クレスラリー，ラテックス，クレーラテックス 系の流動性について（1）

（1972 ダウ・紙コーティング講習会）

The Rheological Properties of Clay Suspensions, Latex and Clay-Latex Systems (1)

DO IK LEE and A. S. Reder

The Dow Chemical Company Midland, Michigan

（橋本公志，荒木健明，友実 敏 共訳*）

The mechanism of the shear-thickening behavior of disperse systems is established on the basis that shear-induced collisions may lead to prolonged or permanent aggregation of particles, providing that the hydrodynamic compressive force between the colliding particles surpasses their repulsive force, but the subsequent shearing force is not sufficient to overcome the attractive force. By equating the hydrodynamic compressive force to the repulsive force between the colliding particles, the critical shear rate for shear-induced aggregation of particles was obtained in terms of particle size, colloidal stability, concentration, and the medium viscosity. The extent of shear-thickening behavior was also studied in terms of particle size, particle shape, colloidal stability, concentration, shear rate etc.

The equilibrium and nonequilibrium rheograms of clay suspensions, latexes, and clay-latex systems were obtained using the Rotovisko and Hercules Hi-Shear viscometers, respectively.

要 旨

分散系の剪断による増粘挙動のメカニズムは次の考えに基づいている。即ち運動中の粒子間に働く流体力学的圧縮力が粒子間の反発力より大きい場合、剪断によって起される粒子の運動が長期的又は永久的な凝集を導くことに基づいている。

運動する粒子間に働く流体力学上の圧縮力を反発力に等しくすることにより、剪断により凝集が引き起されはじめる臨界ずり速度を粒子径、粒子形状、コロイド安定性、濃度、ずり速度等の観点から研究した。

クレスラリー，ラテックス，クレーラテックス系の平衡及び非平衡状態でのレオグラムを Rotovisko（ロトビスコ）及び Hercules Hi Shear Viscometer を用いて調べ、また Brookfield Viscometer はクレスラリーに対する最適分散剤量を定める為に用いた。

レオグラムを解析し臨界ずり速度及び剪断による増粘挙動に関する知識を得た。

理論及び実験双方の研究により、臨界ずり速度は粒子径、濃度、媒体粘度が増すに従って、またコロイド安定性が悪くなるに従って小さくなることがわかる。また剪断力によって起る増粘挙動は臨界ずり速度が小さくなり、粒子の非占有容積に関する因子が増大するに伴って大きくなることがわかった。

概 要

ペーパーコーティング用塗工液の応用については塗工速度が増し、塗工液の固形分が高くなるに従って、ますますむずかしい問題が生じやすくなった。

従って、塗工液の流動特性についてよく理解し、またこの流動特性を塗工液の実用上の現象と関連させる

ことは非常に大切であり、これは一般に Runnability（塗工性）と言われている。

ペーパーコーティング用塗工液の Runnability に及ぼす大きな要因として、剪断力による増粘現象が考えられ、それはまたダイラタンシーとして知られている。

この剪断による増粘挙動は、一般に分散系が高いず

* ダウ・ケミカル・インターナショナル 合成樹脂企画開発部

り速度を与えられた時、又は非常に高い固形分になっている場合に見られる現象である。

この事実から、クレースラリー、ラテックス、クレラテックス系等の分散系での流動特性は、粒子径、粒子の形状、コロイド安定性、濃度、ずり速度等の観点から研究すべきであることがわかる。

この報文は理論及び実験、その双方からの研究に関するものである。

理論的な研究は次の項目について検討された。

1. 分散系の粘度
2. 剪断及びブラウン運動に基づく粒子の運動
3. 流体力学的圧縮力及び剪断力
4. コロイド安定性
5. 剪断によって起される凝集及び解離に対応する臨界ずり速度
6. コロイド安定性への濃度の影響
7. 分散系の剪断による増粘挙動
8. ダイラタンシー
9. 剪断による増粘挙動の程度

実験的な研究では Rotovisko 粘度計, Hercules Hi-Shear 粘度計を用いて次のような系の平衡、非平衡状態でのレオグラムを広範囲の濃度にわたって測定した。

1. 一般に使用される異なった粒子径を有するクレースラリー系
2. ラテックス系
3. クレラテックスの混合系

これらのデータを解析し、臨界ずり速度及び剪断による増粘挙動の程度に関する知見を得て、理論的な追求結果と照し合せてみた。

理 論 研 究

1. 分散系の粘度

分散系の粘度は主に凝集の程度、粒子の形状によって決まり、球状粒子で凝集が最も少ない系が最低粘度を示す。

Lewis と Nielsen⁽¹⁾ は球状粒子からなる分散系の粘度を2個の凝集体から非常に多くの凝集となる永久凝集体までの粘度を測定し、その粘度は凝集体中の球状粒子数が多くなるに従って増大することを示した。

また彼らは分散系の最密充填分率は凝集体中の球状粒子数が増すに従って減少することを見出した。全ての粒子が接触する状態での最密充填分散系の粘度は無限大に近づく。

また最密充填を形成するに不十分な濃度においても、分散系の粘度は最密充填分率が小さくなるに従って増大する。⁽²⁾

分散系の粘度は流体力学的粘度及び構造粘度からなる。

流体力学的粘度は最も少なく凝集している状態での分散系の極限粘度 (Limiting Viscosity) を表わし、ずり速度には無関係である。一方構造粘度は分散系の非ニュートニアン部分の粘度を表わす。

分散系の典型的なレオグラムを第1図に示す。臨界ずり速度 $\dot{\gamma}_C$ を界としてのずり速度とずり応力の関係は第1図から次のように得られる。

$$\tau = \eta^* \dot{\gamma} + \tau_S^I \quad \dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_C \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\tau = \tau_Y + \eta^* \dot{\gamma} + \tau_S^{II} \quad \dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_C \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで

τ : ずり応力

τ_Y : 見かけの降伏ずり応力値

η^* : 分散系の極限粘度

τ_S^I : 非ニュートニアン領域を表わすずり応力

τ_S^{II} : 非ニュートニアン領域を表わすずり応力

$\dot{\gamma}_C$: 剪断により増粘挙動が起りはじめるずり速度を表わし、分散系中の粒子が剪断により凝集が起りはじめる臨界ずり速度といわれる。

極限相対粘度は媒体粘度に対する極限粘度の比で表わされ、これは粒子径、径の分布、粒子の形状有効容

Fig. 1 A typical rheogram for disperse systems

積分率の関数である。

一般に一定濃度では、極限相対粘度は粒子径が小さくなり、粒子の不均一性が減少するに従って増大し、多分散度 (Poly dispersity) (2)の増加に従って低下する。

$\dot{\gamma}_c$ 以下での分散系の剪断による粘度減少挙動は凝集の破壊又はフローの方向に沿って非球状粒子が配向すること、又はラテックスのような場合電氣的な粘性効果等によると考えられる。

一方、 $\dot{\gamma}_c$ 以上での剪断による増粘効果は剪断による粒子の凝集の増加に起因している。

2. 剪断及びブラウン運動下での粒子の運動

剪断を受けた分散系での粒子は回転したり衝突したり、一連の流体力学的圧縮力と張力を受ける。

第2図は、2軸の剪断面に2つの等しい大きさの球状粒子間での運動を示している。

運動を受けた球状粒子は、粒子間の結合線に沿って働く圧縮力を受け、回転しつづける。⁽³⁾

水力学的な圧縮力は流れの方向と直角な線上で0となる。その場合、球状粒子は水力学的な剪断力の影響を受け第2図に示す通り最初の接触点の鏡像の上に置かれる。

第2図は球状粒子について示しているが、板状クレーのような非球形状についてもこの機構があてはまる。板状クレーの場合運動の形態には3種あり、面と面、面と末端、末端と末端であり、また運動の形にはいくつかの変形も見られる。

分散粒子もまたブラウン運動により運動する。ブラウン運動とずり応力によって起される2粒子間の衝突の頻度は次式で示される。

$$f_B = \frac{8kT}{3\eta_0} n \dots\dots\dots (3)$$

$$f_S = \frac{4}{3} n a^3 \dot{\gamma} \dots\dots\dots (4)$$

n : 半径 a の単一球状粒子の総数

η_0 : 媒体粘度

従って両者の衝突比は

$$\frac{f_S}{f_B} = \frac{\eta_0 a^3 \dot{\gamma}}{2KT} \dots\dots\dots (5)$$

第3図に f_S/f_B の比を 25°C での水分散液における粒子径とずり速度の関数として示す。

第3図からブラウン運動の衝突に与える影響は粒子径が大きくなりずり速度が大きくなるに従って小さくなる。

直径が 0.3μ 以上の巨大粒子の場合、ブラウン運動による衝突の数は高いずり速度では無視される。しかしながら、小さな粒子 (直径が 0.3μ 以下) ではブラウン運動による影響は高いずり速度でも考慮に入れないといけない。

3. 水力学的圧縮力及びずり応力

半径 a の2つの球状粒子間に働く平均水力学的圧縮力、又はずり応力 (4, 5) は次式で示される。

$$F_H = 6\eta_0 a \left(a + \frac{H_0}{2} \right) \dot{\gamma} \dots\dots\dots (6)$$

ここで

H_0 : 2球状粒子の接近距離

$\dot{\gamma}$: ずり速度

粒子間接近距離が非常に小さく $H_0 \ll a$ の場合

$$F_H = 6\eta_0 a^2 \dot{\gamma} \dots\dots\dots (7)$$

となる。

(7)式により2個の同径の粒子の場合水力学的圧縮力又はずり応力は媒体粘度、粒径の2乗、ずり速度に比例する。

2つの異なった粒径 a_1, a_2 間の運動の場合平均水力学的圧縮力は次式で示される。

$$F_H(a_1, a_2) = \frac{3}{2} \eta_0 (a_1 + a_2) (a_1 + a_2 + H_0) \dot{\gamma} \dots\dots\dots (8)$$

Fig. 2 Collision between two equal-sized spheres in two-dimensional shear plane

Fig. 3 The ratio of shear-induced and brownian two-body collisions as a function of particle size and shear rate in aqueous dispersions at 25°C.

$H_0 \ll a_1, a_2$ の場合

$$F_H(a_1, a_2) = 6 \eta_0 \left(\frac{a_1 + a_2}{2} \right)^2 \dot{\gamma} = 6 \eta_0 a^2 a v \dot{\gamma} \dots (9)$$

(9)式は水力学的圧縮力、又はずり応力は、径が異なる粒子の場合平均粒径の2乗に比例することを示している。

2個の非球状粒子間の運動の場合平均水力学的圧縮力は非球状粒子の径に相当する球状粒子の径を用いることにより簡単に得られ、従って板状クレーのような場合の圧縮力は、板状粒子径に対応する球状粒子の径を用いることにより表わされる。

4. コロイドの安定性

コロイド安定性は静電気による安定性と立体効果による安定化、この2つの異なったメカニズムで決まる。2粒子間の静電気及び立体効果による反発力は、ロンドン・ファンデルワースの吸引力よりも強く凝集を防ぐ。

2個の球状粒子(半径 a)の間のロンドン・ファンデルワースの吸引は非常に接近している場合 Hamaker (6)によると次式で計算される。

$$V_A = -\frac{Aa}{12H_0} \dots (10)$$

A : Hamaker 定数

(10)式を微分すると2粒子間の吸引力が得られ

$$F_A = \frac{dV_A}{dH_0} = -\frac{Aa}{12H_0^2} \dots (11)$$

(10), (11)式は2粒子間に働く吸引ポテンシャルエネルギー及び吸引力は粒径に比例することを示している。

静電的に安定化された球状粒子間の相互作用から起る反発ポテンシャルエネルギーは……

表面ポテンシャルエネルギー Ψ_0 , 拡散二重層の厚さ κ の逆数, 球径 a , 接近距離 H_0 を使って Verwey と Overbeek (7) によると

$$V_R = \epsilon a^2 \Psi_0^2 \frac{e^{-\kappa H_0}}{(2a + H_0)} \dots (12)$$

で示される。

ϵ : 媒体の誘電定数

これにより2個の帯電した球状粒子間の反発力は非常に接近した場合(12)式を微分することにより得られ

$$F_R = \frac{dV_R}{dH_0} = \frac{\epsilon a \Psi_0^2 \kappa e^{-\kappa H_0}}{2} \dots (13)$$

となる。

(12), (13)式より反発ポテンシャルエネルギー及び反発力は2つの帯電した球状粒子の場合粒子径に比例することがわかる。

2つの立体的に安定化された粒子間の相互作用から生ずる反発ポテンシャルエネルギーは未だ定量的に計算されていない。しかし、2つの粒子の表面のポリマー鎖が相互に浸透する場合、Gibbs のフリーエネルギーが増加することにより立体的な安定化が生ずることはよく知られている。

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \Delta S_R > 0 \dots (14)$$

ここで ΔG_R が増せばコロイド安定性は増す。

正の ΔG_R を得る方法として3つありエンタルピーによるもの、エントロピーによるもの、エンタルピーとエントロピー両者(8)によるものである。

ポリマー鎖の相互浸透の度合は2つの粒子間の距離に依存するため、2つの球状粒子間の立体的反発ポテンシャルエネルギーは2つの表面間の接近距離の関数である。

2つの異なる径の球状粒子又は2つの板状クレー粒子間の相互のポテンシャルエネルギーを計算することも可能である。

Fig. 4 The interaction potential energy curve between two particles

Fig. 5 The interaction force curve between two particles

Flegmann, Goodwin 及び Ottewill(9) らは板状クレール粒子相互に働く静電的反発力, ロンドン・ファンデルワースの吸引力のポテンシャルエネルギーを面と面, 面と末端, 末端同志の相互作用について計算している。

これらのポテンシャルエネルギーを2つの接近距離に関して微分することにより, 相互に働く力の曲線は得られる。

2つの静電的立体的に安定化された粒子間に働く総ポテンシャルエネルギー及び力の曲線を第4図, 第5図に図式的に示した。

第4図で最大のポテンシャルエネルギー V_M はコロイド安定性のためのエネルギー障壁として知られる。

1番目と2番目のポテンシャルエネルギーの最小値 V_m^I と V_{min}^{II} は Born の反発力及びロンドン・ファンデルワースの吸引力から生ずる。

第5図で最大の反発力 F_M は機械的安定性のための力の障壁として知られる。最大吸引力 F_D は永久結合を分解するために必要な力に相当する。

コロイド安定性には熱的安定性及び機械的安定性の2種類がある。熱的安定性のためには, エネルギー障壁 V_M は粒子間の平均熱エネルギーよりもかなり大きくなければならない。

$$V_M \gg kT \quad (16)$$

機械的安定性のためには, 最大の反発力 F_M は運動する粒子間に働く水力学的圧縮力よりも大きくなければならない。

$$|E_M| = |F_R(F_{OM}) + F_H(H_{OM})| > |F_H| \quad (17)$$

H_{OM} : F_M における接近距離

5. 剪断により起る粒子の凝集及び解離が見られる臨界ずり速度

ある安定な分散系でも, ある程度, 可逆的な粒子の凝集体は持っている。ここに言う可逆的な粒子の凝集は, 凝集体中の粒子が第1番目の最小ポテンシャルエネルギー V_{min}^I にあるのではなく, 2番目の V_{min}^{II} に位置することを意味している。

従って, 可逆的な凝集体は剪断により簡単にこわされる。この場合, 分散系の粘度は全部の可逆的な凝集体が元の粒子になるまで, ずり速度が増すにつれて低下する。大きな凝集体ほど簡単に元に戻りやすい。それ故, 最後に破壊される凝集体は2個の粒子からなり, それに要するずり速度は剪断が引き起す解離, 再分散のための臨界ずり速度として知られている。凝集体が完全に解離した後は分散系はいわゆる極限粘度を示しこれはずり速度に無関係である。

これは剪断により作られる2個の粒子からなる凝集体, 3個からなる凝集体等の定常状態の容積分率(3, 10)は, ずり速度に無関係であることを意味する。しかし, 運動する粒子間に働く水力学的圧縮力 F_H が最大の反発力 E_M よりも大きくなると, これらの粒子は第2図で示したごとく最初の接触点の鏡像の位置に分離せず永久の個凝集体となる。これに伴って生ずる水力学的ずり応力は, この2個の凝集体を分離することは出来ない。何故なら, 最大吸引力 F_D は第5図に示すように, 最大反発力 F_M よりも一般に相当地大きいからである。

剪断によって生ずる2凝集体, 3凝集体等の容積分率が増加するにつれて, 分散系の粘度は増す。それ故, 剪断により生ずる増粘が見られるずり速度は剪断により, 粒子が凝集する臨界ずり速度と一致する。

ここで剪断により粒子の凝集が起りはじめる臨界ずり速度 $\dot{\gamma}_c$ は粒子径, コロイド安定性, 濃度及び媒体粘度の関数として得られ, この場合, 水力学的圧縮力は運動する粒子間に働く最大反発力に等しい。

即ち

$$|F_M(\dot{\gamma}_c)| = |F_M| = |F_R(H_{OM}) + F_A(H_{OM})| \quad \dots\dots\dots (18)$$

となる。

例えば, 静電的に安定化された球状粒子の剪断による凝集の臨界ずり速度は, (11)(13)(18)式より

$$\dot{\gamma}_c = \frac{1}{6\eta_{0A}} \left(\frac{\epsilon \Psi^2 \sigma_0 k e^{-\kappa H_{OM}}}{2} - \frac{A}{12 H^2_{OM}} \right) \quad \dots\dots\dots (19)$$

となる。

(19)式より $\dot{\gamma}_c$ は粒径及び媒体粘度に反比例する。また $\dot{\gamma}_c$ はコロイド安定性の関数でもある。

板状クレーのような静電的に安定化された非球状粒子の場合, 平均臨界ずり速度はその粒子の球状に相当する径に比例するだろうと推定される。その理由は, 2つの非球状粒子間に働く相互作用のポテンシャルエネルギー及び力は多かれ少なかれ平均した相当径に比例し, 水力学的圧縮力は平均した相当球状径の2乗に比例するからである。

立体的に安定化された球状粒子, 非球状粒子の場合臨界ずり速度と粒子間の関係を推定する方法はなかつた小さい粒子ほど機械的に安定であると言える。

6. コロイド安定性及び剪断による増粘挙動に及ぼす濃度の影響

最初にコロイド安定性に要するエネルギー障壁の低下に与える濃度の影響を考える。次に分散系の粘度に与える濃度の影響を考えたい。

Albers と Overbeek (11) らはコロイド安定性に要するエネルギー障壁の低下を容積分率と2重層の厚み κ の逆数の関数として計算した。

第6図は最も簡単な粒子系のエネルギー障壁の低下を示す。この図はエネルギー障壁の低下の理由を知るのに役に立つ。第6図において V_{M1} , V_{M2} , V_{M3} は, 粒子Bが無限大から粒子Aに近づき, 粒子Cの影響を受けない位置から受ける位置へ近づいた時に, 凝集に必要なエネルギー障壁を示している。2つの粒子間のエネルギー障壁の低下は, 隣接する粒子間に働く相互作用の影響下で起る。従って, エネルギー障壁の低下は濃度に依存することが考えられる。実際にコロイド安定性は濃度が増加するに従って減少する。

Fig. 6 The reduction of the energy barrier for a three particle system

エネルギー障壁の低下は運動中の粒子の反発力の低下を起す。その結果, 臨界ずり速度 $\dot{\gamma}_c$ は濃度が増すに従って減少すると考えられる。臨界ずり速度と濃度間の関係はこの研究で実験的に研究された。

最も凝集体の少ない分散系の極限粘度は, 濃度のべき乗数に比例して増す。分散系の粘度に及ぼす濃度の影響は臨界ずり速度 $\dot{\gamma}_c$ 以上で, 粒子の凝集度の高い点において顕著に見られる。幾可学的ダイラタンシーもまた高濃度において生じやすい。

7. 幾可学的ダイラタンシー

幾可学的ダイラーは分散系の最密充填率が剪断により分散相の実際の容積分率よりも低くなった時に起る。このダイラタンシーを理解するために, 臨界ずり速度 $\dot{\gamma}_c$ 以上のずり速度の関数として分散系の粘度を調べた。2量粒子, 3量粒子の容積分率は臨界ずり速度 $\dot{\gamma}_c$ が増すにつれて大きくなることは知られており, また分散系の最密充填率は凝集体中の粒子の数が増加するにつれて小さくなる。

従って分散系の最密充填率は剪断により低くなり, その分散相の実際の容積分率に達することは明らかである。ずり速度が更に増加すると実際の全体の容積分が増加し, そこで表面の乾燥が起る。この種の表面乾燥は普通海辺の砂を踏んだ時に見られる現象と同じである。

粘度の急激な上昇は幾可学的ダイラタンシーを意味し, 分散系の粘度は最密充填状態で無限大となる。ダイラタンシーの現象は濃度が増すに従って, 剪断による増粘挙動の程度が増すに従って起りやすくなる。

8. 剪断による増粘挙動

分散系の微分粘度 η_d 即ち $d\tau/d\dot{\gamma}$ は第1図に示した通り, 凝集度及び粒子の形によって決まる。極限粘度は粒子の凝集度が最も少ない場合, 最位の微分粘度であり, η_d は粒子の不均一性の因子が増すにつれて大きくなる。

この研究で、分散相の剪断による増粘挙動の度合は、その時のずり速度での微分粘度と極限粘度の比と定義される。

$\eta d/\eta^*$ は臨界ずり速度が低くなるにつれて増し、粒子の不均一性因子及びずり速度が増すにつれて大きくなる。言い換えれば、剪断による増粘挙動はコロイド安定性の減少及び粒径、濃度、不均一性因子、ずり速度が増すにつれて増大する。ある分散系では、非常に高いずり速度で二次ニュートニアン挙動を示すことは興味深いことである。この二次ニュートニアン挙動は、運動する凝集体内に働く水力学的圧縮力が大きく、それらを破壊する場合に起る。従って粘度は再び一定となる。

前に述べた通り、水力学的ずり応力は凝集体の大きさ、ずり速度が大きくなるにつれて増大する。これは大きい粒子の場合、二次ニュートニアン挙動は粒子が小さい時よりも低いずり速度で起り、凝集体中大きい粒子数が小さい粒子数よりも小さい場合に起りやすいことを意味している。

この理由から幾可学的ダイラタンシーは分散系が剪断により増粘挙動を示す場合、粒径が減少するに従い増加する。

Morgan⁽¹²⁾ は異なった懸濁液の流動的ダイラタンシーの程度を比較する指数として一定ずり速度で計算した τ_S^{II} の値を使用した。また彼はダイラタンシーの度合に及ぼす濃度やコロイド安定性の影響についても調べている。

実験研究

1. クレースラリー

この実験では一般に使用されるウルトラグロス 90 (UG 90)、ハイドラファイン SD (HFSD)、予備分散された HT クレー (HT) を用いた。

これらのクレーは、それぞれ 0.3μ , 0.5μ , 0.8μ の異なった平均球状相当径を有しているので選び、すべてのクレースラリーはワーニングブレンダーを使用して最高速度で 5~10 分間分散して調査した。その分散剤には TSPP ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) を使用し、イオン交換水を希釈水として使用している。

2. 単分散ラテックス

この実験では一般に使用される単分散のカルボキシル化スチレン-ブタジエンラテックス DL 638 を使用し、平均粒径は $1,500\text{\AA}$ のものを用い、pH は NaOH で 7.0 に調整してある。

3. クレーラテックス系

この系として DL 638 と HFSD クレースラリーの

種々の混合比のものを用いた。

4. 粘度計

Brookfield 粘度計, Rotovisko 粘度計, Hercules Hi-shear 粘度計を使用した。Brookfield 粘度計は種類のクレースラリーの最適分散剤量を決めるのに用いた。Rotovisko 粘度計は、クレースラリー, DL 638, クレーラテックス系の平衡レオグラムを $8\sim 1,400\text{ sec}^{-1}$ のずり速度で得るために用い、粘度計に 25°C の定温バスを付属し、 25°C で測定した。Hercules Hi-shear 粘度計は、同じく $1,000\sim 46,000\text{ sec}^{-1}$ のずり速度でのそれぞれの系のレオグラムを調べるのに用い、 25°C で E bobo, 400,000 dyne cm/cm のスプリング, 4,400 rpm の最高速度で測定した。

この Hi-shear 粘度計では、0 から最高の $46,000\text{ sec}^{-1}$ のずり速度になるまでわずか 20 sec しかかからないため、試料測定中いかなるずり速度でも平衡に達しない。従ってこの粘度計で得られるレオグラムは非平衡状態でのデータと見なせる。Hercules Hi-shear 粘度計には温度コントロール装置はないため、測定中粘性からくる熱の発生により試料温度は上昇する。

ダウコーニングの 100 cps のシリコンオイルを使用すると 20 秒で最高ずり速度 $46,000\text{ sec}^{-1}$ になるまでに、室温から約 11°C 位温度上昇することがわかった。熱の発生量は試料の粘度、ずり速度の 2 乗に比例するので、レオグラムの上の部分はあまり信頼性がない。従って Hercules Hi-shear 粘度計でのレオグラムの上の部分は、この研究で使用していない。

5. クレースラリーの Brookfield 粘度

UG 90, HFSD, HT クレーの 70% スラリーの粘度を TSPP の添加量を変えて、No. 3 spindle は 100 rpm で測定した。そのデータを第 7 図に示す。第 7 図に見られる通り、100 部のクレーに対し 0.1 部の TSPP の添加量が最小の粘度を示す。従って、0.1 部の TSPP が上記のクレーに対する最適分散剤量と見られる。この実験に使用したクレースラリーは 0.1 部の TSPP で分散した。

6. 平衡レオグラム

6-1 クレースラリー

UG 90, HFSD, HT クレーの平衡レオグラムを Rotovisko 粘度計で測定し、ずり速度、濃度の関数として得られ、第 8 図、第 9 図、第 10 図に示した。剪断により、クレー粒子の凝集が起りはじめる臨界ずり速度は同図に示した。点線部分が臨界ずり速度である。図からもわかる通り、すべてのクレースラリーは低いずり速度では剪断により粘度が下がる挙動を示し、高いずり速度では増粘する挙動を示す。クレースラリー

Fig. 7 The brookfield viscosity of ultra gloss 90, hydrafine SD, and HT predispersed clay suspensions vs. the amount of TSPP added

Fig. 9 The equilibrium rheogram of hydrafine SD clay suspensions as a function of shear rate and concentration

Fig. 8 The equilibrium rheogram of ultra gloss 90 clay suspensions as a function of shear rate and concentration

Fig. 10 The equilibrium rheogram of HT predispersed clay suspensions as a function of shear rate and concentration

Fig. 11 The equilibrium rheograms of the ultra gloss 90, hydrafine SD, and HT predispersed clay suspensions of 70% T.S. as a function of shear rate

の剪断による粘度低下挙動は、クレー凝集体の破壊及び流動方向への板状クレーの配列によるものと考えられる。増粘挙動は臨界ずり速度 $\dot{\gamma}_c$ 以上のずり速度で板状クレー粒子が剪断により凝集を起し増加することを意味している。凝集体中のクレー粒子の数及びクレー凝集体の容積分率はずり速度が上昇するにつれて増す、従って $\dot{\gamma}_c$ 以上になるとクレスラリーの粘度はずり速度の上昇と共に上昇する。微分粘度が極限粘度からそれはじめるレオグラムの低い部分及び上の部分は剪断による粒子の解離及び凝集が起る臨界ずり速度である。第11図に UG 90, HFSD, HT クレーの70%におけるずり速度に対する平衡レオグラムを比較のために示してある。第11図より HT クレーは最も低い臨界ずり速度を示し、最も激しい剪断による増粘挙動を示すことがわかる。一方、UG 90 は最も高い臨界ずり速度を示し、HFSD は中間の臨界ずり速度を示

Fig. 12 The equilibrium rheogram of DOW latex 638 as a function of shear rate and concentration

す。言い換えれば、クレスラリーの臨界ずり速度は、平均球状相当径が大きくなるに従って小さくなり、増粘挙動の度合は増す。

6-2 ラテックス

DT 638 の平衡レオグラムを Rotovisko 粘度計を使用してずり速度、濃度の関数として求め、第12図に示した。第12図から、DL 638 は低いずり速度では剪断により粘度が下がる挙動を示し、高いずり速度、高い濃度でも増粘する傾向は全然示さないことがわかる。この粘度低下挙動は剪断による帯電した粒子の電気的粘性効果及び運動中の粒子の保護層の圧縮効果と見られる。

ラテックスポリマーの密度が媒体密度に非常に近づく、固形分と容積分率はどちらも同様に使える。第12図は DL 638 は、高いずり速度でもニュートンアンプローを示すことを意味している。

(原稿受付 昭47.9.27)