

糊料の流動における揺変破壊形式

Modes of Thixotropic Break-Down of Aggregates in Industrial Pastes Under Flow

黒岩城雄・中村亦夫

1. 緒言

工業糊料にはセルロース誘導体、デンプン誘導体、アクリン酸、水溶性合成高分子物質などがあるが、これらの多くは分子鎖中に多数の水酸基や酸根を含むため極めて水素結合を生じやすく、水溶液中で会合しやすい。これが高粘度を与える大きな原因ともなっている。これらの水素結合は揺変性をもっており、会合ミセルは外力によって破壊されて非ニュートン流動の原因となる。

粘度測定装置によって、これらの糊料の流動特性を研究するに当たり、流動特性は会合ミセルのズリ破壊の状態によって根本的な影響をうけるわけであるが、われわれの実験結果によれば、ズリ破壊の形式に少なくとも2種類あると推定される。

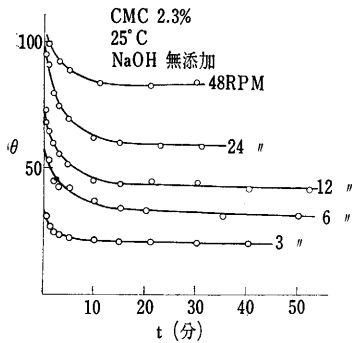
従来、非ニュートン流動や揺変の研究において、2次構造の揺変破壊に関して、破壊形式の種別に言及した報告は見当たらないようである。本文ではこの点について、二三の実験結果をあげて論及するのが目的である。

2. 粘度測定装置

東京計器製B型粘度計。電源として20~200 cpsの低周波発振器(出力30W)を用い、回転数を2.5~90 RPMの範囲で連続可変とした。

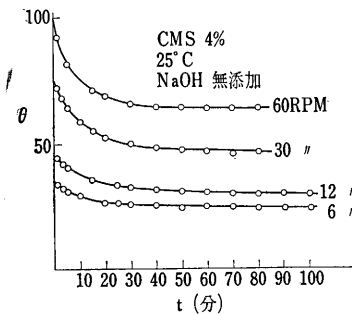
3. 試料

カルボキシメチルセルロース



第1図 トルクの時間的変化

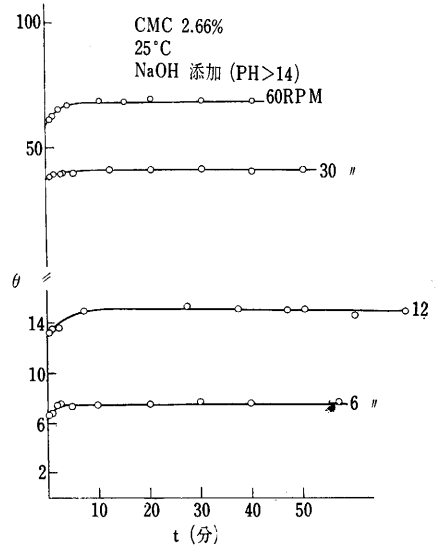
第1図 トルクの時間的変化



第2図 トルクの時間的変化

第2図 トルクの時間的変化

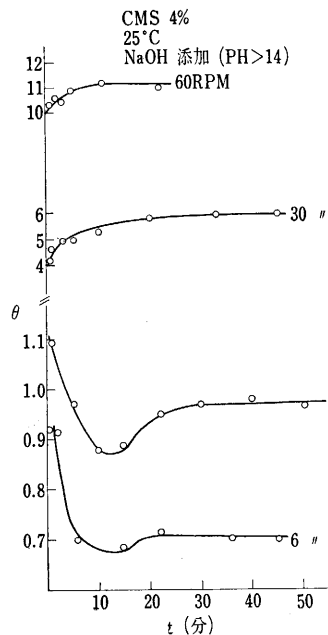
これらを水に溶解して一夜静置したものを測定試料とした。



第3図 トルクの時間的変化

4. 実験結果と考察

(1) チキソトロピーと逆チキソトロピー 高粘糊の

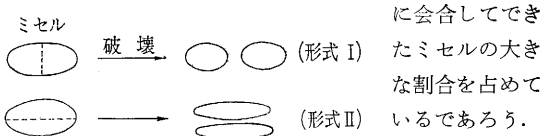


第4図 トルクの時間的変化

第3~4図のようにNaOHを加えてある場合は、θがtとともに増加するようになり、この現象は逆ズリチキ

ソトロピーと言われて比較的希有な例であるとされている。すなわち、このような逆チキソトロピーは 1927 年 Hatschek によって、オレイン酸アンモニウム溶液について報告され¹⁾て以来、二三の報告例²⁾を見るにすぎない。

一般に、NaOH は水素結合を切る試薬であり、会合性糊料は NaOH によって、その粘性を極度に低下させられることは CMC やポリアクリル酸などについてよく知られている。すなわち、NaOH は糊料の会合に関与している水素結合のうち、比較的弱いものをまず切断して揺変性を消失させ、さらに強い水素結合をも結合力を弱めて揺変性を強めてくるものと考えられる。この強い結合には分子鎖方向に並列に会合したミセルの結合が主として含まれると考えられ、原料セルロース、原料デンプンから由来する残存ミセル構造も、この分子鎖方向に並列



第 5 図

このような観点から、第 1~4 図のチキソトロピー、逆チキソトロピーに対して揺変破壊の形式を第 5 図のようにモデル化して考えた。

粘度に関する水力学理論、たとえばセルロースに対して比較的よく合うといわれる Simha の理論^{3),4)}によれば

$$[\eta] = \frac{2.33}{10} (l/d)^{1.71} / \rho \quad (1)$$

[η]: 極限粘度

l : サスペンション粒子の長軸
 d : " " 短軸 } (回転楕円体)

ρ : 密度

(高粘度溶液の粘度 η は [η] をパラメータとする濃度の関数となるのが一般である)

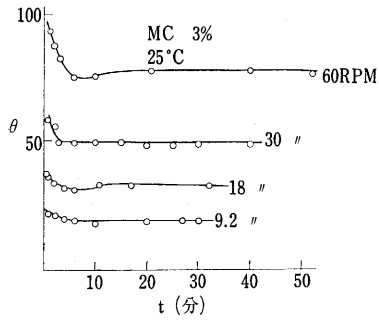
(1)式によれば揺変破壊が(形式 I)によって主として行なわれるとすれば、 η は減少してチキソトロピーを示すであろうし(形式 II)が支配的に進行する場合は η は増加して逆チキソトロピーとなるであろう。

このように、第 1~4 図の現象は揺変破壊の形式によって説明できる。逆チキソトロピーが構造生成のために起こるとする一般的定説によって、この場合の逆チキソトロピーを説明するのは NaOH の性質から考えて妥当でない。

なお、第 4 図の CMS (NaOH 添加) の低回転数における $\theta \sim t$ 曲線が測定開始初期減少し(チキソトロピー) θ の極小値を通過して再び増加(逆チキソトロピー)して

平衡に向かっているのは、測定のタイムスケールによって見られる現象であろう⁴⁾。測定条件によって揺変破壊の形式のうち一方のみ観測される場合と、両形式がつきつきに観測される場合とがある。

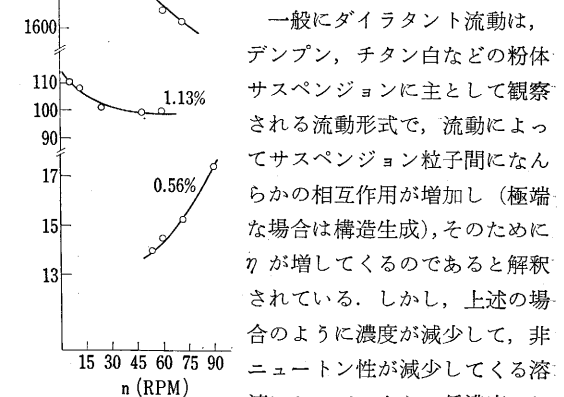
(2) MC の低濃度域におけるダイラタント流動



第 6 図 MC のチキソトロピーを観測のタイムスケール内において生じやすいことを示すものと言えよう。

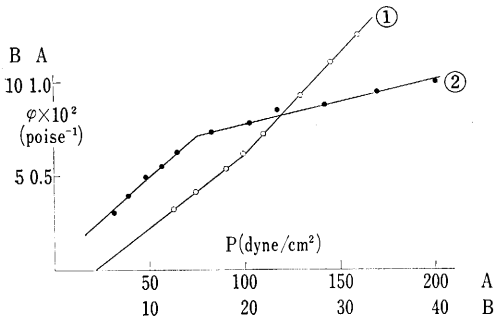
MC の濃度を変えて粘度 η ($=\theta/n$, n は RPM) $\sim n$ 曲線を求めると(ただし、この場合の θ は揺変が時間的に平衡に達したのちの定常状態における値) 第 7 図のようになり、濃度の高いときには η は n ととも減少して、いわゆる構造粘性(ズリ速度チキソトロピーともいう)を示すが、低濃度(図中 0.56%)では η は n とともに増加してダイラタントを示した。

一般にダイラタント流動は、デンプン、チタン白などの粉体サスペンションに主として観察される流動形式で、流動によってサスペンション粒子間になんらかの相互作用が増加し(極端な場合は構造生成)、そのために η が増してくるのであると解釈されている。しかし、上述の場合のように濃度が減少して、非ニュートン性が減少してくる溶液において、さらに低濃度とした場合に現われるダイラタント流動をこのような機構で説明するのは疑問であろう。



第 7 図 MC の η と n の関係

第 6 図のように MC は(形式 II)の破壊が観測されやすいのであるから、また低濃度で(形式 I)に対応する弱いミセル構造が量的に少ないと考えることは不可能



① 2% CMS, 25°C, NaOH 無添加 (pH 5.6), 目盛 A
 ② " " 添加 (pH 8.8), " B
 第 8 図 CMS の流動図

ではないから (形式 II) の破壊が主としておこるために n とともに η が増すと考えることができる。

セルロースの誘導体について、このようなダイラタント流動が存在するという報告には、いままで接していないので、さらに詳細な実験が必要と思われる。

(3) 流動図における不連続点 緒言で掲げた工業糊料の多くは、およそつぎの (2), (3) 式に従って流動する⁵⁾。

$$\phi = \phi_0(1 + ap) \quad (2) \quad (\text{降伏値のない場合})$$

$$\phi = b(p - p_y) \quad (3) \quad (\text{" がある"})$$

$\phi = V/P$: 見掛け流動度

P : (計器常数) $\times \theta$ (コンシステンシー変数)

V : (") $\times n$ (")

ϕ_0, a, b : 定数

p_y : 降伏値に相当する P

CMS に (2), (3) 式を適用したものが第 8 図である。第 8 図より P_y を外挿によって求め Herschel-Bulkley の N 乗則

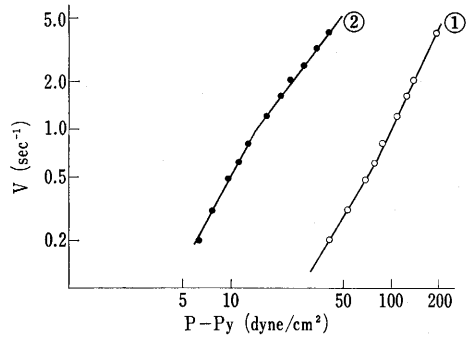
$$V = k(P - P_y)^N \quad (4)$$

k, N : 定数

にしたがってプロットしたものが第 9 図である。

第 8, 9 図とともに直線の屈折がみられ、NaOH を加えて pH をアルカリ性にしたものは屈折後勾配が減少し、無添加のものとは反対である。CMC にも同様な現象が見られるが、CMC の場合は測定値のバラツキが多いので、明瞭な判定がむずかしいので CMS の場合のみ示した。

N 乗則によった流動図においてこのような不連続な屈折を示す例は、ゴムのトルエン溶液において指摘されており⁶⁾、また高分子溶融物を押し出すさいにも観察されている^{7), 8)}。後者に対しては屈折点のあらわれる原因



第 9 図 CMS の N 乗則
 ①, ② は第 7 図に準ずる
 ① の $P_y = 21$
 ② の " = 0

が粘弾性破壊によるものと推定されている。われわれは CMC や CMS で現われる屈折点は会合ミセルが一定のズリ速度になると急速に破壊されるために生ずるのであろうと考えている⁹⁾。NaOH 添加の有無による差異は (1), (2) などと同様破壊形式の差異によるものと考えられる。しかし、この場合 (2) の場合とは異なり (形式 I) の破壊が屈折点前後でひきつづいて主要な破壊形式で (形式 II) は屈折点を過ぎても十分大きな割合を占めていないのでダイラタント流動 (勾配が負となる) にまでは到らないのであろう。

5. 結 語

二三の糊料の流動における逆チキソトロピー、ダイラタント流動、粘弾性破壊と思われる現象を指摘し、その特異な現象が会合性糊料における揺変破壊の形式として説明できることを述べた。従来の観点のみでは、この三つの現象を同時に説明するのは、困難のように思われる。

(1963 年 8 月 29 日受理)

文 献

- 1) E. Hatschek et al: Koll. Z **38**, 33 (1926)
- 2) G. S. Hartley: Nature **142**, 161 (1938)
 J. Eliassaf et al: Nature **176**, 1119 (1955)
 J. Crane: J. Polymer Sci. **23**, 93 (1957)
- 3) R. Simha: J. Phys. Chem. **44**, 25 (1940)
 E. H. Immergut: Ind. Eng. Chem. **45**, 2500 (1953)
- 4) 未発表論文
- 5) " "
- 6) M. Reiner: "Deformation and flow" H. K. Lewis & Co. (1949)
- 7) J. P. Tordella: J. Appl. Phys. **27**, 454 (1956)
- 8) 松田: 工化 **63**, 455 (1960)
 深沢: " " 459 (")
- 9) 未発表論文