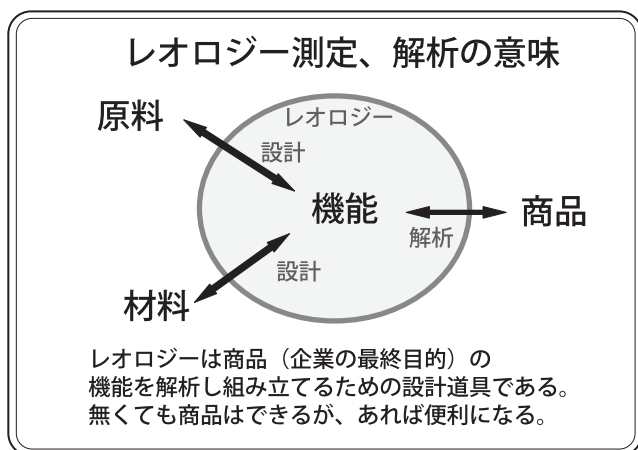


2. レオロジーとは

2-1に示したのは「レオロジー測定解析の意味」である。皆さん製造メーカーの方が多い。製造メーカーというのは、いろいろな原料をある機能を目的として設計をして商品を作るということをやっていらっしゃる。他に他業であるとか自分たちの過去の商品の解析をして、機能をまた考えて材料設計なり「材料設計をするというのが製造メーカーである。レオロジーは中央の設計、解析の部分にかかわることであるから、レオロジーがなくても仕事ができているわけである。では、なぜレオロジーをやるのかということである。分析化学はやるのに、レオロジー大きくとらえれば物性のところをあまりやるところがないのはなぜなのか。それは、機能解析をやらなくても、経験と勘の人がたくさんいて、これは何とかなるよと言いながら設計しているからである。あとでも言うが、経験と勘でうまくいくうちは別に新しいことをやるうなんて誰も思わないわけである。経験と勘でなかなかできなくなってきたから、ちょっと学問的なことはないかと探すと、レオロジーみたいなのがあったから、ちょっと勉強してみようかみたいな世界なのである。だから、あってもなくてもいい。設計道具、ツールであるということのを頭の中に置いてほしい。別にこれを学問として大成することが目的ではない。何かの商品を作るのに便利に作るためのツールであると認識していただければ結構であろう。



2-1

【Point】

一般的な製造業では原材料を加工し、機能を付加して商品を作る。商品を作るにはその機能を解析し機能を実現するための原材料を探す。これらのワークフローの中にレオロジーが絶対に必要であるわけではない。

ワークフローを効率的に短時間に行い、経験を知恵として蓄積するために必要なものの一つの見方がレオロジーである。

レオロジーというのを広辞苑や理化学辞典で引くと、2-2に示すように物質の変形と流動に関する科学と定義されている。1922年にビンガム (G. Bingham) さんが提案した名称で、ビンガムさんはACS (アメリカの化学会) のコロイド分科会で、コロイドというのは力を掛けても

なかなか流動しないが、ある力を超えると急に流動し始めるという現象を「ビンガム流動」と名付け、それを解析するために始められた。

この後、違う本を執筆するときに詳しく調べてみるとビンガムがレオロジーという言葉を使ったのは1929年にThe Society of Rheologyを設立した時で7年ずれており、1922年は塑性討論会を開催した年である。理化学辞典であろうとも間違いもあるという情報リテラシーの例でもある。

最初の対象となる物は何だったかという、ペンキとインキである。それ以外に乳液なども入ってくるが、私はたまたま塗料屋であるが、塗料というのは、もともとこの語源にもなるぐらいの材料であったということは興味深いことであり不思議な巡り合わせである。プラスチック・土壌・生物、何でもかんでも書いてある。その通り、だいたい何でもかんでも対象にした科学である。そのようにおさえになればいい。レオロジーは化学、すなわち“ばけがく”ではなくて、科学すなわちサイエンスの領域であるということが重要である。

見本

レオロジー (Rheology)

物質の変形・流動に関する科学。プラスチック・土壌・生物細胞など種々の物質の粘性、塑性、チキソトロピー、弾性などの性質を物理学や高分子化学などの境界にこだわらず総合的に扱う流動学。(ギリシア語の「流れる」に由来)

広辞苑より

レオロジーは物質の変形と流動に関する科学と定義される。1922年アメリカの化学者ビンガム (G.Bingham)が提案した名称であり、ギリシャ語のReo (流れるの意) に由来し流動学と訳される。

理化学辞典より

【Point】

レオロジーを広辞苑と理化学辞典で引いてみると変形と流動に関しての学問でビンガム流動で有名なビンガム博士がコロイドの流動を研究する中で出てきた言葉である。

塗料やインキはレオロジーの対象物としては大変歴史の長いものである。

2-2

2-3にレオロジーとは何かを示す。日本語では流動学と言うのだそうだ。日本レオロジー学会だって日本流動学学会なんて言わないから、日本語でも一般的には「レオロジー」ということになっている。日本語では「流動学」。中国語では「流变学」と書く。中国語の「流变学」、流れ変わる学問の方が多分当て字としては合っている。流動学と書くと、流体力学みたいである。だから流变学のほうが何となく良さそうで、これはレオロジー学会の連中も結構好きで、流变学研究会とかいうのを作ったりしたので、やはりこちらのほうが当て字としては合っているのだろうと思う。

物質の変形と流動を扱う学問と書いてあり、変形を与えたときに弾性変形するか粘性変形す

E型粘度計 (B,C,DそしてE型粘度計)



- ・円錐円板を用いた定常流粘度計
- ・渦巻きバネで応力（トルク）を検知
- ・上部円錐が回転しながら応力を検出
- ・円錐は 0.8° 、 $1^\circ 34'$ 、 3° の3種類で試料粘度によって使い分ける
- ・回転数は多段階の固定

0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 50, 100



利点

- ・少量の試料で測定できる
- ・温度を一定にしやすい
- ・剪断が試料全体にかかる



欠点

- ・回転が固定している

3-5

【Point】

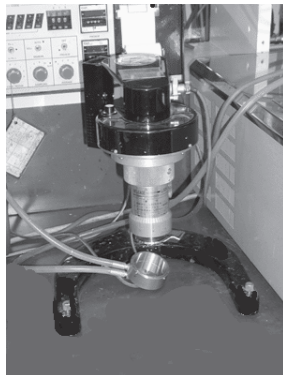
E型粘度計はコンプレート型の代表的な粘度計であり、レオロジーに関連した問題解決の半分はE型粘度計での定常流測定で解決すると言っても過言ではない。

E型はコンプレート治具であるために試料全体に均一に剪断歪みを与えるのに大変適しており、内筒回転型というコーンが回転して測定を行うために、プレートを動かす必要がないために、プレート側は循環水によるウォータージャケットと一体化しており試料の温度を一定に保つのが容易であり、簡易ではあるが密閉構造であるために蒸発しにくいなど揮発性の試料を測定するには優れた特徴を持っている。

回転数は0.5～100回転の多段の固定回転数で、コーンは3種類しか無い、装置そのもののバネの強さから4種類に分類されている。

最新のR型に変更されてからは回転数だけは0.1～100回転で自由に設定ができるようになった。

E型粘度計
(東機産業)



【Point】

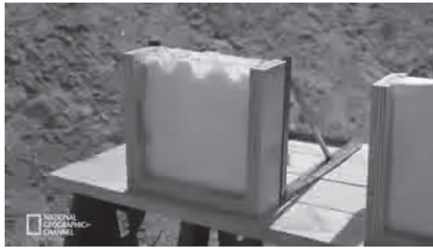
後ろの装置は自動測定装置で一定時間で回転数を切り替えながら測定できる。

3-6

E型粘度計の温度制御はすごくいいのである。カップの中を水が媒体として回っているので、温度はすぐに一定になると、あまり揮発しないので、非常に測りやすいのである。ところが、一般のレオメーターというのは、溶融高分子用にできているので、みんな150℃ぐらいのコントロールにしてあって、室温付近での制御は非常にややこしいのである。アレスなんていう機械は、何をしているかといったら、液体窒素で-150℃まで冷やしておいて、それをヒーターで暖めて25℃にするなんて非効率なことをやっている。そうすると、175ℓの液体窒素のボンベを買ってきて、1回測定すると液体窒素は空なのである。そんな測定を出来るやつは、よほど金持ちだと言った。だから、国内で売っているやつは、それはもったいないからうちが作ってあげましょうと言って、点滴みたいな液体窒素の落とし方をする機械を作るやつがいて、ぼたぼたと落ちるやつで温度を一定に出来ますとか言って作っていたが難しいものがある。室温付近はどの機械も非常に苦手である。それで、E型粘度計がよくなる。ストレスレオメーターもまんざら文句を言えないのは、室温域が強いのである。温度制御にペルチェ素子を使っているので、非常に簡単に温度が下がったり上がったりして、室温付近が非常にコントロールしやすいのである。その意味では、ストレスレオメーターを使う意味は大いにある。だから、一般的な溶液を測る方はE型やストレスレオメーターでいいだろう。そうでない方は、出来たら、普通の歪み制御レオメーターを買うとよいであろう。アレスか、UBMのG3000みたいな機械がいいだろう。初めからストレスレオメーターを買うと多分混乱するだろう。そういう意味で、E型粘度計はとても大事で、コンプレートで一番単純で、これほどわかりのいい機械はないので是非やっていただきたい。E型粘度計の東機産業は、割合測定体制がしっかりしている。だから、悩んだら私に相談してもらえれば、私が東機産業さんを紹介するので。一度やってもらおうと、いろんなことがわかると思う。レオロジーというのは、やっぱりやってもらわないとわからないので、一番やってもらうのがいいのである。自分でやるなんて無茶なことは考えずに、本当はやってもらうのが一番いい。ずっとあとで言うが、大学の先生をつかまえてやらせるのが一番いい。最近大学も豊かになったので、あまりひっかからなくなったが、レオメーターを持っていると昔はよく引かかった。「測らせてあげるから来いよ」と言うと、誰でも来た。そういういい時代があったが、今はあまりそうでもないが、そういうところは利用するといいであろう。3-7に最新型のE型粘度計を示す。それから3-8のLSVは、ちょっと特殊な機械で、今のE型粘度計を使って低剪断を測ろうとしただけのものである。あとでLSVの話が出てきて、インタビューでレベリングをどうのこうのというお話があったが、レベリングのところはこういうやつで測ろうということで、少し低剪断のときに出てくる話である。これはあとでお話する。

見本

ダイラタンシーと防弾



YouTube; カスタードクリーム 銃弾

【Point】

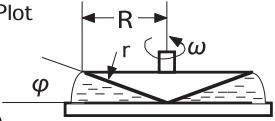
ダイラタンシーによって銃弾を通さないカスタードクリームの実験、日本ではできない実験である。

防弾チョッキはこの原理でできているが、もちろんカスタードクリームが入っているわけではない。

3-31

今いったような流動曲線を数式として表すと3-32の式になる。ニュートン流動があってオストワルド流動にビンガム流動があって、拡張オストワルド流動があるということである。ニュートン流動の直線から曲線になることを表現するためにべき乗則になって、 k がついて n がつく。ビンガム流動は降伏値を持っていて流動し始めるとニュートン流動のように直線になる。拡張オストワルド流動は降伏値を持って流動が始まるとべき乗則として振る舞うものであり、すべて、測定値をカーブフィッティングするだけの話である。あまり複雑に考えない。この何とか流動がどうのこうのという問題ではない。要は何点か測って何がしたいのかといったら、例えば3点4点測っておいて、流動曲線どんなになっているというのを式として当てはめているだけの話である。先に示したように幅広い剪断速度範囲では流動曲線は3次式になるが、測定範囲を限定した図の緑の四角の中の2次式で表せる部分を推測するための式である。そういうような式である。だから、ある領域のところだけをカーブフィッティングをしようという数学的な式である。したがってどれが一番合うかは決まっている。すべての要素を組み合わせた拡張オストワルド流動、またはハーシャルパークレープロットと言われる近似式である。だからこいつ一つでやればいいわけである。どうしても流動曲線の当てはめをしたいということであれば、3点4点測って、ハーシャルパークレープロットをやれば、良く合うわけである。そこに剪断速度さえ入れれば 10^4 のところはいくつ、 10^5 のところはいくつと推測できるわけである。低剪断も同様である。ところが、この式の係数である n とか k とかは単にカーブを合わせただけなので、物理的な意味は全くない。要するに、それは何なのだと聞かれたときに、「単なる数式に合わせるための係数 n, k です」というだけである。「 k がいくつであったらどういうことが起こるのか」と言われても「さあ？」で終わりである。これは「 k がこれなんです。 n が

演習 1 Casson Plot
E型粘度計



コーン角 φ (rad)
回転 ω (rad/s)

せん断速度 D (/s)

$$D = \frac{r \text{ 点の線速度}}{\text{プレート面から } r \text{ 点までの長さ}} = \frac{r\omega}{r \sin \varphi}$$

$$= \frac{\omega}{\sin \varphi} = \frac{\omega}{\varphi} \quad \varphi \leq 3^\circ \text{ で成り立つ}$$

E型粘度計での剪断速度の計算式

3-42

せん断応力 S (Pa)

距離 r から $r + dr$ までのリングに働くトルクを dT としたとき

$$dT = 2\pi r \cdot dr \cdot r \cdot S = 2\pi r^2 S dr$$

$$T = 2\pi S \int R r^2 dr = S \cdot 2\pi R^3 / 3$$

$$S = 3T / 2\pi R^3 = 3K \theta / 2\pi R^3$$

K:バネ定数 $57.50 \mu\text{N} \cdot \text{m}$ θ :読み取り値

注意 $1 \mu\text{N} = 0.1 \text{ dyn}$ $1 \text{ dyn}/\text{cm}^2 = 0.1 \text{ Pa}$



E型粘度計での剪断応力の計算式

3-43

E型粘度計

剪断速度 回転数 N (rpm) とすると

$$D = \frac{\omega}{\varphi} = \frac{2\pi N}{60} \cdot \frac{360}{2\pi(1^\circ 34')}$$

$$= \frac{2\pi N}{60} \cdot \frac{360}{2\pi \cdot 1.57}$$

$$= \frac{6N}{1.57}$$

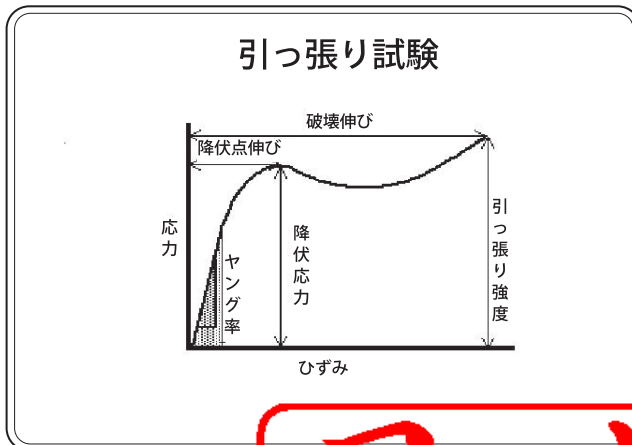
$$= 3.82 N \text{ (/s)}$$

剪断速度の計算

3-44

長々と粘度の話をしたが、大体粘度をやるといろいろなことが片付くということはわかってもらえたと思う。

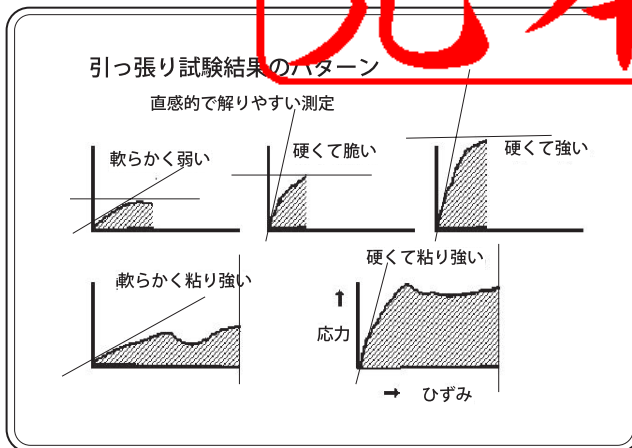
静的測定 of 固体測定で一番一般的なのは引っ張り試験である。3-69のような図を描く。大変わかりやすい方法で大体3-70のようにパターン分けをする。



【Point】

引っ張り試験は最も直感的に理解出来る方法ではあるが、再現性に乏しい方法である。図中に示したが一般に言う動的粘弾性測定は線形粘弾性の測定であり引っ張り試験でヤング率を求める初期の線形領域範囲での測定である。したがって、破壊現象のような大変形の現象を動的測定で解析することは難しいということは明らかである。

見本



【Point】

引っ張り試験の結果はヤング率が「硬い-柔らかい」、破断強度が「強い-弱い」、破断伸びが「粘り強い-脆い」というように感覚と良くあつた解析ができる。

3-70

ヤング率は高い、低いが言葉としては「硬い」「軟らかい」という言葉になる。抗張力が大きいか小さいかで「強い」「もろい」の表現になるのだ。伸び率が長いと、大体粘り強いという言い方をするので、引っ張り試験というのは非常に直感的なデータである。思った通りのデー

次は応力緩和だ。

応力緩和というのは、3-81に示すようにあるときに一斉にのばす、15%か20%か“エイヤツ”と引っ張ってそのまま保持する、するとどういふふうに力が減衰するかということ測定する。3-82に示すような緩和曲線が得られる。

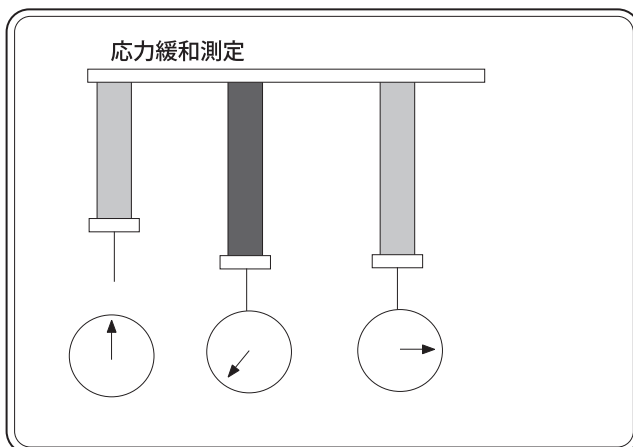
解析方法が3-83に示してあるゴム業界では日常茶飯事にやられる実験である。12連引っ張りとか20連引っ張りとか、要は20本のゴムを並べて引っ張って、全部測定しているのだ。

ゴムは寿命がすべてだ。ゴムとして何年働くかがすべてだし、特に今の建物の下に耐震ゴムのよう、大きいゴムを入れている。あれはゴムの機能がなくなったら最悪だ。あれが何年持つかというのはこれでしかわからない。引っ張って、緩和がどのくらい進んでいるかということを見るのだ。長期間にわたって持つだろうかという論議の時には応力緩和のデータが出てくる。

応力緩和は何と関係しているかということ、分子運動論と非常に関係している。分子がどういふふう運動しやすいかというのは応力緩和で出てくる。いろんな高分子構造を作って、非常に純粋な構造の中で、何かあるかという試験をするには応力緩和が向いている。

ところが、我々普通の工業をやっている方が、いろいろなものをごちゃ混ぜのものを測っても何の意味もないのでやってもしょうがない。ゴムくたいがある。そういうふうにご理解いただきたい。

最初に言ったが、キャラクターゼーションをやるための高分子というのはリキッドクロマトグラフィやガスクロマトグラフィのサンプルみたいなものだ。5gで5万円のような分子量を揃えたものがあるが、あんな材料で、大学の先生はレオロジーをやって分子量との関係を一生懸命調べるわけである。理論を作るためにぜひやっていただきたい。



3-81

【Point】

応力緩和はある瞬間に一定の歪みを与え応力の変化を測定する方法である。

4. 動的粘弾性

それではいよいよ動的粘弾性に入るが、動的粘弾性というのは4-1に書いてあるように、自由減衰振動と強制振動がある。自由減衰法として、TBAというのがある。4-2に示すトーションブレッドアナリシスという方法だが、試料をねじり、ねじりからの自由減衰を測定する方法である。現在、装置としてはほとんど売っていない。一時、結構はやっていて、熱心に装置を作られていた時代がある。けれど結局、自由減衰なので強制的に振動しないので、最後は空気が邪魔だとか言って真空中でやり始めてしまった、そうするともうぼろぼろだった。

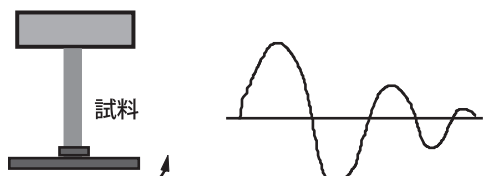
動的粘弾性測定

<p>液体測定</p> <p>自由減衰振動 振り強制振動</p>	<p>測定装置</p> <p>振り子型FDM 歪み制御型レオメーター 応力制御型レオメーター</p>
<p>固体測定</p> <p>自由減衰振動 引っ張り振動</p>	<p>測定装置</p> <p>TBA バイフロン</p>

見本

【Point】
動的測定は歪みまたは応力を正弦的に与えて測定するが、正弦波を強制的に与える強制振動と自然減衰振動との2種類があるが、周波数と振幅が設定できることからほとんどの装置は強制振動である。

自由減衰法による動的粘弾性測定



運動方程式（金属棒での式）

$$I \ddot{\theta} + \frac{\eta}{A} \dot{\theta} + \frac{G}{A} \theta = F \sin \omega t$$

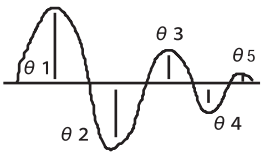
I: 金属棒の慣性 A: 幾何学定数 η: 動的粘性率 G: 動的剛性率
θ: 角変位 t: 時間 F: 外力の振幅 ω: 角振動数

【Point】
自由減衰による測定方法としてTBAがあるが、試料に対しての抵抗を考慮するために真空中で測定するなどあまり実用的でないために使われなくなった測定方法である。

4-2

真空中でやると物が変わってしまうので、そういうことがあってこれは取りやめになってあまりやっていないがJIS規格になっている。何でこんなものがJIS規格になっているかわからないがJIS規格になっている。覚えておいてほしいのは、これはG', G''まで出るのじゃなくて、自由減衰は対数減衰率と周期というのが出てくる。4-3に示す対数減衰率 Δ と周期 T_d の温度変化や時間変化で物性を論じる装置である。

2ε = η / AI n² = G / AI L = F / I として整理すると

$$\ddot{\theta} + 2\varepsilon \dot{\theta} + n^2\theta = L \sin \omega t$$


対数減衰率 Δ
 $\ln \theta_1 / \theta_3 = \ln \theta_3 / \theta_5 = \dots$
 $= \ln \theta_2 / \theta_4 = \dots = \Delta$

周期 T_d
 $2\pi / T_d = \text{sqr}(n^2 - \varepsilon^2)$

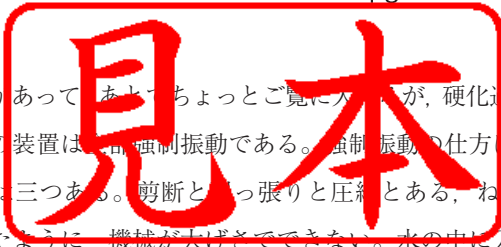
よって Δ と T_d を測定すれば

$$n^2 = (4\pi^2 + \Delta^2) / T_d^2 \quad \varepsilon = \Delta / T_d$$

となり G と η が求まる

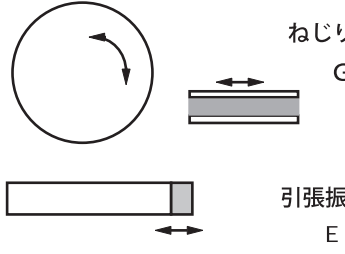
【Point】
 自由減衰では対数減衰率と周期が求まるがこの特数値は直接試料の構造を示すものでないことも衰退した理由である。

4-3



FDOMという装置があって、あとでちょっとご覧に入りますが、硬化過程を測るのに使っている。一般にはほとんどの装置は、自由強制振動である。強制振動の仕方には昨日初めに言ったように、歪みの加え方には三つある。剪断と引っ張りと圧縮とある、ねじりと剪断は同じである。圧縮は昨日申し上げたように、機械が上げとでできない。水の中に入れて、水ごと圧力をかけ

強制振動による動的測定



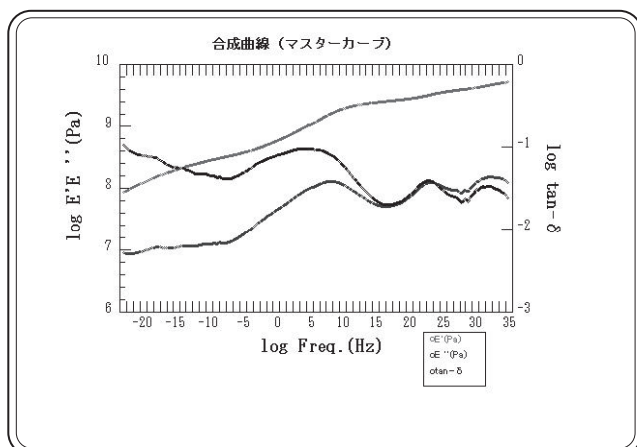
ねじり振動
G 剛性率

引張振動
E 弾性率

圧縮振動
B 体積弾性率

【Point】
 強制振動の歪みの加え方に3種類ある。ねじり振動のG(剛性率)、引っ張り振動のE(弾性率)と圧縮振動のB(体積弾性率)があるが、圧縮振動は等方圧縮にするためには水中で測定するぐらいしか方法がないために通常はGまたはEである。

4-4



5-18

[Point]

測定器 (レオゲル E-4000) に付属のソフトで広範囲のデータを重ね合わせて得られた PET フィルムのマスターカーブである。

合成波の測定については、はじめ諸説があった。重畳原理っていうもので、原理上は嘘である。こんなもので重ねてはいけないという話があったが、いろいろやってみると工業製品は結構重なるので、これは前のレオロジー学会長がどこかの講義で「上田のは何か使えそうだな」といつてくれたおかげで、今世界中同じ方法がされる。売られているほとんどのレオメーターは、この方法が使える時代になった。この時代には反している。特許をとれと言われたが取らなかった。特許をとるとうちの物になって他の人が使ってくれない。私はこれは特許にすべきものではないからしなさいと言った。さんどうぞお使いくださいと。そうしたらアメリカ人も何もみんな使ってくれた。名前はいろいろな言い方はするが、全世界で作っているレオメーターはこれである。驚いたことに、アメリカから帰ってきたよその会社の人に来て、(アメリカの) レオメーター屋さんに行ったら、うちのはこういう方法ができるという私の論文を出してきた。英語の論文じゃなく日本語の予稿集が出てきたので、こいつら日本語読めないのにそれを読んでやっているのかと感心した。彼らは貪欲だ。できるとなったら一生懸命やってくれる。だから、特許戦略上は本当はいけないのかもしれない。今はそんな時代じゃないから特許をとれとれと言われるが、評価法というのは難しい。特許をとって、自分の会社だけのものになってしまうと誰も使ってくれない。誰も使ってくれないと意味がない。皆さんが使ってくれてナンボのものだから、その意味ではおもしろい。私としては満足である。本当はそういう体制でいろいろなものを作らなければいけないとは思っている。

固体フィルムの粘弾性測定での標準試料は OHP のフィルムが一番いい。あれは、ポリエチレン・テレフタレート の $100\ \mu\text{m}$ 、ぴったり $100\ \mu\text{m}$ で非常によくできている。そして、必ず取ると 5-19 に示すような副分散のあるきれいなカーブができる。OHP のフィルムを一冊買うと 100 本くらいできるので、うちも標準としてどこかにおいてある。それが一番やりやすい。

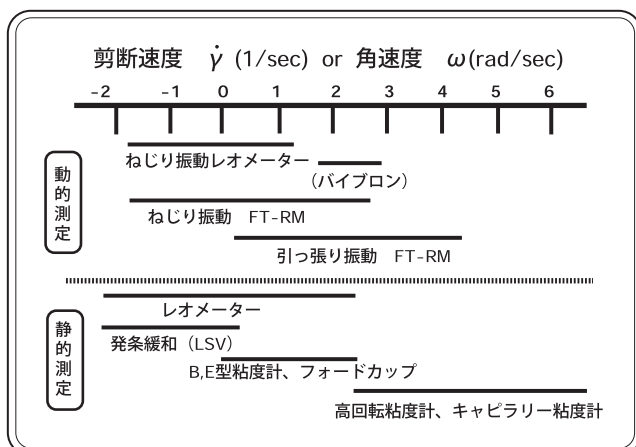
塗料の物性についての考え方を6-7に示す。これは長い間の経験だから、ついでに書いておこうかと。塗料液なんていうのは、分散系としての粘弾性強度が重要だ。あまり高分子ではない。塗料というのはほとんどオリゴマー状態である。オリゴマーであるから粘弾性の絡み合いがどうのこうのは全然あり得ない。硬化過程はブラックボックスであるから動的粘弾性の測定をするしかない。塗膜は高分子のレオロジーそのものであるが、想像するよりはずっと均一であるとお考えになればいいのではないかと考えている。あまり皆さん方も自分の分野にとらわれずに、よく見て、良く解析してほしい。実際にやってみると、そうたいしたものではない。あまり踊らされない。エンジニアプラスチックのところで、例えばポリマーアロイがね、何ていうのがうちに関係するのだろうか。全然関係ないと言っているが、ところがうちの中にもやっぱりポリマーアロイが大事だからあれを勉強してという者がいる。基本的にはポリマーアロイのような理論では全然片付かないということを認識しているよということで、こんなものを書いてある。だから皆さんも是非物性をやるときには、自分のやっていることがどの辺の位置づけか。何度も言うが粘度であれば、食品のうちはケチャップ並だなど、その辺のことぐらいはわかるよということを行っている。

見本

<p>塗料分野での物性の考え方</p> <p>塗料液 分散系としての粘弾性挙動が重要であり 絡み合いや緩和を論ずる必要があまりない</p> <p>硬化過程 重要であるがブラックボックス 動的粘弾性の測定が重要である</p> <p>塗膜 高分子のレオロジーそのものであるが、 塗膜は想像するよりもかなり均一である ポリマーアロイのような緩和時間による 整理が意味がない場合が多い</p>	<p>Point] ...であるが塗料分野では物 性について左記のように考える られるものである。</p>
--	--

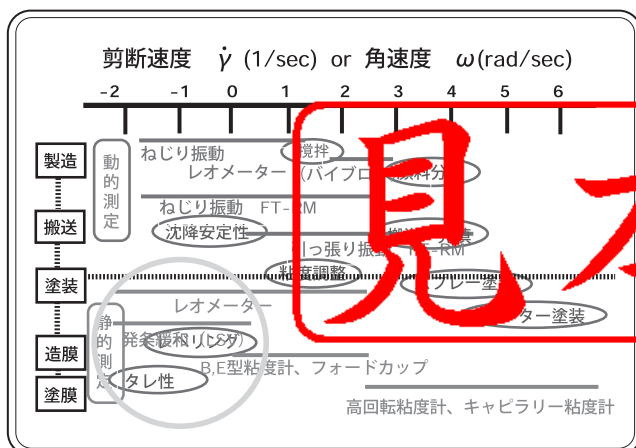
6-7

塗料への要請と問題点 (6-8) ということで、環境問題、もうにらまれているから私のところでも VOC 対策ばかりである。酸性雨対策とかそういうのがある。また JIS の変更を勝手にしましたのでキセノン促進みたいなのが出てきて、日本の経済産業省は一体何をしているのかと。あれだけ大事な JIS を全部つぶしやがってというのが我々の合い言葉であって、もう JIS を守らないような会社はやめてしまえというような言い方はやめてほしいなど。海外から勝手



6-12

【Point】
 動的と静的の測定装置を同じ横軸上にマップ化したものでは網羅していることがわかる。



6-13

【Point】
 両者を重ねてみた図である。タレやレベリングはレオメーターやLSVで解析できることがわかる。

6-14は先ほど示した流動曲線の話である。6-15は分子量と粘度，温度と粘度，粘度と濃度という式がこんなになっているということである。例えば分子量と粘度の式というのは，粘度の対数と分子量をプロットすると勾配が出てくるからaが出てくる。aが出てくるということは，勾配からランダムコイルか普通のコイルか硬直なコイルかがわかるという話であるが，合成屋さんと話をするとき，これはベンゼン核が二つあるから硬いのだとか，見てきたようなことを言う，経験的に。絶対に硬いのだと。これはソフトモノマーと言っているから柔らかくなっているのだというたぐいである。私はだいたい信用しないので，触って見ないとわからないじゃないか，本当に硬いのかと言うわけである。いや，硬いに決まっているという論議があるので，分子量をちょっと変えたものを作ってこれでプロットする。柔らかいものはランダムコイルが0.5になるわけである。硬いものは2.0になる。だからレオロジーというのは決して変な

ことをやるわけではなく、実際に理屈の上ではそうなのかもしれないが、本当にそうなっているのを調べるためのものだとお考えになったら結構である。

流動方程式

ニュートン流動
 $\sigma = \eta \dot{\gamma}$

オストワルド流動 (べき乗則)
 $\sigma = k \dot{\gamma}^n$

ビンガム流動
 $\sigma = \sigma_y + \eta_p \dot{\gamma}$

拡張オストワルド流動 (Herschel-Bulkleyの式)
 $\sigma = \sigma_y + k \dot{\gamma}^n$

Cassonの式
 $\sqrt{S} = a\sqrt{D} + b$

$\dot{\gamma}$ =剪断速度(1/sec)
 σ =剪断応力(pa)
 η =粘度
 k =定数
 n =shear rate index
 σ_y =降伏値
 η_p =塑性粘度
 a, b =定数

【Point】
剪断速度に対しては先に述べた流動方程式で粘度を外挿できる。

6-14

見本

高分子の溶液粘度

- 分子量と粘度
 $[\eta] = KM^a$
ランダムコイル a=0.5
 普通のポリマー a=0.5~1
 剛直なポリマー a=1.0
- 温度と粘度
 $\log \eta = \log A + B/T$
 Andradeの式
- 濃度と粘度
 $\log \eta = \log C + Dx$

【Point】
分子量との粘度の関係では分子量と粘度を測定することにより、ポリマーの剛直性を推定できる。温度と濃度（不揮発分濃度）と粘度との関係から温度2水準、濃度2水準で粘度測定をすれば温度変化と揮発による粘度変化をシミュレートすることができる。

6-15

温度の逆数と粘度が比例するよというようなlogの粘度。こっちは不揮発分濃度と粘度が比例するよというような感じである。これら二つの式から温度が2水準あって、不揮発分濃度が2水準あると、塗料だけに限らず何か揮発して行って温度が変わるという状態で、粘度がどうなるかになっているのかということ、シミュレートすることができる。ということである。連立方程式を解くだけであるから。ということは、たくさんのデータを取るよりは、このような式をちゃんと確立して、自分のところはこういうふうにとらえれば無駄なく、この

7. 最近の測定法とルーチン測定のおすすめ

最近の分散系測定を考える

- ・動的粘弾性測定のみずみ分散測定
線形領域の確認 → 大変形領域でのシオルダー？
LAOS (Large Amplitude Oscillate Shear)
- ・ステップフロー測定 粘性回復？

【Point】

波形をフーリエ解析することや、モータ制御の進歩により従来では考えられない測定方法が提案されている。

特にストレスレオメーターではひずみゼロを気にかける必要がないために、測定の自由度は高くなっている。

見本

分散系の測定方法として、最近ひずみ分散を線形領域の確認だけでなく、大変形領域までひずみ分散測定を行うことで、大変形時での挙動が分散粒子の相互作用の大きさを表しているという報告もある。これは、Large Amplitude Oscillation Shear (LAOS) と言う。今までのひずみ分散測定をひずみがLargeではなくSmallなので、あえてSAOSと呼んでいる。

もう一つ塗料分野などで、高剪断から低剪断に変化する時の粘性回復を測定する2段ずり測定という方法がある。実はこの方法には私は個人的には反対で、あまり好きではないが、塗装という高剪断から低剪断へ一気に変化した時に粘性回復が遅いとタレてしまうと説明しやすいので、よく使われているようである。私としては賛成できないともう一度言うておく。

企業研究者としてのレオロジー測定方法

企業では迅速に試料の性質を見極める必要がある

- ・ 8時間の労働時間に5種類程度の測定
- ・ 測定手段が決まっていない

↓↓↓

1. ひずみ分散測定
2. 周波数分散測定
3. 定常流測定
4. (等速昇降法、2段ずり測定をオプション)
5. ひずみ分散測定

試料を入れ替えなしで40~60分程度で測定

【Point】

レオロジーには特定の測定方法があるわけではない。

分散系の測定として企業において参考になるようにルーチン測定を提案する。

1日に最低数サンプルを測定し、様々な情報を得てスクリーニングできる方法とした。

ストレスレオメーターを想定して、試料を入れたままここに示すルーチン測定を行う。

7-32

ここまでの検証で分散系の測定には周波数分散測定や流動曲線とともにLAOS測定も有効な測定であることがわかった。

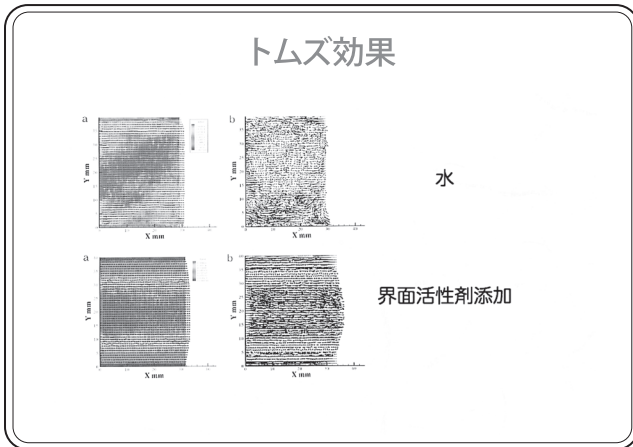
企業研究者としてはやり方の決まっていないレオロジーの世界では個々の試料にあった測定方法を探す必要があることと、1日8時間の労働時間に最低数サンプルの比較評価ができて、様々な情報が得られることが大事であることで、誰でもルーチンワークとしてレオロジー測定ができて、1試料の測定時間が40~60分となるようなルーチン測定を提案している。

さらに、ストレスレオメーターではゼロ点を厳密にしなくても測定できることから、試料の入れ替えをしないで一気に一連の測定を行うルーチンを提案している。

7-32に示すのがそのルーチンで、1のひずみ分散で2の周波数分散でのひずみの大きさを決める必要があるが、それ以外は自動的に切り替えるだけで測定できる。

最初と最後にLAOS測定をすることで、周波数分散や流動曲線の測定による剪断履歴の影響があるのかを確認する意味で行っている。さらに、分散過程で示したように分散が変わればLAOSの測定結果が変わるので、変化を捉えることができると考えた。

等速昇降法や2段ずり測定はあまり役に立つ方法ではないが、場合によっては役立つこともあるのでオプション測定とした。これらのオプションは測定時間が短いので、全体の測定時間にあまり影響はしない。



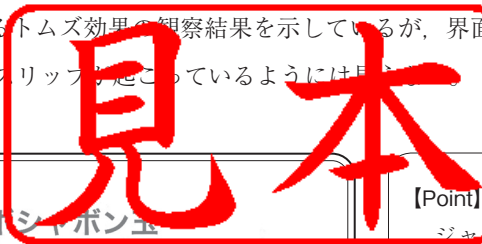
[Point]

トムズ効果は界面のスリップではない。

カラーの図は巻頭ページ参照

8-4

8-4は界面活性剤によるトムズ効果の観察結果を示しているが、界面活性剤の添加によって層流で流れており壁面のスリップも起こっているようには見えない。



[Point]

ジャンボシャボン玉には水によく溶ける高分子物が必要。

8-5

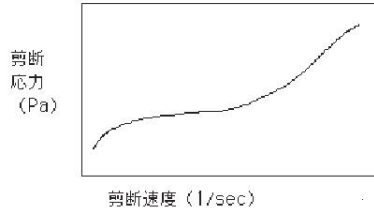
ジャンボシャボン玉の配合を見てもグリセリンやグラニュー糖などの水によく溶ける少し高分子の物質が配合されており、これは歪み硬化性と同一ように薄膜にした時に流体を拘束する力が働いているものと考えられ、トムズ効果もまた高速で延伸されるときに流体が拘束されることで乱流になるのを防いでいるのではないだろうか考えるに至ったのである。

さらにこの濃度では到底通常のレオロジー測定で差があるとは考えにくく、薄膜のような高速延伸するような条件で測定ができるのではないかと考えている。

塗料技術者として長年、ハジキや凹みという現象と立ち向かうのであるが、理屈で言えば表

高分子成型加工をするなら

定常流測定がよい



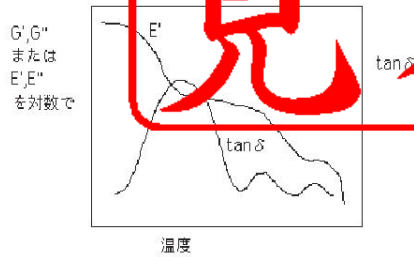
【Point】

高分子成型加工ではまずは定常流測定で粘度挙動を調べれば充分である。

9-1

高分子構造を知りたいなら

動的粘弾性の温度分散がよい



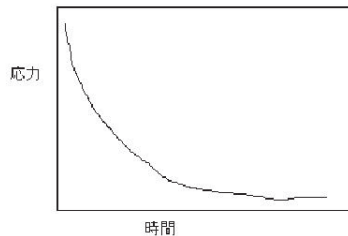
【Point】

高分子の結晶やモルホロジーなど構造を知りたいなら動的粘弾性の温度分散測定がよい。

9-2

分子の運動性を知りたいなら

応力緩和測定がよい



【Point】

主鎖や側鎖の運動性など微小部分の動きを知りたいのなら応力緩和測定がよい。

9-3

10-3は新しい知恵で違う話であるが、人間の舌の代わりに、甘さ・辛さ・酸っぱさ・渋さ・うま味というのを測る5本のセンサーがある。こういうのを食品総合研で作って、いろいろなところでやっているときに、広島の工業試験場で水質検査ができないかと。毒味をするだろう。毒味をできるぐらいだから、水質検査をこれでやったらどうなるだろうとやった例である。そうすると、PPBオーダーで何か変なものを入れるのである。水銀を入れたり、何かやばそうなものをちょっと入れる。ヒ素とかを入れると。そうすると必ず感知できるそうだが。ただし何が入っているかわからない。何が入っているかわからないし、どういう影響かわからないのだが、必ず「これはやばいぞ」と出るわけである。この「やばいぞ」が出ればいい話である。水の毒性であるから。よくあるのだが、レオメーター使わなくてもいい場合がある。粘度の差があればいいということなのに、やたら動的粘弾性を測ってあれもこれもとデータを取ってもしょうがないという話である。だから的確な目標に対して的確なものだけを測ってほしい。無駄なものを測ると余計にややこしくなるので、そういうことを少し考えていただきたいという意味で書いている。

見本

あたらしき知恵

レオロジーは人間の五感への挑戦である
従って、職人技の研究は常に最先端評価技術の開発である

分析のように高度な装置で人間の五感で体験できない研究を行うと機械万能となってしまう危険性がある

分析においても広島工業試験所では水の毒性検査に食品の味覚検査に作られたセンサーを利用した
過去、毒はなめて調べていたからである
この精度はPPBオーダーに至り、測定時間は1/10以下であるそうである。
分析の目的を的確に見定めることにより貧弱な装置であっても目的を達成することが可能である。

ain]

この場合の目的は何がどの位入っているかを知るよりも、安全かどうか重要である。目的にかなった測定の一歩こそ熟練研究者の証であり、一流か二流かの分かれ道である。

一流は道具によらない頭でカバーできる、二流は良い道具を持っているが頭がない、三流は道具も無く頭もない・・・。

10-3

それからもう一つは視点という話である(10-4)。マテリアライフ学会というのがあって、そこでやったときに、ものの寿命は何かというと、鉄は腐食したら駄目だと、食品は老化をするという、プラスチック・繊維は破壊するというように、物理的に破壊されたらそれは駄目だろうと思うのだが、アパレルの世界は流行遅れになると駄目である。だから、ものは全然しっかりしているのに流行遅れになると駄目だということもある。要は使える状態でも、流行遅れではものの存在価値が全くなくなるわけである。我々のものも視点を変えると使えるけれど、

二匹のかえる



ゆでがえる (boiled frog)

現状認識をしっかりと！！

もがきがえる (struggle frog)

現状分析よりも行動を！！

11-1

【Point】

水の中にカエルを入れて加熱するとカエルは“いい湯だな”と思っている間にゆでがえるになってしまふが、沸騰したお湯に入れると逃げ出す。状況判断が大事だというお話である（NHKのテレビでノースダコタ大学のノエルティッシュ教授がバブルに揺れる日本を批判してたとえ話をしていた、米国では有名な話のようだ）。

クリームの中に入れた物わかのいいカエルは抵抗もせずに沈んでしまふが、もがき続けたカエルはクリームがダイラタンシータなので助かる。状況判断よりも最終的にもがきなさいという話である（ブルーボックスの2+2=5にする発明家、最近見た“Catch me if you can.”ではカエルではなくネズミでクリームがバターになるとい話だった）。

見本

11-2もどこかの経済セミナー、私もどこかで習ったものである。真ん中にアクリル板を置くと、えさを食べようとするたびにアクリル板にボンボンぶつかるから、そのうち食べようとしなくなる。そうするとアクリル板をポンッと取ると食べるのかというと、食べない。全然食べなくなるからどうやって食べさせたらいいだろう。魚はばかだから、そのまま餓死するそうである。どうするか。そういう経験のない魚をもう1匹入れる。そいつは経験がないからガバガバ食べる。食べるとどうするか。あいつが食べられるのにおれが食べられないわけがないだろうと思うから、ちゃんと食べ始めるのだそうだ。これは経済学か何かで聞いた話であるが、レオロジーもそうである。躊躇しては駄目で、誰かのものまねをすることが一番である。誰かがやっていることをものまねしてやるのが一番であるから、昨日からしつこく言っているが、何か似たような材料を探して、それをやっている先生を捜して、その先生のやっていることを見る。または行って話してみるということから始めるのが一番いい。やはり実践でやるしかない。レオロジーを体得しようと思えばそれしかないのです、そのための私も仲介役をするの