

2018 年 博士学位論文

コロイドゲルにおける  
降伏挙動の解明

指導教員 高橋 勉 教授

長岡技術科学大学 大学院 工学研究科  
エネルギー・環境工学専攻

本間 一平

# 目次

---

目次 .....	i
----------	---

## 第1章 序論

1.1. 緒言 .....	1
1.2. 粘土コロイド分散系ゲル .....	3
1.3. $\alpha$ ゲル O/W 乳化物 .....	5
1.4. 本研究の目的 .....	6
1.5. 本論文の構成 .....	8

## 第2章 実験装置および方法

2.1. 緒言 .....	10
2.2. レオメータ .....	10
2.2.1. MCR301 .....	10
2.2.2. MCR702 .....	11
2.3. 応力増加試験 .....	11
2.4. ヒステリシスループ試験 .....	12
2.5. 応力緩和試験 .....	13
2.6. レオ・オブティック測定 .....	14
2.7. 光学顕微鏡観察 .....	15
2.8. 外観観察 .....	16

## 第3章 コロイドゲルの降伏挙動および粘弾性特性

3.1. 緒言 .....	17
3.2. 応力増加試験による粘土コロイド分散形ゲルの降伏挙動の評価 .....	17

3.3. 応力増加率が降伏挙動に及ぼす影響 .....	21
3.4. ヒステリシスループ試験による弾性特性の評価 .....	22
3.5. 考察・議論 .....	27
3.6. 第3章 小括 .....	27
<b>第4章 降伏挙動に伴う光学異方性の発現と巨視的構造変化</b>	
4.1. 緒言 .....	28
4.2. レオ・オブティック測定による微視的構造変化の評価 .....	28
4.3. 顕微鏡観察による巨視的構造変化と速度解析 .....	32
4.4. 応力増加試験中の外観観察と輪郭線の変化 .....	34
4.5. 第4章 小括 .....	37
<b>第5章 降伏挙動が応力緩和特性に及ぼす影響</b>	
5.1. 緒言 .....	38
5.2. $a$ ゲルの降伏特性 .....	38
5.3. 再構造化の評価 .....	39
5.4. 応力緩和特性 .....	41
5.5. 第5章 小括 .....	46
<b>第6章 結論</b> .....	47
<b>参考文献 - Reference -</b> .....	I
<b>謝辞</b> .....	III
<b>研究業績</b> .....	IV

## 第 1 章

---

# 序論

### 1.1. 緒言

ゲルは、高分子による三次元網目構造中に液体を含んだ膨潤対物質として定義され、その構造のサイズや形態、溶媒の種類により様々な種類に分類され<sup>1)</sup>、また、その種類により吸水性、吸着性および増粘性など様々な機能を持つことが知られている。流体中に分子サイズよりも大きな構造を有する流体はソフトマターとよばれ、ゲルもこのソフトマターに分類される<sup>2)3)</sup>。ソフトマターは様々な産業で幅広く応用されており、例として液晶や、プラスチック成形品、人工血液などの生体液、塗料などの工業分野から、化粧品や食品を構成する乳濁液などの日用品まで、その用途は多岐にわたる。また、高強度のゲルを材料として 3D プリンタ・3D スキャナの開発といった革新的な研究も報告されている<sup>4)5)</sup>。ソフトマターのなかには様々な物質が含まれており、構成単位となるコロイド粒子がクラスター構造を形成することで非線形性や非平衡性など複雑な特性が現れることが知られている。多くのソフトマターは弾性的な挙動を示しながらも流体的な挙動も示す、いわゆる粘弾性的な性質を示し複雑な流動・変形の性質を持っていることが特徴として挙げられる<sup>6)</sup>。近年、ソフトマターをレオロジーという学問からアプローチする研究が増えている。レオロジーは、複雑流体を連続体力学の視座から考察し、その構成方程式を明らかにすることで流れ場の予測を可能にすることを目的とした学問である<sup>7)8)</sup>。その中でも特に、個別の流体に対して実験的手法から構成方程式中の物質定数を決定する方法をレオメトリーという。水や油などのニュートン流体を対象とした場合、そのレオメトリーは粘度の測定に相当する。しかし、ソフトマターなどの複雑流体をその対象とする場合、構成方程式には粘度以外にも複数の物質定数が存在し、粘度すらも単純な定数とはならない。従って、それらすべてを実験的に明らかにするためには、様々な条件下で応力と変形の関係などを測定することにより、レオロジー特性を理解する必要がある。

本研究で対象とする流体は、上述したソフトマター・ゲルの中でも、重力下において固体のように巨視的な形状を保持する程度の弱い構造を持つゲルである。静置状態のゲルにある大きさ以上の力を加えるとその形状が崩れ粘度が急低下し、流動を開始するという塑性的挙動を示す。これは金属の降伏現象と類似した挙動であるが、いくつかの点で大きく異なる。ゲルにおける降伏挙動は、ゲルの持つ粘弾性的特性の影響から時間依存性や履歴効果が強い複雑な現象である。また、降伏挙動発生後に流動停止することで再構造化し、降伏特性が復活するなど特異的な現象もみられる。

本研究で用いる「粘土コロイド分散系ゲル」と「 $\alpha$ ゲル」はそれぞれ1.2節、1.3節で述べる理由から化粧品分野で幅広く用いられている。化粧品として肌に塗布した際は人間の敏感な感覚が降伏挙動のような複雑な挙動を感じ取るため、降伏挙動は使用感に重要な影響を与えている。一例として、降伏挙動や変形により粘度が低下するチクソトロピー性を有する製品は、伸びがよく良好な使用感を持つことが報告されている<sup>9)</sup>。このように、製品としての使用感のような人間が感じる感覚とレオロジー特性の関係を評価するサイコロロジーによるアプローチも近年活発に行われている<sup>10)</sup>。人間の肌を感じ取る感触は繊細であり、様々な因子を含む使用感と対比できる力学的特性をレオロジー計測により見出すためには、定常粘弾性試験や動的粘弾性試験などの従来の試験だけでは十分とは言えない。

本研究は従来のレオロジー特性の評価に加え、流動中のマイクロあるいはマクロ的な構造変化をレオ・オプティック測定や光学顕微鏡観察により評価し、さらに新型レオメータを使用し新たなレオロジー測定手法を用いてゲルの降伏挙動を含む力学的特性を多面的な観点から明らかにするものである。

## 1.2. 粘土コロイド分散系ゲル

本研究で使用する試料は、分散媒に揮発性シリコンオイル、分散質を有機変性ヘクトライト(粒子の平均形状:縦横 8~80nm, 厚さ 1~3nm の平板状), 高分子溶質および界面活性剤の役割としてポリエチレンオキサイド(PEO)を添加しゲル化させた粘土コロイド分散系ゲル(株式会社資生堂提供)である。微細な粘土鉱物粒子の分散系を粘土コロイド分散系とよぶことから、この試料を粘土コロイド分散系ゲルとよぶ<sup>11)</sup>。粘土は汚れの吸着性などの特性から化粧品に多く使用されおり、製品を構成する素材の中で粘土鉱物は非常に重要な役割を果たしている<sup>12)</sup>。例えば乳液・クリームなどの基材の多くには水系で良く膨潤・ゲル化することが知られているスメクタイトが含まれている。有機変性ヘクトライトに非イオン界面活性剤を包接させた場合には、包接力の強い非イオン界面活性剤ほど強固な油性ゲルを形成する。PEO は高分子系の非イオン界面活性剤であることから、高分子鎖の絡み合いによる立体障害で有機変性ヘクトライトは分散安定化する。この有機変性ヘクトライトと PEO の混合割合によってヘクトライトの剥離分散の程度が変わり、コロイド溶液からゲルまで粘弾性が変化する。

本研究では、ヘクトライトおよび PEO の重量濃度、さらに材料を混合する際の攪拌方法を変えた 6 種類の試料を使用している。それぞれの試料のヘクトライトおよび PEO の重量濃度を Table1.1 に示す。攪拌方法の違いについては、材料を混合しただけのものを通常分散、その後さらにビーズミルにより細かく攪拌・分散したものを高分散とよぶ。これ以降、試料の呼称を通常分散のものを「(ヘクトライト濃度):(PEO 濃度)ゲル」と表記し、高分散処理したものにはその頭に「H」を付けて表記する。Fig.1.1 に各試料を光学顕微鏡で観察した写真を示す。通常分散においては、6 : 12 ゲルでは界面活性剤が針状となった析出物が観察され、6 : 6 ゲルでは粘土粒子の凝集体が黒い塊となって現れている。8 : 8 ゲルは凝集体がかなり小さくなり、きめ細かいテクスチャを形成している。H8 : 16 ゲルでは通常分散 6 : 12 ゲルと同様な針状の析出物がみられた。また 8 : 4 ゲル, 8 : 8 ゲルどちらも 10 ミクロン以下の小さな凝集体はみられるものの通常分散ゲルのような大きな塊はみられない。

似たような粘土粒子を分散させて構造を形成した例として、溶媒を水としてラポナイト粘土と PEO を添加した系が挙げられる。ラポナイトに小さい分子量の PEO を添加した場合には、ラポナイト粒子に吸着した PEO がラポナイト粒子のゲル化に対して立体障壁として働き、ゲル構造の粘性を低下させる。本研究における粘土コロイド分散系ゲルはこの状態に近いと考えられる<sup>13)14)</sup>。

Table 1.1 Sample name and weight concentration of Hectorite and PEO.

Sample Name	Hectorite wt%	PEO wt%
6 : 12 gel	6	12
6 : 6 gel	6	6
8 : 8 gel	8	8
H8 : 16 gel	8	16
H8 : 8 gel	8	8
H8 : 4 gel	8	4

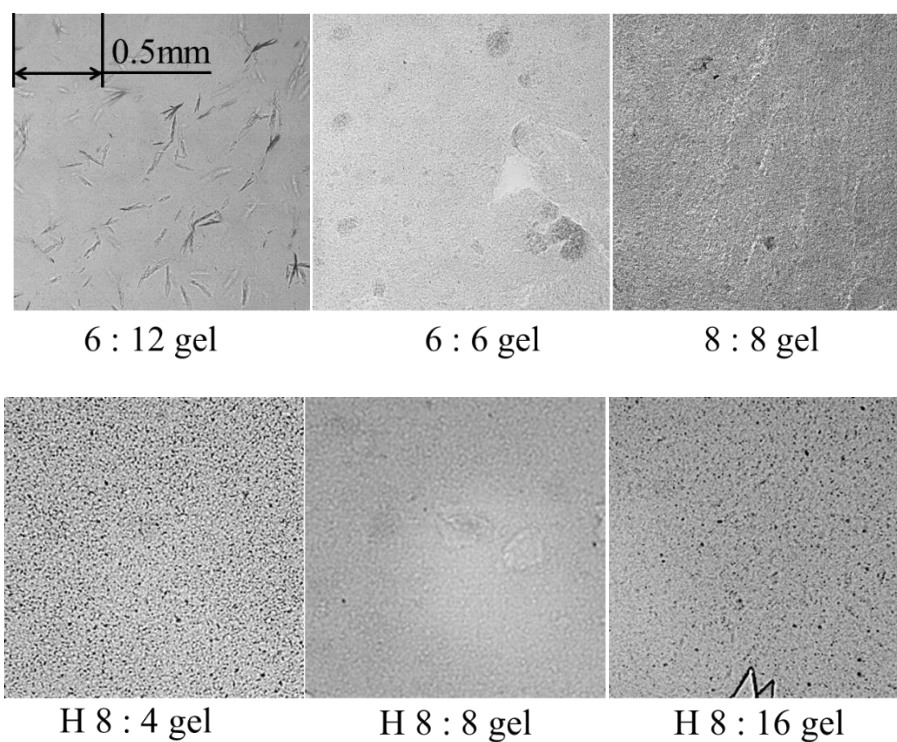


Fig.1.1 Samples observed by optical microscope.

### 1.3. $\alpha$ ゲル O/W 乳化物

$\alpha$ ゲルとは、親水部に多量の水を保持した両親媒性分子の結晶と定義され、スキンケアクリームやヘアリンズに用いられている<sup>15)</sup>。一般的に化粧品に用いられるクリームは、両親媒性物質、界面活性剤、油、水系で構成され、両親媒性物質と界面活性剤が水相中で $\alpha$ ゲルを構成している<sup>16)</sup>。

本研究で使用する試料は、イオン交換水を分散媒、流動パラフィンを分散質として、乳化粒子間に $\alpha$ ゲルによるゲルネットワークを形成した試料である。 $\alpha$ ゲルは高級アルコールと界面活性剤が相互作用によって会合し、ラメラ液晶構造に近い形態をとっている。 $\alpha$ ゲルによって乳化粒子を分散させていることから、以降この試料を $\alpha$ ゲル O/W 乳化物とよぶ。本研究ではベヘニルアルコールとアニオン系の界面活性剤であるステアロイルメチルタウリンナトリウム(SMT)、水の3成分系による $\alpha$ ゲルを対象としている。Fig.1.2 に本試料における $\alpha$ ゲル構造の概念図を示す。 $\alpha$ ゲルが乳化粒子の周りを取り囲むようにして、ネットワークのように構造を形成し乳化を安定させている。この試料においては水相のほとんどが拡張した層状のラメラ構造の間に保持されており、この系では最大およそ85%程度の水相をラメラ構造間に保持できることが報告されている<sup>17)</sup>。

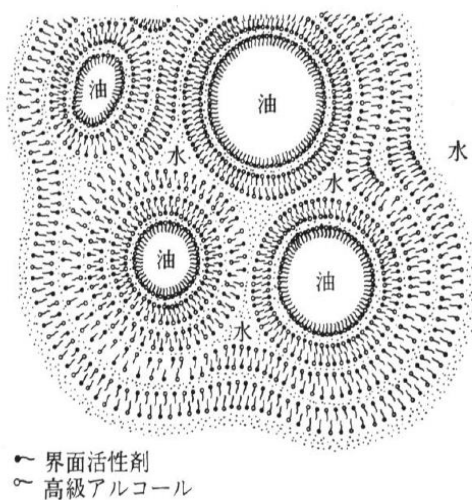


Fig.1.2 Schematic diagram of  $\alpha$ -gel<sup>18)</sup>.



#### 1.4. 本研究の目的

本研究は、粘土コロイド分散系ゲルおよび $\alpha$ ゲルにおける降伏挙動を含む流動特性の解明を主な目的とする。また、降伏挙動発生に伴う微視的および巨視的な構造変化を捉え、降伏挙動の発生を誘起する構造を明らかにすることにより、降伏挙動の発生メカニズムの解明を試みる。

降伏挙動を示すゲルやソフトマターを対象として、レオロジー的な観点からアプローチを行う研究は近年多数報告されている<sup>19,20</sup>。しかしながら、組成の化学的効果にのみ注目されており、力学的特性や降伏挙動の発生メカニズムおよび降伏前後の構造変化、降伏挙動発生後の構造回復などについての研究例は少ない。これは、クリームやゲルなどの弱い降伏力を有するソフトマターにおける降伏挙動の複雑さに依るところが大きいと考えられる。ソフトマターにおける降伏挙動は、流動を与える時間や変形の履歴といった様々な因子から影響を受ける複雑な現象であり、定常粘弾性試験やステップせん断速度試験、動的粘弾性試験などの従来一般的な手法からだけでは降伏挙動を正しく評価することは難しい。

本研究の目的を達成するため、以下の観点から検討を行う。

はじめに、応力増加試験を実施し、応力の増加に対するひずみの応答を整理することにより降伏挙動を評価する。この際、材料の配合割合や攪拌方法によって巨視的な構造が大きく変化する粘土コロイド分散系ゲルを使用することにより、降伏応力と粘土コロイド分散系ゲルの巨視的構造の関係について考察を行う。また、応力増加率を変化させることにより、試料に応力を印加する時間を制御し、降伏挙動の時間依存性を検討する。さらに、降伏前後における流動特性の変化を明らかにするためにヒステリシスループ試験を実施する。

次に、降伏挙動に伴う巨視的・微視的構造変化を明らかにするため、レオロジー測定と同時に流動中の試料の光学特性を評価するレオ・オブティック測定や流動中の試料の光学顕微鏡観察を行う。レオ・オブティック測定では、応力増加試験中の流動複屈折を測定することにより、降伏挙動とそれに伴う微視的構造の関係を明らかにする。また、応力増加試験と同時に流路内の試料全体をデジタルカメラで撮影する外観観察や、光学顕微鏡を用いた一定のせん断速度で流動中の試料の観察を行い、粘土コロイド分散系ゲルの巨視的な構造変化と降伏挙動の関係を明らかにする。

さらに、 $\alpha$ ゲル O/W 乳化物の降伏挙動および降伏後の構造回復挙動のメカニズムを、新型高性能レオメータを利用した新たなレオロジー測定手法により解明する。応力制御モードで応力増加試験実施後にひずみ制御モードに変更して流路を固定し、流動を急停止させ、せん断応力の緩和挙動を測定する。さらにマルチモード Maxwell モデルにより応力緩和挙動を近似することにより、 $\alpha$ ゲル O/W 乳化物における応力緩和特性の定量的な評価を行う。

以上の研究結果をもとに、多角的な観点から粘土コロイド分散系ゲルにおける降伏挙動を含む流動特性を解明する。

## 1.5. 本論文の構成

本論文は、「クリーム状コロイドゲルにおける降伏挙動の解明」と題し、全 6 章から構成される。また、第 3 章～第 5 章では実験結果を示しているため、これらの章では各章ごとに得られた結果のまとめを「小括」として結んでいる。

第 1 章 序論 は、研究背景と目的について述べている。はじめに、弱い結合力により降伏力を有するゲル・ソフトマターにおける降伏挙動を含む特性およびその工業的な応用を説明する。次に降伏挙動を示すゲル・ソフトマターに関する先行研究の傾向と課題を述べ、本研究の目的を示すとともその達成に向けて必要となる測定手法を明示する。

第 2 章 実験装置および方法 では、実験結果を理解するための基礎知識と前提条件を述べる。本研究において基本となる応力増加試験について概説した後、前述した課題を克服するための新しい測定技術とその原理を説明する。また、以降の実験で用いる装置を示し、それぞれの装置の持つ長所・短所などの特徴を述べる。

第 3 章 コロイドゲルの降伏挙動および粘弾性特性 では、応力増加試験により粘土コロイド分散系ゲルの降伏挙動を評価し、それぞれの試料の降伏特性を整理することで降伏挙動に関する構造について考察を行う。さらに、ヒステリシスループ試験を実施し、永久ひずみやひずみの弾性的な回復挙動を評価することで降伏挙動が、試料の持つ粘弾性的性質に及ぼす影響を明らかにする。

第 4 章 降伏挙動に伴う光学異方性の発現と巨視的構造変化 では、応力増加試験中の試料の流動複屈折挙動の変化を測定するレオ・オプティック測定を実施し、降伏挙動とサブミクロンサイズの構造変化の関係を明らかにする。また、一定のせん断速度で流動している試料を光学顕微鏡で観察し、PTV 解析により粒子の移動速度を定量的に評価し、流動に伴うマクロ構造の変化を明らかにする。さらに、応力増加試験と同時に流路内の試料全体をデジタルカメラで撮影する外観観察を実施し、試料と空気の界面である輪郭線の変形を観察し、レオ・オプティック測定や顕微鏡観察で得られたマイクロ・マクロ的な構造変化が流れ場全体に及ぼす影響を明らかにする。

第 5 章 降伏挙動が応力緩和特性に及ぼす影響 では、新型の高性能レオメータである MCR702 を用いて、応力増加試験およびその後の応力緩和挙動から再構造化のメカニズムを解明する。繰り返し試験における静置時間が降伏応力に及ぼす影響を評価することで、再構造化による力学的特性の回復過程を明らかにする。さらに、応力制御モードで応力増加試験を実施した後、即時にひずみ制御モードに切り替え応力緩和試験を実施することで降伏挙動が応力緩和挙動に及ぼす影響を明らかにする。さらに、得られた応力緩和挙動をマルチモード Maxwell モデルにより近似を行い、緩和時間と応力を定量的に評価することで降伏発生後の緩和挙動をより詳細に評価する。

第6章 結論 には, 本研究で得られた知見をまとめ, 結論を述べる.

## 第 2 章

---

# 実験装置および方法

### 2.1. 緒言

本章では、本研究で使用する実験装置や実験方法について説明する。第 1 節では本研究の主な実験装置となるレオメータ、MCR301 および MCR702 の概要、特徴および利点について説明する。第 2 節では応力増加試験について説明し、実験結果の一例を用いて降伏挙動の定義を述べる。第 3 節ではヒステリシスループ試験の概要、実験結果において重要となるパラメータや実験結果の整理方法について説明する。第 4 節では応力緩和試験の概要について説明し、実験結果のフィッティングに用いるマルチモード Maxwell モデルについて説明する。第 5 節、第 6 節および第 7 節ではレオ・オプティック測定、光学顕微鏡観察、外観観察の概要および用いた実験装置について述べる。

### 2.2. レオメータ

#### 2.2.1. MCR301

応力増加試験など主なレオロジー測定のパラドフォームとして応力制御型レオメータである MCR301(Anton Paar 社)を用いた。ゲルの降伏挙動を評価する際、マクロ形状が崩れない程度の弱い応力を印加するような操作が必要となる。特に本研究で使用するゲルは化粧品などの分野で広く使用されているため、製品としての流れ場を考慮すると実験は応力制御のスタートアップ流動が好ましい。このような実験には高い分解能で精密に応力を制御する装置である応力制御型レオメータ MCR301 が適していると考えられる。また、測定用のフローセルには直径 43mm の光学ガラス製の平行円板流路を用いている。レオロジー測定において一般的に用いられる円錐-平板型流路と比べ、平行円板流路は半径方向においてひずみおよびせん断速度が一定とならないデメリットを有する。しかしながら、平行円板流路は流路間隙を任意に変更することができるため、ゲルやサスペンション、エマルションなどの分散系

の測定に適している。本研究ではそれぞれの実験の目的に応じて流路間隙を変更している。さらに、MCR301にはデジタルカメラや顕微鏡、レオ・オプティック測定用の複屈折測定ユニットなどを容易に取り付けることができるため、光学ガラス製のフローセルを用いることでレーザー光を用いた光学測定や観察実験を実施することができる。

### 2.2.2. MCR702

MCR702(Anton Paar 社)はMCR301と同じく応力制御型レオメータではあるが、応力制御による測定状態から瞬時にひずみ制御モードに変更可能なレオメータである。また、MCR702はツインドライブ・レオメータとしての側面も有し、上下にフローセルを取り付けそれぞれのフローセルを独立に任意に応力・せん断速度で制御し、それぞれの変位・トルクを測定することができる。これら機能を利用することで従来では不可能であった応力制御による測定後の応力緩和試験や、非平衡・非定常状態における上下フローセルに働く応力の不均一性の測定など革新的な測定を実施し、多面的な観点から力学的特性を評価することができる。MCR702における実験では金属製の平行円板流路を使用した。直径は上部の円板が25mm、下部の円板が50mmであり、流路間隙は0.5mmとした。

## 2.3. 応力増加試験

応力増加試験はFig.2.1のようにせん断応力 $\tau$ をゼロから任意の最大印加応力 $\tau_{max}$  Paまで任意の応力増加率 $a$  Pa/sで増加させ、その際の変形量であるせん断ひずみ $\gamma$ を測定する試験である。結果の一例として粘土コロイド分散系ゲル 通常分散 8:8 ゲルに対して応力増加率 $a=0.5$  Pa/sとし、せん断応力 $\tau$ をゼロから最大印加応力 $\tau_{max}=100$  Paまで増加させた結果をFig.2.2に示す。この際、流路間隙は0.5mmとした。Fig.2.2は横軸をせん断ひずみ $\gamma$ 、縦軸をせん断応力 $\tau$ で表した応力ひずみ線図である。本報告ではこの応力ひずみ線図において応力の増加量に対しひずみが急激に増加する点、すなわち曲線の傾きが不連続に小さくなる点を降伏点とみなす。具体的には降伏発生前後の応力ひずみ曲線を1次式で近似し、これらの2つの直線が交差する点を降伏点と定義した。Fig.2.2において、 $\tau \doteq 4.6$  Paで曲線の傾きが水平方向に急激に変化する点、すなわち降伏的挙動が発生していることがわかる。また、 $\tau \doteq 7.2$  Paで曲線の傾きの値が増加し、 $\tau \doteq 34$  Paで再び降伏的挙動が発生している。このように応力増加試験において観察された2つの降伏挙動を低応力側から第1降伏挙動、第2降伏挙動、またそれぞれの降伏点を第1降伏点、第2降伏点とよぶ。これらの降伏挙動は3章にて詳細に議論を行う。

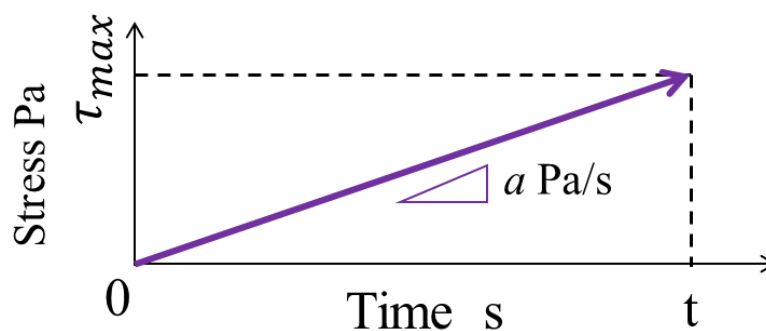


Fig.2.1 Schematic diagram of stress ramp test.

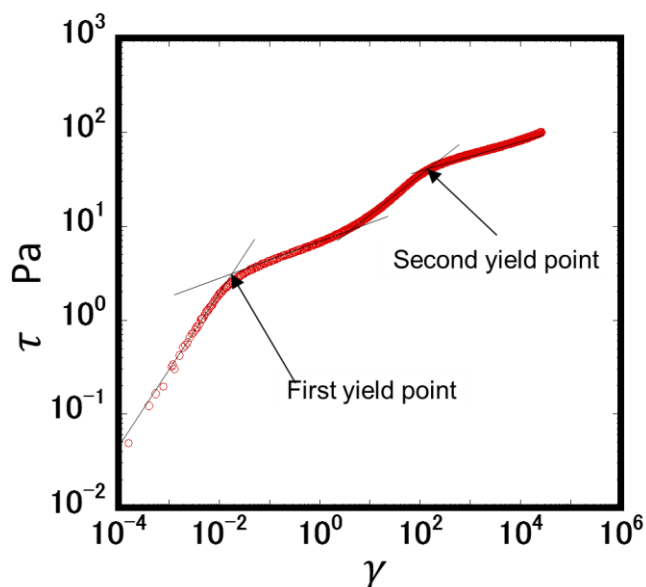


Fig.2.2 Stress-Strain curve of clay dispersing colloidal gels(8: 8gel).

#### 2.4. ヒステリシスループ試験

ヒステリシスループ試験は、レオロジーにおいてチクソトロピー性を明らかとするために実施される典型的な試験である。本研究では降伏挙動が流動特性に及ぼす影響を明らかとするためにヒステリシスループ試験を実施した。ヒステリシスループ試験は Fig.2.3 に示すように、応力増加試験と同様にせん断応力  $\tau$  をゼロから任意の応力増加率  $a \text{ Pa/s}$  で増加させ、所定の最大印加応力  $\tau_{max} \text{ Pa}$  に達した後に連続して同じ割合 ( $-a \text{ Pa/s}$ ) で応力をゼロとなるまで減少させる試験である。ヒステリシスループ試験では試料が弾性体の場合は応力ひずみ曲線は直線と成り、応力増加過程と減少過程が同一直線で表される。降伏挙動を伴う弾性体、すなわち弾塑性体の場合は降伏が発生するとともに大きくひずみが発生する。応力を減少させても降伏によるひずみは回復せず、弾性力によるひずみの回復は材料に依存するがほ

とんど発生しない。ニュートン流体ではひずみはせん断応力の 1/2 乗で増加し、応力減少過程では同じ方向に流動を続ける。応力増加過程で生じるひずみの大きさ $\gamma_{\max}$ と減少過程で発生するひずみは同じ大きさとなる。応力増加過程と減少過程の挙動を比較するために減少過程開始からのひずみ $\gamma_{\text{down}}$ を応力増加過程のひずみから減算していく、すなわち $\gamma = \gamma_{\max} - \gamma_{\text{down}}$ として同じグラフ上にプロットする。この場合、ヒステリシスループ試験終了後にはひずみがゼロとなり、増加過程と減少過程は同じ曲線上をたどる。

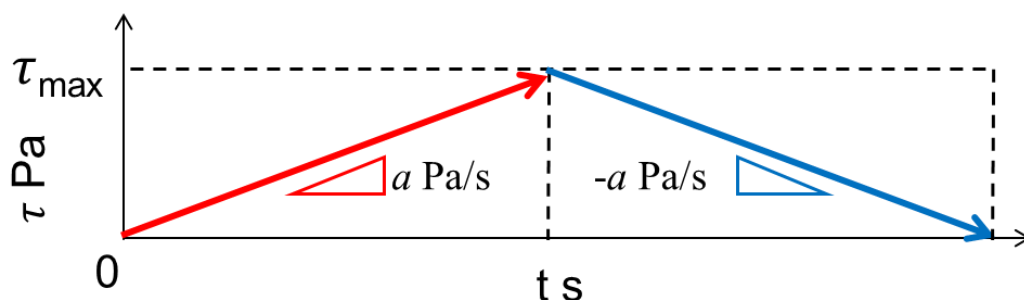


Fig.2.3 Schematic diagram of hysteresis loop test

## 2.5. 応力緩和試験

物体にある一定のひずみを加えると、加えたひずみに応じた応力が発生する。このときひずみを維持した状態で、発生した応力が時間とともに減少していくことを応力緩和とよぶ。ゲルを対象とした場合の応力緩和は、基本的にゲル構造中に形成されている二次的な結合や、鎖の絡み合いのような結合が切断される過程に対応しているとされている<sup>21)</sup>。したがって、ゲルがもともと持っている構造の違いや、流動によるゲル構造の変化などが応力緩和挙動へ影響を及ぼすと考えられる。ゲルの応力緩和挙動についてはこれまでも実験的研究がなされており、従来はひずみ制御型のレオメータを用いて所定のせん断速度でステップせん断流動における応力緩和過程を観察してきた。しかし、ゲルの降伏挙動に関わる構造は非常に弱く、ひずみ制御によるステップせん断流動では流動開始の高い加速度による構造へのダメージが結果に影響を与える。本研究では応力制御レオメータを用いて応力増加試験およびその後の応力緩和試験を両立させるために前述した新型レオメータである MCR702 を使用する。

本研究で使用するゲルは流動停止と同時に急激に応力が緩和するが、すぐには応力が消失せず、極め長時間にわたり弱い応力が残留し徐々に変化する。ゲルの流動特性や緩和挙動は高分子流体とは大きく異なるため単純な線形粘弾性モデルで表すことはできないが、緩和挙動における大まかな特性を把握するために緩和時間の異なる指数関数的減衰特性を組みあわせて近似し、どのような時間特性を有する現象が支配的であるかを検討する。そのために応力緩和挙動に対してマルチモードのマクスウェルモデルを用いてフィッティングを行い、各要素に作用する応力と緩和時間を算出する。Fig.2.4



にフィッティングに用いた3モード・マクスウェルモデルの模式図を示す. 3つのマクスウェルモデル要素を並列配置したモデルである. 3モード・マクスウェルモデルにおける応力緩和を表す式を式(2.1)に示す.

$$\tau(t) = \sum_{i=1}^3 \tau_{Mi} \exp(-t / \lambda_{Mi}) \quad (2.1)$$

ここで, 時刻 $t=0$ は流動が停止した瞬間を表す.  $\tau(t)$ はせん断応力を表し,  $\tau(0)$ は流動停止直前に与えていた最大せん断応力  $\tau_{max}$  を意味する.  $\tau_{Mi}$ は  $i$  番目のマクスウェル要素に流動直後に作用するせん断応力,  $\lambda_{Mi}$ は  $i$  番目のマクスウェル要素の緩和時間である. 流動停止直後において各マクスウェル要素に作用するせん断応力 $\tau_{Mi}$ を足し合わせると  $\tau_{max}$  となることから, これらには以下の関係がある.

$$\tau(0) = \tau_{max} = \tau_{M1} + \tau_{M2} + \tau_{M3} \quad (2.2)$$

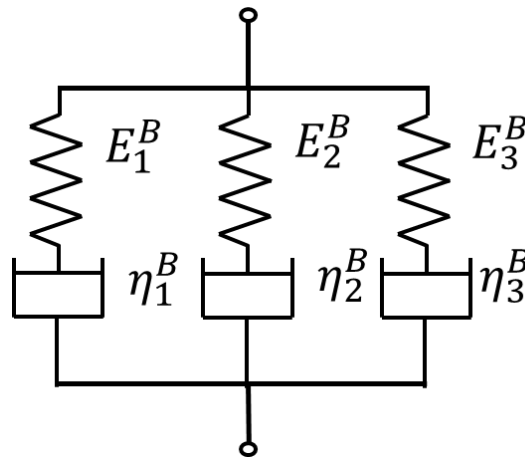


Fig.2.4 Schematic diagram of multi-mode Maxwell-model.

## 2.6. レオ・オブティック測定

力学的挙動と微視的構造の関係をj知るためにレオロジー特性と流動複屈折を同時測定する手法, レオ・オブティック測定を行った. 応力制御型レオメータ MCR301 に複屈折測定ユニットを取り付け, レオメータと同期して測定するシステムを構築した. Fig.2.5 にレオ・オブティック測定装置の概略図を示す. 流動複屈折測定には偏光変調方式として回転半波長板型を用いた<sup>22)</sup>. 光源は波長 632.8 nm, ビーム直径 0.8 mm, 出力 5 mW の He-Ne レーザである. 偏光変調器(PSG)により偏光方向が時間的に変化する直線偏光に変調し, 流路に垂直に照射する. 試料を通過した光は偏光解析器(PSA)である円偏光板を経て受光器に入射し, 透過光の光強度の時間変化を解析することで試料の流動複屈折が評価される. 光路長は平行円板流路の流路間隙, すなわち 0.1 mm である.

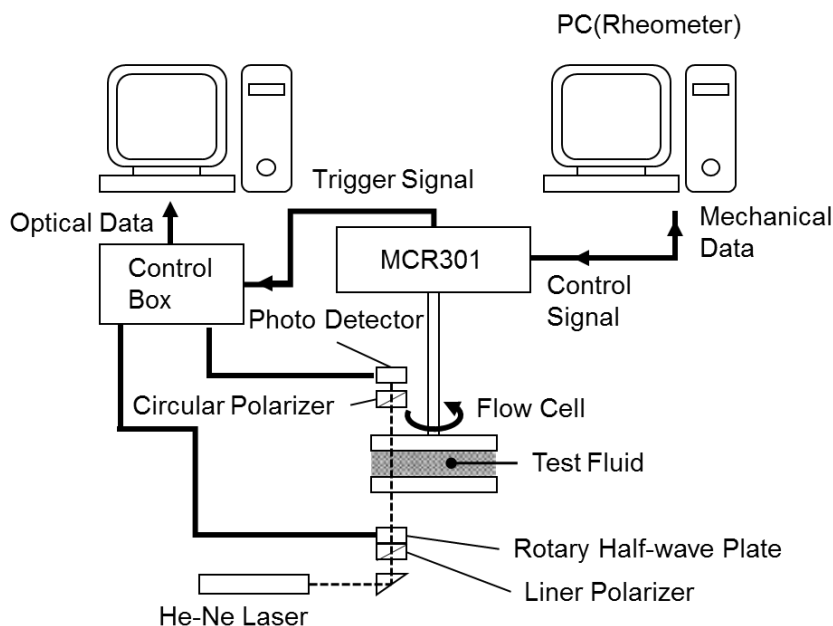


Fig.2.5 Schematic diagram of Rheo-Optic measurements system.

### 2.7. 光学顕微鏡観察

ゲルを構成する油滴の挙動の観察を目的に、数~数百ミクロン・オーダーの構造を観察できる高速度光学顕微鏡観察を行った。Fig.2.6 にせん断流動顕微鏡観察に用いた可視化装置の概略を示す。せん断流動の形成にはせん断可視化装置 CSS450 (Lincam 社) を使用した。2 枚のガラスプレート間に試料を挟み、下側のガラスプレートを回転させることで試料に一定せん断速度のせん断流動を与え、その様子を光学顕微鏡 BX-50 (オリンパス社) に取り付けられたハイスピードカメラ (フォトロン社) で撮影する。顕微鏡のピントは上側 (静止側) のガラスプレートとサンプルの固液界面に合わせる。流路間隙は 0.1mm とした。

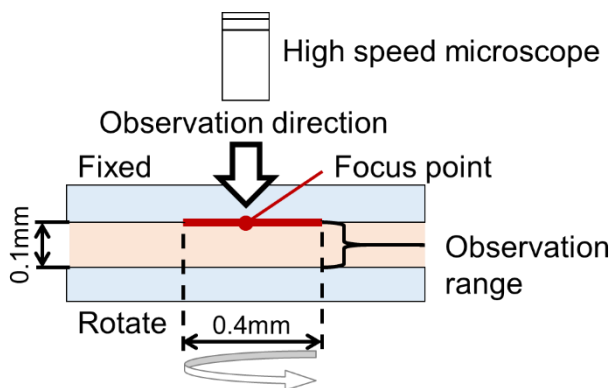


Fig.2.6 Schematic diagram of microscopic observation.

## 2.8. 外観観察

ゲルにおける降伏挙動が流れ場全体に及ぼす影響を明らかとするため外観観察を実施した。外観観察の概略図と撮影によって得られた写真の一例を Fig.2.7 に示す。外観観察に使用した装置は応力制御型レオメータ MCR301 にデジタルカメラを組み込んだもので、MCR301 にガラス製平行円板流路を取り付け、下面に設置したデジタルカメラにより流れ場全体を観察した。この装置を用いることで応力増加試験の実施と同時に外観観察を行うことができる。試料は通常の測定とは異なり平行円板間全体に満たされるように充填せず、上部円板の外周から内側に 2mm の空間が空くように充填する。そして試料と空気の界面である試料の輪郭線の形の変化を撮影した。流路間隙は 0.1 mm とした。隙間が狭いことから、試料厚さ方向の影響を排除した 2 次元的な輪郭線の変化が観察できる。

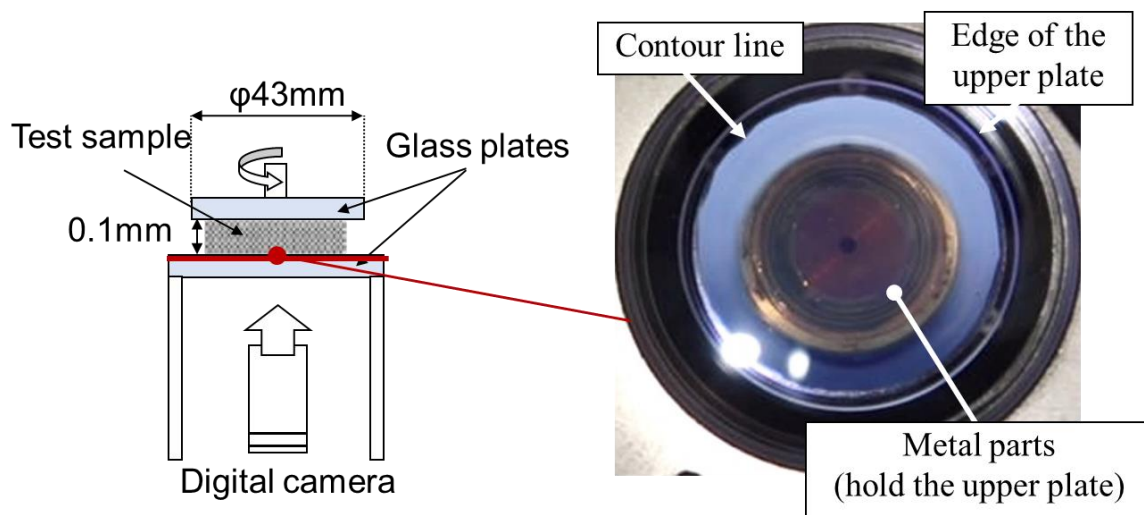


Fig.2.7 Experimental setup of contour line visualization.

## 第 3 章

---

# コロイドゲルの降伏挙動および粘弾性特性

### 3.1. 緒言

本章では、粘土コロイド分散系ゲルの通常分散 6:12 ゲル, 6:6 ゲル, 8:8 ゲルを対象とし、降伏挙動の評価と降伏挙動が試料のもつ粘弾性特性に及ぼす影響について報告する。第 2 節では配合割合の異なる 3 つのゲルにおいて、応力増加試験によって得られた応力ひずみ線図から降伏挙動の発生状況および降伏応力を評価する。続く第 3 節では、応力増加試験における応力増加率が降伏応力に及ぼす影響を明らかとし、降伏挙動の時間依存性について述べる。第 4 節ではヒステリシスループ試験の結果から、降伏挙動が試料のもつ粘弾性特性に及ぼす影響を明らかとする。第 5 節では上記の結果を踏まえ考察・議論を行い、第 6 節を本章の小括として結ぶ。

### 3.2. 応力増加試験による粘土コロイド分散系ゲルの降伏挙動の評価

はじめに、粘土コロイド分散系ゲルにおける降伏挙動を評価するために応力制御型レオメータ MCR301 を用いて応力増加試験を実施した。本節における応力増加試験では応力増加率  $a$  を 2 Pa/s とした。結果の一例として、6:12 ゲル, 6:6 ゲル, 8:8 ゲルの応力ひずみ線図を Fig.3.1 から Fig.3.3 に示す。最大印加応力  $\tau_{max}$  は 6:12 ゲルでは 150 Pa, 6:6 ゲルでは 120 Pa, 8:8 ゲルでは 400 Pa である。これらの値はフローセルが高速回転中に試料が遠心力により飛散することを防止するために設定した。

6:12 ゲルにおける応力増加試験の結果を Fig.3.1 に示す。応力ひずみ線図の傾きが  $\tau \doteq 4$  Pa で水平方向に急激に変化する特徴的な点がみられた。固体材料において、弾性限界を超えて急に大変形する挙動を降伏挙動と定義するが、それによく似た挙動となっている。ゲルは粘弾性流体であるため、

低応力域の弾性体的挙動においても粘性流れが生じる。そのため、ゲルにおける降伏挙動は時間依存性を有すると考えられ、固体材料における降伏挙動とは厳密には異なっている。しかしながら、本報告では単純化のためこの挙動を降伏挙動とよび、変曲点前後の応力ひずみ線図をそれぞれ 1 次式で近似して 2 つの直線の交点を降伏点とし、降伏挙動が発生する際の応力を降伏応力と定義する。

6 : 6 ゲルおよび 8 : 8 ゲルにおける応力増加試験の結果を Fig.3.2 および Fig.3.3 に示す。これらのゲルにおける応力ひずみ線図では Fig.3.1 で示した 6 : 12 ゲルの結果にはみられなかった特徴的な挙動がみられた。すなわち、6 : 6 ゲルでは  $\tau \approx 20 \text{ Pa}$  で降伏的挙動が発生したのち、 $\tau \approx 30 \text{ Pa}$  付近で曲線の傾きの値が増加し、 $\tau \approx 60 \text{ Pa}$  で再び降伏的な挙動が発生している。8 : 8 ゲルでも 6 : 6 ゲルと同様に  $\tau \approx 45 \text{ Pa}$  で降伏的挙動が発生したのち、 $\tau \approx 70 \text{ Pa}$  で曲線の傾きの値が増加し、 $\tau \approx 180 \text{ Pa}$  で再び降伏的挙動が発生している。2.2 節でも述べたように、高いせん断応力域において発生する降伏的な挙動も応力ひずみ線図の不連続な変化であることから降伏現象であると捉え、低せん断応力側を第 1 降伏挙動、高せん断応力側を第 2 降伏挙動とよぶこととする。

1 回の応力増加試験中に降伏挙動が 2 回発生するということは、第 1 降伏挙動が発生した後に何らかの構造が形成され粘ちよう化し、あるせん断応力を超えたところで急激に構造が破壊されたと考えられる。あるいは、第 1 降伏挙動において破壊される構造はある一部分のみであり、破壊されずに残った構造が高せん断応力域で破壊されるため第 2 降伏挙動が発生するとも考えられる。ここで、2 つの降伏挙動および増粘的な挙動を整理するために応力ひずみ線図を 4 つの領域に分ける。流動開始から第 1 降伏点までを領域 A、第 1 降伏直後の挙動を近似した直線と第 2 降伏直前の近似直線の交点を求め、第 1 降伏点からこの点までを領域 B、この交点から第 2 降伏点までを領域 C、そして第 2 降伏点以降を領域 D と定義する。Fig.3.2 および Fig.3.3 で示した 6 : 6 ゲルおよび 8 : 8 ゲルでは、領域 A における両対数グラフの傾きはほぼ 1 であり、応力とひずみは比例関係にあることがわかる。

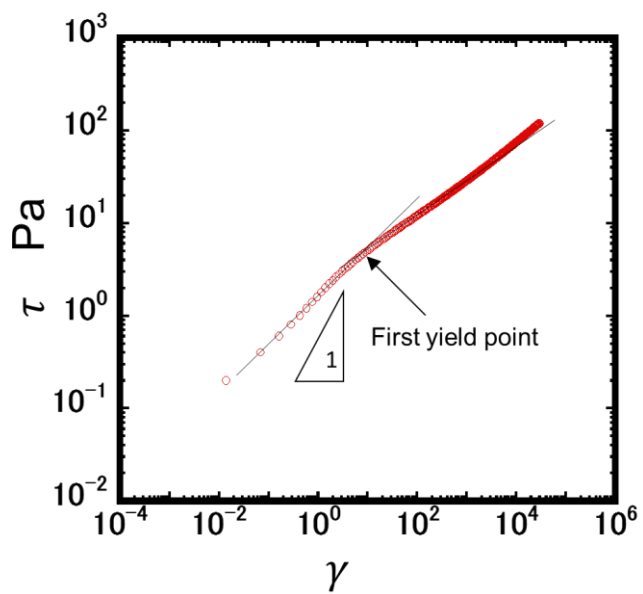


Fig.3.1 Stress-Strain curve of 6 : 12 gel.

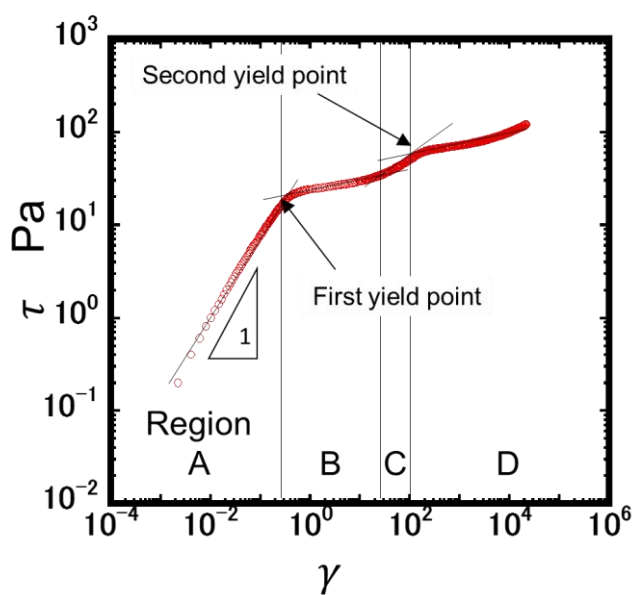


Fig.3.2 Stress-Strain curve of 6 : 6 gel.

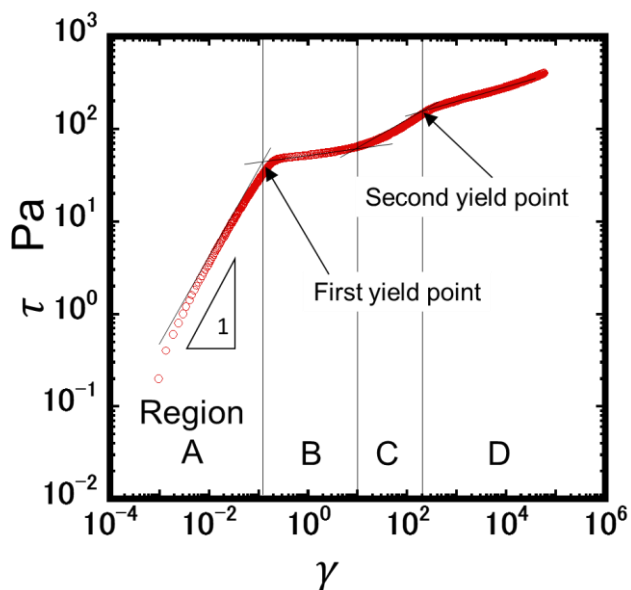


Fig.3.3 Stress-Strain curve of 8 : 8 gel.

続いて、応力ひずみ線図から求めた各試料における第1降伏応力および第2降伏応力の値を Table 3.1 に示す。第2降伏挙動が発生しない試料については「-」で表記している。配合割合が同じである 8:8 ゲルと H8 : 8 ゲルを比較すると、通常分散に比べ高分散処理を行った H8 : 8 ゲルでは降伏応力が第1, 第2降伏ともに大きく低下する。通常分散試料では 1.2 節で示した顕微鏡写真で分かるサイズの凝集体が多数存在し、ゲルにより結合したサブミクロンサイズの油滴も大きなクラスター構造を形成している。これらの影響で高い降伏強度を持つ反面、降伏値の再現性は良好とは言えない。一方で高分散処理を行った試料は、機械的に細かく攪拌・分散処理を行うため凝集体はほとんど観察されず、大きなクラスター構造体も形成しない。試料全体にわたり均質な分散状態が形成されており降伏応力が低く、測定における再現性は通常分散に比べて高い。

Table 3.1 Yield stress of each samples.

Sample Name	First Yield Stress Pa	Second Yield Stress Pa
6 : 12 gel	4	-
6 : 6 gel	20	60
8 : 8 gel	45	180
H8 : 16 gel	2.5	-
H8 : 8 gel	1.2	15
H8 : 4 gel	3.8	30

### 3.3. 応力増加率が降伏挙動に及ぼす影響

一般的に、ゲルの巨視的構造は強固ではなくせん断流動下での構造の強度は時間の影響を受けると考えられる。そこで本節では時間の影響を制御する因子である応力増加率  $a$  と降伏挙動の関係を明らかにする。

応力増加試験は 6 : 6 ゲルおよび 8 : 8 ゲルを用いて、応力増加率  $a=0.4, 0.8, 2.0, 5.0, 10 \text{ Pa/s}$  で実施した。それぞれの応力増加率における第 1 降伏応力および第 2 降伏応力を応力ひずみ線図から求め、その結果を Fig.3.4 に示す。第 1 降伏応力はどちらの試料においても応力増加率が増加するにつれて直線的に増加する。また、第 2 降伏応力も同様に応力増加率が増加するにつれて増加するが、その影響は第 1 降伏応力と比べ強く、データの散逸も大きくなる。第 1 降伏応力よりも低い応力域では、弾性が支配的であり、せん断応力による変形は非常に小さい。また、粘性により発生する永久ひずみは試験時間の影響を受ける。したがって、第 1 降伏応力に対する応力増加率の依存性は粘性変形によるものであり、巨視的構造の強度は粘性変形によって変化すると考えられる。一方、第 2 降伏応力は第 1 降伏挙動後のせん断流動中に誘起される構造変化により引き起こされる。構造の形成にはある程度のせん断速度が必要であるが、試験時間が長くなることによってその構造の強度は急速に低下すると考えられる。

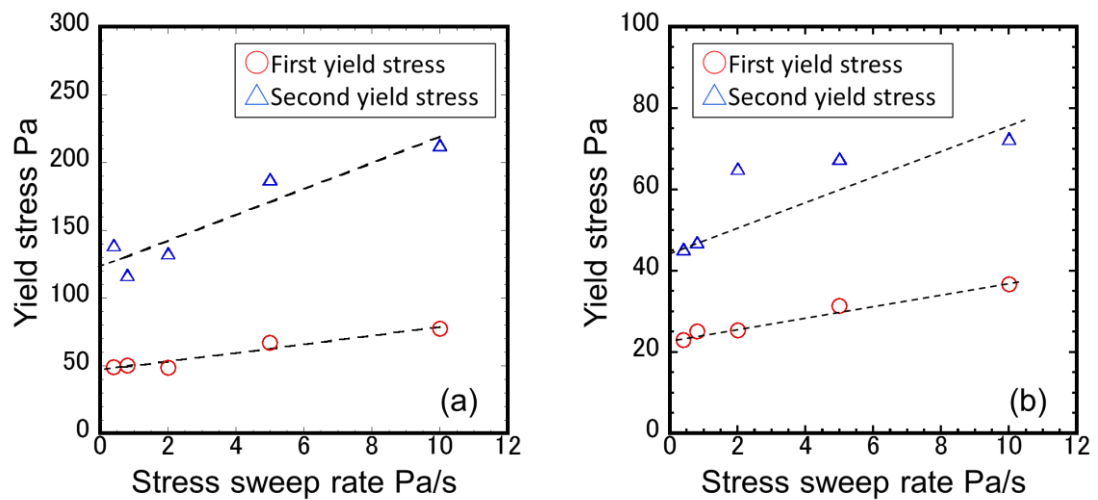


Fig.3.4 The first and second yield stresses measured by stress ramp test for each stress sweep rate.

(a) 6 : 6 gel. (b) 8 : 8 gel.



### 3.4. ヒステリシスループ試験による弾性特性の評価

降伏挙動と貯蔵弾性エネルギーの関係を明らかにするため、ヒステリシスループ試験を実施した。対象とした試料は 8 : 8 ゲルで、応力増加率  $a$  は 2Pa/s とし、3.1 節で述べた応力ひずみ線図におけるそれぞれの領域に相当する応力を最大印加応力とした。第 1 降伏応力未満である領域 A でループする場合と、第 1 降伏応力以降である領域 B に達してから応力を減少させた場合、領域 C でループする場合、第 1 降伏応力以上である領域 D でループする場合、さらに第 2 降伏応力をはるかに超える応力でループする場合の 5 通りの試験を実施した。領域 A に相当する応力として 5 Pa、領域 B に相当する応力として 40 Pa、領域 C に相当する応力として 80 Pa、領域 D に相当する応力として 200 Pa、さらにそれを超える応力の 300 Pa を最大印加応力  $\tau_{\max}$  として設定した。このとき、第 1 降伏応力が約 20 Pa と、3.1 節で述べた結果とは異なる値となっている。これは、試料精製時のヘクトライトのロットの違いによって降伏応力の値が変化したためである。

最大印加応力  $\tau_{\max}=5\text{Pa}$  (領域 A) の場合の結果を Fig.3.5 に示す。前節でも述べたように、この領域では弾性的な挙動が支配的となるので応力はひずみに比例する。応力減少過程では応力の減少に伴いひずみが減少し、応力ひずみ線図は応力増加過程の結果よりも低応力側にシフトしている。また、試験終了時に永久ひずみ  $\gamma_p$  が残る。フック弾性的な挙動や永久ひずみが残留することから、領域 A では試料は Voigt モデルのような粘弾性固体ではなく、Maxwell モデルのような粘弾性流体であると考えられる。

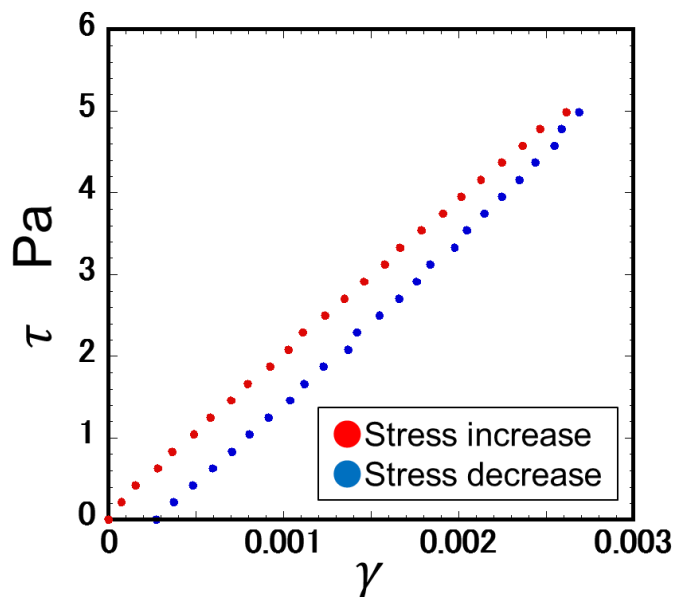


Fig.3.5 Hysteresis loop in Region A of 8 : 8 gel.

ここで、領域 A における粘弾性挙動をより詳細に整理するために、永久ひずみの応力増加率  $a$  の依存性を実験的に検討する。もし、この領域における粘性特性がニュートンの粘性則に従うのであれば、ヒステリシスループ試験により生じる永久ひずみ  $\gamma_p$  は粘度、応力増加率、最大印加応力から式(3.1)のように表される。

$$\gamma_p = \frac{\tau_{\max}^2}{\eta a} \quad (3.1)$$

この式に示すように、永久ひずみ  $\gamma_p$  は応力増加速度  $a$  に反比例の関係となる。Fig.3.6 に実験から得られた永久ひずみ  $\gamma_p$  と応力増加速度  $a$  の関係を示す。ここで、式(3.1)で示したニュートンの粘性則を用いてフィッティングを行い得られた値を実線で示している。実験結果はニュートンの粘性則とは一致しないことから、領域 A における粘性流動は非ニュートン粘性であることがわかる。

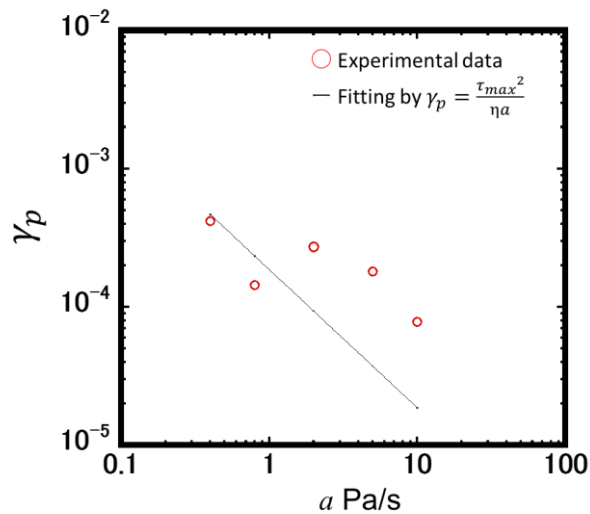


Fig.3.6  $\gamma_p$  measured by hysteresis loop test for each stress sweep rate.

次に、領域 A における弾性特性について述べる。それぞれの応力増加率  $a$  における応力増加過程および応力減少過程における応力ひずみ線図を Fig.3.7 の(a)および(b)に示す。Fig.3.7(b)では応力増加過程における応力ひずみ線図と比較し易くするため、測定したひずみから永久ひずみを減算した値を示している。応力増加率  $a$  が低い場合、応力増加過程および応力減少過程どちらにおいても応力はひずみと線形関係にある。このことから、応力増加過程、応力減少過程どちらにおいてもほぼ同じ弾性率を示すことがわかる。

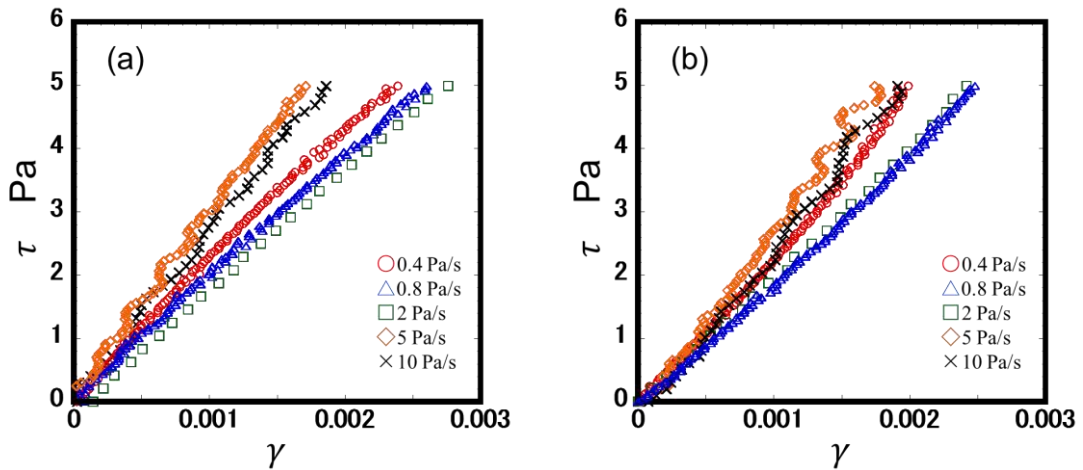


Fig.3.7 Hysteresis loop in Region A of 8 : 8 gel for each stress sweep rate.(a)Stress increasing process.  
(b) Stress decreasing process.

最大印加応力  $\tau_{\max}=40\text{Pa}$ (領域 B)および最大印加応力  $\tau_{\max}=80\text{Pa}$ (領域 C)のヒステリシスループ試験の結果を Fig.3.8 および Fig.3.9 にそれぞれ示す. どちらの条件でも, 応力増加過程において第1降伏挙動が発生する. 第1降伏発生後であるため流体的性質が支配的となり, 応力減少過程に発生したひずみの大部分は応力増加過程に生じたひずみと同じ方向に増加する. しかしながら, 応力が低下し第1降伏応力以下となったとき, ひずみは弾力的な回復を示した. これらの挙動を比較し易いように, Fig.3.8(a)および Fig.3.9(a)は, 応力減少過程開始直後をゼロ点としたひずみ $\gamma'$ を応力増加過程での最大到達ひずみ $\gamma_{\max}$ から減算したひずみである $\gamma'_{\text{down}}$ として示している. すなわち Fig.3.8(a)および Fig.3.9(a)における応力減少過程のひずみは $\gamma'_{\text{down}} = \gamma_{\max} - \gamma'$ で表される. 一方, Fig.3.8(b)および Fig.3.9(b)は弾性的性質が支配的である低応力域におけるひずみのより詳細な比較を示している. 第1降伏応力以下でのひずみの弾力的回復挙動に注目するため, 応力減少過程のひずみについては上述とは異なる方法で求めたひずみ $\gamma_{\text{down}}$ を用いている. このひずみ $\gamma_{\text{down}}$ は $\gamma_{\text{down}} = |\gamma_p - \gamma|$ として定義される. ここで,  $\gamma_p$ はヒステリシスループ試験の応力減少過程において応力がゼロに達した際のひずみ, すなわち永久ひずみを示す. この定義に基づき, 応力がゼロに達すると $\gamma_{\text{down}}$ はゼロとなる. また,  $\gamma_p - \gamma$ の計算値が正となるものと負となるものをそれぞれ別のプロットで示している. Fig.3.8(a)および Fig.3.9(a)に示すように, 応力減少過程では, 応力増加過程よりも大きいひずみが生じる. これは試料のもつチクソトロピー性および降伏挙動により破壊された構造の回復の遅延時間の両方に関連していると考えられる. Fig.3.8(b)および Fig.3.9(b)に示すように応力減少過程における応力ひずみ線図は, 第1降伏応力以上の領域では応力増加過程に比べ下側にシフトしたような傾向を示す. この挙動は試料のもつチクソトロピー性を表している. 応力が減少し, 第1降伏応力を下回ると試料は再び弾性的な挙動を示し, ひずみの弾性回復によってフローセルが反対方向に回転する. すなわち, 応力減少過程において第1降

伏応力以下の領域では、たとえ第1降伏挙動が発生した後であってもひずみの弾性回復挙動は発生する。Fig.3.8(b)と Fig.3.9(b)の比較から、これらの2つの実験条件では最大印加応力に違いはあるものの、応力ひずみ線図の傾向はとも類似している。しかしながら、領域Bの結果に比べ領域Cの結果ではひずみの弾性回復挙動が始まる応力が小さくなることから、このひずみの弾性回復挙動が発生する応力はヒステリシスループ試験における最大印加応力による影響を受けることがわかる。応力増加過程および応力減少過程において、このような弾性が支配的となる領域での応力ひずみ線図は、どちらもほぼ同じ傾きを示すなど非常に近い傾向を示す。このことから弾性エネルギーを貯蔵する構造は応力増加過程、応力減少過程どちらにおいても同じであると考えられる。したがって、弾性エネルギーを蓄える構造の大部分は第1降伏挙動によっては破壊されないと考えられる。

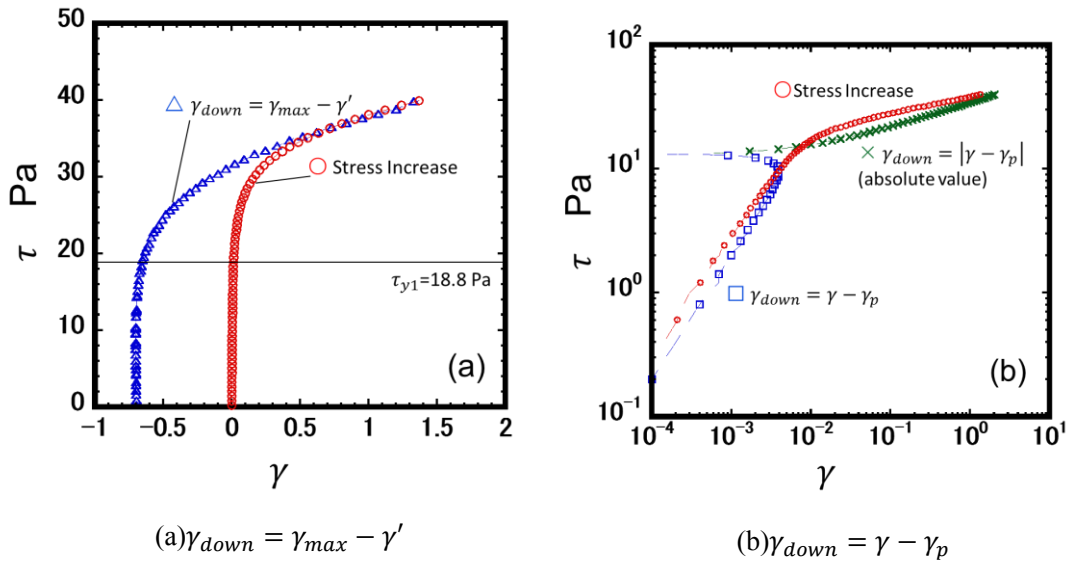


Fig.3.8 Hysteresis loop in Region B of 8 : 8 gel.

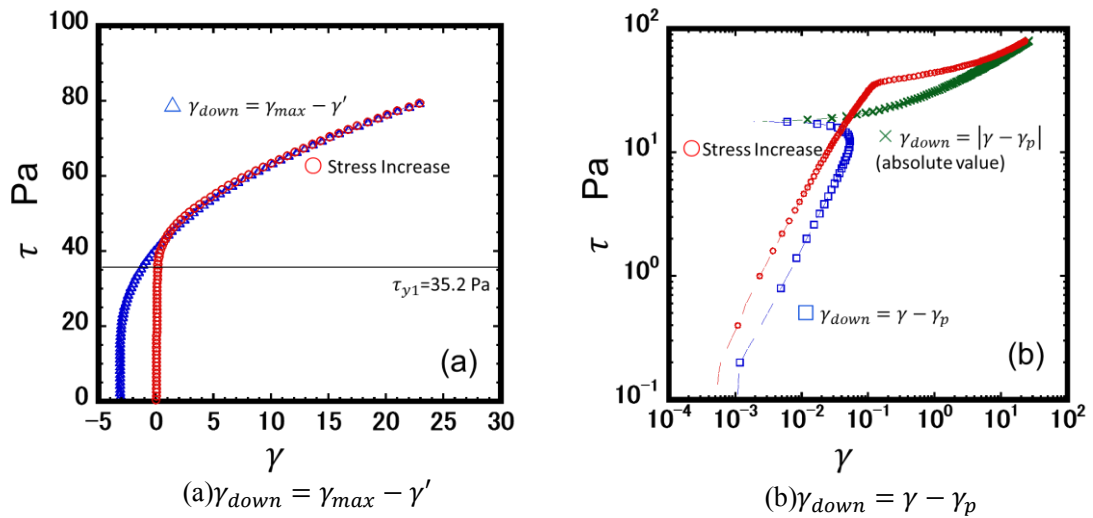


Fig.3.9 Hysteresis loop in Region C of 8 : 8 gel.

第2降伏以上まで応力を印加した結果として、領域D( $\tau_{\max}=200\text{Pa}$ ,  $300\text{Pa}$ )のヒステリシスループ試験の結果をFig.3.10およびFig.3.11にそれぞれ示す。どちらの条件でも応力増加過程において第2降伏挙動が発生するが、それと対応するような不連続な変化は応力減少過程では見られない。また、領域A,B,Cで見られたような応力減少過程におけるひずみの弾性的な回復挙動は不明瞭となる。これは、弾性エネルギーを貯蔵する構造が第2降伏挙動により破壊され、それまでに貯蔵された弾性エネルギーを失ったためであると考えられる。

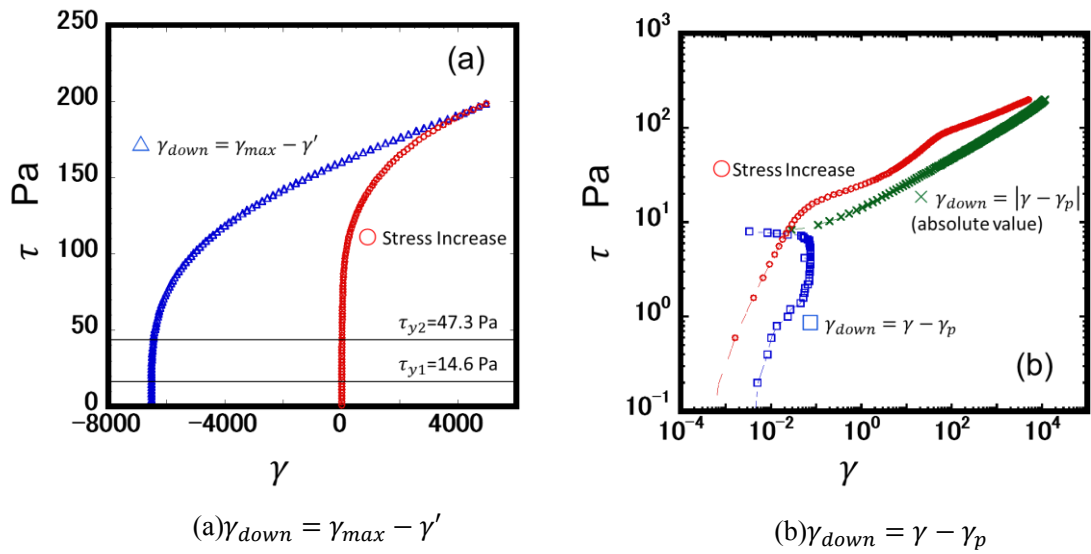


Fig.3.10 Hysteresis loop in Region D of 8 : 8 gel.

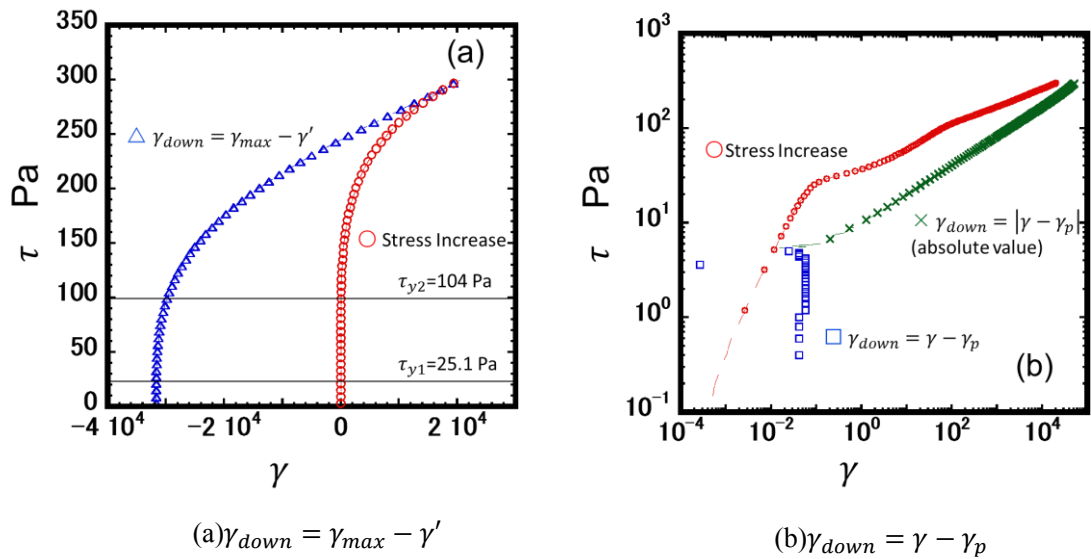


Fig.3.11 Hysteresis loop in the region that significantly exceeded the second yield stress of the 8 : 8gel.

### 3.5. 考察, 議論

はじめに, 第 1 降伏応力以前の領域(領域 A)における粘弾性挙動について考察を行う。ヒステリシスループ試験において, この低応力域で試料は永久ひずみを伴う粘弾性流体的な特性を示す。弾性が支配的であり, その弾性はフック弾性体の挙動に近い。また, 粘性は非ニュートン的な粘性を示す。したがって, 領域 A における変形はゲル構造の線形的な弾性特性が支配的であるが, わずかに生じる永久ひずみは非線形的で複雑な挙動を示すことがわかる。永久ひずみを生じさせる粘性による変形は, ニュートン粘性を示すシリコンオイルの流動だけでなく, 油滴間を繋ぐゲル構造の局所的な破壊によって生じる複雑で非線形的な変形も含むと考えられる。

第 1 降伏挙動は試料が部分的に降伏し薄いせん断層が形成されることで引き起こされると考えられる。壁面近傍の試料のみが部分的に降伏するような現象や, せん断層が形成されプラグフローのような流れ場となる現象が報告されており<sup>23-28)</sup>, ヒステリシスループ試験において第 1 降伏発生直後に応力を減少させた場合(領域 B), 応力減少過程においても第 1 降伏挙動の発生前とほぼ同じ弾性特性を維持する現象がこの部分的な降伏挙動に対応していると考えられる。第 1 降伏点を超えてさらに連続的な流動が生じると(領域 C), せん断層が徐々に厚くなり, 弾性エネルギーを保持する層が減少する。弾性は減少するものの, ひずみの回復は発生する。

第 2 降伏挙動が生じ, それよりも高い応力が印加されると, ひずみの弾性回復挙動は発生しない。これは, 第 1 降伏挙動で生じたせん断層が高いせん断速度で流れることで試料全体に達し, 弾性特性を示す構造が完全に破壊されたためであると考えられる。

### 3.6. 第 3 章 小括

本章では, 粘土コロイド分散系ゲルを対象とし, 応力増加試験およびヒステリシスループ試験を実施することで降伏挙動のメカニズムを検討した。

粘土と PEO が同じ重量濃度からなるコロイドゲルでは, 応力増加試験において 2 回の降伏挙動を示すことがわかった。1 つは油滴を結合するゲルネットワークからなる初期構造が部分的に破壊されせん断層が生じることで発生する第 1 降伏挙動, もうひとつは第 1 降伏後のせん断流動により形成された構造に関連する第 2 降伏挙動である。巨視的な初期構造は, 第 1 降伏応力以下でフック弾性的な弾性特性と非ニュートン的な粘性特性を併せ持つ粘弾性流体的な特性を示す。また, 第 2 降伏応力を超える高いせん断応力が印加されると, 弾性エネルギーを保持する構造が破壊されるため, 応力を除去してもひずみの弾性回復は発生しない。

以上のことから, 第 3 章では応力増加試験により降伏挙動を定量的に評価し, ヒステリシスループ試験から降伏挙動が試料のもつ粘弾性体的特性に及ぼす影響を実験的に明らかにした。

## 第 4 章

---

# 降伏挙動に伴う光学異方性の発現と巨視的構造変化

### 4.1. 緒言

粘土コロイド分散系ゲルは、第 3 章本章では、粘土コロイド分散系ゲルを対象とし、降伏挙動を含む流動挙動とそれに伴う巨視的・微視的な構造変化について報告する。微視的構造とは油滴間を結合するミクロ的なゲル構造を示し、巨視的構造とはそれらが塊となった数～数百ミクロン程度のクラスターを想定している。第 2 節ではレオ・オプティック測定により降伏挙動発生に伴う微視的構造変化を評価する。続く第 3 節では、一定せん断速度で流動中の試料を光学顕微鏡により観察し、さらに速度解析を実施し巨視的構造変化を評価する。第 4 節ではデジタルカメラを用いて応力増加試験中の試料の流れ場全体を可視化する外観観察を行い、輪郭線の変化から第 1 節、第 2 節で述べる微視的・巨視的構造が流れ場に及ぼす影響を明らかとする。最後に、第 5 節を本章の小括として結ぶ。

### 4.2. レオ・オプティック測定による微視的構造変化の評価

粘土コロイド分散系ゲルは、第 3 章の Table3.1 で示したように粘度と PEO の濃度により第 2 降伏挙動が発生する試料としない試料に分類される。各試料の静置状態での光学顕微鏡写真では構造的な特徴が観察できるが、降伏挙動との関連性は明らかとなっていない。そこで、特視的な異方性や配向状態の時間的変化を感知する方法として流動複屈折の評価を行う。流動複屈折には $\mu\text{m}$  オーダーの構造に起因する形状効果と分子構造に起因する固有効果がある。計測された複屈折の数値からはどちらの効果が発現したものか判断することは難しいが、後述する高速度顕微鏡観察や流れ場全体の画像より形状効果を誘起するような構造形成は観察されなかったことから、ここで示す結果はゲルの伸縮、配

向に起因する固有効果が主として観察されたと考える。レオ・オブティック計測には、主に通常分散 6 : 12 ゲル, 6 : 6 ゲル, 8 : 8 ゲルの 3 つの試料を用いた。これは、高分散試料に比べ通常分散試料では顕微鏡写真でみられた試料の配合割合の特性がより明確であるためである。

Fig.4.1 および Fig.4.2 に 6 : 6 ゲル, 8 : 8 ゲルの応力増加試験中のひずみ $\gamma$ と複屈折  $\Delta n'$ の時間的変化を示す。これらの結果に関しては第 3 章で示した応力ひずみ線図と同様の方法から領域を 4 つに分け結果を整理している。どちらの試料においても第 1 降伏が発生した瞬間に複屈折が急低下する。これらの試料は 6:12 ゲルに比べて静置状態でその形状を保持できる程度に固い。たとえばボトルに入れた状態で静置しその後にボトルを倒しても流動せずに形を維持する程度に結合力が強い。このため第 1 降伏応力は 6:12 ゲルよりもかなり高い値となる(Table3.1 参照)。第 1 降伏挙動は試料全体の平均的な変形からせん断層の形成による局所的な大変形に至る過程と考えられる。したがってせん断層が形成されて突然大変形のひずみが発生しレオメータの動きが追いつかない一瞬の応力の緩和が複屈折の現象として測定されたと推測される。その後、領域 B, C において複屈折が増加し第 2 降伏発生時に再び低い値となる。8 : 8 ゲルでは領域 B から C の間で複屈折が大きく増加し極大値を経た後に低下する現象も見られた。Fig.4.3 に高分散試料のレオ・オブティック測定の一例として H8 : 8 ゲルの応力増加試験中の複屈折の時間的変化を示す。高分散試料でも通常分散試料である 8 : 8 ゲルとほぼ同じ傾向を示すことがわかる。8 : 8 ゲルは 6 : 6 ゲルよりもヘクトライトと PEO の重量濃度が多く、形成されるゲル量が多い。これにより油滴はより強固に結びつき、Table3.1 に示したように降伏応力が増加する。複屈折は流動によるゲルの配向に起因するが濃度が変わってもゲルの光弾性係数はあまり変化しないと考えられる。すなわち、Fig.4.2 で測定された領域 C の複屈折の大きな値は第 1 降伏発生におけるせん断層の形成により局所的に高いせん断速度が発生していることを意味する。Fig.4.3 に示す高分散化した H8:8 では油滴径が小さく、かつ均一分散化することで Table3.1 に示すように降伏応力は大きく低下する。これにより第 1 降伏後のせん断層の挙動はゲルの伸張、配向の影響が強くなり複屈折が極端に大きくなったと考えている。また、H8 : 8 ゲルでは第 1 降伏直後の領域 B とその後の領域 C で明確に複屈折挙動に違いがあることがわかる。領域 B はせん断層の発生、領域 C はせん断層の拡大と流れ場の発達過程で第 2 降伏に係る構造がゲルの伸張により誘起される。これに対して領域 D ではいずれの試料でもほぼ同等の複屈折が計測された。領域 D では厚さ方向にわたって均一なクエット流れになり、攪拌効果により局所的なゲルの大変形が発生しなくなると考える。第 1 降伏が発生する前、油滴はゲルにより拘束され大きな配置の変更が発生しないが、第 1 降伏後はせん断層で流動が生じる。ここでは油滴は相対位置が大きく変化するため油滴間のゲルの変形量も大きくなる。複屈折の大きさの増加はこのためと考えられる。一方、せん断速度がさらに増加するとせん断層の厚みが増加するとともに第 2 降伏現象を誘起する新しい構造の構築が始まる。これによりゲルの変形量は再び拘束される。領域 D では



せん断応力の増加に伴い複屈折は滑らかに増加し、流動停止と同時に急低下する。このときの複屈折の挙動は高分子流体とよく似ている。これより、第2降伏発生以後は油滴を結びつけていた大きな構造は消失し、少数の油滴がゲルで結びついた程度の規模になっていると予想される。

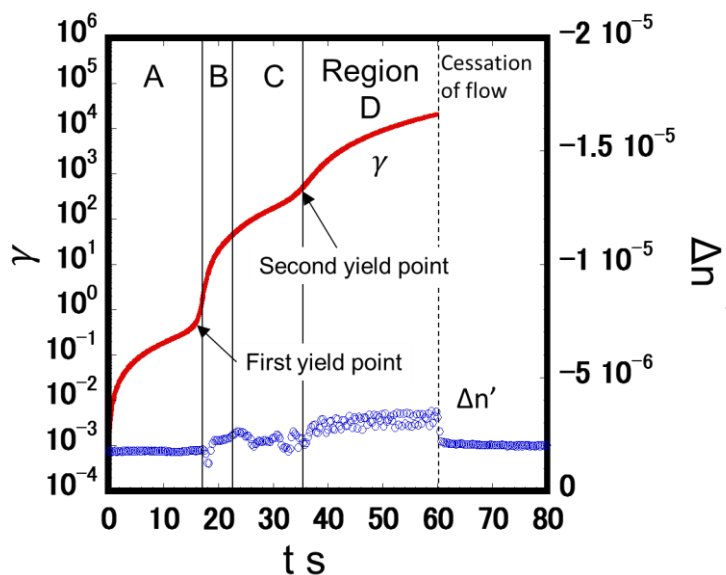


Fig.4.1 Rheo-Optic measurement flow chart of 6 : 6 gel.

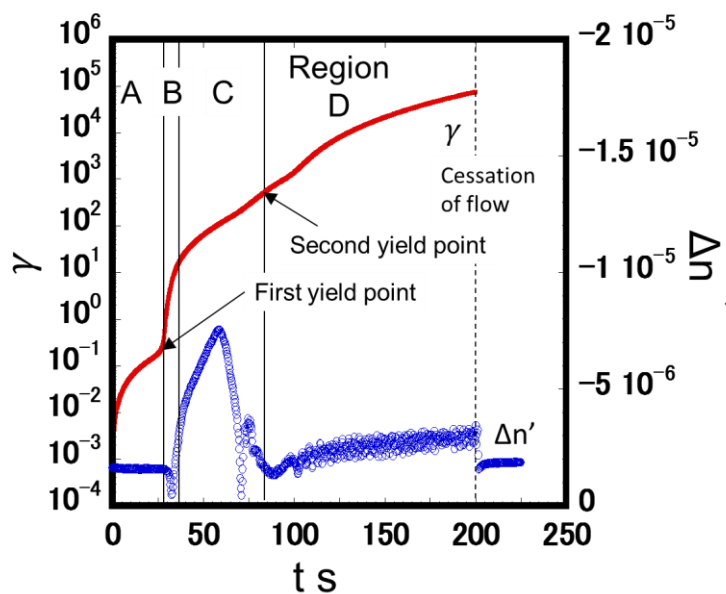


Fig.4.2 Rheo-Optic measurement flow chart of 8 : 8 gel.

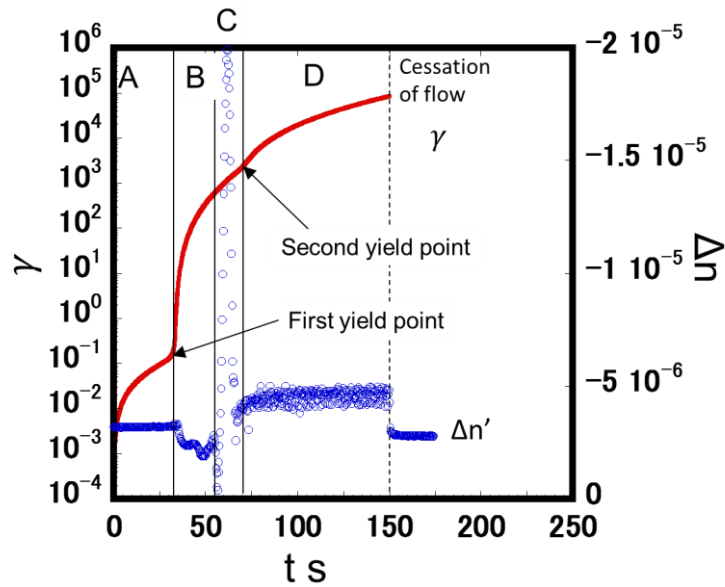


Fig.4.3 Rheo-Optic measurement flow chart of H8 : 8 gel.

6 : 12 ゲルにおける応力増加試験中のひずみ $\gamma$ と複屈折値 $\Delta n'$ の時間的变化を Fig.4.4 に示す. 6 : 12 ゲルでは第1降伏発生まで複屈折値 $\Delta n'$ は増加し, 降伏後は変動しながらもほぼ一定の値を示す. この挙動は6 : 6 ゲルや8 : 8 ゲルの第2降伏後である領域Dの挙動に近い. このことから, 6 : 12 ゲルでは第2降伏挙動は発生しないが, 領域Dに相当する流動複屈折を伴う構造を形成することが分かる. また, この試料の複屈折はせん断応力の増加に対して一定値を保ち, 6 : 6 ゲルや8 : 8 ゲルの結果とは異なる. これは6 : 6 ゲルや8 : 8 ゲルでは流動複屈折を伴う構造が流路厚さ方向にわたり全体に形成され均一な高分子流体に近い挙動となっているのに対し, 6 : 12 ゲルでは厚さ方向に不均一な状態, たとえばシアバンドが形成されある層で複屈折を伴う構造が形成されていると考える. このため光学的には領域Dと同じ挙動が観察されるが, 第2降伏に相当する力学的特性が発現しない. 流動停止後の複屈折減少過程は緩やかに進行することから架橋構造の弾性的な緩和ではなく, サブミクロンサイズの油滴を結びつけるゲルなどの微視的構造とそれらが結合したクラスターとして振る舞う巨視的構造のいずれもが強いせん断により破壊され, 流動停止中に再構築する. この双方の構造の再構築に関係するものとする.

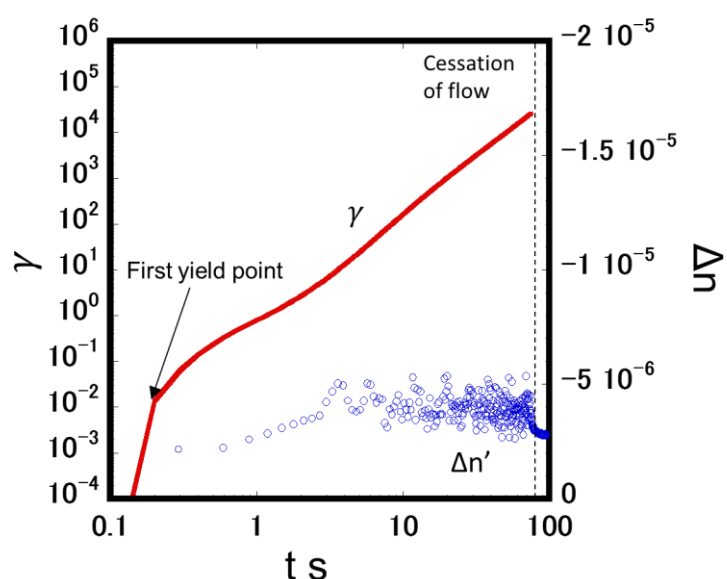


Fig.4.4 Rheo-Optic measurement flow chart of 6 : 12 gel.

### 4.3. 顕微鏡観察による巨視的構造変化と速度解析

レオ・オプティック測定の結果より、第1、第2降伏の発生前後において、ゲルを構成する油滴の結合状態が変化し、マクロ的な構造が変化することが見いだされた。そこで、次に光学顕微鏡により流動中の油滴の運動を直接観察することを試みる。

2.6節に示した実験装置により、高分散試料であるH8:4ゲルを観察位置においてせん断速度が $1\text{ s}^{-1}$ となるよう設定したステップせん断流動を発生させ、静止側のガラス面近傍の液滴挙動を観察した。流路隙間が $0.1\text{ mm}$ であることから、下部ガラス板の観察位置での移動速度は $0.1\text{ mm/s}$ となる。Fig.4.5は撮影された動画から所定の時刻における画像を切り出したものである。流動開始後1秒および2秒経過後の2枚の写真と比較し、どちらの写真にも写っている特定の1粒の液滴が1秒間で移動した距離を計測した。流動開始後1秒から2秒の時間帯において液滴は $0.10\text{ mm}$ 移動する。一方、流動開始後5秒から6秒の1秒間では粒子は $0.01\text{ mm}$ しか移動しない。せん断速度が一定であるにもかかわらず、静止側のガラス面近傍の液滴の移動速度は時間とともに変化することがわかった。

そこで、液滴の移動速度をさらに定量的に評価するため、この動画の液滴をトレーサー粒子と見なし、PTV解析して各液滴の速度ベクトルを求めた。そして各フレーム間で求めた速度の空間的分布をもとにある時刻の平均流速を算出した。顕微鏡のピント位置は静止している上部ガラス板近傍に合わせてあるが、実際にはガラス面近傍だけではなくもう少し下の層に存在する粒子も可視化されており、PTV解析でもそれらの速度が含まれている。算出された平均流速 $V\text{ mm/s}$ の時間に対する変化をFig.4.6に示す。流動開始から1.5秒くらいまでは静止壁面側近傍の液滴が下面の回転壁面に近い速度で移動

している。これは静止円板のごく近傍にせん断層が形成され、それよりも下部の試料は下部円板とほぼ同じ速度で固まりとして回転していることを示す。1.5秒を過ぎると急激に速度は低下し4秒後にはほぼゼロに近づく。これはせん断層が拡大し次第にクエット流れに近づいていることを表している。最終的には静止している上部円板近傍では粒子速度はゼロに近くなる。このように、せん断層の発生と流動時間の経過によるせん断層の厚さの増加、速度分布の発達の様子を定量的に求めることができた。また、減速が開始するひずみはおおよそ $\gamma=3$ であり、これは応力ひずみ線図における領域Cに相当する。このことから、領域Cにおいて液滴の移動速度が劇的に減速する領域が局所的に存在することが予想される。

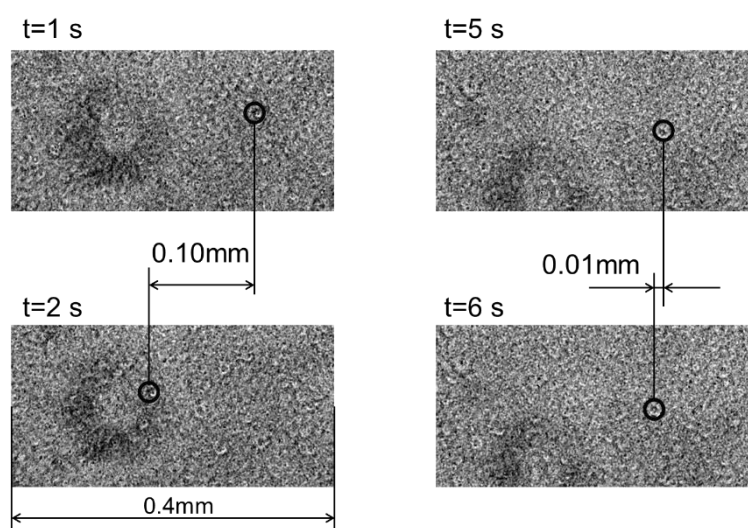


Fig.4.5 The photomicrograph of the sample under the step shear ( $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ ).

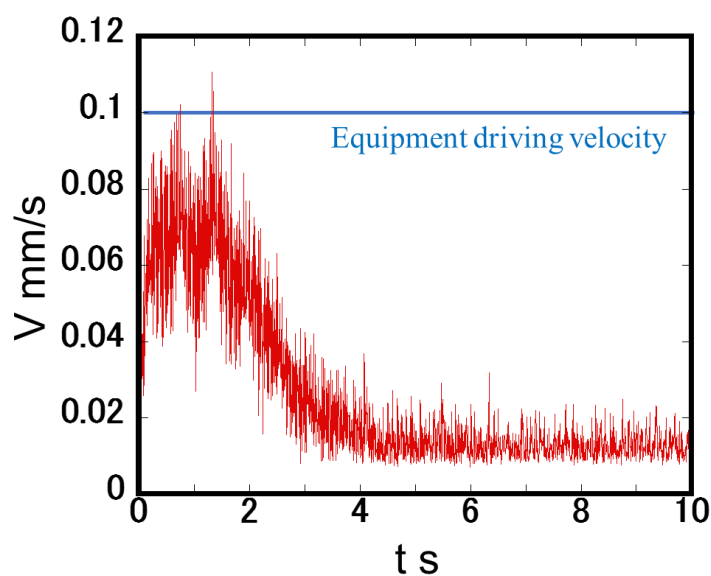


Fig.4.6 The moving speed that calculated by the PTV analysis.

#### 4.4. 応力増加試験中の外観観察と輪郭線の変化

液滴の動きを観察することで、平行円板間の隙間方向においてせん断層の形成や栓流のような固まりでの流動、そして時間経過による液滴を結ぶ拘束力が低下して流動的挙動、すなわち液滴が自由に移動できる状態に変化する様子が観察できた。ここから、液滴がゲルにより結合されたマクロ的な構造は流動によって破壊されること、その現象が局所的に発生することが示唆された。そこで、今度はゲルで結合された液滴のマクロ的な構造が流路半径方向にわたって局所的に発生する可能性を考え、流れ場全体を一望する可視化を行い、流路内の試料の輪郭、すなわち気液界面の形状を調べる。

Fig.4.7 に 8 : 16 ゲルに対して実施した応力増加試験より得られた応力ひずみ線図と外観観察で得られた動画から任意の時点を切り出した写真を示す。第 2 降伏現象を発生しない 8 : 16 ゲルでは応力増加試験中の試料の輪郭線の形状は、測定開始前の状態である円形を保ちつづける。

一方、第 2 降伏現象が発生する 8 : 8 ゲルの応力ひずみ線図と外観観察の結果を Fig.4.8 に示す。測定開始前、輪郭線の形状は Fig.4.8 の一番上の写真からわかるように 8 : 16 ゲルと同じく円形である。しかし、応力が第 2 降伏点に到達すると、Fig.4.8 の写真 1 で示すように試料の輪郭線の形状が歪みはじめ、やがて写真 2 で示すように大きく変形する。第 2 降伏点の後、変形した輪郭線は写真 3 の歪んだ状態から写真 4 のように円形へと戻っていく。Fig.4.8 の写真 2 からわかるように試料の輪郭線が円形から歪む理由は輪郭線近くの試料が同じ半径の円周上で均一ではなく、局所的に粘度が増加する場合に発生する。数ミリ程度の直径を持つ微小領域が急に増粘することで同心状の低粘度の流体はそれを避けるように流動し、輪郭線をゆがませる。この局所的な増粘領域は第 2 降伏を誘起する構造と直接的な関係があると考えている。第 2 降伏が発生後も局所的な増粘領域の形成は続くが、写真 4 で示す高せん断応力域に達すると局所的な増粘領域は発生しなくなる。短時間で試料外周形状の大きなゆがみが解消し円周状に変化することから、試料の外周部から中心方向へと向かう締め付け力が作用していることがわかる。このような中心方向へと向かう強い締め付け力は法線応力効果によって発生する「たが力」と考えられ、試料にはずり弾性が発生していることを示している。つまり、第 2 降伏以後の高せん断応力域においてはずり弾性による第 1 法線応力差が発生していることが示された。これは 4.1 節で示したレオ・オプティック測定において領域 D で高分子流体とよく似た流動複屈折が発生したと合致する。

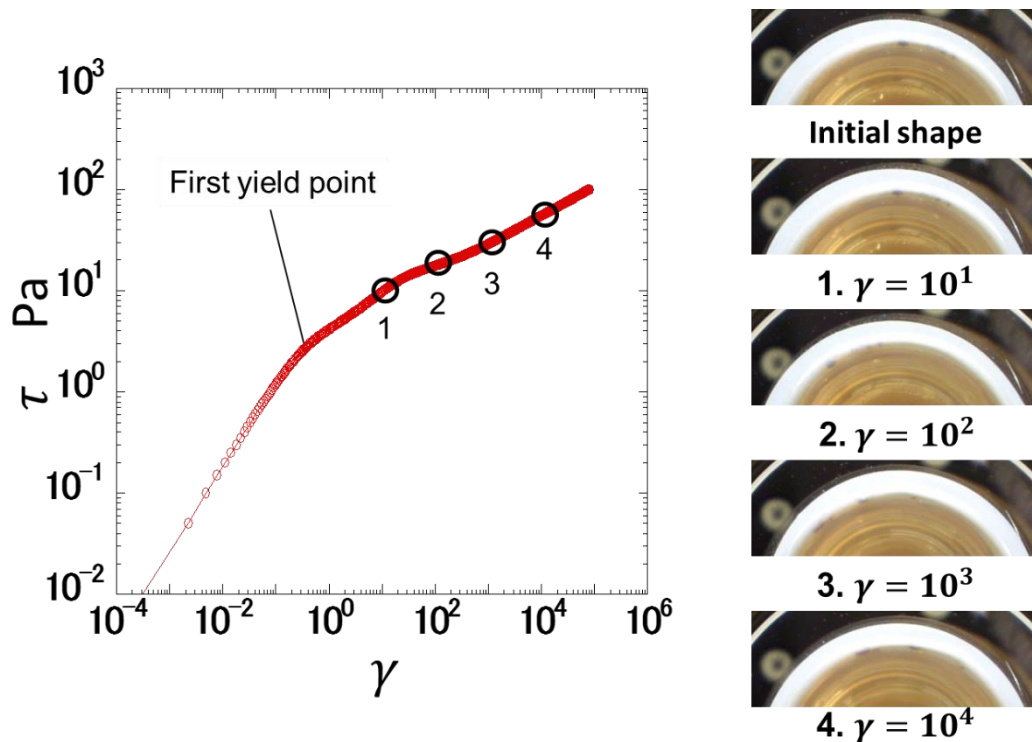


Fig.4.7 The Stress-Strain curve and transformation of the contour line of the sample under the shear ramp test (only the first yield behavior).

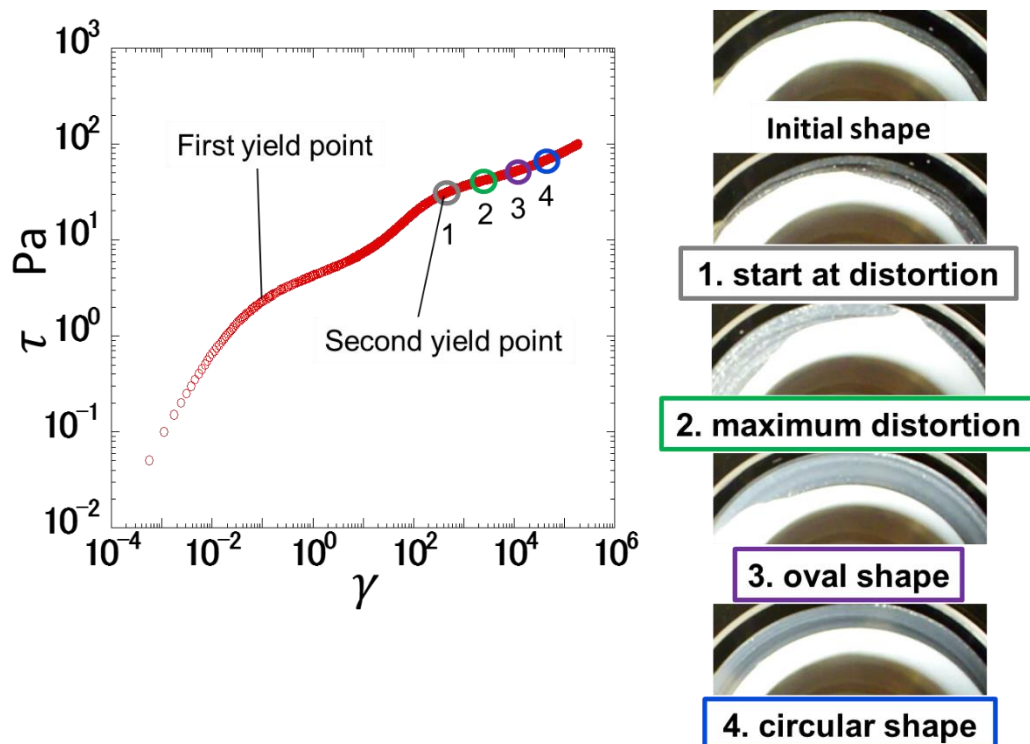


Fig.4.8 The Stress-Strain curve and transformation of the contour line of the sample under the shear ramp test.

このような輪郭線の変形と関係するレオロジー特性を明らかとするため、以下の手順で動的粘弾性試験を実施した。(1)全ての試験における初期状態を一定に保つため、初期流動として  $50 \text{ s}^{-1}$  のステップせん断流動を 60 秒間与える。(2)せん断応力をゼロから一定の応力増加率を保持して増加させる応力増加試験を行う。(3)所定の最大応力に達したところで流動を停止し、そのまま連続してひずみ  $\gamma=0.1$ 、角周波数  $\omega=0.1\sim 100 \text{ rad/s}$  で動的粘弾性試験を行う。ここで、流動を停止する最大印加応力は 0, 5, 20, 100 Pa の 4 通りで、これらの応力はそれぞれ領域 A,B,C,D に相当する。この試験より得られた各領域まで流動させた 8 : 8 ゲルにおける損失正接  $\tan \delta$  を Fig.4.9 に示す。損失正接  $\tan \delta$  は貯蔵弾性率  $G'$  と損失弾性率  $G''$  より、 $\tan \delta = G''/G'$  から求められる。高角周波数側はどの領域も同様の結果を示しているが、低角周波数側に注目すると領域 A, B, C では損失正接の値が 1 を上回り粘性が支配的な性質を示すのに対し、領域 D のみ 1 を下回り弾性が支配的な性質を示すことがわかる。すなわち、外観観察でみられた変形した外形線が再び円形に戻る挙動から予測されたように、領域 D に達すると試料はそれまでよりも強い弾性を発現することがレオロジー測定からも明らかとなった。流動複屈折測定の結果と合わせて、この弾性力は高分子と同様な絡み合い系により発生すると予想され、領域 D では油滴がゲルにより鎖状に連なる構造となっていることが予想できる。第 2 降伏後に弾性が支配的となることや、第 2 降伏付近で試料の外形線が大きく歪むなどの挙動は試料の組成ではなく、降伏挙動の発生に関わる構造による影響だと予想できるため、配合割合や通常分散・高分散に関わらず第 2 降伏挙動が発生する試料では同様の傾向がみられると考えられる。第 1 降伏発生前である領域 A では、応力増加試験および流動複屈折測定の結果から弾性が支配的である。この動的粘弾性測定では測定時間短縮のため印加するひずみを大きくしており、これにより測定中に降伏が発生し粘性が支配的になったと考えられる。すなわち、領域 A における結果は不正確であり考察の対象とはならない。

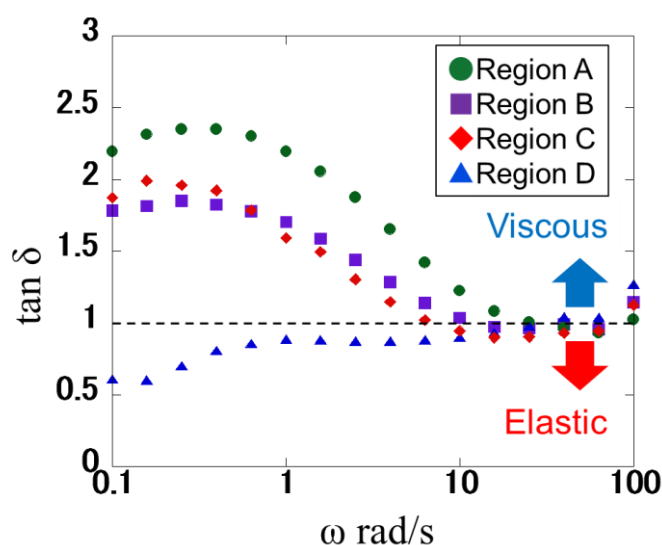


Fig.4.9 Results of a dynamic viscoelastic test for each region.



#### 4.5. 第4章 小括

本章では、粘土コロイド分散系ゲルを対象とし、降伏特性の発生メカニズムを含む流動挙動に関して、油滴が結びついたマクロ的構造と降伏挙動の関係について注目し、流動複屈折測定、外観観察および顕微鏡観察により降伏によるマクロ構造の変化を実験的に検討した。

コロイドゲルは静置時には油滴がゲルにより結合し互いの位置関係を保つようなマクロ的な構造を形成する。第1降伏挙動では流路幅方向においてせん断層が発生し、流動とともにせん断層が厚くなり最終的には油滴がバラバラに流動する状態に達する。さらにせん断応力・せん断速度が増加すると第2降伏前後の流れにおいてはそれまでとは異なり高分子的な流動複屈折が発生した。このとき、平行円板間の試料の外周付近では、周方向にわたって均一ではなく局所的な増粘領域が形成され輪郭線に大きなゆがみが発生する。さらにせん断応力を増加させるとやがて輪郭線は円形に戻ることから高応力域では円板の中心方向へと向かう力、つまり「たが力」の発生が確認された。たが力は弾性による法線応力効果に起因するため、この状態においてゲルには絡み合いによる弾性力が作用していることが明らかとなった。この状態の試料に対して動的粘弾性試験を行ったところ損失正接 $\tan \delta$ が1以下で弾性力が支配的な状態であることがわかった。流動複屈折、輪郭線の挙動、動的粘弾性の結果のいずれもが領域Dにおける弾性力の発生を示しており、第2降伏を誘起する構造が高分子に似た絡み合いを形成するものであると予想される。

以上のことから、第4章ではレオ・オプティック測定、光学顕微鏡観察および外観観察により降伏挙動に伴う微視的・巨視的構造の変化を明らかにした。



## 第 5 章

---

# 降伏挙動が応力緩和特性に及ぼす影響

### 5.1. 緒言

本章では、 $\alpha$ ゲルを対象とし、降伏挙動を含む流動挙動とそれに伴う応力緩和挙動および再構造化のメカニズムについて報告する。本章では実験結果を整理する上で Maxwell モデルによる近似など数値的な解析を要するため、比較的再現性が高い  $\alpha$ ゲルを用いた。第 2 節では応力増加試験によって得られた応力ひずみ線図から  $\alpha$ ゲルの降伏特性を評価する。第 3 節では試料をフローセルに充填後にプレシアを印加してから十分に静置時間をおいた後に実施した応力増加試験の応力ひずみ曲線を基準特性として、静置時間の長さを変えたときに得られる応力ひずみ曲線との差をもとに再構造化による力学的特性の回復過程を明らかにする。第 3 節では応力増加試験後の応力緩和挙動を測定し、3 モード Maxwell モデルにより近似して応力ひずみ線図の各領域と応力緩和過程の関係を定量的に考察する。最後に、第 4 節を本章の小括として結ぶ。

### 5.2. $\alpha$ ゲルの降伏特性

降伏挙動を評価するため、せん断応力をゼロから任意の値まで一定の割合で徐々に増加させる応力増加試験を実施した。応力増加率  $a=0.5$  Pa/s とし、せん断応力  $\tau$  をゼロから最大印加応力  $\tau_{\max}=100$  Pa まで増加させた結果を Fig.5.1 に示す。  $\tau \doteq 4.6$  Pa で第 1 降伏挙動が発生し、 $\tau \doteq 7.2$  Pa で曲線の傾きの値が増加し、 $\tau \doteq 34$  Pa で第 2 降伏挙動が発生している。  $\alpha$ ゲルでは応力ひずみ線図を 5 つに領域分けした。流動開始から第 1 降伏点までを領域 A、グラフの傾きが増加するまでを領域 B、第 2 降伏点

までを領域 C, そして第 2 降伏点以降を領域 D, 第 2 降伏点以降グラフの傾きが増加する領域を領域 E とする.

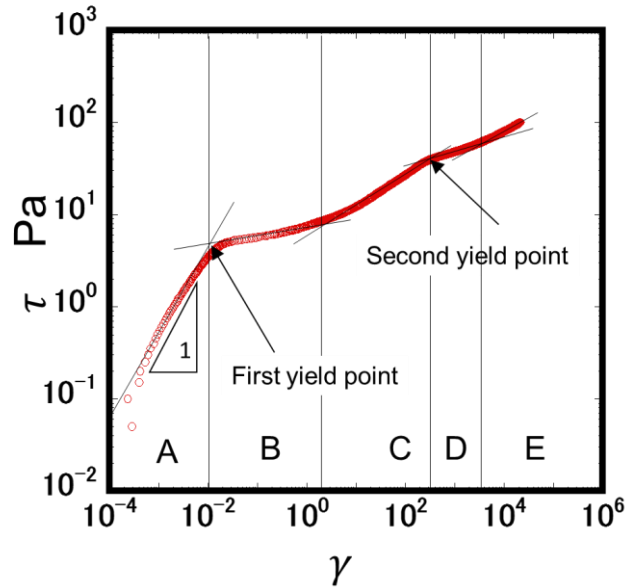


Fig.5.1. Stress-Strain curve of *a*-gel.

### 5.3. 再構造化の評価

流路内に挿入した試料を取り替えずに応力増加試験を繰り返し実施する場合, 降伏挙動が発生した試験の後であっても次の試験の前に所定の時間にわたり静置することで降伏強度が回復し, 直近の試験と同じ条件で測定を行えば同じ応力ひずみ線図を示すようになる. これは乳化粒子がゲルにより結合して形成される構造は降伏挙動や流動により破壊され流動的となるが, 静置することでふたたび結合して巨視的な構造を再構築することを意味する. そこで, 応力増加試験を所定の静置時間を挟んで連続して3回行い, 得られた3回分の応力ひずみ線図を比較することで静置時間と構造回復の程度について検討する. 応力増加試験の条件はせん断応力  $\tau$  をゼロから最大印加応力  $\tau_{\max}=100 \text{ Pa}$  までとし, 応力増加率  $a$  を一定値  $0.5 \text{ Pa/s}$  とした. 試験はプレシアとなる応力増加試験を実施後に 20 分間の静置時間をとり, 引き続き 3 回の応力増加試験を所定の静置時間を伴って実施する. これを 1 セットの試験として, 静置時間を変えた実験を行う. プレシアを含めると 1 セットの試験において 4 回の応力増加試験を実施することになる. 各セットにおいてプレシアと 20 分間の静置時間については初期状態を統一するために共通としている. Fig.5.2 は試験間の静置時間が 1 分の結果である. 1 回目の第 1 降伏応力が  $\tau \approx 4.8 \text{ Pa}$  であるのに対し, 2 回目および 3 回目の第 1 降伏応力は  $\tau \approx 3.0 \text{ Pa}$  と低下している. このことから, 1 分では降伏挙動を誘起する構造は十分には回復できていないと考えられる. また, 2 回目と 3 回目の結果がよく一致することから構造回復挙動は静置時間を関数として再現よく観察できることがわかる. 一方,

第2降伏手前である領域C以降は3回の結果がよく一致している。これより、第2降伏を誘起する構造は静置中に構築される構造とは異なり所定のせん断流動により形成されるものと推測できる。Fig.5.3は試験間の静置時間が20分の結果である。1回目と2回目および3回目の第1降伏応力に差がみられず同じ値を示すことから降伏挙動を示す構造は十分に回復している。

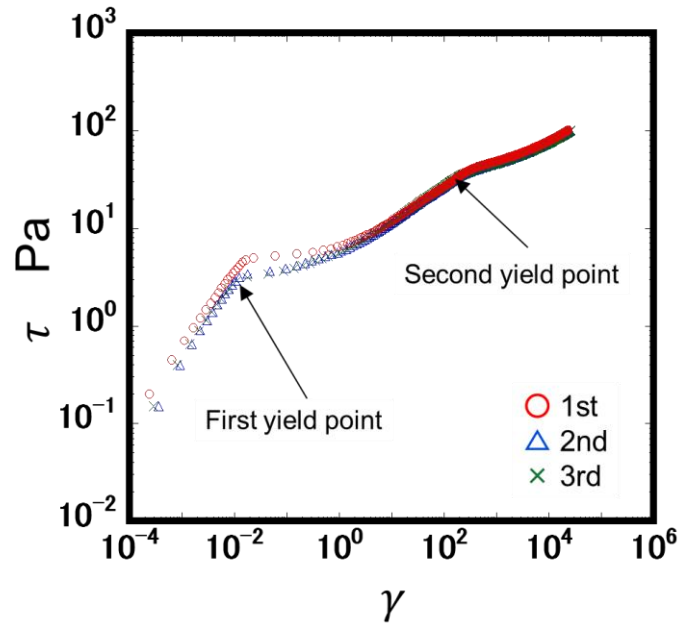


Fig.5.2. Restructuring behavior in repeated measurements (static time =1 min).

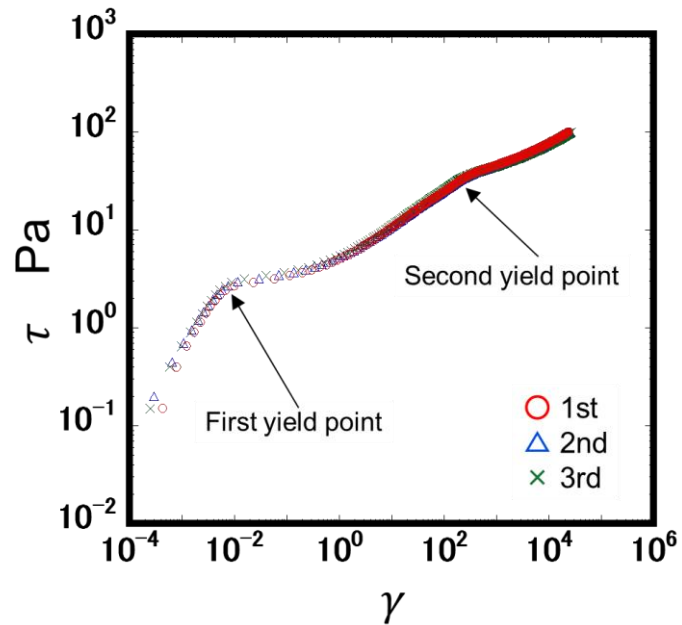


Fig.5.2. Restructuring behavior in repeated measurements (static time =20 min).

静置時間と再構造化の程度を第 1 降伏応力の比較から定量的に検討する. 1 回目の試験で得られた第 1 降伏応力  $\tau_{y\_1st}$  と 2 回目, 3 回目の試験における降伏応力  $\tau_{y\_2nd}$ ,  $\tau_{y\_3rd}$  差をそれぞれ  $\tau_{y\_dev1}$  および  $\tau_{y\_dev2}$  とし, 以下の式で定義する.

$$\tau_{y\_dev1} = \tau_{y\_2nd} - \tau_{y\_1st} \quad (5.1)$$

$$\tau_{y\_dev2} = \tau_{y\_3rd} - \tau_{y\_1st} \quad (5.2)$$

$\tau_{y\_dev1}$ ,  $\tau_{y\_dev2}$  が負の値の場合, 1 回目の構造まで回復していないことを示し, 正の値ならば 1 回目よりも構造の降伏強度が向上したことを示す. Fig.5.4 に  $\tau_{y\_dev1}$  および  $\tau_{y\_dev2}$  と静置時間  $t_{int}$  の関係を示す.  $t_{int}$  が 10 分未満ではこれらは負の値を示し, 1 回目の降伏強度まで回復していない. 静置時間を長くするに伴い  $\tau_{y\_dev1}$ ,  $\tau_{y\_dev2}$  は急速にゼロに近づき 10 分で 1 回目とほぼ同等か少し高い値まで回復する. それ以上の静置時間では緩やかに降伏強度が高くなっていく. また,  $\tau_{y\_dev1}$  と  $\tau_{y\_dev2}$  を比較すると静置時間が 10 分未満では  $\tau_{y\_dev2}$  が低い値を示し, 10 分以上の場合は高い値を示す. すなわち, 応力増加試験の回数を重ねるにつれて第 1 降伏を誘起する巨視的な構造が流動により壊れやすくなり, 静置により再構築しやすくなるのがわかる.

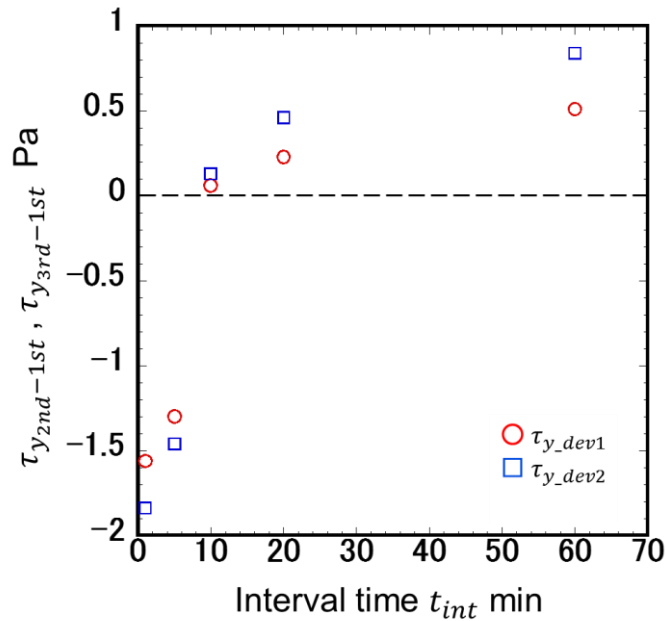


Fig.5.4 Deviation of the first yield stress at each interval time.

#### 5.4. 応力緩和特性

応力増加試験の応力ひずみ線図から得られた各領域における構造の状態を知るために, それぞれの領域において流動を急停止し, 応力緩和挙動を観察して構造の状態を検討する.

Fig.5.5 に領域 B の範囲である  $\tau_{max}=4 \text{ Pa}$  まで応力を印加したときの応力ひずみ線図および応力増加試験停止後の応力緩和挙動の時間変化を示す. Fig.5.5(a)の応力ひずみ線図から, この実験条件では第 1 降伏が発生したあとは一定の傾きを示しており, まだ領域 C には達していない. 応力緩和挙動における 0 秒は応力増加試験を停止しせん断速度を  $0 \text{ s}^{-1}$  とした時刻で定義される. Fig.5.5 (b)のグラフは横軸が対数標記されているため 0 sの値が示されていないが, 0 秒でのせん断応力  $\tau$  は 2.4 節の式(2.2)に示したように流動停止時の値,  $\tau_{max}=4 \text{ Pa}$  である. Fig.5.5(b)において流動停止後の応力は停止直後にいったん低下し, 0.2~2 秒ではほぼ一定値を示し, その後徐々に低下する. 単一緩和の粘弾性モデルではこの挙動を評価できないため, 2.4 節の Fig.2.4 および式(2.1)で示した 3 モードのマクスウェルモデルでフィッティングして検討する. Fig.5.5(b)にフィッティングにより得られた 3 モード・マクスウェルモデルの結果を重ねて示した. 実験値とモデルの結果はよく一致する. このとき, 各要素に作用する初期応力と緩和時間はそれぞれ  $\tau_{M1}=1.62 \text{ Pa}$ ,  $\tau_{M2}=1.04 \text{ Pa}$ ,  $\tau_{M3}=1.34 \text{ Pa}$ ,  $\lambda_{M1}=0.12 \text{ s}$ ,  $\lambda_{M2}=13.0 \text{ s}$ ,  $\lambda_{M3}=2063 \text{ s}$  であった. 0.12 秒の短時間緩和時間を示す第 1 要素は粘性流動による応力緩和であり, 33 分程度の長時間緩和を示す第 3 要素は再構造化に要する時間と近く, 巨視的な構造の形成に関係すると考える.

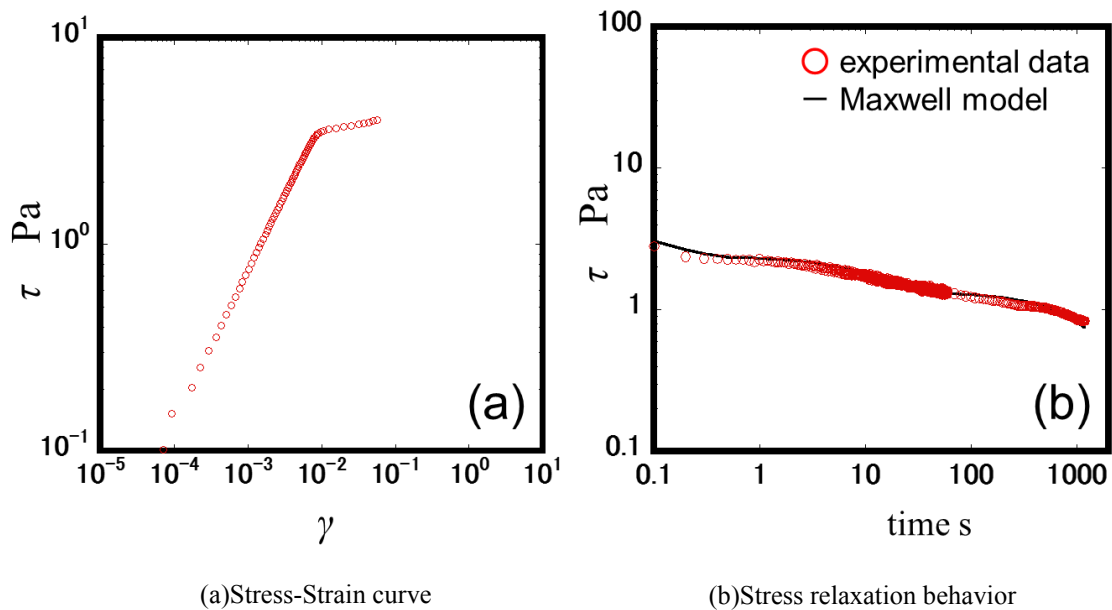


Fig.5.5 Applied stress-ramp test to Region B and stress relaxation behavior after cessation.

Fig.5.6 に領域 C の範囲である  $\tau_{max} =20 \text{ Pa}$  まで応力を印加したときの応力ひずみ線図および応力増加試験停止後の応力緩和挙動の時間変化を示す. この実験条件では Fig.5.6(a)の応力ひずみ線図からわかるように第 1 降伏から第 2 降伏に向けて傾きの増加が発生している状態で応力の印加を停止した. 応力緩和挙動は緩和開始から 1 秒程度までは応力が低下し, いったん応力が増加した後に再び低

下する. Fig.5.6(b)で 3 モード・マクスウェルモデルでフィッティングを行った結果を重ねて示しているが, Fig.5.5(b)と同様に実験結果を比較的良好に表すことができている. このとき, 各要素の示す応力と緩和時間はそれぞれ $\tau_{M1}=19$  Pa,  $\tau_{M2}=-0.35$  Pa,  $\tau_{M3}=1.35$  Pa,  $\lambda_{M1}=0.05$  s,  $\lambda_{M2}=8.0$  s,  $\lambda_{M3}=960$  sとなる. 応力緩和曲線が単調減少ではなく極大値を有することから負の応力を持つ要素の存在は予想されるが, このモデルでは第 2 要素がこれに相当する. 第 2 要素は流動停止から 8 秒程度まで応力の低下に対抗する応力を発生している. 領域 C 以上の領域においてその寄与が見られることから, 第 2 要素は第 2 降伏に関係する構造の特性を表すと予想される.

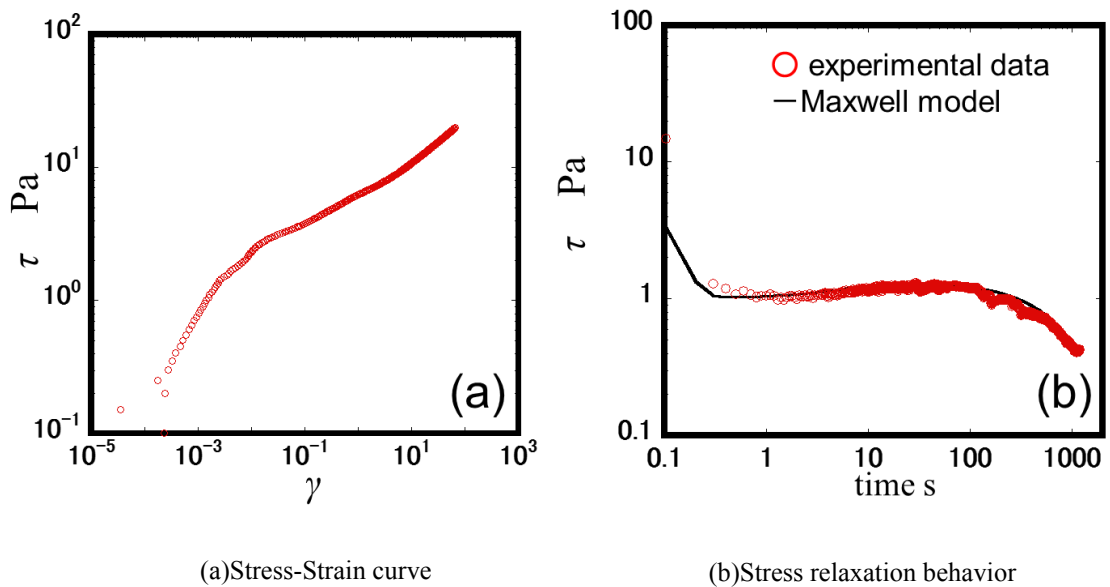


Fig.5.6 Applied stress-ramp test to Region C and stress relaxation behavior after cessation.

Fig.5.7 に領域 D の範囲である  $\tau_{max} = 40$  Pa まで応力を印加したときの応力ひずみ線図および応力増加試験停止後の応力緩和挙動の時間変化を示す. この実験条件では第 2 降伏が発生し応力ひずみ線図の傾きが増加する前に応力の印加を停止している. 応力緩和挙動は, Fig.5.6 で示した領域 C の結果と同様に挙動を示す. 3 モード・マクスウェルモデルのフィッティング結果はこの領域でも実験値とよく一致する. このとき, 各要素の示す応力と緩和時間はそれぞれ $\tau_{M1}=39.4$  Pa,  $\tau_{M2}=-0.5$  Pa,  $\tau_{M3}=1.1$  Pa,  $\lambda_{M1}=0.12$ s,  $\lambda_{M2}=70$  s,  $\lambda_{M3}=1400$  sとなる. 領域 C の結果と比べ応力と緩和時間の値に若干の差はあるが, 短時間の緩和時間や負の応力を持つ要素を有することから第 2 降伏が発生しても第 2 降伏を誘起する構造の影響が強く存在することがわかる.

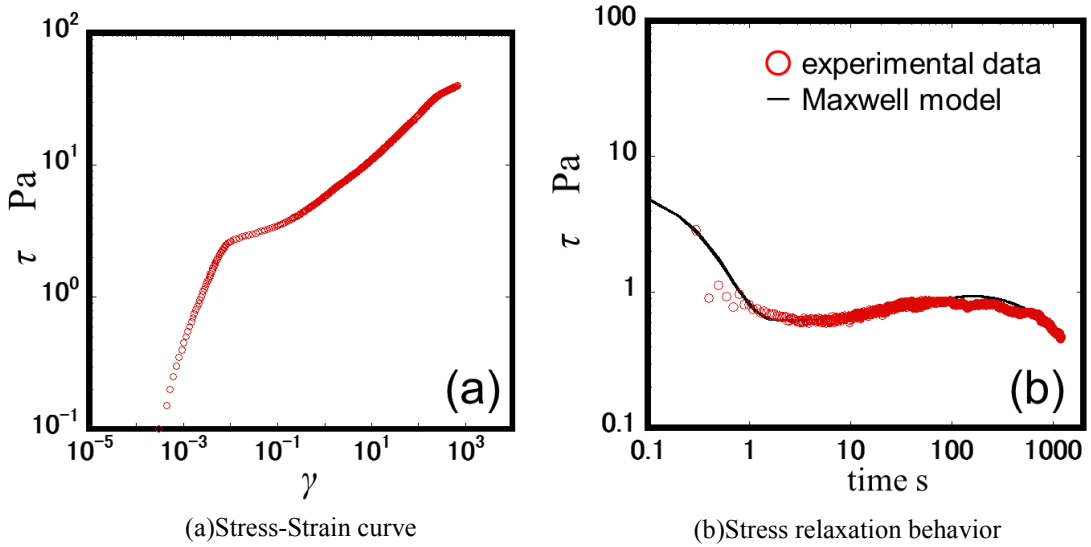


Fig.5.7 Applied stress-ramp test to Region D and stress relaxation behavior after cessation.

Fig.5.8 に領域 E の範囲である  $\tau_{max}=100$  Pa まで応力を印加したときの応力ひずみ線図および応力増加試験停止後の応力緩和挙動の時間変化を示す。この実験条件では第 2 降伏が発生し応力ひずみ線図の傾きが増加するまで応力を印加している。応力緩和挙動を見ると流動停止後 0.5 秒程度で 0.6 Pa まで急低下する。また、緩和中の応力の増加現象はあまり見られず 200 秒後にふたたび応力が低下するまでほぼ一定に近い応力を維持する。この結果も 3 モード・マクスウェルモデルでフィッティングを行った結果は実験値とよく一致している。このとき、各要素の示す応力と緩和時間はそれぞれ  $\tau_{M1}=99.4$  Pa,  $\tau_{M2}=0.2$  Pa,  $\tau_{M3}=0.8$  Pa,  $\lambda_{M1}=0.09$  s,  $\lambda_{M2}=66$  s,  $\lambda_{M3}=2300$  s となった。

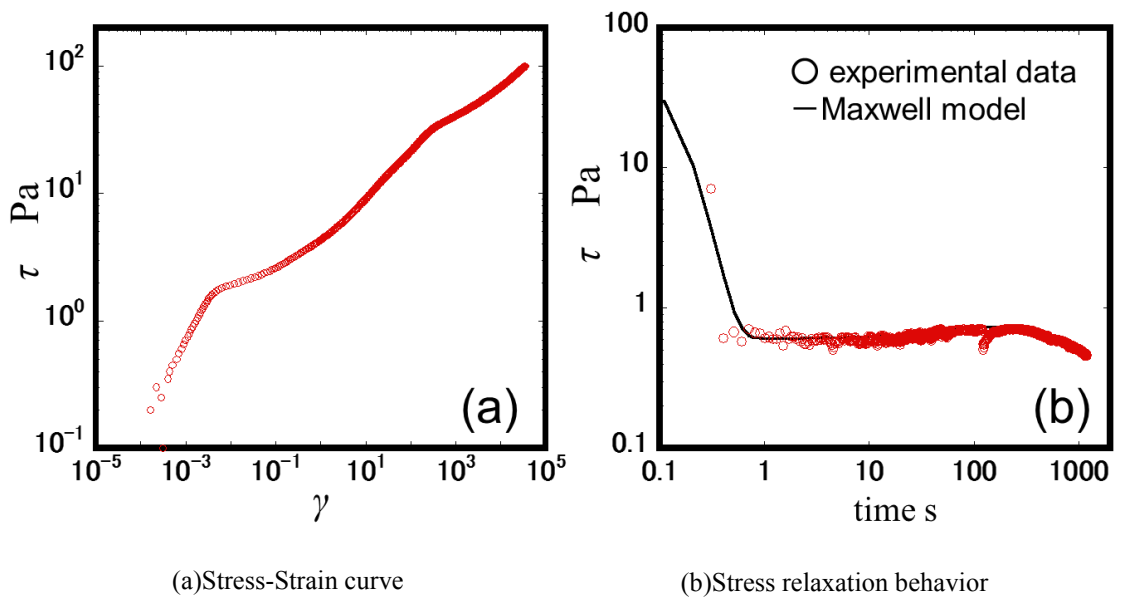


Fig.5.8 Applied stress-ramp test to Region E and stress relaxation behavior after cessation.

応力緩和挙動から得られた 3 モード・マクスウェルモデルの各要素に作用する応力と流動停止時の応力(最大印加応力  $\tau_{max}$ ) の関係を Fig.5.9 に示す. 領域 C,D,E においてえられた第 2 要素の応力  $\tau_{M2}$  は負の値を示すことから絶対値を取って  $\tau_{M1}$ ,  $\tau_{M2}$  と比較を行う. Fig.5.9 より第 1 要素の応力  $\tau_{M1}$  は最大印加応力  $\tau_{max}$  に対して非常に強く依存し, 与えられた応力  $\tau_{max}$  のほとんどが第 1 要素の作用で緩和することが分かる. 負の応力を示す第 2 要素は  $\tau_{max}$  の増加に対して減少する. 長時間緩和を担い再構造化に関係すると思われる第 3 要素は  $\tau_{max}$  に依存せずほぼ一定の値を示す.

次に, 各要素のもつ緩和時間と最大印加応力  $\tau_{max}$  の関係を Fig.5.10 に示す. 短時間緩和を表す第 1 要素と 20~30 分程度の長時間緩和を表す第 3 要素は与えたせん断応力の値  $\tau_{max}$  にあまり依存せずほぼ一定値を示す. 負の応力が作用する第 2 要素は第 2 降伏が発生する前の領域 B 及び C と発生後の領域 D 及び E では一桁近く値が異なる.

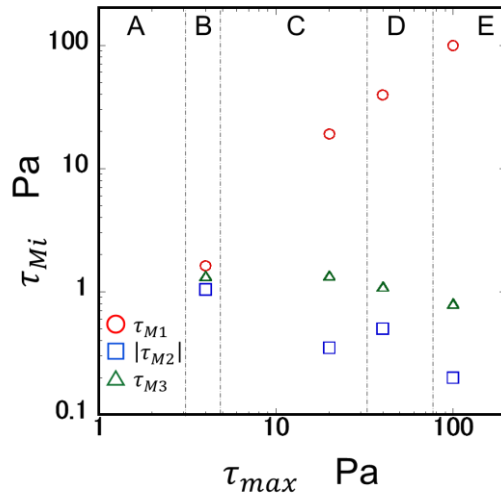


Fig.5.9 The stress acting on each Maxwell element for each  $\tau_{max}$ .

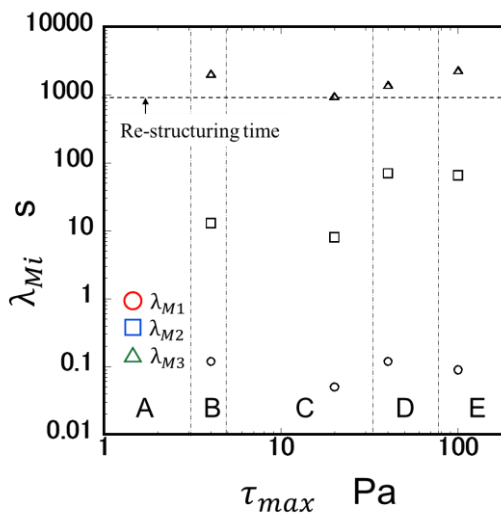


Fig.5.10 The relaxation time of each Maxwell element for each  $\tau_{max}$ .



これらの結果を合わせて検討を行う。αゲルの応力緩和過程は3モード・マクスウェルモデルでよく表すことが可能であり、0.1秒程度の短時間緩和を示す第1要素と20～30分の長時間緩和を示す第3要素はいずれも最大印加応力に依存せず一定の値を示す。第1要素は第1降伏以降の粘性流動に関する緩和を示すと考えられる。第3要素は第1降伏を誘起する巨視的な構造に関わり、その緩和時間は流動により破壊された巨視的な構造の再構造化時間に相当する。再構造化に要する時間は事前のせん断速度、せん断応力に依存しないが、Fig.5.4に示した結果より流動の繰返し回数が増加すると再構造化による降伏強度が高くなる傾向が生じる。応力緩和過程で応力の増加を引き起こす第2要素は第2降伏を誘起する構造の形成に依存し、その構造が形成された状態で流動を停止すると緩和時間が一桁近く増加する。すなわち、高せん断状態で形成される構造は第1要素による急速な応力緩和に対抗して応力を維持する方向に作用するとともにその構造は100秒近く緩和挙動に影響を与え続ける。以上のように、応力ひずみ曲線の各領域で流動を急停止したときの応力緩和挙動から、αゲルの流動中の構造に関係すると思われる特徴的なパラメータを得ることができた。これらの結果はαゲルの使用感や長期安定性に関する重要なパラメータであると予想されることから、他のゲルやクリームについて同様な検討を行い、データを蓄積する必要があると考える。

#### 5.4. 第5章 小括

本章では、αゲルにおける降伏挙動を発生させる構造について高性能レオメータを用い、応力増加試験の繰返し測定や応力緩和試験をもとに検討を行った。

応力増加試験により得られる最初の降伏挙動である第1降伏の降伏応力は流動履歴に大きく依存し、直前に与えられた流動から所定の静置時間を経過することで再構造化が起こり降伏応力が回復する。今回試験したαゲルの場合は10分間の静置により元の降伏強度に回復し、それ以上の静置に対しては時間とともに少しずつ降伏強度が増加する。流動を繰り返すと第1降伏を誘起する巨視的な構造は壊れやすくなると同時に再構造化に対してはより高い降伏強度を示すようになる。第2降伏は静置時間の影響を受けず、これを誘起する構造は静置により徐々に構造形成される第1降伏とは異なり流動により形成され则认为られる。

応力増加試験中に急にせん断速度をゼロとして応力緩和挙動を測定し、応力増加試験により現れる各領域の構造について検討した。緩和挙動は3モード・マクスウェルモデルとよく一致し、3つのマクスウェル要素はそれぞれ第1降伏後の粘性的特性を表す短時間緩和を有する要素、第1降伏を誘起する巨視的な構造の再構築に関する20～30分の長時間緩和を示す要素、そして第2降伏に関する流動停止後に負の応力を発生させる要素より構成されることを見いだした。

## 第 6 章

---

# 結論

本研究はコロイドゲルの降伏挙動を含む力学的特性を明らかとすることを目的とする。コロイドゲル・ソフトマターにおける降伏挙動は非常に複雑であり、定常粘弾性測定や動的粘弾性試験など従来の基本的なレオロジー測定からこのメカニズムについて検討することは困難であったため、ゲルの弱い結合力の強度を評価するための応力増加試験やヒステリシスループ試験によりゲルにおける降伏挙動およびそれに伴う粘弾性特性の変化の定量的な評価を可能とした。また、流動複屈折測定や光学顕微鏡観察、流れ場の全体を撮影する外観観察をレオロジー測定と組み合わせることで降伏挙動に伴う巨視的および微視的な構造変化について検討した。さらに、新型の高性能レオメータを利用し新たなレオロジー測定手法を適用することでゲルの再構造化過程や応力緩和特性から降伏挙動のメカニズムについて検討した。各章において得られた結論を以下に概略する。

第 1 章 序論 では、研究背景と目的について述べた。粘土コロイド分散系ゲルおよび  $\alpha$  ゲルの工業的な応用を説明し、ゲルやソフトマターにおける降伏挙動および流動特性の複雑さとそれに関する先行研究を論じた。そして、本研究の目的を示すとともに、その達成に向けての問題点および必要となる測定方法を明示した。

第 2 章 実験装置および方法 では、本研究において必要な実験装置とその特徴および利点、さらに先述の課題を克服するためのレオロジー測定手法および観察方法の概略を示した。また、本研究における降伏挙動の定義について実験結果の一例を用いて説明した。また 3 つの観察方法においてそれぞれ対象としている現象、およびそれに関係すると思われる構造のサイズを示した。

第 3 章 コロイドゲルの降伏挙動および粘弾性特性 では、粘土コロイド分散系ゲルを対象とし、応力制御型レオメータ MCR301 を用いて、応力増加試験およびヒステリシスループ試験を実施することで降伏挙動のメカニズムを検討した。粘土と PEO が同じ重量濃度からなるコロイドゲルでは、応力増加試験

において 2 回の降伏挙動を示すことがわかった. 1 つは油滴を結合するゲルネットワークからなる初期構造が部分的に破壊され, せん断層が生じることにより発生する第 1 降伏挙動であり, もうひとつは第 1 降伏後のせん断流動により形成された構造に関連する第 2 降伏挙動である. 巨視的な初期構造は, 第 1 降伏応力以下でフック弾性的な弾性特性と非ニュートン的な粘性特性を併せ持つ粘弾性流体的な特性を示す. また, 第 2 降伏応力を超える高いせん断応力が印加されると, 弾性エネルギーを保持する構造が破壊されるため, 応力を除去してもひずみの弾性回復が発生しないことを示した.

第 4 章 降伏挙動に伴う光学異方性の発現と巨視的構造変化 では, 粘土コロイド分散系ゲルを対象とし, 降伏特性の発生メカニズムを含む流動挙動に関して, 油滴が結びついたマクロ的構造と降伏挙動の関係について注目し, 流動複屈折測定, 外観観察および顕微鏡観察を実施し, 降伏によるマクロ構造の変化を実験的に検討した. 第 1 降伏挙動では流路幅方向においてせん断層が発生し, 流動とともにせん断層が厚くなり最終的には油滴間の結合力が弱まり, クエット流れに近い流動状態に達する. さらにせん断応力・せん断速度が増加すると, 第 2 降伏前後の流れにおいてはそれまでとは異なり分子間的な流動複屈折が発生した. このとき, 平行円板間の試料の外周付近では, 周方向にわたって均一ではなく, 局所的な増粘領域が形成され, 輪郭線に大きなゆがみが発生する. さらにせん断応力を増加させるとやがて輪郭線は円形に戻ることから高応力域では円板の中心方向へと向かう力(たが力)の発生が確認された. たが力は弾性による法線応力効果に起因するため, この状態においてゲルには絡み合いによる弾性力が作用していることが明らかとなった. この状態の試料に対して動的粘弾性試験を行ったところ損失正接 $\tan \delta$ が 1 以下であり, 弾性力が支配的な状態であることが明らかとなった.

第 5 章 降伏挙動が応力緩和特性に及ぼす影響 では,  $\alpha$ ゲルにおける降伏挙動を発生させる構造について高性能レオメータを用い, 応力増加試験の繰り返し測定や応力緩和試験をもとに検討を行った. 応力増加試験により得られる最初の降伏挙動である第 1 降伏の降伏応力は流動履歴に大きく依存し, 直前に与えられた流動から所定の静置時間を経過することで再構造化が起こり, 降伏応力が回復する.  $\alpha$ ゲルの場合は, 10 分間の静置により元の降伏強度に回復し, それ以上の静置に対しては時間とともに少しずつ降伏強度が増加する. 流動を繰り返すと, 第 1 降伏を誘起する巨視的な構造が壊れやすくなると同時に, 静置による再構造化に対してはより高い降伏強度を示すようになる. 第 2 降伏は静置時間の影響を受けず, これを誘起する構造は静置により徐々に構造形成される第 1 降伏とは異なり流動により形成されると考えられる. また応力増加試験中に急にせん断速度をゼロとして応力緩和挙動を測定し, 応力増加試験により現れる各領域の構造について検討した. 緩和挙動は 3 モード・マクスウェルモデルとよく一致し, 3 つのマクスウェル要素はそれぞれ第 1 降伏後の粘性的特性を表す短時間緩和を有する要素, 第 1 降伏を誘起する巨視的構造の再構築に関する 20~30 分の長時間緩和を示す要素, そして第 2 降伏に関する流動停止後に負の応力を発生させる要素より構成されることを見

いだした.

**参考文献 -REFERENCES-**

- 1) 長田義人, 梶原 莞爾, “普及版ゲルハンドブック”, 株式会社エヌ・ティー・エス (2003).
- 2) de Gennes, P. G., “Soft matter”, *Reviews of Modern Physics*, 64, 645-648, (1992).
- 3) 山口由岐夫, “ゲルっていいじゃない -ゲルの製造と応用に向けて-”, 株式会社テクノシステム (2016).
- 4) 渡邊洋輔, 古川英光, “ゲル材料の 3D プリンタ・3D スキャナの開発”, 日本機械学会誌, 116(1138), 659, (2013).
- 5) Muroi H, Hidema R, Gong J, Furukawa H, “Development of Optical 3D Gel Printer for Fabricating Free-Form Soft & Wet Industrial Materials and Evaluation of Printed Double-Network Gels”, *J. Solid Mech. Master. Eng.*, 7(2), 163-168, (2013).
- 6) 土井正夫, “ソフトマター物理学入門”, 株式会社岩波書店, (2010).
- 7) 富田幸雄, “レオロジー”, コロナ社, (1975).
- 8) 日本レオロジー学会, “講座・レオロジー”, 高分子刊行会, (1992).
- 9) 福井寛, “トコトンやさしい化粧品の本 今日からモノ知りシリーズ”, 日刊工業新聞社, (2009).
- 10) 日光ケミカルズ株式会社, 日本サーファクタント株式会社, 東色ピグメント株式会社, “化粧品ハンドブック”, 中央印刷株式会社, (1996).
- 11) 日本粘土学会編, “粘土ハンドブック”, 技報堂, (2009).
- 12) 西浜脩二, 化粧品における粘土鉱物の役割雲母チタンを用いた機能性メーキャップ, 日本粘土学会誌 粘土化学第 44 巻第 3 号, (2005).
- 13) Baghdadi HA, Sardinha H, Bhatia SR, “Rheology and Gelation Kinetics in Laponite Dispersions Containing Poly (ethylene oxide)”, *J. Polym Sci*, 233-240, (2005).
- 14) 高分子学会編, “ゲル・イノベーション-分子設計による新機能創出とその応用”-, 三報社印刷, (2008).
- 15) 山下裕司, 「 $\alpha$ ゲルを考える」の企画と編集にあたって, オレオサイエンス, 16, 320, (2016).
- 16) 岡本亨, ナノエマルジョンの設計と化粧品機能, オレオサイエンス, 7, 105-110, (2007).
- 17) Watanabe K, Inoue H, Teshigawara T, Kimura T, “ $\alpha$ -Gel Prepared in Sodium Methyl Stearoyl

Taurate/Behenyl Alcohol/Water System-Characterization of Structural Changes with Water Concentration”, *J. Oleo Sci*, 61(1), 29-34, (2012).

- 18) 近藤保, 大島広行, ”分子間力と表面力”, 株式会社朝倉書店, (1991).
- 19) Hou L, “Experimental study on yield behavior of Daqing crude oil”, *Rheol Acta*, 51, 603-607, (2012).
- 20) Buscall R, Scales PJ, Stickland AD, Teo HE, Lester DR, “Dynamic and rate-dependent yielding in model cohesive suspensions”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 221, 40–54, (2015).
- 21) 荻野一善, 長田義仁, 伏見隆夫, 山内愛造, “ゲル—ソフトマテリアルの基礎と応用”, 産業図書, (1991).
- 22) Fuller, G., *Optical Rheometry of Complex Fluids*, Oxford University Press: New York, (1995).
- 23) Conrad JC, Lewins JA, “Structure of Colloidal Gels during Microchannel Flow”, *Langmuir*, 24, 7628-7634, (2008).
- 24) Pérez-González J, López-Durán JJ, Marín-Santibáñez BM, Rodríguez-González F, “Rheo-PIV of a yield-stress fluid in a capillary with slip at the wall”, *Rheol Acta*, 51, 937-946, (2012).
- 25) Clasen C, “Determining the true slip of a yield stress material with a sliding plate rheometer”, *Rheol Acta*, 51, 883-890, (2012).
- 26) Derakhshandeh B, Vlassopoulos D, Hatzikiriakos SG, ”Thixotropy, yielding and ultrasonic Doppler velocimetry in pulp fibre suspensions”, *Rheol Acta*, 51, 201-214, (2012).
- 27) Stickland AD, Kumar A, Kusuma TE, Scales PJ, Tindley A, Biggs S, Buscall R, “”, *Rheol Acta*, 54, 337-352, (2015).
- 28) 名畑嘉之, “クリーム状サンプルのレオロジー測定に及ぼすセル表面粗さの影響”, 理論応用力学講演会 講演論文集 57, 70, (2008).

## 謝辞

---

本研究の遂行ならびに本論文作成にあたり、懇切かつ非常に的確なご指導、および多くの国内外の学会や研究会における発表の機会を賜り、研究遂行を終始支えていただきました長岡技術科学大学 高橋勉教授に厚く御礼申し上げます。

また、論文作成の上で貴重なご教示をくださいました長岡技術科学大学 吉武裕美子 助教に厚く御礼申し上げます。

研究上・業務上において多くの助言をいただきました長岡技術科学大学 山田修一 技術職員に厚く御礼申し上げます。

学会や研究会においても、また研究以外の場でも非常に多くの助言を賜り、大変ご多忙の中、本論文の審査を快諾してくださいました名古屋工業大学 岩田修一 准教授に厚く御礼申し上げます。

本論文の審査ならびに本論文作成に際し、数々の貴重なご教示を賜りました長岡技術科学大学山田昇 教授、同 田浦裕生 准教授、同 山崎渉 准教授に厚く感謝致します。

また、研究を遂行するにあたり試料の提供およびご助言をくださいました資生堂リサーチセンターの皆様に深く感謝申し上げます。

研究者としてあるべき姿勢、博士学生の在り方・価値をご教示くださいました富士フィルム株式会社 梶谷忠志 様に深く感謝致します。

最後となりましたが、研究ならびに大学生活の苦楽を共にした杉原幸信氏、佐藤靖徳氏、若木志郎氏、植田和樹氏、ならびに高橋・吉武研究室の学生諸氏に厚く感謝致します。

## 研究業績

---

### 1. 原著論文

- 1) 本間一平, 高橋勉, 野田賢二, 関根知子, 曾我部敦, “粘土コロイド分散系ゲルの降伏挙動に伴う光学異方性の発現と巨視的構造変化”日本レオロジー学会誌, **45(5)**, (2017).
- 2) 本間一平, 佐藤靖徳, 高橋勉, 野田賢二, 関根知子, 曾我部敦, “ $\alpha$ ゲルの降伏挙動と応力緩和特性”日本レオロジー学会誌, **46(2)**, (2018).
- 3) 本間一平, 高橋勉, 野田賢二, 関根知子, 曾我部敦, “粘土コロイド分散系ゲルの降伏挙動と粘弾性的特性”日本レオロジー学会誌 (投稿準備中).

### 2. 国際会議

- 1) Ippei Homma, Yumiko Yoshitake, Tsutomu Takahashi, Atsushi Sogabe, “Study on yield behavior of colloidal gels with clay particles”, Proceedings of the 4th International GIGAKU Conference in Nagaoka, 97, Nagaoka, Japan (2015). (口頭)
- 2) Ippei Homma, Yumiko Yoshitake, Tsutomu Takahashi, Atsushi Sogabe, “Study on yield behavior of colloidal gels with clay particles”, Proceedings of 11th European Coating Symposium, 92-95, Netherlands (2015). (口頭)
- 3) Ippei Homma, Yumiko Yoshitake, Tsutomu Takahashi, “A study on yield behavior and stress relaxation of  $\alpha$ -Gels”, Proceedings of the 17th International Congress on Rheology, Kyoto, Japan (2016). (口頭)
- 4) Ippei Homma, Tsutomu Takahashi, Atsushi Sogabe, “A study on yield behavior of clay dispersing colloidal gels”, Proceedings of the Ninth JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, TFEC9-1569, Okinawa, Japan (2017). (口頭)

### 3. 学会・研究会

- 1) 本間一平, 吉武裕美子, 高橋勉, 野田賢二, 曾我部敦, “粘土コロイド分散系ゲルと平行円板流路内における応力の不均一性”, 日本レオロジー学会第 42 年会講演要旨集, 9-10, 京都 (2015). (ポスター)
- 2) 本間一平, 佐藤靖徳, 吉武裕美子, 高橋勉, 野田賢二, 曾我部敦, “粘土コロイド分散系ゲルにお



- ける降伏挙動とヒステリシスによる特性評価”, 第 63 回レオロジー討論会講演要旨集, 384-385, 神戸 (2015). (口頭)
- 3) 清水理史, 本間一平, 吉武裕美子, 高橋勉, 野田賢二, “ $\alpha$ ゲルの降伏挙動と再構造化に及ぼす履歴効果”, 第 63 回レオロジー討論会講演要旨集, 382-383, 神戸 (2015). (口頭)
  - 4) 野田賢二, 曾我部敦, 本間一平, 清水理史, 吉武裕美子, 高橋勉, “ $\alpha$ ゲル O/W 乳化物の降伏と流動特性に関する研究”, 第 63 回レオロジー討論会講演要旨集, 386-387, 神戸 (2015). (口頭)
  - 5) 清水理史, 本間一平, 吉武裕美子, 高橋勉, 野田賢二, “ $\alpha$ ゲル O/W 乳化物の降伏挙動の解明”, 第 20 回東日本支部・関東地区レオロジー研究会修士論文発表会, 東京 (2015). (口頭)
  - 6) 本間一平, 清水理史, 吉武裕美子, 高橋勉, “ $\alpha$ ゲルの降伏挙動と応力緩和特性”, 日本機械学会 2016 年度年次大会講演論文集, S0510103, 福岡 (2016). (口頭)
  - 7) 佐藤靖徳, 清水理史, 本間一平, 吉武裕美子, 高橋勉, “ $\alpha$ ゲルの降伏挙動と応力緩和挙動の解明”, 第 64 回レオロジー討論会講演要旨集, 156-157, 大阪 (2016). (口頭)
  - 8) 佐藤靖徳, 本間一平, 高橋勉, “ $\alpha$ ゲルの降伏挙動にセル表面粗さが及ぼす影響”, 日本機械学会北陸信越支部 第 54 期総会予稿集, B011, 石川 (2017). (口頭)
  - 9) 佐藤靖徳, 本間一平, 高橋勉, “ $\alpha$ ゲルの降伏挙動にセル表面粗さが及ぼす影響”, 日本レオロジー学会 第 44 年会講演予稿集 2017, 29-30, 京都 (2017). (ポスター)
  - 10) 本間一平, 佐藤靖徳, 清水理史, 高橋勉, “ $\alpha$ ゲルの降伏挙動における時間依存性の評価”, 日本機械学会 2017 年度年次大会講演論文集, S0510302, 埼玉 (2017). (口頭)
  - 11) 本間一平, 佐藤靖徳, 高橋勉, “ $\alpha$ 粘土コロイド分散系ゲルの降伏挙動とヒステリシス特性”, 第 65 回レオロジー討論会講演要旨集, 308-309, 新潟 (2017). (口頭)
  - 12) 佐藤靖徳, 本間一平, 高橋勉, “ $\alpha$ ゲルの降伏挙動と応力緩和挙動の解明”, 第 65 回レオロジー討論会講演要旨集, 306-307, 新潟 (2017). (口頭)
  - 13) 佐藤靖徳, 本間一平, 高橋勉, “ $\alpha$ ゲルの第 2 降伏に及ぼす流動履歴の効果”, 第 65 回レオロジー討論会講演要旨集, 238-239, 新潟 (2017). (ポスター)