

過安 / ポリサルファイド混合系の流動について

萩原 豊*

過安粒子 / ポリサルファイド (チョコレート) 混合物 (70/30) の見かけ粘度におよぼす微粒子と液体界面活性剤の添加の効果を調べた。微粒子 (金属酸化物, グラファイト等) の微量の添加は混合物の粘度を減少させた。また, 0.2wt% 添加点で最大の効果をあげた。過安粒子のタッピング充填時の空隙率や安息角においてもほぼ同じ結果を得た。一方, 界面活性剤 (トラックス, エチレングリコール等) の微量の添加は混合物の粘度を急激に減少させ, また過安とチョコレートの接触角を低下した。以上の結果は, 過安 / チョコレート混合物の流動性が粒子相互の摩擦流動およびチョコレートに対する粒子のぬれ易さに支配されていることを示す。

1. 緒言

前報¹⁾ではほぼ粒径の揃った過安粒子と液状ポリブタジエンから成る固液混合系について, その見かけ粘度におよぼす過安粒子の混合量および粒径, あるいは操作温度等の影響を調べ, その流動機構がタッピング充填時の粒子流動と相似することをのべた。本実験では過安粒子と液状ポリサルファイド (チョコレート) の混合系を選び, これに各種の金属酸化物およびその他の固体微粒子 (いずれも粒径は 1μ 以下, あるいは界面活性剤 (液体) の微量を添加した時, 混合系の見かけ粘度におよぼすこれら添加物の効果を調べた。実験によれば大部分の添加物は系の見かけ粘度を低下させたが, この作用因子を考察するために, さらに, 粒子の空隙率, 安息角および粒子と液体との接触角の測定をおこなった。これらの結果から, 混合系の流動に関して新しい知見がえられた。

II. 実験装置および操作

1) 試料

ボールミルで粉碎された過安試料の粒径分布を Fig. 1 に示す。液状チョコレートには LP-3²⁾ (25°C9.1 ポイズ) を用いた。過安粒子に固体微粒子を添加する場合には紙上で竹べらを用いて混合した。また, 液体の界面活性剤を添加する場合には, つぎのように過安粒子にコーティングした。過安を飽和したブチルアルコールの上澄液を取り, これに所要量の界面活性剤を溶解する。次に, 規定量の過安を入れ, よく浸してから, ウォータバスで n-ブチルアルコールを蒸発させ

る。最後に乾燥器に入れ, 80°C で乾燥する。なお, コーティング操作前後に顕微鏡で過安粒子を観察した所, 形状的な変化はまったく認められなかった。本実験では過安/チョコレート混合系の重量比はすべて 70/30である。

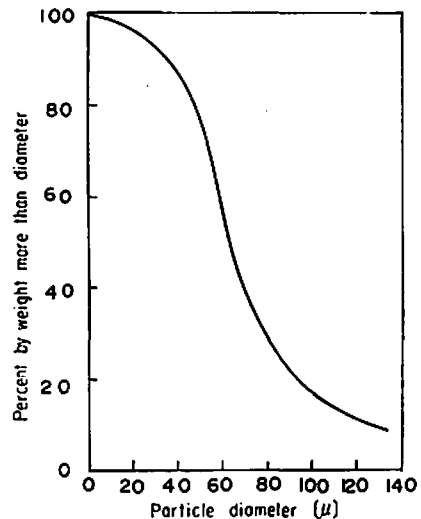


Fig. 1 Particle-size distribution of ammonium perchlorate (AP)

2) 実験装置ならびに方法

混合系の見かけ粘度の測定には高化式フローテスタ 301型 (島津製作所)¹³⁾を用いた。ノズルの直径 1.0 mm, 長さ 10.0m, 押し出し圧力 10kg/cm², 温度 25°Cの条件下で測定された。

粒子のタッピング充填性には次のように定義される

昭和 46 年 3 月 30 日受理

* 防衛大学校化学室 横須賀市走水 1-10

空隙率 (ϵ) の値を取った。

$$\epsilon = (V_0 - V) / V_0 \quad (1)$$

ここで、 V_0 は粒子の見かけの全体積、 V は粒子の真の体積である。また、安息角の測定は通常の方法⁹⁾に従った。

過安に対するチョコレールの接触角は次のようにして測定された。内径 13.2mm のガラス管の一端を 200メッシュ網 2 枚でふたをする。過安 10g を装入してから、100 回タッピングした後にチョコレールの表面に接触させて、チョコレールの浸透距離と時間を測定し、浸透距離の 2 乗と時間との関係図を求めた。この 1 例を Fig. 2 に示す。同図の勾配の値を用いて、次式¹⁰⁾ から接触角 (θ) が求められる。

$$\frac{l^2}{t} = \frac{R\delta \cos\theta}{2\eta} \quad (2)$$

ここで、 l は液の浸透距離、 t は時間、 θ は接触角、 η は粘度、 δ は表面張力、 R は粉体粒子相互の間隙を毛细管とみなしたときの平均毛细管半径である。本実験では過安を飽和したブチルアルコールの上澄液を用いた場合 $\cos\theta \approx 1$ と仮定し R を求めた。また、25°C における n -ブチルアルコールの η を 2.95 センチポイズ、 δ を 24.2 [dyne/cm]¹¹⁾ とし、チョコレールの δ を液滴法によつて定めた。チョコレールの実測 δ は 30.4 [dyne/cm]、トラックス 0.2wt % を含むチョコレールの δ は 21.4 [dyne/cm] である。

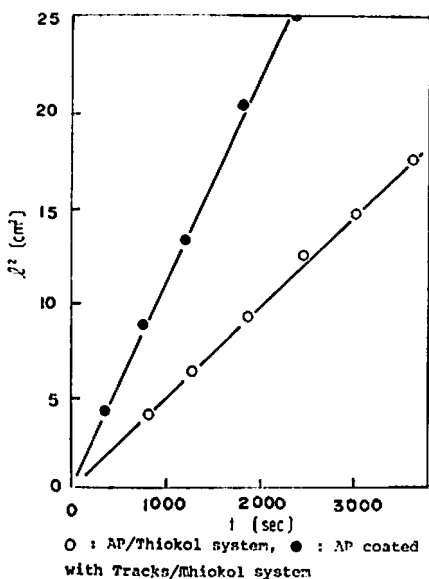


Fig. 2 Relation between time elapsed and square of penetrating distance

III. 実験結果および考察

A) 固液混合系の流動

1) 各種添加物を加えた時の流動

過安/チョコレート混合系に各種の添加物を微量加えて、混合系の見かけ粘度を測定した。その結果を Fig. 3-S および L に示す。同図のたて軸には過安/チョコレート混合系の見かけ粘度 (η_0) と添加物を加えたときの混合系の見かけ粘度 (η) との比 (η/η_0) をとり、横軸には過安に対する添加物の重量百分率を示した。なお、同図に記載できなかった他の添加物の値を Table 1 に示す。Fig. 3-S および Table 1-S では、固体微粒子類ならびに固体潤滑剤について、Fig. 3-L および Table 1-L では界面活性剤について、それぞれ添加量と混合系の見かけ粘度の関係を示す。Fig. 3-S および Table 1-S によれば、試験添加物はいずれも見かけ粘度に対して類似した挙動を示し、約 0.2wt% 添加量の点に粘度の極小値を示す。一方、Fig. 3-L および Table 1-L のごとく、界面活性剤は添加量に比例して、見かけ粘度を低下する。特に、ラウリルアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル [R (C_2H_5O) nSO_3Na , $R=C_8\sim C_{18}$, $n<6$, 商品名トラックス K-40, 以下トラックスと記す], ポリエチレングリコール 200 (平均分子量 200), レシチン (大豆製)¹²⁾ の添加は系の見かけ粘度の低下に著しい効果がある。

チョコレートにのみトラックス、エチレングリコールを添加した場合、チョコレールの見かけ粘度の変化を Fig. 4 に示す。同図のように、いずれの添加物もチョコ

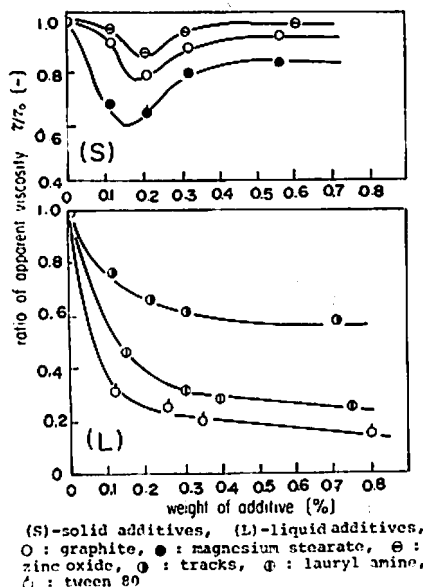


Fig. 3 Effect of amount additives on apparent viscosity of AP/Thiokol mixture

コールの粘度を増加させる。すなわち、過安/チョコレート系の場合にみられた添加物による粘度低下の現象

はチョコレート液体の粘性変化にもとづくものではなく、過安粒子状態変化に由来するものと考えられる。

Table 1 Effects of additive to apparent viscosity of AP/Thiokol mixture

type of additive	Weight Percent% additive	ratio of apparent viscosity η/η_0					
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
S (solid)	aluminum, Powaer	0.80	0.72	0.78		0.80	
	benzoic acid	0.76	0.61	0.65		0.75	0.75
	boric acid	0.95	0.85	0.96	0.96		0.96
	calcium acetate	0.72	0.70	0.71	0.71	0.71	0.71
	calcium stearate	0.76	0.71	0.75	0.75		0.75
	cupric oxide	0.89	0.83	0.87	0.89	0.89	
	potassium borate	0.73	0.67	0.73		0.73	
	sodium lauryl sulfate	0.80	0.75	0.79	0.79	0.79	0.79
	sodium oleate	0.79	0.70	0.72	0.78		0.80
	sodium stearate	0.96	0.81	0.86	0.89	0.91	0.91
	starch, soluble	0.82	0.77	0.92			0.99
	zinc oxide	0.80	0.76	0.79	0.80	0.80	0.80
	L (liquid)	cetyl alcohol	0.69	0.65	0.64		0.63
n-dodecyl alcohol		0.93	0.63	0.58	0.55	0.53	0.48
ethylene glycol		0.50	0.41	0.39	0.29	0.27	0.25
furfural		0.77	0.67	0.73	0.72		0.65
glycerin		0.59	0.49	0.43	0.41	0.40	
lauryl alcohol		0.69	0.59	0.57	0.56		
lecithin		0.51	0.48	0.46	0.43	0.39	0.37
linolic acid		0.95	0.56	0.56	0.54	0.51	0.48
glycol		0.73	0.67	0.54	0.49		
P.E.G. 200		0.71	0.65	0.51	0.46		
propylene glycol		0.70	0.73	0.73	0.64	0.53	0.45
tween 40		0.65	0.63	0.62	0.61	0.61	0.61

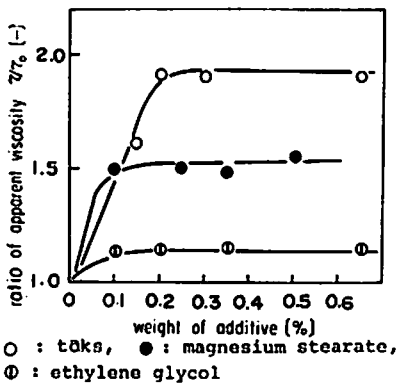


Fig. 4 Effect of amount of additives on apparent viscosity of Thiokol

2) 過安粒子の表面積の影響

過安粒子の大きさを変えて、上記 Fig. 3-S に示したグラファイト添加効果をさらに検討した。すなわち、過安試料には 200~250 メッシュ、250~270 メッシュおよび 270~325 メッシュの各網上残留粒子の 3 種を用いた。測定結果を Fig. 5 に示す。同図によれば、過安粒子の粒径が小さくなるほどみかけ粘度の極小値に相当するグラファイトの添加量(最適添加量とよぶ)増加することがわかる。一方、空気通過法¹⁰⁾を用いて、各過安試料の比表面積を求め、この比表面積に対して、グラファイトの最適添加量を点綴すると、Fig. 6 のように最適添加量は過安粒子の比表面積に正比例する。このことは、グラファイトの添加効果は過安粒子の表面に存在することを示す。すなわち、本実験で扱うような高濃度の固液混合系においては、その流動は固体粒子表面の摩擦的性質に支配されると考えられる。

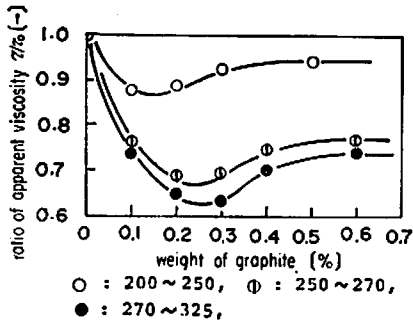


Fig. 5 Effect of amount of graphite on apparent viscosity of AP/Thiokol mixture as a function of particle-size (Tyler-mesh) of AP

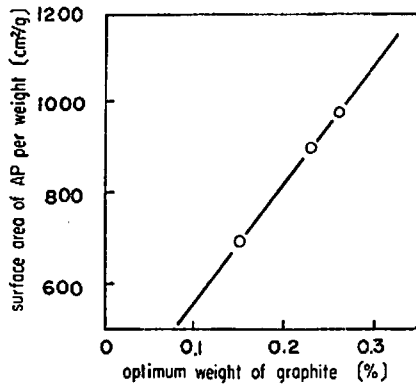


Fig. 6 Relation between surface area of AP per unit weight and optimum weight of graphite

B) 粉体の摩擦流動

1) 固体微粒子添加物の効果

固体粒子のみの摩擦的性質をあらわすものとしてタッピング充填における空隙率と自由堆積粉の安息角とがある。先ず、過安粒子に酸化亜鉛、グラファイトあるいはステアリン酸マグネシウムを加えてタッピング充填をおこなった。この結果を Fig. 7 に示す。なお、同図のたて軸は過安のみの空隙率 (ϵ_0) と添加物を加えた時の空隙率 (ϵ) との比 (ϵ/ϵ_0) を表わす。同図によれば Fig. 3-S の場合と同様にいずれの曲線についても約 0.2wt% 添加の点に空隙率の極小値が存在することがわかる。

次に、過安にグラファイトあるいはステアリン酸マグネシウムを添加して、安息角を測定した。この結果を Fig. 8 に示す。この場合にも約 0.2wt% 添加の点に安息角の極小値が存在する。以上のように Fig. 7

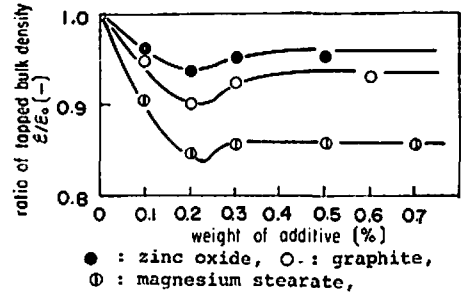


Fig. 7 Effect of amount of additives on tapped bulk density of AP particles

および 8 の曲線は Fig. 3-S のそれと著しく類似し、このことは次のように解釈される。すなわち、粒子の強制流動 (充填) あるいは自由流動 (堆積) の機構が固液混合系の流動にも近似的に適用される。たとえば、上記の粒子のみの流動は粒子相互間の摩擦を伴った現象とみられる故、混合系流動に対しても粒子相互間の摩擦抵抗の大小が相当大きな支配因子であると考えられる。したがって、固体微粒子添加物はいずれも過安粒子の表面に作用し、その結果粒子間の摩擦を減少する効果をもたらしたといえる。なお、粉末医薬品等の研究⁽¹¹⁾⁽¹²⁾においても、添加物が主成分粒子表面を覆うことにより主成分の表面の物性を変化させると報告されている。

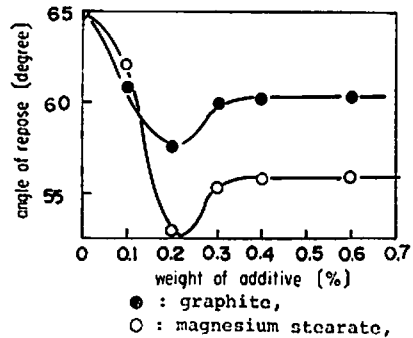


Fig. 8 Effect of amount of additives on angle of repose of AP particles

2) 界面活性剤のコウティングの効果

液体の界面活性剤が過安粒子の粒子間摩擦におよぼす効果を調べるために、II-1) にのべた方法によって過安粒子の周囲に活性剤をコウティングし、そのような粒子の安息角を測定した。この結果によれば、Fig. 9のごとくトラックスの添加は安息角を大きくした。すなわち、トラックスコウティング面は摩擦を増大するとみられる。先の混合系流動 (Fig. 3-L) にお

いてはトラックは著しい流動化の効果を与えたにもかかわらず粒子のみの流動においては上記のごとく抑制効果を示した。このような相反する結果を説明するためには、たとえば、固体粒子間に液体を介在するような混合系にあつては、単に粒子相互間の固体摩擦だけではなく、固体粒子と液体との接触状態をも含めて摩擦を考えることが必要であろう。

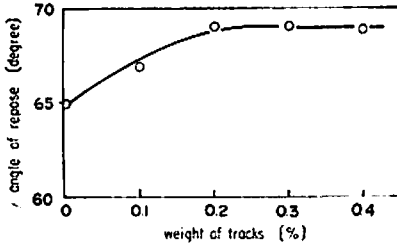


Fig. 9 Effect of amount of tracks on angle of repose of AP particles

C) 固液界面の付着ぬれ

固液界面の接触状態の一つの尺度としてぬれの良否を調べるために過安粒子とチョコレートとの接触角を測定した。この結果は下記のものであつた。

固体/液体	接触角
無添加過安/チョコレート	63°10'
トラックス0.2wt%添加過安/チョコレート	18°10'

トラックスを添加した時は著しく接触角を小さくする。つまり、界面活性剤をコウティングした過安粒子はチョコレートとの界面の付着ぬれを良くし、これが固液混合系の流動化に寄与したとみることができる。

IV. 結 言

過安/チョコレート (70/30) 混合系について、固体微粒子あるいは液体界面活性剤などの添加物が流動におよぼす効果を観測し、これと粒子流動に関する諸実験値とを比較した結果、混合系の流動機構について次

の知見をえた。すなわち、過安/チョコレート混合系の見かけ粘度と、過安粒子のみの空隙率および安息角との間には高度の相関性が存在する。このことは前報¹⁾の結果を支持すると共に、固液混合系の流動機構が単に粒子個々の摩擦流動機構によつて近似されうることを示す。然しながらさらに、固液混合系の流動では粒子とその間に介在する液体との付着ぬれにもとづく接触状態もまた重要な流動支配因子であることが示された。

終わりに、この研究の遂行に当たり終始御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜つた防衛大学校伊東威教授に心から感謝する。

文 献

- 1) 伊東, 萩原, 池本, 工火誌, 25, 391 (1967)
- 2) "Thiokol liquia polymer Lp-3" Thiokol corp. (1952)
- 3) T. Arai, "A Guide to the Testing of Rheological Properties with Koka Flow Tester" Maruzen (1958)
- 4) 荒川, 岡田, 水渡, 材料, 14, 764 (1965)
- 5) E. W. Washburn, Phys. Rev., 17, 273 (1921)
- 6) 久野, 河部, 工化誌, 61, 1445 (1958)
- 7) 日本化学会編 "化学便覧" 丸善
- 8) 鮫島実三郎 "物理化学実験法" 裳華房
- 9) R. T. Holzman, "Chemical Rocket" p41 Marcel Dekker New York (1969)
- 10) 水渡, 荒川, 高橋, 工化誌, 59, 307 (1956)
- 11) 小川, 平山, 中島, 材料, 19, 565 (1970)
- 12) D. J. Craik, Craik, J. pharmacol., 10, 136T (1958)
- 13) 野田, 林, 薬剤学, 20, 50 (1960)
- 14) 大平, 薬剤学, 25, 195 (1965)

**Observations on the Fluidity of Ammonium Perchlorate/Polysulfide
Liquid Polymer Mixture**

by Y. Hagihara

An experiment has been made of the effects of addition of fine powders or liquid surfactants on apparent viscosity of the AP particles/Thiokol polysulfide polymer (70/30) mixture. Small additions of the powders (metal oxides, graphite, etc.) decreased the viscosity. The effect was maximized at 0.2% by weight. Essentially the same results were obtained in tests of particle compaction and reposition also. While small additions of the surfactants (tracks, ethylene glycol, etc.) decreased rapidly the viscosity of the mixture and lowered the value of contact angle between particle and Thiokol. The above observations indicate that the fluidity of the AP particles/Thiokol mixture depends on the frictional movement of the particles and on the wet ability of the particles to Thiokol liquid.

(Defense Academy, Yokosuka)
