Award Lecture Articles

Rheology of Colloidal Disperse Systems

Takayoshi MATSUMOTO

Division of Forest and Biomaterials Science, Graduate School of Agriculture, Kyoto University, Kyoto 606-8502, Japan

Rheological properties of various colloidal disperse systems were studied in the wide view of linear and non-linear viscoelasticity. The colloidal disperse systems show a unique relaxation mechanism in relatively long-time scale region, which is due to heterogeneity of the system. The disperse systems of fibrous particles show extremely high viscosity and large elastic modulus in comparison with that of the spherical particles.

Key Words: Rheology / Colloid / Fibrous particle / Emulsion model / Pulp fiber

コロイド分散系のレオロジー

松本 孝芳

(原稿受理：2003年11月25日)

1. はじめに

筆者がコロイド分散系の構造とレオロジー特性について研究を始めた頃は、高分子化学工業が隆盛を極めていた頃であり、多くの合成高分子が開発され生産されていた。従って筆者の周りでは、多くの研究者が合成高分子の構造と物性に関する研究に従事していた。これらの高分子物質は極めて特徴的なレオロジーの性質を示し、特に高分子液体のそれは非常に明瞭に分子運動性と関連付けられ精緻な研究が進展していた。

一方、コロイド分散系のレオロジーについては、それが古くから注目されていたにもかかわらず、どちらかというと粗雑な議論しか出来ない状態であった。このような中で筆者の目標は、コロイド分散系のレオロジー特性を、高分子液体と同様に、粘弾性の言葉（筆者はレオロジーの“共通語”と考えている）で議論し理解できるようにすること、さらに分子論（あるいは粒子論）と関連付けて議論し理解できるようにすることであった。拙書「分散系のレオロジー」および「コロイド科学のためのレオロジー」を見ていただければ、少なくとも第一の目標は幾ばくかは達成できたのではないかと考えている。このようにすることによって、レオロジーはその本来の強み、すなわち特定の物質にとらわれることなく、あるいは筆者のよき師でもあった先輩の言葉を借りれば、“物質横断的”に、それぞれの物質の特性を理解し得るという力を発揮できるものと確信する。すなわち、それぞれの物質のレオロジー特性を、まず“共通語”で基礎的に理解し、さらにその物質特有の言葉で理解を深めることが出来るこ

と、またこのようにすることが、レオロジーを真に理解することにつながるものと確信する。

2. 分散系の粘度

ニュートン流体中に剛体粒子の分散した系の粘度は、分散粒子間の流体力学的相互作用の無視できる希薄分散系については、球形粒子および非球形粒子分散系について理論的に考察されている。^{1,2)}せん断流動下にある希薄分散系の相対粘度 η_r は一般に次式で与えられる。

$$\eta_r = 1 + k(p)\phi \quad (1)$$

ここで $k(p)$ は粒子の軸比 p （=長さ/直径、アスペクト比とも言う）に依存する無次元数、 ϕ は粒子の体積分率である。球形粒子分散系については、Einsteinの粘度式が成り立ち、 k は2.5になる。非球形粒子分散系については、系の粘度は粒子の流動場での配向分布に依存し複雑であるが、ブラウン運動の寄与も取り入れて、幾つかの式が理論的に導かれている。^{2,3)} k は軸比の関数であるから、原理的には相対粘度を測定することによって、分散粒子の形状に関する情報を得ることができる。Fig.1には回転楕円体粒子分散系における $k(p)$ と軸比の関係を示す。⁴⁾ $k(p)$ は $p=1$ で2.5をとり、 p の増加と共に増大する。一方、 ρ を分散粒子の密度とすると、 k は次式によって極限粘度数（固有粘度） $[\eta]$ と関係付けられる。

$$k = \rho[\eta] \quad (2)$$

従って k は溶媒中の粒子の流体力学的体積に関連する量である。式(1)は粒子間の相互作用が無視できる希薄系においてのみ成立つ式である。濃厚系では粒子間相互作用が無視できな

くなり、事態は複雑になる。

Figure 2には、種々の球形粒子および繊維状粒子分散系の相対粘度と粒子の体積分率の関係を示す。この図には幾つかの理論式による予想も示してある。P7, P8, $C_{12}E_8$, Rutgers, Thomasの曲線は、球形粒子分散系に関するデータを、また、BradyおよびEinsteinは球形粒子分散系に関する理論結果である。一方、E8およびCellは棒状および繊維状粒子分散系に関する実験結果である。繊維状粒子分散系は球形粒子分散系と比較して、著しく高い粘度を示すことが分かるであろう。これは先に述べた $k(p)$ の値が p と共に大きくなること、および基本的には球形粒子と繊維状粒子の排除体積の違いに起因する。排除体積とは簡単に言えば、ある粒子の周りに他の粒子（同一粒子の他の部分でもあり得る）が入り込めない領域の体積である。例えば剛体斥力ポテンシャルを仮定すると、球形粒子の場合、他の粒子の中心が入り込めない領域は、球形

粒子の直径を半径とした領域で、その体積は粒子自身の体積 v の8倍である。従って粒子1個あたり $4v$ が排除体積となる。一方、長さ l 、直径 d の棒状粒子では、 $(l/d)v = pv$ が排除体積となる。すなわち粒子の軸比が大きければ、排除体積もそれだけ大きくなる。排除体積が大きいということは、粒子間相互作用を生じることなく存在し得る粒子の数が少ないことを意味する。すなわち繊維状粒子は球形粒子よりも遥かに低濃度で、粒子間相互作用が無視できなくなる。これが繊維状粒子分散系の粘度が球形粒子分散系の粘度よりも、遥かに大きくなる基本的要因である。

著者らはFig.2に示した既存の理論的結果と大きくずれるデータ、しかも球形粒子および非球形粒子の分散系に適用できる、次の実験式を提案している。⁵⁾

$$\ln \eta_r = k(p)\phi + fm^3\phi^2 \quad (3)$$

ここで $k(p)$ は粒子の軸比 p の関数で、球形粒子($p=1$)では2.5、非球形粒子($p \neq 1$)では前述の非球形粒子に関する理論式で与えられる値あるいはFig.1の値となる。 f は粒子形状に僅かに依存するとみなせる定数で、いずれの場合も約0.03で近似される。 m は粒子間相互作用および粒子の形状に依存する実験的に求まる定数である。次にこの式の適用性について述べる。Fig.3には、ジビニルベンゼンで架橋されたポリスチレン球形粒子のフタル酸ジエチル分散系 (Fig.2におけるP7のデータ) の流動曲線を示す。粒子濃度は5~30重量%である。系は粒子濃度15%以下ではニュートン流動を示すが、それ以上の濃度では僅かであるが非ニュートン流動を示す。しかしこの場合でも低せん断速度領域および高せん断速度領域でニュートン流動を示すことから、二つの一定粘度 η_0 と η_∞ を得ることができる。 η_0 は零せん断粘度であり、 η_∞ は粒子が相互の凝集力に打ち勝って個々に流動している状態の粘度とみなせる。Fig.4には、 η_0 および η_∞ と分散媒粘度の比、すなわち相対粘度 η_r の自然対数と分散粒子の体積分率依存性を示す。ここで白丸は η_0 に、黒丸は η_∞ に対応する相対粘度である。 $\ln(\eta_\infty/\eta_0)$ と ϕ の関係はほぼ直線となり、その勾配は13.8である。この勾配の値が式(3)における m の値である。

Figure 5には4種類の球形粒子分散系の $\ln \eta_r \sim \phi$ の関係を示

Fig.1 Factor k plotted vs. aspect ratio p .

Fig.2 Relative viscosity plotted vs. volume fraction for various colloidal systems.

Fig.3 Flow curves for the disperse systems of P7 particle at various concentrations.

す。この内S8およびN8は粒子表面にそれぞれ陰イオンおよび陽イオンを持つイオン性粒子の分散系である。これらイオン性粒子の表面電位は符号は異なるが絶対値はほぼ等しく、従って系の粘度もほぼ等しいとみなせる。図中の実線は式(3)で $f=0.027$ を用いた計算曲線である。

次に式(3)の棒状粒子分散系への適用性について述べる。棒状粒子分散系についての信頼できる実験データは少ない。Fig.6には三上、小野木によるチタネート繊維（軸比40～50）分散系の流動曲線を示す。⁹⁾ 高せん断速度側の非ニュートン性は主に分散媒の非ニュートン性に起因する。従って、低せん断速度および高せん断速度側でそれぞれ一定の相対粘度を求めることができる。Fig.7には $\ln \eta_r \sim \phi$ の関係を示す。 $\ln \eta_\infty$

$\eta_m \sim \phi$ の関係は直線になるが、その勾配は $\phi=0.007$ 付近で $m=65.2$ から35へ変化している。Simhaの理論式から求めた $k(p)$ として215.6を用い、 $f=0.033$ を用いて、式(3)からの計算結果を実線で示す。二本の実線のうち、上側の実線は $m=65.2$ に、下の実線は $m=35$ に対応する。実験データとの一致は良い。この系の特徴は棒状粒子であることによって、粒子間相互作用が大きいことと、 $\phi=0.007$ 付近で m が変化（減少）することである。この原因としては、粒子一個当りの排除体積が、粒子一個当りに割り当てられる空間の体積よりも大きくなることによって、粒子濃度がある程度高くなると、棒状粒子はばらばらに存在するよりも、何本か平行に配向し、束になって存在

Fig.4 Relations between the relative viscosity η_r and the volume fraction ϕ of P7 particle.

Fig.6 Flow curves of the disperse systems of titanate fibers at various concentrations and electron micrographs of the fibers.

Fig.5 Relations between relative viscosity and volume fraction of the particles. Open symbols, experimental data; solid lines, calculated by Eq.(3).

Fig.7 Relations between relative viscosity and volume fraction for the disperse system of E8 particles. Open and closed circles, experimental data; solid lines, calculated curves by Eq.(3).

する方が安定であるからと考えられる。これによって、 ϕ の増加による粘度の増加率が低下するのであろう。この現象に関するヒントとして、Onsagerの理論によるisotropic-nematic転移があげられるが、斥力のみを考慮したとき、等方相の中にネマティック相が現れる臨界濃度 c^* は $3.34/p$ で与えられる。⁷⁾ $p=50$ のとき $c^*=0.06$ となり、上の実験値の約10倍である。これとは別にFisaとUtrackiは、棒状粒子の分散系では、 $p^{-2} < \phi < p^{-1}$ の準希薄領域で粒子の運動が制限されるため、粘度増加の割合が低下することを示している。⁸⁾

3. 動的特性 —長時間緩和—

3.1 球形粒子分散系

Figure 8には、ポリスチレン溶液PS10およびそれに架橋ポリスチレン球形粒子を10%分散させた系の、動的弾性率 G' および動的損失 G'' の周波数依存性を示す。¹⁹⁾ 動的測定のみずみ振幅は0.5%から30%まで変化させている。ひずみ振幅0.5%のデータが線形性のデータである。それ以外は非線形性のデータである。分散媒であるPS10は均質溶液であり、低周波数で $G' \propto \omega^2$ に、 $G'' \propto \omega$ となるので、ほぼ流動領域にあるとみなせる。従ってFig.8は、分散媒の流動領域より低い周波数領域、すなわち分散媒の最長緩和時間より長い緩和時間領域に、不均質

Fig.8 Logarithmic plots of storage and loss moduli vs. angular frequency for polystyrene solution PS10 and colloidal system H101. Flow curve is also plotted for H101 in (b).

系特有の緩和機構があることを示す。この緩和を長時間緩和という。長時間緩和についての詳細は、文献1)を参照されたい。

Figure 8(b)には、 G'' と ω の関係とともに、せん断応力とせん断速度の関係 (●)、いわゆる流動曲線、も示されている。流動曲線は、高せん断速度側で G'' 曲線に沿って低下し、せん断速度が低下すると、やや平坦部を示す。この平坦部が降伏応力に相当する。すなわち降伏応力は長時間緩和の現れである。ここで注目すべき点は、さらにせん断速度が低下すると、流動曲線は勾配1をもつ直線となること、すなわち系はニュートン流動を示すこと、さらに、この領域で流動曲線は、 G'' の周波数依存性曲線と一致することである。

長時間緩和は分散粒子の凝集度に密接に関連している。Fig.9には、光の照射によって分散粒子間に架橋反応が生じ、凝集度が増加するとともに分散系の長時間緩和がより顕著に現れてくる様子を示す。¹⁰⁾ この一連の研究によって、Fig.10に示されるように、長時間緩和の特性緩和時間は、凝集粒子の回転緩和時間 ($1/6Dr$, ここで Dr は回転拡散係数) と密接に関連していることが示された。

3.2 エマルションと界面張力

Taylorは分散媒および分散粒子が共にニュートン液体で構成されているエマルションの粘度について理論的に考察し

Fig.9 Relaxation spectra for suspensions of spherical particle. Arrow shows the characteristic relaxation time increasing with the degree of aggregation.

Fig.10 Logarithmic plots of τ_w , η_0 and $1/6Dr_p$ against degree of aggregation for the disperse systems of P7. Closed symbols, experimental data; solid lines, theoretical curves.

た。¹¹⁾ ここで分散粒子は球形で、流動場で変形可能であると仮定されている。しかし、実際の計算では、粒子の変形は極めて僅かで、無視し得る場合を扱い、次式を得ている。

$$\eta = \eta_m \left[1 + \left(\frac{5K+2}{2K+2} \right) \phi \right] \quad (4)$$

ここで、 η_0 はエマルションの零せん断粘度、 $K = \eta_i / \eta_m$ で、 η_i, η_m はそれぞれ分散粒子および分散媒の粘度である。 $K \rightarrow \infty$ で、式(4)はEinsteinの粘度式に一致する。

Schowalterらは、分散粒子のせん断場における変形が無視し得ない場合へ、Taylorの理論を拡張した。¹²⁻¹⁴⁾

この理論によれば、Fig.11に示されるように、分散粒子を変形させようとする力はせん断応力 $\eta_m \dot{\gamma}$ であり、これに抗して元の形状に復元しようとする力は界面張力に起因する応力 α/a である。従って、粒子の平衡形状はこれらの応力の比、 $\eta_m \dot{\gamma} a / \alpha$ (=Capillary 数, Ca) によって決る。この粒子の変形がエマルションの弾性および法線応力の原因となる。これらのエマルションモデルによれば、複素動的弾性率は次式で与えられる。¹⁵⁾

$$G^* = G^*_m(\omega) \left[\frac{1 + 3\phi H(\omega)}{1 - 2\phi H(\omega)} \right] \quad (5)$$

$$H(\omega) = \frac{4(\alpha/a)(2G^*_m + 5G^*_i)(G^*_i - G^*_m)}{40(\alpha/a)(G^*_i + G^*_m)(2G^*_m + 3G^*_i)} \times \frac{(16G^*_m + 19G^*_i)}{(16G^*_m + 19G^*_i)} \quad (6)$$

ここで G^*_m, G^*_i はそれぞれ分散媒および分散質の複素動的弾性率である。ただし、これらは同じ周波数における値を用いる。

著者らは最近、ポリエーテルサルフォン (PES)、ポリサルフォン (PSF)、および両者の共通溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン (NMP) の3成分系が、ある特定の濃度範囲および温度範囲で極めて安定なエマルションを形成することを見出した。¹⁶⁾ この系はある条件ではFig.12に示されるような微視的相分離状態が数ヶ月に亘って安定に存在する。

Figure13にはPES/PSF比3/7系（全高分子濃度30%）の、 $-20^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ における G' 、 G'' の周波数依存性を示す。測定温度は相分離点の上下にわたっている。これらの曲線は高周波数領域の各温度のデータに、時間-温度換算則を用いて重ね合わせた合成曲線である。高周波数側の重ね合わせは良好

Fig.11 Deformation of the emulsion particle.

で、移動係数の温度依存性はWLF式に従うことが確かめられている。3/7系においては、相分離温度以下ではほぼ流動領域を示しているが、相分離温度以上では低周波数側に長時間緩和が現れる。この長時間緩和は G' で顕著であるが、 G'' では僅かにその影響が見られる程度である。

Figure 14には、PES/PSF(3/7)系へのエマルションモデルの適用例を示す。これらに関する詳細は文献16)を参照されたい。エマルションモデルの適用に当って用いられた α 値は 0.018mN/m である。これは多くの高分子溶融物ブレンド系における α 値 ($1 \sim 10\text{mN/m}$) と比べて数百分の一以下である。この α 値の異常な低さがPES/PSF/NMP系の微視的相分離状態が非常に安定である原因と考えられる。因みに、界面張力が 0.001mN/m より小さくなると、粒子は熱エネルギーによって自発的に分散するようになるといわれている。

Fig.12 Photomicrograph of the PES/PSF(3/7) emulsion.

Fig.13 Frequency dependence curves of G' and G'' for PES/PSF(3/7) system.

4. 繊維状粒子分散系

軸比が大きければそれだけ排除体積も大きい。すなわち粒子間相互作用を無視でき得る濃度 c_0 は、繊維状粒子分散系では球形粒子分散系と比較して著しく低い。Masonによればそれは粒子1個の実体積とその掃引球体積の比として、次のように表される。^{17,18)}

$$c_0 = \frac{3}{2p^2} \quad (7)$$

c_0 より低濃度では粒子は自由に回転できるが、それより高濃度では粒子間の相互作用は無視できなくなり、系の中に繊維状粒子による応力を支える構造、例えば網目(様)構造が形成されると考えられる。その臨界濃度は式(4)によれば、軸比の二乗に反比例する。ここでいう網目構造とは、必ずしも粒子同志が直接接触して作られる構造を意味するのではない。粒子のポテンシャル間の相互作用により、応力を支える構造もあり得るであろう。¹⁹⁾

さて系の中に繊維状粒子による網目構造が形成されると、系の零せん断粘度を測定することは極めて難しくなる。網目構造を形成する接触点での緩和時間が著しく長くなるからと考えられている。このような状態では、系は液体よりもむしろ固体の特性を示すようになり、降伏応力あるいは弾性率に注目するほうが、系の特性を理解するために都合がよくなる。繊維状粒子分散系の弾性率は次式で表される。

$$G = Ac^\beta \quad (8)$$

ここで A は定数、 β はべき数で、多くの系では2.2から2.7程度とされている。¹⁹⁻²²⁾

我々の研究室では、近年種々の大きさおよび軸比を持つ繊維状粒子の分散系を用い、式(8)の関連について検討して

Fig.14 Comparison between the emulsion model and the experimental data for PES/PSF(3/7) system.

いる。^{19,21)} Fig.15は微結晶セルロースCeolus(旭化成工業FP-3)の水分散系の動的弾性率 G' および動的損失 G'' の角周波数依存性を示す。¹⁹⁾ この粒子は長さ約 $1.7\mu\text{m}$ 、太さ約 $0.077\mu\text{m}$ で、軸比は約22である。従って式(7)から計算される臨界濃度は約0.3%である。事実この濃度以上では、系は明瞭な降伏応力を示すとともに、Fig.15に見られるように、動的粘弾性関数は周波数軸に対しほぼ平坦になり、 G' は G'' のほぼ10倍である。すなわちこの平坦部の値は、粒子の形成する網目構造に起因する擬平衡弾性率とみなせる。Fig.16には、種々の太さおよび軸比をもつ繊維の分散系の動的粘弾性関数の繊維濃度依

Fig.15 Logarithmic plots of G' and G'' vs. angular frequency for the colloidal systems of fibrous particle.

Fig.16 Logarithmic plots of G' and G'' vs. fiber concentration.

存性を示す。 G' は G'' より高く、いずれの分散系でも式(8)に示されるように、 G' 、 G'' は濃度のべき乗に比例して増加し、そのべき数は2.25である。興味深いことに、このべき数は良溶媒中の高分子ゲルおよび濃厚高分子溶液に関する値と一致する。^{23,24,25)}なお、式(8)の A は軸比の二乗に比例することが、我々の実験で確認されている。²¹⁾ Fig.17は吉永ら²⁶⁾による図をもとに、我々の実験結果を取り入れ、擬平衡弾性率を式(8)を用いて統一的に整理できる範囲を、分子のレベルから木材パルプまで拡張した図である。

5. おわりに

この度、日本レオロジー学会功績賞の受賞を、大変うれしく思います。これもひとえに小野木重治先生始め、升田利史郎先生および多くの先生・先輩方のご指導、ご支援によるものと深く感謝いたします。また、この受賞は、京都大学工学部・工学研究科で、さらには農学研究科で、多くの優秀なスタッフと学生諸氏とともに行った研究成果によります。これらの皆様に深く感謝する次第です。

最後になりましたが、本学会の益々の発展を祈念いたします。

Fig.17 Schematic diagram of applicable systems of Eq.(8) from molecule to wood pulp fiber.

REFERENCES

- 1) Matsumoto T, "Rheology of Disperse Systems", Koubunshi Kankokai (Kyoto), Chap.2, 1997. "Rheology for Colloid Science", Maruzen (Tokyo), Chap.6, 2003.
- 2) Sadron Ch, "Flow properties of Disperse systems", Hermans JJ ed., North Holland, Amsterdam, Chap.4 (1953).
- 3) Kuhn W, Kuhn H, Buchme Pr, *Ergeb Exakt Naturw*, **25**, 1 (1951).
- 4) Barrow GM, "Physical Chemistry" 5th ed., Trans. Hujishiro K, Tokyo Kagakudojin, (Tokyo), p839, 1993.
- 5) Yao S, Matsumoto T, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, **25**, 197 (1987).
- 6) Mikami Y, Onogi S, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **5**, 110 (1977).
- 7) "Kobunshi Shuugoutai no Keiseito Seishitsu", Ed. The Soc Polym Sci, Chap.4, Kyoritsu Shuppan (Tokyo), 1993.
- 8) Fisa B, Utracki LA, *Polym Compos*, **5**, 36 (1984).
- 9) Matsumoto T, Hitomi C, Onogi S, *Trans Soc Rheol*, **19**, 541 (1975).
- 10) Matsumoto T, Yao S, Onogi S, *J Rheol*, **29**, 177 (1985).
- 11) Taylor GI, *Proc Roy Soc London*, **A138**, 41 (1932).
- 12) Brenner H, *Chem Eng Sci*, **19**, 519 (1964).
- 13) Schowalter WR, Chaffey CE, Brenner H, *J Coll Inter Sci*, **26**, 152 (1968).
- 14) Scholz P, Froelich D, Muller R, *J Rheol*, **33**, 481 (1989).
- 15) Parierne JF, *Rheol Acta*, **29**, 204 (1990).
- 16) Matsumoto T, Hori N, Takahashi M, *Langmuir*, **12**, 5563 (1996).
- 17) Mason SG, *Pulp Paper Mag Can*, **51**, 94-98 (1950).
- 18) Kerekes RJ, Schell CJ, *J Pulp & Paper Sci*, **18**, j32 (1992).
- 19) Tatsumi D, Ishioka S, Matsumoto T, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **27**, 243 (1999).
- 20) Kerekes RJ, Soszynski RM, Tam Doo PA, "Paper Making Raw Materials", Mechanical Eng Pub London, 1985.
- 21) Tatsumi D, Ishioka S, Matsumoto T, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **30**, 27 (2002).
- 22) Damani R, Powell RL, Hagen N, *Can J Chem Eng*, **71**, 676 (1993).
- 23) de Gennes P-D, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornel Univ Press, Ithaca, 1979.
- 24) Masuda T, Ohta Y, Kitamura M, Minamide M, Kato K, Onogi S, *Polym J*, **13**, 869 (1981).
- 25) Tada T, Matsumoto T, Masuda T, *Carbohydr Polym*, **39**, 53-59 (1999).
- 26) Yoshinaga F, Tonouchi N, Watanabe K, *Biosci Biotech Biochem*, **61**, 219-234 (1977).