動的測定によるかまぼこの線形粘弾性

浜田盛承・稲益猷二

(1979年2月22日受理)

Linear Viscoelasticity of KAMABOKO by Dynamic Testing

Moritsugu HAMADA* and Yūji INAMASU*

The linear viscoelasticity of the three grades of KAMABOKO, and its relation to ASHI, textural quality, were studied in non-resonant forced oscillation under 0.54-98.7 Hz and 12-60°C.

The frequency and temperature dependences of shear storage modulus, loss modulus, and real part of the complex dynamic viscosity revealed that KAMABOKO was slightly cross-linked, and was a thermorheologically simple material. The temperature dependence of the shift factors of each grade of KAMABOKO did not conform to either the WLF equation or the Arrhenius one.

No marked differences in the dynamic viscoelasticity at very small strain and in the temperature dependence of the shift factors could be found among the three grades of KAMABOKO. It is, however, probable that the difference in the quality of KAMABOKO may appear in the relaxation spectrum for the longer relaxation time region than that studied.

かまぼこの力学特性はかまぼこの品質、特に“足”との関連を明らかにする目的のもとにこれまで数多くの研究がなされてきた。これらの研究における力学特性の実験方法は、おもにプランジャー押込¹⁻⁴⁾または引張試験^{5,6-7)}であり、これらはいずれも大変形下での破壊試験によるかまぼこの力学的強度を測定したものである。そして、これらの方法による測定結果はかまぼこの“足”の評価と良く一致することが認められている。

一方、微小変形下におけるかまぼこの力学特性は静的および動的的方法によつてしだいに明らかにされてきつつあるが、その測定結果と“足”の評価との関連については一致した見解が得られていないようである。たとえば、初期ヤング率は“足”の評価に有効であるとはみなされていない^{8,9)}が、動的測定によつて得られる損失正接または損失弾性率は有効であると報告されている⁸⁻¹⁰⁾。微小変形下におけるかまぼこの力学特性と“足”の評価との関連について、このように一致した結果が得られていない理由の一つとしては、かまぼこが粘弾性物体であることから力学特性測定にあたつてのタイムスケール、温度ならびにひずみの大きさが必ずしも同一でないことによると考えられる。

本報告ではかまぼこにきわめて微小なひずみを与えたときの粘弾性挙動、すなわち線形粘弾性挙動を動的測定

によつて調べ、さらに品質との関連についても検討を行った。それらの結果をとりまとめて報告する。

実験方法

試料 本実験に使用した試料は、山口県北浦地区で製造された焼抜かまぼこ（試料 A（特上）、試料 B（上））および蒸しかまぼこ（試料 C（並））である。いずれもスケソウダラ冷凍すり身を原料としたものであり、製造時における添加でんぷん量は、試料 A および B ではいずれも冷凍すり身重量の 1.7%、試料 C では 10.1% であった。

カッターで 0.3 cm × 0.6 cm × 0.7 cm の試料薄片を作製し、水分の蒸発を防ぐために切断面にシリコン油を薄く塗布し測定に供した。

測定装置および測定方法 測定装置として、強制振動非共振法による粘弾性スペクトロメーター（岩本製作所製）を用いた。試料薄片に動的剪断ひずみを与え、その時の応力および位相差を測定した。測定周波数の範囲は 0.54 Hz から 98.7 Hz の間であり、測定温度は試料 A では 14, 20, 30, 40, 45, 50 および 60°C、試料 B では 14, 30, 42 および 50°C、試料 C では 12, 20, 30, 40, 50 および 60°C であった。

動的弾性率および動的粘性率の算出 複素弾性率 G^*

* 水産大学校 (Dept. of Food Sci. and Technol., The Shimonoseki University of Fisheries, Shimonoseki 759-65, Japan).

は、振動応力と振動ひずみの比として求められる。各測定温度における G^* の大きさ $|G^*|$ から、次式に従って動的弾性率 G' 、損失弾性率 G'' および 動的粘性率 η' を算出した。

$$G' = |G^*| \cos \delta \quad (1)$$

$$G'' = |G^*| \sin \delta \quad (2)$$

$$\eta' = G''/\omega \quad (3)$$

ただし、 δ は応力振動に対するひずみ振動の位相差であり、 ω は角速度である。

結果および考察

応力—ひずみの関係 試料Aについて剪断ひずみと応力との関係を調べた結果を Fig. 1 に示す。測定周波数は 6 Hz および 60 Hz であり、いずれの周波数においても約 3% 以下のひずみでは、ひずみと応力の関係は大体直

Fig. 1. Stress-strain curves of the sample A at 25°C.

Fig. 2. Dependence of the viscoelastic functions of the sample C on angular velocity at the 6 indicated temperatures.
 G' , shear storage modulus; G'' , loss modulus; η' , real part of the complex dynamic viscosity.

線的とみなされた。しかし、それ以上のひずみでは応力との間の直線性はよくなかった。また、線形範囲内のひずみであつても測定周波数の違いによつて剪断応力は異なる値を示したことから、測定タイムスケールによつて粘弾性挙動は変動することが明らかである。試料Aについて得られたこのような結果は、試料Bおよび試料Cについても同様に確かめられた。これらの結果から、3種のかまぼこ（試料A、BおよびC）の粘弾性挙動は、一定周波数で3%以下の剪断ひずみを与えたとき線形性を示し、 G' 、 G'' および η' はひずみの大きさに依存せず、それぞれ一定値を示すことがわかる。そこで、以後の実験においては、線形性が成立した3%ひずみにおける試料の粘弾性挙動を調べた。

G' 、 G'' および η' の角速度依存性 一般に、粘弾性体の G' 、 G'' および η' は、測定温度ならびに ω によつて変動する。そこで、試料Cを用いて測定温度を変えたときの G' 、 G'' および η' の ω 依存性を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。この図から明かなように、 G' は12°Cから60°Cの各測定温度において 10^5 から 10^6 のオーダーであり、 G' の ω 依存性は右上りの曲線で示された。一方、 G'' の ω 依存性は G' のそれよりもわずかに大きく、 G'' の値は G' のそれよりも低かつた。また、 η' の ω 依存性は G' および G'' のそれらに比べてきわめて大きく、0.54~98.7 Hz の範囲において、 η' の変域は 10^2 オーダーにも及んだ。

時間—温度換算則の適用 Fig. 2 にみられるように、測定温度の上昇に伴つて G' 、 G'' および η' はいずれも減少したが、各測定温度におけるそれぞれの ω 依存性は類似した。その結果、各測定温度で求めた $\log G' - \log \omega$ 曲線および $\log G'' - \log \omega$ 曲線を、それぞれ $\log \omega$ 軸に沿つて平行移動することによつて、ある基準温度での曲線に重ね合わせることができると推察される。これらのことから、 $\log G' - \log \omega$ 曲線および $\log G'' - \log \omega$ 曲線の重ね合わせに、時間—温度換算則¹³⁾を適用してみた。

そこで、基準温度を30°Cとし、以下に示す式¹³⁾に従つて G_r' 、 G_r'' および η_r' を算出した。

$$G_r' = G' \frac{T_0 \rho_0}{T \rho} \quad (4)$$

$$G_r'' = G'' \frac{T_0 \rho_0}{T \rho} \quad (5)$$

$$\eta_r' = \eta' \frac{T_0 \rho_0}{a_T T \rho} \quad (6)$$

G_r' 、 G_r'' および η_r' は、それぞれ30°Cにおける G' 、 G'' および η' の換算値である。 T は測定温度 (K)、 T_0 は基準温度 (K) である。 ρ および ρ_0 は、それぞれ T 、 T_0 における密度であり、12~60°Cではかまぼこの

Fig. 3. Master curves of G' , G'' , and η' of the sample C at 30°C.

密度変化は無視されうと仮定し、 $\rho_0/\rho=1$ として計算した。また、シフトファクター a_T は、各測定温度での $\log G_r' - \log \omega$ 曲線または $\log G_r'' - \log \omega$ 曲線をそれぞれ30°Cでの基準曲線に重ね合わせるために要した $\log \omega$ 軸上の移動距離 $\log a_T$ から求めた。

(4)~(6) 式に従つて算出した各粘弾性値 (G_r' 、 G_r'' 、 η_r') を換算周波数 $a_T \omega$ に対してプロットした結果を Fig. 3 に示す。この図から明かなように、12~60°Cにおける G_r' および G_r'' の変動は、基準温度 (30°C) におけるなめらかな曲線として表わされた。低い ω 域では G_r' はほぼ 10^5 オーダーの擬平衡値を持つようにみえ、高い ω 域では 10^6 オーダーになつた。 G_r'' の大きさは G_r' のそれよりも約 10^1 オーダー小さく、 $\log G_r'' - \log \omega$ の関係は右上りの直線とみなされた。また、 η_r' の ω 依存性は右下りの直線で示された。

Fig. 4. Master curves of G' , G'' , and η' of the sample A at 30°C.

以上述べたように、異なる温度で測定した試料 C の G' , G'' および η' の ω 依存性は時間-温度換算則によつて、それぞれ基準温度におけるなめらかな曲線として得られた。すなわち、試料 C の粘弾性挙動に時間-温度換算則を適用できたことから、試料 C は熱レオロジー的に単純¹³⁾であることがわかり、高木ら¹⁴⁾の結果と一致した。これは測定温度がある基準温度から他の温度に移行したとき、試料 C のすべての緩和要素の緩和時間は一様に a_T 倍変動することを意味している。従つて、測定温度を T_0 から T に移行させたとき、緩和スペクトルや $\log G'_r - \log \omega$, $\log G''_r - \log \omega$ 曲線は長時間側 (温度を下げたとき)、または短時間側 (温度を上げたとき) へ $\log a_T$ だけ水平移動することによつて求められる。

時間-温度換算則は、最初無定形鎖状高分子濃厚液の

Fig. 5. Master curves of G' , G'' , and η' of the sample B at 30°C.

転移域に適用された¹¹⁾が、セグメントの結び目があまり密に分布していなければ網状構造を持つ無定形高分子物質にも適用できることが確かめられている^{15,16)}。Fig. 3 に示したように、 G'_r のゴム状領域での擬平衡値はほぼ 10^8 オーダーと推定され、きわめて軽度架橋されたポリ塩化ビニルゲルのそれとほぼ同じ値であつた¹⁵⁾ことから、試料 C は結び目のあまり密に分布していない網状構造を持つと推察される。

次に、試料 A および B の G' , G'' ならびに η' について 30°C における合成曲線を求め、それらの結果をそれぞれ Fig. 4 および Fig. 5 に示す。試料 A および B における G'_r , G''_r および η'_r の ω 依存性は、試料 C におけるそれらの ω 依存性と同様になめらかな曲線 (G'_r および G''_r) または直線 (η'_r) として示され、試料 A ならびに B も熱レオロジー的に単純であることが判明した。

Fig. 6. The relaxation spectra of the three grades of KAMABOKO at 30°C. Textural quality: A, very good; B, good; C, ordinary.

時間—温度換算則¹¹⁾によれば、線形範囲内の粘弾性挙動は、緩和時間だけの関数である緩和スペクトルと温度だけの関数である a_T の温度依存性の二つによつて系統的に記述できる¹⁷⁾。そこで、3 試料の粘弾性諸特性を上記の2項目に分けて考察し、さらにそれぞれの項目について試料間の相違ならびに品質との関連を検討した。

緩和スペクトル 緩和スペクトルの求め方には種々の方法があるが、ここでは Fig. 3-5 に示した G'' の合成曲線から SCHWARZL-STAVERMAN 法の第2近似解¹⁸⁾を変形した式 (7) によつて求めた。

$$H(\tau) = \frac{2}{\pi} G_r'' \left[1 - \left(\frac{d \log G_r''}{d \log \omega} \right)^2 \right] - \frac{1}{2.303} \cdot \frac{d^2 \log G_r''}{d(\log \omega)^2} \Big|_{\tau=\omega^{-1}} \quad (7)$$

ここで、 τ は緩和時間を表わす。式 (7) によつて得た結果を Fig. 6 に示す。この図にみられるように、試料Aの緩和スペクトル（以下、スペクトルと略称する）はゆるやかな右下りの曲線で示された。また、試料BおよびCのスペクトルはいずれも右下りの直線で示され、それらの傾きは約 -0.25 であつた。この値は、 τ の短い領域でのくさび形スペクトルの傾き (-0.5) より小さく、またスペクトル強度が τ 軸に対して一定でないことから箱形スペクトルともみなされなかつた。

また、Fig. 6 にみられるように、 τ の短い領域では3試料のスペクトル間に大きな差が認められなかつた。このように、短緩和時間側のスペクトルの形状に試料間の大きな違いが認められないということは、かまぼこの品質、すなわち“足”はかまぼこを構成する高分子鎖の一

Fig. 7. Variation of the logarithm of the shift factor a_T with the temperature for the three grades of KAMABOKO. The reference temperature T_0 is 30°C.

部分の挙動よりも高分子鎖全体の挙動と大きな関連があると推察される。これを確かめるには、 τ の長い領域でのスペクトルの分布が明らかにされなければならない。動的測定方法においては高い温度における G' または G'' の ω 依存性を知る必要があるが、60°C より高温になると試料片から水分の蒸発が激しくなり、高い温度での測定が不可能であつた。そのために、本実験においては τ の長い領域でのスペクトルの分布を知ることができなかつた。なお、かまぼこの“足”とスペクトルの関連につ

Fig. 8. Plots of $1/\log a_T$ against $1/(T - T_0)$ for the three grades of KAMABOKO. The reference temperature T_0 is 30°C .

いては、先に高木¹⁰⁾が検討した長い領域におけるスペクトルの分布が“足”に関連していることを示唆している。

a_T の温度依存性 a_T は温度の関数であり、物質によって二つのタイプの式に分けられることが知られている。その一つは WILLIAMS, LANDEL および FERRY²⁰⁾ によつて半経験的に導かれた現象論式 (以下 WLF 式と略称する) であり、式 (8) で書き表わされる。

$$\log a_T = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (8)$$

ただし、 T は測定温度、 T_0 は基準温度である。また、 C_1 および C_2 は T_0 によつて決まる実験的定数であり、物質によつて異なる。しかし、多くの無定形高分子においては T_0 をそれらのガラス転移温度よりも 50°C 高い温度にとれば、 $C_1 = 8.86$ 、 $C_2 = 101.6$ となる。

他の一つは、液体の粘性率の温度変化を表わす ANDRADE²¹⁾ の粘度式から得られる Arrhenius 式である。

$$\log a_T = \frac{2.303E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (9)$$

ただし、 R は気体定数、 E は流動の活性化エネルギーである。

式 (8) は熱だけによる運動、すなわちエントロピー力による運動を示す物質の挙動に適合し、式 (9) は内部エネルギーによる運動を示す物質の挙動に適合する²²⁾。

a_T の温度依存性が WLF 式 (式 (8)) に従うかまたは Arrhenius 式 (式 (9)) に従うかを検討することによつて、上に述べたミクロな分子運動の様子を知ることができることから、 a_T の温度依存性を明らかにすることはきわめて重要である。各試料について、基準温度を 30°C としたときの a_T の温度依存性を Fig. 7 に示す。

この図にみられるように、いずれの試料においても $\log a_T \sim T$ の関係はそれぞれ 1 本の曲線上に示されたが、そのふくみの向きは他の多くの合成高分子について観測されているそれとは逆であつた。各試料の a_T が式 (8) または式 (9) のいずれに適合するかについては、Fig. 7 の結果からだけでは判定することができないので両式を変形し、それぞれ式 (10)、式 (11) を得た。

$$\frac{1}{\log a_T} = -\frac{1}{C_1} - \frac{C_2}{C_1} \cdot \frac{1}{T - T_0} \quad (10)$$

$$\log a_T = -\frac{2.303E}{R} \cdot \frac{1}{T_0} + \frac{2.303E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (11)$$

$1/(T - T_0)$ に対して $1/\log a_T$ をプロットした結果を Fig. 8 に、 $1/T$ に対して $\log a_T$ をプロットした結果を Fig. 9 に示す。これらの結果にみられるように、3 試料とも $1/(T - T_0)$ と $1/\log a_T$ との間には直線関係が認められたが、 $1/T$ と $\log a_T$ との間には直線関係は認められなかつた。すなわち、3 試料の a_T の温度依存性は、みかけ上式 (8) に従うとみなされた。式 (8) 中の C_1 および C_2 は、基準温度を 30°C としたとき試料 A では $C_1 = -3.44$ 、 $C_2 = -55.63$ 、試料 B では $C_1 = -1.32$ 、 $C_2 = -39.34$ 、試料 C では $C_1 = -6.32$ 、 $C_2 = -107.52$ であつた。

ここで、粘性を自由体積の概念に基づいて定式化した DOOLITTLE²³⁾ の粘度式を、自由体積分率の温度に対する一次式と連立すれば、 C_1 および C_2 はそれぞれ式 (12)、式 (13) のように書き表わされる。

$$C_{1g} = \frac{1}{2.303f_g}, \quad C_1 = \frac{1}{2.303f_0} \quad (12)$$

$$C_{2g} = \frac{f_g}{\alpha_f}, \quad C_2 = \frac{f_0}{\alpha_f} \quad (13)$$

Fig. 9. Plots of $\log a_T$ against $1/T$ for the three grades of KAMABOKO.

ただし、 f_g および f_0 はそれぞれガラス転移温度および温度 T_0 における自由体積の分率であり、 a_T は自由体積の熱膨張係数である。すなわち、 a_T の温度依存性が真に式 (8) に従うならば式 (12) および式 (13) から明らかに、 C_1 および C_2 はいずれも正の値でなければならない。多くの合成高分子の C_1 および C_2 はいずれも正²⁴⁾であるが、かまぼこ 3 試料の C_1 および C_2 は、前記のようにいずれも負であった。このことから、かまぼこの a_T の温度依存性は厳密には式 (8) に従わないといえる。TAKAGI¹⁴⁾ もかまぼこの a_T の温度依存性を検討し、WLF 式が単純には適用できなかったことを述べている。かまぼこの a_T の温度依存性が式 (8)、式 (9) のいずれにも適合しなかった理由としては、かまぼこの弾性力がエネルギー弾性とエントロピー弾性の両者より成る²⁵⁾ことに起因していると推察される。以上の結果から、かまぼこの a_T の温度依存性は多くの合成高分子のそれとは多少異なることが判明した。

また、Fig. 7 に示した結果にみられるように、かまぼこの品質の違いと、 a_T の温度依存性の違いとの間には明確な関連は認められなかった。

要 約

かまぼこの線形粘弾性挙動を明らかにし、さらにかまぼこの品質との関連を検討するために、強制振動非共振法による動的測定を行った。3 種のかまぼこについて、0.54–98.7 Hz、12–60°C における動的弾性率、損失弾性率および動的粘性率の周波数依存性、温度依存性を調べ以下の結果を得た。

1. かまぼこは、結び目があまり密に分布していない網状構造を持ち、熱レオロジー的には単純な物質であった。

2. シフトファクターの温度依存性は、WLF 式および Arrhenius 式のいずれにも従わなかった。

3. かまぼこの品質の違いは、線形範囲における動的粘弾性特性の違いおよびシフトファクターの温度依存性の違いのいずれとも直接的な関連がみられなかった。しかし、品質の違いは緩和時間の長い領域における緩和スペクトルの分布様式に反映されると推測した。

文 献

- 1) 三宅正人・堀口吉重・林 孝市郎：日水誌，**21**，1241–1243 (1956)。
- 2) 岡田 稔：東海水研報，**36**，21–126 (1963)。
- 3) 吉岡慶子・国府田佳弘：食品工誌，**17**，408–411 (1970)。
- 4) 田端義明・金津良一：日水誌，**41**，233–241 (1975)。
- 5) 志水 寛・清水 亘：日水誌，**19**，596–602 (1953)。
- 6) 志水 寛・清水 亘・池内常郎：日水誌，**20**，292–294 (1954)。
- 7) 志水 寛・清水 亘：日水誌，**26**，911–916 (1960)。
- 8) 平田貞夫：日水誌，**30**，635–638 (1964)。
- 9) 田端義明：長大水研報，**37**，39–44 (1974)。
- 10) 鈴木 翼・酒井 信・榎木 勇・三木正之：北大水産彙報，**26**，256–264 (1975)。
- 11) J.D. FERRY: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3746–3752 (1950)。
- 12) J.D. FERRY, E.R. FITZGERALD, L.D. GRANDINE, JR., and M.L. WILLIAMS: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 703–706 (1952)。
- 13) F. SCHWARZL and A.J. STAVERMAN: *J. Appl. Phys.*, **23**, 838–843 (1952)。
- 14) I. TAKAGI and W. SIMIDU: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **38**, 865–868 (1972)。
- 15) J.D. FERRY: 高分子の粘弾性 (祖父江 寛監

- 訳, 村上謙吉・高橋正夫訳), 東京化学同人, 東京, 1964, pp. 20-36.
- 16) J.D. FERRY: *Viscoelastic Properties of Polymers*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1970, pp. 34-51.
 - 17) 秀島光夫: 高分子実験学講座 (高分子学会編), 3, 共立出版, 東京, 1958, p. 260.
 - 18) F. SCHWARZL and A.J. STAVERMAN: *Appl. Sci. Research*, A4, 127-141 (1953).
 - 19) I. TAKAGI: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 39, 783-786 (1973).
 - 20) M.L. WILLIAMS, R.F. LANDEL, and J.D. FERRY: *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3701-3707 (1955).
 - 21) E.N. DA C. ANDRADE: *Nature*, 125, 309-310 (1930).
 - 22) 佐藤良泰: レオロジー入門 (岡 小天編), 第5版, 工業調査会, 東京, 1974, pp. 309-314.
 - 23) A.K. DOOLITTLE: *J. Appl. Phys.*, 22, 1471-1475 (1951).
 - 24) J.D. FERRY: *Viscoelastic Properties of Polymers*, 2nd ed. John Wiley & Sons Inc., New York, 1970, p. 316.
 - 25) I. TAKAGI and W. SIMIDU: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 38, 769-772 (1972).