

アルカリ土類炭酸塩懸濁液の粉碎過程における粘性の変化

Viscosity-Progress of Alkaline Earth Carbonate
Suspension during Milling Process辻 六 郎*
Rokuro Tsuji

内 容 梗 概

ニトロセルロースを含むアルカリ土類炭酸塩懸濁液製造の粉碎工程において、粉碎の進行に伴い懸濁液の粘性は低下する。この粘性変化は粉碎の初期に著しく、それ以後は緩慢となるが、筆者はこの現象の起因について実験を試みた結果、次のことがわかった。すなわち粉碎初期における著しい粘性の低下はおもに多くの空隙を含む集合粒子が空隙の少ない集合粒子または単一粒子に分散し、粒子の有効容積濃度が減少するためであり、それにつづく緩慢な粘性の低下は粒子の微細化に伴いニトロセルロース吸着量が増大し、液相中のニトロセルロース含有量を減少させ、その粘性を低下させることによるものと思われる。

1. 緒 言

この実験で問題としたアルカリ土類炭酸塩懸濁液は真空管陰極に塗布するもので、その組成はおもにニトロセルロース（以下 NC と略称する）を有機溶剤に溶解し、これに Ba, Sr の二元炭酸塩またはさらに Ca を含む三元炭酸塩を懸濁させたものである。

懸濁液を陰極に塗布するには吹付法が多く用いられるが、この吹き付けに際し炭酸塩懸濁液の粘性は陰極被覆層構造に影響を与える。

さらに懸濁液の粘性はその組成に大きく依存し、組成中の NC の硝化度と重合度およびその含有量、炭酸塩の形状と大きさおよびその濃度、有機溶剤の種類などによって左右される。また懸濁液の製造の過程としてボールミル機による懸濁粒子の粉碎が行われる場合、その粉碎効果の影響も見のがすことができない。

懸濁液の粉碎過程において、粉碎の進行に伴いその粘性が低下することは懸濁液の製造にあたつてしばしば経験するところであるが、この現象の原因がなんであるのか明らかでなかった。

本報は懸濁液の粉碎過程における粘性の変化について粒子の NC 吸着量および液相の粘性から考察を加え、さらにこの粘性の変動現象の原因について検討を加えたものである。

2. NC を含む懸濁液の粉碎過程における粘性の変化

2.1 試料および実験方法

まず炭酸塩懸濁液の粉碎過程における粘性の変化について検討を加えた。

実験に供したアルカリ土類炭酸塩は針状のもので、その電子顕微鏡写真を第1図に示した。また NC および溶剤酢酸ブチルは市販品をそのまま使用した。



第1図 針状炭酸塩電子顕微鏡写真
(ふりかけ法) ×6,000

実験は磁製ポット (130φ×160 mmh) に NC 5 g を溶解した酢酸ブチル溶液 300 cc と針状炭酸塩 150 g を加え、45時間ローリング (ポットを横にし円周方向に回転混合すること) しこれを粉碎0時間とし、次に磁製ボール (16~17 mmφ) 650 g を加え回転数 135 rpm にてボールミルし、各規定時間ごとの懸濁液の粘性、液相の粘性および炭酸塩粒子の NC 吸着量を測定した。

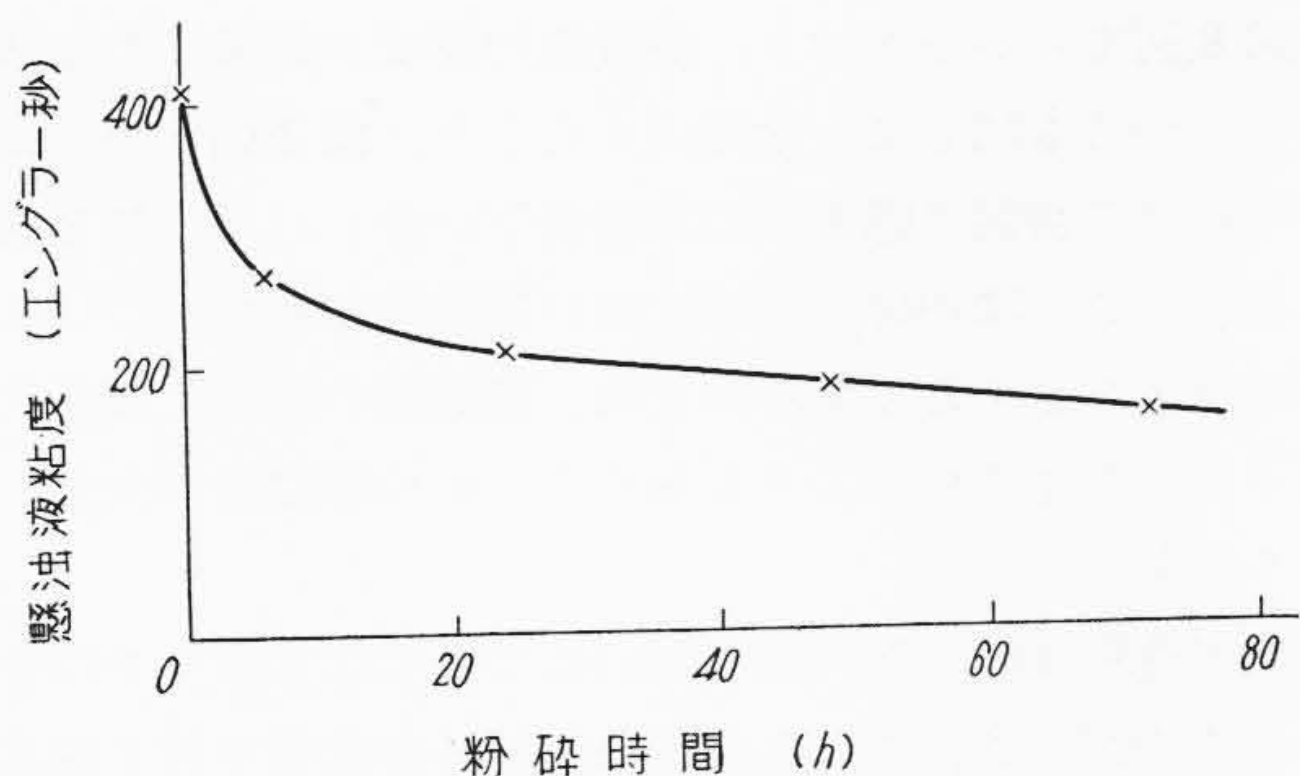
一般に炭酸塩懸濁液の製造には有機溶剤として蒸発速度の異なる2種以上の溶剤を使用するのであるが、ここでは実験を単純化するために酢酸ブチルのみを用いた。

懸濁液の粘性はエングラー粘度計を使用し、20°Cにおいて懸濁液 200 cc を流下するに要する時間 (秒) をもって表わした。

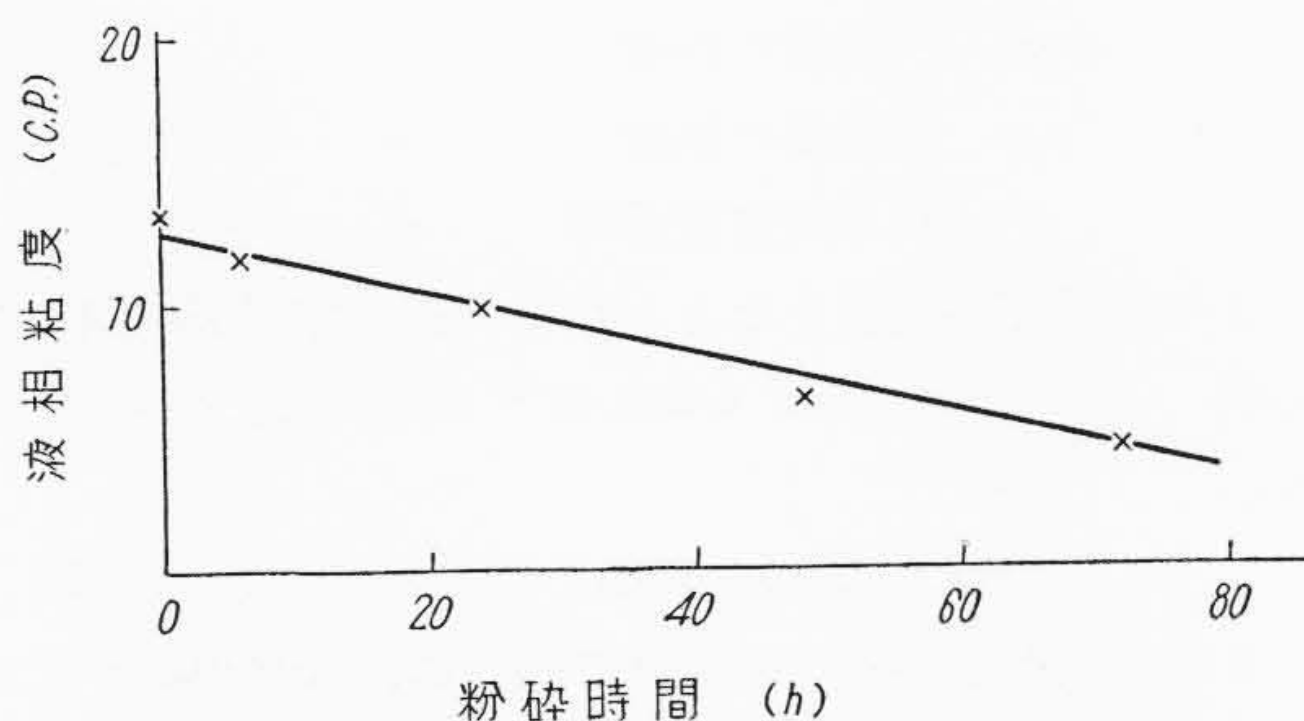
また液相の粘性は懸濁液を高速遠心分離器により、14,000 rpm 1時間で炭酸塩粒子を分離し、B型粘度計を用いて 20°C で測定した。単位はセンチポイズである。

また懸濁炭酸塩粒子を上記の方法で分離、液相の一定量を取り蒸発乾固し、この固形分を NC とみなして、全 NC 量から液相中の NC 量を差引いたものをもつて吸着 NC 量とした。

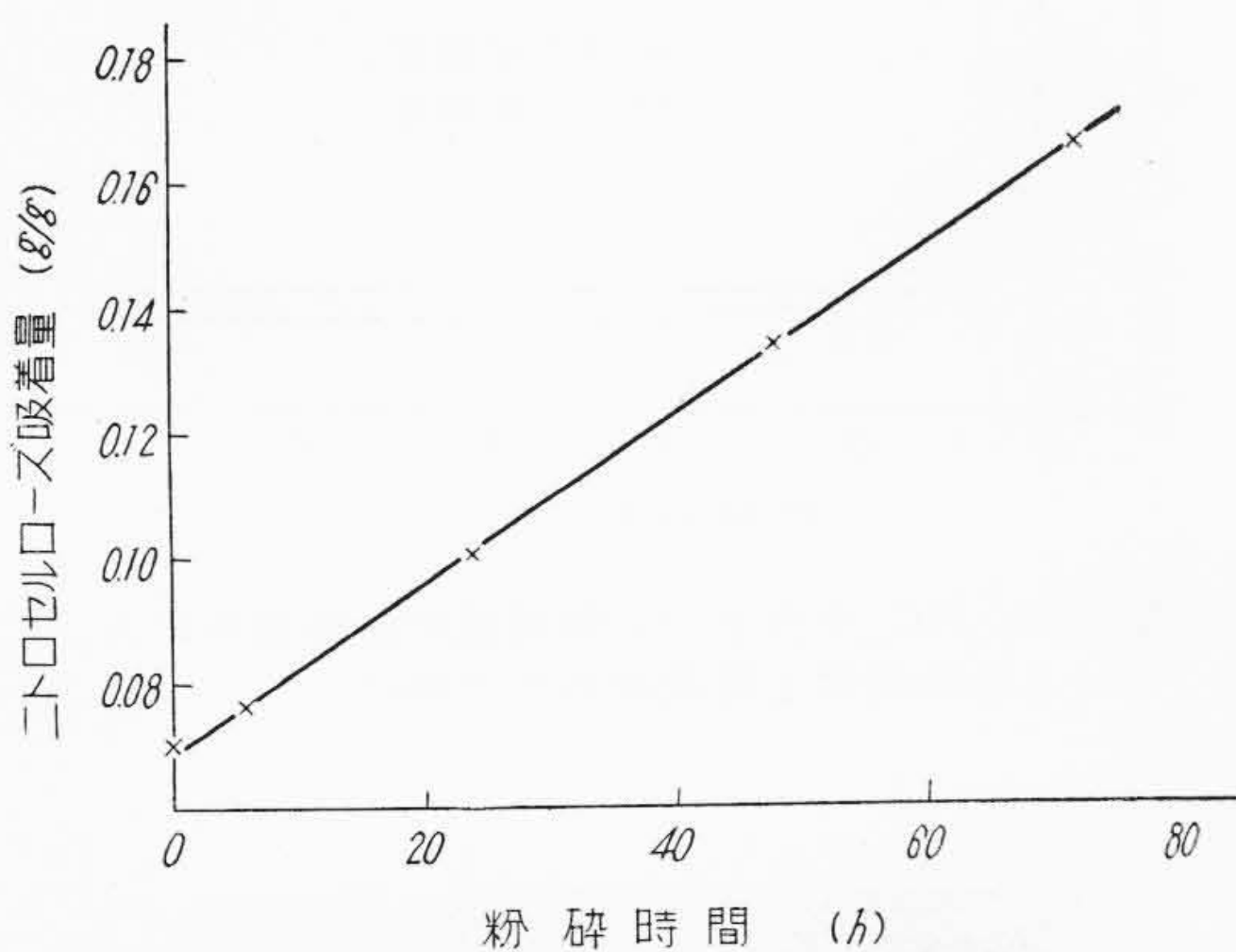
* 日立製作所茂原工場



第2図 NC を含む懸濁液の粉碎過程における
粉碎時間と懸濁液粘性の関係



第3図 NC を含む懸濁液の粉碎過程における
粉碎時間と液相粘性の関係



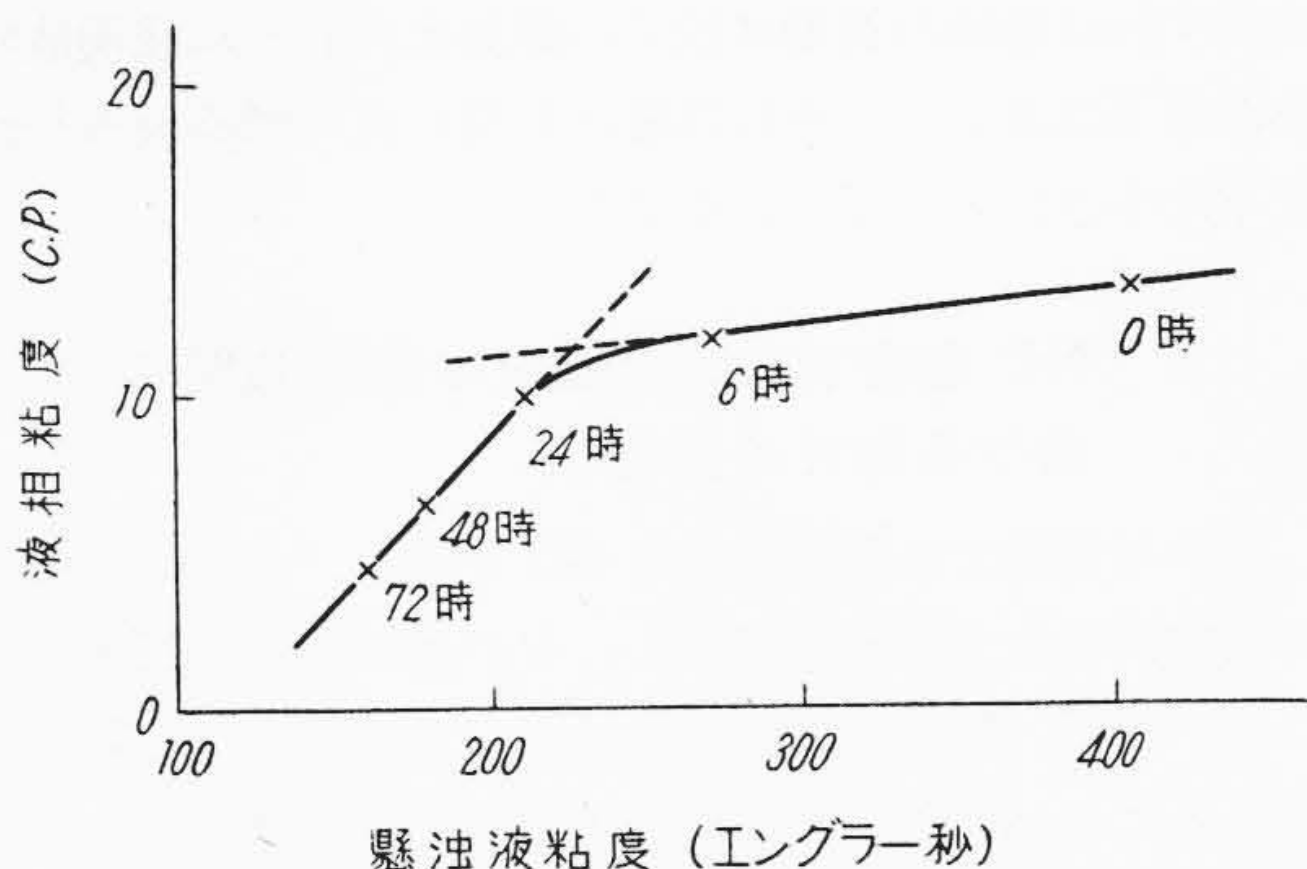
第4図 NC を含む懸濁液の粉碎過程における
粉碎時間と NC 吸着量の関係

2.2 実験結果およびその考察

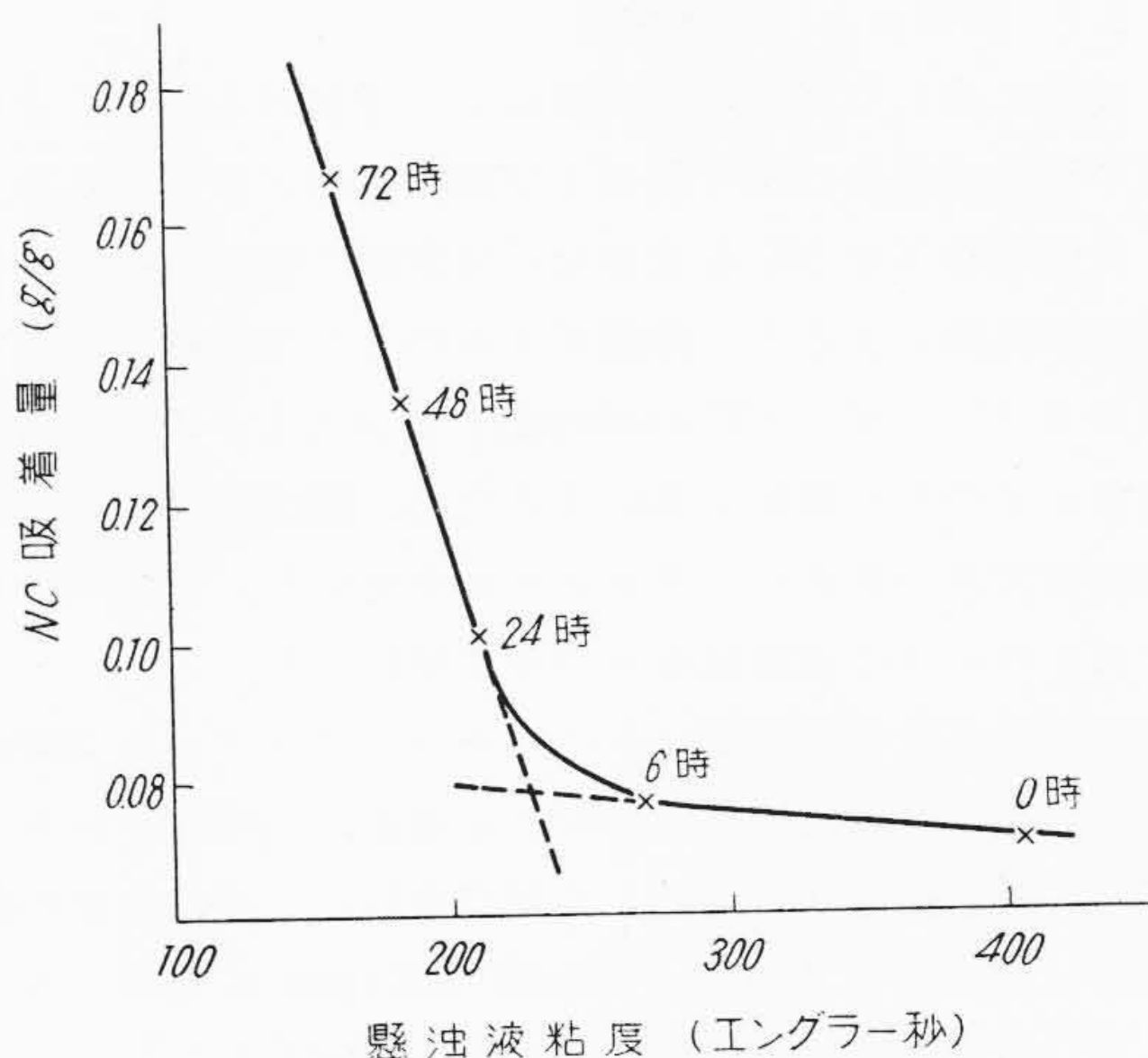
上記の方法によつて得られた実験の結果を第2, 3, 4図に示す。第2図は粉碎時間と懸濁液の粘性、第3図は粉碎時間と液相の粘性、第4図は粉碎時間と炭酸塩粒子のNC吸着量の関係を示すものである。

懸濁液の粉碎過程における粘性の変化は第2図でわかるとおり、粉碎の初期では比較的短時間で急激に低下し、それ以後は緩慢に比較的直線に近く低下する。

次に粉碎過程における液相の粘性変化は、懸濁液の粘



第5図 NC を含む懸濁液の粉碎過程における
液相粘性と懸濁液粘性の関係



第6図 NC を含む懸濁液の粉碎過程における
NC 吸着量と懸濁液粘性の関係

性に比べまったく趣を異にし、第3図のとおり粉碎の進行に伴い直線的に低下する。これは第4図からもわかるとおり粉碎の進行に伴い、炭酸塩粒子の微細化が進み、その表面積を増し、したがってNC吸着量の増加により液相中のNC含有量が減少するためと思われる。

次に粉碎過程における懸濁液の粘性と液相の粘性の関係を第2図と第3図から求めると第5図のとおりとなり、また懸濁液の粘性と炭酸塩粒子のNC吸着量の関係を第2図と第4図から求めると第6図のとおりとなる。

懸濁液の粘性が液相（通常分散媒と称している）の粘性に依存することは後述の Einstein の式からも明らかであるが、ここに興味あるのは第5, 6図のいずれも図中に屈折点を有し、第2図と同じように粉碎の初期と後期ではまったく異なつた傾向を示していることである。すなわち第5図によると粉碎の初期は液相の粘性低下に対し懸濁液の粘性低下は著しく、後期ではゆるやかとなる。

換言すれば粉碎の初期は粒子の微細化のわりに懸濁液の粘性低下は著しく、それ以後は初期に比べ懸濁液の粘性低下は小さいといえることができる。

3. NC を含まない懸濁液の粉碎過程における粘性の変化

さきの実験では懸濁液中に NC を含み、この場合粉碎の初期に著しく粘性が低下し、その後は緩慢に低下すること、また、懸濁液の粘性と液相の粘性間には相対関係があることがわかったが、粒子の微細化が懸濁液の粘性に直接的関係があるか否か明らかでなかつたので、この実験では NC を加えることなく溶剤のみを用い液相の粘性不変の状態で粉碎過程における粘性の変化を検討した。

3.1 試料および実験方法

実験に供した炭酸塩は針状および球状のもので、その電子顕微鏡写真は第 1 図および第 7 図のとおりである。

炭酸塩粒子を NC を含まない分散媒に懸濁させる場合従来の経験によると、酢酸ブチルのような無極性溶媒ではチクソトロピー (Thixotropy) をおこし、NC を含む場合とまったく様相を異にするため、極性溶媒で比較的粘性の大きいエチレングリコールを用いた。なおエチレングリコールは市販品をそのまま使用した。

実験はさきの磁製ポットにエチレングリコール 300cc と針状または球状炭酸塩 150g を加え、45 時間ローリングしこれを粉碎 0 時間として測定を行い、次にさきの磁製ボール 650g を加え、回転数 135 rpm にてボールミルし、各規定時間後の粘性の変化を測定した。

3.2 実験結果およびその考察

上記の実験により得られた結果は第 8 図のとおりで、なお針状炭酸塩の場合の粉碎 0, 4, 10, 48 時間後の電子顕微鏡写真を第 9, 10, 11, 12 図に示す。

第 8 図でわかるとおり、炭酸塩の形状が針状または球状であつても同じような傾向をたどり、第 2 図と同じように粉碎の初期に懸濁液の粘性低下が著しいが、第 2 図と異なることは粉碎の進むに従い懸濁液の粘性がついには定常化することである。また、懸濁液の定常化は針状粒子の方が球状粒子よりもおそく、かつ粘度差が大きいようである。

懸濁液粘性の一般的取り扱いについてはこれまでに多くの報告がなされているが、分散粒子が球状で粒子相互間に相互作用がないほど稀薄な状態では次の Einstein 氏の式⁽¹⁾が成り立つ。

$$\mu = \mu_0(1 + 2.5\phi) \dots\dots\dots (1)$$

μ : 懸濁液の粘度

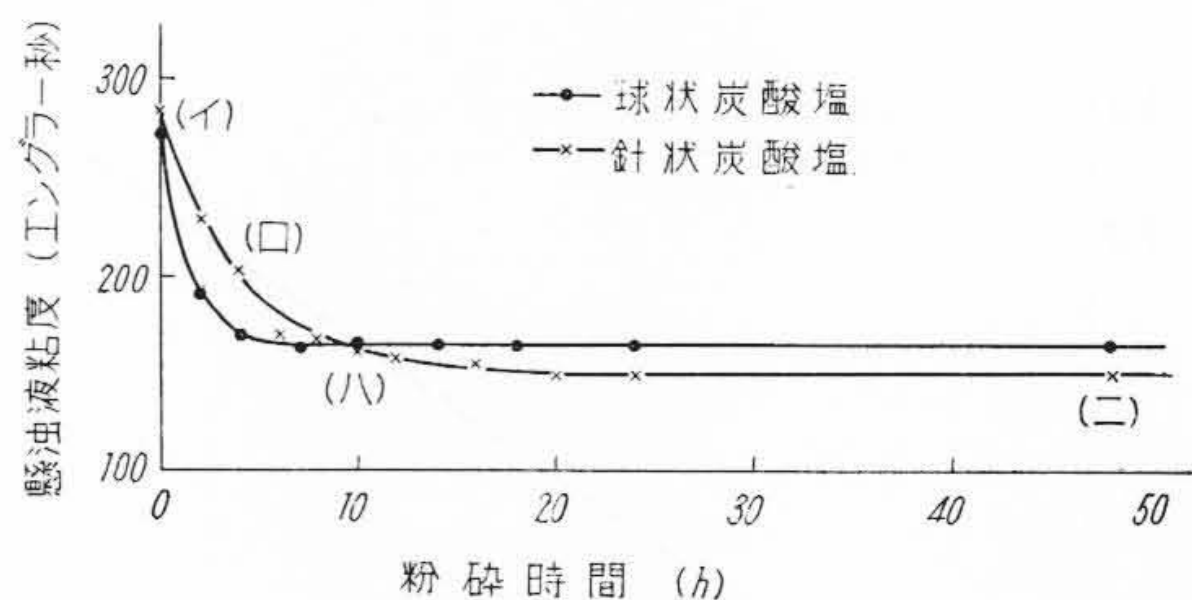
μ_0 : 分散媒の粘度

ϕ : 粒子の容積分率

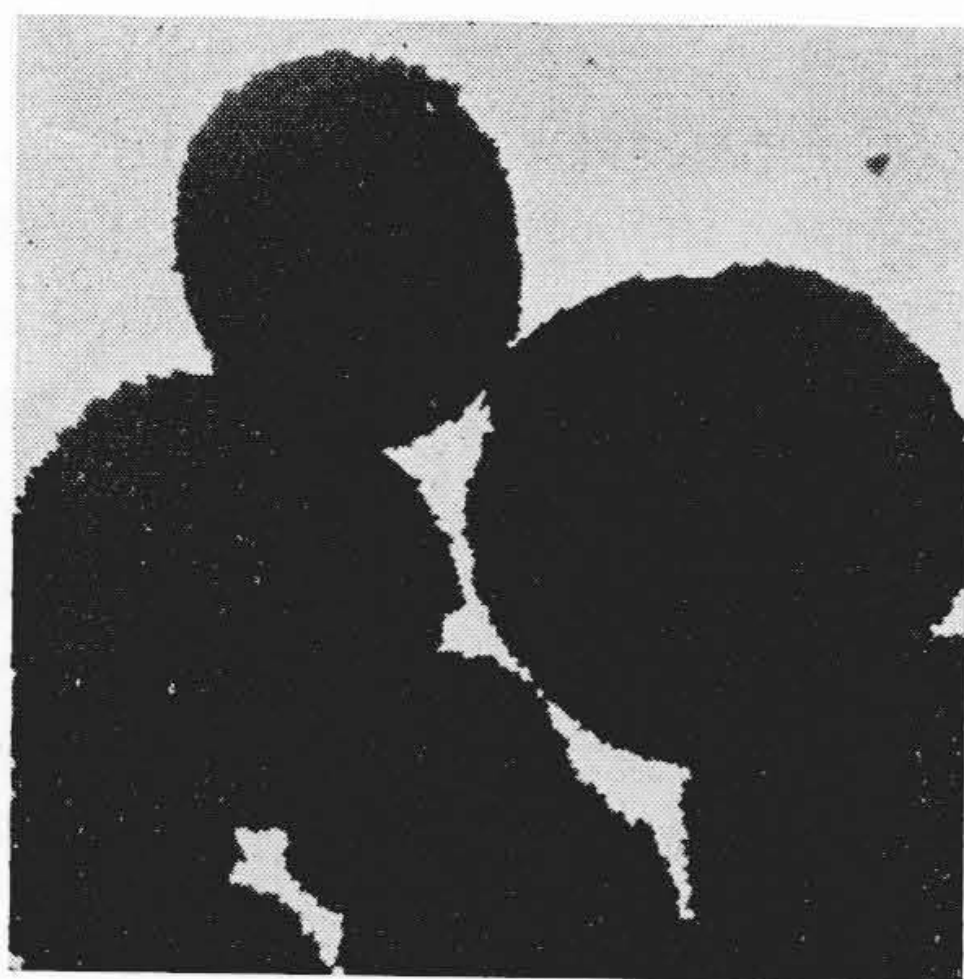
さらに濃度が大きくなると粒子の相互作用が問題になるが、これについては Guth 氏⁽²⁾が次の式を与えている。

$$\mu = \mu_0(1 + 2.5\phi + 1.41\phi^2 + \dots\dots\dots) \dots\dots\dots (2)$$

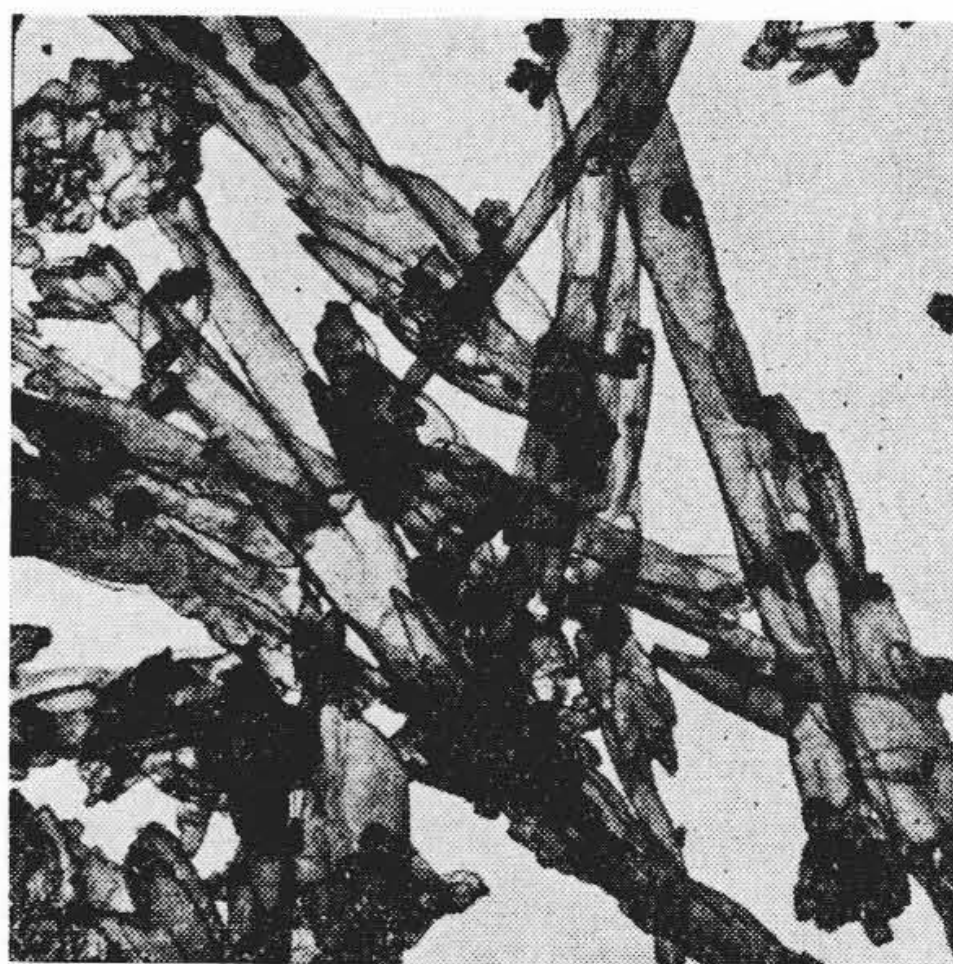
また分散粒子が棒状回転体の場合には Simha 氏⁽³⁾は Einstein の式の恒数 2.5 の代りに次の式を与えている。



第 8 図 NC を含まない懸濁液の粉碎過程における粉碎時間と懸濁液粘性の関係



第 7 図 球状炭酸塩電子顕微鏡写真 (ふりかけ法) $\times 6,000$

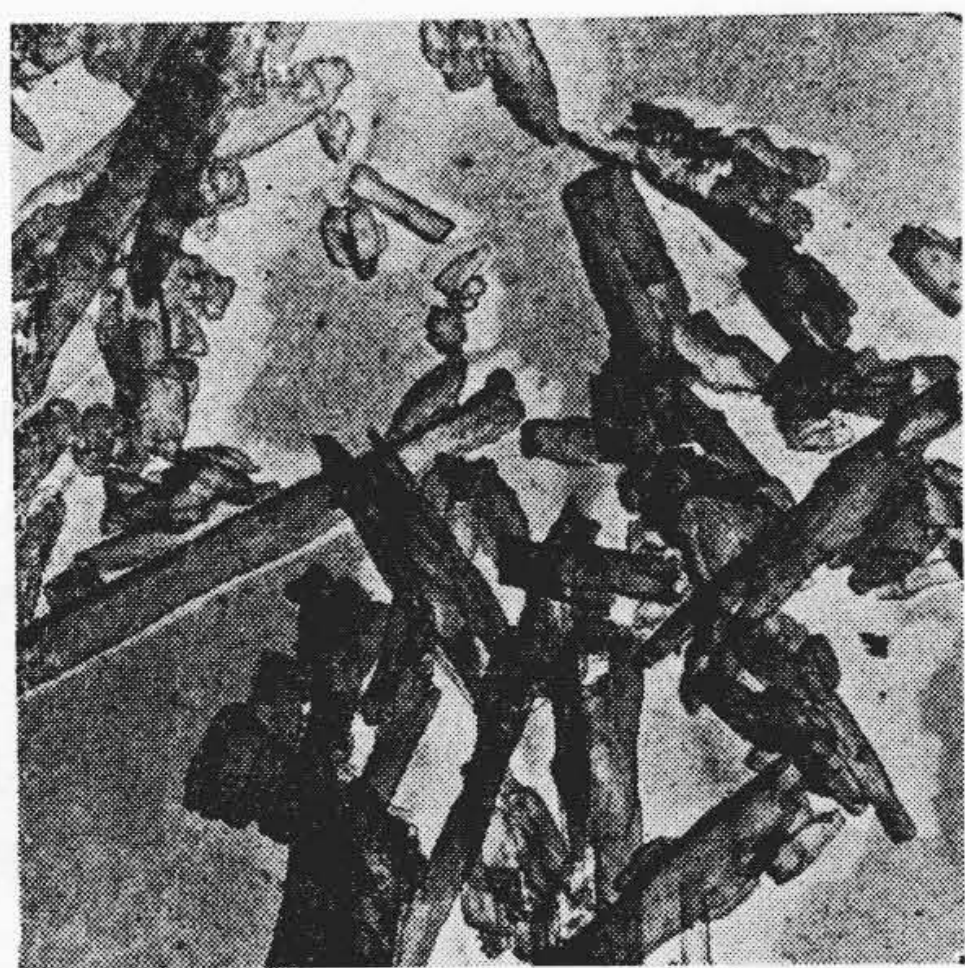


第 9 図 粉碎 0 時間 (イ) $\times 6,000$
針状炭酸塩電子顕微鏡写真 (C-replica)

$$\frac{f^2}{15(\ln 2f - 3/2)} + \frac{f^2}{5(\ln 2f - 1/2)} + \frac{14}{15} \dots\dots\dots (3)$$

f : 軸比

これらの式をみると、懸濁液の粘性は分散媒の粘性と



第10図 粉碎4時間 (ロ) ×6,000
針状炭酸塩電子顕微鏡写真 (C-replica)



第11図 粉碎10時間 (ハ) ×6,000
針状炭酸塩電子顕微鏡写真 (C-replica)



第12図 粉碎48時間 (=) ×6,000
針状炭酸塩電子顕微鏡写真 (C-replica)

粒子の容積濃度に大きく支配されることになる。

また懸濁液の粉碎において、粉碎が進行するに従い粒子は微細化し、その表面積は増加してゆくが粒子の実容積は増加しない。したがってこれらの式から懸濁液の粘性は粒子の大きさおよびその数に関係がないことがわかる。ただ針状粒子の場合(3)式によると粉碎の進むにつれ当然軸比 f は減少し、その粘性が低下すると予想されたが、第8図によると針状、球状いずれも同じような傾向をたどっているため、この程度の針状粒子では球状と同じ取り扱いをしてもさしつかえないと思われる。

筆者の実験においても、第8図から粉碎の進行にもかかわらず粘性の定常化を生じていること、また第9～12図の粉碎過程における電子顕微鏡写真と第8図を対照して粘性の変化と粒子の大きさには直接的関係がないことが明らかである。

ここで問題になるのは粉碎の初期における急激な粘性の低下がなぜおこるのか、これについては後述の総合的考察において述べることにする。

4. NC を含む懸濁液における液相の粘性 と懸濁液粘性の関係

さきの実験で粉碎操作を加えた場合の液相粘性と懸濁液粘性との関係について触れたが、ここでは液相の粘性と懸濁液粘性の関係一般について検討してみた。

4.1 試料および実験方法

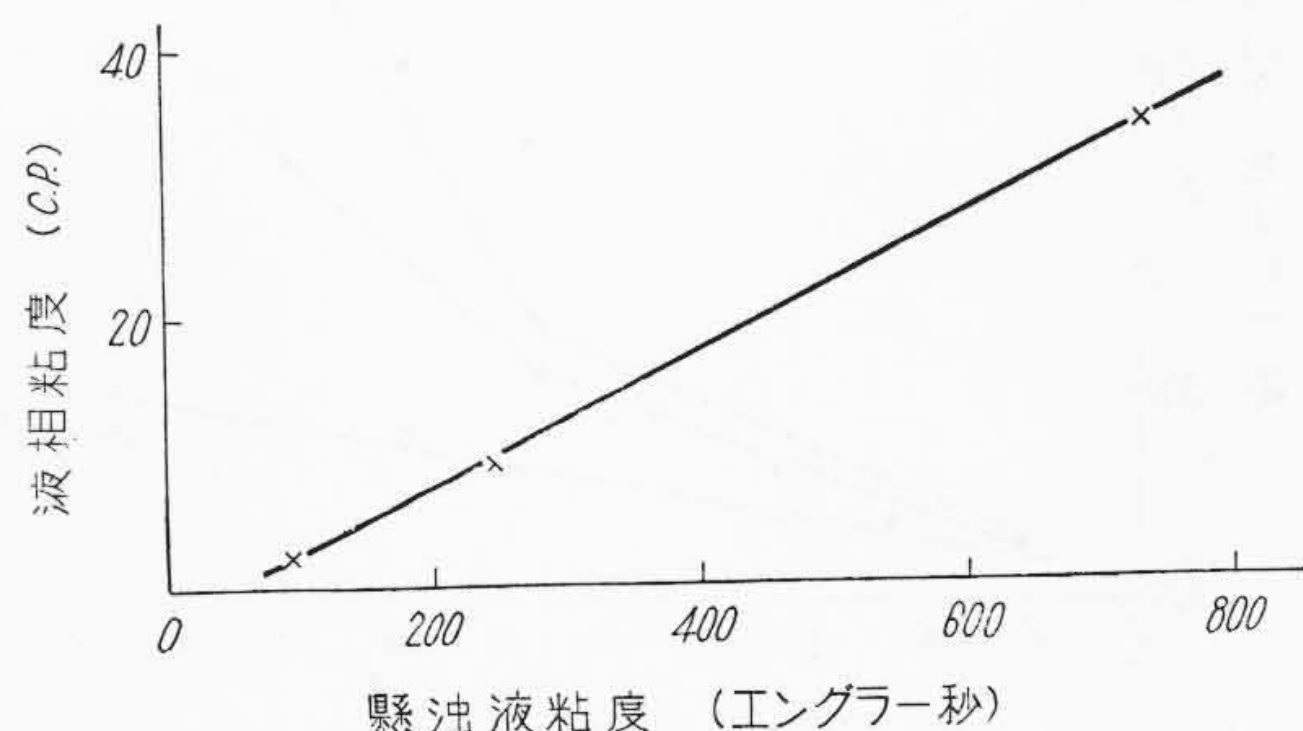
実験に供した炭酸塩は第1図の針状のものをを用い、また NC および酢酸ブチルは市販品を用いた。

実験は種々の NC 濃度の酢酸ブチル溶液 300 cc に針状炭酸塩 160 g を加え、45 時間ローリングし懸濁液および液相の粘性を測定した。

4.2 実験結果およびその考察

上記の方法によつて得られた実験の結果は第13図のとおりである。

さきの Einstein 氏 そのほかの式によれば懸濁液の粘性は分散媒の粘性に支配され、その関係は直線的となる



第13図 NC を含む懸濁液における液相の粘性
と懸濁液粘性の関係

はずであるが第 13 図はこれらの関係をよく表わし、両者の関係は直線的である。

5. NC を含まない場合の炭酸塩容積濃度と懸濁液粘性の関係

5.1 試料および実験方法

実験に供した炭酸塩は第 1, 7 図の針状および球状のものを用い、分散媒は市販のエチレングリコールを用いた。

実験はエチレングリコール 300 cc に針状または球状炭酸塩を種々の濃度になるように加え、45 時間ローリングした。なお炭酸塩容積濃度は懸濁液の比重を測定して算出した。

さきの実験により懸濁液を粉碎すると粘性が定常化するのがわかつたので、さらに球状粒子のみ粘性が定常化するまで粉碎した。

5.2 実験結果およびその考察

上記の実験により得られた結果は第 14 図のとおりである。

第 14 図から次のようなことが知られる。すなわち屈折点が存在すること、すなわち一般に炭酸塩濃度の増加により懸濁液の粘性が増加するが特に急激に増加しはじめる臨界濃度が存在すること、またこの濃度の前後で懸濁液粘性の濃度依存性はいずれも指数函数的であること。さらに懸濁液を粉碎するとこの濃度範囲内では屈折点なくなり、濃度依存性はやはり指数函数的であることがわかる。また針状粒子の濃度依存性は球状粒子より大きいようである。

懸濁液の濃度依存性については多くの報告がなされ、さきの (1), (2), (3) 式などがあるが第 14 図によるとこれらの式と異なり、針状および球状いずれの炭酸塩

も図中に屈折点を生じ、濃度の増加により急激に粘性が増大する臨界濃度が存在しており、この濃度の前後で粘性の濃度依存性はそれぞれ次の式で表わされる。

$$\mu = A I^k \phi \dots \dots \dots (4)$$

A, k : 恒数

ϕ : 容積分率

ここでなぜ屈折点を生じているのか、この問題については同様な実験結果について妹尾氏⁽⁴⁾は粘弾性の測定から次のような興味ある見解を述べている。

すなわち一般に懸濁液は濃度の小さい間は理想的な粘性流体として挙動するが濃度が大きくなると漸次固体状態の性質をおびるようになる。それは低濃度でも分散粒子は多少集合粒子を形成しているが、系全体におよぼ構造はつくりださない。したがってニュートン流動を示し弾性が観測されず濃度が増すにつれ個々の集合体は成長をつづけていく。ある濃度に達すると個々に成長した集合体が互に連なり系全体にわたつての構造ができあがる。ここに至つて弾性が観測されると述べている。この臨界濃度以上において観測される剛性率はやはり指数函数的となり次の式が与えられている。

$$G = B I^k \phi \dots \dots \dots (5)$$

G : 剛性率

B : 恒数

第 14 図において懸濁液を粉碎すると屈折点がなくなつてはいるが、これは粉碎により屈折点がまったくなくなるのではなく、集合粒子の成長を阻害するため屈折点が高い濃度の方にずれるのであろう。粉碎後の懸濁液の濃度依存性もやはり指数関数の形にある。

6. 総合的考察

以上で炭酸塩懸濁液製造の粉碎過程における粘性の変化とこれらの現象の起因と思われるものについて実験を試み、各要因について部分的考察を加えたが、ここで総合的に考察を加えることにする。

まず粉碎後期の緩慢な粘性低下の原因については

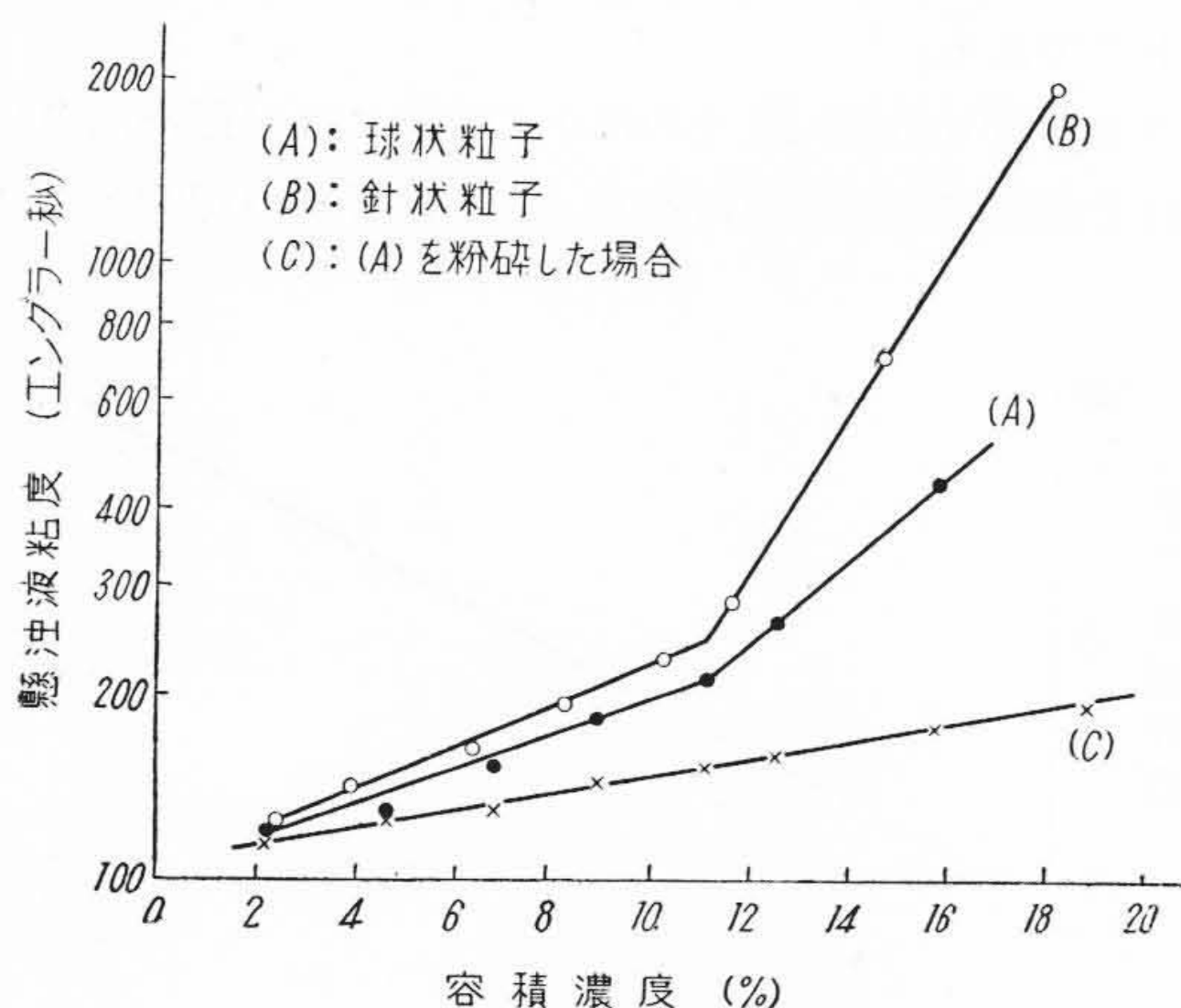
(1) 第 8 図から NC を含まない場合は粘性が定常化していること。

(2) 第 13 図から懸濁液の粘性と液相の粘性は直線的関係にあること。

(3) 第 3, 4 図から粒子の微細化に伴い NC 吸着量が増大し、液相の粘性が低下すること。

(4) 第 5 図の粉碎後期において懸濁液の粘性と液相の粘性は直線的関係にあること。

などの結果に基き次のように考えられる。すなわち懸濁液中の粒子は粉碎の進行に伴い微細化し、その表面積が増加して NC 吸着量を増大し、したがって液相中の NC 含有量を減少させ、その粘性が低下すると考えられ



第 14 図 NC を含まない場合の炭酸塩容積濃度と懸濁液粘性の関係

る。

次に粉碎初期に著しく粘性の低下することについては

(1) 懸濁液中の粒子の大きさは粘性と直接的関係がないこと。

(2) Einstein 氏そのほかの式によると懸濁液の粘性を支配するものは分散媒の粘性と粒子の容積濃度であること。

(3) しかるに第 8 図は液相の粘性が一定であるにかかわらず、粉碎の初期は粘性が低下すること。

(4) 残された要因としては粒子の容積濃度があること。

に基き、次のように考えることができる。一般に微細粒子はすでに集合粒子を形成し、これを粉碎の過程なく懸濁させると、この集合粒子はほぐれにくい。またこのような微細粒子は大きな機械的衝撃を与えずに懸濁させると、凝集をおこし集合粒子を形成する可能性をもつこと。さらに集合粒子は懸濁液中においてあたかも 1 個の独立した粒子のように存在することが考えられる。

この場合集合粒子は内部に多くの空隙を有しているため、個々の単一粒子の総容積よりも空隙の量だけ大きく、集合粒子が懸濁液中に存在すると、その空隙に分散媒を内包することになる。

したがって集合粒子を粉碎すると空隙の少ない粒子に分散し、粒子の有効容積濃度は減少し、懸濁液の粘性が低下するものと思われる。そしてこの現象が粉碎の初期に著しいのであろう。

ではこの集合粒子の空隙量はどのくらいになるのであろうか、第 14 図から集合粒子の空隙率を算出してみる。第 14 図に示された濃度はさきにも記したとおり懸濁液の比重から算出したものであるから空隙を含まない粒子の容積濃度を表わしている。したがって (A) 線、(B) 線に対応する濃度は有効濃度を示していない。これらの有効濃度は集合粒子を 1 個の独立した粒子とみなすと粒子内の空隙の量だけ高いことになる。そして懸濁液の粘性は粒子の大きさと直接的関係がないことが明らかであるから、集合粒子を単一粒子と同じように考えると、(A) 線の有効濃度はこれと同一粘度の (C) 線に対応する濃度によつて表わされることになる。

ここに単一粒子の容積分率を ϕ_1 、集合粒子の有効容積分率を ϕ_2 、粒子内の空隙分率を v とすると

$$v = \phi_2 - \phi_1 \dots\dots\dots (6)$$

となり、集合粒子に対する空隙率は v/ϕ_2 となる。

これから集合粒子に対する空隙率を算出すると第 14 図の範囲内において 40~50% となり、濃度が大きいほど空隙率も大きくなっている。これはさきの妹尾氏の説

明による集合粒子の成長によるもので、(A) 線の屈折点より高濃度ではますます空隙率が大きくなると思われる。

一般に粒子のパッキングを取り扱う場合、球状粒子は橋渡しが弱いので最も空隙が少ないといわれている。針状粒子が球状粒子に比し濃度依存性が大きいのも、粉碎による粘性の低下が大きいのも球状粒子に比し空隙が多いためであろう。また粉碎において針状粒子の粘性定常化が遅いのは粒子が細長いので分散しにくいことによるものと思われる。

最後に第 3 図において、粉碎初期にも液相の粘性が低下するのは集合粒子の分散とともに、粒子の微細化が行われていることによるものとして説明できる。

7. 結 言

真空管陰極に塗布するアルカリ土類炭酸塩懸濁液の製造における、粉碎過程の粘性変化についてくわしく検討を加え、次の結果が得られた。

(1) NC を含む懸濁液を粉碎すると、粉碎の初期は急激に粘性が低下し、それ以後は緩慢に低下すること。

(2) NC を含まない場合も上記と類似した傾向を示すが、粉碎後期は粘性が定常化すること。これは粒子の大きさと粘性間に直接的関係がないことを示すものと考えられる。

(3) 液相の粘性が高くなると懸濁液粘性は直線的に高くなること。

(4) 炭酸塩容積濃度の増加に伴い懸濁液の粘性は指数函数的に増大すること。

(5) (1), (2) の粉碎初期における急激な粘性の低下は多くの空隙を含む集合粒子が粉碎により空隙の少ない粒子に分散し、粒子の有効容積濃度を減少するためと考えられること。

(6) (1) の粉碎後期における緩慢な粘性の低下は粒子の微細化により NC 吸着量を増大し、溶相の粘性が低下することによると思われること。

最後に本研究において終始御懇切な御指導と御鞭撻をいただいた日立製作所茂原工場伊地山博士ならびに千秋英一氏に厚く御礼を申しあげるとともに御援助と御協力をいただいた日立製作所茂原工場関係者の方々に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) A. Einstein: Ann. Physik. 19, 289, (1906)
- (2) E. Guth: Kolloid Z. 74, 266, (1936)
- (3) R. Simha: J. Phys. Chem. 44, 25, (1940)
- (4) 妹尾: 日化 78, 74, (1957)