分散系のレオロジー

渡 辺 宏*

1. はじめに

インクや塗料の多くは、顔料粒子が水系あるいは非水系の分散媒中に分散されたコロイド粒子分散系であり、その塗布性能などは粒子の構造（分散状態）に大きく影響される。一般に、この構造は粒子間の相互作用に強く依存し、さらに、相互作用は分散粒子、分散媒の組み合わせに応じて大きく異なる。そのため、分散系は多様なレオロジー的性質を示す^{1, 2)}。一般に、分散粒子間に引力的な長距離相互作用が働く場合には凝集構造が形成され、チクソトロピー性の非ニュートン流動が観察される。また、斥力的な長距離相互作用が働く場合は、粒子が結晶格子構造を形成して塑性を示す。さらに、長距離相互作用が存在せず、短距離の剛体相互作用（斥力）のみが働く時には、粒子は空間内にランダムに分布し、ブラウン運動に由来する遅い緩和を示すことが多い。ここでは、これらの分散系のレオロジー的性質について概説する。

2. レオロジー測定で得られる情報

レオロジー測定では、例えば、物体に歪みを加えて発生する応力を計測する。一般に、この応力は歪みによって生じた物体の状態・構造の変化を反映する。コロイド粒子分散系では、歪みにより生じる分散媒の流れが流体力学的な力として応力に寄与する。3節で述べるように、最も単純な場合の流体力学的な応力は、Einsteinの粘度式で記述される。

外部から加えた歪みが誘起する分散粒子の空間分布の変化（粒子の凝集構造や格子構造の変化も含む）も分散

図-1 階段歪み印加後の応力緩和

系の応力に寄与する。この寄与について考える際に最も単純な例として、時刻 $t = 0$ で瞬間的にずり歪み γ を加え、 $t > 0$ でずり応力 $\sigma(t; \gamma)$ を計測する応力緩和測定を考えよう（図-1）。例えば、粒子凝集構造を含む分散系では、歪みを加えた瞬間に凝集構造が変形し、これに伴う自由エネルギーの増分 ΔF を反映した $\sigma(0; \gamma) (= \partial \Delta F / \partial \gamma)$ が発生する。このような構造変化が粒子の熱運動などで解消される場合には、 $\sigma(t; \gamma)$ は時間の経過と共に緩和（減衰）する。この緩和挙動は

〔氏名〕わたなべ ひろし

〔現職〕京都大学化学研究所・助教授

〔趣味〕読書

〔経歴〕昭和58年大阪大学大学院理学研究科博士課程後期課程高分子学専攻中退、大阪大学理学部教務職員となる。昭和62年大阪大学理学部助手となる。平成6年京都大学化学研究所助教授、現在に至る。

平成 9.4.3 受理
Rheology of Suspensions
Hiroshi WATANABE

* 京都大学化学研究所
京都府宇治市五ヶ庄（〒611）

$$G(t; \gamma) = \sigma(t; \gamma) / \dot{\gamma} \quad (1)$$

で定義される(非線形)緩和剛性率で特徴づけられる。初期剛性率 $G(0; \gamma)$ は構造の瞬間変形のしにくさ(剛性)を反映し、 $G(t; \gamma)$ の t 依存性、すなわち緩和の速さは変形を消失させる粒子運動の速さを反映する。

一般に歪み γ が大きければ分散系の $G(t; \gamma)$ は γ に依存し、非線形性が観察される。これは、 $G(t; \gamma)$ が歪みで変形した構造の力学特性・運動性を反映し、静置時(あるいは平衡時)の構造の特性・運動性を反映しないためである。同様に、歪み速度 $\dot{\gamma}$ が大きな定常流動下での構造が静置時の構造と大きく異なる場合に定常粘度 $\eta(\dot{\gamma}) = \sigma(\dot{\gamma}) / \dot{\gamma}$ は構造の変形を反映した $\dot{\gamma}$ 依存性を示し、非ニュートン粘性が観察される。

一方、 γ が十分に小さければ分散系の構造の変形も小さく、 ΔF は γ^2 に比例し、また、構造変化を解消させる粒子運動は静置時の運動と一致する。この時、 $G(t; \gamma)$ は γ に依存しない線形緩和剛性率 $G(t)$ となり、線形粘弾性が観察される。 $G(t)$ は静置時の構造の力学特性・運動性を反映する。同様に、 $\dot{\gamma}$ が小さく、構造をほとんど変形させない定常流動の下ではニュートン粘性が観察され、 $\eta(\dot{\gamma})$ は $\dot{\gamma}$ に依存しないゼロすり粘度 η_0 に一致する。

時間に依存した一般の微小歪み $\gamma(t)$ に対しても線形粘弾性が観察される。特に、線形粘弾性測定でよく用いられる振動すり歪み $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$ (ω は角周波数) に対する応力は

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t] \quad (2)$$

$$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) \sin \omega t \, dt, \quad G''(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) \cos \omega t \, dt \quad (3)$$

となり、系のレオロジー特性は $G(t)$ と等価な情報を含む貯蔵剛性率 $G'(\omega)$ および損失剛性率 $G''(\omega)$ で記述される³⁾。 G' は弾性的な応答を、 G'' は粘性的な応答を表す。線形粘弾性領域では、 $\gamma(t)$ に対する $\sigma(t)$ のプロット(Lissajou 図形)は楕円となり、 $\gamma(t)$ と $\sigma(t)$ の位相差が小さいほど系は弾性的であると判断される。

一般に、分散系の $G(t)$ は単一指数減衰とはならず、

$$G(t) = \eta_\infty \delta(t) + \sum_p g_p \exp(-t/\tau_p) \quad (4)$$

のように表される。ここで、 $\eta_\infty \delta(t)$ (η_∞ は高周波粘

度、 $\delta(t)$ はデルタ関数)は非常に短時間域での粘性散逸を示す。また、第二項は、強度 g_p 、特性時間 τ_p の緩和モードが集積したものを示す。式4に対応して、式3の G' 、 G'' は

$$G'(\omega) = \omega^2 \sum_p g_p \tau_p^2 \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_p^2}, \quad (5)$$

$$G''(\omega) = \eta_\infty \omega + \omega \sum_p g_p \tau_p \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

と表される³⁾。全てのモードの緩和が完了する周波数域 ($\omega \tau_p \ll 1$; $p = 1, 2, \dots$) では

$$G'(\omega) = J_e^0 \eta_0^2 \omega^2, \quad G''(\omega) = \eta_0 \omega \quad (6)$$

$$J_e^0 = [G'/G''^2]_{\omega \rightarrow 0} = [\sum_p g_p \tau_p^2] [\sum_p g_p \tau_p]^{-2},$$

$$\eta_0 = [G''/\omega]_{\omega \rightarrow 0} = \eta_\infty + \sum_p g_p \tau_p \quad (7)$$

となり、 $G' \propto \omega^2$ 、 $G'' \propto \omega$ の関係で特徴づけられる終端流動挙動が観察される。一方、高周波数域では、 G' 、 $G'' - \eta_\infty \omega$ の ω 依存性は弱くなる。特に、式5が示すように、 G' は各モードの強度 g_p に τ_p^2 を掛けて積算した形となっているので、低周波数域の G' は、分散系の構造の大規模な緩和を表す遅いモード (τ_p が大きなモード) を敏感に反映する。この事に対応して、定常回復コンプライアンス J_e^0 (式7) は構造の緩和モードの分布を敏感に反映する。また、

$$\langle \tau \rangle_\omega = [G'/\omega(G'' - \eta_\infty \omega)]_{\omega \rightarrow 0} = [\sum_p g_p \tau_p^2] / [\sum_p g_p \tau_p] \quad (8)$$

で定義される平均緩和時間は τ_p を重み $g_p \tau_p$ で平均した量であり、分散系の構造緩和の最遅モードの特性時間に近い値をとる。

3. 理想分散系の挙動

3.1 線形粘弾性：一般に分散粒子間には van der Waals 相互作用などに由来する引力や荷電などに由来する斥力が働くが、分散媒と粒子の化学特性をうまく調節すればこれらの力は遮蔽され、粒子は剛体反発のみを示す^{1, 2)}。このような系を理想分散系と呼ぶことにする。静置された理想分散系中の粒子は、その体積分率 ϕ があまり大きくない限り、ランダムな空間分布をとる。

ニュートン粘性を示す媒体中に大きな球状粒子を分散させた理想分散系では、粒子の Brown 運動は系のレオロジー特性に寄与しない。このような系はニュートン粘

図-2 シリカ粒子理想分散系の線形粘弾性挙動¹⁰⁾

性体として振舞い、そのゼロずり粘度 η_0 は粒子の存在による分散媒の流れの乱れで決定される。流体力学の計算によれば η_0 は以下のように与えられる^{2, 4-6)}。

$$\eta_0 = \eta_m [1 + 2.5\phi + O(\phi^2)] \quad (9)$$

(η_m は分散媒のゼロずり粘度)

この表式を ϕ の一次項までで打ち切ると Einstein の粘度式⁴⁾ となる。また、粒子間の流体力学的相互作用を表す ϕ の高次項に対し、理論的記述の試みがなされてきた^{2, 5, 6)}。

一方、粒子が十分に小さくなると粒子の Brown 運動の寄与が重要となり、理想分散系は粘弾性を示すようになる^{2, 7-12)}。その一例として、半径 $a = 60\text{nm}$ のシリカ粒子をエチレングリコール/グリセリン混合物中に分散された理想分散系 ($\phi = 0.37$) の線形粘弾性挙動 (G' , G'' の ω 依存性) を図-2 に示す¹⁰⁾。高周波数域 ($\omega > 10^3 \text{s}^{-1}$) では $G' < G'' (= \eta_\infty \omega)$ となり、系は粘性体として振舞う。中周波数域 ($\omega = 10^0 - 10^3 \text{s}^{-1}$) では G' の存在が顕著となり、系は粘弾性を示す。さらに低周波数 ($\omega < 10^0 \text{s}^{-1}$) では再び $G' < G'' (= \eta_0 \omega)$ となって終端流動挙動 (式 6) が観察される。これらの挙動は、流体力学的相互作用と後述の“構造”緩和の両者が系の挙動に寄与していることを示す。高周波粘度 η_∞ は前者の、ゼロずり粘度 η_0 は両者の寄与に対応する。

前述のように、静置された理想分散系中の粒子は等方的でランダムな空間分布を示し、大きな配置エントロピーを持つ。この等方的粒子分布が静置時の“構造”である。歪みの印加でこの構造は変形し、すなわち、粒子分布は異方化して、配置エントロピーが低下する。これに対応して、系の自由エネルギーは増加し応力が発生す

図-3 シリカ粒子理想分散系の相対粘度の ϕ 依存性¹⁰⁾。異なるシンボルは異なる粒子直径を表す。

る。その後、粒子の Brown 運動 (拡散) によって粒子の等方的分布が回復すると、自由エネルギーは低下し、応力が緩和する。図-2 の G' , G'' は、微小歪みによってわずかに異方化した粒子分布が等方化する過程を反映する。実際、粒子がその半径 a 程度の距離を熱拡散するのに要する時間 (Peclet 時間) $\tau^* \equiv \pi \eta_\infty a^3 / kT$ と平均緩和時間 $\langle \tau \rangle_w$ (式 8) は良好な一致を示し、理想分散系の線形粘弾性緩和が粒子の拡散に対応することが確認されている^{10, 11)}。

図-3 は半径の異なる球状粒子の理想分散系について、相対粘度 η_0/η_m , η_∞/η_m と ϕ の関係をまとめた結果である¹⁰⁾。図-3 a の実線は粒子の Brown 運動と流体力学的相互作用の双方を考慮した理論¹²⁾ の、また、図-3 b の線は後者のみを考慮した理論⁶⁾ の予言を示す。 η_0/η_m , η_∞/η_m 共に粒子半径に依存せず ϕ のみで決定され、これらの理論と良い一致を示す。

3.2 非線形粘弾性: 理想分散系は非線形域でも特徴的なレオロジー挙動を示す。一例として、半径 $a = 40 \text{nm}$ のシリカ粒子をエチレングリコール/グリセリン混合物中に分散させた理想分散系 ($\phi = 0.34$) について、種々の大きさの瞬間歪みに対する $G(t; \gamma)$ (式 1) を

図-4 シリカ粒子理想分散系の非線形応力緩和挙動¹¹⁾
 $\gamma = 0.1$ (□), 0.2 (■), 0.5 (○), 1 (●), 2 (△)

図-5 シリカ粒子理想分散系の $\eta(\dot{\gamma})$ の $\dot{\gamma}$ 依存性¹¹⁾

図-4 に示す¹¹⁾。点線は線形領域での $G(t)$ である。図-2 の理想分散系と同様、図-4 の系の平均緩和時間 $\langle \tau \rangle_w$ は拡散時間 τ^* に近い¹¹⁾。

図-4 において、 $\gamma \leq 0.2$ では $G(t; \gamma)$ が $G(t)$ と一致し線形粘弾性が観察されるが、 $\gamma > 0.2$ では $G(t; \gamma) < G(t)$ となり著しい非線形性 (damping) が観察される。しかし、 $\gamma > 0.2$ でも $G(t; \gamma)$ と $G(t)$ の t 依存性は長時間域で一致し、応力緩和の最長緩和時間は非線形領域でも γ に依存しない。

図-4 の非線形性は、粒子の分布と以下のように関連づけられる¹¹⁾。大きな瞬間ずり歪みに対して、個々の粒子の位置は大きく変化するが全粒子の位置の分布関数はあまり大きく変化しない。このため、 γ が大きな領域では、粒子の配置エントロピー、自由エネルギーは γ にあまり依存せず、 $G(t; \gamma)$ の低下を生じる。このような機構で非線形性が発現する場合、粒子の拡散時間に対応する緩和時間は γ に依存しない。これは上記の実験事実と良く対応する。

理想分散系は定常流動に対しても特徴的な非ニュート

ン性を示す。図-4 の系の $\eta(\dot{\gamma})$ の $\dot{\gamma}$ 依存性を図-5 に示す¹¹⁾。 $\dot{\gamma} < 0.1 \text{ s}^{-1}$ では shear-thinning が、 $\dot{\gamma} > 0.1 \text{ s}^{-1}$ では shear-thickening が観察される。両者のクロスオーバーが起こるずり速度 $\dot{\gamma} \approx 0.1 \text{ s}^{-1}$ は拡散の速度 $1/\tau^*$ と良く一致し、ずり流動場による粒子の運動が Brown 運動に比べて優勢となった時に shear-thickening が起こることが示唆される¹¹⁾。

図-5 の実線は、BKZ 型の構成方程式^{13, 14)} を用いて非線形応力緩和データ (図-4) から算出した $\eta(\dot{\gamma})$ を示す¹¹⁾。 $\dot{\gamma} < 0.1 \text{ s}^{-1}$ の shear-thinning 領域での $\eta(\dot{\gamma})$ データは計算値と良好な一致を示し、 $\eta(\dot{\gamma})$ の shear-thinning 機構が $G(t; \gamma)$ の damping の機構と同じであることが示唆される。すなわち、比較的遅い流動場中の粒子の配置エントロピーが $\dot{\gamma}$ にあまり依存しないため shear-thinning が起こる^{11, 15, 16)}。一方、 $\dot{\gamma} > 0.1 \text{ s}^{-1}$ の shear-thickening 領域のデータはこの計算値と大きく異なる。この領域では粒子の Brown 運動に比べて流動場による運動が優勢なので、流動場が動的 (過渡的) な凝集構造の形成をもたらして shear-thickening を引き起こすと考えられている¹¹⁾。(Brown 運動が優勢な場合には、このような動的な構造は速やかにほぐれてしまい、shear-thickening は起こらない。)

ここで、理想分散系の shear-thinning が、常に粒子の配置エントロピーと関係する訳ではないことを付記したい。 $\phi \geq 0.5$ 程度の濃厚理想分散系の示す shear-thinning は、速い流動場の中で、粒子が流体抵抗の小さな秩序構造を形成するために生じる現象であることが多い¹⁷⁻¹⁹⁾。しかし、 ϕ の低下に伴い、この機構による shear-thinning は起こらなくなり^{18, 19)}、図-4、-5 のような比較的希薄な理想分散系では粒子の配置エントロピーが $\dot{\gamma}$ にあまり依存しないために生じる shear-thinning が優勢となる。

4. 結晶型分散系の挙動

例えば低イオン強度の水溶液中の濃厚荷電ラテックスのように粒子間反発が長距離に及ぶ分散系では、静置時に粒子が結晶格子構造を形成する²⁰⁻²⁸⁾。このような分散系を結晶型分散系と呼ぶことにする。結晶型分散系のレオロジー挙動の特徴は、微小歪みに対する弾性変形と大きな歪み (あるいは大きな応力) に対する塑性流動にある。その一例として、直径 $0.229 \mu\text{m}$ の荷電スチレン・ラテックスを分散粒子、KCl 水溶液 (1 mM) を

図-6 荷電スチレン・ラテックス結晶型分散系のクリープ挙動²⁸⁾

図-7 荷電スチレン・ラテックス結晶型分散系のLissajou 図形²⁹⁾

分散媒とした結晶型分散系 ($\phi = 0.53$) のクリープ挙動を図-6 に示す²⁸⁾。静置時に、分散粒子は fcc 型の結晶格子を形成している。

図-6 において、系に $\sigma = 0.5 \text{ Pa}$ の一定応力の印加するとクリープ・コンプライアンス $J(t) = \gamma(t)/\sigma$ は瞬間的に平衡値に達し、また、応力の除去後に完全に歪みが回復する。この挙動は分散粒子の格子が降状値 σ_y 以下の応力に対して示す弾性挙動であり、その平衡剛性率 $G_e = 1/J(\infty)$ は格子の歪みに伴う静電エネルギーの増分を反映する。実際、イオンによる遮蔽を考慮した Debye-Hückel 型の静電ポテンシャルに基づいて計算された G_e はデータとかなり良い一致を示す²⁶⁾。また、原子レベルの結晶系である金属の G_e と比べて結晶型分散系の G_e は遙かに小さいが、粒子数で規格化した G_e は両系ではほぼ同一となる²⁶⁾。これは、微小歪みに対して結晶型分散系が金属と同等の弾性体として振舞うことを意味する。

一方、図-6 の結晶型分散系に $\sigma = 3 \text{ Pa}$ の応力を印加した場合には、瞬間弾性変形の後に $J(t)$ はゆるやかに増加し、応力を除去しても歪みは完全には回復しない。これは、 σ_y を越える応力の印加によって塑性が発現した場合の特徴的な挙動である。一般に、数%以下の

図-8 荷電スチレン・ラテックス結晶型分散系の定常流動応力 σ の $\dot{\gamma}$ 依存性²⁸⁾
($\dot{\gamma}$ を増加させながら得られたデータを示す)

歪みで弾性域から塑性域への移行が観察される。

振動歪みを用いた動的測定においても、図-6 の挙動と対応した特徴的な弾塑性挙動が観察される。歪み振幅 γ_0 が小さく、振動応力の最大値 $\sigma_{\max}$ が σ_y を越えない場合には応力は時間とともに正弦的に振動し、振動数 ω に依存しない G' ($=G_e$) で特徴づけられる弾性応答が低周波数領域で観察される。一方、 γ_0 が増加して $\sigma_{\max}$ が σ_y に到達すると応力は歪みの奇数倍音を含んで振動し、 ω が十分に小さい場合の Lissajou 図形は図-7 に示すような平行四辺形となる²⁹⁾。この図形は弾性変形と塑性流動が1周期の間に2回繰り返されることを表し、図形の水平な直線部分は σ_y を、また、勾配のきつい直線部分は降状前の G_e を与える。

図-6、-7 とは異なる特徴を持つ非線形性が、定常流動挙動について観察される。図-6 の結晶型分散系が示す定常流動応力 σ の $\dot{\gamma}$ 依存性を図-8 に示す²⁸⁾。 $10^{-2} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ の5桁にわたる $\dot{\gamma}$ の変化に対して σ は僅か4倍に増加するのみで、粘度 $\eta(\dot{\gamma}) = \sigma/\dot{\gamma}$ がほぼ $\dot{\gamma}$ に逆比例して低下する塑性流動型の shear-thinning が観察される。また、 σ は $\dot{\gamma}$ の増加と共に最初は緩やかに増加するが $\dot{\gamma} = 0.1\text{--}0.3 \text{ s}^{-1}$ でかなり不連続に低下し、さらに $\dot{\gamma}$ が増加すると再び増加する。一般に、 σ の不連続性は構造の転移に対応する。実際、流動下での小角中性子散乱の結果、 $\dot{\gamma}$ が小さな領域では粒子の結晶格子構造は長距離秩序を保ったままで保持されているが、 $\dot{\gamma} = 0.1\text{--}0.3 \text{ s}^{-1}$ でこの秩序が消失して構造がより流体抵抗の少ない多結晶 (polycrystalline) 構造に転移すること、さらに大きな $\dot{\gamma}$ に対しては長距離秩序が回復されることが確認されている²⁸⁾。図-8 の σ の $\dot{\gamma}$ 依存性は、このような構造変化と良く対応する。また、図-8

図-9 スチレン-ジビニルベンゼン共重合体球形粒子の凝集型分散系の見かけの $G''(\omega)$ (○)と定常流動応力 $\sigma(\dot{\gamma})$ (▲)³³⁾。図中の数字は $G''(\omega)$ に対する歪み振幅 γ_0 (%)を表す。

よりさらに大きな $\dot{\gamma}$ の領域では、長距離秩序が完全に消失し、いわゆる流動誘起型の結晶融解^{22-25, 27, 28)}が起こる。この構造変化に伴って σ のみならず $\eta(\dot{\gamma})$ も増加し、shear-thickening が観察される^{24, 26, 28)}。

上記の結晶型分散系の定常流動挙動は、見かけ上、理想分散系の挙動と類似性を示す。しかし、前節および本節で説明したように、shear-thinning の機構は両系で異なり、分散系の挙動の多様性の一端がうかがえる。

5. 凝集型分散系の挙動

5.1 一般的挙動：分散粒子間の相互作用が引力に支配される時、一般に分散系は粒子凝集構造を含む。このような凝集型分散系のレオロジー的性質は古くから研究されてきた³⁰⁻³⁸⁾。その一例として、凝集性のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体球形粒子をポリスチレン/フタル酸ジエチル溶液に 10vol% 分散させた系について、動的測定で得られた見かけの G'' の ω 依存性(○)と定常流動測定で得られた応力 σ の $\dot{\gamma}$ 依存性(▲)を図-9に示す³³⁾。 $\omega > 0.1 \text{ s}^{-1}$ で G'' は終端流動挙動(式6)より弱い ω 依存性を示し、粒子凝集構造の応答が観察される。また、この ω 域では、歪み振幅 γ_0 が僅か1%でも G'' は γ_0 に依存し、非線形性が観察される。この非線形性は、かなり小さな振動歪みによっても凝集構造が著しく変形(あるいは破断)することを示す。(これと対応して、歪んだ Lissajou 図形がしばしば観察される³⁰⁾)。また、定常流動挙動においては見かけの塑性流動が $\dot{\gamma} = 10^{-2} - 10^1 \text{ s}^{-1}$ で観察され、流動によって構造が変形・破断することがうかがえる。この $\dot{\gamma}$ 領域の σ は

Casson の式($\sigma^{1/2} = \sigma_y^{1/2} + \text{const.} \times \dot{\gamma}^{1/2}$)で記述できる³³⁾。

上記の挙動は、見かけ上、前節で説明した結晶型分散系の塑性挙動に似ている。しかし、結晶型分散系とは異なり、十分に低周波数域において図-9の凝集型分散系の G'' は γ_0 は依存しなくなり終端流動挙動 $G'' = \eta_0 \omega$ が観察される。また、 σ も、十分に低い速度域でニュートン粘性挙動 $\sigma = \eta_0 \dot{\gamma}$ を示す。これらの結果は図-9の凝集型分散系が真の塑性を持たないことを意味し、系内の凝集構造の不連続性に対応する。すなわち、凝集構造が系全体に広がっていない場合、非常に遅い流動場の下で構造は変形・破壊されず、そのため、凝集体そのものを運動・流動の単位としたレオロジー応答が観察される。この意味で、結晶型分散系と凝集型分散系の本質的な差はそれぞれの系の構造の連続性にあるということもできる。前者では結晶格子構造が十分な強度を持ったまま系全体に広がっているため真の塑性が発現するのに対し、後者では凝集構造がとぎれた部分における粘性流動が系全体の遅い流動挙動を支配するのである。

(但し、分散粒子が高濃度で凝集体が連続網目となって系全体に広がっている場合には、凝集型分散系といえども真の塑性を示す。)

図-10a は、 $\dot{\gamma}$ を $\dot{\gamma}_1$ から $\dot{\gamma}_2$ へと段階的に低下させた時に凝集型分散系が示す応力の過渡的変化を模式的に表す。 $\dot{\gamma}$ 低下直後には、 $\dot{\gamma}_2$ の値によらず、 $\dot{\gamma}_1$ での定常流動時の凝集構造が保持されている。そのため、 $\dot{\gamma}$ 低下直後の応力 $\sigma_i(\dot{\gamma}_2, \dot{\gamma}_1)$ の $\dot{\gamma}_2$ 依存性は、この構造の流動特性を反映する。一例として、シリカゲル粒子をシリコン油中に 15wt% 分散させた系の $\sigma_i(\dot{\gamma}_2, \dot{\gamma}_1)$ と $\dot{\gamma}_2$ の関係を図-10bに示す(○, □, △)³⁸⁾。●は定常流動状態における応力 $\sigma(\dot{\gamma}_1)$ の $\dot{\gamma}_1$ に対するプロットである。 $\dot{\gamma}_2$ の小さな領域において、各 $\dot{\gamma}_1$ に対する $\sigma_i(\dot{\gamma}_2, \dot{\gamma}_1)$ は $\dot{\gamma}_2$ に比例する。すなわち、 $\dot{\gamma}_1$ で定常流動をしている時の凝集構造自体はニュートン粘性を示す。この結果が示唆するように、定常応力 $\sigma(\dot{\gamma}_1)$ の見かけの塑性の原因は $\dot{\gamma}_1$ 増加に伴う定常凝集構造の変化(凝集度の低下)である。

5.2 凝集状態の制御：凝集型分散系中の粒子間には、例えば Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理論^{30, 39)}で記述されるような van der Waals 相互作用や静電相互作用などが働き、そのため粒子凝集体が形成される。この理論が成立する系では、粒子間距離 d が数 nm の所に相互作用ポテンシャル U

図-10 (a) $\dot{\gamma}$ を段階的に低下させた時に凝集型分散系が示す応力の過渡的変化の模式図
 $\dot{\gamma}$ 低下後には、一般に、S字型の応力成長が観察される。
 (b) シリカゲル粒子の凝集型分散系の σ ($\dot{\gamma}_2$, $\dot{\gamma}_1$) の $\dot{\gamma}_2$ 依存性 (○, □, △)³⁸⁾
 ●は $\dot{\gamma}_1$ での定常流動状態における応力 σ ($\dot{\gamma}_1$) の $\dot{\gamma}_1$ 依存性を示す。

の浅い極小が、 $d < 1 \text{ nm}$ の所に深い極小が存在することが多い(図-11)。粒子が浅い極小に拘束されて凝集している場合には歪み・流動の印加で凝集をほぐることが容易となり、例えば図-9で観察したような非線形性やチクソトロピーなどの非定常応答が観察される。一方、深い極小に粒子が拘束されると、通常の流動場では凝集を解くことが困難となる。従って、凝集型分散系のレオロジー特性や安定性を制御するためには、 U の制御、すなわち、各極小の深さや極小間の障壁の高さを制御することが必要となる。

水あるいは水溶液を分散媒とした凝集型分散系については、イオンによる遮蔽を利用して U の制御を行うことができる^{30, 39)}。また、水系、非水系を問わず、分散粒子に高分子鎖を吸着させて粒子-鎖間および鎖同士の間の相互作用を調整することで、 U の制御を行うこともできる^{36, 37, 39, 40)}。その際、吸着部位と非吸着部位が明確に分かれたブロック共重合体などを用いれば、非吸着ブ

図-11 DLVOポテンシャル

ロックのコンフォーメーションの拘束と浸透圧に由来する長距離反発が粒子間に導入され^{39, 40)}、凝集を抑えることができる。また、どの部位でも吸着をおこすホモポリマーを用いれば、分散媒に対するホモポリマー鎖の溶解性、鎖と粒子の大きさの比、鎖濃度などに応じて長距離引力を導入することが可能となり、鎖による架橋凝集やそれに伴うダイラタント流動、さらに枯渇凝集などが観察されることが多い^{36, 37, 39)}。

6. まとめ

広く認識されているように、粒子間の相互作用に応じて分散系の構造、レオロジー特性は大きく異なる。このため、粒子間相互作用の制御が分散系を実際使用する上で極めて重要となる。しかしながら、構造とレオロジー特性の定量的関係には不明な点が多く残されている。この関係を解明し、相互作用→構造→レオロジー特性という順序の階層的制御を行うことが、今後ますます重要になると思われる。

【用語解説】

見かけの塑性： 粒子凝集体を含む分散系のように、定常流動時の応力が流動速度の低下と共にあまり減少せず見かけの降状値が存在する場合、系は見かけの塑性を示すという。粒子の結晶格子構造を含む分散系のように、静的条件下でも降状値が存在する場合には、系は真の塑性を示すという。

shear-thinning： 定常粘度が流動速度の増加と共に減少する現象のことを shear-thinning という。

shear-thinning を示す系は見かけの降状値あるいは真の降状値を持つことが多い。一般に、分散系は shear-thinning を示すが、その機構は分散粒子間の

相互作用に応じて大きく異なる。

shear-thickening : 定常粘度が流動速度の増加と共に増加する現象のことを shear-thickening という。たとえば, 結晶型分散系の shear-thickening は, 速い流動場の下で粒子の結晶格子構造が融解するために起こる現象である。このように, 分散系の shear-thickening は, 流動速度の増加と共に粒子の空間分布状態が転移するために生じることが多い。

参 考 文 献

- 1) W. B. Russel : *J. Rheol.*, **24**, 287 (1980).
- 2) W. B. Russel, D. A. Savile, W. R. Showalter : *Colloidal Dispersion*, Cambridge : London, 1989.
- 3) 日本レオロジー学会編 : 「講座・レオロジー」, 高分子刊行会, 京都, 1992, 2 章.
- 4) A. Einstein : *Ann. Phys.*, **19**, 289 (1906) ; **34**, 591 (1911).
- 5) H. L. Frisch and R. Simha : *The Viscosity of Colloidal Suspensions and Macromolecular Solutions, in Rheology* (F. R. Eirich ed.), Academic Press : New York, 1956, Vol. 1, Chapter 14.
- 6) C. W. J. Beenakker : *Physica A*, **128**, 48 (1984).
- 7) J. Mellema, C. G. de Kruif, C. Blom, A. Vrij : *Rheol. Acta*, **26**, 40 (1987).
- 8) J. C. van der Werff, C. G. de Kruif, C. Blom, J. Mellema : *Phys. Rev. A*, **39**, 795 (1989).
- 9) J. Mellema, J. C. van der Werff, C. Blom, C. G. de Kruif : *Phys. Rev. A*, **39**, 3696 (1989).
- 10) T. Shikata and D. S. Pearson : *J. Rheol.*, **38**, 601 (1994).
- 11) H. Watanabe, M. -L. Yao, K. Osaki, T. Shikata, H. Niwa, and Y. Morishima : *Rheol. Acta*, **35**, 433 (1996).
- 12) J. F. Brady : *J. Chem. Phys.*, **99**, 567 (1993).
- 13) 文献 3 の 8 章.
- 14) R. G. Larson : *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*, Butterworth : Boston, 1988.
- 15) J. W. Bender and N. J. Wagner : *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, 1719 (1995).
- 16) J. W. Bender and N. J. Wagner : *J. Rheol.*, **40**, 899 (1996).
- 17) B. J. Ackerson, J. van der Werff, C. G. de Kruif : *Phys. Rev. A*, **37**, 4819 (1988).
- 18) B. J. Ackerson : *J. Rheol.*, **34**, 553 (1990).
- 19) H. M. Laun, R. Bung, S. Hess, W. Loose, O. Hess, K. Hahn, E. Hädicke, R. Hingmann, F. Schmidt, P. Lindner : *J. Rheol.*, **36**, 743 (1992).
- 20) T. Okubo : *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 481 (1993).
- 21) T. Okubo : *Langmuir*, **10**, 1695 (1994).
- 22) B. J. Ackerson and N. A. Clark : *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 123 (1981).
- 23) B. J. Ackerson and N. A. Clark : *Phys. Rev. A*, **30**, 906 (1984).
- 24) B. J. Ackerson, J. B. Hayter, N. A. Clark, and L. Cotter : *J. Chem. Phys.*, **84**, 2344 (1986).
- 25) L. B. Chen and C. F. Zukoski : *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 44 (1990).
- 26) L. B. Chen and C. F. Zukoski : *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2629 (1990).
- 27) L. B. Chen, C. F. Zukoski, B. J. Ackerson, H. J. M. Hanley, G. C. Straty, J. Barker, C. J. Glinka : *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 688 (1992).
- 28) L. B. Chen, M. K. Chow, B. J. Ackerson, and C. F. Zukoski : *Langmuir*, **10**, 2817 (1994).
- 29) H. Watanabe, T. Kotaka, T. Hashimoto, M. Shibayama, H. Kawai : *J. Rheol.*, **26**, 153 (1982).
- 30) 文献 3 の 5 章.
- 31) S. Onogi, T. Masuda, and T. Matsumoto : *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 275 (1970).
- 32) T. Matsumoto, Y. Segawa, Y. Warashina, and S. Onogi : *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 47 (1973).
- 33) T. Matsumoto, C. Hitomi, and S. Onogi : *Trans. Soc. Rheol.*, **19**, 541 (1975).
- 34) K. Umeya and Y. Otsubo : *J. Rheol.*, **24**, 239 (1980).
- 35) 大坪泰文, 堀米操, 梅屋薫 : 日本レオロジー学会誌, **8**, 33 (1980).
- 36) 大坪泰文 : 日本レオロジー学会誌, **21**, 227 (1993).
- 37) 大坪泰文 : 日本レオロジー学会誌, **25**, 13 (1997).
- 38) 四方俊幸, 小高忠男 : 日本レオロジー学会誌, **12**, 98 (1984).
- 39) 北原文雄, 古澤邦夫 : 「最新コロイド化学」, 講談社サイエンティフィック, 東京, 1990, 2 章.
- 40) H. Watanabe and M. Tirrell : *Macromolecules*, **26**, 6455 (1993).