

シリカナノ粒子と poly(ethylene oxide) の水系混合懸濁液の動的粘弾性評価
 Viscoelastic evaluation of aqueous mixed suspension
 composed of silica nanoparticles and poly(ethylene oxide)

○佐藤 駿介*, 小林 幹佳**

Shunsuke SATO and Motoyoshi KOBAYASHI

1 はじめに

環境中に存在する粘土粒子や金属酸化物などは nm から μm の大きさを持ち、土壌コロイドと総称される。土壌コロイドの移動現象は粒子の凝集や分散の挙動に左右される。土壌コロイドの凝集分散特性を制御するために、高分子を添加する手法が土壌改良や水処理をはじめとした幅広い分野で利用されている。そのため、粒子と高分子の混合系の挙動を理解することは重要な課題である。

高分子が粒子間相互作用に与える影響は複数の要因に左右される。特に、吸着性高分子を粒子懸濁液へ添加する際、高分子の添加量は非常に重要なパラメータである。一般に、高分子の添加量が少ない場合は架橋形成による凝集が起こり、高分子の添加量が多い場合は立体斥力による分散安定化が起こる。しかしながら、添加量が中程度の領域では、分散して流動性の高いゾル状態となったり、攪拌により凝集して流動性の低いゲル状態となったりする混合懸濁液が存在する。このように攪拌により状態変化する混合懸濁液は「シェイクゲル」と呼ばれる。シェイクゲルを形成する粒子として、粘土粒子の一種であるモンモリロナイトやラポナイトのほか、球状のケイ酸粒子であるシリカナノ粒子が報告されている。また、高分子として、これらのナノ粒子に吸着する非イオン性の直鎖状高分子 poly(ethylene oxide) (PEO) が報告されている。

ゾル状態のシェイクゲルに振盪や剪断を与えることでゲル状態に変化し、ゲル状態のシェイクゲルを静置することでゾル状態に緩和する。先行研究により、シェイクゲルの形成[1]やゲル状態からゾル状態への緩和時間[2]には、粒子表面積あたりの高分子添加量 (C_p) が支配的なパラメータであることが指摘されている。しかし、これらの先行研究では、ゲル化や緩和の判定は目視観察に準じており、ゾル・ゲル状態や状態間の変化を評価する方法に曖昧さが残る問題点がある。そこで本研究では、動的粘弾性試験によって弾性率を評価することで、シェイクゲルのゾル・ゲル状態を判定すると同時に、ゲル状態からゾル状態への緩和過程の詳細な挙動を捉えることを目的とする。

2 実験

2-1 試料の調製

実験に用いたサンプルとして、シリカナノ粒子懸濁液、脱イオン水、PEO 溶液の混合懸濁液を調製した。シリカナノ粒子の粒径は約 30 nm であり、PEO の分子量は 600 ~ 1000 kg/mol であった。混合懸濁液中のシリカナノ粒子の濃度は体積分率で 10 vol.% 程度であり、 C_p の値が 0.01 ~ 0.15 mg/m² となるように PEO の添加量を変えてサンプルを調製した。混合時の振盪攪拌により、いくつかの混合懸濁液は白濁し流動性の低いゲル状態に変化した。このようにゲル化したサンプルは長時間の静置をすることによ

* 筑波大学理工情報生命術院, Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba

** 筑波大学生命環境系, Faculty of Life & Environmental Sciences, University of Tsukuba

Key Words; コロイド・粘土, レオロジー

り、半透明で流動性の高いゾル状態に緩和した。混合懸濁液の pH は 9.5 付近であった。

2-2 実験方法

二重円筒型レオメータを用いて、ゾル状態に緩和したサンプルに定常剪断速度を一定時間与え、粘度の時間変化を測定した。その後、周波数と振幅を固定した動的粘弾性測定を行い、貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の時間変化を測定した。

3 結果

いくつかのサンプルは、定常剪断速度を与えることで白濁し、同時に急激な粘度上昇を示してゲル状に変化した (Fig. 1(a))。このようにゲル化した懸濁液は、続けて行われた粘弾性試験において、高い弾性率を示した。一方で、ゲル化していない懸濁液の粘弾性は、ゲル化した懸濁液の粘弾性と比べて 1/10 程度と低かった (Fig. 2(b))。ゲル化していない懸濁液の弾性率は時間経過による変化がほとんど起こらない一方で、ゲル化した懸濁液の弾性率は時間経過によって減少した。この弾性率の減少はゲル状態からゾル状態への緩和に伴うものと考えられる。時間経過に伴うゲル状態の弾性率の低下を損失正接 $\tan\delta (=G''/G')$ を用いて評価したところ、懸濁液の弾性率の低下挙動は C_p の値に依存し、 $C_p = 0.025 \text{ mg/m}^2$ 付近で弾性率が低下するまでの時間が最長となった。この結果は、形成されたゲル状態の安定性が粒子表面の高分子被覆率に依存することを示唆している[2]。

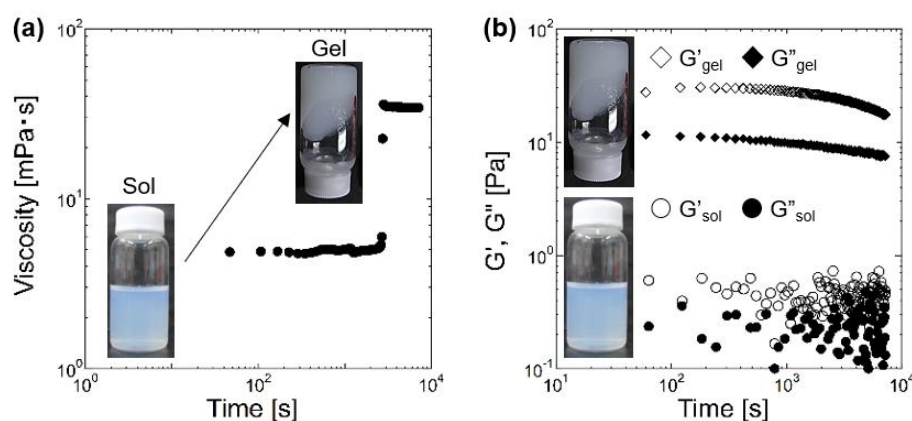


Fig. 1(a): Temporal change in viscosity of shake-gels under steady shear. **(b):** Temporal changes in storage modulus (G') and loss modulus (G'') of the silica-PEO mixture in sol states (\circ , \bullet) and gel states (\diamond , \blacklozenge).

4. 結論

本研究では、シェイクゲルと呼ばれるシリカナノ粒子と PEO の水系混合懸濁液に対し、定常剪断速度を与えた後に動的粘弾性試験を行った。一部の混合懸濁液は定常剪断速度下でゲル化し、ゲル化していない懸濁液と比べて高い弾性率を示した。ゲル化した混合懸濁液の弾性率は時間の経過に従って減少し、その減少率は C_p の値に依存することが示された。このように、定常剪断速度下でゲル化させた混合懸濁液の弾性率やその時間変化を、重要なパラメータである C_p に着目して系統的に測定した例は報告されておらず、ナノ粒子と高分子の混合懸濁液のゲル化・緩和といった状態変化やそのメカニズムを考察する上で有益な情報となり得る。

5. 引用文献

[1] M.M. Ramos-Tejada *et. al.*, Coll. Surf. A (2015) [2] Y. Huang *et.al.*, Polymers (2020)