色材基礎講座 (第X講)

色材, 67 [11], 716-729 (1994)

粘 弾 性

甘 利 武 司*

1. はじめに

あらゆる工業分野における製造, 加工プロセスで工程管理を徹底させようと考えた場合, 材料の物性, とりわけレオロジー的性質の把握が重要となる。欧米においては塗料, 印刷インキ, 成型加工の分野を中心に, 早くからレオロジーが基本的工業技術として生産現場に取り入れられてきた。近年わが国でも, レオロジー測定機器の普及, 発達とともに, 積極的にそれらを生産現場に生かそうとする気運が高まっている。レオロジーを工業分野で活用する場合, 材料とプロセスとを考え, 目的に合致した粘弾性関数とその測定法を選択する必要がある。本稿では学問としてのレオロジーを工業分野に適用する際に必要となる粘弾性測定法を中心に概説する。

2. 粘弾性の基礎

物質は弾性と粘性の両方を兼ね備えた粘弾性的な性質を示す。これは観測のタイムスケールによるが, 短時間の刺激に対しては弾性的に, 長時間の刺激に対しては粘性的に挙動するのが一般的である。物質の粘弾性を示すのに, 理想弾性を示すバネと純粘性を示すダッシュポットとを結合した力学モデルがよく用いられる。両者を直列に結合したモデルはマクスウェル模型といわれ, 緩和現象を説明するのに用いられる。両者を並列に結合したものがフォークト模型で, 遅延現象を説明するのに用いられる。また両模型を組合せた4要素模型がありクリープ挙動がよく説明される。

2.1 マクスウェル模型 (Maxwell Model)

図-1 のようなマクスウェル模型に外力を加えた場合, 全体のひずみ γ はバネのひずみ γ_1 とダッシュポットの

図-1 マクスウェル模型

ひずみ γ_2 の和として表され, 生じた応力は模型内のどの場所をとっても一定である。これらの関係は次のように表すことができる。

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \quad (1)$$

$$\sigma = G\gamma_1 = \eta(d\gamma_2/dt) \quad (2)$$

ここで G はバネの弾性率, η はダッシュポットの粘性率, $d\gamma_2/dt$ はダッシュポットにかかるひずみ速度を表す。(1) を微分して, (2) 式の関係を考慮すると(3) 式のマクスウェルの粘弾性方程式がえられる。

$$d\gamma/dt = 1/G \cdot d\sigma/dt + \sigma/\eta \quad (3)$$

(3) 式を応力緩和すなわち, 一定伸び, $\gamma = \gamma_0$ (一定), $d\gamma/dt = 0$ の場合について適用すると,

$$1/G \cdot d\sigma/dt + \sigma/\eta = 0 \quad (4)$$

この微分方程式の解は

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-Gt/\eta) \quad (5)$$

ここで σ_0 は時間 $t=0$ における応力で, この時の変

〔氏名〕 あまり たけし
〔現職〕 千葉大学工学部教授
工学博士
〔経歴〕 昭和41年千葉大学工学部印刷
工学科卒業, 同年大日本印刷
(株), 昭和42年東京大学生産
技術研究所助手, 昭和53年千
葉大学工学部講師, 昭和55年
同助教授, 平成2年より現職
〔趣味〕 写真撮影

平成 6.8.31
Viscoelasticity
Takeshi AMARI

* 千葉大学工学部画像工学科
千葉市稲毛区弥生町 1-33 (〒263)

図-2 マクスウェル型緩和曲線

形はバネのみであるか $\sigma_0 = G\gamma_0$ で与えられる。

ここから分かるように応力は指数関数的に減少する。 η/G に等しい時間が経てば応力は初めの応力の $1/e$ になる。そこで $t = \eta/G$ の時間を緩和時間 (Relaxation Time) といい、 τ で表わすと (5) 式は

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau) \quad (6)$$

緩和曲線は図-2 のように示される。

2.2 フォークト模型 (Kelvin-Voigt Model)

図-3 のようなフォークト模型に外力を加えると、バネとダッシュポットに作用する力 σ_1, σ_2 は異なり、その関係は次のように表される。

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (7)$$

$$\sigma_1 = G\gamma \quad (8)$$

$$\sigma_2 = \eta(d\gamma/dt) \quad (9)$$

したがって

$$\sigma = G\gamma + \eta(d\gamma/dt) \quad (10)$$

これをフォークトの粘弾性方程式という。

σ が初期応力 σ_0 (一定) の条件のもとで (10) 式を解くと、その解は

$$\gamma = \sigma_0 [1 - \exp(-tG/\eta)] \quad (11)$$

ここで時間 η/G を λ と表わし、これを遅延時間

図-3 フォークト模型

図-4 フォークト型クリープ曲線

(Retardation Time) という。これはクリープ実験において全変形量の $1/e$ を残すのみとなった時間を表す。クリープ曲線は図-4 のように表される。

変形の平衡値 r_e に達した後、荷重を除去すると (10) 式において $\sigma = 0$ として

$$G\gamma + \eta(d\gamma/dt) = 0 \quad (12)$$

$r_e = \sigma_0/G$ とすれば

$$\gamma = r_e \exp(-t/\lambda) \quad (13)$$

これをクリープ回復 (Creep Recovery) といい、 λ は伸びが $1/e$ まで回復する時間を意味する。

2.3 多要素模型

実際の粘弾性物質の挙動を表すにはマクスウェル、フォークト模型を多数連結した多要素模型を用いる必要がある。バネ、フォークト、ダッシュポットを直列に連結した図-5 のような 4 要素模型はクリープ挙動を表すのに有効である。応力 σ の下での t 時間後のひずみ γ は次のようになる。

$$\gamma = \sigma/G_1 + \sigma/G_2 [1 - \exp(-t/\lambda_2)] + \sigma t/\eta_3 \quad (14)$$

但し $\lambda_2 = \eta_2/G_2$

ここで G_1 は瞬間弾性で瞬間的な変形を表し、 G_2 は遅延弾性として粘弾性変形を表す。 η_3 はクリープ粘性で永久変形を表す。この模型に対するクリープ、クリー

図-5 4 要素模型

図-6 4要素模型のクリープ及びクリープ回復曲線

ブ回復の特徴は図-6のように表される。クリープ曲線の初期の部分は瞬間弾性の寄与による、わずかではあるが瞬間的なひずみの変化があり、ついで遅延弾性機構による粘弾性の変化がつづき、長時間領域では粘性機構による変形が現われ、この領域ではひずみの変化は時間に比例する。この長時間領域に成り立つひずみと時間の直線関係において、その傾きよりクリープ粘度が、またこの関係を時間0に外挿して求める値から回復性ひずみ r_{eq} が求まる。一般に時間 t におけるひずみ r を応力 σ で割った値をクリープコンプライアンス $J(t)$ と定義するが、 r_{eq} から平衡コンプライアンス J_{eq} を計算することができる。一方、時間 t' で加重を除去し、ひずみの時間変化を観測すると、元に戻らない永久ひずみ r_p が得られる。この値からもクリープ粘度を計算することができる。

2.4 動的粘弾性

いま図-1のようなマックスウェル模型に(15)式のような振動的な力 σ^* を作用させると、それに対するひずみも同じ振動数をもち δ だけ位相が遅れた(16)式のような複素量 r^* として表すことが出来る。

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (15)$$

$$r^* = r_0 \exp[i(\omega t - \delta)] \quad (16)$$

相互の関係はMaxwellの粘弾性方程式を考慮すると

$$\sigma^* = G(\omega^2 \tau^2 + i\omega \tau) / (1 + \omega^2 \tau^2) \cdot r^* \quad (17)$$

ただし τ は η/G で与えられる緩和時間。

ここで σ^* と r^* との比を複素弾性率 $G^*(=G' + iG'')$ と定義すると

$$G^* = \sigma_0 / r_0 \cdot \exp(i\delta) = \sigma_0 / r_0 \cdot (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (18)$$

$$G' = \sigma_0 / r_0 \cdot \cos \delta = G\omega^2 \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad (19)$$

$$G'' = \sigma_0 / r_0 \cdot \sin \delta = G\omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad (20)$$

G^* の実数部 G' を貯蔵弾性率または動的弾性率、虚数部 G'' を動的損失または損失弾性率といい、 G'' を ω で割ったものを動的粘性率 η' という。また G''/G' を $\tan \delta$ で表し損失正切という。これらはみな ω の関数である。

ところで一般の粘弾性体は図-7のようにそれぞれ異なった緩和時間を有する多数のMaxwellモデルの連結で近似した方が自然であり、系全体の動的粘弾性は粘弾性機構としての各モデルの粘弾性の和として次のように表される。

$$G'(\omega) = \sum G_j \omega^2 \tau_j^2 / (1 + \omega^2 \tau_j^2) \quad (21)$$

$$G''(\omega) = \sum G_j \omega \tau_j / (1 + \omega^2 \tau_j^2) \quad (22)$$

$$\eta'(\omega) = \sum G_j \tau_j / (1 + \omega^2 \tau_j^2) \quad (23)$$

各粘弾性機構は系に存在する物質の様々な運動に対応するもので、それぞれの運動の固有の時間（緩和時間）によって類別される。それぞれの緩和時間をもった機構が系全体の粘弾性に寄与する度合いを示したものが緩和スペクトルで通常、緩和強度 $H(\tau)$ を τ に対して両対数プロットしたもので示される。

$H(\tau)$ を用いて(21)~(23)式を表すと

$$G'(\omega) = \int H(\tau) [\omega^2 \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2)] \cdot d \ln \tau \quad (21')$$

$$G''(\omega) = \int H(\tau) [\omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)] \cdot d \ln \tau \quad (22')$$

$$\eta'(\omega) = \int H(\tau) [\tau / (1 + \omega^2 \tau^2)] \cdot d \ln \tau \quad (23')$$

図-7 一般化マックスウェル模型

図-8 緩和スペクトル

図-8 は緩和スペクトルを模式的に示したものである。A, B の部分は一般の高分子溶液に見られるもので、非常に緩和時間の短い“くさび型”部分は分子鎖のミクロブラウン運動に起因する。ある程度分子鎖が長くからみあいの存在する系ではBの“箱型部分”が現われる。箱の長さは分子量及び濃度に、高さはからみあい密度、濃度によるものとされている。分散系ではこの他にCの第2箱型部分が存在する。その高さ、長さは分散粒子の濃度、分散媒の粘度に依存するが、分散粒子の形成する凝集構造の密度、広がり大きく左右される。分散系のレオロジー的挙動が著しい非線形性を示すのは、この第2箱型部分の消長により説明される^{1),2)}。

3. 粘弾性測定法の概要と分類

レオロジーは物体の変形と流動に関する科学であり、レオロジー測定は物体に刺激を与え、その応答を観測するところから始まる。その刺激（外的変形）の与え方によって粘弾性測定法を分類すると大きくは過渡的測定と動的測定とに分類される。過渡的測定の中には、従来からの静的測定が含まれる。静的測定は一定変形または一定荷重の下でひずみまたは応力の時間変化を測定するものであるが、測定技術、センサー技術の発展に伴って、 10^{-6} 秒単位の微小時間間隔でデータの計測、記録が可能になり、一定ひずみ、一定応力の平衡状態に至るまでの過程が問題になりだした。その結果、平衡状態に至るまでの極めて短時間の現象までが測定対象に含められるようになり、タイムスケールの短い領域における情報が

検討できるようになった。

一方、動的測定は試料に振動変形を加えてその応答を観測することによってなされる。

変形の与え方による分類の他に試料の状態によっても測定法が分けられる。液体試料はそれ自体変形を保ってられないので、なんらかの容器が必要となり、それらの形状によって解析式が異なっている。固体試料の場合は、試料片そのものの形が問題となる。

そのほか液体から固体に変化する過渡状態の粘弾性測定も最近の問題のひとつである。

乾燥硬化、構造形成、ゲル化に伴う状態変化をモニターしながら、粘弾性といった絶対物理量で評価することは、プロセスコントロールや品質管理の立場から極めて重要なことである。

その他、表-1 に示すように、測定のタイムスケールによって測定法を分類することもできる。動的測定においては粘弾性関数である貯蔵弾性率、損失弾性率は角周波数を変化させて測定するのが一般であるが、可聴周波領域や、超音波領域では特別に設計されたレオメータを使う必要がある。

本稿では便宜上、変形の与え方に応じて過渡的測定と動的測定に大別し、応力緩和、クリープの測定法を概説した後、特に動的粘弾性に関して試料の状態に即した測定法を解説する。

4. 過渡的測定

応力緩和は一定ひずみの下で応力の時間変化を測定するもので、クリープは一定応力を作用させた状態でひずみの時間変化を測定するものである。古くから静的粘弾性として知られている、これらの粘弾性関数は主としてタイムスケールの長い領域の粘弾性の測定に適用されてきた。しかし近年、測定機器の発達で過渡状態における変化も精度よく測定できるようになり、これ等の測定の守備範囲も拡大された。

分散粒子の形成する構造が系全体の流動特性を特徴づける濃厚分散系試料にあっては長時間域のデータは極めて重要である。なぜならば降伏値をもたらし、チキソト

表-1 測定周波数による測定法の分離

	低周波			可聴周波			低超音波			高超音波		
$f(\text{Hz})$	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	
(液体)	強制振動法					ねじり振動子法			パルス法			
(固体)	付加質量共振法					複合振動子法			パルス法			

ロピーの原因ともなる分散粒子による構造は、長い緩和時間を有する一種の緩和機構とみなし得るからである。また降伏値と同程度の応力レベルでクリープ挙動を観測することにより分散粒子の形成する構造に関するより詳細なデータを得ることができる^{1),2)}。

4.1 緩和弾性率の測定

液体試料の応力緩和は基本的には粘度計と同じスタイルのもので測定できるが、任意のひずみが任意の時間で試料に印加でき、かつ測定中その大きさが変化しないことが肝要である。

図-9 に示すように、ひずみ γ_e を有限の時間 t_e でもって試料に加えた場合、応力は緩和しながら、その極大値に達する。Smith によると、この過渡状態の任意の時間 t における応力とひずみの比を $F(t)$ とした場合、緩和弾性率 $G(t)$ は (24) 式のように表される³⁾。

$$G(t) = F(t)(1 + d \log F(t) / d \log t) \quad (24)$$

また長時間域 ($t \geq 10t_e$) において $G(t)$ は通常の方法によって求められる。

$t_e \leq t \leq 10t_e$ の中間領域での時刻 $(n-1)t_e$ における緩和弾性率はそれより長い時間域における $G(t)$ の時間依存性および時刻 nt_e における実測応力より (25) 式で計算される⁴⁾。

$$\begin{aligned} G[(n-1)t_e] \\ = 4\sigma(nt_e)/\gamma_e - G(nt_e) - 2G[(n-1)t_e/2] \end{aligned} \quad (25)$$

ここで n は 2~10 の整数値を表す。この計算結果は、より短時間域の緩和弾性率の計算に必要な $G(t)$ の時間依存性を修正するのに用いられる。

図-10 に 16.5 wt% カーボンブラック-アミニ油分散系の緩和弾性率 $G(t)$ の測定例⁵⁾を示す。カーボンブラ

図-10 カーボンブラック-アミニ油ワニス分散系における、各ひずみの下での緩和弾性率

ックはインキ用ファーンズブラックで、アミニ油ワニスは粘度約 $2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ である。ひずみの大きさは 0.06~6 であり、一様な速度で印加してある。ひずみが 0.06, 0.16 のように小さい場合、ひずみにあまり依存しない緩和曲線を示している。ひずみの増大に伴い、 $G(t)$ の値は著しく低下するが、長時間側の $G(t)$ の時間依存性は少なくなり、平衡値の存在が予想される。この長時間域の平衡値こそ分散粒子の形成する構造によるもので、これが長い緩和時間を有する緩和機構として挙動するものであることが指摘できる。これらをさらに量的に検討するために、次のような解析法が適用できる。すなわち分散粒子の形成する構造の長い緩和時間 τ_m を持つ緩和機構を含め、総ての緩和機構が Maxwell 型の緩和をすると仮定した場合、 τ_{m-1} 以下の緩和時間を有する機構の影響が無視できるような長い測定時間域の $G(t)$ に対して

図-9 応力緩和実験のタイムチャート

図-11 最長緩和時間及び対応する緩和強度のひずみ依存性

(26) 式が成り立つ⁶⁾。

$$\log G(t) = \log G_m - t / (2.303 \tau_m) \quad (26)$$

ここで G_m は緩和時間 τ_m を有する緩和機構の緩和強度を表す。そこで図-10 の関係を片対数プロットして長時間域のデータの直線部分の傾き及び切片から、 τ_m , G_m の値を見積ることができる。このようにして求めた τ_m , G_m の値をひずみに対してプロットすると図-11 になる。 τ_m はひずみによらず 30,000 秒程度の一定した値を示しており、大変形を受けた後においても、分散粒子による長い緩和時間を有する構造は残存していることがわかる。一方、 G_m については比較的小さいひずみに対しては 100 Pa 程度の値を示しているが、ひずみの増大と共にその値は著しく減少している。これ等の特徴は多くの濃厚サスペンションに共通して観られるものであり、 G_m の著しいひずみ依存性から分散粒子の形成する構造は、極めてひずみに敏感であることがわかり、その反面、ある程度の大きさのひずみを受けても残存する部分もあることがわかる。

フィルムや繊維状の固体物質の応力緩和の測定は液体試料に比べ、より一般的で、テンシロン等の引っ張り試験機を用いて古くより行われてきた。上述の過渡測定における考え方が、これら固体試料の測定に関しても適用されることはいうまでもない。

4.2 クリープの測定

液体試料のクリープ測定装置は基本的にはサール型粘度計と同様なもので十分である。クリープ実験におけるひずみの時間変化は (14) 式で示される通りであるが、一般に線形粘弾性の $J(t)$ は瞬間コンプライアンスによる成分、遅延弾性変形による成分、流動変形による成分の和として (27) 式のように表される。

$$J(t) = J_0 + J_d(t) + t/\eta \quad (27)$$

$J_d(t)$ を Voigt 要素で代表させた場合、バネを G , 遅延時間を λ とすると

$$J_d(t) = [1 - \exp(-t/\lambda)]/G \quad (28)$$

ところが分散系のように構造変化を伴う系では、ストレートに上式は適用できない。塗料など濃厚分散系に対するクリープ実験のタイムチャートの一例を示すと図-12 のようになる⁷⁾。先ず試料に十分高いせん断を所定の時間与え、系に存在する 3 次元凝集構造を完全に破壊する。その後、所定の時間 t_s だけ系を静置させ、 t_s に応じた構造の回復を待つ。クリープ測定を種々の加重の下で行ない、加重に応じたクリープコンプライアンス $J(t)$, および回復コンプライアンス $J_R(t)$ を求める。

図-12 において、瞬間コンプライアンスの寄与は無視して差し支えない。分散粒子の形成する凝集網目構造を一種の遅延機構を見なすと、時間 t_1 から始まる応力 σ_p の下でのクリープ挙動はこれらの遅延弾性挙動が主として現れ (クリープ曲線の AB 部分)、時間の経過につれて粘性流動に基づくものが圧倒的になる (BC 部分)。時間 t_c の間の永久変形量は $\sigma_p t_c / \eta$ と表される。この η は単なるニュートン粘性を示すものでなく、網目の破壊を考慮した粘性パラメータとして考えた方がよい。時間 t_2 において応力 σ_p を除去すると系に存在する弾性要素により、ひずみ回復が観測され、回復性ひずみは C'E の直線に漸近するように変化する。ここでクリープ、クリープ回復実験中に系の構造があまり変化しなければ、回復曲線 CE は AB' で示される可逆的な遅延弾性変形に対応した変化を示すものと近似しうる。したがってクリープ回復を上述の仮定が適用できる条件下で測定すれば、クリープ変形自体を回復可能な遅延弾性変形と不可

図-12 クリープ実験のタイムチャート

図-13 カーボンブラック-アーマニ油ワニス分散系における、それぞれの静置時間後のクリープコンプライアンス、応力は 73.1 Pa

逆的な流動変形とに分けて検討することができる。特にクリープ回復から分散粒子の形成する凝集構造の純粋な弾性的性質を量的に検討することができる。

図-13 に応力緩和実験におけるのと同様なカーボンブラック-アマト油分散系について行ったクリープ測定の一例を示す。図はせん断停止直後のものから720分静置させたものについて、応力73.1 Paの下でのクリープ曲線を示す。静置時間の増加に伴い $J(t)$ の値は低下し、曲線の形状も異なっている。定常流停止直後のものは、はじめ急速に $J(t)$ の値は増加するが10秒を経過したあたりから増加速度は緩やかとなり、系の構造に変化が生じていることが分かる。この時点でのせん断速度は 10^{-4}sec^{-1} 程度であるため、測定開始時には完全に破壊されていた網目構造が、低せん断流動場で存在し得る平衡網目密度に向けて回復している様子が示されている。一方、30秒から5分と比較的短い静置時間を設けると、短時間側の $J(t)$ の値は著しく低下し、かなりな量の構造の回復があったことが類推される。全体的な曲線の形状は直後のものと類似しており、クリープ測定中でも構造の再形成が進んでいることを示している。さらに静置時間を増すと $J(t)$ の値は低下し、最初に存在する網目の量が増加していることが分かる。一方、曲線の形状は下に凸となっており、時間と共に $J(t)$ の増加速度が増し、流動により網目の破壊が起こっている、あるいはクリープ測定中の網目形成に比べ破壊の程度が勝っていることを示している。ところが測定時間が1000秒以上になると、最初の静置時間に関係なく、それぞれの $J(t)$ はほぼ一致した値を示すようになり、網目の生成消滅がバランスした 10^{-4}sec^{-1} のせん断流動場に固有の平衡網目密度に収束することが分かり、この時点でのクリープ粘度は約 $3.5 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ である。

5. 動的粘弾性

物質に正弦振動変形を与えてその応答を観測することによって得られるのが動的粘弾性である。前節で示したように複素弾性率の実数部分である貯蔵弾性率と、虚数部分の損失弾性率とは、正弦的に変化するひずみ γ^* と応力 σ^* との位相差 δ 、振幅の比などから(19)、(20)式のように求まる。

G' 、 G'' の測定は結局、 $|\sigma_0/r_0|$ 、 δ を求めることに帰結されるが、実際の測定において観測されるのは外的変形に対する応答であり、ひずみや応力そのものではない。したがって測定部分の形状や外的変形の与え方に応じた

図-14 動的粘弾性測定における非線形粘弾性応答

解析式を導くが必要になる。正弦的に変化する量が測定対象となる場合、電気的交流理論に類似した考え方をを用いるのが便利であり、一般的に $\eta^* = \eta' - iG''/\omega$ で示される複素粘性あるいは力学インピーダンスを仮定して運動方程式をたて、解析方法が導かれることがよく行われる。

線形粘弾性物質の測定では、通常、正弦的に変化する外的振動変形に対しては同じ周波数で位相の異なった応答が観測される。しかしながら濃厚分散系においては図-14に示されるような基本周波に高調波が重畳された非線形応答が観測されることがある。この場合は、線形近似の解析法はもはや適用できない。この問題を解決するためには、1) 線形近似内の微小ひずみでも十分な精度で測定できるレオメータを用いる。2) 変形と力の非線形応答を測定、記録し、その結果にフーリエ変換を応用した調和解析を適用する。特に分散系レオロジーの非線形性を粘弾性関数のひずみ依存性に求める場合、やはり種々のひずみ、ひずみ履歴の下で測定でき、それらの影響を量的に評価できる方法が最適である。

一般に動的粘弾性の測定結果は角周波数 ω の関数としてまとめられることが多い。粘弾性値の幅広い周波数依存性から様々な情報が引き出せる。顔料分散性や凝集構造は低周波域の粘弾性値の ω 依存性によって検討することができる。顔料粒子と分散媒との相互作用や、分散媒中の高分子鎖の挙動は比較的高い周波数域の粘弾性情報が対応する。ところが表-1に示されるように単一のレオメータではカバーできる周波数域は限られており、幅広い粘弾性情報を得ようとする場合、測定周波数域に応じて何種類ものレオメータを用いなければならない。しかしながら該当するサンプルの総ての緩和機構の温度依存性が同一であれば、「時間-温度の換算則」を適用して、粘弾性値の幅広い周波数依存性を求めることが出来る⁸⁾。この場合、低温域のデータが高周波域の、高温域

図-15 液体試料のための測定容器

図-16 カーボンブラック-アマニ油ワニス分散系における、それぞれのひずみ振幅の下での貯蔵弾性率の角周波数依存性

図-17 カーボンブラック-アマニ油ワニス分散系における、それぞれのひずみ振幅の下での動的粘性率の角周波数依存性

のデータが低周波域の粘弾性情報を与えるというまでもない。

5.1 液体の粘弾性測定

5.1.1 低周波から可聴周波まで

10^{-3} Hz 程度の低周波領域から 10^3 Hz 程度の可聴周波領域までの測定は、基本的には図-15 に示される測定容器を用いて測定される。内筒-外筒や円錐-円盤等のそれぞれの組み合わせにおいて、一方に正弦振動を加え、他方で試料を介してえられるトルクを測定し、前述のように動的粘弾性を解析する。

図-16 は同様なカーボンブラック-アマニ油ワニス濃厚分散系について、ひずみ振幅が 0.0096~1.93 の領域における G' の角周波数依存性を示したものである⁹⁾。全体的に周波数依存性は少なく、分散系特有の傾向を示しており、またひずみの増加と共にその値は著しく減少している。第2平坦部分に相当するこの部分にひずみの影響が顕著なのは、分散粒子の形成する網目構造の密度がひずみによって大きく変化するためであると考えられる。

図-17 は η' についての同様な結果を示す。すべてのひずみ領域において著しい周波数依存性が見られ、これも分散系特有の現象である。しかしながら、ひずみ依存性は G' に比べ小さい。ここに分散粒子の形成する構造とひずみとの関係及び系の粘弾性緩和への寄与を見ることができる。

5.1.2 超音波領域の測定

超音波領域の粘弾性測定にはピエゾ効果を用いた方法が適用される。 $10^4 \sim 10^5$ Hz の超音波領域の測定には水晶の振り振動子法がしばしば適用される。

振れ振動をする水晶振動子を用いた超音波レオメータは、主として希薄溶液の超音波領域における動的粘弾性

図-18 超音波領域における動的粘弾性測定のための、振れ水晶振動子と測定システム

の測定に用いられる^{10)~15)}。図-18 に示されるように水晶振動子は X 軸方向に円筒状に切り出されたもので、Y, Z 軸方向に間隙を持つように 4 枚の電極が蒸着され、それぞれの中央から支持線兼用のリード線が出ている。相対する 2 電極を結びここに振動子の共振周波数に等しい周波数の交番電圧をかけて振動させる。振動子の等価抵抗と共振周波数は図-18 のブロックダイアグラムに示されているような位相検波器を用いて測定される。また導電性液体の測定には上半分に電極を蒸着した振動子が用いられる。この振動子を液体に浸けた際に、振動子の等価抵抗と共振周波数が、それぞれ ΔR , Δf だけ変化したとすれば、力学的インピーダンスの実数部分と虚数部分とは (29), (30) 式のように与えられる。

$$R_m = \Delta R / K_1 \quad (29)$$

$$X_m = -\Delta f / K_2 \quad (30)$$

ここで K_1 , K_2 は水晶の寸法から決まる音響因子である。平面波近似を用いると、 G' , G'' は (31), (32) 式により計算される。

$$G' = (R_m^2 - X_m^2) / \rho \quad (31)$$

$$G'' = 2R_m X_m / \rho \quad (32)$$

ここで ρ は密度を示す。

図-19 はアミロース希薄水溶液における G' および G'' の角周波数依存性を示したもので、希薄濃度域の小さな粘弾性値が高精度で測定されているのが分かる¹⁶⁾。これらのデータを基に無限希釈状態の固有粘弾性値の角周波数依存性が検討でき、分子鎖のコンフォメーション等が解析できる。

周波数のさらに高いメガヘルツ領域の粘弾性は、図-20

図-19 アミロース-0.2 N NaOH 水溶液の各濃度における、動的粘弾性の角周波数依存性。濃度は上から順に、0.0071, 0.0051, 0.0042, 0.0029, 0.0020 g/ml

のブロックダイアグラムに示されるようなシステムにより測定される^{17), 18)}。この装置の検出部は図-20 に示されるような台形をした熔融石英で、その両側面には Y-cut 水晶振動子が接着してあり、一種の遅延線を構成する。一方の水晶振動子に、その共振周波数に等しい電気信号が与えられると、ずり波を生じ、波は石英中を伝播して、ブロック界面で反射し、他方の振動子に達する。熔融石英上面に試料が付与されると、試料の粘弾性により送信波、受信波の間に位相の差が生じ、反射率も変化する。振幅反射率 R および位相差 θ から試料の粘弾性は (33), (34) 式によって計算される。

$$G' = \frac{Z_0^2 \cos^2 \phi [(1-R^2)^2 - 4R^2 \sin^2 \theta]}{\rho(1+R^2+2R \cos \theta)^2} \quad (33)$$

$$G'' = \frac{Z_0^2 \cos^2 \phi [4R(1-R^2) \sin \theta]}{\rho(1+R^2+2R \cos \theta)^2} \quad (34)$$

ここで Z_0 は熔融石英の特性インピーダンス、 ϕ はず

図-20 超音波反射型レオメータ及び測定システム

図-21 それぞれの乾燥温度における、酸化乾燥型印刷インキ (POP, Yellow) の乾燥に伴う G' , G'' の変化。測定周波数: 3 MHz

り波の入射角で台形石英のカットの仕方によるが、一般には約 78° のものが用いられる。 ρ は試料の密度を表す。Y-カット水晶振動子の固有振動数が測定周波数となる。

5.2 液体から固体への過渡的状態の粘弾性測定

過渡的粘弾性の測定においては、対象となる物質が液体の状態から固体の状態まで時間をおって大幅に変化するため、以下のような注意が必要となる。

1) 状態変化に対応できる測定容器、フィクスチャーの選択。2) 数桁にわたる物性変化が連続して精度よく測定できる。3) 瞬時の変化から長時間にわたる変化まで追跡記録できる。4) 試料の状態が変化しても加えられるひずみや周波数が変化しない。5) 測定のための外力、変形が硬化反応に影響を及ぼさない。6) 実際の系と近い状態で測定できる、等が挙げられる。

これらの点を考慮すると適切なレオメータは限られてくるが、前項で述べた反射型超音波レオメータは条件にあったものの一つである。ただしこの場合も制限があり、サンプルが完全に固化すると、測定用のずり波がサンプル内で完全に減衰せず、反射して干渉をおこすため、固体状態の測定は困難である。

図-21 は通常の酸化重合型のオフセット印刷インキを各温度で乾燥させた際の、乾燥に伴う G' , G'' の変化を

示したものである¹⁹⁾。当然のことながら高温におけるものほど乾燥に伴う粘弾性値の増加が短時間域において観測されている。

その他、図-22 に示されるような、可聴周波領域の振動板型レオメータが用いられることがある^{20)~22)}。試料 S は試料台 T と石英ガラス G の間に挟まれ、石英ガラスはフレーム F と一体で板バネ L により支えられている。正弦駆動力は永久磁石 M の磁界中に置かれたコイル C に交番電流を流すことによりフレームに与えられ、それにより生じる変位はフレーム右端のコンデンサー P の容量変化として検出される。過渡状態の粘弾性測定において、一定振幅の正弦的な力を与えたとき生ずる変位の振幅と位相差の経時変化を測定することにより動的粘弾性関数の時間変化が得られる。ここで石英ガラス上面から

図-22 振動板型レオメータ

C : コイル, F : フレーム, G : 石英ガラス, L : 板ばね, M : 永久磁石, P : 容量変化型微小差変位計, S : 試料, T : 試料台, UV : 紫外線照射

図-23 アクリル-ウレタン系熱硬化型塗料の各焼き付け温度における相対貯蔵弾性率の時間変化

図-24 アクリル-ウレタン系熱硬化型塗料の各焼き付け温度における 相対損失弾性率の時間変化

UV 光を照射することにより, UV 硬化型材料の粘弾性測定が可能で, 試料台 T にヒータを埋め込むことにより, 熱硬化型材料の特性が解析できる。

アクリル-ウレタン系熱硬化型塗料の硬化に伴う粘弾性変化を振動板型レオメータで測定した結果が図-23, 24 で, 各焼き付け温度における G' , G'' の時間依存性を示したものである²²⁾。昇温に伴い粘弾性値は減少するが, その所定の焼き付け温度(図-24 中の矢印)に達した後, 再び増加して, 最終的には平衡値に達している。 G' の方が G'' に比べて変化が著しく, 平衡値も大である。焼き付け温度が高いものほど反応の進行が速いことが示され, 焼き付け温度が 140°C では, 140°C に達するより早く, 反応の進行に伴う G'' 増加が見られている。

その他, 支持体にフィルムや繊維を用い, 試料を塗布あるいは含浸させて測定系を構成して, 系全体の自由減衰振動を観測して動的粘弾性を求める自由減衰振動法があるが, 試料の粘弾性変化を独立して取り出せないのが欠点である。Gilham はこの方法によってエポキシ系ポリマーについて, その硬化挙動を解析し, 架橋反応に伴う構造変化をゲル化, ビトリフィケーションと対応させて論じている²³⁾。

5.3 固体フィルム, 繊維の粘弾性

固体の粘弾性測定も液体試料におけるものと本質的には変わりがなく, 動的粘弾性, 応力緩和, クリープ等の

実験を通して, 材料の構造を緩和現象の立場から検討することができる。

系中に 3 次元網目構造が形成されるに伴い, ゴム状平坦領域に特徴的な平衡弾性率は増加し, 転移領域も長時間側にシフトする。さらに形成される網目が不均一であると, 転移領域はブロードになり, 伸びきり効果が現われ, 網目の切断が起こる。ゴム状領域の平衡弾性率は応力緩和によって, ガラス状領域および転移領域の挙動は動的粘弾性によって, 網目鎖の定性, 定量的評価はクリープ測定によつて的確に把握される。

以下に Epoxy Acrylate Prepolymer に 3 官能モノマーの Trimethylolpropane triacrylate を加えた UV 硬化型バインダーシステムについて, それぞれの測定例²⁴⁾を紹介する。測定は官能基モノマーの比率を変化させて行われ, 膜物性との対応を検討している。

5.3.1 応力緩和

架橋された系における架橋点間分子量 Me はゴム状弾性理論の適用により (35) 式から類推される。

$$Me = \Phi \rho RT / Ge \quad (35)$$

ここで Φ は 1 に近いフロントファクター, ρ は密度, R は気体定数, T は温度, Ge は平衡弾性率を表す。高度に架橋された系については, 架橋点間の分子鎖はガウス鎖とみなすことが困難となるため, (35) 式の適用は制限される。

図-25 にプレポリマーとモノマーとの比率が 7:3 (システム A と称する) と比較的穏やかに反応するバインダーシステムについて, UV 照射時間を変えてえられた皮膜の応力緩和曲線を示す。照射時間 1 分のもので長時間域に平衡弾性率が観られ, 完全に架橋が形成されていることがわかる。この値は照射時間と共に増大する。ま

図-25 バインダーシステム A について, 各 UV 照射時間で硬化させたフィルムの 応力緩和曲線

図-26 バインダーシステム B について、各 UV 照射時間で硬化させたフィルムのクリープ緩和曲線
応力: 3.3 MPa, 照射時間 (min): 1(○), 2(●), 3(●), 5(○), 10(●)

図-27 バインダーシステム A について、各 UV 照射時間で硬化させたフィルムのクリープ緩和曲線。
応力: 3.3 MPa, 照射時間 (min): 1(○), 2(●), 3(●), 5(○), 10(●)

図-28 バインダーシステム A (○, ●), B (○, ●) のクリープ粘度の UV 照射時間依存性。実線はクリープ曲線から得られた粘度, 点線は回復曲線より得られた粘度を示す。

た照射時間と共に転移領域が長時間側にシフトしているのが示されており、架橋密度の増加によって分子鎖の易動度が制限され、自由体積が減少していることが類推される。モノマーの比率が高いほど、対応する照射時間における平衡弾性率は高く、特に短時間でその増加率は著しい。3 官能のモノマー量が多く、短時間の照射で反応が急速に進展すると形成された網目は不均一となることが予想される。

5.3.2 クリープおよびクリープ回復

クリープ測定から決定される平衡コンプライアンスあるいは回復コンプライアンスからもゴム弾性理論に基づいて (36) 式により架橋点間分子量が決定される。

$$J_e = \Phi' M_e / \rho RT \quad (36)$$

ただし Φ' は 1 に近いフロントファクター。

以上の関係が塗膜について適用できれば、系内に存在する網目密度を類推することができる。つまり流動変形に関わるのはバインダー中の未架橋成分や、クリープ変形中に破壊される弱い網目によるものとすれば、クリープ粘度からそれらの寄与が類推される。一方、回復コンプライアンスは逆に破壊されずに系に残存する網目量に関係する。

図 26, 27 はプレポリマーとモノマーとの比率が 1:1 (システム B と称する) および 7:3 のバインダーシステムについて、各照射時間の皮膜のクリープおよびクリープ回復の測定結果を示したものである。照射時間の増加に伴い変形量が減少し、構造形成が促進されていることを示している。システム A, B の皮膜を比較すると、A が極めて柔軟性に富んでいることが解る。クリープ曲線の長時間側のひずみの増加率および非回復性ひずみから便宜的にクリープ粘度に類した値を見積もり、それぞれを照射量に対しプロットすると図-28 のようになる。各々の試料ともクリープ粘度の値は $10^{11} \sim 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と大きく、照射時間の増大とともに、値は増加する傾向にある。クリープ、クリープ回復から求められた粘性率の値、照射時間依存性は異なっている。この非線形性は構造破壊によるもので、ここからも A, B 各々のシステムにおける網目の質が異なっていることがわかる。すなわち、システム A の皮膜は比較的架橋点間の分子量が大きく、そのクリープ変形は回復可能な弾性変形が支配的である。一方、B の皮膜は網目が不均一で、密な部分と疎な部分が存在し、それぞれの網目鎖にかかる力も均一ではない。過大な力の加わった網目鎖はクリープ変形中に破壊され、クリープ回復に関与せず、その分、永久変形

図-29 バインダーシステムBについて、各 UV 照射時間で硬化させたフィルムの G' , G'' の温度依存性。照射時間：1 min (●), 5 min (▲), 10 min (○)

図-30 バインダーシステムAについて、各 UV 照射時間で硬化させたフィルムの G' , G'' の温度依存性。照射時間：1 min (●), 5 min (▲), 10 min (○)

量も多くなるものと思われる。

5.3.3 動的粘弾性

動的粘弾性関数の周波数分散、温度分散は物質の構造とよく対応している。特に固体試料について動的粘弾性の温度依存性を測定することによって、ガラス転移領域からゴム状平坦領域にかけての広い領域で、物質の構造とダイナミックスに関する情報が得られる。

システムBについて、照射時間が1, 5, 10分の各硬化レベルの塗膜における貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' の温度依存性を検討したのが、図-29である。各照射時間の試料ともガラス転移点を過ぎると G' の値は急激に減少し、 G'' は対応した温度域で極大を示している。照射時間が増すに従い、この領域は高温側に移行し、また高温側の平衡弾性率は増加しているのが示されている。また -70°C 付近に副分散に対応する G'' のピークが観られ、これは照射時間に依存しない。システムAについての同様な結果を示したのが図-30である。転移領域に対応する主分散は照射時間と共に高温側に移動するが、副分散の現れる温度域は変化せず、硬化と共にピークは一層、顕著になる。照射時間1分の塗膜においては網目形成は十分でないため、高温域での G' , G'' のバラツキが大であるが、照射時間の増加と共に高温側の弾性率の値は増加し、一定の値を示すようになる。システムA, Bの結果を比較した場合、平衡弾性率の値はBにおける値が大きく、転移領域における G'' のピークはAの方がシャープである。ここからAにおける網目はBにおけるものと比較して、均一で架橋点間の分子量も大きいことがわかる。ガラス領域における副分散は試料によらず、 -70°C に現れるが、塗膜硬化と共に顕著になっている。これはローカルな網目構造と関係した、あるいは側鎖の緩和とも関係し、塗膜自体の強靱さと関係があることが別の試料で報告されている^{25,26)}。

6. おわりに

色材に関係したレオロジー測定について、特に粘弾性の観点より、基礎から応用までを概説してきた。粘弾性測定は、それにどのような情報を期待するか、また対象となる材料がどのような条件下で取り扱われるか、常にタイムスケールを考慮して行われなければならない。

本稿では液体、固体、過渡的状態における様々な材料について、粘弾性を応力緩和、クリープ、動的粘弾性測定を通して検討する手法を実例を混じえて紹介した。測定結果を整理するにあたり、緩和スペクトルの概念は十

分に役立つと思われ, 材料中の微視的あるいは巨視的な挙動や構造変化がどのような緩和時間を有する粘弾性機構に相当するか考えることが大切である。

参 考 文 献

- 1) 甘利武司, 渡辺鋼市郎: 日本レオロジー学会誌, 10, 147 (1982); 日本レオロジー学会誌, 14, 167 (1986)
- 2) T. Amari and K. Watanabe: *Polym. Eng. Revies*, 3, 277 (1983)
- 3) T. L. Smith: *J. Polym. Sci.*, 17, 2181 (1979)
- 4) K. S. C. Lin and J. K. Aklonis: *J. Appl. Phys.*, 51, 5125 (1980)
- 5) 甘利武司, 渡辺鋼市郎: 日本レオロジー学会誌, 8, 80 (1980)
- 6) A. V. Tobolsky and K. Murakami: *J. Polym. Sci.*, 40, 443 (1959)
- 7) 甘利武司, 小熊 徹, 渡辺鋼市郎: 日本印刷学会論文集, 20, 55 (1981)
- 8) 多くの参考書にあるが, オーソドックスなものを上げると J. D. Ferry: "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed., Wiley, New York (1980)
- 9) 甘利武司, 渡辺鋼市郎: 日本レオロジー学会誌, 14, 37 (1986)
- 10) W. P. Mason and N. J. Murray Hill: *Tran. ASME*, 69, 359 (1947)
- 11) H. J. MacSkimin: *J. Acoust. Soc. Amer.*, 24, 355 (1952)
- 12) H. Tanaka, A. Sakanishi, M. Kaneko, and J. Huruichi: *J. Polym. Sci.*, C15, 317 (1966)
- 13) H. Nakajima and Y. Wada: *Polym. J.*, 1, 727 (1970)
- 14) T. Amari and M. Nakamura: *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 3329 (1974)
- 15) T. Amari and M. Nakamura: *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 2031 (1976)
- 16) 甘利武司, 中村亦夫: 日本化学会誌, No. 3, 538 (1975)
- 17) H. T. O'neil: *Phys. Review*, 75, 928 (1949)
- 18) W. P. Mason, W. O. Baker, H. J. McSkimin, and J. H. Heiss: *Phys. Review*, 75, 936 (1949)
- 19) K. Watanabe and T. Amari: *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 3435 (1986)
- 20) K. Watanabe, T. Amari, and Y. Otsubo: *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 57 (1984)
- 21) 大坪泰文, 甘利武司, 渡辺鋼市郎: 色材, 59, 530 (1986); 色材, 59, 600 (1986); 色材, 59, 719 (1986)
- 22) Y. Nakane, T. Amari, and K. Watanabe: *R. P. P. J.*, 31, 287 (1988); 中根喜則, 中道敏彦, 田中丈之, 渡辺鋼市郎, 甘利武司, 大坪泰文: 塗装工学, 25, 378 (1990)
- 23) J. K. Gillham: *Polym. Eng. Sci.*, 19, 676 (1979)
- 24) K. Watanabe and T. Amari: *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 3435 (1986)
- 25) D. H. Kaelble: "Physical Chemistry of Adhesion", Wiley, New York (1971)
- 26) W. W. Gerberich and G. C. Martin: *J. Polym. Sci., Physics*, 14, 897 (1967)