ノ ー ト

Rheological Properties of Monodisperse Latex

by

Shigeki MITAKU, Toshiya OHTSUKI, and Koji OKANO

*(Department of Applied Physics, Faculty of Engineering,
University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)*

Steady flow properties of the ordered monodisperse polystyrene latex have been measured. The ordered latex has a yield stress of about 1 dyne/cm² and the yield stress σ is related to the rigidity G as $\sigma=1.7\times 10^{-3}G$. These facts suggest that the ordered monodisperse latex is a "crystal" which undergoes a plastic deformation by the same mechanism as the ordinary crystals. The salt concentration dependence of the steady flow viscosity in the disordered latex is also discussed.

単分散ラテックスの流動特性

美宅成樹・大月俊也・岡野光治*

(原稿受理：1978年12月21日)

1. 緒 言

粒子径のよくそろったポリスチレン球の水分散系(単分散ポリスチレンラテックス)は粒子濃度が高く、分散媒中の塩濃度が低いという条件下で結晶的な規則構造をとることが知られている^{1),2)}。この規則構造は粒子間の静電的反発力のみによって形成されたものであることが明らかにされており^{3)~5)}、規則構造形成における分子(粒子)間反発力の重要性を示唆する物質として固体物理学の立場から注目されている⁶⁾。我々はこれまでこの結晶的な規則構造の粘弾性測定を行ってきたが、その結果規則構造形成に伴い約 10^3 dyne/cm² のずり弾性率が観測されることを見いだした⁷⁾。すなわち、単分散ラテックスの規則構造は単に構造だけでなく、力学物性の面でも通常の結晶と同様の性質を持っていると考えられる。

一方、単分散ラテックスは大きさの様な球形粒子の分散系であるので、分散系のレオロジーを研究する上でも格好の材料である。実際に単分散ラテックスの流動特性の研究は種々行われているが^{8)~10)}、単なる剛体球分散系のレオロジーとしては解釈しがたい結果が得られている。例えば、Krieger 等は粒子濃度が5%以上の単分散ラテックスについて降伏応力が観測されることを見

いだしている⁹⁾。これらのことを考慮に入れて、本研究では単分散ラテックスの規則構造の流動特性が結晶塑性(流動)という見地から理解できるのではないかと考え、非常に低いずり速度での粘度測定を行った。その結果、規則構造は降伏応力を伴うビンガム型の流動特性を示し、定量的にも通常の結晶塑性と類似していることがわかった。

2. 方法と試料

流動特性は低ずり速度、低ずり応力での測定ができる同軸二重円筒型の粘度計により測定した¹¹⁾。これは Zimm-Crothers 型粘度計¹²⁾を基礎として、単分散ラテックスの測定のために改良を施した装置である。主な特徴は、第一にずり応力を 10^{-3} – 1.5 dyne/cm² の範囲で連続的に変えられる。第二に、 5×10^{-5} – 60 sec⁻¹ の範囲のずり速度が測定できる。第三に、単分散ラテックスのような不透明な試料でも測定できる。また、測定中試料の表面が乾燥しやすいので外筒にふたをし、手早く測定した。測定は全部30°Cで行った。

試料の単分散ラテックスは RCA 基礎研究所の藤田氏に提供していただいた。ポリスチレン球の直径は $1,250\text{ \AA}$ 、その分散が約 $50\text{ \AA}$ であった。また、一粒子当たり平均1,240個の素電荷を持っており、粒子同士は静電的に反発し合っている。体積分率11.7%

* 東京大学工学部 東京都文京区本郷

の試料を用いたが、これは平均粒子間距離にして $2,300 \text{ \AA}$ に対応しており、粒子間のファンデアヴァールス引力は無視できるほど小さい。規則構造に伴う虹彩色を示している単分散ラテックスに徐々に KCl を加えながら流動特性の変化を測定した。KCl 濃度が $160 \mu\text{M}$ のところで試料の虹彩色は消え乳白色となり、規則構造の融解が観察により確かめられた。

3. 結 果

体積分率 11.7% のポリスチレンラテックスの流動特性を Fig. 1 に示す。単分散ラテックスの流動が分散媒中の塩濃度によって非常に顕著に変化するのわかる。可視光のブラッグ反射である虹彩色が見られる $150 \mu\text{M}$ 以下の KCl 濃度では明らかな降伏応力が観測され、ビンガム型の流動曲線となっている。一方、 $180 \mu\text{M}$ KCl 以上では試料は既に虹彩色を示さず乳白色の無秩序な状態となっているが、このときはニュートン流動を示している。単分散ラテックスの構造形成と流動特性の変化との相関は非常によく、降伏応力を伴う非ニュートン的な挙動が単分散ラテックスの結晶的な構造によることは明らかである。

塩濃度に対する流動特性の依存性を更に細かくみるために、降伏応力および粘度の KCl 濃度依存性を示したのが Fig. 2 である。降伏応力は約 $50 \mu\text{M}$ 以下の塩濃度では 1.5 dyne/cm^2 でほぼ一定であるが、 $50 \mu\text{M}$ から $160 \mu\text{M}$ の範囲で急激に減少し零になっている。また、無秩序状態での粘度は塩濃度が十分高いところでは 1.3 cp であるが、塩濃度の減少とともに急激に増大している。同

Fig. 1 Flow properties of monodisperse polystyrene latex as a function of KCl concentration in the solvent (a, $100 \mu\text{M}$; b, $120 \mu\text{M}$; c, $130 \mu\text{M}$; d, $140 \mu\text{M}$; e, $150 \mu\text{M}$; f, $160 \mu\text{M}$; g, $180 \mu\text{M}$; h, $200 \mu\text{M}$; i, $300 \mu\text{M}$; j, $500 \mu\text{M}$; k, 1 mM ; l, 2 mM ; m, water).

Fig. 2 Yield stress in the ordered phase and viscosity in the disordered phase of polystyrene spheres are plotted against KCl concentration in the solvent. Solid line is obtained from the rigidity G according to the equation, $\sigma = 1.7 \times 10^{-3} G$, in which σ is the yield stress of latex. Dashed line is a dynamic viscosity at 40 kHz , and broken lines are theoretical curves of the steady flow viscosity.

じ試料について 40 kHz の動的粘弾性⁷⁾も測定したが、図中の実線は動的剛性率の KCl 濃度依存性に 1.7×10^{-3} を乗じたものである。剛性率と降伏応力は非常によく似た塩濃度依存性を示し、降伏応力は剛性率より三桁小さいことがわかる。また、破線の動的粘性率は KCl 濃度に対してほとんど不変であった。

4. 討 論

単分散ラテックスの規則構造が結晶と類似のものであるならば、その構造を安定に保つ有限の剛性率と降伏応力を持つはずである。Fig. 1 における流動特性は既に報告した剛性率とともに^{5),7)}、単分散ラテックスの規則構造が本来の意味での“結晶”であることを示していると考えられる。定量的には、降伏応力は単分散ラテックスの場合約 1 dyne/cm^2 で、金属結晶などの場合の $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 倍であり、剛性率の 10^3 dyne/cm^2 もやはり通常の結晶の $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 倍である。一見、これらの値は結晶の物性としては小さすぎるように思われるが、Fig. 2 に示した降伏応力と剛性率の関係式

$$\sigma = AG \quad (1)$$

$$A = 1.7 \times 10^{-3}$$

は金属の結晶などにおいて一般的にみられる関係で、 A の値も金属などの場合の $10^{-5} \sim 10^{-3}$ に一致している。このことは単分散ラテックスの規則構造の流動が結晶の塑性変形と同様の機構で起こっていることを示唆している。蓮らの顕微鏡観察によれば単分散ラテックスの結晶的な構造の中に多数の欠陥が認められている

が¹⁴⁾、本研究の結果はこれらの格子欠陥の運動が通常の結晶におけると同様に単分散ラテックスの規則構造の流動特性、特にその降伏応力を決めていることを示すものと思われる。

一方、無秩序状態の単分散ラテックスの定常流粘度は Fig. 2 に示す如く塩濃度に非常に強く依存しており、塩濃度が低くなるほど急激に増大している。その極限として塩濃度が $160\mu\text{M}$ のところで規則構造形成が起こり、降伏応力が現れるわけである。このような塩濃度の効果は個々の粒子に対する電気粘性効果¹⁵⁾では説明できず、粒子間の静電的相互作用によると考えられる。このことは Fig. 2 に破線で示した動的粘性率が塩濃度に全く依存しないことから推論される。すなわち、動的粘性率は 40 kHz のねじれ水晶振動子を用いて測定したが、この場合励起されたずり波によって粒子が動く距離は平均粒子間距離よりはるかに小さく、測定された動的粘性率の値も個々の粒子と水との間の粘性抵抗のみでは説明できる⁵⁾。したがって、Fig. 2 の定常流粘度と動的粘度の間の大きな差が粒子間の静電相互作用によることは明らかである。

この静電相互作用による定常流粘度の異常な増大を理論的に説明することは困難であるが、近似的には各粒子を静電ポテンシャルによりデバイの長さだけ半径が大きくなった剛体球とみなすことにより取り扱うことができる。かなり高濃度まで分散系の粘度をよく表現していると言われるブリンクマンの粘度式

$$\eta_{\text{rel}} = (1 - \phi)^{-5/2} \quad (2)$$

において、体積分率 ϕ の代わりに有効体積分率

$$\phi^* = \phi(1 + \lambda/\kappa a)^3 \quad (3)$$

を代入して粘度を求めるわけである。ここで、 $1/\kappa$ はデバイの長さ、 a は粒子の半径、 λ は 1 に近い定数である。このようにして得られた無秩序状態における粘度の塩濃度依存性が Fig. 2 の一点鎖線である。二本の線はそれぞれ規則構造形成が起こる $160\mu\text{M}$ の塩濃度で、 $\phi^* = 0.5$ および 0.55 になる場合を示しており、有効体積分率 $0.5 \sim 0.55$ で剛体球の結晶化が起こることを示したアルダー等の計算機実験に対応した条件により λ を決定したものである。粒子間相互作用を非常に大雑把に剛体球ポテンシャルで近似したにもかかわらず、得られた曲線はよく測定値と一致してお

り、無秩序状態での流動特性において、各粒子をデバイの長さだけ半径の大きな剛体球とみなす近似はかなりよいのではないかと思われる。

文 献

- 1) Luck, V.W., M. Klier, and H. Wesslau, *Die Naturwissenschaften*, **14**, 485 (1963).
- 2) Hachisu, S., Y. Kobayashi, and A. Kose, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 342 (1973).
- 3) Wadati, M., and M. Toda, *J. Phys. Soc. Japan*, **32**, 1147 (1972).
- 4) Fujita, H., and K. Ametani, *Japan. J. Appl. Phys.*, **16**, 1091 (1977).
- 5) Ohtsuki, T., S. Mitaku, and K. Okano, *Japan. J. Appl. Phys.*, **17**, 627 (1978).
- 6) 和達三樹, 巨勢朗, 戸田盛和, 科学, **42**, 646 (1972).
- 7) Mitaku, S., T. Ohtsuki, K. Enari, A. Kishimoto, and K. Okano, *Japan. J. Appl. Phys.*, **17**, 305 (1978).
- 8) Saunders, F.L., *J. Colloid Sci.*, **16**, 13 (1961).
- 9) Krieger, I.M., and M. Eguiluz, *Trans. Soc. Rheol.*, **20**: 1, 29 (1976).
- 10) Brodnyan, J.G., and E.L. Kelley, *J. Colloid Sci.*, **20**, 7 (1965).
- 11) Mitaku, S., T. Ohtsuki, K. Hirakawa, H. Handa, and K. Okano, *J. Fac. Eng. Univ. Tokyo (B)*, **XXXIV**, 605 (1978).
- 12) Zimm, B.H., and D.M. Crothers, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **48**, 905 (1962).
- 13) Nabbaro, F.R.N., *Proc. Phys. Soc.*, **59**, 256 (1947).
- 14) Kose, A., M. Ozaki, K. Takano, Y. Kobayashi, and S. Hachisu, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 330 (1973).
- 15) Booth, H.H.F., *Proc. Roy. Soc. London*, **A203**, 533 (1950).