

# シリカナノ粒子と poly(ethylene oxide) のシェイクゲル:ゲル化時間について Gelation time of shake-gel consisting of silica nanoparticle & poly(ethylene oxide)

○佐藤 駿介\*, 小林 幹佳\*\*

Shunsuke SATO and Motoyoshi KOBAYASHI

## 1. 研究の背景

土壌を構成する粘土粒子や腐植物質はナノからマイクロメートルサイズの大きさを持ち、コロイド粒子として扱うことができる。コロイドの凝集・分散特性の制御は重要な課題であり、その制御手法のひとつとして高分子の添加がしばしば行われている。例えば、土壌侵食の防止や軟弱地盤の排水性改良といった土壌改良や、濁水処理や汚泥形成といった水処理分野においてコロイド懸濁液に対する水溶性高分子の添加が行われている。こうした高分子の添加がコロイド分散系の挙動に与える影響について調べ、現象への理解を深めることは実用面でも重要である。

コロイド懸濁液や高分子溶液は非ニュートニアンな流動特性を示すことが多い。特に、懸濁液の粘度が増加するシアシックニングやレオペクシーは注意すべき現象である。これら増粘現象を示す例のひとつに「シェイクゲル」がある。シェイクゲルとは、流動性のあるゾル状態と流動性のないゲル状態の間で可逆的に状態転移を示すコロイド-高分子混合懸濁液である。シェイクゲルは震盪によってゾル状態からゲル状態にゲル化する一方で、震盪を止めて時間が経過するとゲル状態からゾル状態に緩和する。シェイクゲルは粘土鉱物の一種であるラポナイトやシリカなどの無機ナノ粒子と高分子 Poly(ethylene oxide)(PEO) の混合懸濁液で形成されることが知られている。

先行研究により、シリカナノ粒子と PEO のシェイクゲルの緩和時間は、シリカ表面積当たりの PEO 添加量である  $C_p$  が  $0.04 \text{ mg/m}^2$  付近で最大値をとることが報告された [1]。しかし、シェイクゲルがゲル化するまでの時間と  $C_p$  の関係について系統的に調べられた研究は見当たらず、 $C_p$  がゲル化時間に及ぼす影響の詳細は不明である。

以上を踏まえて本研究では、シリカナノ粒子と PEO のシェイクゲルのゲル化に要する時間に着目する。ゲル化時間に対して  $C_p$  が与える影響を明らかにし、シェイクゲル形成の際に起こっている懸濁液の内部構造の変化について知見を増やすことを目的とする。

## 2. 方法

### 2.1 試料

シリカナノ粒子懸濁液として、流体力学直径  $32.35 \pm 0.22 \text{ nm}$ 、比表面積  $139 \text{ m}^2/\text{g}$  の市販品を使用した。PEO は分子量  $1000 \text{ kg/mol}$  の市販品を使用した。シリカ懸濁液、脱イオン水、PEO 溶液の順にガラス瓶に加えて振盪攪拌することでサンプルを調製した。シリカの濃度を  $20 \text{ wt}\%$  に統一し、 $C_p$  の値が  $0.01 \sim 0.15 \text{ mg/m}^2$  となるように PEO の添加量を変化させた。調製時の攪拌でゲル化した懸濁液は実験開始時までにゾル状態に緩和した。

\* 筑波大学理工情報生命学術院, 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 Word ; コロイド・粘土, レオロジー

## 2.2 回転攪拌による流動性低下の観察

ゾル状態の懸濁液が入った試験管を回転攪拌機にセットして 60 rpm で回転攪拌させ、低粘性状態から高粘性状態へと懸濁液の流動性が低下するまでの時間を目視観測により測定した。流動性低下の判断基準は試験管の底に懸濁液が付着しなくなることと定めた。

## 2.3 定常剪断によるゲル化時間の測定

共軸二重円筒式のレオメータを用いて調製したサンプルの粘度測定を行った。ゾル状態のサンプルをレオメータにセットして一定の剪断速度を与え、粘度の時間変化を計測した。剪断開始から粘度が上昇するまでの時間をゲル化開始時間として取得した。

## 3. 結果と考察

回転攪拌によって懸濁液の流動性の低下が起こるまでの時間は、 $C_p = 0.03 \text{ mg/m}^2$  で最小となり、 $C_p$  の値が  $0.03 \text{ mg/m}^2$  から増減することによって長くなった。

レオメータを用いた定常剪断流れ場による粘度測定では、 $C_p = 0.03 \text{ mg/m}^2$  以上で粘度の急激な上昇が観測された。一方、 $C_p = 0.02 \text{ mg/m}^2$  以下では粘度の急激な上昇は観測されなかった。定常剪断速度とゲル化開始時間の関係から、 $C_p = 0.03 \sim 0.15 \text{ mg/m}^2$  の範囲では  $C_p$  の値が低いほど短時間でゲルが形成されることが分かった。

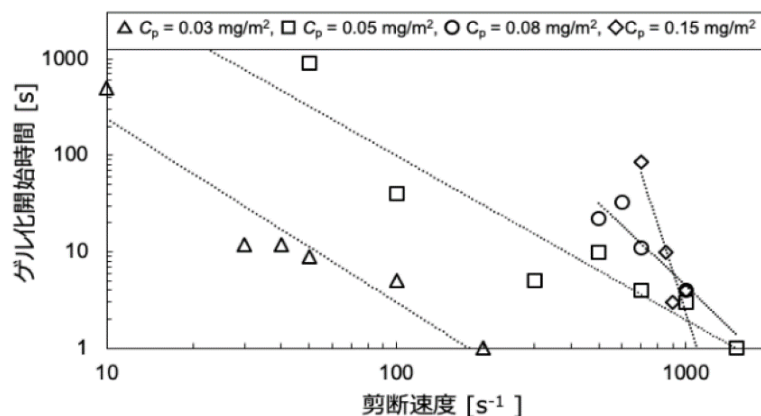


Fig. 1 異なる  $C_p$  でのゲル化開始時間と剪断速度との関係。

Relationship between gelation starting time and applied shear rate at different  $C_p$ .

## 4. 結論

$C_p = 0.01 \text{ mg/m}^2$  から  $C_p = 0.15 \text{ mg/m}^2$  の範囲では、 $C_p = 0.03 \text{ mg/m}^2$  においてゲル化時間が最小となることが明らかになった。この結果は、シェイクゲルのゲル化時間が最小となる  $C_p$  が存在することを初めて示したものである。シェイクゲル形成の分子論的なメカニズムは、 $C_p$  が表すシリカ粒子表面の PEO 被覆率や、剪断流れ場におけるシリカと PEO のクラスターの引き伸ばしによって解釈することができる。先行研究で示された、シェイクゲルの緩和時間が最長となる  $C_p$  の存在とあわせると、安定なゲルが形成されやすい条件として、さらにはシェイクゲルのゲル化と緩和のダイナミクスにおいて、 $C_p$  の値が極めて重要であることが示唆される。

## 参考文献

- [1] Y. Huang, M. Kobayashi, Direct Observation of Relaxation of Aqueous Shake-Gel Consisting of Silica Nanoparticles and Polyethylene Oxide, *Polymers* 12 (2020) 1141