

シリカ粒子とポリエチレンオキサイドから構成した混合懸濁液の流動特性 The rheology of mixed suspension consists of silica particles and PEO

○黄逸*、小林幹佳**
○Yi Huang、Motoyoshi Kobayashi

1. 研究の背景

シリコンやシリカナノ粒子、そしてそれらの懸濁液は、農業、地下水や地盤の改良などにおいての利用が報告されている。その際には、コロイドシリカのゲル化やレオロジー特性の制御が重要な課題となる。コロイドのレオロジーはポリマーの添加により制御されることが一般的である。これは添加したポリマーがシリカ粒子に吸着し、粒子間の相互作用を変化させることでシリカ懸濁液のレオロジー特性が変化するからである。

ポリマーとシリカの混合懸濁液の示す興味深いレオロジー特性の一つが、shear-thickening と shake-gel 現象である。Shear-thickening と shake-gel 現象とは、懸濁液のせん断速度が増加すると、懸濁液の粘度がそれに伴って増加する、もしくはゲル化する現象である。しかしながらこれらの現象のメカニズムはまだ十分に解明されていない。

そこで本研究では、シリカ粒子とポリエチレンオキサイド (PEO) からなる混合懸濁液の流動特性に影響する因子を明らかにするため、ナノシリカ懸濁液に PEO を添加し、PEO 添加量、pH、懸濁液の温度がシリカ-PEO 混合懸濁液の粘度変化とゲル化状況に与える影響を調べた。

2. 試料と実験方法

2.1 実験試料

本研究では市販のシリカ懸濁液 (LUDOX TM-50、Sigma-Aldrich) を使用した。シリカ粒子の粒子径は 30-34 nm である。高分子として分子量 1000 kDa のポリエチレンオキサイド (PEO、Alfa Aesar) を用いた。

2.2 実験方法

まずシリカ、PEO、純水の混合懸濁液を調製した。HCl と NaOH 溶液を用いて、混合懸濁液の pH を調整した。混合懸濁液の全質量を 5 g とし、シリカの質量分率を 20% とした。PEO の添加量を質量分率 0.057-0.42% の範囲で変化させた。懸濁液の調製が終わった後、懸濁液を振とうし、内容物を均一に混合した。混合する手順で一部のサンプルのゲル化が発生するので、混合した後、サンプルを 20℃ の室内で 24 時間静置し、サンプルがゾル状に戻ることを確認した。温度調整が必要な場合、恒温水槽中で 24 時間静置した。静置した後、緩和したサンプルの粘度をコーンプレート型回転粘度計 (MerlinVR、Rheosys) で測定した。最後に、pH を測定し、振とうすることによる shake-gel 化の状況を観察した。懸濁液の状態を記録するため、振とう後の写真を撮影し、撮影時間を記録した。

*筑波大学大学院 生命環境科学研究科 University of Tsukuba、**筑波大学 生命環境系 University of Tsukuba
キーワード：コロイド・粘土、土壌の物理化学的性質

3. 結果と考察

測定された懸濁液の粘度とせん断速度の関係を Fig. 1 に示す。異なる記号は PEO の質量分率の違いに相当する。

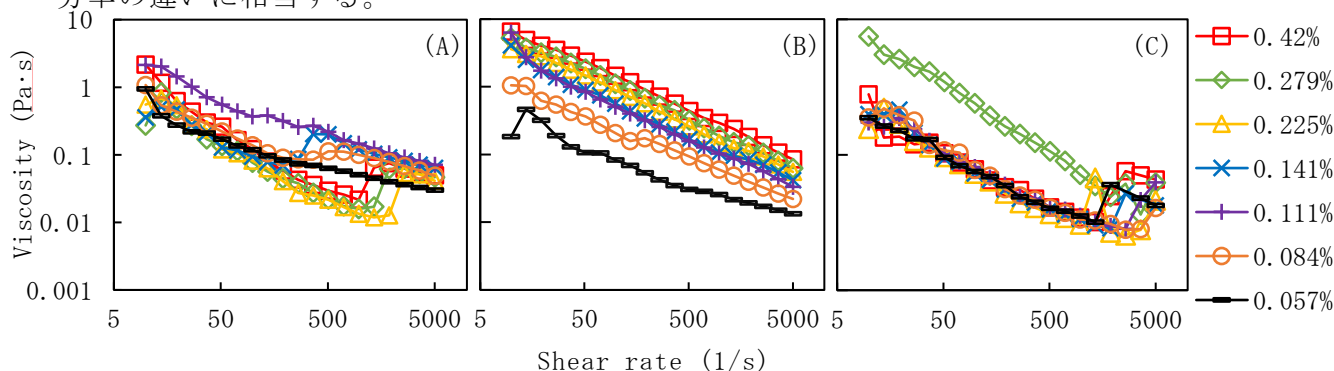


Fig.1 The viscosity of silica and PEO mixture. The conditions of the figures are: (A) pH 9.4、20°C、(B) pH 10.0、20°C、(C) pH 9.4、30°C. The lines are eye guides.

Fig. 1(A) より、せん断速度が増加すると、全体的に懸濁液の粘度が減少することがわかる。また、懸濁液の粘度が急激に増加する shear-thickening が確認される。Shear-thickening の原因として、PEO の架橋効果が考えられる (Fig. 2)。懸濁液のせん断速度が低いとき、PEO はランダムコイルの状態に懸濁液中に存在する。せん断速度が増加すると、PEO のランダムコイル状態が解かれて線状になり水素結合により複数のシリカ粒子を架橋する。この架橋により、懸濁液全体に広がるネットワークが形成され、懸濁液の shear-thickening 現象が発生すると考えられる。しかし、PEO の濃度が増加すると、shear-thickening が発生するせん断速度が増加している。これは、PEO の濃度が増加すると、シリカの表面が吸着した PEO で飽和され、PEO が架橋しにくくなるためと考えられる。これらのサンプルは振とうによってゲル化する現象が確認されている。

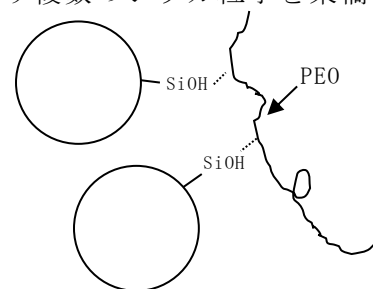


Fig.2 Bridging effect of PEO

Fig. 1(B) は pH を 10.0 に変化させた時の結果を示している。せん断速度が増加すると懸濁液の粘度が減少するだけで、粘度が急増する領域が見られない。よって、pH 10 では shear-thickening がほぼ発生しない。サンプルを振とうさせてもゲル化が見られない。pH が増加すると、シリカ表面のシラノール基が多く脱プロトン化する。脱プロトン化したシラノール基と PEO の間では水素結合を形成できず、PEO の吸着が阻害され、シリカ粒子間で架橋しにくくなると考えられる。

懸濁液の温度を 30°C に調整した際の結果を Fig. 1(C) に示す。図により、温度が増加すると、粘度が急増するときのせん断速度が増加している。ゲル化が発生するのに必要な振とう回数も増加している。従って、温度の増加は shear-thickening の発生を阻害していると考えられる。温度が上昇すると、PEO が水和しにくくなり、ランダムコイルの状態から架橋できる線状になるためのせん断速度が増加したためと考えられる (Fig. 3)。さらに、温度の上昇によってシリカ粒子と PEO の熱運動が激しくなり、ネットワーク構造が形成しにくくなることも原因の一つと考えられる。

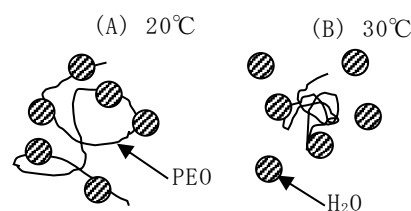


Fig. 3 Hydration of PEO