資 料

印刷インキペーストより見たサスペンション
ペーストの異常粘性 (I)UDC
667.52.019
:532.135Anomalous Viscosity of Printing Ink Types
Suspensions and Pastes (I)

釣 谷 泰 一*

TSURITANI Taiichi

緒 言

印刷インキを始め、分散質として、固体粒子または粉体を分散させた比較的見掛け粘度の高い系のフローカーブは一般に偽塑性流動を示す。偽塑性流動は非ニュートン流動のなかでも最も普通の型で、多くはチキソトロピック挙動を表わす。同じ非ニュートン流動として総称されている中でも、ダイラタントフロー、あるいは、異常なチキソトロピー（たとえば逆チキソトロピー）、レオペクシー、異常な降伏値を有する塑性流動などを示す系はまれな異常粘性流動を示す系と考えてよい。印刷インキタイプペーストはごく普通の偽塑性流動を示すが、まれに上記のような異常粘性挙動を観察することがあり、また、ある程度の顔料濃度を有するのに、降伏値零のずり速度流動化流動を経験することがある。

そこで著者は印刷インキのレオロジーを研究する際に正常な（適当かどうかはわからないが）偽塑性流動を示す系を対象とするのはもちろんであるが、異常粘性流動のみを集中的に追究すれば逆に、印刷インキのレオロジーの本質をえることができるのでないかと考え、チキソトロピーを異常粘性に含めて、内外の資料、文献を調査することとした。

異常粘性流動を示す系は当然正常な配合を示すものではない。配合は系のレオロジーを特性づけるが、測定または観察過程において、通常のレオロジー理論では説明困難な現象に遭遇する。たとえば高速で回転する二ロール間に発生するインキのミスチングのようなものである。もちろんこのような異常現象は系のレオロジー特性

によって、ある程度は決まるが、メカニカルな機構そのものの解析が必要となる。

異常粘性現象、もっと一般的に異常レオロジー現象は1) 系の本質的なレオロジー特性、2) 測定または観測条件に分けて考えることができる。すなわち分散粒子の巨視的大きさや密度、濃度、ずり速度に関する関数としてのダイラタンシー、微視的粒子間相互作用力に基因するものとして、異常なチキソトロピー、硬化、ゲル化、ずり速度の関数としての構造粘性、あるいは流動弾性¹⁾、粘弾性と観測時間による曳糸性、異常降伏値変化のレオロペクシー²⁾、衝撃破壊流動を伴う塑性流動、凝集粒子の分散過程のパターンを示すものとして、ケーソン流動³⁾、cohesion と adhesion のバランスにおける粘着性（静的と動的(タック)）、高粒子濃度における粘弾性と異常降伏値、ごくまれであるが軟化現象、あるいはバラス効果⁴⁾、ロール上のしほ模様⁵⁾、ロールより流下の際の挙動、高速回転ロールによるミスチング現象、塗装、印刷後のレベリング、印刷後の光沢、発色とレオロジーの関係など、すでにある程度明らかにされている現象と解析困難な問題が含まれている。

これらの異常レオロジー現象の問題となっている二三について述べることにする。

1. チキソトロピー

チキソトロピーは最もよく知られている現象であるにもかかわらず、その本質はなお明らかになったとはいえない。著者は以前、印刷インキのチキソトロピーは印刷プロセスにおいて必須の条件であり、たくみに利用する工業であるといった。いままで報告されているチキソトロピーの記事を通覧すると、印刷インキが一番多く、塗料、その他の分散系、高分子溶液、無機化合物、その他

昭 43.1.25 受理

* 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下 3-35-58

の順になっている。

いかにうまく印刷を仕上げ、印刷効果を最大に発揮するかは一に印刷適性にかかっているのであるが、印刷機上のインキ挙動となると、未解決の多くの問題がある。印刷適性を左右する一つの要素として、印刷インキのチキソトロピーがあげられる。

チキソトロピーはまたわれわれの仕事の上において、よく散見し、製造上においても、測定上においても、悩まされる現象でもある。応々にして非ニュートン流動であるから、チキソトロピックであると即断する人もあれば、ダイラタンシーと混同したりして、現象の複雑さに手を焼くこともある。したがって多くのレオロジストがチキソトロピーの研究対象として、印刷インキを選ぶ理由がわかる気がする。

1.1 チキソトロピーの定義とその現象

チキソトロピーは系のレオロジー特性を代表する見掛けの粘度(まれに降伏値)が、ずりまたはずり速度によって(部分的)一時的に減少する現象である。系の構造からいうと、内部構造の破壊と再生の繰返しを伴う系であり、別のことでいえば可逆的ゾル-ゲル変化ということである。ここで一時的ということはきわめて重要なことで、構造の破壊(軟化)より構造再生(回復)に至る時間がチキソトロピーを決めるファクターとなり、チキソトロピーの特性時間とも考えることができる。

さてチキソトロピーは上の定義からして、次のファクターが影響し、左右される。

① 系のレオロジー状態(原始状態(処女状態):構造再生(生成)が十分進行し、これ以上再生(生成)が進まないと考えられる状態、極限状態あるいは平衡状態:構造が十分破壊されて、これ以上進まないと考えられる状態で、ずり速度に ∞ における系のレオロジー状態(平衡状態)。原始状態は回転粘度計に試料をセットし、充分時間が経過し(数分から数日を要するものがある。)粘度を測定したときの状態で、極限状態はWhitfieldが定義しているように⁶⁾ずり速度の逆数と粘度の関係から、 $(1/\text{ずり速度}) \rightarrow 0$ に外挿した点の状態と考えることができる。

② 変形と、流動のやり方(測定方法、装置ととりあげた要因)

③ 特性時間と観測時間との関係。

④ 系の構造破壊(軟化)と再生の測定方法。

⑤ チキソトロピーの評価尺度

チキソトロピーはこれらの条件がそろって始めて、定量化できるのであるが、たとえば H. Green があげた例で、酸化亜鉛に酸価の高いアミノ油を加えて作ったサスペンションはいわゆるゲル化する⁷⁾。このサスペンションは再び外力を加えても、多少は柔くなるが、完全に軟化することはできない。このような現象はチキソトロピーではない。またずり速度流動化流動を示すからチキソトロピーを示す、ということはもちろん当たらない。印刷インキは温度の上昇によって、見掛け粘度を低下させる。そしてある温度範囲でいわゆる Andrade の式⁸⁾が成立する。温度を無視して、チキソトロピーを論ずることはできない。この事実は Lower らが論破している⁹⁾。印刷機上のインキの distribution 段階では多少の温度上昇を伴う。チキソトロピックであるから、機上ではインキが柔くなるというのは、温度の上昇を無視しているから、温度効果を分離して、論じなければならないだろう。チキソトロピーは等温変化であるから、またインキを静置しておいたら硬化したといっても、温度はどうであるかの規定がなければ論じて意味がない。顔料の高濃度ミルペースをかくはん機で軟化する場合、外観上柔らか

図-1 チキソトロピー性流動の分類

a: ニュートン流動, b: ずり速度流動化流動, c: ずり速度粘ちよう化流動, d: ビンガム流動, e: 降伏値を有するずり速度流動化流動(偽塑性流動), f: ダイラタント流動, g: 毛细管粘度計で示されるバッキングガム流動, h: 同心回転粘度計におけるライナー, ヴリン流動, i: カーソン流動

④ずりチキソトロピー, ⑤ずり速度チキソトロピー, ⑥ダイラタントチキソトロピー, ⑦非可逆ずり内部破壊(偽塑性流動), ⑧⑨と同じでダイラタント流動, ⑩フォールスポデー F, とチキソトロピー Th, (図中 I は正常(positive), II は逆(negative)を示す。)

表-1-1 構造変化を伴う流動の分類

構造変化の有無の分類	時間依存性有無の分類	一般的分類	降伏値有無と細目分類	
構造変化を伴わない流動	時間に関係なし	ニュートン流動		
構造変化を伴う流動	時間に依存しない流動	非ニュートン流動	降伏値なし	ずり速度流動化流動 ずり速度粘ちょう化流動 (ダイラタント流動)
			降伏値あり	偽塑性流動 塑性流動 ビンガム流動 ライナーリザリン流動 ブッキングハム流動 カーソン流動 ダイラタント流動
	時間に依存する流動	チキソトロピー性流動	多くは降伏 値を有する	上記流動のどの型にも適用できる。

表-1-2 チキソトロピー性流動

見掛けの流動曲線に着目した場合	可逆的ずり内部破壊 ビルド・アップ	チキソトロピー塑性流動性 または流動性	流動ずり速度チキソトロピー 逆ずり速度チキソトロピー ダイラタントチキソトロピー ダイラタント逆チキソトロピー
(ヒステリシスループを作る)	非可逆ずり内部破壊 ビルド・アップしない		同上ヒステリシスにおいて下降 曲線が直線の場合
「降伏値」に着目した場合		チキソトロピー塑性流動 (フォールスポディ) 塑性硬化 レオベクシー	
「ずり」に着目した場合		ずりチキソトロピー 逆ずりチキソトロピー	

くみえても、案外ダイラタンシーのものが多くある。あるいはチキソトロピーとダイラタンシーが併起するような場合が考えられる。

以上はわれわれが日常インキを扱っているときにみられる例である。

チキソトロピー現象の最切の研究者は Freundlich で、多数の報告をしている¹⁰⁾。そのころは水性懸濁系のゾル-ゲル変化に関心がよせられた。すなわち 6~10% の水酸化鉄ゾルに食塩、または硫酸ナトリウム溶液を加えた系¹¹⁾、あるいは水酸化アルミニウム¹²⁾、五酸化バナジウム¹³⁾、ケイ酸¹⁴⁾、ベントナイトの系で、チキソトロピーが見出されている。そしてそれらの多くはゾル-ゲルへの移行時間(固化時間)をもってチキソトロピーの尺度としていた。中でも Freundlich ら¹⁶⁾はベントナイトの水中サスペンションにカセイカリを加えて、膨潤容積、沈降容積と固化時間の関係を出し、前二者の最大値は後

者の最小値に対応することを見出した。

非水系のチキソトロピーは前にも述べたように顔料サスペンションであるところの印刷インキに顕著にみられるのであるが、印刷インキペーストとなると、次の事実をわれわれは知っている。

ペーストは三本ロールミルで練肉される。練肉直後はきわめて柔らかく、流動しやすい。ところが1時間も経過すると、大部流動しにくくなり、構造の形成が進んだことがわかる。多少 stiff になったところで再び練ると元の柔らかさになる。この Stiffness と時間の関係は Järse¹⁷⁾、阿知和ら¹⁸⁾が報告している。

同一温度でさらに時間を延長して、放置しておくと、stiffness はさらに増加する。インキ缶内のこのインキの Stiffness 変化はよく問題になる。このような Stiffness の変化は降伏値の変化を伴う。阿知和はこの Stiffness を剛性率で表わしている¹⁸⁾。すなわちこの種の変化は

見掛けの粘性率, 降伏値, 剛性率, フローカーブの形などが考えられる。

Burgers-Scott Blair は粘性率, 降伏値の伴起変化を Thixotropic-plastic fluid behavior (チキソトロピー塑性流動性挙動) と呼んだ¹⁹⁾。塗装におけるハケさばき, レベリング, たるみ, など塗料の性状を示す現象の中に流動中構造を作って流動しなくなるものがある。この現象もチキソトロピーと考えられるが, 降伏値の回復が早い場合に相当するので, チキソトロピー塑性挙動と呼ばれており¹⁹⁾, この現象を示す物体は普通 フォールスポデー (False-body) といわれる²⁰⁾。

印刷機のインキつぼ上でインキがなかなか流出しにくいロールにインキが分配しないことがある。このつぼ内で流動する条件がある。C. C. Mill が, このことについて報告している²¹⁾。粘性効果がないとつぼの上で, 空まわりし, 降伏値がないと, インキの分配がむらになり, 引いては印刷むらを生ずる。したがって降伏値があって, 適当な粘性を有する Freundlich 流のチキソトロピー性状が必要となる。

1.2 チキソトロピー現象の分類^{2, 19)}

チキソトロピー現象は一口にいうと, 構造変化を伴い時間に依存する系の現象といえる。したがってチキソトロピー系を分類すると, 次のようになる。(表-1 および図-1)

大きく分けるとずりチキソトロピーと, ずり速度チキソトロピー, よく似た現象であやまりやすいフォールスポデー, 加工硬化などがあるが, 後二者はいずれも, 降伏値のみを対象としているに反し, チキソトロピーは, 流動体系, 可塑性流体系のように必ず粘性率を対象とするところに相違がある。ずり速度チキソトロピーはフローカーブより得られ, ヒステリシス, ループを描く。非可逆的ずり内部破壊の場合ヒステリシスであるが, 下降曲線は直線で, 構造の再生は行なわない。ずり速度チキソトロピー分散系はたいていの場合ずりチキソトロピーを伴起する。また逆チキソトロピーの例がある。これはあとで述べる。ダイラタント流動体がチキソトロピーを示す例があるが, ほとんどまれである。レオベクシーはチキソトロピック分散系で, 機械的な外部よりの刺激に対し, すみやかにゾル→ゲル転換を行なう現象である。印刷インキタイプ分散系では上記現象の内フォールスポデー, レオベクシー分散系, 塑性加工系としての現象はほとんどみられない。ダイラタンシーは高濃度系でみられるが, ダイラタントチキソトロピー現象はごくまれである。

1.3 チキソトロピーの測定法と解析法

チキソトロピーは, 構造変化の時間依存現象であるから, 両者をなんらかの方法で測定すればよい。しかし前に述べたように, 分散系の最初の状態が, 測定時点でどのような状態であるかが, 重要な問題となる。原始状態より極限状態へ, 極限状態から原始状態へ, いずれの経路を問題にするかによって, おのずから評価の尺度も異なる。したがってチキソトロピーの尺度の最も重要なファクターは, ①時間であろう。その時間の関数としてのレオロジー常数, ②見掛け粘度, あるいは真の粘度 (微分粘度), ③原始状態の粘度と降伏値, 極限状態の粘度と降伏値, ④流動曲線とヒステリシスループなどが測定メジャーとなる。

測定法を大きく分けると, 次のようになる。

- 1) 見掛け微分粘度の時間変化
- 2) 固化時間
- 3) シングルフローカーブ
- 4) ヒステリシスループ

この内 2) はチキソトロピー発見初期におもに無機化合物について Freundlich らが用いた方法で¹²⁾, ゾル $\leftrightarrow$ ゲル変転があきらかにわかるものの外は用いられない。印刷インキタイプペーストではほとんど意味がない。したがって 1), 3), 4) がおもな測定法となる。

1.3.1 見掛け粘度の時間変化の測定

ここで見掛け粘度をとったが, 剛性率¹⁸⁾や降伏値²²⁾をとる例もあるので, 広い意味の見掛けのレオロジー常数の時間変化としよう。この方法には三つある。

(1) 原始状態より極限状態への時間的変化を追究する方法, (2) 逆に極限状態より原始状態への時間的変化を追究する方法, (3) 任意の状態より, 原始または極限状態への追究, である。この方法は一定ずり速度のもとに行なうから, いわば, ずりチキソトロピーを観測していることになる。用いる粘度計はおもに回転粘度計で, ほかに円錐平板回転粘度計やムーニー型回転粘度計が用いられる。この方法の測定にあたり, ずり応力 $\sim$ ずり速度の関数関係における見掛け粘度をとる場合と単にずりの角変位をとる場合がある²³⁾。この方法ではいずれにしても材料の変形または流動が, 時間軸に連続的に変化することが必要で, 同一ずり速度で, いったん流動をやめて再び測定するときは, 前回の測定における破壊 (または軟化) 状態がそのまま続くかどうかにかかっている。回復時間または再生時間が観測時間より長いときは, この不連続はほとんど無視してよいが, 短いものはそうはいかないし, また温度の効果も無視することはできない。

レオロジー常数として見掛けの粘度 η' をとる。そうすると, 時間 t との関係は次の四つの式に代表される。

$$(1) \quad k = \frac{1}{\tau} = -\frac{d \ln(\eta'_{ori} - \eta'(t))}{dt} \quad (\text{構造再生})$$

$$(2) \quad B = -\frac{d \eta'(t)}{d \ln t} \quad (\text{構造破壊})$$

$$(3) \quad \frac{1}{n_0} = \frac{d \log \eta'(t)}{d \log t} \quad (\text{構造再生})$$

$$(4) \quad \frac{1}{n'} = \frac{d \log \theta(t)}{d \log t} \quad (\quad // \quad)$$

(1)式は B. Järse, 阿知和らの実験式^{17,18)}である。
(2)式は H. Green, Weltmann の breakdown with time at constant of shear を示す式である⁷⁾。(3)式は Asbeck²⁴⁾ が Casson の式³⁾と Shmoluchowski の式²⁵⁾を組合せ理論的に導いた式で, Doherty と Hurd の実験データを示している²⁶⁾。(4)式は A. d. Waele の式である²³⁾。 k , B , $1/n_0$, $1/n'$ はそれぞれ次のようにいわれている。 k は構造再生を示す係数で, B は時間によるチキソトロピー内部破壊の係数と呼び, n' , n_0 はチキソトロピー係数である。

構造再生の場合は係数はプラスであり, 破壊の場合はマイナスと考えればよい。これらの式は $\ln \eta'(t) \sim t \eta'(t)$ $\sim \ln t$, $\log \eta'(t) \sim \log t$ で直線関係を示す。 $\eta'(t)$ の代り $G(t)$ 剛性率, $\theta(t)$ はずりの角であるが $G(t)$ の関数 $\theta(t) = g\{G(t)\}$ であらう, やはり剛性率でもよい。

問題は時間のとり方である。阿知和らはレオメーターの内筒で十分カクハンした後 3~5 分間隔より 10~30 分間隔で測定し, 200 分付近までとった。Green らは一定ずり速度のもとで, 時間間隔はおそらく 5 秒以内の程度であるようである。ヒステリシスループの下降曲線より $\eta'(t)$ を求めているのであるから, t_{op} の r.p.m. 状態で構造が破壊されたとしたときより, 任意の時間をおいている。Doherty と Hurd はカクハン後の休止時間を秒から分の単位でとっている。大体 10 秒から 1000 秒ぐらいの間 30~50 秒の間隔である。Waele も休止時間をとっているが材料を 24 hr 放置後と, 1 週間放置後測定している。10~30 分間隔で全測定時間は 1 hr ぐらいをとっている。

以上の報告データよりわかることは, 構造再生は, 長くて 1~3 hr の間にきまってしまうようであり, 時間間隔のとり方は任意でよく, 連続的にデータが読めればよいことになる。ただ休止時間の場合はその時間で測定して, 休止後再びある時間間隔をおいたとき, その前に測定したときの構造の破壊程度が, 残存していないかどうかである。温度範囲も 20°C~40°C といろいろであり, かつ材料もインキあり, ペイントあり, エマルジョンありで, そういう意味で構造破壊, 再生過程の時間依存性を統一的に整理することはむづかしい。

図-2 カーボンブラックワニス系(3.89 vol %)における剛性率と時間の関係 (阿知和, 古沢)

Winnobel pi

図-3 時間による粘度の変化 (Asbeck, Doherty and Hurd) (時間は休止時間)

2, 3 の例を示す。図-2 は阿知和らの求めたカーボンブラックワニス系 (3.89 vol %) における $G(t) \sim t$ 関係である。図-3 は Doherty, Hurd の休止時間と η との関係, 図-4 は A. d. Waele の例である。A. d. Waele の例は Mill の例と同じ形である²⁷⁾ (図-5)。M. Mooney の例は図-6 のとおりである²⁸⁾。

Whitfield^{6,22)} は Couette 装置で, 見掛け粘度と, ずり速度の逆数との関係を取り, チキソトロピー係数, Residual Viscosity (残存粘度で極限粘度; 平衡粘度とみなしてもよいと考えられる。)との関係を調べている。図-7 の A, B, C の試料のチキソトロピー係数と, Residual Viscosity では互に増加関数の関係があるという。著者の求めた例を掲げる (図-8-2, 図-9-2, 表-2)。

著者は同一顔料 (ベンジジンエロー) を用い, 一つは

表-2 Whitfield の表⁶⁾

図-7の カーブ (記号)	油の粘度 (poise)	サスペンション のチキソトロピー 係数 (dyne/cm ²)	残存粘度 (poise)	備 考
A	13	470	18	3%リノリン 酸添加
B	5	340	8.5	
C	5	245	8.0	
D	43	ニュートン流動		

測定温度 25°C, 24hr 後測定

図-4 白エマルジョン関係 (A. d. Waele)

図-5 C. C. MILL によるカーボンブラック
サスペンションの $\log \theta_r \sim \log t$ 関係

図-6 47.5% 固相を含むラテックスの $\eta \sim t$ 関係, 点線観測値, 実線は計算値, 上図2秒まで, 下図30秒まで (M. Mooney)²⁸⁾

印刷インキタイプペースト (図-9 のもの) 一つは高濃度フラッシュベース (図-8 のもの) を用い, 軽油で希釈し

図-7 Whitfield の $1/\text{rate of shear} \sim \eta'$ 関係
● 0.98 rad./sec, ○ 0.72 rad./sec

図-8-1 フラッシュカラー黄のスプレッド
メーターによるダイラント流動 (25°C)

図-8-2 フラッシュカラー黄の希釈による η'
の時間変化

たものにつき, ずりチキソトロピーを求めた。

希釈の度合が少ないと, B型回転粘度計の r. p. m. の小さいとき, 逆チキソトロピーを示し, 元のペースペー

図-8-3 フラッシュカラー黄の $\eta' \sim r.p.m$ 関係
ローター No. 4 B 型粘度計 (25°C)

図-9-1 黄色プロセスインキ (B.Y.) のスプレッドメーターによるフローカーブ (21°C)

図-9-2 黄色プロセスインキ (B.Y.) の希釈濃度による η' の時間変化, ずりチキソトロピーおよび逆チキソトロピー
○● 軽油 21%cut, △▲ 32%, ◎◎ 37.5% (B型粘度計)

図-9-3 黄色プロセスインキ (B.Y.) の軽油 32%, 37.5%cut, ペースト $\eta' \sim r.p.m$ 関係 ● 充分カクハシ後, ○ 一昼夜放置後 (ローター No. 4)

ストが、ダイラタント流動が偽塑性流動かによって、カーブの形が異なる。ずり速度が増大すると、平衡粘度を得る。図-8-3, -9 がこれを示す。

構造再生または破壊の尺度をみるのにさらに時間を延長した場合は、どうか。図-10, 11 はこの一例を示す。チキソトロピー再生係数は濃度やビヒクル粘度あるいは種類によって異なることがわかる。また見掛け粘度をとりあげる場合、ずり速度によって、異なるから、特にずり速度の低い領域におけるフローカーブは注意すべきであろう。

このように $\eta'(t) \sim t$, $G'(t) \sim t$, $f(t) \sim t$ 関係を一口に経時変化と称するならば、印刷インキ工業において、大なり小なり、問題が発生する。インキのレオロジーの極限状態 (平衡状態) より (たとえばロール練肉直後のインキの見掛け粘度を示す状態より) 1hr もそのまま放置すれば、3~6 倍の見掛け粘度を示す。さらに時間が経過して行くと、 $\eta' \sim t$ カーブの傾斜は小さくなって行くと、時間軸に平行になる時間は材料によってまちまちである。およそ 1 週間後においてはほぼ平衡値に達し、以後ほとんど変化がない。

1.3.2 ヒステリシスループ法

ヒステリシス、ループ法はすでに知られているように H. Green, Weltmann の研究^{7,29)} が筆頭にあげられているので詳しくは述べない。breakdown with rate of shear というのは一定ずり速度における breakdown with time の過程においてずり速度を上昇し、ずり速度による上昇曲線と下降曲線を描く面積がループとなる。Green はこのループの大小がチキソトロピーの breakdown に関する尺度になるといっている。Green および Weltmann はヒステリシスループの面積 $= Q(\text{rpm})^2$ ここに Q は常数, rpm は回転粘度計の Bob の回転数であ

図-10 高濃度レーキレッドC含有ペーストの経日変化, η' は D によって異なる非ニュートン流であるから D のとり方によつて η' の変化は異なる (スプレットメーターによる)

図-11 レーキレッドCペーストの $D=0.5$ 近傍における $\eta' \sim$ 日数変化, (L, R. はそれぞれアマニ油, 樹脂ワニス, %は顔料重量濃度)

る。そして $d \ln(1/(\text{rpm})^2)/d\eta'_{pl} = m$ (ここに η'_{pl} は見掛けの塑性粘度となり

$$M = 2(\eta'_{pl1} - \eta'_{pl2}) / \ln\left(\frac{\omega_2^2}{\omega_1^2}\right)$$

の式を導いた。 ω_1, ω_2 はそれぞれ角速度。

Goodeve と Whitfield⁶⁾ は「break down の割合はずり速度に比例する。それはトルクの損失と同じである。そして時間に無関係である。」と述べている。したがって M は単位面積のずりの力における損失がずり速度とともに増加するときの係数であるといえる。

図-12 黄および赤プロセスインキの交差点 (H. Green)

また Green と Weltmann はループの面積は時間のインターバルに無関係であるといっており、平衡面積 (ヒステリシスループにおいて、上昇フローカーブのある ω の点より ω を一定にしてトルクを低下したとき描かれる下降曲線と先のフローカーブの上昇曲線の囲まれる面積。) は $(a - b \ln t)$ の関係があるという。いずれにしても時間のとり方が全く任意であるので、はたしてそのように割切れるものかどうか問題がある。

かれらはさらに $V = df/d\eta'_{pl}$ (f は降伏値) を第三の breakdown 係数と呼んで、 B, M, V の三つがチキソトロピーの尺度であると定義した。

次にかれらは直接にチキソトロピーに関係がないが、高速印刷におけるプロセスインキのトラッピングをきめる問題として、高ずり速度における (400 rpm 付近まで) 2 種のインキの $\eta \sim \text{rpm}$ 関係の図を報告している。要するに図-12 に示すように 200 rpm において 2 種インキはクロスしている。式は

$$m\eta'_{pl} = \log K + \log \frac{1}{(\text{rpm})^2}$$

である。これは Whitfield が $1/\text{rate of shear} \sim \eta'$ の関係で直線を得たのと同じ意義があり、二人共見掛け粘度が、インクのタックに関係があると述べている^{6,7)}。

Green は以上の理論的考察より Red printing Ink (赤系印刷インキ), Light chrom yellow ink (黄鉛系印刷インキ), First-down Yellow process ink (プロセスインキ(黄)), Second-down red process ink (2色目のプロセスインキ(赤)) についてそれぞれ M, V を求め、その値は次のとおりである。

	M	V
Red printing ink	45	12
Light chrom Yellow ink	64	17
1st down yellow process ink	167	20
2nd down Red	248	0

(M の単位 ずり速度, 単位面積あたり dynes)
(V " 単位粘度, 単位面積あたり dynes)

そしてずり速度流動化流動の例としてエチルセルローズ～ソルベッソ～キシロール系溶液について, ダイラタント, チキソトロピー系サスペンションとしてクレイ～水系について例示している。その他日常の食品品や化粧品品のチキソトロピーを測定しているが Green の例のほとんど全部が下降曲線の直線のものである。ということとは表-1 に揚げたずり観測時間内における非可逆内部構造破壊の例ということになる。次に Green の発表の例を図-13～図-15 に示す。

図-13 Green のヒステリシスループ
(Red Printing Ink)

図-14 Green のヒステリシスループ
(クロムイエローインキ)

図-15 Green のヒステリシスループ
(2色目赤プロセスインキ)

さてヒステリシスループは Green らが発表している例のように, 比較的ループの形がなめらかであるが, 実際用いる試料, 測定手順, 条件などによってなめらかでない例もある。次にそれを揚げよう。

W. Carr は印刷インキに表面活性剤を使う際の是非をきめる実験を行なった³⁰⁾。Ferranti-Shirley Viscometer を使って, 顔料製造のカップリング時とインキにそれぞれ添加した場合のヒステリシスを求めた(図-16)。実線カーブのように, 処理前の点線カーブと異なり, インキに加えたときは, 微分粘度が零と考えられるようなずり速度～ずり応力関係を描いている。また R. McKennell が Cone～plate Viscometer で行なったヒステリシス, ループ(図-17)³¹⁾ や Oesterle が揚げている例(図-18) など³²⁾, ずり速度～ずり応力関係曲線→休止

図-16 (W. Carr による) 界面活性剤の効果をヒステリシスループで判断する一例, 点線Lubrol W 未添加, 実線ペーストに添加, 斜線は顔料生成カップリング時添加

図-17 グラファイトのコロイド分散系 (市販名)
A: $d\omega/dt=2.5$, B: 10, C: トラガン
トガム (R. McKennel)

図-18 K. M. Oesterle のフローカーブがいかに問題が多いかを示す図。回転数を時間間隔尺度とのきまり方の相違により、実線と点線の差となつてあらわれる³²⁾。

→ずり速度一定のときのずり→再びり速度上昇……
というような不規則なトレースでもヒステリシスループは得られる。このような円錐-平板型粘度計は測定装置に関する条件が複雑なので、この点留意しておく必要はある。その場合ループの面積がもしチキソトロピーの尺度に比例するならば測定の手順ややりかたによっては、最大のループまたは最小のループを描く方法もあり得るということも考えられる。そういうことから考えて、ヒステリシスループ法は相対的に比較すべきもので、絶対的なレオロジー特性であるとはいいきれない。そういう問題も含めて、市川³³⁾は従来とられている急速降下法と平衡点法の意義を論じている。この問題については後で述べることにする。

1.3.3 その他の方法について

チキソトロピーの測定と解析法の大部分は前二者につけるが、これらの折衷型や他の方法がある。それについて述べることにしよう。

① Cartwright の方法³⁴⁾

粘度計は Epprecht 回転粘度計 Model-STV で、自動記録装置がついている。この装置はスピンドルを回転させるモーターの周波数を 40~70 に変えられる。スピンドルの回転数を 20, 64, 200 を標準とし、そのときモーターの周波数は 50 サイクル A/C である。標準の回転数のとき、速度段階の目安として 20 のとき 1, 64 のとき 2, 200 のとき 3 とし、各々の速度段階で、モーターの周波数を 40~70 まで連続的に変えられるから、スピンドルの回転数も連続的に、段階的に変化する。その回転数に応ずるずり速度は、係数をかけて計算され、表にまとめられている。この装置の特徴はもう一つあり、サンプルを一定ずり速度にセットして、差動させると、指針が動くのであるが、この運動の制御を Csürös and Gara の電解電位差計で行なっていることである。サンプルのチソトロピーを測るには、指針の端の方が曲がっていて、電解質に浸セキしてあるので、スイッチを入れると電解質と指針のアームとが電気回路をつくり、電解質の抵抗を測定することによって、チャートに自動的に記録される。

したがって得られるチャートは一定のずり速度における指針のふれによる抵抗である。これはずりの関数と考えてよいから、グラフはずりと時間の関係として得られる。インキのチキソトロピーの測定はずり速度 5(sec⁻¹) 30 秒周期で行なわれる。そうするとチキソトロピーを示さないインキでは、スイッチを入れると、指針は急激に差動して時間が経過しても、指針のふれの最大値しか示さないが、チキソトロピー性インキでは、スイッチを入れた瞬間指針は大きく動き、グラフ上ではピークを示

図-19 Cartwright の装置による Peak Height を示す図³⁴⁾

図-20 Cartwright の装置による Peak Height
の回復時間依存性³⁴⁾

し、わずかの時間内で低下する。もちろん、グラフ上の縦軸は(図-19)、指針のふれに対する抵抗であるから、ずり応力に換算できる。結局グラフ上のピークはスイッチを入れてから、再びとめた後のある時間経過後の回復時間となる。

図-19 は代表的な平版インキの例である。インダンスレンインキは非チキソトロピー性で、ベンジジンエローインキおよびシアニブルインキはチキソトロピックである。またピークと回復時間の関係は図-20 である。

このようにしてかれは①黄鉛を含むような非チキソトロピックなインキ、②レーキレッドのようにチキソトロピックなインキ、③ベンジジンエローのようにチキソトロピックであるが、ピークの低いインキに分けられるとしている。そして降伏値(ラレー粘度計)、フロー、ピーク高さ～回復時間関係の Slope (チキソトロピー・インデックス) との関係を論じており、印刷機の壺中での挙動がチキソトロピーインデックスに関係すること、溶剤、ワニスの希釈によるインデックスの変化、温度によるインデックスの効果、あるいはカラーマッチングにおけるインデックスの問題などを取り上げて報告している。

② K. M. Oesterle の方法³²⁾

Oesterle は一定ずり速度のもとで、極限状態(平衡状態)をある時間維持し、以後ランダムにずり速度を変え、それぞれ平衡状態になるまで、そのずり速度に対応する間だけある時間を維持する。このようにして平衡状態のときの応力の目盛をよむ。ずり速度は最初大きい方からとり、漸次小さいずり速度を与えて行く。平衡状態におけるずり速度 D_{Gr} 、平衡状態におけるずり応力 τ_{Gr} 、平衡状態における粘度 η_{Gr} の関数としての応力の関数で示される指針の目盛に対するふれを α_{Gr} とすれば $\eta_{Gr} = \tau_{Gr}/D_{Gr} \sim \alpha_{Gr}/D_{Gr}$ を求め、 $D \sim t$, $\alpha_{Gr} \sim t$, $D_{Gr} \sim \alpha_{Gr}$, $\alpha_{Gr}/D_{Gr} \sim D_{Gr}$ 関係の図を求めて、チキソトロピーを論じている。用いた回転粘度計の内外筒間隙は 2~3 mm

図-21-1 輪転インキのスケール読み、ずり速度の時間変化、回転粘度計、内外筒間隙 3.2 mm (K. M. Oesterle)

図-21-2 19-1 図より $D_G \sim \alpha_{Gr}$ 関係プロット

図-21-3 19-1 図より $\alpha_{Gr}/D_{Gr} \sim D_{Gr}$ 関係プロット

である。図-21 は輪転印刷に使用されるインキについて示したものであるが、P となっているのは塑性要素、 $t \sim$

図-22 Th を求める図 (K. M. OESTELE)

$$Th_{DGrA}^{DGrW} = \int_{DGrA}^{DGrW} \Delta\eta_{Gr} d DGr$$

+ th となっているのは塑性要素とチキソトロピーの重畳要素である。 P 直線は $DGr \sim \alpha_{Gr}$ の大きいところからの延長線である。この P 直線と $P+th$ 曲線の交点 $DGrW$ は構造再生と破壊とがつり合う点である。所要時間は 1~2hr で $DGrW$ を捕えることができるという。

Oesterle は塑性要素とチキソトロピー要素を明確に分離できることを強調する。

そでは $\Delta\eta_{Gr} = \eta_{(Gr)P} - \eta_{(Gr)P+th} \sim \Delta \frac{\alpha_{Gr}}{DGr}$ を定義し、 $\Delta\eta_{Gr} \sim DGr$ 関係をプロットして DGr と $\Delta\eta_{Gr}$ との交点を真の極限ずり速度 $DGrW$ として

$$[Th]_U^V = \int_U^V \Delta\eta_{Gr} d DGr \quad \begin{matrix} V = DGrW \\ U = DGrA \end{matrix}$$

の面積がチキソトロピーの尺度であるとする。図-22 の場合 $[Th]_0^V = 2.13 \cdot 0.174 = 0.37 \text{ kg/m}^2$ で、圧力の単位として得られる。

かれは回転粘度計における内外筒面で起こる、不整流動、栓流、攪乱流動などいわゆる層状流動でない場合、真のチキソトロピーの得られないことを、間隙を変えた場合のずり速度が等しいか、等しくないかで判断している。

かれはこの方法をスタンドオイルや、ベントナイトを混合したアルキド樹脂溶液分散系について適用し、ペイントのハケさばきレベリング、たるみについて解決にあたったことを述べている。(ここで極限ということばは任意のずり速度で平衡状態のときである。)

③ L. Dintenfass の方法³⁵⁾

Dintenfass は沈降容積と粘度計ではかった粘度より Flocculation (β_D) の度合を定義し、粘度計としては Brookfield 粘度計やカードナーモビロメーターを用い、

図-23 L. Dintenfass³⁵⁾ の Thixotropic Slope (α_D)

それで測った粘度とずり速度の関係をとり、図-23 のように Thixotropic Slope S を尺度とした。 $\tan \alpha_D = \log S$ である。かれは η が単純に低下して行く Flow を Thixotropic Newtonian Flow といっている。 β_D の値はインキでは 1~3.5, パテナなら 3.0~7.0 ぐらいである。そして Dintenfass は顔料濃度、Flocculation と η および S との関係、液相粘度の S への効果、および温度効果につき多くの実験式を提出している。 (β_D) は次のような値である。すなわちサスペンションの標準状態における沈

図-24 Mooney 回転粘度計の円筒部分²⁸⁾

- (a) 内側の固定円筒, (b) 外側の固定円筒
- (c) ローター

降容積と同じサスペンションの顔料の分散状態における沈降容積の比である。)

④ M. Mooney の方法²⁸⁾

M. Mooney の回転粘度計では①図-24のように外側の固定円筒, ②内側に回転可能な固定円筒があり, ③その両円筒を挟んで中空のローターが入っており, 角速度 ω で回る。内側の間隙は 0.085 cm, 外側の間隙は 0.090 cm である。半径は, それぞれ内側の固定円筒 $R_1 = 1.045$ cm, ローターの内側 $R_2 = 1.13$ cm, ローターの外側 $R_3 = 1.175$ cm, 外側の固定円筒 $R_4 = 1.265$ cm で, ローターの長さ $L = 3.5$ cm である。トルクは 50 dyne-cm/radian, ローターの回転率 15.5 g-cm² である。そうするとおのおの円筒の半径に相当する点のかきとりの力 (ずりの応力) はそれぞれ $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$, 液の粘度 η , トルク T すると

$$\eta = \frac{T}{4\pi L \omega \left[\frac{R_4^2 \times R_3^2}{R_4^2 - R_3^2} + \frac{R_2^2 \times R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \right]}$$

で示され, 平均のずり応力 τ は

$$\tau = \frac{T}{4\pi L} \cdot \frac{\frac{R_4^2 + R_3^2 + R_2^2 + R_1^2}{(R_4^2 - R_3^2) + (R_2^2 - R_1^2)}}{\frac{R_4^2 R_3^2}{R_4^2 - R_3^2} + \frac{R_2^2 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2}}$$

となる。 τ をそれぞれ 1.33, 2.67, 4.00, 5.00 dyne-cm²に固定し, η と t との関係を求めた。図-6がその例である。

⑤ C. F. Goodeve and G. W. Whitfield の方法^{6,22)}

Goodeve と Whitfield の装置は通常の Couette 型粘度計のシリンダーを同軸の円錐型シリンダーに置換え

図-25 Whitfield の装置⁶⁾

た。図-25 のように外側のコーンボール溝Bによって支えられている。(A) AはCのホイールによってモーターに連結し, 一定の回転速度を維持するようになっている。Aの内側は 11.5° の角度を有する。Dはフレームである。Eは内側のアルミ製コーンでチューブFによってささえられており, 溝JをもつチューブGがついており, Fが回転すると milled nut K が回転し, Kの目盛とダイヤルMで角のねじれをよむ。Pはスプリングでダイヤルを維持し, R, Sで固定されている。もちろん温度をコントロールするようにセットされている。この装置全体をUの液面まで浸し, あとは回転粘度計の取扱いと同じ操作をすればよい。

Couette の式は

$$\eta = \frac{F}{A} \cdot \frac{R_2^2 - R_1^2}{2R_2^2} \cdot \frac{1}{\omega}$$

R_1, R_2 は内外円錐筒半径で R_2, R_1 が小さければ近似的に $\eta = F/A\omega$ で代用できる。(F: ずり力, A: 面積, ω : 角速度)

かれの理論はあとで述べることにする。

以上に述べた以外の方法については割愛し, 別の機会にゆずるが, 測定, 解析法をまとめると, 次のように整理することができる。

① チキソトロピーの測定や解析の方法は, ずりチキソトロピー, すなわち, 見掛けの粘度, 降伏値, 剛性率などのパラメーターの時間変化を追究するものが最も多い。この場合ずり速度が一定の場合と, ずり応力が一定の場合があるが, 前者の側が多い。

② 測定装置はもちろん回転粘度計が主体で, どちらかというと外筒固定, 内筒回転共軸型が多い。

③ レオロジー常数の時間変化を測定する方法において試料の状態は極限状態 (平衡状態) (任意のずり速度における平衡状態におけるずり, または 1/ずり速度 $\rightarrow 0$ における状態) から出発して, 構造再生の度合を時間軸に対応させて, チキソトロピーを定義づけるものの方が多いが, 平衡状態のとり方が, 研究者によってまちまちで, 真の平衡状態とは一体何かとなるときわめてむずかしい問題である。しかし, 一般的に $d\{G(R)\}/d\{Q(t)\}$ ($\{G(R)\}$ = レオロジー常数またはその関数, $\{Q(t)\}$ は時間の関数で示される係数を使うので, チキソトロピーをあらわす場合はその尺度となろう。

④ ヒステリシスループは全く任意的であって, 定性的意味しかもたないようである。

いずれにしてもチキソトロピーの究明は一に測定方法の関与自体に多くの難問題をかかえているといえよう。

1.4 チキソトロピーの理論

チキソトロピーの発現は構造を作るからだといわれている。構造の問題は固体程の強固なものではなく、外力によって、容易に破壊し得るような準構造的なものである。現段階では構造そのものへの探究よりもむしろ測定法または方法論の段階で議論されているから、チキソトロピーのレオロジー的な内部構造についてはいまだ未知の分野である。

多くのレオジストは構造を作る原因が分散粒子間のケン引力の存在を肯定する。分散粒子間ケン引力は一義的にいえるものではなく、それも概念的な解説に終わることが多い。

時間依存性のない流動すなわち、ずり速度流動化流動を示す流体と、チキソトロピーを示す材料とは挙動が異なるが、いずれも非ニュートン流動であるから、まず非ニュートン流動に関するレオロジーの内部構造を総括的にながめて行くべきであろう。しかし非ニュートン流動理論の一般論はまだ確立されたとはいえない。しかし高分子溶液など液体的性状を有する材料では、水力学的あるいは分子論的にはほぼ確立された状態にあり、測定装置の高度化が寄与するところ大であるが、分散系、コロイド系、サスペンションとなると全く未開の状態といつてよい。それというのもあまりにも要因が多すぎるからともいえよう。さらに印刷インキのような濃厚粘ちょう体ペーストとなると微視的構造論はほとんど見当らないといつてよく、前述したように、方法論的な記述に終始している。印刷インキの場合微視的問題を論ずるときはモデル化することが必要かくべからざる前提である。インキにおけるチキソトロピー理論としては未だ確立した理論がないので、方法論における問題をとりあげよう。まず、H. Green, Weltmann らのヒステリシス、ループについて反発したのは Lower らである。かれらは Weltmann らが、アマニ油のボイル化したものについて、大きいずり速度のもとではループを生ずるという報告に対して、ポリブテン No. 24A, No. 5 重合平版用ワニス、ポリブデン No. 32, 黄レーキインキ, シリコン油, グリーンレーキインキ, カーボンブラックインキなどを取りあげ、平衡点法による Flow curve を描く際の温度効果を測定した。その結果①鉱油や植物油がヒステリシス、ループを描くというのはおかしい。②ヒステリシスループは動的、また熱力学的な測定で、この両者の効果が伴起する。③回転粘度計は決して等温的ではない。④特に高ずり速度領域では温度上昇を考慮しなければならない。⑤急速降下法は温度上昇をきたすため、うその結果であると喝破した。これについて Green らの反ばくもあるが、いずれにせよヒステリシス、ループは問題を

含んでいるようである。市川は平衡点法、急速降下法について発表している³³⁾。

市川は Goodeve および Whitfield の構造濃度⁶⁾ x が塑性粘度と対応するとし、外力を受けると構造濃度が破壊し、その速度は $(x-x_\infty)\phi(D)$ に比例し、再生速度は $(x_0-x)^a$ と仮定して、①急速降下法、②平衡点法のずり速度 (D)、ずり応力 (τ)、構造濃度 (x) との関係式を導いた。ここに x_0 , x_∞ , a はそれぞれ ずり速度 $D=0$, $D=\infty$ のときの構造濃度で a は反応次数である。平衡点における。構造濃度は $dx/dt=0$ において

$$x = x_\infty + \frac{x^*}{\alpha\phi(D) + a_I}$$

ここに $x^* = x_0 - a_I x_\infty$, $\alpha_I = k/k'$ で k は、崩壊速度恒数 k' は再生速度恒数である。そうすると回転粘度計において、ずり応力が働き、純粋に流動する部分とチキソトロピー構造を破壊する部分と、構造濃度の抵抗として消費される部分に分けて考えると、流動方程式は次のようになる。ずり応力 τ は

$$\tau = \eta_\infty D + \beta_I (x - x_\infty) \phi(D) + \gamma_I x$$

$\eta_\infty : x_\infty$ のときの塑性粘度, $\beta_I > \gamma_I > 0$ でいずれも比例常数, この式より急速降下法の場合次式を得た。

$$\tau = \left(\eta_\infty + \frac{\beta_I \delta x^*}{\alpha_I \delta D_n + a_I} \right) D + \gamma_I \left(x_\infty + \frac{x^*}{\alpha_I \delta D_n + a_I} \right)$$

$$D \rightarrow \infty \text{ のとき } D_n \rightarrow D_\infty, f_n \rightarrow \gamma_I x_\infty$$

とすると, η_∞ は

$$\eta_\infty = d\tau_\infty/dD_\infty = \frac{\beta_I x^*}{\alpha_I \phi(D_\infty) + a_I} \phi'(D)$$

ということになる。

平衡点法は

$$\tau = \eta_\infty D + \frac{\beta_I \delta D + \gamma}{\alpha_I \beta_I D + a_I} x^* + \gamma_I x_\infty$$

で表わされる。

そしてチキソトロピー構造尺度を表わす式として

$$\ln(\eta - \eta_E) = -C^0 t + \ln \beta_I \delta(x' - \bar{x})$$

ここに $t \rightarrow \infty$ のときの $\eta_1 = \eta_E$, $C^0 = k'\phi(D) + a_I k''$ で、チキソトロピー構造係数, δ は $\phi(D) = \delta D$ とおいた常数, $t=0$ のとき $x = x'$, $\bar{x}$ は D のもとにおける x である。上式は

$$-\frac{d \ln(\eta - \eta_E)}{dt} = +C^0 = +(k'\delta D + a_I k'')$$

で B. Järse らの示した構造再生を示す方程式と同型となり, Järse らの $k = C^0$ とおけば C^0 が D の関数となっていることがわかる。

ここで構造濃度の問題がでたので Goodeve と Whitfield の考え方を述べる⁶⁾。

かれらはニュートン流動体で動く“Cell”構造を持つ

ものについては x は単位容積中の “Cell” の容積であり、鎖状構造では同じ鎖の濃度であるとした。 x のとりうる最大値は x_m である。そうすると構造の内破壊された部分の構造濃度は $(x_m - x)$ 、時間的に変化するとすれば

$$\frac{dx}{dt} = k_G(x_m - x)a_G \quad (A)$$

Smoluchowski によると反応次数 a は 2 である。上式は構造再生を示す。構造破壊の速度式は

$$-\frac{dx}{dt} = K_G D x \quad (B)$$

k_G, K_G は比例常数

平衡状態では (A) = (B) ゆえ

$$x = \frac{k_G(x_m - x)a_G}{K_G D} = K \frac{(Dx)a_G}{D}$$

高い速度で弱い構造 (破壊された状態) では $x_m \gg x$ であるから、上式は

$$x = K_S x_m^{a_G} \left(K_S = \frac{k_G}{K_G D_\infty} \right)$$

一方、任意の速度における見掛け粘度 η' と残存粘度 ($D \rightarrow \infty$) η'_∞ の差は $\eta' - \eta'_\infty = k'_G x$ の仮定をおけば

$$\eta' - \eta'_\infty = \frac{k'_G k_G x_m^{a_G}}{K_G} \frac{1}{D} = \frac{\theta}{D}$$

ゆえに、スプリングのねじりによるずりの角 θ は $\theta = \frac{k'_G k_G x_m^{a_G}}{K_G}$ ということになる。ここで $\eta \sim 1/D$ 関係をとるとその傾斜 θ はチキソトロピー係数になるという。 $1/D$ は D の逆数ゆえ $D \rightarrow \infty$ のとき $1/D \rightarrow 0$ である。

図-26 Goodeve, Whitfield の Hatscheka and Jane および Freundlich and Schalek 結果の評価⁶⁾

Goodeve と Whitfield の考え方は $\eta \sim 1/D$ 関係でかれらはこの関係より、チキソトロピー、タック値との関係を論じている。図-26 はその一例である。

Asbeck²⁴⁾ は Smoluchowski のコロイド粒子の Coagulation process 理論²⁵⁾と、Einstein の拡散理論、CASSON の理論³⁾を組合せ、分散系の粘度の対数が、時間の対数軸に対して、直線で示されることを示した。かれはもとと塗料におけるレベリング、たるみに関する現象を説明しようとして考えたものである。その考え方を紹介しよう。

v を t 時間後の凝集粒子の容積、 v_0 を Coagulation 初期の時間における粒子容積、 t_c を凝集時間 “Coagulation time” とすると、Smoluchowski によれば、

$$\frac{v}{v_0} = \left(1 + \frac{t}{t_c}\right)^2$$

ここに t_c は $t_c = 1/4 \pi \mu \Omega C_0$ で示され、 μ は粒子間牽引力の作用半径、 C_0 は単位容積当りの最初の粒子数、 Ω はブラウン運動に関する Einstein Constant で

$$\Omega = RT/6 \pi N_{\text{avo}} \eta_0 r$$

に等しい。 R はガス恒数、 T は絶対温度、 N_{avo} はアボガドロ数、 η_0 はビヒクルの粘度、 r は最初の粒子径である。もしこの凝集単位が鎖状だとすれば Casson の J 係数に比例する容積を有するはずである。そうすると J と v との関係は近似的に

$$v = K_a J$$

ここに K_a は容積についての軸比を制御する比例常数である。 K_a はレベリングやサジシング過程における凝集力の増大を示す尺度となる。ここで Taylor の理論をかりて、Casson の式をあてはめ

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left(1 - \frac{C}{U}\right)^{(J-1)}}$$

となる。ここに C は分散相の容積濃度で U は最密充填密度である。または周囲の液相が不動化する常数である。

これらの式を組合せて $J \gg 1$ のとき

$$\left(\frac{\eta}{\eta_1}\right)^n = \left(1 + \frac{t}{t_c}\right)$$

η はブラッシングを η_1 でやめて、 t 時間後の η である。

η_1 はブラッシング時の η である。 n は

$$n = (K/2) \log \left(\frac{U}{U-C} \right)$$

$t \gg t_c$ ならば上式は近似的に

$$\log (\eta/\eta_1) = \frac{1}{n} \log \frac{t}{t_c}$$

η_1, t_c が Constant ならば

$$d \log \eta / d \log t = \frac{1}{n}$$

この関係をたしかめるためにかれは Doherty と Hurd のデータ²⁶⁾よりプロットして図-3 を得た。

Asbeck²⁴⁾ はペイントのレベリングとサジシングについてチキソトロピー理論を展開したのであるが、印刷インキ工業においても、この種類現象がある。たとえば印刷のベタ刷りにおける平滑性、あるいはグラビヤインキのタレ、新聞インキの流下速度などはこれに属するし、またロールより流出するインキの Stiffness 変化、コーティングホワイトのハンマートンやフラッシングなどである。インキの場合紙上の問題であるから、当然吸収の現象を加味する必要がある。

また A. d. Waele²³⁾ は電気伝導度の低いメジウム中に電気伝導度の大きい物質を分散させた系の伝導度測定結果より、ずりを与えたときおよび休止したときの剛性値の成長、減衰過程を研究しペイントに使用される多くの顔料について、次式の成立することを見とめた。

$$\frac{dC_e}{C_e dt} = K'_w t^n$$

C_e は電気伝導度である。 K'_w , n はそれぞれ恒数、この式をそのままレオロジー的方法におきかえ、回転粘度計のスプリングのねじり角 θ (ずり応力の関数) との間に

$$\frac{d(\theta_2 - \theta_1)}{(\theta_2 - \theta_1) dt} = K_w t^n$$

と考えた。実験式では $d(\theta_2 - \theta_1)/d t^n = K_w$ となり、この式は $\theta_2 - \theta_1 = \theta_r$ において

$$\frac{d \log \theta_r}{d \log t} = \frac{1}{n'}$$

を得、 n' をチキソトロピー係数と名付けた。

M. Mooney²⁸⁾ はサスペンションとしてラバーラテックス粒子の水中懸濁液について pH と各種安定剤を加えたときの Agglomeratihn について論じている。

平均の容積 v で、単位容積中に N_0 個の単一粒子があるときに Swelling Factor f_s を定義すれば N 個要素粒子が Agglomerate している容積は v_n である。すなわち

$$v_n = N v f_s$$

そうすると、不動化した水を含む固相の有効部分の容積 V は

$$V = v(N_1 + f_s(N_0 - N_1))$$

で N_1 はかきまぜをやめたあと t 時間後の単一粒子が Agglomerate しないに残っている数である。Smoluchowski の Kinetic Theory of Coagulation によれば

$$N_1/N_0 = \frac{1}{(1+bt)^2}$$

で $b = K^0 N_0$, K^0 は Coagulation 過程の速度恒数である。ゆっくりと Coagulate するときは $K^0 \sim 8\pi \Omega r P$ で Ω は単一粒子の拡散恒数, r は半径 r の半径, P は Impact したときの Fractional Number である。

$P \sim 10^{-1}$ 程度であるから、ゆっくり Coagulate するときは

$$V = V_s \left[f_s - \frac{f_s - 1}{(1+bt)^2} \right]$$

で $V_s = N_0 v = \text{Solid}$ の真の容積である。この式と Einstein の式を組合せればよいが、Eiler によって得られた実験データをもとにして

$$\eta_r = \frac{\sqrt{1+0.5V}}{1-V} \exp\left(\frac{1.25V}{1-V}\right)$$

を考えた。ここに η_r は相対粘度である。

かれはこの式より, V_s , f_s , b を求めている。

L. Dintenfass³⁵⁾ はチタン白, タルク, Ba-Sulfate, 黄鉛などの分散質に対し, グリセリン, パラフィン, 高粘度の Sheel Oil をビヒクルとし, オレイン酸, Ca-ナフテネートなどを分散剤として, 分散系を作り, 沈降容積とブルックフィールド粘度計でフローカーブを描き, その両者の関係を詳細に追究した。前述した Thixotropic-Newtonian 係数 S を定義し, 元の試料と沈降したもの, 両者の容積比より, 平衡分散の度合と Flocculation のときの度合の比 $\beta = F_0/F_\infty$ (F_0 は標準状態における顔料サスペンションの沈降容積で F_∞ は顔性が分散状態にあるときの沈降容積である。) との関係, 濃度と η の関係 $F_0 \leq 1$ による沈降, Flocculation の観察, ずり速度 $D = \infty$ のときの η_∞ と非平衡時の粘度 η' との関係などを調べた。特に S が顔料濃度, 液体粘度, 温度, β と関係することについて多くの実験式を提出した。すなわち

$$S = \{(3.3 \log \eta'/\eta_\infty) + 1\}^{k_d}$$

$$S = \{24.5(F_r^{1/3} - F_\infty^{1/3}) + 1\}^{k_d}$$

ここに S は $\log S = \tan \alpha_D$ で示される係数, η_∞ は $D \rightarrow D_\infty$ のときの η , η' は任意の D のときの η , F_∞ , F_r は η のパラメーターに準じ Flocculation の度合である。 k_d は Expanded Suspension の係数といい $k_d = 1/F^{2/3}$ である。

Krieger³⁶⁾ はコロイドレオロジーにおける次元解析で、一定ずり速度におけるチキソトロピック・ビルドアップを説明している。かれは剛球サスペンションのレオロジーにおける無次元項を次のように規定した。

$$\eta/\eta_0 = \eta_r \quad \text{Reduced Viscosity}$$

$$4\pi N a^3/3 = v \quad \text{要素容積}$$

$$\rho_P/\rho_0 = \rho_r \quad \text{相対密度}$$

図-27 Schematic graph showing recovery of structure in a presheared suspension, Dotted line shows c vs. t_r ; solid line shows η_r , V_s , t_r (by I. M. Krieger)³⁶⁾

$$1/2 Dt = \theta \quad \text{角変位}$$

$$\eta_0 Da^3/kT = C_0 \quad \text{コロイド数}$$

$$a^2 D \rho_0 / \eta_0 \quad \text{レイノズル数}$$

ここに η はサスペンションの粘度, η_0 はメジウムの粘度, a は球形の半径, N は球の数濃度, ρ_P は球の密度, ρ_0 は液の密度, D はずり速度, t 時間 kT は熱エネルギー単位である。そうするとコロイド数 C_0 と相対粘度 η_r と $t_r = t/t^*$ (t^* は拡散の時間定数) 相対時間の間に

次の関係が存在する (図-27)。すなわち大きいずり速度で一定 η_r のものを急にずり速度を下げて, 小さいずり速度でゆっくりかきまぜるとともに η_r は図のような挙動を示す。材料は合成ラテックスである。

以上チキソトロピーの測定法と方法の理論を要説したわけであるが, チキソトロピーは時間を特性化することが最も重要なポイントとなることであるということにおちつく。そして構造再生は分散質の凝集 (Coagulation, Agglomeration, Flocculation) 過程であり, 構造破壊は分散 (Dispersion) 過程であるということである。

そしてなお現在チキソトロピー現象の絶対的な測定法と解析法はないといっても過言ではない。最初に述べたように, 試料の状態, 測定装置, 測定条件, チキソトロピーの尺度の決め方, 結果の評価とレオロジー微視的構造論との関係など, チキソトロピーに関する総ての分野にわたって再検討する必要があるように思われる。今までの例では直接的に, 印刷インキに関するものが少ないかもしれないし, またオフセットインキのような粘ちょうなペーストではなく, 塗料のようなサスペンションが多かった。そういう点では Green の研究や Whitfield の報告はやはり貴重なものといえよう。要するにオフセットインキのような形態のチキソトロピーについては, 多くの問題があるということである。