

液状膠質溶液の呈する動力學的剛性

平 田 文 夫

緒 論

固状膠質溶液、即ちゲルの呈する静力學的剛性は弾性學の見地より、又凝膠組織構造の觀點より、興味ある問題であり、且つ此性質はゲルの本性を定義するものであるに、甚だ重要な研究の對象である。之と反對にゾル、即ち液状膠質溶液は静力學的剛性を持たない。しかも、一方純粋な液體、又は分子狀溶液の示す流體力學的性質とも同列に論じ得ない。粘度に關する、所謂 Hagen-Poiseuille の法則が、嚴密に成立するのは純粋の液體か、或は分子狀溶液のみであり、從つて此點から此等を正規な液體 (Normal liquid)、或は Newton 型の液體¹⁾と稱へられるに反し、或種の膠狀溶液は明かに Hagen-Poiseuille の法則に従はないのであつて、之を異常性の液體 (Anormal liquid) 或は非 Newton 型の液體 (Non-Newtonian liquid) と名附けられる。この非 Newton 型の液體が示す粘度の此異常性が、此處に述べ様とするゾルの弾性に直接關係を持つのである。

先づ、此粘度異常性に關する研究の歴史を見ると、元來、體内に於ける血液の流動に就ての研究に關聯して Poiseuille²⁾ が見出した彼の法則に、一般の液體は總て従ふものとされて居たが、du Pré Denning³⁾ によつて血液は甚だしく細い毛細管に於ては Poiseuille の法則に従はない事が指摘された。Garret⁴⁾ はゼラチン、シリカ、アルビュミン等のゾルが粘度に異常性ある事實を述べ、Hess⁵⁾ によつて又血液粘度の異常性は研究された。現在では此現象は頗る多種多様のゾルに於て認められる事が承認された。Wo. Ostwald⁶⁾ は此現象を呈する粘度に對し“構造粘度” (“Strukturviskosität”) と謂ふ名稱を與へた。且つ彼は此性質を膠質狀態の規準とし得ると考へた位である。構造粘度の名を冠した異常粘度の研究は多數報告された⁷⁾ しかし此名稱には多少異論もある。⁸⁾ 殆んど總ての膠質溶液が適當な實驗條件の下に於て此現象を示すものである事は確からしい。⁹⁾ 初めて此現象に對し關係式を與へたのは Szegvari¹⁰⁾ で、其後 Ostwald¹¹⁾ 其他¹²⁾ がある。しかしそれ等の關係式も或種の溶液に對しては適用し得るが他の溶液には適用しないとか、同上溶液に於ても限られた測定範圍内にしか適用出来ないとか、理論的根據が全く無いとか謂つた具合である。純理論的且つ定量的な關係式を與へたのは Bingham¹³⁾ である。然し Bingham 及其協同研究者¹⁴⁾ の行つた實驗は主として水を含んだ粘土、陶土、或はペイント類に就てであつて純粋の膠質溶液に就てではない。むしろこれは膠質溶液と固體との中間物に相當する。彼等は固體の變形に際して認められる“降伏點” (Yield point) の存在を此場合にも認め、所謂、柔粘性流動 (Plastic flow) の法則を與へた。即ち次の形である。

$$F - f = \frac{1}{\mu} \frac{dv}{dn} \quad (1)$$

式中、F は單位面積當り生ずる剪斷應力、 $\frac{dv}{dn}$ は流動速度勾配、f は降伏點、即ち F が此値に打勝つ時流動が起ると考へられる限界値である。彼は此法則を基礎として半径 R、長さ l の圓管を通過して流出する液體の量、Q に次式を與へた。

$$Q = \frac{\pi R^4 \mu p}{8l} \left(1 - \frac{8}{3} \frac{f}{PR} + \frac{16}{3} \frac{f^2}{p^2 R} \right) \quad (2)$$

但し、 $p > \frac{2\eta}{R}$ であり、管の内壁に接する部分に迂りは生じないとされて居る。p は流出に働く加壓、 μ は普通の粘度 η の逆数であつて、流動度 (Fluidity) と稱される。同様の式は Hencky,¹⁵⁾ Reiner¹⁶⁾ によつても提出された。Buckingham,¹⁷⁾ 並びに Blair 及び Crowther¹⁷⁾ は (2) 式に或補正を加へたものを提出した。此等の式の意味は管内に於ける流動の様子は流動状態に於ては管と共軸な丸棒状の固塊が、流動液層に囲まれて移動する状態であつて、更に壓力が増加すればそれに伴ひ此棒状固形物の径は細まる事となり、一方流動状態にある液層は其層の厚さが増大する事となる。Reiner 及び Rivlin¹⁸⁾ は此 Bingham の理論を Couette¹⁹⁾ の装置、即ち共軸廻轉圓筒式粘度計に適用し得る式を與へた。Bingham の法則に源を發した諸式は、何れも膠質溶液、特に親溶媒性膠質溶液に適用出来ない。これと反對に Waele²⁰⁾ Farrow 及び Lowe,²¹⁾ Ostwald²²⁾ 等の與へた $Q = kp^n$ の形を持つ實驗式は事實によく合ふ。式中 Q は流出量、p は流動を起さしめる壓力、n 及 k は夫々恒数である。此形の式に關する吟味は上述の人述、或は其他²³⁾ によつて行はれて居る。斯くの如く實驗的には多數の研究が行はれたが、理論的に深い考察は餘り進んで居なかつた。然るに 1930 年以後になつて理論的研究が著しく進み、動力學的剛性の項が導入されるに至つて此問題の解釋は甚だ開拓された感がある。發展の方向は次の三つの分野である。第一に、毛細管粘度計、或は廻轉圓筒式粘度計によつて測定された異常粘度に對して行なはれた研究、即ち液の流動速度、或は流出速度によつて行はれた研究である。其二是 Maxwell の粘度理論²⁴⁾ に基づく弛緩時間 (Time of relaxation) の直接の測定に關する研究であり、第三は振動法による動力學的粘度の測定に關する研究である。以下此各分野に於ける最近の發展を略説しよう。

〔I〕 流動による異常粘度の研究に依り推定し得られる

液體動力學的剛性の存在性

流動に際し粘度を示さない物質は現存しない。必ず、正規な粘度か、或は所謂異常性粘度を呈する。然し理想的の液體は粘度を示さない。即ち位置のポテンシャルエネルギーと運動のエネルギーとは、流動の際損失なく均衡を保つのであつて他に作用力は存在せぬ。此兩種のエネルギーは共に密度 ρ に比例する値であるから、これによつて此變化は記述出来る此際密度に變化は無いのであつて、此流動は液體粒子の速度ベクトル v の場で示される。即ち密度の變化なき流動とは $\text{div } v = 0$ で定義され、流動の場は次の一般的ベクトル方程式で示される。

$$\rho \frac{dv}{dt} = -\text{grad } (p + \Omega) \quad (3)$$

v は速度、 p は流體靜壓、 Ω は單位容積に割當てられた外力の大きさを表はす。若し液の流動が定常状態であれば $\frac{dv}{dt} = 0$ であるから $\text{grad } (p + \Omega)$ となり従つて $p + \Omega = k$ 、一定となる。實在の液體に於ては同様ではない。此場合には、一般ベクトル方程式は次式で與へられる²⁶⁾

$$\rho \frac{dv}{dt} = -\text{grad } (p + \Omega) - \eta \text{ rot rot } v \quad (4)$$

此際物質自體の力、即ち物質力は摩擦力であつて粘度 η に比例する。若し定常流動状態にあれば $\frac{dv}{dt} = 0$ であり、又密度 ρ は實際數百氣壓の程度迄變化せずと認められる故、 $\text{grad } (p + \Omega) = \eta \text{ rot rot } v$ と考へてよい。従つて $\text{rot } v = 0$ なる状態の流動は實在の液體には存在しない。換言すれば實在の液體の流動には渦動 ($\text{rot } v \neq 0$) は必然的に伴ふものであつて、所謂渦動なき Dilatation 流動なる假定の下に誘導された理論は物理的實現性はない。

以上は最も一般的に考へた液體の流動狀態である。以上の考へ方は勿論溶液にも當嵌る。扱て、今これを一方向のみの流動と考へ、これを粘度計の問題に導くとすれば其形は甚だ簡単なものとなる。先づ正規な液體に對しては次の形、即ち Newton の内摩擦の法則²⁷⁾となる。

$$\eta \frac{\partial v}{\partial n} = P \quad (5)$$

式中 η は所謂粘度係數、 $\frac{\partial v}{\partial n}$ は速度勾配、 P は單位面に生ずる剪斷應力 (Shearing stress) である。毛細管の如き圓い管中の流動に當嵌めれば、

$$\eta \frac{\partial v}{\partial r} = P \quad (6)$$

r は管軸から徑に沿つた方向の距離を意味する。今此流動を起す壓即ち管の兩端に作用する壓力の差を p とすれば、作用力と應力との關係は、 $\pi r^2 p = \eta \cdot 2\pi r l \cdot \frac{\partial v}{\partial r}$ となる。故に P が與へられる。

$$P = -\frac{rp}{2l} \quad (7)$$

但し、 l は管の長さを表はす。従つて、

$$\eta \frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{pr}{2l} \quad (8)$$

管よりの流出速度 Q は (8) 式を解き管の斷面に對して積分する事によつて得られる。

$$Q = \frac{\pi R^4 p}{8\eta l} \quad (9)$$

R は管の半徑である。(9) は Hagen-Poiseuille の法則を意味する。従つて Hagen-Poiseuille の法則に従ふ液體は、其基礎式 (5) に従ふものであり、Newton 型の液體と謂はれる譯であつて、此場合明かに、

$$p = k \cdot Q \quad (10)$$

の關係が成立する。從來一般に此式の關係即ち p と Q との關係を求めたものである。それによつて正規な液體、或は異常性の液體と區別して居た譯であつて、異常性の液體は Ostwald の論じた式、

$$P = kQ^n \quad (11)$$

で示され、 $n=1$ の時は (10) 式に相當する。然るに式、 $p=kQ^n$ を吟味するよりも、(5) 式を論じるのがより根本的方法である譯で、従つて、此場合見掛けの粘度 η と $\frac{\partial v}{\partial n}$ 、 P との關係は如何なるか、即ち如何なる函數で示さるべきか、換言すれば Newton の法則に對して非 Newton の法則を見出す可能性は無いかと云ふ事を吟味すべきである。確かに Ostwald 流の取扱ひ方は行き詰つた狀態であつた。Eisenschitz, Rabinowitsch 及び Weissenberg²⁸⁾ 等が此意味で新しい方向に進んだのである。此理論の數學的處理は主として Weissenberg によつて發展せしめられたもので、彼等は Newton の法則と同様に一般的に、

$$\frac{\partial v}{\partial r} = f(P) \quad (12)$$

と假定したのである。此場合、 $f(p)$ とは P の或る函數の意味であつて、何等かの方法で決定されるべきものである。此際も式 (7) の關係は當然成立する即ち、

$$P = -\frac{rp}{2l} \quad (13)$$

従つて式(12), (13)より

$$v_0 - v_r = \int_0^r f(P) dr \quad (14)$$

或は,

$$v_0 - v_r = \frac{2l}{P} \int_0^P f(P) dP \quad (15)$$

さて管の内壁に接する液の速度 $v_R = 0$ であるから,

$$v_r = \frac{2l}{P} \int_R^P f(P) dP \quad (16)$$

流出量 Q は, 従つて, 次式で與へられる.

$$\begin{aligned} Q &= 2\pi \int_0^R r \cdot v_r dr \\ &= 2\pi \left[v \frac{r^2}{2} \right]_0^R - 2\pi \int_0^R \frac{r^2}{2} \frac{dv}{dr} dr \end{aligned} \quad (17)$$

然るに $r=R$ の點に於ては $v_R = 0$ であるから右邊第一項は消滅すべきである. 即ち

$$Q = 2\pi \int_0^R \frac{r^2}{2} \frac{dv}{dr} dr \quad (18)$$

式(13)により,

$$Q = 2\pi \left(\frac{2l}{P} \right) \int_0^{P_R} \frac{P^2}{2} f(P) dP \quad (19)$$

書き直して, 次式を得る.

$$Q = 2\pi R^3 \frac{1}{P_R^3} \int_0^{P_R} \frac{P^2}{2} f(P) dP \quad (20)$$

何となれば, 次の關係があるからである.

$$P_R = \frac{Rp}{2l} \quad (21)$$

(20)は次式の形と考へてよい.

$$Q = 2\pi R^3 \cdot F(P_R) \quad (22)$$

但し,

$$F(P_R) = \frac{1}{P_R^3} \int_0^{P_R} \frac{P^2}{2} f(P) dP \quad (23)$$

式(23)の微分は次式を與へる.

$$\frac{d}{dP_R} F(P_R) = \frac{f(P_R)}{2P_R} - \frac{3}{P_R} F(P_R) \quad (24)$$

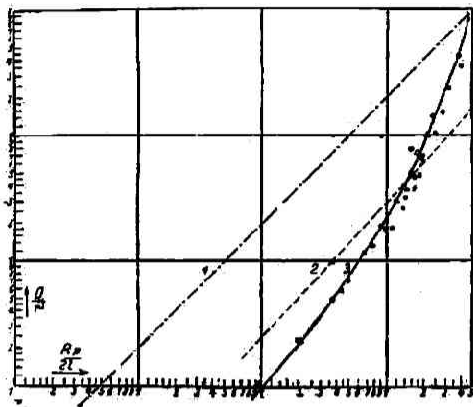
書き直せば,

$$f(P_R) = 6 F(P_R) + 2 F'(P_R) \quad (25)$$

此式により $F(P_R)$ が判れば $f(P_R)$ は解決され即ち新しい内摩擦の法則が與へられる譯となる. Rabinowitsch²⁹⁾ は, これを實驗的に決定したのである. 今 Q/R^3 と $\frac{Rr}{2l}$ とを座標軸にとつて示せば $F(P_R)$ は圖上に曲線として與へられる事は式(22)から考へ付く事である. 之に必要な數値を得る爲には毛細管の半徑 R , 長さ l , 加壓 p を夫々變じつつ, それぞれに得られる流出量 Q を測定すればよい. Rabinowitch は此目的で特別の高壓にて流動せしめ得る粘度計を製作し, 毛細管を種々の半徑, 及び長さを持つ毛細管と取り替へつつ, 範圍の廣い實測を試

みた。試料としては蜂蜜、グリセリン、ニトロセルローズ溶液、醋酸セルローズ溶液等に就て測定した。第1圖に示したものは其等の測定結果に依つて得た曲線である。此圖に於てはx軸は $\frac{R_p}{2l}$ を、y軸は $\frac{M}{R^3}$ を採つて示されて居る。Mとは流出量を重量で與へたものである。蜂蜜及びグリセリンは明かに直線を示し、此等は Newton 型の液體である事を表はすが、ニトロセルローズ溶液は曲線と與へる。此曲線は、簡単な吟味によつて次式で示される事が判る。

第一圖



定した。第1圖に示したものは其等の測定結果に依つて得た曲線である。此圖に於てはx軸は $\frac{R_p}{2l}$ を、y軸は $\frac{M}{R^3}$ を採つて示されて居る。Mとは流出量を重量で與へたものである。蜂蜜及びグリセリンは明かに直線を示し、此等は Newton 型の液體である事を表はすが、ニトロセルローズ溶液は曲線と與へる。此曲線は、簡単な吟味によつて次式で示される事が判る。

$$\frac{Q}{R^3} = AP_R + BP_R^2 \quad (26)$$

但、A, B は共に試料に關係する恒數である。

或は(26)は次の形で示してもよい。

$$F(P_R) = AP_R + BP_R^2 \quad (27)$$

従つて、

$$F'(P_R) = A + 2BP_R \quad (28)$$

(27), (28) より

$$f(P_R) = 8AP_R + 10BP_R^2 \quad (29)$$

従つて、(16)により

$$v_r = \frac{2Ap}{l}(R^2 - r^2) + \frac{1}{12} \frac{Bp^2}{l^2}(R^3 - r^3) \quad (30)$$

斯くして、實驗的ではあるが、非 Newton 型の液體に於ける法則(29)式を得た事になる。即ち Newton の法則は P に就ては一次式であるが、此處に得られた一般化された法則には二次の項を含んで居る。Rabinowitsch は、未だ此時には A 及 B の本性に就ては吟味を行つては居ない。次いで Eisenschitz 及び Rabinowitsch²⁰⁾ は纖維素エステル (cellit) のアセトン溶液を用ひ、又 Rabinowitsch²¹⁾ は Cellit のアセトン、Dioxane, Methyl acetate, Furfural 等の溶媒を用ひた溶液によつて同様の測定を進め同様の理論に従つて、次式の形の内摩擦法則を得た。

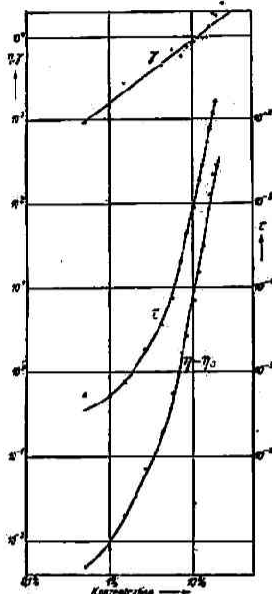
$$\frac{\partial v}{\partial r} = Up + Vp^3 \quad (31)$$

但、U 及 V は前と同様物質固有の恒數である。(31)は(29)と對應するものとすれば、 $U=8A$, $V=12B$ となるから次の形で書く可きである。

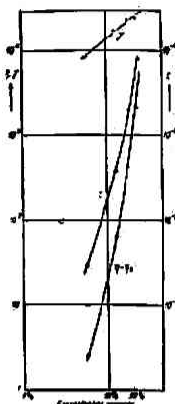
$$\frac{\partial v}{\partial r} = 8AP_R + 12B P_R^3 \quad (32)$$

Rabinowitsch 及び Eisenschitz²⁰⁾ は、今度は (32) 式中の係數 A 及 B の本性に論求し、此膠質溶液が所謂 Maxwell の云ふ通り粘度 η と剛性 r を共有するものとすれば、(32)の式に相當するものは $\eta \frac{\partial v}{\partial r} = P_R + P_R^3/2r^2$ となるべきであるとして、 $\eta=1/8A$, $r=\sqrt{A/3B}$ なる關係が成立すると推論し、實驗値によつて、此膠質溶液の剛性 r 及び弛緩時間 T を決定した。 T は Maxwell の粘度理論から η/r で與へられる。尚、Rabinowitsch²¹⁾ は又これ等の値の相對値の計算法も與へて居る。第2圖乃至第5圖は溶液の濃度と此等の値との關係を示したものであつて、第2圖はアセトン、第3圖は Dioxane、第4圖は Methyl acetate、第5圖は Furfol を夫々溶媒

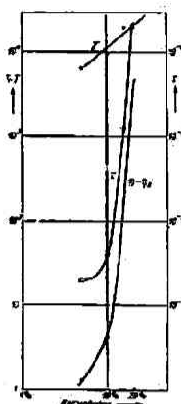
第二圖



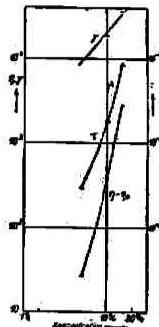
第三圖



第四圖



第五圖



とした cellit 溶液なのである。圖中 τ は T に相當し η_0 は溶媒の粘度である。Rabinowitsch³⁴⁾ は猶、溶液の濃度及び溶媒を變へた場合に就て吟味し、先づ濃度を變じた溶液の夫々に對して得られる函數 $f(P_R)$ は、圖上、其尺度を變ずる事で同一曲線上に一致せしめ得る事、又、溶媒の種類を變じたる

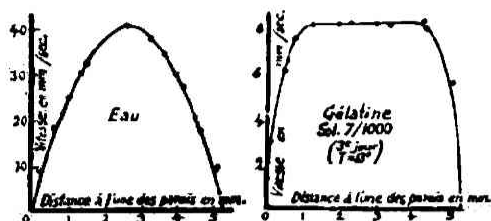
場合いづれも同一形の曲線が得られる事實は、此際液の層狀定常流動の存在を意味するものであり、且つ p, l, R の値を變じて得た結果が $P_R (= \frac{R p}{2l})$ 及び Q/R^3 を軸として表はしたて一本の曲線上に乗る事實も又、液の層狀定常流動の存在を示すものであると述べて居る。Eisenschitz³⁵⁾ は又、Hencky³⁶⁾ 並びに Weissenberg³⁷⁾ が力學的基本的取扱ひ方によつて純理論的に誘導した結果に従つて、新しく P と $\frac{\partial v}{\partial r}$ との關係式を得た。即ち

$$\eta \frac{\partial v}{\partial r} = P_R \left(1 + \frac{P_R^2}{r^2} \right) \quad (23)$$

此式は純理論的のものである點が、(27)、(31)とは異なるものである。此式より $\eta = \frac{1}{8A}$, $\gamma = \sqrt{\frac{2A}{3B}}$ なる關係が與へられる。

最近に至つて Philippoff³⁸⁾ は更に此研究を一步進めた。異常性液體の層狀定常流動性は Rabinowitsch,³⁹⁾ Eisenschitz,³⁵⁾ Krepelin,³⁸⁾ Philippoff³⁸⁾ 等によつて、實驗的に或は理論的に證明され確められたが、Philippoff は猶更に他の實驗的事實を基として次の四個の假定の下により完全に異常性粘度に解決を與へ得る摩擦則を提出した。此假定とは、(1)流動に於ては所謂“Fließfestigkeit”は存在せない。——以前、Bingham の式を構造粘度を説明せん爲に用ひられた場合もあつたが、³⁶⁾ ³⁷⁾ 膠質溶液に於て此柔粘性流動を起すものであるか如何かは直接の測定による必要があるが此測定は甚だ困難である。然し、Krepelin³⁸⁾ が行つたゼラチン、及び Cotton Yellow 溶液に就ての測定では“Fließfestigkeit”の存在は認められなかつた。彼の測定は管中の流動速度の分布状態を直接に測定したのである。(Pichot 及び Dupin⁴⁰⁾ は反對にゼラチン溶液の流動速度の分配を直接測定して第6圖に示す如く“Fließfestigkeit”の存在を認められるが、Philippoff は、此點深く論じて居ない)。Philippoff は此假定の正しい事を Duclaux 及び Hirata⁴¹⁾ の實驗を引證して居る。此實驗に就ては次節で立入る事になるが、要するに絶對粘度 130000 C.G.S. を有する Nitrocellulose の Nitrobenzene 6% 溶液が最も細密な測定ですら此降伏點

第 六 圖



即ち“Fließfestigkeit”の存在を認め得なかつた事實である。假定(2): 剪断應力 (shearing Stress) の弱小なる範圍に於ては正規な一定の粘度 η_0 を示す事。此事實は R. Eisenschitz 及び Rabinowitsch⁽³⁰⁾ ⁽³¹⁾ の Cellit 溶液に関する研究, Reiner 及び Schoenfeld-Reiner⁽⁴⁵⁾ の彈性ゴム溶液に就

ての研究, 其他 = トロセルローズ溶液に就ての多數の研究⁽¹⁹⁾ に於て認められる事である。假定(3): 剪断應力が充分に大きい値を持つ状態に至れば, 又一定の粘度 η_∞ を示すに至る事。これには Ostwald,⁽⁴⁰⁾ Negishi⁽⁴⁷⁾ の實驗結果を引證してある。假定(4): 剛性の存在。此假定は既に度々採用されて居る事は述べた。既に述べた様に, Eisenschitz は異常性液體に對する新しい摩擦法則として, 正規な液體に對する Newton の法則に相當するものとして式(33)を得た。此處では一般の形に書き改めて次式の形で示す。

$$\eta \frac{\partial v}{\partial n} = P \left(1 + \frac{P^2}{r^2} \right) \quad (34)$$

此場合 η は上記の η_0 を意味するから, 次の様に書く事が出来る。

$$\frac{\partial v}{\partial n} = \frac{P}{\eta_0} \left(1 + \frac{P^2}{r^2} \right) \quad (35)$$

或は,

$$P \left/ \frac{\partial v}{\partial n} \right. = \eta_0 \left/ \left(1 + \frac{P^2}{r^2} \right) \right. \quad (36)$$

η' を見掛けの粘度とすれば,

$$\eta' = \eta_0 \left/ \left(1 + \frac{P^2}{r^2} \right) \right. \quad (37)$$

となり P^2/r^2 の値が1に比し無視し得る場合は $\eta' = \eta_0$ となる譯である。(3)の假定を此式に導入して Philippoff の與へた摩擦法則を得る。即ち,

$$f(P) = \eta' = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + P^2/r^2} \quad (38)$$

此法則に従つて毛細管に對して, 或は又 Couette 型裝置に對して適用し得る式を求める事が出来る。即ち毛細管に對して得た式は次式である。

$$\eta' = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + 2/3 \cdot P^2/r^2} \quad (39)$$

Couette 型裝置に對しては,

$$\eta' = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \frac{1+C^2+C^4}{3} \frac{P^2}{r^2}} \quad (40)$$

が得られた。但, $C = R_i/R_a$, は裝置の内部圓筒の半徑, R_i 外部圓筒の半徑を表はす。兩式を見れば明かに, 理論的に, 兩裝置によつて得られる η' には相違がある事になる。勿論上の式(39), (40)間の相違は正規な Newton 型の液體には起らない。即ち, 此際粘度の測定は毛管粘度計によるも, Couette 式粘度計によるも同一の粘度を與へる譯である。非 Newton 型液體ではそうでない。Philippoff⁽⁴⁸⁾ は粘度の異常性の最も著しい硝化綿の Butylacetate 溶液によつて此關係を實驗的に調べ理論的の相違値は 9.21 % とあるべきが測定値は 8~10 % を得た。此

結果は又 Philippoff の理論誘導の正しい證左とされる。彼は(39)式の解法は圖表的方法によつて容易に行ひ得る事を示し、見掛けの粘度 η' を與へる $P_R \left(P_R = \frac{R_p}{2l} \right)$ 及 V (平均流出量即ち $V = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{Q}{R^3}$) の數値より η_0 , η_∞ 及 γ を決定し得る事を述べて居る。彼は彼の式を検證せんが爲に既に文獻中に認められる種々の實測値を選択して計算を行つた。所謂構造粘度を呈すると云はれて與へられて居る測定値60以上に就いて計算して正しきを認めたと言つて居る。其内代表的のものに就いて記載して居るが次の様なものである。Cholesterylbutylate⁴⁹⁾ (測定温度 100°C), 120°C に於ける熔融硫黄,⁴⁹⁾ 69.6% Hexane と 30.4% Methanol 混合液,⁴⁹⁾ 20% アラビヤゴム水溶液,⁵⁰⁾ 50% の Bromoform のパラフィン油中のエマルション,⁵¹⁾ V_2O_5 ゼル,⁵²⁾ CCl_4 とパラフィン油混合液中への澱粉のサスペンション,⁵³⁾ 1.47% の Cotton yellow 溶液,⁵⁴⁾ Viscose 溶液,⁵⁵⁾ 分別沈澱せる Cellit の溶液,⁴⁷⁾ 銅アンモニアに溶解せしめた未晒ラミ—纖維溶液,⁵⁶⁾ 銅アンモニアに溶解せしめた1%の晒ラミ—纖維溶液,⁵⁶⁾ Polystyrol の 0.4% Tetraline 溶液,⁵⁷⁾ 澱粉糊,⁵³⁾ Cellit の Aceton 溶液,⁵⁸⁾ 彈性ゴム溶液⁴¹⁾ 等である。以上の如く、多種多様の溶液であるが皆よく式(39)によつて表はされる。又此等の試料に對する η_0 , η_∞ , γ を計算して次表の如き數値を與へて居る。

第 一 表

物 質	η_0	η_∞	γ	$\tau_0 = \frac{\eta_0}{\gamma}^*$
20% アラビヤゴム 溶液 ⁵⁰⁾	2.70	0.40	0.09	30.0
硫 黄 ⁴⁹⁾	0.215	0.0105	0.073	3.0
Cholesterylbutylate ⁴⁹⁾	2.4	0.35	1.05	2.3
Hexane-Methanol ⁴⁹⁾	0.035	0.0035	0.05	0.7
Cotton Yellow 1.47% ⁵⁴⁾	3.5	0.72	50.0	0.07
Cellit ⁴⁷⁾	0.72	0.50	24.6	0.029
未晒ラミ— ⁵⁶⁾	2.4	0.72	220.0	0.01
晒ラミ— ⁵⁶⁾	0.95	0.48	220.0	0.0043
Polystyrol 0.4% ⁵⁷⁾	4.0	1.0	500.0	0.008
Viscose 4% ⁵⁵⁾	4.4	2.2	970.0	0.0045
Cellit ⁵⁰⁾	—	—	10000—20000	0.01—0.0001
彈性ゴム 1.78% ⁴¹⁾	190	—	~180	~1.0

* τ_0 は Philippoff が文獻(42)に於て與へた時間を意味する一つの恒數である。

斯くの如くにして、膠質溶液の異常粘度、或は構造粘度に關する層狀定常流動の發展に伴つて動力學的剛性 γ の存在が實證され、且つ其測定法が提出されたのであつて此方向に於ける研究の現状は以上の如くである。

[II] Maxwell の粘度理論に基く弛緩時間 (Time of relaxation)

に關係する動力學的剛性の研究

Maxwell の粘度理論²⁷⁾ によれば粘度のメカニズムは彈性應力の弛緩(Relaxation) 作用によつて説明される。即ち彈性體が變形された状態に於ては一定のポテンシャルエネルギーを保有する。此エネルギーは分子(或は原子)の配列状態の變動に原因する譯で、分子は各々、其立體格子の正規な位置から分子力に抗して或變位を起し斯くしてポテンシャルエネルギーを保持する

と考へられる。然るに常に分子の熱エネルギーが伴ふ譯であるから各分子は其正規な位置或は偏倚せる位置に於ても共に運動状態に在る。多数の分子中には其運動激しく振動の振幅が分子間の距離に比較し得るものも存在すると考へられる。斯かる分子はポテンシャルエネルギーがより小なる位置に飛込む場合が有り得る。此際ポテンシャルエネルギーは熱エネルギーとなつて飛散する。斯くして分子の位置は新しい安定な位置に納る。斯様な分子の位置の變動が繰返し起るものとすれば、該物體の總ポテンシャル・エネルギーは徐々に減少され、従つて其系の内部に生じた弾性應力は徐々に減衰して行く。換言すれば、弾性應力は弛緩する。溫度が充分に高いと完全に此應力が消滅する場合も考へられる。若し、溫度がそれ程高く無い場合は弾性應力が残存したまゝ新しい平衡状態として残る場合もあり得る。此考へ方は弾性體の内部構造、即ち聚合状態には無關係で論じられるものである。以上の簡単な考へを式によつて示すと次の形となる。先づ第一に完全弾性體に就て考へるとすれば、此物體が外力の作用によつて變形 x を受けると、此外力に反抗する弾性應力 (Elastic stress) が物體內に生じる。此弾性應力を P とすれば此兩値間には弾性論に従つて比例的關係がある。

$$P = \gamma \cdot x \quad (41)$$

今、剪断力 (Shearing force) によつての變形に關する問題として考へれば、此比例恒數 γ は剛性率 (Modulus of rigidity) 或は剪断率 (Modulus of shear) と云はれる値である。或は簡單に剛性と云はれる。今時間的變化を考へれば

$$\frac{dP}{dt} = \gamma \frac{dx}{dt} \quad (42)$$

である。故に $\frac{dx}{dt} = 0$ となれば $\frac{dP}{dt} = 0$ となり平衡状態に達して變化は停る。此關係は理想的弾性體にのみ成立する。實在の物體に於てはそうではない。既に説明を與へた様に、實在の物體は完全な弾性體では無いからポテンシャル・エネルギーの減衰を必ず伴ふのであつて、若し應力の減衰の割合が其時の應力 P に比例的に行はれるものと假定すれば、次式が與へられる。此比例恒數を $\frac{1}{T}$ で示す。

$$\frac{dP}{dt} = \gamma \frac{dx}{dt} - \frac{P}{T} \quad (43)$$

若し、今 x を一定と考へれば、此式の積分は次式を與へる。

$$P = \gamma \cdot x \cdot e^{-\frac{t}{T}} \quad (44)$$

即ち、 T は丁度積分恒數である。而して時間の Dimension を持つものである。今 $t=T$ に於ける瞬間の應力 P を P_r とすれば、

$$P_r = \gamma \cdot x \cdot \frac{1}{e} \quad (45)$$

又、 $t=0$ に於けるを P_0 と示せば、

$$P_0 = \gamma \cdot x \quad (46)$$

従つて、 $P_r = P_0 / e$ (47)

(47)式は恒數 T の物理的意味を與へるものである。即ち、 T は P の値が最初の瞬間の値即ち P_0 の $\frac{1}{e}$ に減する迄に経過する時間を意味する。即ち、應力の弛緩の程度を示す恒數である。Maxwell は之れを弾性應力の“弛緩時間” (Time of relaxation) と名付けたものである。

既に述べた通り此理論は物體の聚合状態の如何に拘らず適用し得る譯で、今實在の物體につき其數値を見ると次の様に物質の種類、其時の状態によつて數値を異にする。易動性の物質は

ど其値は小さい。Maxwell の計算によれば、普通の氣體に於ては 2×10^{-10} 秒程度であつて、略、常壓下の瓦斯分子の平均自由徑路を分子が飛動するに要する時間の程度である。Gutton⁽⁹⁾ は電波の複屈折の研究から、液體、例へば Monobromonaphthalen に於ては 6×10^{-9} 秒、Monobromotoluene で 1.7×10^{-9} 秒、Carbon disulphide で 1.4×10^{-8} 秒と計算して居る。何れも極めて短時間で直接に測定不可能な値である。膠質溶液に於ては、稍大きい値を示す。例へば、小さいミセルから成る膠質溶液では $10^{-7} \sim 10^{-5}$ 秒と推定される。コロジオン稀薄溶液に於ては 10^{-3} 秒の程度である。或種の膠質溶液に於ては直接の測定が可能なるものとなる。例へば、Hatschek 及び Jane⁽¹⁰⁾ は Ammonium Oleate 溶液で 215 秒を得て居り、Schofield 及び Blair⁽¹¹⁾ は半固體狀の澱粉ネリ粉で 100 秒、又 Dulaux 及び Hirata⁽¹²⁾ はコロジオンの Nitrobenzene 溶液で 170 秒を得て居る。斯くの如く膠質溶液に於ては直接測定が出来る程度であるが結晶或は非結晶性固體に於ては數ヶ月、數ケ年と謂ふ様な莫大な數値を示す譯で又直接測定が不可能となる。

さて次に式(43)に於て x が可變で $\frac{dx}{dt}$ が一定な場合とすれば此式を解き次式を得る。

$$P = \gamma \cdot T \cdot \frac{dx}{dt} + k \cdot e \cdot \frac{1}{x} \quad (48)$$

但し、 k は積分恒數である。 $\frac{dx}{dt}$ が一定であるから P は時間の経過に従ひ一定値に近づき、時間が充分経過して右邊第二項が無視し得る程度となると $P = \gamma \cdot T \cdot \frac{dx}{dt}$ となる。然るに Newton の内摩擦の法則は $P = \eta \cdot \frac{dx}{dt}$ であるから、

$$\eta = \gamma \cdot T \quad (49)$$

の關係が成立する。斯くして此處に興味ある結論を得ると共に、動力學的剛性、即ち γ の一決定方法を得る事となる。即ち(49)に従つて、粘度 η 並に弛緩時間 T を測定し得れば、動力學的剛性 γ を決定し得るのである。

液状膠質溶液の靜力學的剛性、即ち永久的剛性 (Permanent rigidity) の測定は Scwedoff⁽¹³⁾ が最初に研究したものである。Hatschek 及び Jane⁽¹⁰⁾ が彼の測定方法に倣つて Ammonium Oleate 溶液に就て剛性測定を行つたが Schwedoff の場合と異つた結果を得た。此測定方法は次の様なものである。圓筒狀容器中に試料を入れ此試料中に該圓筒より半徑の小さい他の圓筒をそれと共に軸に細長い針金で釣下げる。針金の上端は之に任意の捻りを與へ得る装置となつて居る。今一定角度の捻りを針金に與へた場合、試料が正規な液體であれば下端の圓筒も同一角度で廻轉して停止する。若し剛性を有する液體であれば下端の圓筒は捩れを残して停止する。Schwedoff はゼラチン溶液で實測して次式の關係を得た。

$$\delta = a (1 + be^{-\alpha t}) \quad (50)$$

δ は時間、 t に於て針金が持つ捩れ、 a 及 α は恒數である。剛性率 (靜力學的) は次式で與へられる。

$$\gamma = \frac{N}{4\pi h} \left(\frac{1}{r_0^2} - \frac{1}{r_1^2} \right) \frac{\delta}{\omega} \quad (51)$$

γ は液體の靜力學的剛性率、 h は使用した内部の圓筒の長さ、 r_0 は内部の圓筒の半徑、 r_1 は外部の圓筒容器の半徑、 N は 1 ラディアンの廻轉に對する針金の示す捩れの能率、 δ 針金の捩角、 ω 内部圓筒の捩角 δ に對して生ずる偏角を表はす。Hatschek と Jane⁽¹⁰⁾ の Ammonium oleate での測定に於ては Schwedoff の式(50)が當嵌らない。即ち a が一定に成つて來ない事を知つた。それで Hatschek 等は Maxwell の關係式(49)を當嵌めて見て即ち直接測定される δ と t

との曲線より T 即ち δ が δ_0/e の値を示す迄の経過時間を求めた。一方粘度 η を理論的に誘導される次式から求める。

$$\eta = \frac{Nt}{k \ln \frac{\delta_0}{\delta}} \quad (52)$$

但 $k = 4\pi h \frac{r_0^2 r_1^2}{r_1^2 - r_0^2}$ である。斯くして、(52)より得た η と (49)を用ひて得た η とを比較して、Maxwell の關係式が Ammonium oleate に適用し得る事を Hatschek 等は證明したのである。

次に Duclaux 及び Hirata⁽⁴¹⁾ の行つた弛緩時間の測定は、静力學的剛性測定法として感度の甚だよい Michaud⁽⁴²⁾ の方法に據つたものである。此方法は毛細管中に試料を充し之れに一端より加壓し、これによつて起される管軸上の變位を豫め加へられた目標微粒子によつて測定して剛性を決定するものである。其際此變位が時間的に増加する様な場合であれば、其變位と時間との曲線から、又弛緩時間を決定し得る。此際行はれた測定は、纖維素及其誘導體の濃厚粘稠な溶液に就て行はれたもので、例へば、纖維素の銅アンモニア溶液 (3.9瓦/100立方糎, $\eta=3.3$ C.G.S.), Nitrocellulose のアセトン溶液 (10瓦/100立方糎, $\eta=8.9$ C.G.S.), Nitrocellulose の Nitrobenzene 溶液 (6瓦/100立方糎, $\eta=1.26 \times 10^5$ C.G.S.), Nitrocellulose の Methyl Acetate 溶液 (15瓦/100立方糎, $\eta=5100$ C.G.S.), Nitrocellulose の Methyl ethyl ketone 溶液 (8瓦/100立方糎, $\eta=2050$ C.G.S.), Trinitrocellulose (N: 13.6%) の Methyl ethyl ketone 溶液 (19瓦/100立方糎, $\eta=1.05 \times 10^4$ C.G.S.), Cellulose di-acetate のアセトン溶液 (18瓦/100立方糎, $\eta=8300$ C.G.S.) 等に就て行つたのであるが、其内 Nitrocellulose の Nitrobenzene 溶液 ($\eta=1.25 \times 10^5$ C.G.S.) 丈に就て弛緩時間を決定し得た。其値は170秒であつた。粘度は $1.26 \times 10^5 \times$ C.G.S. であるから従つて動力學的剛性 $\gamma=740$ C.G.S. を得た。前記の溶液はいづれも静力學的剛性は認められなかつた。其他此問題に關する研究としては既に舉げた以外にも報告されたものは種々ある。⁽⁴³⁾

最後に、此弛緩時間に關する問題は液状膠質溶液の力學的性質に重要な役割を演ずるのみならず、半固體狀態の無定形物質、或は微結晶集合體、金屬等に於て認められる柔粘性流動現象に於て甚だ重要な問題であつて、彈性論に於ける Elastic after effect 並に Elastic hysteresis と密接な關係を持つものであつて、此方面に關する研究と相待つてすすむべきものであらふ。此方面の多數の理論の内、特に Prandtl⁽⁴⁴⁾ の分子的構造模型による Elastic hysteresis 及 Relaxation の理論的説明は興味深きものであつて、膠質溶液にも、又純粹の溶液にも敷衍される可能性は充分にある。此等に關し一讀を要するは Burgers⁽⁴⁵⁾ の論說である。

〔III〕 動力學的粘度の測定に關する動力學的剛性の研究

振動法による動力學的粘度の此測定法の理論的基礎は既に舉げた Weissenberg⁽⁴⁶⁾ の柔粘性物質の彈性論的一般理論であつて其特別の場合として Maxwell の理論⁽²⁵⁾ が適用されるものである。其實験的方法是試料たる液體中に浸した振動子に正弦振動を起さしめ其際液の慣性による力を無視し得る様液層を充分薄くし、振動子の受ける抵抗を測定するのである。此場合層狀定常流動狀態の存在は實驗的に確定される。振動に際して液内に生ずる剪断力の時間的變化は次の式で與へられる。

$$P = P_0 e^{i\omega t} \quad (53)$$

但し $i = \sqrt{-1}$, ω は角振動數, P_0 は最大剪断應力である。今、單元容積 (Volume element) について考へた Maxwell の粘度理論を表はす微分方程式を採つて考へる。

$$2\dot{S} = \frac{\dot{P}}{\gamma} + \frac{P}{\eta} \quad (54)$$

但し $\dot{S}$ は變形速度であるが Hencky³⁰⁾ の表し方によつたものである。即ち單元容積の一辺の原長を 1, 變形後の長さを l' とすれば $S = \ln \frac{l'}{1}$ で表はされるものである。(53), (54) より次式を得る。

$$2\dot{S} = \bar{P} \left(\frac{1}{\eta} + \frac{i\omega}{\gamma} \right) \quad (55)$$

$\bar{S}$ 及 $\bar{P}$ は普通のベクトルと同様の意味を有する各瞬間に於ける $\dot{S}$ 及 P の値を表はす。Newton の内摩擦の法則が一方向の流動に於て、單元容積に對して $\eta = \frac{P}{2\dot{S}}$ で示されると同様に振動に際しては次式が成立する。

$$\bar{Z} = \frac{\bar{P}}{2\dot{S}} \quad (56)$$

従つて、

$$\bar{Z} = \frac{\eta}{1 + \omega^2 T^2} (1 - i\omega T) \quad (57)$$

但し $T = \frac{\eta}{\gamma}$ である。 $\bar{Z}$ の絶対値を Z で示せば、

$$Z = \frac{\eta}{\sqrt{1 + \omega^2 T^2}} \quad (58)$$

(57) 中で $\bar{Z}$ の實數値を採つて之を動力學的粘度 $\tilde{\eta}$ (Dynamic viscosity) と示せば、

$$\tilde{\eta} = \frac{\eta}{1 + \omega^2 T^2} \quad (59)$$

$\tilde{\eta}$ は振動の振幅には無關係で振動數 ω に關係し ω が増加すれば減少する。 $\omega = 0$ に於ける $\tilde{\eta}$ を η_0 で示すとすれば $\tilde{\eta}$ 及 Z は η_0 と Dimension の無い量 ωT との函數で表はされて居る譯である。即ち、

$$\tilde{\eta} = \eta_0 f_1(\omega T), \quad (60)$$

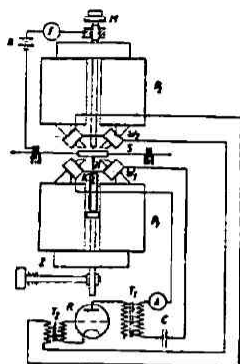
$$Z = \eta_0 f_2(\omega T), \quad (61)$$

$$\bar{Z} = \tilde{\eta} + i \sqrt{Z^2 - \tilde{\eta}^2} \quad (62)$$

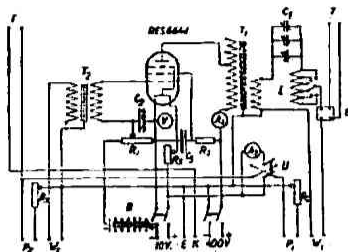
Philippoff は式中の T を“時間常數”と呼んで居る。(第1表脚註參照)此場合、Dimension の立場から $T = \frac{\eta}{\gamma}$ の關係は常に正しいから振動法で得られる T の値から動力學的剛性 γ が決定出来る譯である。

以下此理論に基いた Philippoff の測定法¹³⁾ 及其結果⁶⁷⁾ を述べよう。彼の採用した測定装置は試料たる Cellit 溶液の粘度が 10~1000 C.G.S. のものであるから振動數として 1000 ヘルツ程度のものが好都合であり、又定常振動を行はしめるに便利な爲に真空管による發振回路を用ひ、之を電磁石と變じて振動子たる鐵片を振動せしむる様にした。此方法によつて測定すべき値は、振動子の振幅、及振動數並に振動勵起に消費される電流の強度丈なのである。此電流強度が理論的に試料溶液の内摩擦力に比例するものなのである。第7圖は全裝置の説明圖第8圖は發振回路の配線圖、第9圖は振動裝置部の寫眞である。第7圖に於て S は鋼鐵製帶狀薄膜で其中央に鐵片が固定されて居る。これによつて此振動部の質量は中央に集中されて居る。鐵片には針 N が垂直に固定され振動膜の振動は此針を其軸の方向に試料中で振動させる事と

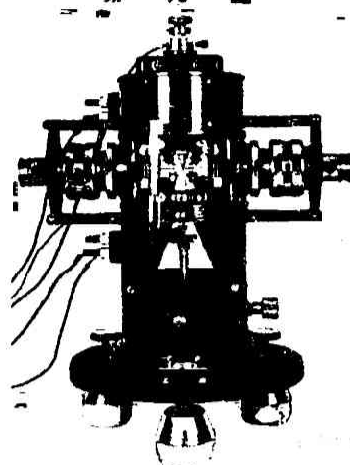
第七圖



第八圖



第九圖



成る。針が試料容器たる毛細管の中心軸に來る様に容器の方を Z により調節する。振動膜 S は二個の電磁石 P_1, P_2 の鉄心の中間に挟み、其膜に固定せる鉄片に向つて直流、交流の二つのコイルが直列に向つて居る。交流用コイル W_1 は變壓器 T_1 を經て發振裝置の真空管 R の陽極に連絡され、コイル W_2 は變壓器 T_2 を經て真空管のグリッドに連絡されて居る。磁場で振動する膜の運動によつて W_2 に誘導された電壓は真空管に作用しプレート電流に變動を起さしめる。斯様にして連續的に働いて定常振動が生じる事となる。プレート電流の強さは計器 A によつて測定され、一方振動の振幅は微測計 M 、受話器 F 、電池 B を用ひて正確に測定される。又振動子の振動数は、標準に一定振動振数の音を發するオルガンパイプを用ひこれと共鳴する様電気回路中の蓄電器 C を調節して測定を行ふ。又振動膜の張力をも加減し得る様に作られて居る。以上の如き機械的、電氣的構成の下に振動せる状態で動力學的粘度と振動減衰との關係を理論的に誘導して次式を得た。

$$A_1 I_2 = WV + V \frac{A_2^2}{R_2} \sin^2 \delta \quad (63)$$

A_1 は W_1 を流れる電流に關係する係數、 I_2 はプレート回路を流れる有效電流強度、 W は振動の機械的減衰 (dyne sec/cm), V は振動體の有效速度、 A_2 は W_2 を流れる電流に關係する係數、 R_2 はグリッド回路の抵抗、 δ 入力用變壓器の “Fehlwinkel” を表はす。減衰 W はグリッド回路損失に關係するから測定に際し恒常誤差を起す事になり又振動数にも關係する事となるから全減衰 W 量を測定する事よりも液中に浸つて居る N の長さ L を變じてそれによつて起る減衰量の變化を測定する方が便利である。故に (63) の微分した形を採る。

$$\frac{A_1 dI_2}{V} = dW + \frac{d\omega}{\omega} \left(W - \frac{A_2^2}{R_2} \sin^2 \delta \cos 2\delta \right) \quad (64)$$

ω は圓振動数を示す。右邊第二項は計算によると無視し得る程度であるから、實際には次式を用ひられる。

$$A_1 dI_2 = V \cdot dW \quad (65)$$

さて、一方機械的減衰 W は二つに分つ事が出来る。即ち此値は無負荷状態での減衰 W_1 と試料液體による減衰 W_2 の和である。實驗的に W_1 は速度 V には無關係となる事を知つた。一方 W_2 の原因となるものは、針 N の先端の抵抗、液の毛管作用、及び渦流による損失、及無限の長さを持つ圓筒狀液體の層狀流動による損失とである。其内最後の者を除き他は常に一定

であると考へられる。此最後の損失は沈浸深度に關係して變じるものである。實驗的に比例的關係を與へる深度を求めて大體1極以上で成立する事を知つたので、實際の測定は $L=1$ 極と $L=2$ 極に就て行つて居る。一方、又、層狀流動を假定する事によつて流體力學的に、次式を得る。

$$dW = \frac{2\pi dL \eta}{\ln \frac{r_n}{r_1}} \quad (66)$$

但し r_n は容器の半径、 r_1 は針 N の半径を表はす。又、正弦振動に於ける有效速度 V は其最大振幅 x との間に次の關係が與へられる。

$$V = \frac{2\pi}{\sqrt{2}} f \cdot x \quad (67)$$

(65), (66), (67) の三式より η を求める事が出来る。今電流 I_1 を有效單位で測定するものとし一目盛が a ミリアムペアーで、振幅は微測計の度盛數 x で計るとするとし、一目盛につき 0.0005 極に當る、而して振動數 f はヘルツを單位とせば次式を得る。

$$\tilde{\eta} = \left[A_1 \frac{\ln \frac{r_n}{r_1} \cdot a}{2\pi^2 \sqrt{2} \cdot x \cdot dL} \right] \frac{dI_1}{f} \quad (68)$$

今、 dL を常に一定として測定するものとすれば、括弧内は恒數と考へてよい。従つて次式の形となる。

$$\tilde{\eta} = K \cdot \frac{dI_1}{f} \quad (69)$$

(69) 式に據つて $\tilde{\eta}$ は決定される事となる。

以上の方法と装置による實際測定が可能か否かに就き、實驗的に種々吟味して居る。例へば機械的及電氣的理論式の誘導に際して假定した事が正當か如何かを確める爲に (1) 定常振動の存在の有無、(2) 電流強度 I_1 と振動數との關係、(3) 係數 A と電流強度 I_1 との關係等に就き實驗的に満足な事を證明した。又流體力學的理論計算に對してグリセリンを使用し摩擦力と沈浸深度に關係する項に就て吟味した。

斯くして、此測定法の正確さを確定し得たので、次に試料として、グリセリン、グリセリン水溶液、蜂蜜、アラビヤゴム溶液、Cellit の Dioxane 溶液(濃さ8%) を用ひて測定を行つた⁶⁾ 此等の測定結果は一括して第2表に示した。

第 二 表

試 料	測定日附	振動數取 (一位・ヘルツ)	恒 數 K	ΔI の平均値 (目盛數)	$\tilde{\eta}$ (單位: C.G.S.)	
蜂 蜜	10. März	630	462	44.5	32.6	$\eta_{250} = 32.5$ ($\pm 0.5\%$)
	12. "	490	"	34.5	32.5	
	12. "	372	"	26.3	32.6	
	12. "	266	"	18.8	32.6	
	16. "	186	297	20.1	32.1	
	22. "	165	201	13.0	32.6	
	9. April	52	315	5.3	32.1	
アラビヤゴム 溶液(44%)	17. Mai	372	396	11.5	12.0	$\eta_{250} = 12.3$ ($\pm 4\%$)
	" "	315	"	9.0	11.3	
	" "	266	"	8.5	11.9	
	" "	210	"	0.7	12.5	
	" "	167	"	5.0	11.8	
	" "	105	"	3.33	12.5	
	" "	50	"	1.5	11.9	

グリセリン ($\rho_{25}=1.255$)	10. März	630	462	13.0	9.53	$\eta_{250}=1.255$ ($\pm 1\%$)
	12. "	490	"	10.1	9.52	
	30. Mai	372	396	9.0	9.58	
	30. "	266	"	6.5	9.05	
	31. "	167	"	4.0	9.48	
	31. "	105	"	2.5	9.42	
	1. Juni	52	"	1.25	9.55	
グリセリン (95%)	14. Juni	630	356	9.0	5.1	$\eta_{250}=5.0$ ($\pm 10\%$)
	20. "	490	"	7.0	5.1	
	21. "	420	"	6.5	5.5	
	13. "	372	396	4.8	5.1	
	13. "	266	"	3.0	4.6	
	13. "	167	"	2.0	4.8	
	13. "	105	"	1.33	5.0	
Cellit の Dioxane 溶液 (8%)	—	52	396	2.6	20.0	η 一定ならず
		105	396	4.0	15.1	
		167	396	5.25	11.9	
		266	356	7.2	9.6	
		372	356	8.4	8.0	
		490	356	9.0	6.6	
		630	356	9.8	5.5	

第2表の測定結果を圖に示したものが第10圖である。蜂蜜、アラビヤゴム溶液、グリセリン及グリセリン水の四つは振動数には関係なく η は一定値を示して水平な直線と興へる。8% Cellit 溶液 (Dioxane 中の) は振動数と η は関係著しき事を知る。此關係はよく次式で表はされる。

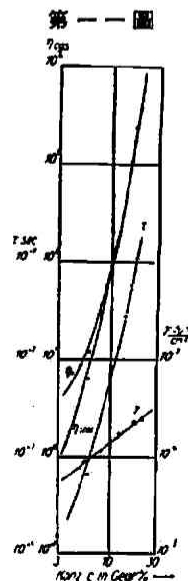
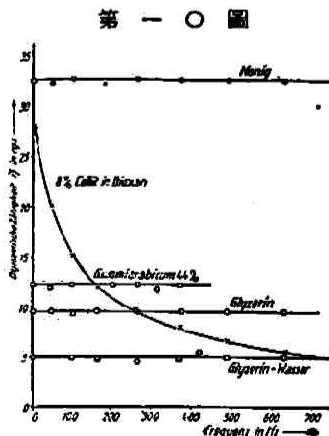
$$\tilde{\eta} = \eta_0 [1 + (\omega T)^2]^{-1} \quad (70)$$

此式は Maxwell の理論を基とした次の式とは相違する。

$$\eta = \eta_{\text{stat}} (1 + \omega^2 T^2)^{-1} \quad (71)$$

此場合、 $T = \frac{\eta_{\text{stat}}}{\gamma}$ の關係は認められる筈である。 η_{stat} とは普通の法で測定される粘度である。事實實驗結果より T を求め $T = \frac{\eta_{\text{stat}}}{\gamma}$ によつて γ を求めて見ると其値は B. Rabinowitsch³¹⁾

が毛細管粘度計によつて得た γ の値と全く一致する事が分る。第11圖中の γ は此兩値を示したもので三角點が Rabinowitsch の數値である。(71)と(70)が全く相違するにも拘らず $T = \eta_{\text{stat}}/\gamma$ の關係が成立して、Rabinowitsch の γ の數値と一致する事實から Cellit 溶液には之を Maxwell 型の物質と考へる考へ方は適用出来ない事を示すものであつて、更に進んだ此方面の理論的研究を必要とする。次表は Cellit 溶液に対する測定側より得られる數値を示したものである。



第 三 表

濃 度 %	η_{stat} (C.G.S.)	η_0 (C.G.S.)	f_0^* (ヘルツ)	T (秒)	γ (C.G.S.)
5	4.0	9.0	310	0.513×10^{-3}	7800
6	6.4	12.5	240	0.667×10^{-3}	9600
8	28.0	38.0	67	2.46×10^{-3}	11800
10	78.0	92.0	28	5.70×10^{-3}	13700
12	190	210	13.5	11.8×10^{-3}	16100
14	480	~505	6.2	25.7×10^{-3}	18700
16	1100	~1150	3.0	53.0×10^{-3}	21700
18	2500	~2550	1.5	106×10^{-3}	23500

* f_0 は $\omega T=1$ の時の振動数; $\bar{\eta} = \frac{1}{2}\eta_0$; 従つて $T = \frac{1}{2\pi f_0}$

結 論

以上を以て液状膠質溶液の動力學的剛性に關する研究の現状に就て其大體の紹介を了へた譯であるが、要するに未だ完全な理論的並に實驗的證明を與へられたとは云ひ得ない。しかし全く違つた三つの方向より、實驗的に略合致した結果を得るのであるから、液状膠質溶液に於て粘度以外に物質恒數たる動力學的剛性の存在を認めるべく要求されても、否定は出来ない譯である。
(昭和十一年七月)

文 獻

- 1) (Hagen-Poiseuille の法則が Newton の内摩擦の法則に基礎があるからである。) Newton, L. 27) 参照
- 2) Hagen, G., Ann. d. Physik, 46, 413, (1839)
Poiseuille, J. L. M., Mem. Savan'es Etsangers, 9, 433, (1846).
- 3) du Paé Denning, Diss. Heiderberg. (1903).
- 4) Garret, H., Phil. Mag. 6, 374, (1903).
- 5) Hess, K., Koll.-Z., 27, 154, (1920).
- 6) Ostwald, Wo., Koll.-Z., 36, 99, (1925).
- 7) Ostwald, Wo., Koll.-Z., 45, 166 (1928); Ostwald, Wo. & Malss, H., Koll.-Z., 63, 61, 305, (1932).
- 8) Duclaux, J., "Tr. ité de Chimie Physique," (Paris, 1934) t. I. II~36頁.
- 9) Philippoff, W. & Hess, K., Z. f. Physik. Chem. B. 31, 237, (1936).
- 10) Szegvari, A., Z. f. Physik. Chem., 108, 175, (1924).
- 11) Ostwald, Wo., Koll.-Z., 36, 99, (1925).
- 12) Ostwald, Wo., Koll.-Z., 47, 176, (1929).
- 13) Bingham, E. C., "Fluidity and Plasticity" (New York, 1922)
- 14) Bingham, E. C. & Green, H., Proc. Amer. Soc. Testing Materials, 19, (ii), 640 (1919).
- 15) Hencky, H., Z. ang.-w. Mech., 5, 115, (1925)
- 16) Reiner, M., Koll.-Z., 39, 80, 314, (1926).
- 17) Blair, S. & Crowther, J., Phys. Chem., 33, 321, 1929).
- 18) Reiner, M. & Riwin, Koll.-Z. 43, 1, (1927)
- 19) Couette, M., Ann. d. Chim. et Phys. (6) 433 (1890); J. de Physique. (2), 9, 566. (1890).
- 20) Waele, de, J. Oil & Colour Chemists Ass. 6, 33, (1923).
- 21) Farrow, F. D. & Lowe, G. M., J. Text. Inst., 14, T. 414. (1923).
- 22) Ostwaed, Wo., Koll. Z., 47, 176, (1929).
- 23) Herschel, H. W. and Bulkley, R., Koll.-Z. 39, 291. (1926).
- 24) Farrow, F. D., Neale, S. M. and Lowe, G., M., J. Text. Inst., 19, 18, (1928).
- 25) Maxwell, J. C., Phil. Mag. (4), 35, 134, (1863); Phil. Trans. London, 157, 49, (1867); Sci. Papers. II. 30頁.
- 26) Joos, G., "Theoretical Physics" (London. 1934), 206頁.
- 27) Newton, I., The Mathematical Principals of Natural Philosophy. (1729). Vol 2, Section VII.
- 28) Eisensschiz, R., Rabinowitsch, B. & Weissenberg, K., Mitt. d. deutsch. Materialprüfungsamt, Sonderheft, IX, 21 (1929).

- 29) Rabinowitsch, B., Z. f. Physik. Chem., 145, 1, (1929).
- 30) Eisenschütz, R. & Rabinowitsch, B., Ber. 64, 2522, (1931).
- 31) Rabinowitsch, B., Z. f. Physik. Chem. A. 168, 257, (1933).
- 32) 31) に同じ.
- 33) 30) に同じ.
- 34) 31) に同じ.
- 35) Eisenschütz, R., Koll.-Z., 64, 184, (1933).
- 36) Buckingham, Proc. Amer. Soc. Test. Mat. 21, 1154, (1930).
- 37) Blair, S. & Crowther, J. Phys. Chem. 53, 321, (1929).
- 38) Kroepelin, H., Z. f. Physik. Chem. A. 149, 291, (1930).
- 39) Hencky, H., Ann. d. Physik 2, 617 (1929).
- 40) Weissenberg, K., Abh. d. Preuss. Akad. d. Wiss. (1932), Phys. Math. Kl. Nr. 2.
- 41) Philippoff, W., Koll. Z. Koll. Z. 71, 1, (1935).
- 42) Philippoff, W., Physik. Z. 35, 884 (1934); Naturwiss., 21, 527, (1933).
- 43) Pichot, M. & Dupin, P., Compt. rend., 192, 1079. (1931); Pichot, M., J. de Physique et Radium. (7), 3, 206, (1932).
- 44) Duclaux, J. & Hirata, F., J. de Chim. Physique. 29, 280, (1932).
- 45) Reiner, M. & Schoenfeld-Reiner, R., Koll.-Z. 65, 44, (1933).
- 46) Ostwald, Wo. and Malss, H., Koll.-Z. 63, 61, 192, 305 (1933).
- 47) Negishi, M., J. Soc. chem. Ind. Japan, 37, 13, 113. (1934).
- 48) Philippoff, W., Koll.-Z. 75, 155, (1936).
- 49) 46) に同じ.
- 50) 46) に同じ.
- 51) Siblee, J. O., Trans. Farad. Soc. 26, 26, (1934.)
- 52) Freundlich, H., Neukircher, H. & Zocher, H., Koll.-Z., 38, 48, (1920).
- 53) Hatschek, E. & Jane, R. S., Koll. 40, 53, (1926).
- 54) Ostwald Wo. & Auerbach, R., Koll.-Z. 43, 181, (1927).
- 55) Mukoyama T., Koll.-Z. 41, 62, (1927).
- 56) Sakurada, I., Ber 63, 2027, (1930).
- 57) Staudinger, H., "Hochpolymere Organische Verbindungen" (Berlin, 1932).
- 58) 24) に同じ.
- 59) Gutton, H., J de Physique, 3, 445, (1913)
- 60) Hatschek and Jane R. S., Koll. Z. 39, 300, (1926)
- 61) Schofield, R. K. and Scott-Blair, G. W., Proc. Roy. Soc. London (A) 138, 707, (1932); 139, 557, (1933); 141, 72, (1933).
- 62) Schwedoff, Th., J. de Physique, (2), 8, 341, (1898).
- 63) Michaud, R., Compt. rend. 174, 1282, (1922).
- 64) Reiger, R., Physik. Z. 2, 213, (1901); Schepard, J. E., & Sweet, S. S., J. Am. Chem. Soc. 43, 539, (1921); 44, 1857, (1922); Ind. Eng. Chem. 16, 593, (1924). Freundlich, H. and Schalek, E., Z. f. Physik. Chem., 108, 153. (1924).
- 65) Prendtl, L., Z. f. Angew. Mech., u. Mech., 8, 85. (1928).
- 66) Burgers, L. M., "First Report on Viscosity and Plasticity," Acad. Sci. Amsterdam, (1935).
- 67) Philippoff, W., Physik. Z., 35, 900 (1934).