総説

色材, 68 [1], 31-40 (1995)

サスペンションの物理化学的性質 (VII)

酸化チタンサスペンションの物理化学的性質に およぼすポリビニルピロリドンの影響

佐藤達雄*

緒言

筆者らは先に酸化チタンサスペンションの物理化学的性質(分散安定性, レオロジー性)におよぼすカチオン性界面活性剤(Polyoxyethylene diethylenetriamine)の影響について研究し, その結果を研究論文として2報に報告^{1,2)}, その概要を一つにまとめて本誌に解説³⁾として紹介した。カチオン性界面活性剤の分散安定性への影響はDLVO理論とdepletion flocculation理論によってよく説明することができ, depletion凝集したサスペンションは凝集していないサスペンションにくらべて非常に弾性的であることを報告¹⁻³⁾した。

本誌では水系, および非水系(メタノール)酸化チタンサスペンションの物理化学的性質におよぼすポリビニルピロリドン(polyvinylpyrrolidone-PVP)の影響についての筆者らの最近の研究結果⁴⁾を紹介することにする。

PVPの固/液界面への吸着については過去多くの研究結果が報告されている⁵⁻¹⁴⁾。これはPVPが水溶性であると同時に多くの有機溶剤による溶解するという特性をもっているため吸着におよぼすポリマーの親媒性の影響を広い範囲にわたって研究することができるからである。しかしPVP吸着のサスペンションの物理化学的性質におよぼす影響については, ほとんど研究されていないのが現状のようである^{10,14)}。

筆者らは先に報告した酸化チタンサスペンションの物理化学的性質に関する研究^{1,2)}のシリーズの一環として, PVP吸着のサスペンションの物理化学的性質(分散安定性, レオロジー性)におよぼす影響について研究し, 興味ある結果が得られたのでその概要をここに紹介することにする。詳しい実験条件などについてはオリジナル研究論文³⁾を参考にされたい。使用した酸化チタンは石原産業(株)製ルチル形酸化チタンR-680で表面積は $8.0\text{ m}^2/\text{g}$ (BET法), 平均粒径は $0.21\text{ }\mu\text{m}$ である。

1. ポリビニルピロリドン (PVP) の吸着

1.1 溶媒効果

溶媒として水とメタノールの2種の異なる溶媒を用いたので初めにPVP吸着への溶媒効果について論じる。

PVPの水溶液およびメタノール溶液からの酸化チタンへの吸着等温曲線を図-1に示す。水溶液からのPVPの吸着量は非常に小さく無視できる程度であるが, 一方メタノール溶液からのPVPの吸着は顕著であり, その吸着形態はLangmuir型吸着である。Ma⁸⁻¹⁰⁾はPVPの酸化チタンと酸化鉄への吸着について研究, 水溶液か

〔氏名〕 さとう たつお
〔現職〕 日本モンサント(株)生物科学研究 所 所長
モンサントフェロー
理博
〔趣味〕 ゴルフ, 囲碁
〔経歴〕 昭和35年横浜国立大学工学
部卒, 41年ルイジアナ州立大学
修士課程修了, 45年理博。54-
55 ジョンキャロル大学(クリーブランド
市) 大学院コロイド界面化学客員講師。
日本油脂, ソニー, ロームアンドハース
ジャパン社等にて塗料の研究開発に従
事, 58年より現職

平成6.6.13受理

Physical-Chemical Properties of Suspension (VII)
Effect of Polyvinylpyrrolidone on Physical-Chemical
Properties of TiO_2 Suspension

Tatsuo SATO

*日本モンサント(株)生物科学研究所

茨城県稲敷郡河内村生板西渡7712-1 (〒300-13)

Fig. 1 Adsorption isotherms of PVP of various molecular weights from aqueous and methanol solutions at 25°C.

●: A15/ methanol, ▲: A30/ methanol,
■: A60/ methanol, ◆: A90/ methanol,
○: A15/ water, △: A30/ water

ら酸化チタンへの吸着はゼロに近いと報告^{9,10)}しているが、Ma から私信¹¹⁾によれば時には負の吸着が測定されることすらあるという。彼の結果は我々の結果とよく一致している。それではなぜ PVP はメタノール溶液からはよく吸着し、水溶液からは吸着しないのであろうかということを考えてみよう。

ポリマーを含むサスペンションにおいてはポリマーの吸着は下に示すような 3 者 (ポリマー, 溶媒, 固体) 間の相互作用によって影響を受ける。

これら 2 者間の一つの相互作用をみる目的のために、これら 3 者の中の一つを変えると上図からあきらかなように 2 つの相互作用が変化してしまうことに注意せねばならない。たとえば、ポリマーの親媒性 (ポリマー/溶媒間相互作用) をみようとして溶媒を変えると、固体/溶媒間相互作用も同時に変化する。したがって 2 者間の相互作用のみをみたい場合には、他の相互作用の影響がないことを確認しておく必要がある。

1.1.1 ポリマー/溶媒間相互作用の影響

ポリマーの吸着量は一般に溶媒がポリマーに対して良

溶媒になる程減少する。ポリマー分子は溶媒中では球状のコイルになって溶解している。溶媒が良溶媒になるほど (親媒性が高くなるほど) ポリマー分子は大きく広がった状態で溶解するようになりコイル半径 (radius of gyration) は大きくなる。ポリマー分子のコイル半径はポリマー溶液の極限粘度 ($[\eta]$) を測定することによって求めることができる。Flory の等価球モデルによれば、極限粘度とコイル半径 ($\langle r^2 \rangle^{1/2}$) とは (1) 式に示す関係式で表わされる²⁶⁾。

$$[\eta] = K M_w^\alpha = \Phi 6^{3/2} \langle r^2 \rangle^{3/2} / M_w \quad (1)$$

ここで K と α は定数であり、 K (dl/g) は 1×10^{-4} から 5×10^{-4} の範囲にあり、 α は 0.5 (θ 溶媒) と 1.0 の範囲になる。 Φ は普遍定数で Auer と Gardner によれば 2.1×10^{21} である²⁶⁾。 M_w はポリマーの分子量である。

ポリマーコイルの断面積は (1) 式から

$$\pi \langle r^2 \rangle > K' [\eta]^{2/3} \quad (2)$$

ただし、 $K' = \pi (M_w / \Phi)^{2/3} = \text{定数}$

極限粘度はポリマーの親媒性が大きくなるにしたがって大きくなるので、ポリマー分子のコイル断面積は親媒性が大きくなるにしたがって大きくなる。コイル断面積が大きくなるとポリマーが固体表面に吸着する時広い固体表面 (吸着占有面積) を覆うことになるので、分散粒子表面の単位表面積当りの吸着分子数は減少し吸着量は減少する。

ウベローデ粘度計を用いて測定した PVP 溶液の極限粘度を (1) 式に挿入し下式を得た。

$$[\eta] = 4.4 \times 10^{-4} M_w^{0.6} \text{ in water} \quad (3)$$

$$[\eta] = 4.7 \times 10^{-4} M_w^{0.6} \text{ in methanol} \quad (4)$$

極限粘度を (2) 式に挿入して求めた両溶媒中の PVP 分子のコイル半径は表-1 に示した。このコイル半径の値は Gargello と Cid⁵⁾ によって求められた水溶液中での PVP のコイル半径の値とよく一致している。PVP 分子のメタノール溶液中でのコイル半径は、表-1 に示すように水溶液中でのコイル半径とほぼ同じである。コイル半径が同じであるということは PVP の両溶媒中での溶解状態、親媒性がほぼ同じであることを意味する。したがって PVP の両溶媒中からの吸着性の著しい相違は PVP の親媒性の相違によるものではないことがあきらかである。溶媒を変えた場合、もう一つの変化する相互作用は溶媒/固体表面間の相互作用である。溶媒/固体表面間の親和性は一般にヌレで表現され、ヌレは接触角や湿潤熱の測定によって定量的に評価すること

Table 1 Characteristics of PVP molecules in solutions and thickness of adsorbed layer at 25°C

Solvent	PVP	$M_w \times 10^{-3}$	$[\eta]$ (dl g ⁻¹)	$\langle r^2 \rangle^{1/2}$ (Å)	δ (Å)
Water	A 15	8	0.096	136	—
	A 30	58	0.317	390	—
	A 60	400	1.012	1100	—
Methanol	A 15	8	0.103	138	40
	A 30	58	0.338	400	80
	A 60	400	1.081	1200	370

ができる。

次に、溶媒／固体表面間の相互作用のポリマーの吸着におよぼす影響について論じる。

1.1.2 溶媒／固体表面間の相互作用

ポリマーの吸着はポリマー自体と他の組成（溶媒あるいは固体表面）との相互作用の変化によって影響を受けるばかりでなくポリマーを除く、他の組成間の相互作用、すなわち溶媒／固定表面間の相互作用の変化によっても著しい影響を受ける。溶媒分子が固体表面に対して非常に親和性が大きく、ポリマー分子よりも吸着性が高ければ溶媒分子は選択的に固体表面の吸着座席に吸着し、表面全体を溶媒分子の層（溶媒和層）で覆ってしまう。このような状態ではポリマーは固体表面に接触することがむずかしく吸着し難くなる。すなわちポリマーが固体表面へ吸着するためには溶媒との競争吸着にうち勝つことが必要である。Howard と McCowell²⁸⁻³⁰⁾ は溶媒／固体表面間の親和性（吸着性）のポリマー吸着への影響をユニークな手法を用いて研究した。彼等は溶媒がガス状で固体表面に吸着する場合の吸着量を測定し、その吸着量が大きな溶媒ほど同溶媒に溶解したポリマーの同じ固体表面への吸着量が減少することを確認した。溶媒の吸着能がきわめて高い場合には、固体表面は厚い溶媒和層で覆われポリマー分子は固体表面から排除されるので、溶液中のみかけのポリマー濃度が増大することがある。この現象をポリマーの負吸着という。溶媒分子を吸着質と考えればポリマーの負吸着は溶媒の正吸着に他ならない。ポリマーの負吸着と分散安定性との関係については前に何回か論じたことがあるのでそれらの論文²³⁻²⁵⁾あるいは解説^{16, 19, 20)}を参照されたい。

さて、上記の知見を基に筆者らの溶媒効果の実験結果を解析してみる。前項で論じたように PVP の水に対する親媒性はメタノールと同程度であるので、この分散系では溶媒／固体間の相互作用が支配的に働いていると

Fig. 2 Conformation of polymer molecules adsorbed at solid/liquid interface.

考えられる。水溶液中で PVP が酸化チタンに吸着し難いのは水分子が表面に強く吸着し水和層を形成するからであり、メタノール中からよく吸着するのはメタノールの酸化チタンへの親和性が小さいためであると推測した。

1.2 分子量効果

PVP の水溶液からの酸化チタンへの吸着量は分子量に関係なく無視できるほど小さいことが分かったので、吸着におよぼす分子量効果についてはメタノール系サスペンションでの吸着についてのみ論じることにする。

ポリマーの吸着量は一般にポリマーの分子量の増大とともに増加し、多くの場合(5)式のような経験式にしたがう。

$$As = K' M_w^a \quad (5)$$

ここで As はポリマーの飽和吸着量、 K' と a は定数。

Perkel と Ullmann³¹⁾ によれば $a=0$ の場合、すなわち $As = K'$ の場合で、吸着量が分子量に依存しない場合であるが、ポリマー分子は吸着面に対して平らに吸着 (flat adsorption) しているという。PVP のメタノール溶液からの吸着も図-1 の吸着等温曲線に示すように分子量に依存しない。したがって Perbel らの考えにしたがえば PVP 分子は酸化チタン表面に flat adsorption しているはずである。このように推測した PVP 分子の吸着形態は実は研究者の報告とよく一致する。Cohen-Shuart ら^{6, 7)} は EPR, NMR など高度な分析機器を使って PVP 分子の吸着形態を研究し、低濃度領域においては PVP 分子は固体表面に flat に吸着していて、高濃度になると "tail" と "loop" が表われてきてその長さが分子量の増大とともに長くなるという (図-2参照)。後述するように筆者らの PVP の吸着層の厚さの測定結果や分散安定性におよぼす PVP の効果の実験結果は、この Cohen-Shuart らの吸着モデルによってよく説明することができる。また Gargallo と Cid⁵⁾ も吸着等温曲線の結果から PVP はシリカ表面に

Fig. 3 Change in Newtonian viscosity of aqueous and methanol solutions with PVP concentration at 25°C.

● : A15/ methanol, ▲ : A30/ methanol,
○ : A15/ water, △ : A30/ water

flat adsorption していると報告している。したがって筆者らは PVP 分子はメタノール溶液中で酸化チタン表面に主鎖部を flat に吸着し側鎖の一部を tail や loop として溶液内部に拡げて吸着していると考えた。

1.3 吸着層の厚さ

分散粒子表面に形成されたポリマーの吸着層の厚さはサスペンションの粘度を測定することによって求めることができる。吸着層の厚さとサスペンションの粘度との関係および吸着層の厚さの測定方法については前に解説¹⁷⁾したことがあるので本稿では省くことにする。

サスペンションの粘度測定から求めたメタノール溶液中の PVP の吸着層の厚さを表-1 に示した。興味深いのは吸着層の厚さと分子量の関係である。先に述べたように吸着量は分子量に依存しないにもかかわらず、吸着層の厚さは分子量に依存していて、分子量の増大とともに厚くなっている。また吸着層の厚さを極限粘度の測定から求めた PVP 分子のコイル半径と比較してみるとコイル半径より小さくなっている。PVP がメタノール溶液中に溶解している状態のままで吸着すれば吸着層の厚さはコイルの直径と等しくなるはずであるので、吸着層の厚さがコイル半径より小さいという事実は PVP 分子は酸化チタン表面に吸着する時にコイルをほぐして平らに拡がった状態になって吸着していることを示唆している。これらの結果を総合して考えると、吸着した PVP

Fig. 4 Change in relative viscosity of TiO_2 suspensions with PVP concentrations at 25°C.

● : A15/ methanol, ▲ : A30/ methanol,
○ : A15/ water, △ : A30/ water

分子は Cohen-Shuart らが提唱したモデルのように分子の主鎖を train として酸化チタン表面に flat な状態で吸着し、tail と loop の部分を溶液中に拡げて吸着しているモデルをイメージすることができる。そして、tail と loop の重量分率は小さいために吸着量への寄与は無視できる程度であるが、tail と loop は分子量の増大とともに長くなり吸着層への厚さには顕著に寄与するようになると考えると PVP の吸着量と吸着層の厚さへの分子量効果をよく解釈することができる。また後に述べるように PVP のメタノール系サスペンションの分散安定性におよぼす影響もこの吸着モデルによって説明することができる。

2. レオロジー性

2.1 定常流特性

酸化チタンサスペンションの溶媒の粘度 (η_0) と酸化チタンサスペンションの相対粘度 (η_r) の PVP 濃度による変化曲線を図-3 と図-4 にそれぞれ示した。相対粘度は溶媒の粘度に対するサスペンションの粘度 (η_s) の比であり(6)式で表わされる。

$$\eta_r = \eta_s / \eta_0 \quad (6)$$

図-3 のグラフの解釈には説明を要する。縦軸に示した η_0 はサスペンションから分散粒子を遠心分離によって除去した溶媒の粘度であり、横軸に示した PVP 濃度

Fig. 5 Flow curves of aqueous TiO_2 suspensions at various PVP concentrations at 25 $^{\circ}\text{C}$.
 $\circ$: 0 %, $\ominus$: 3 %, $\oplus$: 5 %, $\bullet$: 10 % PVP

はサスペンション中に添加した PVP の濃度である。PVP 分子が分散粒子に吸着すると粒子表面に固定化されるので溶媒中の free な PVP 濃度は減少する。遠心分離などによって分散粒子を除去すると吸着した PVP も除去されるので溶媒中の PVP 濃度は添加濃度よりも低くなる。したがって分散粒子を含まない溶液中に PVP を濃度を変えて添加して粘度を測定して求めた粘度 - 濃度曲線とは著しく異なる場合があることに留意されたい。筆者らの本実験では PVP の吸着分率は添加濃度に対して非常に小さかったので顕著な差は認められなかった。

図-5 と図-6 に PVP を含むサスペンションの流動曲線を示した。図-3 ~ 6 の結果は PVP 濃度が増加すると溶媒の粘度は上昇するにもかかわらず、酸化チタンを

Fig. 6 Flow curves of methanol based TiO_2 suspensions at various PVP concentrations at 25 $^{\circ}\text{C}$.
 $\circ$: 0 %, $\ominus$: 1 %, $\oplus$: 5 %, $\bullet$: 10 % PVP

むサスペンションの粘度は急激に低下することを示している。この結果から酸化チタンサスペンションの粘度は溶媒の粘度にはほとんど依存せず、酸化チタン粒子の分散状態に強く依存していることが分かる。サスペンション中では分散粒子は鎖状につながり、分散系内部全域にわたって三次元状網目構造を形成する傾向がある。構造が形成されると流動性に対する抵抗力(粘性)が大きくなる。このような構造形成により発現する粘性を構造粘性という²¹⁾。PVP 濃度増加による粘度低下はメタノール系サスペンションでは PVP の低濃度領域で著しく、PVP の吸着量の増大とともに急激に低下する。メタノール系サスペンションの場合には PVP が分散粒子によく吸着するので、粒子間に PVP 吸着層による立体障害斥力が働らくようになり、その結果構造が崩壊し構造

Fig. 7 Casson plots for TiO_2 suspensions with various A30 concentrations.

A30 Concentration			
○ : 0 % / water	△ : 0 % / methanol		
⊙ : 3 % / water	⊠ : 3 % / methanol		
● : 10 % / water	▲ : 10 % / methanol		

粘性が低下するためサスペンションの粘度が低下する²¹⁾。

水系サスペンションの場合にはPVPの高濃度領域で粘度低下が著しい。先に示したように水系サスペンションの場合にはPVPの吸着は非常に小さいのでPVP高濃度領域での粘度低下、すなわち分散安定効果はPVPの吸着によるものであるとは考え難い。水系サスペンションの場合に特に考慮しなければならない効果は分散粒子間の静電的斥力である。水系サスペンションの分散安定性は一般的に吸着層の相互作用によって発生する立体障害斥力よりも粒子の同符号の荷電の相互作用によって発生する静電斥力によって支配されることが多い。そのため水系サスペンションの酸化チタンのゼータ電位を測定してみた。ゼータ電位は非常に小さく、またPVP濃度によってほとんど変化しないことが確認された。江角、松井³²⁾は水系シリカサスペンションのシリカのゼータ電位を測定し、ゼータ電位が非常に小さく、その電位はPVP濃度の増加とともに減少すると報告している。したがってこれらの結果から水系サスペンションのPVPによる粘度低下には静電効果は関与していないと考えられる。筆者らはこの粘度低下の機構は後述するよ

うに酸化チタン粒子に吸着していないfreeなPVP分子によって発生するdepletion stabilizationによるものであると判断した。この粘度低下の機構については分散安定性の項で再びとりあげることにする。

濃厚サスペンションの代表的なレオロジー特性は降伏値 (yield value) である。降伏値は分散粒子によってつくられた構造をくずしサスペンションを流動せしめる最小必要な力であり構造が強固になるにしたがってその値は大きくなる。降伏値はせん断速度を変えて粘度を測定し、その値をCasson式に入れることによって比較的再現性よく求めることができる。Casson式から降伏値を求める方法については前に解説²¹⁾したことがあるので本誌では省略する。

図-7にPVP濃度の異なる酸化チタンサスペンションのCasson plotsを示した。このplotsの勾配が大きいほど降伏値は大きい。図-7の結果は酸化チタンサスペンションの降伏値はPVPの添加により急激に低下することを示している (図-10参照)。この降伏値の低下は先に述べたようにPVPの添加によって分散粒子間に斥力が発生し、粒子のつながりがはぐれ構造が崩壊するためである。分散粒子が構造をつくっていない分散系 (サスペンション、エマルジョン) の降伏値は一般に無視でいるほど小さい。

2.2 粘弾性

図-8と図-9にPVP濃度の異なる水系およびメタノール系酸化チタンサスペンションの周波数10Hzにおける貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') のひずみ掃引曲線 (strain sweep) を示した。PVPを含まないサスペンションの場合にはひずみが小さい領域では G' 、 G'' ともに非常に大きい、ひずみが大きくなるにしたがって G' 、 G'' ともに急激に低下する。ただし G' の低下率の方が G'' に比して大きくひずみの増大とともに粘性の寄与率が大きくなる。すなわちサスペンションは水系、メタノール系ともにひずみの増大とともに粘弾性体から粘性体へ近付いて行く。PVPを添加すると両サスペンションの G' 、 G'' はともに減少し、そのひずみ依存性は小さく G' と G'' の比率はひずみによってほとんど変化しない。これらの結果は甘利ら³³⁾による印刷インキのレオロジー性の研究報告とよく一致する。

3. 分散安定性

分散安定性の程度は分散粒子の沈降性を観察することによって評価した。分散安定性が良いほど分散粒子の沈

Fig. 8 Strain sweeps for G' and G'' of aqueous TiO_2 suspensions at various A30 concentrations at 10 Hz at 25°C.

Fig. 9 Strain sweeps for G' and G'' of methanol based TiO_2 suspensions at various A30 concentrations at 10 Hz at 25°C.

Fig. 10 Change in dispersion stability of TiO_2 suspensions and the yield value of A30/methanol suspensions with PVP concentrations at 25°C.

●: A15/methanol, ▲: A30/methanol, ■: A60/methanol, ○: A15/water, □: A60/water
 ◎: Yield value of A30/methanol suspension

降速度は遅くなり、平衡状態に達した時の沈でん層の高さは小さくなる¹⁵⁾ (図-11 参照)。濃厚サスペンションの場合には沈降速度だけから安定性を評価することは危険であり、沈でん層の体積を測定することが必要である。なぜならば分散した粒子が先に述べたように鎖状につながって凝集し網目構造を構成している場合には粒子の沈降速度が極端に遅くなるからである。

図-10 に沈降性の観察から評価した酸化チタンサスペンションの分散安定性の結果を降伏値の結果とともに示した。初めに水系サスペンションの分散安定性の結果について論じる。水系サスペンションの分散安定性は悪くその安定性は PVP 添加によって影響を受けない。この結果を先に示したレオロジー性の測定結果と合わせて考察してみる。水系サスペンションのレオロジー性は前項で示したように PVP の添加によって著しく変化する。レオロジー性測定の結果と沈降性測定の結果とを合わせて考えると、水系酸化チタンサスペンションでは PVP を添加すると粘度、粘弾性、降伏値は著しく低下するが静置状態での沈降性は PVP 添加によってほとんど変化しないという結論を導くことができる。一般にはサスペンション中の分散粒子の沈降性はレオロジー性と密接な関係があり、低せん断速度での粘度が低いほど、降伏値が低いほど沈降速度が早くなることが知られている。し

Fig. 11 Sedimentation volume of deflocculated and flocculated suspension.

たがってこれらの実験結果は予測に反する興味ある結果であるのでその解釈を試みてみる。

水系酸化チタンサスペンションの沈でん層はPVPの有無にかかわらず非常に大きく、分散が良い場合の沈でん層の高さにくらべて4～5倍も大きい。またその高さは1日後で平衡に達し長期（3ヶ月以上）にわたってそのままの状態を保つ。この結果は沈でん層中の粒子の充填密度が非常に小さく分散粒子は後図-11に示すようなゆるやかな凝集体を形成している証しである。次にPVP添加による水系サスペンションのレオロジー性の変化について論じる。水中において酸化チタンはPVPの有無にかかわらずゆるやかな構造を形成することは沈でん層の観察からあきらかであるが、その構造の強さがPVPの添加によって変化すると考えるとレオロジー性の測定結果を説明することができる。PVP添加によって粒子間の結合力が弱くなり、すなわち粒子間の斥力が大きくなり構造が崩壊しやすくなれば降伏値は低下し、応力を与えて測定した粘度、粘弾性は低下する。PVPの添加によって粒子間の結合力が弱くなる一因としては先に述べたようにPVPのfree polymerの増加によるdepletion repulsionの発生が考えられる^{22, 34-37)}。

次にメタノール系酸化チタンサスペンションの分散安定性の結果について述べる。メタノール系サスペンションではPVPを含まない場合には水系サスペンションと同様の沈降性を示す。したがって酸化チタンはメタノール中ではゆるやかな凝集体を形成していると考えられる。しかしPVPを添加すると水系サスペンションの場合と異なり、沈降性は著しく変化する。PVPの添加濃度が増加するにしたがって沈降速度は急激に遅くなり、形成された沈でん層の高さは急激に低くなる。そして、その沈降性への影響の度合いはPVPの分子量が大きい

ほど大きくなる。分子量が最も小さいPVP($M_w=8000$)ではその添加効果はほとんど見られなくなる。これらの結果は、PVPの添加量が増加するほど、そしてPVPの分子量が増大するほどメタノール系サスペンションの分散安定性が向上することを示している。9図の分散安定性の結果を1図の吸着等温曲線と比較してみると、分散安定性は高分子PVPの吸着量が増加するにしたがって良くなっていることが分かる。

ここでPVPの分散安定効果をその吸着形態から考察してみよう。先にPVPの吸着の項で示したように、PVPの分子量が増大するにしたがって吸着量は変化しないが吸着層の厚さは増加する。分散安定結果はPVPの分子量の増大とともに向上するので、分散安定効果は吸着量よりも吸着層の厚さとよく対応している。ポリマーの吸着層による分散安定効果は吸着層をもつ粒子が接近し吸着層が重なり合うようになった時に発生するポテンシャルエネルギーの増加によるものである。このようにして発生する斥力ポテンシャルエネルギーを計算しようとする理論式は数多く提唱されているが、その代表的な浸透圧斥力理論によれば吸着層が重なり合った時に発生する斥力ポテンシャルエネルギー ΔG 、は下式で表わされる^{19, 20)}。

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi k T B C^2 \left(\delta - \frac{H}{2} \right)^2 \left(3\gamma + 2\delta + \frac{H}{2} \right) \quad (7)$$

ここでk：ボルツマン定数

C：吸着層中のセグメント数

δ ：吸着層の厚さ

B：第2ビリアル係数

上式からポリマー吸着層による立体障害斥力に最も大きく寄与する因子は吸着層の厚さによることが明らかである。

分散安定性の機構を論じる場合に立体障害斥力とともに考慮しなければならないもう一つの重要な機構は、粒子表面に形成された電気二重層が重なり合った時に発生する静電的斥力による安定効果である^{16, 20)}。しかし先に述べたようにメタノール中に分散した酸化チタン粒子のゼータ電位は非常に小さく、しかもPVP濃度によってほとんど変化がみられなかった。したがってメタノール系サスペンションのPVP添加による分散安定化効果は静電的斥力によるものではなくPVPの吸着による立体障害効果によるものであると結論することができる。

メタノール系サスペンションについての実験結果の中で興味ある結果はPVPの高濃度における分散安定化の

結果である。図-10 に示したようにメタノール系サスペンションの分散安定性は PVP の吸着量の増加とともに急激に増大する。しかし PVP の吸着量が飽和量に達しても安定性は PVP 濃度の増加とともにさらに向上する。PVP の飽和吸着濃度以上での PVP の分散安定化効果は立体障害効果によって説明し得ない。なぜならば、この濃度領域では PVP 濃度によって吸着層に変化がないはずであるからである。このような高濃度領域における PVP 濃度の増加によって変化する因子は粒子に吸着しない PVP 分子の濃度増加である。非吸着性の自由なポリマー (non-adsorbing free polymer) による分散安定化効果は一般に depletion effect とよばれ最近コロイド学者の注目を集め多くの理論が展開されてきている。多くの場合、サスペンションは free polymer によって凝集し (depletion flocculation), 安定化させる (depletion stabilization) という報告は非常に少ない。depletion stabilization に関する理論は未だ確立されておらず Napper³⁴⁻³⁶⁾ や Flee³⁷⁾ によって発展されつつあるのが現状である。

筆者らはメタノール系酸化チタンサスペンションの PVP 高濃度領域における分散安定化の実験結果を現在広く採用されている立体障害理論と静電斥力理論によって説明することができなかったため depletion stabilization によるものであろうと考えた。

おわりに

実はこの論文⁴⁾を Colloids and Surfaces に投稿した時一人の審査員より 2 つのクレームがつけられた。一つは「分散安定性を沈降性の観察から評価しているが、沈降速度が PVP 濃度の増加により遅くなるのは単に PVP 濃度の増加によって粘度が高くなるためなのではないか」ということ、もう一つは「depletion stabilization は非常に rare であり本当にそうなのであろうか」というクレームであった。

初めのクレームであるが、これについては当然筆者らも考えたことであり、この場合の沈降速度の低下は溶媒の粘度上昇による低下率よりもはるかに大きく分散状態の変化による低下であることを確認していたので、これを本文に付け加えることで了承された (文献 4) 参照)。

二つめのクレームであるが、これについては他の機構は考えられないためであるという返答をすることで一応了承はされた。しかしこれは現在認められている理論の

中から消去法で導いた結論である。今後分散安定化理論がさらに発達すれば、新しい理論によって解釈される時がくるかも知れないと考えている。

文 献

- 1) T. Sato, S. Kohnosu : *J. Colloid Interface Sci.*, **143**, 434 (1991)
- 2) T. Sato, S. Kohnosu : *ibid*, **152**, 543 (1992)
- 3) 佐藤達雄 : 色材, **66**, 411 (1993)
- 4) T. Sato, S. Kohnosu : *Colloids Surfaces A* **88**, 197 (1994)
- 5) L. Gargallo and E. Cid : *Colloid and Polymer Sci.*, **225**, 556 (1977)
- 6) M. A. Cohen Stuart, G. J. Fleer and B. H. Bijsterbosch : *J. Colloid Interface Sci.*, **90**, 310 (1982)
- 7) M. A. Cohen Stuart, G. J. Fleer and B. H. Bijsterbosch : *ibid*, **90**, 321 (1982)
- 8) C. Ma : *Colloids and Surfaces*, **16**, 185 (1985)
- 9) C. Ma and C. Li : *ibid*, **131**, 485 (1987)
- 10) C. Ma and C. Li : *ibid*, **47**, 117 (1990)
- 11) C. Ma, 私信, September 11, 1992
- 12) R. S. Pamas, M. Chaimberg, V. Tapaitsiphongse and Y. Cohen : *J. Colloids Interface Sci.*, **129**, 441 (1989)
- 13) G. P. Van der Beek, M. A. Cohen Stuart and T. Cosgrove : *Langmuir*, **7**, 327 (1991)
- 14) F. Csmpesz, S. Rohrsetzer, and P. Kovacs : *Colloids and Surfaces*, **24**, 101 (1987)
- 15) T. Sato : *J. Coating Technol.*, **51**, 79 (1979)
- 16) T. Sato : *ibid*, **65**, 113 (1993)
- 17) 佐藤達雄 : 色材, **47**, 385 (1974)
- 18) 佐藤達雄 : " , **47**, 465 (1974)
- 19) 佐藤達雄 : " , **48**, 341 (1975)
- 20) 佐藤達雄 : " , **59**, 683 (1986)
- 21) 佐藤達雄 : " , **60**, 167 (1987)
- 22) 佐藤達雄 : " , **61**, 346 (1988)
- 23) T. Sato : *J. Applied Polymer Sci.*, **15**, 1053 (1971)
- 24) T. Sato : *ibid*, **23**, 1963 (1979)
- 25) T. Sato, C. Siegleff : *ibid*, **25**, 1781 (1980)
- 26) F. W. Billmeyer : Textbook of Polymer Science, Interscience Pub. N. Y., 1962
- 27) P. L. Auer, C. G. Gardner : *J. Chem. Phys.*, **23**, 1546 (1955)
- 28) G. J. Howard, P. McConnell : *J. Phys Chem.*, **71**, 2974 (1967)
- 29) G. J. Howard, P. McConnell : *ibid*, **71**, 2981 (1967)
- 30) G. J. Howard, P. McConnell : *ibid*, **71**, 2991 (1967)
- 31) P. Perkel, R. Ullmann : *J. Polym Sci.*,

- 54, 127 (1961)
- 32) K. Esumi, H. Matsui : *Colloids Surfaces A*, **80**, 273 (1993)
- 33) T. Amari, K. Watanabe : *Polymer Eng. Rev.*, **3**, 277 (1983)
- 34) R. I. Feigins, D. H. Napper : *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 567 (1980)
- 35) R. I. Feigins, D. H. Napper : *ibid*, **75**, 525 (1980)
- 36) D. H. Napper : *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions* Academic Press, N. Y. 1983
- 37) J. M. H. M. Scheutjens, G. J. Fleer : *Adv. Colloid Interface Sci.*, **16**, 361 (1982)
-