論 文

A Two-Step Structural Model in Suspensions

by

Yoichi MIKAMI†, Toshiro MASUDA and Shigeharu ONOGI

(Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto 606)

In a previous paper, it was found that the shearing stress of suspensions under a constant rate of shear increases sigmoidally with increasing time and a structural model assuming two-step formation can explain the complex rheological behavior of suspensions. In the present paper, the analysis of the model has further been developed to predict the effect of rate constants on the variation with time of the structural parameters characteristic of the model. The model assumes two-step formation and breaking of two kinds of structure: An unbranched chain structure is formed by suspended elementary particles in the first process, and the unbranched chains develop into a complex three-dimensional network structure in the second process. Assuming a simple function of exponential type for the time dependence of the length of unbranched chains, an equation for the variation of the structural parameters with time for the network structure can be derived. The analysis of the equation shows that a ratio of the rate constant of the first process to that for breaking of the second process plays a significant role in determining the tendency of the variation of the structural parameter with time. The larger the ratio is, the more the sigmoidal increase of structural parameter becomes remarkable.

† Present address Central Research Laboratory, SEKISUI Chemical Co., Ltd. Shimamoto-cho Mishima-gun, Osaka 618

懸濁液の二段階構造モデル

三 上 陽 一[†]・升 田 利 史 郎・小 野 木 重 治^{*}

(原稿受理：1979年12月6日)

1. 緒 言

懸濁液のレオロジー的性質に関する多くの研究によると、懸濁液の粘度は分散媒のそれに比べて非常に大きく、時には 10^4 倍にも達することが知られている。粘度のこのような大きい増加は、系中に存在する分散粒子が外部からのせん断変形や熱運動、また粒子の寸法・形状および粒子同士や粒子と分散媒の間の物理的、化学的相互作用などによって複雑な三次元的網目または骨格構造を形成するためであると考えられている。高分子溶液を分散媒として、その溶液と同質でかつ大きさの均一な球形粒子を分散させ

た系のレオロジー的性質に関する研究^{1)~4)}によると、これらの分散系はせん断速度の低い領域で顕著なレオロジーの特徴を示し、分散媒中の高分子のからみ合いに基づく箱形スペクトルよりも緩和時間の長い領域に懸濁液の粒子構造によるスペクトルが存在する。また高分子溶液に繊維状粒子を分散させた系に一定の大きさのせん断速度を加え、せん断応力の時間的変化を観測すると、せん断速度の大きさにより応力は時間とともにS字状に増加する^{5)~7)}。

このような懸濁液のレオロジー的性質は、系中に存在する粒子が形成する構造に支配され、この構造が種々の条件によって複雑に変化するために、極めて複雑となる。従来から多くの研究者により懸濁液のレオロジー的性質を説明する目的で、その構造に対

* 京都大学工学部高分子化学教室 京都市左京区吉田本町

† 現在 積水化学工業(株)中央研究所 大阪府三島郡島本町百山

して種々のモデルが提案されている。これらの構造モデルは、構造中の一つの粒子に結合する他の粒子数（配位数）が二個であるか、二個以上であるかの二種類に大別することができる。前者の場合には、Cross⁸⁾の構造モデルで代表されるように、線状高分子鎖に類似した枝分れのない鎖状構造が形成される。一方、後者の場合には、高分子鎖における枝分れや網目のような、より複雑な構造が形成される。更に個々の構造モデルを特徴づけるパラメーターに関する動力学的な考察により、構造の形成と破壊の時間的変化を知ることができる。従来までの構造モデルにおいては、外部からのせん断や粒子の熱運動によって、個々に分散している粒子から直接三次元的な網目構造が形成されるとしている。しかしながら、前報⁷⁾で報告したように、チキソトロピーやレオペキシーのような時間に依存するレオロジー的性質を説明するためには、上述の一段階の構造変化では不十分である。そこでわれわれは、粒子の構造形成過程が次のような二段階から成ると考えたと実験結果をよく説明できることを明らかにした。

- i) 第一段過程 (1st process) 粒子からの枝分れのない鎖状構造の形成。
- ii) 第二段過程 (2nd process) 第一段過程で形成された鎖状構造からの三次元的な網目構造もしくは骨格構造の形成。

前報⁷⁾においては、上記の二段階構造形成過程の簡単な動力学的取り扱いを行い、得られた結果を実験結果と定性的に比較したにとどまった。これらの結果をより詳しく比較するためには、二段階構造モデルについて更に詳細に検討する必要がある。本研究では懸濁液のレオロジー的性質を明らかにするために、二段階構造モデルの動力学的解析を詳細に行い、その構造を特徴づける構造パラメーターの時間的変化を記述する式を得ることを目的としている。

2. 二段階構造モデル

2・1 構造パラメーター

懸濁液の定常流動特性、動的粘弾性、チキソトロピー、レオペキシーなどのレオロジー的性質に関する理論的研究は、懸濁液中に形成される分散固体粒子による構造の存在と、その構造の破壊と形成の概念に基づいてなされている。特にチキソトロピーやレオペキシーのように時間に依存する性質については、構造の破壊と形成の時間的変化が重要である。Cheng^{9)~11)}は非弾性チキソトロピー流体に対して、せん断応力 σ とせん断速度 $\dot{\gamma}$ の関係を一般的に次のように与えた。

$$\sigma = \eta(\dot{\gamma}, s) \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\frac{ds}{dt} = g(\dot{\gamma}, s) \quad (2)$$

ただし、 η は粘性関数で、せん断速度 $\dot{\gamma}$ および構造パラメーター s の関数である。式(2)は構造パラメーターの速度式で、同様に $\dot{\gamma}$ および s の関数 g として表される。構造パラメーター s の物理的意味は、それぞれのモデルで異っている。しかし、粒子から形成された構造について言えば、 s は単位体積中の結合点の数や、それを単位体積中の粒子数で割った一つの粒子当たりの平均の結合数を表す場合が多い。Cross⁸⁾は、粒子が枝分れすることなく結合し、結合点では自由に回転可能な鎖状構造を考え、構造パラメーターとして一本の鎖の結合点の平均数 P をとり、次のような P

に関する速度式を得た。

$$\frac{dP}{dt} = k_2 N_0 - (k_0 + k_1 \dot{\gamma}^n) P \quad (3)$$

ただし、 N_0 は単位体積中の粒子数、 k_2 は構造形成の速度定数、 k_0 、 k_1 はそれぞれ粒子のブラウン運動およびせん断による構造破壊の速度定数、 n は正の定数である。また、RuckensteinとMewis¹²⁾もCrossと同様な枝分れのない鎖状構造モデルを考えている。しかし、彼らは後述するように、鎖の長さの分布を考慮するため、構造パラメーターとして鎖の数 M をとり、 M に関する速度式に基づき定常流動および一定のせん断応力のもとで粘度の時間的変化を理論的に詳細な検討を行った。

これらは懸濁液の内部構造として分散粒子が鎖状に結合した構造を考え、懸濁液のレオロジー的性質を理論的に取り扱った例であるが、一つの着目粒子に二個以上の粒子が結合し、全体として三次元的な複雑な構造をとるとしている取り扱いも多い。Goodeve¹³⁾は、せん断流動場において、ある流動層から隣り合うより遅い流動層への運動量の移動をとり入れ、単位体積当たりの結合数を構造パラメーターとする速度式を導きビンガム流体に対する説明を与えた。Gillespie¹⁴⁾は、Goodeveの理論を擬塑性流体に適用できるようにするため、速度式中の速度定数のせん断速度依存性を検討した。一方動力学的理論とは異なるが、Weymann, Chuang および Ross^{15)~16)}らは平板状の粒子が集合体とし球状の粒子構造を形成するとして、その大きさの分布を熱力学的考察から求め、ベントナイトー水懸濁液の流動特性を説明した。Table I には上に述べた構造モデルを含む種々の構造モデルを示す。これらのうちよく知られているCasson¹⁷⁾のモデルでは、粒子による棒状構造の形成が仮定されており、この構造は枝分れのない鎖状構造が伸びきった構造であると言える。

最近Chaffey²²⁾は、同一の構造パラメーターを用い、上述の種々の構造モデルの特徴を比較検討した。それによると、種々の構造モデルに対する一般的な速度式は次のように表される。

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{2} C_f l_1 N_0 - C_b l_2 Q \quad (4)$$

ただし、構造パラメーター Q は粒子一個当たりの平均の結合数の1/2に等しい量であり、 l_1 、 l_2 はそれぞれ結合の形成または破壊に関する速度定数、 C_f 、 C_b は一般的には Q に依存する無次元量である。Fig. 1にいくつかの模式的な粒子の結合状態の例と、それぞれに対応する Q の値を示した。Fig. 1からわかるように、枝分れのない鎖状構造の場合には、鎖の長さが無限大になったときに Q

Table I. Comparison of structural models of suspensions

Authors	Nature of Structure	References
Cross	Chains	8)
Ruckenstein-Mewis	Chains	12)
Goodeve-Gillespie	Unrestricted Linking	13), 14)
Weymann-Chuang-Ross	Spherical Aggregates	15), 16)
Casson	Rods	17)
Joly-Morgan	Aggregates	18), 19)
Krieger-Dougherty	Doublets	20)
Papenhuijzen	Networks	21)

Fig. 1. A sketch of the particle linkages and corresponding values of structural parameter Q . The particles denoted a, b, c, and d contain one, two, three, and four links, respectively.

$=1$ となり、一般の場合には $0 < Q < 1$ である。また網目構造の場合には、部分的に一つの結合点で三個以上の粒子が結合するので $Q > 1$ となりうる。

式(4)の Q を粘度のようなレオロジー関数と結びつけることにより、懸濁液の種々のレオロジー的性質の検討が可能となる。例えばレオベキシーについて言えば、式(4)の速度式から予測される挙動は、粘度もしくはせん断応力が時間とともに指数関数的に単調に増加するものである。ところが最近になって、与えるせん断速度の高さによって、せん断応力は時間とともに必ずしも指数関数的でなく S 字状にも増加することが、高分子溶液に繊維状粒子を分散させた懸濁液に関するわれわれの実験⁷⁾によって見いだされた。すなわちせん断による構造の形成と破壊の過程は非常に複雑であり、これらの実験結果を説明するためには、従来の構造モデルのほかにせん断応力が S 字状に増加するようなレオベキシーを説明できるものが必要である。

Fig. 2 にわれわれの構造モデルの概念図を示す。個々に分散している粒子が最終的には三次元的な網目構造を形成するが、その過程は直接的でなく、まず粒子が枝分れのない鎖状構造を形成し、次いでこの鎖状構造から三次元網目構造が形成される二段階の過程から成ると考える。Fig. 2 で粒子が枝分れのない鎖状構造へ変化する過程を第一段過程、鎖状構造が三次元網目構造へ変化する過程を第二段過程と呼ぶことにする。 k_f , k_b は第一段過程の、また l_f , l_b は第二段過程の速度定数で、添え字 f および b は構造の形成および破壊を表すものとする。このような二段階の構造変化

Fig. 2. The two-step kinetic model for the structural formation and breaking in suspensions. k_f and k_b represent rate constants for formation and breaking in the first process, respectively. l_f and l_b represent the corresponding rate constants in the second process.

を仮定し、それぞれの過程を動力学的に取り扱うことにより、全体としての構造の形成・破壊の時間的変化を考察することができる。

2・2 第一段過程

Fig. 2 に示した枝分れのない鎖状構造が形成される第一段過程の速度式として、次式で表される Ruckenstein と Mewis¹²⁾ の速度式を仮定する。

$$\frac{dM_i}{dt} = k_f \left(\frac{1}{2} \sum_{j=0}^{i-1} M_j M_{i-j-1} - M_i \sum_{j=0}^{\infty} M_j \right) - k_b (i M_i - 2 \sum_{j=1}^{\infty} M_{i+j}) \quad (5)$$

ただし、構造パラメーター M_i は $i+1$ 個の粒子から成る鎖の数であり、 k_f , k_b は Fig. 2 に示した速度定数、 t は時間である。第一段過程の構造パラメーターとして、後述する第二段過程のそれとの関係から、式(5)の M_i よりも式(4)で用いた Chaffey²²⁾ の Q を用いることにする。ただし、第一段過程の構造パラメーターであることを表す意味で添え字 1 をつけ Q_1 とする。 Q_1 は粒子一個当たりの平均の結合数の $1/2$ であるから、式(5)の M_i と次の関係にある²²⁾。

$$Q_1 = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i M_i}{N_0} \quad (6)$$

N_0 は単位体積中に存在する粒子数である。式(5)に式(6)を代入し整理すると Q_1 に関する速度式

$$\frac{dQ_1}{dt} = \frac{1}{2} k_f N_0 (1 - Q_1)^2 - k_b Q_1 \quad (7)$$

が得られる²²⁾。粒子が個々に分散している状態から、鎖状構造が形成される過程における Q_1 の時間的変化は、式(7)の速度式を $t=0$ のとき、 $Q_1=0$ の条件で積分することにより次のように得られる。

$$Q_1(t) = \frac{2A(1 - e^{-\mu t})}{(2A+1)(1 - e^{-\mu t}) + \sqrt{4A+1}(1 + e^{-\mu t})} \quad (8)$$

ただし

$$A = \frac{1}{2} N_0 \frac{k_f}{k_b} \quad (9)$$

$$\mu = k_b \sqrt{\frac{2N_0 k_f}{k_b} + 1} \quad (9')$$

である。いま分散粒子の大きさが均一であると仮定すると、枝分れが存在しないという理由で、形成された鎖を構造している粒子数をその鎖の長さに対応させることができる。 N_c 個の粒子から成る鎖が形成されたとすれば、 N_c は Q_1 と次の関係にある。

$$N_c = \frac{1}{1 - Q_1} \quad (10)$$

したがって式(8)の $Q_1(t)$ を式(10)に代入すると、鎖の長さの時間的変化は、対応する $N_c(t)$ の時間的変化で表すことができる。すなわち

$$N_c(t) = \frac{2A(1 - e^{-\mu t})}{(1 - e^{-\mu t}) + \sqrt{4A+1}(1 + e^{-\mu t})} + 1 \quad (11)$$

となる。Fig. 3 および Fig. 4 には、式(8)および式(11)から計算される $Q_1(t)$, $N_c(t)$ の時間依存性の例を示す。ただし、 $N_0=10^5$ とし、Fig. 3 では $k_f=10^{-6}$ と一定にし、 k_b のみを変化させた場

Fig. 3. Variations of the structural parameter Q_1 in the first process (upper) and the chain length N_c (lower) with time for various values of k_b . Numbers close to each curve correspond to the variation of k_b .

Fig. 4. Variations of the structural parameter Q_1 in the first process (upper) and the chain length N_c (lower) with time for various values of k_b and k_f keeping their ratio constant.

合, Fig. 4 は速度定数の比 k_f/k_b が 10^{-2} の一定値になるように k_f , k_b を変化させた場合である。Fig. 3 および Fig. 4 からわかるように, $Q_1(t)$ がほぼその平衡値に達した場合でも $N_c(t)$ は時間とともに増加している。また一般的に言って, $Q_1(t)$ が平衡値に達する時間は $N_c(t)$ がその平衡値に達する時間よりも短い。 $Q_1(t)$ および $N_c(t)$ の平衡値をそれぞれ $Q_{1,m}$, $N_{c,m}$ とすると, それらは式(8)および式(11)で $t=\infty$ とすることにより次のようになる。

$$Q_{1,m} = \frac{(2A+1) - \sqrt{4A+1}}{2A} \quad (12)$$

$$N_{c,m} = \frac{\sqrt{4A+1} + 1}{2} \quad (13)$$

Fig. 5. Variations of the equilibrium value of the structural parameter $Q_{1,m}$ and the equilibrium chain length $N_{c,m}$ with A .

$Q_{1,m}$, $N_{c,m}$ はともに A のみの関数である。Fig. 5 には $Q_{1,m}$ および $N_{c,m}$ の A による変化を示した。 A の値が大きい場合には, $Q_{1,m}$ はその最大値 1 に近づき, 鎖の長さの平衡値 $N_{c,m}$ は A の平方根に比例して増加する。

2・3 第二段過程

第二段過程では, Fig. 2 に示したように, 枝分れのない鎖状構造から三次元網目構造が形成される。形成された構造が複雑な三次元構造をとるとするモデルの動力学取り扱いとして, 前述の Goodeve¹³⁾ およびこれを拡張した Gillespie¹⁴⁾ の理論が古くから有名である。Goodeve の速度式における構造パラメータは, 単位体積当たりの結合数 z である。 z は Chaffey の構造パラメータ Q と $z = QN_0$ (N_0 は単位体積中の粒子数) なる関係にあるので, Goodeve の速度式を Q で表すと, 次式が得られる²²⁾。

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{2} l_1 N_0 - l_2 Q \quad (14)$$

l_1 , l_2 は, 式(4)と同じ意味の速度定数である。式(14)は, 三次元網目構造が粒子から形成されるとして得られたものである。これに対してわれわれが提出した二段階過程のモデルでは, 網目構造が鎖状構造から形成されると考えるので, 鎖が長ければ長いほど互いに交差結合する確率が増し, その結果として網目構造の形成速度が増すことを考慮する必要がある。第一段過程で形成された長さ $N_{c,m}$ の鎖のうちある鎖 C に着目すると, 第二段過程では, この鎖には長さ $N_{c,m}$ のほかの何本かの鎖が互いに交差結合して網目構造を形成している。いま鎖 C の構成粒子一個当たりに結合しているほかの鎖の数の $1/2$ を Q_2 とする。すると $Q_2 N_{c,m}$ はある鎖にはほかの鎖が結合している結合点の数である。この結合点の数の増加速度が $1/2 N_{c,m}^2$ に比例し, 減少速度が $Q_2 N_{c,m}$ に比例すると考えると, 式(14)と同様に Q_2 に関する速度式として次式を得る。

$$\frac{dQ_2}{dt} = \frac{1}{2} l_f N_{c,m} - l_b Q_2 \quad (15)$$

ただし l_f , l_b は Fig. 2 に示した網目構造の形成および破壊の速度定数である。

式(15)は第一段過程で形成される鎖の長さが定常値 $N_{c,m}$ に達したのち, それらが第二段過程で三次元網目へと変化する過程を表している。しかし, 鎖の長さが $N_{c,m}$ に達しないうちに第二段過程へ進むことも十分起こりうるであろう。このような場合を速度

論的に取り扱うのは非常に困難であるので、ここでは式(5)の $N_{c,m}$ の代わりに、式(11)の $N_c(t)$ を用いて、第二段過程の速度式に第一段過程の進行度の影響を導入すると、次式が得られる。

$$\frac{dQ_2}{dt} = \frac{1}{2} l_f N_c(t) - l_b Q_2 \quad (16)$$

第二段過程の構造パラメーター Q_2 の時間的変化は、第一段過程の Q_1 の場合と同様に、式(16)を積分することにより得られる。しかし $N_c(t)$ の関数形が複雑なために、式(16)を直接積分して Q_2 の時間的変化を解析的に導くことは困難である。前報⁷⁾においては、Euler の予測子—修正子法²³⁾を用いて式(16)を数値的に積分し、系の粘度と Q_2 の間に線形の関係を仮定して懸濁液のレオペキシー挙動を定性的に説明した。しかしながら、Fig. 2に示したモデルに基づいて懸濁液の定常流動挙動やレオペキシー挙動をより詳細に検討するためには、構造パラメーター Q_2 と時間 t との間の関数関係が明らかであることが必要である。そこで式(16)の解析的積分が可能であるように、 $N_c(t)$ を近似関数で置き換えることにする。

Fig. 3およびFig. 4に示したように、 $N_c(t)$ は $t=0$ における値1から時間の増加とともにほぼ指数関数的に増加し平衡値 $N_{c,m}$ に達する。これらのことから式(11)の近似式として次式を用いる。

$$n_c(t) = n_0(1 - e^{-\lambda t}) + 1 \quad (17)$$

ただし、近似関数であることを区別するために、 $N_c(t)$ の代わりに $n_c(t)$ とした。 n_0 は式(11)と式(17)の $t \rightarrow \infty$ における値との比較から

$$n_0 = N_{c,m} - 1 \quad (18)$$

である。また λ は $n_c(t)$ が平衡値 $n_0 + 1$ に近づく速度を表す定数であって、式(11)において $N_c(t) - 1$ が $N_{c,m} - 1$ の $(1 - e^{-1})$ 倍になる時間 t_c の逆数であると考えることができる。したがって、 $N_c(t_c) - 1 = (N_{c,m} - 1)(1 - e^{-1})$ より t_c を求め、 $1/t_c = \lambda$ とすることにより次式を得る。

$$\lambda = \frac{\mu}{\ln \left\{ \frac{2A + a_0(\sqrt{4A + 1} - 1)^2}{2A(1 - 2a_0)} \right\}} \quad (19)$$

ただし、 $a_0 = (1 - e^{-1})/2 = 0.3161$ である。 $A \gg 1$ の場合には、式(19)は次のように簡単になる。

$$\lambda \approx \frac{\mu}{\ln \left(\frac{1 + 2a_0}{1 - 2a_0} \right)} = 0.671\mu \quad (20)$$

0.671 はほぼ $2/3$ に等しいので、結局 $A \gg 1$ のとき

$$\lambda \approx \frac{2}{3}\mu \quad (21)$$

となる。Fig. 6には式(19)から計算される λ/μ を A に対してプロットした。これより $A > 10$ なら $\lambda/\mu = 2/3$ としてもよいことがわかる。またFig. 7には種々の A および μ に対する $N_c(t)$ と $n_c(t)$ の時間的変化を比較した結果を示す。実線が $N_c(t)$ で点線が $n_c(t)$ である。 $n_c(t)$ の計算に必要な n_0 および λ には、それぞれ式(18)、(20)および式(21)からの値を用いた。全体的にみて $n_c(t)$ は比較的よく $N_c(t)$ を近似していると言える。

$N_c(t)$ の近似式として $n_c(t)$ を用いるときの Q_2 の値を q_2 とする。

Fig. 6. Variation of the ratio of the characteristic reciprocal time constants λ and μ which appear in Eq. (16) and Eq. (11) with A . λ/μ is approximately equal to $2/3$ when A is greater than 10.

Fig. 7. Comparisons of time dependence curves of $N_c(t)$ and those of their approximated equation $n_c(t)$ for various values of A and μ .

$$\frac{dq_2}{dt} = \frac{1}{2} l_f n_c(t) - l_b q_2 \quad (22)$$

式(17)を式(22)に代入し、 $t=0$ のとき $q_2=0$ の条件で積分すると次式を得る。

$l_b \neq \lambda$ のとき

$$q_2(t) = \frac{1}{2} (n_0 + 1) \frac{l_f}{l_b} (1 - e^{-l_b t}) - \frac{1}{2} n_0 \frac{l_f}{l_b - \lambda} (e^{-\lambda t} - e^{-l_b t}) \quad (23)$$

$l_b = \lambda$ のとき

$$q_2(t) = \frac{1}{2} (n_0 + 1) \frac{l_f}{l_b} (1 - e^{-l_b t}) - \frac{1}{2} n_0 l_f t e^{-l_b t} \quad (23')$$

式(23), (23')の右辺第一項は、式(22)で $n_c(t) = n_0 + 1$ (=定数)としたときの $q_2(t)$ であり、これは時間の増加とともに単調に増加してその平衡値に近づく。これに対し、右辺第二項は $t=0$ における値ゼロから時間の増加とともに最大値を経たのち再びゼロに近づく。 $q_2(t)$ の平衡値を $q_{2,m}$ とすれば、式(23)から

$$q_{2,m} = \frac{1}{2} n_{c,m} \frac{l_f}{l_b} \quad (24)$$

となる。ただし、 $n_{c,m}$ は $n_c(t)$ の平衡値 $n_0 + 1$ である。同様に $Q_2(t)$ の平衡値を $Q_{2,m}$ とすると式(16)から

$$Q_{2,m} = \frac{1}{2} N_{c,m} \frac{l_f}{l_b} \quad (25)$$

であるが、式(18)よりこれは $q_{2,m}$ に等しい。式(24)を用いると式(23)、(23)'はそれぞれ次のようになる。

$$q_2(t) = q_{2,m} \left\{ (1 - e^{-l_b t}) - \frac{n_0}{n_0 + 1} \frac{l_b}{l_b - \lambda} (e^{-\lambda t} - e^{-l_b t}) \right\} \quad (l_b \neq \lambda) \quad (26)$$

$$q_2(t) = q_{2,m} \left\{ (1 - e^{-l_b t}) - \frac{n_0}{n_0 + 1} l_b t e^{-l_b t} \right\} \quad (l_b = \lambda) \quad (26')$$

したがって、式(26)、(26)'からわかるように $q_2(t)$ は、その平衡値 $q_{2,m}$ と平衡値に達するまでの時間に依存する項との積で表される。

3. 考 察

式(26)、(26)'の右辺の括弧中の第一項を $R_1(t)$ 、第二項を $R_2(t)$ と置く。

$$R_1(t) = (1 - e^{-l_b t}) \quad (27)$$

$$R_2(t) = \begin{cases} \left\{ \frac{n_0}{n_0 + 1} \frac{l_b}{l_b - \lambda} (e^{-\lambda t} - e^{-l_b t}) \right\} & (l_b \neq \lambda) \\ \left\{ \frac{n_0}{n_0 + 1} l_b t e^{-l_b t} \right\} & (l_b = \lambda) \end{cases} \quad (28)$$

$$(28')$$

すなわち、

$$q_2(t) = q_{2,m} \{ R_1(t) - R_2(t) \} \quad (29)$$

である。Fig. 8 には $R_1(t)$ 、 $R_2(t)$ および $R_1(t) - R_2(t)$ の時間依存性を模式的に示した。 $q_2(t)/q_{2,m}$ の時間的変化は、 $t=0$ の時から仮想的に一定の長さ $n_{c,m}$ の鎖が存在すると考えたときの構造パラメータの時間的変化に対応する $R_1(t)$ と、鎖状構造が網目構造に変化して鎖状構造がなくなると考えたときの構造パラメータの時間的変化に対応する $R_2(t)$ の差として表されている。つまり $q_2(t)$ は、もし第一段過程で鎖が形成される速度が小さければ、それだけ網目構造の形成速度も小さくなり、初めから鎖の存在する場合に対応する $R_1(t)$ よりもおくれ、その結果 Fig. 8 に示したように時間の増加とともにS字状に増加する。したがって、第一段過程の速度定数 λ と第二段過程の速度定数 l_b の両方を含んでいる $R_2(t)$ の時間的変化に依存して、 $R_1(t) - R_2(t)$ は時間とともにS字状に変化したり、指数関数的に変化する。このことから、 $R_1(t)$ の時間的変化よりも $R_2(t)$ の時間的変化が重要である。 $R_2(t)$ は最大値をもつので、最大値をとる時間 t_p と t_p における

Fig. 8. A schematic diagram of time dependencies of $R_1(t)$, $R_2(t)$, and $R_1(t) - R_2(t)$. t_p denotes the time when $R_2(t)$ attains its maximum value.

R_2 の値 $R_2(t_p)$ が速度定数とどのような関係にあるかを調べよう。式(28)において、 λ と l_b の比を u とすると次式を得る。

$$R_2(t) = \frac{n_0}{n_0 + 1} \frac{1}{1 - u} (e^{-u l_b t} - e^{-l_b t}) \quad (30)$$

$$u = \frac{\lambda}{l_b} \quad (31)$$

式(30)から t_p およびこの時間における R_1 、 R_2 の値はそれぞれ次のようになる。

$$t_p = \begin{cases} \frac{\ln u}{l_b(u-1)} & (u \neq 1) \\ \frac{1}{l_b} & (u = 1) \end{cases} \quad (32)$$

$$(32')$$

$$R_1(t_p) = \begin{cases} 1 - u^{-\frac{1}{u-1}} & (u \neq 1) \\ 1 - e^{-1} & (u = 1) \end{cases} \quad (33)$$

$$(33')$$

$$R_2(t_p) = \begin{cases} \frac{n_0}{n_0 + 1} \frac{1}{u-1} \left\{ u^{-\frac{u}{u-1}} - u^{-\frac{1}{u-1}} \right\} & (u \neq 1) \\ \frac{n_0}{n_0 + 1} e^{-1} & (u = 1) \end{cases} \quad (34)$$

$$(34')$$

Fig. 9 には u に対する $l_b t_p$ 、 $R_1(t_p)$ 、 $R_2(t_p)$ の関係を示した。Fig. 9 から、 t_p および $R_2(t_p)$ は u の増加とともに減少することがわかる。すなわち第一段過程の速度定数に対応する λ が、第二段過程の破壊の速度定数 l_b にくらべて大きければ大きい程 $R_2(t)$ が最大となる時間 t_p は短時間側へ移動し、かつその時の最大値も小さくなり、 $q_2(t)$ に対する $R_2(t)$ の効果は少なくなる。このことは、異なる u の値に対する $R_2(t)$ を l_b と時間 t の積 $l_b t$ に対してプロットした Fig. 10 によっても知ることができる。Fig. 10 の破線は u に無関係な $R_1(t)$ を $l_b t$ に対してプロットしたものである。また、Fig. 11 には $R_1(t)$ とともに、Fig. 10 と同じ u に対して $R_1(t) - R_2(t)$ 、すなわち $q_2(t)/q_{2,m}$ を $l_b t$ に対してプロットした結果である。Fig. 11 からわかるように、 u の増加とともに $q_2(t)/q_{2,m}$ は $R_1(t)$ に近づく。 u の増加を二つの典型的な場合、すなわち λ の増加と l_b の減少とに分けて考えると、 λ が増加する場合には、式(27)からわかるように、 $n_{c,m}$ がより短時間でその平衡値 $n_{c,m}$ に達するため、初めから長さ $n_{c,m}$ の鎖が存在する場合

Fig. 9. Plots of $l_b t_p$, $R_1(t_p)$, and $R_2(t_p)$ against a parameter u . $R_1(t_p)$ and $R_2(t_p)$ are the values corresponding to a time $t = t_p$, so that $R_2(t_p)$ is the maximum value of $R_2(t)$.

Fig. 10. An effect of a parameter u on the relation between $R_2(t)$ and $l_b t$ for $n_0=30$. $R_1(t)$ shown by broken line does not depend on u . Differences between $R_1(t)$ and $R_2(t)$ are increasing with increasing u .

Fig. 11. An effect of a parameter u on the relation between $R_1(t) - R_2(t)$ and $l_b t$. $R_1(t)$ shown by broken line does not depend on u . Differences between $R_1(t)$ and $R_1(t) - R_2(t)$ are decreasing with increasing u .

Fig. 12. Comparisons of time dependence curves of $Q_2(t)$ and those of their approximated equation $q_2(t)$ for various values of k_b and l_b . $Q_2(t)$ versus time curves are computed numerically by means of Euler's predictor-corrector method.

に近くなる。この理由で $q_2(t)/q_{2,m}$ は $R_1(t)$ に近づく。これに対して、 l_b が減少する場合には、 l_b が短時間側へ移動するとともにその最大値も小さくなるので、 $q_2(t)/q_{2,m}$ に対する $R_2(t)$ の効果が小さくなり、結果として $R_1(t)$ に近づく。

最後に、Fig. 12 に N_0 , k_f , l_f の値を一定として、 k_b , l_b だけを変化させたときの $q_2(t)$ および $Q_2(t)$ の時間的変化を直接比較した結果の一例を示す。 $Q_2(t)$ の時間的変化は式(11)で表される $N_c(t)$ を用い、Euler の予測子—修正子法により求めた。Fig. 12 から $Q_2(t)$ に対する $q_2(t)$ の近似の程度はかなりよいと見なせる。平衡値に達するまでの両者の差は、Fig. 7 からわかるように $N_c(t)$ と $n_c(t)$ との差と同程度である。

4. 結 言

懸濁液の分散粒子による構造形成に関し、新しく提案した二段階構造モデルの構造パラメーターの時間的変化をそれぞれの過程に分けて動力学的に検討した。その結果次の結論を得た。

- 1) 第一段過程で形成される枝分れのない鎖状構造の鎖長の時間的変化を簡単な指数関数で近似することにより、第二段過程における構造パラメーター Q_2 の近似式 q_2 の時間的変化を詳細に検討することができた。式(8)に示したように、 q_2 の時間的変化は、その平衡値 $q_{2,m}$ と時間に依存した項との積で表される。
  - 2) q_2 が平衡値に近づくまでの過程は、 $t=0$ において仮想的にある長さをもった鎖状構造が網目状構造に変化する過程 $R_1(t)$ と、粒子が形成した鎖状構造が網目状構造に変化して鎖が存在しなくなる過程 $R_2(t)$ との差で表される。
  - 3) $R_2(t)$ に関しては、第一段過程における k_f , k_b の積の平方根に比例する λ と第二段過程の l_b との比で表される量 u が重要な因子であり、 u が大きければ大きい程 $R_2(t)$ の効果は小さくなり、 $q_2(t)$ の時間的変化は $R_1(t)$ のそれに近づく。
  - 4) Fig. 8 の概念図で示したように、 q_2 の時間的変化すなわち $R_1(t) - R_2(t)$ は、 R_2 の時間的変化に依存し、時間とともにS字状に変化したり指数関数的に変化する。
- 本報告においては、二段階構造モデルの構造パラメーターの時間的変化の検討だけを行い、それとレオロジー関数との関係やその結果としての懸濁液のレオロジー挙動については述べなかった。それらについては続報で検討する。

文 献

- 1) 松本孝芳, 人見千代次, 小野木重治, 材料, **22**, 421 (1973).
- 2) 松本孝芳, 人見千代次, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **2**, 12 (1974).
- 3) 松本孝芳, 船江晴芳, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **3**, 91 (1975).
- 4) Matsumoto, T., C. Hitomi, and S. Onogi, *Trans. Soc. Rheol.*, **19**, 541 (1975).
- 5) 三上陽一, 松本孝芳, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **4**, 86 (1976).
- 6) Onogi, S., Y. Mikami, and T. Matsumoto, *Polymer Eng. Sci.*, **17**, 1 (1977).
- 7) 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).

-
- 8) Cross, M.M., *J. Colloid Sci.*, **20**, 417 (1965).
  - 9) Cheng, D.C.-H., *Nature*, **216**, 1039 (1967).
  - 10) Cheng, D.C.-H. and F. Evans, *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 1599 (1965).
  - 11) Cheng, D.C.-H., *Brit. J. Appl. Phys.*, **17**, 253 (1966).
  - 12) Ruckenstein, E. and J. Mewis, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 532 (1973).
  - 13) Goodeve, C.F., *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 342 (1939).
  - 14) Gillespie, T., *J. Colloid Sci.*, **15**, 219 (1960).
  - 15) Weymann, H.D., "*Proc. 4-th Int. Congr. Rheol.*", part 3, p. 573 (1965), E.H. Lee ed., Interscience, New York.
  - 16) Weymann, H.D., M.C. Chuang, and R.A. Ross, *Phys. Fluids*, **16**, 775 (1973).
  - 17) Casson, N., "*Rheology of Disperse Systems*", p. 84 (1959), C.C. Mill ed., Pergamon Press, London.
  - 18) Joly, M., *Rheol. Acta*, **1**, 180 (1958).
  - 19) Morgan, R.J., *Trans. Soc. Rheol.*, **12**, 511 (1968).
  - 20) Krieger, I.M. and T.J. Dougherty, *Trans. Soc. Rheol.*, **3**, 137 (1959).
  - 21) Papenhuijzen, J.M.P., *Rhol. Acta*, **11**, 73 (1972).
  - 22) Chaffey, C.E., *J. Colloid Interface Sci.*, **56**, 495 (1976).
  - 23) 例えば, マッカーラ著, 三浦巧, 田尾陽一共訳 "計算機のための数値計算法概論", (1972), サイエンス社.