

## ナノ粒子と吸着性ポリマーの水系混合懸濁液におけるゲルの緩和ダイナミクス Relaxation Dynamics of Gels Formed in Aqueous Mixed Suspensions of Nanoparticles and Adsorptive Polymers

○佐藤 駿介\*, 赤田 圭史\*\*, 石橋 諒一\*, 杉本 卓也\*\*\*, 小林 幹佳\*\*\*  
○Shunsuke Sato\*, Keishi Akada\*\*, Ryoichi Ishibashi\*, Takuya Sugimoto\*\*\*,  
and Motoyoshi Kobayashi\*\*\*

### 1. 研究背景

土壌や環境水には大きさが数 nm～数  $\mu\text{m}$  の粘土粒子, 金属酸化物, 有機物などのコロイド粒子が存在する. 土壌侵食の防止, 水処理の固液分離, 汚泥輸送の効率化などには, 粒子が水中に分散したコロイド懸濁液の流動の制御が重要となる.

コロイド懸濁液は, 懸濁粒子が分散すると流れやすく, 凝集すると流れにくくなることが多い. 粒子の凝集・分散や懸濁液の流動性を制御するために, 粒子に吸着するポリマーが分散剤や凝集剤として添加される. しかしこれまで, 剪断や振盪などの流れ下で, ポリマーが分散剤と凝集剤の双方として機能し, 懸濁液が流動性の高いゾル状態と流動性の低いゲル状態の間で相互に転移する現象が報告されている(B. Cabane *et al.* *J. Rheol.*(1997)など). この現象は, 凝集による流動性の低下を企図したポリマー添加が懸濁液の流動性を予期せず高めたり, 分散を期待したポリマー添加がゲル化や輸送時の閉塞を起こしたりする原因となり得る. しかし, このゾル-ゲル転移現象の制御やメカニズム解明は未解決の問題である.

先行研究において, ゲル化した懸濁液がゾルに戻るまでの緩和時間を最大化させる粒子表面積あたりのポリマー添加量( $C_p$ )が目視観察によって見出された(Y. Huang *et al.*, *Polymers*(2020)). この  $C_p$  では, 懸濁液内部の凝集構造が最も発達し, かつ, 形成された凝集構造が緩和しにくいいため, ゲル状態が長期化したと推定される. しかし, 目視での観察に基づく定性的な結果であるため, 遷移過程での流動性の変化や, 懸濁液内部の粒子とポリマーの凝集・分散構造の変化は十分に検討されていない.

そこで本研究では, 懸濁液の流動性を力学的に定量化するとともに, 懸濁液中の数 nm～数  $\mu\text{m}$  スケールの構造情報を取得するために, レオロジー測定と極小角 X 線散乱測定(USAXS)を行った. これにより, 上記の内部構造と流動性に関する推定の妥当性を検討した.

### 2. 実験方法

2.1. 試料の調製: 測定試料として流体力学的直径が約 30 nm の球状シリカナノ粒子と分子量 1000 kg/mol の中性直鎖状高分子 poly(ethylene oxide)の水系混合懸濁液を調製した. シリカ粒子の重量分率は 20 wt%で固定し, PEO 添加量は 0.028～0.42 wt%で変化さ

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

\*\* 高輝度光科学研究センター, Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)

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

Key Words; コロイド・粘土, レオロジー

せた．振盪攪拌により混合懸濁液は白濁して流動性の低いゲル状態に変化した．ゲル化した懸濁液は24時間程度の静置により，半透明で流動性の高いゾル状態に緩和した．

2.2. レオロジー測定：二重円筒型レオメータを用い，ゾル状態の混合懸濁液に  $1500 \text{ s}^{-1}$  の定常剪断を10時間与えてゲル化を誘起した．その後，ゲル化した懸濁液がゾル状態に緩和する過程での力学挙動の変化を捉えるため，貯蔵弾性率の時間変化を調べた．貯蔵弾性率は周波数10 Hz，振幅1%の動的粘弾性測定から取得した．

2.3. 極小角 X 線散乱 (USAXS) 測定：振盪・剪断によりあらかじめゲル化させた混合懸濁液に高輝度 X 線を照射し，2次元散乱像の時間変化を取得した．得られた散乱像のうち，300 nm 程度の構造に由来する小角領域の散乱ベクトル ( $Q = 0.02 \text{ nm}^{-1}$ ) における散乱強度の時間変化を解析対象とした．これにより，ゲル化した懸濁液がゾル状態に緩和する過程でのシリカ粒子の凝集構造の変化を捉えた．

### 3. 結果と考察

貯蔵弾性率はゲル化直後には  $10 \sim 100 \text{ Pa}$  で，時間経過により  $1 \text{ Pa}$  程度まで減少した．小角領域の散乱強度はゲル化後に増大し，経時的に減少した．

Fig.1 (a)にはゲル化直後の初期貯蔵弾性率と初期散乱強度の  $C_p$  依存性を，Fig.1 (b)には貯蔵弾性率と散乱強度の減少から求めた緩和時間の  $C_p$  依存性を示す．貯蔵弾性率と凝集構造に由来する散乱強度の初期値は，いずれも  $C_p$  の増加とともに上昇したが， $C_p > 0.03 \text{ mg/m}^2$  では一定もしくは緩やかな減少を示した．貯蔵弾性率の緩和時間は， $C_p$  が低い領域では長く， $C_p > 0.03 \text{ mg/m}^2$  では急激に低下した．凝集構造の緩和時間は  $C_p$  の増加とともに減少した．

レオロジー測定より， $C_p = 0.03 \text{ mg/m}^2$  付近で，高弾性率かつ弾性率の低下に長時間を要する，安定なゲルが形成されたと考えられる．USAXSの結果は，この組成条件で最も粒子の凝集構造が発達し，その緩和には長時間を要することを裏付けている． $C_p > 0.03 \text{ mg/m}^2$  では，貯蔵弾性率と凝集構造の緩和時間が大幅に短縮された．既往の目視観察による緩和時間の  $C_p$  依存性(Huang *et al.*)と比較すると， $C_p > 0.03 \text{ mg/m}^2$  での緩和時間の短縮は類似しており，凝集構造の消失と貯蔵弾性率の低下が目視下で判断できる緩和現象を支配していると解釈できる．一方， $C_p < 0.03 \text{ mg/m}^2$  では，凝集構造の未発達と初期の貯蔵弾性率の低さが目視下での緩和時間の短縮に寄与していると考えられる．

4. 結論：ゲル化した混合懸濁液の弾性率と粒子の凝集構造の緩和ダイナミクスを対応付けた． $C_p = 0.03 \text{ mg/m}^2$  付近では凝集構造が発達し，高弾性を示すと同時に，緩和時間が長いゲルが形成されることを明らかにした．また，目視での緩和時間が最長となる  $C_p = 0.03 \text{ mg/m}^2$  の前後で，凝集構造と力学特性の変化が異なることが示唆された．

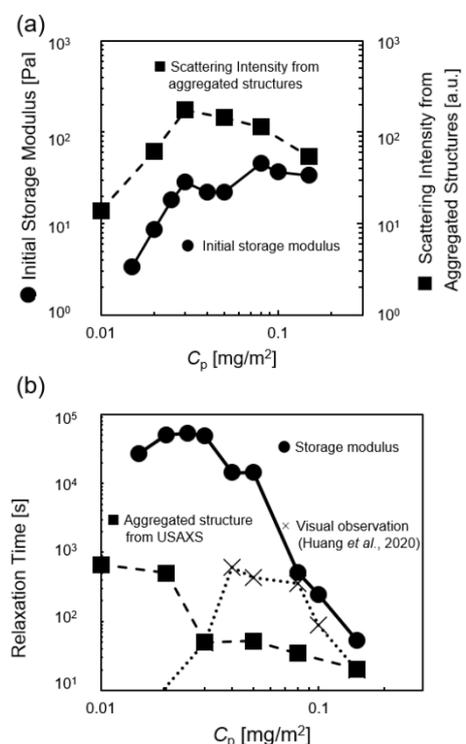


Fig.1 (a) Initial storage modulus and development of aggregated structures and (b) relaxation time against  $C_p$ .