

山口文之助・神戸博太郎

On a General Formula of Structure Viscosity (I)

By Bunnosuke Yamaguchi and Hirotaro Kambe.

ABSTRACT : A new formula of structure viscosity has been theoretically derived and it has been ascertained that this formula holds good, not only for the trinitrocellulose solutions and the greases for which Philipoff's formula has been found quite invalid, but also generally for the colloids of which structure viscosities have been ever known. The so-called flow-elasticity of trinitrocellulose and grease which we have calculated by our formula has been discussed in its relation with temperature and concentration.

(1949年6月23日受理)

1. 緒 言

コロイド液の粘度或は流動速度が、液の受ける歪力によつて變化する關係を表示する範式、即ち構造粘性式としては、従來 Ostwald-deWaale<sup>(1)</sup>, Bingham-Blair<sup>(2)</sup>, Reiner<sup>(6)</sup>, Rabinowitsch<sup>(4)</sup>, Philipoff<sup>(5)</sup>及びその他の研究者<sup>(6)</sup>によつて與へられた種々の實驗式及び理論式が知られてゐるが、何れも特定の物質にのみ成立するものであり、又その中の或るものは歪力と流動速度との間の關係の一部を表示し得るに過ぎないものであつて、未だコロイド液全般に對して成立性のある構造粘性式は知られてゐない。Philipoffは彼の構造粘性式が多くの物質について實驗結果と一致することの實證を與へてゐるが、然し彼の式が比較的高粘度の高分子溶液の場合に全く成立しないことは、後に再び述べる様に、三硝酸纖維素溶液についての彼自身の實驗結果が證明してゐる。筆者等は Philipoffの式がグリースの場合にも亦全く成立しないことを認めた。本報告は著者等によつて新に誘導された構造粘性式が、それらの物質に對しても廣く適用し得る一般式であること、並びにその式によつて算出した各種コロイド液の所謂流動彈性及びその他の恒數の比較について述べる。

2. Philipoffの構造粘性式の三硝酸纖維素溶液及びグリースの場合に於ける不成立性

細管粘度計に於ける粘度法則即ち Hagen-Poiseuille の方程式から、管壁に於て液に働く歪力 ( $P$ ) と液

の流動速度 (shear rate) ( $V$ ) との間の關係として次式が知られてゐる。

$$\eta = \frac{\pi p r^4}{8 l Q} = \left( \frac{p r}{2 l} \right) / \left( \frac{4 Q}{\pi r^3} \right) = \frac{P}{V} \quad (1)$$

- 但し  $\eta$  : 粘度 (ポアーズ)
- $p$  : 壓力 (ダイン/cm<sup>2</sup>)
- $r$  : 細管の半径 (cm)
- $l$  : 細管の長さ (cm)
- $Q$  : 1 秒間に於ける液の流出容積 (cm<sup>3</sup>)
- $P$  : 歪力 (ダイン/cm<sup>2</sup>)
- $V$  : 液の流動速度 (sec<sup>-1</sup>)

正常液 (ニュートン液) の場合には、 $V$  は  $P$  に正比例し、従つて  $\eta$  は  $P$  の大きさに關係なく一定であるけれど、コロイド液の如き非ニュートン液に於ては  $V$  と  $P$  とが比例しない、即ち  $\eta$  は  $P$  の大きさによつて變り、所謂構造粘性の現象を呈する。斯る異常液體に於ける  $P$  と  $V$  との關係を表示する式 (構造粘性式) として、比較的多くの場合にその成立性が従來確められてゐたのは、先に述べた如く、Philipoffの半理論式即ち

$$\eta' = \frac{P}{V} = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / \left( 1 + \frac{2}{3} \frac{P^2}{\gamma^2} \right) \quad (2)$$

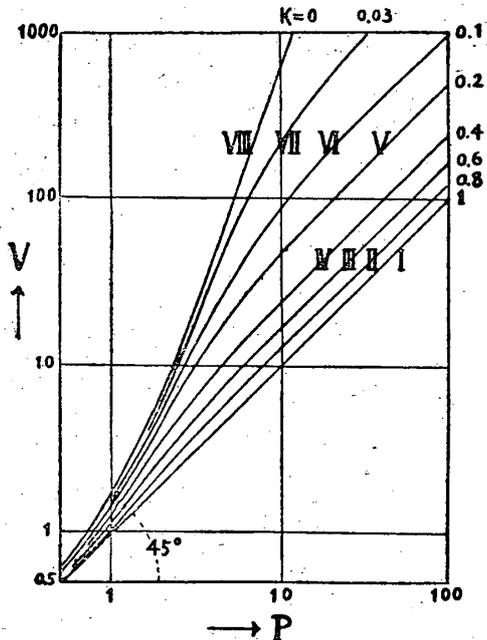
である。但し  $\eta'$  は異常液體の見掛け粘度を、 $V$  は平均流動速度を、 $P$  は液に働く歪力を示し、又  $\eta_{\infty}$ 、 $\eta_0$  及び  $\gamma$  は共に恒數にして、 $\eta_{\infty}$  は  $P = \infty$  の時の粘度を、 $\eta_0$  は  $P = 0$  の時の粘度を示し、尙  $\gamma$  は構造粘性の現象の原因をなすものと考へられてゐる液の所謂流動彈性率 (Fließelastizität) を意味してゐる。

(2) 式を,  $K = \eta_{\infty} / \eta_0$  と置いて, 書き換へれば,

$$V = \left( \frac{P}{\eta_0} \right) / \left( K + \frac{1-K}{1 + \frac{2}{3} \left( \frac{P}{\eta} \right)^2} \right) \quad (3)$$

となる。

今縦軸に  $\log V$  を, 横軸に  $\log P$  をとつて,  $P$ - $V$  間の関係を (3) 式によつて圖示すると, 第1圖の如くなり, 正常液の場合には,  $V$  が  $P$  に正比例する故, その関係は, 兩軸に  $45^\circ$  の傾きの直線 (この場合  $K = 1$ ) で示されるが, 之に對して異常液の場合には, 一般に II-VII の如き S 字形の曲線となる。即ちこれらの場合には,  $P$  が極めて小なる間は, ニュートン液の場合の如く, その  $\log P$ - $\log V$  關係圖が  $45^\circ$  の傾きの直線にて示されるが (この場合の粘度は  $\eta_0$  に相當),  $P$  が漸次増加するにつれて,  $V$  は  $P$  に正比例する以上に増加し,  $P$  が更に増せば再び曲線は  $45^\circ$  の傾きの直線 (この場合の粘度は  $\eta_{\infty}$  に相當) に近づく。而して個々の液の場合, 第1圖の何れの曲線に相當した形をとるかは, その液の  $K$  の値によつて定まる ( $\eta_0$  の變化は曲線の位置を單に縦或は横の軸の方向に移動せしめるのみであり, 又  $P/\eta$  の變化はそれを單に  $45^\circ$  の方向に移動せしめるに過ぎない)。



第1圖 (3) 式の  $P$ - $V$  關係曲線

Philipoff は, 從來構造粘性の實測されてゐた多くの物質 (測定されてゐる構造粘性の範圍は, 二三の物質の場合の外は, (3) 式によつて表示される曲線の一部に相當するに過ぎない) については, (3) 式がよく成立することを立證したが, その後三硝酸纖維素 (窒素含量 13.7%) の各種濃度の醋酸ブチル溶液について

の彼自身の實驗結果<sup>(7)</sup>によつて斯る高分子溶液の場合には (3) 式が全く成立性をもたない事が闡明された。著者等はまた Arveson<sup>(8)</sup> によつて測定されてゐるグリースの場合にも (3) 式が全く成立しない事を見出した。(3) 式によれば,  $V$  は  $P$  の 3 乗に比例する以上には急激に増大し得ないことが明かである。即ち第1圖に於ける曲線 VIII ( $K=0$  の場合の曲線で, その最大傾角の正切は 3) 以上の傾きをもつた關係は存在し得ないことになる。然るに上記の三硝酸纖維素溶液の場合には, 第5圖に見る如く, 濃度が 1% の場合の例について云へば,  $V$  の増加が最も急激な部分に於てそれが  $P$  の約 8 乗に比例する故, (3) 式の全く成立しないことは明瞭である。グリースの場合にも亦同様なことが認められる。Arveson は平均流動速度 ( $V$ ) を  $0.08 \sim 133,000 \text{ sec}^{-1}$  の廣範圍に變化し得る彼の所謂恒速流動粘度計によつて, 各種の石鹼濃度 (カルシウム石鹼) のグリースについて, 各種の溫度で, 見掛け粘度 ( $\eta'$ ) と流動速度 ( $V$ ) との關係を, 歪力の廣範圍に於て測定してゐるが, その結果から  $P$  と  $V$  との關係を求めて例示すると第6圖及び第7圖の如くである。前者は測定されてゐる 6 種の濃度のカルシウム石鹼グリース I-VI (基油は  $77^\circ\text{F}$  に於ける粘度が 1.2 ポアーズの鑛油) 中の濃度 3%, 10.1% 及び 22.5% の 3 種の場合を, 又後者は石鹼濃度 8.5% のグリース X (基油は  $77^\circ\text{F}$  に於ける粘度が 0.25 ポアーズの鑛油) について測定溫度を變へた場合の結果を示してゐる。圖によつて明かな如く, 何れの曲線に於てもその傾度の最も大きな部の傾角の正切の値は 3 より遙かに大きく (6 乃至 8), これらの場合も Philipoff の式によつては全く表示し得ないことが明かである。斯くて恐らく Philipoff の式は三硝酸纖維素溶液及びグリース以外のコロイド液に於ても濃度が大きくて構造粘性の著しいものに對しては成立性をもたぬものと推斷される。

### 3. 新構造粘性式の誘導とそれの一般的成立性

著者等は下記の如き考察によつて新なる構造粘性式を誘導し, それが上述の三硝酸纖維素溶液及びグリースの實驗結果と甚だよく一致するばかりでなく, 他のコロイド液に對しても一般によく成立することを確認した。

今粘度或は見掛け粘度の逆數によつて表はされる量を Bingham 流に流動度 ( $\phi$ ) とするならば, Andrade<sup>(9)</sup> によつてニュートン液の場合には

$$\varphi = 1/\eta = Ae^{-E/(kT)} \quad (4)$$

である。但し  $E$  は分子間の平均のエネルギー、 $k$  はボルツマンの恒数、 $T$  は絶対温度又  $A$  は恒数である。之に對して構造粘性の現象を呈する異常液の場合には、一定温度に於ても、粘度は液に働く歪力の大きさによつて變化する故、それに対応する補正を必要とする。異常液に於ては、溶質分子或は粒子相互の間に比較的弱い第2次力的特殊結合が存在し、それによつて液内に或る破れ易き構造が生じてゐて、それが歪力によつて破られるために粘度變化を生じるものと一般に考へ得る故、斯る液體の流動度  $\varphi$  は次式の如く表示し得ると考へるのである。

$$\varphi = 1/\eta' = Ae^{-E/(kT)} + Be^{-\gamma/P} \quad (5)$$

但し  $\gamma$  は Philipoff の式に於ける  $\gamma$  と同様に、所謂流動彈性率に當るものであるが、このものは第2次力的の弱結合に基因する個々の分子或は粒子間の彈性率の平均値 (粒子間彈性率) を示すものと看做し得る。従つてこの種の分子或は粒子間の弱結合が歪力 ( $P$ ) によつて或は壊され或は解かれて、分子或は粒子が相互に移動する割合 (確率) が  $e^{-\gamma/P}$  によつて與へられると考へるならば、上式の右邊の第2項は歪力の變化による流動度の變化量を示すことになる。

(4) 式を (5) 式に代入し、Philipoff の式の場合と同様な假定の下に於て  $\eta$  を  $\eta_0$  と書き換へ、更に  $P = \infty$  の時の粘度 ( $\eta'$ ) を  $\eta_\infty$  で表はせば、 $P = \infty$  と置いた場合に

$$1/\eta_\infty = 1/\eta_0 + B \quad \text{或は} \quad B = 1/\eta_\infty - 1/\eta_0 \quad (6)$$

なる關係を得る。この關係を (5) 式に代入して書き換へれば、

$$\eta' = \frac{P}{V} = \eta_0 \left[ 1 + \left( \frac{\eta_0}{\eta_\infty} - 1 \right) e^{-\gamma/P} \right]$$

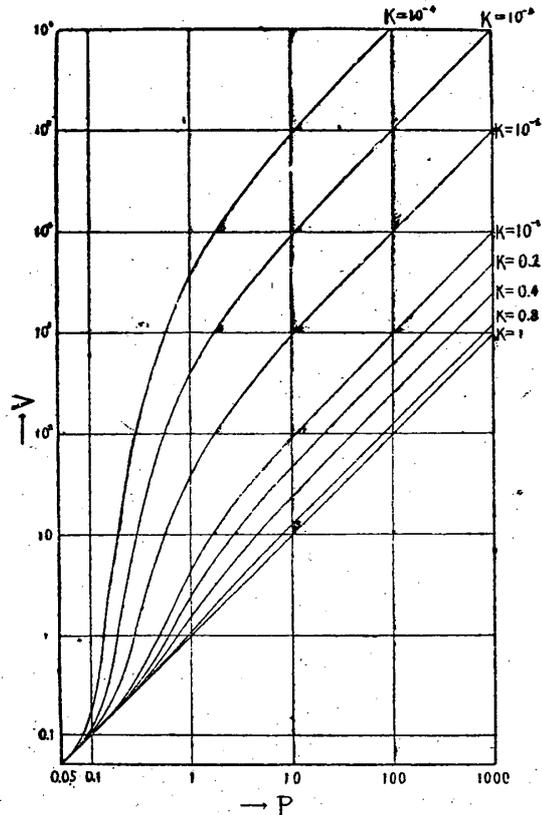
或は

$$V = \frac{P}{\eta_0} \left[ 1 + \left( \frac{1}{K} - 1 \right) e^{-\gamma/P} \right] \quad (7)$$

(但し  $K = \eta_\infty/\eta_0$ )

となる。

この式によつて示される  $\log P - \log V$  間の關係は、Philipoff の式の場合と同様に  $K$  の値の變化によつて第2圖の如き種々の型の曲線にて與へられる (この場合も  $\eta_0$  の變化は曲線の位置を單に縦或は横の軸の方向に又  $\gamma/P$  の變化は兩軸に  $45^\circ$  の方向に移動するのみで、曲線の形には變化を與へない)。而もこの場合には曲線の傾きは  $45^\circ$  から  $90^\circ$  に至る種々のものが可能である。



第2圖 (7) 式の  $P-V$  關係曲線

又式中の恒数  $\eta_0$ 、 $\eta_\infty$ 、 $K$  及び  $\gamma$  の決定は Philipoff の式の場合と全く同様な圖的方法<sup>(5)</sup>によつて之を行ふことが出来る。

著者等は (7) 式が從來構造粘性の現象の觀測されてゐる多くのコロイド液の場合に大體成立することを認めたが、構造粘性の現象の特に著しい、即ち  $K$  の甚だ大きい三硝酸纖維素溶液及びグリースの場合に於ては實驗結果と若干の不一致のあるを見出した。第3圖はその一例として三硝酸纖維素の0.5% 醋酸ブチル溶液の場合を示した。之によつて見る如く、實測値は構造粘性の現象が生起し始める比較的歪力の小さい部分に於て (7) 式による理論曲線から明かに偏差を示してゐる。斯る (7) 式からの偏差はグリースの場合に於ても、僅小ではあるが、觀察される。

著者はこの偏差の原因について考察し、それに関する補正を加へた次の如き構造粘性式を更に誘導した。(7) 式の誘導に於ては、唯一つの  $\gamma$  を考へてゐるが、分子或は粒子間の弱結合には、存在する個々の分子或は粒子の大きさ及び結合様式の差異等に基因して、強さの著しく異なる幾種かが存在する可能性が當然考へられ、従つて粒子間彈性率にも幾種か考へられるわけである。何れのコロイド液の場合に於ても、その數及び各々の値については全く知り難いが、吾々の目的

は(7)式に對する比較的小なる補正を求めることに在る故、こゝに假定として一般にコロイド液に於ては $\gamma$ の外にその約十分の一の大きさの粒子間彈性率が尙1つだけ、而も比較的小なる割合で存在すると考へる(その他の大きさのものは、假令存在しても、その割合が無視し得る程小さいと考へる)。即ち(5)式の代りに

$$\varphi = 1/\eta' = Ae^{-E/(kT)} + B_1 e^{-\tau/P} + B_2 e^{-\tau/(10P)} \quad (8)$$

が成立すると假定する。

扱て(8)式に於て、 $B_2 = B_1/n$ と置き、(5)式の場合と同様に  $P \rightarrow \infty$  の場合を考へることによつて  $B_1$  を決定すると

$$B_1 = \frac{n}{n+1} \left( \frac{1}{\eta_\infty} - \frac{1}{\eta_0} \right) = \frac{n}{n+1} \left( \frac{1}{K} - 1 \right) \frac{1}{\eta_0} \quad (9)$$

従つて

$$B_2 = \frac{1}{n+1} \left( \frac{1}{K} - 1 \right) \frac{1}{\eta_0} \quad (10)$$

となる。但し  $K = \eta_\infty/\eta_0$  である。

(8)式に(9)及び(10)の關係を代入し、(7)式の導出の場合と、同様にそれを書き換へれば、

$$V = \frac{P}{\eta_0} \left[ 1 + \frac{n}{n+1} \left( \frac{1}{K} - 1 \right) e^{-\tau/P} + \frac{1}{n+1} \left( \frac{1}{K} - 1 \right) e^{-\tau/(10P)} \right] \quad (11)$$

なる關係が誘導される。

上式に於ける  $n$  の値は、同一物質に於ても一般に濃度によつて變るものと考へられる故、著者等は更に  $n$  が濃度によつて變る所の  $K$  の函數であると假定しその函數の形は(11)式が各濃度の三硝酸纖維素溶液に於ける實驗結果と可及的に一致する様にそれを定めた。斯くて

$$n = 10 \left[ (1/K) - 1 \right]^{1/2} = 10 \left[ (\eta_0 - \eta_\infty) / \eta_\infty \right]^{1/2} \quad (12)$$

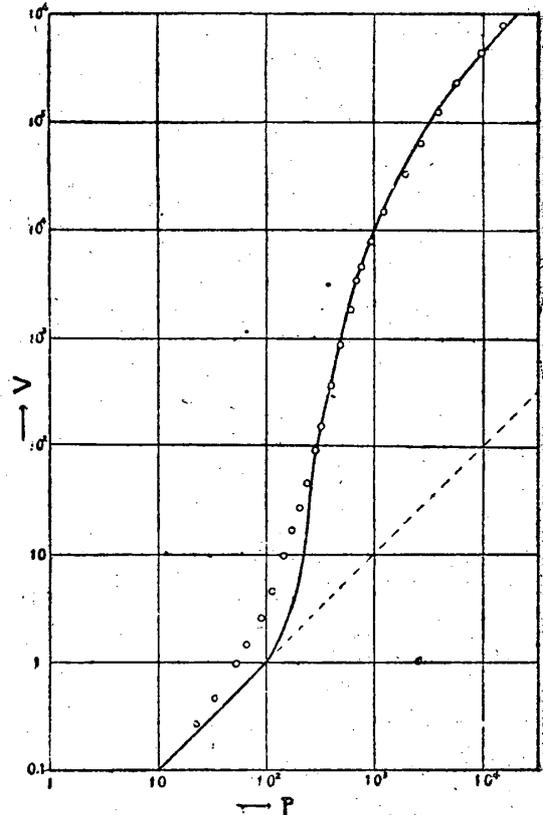
なる關係を得た。

それ故(11)式は次の如く書き表はされる。

$$V = \frac{P}{\eta_0} \left[ 1 + \frac{10 \left\{ (1/K) - 1 \right\}^{1/2}}{10 \left\{ (1/K) - 1 \right\}^{1/2} + 1} \left( \frac{1}{K} - 1 \right) e^{-\tau/P} + \frac{(1/K) - 1}{10 \left\{ (1/K) - 1 \right\}^{1/2} + 1} e^{-\tau/(10P)} \right] \quad (13)$$

この式によつて與へられる  $\log P - \log V$  間の關係曲線を種々の  $K$  の値に就いて圖示すると第4圖の如くなる。第2圖と第4圖との比較によつて上述の補正による曲線の形の變化を明かに認めることが出来る。

(13)式に於ける各恒數  $\eta_0, \eta_\infty, K$  及び  $\tau$  の決定は、Philipoff の式及び(7)式の場合と全く同様な方法によつて之を行ふことが出来る。斯る方法によつて求め



第3圖

(7)式による曲線 ( $K = 10^{-3.7}$ ) と 0.5% 三硝酸纖維素溶液の構造粘性の實測値

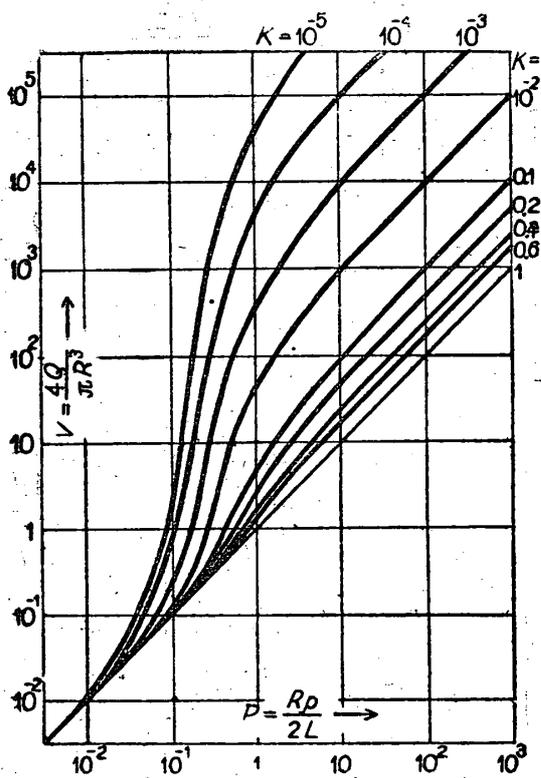
た各種濃度の三硝酸纖維素の醋酸ブチル溶液、各種濃度のグリース及び各種温度に於けるグリース X についてのそれらの恒數の値を夫々第1, 2 及び3表に示した。

第1表 三硝酸纖維素の醋酸ブチル溶液の構造粘性

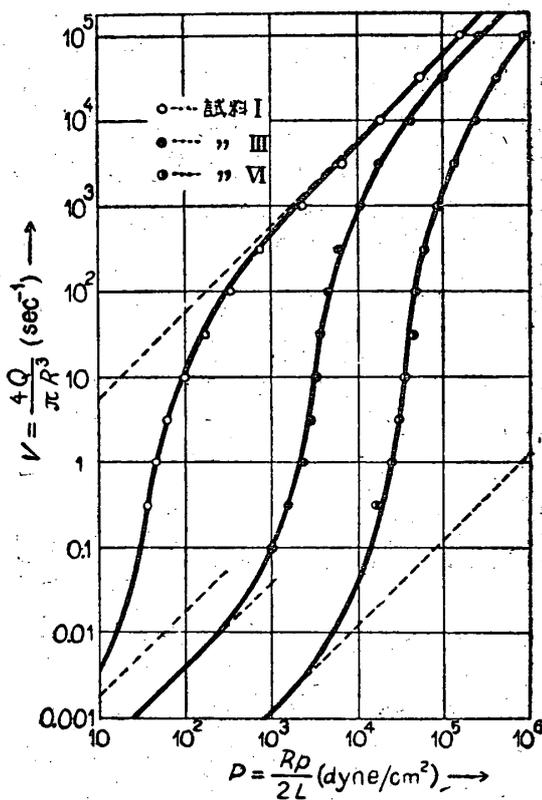
濃度 (%)	K	$\eta_0$ (ポアーズ)	$\eta_\infty$ (ポアーズ)	$\tau$ (ダイン/厘 <sup>2</sup> )
1	$10^{-5}$	1481	0.0148	$7.95 \times 10^4$
0.5	$10^{-3.7}$	76.8	0.0153	$2.51 \times 10^3$
0.25	$10^{-2.4}$	3.76	0.0150	$4.95 \times 10^2$
0.1	0.08	1.84	0.0147	75.9
0.05	0.3	0.0447	0.0134	40.8

第2表 各種石鹼濃度のグリースの構造粘性 (77°F)

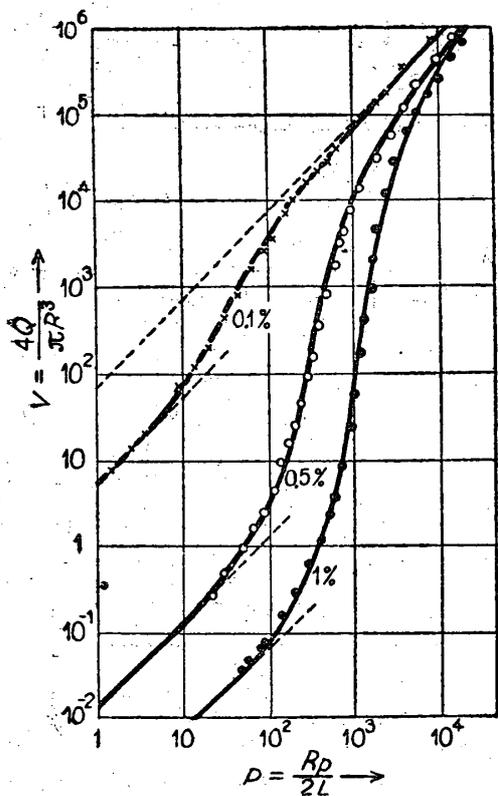
グリース	カルシウム石鹼の濃度 (%)	K	$\eta_0$ (ポアーズ)	$\eta_\infty$ (ポアーズ)	$\tau$ (ダイン/厘 <sup>2</sup> )
I	3.0	$10^{-3.5}$	$5.63 \times 10^3$	1.78	$1.68 \times 10^2$
II	6.1	$10^{-3.7}$	$1.23 \times 10^4$	2.46	$2.20 \times 10^3$
III	10.1	$10^{-4}$	$2.72 \times 10^4$	2.72	$1.68 \times 10^4$
IV	13.1	$10^{-4.5}$	$1.07 \times 10^5$	3.38	$4.73 \times 10^4$
V	18.8	$10^{-4.75}$	$2.33 \times 10^5$	4.15	$1.50 \times 10^5$
VI	22.5	$10^{-5}$	$8.62 \times 10^5$	8.62	$2.00 \times 10^5$



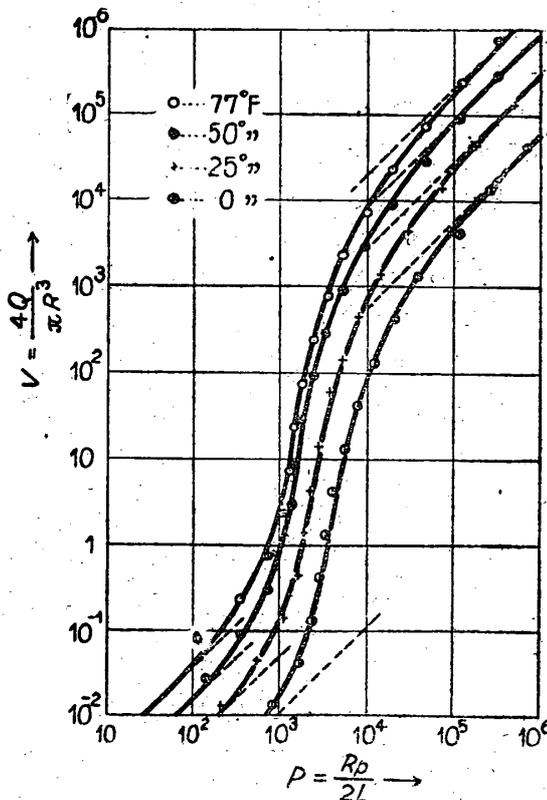
第4圖 (13) 式の P-V 関係曲線



第6圖 各種濃度のグリースの構造粘性と (13) 式による理論曲線



第5圖 三硝酸纖維素の構造粘性の測定値と (13) 式による理論曲線



第7圖 各種温度に於けるグリース X の構造粘性と (13) 式による理論曲線

第3表 各温度に於けるグリース X の構造粘性

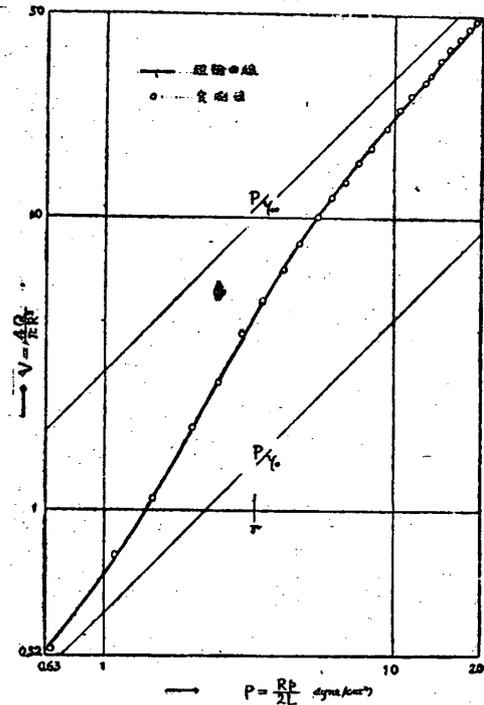
温度 (°F)	K	$\eta_0$ (ポアーズ)	$\eta_\infty$ (ポアーズ)	$\gamma$ (ダイン/糧 <sup>2</sup> )
77	$10^{-3.7}$	$2.73 \times 10^3$	0.545	$7.94 \times 10^3$
50	$10^{-3.7}$	$6.60 \times 10^3$	1.32	$8.32 \times 10^3$
25	$10^{-3.7}$	$2.07 \times 10^4$	4.12	$1.26 \times 10^4$
0	$10^{-3.7}$	$9.45 \times 10^4$	18.9	$1.89 \times 10^4$

又第5, 6及び7圖は夫々, 斯くて決定された各恒数を用ひて (13) 式によつて畫いた各種濃度 (1%, 0.5% 及び 0.25% の場合) の三硝酸纖維素溶液, 各種濃度のグリース (グリース I, III 及び VI) 及び各種温度に於けるグリース X についての理論曲線と實測値とを對比して示したものである. 圖によつて明かな如く, 何れの場合も (13) 式が實驗結果と甚だよく一致してゐる.

尙著者等は, Philipoff が彼の式の成立性を確めるために引用してゐる各種のコロイド液についての實驗結果及び著者等が金屬石鹼のキシレン溶液に於て測定した構造粘性に對しても, (13) 式の成立性を検討し, 何れの場合も (13) 式が甚だよく成立することを確め得た. 第4表はそれらのコロイド液に對して (13) 式から決定された  $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$ , K 及び  $\gamma$  の値を示してゐる. 又第8圖及び第9圖はそれらの物質の中で  $\eta_0$  から  $\eta_\infty$  に互る構造粘性の全貌が比較的よく測定されてゐるコレステリル・ブチレート及びコットン黄溶液 (1.47%) の場合について, (13) 式による理論曲線が如何に實驗結果と一致してゐるかを例示したものである.

第4表 各種コロイド液の構造粘性

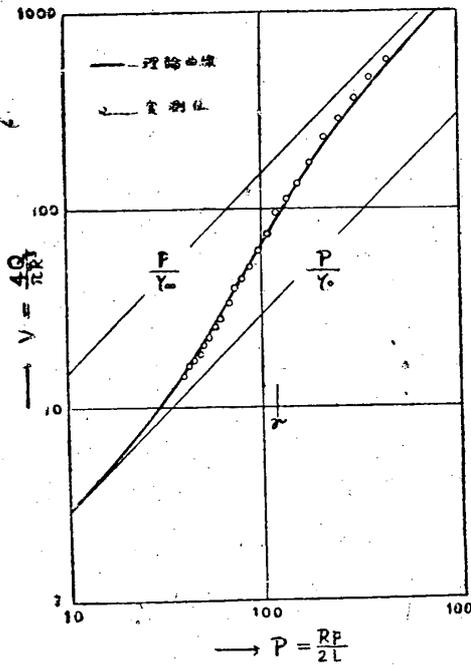
物 質	(13) 式中の恒数值			
	K	$\eta_0$ (ポアーズ)	$\eta_\infty$ (ポアーズ)	$\gamma$ (ダイン/糧 <sup>2</sup> )
コレステリル・ブチレート (100°C) <sup>(10)</sup>	0.15	2.2	0.33	3.31
コットン黄溶液 (1.47%, 21°C) <sup>(11)</sup>	0.2	3.3	0.66	106
アラビアゴム 20% 溶液 (21°C) <sup>(12)</sup>	0.2	1.93	0.39	0.24
熔融硫黄 (120°C) <sup>(13)</sup>	0.1	1.0	0.1	40.8
ポリ・スチロール (分子量 60 萬) の 0.4% テトラリン溶液 (20°C) <sup>(13)</sup>	0.01	8.4	0.084	44.6
ヘキサン・メタノール混液 (34°C) <sup>(11)</sup>	$10^{-3}$	3.3	$3.3 \times 10^{-3}$	0.14
セリット A 4 のアセトン溶液 <sup>(14)</sup> (2.584 g/100 cc)	0.64	0.72	0.45	32
未漂白ラミー纖維素 <sup>(15)</sup> (1% 酸化銅アンモニア溶液)	0.25	2.38	0.60	631
漂白ラミー纖維素 <sup>(15)</sup> (同上)	0.3	1.10	0.33	591
ヴィスコーズ (4%) <sup>(16)</sup>	0.4	3.86	1.55	1850
生ゴム (クレープ) 溶液 <sup>(17)</sup> (1.77%, 20°C)	0.2	1.0	0.2	562
アルミニウム, ステアレートのキシレン溶液 <sup>(18)</sup> (0.44 g/100 cc)	$10^{-3}$	16.6	$16.6 \times 10^{-3}$	5.50
ストロンチウム・ステアレートのキシレン溶液 <sup>(18)</sup> (1.76 g/100 cc)	$10^{-3}$	14.1	$14.1 \times 10^{-3}$	51.3



第8圖 コレステリル・ブチレート (100°C) の構造粘性

4.  $\gamma$  及び K の濃度及び温度との關係

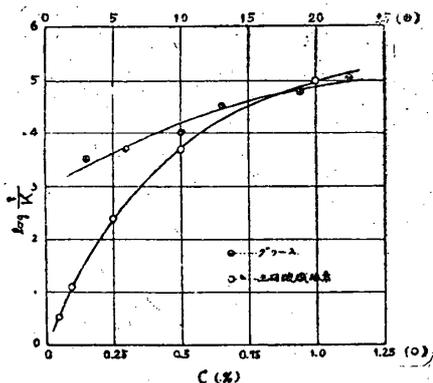
流動弾性率  $\gamma$  は分子或はミセル間の特殊の弱結合に基因するものであると考へることに恐らく異論をもたないが, その結合によつて液内に如何なる構造が形成されるかの點については未だ明瞭でない. 恐らくそれはコロイド液が分子コロイドであるか或はミセルコロイドであるかによつても, 又コロイド粒子の形状及びその大きさの分布状態によつても異なるものと推定さ



第9圖 コットン黄溶液 (1.47%) の構造粘性  
れる。これらの差異を追求する一手段として、各種の  
コロイドに就き (13) 式の  $\gamma$  及び  $K$  が濃度及び温度  
によつて如何に變化するかを比較検討することは甚だ  
興味ある問題である。

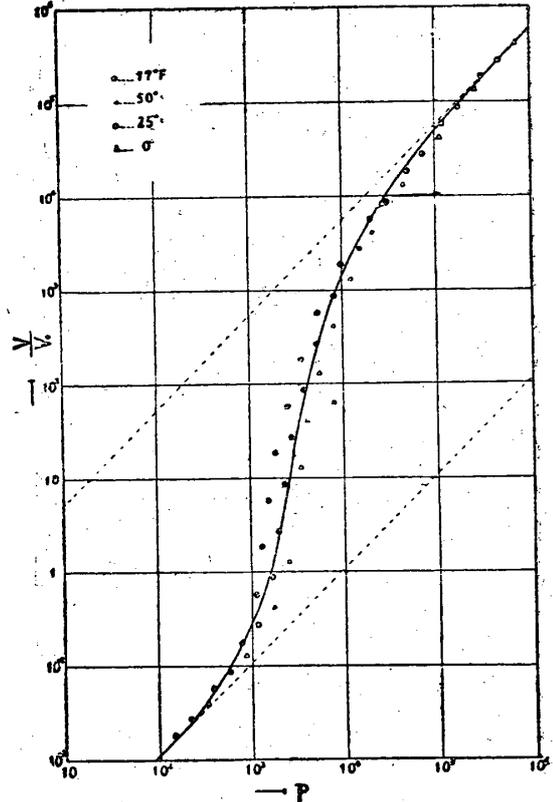
$K$  の値は一般に濃度の増大と共に低下する。第10  
圖は第1表及び第2表の結果から三硝酸纖維素及びグ  
リースの場合の濃度と  $K$  の逆数との間の關係を示し  
た。

$K$  と温度との關係は、グリースの場合に就いて之を  
見るに、 $K$  が温度に無關係に殆ど一定である (第3表  
参照)。この事はグリースの組成が一定であれば、(13)  
式で表はされる粘度曲線が温度によつて殆どその形を  
變へないこと、即ち各温度の曲線が殆ど相似の形をも  
つことを意味する。尙これに關連して面白い事は、グ  
リースの流動速度 ( $V$ ) の代りに、基油の同じ温度に  
於ける  $P=1$  マイン/cm<sup>2</sup> の時の流動速度 ( $V_0$ ) に對



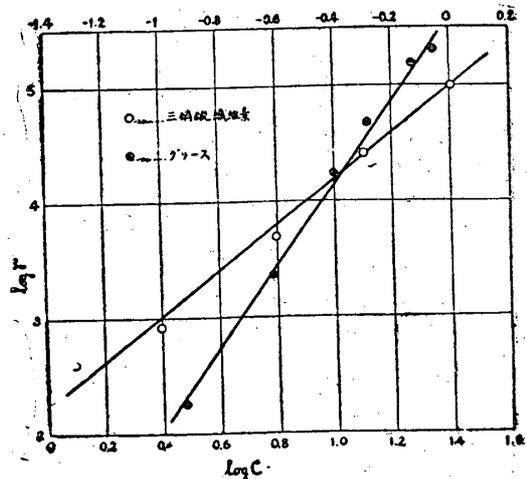
第10圖  $K$  と濃度との關係

するその比、即ち  $V/V_0$  をとつて、これと歪力 ( $P$ )  
との間の關係曲線を畫くと、グリース X の場合、測  
定温度の異なる各曲線が第11圖に見如るく、略同じ位  
置に一致することである。グリースに於けるが如き  $K$   
と温度との關係が他の物質の場合にも同様に成立する  
か否かは、今後の研究に俟たねば言及出来ない。



第11圖  $P$  と  $V/V_0$  との關係曲線

次に第1表及び第2表の結果から三硝酸纖維素溶液  
及びグリースの場合に於ける濃度と  $\gamma$  との間の關係  
を求めると、何れの場合も第12圖の如くそれらの對  
數値の間に直線關係が成立する。即ち



第12圖  $\gamma$  と濃度との關係

$$\gamma = A \cdot C^n \quad (14)$$

である。但し  $A$  及び  $n$  は恒數であるが、 $n$  の値は三硝酸纖維素の場合約 2 であつて、この結果は Philipoff が硝酸纖維素溶液の震動粘度 (dynamic viscosity) に関する研究<sup>(7)</sup> から得た結果と全く一致する。グリースの場合には  $n$  の値が略 3.5 と算出された。

グリースの場合の温度による  $\gamma$  の變化は、第 3 表に見る如く、比較的小さいが、 $\gamma$  が温度の低下と共に増し、77°F から 0°F に温度が低下した場合  $\gamma$  は約 2 倍半になる。 $\gamma$  の温度による變化性が構造の異なる各種のコロイド液に於て如何なる差異をもつかの問題に關しては今後研究を進める豫定である。

#### 文 獻

- (1) Wo. Ostwald : Kolloid-ZS. 36 (1925), 99.
- (2) C. E. Bingham : Fluidity and Plasticity, 2nd Ed. (1922) ; S. Blair : Kolloid-ZS. 47 (1929), 76.
- (3) M. Reiner : J. Rheology 1 (1929), 11, 251 ; Kolloid-ZS. 54 (1931), 175.
- (4) B. Rabinowitsch : ZS. f. phys. Chem. A 166 (1933), 257.
- (5) W. Philipoff : Kolloid-ZS. 71 (1935), 1.
- (6) Wo. Ostwald-ZS. 47 (1929), 176.
- (7) W. Philipoff u. K. Hess : ZS. f. phys. Chem., B 31 (1936), 240.
- (8) H. Arveson : Ind. Eng. Chem., 24 (1932), 71 ; 26 (1930), 628.
- (9) C. da Andrade : Nature 125 (1930), 580.
- (10) Wo. Ostwald u. H. Malss : Kolloid-ZS. 63 (1933), 61, 192, 305.
- (11) Wo. Ostwald u. R. Auerbach : Kolloid-ZS. 43 (1927), 181.
- (12) Wo. Ostwald : Kolloid-ZS. 67 (1934), 211.
- (13) H. Staudinger : Hochpolymere Org. Verbindungen, (Berlin 1932), S. 189.
- (14) M. Negishi : Journ. Soc. Chem. Ind. Japan 37 (1934), 133 B.
- (15) I. Sakurada : Ber. 63 (1930), 2027.
- (16) T. Mukoyama : Kolloid-ZS. 41 (1927), 62.
- (17) M. Reiner u. S. Reiner : Kolloid-ZS. 41 (1927), 62.
- (18) B. Yamaguchi and H. Kambe : 未發表