論文

Structural Recovery of Ferrite Suspensions

Hiroyuki KANAI and Takeshi AMARI

Graduate School of Science and Technology, Chiba University,
1-33 Yayoi-cho, Chiba 260, Japan

In order to investigate the structural recovery of suspension of acicular γ -ferrite powder in mineral oil, viscoelastic properties were measured intermittently with small amplitude oscillatory shearing (strain at 0.3%, rate at 10 rad/sec). A couette test fixture was used for the measurements. Storage and loss moduli of the suspension immediately after cessation of large amplitude oscillatory preshearing (strain at 50–500%, rate at 50 rad/sec, for 20 min) increased with increasing strain amplitude of preshearing. The moduli of the suspension at the early stage of recovery were found to follow the scaling equation:

$$G' \text{ (or } G'') \sim t^n$$

where t is resting time after cessation of preshearing. The moduli decayed after reaching the maximum, when larger amplitude preshearing had been applied.

The phenomenon is interpreted from the view point of percolation using a two level (intra- and interfloc level) network model of flocculated suspensions.

Key words: Flocculated suspension / Network model / Percolation / Ferrite / Structural recovery

酸化鉄懸濁液の構造回復

金井 宏行*・甘利 武司*

(原稿受理: 1991年7月8日)

1. 緒 言

酸化鉄の懸濁液は、磁気記録媒体(例えば、録音用テープ)の製造工程中で中間原料として調製され、ベースフィルム上に塗布される。このため工業上の要請から流動特性が研究されてきた。粒子の保持する磁気的性質により、きわめて「凝集性」が強く、チキソトロピー、擬塑性流動等の凝集性懸濁液に特徴的な流動特性が、明瞭に観測される。

凝集性の微粒子濃厚懸濁液が、特異的なレオロジー挙動を示すことは、よく知られている。粒子間に引力が働くとき、粒子の連鎖による網目構造が生成し、粒子濃度が十分大きければ網目が系全体を覆うようになる。この網目構造はせん断を加えれば崩壊し、静置すれば再構成する。このような懸濁液の構造回復、すなわち外力を受けた後の静置下での凝集構造の回復は、凝集性の懸濁液の基本的な特性と考えられる。しかし、静置下の凝集挙動は、定常流動下での凝集構造の崩壊、再凝集挙動(例えば、レオベクシー)に比べて、あまり詳しくは調べられていない。

Sohm ら¹⁾は、ナトリウムモンモリロナイトの懸濁液の貯蔵弾性率の回復挙動を調べ、以下の型の式を適用した。

$$G'(t) = G'_E(1 - \exp(-At)) \quad (1)$$

式中 t は静置時間、 A は回復の速度定数、 G'_E は貯蔵弾性率 $G'(t)$ の平衡値を表す。

本研究では、酸化鉄懸濁液にせん断を印加して初期構造を破壊し、その後の構造回復を、微小なひずみを用いた複素弾性率測定によって観察した。この結果、酸化鉄懸濁液の貯蔵弾性率の回復には式(1)が適用されなかった。この回復挙動について、構造モデルを導入し説明を試みた。

2. 実 験

本研究では録音用テープ等に用いられる軸比(軸長/軸径)10、軸長 $0.4\mu\text{m}$ の針状磁性酸化鉄($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)を用いた。懸濁液の調製は以下の手順で行った。上記酸化鉄粉 100g と界面活性剤 Gafac RE610 (GAF 製)²⁾ 5g をメチルエチルケトン 300g 中で混合する。遠心法により酸化鉄を溶液から分離し回収する。これを新たに 300g のメチルエチルケトン中に投入し、再度遠心法で

* 千葉大学大学院自然科学研究科 〒260 千葉市弥生町 1-33

分離する。同じ操作をもう一度行い、酸化鉄粉に吸着されない余剰の界面活性剤を除去する。こうして表面改質した酸化鉄粉を常温で減圧乾燥した後、ボールミルを用いて鉱油 (0.135 Pa·s (30 °C)) 中に分散し、懸濁液を得た。

同じ酸化鉄を熱処理 (500°C, 6 時間) によって非磁性化した試料 (α -Fe₂O₃) も用意し、同様にして懸濁液を調製した。

懸濁液の粘弾性測定には、レオメトリックス・ダイナミック・スペクトロメーター (レオメトリックス社) を用いた。測定は二重円筒を用いて、30°C で行った。

3. 結 果

懸濁液を二重円筒に装填し、強いせん断 (例えば、ひずみ振幅 200%, 周波数 50 rad/sec) を 20 分間印加する。その後の複素弾性率の変化をひずみ振幅 0.3%, 周波数 10 rad/sec で間欠的に測定し追跡した。

この結果、せん断 (以下、プレシエア) 印加後の複素弾性率の回復挙動が、本研究の酸化鉄懸濁液の場合には、プレシエアのひずみ振幅に強く依存することが分かった。

Fig. 1 に 33 wt% (分散剤を含む) の磁性酸化鉄懸濁液についての結果を示す。プレシエアのひずみ振幅が小さい (<100%)

Fig. 1 Time dependence of G' and G'' for γ -ferrite suspension (33 wt%) in mineral oil after cessation of preshearing.
Strain amplitude of preshearing : 50%(□), 100%(△), 200%(×), 500%(◇)

場合、せん断印加停止後の懸濁液の G' , G'' も単調に増加する。しかし、プレシエアのひずみ振幅が大きくなるに従って (100~500%), プレシエア停止直後から G' , G'' も大きな値を示すようになり、またこれらの回復曲線は途中から顕著な減衰を示すことが観測された。プレシエアの周波数は 50 rad/sec を用いた。

25 wt% の磁性酸化鉄懸濁液 (分散媒での希釈によって調製) について、同じ試験を行った (Fig. 2)。複素弾性率の回復曲線に 33 wt% の場合と同様のプレシエア依存性が観察されたが、極大をとっての減衰は 33 wt% の懸濁液ほど顕著ではない。

非磁性の酸化鉄懸濁液 (33 wt%) についても同様な試験を行った結果、磁性懸濁液に類似な回復挙動が観察された (Fig. 3)。すなわち、プレシエアのひずみ振幅が大きいほど、やはり回復初期に複素弾性率の絶対値が大きく、また特にプレシエアのひずみ振幅が大きい場合 (500%), 回復曲線は極大をとって減少に転ずる。これは、現象が磁性懸濁液に特異的なものではなく、他の懸濁液系でも起こり得ることを示す結果と思われる。しかし、非磁性懸濁液では磁性懸濁液の場合ほど際立ったプレシエア依存性が現われていないことから、粒子間の磁気的相互作用は、この現象の発現に寄与する方向で作用すると考えられる。

Fig. 2 Time dependence of G' and G'' for γ -ferrite suspension (25 wt%) in mineral oil after cessation of preshearing.
Strain amplitude of preshearing : 100%(△), 200%(×), 500%(◇)

Fig. 3 Time dependence of G' and G'' for α -ferrite suspension (33 wt%) in mineral oil after cessation of preshearing. Strain amplitude of preshearing: 50% (□), 200% (×), 500% (◇)

4. 考 察

4.1 構造回復挙動

懸濁液の構造回復が、レオロジーの測定によって検討された例としては、酸化チタン、Laponite-RD、Gelwhite H、Bauxite residue、アルミニウム石鹸、カーボンブラック懸濁液等についての報告があるが、いずれも弾性率はせん断印加後の時間経過に伴って単調に増加し平衡値に至るものである^{1),3~7)}。本研究で観察した酸化鉄懸濁液では、復素弾性率の回復が極大値を示して減少に転ずる場合もあり、これらの系とは異なっている。また、本実験で極大値をとらなかった、例えば、磁性懸濁液 33 wt% の系にひずみ振幅50%のプレシェアを与えた場合の復素弾性率の回復過程 (Fig. 1) についても、式(1)は適用できなかった。構造回復の過程は、Fig. 4~6 の両対数プロットに見られる依存性によって明らかなように、むしろ次式のような規則に従う。

$$G'(\text{or } G'') \sim t^n \quad (2)$$

ここで、 t はプレシェア停止後の静置時間、指数 n は、本研究の磁性懸濁液では約0.19である。図には比較のために、傾き0.19の平行線を書き添えた。興味深いことに、極大値を持つ回復曲線についても、初期の立ち上がりの部分には同じ式(2)の依存性が観察

される。非磁性の懸濁液の場合 (Fig. 6) にも、磁性懸濁液と同様な回復過程が認められる。

一方、構造回復のプレシェアひずみ振幅への依存性については、報告された例が少ない。しかし、本研究の懸濁系が強いせん断を与えるほど回復初期の弾性率が高くなるのに対して、むしろ逆の傾向を示す場合⁸⁾のほうが一般的と思われる。すなわち、本実験の懸濁系においては、プレシェアにより弾性率の低下を起こすような「通常の構造変化過程」に加え、せん断によって高い弾性率の付与される「特異的な構造変化過程」の有ることが予想される。

4.2 構造回復のモデル

以上の結果から次のような構造モデルを想定することができる。

本実験の懸濁液の構造破壊および回復挙動は、floc 内部の網目構造と、系全体にわたる floc-floc 網目構造の二段階からなる構造モデルによって、説明することが可能である。

Step 1 強いせん断のもとでの floc 構造の再構成

懸濁液は強いせん断の下で、独立した floc からなる島構造を形成する。一般にせん断によって構造がより小さな構造単位に分断を受けるときには、構造単位の間に取り込んでいた分散媒を放すため、凝集相の体積分率は減少し (Fig. 7(a))、この結果として例えば粘性が低下する。本研究の懸濁系ではこのような「チキソトロピックな」過程の他に、以下のような floc 内部構造の

Fig. 4 Double logarithmic plots of G' and G'' against resting time for γ -ferrite suspension (33 wt%) in mineral oil after cessation of preshearing. Strain amplitude of preshearing: 50% (□), 100% (△), 200% (×), 500% (◇)

Fig. 5 Double logarithmic plots of G' and G'' against resting time for γ -ferrite suspension (25 wt%) in mineral oil after cessation of preshearing. Strain amplitude of preshearing: 100%(Δ), 200%($\times$), 500%($\diamond$)

Fig. 6 Double logarithmic plots of G' and G'' against resting time for α -ferrite suspension (33 wt%) in mineral oil after cessation of preshearing. Strain amplitude of preshearing: 50%($\square$), 200%($\times$), 500%($\diamond$)

(「針状粒子」の凝集体の特性とも考えられる) 再構成過程を仮定した。

floc がせん断によって分断、破壊される過程で、floc 内部の構造(一次粒子の形成する構造)の分断が進み、floc は膨れた(loose な)状態になる。このような構造変化の結果、系全体の体積分率はせん断の印加によりむしろ大きくなる(Fig. 7(b)). その一方で、floc 弾性の起源である粒子間結合の密度は小さくなるので、各 floc 固有の弾性率は低下する。

step 2 せん断停止直後の floc-floc 結合網目の形成

floc 間結合による網目構造は、せん断停止の直後に直ちに形成される。この時点で系全体を覆う網目構造の骨組み(floc 網目)が決まる。

floc を構造単位とする「弾性パーコレーション」のモデル⁹⁾(Fig. 8(b))を仮定すれば、この時点での懸濁液の貯蔵弾性率 G'_0 は、floc phase (凝集相)の特性と式(3)のように関係づけられる(損失弾性率 G''_0 についても貯蔵弾性率と同様な関係¹⁰⁾が得られる)。

$$G'_0 = K(f_0 - f_c)^d \quad (3)$$

ここで、 K は Fig. 8(b)における骨組みの要素の弾性率に関係する係数であり、このモデルでは floc 間結合の弾性率、すなわち floc の弾性率に比例する係数と考えることができる。 f_0 はせん

Fig. 7 Schematic representation for structural change of suspension under shear. Structural breakdown of flocs into smaller units (flocculi) releasing the trapped solvent (a). Structural breakdown of flocs into flocculi and loosening of the flocculi under shear (b).

断停止直後の floc phase の体積分率、 f_c は percolation threshold、に相当する floc phase の体積分率、 d は網目構造の特性に依存する指数¹¹⁾である。

step 1 のような floc 構造の仮定の下で、式(3)の貯蔵弾性率 G'_0

に対し、「プレシエによる floc phase の弾性率減少」、すなわち K の減少の効果が、「プレシエによる floc phase の体積分率 (f_0) の増加」の効果に比べて小さいならば、 G'_0 の値は本実験の結果のようにプレシエのひずみ振幅の大きいほど大きくなり得る。

step 3 静置下における弾性率の構造回復と floc phase の収縮

網目の骨組みが形成された後の floc phase 内部の構造変化は、網目構造の骨組み要素の性質の変化として扱うことができる。floc phase 内部で粒子同士の結合が進むに従い、骨組み要素の弾性は次第に高くなる。一方で、floc phase の体積分率は減少する。

プレシエが比較的小さい場合、構造回復過程での floc phase の体積変化はあまり大きくないので、初期の骨組み構造は最後まであまり変化しない (Fig. 8(c))。このとき系の弾性率は、単調に増加する。

網目構造形成時の「弾性 percolation」の式(3)において、 K は floc phase の弾性率、残りの部分は骨組み構造の構造因子と考えることができる。それぞれを時間の関数と考えれば、次式のようになる。

$$G'(t) = K(t)M(t) \quad (4)$$

$M(t)$ は骨組みの構造因子を表す。 t が小さいときに、式(4)は式(3)に一致する。

プレシエ直後の系の貯蔵弾性率の回復が floc 内部の粒子網目構造の弾性率変化に対応すると考えれば、Fig. 4 に示された結

果から以下の関係が推測される。

$$K(t) = k_0 t^n \quad (5)$$

k_0 はこの場合、floc phase の初期状態に依存する。

一方、プレシエのひずみ振幅が大きい場合 (例えば、Fig. 4 でプレシエのひずみ振幅が200%および500%のとき) には、弾性率の回復過程での floc phase の収縮も大きく、初期の骨組み構造が維持できなくなり、構造の分断が生じる (Fig. 8(d))。

Fig. 1 で観察された G' および G'' の急峻な減少は、このような網目構造の崩壊によるという解釈が可能と思われる。ここでの弾性率の変化は、式(4)では M の項の変化に対応する。

急速に減少した G' および G'' は、極小値をとって再び増加に転じる。その勾配は Fig. 4 に見られるように、回復初期の勾配に近い。すなわち、再びここにおける構造回復が初期と異なる骨組み構造の上での floc phase 内部の構造回復 (式(5)) であることを示唆すると考えられる。

懸濁液濃度による回復挙動の違い (Fig. 2) は、一つにはプレシエの実質的な効果の違いによると思われる。懸濁液の濃度が高ければ、それだけプレシエのひずみは系中の個々の floc によく伝達されるので、同じひずみ振幅によっても floc をより loose にし易く、これによりせん断の効果を強く現わすことが予想される。

また、非磁性懸濁液の構造回復が磁性懸濁液ほど際だったプレシエ依存性を示さなかった (Fig. 3) ことから、磁性懸濁液の floc phase は、非磁性の懸濁液の場合に比べプレシエによって大きな構造変化 (体積変化) を生じていると推測される。静置下で磁性懸濁液の floc phase がより密度の高い構造にまで収縮して安定化することにより、プレシエで構造が緩んだときの体積差が非磁性の系よりも大きくなるためではないかと思われる。

5. 結 言

酸化鉄懸濁液の構造回復に伴う弾性率の変化を、二段階からなる構造モデルによって定性的に説明した。

本研究の懸濁系の場合、懸濁粒子が針状であることが一つの特徴である。針状粒子は球状の粒子よりも loose な (広がった) 凝集構造を形成しやすいと思われる。本研究で観察されたような弾性率のプレシエ依存性を構造的に生じやすいことが考えられる。また、磁性を有する酸化鉄の懸濁液の方が非磁性のものよりも現象の発現がより劇的であったことから、本研究で見いだされた現象が針状磁性粉懸濁液に特異的なものである可能性もある。これについての実験、検証を現在検討中である。

(平成2年10月26日第38回レオロジー討論会にて発表)

謝辞 本研究の試料調製にあたり協力いただいた花王(株)情報科学研究所に感謝する。

文 献

- 1) Sohm R, Tadros ThF, *J. Colloid Interface Sci.*, **132**, 62 (1989).
- 2) Dasgupta S, *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 22 (1988).
- 3) Zosel A, *Rheol. Acta*, **19**, 737 (1982).
- 4) Ramsey JDF, *J. Colloid Interface Sci.*, **109**, 441

Fig. 8 Schematic representation for network formation and alteration in ferrite suspension. Floc structure under shear(a). Network structure immediately after cessation of the preshearing; a percolation model(b). Shrinkage of floc phase due to progress of intrafloc particle linkages in a backbone structure(c). Further shrinkage of floc phase with breakdown of the backbone into a different configuration(d).

-
- (1986).
- 5) Nguyen QD, Boger DV, *Rheol. Acta*, **24**, 427 (1985).
- 6) Roscoe R, *Rheol. Acta*, **19**, 737 (1980).
- 7) 渡辺鋼市郎, 中根喜則, 甘利武司, 日本レオロジー学会誌, **16**, 15 (1988).
- 8) Mewis J, de Bleyser R, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 360 (1972).
- 9) 金井宏行, 塗装工学, **24**, 335 (1989).
- 10) Winter HH, *Progr. Colloid & Polymer Sci.*, **75**, 104 (1987).
- 11) Woignier T, Phalippou J, Sempere R, Perous J, *J. Phys. France*, **43**, 283 (1988).