

『レオロジー』
章末問題 解答例集

増渕 雄一

目 次

1.	レオロジーの準備	1
1)	両対数プロットを用いる理由	1
2)	式 (1.1) と式 (1.3), 式 (1.2) と式 (1.4) の比較	1
3)	式 (1.7) の導出	2
4)	ピッチドロップ試験の伸長速度	2
5)	真応力と名目応力の比	2
6)	ダイヤモンド, ゴム, プリンの変形量	2
7)	高粘度液体の流動速度	3
8)	上司と部下の De 数	3
9)	マントル対流の応力と力	3
10)	水柱で $Ca > 1$ となる流速	3
11)	同じ水柱の Re	4
12)	同じ水柱の We	4
13)	粘性 – 毛管時間の次元解析	4
14)	立ち小便の Rayleigh–Plateau 不安定性	5
15)	蜂蜜 ($\eta = 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) の場合	5
2.	レオロジーによる物質の分類	7
1)	9 分類に対応する身近な物質	7
2)	公称応力に即した書き換えと Poisson 比	7
3)	$J_m \rightarrow \infty$ の極限	8
4)	式 (2.10) の解が式 (1.47), (1.48) となる条件	8
5)	表 2.1 の各チキソトロピーモデルの流動曲線	8
6)	蜂蜜とマヨネーズの使いやすさの差	10
7)	降伏前の挙動: Hooke 弾性 vs. 非 Newton 粘性	10
8)	$t = 0$ で $\gamma > 0$ となる $J(t)$	10
9)	EVP と TEVP の区別	11
10)	粘弾性とチキソトロピーの区別	12
3.	典型的な流動変形試験	13
1)	大聖堂のガラスの流動時間	13
2)	$dJ(t)/dt$ とゼロせん断粘度の関係	13
3)	Trouton 則の導出	14

4)	ひずみ硬化性の役割	14
5)	ひずみ硬化がない液体の狭小部流入	15
6)	ひずみ – 時間分離則による緩和弾性率の形状	15
7)	粘弾性固体・液体・臨界ゲルの G' , G'' の概形	16
8)	Winter–Chambon 法における n と $\tan \delta$ の関係	16
9)	スプレー塗装の微粒化とレベリングの評価法	16
10)	押し出しやすさの指標としての流動応力	17
4.	温度の影響	18
1)	形態エントロピー以外のエントロピー弾性の例	18
2)	輪ゴムをヒートガンで温める実験	18
3)	Gough–Joule 効果の体感と熱力学的要請	19
4)	M_c が大きい試料と温度に対する弾性率増加	19
5)	負の活性化エネルギーを示す増粘多糖類	20
6)	温度上昇 vs. せん断速度上昇 (Cross 式)	20
7)	式 (4.16) のもとになったモデルと導出	21
8)	Ree–Eyring モデルと降伏応力の傾き変化	22
9)	式 (4.22) と式 (4.23) の a_T – T 関係の比較	23
10)	Doolittle 式と VFT 式の等価性	24
11)	T_g の測定法依存性	24
12)	TTS が使える場合の優位性と使えない場合の困難さ	25
5.	線形粘弾性解析：基礎編	27
1)	$G(t)$ より $G^*(\omega)$ のほうが精度がよい理由	27
2)	式 (5.78) の解析的証明	27
3)	Maxwell モデルの $G(t)$ から $J(t)$ を求める	28
4)	Hopkins and Hamming の方法	29
5)	各種緩和スペクトルから $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ を求める	29
6)	式 (5.14) に平衡弾性率 G_e を加えた場合	31
7)	式 (5.24) に J_g と t/η_0 を加えた場合	32
8)	単一モードの粘弾性液体・粘弾性固体で式 (5.78) を確認する	32
9)	Kelvin–Voigt モデルの応力緩和	33
10)	Zener モデルに対する微分方程式から式 (5.37), (5.38) を導く	34
11)	Kelvin–Voigt 要素にダッシュポットを直列に繋いだ 3 要素モデルと Burgers モデル	35
12)	5.4.1 項で定義した特徴量を作図から求められる理由	36
13)	i-Rheo の調査と議論	38
6.	線形粘弾性解析：発展編	40
1)	KWW 緩和関数の比較	40
2)	Boltzmann の重畳原理による式 (6.13), (6.14) の導出	41

3)	KWW 緩和およびべき乗緩和の粘度成長曲線	41
4)	3 緩和要素の結合の数値計算	43
5)	“More is different” と粘弾性解析	45
6)	非整数階微分モデルの式変形の確認	45
7)	長時間で $G(t)$ が一定値に収束するゲル状食品	48
8)	PDMS のゲル化解析に用いた非整数階 Zener モデルの $G'(\omega)$, $G''(\omega)$	49
9)	PDMS のゲル化解析で非整数階 Zener モデルが用いられる理由	50
7.	非線形レオロジーの解析	52
1)	各種 Pipkin 図へのマッピング	52
2)	Wi- Ca Pipkin 図を効率よくスキャンする試験法	52
3)	Derby's Map (We-Re Pipkin 図)	53
4)	Re-Y 図の作成と掘削泥水・噴霧	54
5)	Bo-Pe 図の作成と塗膜乾燥・マイクロ流体	55
6)	非線形構成方程式の Lissajous 図形	55
7)	対称性が破れた場合の Lissajous 図形	56
8)	完全塑性体のひずみ硬化比 S	56
9)	せん断増粘比 T とべき乗則流体	57
10)	MAOS 領域で $I_{3/1} \propto \gamma_0^2$ となる理由	58
11)	Chebyshev 多項式展開の直交性の利点	59
12)	降伏応力流体の SPP における $G_t''(t)$ の挙動	59
13)	壁面滑りと降伏の区別	60
14)	エマルションのレオロジカルフィンガープリント	61
15)	FT レオロジー, Chebyshev 多項式分解, SPP 解析の違い	61
8.	レオメトリー	62
1)	装置群とジオメトリの組み合わせの整理	62
2)	市販装置のカatalog調査	63
3)	パラレルプレートとコーンプレートのトルク比較	63
4)	B 型粘度計とコーンプレートの粘度が異なる理由	64
5)	式 (8.14) の導出	64
6)	式 (8.25) の導出	65
7)	式 (8.26) の導出	66
8)	固有粘度測定に細管粘度計が優れる理由	67
9)	式 (8.27) の導出と K_1 , K_2 の中身	68
10)	式 (8.37) の導出と非 Newton 流体の流速分布	68
11)	Cogswell 法と伸長レオメーターの比較	70
12)	式 (8.54) と MSD を数値変換して $G^*(\omega)$ を求める方法	71
13)	式 (8.64), 式 (8.66) の導出	72
14)	TPA の長所・短所	73

9.	ソフトマターの分子論的レオロジー	75
1)	ビリアル式 (式 9.1) の第 1 項と第 2 項の物理的寄与	75
2)	応力光学則	75
3)	本章の構成方程式における粗視化の使われ方	76
4)	ダンベルの運動方程式から式 (9.4) を導出する	77
5)	Rouse, Zimm, 管モデルの $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ の比較	78
6)	凝集性サスペンションと Cox-Merz 則	79
7)	凝集カーネルにおける Brown 項とせん断項の大小関係	79
8)	エマルションで界面張力の寄与が現れる条件	80
9)	式 (9.31) の Taylor 式と式 (1.26) の Einstein の粘度式の関係	81
10)	式 (9.32) の考え方	82
11)	Palierne モデルの $G^*(\omega)$ とパラメーターの影響	83
12)	Sauter 平均半径 a_{32} が用いられる理由	84
10.	レオロジー測定計画	86
1)	「この試料のレオロジー評価をしておいて」	86
2)	高分子の分子レオロジー評価	87
3)	不透明な液滴分散系の評価	87
4)	微粒子が分散したスラリーやサスペンションの評価	88
5)	大きな具材を含む食品の食感の数値化	89
6)	化粧品の使用感	90
7)	接着剤の解析	90
8)	ペンキの塗布性と液ダレ性	91
9)	最終地点が LAOS になる理由	92
10)	1 mm 程度の長さの繊維分散液	92

1

レオロジーの準備

1) 両対数プロットを用いる理由

理由は3つある.

i) レオロジーで扱う物理量の変域が広い

例えば Young 率は表 1.5 で $10 \sim 10^{12}$ Pa, ゼロせん断粘度は表 1.6 で $10^{-5} \sim 10^{20}$ Pa·s, 緩和時間は表 1.8 で $10^{-12} \sim 10^{10}$ s に及ぶ. 線形軸では値が相対的に大きなところの挙動しかわからない.

ii) レオロジーの構成則やスケーリング則の多くでべき乗則が見られる

$y = Ax^n$ の形をとる. 両対数では $\log y = \log A + n \log x$ となり直線になるので, 指数 n を傾きとして直接読み取れる. シアニング指数, 緩和スペクトルのべき指数, ゲル点での $G' \sim G'' \sim \omega^n$ などがその例である.

iii) 相対誤差が一定の測定に対し, 両対数プロットは誤差棒の見かけの長さを一定にする

つまり測定精度に対して公平な表示になる. なお, 横軸が時間で y が指数関数的に減衰する場合は片対数のほうが適切である.

2) 式 (1.1) と式 (1.3), 式 (1.2) と式 (1.4) の比較

i) せん断ひずみについて

式 (1.1) と式 (1.3) は

$$\gamma = \frac{x}{h} = \tan \theta, \quad \gamma' = \theta = \arctan\left(\frac{x}{h}\right)$$

である. $x/h \ll 1$ では $\arctan(x/h) \simeq x/h$ なので両者は一致するが, x/h が大きくなると γ は増加し続ける一方, γ' は $\pi/2$ に漸近する.

ii) 伸長ひずみについて

式 (1.2) と式 (1.4) は

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right), \quad \varepsilon' = \frac{L - L_0}{L_0}$$

である. $L = L_0(1 + u)$, $|u| \ll 1$ とおけば $\ln(1 + u) \simeq u$ なので小変形では一致する. 大変形では, ε は伸長比の乗法性を加法的に表すのに対し, ε' はその性質をもたない.

3) 式 (1.7) の導出

Hencky ひずみ

$$\varepsilon(t) = \ln \frac{L(t)}{L_0}$$

を時間微分すると,

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d}{dt} \ln \frac{L(t)}{L_0} = \frac{1}{L(t)} \frac{dL(t)}{dt}$$

この関係は長さの対数ひずみの定義だけから得られ, 体積一定や非圧縮性の仮定は必要ない. したがって, $\dot{\varepsilon}$ を一定として積分し, $L(0) = L_0$ を用いると,

$$L(t) = L_0 \exp(\dot{\varepsilon}t)$$

となる. これが式 (1.7) であり, 試料長を指数関数的に増加させる必要がある.

4) ピッチドロップ試験の伸長速度

体積一定で半径が $1/10$ になるとき, $A \propto r^2$ より断面積は $1/100$, したがって長さは 100 倍になる. このときの Hencky ひずみは $\varepsilon = \ln 100 \simeq 4.6$. 所要時間は 8 年 $= 8 \times 3.15 \times 10^7 \simeq 2.5 \times 10^8$ s. よって

$$\dot{\varepsilon} \simeq \frac{4.6}{2.5 \times 10^8} \simeq 2 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

5) 真応力と名目応力の比

体積一定より $A_0 L_0 = AL$, すなわち $A = A_0 L_0 / L = A_0 e^{-\varepsilon}$. 名目応力は $\sigma_n = F/A_0$, 真応力は $\sigma_t = F/A$ であるから

$$\frac{\sigma_t}{\sigma_n} = \frac{A_0}{A} = \frac{L}{L_0} = \lambda = e^{\varepsilon}$$

$\varepsilon = 0.1$ で約 1.1 倍, $\varepsilon = 1$ で約 2.7 倍, $\varepsilon = 3$ で約 20 倍である.

6) ダイヤモンド, ゴム, プリンの変形量

表 1.4 より, 人間の立位で足裏にかかる応力を $\sigma \sim 10^4$ Pa とする. 表 1.5 の Young 率を用い, 小変形の線形弾性として $\varepsilon \simeq \sigma/E$ と概算すると,

物質	E (Pa)	$\varepsilon \sim \sigma/E$
ダイヤモンド	10^{12}	10^{-8}
ゴム	10^7	10^{-3}
プリン	10^3	10

となる. ダイヤモンドとゴムではこの概算をそのまま解釈できるが, プリンでは $\varepsilon \gg 1$ となるので線形弾性の仮定は破綻し, 大変形, 流動あるいは破壊を考える必要がある.

7) 高粘度液体の流動速度

表 1.4 の足裏応力 $\sigma \sim 10^4 \text{ Pa}$ をせん断応力の代表値として用い, Newton の粘性則 $\sigma = \eta \dot{\gamma}$ から

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma}{\eta}$$

と概算する.

i) $\eta = 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ では

$$\dot{\gamma} \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

ii) $\eta = 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ では

$$\dot{\gamma} \sim 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

したがって, 同じ応力でも粘度が 10^3 倍になると流動速度は 10^{-3} になる.

8) 上司と部下の De 数

観察時間は $\tau_o = 1 \text{ day} = 8.64 \times 10^4 \text{ s}$. $\text{De} = \tau/\tau_o$ である.

$$\text{上司: De} = \frac{6}{8.64 \times 10^4} \simeq 7 \times 10^{-5}, \quad \text{部下: De} = \frac{6.0 \times 10^5}{8.64 \times 10^4} \simeq 7$$

(部下の緩和時間は 1 週間 $= 6.05 \times 10^5 \text{ s}$ とした.) $\text{De} \ll 1$ の上司にとって出来事はすでに「流れて」しまっており, $\text{De} > 1$ の部下にとってはまだ「弾性的に」保持されている.

9) マントル対流の応力と力

せん断速度は, プレート速度をマントル層厚で割って

$$\dot{\gamma} \simeq \frac{10^{-3} \text{ m/yr}}{3 \times 10^6 \text{ m}} = \frac{10^{-3}/(3.15 \times 10^7)}{3 \times 10^6} \simeq 1 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$$

マントルの粘度を $\eta \simeq 10^{21} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ とすると

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \simeq 10^{21} \times 10^{-17} = 10^4 \text{ Pa}$$

地表面積 $S \simeq 5 \times 10^{14} \text{ m}^2$ を掛けて

$$F \simeq 10^4 \times 5 \times 10^{14} = 5 \times 10^{18} \text{ N}$$

応力そのものは 10 kPa と, 本解答で用いた人が踏む応力と同程度である. にもかかわらず莫大な力になるのは, 作用する面積が桁違いに大きいからである.

10) 水柱で $Ca > 1$ となる流速

$$Ca = \frac{\eta U}{\Pi}$$

である．水では $\eta \simeq 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\Pi \simeq 7.2 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ なので, $Ca = 1$ とおくと

$$U = \frac{\Pi}{\eta} \simeq \frac{7.2 \times 10^{-2}}{10^{-3}} \simeq 70 \text{ m/s}$$

したがって日常的な流速の水では, 粘性応力に比べて表面張力の効果が強いことがわかる．ただし Ca は粘性と表面張力の比であり, 慣性の重要性については Re や We を別に調べる必要がある．

例えば $\eta \sim 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の液体なら, 同じ $Ca = 1$ は $U \sim 0.07 \text{ m/s}$ で得られる．

11) 同じ水柱の Re

$$Re = \frac{\rho U L}{\eta}$$

である． $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$, $U = 70 \text{ m/s}$, $L = 10^{-3} \text{ m}$, $\eta = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ とすると,

$$Re = \frac{10^3 \times 70 \times 10^{-3}}{10^{-3}} = 7 \times 10^4$$

これは非常に大きな Re であり, 慣性を無視した低 Re の流れとして扱うことはできない．円管流の遷移値 $Re \simeq 2000$ を自由液柱へそのまま適用することはできないが, 少なくとも乱流や慣性不安定性を含む流体力学的効果を検討すべき条件である．

したがって, 水で $Ca > 1$ を実現しようとする, 粘性と表面張力だけの競合ではなく, 慣性の効果が非常に大きな問題になる．

12) 同じ水柱の We

前問と同じく $L = 1 \text{ mm}$, $U \sim 70 \text{ m/s}$, 水の密度 $\rho_l \sim 10^3 \text{ kg/m}^3$, 表面張力 $\Pi \sim 7.2 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ とする．液体密度で定義した Weber 数は

$$We_l = \frac{\rho_l U^2 L}{\Pi} \sim 7 \times 10^4$$

となり, 慣性力が表面張力に比べて非常に大きい．

一方, 空気密度を $\rho_g \sim 1.2 \text{ kg/m}^3$ とすると, 気相 Weber 数は

$$We_g = \frac{\rho_g U^2 L}{\Pi} \sim 8 \times 10^1$$

である．したがってこの速度域では液相慣性だけでなく, 周囲気体との相対運動による空気力学的な変形・分裂も無視できない．ただし, 液柱の実際の分裂様式は Weber 数だけでは決まらず, Ohnesorge 数や初期擾乱などにも依存する．

13) 粘性 – 毛管時間の次元解析

粘性応力の尺度を η/τ_c , Laplace 圧の尺度を Π/L とすると, 両者の釣り合いから

$$\frac{\eta}{\tau_c} \sim \frac{\Pi}{L}$$

なので,

$$\tau_c \sim \frac{\eta L}{\Pi}$$

これが粘性 – 毛管時間である.

水について $L = 1 \text{ mm}$, $\eta = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\Pi = 7.2 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ とすれば,

$$\tau_c \simeq \frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{7.2 \times 10^{-2}} \simeq 1.4 \times 10^{-5} \text{ s}$$

ただし, これは設問で仮定した「慣性を見捨てる極限」での時間尺度である. 実際の 1 mm 程度の水柱では

$$\text{Oh} = \frac{\eta}{\sqrt{\rho \Pi L}} \simeq 3.7 \times 10^{-3} \ll 1$$

なので, 粘性より慣性が重要である. その場合の代表的な慣性 – 毛管時間は

$$\tau_{ic} \sim \sqrt{\frac{\rho L^3}{\Pi}} \simeq 3.7 \times 10^{-3} \text{ s}$$

となる. したがって, $\eta L / \Pi$ は設問の仮定のもとで得られる粘性 – 毛管時間であり, 実際の水柱の分裂時間そのものと同一視してはいけない.

14) 立ち小便の Rayleigh–Plateau 不安定性

尿を水に近い物性をもつ液体とみなすと, 直径が 1 mm 程度の液柱では前問のように $\text{Oh} \ll 1$ であり, 実際の毛管不安定性の時間尺度には粘性 – 毛管時間より

$$\tau_{ic} \sim \sqrt{\frac{\rho L^3}{\Pi}}$$

を用いるほうが適切である. $L \sim 1 \text{ mm}$ なら数 ms 程度である.

一方, 便器までの飛行時間は, 例えば距離 0.5 m , 速度 2 m/s とすれば

$$t_{\text{flight}} \sim 0.25 \text{ s}$$

であり, 毛管時間より十分長い. したがって, 出口で生じた液柱の半径方向のゆらぎは飛行中に Rayleigh–Plateau 不安定性によって成長し, 液柱が液滴列へ分裂することが十分起こりうる.

実際の飛散量は, 液柱径, 射出速度, 飛行距離, 出口で与えられる擾乱, 便器表面への衝突時の splash などにも依存する. したがって飛行距離を短くすることは液柱分裂や衝突飛散を抑える 1 つの有効な方法であるが, Rayleigh–Plateau 不安定性だけで汚れのすべてを説明できるわけではない.

15) 蜂蜜 ($\eta = 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) の場合

蜂蜜について $\eta = 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\Pi \simeq 6 \times 10^{-2} \text{ N/m}$, $L = 1 \text{ mm}$ とすると,

$$\tau_c = \frac{\eta L}{\Pi} = \frac{10 \times 10^{-3}}{6 \times 10^{-2}} \simeq 0.17 \text{ s}$$

また

$$\text{Oh} = \frac{\eta}{\sqrt{\rho \Pi L}}$$

は水の場合より非常に大きく、粘性－毛管時間を用いる近似が妥当な領域にある。

したがって蜂蜜では、表面張力による液柱のくびれと分裂が水に比べて著しく遅くなり、日常的な 0.1–1 s 程度の観察では細い糸状の液柱が長く持続することがある。ただし十分長時間では最終的に分裂するので、「分裂しない」のではなく「分裂が強く遅延する」と考えるのが適切である。

2

レオロジーによる物質の分類

1) 9 分類に対応する身近な物質

身の回りの食品などを観察して各自で作成せよ．なお，変形の大きさや速度，温度によって単一の物質であっても別のカテゴリーに分類されることがある．

2) 公称応力に即した書き換えと Poisson 比

式 (2.3)，式 (2.4) は真応力で書かれている．非圧縮一軸伸長では

$$\sigma_{true} = \lambda \sigma_n$$

なので，公称応力は真応力を λ で割ればよい．

i) Mooney–Rivlin モデル

式 (2.3)

$$\sigma_{true} = 2 \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) (\lambda^2 - \lambda^{-1})$$

より，

$$\sigma_n = 2 \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) (\lambda - \lambda^{-2})$$

ii) Gent モデル

式 (2.4) より，

$$\sigma_n = \frac{G (\lambda - \lambda^{-2})}{1 - \frac{\lambda^2 + 2\lambda^{-1} - 3}{J_m}}$$

これらは非圧縮性を仮定したモデルである．Poisson 比が 0.5 より小さい場合には断面積を $A = A_0/\lambda$ と置けないので，一般には

$$\sigma_n = \sigma_{true} \frac{A}{A_0} = \sigma_{true} \lambda_{\perp}^2$$

とし，横方向伸長比 $\lambda_{\perp}$ を圧縮性を含む構成方程式から求める必要がある．

小ひずみでは $\varepsilon_{\perp} \simeq -\nu \varepsilon$ であり，有限変形まで Poisson 比一定の近似を形式的に延長して $\lambda_{\perp} \simeq \lambda^{-\nu}$ とすれば

$$\frac{\sigma_{true}}{\sigma_n} \simeq \lambda^{2\nu}$$

となる．ただしこれは近似であり， $\nu < 0.5$ の有限変形を厳密に扱うには圧縮性を含む超弾性モデルが必要である．

3) $J_m \rightarrow \infty$ の極限

Gent モデルで $J_m \rightarrow \infty$ の極限では

$$\lim_{J_m \rightarrow \infty} \frac{1}{1 - (I_1 - 3)/J_m} = 1$$

であるから，neo-Hookean (式 (2.1)) に帰着する．

4) 式 (2.10) の解が式 (1.47), (1.48) となる条件

i) 構造回復

流動を停止して $\dot{\gamma} = 0$ とすると

$$\frac{d\xi}{dt} = k_{bld}(1 - \xi)^\alpha$$

式 (1.48) の単一指数関数型の回復を得るには $\alpha = 1$ が必要である．さらに $\xi(0) = 0$ とすれば

$$\xi(t) = 1 - \exp(-k_{bld}t) = 1 - \exp(-t/\tau_{bld}), \quad \tau_{bld} = \frac{1}{k_{bld}}$$

となり，式 (1.48) を得る．

ii) 構造破壊

観測時間内で構築項を無視できる場合には

$$\frac{d\xi}{dt} = -k_{brk} \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \right)^m \xi^\beta$$

式 (1.47) の単一指数関数型の破壊を得るには $\beta = 1$ が必要である． $\xi(0) = 1$ とすれば

$$\xi(t) = \exp \left[-k_{brk} \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \right)^m t \right]$$

したがって有効破壊時間は

$$\tau_{eff} = \frac{1}{k_{brk}} \left(\frac{\dot{\gamma}_0}{\dot{\gamma}} \right)^m$$

式 (1.47) で用いた $\tau_{brk} = 1/k_{brk}$ と同じ時定数にするには， $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0$ とする必要がある．したがって設問にあるように，単に $\dot{\gamma}$ を大きくするだけでは式 (1.47) と同じ時定数にはならない．

5) 表 2.1 の各チキソトロピーモデルの流動曲線

Mewis-Wagner モデルの式 (2.10)

$$\frac{d\xi}{dt} = k_{bld}(1 - \xi)^\alpha - k_{brk}\xi^\beta \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \right)^m$$

について、定常流動では $d\xi/dt = 0$ とする。また式 (1.44)

$$\eta(\xi) = \eta_{fin} + (\eta_{ini} - \eta_{fin})\xi$$

を用いる。以下

$$C = \frac{k_{brk}}{k_{bld}}$$

とおく。

i) **Moore モデル** : $\alpha = \beta = m = 1$

$$1 - \xi_{ss} = C \xi_{ss} \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0}$$

より

$$\xi_{ss} = \frac{1}{1 + C \dot{\gamma} / \dot{\gamma}_0}$$

したがって

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{fin} + \frac{\eta_{ini} - \eta_{fin}}{1 + C \dot{\gamma} / \dot{\gamma}_0}$$

低せん断速度側と高せん断速度側に Newton 粘度をもつ Cross 型のシアニング曲線となる。

ii) **Cheng-Evans モデル** : $\alpha = \beta = 1$, m は任意

$$\xi_{ss} = \frac{1}{1 + C(\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_0)^m}$$

なので、

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{fin} + \frac{\eta_{ini} - \eta_{fin}}{1 + C(\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_0)^m}$$

m が流動曲線の非線形性を調整する。

iii) **Houska モデル** : $\alpha = \beta = 1$, m は任意

ξ_{ss} の式は Cheng-Evans モデルと同じである。ただし本文で述べたように、Houska モデルでは式 (1.45)

$$\sigma_y(\xi) = \sigma_{y0} + \xi \sigma_{y1}$$

のように降伏応力も構造に依存させる。したがって定常流動曲線には構造依存の降伏応力と構造依存粘度の両方が現れる。

iv) **Coussot モデル** : $\alpha = 0$, $\beta = m = 1$

$0 < \xi < 1$ の領域では

$$1 = C \xi_{ss} \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0}$$

なので

$$\xi_{ss} = \frac{1}{C} \frac{\dot{\gamma}_0}{\dot{\gamma}}$$

ただし構造パラメーターは $0 \leq \xi \leq 1$ なので、低せん断速度側では $\xi = 1$ に飽和すると考える。飽和していない領域では

$$\eta = \eta_{fin} + (\eta_{ini} - \eta_{fin}) \frac{1}{C} \frac{\dot{\gamma}_0}{\dot{\gamma}}$$

となり,

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} = \eta_{fin} \dot{\gamma} + \text{const.}$$

のような降伏応力型の流動曲線が現れる.

このように, 同じ式 (2.10) でも α, β, m の選び方により, Newton 的な極限, シアシニング, 降伏応力型の挙動などを表現できる.

6) 蜂蜜とマヨネーズの使いやすさの差

蜂蜜は Newton 流体に近く, $\eta \simeq 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ がせん断速度によらずほぼ一定である. 一方, マヨネーズは降伏応力 $\sigma_y \simeq 100 \text{ Pa}$ をもつ塑性体である.

パンの上にのせたときの液ダレは, 重力による応力 $\sigma_g = \rho gh$ で評価する. $h = 3 \text{ mm}$ とすると $\sigma_g \simeq 10^3 \times 9.8 \times 3 \times 10^{-3} \simeq 30 \text{ Pa}$ である. マヨネーズでは $\sigma_g < \sigma_y$ なので流れず, 形状が保持される. 蜂蜜では降伏応力がないので $\dot{\gamma} = \sigma_g / \eta \simeq 3 \text{ s}^{-1}$ となって, どんなに遅くとも必ず流れ落ちる.

一方, 塗布時のせん断速度は $\dot{\gamma} \simeq U/h$ で, $U = 0.1 \text{ m/s}$, $h = 1 \text{ mm}$ として $\dot{\gamma} \simeq 10^2 \text{ s}^{-1}$. マヨネーズはシアシニングするのでこの領域では粘度が下がり, 抵抗は小さい. 蜂蜜は粘度が変わらないので $\sigma = \eta \dot{\gamma} \simeq 10^3 \text{ Pa}$ の抵抗が残る.

これらのことから, マヨネーズは低せん断で固く液ダレしない一方, 高せん断で柔らかく塗りやすいという, 使用者にとって二律背反的な要求を同時に満たしている.

7) 降伏前の挙動: Hooke 弾性 vs. 非 Newton 粘性

i) 降伏前を Hooke 弾性とする場合 (弾塑性モデル)

利点は, 降伏前の弾性回復 (クリープ回復) を自然に記述できること, 弾性率という物理的に測定可能な量で特徴づけられること, 降伏点を応力-ひずみ線図上の折れ点として定義できることである. 欠点は, $\sigma < \sigma_y$ で完全に流れないと仮定するため, 実在の物質で観察される極めて遅いクリープを表現できないこと, また数値計算をする場合には弾性領域と塑性領域の切り替えが不連続になり収束性が悪くなること, である.

ii) 降伏前を非常に高粘度の非 Newton 粘性とする場合 (正則化モデル)

利点は, 構成式が全域で連続かつ単一の式で書けるため数値流体計算が安定すること, 「見かけの降伏応力」をもちつつ長時間では流れるという実際の観察に合致することである. 欠点は, 弾性回復を記述できないこと, 正則化のための粘度パラメーターが物理的意味をもたない数値上の便宜量になってしまうこと, そして時間スケールによって結果が変わることである.

実務的には, 形状保持や塗布性の議論には i), 数値シミュレーションには ii) が選ばれることが多い. 両者は排他的ではなく, 何を予測したいかで使い分けられている.

8) $t = 0$ で $\gamma > 0$ となる $J(t)$

$t \rightarrow 0^+$ でひずみが有限の値をとるには, クリープコンプライアンスが

$$J(0^+) = J_g > 0$$

の有限の切片をもつ必要がある。例えば

$$J(t) = J_g + \Delta J \psi(t) + \frac{t}{\eta_0}, \quad (\psi(0) = 0)$$

のような形である。 J_g は瞬間コンプライアンスであり、対応する瞬間弾性率は $G_g = 1/J_g$ である。

力学モデルの言葉では、 $t = 0^+$ に瞬間的に変形できる弾性的自由度が存在する必要がある。 Maxwell モデルはその一例であるが、必ず Maxwell 要素でなければならないわけではない。

一方 Kelvin–Voigt モデルでは、瞬間変形をダッシュポットが妨げるため

$$J(0^+) = 0$$

となる。

9) EVP と TEVP の区別

EVP と TEVP の本質的な違いは、文字通り "T" つまりチキソトロピーをもつかどうか、である。 "P" つまり塑性をもつ物質は強さに違いはあれチキソトロピー性をもつことが多く、粘弾性応答との強度や特徴的時間の違いから相対的に無視できれば EVP、できなければ TEVP となる。

「T の効果」が無視できるかどうかは、どういう流動変形を考えるか、どのくらいの時間範囲で考えるか、温度をどうするか、どの物性値を見るか、に依存する。それぞれの条件下で、チキソトロピーにおける構造変化の程度と粘弾性緩和の程度の相対的な問題になる。ただし、チキソトロピーと粘弾性をもたらす物質内部のミクロな機構が共通である場合、構造破壊・回復の程度により粘弾性緩和スペクトルが変化するので、両者を独立と扱うことはできない。

ここではひとまず単純に、両者が互いに独立に起きるものとして、どのように実験的に評価するかを考える。まずステップ大変形後の応力緩和を見る。ここには粘弾性しか現れない。ただし塑性があるので、降伏応力よりも大きな応力を加える必要があり、線形応答が見られる保証はない。いずれにせよ粘弾性の緩和時間は見積もれる。また、降伏応力はチキソトロピーの構造回復に応じて変化することがある。その場合は変形前の静置時間に対する降伏応力の変化から構造回復時間がわかる。次に 3ITT やスタートアップ流動試験により粘度の時間変化を見る。ここには粘弾性の効果も入ってしまうが、応力緩和での挙動との比較からチキソトロピーを抜き出す。例えば Maxwell モデルと構造パラメーターモデルを組み合わせた粘度式にデータをフィッティングして構造破壊・回復時間を見積もる。このフィッティングによって 2 つの効果が粘度にどの程度現れるかを評価できる。ただし上述したように両者が独立であると仮定したモデリングである。例えば粘弾性緩和時間を構造パラメーターの関数とすれば両者を関係づけられる。

10) 粘弾性とチキソトロピーの区別

どちらも時間依存性を示すが、本質的な違いを利用すれば実験的に区別できる。最もわかりやすい判別法はステップ大変形後の応力緩和である。粘弾性では応力緩和挙動が見られるが、チキソトロピーでは見られない。さらに厳密には、得られる緩和弾性率 $G(t)$ を、動的粘弾性測定で得られる複素弾性率 $G^*(\omega)$ と比較して Boltzmann の原理が成立するかを見る。この関係はチキソトロピーでは原理的に成立しない。

両者が混在する TEV については前問と同様である。まず上述したように応力緩和から粘弾性緩和時間と弾性率を得ておく。次に 3ITT やスタートアップ流動試験により粘度の時間変化を取得し、Maxwell モデルと構造パラメーターモデルを組み合わせた粘度式にデータをフィッティングして構造破壊・回復時間を見積もる。ただしこのアプローチは両者が独立であると仮定したモデリングであり、チキソトロピーを生み出す構造変化が粘弾性にも効いてくる場合は粘弾性緩和時間を構造パラメーターで表現するモデルが必要になる。

3

典型的な流動変形試験

1) 大聖堂のガラスの流動時間

室温でのガラスの粘度を $\eta \gtrsim 10^{20} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 弾性率を $G \simeq 3 \times 10^{10} \text{ Pa}$ 程度とする.
緩和時間は

$$\tau = \frac{\eta}{G} \simeq \frac{10^{20}}{3 \times 10^{10}} \simeq 3 \times 10^9 \text{ s} \simeq 10^2 \text{ 年}$$

これを見ると大聖堂の年代(数百年)よりも短いので, ガラスは流れているのでは? と言いたくなる. しかし, この時間は応力が緩和する時間であって, 流動の特徴時間ではないのだ. 流動の速さを議論するには, 目に見える変形, 例えば $\gamma \sim 0.1$ を生じるのに要する時間を評価する必要がある.

自重による応力は, 高さ 1 m の板ガラスで $\sigma \simeq \rho gh \simeq 2.5 \times 10^3 \times 9.8 \times 1 \simeq 2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$. $\dot{\gamma} = \sigma/\eta \simeq 2.5 \times 10^4/10^{20} = 2.5 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}$. $\gamma = 0.1$ に要する時間は

$$t = \frac{0.1}{2.5 \times 10^{-16}} \simeq 4 \times 10^{14} \text{ s} \simeq 10^7 \text{ 年}$$

この時間は, 大聖堂の年代(数百年)よりも 5 桁長い. よって, ガラスは流れていない(というよりも動いていない)と結論するのが正しい.

一方, 第 1 章のマントルは $\eta \sim 10^{21} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ とガラスと同等以上の粘度をもつが, 流れるとの結論だった. 違いは次の点にある.

- i) 流動にかかる長さのスケールが 10^6 m と桁違いに大きく,
- ii) 熱対流という駆動源が継続的に巨大な力を供給し,
- iii) 観察時間が地質学的時間 (10^8 年) である

同じ粘度でも, 長さや時間のスケールおよび駆動力が違えば「流れる」か「流れない」かの結論は逆になる, という例である.

2) $dJ(t)/dt$ とゼロせん断粘度の関係

粘弾性液体では, 十分長時間で定常流動に達すると, 本文の式 (3.5) のように

$$J(t) \simeq J_s^0 + \frac{t}{\eta_0}$$

と書ける. したがって

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dJ(t)}{dt} = \frac{1}{\eta_0}$$

すなわち、長時間側の直線の傾きの逆数がゼロせん断粘度である。

また、この直線を $t = 0$ に外挿した切片が定常コンプライアンス J_s^0 である。第5章の緩和スペクトル表示では

$$\tau_w = \eta_0 J_s^0$$

となるので、 J_s^0 は長時間側の弾性的回復と緩和時間分布を特徴づける量でもある。

3) Trouton 則の導出

非圧縮 Newton 流体の応力テンソルは

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\eta D_{ij}, \quad D_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$$

一軸伸長流の速度場は、伸長ひずみ速度を $\dot{\epsilon}$ として

$$v_1 = \dot{\epsilon}x_1, \quad v_2 = -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}x_2, \quad v_3 = -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}x_3$$

であり（非圧縮条件 $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ を満たす）,

$$\mathbf{D} = \dot{\epsilon} \text{diag}\left(1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$$

したがって

$$\sigma_{11} = -p + 2\eta\dot{\epsilon}, \quad \sigma_{22} = \sigma_{33} = -p - \eta\dot{\epsilon}$$

伸長粘度は、自由表面（側面が大気圧）の条件 $\sigma_{22} = 0$ のもとで法線応力差を $\dot{\epsilon}$ で割って定義される。

$$\eta_E \equiv \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\dot{\epsilon}} = \frac{(-p + 2\eta\dot{\epsilon}) - (-p - \eta\dot{\epsilon})}{\dot{\epsilon}} = \frac{3\eta\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}} = 3\eta$$

すなわち $\eta_E = 3\eta$ が Trouton 則である。係数 3 は幾何学的因子であり、一軸伸長の速度勾配テンソルの構造のみから決まる。二軸伸長では同様の計算により $\eta_B = 6\eta$ となる。

4) ひずみ硬化性の役割

ひずみ硬化の工学的意義の 1 つは、伸長変形の局在を抑える「自己安定化」にある。局所的に薄くなって伸長ひずみが増えた部分で伸長応力が強く増加すれば、その部分だけがさらに伸び続けることを抑えられる。

i) フィルム成形

フィルムやバブルの局所的な薄肉化を抑え、厚みむらや破膜を生じにくくする方向に働く。

ii) 発泡成形

気泡壁が伸長されるときに十分な伸長抵抗を与え、セル壁の過度な薄化、破裂、気泡合一を抑える方向に働く。

iii) ブロー成形

パリソンのドローダウンを抑え、金型内での延伸時に肉厚を均一化する方向に働く。

iv) 紡糸

紡糸線で局所的なくびれが成長することを抑え、糸径の安定化に寄与する場合がある。一方、ひずみ硬化が強すぎると必要な引取張力が増加して延伸性を損ねたり、破断を招いたりすることもある。

v) 射出成形のバリ抑制

金型の合わせ面の狭い隙間へ樹脂が侵入するときには収束流・伸長流動成分が生じる。そこで伸長応力が強く増加する材料では隙間への流入抵抗が増し、バリを抑制する方向に働くことがある。

このように、ひずみ硬化は変形安定化に有利なことが多いが、強ければ常によいわけではなく、必要な延伸性や加工力とのバランスが重要である。

5) ひずみ硬化がない液体の狭小部流入

狭小部への流入では収束流が生じ、せん断だけでなく伸長変形も重要になる。ひずみ硬化が弱い材料では、変形が進んでも伸長抵抗が急増しにくいいため、狭い入口へ流入しやすい場合がある。

なお Newton 流体では $\eta_E = 3\eta$ であるが、一般の粘弾性液体で「ひずみ硬化がない」ことが常に $\eta_E = 3\eta$ を意味するわけではない。ここでは、ひずみ硬化する材料に比べて大ひずみでの伸長抵抗が増大しにくいという意味で考える。

i) 微細射出成形・薄肉成形

微細なリブや薄肉部へ樹脂を充填するとき、入口で伸長応力が過度に増加しないことは充填圧力の低減に有利である。

ii) 狭小流路への含浸・封止

微細配線間や多孔質構造へ液体を含浸させる工程では、収束部での過大な伸長抵抗が小さいほうが流入しやすい。

iii) インクジェット・ディスペンシング

ノズル通過後に液糸を短時間で切断したい場合には、強い伸長硬化が長いフィラメントを維持してしまうことがある。したがって用途によっては伸長抵抗が過度に増加しないほうが有利である。

iv) スロットダイなどの狭い流路

狭い入口・出口での付加圧力損失を抑える点で有利となりうる。

ただし、ひずみ硬化を弱くするとフィルムや糸の伸長安定性を失う場合がある。したがって材料設計では、必要なせん断粘度や強度を保ちながら、長鎖分岐、超高分子量成分、強い一時網目など伸長硬化を生みやすい構造の量を調整し、実際の伸長測定で確認することが重要である。

6) ひずみ－時間分離則による緩和弾性率の形状

与えられた関係は

$$G(t, \gamma) = G(t) h(\gamma), \quad h(\gamma) = \exp(-0.5\gamma)$$

$\gamma = 0.1$ のとき $h = \exp(-0.05) = 0.951$. $\gamma = 4.0$ のとき $h = \exp(-2.0) = 0.135$.

したがって、両対数プロット上では、 $\gamma = 4.0$ の曲線は $\gamma = 0.1$ の曲線を縦軸方向におよそ 0.14 倍、平行に下方シフトしたものになる。形状（時間依存性、傾き、カーブの曲がり方）は全く変わらない。非線形性はひずみ振幅にのみ依存する縦軸のスケール因子として現れ、緩和の時間依存性そのものには影響しない。これがひずみ－時間分離則である。

7) 粘弾性固体・液体・臨界ゲルの G' , G'' の概形

低周波数極限での挙動でこれらを区別する。

i) 粘弾性液体

$\omega \rightarrow 0$ で $G' \propto \omega^2$, $G'' \propto \omega^1$ になる。

ii) 粘弾性固体（架橋ゲル）

$\omega \rightarrow 0$ で $G' \rightarrow G_e > 0$ （平衡弾性率）で一定になる。

iii) 臨界ゲル（ゲル化点）

$G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^n$ ($0 < n < 1$) が広い周波数域で成立する。

転移における挙動。ゾルからゲルへ架橋反応を進めると、i)（液体）から出発し、最長緩和時間が発散していく。ゲル化点でちょうど iii) の自己相似スペクトルとなり、それを超えると ii)（固体）に移る。測定上は、 G' の低周波側の傾きが 2 から n を経て 0 へ変化すると表現できる。ゲル化点は「最長緩和時間が発散する点」であると言ってもよい。

8) Winter–Chambon 法における n と $\tan \delta$ の関係

臨界ゲルでは緩和弾性率が

$$G(t) = S t^{-n} \quad (0 < n < 1)$$

となる。ここで S はゲル強度である。これを Fourier 変換すると

$$G'(\omega) = S \Gamma(1-n) \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \omega^n, \quad G''(\omega) = S \Gamma(1-n) \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \omega^n$$

したがって

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \tan\left(\frac{n\pi}{2}\right)$$

となり、 ω に依存しない定数になる。すなわち $\delta = n\pi/2$ である。

9) スプレー塗装の微粒化とレベリングの評価法

2つの工程はせん断速度も時間スケールも桁違いに異なるので、別々の試験を選ぶ必要がある。

i) 微粒化

微粒化のしやすさは Ca および We で決まるが、ここで考慮される粘度はノズルでの高せん断下の値をとる必要がある。スプレーノズルでのせん断速度は $\dot{\gamma} \sim 10^4 - 10^6 \text{ s}^{-1}$ 、時間スケールは 10^{-4} s 以下である。このような条件下での挙動を評価する試験は高せん断速度域の定常流動測定である。回転レオメーターでは困難なせん断速度域であり、

キャピラリーレオメーターが適する．さらに，塗料が高分子を含んでいるなら CaBER を併用して伸長粘度の影響を評価するとよい．

ii) レベリング (塗膜の平滑化)

塗布直後の刷毛目が表面張力で平坦化する過程を考える．駆動応力は $\sigma \sim \Pi h / \lambda^2$ (λ は凹凸の波長) で極めて小さく， $\sigma \sim 1\text{--}10\text{ Pa}$ 程度と見積もられる．時間は数十秒から数分とすれば，せん断速度は 10^{-2} s^{-1} 以下となる．このような条件を再現できる試験は低応力クリープ試験になるが，3 区間チキソトロピー試験 (3ITT) も有用である．物性として注目すべきは降伏応力とチキソトロピーによる構造回復に伴う粘度や弾性率の時間変化である．

10) 押し出しやすさの指標としての流動応力

チューブから歯磨き粉を押し出している間は，材料はすでに降伏して有限のせん断速度で流れている．このとき必要な圧力や力は，降伏応力だけでなく，そのせん断速度における粘性的・非線形な応力を含む流動応力によって決まる．

例えば Herschel–Bulkley 型なら

$$\sigma = \sigma_y + K\dot{\gamma}^n$$

であり，押し出し中の応力が σ_y より十分大きければ，使用者が感じる抵抗には $K\dot{\gamma}^n$ の寄与も大きい．したがって降伏応力だけでは押し出し中の抵抗を十分に表せず，実際の使用条件に対応する流動応力のほうが直接的な指標になりやすい．

一方，降伏応力は「力を加えるまで流れないこと」や，歯ブラシ上に置いた後の形状保持には重要である．

したがって，押し出しやすさには使用時の流動応力，静置時の形状保持には降伏応力，というように目的に応じて使い分けるのが適切である．

4

温度の影響

1) 形態エントロピー以外のエントロピー弾性の例

形態エントロピー以外でも、熱ゆらぎによって許される状態数が変形により減少すると、エントロピー弾性が生じる。例えば以下が挙げられる。

i) 理想気体の圧縮

気体を圧縮すると並進運動に許される状態数が減少し、エントロピー低下に対する抵抗として圧力が生じる。

ii) 熱ゆらぎをもつ膜・ベシクル

膜を張ると熱的な undulation が抑制され、そのエントロピー低下が張力・弾性的応答に寄与する。

iii) 半屈曲性フィラメントネットワーク

熱ゆらぎで曲がっているフィラメントを伸ばすと曲げ揺らぎが抑制されるため、エントロピー起源の伸長抵抗が生じる。

iv) ハード粒子のコロイド結晶や高濃度分散系

粒子間に直接の引力がなくても、配置可能な自由体積・配置エントロピーの変化が弾性的な復元力を生むことがある。

v) 液晶エラストマーなど

分子配向の自由度が変形によって制限されることで、配向エントロピーに由来する弾性が現れる。

構造がほぼ一定なら、エントロピー弾性は一般に温度上昇とともに強くなる傾向を示す。ただし実材料では密度や構造も温度で変化するので、弾性率の温度依存性だけから起源を一意に決められるとは限らない。

2) 輪ゴムをヒートガンで温める実験

錘を吊るした輪ゴムを加熱すると、条件によっては輪ゴムが縮み、錘が上昇する様子を観察できる。

本文の理想ゴム弾性では

$$G = \frac{\rho RT}{M_c}$$

であり、 M_c は架橋点間分子量である。架橋構造と密度変化を第一近似で無視すれば、温度上昇により弾性率は増加する。一定荷重下では、同じ応力を支えるために必要な伸

長比が小さくなり、輪ゴムは縮む方向に変化する。

これはエントロピー弾性に特徴的な熱弾性応答である。ただし本文の図 4.2 で述べているように、低伸度では熱膨張による自然長の変化も効くため、実際の長さ変化はエントロピー弾性と熱膨張の両方を含むことに注意する。

3) Gough–Joule 効果の体感と熱力学的要請

輪ゴムを唇などに触れさせて素早く伸ばすと温かく感じ、素早く戻すと冷たく感じることがある。ゆっくり変形すると周囲との熱交換が進むため、この温度変化は感じにくくなる。これが Gough–Joule 効果である。

Helmholtz 自由エネルギー $F = U - TS$ を用いると、伸長力は

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T$$

と書ける。理想的なゴムでは $(\partial U / \partial L)_T$ が小さく、伸長によって形態エントロピーが減少するため第 2 項が主な復元力となる。

Gough–Joule 効果をこの描像で議論するには、少なくとも 2 つの時間尺度の条件が必要である。

i) 分子鎖の局所平衡

架橋点間の部分鎖が、変形中にも熱平衡に近い形態分布をとれる必要がある。したがって部分鎖の緩和時間 τ_{chain} は変形時間 t_{def} より十分短いことが必要である。

ii) 断熱性

温度変化を観察するには、変形中の熱交換が小さくなければならない。したがって t_{def} は試料から周囲へ熱が逃げる時間 t_{th} より十分短い必要がある。

まとめると、

$$\tau_{chain} \ll t_{def} \ll t_{th}$$

という時間尺度の分離が望ましい。

さらに、測定中に架橋構造が変化しないこと、エネルギー弾性の寄与が支配的でないことも理想的なエントロピー弾性として解釈するための条件である。

4) M_c が大きい試料と温度に対する弾性率増加

式 (4.3) より $G = \rho RT / M_c$ である。温度に対する弾性率の増加率は ρ の温度依存性を無視すると以下となる。

$$\frac{\partial G}{\partial T} = \frac{\rho R}{M_c}$$

M_c が小さいほど $\partial G / \partial T$ は大きい。よって弾性率の増加量が大きいのは試料 B である。

物理的には、架橋密度が高いほど単位体積あたりの「エントロピーばね」の本数が多く、それぞれが $k_B T$ に比例した力を出すので、温度上昇の効果が集積されて大きくなる、と解釈される。

なお注意しておく、相対的な増加率（対数微分）は

$$\frac{1}{G} \frac{\partial G}{\partial T} = \frac{1}{T}$$

であり、 M_c によらず共通であり、「増加量」と「増加率」は違う。

5) 負の活性化エネルギーを示す増粘多糖類

一部の多糖類水溶液では温度上昇で粘度が上がり、見かけの活性化エネルギーが負となることがある。

代表例はメチルセルロース (MC) とヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC) で、これらは疎水性のメトキシ基やヒドロキシプロピル基をもつ。低温では水分子が疎水基のまわりに秩序だった水和殻を形成し、高分子鎖は溶解している。温度を上げるとこの水和殻がエントロピー的に不利になって崩れ、疎水基が露出して疎水性相互作用による会合が起きる。これが物理架橋点となって3次元ネットワークを形成し、粘度・弾性率が急増する。同様の機構をもつ系として、ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM, $T_c \simeq 32^\circ\text{C}$)、ポロキサマー (Pluronic, PEO-PPO-PEO ブロック共重合体) がある。

この「温度をトリガーとした高温での増粘特性」を本質的な価値として、幅広い用途が知られている。

- i) 医薬：点眼薬や経鼻・直腸投与製剤、注射可能な徐放性担体
- ii) 食品：電子レンジ食品のとろみ付け、グルテンフリーパン生地の保形、揚げ物の衣など
- iii) 化粧品：スキンケア製品での肌温度による質感変化の付与
- iv) 建築土木：セメントモルタルやタイル接着剤の保水剤、石油掘削の補助剤

6) 温度上昇 vs. せん断速度上昇 (Cross 式)

本文の Cross 式 (2.15)

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\tau_C \dot{\gamma})^m}$$

を考える。TTS が成立するなら、本文の式 (4.12)–(4.14) のように $\eta_0, \eta_\infty, \tau_C$ は同じシフト因子 a_T で変化する。

簡単のため η_∞ を無視すると、基準温度での値を $\eta_{0,r}, \tau_{C,r}$ として

$$\eta(\dot{\gamma}, T) \simeq \frac{a_T \eta_{0,r}}{1 + [a_T \tau_{C,r} \dot{\gamma}]^m}$$

ここで

$$x = [a_T \tau_{C,r} \dot{\gamma}]^m$$

とおけば、

$$\frac{\partial \ln \eta}{\partial \ln a_T} = 1 - \frac{mx}{1+x}, \quad \frac{\partial \ln \eta}{\partial \ln \dot{\gamma}} = -\frac{mx}{1+x}$$

低せん断速度域 $x \ll 1$ では、せん断速度を上げてても粘度はほとんど変わらず、温度による a_T の変化が効く。

高せん断速度域 $x \gg 1$ では、

$$\frac{\partial \ln \eta}{\partial \ln a_T} \simeq 1 - m, \quad \frac{\partial \ln \eta}{\partial \ln \dot{\gamma}} \simeq -m$$

したがって m が大きい、すなわちシアシニングが強い材料では、高せん断域でせん断速度増加の効果が大きくなる一方、温度による粘度低下の感度は $1 - m$ に減少する。

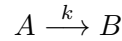
しかし、流動の活性化エネルギー E_a が大きければ、小さな温度変化でも a_T 自体が大きく変化する。したがって「 E_a が大きい」「非 Newton 性が強い」という情報だけから、(A) と (B) のどちらが必ず優れるかを一意に決めることはできない。

実際には、許容できる温度上昇 ΔT による $\Delta \ln a_T$ と、許容できる射出速度変化による $\Delta \ln \dot{\gamma}$ を上式に代入して比較する必要がある。また温度上昇には熱劣化や冷却時間、高速射出には圧力上昇、発熱、配向などの制約もあるので、成形条件全体で最適化する必要がある。

7) 式 (4.16) のもとになったモデルと導出

式 (4.16) は、流動単位がエネルギー障壁を熱活性化によって越えるという Eyring の速度過程の考え方に基づく。

第 5 章 5.1 節の速度論的記述を参照すると、状態 A にあるものが反応速度定数 k で状態 B に移る過程



を考え、

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

と書いている。ここで k は単位時間あたりに状態遷移が起こる速さを表す。Eyring のモデルでは、この考え方を流動に適用し、流動単位が隣の状態へ移る前向きと後ろ向きの 2 つの熱活性化過程を考える。

外部応力がないときの活性化エンタルピーを ΔH とする。応力 σ_y が加わると、活性化体積 V_a を用いて前向きと後ろ向きのエネルギー障壁をそれぞれ

$$\Delta H - \sigma_y V_a, \quad \Delta H + \sigma_y V_a$$

と表す。したがって、2 つの遷移の速度定数は

$$k_+ = k_0 \exp \left[-\frac{\Delta H - \sigma_y V_a}{RT} \right], \quad k_- = k_0 \exp \left[-\frac{\Delta H + \sigma_y V_a}{RT} \right]$$

となる。

前向きと後ろ向きの遷移が同数なら巨視的な流動は生じない。ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ は両者の遷移速度の差に比例するので、比例定数を c とすれば

$$\dot{\gamma} = c(k_+ - k_-) = 2ck_0 \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right) \sinh \left(\frac{\sigma_y V_a}{RT} \right)$$

となる．ここで試行頻度，1回の遷移に対応するひずみ量，幾何学因子などをまとめて

$$\dot{\gamma}_0 = 2ck_0$$

と定義すれば，

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \sinh\left(\frac{\sigma_y V_a}{RT}\right)$$

を得る．ここで ΔH と V_a は本文と同じく流動単位 1 mol あたりの量である．試行頻度や幾何学因子は $\dot{\gamma}_0$ に含めている．

これを σ_y について解けば

$$\sigma_y = \frac{RT}{V_a} \sinh^{-1} \left[\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \right]$$

となり，式 (4.16) を得る．

i) 低ひずみ速度側

角括弧内を $x \ll 1$ とすれば $\sinh^{-1} x \simeq x$ なので，

$$\sigma_y \simeq \frac{RT}{V_a} \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

となり，式 (4.17) が得られる．この極限は粘性流動に近い．

ii) 高ひずみ速度側

$x \gg 1$ では $\sinh^{-1} x \simeq \ln(2x)$ なので，

$$\sigma_y \simeq \frac{\Delta H}{V_a} + \frac{RT}{V_a} \ln\left(\frac{2\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0}\right)$$

したがって σ_y を $\ln \dot{\gamma}$ に対して描くと，高ひずみ速度側の傾きは

$$\frac{RT}{V_a}$$

となる．

8) Ree-Eyring モデルと降伏応力の傾き変化

Ree-Eyring モデルでは，1つの熱活性化過程だけではなく，異なる障壁・活性化体積をもつ複数の流動過程が寄与すると考える．

例えば2つの過程の応力寄与を加える表現では，本文の式 (4.16) に対応して

$$\sigma_y = \sum_i \frac{RT}{V_{a,i}} \sinh^{-1} \left[\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{0,i}} \exp\left(\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \right]$$

のように書ける．

各過程について

$$x_i = \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{0,i}} \exp\left(\frac{\Delta H_i}{RT}\right)$$

とする． $x_i \ll 1$ の過程はほぼ線形応答であるのに対し， $x_i \gg 1$ になると

$$\sigma_i \simeq \frac{\Delta H_i}{V_{a,i}} + \frac{RT}{V_{a,i}} \ln\left(\frac{2\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{0,i}}\right)$$

となり, $\ln \dot{\gamma}$ に対する有限の傾きをもつ.

したがって低ひずみ速度では 1 つの過程だけが対数領域にあり, 高ひずみ速度になると別の過程も対数領域へ入る場合, 全体の σ_y - $\ln \dot{\gamma}$ 曲線の傾きは高ひずみ速度側で増加する.

折れ曲がりが見れるひずみ速度は新しい流動過程が寄与し始める時間尺度を反映する. その折れ曲がりを温度を変えて追跡すれば,

$$\dot{\gamma}_{c,i} \sim \dot{\gamma}_{0,i} \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right)$$

のような温度依存性からその過程の活性化エンタルピーを評価できる.

高分子ガラスでは, このような複数過程を主鎖の協同運動や局所的な副緩和と対応づけて解釈する場合がある. ただし, どの分子運動が各過程に対応するかは材料ごとに検証する必要がある.

9) 式 (4.22) と式 (4.23) の a_T - T 関係の比較

式 (4.22) は Arrhenius 型

$$\ln a_T = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)$$

式 (4.23) は WLF 型

$$\log a_T = -\frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})}$$

である.

Arrhenius 型では $\ln a_T$ を $1/T$ に対して描けば直線となり, 見かけの活性化エネルギー E_a は一定である.

一方 WLF 型では, T_{ref} 近傍で a_T の温度依存性が強く曲がる. $T_{ref} = T_g$ とした非晶性高分子では, 本文にある

$$C_1 \simeq 17.44, \quad C_2 \simeq 51.6 \text{ K}$$

が代表値として用いられることが多い.

WLF 式の見かけの活性化エネルギーは温度によって変化する. したがって, ガラス転移近傍の強い非 Arrhenius 性を Arrhenius 式 1 つで表すことはできない.

逆に T_g から十分離れた温度範囲では, 実験データが限られた温度域で Arrhenius 型に近似できる場合が多い. ただし, WLF 式は

$$\ln a_T = -C_1 \ln 10 + \frac{C_1 C_2 \ln 10}{T + (C_2 - T_{ref})}$$

とも書けるため, 形式的に $T \gg |C_2 - T_{ref}|$ とすると, $1/T$ の一次まででは Arrhenius 型に近づく. これは WLF 式を実材料の任意の高温まで適用できることを意味しない.

したがって両者をグラフに描くと, Arrhenius 型は $1/T$ に対して直線, WLF 型は T_{ref} 近傍で強い曲率をもつという違いが明瞭になる.

10) Doolittle 式と VFT 式の等価性

Doolittle 式を

$$\eta = A \exp \left(\frac{B}{f} \right)$$

とし、自由体積分率を

$$f(T) = f_g + \alpha_f(T - T_g)$$

とする.

ここで

$$T_0 = T_g - \frac{f_g}{\alpha_f}$$

と定義すれば,

$$f(T) = \alpha_f(T - T_0)$$

と書ける. したがって

$$\eta(T) = A \exp \left[\frac{B/\alpha_f}{T - T_0} \right]$$

一方, 本文の VFT 式 (4.8) は

$$\eta(T) = \eta_{\text{VFT}} \exp \left(\frac{DT_0}{T - T_0} \right)$$

両者を比較すると,

$$\eta_{\text{VFT}} = A, \quad DT_0 = \frac{B}{\alpha_f}$$

したがって

$$D = \frac{B}{\alpha_f T_0}, \quad T_0 = T_g - \frac{f_g}{\alpha_f}$$

つまり, Doolittle の「粘度は自由体積の逆数に指数関数的に依存する」という仮定と, 自由体積が温度に対して線形に増加するという仮定を組み合わせると, VFT 式が得られる.

このとき $T = T_0$ では外挿された自由体積 f がゼロとなり, VFT 式でも粘度が発散する. 本文で T_0 を Vogel 温度, 理想ガラス転移温度とも呼んでいるのはこの対応による.

11) T_g の測定法依存性

ガラス転移は真の平衡相転移ではなく, 系の緩和時間が観測時間より長くなって非平衡に凍結される現象である. したがって T_g は 1 つの絶対的な温度ではなく, 測定法, 測定速度, 周波数, 判定基準に依存する.

i) DSC

熱容量の段差から T_g を求める。onset, midpoint など判定法によって値が変わり、昇温速度が速いほど一般に高温側へ移動する。物理エージングによるエンタルピー緩和が重なると読み取りにも影響する。

ii) DMA

E' または G' の低下開始, E'' または G'' のピーク, $\tan \delta$ のピークなど複数の定義が用いられる。同じ試料でもどの指標を採るかで異なる T_g が得られる。また測定周波数を高くすると、同じ緩和を観測する温度は一般に高くなる。

iii) TMA・膨張測定

線膨張係数の変化から T_g を決める。昇温速度だけでなく、TMA では荷重や変形モードにも影響される。

iv) 誘電緩和, NMR など

それぞれ異なる分子運動と時間尺度を観測するので、力学測定や熱測定で得る T_g と必ずしも一致しない。

一般には観測時間が短い、すなわち高周波数・高速測定ほど見かけの T_g が高温側へ移る傾向がある。しかし DSC, DMA, TMA などの T_g の大小関係に普遍的な順序はない。比較するときには、測定法だけでなく周波数または昇温速度と T_g の判定基準を必ず併記する必要がある。

12) TTS が使える場合の優位性と使えない場合の困難さ

TTS が成立する場合、温度変化を時間または周波数軸の移動として扱えるため、レオロジー測定には大きな利点がある。

i) 広い時間・周波数範囲を得られる

1 つの温度で装置が測定できる範囲は有限であるが、複数温度のデータをシフト因子 a_T で重ね合わせれば、1 つのマスターカーブとしてはるかに広い時間・周波数範囲を得られる。

ii) 長時間挙動を短時間で推定できる

非常に低い周波数や長時間の緩和を直接測定する代わりに、別温度でより短時間に測定した応答を換算して利用できる。

iii) 温度依存性そのものを物理量として扱える

$a_T(T)$ を Arrhenius 式や WLF 式で解析すれば、活性化エネルギーやガラス転移近傍の時間尺度変化を議論できる。

一方、TTS が成立するには、温度を変えても緩和スペクトルの形が変わらず、すべての緩和モードが同じ a_T で移動する熱レオロジー的単純性が必要である。

ブレンド、ブロック共重合体、会合系、結晶化・融解を伴う系、ゲル化・硬化する系などでは、異なる緩和機構が異なる温度依存性をもつため 1 本のマスターカーブを作れない場合がある。

TTS が使えなければ、広い時間・周波数範囲を直接測定する必要がある。低周波数側では測定時間が長くなり、その間の劣化、蒸発、沈降、反応などが問題になる。高周波数側では装置慣性などの制約も大きくなる。

したがって TTS は非常に強力だが、単に曲線が重なって見えるだけで採用せず、 G' と G'' の両方、必要なら van Gurp–Palmen プロットなども用いて、同じシフト因子でスペクトル形状が保たれていることを確認する必要がある。

5

線形粘弾性解析：基礎編

1) $G(t)$ より $G^*(\omega)$ のほうが精度がよい理由

$G(t)$ と $G^*(\omega)$ は線形粘弾性の範囲では同じ物質情報を含むが、実験的には $G^*(\omega)$ のほうが精度よく測定できる場合が多い。

i) 定常周期応答を利用できる

動的粘弾性測定では、一定周波数の正弦波を繰り返し与え、定常状態に達した後の応答を測定する。多数周期の信号を平均したり、入力周波数と同じ周波数成分だけを抽出したりできるため、ノイズを低減しやすい。

ii) 理想的なステップ変形を実現することが難しい

$G(t)$ の測定では、理想的には瞬時に有限ひずみを与える必要がある。実際の装置では有限の立ち上がり時間があり、短時間側では装置慣性や変形履歴の影響を受ける。したがって最も速い緩和過程を正確に測ることが難しい。

iii) 広い時間範囲での S/N 比の確保が難しい

$G(t)$ は時間とともに減衰するため、長時間側では応力が非常に小さくなる。一方、周波数掃引では各周波数で適切なひずみ振幅を選べるため、広い周波数範囲で測定信号を確保しやすい。

iv) 線形領域を確認しやすい

動的測定ではあらかじめひずみ振幅依存性を調べ、 G' と G'' が振幅に依存しない範囲を選択できる。

したがって $G(t)$ が原理的に劣るわけではないが、実験操作と信号処理の点で $G^*(\omega)$ のほうが高精度の測定を行いやすいことが多い。

2) 式 (5.78) の解析的証明

式 (5.50) より、Laplace 領域では

$$\overline{G}(s)\overline{J}(s) = \frac{1}{s^2}$$

である。

複素弾性率と複素コンプライアンスは、 $\Re s > 0$ で定義した Laplace 変換を $s \rightarrow i\omega + 0^+$ と解析接続することで

$$G^*(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} s\overline{G}(s), \quad J^*(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} s\overline{J}(s), \quad (s = \epsilon + i\omega)$$

と書ける．したがって

$$G^*(\omega)J^*(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} s^2 \overline{G}(s) \overline{J}(s) = 1$$

よって

$$G^*(\omega) = \frac{1}{J^*(\omega)}$$

となり，式 (5.78) が得られる．

以下では，本書と同じ複素数の符号規約

$$G^* = G' + iG'', \quad J^* = J' - iJ''$$

を用いれば，

$$G' = \frac{J'}{J'^2 + J''^2}, \quad G'' = \frac{J''}{J'^2 + J''^2}$$

とも書ける．

3) Maxwell モデルの $G(t)$ から $J(t)$ を求める

Maxwell モデルでは

$$G(t) = G_0 e^{-t/\tau}, \quad (\tau = \frac{\eta}{G_0})$$

したがって

$$\overline{G}(s) = \frac{G_0}{s + 1/\tau}$$

式 (5.50)

$$\overline{G}(s) \overline{J}(s) = \frac{1}{s^2}$$

より

$$\overline{J}(s) = \frac{s + 1/\tau}{G_0 s^2} = \frac{1}{G_0 s} + \frac{1}{G_0 \tau s^2}$$

逆 Laplace 変換して

$$J(t) = \frac{1}{G_0} + \frac{t}{G_0 \tau} = \frac{1}{G_0} + \frac{t}{\eta}$$

これはバネ G_0 とダッシュポット η を直列に接続した Maxwell モデルそのもののクリープ応答である．したがって Maxwell モデルでは，応力緩和は単一指数関数となる一方，クリープでは瞬間弾性変形と定常粘性流動だけが現れ，有限の遅延時間をもつ遅延弾性項は現れない．

4) Hopkins and Hamming の方法

$G(t)$ と $J(t)$ は式 (5.51)

$$\int_0^t G(t')J(t-t') dt' = t$$

で結ばれている。これは第 1 種 Volterra 積分方程式であり、一方の関数を実験的に得れば、原理的には他方を数値的に求めることができる。

Hopkins–Hamming 法は、この積分方程式を時間軸上で離散化して逐次的に解く古典的な数値的方法である。

i) 基本的な考え方

時間を

$$0 = t_0 < t_1 < \cdots < t_N$$

に分割し、各区間における積分を台形則などの数値積分で近似する。例えば $J(t)$ が既知で $G(t)$ を求める場合、 $t = t_n$ での積分を、すでに求めた $G(t_0), \dots, G(t_{n-1})$ の寄与と新たに求める $G(t_n)$ の寄与に分離する。この操作を短時間側から順次繰り返すことで $G(t_n)$ を数値的に求めることができる。逆に $G(t)$ が既知なら、同じ考え方で $J(t)$ を計算できる。

ii) 特徴

この方法では Maxwell モデルや Kelvin–Voigt モデルなどの特定のモデル関数をあらかじめ仮定する必要がない。一方、第 1 種 Volterra 方程式の逆変換なので測定ノイズや時間離散化誤差の影響を受けやすい。特にクリープコンプライアンスから緩和弾性率を求める方向はノイズに敏感である。

iii) その後の方法

その後、Prony 級数による近似、緩和・遅延スペクトルを介した変換、正則化を用いた方法など、ノイズに対する安定性を改善する様々な方法が提案されている。

したがって Hopkins–Hamming 法は、 $G(t)$ と $J(t)$ の相互変換を畳み込み積分の数値解として直接行う古典的な方法と位置づけられる。

5) 各種緩和スペクトルから $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ を求める

i) 単一モード

$$H(\tau) = G_0\tau_0\delta(\tau - \tau_0)$$

を式 (5.66), (5.67) に代入すると、 $d(\ln \tau) = d\tau/\tau$ より

$$G'(\omega) = G_0 \frac{\omega^2 \tau_0^2}{1 + \omega^2 \tau_0^2}$$

$$G''(\omega) = G_0 \frac{\omega \tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2}$$

本文の単一緩和時間 τ をここでは τ_0 と書いたのて、式 (5.60), 式 (5.61) と同じ結果である。

ii) 矩形 (box) 分布

$H(\tau) = H_0$ ($\tau_1 \leq \tau \leq \tau_2$), それ以外で 0 とする。式 (5.66), (5.67) を積分すると

$$G'(\omega) = \frac{H_0}{2} \ln \frac{1 + \omega^2 \tau_2^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2}$$

$$G''(\omega) = H_0 [\arctan(\omega \tau_2) - \arctan(\omega \tau_1)]$$

中間周波数域 $1/\tau_2 \ll \omega \ll 1/\tau_1$ では

$$G'(\omega) \simeq H_0 \ln(\omega \tau_2), \quad G''(\omega) \simeq \frac{\pi}{2} H_0$$

したがって G' は $\ln \omega$ に比例して緩やかに増大し, G'' はほぼ一定となる。

iii) べき乗則

$$H(\tau) = H_0 \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{-n}, \quad (0 < n < 1)$$

とし, 積分範囲を $(0, \infty)$ とする。 $x = \omega \tau$ とおくと

$$G'(\omega) = H_0 (\omega \tau_0)^n \int_0^\infty \frac{x^{1-n}}{1+x^2} dx$$

$$G''(\omega) = H_0 (\omega \tau_0)^n \int_0^\infty \frac{x^{-n}}{1+x^2} dx$$

公式

$$\int_0^\infty \frac{x^{a-1}}{1+x^2} dx = \frac{\pi}{2 \sin(a\pi/2)} \quad (0 < a < 2)$$

を用いると

$$G'(\omega) = \frac{\pi H_0}{2 \sin(n\pi/2)} (\omega \tau_0)^n$$

$$G''(\omega) = \frac{\pi H_0}{2 \cos(n\pi/2)} (\omega \tau_0)^n$$

したがって両者とも ω^n に比例し,

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \tan \left(\frac{n\pi}{2} \right)$$

となって損失角は周波数に依存しない。

iv) 対数正規分布

$$H(\tau) = \frac{H_0}{\sqrt{2\pi}\beta} \exp \left[-\frac{(\ln \tau - \ln \tau_0)^2}{2\beta^2} \right]$$

$u = \ln(\tau/\tau_0)$ とおけば

$$G'(\omega) = \frac{H_0}{\sqrt{2\pi}\beta} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2/(2\beta^2)} \frac{(\omega\tau_0 e^u)^2}{1 + (\omega\tau_0 e^u)^2} du$$

$$G''(\omega) = \frac{H_0}{\sqrt{2\pi}\beta} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2/(2\beta^2)} \frac{\omega\tau_0 e^u}{1 + (\omega\tau_0 e^u)^2} du$$

一般には初等関数では表せないなので数値積分する.

$\beta \rightarrow 0$ では分布が $\ln \tau = \ln \tau_0$ に集中し, 単一 Maxwell モードに帰着する. β が大きくなるほど緩和時間分布は広がり, G'' のピークは広くなり, G' の立ち上がりも広い周波数範囲にわたる. また全モーメントが有限なので,

$$\omega \rightarrow 0: \quad G' \propto \omega^2, \quad G'' \propto \omega$$

$$\omega \rightarrow \infty: \quad G' \rightarrow H_0, \quad G'' \propto \omega^{-1}$$

v) BSW スペクトル

$$H(\tau) = n_g G_N^0 \left(\frac{\tau}{\tau_{max}} \right)^{n_g} h \left(1 - \frac{\tau}{\tau_{max}} \right)$$

とする. $\omega\tau_{max} \ll 1$ では積分範囲全体で $\omega\tau \ll 1$ なので,

$$G'(\omega) \simeq \frac{n_g G_N^0}{n_g + 2} \omega^2 \tau_{max}^2$$

$$G''(\omega) \simeq \frac{n_g G_N^0}{n_g + 1} \omega \tau_{max}$$

したがって

$$G' \propto \omega^2, \quad G'' \propto \omega \quad (\omega\tau_{max} \ll 1)$$

となり, 粘弾性液体の終端領域の挙動を示す.

6) 式 (5.14) に平衡弾性率 G_e を加えた場合

式 (5.14) を

$$G(t) = G_e + \sum_i G_i \exp(-t/\tau_i)$$

と拡張する. 定数項 G_e は周波数領域でもそのまま弾性成分として残るので,

$$G^*(\omega) = G_e + \sum_i G_i \frac{i\omega\tau_i}{1 + i\omega\tau_i}$$

したがって

$$G'(\omega) = G_e + \sum_i G_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2}$$

$$G''(\omega) = \sum_i G_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}$$

特に $\omega \rightarrow 0$ で $G' \rightarrow G_e$, $G'' \rightarrow 0$ となり, 粘弾性固体の低周波極限を表す.

7) 式 (5.24) に J_g と t/η_0 を加えた場合

式 (5.24) を

$$J(t) = J_g + \sum_j J_j [1 - \exp(-t/\Lambda_j)] + \frac{t}{\eta_0}$$

と拡張する. 本書の規約 $J^* = J' - iJ''$ を用いると,

$$J^*(\omega) = J_g + \sum_j \frac{J_j}{1 + i\omega\Lambda_j} + \frac{1}{i\omega\eta_0}$$

したがって

$$J'(\omega) = J_g + \sum_j \frac{J_j}{1 + \omega^2 \Lambda_j^2}$$

$$J''(\omega) = \sum_j \frac{J_j \omega \Lambda_j}{1 + \omega^2 \Lambda_j^2} + \frac{1}{\omega \eta_0}$$

J_g は高周波側の瞬間コンプライアンス, $1/(\omega\eta_0)$ は低周波側の粘性流動の寄与として現れる.

8) 単一モードの粘弾性液体・粘弾性固体で式 (5.78) を確認する

i) 単一モード粘弾性液体

Maxwell モデルでは

$$G^*(\omega) = G \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau}, \quad (\tau = \frac{\eta}{G})$$

一方,

$$J(t) = \frac{1}{G} + \frac{t}{\eta}$$

なので

$$J^*(\omega) = \frac{1}{G} + \frac{1}{i\omega\eta} = \frac{1 + i\omega\tau}{Gi\omega\tau}$$

したがって

$$G^*(\omega)J^*(\omega) = 1$$

ii) 単一モード粘弾性固体

Zener モデルを考える．緩和弾性率は

$$G(t) = G_e + G \exp(-t/\tau), \quad (\tau = \frac{\eta}{G})$$

瞬間弾性率を

$$G_g = G_e + G$$

とすると,

$$G^*(\omega) = G_e + G \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} = G_e \frac{1 + i\omega\Lambda}{1 + i\omega\tau}$$

ただし

$$\Lambda = \tau \frac{G_g}{G_e}$$

である．

同じモデルのクリープコンプライアンスは

$$J(t) = \frac{1}{G_e} \left[1 - \frac{G}{G_g} \exp(-t/\Lambda) \right]$$

したがって

$$J^*(\omega) = \frac{1}{G_g} + \left(\frac{1}{G_e} - \frac{1}{G_g} \right) \frac{1}{1 + i\omega\Lambda} = \frac{1 + i\omega\tau}{G_e(1 + i\omega\Lambda)}$$

よって

$$G^*(\omega)J^*(\omega) = 1$$

$G^*(\omega)J^*(\omega) = 1$ は式 (5.78) の逆数関係と同値である．したがって粘弾性液体・粘弾性固体のいずれでも式 (5.78) が成立する．

9) Kelvin–Voigt モデルの応力緩和

Kelvin–Voigt モデルでは

$$\sigma = G\gamma + \eta\dot{\gamma}$$

理想的なステップひずみ

$$\gamma(t) = \gamma_0 H(t)$$

を与えると

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \delta(t)$$

なので,

$$\sigma(t) = G\gamma_0 H(t) + \eta\gamma_0 \delta(t)$$

したがって一般化関数として

$$G(t) = G + \eta\delta(t)$$

と書ける．

$t > 0$ では

$$\sigma(t) = G\gamma_0$$

で一定であり，通常の意味での応力緩和は起こらない．

$t = 0$ に現れる δ 関数は，理想的に瞬時のステップ変形を粘性要素に与えるために生じるものである．実際の装置では変形には有限の立ち上がり時間があるため，無限大の応力ではなく，非常に大きな有限の過渡応力として観測される．

10) Zener モデルに対する微分方程式から式 (5.37), (5.38) を導く

Zener モデルを，Maxwell 要素（バネ G とダッシュポット η の直列）に平衡バネ G_e を並列に接続したものとする．全応力は

$$\sigma = G_e \gamma + \sigma_M$$

である．Maxwell 分岐について

$$\dot{\sigma}_M + \frac{G}{\eta} \sigma_M = G \dot{\gamma}$$

なので， $\tau = \eta/G$ ， $\sigma_M = \sigma - G_e \gamma$ を用いると

$$\sigma + \tau \dot{\sigma} = G_e \gamma + \tau(G_e + G) \dot{\gamma}$$

を得る．

i) 応力緩和

$t > 0$ で $\gamma = \gamma_0$ ， $\dot{\gamma} = 0$ とすると

$$\sigma + \tau \dot{\sigma} = G_e \gamma_0$$

初期条件

$$\sigma(0^+) = (G_e + G) \gamma_0$$

を用いれば

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G_e + G \exp(-t/\tau)]$$

したがって

$$G(t) = G_e + G \exp(-t/\tau)$$

となり，式 (5.37) を得る．

ii) クリープ

$t > 0$ で $\sigma = \sigma_0$ ， $\dot{\sigma} = 0$ とすると

$$\sigma_0 = G_e \gamma + \tau(G_e + G) \dot{\gamma}$$

遅延時間を

$$\Lambda = \tau \frac{G_e + G}{G_e} = \frac{\eta}{G} \frac{G_e + G}{G_e}$$

とすると，初期条件

$$\gamma(0^+) = \frac{\sigma_0}{G_e + G}$$

より

$$\gamma(t) = \frac{\sigma_0}{G_e} \left[1 - \frac{G}{G_e + G} \exp(-t/\Lambda) \right]$$

$\gamma(t) = \sigma_0 J(t)$ であるから, これを σ_0 で割ると, 式 (5.38) のクリープコンプライアンスが得られる. また

$$\frac{\Lambda}{\tau} = \frac{G_e + G}{G_e} > 1$$

なので, この Zener モデルでは遅延時間は緩和時間より長い.

11) Kelvin-Voigt 要素にダッシュポットを直列に繋いだ 3 要素モデルと Burgers モデル

i) Kelvin-Voigt 要素にダッシュポットを直列に繋いだ 3 要素モデル

Kelvin-Voigt 要素のバネを G , ダッシュポットを η_1 , これと直列に繋ぐダッシュポットを η_2 とする.

クリープでは直列要素のコンプライアンスが加算されるので,

$$J(t) = \frac{1}{G} \left(1 - e^{-t/\Lambda}\right) + \frac{t}{\eta_2}, \quad \Lambda = \frac{\eta_1}{G}$$

したがって瞬間変形はなく, 遅延弾性の後に定常流動が現れる.

応力緩和については Laplace 領域で

$$\frac{\bar{\gamma}(s)}{\bar{\sigma}(s)} = \frac{1}{G + \eta_1 s} + \frac{1}{\eta_2 s}$$

である. $\bar{\sigma} = s\bar{G}\bar{\gamma}$ を用いると

$$\bar{G}(s) = \frac{\eta_2(G + \eta_1 s)}{G + (\eta_1 + \eta_2)s}$$

これを部分分数分解すると

$$G(t) = \frac{\eta_1 \eta_2}{\eta_1 + \eta_2} \delta(t) + G \left(\frac{\eta_2}{\eta_1 + \eta_2} \right)^2 \exp(-t/\tau)$$

$$\tau = \frac{\eta_1 + \eta_2}{G}$$

したがって

$$\frac{\tau}{\Lambda} = 1 + \frac{\eta_2}{\eta_1} > 1$$

すなわちこのモデルでは

$$\tau > \Lambda$$

となる. これは Zener モデルの $\Lambda > \tau$ と逆の関係である.

ii) Burgers モデル

Maxwell 要素 (G_1, η_1) と Kelvin-Voigt 要素 (G_2, η_2) を直列に繋ぐ. クリープコンプライアンスは各要素の和なので

$$J(t) = \frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} \left(1 - e^{-t/\Lambda_2}\right) + \frac{t}{\eta_1}, \quad \Lambda_2 = \frac{\eta_2}{G_2}$$

したがって, 瞬間弾性, 遅延弾性, 定常流動の 3 つが現れる.

応力緩和については

$$\frac{\bar{\gamma}}{\bar{\sigma}} = \frac{1}{G_1} + \frac{1}{\eta_1 s} + \frac{1}{G_2 + \eta_2 s}$$

より

$$\bar{G}(s) = \frac{G_1 \eta_1 (G_2 + \eta_2 s)}{\eta_1 \eta_2 s^2 + (\eta_1 G_2 + \eta_2 G_1 + \eta_1 G_1) s + G_1 G_2}$$

したがって 2 つの正の緩和速度 r_1, r_2 を

$$\eta_1 \eta_2 r^2 - (\eta_1 G_2 + \eta_2 G_1 + \eta_1 G_1) r + G_1 G_2 = 0$$

の根として定義すれば,

$$G(t) = A_1 e^{-r_1 t} + A_2 e^{-r_2 t}$$

と書ける. 係数は

$$A_1 + A_2 = G_1$$

$$A_1 r_2 + A_2 r_1 = \frac{G_1 G_2}{\eta_2}$$

から決まる.

このモデルでは

$$G(0^+) = G_1, \quad G(\infty) = 0$$

であり, $t = 0$ にデルタ関数項は現れない.

12) 5.4.1 項で定義した特徴量を作図から求められる理由

出発点は多モード Maxwell モデルの

$$G'(\omega) = \sum_j G_j \frac{\omega^2 \tau_j^2}{1 + \omega^2 \tau_j^2}, \quad G''(\omega) = \sum_j G_j \frac{\omega \tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2}$$

である.

i) 終端領域

最長緩和時間を τ_1 とし, すべてのモードについて $\omega \tau_j \ll 1$ が成り立つとすると,

$$G''(\omega) \simeq \omega \sum_j G_j \tau_j = \eta_0 \omega$$

$$G'(\omega) \simeq \omega^2 \sum_j G_j \tau_j^2 = J_s^0 \eta_0^2 \omega^2$$

したがって低周波側では G'' が傾き 1, G' が傾き 2 となる. また

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega}, \quad J_s^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{(G'')^2}$$

として求められる.

ii) 高周波側

すべてのモードについて $\omega\tau_j \gg 1$ なら

$$G'(\omega) \rightarrow \sum_j G_j = G_0, \quad G''(\omega) \rightarrow 0$$

したがって G' の高周波プラトーから G_0 が得られる.

iii) τ_n と τ_w

$G'' = \eta_0\omega$ と $G' = G_0$ の漸近線の交点は

$$\omega = \frac{G_0}{\eta_0} = \frac{1}{\tau_n}$$

である.

一方, $G' = J_s^0 \eta_0^2 \omega^2$ と $G'' = \eta_0\omega$ の交点は

$$\omega = \frac{1}{J_s^0 \eta_0} = \frac{1}{\tau_w}$$

なぜなら

$$\tau_w = J_s^0 \eta_0$$

だからである. この交点の縦座標は

$$G' = G'' = \frac{1}{J_s^0}$$

となる.

iv) レオロジー的多分散指数

2つの特徴周波数の比は

$$\frac{1/\tau_n}{1/\tau_w} = \frac{\tau_w}{\tau_n} = J_s^0 G_0$$

また縦方向についても

$$\frac{G_0}{1/J_s^0} = J_s^0 G_0$$

となる. したがって図 5.6 の横方向と縦方向に同じ比が現れ, これが緩和モード分布の広さを表す.

v) 最長緩和時間との関係

上の低周波展開が成立する条件は $\omega\tau_w \ll 1$ ではなく, 最長モードについて

$$\omega\tau_1 \ll 1$$

である. 一般に

$$\tau_1 \geq \tau_w$$

なので, τ_w 付近よりさらに低周波側まで測定しなければ真の終端領域に達しない場合がある. したがって η_0 や J_s^0 を作図から求めるには, 十分な周波数範囲で

$$G' \propto \omega^2, \quad G'' \propto \omega$$

という終端則が確認できることが重要である.

13) i-Rheo の調査と議論

Evans らの方法は、有限個の時間領域データから緩和スペクトルを仮定せず、周波数領域の粘弾性関数を直接求める方法である。Tassieri らはこの考え方を有限時間窓の microrheology データなどへ展開した。

i) Procedure X との違い

Procedure X では

$$G(t) \simeq \sum_i G_i e^{-t/\tau_i}$$

という離散指数緩和を仮定し、長時間側から最長モードを順次抽出していく。したがって最終的に求めるものは $\{G_i, \tau_i\}$ という緩和スペクトルである。

一般に時間応答から緩和スペクトルを求める逆問題は不良設定性をもち、ノイズやモード数の選択に敏感である。Procedure X でも、どの時間域を直線とみなすか、何モードまで抽出するかなどにある程度の判断が必要となる。

一方 i-Rheo 型の方法では、緩和スペクトルへの分解を行わず、測定された時間領域データを直接積分して $G^*(\omega)$ を求める。したがってモード数や緩和時間をあらかじめ仮定する必要がない。ただし有限時間窓の端点の扱い、補間や外挿の方法は必要なので、操作者依存性が完全にゼロになるわけではない。

ii) 有限時間窓とサンプリング

最長測定時間を t_{max} とすると、それより十分長い周期をもつ運動については情報が得られないため、低周波側の信頼範囲は概ね

$$\omega_{min} \sim \frac{1}{t_{max}}$$

によって制限される。同様に、高周波側を求めるには十分短時間のデータと細かな時間分解能が必要である。等時間間隔 Δt でサンプリングした場合には Nyquist 周波数

$$\omega_{Ny} = \frac{\pi}{\Delta t}$$

より高い周波数情報は得られない。

したがって時間窓が不足すると低周波側に、時間分解能が不足すると高周波側に誤差が生じる。計算上はその範囲外まで値を出せても、結果は端点で仮定した外挿に強く依存する。

iii) 分子シミュレーションの $G(t)$ への適用

分子シミュレーションでは、本文の式 (5.92) の Green-Kubo 公式

$$G(t) = \frac{V}{k_B T} \langle \sigma_{xy}(t) \sigma_{xy}(0) \rangle$$

から緩和弾性率を求めることができる。

原子論的シミュレーションでは短時間側に結合伸縮や結合角振動などの非常に速い運動が現れ、 $G(t)$ に振動成分が含まれることがある。これを Fourier 変換すれば、対応する高周波数域にピークや構造が現れる。これらは原理的には物理的な応答であり、単純にノイズとして除去すべきものではない。

ただし目的が高分子鎖の緩和など、はるかに低周波のレオロジーである場合には、時間平均や粗視化によって速い振動を分離して解析することが考えられる。その場合、フィルタリングや短時間データの切り捨てによって高周波弾性成分まで失わないよう注意する必要がある。

また長時間側では応力自己相関の統計誤差が増大するため、十分なアンサンブル平均や時間原点平均を行うことが重要である。低周波極限については

$$\eta_0 = \int_0^\infty G(t) dt = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega}$$

などの独立な関係を用いて変換結果の妥当性を確認できる。

6

線形粘弾性解析：発展編

1) KWW 緩和関数の比較

KWW (Kohlrausch–Williams–Watts) 緩和関数を

$$G(t) = G_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^\beta \right], \quad (0 < \beta \leq 1)$$

とする．ここで τ_{KWW} は特性時間， β は stretched パラメーターである．

i) $t = \tau_{\text{KWW}}$ での値

$t = \tau_{\text{KWW}}$ を代入すると， β の値によらず

$$\frac{G(\tau_{\text{KWW}})}{G_0} = e^{-1} \simeq 0.368$$

となる．したがって $\beta = 0.5$ と $\beta = 1.0$ の曲線は $t = \tau_{\text{KWW}}$ で同じ値をとる．ただし， τ_{KWW} は緩和モード分布の平均緩和時間そのものではなく，KWW 曲線の時間軸方向の尺度を決める特性時間である．

ii) 短時間側と長時間側

$t/\tau_{\text{KWW}} < 1$ では， β が小さいほど $(t/\tau_{\text{KWW}})^\beta$ は大きくなるので， $\beta = 0.5$ のほうが $\beta = 1$ より速く減衰する．

一方， $t/\tau_{\text{KWW}} > 1$ では， β が小さいほど $(t/\tau_{\text{KWW}})^\beta$ は小さくなるので， $\beta = 0.5$ のほうがゆっくり減衰して長い尾をもつ．

したがって $\beta < 1$ の KWW 緩和は，単一指数緩和と比較して，短時間側にも長時間側にも緩和の寄与が広がった形になっている．

iii) 緩和モード分布

$\beta = 1$ では単一指数緩和なので，緩和時間分布は $\tau = \tau_{\text{KWW}}$ に集中したデルタ関数となる．一方， $\beta < 1$ では，式 (6.10), (6.11) に示した片側 Lévy 安定分布により，指数緩和の重ね合わせとして表すことができる． β が小さくなるほど緩和モード分布は広くなる．

例えば $\beta = 1/2$ では，片側 Lévy 安定分布

$$L_{1/2}(s) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} s^{-3/2} \exp \left(-\frac{1}{4s} \right)$$

を式 (6.10) に用いると, 対数緩和時間あたりの緩和スペクトルは

$$H(\tau') = \frac{G_0}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{\tau'}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\tau'}{4\tau_{\text{KWW}}}\right)$$

となる. このように $\beta < 1$ では単一モードではなく, 広く非対称な緩和モード分布をもつ.

2) Boltzmann の重畳原理による式 (6.13), (6.14) の導出

式 (6.12)

$$G(t) = St^{-n}, \quad (0 < n < 1)$$

を用いる. ここで n はべき指数である. 線形粘弾性の関係

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^\infty G(t)e^{-i\omega t} dt$$

より

$$G^*(\omega) = i\omega S \int_0^\infty t^{-n} e^{-i\omega t} dt$$

$u = \omega t$ とすると

$$G^*(\omega) = iS\omega^n \int_0^\infty u^{-n} e^{-iu} du$$

積分に収束因子 $e^{-\epsilon u}$ を導入して $\epsilon \rightarrow 0^+$ とすれば,

$$\int_0^\infty u^{-n} e^{-iu} du = \Gamma(1-n)e^{-i\pi(1-n)/2}$$

したがって

$$G^*(\omega) = S\Gamma(1-n)\omega^n e^{i\pi n/2}$$

実部と虚部をとると

$$G'(\omega) = \Gamma(1-n)S\omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right)$$

$$G''(\omega) = \Gamma(1-n)S\omega^n \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)$$

これが式 (6.13), (6.14) である. したがって

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \tan\left(\frac{\pi n}{2}\right)$$

となり, 損失正接は周波数に依存しない.

3) KWW 緩和およびべき乗緩和の粘度成長曲線

i) KWW 緩和

$$G(t) = G_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^\beta \right]$$

とする.

$$u = \left(\frac{t'}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^\beta$$

と置換すると,

$$\eta^+(t) = \int_0^t G(t') dt' = \frac{G_0 \tau_{\text{KWW}}}{\beta} \gamma \left(\frac{1}{\beta}, \left(\frac{t}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^\beta \right)$$

ここで $\gamma(a, x)$ は下側不完全ガンマ関数である. $t \rightarrow \infty$ では

$$\eta_0 = \frac{G_0 \tau_{\text{KWW}}}{\beta} \Gamma \left(\frac{1}{\beta} \right) = G_0 \tau_{\text{KWW}} \Gamma \left(1 + \frac{1}{\beta} \right)$$

したがって KWW 緩和では有限のゼロせん断粘度をもつ. 例えば

$$\beta = 1: \quad \eta_0 = G_0 \tau_{\text{KWW}}$$

$$\beta = 1/2: \quad \eta_0 = 2G_0 \tau_{\text{KWW}}$$

となる. 同じ G_0 と τ_{KWW} で比較すれば, β が小さいほど長時間側の尾の寄与が大きくなり, η_0 は増加する.

ii) べき乗緩和

$$G(t) = St^{-n}, \quad (0 < n < 1)$$

なら,

$$\eta^+(t) = S \int_0^t t'^{-n} dt' = \frac{S}{1-n} t^{1-n}$$

したがって

$$\eta^+(t) \propto t^{1-n}$$

と増加し続け,

$$\eta_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} \eta^+(t) = \infty$$

となる. これは純粋なべき乗緩和では特定の緩和時間を定義できず, ゼロせん断粘度も有限値として定義できないことを示している.

なお, 式 (6.12) は実在系で $t \rightarrow 0$ または $t \rightarrow \infty$ まで厳密に成立するものではなく, 本文の式 (6.16) のような有限の時間範囲で近似的に成立すると考えるべきである. 長時間側にカットオフを導入すれば, 有限のゼロせん断粘度をもつ通常の粘弾性液体へ移行しうる.

4) 3 緩和要素の結合の数値計算

式 (6.18) の対称な差分型結合を用いる．固有値を λ_p とし，固有モードの緩和時間を $\tau_p = 1/\lambda_p$ とする．

i) 緩和行列と固有モードの緩和時間

式 (6.20) より

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 \\ -1 & 1.2 & -0.1 \\ 0 & -0.1 & 0.11 \end{pmatrix}$$

これを対角化すると，固有値は

$$\lambda_1 = 0.092842, \quad \lambda_2 = 0.538900, \quad \lambda_3 = 2.678258$$

となる．したがって

$$\tau_1 = 10.771, \quad \tau_2 = 1.8556, \quad \tau_3 = 0.37338$$

結合前の緩和時間 1, 10, 100 と比較すると，この例では最長の緩和時間が 100 から約 10.8 へ短くなっている．結合項によって各要素間で応力が再分配されるためである．

対応する規格化固有ベクトルの一例は

$$\mathbf{u}_1 = \begin{pmatrix} 0.0883 \\ 0.1684 \\ 0.9817 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{u}_2 = \begin{pmatrix} -0.5546 \\ -0.8104 \\ 0.1889 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{u}_3 = \begin{pmatrix} -0.8274 \\ 0.5612 \\ -0.0219 \end{pmatrix}$$

固有ベクトルの符号は任意なので，全体の符号を反転しても同じ固有モードである．

ii) 各固有モードの寄与

$G_1 = G_2 = G_3 = 1$ なので，式 (6.24) は

$$A_p = \left(\sum_i U_{ip} \right)^2$$

となる．数値的には

$$A_1 = 1.534, \quad A_2 = 1.383, \quad A_3 = 0.0830$$

を得る．したがって

$$\sum_p A_p = 3.000 = G(0) = \sum_i G_i$$

が確認できる．

初期応力ベクトルは $(1, 1, 1)^T$ に比例するので，このベクトルとの重なりが大きい固有モードほど全応力への寄与 A_p が大きい．この例では第 3 固有モードの成分和が小さいため， A_3 も小さくなっている．

iii) $G(t)$ と KWW フィット

結合後の緩和弾性率は

$$G(t) = \sum_{p=1}^3 A_p \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right)$$

である．一例として， $G(t_{end}) = 10^{-3}G(0)$ となる t_{end} を求め， $10^{-4} \leq t \leq t_{end}$ に対数等間隔で 1000 点をとる．各点に同じ重みを与え， $\ln G(t)$ を

$$G(t) = G_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^\beta\right]$$

に最小二乗フィットすると，およそ

$$G_0 \simeq 2.98, \quad \tau_{KWW} \simeq 5.55, \quad \beta \simeq 0.757$$

となる．同じ方法で結合前の

$$G(t) = e^{-t} + e^{-t/10} + e^{-t/100}$$

をフィットすると，およそ

$$G_0 \simeq 2.88, \quad \tau_{KWW} \simeq 23.2, \quad \beta \simeq 0.563$$

となる．

したがって，このパラメーターの例では結合によって緩和時間分布が狭まり，stretched パラメーター β が 1 に近づく．ただし，結合が一般に KWW 緩和を単一指数緩和へ近づけるという意味ではなく，結合の形と各緩和時間によって結果は異なる．

iv) $K_{23} = 0.01$, $\tau_3 = 1000$ の場合

このとき

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 \\ -1 & 1.11 & -0.01 \\ 0 & -0.01 & 0.011 \end{pmatrix}$$

となり，

$$\tau_p \simeq 92.32, \quad 2.171, \quad 0.3774$$

$$A_p \simeq 1.051, \quad 1.862, \quad 0.0876$$

を得る．

$G(t)$ を両対数表示すると，中間の有限な時間範囲でべき乗緩和に近い形が現れる．例えば $1 \leq t \leq 50$ に対数等間隔で 1000 点を取り，

$$G(t) = Ct^{-n}$$

として $\ln G(t)$ を等重みの最小二乗法でフィットすると，

$$G(t) \simeq 2.1t^{-0.32}, \quad n \simeq 0.32$$

程度となる．この n はこの有限時間窓における有効なべき指数であり，真に無限の時間範囲で成立するべき乗則ではない．

結合前には $\tau = 10$ と 1000 の間に広い間隔があり，中間域は階段状になりやすい．この例では結合による応力再分配によって有限時間域にべき乗緩和に近い形が生じている．

5) “More is different” と粘弾性解析

Anderson の “More is different” は，多数の要素が集まって相互作用すると，個々の要素の性質を知るだけでは容易に予想できない新しい集団的挙動が現れる，という考え方である．

還元主義では，複雑な系の性質も構成要素とその基本法則を十分詳しく知れば理解できると考える．これに対して Anderson は，構成要素が多数集まった上位の階層では，その階層に固有の概念や法則が必要になることを強調した．

本章の緩和モード結合はその一例として理解できる．個々の要素が

$$G_i(t) = G_i \exp(-t/\tau_i)$$

という単純な指数緩和をしていても，相互に結合すると固有値と固有モードが組み替えられ，観測される $G(t)$ は KWW 緩和や有限範囲でのべき乗緩和に似た複雑な形を示しうる．したがって，「個々の緩和要素を知ること」と「多数の要素が結合した系全体の緩和を理解すること」は同じではない．

一方，KWW 式や非整数階微分モデルは，多数の自由度が作る集団的応答を少数のパラメーターで縮約して記述する現象論的な方法とみなすことができる．ただし，“More is different” は微視的機構を調べる必要がないという意味ではない．微視的な要素と巨視的な現象論の両方を調べ，両階層をどのように結びつけるかが重要である．

6) 非整数階微分モデルの式変形の確認

本文で省略された主要な式変形を確認する．以下では，本文と同様に Caputo 型の非整数階微分を用いる．

i) スプリングポット

式 (6.30)

$$\sigma(t) = \mathcal{G} \left(\frac{d^\alpha}{dt^\alpha} \right) \gamma(t)$$

を考える．以下のランプ入力による導出では $0 < \alpha < 1$ とする．式 (6.31) の Caputo 微分は十分に正則な関数を前提としているため， $t = 0$ に不連続性をもつ理想的なステップひずみをそのまま代入するのではなく，本文の式 (6.32) のように有限の立ち上がり時間 t_s をもつランプ入力を用いる．

$t \geq t_s$ では

$$\frac{d^\alpha \gamma}{dt^\alpha} = \frac{\gamma_0}{t_s \Gamma(1-\alpha)} \int_0^{t_s} (t-t')^{-\alpha} dt'$$

なので, $t_s \rightarrow 0$ とすると

$$\frac{d^\alpha \gamma}{dt^\alpha} \rightarrow \frac{\gamma_0}{\Gamma(1-\alpha)} t^{-\alpha}$$

したがって

$$G(t) = \frac{\mathcal{G}}{\Gamma(1-\alpha)} t^{-\alpha}$$

となり, 式 (6.33) を得る.

本文と同様に, 正弦波ひずみの過渡応答が消えた定常状態を考えると,

$$G^*(\omega) = \mathcal{G}(i\omega)^\alpha$$

$(i\omega)^\alpha = \omega^\alpha e^{i\pi\alpha/2}$ より

$$G'(\omega) = \mathcal{G}\omega^\alpha \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)$$

$$G''(\omega) = \mathcal{G}\omega^\alpha \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)$$

となり, 式 (6.36), (6.37) を得る.

ii) 直列に接続した2つの要素の一般形

次数 a, b ($0 \leq b < a \leq 1$), 準物質定数 $\mathcal{G}_a, \mathcal{G}_b$ の二要素を直列接続する. コンプライアンスが加算されるので,

$$\frac{1}{G^*(\omega)} = \frac{1}{\mathcal{G}_a(i\omega)^a} + \frac{1}{\mathcal{G}_b(i\omega)^b}$$

したがって

$$G^*(\omega) = \frac{\mathcal{G}_a(i\omega)^a}{1 + (i\omega\tau)^{a-b}}, \quad \tau^{a-b} = \frac{\mathcal{G}_a}{\mathcal{G}_b}$$

ここで

$$x = (\omega\tau)^{a-b}, \quad \theta = \frac{\pi(a-b)}{2}$$

と置くと, 分母の絶対値の二乗は

$$D = 1 + 2x \cos \theta + x^2$$

である. 実部と虚部をとれば

$$G'(\omega) = \frac{\mathcal{G}_a \omega^a \left[\cos\left(\frac{\pi a}{2}\right) + x \cos\left(\frac{\pi b}{2}\right) \right]}{D}$$

$$G''(\omega) = \frac{\mathcal{G}_a \omega^a \left[\sin\left(\frac{\pi a}{2}\right) + x \sin\left(\frac{\pi b}{2}\right) \right]}{D}$$

時間領域では

$$\bar{G}(s) = \mathcal{G}_b \frac{s^{a-1}}{s^{a-b} + \tau^{-(a-b)}}$$

一般化 Mittag-Leffler 関数の Laplace 変換

$$\mathcal{L} [t^{q-1} E_{p,q}(-\lambda t^p)] = \frac{s^{p-q}}{s^p + \lambda}$$

を用いると,

$$G(t) = \mathcal{G}_b t^{-b} E_{a-b, 1-b} \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^{a-b} \right)$$

したがって短時間側では $G(t) \propto t^{-b}$ となる. $a < 1$ なら, 長時間側では $G(t) \propto t^{-a}$ となる. ただし $a = 1$, $0 < b < 1$ では式 (6.54) の第一項の係数がゼロになるため, 長時間側は $G(t) \propto t^{-(2-b)}$ となる. $a = 1$, $b = 0$ は通常の Maxwell モデルで, 指数関数緩和となる.

iii) 非整数階固体 Maxwell モデル (FMG)

バネ G_e と, 次数 α , 準物質定数 $\mathcal{G}$ のスプリングポットを直列に接続する. 上の一般式で $b = 0$, $\mathcal{G}_b = G_e$, $a = \alpha$, $\mathcal{G}_a = \mathcal{G}$ とすれば,

$$\tau^\alpha = \frac{\mathcal{G}}{G_e}$$

および

$$G^*(\omega) = \frac{G_e (i\omega\tau)^\alpha}{1 + (i\omega\tau)^\alpha}$$

を得る. これより式 (6.41), (6.42) が得られる. また

$$G(t) = G_e E_\alpha \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\alpha \right)$$

となり, 式 (6.43) を得る. $t \ll \tau$ では KWW 緩和に類似し, $0 < \alpha < 1$ のとき, $t \gg \tau$ では

$$G(t) \simeq \frac{G_e}{\Gamma(1-\alpha)} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{-\alpha}$$

となる. なお $\alpha = 1$ では通常の Maxwell モデルとなり, $G(t) = G_e \exp(-t/\tau)$ である.

iv) 非整数階液体 Maxwell モデル (FML)

次数 α ($0 < \alpha < 1$), 準物質定数 $\mathcal{G}$ のスプリングポットと粘度 η のダッシュポットを直列に接続する. 本文の式 (6.47) より

$$\frac{1}{G^*(\omega)} = \frac{1}{\mathcal{G}(i\omega)^\alpha} + \frac{1}{i\omega\eta}$$

したがって

$$G^*(\omega) = \frac{\mathcal{G}(i\omega)^\alpha}{1 + (i\omega\tau)^{\alpha-1}}, \quad \tau^{1-\alpha} = \frac{\eta}{\mathcal{G}}$$

となり, 式 (6.48) を得る. この式を実部と虚部に分ければ式 (6.49), (6.50) が得られる. 一般化 Mittag-Leffler 関数を用いると

$$G(t) = \mathcal{G} t^{-\alpha} E_{1-\alpha, 1-\alpha} \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1-\alpha} \right)$$

となり, 式 (6.51) を得る. 短時間側では $t^{-\alpha}$ のべき乗緩和を示し, 長時間側では終端流動へ移行して有限の粘度 η をもつ.

v) 非整数階 Maxwell モデル

次数 α と β ($0 < \beta < \alpha \leq 1$) の2つのスプリングポットを直列接続する.

$$\frac{1}{G^*(\omega)} = \frac{1}{\mathcal{G}_\alpha(i\omega)^\alpha} + \frac{1}{\mathcal{G}_\beta(i\omega)^\beta}$$

したがって

$$G^*(\omega) = \frac{\mathcal{G}_\alpha(i\omega)^\alpha}{1 + (i\omega\tau)^{\alpha-\beta}}, \quad \tau^{\alpha-\beta} = \frac{\mathcal{G}_\alpha}{\mathcal{G}_\beta}$$

となり, 式 (6.56) を得る. また

$$G(t) = \mathcal{G}_\beta t^{-\beta} E_{\alpha-\beta, 1-\beta} \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\alpha-\beta} \right)$$

となり, 式 (6.57) を得る. 短時間側では $t^{-\beta}$ のべき乗緩和となる. $\alpha < 1$ なら長時間側では $t^{-\alpha}$ となるが, $\alpha = 1$ では式 (6.54) の第一項が消え,

$$G(t) \simeq - \frac{\mathcal{G}_\beta \tau^{2(1-\beta)}}{\Gamma(\beta-1)} t^{-(2-\beta)}$$

となる. $0 < \beta < 1$ では $\Gamma(\beta-1) < 0$ なので, この係数は正である.

vi) 非整数階 Voigt モデル

次数 α と β ($0 < \beta < \alpha < 1$) の2つのスプリングポットを並列接続する. 並列ではひずみが共通で応力が加算されるので,

$$G(t) = \frac{\mathcal{G}_\alpha}{\Gamma(1-\alpha)} t^{-\alpha} + \frac{\mathcal{G}_\beta}{\Gamma(1-\beta)} t^{-\beta}$$

$$G^*(\omega) = \mathcal{G}_\alpha(i\omega)^\alpha + \mathcal{G}_\beta(i\omega)^\beta$$

したがって

$$G'(\omega) = \mathcal{G}_\alpha \omega^\alpha \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + \mathcal{G}_\beta \omega^\beta \cos\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)$$

$$G''(\omega) = \mathcal{G}_\alpha \omega^\alpha \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + \mathcal{G}_\beta \omega^\beta \sin\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)$$

となり, 式 (6.59)–(6.62) を得る.

非整数階 Maxwell モデルでは, $\alpha < 1$ の場合, 短時間側に次数 β , 長時間側に次数 α の特徴が現れるのに対し, 非整数階 Voigt モデルでは短時間側に次数 α , 長時間側に次数 β の特徴が現れる. このため両対数表示した $G(t)$ の凹凸が両モデルで逆になる.

7) 長時間で $G(t)$ が一定値に収束するゲル状食品

観測された挙動は

$$G(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} G_e > 0$$

であり, 平衡弾性率をもつ粘弾性固体である. したがって, 非整数階微分モデルを用いる場合には, 長時間に残る弾性を表すバネ要素を明示的にもつモデルが必要である.

本章で紹介したモデルの中では、図 6.4 最下段の非整数階 Zener モデルが自然な候補となる。このモデルでは、平衡弾性を表すバネと、時間とともに緩和する非整数階要素を並列に配置するので、

$$G(t) = G_e + G_{relax}(t)$$

と書くことができる。緩和成分が長時間でゼロになれば

$$G(t) \rightarrow G_e$$

となる。具体的な形は次問で与えられている。

他のモデルも見てみると、例えば非整数階 Voigt モデルは

$$G(t) = \frac{\mathcal{G}_\alpha}{\Gamma(1-\alpha)} t^{-\alpha} + \frac{\mathcal{G}_\beta}{\Gamma(1-\beta)} t^{-\beta}$$

であり、 $0 < \beta < \alpha < 1$ なら $t \rightarrow \infty$ で $G(t) \rightarrow 0$ となる。したがって、有限の平衡弾性率をそのまま表すことはできない。また FMG モデルも真の長時間極限ではゼロへ緩和する。 $0 < \alpha < 1$ ではべき乗緩和、 $\alpha = 1$ では指数関数緩和となる。ただし次数 α が小さい場合には緩和が極めて遅く、有限の実験時間内では平衡弾性率をもつように見えるため、フィッティング上便利ならこちらを使うことも考えられる。

8) PDMS のゲル化解析に用いた非整数階 Zener モデルの $G'(\omega)$, $G''(\omega)$

図 6.5 で用いられた非整数階 Zener モデルは、本文の記述に合わせて、弾性率 G のバネと、粘度 η のダッシュポットおよび次数 β 、準物質定数 $\mathcal{G}$ のスプリングポットからなる枝を並列に組み合わせた 4 パラメーターのモデルとして考える。ダッシュポットとスプリングポットは直列に接続されている。

直列枝は、式 (6.48) の非整数階液体 Maxwell モデルで $\alpha = \beta$ としたものである。したがって

$$G_{FML}^*(\omega) = \frac{\mathcal{G}(i\omega)^\beta}{1 + (i\omega\tau)^{\beta-1}}, \quad \tau^{1-\beta} = \frac{\eta}{\mathcal{G}}$$

バネはこの枝と並列なので、全複素弾性率は

$$G^*(\omega) = G + \frac{\mathcal{G}(i\omega)^\beta}{1 + (i\omega\tau)^{\beta-1}}$$

ここで

$$x = (\omega\tau)^{\beta-1}, \quad c = \cos\left(\frac{\pi\beta}{2}\right), \quad s = \sin\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)$$

と置く。 $(i\omega\tau)^{\beta-1} = x(s - ic)$ なので、分母の絶対値の二乗は

$$D = 1 + 2xs + x^2$$

となる。実部と虚部をとれば

$$G'(\omega) = G + \mathcal{G}\omega^\beta \frac{c}{D}$$

$$G''(\omega) = \mathcal{G}\omega^\beta \frac{s+x}{D}$$

すなわち

$$G'(\omega) = G + \mathcal{G}\omega^\beta \frac{\cos(\pi\beta/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{\beta-1} \sin(\pi\beta/2) + (\omega\tau)^{2(\beta-1)}}$$

$$G''(\omega) = \mathcal{G}\omega^\beta \frac{\sin(\pi\beta/2) + (\omega\tau)^{\beta-1}}{1 + 2(\omega\tau)^{\beta-1} \sin(\pi\beta/2) + (\omega\tau)^{2(\beta-1)}}$$

低周波極限では、 $0 < \beta < 1$ なので $(\omega\tau)^{\beta-1} \rightarrow \infty$ となり、

$$G'(\omega) \rightarrow G, \quad G''(\omega) \simeq \eta\omega$$

したがって $G = 0$ なら終端流動を示す粘弾性液体、 $G > 0$ なら平衡弾性率をもつ粘弾性固体となる。

一方、高周波極限では

$$G^*(\omega) \simeq G + \mathcal{G}(i\omega)^\beta$$

となり、スプリングポットのべき乗応答が現れる。

9) PDMS のゲル化解析で非整数階 Zener モデルが用いられる理由

PDMS のゲル化では、架橋反応に伴って物質が粘弾性液体から臨界ゲルを経て粘弾性固体へ連続的に変化する。したがって解析モデルには、液体側と固体側を同じ構成のまま表現できることが望ましい。

図 6.5 で用いられた非整数階 Zener モデルは、バネ G と、ダッシュポット η および次数 β のスプリングポットからなる非整数階液体 Maxwell モデルの枝を並列にしたものであり、この要求を満たす。

i) ゲル化前の液体的挙動

$G = 0$ ならモデルは非整数階液体 Maxwell モデルに帰着する。低周波側では

$$G''(\omega) \simeq \eta\omega, \quad G'(\omega) \rightarrow 0$$

となり、有限のゼロせん断粘度をもつ粘弾性液体を表現できる。

ii) ゲル化後の固体的挙動

架橋ネットワークの形成に伴って $G > 0$ となれば、

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) = G$$

となり、平衡弾性率をもつゲルを表現できる。したがってモデルの構成を変えることなく、バネ要素 G の発現によって液体から固体への変化を記述できる。

iii) 臨界ゲルと広い緩和時間分布

ダッシュポットの影響が十分長時間側へ移り、かつ G が小さい極限では、モデルは測定周波数範囲内で

$$G^*(\omega) \simeq \mathcal{G}(i\omega)^\beta$$

というスプリングポットの応答に近づく。このとき

$$G'(\omega) \propto \omega^\beta, \quad G''(\omega) \propto \omega^\beta$$

となり、損失正接は周波数に依存しない。したがって臨界ゲルに特徴的なべき乗型の応答も同じモデルの極限として表現できる。

iv) 他のモデルとの比較

単一のスプリングポットはべき乗応答だけを示すため、ゲル化前の終端流動とゲル化後の平衡弾性率を同時には表現できない。非整数階液体 Maxwell モデルはゲル化前の液体には適するが、平衡弾性率をもたないのでゲル化後の固体を表現できない。FMG や 2 つのスプリングポットからなる非整数階 Maxwell, 非整数階 Voigt も、本書で示した形のままでは液体側の終端流動と固体側の平衡弾性を同じ 4 パラメーターで連続的に表現することはできない。

これに対して非整数階 Zener モデルは、ダッシュポットによる終端流動、スプリングポットによるべき乗緩和、バネによる平衡弾性を 1 つのモデルに含む。このため、PDMS のゲル化前後の $G^*(\omega)$ を同じモデルで連続的に整理するのに適している。

ただし、このモデルは現象論モデルであり、次数 β や準物質定数 $\mathcal{G}$ を分子構造や架橋構造に一意に対応づけることはできない。本文で述べたように、少数の特徴量でレオロジー応答を記述する縮約法として用いるのが適切である。

7

非線形レオロジーの解析

1) 各種 Pipkin 図へのマッピング

Pipkin 図を選ぶときには、対象とするプロセスでどの物理効果の競合が重要かを考える。

i) チューインガムを噛む場合

チューインガムを主として粘弾性物質とみなすなら、Wi-De 図が適している。噛む動作では大きなひずみ速度が加わるため Wi が大きくなりうる一方、1 回の咀嚼時間と材料の緩和時間との比によって De が決まる。したがって、短時間には弾性的に感じられ、十分長く変形すると流動的になるような変化を Wi-De 図上で整理できる。

実際のチューインガムでは温度上昇や唾液の混入によって材料物性そのものも時間変化するため、単一の Wi-De 図だけでは完全には記述できないことにも注意する。

ii) 歯磨き粉をチューブから押し出す場合

歯磨き粉は降伏応力と粘弾性をもつことが多いので、まず Bi-De 図で考えるのが自然である。チューブ内では加えられた応力が降伏応力を十分上回ると Bi が小さくなって流動する。ノズルから出て歯ブラシ上に置かれると外力が消失し、Bi が大きくなって再び固体的となり形状を保持する。

チキソトロピーをもつ場合には、静置中の構造回復によって降伏応力そのものが増加するため、Bi も時間とともに変化する。

iii) 界面の影響が重要な場合

インクジェット、液滴吐出、液糸形成などでは Wi-Ca 図が適している。Wi は弾性と流動の競合を、Ca は粘性と表面張力の競合を表す。

このように、1 つのプロセスでも支配的な物理が途中で変化する場合には、複数の Pipkin 図を使い分けるか、3 次元 Pipkin 図を用いる必要がある。

2) Wi-Ca Pipkin 図を効率よくスキャンする試験法

$$Wi = \tau_m \dot{\gamma}, \quad Ca = \frac{\eta U}{\Pi}$$

であり、代表的に $\dot{\gamma} \simeq U/L$ とすれば

$$\frac{Wi}{Ca} \simeq \frac{\tau_m \Pi}{\eta L}$$

となる。したがって、材料と装置寸法を固定して流速 U だけを変えると、 Wi と Ca はほぼ同時に変化し、図上の限られた軌跡しか走査できない。 Wi と Ca を広く独立に変えるには、 Wi/Ca を変える必要がある。

i) 装置寸法 L を変える

異なるギャップ幅、ノズル径、チャンネル幅などを用いれば、 $Wi/Ca \propto L^{-1}$ が変化する。ただし、 L を変えると壁面効果や閉じ込め効果も変化するので注意が必要である。

ii) 界面張力 Π を変える

界面活性剤などにより Π を変えれば、 Ca を選択的に変化させることができる。ただし、界面活性剤は界面粘弾性や Marangoni 応力も変化させうるため、単純な界面張力変化だけではなくなる場合がある。

iii) 温度を変える

時間-温度換算則が成立する材料では、 τ_m と η が類似した温度依存性を示すことが多い。この場合、 Wi/Ca は大きく変化せず、温度変更は主として Wi と Ca を同時に移動させる操作になる。ただし、TTS が成立しない系ではこの限りではない。

iv) 材料系列を用いる

η を大きく変えずに τ_m の異なる材料を用意できれば、 Wi/Ca を変化させやすい。例えば Boger 流体のようにせん断粘度の変化が小さく、弾性を系統的に変えられる材料は、弾性効果と界面効果の分離に有用である。

以上のように、流速掃引に加えて材料物性または装置寸法を変えることで、 $Wi-Ca$ 平面をより広く走査できる。

3) Derby's Map (We-Re Pipkin 図)

Derby's Map は、drop-on-demand 型インクジェットにおける液滴形成・射出・着弾の条件を、Reynolds 数と Weber 数を用いて整理した図である。

$$Re = \frac{\rho UL}{\eta}, \quad We = \frac{\rho U^2 L}{\Pi}$$

また

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re}, \quad Z = \frac{1}{Oh}$$

なので、 $Re-We$ 平面上では Z 一定の線も表示できる。

i) 粘性の影響

代表的には

$$1 < Z < 10$$

程度が安定な液滴形成の目安として用いられる。 Z が小さすぎると粘性散逸が大きく液滴を射出しにくくなり、大きすぎると液柱の分裂に伴うサテライト液滴が生じやすくなる。

ii) 射出側の境界

We が小さすぎると、慣性力が表面張力に打ち勝てず、液滴を十分に射出できない。代表的には $We \sim 4$ 程度が 1 つの目安として用いられる。

iii) 着弾側の境界

慣性が大きすぎると着弾時に splash が生じる。代表的な経験的境界として

$$We^{1/2}Re^{1/4} \sim 50$$

程度が用いられることがある。

したがって Derby's Map は、材料物性とノズル径を決めた後、吐出速度を変えたときの軌跡が安定な印刷領域を通るかどうかを調べるために利用できる。

ただし、これらの境界値は経験的な目安であり、高分子溶液の弾性、非 Newton 粘性、粒子分散系での凝集やノズル詰まりなどは単純な Newton 流体のマップには含まれない。

4) Re-Y 図の作成と掘削泥水・噴霧

Re は慣性力と粘性力の比、Y は式 (1.58) より

$$Y = \frac{\sigma_y}{\rho U^2}$$

であり、降伏応力と慣性力の比を表す。したがって、Re が大きいほど慣性の効果が強く、Y が大きいほど降伏応力による流動阻止の効果が強い。

i) 4 つの領域

低 Re・高 Y では粘性支配かつ降伏応力支配となり、流動停止しやすい。高 Re・低 Y では慣性が大きく降伏しやすい。低 Re・低 Y では降伏後の粘性流動が支配的であり、高 Re・高 Y では慣性と降伏応力の競合が強くなる。

材料物性と代表長さを固定し、流速 U だけを変えると

$$Re \propto U, \quad Y \propto U^{-2}$$

なので、

$$Y \propto Re^{-2}$$

という軌跡を描く。

ii) 掘削泥水

循環停止時には流速が小さいため低 Re・高 Y 側へ移動し、掘削屑を保持できることが望ましい。ポンプ運転を開始すると流速の増加によって Re が上昇し Y が低下して、降伏して輸送可能となる。

チキソトロピーをもつ場合には、静置中の構造回復で σ_y が増加し、Y も時間変化するため、単純な Re-Y 平面上の軌跡だけでは不十分になる。

iii) 噴霧・スプレー

ノズル内で流体が加速されると Re が増大し Y が低下し、降伏応力の影響が弱まって微粒化しやすくなる。一方、下流で速度が低下すると Re は減少し Y は増加するので、降伏応力が大きい材料では液糸や液滴のさらなる変形・分裂が抑制され、粗大な液滴が残る可能性がある。

ただし、噴霧では表面張力も本質的なので、液滴破断や霧化を完全に議論するには We や Ca も併せて考える必要がある。

5) Bo-Pe 図の作成と塗膜乾燥・マイクロ流体

式 (1.64) では Bond 数を

$$Bo = \frac{\Delta \rho g L^2}{\Pi}$$

と定義している。したがって $Bo \gg 1$ は重力支配, $Bo \ll 1$ は表面張力支配である。

Péclet 数は移流と拡散の比なので, 4 領域は次のように整理できる。

	Pe $\ll$ 1	Pe $\gg$ 1
Bo $\gg$ 1	重力+拡散	重力+移流
Bo $\ll$ 1	表面張力+拡散	表面張力+移流

i) 塗膜乾燥・コーティング

薄い塗膜では代表長さ L が小さいため, $Bo \propto L^2$ は小さくなりやすく, 界面形状に対して表面張力が重要になる。一方, 乾燥に伴う成分輸送については Pe が重要である。Pe $\ll$ 1 なら濃度勾配は拡散によって緩和されやすく, Pe $\gg$ 1 なら移流に拡散が追いつかず, 組成勾配が生じやすい。

ただし垂直面での液ダレは, Bo だけでなく重力によるせん断応力と粘度・降伏応力との競合も考える必要がある。

ii) マイクロ流体デバイス内の反応混合

マイクロ流路では L が小さいため通常 $Bo \ll 1$ となり, 重力の影響は弱い。一方, 流速が有限で分子拡散が遅ければ Pe $\gg$ 1 となり, 層流中で 2 つの流体が並走して混合は拡散に制限される。

化学反応を伴う場合には, Pe だけでは反応速度そのものは表せない。反応時間と輸送時間の競合を議論するには Damköhler 数などを追加して考える必要がある。

6) 非線形構成方程式の Lissajous 図形

i) 非線形弾性

例えば

$$\sigma = G_1 \gamma + G_3 \gamma^3$$

を考える。応力はひずみだけで一意に決まるので, 弾性 Lissajous 図では 1 本の曲線となる。 $G_3 > 0$ なら大ひずみ側で傾きが増加するひずみ硬化, $G_3 < 0$ ならひずみ軟化となる。

一方, 粘性 Lissajous 図では, 同じひずみ速度に対してひずみの異なる 2 つの時刻が存在するため, 一般には閉じたループとなる。ただしこれは粘性散逸を意味するものではなく, 純粋な弾性応答を別の座標で表示した結果である。

ii) 非線形粘性

例えば

$$\sigma = K |\dot{\gamma}|^{n-1} \dot{\gamma}$$

を考える。応力はひずみ速度だけで決まるので、粘性 Lissajous 図は 1 本の曲線となる。 $n < 1$ ならシアシニング, $n > 1$ ならシアシックニングに対応する。

一方、弾性 Lissajous 図では閉じたループとなり、その面積は 1 周期の散逸エネルギーを反映する。

iii) 塑性

Herschel–Bulkley 式を正負の流動方向まで書けば、降伏後の枝は

$$\sigma = \text{sgn}(\dot{\gamma}) [\sigma_y + K|\dot{\gamma}|^n]$$

となる。これは本来、降伏後の定常流動を記述する式であり、降伏前の変形や応力反転時の履歴を規定していない。

この式を LAOS にそのまま用いると、 $\dot{\gamma} = 0$ を横切るときに応力が $+\sigma_y$ と $-\sigma_y$ の間を不連続に移ることになり、物理的な降伏前変形を表せない。

これを避けるには、降伏前の弾性を含む EVP モデルを用いるか、定常流動式に適切な正則化を導入する必要がある。

7) 対称性が破れた場合の Lissajous 図形

式 (7.9), 式 (7.10) の分解では、弾性応力が γ の奇関数、粘性応力が $\dot{\gamma}$ の奇関数であることが前提となる。

i) Lissajous 図形への現れ方

この対称性が破れると、原点に対する点対称性が失われ、正負のひずみ側でピーク応力が異なる、往路と復路の形が一致しない、図形の中心が原点からずれる、といった特徴が現れる。不可逆な構造変化が進行している場合には、1 周期ごとに軌跡そのものが変化し、閉じた曲線にならない場合もある。

ii) Fourier 成分

半周期対称性

$$\sigma(t + T/2) = -\sigma(t)$$

が失われれば、奇数次高調波だけでなく偶数次高調波や時間平均応力に対応する成分が現れうる。

iii) 物理的原因

壁面滑り、試料破壊、1 方向への塑性変形の蓄積、時間とともに進行する構造変化などが候補となる。ただし、上下の壁で対称に起こる壁面滑りのように、滑りが存在しても半周期対称性が保たれる場合はある。

8) 完全塑性体のひずみ硬化比 S

S は

$$S = \frac{G'_L - G'_M}{G'_L}$$

と定義される。ここで G'_L は最大ひずみ時の大ひずみ弾性率であり、

$$G'_L = \left. \frac{\sigma}{\gamma} \right|_{\gamma=\gamma_0}$$

という割線弾性率である。一方 G'_M は最小ひずみ時、すなわち $\gamma = 0$ 付近の接線弾性率である。

i) 完全塑性体

弾性変形区間が無視できるほど小さい理想的な完全塑性体では、問題文の仮定どおり

$$G'_M \simeq 0$$

したがって

$$S = \frac{G'_L - 0}{G'_L} = 1$$

となり、

$$S \rightarrow 1$$

に漸近する。この $S = 1$ は、名称に反して材料そのものが「ひずみ硬化」していることを意味するのではなく、サイクル内で最小ひずみ付近の局所弾性率が失われた結果である。

ii) $S > 1$ の場合

$G'_L > 0$ とすると、 $S > 1$ は

$$G'_M < 0$$

を意味する。したがって弾性 Lissajous 図では、 $\gamma = 0$ 付近で応力 - ひずみ曲線が負の傾きをもつ。これは応力オーバーシュート後の応力低下などと整合する。

ただし、負の局所傾きはチキソトロピー、壁面滑り、シアバンディングなどによっても生じうるため、 $S > 1$ だけから機構を一意に決めることはできない。生の Lissajous 図形や他の測定結果と併せて判断する必要がある。

9) セン断増粘比 T とべき乗則流体

シアニング流体では、最大せん断速度における粘度 η'_L よりも、せん断速度ゼロ近傍の局所粘度 η'_M のほうが大きい。したがって

$$\eta'_M > \eta'_L$$

より、

$$T = \frac{\eta'_L - \eta'_M}{\eta'_L} < 0$$

べき乗則流体

$$\sigma = K|\dot{\gamma}|^{n-1}\dot{\gamma}, \quad (0 < n < 1)$$

について考える。

i) 定義式を厳密に用いる場合

最大せん断速度 $\dot{\gamma}_0$ では

$$\eta'_L = \frac{\sigma(\dot{\gamma}_0)}{\dot{\gamma}_0} = K\dot{\gamma}_0^{n-1}$$

一方、最小せん断速度における局所粘度は

$$\eta'_M = \left. \frac{d\sigma}{d\dot{\gamma}} \right|_{\dot{\gamma}=0} = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} nK|\dot{\gamma}|^{n-1}$$

したがって $0 < n < 1$ では

$$\eta'_M \rightarrow \infty$$

となり、厳密には

$$T \rightarrow -\infty$$

これは理想的なべき乗則流体が $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ で粘度発散をもつことによる。

ii) 3次 Chebyshev 近似

粘性応力を

$$\sigma_v \simeq \dot{\gamma}_0 [v_1 T_1(x) + v_3 T_3(x)], \quad (x = \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0)$$

と3次までで近似すると、べき乗則流体では

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{n-1}{n+3}$$

となる。このとき式 (7.17) を3次までで打ち切れば

$$T \simeq \frac{4v_3}{v_1 + v_3} = \frac{2(n-1)}{n+1}$$

したがってこの有限値は高次の Chebyshev 項を無視した近似であり、厳密な T ではないことに注意する。

10) MAOS 領域で $I_{3/1} \propto \gamma_0^2$ となる理由

対称性から、応力がひずみの奇関数として解析的に展開できる場合、MAOS 領域では最低次の非線形項を含めて

$$\sigma \simeq G_1 \gamma + G_3 \gamma^3$$

と書ける。ここに

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$$

を代入すると

$$\sigma \simeq G_1 \gamma_0 \sin \omega t + G_3 \gamma_0^3 \sin^3 \omega t$$

三角関数の関係

$$\sin^3 \theta = \frac{3 \sin \theta - \sin 3\theta}{4}$$

を用いると

$$\sigma \simeq \left(G_1 \gamma_0 + \frac{3}{4} G_3 \gamma_0^3 \right) \sin \omega t - \frac{1}{4} G_3 \gamma_0^3 \sin 3\omega t$$

したがって

$$I_1 \simeq |G_1| \gamma_0, \quad I_3 \simeq \frac{1}{4} |G_3| \gamma_0^3$$

であり, $|G_3|\gamma_0^2 \ll |G_1|$ の MAOS 領域では

$$I_{3/1} = \frac{I_3}{I_1} \simeq \frac{|G_3|}{4|G_1|} \gamma_0^2$$

よって

$$I_{3/1} \propto \gamma_0^2$$

となる. この二乗則は, 応答が解析的な奇数次展開で表され, 3 次項が主要な非線形項となる MAOS 領域で成立する.

11) Chebyshev 多項式展開の直交性の利点

非線形応答を単純なべき級数

$$\sigma = c_1\gamma + c_3\gamma^3 + c_5\gamma^5 + \dots$$

で表すと, 基底 $\gamma, \gamma^3, \gamma^5, \dots$ は有限区間で互いに直交しない. 例えば

$$\int_{-\gamma_0}^{\gamma_0} \gamma \gamma^3 d\gamma = \frac{2\gamma_0^5}{5} \neq 0$$

したがって, 低次の基底と高次の基底が相関し, フィットtingに含める最高次数を変えると c_1, c_3 などの低次係数まで変化する.

例えば真の応答が

$$\sigma = a\gamma + b\gamma^3$$

であるのに 1 次式 $\sigma = c_1\gamma$ だけで近似すると, 最小二乗法で得られる係数は

$$c_1 = a + \frac{3}{5}b\gamma_0^2$$

となり, 3 次成分の一部が 1 次係数へ混入する.

一方, 第 1 種 Chebyshev 多項式は

$$\int_{-1}^1 \frac{T_m(x)T_n(x)}{\sqrt{1-x^2}} dx = 0 \quad (m \neq n)$$

を満たす直交関数系である. そのため理想的な直交射影では, 高次項を追加しても既に求めた低次係数へ高次成分が再配分されない.

これは e_1, e_3, v_1, v_3 などを材料の非線形性を表す指標として比較する際に重要である. ただし, 実際の離散データではノイズ, サンプリング, 重み付けなどにより低次係数がわずかに変動することはある.

12) 降伏応力流体の SPP における $G_t''(t)$ の挙動

SPP 解析では, $G_t''(t)$ はその瞬間の粘性的応答の変化を表す量として解釈される.

i) 弾性変形領域

降伏前には

$$G_t' > G_t''$$

となり, 弾性的性質が支配的である.

ii) 段階的降伏の開始

変形が進んで降伏が始まると、弾性応答が低下すると同時に粘性的応答が増加する。本文では

$$G'_t = G''_t$$

となる点を、弾性変形から段階的降伏への境界としている。

iii) 塑性流動

降伏が進行すると $|G'_t|$ は急激に低下し、ほぼゼロとなる領域を塑性流動とみなす。Lissajous 図では応力が平坦化する領域に対応する。

G''_t は降伏領域付近で増加、極大、あるいは変曲を示すことがありうるが、その形状は物質の粘性応答や構造変化に依存する。したがって一般に「降伏点で必ず極大を示す」とは限らない。

降伏点を同定するには G''_t 単独の極大を見るのではなく、 G'_t と G''_t の同時変化、特に $G'_t = G''_t$ となる位置を Lissajous 図上の軌跡と対応させて評価するのが適切である。

なお G''_t は散逸エネルギーそのものではなく、弾性率の次元をもつ局所的な応答量である。

13) 壁面滑りと降伏の区別

壁面滑りと降伏はいずれも見かけ上のシアシニングを生じるため、 $v_3 < 0$ だけでは両者を区別できない。

i) 波形の特徴

壁面滑りが急激に発生する場合には、臨界応力付近でバルクへ加わる実効的な変形が急に減少するため、Lissajous 図に台形状の平坦部、急な折れ曲がり、あるいは不連続に近い変化が現れることがある。このような急峻な波形は $v_5, v_7, \dots$ などの高次成分を大きくする。

ただし、滑り則が滑らかであればこの特徴は弱くなり、降伏流体でも急峻な波形が生じうる。したがって、高次項だけから滑りと降伏を一意に判定することはできない。

ii) 偶数次高調波

上下の壁で滑り条件が異なるなど、正負の変形に対する対称性が破れれば、偶数次高調波が現れることがある。ただし上下で対称な滑りなら半周期対称性を保つことができるため、偶数次高調波が観測されないことは滑りがいないことの証拠にはならない。

iii) 実験的な識別

最も有効なのはギャップを変えて測定することである。壁面滑りがある場合には、同じ見かけせん断速度でもギャップによって測定値が変化する。

さらに、粗面・セレーション加工した治具と平滑治具との比較、ベーンジオメトリの利用、あるいは流速分布の直接測定を行えば、壁面での速度不連続を検出できる。

したがって Lissajous 波形や高次係数は滑りを疑うための有用な指標であるが、最終的にはギャップ依存性や治具表面依存性などの独立な測定によって確認する必要がある。

14) エマルションのレオロジカルフィンガープリント

i) 低ひずみ域

$e_3/e_1 \simeq 0$, $v_3/v_1 \simeq 0$ であることから、低ひずみ域では線形粘弾性に近い応答を示している。

ii) 高ひずみ・高周波数域

$e_3/e_1 > 0$ は、サイクル内でひずみが大きくなるほど弾性的応答が強くなる、すなわちひずみ硬化を示している。この結果は、高ひずみ・高周波数条件で液滴の変形や液滴間の幾何学的拘束に由来する弾性的非線形性が強くなっていることを示唆する。特に高周波数側で顕著になることは、観測時間が液滴形状や内部構造の緩和時間より短くなり、変形が十分に緩和されなくなっている可能性がある。

iii) 低周波数域

v_3/v_1 の変化が小さいことは、この条件ではサイクル内の粘性的非線形性が比較的小さいことを示す。ただし、この比だけから液滴の凝集・解離が抑えられているとは断定できない。

15) FT レオロジー, Chebyshev 多項式分解, SPP 解析の違い

FT レオロジー, Chebyshev 多項式分解, SPP 解析は、同じ LAOS 波形を扱うが、波形から何を抽出するかという考え方が異なる。

i) FT レオロジー

1 周期の応力波形全体を Fourier 級数に分解し、 $I_{3/1}$ などの高調波振幅や位相によって非線形性を定量化する。少数の数値で非線形性を表現できるが、1 周期のどの時点で降伏や構造変化が起こったかという局所的な情報は失われる。

ii) Chebyshev 多項式分解

Cho-Hyun 分解によって得た弾性応力と粘性応力を、それぞれひずみ、ひずみ速度の直交多項式として展開する。粘性・弾性に関する非線形応答を直接解釈できることが大きな利点である。ただし、1 周期全体を係数として縮約するので、同じ特徴量を与える異なる応答が存在しうる。

iii) SPP 解析

SPP は弾性変形、段階的降伏、塑性流動、回復という物理過程の系列を時間順に識別する。したがって、FT や Chebyshev が「1 周期全体にどのような非線形性が含まれているか」を少数の係数で表す方法であるのに対し、SPP は「1 周期のどの位置で何が起きているか」を局所的に追跡する方法である点が特徴である。局所的な微分・幾何学量を用いるためノイズの影響を受けやすく、解析も FT や Chebyshev より複雑になる。

なお 3 つの方法は競合するものではない。FT で非線形性の大きさを把握し、Chebyshev 分解でその弾性・粘性の性質を分類し、必要な条件について SPP で 1 周期内の物理過程を詳しく調べる、という相補的な利用が有効である。

8

レオメトリー

1) 装置群とジオメトリの組み合わせの整理

第8章で紹介した装置・ジオメトリのうち、代表的な選択を以下に示す。実際の適否は、試料の粘度、弾性、粒子径、揮発性などにも依存する。

i) フローカーブ測定

コーンプレートはせん断速度がほぼ一様なので、均質な液体の流動曲線測定に特に適する。同軸二重円筒も低粘度液体を含む広い範囲で利用できる。平行プレートではせん断速度が半径方向に分布するが、式 (8.25) の補正を用いることで外周部の応力を評価できる。キャピラリーレオメーターは、特に高せん断速度域の流動曲線測定に適している。

ii) 動的粘弾性測定

コーンプレート、平行プレート、同軸二重円筒はいずれも利用できる。パッシブマイクロレオロジーや DLS マイクロレオロジーも高周波域での $G^*(\omega)$ を推定できる。固体試料では、ねじり、曲げ、引張などの DMA が用いられる。

iii) スタートアップ測定

せん断速度が一様なコーンプレートが解析しやすい。同軸二重円筒も利用できる。平行プレートでは局所せん断速度が半径によって異なるため、非線形過渡応答の解釈には注意が必要である。

iv) 温度依存性の測定

回転レオメーターでは各ジオメトリに対応する Peltier, 恒温槽, オープンなどを利用できる。コーンプレートでは温度ごとのギャップ調整が必要である。細管粘度計は恒温槽による精密な温度制御に適する。

v) 溶媒蒸発が激しい系

自由表面積が比較的小さい同軸二重円筒、または溶媒トラップを装着したコーンプレート、平行プレートが適する。密閉セルを利用できるマイクロレオロジーも有効である。

vi) 塑性の測定

降伏応力をもつ試料では、低せん断速度・低応力での測定に加えて、壁面滑りを抑制することが重要である。ベーンジオメトリは回転子表面での滑りを大幅に抑制できるので特に有効である。粗面またはセレーション加工した平行プレート、粗面コーンプレート、溝付き二重円筒なども利用できる。

2) 市販装置のカタログ調査

この問題では、各自が使用する可能性のある市販装置について最新のカタログを調べることが目的である。装置仕様は更新されるので、メーカー名、機種名、調査年月を併記することが望ましい。

温度範囲は本体よりも温調アクセサリに依存し、低温用装置や高温オーブンを組み合わせることで非常に広い温度範囲を測定できる。

ただし、装置のトルク範囲をそのまま測定可能粘度範囲へ換算することはできない。実際の測定範囲は、ジオメトリの半径、ギャップまたはコーン角、せん断速度、試料の粘度、装置慣性などの組み合わせで決まる。

同様に「最大ひずみ」も単一の装置定数ではなく、回転型では治具形状や試料のエッジ安定性、振動測定では角変位範囲や周波数によって決まる。

3) パラレルプレートとコーンプレートのトルク比較

粘度 η の Newton 流体について、両ジオメトリの半径を R 、回転角速度を Ω とする。

i) コーンプレート

コーン角を β とすると、せん断速度は

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\tan \beta} \simeq \frac{\Omega}{\beta}$$

でほぼ一様である。したがって

$$T_{CP} = \frac{2\pi}{3} \frac{\eta \Omega R^3}{\tan \beta} \simeq \frac{2\pi \eta \Omega R^3}{3\beta}$$

ii) パラレルプレート

ギャップを h とすると

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{r\Omega}{h}$$

なので、

$$T_{PP} = \int_0^R \eta \frac{r\Omega}{h} 2\pi r^2 dr = \frac{\pi \eta \Omega R^4}{2h}$$

したがって

$$\frac{T_{PP}}{T_{CP}} = \frac{3R \tan \beta}{4h}$$

よって、半径と回転速度が同じという条件だけではトルクの大小関係は決まらない。パラレルプレートのギャップ h とコーン角 β の指定がさらに必要である。

例えば

$$h = R \tan \beta$$

すなわち平行プレートギャップをコーン外周部のギャップと等しくした場合
には,

$$T_{PP} = \frac{3}{4}T_{CP}$$

となる.

なお, この計算は Newton 流体に対するものである. 非 Newton 流体では, パラレルプレートの外周応力を求めるために式 (8.25) の Weissenberg–Rabinowitsch 補正が必要となる.

4) B 型粘度計とコーンプレートの粘度が異なる理由

両装置の値が異なる主な理由は, 試料に加わるせん断速度場が異なることである.

B 型粘度計ではスピンドルの周囲に広い流動場が形成され, せん断速度は場所によって大きく異なる. したがって測定値を 1 つの明確なせん断速度に対応させることはできない. Newton 流体については標準液を用いて装置定数を校正することで粘度を求めることができるが, 非 Newton 流体について得られる値は, スピンドル形状, 回転数, 容器形状などに依存する見かけの粘度となる. したがって B 型粘度計の値を報告するときには, 温度だけでなく, スピンドル番号, 回転数, 測定時間などを併記することが重要である.

これに対して, コーンプレートジオメトリを用いた回転レオメーターでは明確なせん断速度を定義できるので非 Newton 流体であっても粘度を絶対値として確定できる.

5) 式 (8.14) の導出

小さいコーン角の理想的なコーンプレート流れを考える. このときせん断速度は半径方向に依存せず, N_1 と N_2 も一定とみなせる. 慣性とエッジ効果を見捨てる.

完全な運動量収支から, 圧力の半径方向変化は

$$\frac{dp}{d \ln r} = -(N_1 + 2N_2)$$

となる. したがって, 外周 $r = R$ を基準にすると

$$p(r) - p(R) = (N_1 + 2N_2) \ln \left(\frac{R}{r} \right)$$

また, 外周自由表面で半径方向の全応力が大気圧と釣り合うことから, 平板に作用する軸方向の全応力には N_2 の一様な寄与も含まれる. 試料が平板を押し広げる向きを正の垂直抗力 F_N とすると,

$$F_N = 2\pi \int_0^R \left[(N_1 + 2N_2) \ln \left(\frac{R}{r} \right) - N_2 \right] r dr$$

ここで

$$\int_0^R r \ln \left(\frac{R}{r} \right) dr = \frac{R^2}{4}, \quad \int_0^R r dr = \frac{R^2}{2}$$

なので,

$$F_N = 2\pi \left[(N_1 + 2N_2) \frac{R^2}{4} - N_2 \frac{R^2}{2} \right] = \frac{\pi R^2}{2} N_1$$

したがって

$$N_1 = \frac{2F_N}{\pi R^2}$$

となり, 式 (8.14) を得る.

この結果では N_2 をゼロと仮定しているのではなく, 理想的なコーンプレート流れでは全垂直抗力を積分すると N_2 の寄与が相殺される.

6) 式 (8.25) の導出

式 (8.25) は, パラレルプレートで非 Newton 流体を測るときに外周部の真の応力を求める Weissenberg–Rabinowitsch 補正である.

トルクは

$$T = \int_0^R \sigma(r) 2\pi r^2 dr \quad (\text{i})$$

パラレルプレートでは

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{r\Omega}{h}, \quad \dot{\gamma}_R = \frac{R\Omega}{h}$$

なので,

$$r = R \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_R}, \quad dr = \frac{R}{\dot{\gamma}_R} d\dot{\gamma}$$

これを式 (i) に代入すると

$$T = \frac{2\pi R^3}{\dot{\gamma}_R^3} \int_0^{\dot{\gamma}_R} \sigma(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}^2 d\dot{\gamma} \quad (\text{ii})$$

したがって

$$T \dot{\gamma}_R^3 = 2\pi R^3 \int_0^{\dot{\gamma}_R} \sigma(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}^2 d\dot{\gamma}$$

両辺を $\dot{\gamma}_R$ で微分すると

$$\dot{\gamma}_R^3 \frac{dT}{d\dot{\gamma}_R} + 3T \dot{\gamma}_R^2 = 2\pi R^3 \sigma_R \dot{\gamma}_R^2$$

よって

$$\sigma_R = \frac{1}{2\pi R^3} \left(3T + \dot{\gamma}_R \frac{dT}{d\dot{\gamma}_R} \right)$$

さらに

$$\dot{\gamma}_R \frac{dT}{d\dot{\gamma}_R} = T \frac{d \ln T}{d \ln \dot{\gamma}_R}$$

なので,

$$\sigma_R = \frac{T}{2\pi R^3} \left(3 + \frac{d \ln T}{d \ln \dot{\gamma}_R} \right)$$

これが式 (8.25) である.

i) Newton 流体

$T \propto \dot{\gamma}_R$ なので

$$\frac{d \ln T}{d \ln \dot{\gamma}_R} = 1$$

であり,

$$\sigma_R = \frac{2T}{\pi R^3}$$

これは式 (8.23) と一致する.

ii) 応力がせん断速度によらず一定の場合

T は $\dot{\gamma}_R$ に依存しないので

$$\frac{d \ln T}{d \ln \dot{\gamma}_R} = 0$$

したがって

$$\sigma_R = \frac{3T}{2\pi R^3}$$

これは式 (8.24) と一致する.

iii) ベキ乗則流体

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n$$

ならば $T \propto \dot{\gamma}_R^n$ なので,

$$\sigma_R = \frac{(3+n)T}{2\pi R^3}$$

式 (8.23) の Newton 流体を仮定した換算値

$$\sigma_N = \frac{2T}{\pi R^3}$$

との比は

$$\frac{\sigma_R}{\sigma_N} = \frac{3+n}{4}$$

となる. したがってシアニングが強いほど, Newton 流体用の換算式をそのまま使ったときの過大評価が大きくなる.

7) 式 (8.26) の導出

半径 R , 長さ L の円管内を Newton 流体が定常・軸対称・十分発達した層流で流れるとする. 壁面滑りはなく, 流体は非圧縮とする.

軸方向速度を $v_z(r)$ とすると運動方程式は

$$0 = -\frac{dp}{dz} + \eta \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv_z}{dr} \right)$$

圧力勾配を

$$-\frac{dp}{dz} = \frac{\Delta P}{L}$$

とし、 $r = 0$ で速度勾配が有限、 $r = R$ で $v_z = 0$ という境界条件を用いて積分すると

$$v_z(r) = \frac{\Delta P}{4\eta L}(R^2 - r^2)$$

を得る.

流量は

$$Q = 2\pi \int_0^R v_z(r)r dr = \frac{\pi R^4}{8\eta L} \Delta P$$

したがって

$$\Delta P = \frac{8\eta L Q}{\pi R^4}$$

となり、式 (8.26) が得られる.

8) 固有粘度測定に細管粘度計が優れる理由

固有粘度は

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c}$$

で定義される. したがって測定では、希薄溶液と純溶媒の非常に小さな粘度差を高い相対精度で測る必要がある.

細管粘度計では、式 (8.28) より

$$\frac{\eta}{\rho} \simeq K_1 t$$

である. 同じ粘度計を用いて溶液と溶媒を測れば,

$$\frac{\eta}{\eta_s} = \frac{\rho t}{\rho_s t_s}$$

となり、装置定数 K_1 が消去される.

希薄溶液では $\rho \simeq \rho_s$ なので,

$$\frac{\eta}{\eta_s} \simeq \frac{t}{t_s}$$

となり、流出時間の比を精密に測定するだけで相対粘度を高精度に決定できる. 構造が単純なので相対測定の再現性にも優れる. また、恒温槽中での使用により温度を安定に保ちやすい.

一方、回転レオメーターではトルク、回転速度、ジオメトリ寸法など複数の測定量の誤差が粘度に入るため、希薄溶液と溶媒のわずかな粘度差を求める目的には必ずしも向かない.

9) 式 (8.27) の導出と K_1, K_2 の中身

細管粘度計では、圧力差は液柱の重力によって生じる。

慣性補正を無視すれば、Hagen–Poiseuille 則

$$\Delta P = \frac{8\eta L Q}{\pi R^4}$$

に

$$\Delta P \simeq \rho g \bar{h}, \quad Q \simeq \frac{V}{t}$$

を代入することで

$$\frac{\eta}{\rho} = K_1 t$$

を得る。

単純な幾何を仮定すれば、

$$K_1 \sim \frac{\pi R^4 g \bar{h}}{8LV}$$

であり、細管半径、細管長、測定体積、有効液頭などをまとめた装置定数である。

実際には入口・出口で液体を加速するため、流出液の運動エネルギーに対応する補正が必要となる。この寄与は $Q^2 \propto t^{-2}$ に比例し、粘度へ換算すると $1/t$ に比例する項になる。

したがって

$$\frac{\eta}{\rho} = K_1 t - \frac{K_2}{t}$$

となる。

K_2 は運動エネルギー補正、入口・出口形状などを含む装置定数である。実際の粘度計では K_1, K_2 は理想幾何だけから求めるより、標準液を用いて校正されることが多い。

t が十分長ければ K_2/t は無視でき、式 (8.28)

$$\frac{\eta}{\rho} \simeq K_1 t$$

に帰着する。

10) 式 (8.37) の導出と非 Newton 流体の流速分布

円管内の定常・十分発達した流れを考え、壁面せん断応力を σ_w とする。力の釣り合いから、半径 r におけるせん断応力は

$$\sigma(r) = \sigma_w \frac{r}{R}$$

である。

一般化 Newton 流体について、局所せん断速度を $\dot{\gamma}(\sigma)$ と書く。流量は

$$Q = 2\pi \int_0^R v(r) r dr$$

壁面で滑りが無いとして部分積分すると

$$Q = \pi \int_0^R r^2 \dot{\gamma}(r) dr$$

ここで

$$r = R \frac{\sigma}{\sigma_w}, \quad dr = \frac{R}{\sigma_w} d\sigma$$

を代入すると

$$Q = \frac{\pi R^3}{\sigma_w^3} \int_0^{\sigma_w} \sigma^2 \dot{\gamma}(\sigma) d\sigma$$

したがって

$$\frac{Q \sigma_w^3}{\pi R^3} = \int_0^{\sigma_w} \sigma^2 \dot{\gamma}(\sigma) d\sigma$$

両辺を σ_w で微分すると

$$\dot{\gamma}_{true} = \frac{1}{\pi R^3} \left(3Q + \sigma_w \frac{dQ}{d\sigma_w} \right) = \frac{Q}{\pi R^3} \left(3 + \frac{d \ln Q}{d \ln \sigma_w} \right)$$

これが式 (8.37) である.

Newton 流体では $Q \propto \sigma_w$ なので

$$\dot{\gamma}_{true} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

i) ベキ乗則流体

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n$$

ならば

$$\frac{d \ln Q}{d \ln \sigma_w} = \frac{1}{n}$$

なので,

$$\dot{\gamma}_{true} = \frac{4Q}{\pi R^3} \frac{3n+1}{4n}$$

流速分布は

$$v(r) = \frac{n}{n+1} \left(\frac{\sigma_w}{K} \right)^{1/n} R \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{(n+1)/n} \right]$$

$n < 1$ のシアニング流体では Newton 流体より平坦な速度分布となり, $n > 1$ のシアッキング流体ではより尖った速度分布となる.

ii) 降伏応力流体

降伏応力を σ_y とすると,

$$|\sigma(r)| < \sigma_y$$

となる中心部は未降伏となり, プラグ状に移動する速度分布が現れる. 壁面応力が降伏応力以下なら, 理想的には流動しない.

11) Cogswell 法と伸長レオメーターの比較

i) Cogswell 法

キャピラリーレオメーターでは、リザーバーから細管入口へ流入するときに収縮流れが生じる。Bagley 補正などによって得られる入口付加圧力損失 ΔP_0 の一部を伸長流動に対する抵抗とみなす。本文の式 (8.40)～式 (8.43) より、

$$\dot{\varepsilon} = c_\varepsilon \frac{Q}{\pi R^3}$$

$$\sigma_E = c_\sigma \Delta P_0$$

として

$$\eta_E = \frac{\sigma_E}{\dot{\varepsilon}} = \frac{c_\sigma}{c_\varepsilon} \frac{\pi R^3 \Delta P_0}{Q}$$

ここで c_ε, c_σ は流路形状に依存する無次元係数である。本文の簡便近似では $c_\varepsilon \simeq 4$, $c_\sigma \simeq 1$ として

$$\eta_E \simeq \frac{\pi R^3 \Delta P_0}{4Q}$$

となる。

したがって Cogswell 法は、実際の伸長ひずみや伸長応力を直接測定しているのではなく、不均一な収縮流れをモデル化して圧力損失から伸長粘度を推定する方法である。

ii) 伸長レオメーター

理想的な一軸伸長測定では、試料長 $L(t)$ から

$$\varepsilon(t) = \ln \frac{L(t)}{L_0}, \quad \dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt}$$

を直接決定する。

同時に引張力 $F(t)$ と瞬間断面積 $A(t)$ から伸長応力を求め、

$$\eta_E^+(t, \dot{\varepsilon}) = \frac{\sigma_E(t)}{\dot{\varepsilon}}$$

として伸長粘度を得る。

したがって直接伸長測定ではひずみ履歴を制御でき、ひずみ硬化などの過渡応答も測定できる。

iii) 比較

Cogswell 法は、既存のキャピラリーレオメーターを利用でき、加工条件に近い高速流動を評価しやすいという利点がある。一方、結果は入口形状やモデル仮定に依存し、せん断と伸長の寄与を厳密に分離することは難しい。

直接伸長レオメーターはより明確な変形履歴から物性を求められるが、均一伸長の維持、ネッキング、自重、試料保持など実験上の制約を受ける。

したがって Cogswell 法で得られる伸長粘度はモデル依存の間接的評価、伸長レオメーターではより直接的に定義された伸長粘度、と位置づけるのが適切である。

12) 式 (8.54) と MSD を数値変換して $G^*(\omega)$ を求める方法

式 (8.54) は、一般化 Langevin 方程式と揺動散逸関係から導くことができる。プローブ粒子の速度を $\mathbf{v}(t)$ とし、媒質から受ける摩擦に記憶効果を考えると、一般化 Langevin 方程式は

$$m \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = - \int_0^t \zeta(t-t') \mathbf{v}(t') dt' + \mathbf{F}_R(t)$$

と書ける。ここで $\zeta(t)$ は摩擦の記憶関数、 $\mathbf{F}_R(t)$ は熱揺動によるランダム力である。

揺動散逸関係を用いると、3 次元 MSD の Laplace 変換は

$$\widetilde{\langle \Delta r^2 \rangle}(s) = \frac{6k_B T}{s^2 \{ms + \widehat{\zeta}(s)\}}$$

となる。プローブ粒子の慣性を無視すれば、

$$\widetilde{\langle \Delta r^2 \rangle}(s) = \frac{6k_B T}{s^2 \widetilde{\zeta}(s)}$$

である。

一方、半径 a の球が線形粘弾性体中を運動するとき、Stokes の抵抗則を線形粘弾性体へ一般化すると、

$$\widetilde{\zeta}(s) = 6\pi a \widetilde{G}(s)$$

となる。ここで $\widetilde{G}(s)$ は緩和弾性率 $G(t)$ の Laplace 変換である。本文の式 (8.53) に従い、Laplace 領域の弾性率を

$$\mathcal{G}(s) = s\widetilde{G}(s)$$

と定義すれば、

$$\widetilde{\zeta}(s) = \frac{6\pi a}{s} \mathcal{G}(s)$$

である。

これを上式に代入すると、

$$\widetilde{\langle \Delta r^2 \rangle}(s) = \frac{k_B T}{\pi a s \mathcal{G}(s)}$$

となり、したがって

$$\mathcal{G}(s) = \frac{k_B T}{\pi a s \widetilde{\langle \Delta r^2 \rangle}(s)}$$

を得る。これが式 (8.54) である。

よって、MSD を Laplace 変換して、式 (8.55)

$$G^*(\omega) = G(s) \Big|_{s=i\omega}$$

を使えば $G^*(\omega)$ が求められる。

しかし実験データは有限時間範囲の離散データであり、短時間側・長時間側の打ち切りやノイズの影響を受ける。そこで実用上は、MSD を局所的に

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle \propto t^{\alpha_D}$$

と近似する方法がよく用いられる.

式 (8.56) の局所勾配

$$\alpha_D(\omega) = \left. \frac{d \ln \langle \Delta r^2(t) \rangle}{d \ln t} \right|_{t=1/\omega}$$

を求めると, 式 (8.59) より

$$|G^*(\omega)| \simeq \frac{k_B T}{\pi a \langle \Delta r^2(1/\omega) \rangle \Gamma[1 + \alpha_D(\omega)]}$$

さらに式 (8.57), 式 (8.58) より

$$G'(\omega) \simeq |G^*(\omega)| \cos\left(\frac{\pi \alpha_D}{2}\right)$$

$$G''(\omega) \simeq |G^*(\omega)| \sin\left(\frac{\pi \alpha_D}{2}\right)$$

と求められる.

この局所べき乗則法は簡便であるが, MSD が急激に曲がる時間域では誤差が増える. 一方, 有限個の MSD データを補間し, 各区間の Laplace/Fourier 積分を直接評価する方法も利用できる.

いずれの場合も, 短時間側の位置検出誤差, 長時間の統計誤差, 有限測定時間, ドリフトなどの影響を確認する必要がある.

また一般化 Stokes–Einstein 関係自体も, 均質・等方な連続体, プローブ表面での no-slip, 熱平衡, 慣性や壁面効果が無視できること, などを前提としている.

13) 式 (8.64), 式 (8.66) の導出

i) 式 (8.64)

フィラメント中央部を半径 $R(t)$, 長さ $L(t)$ の円柱と近似する. 非圧縮性より

$$\pi R^2 L = \text{const.}$$

なので, 対数微分すると

$$2 \frac{1}{R} \frac{dR}{dt} + \frac{1}{L} \frac{dL}{dt} = 0$$

一軸伸長の Hencky ひずみ速度は

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt}$$

なので,

$$\dot{\varepsilon}(t) = -\frac{2}{R(t)} \frac{dR(t)}{dt}$$

これが式 (8.64) である.

ii) 式 (8.65)

細い円筒状フィラメントを軸に垂直な面で切り、伸長応力と表面張力によるキャピラリー張力の釣り合いを考える。円周に沿う表面張力による軸方向の力は $2\pi R\Pi$ 、円筒表面の Laplace 圧 $\Delta p \simeq \Pi/R$ が断面に及ぼす逆向きの力は $\pi R\Pi$ である。したがって正味のキャピラリー張力は $\pi R\Pi$ となる。これを伸長応力による力 $\sigma\pi R^2$ と釣り合わせれば

$$\sigma\pi R^2 \simeq \pi R\Pi$$

すなわち

$$\sigma \simeq \frac{\Pi}{R(t)}$$

これが式 (8.65) である。

iii) 式 (8.66)

伸長粘度の定義

$$\eta_E(t) = \frac{\sigma(t)}{\dot{\epsilon}(t)}$$

に式 (8.64) と式 (8.65) を代入すると、

$$\eta_E(t) = \frac{\Pi/R(t)}{-2R(t)^{-1}dR(t)/dt} = -\frac{\Pi}{2dR(t)/dt}$$

したがって

$$\eta_E(t) = -\frac{\Pi}{2dR(t)/dt}$$

となり、式 (8.66) を得る。

これらの式では、フィラメント中央部が細長い円柱状であること、慣性、重力、軸方向曲率などの影響が小さいことを仮定している。

14) TPA の長所・短所

TPA は通常のレオメトリーとは目的が異なり、材料定数を求めることよりも、実際の咀嚼などに近い大変形を与え、得られた荷重波形から食感に関する経験的指標を求める方法である。

i) 長所

試料を大きく変形させ、場合によっては破壊まで含めた応答を測定できる。したがって実際に食品を噛むときのような大変形・接触・破壊を伴う状況に近い評価が可能である。hardness, cohesiveness, springiness, adhesiveness など複数の指標を 1 回の試験波形から得られる点も実用上便利である。また液体、ゲル、軟固体、固体など幅広い形態の試料を、実際の製品に近い状態で評価できる。官能評価との相関を直接目的として実験条件を設計できることも、食品や製品開発では大きな利点である。

ii) 短所

TPA で得られる hardness などは、粘度や弾性率のような材料固有の物性値ではない。測定値はプランジャー形状、押込み速度、変形量、試料寸法、容器形状、摩擦や付着条件などに強く依存する。変形場も一般に不均一かつ多軸的であり、局所的な応力や

ひずみを一意に求めることは難しい。したがって構成方程式との直接比較も困難である。また破壊や不可逆変形を含むため、測定履歴の影響を受けやすい。異なる研究機関や装置のデータを比較するには測定条件を厳密にそろえる必要がある。

iii) 通常のレオメトリーとの比較

回転レオメトリーでは、できるだけ単純で既知の変形場を与え、物理的に定義された物性を求めることを目指す。一方 TPA は、複雑な実使用条件をあえて模擬し、その結果を経験的な指標として数値化する方法である。したがって、材料の構成方程式や基礎物性を知るには通常のレオメトリーが適しており、食感や製品使用時の相対評価には TPA が適している。

両者は優劣の関係ではなく、異なる目的をもつ相補的な測定法である。

9

ソフトマターの分子論的レオロジー

1) ビリアル式（式 9.1）の第 1 項と第 2 項の物理的寄与

式 (9.1) は

$$\sigma = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \otimes \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{f}_{ij} \right\rangle$$

である．ここで $\mathbf{v}_i$ は粒子 i の位置での局所流との相対速度である．

i) 第 1 項

$$\sigma^{kin} = \frac{1}{V} \left\langle \sum_i m_i \mathbf{v}_i \otimes \mathbf{v}_i \right\rangle$$

は運動項であり，粒子の運動による運動量輸送の寄与を表す．平衡状態ではその平均は等方的で，理想気体ではこの項が圧力に対応する．一方，平衡状態では非対角成分は平均するとゼロになるため，せん断応力には寄与しない．

ii) 第 2 項

$$\sigma^{conf} = \frac{1}{2V} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{f}_{ij} \right\rangle$$

はビリアル項または配置項であり，粒子間相互作用力による応力を表す．変形によって粒子や分子の配置が異方化すると，この項の偏差成分が変化し，せん断応力や法線応力として現れる．

ソフトマターでは運動量自由度を陽に扱わず，過減衰近似によって消去することが多い．この場合でも熱運動の効果そのものが消えるわけではなく，Brown 運動，浸透圧，ランダム力などとして粗視化された記述に現れる．

2) 応力光学則

応力光学則（stress-optical rule: SOR）は，高分子液体において，高分子に由来する偏差応力と複屈折が比例するという経験則である．

例えば主軸方向では

$$\Delta n = C(\sigma_1 - \sigma_2)$$

と書ける．ここで Δn は複屈折， C は応力光学係数である．また，複屈折の主軸方向と応力的主軸方向が一致する．

この関係が成立する理由は，複屈折と高分子応力の両方が主として高分子セグメントの配向を反映するためである．変形によってセグメントが配向すると，光学的には分極率異方性によって複屈折が生じ，力学的にはエントロピー弾性によって応力が生じる．両者が同じ配向状態を観測しているため，比例関係が成立する．応力光学則が成立すれば，複屈折から応力を評価することができ，さらに局所的な複屈折測定によって流動場中の応力分布を可視化することもできる．一方，応力と複屈折が同一の分子配向だけでは記述できなくなると，単純な応力光学則は破れる．代表例として以下が挙げられる．

i) **ガラス転移近傍で，**

ゴム状成分とガラス状成分が異なる光学応答を示す場合．

ii) **高速伸長によって鎖の有限伸長性が顕著となり，**

応力と複屈折の比例関係が崩れる場合．

iii) **配向結晶化など，**

高分子鎖の配向以外の構造変化が光学異方性に寄与する場合．

iv) **ブレンドや共重合体などの多成分系で，**

複数成分が異なる応力光学係数をもつ場合．

ガラス転移近傍では，異なる起源の応力と複屈折を分離して扱う修正応力光学則が用いられることもある．

3) 本章の構成方程式における粗視化の使われ方

粗視化とは，多数の微視的自由度をすべて追跡する代わりに，観測するレオロジー応答を支配する少数の変数を選び，消去した自由度の効果を摩擦，Brown 力，有効相互作用などへ繰り込んで記述することである．

本章の各モデルでは，例えば次のように粗視化が用いられている．

i) **ダンベルモデル**

1 本の高分子を 2 個のビーズと 1 本のばねで表し，分子全体の形態を末端間ベクトルで代表する．原子レベルの多数の自由度は，有効ばね，摩擦係数，Brown 力へ繰り込まれる．

ii) **Rouse モデル**

高分子鎖をビーズとばねの列に置き換え，原子レベルの運動を消去して粗視化鎖の運動として表す．各ビーズは局所摩擦と Brown 力を受けるが，長距離の流体力学的相互作用は無視する．

iii) **Zimm モデル**

Rouse モデルと同程度に高分子鎖を粗視化するが，溶媒を介したビーズ間の流体力学的相互作用を有効相互作用として取り入れる．

iv) **管モデル**

周囲に存在する多数の高分子鎖を個別には扱わず，対象鎖の横方向運動を拘束する「管」という有効な束縛へ粗視化する．これによって，多体からみ合い問題を 1 本の高分子鎖の管内運動として記述できる．

v) サスペンション

個々の溶媒分子は陽に扱わず，粒子配置を対分布関数 $g(\mathbf{r})$ などで表し，Brown 運動，粒子間力，流体力学的相互作用の寄与を有効応力として記述する．さらに凝集系では，個々の粒子配置をクラスターサイズ分布 $n(x, t)$ へ粗視化し，population balance によって凝集・破壊に伴う時間発展を記述する．

vi) エマルション

液滴内外の詳細な速度場や界面の分子スケールの構造を消去し，液滴半径，体積分率，粘度比，界面張力，各相の複素弾性率などで記述する．Taylor 式や Palierne モデルは，このように粗視化した液滴を基本単位としている．

このように本章の分子論的構成方程式では，「どの自由度を残すか」がモデルの物理的内容そのものになっている．

4) ダンベルの運動方程式から式 (9.4) を導出する

ダンベルの末端間ベクトルを $\mathbf{R}$ ，各ビーズの摩擦係数を ζ_b ，Hooke バネの定数を H とする．流動を停止した後の運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{R}}{dt} = -\frac{2H}{\zeta_b}\mathbf{R} + \boldsymbol{\xi}(t)$$

である． $\boldsymbol{\xi}(t)$ は揺動散逸関係を満たす平均ゼロのランダム項である．平均ベクトルは $\zeta_b/(2H)$ の時間で緩和するが，応力は式 (9.2) のように二次モーメントに依存するので，両者の緩和時間は区別する必要がある．

平衡値からのずれを

$$\mathbf{C}(t) = \langle \mathbf{R} \otimes \mathbf{R} \rangle - \frac{k_B T}{H} \mathbf{I}$$

とおくと，運動方程式と揺動散逸関係より

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = -\frac{4H}{\zeta_b}\mathbf{C}$$

となる．したがって応力緩和時間は

$$\tau_\sigma = \frac{\zeta_b}{4H}$$

である． $H \sim k_B T/b^2$ と $\zeta_b \sim 6\pi\eta_s b$ を用いると，

$$\tau_\sigma \sim \frac{\eta_s b^3}{k_B T}$$

という特徴的時間が得られる．本文の式 (9.4) は，この時間を

$$\tau = \frac{6\pi\eta_s b^3}{k_B T}$$

と表している．

ただし，この数値係数を標準的な 2 ビーズモデルの ζ_b や H の定義から導くにはモデルパラメーターの対応関係をよく考える必要がある．例えば $b^2 = \langle \mathbf{R}^2 \rangle_{eq}$ とし， $H = 3k_B T/b^2$ の場合を考えて，ビーズ半径を a_b とすれば

$$\tau_\sigma = \frac{\pi\eta_s a_b b^2}{2k_B T}$$

となり、式 (9.4) にはならない。このような数係数の違いは論文や文献でしばしば見られ、 b , a_b , ζ_b , H , の定義と、何を緩和時間とするかの対応をとる必要がある。

5) Rouse, Zimm, 管モデルの $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ の比較

各モデルの $G(t)$ は指数緩和の和なので、一般に

$$G'(\omega) = \sum_p G_p \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

$$G''(\omega) = \sum_p G_p \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

として計算できる。

本問では、例えば分子量に対応する N を数段階変え、本文の式 (9.5), 式 (9.6), 式 (9.8) を用いて $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ を各自で図示すればよい。図から確認すべき特徴を以下に示す。

i) Rouse モデル

式 (9.5) では

$$\tau_p = \frac{\tau_R}{p^2}$$

である。中間周波数域で

$$p^* \sim (\omega \tau_R)^{1/2}$$

とすると、 $p < p^*$ の長時間モードでは $\omega \tau_p > 1$ となり弾性的に応答し、 $p > p^*$ の短時間モードでは $\omega \tau_p < 1$ となる。モード和を連続近似すると、

$$G'(\omega) \propto \omega^{1/2}, \quad G''(\omega) \propto \omega^{1/2}$$

が得られ、

$$G' \simeq G''$$

となる。

ii) Zimm モデル

式 (9.6) では

$$\tau_p = \frac{\tau_Z}{p^{3/2}}$$

同様にモード和を評価すると、中間周波数域で

$$G'(\omega) \propto \omega^{2/3}, \quad G''(\omega) \propto \omega^{2/3}$$

となる。

べき指数が $2/3$ なので、

$$\frac{G''}{G'} = \tan\left(\frac{\pi}{3}\right) = \sqrt{3}$$

となる。

iii) 管モデル

式 (9.8) では

$$G(t) = G_N \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^2} \exp \left[-\frac{(2p+1)^2 t}{\tau_d} \right]$$

終端緩和より速い時間域では分子鎖が管によって拘束されているため、 $G'(\omega)$ に平坦部弾性率 G_N に対応するプラトーが現れる。一方、 $\omega \sim 1/\tau_d$ 付近で終端緩和が現れる。この単純な管モデルだけでは高周波数側の Rouse 緩和やガラス緩和を含まないので、実際の高分子融液の全周波数域を記述するにはこれらの寄与を加える必要がある。

iv) 分子量依存性

分子量を増加させると、代表的な最長緩和時間は

$$\tau_R \propto M^2, \quad \tau_Z \propto M^{3/2}, \quad \tau_d \propto M^3$$

のように増大する。したがって分子量の増加とともに終端領域は低周波数側へ移動し、その移動は理想管モデルで最も強い。また十分低周波数の終端領域では、いずれの有限緩和時間をもつモデルでも

$$G' \propto \omega^2, \quad G'' \propto \omega$$

となる。以上の特徴を意識して、複数の分子量について計算結果を比較するとよい。

6) 凝集性サスペンションと Cox-Merz 則

凝集性サスペンションでは、微小振幅振動測定と定常せん断測定で観測している微視的構造が同じとは限らないことが最大の理由である。

微小振幅振動測定では、線形領域を選べば凝集ネットワークをほぼ壊さずに応答を測定できる。一方、定常せん断では、凝集体の破壊、再配列、場合によっては降伏やせん断帯形成が起こる。さらにチキソトロピーをもつ場合には、定常せん断下の構造がせん断速度だけでなく予備せん断、待ち時間、測定時間にも依存する。このため Cox-Merz 則からの逸脱はさらに大きくなりうる。

7) 凝集カーネルにおける Brown 項とせん断項の大小関係

Brown 運動による凝集カーネルは式 (9.19) より

$$K_{\text{Brown}}(a_i, a_j) = 4\pi(a_i + a_j)(D_i + D_j)$$

である。

Stokes-Einstein の関係

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s a_i}$$

を用いると、

$$K_{\text{Brown}} = \frac{2k_B T}{3\eta_s} \frac{(a_i + a_j)^2}{a_i a_j}$$

等サイズ粒子 $a_i = a_j = a$ では

$$K_{\text{Brown}} = \frac{8k_{\text{B}}T}{3\eta_s}$$

したがって、等サイズ球どうしの Brown 衝突カーネルは粒子半径 a に依存しない。

一方、せん断による凝集カーネルは式 (9.20) より

$$K_{\text{shear}} = \frac{4}{3}\dot{\gamma}(a_i + a_j)^3$$

等サイズ粒子では

$$K_{\text{shear}} = \frac{32}{3}\dot{\gamma}a^3$$

したがって、

$$\frac{K_{\text{shear}}}{K_{\text{Brown}}} = \frac{4\eta_s\dot{\gamma}a^3}{k_{\text{B}}T}$$

本文の Péclet 数

$$\text{Pe} = \frac{6\pi\eta_s\dot{\gamma}a^3}{k_{\text{B}}T}$$

を用いれば、

$$\frac{K_{\text{shear}}}{K_{\text{Brown}}} = \frac{2}{3\pi}\text{Pe}$$

となる。

したがって、

$$\text{Pe} \ll 1$$

では Brown 運動による衝突が支配的であり、

$$\text{Pe} \gg 1$$

ではせん断による衝突が支配的となる。

特に

$$\text{Pe} \propto a^3$$

なので、同じ温度、粘度、せん断速度なら、粒子径が大きくなるほどせん断項の相対的重要性が急速に増加する。

なお、ここでの K は衝突頻度を表すカーネルである。実際に衝突した粒子が凝集する確率は表面間相互作用などにも依存するので、実際の凝集速度を議論するときには衝突効率も考慮する必要がある。

8) エマルションで界面張力の寄与が現れる条件

界面張力の寄与がレオロジーに現れるためには、変形によって液滴界面が変形し、その界面変形に対する復元力が観測時間内に応力として残る必要がある。

i) 希薄から中濃度のエマルション

2つの Newton 流体からなるエマルションでは、本文の式 (9.33), 式 (9.34) より、界面由来の緩和は概ね

$$G_0 \sim \frac{\phi \Pi}{R}, \quad \tau = \frac{\eta_m R}{\Pi} f(K)$$

で特徴づけられる。ここで $K = \eta_d / \eta_m$ である。 $\omega \tau \ll 1$ なら液滴形状は変形に追従して緩和できるため、界面由来の G' は小さい。 $\omega \tau \sim 1$ では液滴形状の緩和が測定時間尺度と競合し、 G' や G'' に特徴的な変化が現れる。 $\omega \tau \gg 1$ では液滴形状が1周期内に十分緩和できず、界面張力による復元力が弾性的な応答として現れやすい。したがって界面張力由来の弾性が見えない場合には、キャピラリー緩和時間が測定周波数窓から外れている、液滴径分布によって緩和が広がっている、あるいは連続相や凝集構造の応答に埋もれている、などの可能性がある。また Π を下げると G_0 は小さくなる一方で

$$\tau \propto \Pi^{-1}$$

なので、緩和は低周波数側へ移動する。したがって界面張力の低下は応答強度と時間尺度の両方を変える。

ii) 高濃度エマルション

液滴体積分率が高くなり、液滴同士が接触して多面体状に変形する領域では、界面張力は静的な復元力として働き、低周波数まで残る弾性や降伏応力が現れる。本文の式 (9.40) では

$$\sigma_y = \frac{\Pi}{a_{32}} Y(\phi)$$

であり、界面張力を液滴半径で割った Π/a_{32} が代表的な応力尺度となる。したがって、大量の液滴を含む食品や化粧品でも界面張力の寄与が必ず独立した緩和モードとして見えるわけではない。液滴の充填状態、体積分率、キャピラリー緩和時間、および他の構造由来応力との大小関係をあわせて考える必要がある。

9) 式 (9.31) の Taylor 式と式 (1.26) の Einstein の粘度式の関係

Einstein の粘度式は、希薄な剛体球サスペンションについて

$$\frac{\eta}{\eta_m} = 1 + \frac{5}{2}\phi$$

である。

一方、Taylor の式は、希薄な液滴分散系について

$$\frac{\eta}{\eta_m} = 1 + \frac{5K + 2}{2K + 2}\phi$$

である。ここで

$$K = \frac{\eta_d}{\eta_m}$$

は液滴相と連続相の粘度比である。

分散相の粘度が非常に高く、

$$K \rightarrow \infty$$

とすると,

$$\frac{5K+2}{2K+2} \rightarrow \frac{5}{2}$$

したがって

$$\frac{\eta}{\eta_m} = 1 + \frac{5}{2}\phi$$

となり, Einstein の式に一致する. これは, 液滴内部の粘度が非常に大きいと内部循環流がほとんど生じず, 液滴が剛体球と同様に振る舞うことを意味する. 逆に

$$K \rightarrow 0$$

では

$$\frac{5K+2}{2K+2} \rightarrow 1$$

なので,

$$\frac{\eta}{\eta_m} = 1 + \phi$$

となる. 液滴内部の流動が容易なほど周囲の流れに対する抵抗が小さくなり, 粘度増加も小さくなる. Taylor 式は液滴変形が無視できる $Ca \rightarrow 0$ の極限を対象としているため, この希薄極限の粘度式には液滴径や界面張力は陽に現れない.

10) 式 (9.32) の考え方

式 (9.32) は, 希薄エマルションに対する Taylor 式を出発点として, 分散相を微小量ずつ加えていく微分型有効媒質の考え方によって高濃度へ拡張した式とみなすことができる. 相対粘度を

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_m}$$

分散相と元の連続相の粘度比を

$$K = \frac{\eta_d}{\eta_m}$$

とする. 体積分率 ϕ の系へ分散相を微小量 $d\phi$ 加えると考え. すでに存在する分散相を含めた系を粘度 η の均一な有効媒質とみなすと, 新たに加える液滴が感じる有効粘度比は

$$K_{eff} = \frac{\eta_d}{\eta} = \frac{K}{\eta_r}$$

となる. Taylor 式の希薄極限の係数をこの K_{eff} に適用すると,

$$\frac{d\eta_r}{\eta_r} = \frac{5K/\eta_r + 2}{2K/\eta_r + 2} \frac{d\phi}{1 - \phi/\phi_m}$$

と書ける. ここで

$$\frac{d\phi}{1 - \phi/\phi_m}$$

は, 最大充填分率 ϕ_m に近づくにつれて新たな液滴を加えるための利用可能空間が減少することを表している. 整理すると,

$$\frac{2K + 2\eta_r}{\eta_r(5K + 2\eta_r)} d\eta_r = \frac{d\phi}{1 - \phi/\phi_m}$$

左辺を部分分数分解すると

$$\frac{2K + 2\eta_r}{\eta_r(5K + 2\eta_r)} = \frac{2}{5} \frac{1}{\eta_r} + \frac{6}{5} \frac{1}{5K + 2\eta_r}$$

$\phi = 0$ で $\eta_r = 1$ を用いて積分すると,

$$\frac{2}{5} \ln \eta_r + \frac{3}{5} \ln \left(\frac{2\eta_r + 5K}{2 + 5K} \right) = -\phi_m \ln \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)$$

両辺を $5/2$ 倍して指数関数をとれば,

$$\eta_r \left(\frac{2\eta_r + 5K}{2 + 5K} \right)^{3/2} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2.5\phi_m}$$

これが式 (9.32) である. この式では, 希薄極限の Taylor 式が液滴内部流動の効果を与え, ϕ_m が高濃度での充填効果と粘度発散を表す. 特に

$$K \rightarrow \infty$$

では左辺の括弧内が 1 に近づき,

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2.5\phi_m}$$

となって, 剛体球に対する Krieger–Dougherty 型の式に帰着する.

一方, 有限の K では液滴内部の循環流が可能になるため, 剛体粒子より粘度上昇が小さくなる. ただし, この方法は出発点とした Taylor 式的前提も引き継ぐので, 液滴変形, 合一, 強い液滴間相互作用などが支配的な領域では別のモデルが必要となる.

11) Palierne モデルの $G^*(\omega)$ とパラメーターの影響

Palierne モデルは, 連続相と分散相がそれぞれ粘弾性をもつエマルションについて, 式 (9.35)

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \cdot \frac{1 + 3\phi H^*(\omega)}{1 - 2\phi H^*(\omega)}$$

で複素弾性率を与える. ここで, 本文の式 (9.36) より,

$$H^*(\omega) = \frac{(G_d^* - G_m^*)(19G_d^* + 16G_m^*) + \frac{4\Pi}{R}(5G_d^* + 2G_m^*)}{(2G_d^* + 3G_m^*)(19G_d^* + 16G_m^*) + \frac{40\Pi}{R}(G_d^* + G_m^*)}$$

本問では, ϕ , R , Π , G_m^* , G_d^* を変化させて式 (9.35) を各自で数値計算し, $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ を図示するとよい. 確認すべき特徴を以下に示す.

i) 2 相が Newton 流体の場合

$$G_m^* = i\omega\eta_m, \quad G_d^* = i\omega\eta_d$$

とすると, 界面に由来する応答は概ね単一のキャピラリー緩和として現れる. その弾性率と緩和時間の代表的な尺度は

$$G_0 \sim \frac{\phi\Pi}{R}$$

$$\tau = \frac{\eta_m R}{\Pi} f(K)$$

$$f(K) = \frac{(19K + 16)(2K + 3)}{40(K + 1)}$$

である。したがって、

$$\omega\tau \sim 1$$

付近で界面緩和の特徴が現れる。界面由来の G' には肩が現れ、界面由来の G'' 成分には緩和ピークが生じる。ただし total の G'' には連続相や分散相の粘性成分も加わるため、必ずしも明瞭な極大として見えるとは限らず、傾きの変化や肩として観測される場合もある。

ii) 体積分率 ϕ の効果

希薄域では ϕ を増加させると界面モードの強度が増加する。したがって主として G' の肩や界面由来の緩和強度が大きくなる。ただし Palierne モデルは液滴間相互作用を強く含まないモデルなので、高濃度になるほど適用には注意が必要である。本文では概ね $\phi < 0.3$ 程度が適用範囲の目安として示されている。

iii) 液滴半径 R の効果

$$G_0 \propto \frac{1}{R}, \quad \tau \propto R$$

なので、 R を大きくすると界面モードは低周波数・低弾性率側へ移動する。

iv) 界面張力 Π の効果

$$G_0 \propto \Pi, \quad \tau \propto \Pi^{-1}$$

なので、 Π を大きくすると界面モードは高周波数・高弾性率側へ移動する。式 (9.35) では界面張力と液滴半径は基本的に Π/R の組み合わせで現れる。したがって $G^*(\omega)$ のみから Π と R を独立に決めることは一般に難しく、どちらかを独立測定しておくことが望ましい。

v) 粘度比 K の効果

粘度比は $f(K)$ を通じてキャピラリー緩和時間を変化させるほか、Palierne 式全体の応答形状にも影響する。したがって液滴径や界面張力を評価するときには、分散相と連続相それぞれの粘弾性を独立に測定しておくことが重要である。

以上の特徴を念頭において、各パラメーターを 1 つずつ変化させて図示すると、Palierne モデルにおける液滴サイズ、界面張力、体積分率、粘度比の役割を理解しやすい。

12) Sauter 平均半径 a_{32} が用いられる理由

Sauter 平均半径は式 (9.42) より

$$a_{32} = \frac{3V_d}{A} = \frac{\sum_i r_i^3}{\sum_i r_i^2}$$

で定義される．ここで V_d は分散相の全体積， A は全液滴の総界面積である．したがって a_{32} は，実際の多分散な液滴群を，全分散相体積と全界面積を同時に保存した単分散系へ置き換えたときの等価半径である．系全体の体積を V ，液滴体積分率を $\phi = V_d/V$ とすると，

$$\frac{A}{V} = \frac{A}{V_d} \frac{V_d}{V} = \frac{3\phi}{a_{32}}$$

エマルションでは界面張力に由来する応力が界面積に強く関係するため，界面由来の弾性率や降伏応力には

$$\frac{\Pi}{a_{32}}$$

を基本とする応力尺度が自然に現れる．実際，本文の Princen–Kiss 型の式 (9.40) では

$$\sigma_y = \frac{\Pi}{a_{32}} Y(\phi)$$

と書かれている．このため，単なる数平均半径よりも，体積と界面積の比を直接表す a_{32} のほうが，界面張力に支配されるエマルションレオロジーを代表する平均半径として自然である．ただし，液滴径分布が非常に広い場合や，液滴サイズによって変形状態や相互作用が異なる場合には， a_{32} 1 つだけで多分散性のすべてを表せるわけではない．

10

レオロジー測定計画

1) 「この試料のレオロジー評価をしておいて」

「レオロジー評価」という言葉だけでは、何をどう測定すべきかは決まらない。まず依頼者が何を知りたいのか、どのような判断に測定結果を使うのかを確認することが重要である。

i) 測定の目的

分子構造に関する情報や内部ダイナミクスを知りたい分子論的レオロジーなのか、流動性、成形性、使用感、品質管理などを目的とする現象論的レオロジーなのかを確認する。

ii) 実際の使用条件

現象論的評価であれば、問題となっている工程における温度、変形様式、変形速度、変形時間、自由表面の有無などを確認する。

依頼者がレオロジーに詳しくない場合には、「せん断速度はいくらか」と尋ねるのではなく、どのような工程で、何がうまくいっていないかを聞き、その情報から代表的な変形条件を見積もる。

iii) 試料の情報

組成、大まかな材料分類、液体・固体・塑性体の別、試料量、調製法、保管条件、蒸発、沈降、反応などの時間安定性を確認する。

分子論的な解析を行う場合には、高分子、サスペンション、エマルションなど、少なくとも系の大分類を知る必要がある。

iv) 比較対象

良品と不良品、従来品と新製品など、比較すべき試料が存在するかを確認する。現象論的レオロジーでは、絶対的な物性値よりも比較試料との差が問題解決に有効な場合が多い。

v) 指定法・規格

JIS, ISO, ASTM, 社内規格, あるいは取引先との慣習によって測定装置や条件が指定されていないかを確認する。

vi) 必要な出力

粘度などの単一の数値が必要なのか、流動曲線などのデータ全体が必要なのか、試料の順位づけが目的なのかを確認する。

2) 高分子の分子レオロジー評価

高分子の分子構造をレオロジーから評価する場合には、まず線形粘弾性をスペクトロスコーピーとして利用し、その後、必要に応じて非線形粘弾性を測定する。

i) 線形粘弾性

まずひずみ振幅依存性を測定して線形領域を決め、その範囲で周波数依存性

$$G'(\omega), \quad G''(\omega)$$

を測定する。可能なら複数温度で測定し、TTS が成立することを確認した上で広い周波数範囲のマスターカーブを作る。得られたデータから

$$\eta_0, \quad \tau_w, \quad J_s^0$$

などを評価し、緩和時間の大きさと分布を議論する。からみ合い高分子では G' の平坦領域が観測されれば平坦部弾性率を評価でき、からみ合い密度に関する情報が得られる。また終端緩和時間や η_0 は分子量に強く依存するため、同一化学種の系列では分子量変化の有効な指標となる。ただし、 $G^*(\omega)$ から分子量分布や長鎖分岐を一意に決定できるとは限らない。異なる分子構造が類似した緩和スペクトルを与える可能性があるためである。

ii) 分子モデルとの比較

試料の化学構造やおおよその分子量分布が既知であれば、Rouse モデル、管モデル、あるいはそれらを改良したモデルと $G^*(\omega)$ を比較することで、分子構造との整合性を調べることができる。この場合も、レオロジーデータから構造を一意に逆算するというより、候補となる分子構造が実験データと整合するかを検証する、という使い方が適切である。

iii) 非線形粘弾性

線形粘弾性だけでは区別しにくい構造については、スタートアップ流動、ステップ変形、LAOS、一軸伸長流動などを追加する。特に伸長粘度のひずみ硬化性は長鎖分岐や広い分子量分布に敏感である。

iv) 成形性との対応

最後に、対象とする成形加工における温度、せん断速度、伸長速度、変形時間を見積もる。線形粘弾性から求めた緩和時間と実加工の変形時間を比較して Wi や De を評価し、必要な条件で定常流、スタートアップ流、伸長流動などを測定する。

3) 不透明な液滴分散系の評価

不透明で直接の液滴観察が難しい場合でも、レオロジーから液滴構造に関する間接的な情報を得られる可能性がある。

i) 予備情報

可能であれば、液滴体積分率 ϕ 、連続相の粘度または粘弾性、界面張力 Π を独立に把握しておく。特に液滴径と界面張力はレオロジー式で Π/R の組み合わせとして現れることが多いので、一方を独立に知っておくと評価がやりやすくなる。

ii) 線形粘弾性

周波数依存性

$$G'(\omega), \quad G''(\omega)$$

を測定する．液滴のキャピラリー緩和時間が測定周波数範囲に入っていれば，Palierne モデルなどを用いて界面由来の緩和を解析できる．代表的には

$$G_0 \sim \frac{\phi \Pi}{R}, \quad \tau \sim \frac{\eta_m R}{\Pi}$$

なので，界面緩和の強度と時間尺度から Π/R や R/Π に関する情報が得られる．ただし上述したように R と Π をレオロジーデータだけから独立に決定するのは難しい．

iii) 高濃度系

液滴が密に充填されて降伏応力を示す場合には，式 (9.40)

$$\sigma_y = \frac{\Pi}{a_{32}} Y(\phi)$$

を用いて， Π/a_{32} に対応する応力尺度を評価できる． Π が独立に既知なら， a_{32} を推定できる可能性がある．

iv) 非線形・時間依存性

流動曲線，3ITT，LAOS などを測定すれば，液滴間構造が流動によって破壊・回復するかを調べることができる．Cox–Merz 則からの大きな逸脱も，線形測定と定常流で構造状態が異なることを示唆する．

v) 限界

レオロジーだけでは，液滴径分布の詳細，液滴の空間配置，O/W と W/O の別などを一般には一意に決めることはできない．レオロジーから得られるのは主として液滴構造の力学的な代表尺度と緩和時間であり，可能なら別の構造測定と組み合わせるモデルの前提を検証することが望ましい．

4) 微粒子が分散したスラリーやサスペンションの評価

まず粒子径，密度差，連続相粘度，粒子体積分率をできるだけ把握する．これらから測定中に Brown 運動，沈降，流動のどれが重要かを見積もる．

i) 沈降・浮上

球形粒子の希薄極限では，Stokes 沈降速度

$$v_s = \frac{2\Delta\rho g a^2}{9\eta_m}$$

を目安として，測定時間内に濃度分布が変化する可能性を調べる．沈降時間が測定時間と同程度以下なら，測定結果は時間変化するため，測定時間を短くする，密度差を小さくする，あるいは沈降そのものを含む現象として解析する必要がある．

ii) Brown 運動と流動

$$\text{Pe} = \frac{6\pi\eta_m \dot{\gamma} a^3}{k_B T}$$

を評価する． $\text{Pe} \ll 1$ では Brown 運動による構造緩和が重要であり， $\text{Pe} \gg 1$ では流動履歴が支配的になる．

iii) ジオメトリ

粒子または凝集体の大きさに比べて十分に大きなギャップを選ぶ。また壁面滑りが疑われる場合には、粗面治具やベーンを用い、ギャップ依存性も確認する。

iv) 現象論的評価

流動曲線からシアシニング、シアシックニング、降伏応力を調べる。3ITT などから構造破壊と回復を評価し、必要なら動的粘弾性や LAOS から粘弾性・塑性を評価する。凝集系では試料履歴の影響が大きいため、予備せん断と待ち時間を含む測定前プロトコルを統一することが重要である。

v) 分子論的評価

粒子体積分率 ϕ を系統的に変え、粘度、 $G^*(\omega)$ 、降伏応力などの濃度依存性を調べる。例えば非凝集性の濃厚サスペンションなら、相対粘度を Krieger–Dougherty 型の式で整理することで、最大充填分率に関する情報を得られる。凝集性の系では、式 (9.29)

$$\sigma_y = \sigma_0(\phi - \phi_g)^m$$

などを用いて濃度依存性を経験的に整理できる。ただし指数 m だけから凝集構造を一意に決定することはできない。粒子径、濃度、塩濃度、pH、分散剤濃度などを系統的に変えた系列を比較することで、どの相互作用がレオロジーを支配しているかを検討することが重要である。

5) 大きな具材を含む食品の食感の数値化

カレーのように具材が大きい食品では、試料の代表構造が通常のレオメーターのギャップと同程度以上になる可能性がある。したがって小さなコーンプレートなどで均質連続体として測定することは適切でない。

そこで、粘度や弾性率のような材料定数を求めることより、実際の食感に近い条件で試料間の差を再現性よく数値化することを主目的とするのが現実的である。

i) 測定法

大きなプランジャーと容器を用いた TPA、あるいは圧縮・押込み・押し出し試験などが適する。流動性そのものを比較したい場合には、具材の大きさに対して十分大きなベーンや容器を用いることもできる。いずれにしても重要なのは、1 回の測定領域に十分な数の具材が含まれ、測定値が特定の一片だけに支配されないようにすることである。

ii) 結果のばらつき

具材の位置、大きさ、形状によって測定値が大きく変動する可能性があるため、複数回測定して平均値だけでなくばらつきも評価する。必要な反復数は、実際に得られるばらつきから決める。時間変動も重要である。

iii) 官能評価との対応

硬さ、噛み切りやすさ、まとまり感、口中での流れやすさなど、目的とする官能属性をあらかじめ定める。TPA や押込み試験から得られる指標と官能評価を比較し、どの測定量が目的とする食感を最もよく反映するかを検討する。

なお、ルーなどの連続相と具材を別々に測定し、それぞれの寄与を切り分けることも考えられるが、食品はまさに”More is different”であり、結果は個々の構成物の性質で

は記述できない場合も多い。

6) 化粧品の使用感

化粧品の使用感は、容器から取り出す、肌にのせる、塗り広げる、塗布後に触れる、という異なる流動・変形過程のいずれか、あるいは全体で決まっている。これらのプロセスを分けて測定計画を立てる。以下では乳液やクリームなどを考える。

i) 予備評価

まず試料が液体、塑性体、粘弾性体のどれに近いかを確認する。また静置時の時間変化を測定し、チキソトロピーや蒸発などの影響を確認する。化粧品は実際には室温から肌温度付近で使用されるので、温度の影響も見ておく。

ii) 容器から取り出す・手にとる

流動曲線を測り、低～中せん断速度域の粘度と降伏応力を調べる。温度依存性も取って活性化エネルギーも調べる。これらは、容器からの出しやすさ、すくいやすさ、静置時の形状保持などに関係する。

iii) 塗り広げる

実際の塗布速度と膜厚から代表せん断速度を見積もり、それを含む範囲の流動曲線を測定する。必要なら LAOS やスタートアップ流動によって大変形時の応答も調べる。活性化エネルギーも調べる。

iv) 構造破壊と回復

塗布中に構造が壊れ、塗布後に回復する試料では 3ITT などによって構造破壊・回復時間を評価する。温度変化も取っておくとよい。これは塗り広げやすさと、塗布後の垂れにくさ・形状保持の両方に関係する。

v) 薄膜状態

十分に塗り広げた後には、バルクのレオロジーよりも皮膚と化粧膜の間の摩擦や付着が使用感を支配する場合がある。この領域ではレオメトリーに加えてトライボロジー測定を行う。

vi) 官能との対応

「硬さ」「のび」「べたつき」など、目的とする官能属性をあらかじめ決め、複数試料についてレオロジー量・摩擦量と官能スコアとの相関を調べる。

7) 接着剤の解析

接着剤では、塗布時の流動性、被着体へのぬれ、接着後の形状保持、硬化・乾燥後の力学応答など、異なる段階で要求される性質が異なる。

したがって最初に、反応硬化型、溶剤・水系、ホットメルト、感圧接着剤など、対象とする接着剤の種類と使用工程を確認する。

i) 塗布・吐出時

流動曲線を測定し、実際の塗布・吐出条件に対応するせん断速度域・温度域での粘度を評価する。降伏応力やチキソトロピーがある場合には、3ITT なども行い、塗布しやすさと塗布後の垂れにくさを評価する。

ii) 接触・ぬれ

接着初期では、被着体表面へ十分変形して接触できることが重要である。したがって使用時間尺度と温度に対応する $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ を測定し、弾性的か流動的かを評価する。感圧接着剤では、この粘弾性と実際の tack, peel, 保持力などを対応させて評価する必要がある。

iii) 硬化・乾燥する接着剤

反応硬化や溶媒蒸発によって物性が時間変化する場合には、微小振幅の動的粘弾性を用いて

$$G'(t), \quad G''(t)$$

を追跡する。ゲル化点を精密に議論する場合には、複数周波数で測定し、Winter-Chambon 基準を用いる。温度を変えて硬化時間を測定すれば、硬化反応の活性化エネルギーを評価できる。

iv) 硬化後

硬化後には固体として DMA により、引張・曲げでは E' , E'' , セン断・ねじりでは G' , G'' の温度・周波数依存性を測定する。必要なら引張、剥離、破壊試験などを組み合わせる。これらは接着強度そのものであり、レオロジーだけから一意に予測できる量ではない。

v) 測定上の注意

時間変化する接着剤では、混合開始からローディング、測定開始までの時間を厳密に管理する必要がある。硬化や乾燥に伴って試料寸法、法線力、界面接着状態も変化するため、測定中に得られる弾性率を単純な定常試料の物性とみなさないよう注意する。

8) ペンキの塗布性と液ダレ性

塗料には、塗布中には流れやすく、塗布後には刷毛目を平坦化しながら、最終的には垂れない、というプロセス中の時間範囲によって異なる性質が要求される。

i) 塗布性

実際の塗布速度と塗膜厚さから代表せん断速度を見積もり、その範囲を含む流動曲線を測定してシアシンニング性と降伏応力を評価する。工程時の塗布面温度を考慮して測定する。

ii) レベリング

塗布ののちに、刷毛目などの表面凹凸が表面張力によって平坦化される。この時間がどのくらいかかるかをあらかじめ知っておく必要がある。この目安として、Newton 流体の薄膜近似による計算では、波長 λ の表面凹凸のレベリング時間は以下である。

$$\tau_{level} \sim \frac{3\eta\lambda^4}{16\pi^4\Gamma h^3}$$

実際の塗料では非 Newton 性や構造回復があるので必ずしも正確ではない。いずれにせよ、レベリングを駆動する応力下での粘度値を評価する。せん断速度は凹凸の振幅、波長、膜厚にも依存し、 $1/\tau_{level}$ だけでは決まらない。また、 τ_{level} の時間範囲での試料の変化、例えば溶媒蒸発など、を調べる。

iii) 液ダレ

垂直面上の膜厚 h の塗膜には、重力によって最大で概ね

$$\sigma_g \sim \rho gh$$

のせん断応力が加わる。降伏応力がこの応力尺度より十分大きければ、静置後の垂れを抑制できる。降伏応力をもたない場合には、低せん断速度域の粘度が垂れ速度を支配する。第 3 章のステンドグラスの章末問題を参考にして、粘度と応力から液ダレにかかる時間を見積もり、その時間域での試料の変化を考える。

iv) 構造回復

適切にレベリングされた表面と液ダレ防止を両立するため、塗料のレオロジーにおける眼目がチキソトロピーである。すなわち 3ITT などによって構造回復時間を測定する。この時間がレベリングに必要な時間と液ダレが問題となる時間との間にあれば、レベリング時は粘度が低く流動性があるが、液ダレが問題となる時間域では流れづらくなる。構造回復が速すぎれば刷毛目が残りやすく、遅すぎれば液ダレしやすくなる。

9) 最終地点が LAOS になる理由

図 10.1 で LAOS が最終的な測定の 1 つとして現れることが多いのは、LAOS がそれ以前に個別に調べた粘弾性、非線形性、塑性などを 1 つの周期変形の中で総合的に観察できるためである。

i) 広い非線形領域を走査できる

ひずみ振幅 γ_0 と周波数 ω を変えることで、線形領域から強い非線形領域まで系統的に測定できる。したがって (γ_0, ω) 平面は Pipkin 図と直接対応させやすい。

ii) 1 周期内の変化を観察できる

Lissajous 図, Chebyshev 分解, SPP 解析などを用いると、1 周期の中で起こるひずみ硬化・軟化、シアシニング・シックニング、降伏、塑性流動などを解析できる。特に EVP や TEVP のように、弾性、粘性、塑性が同時に現れる系では有効である。

iii) 実使用条件との対応

塗布、咀嚼、混練など、実際のプロセスには流動方向や変形量が繰り返し変化するものが多い。LAOS はこのような周期的大変形を単純化して再現できる。

ただし LAOS がスタートアップ流動、3ITT、クリープなどを置き換えるわけではない。構造回復時間や長期クリープなどは、それぞれに適した測定で求める必要がある。個別測定で得た情報を踏まえて非線形応答を総合的に調べるための最終的な測定として有用である。

10) 1 mm 程度の長さの繊維分散液

この系は繊維長が通常のレオメーターの試料室寸法と同程度になるため、ジオメトリの制約に加えて、流動による繊維配向、ネットワーク変化、さらに不可逆な繊維破断を考える必要がある。

i) 測定前に確認する量

繊維長 L , 直径 d , アスペクト比 L/d , 繊維濃度, 分散媒粘度をできるだけ把握する. また静置中の沈降や凝集の有無も確認する. 特に繊維濃度は重要であり, 高濃度では繊維同士の接触によって自由な回転が妨げられ, 配向状態や繊維ネットワークがレオロジーに強く影響するようになる.

ii) ジオメトリ

本文 10.4.1 項で述べたように, 0.5 mm 以上の大きな構造を含む試料では, 通常のコンプレートやパラレルプレートの狭い試料室にロードすること自体が難しい. したがって本問の 1 mm 程度の繊維では, B 型粘度計やベーンレオメトリーをまず検討する. この場合, 得られる応力やせん断速度は理想的な一様せん断場から定義される値ではなく, Newton 流体による校正などに依存する見かけの量であることに注意する. 同一ジオメトリ・同一条件での試料間比較として用いるのが安全である. 目的によっては伸長レオメトリーを検討することもできるが, 実験的な難易度は高い.

iii) 得られるレオロジー量

適切な大型ジオメトリを用いれば, 見かけの流動曲線, 粘度, 降伏的挙動, 時間依存性などを評価できる. 装置が許せば振動測定も可能であるが, 値の絶対的な解釈にはジオメトリ依存性を考慮する必要がある. また測定値は濃度や繊維長だけでなく配向状態にも依存する. したがって予備せん断条件, 流動方向, 待ち時間などを統一し, 繰り返し測定によって配向履歴の影響を確認する.

iv) 繊維破断

繊維分散系では, 強い流動によって繊維が曲げられ, 繊維間衝突や流体力学的な力によって破断する場合がある. 特に高粘度の分散媒中で混練や押出しを行う場合には, 初期の繊維長分布が流動履歴とともに短繊維側へ変化することがある. この場合, 測定中に材料そのものが変化しているので, 単純な定常物性として扱うことはできない.

例えば一定条件を与えていても, 繊維長が短くなれば粘度, 弾性, 降伏的挙動も時間とともに変化しうる. これは可逆的なチキソトロピーとは区別すべきである. できれば測定前後の繊維長分布とレオロジー変化を対応させたい.

v) 実プロセスとの対応

実際の工程が混練や押出しであれば, 混練機や押出機で回転速度, トルク, 温度, 吐出圧, 吐出量などを記録し, 処理後の繊維長分布と対応させる方法も有効である.