

# 講座・レオロジー

日本レオロジー学会 編

高分子刊行会



## 序

十年以上前、日本レオロジー学会主催“レオロジー講座”の開設を企画したとき、果たして魅力のある行事として定着するであろうかと心配したが、幸いにも産業界のニーズともマッチして、講座も本年度で12回を数え、テキストとして本書を刊行する運びとなったことは講座の開設に関わった一人として誠に嬉しい限りである。

本書の執筆を担当された方々は何れもわが国に於けるこの分野のオーソリティーであり、平明でかつ密度の高い本書の内容は、レオロジーを本格的に勉強したい方々は言うまでもなく、直面する問題の解決のために急いでマスターしなければならない方々の入門書としても十分お役に立つと確信している。ただ、本書は高分子物質のレオロジーが中心であり、表題の割にそのウェイトが大き過ぎる懸念がある。それはニーズの大きさの反映でもあり、また、我々のレオロジー学会の現状の反映でもあるように思う。

もとよりレオロジーは物理学、化学、生物学など理工学、農学・医学など様々な分野と関係があり、高分子物質はもとより金属、有機・無機材料、生体物質などあらゆる物質を対象にする。また、意識するとしないとにかかわらずあらゆる産業の分野で広く応用されている。恐らく十年後にはそれらの新しい内容を取り入れた改訂が必要になり、また、可能になるであろう。それにもかかわらず本書がレオロジー全般の基礎を理解し、様々な問題に応用する上で役立つものと確信しているし、またそうあって欲しいものと念願している。

1992年11月

日本レオロジー学会会長

小 高 忠 男

## 編 集

尾崎 邦宏 京都大学化学研究所  
升田 利史郎 京都大学生体医療工学研究センター

## 執 筆

大坪 泰文 (第6章) 千葉大学工学部  
尾崎 邦宏 (第2章) 京都大学化学研究所  
梶山 千里 (第3章) 九州大学工学部  
小山 清人 (第7章) 山形大学工学部  
高橋 雅興 (第8章) 京都大学工学部  
土井 正男 (第4章) 名古屋大学工学部  
升田利史郎 (第1章) 京都大学生体医療工学研究センター  
松本 孝芳 (第5章) 京都大学工学部

# 目次

第1章 レオロジー序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 レオロジーという科学	1
1.3 レオロジーの発展	3
1.4 レオロジーの領域	6
1.5 変形と流動	9
1.5.1 応用とひずみ	9
1.5.2 変形の様式とひずみ	11
1.5.3 流動とひずみ速度	13
1.6 弾性・粘性・塑性	13
1.6.1 フック(理想)弾性体	13
1.6.2 ニュートン(純粘性)流体	15
1.6.3 ビンガム(理想)塑性体	16
1.6.4 非フック(非線形)弾性体	17
1.6.5 非ニュートン流体	17
1.7 線形粘弾性	20
1.8 固体と液体	26
1.9 構造変化を伴う変形と流動	28
第2章 高分子液体のレオロジー	31
2.1 はじめに	31
2.2 線形粘弾性の基礎	32
2.2.1 粘弾性の測定量	32
2.2.2 静的粘弾性測定法	33
2.2.3 動的測定法	36
2.2.4 ボルツマンの重畳原理——構成方程式	39
2.2.5 粘弾性関数の相互関係	40
2.2.6 複素数の応用	42
2.2.7 緩和時間と緩和スペクトル	42
2.2.8 遅延時間と遅延スペクトル	46
2.3 高分子液体の線形粘弾性測定とデータの見方	47
2.3.1 測定法の概要	47

2.3.2	回転型レオメーター	50
2.3.3	換算変数法—温度依存性	52
2.3.4	換算因子の性質と自由体積理論	54
2.3.5	粘弾性関数の特徴と流動の特性定数	57
2.4	定常流レオロジー	60
2.4.1	非線形粘弾性	60
2.4.2	定常ずり流動と応力	61
2.4.3	粘度	63
2.4.4	回転型レオメーターによる粘度測定	65
2.4.5	円形ダイによる粘度の測定	66
2.4.6	法線応力効果	69
2.4.7	定常流応力と動的粘弾性の対応	71
2.4.8	第一法線応力差の測定	72
<b>第3章</b>	<b>高分子固体のレオロジー</b>	<b>75</b>
3.1	はじめに	75
3.2	高分子固体の粘弾特性の測定法	75
3.2.1	静的測定法	75
3.2.2	動的測定法	78
3.3	高分子固体の粘弾特性の解析法	87
3.3.1	時間-温度換算則	87
3.3.2	粘弾性スペクトルの求め方	90
3.3.3	活性化エネルギー値の求め方	91
3.3.4	緩和強度の求め方	94
3.4	高分子固体の粘弾性緩和機構	96
3.4.1	力学緩和の種類	96
3.4.2	結晶緩和と延伸挙動	99
3.5	非晶状態と動的粘弾性挙動	102
3.6	動的粘弾性特性に基づくブレンド状態の評価	104
3.6.1	相溶しない二相混合系	105
3.6.2	分子状混合系(相溶性の良い系)	107
3.7	粘弾の特性に基づく延伸物の高次構造評価	108
3.8	粘弾性特性と他の物性との関係	111
3.8.1	圧電物性	112
3.8.2	疲労挙動	113
3.8.3	衝撃破壊と粘弾性特性	114
3.8.4	消音性と粘弾性特性	116

3.8.5 膜の物質透過性と粘弾特性	117
3.8.6 熔融状態と粘弾特性	119
<b>第4章 高分子ダイナミクス</b>	<b>121</b>
4.1 はじめに	121
4.2 屈曲性高分子の弾性	122
4.3 ゴム弾性	124
4.4 光弾性則	128
4.5 高分子液体の粘弾性	132
4.5.1 粘弾性の分子的説明	132
4.5.2 粘弾性関数	132
4.5.3 時間温度換算則	133
4.5.4 ガラス域, 転移域, ゴム域, 流動域	135
4.5.5 単分散直鎖高分子	135
4.6 ラウス模型	140
4.7 管模型	142
4.7.1 管模型の考え方	142
4.7.2 基本運動様式	143
4.7.3 応力緩和関数	145
4.7.4 分岐高分子	147
<b>第5章 コロイド分散系のレオロジー</b>	<b>149</b>
5.1 はじめに	149
5.2 粒子間相互作用	151
5.2.1 斥力ポテンシャル	152
5.2.2 引力ポテンシャル	153
5.2.3 DLVO理論	154
5.3 レオロジー特性	157
5.3.1 流動特性	157
5.3.2 動的特性	163
5.4 構造変化とレオロジー特性	169
5.4.1 チキソトロピー, レオペクシー	169
5.4.2 ダイラタンシー	170
5.4.3 電気レオロジー効果	171
5.5 ハイドロコロイド	173
5.5.1 疎水性ハイドロコロイド	173
5.5.2 ミセル, ベシクル系	175

第6章 反応系のレオロジー	179
6.1 はじめに	179
6.2 ゲル化のレオロジー	179
6.2.1 硬化反応とゲル化	179
6.2.2 反応初期の粘性挙動	180
6.2.3 ゲルの弾性挙動	181
6.2.4 ゲル形成過程の粘弾性	183
6.3 硬化反応と温度	185
6.3.1 TTT図 (Time-Temperature-Transformation Diagram)	185
6.3.2 昇温硬化過程のレオロジー	189
6.3.3 発熱を伴う系のレオロジー	191
6.4 おわりに	193
第7章 高分子加工のレオロジー	195
7.1 はじめに	195
7.2 成形加工と流れ	196
7.2.1 押出成形, 紡糸, フィルム成形	196
7.2.2 ブロー成形	199
7.2.3 射出成形	204
7.2.4 反応成形	210
7.3 成形加工に必要なレオロジー	212
7.3.1 粘度の温度依存性	213
7.3.2 粘度の圧力依存性	214
7.3.3 ニュートン粘性	215
7.3.4 線形粘弾性	215
7.3.5 非線形粘弾性	215
7.3.6 せん断流動	216
7.3.7 伸長流動	219
7.3.8 二軸伸長変形	220
7.3.9 平面伸長(フィルム伸長変形)	220
7.3.10 伸長粘度の非線形性	221
7.4 おわりに	225
第8章 付録：高分子液体の構成方程式	227
8.1 はじめに	227
8.2 粘性流体の構成方程式	228



8.2.1 ニュートン流体(線形粘性流体)	228
8.2.1.1 単純ずり流動	229
8.2.1.2 一軸伸長流動	230
8.2.1.3 二軸伸長流動	230
8.2.2 一般化ニュートン流体	231
8.3 弾性体の構成方程式	231
8.3.1 変形の記述	232
8.3.1.1 単純ずり	232
8.3.1.2 一軸伸長	232
8.3.1.3 二軸伸長	233
8.3.2 ひずみエネルギー関数	233
8.3.3 弾性体の構成方程式	234
8.4 粘弾性体の構成方程式	234
8.4.1 三次元線形マクスウェル要素	234
8.4.1.1 微分形	234
8.4.1.2 積分形	236
8.4.1.3 種々の変形・流動に関する予測	236
8.4.2 三次元線形一般化マクスウェル模型	239
8.4.3 White-Metzner, Phan Thien-Tanner(PTT)モデル	239
8.4.4 Leonov モデル	240
8.4.5 Giesekus, Larson モデル	242
8.4.6 BKZ モデル	243
8.4.6.1 BKZ モデルの一般形	243
8.4.6.2 BKZ の具体形	243
8.5 粘弾性関数の定義と実験法	245
8.5.1 単純ずり	245
8.5.1.1 大変形下の応力緩和	245
8.5.1.2 ずり流動開始時の応力成長	246
8.5.1.3 定常流停止後の応力緩和	247
8.5.2 一軸伸長	247
8.5.2.1 一軸伸長流動開始時の応力成長	247
8.5.2.2 Meissner 型伸長レオメーター	248
8.5.3 二軸伸長	249
8.5.3.1 大変形下の応力緩和	249
8.5.3.2 二軸伸長開始時の応力成長	249
8.5.3.3 lubricated squeezing flow を利用した伸長レオメーター	250

文献 .....	251
参考文献 .....	253
索引 .....	257