

特集 種々の分野で活躍するレオロジー

特集

レオロジーとは、物質の変形と流動の科学であり、非ニュートン流体の流動などに関連し、化学工学との関わりも小さくない。従来、レオロジーはプラスチック、ゴム、高分子溶融物、高分子成形加工分野などの高分子の分野で活躍してきた。最近では自動車業界における電池開発等の、一見レオロジーとの関わりがない分野においても、それらの研究開発・技術開発にレオロジーが重要な役割を演じている場合も多い。本特集では、種々の分野において、レオロジーを切り口に研究・開発をしている最近の事例を特集する。

(編集担当：長津雄一郎)†

レオロジーとは何か

増渕 雄一

1. レオロジーとは何か

レオロジーは物質の変形と流動に関する科学である^{1,2)}。似た学問に流体力学と材料力学がある。これらの分野では主に物質の挙動は理想的な流体や固体を想定し、そのような物質が複雑な条件のもとでどのように振る舞うかを考える。たとえば飛行機の翼まわりでの空気の流れや、地震による構造物の揺れ、などである。一方、レオロジーは、液体と固体の間にあるような複雑な性質を持つ物質の挙動を考える。たとえばハミガキ粉やケチャップ、チューインガムのようなものである。多くの場合に変形/流動の条件は単純にする。表1にこれら学問間の関係を示す。

レオロジーに関する研究、すなわち液体の流れやすさや固体の変形のしやすさに関する研究は、古くからなされて

表1 レオロジーと流体力学，材料力学

学問領域	物質対象	対象変形/流動
流体力学	単純な液体	複雑な流れ
材料力学	単純な固体	複雑な変形
レオロジー	複雑な液体/固体	単純な流れ/変形



Introduction to Rheology
Yuichi MASUBUCHI
1996年 名古屋大学大学院工学研究科応用物理学専攻博士課程修了
現在 名古屋大学物質科学専攻 教授
連絡先：〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町
E-mail mss@mp.pse.nagoya-u.ac.jp

2019年3月29日受理

いる³⁾。たとえば、紀元前2千年のエジプトで、水時計で時間を正確に測るために、水の流れやすさの温度依存性を調べたとの記録がある⁴⁾。時代が下って、18世紀のイギリスでHooke⁵⁾は固体の変形と力の関係、いわゆるバネのフックの法則を調べた。Hookeから王立科学院議長を引き継いだNewton⁶⁾は液体の変形速度と力の関係におけるニュートンの法則を調べた。HookeとNewtonは犬猿の中であったと言われており、NewtonはHookeの死後にその多くの業績を破棄し、肖像画さえ処分したと言われて⁷⁾。そのような二人が、レオロジーの基本となる理想的な固体、理想的な液体、それぞれの挙動の記述を確立したことは因縁めいている。さらに時代が下って、20世紀初頭にEinstein⁸⁾が、その博士論文として⁹⁾、牛乳のようなコロイド分散液の粘度に関する理論研究を発表した。Einstein¹⁰⁾はレオロジーのミクロな解釈に深く関わるブラウン運動についても重要な研究をおこなっている。偉大な物理学者たちがレオロジーを研究していたことはもっと知られてよいだろう。

レオロジーという言葉が誕生したのは近代のことで、1929年にBinghamらによりレオロジー学会が設立されたときであった³⁾。上述したように、後から整理すればレオロジーに関する研究と目されるものは古くから多数あったが、体系立てておこなわれてはいなかった。それらの研究を統合整理する学問として呼び名が必要となり、古代ギリシャのヘラクレイトスが言ったとされる「万物は流転する」(παντα ρει)から、rheologyという言葉が作られたと言われている。日本ではレオロジー学会が1973年に設立

† Nagatsu, Y. 平成29, 30年度化工誌編集委員(8号特集主査) 東京農工大学大学院工学研究院

され、現在でも継続して活動している。

レオロジーは難しい学問という印象を持たれている。たとえば量子力学のような、適当な訳語があればもっと一般に受け入れられたかもしれない。レオロジーに関する講演会を企画しようと会議室を借りに行ったところ、何かの宗教ですか、と言われたという話がある。学会で関係する企業などを見学しようとしても、レオロジーという言葉の説明から始めなければならないことは多い。中国語では流変学と訳されているが、日本ではこの言葉は広まっていない。

レオロジーが難しいと言われる理由は、その2面性にある¹¹⁾。レオロジー自体は、冒頭に述べたように、物質の流動と変形に関する学問であって、少しの物理量の定義を道具として覚えればそれほど難しいものではない。物質の流動や変形の具合をどのように定量化し比較するのか知ることとは工学的に極めて有用であり¹²⁻¹⁴⁾、プロセスや用途に適した材料の選択や品質管理の指標として用いることができる。レオロジーのこちらの顔はとつきやすく面白い^{15,16)}。まさに本特集が示す通りである。

レオロジーが難しいのは、得られるデータから分子論的な解釈に踏み込むときである。物質の流動と変形は、物質内部の分子が動いたり変形したりすることで起きる。より具体的には分子のブラウン運動が重要である。レオロジーの測定データにはそのような分子レベルの情報が含まれており、読み取るためには分子のブラウン運動とレオロジーの関係を知らねばならない^{1,17-19)}。関係する学問分野は統計力学、速度論、確率論、流体力学、熱力学などであり、それらを含めた学問であるソフトマター物理学の範疇に入ることが多い。レオロジーのこちらの顔は相当に厳つい。学会や教科書では大抵こちらを議論する。初学者が独学でレオロジーを習得しようとしても、いきなりこの顔と対峙しては難しく感じられるであろう。

2. レオロジー量

レオロジーで議論するのは物質の流動と変形に対する応答であるから、それらの量をまず定量化しなければならない。

変形と流動の度合いは、それぞれ歪みと歪み速度で定義

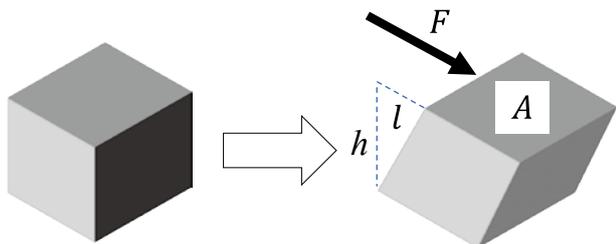


図1 セン断変形

する。多様な変形と流動の様態を表現するにはテンソル表記を使う必要がある。しかし、上述したようにレオロジーでは単純な流動変形を主に考えるので、ここでは図1のせん断変形だけ考えることにする。(実際、レオロジーに関する論文の多くはせん断変形だけ知っていれば読むことができる。)せん断変形とは、トランプの山を一様に横にずらしたような変形である。このときトランプの山の高さは変わらない。この変形の量は、最上段と最下段のトランプの位置の差 l と山の高さ h から

$$\gamma = \frac{l}{h} \quad (1)$$

と表す。 γ をせん断歪みと呼ぶ。長さを長さで割っているため単位がない無次元量である。流動の場合は、トランプの山が一定速度で変形すると考える。たとえば最上段のトランプが一定速度 v (m/s)で動くとする。式で書くと

$$\dot{\gamma} \equiv \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{l}{h} = \frac{v}{h} \quad (2)$$

となる。 $\dot{\gamma}$ (ガンマドット)をせん断速度あるいは歪み速度と呼ぶ。単位は1/sec(セカンドインバース)となる。

物質の応答は、変形流動に対する抗力で見ると。図1の変形をさせるために必要な力を F とする。この力はトランプの大きさに比例するので、トランプの面積 A で割った以下の量(せん断応力と呼ぶ)を考える。

$$\sigma \equiv \frac{F}{A} \quad (3)$$

応力の単位は N/m^2 であるが、この単位は圧力と同じでPa(パスカル)と書く。

応力は方向を持つ量である。たとえば図1の変形において、式(3)ではトランプをずらす方向の力を考えているが、トランプを上方向や横方向に押す力を見る場合もある。それらは法線応力と呼ばれる。きちんと扱うには変形と同じくテンソルで考える必要があるが、ここでは述べない。

上記の式(1)から(3)で変形/流動と応答の定量化ができたので、これらの関係に基づいて物質を評価することができる。

固体の場合は主に材料力学の範疇であるが、歪みと応力の関係を調べる。(固体の場合は測定の利便性からせん断変形ではなく伸長変形を用いるが、ここでは簡単のためせん断変形としておく。)歪みと応力が比例する挙動はHooke弾性と呼ばれ、固体の理想的な挙動である。Hooke弾性を示す固体をHooke弾性体と呼ぶ。あらゆる固体は γ が小さければHooke弾性を示す。バネ定数に相当する比例定数が以下で定義される弾性率 G であり、単位は応力と同じPa

である。

$$G \equiv \frac{\sigma}{\gamma} \quad (4)$$

Hooke弾性を示さないものに対しても式(4)により弾性率が定義される。

次に液体の場合は、歪み速度(変形速度) $\dot{\gamma}$ と応力 σ の関係を調べる。 $\dot{\gamma}$ と σ の関係を図示したものはフローカーブまたは流動曲線と呼ばれ、たとえば図2のようになる。フローカーブの傾きは粘度と呼ばれ、以下のように書く。

$$\eta \equiv \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (5)$$

単位は Pa s (パスカルセカンド) となる。($\dot{\gamma}$ と η の関係を示す図もフローカーブと呼ばれることがある。) 粘度が $\dot{\gamma}$ に依存しない振る舞いは液体の理想的な挙動であり、Newton粘性と呼ぶ。Newton粘性を示す流体をNewton流体と呼ぶ。あらゆる液体は $\dot{\gamma}$ が小さければNewton粘性を示す。 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ の極限での粘度はゼロせん断粘度と呼ばれ η_0 と書く。 η が $\dot{\gamma}$ に依存して変化する流体も多く、 $\dot{\gamma}$ の増加で η が低下するものはシアニング流体、逆に η も増加するものはシアシックニング流体と呼ばれる。なお、シアニング流体をチキソトロピー流体、シアシックニング流体をダイラタント流体と呼ぶことがある。しかし、シアニングとチキソトロピー、シアシックニングとダイラタンシーは、いずれも別の現象であって、本来は区別されなければならない¹⁶⁾。本稿ではチキソトロピーやダイラタンシーについては述べない。

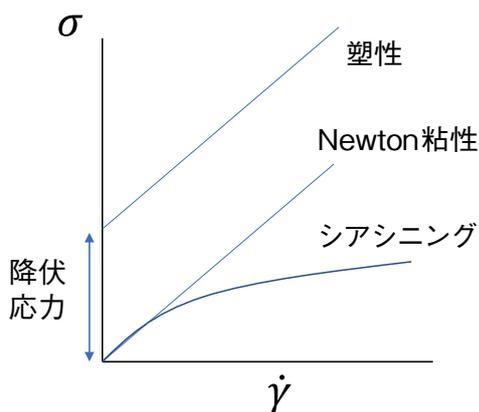


図2 フローカーブの例

口紅などのように、外力が小さければ固体であり流れないが、大きな外力のもとでは流れる物質もある。このような物質群は塑性体と呼ばれる。塑性体では流れ始める応力の値、降伏応力、が重要である。

麺の生地やチューインガムのように、短時間の挙動は固体様だが、長時間観察すると流れる物質もある。このようなものは粘弾性液体と呼ばれる。タイヤや免震材として用

いられるゴムは、長時間観察しても流れないが、短時間の挙動は液体様でエネルギーを吸収する。このようなものは粘弾性固体である。粘弾性体の弾性率や粘度は時間変化する。図3に、階段状の変形を与えた後の弾性率の時間変化 $G(t)$ の例を示す。粘弾性体では変形に対する応答の時間、緩和時間、が重要である。粘弾性を詳細に議論するために、 $G(t)$ のフーリエ変換である複素弾性率 $G^*(\omega)$ が用いられることがある。貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ 、損失弾性率 $G''(\omega)$ はそれぞれ実部と虚部である。また損失正接 $\tan \delta (= G''/G')$ が用いられることもある。これらの量の周波数依存性から緩和挙動を定量化する場合もある。例えば自動車のタイヤ用ゴムでは、燃費と制動性という相反する性能を満たすために、緩和時間と弾性率をチューニングしている。このときに $\tan \delta$ で議論する場合がある。

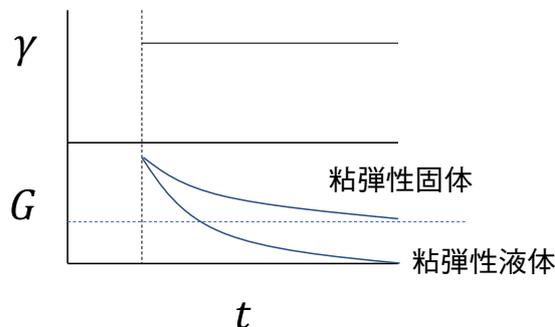


図3 粘弾性挙動

レオロジー量について身の回りの物質の値を頭に入れておくと感覚的に捉えられる¹¹⁾。弾性率では骨と肉の値(骨はおおよそ 10^{10} Pa, 肉は 10^5 Pa)を覚えておくとよい。粘度では水の値(常温で 1 mPa s), シャンプーの値(1 Pa s)がよいだろう。降伏応力ではハミガキ粉(5 Pa), 塗りやすいくらいのバター(20 Pa)が参考になるだろう。緩和時間ではヘアワックスが室温でおおよそ数秒, パン生地が数十秒である。

3. 身の回りのレオロジー

物質に流動や変形を与えて、その応答を観察することは、我々が日常的に様々なものに手で触れ、種々の食品を口に入れている行為そのものである。我々は無意識のうちに自らレオロジーの最適化をおこない、またレオロジーが最適化された製品の恩恵を受けている。

たとえばハミガキ粉は、チューブからスムーズに押し出すことができるが、歯ブラシの上では留まっている。これはハミガキ粉が塑性を示すためである。上述したようにハミガキ粉の降伏応力は5 Pa程度で、ハミガキに使うくらいの量の液滴を支えることができる。力を支えているのは研磨剤の間を物理的に架橋しているPEGなどの水溶性高分

子である。

ハミガキ粉のような塑性，すなわち人間の都合によって流れたり流れなかったりする性質は使いやすく好まれている。ボールペンのゲルインクは塑性を生かした日本の発明であり，現在では日本から海外に輸出されるボールペンの大半に使われている。ゲルインクの塑性はハミガキ粉と同様に擬似架橋する高分子が生み出している。マヨネーズも塑性を示すが，発現機構は油滴の間に形成される水の膜の界面張力である。イチゴやリンゴのジャムは，市販のものは増粘剤などで塑性を確保しているが，家庭でも「レオロジー向上のためのレシピ」を守れば適度な塑性が得られる。ジャムの塑性は植物に含まれる多糖類であるペクチンの物理架橋が担っている。ジャムのレシピを見ると，リンゴの芯や皮を一緒に煮込む，イチゴに砂糖をかけて適度に潰してやる，などのペクチンを得る操作が含まれている。またレモン汁を入れるのもジャムを酸性にしてペクチンの結合を促進するためである。

マヨネーズのように触感がヌルヌルしている流体はシアニング性を示す。シアニング流体は塗り広げるのに適している。式(2)の定義から，せん断速度 $\dot{\gamma}$ は速度 v が大きくなるか，厚み h が小さくなれば大きくなる。液体を塗り広げていく操作を考えると， v は大きく変化しないが， h は徐々に小さくなっていく。よって塗り広げるほど $\dot{\gamma}$ は大きくなる。このとき粘度 η が一定の流体だと図2のように抵抗力が大きくなっていくので塗りづらい。シアニング性がある流体は， $\dot{\gamma}$ が大きくなるにつれて η が減少するため σ の増加が抑えられて塗りやすい。塗料，塗り薬，化粧品のような，塗布することを前提とする製品ではシアニング性が重視される。

シアニングの有用性を理解するために，マヨネーズと蜂蜜をパンに塗ることを考える。マヨネーズは塗りやすく，かつパンに乗せた後に流れないので食べやすい。蜂蜜は塗りづらいわりにパンの上では流れてしまい食べづらい。蜂蜜はニュートン流体であるので，この扱いづらい挙動が単純な流体のそれである。一方でマヨネーズは，(上述した塑性もあるが)シアニング流体であるため，塗布するような速い流れでは蜂蜜よりも粘度がはるかに低く，その一方で，パンの上の自重で流れるような遅い流れでは蜂蜜よりも粘度が高い。

上記のような例から明らかのように，レオロジーには人の触感や食感を数値化する側面がある²⁰⁾。元日本レオロジー学会会長の故上田氏によれば「おさわりの学問」である。レオロジーと官能との関係の研究は古くからなされており，サイコロロジーという独立した学問分野となっている。有名な研究としては，実測される粘度と人が感じるネバさの関係がべき乗則で記述できるとする Stevens の報告²¹⁾ や，人が違いを判定できる粘度の相対的な違いが30%であるとする Blair の報告²²⁾ がある。また，人間が触ったときに柔らかさを感じられる物質は，その弾性率が骨と肉の間に来るものである。椅子に座るとき，肉の弾性率とクッションの弾性率が座り心地の大きな部分を決めていることは実感としてわかるだろう。点滴の留置針はプラスチック製で薬液の流路を確保しつつも人体の動きに追従する。哺乳瓶のゴムの吸い口は人の乳首に近い触感でないと乳児がよく吸わないそうである。これらの，いわゆるソフトマターの材料としての利用においては，材料力学的な構造設計とあわせて，弾性率などの材料物性が使用感を決めている。たとえばロボットが人間と共存する際には重要となるであろう。かつて盛んであったエレクトロレオロジーやマグネトレオロジーの研究が盛り返すかもしれない²³⁾。食品においてもいわゆるテクスチャーが食感の大きな部分を占めているとされる²⁴⁾。植物などから作られる食肉代替物²⁵⁾においてもレオロジーは重要である。

参考文献

- 1) 日本レオロジー学会編：講座・レオロジー，高分子刊行会(1992)
- 2) 尾崎邦宏：レオロジーの世界，森北出版(2011)
- 3) Doraiswamy, D.: *Rheol. Bull.*, **71**, 1-9(2002)
- 4) Cotterell, B. and J. Kamminga: *Mechanics of pre-industrial technology*, Cambridge Univ. Press(1990)
- 5) Hooke, R.: *Lectures de Potentia Restitutiva, Or of Spring Explaining the Power of Springing Bodies*, John Martyn, London(1678)
- 6) Newton, I.: *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica*, London(1687)
- 7) Jardine, L.: *The Guardian*, Jun 19(2010)
- 8) Einstein, A.: *Ann. Phys.*, **324**, 289-306(1906)
- 9) Straumann, N.: arxiv 0504201(2005)
- 10) Einstein, A.: *Ann. Phys.*, **322**, 549-560(1905)
- 11) 増淵雄一：高分子，**67**, 579-581(2018)
- 12) 上田隆宜：測定から読み解くレオロジーの基礎知識，日刊工業新聞社(2012)
- 13) 名畑嘉之：化粧品のレオロジー，産業図書(2015)
- 14) 増淵雄一：化学工学，**82**, 2-4(2018)
- 15) 尾崎邦宏：キッチンで体験レオロジー，裳華房(1996)
- 16) 増淵雄一：おもしろレオロジー，技術評論社(2010)
- 17) 高分子学会編：基礎高分子科学，東京化学同人(2006)
- 18) 佐藤尚弘ら：高分子の構造と物性，講談社(2013)
- 19) 土井正男：ソフトマター物理学入門，岩波書店(2010)
- 20) 西成勝好：日本バイオレオロジー学会誌，**19**, 3-15(2005)
- 21) Stevens, S. S. and M. Guirao: *Science*, **144**, 1157-1158(1964)
- 22) Blair, G. W. S. and F. M. V. Coppen: *Proc. R. Soc. B Biol. Sci.*, **128**, 109-125(1939)
- 23) 小山清人監修：電気粘性(ER)流体の開発，シーエムシー(1999)
- 24) Szczesniak, A. S.: *J. Texture Stud.*, **2**, 196-206(1971)
- 25) Malav, O. P. et al.: *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **55**, 1241-1245(2015)