平行板プラストメーターによる可塑性脂肪の粘弾性*

岡 小 天** 深 田 栄 一*** 曾 根 敏 磨****

Studies on the Viscoelasticity of Plastic Fat by the Use of a Parallel Plate Plastometer

by

Syoten OKA

(Department of Physics, Tokyo Metropolitan University, Tokyo)

Eiichi FUKADA

(Kobayashi Institute of Physical Research, Kokubunji, Tokyo)

and Toshimaro SONE

(Research Laboratory, Snow Brand Milk Products Co. Ltd., Shinagawa, Tokyo)

By the use of a parallel plate plastometer, the viscosity, elasticity, yield value and retardation time of plastic fat containing tristearin in paraffin oil were measured in a temperature range from 21°C to 39°C.

The analysis of experimental data was made on the basis of both equations developed by Dienes and others and Oka and his group. The equation of Oka was successfully used for obtaining the yield value of a Bingham body. Although the plastic fat has a considerably high yield value, the difference of the creep curves obtained by both equations was found to be almost negligible.

Both the logarithmic viscosity and the logarithmic yield value of plastic fat obtained from the creep curve at 28°C increase lineally with the increase of the concentration of tristearin in paraffin oil, ranging from 26% to 38%. But the relation between the retarded elasticity and the concentration of tristearin made a curve upward in the case of the lower content of tristearin.

The creep curves of plastic fat containing 34.1% of tristearin for a narrow range of temperature from 29°C to 39°C can be shifted parallel to the time axis and be superimposed on a master curve.

(Received Jan. 30, 1961)

1. は し が き

平行板¹⁾プラストメーターは、ゴムの可塑性計として Williams により試作され、装置も簡単²⁾のために広く用いられるようになってきた。Griffith は Healey や Stefan³⁾⁴⁾ らの導いた式から、ゴムの絶対粘度を求め、一方、Dienes および Klemm は Navier-Stokes の式から、ある近似の下に、Healey らと同じ結果を導いている。平行板プラストメーターは、元来、きわめて速度こう(勾)配が小さいところで有効であり、高粘度の非ニュートン物質の粘度測定に重要であるが、これらの物質を取り扱ったものとしては、わずかに Scott の式⁵⁾があるだけである。しかし、最近、岡らは Scott の式にひどい近似のあることを指摘し、降伏値をもつビンガム体を取り扱って精密な計算を行なっている。これよりさらに Dienes は粘弾性モデルをかれ

らの式に入れた実験を報告しているが、著者らは降伏値をもった可塑性脂肪の粘弾性を平行板プラストメーターによって求め、Dienes と岡らの式の比較を試み、また、可塑性脂肪の粘弾性定数および降伏値の濃度および温度依存性について実験を行なったので報告する。

2. 理論式について

Dienes によれば、高さ h_0 の円板を平行板間で垂直に加圧したときの高さ h_0 の変化は次の式によって表わされる。

$$\frac{3V^2}{8\pi} \left(\frac{1}{h^4} - \frac{1}{h_0^4} \right) = \frac{F}{\eta} t \quad (1)$$

ここで、 V は試料の容積 (cm^3)、 F は荷重 (gr)、 t は時間を示す。今の場合、試料は平行板からはみださないものとする。(1)式よりわかることは $3V^2(h^{-4} - h_0^{-4})/8\pi F$ と時間 t との関係は物質がニュートン流動を示すものであれば直線で表わされる。事実 Dienes、Mason⁶⁾ らは、弾性的ひずみが平衡に達した後には、この関係が満足されることを報告している。しかし、

* 原稿受付 昭和36年1月30日
** 東京都立大学
*** 財団法人小林理学研究所
**** 雪印乳業株式会社科学研究所

一般には粘弾性体であり、遅延弾性が同時に変形流動に寄与するから、上の関係は上に凸な曲線となる。

(1)式の右辺は、ちょうどまい工合に t/η がコンプライアンスの型になっているから、これをクリープコンプライアンス $J(t)$ に置き換えることが可能である。

$$\frac{3V^2}{8\pi F}\left(\frac{1}{h^4}-\frac{1}{h_0^4}\right)=J(t) \tag{2}$$

ここで

$$J(t)=\frac{1}{G_1}+\frac{1}{G_2}(1-e^{-\frac{t}{\tau_2}})+\frac{t}{\eta_3}, \tau_2=\frac{\eta_2}{G_2} \tag{3}$$

(2), (3)式はとりもなおさず、線形粘弾性体に対する要素模型的表示である。

岡らの式にも同様な取扱いを行ない、クリープ・コンプライアンスに置き換えてみると次のようになる。

$$\frac{3V^2}{8\pi F}\left(\frac{1}{h^4}-\frac{1}{h_0^4}\right)+\frac{fV^{7/2}}{13F^2\pi^{3/2}}\left(\frac{1}{h^{13/2}}-\frac{1}{h^{13/2}_0}\right)=J(t) \tag{4}$$

ここで f は降伏値を示し、試料の容積は同様に一定であるとする。

3. 実験方法

(I) 試料 実験に用いた可塑性脂肪は、流動パラフィンに glycerol tristearate (tristearin) を重量分率で 26~38% になるように加え、それぞれ約 80°C で加熱溶融したものを直径 6cm、厚み約 1cm の金型に注入し、室温で冷却固化した後に取り出した。収縮による面の凹凸は切削して平坦(坦)に成形した。冷却を急速に行なうと、金型の周辺に tristearin が析出し、試料にむらができるから、金型もともども暖めて試料の冷却速度を緩慢にした。

(II) 測定方法 測定に用いた平行板プラストメーターは Williams 型のものをそのまま使い、試料の容積は一定で、平行板からはみ出さない条件で行なった。また、試料は初めに厚み 0.1mm のアルミはく(箔)にはさみ平行板間に挿入したが、アルミはくの曲げ弾性がいて誤差を招くので試料を直接そう(挿)入することにした。平行板プラストメーターは、アームに荷重を加えるとシャフトの弾性変形のために無負荷の読みと差があるので、あらかじめ荷重を変えたときの装置の器差を読み取って実測値を補正した。測定の温度範囲は 20~40°C の範囲に調節して行なった。

4. クリープ曲線について

Fig. 1 には tristearin の濃度が 26.1% の試料で行なったクリープ・コンプライアンス $J(t)$ と時間 t との関係を示した。試料に加えた荷重は 5kg、測定の温度は 28°C である。Dienes らの式から求めた曲線は実線、岡らの式から求めた曲線は破線で示した。最初のクリープ曲線は第 2 回目のクリープ曲線に比べると、平衡弾性率および粘性率が大きいが、これは試料の openness あるいは試料の厚みの不均一によるものであろう。

Dienes らの式によるクリープ曲線と岡らの降伏値を考えた式から求めたクリープ曲線とはほとんど差がない。降伏値は実際には相当に大きく約 7×10^4 dynes/cm² の値であるが、コンプライアンスには無視して差しつかえない程度のものであることがわかる。

Table 1 には 4 要素、遅延時間および降伏値を示した。荷重を 10kg にした場合に特に注目されるのは、第 1 回のクリープから求めた G_1 , G_2 が第 2 回のクリープ実験で得た値に比べると大きい、 η_2 , η_3 の項はそれとは逆に小さくなる。このことは荷重が 10kg では可塑性脂肪の網目構造がこわれ、内部摩擦が大きくなったためではないかと解釈されよう。遅延時間は構造に乱れない場合には約 460~512sec の範囲であるが、構造に変化を生ずると 3~4 倍も大きくなる。

5. 粘弾性定数の濃度依存性

前節ではクリープ曲線から瞬間弾性は誤差がかなり大きい、粘弾性定数は 4 要素モデルによって求められることがわかった。次に可塑性脂肪中に構造を造っている tristearin の量を変えて平行板プラストメーターで同様に粘弾性定数および降伏値を求めた。温度は 28°C 一定で、第 2 回目のクリープ曲線から岡らの式

Fig. 1 The comparison of the creep and recovery curves obtained by the equations of Dienes *et al.* and Oka *et al.*

Table 1 The viscosity, elasticity, yield value and retardation time of plastic fat (tristearin 26.1% in paraffin oil) at the loads of 5kg and 10kg

Load	5 kg		10 kg	
f (dynes/cm ²)	—	6.87×10^4	6.87×10^4	6.87×10^4
G_1 (dynes/cm ²)	1.00×10^6 (1.25×10^6)	0.73×10^6 (1.25×10^6)	2.86×10^5 (4.00×10^5)	1.82×10^5 (1.00×10^6)
G_2 (dynes/cm ²)	2.86×10^5 (3.12×10^5)	2.86×10^5 (3.45×10^5)	1.00×10^5 (2.22×10^5)	0.57×10^5 (1.43×10^5)
η_3 (poises)	4.24×10^8	4.47×10^8	0.92×10^8	1.50×10^8
η_2 (poises)	1.46×10^8	1.56×10^8	0.46×10^8	1.66×10^8
τ (sec)	512	466	460	2920

によって粘弾性定数を計算した。結果を Table 2 に示す。tristearin の量が増すにつれて、粘弾性値は増すが、緩和時間に同じような傾向がみられるのは濃度による弾性の変化が粘性の変化より大きいためで、tristearin の網目構造によるものと思われる。これらの値を図に点綴したものが Fig. 2 である。log η_3 は濃度の増加に対し直線的に増す。また降伏値についても同様な関係があるが、粘度に比べると傾向は緩慢である。これらの直線を tristearin の濃度 0 に外そうした値は流動パラフィンの粘度となり、降伏値は 0 に近づくはずである。しかし、パラフィン油の回転粘度計による実測値は温度 28°C で約 3 poises であり、外そう値に比べるとときわめて低い値である。降伏値では図上からも明らかである。したがって log η_3 および log f と濃度との間に直線性がなりたつのはこの実験で取り扱った濃度範囲であって、より希薄な濃度では、もっ

Table 2 The viscosity, elasticity, yield value and retardation time of plastic fat involving different concentration of tristearin

Tristearin (%)	26.1	30.0	34.0	38.0
f (dynes/cm ²)	6.87×10^4	1.14×10^5	1.41×10^5	1.81×10^5
G_1 (dynes/cm ²)	7.3×10^5	5.0×10^6	3.0×10^6	2.0×10^7
G_2 (dynes/cm ²)	2.86×10^5	2.27×10^5	1.05×10^6	1.61×10^7
η_3 (poises)	4.47×10^8	1.65×10^9	4.38×10^9	2.17×10^{10}
η_2 (poises)	1.56×10^8	1.81×10^8	1.02×10^9	1.35×10^{10}
τ (sec)	466	793	974	840

Fig. 2 The dependency of the viscoelasticity, yield value to the concentration of tristearin in paraffin oil at 28°C

と急にそれぞれの値が減少するものと考えられる。つまり濃度が希薄になると tristearin の網目構造を造る割合が急に減少するものと解釈される。一方、圧縮平衡弾性率 G_2 が濃度 30% と 25% で差がない。この現象が実験誤差によるものか、実際にこの関係が存在するのか、明らかな証拠はない。より低い濃度における実験事実によって確かめる必要がある。

6. 可塑性脂肪の粘弾性の温度依存性

実験に用いた試料は tristearin の濃度を 34.1% にした可塑性脂肪で温度を 21°C から 39°C まで変化させてクリープ実験を行なった。温度 21°C 以下および 39°C 以上では測定が困難である。Fig. 3 はそれぞれの温度におけるクリープ・コンプライアンスを時間の対数で示した。

無定形物質については、Tobolsky & Ferry¹¹⁾ による時間-温度換算則がよく用いられる。Fig. 3 の関係で温度 36.4°C の曲線を基準にして時間軸に水平に移動すると、Fig. 4 に示す換算曲線が得られる。このマスターカーブには低い温度 (26, 21°C) の値はうまく乗らない。また、高い温度 (39°C) の値はわずかにはずれ

Fig. 3 The creep compliance vs. time (sec) in the temperature range from 21°C to 39°C

Fig. 4 The master creep curve of plastic fat (tristearin 34.1%)

てくる。時間-温度換算則は一般に無定形、線形物質に適用してよい結果を得ているが、tristearin の結晶が網目構造をなしていると思われる可塑性脂肪にもあてはまることがわかった。移動因子と絶対温度の逆数の関係から見掛けの活性化エネルギーを求めたが、約 68 kcal/mol であった。

7. む す び

平行板プラストメーターを用いて、可塑性脂肪の粘弾性を求めた。可塑性脂肪は流動パラフィン中に glycerol tristearate (tristearin) を 26.1~38% の範囲で均一に混合したものを使用した。

それらの濃度依存性には規則性があり、Dienes の式および岡らの式から計算ができる。また、降伏値はかなり大きい。両式から求めた粘弾性定数にはわずかな差が認められるに過ぎない。この可塑性脂肪の一例について温度依存性を調べたが、時間-温度換算則

が狭い温度範囲でなりたつ。これらの事実を更に検討し、可塑性脂肪の三次元的結晶網目構造を明らかにするためには tristearin の濃度範囲や測定温度範囲を拡張して実験を行なうことが望ましい。

参 考 文 献

- 1) I. Williams, Ind. Eng. Chem., **16**, 362 (1924)
- 2) R.W. Griffith, Trans. Inst. Rubber Ind., **1**, 308 (1925)
- 3) A. Healey, Trans. Inst. Rubber Ind., **1**, 334 (1926)
- 4) J. Stefan, Sitzungsber. Acad. Wiss. Wien, **69**, 713 (1874)
- 5) G.J. Dienes and H.F. Klemm, J. Appl. Phys., **17**, 458 (1946)
- 6) J.R. Scott, Trans. Inst. Rubber Ind., **7**, 169 (1931); **10**, 481 (1934/35)
- 7) 岡小天, 小川セキ子, 材料試験, **9**, 79, 321 (1960)
- 8) G.J. Dienes, J. Colloid Sci., **2**, 131 (1947)
- 9) P. Mason, J. Sci. Inst., **30**, 418 (1953)
- 10) M. Tempel, Rheologica Acta, **1**, 115 (1958)
- 11) たとえば, F.R. Eirich, Rheology, **2**, pp. 63-70 (1958)

48. Melt Viscosity of Polyethylene at Zero Shear, L.H. Tung, 409~422

49. Viscosity-Molecular Weight Relationship for Polyvinyl Acetate, M. Matsumoto and Y. Ohyanagi, 441~454

50. Mechanism of Viscoelastic Absorption in Polyethylene at High Temperatures than Room Temperature (LTE), M. Takayanagi, T. Aramaki, M. Yoshino and K. Hoashi, 531~534

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 3~4 (No. 7~11)

Vol. 3

51. Melt Viscosity of Polyethylenes, S.L. Aggarwal, L. Marker and M.J. Carrano, 77~83

52. Flow Relationships at High Shear in Concentrated Polyisobutylene Solutions, R.S. Porter and J.F. Johnson, 107~112

53. Some Elastic Effects in the Capillary Extrusion of Polyethylene (LTE), H.P. Schreiber and A. Rudin, 122~124

54. Viscosity-Concentration Relationships in Solutions of High Polymers, D.K. Thomas and T.A. Thomas, 129~131

55. Short-time Stress Relaxation and Toughness of Rubber-Modified Polystyrene, J.A. Schmitt and H. Keskkula, 132~142

56. Some Experiments on Viscose Rayon "Stabilized" by Heat Treatment, K. Kanamaru and K. Koyano, 143~152

57. Stress Relaxation for Biaxial Deformation of Filled High Polymers, J.T. Bergen, D.C. Messersmith and R.S. Rivlin, 153~167

58. Rupture of Rubber. VI. Further Experiments on the Tear Criterion, A.G. Thomas, 168~174

59. Rupture of Rubber. VII. Effect of Rate of Extension in Tensile Tests, H.W. Greensmith, 175~182

60. Rupture of Rubber. VIII. Comparisons of Tear and Tensile Rupture Measurements, H.W. Greensmith, 183~193

61. Viscosity of Polyethylenes: Dependence on Molecular Weight and Temperature, R.S. Porter and J.F. Johnson, 194~199

62. Viscosity of Polyethylenes: Dependence on Molecular Weight at High Shear, R.S. Porter and J.F. Johnson, 200~205

63. A Note on Intrinsic Viscosity-Temperature Relationships, T. Kawai, 227~238

64. A Simplified Method for Determining the Glass Transition Temperature of Elastomers (N), G.S. Trick, 253

(35 頁へつづく)