

シリカサスペンションのレオロジーへの高分子吸着の影響

三重大 工 木村吉延, 棚橋 徹, 川口正美

1. はじめに

無機粒子を高分子溶液に分散した、分散系のレオロジー挙動に関する研究は、学問的興味のみならず、塗料、セラミックスの成型加工などの応用研究においても重要であり、既に多くの研究が報告されている。¹⁾ しかしながら、そのレオロジー挙動を無機粒子への高分子吸着の立場に立って検討した研究例は少ない。ここではその立場に立って、表面などの性質が明らかになっている Aerosil シリカを水溶性高分子であるヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC) の水溶液に分散したシリカサスペンションにおける吸着実験、レオロジー測定などの結果を中心に述べる。

2. 吸着実験

種々のシリカ濃度に濃度既知の HPMC 溶液を加え、吸着の動力学を検討したところ、6 時間で吸着平衡に達することが分かったので吸着時間を 24 時間として吸着等温線を求めた。その結果を図 1 に示す。図から明らかなように、吸着量は濃度と共に徐々に増加し、プラトー（平坦部）値に達する、いわゆる分子量分布の広い高分子の吸着に特有な丸みのある (round-shape) 等温線が得られた。そのプラトー領域での吸着量は、シリカ濃度を変えても変化しないことが分かる。

図 2 には、吸着平衡に達した HPMC の上澄み溶液濃度 (C_p) とシリカ濃度 (C_s) との比に対する HPMC の仕込濃度 (C_0) と C_s との比とのプロットを示す。図から明らかなようにシリカあるいは高分子の濃度に関係なくほぼ一つの曲線で表されることが分かる。

C_0/C_s の値が 0.2 を超えると

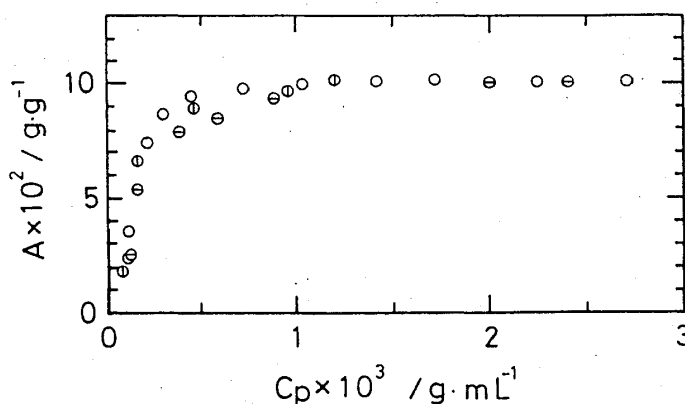


Fig. 1 Adsorption isotherms of HPMC on Aerosil for various silica contents, C_s : ○, $C_s = 0.08g$; ⊙, $C_s = 0.16g$; ⊗, $C_s = 0.24g$.

ころは、吸着等温線のプラトー領域に相当する。

既に吸着している高分子を脱着することは、高分子に比べて吸着表面に強く吸着する低分子を加えることによって可能であり、既にいくつかの報告がある。²⁾ シリカ表面に吸着したHPMCについてもジオキサンを加えることによって脱着を検討したところ、ジオキサン濃度が体積分率3%の場合に、吸着していたHPMCの約30%は脱着することが分かった。

3. セン断応力測定

3および4項に述べるレオロジー測定にはレオロジー社のMR-3ソリキッドメータを用いた。せん断応力の測定はせん断速度を 0.015 s^{-1} から 148 s^{-1} に変えて行った。ただし、検出用治具には二重円筒を使用した。

分散媒に用いたHPMC水溶液は、高分子溶液に特有なshear thinningを示した。シリカサスペンションは測定前に必ず 148 s^{-1} のせん断速度で5分間前処理を行った。図3に2.0%のHPMC水溶液に7.5%のシリカを分散させたサスペンションのtransientにおける流動挙動を示す。低いせん断速度において、overshootingが観察され、せん断速度が 5 s^{-1} まではせん断応力がせん断速度と共にゆっくり増加し、定常状態に近づくと、いわゆるレオペクシー挙動を示す。さらに、せん断速度を上げるとレオペクシー挙動はほとんど観測されないことが

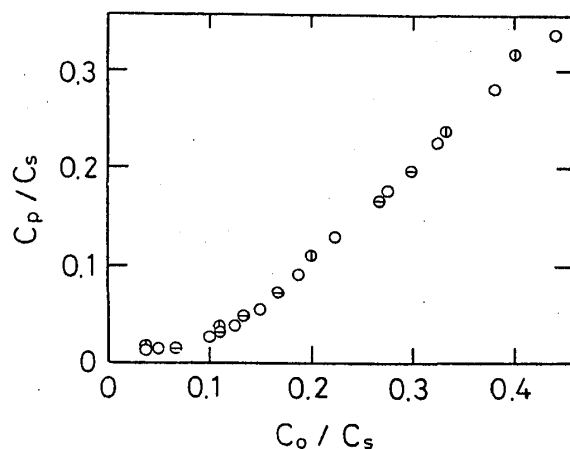


Fig. 2. Plots of C_p/C_s as a function of C_o/C_s . Symbols are the same as in Fig. 1.

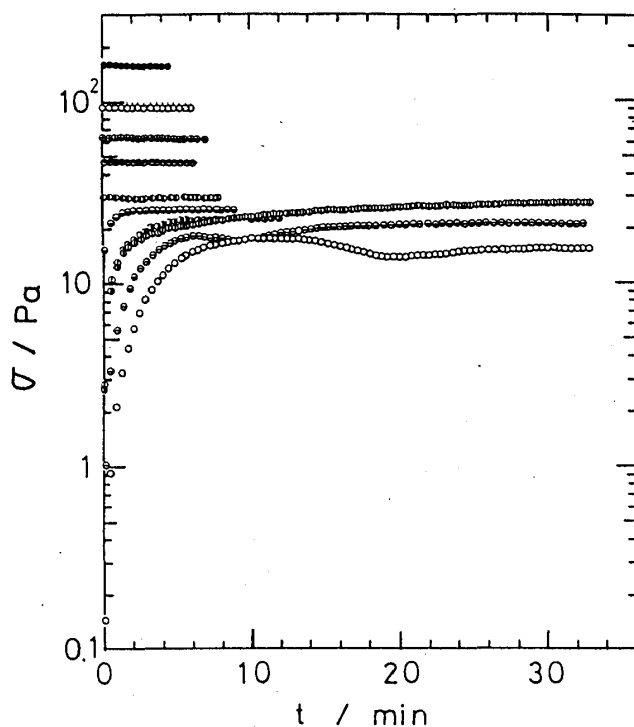


Fig. 3. Evolution of transient shear stress of 7.5% silica suspensions in aqueous 2.0% HPMC solution with time for various shear rates, γ : $\circ$, $\gamma = 0.0148$; $\ominus$, $\gamma = 0.0296$; $\oplus$, $\gamma = 0.074$; $\bullet$, $\gamma = 0.148$; $\ominus$, $\gamma = 0.296$; $\bullet$, $\gamma = 4.44$; $\bullet$, $\gamma = 14.8$; $\oplus$, $\gamma = 29.6$; $\circ$, $\gamma = 59.2$; $\bullet$, $\gamma = 148\text{ s}^{-1}$.

分かった。

この複雑なtransientにおける流動挙動は、高いせん断速度で前処理することによってシリカサスペンションの会合(aggregated)した構造は壊れるが、加えたひずみを除けば、再びシリカ粒子は会合し始めるという性質に大きく関わっているものと考えられる。

図4に種々の濃度のHPMC水溶液に7.5%のシリカを分散させたサスペンションの定常状態におけるせん断応力とせん断速度との両対数プロットを示す。図から明らかなように、 0.1 s^{-1} のせん断速度あたりにこぶが観察され、 10 s^{-1} のせん断速度を越えると応力はほぼ直線的に増加することが分かる。また、このようなこぶの観測されるせん断速度は、HPMC濃度にはほとんど依存しないことが分かる。これは、前述したようにせん断速度によるシリカサスペンションの会合状態の変化に依存すると考えられる。すなわち、せん断速度が 0.1 s^{-1} 以下においては、高せん断速度で崩壊されたシリカ粒子の会合は進み、一方、せん断速度が 0.1 s^{-1} 以上になると崩壊が優先し、会合しにくくなると考えられる。また、このシリカサスペンションにジオキサンを加えて測定した場合の定常状態におけるせん断応力-せん断速度曲線は、ほとんど変化しないことが分かった。この事からも、こぶが現れるのはシリカサスペンションの会合構造のためであることが分かる。ところが、シリカ濃度5%のサスペンションの流動曲線にはこぶは観察されず、応力に平坦部、すなわち崩壊応力が観察された。

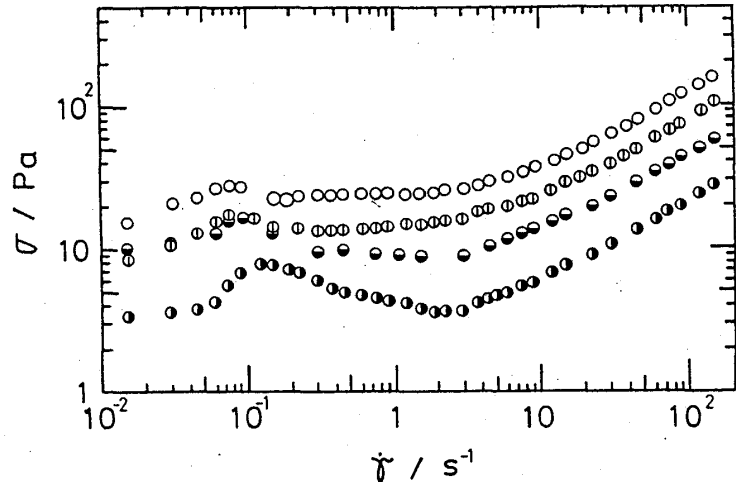


Fig.4. Steady state shear stress of 7.5% silica suspensions for various Co values:
 ●, $Co = 1.25 \text{ g/100mL}$; ◐, $Co = 1.5 \text{ g/100mL}$;
 ⊙, $Co = 1.75 \text{ g/100mL}$; ○, $Co = 2.0 \text{ g/100mL}$.

せん断速度は、HPMC濃度にはほとんど依存しないことが分かる。これは、前述したようにせん断速度によるシリカサスペンションの会合状態の変化に依存すると考えられる。すなわち、せん断速度が 0.1 s^{-1} 以下においては、高せん断速度で崩壊されたシリカ粒子の会合は進み、一方、せん断速度が 0.1 s^{-1} 以上になると崩壊が優先し、会合しにくくなると考えられる。また、このシリカサスペンションにジオキサンを加えて測定した場合の定常状態におけるせん断応力-せん断速度曲線は、ほとんど変化しないことが分かった。この事からも、こぶが現れるのはシリカサスペンションの会合構造のためであることが分かる。ところが、シリカ濃度5%のサスペンションの流動曲線にはこぶは観察されず、応力に平坦部、すなわち崩壊応力が観察された。

4. 動的粘弾性測定

図5に種々の濃度のHPMC水溶液に分散させた7.5%のシリカサスペンションの貯蔵弾性率、 G' および損失弾性率、 G'' の周波数依存性を示す。 G' および G'' の値はHPMC濃度と共に増加することが分かる。また、全ての周波数領域において G' が G'' に比べて高いことと、 G' にいわゆる第二プラトーが存在するこ

とは明かである。このように7.5%のシリカサスペンションが固体的な粘弾性体として振舞うのは、シリカ粒子が会合して、ゲル状態にあるためと考えられる。さらに、この会合構造はHPMCの吸着で補強されていると思われる。HPMCの吸着による構造補強については、HPMCの一部をジオキサンで脱着すると G' および G'' の値が大きく低下することからも明かである。

シリカ濃度が5%のシリカサスペンションの G' および G'' の周波数依存性は、7.5%の場合と異なり、低周波数領域においては G' の値は G'' のそれに比べて大きくなるが、 5 s^{-1} 以上の周波数領域の G'' は G' より大きくなることが分かった。このことは、シリカ濃度が低くシリカ粒子の会合が充分でないためであると考えられる。さらに、2.5%のシリカサスペンションの動的弾性率は、再現性のよい結果は得られなかった。このことからシリカサスペンションのシリカ濃度は、その動的粘弾性挙動に大きな影響を与えていることが分かる。

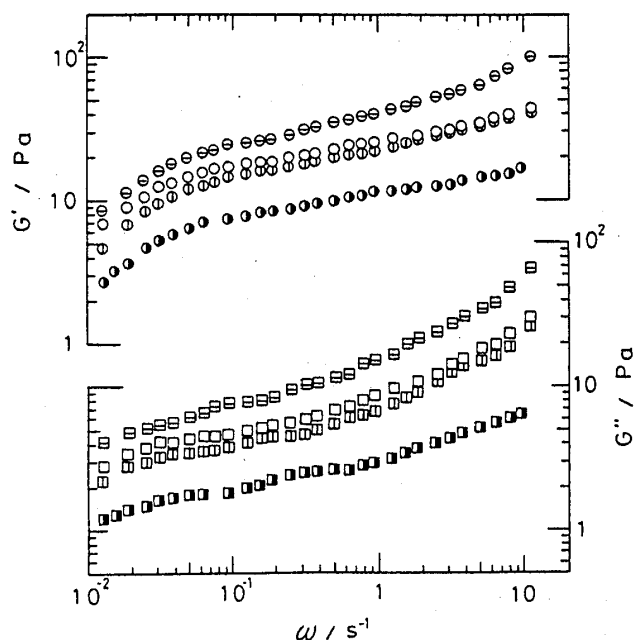


Fig.5. G' and G'' of 7.5% silica suspensions vs. ω for various Co values: $\bullet, \blacksquare$, $Co = 1.5\text{ g/100mL}$; $\circ, \square$, $Co = 1.75\text{ g/100mL}$; $\odot, \blacksquare$, $Co = 2.0\text{ g/100mL}$; $\ominus, \blacksquare$, $Co = 2.25\text{ g/100mL}$.

5. おわりに

高分子溶液に分散させたシリカサスペンションのレオロジー挙動について、高分子のシリカ表面への吸着を考慮して検討したところ次のようなことが明らかになった。

- 1) 流動挙動は、高分子の吸着よりはむしろシリカ粒子の形成する会合構造によって支配されていることが分かった。
- 2) 弾性率の大きさは、高分子の吸着量に支配されていることが分かった。

6. 参考文献

- 1) 松本孝芳, 表面, 25, 590 (1987).
- 2) M. Kawaguchi, Adv. Colloid Interface Sci., 32, 1 (1990).