

氏 名	かん の たか し 菅 野 隆 志
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 53 年 12 月 6 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 43 年 3 月 東北大学大学院工学研究科化学工学専攻 修士課程修了
学位論文題目	懸濁液の凝集・分散とレオロジーに関する研究
論文審査委員	東北大学教授 梅屋 薫 東北大学教授 下飯坂潤三 東北大学教授 油井 敬夫 東北大学教授 外島 忍

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

懸濁液のレオロジー的性質は、固-液分散系を扱う多くの工業において、材料の力学的性質を論ずる際に重要な問題となる。原料や製品の品質管理としてばかりでなく、各工程における製造技術や製造設備の設計技術においても、レオロジーの果たす役割は大きい。

本研究は、固-液分散系を扱う多くの工業において問題となる懸濁液のレオロジー的性質、特に

- i) セン断時間に依存する非ニュートン流動
 - チキソトロピー
 - レオペキシー
- ii) セン断速度に依存する非ニュートン流動
 - ビンガム塑性流動
 - 擬塑性流動
 - ダイラタント流動

などの、いわゆる異常流動に関する現象を、懸濁液の組成ならびに流れの場を単純化することにより抽象化した系において再現し、これらを懸濁液の凝集・分散と相関づけることにより、一般的に解析することを目的とする

第 2 章 実 験

ピロりん酸ナトリウムを分散剤として添加した、平均粒径の異なる 2 種類のアナターゼ形二酸化チタン-水懸濁液、ルチル形二酸化チタン-水懸濁液、ならびにヘキサメタりん酸ナトリウムを分散剤として添加した酸化亜鉛-水懸濁液に関し、二重円筒型回転粘度計および毛細管粘度計を用いることにより、

- i) 定常せん断実験
- ii) 周期的せん断実験
- iii) 振動的せん断実験

を行い、種々のせん断下における懸濁液のレオロジー的性質を広いせん断速度範囲にわたり観測した。これらの懸濁液のレオロジー的性質に及ぼすせん断履歴、分散剤添加量、分散粒子径、分散粒子濃度の影響を調べるとともに、これらの結果を懸濁液の凝集・分散と相関づけるために、沈降実験ならびに顕微鏡観察をも行った。これらを疎水コロイドの安定性理論に基づき考察するために、分散剤の吸着量の測定ならびにゼータ電位の測定を行い粒子間相互作用ポテンシャル・エネルギーを求めた。

第 3 章 定常せん断下における懸濁液のレオロジー的性質

凝集した懸濁液のレオロジー的性質は、測定前に受けたせん断速度の大きさや静置時間などのせん断履歴に依存し、チキソトロピーやレオペキシー挙動を示した。一般に、凝集した懸濁液に対し比較的低いせん断速度を与えると、見掛け粘度がせん断時間とともに減少するチキソトロピー挙動を観測することができる。せん断速度が高いほど見掛け粘度の定常値は低くなり、いわゆる擬塑性流動を示す。このようにチキソトロピー破壊した懸濁液を静置すると、チキソトロピー再建が起こる。すなわち、せん断と静置によりゾル・ゲル変換が等温可逆的に起こる。したがって、このような系に対し再び同じせん断速度を与えると、前と同じチキソトロピー挙動を再現することができる。しかし、非常に高いせん断速度の下で凝集破壊した懸濁液は、静置しても以前の構造レベルまで回復することができず、受けたせん断速度の大きさに応じて以前とは異なる凝集構造をとる。このような系に対して比較的低いせん断速度を与えると、ゾル・ゲル変換が可逆的に起こる系とは異なるチキソトロピー挙動がせん断初期に現れ、続いて見掛け粘度がせん断時間とともに増大するレオペキシー挙動を観測することができる。せん断速度が高いほどレオペキシー挙動は短時間で完結し、見掛け粘度はそれぞれの定常値に達する。

懸濁液のレオペキシー挙動に及ぼすせん断履歴ならびに分散剤添加量の影響に関する実験より、高いせん断速度の下でいったん凝集破壊した懸濁液の構造回復過程として、静置による凝集回復とせん断による凝集回復との 2 つの機構が考えられ、沈降実験よりこれらに対応する 2 つの異なる凝集形態の存在が明らかとなった。疎水コロイドの安定性理論に基づく考察より、これらはそれぞれ、粒子間相互作用ポテンシャル曲線に現れる第 2 極小ならびに第 1 極小での引力による凝集であると説明することができた。

本実験で観測されたレオペキシー挙動は、粒子間相互作用ポテンシャル曲線の第1極小への凝集のエネルギー障壁の存在により、熱運動（静置）の下では第1極小での凝集回復速度が極めて遅いため、第2極小での凝集構造までしか回復できなかった懸濁液が、せん断流れの下では運動エネルギーの助けによりエネルギー障壁を越すことができるようになり、第1極小での凝集構造を形成する過程である、と説明することができる。

このように、見掛け粘度のせん断時間による変化は、凝集した粒子間に不動化された分散媒の一部をも含めた分散相の有効体積分率の変化によるものであるという考えに基づき、濃厚懸濁液の粘度と分散粒子濃度との関係を表すMooneyの式を凝集した懸濁液にまで拡張し、そのクラウディング係数を速度論的に扱うことにより、レオペキシー挙動を現象論的に表現することができた。

第4章 周期的せん断下における懸濁液のレオロジー的性質

定常せん断下において顕著なレオペキシー挙動を示した懸濁液に関する周期的せん断実験より、高いせん断速度の下で凝集破壊した懸濁液は、周期的せん断下においてもその凝集構造が回復するレオペキシー挙動を示すことが分かった。

凝集破壊した懸濁液の周期的せん断実験における上昇曲線は、種々のせん断速度での定常せん断実験におけるせん断初期の応答に対応し、上昇曲線の高せん断速度域におけるダイラタント流動は、定常せん断下におけるレオペキシー挙動と同様に、粒子間相互作用ポテンシャル曲線の第2極小から第1極小へのせん断による凝集回復過程であると説明することができた。一方、下降曲線は定常せん断実験におけるせん断後期の応答に対応することが分かった。周期的せん断下における懸濁液のレオロジー的性質は、せん断履歴や分散剤添加量に依存するばかりでなく、最大せん断速度やせん断速度の変化速度にも依存することが明らかになった。

第5章 振動的せん断下における懸濁液のレオロジー的性質

高いせん断速度の下で破壊した凝集構造の回復は、振動的せん断下においても観測された。凝集した懸濁液は顕著な非線形粘弾性応答を示し、粘弾性パラメータ (G' , G'') がひずみ依存性を持つだけでなく、ひずみ振幅が大きくなると正弦的せん断ひずみを与えても得られるせん断応力は正弦波とはならず、したがってリサージュ図形はだ円から外れ、平行四辺形に近い塑性的応答を示した。

複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ の振動数依存性は小さく、むしろひずみ振幅の影響を強く受けた。これらをせん断応力振幅とひずみ速度振幅との関係に直すと、ひずみ振幅によらず1本の曲線にまとめることができ、しかもこれらは定常せん断下におけるせん断応力とせん断速度との関係と良く対応した。

振動的せん断下における懸濁液のレオロジー的性質に及ぼすせん断履歴、分散剤添加量の影響、更には散逸エネルギーに基づく考察より、凝集した懸濁液が示す非線形粘弾性挙動は塑性的な内容によるものと結論することができた。

第6章 管内流動における懸濁液のレオロジー的性質

高せん断速度域における管内流動においては、擬塑性流動ばかりでなく、せん断速度の増加とともに見掛け粘度の増大するダイラタント流動を観測することができた。

懸濁液のダイラタント流動挙動ならびに沈降挙動はともに分散剤添加量に依存し、これらの間には良い対応関係が見られた。これらはいずれも、粒子間相互作用ポテンシャル・エネルギーで表される懸濁液の安定性と密接な関係のあることが分かった。

懸濁液の安定性が悪くなると、ダイラタント流動ならびに沈降挙動はともにせん断履歴の影響を受けるようになる。これらはいずれも、せん断により破壊された凝集構造の回復が遅くなるためであり、粒子間相互作用ポテンシャル曲線における第1極小への凝集のエネルギー障壁の大きさを説明することができた。

懸濁液のダイラタント流動ならびに沈降挙動は分散粒子径にも依存し、疎水コロイドの安定性理論に基づく考察より、これらは懸濁液の安定性の違いによるものであると説明することができた。

ダイラタント流動域における見掛け粘度はせん断速度に依存するばかりでなく、せん断時間にも依存する場合があることを明らかにし、これを低せん断速度域で観測されたレオペキシー挙動とは区別されるべきものであり、いわゆる逆チキソトロピー挙動であることを結論した。

せん断流れの下における構造の形成と破壊とを速度論的に扱うことにより、ダイラタント流動挙動を現象論的に表現することができた。

第7章 総括

解析の容易さを前提とし、懸濁液の組成ならびに流れの場を極めて単純化することにより抽象化した系に関するレオロジー測定を行い、懸濁液のレオロジー的性質に及ぼすせん断履歴・分散剤添加量・分散粒子径・分散粒子濃度の影響を調べた。

沈降実験・顕微鏡観察も併せて行い、更には疎水コロイドの安定性理論に基づく考察より、濃厚懸濁液のレオロジー的性質は懸濁液の凝集・分散と密接な関係のあることを明らかにし、これらは凝集した粒子間に不動化された分散媒の一部をも含めた分散相の有効体積分率に支配されると結論することができた。

このような考えに基づき、懸濁液の粘度と分散粒子濃度との関係を表すMooneyの式を用い、懸濁液の有効体積分率を与えるパラメータであるクラウディング係数がせん断時間およびせん断速度に依存すると仮定することにより、レオペキシーならびにダイラタント流動を速度論に基づき現象論的に表現することができた。更に、クラウディング係数を懸濁液の沈降層の粒子濃度と相関づけることにより、これらの現象論的な取り扱いを分子構造論的に解釈することができた。

審査結果の要旨

本論文は、固液分散系を扱う多くの工業において問題となる懸濁液のレオロジー的性質の中。せん断時間に依存する性質（チキソトロピーならびにレオペキシー）およびせん断速度に依存する非ニュートン流動（ビンガム塑性流動、擬塑性流動ならびにダイラタント流動）などの異常流動に関する現象につき研究したものである。

第1章は緒論である。

第2章では、主装置として用いた二重円筒型回転粘度計および毛細粘度計により、定常、周期的、ならびに振動的の各せん断実験を行うに際しての、測定結果の相関性の解析につき述べている。

第3章では、定常せん断下における懸濁液のレオロジー的性質を述べ、せん断により可逆的に硬軟化が行われるチキソトロピー系と、硬化後系が元のゲル構造に復帰できないレオペキシー系との相関につき解析している。このため著者が新たに導入した二重凝集モデルによる説明は優れた成果の一つである。

第4章では、周期的せん断下における懸濁液のレオロジー的性質につき検証を行い、レオペキシー凝集に随半する不可逆硬軟化特性に別の面からの確証を与えることに成功を収めている。

第5章では、振動下におけるレオロジー的挙動を明確にした結果、散逸エネルギー項の内容を構成する懸濁液の非線形粘弾性挙動には純塑性（ビンガム性）的なものから擬塑性（擬似ビンガム性）的なものに到る内容が入り得るものであると言う結論に達している。

以上の様に塑性・擬塑性と硬軟化特性との相関に関する説明に成功を収めた著者は、次の段階として第6章では、高せん断速度域における管内流動の研究の対象にとり上げることにより、ダイラタント挙動においても時間依存性のあることを初めて見出し、その内容も上記二重凝集モデルにより明確に説明できることを結論している。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文は固液分散系の有するせん断時間依存性とせん断速度依存性との内容につき研究し、特に従来説明不可能とされていたその両依存性の相関性を新規に導入した二重凝集モデルにより説明することに成功を収めている点材料化学ならびに懸濁液を使用する各種工業に貢献するところ極めて大である。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。