カーボンナノチューブサスペンションのせん断流動反転時の過渡応答

佐藤 修平^{*1}, 鳴海 敬倫^{*2}, 牛田 晃臣^{*2}

Transient flow responses of carbon nanotubes suspensions after a shear reversal

Shuhei SATO^{*1}, Takatsune NARUMI^{*2} and Akiomi USHIDA^{*2}^{*1} Graduate School of Science and Technology, Niigata University
8050-2 Ikarashi, Nishi-ku, Niigata-shi, Niigata 950-2181, Japan^{*2} Department of Mechanical and Production Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University
8050-2 Ikarashi, Nishi-ku, Niigata-shi, Niigata 950-2181, Japan

Received 19 November 2014

Abstract

In this study, we have investigated the fluidity responses after a shear flow reversal of carbon nanotube (CNT) suspensions with Newtonian carrier liquids in stress-sweep tests. The suspensions have showed transient decrease in viscosity, i.e., increase in fluidity, after the flow reversal in shearing direction. Moreover, i.e. transient shear thickening phenomena, in viscosity were observed at a certain shear rate. In order to quantitatively clarify the viscosity recovery, a typical strain γ_p corresponding to the peak of viscosity recovery was estimated. Independence of γ_p from stress sweep-rates applied was shown for respective suspensions. Moreover, dependence of viscosity of the carrier liquid and volume fraction of CNT was also examined. In the result, it is clarified that lower γ_p was obtained with light carrier liquids and high volume fraction. It is considered that these results will be correlated to the change in flowing structure of CNTs depending on the shear rate applied.

Key words : Complex fluid, Non-Newtonian fluid, Carbon nanotube, Suspension, Shear flow

1. 緒 言

樹脂、金属やゴムなどにナノ粒子を充填し、母材に構造的あるいは機能的特性を付与したナノコンポジット材料は、新しいエンジニアリング材料として期待されている。様々な充填剤のうち、母材の電気的、熱的および機械的など複数の性質を同時に向上させることのできる、グラフェン (GE)、カーボンブラック (CB)、カーボンナノチューブ (CNT)、フラーレンといったアモルファスカーボン材料は非常に重要である。中でもカーボンナノチューブは、直径がナノメートルオーダー、長さが数マイクロメートルオーダーという高アスペクト比の繊維状粒子であり、粒子を一方方向に配向させることで、カーボンブラックのような等方性の球形粒子では難しい、母材への機能的異方性の付与も期待されることから、特に注目されている。

炭素系充填材料の工業応用においては、粒子のネットワーク構造の解明と制御に強い関心が持たれ、ナノコンポジット材料創生における多くの工程に関連するアモルファスカーボンサスペンションの様々なレオロジー特性および流動構造が研究されている。Rahatekar ら (2006) は、エポキシ/多層カーボンナノチューブ (MWCNT) 分散系を用いたレオロジー測定と微小構造観察から、MWCNT の添加により顕著な粘度増加を確認した。そして、高せん断速度下で粘度が低下する shear thinning 現象が生じることを示し、これがせん断力による MWCNT 凝集体の崩壊と分散に起因すると考察した。Dijkstra ら (2010) は、ポリカーボネート/MWCNT 分散系を用いて、過渡せん断実験、微小振動せん断実験、電子走査顕微鏡観察を行い、分散系の緩和挙動や MWCNT の配向挙動について報告している。定常せん断粘度において、MWCNT の存在により shear thinning 現象が確認され、 $10s^{-1}$ では重量%に依らず母材の粘度にほぼ等しくなり、また SEM 画像からも同程度のせん断速度下で MWCNT が平均的

に流動方向に配向することが確認された。Pujari ら (2009) は、定常および過渡せん断流におけるエポキシ/MWCNT 分散系の配向状態を X 線回折で調べ、MWCNT の流動配向がせん断速度に依存し、より高いせん断速度で流れ方向に近い配向を示すこと、[流れ-渦度]平面に比べて[流れ-速度勾配]平面で異方性が高く、ナノチューブの配向状態がせん断に対して軸対称でないことを報告している。また、Lin-Gibson ら (2004)、Grenard ら (2011)、Mao ら (2013) は、それぞれポリイソブチレン/MWCNT 分散系、軽油/CB 分散系、ポリプロピレン/(スチレン-エチレン/ブタジエンスチレン) トリブロック共重合体/GE 混合物を用いて、せん断下での光学観察を行い、流れ方向に対してストライプ状に渦度アライメント構造が発達する類似の現象を報告している。Jun と Lee (2012) は、GE/ポリカーボネート (PC) 複合材が、定常せん断流れ時に負の第一法線応力差が生じることを示し、PC における GE シートのゲル状構造体の変形に関連していると報告している。Niu ら (2014) は、CB が連なったような異方性構造を有する炭素生成物 ginger-like カーボン (GC) を用いた、GC/シリコンオイルサスペンションで定常および過渡せん断流実験を行い、あるせん断速度域で定常粘度の shear thinning 性が弱まり、同時に第一法線応力差が負に減少することを報告している。

上記のように、アモルファスカーボンサスペンションの流動に関する研究が多く行われている。しかしながら、粒子間の強い相互作用に起因する凝集やせん断誘起構造の非平衡性によりアモルファスカーボンサスペンションのレオロジー特性は非常に複雑であり、また炭素材料特有の黒色により高濃度サスペンションの光学観察が困難なことから、レオロジー特性と流動構造の関係は依然として解明されていない点が多い。

一方で、成型過程などでは材料には非定常な流動も多く生じ、その過渡現象の解明も重要である。分散系材料はその粒子群の流動構造の変化を伴う特異な現象が現れる場合がある。例えば、吉田と鳴海 (2011) は、体積分率 40%を超える球形粒子の濃厚サスペンションにおいて、せん断流動により粒子の異方性構造が構築され、流動反転時に構築された構造が崩壊し、再構築する過程で流動性の変化をともなう過渡応答が生じることを報告している。CNT のように繊維状や棒状など構造異方性をもつ粒子の分散系においても特異な過渡挙動の発生が予想されるが、その報告例は少なく、機能性 CNT ナノコンポジットの創生にはこのような観点からの研究も必要と考えられる。

そこで本研究では、構造異方性粒子である CNT の分散系がせん断流動反転時に見せる特異な応答特性に注目し、サスペンションの流動性の変化に伴う CNT の流動構造の変化を明らかにすることを目的とした。本報では、現象を簡略化したモデル実験として、分散媒にニュートン流体を用いた CNT サスペンションに流動反転をともなう応力掃引試験を行い流動構造の変化を検討して得られた知見について報告する。

2. 実験試料

分散媒には日本グリース (株) 製の 5 種類の粘度計校正用標準液、分散質には昭和電工 (株) 製の気相法炭素繊維 VGCF[®]を使用した。粘度計校正用標準液は炭化水素系のオイルであり、ニュートン流体である。VGCF は多層カーボンナノチューブの一種である。それぞれの物性値を表 1 に示す。ただし、VGCF の物性値は、カタログ

Table 1 Physical properties of samples

Carrier liquids		CL1(JS200H)	CL2(JS52000)	CL3(JS14000)	CL4(JS2000)	CL5(JS200)
Density	[g/cm³]	0.88	0.89	0.88	0.88	0.86
Viscosity	[Pa·s]	120	40	10	1.4	0.19
(20°C)						
Dispersed material		VGCF				
Lot number		06-012				
Density	[g/cm³]	2.0 (True)			0.04 (Bulk)	
Length	[μm]	10~20				
Diameter	[nm]	150				

値（メーカー代表値）であり、粘度計校正用標準液の粘度は、次章に示すレオメータで測定した実測値である。本研究では実験試料として、VGCF を体積分率 2.0vol% で各標準液に分散させた 5 種類の試料、および JS14000 のみさらに体積分率 0.3, 0.5, 1.0, 1.5vol% で分散させた 4 種類の試料の計 9 試料を調整した。調整は、まずヘラを用いて手攪拌を行い、その後、攪拌機 UM-102（ジャパンユニックス（株）製、自転と公転を利用した攪拌機）に 1 時間（10 分×6 セット）かけ、十分な混練、脱泡を行った。ただし、超音波分散処理などの特別な処理は行っていない。これは、本実験では粒子の高アスペクト構造を重要視していることから、超音波により VGCF が破損（短く分断）することを避けるためである。このため、VGCF は完全に均一な状態では分散しておらず、バンドル構造や絡み合い構造として凝集して存在していると考えられる。

本報では分散媒を粘度の高い順に CL1 から CL5 と表記する。また、サスペンション試料は、表 2 のように、その後に体積分率を示す記号を付記する。例えば、分散媒が CL3（JS14000）、体積分率が 2.0vol% の試料の場合、名称は CL3-V2 となる。なお、体積分率は、VGCF の真密度を用いて算出したものであり、2.0vol% はかさ密度で算出した場合 50vol% となり、見かけ上は濃厚分散系と言える。

Table 2 Suspensions tested

Sample name	CL1-V2	CL2-V2	CL3-V2	CL4-V2	CL5-V2	CL3-V1.5	CL3-V1	CL3-V0.5	CL3-V0.3
Carrier liquids	CL1	CL2	CL3	CL4	CL5	CL3	CL3	CL3	CL3
Volume fraction	2.0vol%	2.0vol%	2.0vol%	2.0vol%	2.0vol%	1.5vol%	1.0vol%	0.5vol%	0.3vol%

3. 実験装置および実験方法

3・1 実験装置

本研究では、応力制御型レオメータ（Thermo Scientific 社, HAAKE MARSIII）を使用し、測定端子には直径 35mm、角度 2° のコーンプレートを用いた。プレート間の最小 Gap は 105μm である。測定部概略図を図 1 に示す。測定温度は 20℃ で一定とし、試料を下部の平面プレートと上部のコーンの間に設置し、コーンプレートの回転方向を正転と逆転で切り替えることで流動を反転させた。

Fig. 1 Main part of experimental apparatus.

3・2 実験方法

3・2・1 定常せん断実験

本実験では、一定のせん断速度で 120s 間せん断を印加し、その最後の 10s 間の測定値の平均値をせん断速度の便宜上の定常値として用いた。なお、この条件で再現性があるデータが得られることを確認した。

3・2・2 応力掃引実験

実験概略図を図2に示す。まず、左図に示す流動が反転しない順方向測定を行った。コーンプレート为正転させ、 20s^{-1} のせん断をかけた(Preshear)後に、一定時間(10s)静止させ(Rest), 同じく正転で応力掃引実験(τ -sweep)を行い、せん断速度の応答を算定した。次に、右図に示す流動反転測定として、逆転でせん断をかけた後に、同様に静止後、正転で応力掃引実験を行った。実験では、応力掃引速度(Sweep-rate)を50~100Pa/sまで10Pa/s間隔で変化させ、順方向測定および流動反転測定における応力掃引実験時のせん断応答を比較し、各試料で流動反転の影響を検討した。また、レオメータに試料を挟み込む際の影響をなくすため、各測定前に 100s^{-1} で50s, 1s^{-1} で50sせん断を印加し初期構造を統一した。なお、静止時間は装置の制御上必要なため、設定しており、この値が10s以上では時間の影響が応答に現れないことは確認してある。

Fig. 2 Time charts of stress-sweep tests; Left: Normal test, Right: Reversal test.

4. 結果および考察

4・1 定常粘度

図3に体積分率を2.0vol%で統一した分散媒別の定常粘度を示す。また、図4に分散媒をCL3 (10Pa·s)で統一した体積分率別の定常粘度を示す。すべての試料で shear thinning 現象が生じていることが確認できる。ただし、各曲線には shear thinning 性が弱まり、せん断速度に対して粘度が概ね一定となるプラトー領域が存在し、図3ではこれが分散媒粘度の減少にともない、高せん断速度側にシフトしていることが確認できる。このようなプラト

Fig. 3 Steady viscosity (η_{steady}) vs. shear rate ($\dot{\gamma}$) for VGCF suspensions with different viscosity of carrier liquids. The test fluids have shear thinning viscosity with slightly plateau region. The typical shear rate of the plateau regions were shifted with the viscosity of carrier liquids.

Fig. 4 Steady viscosity (η_{steady}) vs. shear rate ($\dot{\gamma}$) for VGCF suspensions with different volume fraction of VGCF. The plateau regions in shear thinning viscosity were not so shifted with volume fraction of VGCF.

一領域は CNT を含むアモルファスカーボンサスペンションにとどまらず、アルミナ分散系など様々なコロイド粒子分散系においても報告されており (Negi and Osuji, 2009), 渦度アライメント構造の発達と崩壊が影響していると考えられるが詳細はまだ分かっていない. プラトー領域以降では, Rahatekar ら (2006) や Dijkstra ら (2010), Pujari ら (2009) の報告と同様に, VGCF の凝集体がせん断により崩壊し, 徐々に流れ方向に配向 (流動配向) していくために安定した shear thinning を示すと考えられる.

4・2 流動反転によるせん断応答への影響

最初に, 流動反転の有無による, その後の応力掃引実験時のせん断速度の応答への影響を検討した. その代表例として, 応力掃引速度 50Pa/s における CL3-V2 のせん断速度の応答を図 5 に示す. 図は, 横軸に流動再開からの時間, 縦軸にレオメータの印加せん断応力および測定されたせん断速度を示しており, 印加せん断応力 τ の直線 (一点鎖線) は図 2 のタイムチャートにおける応力掃引実験 (τ -sweep) の直線に対応している. 本研究で使用したレオメータは応力制御型であり, 印加せん断応力 τ は, トルクによって制御された値である. したがって, τ は実験試料, また順方向測定, 流動反転測定によらず指定した応力掃引速度で制御され印加される. 流動反転無しの順方向測定におけるせん断速度の応答 $\dot{\gamma}_{\text{normal}}$ (破線) は, 印加されたせん断応力の増加にともない, なめらかに増加している. ここで, ニュートン流体における応力掃引実験時の場合, せん断速度は時間に対してリニアに増加するが, 前節で述べたように, 本研究で使用する VGCF サスペンションは, shear thinning 性を示すことから, $\dot{\gamma}_{\text{normal}}$ は指数関数的な増加となっている. 一方, 流動反転測定におけるせん断速度の応答 $\dot{\gamma}_{\text{reversal}}$ (実線) は, $\dot{\gamma}_{\text{normal}}$ に対して振動するような過渡応答が得られた. ここで, 現象をより分かりやすく表すため, 各時刻において, $\tau(t)=\eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}(t)$ を仮定して見かけの粘度を算定し, 整理した. 粘度曲線で再表記した結果を図 6 に示す. 図 5, 図 6 は同一の測定データを用いており, 図 6 には比較として定常粘度の結果をあわせてプロットしている. 以降便宜上, 応力掃引実験における粘度を定常粘度と区別するため, 過渡粘度と呼ぶことにする. 順方向測定の過渡粘度 η_{normal} (破線), 流動反転測定の過渡粘度 η_{reversal} (実線) とともに, 流動再開時の低せん断速度域では定常粘度 η_{steady} (一点鎖線) と比較して低い値を示したが, η_{reversal} の方がより低い, すなわち流動性が高い結果となっている. さらに, 流動反転測定で得られた η_{reversal} では, shear thickening 現象のようにあるせん断速度から急激な粘度の回復が確認された. そこで, 次節から各試料における過渡応答について, 流動条件として応力掃引速度の影響,

Fig. 5 Typical shear rate ($\dot{\gamma}$) responses depending on the direction of restart flow measured in stress-sweep tests with CL3-V2 (at 50Pa/s); broken line: normal flow (non-reversal flow) condition, solid line: reversal flow condition. $\dot{\gamma}_{\text{reversal}}$ shows rapid increase just after shear reversal and keeps almost same value in certain time ($t=6\sim 8$ s).

Fig. 6 Apparent viscosity responses depending on the direction of restart flow measured in stress-sweep tests with CL3-V2 (at 50Pa/s); broken line: η_{normal} (non-reversal flow), solid line: η_{reversal} (reversal flow), dashed-dotted line: η_{steady} (steady flow). Transient shear thickening phenomenon in η_{reversal} was observed at a certain shear rate and the viscosity has a peak after the thickening.

サスペンション条件として分散媒粘度および体積分率の影響を議論する．なお，図 6 の η_{reversal} において粘度の回復（上昇）時に曲線が波打つのは，レオメータの測定ノイズである．図 6 において，粘度が回復している領域は，図 5 の $\dot{\gamma}_{\text{reversal}}$ （実線）においてせん断速度が時間に対してほとんど変化しない領域（ $t=6\sim 8\text{s}$ ）に対応している．この領域では，せん断速度がほとんど変化しない状態で，連続でデータ取得（測定）するため，測定ノイズが発生する．

4・3 過渡応答における応力掃引速度の影響

CL3-V2 における各応力掃引速度での過渡粘度曲線を図 7 に示す．応力掃引速度が高いほど，より短時間でせん断速度が上昇することになる． η_{normal} （破線）での shear thinning 現象，および η_{reversal} （実線）での shear thinning, shear thickening 現象共に同様に生じている．しかしながら，粘度の回復が起きるせん断速度は一定ではなく，応力掃引速度の増加に伴い，高せん断速度側にシフトしている．

Fig. 7 Influence of stress sweep-rate ($d\tau/dt$) on transient viscosities, η_{normal} , η_{reversal} . The typical shear rates corresponding to the peak of viscosity recovery increases with increasing of stress sweep-rate.

4・4 過渡応答における分散媒粘度の影響

図 8 に体積分率を 2.0vol% で統一した場合の応力掃引速度 50Pa/s における分散媒粘度別の過渡粘度曲線を示す．分散媒粘度が 1.4 Pa·s 以上の試料では， η_{normal} （破線）での shear thinning 現象，および η_{reversal} （実線）での shear thinning, shear thickening 現象共に同様の傾向を示している．ただし，分散媒粘度の減少にともない，粘度回復のせん断速

Fig. 8 Influence of viscosity of carrier liquids on transient viscosities, η_{normal} , η_{reversal} (at 50Pa/s). The typical shear rate of the peak in viscosity recovery increases with decreasing in viscosity of carrier liquids. The viscosity recovery was not so clear in the case of CL5-V2.

度域が高せん断速度側にシフトしている．これに関しては，詳しくは後述するが，応力掃引実験前の予せん断が影響していると推測される．また，分散媒粘度 $0.19\text{Pa}\cdot\text{s}$ の試料 (CL5-V2) では流動反転後の粘度回復が発生せず， η_{normal} と η_{reversal} の差も小さくなっている．これらの結果から，本実験条件下における流動反転にともない順方向の場合と異なる過渡応答の発生に最低限必要な分散媒粘度は $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 程度と予想される．ところで，応力掃引実験において生じるせん断速度域は概ね $0.1\text{s}^{-1}\sim 10\text{s}^{-1}$ の範囲であることから，CL4, 5-V2 では定常粘度曲線 η_{steady} のプラトー領域に重なっている．4.1 節で述べた通り，このプラトー領域は，安定した shear thinning に入る前段階であり，VGCF の流動配向とは異なる現象が発生していると推測できる．したがって，CL4, 5-V2 では，他のサンプルと同様の過渡粘度と定常粘度の比較は困難であると考えられる．また，本実験では，実験試料にかかわらず，予せん断時のせん断速度を 20s^{-1} に統一している．しかし， η_{steady} (一点鎖線) においても分散媒粘度によって shear thinning 性が異なることから，試料間で予せん断時 (流動反転前) の流動構造を統一できていない可能性がある．他の条件下，特に予せん断時のせん断速度を変化させた場合には，分散媒粘度が低い時でも粘度回復が発生する可能性はあると予想される．

4・5 過渡応答における体積分率の影響

図 9 に分散媒を CL3 ($10\text{Pa}\cdot\text{s}$)，応力掃引速度を 50Pa/s に統一し，体積分率による過渡粘度曲線への影響を調べた結果を示す．体積分率が $0.5\text{vol}\%$ の試料で若干の粘度回復が発生し， $1.0\text{vol}\%$ 以上では， η_{normal} (破線) での shear thinning 現象，および η_{reversal} (実線) での shear thinning, shear thickening 現象共に同様の傾向を示している．また，体積分率の減少にともない，粘度回復のせん断速度域が高せん断速度側にシフトしている．しかし，体積分率 $0.3\text{vol}\%$ の試料では流動反転後の粘度回復が発生せず， η_{normal} と η_{reversal} がほぼ一致している．このことから，分散媒の粘度が $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ の実験条件下では，流動反転にともなう過渡応答の発生に最低限必要な VGCF 濃度 (体積分率) は約 $0.3\text{vol}\%$ 以上と予想される．ただし，前節で示した通り，分散媒粘度 $0.19\text{Pa}\cdot\text{s}$ の試料では，体積分率 $2.0\text{vol}\%$ (CL5-V2) でも粘度回復が発生していない．したがって，過渡応答や粘度回復に対する体積分率依存性は分散媒粘度によって異なり，CL5-V2 のように分散媒粘度が低く本実験条件下で粘度回復が発生していない場合でも，例えばより高濃度 ($2.0\text{vol}\%$ 以上) では粘度回復が発生する可能性があると予想される．

Fig. 9 Influence of volume fraction on transient viscosities, η_{normal} , η_{reversal} (at 50Pa/s). The typical shear rate of the peak in viscosity recovery increases with decreasing of VGCF volume fraction. The viscosity recovery was not so clear in the case of CL3-V0.3.

4・6 過渡応答の定量化

これまでのデータから分かるように流動反転時に粘度上昇が生じる条件は様々な要因によって変化している．この粘度上昇は CNT の流動構造の変化に起因すると考えられる．吉田と鳴海 (2011) の研究で，濃厚系粒子分散系の構造変化は，ひずみ量により整理できると述べられている．そこで，過渡応答のメカニズムは異なると考えられるが，排除体積効果などを考えれば，十分濃厚系である本試料についても同様の検討を試みた．図 10 に示す

ように、過渡粘度曲線 η_{reversal} の横軸をひずみ量に置き換え、流動再開から粘度回復のピークまでのひずみ量を γ_p と定義した。CL3-V2 において各応力掃引速度で 3 回実験を行い、 γ_p を求めた結果を図 11 に示す。応力掃引速度によらずほぼ一定の値となっている。このことから、本試料においても流動反転にともなう過渡応答はひずみ量に依存し、図 7 における粘度回復のせん断速度域の違いについてもひずみ量で説明できると考えられる。応力掃引速度が増加すると、より短時間でせん断速度が上昇する。すなわち、せん断速度が高いほど、単位時間あたりに与えるひずみ量も多くなるため、 γ_p に到達するせん断速度が変化したと考えられる。この応力掃引速度によらず γ_p が一定になる点に関連して、Pujari ら (2009) はエポキシ/MWCNT 分散系において定常せん断で流動反転実験を行い、類似した結果を報告している。彼らはひずみ制御型光学せん断ステージ (Linkam 社, CSS450) を用いて、特定のせん断速度で一定のひずみ量流動させた後、同じせん断速度で流動反転し、その時の MWCNT の配向角を X 線小角散乱 (SAXS) から算出した。反転前の MWCNT は流動配向し配向角は定常値を示し、流動反転直後から配向角は大きく変化するが、せん断速度によらず特定のひずみ量で反転前の配向角にもどる (一致する) ことを明らかにした。この実験は、定常せん断流れである点、反転時に静止時間を設けていない点で、本研究の流動反転実験とは異なる。しかしながら、特定のひずみ量で η_{reversal} が変化し準定常状態になる点で類似しており、非常に興味深い結果と言える。

次に、本実験条件下では、 γ_p に対する応力掃引速度依存性がほぼない結果から、全応力掃引速度に対する γ_p の平均値を求め、各試料で比較検討した。図 12 に体積分率を 2.0vol% で統一した場合における分散媒粘度に対する γ_p の結果を示す。なお、図 8 に示すように、CL5-V2 は粘度回復を示さないため、 γ_p を算出できなかった。グラフから分散媒粘度の増加にともない、 γ_p が大きくなっていることが確認できる。この理由については、現段階では断言できないが、4.4 節でも述べたように予せん断時に形成される構造の違いが一因ではないかと推測される。すなわち、本実験では、すべての試料で予せん断は 20s^{-1} で一定としているが、図 3 の定常粘度で示したように、各試料で粘度曲線がプラトーに近くなる領域が異なる。その領域より高いせん断速度域での shear thinning 現象は、Rahatekar ら (2006) や Dijkstra ら (2010)、Pujari ら (2009) の研究でも述べたように、せん断速度の増加と共に凝集状態が変化し、徐々に細分化し流動方向に配向する過程と予想される。すなわち、同じ 20s^{-1} であっても高粘度の CL1 ではプラトー領域から十分離れており、流動配向が進んだ状態に対し、分散媒の粘度が低くなるとプラトー領域に近くなり、凝集構造がある程度残っている可能性がある。したがって、予せん断時に形成される構造 (VGCF の配向度合い) が異なっている可能性がある。さらに、流動反転後に定常粘度曲線に近づき、粘度上昇する状態も、CL1 ではプラトー領域から十分離れ流動配向が進んだ状況で発生しているが、粘度が下がることによりプラトー領域に近い状況で上昇する結果となっている。すなわち、流動再開直後の構造も異なるが、その後粘度上昇して到達する状態も異なっており、この両者の影響で γ_p が異なったと考えられる。図 13 に分散媒を CL3

Fig.10 Typical strain γ_p corresponding to the peak in viscosity recovery of η_{reversal} (η_{reversal} vs. γ obtained at 100Pa/s).

Fig. 11 γ_p for respective sweep-rate obtained with CL3-V2. γ_p has almost no dependence of sweep-rate.

(10Pa·s) で統一した場合における体積分率に対する γ_p の結果を示す. こちらも CL5-V2 同様に CL3-V0.3 は粘度回復を示さないため, γ_p を算出できなかった. 図中の最大値と最小値の範囲 (ばらつき) が狭いことから, 体積分率が異なっても個々のサスペンションにおける, 応力掃引速度の違いによる γ_p への影響は少ないことが分かる. 一方, グラフから体積分率の増加にともない, γ_p が小さくなっていることが確認できる. これは, 体積分率が高いほどサスペンション中に VGCF が密に存在するために, VGCF の接触確率が高く, より少ないひずみ量で容易に流動構造が変化することが一因ではないかと推測される. なお, 球形粒子の濃厚サスペンションにおける過渡応答 (吉田, 鳴海, 2011) と比較すると, 過渡応答に対する体積分率依存性は弱い. また, 本実験では希薄な 0.5vol% サスペンションでも過渡応答が発生している. これは, 過渡応答の発生要因が, 球形粒子サスペンションの場合, 等方性粒子が高濃度に分散していることで流動構造全体として構築される異方性構造であるのに対して, VGCF サスペンションの場合, VGCF 自体が有する異方性構造であるという違いによるものと予想される.

上述の通り, 流動反転にともなう過渡応答, 特に粘度回復には, 繊維状粒子である VGCF の異方性構造とせん断流動による流動配向が大きく影響していると考えられる. そこで, 応力掃引実験時の VGCF の流動構造について, さらに考察する. 例えば, 分散媒粘度が低い CL4-V2 および CL5-V2 では, 定常粘度のプラトー領域と応力掃引実験時のせん断速度域が重なるため, 定常粘度より応力掃引実験時の過渡粘度の方が明らかに高くなっている. 詳細に確認すると, 過渡粘度が定常粘度に近くなる (反転実験では粘度上昇する) 領域が, プラトー領域に近くなるに従い, 過渡粘度が定常粘度を超える割合が大きくなっている (図 8, 9). そして, 最もプラトー領域のせん断速度と粘度増加の領域のせん断速度の差が大きいと考えられる CL1-V2 では定常粘度を超えていない. これは, 応力掃引実験前の予せん断の影響によるものと考えられる. すなわち, 高粘度分散媒での予せん断により VGCF の流動配向が進み, 静止時間を経てもある程度配向構造が維持され, より流れ易い状態から流動が再開したことが大きく影響したと推測される. 順方向測定の場合, この流れ易い状態から, 徐々に本来の配向度合いに戻るよう流動構造が変化していると考えられる. 一方, 流動反転測定では, 順方向に比べて流動再開後の shear thinning が進み, ある時点で急激に粘度が回復している. これは, 流動再開時の配向構造をより維持しながら流動を続け, あるひずみ量, すなわち γ_p で限界に達し, 構造が崩壊することで, 急激に粘度が上昇したのではないかと推測される. ただし, 応力掃引試験における過渡粘度は, 瞬間値となるため, 定常値との比較に関しては, 構造変化過程の流動性と平衡状態の流動構造としての流動性の比較であることを考慮した議論が必要と考えられ, この点の詳細な解明には光学測定や可視化実験でさらなる検討が必要である. しかし, CNT 分散系の非定常流動での構造変化は, 流動方向に依存し, また, その準定常状態まで到達する過渡現象にひずみ依存性があることが確認されたことは, CNT 複合材料における成形時の流動構造を把握する上で, 有用な成果と考えられる.

Fig. 12 Influence of viscosity of carrier liquids on typical strain γ_p . γ_p has good correlation with viscosity of carrier liquids.

Fig. 13 Influence of volume fraction on typical strain γ_p . γ_p slightly decreases with increasing in volume fraction of VGCF.

5. 結言

本研究では、分散媒粘度および体積分率の異なる 9 種類の VGCF (CNT) サスペンションを用いて、流動反転をともなう応力掃引実験を行った結果、以下の知見が得られた。

流動再開後の応力掃引実験時のせん断速度の応答において、反転が有る場合と無い場合で異なる過渡応答が生じる事が確認された。その現象を、過渡粘度を定義し整理することで、流動反転にともなう流動性の増加および急激な粘度回復が明らかになった。さらに、流動再開から粘度回復のピークまでのひずみ量 γ_p を検討し、流動反転にともなう過渡応答がひずみ量に依存することが解明された。この現象に対する分散媒粘度と体積分率の影響を検討し、分散媒粘度の増加にともなって γ_p が増加する点、ならびに、体積分率の増加にともなって γ_p が減少することが明らかになった。そして、これらの結果にはプラトー領域を有する粘度曲線で予測される CNT の流動構造の変化が影響していると考えられる。

文 献

- Dijkstra, D. J., Cirstea, M. and Nakamura, N., The orientational behavior of multiwall carbon nanotubes in polycarbonate in simple shear flow, *Rheologica Acta*, Vol.49, No.7 (2010), pp.769–780.
- Grenard, V., Taberlet, N. and Manneville, S., Shear-induced structuration of confined carbon black gels: Steady-state features of vorticity-aligned flocs, *Soft Matter*, Vol.7, No.8 (2011), pp. 3920–3928.
- Jun, S. I. and Lee, H. S., Negative normal stress differences in graphene/polycarbonate composites, *Applied Physics Letters*, Vol.100, No.16 (2012), 164108.
- Lin-Gibson, S., Pathak, J. A., Grulke, E. A., Wang, H. and Hobbie, E. K., Elastic flow instability in nanotube suspensions, *Physical Review Letters*, Vol. 92, No.4 (2004), 048302.
- Mao, C., Huang, J., Zhu, Y., Jiang, W., Tang, Q. and Ma, X., Tailored parallel graphene stripes in plastic film with conductive anisotropy by shear-induced self-assembly, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol.4, No.1 (2012), pp.43–47.
- Negi, A. S. and Osuji, C. O., New insights on fumed colloidal rheology—shear thickening and vorticity-aligned structures in flocculating dispersions, *Rheologica Acta*, Vol.48, No.8 (2009), pp.871–881.
- Niu, R., Gong, J., Xu, D., Tang, T. and Sun, Z. Y., Rheological properties of ginger-like amorphous carbon filled silicon oil suspensions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol.444 (2014), pp.120–128.
- Pujari, S., Rahatekar, S. S., Gilman, J. W., Koziol, K. K., Windle, A. H. and Burghardt, W. R., Orientation dynamics in multiwalled carbon nanotube dispersions under shear flow, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.130, No.21 (2009), 214903.
- Rahatekar, S. S., Koziol, K. K., Butler, S. A., Elliott, J. A., Shaffer, M. S. P., Mackley, M. R. and Windle, A. H., Optical microstructure and viscosity enhancement for an epoxy resin matrix containing multiwall carbon nanotubes, *Journal of Rheology*, Vol.50, No.5 (2006), pp.599–610.
- 吉田鮎美, 鳴海敬倫, 粘弾性濃厚サスペンションの大振幅振動せん断流における流動反転時の過渡応答, *日本レオロジー学会誌*, Vol.39, No.4 (2011), pp.173–180.

References

- Dijkstra, D. J., Cirstea, M. and Nakamura, N., The orientational behavior of multiwall carbon nanotubes in polycarbonate in simple shear flow, *Rheologica Acta*, Vol.49, No.7 (2010), pp.769–780.
- Grenard, V., Taberlet, N. and Manneville, S., Shear-induced structuration of confined carbon black gels: Steady-state features of vorticity-aligned flocs, *Soft Matter*, Vol.7, No.8 (2011), pp. 3920–3928.
- Jun, S. I. and Lee, H. S., Negative normal stress differences in graphene/polycarbonate composites, *Applied Physics Letters*, Vol.100, No.16 (2012), 164108.
- Lin-Gibson, S., Pathak, J. A., Grulke, E. A., Wang, H. and Hobbie, E. K., Elastic flow instability in nanotube suspensions, *Physical Review Letters*, Vol. 92, No.4 (2004), 048302.
- Mao, C., Huang, J., Zhu, Y., Jiang, W., Tang, Q. and Ma, X., Tailored parallel graphene stripes in plastic film with conductive anisotropy by shear-induced self-assembly, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol.4, No.1 (2012), pp.43–47.
- Negi, A. S. and Osuji, C. O., New insights on fumed colloidal rheology—shear thickening and vorticity-aligned structures in flocculating dispersions, *Rheologica Acta*, Vol.48, No.8 (2009), pp.871–881.

- Niu, R., Gong, J., Xu, D., Tang, T. and Sun, Z. Y., Rheological properties of ginger-like amorphous carbon filled silicon oil suspensions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol.444 (2014), pp.120–128.
- Pujari, S., Rahatekar, S. S., Gilman, J. W., Koziol, K. K., Windle, A. H. and Burghardt, W. R., Orientation dynamics in multiwalled carbon nanotube dispersions under shear flow, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.130, No.21 (2009), 214903.
- Rahatekar, S. S., Koziol, K. K. K., Butler, S. A., Elliott, J. A., Shaffer, M. S. P., Mackley, M. R. and Windle, A. H., Optical microstructure and viscosity enhancement for an epoxy resin matrix containing multiwall carbon nanotubes, *Journal of Rheology*, Vol.50, No.5 (2006), pp.599–610.
- Yoshida, A. and Narumi, T., Transient response of viscoelastic concentrated suspensions after reversal in large amplitude oscillatory shear flow, *Journal of the Society of Rheology, Japan*, Vol.39, No.4 (2011), pp.173–180 (in Japanese).