Flow Behavior of Sterically Stabilized Suspensions

by

Yasufumi OTSUBO and Koichiro WATANABE

Department of Image Science and Technology, Faculty of Engineering,
Chiba University, 1-33, Yayoi-cho, Chiba-shi 260

Flow behavior of sterically stabilized suspensions was studied by the use of silica suspensions in polyacrylamide (PAAm) solutions. Adsorption of PAAm on the silica particles causes depletion of the polymer concentration in the liquid phase and volume augmentation of the dispersed phase. The former effect is predominant at low particle concentrations and hence the zero shear viscosity of suspension becomes lower than that of the medium. At intermediate concentrations, pseudoplastic behavior appears at shear rates corresponding to Newtonian range of the medium. At high concentrations, suspensions exhibit pseudoplastic behavior, followed by dilatancy progressing to viscosity instability. The viscosity instability may be attributed to the abrupt break up of ordered arrays of particles discovered by Hoffman for systems including particles by more than 50%. The total effective volume of our dispersed phase is likely to be increased to about 50%. The flow behavior is discussed in relation to a potential energy diagram which combines van der Waals attraction and steric repulsion due to the interaction of adsorbed polymer layers.

立体安定化されたサスペンションの流動挙動

大坪 泰文・渡辺 鋼市郎*

(原稿受理: 1985年12月11日)

1. 緒 言

粒子表面に吸着した高分子の立体障害的相互作用により、サスペンションが分散安定化される現象を立体安定化という。高分子による立体安定化機構を説明しようとする理論はいくつか提出されているが、大別すると統計力学的立場から導かれる理論と、高分子溶液論の立場から導かれる理論との二つになる¹⁾。吸着高分子と溶媒との相互作用を考慮した後者の理論によると、立体安定化効果に最も大きな影響を及ぼす熱力学的因子は、高分子と溶媒との相互作用パラメーター χ_1 であり、良溶媒を用いた場合、サスペンションは立体安定化され、貧溶媒を用いたときは凝集することが知られている。

立体安定化されたサスペンションは、粒子間相互作用のないサスペンションのモデルとして最適であり、粒子濃度と見掛け粘度

との関係についてラテックスを用いてさかんに研究が行われている^{2)~7)}。このようなサスペンションの流動挙動は、微視的には粒子に働く流体力学的せん断力と、ブラウン運動とのバランスにより支配されるので、流動曲線は式(1)で定義される無次元せん断速度 Γ の関数で表される⁸⁾。

$$\Gamma = \frac{\eta_0 a^3 \dot{\gamma}}{kT} \quad (1)$$

ここで、 η_0 は分散媒（ニュートン流体）の粘度^{*1)}、 a は粒子半径、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度、 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。多くのラテックスサスペンションにおいて、粒子濃度が一定ならば、サスペンションの見掛け粘度 η_a を Γ に対してプロットすると、分散媒粘度や粒径によらず一本の曲線になることが確かめられている^{9),10)}。しかし、粒子表面への高分子の吸着挙動とレオロジー

* 千葉大学工学部画像応用工学科 〒260 千葉市弥生町 1-33

*1) 分散媒の粘度 η_0 の代わりに、サスペンションの見掛け粘度 η_a を用いることもあるが、この場合は還元せん断応力と呼ばれている。

Table I. Typical properties of Aerosil 130

Particle diameter	20 nm
Surface area	$130 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$
Specific gravity	2.1
Silanol coverage	$3 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$

挙動とを関連づけた系統的研究は、まだ少ないようである。本研究では、超微粉シリカを用いてサスペンションの流動挙動に及ぼす粒子表面への高分子吸着の影響について検討した。

2. 実験

試料は、ポリアクリルアミド (PAAm) の 0.5 wt% グリセリン溶液を分散媒とするシリカサスペンションである。PAAm としては、Dow Chemical 社製 Separan NP10 ($M_w \approx 2 \times 10^6$)、Scientific Polymer Product 社製の標準 PAAm ($M_w \approx 5 \times 10^6$)、日東化学工業製ポリダイア PDA-1041 ($M_w \approx 1 \times 10^7$) の三種類の市販品を用いた。シリカとしては、Degussa 社製 Aerosil 130 を用いた。その主な性状を Table I に示す。サスペンションは調製してから一週間静置後、充分脱気を行って測定に供した。粒子濃度は 1~15 wt% である。なお、ここで用いたすべてのサスペンションが透明であった。

レオロジー測定には二重円筒型回転粘度計を用い、 $9.5 \times 10^{-3} \sim 1.9 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ のせん断速度範囲で見掛け粘度 η_a を測定した。この粘度計においては、内筒に働くせん断応力はそれをつり下げているトーションワイヤーのねじれとして検出される。測定温度はすべて 30°C である。

3. 結果と考察

Fig. 1 は、分子量 500 万の PAAm のグリセリン溶液を用いて調製したサスペンションの流動挙動である。5 wt% 以下の低粒子濃度において、見掛け粘度は低せん断速度で一定値となりニュートン流動を示す。しかし、通常のサスペンションと異なり、このシリカサスペンションにおいてはゼロせん断粘度の値が分散媒の値より小さくなるという特異な挙動を示す。粒子濃度が 7 wt% では、分散媒がニュートン流動を示す低せん断速度域でも擬塑性流動を示すようになる。さらに、粒子濃度が増加し 10 wt% 以上になると、低せん断速度域で擬塑性流動を示すとともに、高せん断速度域でダイラタント流動が観測されるようになる。粒子濃度が 5 wt% 以上では、見掛け粘度は測定せん断速度全域で粒子濃度とともに増大する。ところで、粒子濃度が 13 wt% のサスペン

Fig. 1 Shear rate dependence of apparent viscosity for suspensions in a solution of PAAm with $M_w = 5 \times 10^6$.

Fig. 2 Shear rate dependence of apparent viscosity for suspensions in a solution of PAAm with $M_w = 2 \times 10^6$.

Fig. 3 Shear rate dependence of apparent viscosity for suspensions in a solution of PAAm with $M_w = 1 \times 10^7$.

ションにおいては、せん断速度が 16 s^{-1} 以上で突然に内筒が大きく振動する粘度不安定現象が現れた。この領域では、一定回転数で外筒を回転しているにもかかわらず粘度計の読みが不安定になり、定常的な見掛け粘度の値が得られなかった。Fig. 1 における矢印は、このときの振動の範囲を示すものである。ここで現れた粘度不安定挙動は、測定の順序によらず可逆であり、低せん断速度側から測定しても高せん断速度側から測定しても、 $\dot{\gamma} = 16 \text{ s}^{-1}$ が臨界せん断速度となる。

分子量の異なる PAAm のグリセリン溶液を用いて調製したサスペンションについても、同様の実験を行った。分子量 200 万の PAAm に対する結果を Fig. 2 に、分子量 1,000 万の PAAm に対する結果を Fig. 3 に示す。およその挙動は Fig. 1 と同じであるが、分子量 200 万の場合は粒子濃度を 15 wt% にまで増加しても、粘度不安定現象は現れない。分子量 1,000 万の PAAm 溶液を分散媒とするサスペンションにおいては、粒子濃度が 13 wt% になってもダイラタント領域は現れないが、擬塑性領域から粘度不安定領域へと突然に転移する。特にこのサスペンションにおいては、シリカ分散による粘度減少効果が著しく、5 wt% サスペンションのゼロせん断粘度は分散媒の $1/10$ にまで減少している。PAAm の分子量が大きいと、低粒子濃度でも PAAm の分子量が小さい場合の高粒子濃度に対応する流動挙動が現れるものと推察される。

以上の流動挙動は、シリカ粒子表面への PAAm の吸着挙動と密接に関連している。まず、低粒子濃度においてサスペンションのゼロせん断粘度が高分子溶液より低くなるのは、粒子表面に多

量の高分子が吸着して、溶液相における濃度が下がることによるものである。分子量200万のPAAmを用いた吸着実験^{11),12)}によると、シリカに対する飽和吸着量は約 $1.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、吸着層中における高分子濃度は $0.178 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ であった。粒子表面に高分子が吸着されると、吸着高分子も固体のようにふるまうので分散相の体積濃度が増加する。しかし、分散相の体積増加に起因する粘度増加より、吸着による溶液相の粘度減少の効果が大きいため、全体としてサスペンションの粘度が減少するものである。そこで、分子量500万のPAAm溶液を分散媒とする2 wt% シリカサスペンションについて、吸着層中のPAAm濃度を $0.178 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ として吸着層の厚さを概算した。最初に吸着層の厚さ h を仮定すると、分散相の体積分率 ϕ と溶液相中の高分子濃度が定まる。高分子溶液におけるゼロせん断粘度と濃度との関係は実測できるので、このときの溶液相粘度 η_0 が求まることになる。そこで、次のGuth-Goldの式¹³⁾

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2 \quad (2)$$

が適用できるとすると、サスペンションのゼロせん断粘度 η と溶液相中の高分子濃度との関係を予測することができる。Fig. 4はこれをまとめたものであり、実線とプロットが高分子溶液におけるゼロせん断粘度と濃度との関係の実測値、点線が2 wt% サスペンションにおけるゼロせん断粘度と、溶液相中の高分子濃度との関係の予測である。実際の2 wt% サスペンションにおけるゼロせん断粘度の値は $4.8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、これから得られた吸着層の厚さは 9 nm であった。一般に知られている高分子吸着層の厚さと同程度であり^{14)~16)}、シリカ粒子は粒子自身の半径とほぼ同じ厚さの吸着層で覆われていることがわかる。

吸着高分子に覆われた粒子の全粒子間ポテンシャル V_T は、静電的反発ポテンシャル V_{el} 、立体反発ポテンシャル V_R および London-van der Waals 引力ポテンシャル V_A との和で表される。

Fig. 4 Calculation procedure of adsorbed layer thickness. Circles : zero shear viscosity of polymer solution, Dashed line : prediction for zero shear viscosity of 2 wt% suspension as a function of polymer concentration in the liquid phase.

一般に、非水系の電気二重層はかなり広がっており、粒子濃度が高いときはその作用は非常に小さくなることが知られているので、ここでは V_{el} は無視できるものとした。そして、 V_R を Ottewill-Walker の式¹⁷⁾、 V_A を Vold の式¹⁸⁾により計算した。 V_R の計算に際しては、浸透圧効果と容積制限効果の両者を考慮する必要があるが、吸着高分子層が触れ始めた段階では、浸透圧効果が支配的となるので次式を用いた。

$$V_R = \frac{4\pi k T c^2}{3V_1 \rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \left(h - \frac{d}{2} \right)^2 \left(3a + 2h + \frac{d}{2} \right) \quad (3)$$

$$V_A = -\frac{1}{12} \left\{ (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})^2 \frac{a+h}{d} + (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{11}})^2 \frac{a}{d+2h} + 4a(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{33}} - \sqrt{A_{11}}) \frac{a+h}{(d+h)(2a+h)} \right\} \quad (4)$$

ここで、 a はシリカ粒子半径、 d はシリカ粒子の表面間距離、 c は吸着層中の高分子濃度、 ρ_2 は高分子の密度、 V_1 は溶媒の分子体積である。さらに、 A_{ij} は物質 i と物質 j との間の相互作用に関する Hamaker 定数であり、ここではシリカを1、グリセリンを2、PAAmを3にとってある。式(3)より、 $\chi_1 < 0.5$ である良溶媒を用いたとき、 V_R は正となり粒子間には反発力が働くが、 $\chi_1 > 0.5$ である貧溶媒を用いたとき、 V_R は負となり粒子間には引力が働くことがわかる。本実験では、粘度データより χ_1 を0.491とした。また、Hamaker定数は文献値より^{19),20)}、 $A_{11} = 15 \times 10^{-20} \text{ J}$ 、 $A_{22} = 7.4 \times 10^{-20} \text{ J}$ 、 $A_{33} = 6.5 \times 10^{-20} \text{ J}$ とした。これらの値を代入して求めた V_R 、 V_A および V_T 曲線を Fig. 5 に示す。一般に全粒子間ポテンシャル曲線には、その値に大小の差はあっても極小が現れる。この負の値が大きいとき、つまり谷が深いとき粒子は凝集し、浅いときは粒子のブラウン運動のエネルギーにより打ち勝ち分散状態を保つことができる。そして、その臨界値は $-5kT$ 程度であると言われているが、本研究で得られた谷の深さは $-0.15kT$ であった。また、粒子の接近に対して大きな反発力が働くことから、サスペンションは凝集に対して極めて安定であることが

Fig. 5 Potential energy diagram for two approaching particles. V_A : London-van der Waals attraction potential, V_R : steric repulsion potential, V_T : total potential.

コロイド化学的に理解できる。

シリカ濃度が低いと、低せん断速度域でニュートン流動が観測されるが、粒子濃度が増加すると、この領域でも擬塑性流動を示すようになる。高分子溶液を分散媒とする多くのサスペンションは、高分子溶液がニュートン流動を示す低せん断速度域で擬塑性流動を示すことが知られており、これは粒子の凝集に起因するものであると説明されている^{21)~23)}。しかし、ここで現れた擬塑性流動は、粒子間の流体力学的相互作用によるものと考えられる。ほとんど粒子間引力のないサスペンションにおいても、粒子濃度が20~30 vol%になると、流体力学的相互作用により顕著な擬塑性流動の出現が予想されることから、シリカ濃度が低くても高分子吸着により分散相濃度が増加して、粒子間の衝突頻度が上がり、このような挙動が現れたものと推察される。たとえば、シリカ濃度が7 wt% (約4 vol%)でも吸着層の厚さを9 nm とすると、分散相の体積濃度は約28 vol%にまで増加することになる。前述したように、立体安定化されたサスペンションの流動挙動は、無次元せん断速度と見掛け粘度との関係で整理することができるが、この場合、粒子径と分散媒粘度がわかっていなければならない。本研究で用いたサスペンションにおいては、高分子吸着による粒子径の増大と、溶液相粘度の低下が起こっているため、すべての系についてそれらを求めることは容易ではない。また、先ほど求めた高分子吸着層の厚さ9 nm は、飽和吸着に対する値であり、粒子濃度が5 wt% 以上になると、飽和吸着にまで至っていないと考えられるので、この値を適用することもできない。一般に、高分子の吸着量と吸着層の厚さとの関係を正確に求めることは難しく、特に超微粒子の表面に吸着した高分子の厚さを求めるには、かなりの困難を伴うことが予想される。そこで、ここでは次の三種類のサスペンションの流動挙動から、吸着高分子の厚さと分子量との関係について推察することにした。すなわち、Fig. 1 の10 wt% サスペンション、Fig. 2 の10 wt% サスペンションおよびFig. 3 の7 wt% サスペンションであり、これらを一つにまとめると Fig. 6 のようになる。見掛け粘度のせん断速度依存性が一本の曲線で表されることから、これらのサスペンションの流動挙動にはほとんど差はなく、分散相の体積濃度は高分子吸着によりほぼ同程度にまで増加していると考えられる。また、サスペンション中においては、大部分の高分子がシリカ表面に吸着して

Fig. 6 Shear rate dependence of apparent viscosity for three different suspensions. Unfilled circles : 10 wt% suspension in a solution of PAAm with $M_w=2 \times 10^6$, Circles with slot : 10 wt% suspension in a solution of PAAm with $M_w=5 \times 10^6$, Filled circles : 7 wt% suspension in a solution of PAAm with $M_w=1 \times 10^7$.

Fig. 7 Structural change at the viscosity discontinuity point.

いるものと思われる。このような挙動は、わずかではあるが、分子量が大きいほど吸着層が厚くなることを示唆するものであろう。

さて、さらに粒子濃度を増加させると粘度不安定現象が現れるが、これは Hoffman が報告している粘度ジャンプと同じ現象かと思われる^{24),25)}。彼は、50 vol%以上の高濃度ラテックスの流動挙動を測定すると、ダイラタント流動が現れるせん断速度よりさらに高いせん断速度において、粘度が不連続に増大することを見だし、これが分散粒子の二次元的規則構造の破壊によるものであることを示した。その機構を模式的に示したのが Fig. 7 である。いま、斜線を施した二つの粒子を一つのダブレットと考えると、せん断下においては矢印で示したような力が働き、ダブレットはその重心を中心にして回転しようとする。しかし、せん断速度が低いときは、上の層にある粒子または下の層にある粒子との間の反発力により回転運動が抑えられ、粒子は層状になって流れる。この層は二次元の六方最密構造をとっている。ところが、せん断速度が大きくなると、流体力学的な回転力が大きくなるため、ついにはこの構造を支えきれなくなり、あるせん断速度で突然に不規則構造へと転移する。これがレオロジー的には粘度ジャンプとして観測されるものであり、Hoffman は光の回折により二次元規則構造を確認している。彼が用いたのは、1 μm 程度の粒子であるが、本研究で用いたシリカは直径が約20 nm の超微粒子であるため、高分子溶液に分散させても透明になり、このような光学の検証は得られなかった。しかし、高分子吸着により分散相濃度がかなり増加していると考えられることから、Hoffman の提唱した流体力学的機構により粘度不安定現象が現れたものと推察される。また、分子量200万のPAAmを用いて調製したサスペンションにおいては、粒子濃度が15 wt%になっても粘度不安定現象は現れないが、分子量が500万以上になると13 wt%でも現れる。これも分子量が大きいほど吸着層が厚くなることを示すものであろう。シリカ粒子表面に吸着した高分子層の厚さが、サスペンションのレオロジー挙動に対して大きな影響を及ぼしていることがわかった。このような nm オーダーの超微粒子表面へ吸着した高分子層の厚さを測定する有効な方法が確立されれば、さらに詳しいコロイド化学的検討が可能になると思われる。

4. 結 論

PAAm のグリセリン溶液を分散媒とするシリカサスペンションの流動挙動について調べた結果、次のことがわかった。

(1) シリカ濃度が5 wt% 以下においては、サスペンションは低せん断速度においてニュートン流動を示し、そのゼロせん断粘度の値は分散媒より低くなる。これは粒子表面に多量の高分子が

吸着して、溶液相の高分子濃度が低下することにより起こるもので、コロイド化学的に検討した結果、サスペンションは吸着高分子により立体安定化されていることがわかった。

(2) 粒子濃度が 7~10 wt% になると、分散媒がニュートン流動を示す低せん断速度でも、サスペンションは粒子間の流体力学的相互作用に起因する擬塑性流動を示す。この領域での流動挙動から、高分子の分子量が高くなるほどシリカ表面への吸着層が厚くなることが推察される。

(3) 粒子濃度がさらに高くなると、高せん断速度域でダイラタント流動およびそれに続く粘度不安定挙動が観測されるようになる。分散相の体積濃度が 50 vol% 程度にまで増加していると予想されることから、この粘度不安定現象は分散粒子の二次元規則構造の破壊によるものと考えられる。

(昭和60年10月10日、第33回レオロジー討論会にて発表)

〔付 記〕

本研究は、昭和59年度文部省科学研究費の補助によって行われた。

文 献

- 1) 例えば, Sato, T., and R. Ruch, "Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption", Chap. 3 (1980) Marcel Dekker, New York.
- 2) Willey, S.J., and C.W. Macosko, *J. Rheol.*, **26**, 557 (1982).
- 3) Russel, W.B., *J. Rheol.*, **24**, 287 (1980).
- 4) Krieger, I.M., and G.N. Choi, "Advances in Rheology (Proc. 9th Int. Congr. Rheol.)", ed. by B. Mena, A. Garcia-Rejon, and C. Rangel-Nafaile, Vol. 2, p. 641 (1984).
- 5) Strivens, T.A., *J. Colloid Interface Sci.*, **57**, 476 (1976).
- 6) Wagstaff, I., and C.E. Chaffey, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 53 (1977).
- 7) Chaffey, C.E., and I. Wagstaff, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 63 (1977).
- 8) Krieger, I.M., *Trans. Soc. Rheol.*, **7**, 101 (1963).
- 9) Krieger, I.M., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 111 (1972).
- 10) Willey, S.J., and C.W. Macosko, *J. Rheol.*, **22**, 525 (1978).
- 11) 大坪泰文, 梅屋 薫, 日本レオロジー学会誌, **9**, 111 (1981).
- 12) Otsubo, Y., and K. Umeya, *J. Rheol.*, **28**, 95 (1984).
- 13) Guth, E., and O. Gold, *Phys. Rev.*, **53**, 322 (1938).
- 14) Doroszkowski, A., and R. Lambourne, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 214 (1968).
- 15) Iler, R.K., *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 364 (1974).
- 16) Fleer, G.J., L.K. Koopal, and J. Lyklema, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **250**, 689 (1972).
- 17) Ottewill, R.H., and T. Walker, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **227**, 108 (1968).
- 18) Vold, M.J., *J. Colloid Sci.*, **16**, 1 (1961).
- 19) Vincent, B., *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 270 (1973).
- 20) 立花太郎, 目黒謙次郎, 北原文雄, 森本哲雄, 渡辺 昌, 古澤邦夫, 妹尾 学, "コロイド化学", p. 132 (1981) 共立出版.
- 21) Matsumoto, T., C. Hitomi, and S. Onogi, *Trans. Soc. Rheol.*, **19**, 541 (1975).
- 22) Nicodemo, L., and L. Nicolais, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2809 (1974).
- 23) Umeya, K., and Y. Otsubo, *J. Rheol.*, **24**, 239 (1980).
- 24) Hoffman, R.L., *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 155 (1972).
- 25) Hoffman, R.L., *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 491 (1974).