 の値は、シリカの種類に関係なくほぼ同じである。ところが、 $\Phi=0.15$ 以上で強い非ニュートン性を示している。これは、せん断によって粒子の凝集構造が壊されやすいことを示している。

粘性指数 n_2 は、Nipsil SS-115 の $\Phi=0.19$ と Nipsil SS-10 の $\Phi=0.18, 0.19$ を除き、1 より大きい値を示すので、サスペンションは Shear thickening 挙動をしめす流体である。 $\Phi=0.19$ の Nipsil SS-115 サスペンションと $\Phi=0.18, 0.19$ の Nipsil SS-10 の n_2 はほぼ 1 に等しく、ニュートン性を示す流体として振る舞うことがわかる。

Table 3 Nipsil SS-115 シリカサスペンション流動曲線と式(2)との比較から求めた η および n

SS-115	η_1	n_1	η_2	n_2
$\Phi=0.12$	1.114	0.08	0.033	1.36
$\Phi=0.13$	-	-	0.102	1.23
$\Phi=0.14$	0.241	0.97	0.076	1.34
$\Phi=0.15$	0.868	0.64	0.197	1.23
$\Phi=0.16$	3.150	0.37	0.320	1.18
$\Phi=0.17$	5.301	0.4	0.547	1.11
$\Phi=0.18$	10.806	0.16	0.372	1.21
$\Phi=0.19$	15.672	0.22	1.721	0.97

Table 4 Nipsil SS-10 シリカサスペンション流動曲線と式(2) との比較から求めた η および n

SS-10	η_1	n_1	η_2	n_2
$\Phi=0.12$	0.056	1.05	0.017	1.45
$\Phi=0.14$	0.250	0.90	0.076	1.31
$\Phi=0.16$	2.063	0.48	0.451	1.09
$\Phi=0.17$	6.415	0.28	0.772	1.04
$\Phi=0.18$	8.473	0.32	1.309	0.99
$\Phi=0.19$	13.26	0.32	2.621	0.88

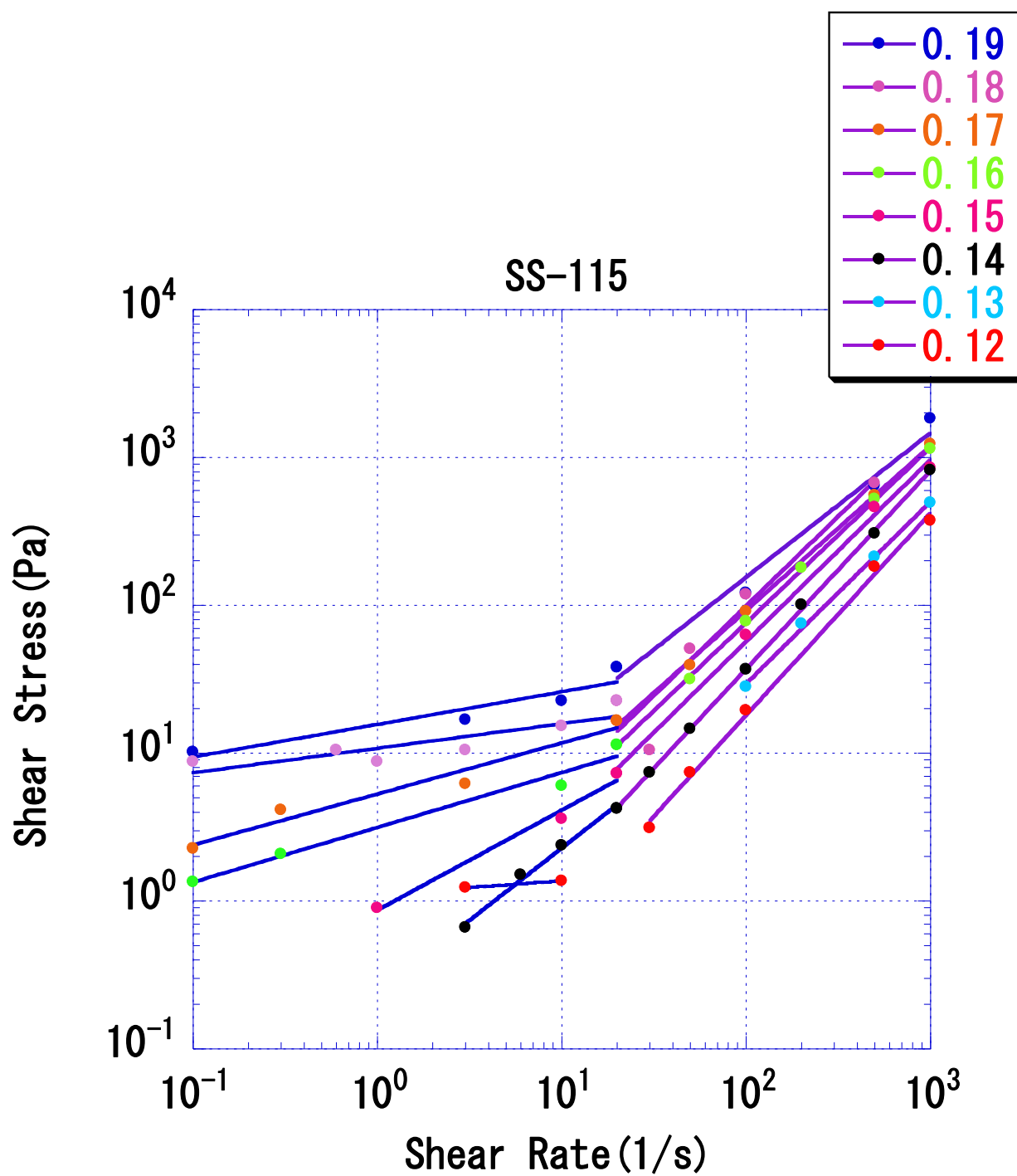


Fig. 21 Nipsil SS-115 の流動曲線と式(2)との比較

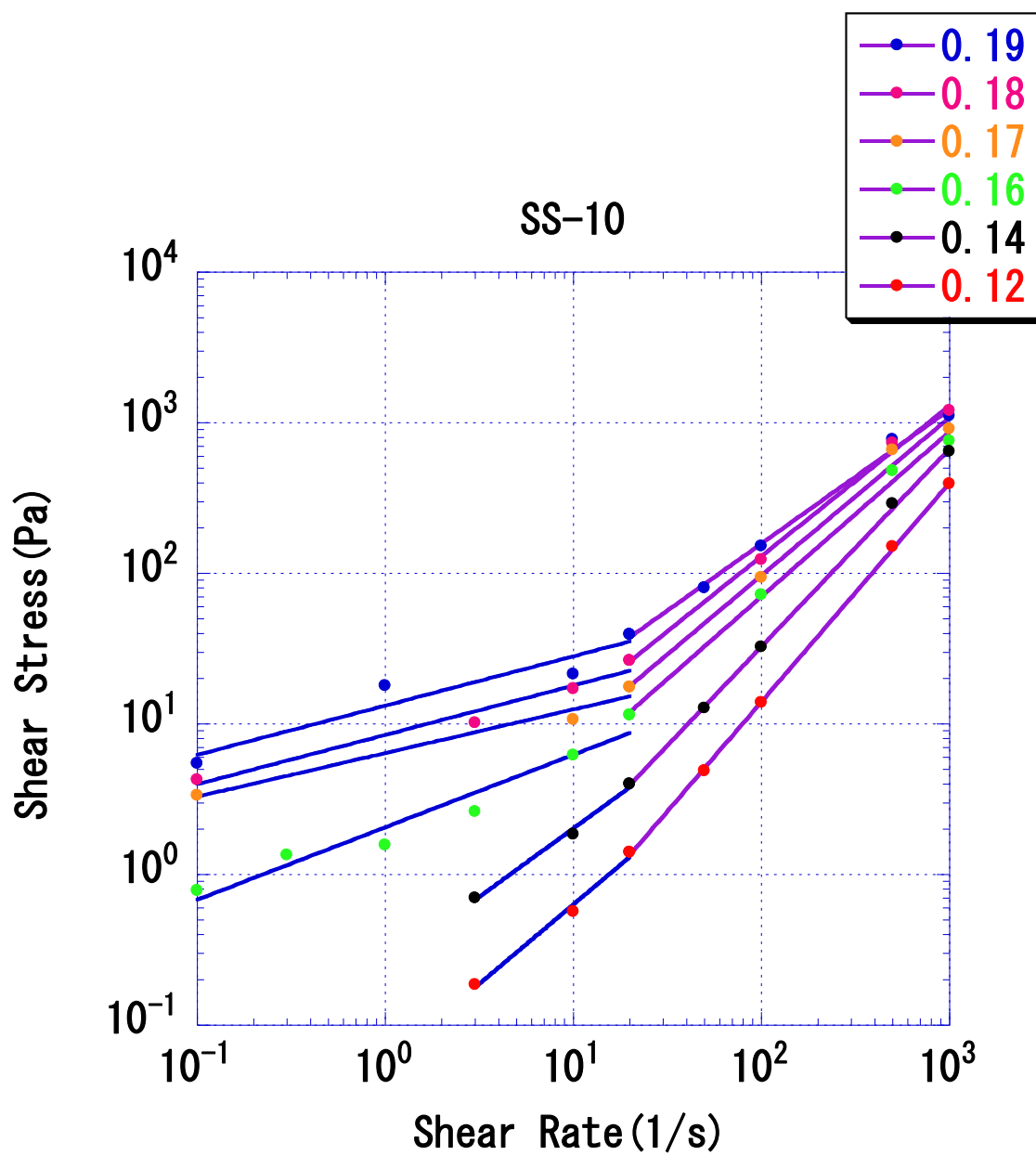


Fig. 22 Nipsil SS-10 の流動曲線から式(2)との比較

3.2.1-4 Krieger Dougherty 式

濃厚系サスペンションの粘性が Krieger と Dougherty によってモデル化され、式(3)の Krieger Dougherty 式が提案された。これは剛体球粒子対の形成と崩壊の力学的考察から、粒子体積分率、 ϕ の関数として表される。[9]

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_0}\right)^{-[\eta]\phi_0} \quad (3)$$

ここで η_r は相対粘度、 ϕ_0 は最密充填率、 $[\eta]$ は固有粘度である。 $[\eta]=2.5$ 、 $\phi_0=0.64$ のとき剛体球同士はランダムにパッキングし、 $\phi_0=0.74$ のとき六方最密にパッキングしている。

Nipsil SS-115 と Nipsil SS-10 サスペンションに関して、せん断速度 10s^{-1} のときの定常流粘性率測定の結果より一定に達したせん断応力をせん断速度で除した見かけ粘度を溶媒の粘度で除した相対粘度 η_r から、式(3)より ϕ_0 、 $[\eta]$ を求めた。Nipsil SS-115 と Nipsil SS-10 の η_r と式(3)にフィッティングした図をそれぞれ Fig. 23 と Fig. 24、 ϕ_0 と $[\eta]$ の値を Table 5 に示す。

Table 5 の結果よりNipsil SS-10 サスペンションの ϕ_0 と $[\eta]$ の値はNipsil SS-115 の場合に比べて大きい。

また、それぞれの $[\eta]$ の値は $[\eta]=2.5$ から大きく逸脱した値を示す。これよりシリカの凝集体は剛体球とは異なる大きな凝集体を形成していると予想できる。一方、 ϕ_0 の値は、ランダムパッキングと六方最密にパッキング時の値より小さいことがわかる。また、 ϕ_0 の値より Nipsil SS-10 サスペンションの方が Nipsil SS-115 の場合より密にパッキングされていることがわかる。また、Nipsil SS-10 サスペンションの方が Nipsil SS-115 の場合より $[\eta]$ の値が大きいことから、会合体が大きいことがわかる。この結果は、シリカの疎水度の違いに起因する。Nipsil SS-10 サスペンションは疎水化させずにシラノール基数が多く残っているため、凝集体を形成しやすい。

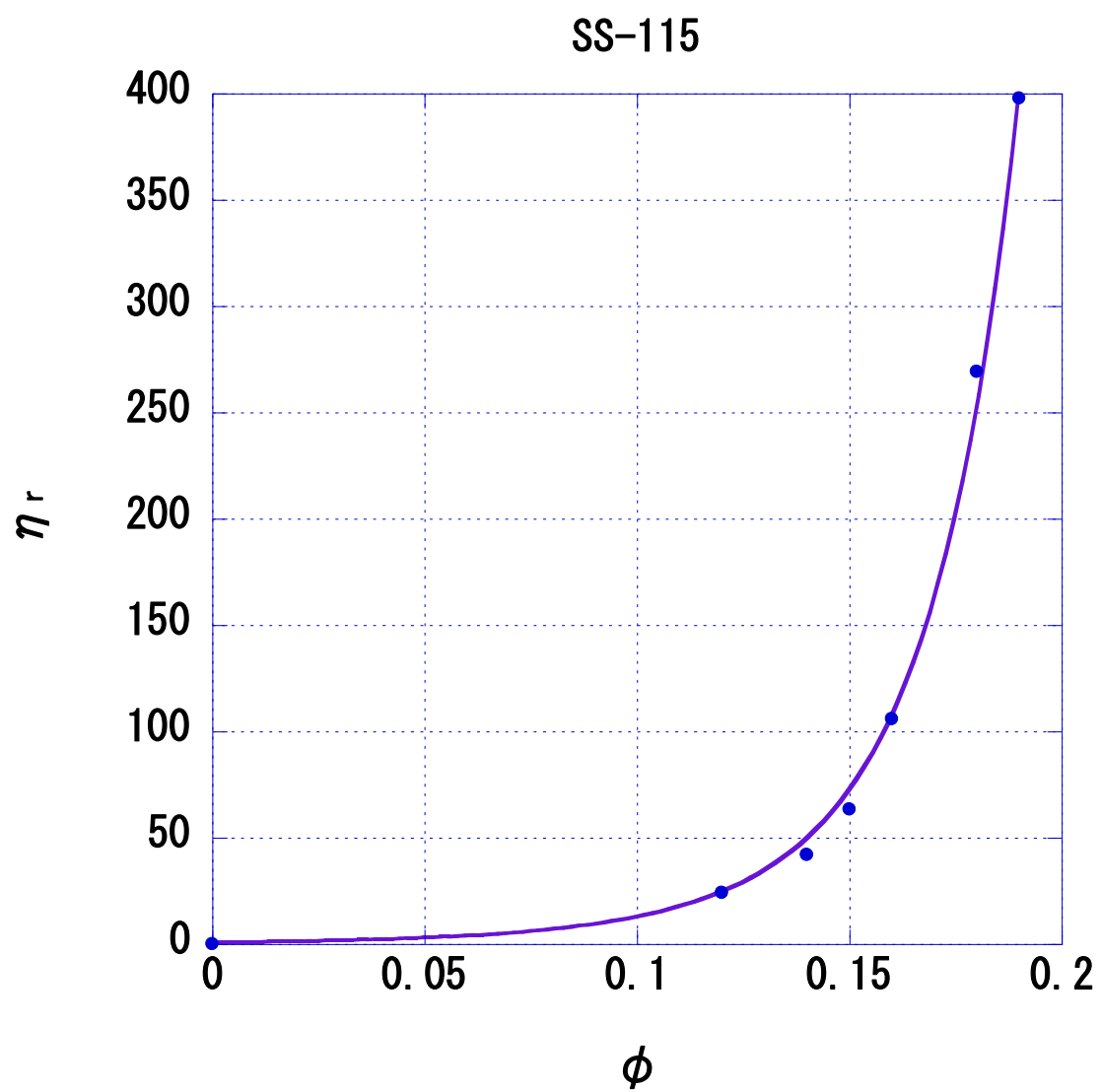


Fig. 23 Nipsil SS-115 サスペンションの η_r と式(3)との比較

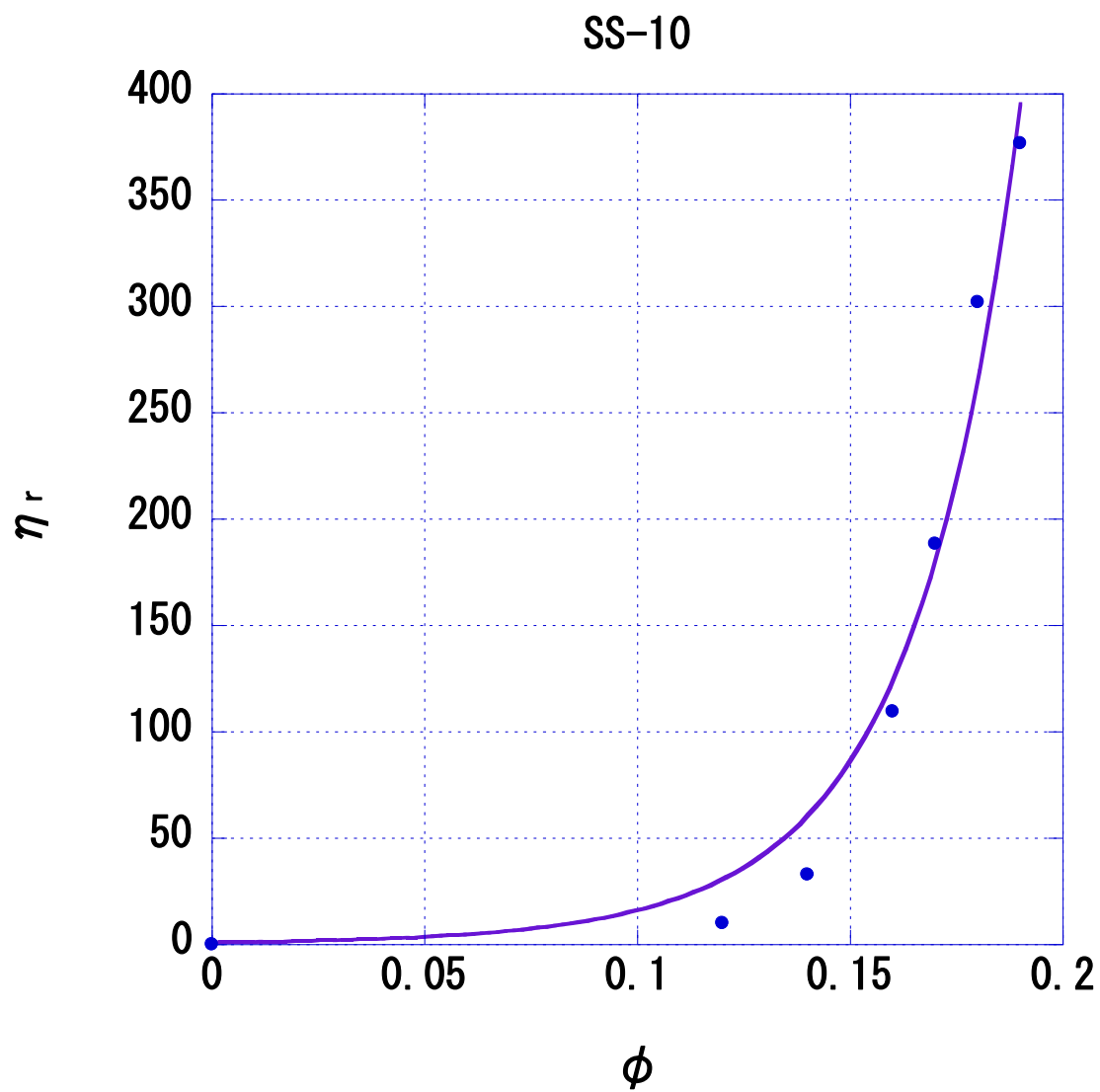


Fig. 24 Nipsil SS-10 サスペンションの η_r と式(3)との比較

Table 5 η_r と式(3)との比較から求めた ϕ_0 と $[\eta]$

	ϕ_0	$[\eta]$
Nipsil SS-115	0.35	21.93
Nipsil SS-10	0.49	24.92

3.2.2 線形安定領域測定

サスペンション状態がプレゲル、ゲルにおいて線形安定領域測定を行った。一定の角周波数 $\omega = 0.5(\text{rad/s})$ でひずみ $\gamma = 0.01\text{--}1000(\%)$ を与え、 G' 、 G'' を求め、Nipsil SS-115 と Nipsil SS-10 サスペンションの結果を Fig. 25 と Fig. 26 にそれぞれ示す。

またその結果から臨界ひずみ γ_c を決定した (Fig. 27)。臨界ひずみは、応力-ひずみ曲線より、スロープが 1 から外れる点 (フック弾性から逸脱する点) とした。 γ_c の値を Table 6 に示す。

$\Phi = 0.20$ を省き Nipsil SS-115 サスペンションは、すべてのサスペンションで線形領域が存在することがわかる。線形領域からひずみが増加するとともに G' は減少した。

Nipsil SS-115 と Nipsil SS-10 サスペンションの結果に関して、線形領域での同じ体積分率の G' と G'' を比較すると、Nipsil SS-115 サスペンションの方が値は高かった。これより Nipsil SS-115 サスペンションは Nipsil SS-10 の場合に比べ硬いゲルであることがわかる。この結果は、流動曲線で述べた表面のシラノール基は、Nipsil SS-115 より Nipsil SS-10 の方が疎水化されずに残っているため、シリカ同士の凝集がシリカと分散媒のヒドロキシ基の水素結合により弱められるという考えに一致する。

一方、ひずみ増加とともに G'' が増加するストレイン-オーバーシュートが観察された。ストレイン-オーバーシュートは、ひずみの増加による構造誘起を示し、サスペンションやコロイド分散系でいくつか報告されている [2]。この現象は、一般的にシリカ表面に存在するシラノール基同士の水素結合によって、凝集構造が形成されるときに観察されることがわかっている。

以前の研究で、疎水性乾式シリカサスペンションゲルを評価した際、線形領域での G' の値は $\phi = 0.04$ で約 10^4 と 1 オーダー大きい [2]。このことから、疎水性湿式シリカは高い体積分率において、せん断によって変形が容易である。つまり、乾式シリカサスペンションと比べ湿式シリカサスペンションは加工がしやすいという利点がある。

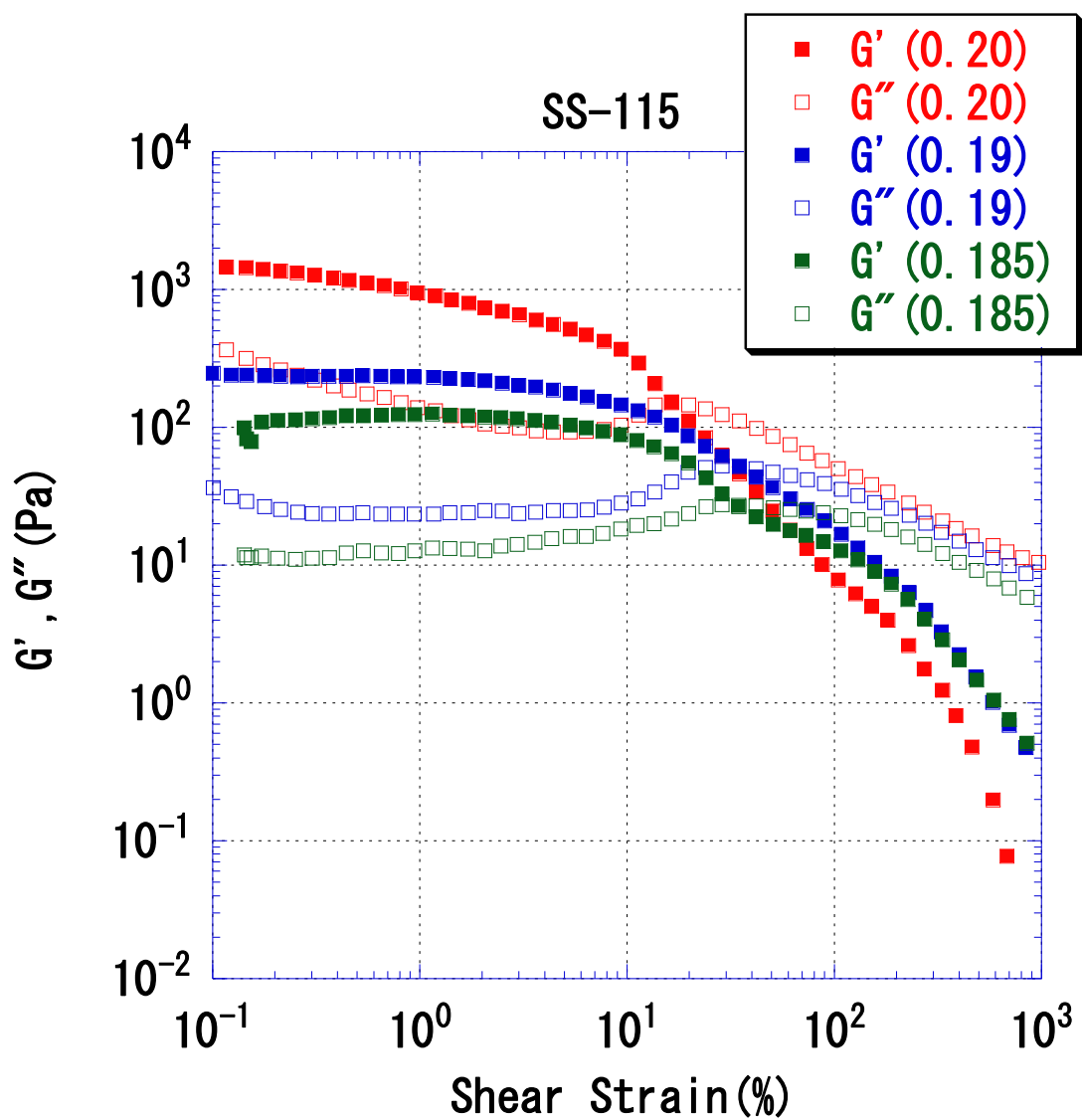


Fig. 25 Nipsil SS-115 サスペンション($\Phi = 0.185, 0.19$ および 0.20)の G' と G'' のひずみ依存性

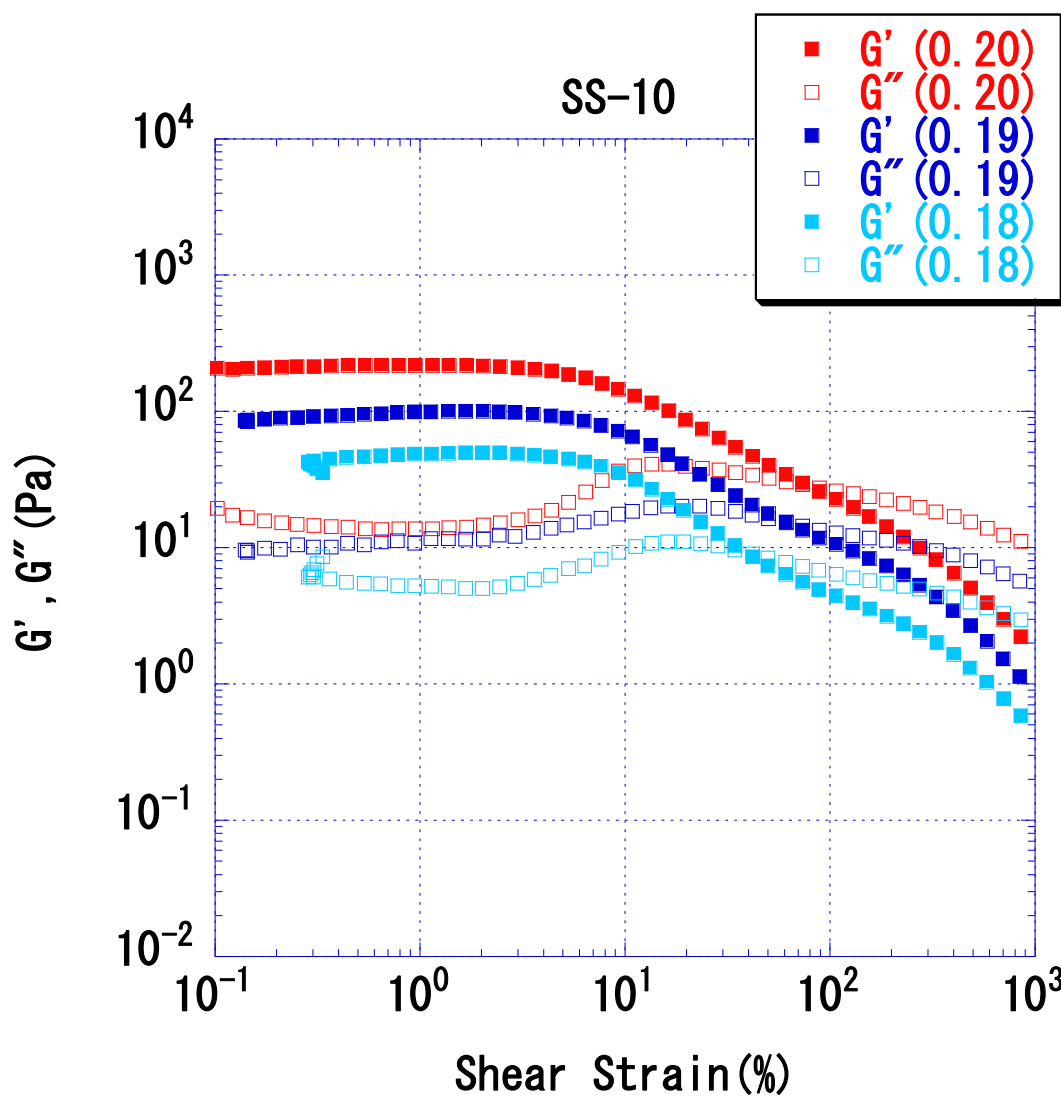


Fig. 26 Nipsil SS-10 サスペンション($\Phi=0.18, 0.19$ および 0.20)の G' と G'' のひずみ依存性

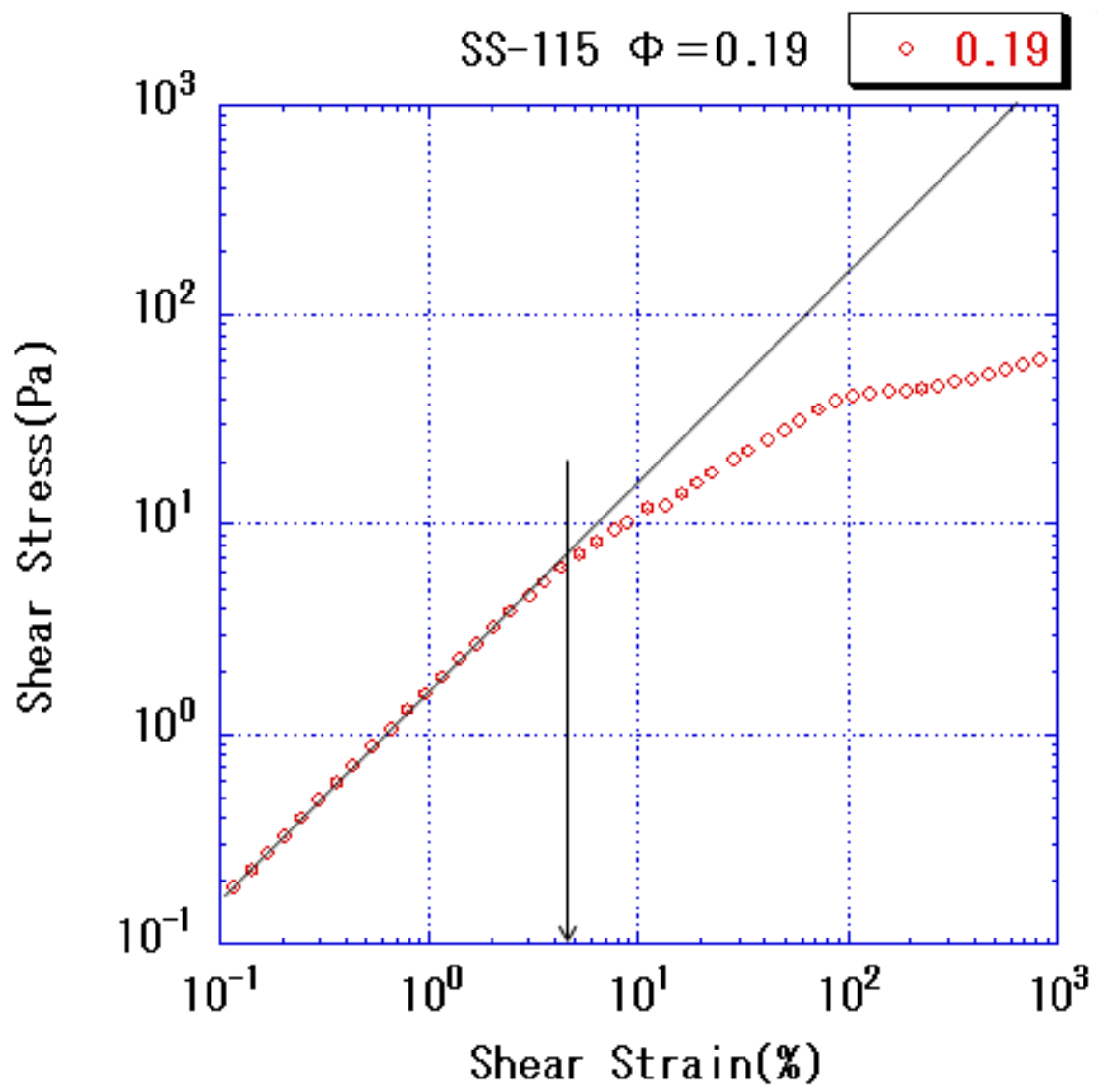


Fig. 27 臨界ひずみ γ_c の決定(Nipsil SS-115、 $\Phi = 0.19$)

Table 6 Nipsil SS-115 と Nipsil SS-10 サスペンションの ϕ と γ_c

	Φ	$\gamma_c(\%)$	$G'(\text{Pa})$
Nipsil SS-115	0.185	4.8	122
	0.19	3.6	236
	0.20	-	-
Nipsil SS-10	0.18	6.3	50
	0.19	4.5	100
	0.20	4.5	217

3.2.3 フラクタルゲルモデル

形成するシリカ粒子の凝集構造を解析するために、Shih らによって提案されたフラクタルゲルモデルを使用する [10]。このモデルは、凝集したゲルの構造は密に充填されたフラクタル *floc* の集合体であると考え、ゲルの弾性的な性質は *floc* の効果的な骨格に支配されており、隣接する *floc* 間のリンクと *floc* 内のリンクの強度に依存すると想定した。さらに 2 つのゲル(*strong-link* ゲル、*weak-link* ゲル)に分離することでスケーリング理論を発展させた。

本研究におけるサスペンションゲルはシリカの 1 次粒子の集合体である 2 次粒子が凝集したものであり、Shih らによって提案されたフラクタルゲルモデルの適応が可能と考えられる。

このモデルに依れば、*strong-link* ゲルでは G' と ϕ との関係、および線形領域での γ_c と ϕ の関係は式(4)と(5)、*weak-link* ゲルでは式(6)と(7)のように表される。

$$G' \propto \Phi^{((3+x)/(3-D))} \quad (4)$$

$$\gamma_c \propto \Phi^{-(1+x)/(3-D)} \quad (5)$$

$$G' \propto \Phi^{1/(3-D)} \quad (6)$$

$$\gamma_c \propto \Phi^{1/(3-D)} \quad (7)$$

ここで、 D はフラクタル次元、 x は骨格のフラクタル次元である。本研究において x はシリカの 2 次粒子のフラクタル次元に相当し、凝集ゲルにおけるその値は 1-1.3 の範囲であることが知られている。

式 (5) から ϕ の上昇とともに *strong-link* ゲルの γ_c は指数関数的に減少し、また式 (7) から *weak-link* ゲルの γ_c は ϕ の上昇とともに指数関数的に増加していることがわかる。従って、この依存性から、形成したゲルがどのタイプのゲルなのかを定性的に判断でき、 G' とシリカ体積分率の関係からフラクタル次元を求めることが出来る。求めたフラクタル次元は Table 7 に示す。

本研究で用いたサスペンションゲルは、 Φ の増加とともに γ_c は減少することから、シリカの種類に関係なく strong-link ゲルに相当するものであると判断できる。

G' より求めたフラクタル次元 D は、Nipsil SS-10 サスペンションのほうが Nipsil SS-115 サスペンションの場合に比べわずかに値は大きい。

また、 γ_c より求めたフラクタル次元 D は、Nipsil SS-115 サスペンションのほうが Nipsil SS-115 サスペンションの場合に比べわずかに値は大きい。

この結果より、各サスペンションのフラクタル次元の値は、大小関係が定まらない。これは、今回調査した体積分率の範囲が狭いことより、フラクタル次元を決定するには不十分であることが考えられる。

Table 7 式(4)と式(5)より求めたフラクタル次元 D

	$\gamma_c \propto \Phi^{-(1+x)/(3-D)}$	$G' \propto \Phi^{((3+x)/(3-D))}$
Nipsil SS-115	$D=2.8$	$D=2.8$
Nipsil SS-10	$D=2.3$	$D=2.9$

3.2.4 周波数依存性測定

サスペンションの状態がプレゲルとゲルにおいて周波数依存性測定を行った。線形領域に相当する一定のひずみ 1(%)での角周波数を変化させ、 G' と G'' を求めた。その結果を Fig. 28 から Fig. 32 に示す。

Nipsil SS-115 と Nipsil SS-10 のサスペンションゲル化状態のサンプルに関し、角周波数が 0.01-100(rad/s)の範囲で G' 値は G'' 値より大きい。また、 G' の角周波数依存性がほとんど観察されないことから、シリカサスペンションはゲル状態であり、凝集構造を形成していると考えられる。さらに、 Φ が上昇すると G' 値も上昇することは、 Φ の上昇に伴い凝集構造が変化し、硬いゲルが形成されていることを示す。

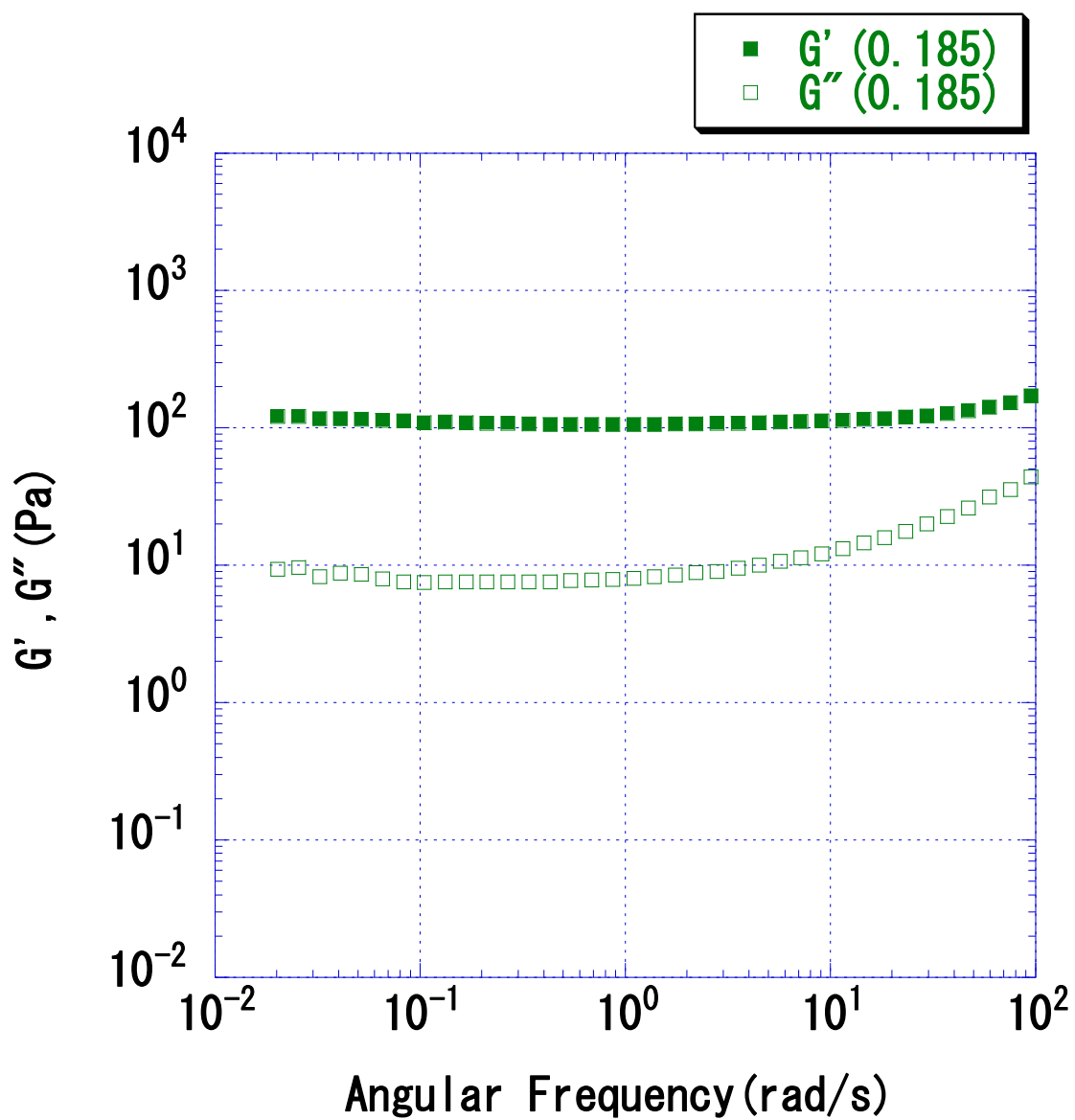


Fig. 28 Nipsil SS-115 サスペンション($\phi = 0.185$)の G' と G'' の周波数依存性

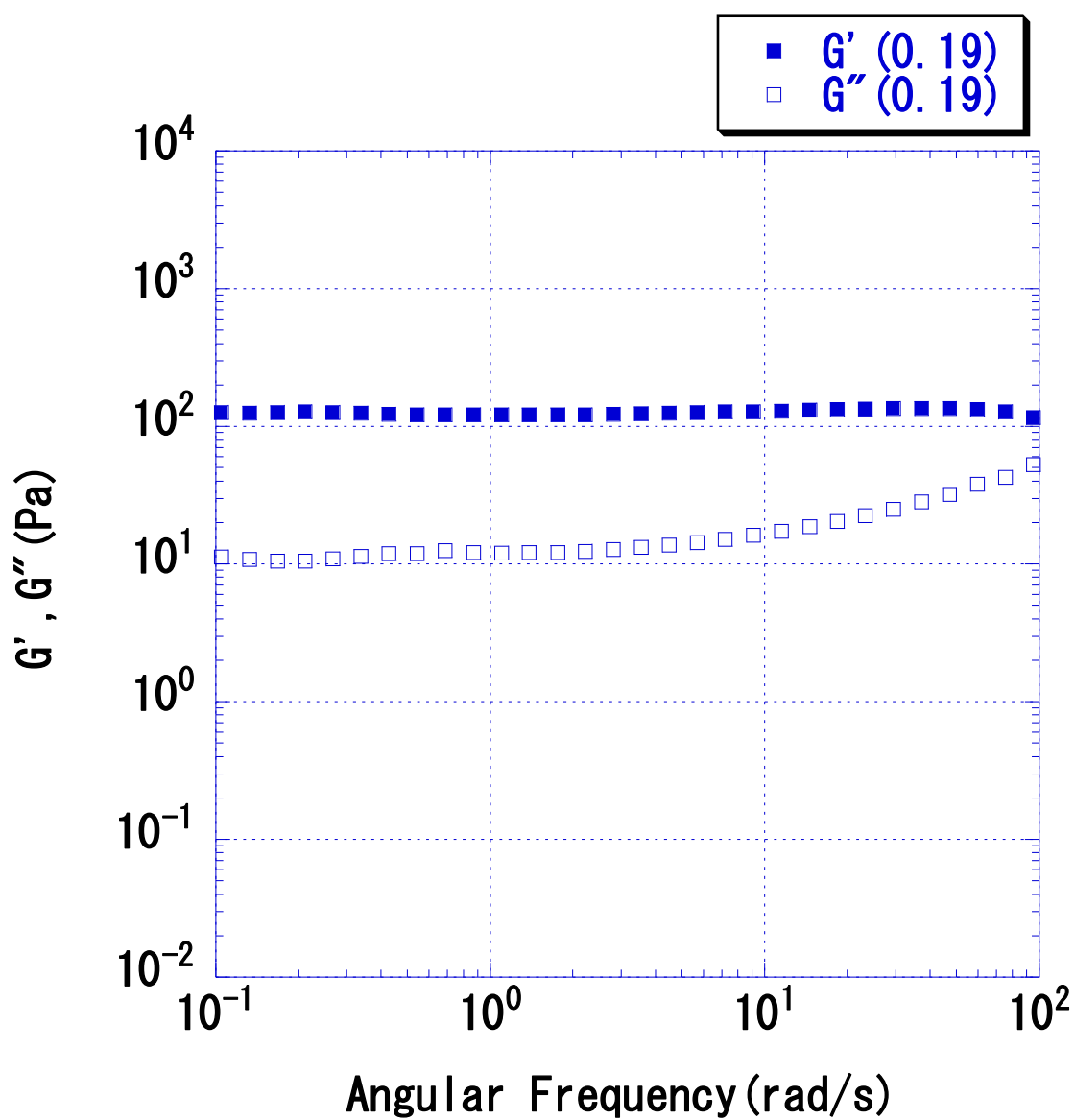


Fig. 29 Nipsil SS-115 サスペンション($\phi = 0.19$)の G' と G'' の周波数依存性

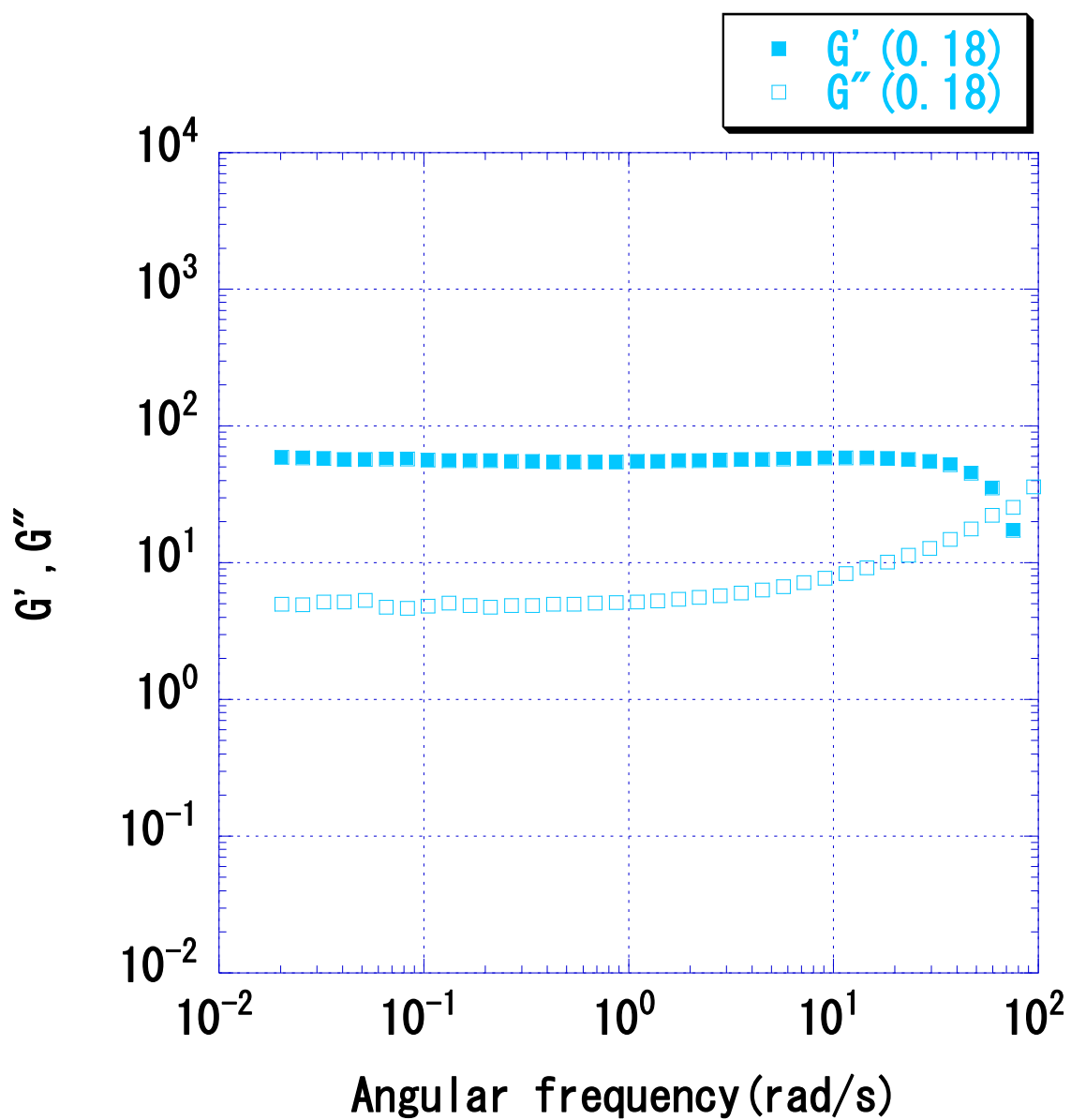


Fig. 30 Nipsil SS-10 サスペンション($\phi = 0.18$)の G' と G'' の周波数依存性

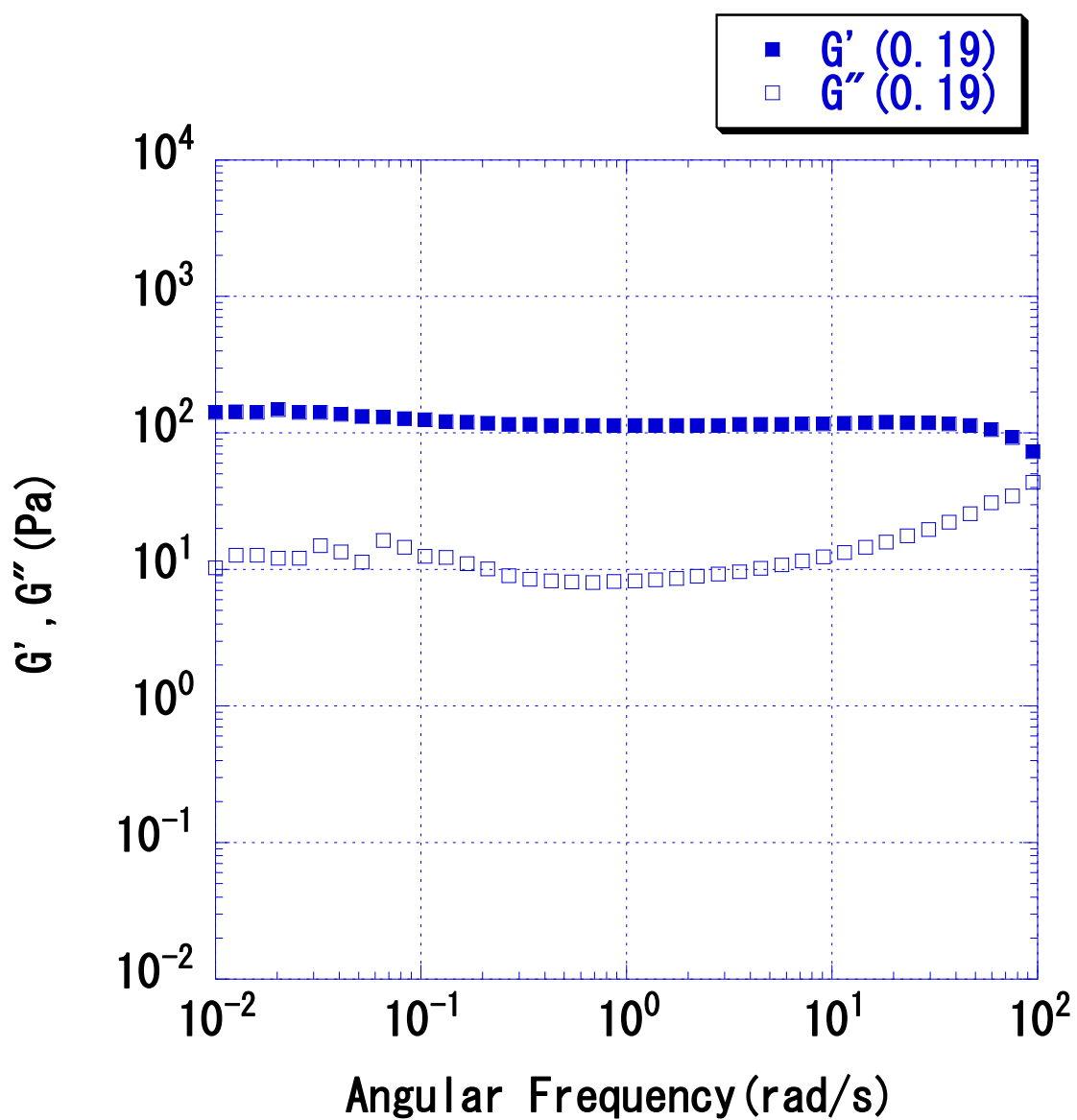


Fig. 31 Nipsil SS-10 サスペンション($\phi = 0.19$)の G' と G'' の周波数依存性

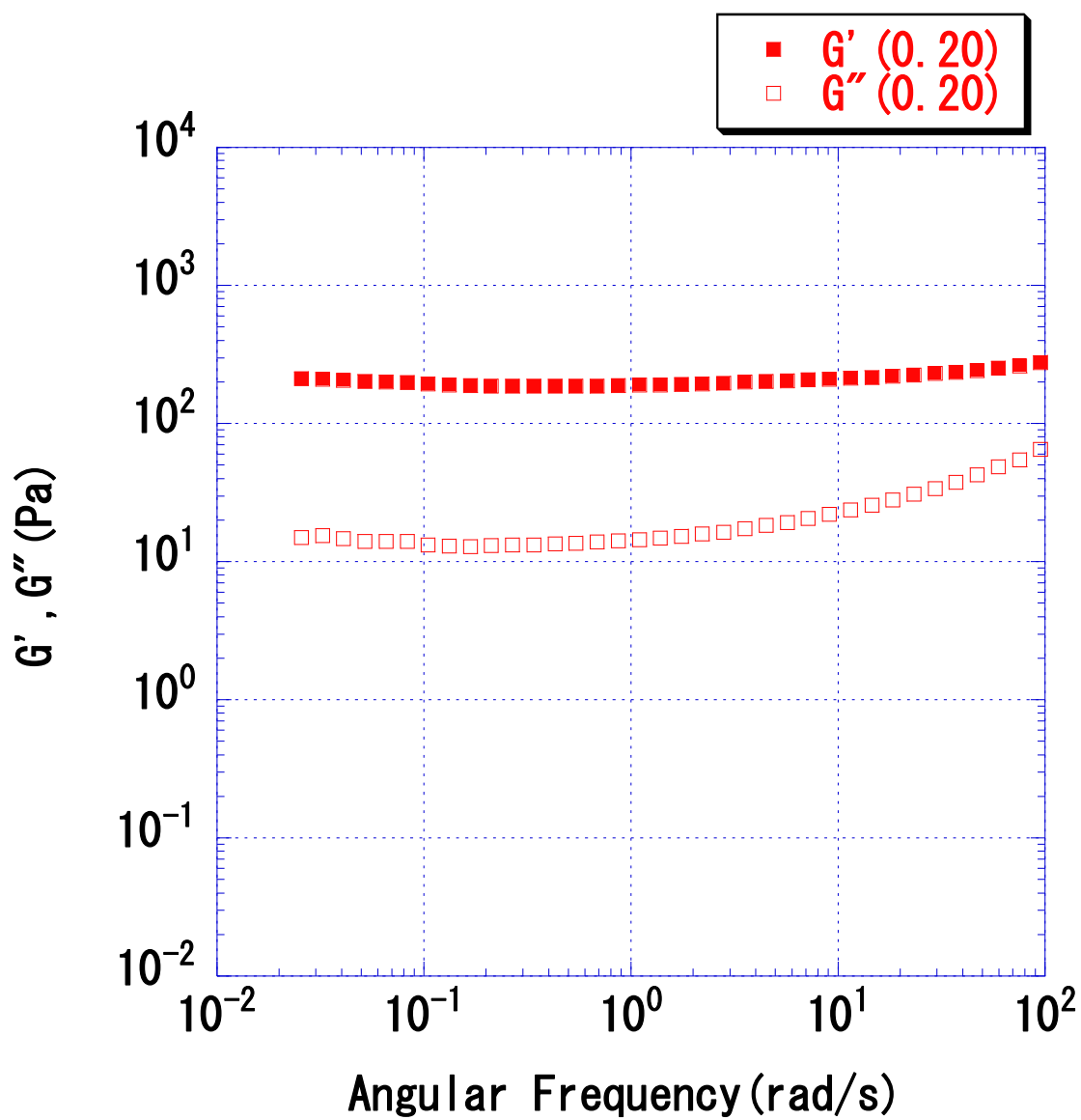


Fig. 32 Nipsil SS-10 サスペンション($\phi = 0.20$)の G' と G'' の周波数依存性

第4章 総括

疎水化度の異なる湿式シリカをベンジルアルコールに分散させたサスペンションの調製を行い、ゾル領域からプレゲル領域に関して定常流粘性率測定を行った。結果として、せん断応力の値はシリカの体積分率の上昇とともに増加した。また、定常流粘性率測定より、流動曲線を示した。その結果より、せん断速度の高い領域で **shear thickening** 挙動がみられた。

疎水化度の異なるサスペンションの流動曲線より、同体積分率のせん断応力の値を比較した。その結果より、疎水化度の高いサスペンションの方がせん断応力の値が高いことがわかった。これは、疎水度が低いシリカは表面のシラノール基は疎水化されずに残っているため、シリカ同士の凝集がシリカと分散媒のヒドロキシ基の水素結合により弱められるため応力の値が低いことが予想できる。

プレゲル領域からゲル領域に関して周波数依存性測定と線形安定領域測定を行った。線形安定領域測定の結果より、疎水度が高いサスペンションゲルの G' の値は高いことがわかった。疎水度が高いと硬いゲルになることがわかった。また、以前の研究で、疎水性乾式シリカサスペンションゲルを評価した際、線形領域での G' の値は疎水性湿式シリカサスペンションの場合と比べ1オーダー大きい。このことから、疎水性湿式シリカは高い体積分率において、せん断によって変形が容易であることがわかった。

線形安定領域測定の結果を Shih らの提案するフラクタルゲルモデルにあてはめた結果、**strong-link** ゲルであった。

参考文献

- [1]「ゲル法シリカの特徴と応用」
TOSOH Research & Technology Review Vol.45 (2001)
- [2]片岡裕一 平成 24 年度 三重大学工学研究科分子素材工学専攻 修士論文
「異なるシリコンオイルで表面処理したヒュームドシリカサスペンションゲルのレオロジー」
- [3]亀井章史 平成 25 年度 三重大学工学研究科分子素材工学専攻 修士論文
「親水性シリカーベンジルアルコールサスペンションもレオロジー」
- [4]侘美吉孝 平成 26 年度 三重大学工学研究科分子素材工学専攻 修士論文
「親水性シリカ-ベンジルアルコールサスペンションの流動挙動」
- [5] Shukun Chena, Gisle Øyey & Johan Sjöbloma ,J Dispersion Sci Tech
26,791-798(2005)
- [6]Y.Kataoka,M.Kawaguchi.Colloid surface a,436,1041-1047(2013)
- [7]奥野真季 平成 12 年度 三重大学工学部分子素材工学科 卒業論文
「カーボンブラック-シリコンオイル分散系のレオロジー」
- [8]柳田博明(2002)「微粒子工学体系 第 2 巻 応用技術」フジ・テクノシステム
- [9]川口正美(1999)「高分子の界面・コロイド科学」コロナ社
- [10]W.- H. Shih, W. Y. Shih, S.- Il Kim, J. Liu, and I. A. Aksay, Physical
Review A 42,4772 – 4779 (1990)

謝辞

本研究を進めていくにあたり、直接ご指導していただいた川口正美 招へい教授に厚く御礼申し上げます。

中間報告の際には研究のアドバイスをくださり、研究室のスポーツイベントにも学生と一緒に参加してくださりメリハリのある研究室の雰囲気を作ってくださっていた鳥飼直也教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、試料を提供してくださり、研究議論の為にたびたび遠くから足を運んでいただきました株式会社ブリヂストンの山田浩様に厚く御礼申し上げます。

昨年度まで中間報告や実験の相談にものっていただいていた野村伸志元助教、器具や試薬の発注、研究室の備品などの管理をしていただいていた山本みどり元技術職員に心から感謝申し上げます。

有機素材化学研究室に所属した3年間で、多くの先輩方にアドバイスをいただき、同輩に相談にのってもらい、優秀な後輩に助けられました。ありがとうございました。

最後に、これまで支えてくれた家族、友人に心から感謝の気持ちと御礼を申し上げ、謝辞にかえさせていただきます。