

レ オ ロ ジ ー

—その一般論と高分子電解質についての問題—

妹 尾 学

レオロジーは物体の変形と流れを現象論から物性論にわたる統一的な立場で取り扱うことを目的として成立し発達した。自然科学の各分野の間の境界をうめるために成長したレオロジーは、化学と物理そして工学を背景にして、今や生物学、農学、医学の豊富な対象を目指して発展している。ここではその一般論と、高分子物質の機械的性質の定量化の歩みを説明し、ついで、高分子電解質の諸特性とその将来の発展を期待される応用の面、たとえば土壌改良剤、メカノケミカルシステムを概説した。

はじめに

レオロジーの概念が生まれ発展を始めてからすでに 30 年の月日がたった。自然科学の各分野の現場または研究室で働く多くの人々が、意識的あるいは無意識的にレオロジーの問題を取り扱っている。その人達の物質の力学的な性質を統一的な物理化学の目で体系化しようとする意志が、レオロジーの性格を、そしてその発達してゆく道を次第に、そして確実に明らかにしてゆく。これまでの努力によって明らかにされた多くの理論的考察と経験的な主張はレオロジーの基礎を確実にした。その歩みの成果を第 1 表にまとめた。レオロジーの意義はこ

の中に明らかであろう。ここでは筆者の身近かに起こった問題を中心にしてその性格を明らかにしたいと思う。

1. 観測のタイム・スケール—緩和機構の分布について

ペイント、印刷インクなどの媒質に用いられるリト・ワニス、アマニ油などの乾性油を熱重合させたもので、重合がすすんだものはこしが強く、容易に流動を起こさないほど固くなる。これを指先でちょっと押えてみると押えたところはすぐにもとにもどる。しかしもっと強い力で十分にかき乱して表面をでこぼこにしておいても、一晩たつと表面は再び平らになっている。すなわちこの一

第 1 表 レオロジーの歩み

Hooke の弾性 (1660)		Newton の粘性 (1687)
Young 率の導入 (1807)		Hagen-Poiseuille の法則 (1839, 1846)
	理想塑性	Stokes の法則 (1847)
	Saint Venant (1870)	回転粘度計 Couette (1890)
	Maxwell 粘弾性 (1868)	Kelvin-Voigt 粘弾性 (1875, 1890)
	Boltzmann の基礎理論 (1876)	
	ダイラタンシー Reynolds(1885)	構造粘性 Ostwald(1925)
	チキソトロピー Freundlich (1923)	Bingham 塑性 (1919)
	レオロジー Bingham(1929)	Einstein の法則(1906)
Dislocation 理論 Taylor, Polanyi, Orowan (1934)	サイコロロジー Scott Blair(1939)	Staudinger の粘度則(1930)
結晶の弾性 Fuchs (1936)	ケモレオロジー Tobolsky(1944)	鎖状高分子溶液理論 Kuhn(1934)
ゴム弾性の熱力学解析 Meyer-Ferri (1935)	線型粘弾性論 (1940-1950)	Eyring の粘性理論(1936)
ゴム弾性の統計力学理論 Kuhn (1936)	法線応力効果 Weissenberg(1947)	極限粘度の概念 Kraemer(1938)
金属塑性論 Zener (1948)	換算変数法 Ferry(1950)	Flory の粘性理論(1949)
		メカノケミカルシステム Kuhn, Katchalsky(1949)

つの物体は固体物質の特質である弾性変形と、液状物質の特性である粘性流動とを同時に示していることが明らかである。そしてたとえば指でちよつとつついてみるというような短い時間の観測ではむしろ弾性固体のようであるが、たとえば一晩放置というような長い時間にわたる観測では全く粘性流体のようにふるまう。このような複雑な力学的性質を統一的に記述しようということは長い間コロイド学者の念願であった。ついで近時めざましい発展をとげた高分子工業にたずさわる人々は、繊維やプラスチックの力学的性質が重大な関心事となった。たとえば繊維やフィルムのクリープの問題がある。ポリエチレンフィルムを引張ると、フィルムはおもむろに伸び、やがて外力に釣り合って静止する。張力はずすとやがてまた元の状態にもどる。現象的にはフィルムの示す弾性が瞬間的には発現せず遅延しておこる、すなわち遅延弾性とよばれる挙動をおこすわけである。この現象は短い観測時間ではむしろ粘性流動とみなされ、長い観測時間をかけてはじめて弾性変形をしたと考えられる。

以上のような一見複雑な力学的性質は、レオロジーの立場から次のように説明される。第一の例、すなわち、重合油や水飴、濃厚高分子溶液などは究極的には液体と考えられ、弾性をもった粘性流動をする。粘性をシリンダー中のピストンの滑り(ダッシュポット)で表わし、弾性をスプリングで図示すると、このような物体の力学的性質は第1図aで示すような模型で表わされる(Maxwell 粘弾性)。この模型は変形が和として与えられるので次式で表わされる。

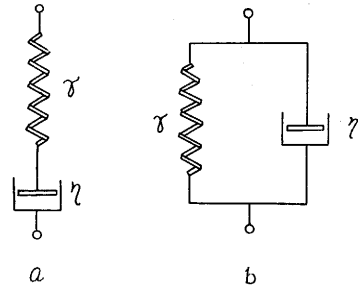
$$\frac{dP}{dt} = \gamma \frac{de}{dt} - \frac{P}{\tau_M}$$

$$\tau_M = \eta / \gamma$$

P は応力、 e は変形率、 t は時間で、 γ はスプリングの弾性率、 η はダッシュポットの粘性率である。 η と γ の比と定義される τ_M は緩和時間と呼ばれ、この模型のタイム・スケールの目安を与える。 τ_M より十分小さい観測時間では系の粘性は十分発現できず、系は弾性的にふるまう。逆に τ_M より十分長い観測時間を考えれば、系の弾性はいつまでも起こる流動におおわれてしまう。そして緩和時間に近い観測時間において、それは明らかに粘弾性を示すわけである。

次に第二の例、すなわちポリエチレンのフィルムや水を含んだ海綿のようなものを考えよう。これは究極的には固体と考えられるが、その変形には常に粘性流動がつきまとっている。この性質はスプリングとダッシュポットが並列に入った第1図bの模型で表わすことができる(Kelvin-Voigt 粘弾性)。この模型では応力が和として与えられるので次式で表現される。

$$P = \frac{\eta}{\tau_K} e + \eta \frac{de}{dt}$$

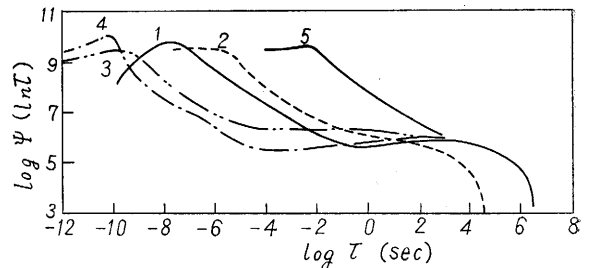


第1図 マックスウェル模型とホークト模型

になる。そして遅延時間と同程度の観測時間で系は明らかに固体状粘弾性を示すわけである。

このように物体の示す力学的特性が統一された見解のなかで整理されるようになった。この二つの模型を種々に組み合わせて、複雑な挙動を記録することができる。すなわち τ_M から $\tau_M + d\tau_M$ までの緩和時間をもつ Maxwell 型変形機構のパラメータ(弾性率)の和を知ればよいわけで、これを $\phi(\tau_M) d\tau_M$ とかき緩和時間の分布関数と呼ぶ。このように物体のすべての変形機構がニュートン粘性とフック弾性で表わされるという立場—線型粘弾性論—をとるならば、この物体の挙動は正確に記述されるとの確実な立場を得たわけである。この理論はレオロジーが過去に築いたもっとも実りある成果の一つである。

この理論はそれ自体現象論であるが、正しい記述の方法をもつことは物質の物性との関連を求める上に測りし



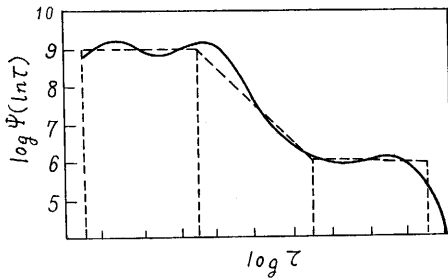
1. ポリイソブチレン (1.35×10^6), 25°C
2. ポリ酢酸ビニル (1.83×10^5), 75°C
3. GR-S, 25°C
4. 天然ゴム, 25°C
5. ポリアクリル酸メチル, 25°C

第2図 高分子物質の緩和時間分布

れない利益を与えるものである。第2図に高分子物質の緩和スペクトルの代表的な例を示した。そして今までに明らかにされた高分子物質の緩和機構の分布についての結果は次のようにまとめられる。

(1) 高分子物質の緩和スペクトルの形状は分子量が 10^4 以上であれば、類似のものである。そしてその形状

は、短緩和時間側に強度約 10^9 dyne/cm² に達する箱形と、それに続く傾斜ほぼ $-1/2$ のくさび形と、長緩和



第 3 図 無定形鎖状高分子物質の緩和分散

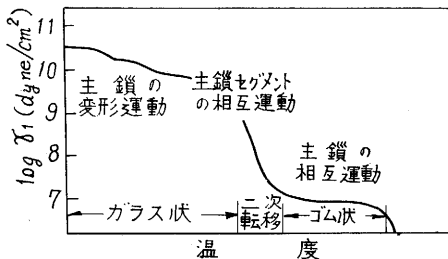
時間側に強度約 10^6 dyne/cm² に達する箱形の分布より成る (第 3 図)。

(2) しかしその微細構造は次のように変わる。分子量の影響は長い緩和時間に顕著である。すなわち分子量が低下すると小さい箱形分布が長時間側で消失し、さらにくさび形分布が短緩和時間側にずれる。分子量分布の影響は長緩和時間分布の末端に表われ、分布の鋭いものほど末端がきりたつ。高分子鎖の剛さおよびその相互作用の影響は全般に表われ、それらが大きいほど分布が長緩和時間側へずれる。また単量体の化学構造は短緩和時間の高い箱形分布の形状に影響を与える。

(3) このような緩和分布の理論的解釈はまだ完成の域にないが、短緩和時間側の高い箱形分布は主として構造単位の性質がきいており、分子鎖間の相互作用はくさび形から長時間側に表われると考えられる。そしてくさび形部分は主として一本の分子鎖のセグメントの相互運動に基づく緩和 (Rouse の理論) と思われ、低い箱形分布は分子鎖間のからみ合いの緩和に基づくものと思われる。

このような研究が完成したとき、望ましい性状をもつ高分子物質の条件が適確に予想されるようになるわけである。

なお一言付け加えておかなければならない。第 4 図に



第 4 図 無定型鎖状高分子物質の温度分散

高分子物質の機械的性質の温度変化を示した。第 3 図と第 4 図との類似は明らかである。すなわち短い観測時間は低い温度と等価である。この温度-時間等価性は十分

な理論的基礎をもたないが、多くの物質について確かめられており、物質の機械的挙動を知る上に重要な意義をもっている。

2. 非線型粘弾性——さらに複雑な緩和機構についてレオロジーがなお手をこまねていなければならない問題がある。ものの性質はさらに複雑であるからである。たとえば高分子の濃厚溶液を考えよう。これは適当な測定条件を選べば粘性流体とみなされるが、たとえば回転粘度計でその粘性を測定すると、粘性係数は一定とならず回転速度すなわち速度勾配によって種々に変わる。これは高分子鎖が流れの方向に配向する、また分子鎖のもつれ合いがほどける。そしてさらには高分子鎖が切断されてしまうことなどのために起こると考えられる。この場合高分子濃厚溶液の粘性は物質定数として一つの定数とはならず、応力またはずれ速度の関数となる (非線型粘性)。

非線型の粘弾性として歴史的に有名な例は、Ostwald が提唱した構造粘性の場合である。多くのコロイド分散系——この中にはゼラチンゲルのような立派な高分子分散系も含まれている——は、力を加えるとその粘性はいちじるしく低下する。かれはこれを分散系の構造の力による破壊のためと考えた。この見解は正しいが、一口に構造といってもその内容は多岐にわたるのである。そしてさらに破壊が可逆的に起こる場合と、非可逆的に進む場合が区別される。

コロイド分散系のもつ構造は一般に分散粒子のつくる足場構造 (scaffolding structure) である²⁾。すなわち分散粒子が強い親媒質性をもつときは、たとえば Na 形粘土の水サスペンションのように強い構造をつくる。逆に粒子が媒質をはじくほどぬれが悪いときにも、たとえば表面酸化層をとり去ったカーボン・ブラックの油サスペンションのように、もろい構造をつくる。分散粒子が、あるいは溶媒分子をはきんで、あるいは直接に相連なり系全体にわたる構造をかたちづくるのである。このような粒子の構造はその結合がそれほど強くなくまた固定せず容易に動き得るので、外力によって容易に破壊され、いちじるしい構造粘性を示す。構造の破壊そしてその回復が可逆的であるが時間がかかるとき Freundlich の提唱したチキソトロピーの現象がみられる。チキソトロピーは古くからコロイド学者の注意を集め、その解析の方法も種々考えられてきた。たとえば Green³⁾ は回転粘度計を用い、応力を回転速度を初め上げながら、次いで下げながら測定し、その二つの曲線のつくるヒステリシスを解析する方法を、Zettlemoyer⁴⁾ は回転速度を一定に保ち、構造の破壊と回復が釣り合ったと考えられる平衡点を求めていく方法を主張している。しかしいづれもおお検討の余地があり、簡便なしかも直截的な方法の出現が期待される。このような構造をもつ分散系は有限な降

伏値をもつ塑性流動あるいは弾性回復力をもつ粘弾性挙動を示す。このような性質は実用上好ましくないことがある。たとえば印刷インクの場合濃淡が残ったり、ペイントの場合には跡が残ったりする。このような不利は、構造生成の原因をつきとめて除くことができる。たとえば Na 形ベントナイトを Ca 形にすると構造形成能力はいちじるしく低下する。またカーボンブラックは表面を酸化すると親油性が増しよく分散するようになる。またペイントに適当な界面活性剤を加えると降伏値が消失する⁹⁾。

物体の力学的挙動の複雑さは、力または変位によって必ず構造が破壊されると考えることができないことにある。逆にかたくなる場合もみられる。史上有名な例は Reynolds の観測したダイラタンシーの場合で、砂のような粒子分散系が変形によって最密充填構造からより疎な構造にうつるために、みかけ上固くなる現象である。

現象的にはこれによく似ている逆チキソトロピーの現象が最近注目されている。Hartley⁶⁾ はセチル・フェニルエーテルのスルホン酸銅について、チキソトロピーの逆現象、すなわち力を加えることによって固くなることを見出した。Katchalsky⁷⁾ はポリメタクリル酸水溶液について、類似の現象を見出した。かれによれば重合度 10^4 のポリメタクリル酸の 5% 水溶液は 10 sec^{-1} のずれ速度を加えると粘度が 5 poise から 1750 poise、すなわち 350 倍にも増大するという。さらに濃い 5~10% 溶液になると初めゾルであったものが力を加えるとゲル状になってしまう。この変化は全く可逆的であり、約 1 時間放置すればゾルに戻る。同じ現象はポリアクリル酸水溶液についてはみられない。この現象は変位によって高分子鎖が規則正しい配列をとるためと考えられるが、詳細な説明は現在与えられていない。興味ある事実がしかし見出されている⁸⁾。ポリメタクリル酸の濃厚水溶液の X 線回折を調べると通常の状態ではいちじるしい回折線はみられないが、試料を一定方向にこすると $5 \sim 10^\circ$ 付近にいちじるしい回折線が生じ、時間がたつにつれて次第に弱くなる。これは明らかにポリメタクリル酸がずれ変形によって配向し、かなり規則正しい配列をとることを示している。

類似の場合は無機高分子電解質の好例である水ガラスについてもみられる。水ガラスは珪曹比 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比) が高いとかなり高分子となる可能性があるが、浮橋氏⁹⁾ によれば珪曹比が 3 以上のとき、みかけ上ダイラタン的な流動、すなわち応力による硬化を示すという。また Na 形の粘土もこのような逆チキソトロピーを示すという¹⁰⁾。このような系はいずれも十分に親水性が強いので、変位による粒子の再配列、しかも規則正しい配列をとる可能性があり興味ある現象である。

ポリメタクリル酸水溶液はさらに興味ある現象を示す。5~8% 水溶液は常温ではゾルであるが温めるとゲル

化する。普通はゲル、たとえば寒天ゲルは温度を上げると液化しゾルになるが、これと逆の現象である。このような一見異常な現象は、部分エステル化したメチルセルローズ水溶液についてもみられるが、この場合には常温ではミセルを形成しているのが、加熱によってミセルが崩壊し長くからみ合ってゲル化するためと考えられる。器用な現象は生物界に見出される。なつめうなぎがあばれる時の観察である¹¹⁾。この動物を刺激すると粘液を分泌するが、これは初め 0.1mm 程度の楕円状のものであるが、うなぎがあばれると次第にほどけ、やがて極めて粘稠な弾性をおびたゲル状となる。粘り繊維状の蛋白をそのまま輸送することは極めて大変なので、うなぎはこれを固くまきつけて粒状としてもっているのである。いるかは最も完成した潜水艦よりなお早いというが、これはいるかの皮のもつ優れた粘弾性のためであろう。これらは今後の興味あるレオロジーのテーマとなると思われる。

話がやや脱線したが、物体の力学的性質はこのように極めて多岐多様にわたるのである。すなわち一般に物体の変形と流動は、応力 P 、変形 e 、変形速度 \dot{e} 、そして時間 t を含む複雑な関数

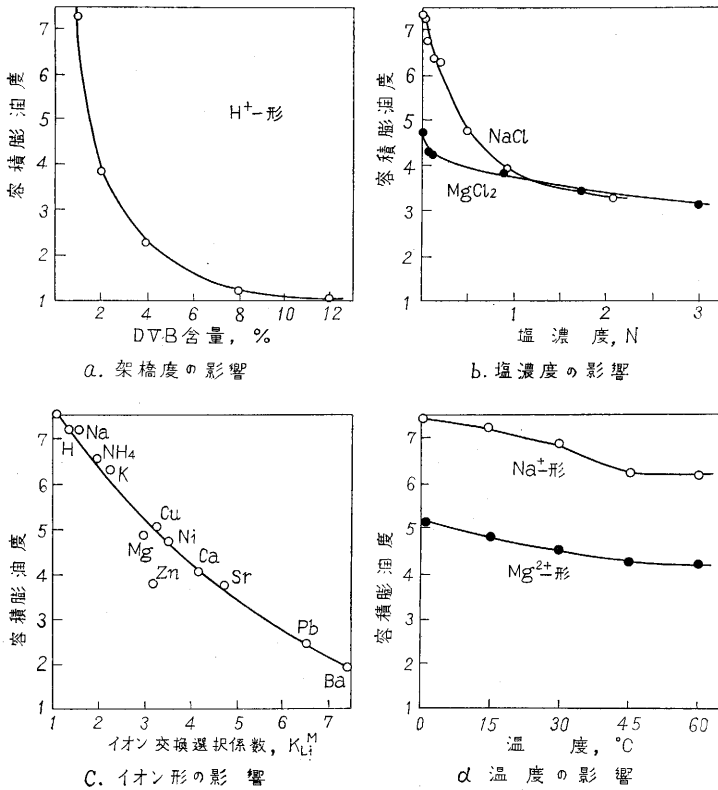
$$P=f(e, \dot{e}, t)$$

によって与えられる。そしてそれが一つ一つ物体の物理化学的な性質に対応している。それがすべて明らかにされたときレオロジーは完成する。奇妙なものの例をあげよう¹²⁾。油状のポリジメチルシロキサンに数%のほう酸およびそのエステルを加え、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ に数時間保ちこれにシリカのような無機顔料を加え練るとパテ状のものになる。これが跳ねるパテとして、General Electric Co. から SS 91 として売り出されているのである。これは静置すれば流動し、丸めて落とせばゴムまりのように弾み、静かに引張ればチューインガムのように伸びるが、たたけば粉みじんにくだけてしまう。

3. 高分子電解質——レオロジーの一つの焦点

レオロジーの現象論的な面を長い間述べてきた。レオロジーが実りある道を歩むためにはその物性論的な面を強調しなければならない。最後に興味ある発展が期待される高分子電解質について筆者の興味を中心にして述べよう。

高分子電解質は解離基をもつ高分子物質で、古く親水性コロイドとして取り扱われてきた寒天、アルギン酸のようなポリウロン酸などの多糖類電解質や、生体物質として知られている蛋白質、そして近代高分子工業の産物であるポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポニビニルピリジン塩基などはすべて高分子電解質である。この示す種々の特徴的な挙動は 10 年ほど前から、Katchalsky, Fuoss、そしてわが国の香川、大沢両氏らによって広範囲に研究されている。



第 5 図 ポリスチレンスルホン酸ゲル (Dowex 50 W) の膨潤 (他に記載のないときは, X1, 20°C)

高分子電解質水溶液の粘度挙動は特徴的である。たとえば η_{sp}/C は濃度 C が 0 に近づくにつれていちじるしく増大する。そしてこれにたとえば NaCl を加えると、この増大は小さくなる。 η_{sp}/C は溶液中の分子のひろがりの程度と比例的な関係があるので、この結果は溶液中の高分子電解質分子の形態の変化を直接反映しているわけであり、次のように説明される。純水中で濃度が十分小になると分子鎖は互いに独立になり解離が進むので、分子鎖に固定している解離基のもつ荷電の反撥のために分子は長く伸びた状態になる。これに無機塩を加えると Na⁺ や Cl⁻ イオンが解離基の荷電を遮蔽するために反撥力は消失し、分子鎖はランダム・コイルのまった状態となる。このような変化は直接高分子電解質ゲルの膨潤について確かめられる。たとえばポリスチレンスルホン酸をジビニルベンゼンで架橋すると、不溶性のしかし有限の膨潤度を示すゲルとなる。これは現在イオン交換樹脂として広く用いられている。このゲル粒子の膨潤は直ちに高分子電解質分子鎖の伸長の程度を示している。第 5 図にわれわれの得た結果を示した¹³⁾。当然予想されるように膨潤度は架橋度が大きくなるといちじるしく減少し、また外部塩濃度を高めると同様に膨潤度は減少する。そして興味あることはそれぞれのイオン形でそ

の膨潤度は変化し、膨潤度とイオン交換平衡の選択係数との間に対応関係があることである。溶液中の分子形態から推量すれば、解離しにくい対イオンをもつときは、解離基の荷電に基づく反撥力は小さくなるので、膨潤度は小さくなると考えられ、これはイオン交換選択係数の大きい場合に相当する。さらに興味のあることは膨潤度は温度を上げるとむしろ減少することである。普通の物体は温度を上げると膨張するが、このようなゲルは逆に収縮する。類似の現象はゴムにみられる。そしてこれは W. Kuhn によって高分子鎖の統計理論として説明されたように、高分子鎖の熱運動が主としてきくためと解釈される。

土壌は種々の形態をもっているが、本質的にはイオン交換性をもった無機高分子物質とみなされる。そしてその解離性はかなり弱いと思われ、H 形に比し Na 形はいちじるしく親水性を増し、前節に述べたような興味ある挙動を示すようになる。この土壌に高分子電解質を加えたときの挙動は実用的に重要である。古くフミン質などは土壌の腐食剤として使わ

れていたが、近年合成高分子工業の発達をまって、カルボキシメチルセルロース (CMC) や酢酸ビニルマレイン酸 (部分エステル化) 共重合体 (Krilium, Monsanto Chem. Co.), アクリル系高分子 (東亜合成) などの土壌改良剤が用いられるようになった。良い耕作土はどのようなものであるかについては問題はあるが、ある程度水はけがよく、通気性がある、しかも必要な水分を常に保持している必要があるわけで、このためには土壌の団粒を大きくしてしかも親水性にすることが一つの条件である。日本の土は多く酸性土であるので酸性高分子は効かない場合もあると思われ、高分子塩基を試みる必要があるかもしれない。そして粘土の水分散系にこのような高分子電解質を加えてゆくと、その降伏値が最小になる点があると思われ、さらに多量を加えると強い構造をつくってしまう可能性もあるので、適当な割合で加えることが必要であろう。ここにレオロジーの果たす役割がある。さらに地じりの問題がある。地じりはある程度以上の水を含む土で起こり易いといわれるが、このときには土壌は構造形成の結合剤として必要以上の水をもち、この水が逆に潤滑剤として働いていると思われる。これを防ぐためには、適当な高分子電解質を注入してその構造形成をいっそう強める工夫が試みられてよいと思う。

最後に高分子電解質ゲルの示す重要な作用，メカノケミカル反応を考えよう。ポリアクリル酸のような弱酸性電解質ゲルはその中和度によっていちじるしい膨潤度の差を示すことが知られている。したがってこのようなゲルをかこむ媒質の pH を変えることによって，ゲルは伸縮し，ゲルに適当な荷重をかけておくとその荷重を上げ下げする作用を示す。すなわち高分子電解質ゲルを通して化学的エネルギーが直接機械的エネルギーに変換される。Katchalsky¹⁴⁾はこの現象の本質を次のように定式化した。今 n 本の高分子鎖が距離 h を保って f という力を保っている模型を考えよう。応力 f は系の自由エネルギー F を鎖の有効長 h で微分して求められる。

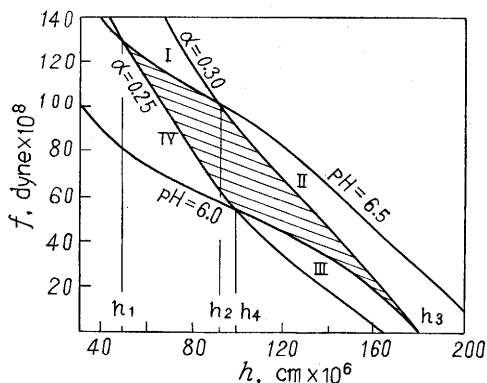
$$f = -(\partial F / \partial h)_{\nu, \nu_a, T}$$

$$= -(nkT\beta/A) + (n\nu^2\epsilon^2/Dh^2) \left[\ln(1+\alpha) - \frac{\alpha}{1+\alpha} \right]$$

ここで1本の鎖は ν 個の荷電 ϵ をもち， N 個の長さ A のセグメントよりなるとされ， β は h/NA についての逆ランジュバン函数で伸長度がそれほど大きくないときには $\beta = 3h/NA$ である。また k はボルツマン定数， D は透電率， T は絶対温度，そして $\alpha = 4h/kh_0^2$ ， ϵ は Debye-Hückel の変数(reciprocal radius)である。

荷電のない中性高分子ゲルでは $\nu = 0$ で第二項は消える。 f と h との関係，よって系の弾性率はただ温度 T によってのみ定まる。すなわち中性ゲルの場合にはちょうどカルノーのサイクルのように二つの異なる温度 T_1 と T_2 の間で可逆的な仕事が行なわれる。高分子電解質ゲルの場合にはもう一つの変数，すなわち鎖の荷電密度 ν があり，よって可逆的な仕事が等温過程で二つの異なる化学ポ

テンシャル μ_1 と μ_2 の間で行なわれる。さて第6図に示す過程を追跡しよう。まず pH 一定の下で荷重 f を減ずると系は h_1 から h_2 に膨張する(過程I)。pH 一定に保たれているので系の化学ポテンシャル μ_1 はこの過程で一定に保たれ(isopotential step)，系の膨張は鎖の荷電が ν_a から ν_b に増大することによって起こり化学エネルギーは $\mu_1(\nu_b - \nu_a)$ だけ増大する。次いで解離度 α_b (したがって ν_b) 一定の下で系は h_2 から h_3 に膨張する(過程II)。荷電は一定に保たれている(isophoric step)ので，pH は減じ化学ポテンシャルは μ_2 となるが，化学エネルギーの利得はない。引き続き pH 一定の下で系は h_4 に収縮する(過程III)。この過程で荷電は ν_a に戻り，化学エネルギー $\mu_2(\nu_b - \nu_a)$ が返される。そして過程IVによって荷電一定の下で元の状態に戻る。したがってこのサイクルによって化学エネルギー



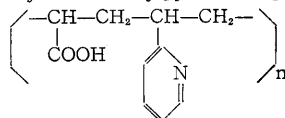
第6図 1本のポリメタクリル酸分子のメカノケミカルサイクル

$$\mu_1(\nu_b - \nu_a) - \mu_2(\nu_b - \nu_a) = (\mu_1 - \mu_2)(\nu_b - \nu_a)$$

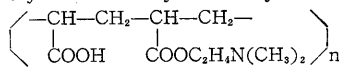
が等温的に機械的エネルギーに変換される。

第2表 両性高分子電解質

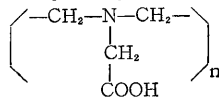
Methacrylic acid-Vinylpyridine Copolymer¹⁸⁾



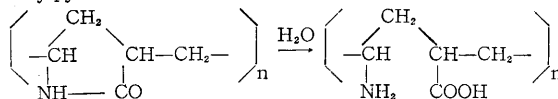
Methacrylic acid-Diethylaminoethyl methacrylate Copolymer¹⁹⁾



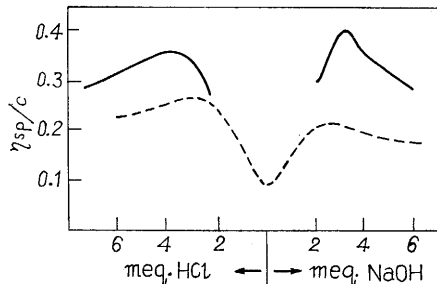
Poly-N-ethyleneglycine²⁰⁾



Polymethylpyrrolidone²¹⁾



このようなメカノケミカルシステムはすでに二三の例が与えられている。たとえばポリアクリル酸あるいはポリメタクリル酸とジビニルベンゼンのゲル¹⁵⁾，ポリビニルアルコール繊維を燐酸化したもの¹⁶⁾，あるいはポリメ



実線：水溶液 (pH 3.9~6.6 で不溶)
点線：90%メタノール溶液
第7図 ポリ(メタクリル酸-ビニルピリジン)の粘度

タクリル酸を部分エステル化した水またはエチレングリコールを含む系¹⁷⁾などである。これらはいずれも媒質の pH を種々に変えることによって可逆的に膨張収縮をくり返す。

類似の系はなお多く作られる。その中興味のあるものは両性高分子電解質ゲルである。これは酸および塩基の両種の解離基をもつ高分子物質で、たとえば第 2 表に示したようなものがつくられている。この水溶液の粘度挙動は第 7 図に示すように、等電点において最小となり、それより酸性および塩基性側で増大する。粘性挙動は直ちに分子鎖の伸縮の度合を反映しているの、両性高分子電解質ゲルはその等電点において最も収縮し、その両側で膨張することが当然期待される。

メカノケミカルシステムは筋肉との類似の上で重要である。また植物の運動は原形質の可逆的な膨張収縮によると思われ、そのモデルともなる。筋肉の収縮は筋蛋白ミオシンの分子形態の変化に伴う弾性率の変化によって起こると考えられている。この時アクチンとアデノシン三リン酸 (ATP) が直接関与するとされている。現在の知見を総合すると筋肉とメカノケミカルシステムとの類似は密接である。すなわち伝達刺激により活動電位が生じると、媒質の塩濃度が変化する、そしてミオシンと ATP さらにアクチンと結合してアクトミオシン-ATP となり伸縮が起こる。ミオシンはセリンおよびスレオニンのようなオキシアミノ酸を多く含むので、これが ATP と反応して磷酸エステルとなり、 HPO_4^- 基同志の静電反撥によって筋肉の弛緩が起こると Riseman-Kirkwood は考えた²²⁾。この説は現在なお実験的検証をかけた一つの示唆である。しかしこのすぐれた洞察が筋肉収縮機構の分子論的解明に果たす役割は非常に大きい。すぐれた洞察が、確実な実験的検証と並んで科学の発達にいかにか重要であるかを教える好い例である。確実な実験事実もつみ上げられなければならない。メカノケミカルシステムの追求もまだ日が浅いのである。たとえばここにその伸縮の機構は電離による同種電荷間のクーロン反撥力によるものと考えてきた。しかしメカノケミカルシステムの応力の温度特性を検討すると、その弾性の本質はエントロピー的なものであるという²³⁾。したがって対イオンのブラウン運動にもとづく滲透圧的な力が伸縮の原因であるという考えが生まれてくる。本質をさらに明らかにするための努力がなお必要であり、筋肉収縮機構の解明は、レオロジーが高分子化学、生物化学の協力の下に果たさなければならない重要な現代の課題である。

おわりに

レオロジーの性格を著者の興味を中心に述べてきた。レオロジーは自然科学のあらゆる分野に関連をもつ境界領域の問題であり、総合的な学問である。レオロジーにたずさわる人は多くの問題に関心をもつが、しかしその

ためにこそレオロジーの基礎的な理論、基礎的な技術をしっかりとし身につけていなければならない。そしてこの理論および技術が確実な洞察を生み自然科学のあらゆる分野の発展を促進する役割を果たさなければならない。

(1961. 1. 15)

文 献

- 1) B. Gross, "Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity" Herman & Cie, Paris(1953).
- 2) 妹尾学, 生産研究, **11**, 36(1959).
- 3) H. Green, "Industrial Rheology and Rheological Structures," Wiley, New York(1949).
- 4) G. Lower, W. C. Walker and A. C. Zettlemoyer, J. Colloid Sci., **8**, 116(1953).
- 5) J. T. Bergen and W. Patterson, Jr., J. Appl. Phys., **24**, 712(1953).
- 6) G. S. Hartley, Nature, **142**, 161(1938).
- 7) J. Ellassaf, A. Silberberg and A. Katchalsky, Nature, **176**, 1119(1955).
- 8) 妹尾学, 黒田晴雄, 未発表.
- 9) 浮橋寛, 工化, **61**, 1408(1958).
- 10) 安富六郎, 未発表.
- 11) J. D. Ferry, J. Biol. Chem., **138** 263(1941).
- 12) 丸山英夫, 高分子, **8**, 258(1959).
- 13) 妹尾学, 山辺武郎, 第 9 回高分子学会年次大会, 昭和 35 年 5 月, 大阪.
- 14) A. Katchalsky, J. Polymer Sci., **7**, 393(1951).
- 15) W. Kuhn, Experientia, **5**, 318(1949), W. Kuhn, B. Hargitay, A. Katchalsky and H. Eisenberg, Nature, **165**, 514(1950).
- 16) A. Katchalsky and H. Eisenberg, Nature, **166**, 267(1960).
- 17) P. B. Roy Chaudhury, Makromol. Chem., **36**, 257(1960).
- 18) T. Alfrey, Jr., and H. Morawetz, J. Am. Chem. Soc., **74**, 436(1952).
- 19) T. Alfrey, Jr., R. M. Fuoss, H. Morawetz and H. Pinner, J. Am. Chem. Soc., **74**, 438(1952).
- 20) H. P. Gregor, D. H. Gold and G. K. Hoeschele, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4743(1955).
- 21) M. Vrancken and G. Smets, J. Polymer Sci., **14**, 521(1954).
- 22) J. Riseman and J. G. Kirkwood, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2820(1948).
- 23) 野口肇, 物性論研究, **69**, 78(1953).

東京大学生産技術研究所報告刊行

第 10 卷 第 5 号 木村翔吾

「音響材の吸音特性に関する実験的研究」

この報告は、室内の音響状態に重要な関係をもつ音響材の吸音特性についての実験的研究結果をとりまとめたもので、各種の気密な板状材や穿孔板など、主に共鳴吸収を生ずる材料を中心として、その使用条件と吸音特性との関係を明らかにし、系統的な実験データに理論的接近を試みて、任意の吸音特性をもった共鳴型吸音構造体を設計し得るような実用的設計法の確立をはかっている。とくに、穿孔板と多孔質材を組み合わせた場合については、穿孔板の孔の部分と多孔質材の総合抵抗値を、穿孔板の開孔率と多孔質材の流通抵抗から求める実験式を導いて、吸音特性の理論値と実際の測定値とを対応させ、いくつかの例題によって上記設計法に説明を加え、低音吸収に有用な板状材については、吸収の山の位置、山の高さと板の剛性、面積密度などとの関係を明らかにして、その吸音特性があらかじめ推定できることを示している。これら一連の系統的実験によって得られたデータは、室内音響設計に直接役立つ有益な資料となるであろう。