



Title	Rheological Investigation of Latex Dispersions Flocculated by Depletion Effect
Author(s)	菜嶋, 健司
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39434
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	菜嶋健司
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 12096 号
学位授与年月日	平成 7 年 10 月 4 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Rheological Investigation of Latex Dispersions Flocculated by Depletion Effect (枯渇効果によって凝集したラテックス分散系のレオロジー的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 高木 俊夫 (副査) 教授 寺本 明夫 助教授 足立桂一郎 筑波大学助教授 古沢 邦夫

論文審査の要旨

分散系は材料の開発等で工業的にも基本的な物質となっており、その力学的性質を知るためにレオロジー特性を把握することが重要である。本論文は分散系のレオロジーの基礎的研究として位置づけられるものである。

コロイド粒子分散系にはその表面エネルギーのため常に凝集しようとする力が働いている。しかし、コロイド粒子は表面電荷の静電反発力、或いは、高分子物質が表面に付くことによる立体安定化効果があるため安定に存在できる。高分子の分散系に対する作用には分散媒中に溶在している高分子によるものも存在する。これは、depletion 効果と呼ばれる現象である。二つのコロイド粒子がある程度以下の間隔まで接近したとき、その間隔より大きい分子は二つの粒子の隙間に入れなくなる。この隙間の中ではその分子の濃度は薄くなるため、浸透圧に相当する力が粒子を近づける方向に働く。本論文は高分子ラテックスの分散系を用い、この depletion 相互作用によって凝集する分散系のレオロジー的研究を中心にまとめたものである。

分散系は、濃度が高すぎるとそれ自身で非ニュートン性や弾性応答を示すので、粒子間相互作用の検出には不向きとなる。そこで、比較的低濃度でも十分な測定感度が得られるように高感度のトルク測定能力を持った共軸二重円筒回転粘度計を開発した。開発した回転粘度計は、外筒の回転数範囲 0.007~500rpm、トルクの感度約 2×10^{-7} Nm となり、高感度のトルク測定が実現できた。

3種類のそれぞれ特色のある系で、回転粘度計を用いたレオロジー測定を中心として depletion 凝集の研究を行った。(1) hydroxypropyl cellulose (HPC) はポリスチレンラテックスの表面への親和性が高く一旦吸着させると脱着がほとんど起こらないという特徴があるので、HPC を飽和吸着したポリスチレンラテックス分散系に、さらに、加えられた HPC は吸着しない高分子と見なすことができ、depletion 効果を生じる条件を与えることができる。低分子量の HPC を吸着させて安定化した粒子径が 350nm のラテックスを用いて、ラテックスのみでは非ニュートン性を示さない濃度 (15wt.%) で実験を行った。その結果、HPC を加えると低ずり速度で粘度が高くなる非ニュートン性を示すようになり、これが depletion 凝集の効果であると結論した。

(2) 表面電荷密度を高くしたラテックス (粒径 170nm) を用い、高分子電解質 sodium polystyrene - sulfate によ

る depletion 凝集を調べた。ラテックスに PSSNa を加えてゆくと、0.020wt.% から低ずり速度が増大し、depletion 凝集による影響が観測された。高いずり速度では粘度の増大は認められず、depletion 凝集が弱いために流動によって凝集が破壊されたと考えられる。この凝集は再攪拌すれば再び分散する可逆凝集であることが分かった。

(3) トルエン中で安定なラテックス分散系を、スチレン-ジビニルベンゼン-メタクリル酸メチルの共重合ラテックス (粒径 370nm) から作製し、溶在高分子にポリスチレンを用いて非水系での depletion 凝集を調べた。ポリスチレンを加えると、低ずり速度での粘度の増大が見られるようになり、depletion 効果による凝集を起こすことが確認された。この系においても高ずり速度下では粘度の増大が小さくなり、depletion 凝集は、流動のエネルギーで破壊する弱い凝集であることが示された。

depletion 凝集の比較対象としてラテックス分散系の塩添加による凝集を研究した。塩添加による凝集は、塩濃度に非常に敏感に左右され、速度的にレオロジー測定が可能なのは、0.18~0.22M の範囲であった。測定は定常流粘度と応力緩和によって行った。ラテックスが凝集すると粘度或いは貯蔵弾性率が急激に大きくなる。この、粘度及び動的弾性率が立ち上がるまでの塩を加えてからの時間を凝集時間と表現し、その塩濃度依存性を見ると一次粒子の凝集速度からの予想を遥かに越える大きなものであった。これを、凝集構造とレオロジーを関係づけるものとして注目し、フラクタル理論を応用した説明を試みた。

depletion 凝集と塩の添加による凝集の比較を行うと、凝集した分散系の粘度は、depletion 凝集の方が格段に小さく、depletion 凝集のあまり深くないポテンシャル極小によるものと、塩による凝集の 1 次極小での強い相互作用によるものの差を反映したものとなった。また、塩による凝集では最大粘度は凝集をコントロールする塩濃度にあまり依存しないが depletion 凝集では高分子濃度に依存する。さらに、凝集速度については、塩による凝集では塩濃度に極めて敏感であるが、depletion 凝集では高分子濃度にはあまり敏感ではないということが分かった。

depletion 凝集は、高分子の大きさのみを問題とする作用に起因しているため、普遍的に生じる現象であると予想できるものである。本研究では、非水分散系や、高分子で吸着安定化された分散系、さらに、高分子電解質を含む分散系においても凝集が引き起こされることが明らかになり、depletion 凝集の普遍性が確認された。また、depletion 効果による凝集は高ずり速度で破壊されるような、弱い凝集であることと、再現性のある可逆凝集であることを、レオロジー的に示すことができた。depletion 凝集の可逆性は理論的研究への適用に都合が良く、分散系のレオロジー的性質を定量的に、また、構造と関連させて研究する上で、本研究の進展は重要である。

論文審査の結果の要旨

微粒子の濃厚懸濁液に高分子が共存すると、成分間に何等の積極的な相互作用が存在しないにも関わらず凝集が生ずる事例がある。菜嶋君は、この場合に働く枯渇凝集効果の実験的検討に初めて本格的に取り組み、この対象に適合した回転粘度計を中心とした測定システムを開発して、枯渇凝集の特性を積極的な相互作用による凝集と対比させて明確にした。博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認められる。