

# 論文内容の要旨

氏名 本間 一平

コロイドゲルは、分散粒子の結合力により、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。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降伏的挙動を示す。このような降伏特性を持つゲルやソフトマターは化粧品分野など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。しかし、ゲルにおける降伏挙動は時間依存性や履歴効果が強い複雑な現象であり、未解明な部分が多い。また、降伏挙動発生後に流動を停止し静置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ている。

本研究では、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。ある組成のゲルはせん断応力を一定割合で増加させることで2回の降伏挙動を示す。低応力における降伏、すなわち第1降伏は静置時に形成されるコロイド粒子を結合するゲルネットワークの局所的破壊によるせん断層形成に起因し、第2降伏はせん断流動において形成される二次構造の破壊に関する。第1降伏を誘起する構造は降伏後に所定の静置時間を経過することで再構造化し、元の降伏強度あるいはそれ以上に回復する。コロイドゲルの応力緩和挙動は3モードマクスウェルモデルにより近似可能で、各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、再構造化に関する長時間緩和、さらに第2降伏発生に関係し負の応力を発生させる緩和であることを明らかにした。以下、各章で得られた結果を要約する。

「第1章 序論」では、研究背景と目的について述べた。コロイドゲルの工業的な応用を説明し、ゲル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。

「第2章 実験方法」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、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(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、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。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係する 20~30 分の長時間緩和を示す要素、そして第 2 降伏に関係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」では、本研究において得られた結果を簡潔に述べた。

以上に示した結論より、コロイドゲルにおける降伏挙動の発生メカニズムを解明し、構造の破壊と再構築過程を、レオ・オプティック計測を始めとした多面的な観察により明らかにした。