

レオロジー序論

京都工芸繊維大学

高橋 雅興

E-mail ICA08256@nifty.com

内 容

1. レオロジーとは
2. 応力, ひずみ, ひずみ速度
3. 弾性, 粘性, 塑性
4. 線形粘弾性, 緩和時間
5. 測定法の基礎

レオロジーとは

レオス = 流れる（ギリシャ語）

(オ)ロジー = 学問（接尾語）

物質の変形と流動の科学

レオロジー研究 2つの立場

現象として

弾性・粘性・粘弾性・
塑性など

○○の
レオロジー

高分子レオロジー
分散系のレオロジー
バイオレオロジー
食品レオロジー など

分散系の分類

名称	分散質	分散媒	例
サスペンション	固体 粒子	液体	塗料, インク, スラリー 歯磨き粉
エマルション	液滴	液体	ドレッシング, マヨネーズ 乳液, クリーム
フォーム(泡)	気体	液体 固体	ホイップクリーム, メレンゲ 発泡スチロール, パン
エアロゾル	液体 固体	気体	霧, もや, 液体スプレー 煙, ほこり, 粉体

分散質の大きさによる分類: ($0.1\mu\text{m} = 100\text{nm}$ より大小で分類)

粗大粒子分散系 (直径 $> 0.1\mu\text{m}$), コロイド分散系 (直径 $< 0.1\mu\text{m}$)

レオロジーの広がり

高分子	分子の運動, 構造(結晶・相分離など) 成形加工性との関連
分散系	塗料, インク, 化粧品, スラリーなど 分散・凝集状態, 安定性
バイオ	ヘモレオロジー(血液・血管), 骨, 臓器 生体力学的適合性
食品	液状食品, 食感, テクスチャー サイコロロジーとの関連(感性, 官能)

応力 σ (シグマ)

応力 = 力 / 面積

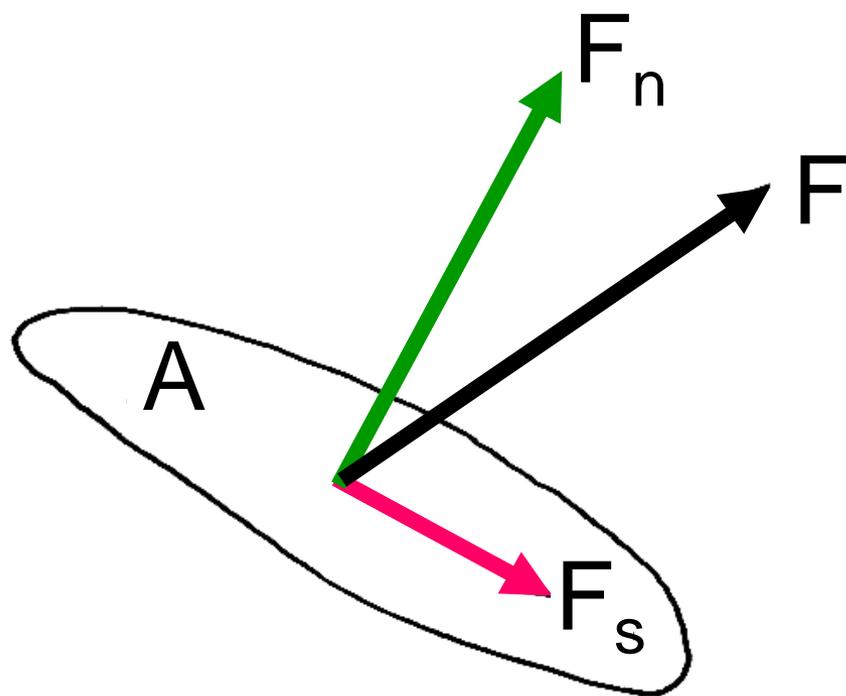
単位面積あたりの力

$$\sigma = F/A$$

$$[\text{Pa}] = [\text{N}/\text{m}^2]$$

単位は Pa (パスカル)

法線応力 $\sigma_n = F_n/A$



ずり応力 $\sigma_s = F_s/A$

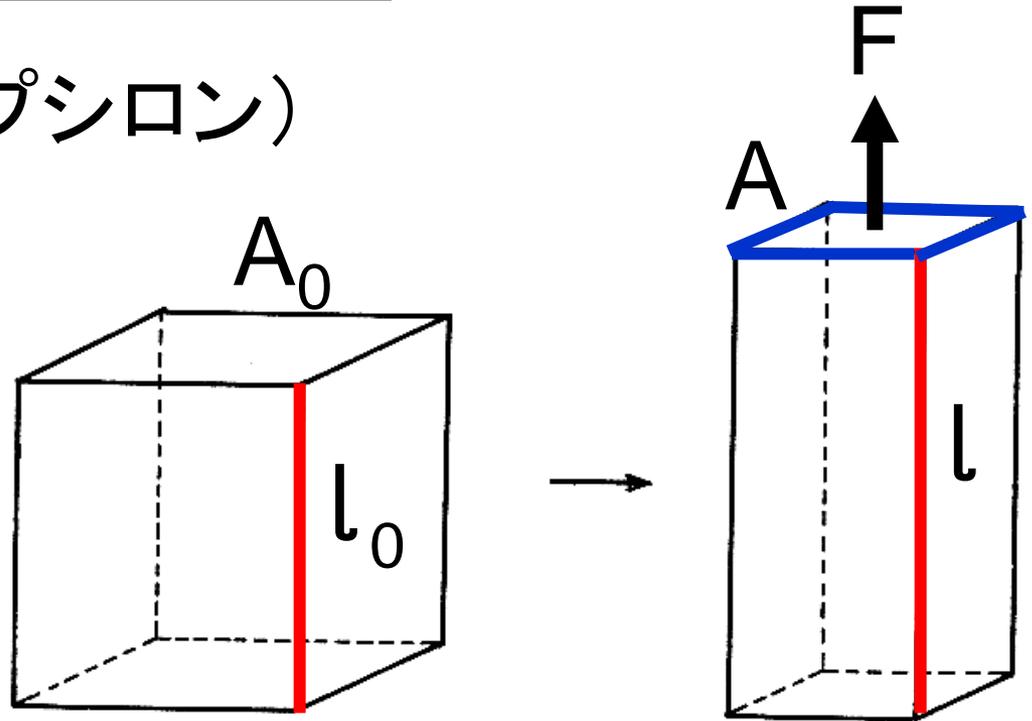
せん断応力

伸長変形

伸長ひずみ ε (エプシロン)

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$

(ε は単位なし)



大変形するとき

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right)$$

伸長応力 σ

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad [\text{Pa}]$$

ずり変形

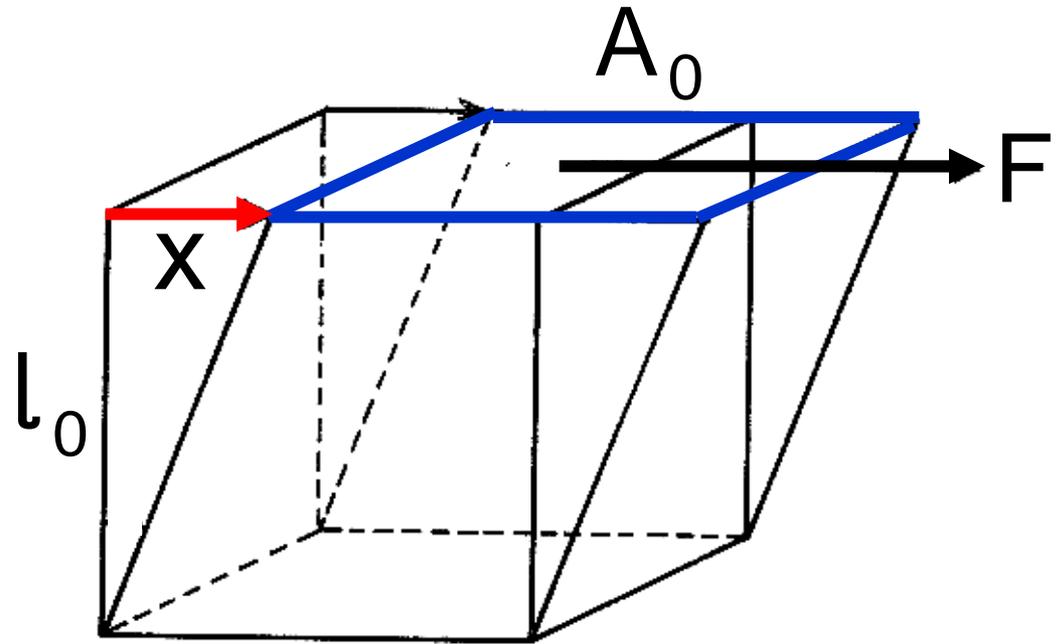
ずりひずみ γ (ガンマ)

$$\gamma = \frac{x}{l_0}$$

(γ は単位なし)

ずり応力 σ

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad [\text{Pa}]$$



ずらすだけなので、
面積は A_0 のまま

フック(理想)弾性体

フックの法則

$$\text{応力} = \text{弾性率} \times \text{ひずみ}$$

伸長

$$\sigma = E \varepsilon$$

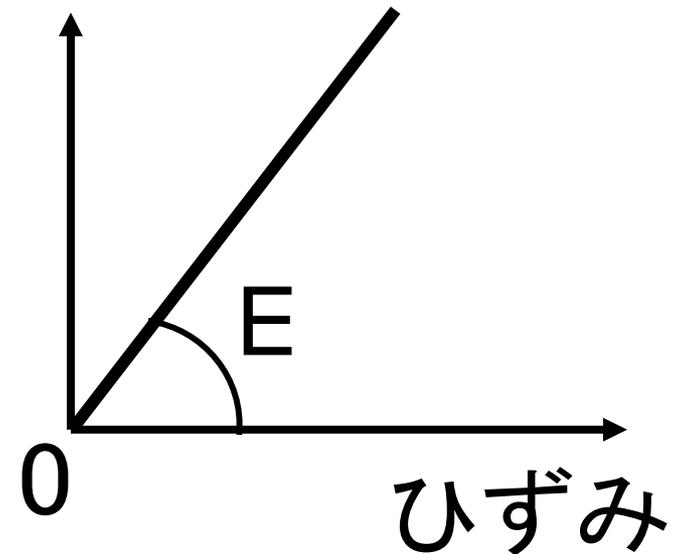
(E : ヤング率 [Pa])

ずり

$$\sigma = G \gamma$$

(G : 剛性率 [Pa])

応力



ポアソン比 μ (ミュー)

$$\mu = \frac{-\text{横方向のひずみ}}{\text{伸長方向のひずみ}}$$

等方性 (方向によらない)

$$E = 2(1 + \mu)G$$

非圧縮性 (体積変化無し) $\mu = 0.5$

$$E = 3G$$

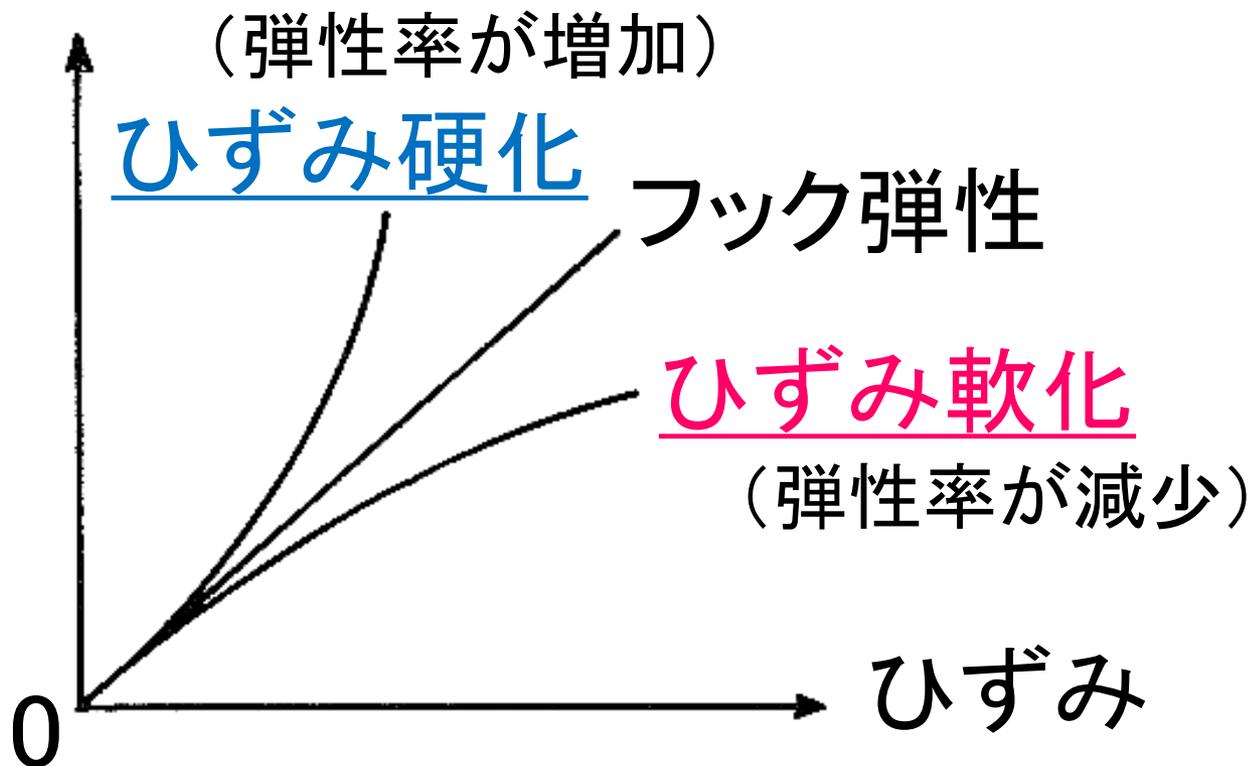
変形により体積が増加する
ものでは $0 < \mu < 0.5$

非フック弾性体

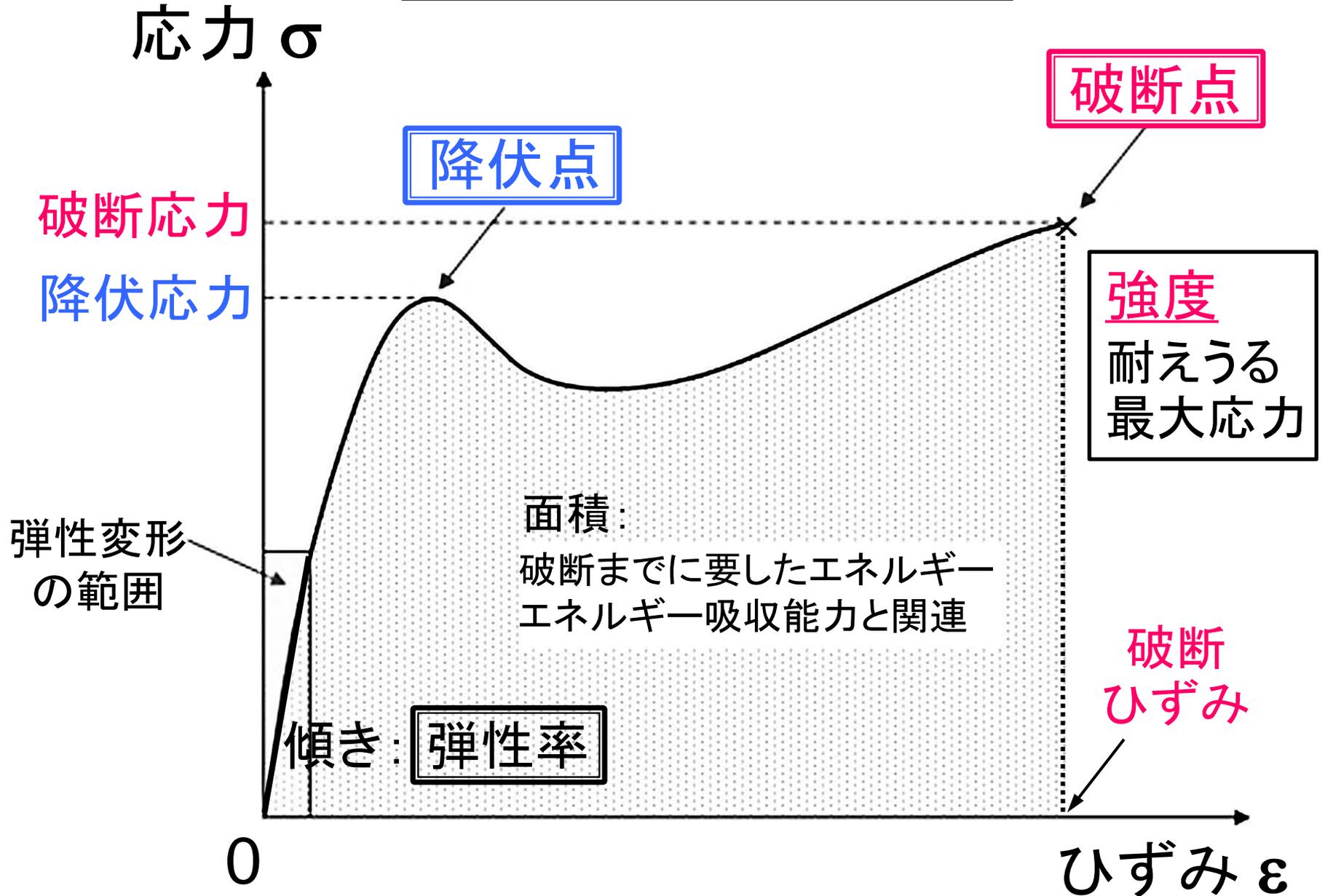
ひずみと共に
弾性率が変化

$$\text{弾性率} [\text{Pa}] = \frac{\text{応力}}{\text{ひずみ}}$$

応力



応力 - ひずみ曲線



ずり速度 $\dot{\gamma}$ (ガンマ・ドット)

ずり流動

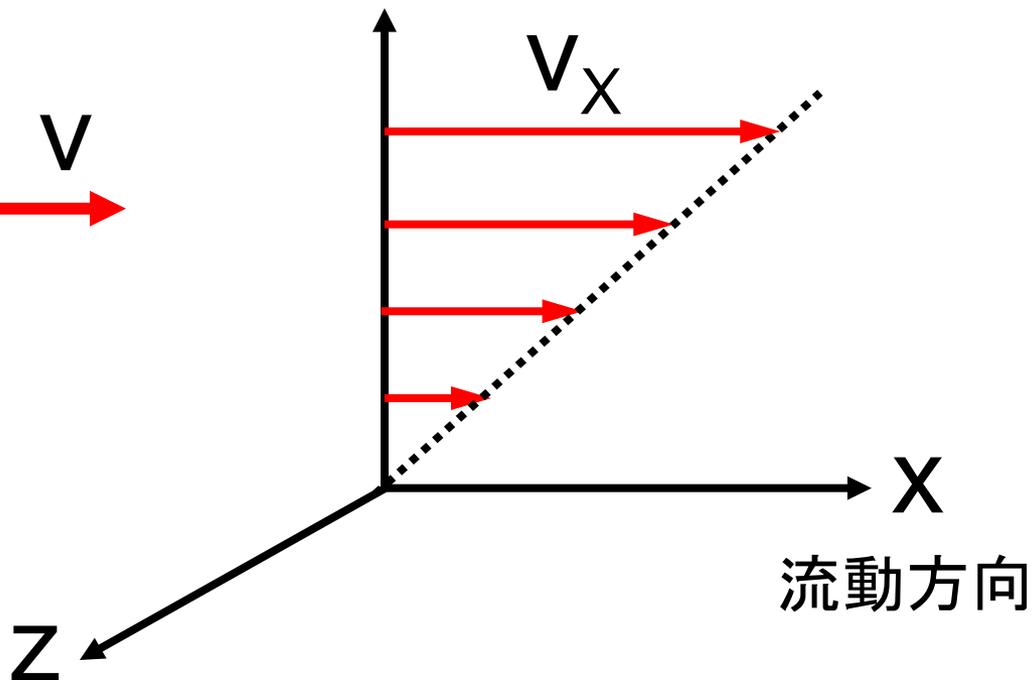
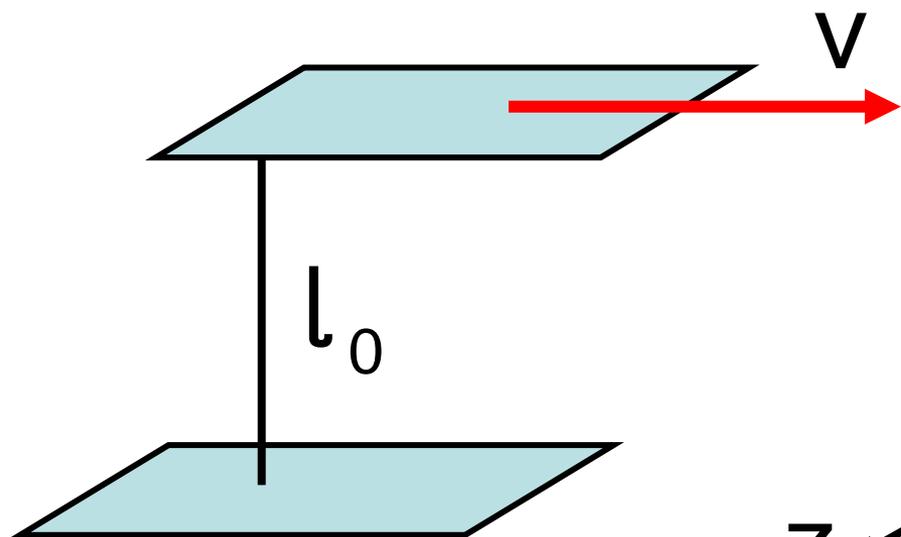
$$\dot{\gamma} = \frac{v}{l_0}$$

$$\left[\frac{\text{m/s}}{\text{m}} = \text{s}^{-1} \right]$$

$$v_x = \dot{\gamma} y$$

単位は s^{-1}

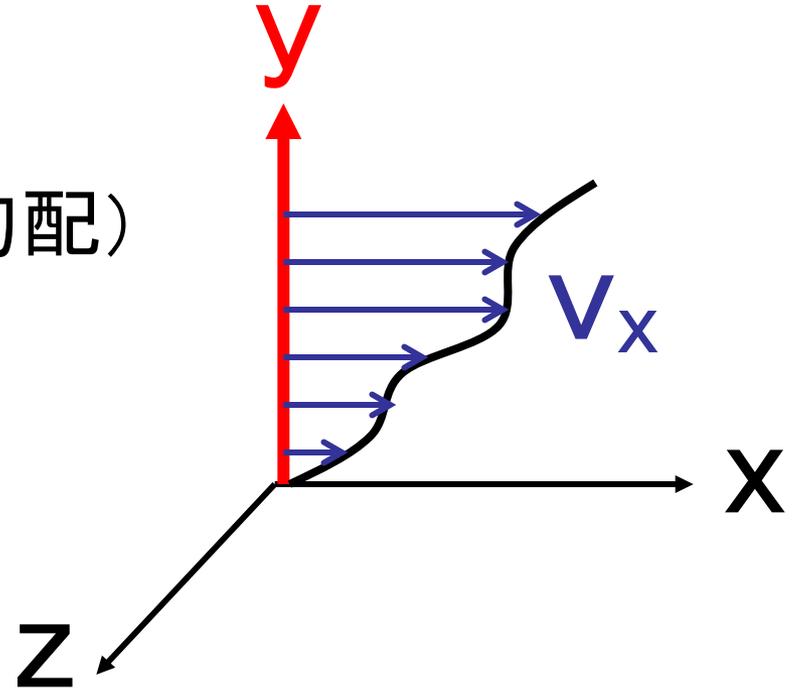
勾配方向 y



ひずみ速度

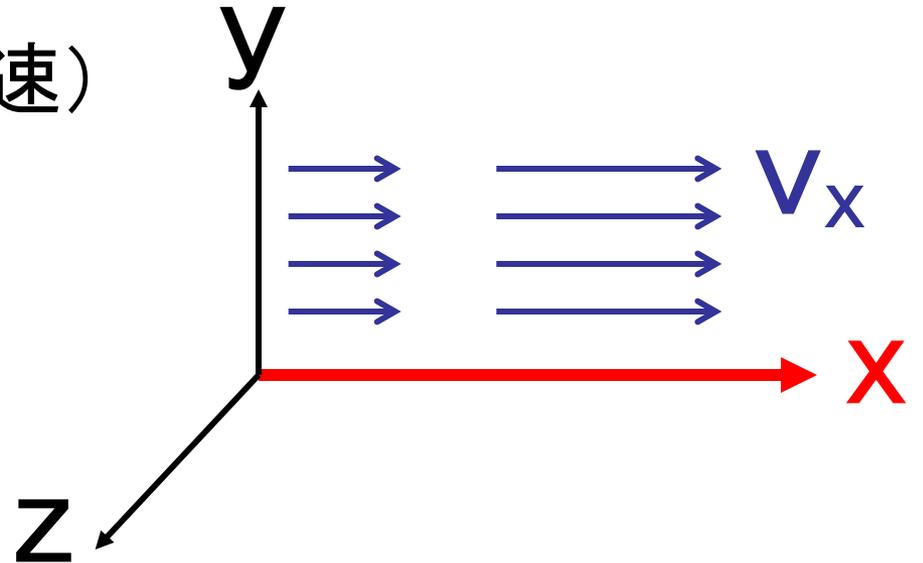
ずり (流れと垂直方向に勾配)

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y}$$



伸長 (流れの方向に加速)

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\partial v_x}{\partial x}$$



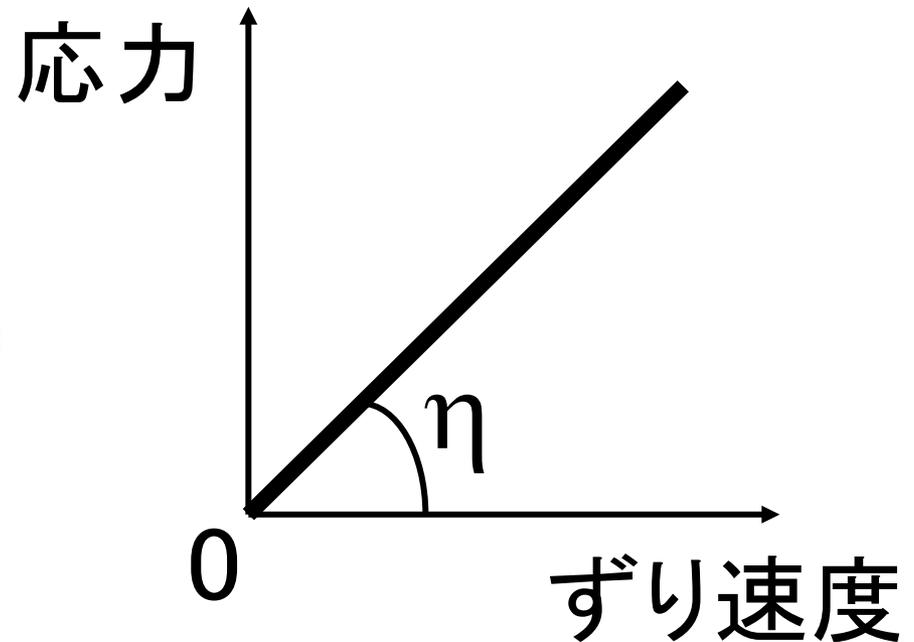
ニュートン流体

ニュートンの法則

$$\text{応力} = \text{粘度} \times \text{ずり速度}$$

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

粘度 η (イータ)
[Pa·s]

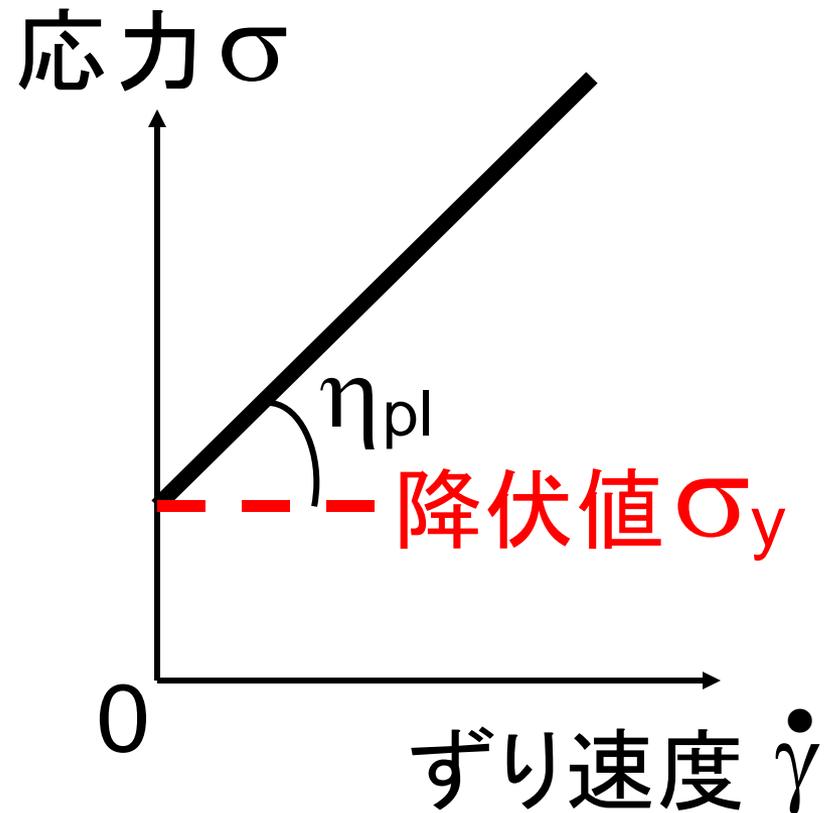


ビンガム塑性体

ビンガムの式

$$\sigma - \sigma_y = \eta_{pl} \dot{\gamma}$$

η_{pl} : 塑性粘度
[Pa·s]

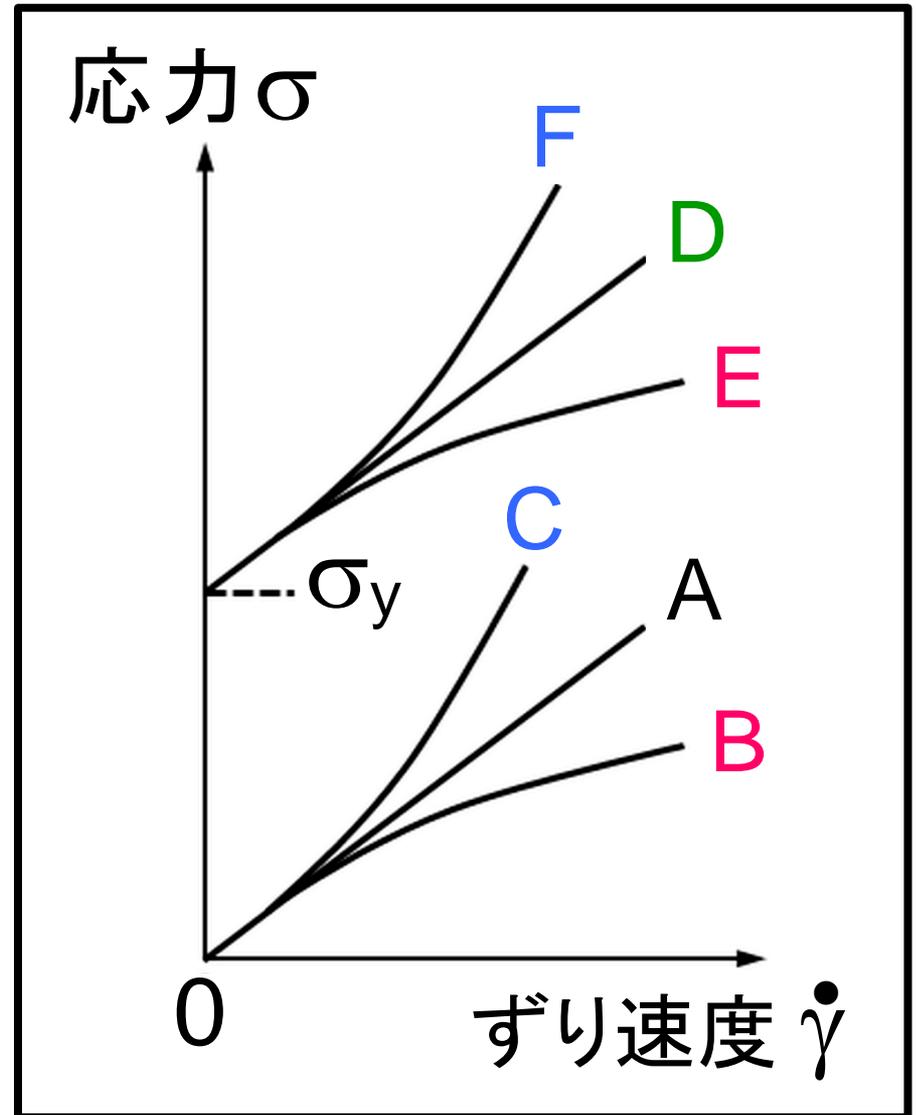


非ニュートン流動

(A 以外全て)

A	ニュートン流動
B	準粘性流動 (擬塑性流動)
C	ダイラタント流動
D	ビンガム流動
E	擬塑性流動 (非ビンガム流動)
F	——

流動曲線



BとEの流動は種々の呼名がある。
図(流動曲線)を必ず示すこと。

流動曲線は両対数プロットの方が良い

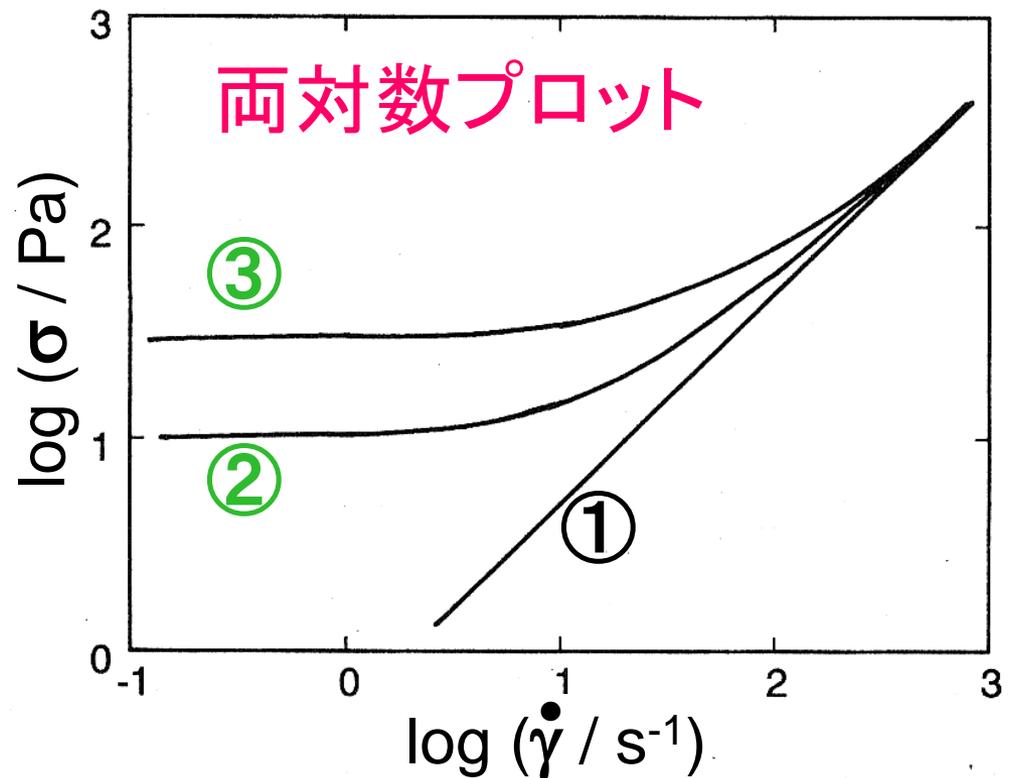
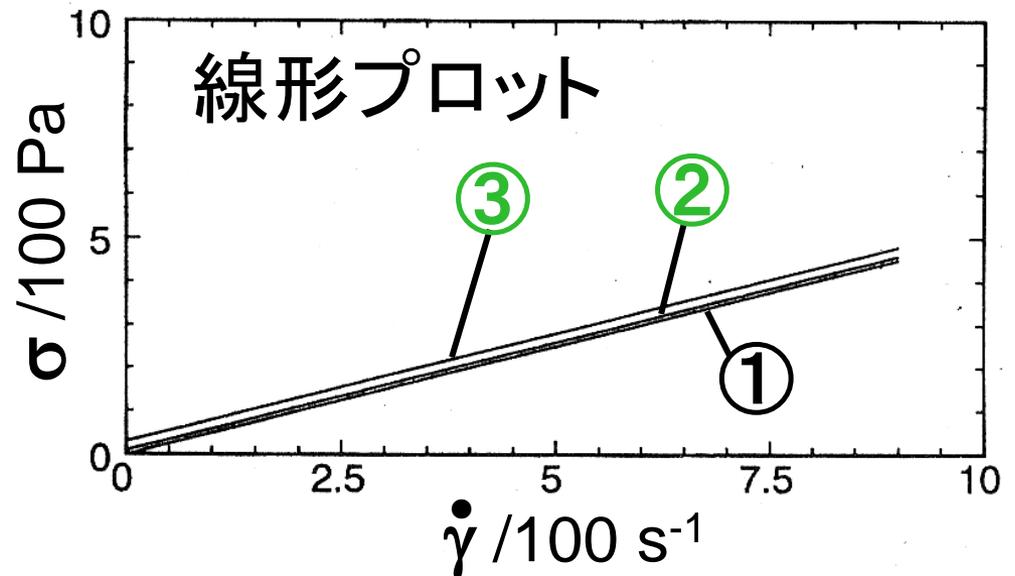
流動曲線

① ニュートン流動

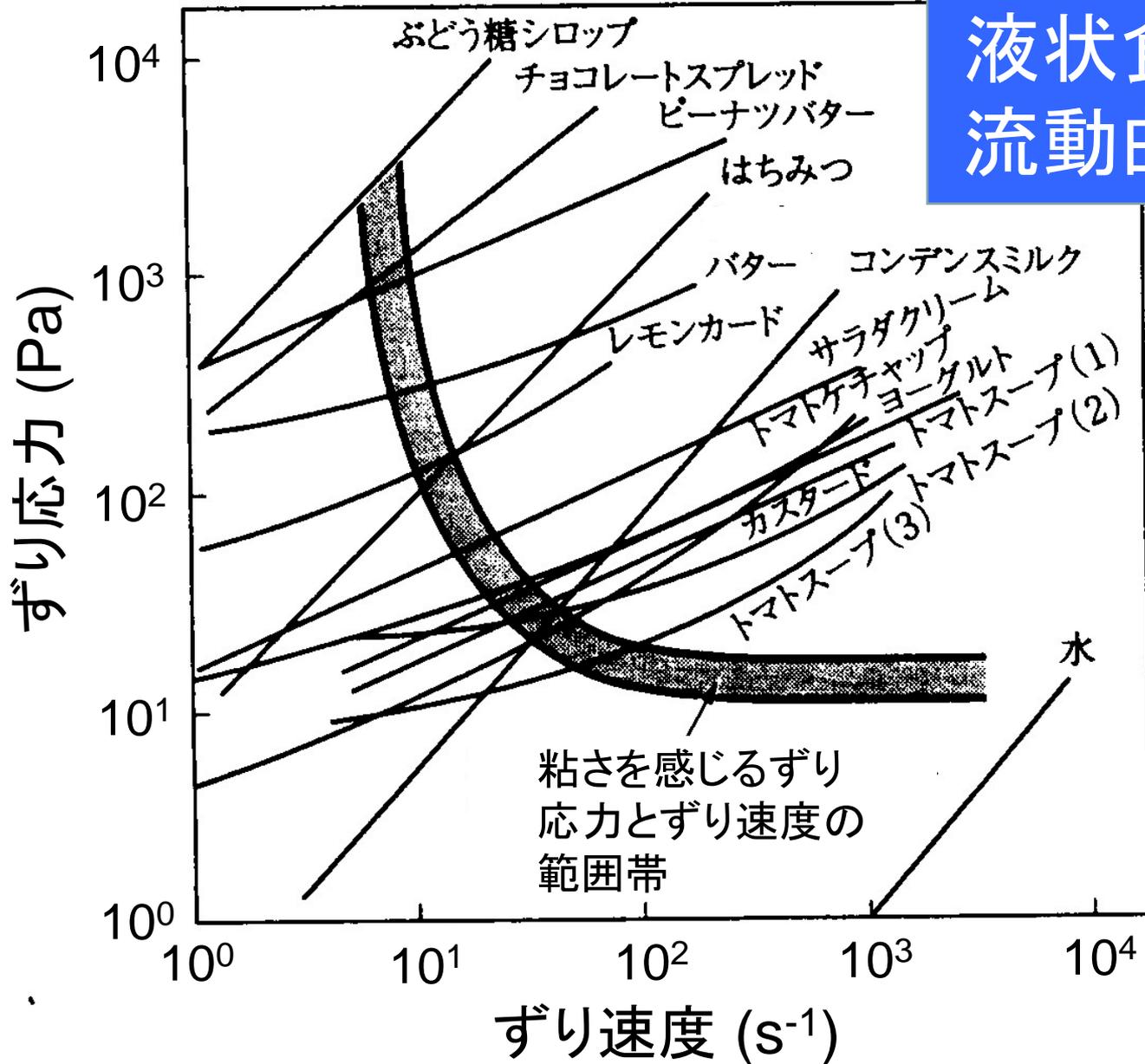
② ビンガム流動
($\sigma_y = 10 \text{ Pa}$)

③ ビンガム流動
($\sigma_y = 30 \text{ Pa}$)

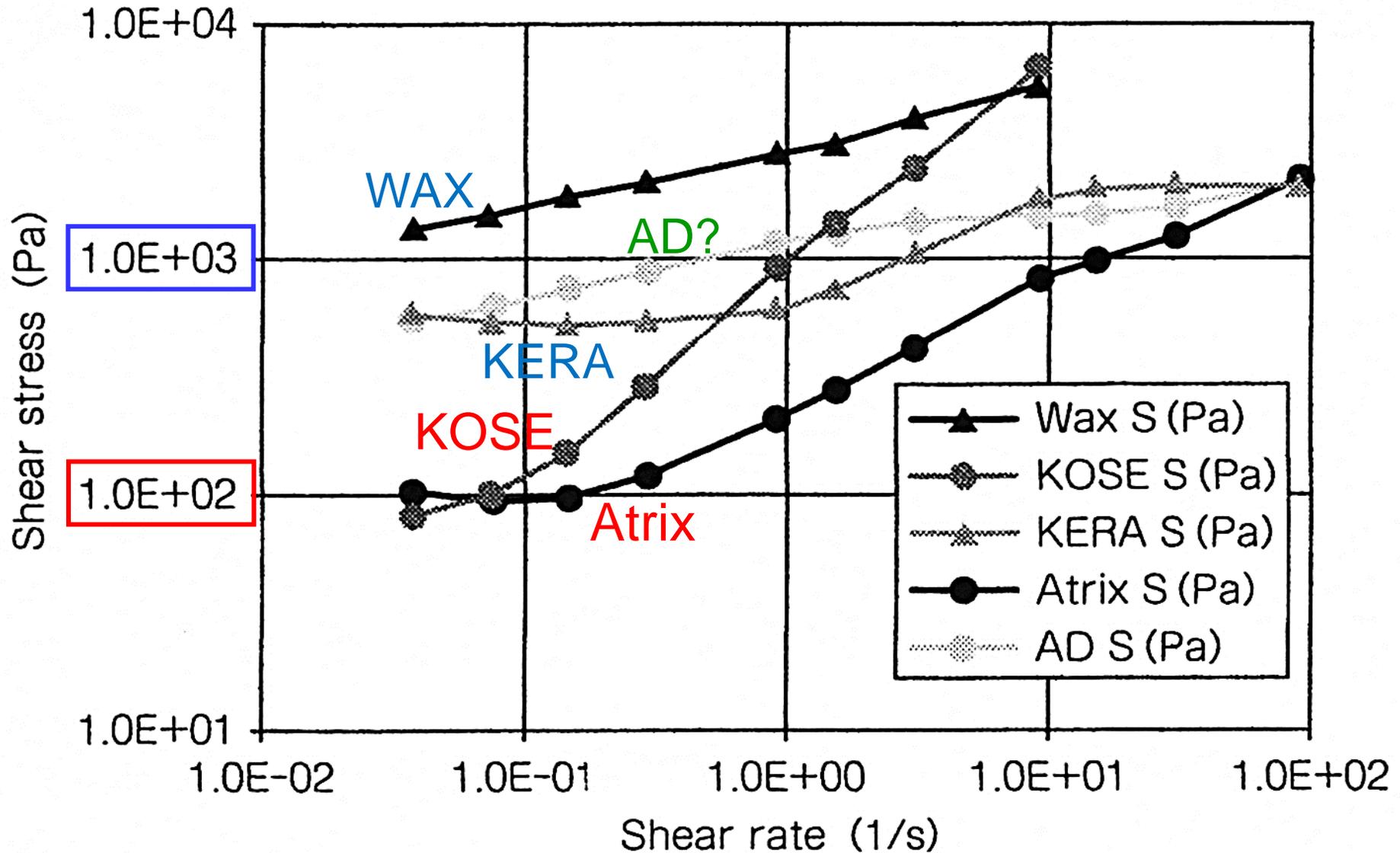
松本孝芳, “分散系のレオロジー”, 高分子刊行会 (1997)



液状食品の流動曲線



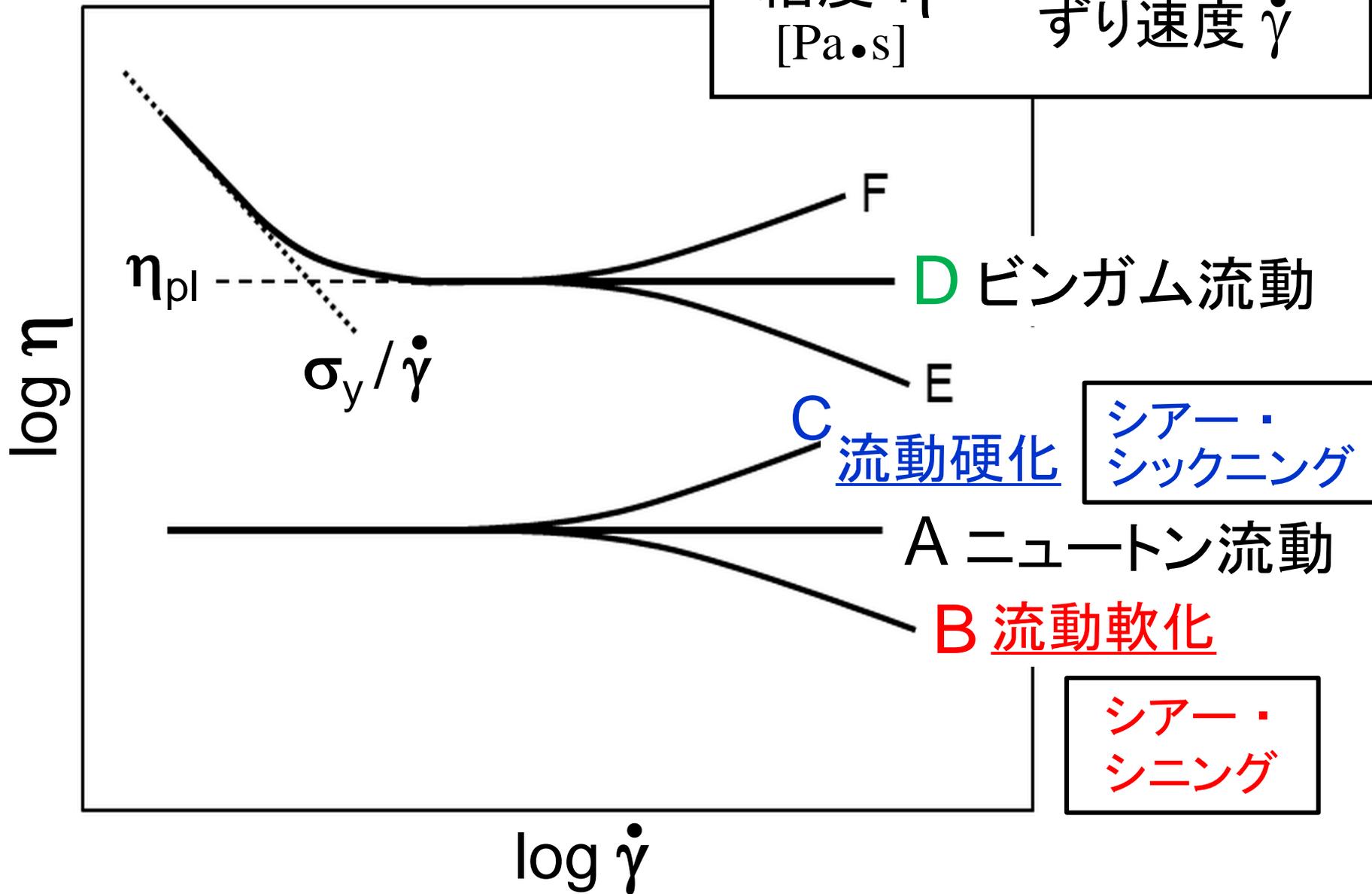
各種クリーム の 流動曲線



粘度曲線

$$\text{粘度 } \eta = \frac{\text{応力 } \sigma}{\text{ずり速度 } \dot{\gamma}}$$

[Pa·s]

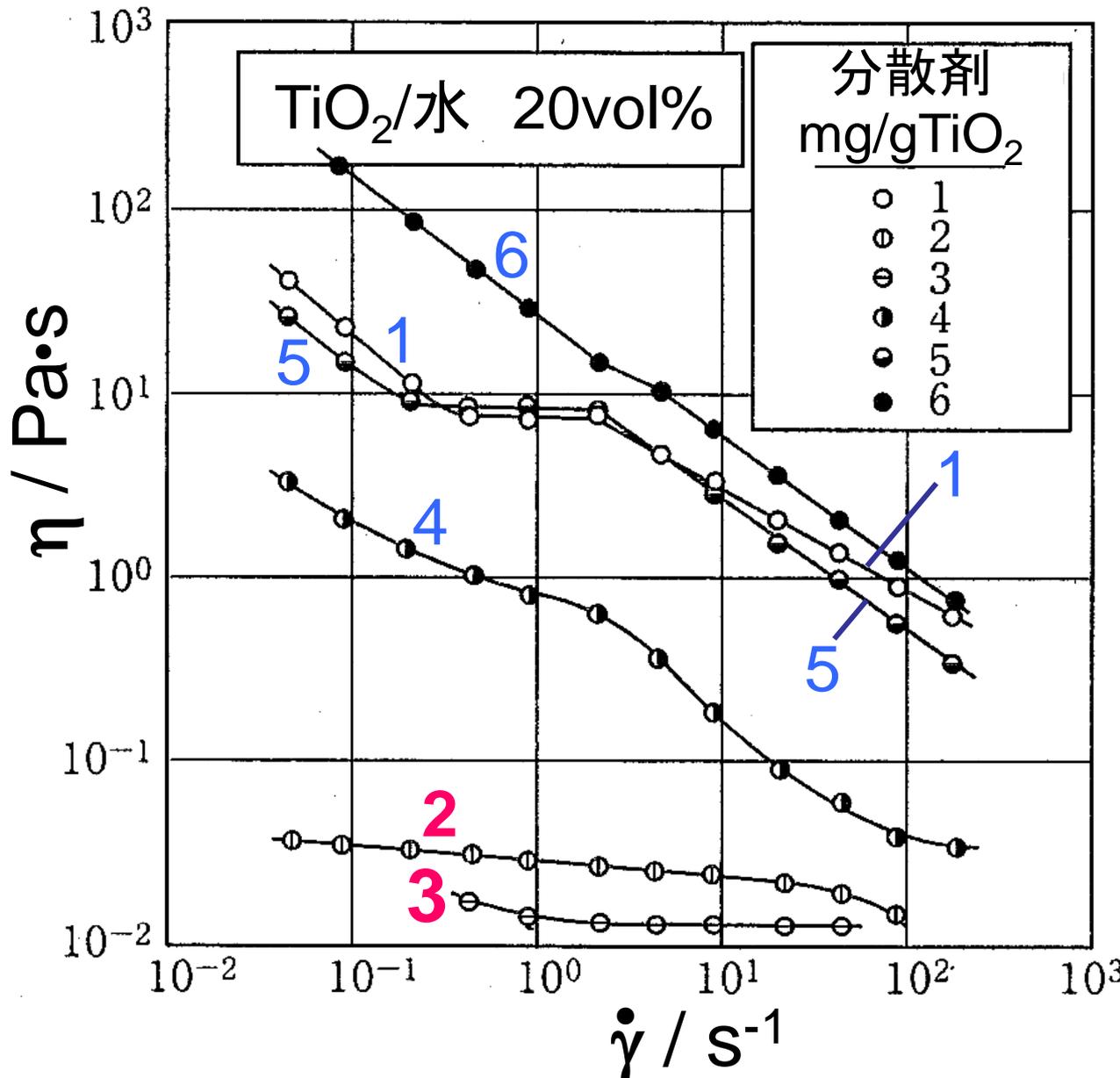


粘度曲線と粒子の分散性

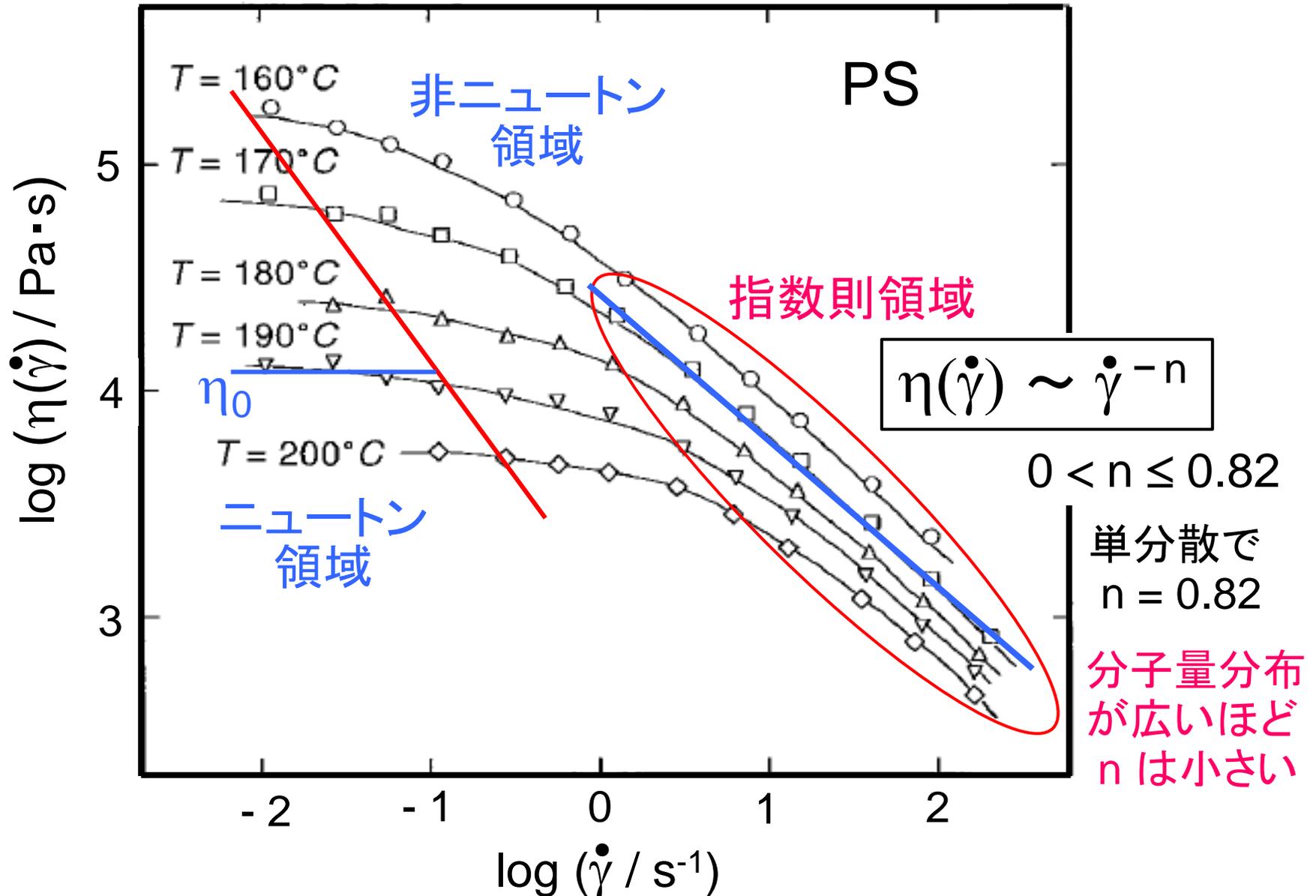
分散剤添加量 \nearrow
 低ずり速度の η
 $\searrow \nearrow$ と変化

1, 5, 6 は低ずり
 速度端で σ_y あり

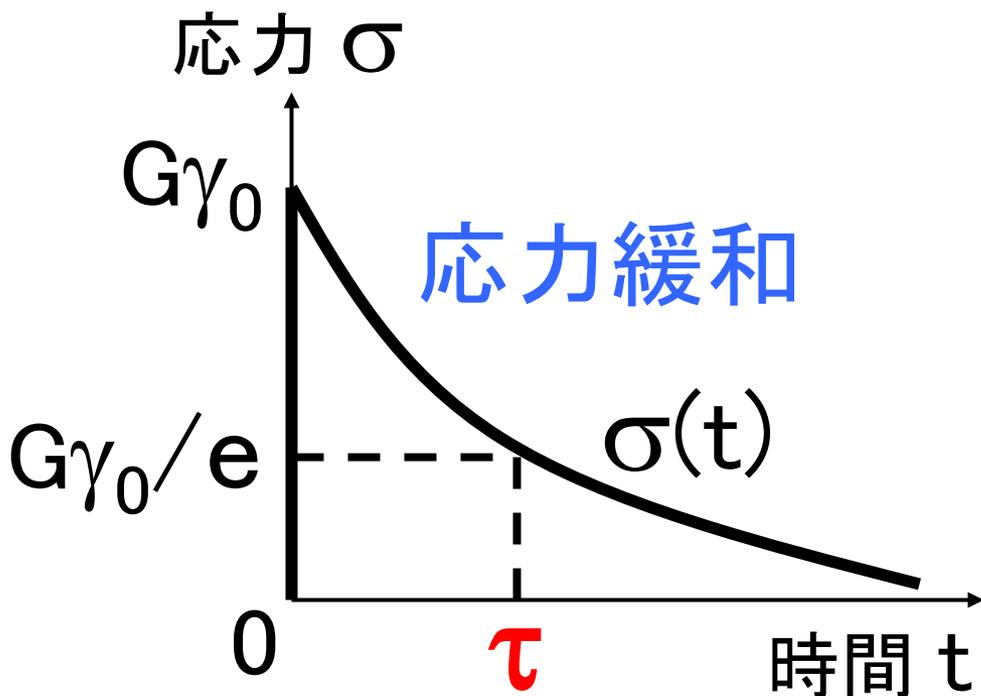
分散性が良い時
 \Downarrow
 粘度が低い
 分散媒の粘度
 挙動に近い



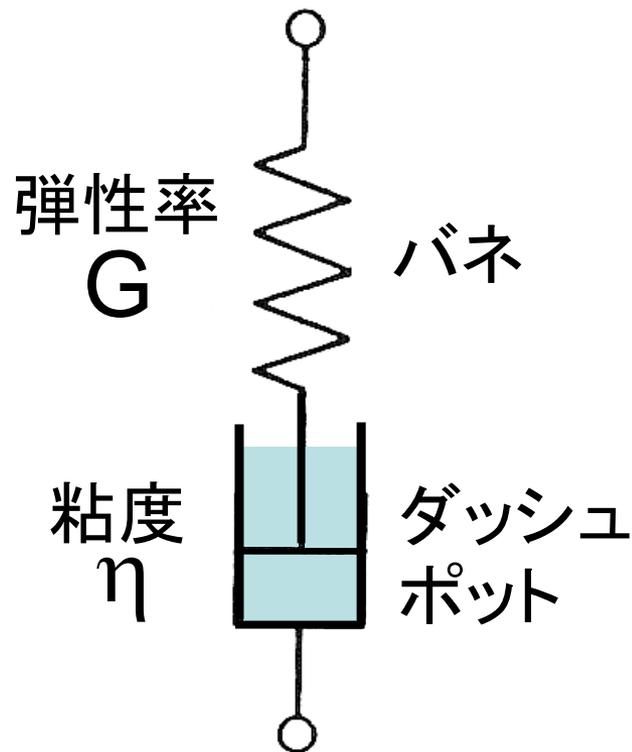
高分子の粘度 $\eta(\dot{\gamma})$: 各温度での $\dot{\gamma}$ 依存性



粘弾性



マクスウェル要素



緩和時間 τ (タウ)

$$\tau = \frac{\eta}{G} \text{ [s]}$$

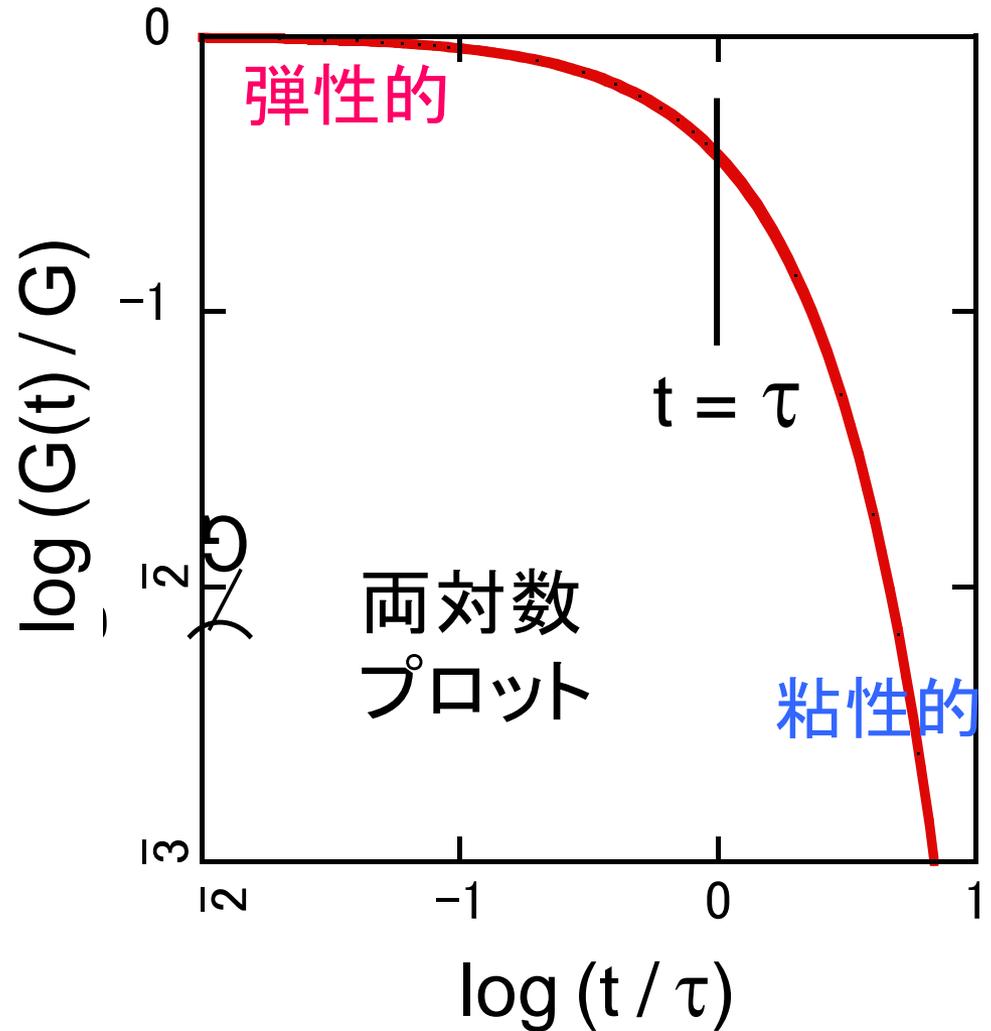
緩和弾性率 $G(t)$ [Pa]

定義

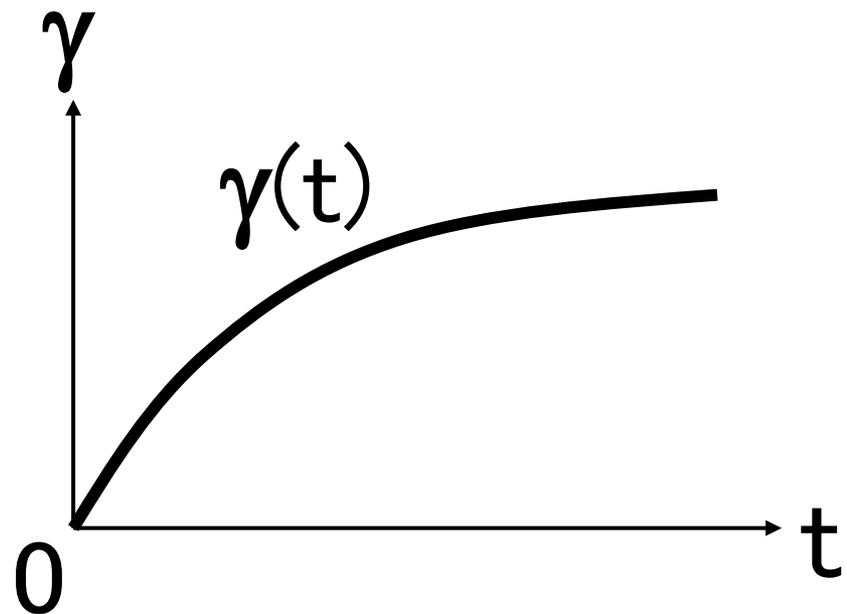
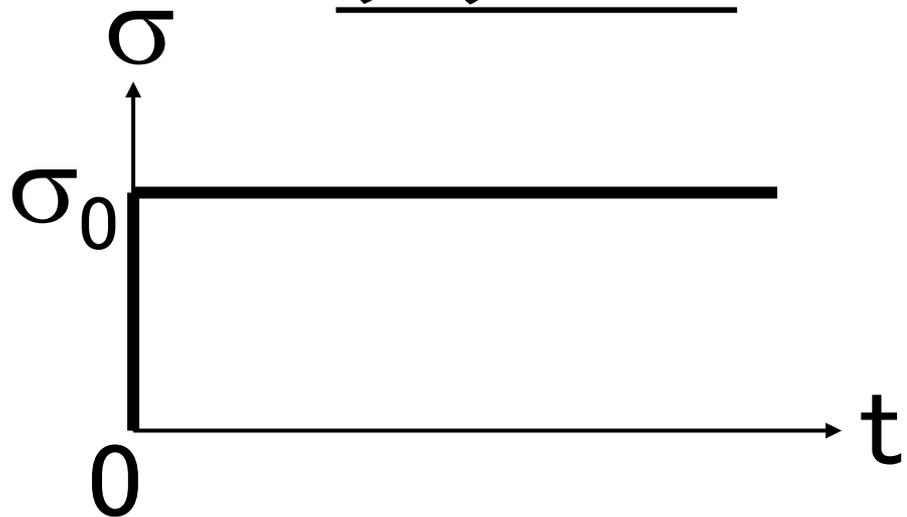
$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0}$$

マクスウェルでは

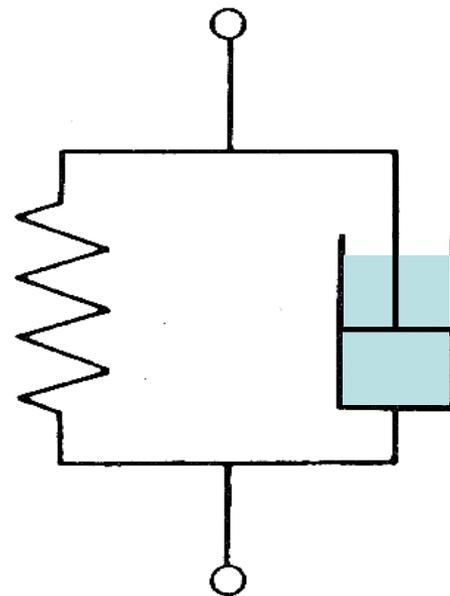
$$G(t) = G e^{-t/\tau}$$



クリープ



フォークト要素



コンプライアンス

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} \quad [\text{Pa}^{-1}]$$

粘弾性固体と液体

	応力緩和	クリープ	クリープ回復
固体			
液体			

動的粘弾性

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

$\omega = 2\pi f$: 角周波数
(オメガ) [rad/s] [s⁻¹]

$$\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \cos(\omega t)$$

弾性的成分 → G'

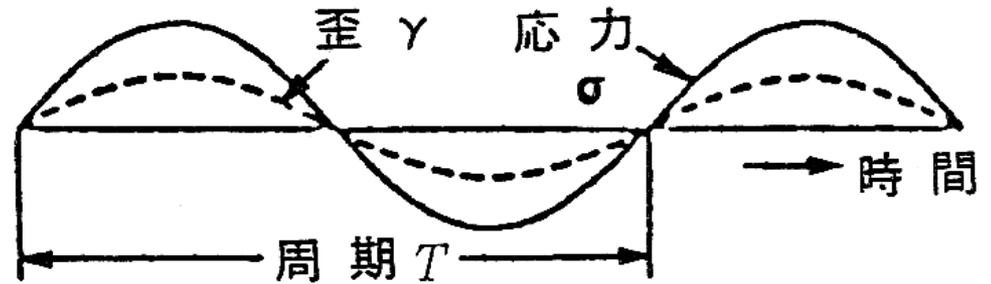
粘性的成分 → G''

G' : 貯蔵弾性率

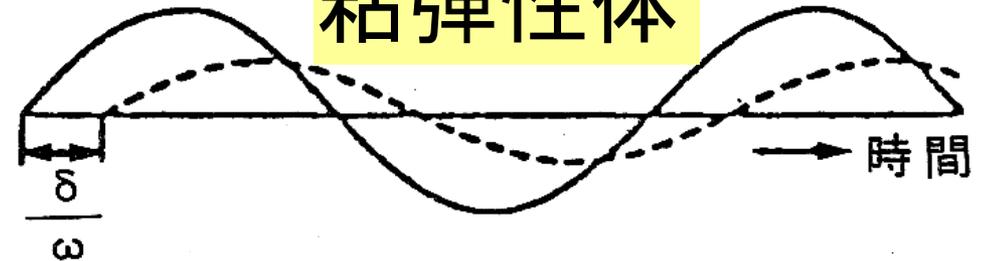
G'' : 損失弾性率

(ジープライム, ジーダブルプライム)

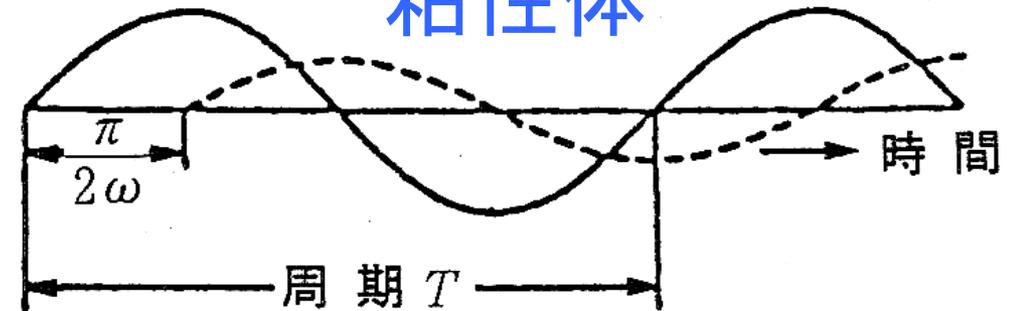
弾性体



粘弾性体



粘性体



エネルギーの貯蔵・損失と関連

G' , G'' と $\tan\delta$

$$\gamma = \underline{\gamma_0 \sin(\omega t)} \quad (\omega : \text{角周波数 } [s^{-1}])$$

$$\sigma = \underline{\gamma_0} [G'(\omega) \underline{\sin(\omega t)} + G''(\omega) \cos(\omega t)]$$

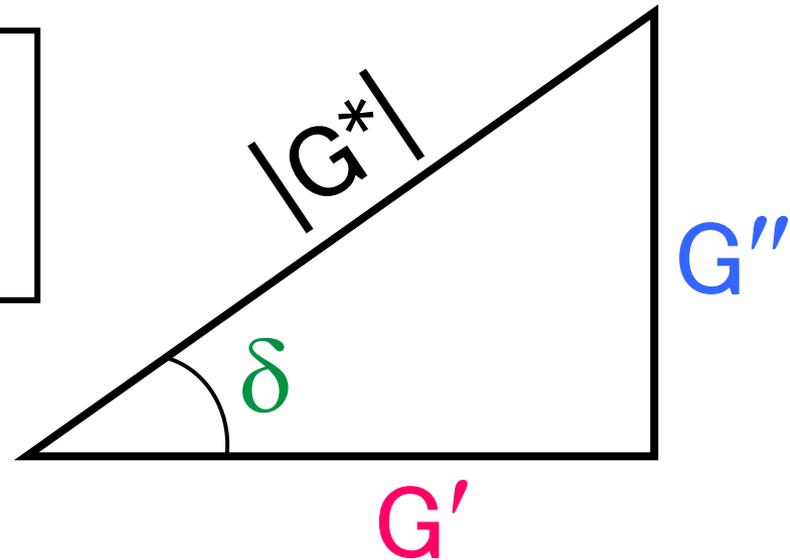
$G'(\omega)$: 貯蔵弾性率 [Pa]

$G''(\omega)$: 損失弾性率 [Pa]

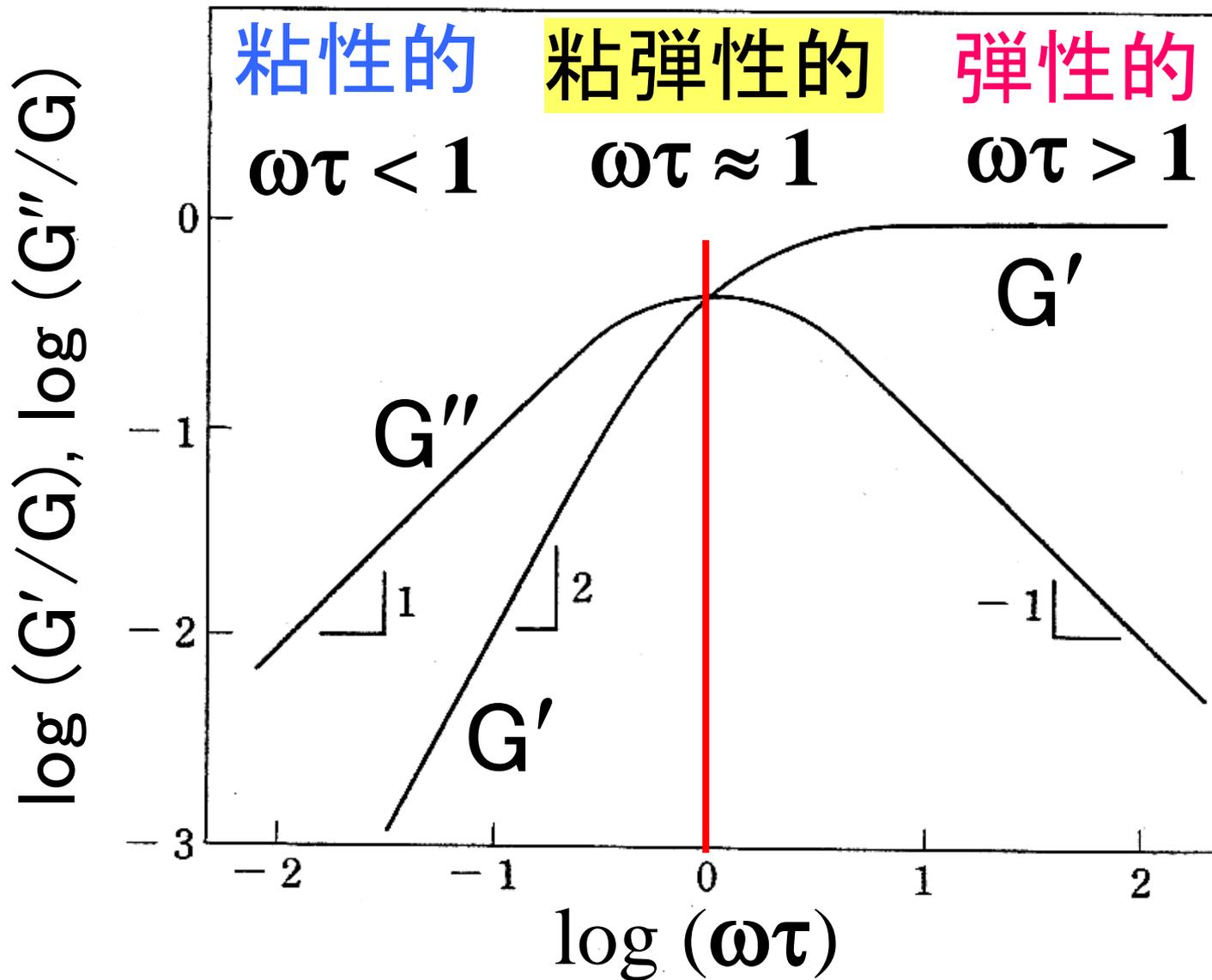
$\tan\delta$: 損失正接 (= G''/G')

$\eta'(\omega)$: 動的粘度 (= G''/ω)

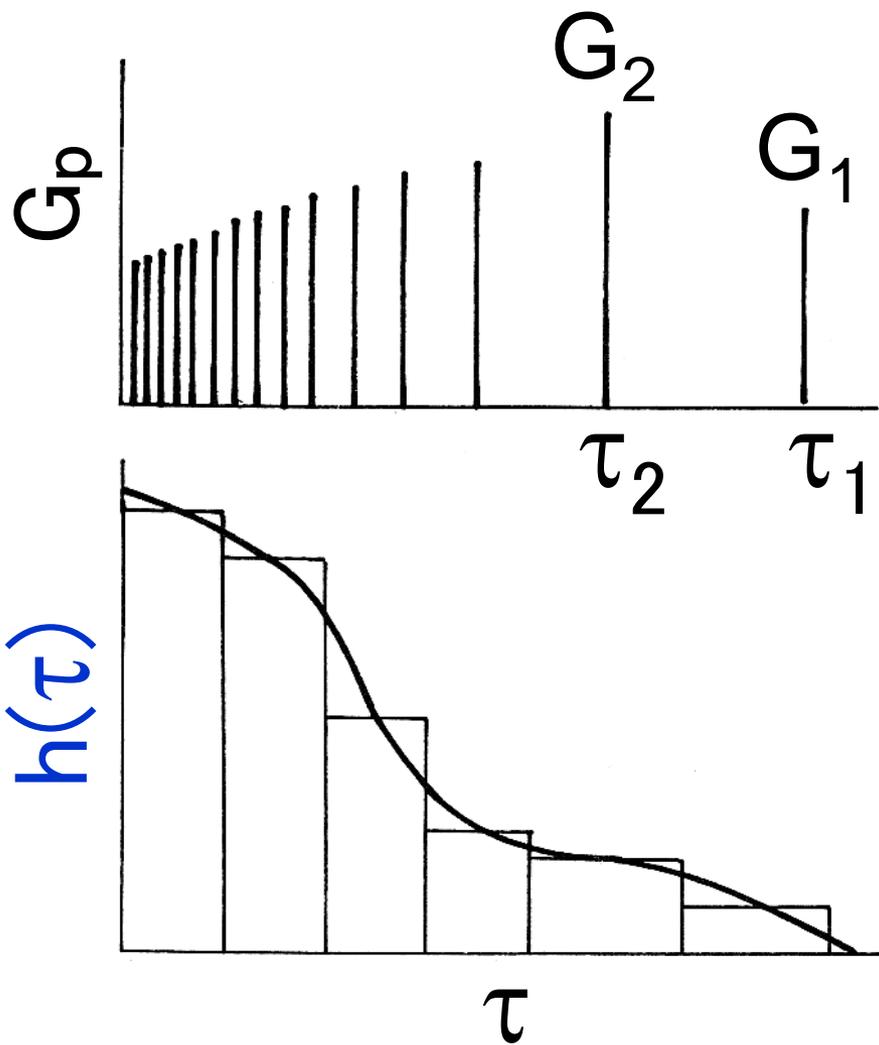
$|\eta^*|$: 複素粘度の絶対値 (= $|G^*|/\omega$)



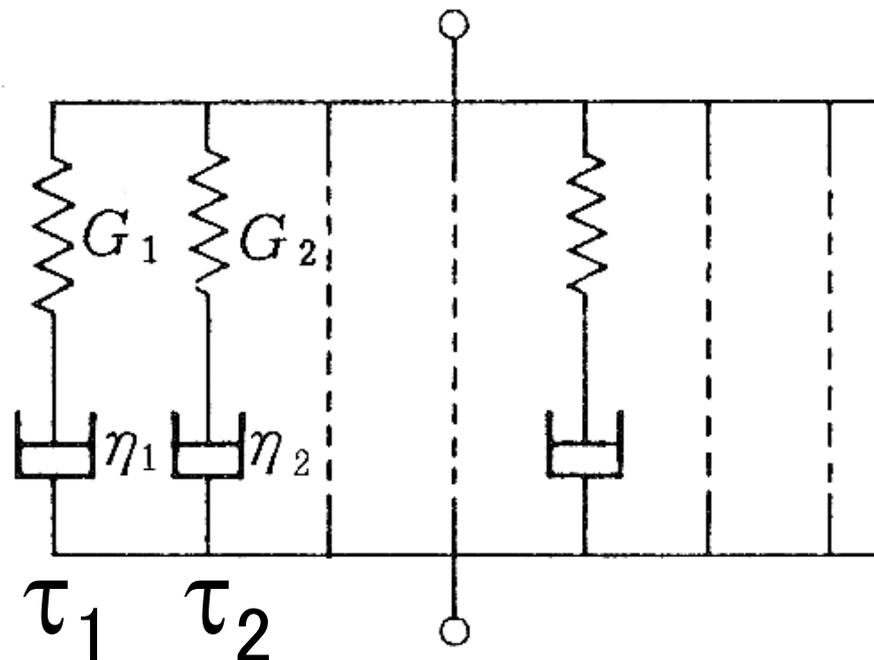
マクスウェル要素の $G'(\omega)$, $G''(\omega)$



緩和時間分布



一般化マクスウェル

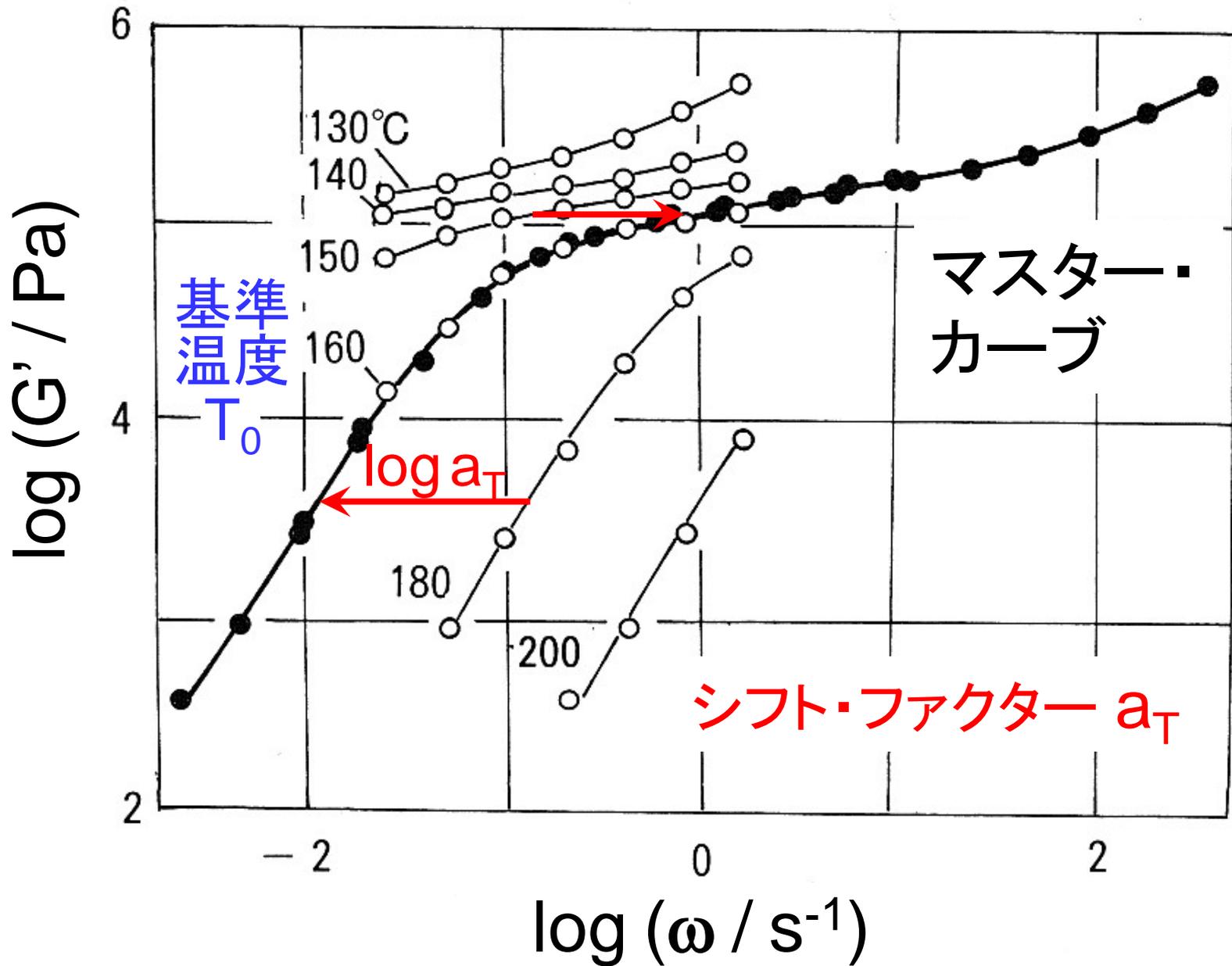


緩和スペクトル

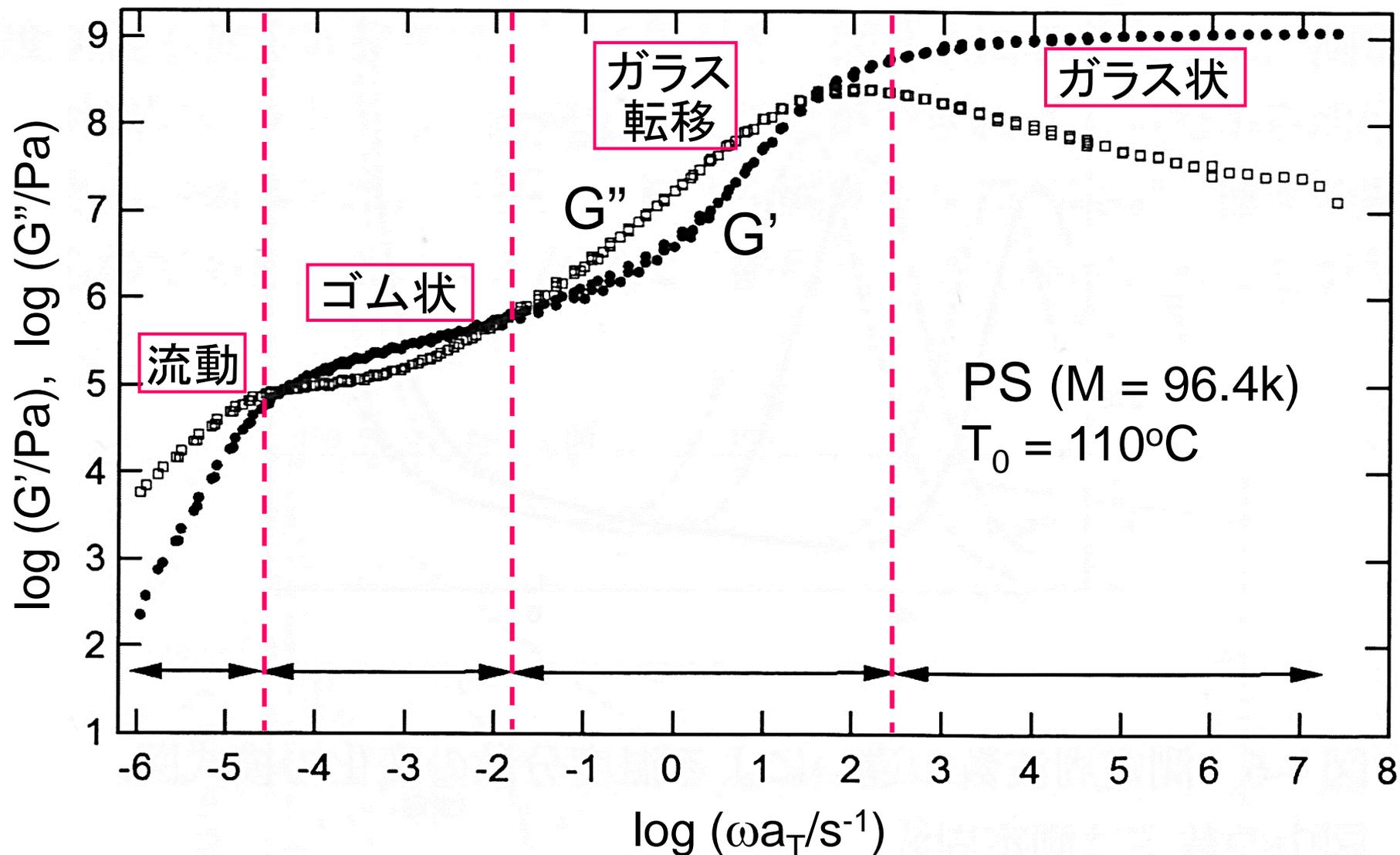
$$h(\tau) \sim \tau$$

$$H(\tau) \sim \ln \tau$$

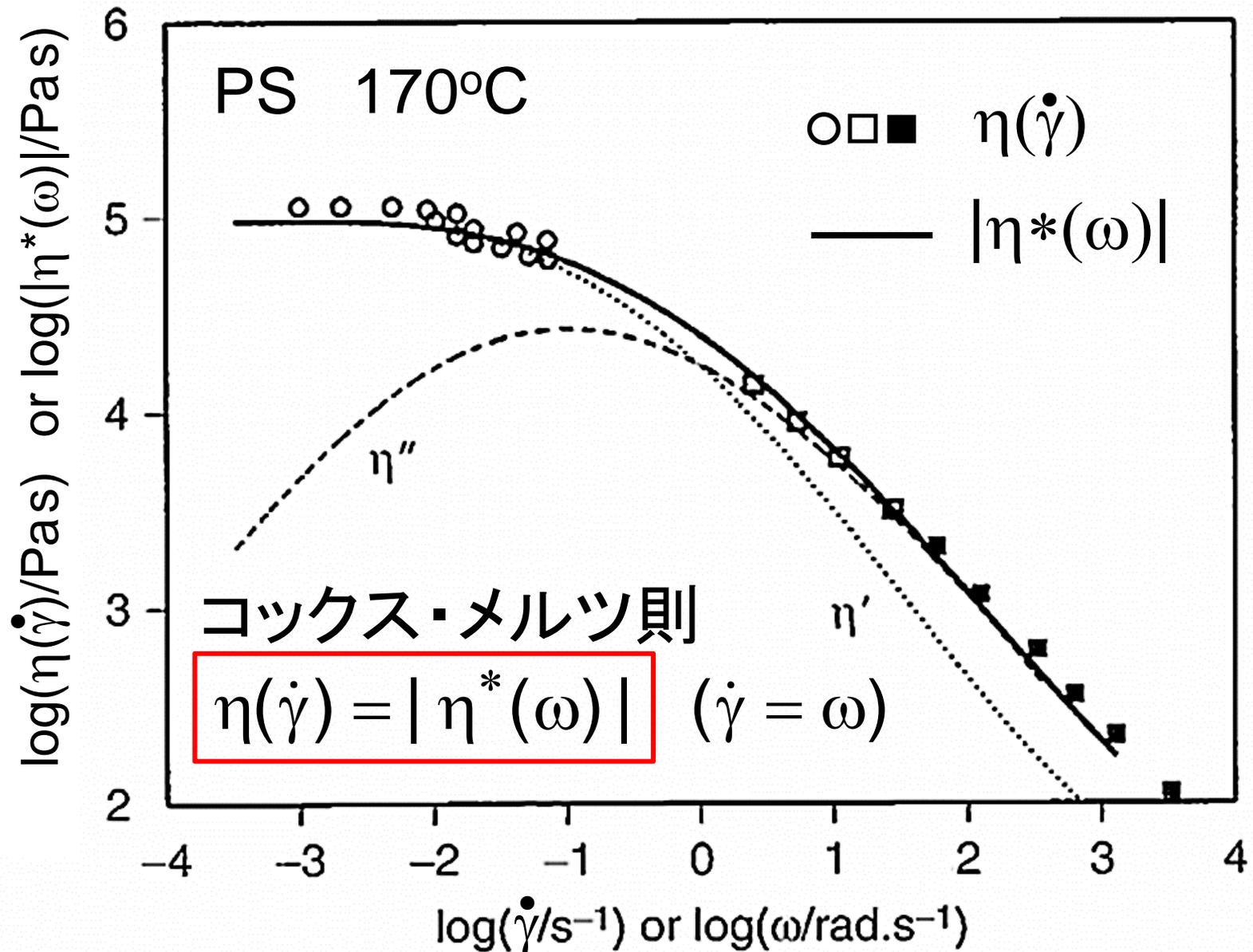
時間-温度換算則



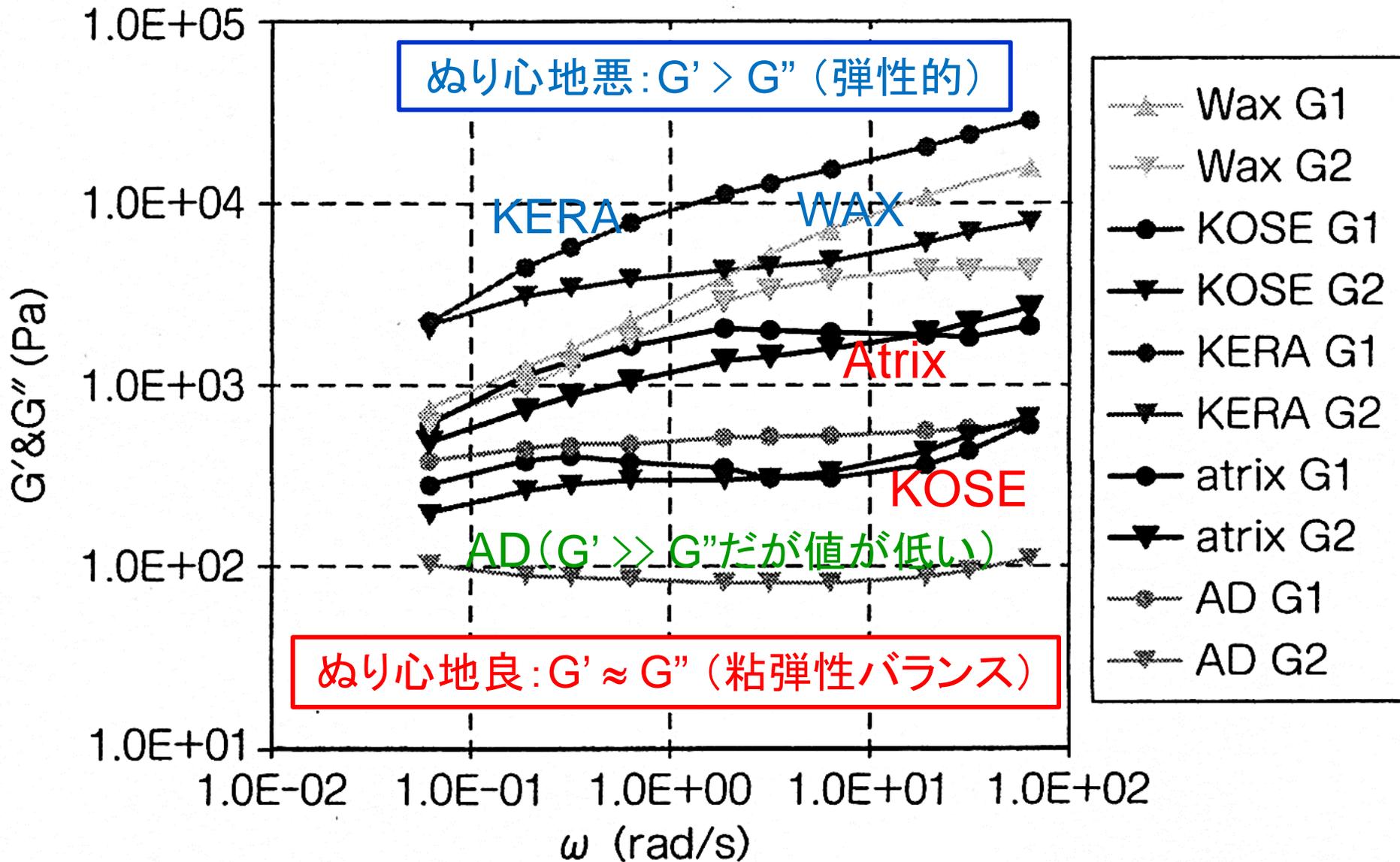
非晶性高分子の G' , G'' : 4つの領域



コックス・メルツ則による $\eta(\dot{\gamma})$ の予測



各種クリーム中の G' , G''

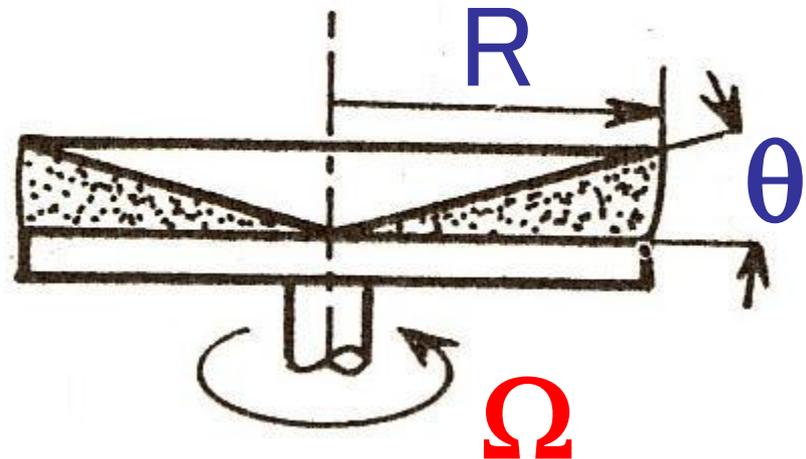


円錐円板形レオメータ

γ	$\frac{\Omega}{\theta}$
$\dot{\gamma}$	$\frac{\dot{\Omega}}{\theta}$
σ	$\frac{3M}{2\pi R^3}$

ひずみ、ずり速度は
場所によらない

M :トルク (=力 × 半径)

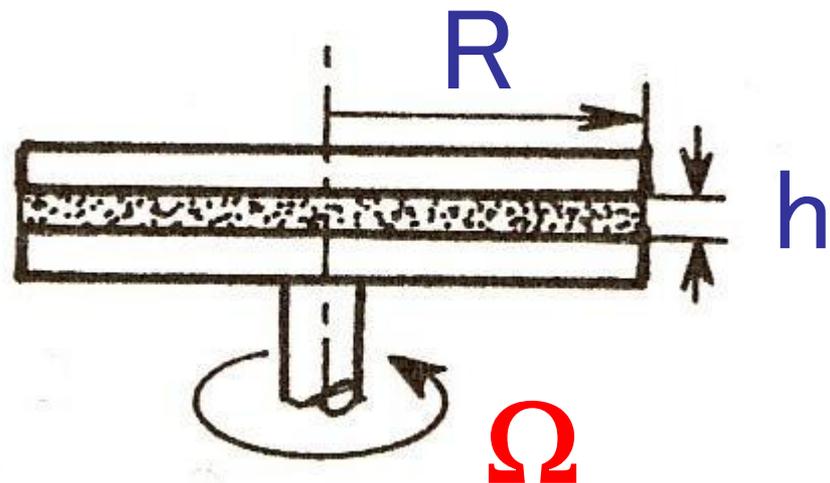


平行円板形レオメーター

γ	$\frac{R\Omega}{h}$
$\dot{\gamma}$	$\frac{R\dot{\Omega}}{h}$
σ	$\frac{2M}{\pi R^3}$

ひずみ、ずり速度は
半径に比例

M:トルク



測定の基本的 Know-How

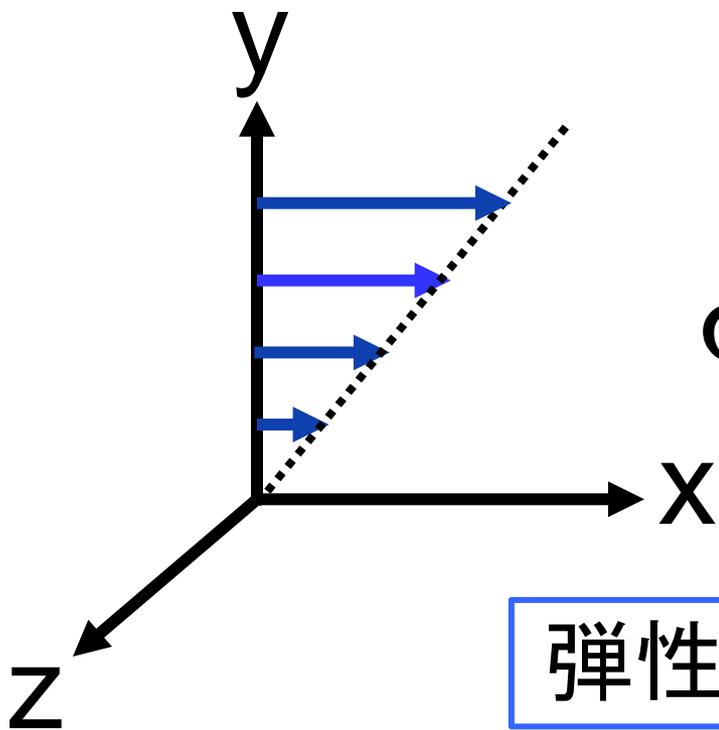
事項	Know-How
円錐円板 or 平行円板	円錐円板優先 粘度・弾性率が高い場合は平行円板 試料厚みで構造の変わるものは平行円板 ずり速度で構造の変わるものは円錐円板
直径 D	低粘度試料: 30-70mm 高粘度試料: 10-25mm
Gap (CP) Gap (PP)	1-4度、先端のGapは大きめに(50 μ m以上、 熱膨張に注意) 1-2mm、下限は試料による(再現性チェック)
試料の 外周に注意	試料の乱れやこぼれ、熱劣化、溶媒の蒸発 → 「トルクは半径の3乗に比例」に注意

測定時のトラブルと対処

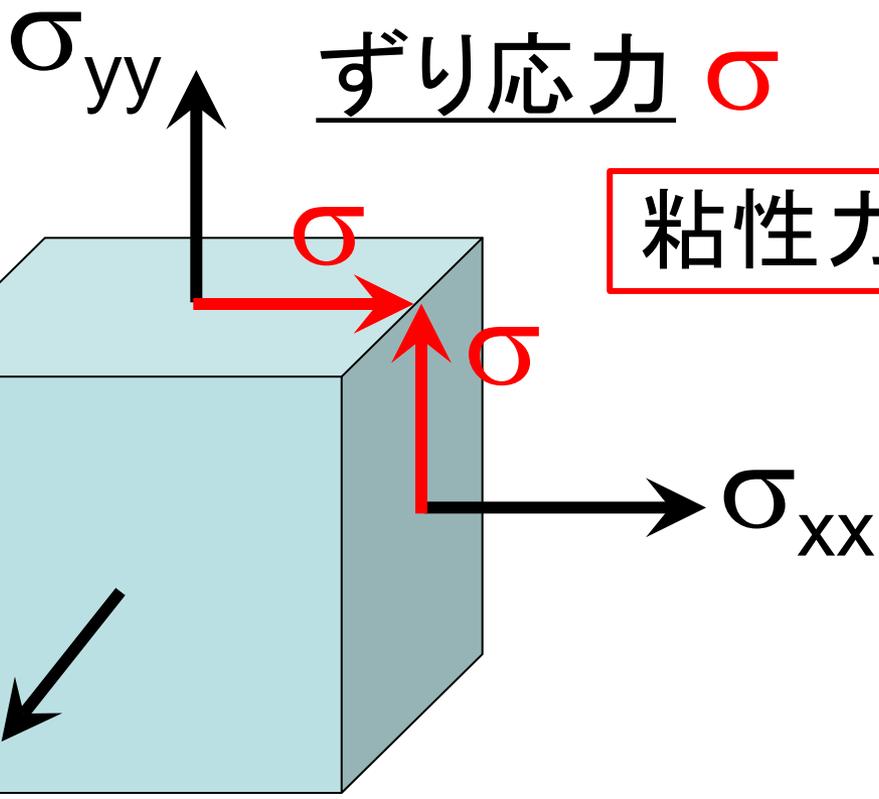
症 状	原 因	対 処
低周波数、低ずり速度でばらつく	トルクが小さすぎる	円板を大きくする ひずみを大きくする*
高周波数でG'が下がる	壁面でのすべり	ひずみを小さくする
定常値が出ない 定常値が振動	試料がこぼれている 円板が水平でない	リザーバをつける 水平・同軸を直す
G' やずり応力が異常に上がる	溶媒の蒸発、架橋、凝集、結晶化など	試料上の問題が起きないようにする

*線形範囲に注意: G' のひずみ依存性や応力波の形でチェック

ずり応力と 第1法線応力差



弾性力



ずり応力 σ

粘性力

第1法線応力差 N_1

$$N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$$

$N_1 > 0$ 流れ方向の張力

ワイセンベルグ効果

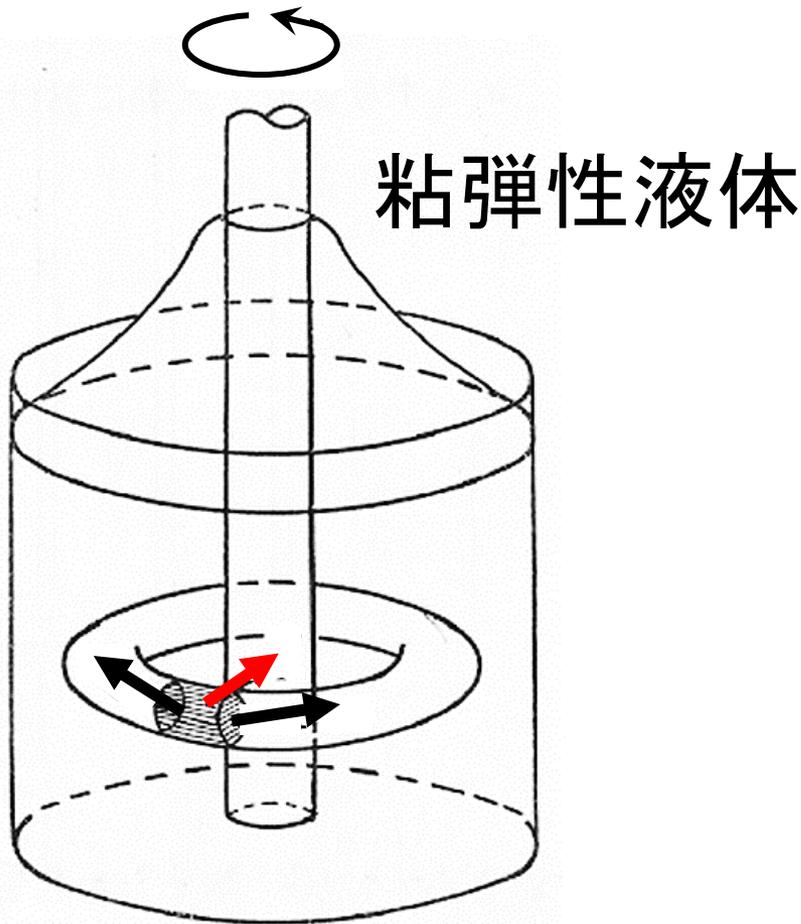
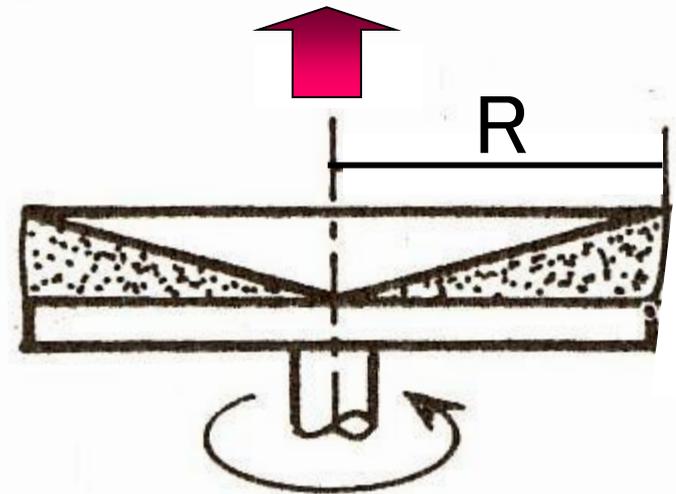
第一法線応力差 N_1

流動方向の張力

測定法

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

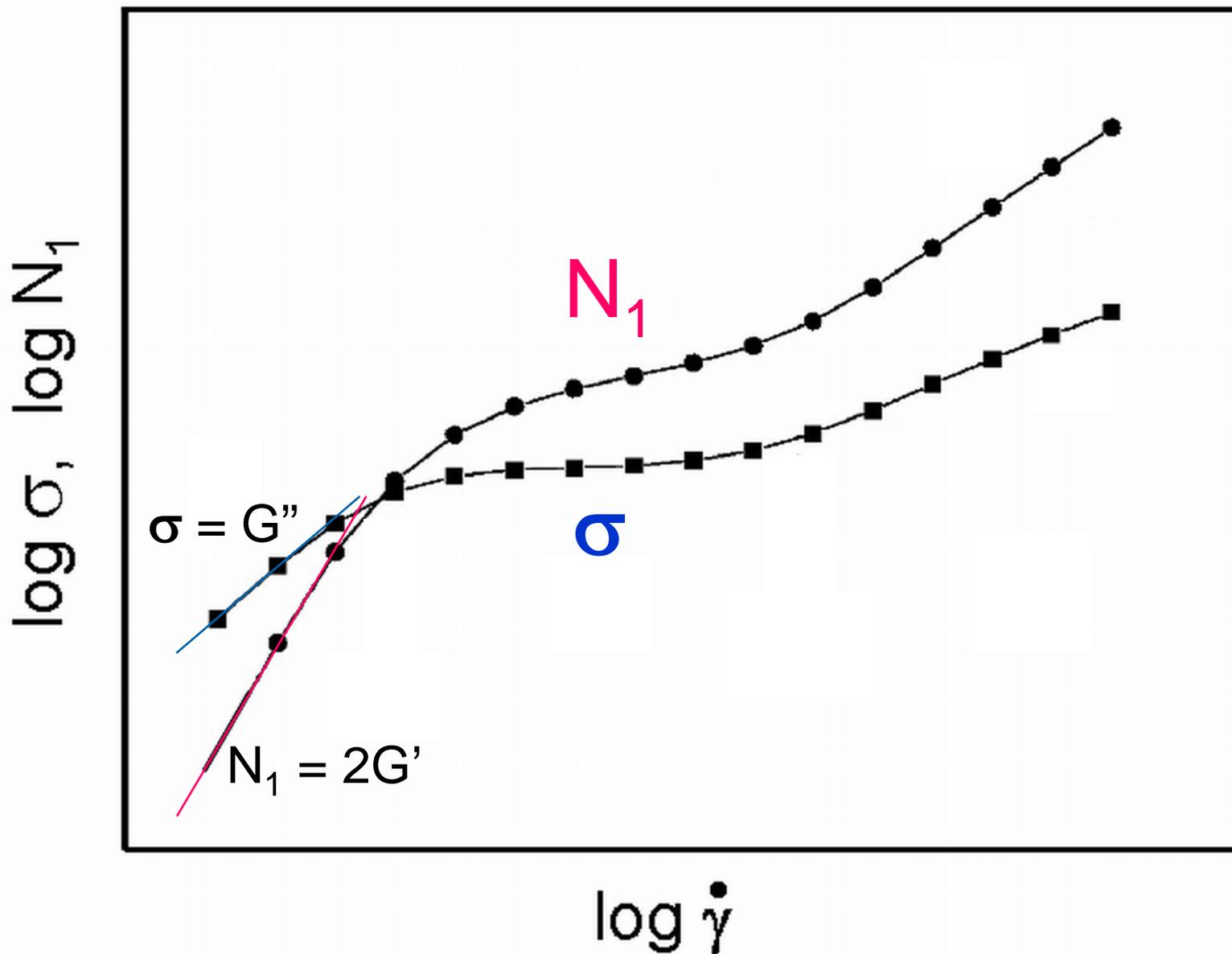
トータル・スラスト F



粘弾性液体

張力の合力は中心を向いて内部をしめつける **巻きしめ効果**

高分子濃厚溶液の σ と N_1



一軸伸長粘度の測定法

試料長 L , 速度 V ,

$$\text{ひずみ速度 } \dot{\varepsilon} = \frac{V}{L} \quad (\text{一定})$$

(1) 一端伸長



(2) 回転クランプ (Meissner 型)



L 一定, V 一定

$\dot{\varepsilon}$ 一定

一軸伸長粘度の定義
(応力成長関数)

$$\eta_E^+(t, \dot{\varepsilon}) = \frac{\sigma_E(t, \dot{\varepsilon})}{\dot{\varepsilon}}$$

伸長粘度測定例

ひずみ硬化

分子鎖の伸長の
の度合い

T = 150°C

$\log \eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$

$\dot{\epsilon} \rightarrow 0$

LDPE6

分岐度大、Ma 大
分子量分布も広い

(Ma: 枝の分子量)

LDPE9

分岐度中、Ma 中

HDPE3

分岐なし
分子量分布は
LDPE9より広い

$\log t$

