

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870098

研究課題名(和文) 振るとゲル化する流体の発生機構と歩道路面への適用に関する研究

研究課題名(英文) Study on mechanism and application to a walkway of reversible gel

研究代表者

廣瀬 裕二(Hirose, Yuji)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60400991

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ナノサイズのシリカ粒子などからなる、振るとゲル化する流体のコストダウンと歩道路面への適用時における反発係数の変化などについて調べた。この試料に塩を加えるほか、大きさの異なるシリカ粒子を混ぜるなどの方法で、より低速でゲル化させることが可能であることを見出した。またゲル状態と流動状態の試料が入った袋をウッドチップ舗装路面の下に敷いた場合、ゲル状態の方がより路面の反発が強くなったことから、速く走ると固まる性質を有することが分かった。

研究成果の概要(英文)：I studied the reversible gel which contains nanosilica particles and poly(ethylene glycol) aqueous solutions. I focused on the cost reduction of this sample and found that this sample gelled at lower shear rate by added small amount of NaCl or different size silica particles. In addition, I put a bag with reversible gel sample under the soil and pave it by wood-chip. There is no significant difference between static friction coefficients of roads with gelled and not gelled samples. And when I measured the reflection coefficient of wood-chip pavement road with reversible gel by dropping the golf ball, the coefficient increased by kneading the bag of the sample. From these results, the road becomes harder by running on it fast.

研究分野：レオロジー

キーワード：歩道路面 可逆ゲル ソル=ゲル転移 反発係数 微粒子分散系 粘度ジャンプ ダイラタント流動

1. 研究開始当初の背景

低速で流す場合は低粘度で、高速で流そうとすると粘度が増大して固くなる「ダイラタント流動」は、粒子含率が 50 vol%以上で完全分散状態である分散系が唯一とされてきた。そのためこのような性質を示す流体は海水を含んだ砂浜の砂や少量の水を加えた片栗粉のようなものに限られてきた。1992年、完全分散状態ではなく高分子の架橋凝集により凝集した分散系がダイラタント流動を示すことが発表された。その後我々のグループにより水溶性主鎖の両末端に疎水基を付加した会合性高分子を用いることにより、流動性制御の幅をかなり広げることができることが示された。ここまでの研究から分散系におけるダイラタント流動は、粒子間を結合する高分子架橋が柔軟性を持ち、静置下でも架橋形成が可逆的に起こるような弱い相互作用で吸着していることが条件であることが明らかとなった。

そこでナノ粒子分散系においてダイラタント流動を発現させることを試みたところ、狭いせん断速度範囲で 10 倍以上の粘度の急上昇を示す分散系を調整し、振るとゲル化する流体を作成することに成功した。

代表者はこのように従来にはない非常にユニークな特徴を有する流体により、昨今のジョギングブームを背景に利用が増大しているもののメンテナンスが行き届いていないことの多い遊歩道への応用を着想するに至った。人が走ることで適度に硬くなり、夜などの未使用時に流動性が元に戻ることで、踏み固められにくい歩道路面を作ることが期待される。

2. 研究の目的

本研究では可逆ゲルの歩道路面への応用をめざし、まずゲル化した試料の流動性が回復するまでの時間を調べた。

次に可逆ゲルのコストダウンやさらなる流動性、粘度の制御を目指して

・発泡スチロールの主成分であるポリスチレン粒子を加えた場合

・PEG の分子量に分布を持たせた場合

・シリカの粒径を変えた場合

の流動挙動について調べた。

最後に実際に可逆ゲルを土の下に敷き、ウッドチップ舗装を施した路面を作成して静止摩擦係数および反発係数(GB 係数)を調べ、ゲル化の前後でこれらの値が変化するかを確かめ、本試料を歩道路面に適用した際の有効性を確認した。

3. 研究の方法

以下本研究で用いた可逆ゲルは特段の記載がない場合、ナノシリカ粒径 11 nm、試料全量に対する重量含率 15 wt%、および PEG の分子量 500,000、重量濃度 0.50 wt%として調整した。一部の試料では塩化ナトリウム(NaCl)を添加した。調整の際は PEG と NaCl

を少量の蒸留水に溶かしたものに、ナノシリカと水を加えてシリカの凝集を防いだ。

またレオメーター測定では二重円筒型レオメーターを用い、せん断速度を変えてその時の応力から粘度を求めた。

(1) 流動性回復実験

レオメーターが出せる最大のせん断速度 (631 s^{-1})にて高速で回転させてゲル化させた試料を、急激に回転数を落としてその時の流動性の時間変化を調べた。このときのみ応力を 1 Pa に落とし、得られたせん断速度の値から粘度を求めた。試料はゲル化発生のせん断速度の近いものとしてシリカ 20 wt%および 25 wt%のものに加え、シリカ 15 wt%、NaCl を 0.25 wt%を含むものも用意し、NaCl の有無による流動性の変化についてまとめた。

(2) ポリスチレンマイクロ粒子を加えた試料の流動特性

平均重合度 2,000 の PS 試料を粉砕してふるいにかけて、75 mm 以下のものを可逆ゲルに加えて流動性を調べた。この際 PS の粒子は水中で分散しなかったため、界面活性剤 RS-825 を 0.5 wt%加えた。

(3) 長期耐久性試験

NaCl を 0.25 wt%含む可逆ゲル、および NaCl を加えず PEG の分子量を 2,000,000 としたものをそれぞれ 500 g ずつ調製してガラス瓶に入れ密封し、常温で振動機により水平方向に振幅 5 mm、周波数 5 Hz 程度の振動を与えた。同じ要領で作成した試料を静置したときにこれら試料を定期的にレオメーター測定にかけた。

(4) PEG 分子量に分布を持たせた場合の流動特性

分子量 500,000 の PEG 試料の代わりに、分子量 1,000,000 と 200,000 および 1,000,000 と 4,000 の PEG を混ぜて重量平均分子量が 500,000 となるようにした試料を用いて可逆ゲルを調整し、レオメーター測定を行った。分子量 1,000,000 と 200,000 の PEG 試料については数平均分子量が 500,000 としたのものも調整し、同様に粘度を測定した。

(5) 粒径の異なるシリカを混ぜた場合の流動特性

ナノシリカ粒子の粒径が 18, 25, 45 nm の粒子を 11 nm のものに代えた可逆ゲル試料を調整してレオメーター測定を行った。このほか 11 nm のシリカとより大きなシリカを混合したものについても同様の実験を行い、粒径に分布を持たせた場合の挙動についても調べた。

(6) 路面舗装実験

可逆ゲル 500 g を厚さ 0.025 mm のポリ袋に入れ、縦 20 cm、横 30 cm の大きさになる

ように空気を出して袋の口をシーラーで密封し舗装の下に敷くゲル材料とした。この材料の入った袋を手で揉みほぐしてゲル状態とした後、縦 40 cm、横 60 cm のコンテナの中央に置いた後まさ土 20 kg をかぶせ、踏み固めてならした。その後スギ・ヒノキのウッドチップ約 10 リットル（厚さ約 5 cm）を上からまんべんなくかけ、軽く踏んだ後水約 2 kg を染み込ませて踏みならした後一日置き、ウッドチップの自重により Figure 1 のように舗装した。

こうして作成した路面の静止摩擦係数および反発力の指標となる GB 係数を、ともに可逆ゲルを設置したコンテナの中心部分に測定した。GB 係数は 1 m の高さからゴルフボールを落とし、ハイスピードカメラで記録した動画から跳ね返った際のボールの最高到達点の高さを得て決定した。この高さはゴルフボールの直径を基に動画のピクセル数から求めた。各値は 10 回以上測定し、その平均値を測定値とした。

測定後 1 日静かに置き、ゲルの流動性が回復した後で再度同じ実験を行い、ゲル化の前後で路面の反発性や摩擦係数が変化するかを調べた。測定の際、コンテナの総重量は量りにより測定し、測定に際しては水を適宜スプレーして重量、水分含有率が一定になるようにした。



Fig. 1 路面舗装実験における舗装施工の写真

4. 研究成果

(1) 流動性回復実験

Fig. 2 は各試料を高速でゲル化させた後に 1 Pa の応力を与えた場合のせん断速度の時間依存性である。粒子の量を増やした場合はゲル状態の試料の流動性が元に戻るまでの時間が長くなったのに対し、粒子を減らして NaCl を加えた場合は長くならなかった。

NaCl を添加した試料はゲル化もゾル化（流動性回復）も容易に起こることが示された。

(2) ポリスチレンマイクロ粒子を加えた試料の流動特性

Fig. 3 は PS マイクロ粒子を加えた可逆ゲルの粘度曲線である。PS を加えることでゲル化前の試料粘度を増大できることが分かり、

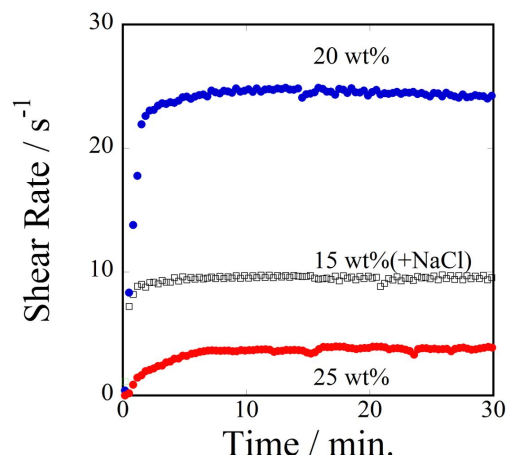


Fig. 2 せん断応力 1.0 Pa におけるゲル化した可逆ゲルのせん断速度の時間変化

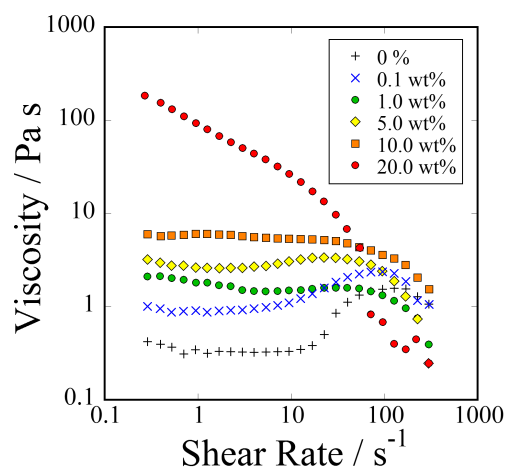


Fig. 3 ポリスチレンマイクロ粒子を含む可逆ゲル試料の粘度曲線

ゲル化前にある程度の粘性が必要な状況でもこの手法で可逆ゲルを作成できることが分かった。一方、PS の代わりにマイクロサイズのシリカを加えると、シリカ量の増大とともに粘度の低下が見られた。

(3) 長期耐久性試験

Fig. 4 は NaCl (0.25 wt%) を含んだ系の耐久性試験に供した試料の粘度曲線である。振盪を与えず試料を静置した場合、約 150 日で大幅にゲル化が発生するせん断速度は低下した。一方、振盪を与えた試料は静置した試料よりも短期間でこの現象が見られ、約 150 日後にはほぼ完全にゲル化したためレオメーターに試料をセットすることができなかった。振盪や流動によってシリカ表面に PEG 分子鎖が接触した際に三次元網目によるネットワークが形成されると考えられるが、この吸着が時間とともに熱運動によって脱離しなくなるものと推測される。また NaCl を加えて粒子間の反発相互作用が弱くなることで長期安定性が悪くなったと考えられる。

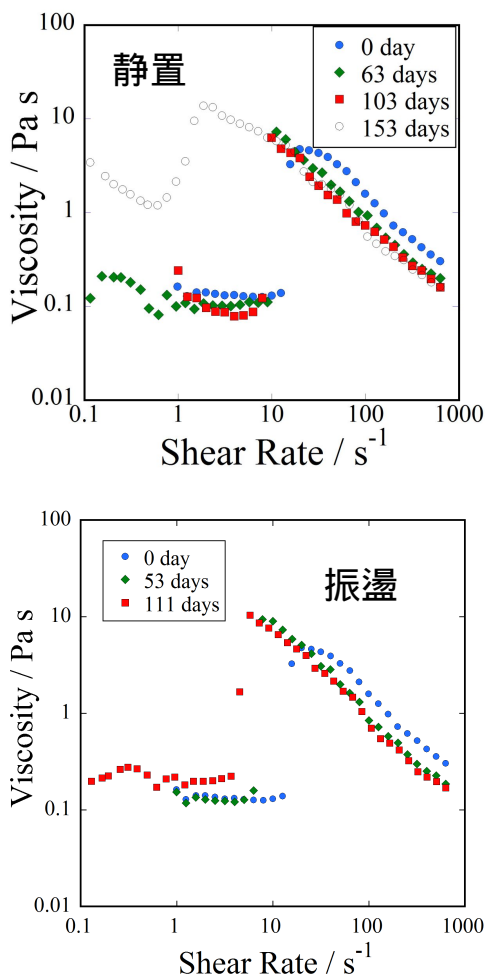


Fig. 4 調整後長期間静置および振盪した可逆ゲル試料の粘度曲線

(4) PEG 分子量に分布を持たせた場合の流動特性

Fig. 5 は分子量分布の異なる PEG を用いた可逆ゲルの粘度曲線である。(broad)と記したものは分子量 4,000 のものを用いたものである。

同じ重量平均分子量(M_w)であっても、分子量 200,000 の PEG を用いたものではゲル化が発生したものの、4,000 の PEG を用いたものではゲル化は見られなかった。分子量がある程度の値より小さくなるとゲル化発生に寄与しなくなると考えられる。また、ある程度の分子量分布があってもゲル化の際の粘度ジャンプはせん断速度の増大とともに素早く現れ、幅広になる様子は見られなかったことから、分子量分布のそろった高価な試料を使用する必要がないことが示された。

(5) 粒径の異なるシリカを混ぜた場合の流動特性

Fig. 6 は塩を加えていない場合に粒径 11 nm と 45 nm の粒子を混合した試料における粘度のせん断速度依存性を示したものである。重量比 50:50 のときにより低いせん断速度で粘度ジャンプが確認された。粒径に分布を持たせることでより容易にゲル化を発生さ

せることが出来たことから、粒径をそろえる必要が無くコストダウンが期待できる。

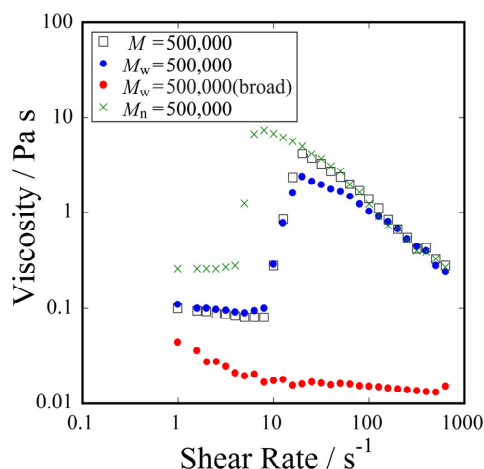


Fig. 5 PEG 分子量に分布を持たせた可逆ゲルの粘度曲線

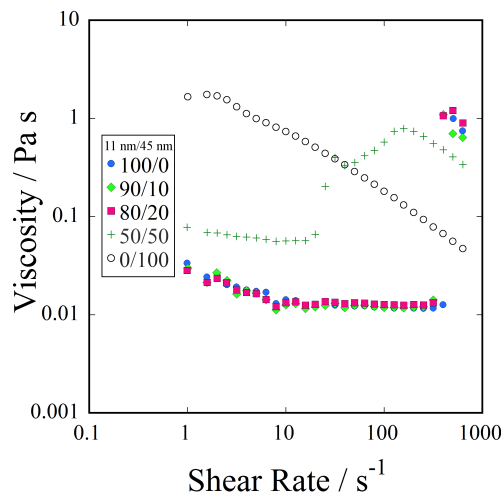


Fig. 6 異径粒子を混合したナノシリカ(11 および 45 nm, 15 wt%)/PEG($M = 500,000$, 0.5 wt%)分散系の粘度曲線(25 °C)

(6) 路面舗装実験

始めにレオメーター測定の際にゲル化が発生したせん断速度が 10 s^{-1} 程度の条件 (NaCl 0.15 wt%) の試料 500 g を作成したが、大きな容器を手で浸透しても十分なゲル化は起こらなかった。試料のスケールが大きく、人間の歩行や走行程度では大きなせん断速度の流れが発生しないと考えられたことから、NaCl の濃度を 0.40 wt% として容易にゲル化するものを調整し舗装実験を行った。この実験は当初可逆ゲルの量を 1.0 kg (可逆ゲルの厚み約 17 mm) として行ったが、ゲル化した状態でもゴルフボールはほとんど跳ね返らなかったため、可逆ゲルの量を 500 g (厚み約 8 mm) とした際の結果を示す。

Table 1 は各路面における静止摩擦係数および GB 係数の値である。摩擦係数はほぼ変わらず、施工しても路面の滑りやすさ、危険

性が増す様子は見られなかった。一方 GB 係数はゲル化前後ともに可逆ゲルを使用しない場合より大幅に低下し、衝撃吸収効果が見られた。特にゲル化状態では流動性が回復した後よりも反発力は強くなり、当初計画の通りの結果が得られた。

Fig. 7 はゲル化前後の路面にゴルフボールを落とした際の跳ね返りの様子である。この手法によりゲル化した試料が弾性をもたらすことが見て取れる。また可逆ゲルを路面に施工する際、その量は少なくともよいと推測される。

Table 1 可逆ゲルを施工した歩道路面の静止摩擦係数と GB 係数

可逆ゲル	静止摩擦係数	GB 係数/%
未施工	0.22	6.35
ゲル状態	0.27	0.74
流動状態	0.26	0.64



Fig. 7 可逆ゲルを導入したウッドチップ舗装路面におけるゴルフボール反発の写真（落下高さ 1 m）

以上のように耐久性など解決しなければならない問題はあるものの、可逆ゲルによって従来にない性質を有する歩道路面を作成することが可能であることが示された。

<引用文献>

"Shear-thickening flow of nanoparticle suspensions flocculated by polymer bridging" M. Kamibayashi, H. Ogura, Y. Otsubo J. Colloid Interface Sci, 321, 294-301(2008)

"Long-Time Relaxation of Suspensions Flocculated by Associating Polymers" M. Horigome, Y. Otsubo Langmuir, 18, 1968-1973(2002)

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2件)

廣瀬裕二 "Effect of Particle Size Distribution on Rheological Behavior of Nanosilica Reversible Gel" Proceedings of The XVIIth International Congress on Rheology, 査読無, 2016 (印刷中)

廣瀬裕二 "Electrorheological Behavior of Suspensions between Pattern

Electrodes with Fine Projections" Nihon Reoroji Gakkaishi, 査読有, 2015 (43), 113-117.

[学会発表](計 9件)

廣瀬裕二 「Effect of Particle Size Distribution on Rheological Behavior of Nanosilica Reversible Gel」The XVIIth International Congress on Rheology 2016.8.8-13 京都テルサ・京都府京都市 (発表予定)

廣瀬裕二 「Long-Term stability of nanosilica/poly(ethylene glycol) reversible gel」The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 2015.12.15-20 ハワイ コンベンションセンター アメリカ合衆国・ホノルル

廣瀬裕二 「ポリエチレングリコール微粒子分散系の電場下での流動特性」紛体討論会関東談話会 2015.10.30 千葉大学・千葉県千葉市 (招待講演)

廣瀬裕二 「ナノシリカ系可逆ゲルの流動性に及ぼすポリエチレングリコールの分子量分布の効果」第 64 回高分子討論会 2015.9.15-17 東北大学・宮城県仙台市

廣瀬裕二 「粒径の異なるナノシリカ分散系可逆ゲルの流動挙動」化学工学会第 47 回秋季大会 2015.9.9-11 北海道大学・北海道札幌市

廣瀬裕二, 大坪泰文 「ナノシリカ分散系可逆ゲルのゾル化挙動」日本レオロジー学会第 42 年会 2015.5.13-14 京都大学・京都府宇治市

廣瀬裕二 「ポリエチレングリコール/無機材料混合系の流動制御」第 32 回高分子学会千葉地域活動若手セミナー 2015.3.9 千葉工業大学・千葉県習志野市 (招待講演)

廣瀬裕二, 大坪泰文 「ポリスチレン粒子を加えた可逆ゲルの粘弾性」プラスチックリサイクル化学研究会第 17 回研究討論会 2014.9.11 名古屋大学・愛知県名古屋市

廣瀬裕二, 大坪泰文 "Rheological Behavior of Nanosilica Particle Suspensions with Poly(ethylene glycol) and Various Salts" 6th Pacific Rim Conference on Rheology 2014. 7.21-24 メルボルン大学 オーストラリア・メルボルン

[その他]

ホームページ等

<http://hirose-lab.tu.chiba-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣瀬 裕二 (HIROSE, Yuji)

千葉大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 60400991