

水／プロピレングリコールを分散媒とした  
フュームドシリカ懸濁液のせん断増粘挙動  
に対する分散媒混合の影響

令和4年度 修士論文

三重大学大学院 工学研究科

中西 健太

目次	
第一章 緒言	・・・ 1
第二章 実験	・・・ 4
2-1 試料	・・・ 4
2-2 試料調製	・・・ 6
2-3 定常流粘性率測定	・・・ 7
2-4 動的粘弾性測定	・・・ 10
2-5 超小角・小角 X 線散乱測定	・・・ 12
2-6 小角中性子散乱測定	・・・ 18
第三章 結果	・・・ 21
3-1 定常流粘性率測定	・・・ 21
3-1-1 分散媒のみの粘度	
3-1-2 粘度の時間依存性	
3-1-3 粘度のせん断速度依存性	
3-1-4 相対粘度の分散媒組成依存性	
3-1-5 第一法線応力差	
3-2 動的粘弾性測定	・・・ 42
3-3 超小角・小角 X 線散乱測定	・・・ 44
3-4 小角中性子散乱測定	・・・ 49
第四章 考察	・・・ 54
4-1 定常流粘性率測定	・・・ 54
4-1-1 せん断増粘比	
4-1-2 第一法線応力差から示唆されるせん断増粘時の粒子の挙動	
4-1-3 粒子濃度とせん断増粘の相関関係	
4-1-4 Krieger-Dougherty 式から示唆される粒子最大充填率	
4-2 動的粘弾性測定	・・・ 73
4-3 超小角・小角 X 線散乱測定	・・・ 74
4-4 小角中性子散乱測定	・・・ 75
4-4-1 構造因子 $S(q)$ のシミュレーション	
4-4-2 粒子間の見掛けの相関距離の混合分散媒の組成依存性	
4-5 Hansen 溶解度パラメータ	・・・ 82
4-6 低せん断下と高せん断下での粒子挙動のイメージ	・・・ 83
第五章 総括	・・・ 85
第六章 今後の展望	・・・ 86
参考文献	・・・ 87
謝辞	・・・ 91

# 第一章 緒言

懸濁液とは、固体粒子を液体中に分散した分散コロイドで、塗料・印刷インキ・化粧品などの幅広い分野にわたって利用されている[1]。懸濁液に利用されている代表的な固体粒子としてシリカ( $\text{SiO}_2$ )粒子がある。特に、固体粒子がシリカ粒子であるシリカ懸濁液は、研磨剤・流動性改善剤・増粘剤などに用いられている。

現在、幅広く用いられているシリカ粒子は主に合成シリカであり、製造方法の違いによりフェームドシリカやコロイダルシリカなどに分類されている。その中でも、フェームドシリカは高熱法による製造方法によって得られたシリカ粒子を指し、現在では火炎加水分解法が主流である。また、シリカ粒子はナノメートルサイズの一次粒子を構成単位とし、それらが冷却過程において、ある程度集まって形成される二次粒子として存在している[2-5]。複数の二次粒子が会合することによって分散媒中で大きな凝集体が形成される。一定量の固体粒子を分散させた懸濁液は分散媒中で三次元網目構造を形成し、嵩高い構造を持つようになる。これに起因して、懸濁液は増粘作用や懸濁安定性、高強度性などの機能性を有するようになる。加えて、製造されたシリカは表面に多数のシラノール基を有しており、表面を修飾することで親水性・疎水性などの特性も付随することができる。今回の研究では、粒子の表面にシラノール基を有する親水性フェームドシリカを用いた。

フェームドシリカを分散質とした懸濁液の研究は、幅広く行われている[6-17]。Raghavan らは、様々な有機極性液体(グリコール及びグリコールエーテル)を分散媒としたフェームドシリカ懸濁液に対するレオロジー特性を調査している。親水性フェームドシリカ表面のシラノール基と分散媒の水素結合能(分子構造の違い)の影響を検討している[6]。当研究室でも、フェームドシリカを用いた懸濁液の研究は行われている。杉野らは、非極性液体の鉱物油を分散媒とし、分散質として親水性フェームドシリカと親水性湿式シリカを用いて、シリカの形状の違いによる懸濁液の特性評価をしている[7,8]。また、侘美らは、ベンジルアルコールを分散媒とし、平均一次粒子径の異なるフェームドシリカを用いた懸濁液の定常せん断下での流動曲線を得ることで、粒子の大きさの異なることによる懸濁液特性への影響を調査している[9]。

実用されている懸濁液の例として、水性塗料がある。主成分は水であるが、顔料、染料、樹脂などの複数の構成成分を分散させるために少量の有機溶剤が混合

されている[18,19]。水性塗料に限らず、製品化されている懸濁液の大半は複数の分散媒や分散質が混合されている。複数の分散質を混合した懸濁液の研究は、数は多くないがいくつか存在する[12-14,20,21]。Zabet らは、分子量 200 のポリエチレングリコールを分散媒としたフュームドシリカ懸濁液に、アスペクト比の異なる多層カーボンナノチューブやグラフェン酸化物ナノプレートレットを混合し、せん断増粘挙動の制御についての調査を行っている[12]。また、Prabhu らは、一次粒子径が約 7 nm のフュームドシリカと約 20 nm のフュームドシリカを混合し、せん断増粘挙動の粒度分布による影響について調査している[13]。

主に、グリコール液体を分散媒としたフュームドシリカ懸濁液は、臨界せん断速度にてせん断速度に伴い粘度が増加するせん断増粘挙動に着目した調査が行われている[10-17, 20-30]。Shan らは、エチレングリコールを分散媒としたフュームドシリカ懸濁液のせん断速度の増加に伴う、初期のせん断減粘及びその後の増粘挙動に対する pH の影響を調査している[15]。また、Warren らは、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールを分散媒とするフュームドシリカ懸濁液のせん断増粘挙動の温度依存性について調査している[16]。

単一の分散媒を用いた系については、特性の理解がかなり進んでいるが、分散媒の混合により変化する懸濁液特性への影響はほとんど明らかになっていない。そこで、本研究では分散媒の混合に着目し、お互いに混和する二液（水、プロピレングリコール）の混合組成を変化させて、混合分散媒の組成がレオロジー特性と粒子凝集状態に与える影響を明らかにする。純粋なプロピレングリコールを分散媒として用いた場合、せん断増粘挙動を示すことは、実験的に明らかになっている[6]。

フュームドシリカ懸濁液のせん断増粘挙動のメカニズムの研究については、これまで多くの研究者が取り組んでいる。Crawford らは、塩添加した水を分散媒としたフュームドシリカ懸濁液の高せん断下 ( $100 \sim 2.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ) におけるせん断増粘挙動の小角光散乱法による、その場観察をしている[17]。せん断増粘挙動が観察された高せん断で小角光散乱から、せん断に誘起された凝集体の存在を示唆する散乱パターンが観察されている。また、小角中性子散乱測定やシミュレーションなどを用いて、懸濁液のせん断増粘挙動の要因として、高いせん断に誘起されて生じる大きな粒子の凝集体 (Hydro-Cluster) の形成が捉えられてきた[22-24]。一方で、Seto らや Mari らは、濃厚系懸濁液のせん断増粘挙動について、せん断誘起凝集体(Hydro-Cluster)の形成によらず、粒子間接触による摩擦力

によって、粘度が上昇し、せん断増粘挙動を示すことを実験やシミュレーションから示している[25-27]。

そこで、本研究では、流動方向の法線応力と速度勾配方向の法線応力との差で定義される第一法線応力差の測定を実施した。第一法線応力差は、粘弾性を示す流体の特徴的な流動の発生に直接的に関係し、粒子間の相互作用・微細構造の等方性の喪失により発生する[28]。第一法線応力差の符号は、流体内のミクロなメカニズムを識別する指標となる。第一法線応力差が負を示す場合、微細構造の等方性の喪失を示唆しており、せん断誘起凝集体が流れ方向に歪むことを捉えたと予測できる。一方、第一法線応力差が正を示す場合、せん断下の粒子同士に摩擦力が生じることを捉えたと予測できる[29,30]。この測定から、液体中の固体粒子がどのような相互作用を示し、せん断増粘挙動を発現するのか予測した。

本研究では、得られた懸濁液について、レオロジー測定（定常流粘性率測定・第一法線応力差測定・動的粘弾性測定）、超小角・小角 X 線散乱測定および小角中性子散乱測定を実施し、得られた結果に基づき、混合分散媒の組成や粒子濃度が、懸濁液の巨視的物性と内部の粒子分散状態に及ぼす影響について調査した。

## 第二章 実験

### 2-1 試料

#### 分散媒

- Propylene glycol(1.2-Propanediol)

富士フィルム 和光純薬株式会社

純度 99.0+(%)

密度 1.0328(g/cm<sup>3</sup>)(25°C)

粘度 48.6(mPa·s) (25°C)

比誘電率 約 32.0 (20°C)

- Milli-Q 水

密度 0.997 (g/cm<sup>3</sup>)(25°C)

粘度 0.89 (mPa·s) (25°C)

比誘電率 約 80.0 (20°C)

#### 分散質 (固体粒子)

- 親水性フュームドシリカ AEROSIL-130

日本アエロジル株式会社

1次粒子径 約 16 (nm)

BET 比表面積 130±25 (m<sup>2</sup>/g)

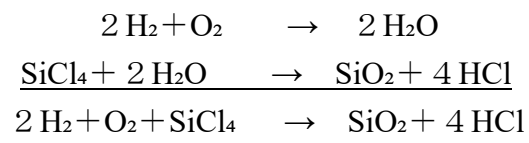
密度 2.2 (g/m<sup>3</sup>)

表面シラノール基数 2.0 (個/nm<sup>2</sup>)

#### 製造方法

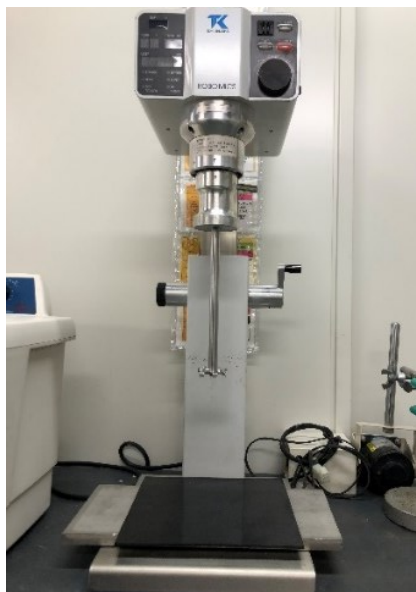
分散質として用いている、親水性の合成シリカの工業的製法は、火炎加水分解である。四塩化ケイ素(SiCl<sub>4</sub>)を原料として、連続的に火炎加水分解することによって行う。四塩化ケイ素は気化され、続いて酸水素ガス火炎中で中間体として生じる水と定量的に反応し、目的の二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)を形成する。この反応ではかなりの熱が発生するため、冷却される。副産物としては、塩化水素ができるが合成シリカからは分離される。この火炎加水分解の反応条件を変えることで、シ

リカの粒度、粒度分布、比表面積、表面状態を広い範囲で変化できる。今回、使用した AEROSIL-130 は粒子表面が水酸基に覆われているため、親水性を示す。



## 2-2 試料調製

親水性フュームドシリカについて、真空乾燥機(アズワン株式会社)を用いて、室温から 180 °Cまで温度を上げ、180 °Cに達した後、温度を保持しながら 1 時間真空条件下で加熱を施した。その後、各分散媒を用いて、任意の粒子重量パーセント濃度になるように懸濁液を調製した。攪拌する容器として、トールビーカーを用いた。初めに、トールビーカーにフュームドシリカを分散媒組成に適した(分散媒の水と PG の比率によって重量が異なるため)重量パーセント濃度になるように秤量した。次に、分散媒を任意の組成比率になるように 50 mL メスシリンダーを用いて測りとり、フュームドシリカを秤量した状態であるトールビーカーの中へ入れた。フュームドシリカが攪拌によって舞ってしまうことを防ぐために、スパチュラを用いて軽く混ぜ合わせ、シリカが分散媒に濡れた状態にしてから攪拌した。攪拌には、T.K.ロボミックス(特殊機化工業株式会社)【Fig.2-1】を用いた。ディスペアの径は、40 mm $\phi$ であった。攪拌の条件として、回転速度 3000 rpm で時間は 30 分間で行った。攪拌終了後、試料を 100 mL サンプル瓶に入れ、恒温槽(25°C)において保管した。



【Fig.2-1】 T.K.ロボミックス(特殊機化工業株式会社)



## 2-3 定常流粘性率測定

### (a) 概要

一定のせん断速度( $\dot{\gamma}$ )を与えて、応力( $\sigma$ )を測定することによって見かけの粘度( $\eta$ )を得る測定方法である。見かけの粘度とは、定常流粘性率測定によって(2-1)式から得られる粘度のことである。

$$\sigma = \eta \times \dot{\gamma} \quad (2-1)$$

### (b) 装置

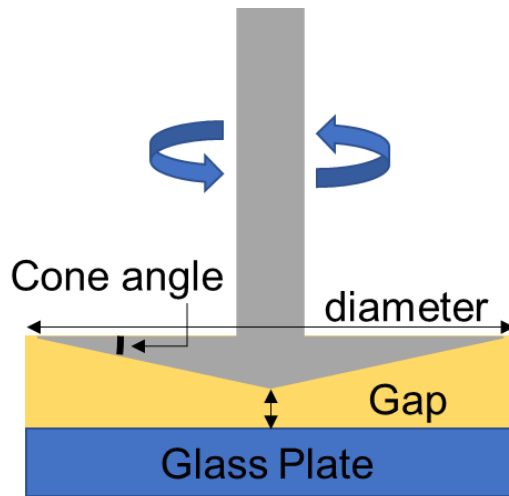
2-2 の試料の調製手順に従って調製した試料を、恒温槽内で1日間静置し、定常流粘性率測定を行った。装置は、Rheoscope1(Haake)【Fig. 2-2】と MCR302(Anton Paar)【Fig. 2-3】を使用した。測定治具として、コーンプレート【Fig. 2-4】を用いた。測定は、【Fig.2-4】のギャップ内に試料を満たした状態でコーンプレートを回転させることで試料にせん断を与えている。



【Fig. 2-2】 Rheoscope1(Haake)



【Fig. 2-3】 MCR302(Anton Paar)



【Fig.2-4】コーンプレート図

Rheoscope1 と MCR302 の測定条件をそれぞれ【Table 2-1】と【Table 2-2】に示す。

【Table 2-1】 定常流粘性率測定 of 測定条件 (Rheoscope1)

測定条件	
コーン径	70 mm
ギャップ	0.051 mm
測定温度	25 °C
せん断速度	1 ~ 1000 s <sup>-1</sup>

【Table 2-2】 定常流粘性率測定 of 測定条件 (MCR302)

測定条件	
コーン径	50 mm
ギャップ	0.099 mm
測定温度	25 °C
せん断速度	1 ~ 1000 s <sup>-1</sup>

任意のせん断速度による定常流粘性率測定の前に、せん断速度  $1000 \text{ s}^{-1}$  でせん断時間 1200 s 間の測定を実施した。それぞれのせん断時間は 1800 s 間で行い、粘度は 1300 s ~ 1800 s の 500 s 間の平均値から算出した。測定は、それぞれの試料につき 3 回繰り返して行った。

Rheoscope1 での測定において、粒子濃度 14 wt%以下までは、測定可能であったが、粒子濃度 14 wt%以上であると懸濁液の粘度が高粘度であるために、トルクがオーバーロードしてしまい、測定できなかった。そのため、粒子濃度 14 wt%以上の懸濁液の定常流粘性率測定は MCR302 で行った。MCR302 を用いた定常流粘性率測定では、測定の中でパラメータとして、第一法線応力差( $N_1$ )を得た。

懸濁液の分散媒の混合組成と粒子濃度が異なることによる、一定のせん断速度での懸濁液の粘度の時間変化や粘度のせん断速度依存性を調査した。

## 2-4 動的粘弾性測定

### (a) 概要

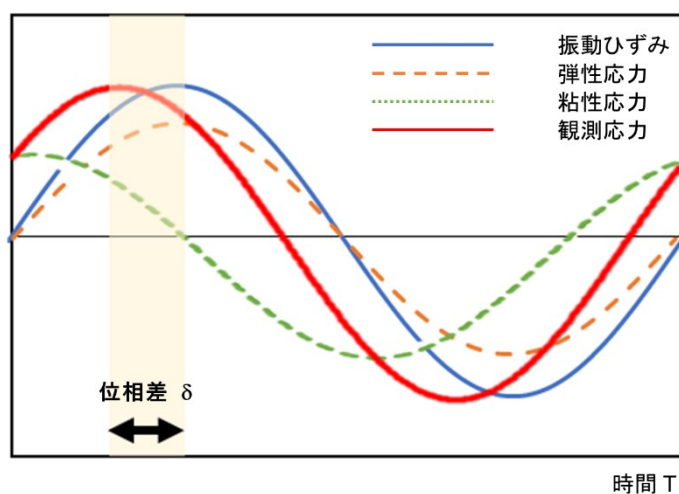
動的粘弾性測定は、物質に小振幅の振動ひずみまたは応力を与えて、それに応答する応力またはひずみを測定することにより、物質の力学的な性質を測定する手法である[31]。

試料に正弦波の振動ひずみ  $\gamma_t = \gamma_0 \sin(\omega t)$  を与えた場合、【Fig. 2-5】のように振動ひずみと応力の位相の関係を描くことができる。

振動ひずみ  $\gamma_t = \gamma_0 \sin(\omega t)$  に対して、純弾性体の応答は位相差のない正弦波を示し( $\sigma(t) \propto \sin(\omega t)$ )、純粘性体の応答は、 $\pi/2$  位相が進んだ正弦波を示す( $\sigma(t) \propto \cos(\omega t) = \sin(t + \pi/2)$ )。粘弾性体の観測応力は、純弾性体と純粘性体の応答応力の加算により、位相が $\delta$  ( $0 < \delta < \pi/2$ ) ずれる。

$$\begin{aligned}
 \sigma(t) &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \\
 &= \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \\
 &= \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \sin(\omega t + \pi/2) \sin \delta \\
 &= (\sigma_0/\gamma_0 \cos \delta) \gamma_0 \sin \omega t + (\sigma_0/\gamma_0 \sin \delta) \gamma_0 \sin(\omega t + \pi/2)
 \end{aligned} \tag{2-2}$$

測定によって、位相差と振幅比を求めることで、貯蔵弾性率  $G' (= (\sigma_0/\gamma_0) \cos \delta)$  と損失弾性率  $G'' (= (\sigma_0/\gamma_0) \sin \delta)$  を測定することができる。



【Fig. 2-5】 振動ひずみに対する応力応答

(b) 装置

2-2 の試料の調製手順に従って調製した試料を、恒温槽内で1日間静置し、動的粘弾性測定を行った。装置は、Rheoscope1(Haake)【Fig. 2-2】を用いて、弾性率のひずみ依存測定を行った。測定治具は、コーンプレートを用いており、測定条件は【Table 2-3】に示した。測定は、それぞれの試料につき3回繰り返して行った。

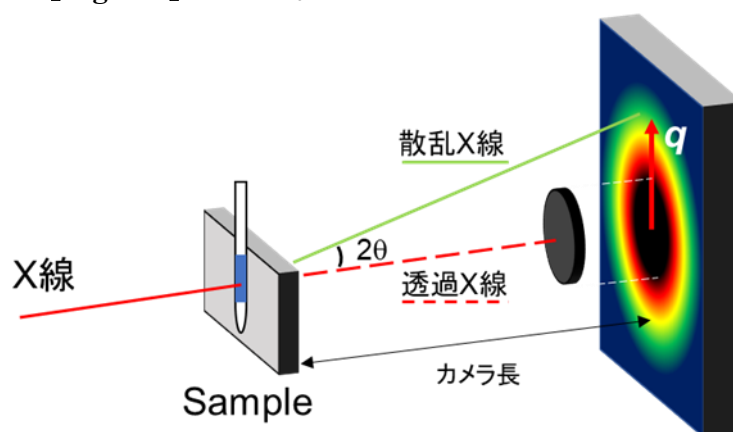
【Table 2-3】 動的粘弾性測定の測定条件(Rheoscope1)

測定条件	
コーン径	35 mm
ギャップ	0.052 mm
測定温度	25 °C
周波数	1 Hz

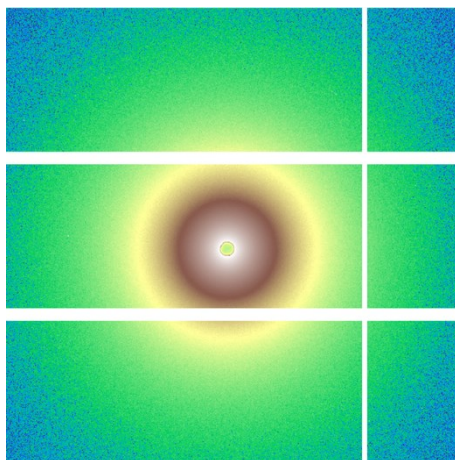
## 2-5 超小角・小角 X 線散乱測定

### (a) 概要

小角 X 線散乱(small-angle X-ray scattering : SAXS)は、X 線を物質に照射し、散乱角が小さく散乱された X 線を測定することにより物質の構造を得る手法である。超小角 X 線散乱(ultra-small-angle X-ray scattering : USAXS)は、SAXS よりも小さな角度で X 線を照射することで、物質のより粗大な構造を解析することができる。この測定は、平均粒径、形状、分布、及び表面体積比などのパラメータとして、粒子系のマイクロまたはナノスケール構造を決定するために使用される。本研究では、フュームドシリカの凝集構造についてフラクタル次元を用いて解析する。また、試料の状態が液体状態や光を通さない状態であっても、非破壊でその場測定が可能である。測定の概略図と二次元散乱パターンの例をそれぞれ【Fig. 2-6】と【Fig. 2-7】に示す。



【Fig. 2-6】 USAXS および SAXS の測定概略図



【Fig. 2-7】 USAXS および SAXS 測定で懸濁液試料に対して得られる二次元散乱パターンの例

(b) 原理

物質にX線が入射すると、電磁波であるX線の振動電場により物質のもつ電荷が影響し、振動が誘起され、入射波と同じ振動数をもつ電磁波が球面波状に放射（散乱）される[32-35]。この散乱波の重ね合わせにより散乱X線が生じる。任意の点 A より  $|r|$  だけ離れた点 B にある微小体積要素（電子もしくは電子集合体）にX線が入射する場合、入射波及び散乱波の単位ベクトルを  $S_{in}$  および  $S_{out}$  とすると、 $2\theta$  方向で検出される点 A および点 B を通る波の間には光路差  $\Delta (= (S_{out} - S_{in}) \cdot r = S \cdot r)$  が生じる。模式図を、【Fig. 2-8】に示す。二つの波の位相差は  $\phi = 2\pi S \cdot r = q \cdot r$  と表されるが、 $\phi$  は直接観測されず干渉波の強度が観測される。ここで、散乱ベクトル  $q$  は

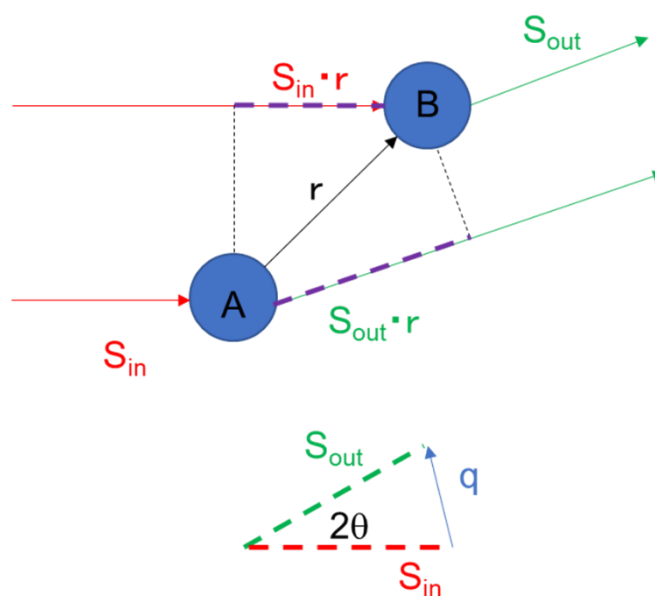
$$q = 2\pi|S| = 4\pi\sin\theta / \lambda \quad (2-3)$$

と定義される。ここで、 $2\theta$  は散乱角、 $\lambda$  は X 線の波長である。

また、Bragg の法則  $2d\sin\theta = \lambda$  から次式のように表せる。

$$q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda} = \frac{2\pi}{d} \quad (2-4)$$

$d$  を構造の大きさと定義すると、大きな構造は low- $q$  領域に、小さな構造は high- $q$  領域に情報が得られる。



$$\text{光路差(位相差)} = (S_{out} - S_{in}) \cdot r = q \cdot r$$

【Fig. 2-8】 小角散乱における散乱ベクトル  $q$  の定義

電子密度分布  $\rho(r)$  をもつ散乱体から散乱される振幅  $F(q)$  は、次式で示される。

$$F(q) = \int_V \rho(r) \exp(-iq \cdot r) dr \quad (2-5)$$

$$|F(q)|^2 = \int_V \rho(r_1) \exp(-iq \cdot r_1) dr_1 \int_V \rho(r_2) \exp(-iq \cdot r_2) dr_2 \quad (2-6)$$

$$= \int_V \tilde{\rho}^2(r) \exp(-iq \cdot r) dr \quad (2-7)$$

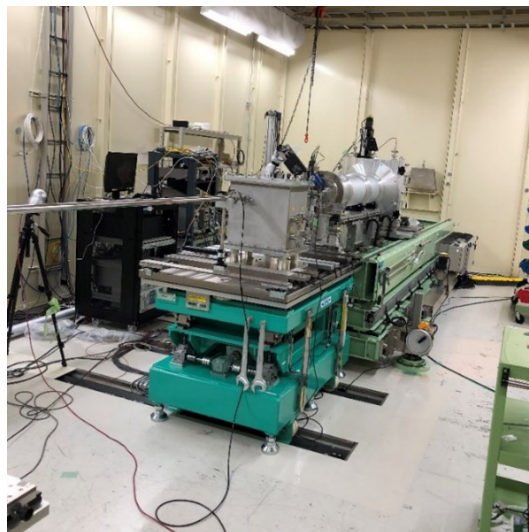
$\tilde{\rho}^2(r)$ は、電子密度の自己相関関数である。測定によって得られる散乱強度  $I(q)$ は、次式のように示される。

$$I(q) \propto |F(q)|^2 = \int_V \tilde{\rho}^2(r) \exp(-iq \cdot r) dr \quad (2-8)$$

散乱強度  $I(q)$ は、電子密度分布  $\rho(r)$ の自己相関関数である  $\tilde{\rho}^2(r)$ のフーリエ変換 ( $|F(q)|^2$ ) から得ることができる。

### (c) 装置

超小角・小角 X 線散乱測定は、兵庫県の大型放射光施設 SPring-8 のフロンティアソフトマター開発専用ビームライン BL03XU の第二実験ハッチ **【Fig. 2-9】**で行った[36]。検出器は、Pilatus 1M (リガク社) を用いた。カメラ長と X 線の波長は USAXS では約 8 m と 2.0 Å、SAXS では、約 2 m と 1.0 Å であった。試料は石英ガラスのキャピラリーに詰め測定を行った。USAXS では 1mm $\phi$ 、SAXS では 2mm $\phi$ のキャピラリーを用いた。



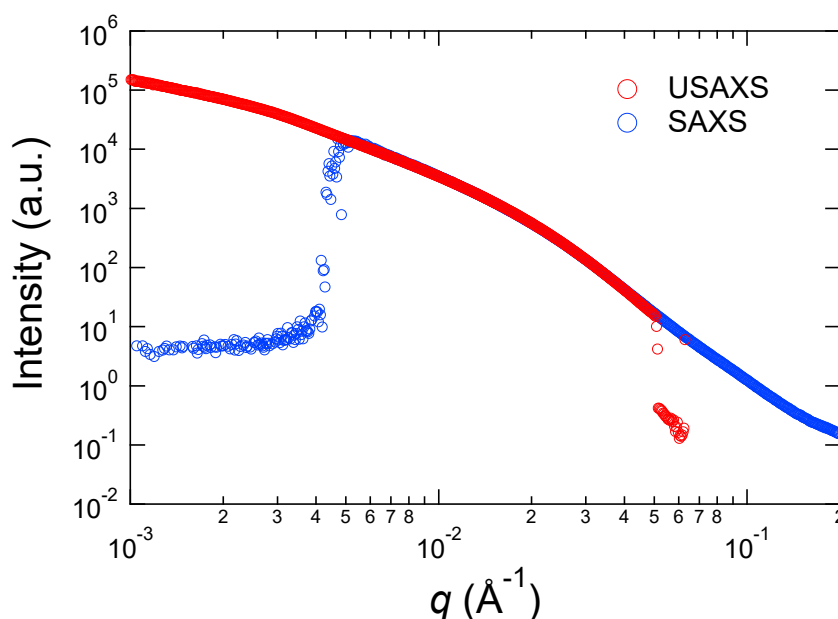
**【Fig. 2-9】** SPring-8 の BL03XU フロンティアソフトマター開発専用ビームライン(FSBL) 第二実験ハッチ



(d) 解析 (プロフィール化)

USAXS および SAXS 測定から得た二次元散乱パターンの解析には、IGOR Pro 6.3 において解析ソフト NIKA[37]を使用した。Pilatus の不感領域に対してマスクを行った。続いて、二次元散乱パターンをキャピラリーや空気からの散乱 (Empty) とシャッターを下した状態での散乱 (Dark) を考慮し差し引き、バックグラウンド補正をした後に、円環平均し散乱強度  $I(q)$  の一次元プロフィールへの変換を行った。

また、測定におけるカメラ長は、標準物質であるコラーゲンの Bragg ピーク (64.0 nm) をもとに算出した。USAXS は、カメラ長が長く low- $q$  領域の情報が得られ、SAXS は、カメラ長が短く high- $q$  領域の情報が得られる。この2つの測定から得られるデータを組み合わせることで広域な散乱ベクトル  $q$  での散乱強度を得ることができる。USAXS および SAXS 測定から得られた散乱強度を  $q$  に対して、両対数プロットした結果を【Fig. 2-10】に示す。【Fig. 2-10】において、SAXS の散乱プロフィールは、USAXS の散乱プロフィールに重なるように縦軸方向にシフトしてある。このグラフにおいて、USAXS の散乱プロフィールは、 $q=0.001\sim 0.05 (\text{\AA}^{-1})$  の範囲で表され、SAXS の散乱プロフィールは、 $0.005\sim 0.2 (\text{\AA}^{-1})$  の範囲で表される。ここで USAXS と SAXS の散乱プロフィールは、約  $0.005\sim 0.05 (\text{\AA}^{-1})$  の範囲で重なる。



【Fig. 2-10】 同一試料からの USAXS と SAXS の一次元プロフィール

(e) 解析 (フィッティング)

散乱プロファイルについて、フェームドシリカが形成する凝集構造をフラクタル構造と仮定して解析する。

・Beaucage の統一式

散乱プロファイルから、質量フラクタル次元、表面フラクタル次元を見積もるためにフィッティングを行った。フィッティング式として、Beaucage の統一式を用いた[38,39]。

$$I(q) = A \exp(-q^2 R_{gg}^2/3) q^{-p_1} + B \exp(-q^2 R_{gg}^2/3) + C \exp(-q^2 R_{ss}^2/3) \times [\operatorname{erf}(q R_{gg}/\sqrt{6})]^{3D_m} q^{-D_m} + D \exp(-q^2 R_{ss}^2/3) + E [\operatorname{erf}(q R_{ss}/\sqrt{6})]^{3(2d-D_s)} q^{-(2d-D_s)} \quad (2-9)$$

式(2-9)について、A~E は比例定数、 $q$  は散乱ベクトル、 $R_{ss}$  は一次粒子径、 $R_{gg}$  は二次粒子径、 $D_m$  は質量フラクタル次元、 $D_s$  は表面フラクタル次元を示す。今回測定を行った USAXS および SAXS 測定では、二次粒子径  $R_{gg}$  を見積もれる散乱ベクトル領域まで対応していないため、 $R_{gg} \rightarrow \infty$  と近似する。この近似によって、式(2-9)の第一項、第二項、第三項の一部を取り除き以下の式でフィッティング式を定義する[40]。

$$I(q) = C \exp(-q^2 R_{ss}^2/3) q^{-D_m} + D \exp(-q^2 R_{ss}^2/3) + E [\operatorname{erf}(q R_{ss}/\sqrt{6})]^{3(2d-D_s)} q^{-(2d-D_s)} \quad (2-10)$$

式(2-10)の  $R_{ss}$ 、 $D_m$ 、 $D_s$ 、 $C$ 、 $D$ 、 $E$  を係数として回帰分析を行い、得られたデータのうち  $R_{ss}$ 、 $D_m$ 、 $D_s$  について評価を行った。

・USAXS および SAXS によって得られる構造情報

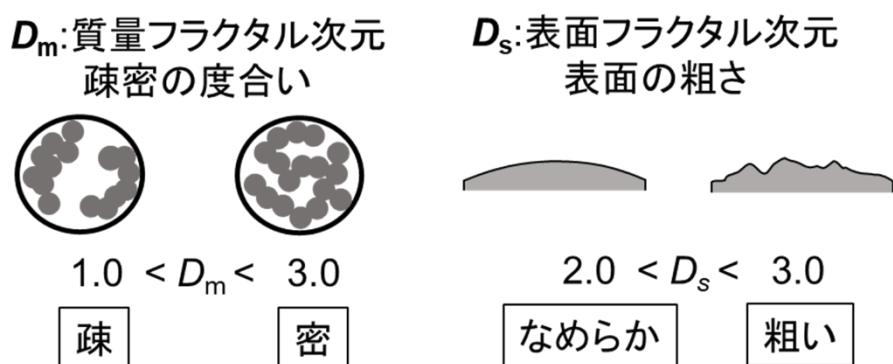
$R_{ss}$  は粒子の 1 次粒子径を示す。また、試料が粒子系である場合、粒子のフラクタル構造に関する情報を得ることができる。粒子のフラクタル構造は、質量フラクタル次元と表面フラクタル次元で評価できる。質量フラクタル次元 ( $D_m$ ,  $1 \leq D_m \leq 3$ ) は、粒子の疎密の度合を評価することができる。粒子は、 $D_m$  が 1 に近いほど疎であり、3 に近いほど密な構造を持つ。また、表面フラクタル次元 ( $D_s$ ,  $2 \leq D_s \leq 3$ ) は、粒子表面の粗さを評価することができる。粒子の表面は、 $D_s$  が 2 に近いほどなめらかで、3 に近いほど粗くなる。【Fig. 2-11】に質量フラクタル次元と表面フラクタル次元について図で示した。

また、フラクタル構造に関する構造情報は、1次元散乱プロファイルを対数変換した傾きに含まれる。散乱強度は散乱ベクトルと式(2-11)と式(2-12)が成り立つ。

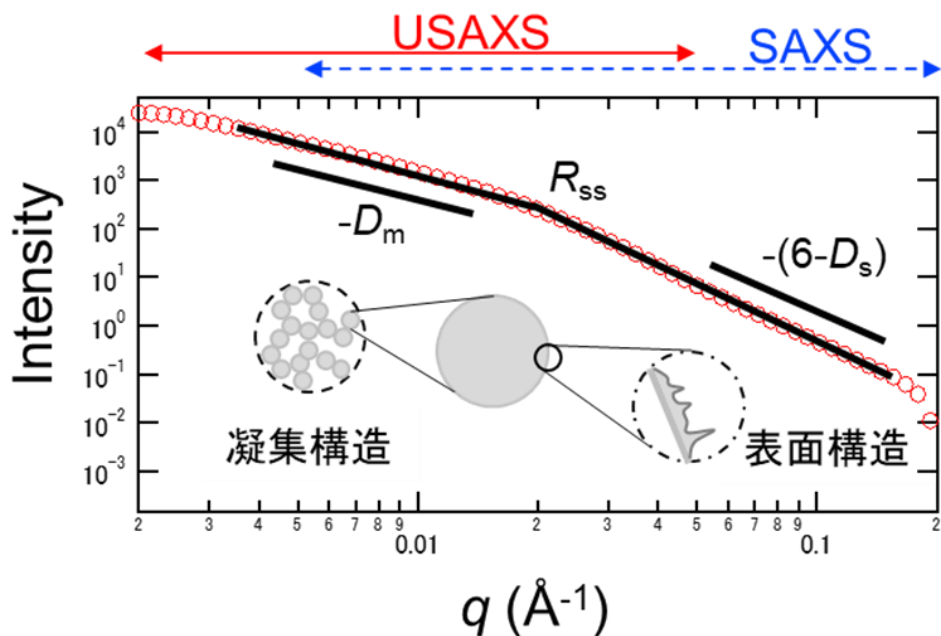
$$I(q) \propto q^{-D_m} \quad (2-11)$$

$$I(q) \propto q^{-(6-D_s)} \quad (2-12)$$

【Fig. 2-12】で、散乱プロファイルと式(2-11)、式(2-12)の関係図を示す。



【Fig. 2-11】 質量フラクタル次元  $D_m$  と表面フラクタル次元  $D_s$



【Fig. 2-12】 散乱プロファイルに対応する質量フラクタル次元  $D_m$ 、表面フラクタル次元  $D_s$ 、一次粒子径  $R_{ss}$

## 2-6 小角中性子散乱測定

### (a) 概要

小角中性子散乱(small-angle neutron scattering : SANS)は、中性子線を物質に照射し、散乱角が小さく散乱された中性子線を測定することにより物質の構造情報を得る手法である[41]。SANS は、静的な構造を観察する手法であり、原理的には X 線による小角 X 線散乱(SAXS)と変わらない。

中性子の性質として、磁気モーメントを持つことと電氣的に中性であることが挙げられる。中性子は磁気モーメントを持つために物質中の磁性電子の磁気モーメントとの相互作用によって中性子は散乱される。また、中性子は電氣的に中性であるため、物質内の強力なクーロンポテンシャルの影響を受けず、原子核近傍で核力によって散乱される。X 線の場合は、散乱振幅は電子密度に比例し、原子番号にほぼ比例するが、中性子の散乱長は、原子番号とは無関係で核種により、大きく異なる。中性子の場合、軽水素の散乱長が $-3.74 \times 10^{-13}$  cm と負の値を持つのに対して、重水素の散乱長が  $6.67 \times 10^{-13}$  cm であるように同位体によっても散乱長は大きく異なる。このような性質を利用して、原子番号の接近した元素を区別することが X 線に比べて容易にできる。また、水溶液試料において、溶媒の軽水と重水の混合比を変えることによって、系統の同じ試料でも、コントラストにバリエーションを付けて、散乱プロファイルを得ることができる(コントラスト変調法) [42,43]。

## (b) 装置

小角中性子散乱測定は、茨城県の日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-3M の集光型偏極中性子超小角散乱装置(SANS-J-II)【Fig. 2-13】を用いた[44]。検出器は、 $^3\text{He}$  二次元 PSD を用いた。中性子の波長は  $6.5 \text{ \AA}$ 、カメラ長は  $2 \text{ m}$ 、 $4 \text{ m}$  と  $10 \text{ m}$  であった。試料は厚さ  $2 \text{ mm}$  の測定用石英セルに詰め測定を行った。また、試料位置でのビームサイズは  $15 \text{ mm}\phi$  であった。



【Fig. 2-13】 JRR-3M の集光型偏極中性子超小角散乱装置(SANS-J-II)

## (c) 解析

SANS 測定で得られたデータの解析には、空セル測定により得られた Empty データから、試料の透過率および空気・空セルからの散乱を考慮して、バックグラウンドの補正を行った。続いて、散乱強度の規格化を行った。実際に測定される散乱強度  $I(q)_s$  は次式で表される。

$$I(q)_s = C_s d_s D_s T_s (d\Sigma/d\Omega)_s \quad (2-13)$$

$C_s$  はカウント数、 $d_s$  は散乱体の厚み(cm)、 $D_s$  は検出器の検出効率、 $T_s$  は透過率、 $(d\Sigma/d\Omega)_s$  は真の散乱強度である。標準試料について、あらかじめ絶対散乱強度を測定しておき、その標準試料との強度比から実測した試料の絶対散乱強度を決定した。今回の測定では、標準試料は Al (アルミニウム) を用いた。標準試料 Al の散乱強度  $I(q)_{Al}$  は、

$$I(q)_{Al} = C_{Al} d_{Al} D_{Al} T_{Al} (d\Sigma/d\Omega)_{Al} \quad (2-14)$$

$C_s=C_{Al}$ 、 $D_s=D_{Al}$  から

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_s = \frac{I(q)_s}{I(q)_{Al}} * \frac{T_{Al}}{T_s} * \frac{d_{Al}}{d_s} * \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{Al} \quad (2-15)$$

(2-15)に、以下の二式を代入する。

$$I(q)_{Al} = I(0)_{Al} f(q)_{Al} \quad (2-16)$$

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)(q)_{Al} = I(0)_{Al} f(q)_{Al} \quad (2-17)$$

(2-18)のように、真の散乱が求まり、シフトファクターとして(2-19)のように求まる。

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_s = \frac{I(q)_s}{T_s d_s} \cdot Const \quad (2-18)$$

$$Const. = \frac{T_{Al} d_{Al}}{I_{Al}(0)} \cdot \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{Al} \quad (2-19)$$

続いて、非干渉性散乱バックグラウンドの除去を行った。高角度検出器で検出されたデータを減算することから算出した。

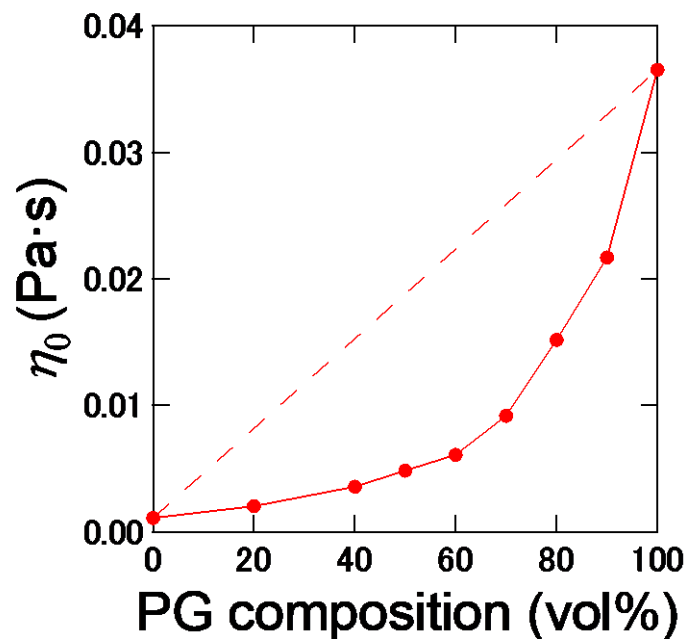
## 第三章 結果

### 3-1 定常流粘性率測定

#### 3-1-1 分散媒のみの粘度

シリカを添加しておらず、分散媒のみの系について組成毎に振り分けて粘度測定を行った。本研究では、水と PG の混合物を分散媒として用いた。それぞれの混合分散媒の組成を PG の割合で示す。PG 組成 0 vol% , 20 vol% , 40 vol% , 50 vol% , 60 vol% , 70 vol% , 80 vol% , 90 vol% , 100 vol% の系統で測定を 3 回行い、粘度の平均値をグラフ化した。今回の粘度測定は試料が懸濁液状態ではなく、ニュートン液体について測定するので試料の状態を一様にするために、前もってせん断をかけるプレシアを行う必要性がない。従って、せん断の条件はせん断速度：500(1/s)，時間：1200(s)で測定を行った。

グラフ化した結果を、【Fig.3-1】に示す。結果より、混合分散媒の粘度の増加の傾向は、分散媒の組成と線形関係はなく、線形関係よりも下に逸脱する結果であった。



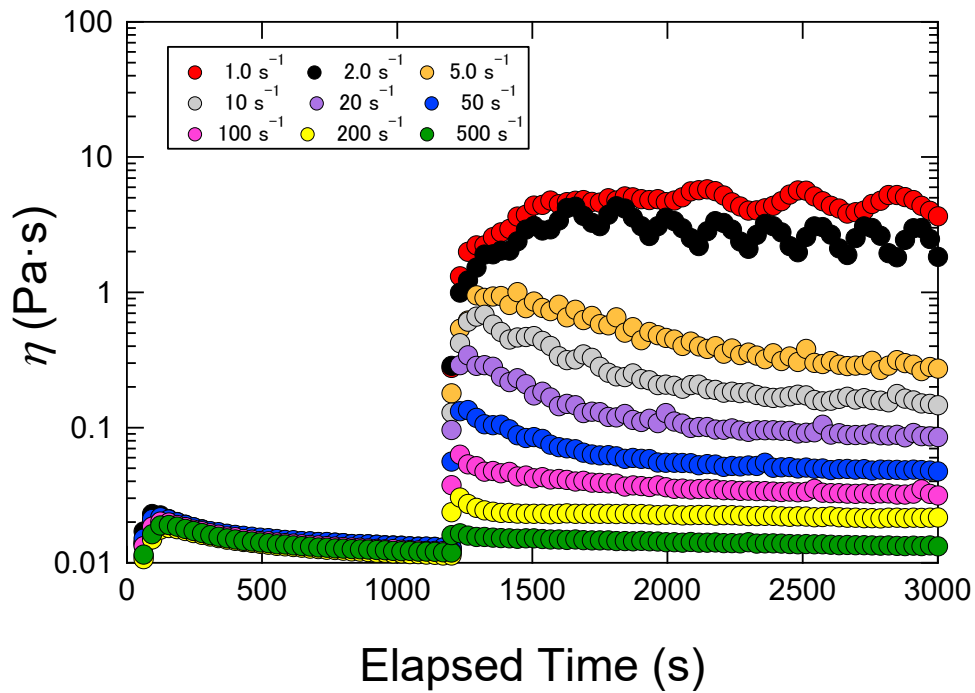
【Fig. 3-1】 水と PG の混合分散媒の粘度

### 3-1-2 粘度の時間依存性

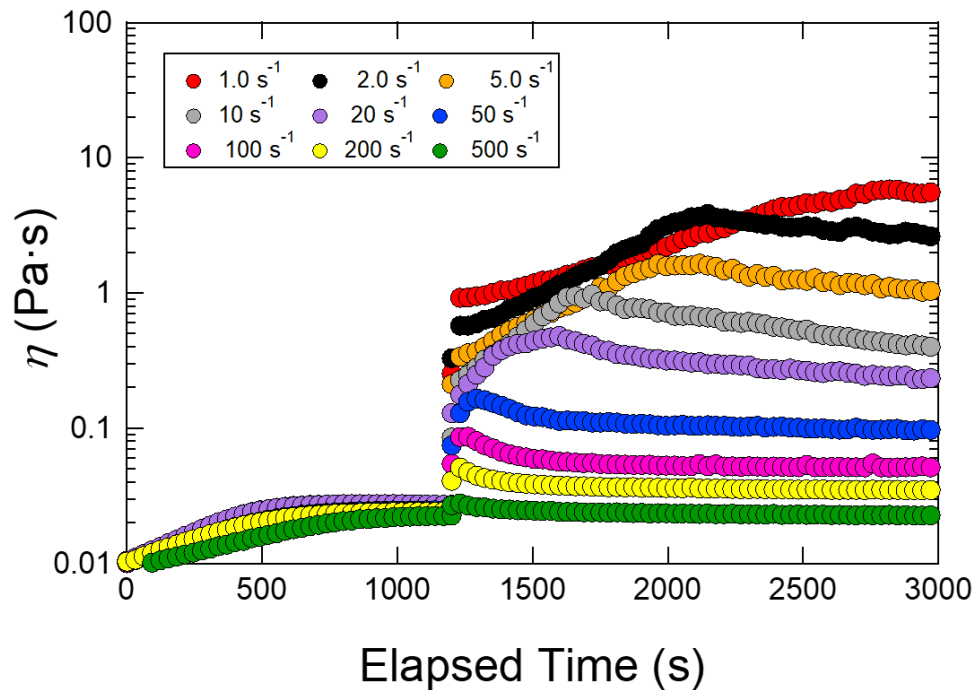
試料に対してプレシア（せん断速度  $1000 \text{ s}^{-1}$ ,せん断時間  $1200 \text{ s}$ ）をかけた後、本測定のせん断を  $1800 \text{ s}$  かけた。

それぞれの粒子濃度  $8 \text{ wt\%}$  のフュームドシリカ懸濁液の粘度の時間変化のプロットを【Fig. 3-2】から【Fig. 3-10】に示す。また、粒子濃度  $12 \text{ wt\%}$  は、【Fig. 3-11】から【Fig. 3-17】に示す。続いて、粒子濃度  $20 \text{ wt\%}$  は、【Fig. 3-18】から【Fig. 3-24】に示す。

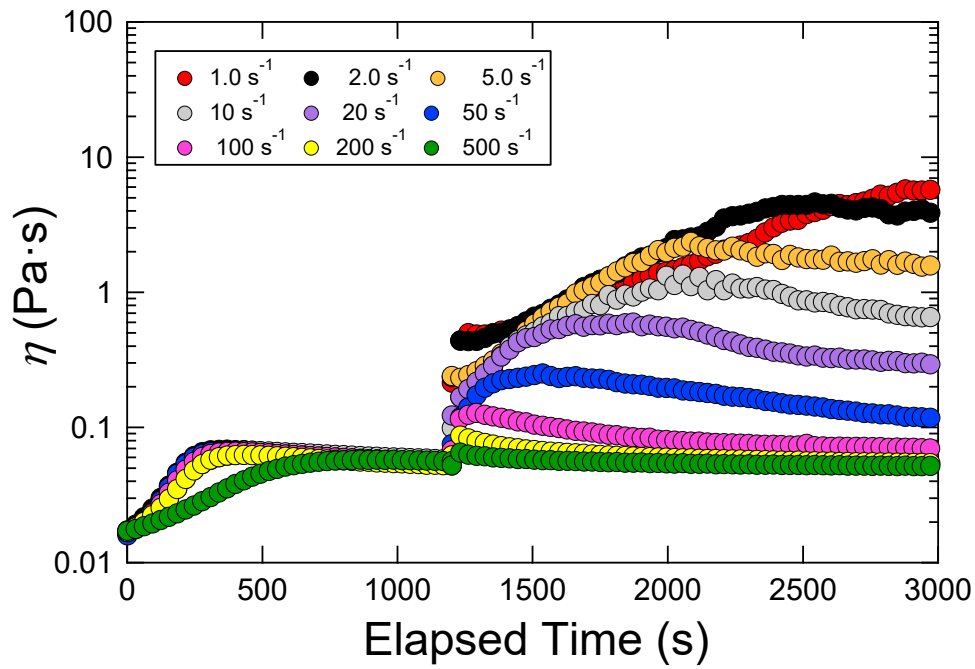




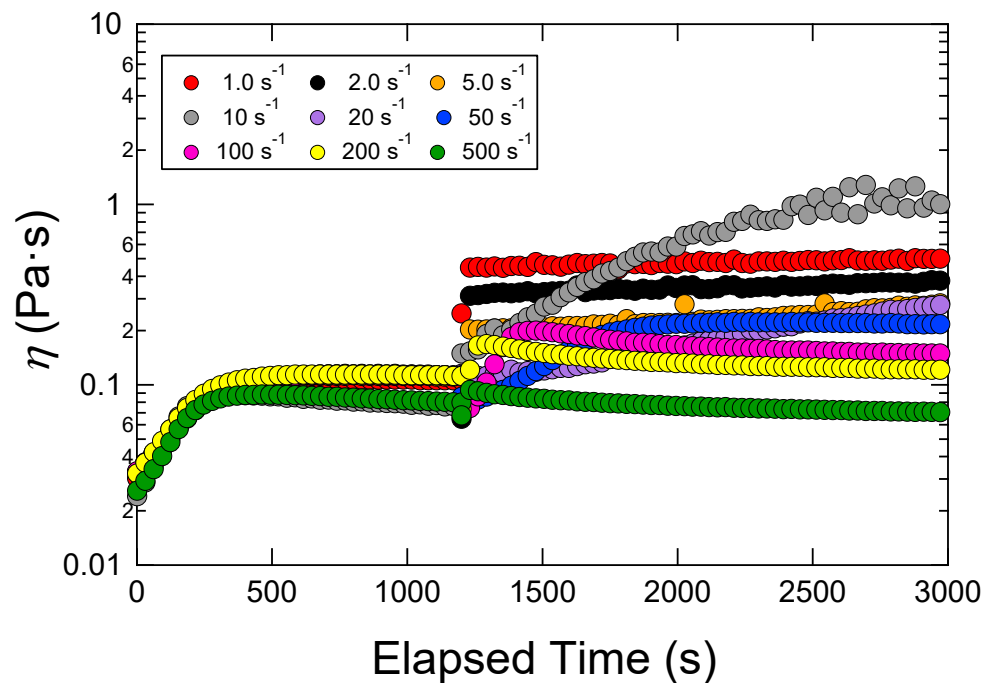
【Fig. 3-2】懸濁液（粒子濃度 8 wt%、PG 組成 0 vol%）の  
粘度の時間依存性



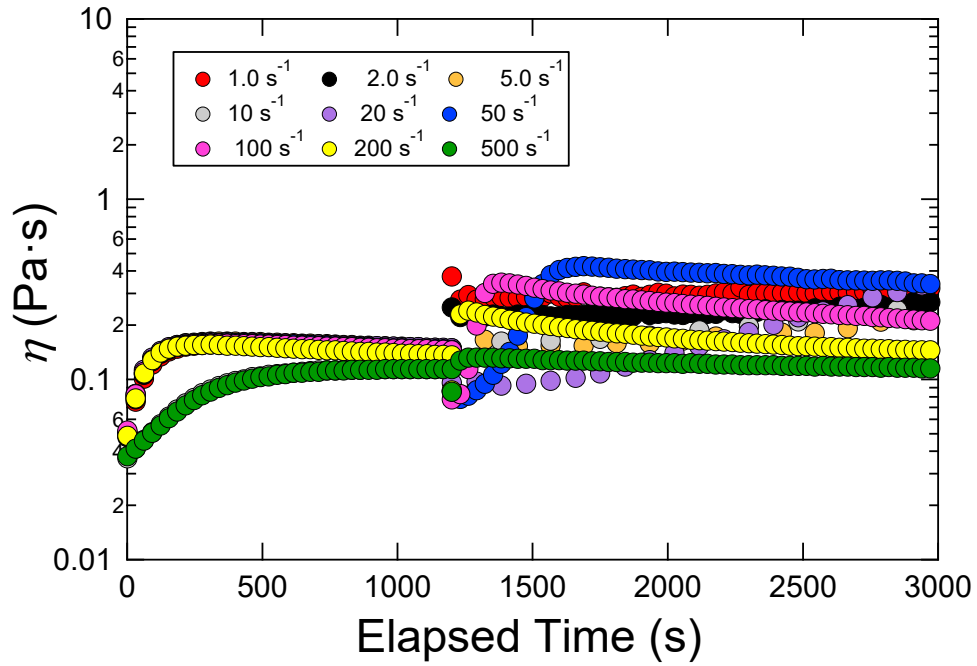
【Fig. 3-3】懸濁液（粒子濃度 8 wt%、PG 組成 20 vol%）の  
粘度の時間依存性



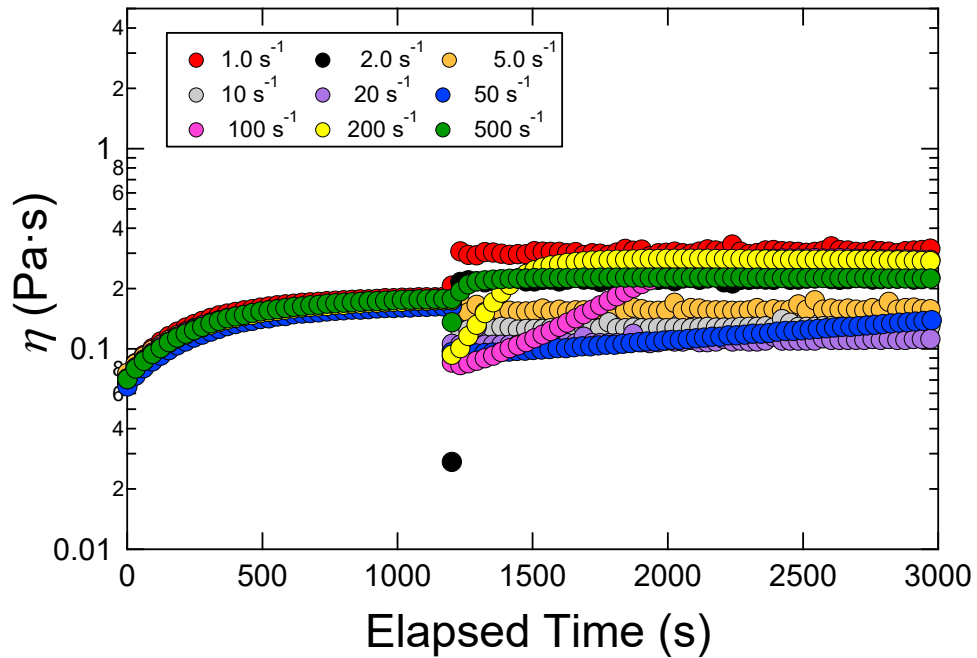
【Fig. 3-4】懸濁液（粒子濃度 8 wt%、PG 組成 40 vol%）の  
粘度の時間依存性



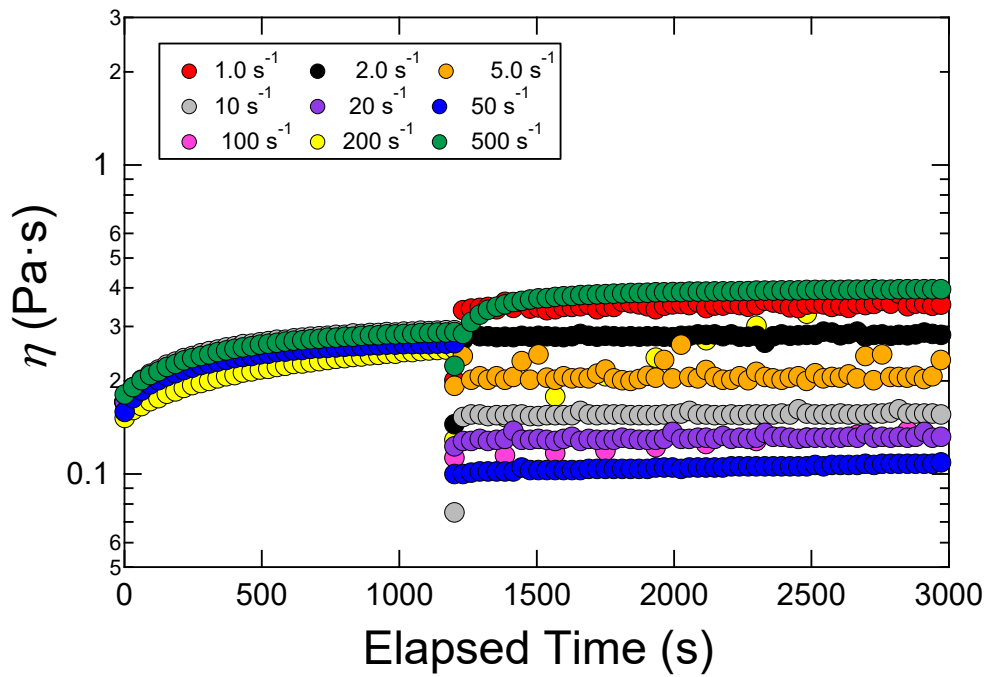
【Fig. 3-5】懸濁液（粒子濃度 8 wt%、PG 組成 50 vol%）の  
粘度の時間依存性



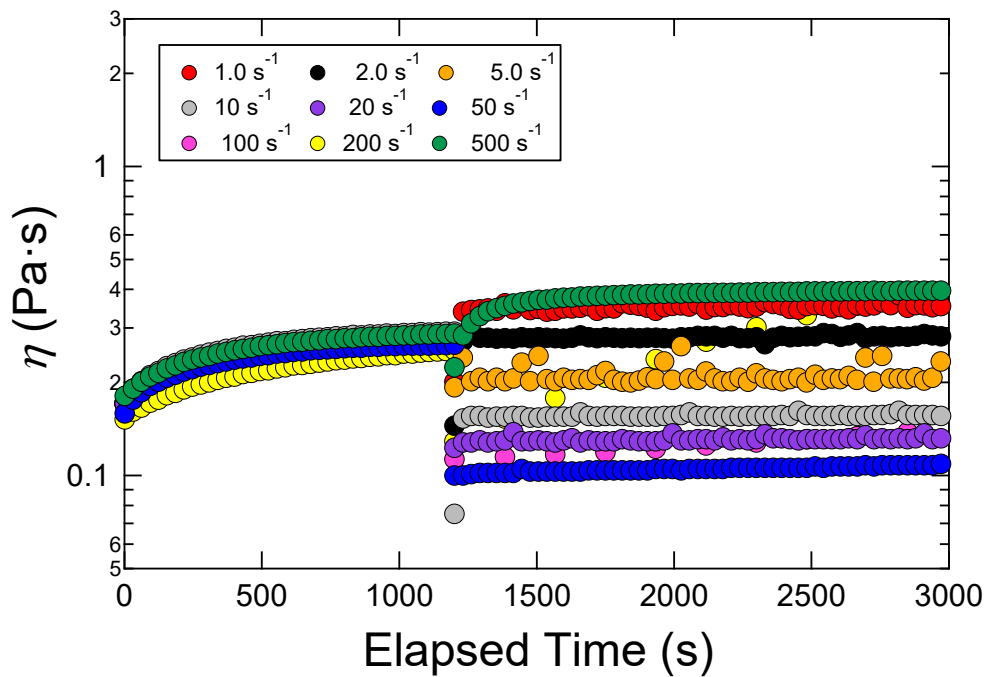
【Fig. 3-6】懸濁液（粒子濃度 8 wt%、PG 組成 60 vol%）の  
粘度の時間依存性



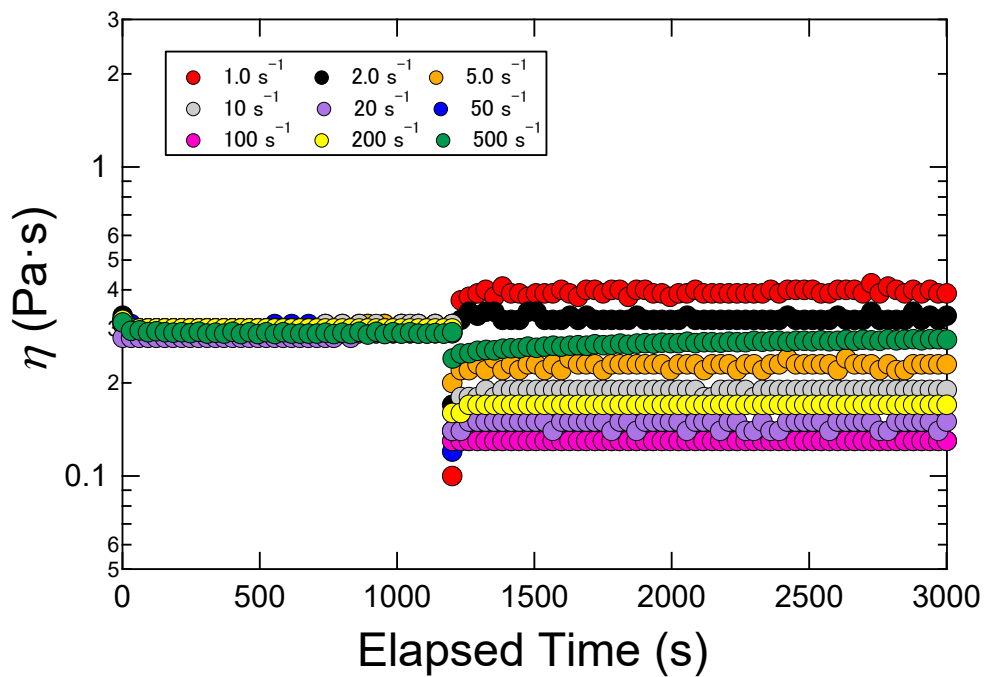
【Fig. 3-7】懸濁液（粒子濃度 8 wt%、PG 組成 70 vol%）の  
粘度の時間依存性



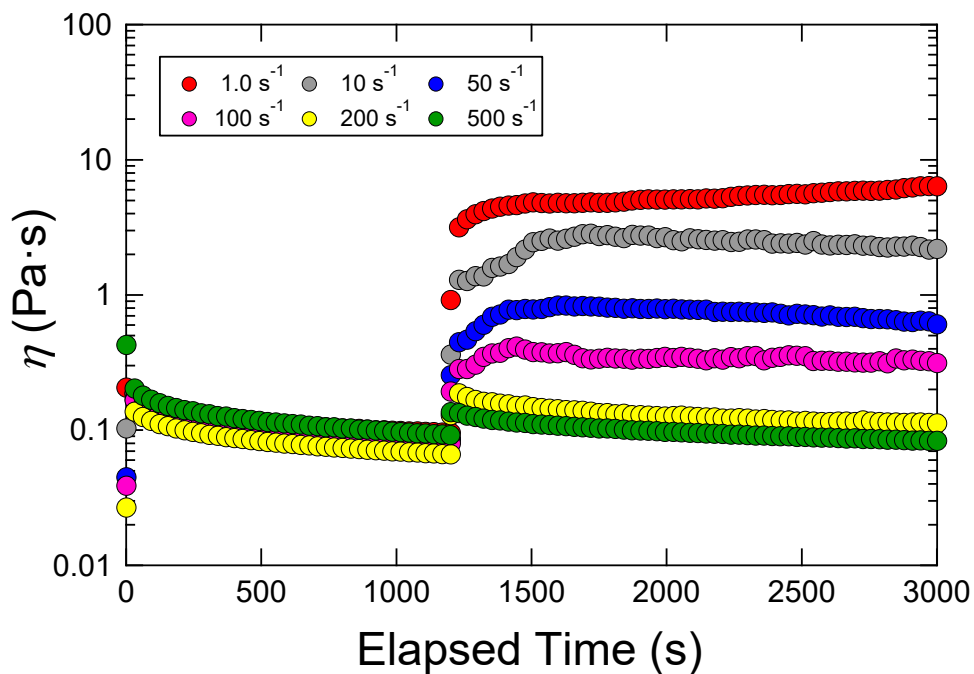
【Fig. 3-8】懸濁液（粒子濃度 8 wt%、PG 組成 80 vol%）の粘度の時間依存性



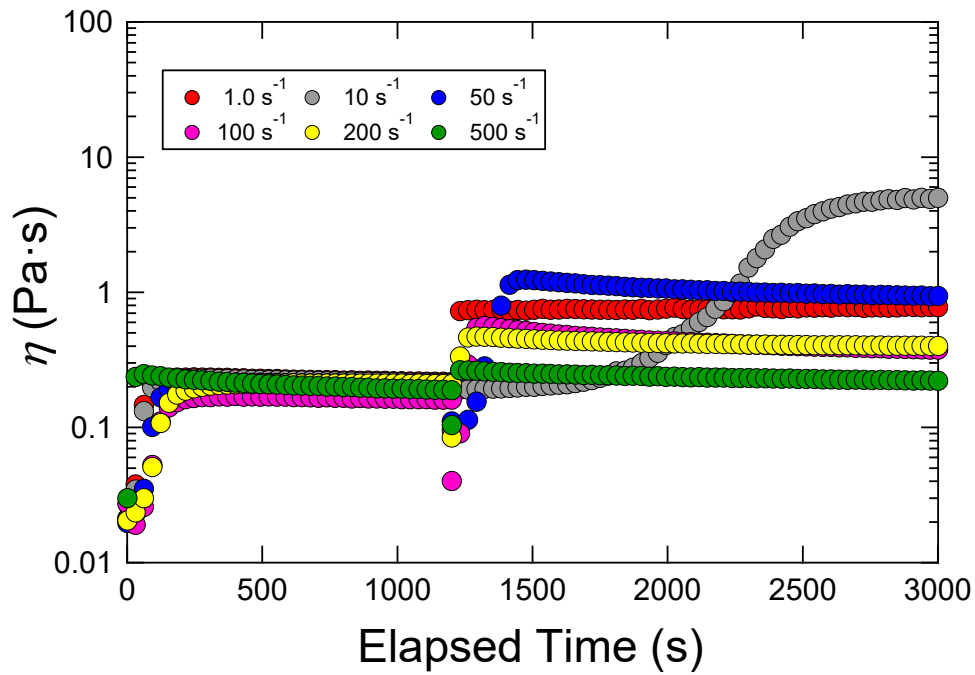
【Fig. 3-9】懸濁液（粒子濃度 8 wt%、PG 組成 90 vol%）の粘度の時間依存性



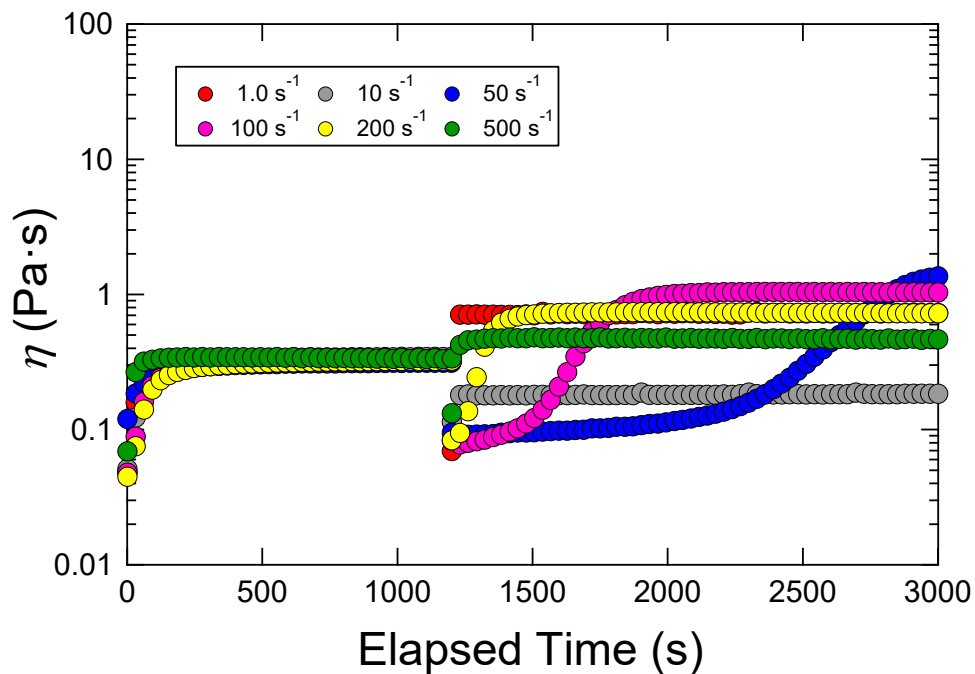
【Fig. 3-10】懸濁液（粒子濃度 8 wt%、PG 組成 100 vol%）の  
粘度の時間依存性



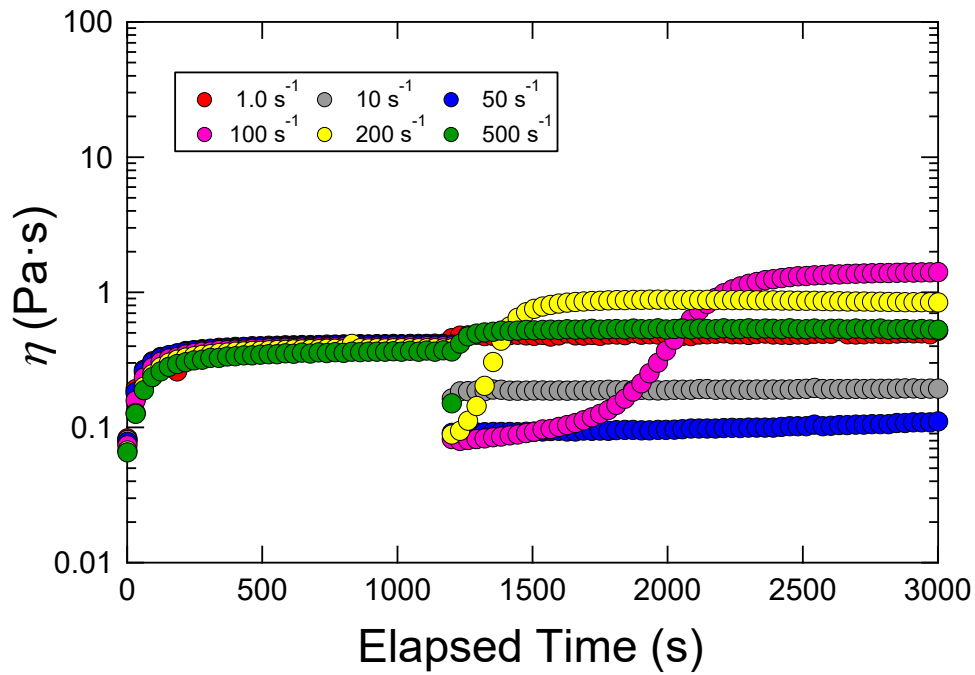
【Fig. 3-11】懸濁液（粒子濃度 12 wt%、PG 組成 0 vol%）の  
粘度の時間依存性



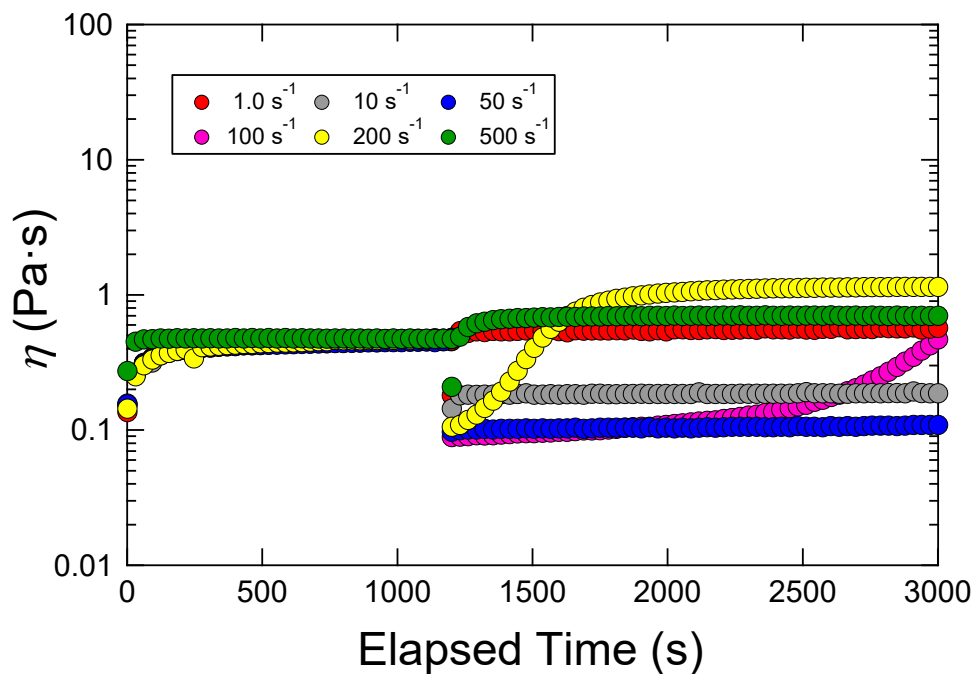
【Fig. 3-12】 懸濁液（粒子濃度 12 wt%、PG 組成 20 vol%）の  
粘度の時間依存性



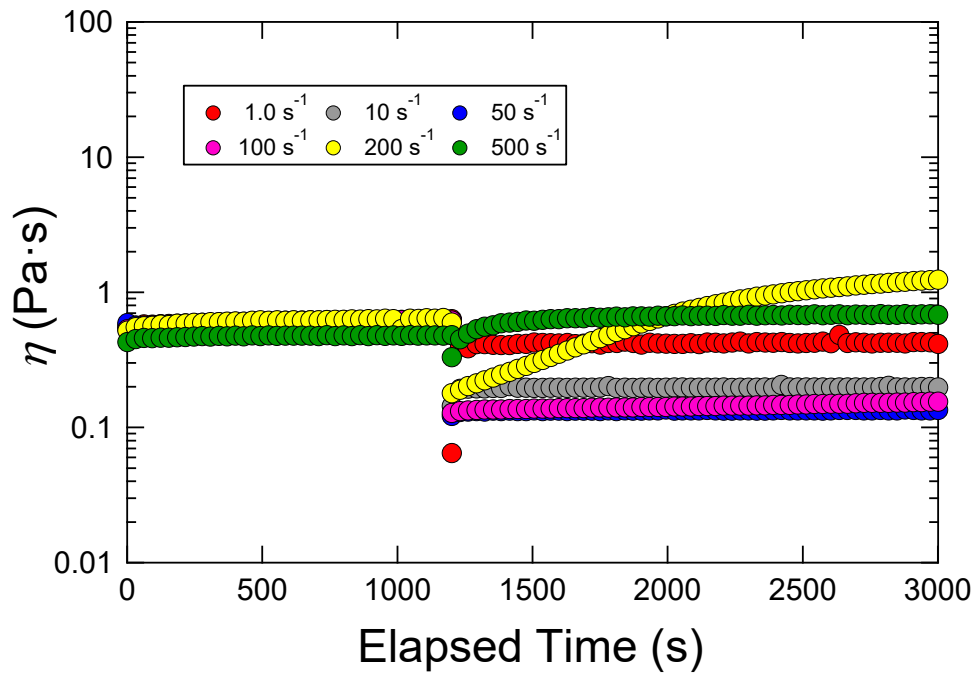
【Fig. 3-13】 懸濁液（粒子濃度 12 wt%、PG 組成 40 vol%）の  
粘度の時間依存性



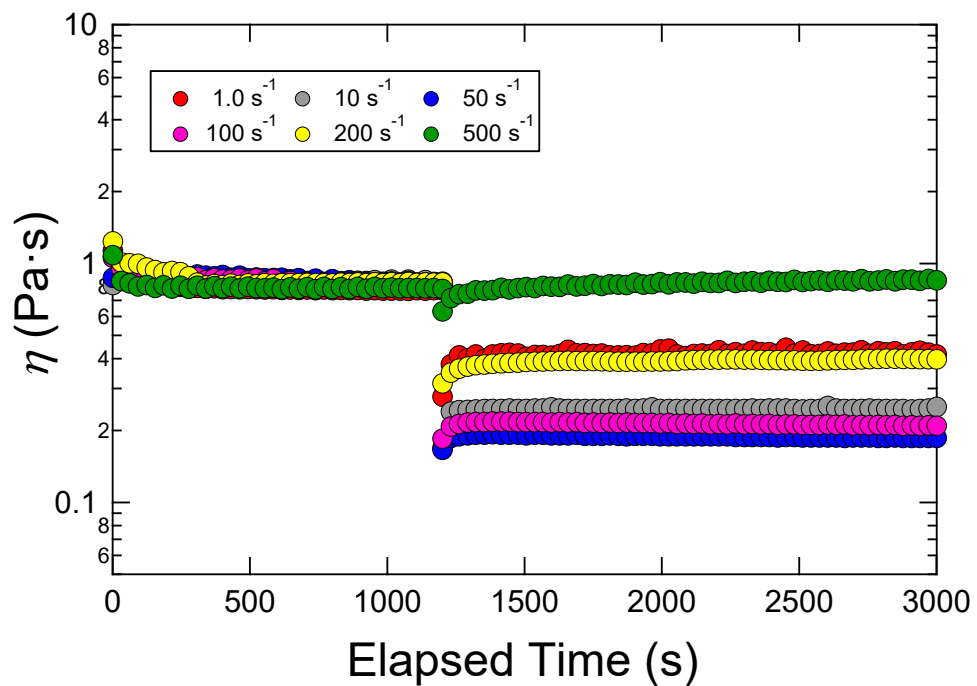
【Fig. 3-14】懸濁液（粒子濃度 12 wt%、PG 組成 50 vol%）の  
粘度の時間依存性



【Fig. 3-15】懸濁液（粒子濃度 12 wt%、PG 組成 60 vol%）の  
粘度の時間依存性

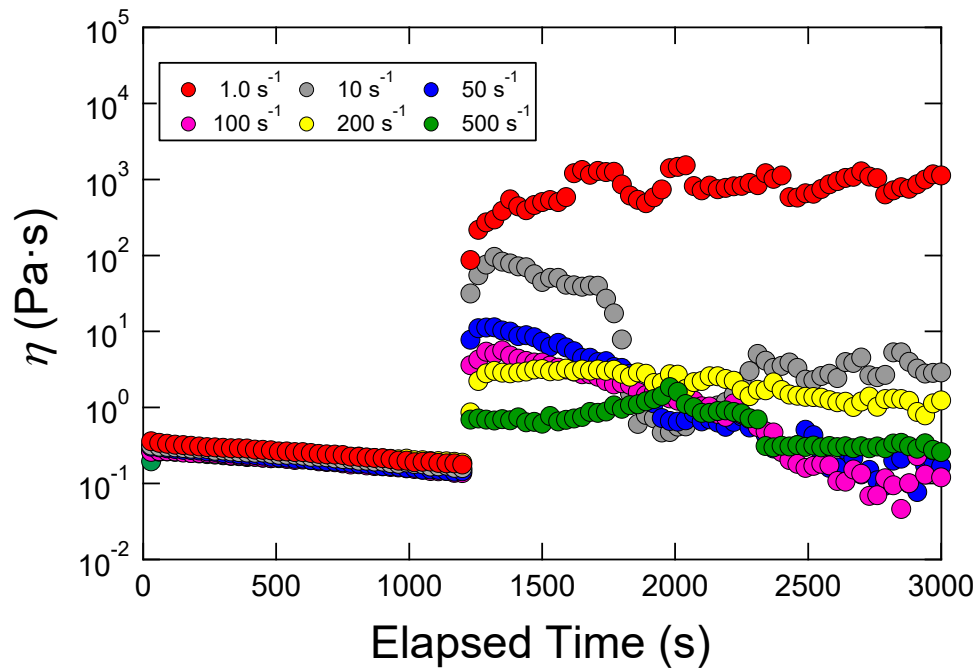


【Fig. 3-16】懸濁液（粒子濃度 12 wt%、PG 組成 80 vol%）の  
粘度の時間依存性

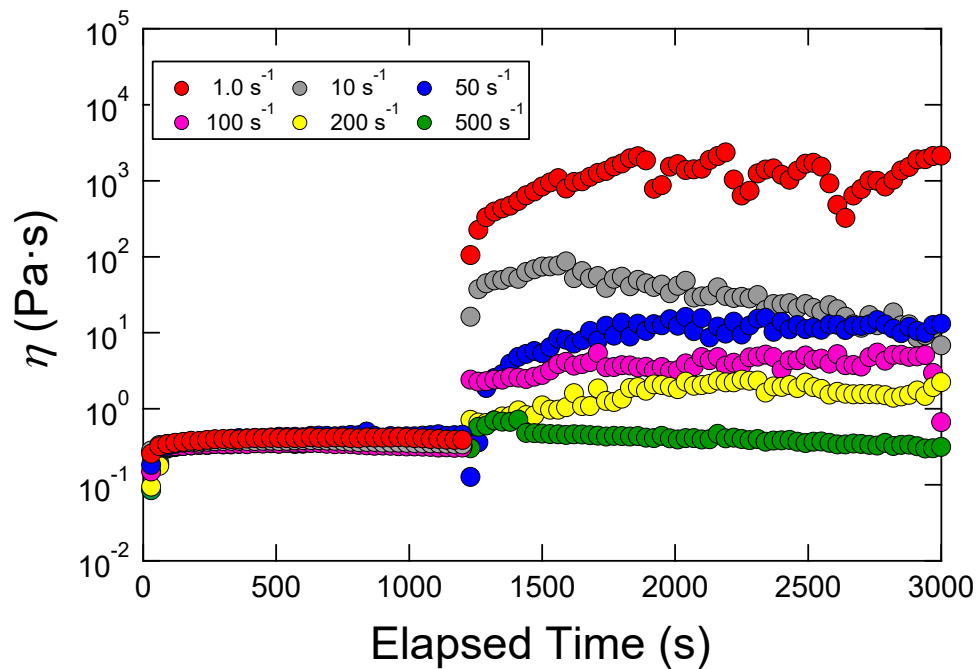


【Fig. 3-17】懸濁液（粒子濃度 12 wt%、PG 組成 100 vol%）の  
粘度の時間依存性

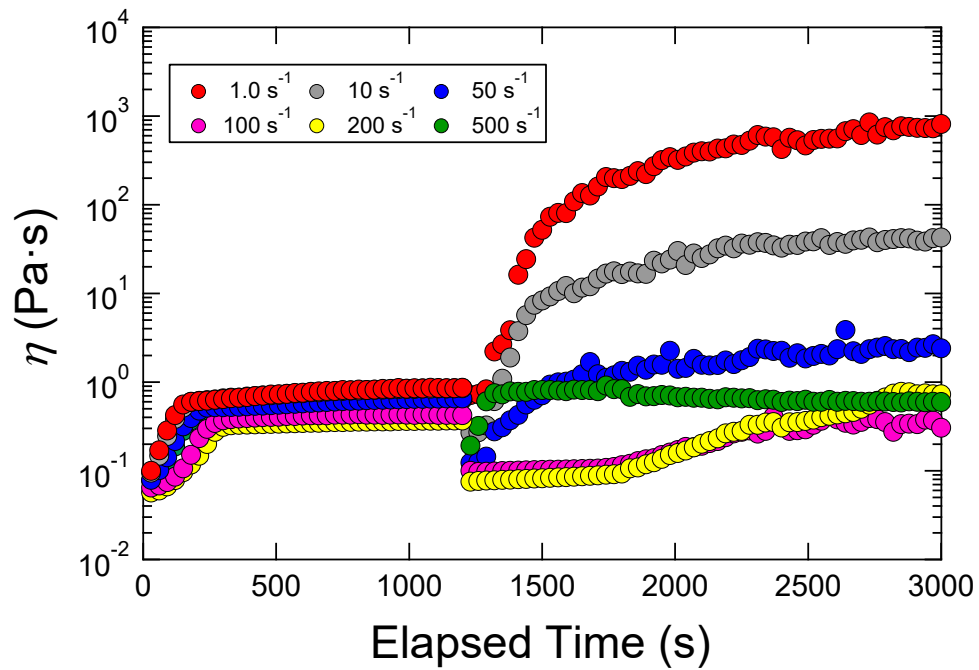




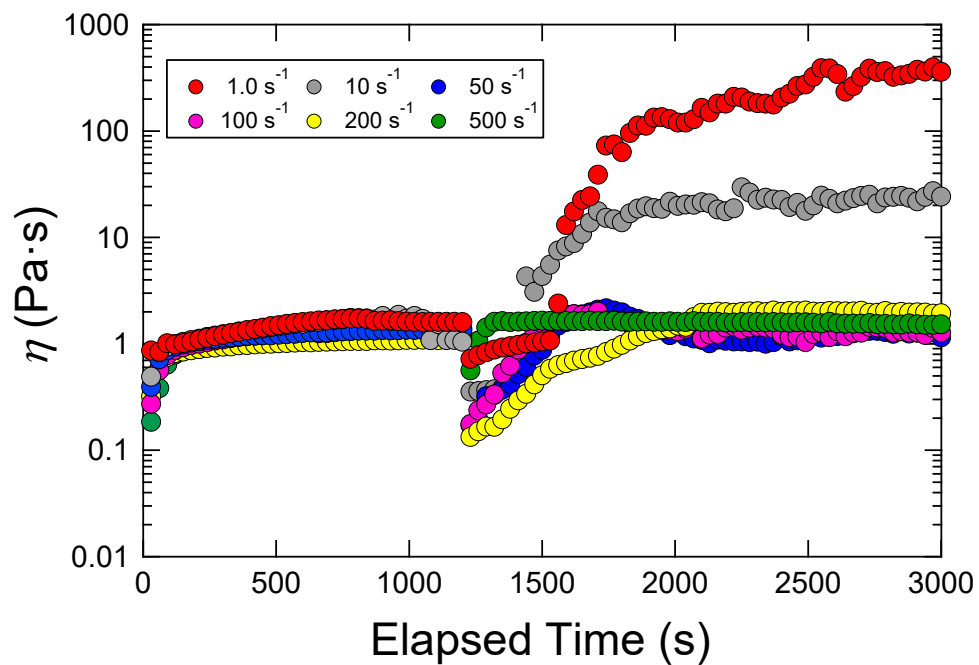
【Fig. 3-18】懸濁液（粒子濃度 20 wt%、PG 組成 0 vol%）の  
粘度の時間依存性



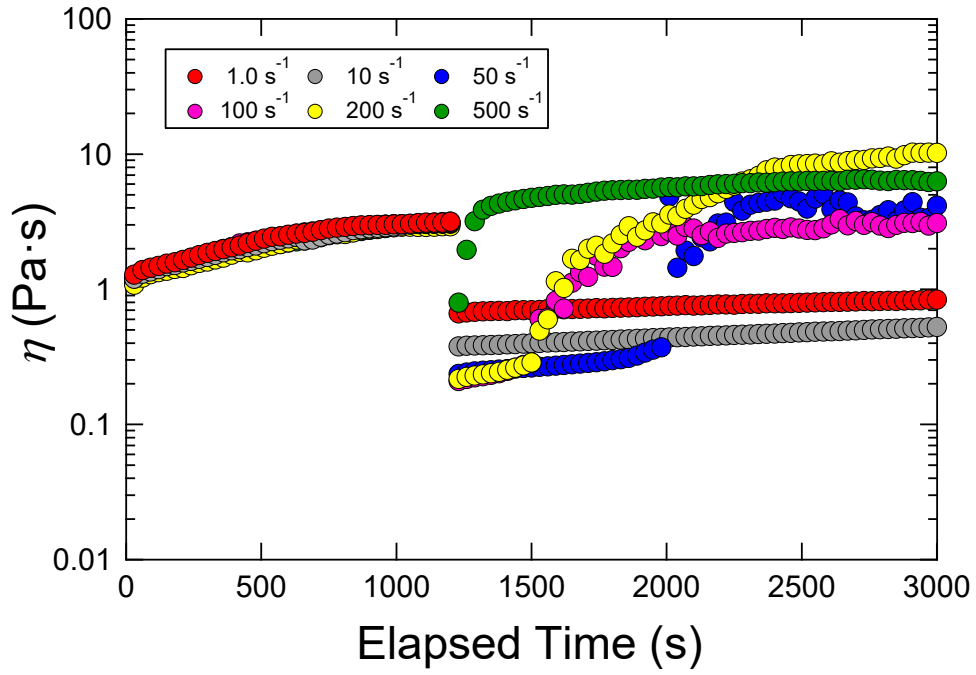
【Fig. 3-19】懸濁液（粒子濃度 20 wt%、PG 組成 20 vol%）の  
粘度の時間依存性



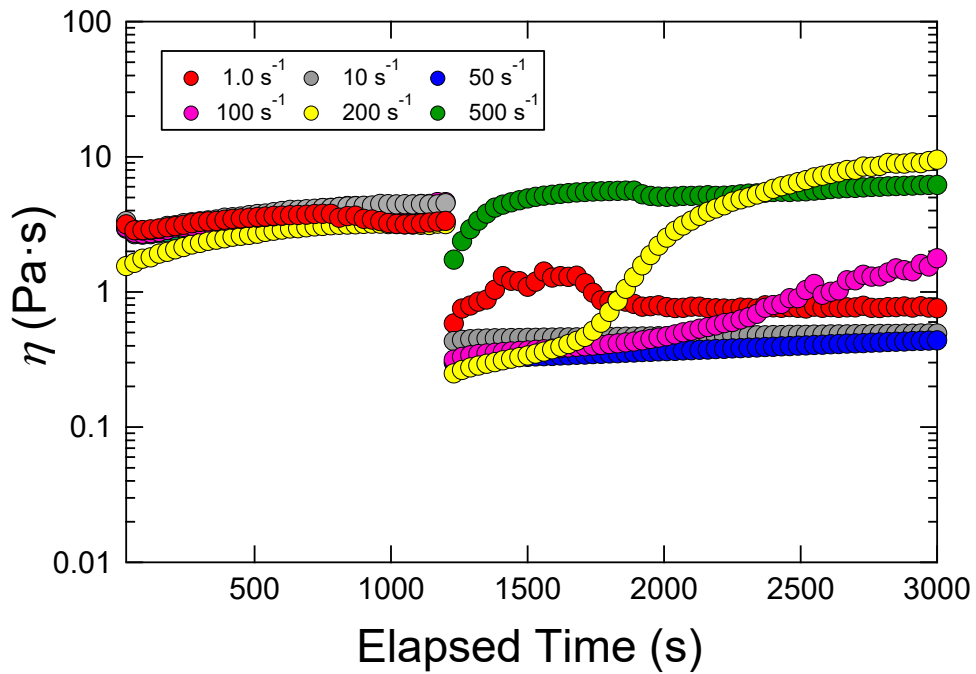
【Fig. 3-20】懸濁液（粒子濃度 20 wt%、PG 組成 40 vol%）の  
粘度の時間依存性



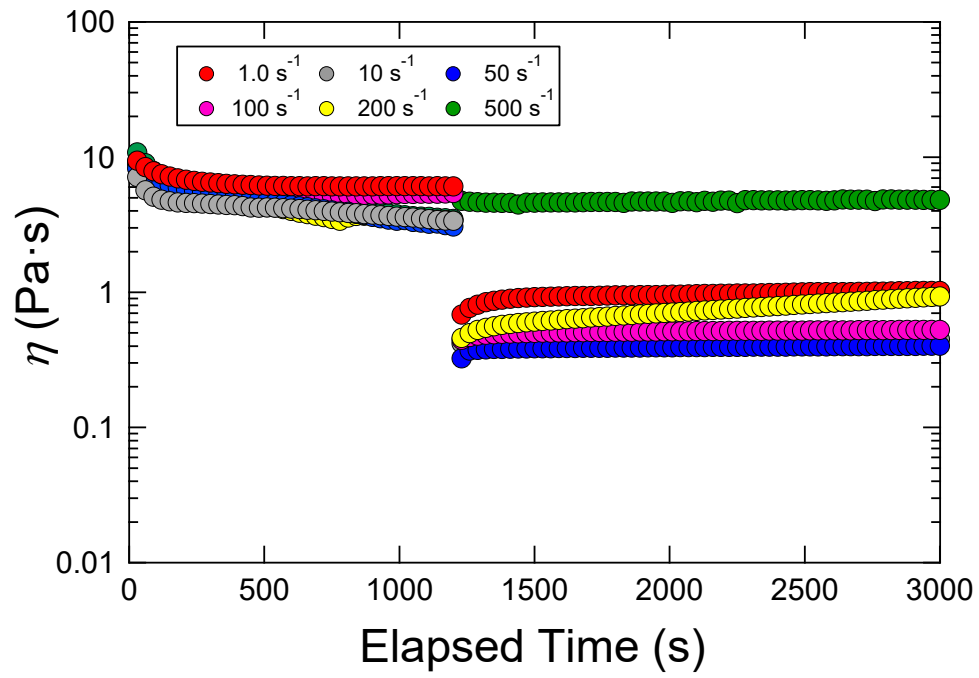
【Fig. 3-21】懸濁液（粒子濃度 20 wt%、PG 組成 50 vol%）の  
粘度の時間依存性



【Fig. 3-22】懸濁液（粒子濃度 20 wt%、PG 組成 60 vol%）の  
粘度の時間依存性



【Fig. 3-23】懸濁液（粒子濃度 20 wt%、PG 組成 80 vol%）の  
粘度の時間依存性



**【Fig. 3-24】** 懸濁液（粒子濃度 20 wt%、PG 組成 100 vol%）の粘度の時間依存性

### 3-1-3 粘度のせん断速度依存性

それぞれのフュームドシリカ懸濁液における粘度 $\eta$ とせん断速度のプロットを【Fig. 3-25】から【Fig. 3-27】に示す。

粒子濃度 8 wt%の懸濁液では、混合分散媒の PG 組成が 0 ~ 40 vol%で、せん断速度の増加に伴って、粘度が減少するせん断減粘挙動が観察された。一方、混合分散媒の PG 組成が 50 vol%以上になると、臨界せん断速度にて粘度挙動が減少傾向から増加傾向に転じて、せん断増粘挙動を示した。また、PG 組成 50~90 vol%では、せん断増粘を示した後、再びせん断減粘挙動に転じた。

続いて、粒子濃度 12 wt%の懸濁液では、混合分散媒の PG 組成が 0 vol%で、せん断減粘挙動が観察された。混合分散媒の PG 組成が 20 vol%以上になると、せん断増粘挙動を示した。また、せん断増粘挙動を示した全ての組成で、せん断増粘を示した後、再びせん断減粘を示した。

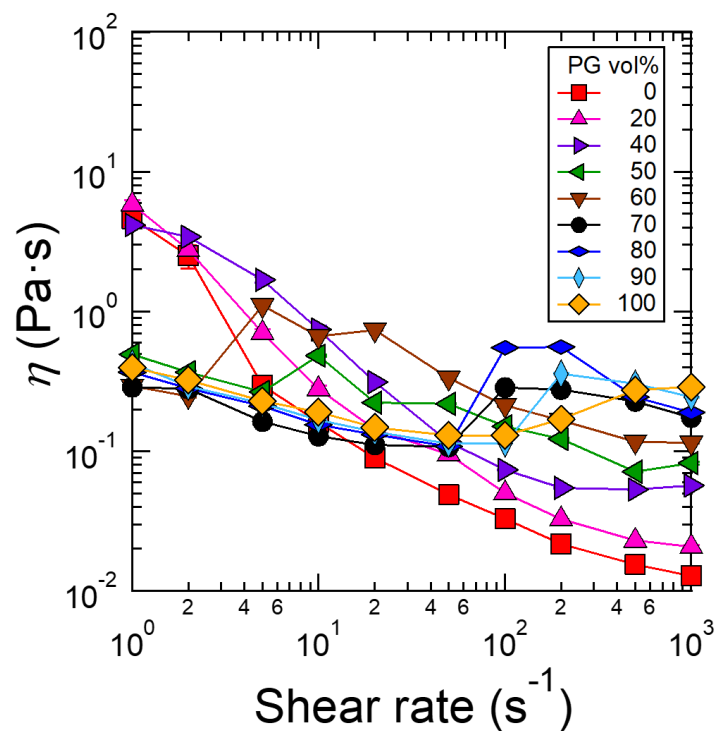
最後に、粒子濃度 20 wt%の懸濁液では、全ての混合分散媒の PG 組成でせん断増粘挙動を示した。また、せん断増粘挙動を示した全ての組成で、せん断増粘を示した後、再びせん断減粘を示した。

せん断増粘を示した PG 組成は、粒子濃度 8 wt%では 50 vol%、12wt%では 20vol%、20 wt%では 0 vol%であった。粒子濃度の増加に伴って、せん断増粘を示す混合分散媒の PG 組成は低下した。

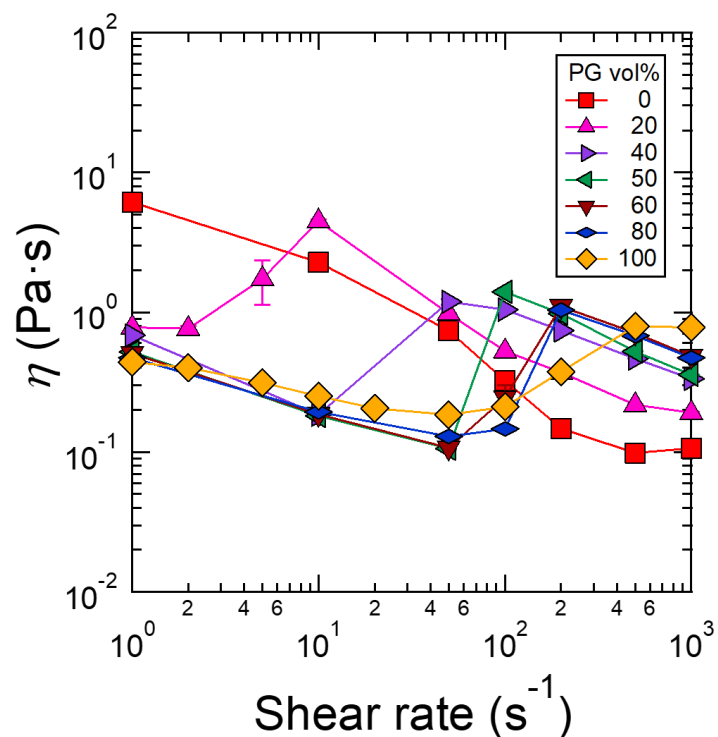
また、フュームドシリカ懸濁液における相対粘度 $\eta_r$ とせん断速度のプロットを【Fig. 3-28】から【Fig. 3-30】に示す。相対粘度 $\eta_r$ とはシリカを添加した懸濁液の粘度を、シリカを添加する前の分散媒のみの粘度で割ることで算出した。

$$\eta_r = \eta / \eta_0 \quad (3-1)$$

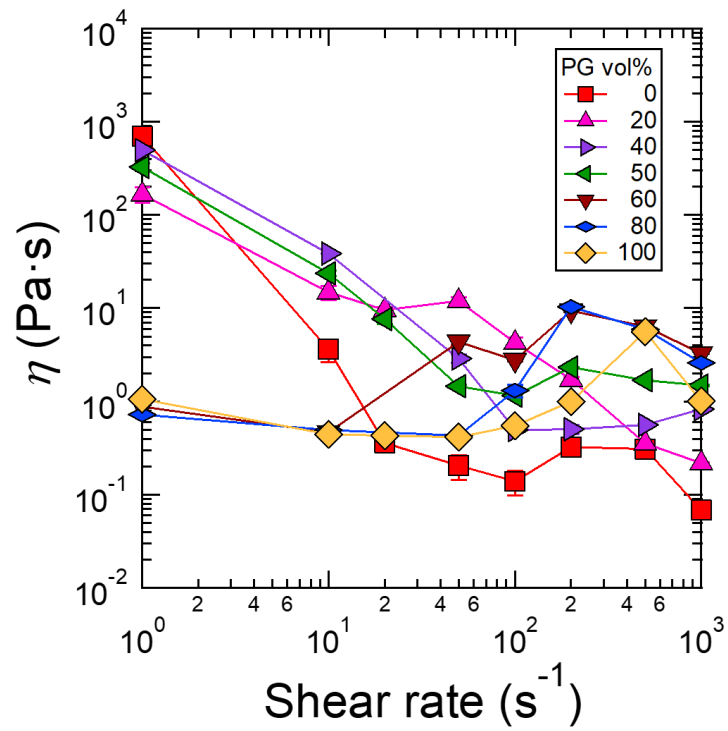
相対粘度を評価すると、シリカを添加することによる粘度の増加を評価することができる。



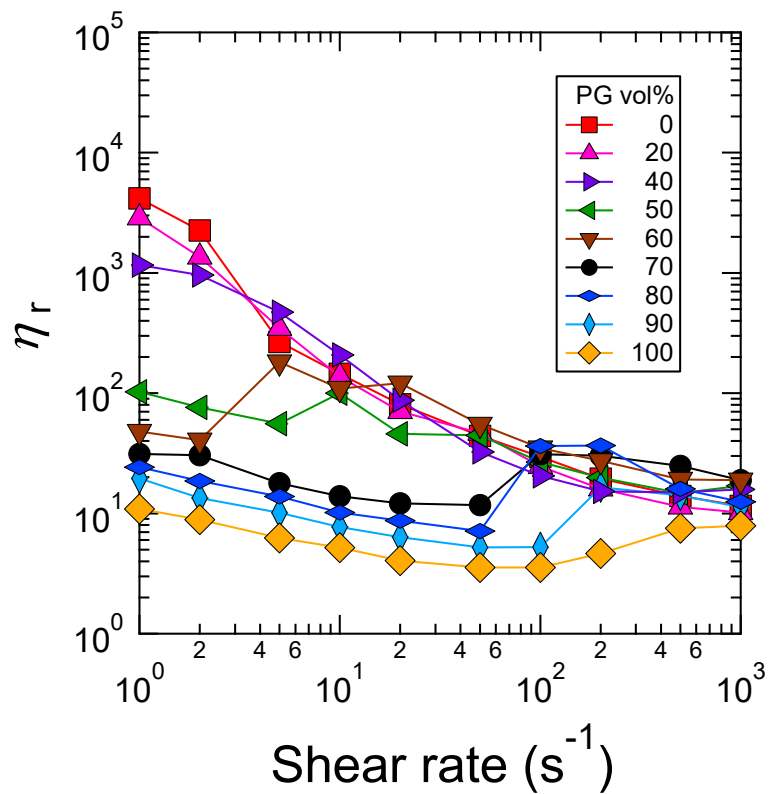
【Fig. 3-25】懸濁液（粒子濃度 8 wt%）の粘度のせん断速度依存性



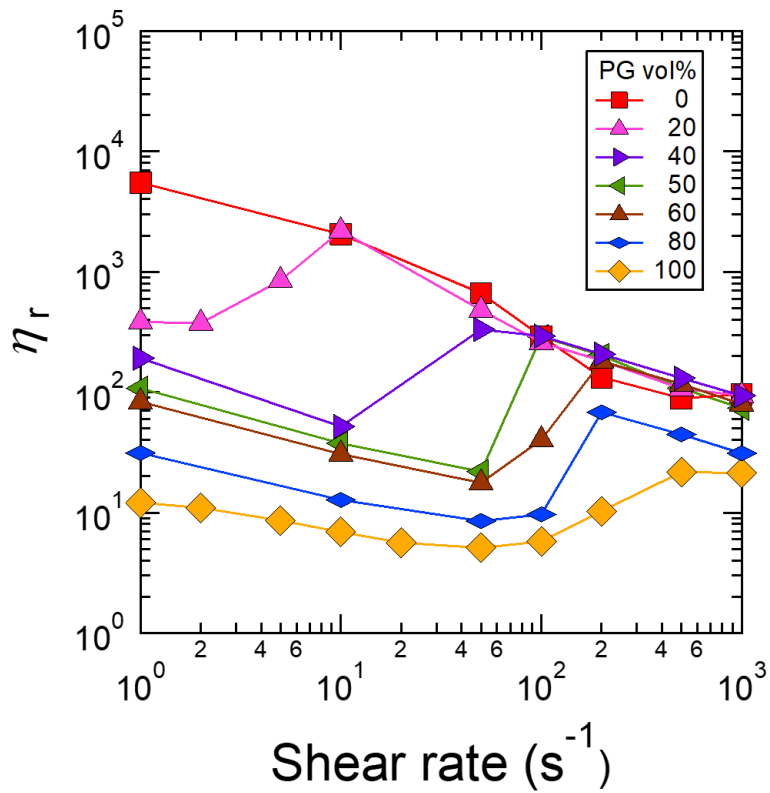
【Fig. 3-26】懸濁液（粒子濃度 12 wt%）の粘度のせん断速度依存性



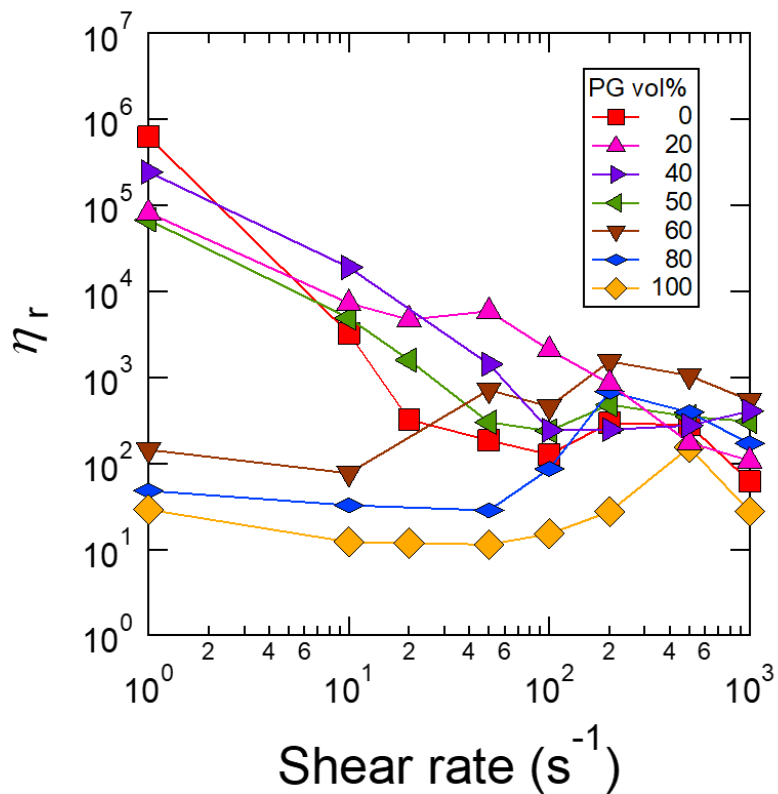
【Fig. 3-27】懸濁液（粒子濃度 20 wt%）の粘度のせん断速度依存性



【Fig. 3-28】懸濁液（粒子濃度 8 wt%）の相対粘度のせん断速度依存性



【Fig. 3-29】 懸濁液（粒子濃度 12 wt%）の相対粘度のせん断速度依存性

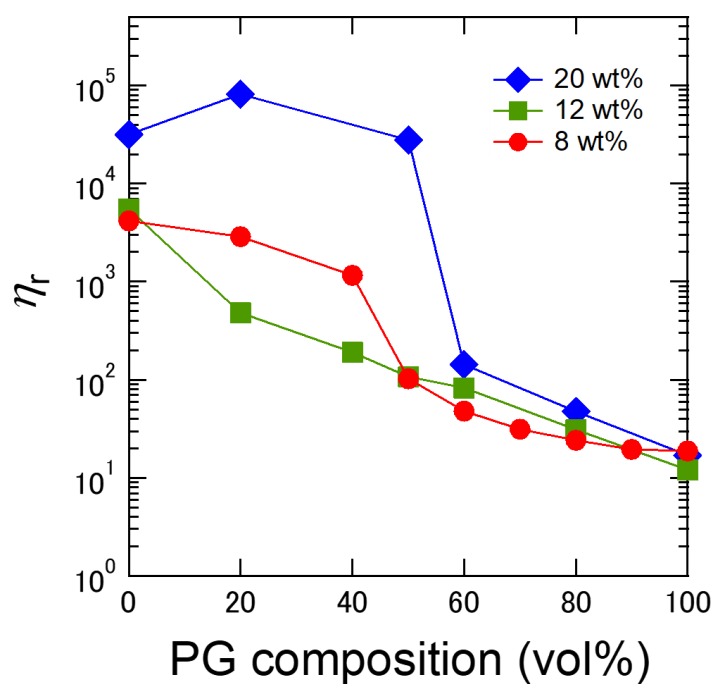


【Fig. 3-30】 懸濁液（粒子濃度 20 wt%）の相対粘度のせん断速度依存性

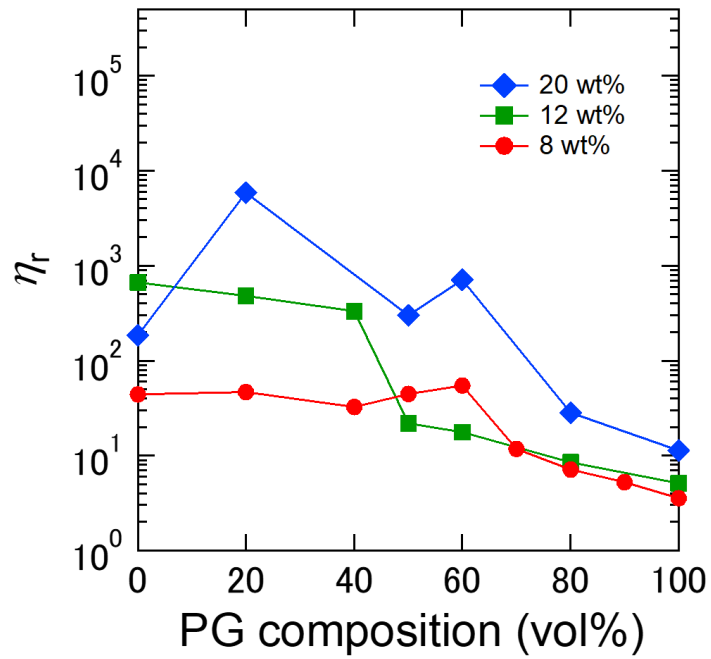


### 3-1-4 相対粘度の分散媒組成依存性

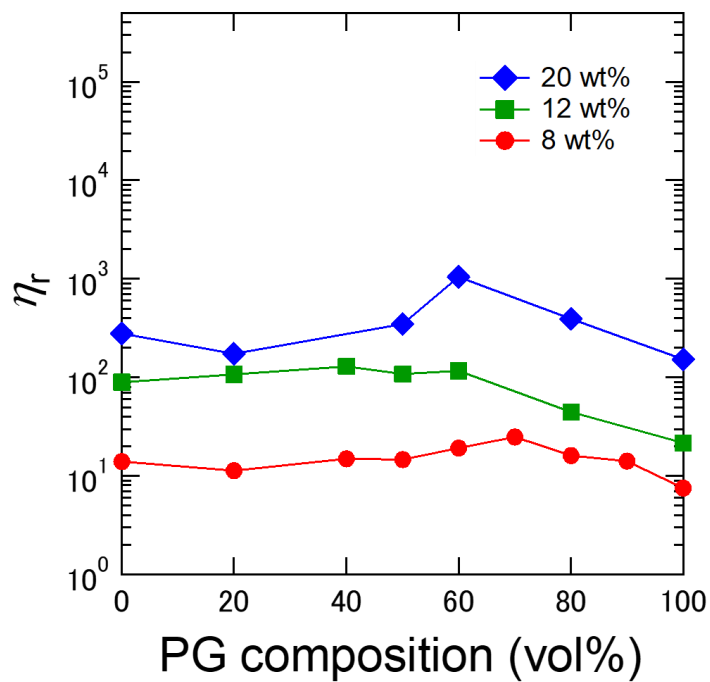
それぞれのせん断速度 ( $1 \text{ s}^{-1}$ ,  $50 \text{ s}^{-1}$ ,  $500 \text{ s}^{-1}$ ) における相対粘度を分散媒の組成に対し、【Fig. 3-31】から【Fig. 3-33】にプロットした。低せん断速度の  $1 \text{ s}^{-1}$  では、低い PG 組成で高粘度を示す。また、高せん断速度の  $500 \text{ s}^{-1}$  では、60 ~ 70 vol% で極大を示した。傾向は、粒子濃度では概ね変わらず、せん断速度が増加するに伴って、相対粘度の極大は高い PG 組成へシフトした。



【Fig. 3-31】 せん断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  における相対粘度の分散媒組成依存性



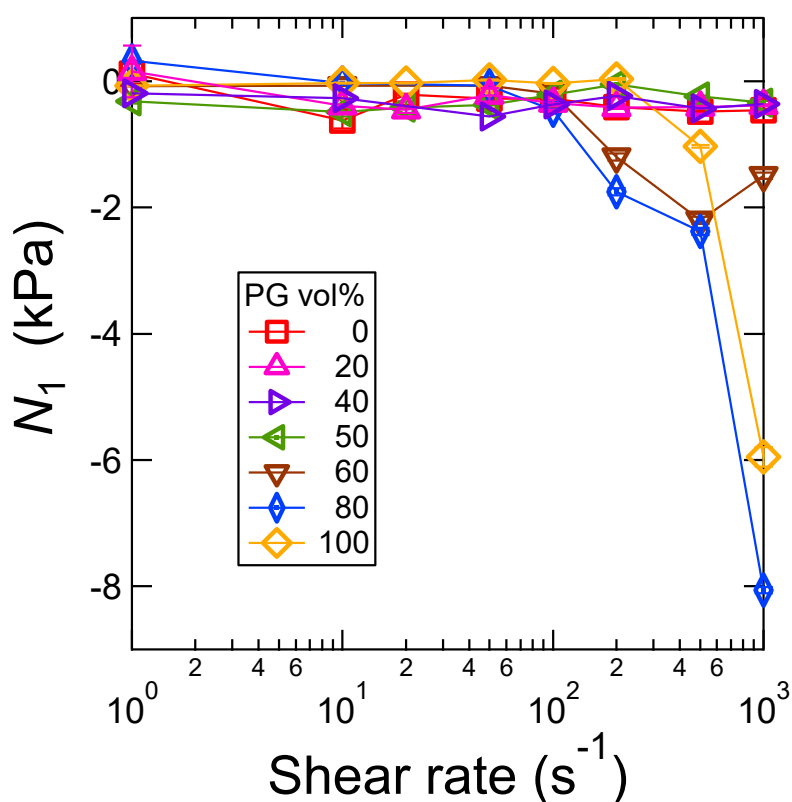
【Fig. 3-32】せん断速度 50 s<sup>-1</sup>における相対粘度の分散媒組成依存性



【Fig. 3-33】せん断速度 500 s<sup>-1</sup>における相対粘度の分散媒組成依存性

### 3-1-5 第一法線応力差

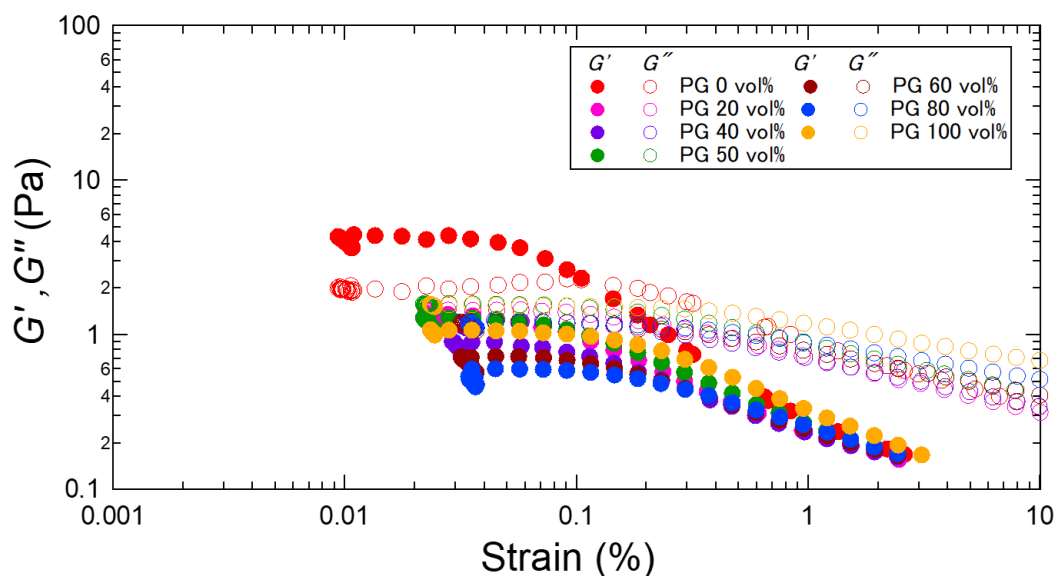
第一法線応力差  $N_1$  は、流動方向と速度勾配方向の法線応力の差で定義され、粘弾性を示す流体の特徴的な流動の発生に直接的に関係し、粒子間の相互作用や微細構造の等方性の喪失により発生する。流体が低粘度であると、第一法線応力差の応答が非常に小さく、観測が難しい。ゆえに、測定は、全ての分散媒の混合組成で高粘性である粒子濃度 20 wt%で行った。【Fig. 3-34】に第一法線応力差のせん断速度依存性のプロットを示す。結果としては、PG 組成が 0~50 vol%では、観測したせん断速度の範囲では、大きく第一法線応力差の値に大きな変化はなかった。一方、PG 組成が 60 vol%以上になると、低せん断速度域では、PG 組成が 0~50 vol%の場合と同様に第一法線応力差の値に大きな変化は無いが、高せん断速度域では大きく負の値を示した。



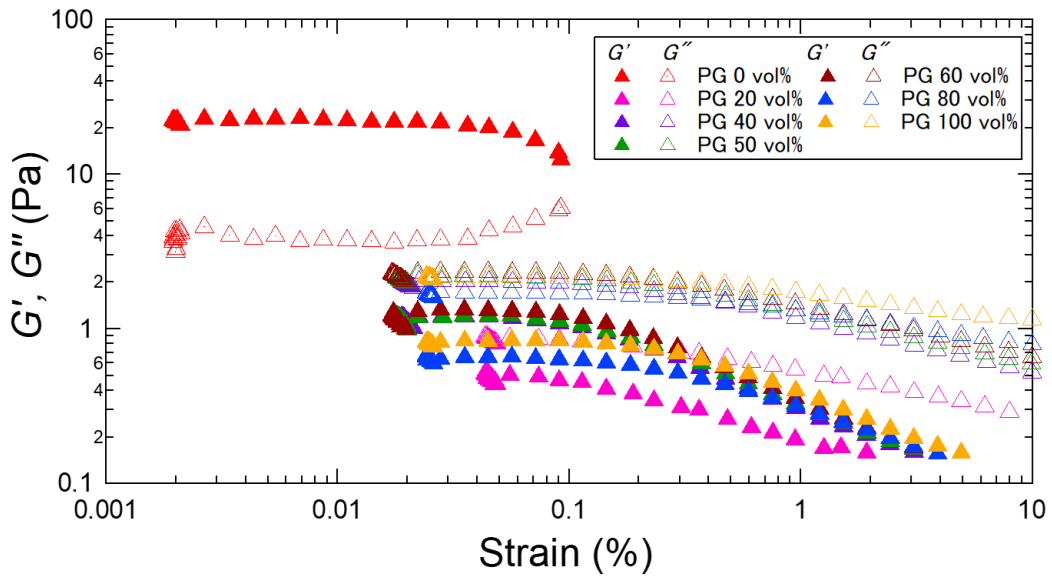
【Fig. 3-34】懸濁液（粒子濃度 20 wt%）の第一法線応力差のせん断速度依存性

## 3-2 動的粘弾性測定

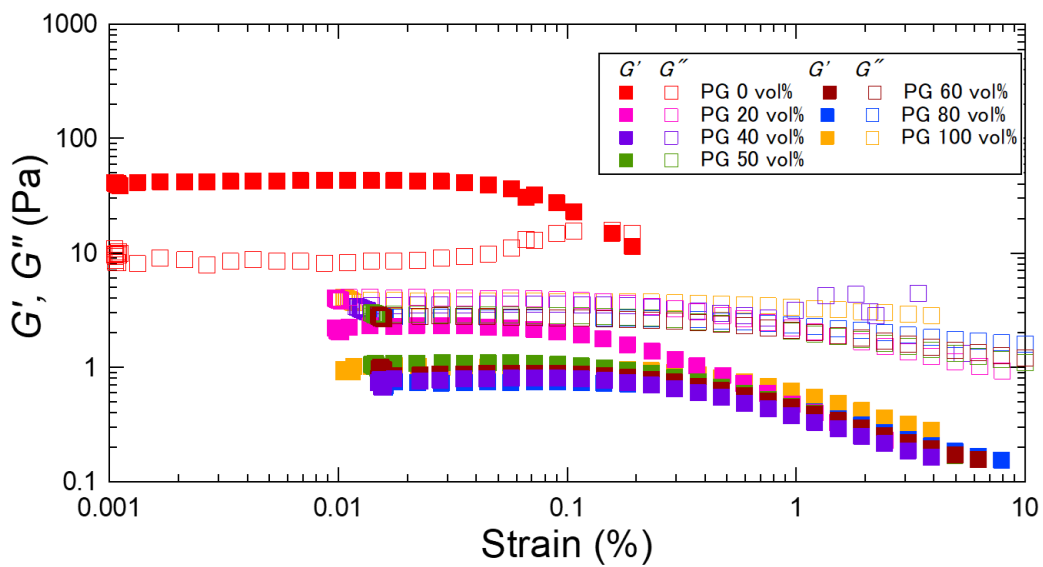
粒子濃度 8, 12, 20 wt%のフュームドシリカ懸濁液の動的粘弾性測定の結果を【Fig. 3-35】から【Fig. 3-37】に示す。グラフの横軸は試料に加えたひずみの大きさを示し、縦軸は試料の弾性（固体的性質）を表す貯蔵弾性率  $G'$  と粘性（液体的性質）を表す損失弾性率  $G''$  を示す。分散媒の PG 組成が 0 vol% であると、低ひずみ領域において  $G'$  が  $G''$  を上回ることが確認され、固体的な挙動を示すことが観察された。一方、分散媒の PG 組成が 20~100 vol% では、全ひずみ領域で  $G''$  が  $G'$  を上回っており、液体的な挙動を示した。また、この傾向は、粒子濃度によって変化せず、分散媒が水のみであると固体的挙動を示し、分散媒に PG が存在すると液体的挙動を示した。固体的挙動を示した分散媒の PG 組成が 0 vol% の系について、粒子濃度で比較すると、粒子濃度の増加に伴って、貯蔵弾性率  $G'$  は増加する傾向であった。



【Fig. 3-35】懸濁液（粒子濃度 8 wt%）の動的粘弾性



【Fig. 3-36】懸濁液（粒子濃度 12 wt%）の動的粘弾性



【Fig. 3-37】懸濁液（粒子濃度 20 wt%）の動的粘弾性

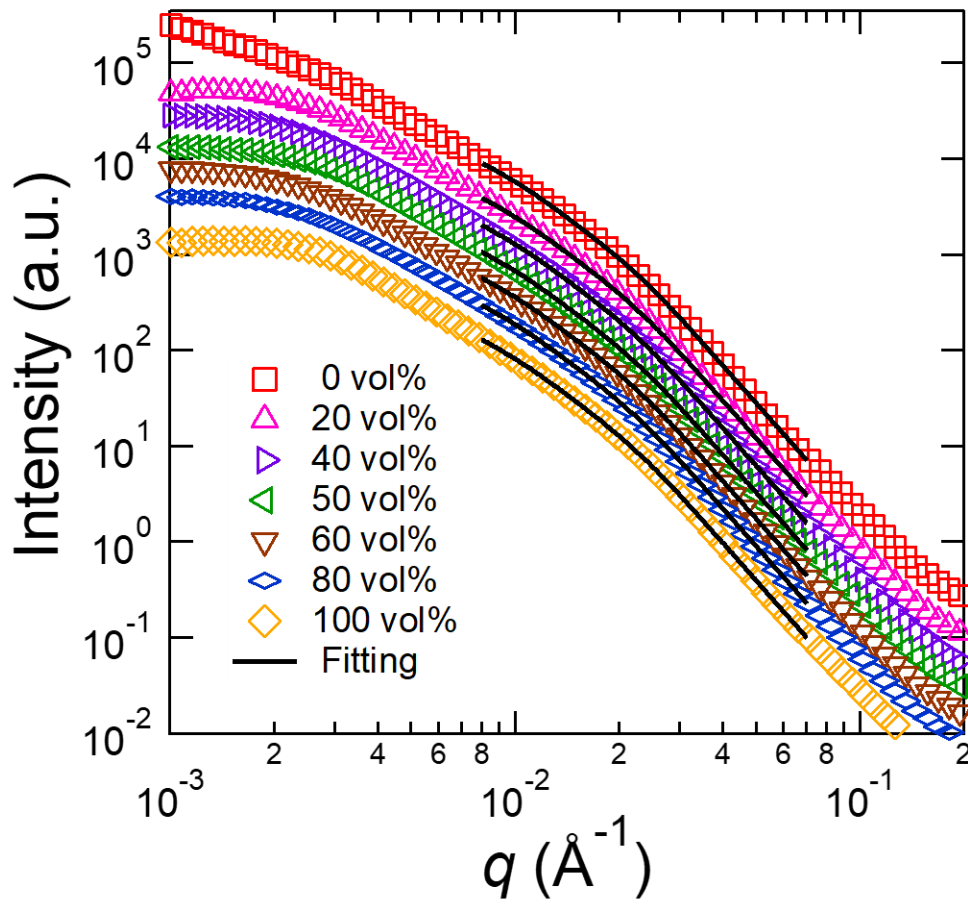
### 3-3 超小角・小角 X 線散乱測定

粒子濃度 8 wt%、20 wt%のフェームドシリカ懸濁液について、超小角および小角 X 線散乱測定を行った。

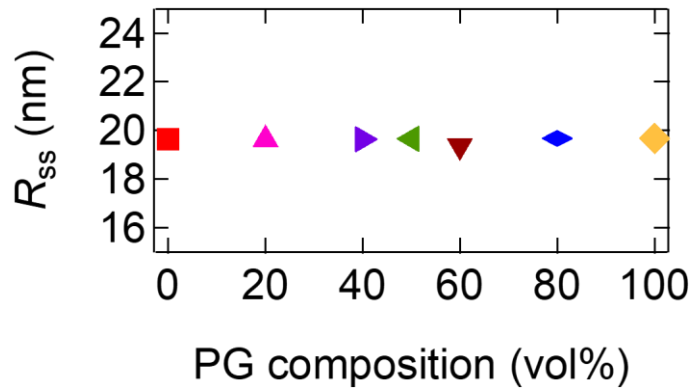
得られた散乱プロファイルをもとに Beaucage の統一式で fitting することによって、一次粒子径  $R_{ss}$ 、質量フラクタル次元  $D_m$ 、表面フラクタル次元  $D_s$  を求めた。粒子濃度 8 wt%の散乱プロファイルと fitting および fitting より得られた結果を【Fig. 3-38】から【Fig. 3-41】に示す。また、粒子濃度 20 wt%の散乱プロファイルと fitting および fitting より得られた結果は、【Fig. 3-42】から【Fig. 3-45】に示す。USAXS 測定で得られた low- $q$  領域では、散乱プロファイルに構造因子  $S(q)$  (粒子間干渉に起因) が現れており、解析式での fitting が収束しない問題点があった。そのため、本研究では SAXS 測定で得られた領域のプロファイルに対して、fitting を行った。評価した範囲は、粒子濃度 8 wt%では、 $0.008 (\text{\AA}^{-1}) < q < 0.07 (\text{\AA}^{-1})$ で行い、粒子濃度 20 wt%では、 $0.014 (\text{\AA}^{-1}) < q < 0.07 (\text{\AA}^{-1})$ で行った。

粒子濃度 8 wt%の懸濁液では、一次粒子径  $R_{ss}$  および表面フラクタル次元  $D_s$  は、分散媒組成に依存して変化しなかった。質量フラクタル次元  $D_m$  は、PG 組成 0 vol%では、約 2.0 であったのに対して、PG 組成 20~100 vol%では、約 2.1 値であった。PG 組成が 0 vol%では、 $D_m$  が低い値を示したが、PG 組成が 20~100 vol%では、 $D_m$  に有意な差は見られなかった。

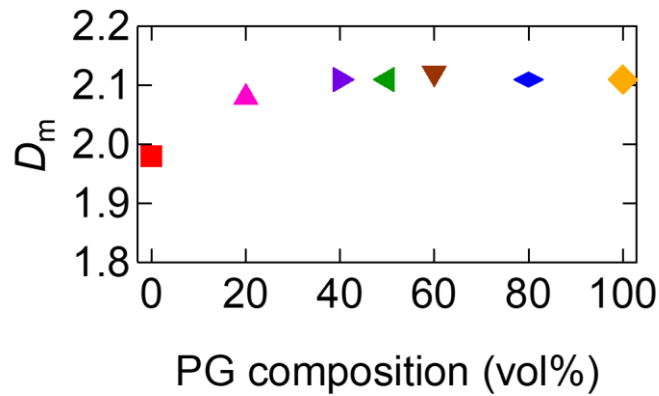
粒子濃度 20 wt%の懸濁液では、一次粒子径  $R_{ss}$  および表面フラクタル次元  $D_s$  は、分散媒組成に依存して変化せず、粒子濃度 8 wt%とほぼ同様の値を示した。また、質量フラクタル次元  $D_m$  は、分散媒組成に依存して変化しなかったが、値は約 2.6 であり、粒子濃度 8 wt%と比較して、大きな値を示した。



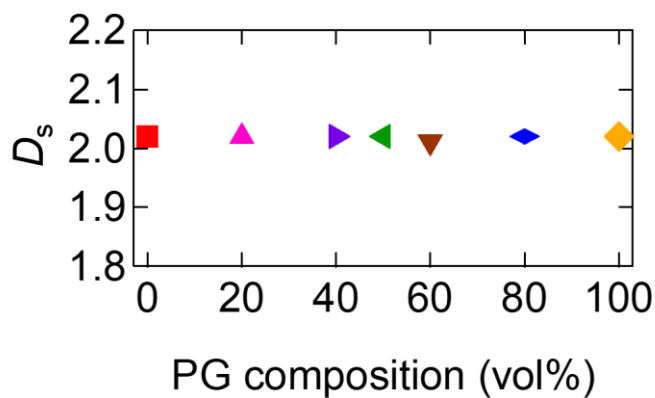
【Fig. 3-38】 懸濁液（粒子濃度 8 wt%）の X 線散乱プロファイルと fitting



【Fig. 3-39】懸濁液（粒子濃度 8 wt%）に対して見積もられた一次粒子径  $R_{ss}$  の分散媒組成依存性

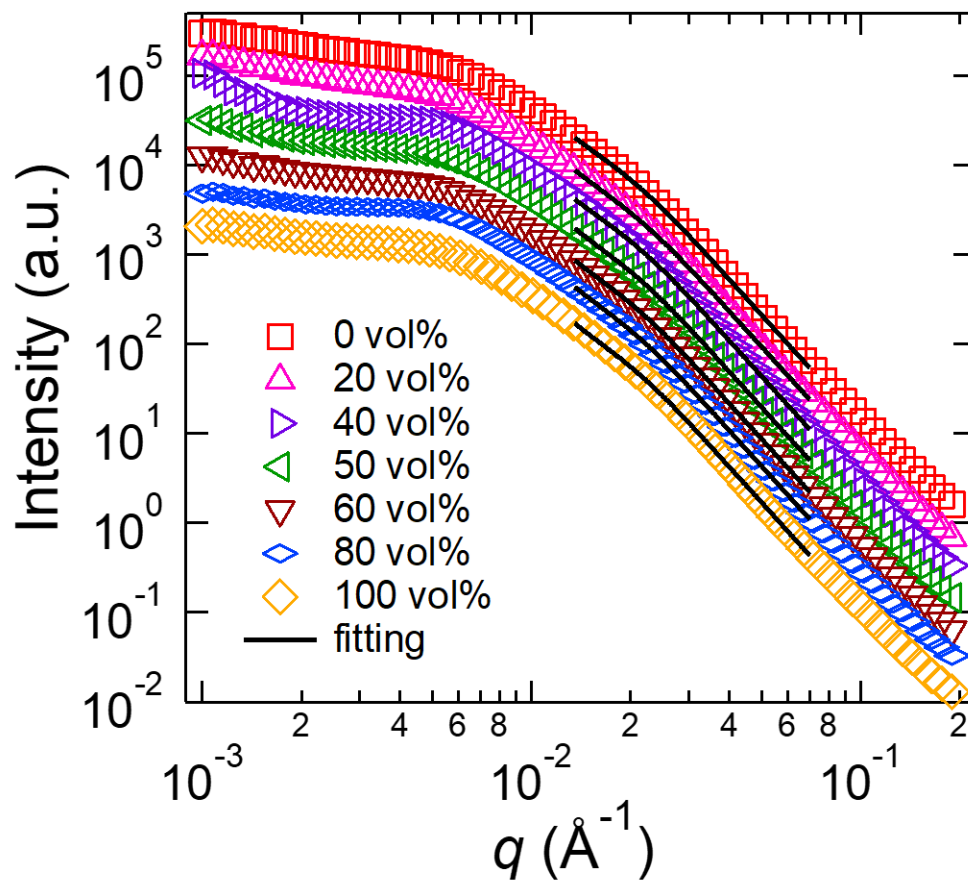


【Fig. 3-40】懸濁液（粒子濃度 8 wt%）に対して見積もられた質量フラクタル次元  $D_m$  の分散媒組成依存性

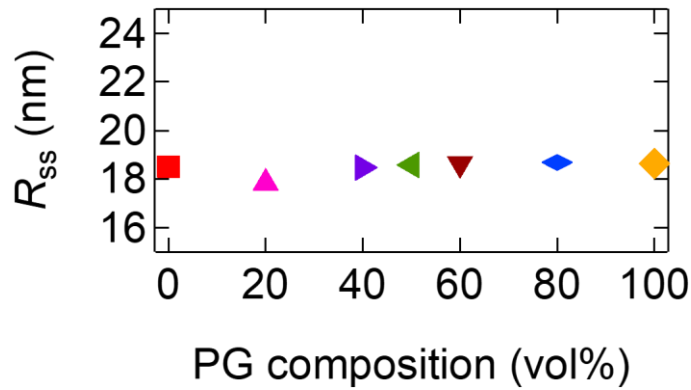


【Fig. 3-41】懸濁液（粒子濃度 8 wt%）に対して見積もられた表面フラクタル次元  $D_s$  の分散媒組成依存性

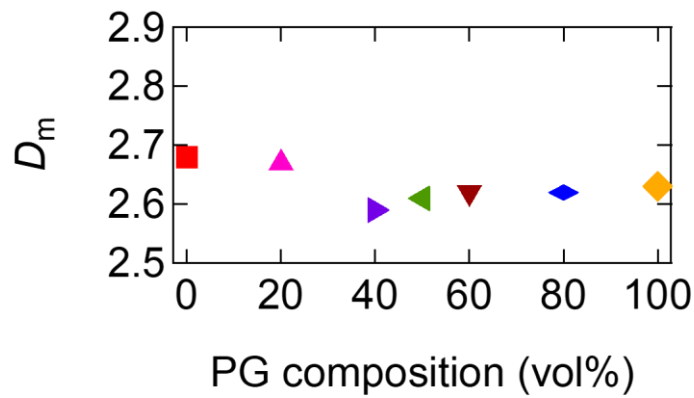




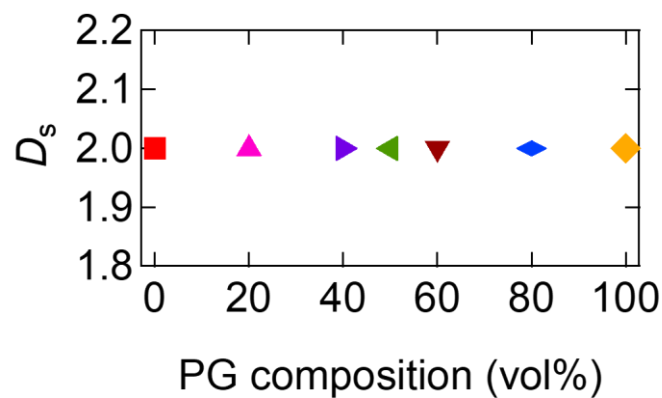
【Fig. 3-42】懸濁液（粒子濃度 20 wt%）の X 線散乱プロファイルと fitting



【Fig. 3-43】懸濁液（粒子濃度 20 wt%）に対して見積もられた一次粒子径  $R_{ss}$  の分散媒組成依存性



【Fig. 3-44】懸濁液（粒子濃度 20 wt%）に対して見積もられた質量フラクタル次元  $D_m$  の分散媒組成依存性

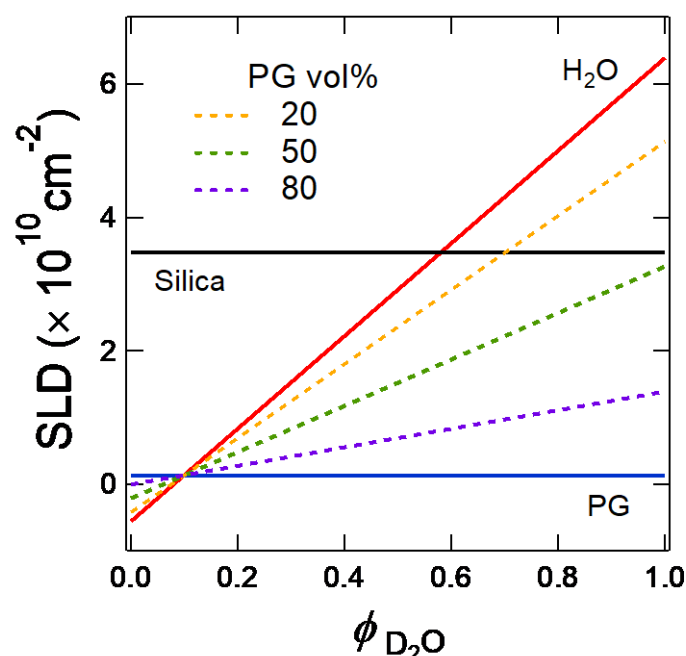


【Fig. 3-45】懸濁液（粒子濃度 20 wt%）に対して見積もられた表面フラクタル次元  $D_s$  の分散媒組成依存性

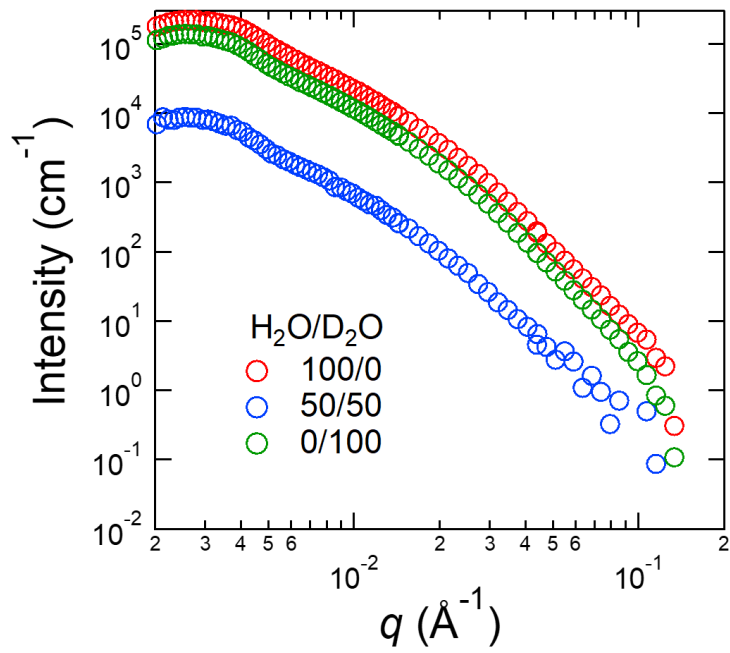
### 3-4 小角中性子散乱測定

粒子濃度 8 wt% ( $\phi_{\text{SiO}_2}=0.038$ ), 20 wt% ( $\phi_{\text{SiO}_2}=0.10$ ) のフュームドシリカ懸濁液について小角中性子散乱測定を行った。分散媒については、PG 組成が 0 vol%, 20 vol%, 50 vol%, 80 vol% について測定を行い、混合分散媒中の水に対し重水の組成を変化させた。それぞれの分散媒で、 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}=100:0, 50:50, 0:100$  の 3 種類の組成比で試料を用意し、測定を行った。それぞれの混合分散媒における散乱長密度 (SLD) の重水組成依存性を【Fig. 3-46】に示す。

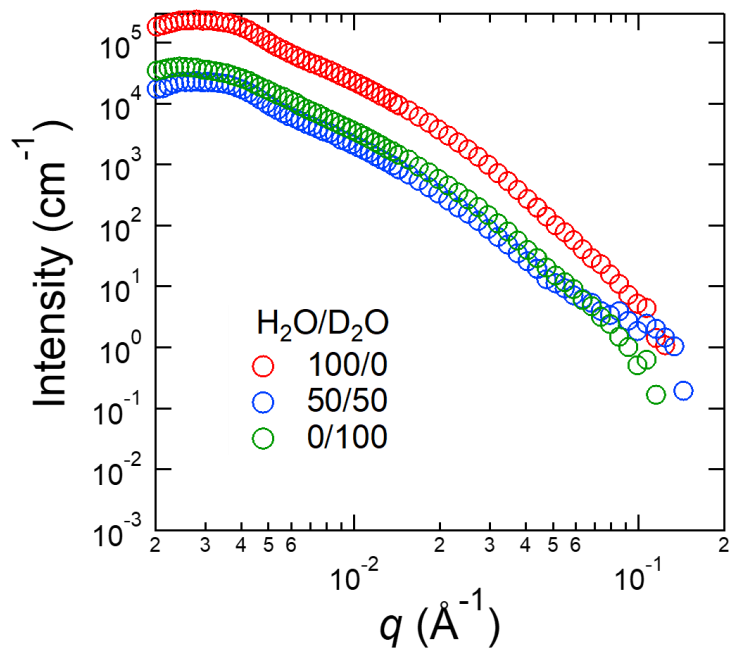
粒子濃度 8 wt% の懸濁液に対して得られた SANS プロファイルを【Fig. 3-47】から【Fig.3-50】に示す。また、粒子濃度 20 wt% の懸濁液に対して【Fig. 3-51】から【Fig.3-54】に示す。それぞれの散乱プロファイルは、分散媒中の水の重水組成によって、異なっていた。シリカ粒子と散乱長密度が異なる重水組成の分散媒ほど、強度の大きな散乱プロファイルが得られた。また、散乱プロファイルの low- $q$  領域でピークが観察される。粒子濃度 8 wt% の懸濁液では  $q=0.003 \text{ \AA}^{-1}$  付近で観察され、粒子濃度 20 wt% では  $q=0.006 \text{ \AA}^{-1}$  付近で観察された。



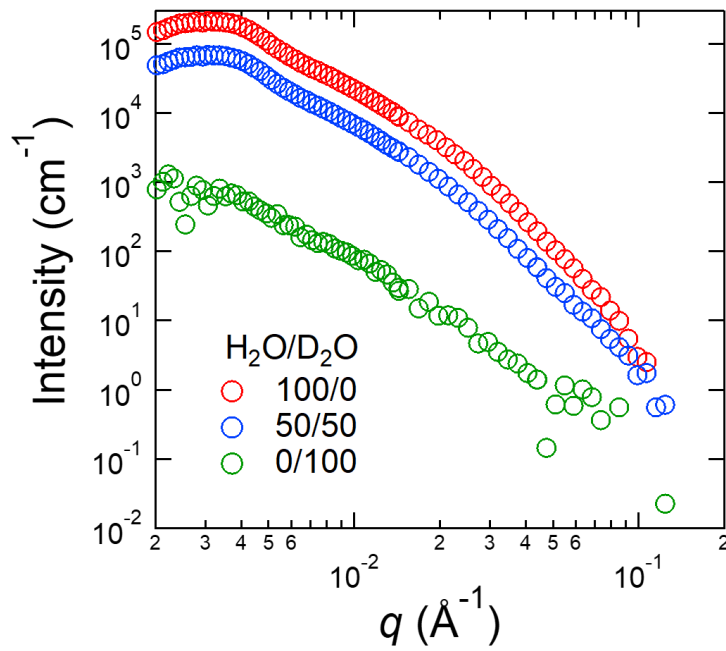
【Fig. 3-46】 混合分散媒における散乱長密度の重水組成依存性



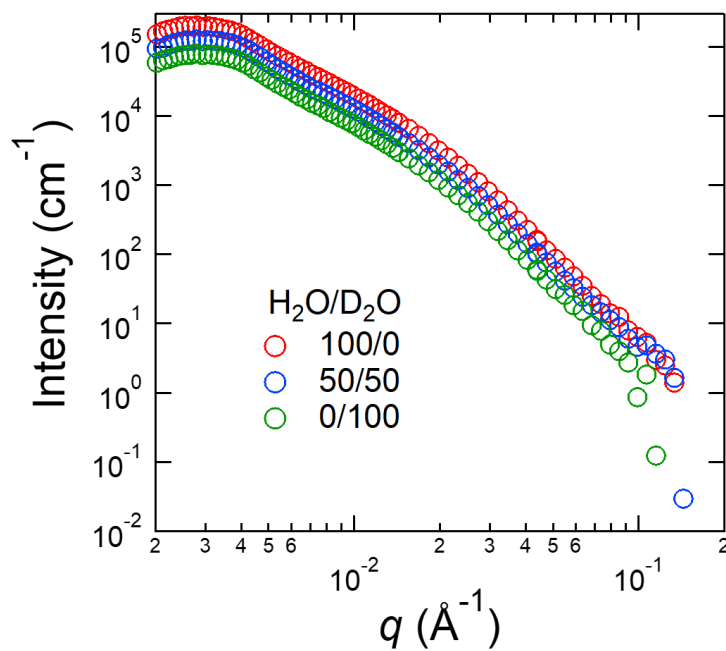
【Fig. 3-47】懸濁液（粒子濃度 8 wt%、PG 組成 0 vol%）の SANS プロファイル



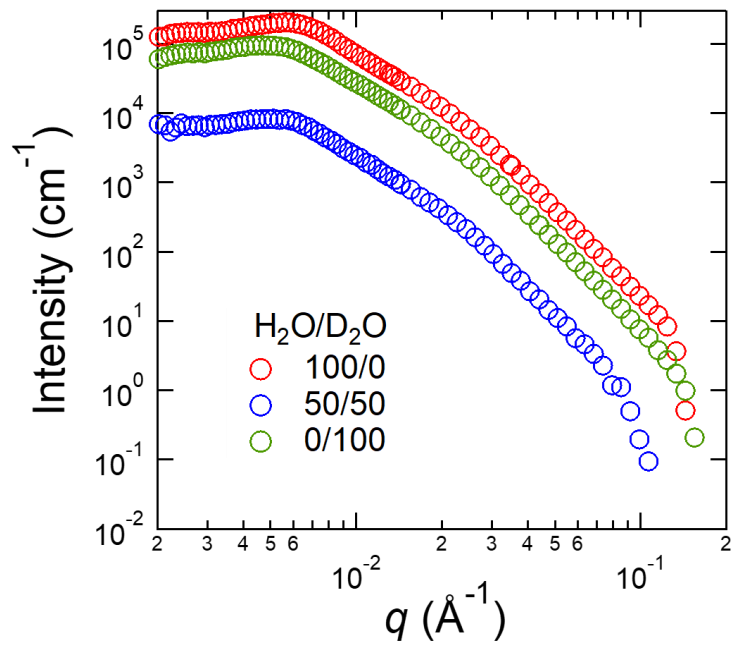
【Fig. 3-48】懸濁液（粒子濃度 8 wt%、PG 組成 20 vol%）の SANS プロファイル



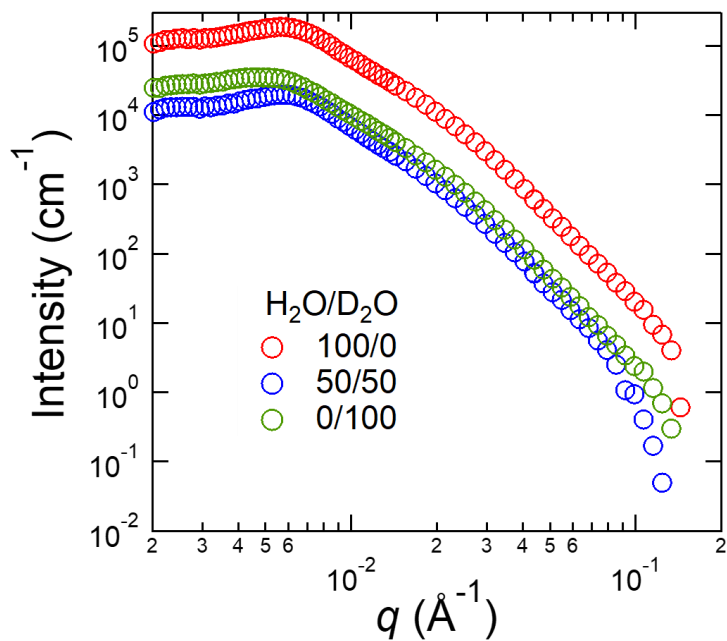
【Fig. 3-49】懸濁液（粒子濃度 8 wt%、PG 組成 50 vol%）の SANS プロファイル



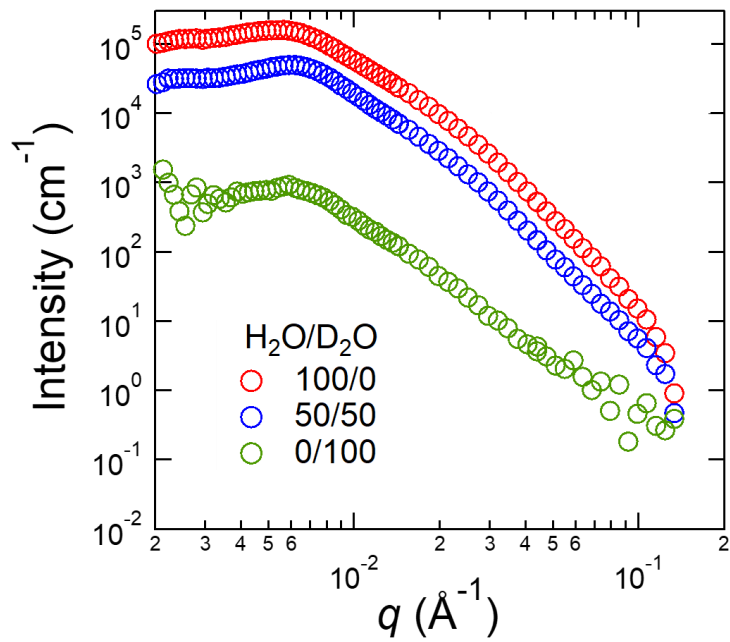
【Fig. 3-50】懸濁液（粒子濃度 8 wt%、PG 組成 80 vol%）の SANS プロファイル



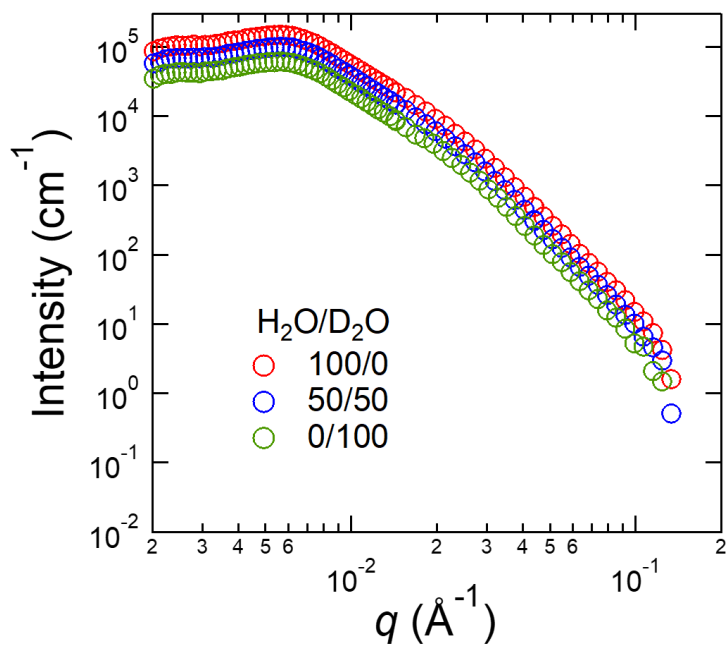
【Fig. 3-51】 懸濁液（粒子濃度 20 wt%、PG 組成 0 vol%）の SANS プロファイル



【Fig. 3-52】 懸濁液（粒子濃度 20 wt%、PG 組成 20 vol%）の SANS プロファイル



【Fig. 3-53】 懸濁液（粒子濃度 20 wt%、PG 組成 50 vol%）の SANS プロファイル



【Fig. 3-54】 懸濁液（粒子濃度 20 wt%、PG 組成 80 vol%）の SANS プロファイル

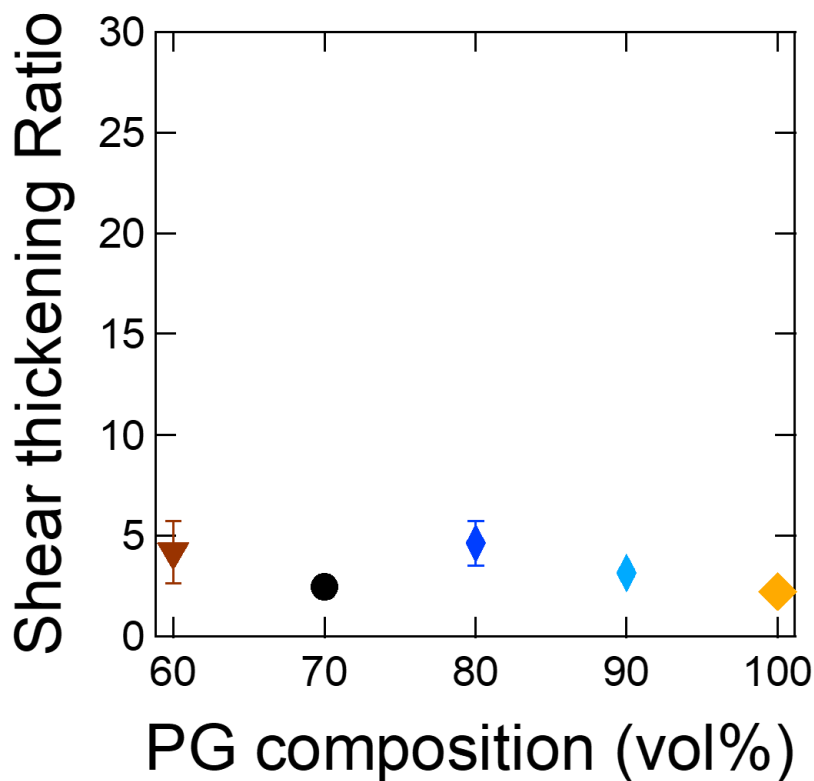
## 第四章 考察

### 4-1 定常流粘性率測定

#### 4-1-1 せん断増粘比

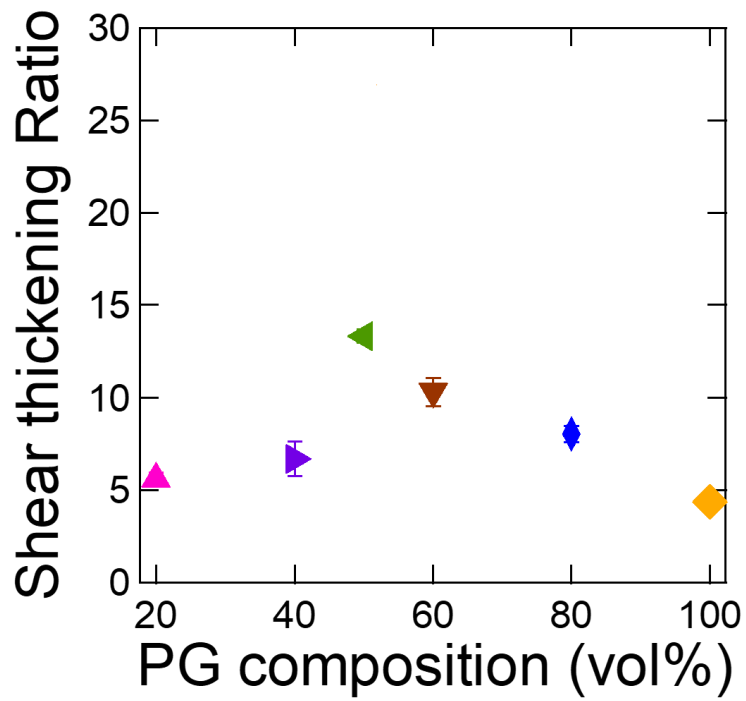
せん断速度の増加に伴って、粘度が増加するせん断増粘挙動が観察された系に対して、せん断増粘開始時の粘度と増粘後の最大粘度を粘度比として定義し、せん断増粘比(Shear thickening ratio)として評価を行った。粒子濃度 8 wt%, 12 wt%, 20 wt%の懸濁液のせん断増粘比について、【Fig. 4-1】から【Fig. 4-3】に示す。

粒子濃度 8 wt%および 12 wt%の懸濁液では、せん断増粘比の大きさは、混合分散媒の組成に依存せず、大きく変化しなかった。一方、粒子濃度 20 wt%では、混合分散媒の PG 組成は 0 ~ 50 vol%まで、せん断増粘比は大きな値を示さないが、PG 組成が 60 vol%以上になると、せん断増粘比は劇的に増加した。

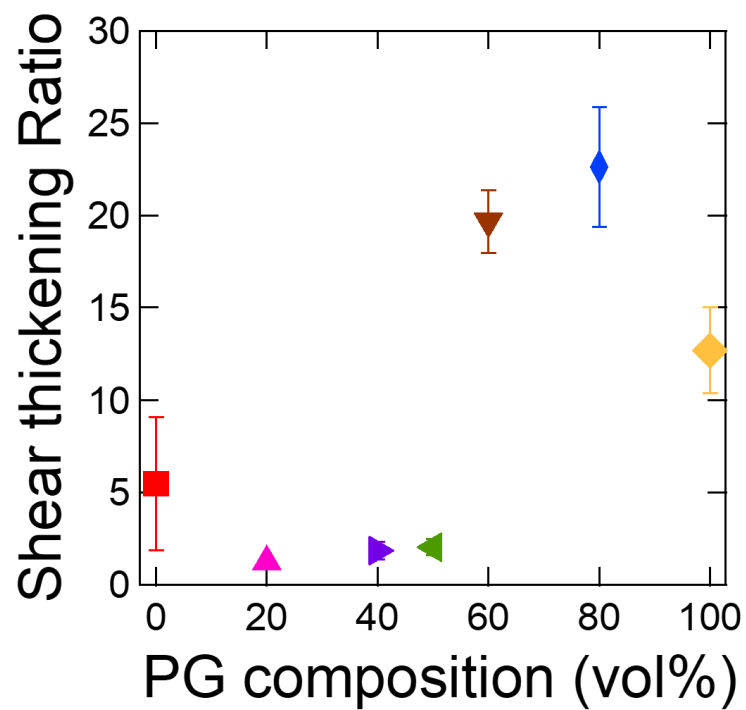


【Fig. 4-1】懸濁液（粒子濃度 8 wt%）のせん断増粘比





【Fig. 4-2】 懸濁液（粒子濃度 12 wt%）のせん断増粘比



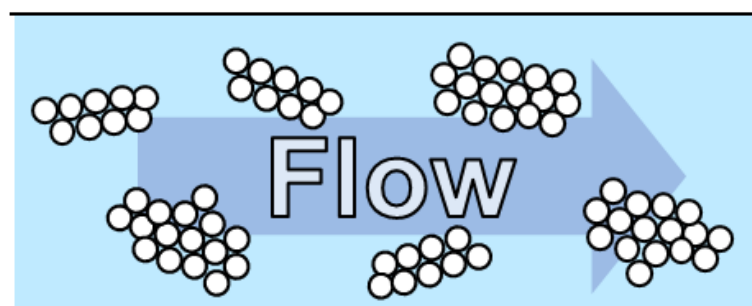
【Fig. 4-3】 懸濁液（粒子濃度 20 wt%）のせん断増粘比

#### 4-1-2 第一法線応力差から示唆されるせん断増粘時の粒子の挙動

第一法線応力差は、流動方向と速度勾配方向の法線応力の差で定義され、粘弾性を示す流体の特徴的な流動の発生に直接的に関係し、粒子間の相互作用や微細構造の等方性の喪失により発生する[28]。第一法線応力差の符号は、流体内のミクロなメカニズムを識別する指標となる。第一法線応力差が負の値を示す場合、微細構造の等方性の喪失を示唆しており、せん断誘起凝集体が流れ方向に歪むことを捉えたと説明できる。一方、第一法線応力差が正の値を示す場合、せん断下の粒子同士に摩擦力が生じることを捉えたと説明できる[29,30]。

第三章の結果の【Fig. 3-34】より、粒子濃度 20 wt%の懸濁液では、混合分散媒の PG 組成の 60 vol%以上で、高せん断速度域で第一法線応力差は大きく負の値を示している。この結果は、【Fig. 4-3】で観察されたせん断増粘比が大きな値を示すことと相関する。第一法線応力差が負の値を示すことは、微細構造の等方性の喪失を示唆している。高せん断速度のせん断に誘起されて生じた凝集体が流れ方向に歪み、異方性を示すことを捉えたと考えられる。示唆された高せん断下の懸濁液の粒子挙動のイメージを【Fig. 4-4】に示す。

従って、PG 組成 60 vol%以上で観察された大きなせん断増粘比は、せん断に誘起されて生じた凝集体の形成と相関すると考えている。



【Fig. 4-4】 示唆された高せん断下における懸濁液中の粒子挙動のイメージ

せん断下の懸濁液中の粒子間には、ファンデルワールス力、静電反発力、立体反発力やブラウン運動などの相互作用が働く他に、凝集体を壊す方向に働くせん断力と、逆に凝集する方向に働く流体力学的相互作用が働いている。せん断誘起凝集体の形成は、懸濁液中の粒子間に働く力の中で凝集力である流体力学的

相互作用が支配的になることによって、せん断下で凝集体を形成するとされている。この流体力学的相互作用は、次式で定義される[20]。

$$F_{\text{hydrodynamic}} = \frac{6\pi\eta_0 a^3 \dot{\gamma}}{h} \quad (4-1)$$

式(4-1)にて、 $h$ は粒子間距離、 $\eta_0$ は分散媒の粘度、 $a$ は粒子半径、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度である。この式より、流体力学的相互作用は、せん断速度と分散媒の粘度に対して比例関係にある。従って、分散媒の粘度が高く、高せん断速度であるほど、流体力学的相互作用は大きくなる。**【Fig. 3-1】**より、水とPGでは粘度が大きく異なっており、混合分散媒中のPG組成が高いほど、粘度は増加する。第一法線応力差の結果より、粒子濃度20 wt%の場合は、混合分散媒の粘度に影響され、PG組成60 vol%の粘度以上で、せん断増粘時に粒子同士の相互作用の中で流体力学的相互作用が上回ることから、せん断誘起凝集体が形成されると考えられる。また、さらにせん断速度が大きくなると、流体力学的相互作用よりも、せん断力により凝集を壊す力が上回り、成長した凝集体が壊れることで、せん断増粘後のせん断減粘に繋がると考えられる。

#### 4-1-3 粒子濃度とせん断増粘の相関関係

**【Fig. 3-25】**から**【Fig. 3-27】**では、粒子濃度毎にそれぞれの混合分散媒の組成に対して懸濁液の粘度のせん断速度依存性を示している。

せん断増粘を示したPG組成は、粒子濃度8 wt%の懸濁液では50 vol%、12wt%では20vol%、20 wt%では0 vol%であった。粒子濃度の増加に伴って、せん断増粘を示す混合分散媒のPG組成は低下した。

式(4-1)から、流体力学的相互作用は粒子間距離と反比例する関係性がある。高粒子濃度であれば、粒子間距離は短距離になることから、粒子濃度が高いほど、流体力学的相互作用は大きく働く。従って、高粒子濃度であるほど、分散媒のみの粘度が低粘度であってもせん断増粘挙動を示す結果となる。

#### 4-1-4 Krieger-Dougherty 式から示唆される粒子最大充填率

液体中の固体粒子によって引き起こされる流動場の乱れは、エネルギー散逸の増加と粘度の増加につながる。低粒子濃度（希薄条件）では、懸濁液の相対粘度  $\eta_r$  は Einstein 理論式によって記述される。

$$\eta_r = 1 + [\eta]\phi \quad (4-2)$$

ここで、 $\phi$  と  $[\eta]$  は、粒子の体積分率と固有粘度を示す。

また、高粒子濃度になると、粒子の密集によって粒子間に流体力学的相互作用が発生し、式(4-2)からの有意な正の偏差が生じる。濃厚懸濁液の相対粘度の濃度依存性を説明するために、次式の Krieger-Dougherty 式が提案されている。Krieger-Dougherty 式は、粒子対の形成と崩壊の動力的考察から濃厚分散系における粒子体積分率  $\phi$  と相対粘度の関係性を示した方程式である[45]。

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \quad (4-3)$$

ここで、 $\phi_m$  は粒子の最大充填率である。粒子濃度が、 $\phi_m$  に近づくと、粒子の相対運動を潤滑するのに十分な流体がなくなり、粘度が無限大に発散する。単分散剛体球がランダム充填した場合の理論値は、 $\phi_m = 0.64$  である[46,47]。

多くの実験の経験から、式(4-3)の積  $[\eta]\phi_m$  は、様々な状況で 2 を示すことが明らかになっている[45]。そこで、Krieger-Dougherty 式は、次式のように簡略化される。

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \quad (4-4)$$

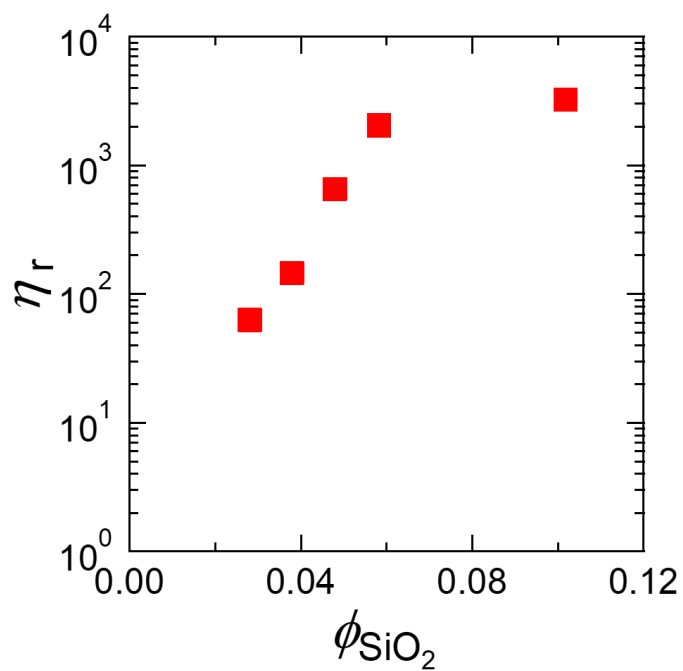
流体力学的相互作用と、その結果としての相対粘度および  $\phi_m$  は、せん断速度や粒子形状、粒子サイズ分布および粒子変形能の影響を受ける。粒子が単分散剛体球であるとみなされなくなると、それらの最大充填率は理論  $\phi_m$  値から逸脱する。この場合、有効な粒子の最大充填率  $\phi_{m,eff}$  は、剛体球でない粒子の最大充填率として定義される。 $\phi_m$  を次のように置き換えて次式のように定義される。

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{m,eff}}\right)^{-2} \quad (4-5)$$

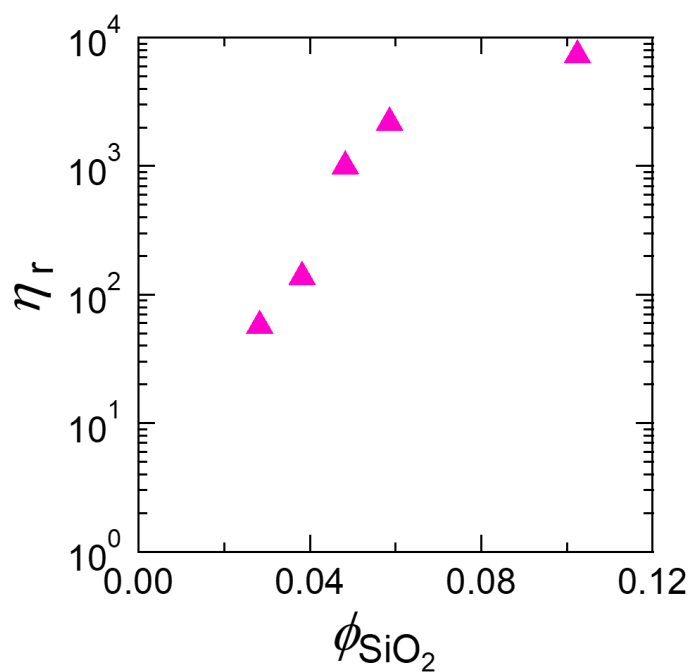
また、フュームドシリカ懸濁液に対して、Krieger-Dougherty 式が適応できる報告がなされている[48]。

本研究では、Krieger-Dougherty 式から示唆されるフュームドシリカ懸濁液の各分散媒組成での  $\phi_{m,eff}$  の変化について調査した。また、同じ分散媒組成での低せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  と高せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での  $\phi_{m,eff}$  の比較を行った。それぞれの  $\phi_{m,eff}$  は、 $\eta_r^{-1/2}$  vs  $\phi$  のデータの外挿により、横座標の切片から見積もった。

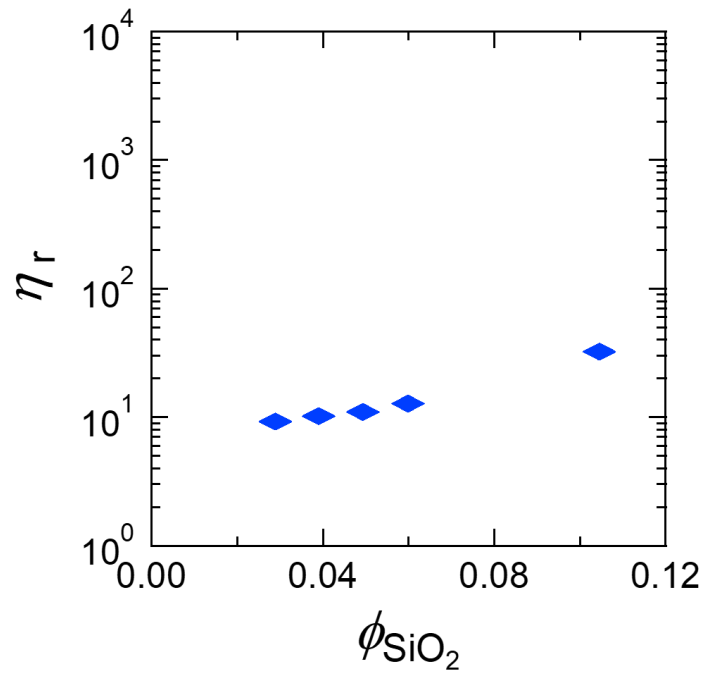
せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  での混合分散媒の PG 組成が 0 vol%, 20 vol%, 80 vol%, 100 vol% に対する  $\eta_r$  vs  $\phi$  のプロットを **【Fig. 4-5】** から **【Fig. 4-8】** に示す。また、せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での同プロットを **【Fig. 4-9】** から **【Fig. 4-15】** に示す。また、 $\phi_{m,eff}$  を得るための  $\eta_r^{-1/2}$  vs  $\phi$  のプロットと外挿をせん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  に対して、**【Fig. 4-16】** から **【Fig. 4-19】** に示す。また、せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  については、**【Fig. 4-20】** から **【Fig. 4-26】** に示す。外挿に用いたプロットは、 $\eta_r^{-1/2}$  vs  $\phi$  の中で、それぞれの分散媒組成にて、線形性を示した  $0.028 < \phi < 0.048$  の粒子体積分率で行った。



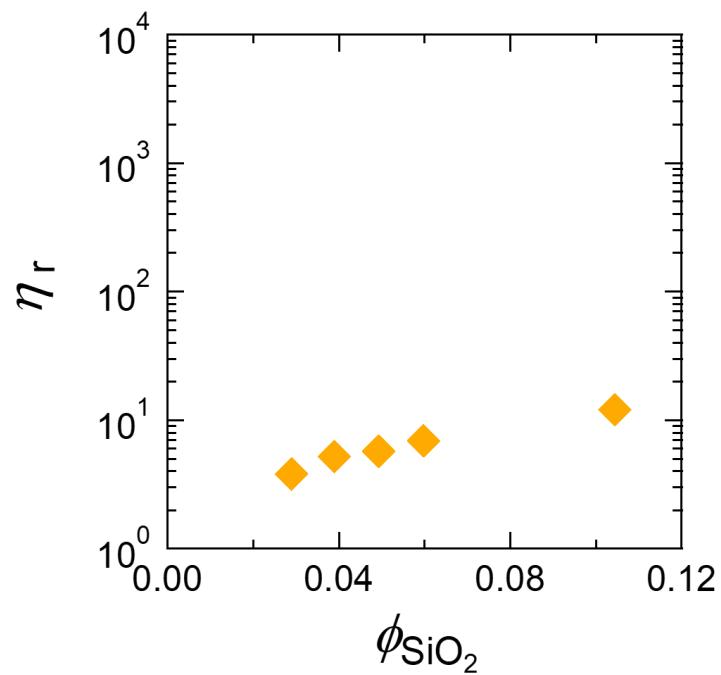
【Fig. 4-5】せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液（PG 組成 0 vol%）の  
相対粘度の粒子体積分率依存性



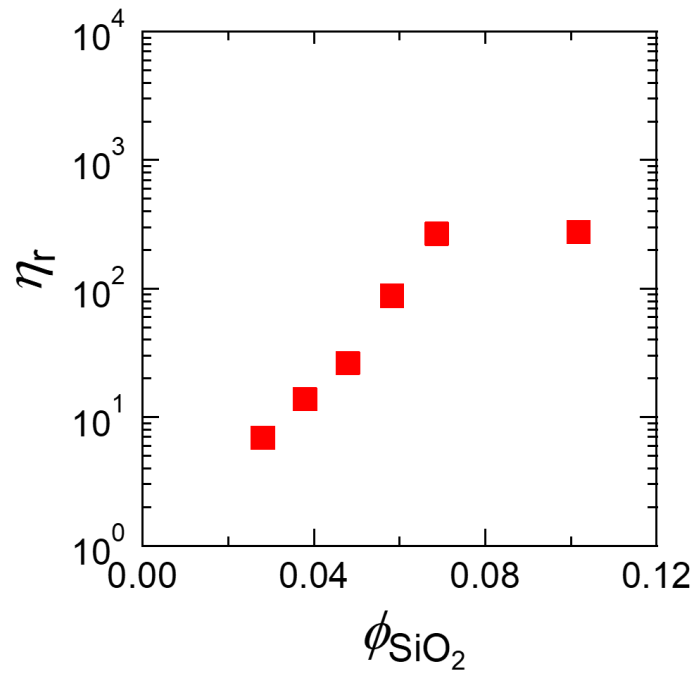
【Fig. 4-6】せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液（PG 組成 20 vol%）の  
相対粘度の粒子体積分率依存性



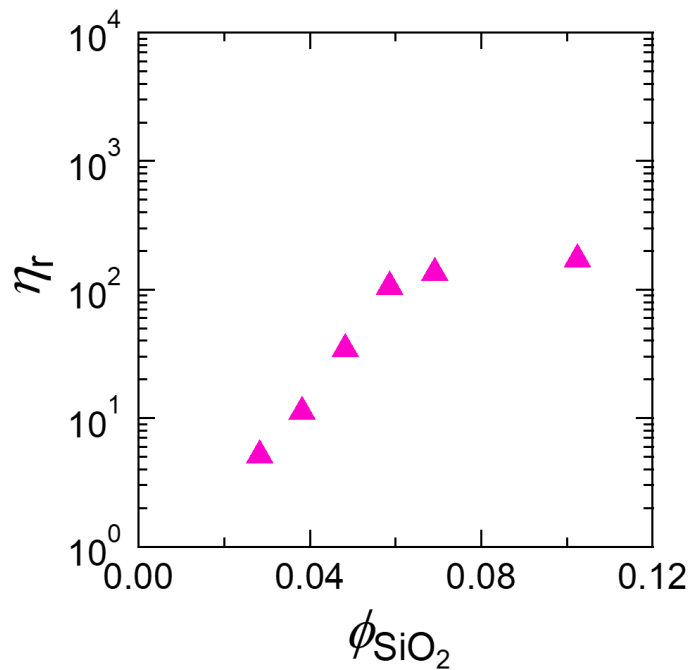
【Fig. 4-7】せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液（PG 組成 80 vol%）の  
相対粘度の粒子体積分率依存性



【Fig. 4-8】せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液（PG 組成 100 vol%）の  
相対粘度の粒子体積分率依存性

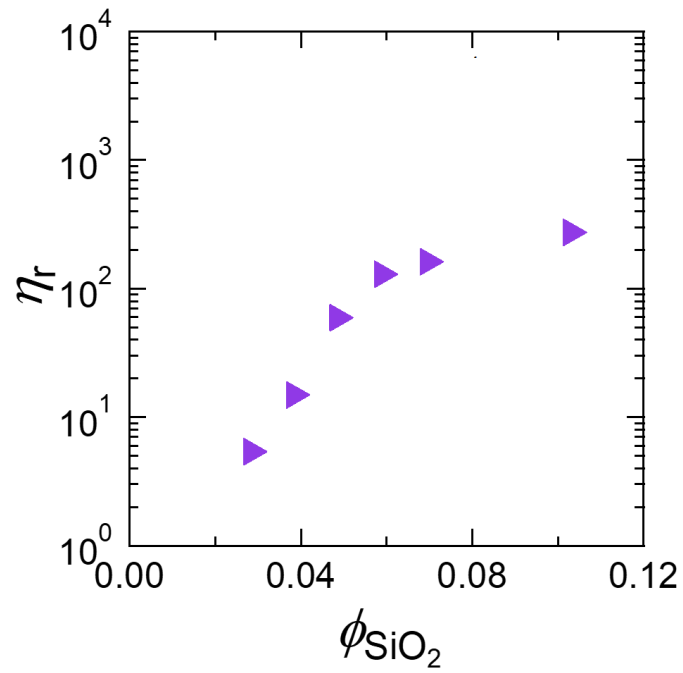


【Fig. 4-9】せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液（PG 組成 0 vol%）の  
 相対粘度の粒子体積分率依存性

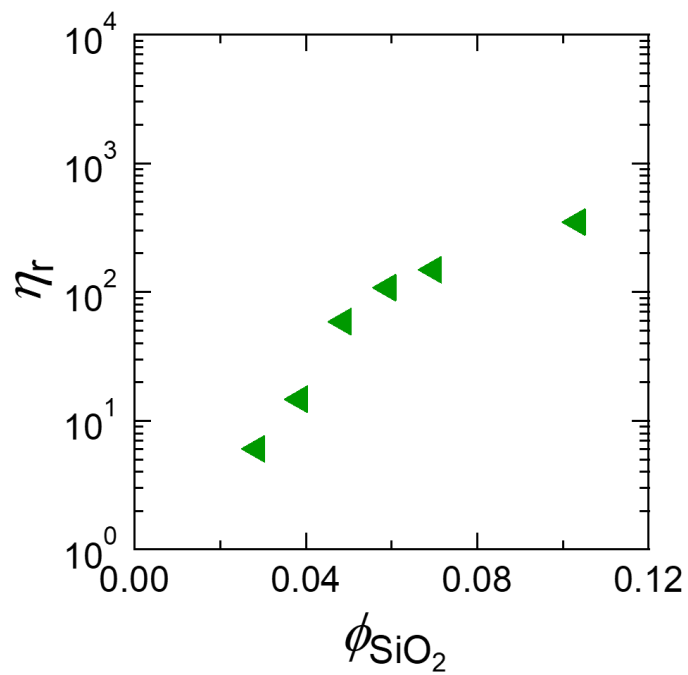


【Fig. 4-10】せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液（PG 組成 20 vol%）の  
 相対粘度の粒子体積分率依存性

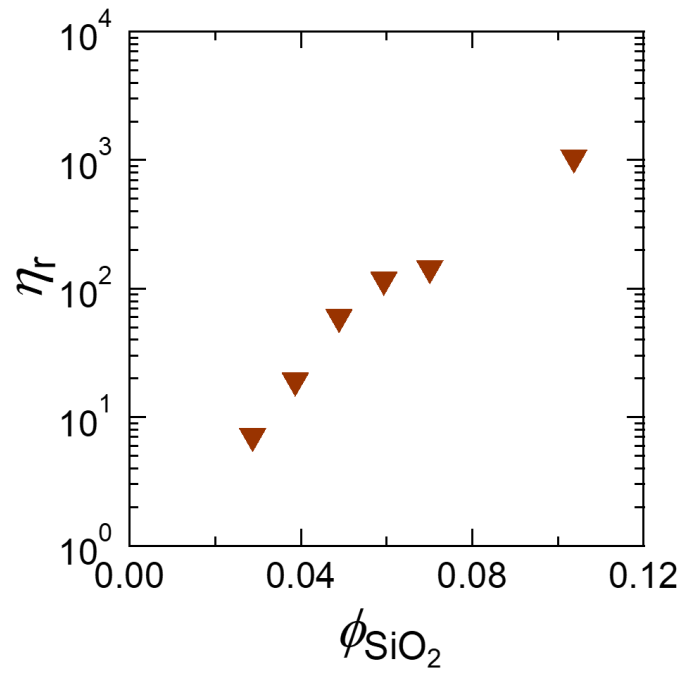




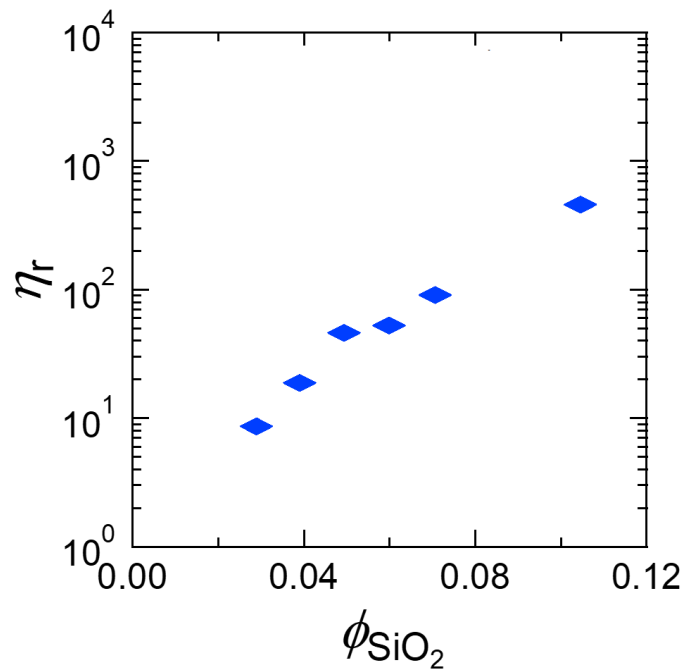
【Fig. 4-11】せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液（PG 組成 40 vol%）の  
 相対粘度の粒子体積分率依存性



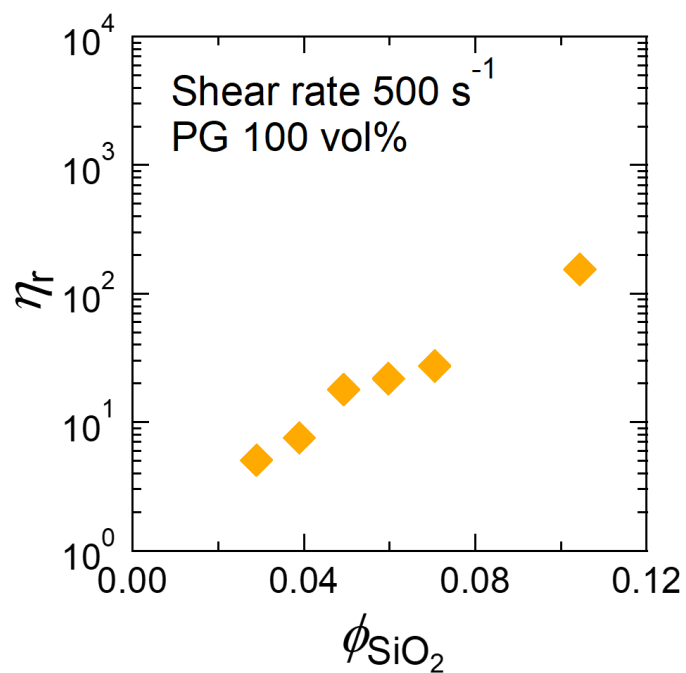
【Fig. 4-12】せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液（PG 組成 50 vol%）の  
 相対粘度の粒子体積分率依存性



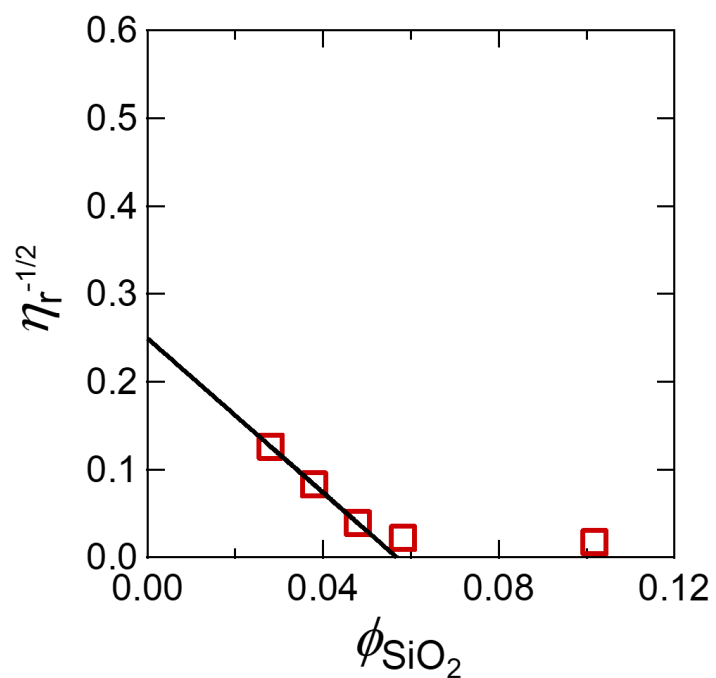
【Fig. 4-13】せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液（PG 組成 60 vol%）の  
 相対粘度の粒子体積分率依存性



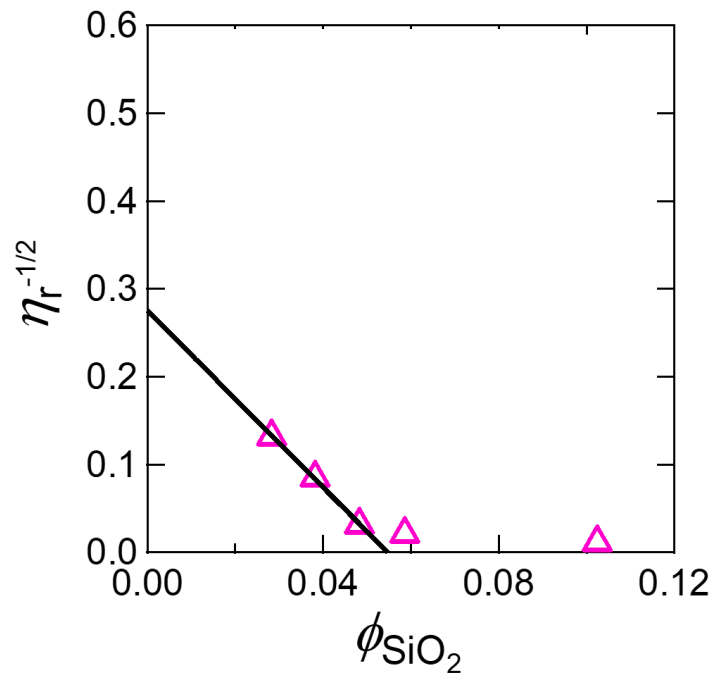
【Fig. 4-14】せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液（PG 組成 80 vol%）の  
 相対粘度の粒子体積分率依存性



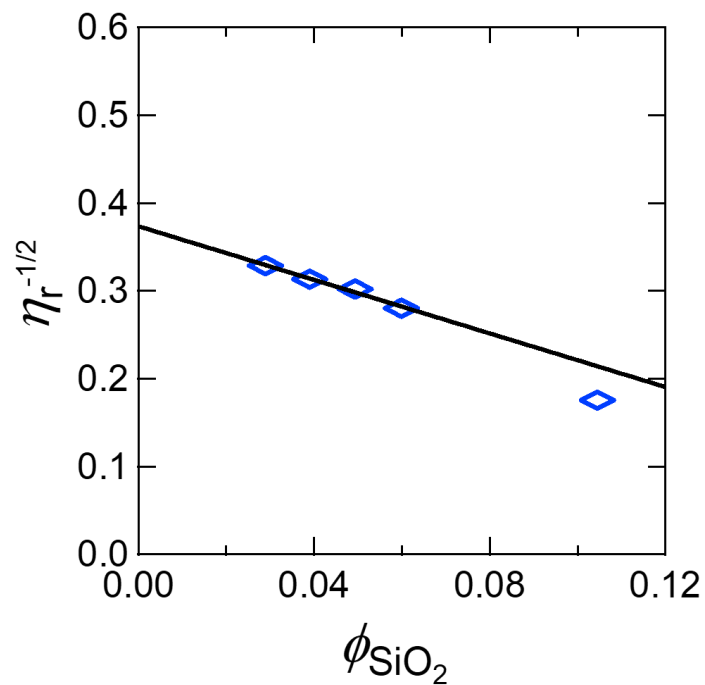
【Fig. 4-15】せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液（PG 組成 100 vol%）の  
相対粘度の粒子体積分率依存性



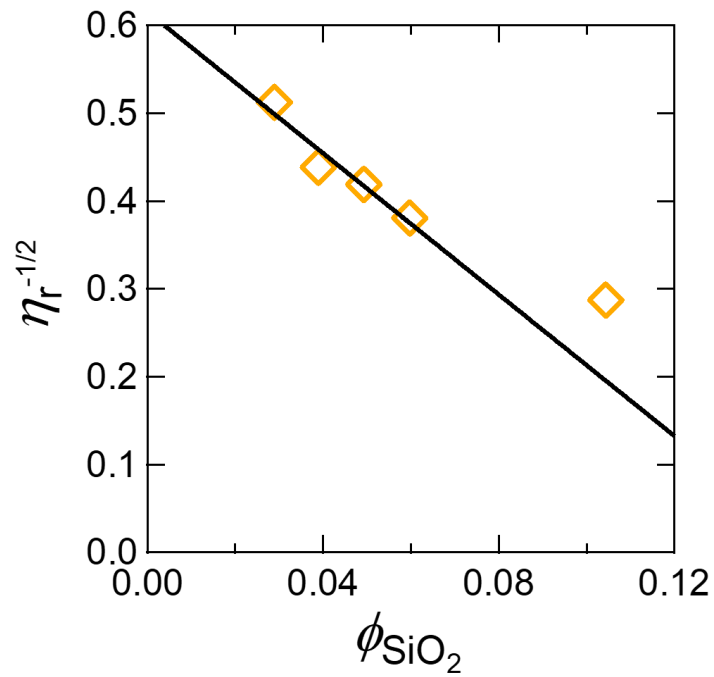
【Fig. 4-16】せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液（PG 組成 0 vol%）の  
 $\eta_r^{-1/2}$  vs  $\phi$ プロットと外挿



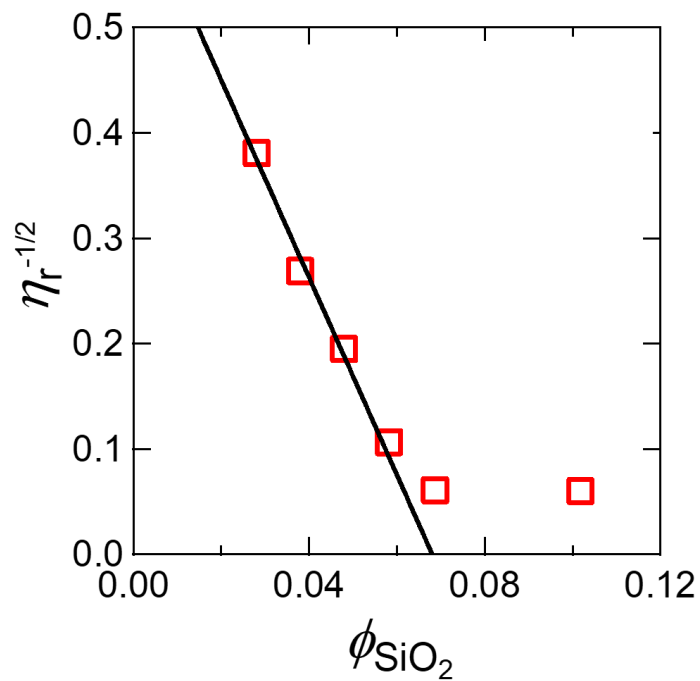
【Fig. 4-17】せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液（PG 組成 20 vol%）の  $\eta_r^{-1/2}$  vs  $\phi$  プロットと外挿



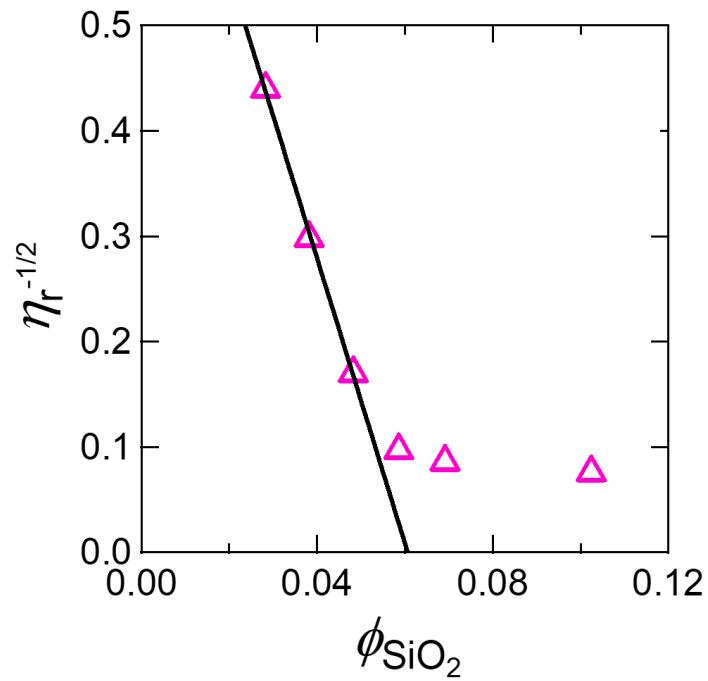
【Fig. 4-18】せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液（PG 組成 80 vol%）の  $\eta_r^{-1/2}$  vs  $\phi$  のプロットと外挿



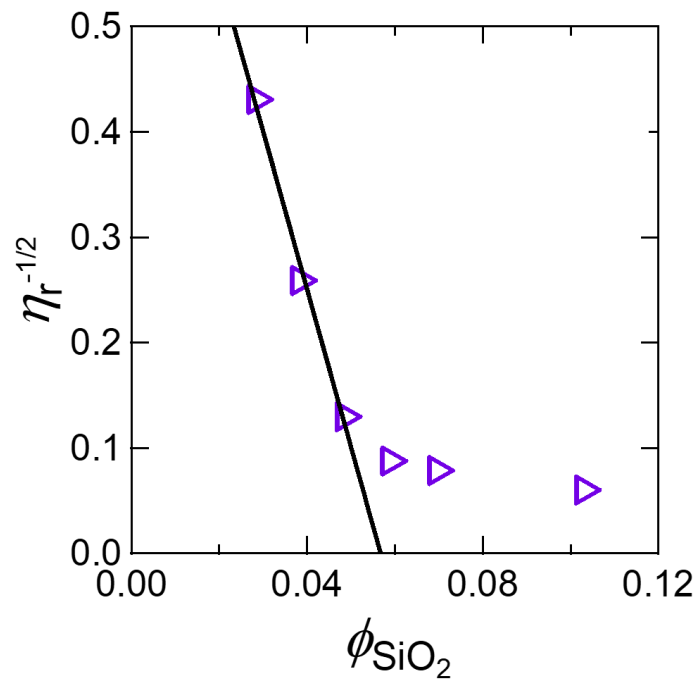
【Fig. 4-19】せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液（PG 組成 100 vol%）の  $\eta_r^{-1/2}$  vs  $\phi$  プロットと外挿



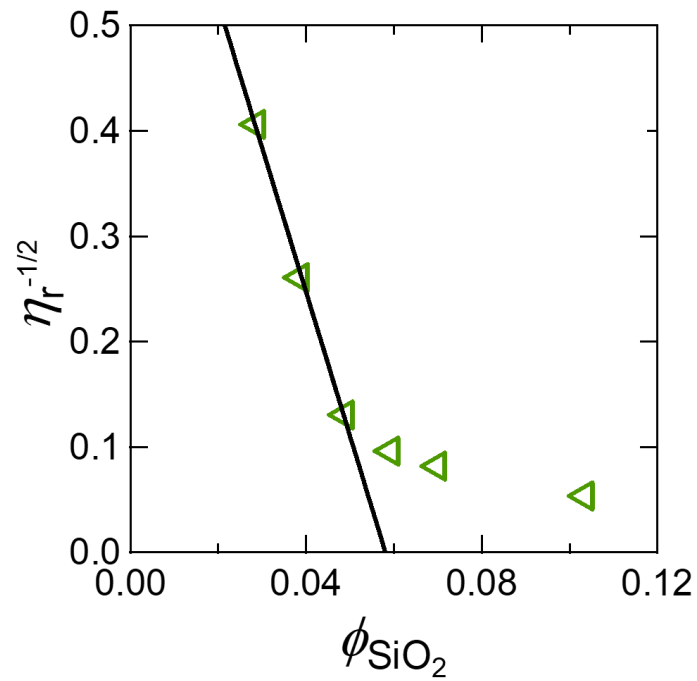
【Fig. 4-20】せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液（PG 組成 0 vol%）の  $\eta_r^{-1/2}$  vs  $\phi$  プロットと外挿



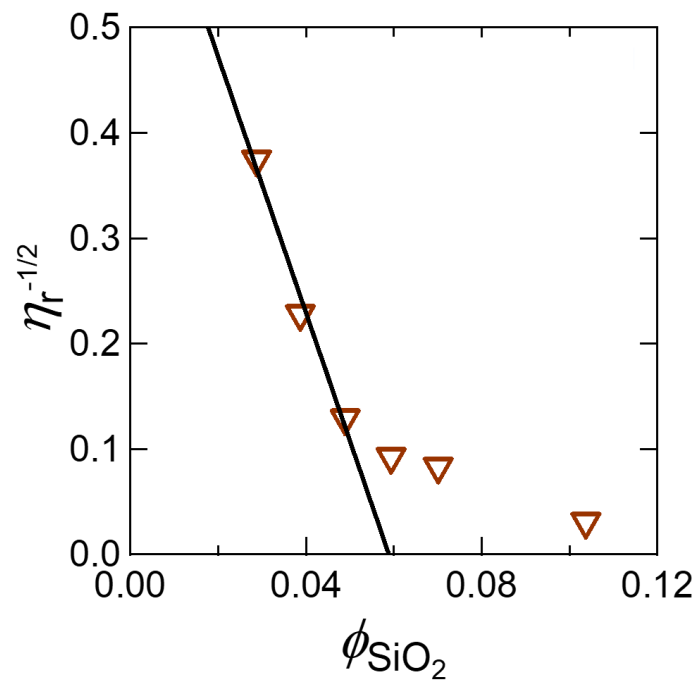
【Fig. 4-21】せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液 (PG 組成 20 vol%) の  $\eta_r^{-1/2}$  vs  $\phi$  プロットと外挿



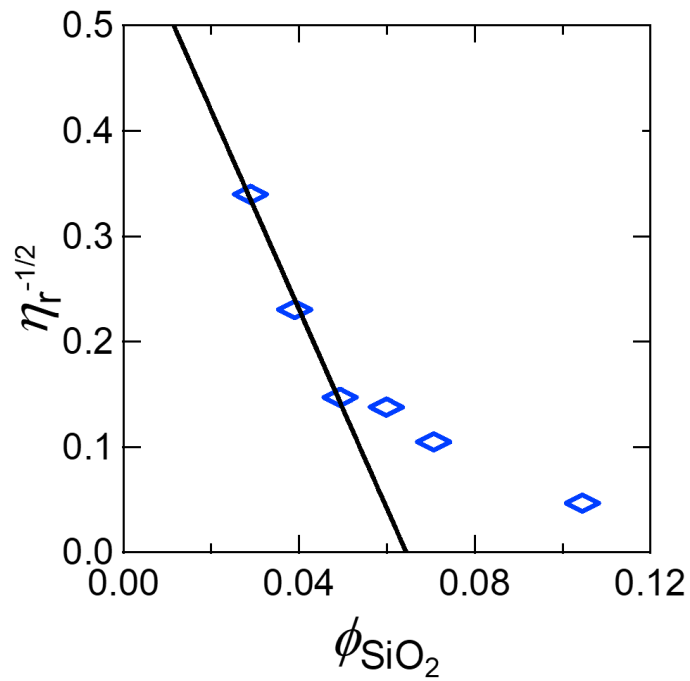
【Fig. 4-22】せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液 (PG 組成 40 vol%) の  $\eta_r^{-1/2}$  vs  $\phi$  プロットと外挿



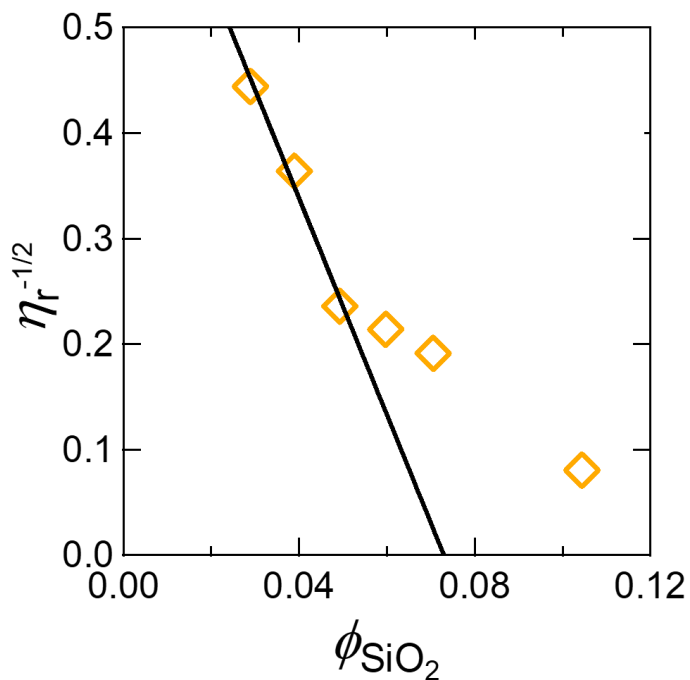
【Fig. 4-23】せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液 (PG 組成 50 vol%) の  $\eta_r^{-1/2}$  vs  $\phi$  のプロットと外挿



【Fig. 4-24】せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液 (PG 組成 60 vol%) の  $\eta_r^{-1/2}$  vs  $\phi$  のプロットと外挿

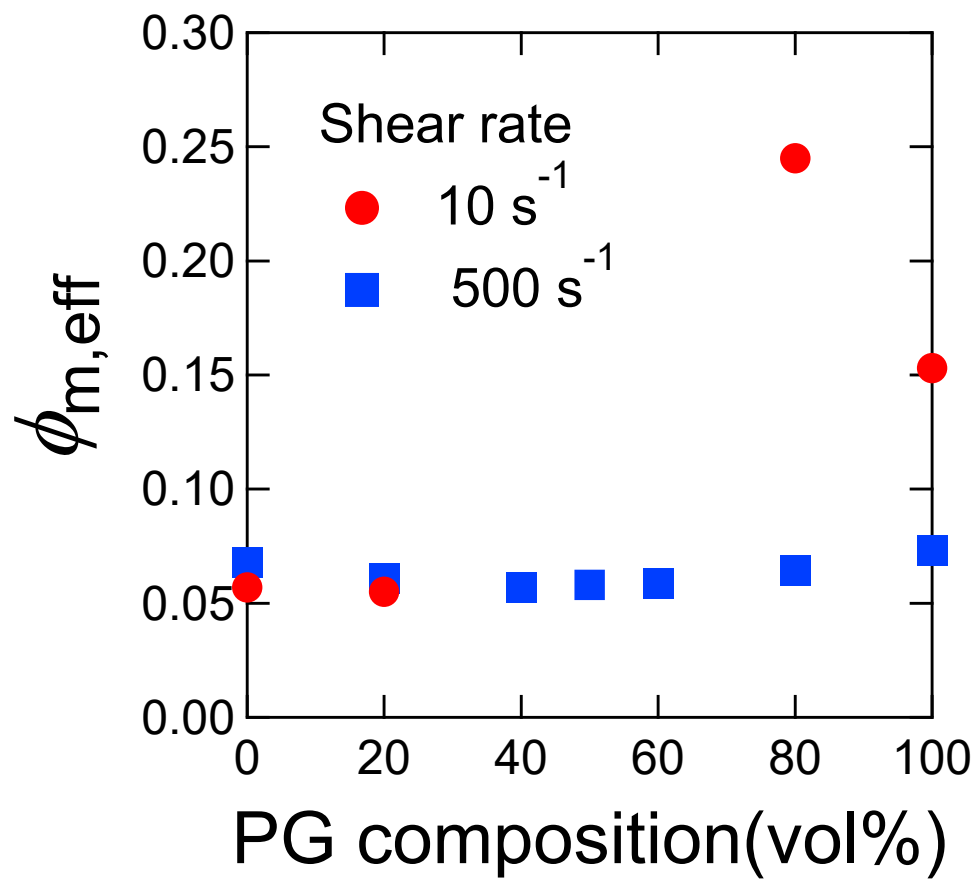


【Fig. 4-25】せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液 (PG 組成 80 vol%) の  $\eta_r^{-1/2}$  vs  $\phi$  プロットと外挿



【Fig. 4-26】せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での懸濁液 (PG 組成 100 vol%) の  $\eta_r^{-1/2}$  vs  $\phi$  プロットと外挿





【Fig. 4-27】 それぞれのせん断速度における Krieger-Dougherty 式から  
見積もられた有効な粒子最大充填率  $\phi_{m,eff}$

それぞれのせん断速度で Krieger-Dougherty 式から見積もられた  $\phi_{m,eff}$  について、【Fig. 4-27】に示す。

この結果から示唆された  $\phi_{m,eff}$  は、理論値である  $\phi_m=0.64$  よりもはるかに小さい値であった。Chen らは、非極性鉱物油を分散媒としたフュームドシリカ懸濁液 (Aerosil 200) について、Krieger-Dougherty 式から  $\phi_m$  を見積もった[48]。見積もられた値は、せん断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  にて  $\phi_m=0.07$ 、せん断速度  $100 \text{ s}^{-1}$  にて  $\phi_m=0.11$  と本研究と同様に理論値よりもはるかに小さな値を示した。フュームドシリカは分岐した凝集構造を有していて、真球でない凝集体が粗く形成されることから、理論値よりも低い  $\phi_{m,eff}$  を示すと予測されている。

せん断速度による粒子最大充填率の変化は、混合分散媒の組成によって、異なっていた。混合分散媒の PG 組成が低い場合 (PG 0 vol%, PG 20 vol%)、せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  での  $\phi_{m,eff}$  よりも、せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  の  $\phi_{m,eff}$  の方が大きな値であった。高せん断速度において  $\phi_{m,eff}$  が増加したことから、せん断速度の増加に伴って、凝集体が壊れ、充填率が増加したと予測される。

混合分散媒の PG 組成が高い場合 (PG 80 vol%, PG 100 vol%)、せん断速度  $500 \text{ s}^{-1}$  での  $\phi_{m,eff}$  よりも、せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  の  $\phi_{m,eff}$  の方が大きな値であった。高せん断速度において  $\phi_{m,eff}$  が減少したことから、大きなせん断に誘起され、粗い凝集体が成長し、充填率が減少したと予測される。この結果は、第一法線応力差から示唆される結果とも一致する。また、混合分散媒の PG の割合によって、示唆される粒子挙動が大きく異なる要因は、分散媒の粘度であると考えられる。4-1-2 で示したように、流体力学的相互作用に起因して、分散媒中の粒子は凝集体を形成する。流体力学的相互作用は、分散媒の粘度に比例する。低 PG 組成では、分散媒の粘度が低粘度であることから、流体力学的相互作用が高せん断速度でも支配的にならず、せん断誘起凝集体を形成しない。さらに、高せん断下であることより、低せん断下で形成されていた凝集体が壊れることで、 $\phi_{m,eff}$  が増加したと予測される。一方、高 PG 組成では、分散媒の粘度が高粘度であることから、流体力学的相互作用が高せん断速度にて支配的になり、せん断誘起凝集体を形成することから、 $\phi_{m,eff}$  が減少したと予測される。

## 4-2 動的粘弾性測定

【Fig. 3-35】から【Fig. 3-37】の結果より、全ての粒子濃度で、分散媒のPG組成が0 vol%であると、低ひずみ領域において $G'$ が $G''$ を上回ることが確認され、懸濁液は固体的な挙動を示した。一方、分散媒のPG組成が20~100 vol%では、全ひずみ領域で $G''$ が $G'$ を上回っており、液体的な挙動を示した。

固体的な挙動を示したPG組成0 vol%では、全ての粒子濃度で $G'$ と $G''$ がクロスオーバーするひずみ付近 (Strain = 約 0.1 %)で $G''$ に一時的なピークが観察された。この現象は、ストレインオーバーシュートと呼ばれ、凝集構造の一部が崩壊し、エネルギーの散逸を示したと考えられる。

粒子濃度に関わらず、分散媒が水のみであると固体的挙動を示すことから、粒子同士が構造を形成することが示唆される。一方、分散媒にPGが存在すると液体的挙動を示すことから、粒子同士はお互いに構造を形成せず、ゾル状態で存在することが示唆された。この結果は、【Fig. 3-25】から【Fig. 3-27】の粘度のせん断速度依存性のプロットから、低PG組成では、構造が形成されているため、低せん断速度で高粘度を示すが、高PG組成では構造が形成されず、低せん断速度で低粘度を示す結果と一致する。

### 4-3 超小角・小角 X 線散乱測定

粒子濃度 8 wt%では、一次粒子径  $R_{ss}$  および表面フラクタル次元  $D_s$  は、分散媒組成に依存して変化しなかった。質量フラクタル次元  $D_m$  は、PG 0 vol%では、約 2.0 であったのに対して、PG 20 ~ 100 vol%では、約 2.1 であった。PG 組成が 0 vol%では  $D_m$  が低い値を示したが、PG 組成が 20~100 vol%では  $D_m$  に有意な差は見られなかった。Kawaguchi らは、水を分散媒としたフュームドシリカ懸濁液(粒子濃度 7.5 wt%)について、SANS 測定から同様の解析を行っている。その結果から示唆された値は、 $D_m=2.1$ 、 $D_s=2.0$  であり、本研究で得られた値とほぼ同じであった[49]。粒子濃度 20 wt%では、一次粒子径  $R_{ss}$ 、表面フラクタル次元  $D_s$  および質量フラクタル次元  $D_m$  は、分散媒組成に依存して変化しなかった。 $R_{ss}$  と  $D_s$  については、粒子濃度 8 wt%と比較して値もほぼ同様の値であった。 $D_m$  値については約 2.6 となり、粒子濃度 8 wt%の場合と比較して、大きくなった。これは粒子濃度の増加に伴って、懸濁液の空間中に占める粒子の割合が多くなったことに起因すると考えられる。

粒子濃度 8 wt%の場合、粒子の疎密の度合を示す  $D_m$  値に関して、一般的に  $D_m$  値が低いと凝集力が強く粒子が凝集し、かさ高い凝集構造を形成する。分散媒が水のみである PG 0 vol%では、かさ高い凝集構造が形成され、 $D_m$  が低い値を示すと考えられる。この結果は、4-2 の動的粘弾性測定の結果とも一致する。

## 4-4 小角中性子散乱測定

### 4-4-1 構造因子 $S(q)$ のシミュレーション

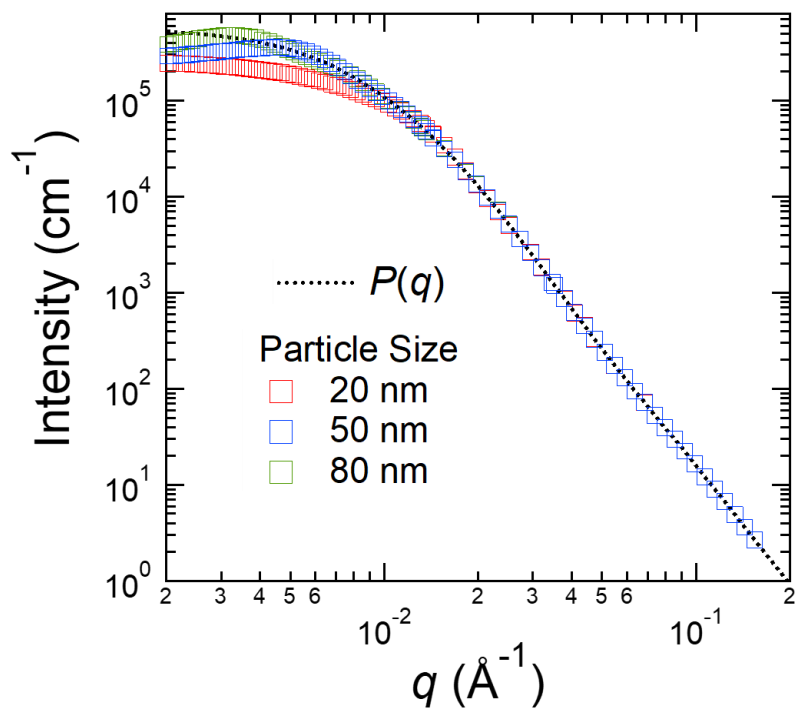
試料が希薄な場合は、散乱強度は各粒子からの散乱強度の和として表されるが、粒子濃度が高い場合や凝集している場合は、粒子間の干渉効果が無視できない。散乱強度は、粒子の形状に起因する形状因子  $P(q)$  と粒子の配置に起因する構造因子  $S(q)$  の積で表される。

本研究の散乱プロファイルでは、**low- $q$**  領域でピークが観察される。このピークは、粒子間の空間の相関関係を示す構造因子  $S(q)$  に起因すると考えられる。この構造因子  $S(q)$  について、どのようなパラメータに依存して散乱プロファイルに変化をもたらすのかをシミュレーションにより検討した。

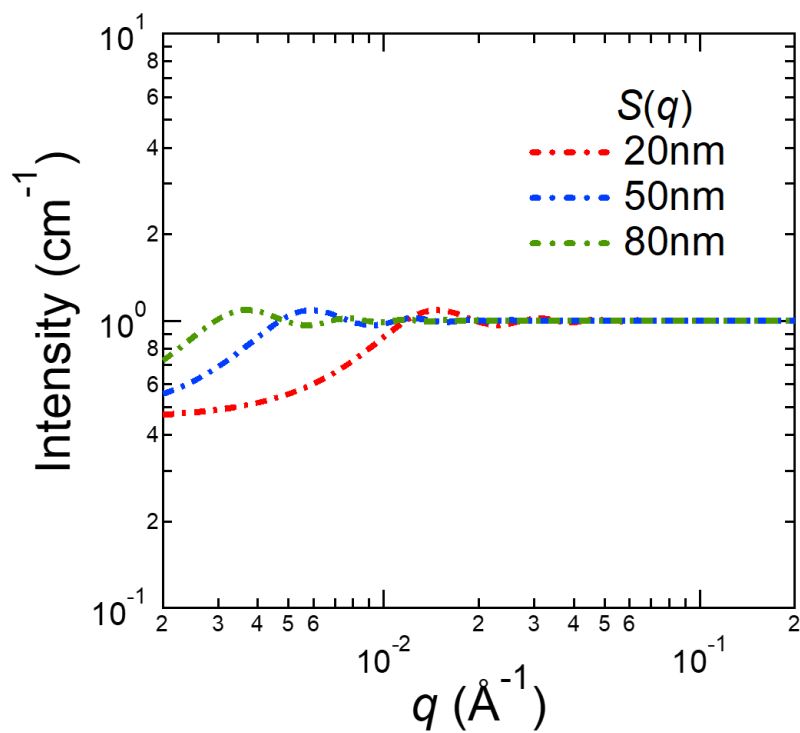
構造因子  $S(q)$  のシミュレーションには、IGOR Pro 6.3 において解析ソフト Irena [50] を使用した。使用したモデルは、Size dest. を用いた。Distribution type は、Log Normal で Std. dev.=0.5 に設定した。また、形状因子  $P(q)$  には Spheroid のモデルを使用し、構造因子には Hard Spheres のモデルを使用し、それぞれの散乱プロファイルを計算した。

粒子の粒径を変化させた場合の予測される散乱プロファイルと形状因子  $P(q)$  について、【Fig. 4-28】に示す。構造因子について、軸を拡大表示したグラフを【Fig. 4-29】に示す。それぞれの散乱プロファイルで、粒子体積分率は  $\phi_{\text{SiO}_2}=0.10$  で固定して計算し、粒子の粒径は、20 nm, 50 nm, 80 nm で計算した。予測された散乱プロファイルは、粒径が大きくなるとピーク位置は **low- $q$**  側に遷移し、粒径の大きさに依存してピークを示すことが分かった。

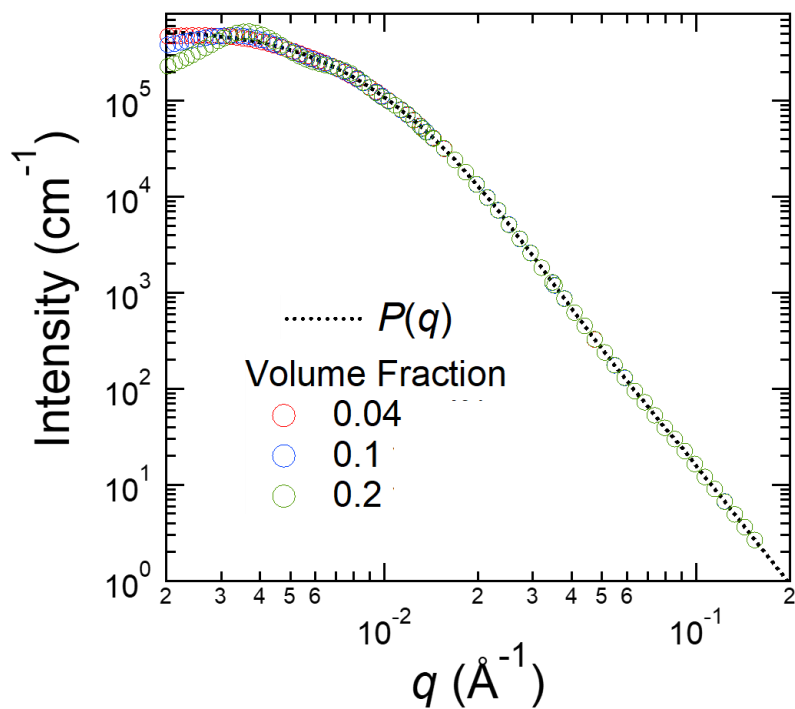
また、粒子の体積分率を変化させた場合の散乱プロファイルの予測と形状因子  $P(q)$  について、【Fig. 4-30】に示す。構造因子について、軸を拡大表示したグラフを【Fig. 4-31】に示す。それぞれの散乱プロファイルで、粒径は 80 nm で固定して計算し、粒子体積分率は  $\phi_{\text{SiO}_2}=0.04, 0.10, 0.2$  で計算した。予測された散乱プロファイルは、粒子体積分率が増加するにつれて、 $S(q)$  のピークは顕著になり、ピーク位置は **high- $q$**  側に遷移した。この結果は、粒子の体積分率が増加すると、粒子間距離が短距離になり、粒子間の見掛けの相関距離が短くなることに起因すると考えられる。



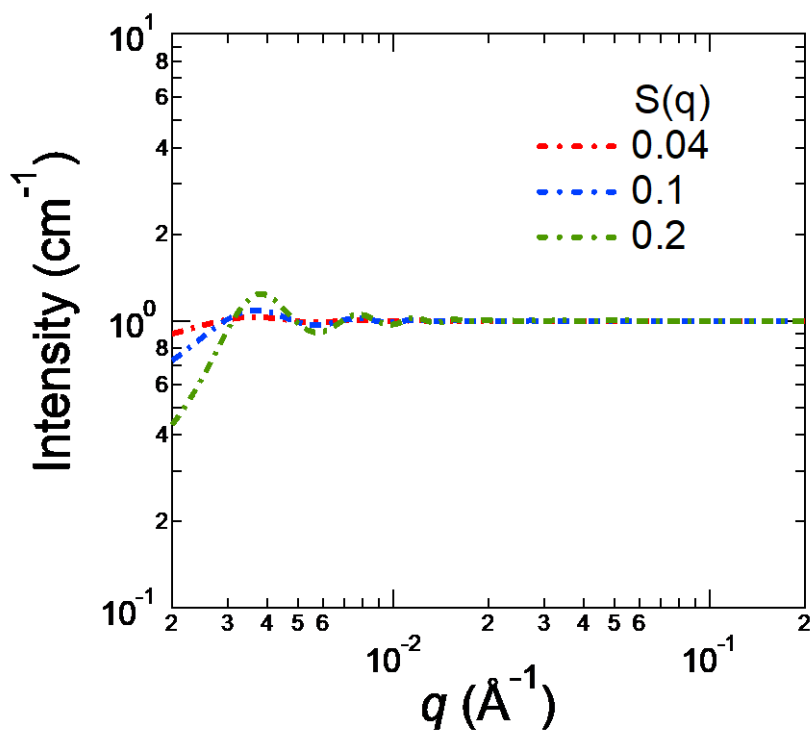
【Fig. 4-28】 散乱プロファイルおよび形状因子  $P(q)$  の粒径依存性



【Fig. 4-29】 【Fig. 4-28】 に対応する構造因子  $S(q)$  の粒径依存性



【Fig. 4-30】 散乱プロファイルおよび形状因子  $P(q)$  の粒子体積分率依存性



【Fig. 4-31】 【Fig.4-30】 に対応する構造因子  $S(q)$  の粒子体積分率依存性

#### 4-4-2 粒子間の見掛けの相関距離の混合分散媒の組成依存性

4-4-1 の構造因子  $S(q)$  のシミュレーション解析から、粒子の粒径と粒子の体積分率のどちらのパラメータが変化しても、散乱プロファイルのピーク位置は変化した。

本研究の SANS の散乱プロファイルのピーク位置は、【Fig. 3-47】から【Fig. 3-50】の粒子濃度 8 wt% の懸濁液では、 $q=0.003 \text{ \AA}^{-1}$  付近で観察され、【Fig. 3-51】から【Fig. 3-54】の粒子濃度 20 wt% では、 $q=0.006 \text{ \AA}^{-1}$  付近で観察された。本研究では粒径に関して、単一のフェームドシリカのみを用いており、粒径に依存して散乱プロファイルのピーク位置が変化することはないと考える。散乱プロファイルで見られた粒子濃度の違いによるピーク位置の変化は、粒子濃度の増加に伴ってピーク位置が high- $q$  側にシフトすることから、粒子間の見掛けの相関距離が短くなることを捉えたと考えられる。

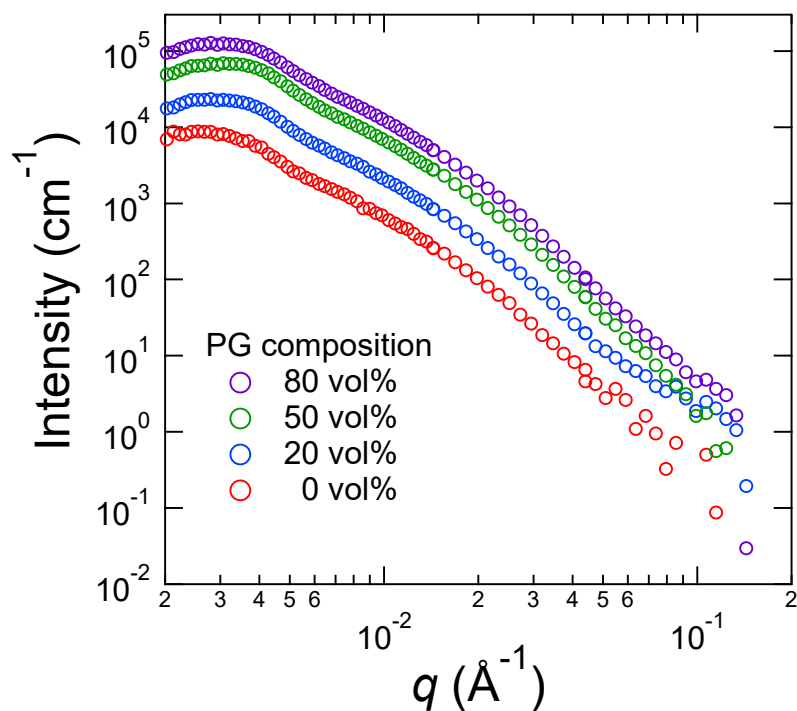
また、水の重水組成( $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}=50/50$ )の混合分散媒の PG 組成別の散乱プロファイルを粒子濃度 8 wt% ( $\phi_{\text{SiO}_2}=0.038$ ) の懸濁液は、【Fig. 4-32】に示し、粒子濃度 20 wt% ( $\phi_{\text{SiO}_2}=0.100$ ) は、【Fig. 4-33】に示す。それぞれの散乱プロファイルでは、混合分散媒の組成によって、ピーク位置の変化が観察された。この結果より、粒子の体積分率が変化しない状況において、混合分散媒の組成によってのみ、粒子間の見掛けの相関距離が変化することが示唆された。

それぞれの散乱プロファイルのピーク位置( $q$ )を Gauss fitting により求め、構造因子  $S(q)$  に対応するピーク位置( $q$ )から粒子間の見掛けの相関距離( $d$ )を見積もった。

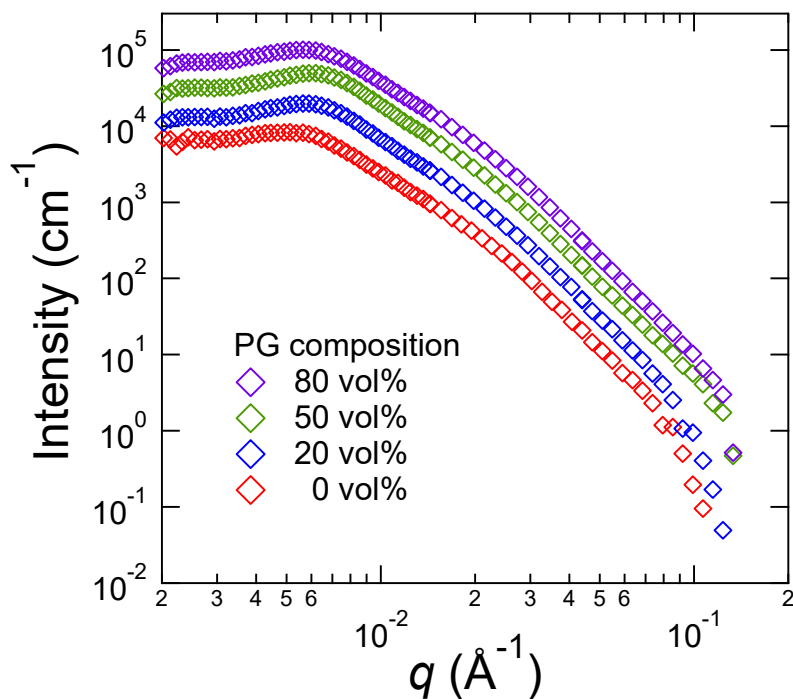
$$q = d/2\pi \quad (4-6)$$

式(4-6)から求めたそれぞれの粒子体積分率での粒子間の見掛けの相関距離の混合分散媒の組成に対するプロットを【Fig. 4-34】に示す。

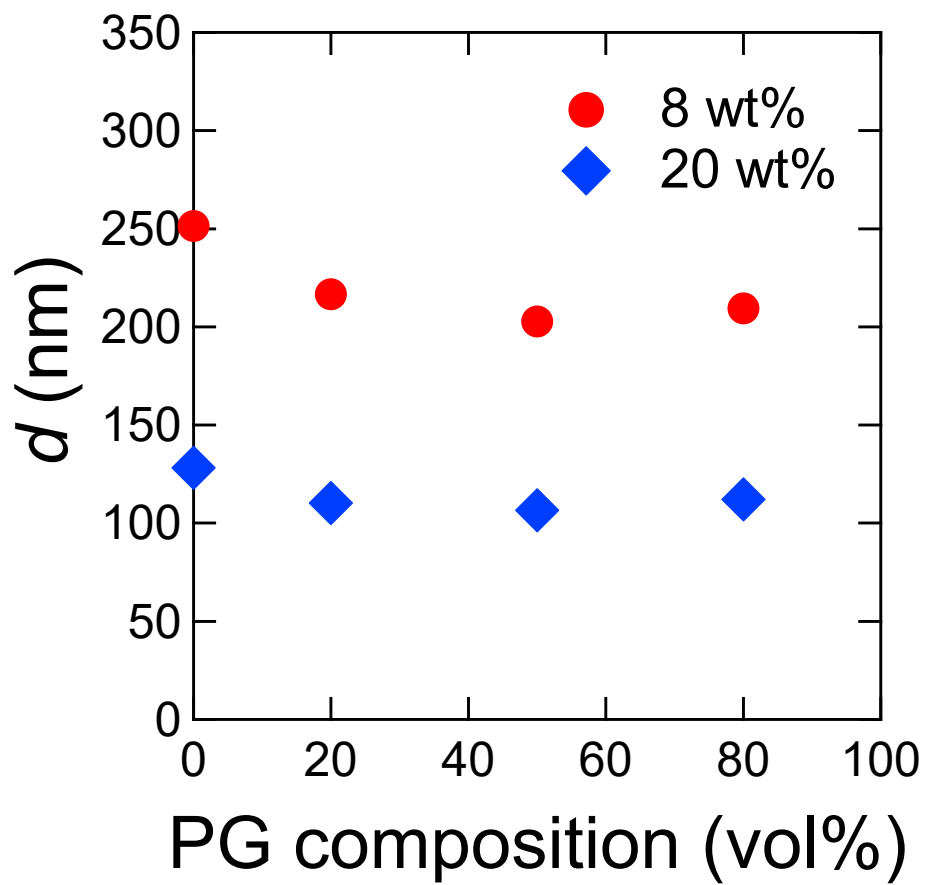




【Fig. 4-32】 懸濁液（粒子濃度 8 wt% ( $\phi_{\text{SiO}_2} = 0.038$ )) の重水組成 ( $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O} = 50/50$ )における混合分散媒の PG 組成別の散乱プロファイル

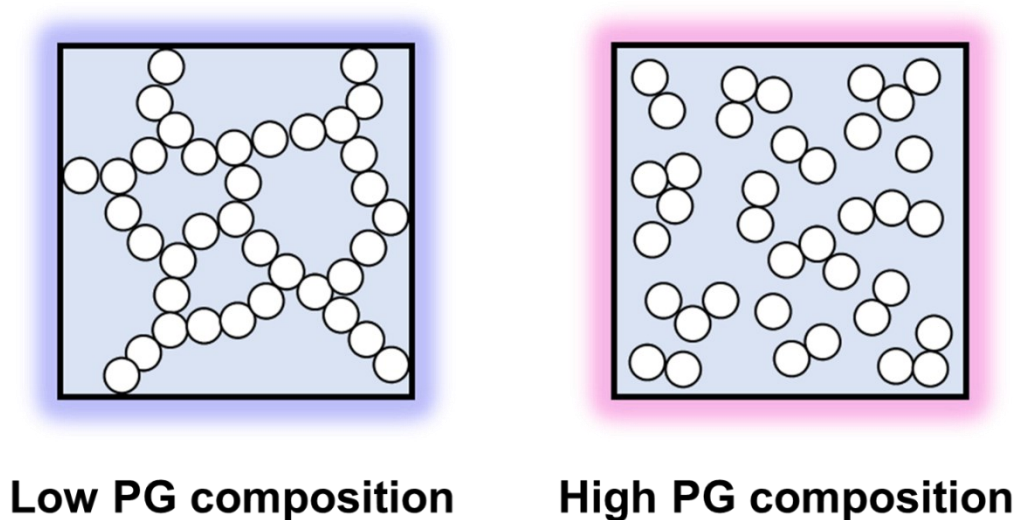


【Fig. 4-33】 懸濁液（粒子濃度 20 wt% ( $\phi_{\text{SiO}_2} = 0.100$ )) の重水組成 ( $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O} = 50/50$ )における混合分散媒の PG 組成別の散乱プロファイル



【Fig. 4-34】 粒子間の見掛けの相関距離( $d$ )の混合分散媒の組成依存性

この結果から、粒子濃度に関わらず、混合分散媒が低 PG 組成では粒子間相関距離が長く、混合分散媒が高 PG 組成では粒子間の相関距離が短いことが示唆された。【Fig. 4-35】に示唆される混合分散媒の組成毎の懸濁液の静的状態のイメージ図を描いた。SANS 測定から示唆された懸濁液の静的状態は、低 PG 組成では、粒子間の相関距離が長いことから、嵩高い構造が形成される。一方、高 PG 組成では、粒子間の相関距離が短いことから、コンパクトに粒子が存在し、凝集構造を形成しないことが示唆された。



【Fig. 4-35】 SANS 測定から示唆された懸濁液の静的状態

## 4-5 Hansen 溶解度パラメータ

ハンセン溶解度パラメータは、ある物質がある物質にどのくらい溶解するかを示す溶解性の指標である[51]。溶解性を多次元のベクトルで表し、そのベクトルが似ているもの同士は、溶解性が高いと判断する。

$$(R_a)^2 = 4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2 \quad (4-7)$$

ここで、 $\delta_d$ は分散力によるエネルギーのベクトル、 $\delta_p$ は双極子相互作用によるエネルギーのベクトル、 $\delta_h$ は水素結合によるエネルギーのベクトルを表す。ハンセン溶解度パラメータは Flory-Huggins 相互作用のパラメータとも深い関係があり、すでに粒子の分散性を説明するために用いられている。ハンセン空間における溶質と溶媒との距離( $R_a$ )は式(4-7)のように定義され、 $R_a$ の値が小さいほど溶質と溶媒がより混ざりやすい傾向を示す。

本研究では、ハンセン溶解度パラメータを用いて、シリカ粒子と分散媒の間の親和性の検討を行った。式(4-7)から求めた  $R_a$  について【Table 4-1】に示す。

【Table 4-1】 Hansen溶解度パラメータ (シリカ粒子、水、PG)

	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$R_a$
<b>Silica</b> [52]	15.9	12.1	5.7	-
<b>Water</b> [51]	12.2	22.8	40.4	37.1
<b>PG</b> [51]	11.8	13.3	25.0	21.0

シリカ粒子と水の  $R_a$  は 37.1 であり、シリカ粒子と PG の  $R_a$  は 21.0 であった。この結果より、シリカ粒子との親和性は水よりも PG の方が高いことが示唆された。従って、小角散乱測定で示唆された静的状態は、低 PG 組成ではシリカ粒子と分散媒間の親和性が低いことに影響して、嵩高い凝集構造を形成し、高 PG 組成ではシリカ粒子と分散媒間の親和性が高いことに影響して、嵩高い凝集構造を形成しないことが示唆された。

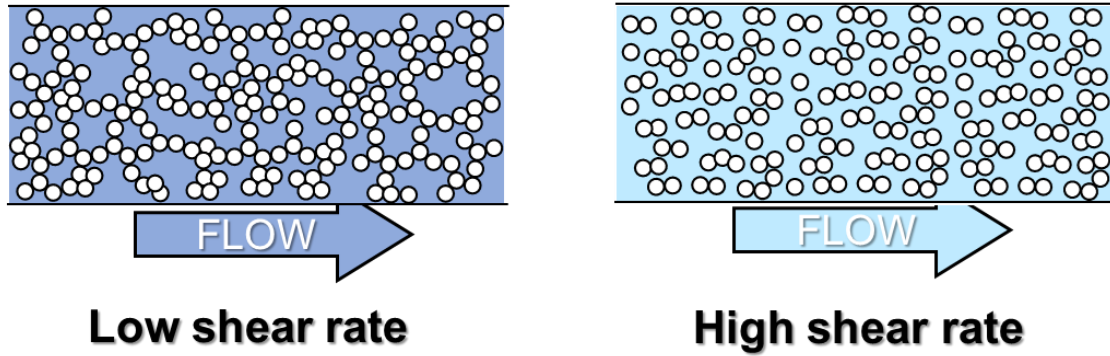
## 4-6 低せん断と高せん断下での粒子挙動のイメージ

定常流粘性率測定および小角散乱測定から得られた結果を踏まえて、低せん断と高せん断下で予測される粒子挙動のイメージを描いた。小角散乱からは、分散媒の混合組成によって、懸濁液の静的状態が異なっていた。また、第一法線応力差や Krieger-Dougherty 式におけるの粒子最大充填率の見積もりから、分散媒の混合組成によって、せん断下での粒子挙動が異なることが明らかとなった。【Fig. 4-36】では、低 PG 組成において予測される粒子挙動のイメージを示した。また、【Fig. 4-37】では、高 PG 組成において予測される粒子挙動のイメージを示した。

低 PG 組成では、静的状態で示唆された粒子間の嵩高い凝集構造がせん断速度に応じて、壊れていく。その結果、低せん断速度で高粘度を示し、せん断速度に依存して、減粘する挙動を示すと考えられる。

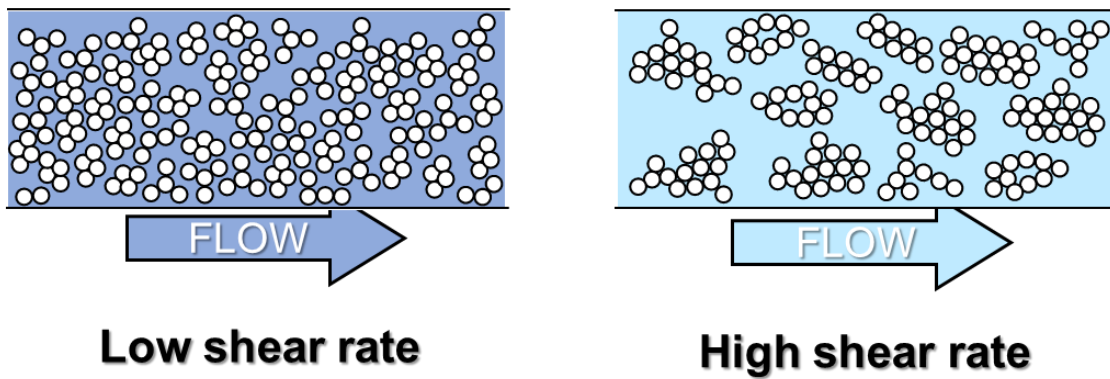
一方、高 PG 組成では、静的状態で嵩高い凝集構造は形成されない。従って、低せん断速度では低粘度を示す。高 PG 組成では分散媒のみの粘度が高粘度であることから、流体力学的相互作用が支配的になることに相関し、高せん断速度において、せん断に誘起された凝集体が成長することによって、せん断速度に依存して、増粘する挙動を示すと考えられる。

## Low PG composition



【Fig. 4-36】 低 PG 組成において予測されるせん断下での粒子挙動のイメージ

## High PG composition



【Fig. 4-37】 高 PG 組成において予測されるせん断下での粒子挙動のイメージ

## 第五章 総括

本研究では、水とプロピレングリコール(PG)のお互いに混和する二液の混合分散媒を用いた懸濁液について、混合分散媒の組成が定常せん断下の粘性挙動と静的状態での粒子凝集状態に与える影響を明らかにする目的で実験を行った。

定常流粘性率測定から、粒子濃度や混合分散媒の組成によって、粘度のせん断速度依存性は異なっており、混合分散媒の PG 組成が高くなると、臨界せん断速度にて粘度挙動が減少から増加の傾向に転じるせん断増粘挙動を示した。また、粒子濃度の増加に伴って、せん断増粘挙動を示す混合分散媒の PG 組成は低下した。

超小角・小角 X 線散乱測定および小角中性子散乱測定から、懸濁液の静的状態は、混合分散媒が低 PG 組成では、空隙が多く嵩高い凝集構造が形成されることが示唆された。また、混合分散媒が高 PG 組成では、コンパクトに粒子が存在し、凝集構造を形成しないことが示唆された。

加えて、第一法線応力差の測定と Krieger-Dougherty 式から、混合分散媒の低 PG 組成と高 PG 組成では、せん断下における粒子の挙動が異なることが示唆された。小角散乱実験等で示唆された懸濁液の静的状態の結果を踏まえると、低 PG 組成では、低せん断速度から高せん断速度にかけて、粒子間の嵩高い凝集構造が壊れることで、せん断減粘挙動を示す。一方、高 PG 組成では、低せん断速度から高せん断速度にかけて、せん断誘起凝集体が成長することで、せん断増粘挙動を示す。このせん断誘起凝集体は、流体中に働く力の下で流体力学的相互作用が支配的になることで、成長する。この流体力学的相互作用は、分散媒の粘度に比例することから、混合分散媒の分散媒のみの粘度に依存して、懸濁液のせん断増粘挙動が変化したと考えられる。

## 第六章 今後の展望

本研究では、水とプロピレングリコール(PG)を混合分散媒として用いて、固体粒子としてフュームドシリカを分散させた懸濁液において、混合分散媒の組成におけるレオロジー特性及び静的状態への影響について調査および考察を行った。

定常流粘性率測定を用いて、分散媒組成に依存して変化する粘度のせん断速度依存性を調査し、せん断増粘挙動に起因する粒子の挙動について、第一法線応力差や Krieger-Dougherty 式の結果から考察した。この結果について、レオロジー測定と小角 X 線散乱測定の同時測定である Rheo-SAXS 測定によって、特性の理解が進むと考えられる。せん断増粘挙動を示したせん断速度での散乱パターンを解析することで、凝集体の形成を捉え、更にそのサイズの定量的な評価も可能になると考えられる。

また、本研究では実施できていないが、ヒステリシス測定を行うことも今後の展望の中に含まれる。ヒステリシス測定は、せん断速度を増加、減少させたときの粘度を測定するレオロジー実験である。分散媒組成に依存する粘度挙動の変化を示した本研究の試料において、ヒステリシスの変化を観察することは、分散媒の混合における特性の理解に繋がると考えられる。

加えて、分散媒として今回使用した PG と同様のグリコール液体であるエチレングリコール、ブチレングリコールおよびグリセロール等を水との混合分散媒として用いることで、分子の大きさ、疎水性度や流体の粘度が異なることによる懸濁液特性への影響について調査できる。また、PG の異性体である 1,3-Propanediol を水との混合分散媒として用いると、分子構造の違いの懸濁液特性への影響についての調査に繋がるため、今後の可能性として考えられる。



## 参考文献

1. 高橋 雅興, 初学者のための実用レオロジー サスペンションのレオロジー, *日本レオロジー学会誌*, **49**, 347-359 (2021).
2. フュームドシリカ AEROSIL の基本特性, 日本アエロジル株式会社
3. 藤野 秀之, フュームドシリカ, *色材協会誌*, **88**, 279-281 (2015).
4. 落合 満, フュームドシリカ, *日本エアロゾル学会誌「エアロゾル研究」*, **5**, 32-43 (1990).
5. 須川 忠明, 城野 博州, フュームドシリカ, *資源処理技術*, **38**, 29-35 (1991).
6. S.R. Raghavan, H.J. Walls, Saad A. Khan, Rheology of Silica Dispersions in Organic Liquids: New Evidence for Solvation Forces Dictated by Hydrogen Bonding, *Langmuir*, **16**, 7920-7930 (2000).
7. 杉野 嘉紀, 平成 28 年度 三重大学大学院工学研究科 修士論文
8. Y. Sugino, M. Kawaguchi, Fumed and Precipitated Hydrophilic Silica Suspension Gels in Mineral Oil: Stability and Rheological Properties, *Gels*, **3**, 32 (2017).
9. 侘美 吉孝, 平成 26 年度 三重大学大学院工学研究科 修士論文
10. P. Alaei, M. Kamkar, M. Arjmand, Fumed Silica-Based Suspensions for Shear Thickening Applications: A Full-Scale Rheological Study, *Langmuir*, **38**, 5006-5019 (2022).
11. A.G. Moron, M.J.L. Boada, B.L. Boada, V. Diaz, New analysis and correlation between steady and oscillatory tests in fumed silica-based shear thickening fluids, *Rheol. Acta*, **58**, 647-655 (2019).
12. M. Zabet, K. Trinh, H. Toghiani, T.E. Lacy, C.U. Pittman, Jr., S. Kundu, Anisotropic Nanoparticles Contributing to Shear-Thickening Behavior of Fumed Silica Suspensions, *ACS Omega*, **2**, 8877-8887 (2017).
13. T.A. Prabhu, A. Singh, Effect of carrier fluid and particle size distribution on the rheology of shear thickening suspensions, *Rheol. Acta*, **60**, 107-118 (2021).
14. S.M. Olhero, J.M.F Ferreira, Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions, *Powder Technol.*, **139**, 69-75 (2004).
15. L. Shan, Y. Tian, J. Jiang, X. Zhang, Y. Meng, Effects of pH shear thinning and thickening behaviors of fumed silica suspensions, *Colloids Surf. A*, **464**, 1-7 (2015).
16. J. Warren, S. Offenberger, H. Toghiani, C.U. Pittman, Jr., T.E. Lacy, S. Kundu, Effect

- of Temperature on the Shear-Thickening Behavior of Fumed Silica Suspensions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, **33**, 18650–18661 (2015).
17. N.C. Crawford, S.K.R. Williams, D. Boldridge, M.W. Liberatore, Shear-Induced Structures and Thickening in Fumed Silica Slurries, *Langmuir*, **29**, 12915-12923 (2013).
  18. 高橋 誠一, 水性塗料の構造形成とレオロジーコントロール, *色材協会誌*, **71**, 580–592 (1998).
  19. 里川 雄一, 小池 淳一郎, 浅田 匡彦, レオロジーと小角 X 線散乱による水性顔料分散体の凝集構造の評価, *色材協会誌*, **93**, 304–308 (2020).
  20. 中村 浩, 牧野 総一郎, 石井 昌彦, *色材協会誌*, **58**, 170–177 (2021).
  21. Y. Liu, Q. Zhang, R. Liu, Effect of particle size distribution and shear rate on relative viscosity of concentrated suspensions, *Rheol. Acta*, **60**, 763-774 (2021).
  22. N.J. Wagner, J.F. Brady, Shear thickening in colloidal dispersions, *Phys. Today*, **62**, 27-32 (2009).
  23. B.J. Maranzano, N.J. Wagner, The effects of interparticle interactions and particle size on reversible shear thickening: Hard-sphere colloidal dispersions, *J. Rheol.*, **45**, 1205–1222 (2001).
  24. B.J. Maranzano, N.J. Wagner, The effects of particle size on reversible shear thickening of concentrated colloidal dispersions, *J. Chem. Phys.*, **114**, 10514–10527 (2001).
  25. R. Mari, R. Seto, Shear thickening, frictionless and frictional rheologies in non-Brownian suspensions, *J. Rheol.*, **58**, 1693-1724 (2014).
  26. R. Seto, R. Mari, J.F. Morris, M.M. Denn, Discontinuous Shear Thickening of Frictional Hard-Sphere Suspensions, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 218301 (2013).
  27. R. Mari, R. Seto, J.F. Morris, M.M. Denn, Non-monotonic flow curves of shear thickening suspensions, *Phys. Rev. E.*, **91**, 052302 (2015).
  28. E. Guazzelli, O. Pouliquen, Rheology of dense granular suspensions, *J. Fluid Mech.*, **852**, 1-61(2018).
  29. C.P. Hsu, S.N. Ramakrishna, M. Zanini, N.D. Spencer, L. Isa, Roughness-dependent tribology effects on discontinuous shear thickening., *PNAS*, **115**, 5117-5122 (2018).
  30. J.R. Royer, D.L. Blair, S.D. Hudson, Rheological Signature of Frictional Interactions in Shear Thickening Suspensions., *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 188301 (2016).
  31. T.G. Mezger, 応用レオロジー, Anton Paar (2020).
  32. P. Lindner, Neutron, X-rays and Light. Scattering Methods Applied to Soft

Condensed Matter, North Holland (2002).

33. 松下 裕秀, 高分子化学II物性, 丸善 (1996).
34. 松岡 秀樹, 小角散乱の基礎～X線・中性子の小角散乱から何が分かるか～, *日本結晶学会誌*, **41**, 213-226 (1999).
35. 竹中 幹人, 各種散乱法を用いたソフトマテリアルの階層構造の解析, *日本ゴム協会誌*, **84**, 17-23 (2011).
36. H. Masunaga, H. Ogawa, T. Takano, S. Sasaki, S. Goto, T. Tanaka, T. Seike, S. Takahashi, K. Takeshita, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, Y. Furukawa, T. Matsushita, Y. Ishizawa, N. Yagi, M. Takata, H. Kitamura, K. Sakurai, K. Tashiro, A. Takahara, Y. Amamiya, K. Horie, M. Takenaka, T. Kanaya, H. Jinnai, H. Okuda, I. Akiba, I. Takahashi, K. Yamamoto, M. Hikosaka, S. Sakurai, Y. Shinohara, A. Okada, Y. Sugihara, Multipurpose soft-material SAXS/WAXS/GISAXS beamline at SPring-8, *Polym. J.*, **43**, 471-477 (2011).
37. J. Ilavsky, Nika: software for two-dimensional data reduction, *J. Appl. Cryst.*, **45**, 324-328 (2012).
38. G. Beaucage, Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering, *J. Appl. Cryst.*, **28**, 717(1995).
39. G. Beaucage, Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass fractal dimension, *J. Appl. Cryst.*, **29**, 134(1996).
40. T. Koga, T. Hashimoto, M. Takenaka, K. Aizawa, N. Amino, M. Nakamura, D. Yamaguchi, S. Koizumi, New insight into hierarchical structures of carbon black dispersed in polymer matrices: A combined small-angle scattering study, *Macromolecules*, **41**, 453-464 (2008).
41. 瀬戸 秀紀, コロイドの構造とダイナミクス～中性子を使って何が分かるのか～, *オレオサイエンス*, **16**, 463-471 (2016).
42. T. Honda, G. Nishikawa, Y. Fujii, S. Inada, H. Iwase, N. Torikai, Adsorbed Polymer Effects on Particle Dispersion in Polymeric Matrix Examined by SANS, *JPS Conf. Proc.*, **33**, 011082 (2021).
43. T. Suzuki, H. Endo, M. Shibayama, Analysis of Surface Structure and Hydrogen/Deuterium Exchange of Colloidal Silica Suspension by Contrast-Variation Small-Angle Neutron Scattering, *Langmuir*, **24**, 4537-4543 (2008).
44. H. Iwase, S. Koizumi, J. Suzuki, T. Oku, H. Sasao, H. Tanaka, H.M. Shimizu, T. Hashimoto, Wide- $q$  observation from  $10^{-4}$  to  $2.0 \text{ \AA}^{-1}$  using a focusing and polarized neutron small-angle scattering spectrometer, SANS-J-II, *J. Appl. Cryst.*, **40**, s414-

- s417 (2007).
45. I.M. Krieger, T.J. Dougherty, Concentration dependence of the viscosity of suspensions, *Trans.Soc.Rheol.*, **3**, 137-152 (1959).
  46. D.B. Genovese, Shear rheology of hard-sphere, dispersed, and aggregated suspensions, and filler-matrix composites, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **171**, 1-16, (2012).
  47. 佐藤 達夫, サスペンションの物理化学的性質(VIII)～酸化チタンサスペンションの物理化学的性質に及ぼす酸化チタン濃度の影響～, *色材協会誌*, **69**, 699-707 (1996).
  48. S. Chen, G. øye, J. Sjöblöm, Rheological Properties of Silica Particle Suspensions in Mineral Oil, *J.Dispers.Sci.Technol.*, **26**, 791-798 (2005).
  49. M. Kawaguchi, Y. Kimura, T. Tanahashi, J. Takeoka, T. Kato, J. Suzuki, S. Funahashi, Polymer Adsorption Effects on Structures and Rheological Properties of Silica Suspensions, *Langmuir*, **11**, 563-567 (1995).
  50. J. Ilavsky, P.R. Jemian, Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering, *J. Appl. Cryst*, **42**, 347-353 (2009).
  51. C.M. Hansen, Hansen Solubility Parameters: a User's Handbook. Boca Raton, FL: CRC Press: (2007).
  52. C. Takai-Yamashita, H. Nagamine, Y. Nakashima, P. Bo, M. Fuji, Manipulating the chemical affinity and kinetics of 3D silica particle network via the phase-separation technique, *Adv. Powder Technol.*, **29**, 3062 (2018).

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、直接指導いただきました鳥飼直也教授に厚くお礼申し上げます。日々の研究の指導だけでなく、学会発表の機会や学外施設での実験等、様々な方向から刺激を受けることができる環境を整えていただき、本当にありがとうございました。また、中間報告会等を通じて、様々なご助言をいただきました藤井義久准教授、実験のための手続きや試薬注文をしていただいた藤田由紀子技術職員に感謝いたします。

本研究に際しまして、フュームドシリカを提供して頂いた日本アエロジル株式会社にお礼申し上げます。SPring-8での貴重なビームタイムの中でUSAXSおよびSAXS測定にご協力いただきました株式会社クラレに深く感謝致します。JRR-3MでのSANS測定にご協力いただきました日本原子力研究開発機構(JAEA)の熊田高之博士、元川竜平博士に深く感謝致します。

実験を行うにあたり、様々なことを教えてくださった先輩方、3年間ともに研究に取り組んだ同期のみんな、何事も熱心に学び共に考えてくれた後輩たちに感謝します。

最後に、6年間の大学および大学院生活を支えてくれた家族と学生時代に出会った素敵な友人達に感謝するとともに、修士論文を締めさせていただきます。