

修士論文

MR流体のレオロジー特性におけるシリカ粒子添加/界面活性剤添加/鉄粒子へのシランカップリング処理の影響

2024年2月

名古屋大学大学院工学研究科

山脇 悠矢

要旨

本研究では、カルボニル鉄粒子とシリコーンオイルから構成される MR 流体に対して、シリカ粒子の添加、界面活性剤の添加、鉄粒子へのシランカップリング処理を行い、それぞれの操作が MR 流体のレオロジー特性に与える影響を調査した。

まず、シリカ粒子添加の影響の調査については、湿式法シリカ粒子及びヒュームドシリカ粒子を用いて実施した。湿式法シリカ粒子を添加した際の MR 流体のせん断応力は、無磁場下、有磁場下どちらにおいても変化しなかった。一方でヒュームドシリカ粒子を添加した際には無磁場下、有磁場下どちらにおいてもせん断応力が上昇した。また、表面修飾されたヒュームドシリカ粒子を用いると、添加前後でせん断応力は上昇したものの、その上昇の程度は未修飾のヒュームドシリカを用いた時よりは小さかった。このことから、ヒュームドシリカ粒子は粒子表面のシラノール基によって MR 流体内で凝集し、ネットワーク構造を作ることによって系のせん断応力を上昇させていると考えられる。

次に、MR 流体に用いる鉄粒子に対するシランカップリング処理の影響を調査した。シランカップリング剤としてはドデシルトリメトキシシラン (DTMS) を用いた。シランカップリング処理後の鉄粒子の Fourier 変換赤外分光 (FT-IR) 測定、走査型電子顕微鏡 (SEM)-エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) 測定を実施し、シランカップリング処理の可否を評価した。その結果、DTMS は鉄粒子同士の隙間に多く存在することが示唆された。次に DTMS 処理をされた鉄粒子を用いた MR 流体の定常剪断応力測定を実施した。DTMS 処理によって MR 流体のせん断応力は無磁場下で上昇、有磁場下で減少した。これより、DTMS 処理によって鉄粒子凝集が促進していることが示唆された。また、光学顕微鏡観察の結果からも、無磁場下にて MR 流体中での鉄粒子の凝集が裏付けられた。この凝集促進作用はシランカップリング処理に本来期待されている「分散の促進」とは異なるものである。本研究のシランカップリング処理では、使用した多くの DTMS が鉄粒子表面に物理吸着してキャピラリーブリッジを形成することで鉄粒子の凝集に寄与していると推測される。また、有磁場下でのせん断応力減少は凝集した鉄粒子によるクラスター構造の変化が影響していると推察される。

最後に界面活性剤添加による影響を調査した。いくつかの先行研究にて界面活性剤添加によって MR 流体のレオロジー特性が変化することは明らかにされていたが、過剰量の界面活性剤を添加した際の検証は実施されていなかったため、本研究にて実施した。MR 流体に対して 5, 10vol% のオレイン酸を添加したところ、無磁場下における剪断応力が上昇し有磁場下におけるせん断応力が減少した。このせん断応力変化の程度はオレイン酸添加量に依存して大きくなるという傾向が見られた。このことから、過剰量のオレ

イン酸は MR 流体中で鉄粒子の凝集を促進させている可能性が示唆された。また有磁場下でのせん断応力減少には、シランカップリング処理の際と同様にクラスター構造の変化が影響していると推察される。

目次

要旨	1
第1章 緒言	5
1.1 MR 流体	5
1.2 MR 効果とそのメカニズム	5
1.3 粒子間の磁気相互作用モデルとメイソン数	6
1.4 MR 流体中のレオロジー特性に影響を与えるパラメーター	7
1.5 本研究全体の目的	7
第2章 MR 流体のレオロジー特性	8
2.1 実験方法	8
2.2 結果	9
2.2.1 定常せん断応力測定	9
2.2.2 スタートアップせん断応力測定	10
第3章 シリカ粒子の添加が MR 流体のレオロジー特性に与える影響	12
3.1 イントロダクション	12
3.1.1 MR 流体へのシリカ粒子添加	12
3.1.2 本章の目的	12
3.2 実験方法	13
3.2.1 試料	13
湿式法シリカ粒子添加 MR 流体	13
ヒュームドシリカ粒子添加 MR 流体	14
3.2.2 レオロジー測定	15
定常せん断応力測定	15
動的粘弾性測定	15
3.3 結果	15
3.3.1 定常せん断応力測定	15
湿式法シリカ粒子添加 MR 流体	15
ヒュームドシリカ粒子添加 MR 流体	18
3.3.2 動的粘弾性測定 (ヒュームドシリカ粒子分散液)	20
3.4 考察	21

第 4 章	鉄粒子へのシランカップリング処理が MR 流体のレオロジー特性に与える影響	24
4.1	イントロダクション	24
4.1.1	シランカップリング剤	24
4.1.2	MR 流体の鉄粒子へのシランカップリング処理	24
4.1.3	本章の目的	25
4.2	実験方法	25
4.2.1	鉄粒子表面の解析	26
4.2.2	光学顕微鏡観察	27
4.2.3	レオロジー測定	27
4.3	結果	28
4.3.1	FT-IR 測定	28
4.3.2	SEM-DES 測定	28
4.3.3	光学顕微鏡観察	30
4.3.4	レオロジー測定	31
4.4	考察	33
第 5 章	界面活性剤の添加が MR 流体のレオロジー特性に与える影響	35
5.1	イントロダクション	35
5.1.1	界面活性剤	35
5.1.2	MR 流体への界面活性剤添加	35
5.1.3	本章の目的	36
5.2	実験方法	36
5.2.1	試料	36
5.2.2	レオロジー測定	36
5.3	結果	37
5.4	考察	38
第 6 章	結言	39
	謝辞	41
付録 A	シランカップリング処理によるレオロジー特性変化の再現性と経時変化	43
A.1	レオロジー特性変化の再現性	43
A.2	レオロジー特性の経時変化	44
付録 B	シランカップリング処理条件についての詳細な検討	46
	参考文献	51

第1章

緒言

1.1 MR 流体

磁気粘性流体 (MR 流体) とは外部磁場の印加, 除去によってレオロジー特性が急速かつ可逆的に変化する物質である. MR 流体の多くは μm オーダーの粒径の鉄などの磁性粒子を液体中に分散させることで調製される. 1948 年に Rabinow[2] が, クラッチへの応用材料として MR 流体を初めて紹介した. その後多くの研究によって, ブレーキやダンパーなどの力を制御するデバイスへの応用が実現された [3]. 電気粘性流体 (ER 流体) や磁性流体も, 電場や磁場によってレオロジー特性をコントロールできるが, その中でも MR 流体は大きな力を制御することができるという点で優れている. 一方で, 粒子と分散媒の比重が大きいため, 長時間経過の際の沈降による不安定性が深刻な課題となっている.

1.2 MR 効果とそのメカニズム

MR 流体が磁場下で急激な粘度上昇ないしせん断応力上昇を示す現象は MR 効果と呼ばれている. これは磁性粒子が磁場の影響を受けてクラスター構造を形成するためである [4]. ここで, MR 流体のレオロジー特性の変化の原理について, せん断に対する力学応答を例に述べる. 磁場のない時, MR 流体内部の磁性粒子は図 1.1 左に示すように液体中に一様に分散している. この状態で, あるせん断速度でせん断をかけた場合, 流体からの力学応答であるせん断応力は小さい. 一方で, 磁場下では図 1.1 右に示すように磁性粒子は磁場方向に配列し鎖状のクラスター構造を作る. この MR 流体を流動させるためには, 内部のクラスター構造を切るための力, ないしは磁場方向へ配向しようとするクラスター構造を磁場に逆らって流動方向に配向させるための力が必要になる. そのため, 無磁場のときに比べてせん断応力は飛躍的に大きくなる.

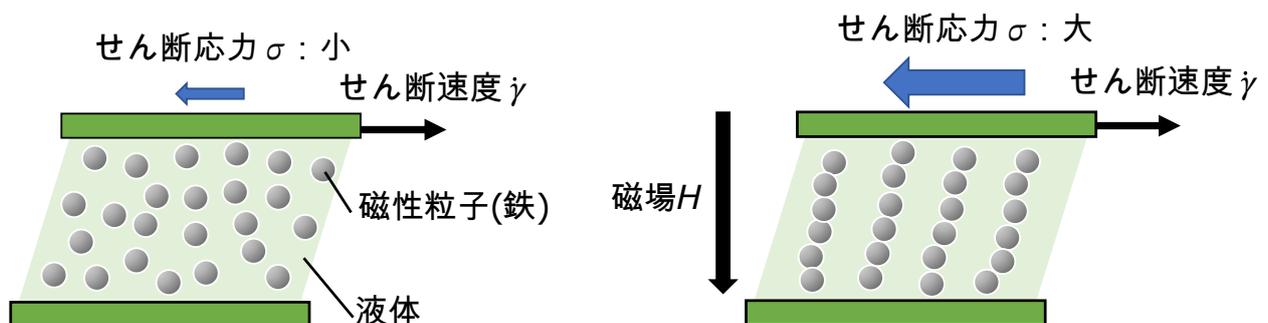


図 1.1 磁場による MR 流体の内部構造とせん断応力の変化の模式図 (左: 磁場なし/右: 磁場あり)

1.3 粒子間の磁気相互作用モデルとメイソン数

磁場下でのレオロジー特性を決定するパラメーターや内部構造についての知見を得ることは、高性能な MR 流体の開発を目指す上で有用であると考えられる。磁性粒子の濃度および磁場の強度は、MR 流体の磁場下でのレオロジー特性に大きな影響を与えるパラメーターである [5]。その理由は、これらのパラメーターが、磁場下で鉄粒子が作るクラスターの本数や鉄粒子間の相互作用の強さに影響するためであると理論的には理解されている。以下に関連する理論を示す。まず、微視的な視点での鉄粒子間の相互作用の強さは点双極子近似によって記述される。点双極子近似に基づく図 1.2 のような磁場がかかっている状況下において、球面座標系の原点にある磁化可能な粒子と (r, θ) にある粒子間に作用する磁気力は以下で定義される [6]。

$$\mathbf{F} = F_0(d/r)^4[(3\cos^2\theta - 1)\mathbf{e}_r + \sin 2\theta\mathbf{e}_\theta] \quad (1.1)$$

$$F_0 = \frac{3}{16}\pi\mu_0\mu_f d^2\beta^2 H^2 \quad (1.2)$$

ここで、 $\beta = \frac{\mu_p - \mu_f}{\mu_p + 2\mu_f}$ である。また、 μ_0, μ_p, μ_f はそれぞれ真空、粒子、分散媒の透磁率である。 d は粒子の直径、 H は磁場の強さである。

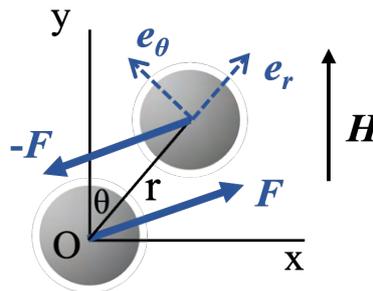


図 1.2 点双極子近似に基づく磁気相互作用

点双極子近似をマクロなレオロジー測定に応用し、粒子間の磁気力 F_0 と、せん断速度 $\dot{\gamma}$ において粒子にかかるせん断力の比を取った無次元数はメイソン数と呼ばれ、以下で定義される [7]。

$$Mn = \frac{\eta_c \dot{\gamma}}{2\mu_0\mu_c\beta^2 H^2} \quad (1.3)$$

η_c は分散媒の粘度である。実験系における MR 流体の粘度の磁場強度並びにせん断速度依存性はこのメイソン数によっておおよそ説明できると言われている。しかし高磁場になると上記のメイソン数では説明できないレオロジー特性が現れるようになる。また、上記のメイソン数では鉄粒子の体積分率依存性は説明できない。そこで、Klingenberg ら [7] は、粒子の体積分率 ϕ や懸濁液状態での磁化 $\langle M \rangle$ を踏まえたメイソン数も以下のように定義している。

$$Mn \equiv \frac{9\eta_c \dot{\gamma} \phi^2}{2\mu_0\mu_c \langle M \rangle^2} \quad (1.4)$$

この式 (1.4) のメイソン数を用いることで、磁束密度や鉄粒子体積分率依存性の幅広い実験データを記述することができる。

1.4 MR 流体中のレオロジー特性に影響を与えるパラメーター

実際の MR 流体のレオロジー特性は鉄粒子濃度や磁場強度以外にもさまざまなパラメータに依存している。しかしそのような様々なパラメーターをモデルに落とし込むことは容易ではなく、実験によって各々のパラメーター依存性を理解していく必要がある。

粒子の沈降による不安定性は、MR 流体の応用上解決しなければならない大きな問題であり、不安定性改善のためさまざまな対策が提案されている [8]。具体的には、磁性粒子よりも小さなサイズの非磁性粒子を混合すること [9]、界面活性剤を添加したり界面活性剤で鉄粒子を処理すること [10]、鉄粒子にシランカップリング処理を行うこと [11, 12, 13]、鉄粒子に高分子をグラフトすること [14]、分散媒に粘度の高いゲルを使用すること [15] などが有用であると報告されている。しかし、これらの対策によって沈降特性を変えて安定性を改善しようとする、レオロジー特性も変化する。

1.5 本研究全体の目的

前節で示した先行研究では種々の操作を行なった際のレオロジー特性変化についても調査されているが、先行研究間で定性的に異なる変化が報告されていることが多い。本研究では、種々のパラメーターが MR 流体のレオロジー特性に与える影響を、系統的な測定によって明らかにすることを目的とする。本論文では、まず1章にて、本研究で使用した MR 流体の一般的なレオロジー特性を報告する。続いて「非磁性粒子の添加」、「鉄粒子に対する表面処理」、「界面活性剤の添加」が MR 流体のレオロジー特性に与える影響をそれぞれ 3,4,5 章にて報告する。

第 2 章

MR 流体のレオロジー特性

本章では、本研究で使用した MR 流体の一般的なレオロジー特性を報告する。具体的には、鉄粒子 15 vol% からなる MR 流体の無磁場/有磁場下での定常せん断応力測定、スタートアップせん断測定の結果を示す。また、MR 流体のレオロジー測定時にスリップおよびシアバンドが発生する可能性についても言及する。

2.1 実験方法

レオロジー測定に用いた装置一式の写真を図 2.1 に示す。レオロジー測定は、回転型レオメーター MCR301 を用いて実施した。磁場印加アクセサリ PS-MRD と磁気粘弾性セル MRD/1T で磁場を印加し、テスラメーターで磁束密度の大きさを読み取った (装置はいずれも Anton Paar 製)。測定治具には直径 20 mm の平行プレートをを用い、ギャップは 0.5 mm とした。測定温度は 25 °C とした。

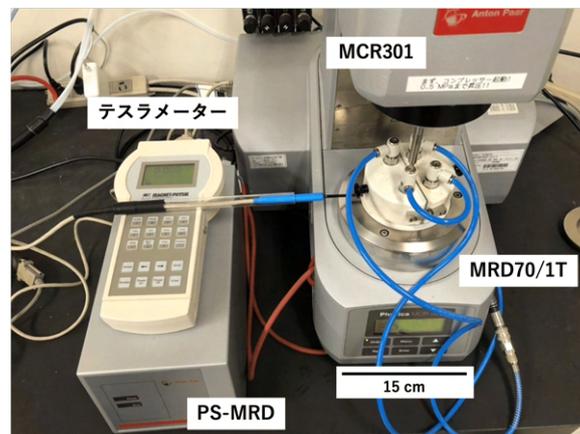


図 2.1 実験装置の配置

MR 流体について、磁束密度 0, 0.04 T の二つの条件で定常せん断応力を行った。無磁場下での測定か有磁場下での測定かによって、測定前のプロトコルが若干異なる。無磁場下の測定の際は、サンプルをロードし、せん断速度 $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ の予備せん断を 10 s 加えた後、構造緩和のために 30 s の待機時間を設け、せん断応力測定を開始した。有磁場下の測定の際は、無磁場下の時と同様に予備せん断をかけた後、磁場のみを印加する時間を 100 s 設けてから、測定を開始した。この 100 s の磁場印加時間は、磁場による鉄粒子のクラスター構造形成がほぼ完了する時間を想定している。 $\dot{\gamma} = 0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ でせん断速度を増加させる測定をした後に、 $\dot{\gamma}$ を逆の方向に減少させる測定も実施し、フローカーブのヒステリシスの有無を調べた。

さらに、せん断応力の時間依存性を調べるため、スタートアップせん断応力測定も実施した。測定時間は、 $\dot{\gamma} = 0.1, 1, 10, 100 \text{ s}^{-1}$ の各せん断速度それぞれに対して、76, 42, 27, 11 s である。

2.2 結果

2.2.1 定常せん断応力測定

まず、15 vol% の鉄粒子からなる MR 流体の定常せん断応力測定の結果を Fig.2.2 に示す。比較のためにシリコンオイル 1000 cSt 単体の測定結果も示す。無磁場下 (0 T) での MR 流体のせん断応力は 10 s^{-1} 以下の領域では傾きが 1 よりも小さく、MR 流体はシアニングを示した。このシアニングは、鉄粒子がシリコンオイル中で凝集体を形成しており、凝集体のサイズがせん断速度の上昇に伴って小さくなることを示唆している。一方で、0.04 T の磁束密度の下では、せん断応力が顕著に大きくなった。0 T の時よりもせん断応力のせん断速度依存性が小さくなり、より強いシアニングを示した。これは MR 流体一般に見られる挙動 [10] であり、MR 流体中に形成された鉄粒子のクラスター構造がせん断により破壊と生成を繰り返す過程で発現している。また 0 T と 0.04 T どちらの磁束密度においても、せん断速度の増加方向と減少方向のフローカーブは概ね一致し、ヒステリシスは見られなかった。

一般に降伏挙動を示す物質のせん断測定を実施する際には、シアバンドや、物質とサンプル間でのスリップが問題となることがある。ここで本研究の実験における、シアバンド及びスリップ発生の可能性について言及する。シアバンドは構造不安定性によって発生すると考えられており、理論的にはシアバンド発現時にはせん断応力はせん断速度依存性を持たなくなる ($\sigma \propto \dot{\gamma}^0$) ことが知られている [16]。実験系においても紐状ミセル分散液などでその事実が確かめられている [17]。MR 流体など粒子分散系では流動場の確認が困難であるためにフローカーブの傾きとシアバンドの関係は解明されていないが、上述の理論を同様に適用できると仮定すると、Fig.2.2 のせん断応力の傾きは、どのせん断速度域でも 0 にはならず正の値を示しているため、シアバンドは発生していないと判断できる。一方で治具とサンプル間でのスリップが起きている可能性は否定できないが、仮にスリップが発生しているとしても磁場下での全ての測定で発生しているのであれば、様々な MR 流体の定性的な比較をする上での問題は生じないと考えられる。

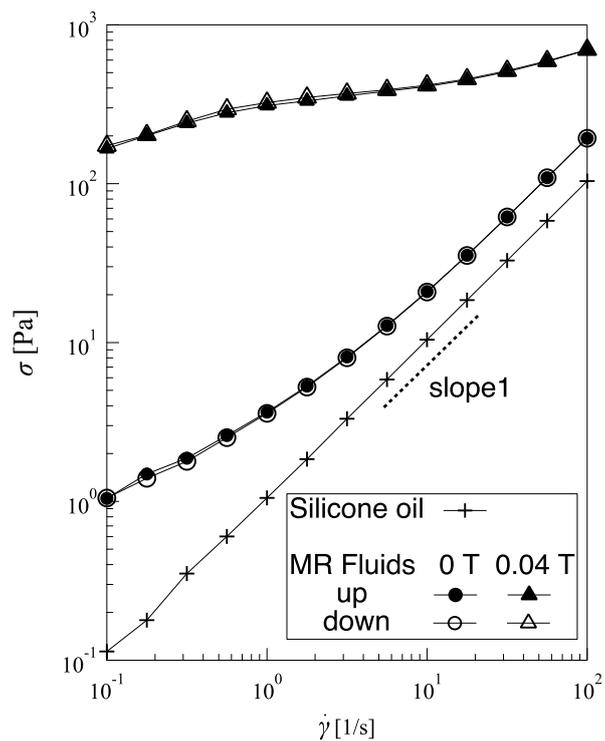


図 2.2 磁束密度 0 T と 0.04 T における，鉄粒子体積分率 15 vol% の MR 流体のせん断速度増加方向と減少方向のフローカーブ

2.2.2 スタートアップせん断応力測定

次に，15 vol% の鉄粒子からなる MR 流体のスタートアップせん断応力測定の結果を示す．短時間領域ではひずみ速度制御が不完全であったため，ひずみ速度制御が行えている時間領域のデータのみを示す．また，各せん断速度での定常せん断応力の結果も，破線で示している．定常せん断応力測定のせん断応力は，おおよそではあるが定常値に達していることがわかる．

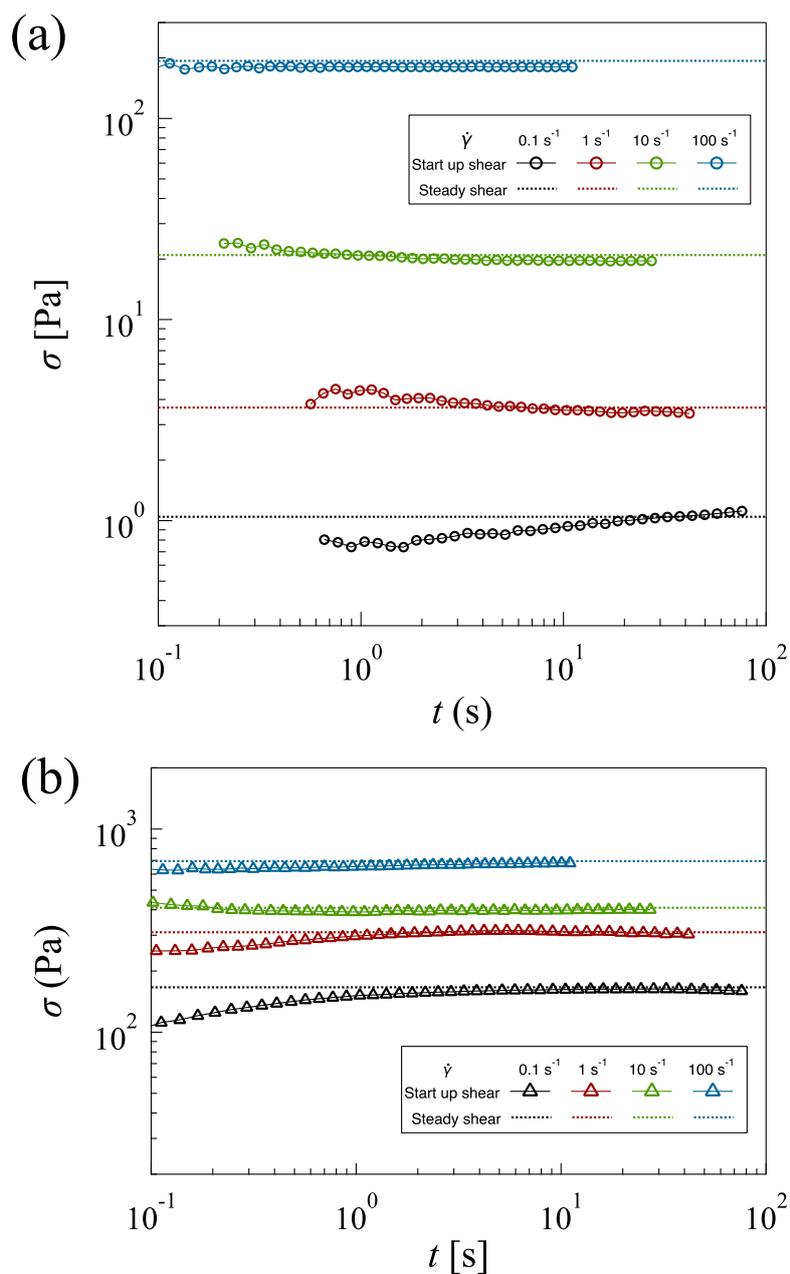


図 2.3 untreated-Fe を用いて作成した MR 流体のスタートアップせん断応力測定の結果. 磁束密度はそれぞれ (a)0 T, (b)0.04 T である.

第3章

シリカ粒子の添加が MR 流体のレオロジー特性に与える影響

3.1 イントロダクション

3.1.1 MR 流体へのシリカ粒子添加

第1章で述べた通り、粒子の沈降による MR 効果の低下を抑止する一つ的手段として、図 3.1 のように非磁性シリカ粒子を添加することが有効であると言われている [18, 19]. またシリカ粒子の添加は MR 流体のレオロジー特性にも影響を与えることが報告されている. Xu ら [9] はカルボニル鉄粒子を脱イオン水中に分散させた MR 流体に、ヒュームドシリカ粒子を 3 vol% となるように添加し定常せん断応力測定を行ったところ、添加前に比べて磁場下でのせん断応力が上昇すると報告している. 一方で, Aruna ら [20] はシリコンオイルとカルボニル鉄粒子約 80 wt% からなる MR 流体にシリカ粒子を 3 wt% になるように添加したところ、添加前に比べて磁場下でのせん断応力が減少したことを報告している. このようにシリカ粒子を添加した際の MR 流体のレオロジー特性の変化挙動は先行研究間で整合性が取れておらず理解が不十分である. この要因として、シリカ粒子添加 MR 流体は鉄粒子、分散媒、シリカ粒子からなる 3 成分系であり、レオロジー特性に寄与しうるパラメーターが多く存在することが考えられる. またその他にも、ヒュームドシリカ粒子添加によって、MR 流体のせん断応力や弾性率が上昇したという報告 [21, 22, 19] や、弾性率が変化しなかった [18] という報告がある. しかしながらこれらの先行研究のレオロジー測定は、非常に遅いせん断や非常に小さな磁束密度の条件下で行われていたり、系統性に欠けているものが多い. その理由は、これらの先行研究の多くが応用時の特定の性能を評価、改善させることを目的とした各論的研究であるためだと考えられる. そのため、シリカ粒子添加の影響を詳細に理解し、その物理的背景を議論するためには、系統的な実験によって重要なパラメーターを特定することが必要となる.

3.1.2 本章の目的

本研究の目的は、先行研究で十分に理解されていなかった、シリカ粒子添加による MR 流体のレオロジー特性変化を詳細に理解することである. また、実験結果からシリカ粒子が MR 流体中で果たしている役割を物理的に考察することを目指す.

多くの先行研究で使用されている「ヒュームドシリカ」と呼ばれるシリカ粒子は、表面にシラノール基を持つため、液体中で凝集しフラクタルなゲルやゾルを形成すると言われている [23, 24]. 本研究ではまず、表面にシラノール基を持たず、液体中での良好な分散が期待できる湿式法シリカ粒子を添加してその

影響を調べた。次に、ヒュームドシリカ粒子に着目し、その体積分率、表面化学構造を変化させた際の系のレオロジー変化を調査した。Aruna ら [20] は、ヒュームドシリカ粒子に添加によるせん断応力減少には、ヒュームドシリカによる鉄粒子クラスター構造の阻害が影響しているのではないかと推察していた。本研究では、鉄粒子の濃度が高い状況において、ヒュームドシリカ粒子添加による鉄粒子クラスター構造の阻害が起き、せん断応力低下が起きるのではないかとこの仮説を立て $\phi_{Fe} = 15, 30\text{vol}\%$ の鉄粒子高体積分率条件下でもシリカ添加効果を検証した。

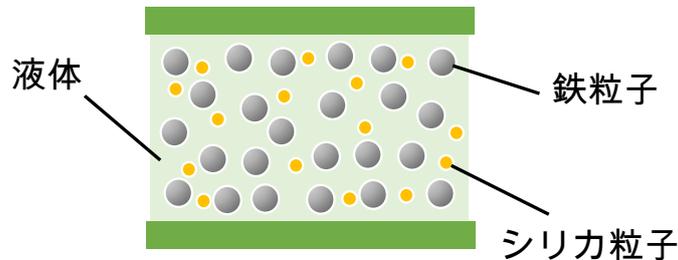


図 3.1 シリカ粒子添加 MR 流体の概念図

3.2 実験方法

3.2.1 試料

湿式法シリカ粒子添加 MR 流体

試料調製に用いた試薬について説明する。分散媒中での粒子の沈降の影響を極力排除するために、分散媒には動粘度 1000 cSt のシリコンオイル (信越化学/KF96-1000 cSt) を用いた。分散させる粒子として、磁性粒子であるカルボニル鉄粉 RZ グレード (天一)、非磁性粒子であるシリカ粒子 シーホスター KE-P100(日本触媒) を用いた。カルボニル鉄粉は直径約 $3\ \mu\text{m}$ 、シリカ粒子は直径約 $1\ \mu\text{m}$ である。また、粒子の凝集を防ぐための分散剤としてオレイン酸 (ナカライテスク/15745-55) を用いた。上記の試薬を混合し、シリカ粒子濃度 ϕ_{SiO_2} が 0, 0.2, 0.5, 1, 3 vol% の 5 種類の試料を作成した。各試料の詳細な組成は表 3.1 に示す。

表 3.1 湿式法シリカ粒子添加 MR 流体の組成 (vol%)

シリカ粒子	鉄粒子	シリコンオイル	オレイン酸
0	6	89	5
0.2	6	88.8	5
0.5	6	88.5	5
1	6	88	5
3	6	86	5

粒子とシリコンオイルをスクリー管瓶に入れた際には図 3.2(a) のようにシリコンオイル中で粒子が固まって沈殿しているため攪拌を行った。ボルテックスミキサー図 3.2(c) による振動を 1 分間加えた後、スパチュラーを用いて手動で十分にかき混ぜることで試料瓶の底や側面に付着している粒子を剥がし、最後にまたミキサーによる振動を 1 分間加えた。その際の試料の様子を図 3.2(b) に示す。各レオロジー測定の実施直前にも MR 流体調製時と同様の手法で攪拌を行い、試料瓶内の粒子濃度をおおよそ均一な状態

にしてから測定を行った。

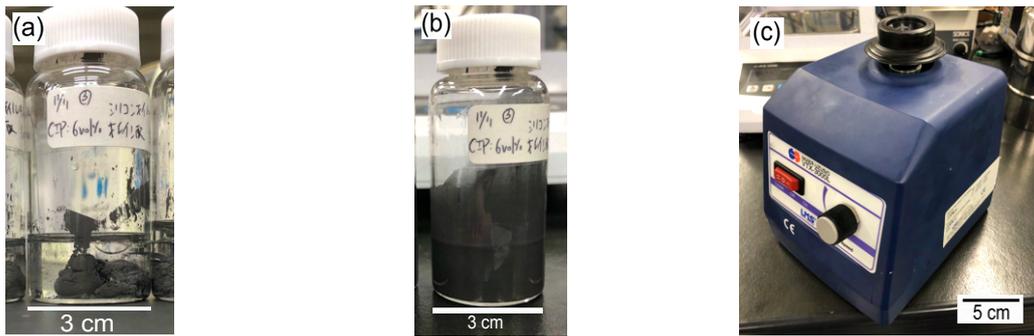


図 3.2 MR 流体の (a) 攪拌前と (b) 攪拌後の写真. (c) ボルテックスミキサーの写真

ヒュームドシリカ粒子添加 MR 流体

上述の湿式法シリカ粒子添加 MR 流体と同様の鉄粒子, シリコンオイルと, ヒュームドシリカ粒子を混合することで MR 流体を調製した. ヒュームドシリカ粒子は表面にシラノール基を有している. 本研究では, ヒュームドシリカ粒子表面の化学組成の違いが系のレオロジー特性に与える影響を評価するため, 表面未修飾の AEROSIL 200 と, 表面修飾済の AEROSIL 974(共に AEROSIL 社製) を使用した. 以降, 前者を S-silica, 後者を D-silica と呼称する. どちらの粒子も粒子径は約 10 nm である. ここで S-silica, D-silica の表面構造の模式図を図 3.1 に示す. また, S-silica のみをシリコンオイルに分散させたヒュームドシリカ分散液も調製した. 調製した各 MR 流体の組成は表 3.2 に記す.

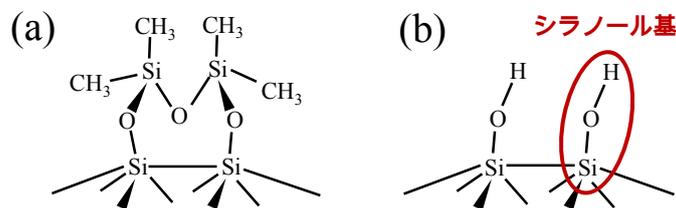


図 3.3 S-silica(a), D-silica(b) の表面構造の模式図

表 3.2 ヒュームドシリカ粒子添加 MR 流体, ヒュームドシリカ分散液の組成 (vol%)

S-silica	D-silica	鉄粒子	シリコンオイル
0	0	6	94
0.2	0	6	93.8
1	0	6	93
0	1	6	93
1	0	15	84
1	0	30	69
0	1	0	99

3.2.2 レオロジー測定

定常せん断応力測定は $\dot{\gamma} = 0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ の 16 点で実施した。各 $\dot{\gamma}$ での測定時間は、低 $\dot{\gamma}$ から高 $\dot{\gamma}$ の間で 60 ~ 6 s と変化させた。湿式法シリカ粒子添加 MR 流体は磁束密度 0, 0.04 T で、ヒュームドシリカ粒子添加 MR 流体は磁束密度 0, 0.04, 0.2 T の条件下で測定した。全ての測定は室温下で行った。測定に用いた装置は第 2 章と同様の回転型レオメーター MCR301 を用いて実施した。磁場印加アクセサリ PS-MRD と磁気粘弾性セル MRD/1T で磁場を印加し、テスラメーターで磁束密度の大きさを読み取った (装置はいずれも Anton Paar 製)。測定治具には直径 20 mm の平行プレートを用い、ギャップは 0.5 mm とした。

定常せん断応力測定

定常せん断応力測定は、湿式法シリカ粒子添加系、ヒュームドシリカ粒子添加系に対して実施した。測定前の予備せん断の条件は第 2 章と同様である。定常せん断応力測定は $\dot{\gamma} = 0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ の 16 点で実施した。各 $\dot{\gamma}$ での測定時間は、低 $\dot{\gamma}$ から高 $\dot{\gamma}$ の間で 60 ~ 6 s と変化させた。湿式法シリカ粒子添加 MR 流体は磁束密度 0, 0.04 T で、ヒュームドシリカ粒子添加 MR 流体は磁束密度 0, 0.04, 0.2 T の条件下で測定した。全ての測定は室温下で行った。

動的粘弾性測定

動的粘弾性測定はヒュームドシリカ分散液および比較対象であるシリコンオイルに対して実施した。ヒュームドシリカ粒子は液体中に添加することで系を増粘することができるという役割が一般に知られている [25]。この増粘作用はヒュームドシリカ粒子が形成する複雑なネットワーク構造に起因するとされている。本研究では、ヒュームドシリカ粒子の凝集構造由来の緩和挙動を確認できることを期待し、ヒュームドシリカ分散液の動的粘弾性の周波数依存性測定を実施した。測定に使用したレオメーターは定常せん断応力測定の際と同様の MCR301 であるが、測定精度を向上させるため、測定ステージと測定治具をそれぞれ P-PTD200/80 と直径 50mm の平行プレートに変更した。ギャップは 0.5 mm とした。

まず、線形領域を特定するために動的粘弾性のひずみ依存性測定を実施した。ひずみ依存性特性は、 $\gamma = 0.1 \sim 1000 \%$ の 21 点で実施した。周波数は $\omega = 10 \text{ rad/s}$ とし、各 γ での測定時間は 30 s とした。

周波数依存性測定は、 $\omega = 0.1 \sim 100 \text{ rad/s}$ の 16 点で実施した。ひずみは $\gamma = 2\%$ とし、各 ω での測定時間は低 ω から高 ω の間で 300 ~ 10 s と変化させた。測定は室温下で実施した。

3.3 結果

3.3.1 定常せん断応力測定

湿式法シリカ粒子添加 MR 流体

湿式法シリカ粒子添加 MR 流体の定常せん断応力測定の結果を図 3.4 に示す。また、磁束密度 0.2 T での測定は再現性の確認のため各試料 4 度ずつ実施した。その結果を図 3.5 に示す。

まず、図 3.4(a) の磁束密度 0 T でのフローカーブを見ると、湿式法シリカ粒子添加によるせん断応力変化はほとんどないことがわかる。低せん断速度域では、わずかながらフローカーブの傾きが 1 より小さくなっており、弱いシアシニングが見られるが、この特徴はどの MR 流体にも共通しており、シリカ粒子の影響は総じて無磁場下でのレオロジー特性に影響を及ぼしていないと言える。

次に、図 3.4(b) の磁束密度 0.2 T でのフローカーブを見ると、無磁場下に比べてせん断応力が大きく上昇している。また各フローカーブの傾きはどのせん断速度域においても 1 より十分に小さく、強いシアニングを示していることが分かる。特に $\dot{\gamma} < 1 \text{ s}^{-1}$ の低せん断速度域に着目すると、せん断応力がせん断速度に依存しない ($\sigma \propto \dot{\gamma}^0$) 領域があり、これは理論的にはシアバンド [16] が発生している際に見られる挙動である。よって本実験でもシアバンドが発現している可能性がある。また治具とサンプル間のスリップが発生している可能性についても、第 2 章で述べたように否定することはできない。シリカ粒子の有無に着目すると、磁束密度 0 T の時と同様に、湿式法シリカ粒子添加によるせん断応力変化はほとんどないことがわかる。また、ここで、各 MR 流体のせん断応力測定を 4 回ずつ実施した結果を図に示す。どの試料においても 4 回の同条件下での測定の誤差が ϕ_{SiO_2} の影響と同程度である。よって、本研究で用いた湿式法シリカ粒子添加系ではせん断応力のシリカ粒子体積分率依存性は見られないと結論付けられる。

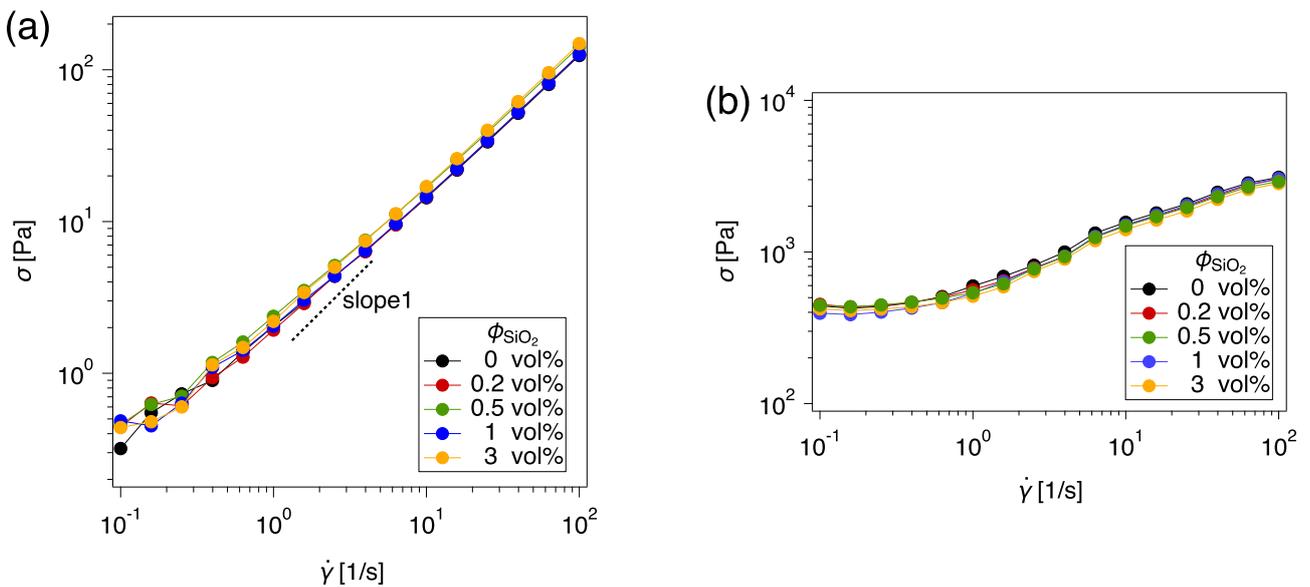


図 3.4 湿式シリカ粒子の体積分率の異なる MR 流体の磁束密度 (a) 0 T, (b) 0.2 T でのフローカーブ。

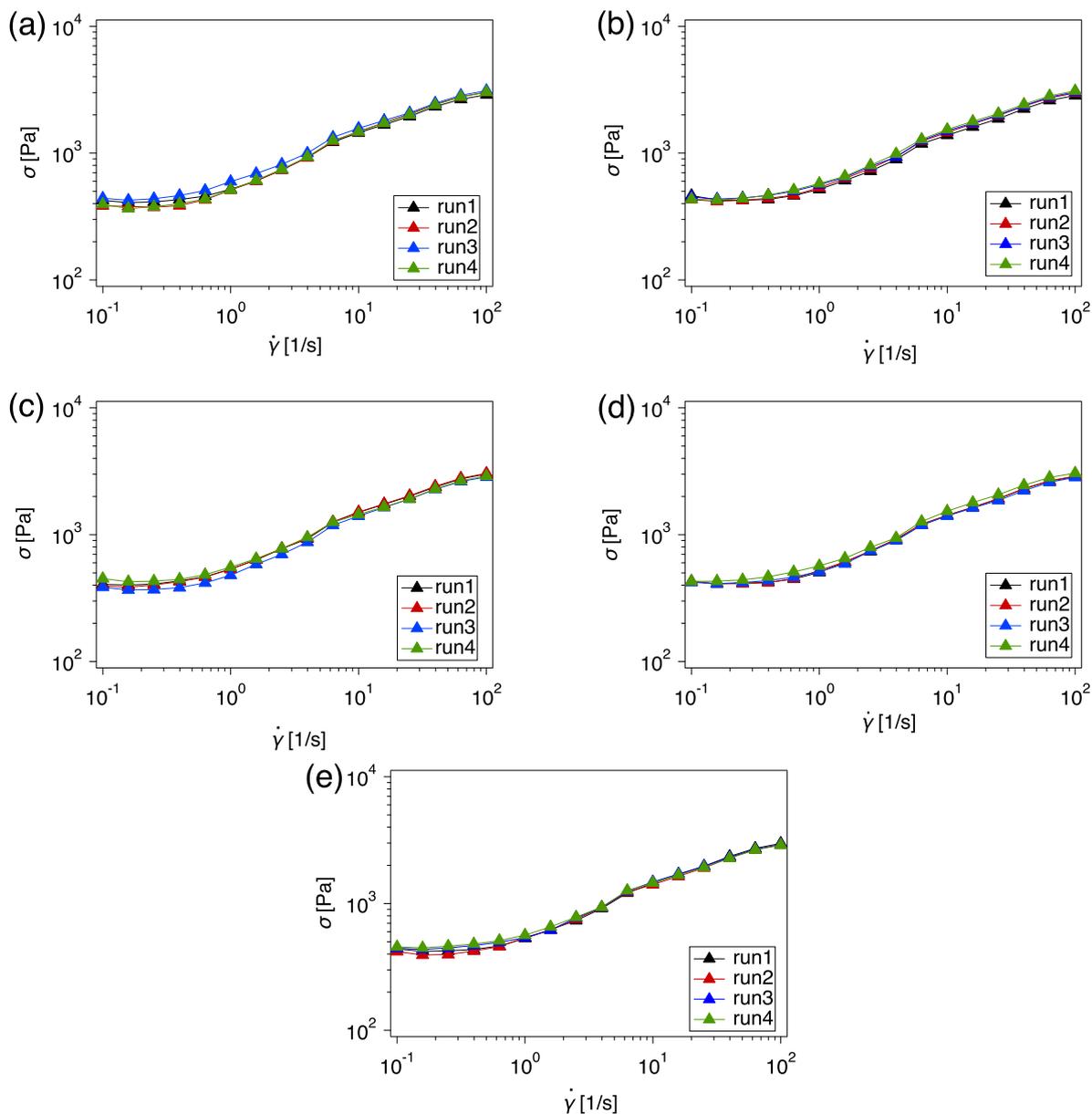


図 3.5 磁束密度 0.2 T でのフローカーブの再現性. シリカ粒子体積分率 $\phi_{\text{SiO}_2} =$ (a)0, (b)0.2, (c)0.5, (d)1, (e)3 vol%.

ヒュームドシリカ粒子添加 MR 流体

表面未処理ヒュームドシリカ粒子である S-silica を添加した MR 流体の定常せん断応力測定の結果を図 3.6 に示す。試料はヒュームドシリカ体積分率 $\phi_{\text{S-silica}} = 0, 0.2, 1 \text{ vol}\%$ のものを用いている。磁束密度 0 T (図 3.6(a)) では、ほとんど全てのせん断応力域で S-silica 添加によって MR 流体のせん断応力が上昇している。S-silica 添加量に着目すると、0.2 vol% での MR 流体のせん断応力は上昇量は非常に小さいが、1 vol% では 2 倍以上の値に上昇している。磁束密度 0.04 T の磁場を印加すると (図 3.6(b))、せん断応力は無磁場下に比べて大きく上昇した。また、フローカーブの傾きは 1 よりも十分に小さく、強いシアシニングを示している。S-silica 添加量に着目すると、0.2 vol% の添加量ではせん断応力がほとんど変化せず、1 vol% の添加においてせん断応力が上昇した。

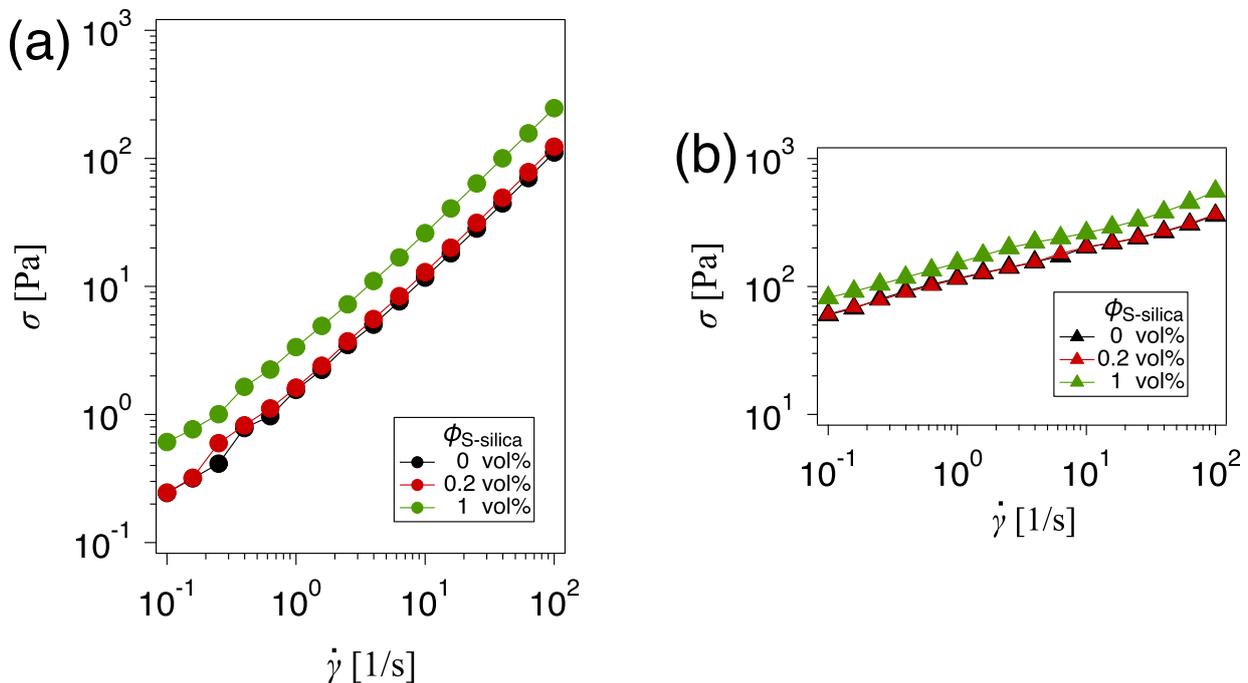


図 3.6 ヒュームドシリカ粒子の体積分率の異なる MR 流体の磁束密度 (a) 0 T, (b) 0.04 T でのフローカーブ。

次に、表面未処理の S-silica と処理済みの D-silica を添加した MR 流体の定常せん断応力測定の結果を図 3.7 に示す。S-silica, D-silica の添加量は共にそれぞれ 1 vol% である。磁束密度は 0, 0.04, 0.2 T のように系統的に変化させた。図 3.7 の (a) は縦軸のせん断応力を対数で表したものの、(b) はせん断応力を線形で表したものである。全ての磁束密度、全てのせん断速度域でヒュームドシリカ粒子添加によって MR 流体のせん断応力が上昇していることが分かる。また、ヒュームドシリカ粒子の種類に着目すると、S-silica の方が添加によるせん断応力の上昇幅が大きい傾向がある。またここで、ヒュームドシリカ粒子によるせん断応力上昇の程度について、各磁場での議論を行う。図 3.7(a) の両対数グラフからは、ヒュームドシリカ粒子添加によるせん断応力変化の程度は高磁場になるほど小さくなっていくように見受けられる。しかし、図 3.7(b) の片対数グラフ (縦軸のせん断応力が線形) を見ると、ヒュームドシリカ粒子添加によるせん断応力上昇は高磁場でも起きているといえる。

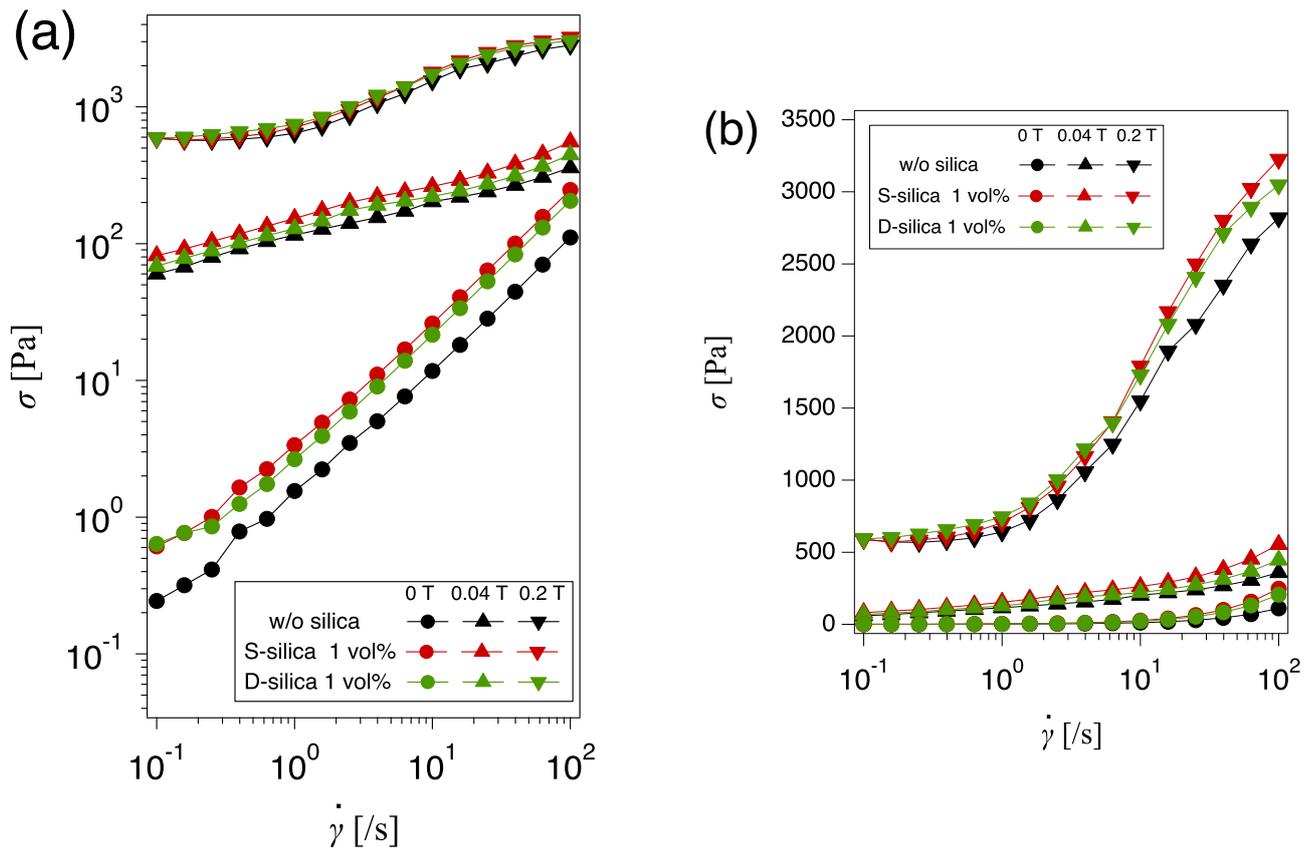


図 3.7 表面処理あり/なしヒュームドシリカ粒子を添加した MR 流体の磁束密度 0, 0.04 0.2 T でのフローカーブ. (a) 両対数グラフと (b) 片対数グラフ

次に鉄粒子体積分率の異なる MR 流体に S-silica 粒子を 1 vol% となるように添加した際の定常せん断応力測定の結果を図 3.8 に示す. 測定は各条件ごとにサンプルを入れ替えて 3 度ずつ実施しており, グラフにはその 3 度の測定値の平均値をプロットとして示している. また, 標本の標準誤差をエラーバーとして示している. まず図 3.8(a) より, 磁束密度 0 T においては, 鉄粒子体積分率によらず, シリカ粒子の添加は系のせん断応力を上昇させる傾向があることが分かる. 例外として, $\phi_{Fe} = 15, 30$ vol% の時のみ, 低せん断速度域でヒュームドシリカ添加によるせん断応力の低下が見られた. 次に, 図 3.8(b), (c) より, 有磁場下においても鉄粒子濃度によらず, ヒュームドシリカ添加によってせん断応力が上昇した. 鉄粒子が高濃度になるほど, シリカ粒子添加の影響が見かけ上消えているように見えるが, 図 3.7 と同様に縦軸のせん断応力を絶対値として見た際にはせん断応力上昇を確認できるため, どの鉄粒子濃度でもヒュームドシリカ添加によるせん断応力上昇は起きていると言える.

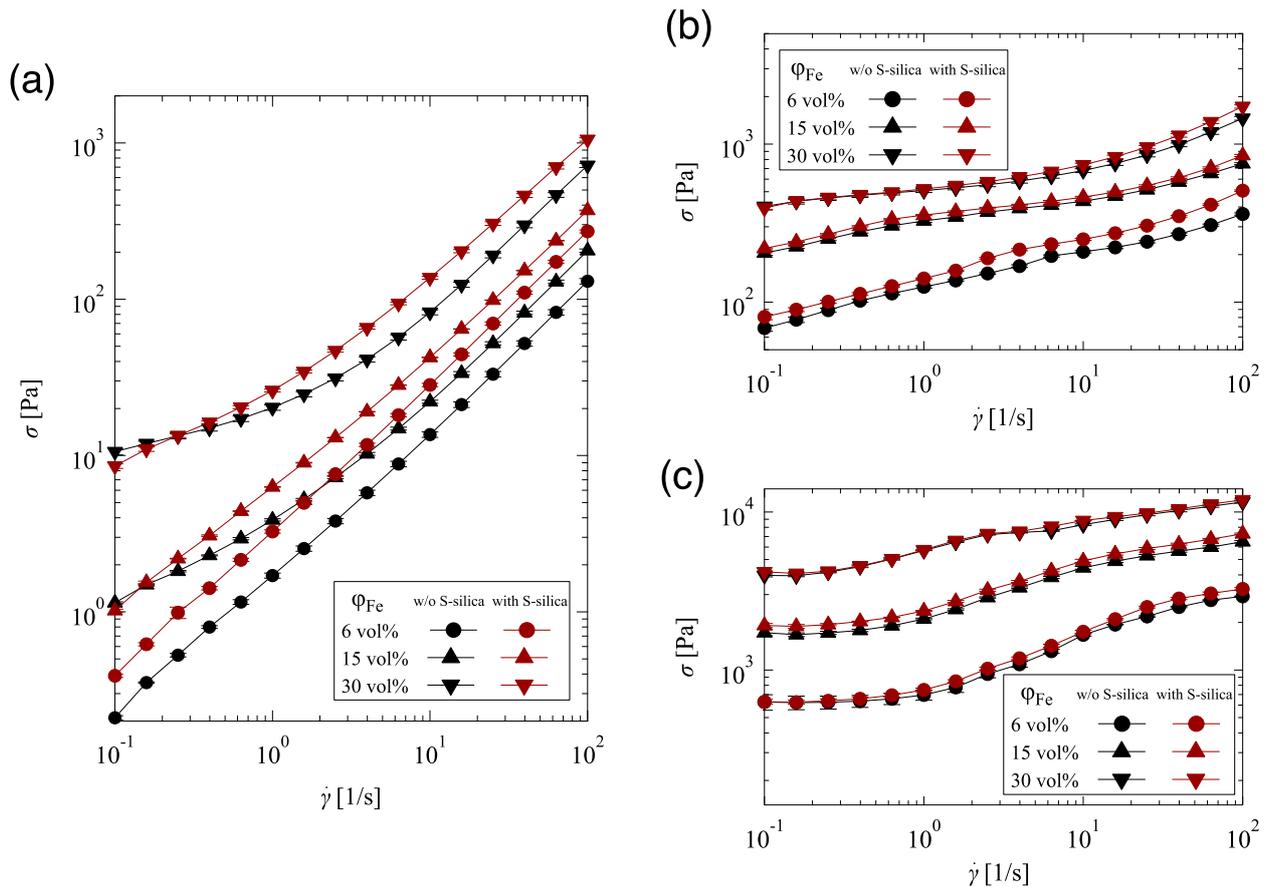


図 3.8 鉄粒子体積分率の異なる MR 流体に S-silica 1 vol% を添加した試料の磁束密度 (a)0 T, (b)0.04 T, (c)0.2 T でのフローカーブ。

3.3.2 動的粘弾性測定 (ヒュームドシリカ粒子分散液)

最後に、S-silica を 1 vol% となるようにシリコンオイルに混ぜたヒュームドシリカ懸濁液の動的粘弾性測定の結果を図 3.9 に示す。(a) はひずみ依存性測定、(b) は周波数依存性測定の結果である。図 3.9(a) より、ヒュームドシリカ粒子の添加により、系の G' と G'' が上昇していることが分かる。また、S-silica を添加した試料でのみ、20 % 付近のひずみで G' と G'' がプラトーから減少に転じる挙動を示しており、これは系の変形が線形から非線形に変化していることを示している。このひずみ依存性測定の結果を踏まえ、図 3.9(b) の周波数依存性測定では、印加する振動ひずみを 2 % として測定を実施した。

次に、図 3.9(b) について説明する。図 3.9(b) のシリコンオイルの G' は、トルクが非常に小さく測定精度が悪いため消去している。一般に動的粘弾性の周波数依存性測定において低周波側で $G' \propto \omega^2$, $G'' \propto \omega^1$ となる場合、これを終端緩和と呼ぶ [26]。図 3.9(b) のシリコンオイルの粘弾性挙動を見ると、 $G'' \propto \omega^1$ となり、終端緩和を示している。一方で、ヒュームドシリカ懸濁液では、 G' と G'' はともに終端緩和を示していない。これは、この測定周波数に対応する時間スケールでは緩和しきれない大きな構造が系に存在することを示している [27]。つまり、先行研究 [23] で述べられているようなヒュームドシリカのネットワーク構造に基づくフラクタルなゲルが形成されていると考えられる。

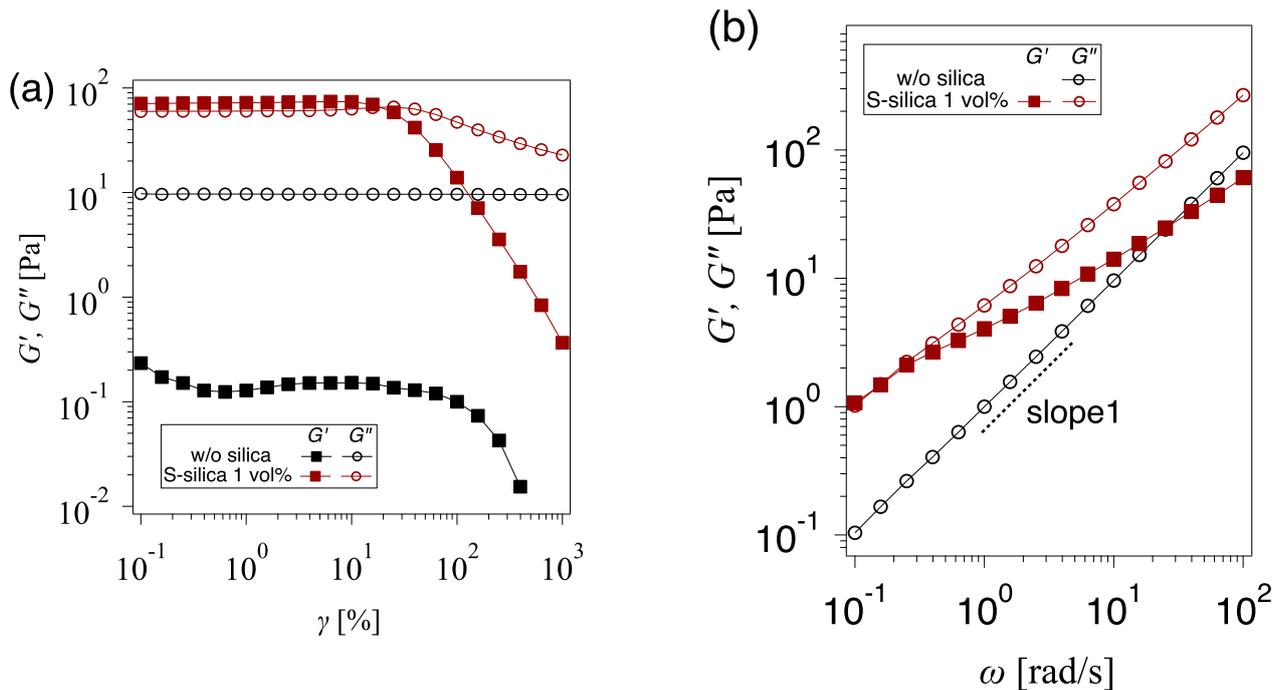


図 3.9 ヒュームドシリカ粒子懸濁液の動的粘弾性の (a) ひずみ依存性, (b) 周波数依存性.

3.4 考察

実験結果をもとに、シリカ粒子添加によるMR流体中のレオロジー変化の物理的背景を考察する。まず初めに、図 3.4 にて、湿式法シリカ粒子を添加した際にMR流体の有磁場でのせん断応力は変化しなかった。このことから、少なくとも今回の添加量では凝集の少ないシリカ粒子はMR流体のレオロジー特性に影響を与えないということが分かる。内部構造について言及すると、凝集構造を作らないシリカ粒子は鉄粒子のクラスター構造形成を阻害しないということが推察される。

次に、ヒュームドシリカ粒子 S-silica 体積分率依存性を調査した図 3.6 では、添加量の増加に応じて無磁場下と有磁場下両方で断応力上昇が見られた。また、図 3.7 から、表面修飾のされたヒュームドシリカ粒子を用いることで、せん断応力上昇の程度が小さくなることが示された。また、図 3.9(b) のヒュームドシリカ懸濁液の動的粘弾性測定の結果より、ヒュームドシリカ粒子によるフラクタルなゲルの存在が推察される。つまり今回MR流体に添加されたヒュームドシリカ粒子は、ヒュームドシリカ粒子表面のシラノール基同士の水素結合による引力で凝集しネットワーク構造を形成することで、系のせん断応力を上昇させていると考えられる。磁場下では、図 3.10 のように、鉄粒子のクラスター構造とヒュームドシリカによるネットワーク構造が共存していると推測される。図 3.10 なお、この考察はレオロジー測定からの間接的な推察であり、さらに確実な議論を行うためには直接観察が必要である。

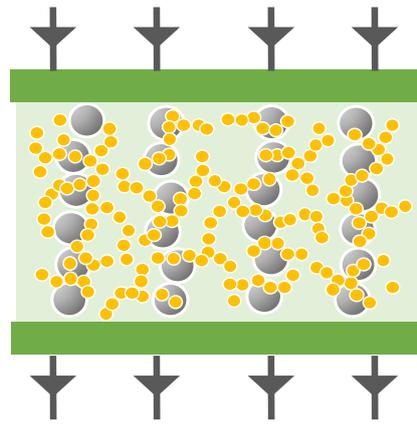


図 3.10 鉄粒子のクラスター構造とヒュームドシリカのネットワーク構造の概念図. 実際のネットワーク構造はフラクタル的であると推定されるが, この概念図では簡略化している.

図 3.8 では, ヒュームドシリカ添加によるせん断応力上昇は, 鉄粒子の体積分率に依存せずに確認された. 本研究では種々のパラメーター依存性を調査したが, 先行研究 [20] で見られたようなヒュームドシリカ粒子添加によるせん断応力減少は確認されなかった. これは, ヒュームドシリカ粒子による鉄粒子クラスターの阻害は発生していない, もしくは, 力学特性として現れるほどその影響は大きくないということを示唆している. これは, 磁場下で鉄粒子間に働く磁気相互作用の引力が非常に強いためであると推測される.

最後に, ヒュームドシリカ粒子が果たしている役割についてより詳細な検討を行う. ヒュームドシリカ粒子はネットワーク構造を作り, 単純に溶媒の粘度を上昇させている場合と, 溶媒の粘度を上昇させるだけでなく鉄粒子クラスター構造にも影響を与えている場合が考えられる. これより, ヒュームドシリカ粒子の有無でのせん断応力差分を各磁場強度で比較することによって, この二つの描像についての議論を行う. なお, 以下の議論は「定常せん断応力測定で計測されたせん断応力が, 系内部の構造や分散媒の寄与の足し合わせで決定される」という仮定のもとで行うことを断っておく. 図 3.11 は, 図 3.7 における S-silica 1vol% のせん断応力 $\sigma_{\text{Fe/S-silica}}$ と w/o silica のせん断応力 σ_{Fe} の差をとった値を各せん断速度ごとに示したグラフである. また各磁束密度におけるデータを異なる種類のプロットで示している. 上述の仮定に基づくと $\sigma_{\text{Fe/S-silica}} - \sigma_{\text{Fe}}$ は各磁束密度, 各せん断速度におけるシリカ粒子のネットワーク構造によるせん断応力上昇分を表していると考えられる. 図 3.11 を見ると, 磁束密度が上昇するに従って $\sigma_{\text{Fe/S-silica}} - \sigma_{\text{Fe}}$ は増大する傾向にあることがわかる. 磁束密度は本来は, 鉄粒子クラスター構造の強度にしか影響を与えないはずであるが, 磁束密度がシリカ粒子添加によるせん断応力上昇値にも影響していることから, 鉄粒子クラスター構造はシリカ粒子から何らかの影響を受けていることが推察される.

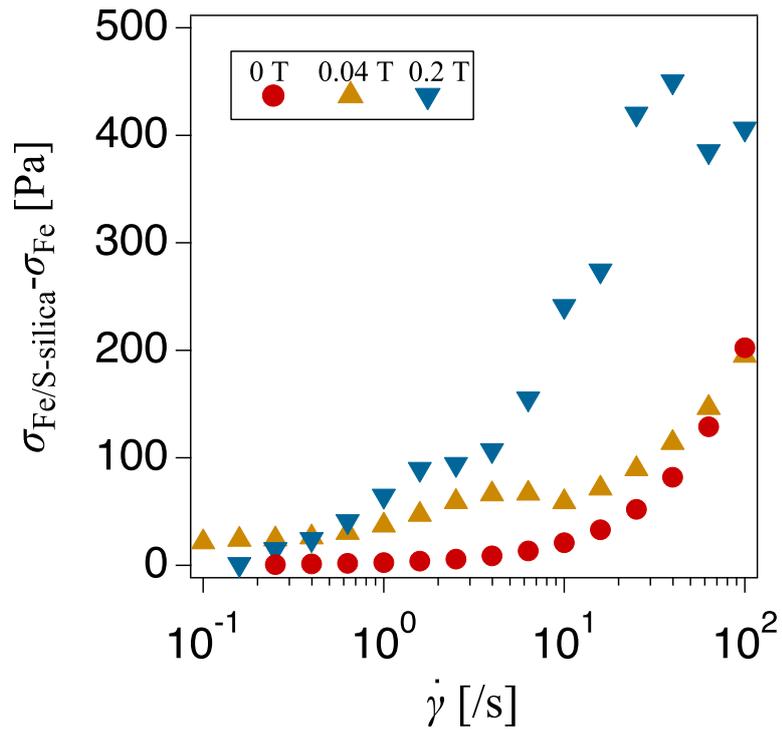


図 3.11 図 3.7 における S-silica 1vol% のせん断応力 $\sigma_{\text{Fe/S-silica}}$ と w/o silica のせん断応力 σ_{Fe} の差のせん断速度依存性. 各種類のプロットは各磁束密度での結果を表す.

以上の考察をまとめる. ヒュームドシリカ粒子は MR 流体中でネットワーク構造を形成することで系のせん断応力を上昇させる役割を果たす. このヒュームドシリカによるゲル構造は, 磁場下の鉄粒子クラスター構造に何らかの影響を与える可能性があるが, 少なくともクラスター構造形成を阻害するような影響は与えていないということが推察される.

第4章

鉄粒子へのシランカップリング処理が MR 流体のレオロジー特性に与える影響

4.1 イントロダクション

4.1.1 シランカップリング剤

シランカップリング剤とは、ケイ素を含み一つの分子中に加水分解基と有機官能基を併せ持つ化合物である。[28]。加水分解基を介して無機材料表面と、有機官能基を介して有機材料表面と反応し化学結合を形成することで異種材料を接着、接合することができる。また、シランカップリング剤には無機粒子の表面改質を行うという用途もある。エラストマーに添加する無機フィラー粒子に対して、シランカップリング剤を反応させることで、表面改質によってこの無機粒子と有機ポリマーなどの親和性が向上し、エラストマーの力学特性を向上させられることが分かっている。

同様に、粒子分散液中の無機粒子に対してシランカップリング剤を反応させることで、表面改質によって粒子と溶媒の親和性を向上させ、粒子の分散状態をコントロールできると期待される。しかし実際には、狙ったような表面改質効果を得ることは容易ではないことが多い。カップリング剤と無機粒子の反応は、粒子表面の水酸基を介して行われるため、そもそも表面水酸基の少ない金属やカーボンブラックなどの粒子はシリカなどの粒子に比べて表面改質効果を得ることは難しい [29]。また、粒子分散液の分散媒にどのような液体を用いるかによって選択すべきシランカップリング剤は異なる。さらに、反応時の濃度や時間や温度、反応後の洗浄方法など [30]、表面改質効果を左右し得るパラメーターが非常に多いことも困難の一因となっている。そのため、系統的な実験を行いシランカップリング剤の表面処理効果についての知見を蓄積していくことが重要であると考えられる。

4.1.2 MR 流体の鉄粒子へのシランカップリング処理

第1章で述べた通り、MR 流体の鉄粒子へのシランカップリング処理は MR 流体の沈降を抑制するための手段の一つであるが、処理によって沈降特性のみではなくレオロジー特性も変化することが知られている。Mrlik ら [11] は MR 流体の鉄粒子にシランカップリング剤 (3-アミノプロピルトリエトキシシラン) とコレステリルクロホルメートを修飾する表面処理を行なった。処理の前後で、無磁場/有磁場での MR 流体のせん断応力が減少することが示されている。また、Cvek ら [12] は鉄粒子に 3-アミノプロピルトリエトキシシランと α -ブロモイソブチルブロミド、メタクリル酸グリシジルを用いて表面処理を行った。MR 流体のせん断応力は、無磁場では処理の前後で上昇、有磁場では処理の前後で減少することが報告さ

れている。以上のようにシランカップリングによってレオロジー特性はさまざまな変化を示す。しかしこれらの先行研究は、特定の物性の改善を目的とした各論的研究であり、それゆえ系統性を欠き物理的機構や支配因子は不透明である。

4.1.3 本章の目的

本章ではシランカップリング剤の量に着目し、過剰量のシランカップリング剤による鉄粒子の表面処理がレオロジー特性に与える影響を理解することを目的としている。

鉄粒子に対して反応し得るカップリング剤が十分に存在する状況での処理を行い、処理の有無でのレオロジー特性を比較した。また、反応後の洗浄方法にも着目し、*n*-ヘキサンによる洗浄の有無でレオロジー特性がどのように変化するかを調査した。Fourier 変換赤外分光 (FT-IR) 測定並びに、走査型電子顕微鏡観察とエネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDS 測定) によって、粒子表面の解析を行い、シランカップリング処理の成否を評価した。分散媒であるシリコンオイル中にシランカップリング処理をした鉄粒子を混ぜ、MR 流体を調製し、無磁場及び有磁場でのレオロジー特性を調査した。また希釈 MR 流体の光学顕微鏡観察を実施し、シリコンオイル中での鉄粒子の分散状態を評価した。結果より、シランカップリング処理の有無によるレオロジー特性の差を粒子の分散状態の観点から考察した。

4.2 実験方法

鉄粒子の表面処理は先行研究 [31] を参考にして実施した。鉄粒子に対して、表面改質剤であるドーパミン塩酸塩 (以降 PDA, A0305, >98.0%, 東京化成) を反応させた後、ドデシルトリメトキシシラン (以降 DTMS, D3383, >93.0%, 東京化成) によるシランカップリング反応を行った。PDA と DTMS の構造式を図 4.1 に示す。

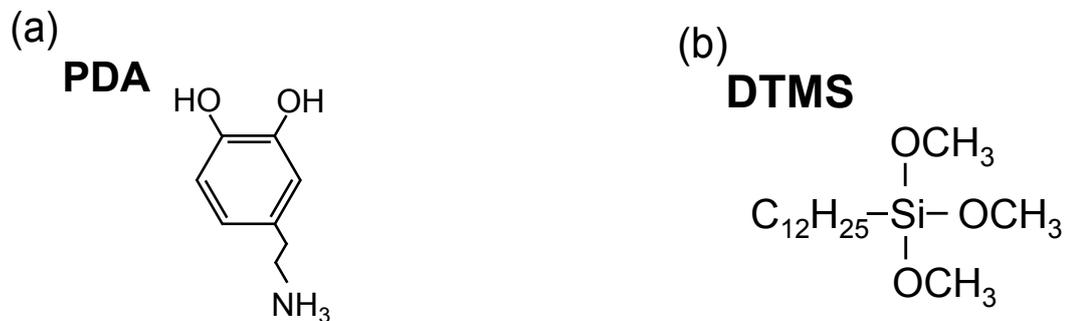


図 4.1 PDA(a) と DTMS(b) の構造式

表面処理の詳細な行程を示す。直径約 3 μm のカルボニル鉄粒子 RXE グレード (天一社) 20 g 程度とエタノール (14712-63, $\geq 99.5\%$, ナカライテスク) 15 g をビーカーに入れて混ぜ、超音波洗浄機 MCD-2 (アズワン) を用いて 40 kHz の超音波を 20 分間照射した。その後、卓上多本架遠心機 LCX-100 (トミー精工) を用いて 6000 rpm, 10 min の回転によって遠心分離を行い、鉄粒子を回収した。回収した鉄粒子を脱イオン水 20 mL に混ぜ、2 時間超音波処理を行った後、すぐに約 5.0 g/L の PDA 水溶液 80 mL に混ぜた。混合液の入ったビーカーを固定し、常温下で攪拌機 トルネード PM-203 と PTFE 製のプロペラ型攪拌棒 (回転羽根径 $\phi 50\text{mm}$, アズワン) によって 250 rpm の回転をかけて 2 時間の攪拌を行い、PDA による粒子表面の反応を進行させた。反応後の上澄み液を捨てた後、脱イオン水を用いて反応物を 3 回洗浄した。脱イオン水を用いた洗浄の具体的な方法を示す。粒子の入った容器に脱イオン水を入れ、ボルテックスミ

キサー VTX-3000 (アズワン) によって機械的な振動を加えて攪拌を行なった。その後、遠心機を用いて遠心分離を行い、上澄液を捨てて残った粒子を回収した。上記の洗浄の後に回収した鉄粒子を以降 PDA-Fe と呼称する。PDA-Fe を 100 mL の脱イオン水に混ぜ、少量の酢酸 (A2035, >99.5%, ナカライテスク) を滴下することで pH を 4 程度に調整し、その後超音波処理を 30 分行うことで粒子を分散させた。その後すぐに 6.0 g の DTMS を滴下して 60 °C, 200 rpm にて 4 時間攪拌を行った。反応後の鉄粒子 (以降 DTMS-Fe と呼称) を回収し、脱イオン水にて洗浄 (前述と同じ方法) を 3 回行った。処理後の DTMS は、表面に化学結合している可能性と、物理吸着している可能性があり、化学結合か物理吸着かによって分散状態に与える影響も異なると考えられる。本研究では、物理吸着した DTMS を除去できることを期待し *n*-ヘキサンによる洗浄を行った。具体的には、DTMS-Fe の一部を回収し、*n*-ヘキサン (17922-23, ≥96%, ナカライテスク) 100 mL が入ったビーカーに入れ、攪拌機によって 250 rpm の回転をかけて 2 時間攪拌した。*n*-ヘキサン洗浄後に遠心分離を行い、鉄粒子 (以降 washed DTMS-Fe と呼称) を回収した。最後に、乾燥機 AVO-310NB (アズワン製) を用いて、DTMS-Fe, washed DTMS-Fe の真空乾燥処理を 60 °C で 10 時間程度行った。また、参考試料として上記の処理を行っていない鉄粒子を用意した。この鉄粒子を untreated-Fe と呼称する。untreated-Fe 並びに DTMS-Fe の写真を図 4.2 に示す。

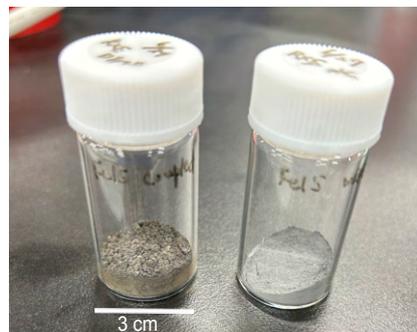


図 4.2 DTMS-Fe(左) と untreated-Fe(右)

4.2.1 鉄粒子表面の解析

まず、DTMS-Fe 表面に存在する官能基を調査するため、Fourier 変換赤外分光 (FT-IR) 測定を行った。測定には、Nicolet iS 10 FT-IR (Thermo Fisher Scientific) を使用した。KBr 錠剤法を用いて透過測定を実施した。測定波数範囲は 400 ~ 4000 cm^{-1} 、分解能は 4 cm^{-1} とした。鉄粒子 (untreated-Fe および DTMS-Fe) 0.01 g と KBr パウダー (0011-9329, International Crystal Laboratories) 0.5 g を混合して作成した錠剤を使用して測定を行なった。

鉄粒子の凝集状態と表面化学組成を評価するために、走査型電子顕微鏡 (SEM)-エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) 測定を実施した。ただし、ここでの凝集状態は「基材上に堆積した鉄粒子の真空での凝集状態」を指し、MR 流体で重要になる「シリコンオイル中での凝集状態」とは異なるものであることを断っておく。測定には、卓上電子顕微鏡 JCM7000 (日本電子) を使用した。DTMS-Fe, untreated-Fe をそれぞれカーボンテープ (7322, 日新 EM) 上に載せ、エアダスター (SAD-350, アズワン製) を用いて気体を吹きつけることでテープ上に固定し、カーボンテープの裏面を観察用ステージに貼り付けることで試料をセットした。DTMS-Fe, untreated-Fe それぞれに対して、加速電圧 15.00 kV, 倍率 5000 倍で観察をした。またそれぞれの粒子に対して、粒子の中央および 2 粒子が接している部分の局所 EDS 測定を実施した。また、シランカップリング剤に含まれる元素である Si の EDS マッピング分析も実施した。

4.2.2 光学顕微鏡観察

無磁場下における鉄粒子のシリコンオイル中での分散状態を評価するために、光学顕微鏡 BX-53(OLYMPUS)での直接観察を行った。使用した光学顕微鏡の写真を図4.3に示す。サンプルは untreated-Fe, DTMS-Fe それぞれとシリコンオイル (KF-96-1000CS, 信越化学) をスクリー瓶内で混合することで調製した。後述のレオロジー測定では、鉄粒子 15 vol% の MR 流体を使用した。光学顕微鏡観察では鉄粒子 1 vol% の MR 流体を使用した。この理由は、鉄粒子濃度が高いと照射光が透過せず観察が困難となるためである。粒子とシリコンオイルをスクリー管瓶に入れた際には、シリコンオイル中で粒子が固まって沈殿していたため、攪拌を行った。攪拌操作の手順は第3章のMR流体調製時と同様である。攪拌後すぐにサンプルをスライドガラスに載せ、上からカバーガラスを被せて顕微鏡のステージにセットし観察を行った。



図4.3 光学顕微鏡の写真

4.2.3 レオロジー測定

使用した実験装置は、2章のレオロジー測定の際と同様 (MCR301, PS-MRD, MRD/1T, テスラメーター, 直径 20 mm の平行プレート ギャップ 0.5 mm) である。全ての測定は 25 度の条件下で実施した。レオロジー測定に用いる MR 流体は、untreated-Fe, DTMS-Fe, washed DTMS-Fe それぞれと、シリコンオイル (KF-96-1000CS, 信越化学) をスクリー管瓶内で混合することで調製した。鉄粒子の濃度は 15 vol% とした。粒子とシリコンオイルをスクリー管瓶に入れた後、光学顕微鏡測定用サンプルと同様の方法で攪拌を行った。各レオロジー測定の実施直前にも MR 流体調製時と同様の手法で攪拌を行った。なお、レオロジー測定に用いる MR 流体は、経時変化の影響を排除するため、調製後 2 日以内のものに限定した。

定常せん断応力測定は $\dot{\gamma} = 0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ の 13 点で行った。各 $\dot{\gamma}$ での測定時間は、低 $\dot{\gamma}$ から高 $\dot{\gamma}$ の間

で 60 ~ 6 s と変化させた。測定前の予備せん断の条件は第 2 章と同様である。

DTMS-Fe, washed DTMS-Fe を用いて作成した MR 流体についても、磁束密度 0, 0.04 T で定常せん断応力測定を実施した。得られたフローカーブを untreated-Fe を用いて作成した MR 流体のフローカーブと比較し、DTMS による表面処理がレオロジー特性に与える影響を評価した。

4.3 結果

4.3.1 FT-IR 測定

まず初めに、untreated-Fe と DTMS-Fe の FT-IR 測定の結果を示す。Fig.4.4(a) は全波数範囲のスペクトルである。Fig.4.4(b) は 2800 ~ 3000 cm^{-1} の範囲を拡大し、縦方向にシフトしたものである。untreated-Fe とは異なり、DTMS-Fe はおおよそ 2920, 2850 cm^{-1} に $-\text{CH}_2-$ 由来のピーク、おおよそ 2960 cm^{-1} にわずかではあるが $-\text{CH}_3$ 由来のピークを示した [32]。DTMS は分子内に炭化水素基を持っており、FT-IR 測定の結果から DTMS が粒子表面あるいは粒子間隙に存在することが示唆された。

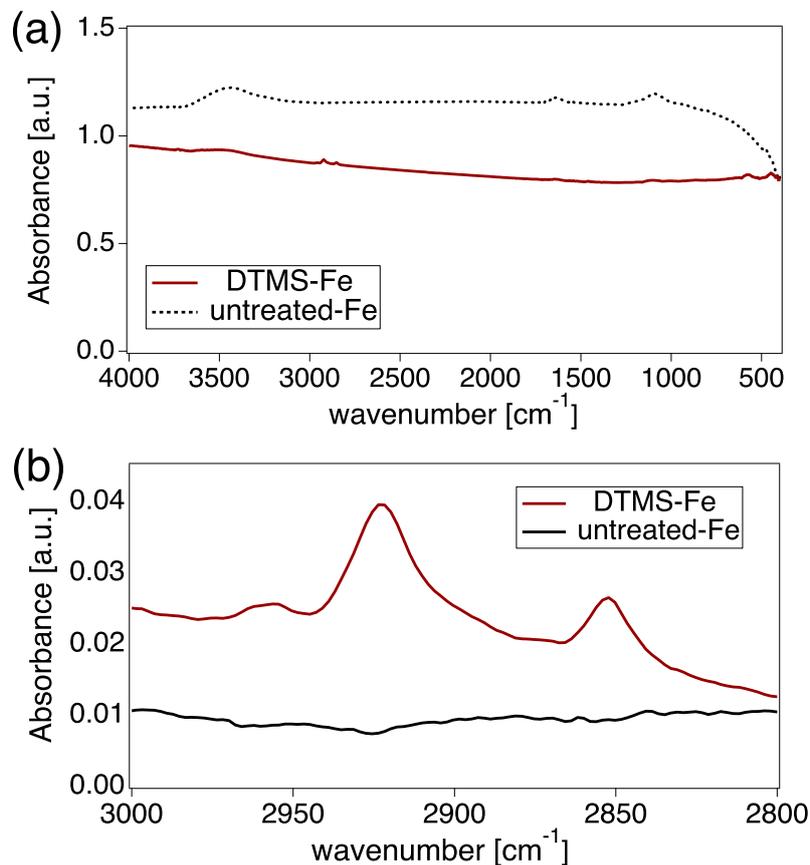


図 4.4 FT-IR スペクトルの (a) 全波数範囲 (400 ~ 4000 cm^{-1}) データと (b) 2800 ~ 3000 cm^{-1} の範囲のデータ。 (b) は縦軸方向のシフトを行なっている。

4.3.2 SEM-DES 測定

次に、SEM-EDS 測定の結果を示す。Fig.4.5 と Fig.4.6 に untreated-Fe と DTMS-Fe それぞれの SEM 画像と、SEM 画像中でシンボルを付けた粒子中央と 2 粒子が接している点における EDS スペクトルを示

す。粒子の凝集状態に着目してSEM画像を比較すると、untreated-Feと比べてDTMS-Feの方が粒子同士が凝集していることが分かる。またDTMS-FeのSEM画像において、何らかの物質が凝集した粒子の隙間に偏在している様子も観察された。次にEDS測定の結果について説明する。全ての測定でFeのL殻またはK殻由来のピークが検出された。また、DTMS-Feの2粒子が接している部分の測定(Fig.4.6(c))でのみ、CのK殻、SiのK殻由来の比較強いピークが検出された。これは粒子の隙間の位置にDTMSが局在していることを示唆している。untreated-Feの粒子中央(Fig.4.5(a))でもCのK殻、SiのK殻由来のピークが検出されたがその強度は弱く、鉄粒子表面に含まれる不純物を反映していると考えられる。

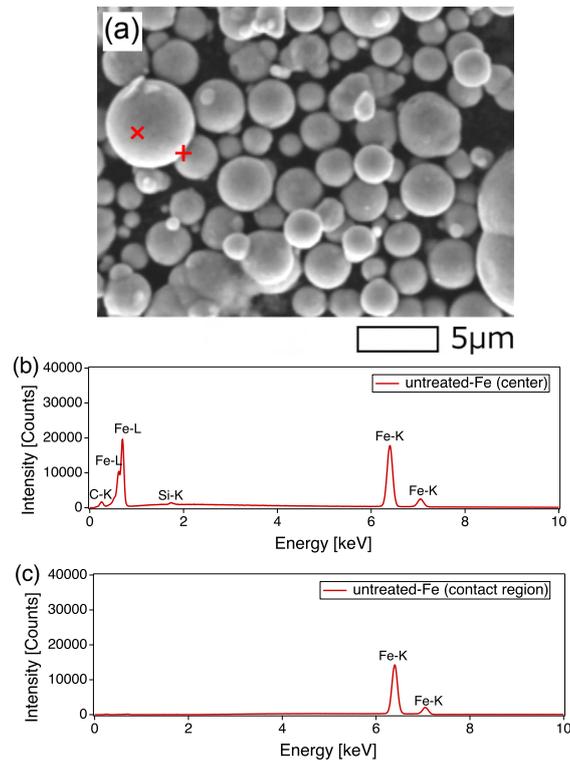


図4.5 (a) pure-FeのSEM画像. (b) 粒子の中央("x")の局所EDSスペクトル. (c) 2粒子が接している部分("+")の局所EDSスペクトル.

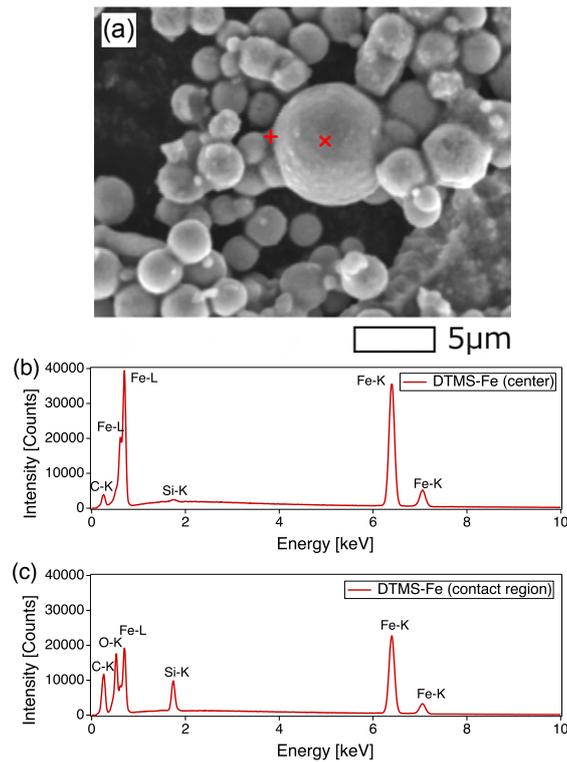


図 4.6 (a)DTMS-Fe の SEM 画像. (b) 粒子の中央 ("×") の局所 EDS スペクトル. (c) 2 粒子が接している部分 ("+") の局所 EDS スペクトル.

図 4.7 に, untreated-Fe と DTMS-Fe の SEM 画像中の Si の EDS マッピング分析の結果を示す. 二つの画像を比較すると, 図 4.7(b) の DTMS-Fe の方が Si を示す黄色の点が多く存在しており, 粒子まわりでの DTMS の存在が示唆された. 図 4.7(a) の untreated-Fe の画像の下部にも局所的に黄色の点が多く存在しているが, この黄色の点の集合は実験時のコンタミの影響であると考えられる.

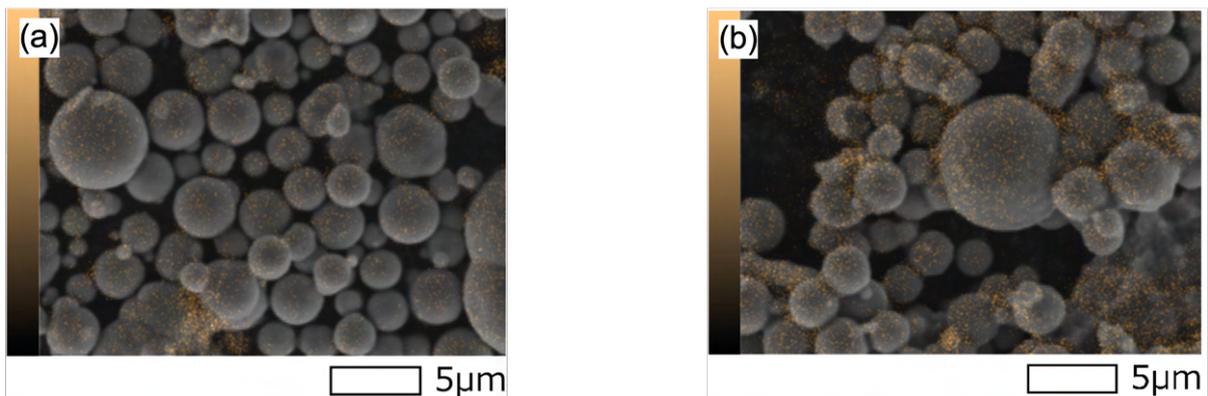


図 4.7 (a)untreated-Fe と (b)DTMS-Fe の Si の EDS マッピング

4.3.3 光学顕微鏡観察

鉄粒子 1 vol% の MR 流体の光学顕微鏡画像を Fig.4.8 に示す. (a) が untreated-Fe の MR 流体, (b) が DTMS-Fe の MR 流体である. どちらの鉄粒子もシリコンオイル中で凝集構造を形成していることが分かる. 凝集体の構成粒子数は untreated-Fe よりも DTMS-Fe の方が多く, DTMS-Fe の方がより凝集

しやすい傾向にあると言える。

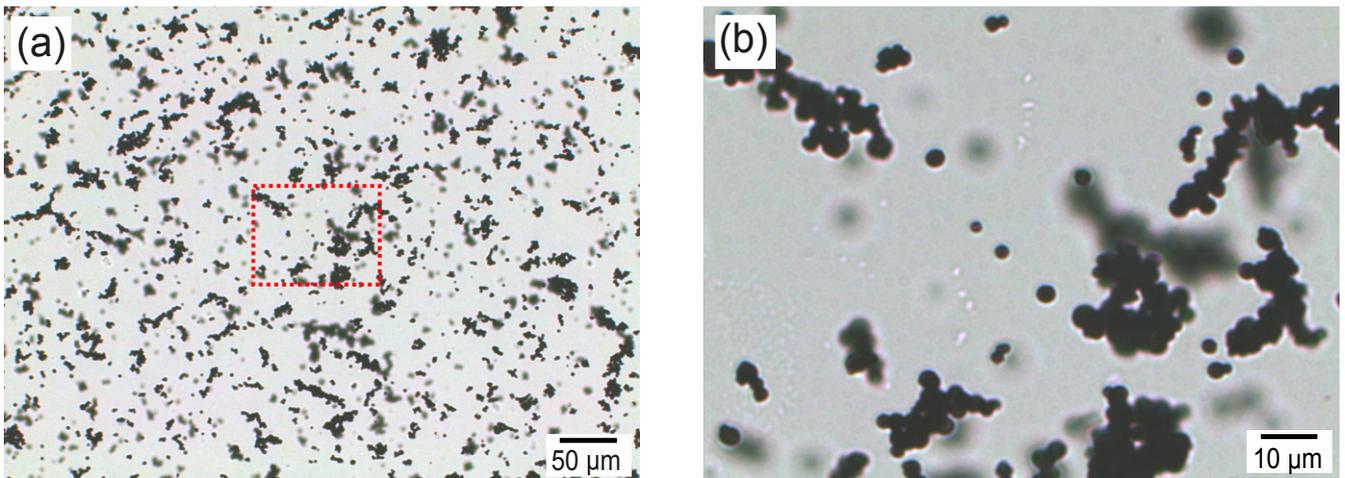


図 4.8 untreated-Fe 1vol% からなる MR 流体の光学顕微鏡画像. (b) は (a) の四角点線枠部分を 5 倍に拡大して撮影したもの.

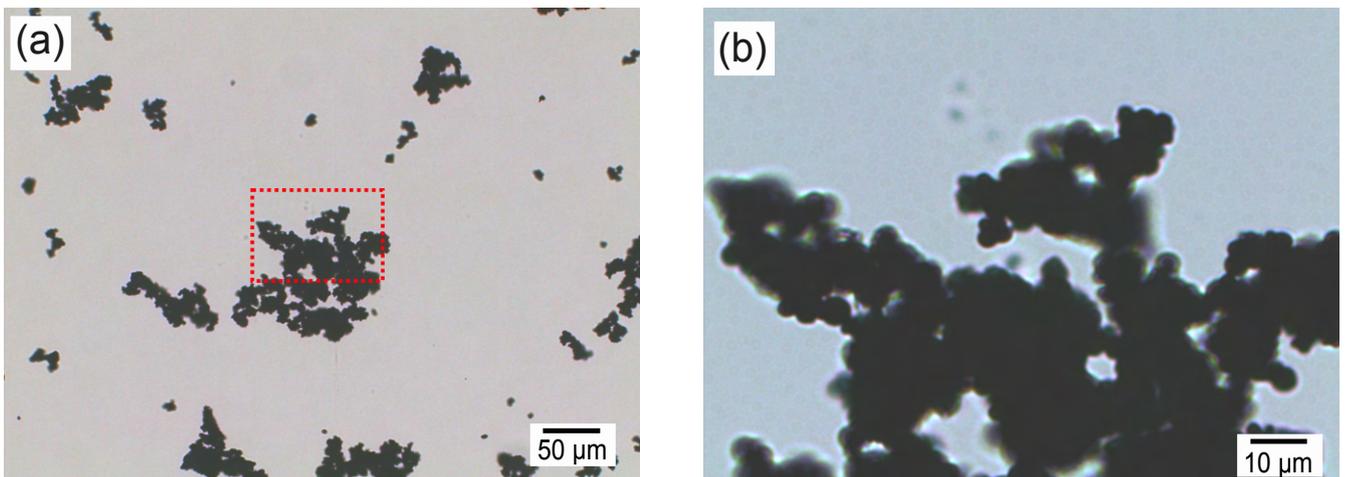


図 4.9 untreated-Fe 1vol% からなる MR 流体の光学顕微鏡画像. (b) は (a) の四角点線枠部分を 5 倍に拡大して撮影したもの.

4.3.4 レオロジー測定

untreated-Fe 及び DTMS-Fe を用いて作成した MR 流体の定常せん断応力測定の結果を Fig.4.10 に示す. 磁束密度 0 T において, どちらのサンプルもシアニングを示した. 磁束密度 0.04 T では MR 効果によってせん断応力が大きく上昇した. 表面処理の有無に注目すると, 磁束密度 0 T の時は, DTMS-Fe からなる MR 流体の方が untreated-Fe からなる MR 流体に比べて, 大きなせん断応力を示した. この傾向はせん断速度に依らず見られた. 一方で磁束密度 0.04 T においては, 10 s^{-1} 以下の低せん断速度域にて, DTMS-Fe からなる MR 流体の方が untreated-Fe からなる MR 流体に比べてせん断応力が低くなった. また, 10 s^{-1} 以上のせん断速度域では, 2 試料がほとんど等しいせん断応力を示した. 以上のように, DTMS 処理が MR 流体のせん断応力に与える影響は, 無磁場と有磁場で異なっている. なお, 同様の実験を複数回行ったところ, DTMS-Fe のデータにはばらつきが生じることがわかった (補遺参照). ただし, DTMS-Fe と untreated-Fe のデータ間には測定誤差以上の有意な差が見られた. 以降では Fig.4.10 の

データを DTMS-Fe の代表例とみなすことにする. なおスリップやシアバンド発生の可能性については2章で述べたとおりである.

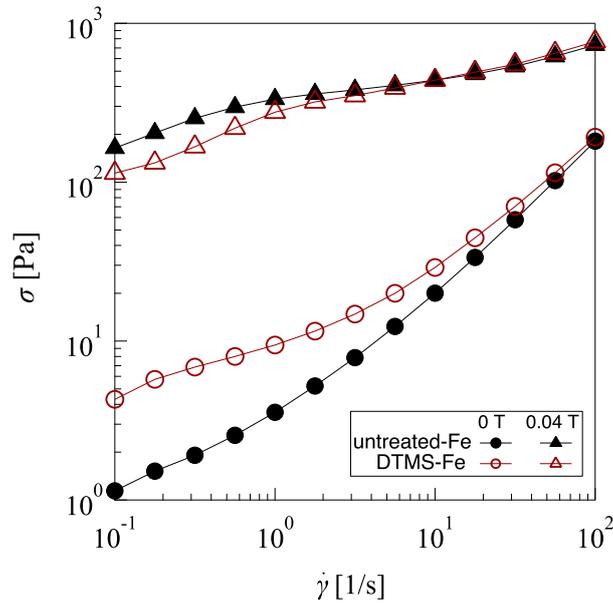


図 4.10 untreated-Fe と DTMS-Fe それぞれを用いて作成した MR 流体の磁束密度 0 T と 0.04 T におけるフローカーブ

最後に, *n*-ヘキサン洗浄を行った washed DTMS-Fe を用いて作成した MR 流体の定常せん断応力測定の結果を Fig.4.11 に示す. untreated-Fe を用いて作成した MR 流体と概ね同様の挙動を示している. このことから, *n*-ヘキサン洗浄によって DTMS 処理の影響が消失していると言える.

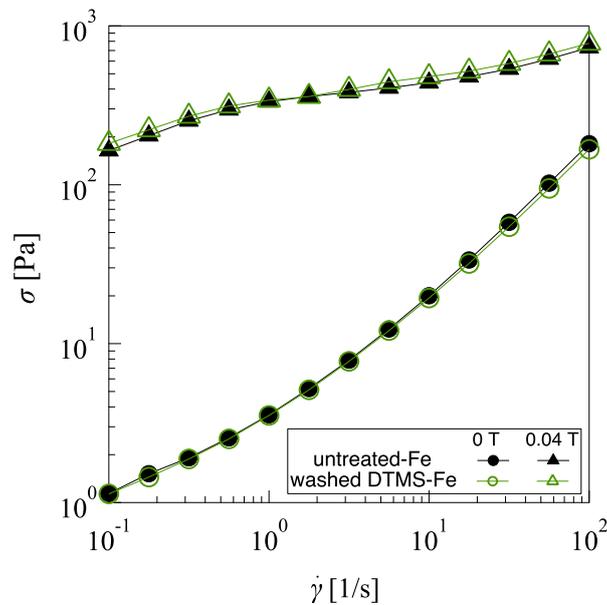


図 4.11 untreated-Fe と *n*-ヘキサン洗浄後の DTMS-Fe それぞれを用いて作成した MR 流体の磁束密度 0 T と 0.04 T におけるフローカーブ

4.4 考察

本実験でのシランカップリング処理が、MR流体中での鉄粒子の分散状態に与える影響についての考察を行う。Fig.4.10の定常せん断応力測定では、DTMS処理が無磁場でのせん断応力を上昇させた。この理由は、DTMSが何らかの形で鉄粒子の凝集を促進しているためだと推察される。顕微鏡写真 Fig.4.8では、untreated-Fe及びDTMS-Feどちらもシリコンオイル中で凝集していた。untreated-Feの凝集は粒子間のファンデルワールス力に由来すると考えられる。さらに凝集の程度に着目すると、DTMS-Feはuntreated-Feよりも大きな凝集体を形成する傾向にある。これは、DTMS-Feでは鉄粒子間のファンデルワールス力に加え、鉄粒子表面のDTMSが引力を発生しているためであると推測できる。顕微鏡観察は1 vol%の希薄系を対象としているため直接の対応は付けられないが、レオロジー測定を行った15 vol%の系でも同様にDTMS-Feの方が大きな凝集体を形成すると推測される。つまり本研究のシランカップリング処理は、一般的に期待されている「分散の促進」とは異なる役割を果たしている。

DTMSによる鉄粒子凝集の機構について考察する。FT-IRおよび、EDS測定の結果は、DTMS-FeにおいてDTMSが鉄粒子周りに存在することを裏付けている。特に、局所EDS測定の結果より、多くのDTMSが鉄粒子間の隙間の位置に局在していることが示唆された。このことから、図4.12のように粒子間の位置に集まったDTMSがキャピラリーブリッジ [33] を形成し、粒子間に引力を生むことで凝集を促進していると推測される。

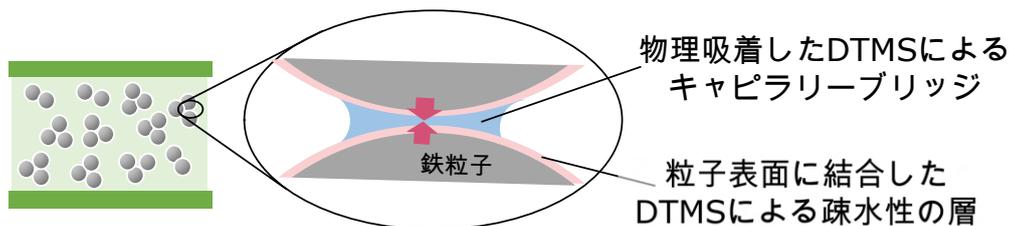


図 4.12 キャピラリーブリッジの引力による粒子凝集の概念図

粒子表面のDTMSは、表面に化学結合している可能性と、物理吸着している可能性がある。カップリング処理後の *n*-ヘキサン洗浄の有無でのレオロジー特性を比較することで化学結合と物理吸着の判別を試みた。Fig.4.11にて、washed DTMS-Feを用いて作成したMR流体とuntreated-Feを用いて作成したMR流体のレオロジー特性が概ね一致したことから、DTMSが *n*-ヘキサン洗浄によってほとんど洗い流されたことが示唆される。つまり、今回処理に用いたDTMSの大部分が、鉄粒子に対して化学結合ではなく物理吸着をしていると推察される。炭化水素基を持つDTMS分子が鉄粒子表面に吸着するとは考えにくいため、少量のDTMSが鉄粒子表面に化学結合した上で、その周辺に余ったDTMSが集まっている可能性がある。少量のDTMSしか化学結合しないのは、酸化などの影響で鉄粒子表面の水酸基が少なくなっているためではないかと推察される。以上のことをまとめると、過剰量のDTMSのほとんどは鉄粒子表面に物理吸着をしており、粒子の隙間の位置に集まってキャピラリーブリッジを作ることによって鉄粒子の凝集を促進していると考えられる。なお、本研究では鉄粒子のDTMS処理の前にPDA処理を行っており、DTMSは鉄粒子表面に修飾されたPDAを介して化学結合している可能性と、PDAを介さずに直接鉄粒子表面に化学結合している可能性があるが、本研究の測定結果のみからは判別できない。PDA処理の影響を理解するためには、DTMS処理を行う前のPDA-Feの段階でのキャラクタリゼーションが必要であると考えられる。また、PDA処理を行わずに、DTMS処理のみを行ったサンプルの測定を行うこと

も有効であると考えられる。

磁場下での定常せん断応力測定の結果より、DTMSが鉄粒子のクラスター構造に与える影響について考察を行う。一般にMR流体に磁場を印加すると、鉄粒子間に磁場方向の強い磁気相互作用が働き、異方的なクラスター構造が形成される。分散した鉄粒子からは4.13のような異方的なクラスター構造が形成されると推測されるが、DTMS-Feでは磁場によるクラスター化とDTMSによる凝集構造促進が競合し、4.14のようにクラスター構造の異方性が低下すると推察される。表面処理によって有磁場下でのせん断応力が低下したのは、このクラスター構造の異方性の低下が影響していると考えられる。

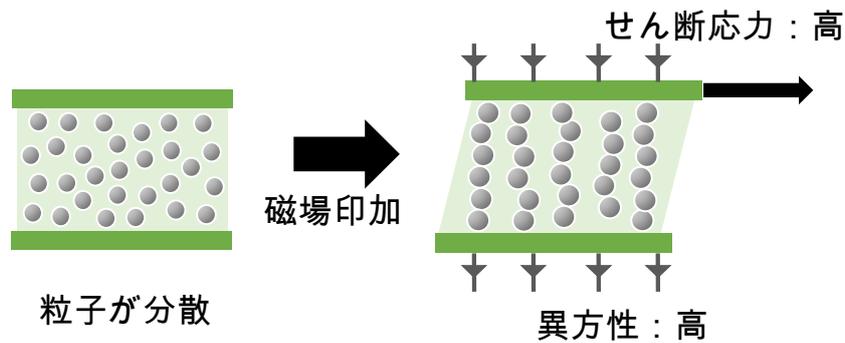


図 4.13 分散した鉄粒子から形成されると推測されるクラスター構造の概念図

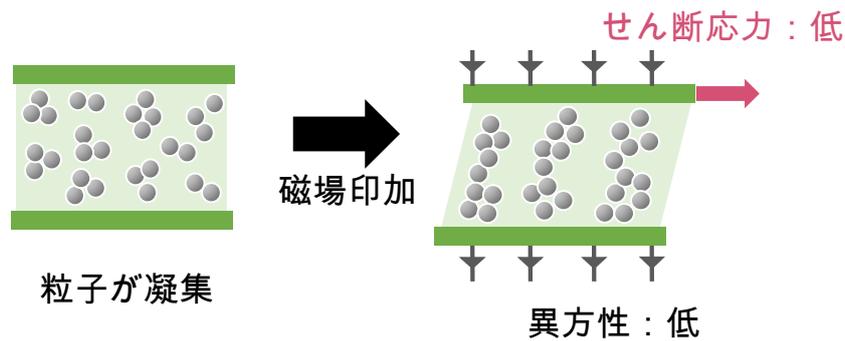


図 4.14 凝集した鉄粒子から形成されると推測されるクラスター構造の概念図

第5章

界面活性剤の添加が MR 流体のレオロジー特性に与える影響

5.1 イントロダクション

5.1.1 界面活性剤

界面活性剤は図 5.1(a) のように分子内に親水基と疎水基を併せ持つ物質である [1]. 界面活性剤は界面の自由エネルギーが小さくなるように配列したり構造形成したりする性質を持つ. 界面活性剤を水などの極性溶媒に加えると, 図 5.1(b) のように疎水基を内側, 親水基を外側に向けてミセルを形成する. 水中に粒子が存在する場合, 疎水基を粒子に向ける形で粒子に吸着することがある. この時, 界面活性剤分子同士の立体障害による斥力によって, 粒子を分散させる効果を果たす. 一方で, 油や有機溶媒などの非極性溶媒へ界面活性剤を添加すると, 図 5.1(c) のように疎水基を外側に向けて逆ミセル構造を形成する. MR 流体は無極性溶媒であるシリコンオイルに鉄粒子を分散させて調製されることが多い. この系に界面活性剤を添加すると, 親水基を内側に向けて吸着することで粒子を分散する効果が期待される.

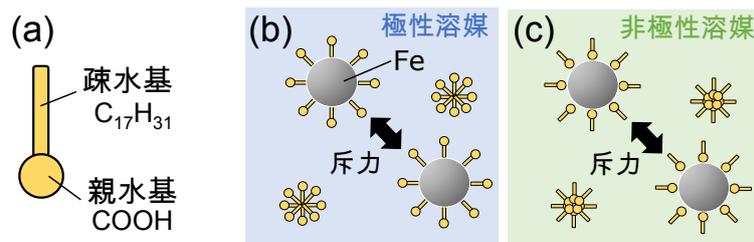


図 5.1 (a) オレイン酸分子, (b) 極性溶媒中でオレイン酸に期待される分散作用, (c) 非極性溶媒中でオレイン酸に期待される分散作用 の概念図

5.1.2 MR 流体への界面活性剤添加

第 1 章で述べた通り, 界面活性剤を使用することで MR 流体の沈降特性が改善することが知られているが, 同時にレオロジー特性も変化する. Lopez ら [10] は, 酸性条件下で鉄粒子と界面活性剤を混合して攪拌した後, 余分な界面活性剤を除去する処理を行うことで, MR 流体の無磁場下でのせん断応力が減少, 有磁場下でのせん断応力が上昇した, と報告している. Yang ら [34] は鉄粒子とオレイン酸とイソプロピルアルコールを混合してボールミルによる処理を行い, 処理後の鉄粒子を用いて MR 流体を作成した. 上記

の処理を行った MR 流体は無磁場下において、処理していない MR 流体に比べて $\dot{\gamma} < 0.1 \text{ s}^{-1}$ では粘度が減少, $0.1 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma}$ では粘度が上昇するという複雑な結果が報告されている. Ashtiani ら [35] は, シリコンオイルにステアリン酸などの界面活性剤を添加し, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ で 30 分間加熱することで界面活性剤がゲル状の構造を形成すると主張している. その状態の溶媒に鉄粒子を添加し, MR 流体を作成してレオロジー測定を行ったところ, 無磁場下有磁場下両方においてせん断応力が上昇したと報告されている.

5.1.3 本章の目的

このように, 界面活性剤を用いた処理によって MR 流体のレオロジー特性が変化したという報告は幾つかあるが, そのレオロジー変化の傾向は様々で, 界面活性剤が果たしている物理的役割はよく分かっていない. 本研究では, 界面活性剤を用いた処理の中で界面活性剤を添加するという最も単純な方法に着目した. また, 界面活性剤がシリコンオイル中で鉄粒子ほどの程度吸着するのを見積もることは困難であるため, 本研究では過剰量の界面活性剤を使用し, 鉄粒子に対して吸着しうる界面活性剤が十分に存在する状況下でのレオロジー変化を理解することを目指した. 本章の目的は, MR 流体に過剰量のオレイン酸を添加した際の無磁場下および有磁場下でのレオロジー特性変化を理解することである.

5.2 実験方法

5.2.1 試料

シリコンオイル (信越化学/KF96-1000 cSt) にカルボニル鉄粒子 RZ グレード (天一) と, オレイン酸 (ナカライテスク) を混合することで MR 流体を調整した. 以降, カルボニル鉄粒子を”Fe”, オレイン酸を”OA”のように呼称する. 本研究ではオレイン酸添加によって鉄粒子の凝集状態が変化し, その影響がレオロジー特性に現れることを期待している. そのため, 鉄粒子の凝集が起きやすいよう鉄粒子濃度を $\phi_{\text{Fe}} = 15 \text{ vol}\%$ と高めに設定した. オレイン酸濃度は 0, 5, 10 vol% となるように変化させた. シリコンオイル, オレイン酸, 鉄粒子をサンプル瓶に入れた直後は鉄粒子が塊を形成していたため, 攪拌操作を行った. 具体的な方法は第 3 章の MR 流体調製時と同様である. この攪拌操作は, 各レオロジー測定前にも実施した. 調製した各試料の組成を表 5.1 に示す.

表 5.1 オレイン酸添加 MR 流体, オレイン酸サスペンションの組成 (vol%)

鉄粒子	オレイン酸	シリコンオイル
15	0	85
15	5	80
15	10	75
0	10	90
0	0	100

5.2.2 レオロジー測定

使用した実験装置は, 全て 2 章のレオロジー測定の際と同様 (MCR301, PS-MRD, MRD/1T, テスラメーター, 直径 20 mm のパラレルプレート ギャップ 0.5 mm) である. 全ての測定は室温下にて実施した.

定常せん断応力測定を、それぞれの MR 流体に対して実施した。具体的な測定条件は、2 章の定常せん断応力測定の際とほとんど同様である。定常せん断応力測定は $\dot{\gamma} = 0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ の 13 点で実施した。各 $\dot{\gamma}$ での測定時間は、低 $\dot{\gamma}$ から高 $\dot{\gamma}$ の間で 60 ~ 6 s と変化させた。測定前の予備せん断の条件は第 2 章と同様である。測定時の磁束密度は 0, 0.04, 0.2 T とした。参照試料とするため、シリコンオイル単体、及びシリコンオイルにオレイン酸 10vol% を添加したエマルジョンの測定も無磁場下で実施した。これら全ての測定は室温下で行った。

5.3 結果

図 5.2(a) はオレイン酸添加 MR 流体及び、参照試料として準備したシリコンオイル、オレイン酸エマルジョンの無磁場下での定常せん断応力測定の結果である。本実験におけるスリップおよびシアバンド発生の可能性については第 2 章で述べた通りである。まず、OA 10 vol% の試料はシリコンオイル単体とほとんど同じ挙動を示した。このことから添加されたオレイン酸は、単独では系のレオロジー特性にほとんど影響を与えないことがわかる。次に、Fe 15 vol% の試料は明確なシアニングを示した。ただし、高せん断速度域でも Batchelor の理論式 [36] ($\mu/\mu_0 = 1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2$) には漸近しなかった。次に、OA を添加した Fe 15 vol% / OA 5, 10 vol% の試料は、Fe 15 vol% の試料よりも高いせん断応力を示した。またオレイン酸添加に伴うせん断応力の上昇量は添加量に依存していた。

次に、図 5.2(b) はオレイン酸添加 MR 流体の磁場下での定常せん断応力測定の結果である。磁束密度 0.04, 0.2 T どちらにおいても、各試料とも強いシアニングを示した。ここで、低せん断速度域に着目すると、オレイン酸添加量の増大に伴ってせん断応力が減少していることが分かる。

以上の結果をまとめると、MR 流体へのオレイン酸添加によって、無磁場下ではせん断応力の上昇、有磁場下ではせん断応力の減少のように、磁場の有無で異なる変化が生じた。

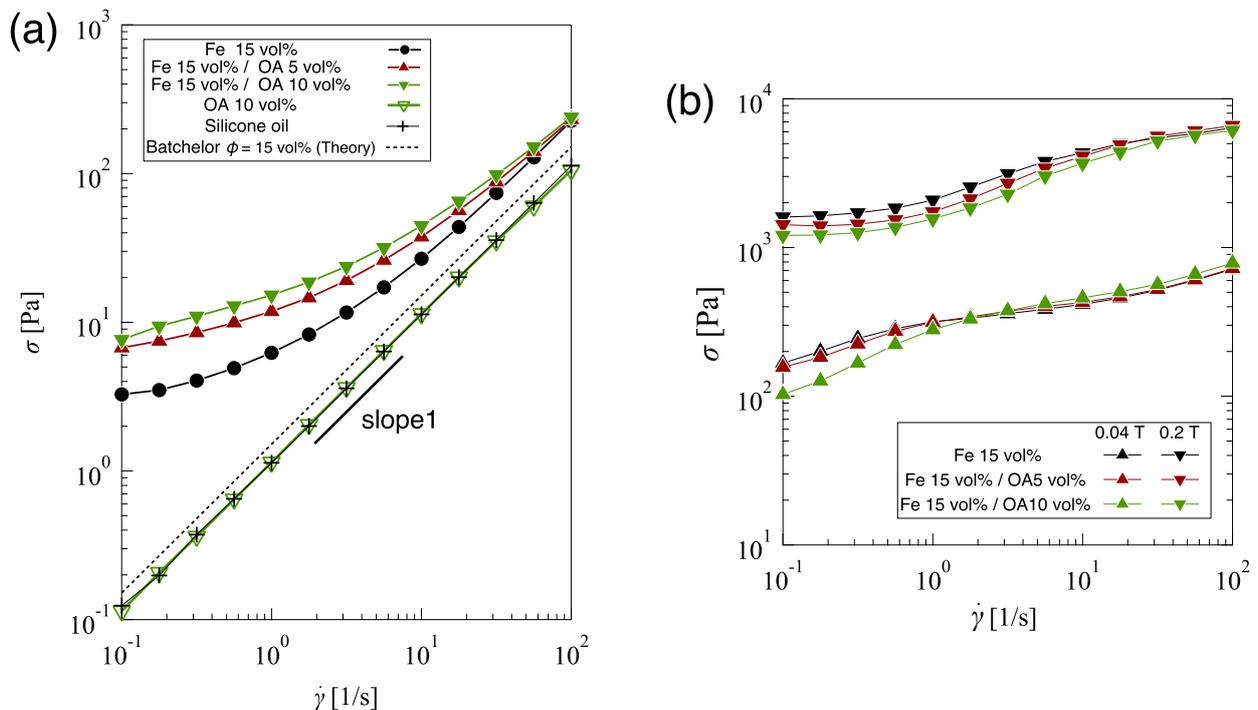


図 5.2 界面活性剤添加 MR 流体の磁束密度 (a) 0 T, (b) 0.04 T でのフローカーブ。

5.4 考察

まず無磁場でのレオロジー測定の結果(図5.2(a))から、オレイン酸が鉄粒子のシリコンオイル中での分散状態に与える影響についての考察を行う。まず、図5.2(a)でOA 10 vol%の試料がシリコンオイル単体とほとんど同じ挙動を示したことから、先行研究[35]で提唱されていたような界面活性剤のゲル構造は本研究の系では形成されていないということが分かる。また、Fe 15 vol%の試料がシアニングを示したことから、鉄粒子はシリコンオイル中で凝集しており、せん断速度の上昇に伴って凝集体のサイズが小さくなっていることを示唆している。また、オレイン酸を添加することでせん断応力が上昇したことから、オレイン酸は鉄粒子の凝集を促進させるような形で大きな構造を形成していると考えられる。これは、一般的に界面活性剤に想定されている役割とは異なる役割であり、鉄粒子周りに吸着飽和量を超えた過剰量のオレイン酸が存在することに起因していると考えられる。

次に有磁場下でのレオロジー測定(図5.2(b))の結果から、磁場下で形成される鉄粒子クラスター構造について考察する。オレイン酸を添加することで磁束密度0.04, 0.2 Tでのせん断応力が減少した。なおこのオレイン酸添加による無磁場下/有磁場下におけるせん断応力の変化挙動は、第4章の鉄粒子にシランカップリング処理をした際と定性的に同様である。つまり、オレイン酸添加による磁場下でのレオロジー変化もクラスター構造変化に起因していると考えられる。オレイン酸によって鉄粒子の凝集が促進している状態で磁場が印加されると、大規模な凝集体ごと移動してクラスター構造が形成されることが考えられる。この時のクラスター構造の異方性は、オレイン酸を添加していない時の比較的均一に分散している鉄粒子から形成されるクラスター構造よりも低くなると推定される。その結果として、オレイン酸添加による、MR流体の磁場下のせん断応力の低下が生じたのではないかと考えられる。

第6章

結言

第3章では、湿式法シリカ粒子、ヒュームドシリカ粒子をMR流体に添加した際のレオロジー特性の変化を系統的な実験により調査した。湿式法シリカ粒子は、添加してもレオロジー特性を変化させなかった。一方でヒュームドシリカ粒子は無磁場下有磁場下両方においてMR流体のせん断応力を上昇させた。また、せん断応力上昇の程度は、ヒュームドシリカ粒子の表面修飾の有無に依存することがわかった。また、ヒュームドシリカ懸濁液の動的粘弾性の周波数依存性測定より、ヒュームドシリカ粒子によるゲル構造の存在が示唆された。実験の結果を踏まえると、ヒュームドシリカによるゲル構造が鉄粒子構造をクラスター構造を阻害することなく系のせん断応力を上昇させていると考えられる。

第4章では、炭化水素基を持つシランカップリング剤であるDTMSを過剰量使用して、鉄粒子のシランカップリング処理を行なった。FT-IR測定及びSEM-EDS測定により、DTMSは鉄粒子間隙に多く存在することが示唆された。レオロジー測定を行ったところ、DTMS処理を行なった鉄粒子を用いたMR流体の方が未処理鉄粒子を用いたMR流体に比べて、無磁場でのせん断応力が大きくなった。これよりDTMSが粒子を凝集させていることが示唆された。これはシランカップリング剤に本来期待されている「粒子の分散の促進」とは異なる役割である。つまり、過剰量のDTMSを用いてシランカップリングを行なった際には、反応せずに余ったDTMSが鉄粒子間の凝集を促進するような影響を及ぼす可能性があることが示唆された。また、過剰量のシランカップリング剤による処理は、MR流体の磁場下でせん断応力を減少させた。この磁場下でのレオロジー特性の変化は凝集した鉄粒子によるクラスター構造の変化が影響していると推察される。反応後のDTMSは、粒子表面に化学結合している可能性と物理吸着している可能性があり、この区別をするために*n*-ヘキサンによる洗浄を行なった。*n*-ヘキサン洗浄後の鉄粒子を用いて作成したMR流体は、未処理の鉄粒子を用いて作成したMR流体とほとんど同様のレオロジー特性を示した。つまり、*n*-ヘキサン洗浄によってDTMS処理の影響が消失しており、本実験で使用したDTMSのほとんどは粒子表面に物理吸着している可能性が高いと言える。

第5章では、界面活性剤であるオレイン酸をMR流体に過剰量添加した際のレオロジー特性の変化を調査した。レオロジー測定では、過剰量のオレイン酸の添加によって無磁場でのせん断応力が上昇、するという結果が得られた。このことから、本研究で添加したオレイン酸は鉄粒子の凝集を促進させていることが示唆された。これは本体界面活性剤に期待される役割とは異なっており、鉄粒子の周りに吸着飽和量を超えた量のオレイン酸が存在することに起因していると考えられる。また、オレイン酸添加によってMR流体の磁場下でのせん断応力は減少した。このことから、オレイン酸による鉄粒子の凝集促進は磁場下のクラスター構造にも影響していると推察される。

最後に本研究全体を通して得られた知見をまとめる。MR流体の磁場によるレオロジー変化の大枠は、鉄粒子の濃度や磁場強度というパラメーターによって説明できる。しかし、それ以外のパラメーターが磁

場下でのレオロジー特性に影響を与える場合もある。このパラメーターは大きく二つのパターンに分類することができる。せん断応力変化が「無磁場下と有磁場下で一致する」場合と「一致しない」場合である。ヒュームドシリカ粒子添加は、一つ目のせん断応力変化が無磁場下と有磁場下で一致するパターンに該当する。ヒュームドシリカ粒子などの非磁性物質は、添加物単独の影響で系のせん断応力を上昇させるため、磁場下でのクラスター構造形成を阻害することではなく、磁場下ではクラスター構造と添加物由来の構造影響の足し合わせによるせん断応力が現れると考えられる。一方、本研究のシランカップリング処理並びに界面活性剤添加は、せん断応力変化が無磁場下と有磁場下で一致しないパターンに該当する。これらの系での無磁場でのせん断応力上昇は界面活性剤やシランカップリング剤単独で引き起こされているものではなく、それらが間接的に鉄粒子の分散状態を変化させることで引き起こしているものだと考えられる。そのため、無磁場下ではせん断応力上昇、有磁場下ではせん断応力減少という変化が生じていると考えられる。

謝辞

本論文の執筆にあたり、多くの方々にご支援いただきました。ここに感謝の意を申し上げます。

増淵雄一教授には、研究や就職活動など様々な面でのご支援をいただきました。特に研究に関しては、学生自身が取り組みたいことを尊重し、一人一人に対して的確なアドバイスを頂きました。学部時代の成績が芳しくなかった私ですが、増淵教授のおかげで前向きに研究に取り組むことができ、修士論文を書き上げることができました。心より感謝申し上げます。畝山多加志准教授には、研究者に必要な考え方をご教示いただきました。適切な目的設定を行うことや、先行研究や実験データに真摯に向き合うことの重要性を学ばせていただきました。心より感謝申し上げます。土肥侑也助教には、研究や日常生活など様々な面でサポートをいただきました。実験の方針などで悩んだ際には何度もご相談に乗っていただき、研究を進めることができました。また日程管理や実験室の安全管理もしていただき、私たちが研究を進められる環境を整えてくださいました。深く感謝申し上げます。石田崇人研究員には、研究に関して多くのアドバイスを頂きました。若くしてバックグラウンドとは異なる分野で研究を進め、研究者としての枠を広げられている石田先生は、私にとって研究者のロールモデルであり、多くのことを勉強させていただきました。心より感謝申し上げます。丹羽健准教授には、ご多忙の中お時間を割いていただき、本論文の副査としてご指導を賜りました。心より感謝申し上げます。

ベンチャービジネスラボラトリーの鄭恵貞助教には、SEM-EDS 測定装置の使用方法をご教示いただきました。心より感謝申し上げます。機器分析室技術職員の西村様、伊藤様には XPS 測定の使用方法や解析方法をご教示いただきました。深く感謝申し上げます。

博士後期課程の仲井文明さんと大石達真さんには、研究とプライベートの両面で大変お世話になりました。理論やシミュレーションの視点で多くのアドバイスを頂き、視野を広げながら研究を進めることができました。また後輩と積極的に交流し、研究室の明るい雰囲気を作ってくださいったことも深く感謝いたします。同学年の市川千陽君、鈴木海渡君とは、3年間お互いを高め合いながら研究に取り組むことができました。学会予稿などの締め切りに追われている時には一緒に夜遅くまで研究室に残ったり、一緒にキャッチボールをしたりお酒を飲みに行ったり気分転換をしたりと彩りのある研究室生活を送ることができました。ありがとうございました。後輩の綾口修八君、重倉健人君、庄田琢也君、冨田京武君、油野瑞貴君、櫛田浩資君、柴田聖菜さん、晴枝和也君、福田悠司君には研究に関する多くのディスカッションをしてもらいました。また、食事やカラオケに行ったりランニングをしたりとプライベート面でも多くの交流をしていただきました。決して優秀な先輩ではなかったと思いますが、皆さんが慕ってくれたおかげで有意義な

研究室生活を過ごすことができました。ありがとうございました。研究室に残られる方は、今後の研究室生活も応援しています。

最後に、修士課程卒業まで支援をいただいた両親と祖父母に深く感謝申し上げます。

付録 A

シランカップリング処理によるレオロジー特性変化の再現性と経時変化

A.1 レオロジー特性変化の再現性

第4章で取り扱ったシランカップリング処理は複雑な過程で進行していくため、その最終的な効果を決し得るパラメーターは非常に多く、反応後試料およびそれを用いた測定結果の再現性が取りにくいとされている。本文の Fig.4.10 では、一度の実験についてのデータのみを示したが、追加で2回のシランカップリング処理を行ったところせん断応力にばらつきが見られた。Fig.A.1(a) は3回のシランカップリング処理それぞれの鉄粒子を使用して作成したMR流体の磁束密度0 Tでのフローカーブである。処理後で処理前よりせん断応力が大きく上昇していることは共通しているが、その上昇の幅には大きな差が見られる。この差の原因として想定されることとしては、シランカップリング処理時の仕込みの鉄粒子量が試行ごとに異なることや、水洗浄によるDTMSの除去の程度が試行ごとに異なる可能性が挙げられる。よって、再現性を高めるためには、反応時の試料濃度や洗浄の手法などの細かな条件を可能な限り統一することが必要であると言える。Fig.A.1(b) は3回のシランカップリング処理それぞれの鉄粒子を使用して作成したMR流体の磁束密度0.04 Tでのフローカーブである。処理の前後で共通して、低せん断速度域のせん断応力が減少している。しかし、その程度にはFig.A.1(a)の時と同様に差があり、磁場下でのレオロジー特性にも若干の誤差が生じることが分かる。

以上から、本稿で用いたシランカップリング処理で得られたDTMS-Fe試料の実験結果は定性的には同様であるが、定量的には誤差が含まれると言える。しかし、DTMS-Feとuntreated-Feのレオロジー的性質は定性的には明らかに異なるため、ここで示した誤差は本文中での考察には影響しないものと考えられる。

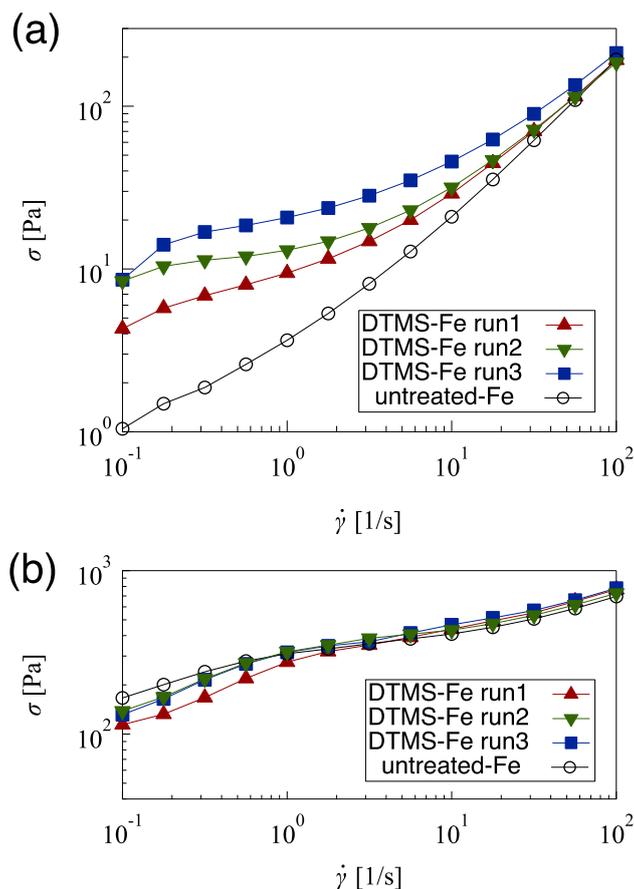


図 A.1 3 回のシランカップリング処理間でのフローカーブの比較 ((a) $B = 0$ T, (b) $B = 0.04$ T). 参考として, untreated-Fe からなる MR 流体のデータ (Fig.2.2) も示す.

A.2 レオロジー特性の経時変化

第 4 章にて過剰量のシランカップリング剤を用いた処理によって無磁場での MR 流体のせん断応力が上昇したと報告した. しかし, 今回シランカップリング処理を行った鉄粒子を用いた MR 流体のレオロジー特性は長時間スケールでの経時変化を伴うことが判明したため, 本付録にて報告することとした. 図 A.2 は MR 流体調製を行ってからの経過時間が 1 日および約 3 ヶ月の際に測定した無磁場でのフローカーブである. 調製してから 1 日後のデータは, 第 4 章の図 4.10 にて示したものと同様である. 調製してから約 3 ヶ月後の測定では, untreated-Fe のせん断応力はほとんど変化しなかった. 一方で, DTMS-Fe のせん断応力は減少し untreated-Fe とほとんど同様の挙動を示すようになった. 鉄粒子間に物理吸着した DTMS がシリコンオイル中に溶けることで, 凝集していた鉄粒子がある程度分散するようになり, このような経時変化が発生したのではないかと考えられる. 第 4 章では, DTMS がキャピラリーブリッジを形成していると考察したが, 長時間スケールにおいてはキャピラリーブリッジは安定状態ではなく, シリコンオイルに溶けた状態が安定状態にあると考えられる.

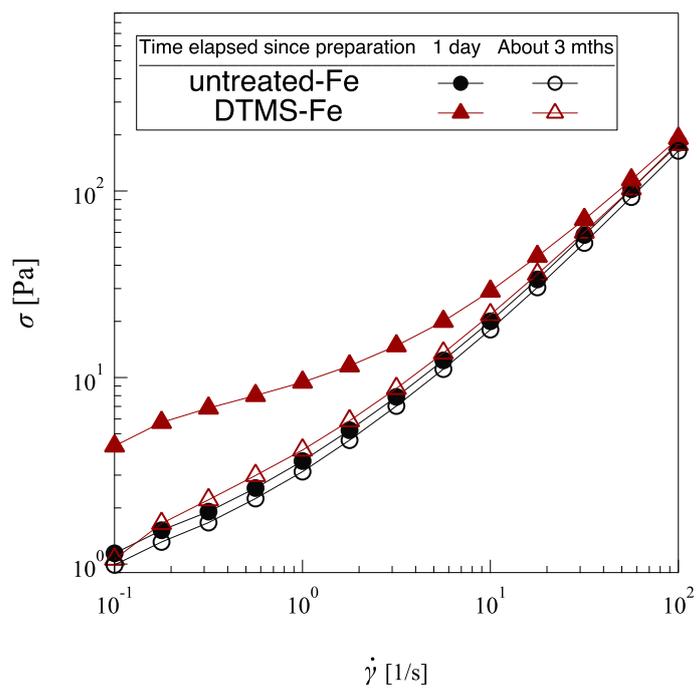


図 A.2 シランカップリング処理をした鉄粒子を用いた MR 流体のレオロジー特性の経時変化. MR 流体を調製してからの経過時間が 1 日のものと約 3 ヶ月のものを示している.

付録 B

シランカップリング処理条件についての 詳細な検討

第 4 章にて過剰量のシランカップリング剤を用いた処理によって無磁場での MR 流体のせん断応力が上昇したと報告した。この結果は、鉄粒子の凝集の促進に対応していると考えられ、シランカップリング処理は本来期待されていた「分散の促進」とは異なる役割を果たしていた。そこで、鉄粒子の分散状態を促進させるシランカップリング処理条件を特定することを目指し、追加の実験を実施した。その結果を本章に記す。先行研究および本論文の第 4 章および本章におけるシランカップリングの条件および処理後の MR 流体のレオロジー変化について簡易的にまとめたものを表 B.1 として示す。

第 3 章では、過剰量のシランカップリング剤を使用したことによって粒子の凝集が促進された可能性が高いことを述べた。そこで、シランカップリング剤の量を減らす必要があるのではないかと仮説を立て、少量 (0.15 g) の DTMS を使用してシランカップリング処理を行った。使用した鉄粒子は 15.6 g である。具体的な処理のプロトコル、定常せん断応力測定のプロトコルは第 4 章と同様である。未処理の untreated-Fe および、DTMS 処理をした DTMS-Fe および、DTMS 処理後に *n*-hexane による洗浄を実施した washedDTMS-Fe それぞれを用いて作成した MR 流体の無磁場でのフローカーブを図 B.1 に示す。図 B.1 を見るとどの資料もほとんど同様の挙動を示しており、少量の DTMS による表面処理では、MR 流体の無磁場でのレオロジー特性は変化しないということが分かる。よって一般に期待されるシランカップリング処理効果を得るには、シランカップリング剤の量以外のパラメーターについても検討が必要であることが分かった。

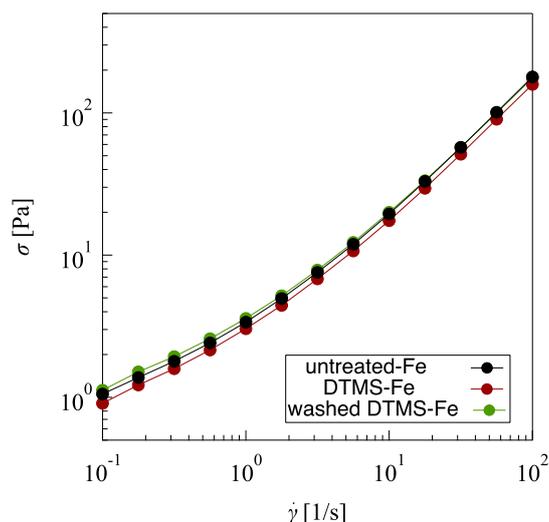


図 B.1 少量の DTMS を用いて処理した鉄粒子を用いて作成した MR 流体の無磁場でのフローカーブ

続いてシランカップリングの前処理として、PDA 処理の代わりに酸処理を行うこととした。シランカップリング処理はシランカップリング剤のシラノール基と粒子表面の水酸基の間で脱水縮合が起きることによって進行している。そのため、粒子表面に多くの水酸基が存在することが反応の必要条件となっている。鉄粒子表面に存在する水酸基はそもそも少ないが、表面に酸化物の膜ができたり大気中の有機物が吸着したりすると反応はさらに困難になると言われている [29]。そこでシランカップリング処理の前に鉄粒子に対して塩酸処理を行うことで、粒子表面を削り、表面の水酸基の量を増やすことができるのではないかという仮説を立てた。なお実際に、この塩酸処理は先行研究 [11, 12] にても実施されている。具体的な処理のプロトコルは以下の通りである。鉄粒子 20 g を塩酸 (ナカライテスク) 4.34 g と脱イオン水 100 mL に混ぜて 1 時間攪拌する。処理後の鉄粒子を脱イオン水とエタノールで洗浄し、粒子のおおよそ半分を HCl-Fe として回収する。残った鉄粒子を脱イオン水に入れ、少量の酢酸と 6.0 g の DTMS を加えて 60 °C で 2 時間攪拌する。その後の粒子を *n*-ヘキサンによって洗浄し、HCl-DTMS-Fe を得る。HCl-Fe と HCl-DTMS-Fe は、60 °C の真空条件下で 8 時間乾燥してからシリコンオイルに混ぜて MR 流体を調製した。実施した定常せん断応力測定のプロトコルは第 4 章と同様である。その結果を図 B.2 に示す。図 B.2 より、低せん断速度域においてわずかではあるが DTMS 処理によってせん断応力が減少している。この低せん断速度域における違いをより精度良く見るために、レオメーターに装着する治具を直径が 50 mm の平行プレートに変え、スタートアップせん断応力測定を実施した。その結果を図 B.3 に示す。なおスタートアップせん断応力測定では、遅いせん断速度から速いせん断速度となるように連続的に測定を実施している。図 B.3 より、特に 0.01, 0.1 s⁻¹ の低せん断速度では、DTMS 処理によってせん断応力が低下していることがわかる。以上の結果から、シランカップリング処理前に酸処理を実施することで、鉄粒子の分散を促進するようなシランカップリング処理を行える可能性が示唆されたと言える。

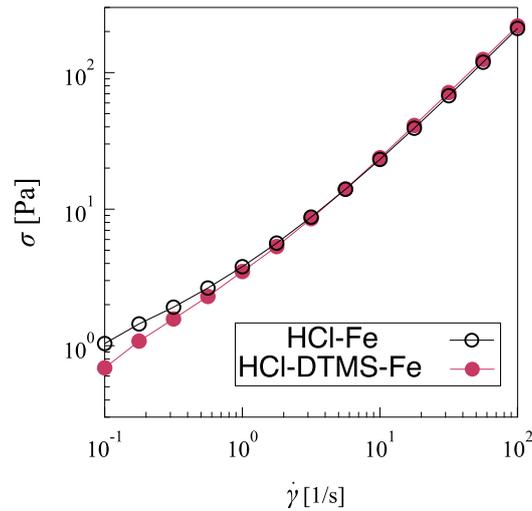


図 B.2 酸処理の後に DTMS 処理を実施した鉄粒子を用いて作成した MR 流体の無磁場でのフローカーブ

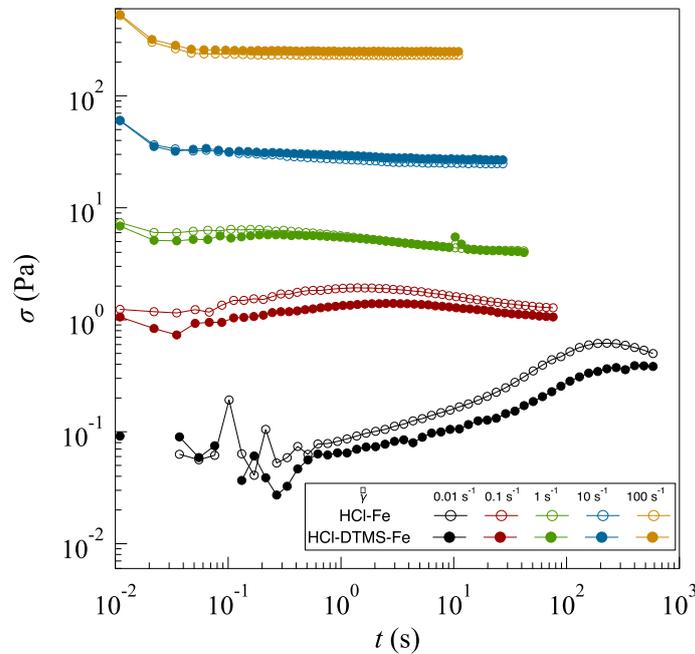


図 B.3 酸処理の後に DTMS 処理を実施した鉄粒子を用いて作成した MR 流体の無磁場でのスタートアップせん断応力測定の結果

最後に、シランカップリング処理時の溶媒を水からエタノールに変えた際の影響を調査した。本研究の第 4 章にておこなったシランカップリング処理は全て脱イオン水中で実施された。一般にシランカップリング処理を粒子に対して均一に行うためには、カップリング処理時に「溶媒中で粒子が分散した状態」かつ「シランカップリング剤が溶媒によく混ざった状態」が維持される必要がある。脱イオン水は鉄粒子にとっては比較的分散しやすい溶媒であるが、シランカップリング剤とは非相容であり、相分離してしまう。そこで、溶媒をエタノールに変えてシランカップリング処理を実施することにした。具体的な処理のプロトコルは以下の通りである。鉄粒子 20 g を脱イオン水中に混ぜ 4.34 g の塩酸を滴下し、1 時間攪拌することで酸処理を行う。処理後の鉄粒子を脱イオン水とエタノールで洗浄し、粒子のおおよそ半分を HCl-Fe として回収する。残った鉄粒子を脱イオン水に入れ、少量の酢酸と 6.0 g の DTMS を加えて 50 °C で 2 時

間攪拌する。その後の粒子を *n*-ヘキサンによって洗浄し、HCl-DTMS(in ethanol)-Fe を得る。HCl-Fe と HCl-DTMS(in ethanol)-Fe は、60 °C の真空条件下で 10 時間乾燥してからシリコンオイルに混ぜて MR 流体を調製した。第 4 章と同様のプロトコルで実施した定せん断応力測定の結果を図 B.4 に示す。図 B.4 を見ると、エタノール中での DTMS 処理によってせん断応力はほとんど変化していないことがわかる。全せん断速度域にてせん断応力がわずかに上昇しているとも判断できるが、この差が誤差以上の優位な差かどうかは判断することはできない。少なくとも期待していたような分散促進効果は得られていないということが推察される。図に示すように先行研究 [11, 12] ではトルエン中でシランカップリング処理を行っている。本研究では、トルエン中での鉄粒子の分散は困難であると判断し、トルエン中でのシランカップリング処理は実施しなかったが、トルエン中で処理を行うことで期待している分散促進効果が得られる可能性がある。

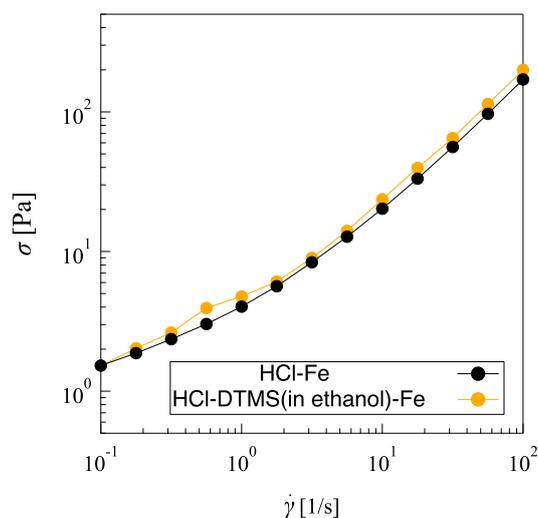


図 B.4 反応時の分散媒としてエタノールを用いて DTMS 処理をした鉄粒子からなる MR 流体の無磁場でのフローカーブ

以上のことをまとめると、本研究では表 B.1 に示すように、酸処理後に脱イオン水中で過剰量の DTMS を使用した処理を行った鉄粒子を使用した MR 流体のみ、未処理のものに比べてせん断応力が減少し粒子の分散が促進している可能性があることが分かった。ただし現在のところはせん断応力変化の程度は小さく、また再現性も確認できていないため、シランカップリング処理の複雑性を加味すると、より詳細な実験が必要であると考えられる。

表 B.1 先行研究及び本研究でのシランカップリング条件のまとめ

実施者	表面処理の概要	前処理	反応時の分散媒	洗浄	せん断応力変化 (無磁場)	分散状態 変化
Liuら[30]	酸化アルミニウム粒子に対してDTMS 処理	なし	水	エタノール	減少 (条件によって上昇)	分散?
Mrlikら[11]	トリエトキシシラン+コレステロール	塩酸	トルエン	トルエン エタノール アセトン	減少	分散?
Cvekら[12]	アミノプロピルトリエトキシシラン +プロモイソブチリルブロマイド +グリシジルメタクリレート	塩酸	トルエン	水 エタノール アセトン	上昇	凝集?
本研究	PDA, 過剰量DTMS(6.0g)使用	PDA	水	水 水,ヘキサン	上昇 なし	凝集 なし?
	PDA, 少量DTMS(0.15g)を使用	PDA	水	水 ヘキサン	なし	なし?
	酸処理実施, 過剰量DTMS(6.0g)を使用	塩酸	水	水 ヘキサン	低せん断速度域で 僅かに減少	分散?
	反応時の分散媒をエタノールに変更 過剰量DTMS(6.0g)を使用	塩酸	エタノール	水 ヘキサン	なし	なし?

参考文献

- [1] 界面と界面活性剤 -基礎から応用まで- 改訂第2版. 公益社団法人 日本油化学会, 2009.
- [2] Jacob Rabinow. The magnetic fluid clutch. *Electrical Engineering*, Vol. 67, No. 12, pp. 1167–1167, 1948.
- [3] Raju Ahamed, Seung-Bok Choi, and Md Meftahul Ferdous. A state of art on magnetorheological materials and their potential applications. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 29, No. 10, pp. 2051–2095, 2018.
- [4] Jérôme Claracq, Jérôme Sarrazin, and Jean-Pierre Montfort. Viscoelastic properties of magnetorheological fluids. *Rheologica Acta*, Vol. 43, pp. 38–49, 2004.
- [5] Martin Cvek, Miroslav Mrlik, and Vladimir Pavlinek. A rheological evaluation of steady shear magnetorheological flow behavior using three-parameter viscoplastic models. *Journal of Rheology*, Vol. 60, No. 4, pp. 687–694, 2016.
- [6] Ali Ghaffari, Seyed Hassan Hashemabadi, and Mahshid Ashtiani. A review on the simulation and modeling of magnetorheological fluids. *Journal of intelligent material systems and structures*, Vol. 26, No. 8, pp. 881–904, 2015.
- [7] Daniel J Klingenberg, John C Ulicny, and Mark A Golden. Mason numbers for magnetorheology. *Journal of Rheology*, Vol. 51, No. 5, pp. 883–893, 2007.
- [8] M Ashtiani, SH Hashemabadi, and A Ghaffari. A review on the magnetorheological fluid preparation and stabilization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 374, pp. 716–730, 2015.
- [9] Jinhuan Xu, Jianyong Li, and Jianguo Cao. Effects of fumed silica weight fraction on rheological properties of magnetorheological polishing fluids. *Colloid and Polymer Science*, Vol. 296, pp. 1145–1156, 2018.
- [10] Modesto T López-López, Pavel Kuzhir, Georges Bossis, and Pavel Mingalyov. Preparation of well-dispersed magnetorheological fluids and effect of dispersion on their magnetorheological properties. *Rheologica Acta*, Vol. 47, pp. 787–796, 2008.
- [11] Miroslav Mrlík, Markéta Ilčíková, Vladimír Pavlínek, Jaroslav Mosnáček, Petra Peer, and Petr Filip. Improved thermooxidation and sedimentation stability of covalently-coated carbonyl iron particles with cholesteryl groups and their influence on magnetorheology. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 396, pp. 146–151, 2013.
- [12] Martin Cvek, Miroslav Mrlik, Marketa Ilcikova, Tomas Plachy, Michal Sedlacik, Jaroslav Mosnacek, and Vladimir Pavlinek. A facile controllable coating of carbonyl iron particles with poly (glycidyl methacrylate): a tool for adjusting mr response and stability properties. *Journal*

- of Materials Chemistry C*, Vol. 3, No. 18, pp. 4646–4656, 2015.
- [13] Guangshuo Wang, Yingying Ma, Yu Tong, and Xufeng Dong. Synthesis, characterization and magnetorheological study of 3-aminopropyltriethoxysilane-modified fe₃o₄ nanoparticles. *Smart Materials and Structures*, Vol. 25, No. 3, p. 035028, 2016.
- [14] Peng Zhang, Yu Zhen Dong, Hyoung Jin Choi, and Chul-Hee Lee. Tribological and rheological tests of core-shell typed carbonyl iron/polystyrene particle-based magnetorheological fluid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 68, pp. 342–349, 2018.
- [15] Bing Wei, Xinglong Gong, Wanquan Jiang, Lijun Qin, and Yanceng Fan. Study on the properties of magnetorheological gel based on polyurethane. *Journal of applied polymer science*, Vol. 118, No. 5, pp. 2765–2771, 2010.
- [16] K Sato, X F Yuan, and T Kawakatsu. Why does shear banding behave like first-order phase transitions? derivation of a potential from a mechanical constitutive model. *The European Physical Journal E*, Vol. 31, pp. 135–144, 2010.
- [17] Thibaut Divoux, Marc A Fardin, Sebastien Manneville, and Sandra Lerouge. Shear banding of complex fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, Vol. 48, pp. 81–103, 2016.
- [18] Sung Taek Lim, Min Seong Cho, In Bae Jang, and Hyoung Jin Choi. Magnetorheological characterization of carbonyl iron based suspension stabilized by fumed silica. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Vol. 282, pp. 170–173, 2004.
- [19] M Kciuk, S Kciuk, and R Turczyn. Magnetorheological characterisation of carbonyl iron based suspension. *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*, Vol. 33, No. 2, pp. 135–141, 2009.
- [20] MN Aruna, MR Rahman, Sharnappa Joladarashi, Hemantha Kumar, and P Devadas Bhat. Influence of different fumed silica as thixotropic additive on carbonyl particles magnetorheological fluids for sedimentation effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 529, p. 167910, 2021.
- [21] Mahshid Ashtiani and Seyed Hassan Hashemabadi. The effect of nano-silica and nano-magnetite on the magnetorheological fluid stabilization and magnetorheological effect. *Journal of intelligent material systems and structures*, Vol. 26, No. 14, pp. 1887–1892, 2015.
- [22] J De Vicente, MT López-López, F González-Caballero, and JDG Durán. Rheological study of the stabilization of magnetizable colloidal suspensions by addition of silica nanoparticles. *Journal of rheology*, Vol. 47, No. 5, pp. 1093–1109, 2003.
- [23] Srinivasa R Raghavan, Howard J Walls, and Saad A Khan. Rheology of silica dispersions in organic liquids: new evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding. *Langmuir*, Vol. 16, No. 21, pp. 7920–7930, 2000.
- [24] Ph Cassagnau. Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites. *Polymer*, Vol. 49, No. 9, pp. 2183–2196, 2008.
- [25] 日本アエロジル株式会社. 日本アエロジル株式会社 製品カタログ.
- [26] 高橋雅興. 初学者のための実用レオロジー 第3回 高分子の動的粘弾性. 日本レオロジー学会誌, Vol. 49, No. 2, pp. 135–146, 2021.
- [27] 松本孝芳. 分散系のレオロジー. 株式会社 高分子刊行会, 1997.
- [28] ダウ・東レ株式会社. Chemical and industrial manufacturing シランカップリング剤 a guide to

silane solutions.

- [29] 寺田千春（編）. シランカップリング剤の使いこなしノウハウ集. 技術情報協会, 2016.
- [30] Tinglong Liu, Yu Wang, Huan Zhang, Feng Chen, and Qiang Fu. Competition of hydrolysis, self-polymerization and graft coupling for n-dodecyltrimethoxysilane modified Al_2O_3 under non-catalytic conditions. *Applied Surface Science*, Vol. 607, p. 154985, 2023.
- [31] Jiaqing Zhao, Dongliang Li, Baojie Sun, Liang Jiang, Yanfen Zhou, Shipeng Wen, Stephen Jerrams, Jianwei Ma, and Shaojuan Chen. Surface modification of carbonyl iron particles using dopamine and silane coupling agent for high-performance magnetorheological elastomers. *Polymer Testing*, Vol. 119, p. 107935, 2023.
- [32] Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, and David J. Kiemle. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley and Sons, inc., 7th edition, 2005.
- [33] Hans-Jürgen Butt and Michael Kappl. Normal capillary forces. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 146, No. 1-2, pp. 48–60, 2009.
- [34] Jianjian Yang, Hua Yan, Zhide Hu, and Ding Ding. Viscosity and sedimentation behaviors of the magnetorheological suspensions with oleic acid/dimer acid as surfactants. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 417, pp. 214–221, 2016.
- [35] M Ashtiani and SH Hashemabadi. An experimental study on the effect of fatty acid chain length on the magnetorheological fluid stabilization and rheological properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 469, pp. 29–35, 2015.
- [36] GK Batchelor. The effect of brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. *Journal of fluid mechanics*, Vol. 83, No. 1, pp. 97–117, 1977.