J.Soc.Cosmet.Chem.Jpn.
報 文
39(4) 274 — 281 (2005)

球状シリカを高濃度充填したサスペンションのせん断粘度 —ポリメチルシロキサンによる表面処理の影響—*

濱 元 秋 雄**, 野 上 信 弘**, Susan J. Muller***

大東化成工業株式会社**

Department of Chemical Engineering, University of California-Berkeley***

粉末分散化粧品の配合を検討する場合、分散体のレオロジー挙動を把握することは極めて重要である。特に濃厚分散系は shear-thickening のような異常粘性挙動を示すことが知られており、希薄分散系とは異なる捉え方が必要である。本稿では高濃度球状シリカ分散体のレオロジー挙動を、粒子-粒子、粒子-分散媒の二つの界面相互作用の観点からモデル的に検討した。その結果、未処理シリカを充填した水系サスペンションでは、ある条件下で shear-thickening を示すことが明らかとなった。また分散媒の pH を高くする、すなわちシリカ等電点 (pH=4) から離れると、静電気反発力が増加しせん断粘度が減少することがわかった。次にシリカをポリジメチルシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサンにより表面疎水化処理し、溶液系サスペンションのレオロジー挙動を検討した。すべての溶液系において shear-thickening は観察されず、ポリジメチルシロキサン処理はせん断粘度を低下させることが明らかとなった。サスペンションの粘度に影響する粒子表面処理は、粒子-粒子相互作用だけでなく、粒子-分散媒相互作用も変化させることがわかった。

1. 緒 言

工業的に広く用いられている球状シリカは、粒子形状や低い屈折率、表面性質等の優れた特徴により、さまざまな用途に利用されている。特に化粧品分野においては、1) 形状効果によるジェルパック等の形成被膜の補強材料¹⁾、また 2) 半透明シリカの光散乱によるソフトフォーカス効果²⁾、3) 液体系化粧料の粘性調節剤³⁾ 等として用いられている。中でも粘性調節剤としてシリカを用いる場合、分散系全体のレオロジー挙動に粒子表面の性質が大きく影響を与える。

粒子分散系において、レオロジー特性を決定す

る界面化学的相互作用には、粒子-分散媒および粒子-粒子間の二つが考えられる。特にシリカ粒子は分散媒体との特異な相互作用を示すことが知られており、これは表面に存在するシラノール基 ($-\text{Si}-\text{OH}$) と分散媒との水素結合の影響によるものである⁴⁾。

一方、分散系における粒子の濃度が増大してくると、粒子-分散媒相互作用の影響が小さくなり、代わりに粒子-粒子間相互作用がより大きく影響するようになる。このため濃厚分散系では希薄分散系とは異なる、チキソトロピー (thixotropy) やダイラタンシー (shear-thickening) のような異常粘性挙動が見られる。中でも shear-thickening とは、ある条件下においてせん断速度の増加にともない分散系の粘度が増加する現象として知られており⁵⁾、攪拌プロセス中の混合効率に変化をきたすものである。混合効率の変化は充填粒子の分散性にも大きく影響するため、粉末分散体の製品

* 2005. 4. 6 受理

** 〒535-0005 大阪市旭区赤川 1-6-28 : 1-6-28, Akagawa, Asahi-ku, Osaka 535-0005, Japan

*** University of California, 201 Gilman-Hall Berkeley, CA 94720-1462, USA

Table-1 Type of surface treatments.

Sample code	Agent	Treatment wt%
SI 06-0.5	PDMS	0.5
SI 06-3	PDMS	3.0
SI 06-10	PDMS	10.0
SI 01-3	MH-PS	3.0

PDMS : polydimethylsiloxane.

MH-PS : methylhydrogen polysiloxane.

Fig.-1 Model of surface treated layer.

設計上、高濃度域でのレオロジー挙動を把握することは極めて重要であると考えられる。

本稿では、特に濃厚領域でのシリカ充填サスペンションのレオロジー挙動を明らかにすることを目的とし、シリカ粒子が shear-thickening に及ぼす表面性状の影響について検討した。まず第一にシリカ水系分散体における溶液の pH を変化させることで、粒子-粒子および粒子-分散媒間の界面相互作用を変化させ、せん断粘度に及ぼす影響について検討した。次に疎水化表面を有するシリカ粒子を作製し、表面処理がレオロジー特性に及ぼす影響について検討した。疎水化処理剤としては、ポリジメチルシロキサンおよびメチルヒドロジェンポリシロキサンを用いた。最後に、表面処理が shear-thickening に及ぼす効果についても述べた。

2. 実 験

2.1. 試 料

shear-thickening を示すような高濃度サスペンションに充填される粉末は、実にさまざまなものが考えられる。ガラス繊維のような繊維状物、マイカ、タルクのような板状物、またクレーや酸化チタンのような無定形物など。本研究においては、

レオロジー挙動に及ぼす形状因子を一定にするために球状無機酸化物を選定した。特にシリカは高濃度領域で shear-thickening を示す材料として知られており、本研究では粒径の異なる 3 種類の高純度球状シリカ（アドマテックス製）を用いた。それぞれ小粒径 SO-E 1 ($d_{50}=0.72 \mu\text{m}$)、中粒径 SO-E 2 ($d_{50}=0.95 \mu\text{m}$)、大粒径 SO-E 5 ($d_{50}=1.67 \mu\text{m}$)、真比重 $d=2.15 \text{ g/cm}^3$ である。

シリカ粒子への表面処理は、ポリジメチルシロキサン（粘度 $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 25°C , 信越化学製）およびメチルヒドロジェンポリシロキサン（粘度 $2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 25°C , 信越化学製）を用いた。

表面疎水化処理されたシリカ粒子のサスペンションを作製するために、処理剤と同じく粘度の異なる 2 種類のポリジメチルシロキサン溶媒（PS 40 : $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, PS 36 : $0.15 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, いずれも United Chemical Thech. Inc. 製）を用いて溶液系サスペンションを作製した。溶媒に使用したポリジメチルシロキサンは、特に SI 06 処理粉体との親和性は極めて高いと考えられる。

2.2. 実験方法

2.2.1. 表面処理

それぞれのシリカ粉体および粉体重量に対して 0.5 wt%, 2.0 wt%, 10.0 wt% の処理剤とをイソプロパノール（IPA）に分散させ、高速攪拌機を用いて均一攪拌する。混合ペースト中の IPA を減圧除去したあと粉砕し、処理剤を 200°C で加熱重合させた。Table-1 に示すように、本稿においては以下ポリジメチルシロキサン処理を SI 06 処理、メチルヒドロジェンポリシロキサン処理を SI 01 処理と表記しハイフン以後で処理量を表す。

Fig.-1 に示すように SI 01 処理は分子内のハイ

ドロジェン ($-\text{Si}-\text{H}$) により粒子表面および処理剤同士での脱水縮合により、粒子表面に共有結合性の処理層を形成する。一方 SI 06 処理では分子内に反応性官能基を持たないため、粒子表面とは化学吸着層を形成せず物理吸着のみが存在する。

2.2.2. サスペンションの調製

水系サスペンション用の溶液は 1 N 水酸化ナトリウム (NaOH) および 1 N 塩酸 (HCl) を混合して pH が 2.6, 5.9, 11.4, 12.0 の水溶液を調整した。これらの水溶液に規定容量の未処理シリカを超音波攪拌しながら分散させた。

また溶液系サスペンションは、2 種類のポリジメチルシロキサン (PS 36, PS 40) に規定容量の表面処理シリカを分散させた。分散攪拌にはマグネチックスターラーを用い、約 2 時間混合攪拌した。

2.2.3. セン断粘度測定

レオロジー挙動を測定するために、コーンプレート型レオメーター (Rheometrics RMS-800) を用い、測定温度 20, 40, 80°C, セン断速度 0.01 s^{-1} から 500 s^{-1} までの領域についてセン断粘度を測定した。使用したコーンの直径は 50 mm であり、プレート間のギャップは $50 \mu\text{m}$ とした。

2.2.4. 粒度分布測定および顕微鏡写真

表面処理粉体の溶液中での分散性を検討するために、レーザー回折散乱法粒度分布測定装置 (コールターカウンター LS 230) を用いて粒度分布を測定した。表面処理したシリカおよび未処理シリカを、ポリジメチルシロキサン (KF 96 A, $0.2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 信越化学製) 分散媒に超音波分散させ溶媒中での粒度分布を直接測定した。

またポリジメチルシロキサン PS 36 溶媒中における SI 01 処理シリカ, SI 06 処理シリカの分散状態を光学顕微鏡観察した。表面処理シリカは 10 vol% の濃度で 2.2.2 項と同様にマグネチックスターラーで約 2 時間分散させた。その後プレパラート上に適量のせ、透過法により顕微鏡観察した。

2.2.5. 吸油量測定

トルク感知器式吸油量測定装置 (S 410 D フロンテックス) を用いて表面処理シリカおよび未処

理シリカのポリジメチルシロキサン吸収量を測定した。混合攪拌槽に 40 g の試料を投入し、ポリジメチルシロキサン (KF 96-6 cs, 信越化学製) を流速 $4 \text{ mL}/\text{min}$ で滴下したときのトルク変化から給油量 ($\text{mL}/100 \text{ g}$) を算出した。

3. 結 果

3.1. 未処理シリカ粒子を充填した水系分散体の挙動

水系サスペンションにおいてせん断粘度を測定した結果、ある特定の条件下では shear-thickening を示すことが明らかとなった。Fig. -2 に 65 vol% シリカ充填水系サスペンション ($\text{pH}=11.4$) における、レオロジー特性に及ぼすシリカ粒子径の影響を示す。小粒径 SO-E 1 および中粒径 SO-E 2 において、高せん断速度域での急激な粘度上昇 (shear-thickening) が認められた。臨界せん断速度 γ_c (critical shear rate: shear-thickening を起こす最低粘度に対応するせん断速度) は粒子径が大きくなると高せん断速度域へと移行し、最大粒子径 SO-E 5 ではもはや測定領域内で shear-thickening は起こらなかった。これは粒子径が小さくなることにより比表面積が増加し、粒子-粒子および粒子-分散媒相互作用が増加したことによると考えられる。

Table-2 に粒子径、容積分率、pH をそれぞれ変化させた場合の γ_c および対応する臨界せん断粘度 η_c (shear-thickening を示さない分散系ではせん断速度 10^3 s^{-1} での粘度を指す) を示す。粒子充填量は粒子径効果と同じく充填量が増すと、すなわち粒子間相互作用が増加すると臨界せん断速度 γ_c は小さくなり、臨界せん断粘度 η_c は高くなる傾向を示した。

一方サスペンション溶液の pH が高くなると、せん断粘度は低下し臨界せん断速度 γ_c は高くなる傾向を示した。シリカの等電点は $\text{pH}=4$ 程度であるので、系の pH が高くなり等電点よりも離れると、系の粘度は低下して shear-thickening を示さないということである。等電点近傍では粒子表面の電荷は小さく、逆に等電点から離れた pH では表面電荷は高いと考えられる。よって中性お

Table-2 Critical shear rate and viscosity for the onset of shear thickening of silica suspension using non-treated particles.

Test No.	Particle size (μm)	pH	Volume percent (vol%)	Critical shear rate (s^{-1})	Critical viscosity ^{*1} ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
1	0.95	2.6	65	25.1	65.8
2	0.95	5.9	65	19.9	73.1
3	0.95	11.4	65	99.9	0.818
4	0.95	12.0	65	158	0.68
5	0.72	11.4	65	5.01	16.4
6	1.67	11.4	65	N/A	0.049 ^{*2}
7	1.67	5.9	65	N/A	0.194 ^{*2}
8	1.67	5.9	70	N/A	0.269 ^{*2}
9	1.67	5.9	72	251	0.955
10	1.67	5.9	73	199	4.39
11	1.67	5.9	74	50.1	50.5

^{*1}Viscosity at critical shear rate.^{*2}Viscosity at shear rate 10^3 s^{-1} .

Fig.-2 Typical rheology of concentrated non-treated silica suspension: Effect of silica particle size. Solvent pH=11.4, volume fraction 65 vol%.

よびアルカリ性領域では、シリカ表面に存在する電気二重層による静電気反発力が増加するため、酸性領域でのせん断粘度よりも低いせん断粘度を示したものと考えられる。このように水系サスペンションにおいてはシリカ充填量が同一の場合でも、溶液 pH を調節することでそのレオロジー挙動を簡単にコントロールすることができる。

3.2. 溶液系分散体におけるシリカ表面処理の影響

表面処理された中粒径 SO-E 2 シリカの 50 vol

%サスペンション（高粘度溶媒 PS 40），および 55 vol%サスペンション（低粘度溶媒 PS 36）のレオロジー挙動を Fig.-3 および Fig.-4 に示す。それぞれのせん断粘度は分散媒の粘度には依存せず，表面処理剤および処理量にのみ依存した。SI 01 処理は SI 06 処理よりも高いせん断粘度を示し，SI 06 においても処理量が 0.5 wt% のように低くなると，SI 01 処理のレオロジー挙動に近づくことが明らかとなった。

次に粒子径および測定温度の影響を検討するために，高粘度ポリジメチルシロキサン溶媒 PS 40 を用いたサスペンションのせん断粘度を比較した。Fig.-5 には中粒径 SO-E 2 および大粒径 SO-E 5 シリカサスペンションにおける，せん断速度 100 s^{-1} に対応する粘度とシリカ充填量との関係を示す。それぞれのせん断粘度は粒子径に依存せず表面処理にのみ依存した。次に中粒径 SO-E 2 シリカを用いて，測定温度 20, 40, 60 $^{\circ}\text{C}$ での比粘度を Fig.-6 に示す。比せん断粘度はせん断速度 100 s^{-1} に対応する粘度と，ポリジメチルシロキサン溶媒 PS 40 の粘度から算出した。粒径依存性と同様に比せん断粘度は，測定条件に依存せず表面処理にのみ依存することが明らかとなった。

水系サスペンションにおけるせん断粘度は，3.1

Fig.-3 Effect of surface treatment on viscosities with PS 40 (high viscosity type) solvent (volume fraction 50 vol%, size 0.95 μm).

Fig.-4 Effect of surface treatment on viscosities with PS 36 (low viscosity type) solvent (volume fraction 55 vol%, size 0.95 μm).

Fig.-5 Dependence of particle size on shear viscosity at 100 s^{-1} as shear rate. Solvent PS 40 (high viscosity type).

Fig.-6 Dependence on measurement temperature on relative viscosity at 100 s^{-1} as shear rate. Solvent PS 40 (high viscosity type).

Fig.-7 Particle size distribution of silica particle with and without surface treatment in polymethylsiloxane as solvent.

で示したように、通常、粒子径に強く依存する⁶⁾。しかし表面処理シリカを充填した溶液系サスペンションでは、水系サスペンションの粒径効果よりも、表面処理効果がより強く作用すると考えられる。

シリカ粒子表面の処理層は溶媒-粒子間の界面に存在しているため、粒子-粒子間相互作用だけでなく粒子-溶媒間相互作用にも影響していると考えられる。このため SI 06 サスペンションおよび SI 01 サスペンションのレオロジー挙動には、処理剤-溶媒間相互作用も考慮する必要があると考えられる。

Fig.-8 Dispersibility of surface treated silica particle in polydimethylsiloxane solvent.

Fig.-9 Oil absorption of silica particle with surface treated and non-treated.
Particle size : 0.95 μm .

3.3. SI 06 処理系シリカ粒子の溶媒に対する分散性

SI 06 および SI 01 処理層と分散媒との親和性を評価するために、表面処理シリカの溶媒への分散性を検討した。SI 01-3, SI 06-3 および未処理の中粒径 SO-E 2 シリカについて、それぞれの粒度分布を Fig.-7 に示す。SI 06-3 ではそのほとんどが 1 μm 程度の粒子に分散されたが、SI 01-3 および未処理では 10 μm 程度の凝集粒子が確認された。このことは、SI 06-3 処理シリカ粒子がサスペンション中においてもあまり凝集体を形成せず、高分散状態であることを示唆している。

Fig.-8 に低粘度ポリジメチルシロキサン溶媒 PS 36 中の SI 01-3 および SI 06-3 シリカの分散状態を示す。粒度分布測定同様、SI 01-3 では非常

に大きな凝集粒子が観測され、SI 06-3 では均一な分散状態を示した。SI 06 サスペンションにおけるシリカ粒子の分散安定性は、SI 01 に比べて極めて高いと思われる。

3.4. 表面処理シリカの吸油量

分散溶媒との親和性は、当然その粒子自体が持つ吸油量にも影響される。そこで SI 06-3, SI 01-3 および未処理の中粒径 SO-E 2 シリカについて、ポリジメチルシロキサン (0.6 Pa $\cdot$ s) 吸油量を測定した。Fig.-9 に供給オイルに対するトルク変化を示し、それぞれの 70% トルクでのオイル吸油量 (mL/100 g) を示す。70% トルクでの吸油量は SI 06-3 が最も低く 15.3 mL/100 g, 次いで SI 01-3 では 22.6 mL/100 g, 未処理シリカが最も高い吸油量 30.4 mL/100 g を示した。相対的には二つの表面処理シリカの吸油量は未処理シリカに比べて低いものであり、分散媒との親和性は両者ともに高いと思われる。しかし SI 06-3 における吸油量がより低いことから、SI 06 処理シリカの溶媒との親和性は高く分散安定性はより高いと推察される。

SI 06 処理に用いたポリジメチルシロキサン処理剤は、粒子との化学結合性を持たないためにシリカ粒子との接着性はルーズなものである。しかしシリカ特有の高い吸油量による強固な物理吸着のために、その表面にはメチルヒドロジェンポリシロキサン SI 01 同様のシリコーン吸着層が形成されていると考えられる。事実、0.5% のポリメチルシロキサン (SI 06-0.5) を予め吸着させてやることで、未処理シリカ系では実現できないよ

Fig.-10 Model of shear thinning and shear thickening.

うな、50 vol%以上の高濃度分散体の作製が可能であったことや、数%の表面処理で吸油量が大きく変化することからもその効果は明らかであると考えられる。

このように SI 06, SI 01 処理した濃厚溶液系シリカサスペンションでは、粒子表面の高分子吸着層と分散媒との相互作用である親和性が大きく影響する。これら両者の複雑な作用により系全体のレオロジー挙動が決定される。

4. 考 察

シリカ粒子への疎水化表面処理は、界面相互作用によりせん断粘度に影響した。しかし最も重要なことは、水系サスペンションで観察された shear-thickening がすべての測定領域において現れなかったことである。

一般的に濃厚分散系ではせん断速度の増加による粘度低下 (shear-thinning) が起こり、次いで shear-thickening が起こる。Fig.-10 に示すように shear-thinning 状態では、せん断応力によって無秩序状態の粒子-粒子間距離が増大する。一方, shear-thickening 状態では、互いに粗になった粒子同士が再び接触し流動抵抗が増加する。そのメカニズムは 2 通りが提案されており⁷⁾、1) 粒子同士の凝集および 2) 配列粒子の構造転移である。しかしいずれにしてもこれらの現象は、互いの粒子同士の凝集によるもので、系内における粒子間のミクロ構造変化に基づく。

疎水化処理したシリカサスペンションの系では、せん断応力下においても常に shear-thinning 状態

を保っていると考えられる。これはポリジメチルシロキサンおよびメチルヒドロジェンポリシロキサン処理により、粒子-分散媒界面相互作用により凝集構造への転移時間が長くなったことに起因していると思われる。結果として表面処理シリカ系においては shear-thickening が観測されず、せん断流動場での処理粒子の動きは非常にスムーズなものであると予想される。

5. 結 論

球状シリカを充填した水系サスペンションでは、高濃度領域で shear-thickening を示した。しかし溶液 pH を変化させることで、そのようなレオロジー特性を制御することができた。溶液の pH を高くする、すなわちシリカ等電点から遠ざけると粒子の表面電荷は増加し、結果として粒子-粒子間での静電気反発力が増加する。このため、サスペンション全体のせん断粘度は低下し、臨界せん断速度 $\dot{\gamma}_c$ が高せん断速度域に移行した。

次に、ポリジメチルシロキサン SI 06 およびメチルヒドロジェンポリシロキサン SI 01 処理シリカを充填した溶液系サスペンションでは、SI 01 よりも SI 06 がより低い粘性挙動を示した。またすべてのせん断粘度は、測定温度や粒子径に依存せず、表面処理にのみ依存した。ポリジメチルシロキサンは、シリカ特有の高いオイル吸着能により粒子表面に物理吸着層を形成すると考えられる。このようなシリコン吸着層は、粒子-分散媒界面相互作用を変化させ、サスペンションの粘度に影響すると考えられる。また SI 06 および SI 01

表面処理は, shear-thickening を遅延させる効果を示した。

引用文献

- 1) 特開 2004-149463
- 2) 特開平 11-209240
- 3) 特開 2000-327527
- 4) H. Shiro, Y. Amano, M. Kawaguchi, T. Kato, J. Colloid Interface Sci., 239, 555-562 (2001)
- 5) H. A. Barnes, J. Rheol., 33, 329-366 (1989)
- 6) S. M. Olhero, J. M. F. Ferreira, Powder Technol., 139, 69-75 (2004)
- 7) G. V. Franks, Z. Zhou, N. Duin, D. V. Boger, J. Rheol., 44, 759-779 (2000)

Shear Viscosity of Concentrated Spherical Silica Suspension —Effect of Polymethylsiloxane Surface Treatment—*

Akio Hamamoto**, Nobuhiro Nogami**, Susan J. Muller***

Daito Kasei Kogyo Co., Ltd.**,

Department of Chemical Engineering, University of California-Berkeley***

In determining the formulation of cosmetics dispersed in powder, it is very important to discover the rheological behavior of the suspension. In the case of concentrated particle suspension, it is known that the remarkable behavior of the rheology, which is different from the dilution system, is shown in ways such as shear thickening. In this report, the rheological behaviors of a concentrated spherical silica particle system were investigated in terms of particle-particle and particle-medium interaction. In the case of an aqueous medium, shear thickening occurred under certain conditions. It is noteworthy that the pH of an aqueous medium far from the isoelectric point (pH=4) of silica particles resulted in a decrease in shear viscosity η due to an increase in the double-layer repulsion. In addition, the rheological behaviors of suspension using the silica particles, which were treated with polydimethylsiloxane and methylhydrogen polysiloxane as the solvent system, were investigated. Shear thickening disappeared in all of the solvent systems, and polydimethylsiloxane system showed lower viscosity than the methylhydrogen polysiloxane system. The surface treatment, which affects the shear viscosity, is changed not only by the particle-particle interaction but also the particle-medium interaction.

Key words : shear viscosity, concentrated particle suspension, spherical silica, shear thickening, surface treatment, polymethylsiloxane, rheological behavior, interaction, pH, methylhydrogen polysiloxane