ノート

Rheological Study on Solid Structure in Colloidal Systems

Takayoshi MATSUMOTO*

Department of Polymer Chemistry, Kyoto University,
Kyoto 606, Japan

Solid structure in colloidal systems can be roughly classified into two groups. One is the structure which is attributed to a random aggregation of the disperse particles, the other is the ordered structure due to a regular arrangement of the particles. For these types of structure, flow and large deformation are due to a slip in some plain at a constant stress which corresponds to the yield stress σ_y or the absolute value of the complex stress $|\sigma^*|$. The value of σ_y is nearly equal to $|\sigma^*|$ at long time scale region. That is, the Cox-Merz empirical rule ($\sigma = |G^*|$ at $\dot{\gamma} = \omega$) cannot be applied for the deformation of the structure.

Key words: Colloid / Solid structure / Yield stress / Cox-Merz rule

コロイド分散系の固体構造に関するレオロジー的考察

松本孝芳*

(原稿受理: 1991年1月14日)

1. 緒言

コロイド分散系の固体構造とは、レオロジー的には降伏値あるいは弾性特性で特徴付けられる構造で、概略次の二つに分類される。一つは分散粒子の不規則凝集による構造、他は規則的配列構造、いわゆる結晶構造である。前者は多くの分散系にみられるが、後者は分散粒子の形状、大きさ等の均質な系（あるいはその混合系）で、かつイオン強度の極端に少ない脱塩状態において観察される^{1)~6)}。これは分散粒子を取巻く電気二重層の厚さ（Debye長で近似される）が、脱塩とともに広がるためと考えられている^{6), 7)}。このような規則構造をもつコロイドの希薄系における研究は多いが、濃厚系における研究は非常に少ない^{8)~10)}。この小論では上記二種類の固体構造の変形様式について、レオロジー的観点から考察する。

2. 実験

ここで報告するコロイド系は、主にポリスチレン粒子（粒子直径 109nm）/水系（DIB22）、及びポリスチレン粒子（110nm）/DEP系（H101）及び感光性粒子分散系（P730）である。DIB22 は大きさの均質な粒子系である。また、多くは円錐-円板型ワイセーブルグレオゴニオメータ（Sangamo Controls, R18, 円錐

半径 3.5cm, 円錐角 1.77 度）による測定データである。

3. 結果と考察

Fig. 1 には、ポリスチレン粒子/水系 DIB22 の 12.5 vol% 分散系の添加塩（NaCl）濃度 0~1365 μM におけるせん断応力 σ と、

Fig. 1 Shear stress plotted against shear rate for the disperse system DIB22 at various concentrations of added salt.

* 京都大学工学部高分子化学教室 〒606 京都市左京区吉田本町

せん断速度 $\dot{\gamma}$ の関係 (流動曲線) を示す¹⁰⁾。添加塩濃度が $280\mu\text{M}$ 程度までは、流動曲線は低せん断速度領域で平坦になり、系は見掛け上降伏値 σ_y を示す。しかし、それ以上の添加塩濃度では突然ニュートン流動を示すようになる。動的弾性率 G' 及び動的損失 G'' の角周波数 ω 依存性についても同様のことが言える。この系は添加塩 $280\mu\text{M}$ 以下では明白な iridescence (虹彩色) を示し、それ以上の添加塩濃度では白濁する。これは系内の粒子が規則的配列状態から無秩序状態へ転移するためである。Fig. 1 に示す非ニュートン-ニュートン転移も、この秩序-無秩序転移に対応しているとみなせる。この転移には電気二重層の厚さが重要であると考えられている (この点に関する詳しい解析は、文献 10) 参照)。

これらの系の動的剛性率 G' 及び動的損失 G'' の周波数依存性曲線は、歪 γ が増加しても (少なくとも $\gamma=0.4$ 程度までは) 周波数軸にはほぼ平坦のままである。これは歪が増加しても系の秩序構造は保たれることを意味する。Fig. 2 には、DIB22 ($\text{NaCl } 80\mu\text{M}$) における G' , $|G^*|$, $|\sigma^*|$ ($=|G^*|\gamma$) の γ 依存性を示す。 $|G^*|\propto\gamma^{-1}$ 、従って $|\sigma^*|\propto\gamma^0$ であること、 $|\sigma^*|$ の値は σ_y にほぼ一致すること、 $|G^*|$ と G' の差は γ の増加とともに増加する (γ の増加とともに G'' の寄与が大きくなる) こと等がわかる。また、図には Fig. 1 より求めた降伏値 σ_y の値も示す。 $|\sigma^*|$ と σ_y はほぼ一致する。即ち、コロイド系は降伏値とほぼ等しい一定応力のもとに変形していることが予想される。

一般に均質高分子液体では、Cox-Merz の経験則が成立すると考えられている。Fig. 3 にはブチルゴム溶液 (EB70)¹¹⁾、及びポリスチレン溶液 (L48-KC4)¹²⁾ の $\gamma=0.1$ における $\sigma-\dot{\gamma}$ と $|G^*|-\omega$ の関係を示す。 $\dot{\gamma}=\omega$ としたとき、両者は流動領域からゴム状平坦部の広いタイムスケールにわたってよく一致する。一方、分散系では低周波数のニュートン領域を除いて線形、非線形にかかわらず、Cox-Merz の経験則は適用できない。Fig. 4 にはポリ

Fig. 2 Viscoelastic functions G' , $|G^*|$, and $|\sigma^*|$ at $\omega=1\text{ s}^{-1}$ plotted against the strain amplitude for DIB22 at a salt concentration of $80\mu\text{M}$.

Fig. 3 Comparison between σ vs $\dot{\gamma}$ and $|G^*|$ vs ω at $\dot{\gamma}=\omega$ for polymer solutions. (The data for L48-KC4 are cited from the paper of Takahashi, Masuda and Onogi¹²⁾)

Fig. 4 Logarithmic relations of $|G^*|$, $|\sigma^*|$ vs ω and σ vs $\dot{\gamma}$ for the disperse system H101.

スチレン粒子/ポリスチレン溶液系 (H101) の $|G^*|$, $|\sigma^*|-\omega$, $\sigma-\dot{\gamma}$ の関係を示す¹³⁾。この系では分散粒子は無秩序凝集状態にあると考えられる。 $\gamma=0.05$ ではほぼ線形性を示すと思われるが、低周波数側ニュートン領域を除いて $|G^*|$ と σ は大きく異なる。しかし、 $|\sigma^*|$ の平坦部は γ に依存しないとともに σ の平坦部とほぼ等しい。

Fig. 5 には、感光性粒子分散系の $\gamma=0.1$ における同様のデータを示す。この分散系では光照射によって粒子凝集が進み、液体的挙動から降伏値を示す挙動へと変化する¹⁴⁾。曲線近くの数字 1~5 は、それぞれ光照射 0, 1, 3, 6, 16 時間に相当する。曲線 1 (未照射系) では、 σ と $|G^*|$ が特に長時間側でほぼ一致する。しかし、凝集が進むにつれて (曲線 1→5) σ と $|\sigma^*|$ が一致するようになる。

均質高分子液体系の応力緩和における非線形応力の歪依存性については、 σ は γ^1 で増加し、極大を過ぎて γ^{-1} に依存して減少することが、理論及び実験の両面から検証されている^{15)~18)}。この σ の減少は、変形により伸長された鎖の収縮による張力の低下に

Fig. 5 Logarithmic relations of $|G^*|$, $|\sigma^*|$ vs ω and σ vs $\dot{\gamma}$ for the disperse system of photosensitive particle P730.

起因すると説明される¹⁵⁾。分散系ではこのような変形機構は考え難いし、 $|\sigma^*|$ = 一定になる歪範囲が比較的広いことから、次のことが予想される。即ち、秩序構造においては、大変形でも規則構造が保持されることから結晶格子間の滑り、無秩序構造では粒子間あるいは凝集粒子間の滑りに関連した一定応力で変形が起るとみなせる。従って、 $|\sigma^*|$ の一定値あるいは σ_y は、秩序構造あるいは凝集構造を保持するための粒子間（あるいは凝集粒子間）相互作用の強さを反映しているとみなせる。それなら粒子間相互作用の非常に弱いコロイドでは、一般的な測定タイムスケールでは $|\sigma^*|$ の平坦部、あるいは σ_y は検出できないことが予想される。この例として非イオン性ミセルコロイド（ミセル直径約 5.6nm）があげられる。これについては文献19, 20)に詳しいので詳細は省くが、例えばミセルが小さいためブラウン運動が激

しく、レオロジー的には規則構造として検出できないのか、あるいはミセルが非イオン性であるため、粒子間相互作用は主に van der Waals 力に起因するため非常に弱く、規則構造は僅かな外力で破壊するか、あるいはレオロジー的に検出できるほどの大きさの応力を支えることができない等が考えられる。

文 献

- 1) Fryling CF, *J Coll Sci*, **18**, 713 (1963).
- 2) Luck W, Klier M, Wesslau H, *Ber Bunsenges Phys Chem*, **67**, 75 (1963).
- 3) Hiltner PH, Krieger IM, *J Phys Chem*, **73**, 2386 (1969).
- 4) Kose A, Ozaki M, Takano K, Kobayashi Y, Hachisu S, *J Coll Int Sci*, **44**, 330 (1973).
- 5) Ise N, *Angew Chem*, **98**, 323 (1986).
- 6) Okubo T, *Acc Chem Res*, **21**, 281 (1988).
- 7) Okubo T, *J Chem Phys*, **87**, 6733 (1987).
- 8) 美宅, 大月, 岡野, 日本レオロジー学会誌, **7**, 47 (1979).
- 9) Matsumoto T, *J Rheol*, **33**, 371 (1989).
- 10) Matsumoto T, Okubo T, *J Rheol*, **34**, 135 (1991).
- 11) 小野木, 升田, 松本, 日化誌, **89**, 464 (1968).
- 12) 高橋, 升田, 小野木, 日本レオロジー学会誌, **5**, 72 (1977).
- 13) Matsumoto T, Hitomi C, Onogi S, *Trans Soc Rheol*, **19**, 541 (1975).
- 14) Matsumoto T, Yao S, Onogi S, *J Rheol*, **29**, 177 (1985).
- 15) 土井, 日本レオロジー学会誌, **12**, 33 (1984).
- 16) 尾崎, 日本レオロジー学会誌, **12**, 22 (1984).
- 17) 高橋, 多久, 升田, 日本レオロジー学会誌, **18**, 19 (1990).
- 18) Larson RG, *J Rheol*, **29**, 823 (1985).
- 19) Matsumoto T, Zenkoh H, *Coll. Polym. Sci*, **268**, 536 (1990).
- 20) 松本, 日本レオロジー学会誌, **18**, 95 (1990).