論 文

Electrostatic Potential Elastic Body-Like Behavior of
Ordered Structure of PVC Particles in Non-Aqueous Solvent

by

Kiyoharu FUJINO

*Mitsubishi Monsanto Chemical Company, Yokkaichi Research and Development,
1, Toho-cho, Yokkaichi, Mie, Japan*

Monodisperse polyvinylchloride (PVC) spherical particles were prepared by emulsion polymerization. The PVC particles dispersed in the dioctylphthalate have high ζ -potential and form a regular structure of face-centered cubic closed packing. This suspension, in which the crystal-like ordered structure is formed, showed a linear dynamic visco-elastic behavior at low frequencies (0.001 Hz $\sim$ 1 Hz) under a small strain unless the magnitude of distortion of the particle exceeded the lattice distance.

The value of the dynamic rigidity evaluated by experiments at zero frequency limit agreed well with the theoretical value of the static rigidity which was calculated by using modified Hahn—Bross equation. It is suggested that the elastic nature of the crystal-like structure in PVC-suspension is due to an electrostatic potential which is similar to the ionic potential in an ionic crystal. As the speeds or the Brownian motions of the particles and ions become slower by the increase in the medium viscosity, the suspension exhibits stronger elastic properties attributable to the electrostatic potential.

非水分散系におけるPVC粒子の秩序構造形成と
静電ポテンシャル弾性体的挙動

藤 野 清 治*

(原稿受理：1981年5月30日)

1. 緒 言

非水媒体中に粒子を分散させた系の流動挙動に関しては、工業的な見地から種々の検討がなされている。特にそれらの系は、著しい非ニュートン流動を示すばかりでなく、大きさのそろった球形粒子（単分散粒子）の分散系では、“粘度ジャンプ”¹⁾と呼ばれる不連続な粘度増大現象が観測されるなど、複雑な現象を示す。著者は、単分散ポリ塩化ビニル (PVC) 粒子をフタル酸ジオクチルに分散させた系の動的粘弾性を測定したところ、粒子の体積分

率が0.3程度にもかかわらず、著しい粘弾性挙動を示すとともに、複素剛性率の実数部が虚数部より著しく大きな値を示すことを見出した。この現象は、PVC粒子の表面電荷に基づく反撓力により、非水媒体中において、PVC粒子が規則的に配列した結晶類似構造を形成していることを示唆する。

光学顕微鏡を用いて粒子の分散状態を観察したところ、面心立方最密充填構造を形成していることが確認された。水系では、単分散ポリスチレン粒子が、高イオン濃度雰囲気では無秩序に分布するが、低イオン濃度雰囲気では、粒子の斥力ポテンシャルに基づく、面心立方最密充填格子 (FCC) の秩序構造体を形成するこ

* 三菱モンサント化成(株)四日市研究所 〒510 四日市市東邦町1

とが知られている^{2)~6)}.

B.J. Alder⁷⁾ や W.G. Hoover⁸⁾ らの計算機実験によれば、この現象は斥力ポテンシャルのみを有する剛体球の分散系における粒子の packing 効果に起因する液体状態(無秩序)から、固体状態(秩序)への相転移(Alder 転移)であると解釈されている^{4)~6)}.

PVC粒子が非水媒体中で規則構造を形成するのは、ポリスチレンラテックスと同様に、媒体中に存在するカウンターイオンが少ないために、粒子の静電ポテンシャルに対する遮蔽効果が弱く、静電反働力が遠距離に作用するためと考えられる。この粒子の秩序構造体を一種のポテンシャル弾性体と考え⁹⁾、理論ずり剛性率^{9),10)}を求めた。また、実験的に粒子間距離やイオン濃度を変えて、ずり剛性率を求め、理論ずり剛性率とを比較した結果について報告する。

2. 理 論

Fig. 1 に示すように、分散粒子は面心立方格子を形成するとみなし、この系を静電ポテンシャル弾性体として扱い、静的ずり弾性率を求めた。

2・1 弾性スティフネスの定義

完全弾性体について、一般化された Hooke の法則は、弾性スティフネスを用いて、応力成分を歪成分の1次関数で表現すると次のようになる。

Fig. 1 Picture of the ordered structure of monodispers PVC particles in DOP ; $a=0.269\mu\text{m}$, $\phi=0.13$.

Fig. 2 Picture of the ordered structure of monodispers PVC particles in DOP ; $a=0.725\mu\text{m}$, $\phi=0.26$.

$$\begin{pmatrix} X_x \\ Y_y \\ Z_z \\ Y_z \\ Z_x \\ X_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで、左辺は応力成分を表し、 C_{ij} は弾性スティフネス (elastic stiffness), e_{xx} 等は歪成分を表す。 C_{ij} の対称性から $C_{ij}=C_{ji}$ の関係が成立する。更に、Fig. 1, Fig. 2 からこの構造は、面心立方格子型であると考えられるので、式(1)は次式のように C_{11} , C_{12} および C_{44} の3種の弾性スティフネスで表現できる。

$$\left. \begin{aligned} X_x &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{12}e_{zz} \\ Y_y &= C_{11}e_{yy} + C_{12}e_{zz} \\ Z_z &= C_{11}e_{zz} \\ Y_z &= C_{44}e_{yz} \\ Z_x &= C_{44}e_{zx} \\ X_y &= C_{44}e_{xy} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

2・2 粒子間静電ポテンシャルに基づく弾性スティフネス

G. Leibfried や H. Hahn¹¹⁾ らや、Helmut Bross¹²⁾ らは、静的な歪を受けた結晶のエネルギーを、原子間ポテンシャルを用いて表すことにより、 C_{11} , C_{12} および C_{44} を計算している。この方法をそのまま分散粒子の形成する結晶類似構造体に応用し、系が静的な歪を受けたときのエネルギーを、粒子間静電ポテンシャル $U(R)$ を用いて表すことにより、 C_{11} , C_{12} および C_{44} を求めた^{11), 12)}。その結果は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} C_{11} &= \frac{1}{2V_c} [\Sigma' X_1^2 \cdot X_1^2 \cdot D^2 U(R)]_{R=a_r} \\ C_{12} &= C_{44} = \frac{1}{2V_c} [\Sigma' X_1^2 \cdot X_2^2 \cdot D^2 U(R)]_{R=a_r} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ここで、 V_c は分散粒子の形成する面心立方最密充填構造の単位胞の体積を、 Σ' は中心粒子とその周囲にある12個の粒子のすべての和を意味する。 X_1, X_2 は粒子の X_1, X_2 成分の座標を表す。粒子間距離を a_r とすれば、 $V_c = \sqrt{2} a_r^3 / 2$ である。 D は $1/R \cdot (d/dR)$ を示す記号であるので、 $D^2 U(R)$ は次式

$$D^2 U(R) = \frac{1}{R^2} \frac{d^2 U(R)}{d^2 R} - \frac{1}{R^3} \frac{dU(R)}{dR}$$

で表される。Fig. 3 に示すように、粒子1個を直線直交座標の原点に置き、面心立方最密充填構造を形成するように粒子を配列すると、原点の粒子を囲う12個の粒子はすべて半径 a_r の球面上に存在する。粒子の空間座標は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} & \left(\pm \frac{\sqrt{2}}{2} a_r, \pm \frac{\sqrt{2}}{2} a_r, 0 \right) \\ & \left(\pm \frac{\sqrt{2}}{2} a_r, 0, \pm \frac{\sqrt{2}}{2} a_r \right) \\ & \left(0, \pm \frac{\sqrt{2}}{2} a_r, \pm \frac{\sqrt{2}}{2} a_r \right) \end{aligned}$$

従って、 $\Sigma' X_1^4 = 2a_r^4$, $\Sigma' X_1^2 \cdot X_2^2 = a_r^4$ となるから、式(3)より $C_{11} = 2C_{12} = 2C_{44}$ の関係が得られる。 $U(R)$ は粒子間距離 R の時に作用する粒子間ポテンシャルである。ここでは、粒子間距離が100 Å以上離れた系を問題にしているので、粒子間に作用する van der Waals ポテンシャルは無視できると考えられる。従って、ここでは粒子間に作用する静電ポテンシャルのみを用いた。

粒子間静電ポテンシャルの近似式としては、 $\kappa a \ll 1$ においては

Fig. 3 Rectangular coordinates expression of the FCC structure; One particle set at the origin and other 12 particles placed at the same distance (a_r) from center particle. The unit cell volume (V_c) of this packing structure is $\sqrt{2} a_r^3 / 2$ and coordinates of 12 particles are as shown.

Poisson-Boltzmann 方程式を, Debye-Hückel の 1 次近似で求めた次式が Oberbeek らにより提案され¹³⁾, かつ広く用いられている.

$$U(R) = \frac{\varepsilon a^2 \psi_s^2}{R} \exp[-\kappa(R-2a)]_{R=a_r} \quad (4)$$

ここで, a は粒子半径, ε は媒体の誘電率, ψ_s は粒子の表面ポテンシャル, κ は Debye-Hückel 関数である. 式(4)は, ψ_s ならびに κ が小さい系では, κa は 5 程度までは適用できることが知られている.

$\kappa a \geq 5$ における静電ポテンシャルとしては, Levine¹⁴⁾ らによって次式が導かれている.

$$U(R) = \varepsilon a \psi_s^2 \frac{R-a}{R} \ln \left[1 + \frac{a}{R-a} \exp\{-\kappa(R-2a)\} \right] \quad (5)$$

この式は, 計算機を用い積分的手法によって求められたもので, 含まれる誤差は 3% 以下とみなされる. 式(3)における $U(R)$ として, $\kappa a \leq 5$ の場合は式(4)を, $\kappa a > 5$ の場合は式(5)を用いた. したがって, 弾性スティフネスは次のようになる.

$\kappa a \leq 5$ の場合

$$C_{11} = 2C_{12} = 2C_{44} = \sqrt{2} \varepsilon a^2 \psi_s^2 a_r \left[D^2 \left\{ \frac{\exp\{-\kappa(R-2a)\}}{R} \right\} \right]_{R=a_r} \quad (6)$$

$\kappa a > 5$ の場合

$$C_{11} = 2C_{12} = 2C_{44} = \sqrt{2} \varepsilon a \psi_s^2 a_r \left[D^2 \left\{ \frac{R-a}{R} \ln \left(1 + \frac{a}{R-a} \exp\{-\kappa(R-2a)\} \right) \right\} \right]_{R=a_r} \quad (7)$$

2・3 静的ずり剛性率の弾性スティフネスによる表現

Fig. 4 は, 分散系全体の構造 FCC 構造を形成した微結晶が多

Fig. 4 Picture of the polycrystal-like structure of PVC particles in DOP; $a = 0.269 \mu\text{m}$, $\phi = 0.13$.

Fig. 5 Sketch of polycrystal structure formed by the composed crystallites of the FCC close packing structure.

数集合した, いわゆる多結晶*であることを示す. 多結晶の模式図を Fig. 5 に示す.

多結晶中で応力が一様にかかるとすると, 立方晶系の多結晶体のずり剛性率 G は, 微結晶体の弾性コンプライアンス (S_{ij}) を用いて, 次のように表せる¹⁵⁾.

$$G^{-1} = \frac{1}{5} (4S_{11} - 4S_{21} + 3S_{44}) \quad (8)$$

ここで, S_{ij} を C_{ij} で表すと, $S_{11} = (C_{11} + C_{12}) / (C_{11} - C_{12}) \cdot (C_{11} + 2C_{12})$, $S_{12} = -C_{12} / (C_{11} - C_{12}) \cdot (C_{11} + 2C_{12})$, $S_{44} = C_{44}^{-1}$ となる. したがって, $G = 5C_{11}/14$ となるので, 理論ずり弾性率は κa の値により, 次式で計算される.

$\kappa a \leq 5$ の場合

$$G = \frac{5\sqrt{2}}{14} \varepsilon a^2 \psi_s^2 \left(\frac{3}{a_r^4} + \frac{3\kappa}{a_r^3} + \frac{\kappa^2}{a_r^2} \right) \exp\{-\kappa(a_r - 2a)\} \quad (9)$$

$\kappa a > 5$ の場合

$$G = \frac{5\sqrt{2}}{14} \varepsilon a \psi_s^2 \left[D^2 \left\{ \left(\frac{R-a}{R} \right) \ln \left(1 + \left(\frac{a}{R-a} \right) \exp\{-\kappa(R-2a)\} \right) \right\} \right]_{R=a_r} \quad (10)$$

* polycrystals

Fig. 6 Comparison of G - ϕ relationship calculated by eq. (9) with eq. (10); The particle diameter is $1.45\mu\text{m}$ and its surface potential is 120mV .

Fig. 6 は、 $a=0.725\mu\text{m}$ 、 $\psi_s=120\text{mV}$ として、 a_r を粒子の体積分率 ϕ を用いて、 $a_r=1.809 a/\phi^{1/3}$ から求め、 a をパラメーターにして式(9)および式(10)の G と ϕ の関係を示したものである。 $1 < \kappa a \leq 5$ の間では、式(9)の方が式(10)より大きな G を与え、 $\kappa a > 5$ では式(9)と式(10)が同じ値を示す κa の範囲があるが、その後式(10)が式(9)よりも大きな G の値を与えるようになる。

3. 実験

3.1 試料

分散媒として、フタル酸ジオクチル (DOP, 三菱モンサント化成株式会社) を用いた。ただし、含有揮発分を室温下 10^{-3}mmHg の減圧下で除去した。用いた DOP 中の水分含有量は約 400ppm であり、 23°C における粘度および比誘電率は、それぞれ 60cp および 5.1 であった。

分散質としては、ポリ塩化ビニルの球形粒子 (PVC 粒子) を用いた。この粒子は、ラウリル硫酸ナトリウム (SLS) ならびに、過硫酸カリ塩の存在下で、 60°C で塩化ビニルモノマーの乳化重合によって生成したラテックスから、水分を凍結乾燥法にて昇華させて得た比較的単分散に近い粒子である。

粒子径分布は、重合ラテックスを回転ドラム中に注入し、遠心一斉沈降させ、沈降速度から粒子径を求め、光の透過度から粒子数を求めることにより得た。また、透過型電子顕微鏡により粒子径分布の中央値を求め、この値を粒子径とした。

粒子の表面電位は、DOP 中に乾燥 PVC 粒子を約 0.01% に分散させて、PEM, KEM, SYSTEM 3000 (セントラル科学貿易株式会社) を用いて測定した。さらに、顕微鏡式電気泳動装置 (協和科学製 ZP-II 型) を用いて、電気泳動を測定した。この場合は、DOP/ケロシンの $1/1$ 混合溶媒を用いた。分散媒の粘度 η および

Table I Characterization of PVC particles.

sample	particle radius (μm)	$\frac{R_w}{R_n}$	ζ -potential (mV)
No. 1	0.725	1.01	120
No. 2	0.269	1.007	120
No. 3	0.225	1.05	120

R_w : weight average particle size
 R_n : number average particle size

電気泳動装置によって得られた易動度 U より、 ζ -電位は $\zeta=6\pi\eta U/\epsilon$ を用いて計算した。この媒体中のイオン濃度は極めて低いので、($\kappa < 10^4$) 粒子の表面電位 ψ_s と ζ -電位とは、ほぼ等しいと考え、 ζ -電位を ψ_s とした。サンプルの性質は、Table I に示す。

3.2 静的ずり弾性率の測定

二重円筒型装置を用い、低周波数領域の複素剛性率を測定して、その実数部 (G') の値を G とした。

複素剛性率の測定では、内径 11mm の外筒に正弦振動を与え、外径 8mm の内筒で応力を検出した。得られた楕円リサージュ図形から、楕円解析法を用いて G' を計算した。外筒の振り角は、 2.665° , 3.572° , 4.499° である。この歪範囲では、分散粒子充填構造が FCC であるので、二重円筒のすきまにある粒子の段数を、粒子間距離より求め、外筒の変位量をこの段数で除して粒子 1 個あたりの歪の大きさを求めると、ほぼ粒子径と同等以下の歪であった。振動周波数は 0.001Hz から 1Hz の範囲、測定温度は 23°C である。

3.3 媒体中のイオン濃度の測定

DOP 中に溶解している i 種のイオン個数 n_i は、その溶液の比電導度 (specific conductivity) $k_s(i)$ を測定し、次式より求めた。

$$n_i = \frac{k_s(i) \cdot F}{e \cdot A_{0i}(\text{DOP})} \quad (11)$$

ここで、 e は電気素量、 F はファラデー定数、 $A_{0i}(\text{DOP})$ は DOP 中における i 種のイオンの極限当量伝導度をあらわす。 $A_i(\text{DOP})$ は水中において、 i 種イオンの極限当量伝導度 $A_{0i}(\text{aq})$ を測定し、Walden の関係式 $A_{0i}(\text{DOP})\eta_{\text{DOP}} = A_{0i}(\text{aq})\eta(\text{aq})$ により計算した。水中における $A_{0i}(\text{aq})$ は、METROHM CH-9100 HERISAN EA608 白金ブラック処理電極を用いて、イオン濃度を変えて測定した当量電導度のイオン濃度が零の外挿値より求めた。 $k_s(i)$ は白金電極を用いて、数種類の直流電圧を与えた時の電流値を、増幅型の高感度電流計 (横河電機製 Electronic Galv anometer Type 2709) を用いて測定し、その勾配よりオームの法則で抵抗 R を求め、 $K_s(i) = K \cdot (1/R)$ で計算した。 K はセル定数である。ここで用いたセルは $K=0.0718\text{cm}^{-1}$ であった。

DOP 中における水分量は、カールフィッシャー滴定液による滴定法で求めた。ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム (DBC) や SLS の DOP 溶液の $k_s(i)$ の測定において、少量の水を添加しても、 $k_s(i)$ にはあまり大きな変化は見られなかった。

4. 実験結果

4.1 単分散 PVC 粒子の DOP 中での粒子分散状態の観察

倒立反射形の光学顕微鏡を用いて、DOP 中における PVC 粒子

の分散状態の観察を行った。DOPならびに粒子の屈折率は、1.485および1.55と近接しているため、光量を多くしないと観察できない。光量を増加させると、カバーガラスから内側へ向って、約200 μm 以上の内部状態の観察が容易にできる。特に、粒子の裏側にある粒子の分散状態や形状が明確にできるので、分散系における粒子の分散状態や、流動状態の観察を詳細に行えることは興味あることである。

Fig. 1, Fig. 2 及び Fig. 4 は、DOP 媒体中に単分散PVC粒子を分散させた系の顕微鏡写真である。粒子は面心立方最密充填構造の微結晶体を形成し、さらにそれらが多数集合して、Fig. 5 に示すような多結晶を構成していると考えられる。粒子の中心間距離は、Fig. 1 では0.97 μm であり、Fig. 2 では1.93 μm である。一方、FCC構造の粒子間距離を粒子濃度より計算すると、それぞれ0.964 μm , 2.04 μm となる。この構造は、粒子表面間距離が2~3 μm 程度になると不完全なものとなるが、粒子はほぼ等間隔に配置して、ゆっくりしたブラウン運動をしながら位置を変え、そして粒子表面間距離が1 μm 程度に近づくとき粒子は、相互反発力を受けて、お互いに遠ざかるのが観測された。

4・2 静的ずり剛性率の実験値と理論値の比較

4・2・1 粒子径および粒子濃度と静的ずり剛性率の関係

粒子分散系の低周波数領域の粘弾性挙動は、多くの場合、非線形粘弾性挙動を示すため、楕円リサージュ図形を示さない。しかしながら、ここで用いた分散系では、楕円リサージュ図形を与え、測定範囲では線型性が成立した。Fig. 7, Fig. 8 には貯蔵剛性率 G' ならびに損失剛性率 G'' の周波数 f 依存性曲線を示す。二重

Fig. 7 Frequency dependence of real part of complex rigidity G' , of the No. 2 sample; The amplitudes of sine wave vibration of outer cup were set to be 2.665° and 4.499°. The volume fraction (ϕ) are shown in the figure.

Fig. 8 Frequency dependence of imaginal part of complex rigidity G'' , of No. 2 sample; The amplitudes of sine wave vibration of outer cup were set to be 2.665° and 4.499°. The volume fraction (ϕ) are shown in the figure.

円筒形レオメータにおける外筒の振り角を、2.665°及び4.499°として、試料へかかる正弦歪の大きさを変えて測定をした。測定に際し、円筒の捩れ角は0.15°以下である。図から明らかなように、歪を変えても G' , G'' の値はほとんど変わらないことより、この測定領域では線型性の成立することがわかった。他の試料についても同様に線型性が成立した。なお、粒子濃度が下がり構造形成力が小さくなるにつれて、 G' の f 依存性が大きくなるとともに、非線形粘弾性挙動を示す傾向が観測された。

低周波数領域において、 f の低下にともない G' が低下する傾向は、粒子濃度を高くするか、分散系を低温にすることにより（媒体の粘度が著しく上昇することも影響して）減少する（Fig. 9）。静的ずり剛性率 G' の実験値として、 $f \rightarrow 0$ における G' の極限値を代用したが、 G' が f の低下により変化する場合は、Fig. 9 の傾向を考慮して、 f の 0.1Hz から 0.3Hz における G' の値を用いた。

Fig. 10, Fig. 11 及び Fig. 12 は G と粒子の体積分率 ϕ の関係について測定結果と計算値とを比較したものである。縦線の太い実線が G の測定値を示し、実線および破線で示した曲線は、それぞれ $\kappa a \leq 5$ の場合式(9)を、 $\kappa a > 5$ の場合式(10)を用いて計算した剛性率 G と ϕ の関係を示す。この際、計算値と測定値が合うように、 κa をパラメーターとして調節した。このパラメーターより、媒体中のイオン濃度に関する κ が求まる。一方、 κ の値は媒体中のイオンの個数からも計算できる。すなわち、それぞれのサンプルを $\phi = 0.265$ で DOP 中に分散させた後、遠心分離して粒子を除き、媒体の比電導度を測定した。この電導性は、乳化剤が DOP 中に溶解したために生じたと考え、全イオンが乳化剤イオンに基

Fig. 9 Effect of temperature on G' - f relationship; $a=0.225\mu\text{m}$, $\phi=0.26$.

Fig. 10 Comparison of experimental G and ϕ relationship with the theoretical one; The experimental G was obtained at the zero frequency limit. The particle diameter is $1.45\mu\text{m}$ and its surface potential is 120mV .

づくものと仮定して κ を計算した。この値を κ^* で表す。その結果、いずれの系についても $(8\pm 2)\times 10^4\text{ cm}^{-1}$ 程度の値が得られた。このように求めた κ^* と先に述べた G の理論値と実験値の比較から求めた κ を、Table IIに示したが、媒体中のイオンの種類を限定したにもかかわらず、ほぼ両者は同程度の値を示した。それゆえ、粒子径ならびに粒子間距離を変えて実験的に得られた G は、理論値と比較的良好であらう。また G の実測値と理論値の比較よ

Fig. 11 Comparison of experimental G and ϕ relationship with the theoretical one; $a=0.269\mu\text{m}$, ζ -potential= 120mV .

Fig. 12 Comparison the experimental G and ϕ relationship with the theoretical one; $a=0.225\mu\text{m}$, ζ -potential= 120mV .

り、媒体中のイオン濃度の推定が可能である。

4・2・2 静的ずり弾性率に及ぼすイオン濃度の影響

Table II Debye-Hückel functions; κ was calculated from the κa value obtained by comparing experimental G values with the theoretical ones. κ^* was calculated from the ionic concentration of solvent determined by the specific conductance.

a (μm)	κa (—)	κ (cm^{-1})	$\kappa^* \times 10^4$ (cm^{-1})
0.72	7.0	97,000	8 ± 2
0.269	1.5	74,000	8 ± 2
0.225	2.00	100,000	8 ± 2

ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム (DBC) のDOP溶液の電圧と電流の間には、直線関係が成立し、その勾配から比電導度が求まる。この比電導度を用い式(11)から媒体中のイオン個数 n_{DBC} を求め、 n_{DBC} より κ を計算することができる。

種々の濃度のDBC溶液中に、Na 2 サンプルを $\phi=0.325$ の濃度で分散させて、23°Cで G を測定した。また、 G の理論値を式(9)、式(10)よりそれぞれ計算して、Table III に示した。Fig. 13 は、Table III に示した G の測定値と計算値(曲線1)との比較を示す。 $\kappa a \leq 5$ の部分は(曲線1の破線部)、式(9)から計算し、 $\kappa a > 5$ の部分(曲線1の実線部)は、式(10)から計算した。曲線1は、定性的には実測値と合っているが、計算値の方がイオン濃度が低く見積られていることが示されている。それゆえ、媒体中のイオン

Fig. 13 Comparison of the experimental G value with calculated one at various ionic concentrations; The curve 1 shows the G value calculated from the observed ionic concentration of DBC. The curve 2 shows the G value calculated based on the total ionic concentration of DBC and all other ions dissolved from particle surface.

濃度をDBCのみのイオンに、粒子表面の乳化剤等の溶解により増加するイオン個数(DBC=0の時の $\kappa=80,000$)を加算して κ を求

Table III Influence of ion concentration on rigidity; Particle radius was $0.269\mu\text{m}$ and its volume fraction was 0.325. Surface potential of the particles were 120mV. Ionic concentrations were varied by addition of the DBC chemicals.

c (mmol/l)	ϵ	water conc. (ppm)	$k_s \times 10^{11}$ (mho/cm ²)	$n_{\text{DBC}} \times 10^{-12}$ (numbers/cm ³)	κ (cm ⁻¹)	κa (—)	eq. (9) (dyne/cm ²)	G eq. (10) (dyne/cm ²)	experimental (dyne/cm ²)
0.028	5.1	450	1.17	4.33	22,000	0.593	31	15	45—55
0.070	5.1	440	3.36	13.6	39,100	1.05	43	24	57—59
0.140	5.2	450	6.75	25.0	53,200	1.43	50	32	55—60
0.280	5.2	630	20.8	77.0	93,100	2.50	60	47	48—60
1.40	5.2	650	59.6	221.	158,000	4.25	48	45	7—11
2.80	5.2	660	154.	569.	253,000	6.81	23	22	2—6
28.0	5.3	810	1,500.	5,550.	790,000	21.3	0.02	0.02	0—0

Table IV κ_{cor} and Rigidity G .
 $a=0.269\mu\text{m}$, $\phi=0.325$, $\phi_s=120\text{mV}$

c (mmol/l)	κ_{cor} (cm ⁻¹)	$\kappa_{\text{cor}} a$ (—)	eq. (9) (dyne/cm ²)	G eq. (10) (dyne/cm ²)	experimental (dyne/cm ²)
0.000	80,000	2.15	60	44	23—26
0.028	102,000	2.74	61	49	45—55
0.070	119,000	3.20	59	50	57—59
0.140	133,000	3.58	56	50	55—60
0.280	173,000	4.65	45	43	48—60
1.40	238,000	6.40	27	26	7—11
2.80	333,000	8.96	10	10	2—6
28.0	880,000	23.7	0.006	0.006	0—0

め、この値を κ_{cor} で表す。 κ_{cor} を用いて計算した G の値を、Table IV に示した。 Fig. 13 の曲線 2 は、 $\kappa_{\text{cor}}a \leq 5$ では式(9)で計算し、 $\kappa_{\text{cor}}a > 5$ は式(10)で計算した G と DBC 濃度の関係である。曲線 2 は、曲線 1 より実測された G の値にあうのがわかる。

したがって、DBC の溶解に伴うイオンのみでなく、粒子表面の乳化剤等が DOP 中に溶解して発生したイオンの和が、 G に影響を及ぼすことが示された。また、このようにして計算した G の値は、実験値とよくあうことが示された。

5. 考 察

5・1 非水分散系における粒子の構造形成

水系では、イオン交換樹脂の添加により、ポリスチレンラテックス中のイオン濃度を下げると、分散粒子が結晶類似構造を形成することが知られている。この構造形成力は、粒子表面電荷と媒体中のカウンターイオンにより形成される。遮蔽クーロンポテンシャル (shielded coulombic potential) によると考えられている。

非水系においては、媒体の誘電率が小さいので、イオン交換樹脂を用いなくとも媒体中のイオン濃度は充分低いため、粒子の表面電荷に基づく静電的な相互作用を強く受ける。粒子間の静電相互作用は、カウンターイオン強度 (κ) による静電遮蔽力と $U(R) \propto e^{-\kappa R}$ の関係にある。ここで、 κ はイオン濃度 n と $1/\kappa \propto (\epsilon/n)^{1/2}$ の関係にある。媒体の誘電率 (ϵ) は水に比べて約 1/13 であるが、媒体中のイオン数 (n) が、それ以上に小さな値になるため、相対的に水系における低塩濃度下のポリスチレンラテックスと同様に、粒子間の静電反撥力が強く作用して、PVC 粒子が構造を形成したと考えられる。この $1/\kappa$ の値は、可動なカウンターイオンの広がりからなる粒子の拡散二重層 (diffuse double layer) の厚みとも考えられている。電気二重層で遮蔽された粒子の表面電荷に基づく静電ポテンシャル間の相互作用を考えているので、電気二重層相互の重なりが静電反撥力を生ずるとしても、力の相対的な大きさは変わらない。

分散粒子は、拡散二重層の重なりが最小になるように、ブラウン運動により移動し、粒子全体が相互距離を最大になるように配列すると、一定の粒子濃度では最密充填構造を形成せざるを得ない。

粒子間距離 (a_r) と粒子濃度 (ϕ) の関係は、粒子径 a を用いて $a_r = 1.809 a/\phi^{1/3}$ で近似できる。一方、電気二重層の厚さを $1/\kappa$ とすると、 $a_r < 2(a + 1/\kappa)$ の条件では電気二重層の重なりによる粒子間反撥力が重要になると考えられる。したがって、次式を満足する κa と ϕ を持つ分散系においては、粒子に電荷があれば最密充填構造を形成する力が作用すると考えられる。

$$\left(1 + \frac{1}{\kappa a}\right)\phi^{1/3} > 0.904$$

この式から、 κ ならびに a が小さいものほど、低粒子濃度において構造形成が起こることがわかる。 Fig. 10 から Fig. 12 において、 G の理論値と測定値により得られた κa の値が大きくなったものは、相対的に粒子濃度が高いにもかかわらず G の値が小さく、 κa の値が小さな場合には、これとは反対の傾向を示している。このことより、上式の妥当性がわかる。

5・2 理論ずり剛性率と測定値

静的ずり剛性率を実験的に $f \rightarrow 0$ における G' の極限値で求める

Table V Relationship between temperature, viscosity of solvent and diffusion coefficient.
 $kT/6\pi\eta a$: Einstein's equation for diffusion

Temp. (°K)	Vis. (cp)	$\frac{kT}{6\pi\eta a} \times 10^{10}$ (cm ² ·cm ⁻¹)
298	60	1.61
283	167	0.551
273	394	0.225
263	531	0.161
253	3,440	0.0239
243	11,980	0.00660

$$a = 0.225 \mu\text{m}$$

にあたり、 G' の値が f を小さくすると減少する傾向が低粒子濃度のときに観測されたが、 Fig. 9 に示すように測定温度を低下させて媒体の粘度を上げるにともない、 G' の f 依存性が減少するのがわかった。これは測定周波数が低い場合は、粒子に作用する歪速度が小さいので、分散粒子のブラウン運動によるゆらぎの効果が大きくなるためと思われる。 Table V に、 Fig. 9 の測定時のアインシュタインの拡散式 ($D = kT/6\pi\eta a$) で求めた拡散定数と測定温度の関係を示したが、ゆらぎによる緩和現象を説明している。 G' の f 依存性が粒子濃度を低くするにともない大きくなる傾向は、媒体中のイオン濃度を高くするにつれても同様に観測される (Fig. 14)。これは粒子の構造形成力が低下することにより、粒子のゆらぎが増大するため、ゆらぎによる緩和が大きくなると考えられる。また、ゆらぎによる緩和が大きくなると、分散系の線形粘弾性挙動が失われる傾向がある。

粒子径ならびに粒子濃度を変えて実験的に得られた静的ずり剛性率と理論との比較により、媒体中に存在するイオン濃度が計算され、この値は媒体中のイオン量とほぼ同程度になった。また、媒体中にイオンを添加した場合も、媒体中に存在する総イオン量を用いて計算した静的ずり剛性率の理論値が、実測値と比較的よくあう。静電ポテンシャルの 2 階微分値である G の理論値が、実測値と良く合うこれらの結果から、媒体中のイオンの存在による粒子表面の静電ポテンシャルのシールド効果が、Debye-Hückel 的

Fig. 14 Effect of addition of DBC on G' - f relationship; $a = 0.269 \mu\text{m}$, $\phi_s = 120\text{mV}$, Temp. = 23°C .

であること、ならびに構造形成下にある2粒子間のポテンシャル勾配が、稀薄系における2粒子間ポテンシャル勾配とほぼ同じであることが推定される。

6. 結 論

乳化重合により合成した単分散PVC球形粒子は、DOPに分散させると、結晶類似な面心立方格子を作って秩序構造をとる。この規則的な粒子の配列は、粒子の表面電荷と媒体中のイオンに基づく静電ポテンシャルの相互作用により形成されることが考えられる。

分散粒子の形成した秩序構造体は、粒子表面ポテンシャルが媒体中のカウンターイオンにより遮蔽された静電ポテンシャル相互作用によって形成されると仮定して計算した静的理論より剛性率と、実験から求めた実測値とが良く一致することより、金属結晶と同じようなポテンシャル弾性体であると考えられる。

分散系におけるこのようなポテンシャル弾性体は、媒体の粘度が高くて、粒子のブラウン運動が抑制されるにともない強調されて現われる。

〔謝辞〕 粒子の分散状態観察を御指導してくださった筑波大学第3学群の蓮精教授ならびに嘉村茂邦氏に、心から感謝いたします。

また、三菱モンスント四日市研究所の前田光秋所員ならびに社外発表を許可してくださった、三菱モンスント化成株式会社の方々に感謝いたします。

(1979年10月24日、第27回レオロジー討論会にて講演)

文 献

- 1) Hoffman, R.L., *J. Colloid and Interface Sci.*, **46**, 491 (1974).
- 2) Luck, W., I.M. Klier, and H. Wesslau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **67**, 55~84 (1963).
- 3) Hiltner, P.A., and I.M. Krieger, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2386 (1969).
- 4) Kose, A., M. Ozaki, K. Takano, Y. Kobayashi, and S. Hachisu, *J. Colloid and Interface Sci.*, **44**, 330 (1973).
- 5) Takano, K., and S. Hachisu, *J. Colloid and Interface Sci.*, **66**, 124 (1978).
- 6) Hachisu, S., and S. Yoshimura, *Nature*, **283**, 188 (1980).
- 7) Alder, B.J., and T.E. Wainwright, *Phys. Rev.*, **127**, 359 (1968).
- 8) Hoover, W.G., and F.H. Ree, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3609 (1968).
- 9) 比企能夫, “弾性・非弾性”, p. 100 (1972) 共立出版.
- 10) Ohtsuki, T., S. Mitaku, and K. Okano, *Japan. J. Appl. Phys.*, **17**, 627 (1978).
- 11) Leibfried, G., and H. Hahn, *Z. Phys.*, **150**, 497 (1957).
- 12) Bross, H., *Z. Phys.*, **175**, 347 (1963).
- 13) Verway, E.J., and J.Th.G. Overbeek, “*Theory of Stability of Lyophobic Colloid*”, (1948) Elsevier Amsterdam.
- 14) McCartney, L.N., and S. Levine, *Colloid and Interface Sci.*, **30**, 345 (1969).
- 15) Reuss, A., *Z. Angew. Math. Mech.*, **9**, 55 (1929).