

単分散ラテックスの状態方程式

東教大光研 高 野 薫
蓮 精

単分散ラテックスとは一種のコロイド分散系で、水中に大きさの揃った高分子の球形粒子が分散している。単分散ラテックスは虹彩色を呈する結晶相と乳白色不定形相との間に第一種相転移を示す。安定に分散しているサスペンションにおいては粒子間相互作用は斥力が支配的であるということを考慮すると、ラテックスの相転移はいわゆる Kirkwood-Alder 転移型でなければならない。現在までに行われた相図の実験^{1),2)}と相転移圧の実験³⁾はこの考えを支持している。

この相転移をより良く明らかにする為にはラテックス系の状態方程式を調べることが必須のことである。我々は沈降平衡法を用いて状態方程式を測定することに成功した。

ラテックスの沈降平衡状態を図1に示す。

このラテックスの高さ h の場所における粒子の体積分率 $\phi(h)$ を測定し $h - \phi(h)$ グラフを求め、これを積分することによって $P(h)$ が得られた。すなわち

$$P(h) = \int_h^{\infty} (\rho - \rho_0) g \phi(h) dh$$

これは $P(h)$ (粒子の浸透

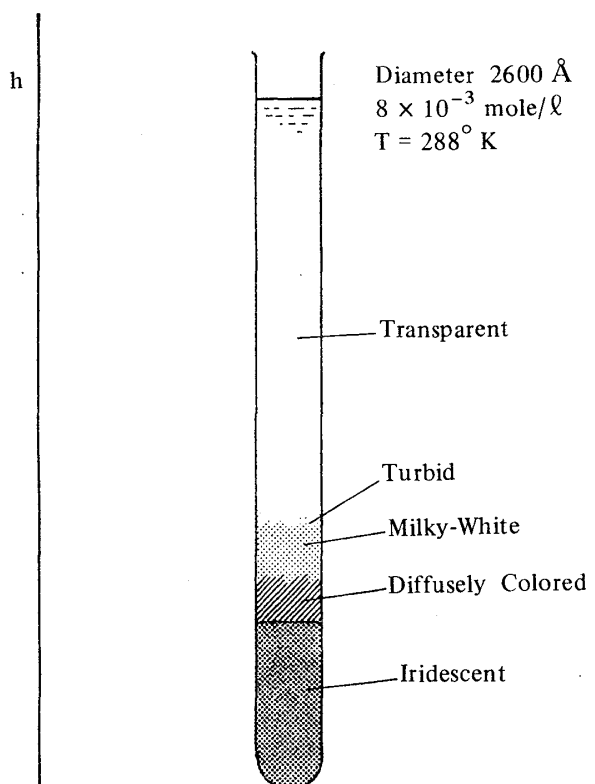


図1. 沈降平衡状態におけるラテックスの様子(試験管中の)。直径, $D=2800\text{Å}$ ポリスチレンラテックス
濃厚な不定形相にはコヒーレントな弱い散乱光が観察される。これはショートレンジオーダーによる。

圧)は h 以上に分散している全粒子による沈降圧とつり合っているということを意味している。

$P(h)$, $\phi(h)$ より $\phi-P$ グラスすなわち状態方程式が得られた。測定は連続的かつ小量ずつ試験管の上部からラテックを取り出し体積分率を測定することによって行われた。

$5000\text{\AA}$ 直径の粒子では不定形相の厚みが数ミリとなり、この測定に適さないので、直径 $2600\text{\AA}$ のポリスチレンラテックスを用いた。

測定された $h-\phi(h)$ カーブを図2 (KCl濃度 $8 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$)、図3 ($5 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$) に示す。両方の図で相境界において体積分率が不連続になっている。これからは積分された状態方程式が図4に示されている。図4には Alder 等の剛体球の場

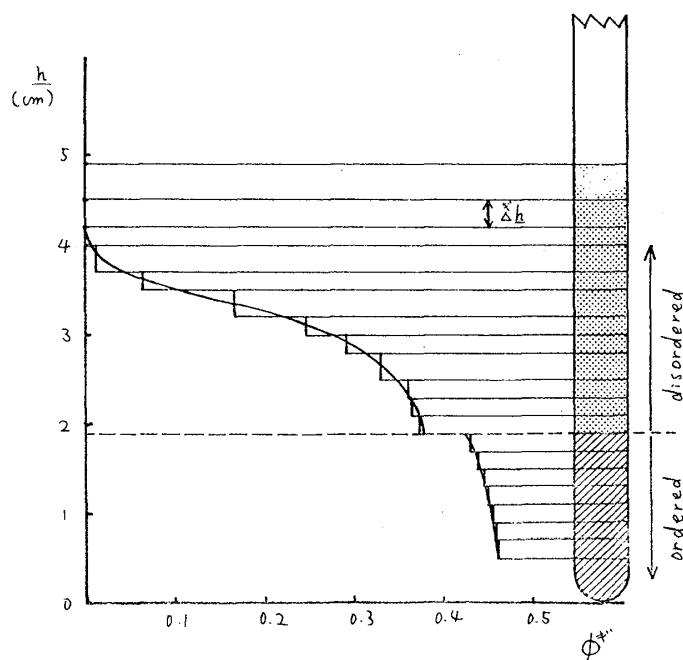


図2 沈降平衡におけるラテックスの $h-\phi(h)$ のカーブ。

$T = 288^\circ\text{K}$, $D = 2600\text{\AA}$, KCl 濃度 $8 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$ 。
 短い縦棒は一度に採取されたサンプルの厚みを示す。右端には図式的に試験管が示されている。

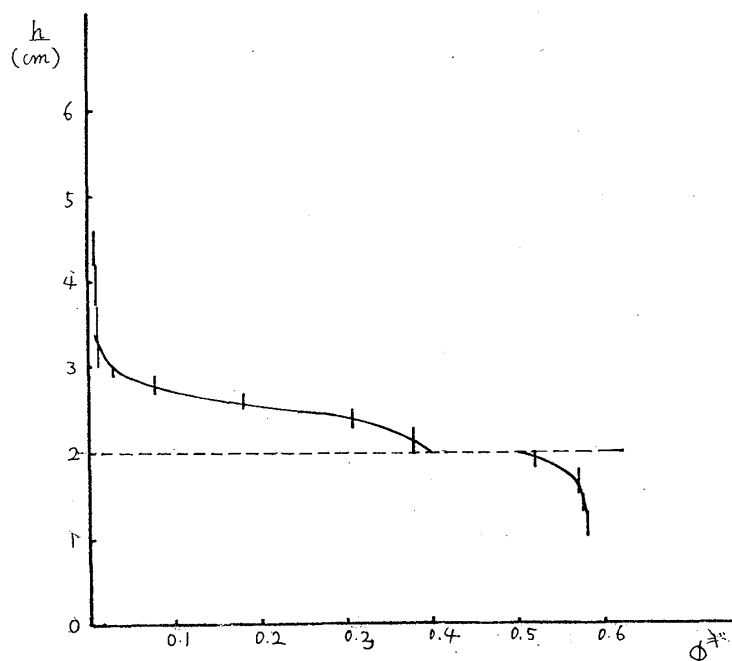


図3 沈降平衡におけるラテックスの $h-\phi(h)$ カーブ。

$T = 288^\circ\text{K}$, KCl 濃度: $5 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$

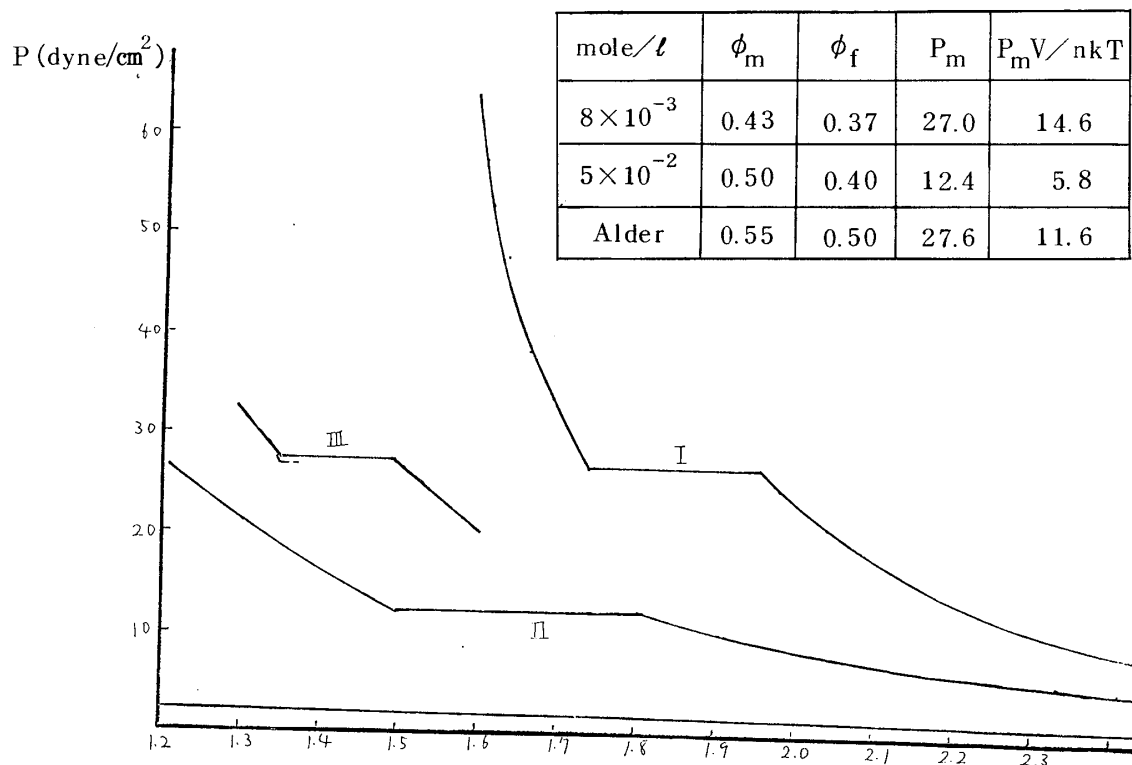


図4 状態方程式

I 2600Å ラテックス 8×10^{-3} mole/l KClII 2600Å ラテックス 5×10^{-2} mole/l KCl

III 2600Å 剛体球 (Alder. et al.)

IV 理想気体

 V_0 はクローズパック時の系の体積。

合と理想気体の場合も共に示されている。図中に示された表中に、相転移圧 P_m ，その換算圧力 $P_m V / nkT$ ，融点における体積分率 ϕ_m ，凝固点におけるそれ ϕ_f が示されている。

状態方程式の実験曲線は明確に一次転移を示している。カーブ I では相転移圧はハードスフェアの場合と殆んど同じである。しかしながら $P_m V / nkT$ は 14.6 で剛体球の場合の 11.6 より大きい。カーブ I の融点，凝固点付近における 2 本のブランチの傾きはハードコアのそれよりも少し急である。それに対して 5×10^{-2} mole/l のカーブ II の場合，相転移圧も，ブランチの傾きもハードスフェアの場合よりも小さい。これはカーブ I においては弱い斥力が作用しており，カーブ II では弱い引力が作用していることを意味している。

上記の解析はコロイド学的見地からも妥当である。D.L.V.O. 理論によれば粒子間相互作用はスクリーンドクーロン型斥力とファンデアヴァルス引力との重ね合せで与えられる。

斥力のレンジは分散媒（水）の電解質濃度が高まると小さくなる。その結果、引力が作用し始める。

これらのカーブに見られる相転移は本質的には Alder 転移（剛体球の）であり、カーブⅠは斥力により、カーブⅡは引力により摂動を受けたと考えられる。

融点における体積分率が剛体球の場合よりも小さい（カーブⅠでは 0.47，カーブⅡでは 0.5）ことに注目すべきである。これは、粒子表面近傍における強い斥力により、粒子が大きくなったと同じ効果を与えられた為と思われる。デバイ長さの 3 倍程を半径にくり入れて有効半径を考えると体積分率は 0.55 となる。

仮想的な相互作用ポテンシャルを図 5 に示す。

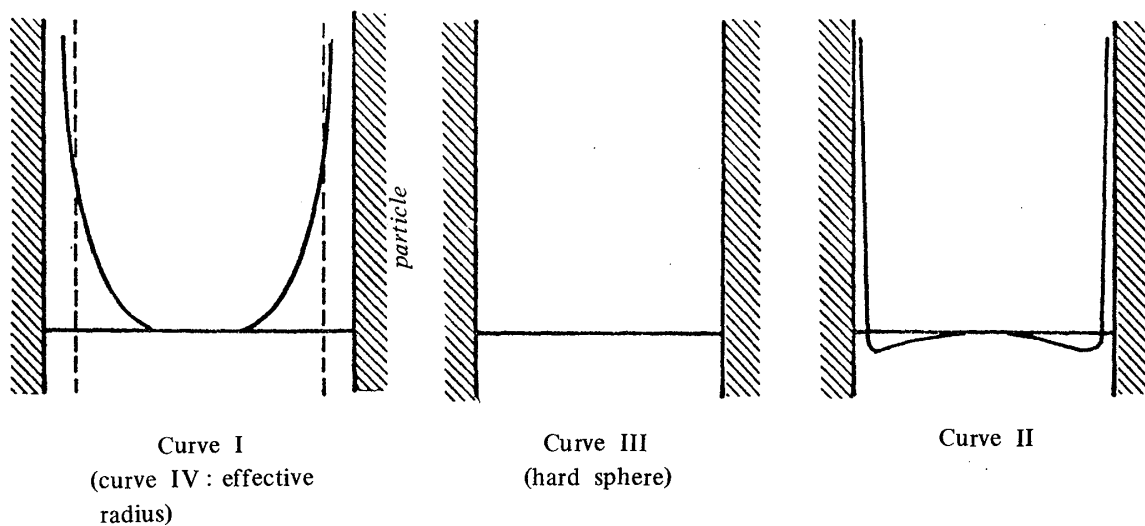


図 5 仮想的な粒子間相互作用

参 考 文 献

- 1) S.Hachisu, Y.Kobayashi and S.Hachisu: J. Colloid and Interface Sci. 42(1973) 342.
- 2) S.Hachisu and Y.Kobayashi: J. Colloid and Interface Sci. 46(1974) 342.
- 3) Pressure of Kirkwood—Alder Transition in Monodisperse Latex
K.Tokano and S.Hachisu: submitted to J. Phys. Soc. Japan