

## 糊料のレオロジー

黒岩城雄

糊料の流動学的性質を構造粘性、応力緩和、換算変数法の3項に分けて論述した。糊料の構造粘性は主として2次構造のズリ破壊であると考えられる。構造粘性、非線形応力緩和現象の解析結果を総合すると、糊料に関しその力学像として一つの最も極端な「構造粘弾性モデル」が提案される。

このモデルは“Procedure X”によって半定量的に妥当性を証することができる。換算変数法を適用した結果によれば、ある部分では高分子レオロジーの一般論があまりはまり、他の部分ではまったくの異常性を示す。

## 1. ま え が き

レオロジーの立場からみると、糊料とはその水溶液が比較的低濃度においても大きな粘稠性を呈する一群の高分子化合物であると言える。

でんぷん、植物ガム、海藻類粘質物などは最も古くから使用されてきた天然糊料である。近年、これらの天然物を物理的、化学的に改質した半合成糊料が登場してきた。アルギン酸およびその誘導体、セルロース誘導体(CMC, HEC, MC など)などがよく知られた例である。また、合成化学の進歩に伴い、PAA (Polyacrylic acid), PVA (Polyvinyl alcohol), 縮合磷酸などの合成品も天然物に代わって使用されるにいたった。

一般に、これらの糊料の水可溶性と高粘稠性とは、本質的には分子構造に由来することは当然であるが、その流動学的性質は孤立分子の性質がそのままあらわれるのではなく、分子相互、および分子溶媒間の強い相互作用に起因するものと考えられる。このような糊料分子間の相互作用は統計的ないし確率的な物理的からまり合い(entanglements)や van der Waals 力のみではなく、分子構造から推察されるように、水酸基やカルボキシル基の水素結合や静電的な力が大きな役割を演じているものと考えられる。このような2次構造は糊料の使用条件である外力や熱によって連続的、不連続的に離合集散し、その流動学的性質を非常に複雑にしている。

1929年、Binghamによってレオロジーが生誕して以来、高分子工業の発展に伴い、ゴム、プラスチックなどの合成高分子のレオロジーは着実な発展をとげ、線形粘弾性の現象論はすでに完べきの域に近く、最近では分子論的傾向がますます強まり、その成果は高分子物性論の有力な一環を形成するに至った観があるが、ここに述べる糊料という特殊な分野に関してはあまり目ざましい進歩はうかがえないのではないかと考えられる。この原因は上記のように、糊料の物性が複雑、ないし、でたらめ(ある意味で)であって、学理体系の中に組み入れることが困難であることにもよるが(レオロジーの歴史がコ

ロイド系のような異常粘弾性物質からはじまったことを考えると、学術の進歩の形式というものが興味深く感ぜられる)、他の原因として糊料の使用者が研究に投資する余裕をもたなかったこともあげられよう。

ここでは、糊状物質の流動学的性質に関する筆者らの研究結果の一端をのべ、将来の研究の指針を探求すると同時に、この特徴ある高分子物質のレオロジーと、一般高分子のレオロジーとが、どのような相違点と共通点をもつかについて言及してみたいと思う。

## 2. 構造粘性

一般に、粘度がズリ速度、またはズリ応力依存性をもつ場合(非ニュートン流動)、構造粘性なる語が用いられる。この意味は粘度のズリ速度依存性が2次構造の破壊に起因するとして Ostwald の命名にはじまるといわれるが、非ニュートン流動の原因は M. Reiner<sup>1)</sup> が総括したように単一ではないであろう。流れによる分子の配向もまた一つの原因なのである。このような理由で構造粘性を理論的に解釈する立場はいろいろある。Eyringらの速度過程の理論<sup>2)3)</sup>によれば、非ニュートン性は流動の本質であって、物質や条件などには本来関係はない。Bueche<sup>4)</sup>は高分子鎖の流体力学理論により、流れの場における分子の振動的な伸び縮みから非ニュートン性が出てくることを示した。また、3次元粘弾性論<sup>5)</sup>では純力学的立場から、弾性機構が大きな変形をうけると、ズリ応力がズリ速度に比例しないという結果を導く。さらに、網目模型理論<sup>6)</sup>では網目をつくっている鎖の消長として非ニュートン流動を説明しようとする。ここにのべた四つの理論は現在構造粘性に関する最も代表的な理論であるが、理論として当然のことながら、ズリ速度の関数としての粘度は連続関数であり、網目理論以外には構造破壊という概念はまったく含まれていない。しかしながら、糊料の流動に関しては構造粘性本来の意味である2次構造の破壊と考えるに妥当な多くの徴候が観測されるとともに、破壊本来の姿である不連続的な現象をも見逃すことはできない。

(1) チクソトロピー

回転粘度計で一定回転数の下にトルクを観測すると、トルクは徐々に減少して平衡値に達する。この場合、2次構造の破壊の程度を流動度  $\phi$  に対応させ、チクソトロピーを2次構造の破壊と生成の可逆反応の一種と考えると、次式が導かれる<sup>7)</sup>。

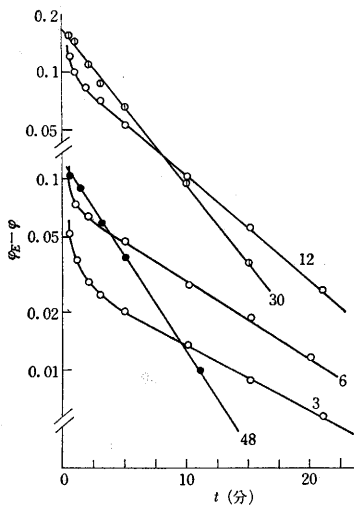
$$\log(\phi_E - \phi) - \log(\phi_E - \phi_0) = (k_1 + k_2)t \quad (1)$$

$\phi_E$ : トルクが平衡値に達したときの  $\phi$

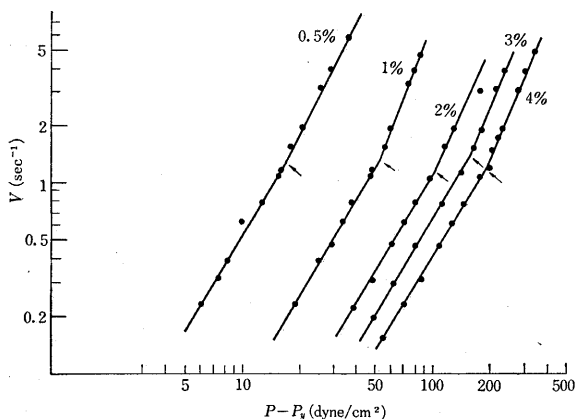
$\phi_0$ :  $t=0$  のときの  $\phi$

$k_1, k_2$ : 2次構造の破壊と生成の比速度

この式によって、ズリチクソトロピーをプロットした例が図・1である。多くの糊料でチクソトロピーの主要期間に対しては(1)式があてはまることがわかる。この図で回転数の小さい場合の測定開始期、(1)であらわされる主要期間より、急な変化が見ら

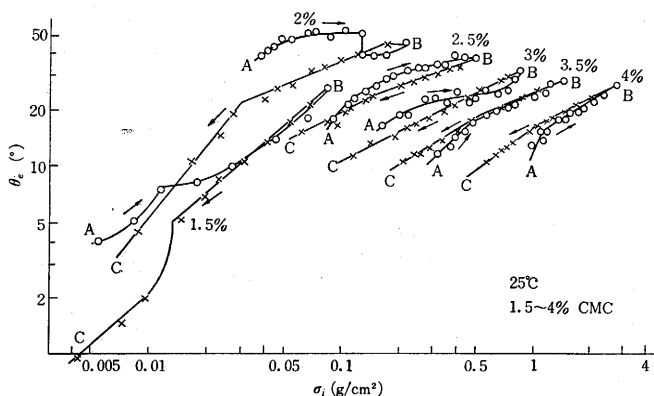


図・1 CMC 溶液のチクソトロピー図  
中の数字は回転数 R. P. M



$P$ : 円筒面のズリ応力  $P_0$ : 降伏値に対する  $P$ ,  $V$ : 内筒面のズリ速度

図・2 CMS 溶液の流動図. 矢印は折目を示す



図・3 弾性回復量  $\theta_e$  のズリ応力  $\sigma_i$  に対する履歴曲線。  
矢印は変化の方向を示す

れるのは、回転数の小さいときには回転数の大きいとき瞬間的に崩壊してしまって測定にかからない弱い2次構造の崩壊がゆっくり進むために観測されてくるものと考えられる。単にトルクを時間に対してプロットするのみでは、このような現象は検出できない。レオロジーの一つの目的は、このように適当な解析法によって現象をより精密に理解する方法を提供することにあると言えよう。

(2) 流動における粘弾性の不連続的变化<sup>8)</sup>

糊料の流動を Rabinowitch-Ferry 型の式、または  $N$  乗則によってプロットすると直線となる場合が多いが、CMC や CMS (Carboxymethyl starch) のある種の試料では、この直線に折目をつくるものがある(図・2)。この折目は、ある種の2次構造があるズリ速度になると急に崩壊するために生ずるものと考えられる。このことについては、すでに本誌<sup>9)</sup>上で述べたことがあるので省略し、ここでは、弾性回復についても同様な折目が見られることを付け加えておく。図・3は外筒回転式粘度計で内筒を固定して外筒を回転させて定常流に到達したのち、外筒を急停止固定すると同時に内筒の固定を開放して自由回転させたときの回転角度を定常流における内筒面のズリ応力に対してプロットしたものである。この回転角  $\theta_e$  は流動状態で生じた試料の内部的な弾性変形量に対応する。図・3において弾性変形は粘度の場合に類似してヒステリシスを示すと同時に、変化の急変(折目)を示している<sup>10)</sup>。また、非ニュートン性に対応して非フック性を示している。弾性変形の折目と流動図表の折目は同一のズリ速度のところで起こる<sup>11)</sup>。弾性回復は分子が流動方向に連結されて長いバネをつくるときに顕著にあらわれてくると考えられるので、弾性回復量の急変は、あるズリ速度におけるバネの集中的な破壊と関係するものと推察される。同じ図でヒステリシスカーブのA→B部でとくに非フック性が大きい(2%の例)ことから、非フック性もまた、ズリ破壊によるバネ機構の消長と関係していることは明らかである。

(3) “Idealized viscosity”  $\eta_{max}$  のズリ速度依存性

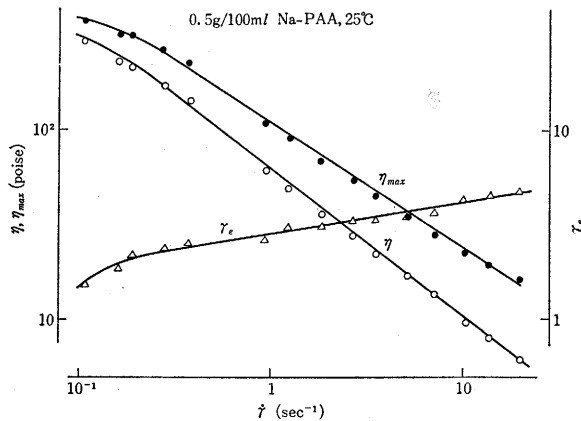
A. Jobling<sup>12)</sup> らは変形が大きい場合、法線応力の発生によって、見掛け上、構造粘性を示す場合があることを、Al-laurate のペトロール溶液などについて示したが、構造粘性がこのような純力学的原因によるものかズリ破壊によるものかを見分けるには “Idealized viscosity”  $\eta_{max}$  のズリ速度依存性を見ればよいと言っている。

$$\eta_{max} = \eta \sqrt{1 + \gamma_e^2 / 4} \quad (2)$$

$\eta$ : 通常の定義による粘性

$\gamma_e$ : recoverable strain (弾性回復  $\theta_e$  より計算できる)

図・4 は  $\eta_{max}$  のズリ速度  $\dot{\gamma}$  依存性をしらべた例であるが、糊料の場合、 $\eta_{max}$  は  $\eta$  とほぼ同じように大きな  $\dot{\gamma}$  依存性を示し、構造破壊が生じていることがたしかめられる。



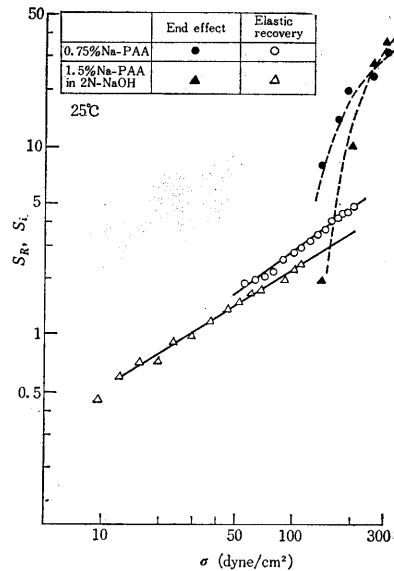
図・4 “Idealized viscosity”  $\eta_{max}$  のズリ速度  $\dot{\gamma}$  依存性。  
 $\gamma_e$ : recoverable strain

(4) 毛細管流の末端補正項

弾性を有する液体を毛細管から押し出すと、その仕事の一部は弾性エネルギーとして試料に蓄積されたまま、出口から押し出される。その結果、そのエネルギー損失分だけ、毛細管が長くなったようにふるまう。W. Philippoff<sup>13)</sup> によれば、この効果の大きさは弾性回復量と直接関係する。この理論を用いると、末端効果から弾性回復  $S_R$  と弾性回復の実測値  $S_i$  とを比較した例であるが、この図によると  $S_R$  と  $S_i$  とはズリ応力  $\sigma$  に対して同一曲線上にあるとは言えない。この原因として2次構造の揺動損失エネルギーが考えられる。この現象は糊料のみでなく広く一般高分子の場合にも考慮すべきもののように考えられる<sup>14)</sup>。

(5) 糊料の製造条件と流動特性

糊料が典型的な構造粘性体であることは上述のようであるが、強固な結晶構造をもったセルロースやでんぷんを固液の不均一反応によって誘導体とした CMC や CMS などが、反応条件によって多かれ少なかれ原料に



図・5 末端効果より求めた recoverable strain  $S_R$  … recoverable strain と実測値  $S_i$  との比較。  $\sigma$ : ズリ応力

表・1 構造粘弾性に対する調製条件の影響

		CMC		CMS	
IPA* 濃度		88%	0%	94%	57%
流動	粘 稠 性	大	小	大	小
	非ニュートン性	大	小	大	小
	温度変化	小	大	小	大
弾性	弾性回復量	小	大	小	大
	非フック性	小	大	小	大
	温度変化	平行	交叉	平行	交叉
折 目		明瞭	不明瞭	明瞭	不明瞭
透 明 度		—	—	不良	良

\* Isopropyl alcohol

由来する2次構造の影響を残存するであろうことは当然考えられることである。表・1 は反応条件として反応媒体としてのイソプロパノール濃度の構造粘弾性に及ぼす効果を比較したものである。イソプロパノールが濃いときには、ミセルの水和膨潤は抑制されるから、一般的に構造粘弾性の徴候は顕著になってくる。

3. 応力緩和挙動と力学モデル

粘弾性体としての糊料は模型的に、さまざまなバネとダッシュ・ポットの組み合わせとみることができ。とくに、緩和時間の長い粘弾性機構は流動特性と直接関係している。したがって、非ニュートン挙動や2次構造についてさらに知識を深めるためには、レオロジーの常用手段である応力緩和やクリープのような過渡状態の実験が必要となる。しかし、通常の瞬間的に加える一定変形下

の応力緩和の測定は液状物質に対してはほとんど技術的に不可能である。そこで、筆者らは非ニュートン流動をまず行ない、その後、急に流動を停止して応力の減少するのを測定することにした。

Maxwell の応力緩和式は

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{\sigma}{\tau} \quad (3) \quad \sigma: \text{応力}$$

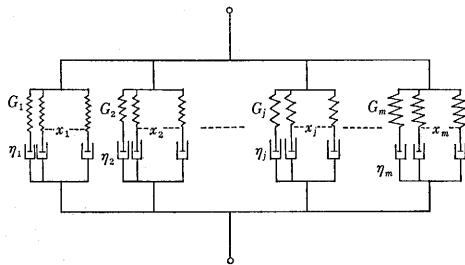
であるが、緩和時間に相当する量  $\tau$  が、 $\sigma \rightarrow 0$  のとき、 $\tau \rightarrow \tau^0$  (線形粘弾性論の緩和時間) に収斂する  $\sigma$  のべき級数に展開できるものとする、少なくとも応力緩和の終端領域に関しては、一般論として

$$\frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \doteq \eta_m^* e^{-t/\tau_m^0} \quad (4)$$

$\tau_m^0$ : 最長緩和機構の緩和時間

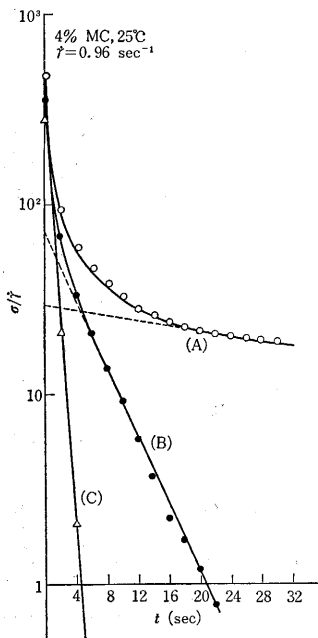
$\eta_m^*$ :  $\dot{\gamma}$  の関数、 $t$  には依存しない。

が導かれ<sup>15)</sup>、(4) 式が実験結果と合うことはすでに本誌上で速報した<sup>16)</sup>。この際、 $\eta_m^*$  なる応力緩和の非線形因子が、いろいろの見地から定性的にはあるが最長緩

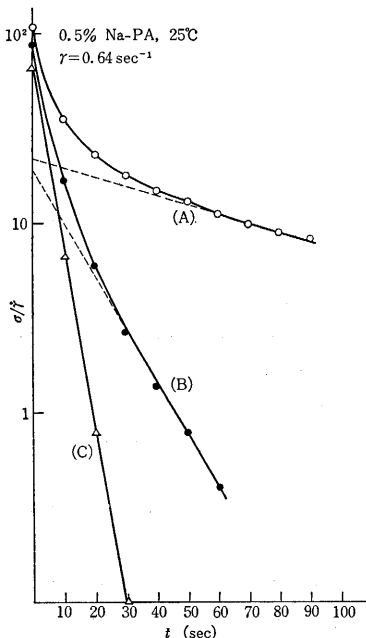


$G_j$ :  $j$  種グループの Maxwell 要素の剛性率  
 $\eta_j$ :  $j$  種グループの Maxwell 要素の粘性率

図・6 力学モデル



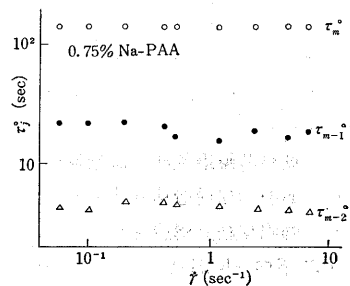
図・7 “Procedure X” の施行例



図・8 “Procedure X” の施行例

$$\begin{aligned} \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} - \eta_m e^{-t/\tau_m^0} - \eta_{m-1} e^{-t/\tau_{m-1}^0} \\ = \eta_{m-2} e^{-t/\tau_{m-2}^0} \end{aligned}$$

に対応する。直線の勾配と  $t=0$  への外挿値から  $\tau_j^0, \eta_j$  が求まる。元来、線形粘弾性理論である “Procedure X” が顕著な非線形緩和現象に対して可能であることはきわめて興味深いものがある。 “Procedure X” によって求めた  $\tau_j, \eta_j$  ( $j=m \sim m-2$ ) の  $\dot{\gamma}$  依存性は図・9, 10 のようである。  $\tau_j^0$



図・9  $\tau_j^0$  ( $j=m \sim m-2$ ) の  $\dot{\gamma}$  依存性

和時間の機構の非ニュートン粘度  $\eta_m$  そのものの性質を具備していることも指摘した。こうした事実を基礎にして図・6 の力学モデルを考察することにする。このモデルはフック弾性  $G_j$ 、ニュートン粘性  $\eta_j$  よりなる Maxwell 要素  $x_j$  個よりなるグループ 1, 2, ...,  $j, \dots, m-1, m$  種によって構成される。  $x_j$  はズリによって増減するものとする。言いかえれば、構造粘弾性はバネまたはダッシュ・ポットそのものの非線形性に起因するものでなく、それらの量的な消長にのみ依存するものとする。この場合、緩和時間  $\tau_j = x_j \eta_j / G_j = \tau_j^0$  となるので、非ニュートン流停止後の応力緩和は次式となる。

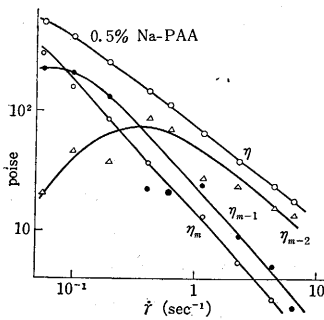
$$\begin{aligned} \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \eta_1 e^{-t/\tau_1^0} + \eta_2 e^{-t/\tau_2^0} + \dots + \eta_j e^{-t/\tau_j^0} + \dots \\ + \eta_{m-1} e^{-t/\tau_{m-1}^0} + \eta_m e^{-t/\tau_m^0} \end{aligned} \quad (5)$$

この式、したがって設定モデルが実際の試料にあてはまるか否かをみるには、Tobolsky らの “Procedure X”<sup>17)</sup>

(緩和時間の不連続分布を仮定して、 $(\tau_m^0, \eta_m), (\tau_{m-1}^0, \eta_{m-1}), \dots$  を逐次図式計算する方法) が可能かどうか、もし可能ならば  $\tau_j^0$  が  $\dot{\gamma}$  に依存しないかどうか、および、 $j$  グループの粘性  $\eta_j$  が  $j$  種の粘性機構として妥当な  $\dot{\gamma}$  依存性を示すかどうかをしらべればよい(ここで、レオロジーモデルは現象をわかりやすく説明するための消極的手段で、力学的機構そのものを表現しているか否かは論ずる力のないことが注意される)。“Procedure X” の施行例を図・7, 8 に示す。この図中、(A), (B), (C) の直線はそれぞれ

$$\frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \eta_m e^{-t/\tau_m^0}$$

$$\frac{\sigma}{\dot{\gamma}} - \eta_m e^{-t/\tau_m^0} = \eta_{m-1} e^{-t/\tau_{m-1}^0}$$

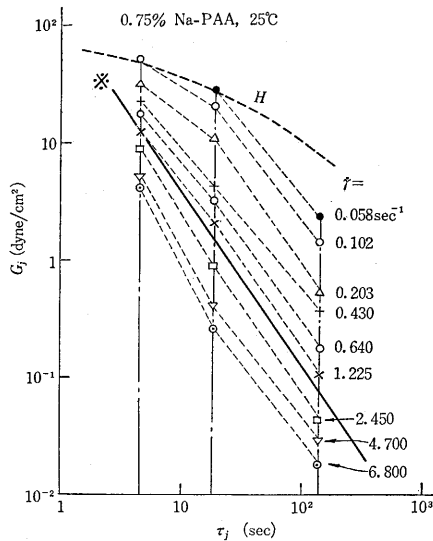


図・10  $j(j=m \sim m-2)$  種グループの非ニュートン粘性の消長にしたがい、 $\tau_j^\circ$  の大きい機構への寄与の割合は減少

は  $\dot{\gamma}$  によらず一定とみなせる。  $\eta_j$  は  $j=m, m-1, m-2$  の順に構造破壊の程度の少ない  $\dot{\gamma}$  の小さい部分で全粘性  $\eta$

$$\begin{aligned} (\eta = & \eta_m + \eta_{m-1} \\ & + \eta_{m-2} + \dots + \eta_j \\ & + \dots + \eta_2 + \eta_1) \end{aligned}$$

への寄与の割合は大きく、  $\dot{\gamma}$  が大きくなる



図・11 緩和スペクトルに対する非ニュートン流動の影響

し、 $\tau_j^\circ$  の小さい機構の寄与の割合が相対的に増加してくるのが明らかに見られる。これは構造破壊の特色と考えられ、 $\eta_m \sim \eta_{m-2}$  の性質は妥当である。このような方法によって、 $\dot{\gamma}$  を変えた場合の不連続分布関数  $G_j (j=m \sim m-2)$  を求めると図・11 となる。  $H$  は動的測定（線形粘弾性論の成立つ条件での測定）から常法で求めたいわゆる緩和スペクトルである。（直線※は  $\dot{\gamma} = 0.64 \text{ sec}^{-1}$  の応力緩和曲線を線形応力緩和として求めた緩和スペクトルである。）非ニュートン流動によって、長時間機構ほどスペクトル強度の低下が甚しいことがわかる。この傾向は  $\dot{\gamma}$  が大きいときほど顕著である。

以上のモデルは非線形性の原因を粘弾性機構の量的変化にのみ帰する

最も極端な「構造粘弾性モデル」ということができるが、この単純なモデルがかなり広い物質種について成立するもののようなあり、高分子物質の非線形挙動に対して一つの示唆を与えるとともに、便利な解析法を提供しているものと考えられる<sup>18)</sup>。

#### 4. 換算変数法

高分子レオロジーの一つの輝かしい成果は換算変数法の発見であると言えよう。観測時間尺度依存性を示す線形粘弾性関数は適当な換算係数を乗ずることによって、ある標準温度、標準濃度のデータに重り合ってしまう。逆に、換算変数法が成立するならば、その試料は線形粘弾性領域に関しては特に奇妙な物性をもったものではないということもできる。

高分子溶液に対する濃度に関する換算変数は Ferry<sup>19)</sup> によれば次式となり広い範囲で成立することが確認されている。

$$\begin{cases} G_r' = G' \left( \frac{C_0}{C} \right) \\ \eta_r' = \eta' \left( \frac{\eta_0}{\eta} \right) \\ \omega_r = \omega \left( \frac{\eta C_0}{\eta_0 C} \right) \end{cases} \quad (6) \quad (\text{温度一定})$$

$G_r'$ : 動的剛性率

$\eta_r'$ : " 粘性率       $\eta$ : ゼロズリ粘性率

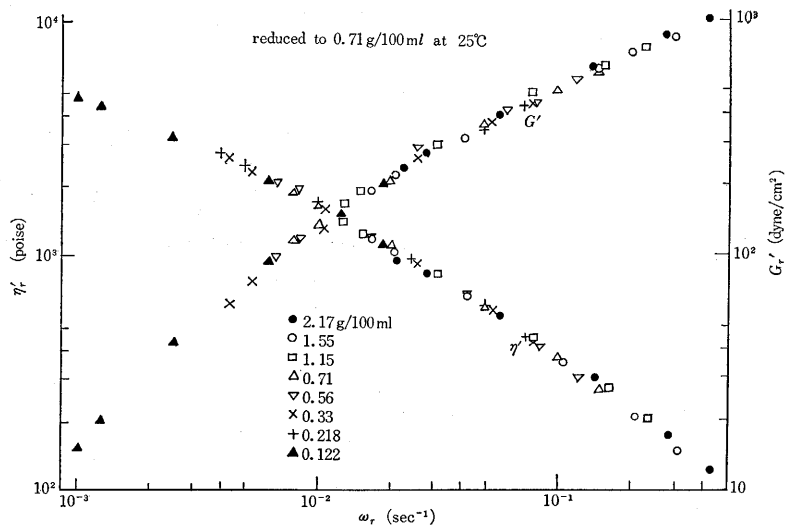
$C$ : 濃度

$o$ : 標準濃度を意味する

$r$ : 換算変数      "

顕著な構造粘弾性体である Na-PAA に対する換算変数として筆者らは次式を与えた<sup>20)</sup>。

$$\left( G_r' = G' \left( \frac{C_0}{C} \right)^{1.2} \right)$$



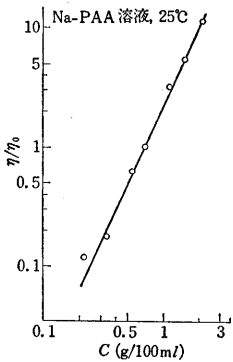
図・12 Na-PAA 溶液の動的粘弾性データの重ね合せ

$$\left\{ \begin{aligned} \eta_r' &= \eta' \left( \frac{\eta_0}{\eta} \right) \\ \omega_r &= \omega \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right) \left( \frac{C_0}{C} \right)^{1.2} \end{aligned} \right. \quad (7)$$

これによる重ね合せ結果が図・12 である。(7) 式は (6) 式と近く、この高分子電解質は通常の高分子とひどくかけ離れた性質を示していないように見える。しかしながら、この重ね合せ過程から  $\eta/\eta_0$  の  $C$  依存性を求めてみると、

$$\frac{\eta}{\eta_0} \propto C^2 \quad (12)$$

となり (図・13). PVA, コラーゲンなどを含む多くの高分子溶液における  $\eta/\eta_0 \propto C^{5-6, 21)-23)}$  という結果とは著



図・13 ゼロズリ粘度の濃度依存性 ( $\eta_0: C_0=0.71g/100ml$  のときの  $\eta$ )

しい差異を示す。

CMC 溶液に対する重ね合せ結果<sup>24)</sup>では、おおよそ  $\eta/\eta_0 \propto C^{14}$  のようになり、この場合も著しい異状性を示した。

Na-PAA の場合にはカルボキシル基の電離が分子のからみ合いを抑制するようにはたらくが、CMC の場合、カルボキシル基のそのような作用以上に、OH 基などによる 2 次結合の影響の方が著しく強くあらわれてくるのではないかと推察される。

### 5. あとがき

以上、糊料のレオロジーと題して、水溶性高分子の構造粘性、応力緩和、換算変数法について簡単に論述した。一般に食品工業、染色工業、化粧品工業、医薬品工業等々に見られる多くの糊状物質は複雑な混合物である場合が多いので、その力学的性質はさらにめんどろなものとなるであろうが、本解説が糊状物質を取り扱う工業

の工程管理、品質管理上の参考となりうれば幸いである。

糊料の力学的性質はその非ニュートン、非フック的粘弾性領域が主として実用上の主役を演ずると考えられ、かつ、これら非線形粘弾性が他の一般高分子物質にくらべて特に顕著であるので、実際の立場からも学問の立場からも、さらに研究すべき点が多いと考えられる。この場合、レオロジーとして適切な測定手段の研究が必要であると同時に、他の研究手段 (たとえば流動複屈折) を併用して、はじめて現象の真の姿を確認できるものと思われる。  
(1966 年 8 月 29 日受理)

### 文 献

- 1) M. Reiner, "Deformation and Flow" Lewis, London (1949)
- 2) R. H. Ewell, H. Eyring, J. Chem. Phys., **5**, 726 (1937)
- 3) T. Ree, H. Eyring, J. Appl. Phys. **26**, 793, 800 (1955)
- 4) F. Bueche, J. Chem. Phys., **22**, 603, 1570 (1954)
- 5) 倉田: "高分子の物性" III, 高分子学会 (昭33) p.267.
- 6) 山本: "レオロジー" 槇書店 (1964)
- 7) 黒岩, 中村: 工化 **67**, 1617 (1964)
- 8) " , " : " **67**, 1634 (1964)
- 9) " , " : 生産研究, **15**, 454 (1963)
- 10) " , " : 高化 **23**, 7 (1966)
- 11) " , " : " **22**, 394 (1965)
- 12) A. Jobling: J. Polymer Sci. **36**, 433 (1959)
- 13) W. Phillipoff: Trans. Soc. Rheol. **2**, 263 (1958)
- 14) 黒岩, 中村: 日化 19 年会発表予稿集 (1966)
- 15) " , " : 高化 **23**, No. 8 (1966) 掲載予定
- 16) 黒岩, 中村, 生産研究, **17**, 264 (1965)
- 17) A. V. Tobolsky, K. Murakami: J. Polymer Sci. **40**, 443 (1959)
- 18) 黒岩, 中村, International Symposium on Macromol. Chem. (1966) 講演
- 19) J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc. **72**, 3746 (1950)
- 20) 黒岩, 中村, Bull. Chem. Soc. Jap. **39**, No. 7 (1966)
- 21) 深田, 伊達: 高分子, **11**, 1284 (1962)
- 22) S. Onogui: J. Appl. Phys. **29**, 1503 (1958)
- 23) 小野木: 「化学技術者のためのレオロジー」槇書店 (1959)
- 24) 未発表



### 正誤表 (10月号)

頁	段	行	種 別	正	誤
7	右	1	目 次	生研ニュース………24	(脱落)
24			本 文	constant	cnstant
			筆者紹介	佐藤壽芳専攻地震工学	(脱落)