論文

Shear-Rate Dependence of Steady-Shear Viscosity of Suspensions

by

Yoichi MIKAMI^{*1}, Toshiro MASUDA, and Shigeharu ONOGI^{*2}^{*1} Central Research Laboratory, Sekisui Chemical Co., Ltd.,
Shimamoto-cho Mishima-gun, Osaka 618^{*2} Department of Polymer Chemistry, Kyoto University,
Kyoto 606

The two-process kinetic theory has been applied for a shear-rate dependence of the steady-shear viscosity of suspensions. The theory proposed by us was successfully used for an interpretation of rheopexy behavior of suspensions. By the use of the two-process model, the contribution of the structural change occurring in suspension has been separated from the total viscosity measured. It has been found that the shear-rate dependence of the steady-shear viscosity consists of two contributions which correspond to the two processes of the structural change. The numerical constants in the equation and the ratios of the constants for the second process to those for first have been evaluated for the suspensions of titanate fibers.

懸濁液の定常流粘度のせん断速度依存性

三上 陽一^{*1}・升田利史郎・小野木重治^{*2}

(原稿受理: 1982年6月10日)

1. 緒 言

一般に懸濁液は、分散媒である液体よりかなり高い粘度を与える。このような粘度の増加を決めるのは、粒子を含有することによる体積効果と、粒子によって形成される構造に基づく効果であると考えてよからう。本報告で扱うのは、これらのうち後者の構造に基づく粘度増加である。一般的には、構造による粘度増加の方が、体積効果によるものよりはるかに大きい。この意味で懸濁液のレオロジー的性質は、系中の構造いかにによって決定されると言ってもよい。

Cross¹⁾ は、低せん断速度領域で分散粒子が形成する構造として鎖状構造を仮定し、この鎖状構造がせん断速度の増加とともに

破壊する過程を速度論的に考察した。その結果、擬塑性流動を示す懸濁液に対して有用な粘度式を導いた。Cross のモデルにおける構造変化は、粒子からの鎖状構造の形成、またはその逆の過程である。懸濁液中の粒子が形成する構造として、鎖状構造のほか、三次元的な網目構造(または骨格構造)^{2),3)}、粒子がランダムに結合した構造^{4),5)}、結合した粒子が球状の集合体となる構造⁶⁾など多くのモデルがある。Cross のモデルを含めてこれらのモデルにおいては、粒子が直接構造を形成し、またその構造が破壊することを仮定しており、構造変化は一段階で起こる。

一般に懸濁液中で形成される構造は、加えられるせん断速度や、変形の大きさによって複雑に変化する。このため系の定常流動や、非定常流動は複雑なものとなる。われわれは微細な棒状粒子を高分子溶液に分散させた懸濁液のレオベクシー挙動を実験的に研究し、低いせん断速度において、せん断応力が時間とともにS字状に増加することを見い出した^{7),8)}。このようなせん断応力のS字

^{*1} 積水化学工業(株)中央研究所 〒618 大阪府三島郡島本町百山2-1^{*2} 京都大学工学部高分子化学教室 〒606 京都市左京区吉田本町

状の増加は、上に述べたような一段階の構造変化で説明することは困難であった⁹⁾。そこでわれわれは、構造変化が二段階で生じるとして、二段階構造モデルを提案した^{10),11)}。

二段階構造モデルにおいては、個々に分散している粒子から、まず鎖状構造が形成され、ついでこの鎖状構造がより複雑な三次元網目構造へと変化することを仮定している。われわれはこのような構造の二段階変化によって、せん断応力がS字状に増大するようなレオペクシー挙動が定量的によく説明されることを示した¹²⁾。

網目構造は、鎖状構造よりもより長い緩和時間をもつであろう。これを粘度のせん断速度依存性におきかえれば、網目構造の変化はせん断速度の低い領域で起こり、鎖状構造の変化はせん断速度のより高い領域で起こると考えられる。二段階の構造変化のそれぞれが、どのせん断速度で起こるのかについては、懸濁液によって異なるであろう。しかし、それらの構造変化が異なるせん断速度域で起こる場合には、その効果が定常流動特性にも反映されると考えられる。したがって、定常流粘度のせん断速度依存性についての測定結果から、構造変化の粘度への寄与を求める方法を確立し、個々の系についてそれぞれの構造変化にともなう粘度の変化を分離して求めることは、懸濁液の流動特性を考える上で極めて重要である。本報告ではこのような目的から、チタネート繊維分散系について実験的に得られた定常流粘度のせん断速度依存性曲線に、二段階構造モデルから得られる粘度式を適用することによって、構造変化に基づく粘度のせん断速度依存性を評価した結果について述べる。

2. 二段階構造モデルによる定常流粘度の記述

懸濁液中の構造の変化が一段階で起こるのであれば、その構造を特徴づける構造パラメーターは1個でよい。しかし、二段階の構造変化を仮定する二段階構造モデルでは、二個の構造パラメーターが必要となる。鎖状構造および網目構造の定常状態における構造パラメーターを、それぞれ $Q_{1,m}$ および $Q_{2,m}$ とする。構造パラメーターについては、種々の量を考えることができるが¹³⁾、ここでは Chaffey¹⁴⁾ にならって、1個の粒子当たりの平均結合点数の $1/2$ とする。

鎖状構造が形成される過程を第一段過程と呼び、この過程における構造形成速度および破壊速度を k_f , k_b とする。同様に、網目構造の形成過程を第二段過程とし、形成および破壊の速度定数を l_f , l_b とする。上述の構造パラメーター $Q_{1,m}$ および $Q_{2,m}$ は、これらの速度定数を用いて、次のように表される¹⁰⁾。

$$Q_{1,m} = 1 - \left(\frac{N_0 k_f}{2k_b} \right)^{-1/m} \quad (1)$$

$$Q_{2,m} = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{2N_0 k_f}{k_b} + 1 \right)^{1/m} \cdot \frac{l_f}{l_b} \quad (2)$$

ただし、 N_0 は懸濁液の単位体積中の粒子数で $N_0 k_f / k_b \gg 1$ とした。

構造変化を系のレオロジー的性質に結びつけるために、懸濁液の見掛け粘度 η_a と構造パラメーター $Q_{1,m}$ および $Q_{2,m}$ との間に、次式を仮定する¹²⁾。

$$\begin{aligned} \eta_a &= \eta_s + \eta_1 + \eta_2 \\ &= \eta_s + B_1 Q_{1,m} + B_2 Q_{2,m}^2 \end{aligned} \quad (3)^*$$

* 本学会誌前報¹¹⁾では $\eta_a = \eta_s + BQ_{2,m}$ を用いたが、式(3)の方がS字形レオペクシー挙動をよく説明できる¹²⁾。

ただし、 η_s は構造が存在しないときの粘度を表し、 η_1 および η_2 は鎖状構造および網目構造による粘度増加量で、それぞれ $Q_{1,m}$ および $Q_{2,m}^2$ に比例すると考える。 B_1 , B_2 は系の性質によって決まる定数である。

懸濁液の粘度 η_a のせん断速度依存性は、式(1)および(2)の構造パラメーターに関する速度定数のせん断速度依存性を知ることによって得られる。しかしながら、粒子同士の衝突による構造の形成、またはせん断変形による構造の破壊の機構の詳細については不明の点が多い現状では、速度定数のせん断速度依存性を理論的に予測することは不可能である。このため、一般的には懸濁液の定常流粘度のせん断速度依存性や、一つの定常状態から別の定常状態に移移する過程で観測される粘度、またはせん断応力の時間依存性に関する実験結果から検討されている¹³⁾。

われわれは、これらのうち後者の方法にしたがい、微細な棒状粒子を分散させた懸濁液に対して、構造を破壊したのちに低いせん断速度を加えたときに観測されるレオペクシーの実験結果から、 l_f および l_b のせん断速度依存性を求めた¹²⁾。その結果、 l_f および l_b とせん断速度 $\dot{\gamma}$ との間には、次の関係のあることを見出した。

$$l_f = k_1 \dot{\gamma}^\alpha \quad (4)$$

$$l_b = k_2 \dot{\gamma}^\beta \quad (5)$$

ただし、 k_1 , k_2 は比例定数である。 $\dot{\gamma}$ のべき指数 α および β は、懸濁液の流動がニュートン的である極めて低いせん断速度範囲では、それぞれ一定でかつ $\alpha = \beta$ である。したがって、 l_f と l_b との比は $l_f/l_b = k_1/k_2 = K$ (一定) となる。しかし、非ニュートン流動が発現する程に $\dot{\gamma}$ が増加すれば $\alpha < \beta$ となり、 l_f/l_b は一定値 K から減少する。式(4)および(5)は、ここで用いた棒状粒子の懸濁液だけでなく、ポリスチレンの球形粒子を分散させた懸濁液の場合¹⁵⁾にも成立する¹²⁾。

式(1)および(2)からわかるように、構造パラメーターは速度定数の比 k_f/k_b および l_f/l_b の関数である。前述の l_f/l_b と $\dot{\gamma}$ の関係から、 l_f/l_b は次のように表せると仮定する。

$$\frac{l_f}{l_b} = \frac{K}{1 + b\dot{\gamma}^m} \quad (6)$$

ただし、 K は前述の k_1/k_2 で、 b および m は正の定数である。式(4)および(5)の関係をj得るにあたっては、網目構造の変化が鎖状構造の変化よりも低いせん断速度領域で起こると考え、 l_f および l_b が $\dot{\gamma}$ によって変化する領域では、 k_f および k_b は一定であるとした。 k_f/k_b = 一定として、式(6)を式(2)に代入すると、網目構造の変化による粘度のせん断速度依存性は、次式のように表される。

$$\eta_2 = \frac{C_2}{(1 + b\dot{\gamma}^m)^2} \quad (7)$$

ただし、 C_2 は定数である。式(7)は、右辺分母のべき指数が2であることを除いて、Crossの粘度式¹⁾(べき指数が1)と同じである。 η_2 は $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ のときの C_2 から、 $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ のときのゼロまで単調に減少する。 $b\dot{\gamma}^m = 1$, すなわち $\dot{\gamma} = b^{-1/m}$ のとき、 $\eta_2 = C_2/4$ となる。Crossは、 $\dot{\gamma} = b^{-1/m}$ となるせん断速度を特性せん断速度と呼んだ。

一方、 k_f および k_b と $\dot{\gamma}$ との間には、実験的な関係が得られていないので、 η_1 のせん断速度依存性を式(7)のように表すことができない。しかし、擬塑性流動を示す懸濁液の比較的高いせん断速

度領域におけるレオロジー的性質は、低せん断速度領域におけるほど複雑でなく、これまでの実験的研究でかなり明らかとなっている。これらのことから、 η_1 の $\dot{\gamma}$ 依存性は Cross の式と同様の粘度式で表されると仮定した。

$$\eta_1 = \frac{C_1}{1 + a\dot{\gamma}^n} \quad (8)$$

ただし、 C_1 , a および n は式(7)の場合と同様に正の定数である。この場合の特性せん断速度は $\dot{\gamma} = a^{-1/n}$ で、そこでの η_1 は $C_1/2$ となる。

3. 実験結果との比較

Fig. 1 には、ポリアクリルアミド (PAA) の 8 wt% 水 (W)-モルホリン (M) 溶液を分散媒として、これにチタネート繊維を分散させた懸濁液 E 8 系列の定常流粘度のせん断速度依存性を示す。図中の黒丸は分散媒の粘度である。試料番号 E 8 の次の数字は、チタネート繊維の含有率である。チタネート繊維の分散方法や測定装置などについては、既に報告した⁹⁾。

Fig. 1 にみられるように、この懸濁液の流動は擬塑性である。せん断速度の高い領域で粘度は一定にならず減少しているが、これは分散媒の非ニュートン性の影響のためであって、懸濁液の構造変化とは無関係である。分散媒の非ニュートン性の影響をさけるためには、懸濁液の粘度と分散媒のそれとの比で表される相対

Fig. 1 Apparent viscosity η_a plotted against shear rate $\dot{\gamma}$ for suspensions of titanate fibers in PAA solution at 30°C.

Fig. 2 Relative viscosity $\eta_{a,r}$ plotted against shear rate $\dot{\gamma}$ for the suspensions shown in Fig. 1.

粘度 $\eta_{a,r}$ を用いるのが便利である。これを $\dot{\gamma}$ に対してプロットしたのが Fig. 2 であるが、 $\eta_{a,r}$ は高せん断速度領域で一定値に近づく。この値は、分散粒子による体積効果だけを表している。低せん断速度領域では、構造からの大きい寄与を反映して、懸濁液の粘度は分散媒のそれよりかなり大きい。せん断速度の増加とともに粘度は減少し、分散媒の粘度に粒子の体積効果が加わった値に近づく。

懸濁液中に形成される構造の変化による粘度変化は、相対粘度のせん断速度依存性曲線から、粒子の体積効果による粘度（高せん断速度領域における一定値）を差し引くことによって得られる。粒子含有率の異なる懸濁液に対して、そのようにして得られた結果を Fig. 3 に示す。ここで、 $\eta_{\infty,r}$ は $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ としたときの極限值である。Fig. 3 から明らかなように、いずれの粒子含有率の場合でも、 $(\eta_{a,r} - \eta_{\infty,r})$ はせん断速度の増加とともに単調に減少するのではなく、あるせん断速度で減少の度合いが一度ゆるやかになった後、再び急に減少する。このことは構造変化が一段階の過程によっているのではなく、低せん断速度域および高せん断速度域でそれぞれ一段階ずつ、全体として二段階に起こっていることを示唆している。

Fig. 3 に示したような粘度のせん断速度依存性は、分子量の異なる二種の高分子の混合物にも見られる¹⁶⁾。高分子混合物の場合には、それぞれの成分の緩和が低せん断速度域および高せん断速度域で起こり、全体として Fig. 3 に示したような粘度のせん断速度依存性が生じるのである。

式(3)の η_s は、懸濁液中の構造が破壊されて存在しないときの粘度であるので、 $\eta_a - \eta_s$ を相対粘度で表したものを Fig. 3 の $(\eta_{a,r} - \eta_{\infty,r})$ と比較する。このため、式(7)および(8)の C_1 , C_2 を分散媒の粘度 η_m で割った値を C_1' , C_2' とし、相対粘度であることを明記するために η_a , η_s を $\eta_{a,r}$, $\eta_{s,r}$ とすると、

$$\eta_{a,r} - \eta_{s,r} = \frac{C_1'}{1 + a\dot{\gamma}^n} + \frac{C_2'}{(1 + b\dot{\gamma}^m)^2} \quad (9)$$

と表すことができる。

式(9)に含まれる定数は、Cross¹⁾が用いたのと同じ方法で評価で

Fig. 3 The variation of relative viscosity with shear rate due to the structural change occurring in suspensions with various titanate fiber contents. $\eta_{\infty,r}$ is a limiting value of the relative viscosity $\eta_{a,r}$ at $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$.

きる。 $\dot{\gamma} \ll a^{-1/n}$ であるような低いせん断速度領域では、式(9)の右辺第1項は一定値 C_1' となり、これは第2項と比べて無視できるであろう。このとき、式(9)は次のように書きかえることができる。

$$\frac{1}{\sqrt{\eta_{a,r} - \eta_{s,r}}} = \frac{1}{\sqrt{C_2'}} + \frac{b}{\sqrt{C_2'}} \dot{\gamma}^m \quad (10)$$

式(10)は、 $(\eta_{a,r} - \eta_{s,r})^{-1/2}$ の $\dot{\gamma}^m$ に対するプロットが直線となり、その切片および勾配から C_2' および b が求められることを示している。したがって、種々の m について式(10)のプロットを直線とするような m が適当な値であると言える。

Fig. 4 は懸濁液 E8-3 を例にとり、 m を 0.9, 1.0, 1.1 としたときの式(10)のプロットを行った結果である。これからわかるように、 $m=1.0$ のときプロットは直線となる。また、 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ のとき切片は m の値によらず同じになるが、このことは式(10)から当然である。E8-3 以外の懸濁液についても同様のプロットを行った結果、いずれも $m=1.0$ のとき直線が得られた。それらをまとめて Fig. 5 に示す。

上述の方法により、網目構造の変化に対応する η_2 のせん断速度依存性を求めることができる。一方、鎖状構造の変化に対応す

Fig. 4 Plot of $(\eta_{a,r} - \eta_{s,r})^{-1/2}$ against $\dot{\gamma}^m$ [Eq. (10)] for evaluating m for suspension E8-3. A straight line was obtained when $m=1.0$.

Fig. 5 Plots of $(\eta_{a,r} - \eta_{s,r})^{-1/2}$ against $\dot{\gamma}$ ($m=1$) [Eq. (10)] for suspensions of the titanate fibers in a low shear rate range.

る η_1 は、実験値 $(\eta_{a,r} - \eta_{\infty,r})$ と上に計算された η_2 との差として求めることができる。E8-5 の場合について、Fig. 6 に●印で示したのが $\eta_{1,r}$ (添字 r は相対粘度を表す) である。 η_1 は式(8)で表せるとしているので、Fig. 6 に示した $\eta_{1,r}$ のせん断速度依存性 (●印) から、Fig. 4 と同様の方法で式(8)の定数の評価が原理的に可能である。しかし、この場合には高せん断速度領域における $\eta_{a,r} - \eta_{\infty,r}$ の値は小さく、それに含まれる誤差のため、精度よく n の値を決定することが困難であった。このため、ここでは $n=1.0$ と仮定し、式(9)の右辺第1項で C_1' および a を 1 としたときの $\eta_{1,r}$ の対数 $\log 1/(1+\dot{\gamma})$ を、 $\log \dot{\gamma}$ に対して描いた曲線を、縦および横方向に平行移動させて Fig. 6 に示した実験値 $\eta_{1,r}$ のプロットと重ねたとき (Fig. 6 の点線) の移動量から、 C_1' および a を求めた。すなわち、この点線の $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ に対する $\eta_{1,r}$ が C_1' であり、 $\eta_{1,r}$ が $C_1'/2$ となるときの $\dot{\gamma}$ の逆数が a である。

Fig. 6 において●印で示した $\eta_{2,r}$ は、Fig. 5 の直線から計算された前述の $\eta_{2,r}$ と少し異なっている。その理由は次のとおりである。すなわち、式(10)はせん断速度が低いとき、式(9)の右辺第1項が第2項に比べて無視できるとして導いたものであるが、 $\eta_{1,r}$ の $\dot{\gamma}$ 依存性が Fig. 6 の点線で表されているので、ここで再び実験値 $(\eta_{a,r} - \eta_{\infty,r})$ から Fig. 6 の点線で示された $\eta_{1,r}$ を引いたものをあらためて $\eta_{2,r}$ とした。Fig. 6 において、 $\eta_{2,r}$ を通る一点鎖線は、新しく得た $\eta_{2,r}$ に対して Fig. 4 と同様のプロットを行い、その直線から得られる C_2' , b , m の値を用いて計算した曲線である。

Fig. 6 An example of the shear-rate dependence of $\eta_{1,r}$ and $\eta_{2,r}$ estimated from experimental curves of relative viscosity versus shear rate. A relationship among three relative viscosities is $\eta_{a,r} - \eta_{\infty,r} = \eta_{1,r} + \eta_{2,r}$.

Table I. Numerical values of C_1' , a , C_2' , and b in the viscosity equation and the ratios of C_2'/C_1' and b/a .

sample	C_1'	a	C_2'	b	C_2'/C_1'	b/a
E8-2	0.17	0.385	2.64	8.33	15.5	21.6
E8-3	0.27	0.200	8.69	3.73	32.2	18.7
E8-5	0.67	0.211	23.8	4.31	35.5	20.4
E8-7	2.18	0.294	65.0	5.68	29.8	19.3

Fig. 7 $\eta_{1,r}$ plotted logarithmically against shear rate $\dot{\gamma}$ for E8 series at various fiber contents. $\eta_{1,r}$ is a relative viscosity for the 1st process corresponding to the chain structure.

Fig. 8 $\eta_{2,r}$ plotted logarithmically against shear rate $\dot{\gamma}$ for E8 series at various fiber contents. $\eta_{2,r}$ is a relative viscosity for the 2nd process corresponding to the network structure.

上述の方法により、実験的に得られた粘度から、 $\eta_1 = \eta_m \cdot \eta_{1,r}$ および $\eta_2 = \eta_m \cdot \eta_{2,r}$ (η_m : 分散媒の粘度) のせん断速度依存性を分離することができる。Fig. 6 の E8-5 の場合と同様に、粒子含有率の異なる懸濁液の $\eta_{1,r}$ および $\eta_{2,r}$ の $\dot{\gamma}$ 依存性を求めた。それら

をまとめて Fig. 7 および Fig. 8 に示す。また、Table I には $\eta_{1,r}$ および $\eta_{2,r}$ の $\dot{\gamma}$ 依存性を計算するのに用いた定数の値を示した。 $\eta_{1,r}$ のせん断速度依存性と $\eta_{2,r}$ のそれとの関係をみるために、それぞれのゼロせん断粘度に対応する C_1' と C_2' との比 C_2'/C_1' 、および特性せん断速度の逆数の比 b/a も Table I に示した。これらの値から、 a および b は粒子含有率と簡単な関係にないが、 b/a は粒子含有率によらず約 20 である。また、 C_2'/C_1' も粒子含有率の最も低い E8-2 を除いて約 30 である。しかしながら、 $\eta_{1,r}$ のせん断速度依存性のデーターの精度が $\eta_{2,r}$ のそれに比べて低いため、上述の比の値が粒子含有率によらず一定であるというのは偶然の結果かも知れない。今後さらに多くの懸濁液について、構造変化に基づく粘度のせん断速度依存性を研究する必要がある。

文 献

- 1) Cross, M.M., *J. Colloid Sci.*, **20**, 417 (1965).
- 2) Papenhuijzen, J.M.P., *Rheol. Acta*, **11**, 73 (1972).
- 3) Lin, O.C.C., *J. Appl. Poly. Sci.*, **19**, 199 (1975).
- 4) Goodeve, C.F., *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 342 (1939).
- 5) Gillespie, T., *J. Colloid Sci.*, **15**, 219 (1960).
- 6) Mercer, H.A. and H.D. Weymann, *Trans. Soc. Rheol.*, **8**, 199 (1974).
- 7) Onogi, S., Y. Mikami, and T. Matsumoto, *Poly. Eng. Sci.*, **17**, 1 (1977).
- 8) 三上陽一, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **5**, 110 (1977).
- 9) 三上陽一, 升田利史郎, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **6**, 52 (1978).
- 10) 三上陽一, 升田利史郎, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **8**, 3 (1980).
- 11) 三上陽一, 升田利史郎, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **8**, 11 (1980).
- 12) Mikami, Y., T. Masuda, and S. Onogi, *J. Rheology*, **26**, 263 (1982).
- 13) 三上陽一, 日本レオロジー学会誌, **8**, 137 (1980).
- 14) Chaffey, C.E., *J. Colloid Interface Sci.*, **56**, 495 (1976).
- 15) Gadala-Maria, F. and A. Acrivos, *J. Rheology*, **24**, 799 (1980).
- 16) Onogi, S., T. Masuda, I. Shiga, and F.M. Costaschuk, *Appl. Poly. Symposium*, No. 20, 37 (1973).