分散技術と分散剤の応用

釣 谷 泰 一*

は し が き

有機溶剤等を使用する塗料等の代替が必要になってきたことは既に衆知の事実である。その代替化としての水系分散系が見直されている。既に以前から水性塗料や水性インキの製品は市場に出回っている。化粧品はもともと水系のものが多い。

本編は主に水系分散系の分散技術と分散剤の応用について、概観する。

1. 分散と分散の要素

コロイド化学は分散を追う物理化学の分野ともいえる。それほど分散に関する内容が多い。われわれが製造し取扱う工業製品の大部分は固/液分散系である。

塗料や印刷インキ等において、分散に関する解説や論文、文献の数は色材協会誌だけでも全体の約 50% を占めている。それほど重要な物性として取扱われているので、今更ここで解説めいたことを述べても興ざめとなるので、概要を述べるにとどめたい。

この表-1 のように分散に関しては、分散系の粘度によって、それぞれ分散手段も加える外力も、分散を左右する要素も、そして分散系の性状も異なってくるのが

表-1 分散の研究と分散技術

系	← 分散の研究 →		← 分散技術 →			系
	溶媒分散系 (固/液分散系の研究対象)	低粘度希薄系	低中粘度濃度系 (塗料等)	中高粘度高濃度系 (印刷インキ等)	超高粘度高濃度系 (ペースト、 硬いペース系)	
分散手段 (機械的)	ゆるいしんとう ゆるいかきまぜ	しんとう かきまぜ	せんだん力	つよいせんだん力	強制ずりと捏和	ミルの機作
エネルギー 寄与	湿潤エネルギーのみ	湿潤と 運動エネルギー	湿潤と せんだんエネルギー	せんだんエネルギー	強いせんだんエネルギー 捏和エネルギー	
分散を支配する要素と分散系の性状	親媒性尺度 極性のつり合い 溶解パラメーター 沈降、セツリング (湿潤熱、接触角)	親媒性尺度 極性のつり合い 溶解パラメーター 沈降、セツリング 界面二重層と分子間力 吸着とエントロピー効果 粒子のゆらぎ、拡散 電場内運動	粉体の湿潤 粒子の分裂 新生界面形成ぬれ 流動性 (凝集現象 (チキソトロピー)) 沈降、セツリング	粉体粒子の分裂 新生界面形成 界面湿潤 構造粘性 Casson 流動 チキソトロピー レオベクシー ダイラタンシー	粉体粒子の分裂 ビヒクル材料の開裂 粘弾性 剛性、降伏値 スティフネス 半固形化	研究の対象
分散の評価	分散性 分散(能)力 (分散度)	分散性 分散(能)力 (分散度) 分散系の安定性	分散性 分散(能)力 分散度 分散速度 分散の安定性	分散性 分散度 分散速度 分散の安定性	材料特性	品質管理

昭和 51.2.14 受理
Dispersion Technology and Application
of Dispersers

Yasuichi TSURITANI
* 釣谷技術士事務所
埼玉県北本市北本宿 68-41

分る。すなわち溶媒分散あるいは粒子が希はく濃度で、極低粘度における分散現象は湿潤エネルギーが、分散性および分散度を左右する大きな因子であるが系の粘度が増大してくると、逐次レオロジカルな現象が支配するようになり、レオロジーと分散の問題あるいは両者の関係が研究の対象となってくる。実際の製造技術においては表の分散技術の分野がそれに当たるわけであるが、終局は分散とエネルギーの関係をどう分散技術に生かすかにかかっているといってもよいであろう。分散技術は多分に化学工学的要素をもっているの、それとあわせ分散問題を議論することになる。

1.1 湿潤と分散性

分散性、分散系の安定性、分散度は分散の三要素であると吉田は書いている¹⁾。その内分散性は粉体の液体に対する分散のしやすさと考えてよいのであるが、水、溶剤等を対象にするならば、粉体粒子の湿潤性、ぬれやすさそのものと考えられる。粉体粒子の湿潤性は色々な方法で評価することが出来る。たとえば Zettlemoyer の水蒸気と N_2 ガス吸着の比による親水性の表示²⁾、湿潤熱によるぬれやすさの評価³⁾、溶解パラメーターによる分散性表示⁴⁾、あるいは Bartell らの油と水の系による親油性⁵⁾、Zisman⁶⁾、Fowkes⁷⁾ らの低エネルギー固体表面の臨界表面張力や分散力寄与にもとづく表面特性に関する報告等がある。それに加うるに沈降分析による分散、凝集特性は粒子径測定と並んで重要な手段といえる⁸⁾。水系では特に粒子表面の等電点や表面ラジカルの問題等重要な意味をもつ⁹⁾。桑原らはカーボンブラックやチタン白の分散について報告している¹⁰⁾。

また極性のつり合いも考えなければならない¹¹⁾。

以上のような湿潤性の評価には溶媒を単独に用いるテストや各種分散剤（水系では特にピロリン酸ナトリウム等のりん酸塩がよく用いられている。）を微量混入して分散挙動をしらべる方法がとられる。また希はく濃度系では非水系では、たとえばアルキッド樹脂等が用いられる。

水系では各種界面活性剤等が用いられる。

1.2 分散系の安定性と粒子間相互作用

分散系の議論の内安定性に関する報告が最も多い。北原の総説¹²⁾は塗料等の分散安定性の研究に拍車をかけたように思う。分散系の安定性理論は DLVO 理論としてまとめられており、Derjaguin, Landau¹³⁾ および Verwey, Overbeek¹⁴⁾ によって相前後して発表されている。

安定性理論を要約すると、次の通りである。

① 水系であれ非水系であれ、分散系は電氣的に中性

である。しかし個々の粒子は帯電している。電荷は正のこともあれば負のこともある。

② 粒子が電荷を有するという事は、粒子のまわりには粒子表面と反対符号をもつ電荷の集りでとりかまれているということであり、この集りが界面電気二重層である。

③ また粒子が帯電しているのは、溶液中のイオンの選択吸着による。

④ 界面電気二重層は Stern 層といわれる粒子表面の固定層 δ と二重層の厚さ $1/\kappa$ をもつ拡散電気二重層より成る。

⑤ $1/\kappa$ は水系では小さいが、非水系は大きいので非水系の界面表面電荷密度が小さくても、水系と同程度の界面電位をもつ。粒子が分散している状態では沈降やブラウン運動、ゆらぎ等で移動する。そのような分散質と分散媒の相対運動がある場合、界面電位が発生するが、この動電位は電気二重層の界面電位とはほぼ同じくらいである。この界面動電位を ζ -ポテンシャルという。

⑥ 界面電気二重層は粒子が静止していても移動していても存在し、ある“ひろがり”をもって電荷が拡散分布しているので、液中のイオン濃度の影響を受ける。

このことが粒子間の反発力を招く。その尺度が ζ -ポテンシャルである。

⑦ 界面電気二重層による粒子間の相互エネルギー V_R は反発ポテンシャルとして働くが、その大きさは二重層の誘電率 D 、球形粒子とみなした場合の半径を a 、二粒子間の中心間距離 R とすれば

$$\text{非水系} \quad V_R \doteq \frac{\zeta^2 D a^2}{R} \quad (1)$$

$$\text{水系} \quad V_R \doteq \frac{1}{2} D a \phi_0^2 \exp(-\kappa x) \quad (2)$$

ここに ϕ_0 は表面電位、 x は粒子表面間最短距離である。

⑧ 一方粒子間には反発力とは反対に吸引力が働く。この力は粒子そのものの自体にきくので、電荷に関係ない。

この力を London, van der Waal's 分散力といい、そのエネルギーの大きさは

$$V_A \doteq -\frac{Aa}{12x} \quad (3)$$

ここに A は Hamaker の恒数である。

⑨ 分散系が安定かどうかは V_R と V_A の組合せが、粒子間距離によってどうかわるかという問題に帰する。すなわち $W = V_R + V_A$ の曲線を粒子間距離に対して画き、その極大 $V_{\max}$ (プラスの山) が高いほど凝集防止

効果が大きい。 W は

$$W = \frac{1}{2\kappa a} e^{V_{\max}/kT} \quad (4)$$

で示され、エネルギー障壁の高さを示す。 k はボルツマン常数、 T は絶対温度である。

DLVO 理論はイオンを吸着する系に適用されるが、高分子や界面活性剤の吸着層の影響、粒子濃度の大きい系、大きさの異なる粒子間凝集の例、水分や極性物質の存在する場合の効果等もあわせて研究されている¹⁵⁾。

分散系の安定性に寄与するもう一つの要素は吸着によることである。たとえば電気二重層が存在しないで、脂肪族炭化水素鎖の長い物質が粒子表面に吸着した場合である。吸着による安定効果は佐藤、北原のすぐれた解説¹⁶⁾があるので、それを読んでもらえばよいのであるが、このようなエントロピー効果は安定性に対して、大きな寄与をしていることは間違いないのである。

1.3 分散の評価

分散に関する評価項目として吉田は前に書いたように、分散性、分散度、分散系の安定性をあげているが、筆者は更に分散速度と分散能力をあげたい。

分散度は端的に言えば、分散粒子の大きさ、比表面積であらわされるもので、粒子径の測定やつぶゲージで示される。あるいは間接パラメーターとして塗膜表面の光沢の有無や、つぶの有無等で判断される。塗料の場合 Hegman 値、Colter Counter 値および上記間接評価項目との相関を論じている報告もある¹⁷⁾。

分散能力はビヒクルに対する粉体の分散しやすさ（能力）¹⁸⁾であって、今まで述べてきた湿潤性、特に溶解パラメーター極性のつり合いや吸油量、フローポイント¹⁹⁾等にも関係がある。分散性、分散能力は粒子～ビヒクル相互作用に関連がある。

分散速度は粘度系であって、且つ外力によって分散する際分散度～分散時間の関係として、とらえることが出来る。これは特に分散技術におけるミーリング分散の能力を判定する尺度となる²⁰⁾。

分散性は粉体の分散しやすさで、湿潤、分散等の手段によって凝集粗粒子が目標の分散度になる容易さであるから、溶媒の分散（能）力に関係があり、分散の速さにも関連してくるし、安定性も含まれるであろう。

1.4 粉体の湿潤と粒子の分裂、破壊

工業用固/液分散系の大部分は粉体～粘度のあるビヒクルとの混合系をせんだん力によって、微粒子化して得られるわけであるから、凝集粗粒子が分裂して n コの分裂粒子となり、その瞬間にビヒクルにぬらされる。この過程を繰り返すわけであるから、先にのべた分散速度の

概念が出てくる。従ってまず凝集粗粒子の湿潤より始まる。その際分裂、破壊の度合は分散度で比較される。粉体クラスターの湿潤はクラスター内浸透速度を u 、平均毛細管 $\bar{r}$ 、毛細管平均長さ L 、系の粘度 η 、液の表面張力 γ_L 、接触角 θ とすれば、

$$u = \frac{\bar{r} \gamma_L \cos \theta}{4 \eta L} \quad (6)$$

粉体の量が液体の量を上回ると Konzeny-Carmann の式²¹⁾を入れて、

$$u' = \frac{2 \varepsilon^3 g \gamma_L \cos \theta}{5(1-\varepsilon^2) S_v^2 \eta L \bar{r}} \quad (7)$$

ここに ε : 空隙率、 S_v : 比表面積 (m^2/cm^3)、 g : 重力の加速度である。更に圧力を加えないと浸透しない場合²²⁾は

$$u'' = \frac{\bar{r}_2 \gamma_L \cos \theta}{4 \eta L} + \frac{\Delta p \bar{r}_1^2}{8 \eta L} \quad (8)$$

となり $\bar{r}_1$ 、 $\bar{r}_2$ は太い管、細い管の半径であり、 Δp は $\Delta p = 2 \gamma_L \cos \theta \left(\frac{1}{\bar{r}_1} + \frac{1}{\bar{r}_2} \right)$ である。

さらに i 次の粒子($i-1$)次粒子に逐次分裂して、分散して行くとなると、分散過程ではどうなるか。 i 次粒子の毛細管半径を $\bar{r}_i$ 、その平均長さを $\bar{L}_i$ として、毛細管を円筒として考えると、毛細管浸透エネルギー I_i は

$$I_i = p q_i t = 8 \eta q_i \left(\frac{\bar{L}_i}{\bar{r}_i} \right)^2 \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{また } I_i &= \frac{2 \gamma_L \cos \theta}{\bar{r}_i} q_i t = 2 \pi \bar{r}_i L_i \cos \theta \\ &= a_i \gamma_L \cos \theta \end{aligned} \quad (10)$$

一方、表面積の増加 Δa は

$$\Delta a_i = 6 V_{pi} \left(\frac{1}{\bar{d}_{i-1}} - \frac{1}{\bar{d}_i} \right) \quad (11)$$

また I_i と I_{i-1} の差 ΔI_i は

$$\begin{aligned} \Delta I_i &= a_{i-1} \gamma_L \cos \theta - a_i \gamma_L \cos \theta = \Delta a_i \gamma_L \cos \theta \\ \frac{1}{\bar{d}_{i-1}} - \frac{1}{\bar{d}_i} &= J_i \text{ とおけば} \end{aligned} \quad (12)$$

$$J_i = \frac{\Delta I_i}{6 V_{pi} \gamma_L \cos \theta} = \frac{\Delta a_i}{6 V_{pi}} \quad (13)$$

ここに q_i は浸透容積、 p : 毛管圧力、 a_i : 表面積、 V_{pi} : i 次顔料の容積である。(13)式の J_i は 1 cm^3 当たりの表面積増加を示す量で、球形、正方形の形のときをあらわす。

湿潤のみによって、比表面積が増加する場合の式が(13)式であるから、これは分散度を示すことになる。すなわち、ソフトな粗粒子で毛細管浸透のみで分散する場合、浸透圧力とし浸透速度が寄与し、それは湿潤性によることが分る。

ハードな粗粒子で、且つ η が大きくなると粒子の分裂破壊はせんだんによる寄与が大きくなる。表面積増加

Δa はせん断仕事 W とすれば、粉碎仕事²³⁾と同一と考えて、

$$\Delta a = KW \quad (14)$$

粗粒子の容積を V_p 、粗粒子に働くせん断応力 $\bar{\tau}$ 、剛性率を G とすれば中川の粉碎理論²⁴⁾を適用することによって、ヤング率 E は剛性率と $E \approx 3G$ が成たつとして、せん断仕事 W は

$$W = \left(\frac{\bar{\tau}^2}{6G} \right) V_p \quad (15)$$

(11)式より $\bar{d} \ll \bar{d}_0$ ならば $J_2 = 1/\bar{d}$ とおき

$$J_2 \doteq \frac{K\bar{\tau}^2}{36G} \quad (16)$$

一方粗粒子の受けるせん断応力 $\bar{\tau}$ は Griffith²⁵⁾, Orowan²⁶⁾ の考え方を入て、

$$\bar{\tau} = \sqrt{\frac{3Gr_s}{\bar{d}}} \quad (17)$$

そうすると (16), (17) 式より $K = \frac{12J_2\bar{d}}{r_s}$, ここに $J_2 = 1/\bar{d}$ 故 $J_2\bar{d} = 1$ よって $K = 12/r_s$, これを (16) 式に代入して²⁷⁾

$$J_2 = \frac{\bar{\tau}^2}{3Gr_s} \quad (17)$$

すなわち分散度 J_2 ²⁸⁾ は粗粒子に働くせん断応力が大きいほど J_2 は大きくなるが、粗粒子の物性である剛性率と表面エネルギーを考慮して、少なくともこの $3Gr_s$ よりも $\bar{\tau}^2$ が大きくなければ分裂しないのである。

粘性系になると粒子が受けるせん断応力は、一つは流体のせん断応力 σ_e と、もう一つは分散手段としての間隙を作る材料間の相当移動速度によっておこるせん断応力 F が寄与することになる。もちろん F は $F > \sigma_e$ であろうと思われる。従って粗粒子分裂に働くせん断応力の限界を $\bar{\tau}_m$ とすれば

$$F > \bar{\tau}_m \text{ 又は } \sigma_e > \bar{\tau}_m \quad (18)$$

でなければ分裂、破壊をおこさない。すなわち分散しないことになる。

1.5 分散過程および分散系のレオロジー

塗料製造に当たり、種々ミル選定する。最も代表的なミルはサンドミルとボールミルである。また粘稠な分散系は三本ロールミルでミリングされる。さらに超高粘度となるとニーダー等で捏和される。これらはそれぞれミルの機作が異なる。

しかしせん断を分散の手段として、共通の要素として考えることが出来る。従って分散過程のレオロジーはせん断力が発生するメカニズムを考えればよいのであるが、特にサンドミル等のメジャ摩砕型ミルとなるとメジャ間のせん断を考えなければならないから、かなり

面倒である。せん断作用は系の相対速度差が大きく、粘度が大きければよいが、その作用を発揮させるためには装置系に間隙を生じさせるようにしなければ効果は少ない。すなわちミリングをミクロな立場でみると、せん断応力の大きさ σ_e は、せん断力 F , 接触面積 A_1 とすれば $\sigma_e = F/A_1$ で、この大きさは

$$\sigma_e = \eta \frac{u}{h_0} \quad (19)$$

にならなければならない。または

$$F = \eta A \frac{u}{h_0} \quad (20)$$

この式はニュートンの粘性方程式の形をしており、接触面積が大きく間隙がせまく、相対速度が大きく、粘度が高ければ F は大きくなる。この形は三本ロールミルの間隙の挙動^{29,30)}や patton がインペレーディスパーザーの分散条件にあげた関係式³⁰⁾、ニーダーの槽へきと、ブレードの間隙の挙動³¹⁾等、次元的にこの形をしている。メジャ摩砕型ミルではかなり難しいが、サンドミルにおけるメジャの運動パターンはせん断の生ずるようなパターンとなる³²⁾。

今これらのパターンを図で示せば、図-1 のようになる。

分散系のレオロジーについては、解説および報文が多い。従って重複はさけるとして、レオロジーと分散の関係をみてみたい。

水渡ら³⁴⁾は炭酸カルシウムを純水に分散させた系について、水のみの場合と 0.3% ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を比較すると前者は降伏値を示し、沈降容積は大きく (3.4 cc/g), 後者はニュートン流を示し、沈降容積は小さく (1.6 cc/g) で、前者は早く透明になるのに後者は白濁している。

図-1(a) せん断作用の種々な例

図-1(b) せんだん作用の種々な例

梅屋ら³⁵⁾は酸化亜鉛、チタン白等により酸塩を分散剤として水に分散させた系につき、それぞれせんだん速度をかえて粘度の時間変化をしらべたところ、チキソトロピーとレオパクシーがあらわれることを確認しており、その現象をポテンシャルと沈降容積の関連で説明し、DLVO 理論の実証をしている。

Dintenfass は沈降容積とチキソトロピーおよび粘度について克明な検討を加え、関係あることを示している³⁶⁾。

Mooney³⁷⁾ も凝集粒子の不動化容積が相対粘度に関係あることを報告しており、筆者も表面処理炭酸カルシウム微粒子ビヒクル系のレオロジーとみかけ粘度、降伏値および London van der Waal's 吸引力との関係を論じている³⁸⁾。

その他水分や粒子表面物質の有無と沈降体積およびレオロジーの関係³⁹⁾、印刷インキについて水分の影響をしらべた Cartwright の報告⁴⁰⁾等がある。

分散系レオロジーの分散質濃度による影響は Asbeck⁴¹⁾、Robinson⁴²⁾ らによって報告されているが、CPVC との関係やこれが沈降体積に深い影響のあること等が知られている⁴³⁾。

また超高粘度系での粘弾性では van den Tempel⁴⁴⁾、Payne⁴⁵⁾ はやはり London van der Waal's 力との関係を論じている。

Casson の式⁴⁶⁾はもともと London van der Waal's

力が作用すると仮定して出された式であり、Green⁴⁷⁾ や Pryce-Jones⁴⁸⁾ は、ぬれが悪いほどチキソトロピーであるといっている。

このように固/液分散系のレオロジーと分散とは密接な関係のあることは確かである。

2. 分散の技術

現場においてミールリング分散操作を行なう際、どのような点が問題なのか、一べつしてみたい。

表-1、表-2 および表-3 をみれば分る通り、分散技術はミルを用いて、分散系を製造する技術である。すなわち表-1 の太線で囲まれている部分は研究、技術者の研究テーマおよび対象の範囲の大半である。これを縦系とし、表-2 の製造技術を横系とし、その網目に表-3 のミルの機作を配した関係が分散技術と考えられる。しかしながら、生産機械としてのミルの機能は単に良質の分散系を作るだけが目的ではなく、生産量を挙げなければならない。この両軸の目的にそわないものは生産機械といえないので、化学工学的な立場からミルを考えなければならない。すなわちミルの設計である。この分野は今回の小編の目的ではないので省略する。

2.1 配合決定

表-3 に掲げてあるように、各ミルに適用される粘度範囲はミルの構造と機作（作用）によって、それぞれ異なってくる。

表-2 分散技術の項目

ミーリング分散の要因	フォミュラーの作成	ミルの種類と分類	ミルの機作	ミルの選定	ミルの操作
粉体 (粉体の力学的性質 粉体の湿潤性) ビヒクル (ビヒクル組成 溶媒: 樹脂比 溶質の高分子性 ビヒクル粘度) 分散系 (顔料: ビヒクル比 フローポイント 吸油量, 顔料量 希釈方法 最終目標分散度 分散系の目標粘度 ミーリング分散の機作 外力の大きさと粒子の分裂度 ミーリングパターン ミルの構造仕様 アウトプットインプット メジアの種類等 温度圧力, 時間 動力の大きさ)	吸油量 テクスチャー ブローポイント 湿潤点 ダイラタンシー タッキネス 水系, 非水系 分散性 分散(能)力 分散剤の選定 粒子表面処理の有無 等電点, pH 等	別紙参照(表-3) サンドミル パールミル アトライター ボールミル セントリミル インペラミル K D ミル コロイドミル ダイナトロン ロールミル ニーダー バンバリーミキサー	機械的ずり 圧縮とずり 衝げきずり 内部せんだん 力学的変形 摩砕ずり 物理的分散 振動衝げき 超音波作用 電極分散 電気分散 ミーリング分散 エネルギー	アウトプット 動力 分散系の品質 操作難易 (内容 分散速度 生産性 トルク レオロジー 分散度 コントロール のしやすさ等) 仕様ミルの種類	ミルのコントロール (温度, 圧力) 工程管理 代表特性 分散度 粘度 他特性 プレミキシング 周辺技術 送 整 填 充 調 査

表-3 ミルの機作的分類

粒子, 流体挙動	粒 子 捕 捉 型		粒 子 流 体 通 過 型 (間隙)				
系 の 挙 動 機 能 生 産 体 制	捕捉通過型 滯 留 連 続 型	捕捉循環型 停 滯 バ ッ チ 型	循環通過型 停 滯 バ ッ チ 型	面通過型 更 新 連 続 型	線 通 過 型 更 新 連 続 型		
流れと系の挙動	メ ジ ア 間 捕 捉 層 流, 乱 流		インペラー通過 回 転 円 板 通 過 ス ロ ッ ト 通 過 凹 面 通 過	回転円板間通過	凹 面 通 過	凸 面 通 過	
			層 流				
			層流乱流 渦流	層流			
外 力	メ ジ ア 摩 磨 砕 ず り		せんだん 乱 流	せんだん 捏和変形	せ ん だ ん		
粘 度 範 囲	2~100	70~200	50~400	10,000<	5~100	100~500	40~5,000
ミルの種類	サンドミル パールミル 連続式 アトライター シール型 サンドミル	バッチ式 アトライター ボールミル セントリミル	インペラ ーミル K D ミル	ニーダー	コロイドミル	ダイナトロン	ロールミル

大きく分けると, メジア群の相対速度 (運動) によるメジア層間のせんだん作用によるもの《この中にはボールミルのように, 非アクティブゾーン (ミーリング分散に寄与しない容積または作用域) を有するものでも, ボ

ールのずり落ちによるボール間のせんだんがある。》と, 回転体間の間隙を必ず通過しなければならないものになる。前者はメジア層のせんだんを生ぜしめるためには高粘度になれば, メジア層間の間隙 h_0 が増大し (19),

(20)式のせんだん力は弱くなる。Bosseはこのことをメジアのクッション作用とっている⁴⁹⁾。クッション作用を少なくするためには、それだけ粘度を下げなければならない。

また回転体間の間隙を通過して、せんだんを受ける場合は間隙の圧力、すなわち流体内に発生するせんだん応力の大きさによってきまる。たとえばロールの場合、ロール間相対速度および間隙によるのはもちろんであるが、系の粘度が大きければ大きいほどせんだん応力は大きくなるから、この場合は高粘度程ミーリング分散はますますよくなる。コロイドミルとの違いは接触面積にある。ロールミルの接触面積に比べはるかに大きいから、それだけ回転平板間のせんだんまさは増大するので、間隙が大きくなって粘度は低下せざるを得ない。

以上のミルの作用機作を踏まえて、メジア摩砕型ミルは低粘度で降伏値があり、ダイラタンシーに富む系が適しており、ロールミルはタッキーで粘稠で中高粘性ほど適しているといえる。こういうことからミルにかけられるミルベースの目標粘度と、レオロジーの性質がきまることになる。

フローポイントはメジア摩砕型ミルに、ウェットポイントまたは吸油量はロールミルに目安を与えてくれる。

フローポイントはDaniel⁵⁰⁾やPatton⁵¹⁾らの報告に明らかであり、水系の場合も非水系の場合と同じように求めればよい。Weisberg⁵²⁾はクロムエローとルチルタン白の長油性アルキッド樹脂系のせんだん速度とみかけ粘度との関係を取り、顔料濃度によってチキソトロピー性非ニュートン流動から、ダイラタンシーに至るまで種々変ることを示した。これは先にのべた梅屋らの報告にもあるが、インペラー型ディスペンサーミルにはダイラタンシー曲線の上り始め程度の顔料濃度が適切であり、粘度は少なくとも10ポイズ以下であるべきであるということである(溶剤カット)。またフローポイント、ウェットポイントは、たとえばラノリン等の界面活性剤の添加によって小さくなり、その差の大きいものは凝集粒子が存在し、ミーリング分散の際、差の小さいものに比べ分散しにくいことが報告されている⁵³⁾。このような考え方は「分散の要素」編で概要をのべたが、吸着による影響が大きいのであろう。

ウェットポイント、吸油量、顔料量率は分散性の判定にも応用されるが、やはり製造技術面における配合決定に用いられる。しかし、これら一連の尺度は色々のファクターがふくそうしており、第一これらの尺度は官能値であるから外力の加え方、ビヒクル粘度による差によって大いに異なることはもちろんである。従って、正確に

ミーリング分散され得る配合量とはいいい難く、あくまでも目安として用いられるということである。その点フローポイントのバラツキは、そのレオロジカルな状態を体得しておく限り少ないと考えられる。

また表面積と吸油量の比をとってTexturefactorとする報告があり⁵⁴⁾、吸油量と顔料量の相関は必ずしもあるとはいえないという文献⁵⁵⁾もあるから、テーブルテストで目安を得た後、テスト機で実際にミーリング分散するようにすればベターである。

2.2 サンドミルの機作の概要

水系分散系を製造するには低粘度系では主にサンドミル、アトライター、ボールミルが用いられ、高粘度系では三本ロールミルが用いられる。これは非水系分散系と何ら変るところがない。そこで現在サンドミルが最もよく用いられているようなので、主にサンドミルを述べる。

サンドミルはメジア(砂)の運動をうまく使ったミーリング方式で、先ほども述べたようにサンド層間のせんだん応力が強力なほど、ミーリング分散の効率はよいわけである。従って考え方として、まず数板のデスクが回転しているとき、砂の挙動がどうなっているかをしらべなければならない。

White, Summerford⁵⁶⁾は砂-水の懸濁系について邪魔板なしのベッセル内で平板パドルを用いて実験し、砂の濃度は最小と最大の差が20倍もの開きがあり、砂の粒径、翼の形、位置、速度によって全く異なると報告している。

Hixsonら⁵⁷⁾もMixing Index = $\frac{\text{砂の局部濃度}}{\text{全体の平均濃度}} \times 100$ は0~100の間にあり、90近くになると頭打ちになるといっている。また液の粘度と共に増大するといっている。

永田⁵⁸⁾は低速かくはん速度では砂の堆積傾向がみられるが、砂が浮遊して濃度が一定になる限界速度 N_f は次のようになるという。

$$N_f = K \frac{\delta^{1/3} \{(\rho_s - \rho_l)/\rho_l\}^{2/3} (V_p)^{0.7}}{T^{2/3} (\mu/\rho_l)^{1/9} (V_p)^{0.7}} \quad (21)$$

δ : 粒子径, ρ_s, ρ_l : それぞれ砂および水の密度,

T : 槽の内径, V' および V : かきおよび真容積

これらの資料はパドルによるものであるから、サンドミルに直接当てはめることは出来ないが、Critical SpeedとMixing Indexの考え方は適用されよう。

Bosse⁵²⁾はサンドミルでミーリング分散する際色々とメジアの量、サンドミルベース比、ディスクの形等の制約、砂の運動(遠心力と渦流)等の解説を行なっている。

Quackenbush⁵⁹⁾は700 μ のサンドを用いた実験を発

表している。

最近では Wahl⁶⁰⁾, 桜庭⁶¹⁾の報告がある。Wahl は次元解析を行なって、次式を提出した。

$$\frac{vt}{4R} = f_s(R \cdot \Delta R) \quad (22)$$

ここに v : ディスクの円周速度, t : 練合時間, R : ディスクの半径, ΔR : ベッセルディスク間隙である。

それらを参考にして砂の運動パターンを考えてみよう。

重力沈降の式は次式で示される⁶²⁾。

$$\begin{aligned} \rho_p \left(\frac{\pi D^3}{6} \right) \frac{du}{dt} \\ = \rho_p \left(\frac{\pi D^3}{6} \right) - \rho \left(\frac{\pi D^3}{6} \right) g - C \left(\frac{\pi D^2}{4} \right) \left(\frac{\rho u^2}{2} \right) \end{aligned} \quad (23)$$

ここに D は粒子径, u は沈降速度, ρ_p, ρ は粒子および液体の密度, g は重力の加速度である。砂の運動は遠心力であるから、切線方向の終速度 u_m は $du/dt=0$ および $g=\omega^2 r$ を代入して

$$u_m^2 = \frac{4D\omega^2 r}{3C} (\rho_p - \rho) \quad (24)$$

ω は砂の角速度である。ディスクの円外周上ではディスクの角速度に近似する。砂の大きさは 0.7~2 mm であるから, Re 数より Newton の式が適用出来るので $C=0.44$ を代入し⁶³⁾, ディスクの半径 $r=R$ において

$$\begin{aligned} u_m &= \sqrt{\frac{3 \cdot 03 (\rho_p - \rho)}{\rho} R \omega^2 D} \\ u_d &= \sqrt{\frac{3 \cdot 03 (\rho_p - \rho)}{\rho} g D}, \quad R \omega^2 = z g \text{ とおけば} \\ u_m &= u_d \sqrt{z} \end{aligned} \quad (25)$$

すなわち遠心沈降速度 u_m は重力沈降速度 u_d の $\sqrt{z}$ 倍になる。 z は遠心力が重力の加速度の何倍に当たるかの目安となるから、計算してみると u_d の約 100~200 倍の大きさになる。

ところが、この u_m の値は粒子 (メジア) 1 個の値であるから、粒子の集合体の場合は ①個々の粒子相互の相対速度によるけんせい, ②空隙率によるけんせいがあるから、集団砂の平均相対速度 $\bar{u}'$ は空隙率 ε の補正をしなければならない。この補正については大山および伊藤⁶⁴⁾, Steinour⁶⁵⁾ によればストークス沈降則に適用しているが、サンドミル内の砂の運動がベッセル槽内で均一な空隙率とは考えられないので、同様に考えて補正を必要がある。すなわち

$$\bar{u} = u_d \sqrt{z} \varepsilon^3 f(\varepsilon) \quad (26)$$

ここに ε は 0.5~0.7 であれば Steinour により

$$f(\varepsilon) = 0.123 \varepsilon / (1 - \varepsilon) \quad (27)$$

が適用出来る。 $\varepsilon < 0.45$ であるならば $f(\varepsilon)$ は近似的に

図-2 サンドミルディスク間パターン

0.02 である。もし、半径方向の砂の速度 u_r と切線方向の速度 $\bar{u}'$ および液の速度 v_t が異なると相当やっかいになるが、 $\bar{u}$ は半径方向と切線方向と等しいとおいて考えている一次元運動方程式である。

一方、ディスク間においては図-2 のように三つのパターンが考えられる。(3)のパターンは系の粘度が大きく、砂層が粘着性大きく、高速度の場合である。(2)の場合は砂の重量が大きく、クッション効果が少なく中速度程度の場合で、(1)は(2)と(3)の中間のパターンである。砂間のせんだんを生ずる条件は(1)また(2)のパターンであって、それはディスクの円周速度と系の粘度による。ディスク間の砂層の間の相対速度差はせんだん力となって作用する。

今高さの方向を z , ディスク間間隙を $2h_i$, 砂の角速度 ω とすれば,

$$\frac{df(z)}{dz} = \frac{d\omega}{dz} = c$$

すなわち, $\omega = cz + c$, c はそれぞれ (1), (2), (3) のパターンによって変る。(3)の場合は $\omega = \omega_c$ でせんだん力は発生しない。せんだん速度 $D = r \frac{d\omega}{dz} = cr$ であるから、系のせんだん応力 σ は $\sigma = cr\eta$ で、これは半径 r , dr の環状面に働く応力である。これによって