有功賞受賞講演論文

Rheological Studies of Threadlike Micellar Solutions and Spherical Particle Suspensions

Toshiyuki SHIKATA

Department of Macromolecular Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560, Japan

This paper is composed of two parts. The first part is a brief review of rheological behaviors of viscoelastic cationic surfactant solutions, and the second is a review of viscoelasticity of hard core suspensions.

A cationic surfactant, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), forms long and stable threadlike micelles in aqueous solutions with sodium salicylate (NaSal). Then, a CTAB:NaSal/Water system showed pronounced viscoelasticity depending on the concentration of NaSal, C_s , when the concentration of CTAB, C_D , was kept constant. In the case of $C_s \geq C_D$, the system exhibited a unique viscoelasticity essentially the same as that of a Maxwell element with only one relaxation time. In this condition, the plateau modulus was proportional to the square of C_D . Thus, the origin of the elasticity in the system is entanglement effects between the threadlike micelles as in the concentrated polymer system. On the other hand, the relaxation time in this condition was controlled by the concentration of free Sal-anions, C_s^* , which could be easily estimated from C_s and C_D as $C_s^* = C_s - C_D$. A simple model (called the Phantom Network Model) proposed for entangling polymer systems can successfully explain the unique viscoelastic behavior of this CTAB:NaSal/Water system.

Suspensions of silica particles dispersed in ethylene glycol possess inter-particle forces very close to the hard core one. Viscoelastic behavior of the monodisperse spherical particle suspension with the hard core inter-particle force was discussed from a series of experiments of particles with various radii. The zero shear viscosities and the high frequency limiting viscosities were functions of only volume fraction of the particle independent of the particle radius. Relaxation times for the monodisperse suspension were well described with times necessary for dispersed particles to migrate randomly by distance equal to their radii due to Brownian motion. Thus, the origin of viscoelasticity for the monodisperse suspension should be the Brownian motion of the suspended particle. Viscoelastic behavior for bimodal suspensions with the hard core inter-particle force was also investigated to clarify contribution of the distribution of particle radius to their viscoelastic behaviors. When a particle radius ratio was less than 3, shape of relaxation spectra for the bimodal suspension was essentially the same as that of the monodisperse suspension. However, when the ratio was larger than 5, the shape of the relaxation spectrum was much broader than that of the monodisperse suspension. These mean that motions of two kinds of particles are averaged into those of a hypothetical particle with the average radius in the case of the radius ratio less than 3. The zero shear viscosities of the bimodal suspension exhibited minima at compositions dependent on the particle radius ratio, while the high frequency limiting viscosities were essentially independent of the composition in the entire range of the particle radius ratio examined.

紐状ミセル溶液および球状粒子懸濁液のレオロジー的研究

四方 俊幸

(原稿受理: 1997 年 9 月 16 日)

1. はじめに

私がレオロジーの世界を初めて覗いたのは昭和 55 年に大阪大学理学部高分子学科の小高忠男教授の研究室に四年生として所属した時であった。当時、東北大学の梅屋薫教授の研究室で懸濁液レオロジーの研究が盛んに行われており、それに興味を引かれ懸濁液レオロジーを卒業研究のテーマに選んだのを覚えている。

昭和 60 年に新潟薬科大学に就職し、紐状ミセルの研究を始めた。この研究は今になって思えば私の本格的な研究活動の発端になる仕事であった。このすばらしい研究テーマを与えていただいた新潟薬科大学の平田寛孝教授に巡り会えたことを幸運に思っている。

平成元年に大阪大学の小高研究室に戻り、紐状ミセル研究のほか、DNA のゲル電気泳動などの研究も行った。平成 3 年にカリフォルニア大学サンタバーバラ校の Dale Pearson 教授の下でコロイド懸濁液のレオロジーを研究する機会を与えられ、再び懸濁液レオロジーの研究を始めることになった。以後、紐状ミセルと懸濁液の物理化学的性質およびレオロジーを研究の二本柱とするようになった。

界面活性剤すなわち石鹸の水溶液にはさらさらした低粘度の液体ばかりでなく、かなり高い粘度や強い粘弾性を示すものがあることは市販品のシャンプーや液体洗剤を振ってみると体験できることがある。そのような粘弾性を呈する洗剤の成分には炭素を 16 個程度含む直鎖のアルキル基を持った界面活性剤が含まれることが多いが、その界面活性剤がどのような構造の分子集合体を形成し、どのような機構で粘弾性を発現しているのかを理解することが界面活性剤紐状ミセルの研究を始める最初の目的であった。

大学の 4 年生で始めた懸濁液レオロジーの研究は凝集性の分散粒子を用いたチクソトロピーやレオペクシーのメカニズムの解明^{1) 2)}を目的としたが、Pearson 教授の下で始めた研究の目的は非凝集性粒子の懸濁液を用いた粒子のブラウン運動が与える粘弾性への寄与を明らかにすることであった。

小高教授は平成 6 年に退官され、新たに森島洋太郎教授を迎えた。それを機会に私の研究領域もマクロなレオロジー測定に止まらず、蛍光偏光消光法や核磁気共鳴 (NMR) を用いたマイクロなレオロジーの領域に拡げることができた。その結果、いろいろな方向から紐状ミセルや懸濁液のレオロジーを眺めることができるようになった。

以下に今回の有難い受賞の対象にいただいた紐状ミセル溶液のレオロジーと剛体反発性球状粒子懸濁液のレオロジーの概略を述べる。

2. 紐状ミセル溶液のレオロジー

数種類の界面活性剤の水溶液が顕著な粘弾性を示すことはかなり以前から分かっていたが、レオロジー的な視野に立った定量的な研究が始まったのは 15 年ほど前³⁾からであった。私が用いてきた界面活性剤はカチオン性の臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) である。この CTAB だけの水溶液は小さな球形ミセルしか形成しないが、添加物としてサリチル酸やサリチル酸ナトリウム (NaSal) を加えるとミセルの形態が棒状あるいはさらに伸びた紐状に変化することが幾つかの簡単な実験から予想された。たとえば、CTAB 濃度 C_D を固定して NaSal 濃度 C_S を少しずつ変化させたときに、系の流動性が劇的に変化し顕著な巻き返しを示すようになるのである。そこで、系内に生じる構造物の電子顕微鏡観察を行うのと並行してこの系の動的粘弾性を C_D と C_S を変化させながら詳細に検討した。

2・1 紐状ミセルの存在

Fig.1 にはモル比が 1 : 1 ($C_D = C_S = 1\text{mM}$) の条件で撮影された系中の電子顕微鏡 (TEM) 観察写真⁴⁾を示す。染色には酢酸ウランを用いたネガティブ染色法を用いた。写真中に沢山の非常に長い紐状の構造物が見られ、それらはほとんど同じ太さを有していることが分かる。この写真の中で紐状の構造物は末端が見

Fig. 1 An electron micrograph of threadlike micelles in a CTAB:NaSal/Water system with $C_D = C_S = 1\text{mM}$.

られない程長い、 $C_D \gg C_S$ の系では球形のものしか観察されず、 $C_D > C_S$ では短い紐状の構造物が観察された。したがって、この長い紐状の構造物がまさに、生成した分子集合体すなわち紐状ミセルであると結論付けた。その後、クライオ TEM⁹⁾ と呼ばれる凍結によって試料を固定し、染色することなく直接観察ができる技法が普及したので、実際のミセルの太さはネガティブ染色法で得られるものより少し細い 5nm 程度であることが分かったが、紐状ミセルの存在は揺るがしのない事実になった。

2・2 紐状ミセル溶液の粘弾性^{9), 7)}

紐状ミセルの長さが C_S と C_D の比によって激しく変化する事実とこの系の粘弾性挙動の変化は非常に良く対応した。Fig. 2 には C_D を 100mM に固定し、 C_S / C_D を徐々に変化させた場合の貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の周波数 ω 依存性を示す。 C_S / C_D が 0.25 程度の値では G' が測定されず、単なる粘性体のように振る舞うので長い紐状ミセルは形成されず、ほとんどが球形のミセルであると考えられる。 C_S / C_D が 0.263 では G' 、 G'' とも明確に測定され、その ω 依存性は Rouse⁸⁾ や Zimm⁹⁾ の理論で説明される絡み合いを持たない高分子系のものと類似するもの

Fig. 2 Frequency ω dependencies of G' and G'' for CTAB:NaSal/Water systems at $C_D = 100\text{mM}$ and with various C_S / C_D ratios.

となる。したがって、このモル比ではかなり長い紐状ミセルが生成するものの互いに絡むほどの長さは無いようである。 C_S / C_D が 0.3~0.6 での G' 、 G'' の ω 依存性は C_S / C_D の増加に伴って系の最長緩和時間が伸びることを意味する。また、 G'' の高周波数側に明瞭なショルダーが残ることが観察される。この挙動は十分に絡み合った高分子濃厚系で共通に見られる挙動¹⁰⁾ と類似しており、この C_S / C_D の範囲では C_S / C_D の増加に伴って成長する紐状ミセルの絡み合いが発生し、高分子濃厚系と同じく有限の長さをもった紐状ミセルのレプテーション¹¹⁾ によって弾性が緩和しているものと考えられる。

次の $C_S / C_D > 0.7$ の条件がこの紐状ミセル系の最も特徴深い領域である。すなわち、 G'' に鋭い極大が見られ、高周波数側のショルダーが無くなる。そこで、 G' に対して G'' を (所謂 Cole-

Fig. 3 Relationship between G' and G'' (so called Cole-Cole plots) for some CTAB:NaSal/Water systems exhibiting a Maxwell type viscoelasticity.

Cole) プロットすると完全な半円が得られ、緩和時間分布が無く単一の緩和時間を持つ Maxwell 要素の様に振る舞うことが分かった (Fig. 3 参照). また、この領域での G' の高周波数側での収束値 G_N は C_S の値に依存しないことが Fig. 2 から明らかである. そこで、 G_N を C_D に対してプロットすると、 $G_N \propto C_D^{2 \sim 2.2}$ なる関係が得られる (Fig. 4 参照). この G_N の C_D

Fig. 4 Relationship between G_N and C_D for CTAB: NaSal/Water systems exhibiting a Maxwell type viscoelasticity.

依存性は高分子濃厚系の挙動¹⁰⁾とまったく同じであることから、高分子濃厚系と同様に紐状ミセル同士の絡み合いが弾性の起源であることは明らかである. しかし、単一の緩和時間を有する緩和挙動は高分子系を初めとするそれまで研究されてきた多くの研究対象の中でもほとんど見出されたことのない珍しい現象であった. 例えば、この紐状ミセル系以外では特殊な会合性を有する高分子の溶液系^{12), 13)}でのみわずかに報告されているだけである. そこで、この紐状ミセル系の $C_S / C_D > 0.7$ の領域の粘弾性挙動についてさらに詳細に検討することにした.

Maxwell 要素の様に単一の緩和時間を有する場合、緩和時間 τ は G'' が極大を示す周波数の逆数から精度良く求められる. 広い C_D と C_S の範囲で τ を測定し、 τ の色々なパラメータに対するプロットを試みてみたが、最終的に得られた結論は Fig. 5 に示すように τ は C_D には依存せず、水相中に存在する自由なサリチル酸イオン Sal^- の濃度 C_S^* だけの関数であることである. C_S^* の評価法はミセルの微視的な構造と関連させて後の 2・5 で述べる.

Fig. 5 Dependence of the relaxation time, τ , on the concentration of free salicylate ions, C_S^* , in the bulk aqueous phase.

粘弾性の緩和時間 τ が高分子系での高分子濃度に相当する C_D に依存しないのは緩和機構が高分子系のもものと全く異なることを意味する. 分子量分布の狭い高分子準希薄溶液では最長緩和時間が高分子濃度の約 1.5 乗、分子量の 3.5 乗程度に比例することが知られている¹⁰⁾. また、理論的には Doi-Edwards の管模型¹¹⁾ がそれらの実験事実を合理的に説明できることが良く知られている. したがって、この紐状ミセル系の特異な緩和機構を説明するためには紐状ミセルという疎水結合を主な源とする分子間力のみで形成される長い分子集合体の特徴を生かした新たなモデルを提案しなければならなかった.

2・3 幽霊 (擬) 網目モデル⁷⁾

幽霊網目モデルはかつて高分子濃厚系の粘弾性緩和を説明するために山本¹⁴⁾ と Lodge¹⁵⁾ によって提案された素朴な模型である. 二本の高分子鎖が絡み合いによって架橋点を形成するが、力学的な緩和時間に等しいそれら架橋点の寿命以上の時間が経過すると幽霊のように架橋点が消滅すると考えるのである. 絡み合いは 2 本の高分子鎖から形成されるので、この模型から計算される弾性率 G_N が高分子濃度の 2 乗に比例することは実験事実と良く対応する. しかし、高分子系に特有な緩和時間の分布を容易に表現することはこの模型ではできないし、化学結合でできた切れること

Fig. 6 A schematic representation for a phantom network model.

のない高分子鎖同士による絡み合いがいたるところで幽霊のように消滅するのは現実性がない。

紐状ミセルは分子間力でできた比較的弱い構造体であるから、Fig. 6 に示すような絡み合い点での紐状ミセル同士の一時的な融合と通り抜けは無理な仮定ではなく、むしろ高分子鎖には無い紐状ミセルが持つ本質の一つであろう。

絡み合い点 (E) は異なる紐状ミセルの二つの部分 (M) の接触で生じ、その生成と消滅を Fig. 6 中に模式的に示す一種の化学平衡だと考えれば、平衡定数 K は二つの反応速度定数の比 ($K = k_1/k_2$) で表わせる。また、弾性率は $G_N \propto KC_D^2$ のように計算され、実験結果をうまく説明できる。緩和時間は $\tau = k_2^{-1}$ となるので、絡み合い消滅の反応速度定数 k_2 が水相中に存在する Sal^- の濃度 C_S^* に支配されていると考えると、幽霊網目モデルはこの紐状ミセル系の粘弾性挙動をうまく記述することができる。

自由な Sal^- の濃度 C_S^* は時間的に不変であるから、自由な Sal^- が k_2 に影響を与えるためには、絡み合い消滅反応の触媒の働きをしていると考えられる。この考えに従えば、Fig. 3 の $C_S^* < 10\text{mM}$ では $k_2 \propto C_S^{*2}$ であるので、同時に二個の Sal^- が絡み合い点を攻撃すれば二本の紐状ミセルが幽霊のように通り抜けることになる。しかし、 $C_S^* > 100\text{mM}$ では五個もの Sal^- の攻撃が必要なことになり、実際にそのようなことが起こっているかどうかには疑問が残る。自由な Sal^- の触媒作用による解釈を証明するにはさらなる実験事実が必要であろう。

2・4 紐状ミセルのダイナミクスの階層構造¹⁶⁾

上で述べた紐状ミセルの絡み合いの緩和に関する運動モードは紐状ミセルが有する最も遅くて規模の大きいダイナミクスに分類されるであろう。紐状ミセルの絡み合い点間 (経路) 長 L_e や (空間) 距離 ξ は界面活性剤濃度に勿論依存する。例えば、 $C_D = 10\text{mM}$ のとき L_e は $3\mu\text{m}$ 、また ξ は 300nm 程度と見積もられる。したがって、粘弾的な緩和時間 τ 経過すれば $3\mu\text{m}$ 程度の長さを持った紐状ミセルの絡み合い点に挟まれた部分がその重心位置を 300nm 程度移動することが予想される。この考えに従えば、 τ が比較的短く紐状ミセル内での CTA^+ の自己拡散の影響を無視できる場合には CTA^+ の自己拡散係数は概ね $D_{\text{self}} \sim \xi^2/\tau$ の形で表わせる¹⁷⁾。

もう少し規模が小さく、速い運動モードは絡み合い点の間に挟まれたミセル部分の屈曲運動であろう (Fig. 7 参照)。運動の規模は絡み合い点間距離 ξ よりも小さく、紐状ミセルが屈曲できる最小の長さ、すなわち持続長 (26nm)¹⁸⁾ の数倍程度の長さまでであろう。緩和時間が存在する範囲は最も速いのが数 μs で、最長のものは L_e に依存する。例えば、 $C_D = 10\text{mM}$ で ξ が 300nm 程度のとき 10ms 程度である¹⁹⁾。この紐状ミセルの絡み合い点間の運動モードは十分に絡み合った高分子系でゴム状平坦部よりも高い周波数で観察される Rouse モード^{10), 20)} と呼ばれている高分子鎖の絡み合い点間の運動モードと本質的に同じものである。

最も規模が小さく、最も高速の運動モードは Fig. 7 に模式的に示すように紐状ミセルを形成する CTA^+ や Sal^- のミセル内部での分子オーダーの運動であろう。この最も微細な紐状ミセルの構造とダイナミクスについては次の 2・5 節で詳細に述べる。以上のように紐状ミセルの持つ運動モードあるいはダイナミクスはおおまかに三段階の階層構造に分類できるであろう。

Fig. 7 Schematic classification of dynamics of the thread-like micelle.

2・5 紐状ミセルの微視的構造と微視的ダイナミクス^{16), 21), 22)}

紐状ミセルの微視的な構造は核磁気共鳴 (NMR) によって調べられた。 Sal^- のプロトンが持つ化学シフトの値が水相中で自由に存在するとき、 Sal^- が紐状ミセル中に取り込まれる場合とではかなり異なることを利用し、 $C_S > C_D$ の条件で水相中で自由に存在する Sal^- の濃度 C_S^* を決めることができた⁷⁾。その結果、 $C_S^* = C_S - C_D$ なる簡単な関係が得られた。一方、紐状ミセルを形成すると CTAB の Br^- は完全に電離し、 CTA^+ になることが選択性電極を用いた実験²³⁾ から明らかであり、紐状ミセルは CTA^+ と Sal^- の 1 : 1 コМПレックスであることが分かった。また、 $C_S > C_D$ の条件では Sal^- は水相中に存在するものとミセル中に取り込まれているものがかなりの速度で交換していることが、やはり NMR の実験⁷⁾ から明らかであり、これらのことから紐状ミセル中では CTA^+ と Sal^- がかなり速い分子運動をしていることが予測された。

Sal^- は蛍光性を示し、遷移モーメントと発光軸がほぼ並行であるのでその分子運動を蛍光偏光消光実験を用いて調べることができる。定常光下での Sal^- の蛍光異方性 r と蛍光寿命 τ_{life} を測定し、Perrin の関係式 (1)²⁴⁾ を介して Sal^- のミセル中での回転緩和時間 τ_ϕ を求めたのが Fig. 8 である。ここで、 r_0 は時刻ゼロでの蛍光異方性であり、遷移モーメントと発光軸のなす角度を θ とすると、 $r_0 = 3(\cos^2 \theta - 1)/2$ なる定義を持つ分子固有の値である²⁵⁾。

$$1/r = (1/r_0)(1 + 3\tau_{\text{life}}/\tau_\phi) \quad (1)$$

この実験では蛍光分子である Sal^- の濃度を変化させなかったため、 C_S を 2mM に固定し C_D を変化させた。 $C_S \geq C_D$ で安定な良く成長した紐状ミセルが生成する条件では τ_ϕ が一定で、ミセル中の Sal^- の分子運動の速さに C_D/C_S 依存性が見られな

Fig. 8 Relationship between the rotational relaxation time, τ_ϕ , of Sal^- ions in the threadlike micelles and the C_D/C_S ratio.

い。しかし、 C_D を増加させることによって紐状ミセルの分率を低下させ、球状ミセルの分率を増加させるに従いミセル中での τ_ϕ が短くなるので、紐状ミセル中よりも球状ミセル中の方が Sal^- の分子運動が活発になることが分かる。水相中での Sal^- の τ_ϕ は数十psなのに対して、紐状ミセル中ではその運動性が百分の一程度に減速されているが、それでも1.5ns程度の短い τ_ϕ を持つことから紐状ミセルの構造はかなり動的で柔軟性に富んだものであることが分かる。

一方、 CTA^+ のミセル内部での運動は CTA^+ と構造がよく似た蛍光プローブを導入して、蛍光偏光消光実験を行うことによって同様に議論でき、ミセル内で CTA^+ の並進拡散運動についての議論も可能である。

このような紐状ミセル内の微視的なダイナミックスの議論はNMRの(スピン-格子)緩和時間 T_1 測定の結果を用いても同様に行うことができる。Fig. 9には Sal^- の4H(挿入図参照)のプロトンが与える T_1 の逆数を共鳴周波数に対してプロットしたものである。図中の実線と破線は分子の回転相関時間 τ_c を見積

Fig. 9 Resonance frequency, ω_0 , dependence of the reciprocal longitudinal NMR relaxation time, $1/T_1$, of 4H protons in the Sal^- freely rotating in the bulk media and also in the Sal^- stuck in the threadlike micelle.

もって実験結果を再現したものである。水溶液中で自由に動く Sal^- と紐状ミセルに取り込まれた Sal^- の τ_c はそれぞれ15psおよび0.35nsと見積もられ、紐状ミセルに取り込まれると分子運動が急激に遅くなることが明らかである。

Sal^- (4H)におけるNMRの緩和機構は主に分子内の双極子-双極子相互作用であると考えられるので、軸1(挿入図参照)周りの回転拡散運動の速さが τ_c に反映される。この回転拡散運動は Sal^- 中の遷移モーメントの方向を考慮すると、前述の蛍光偏光消光実験で得られる回転拡散運動とほとんど同じ軸周りの運動である。定義の違いから蛍光偏光消光実験で得られる回転緩和時間とNMRの回転相関時間には $\tau_\phi = 3\tau_c$ なる関係が要請されるが、実験結果に対して概ねこの関係が成立しており、異なった方法で同じ運動モードを眺めていることが分かる。

2・6 紐状ミセルのレオロジー的性質のまとめ

正イオン性界面活性剤CTABの水溶液はNaSalの添加によって非常に長い紐状のミセルを形成する。それらミセルは高分子濃厚系と同様に絡み合い顕著な粘弾性を呈するが、緩和機構は高分子系と全く異なり、Maxwell要素の様な単一の緩和時間を有する場合がある。幽霊(擬)網目モデルは紐状ミセル系で観察される緩和強度のCTAB濃度依存性や単一の緩和時間を合理的に説明することができた。紐状ミセルを構成する CTA^+ や Sal^- はミセル内で激しく分子運動しており、特に Sal^- は1.5ns程度の短い回転緩和時間を有する。

3. 剛体反発性球状粒子懸濁液のレオロジー

懸濁液レオロジーの研究は非常に長い歴史を持つが、粒子の種類、大きさ、さらに形と用いた分散媒の種類に依存して複雑にレオロジー挙動が変化するために、長い間各論の域を脱しえなかった。球形の単分散粒子を合成する技術はかなり以前に確立されているので、懸濁液レオロジーを長い間複雑なままにしている理由は粒子間の相互作用を研究者が自由に支配できないからであろう。

話を単純にするために球形粒子の単分散懸濁液の場合だけに問題を限る。良く脱塩された水系の単分散高分子ラテックス分散系では静電反発によって粒子間に強い斥力が生じ、粒子が結晶状に配列する²⁶⁾。その結果、この系は小さな歪に対して弾性体のようなレオロジー挙動を示す。逆に、塩を十分に加えた単分散高分子ラテックス分散系や非水系の懸濁液の多くでは粒子間に強い引力が働くので粒子が網目状に凝集する。その凝集構造が流動履歴によって変化するので、チクソトロピー、レオペキシー、塑性などの経時変化を含む手に負えないような複雑なレオロジー挙動を系が示すことがある^{1) 2)}。

無秩序な粒子配置を与えると期待される最も単純な粒子間相互作用は剛体反発である。この剛体反発のみを有する単分散球形粒子懸濁液に的を絞る、そのレオロジー挙動、特に動的粘弾性測定による線形粘弾性を詳細に検討した。

3・1 剛体反発性懸濁液^{27) ~29)}

剛体反発のみを有する懸濁液を手に入れるのは意外と容易であった。実験に用いた粒子は日産化学あるいは日本触媒の御厚意で提供していただいた単分散球形シリカであったが、両社の製品ともエチレングリコールに分散させた懸濁液の形で供給された。このエチレングリコールこそが結果的に最適の分散媒であった。懸濁液での分散力すなわち粒子間のvan der Waals力は粒子と媒体

の分極率の差に依存することが分かっているので³⁰⁾、粒子と媒体の屈折率の等しい対を選べば少なくとも可視光のエネルギー領域では分散力が効果的に無くなることになる。エチレングリコールやグリセリンの屈折率は1.45程度でシリカの屈折率と近い値を持つので、高濃度の懸濁液を調製しても透明感が高く、凝集性が無い流動性に富んだものが得られる。

実際に原子間力顕微鏡 (AFM) を用いてエチレングリコール中でのシリカ球 (半径 $R=10\ \mu\text{m}$) とシリカ平板との間の力を距離 (D) の関数として測定した結果を Fig. 10 に示す。球と平

Fig. 10 Force acting between a silica sphere with $10\ \mu\text{m}$ in a radius and a silica flat plate immersed in ethylene glycol as a function of separation, D , between them.

板間の距離が数 nm までは何の相互作用も無く、距離が 2 nm 以下になると急激に反発力を生じることが分かり、シリカ/エチレングリコール分散系は粒径が数十 nm 以上の粒子を用いる限り理想的な剛体反発懸濁液に近いことが分る。

また、エチレングリコールやグリセリンは高い粘度を有する媒体なので、懸濁粒子のブラウン運動を効果的に減速させることができる。したがって、微細な粒子のブラウン運動の周波数域まで通常のレオメーターで到達することが可能になり、粒子のブラウン運動の粘弾性に与える寄与を精度良く検出することができると期待される。

3・2 単分散系のレオロジー²⁷⁾

粒子半径 $a=90\text{nm}$ の単分散球形シリカをエチレングリコールに懸濁させた系の G' と G'' の ω 依存性を -50°C から室温までのいくつかの温度で測定し、温度-時間換算則を用いて合成曲線にしたものを Fig. 11 に示す。合成曲線を得るための周波数軸上の移動因子 a_T は媒体のものと一致することから懸濁液の時間スケールを支配しているのは媒体粘度 η_m のみであることが分かった。Fig. 11 から明らかのように G'' の低周波側からはゼロずり粘度 η_0 、また、高周波側からは高周波極限粘度 η_∞ が決定できる。 G' を見ると ωa_T が $10\sim 100$ の付近に明らかな緩和が観測され、高周波側で周波数に依存しない極限值 G_∞ が観測される。同様の粘弾性挙動は他の粒径の懸濁液でも得られた。

相対ゼロずり粘度 η_0/η_m と相対高周波極限粘度 η_∞/η_m を粒子体積分率 ϕ の関数としてプロットしたのが Fig. 12 であるが、

Fig. 11 Dependencies of G' and G'' on ω for a silica monodisperse particle suspension with a radius of 90 nm dispersed in ethylene glycol.

Fig. 12 Dependencies of η_0/η_m and η_∞/η_m on particle volume fraction, ϕ , for monodisperse suspensions with the hard core inter-particle potential.

双方とも粒子径 a 依存性が無いことが明らかである。図中には剛体反発懸濁液に近いと言われている他のグループのデータ^{31), 32)} もプロットしたが、我々の結果と良く重なっている。 η_0/η_m と η_∞/η_m が ϕ のみの関数であるかどうかは長年の議論であったが、剛体反発懸濁液においては ϕ のみの関数であると結論付けられる。逆に考えると、 η_0/η_m が粒径依存性を示すような懸濁液では粒子間力がかなり強くレオロジー挙動に寄与している可能性がある。

最長緩和時間 τ_w の議論をする前に、粒子のブラウン運動に起因する特性時間 (ブラウン運動の緩和時間) について考える必要がある。粒子径 a を持つ粒子が自分の半径程度をブラウン運動によって拡散するのに必要な時間 τ_p はブラウン運動の緩和時間

Fig. 13 Dependencies of D/D_0 and η_m/η_∞ on ϕ for the monodisperse suspension with the hard core inter-particle potential.

の目安と考えることができる。提唱者 Peclet にちなんで、この時間を Peclet 時間と呼ぶことにする。 τ_p は粒子の短時間域での拡散定数 D を用いると次式のように表わせる。

$$\tau_p = a^2/6D \quad (2)$$

D は強い ϕ 依存性を持つことが知られているが、今までに得られた信頼のおける D の ϕ 依存性のデータ³³⁾ を無限希釈での値 D_0 で規格化した D/D_0 は Fig. 13 に示すように ϕ の増加に伴って激しく減少する。同図に粘弾性測定によって得られたシリカ懸濁液の η_0/η_∞ の ϕ 依存性を重ねてプロットすると両者は非常に良く類似することが分かる。そこで、 $D/D_0 = \eta_0/\eta_\infty$ なる関係が経験的に成立すると考えて (3) 式に示すような修正された Stokes-Einstein 則を提案する。

$$D = k_B T / 6\pi\eta_\infty a \quad (3)$$

$$\tau_p = \pi\eta_\infty a^3 / k_B T \quad (4)$$

(3)式を(2)式に代入すると、有限濃度での τ_p が (4) 式の様になる。

Fig. 14 に τ_w/τ_p の ϕ 依存性を示すが、 ϕ が 0.5 に達するまでは粒子径 a によらずほぼ一定値 (0.5 程度) であることが分か

Fig. 14 Relationship between the ratio of τ_w/τ_p and ϕ for monodisperse suspensions with various particle radii.

る。したがって、この懸濁液の粘弾性の緩和機構は少なくとも $\phi < 0.5$ では粒子のブラウン運動に支配されていることが明らかである。 $\phi > 0.5$ の領域では τ_w/τ_p が急激に増加するが、この原因は(4)式による τ_p の評価が破綻するか、あるいは粒子のブラウン運動以外の非常に遅い運動モードが $\phi > 0.5$ で新たに生じてくるなどの可能性がある。

一方、高周波極限で得られる G' の極限值 G_∞ あるいは定常状態コンプライアンス J_e について、粒子一個の体積に相当する空間に系が貯える弾性エネルギーを熱エネルギーで規格化した形、つまり $G_\infty a^3/k_B T$ を ϕ についてプロットすると、粒子径 a に依存しない ϕ だけの関数であることが明らかである (Fig. 15 参照)。この関係は単純な気体や液体の圧力の分子体積分率依存性と定性的に良く対応し、この懸濁液の弾性の起源が粒子配置のエントロピー減少に由来することを示唆する。また、Fig. 15 には Lionberger と Russel³⁴⁾ によって粒子のブラウン運動だけを考慮して理論的に計算された $G_\infty a^3/k_B T$ の ϕ 依存性を重ねて示すが、懸濁液が示す $G_\infty a^3/k_B T$ の ϕ 依存性と非常に良く一致している。以上のことから、粒子のブラウン運動が剛体反発性懸濁液の粘弾性の本質的な起源であることが結論付けられる。

Fig. 15 Dependencies of the normalized high frequency modulus, $G_\infty a^3/kT$, and the normalized steady state compliance, $(J_e^0)^{-1} a^3/kT$, on ϕ for monodisperse suspensions with various radii.

3・3 二様粒径分布懸濁液のレオロジー³⁵⁾

懸濁液として最も単純な剛体反発性の粒子間力を持ち、レオロジー的な性質が粒子のブラウン運動を考慮することによって定量的に記述できるシリカ/エチレングリコール懸濁液は、粒径分布がレオロジー挙動に及ぼす寄与を検討するのに理想的な材料である。前にも述べたが、何らかの粒子間力たとえば分散力を有する懸濁液では基本的なレオロジーパラメータ (η_0 など) に単分散懸濁液の段階で複雑に粒径依存性が入ってしまう。そのため、二様粒径分布懸濁液のレオロジーを議論する際に、二様粒径分布の寄与がどの段階で入ったのかを明確に見極めることが困難である。しかし、剛体反発懸濁液では粒径依存性が緩和時間 τ_w にだけ(4)式を介して現われることが分かっているので、二様粒径分布の寄与がレオロジーに与える影響を明確に捕えることができる。

二様粒径分布を持った剛体反発懸濁液のレオロジー挙動を粒径

Fig. 16 Dependencies of G' and G'' on ω for a bimodal suspension consisting of 90 and 215nm particles in radii at the small particle composition, X_S , of 0.8.

比 a_L/a_S の関数として $a_L/a_S = 1 \sim 5.4$ の範囲で検討した。また、粒子全体の体積分率は 0.45 に固定した。Fig. 16 は粒子半径 $a = 90$ および 215nm のシリカ粒子をエチレングリコールに分散させた懸濁液の動的粘弾性測定の結果である。 $a = 90$ nm の小粒子の粒子全体に対する重量分率 X_S は 0.8 である。 G' の周波数依存性の形を Fig. 11 の単分散のデータと比較するとお互いに非常によく一致することが分かる。この挙動は粒径比が 3 程度までのすべての二様粒径分布懸濁液で認められた。緩和スペクトルの強度と緩和時間の絶対値は用いられた粒径や分布で変化するが、その形は懸濁液の持つ粒径分布によらず、単分散系のものと一致することを意味する。

したがって、粒径比が 3 程度までの二様粒径分布懸濁液では二つの粒子の平均粒径を持った単分散懸濁液の様に振る舞うことが分かった。一方、粒径比が 5 以上では G' の周波数依存性が Fig. 11 に示すものに比べるとかなりブロードなものになり、それぞれの粒子の緩和が平均化されずに個別に観察されると解釈できた。

相対ゼロ周粘度 η_0/η_m と相対高周波極限粘度 η_∞/η_m の粒子組成 X_S 依存性を示したのが Fig. 17 である。 η_∞/η_m の X_S 依存性はほとんど観察されない。一方、 η_0/η_m には粒径比に依存するそれぞれの組成で明確な極小が観察される。 η_∞ はブラウン運動の影響が無い、すなわち粒子間の流体力学的相互作用のみが寄与する粘度である。したがって、測定させた粒径比の範囲では流体力学的相互作用に X_S 依存性がほとんど無いことを意味する。一方、 η_0 は η_∞ にブラウン運動の寄与を上乗せした値であるから、 η_0 に見られる極小はブラウン運動の粘度への寄与が X_S によって変化することを意味する。

これまでに報告されている二様粒径分布懸濁液のデータの多くは剛体反発性の粒子間力を持たせる配慮が無かっただけでなく、

Fig. 17 Dependencies of η_0/η_m and η_∞/η_m on X_S for bimodal suspensions with various radius ratios, a_L/a_S , from 1.4 to 5.4.

非ニュートン性を十分に議論していないものが多かった。したがって、 η_0 と η_∞ の明瞭な区別をしないままに粘度を決定し、 X_S 依存性の有無を議論したものがほとんどであった。さらに、粘度に X_S 依存性、特に極小が見つかった場合の解釈の多くは最大充填体積分率が粒径の異なる二粒子の混合によって増加するためであると結論されてきた³⁶⁾。しかし、剛体反発二様粒径分布懸濁液の $\phi = 0.45$ の結果は最大充填体積分率の変化は少なくとも η_∞ にほとんど影響しないことを明らかにしたと言える。

粒径比が 3 程度の二様分布懸濁液が単分散系と変わらない緩和スペクトルの形を有する事実を拡大解釈すると、二種類の粒子がそれぞれの別の速度で運動するのではなく、ある平均の大きさを持った種類の粒子が仮想的に存在すると考えることができる。そこで、既に明らかになっている単分散系の粘弾性挙動を二粒子の平均粒径で書き換えることで二様分布懸濁液に対する簡単なモデルを提案する。

緩和時間 τ_w は粒子がブラウン運動で自分の半径程度を拡散するのに必要な Peclet 時間とほぼ等しいと考えられるので、粒子半径の二乗平均を用いて $\tau_w = \tau_p = \langle a^2 \rangle / 6D$ と求められる。ここで D として平均粒子半径 $\langle a \rangle$ を用いた修正 Stokes-Einstein 則； $D = k_B T / 6\pi\eta_\infty \langle a \rangle$ を採用すれば、 τ_w は次式のように見積もられる。

$$\tau_w = \pi\eta_\infty \langle a \rangle \langle a^2 \rangle / k_B T \quad (5)$$

また、既に述べたが単分散系では定常状態コンプライアンス J_e^0 は $a^3 / (J_e^0 k_B T)$ の形にすると粒子の体積分率 ϕ だけの関数 $j(\phi)$ になることが知られている。そこで、二様分布懸濁液では半径 a の三乗平均 $\langle a^3 \rangle$ を用いて次式が成り立つであろう。

$$\langle a^3 \rangle / (J_e^0 k_B T) = j(\phi) \quad (6)$$

ここで、 $j(\phi)$ は ϕ だけの関数なので ϕ を固定したこの実験では一定値である。線形粘弾性によれば、 η_0 は次のように与えられる。

$$\eta_0 = \tau_w / J_e^0 + \eta_\infty \\ = \eta_\infty \{1 + \pi j(\phi) \langle a \rangle \langle a^2 \rangle / \langle a^3 \rangle\} \quad (7)$$

この単純なモデルでは η_∞ の X_S 依存性については考慮しないが、Fig. 17 に示すように実験で得られた η_∞ も X_S 依存性をほとんど示さないで η_0 が極小を与える原因は $\langle a \rangle \langle a^2 \rangle / \langle a^3 \rangle$ 項の X_S 依存性であると推察される。Fig. 17 の実線は(7)式を用いて計算された η_0 の X_S 依存性を示すが、かなり正確に極小の位置や深さを再現している。このような実験結果とモデルの良好な一致は粒径比が3程度までの全ての二様分布懸濁液で認められた。

ところが、粒径比が5を越す系では(7)式から得られた極小の位置が実験結果とかなりずれるので、このモデルは有効でないことが Fig. 17 から明らかである。粒径比が5を越す系では緩和スペクトルの形が単分散系のものに比べてブロードになることを既に述べたが、この系では二つの粒子の運動を粒径比が3程度の系のように一つの平均値で置き換えることができなくなっているであろう。したがって、粒径比が5を越す二様分布懸濁液の粘弾性を理解するにはそれぞれの粒子の運動を独立に考慮した別のモデルが必要になる。

3・4 剛体反発性球状粒子懸濁液のまとめ

剛体反発性の粒子間力を有する単分散球形粒子懸濁液は粒子のブラウン運動に起因する粘弾性挙動を呈することが明らかになった。この懸濁液ではゼロずり粘度と高周波極限粘度は粒径によらず粒子体積分率だけの関数である。また、緩和時間は粒子がブラウン運動によって自分の半径程度の距離を拡散するのに必要な時間と良く対応することが分かった。さらに、高周波極限弾性率は粒子体積に相当する空間に貯えられる弾性エネルギーの形に規格化すると粒子体積分率だけの関数であることが分かった。

剛体反発性の二様粒径分布懸濁液の粘弾性挙動は粒径比が3程度までは二粒子の平均的な粒径を有する仮想的な単分散懸濁液の挙動と同等であると理解できるが、粒径比が5以上になると二粒子のブラウン運動の速さが大きく異なり平均化されないことが分かった。粒子の全体積分率を一定に保つと、ゼロずり粘度は粒子組成に依存して顕著な極小値を示すが、高周波極限粘度は粒子組成にほとんどよらない関数であることが明らかになった。

謝 辞

平成9年度の日本レオロジー学会有功賞受賞の栄誉を賜わり大変光栄である。この受賞は一重にこれまで私の研究を支えていただいた小高忠男教授、平田寛孝教授を初めとする諸先生方と諸先輩方の御指導のたまものと深く感謝している。また、研究を進める上で多大の貢献をしていただいた多くの学生諸氏にも心から感謝する。

文 献

- 1) 四方俊幸, 小高忠男, 日本レオロジー学会誌, **11**, 82 (1983).
- 2) 四方俊幸, 小高忠男, 日本レオロジー学会誌, **12**, 98 (1984).
- 3) Hoffmann H, Rehage H, Platz G, Schorr W, Thurn H,

- Ulbricht W, *Colloid Polym. Sci.*, **260**, 1042 (1982).
- 4) Shikata T, Sakaiguchi Y, Urakami H, Tamura A, Hirata H, *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 291 (1986).
- 5) Vinson PK, Talmon Y, *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 288 (1989).
- 6) Shikata T, Hirata H, Kotaka T, *Langmuir*, **3**, 1081 (1987).
- 7) Shikata T, Hirata H, Kotaka T, *Langmuir*, **4**, 354 (1988).
- 8) Rouse Jr PE, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953).
- 9) Zimm BH, *J. Chem. Phys.*, **24**, 269 (1956).
- 10) Ferry JD, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed., Wiley, New York, 1980.
- 11) Doi M, Edwards SF, "The Theory of Polymer Dynamics", Clarendon, Oxford, 1986.
- 12) Annable T, Buscall R, Ettelaie R, Whittlestone D, *J. Rheol.*, **37**, 695 (1993).
- 13) Koike A, Nemoto N, Inoue T, Osaki K, *Macromolecules*, **28**, 2339 (1995).
- 14) Yamamoto M, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **11**, 413 (1956).
- 15) Lodge AS, "Elastic Liquids", Academic press, London, 1964.
- 16) 四方俊幸, 表面, 印刷中 (1997) .
- 17) 山村武, 根本紀夫, 四方俊幸, 尾崎邦宏, 日本レオロジー学会誌, **19**, 140 (1991).
- 18) Shikata T, Pearson DS, *Langmuir*, **10**, 3470 (1994).
- 19) Shikata T, Pearson DS, *Langmuir*, **10**, 4027 (1994).
- 20) 四方俊幸, 丹羽宏和, 森島洋太郎, 日本レオロジー学会誌, **25**, 19 (1997).
- 21) Shikata T, Morishima Y, *Langmuir*, **12**, 5307 (1996).
- 22) Shikata T, Morishima Y, *Langmuir*, **13**, 1931 (1997).
- 23) Shikata T, Hirata H, Kotaka T, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3702 (1990).
- 24) Perrin F, *J. Phys. Radium*, **7**, 39 (1926).
- 25) 西島安則, 蛋白・質核・酸酵素別冊「蛍光測定法の原理と生体系への応用」, p92, 共立出版, 1970.
- 26) Chen LB, Chow MK, Ackerson BJ, Zukoski CF, *Langmuir*, **10**, 2817 (1994).
- 27) Shikata T, Pearson DS, *J. Rheol.*, **38**, 601 (1994).
- 28) 四方俊幸, 丹羽宏和, 小高忠男, 日本レオロジー学会誌, **23**, 81 (1995).
- 29) Watanabe H, Yao M-L, Yamagishi A, Osaki K, Shikata T, Niwa H, Morishima Y, *Rheologica Acta*, **35**, 433 (1996).
- 30) Israelachvili J, "Intermolecular and Surface Forces", 2nd ed., Academic press, New York, 1991.
- 31) van der Werff JC, de Kruif CG, Blom C, Mellema J, *Phys. Rev. A*, **39**, 795 (1989).
- 32) Krieger IM, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 111 (1972).
- 33) van Megan W, Underwood SM, *Langmuir*, **6**, 35 (1990).

-
- 34) Lionberger RA, Russel WB, *J. Rheol.*, **38**, 1885 (1994).
 - 35) Shikata T, Niwa H, Morishima Y, *J. Rheol.*, submitted 1997.
 - 36) Probstein RF, Sengun MZ, Tseng T-C, *J. Rheol.*, **38**, 811 (1994).