Robinson 式は元来構造形成のない懸濁液の粘度濃度式であり、その式に遠心力場において強制沈降させた時の比沈降体積をパラメーターとして代入したとき、大きな rate of shear におけるニュートン流動領域の粘度がよく適合する事実から、この領域において懸濁液の構造が全く破壊されたものと推定することができる。

総 括

種々の濃度のプロカインペニシリン G 水性懸濁液について流動曲線の測定を行ない、比較的大きな rate of shear においてニュートン流動領域の存在することを認めた。つぎにそのニュートン流動領域における粘度と粒子濃度との関係を検討した結果、遠心力場における比沈降体積をパラメーターとした Robinson 式がよく適合することが判つた。

東京大学薬学部，明治製菓株式会社研究所

UDC 615.41 : 541.182 : 532.1

49. 梅村甲子郎：分散系製剤の研究(第2報^{*1}) 粘弾性と非ニュートン流動との関係について その 1.

Koshiro Umemura : Studies on Pharmaceutical Dispersion. II. On the Relationship between Visco-elasticity and Non-Newtonian Flow. (1).

(Research Laboratory, Meiji Seika Co., Ltd.^{*2})

The theory of destruction of viscous material was introduced into the linear theory of visco-elasticity and correlation between visco-elasticity and non-Newtonian flow was represented by equations (9) and (10), where $\tau_c - \bar{\Gamma}_M/v$, $\eta(v)$ is the viscosity at the rate of distortion, v , $G(\tau)$ and $\psi(\ln \tau)$ are the distribution function of relation time, and $\bar{\Gamma}_M$ is the limit of elastic strain. It was thereby found that a mathematical relationship indicated in Fig. 4 exists between visco-elasticity and non-Newtonian flow.

(Received March 30, 1961)

分散系のような粘弾性体は応力変形量の比較的小の範囲では線型粘弾性の挙動をし、応力変形量が増大すると非ニュートン流動のような非線型挙動を示すものが多い。線型粘弾性挙動については、緩和時間分布の概念に基づく線型粘弾性理論により体系化が完成し、緩和時間の分布函数により複雑な粘弾性挙動でも完全に記述することが可能となつたが、一方非ニュートン流動を含む一連の非線型挙動については、これを体系化する理論は完成されていない。

非線型挙動を体系的に記述する試みとして、榎木等¹⁾は、従来粘弾性論において用いられていた力学模型、スプリング(弾性)、ダッシュポット(粘性)のほかに、降伏値をあらわすスライダを加えた粘塑弾性モデルを提出している。このモデルは要素の種類が一つ多いため、複雑な非線型挙動の記述には好都合であるが、一方数学的取り扱いが複雑になる。

また粘弾性と非ニュートン流動とを関係づける試みとして DeWitt 等^{2,3)}は、線型粘弾性理論における、動的粘性の式から座標変換により粘度のせん断速度依存性をあらわす式を導いたが、このような変換が理論的に正当であるか否かは問題がある。

著者は別の立場から、線型粘弾性モデルに破壊の概念を導入し、線型粘弾性挙動と非ニュートン流動との関係を理論的に求めた。

*1 第1報：本誌 82, 273(1962).

*2 Morooka-machi, Kohoku-ku, Yokohama.

1) 榎木，得丸：材料試験 6, 199(1957).

2) T. W. DeWitt, et al.: J. Colloid Sci. 10, 174(1955).

3) T. W. DeWitt: J. Appl. Phys. 26, 889(1955).

単一 Maxwell モデルの破壊条件

弾性率 G , 粘性係数 η の Maxwell モデルが速度 v で変形する時, その弾性スプリング要素が, そのひずみの最大限界 Γ_M を越えるひずみをおこした時に破壊されるものと考え, 変形を開始してから破壊がおこるまでの所要時間 t_B は簡単な計算により次式で与えられる.⁴⁾

$$t_B = -\tau \ln(1 - \Gamma_M / \tau v) \quad (1)$$

ただし $\tau \equiv \eta / G$ でこの Maxwell モデルの緩和時間である.

(1) 式において

$$\tau > \Gamma_M / v \quad (2) \text{ の時 } t_B \text{ は有限値となり,}$$

$$\tau = \Gamma_M / v \quad (3) \text{ の時 } t_B \text{ は無限大となり,}$$

$$\tau < \Gamma_M / v \quad (4) \text{ の時 } t_B \text{ は存在しない.}$$

すなわち, (2) 式は破壊される条件を, (4) 式は破壊されない条件を, そして (3) 式はその限界条件を示すものである.

一般化 Maxwell モデルの定速度変形

Fig. 1 のような一般化 Maxwell モデルを定速度 v で変形させると, 応力 S と v との関係は次式で与えられる.⁵⁾

Fig. 1.

Generalized Maxwell Model

$$\begin{aligned} S &= v \sum_{i=1}^n \eta_i (1 - e^{-t/\tau_i}) \\ &= v \sum_{i=1}^n G_i \tau_i (1 - e^{-t/\tau_i}) \end{aligned} \quad (5)$$

ただし $\tau_i \equiv \eta_i / G_i$ で構成各単一 Maxwell 要素の緩和時間, t は変形開始後の時間である. 緩和時間が連続分布をするさらに一般の場合には, (5) 式は連続の型になつてつぎようになる.

$$S = v \int_0^{\infty} G(\tau) \tau (1 - e^{-t/\tau}) d\tau \quad (6)$$

ここで $G(\tau)$ は緩和時間の分布函数または緩和スペクトルと呼ばれるものである.

変形開始後長時間後には, $e^{-t/\tau}$ は 0 に収斂するから, 定常粘度 η は次式であたえることができる.

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} S/v = \int_0^{\infty} G(\tau) \tau d\tau \quad (7)$$

緩和スペクトルを $G(\tau)$ の代わりに,

$$G(\tau) d\tau = \psi(\ln \tau) d(\ln \tau)$$

で定義される $\psi(\ln \tau)$ であらわすと, (7) 式はつぎのように書くことができる.

$$\eta = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\ln \tau) \tau d(\ln \tau) = \int_0^{\infty} \psi(\ln \tau) \tau d\tau \quad (8)$$

一般化 Maxwell モデルの部分的破壊と非ニュートン流動

前項に示した一般化 Maxwell モデルにおいて, それを構成する各弾性スプリング要素が, 共通な最大ひずみ限界 Γ_M を有するものと仮定すると, 定常流において, (2) 式の条件範囲, すなわち $\tau > \Gamma_M / v$ の範囲の緩和時間を有する要素は全部破壊され, (3), (4) 式の条件範囲, すなわち $\tau \leq \Gamma_M / v$ の緩和時間を有する要素のみが変形に対する抵抗として残ることになる. したがつて (7), (8) 式の定積分の上限が変わり, (9), (10) 式がそれぞれ得られる.

$$\eta(v) = \int_0^{\tau_c} G(\tau) \tau d\tau \quad (9)$$

4) 後藤, 平井: レオロジー討論会講演 (1955).

5) 中川, 神戸: “レオロジー” 403(1959) みすず書房.

$$\eta(v) = \int_0^{\tau_c} \psi(\ln \tau) d\tau \quad (10)$$

ただし $\tau_c = \bar{\Gamma}_M/v$ である。

(7), (8) 式における定常粘度 η は、破壊条件を導入した (9), (10) 式においては積分の上限 τ_c が v によって変化するので v の函数となり、 $\eta(v)$ であらわす。定常流において、粘度が変形速度 (ずり変形の場合は rate of shear) の函数になることは非ニュートン流動を意味する。すなわち (9), (10) 式は緩和スペクトルと非ニュートン流動との関係を示す式である。

つぎに (9), (10) 式を v で微分し整理すると, (11), (12) 式が得られる。

$$G(\tau_c) = -\frac{d\eta(v)}{dv} \cdot \frac{v^3}{\bar{\Gamma}_M^2} \bigg|_{\bar{\Gamma}_M/v \rightarrow \tau_c} \quad (11)$$

$$\psi(\ln \tau_c) = -\frac{d\eta(v)}{dv} \cdot \frac{v^2}{\bar{\Gamma}_M} \bigg|_{\bar{\Gamma}_M/v \rightarrow \tau_c} \quad (12)$$

$\eta(v)$ および v は非ニュートン流動のデータとして得られる可測量である。最大ひずみ限界 $\bar{\Gamma}_M$ を適当な方法により決定すれば、右辺は全部可測量となり, (11), (12) 式を使つて非ニュートン流動のデータから緩和スペクトルを決定することができる。

緩和スペクトルの型と非ニュートン流動

実際の緩和スペクトルを対数目盛の座標であらわすと, Fig. 2 のようになだらかな山型をしているものが多い。そこで Fig. 3 のように緩和時間 τ_1 から τ_2 の範囲が $\log \tau$ 軸に対して, $\tan \theta = x$ なる傾斜を有する直線

Fig. 2. Relaxation Spectra of Polymer and Polymer Solution

Fig. 3. A Simple Type of Relaxation Spectrum

であるような単純な場合を考えると, $\tau_1 \leq \tau \leq \tau_2$ の範囲では, $\log \psi(\ln \tau) = \log K - x \log \tau$ であるから,

$$\psi(\ln \tau) = K/\tau^x \quad (13)$$

となる。

今、定常流測定が $\bar{\Gamma}_M/\tau_1 \geq v \geq \bar{\Gamma}_M/\tau_2$ の範囲の変形速度で行なわれたとすると, $x \neq 1$ として, (10) 式に代入しつぎの結果が得られる。

$$\begin{aligned} \eta(v) &= \int_0^{\tau_1} \psi(\ln \tau) d\tau + \int_{\tau_1}^{\bar{\Gamma}_M/v} \frac{K}{\tau^x} d\tau \\ &= \left(\int_0^{\tau_1} \psi(\ln \tau) d\tau - \frac{K\tau_1^{1-x}}{1-x} \right) + \frac{K\bar{\Gamma}_M^{1-x}}{1-x} \cdot \frac{1}{v^{1-x}} \\ &= \alpha + \beta/v^{1-x} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\text{ただし } \alpha = \int_0^{\tau_1} \psi(\ln \tau) d\tau - K\tau_1^{1-x}/(1-x), \quad \beta = K\bar{\Gamma}_M^{1-x}/(1-x)$$

である。すなわち (14) 式の最右辺の第 1 項 α は変形速度 v に無関係な項であり, β を含む第 2 項は変形速度に関係する項である。

β に比べて α が非常に小さい場合には, $\alpha = 0$ において (15) 式が得られる。

$$\eta(v) = \beta/v^{1-x} \quad (15)$$

変形応力を S とすると, $\eta(v) = S/v$ であるから $S = \beta v^x$ となり, 書き換えると, $v = \beta^{-1/x} S^{1/x}$ となる。

ここで $\beta^{-1/x} = A$, $1/x = N$ とおくと, $v = AS^N$ となつて指数函数型の非ニュートン流動が導かれる。すなわち指数 N は, 緩和スペクトルの $\log \tau$ 軸に対する傾斜の逆数となつている。

Fig. 3 において, 直線部が $\log \tau$ 軸に対して平行になつている場合には, $\theta = 0$ したがつて $x = 0$ であるから,

(14) 式はつぎのように簡単な形になる.

$$\eta(v) = \alpha + \beta/v = \alpha + K\bar{\Gamma}_M/v \quad (16)$$

(15) 式の時と同様に $\eta(v) = S/v$ を代入し整理すると, $v = (S - \beta)/\alpha$ となり, これは, $\beta = K\bar{\Gamma}_M$ を yield value とし, α を plastic viscosity とする Bingham 流動である. すなわち, 定常流測定において, 測定速度の範囲の緩和スペクトルが $\log \tau$ 軸に平行な直線である時には, Bingham 流動が観測される事が判つた. Fig. 2 の実例において, polychlorovinylidene, polyvinyl chloride のようなプラスチック類が, ほぼ $\log \tau$ 軸に平行な緩和スペクトルを有していることは, 甚だ興味深い.

Fig. 4. The Mathematical Relationship between Visco-elasticity and Non-Newtonian Flow

総 括

粘弾性論における線型モデルに破壊の概念を導入し, 理論的考察を加えた結果, 粘弾性と非ニュートン流動との間に数式関係を導くことができた. Fig. 4 はこの両者間の数学的関係を図示したものである. 破線で囲まれた部分は, 線型粘弾性理論としてすでに体系化された部分である. 粘弾性と緩和スペクトルとの間には, $\rightarrow$ 積分方程式, $\leftarrow$ 積分, の関係があるのに対して, 非ニュートン流動と緩和スペクトルとの間には, $\rightarrow$ 微分 ((11), (12) 式), $\leftarrow$ 積分 ((9), (10) 式), の関係が導かれた. また, Bingham 流動や指数函数型のような非ニュートン流動の特別な場合について, その緩和スペクトル上における意味を明らかにすることができた.

本研究に当たり, 終始御懇篤な御指導御鞭撻を賜わつた東京大学薬学部 野上 寿教授に対し深謝致します.

明治製菓株式会社研究所