論文

Rheological Properties of Disperse Systems of Photosensitive Particles I. Influence of Degree of Aggregation of Dispersed Particles

by

T. MATSUMOTO, S. OKUMURA, S. YAO, and S. ONOGI

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

Relations between the rheological properties and the degree of aggregation of dispersed particles were investigated for suspensions of photosensitive particles. Photosensitive particles were prepared by introducing cinnamoyl group ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CHCO—}$) into styrene-divinylbenzene copolymer particles through the reaction with sodium cinnamate. The photocrosslinking reaction between particles, i.e. the degree of aggregation of photosensitive particles, was controlled by adjusting the irradiation time of a light.

The steady-flow and dynamic viscoelastic properties of disperse systems of these particles in diethylphthalate were measured by a cone-plate type rheometer, and the degree of aggregation of particles was measured by the light scattering method. The latter is based on the increase in intensity of forward scattering with increasing aggregation.

Shearing stress and dynamic viscoelastic functions increase with increasing degree of aggregation, and the so-called second plateau, which corresponds to the relaxation of the aggregate structure, begins to be observed with it. The relaxation time of disperse systems was also related quantitatively to the degree of aggregation.

感光性粒子分散系のレオロジー的性質 I. 分散粒子凝集度の影響

松本 孝芳・奥村 正吾・八尾 滋・小野木重治*

(原稿受理: 1981年5月21日)

1. 緒 言

分散系のレオロジー特性が 高分子溶液あるいは均質系のレオロジー特性と著しく異なる点として次の特徴があげられる^{1)~3)}.

1) 分散系では分散媒の最長緩和時間よりさらに長時間領域に、分散粒子に起因する緩和機構が存在する。これは定常流動特性で

は降伏応力として、また粘弾性の測定では、粘弾性関数のいわゆる第二平坦部として検出される。2) 分散系は数パーセントという微小変形においても非線形粘弾性を示す場合が多く、粘弾性関数はひずみあるいは応力の関数になる。これらの特性が分散粒子の大きさ、形状、粒子含有量ばかりでなく、分散粒子間及び分散粒子と分散媒間の相互作用に依存し、ひいては分散粒子の凝集状態にも強く依存することは、定性的にはつとに認められているところであるが、定量的にはなお不明な点が多い。この主なる理由

* 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

として、分散粒子の凝集程度を比較的自由に調節できる安定な分散系の入手、及び凝集度の定量的評価が困難であったことなどがあげられる。凝集度の算定法としては主に沈降体積あるいは電子顕微鏡観察が用いられてきたが、前者は一次凝集体（一次粒子のつくる凝集体）と二次凝集体（一次凝集体の集合）の効果を分離できないうえに、定量的に評価しにくい欠点がある。後者では、系の乾燥状態における観察であり、局所的な観察から系全体の凝集状態を推定するため、分散系の中における凝集状態を必ずしも正確に把握しているとは限らない。しかし、この点に留意すれば、電子顕微鏡観察は凝集度に関する有力な情報を与えることは確かなので、本報の実験では光散乱の測定と Mie の散乱理論^{(14)~(17)}を用いて分散粒子の凝集度を推定し、その結果を電子顕微鏡観察の結果と比較することによって、凝集度の定量化を検討した。さらにその結果を用いて、分散系のレオロジー特性と粒子の凝集度の関係について言及する。

2. Mie 散乱理論及び凝集度の算定

Mie 散乱理論によれば、単位強度の入射偏光による一個の球形粒子からの散乱光の距離 r における強度は、 λ を分散媒中の光の波長として

$$J_{\perp} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \left| \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{A_n P_n^1(\cos \gamma)}{\sin \gamma} + \frac{B_n d P_n^1(\cos \gamma)}{d\gamma} \right] \right|^2 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_{\perp} \quad (1)$$

$$J_{\parallel} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \left| \sum_{n=1}^{\infty} \left[A_n \frac{d}{d\gamma} P_n^1(\cos \gamma) + \frac{B_n P_n^1(\cos \gamma)}{\sin \gamma} \right] \right|^2 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_{\parallel} \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 γ は θ を散乱角として $\gamma = 180 - \theta$ である。 $\perp$ あるいは $\parallel$ は入射光の電気ベクトルが観測面に垂直あるいは平行であることを意味する。 $P_n^1(\cos \gamma)$ は Legendre の倍関数、 A_n , B_n は球 Bessel 関数の複素関数である。それぞれの関数の実数部及び虚数部は種々の α 及び m について数値計算されている⁽¹⁸⁾。ここで、 $\alpha = \pi D / \lambda$ (D は粒子の直径)、 $m = \mu_1 / \mu_0$ (μ_1 , μ_0 は粒子及び分散媒の屈折率) である。

実際の分散系の単位立体角当たりの散乱強度は

$$I_{\perp}(\theta) = N J_{\perp}(\theta) r^2 I_0 \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 N は単位体積当たりの粒子数、 I_0 は入射光強度である。偏光していない入射光に対しては、 $i = i_{\perp} + i_{\parallel}$ として

$$I_u / I_0 \phi = (3/4\lambda) (i / \alpha^3) \quad (4)$$

となる。ここで、 ϕ は粒子の体積分率である。

R_{θ} 及び R_{θ_s} をそれぞれ分散系及び分散媒の Rayleigh 比とすれば、 $I_u / I_0 = R_{\theta} - R_{\theta_s}$ で与えられる。従って、測定量は I_u / I_0 であるから、式(4)より i / α^3 を求め、式(1), (2)の Mie 散乱理論による計算値と比較することによって、 α すなわち粒子の大きさを求めることができる。種々の α 及び m における i / α^3 の値は数値計算されている⁽¹⁹⁾。

しかし、Mie 散乱理論は粒子が個々に完全分散している非凝集系に関する理論であるから、そのまま凝集系に適用することはできない。そこで、凝集体を形成する一次粒子による散乱は、相互に干渉すると考えて、Rayleigh-Gans-Debye の形状因子 (form factor) を応用して、凝集粒子系に対する次式が導かれた^{(17), (20), (21)}。

$$R_{\theta} / R_{\theta_s} = 1 + 2 \sum_{f=2}^{\infty} (n_f / n_0) A_f \quad (5)$$

ここで、

$$A_f = \sum_{i=1}^{f-1} \sum_{j=i+1}^f \frac{\sin h r_{ij}}{h r_{ij}}, \quad h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (6)$$

である。 r_{ij} は同一凝集体に属する i 粒子と j 粒子の中心間距離である。 R_{θ} 及び R_{θ_s} は凝集系の Rayleigh 比及び凝集体を形成する一次粒子がすべて個々に完全分散した状態における Mie 散乱理論から計算した Rayleigh 比、 n_f は f 個の一次粒子によって構成される凝集体の数、 n_0 は全粒子数である。簡単化のために $n_0 = f n_f$ とすれば、式(5)は

$$R_{\theta} / R_{\theta_s} = 1 + \frac{2}{f} A_f \quad (7)$$

となる。

Fig. 1 Relations between R_{θ}/R_{θ_s} and f for various types of aggregation. Scattering angle is 2.5 deg. C; Aggregation of three-dimensional closed pack, P; Two-dimensional closed pack, L; Linear.

Fig. 2 Relations between R_{θ}/R_{θ_s} and f for various types of aggregation. Scattering angles are 6.5 deg. (—) and 30 deg. (-----). C, P, L are the same as in Fig. 1.

Fig. 1 及び Fig. 2 には、式(7)に従って三次元最密充填(C)、二次元最密充填(P)及び線状(L)の三種類の凝集形態における R/R_0 と f の $\theta = 2.5^\circ$ (Fig. 1) 及び $\theta = 6.5^\circ, 30^\circ$ (Fig. 2) における理論曲線を示す。図からわかるように、 θ が小さい場合、線状凝集体を除いて $f=80$ 付近までは $R/R_0=f$ の関係が成立する。一方、 $\theta=30^\circ$ では凝集形態 C, P, L によって R/R_0 と f の関係が非常に異なる。ところで、粒子が線状に数十個も凝集することはまれであるし、電子顕微鏡観察と比較することによって、大体の凝集形態を推定できるので、散乱角の小さい領域における散乱測定から、凝集体を形成している粒子数が求まり、大きい散乱角の実験から凝集形態が推定できる可能性がある。

3. 実験

3.1 試料

実験に用いた粒子は、乳化重合法によって合成したスチレン・ジビニルベンゼン共重合体粒子に、感光基であるケイ皮酸エステル基を導入した感光性球形粒子である。乳化重合時に架橋剤として用いたジビニルベンゼン単量体とスチレン単量体との仕込比は 0.3/100 及び 25/100 であり、合成された重合体粒子をそれぞれ F 5 及び F 6 粒子と呼ぶことにする。各粒子の乾燥状態における直径を、電子顕微鏡観察によって求めた結果は、F 5 粒子で約 100 nm, F 6 粒子で約 75 nm であった。なお、F 5 粒子は架橋度が低く溶媒に可溶な部分を含んでいるとみなせるので、その割合を次のようにして求めた。F 5 粒子を約 4% の濃度にトルエンに分散させ、室温で10日間攪拌した後約1300Gで遠心分離し、ゲル相と上澄相に分けて、ゲル相を十分乾燥させた。その恒量と F 5 粒子の最初の重量(w_1)の差を w_2 で割った値をトルエン可溶部分とし、1.21% という値を得た。F 6 粒子ではジビニルベンゼン添加量が多いので、溶媒可溶部分ははるかに少ないとみなせる。このような F 5, F 6 粒子を下に示すようにクロルメチル化し、さらにケイ皮酸ナトリウムと反応させることによって感光性粒子とした。

このようにして合成した感光性粒子を元素分析に付した結果、フェニル基 1 個当たり約 1 個のケイ皮酸エステル基の導入されていることが判明した。なお、上記の反応前後で粒子の形状及び大きさに変化のないことを電子顕微鏡観察によって確認した。感光性粒子のケイ皮酸エステル基は、光照射によって粒子内及び粒子間に架橋反応を起こす。この内、粒子間反応は分散系における粒子を凝集させる効果を有し、照射光量の調節によって、粒子の凝集状態を調節することも可能である。

実際のレオロジー測定に際しては、F 5, F 6 の感光化粒子（以後は単に F 5, F 6 と称する）をフタル酸ジエチル (DEP) に分散させ、ボールミルで回転混合しながら高圧水銀灯で光照射した。このとき、Fig. 3 に示すように、ケイ皮酸エステル基の感

Fig. 3 Spectral sensitivity of cinnamoyl group
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CHCO—})$ in the presence of sensitizer,
 $\text{O}=\text{C}$
transmittance of diethylphthalate and glass container
employed (G1, G2), and spectrum of mercury lamp.

光波長域は DEP 及びガラス容器の吸収波長域に含まれてしまうため、増感剤として5-ニトロアセナフテンを粒子量の10%添加した。これによって、ケイ皮酸エステル基の感光波長域を約440nmまで広げることができる。なお、増感剤を添加しない系では添加した系と比較して、レオロジー特性の光照射による変化が極めてわずかであることを確認した。

3.2 測定

レオロジーの性質の測定には、円錐-円板型ワイセンベルグレオゴニオメータを用い、粘弾性関数の計算には Markovitz の式²³⁾を用いた。凝集度は Chromatix 社製の低角度光散乱光度計 (KMX 6) によって、散乱角 $6\sim 7^\circ$ において測定した散乱強度から式(7)を用いて算定した。

4. 結果と考察

4.1 レオロジー特性と凝集度の関係

Fig. 4 には、架橋度の低い F 5 の 20 wt% 分散系 F 520 の種々の光照射時間における定常流動曲線を示す。比較のために、同じ試料の未照射及び光照射 2 時間における動的損失 G'' と角周波数 ω の関係も示してある（定常流特性と動的特性の関係は後に述べる）。流動曲線は、未照射及び照射初期ではほぼニュートン式的であるが、低せん断速度領域で、せん断速度の増加につれて見掛けの粘度が増加する、いわゆるダイラタント流動をわずかながら示す。照射時間の増加につれて、このダイラタント流動も消え、照射時間が13時間以上になると、低せん断速度領域で著しい非ニュートン性が現われ、流動曲線は平坦になる。この平坦部が粒子の凝集に起因するいわゆる第二平坦部である^{2),4)}。この領域におけるせん断応力は、光照射時間の増加とともに急激に増大する。同様のことが、同じ試料の動的弾性率 G' 及び動的損失 G'' についても観察されている。Fig. 5 にはこれらの粘弾性関数の周波数依存性曲線を示す。未照射及び照射時間の短い系では、 G' 及び G'' ともに小さく、特に G' の正確な値を求めることはできなかった。従って Fig. 5 には、未照射から照射 9 時間までは G'' だけが示されている。この照射時間内では、 G'' はほぼ ω に比例し、系はニュ

Fig. 4 Flow curves (plot of shear stress σ vs. shear rate $\dot{\gamma}$) for the disperse system F520 at various irradiation time 0~24 hours.

Fig. 5 Frequency dependences of dynamic modulus G' and loss modulus G'' for F520 at various irradiation time 0~24 hours.

ートの挙動を示すが、照射時間が13時間以上になると、 G' も正確に求めることが可能になるとともに、 G' 及び G'' の周波数依存性曲線は平坦になる。この様子は、ちょうど流動曲線の照射時間による変化と対応している。Fig. 4 及び Fig. 5 に示したように、F 520 分散系では光照射によって粒子間に架橋反応が起こり、粒子の凝集体が形成されることによって、系のレオロジー特性が変化するものとみなせる。この点に関しては次の F 6 粒子の分散系を用いてやや定量的に述べることにする。

Fig. 6 には、F 6 粒子の 30 wt% 分散系 F630 の光照射 0~37 時間における定常流動曲線を示す。光照射18時間以上では、流動特性にあまり変化は認められない。未照射試料では、流動曲線は

Fig. 6 Flow curves for F630 at various irradiation time 0~37 hours.

比較的ニュートン的であるが、照射時間が増加するにつれて、 $\dot{\gamma}=1 \text{ sec}^{-1}$ 付近にわずかな平坦部あるいは肩が検出されるようになる。流動曲線に現われるこの肩は、粒子の凝集に起因する緩和機構の存在を示唆するものと思われるが、F 6 は F 5 と比較して分散媒中における膨潤度もそれ程大きくないため、光照射によって粒子間架橋反応が起こりにくく、従って後述するように、粒子凝集体もそれ程大きいものではない。このため流動曲線の肩ある

Fig. 7 Frequency dependences of G' and G'' for F630 at various irradiation time 0~37 hours.

いは平坦部も、F 520 ほど顕著に現れないのであろう。

さて、この研究の目的は、粒子の凝集度と系のレオロジー特性を定量的に関係づけることである。そのために、粒子の凝集によって起こされる緩和時間 τ の伸びに注目する。緩和時間の伸びは Fig. 6 の流動曲線にも現われているが、より正確には線形粘弾性の測定から求めることができる。Fig. 7 には、光照射 0～37 時間における F 630 の動的弾性率 G' 及び動的損失 G'' の周波数依存性曲線を示す。粒子濃度は照射時間によって変化しないから、照射 0 時間の曲線と、その他の曲線との ω 軸に沿ったずれは、光照射による粒子の凝集の進行に起因する緩和時間の伸びに相当するとみなすことができる。従って、これらの系において粒子の凝集度 f を求めれば、緩和時間と凝集度を関係づけることができる。Table I には種々の光照射量による $R_\theta/R_{\theta s}$ と τ/τ_s を示す。ここで、 τ_s 及び τ は未照射及び任意の照射時間における系の緩和時

Table I $R_\theta/R_{\theta s}$ and τ/τ_s for F630 at various irradiation times.

irradiation time	$P_\theta/R_{\theta s}$	τ/τ_s
0 hour	1	1
2	11.7	2.54
6	15.1	5.35
18	45.2	12.6
37	45.3	15.0

Fig. 8 Electron micrograph of F630 at 0, 6, and 37 hours of irradiation time.

Fig. 9 Logarithmic plot of τ/τ_s against $R_\theta/R_{\theta s}$.

間であり、 τ/τ_s は任意の照射時間の系の未照射の系に対する緩和時間の伸びに相当する。測定の散乱角は $6\sim 7^\circ$ であるから、Fig. 2 によれば、線状凝集体 (L) を除いて $R_\theta/R_{\theta s}$ は凝集粒子を構成する一次粒子数 f と近似的に等しい。Fig. 8 には、照射 0, 6 及び 37 時間における F 630 分散系の電子顕微鏡写真を示す。電子顕微鏡写真は乾燥した系についてのものであるから、粒子の凝集は分散系における状態とはいくぶん異なるとも考えられるが、照射時間の進行につれて明らかに凝集度に変化が認められる。

Fig. 9 には、F 630 の $R_\theta/R_{\theta s}$ と τ/τ_s の関係を示す。 τ/τ_s は G' 及び G'' から求めたものを共に示してある。この図によれば、 τ/τ_s は凝集度 f が約 10 以上になると f の約 1 乗に比例して増加する。

今までは一次粒子同志の凝集（一次凝集）だけについて考察してきたが、この実験に用いた系の粒子濃度は比較的高いので、一次凝集体同志の凝集（二次凝集）がレオロジー特性に与える影響も考える必要がある。しかし、例を F 630 にとれば、今までに述べてきたレオロジー特性及び凝集度の結果から判断して、この分散系は本来分散性の良好な系とみなせるから、たとえ二次凝集があったとしてもそれほど強固なものでないであろう。従って、このような二次凝集体はわずかのせん断によって多少とも変形あるいは破壊すると考えられる。その結果、変形あるいは破壊しやすい程度によって異なるが、系はチキソトロピーやレオペキシーのようなせん断応力の時間依存性を示したり、非線形動的粘弾性を示したりする。しかしながら、F 630 ではチキソトロピーやレオペキシーはほとんど観察されず、非線形動的粘弾性のみが観察されているので、この系の二次凝集構造は非常に弱く、わずかの定常せん断によって容易に破壊されるものと思われる。

4・2 非線形粘弾性

Fig. 10 及び Fig. 11 には、F 6 の 33 wt% 分散系 (F633) の光照射 21 時間における G' 及び G'' の周波数依存性曲線を示す。ひずみ振幅は 0.047～0.8 である。Fig. 11 には比較のために、20～70°C における流動曲線を 20°C を基準温度として重ね合わせた合成曲線を示す。この試料は、ひずみ振幅 0.047 ではほぼ線形性を示すが、ひずみ振幅の増加とともに非線形性が現われ、リサージュ図形は楕円から歪んでくる。しかし、非線形の程度はそれほど著しくないので、図には線形近似によって計算した G' 及び G'' を示してある。 G' 及び G'' の値はひずみの増加とともに低下するが、その程度は G'' より G' において顕著である。今までの著者

Fig. 10 Frequency dependences of G' for F633 at various strain amplitudes.

Fig. 11 Frequency dependences of G'' for F633 at various strain amplitudes. Flow curve is also shown by solid line.

らの球形粒子分散系に関する実験によれば、剛体粒子分散系では G' と G'' のひずみ依存性はほぼ等しい。すなわち、 G' と G'' はひずみの増加とともに同じ様に低下する。しかし、膨潤粒子（非剛体粒子）分散系では、ひずみの増加につれて G' は著しく低下するが、 G'' はほとんど低下しない²⁴⁾。従って、F633 分散系の非線形性は剛体粒子分散系と非剛体粒子分散系の中間にある。これらの非線形性における違いは、それぞれの系における凝集粒子の構造及び性質の差異を反映しているとみなせるが、その詳細は今のところ明らかでない。

4・3 動的特性と定常流動特性の比較

高分子液体においては、いわゆる流動領域すなわち $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ 及び $\omega \rightarrow 0$ の極限において $\omega = \dot{\gamma}$ とすれば、定常流せん断応力 σ は動的損失 G'' に一致する^{25)~31)}。すなわち、

$$\sigma/\dot{\gamma}|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} = G''/\omega|_{\omega \rightarrow 0} \quad (8)$$

である。同様のことは分散系においても観察されている⁴⁾。

Fig. 12 には、種々の照射量における F630 の $\log \sigma$ 対 $\log \dot{\gamma}$ と $\log G''$ 対 $\log \omega$ の曲線を $\dot{\gamma} = \omega$ として示す。未照射の系では、両曲線は一致する。照射時間が増加し、流動曲線に肩が現われるようになると、両者は一致しなくなる。しかし、この場合でも

Fig. 12 Flow curves and frequency dependence curves of G'' for F630 at various irradiation times.

$\log G'' \sim \log \omega$ 曲線を勾配 1 の直線に沿って低周波数側へずらせてゆけば、 $\log \sigma \sim \log \dot{\gamma}$ 曲線に重なる。あるいはもっと正確には、 $\log G'' \sim \log \omega$ 曲線の低周波数側における延長は $\log \sigma \sim \log \dot{\gamma}$ 曲線と一致する。従って、F630 についても式(8)は成立しているとみなせる。

Fig. 4 及び Fig. 5 に示した F520 ではどうであろうか。光照射 13 時間以上の第二平坦部が著しく現われている系では、長時間領域のニュートン部まで測定できていないので、式(8)の関係の成立を予想することはできない。光照射 6 時間以下の系では、 $\dot{\gamma} = \omega$ とすれば σ の方が G'' より約 10 倍大きい。この理由は明らかでないが、F520 がダイラント流動を示すことと無関係ではないであろう。すなわち、ここで扱っている様な非線形粘弾性あるいはダイラント流動を示す系では、測定のタイムスケールの他に、系にかかるひずみの大きさも、系のレオロジー特性に強く影響するという点を考慮する必要がある。というのは、Fig. 4 及び Fig. 5 に示す光照射 13 時間以上の曲線の平坦部に注目すれば、 $\omega = \dot{\gamma}$ で比較すると、 G' 、 G'' の方が σ より約 2 桁大きい ω の領域で平坦部を示している。すなわち、この試料では ω^{-1} 及び $\dot{\gamma}^{-1}$ をそれぞれ測定のタイムスケールとみなせば、動的測定の方が定常流動測定よりも、約 2 桁長いタイムスケールにおける挙動を観察しているとみなすこともできる。これと同様の傾向は、Fig. 12 に示した F630 においても観察される。上のように考えるならば、Fig. 4 に示した光照射 0 及び 2 時間における $\log G'' \sim \log \omega$ 曲線の低周波数側への延長は、ダイラント流動を示すせん断速度より低いせん断速度における流動曲線を示唆しているとみなすことも可能である。

文 献

- 1) 小野木重治, 升田利史郎, 松本孝芳, 日化誌, **89**, 464 (1968).
- 2) Onogi, S., T. Masuda, and T. Matsumoto, *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 275 (1970).
- 3) Matsumoto, T., Y. Segawa, Y. Warashina, and S. Onogi, *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 47 (1973).
- 4) Matsumoto, T., C. Hitomi, and S. Onogi, *Trans. Soc. Rheol.*, **19**, 541 (1975).

- 5) 三上陽一, 松本孝芳, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **4**, 86 (1976).
- 6) Matsumoto, T., O. Yamamoto, and S. Onogi, *J. Rheol.*, **24**, 379 (1980).
- 7) Onogi, S., and T. Matsumoto, *Polym. Eng. Reviews*, **1**, 45 (1981).
- 8) 梅屋薫, 菅野隆志, 日本レオロジー学会誌, **3**, 102 (1975).
- 9) 菅野隆志, 五十嵐秀明, 梅屋薫, 日本レオロジー学会誌, **4**, 39 (1976).
- 10) 梅屋薫, 磯田武信, 大坪泰文, 安江高秀, 日本レオロジー学会誌, **6**, 79 (1978).
- 11) Umeya, K., and T. Kanno, *J. Rheol.*, **23**, 123 (1979).
- 12) Umeya, K., and Y. Otsubo, *J. Rheol.*, **24**, 239 (1980).
- 13) Umeya, K., and T. Kanno, "Rheology", Vol. 2, Astarita et al. ed., p. 615 (1980) Plenum Press. NY.
- 14) Mie, G., *Ann. Phys.*, (4), **25**, 377 (1908).
- 15) 中垣正幸, 日化誌, **88**, 481 (1967).
- 16) Heller, W., M. Nakagaki, M.L. Wallach, *J. Chem. Phys.*, **30**, 444 (1959).
- 17) Kerker, M., "The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation", (1969) Academic Press, NY.
- 18) Pangonis, W.J., W. Heller, A. Jacobson, "Table of Light Scattering Functions for Spherical Particles", (1957) Wayne State Univ. Press, Detroit.
- 19) Pangonis, W.J., W. Heller, "Angular Scattering Functions for Spherical Particles", (1960) Wayne State Univ. Press, Detroit.
- 20) Lips, A., C. Smart, E. Willis, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2979 (1971).
- 21) Lips, A., E. Willis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **69**, 1226 (1973).
- 22) 大日本インキ化学工業, 特許公報, 昭49-46396.
- 23) Markovitz, H., *J. Appl. Phys.*, **23**, 1070 (1952).
- 24) 松本孝芳, 福本重文, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **7**, 183 (1979).
- 25) Coleman, B.D., W. Noll, *Arch. Rational Mech. Anal.*, **6**, 355 (1960).
- 26) Coleman, B.D., H. Markovitz, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1 (1964).
- 27) Osaki, K., M. Tamura, T. Kotaka, M. Kurata, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3642 (1965).
- 28) Tamura, M., M. Kurata, K. Osaki, K. Tanaka, *J. Phys. Chem.*, **70**, 516 (1966).
- 29) Osaki, K., K. Tamura, M. Kurata, M. Tamura, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2271 (1966).
- 30) Cox, W.P., E.H. Merz, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958).
- 31) Onogi, S., T. Masuda, T. Ibaragi, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **222**, 110 (1968).