

ペーストゾル流動特性に及ぼす界面電氣的相互作用

栗 田 雄 次
古 川 博 章
今 浜 敏 信
藤 木 時 男

The Electric Double Layer Effect on Flow Behavior of PVC Plastisols

Yuji KURITA
Hiroaki FURUKAWA
Toshinobu IMAHAMA
Tokio FUJIKI

PVC spherical particles are prepared by emulsion polymerization and fractionated carefully so that their particlesize distributions may be as narrow and alike as possible. The flow behaviors of these plastisols, dispersed densely in dioctyl phthalate, are investigated from the standpoint of the electric double layer effect. It is found that the sol viscosity at low shear rate increases as ζ -potential decreases and Debye length increases. When the radius of the PVC particle is approximated to be longer by the Debye length than the real one, a good correlation is obtained between the sol viscosity and the particle volume fraction. It is suggested that the electric double layer effect is surely one of the controlling factors of PVC sol viscosity.

1. 緒 言

ポリスチレンやポリ塩化ビニルの粒子（ペーストレジン）などを液体に分散させた、いわゆるプラスチックゾルはダイラタンシーやチキソトロピーなど種々の興味あるレオロジー的性質を有している。このような性質については古くから研究されており、分散質の粒子形や粒度分布、あるいは分散質の構造形成等種々の面から定性的、定量的に解析が試みられている^{1)~6)}。なかでも粒子径、粒度分布の影響が大きいことは周知の事実である。しかし粒子-粒子、粒子-分散媒の相互作用を見積り流動特性を解析した例は少ない^{7)~9)}。

我々は、乳化重合により作られたペーストレジン粒子がフタル酸ジオクチル (DOP) 中では負に帯電してお

り、しかも -100 mV 以上にも及ぶ高い ζ 電位を有している⁹⁾ ことに着目し、ペーストレジン-DOP 高濃度分散系——ペーストゾル——の流動特性について粒子-分散媒間の相互作用の大きさを界面電氣的に把握解析した。

2. 試料調製及び実験

(1) 試料

検討に用いた試料ペーストレジンを Table 1 に示す。これら試料は乳化重合により得られた粒度分布の広いレジンを、アキュカット A-12 型 (日本ドナルドソン) を用いカットポイント $2 \mu\text{m}$ にて分級し粒度分布をほぼ同等にしたものである。これら試料の粒度分布の代表的データとして試料 A, B の粒度分布を Fig. 1 に示す。(粒

度分布の測定については2. [3] を参照願いたい。))

〔2〕 ゴル粘度測定

試料ゾルは、レジン 100 phr, DOP 60 phr にて調製したゾルを3時間熟成させたものを用いた。

粘度測定は、ワイゼンベルグレオゴニオメーター (東洋ボールドウィン) にて行った。

〔3〕 粒度分布測定

試料懸濁液は、粘度測定直後のゾル少量を DOP に粒子濃度約 0.01 wt% で再分散させたものを用いた。

測定は S. K. レーザーマイクロサイザー (セイシン企業) を用いた。

〔4〕 ζ 電位測定

ζ 電位を求めるための泳動速度測定は、ゼータメータ Mark II (セントラル科学貿易) 及び垂直型平板セルを用いた。また、試料は2. [2] と同様に調製したゾルを、DOP へ再分散させ一昼夜静置したものを用いた。

まず泳動速度を測定するに当たり、25°C において以下3点について確認を行った。

1) 印加電圧 (600~1200 V) と泳動速度との間には直

線関係が成り立つ。

2) 印加電圧 800 V における van Gils プロットはセル中央面に対称で、かつ直線関係を示す。

3) 印加電圧 800 V における泳動速度は、粒子濃度 0.01 wt%~0.02 wt% では測定誤差内で一致した。このことから、泳動速度測定条件を 25°C, 印加電圧 800 V (電極間距離 5.9 cm) 試料懸濁液の粒子濃度は約 0.02 wt% とした。また、測定は電極を交互に入れ替えてかつセル中央面に対し前、後方の2つの定常レベルで合計40回行い、その平均値を泳動速度とした。

ζ 電位は、得られた泳動速度より(1)式を用いて求めた。

$$\zeta = 6\pi\eta v / \epsilon \quad \dots\dots(1)$$

$$\epsilon = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r$$

η : DOP の粘度

v : 泳動速度

ϵ_0 : 真空誘電率

ϵ_r : DOP の比誘電率

〔5〕 イオン濃度測定

試料溶液は、2. [2] と同様に調製したゾルを 14000 rpm, 22000G にて遠心分離し、得られた上澄液を孔径 0.1 μ のフィルターを用い吸引ろ過したものである。

電気二重層の厚みを決定するためのイオン濃度は、試料溶液の電気伝導度 λ と水分量より次のようにして求めた。まず試料溶液の電気伝導度 λ は Fig. 2 のようなシステムを組み、25°C において試料溶液に種々の直流電圧 (200~1200 V) を加えた時の電流を高感度電流計

Table 1 Sample of PVC particles

Sample	A	B	C	D	E	F	G
r (μm)	0.93	0.91	0.91	0.90	0.90	0.80	0.80

r : 50% weight average particle radius

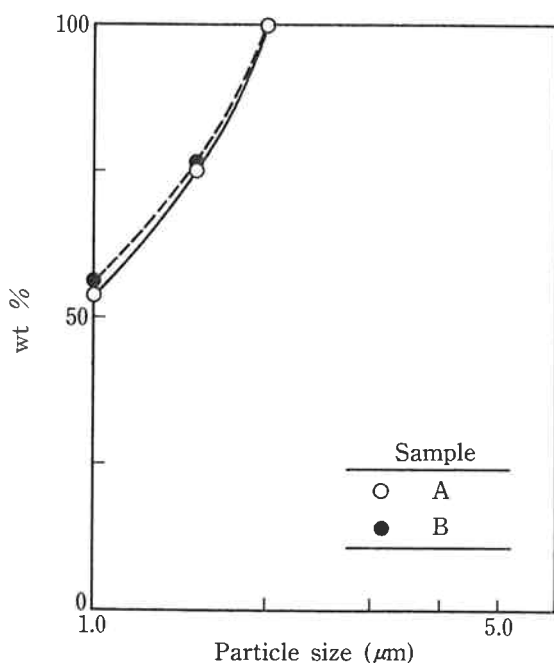


Fig. 1 The typical plots of particle size distribution of sample A, B.

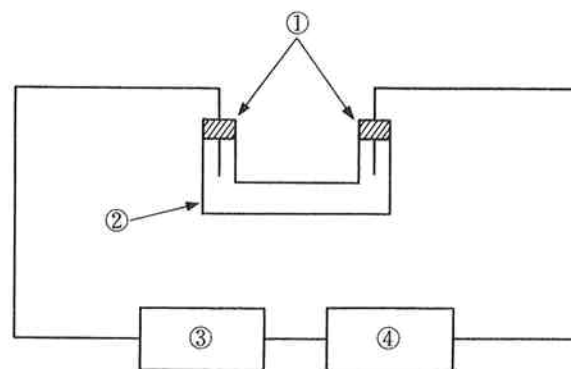


Fig. 2 Conductometric apparatus

① electrode ② cell

③ high sensitive galvanometer

④ constant voltage power meter

を用いて測定し、その勾配よりオームの法則を適用し抵抗 R を求め(2)式より求めた。

$$\lambda = K/R \quad \dots\dots(2)$$

K :セル定数

ここで電気伝導度 λ と i 種イオンの濃度 n_i とは(3)式に示す関係にある。 l_i^{DOP} は未知であるので Walden の法則(4)式が成立するものと仮定し、また試料溶液の電気伝導に關与するイオンは H^+ , OH^- , Na^+ のみ考え Na^+ の対イオン ($\text{R-O}\text{SO}_3^-$) の大部分はペースト粒子に固定されており、試料溶液中にはほとんど存在しないと仮定し、また不純物の他のイオン種についても前述の3種イオンに比べごくわずかな量しか存在しないと判断し無視した。

$$\lambda = 1/N_A \sum_i n_i l_i^{\text{DOP}} Z_i \quad \dots\dots(3)$$

$$l_i^{\text{aq}} \eta^{\text{aq}} = l_i^{\text{DOP}} \eta^{\text{DOP}} \quad \dots\dots(4)$$

N_A :アボガドロ数

l_i^{DOP} : i 種イオンの DOP 中における無限希釈時の移動度

Z_i : i 種イオンの荷電数

l_i^{aq} : i 種イオンの水中における無限希釈時の移動度

η^{aq} : 水の粘度

η^{DOP} : DOP の粘度

ここで

$$n_0 = n_{\text{H}^+} = n_{\text{OH}^-} \quad \dots\dots(5)$$

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}} = n_0 (l_{\text{H}^+}^{\text{DOP}} + l_{\text{OH}^-}^{\text{DOP}}) / N_A \quad \dots\dots(6)$$

$$\lambda_{\text{Na}^+} = n_{\text{Na}^+} l_{\text{Na}^+}^{\text{DOP}} / N_A \quad \dots\dots(7)$$

とおくと、試料溶液の全電気伝導度 λ は

$$\lambda = \lambda_{\text{H}_2\text{O}} + \lambda_{\text{Na}^+} \quad \dots\dots(8)$$

とおける。(5)~(8)式より、試料溶液中の全陽イオン濃度 n は

$$\begin{aligned} n &= n_0 + n_{\text{Na}^+} \\ &= N_A [\lambda_{\text{H}_2\text{O}} / (l_{\text{H}^+}^{\text{DOP}} + l_{\text{OH}^-}^{\text{DOP}}) \\ &\quad + (\lambda - \lambda_{\text{H}_2\text{O}}) / l_{\text{Na}^+}^{\text{DOP}}] \end{aligned} \quad \dots\dots(9)$$

より求まる。

また、 $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ は(6)式で表わされるように DOP 中の水分による電気伝導に關するものである。この $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ の決定については次のようにして行った。まず DOP 中の水分量と電気伝導度との關係を検討した。その結果、Fig. 3 に示すような DOP 中の水分量と電気伝導度との間に直接關係が成立することが見いだされた。これより $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ については試料液中の水分量を求め、Fig. 3

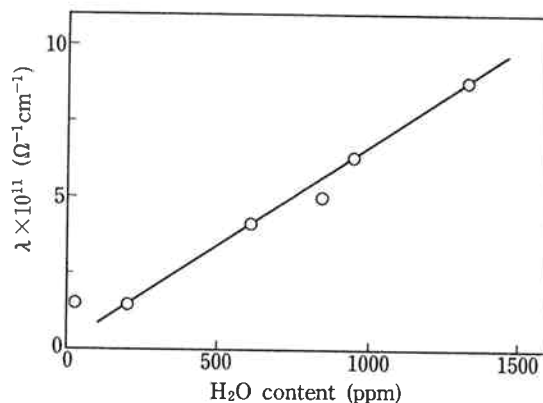


Fig. 3 Dependence of electric conductivity λ on H_2O content

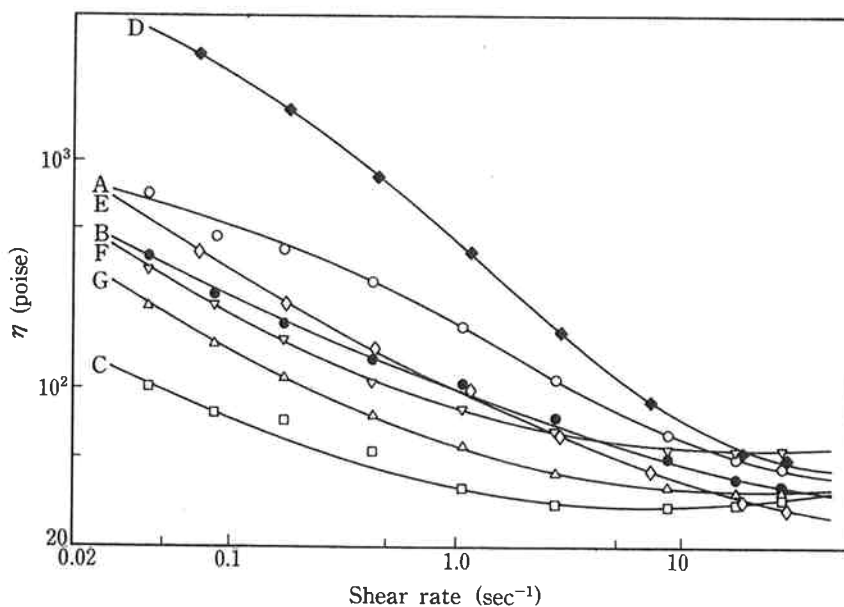


Fig. 4 The viscosity behavior of paste sols after aging for 3 hr (DOP/resin=60/100)

の直線を内挿することにより決定できる。尚、水分量の測定はカールフィッシャー水分計（三菱化成工業）を用いた。

3. 結果と考察

Fig. 4 に、Table 1 に示した試料を用い、レジン 100 phr, DOP 60 phr にて調製し 3 時間熟成したゾルの流動特性を示す。Fig. 4 から、各試料のゾル粘度は同一濃度であるにもかかわらず異なっており、特にずり速度約 1.0 (sec⁻¹) 以下ではこの傾向は著しいことがわかる。

今回用いた試料の場合、分級により粒度分布をほぼ同等としたものであるため、Fig. 4 における各試料のゾル粘度の違いは、粒度分布の影響にのみ求めることはできず、ゾル粘度に大きく影響を及ぼす他の何らかの相互作用が存在していることを示していると考えられる。また、ずり速度約 1.0 (sec⁻¹) 前後においてゾル粘度の高低の順が入れ替わっており、この傾向は約 10 (sec⁻¹) 以上では特に著しいこともわかる。このようなゾル粘度の逆転現象は、ずり速度が大きくなるにしたがって試料の粘度分布のわずかな違いによる影響が表れたのではないかと思われる。そこで以後の解析には粒度分布の影響が無視し得るゾル粘度としてずり速度 0.5 (sec⁻¹) の値を用いた。

Table 2 に、各試料の ζ 電位、上澄みろ液の電気伝導度 λ と水分量より求めた陽イオン濃度 n、さらに陽イオン濃度より算出した電気二重層の厚み 1/κ の値を示す。ζ 電位は約 -80~-130 mV の範囲にあり文献値⁹⁾ -120 mV 附近の値が得られた。また、陽イオン濃度は 10¹⁴~10¹⁵ のオーダーであり一般の非水系の 10¹² のオーダーに比べ百倍程度大きな値が得られた。

ここで電気二重層の厚み 1/κ は、一次元モデル（無限に広がった帯電平面）近似より導かれる(10)式に基づいて算出した。

$$1/\kappa = (8\pi n Z^2 e^2 / \epsilon k T)^{-1/2} \dots\dots(10)$$

Table 2 Characterization of PVC particles

Sample	ζ-potential (mV)	n (1/cc)	1/κ (μm)
A	- 82	6.16 × 10 ¹⁴	0.077
B	-108	9.15 × 10 ¹⁴	0.064
C	-125	1.70 × 10 ¹⁵	0.047
D	- 95	6.59 × 10 ¹⁴	0.075
E	-114	8.31 × 10 ¹⁴	0.067
F	-127	1.22 × 10 ¹⁵	0.055
G	-121	1.68 × 10 ¹⁵	0.047

- n : イオン濃度
- e : 電子電荷
- ε : 溶媒 (DOP) の誘導率
- k : ボルツマン定数
- T : 絶対温度

まず、ゾル粘度と界面電氣的パラメータ (ζ, 1/κ) と

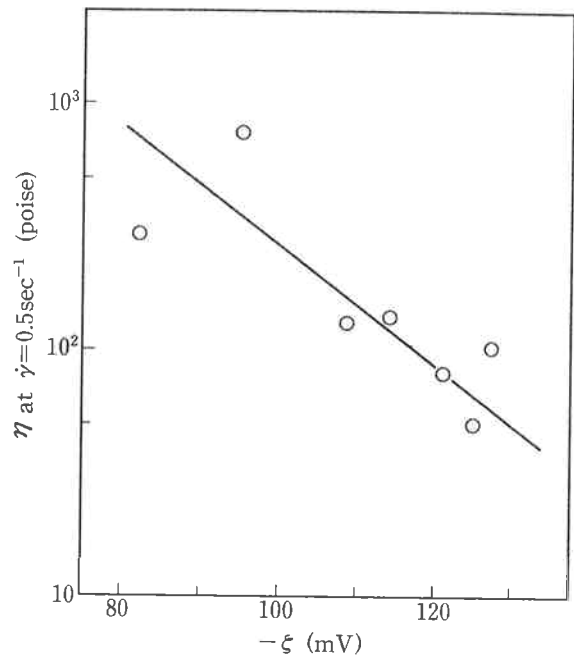


Fig. 5 Dependence of viscosity at shear rate $\dot{\gamma}=0.5 \text{ sec}^{-1}$ on ζ-potential

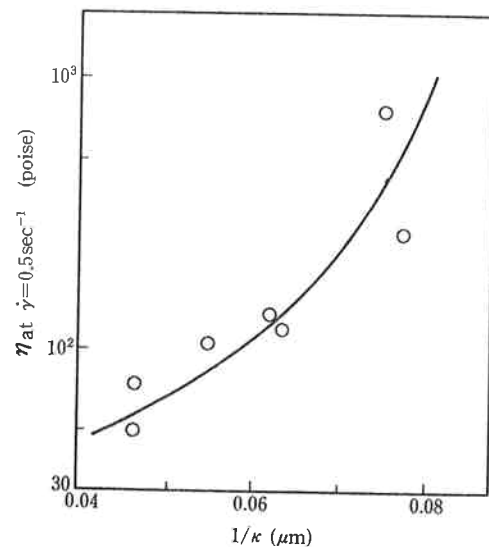


Fig. 6 Dependence of viscosity at shear rate $\dot{\gamma}=0.5 \text{ sec}^{-1}$ on Debye length 1/κ

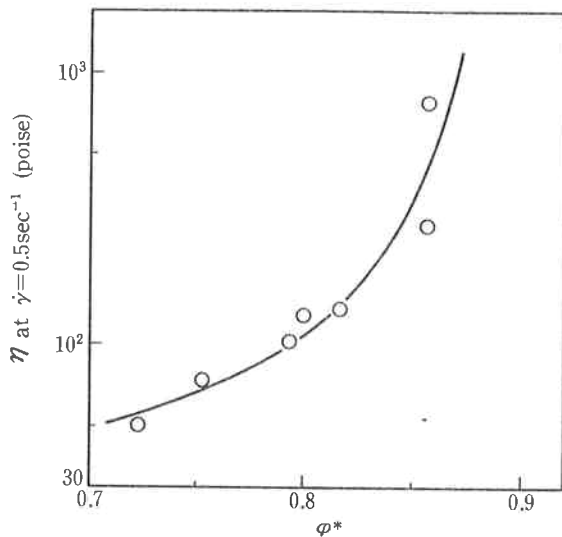


Fig. 7 Dependence of viscosity at shear rate $\dot{\gamma}=0.5 \text{ sec}^{-1}$ on effective volume concentration ψ^*

の関係を把握するため、ずり速度 $0.5 (\text{sec}^{-1})$ におけるゾル粘度を ζ 電位、及び電気二重層の厚み $1/\kappa$ に対してプロットした結果を Fig. 5, 6 に示す。これらの図より、かなり測定点がばらついてはいるものの、ゾル粘度は ζ 電位が小さい程、また $1/\kappa$ が大きい程増加する傾向にあることが認められた。

今回用いた試料ゾルの場合、ゾル中のイオン濃度 ($10^{14} \sim 10^{15} / \text{cc}$) は水系に比べれば非常に低い濃度ではあるが、一般の非水系 ($\sim 10^{12} / \text{cc}$) に比べ百倍以上も大きい。そのため粒子表面電荷は対イオンによって遮蔽されており、この効果を見捨てることはできない。そこで、電氣的反発力の到達距離を水系の場合と同様イオン雲囲みの厚さ (電気二重層の厚み $1/\kappa$ 程度⁷⁾) とし、ゾル中の粒子が粒子自身の実半径 r よりも電気二重層の厚み $1/\kappa$ だけ大きくなった有効半径 r^* の粒子径で流動していると仮定し解析を試みた。このような仮定をおくことにより (11), (12) 式から有効体積分率 ψ^* が算出出来る⁷⁾⁸⁾。ここで、(11) 式中の a は 1 程度の定数であるが、ここでは近似的に 1 とおいた。

$$r^* = r + a/\kappa = r + 1/\kappa \quad \dots (11)$$

$$\psi^* = \psi(1 + 1/(\kappa \cdot r))^3 \quad \dots (12)$$

ψ : 実体積分率

Table 2 の値を用いて有効体積分率 ψ^* を $\psi=0.54$ (レジン 100 phr DOP 60 phr)、試料レジンを単分散と

仮定して求めると、各試料の電気二重層の厚み $1/\kappa$ が異なるため有効体積分率 ψ^* の値は $0.7 \sim 0.9$ の範囲で変化した。Fig. 7 にこのようにして求めた有効体積分率 ψ^* とゾル粘度との関係を示す。Fig. 6 に比べ各々のパラメータ間の相関のはっきりした結果が得られた。

Fig. 7 のゾル粘度-有効体積分率 ψ^* の関係が、一般に濃厚サスペンション系で認められる粘度-体積分率の関係と傾向的に一致したことは、本仮定の妥当性を示しているものと思われる。

今後、上記妥当性を明らかとするには、界面電氣的な相互作用を考慮した粒子二体間あるいは多体間ポテンシャルを検討する必要がある。

4. 結 語

分級により粘度分布をほぼ同等としたペーストレジンを用い、界面電氣的パラメータとゾル粘度との関係を検討した。その結果、 ζ 電位が高い程、また電気二重層の厚みが小さい程、ゾル粘度は小さくなる傾向にあることを見出した。

さらに解析の結果、ペースト粒子はゾル中ではその粒子半径が電気二重層の厚み $1/\kappa$ だけ大きくなった粒子として流動すると仮定すると、ゾル粘度と有効体積分率との相関性ははっきりと現われ、ペーストゾルの流動特性に及ぼす界面電氣的な相互作用が流動特性を支配するパラメータの 1 つであることが明らかとなった。

文 献

- 1) N. Nakajima, C. A. Daniels; *J. Applied Poly. Sci.*, **25**, 2019 (1980)
- 2) D. J. Hoffmann, L. G. Garcia; *J. Macromol Sci.-Phys.*, **B20(3)**, 335 (1981)
- 3) T. Suzuki, Y. Ishii, A. Nakano; *J. Macromol Sci.-Phys.*, **B20(4)**, 529 (1981)
- 4) 梅屋 薫; “日本レオロジー学会誌”, **13**, 145 (1985)
- 5) R. L. Hoffman; *J. Colloid Interface Sci.*, **46(3)**, 491 (1974)
- 6) J. G. Brodnyan, E. L. Kelley; *J. Colloid Sci.*, **20**, 7 (1965)
- 7) 岡野, 美宅, 大月; “応用物理”, **50(3)**, 270 (1981)
- 8) 岡野, 美宅, 大月; “日本レオロジー学会誌”, **7**, 47 (1979)
- 9) 藤野; “日本レオロジー学会誌”, **9**, 153, (1981)