

ゼロからのレオロジー

(名大・NCC) 増淵 雄一

連絡先: 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

E-mail: mas@nuap.nagoya-u.ac.jp

レオロジーとはなにか？：

レオロジー (rheology) は物質の流動と変形を科学する学問です。似たような分野に流体力学と材料力学があります。流体力学と材料力学では理想的な液体 (流体) , 理想的な固体が, 複雑な境界条件のもとで複雑な流動や変形を受けた時にどのように振る舞うかを考えます。これに対してレオロジーでは, 液体と固体の間にあるような性質を示す物質 (いわゆるソフトマターはたいていこのような性質を示しますが) が, 単純な境界条件と理想的な流動や変形を受けた時にどのように振る舞うかを考えます。よって物質に興味の中心があります。高分子の成形加工のように複雑な振る舞いをする物質を複雑な境界条件のもとで流動変形させる問題は, レオロジーと流体力学あるいは材料力学の複合問題です。

レオロジーの準備：

上述したようにレオロジーでは物質の流動と変形を扱いますから, まずは流動と変形を定量化しなければなりません。物質の流動と変形は, 本来はテンソルで扱うべきです。しかし, ソフトマターのレオロジーは, 装置の都合から, 大半が以下に述べるせん断変形下で議論されます。トランプの山を横にずらすような変形です。変形量は「せん断ひずみ」と呼ばれますが, トランプの山の高さ d と上面をずらした長さ x から, $\gamma = x/d$ と定義します。このような変形が連続的に続くと流動になります。流動の速さはひずみの時間微分で定義し, $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ と書いて, ひずみ速度あるいはせん断速度, と呼びます。ひずみの単位は (長さを長さで割り算するので) ありません。一方, ひずみ速度の単位は sec^{-1} となり, セカンドインバースと読みます。

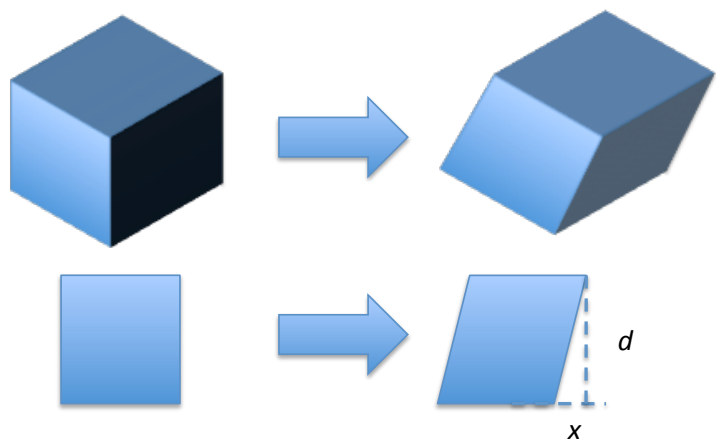
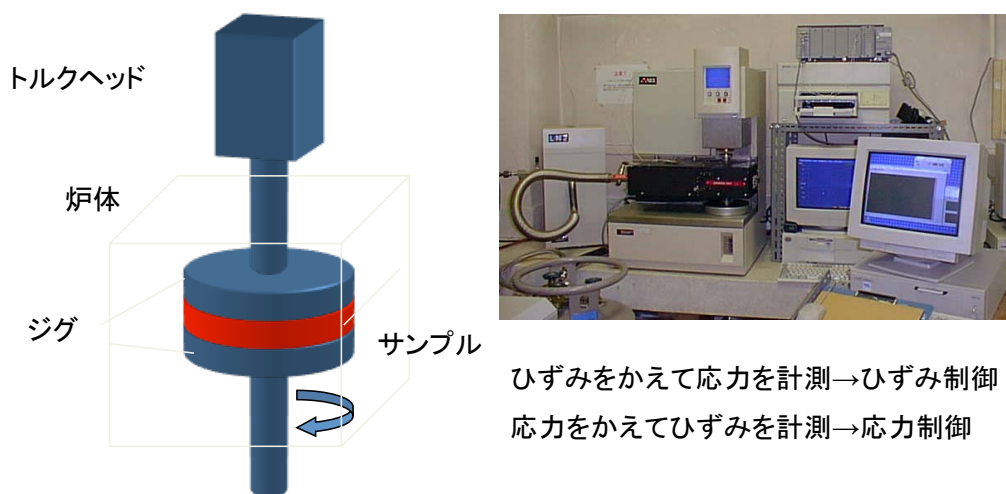


図1 せん断変形とせん断ひずみ

次に物質の応答を考えます。多くの場合、レオロジーでは力学的な応答を対象とします。すなわち、流動や変形に対する物質の抗力を測定します。（電気的な応答や光学的な応答を測ることもあり、それらも当然レオロジーですが、ここでは扱いません。）上述のせん断変形の場合、上の面をずらすのに必要な力 F と面の面積 A から、 $\sigma = F/A$ で定義される σ をせん断応力と呼びます。単位は N/m^2 なので Pa（パスカル）となり、圧力と同じです。レオロジーでは、この σ を γ や $\dot{\gamma}$ の関数としてその性質を調べます。

レオロジーの測定装置：

物質のレオロジーを調べることは、せん断応力 σ を様々な γ や $\dot{\gamma}$ に対して調べることで（ γ や $\dot{\gamma}$ は様々な時間変化させることもあります。また、 σ を変化させて γ や $\dot{\gamma}$ を調べることもあります。）そのような測定を行うための装置をレオメーターと呼びます。よく用いられる装置は図2のような回転型レオメーターと呼ばれる装置です。トランプの山をずらすのではなく、円盤を捻ることで（試料と治具の間で滑りがなければ） $\gamma \rightarrow \infty$ まで測定できます。治具を交換することで様々な試料に対応できるようになっています。価格が高い装置ほど、トルクヘッドの感度が高い、 γ や $\dot{\gamma}$ を様々な変化させることが可能、治具のオプションが豊富、等の優位点があります。



ひずみをかえて応力を計測→ひずみ制御
 応力をかえてひずみを計測→応力制御

図2 回転型レオメーター

理想的な固体，理想的な液体：

σ を γ や $\dot{\gamma}$ の関数として調べることで、物質の振る舞いをレオロジー的に特徴付けていきます。このとき、理想的な固体、理想的な液体の振る舞いを手がかりにして考えていきます。まず理想的な固体は、フック弾性体と呼ばれるもので、 σ と γ が比例関係にあり $\sigma = G\gamma$ と書けるものです（高校までに習ったバネの伸びと力の関係を思い出してください）。比例係数 G を弾性率（正確にはせん断弾性率）と呼びます。単位は Pa です。一方、理想的な液体はニュートン流体と呼ばれるもので、 σ と $\dot{\gamma}$ が比例関係にあり $\sigma = \eta\dot{\gamma}$

と書けるものです（こちらはバネと違って大学でも学科によっては習いません）。比例係数 η を粘度と呼び、単位はPas（パスカルセカンド）になります。

様々なレオロジー挙動：

理想的な固体と理想的な液体をある種の極限として、それらの間に様々なレオロジー挙動があります。図3は英国レオロジー学会がNatureに出した分類です。上下二段の図がありますが、上段は一定の応力のもとでのひずみの時間変化を示しています。破線は応力をゼロにした後の挙動を示します。（文字の定義が違っており、このNatureの論文では σ をひずみとして使っています。）下段は右3つとそれ以外で違っており、右3つについては定常状態での応力に対するひずみの変化です。（応力はS、ひずみは σ で横軸/縦軸に書かれています。）残りの6つは、定常状態での応力に対するひずみ速度の変化です。

図3でフック弾性はどこにあるのでしょうか？まず物質を変形させた時、流れてしまう(Flow)か、弾性変形するだけで流れないか(Elastic deformation)で右と左に分かれます（ここでいう“流れる”，とは、変形させる力を取り除いた時に物質の形状がもとに戻ろうとしないことを言います）。フック弾性は流れないので左側をたどると、理想的(Ideal)か、そうでないか(Non-ideal)を訊かれます。理想的な固体は力を取り除くと瞬時にひずみがゼロになります（つまり変形が瞬時にもとに戻ります）。理想的でないものは、外力に対する応答に遅れがあったり、完全には戻らなかつたりします。理想的な固体のうちで、さらに応力とひずみが比例関係にあるものがフック弾性体（つまり左端）というわけです。

ニュートン流体はどうでしょう。流れるもの（右側）をたどると、粘性(Viscous)と塑性(Plastic)に分かれています。塑性とは、ある一定以上のちからを加えた時に流れる性質です。よってニュートン流体は右の粘性を選びます。さらにニュートン粘性(Newtonian：粘度がせん断速度や時間に依存しない)か、それ以外(Non-Newtonian)かを選ぶと、右端がニュートン流体となります。

フック弾性体を含め左3つは固体（流れない物質）、ニュートン流体を含め右3つは液体（流れる物質）、真ん中3つは塑性体（物質で決まるある一定の力よりも弱い力を加えたときは固体、それより大きな力を加えたときは液体）です。食品、化粧品、その他身の回りの物質が、どのカテゴリーに入るか、考えてみてください。

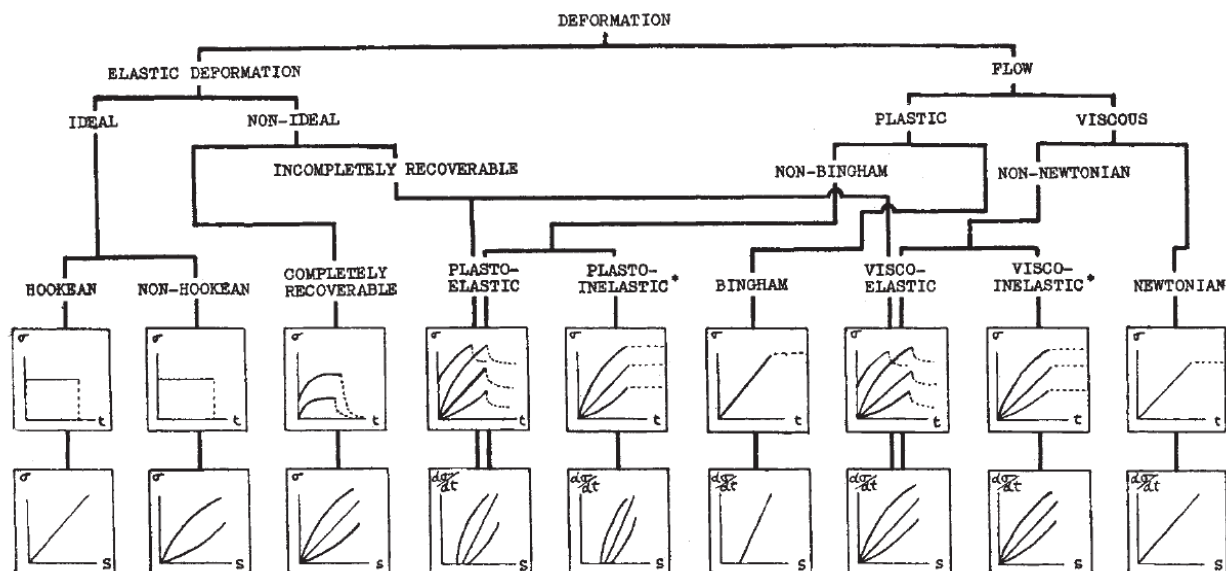


図3 レオロジー的挙動の分類 (Nature, vol 149, p 702, 1942)

粘弾性解析とは何か？：

高分子などのソフトマターの論文を読んでいると、レオロジー解析と称して粘弾性スペクトルが出てくることがあります。粘弾性は図3でいうと右から3、6、7番目に見られる性質で、応答に時間遅れがあることを言います。粘弾性解析では、この時間遅れを詳細に解析するために、正弦波状に変化するひずみを加えて応答を見ます。つまり、入出力が機械的なひずみと応力であることを除けば、NMRやIRなどのスペクトロメーターと本質的に同じです。ただし、粘弾性は周波数が0.01 - 100Hz くらいの非常に低い刺激を与えますので、結果として現れるスペクトル（粘弾性スペクトル）は、分子や分子集合体の大規模で遅い運動を反映します。このような挙動を解析、理解するにはソフトマター物理の知識が必要です。

参考文献：

レオロジーについてより深く勉強したい方は尾崎邦宏先生の「レオロジーの世界」（森北出版 2011 年）がよいでしょう。レオロジーにまつわる面白い話を集めた拙著「おもしろレオロジー」（技術評論社 2010 年）もどうぞ。ソフトマターについてはたくさん本がありますが、レオロジー解析との関係では「高分子の構造と物性」（講談社 2013 年）の渡辺宏先生の章がよいと思います。