

博士論文

高粘度流体の連続粘度測定を  
目的とした新規測定法の開発

平成 25 年 3 月

広島大学大学院生物圏科学研究科

干野隆芳

博士論文

高粘度流体の連続粘度測定を  
目的とした新規測定法の開発

平成 25 年 3 月

広島大学大学院生物圏科学研究科

生物機能開発学専攻

千野隆芳

## 目次

### 第1章 序論

1.1 はじめに	1
1.2 食品物性の研究	2
1.2.1 おいしさとテクスチャー	2
1.2.2 官能評価	7
1.2.3 フレーバーリリース	12
1.2.4 テクスチャーとレオロジー	15
1.3 食品の物性測定	18
1.3.1 レオロジー挙動	18
1.3.2 食品物性の機器測定法	20
1.3.3 サイコレオロジー	25
1.4 粘度測定法	29
1.4.1 測定法の分類	29
1.4.2 共軸円筒を利用した並進型粘度測定法	31
1.4.2.1 バックエクストルージョン法	31
1.4.2.2 非回転二重円筒法	35
1.5 本研究の目的	37
使用記号	40
引用文献	41

### 第2章 ショートバックエクストルージョン法によるニュートン流体の粘度測定法

2.1 はじめに	45
2.2 実験方法	47
2.2.1 試料	47
2.2.2 実験装置	48
2.2.3 評価方法	51

2.3 測定方法及び解析結果	52
2.3.1 バックエクストルージョン (BE) 法	52
2.3.1.1 測定手順	54
2.3.1.2 解析方法	56
2.3.1.3 測定例	58
2.3.1.4 測定結果及び考察	60
2.3.1.4.1 通常測定	60
2.3.1.4.2 エンドエフェクト	67
2.3.1.4.3 連続測定	69
2.3.2 非回転二重円筒 (NRCC) 法	71
2.3.2.1 測定手順	74
2.3.2.2 解析方法	76
2.3.2.3 測定例	77
2.3.2.4 測定結果及び考察	79
2.3.2.4.1 測定結果	79
2.3.2.4.2 $F_{VO}$ の精度	85
2.3.3 ショートバックエクストルージョン (SBE) 法	90
2.3.3.1 測定手順	92
2.3.3.2 解析方法	94
2.3.3.3 測定例	95
2.3.3.4 測定結果及び考察	97
2.3.3.4.1 連続測定結果	97
2.3.3.4.2 $\angle L$ の適性距離	104
2.3.4 解析方法の比較	106
2.4 まとめ	109
使用記号	111
引用文献	113

第 3 章 ショートバックエクストルージョン法による非ニュートン流体（指数則流体）の粘度測定法

3.1	はじめに	114
3.2	実験方法	117
3.2.1	試料	117
3.2.1.1	ローカストビーンガム 1.5% 溶液	117
3.2.1.2	ローメトキシルペクチン 2% 溶液	117
3.2.2	実験装置	120
3.2.3	評価方法	121
3.2.3.1	基準粘度の測定	121
3.2.3.2	RMSE 値の計算	128
3.3	測定方法及び解析結果	129
3.3.1	バックエクストルージョン（BE）法	130
3.3.1.1	測定手順	132
3.3.1.2	解析方法	134
3.3.1.3	解析例	143
3.3.1.3.1	流動性指数 $n$ の求め方	145
3.3.1.3.2	無次元座標 $\lambda$ の求め方	148
3.3.1.3.3	無次元流速 $\Phi$ の求め方	149
3.3.1.3.4	測定例	150
3.3.1.4	測定結果及び考察	153
3.3.2	ショートバックエクストルージョン（SBE）法	162
3.3.2.1	測定手順	164
3.3.2.2	解析方法	166
3.3.2.3	解析例	170
3.3.2.3.1	流動性指数 $n$ の求め方	172
3.3.2.3.2	無次元座標 $\lambda$ の求め方	174
3.3.2.3.3	無次元流速 $\Phi$ の求め方	175
3.3.2.3.4	測定例	176

3.3.2.4 測定結果及び考察	179
3.4 まとめ	188
使用記号	190
引用文献	193
第4章 総括	194
謝辞	199

## 第 1 章 序論

### 1.1 はじめに

ジャムは工業生産されるようになって約一世紀半の時を経ているが、その物性の評価方法は未だ確立されておらず、現状では経験的方法や官能評価に頼る部分が多い。物性の評価方法が確立されていない最大の原因は、ジャムが半固体状の食品で、しかも固形物（果実等）を含む点にある。すなわち、従来の物性測定機器は、固形分などの塊を含む試料を測定の対象にしていないことが最大の原因である。

ジャム製造を始めとする食品産業では、品質管理、製造コストの低減、消費ニーズの把握の上で、その物理的特性値を正確に計測することは大変重要な課題である。例えば、加工途中の食品のパイプ輸送、加熱殺菌、充填などの操作を行う場合、流動特性を正確に把握することは極めて重要である。しかし、食品の流動特性は温度の関数であるとともに、固形分の大きさや含有量によっても大きく変化することが知られている。また、ジャム製品の使用時の塗りやすさなどの評価においても同様なことがいえる。そこで、官能評価のスコアや簡易測定装置の指標値ではなく、科学的に根拠のある測定方法で求めた物性値をもとに流動特性を評価・把握することが重要である。

そこで本論文では、ジャムに代表される高粘度の流体の粘度測定法を新たに開発・提案することを研究の目標とした。

## 1.2 食品物性の研究

### 1.2.1 おいしさとテクスチャー

人間は、自身の持つ視覚、嗅覚、触覚、味覚、聴覚の五感をはじめ全感覚器官を活用して、食品のおいしさを味わう。おいしさとは、古語「いし（美し）」の丁寧語であり、「おいしい」とは、食物に対する主観的なプラスの評価（好感あるいは快感）を表している<sup>1)</sup>。

おいしさを評価する際の食品の品質の重要な要素は、以下の4つであると Borne は述べている<sup>2)</sup>。

1. *Appearance*, comprising color, shape, size, gloss, uses the optical sense.

2. *Flavor*, comprising taste (perceived on the tongue) and odor (perceived in the olfactory center in the nose), is the response of receptors in the oral and nasal cavities to chemical stimuli. These are called 'the chemical senses'.

3. *Texture* is primarily the response of the tactile senses to physical stimuli that result from contact between some part of the body and the food. The tactile sense (touch) is the primary method for sensing texture but kinesthetics (sense of movement and position) and sometimes sight (degree of slump, rate of flow), and sound (associated with crisp, crunchy and crackly textures) are also used to evaluate texture.

4. *Nutrition* comprises major nutrients (carbohydrates, fat, protein) and minor nutrients (minerals, vitamins, fiber).

これらの要素を大きく化学的要因と物理的要因に分けると、表 1-1 のように分類することができる<sup>1)</sup>。

化学的要因は、食物に含まれる化学物質（呈味物質、香気物質）の種類と量によって味覚と嗅覚で知覚されるものであり、広義には“フレーバー（味、香り）”と捉えられる。物理的要因は、形状やサイズも含めた、外観やテクスチャーといったもので、広義には“テ

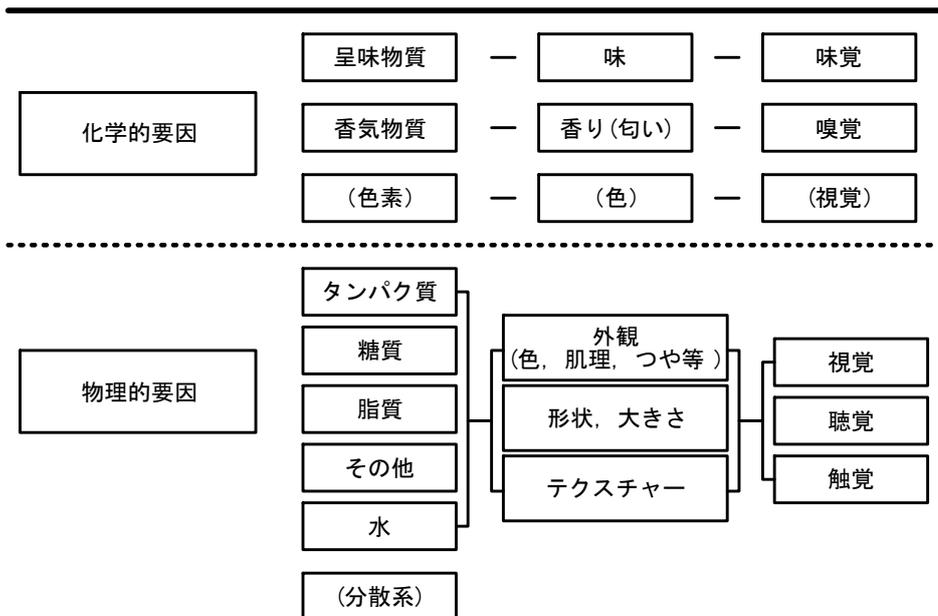
クスチャー”と捉えられる。

ここで、テクスチャー (texture) とは、もともと、ラテン語の織物 (textile) の風合い、手触りを表すものであったが、食品の場合、ISO (国際標準化機関) では、「力学的、触覚的および適切であれば、視覚的、聴覚的な感覚で感知できる食べ物のレオロジー的構造的属性の総体」と定義されている。また、IFT 委員会では、「テクスチャーとは目および口中の皮膚または筋肉感覚で知覚される食品の性質で、粗さ、滑らかさ、粒状感などを含む」とも定義されている。

しかし、テクスチャー評価を行うには、ほとんどの食品においては水を分散媒とする不均一多成分の分散系ということができ、主な構成成分 (タンパク質、糖質、脂質その他) に加えて、これらが構造化して空気をも含む複雑な構造になり、その物理的性質を一元的に表すことは困難となる<sup>1)</sup>。もともと、Szczeniak はテクスチャーの構成要素を力学的特性、幾何学的特性、他の特性 (水分含量、脂肪含量) の三つに分類した<sup>3)</sup>が、実際に人間がテクスチャーを感じる場合には、最初の感覚的特性に加え、口中での最初の感覚 (微小変形) と、咀嚼 (大変形)、嚥下という動的な変化を同時に把握している<sup>4)</sup> (図 1-1)。そのため、力学的特性を調べる場合には、微小変形から大変形までを調べる必要があると考えられる。

また、おいしさに与える化学的な要因と物理的な要因は独立したものではなく、液体状から固体状の食品になるにしたがって、物理的な要因の寄与度が高くなることは良く知られていることである (図 1-2)<sup>5)</sup>。

表 1-1 「おいしさ」の評価にかかわる食物の特性 <sup>1)</sup>



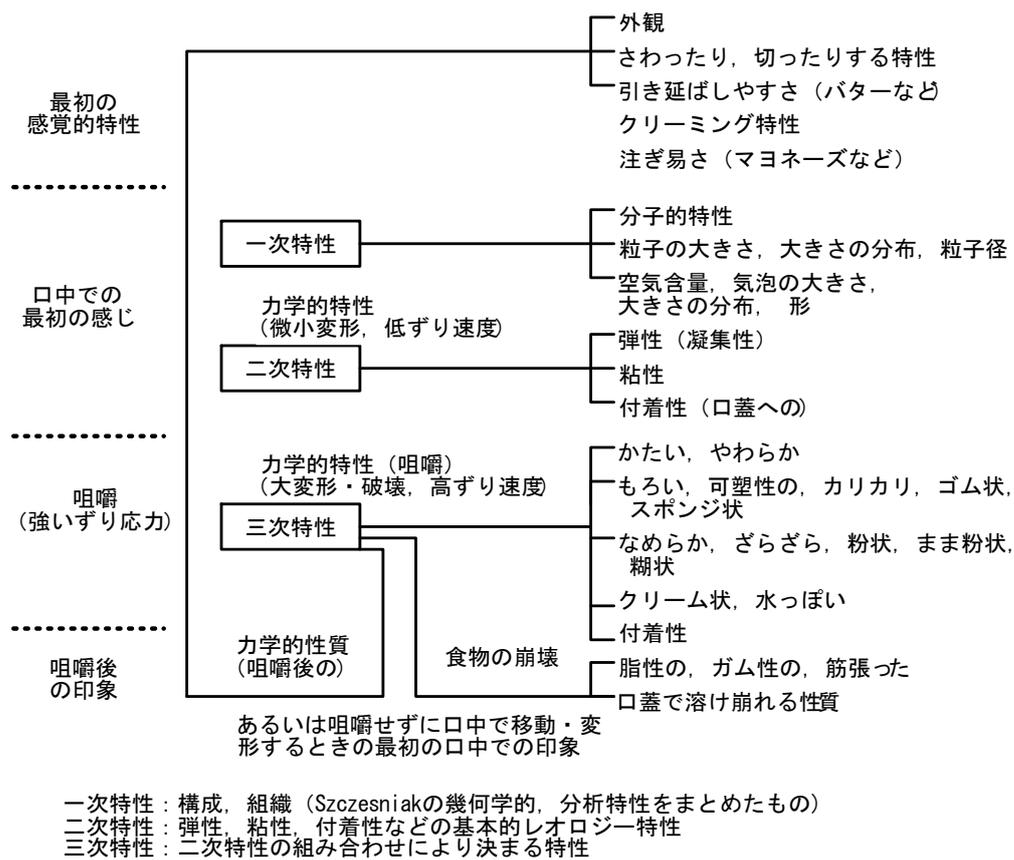


図 1-1 Sherman によるテクスチャー・プロフィール <sup>4)</sup>

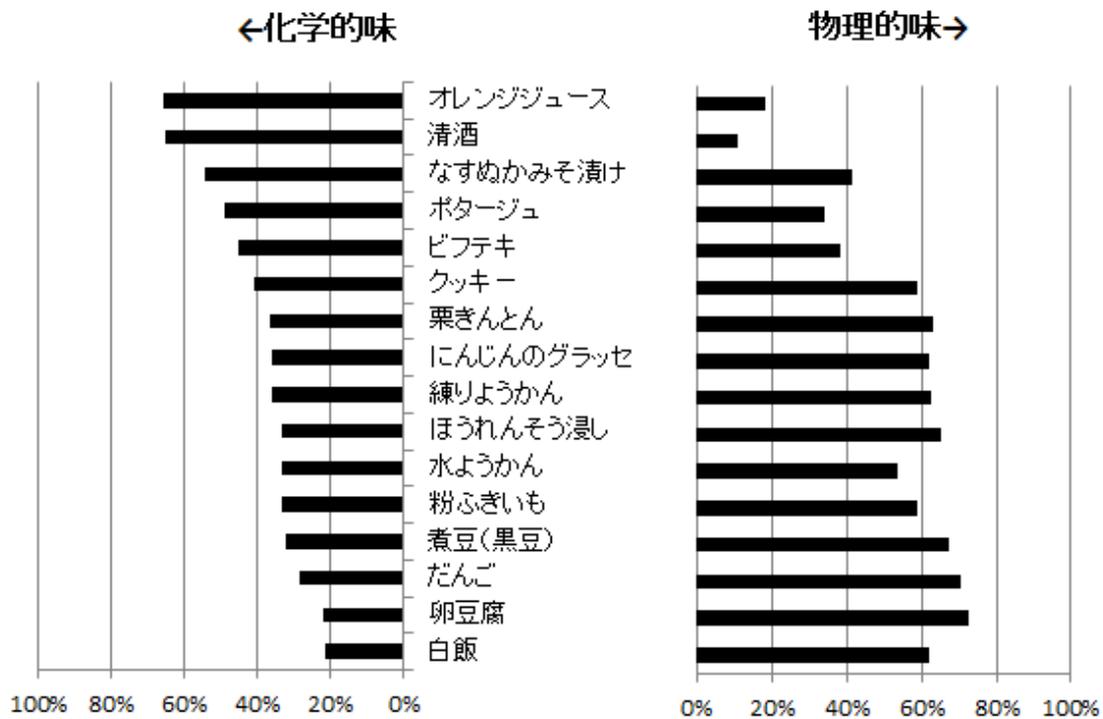


図 1-2 おいしさに貢献する科学的味物理的味の割合 <sup>5)</sup>

### 1.2.2 官能評価

食品のテクスチャー評価では、食品の感覚的性質を捉える官能評価の研究分野と食品を物質として捉える理化学的評価の研究分野の両者の成果に基づき総合的に評価している。

食品物性の感覚的評価の目的は、まず、特性を的確に表す表現用語を選択し、適切な評価尺度を構成することである。食前の状態から、咀嚼、嚥下という喫食の流れに伴って、食品自体の物理的性質が大きく変化し、加えて標準物質がないことなどから、テクスチャーの評価に当たっては、テクスチャー用語を整理体系化し定義づけることが重要である。

吉川らが1968年から1970年にかけて日本語のテクスチャー用語の収集を行って以来、テクスチャー用語は長い間見直されてこなかった。川端<sup>6)</sup>は、Jowitt<sup>7)</sup>、吉川<sup>8)</sup>らの報告をもとに、国際的に定義された基本的なテクスチャー用語を日本語と対比して示した(表1-2)。しかし、これらの整理では、先に国際的に整理されて知られている用語に該当する日本語を対比させているため、実際に日本人が使用するテクスチャー用語とはイメージの違うものも含まれているようである。

吉川らの収集から35年経過した2005年に、早川らは日本語テクスチャー用語の収集を行い<sup>9)</sup>、さらに対象となる食品との関連を整理した<sup>10)</sup>。食品のテクスチャー研究者を対象にアンケートを実施し、さらに、文献検索、辞書検索を加えて、地域的な用語を除いて、445語を選定した。その結果、日本語テクスチャー用語数は、中国語の3倍、フランス語の2倍弱に達していた。用語の中には、擬音語・擬態語が多く、また、粘りを表現する言葉が多くみられ、用語自体が時代とともに変化している様子がわかった。さらに、これらの用語と食物の関係を調べ、その出現頻度も調べた。

対照となる食品のうち、筆者はジャムのテクスチャー用語124語の選定を行った。選定結果をもとに、コレスポンディング分析を行

い、ジャムに対する出現頻度は、なめらか、べたつく、ゆるい、ゼリー状のなどが上位を占めていた（表 1-3）<sup>11)</sup>。

表 1-2 テクスチャー評価用語<sup>6)</sup>

A. 一般概念		
①構造	structure	1つの体(ボディ)または物質の構成部分の関係の性質
②テクスチャー	texture	物理的な性質の結果としての物質の性質で、触覚(運動による感覚と口当たりを含む)と視覚と聴覚によって感覚される性質で、物理的性質には、大きさ、型、数、性質および物体の構成単位の構造を含む
B. 圧力・引っ張りによる食品の挙動関係用語		
①かたい	firm=hard	加えられた力による変形に強い抵抗を示す性質(触覚)
②軟(柔)らかい	soft	加えられた力による変形に弱い抵抗を示す性質(触覚)
③こわい	tough	咀嚼による破壊に強く、永続する抵抗を示す性質で、テクスチャー用語の凝集性に近い(触覚)
④しなやかな	tender	柔軟の意味咀嚼による破壊に弱い抵抗を示す性質(触覚)
⑤よくかめない	chewy	チューインガムの性質。咀嚼による破壊に強く、永続する抵抗を示す性質(触覚)
⑥もろい	short	咀嚼により急速に破壊する性質(触覚)
⑦ばね状の	springy	力の除去により変形を回復する性質(視覚)
⑧可塑性の	plastic	力が除去されても、変形が残っている生質(視覚)
⑨付着性の	sticky	咀嚼中に口蓋、歯、舌の接触面に付着する性質(触覚)
⑩もち状の	glutinous	ねばっこい(thick)、付着性の(sticky)と同意語(触覚と視覚)
⑪割れやすい	brittle	力を加えた時、ほとんど初期の変形を受けずに、ひび割れ、破壊または粉みじんになる性質(触覚と聴覚)
⑫砕けやすい	crumbly	容易に小さな不規則の細片に、破壊する性質(触覚と視覚)
⑬ポリポリする	crunchy	割れやすい(brittle)と砕けやすい(crumbly)と併合した性質(触覚と視覚と聴覚)
⑭カリカリする	crispy	圧力を加えた時、突然に特徴的な音を発して降伏する性質で、りんご、セロリー、レタス、クラッカー類、ポテトチップスなどにみられる(触覚と聴覚)
⑮ねばっこい	thick	流れがよどむ性質(触覚と視覚)

表 1-2 テクスチャー評価用語<sup>6)</sup> (つづき)

C. 食物の構造に関する用語		
a 粒子の大きさと形		
①滑らかな	smooth	個体の粒子が検出されない性質 (触覚と視覚)
②きめの細かい	fine	小さく均一な構成粒子をもつ (触覚と視覚)
③粉状の	powdery	非常に小さな粉か、容易に破壊されて細粉になる性質 (触覚と視覚)
④砂状の	gritty	小さなかたい粒子の存在する性質 (触覚と視覚)
⑤粗粒状の	coarse	大きな構成粒子をもつこと (触覚と視覚)
⑥まま粉状の	lumpy	大きくて不規則な構成粒子をもつこと (触覚と視覚)
b 構成単位の配列と形に関する用語		
①薄層状の	flaky	薄片構造の単位にはく離しやすい性質 (触覚と視覚)
②繊維状の	fibrous	単繊維の構成単位に分離されやすい性質 (触覚と視覚)
③すじ張った	stringy	こわい単繊維の構成単位に分離されやすい性質 (触覚と視覚)
④パルプ状の	pulpy	やわらかく、可塑性のある、湿った繊維状の構造をもつこと (触覚と視覚)
⑤細胞状の	cellular	主に、規則的な穴のある構造をもつこと (触覚と視覚)
⑥ふくれた	puffed	膨張し、同時に、時々はゆがめられた細胞状の構造をもつこと (触覚と視覚)
⑦結晶状の	crystalline	主に、結晶の集合が存在すること (触覚と視覚)
⑧ガラス状の	glassy	もろい個体で、構成する単位が全く検出できないこと (触覚と視覚と聴覚)
⑨ゼリー状の	gelatinous	弾力性をもった固体で、構成する単位が全く検出できないこと (触覚と視覚)
⑩泡状の	foamed	主に、小さな気泡が固体または液体中に存在すること (触覚と視覚)
⑪スポンジ状の	spongy	ばね状で細胞状であること (触覚と視覚)
D. 口当たりに関する用語		
①口当たり	mouthfeel	口腔の表面にある特有の触感を生ずる食品のテクスチャーの属性の総称
②こく	body	口当たりの感覚を生ずるテクスチャーの特性
③乾いた	dry	口腔内で遊離液が少なくなる感覚をもつこと
④湿った	moist	口腔内で遊離液が少なくも、多くもならない感覚をもつこと
⑤ぬれた	wet	口腔内で遊離液が増加する感覚をもつこと
⑥水っぽい	watery	ぬれた感覚であるが、こくを欠いた感覚をもつこと
⑦汁っぽい	juicy	咀嚼間に口腔に遊離する液が次第に増加する感覚をもつこと
⑧油性の	oily	口腔内で、さらさらした混ざらない液体の存在する感覚をもつこと
⑨脂性の	greasy	口腔内でねばい混ざらない液体または塑性固体の感覚をもつこと
⑩ろう様の	waxy	口腔内で混ざらない固形体の感覚をもつこと
⑪粉ふき状の	mealy	粉ふきじゃがいものように、口腔内で乾いた物質と湿った物質の両者の混在する感覚をもつこと
⑫ぬらぬらした	slimy	口腔の表面がぬれて、つるつるとよくすべる感覚をもつこと
⑬クリーム状	creamy	口腔内でねばくて、滑らかな感覚の混ざった性質
⑭収れん性の	astringent	口腔内でひきしめるような皮膚感覚をもつこと
⑮熱い	hot	熱い温度感覚
⑯冷たい	cold	冷たい温度感覚
⑰吸熱性の	cooling	はっかの口当たりのように、吸熱性の涼しさの感覚をもつこと

表 1-3 ジャムのテクスチャー用語リスト 11)

順位	用語	順位	用語	順位	用語	順位	用語	順位	用語
1	なめらか	26	とろっ	51	ねばっこい	76	ざらっ	101	汁が多い
2	べたつく	27	軟らかい	52	固形の	77	べちょっ	102	ずっしり
3	べとつく	28	とろとろ	53	つぶれやすい	78	たらっ	103	くたくた
4	ゆるい	29	まとわりつく	54	こくがある	79	ねとっ	104	ぶるんぶるん
5	ゼリー状の	30	しっかり	55	粒状の	80	蜜状の	105	ぐずぐず
6	口ざわりがよい	31	ねっとり	56	ねばりがある	81	べちゃっ	106	べとっ
7	べたっ	32	きめ細かい	57	ねばつく	82	だらり	107	べちゃり
8	べたべた	33	重い	58	水が多い	83	ねとつく	108	ぐちょっ
9	まろやか	34	口あたりがよい	59	軽い	84	さらり	109	ざらり
10	水飴状の	35	かたい	60	さらっ	85	ぶるぶる	110	もろい
11	舌に残る	36	ジューシー	61	さらさら	86	のどごしがよい	111	ぐにゅっ
12	口どけがよい	37	液状の	62	ねちゃねちゃ	87	柔らかい	112	結晶状の
13	どろっ	38	どろどろ	63	舌ざわりがよい	88	ねとねと	113	べったり
14	水っぽい	39	べちょべちょ	64	べたっ	89	ねちょねちょ	114	液のしたたる
15	糊状の	40	べっとり	65	くずれやすい	90	からみつく	115	ジャリジャリ
16	やわらかい	41	みずみずしい	66	硬い	91	ざらざら	116	にちゃっ
17	べちゃっ	42	くつつく	67	繊維状の	92	ぐちゃぐちゃ	117	ごろごろ
18	べとべと	43	とろける	68	だらだら	93	固い	118	糸を引く
19	均一な	44	しっとり	69	だらっ	94	ねちょっ	119	にちゃにちゃ
20	とろり	45	分離した	70	どろり	95	ぼてっ	120	ゴムのような
21	とろみがある	46	ざらつく	71	ねばい	96	ぺたぺた	121	ぐちょぐちょ
22	濃厚な	47	まったり	72	ねばっ	97	渋い	122	ぬるぬる
23	べとっ	48	塊状の	73	密な	98	ねばねば	123	クリーミー
24	弾力がある	49	つぶつぶ	74	ねちゃっ	99	たらたら	124	歯切れがよい
25	べちゃべちゃ	50	べったり	75	たらり	100	粗い		

順位はジャムテクスチャー用語としての妥当度の高い順。

### 1.2.3 フレーバーリリース

物理的性質が化学的な要因を左右する例としてフレーバーリリースが挙げられる。フレーバーリリースとは、口中から食品の香気成分あるいは呈味成分が徐々に放出されてくる現象を表すが、反対に、高粘度の食品の粘度あるいは硬さの増加に伴って、フレーバーの感覚強度が低下する現象も含まれている。

研究の初期は、フレーバーリリースは液状食品で検討されていたが、近年ではゲル化したものも調べられ、香気成分あるいは呈味成分と増粘剤（あるいはゲル化剤）との化学反応やテクスチャーと感覚強度の関係についても研究がなされている。

Guinard ら<sup>12)</sup>は、Time-Intensity 法（以下 TI 法）を使って、でんぷん、ゼラチン、 $\kappa$ -カラギーナンのゲルに d-リモネン、エチルブチレート、ベンズアルデヒドを含ませ、硬さを 3 段階に調整したゲルからのフレーバーリリースの違いを調査した。Burova ら<sup>13)</sup>は、ウシ血清アルブミンとペクチンの水溶液中の pH 変化によるアミノ酸の変性およびペクチンのゲル化に伴う香気成分 2-オクタノールのフレーバーリリースの測定を試みた。Lubbers ら<sup>14)</sup>は、ペクチンゲル（グミ状）に含ませた三種類の糖の違いが、香気成分のヘッドスペース残存量および官能評価に及ぼす影響を調べたところ、DE の低いコーンシラップのフレーバーリリースが劣ることを示した。

また近年では、高齢者の増加に伴い、咀嚼・嚥下が困難な高齢者のためにゲル化剤を用いてテクスチャーを調整した介護食や医療食が増えているが、これらの食品ではフレーバーリリースが重要な要素となってきた<sup>15)</sup>。

TI 法は、情報量の非常に多い官能評価手法で、時間と感覚強度を決められた尺度によって時系列で表し、口に含んだ瞬間から、咀嚼、嚥下に至る評価結果が得られる方法である。黒飛ら<sup>16)</sup>は、TI 法を使って、市販いちごジャムの官能評価を行い、甘味、酸味、いちごの香りの時間と強度の官能プロファイルを得た。さらに、官能プロ

ファイルの主成分分析から、第一主成分が甘味のインパクト、第二主成分がフルーティ感であることを明らかにし、試料を5つのグループに分類した（図 1-3）。これらの結果と、内容組成および物性との相関についても引き続き検討しており、オレンジマーマレードを用いて同様の研究を行っている<sup>17)</sup>。

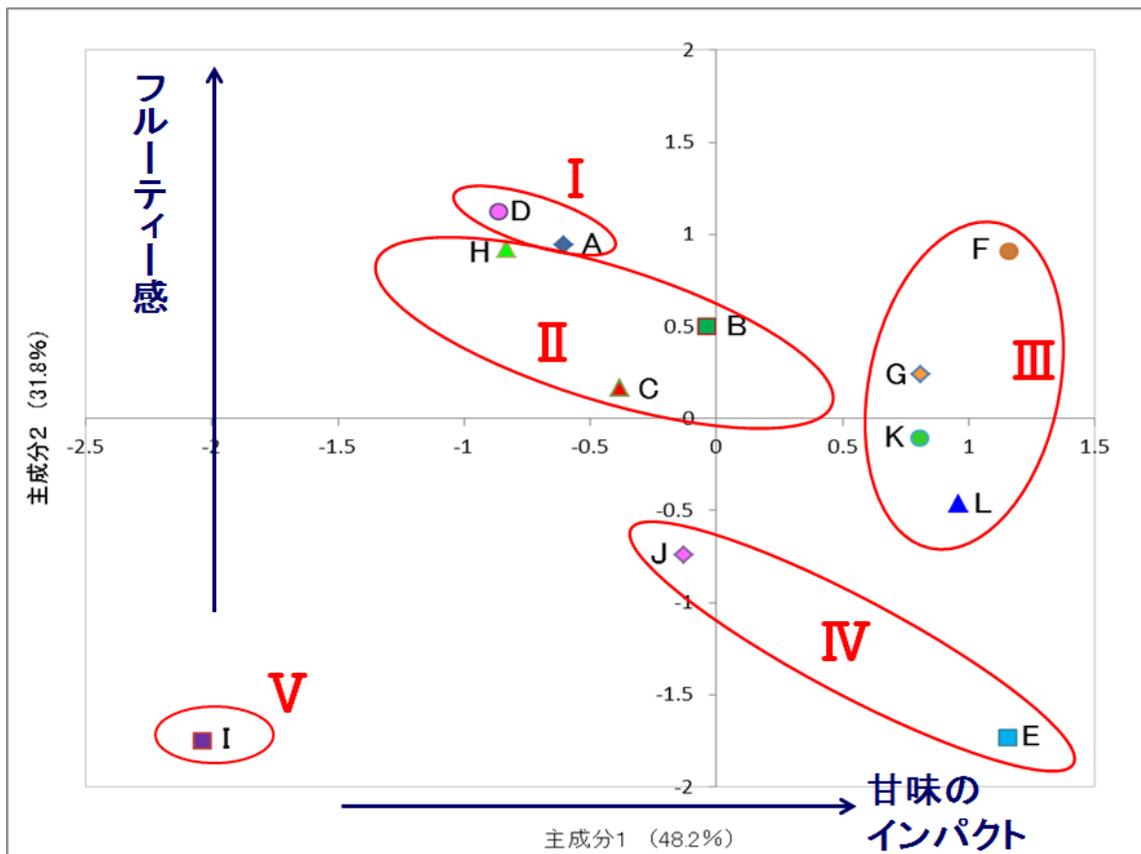


図 1-3 市販イチゴジャムの TI 法によるグルーピング 16)

(注：図中の A~L はサンプル記号，I ~ V はグループ番号を表す)

#### 1.2.4 テクスチャーとレオロジー

川端<sup>18)</sup>は食品物性学のターゲットとして以下の6項目を示している。

- (1) 食品の分子論的研究の裏づけ
- (2) 食品の組織構造の解明
- (3) 食品の加工・調理特性としての物性の解明
- (4) 食品の品質特性および嗜好特性としての物性の解明
- (5) 食品の機能性向上のための改良と創製
- (6) 食品物性の機器測定と官能評価の対応

食品のおいしさや嗜好特性を、物理的要因であるテクスチャーとして捉える場合に、物性の機器測定と官能評価の対応は重要な課題である。食品物性に関する研究の流れを表 1-4 に示す<sup>19)</sup>。

フックの法則(1660年)は弾性論を表し、ニュートンの粘性概念(1685年)は、流体の抵抗としての粘性を表している。レオロジーとは1929年に、E. C. Binghamが定義した物体の変形と流動に関する研究(Rheology is the study of the deformation and flow of matter.)が基になっている。ここで、変形と流動の研究とは、運動学的量(ひずみあるいはひずみ速度)と力学的量(応力)との関係を調べ、さらにその相関係数によって、変形・流動を規定しようとするものである。

ひずみ(あるいは、ひずみ速度)と応力の相関は物体が単純であれば一定値を示し、物性値と呼ばれる。例えば、完全弾性体のヤング率、ニュートン流体の粘性係数とその代表例である。一方、ひずみや応力の変化に伴って相関パラメータも変化するものは、見かけの物性値として捉えられ、高分子溶液の見かけの粘度が有名である。粘性が流体の密度による慣性抵抗のほかに、流体の内部摩擦に起因する粘性抵抗と、流体と固体壁との間の外部摩擦に起因する摩擦抵抗であるかを、Coulombは円板を使った実験により明らかにした。その結果、粘性が液体の内部摩擦によるものであることを

実証した<sup>20)</sup>。また1890年には、Couetteは回転円筒型粘度計を実用化した<sup>21)</sup>。

粘弾性については、応力緩和の現象からMaxwellが弾性を持つ液体を扱ったのに対し、弾性余効（ひずみの遅延）の現象からKelvin, Voigtが粘性を持つ固体を扱った。それぞれ、直列モデルのMaxwellモデル、並列モデルのKelvin, Voigtモデルとして呼ばれる理論の基礎となっている。

力学的量と運動学的量の関係から不変的關係を求め、レオロジー方程式として表し、物質の特性を把握することがレオロジーの目的である。そのためには、各測定方法におけるジオメトリーと解析方法の関係を十分把握しておかなければならない。食品の構造や物性に合わせて最適な分析方法の選択が重要となる。

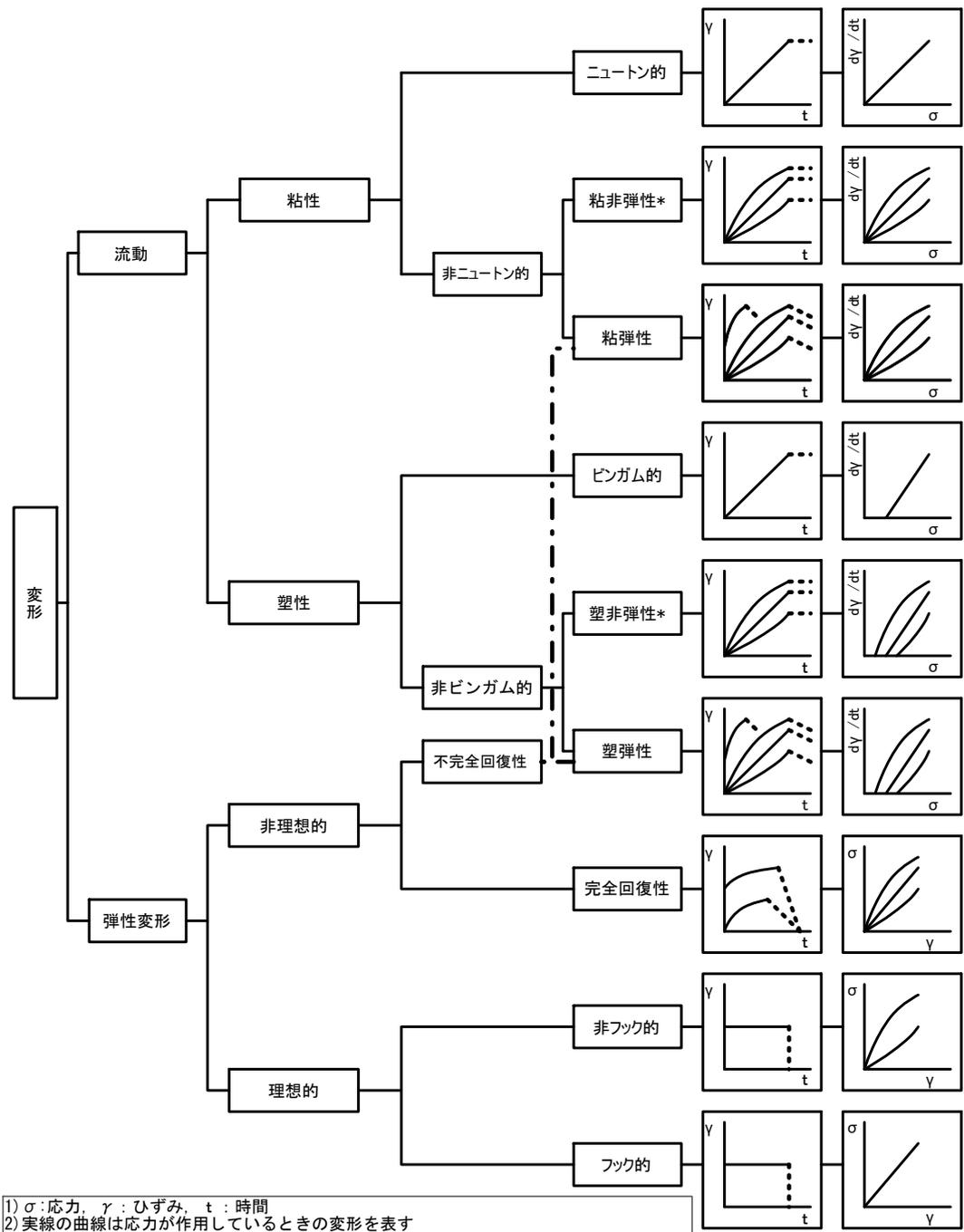
表 1-4 食品物性研究の流れ 19)

レオロジー	食品のレオロジー	食品のサイコロロジー
17世紀 弾性・フックの法則 粘性・ニュートンの法則		
19世紀 粘弾性 ・緩和現象の概念 ・クリープの概念		
20世紀 レオロジーの発展 ・コロイド物質および 高分子物質の力学的性質		
1929年 レオロジー学会設立(米)		
	1930年代 食品のレオロジーの研究が始まる	1930年代 食品のサイコロロジーの研究が始まる
	1953年 G.W. ScottBlair著 "Foodstuffs - Their Plasticity, Fluidity and Consistency"	1953年 G.W. ScottBlair "サイコロロジー"のキーワードを用いる
	1956年 上記日本訳『新食品学－レオロジーについて』	
		1960年 "テクスチャー"の研究が始まる
		1970年 "Journal of texture studies" 発刊
1973年 日本レオロジー学会設立(日)		
	1974年 第1回「食品の物性に関するシンポジウム」開催	
	1994年 「高齢者用特別用途食品の規格基準」に物性値採用(厚生省)	

## 1.3 食品の物性測定

### 1.3.1 レオロジー挙動

物体のレオロジー挙動の分類を図 1-4 に示す。物体に変形を与えて、ひずみ、応力、時間の相関を表すと、それぞれの特徴が確認できる。図 1-4 は、これらの相関を弾性体から粘性体までのそれぞれのレオロジー挙動に分類し、小野木重治が網羅的な図として整理したものである<sup>22)</sup>。図中の左の図は、時刻  $t=0$  で瞬間的に応力を加えた場合のひずみの応答を実線で表し、取り除いた場合の応答を破線で表している。右の図は、応力とひずみあるいはひずみ速度（ずり速度）の関係を示している。物性測定に当たっては、これらの挙動の違いが明らかになるような測定方法を選択する必要がある。



- 1)  $\sigma$ : 応力,  $\gamma$ : ひずみ,  $t$ : 時間
- 2) 実線の曲線は応力が作用しているときの变形を表す
- 3) 破線の曲線は応力を除去した後の变形を表す
- 4) 図に2本以上の曲線がある場合には、その中のいずれかの型の挙動が現れることを示す
- 5) \*印をつけてある場合には  $\gamma-t$  曲線あるいは  $d\gamma/dt-\sigma$  曲線のいずれが一方は直線であっても良いが、両方が直線になってはならない。両方が直線になる場合には、挙動はビンガムのあるいはニュートン的になって分類されるからである。
- 6) 上段の図はすべて一定応力の下における变形と時間との関係を示し、下段の図は、すべて任意の時間における  $\gamma$  あるいは  $d\gamma/dt$  と  $\sigma$  との関係を示している。

図 1-4 物体のレオロジー挙動の分類 22)

### 1.3.2 食品物性の機器測定法

図 1-5 に示したように，食品物性の機器測定法は基礎的方法，経験的方法，模擬的方法に分類される<sup>23)</sup>。物性測定機器の発達していなかった古くからの経験的方法や，咀嚼，捏和などを模倣した模擬的方法が，未だに食品工業の簡易的検査として広く利用されている。しかし，経験的方法や模擬的方法は，同一の機器あるいは全く同じ手順で測定を行わないと再現できないため，得られた測定値を他者と共有することが困難である。そのため，粘性率あるいは弾性率といった基礎的な物理量が得られる基礎的方法で測定することが望ましい。

基礎的方法では，ひずみあるいはひずみ速度と応力を正しく測定する必要がある。液体の場合は混合することで粘度が測定でき，固体の場合には，曲げる，押すあるいは，叩くことで弾力性を計ることができる。しかし，食品の状態は液体，半固形，固形，あるいはこれらを含んだ複合した状態で存在し，しかも空気などの気体も含む場合があり，不定形かつ不均質の状態が存在する場合が大半である。半固形状食品の場合には，固体と液体の性状を併せ持ち，不定形であるため，粘度を測定対象とすべきか，弾性を測定対象とすべきかの境界領域にあることになる。さらに，半固形状食品の粘度は比較的高い値を示すので，液状のものとは比べて測定が困難である。

そのため，ポストウィックコンシストメータ<sup>24)</sup>（図 1-6）やラインスプレッド法<sup>25)</sup>（図 1-7）といった経験的測定法が使われることが多いが，得られた値は基礎的な物性値とは成り得ない。

また，半固形状食品は非ニュートン流体の挙動を示す場合が多く，流動特性を把握するためには，あるずり速度における見かけ粘度を求めただけではなく，連続的にずり速度を変化させながら粘性定数や流動性指数を求めることが必要となる。通常粘度測定装置を用いて半固形状食品の粘度測定を行う場合，試料に回転などのずり変形が加わるため，構造が破壊され，本来の粘度を測定することが難

しく、連続測定を行うと徐々に粘度が低下するなどの問題が発生する。そのため、食品の大半を占める半固形状食品に対して、食品本来の状態を損なわずに粘度が測定できる新たな測定方法の提案が産業界から強く求められている。

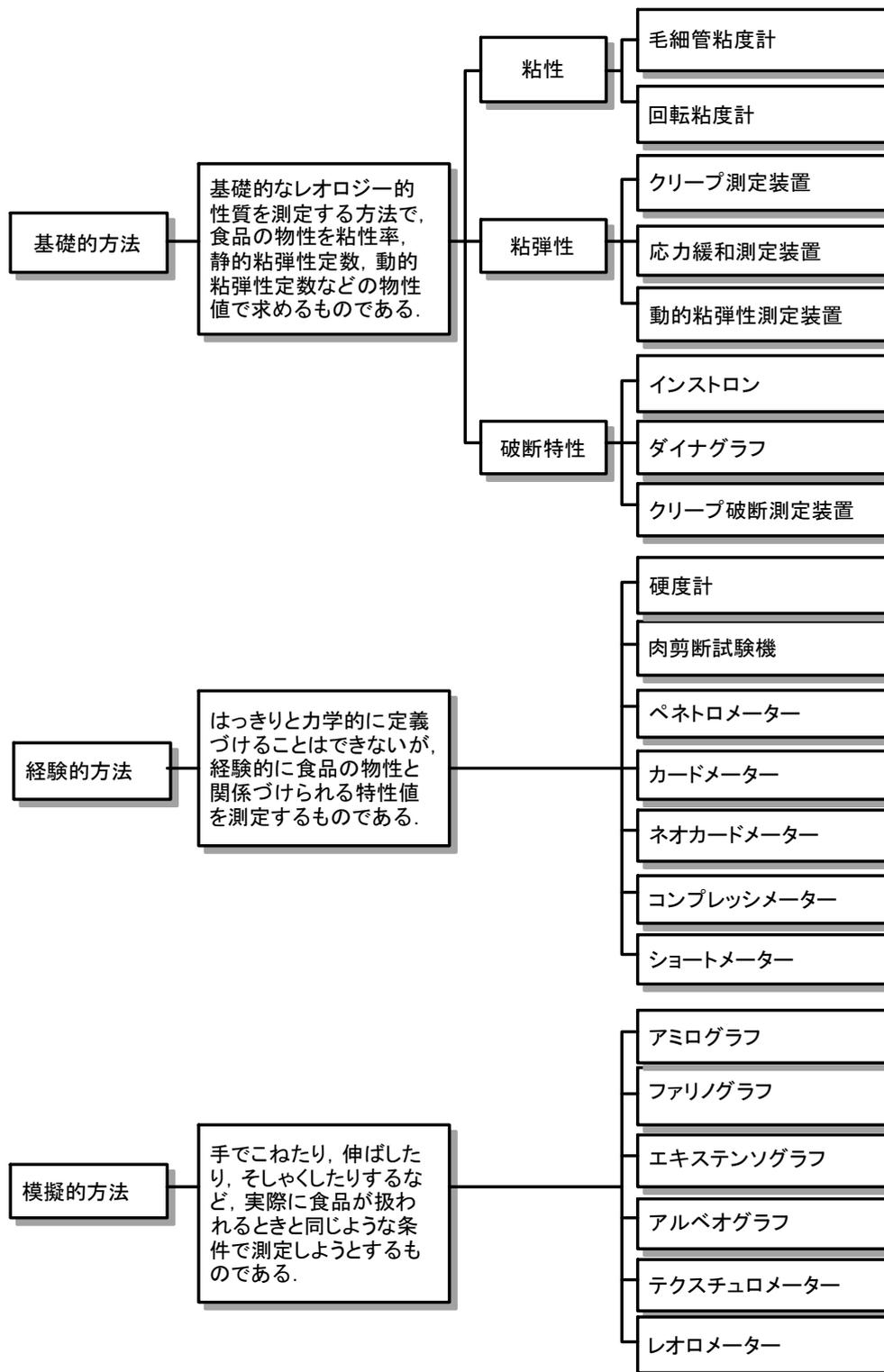


図 1-5 食品物性の機器測定法 <sup>23)</sup>



図 1-6 ポストウィックコンシストメーターによるフルーツソースの粘度測定

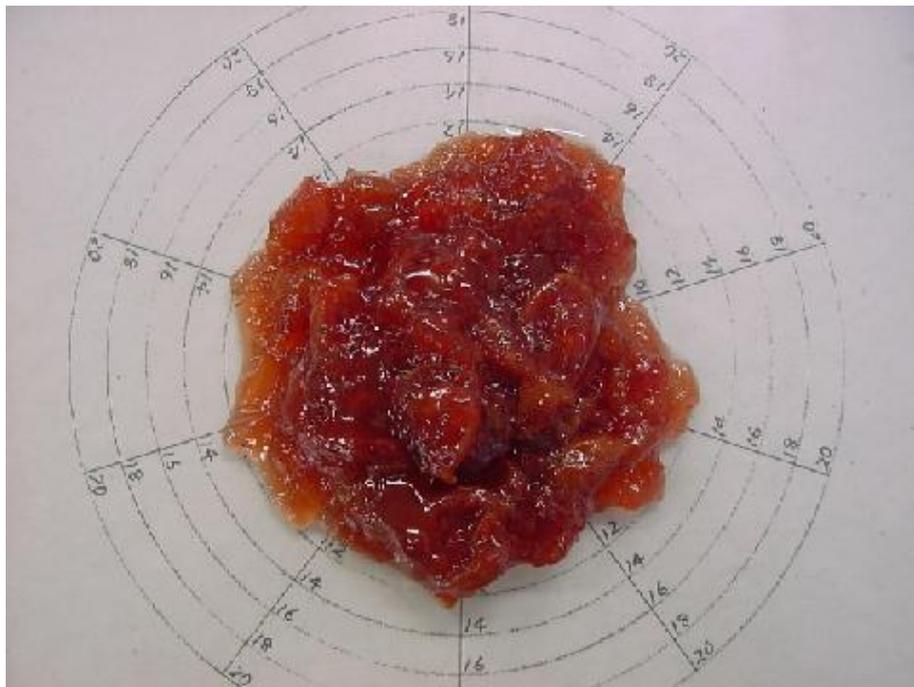


図 1-7 ラインスプレッド法によるジャムの粘度測定

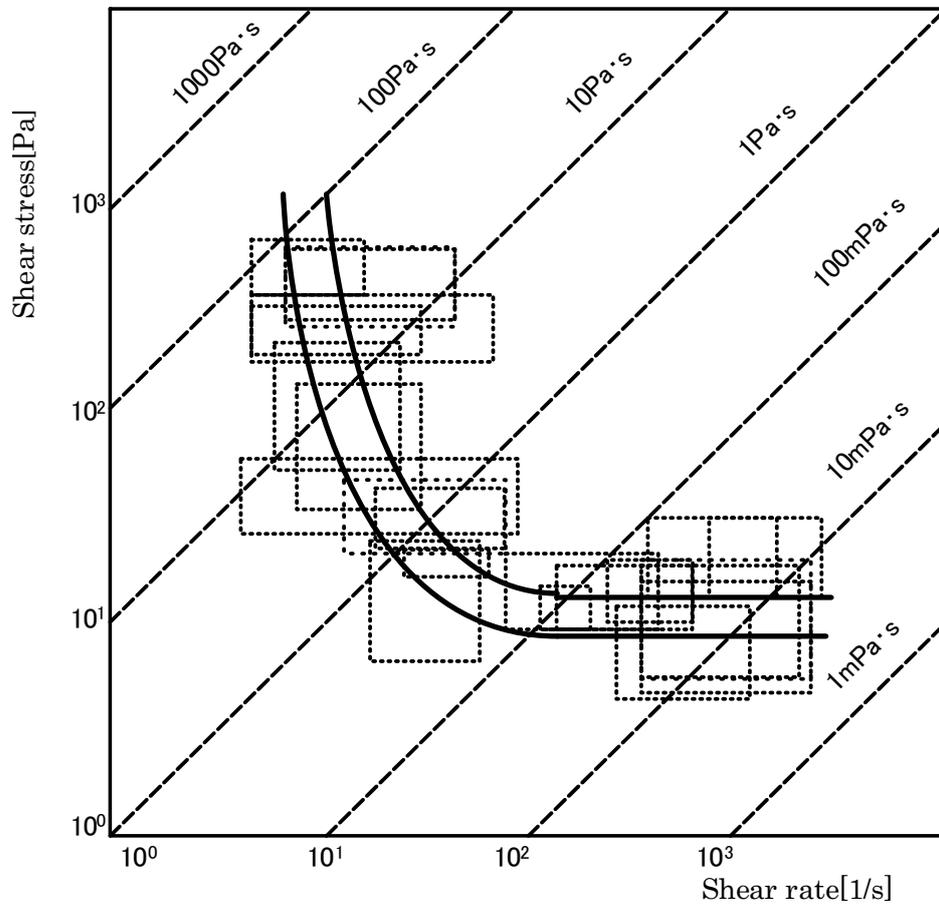
### 1.3.3 サイコロロジー

Shamaらは、様々な液状食品の粘度と感覚知覚の関係を明らかにした<sup>26)</sup>。試料には糖蜜、水、スープ、コンデンスミルク、レモンカード、ピーナツバター、トマトケチャップなどを用い、容器に入れ試料を傾けたり、スプーンでかき混ぜたりする方法による感覚と、官能評価による口腔内での粘度の知覚をずり速度とずり応力の範囲にプロットすることにより整理した(図 1-8, 図 1-9)。

図 1-8 は、流動特性の異なる試料 4 点を選択し、それぞれの粘度測定データと、口腔内で粘度の違いを知覚した知覚範囲を四角枠で囲み特定したものを示している。それらをつなぎ合わせると、口腔内の粘度の知覚範囲は図中の 2 つの太い曲線の間で囲まれた範囲であることがわかる。

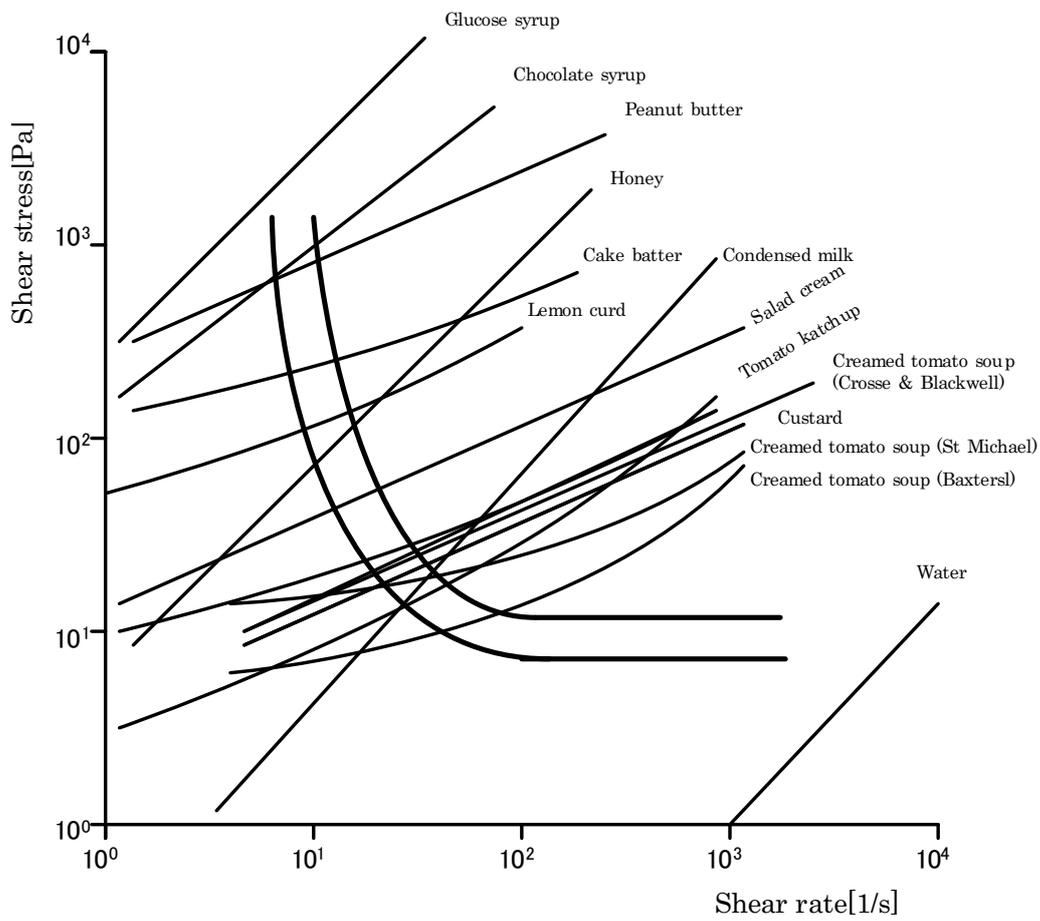
図 1-9 は、試料となった食品のずり応力の時間変化曲線を重ねたものである。表 1-5 は、容器を傾けたり、容器の中でかき混ぜたりする際の粘度の知覚範囲と、そのずり速度及びずり応力の範囲を示したものである。

これらの研究結果は、調味料などの高粘度の食品の場合、使いやすさと口腔内での粘度の知覚に違いが生じることを示している。すなわち、容器から取り出し、食材に塗るあるいは、かける、絡ませるといった動作、口に運ぶ場合の食材との絡み具合、垂れ難さなどの状態、口腔内では、口どけ、フレーバーリリース、飲み込みやすさといった嗜好に粘度が大きく関わっていることが分かる。さらに、ゲル化したような高粘度の食品の場合、流動を開始する降伏値が、すくい易さを決めるパラメータとなり、さらに、ゲル崩壊を防止する抵抗力ともなる。



(原著のCGS単位表記をSI単位に修正)

図 1-8 口腔内で粘度が知覚される際のずり速度とずり応力の範囲<sup>26)</sup>



(原著のCGS単位表記をSI単位に修正)

図 1-9 試料の流動曲線と口腔内の粘度知覚範囲<sup>26)</sup>

表 1-5 様々な粘度の感覚的評価法におけるずり速度及びずり応力の範囲<sup>26)</sup>

Sensory method for viscosity evaluation	Approximate range of shear stress associated with viscosity evaluation [Pa]	Approximate range of shear rates associated with viscosity evaluation [1/s]	General form of sensory shear stress-shear rate plot.
Stiring contents of a container	$10^{0.5}-10^{3.0}$	$10^{1.5}-10^{2.0}$	Approximately linear
Oral	$10^1-10^3$	$10^1-10^{1.5}$	Approximately linear
Tilting container	$10^2-10^1$	$10^{-1}-10^2$	Approximately linear
Oral	$10^2-10^1$	$10^1-10^2$	Non-linear

## 1.4 粘度測定法

### 1.4.1 測定法の分類

粘度測定装置には様々なタイプのものがあり<sup>23)27)28)</sup>、回転型と並進型に大別される<sup>29)</sup>（図 1-10）。

回転型粘度計の代表的なものには、円筒回転型とコーンプレート型粘度計があり、均一で流動性の高い試料の測定に適しているが、半固形状食品の測定には適していない。例えば B 型粘度計は、試料中で円筒型あるいは円板型のローターを回転させ、得られた粘性トルクから粘度を求めるものであるが、半固形状食品を対象とした場合、ローター周辺部の試料構造のみが破壊され、本来の粘度より低く計測される問題がある。また、コーンプレート型粘度計では、コーンとプレートとの間の非常に狭い空間に試料を挟み込み、連続的な回転により変形を加えるため、半固形状食品の測定には適していない。

並進型粘度計は、回転駆動部がなく装置が簡易であることが特徴である。主に共軸円筒型と平行平板型があるが、共軸円筒型が一般的である。

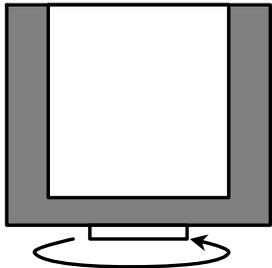
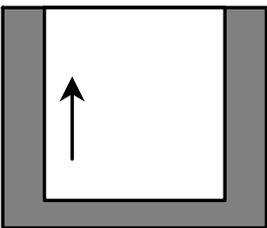
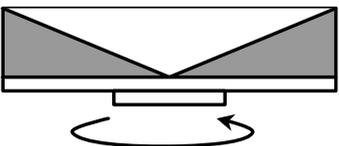
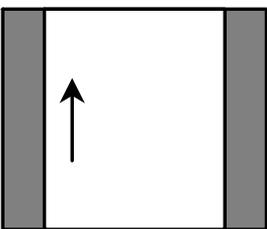
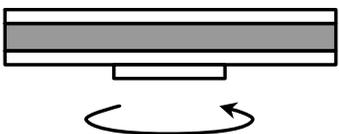
Rotational	Translational
 <p data-bbox="395 925 603 958">Coaxial cylinder</p>	 <p data-bbox="914 925 1165 958">Coaxial cylinder(I)</p>
 <p data-bbox="427 1256 564 1290">Cone plate</p>	 <p data-bbox="914 1256 1165 1290">Coaxial cylinder(II)</p>
 <p data-bbox="411 1532 587 1565">Parallel plate</p>	 <p data-bbox="954 1532 1129 1565">Parallel plate</p>

図 1-10 レオメーターの分類と構造 <sup>29)</sup>

## 1.4.2 共軸円筒を利用した並進型粘度測定法

### 1.4.2.1 バックエクストルージョン法

共軸二重円筒を利用した並進型粘度計として、バックエクストルージョン法（以下 BE 法）が良く知られている。BE 法は、相対粘度計であったペネトロビスコメーター<sup>30)</sup>（図 1-11）を参考にして Morgan<sup>31)</sup>らが粘度測定法として提案したものである。ニュートン流体の試料を充填した試験管に円筒のプランジャーを押し込んだ際のプランジャーに加わる応力と時間の関係を、環状路で上部に向かって流れる試料の流動として数学的に解析し、粘度の算出を可能にしている（図 1-12）。

環状路での非ニュートン流動のシミュレーションの結果<sup>32)</sup>から、Osorioらは指数則流体やハーシェルバルクレイ流体について実験を行い、BE法による解析方法を明らかにしている<sup>33~35)</sup>。また、数学的解析法の詳細を検討した報告<sup>36)</sup>やプランジャーの底部を円錐型にしたものと振動法との比較に関する報告もなされている<sup>37)</sup>。

また BE 法では、血漿タンパク懸濁液の加熱変化の解析にも活用できたことから<sup>38)</sup>、円筒型のプランジャーではなく、円板型のプランジャーを使い単純に環状路から押し出すときの強度を求める方法が提案されている（図 1-13）。タンパク質やでん粉のゲル化<sup>39~41)</sup>や固体食品の相対粘度の測定に関する研究<sup>42)</sup>もなされているが、これらの測定は、基本的な物理量である粘度を求める方法ではない。

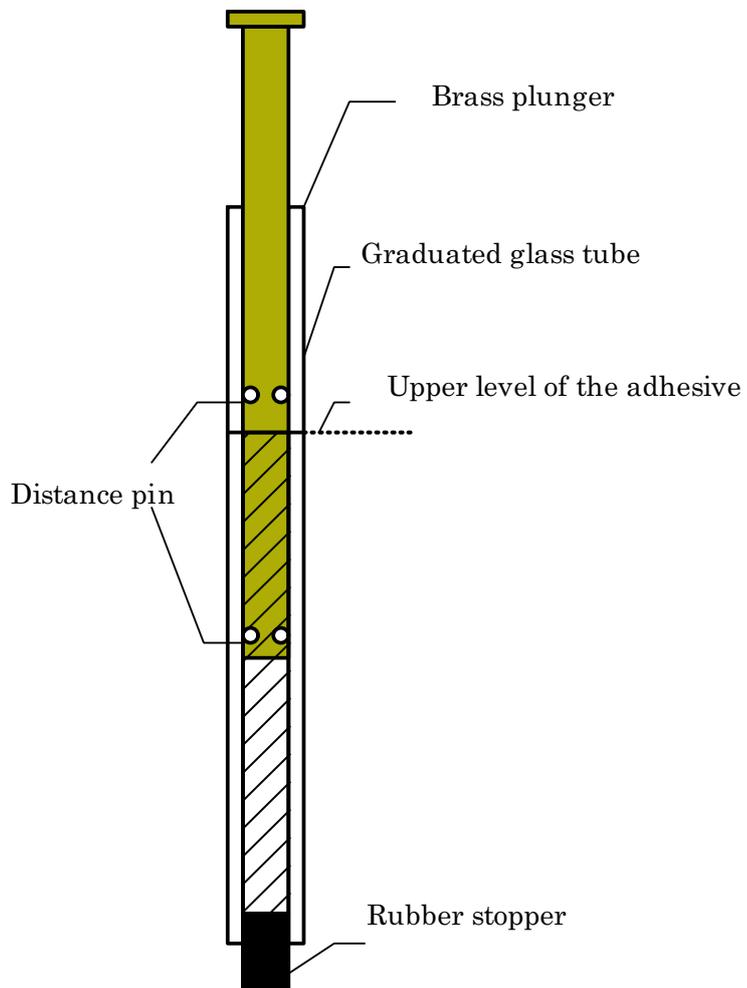


図 1-11 ペネトロビスコメーター 30)

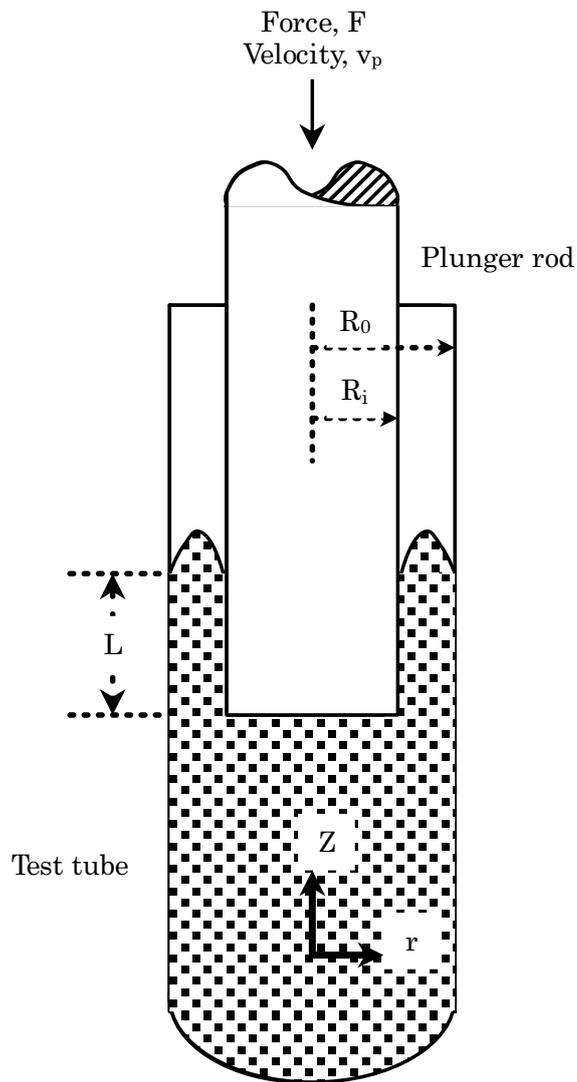


図 1-12 バックエクストルージョン法の放射座標系における数学的解析<sup>31)</sup>

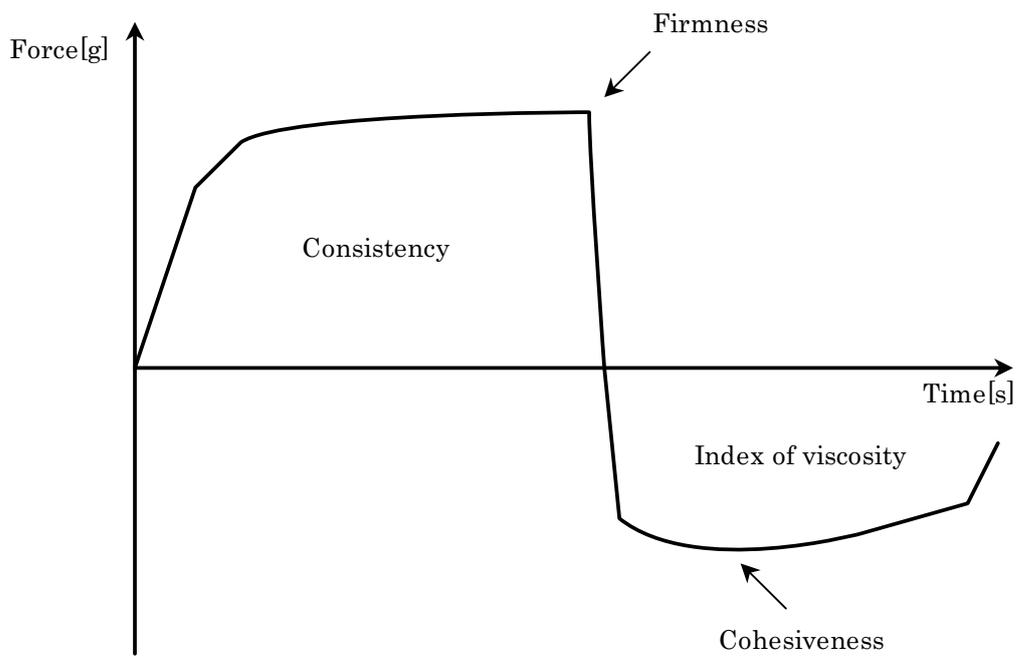
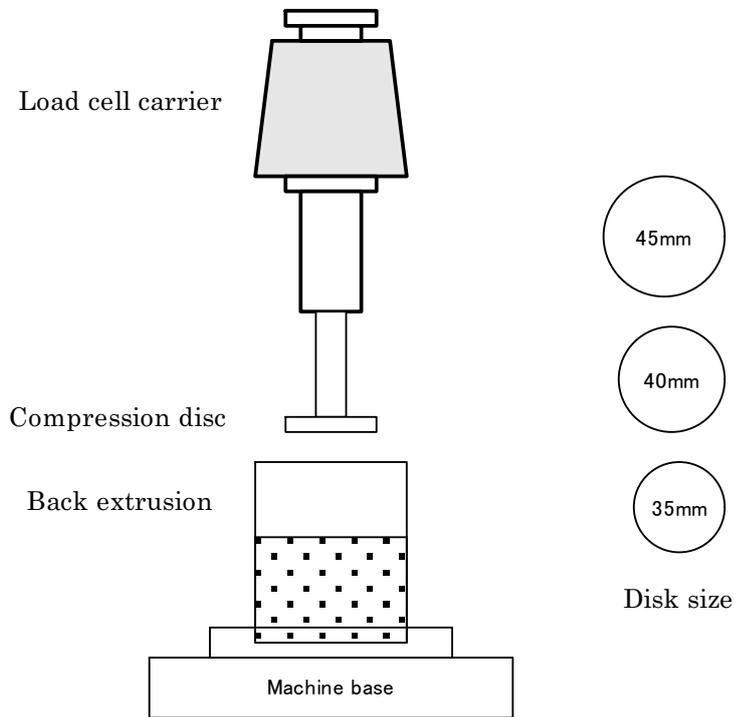


図 1-13 プレートタイプバックエクストルージョン法の構造と  
応力時間曲線による解析方法

#### 1.4.2.2 非回転二重円筒法

共軸二重円筒を利用した他の方法として、非回転二重円筒法<sup>43~45)</sup>（以下 NRCC 法）も知られている。図 1-14 に示したように、NRCC 法では予め円筒型カップに入った試料の中に円柱型プランジャーを沈めておき、その位置から微小距離だけプランジャーを移動させ、得られた応力時間曲線からプランジャーを移動させる瞬間の応力を計算し、粘性寄与成分と弾性寄与成分を分解して粘度と弾性率を求めている。試料はカップにほぼ満量充填され、わずかに変形を与えるだけで、環状路で試料を流動させることを目的としてはいない。

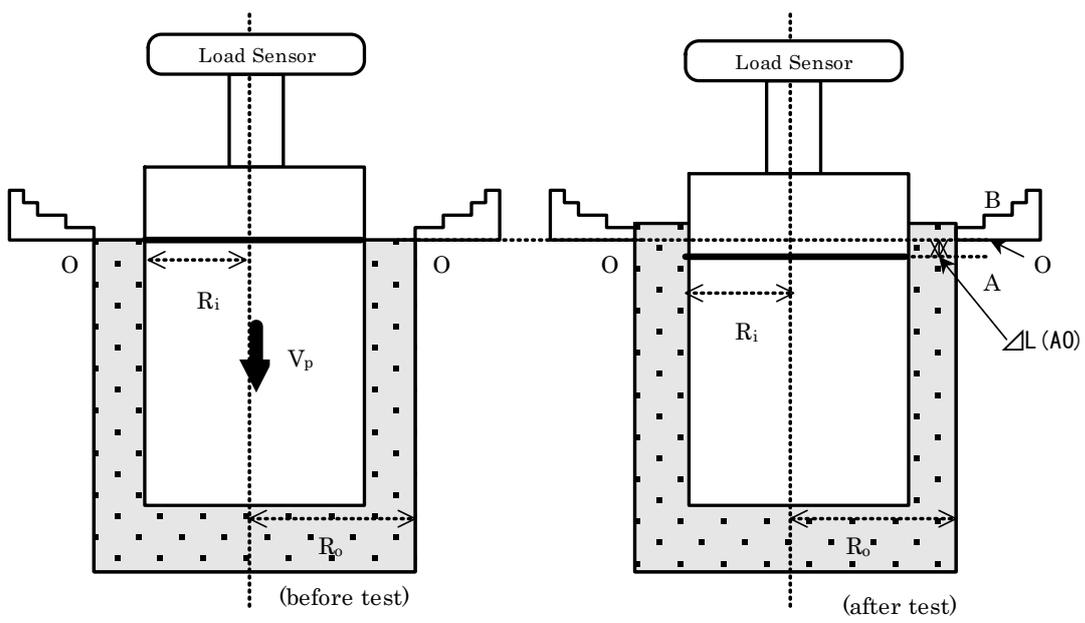


图 1-14 NRCC 法

## 1.5 本研究の目的

共軸二重円筒を利用した粘度測定方法は、試料に与える変形程度が少ない方法であるため、高粘度食品の粘度測定には適していると考えられる。

BE法による報告<sup>31~36)</sup>では、いずれの測定においても、プランジャーの侵入距離は10 cm以上で試料に対する変形程度が大きく、連続測定を行っているものはなかった。また、様々な流体の解析が可能であると報告されているが、BE法を使って粘度を測定した研究報告はほとんど無い。そこで、粘性が高い食品に対する測定精度の検証や連続測定の可能性について検討する必要がある。

NRCC法<sup>45)</sup>は、プランジャーの初期浸漬距離は5 cmで移動距離は0.1~0.5 mmと非常に変形程度の小さいものであり、しかも連続測定が可能な方法である。粘度および弾性率も測定できる方法であるとの報告があるが、粘性が高い食品に対する測定例はなく、これらについて測定精度の検証を行う必要がある。

本研究では、既往の研究では十分に明らかにされていない高粘度流体（食品）に対する測定精度の検証や連続測定の可能性について検討し、従来法（BE法、NRCC法）の問題点を明らかにするとともに、問題点を解決する新たな測定方法としてショートバックエクストルージョン法を提案した。

ショートバックエクストルージョン法（以下SBE法）は、NRCC法と同様に予め試料にプランジャーを沈めておき、その位置から、BE法と同様に環状部で定常な流動が得られる最小限のプランジャー移動を行い、応力時間曲線から連続的に粘度を求める方法である。SBE法は高粘度流体（食品）に対する変形程度が少なく連続測定が可能で、半固体状でゲル化したような食品の場合にも測定可能な方法として考案したものである。

本研究では、新たな粘度測定法としてのSBE法の測定理論の確立と測定精度の検証を目的とした。また、SBE法の測定結果を従来法

の測定結果と比較し、SBE法の評価を行った。

本論文の構成は以下の通りである。

第1章は序論として、食品の物性に関する既往の研究（おいしさ  
とテクスチャー、官能評価、フレーバーリリース、テクスチャーと  
レオロジー）について概説し、さらに、食品の物性測定に関する既  
往の研究（レオロジー挙動、食品物性の機器測定法、サイコロロ  
ジー）について概説した。また、粘度の測定法の詳細を解説し、本  
研究の目的を明らかにした。

第2章では、共軸二重円筒を用いた並進型粘度測定法である、BE  
法、NRCC法、SBE法の粘度解析方法の整理を行い、さらに、ニュ  
ートン流体の標準物質を用いて、それぞれの測定方法の正確度の比  
較を行った。比較に当たっては、同一のジオメトリーを用い、プラ  
ンジャーの浸漬距離も統一した。その結果、各測定法で求められる  
粘度の正確度から中高粘度試料を測定する際に発生する問題点を明  
らかにした。さらに、連続測定が可能なSBE法がこれら問題点を解  
決した有用な方法であることを明らかにした。

第3章では、共軸二重円筒を用いたBE法とSBE法における非ニ  
ュートン流体（指数則流体）の粘度解析方法の整理を行い、さらに、  
コンプレート型（円錐平板型）粘度計で得られた非ニュートン流体  
（指数則流体）の見かけ粘度とBE法、SBE法との正確度の比較を行  
った。また、共軸二重円筒内の環状部における非ニュートン流体の  
流動特性の違いが、ニュートン流体の解析方法と大きく異なる理由  
を考察し、従来法であるBE法の解析を簡略化する方法を検討した。  
併せて、連続測定が可能なSBE法が非ニュートン流体の見かけ粘度  
を正確に測定できる有用な方法であることを明らかにした。

第4章では、本研究の総括を行った。新たに提案したSBE法につ  
いて、本測定法を提案するに至った経緯を詳しく述べた。さらに、  
ニュートン流体および非ニュートン流体（指数則流体）に対する解析

方法について、従来法である BE 法と比較しながら考察を行い、本法の新規性について詳しく述べた。

使用記号

AO : level of fluid measured from the fluid surface to O, m

$d\gamma/dt$  : shear rate,  $s^{-1}$

F : force applied to the plunger, N

L : dipped distance of plunger, m

OB : distance moved by plunger, m

r : radius coordinate, m

$R_i$  : radius of plunger ( $=\kappa R_o$ ), m

$R_o$  : radius of cup, m

t : time, s

$v_p$  : velocity of the plunger,  $m \cdot s^{-1}$

Z : axis coordinate, m

$\gamma$  : strain, dimensionless

$\Delta L$  : moved distance of plunger, m

$\sigma$  : shear stress, Pa

## 引用文献

- 1) 勝田啓子, おいしさとその構成要素, 「新食感辞典」, 西成勝好, 中沢文子, 勝田啓子, 戸田準編, (サイエンスフォーラム, 東京), 20-27 (1999).
- 2) Bourne, M.C., "Food texture and viscosity, 2nd edition", Academic Press, New York, 1 (2002).
- 3) Szczesniak, A.S., Classification of textural characteristics. J. Food Sci., **28**, 385-389 (1963).
- 4) Sherman, P., A texture profile of foodstuffs based upon well-defined rheological properties. J. Food Sci., **34**, 458-462 (1969).
- 5) 松本仲子, 松元文子, 食べ物の味 (その評価にかかわる要因), 調理化学, **10**, 97-101 (1977).
- 6) 川端晶子, 「食品物性学」, (建帛社, 東京), 110-113 (1989).
- 7) Jowitt, R.: Some specific textural attributes of foods. University of Massachusetts Food & Agricultural Engineering Department, Summer Program August (1983).
- 8) 吉川誠次, 「食品の物性, 第2集」, 山野善正, 松本幸雄編, (食品資材研究会, 東京), 191 (1973).
- 9) 早川文代, 井奥加奈, 阿久澤さゆり, 斎藤昌義, 西成勝好, 神山かおる, 日本語テクスチャー用語の収集, 日本食品科学工学会誌, **52**, 337-346 (2005).
- 10) 早川文代, 風見由香利, 井奥加奈, 阿久澤さゆり, 西成勝好, 神山かおる, 日本語テクスチャー用語の対象食物名の収集と解析, 日本食品科学工学会誌, **58**, 359-374 (2011).
- 11) 早川文代, 長縄省吾, 干野隆芳, 風見由香利, 神山かおる, ジャムのテクスチャー用語リストの作成, 食品総合研究所研究報告, **75**, 45-54 (2011).
- 12) Guinard, J.-X., Marty, C., Time-intensity measurement of

- flavor release from a model gel system, effect of gelling agent type and concentration. *J. Food Sci.*, **60**, 727-730 (1995).
- 13) Burova, T.V., Grinberg, N.V., Golubeva, I.A., Mashkevich, A.Y., Grinberg, V.Y., Tolstoguzov, V.B., Flavour release in model bovine serum albumin/pectin/2-octanone systems. *Food Hydrocolloids*, **13**, 7-14 (1999).
- 14) Lubbers, S., Guichard, E., The effects of sugars and pectin on flavor release from a fruit pastille model system. *Food Chemistry*, **81**, 269-273 (2003).
- 15) 山田恭正, 玉木友梨, 西成勝好, 食品ゲルの破壊によるバナナのフレーバーリリース, 日本食品科学工学会第59回大会講演集, 166, 札幌(2012).
- 16) 黒飛知香, 干野隆芳, 能村和明, 風見由香利, 早川文代, Time-Intensity 法による市販イチゴジャムの官能特性の数値化, 日本食品科学工学会第59回大会講演集, 182, 札幌(2012).
- 17) 黒飛知香, 干野隆芳, 能村和明, 風見由香利, 早川文代, Time-Intensity 法による市販オレンジマーマレードの官能特性の比較, 日本官能評価2012年度大会講演集, 20-21, 東京(2012).
- 18) 川端晶子, 「食品物性学」, (建帛社, 東京), 1-8 (1989).
- 19) 川端晶子, 「食品とテクスチャー」, (光琳, 東京), 11 (2003).
- 20) 岡小天, 「レオロジー入門」, (工業調査会, 東京), 25-49 (1970).
- 21) 中川鶴太郎, 「レオロジー」, (岩波書店, 東京), 1-12 (1960).
- 22) 日本レオロジー学会編, 「講座・レオロジー」, (高分子刊行会, 京都), 30 (1992).
- 23) 川端晶子, 「食品物性学」, (建帛社, 東京), 1-8 (1989).
- 24) McCarthy, K.L., Seymour, J.D., A fundamental approach for the relationship between the bostwick measurement and Newtonian fluid viscosity. *J. Texture Stud.*, **24**, 1-10 (1993).
- 25) Grawemeyer, E.A., Pfund, M.C., Line-spread as an

- objective test for consistency. *J. Food Sci.*, **8**, 105-108 (1943).
- 26) Shama, F., Sherman, P., Identification of stimuli controlling the sensory evaluation of viscosity II oral methods. *J. Texture Stud.*, **4**, 111-118 (1973).
- 27) Rao, M.A., "Rheology of fluid and semisolid foods", Aspen Publishers, Maryland, (1999).
- 28) Bourne, M.C., "Food texture and viscosity, 2nd edition", Academic Press, New York, 127-134 (2002).
- 29) 日本レオロジー学会編, 「講座・レオロジー」, (高分子刊行会, 東京), 47-52 (1992).
- 30) Bikerman, J.J., A Penetroviscometer for very viscous liquids. *Journal of Colloid Science*, **3**, 75-85 (1948).
- 31) Morgan, R.G., Suter, D.A., Sweat, V.E., Mathematical analysis of a simple back-extrusion rheometer. *American society of agricultural engineers*, **79**, 6001, (1979).
- 32) Fredrickson, A., Bird, R.B., Non-Newtonian flow in annuli. *Industrial & Engineering Chemistry*, **50**, 347-352 (1958).
- 33) Steffe, J.F., Osorio, F.A., Back extrusion of non-Newtonian fluids. *Food Technol.*, **41**, 72-77 (1987).
- 34) Osorio, F.A., Steffe, J.F., Back extrusion of power law fluids. *J. Texture Stud.*, **18**, 43-63 (1987).
- 35) Osorio, F.A., Steffe, J.F., Evaluating Herschel-Bulkley fluids with the back extrusion (annular pumping) technique. *Rheologica Acta*, **30**, 549-558 (1991).
- 36) Toledo, R.T., Back extrusion, In "Fundamentals of food process engineering, 2nd edition", Springer.com, 182-190 (2007).
- 37) Diehl, K.C.Jr., Kongchuntuk, H., Measurement of rheological properties using a fixed-length counterflow

- annular geometry. American Society of Agricultural Engineers, **84**, 6504 (1986).
- 38) Harper, J.P., Suter, D.A., Dill, C.W., Jones, E.R., Effects of heat treatment and protein concentration on the rheology of bovine plasma protein suspensions. J. Food Sci., **43**, 1204-1209 (1978).
- 39) Hickson, D.W., Dill, C.W., Morgan, R.G., Sweat, V.E., Suter, D.A., Carpenter, Z.L., Rheological properties of two heat-induced protein gels. Journal of Food Engineering, **47**, 783-785 (1982).
- 40) Dill, C.W., Brough, J., Alford, E.S., Gardner, F.A., Edwards, R.L., Richter, R.L., Diehl, K.C., Rheological properties of heat-induced gels from egg albumen subjected to freeze-thaw. Journal of Food Engineering, **56**, 764-768 (1991).
- 41) Dolan, K.D., Steffe, J.F., Back extrusion and simulation of viscosity development during starch gelatinization. Journal of Food Process Engineering, **11**, 79-101 (1989).
- 42) Bourne, M.C., Effect of temperature on firmness of raw fruits and vegetables. J. Food Sci., **47**, 440-444 (1982).
- 43) 保坂秀明, 久保田清, 鈴木寛一, 「食品工学」, (共立出版, 東京), 1-26 (1975).
- 44) Suzuki, K., Theory and application of a new viscometer based on annulus liquid flow. In "Developments in food engineering", Yano, T., Matsuno, R., Nakamura, K. ed., Blackie Academic & Professional, Glasgow, 921 (1994).
- 45) 鈴木寛一, 非回転二重円筒法による液状食品の粘性及び粘弾性の簡易測定, 日本食品科学工学会誌, **46**, 657-663 (1999).

## 第 2 章 ショートバックエクストルージョン法によるニュートン流体の粘度測定法

### 2.1 はじめに

並進型粘度計の共軸二重円筒を利用した粘度測定方法は、試料に加える変形程度が少ない点が特徴である。本章では、共軸二重円筒を利用したバックエクストルージョン法(以下 BE 法)及び非回転二重円筒法(以下 NRCC 法)の測定精度の検証と連続測定の可能性について評価することを目的とした。さらに、BE 法及び NRCC 法の問題点を考察し、これらの問題点を解決するために、ショートバックエクストルージョン法(以下 SBE 法)を提案し、SBE 法の粘度測定法としての評価を行った。

BE 法は、試料の入った円筒型カップに円柱状のプランジャーを入れ、環状部で上方に向かって流れる試料のプランジャーに加わる応力の時間曲線から、粘度を求める方法である。試料に加える変形程度が極めて大きな測定方法であり、高粘度試料では、カップ及びプランジャーに付着する試料が多くなるため、連続測定では測定精度が低下する問題がある。

一方 NRCC 法は、円筒型カップに試料を入れ、予め円柱型プランジャーを所定の位置に沈め、その位置から微小距離だけプランジャーを押し込むことによりプランジャーに加わる応力を測定している。測定された応力時間曲線からプランジャーが移動する際の微小時間の応力を求め、粘性寄与成分と弾性寄与成分に分解して、粘度と弾性率を算出している。試料に対する変形程度は小さく、連続測定が可能な方法である。

SBE 法は、円筒型カップに試料を入れ、予め円柱型プランジャーを所定の位置に沈め、その位置から僅かな距離だけプランジャーを押し込み、環状部で定常流動を起こし、プランジャーに加わる応力時間曲線から粘度を測定する方法である。BE 法とは異なり、プラ

ンジャーとカップの間の環状部には既に試料が満たされているため、プランジャーの移動距離が短くても、定常流動を起こすことができる特徴がある。さらに、プランジャー及びカップへの試料の付着量も少なく、連続測定が可能な方法として本研究において考案したものである。

BE法、NRCC法、SBE法の測定精度の評価には、中高粘度のニュートン流体の標準物質を用いた。標準物質の粘度と各測定方法で得られた粘度を比較することにより、各測定方法の精度を評価した。測定試料の粘度とプランジャー比（2.2.2参照）やプランジャー移動速度によっても測定精度が変化することが考えられるため、これらの影響についても検討した。また、各測定方法を用いた連続測定の可能性についても検討した。最後に、各測定方法の問題点を明らかにし、本研究で提案したSBE法の有用性を明らかにした。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 試料

実験試料として、4種類の標準試料を用いた。低粘度試料には、グリセロール[粘度  $1.48\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ 、密度  $1260\text{kg}/\text{m}^3(20^\circ\text{C})$ ]（和光純薬工業株式会社、試薬一級）を使用した。中高粘度試料には標準粘度液 A[粘度  $4.91\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、密度  $972\text{kg}/\text{m}^3(25^\circ\text{C})$ ](Brookfield Engineering Laboratories, INC.)、標準粘度液 B[粘度  $12.28\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、密度  $973\text{kg}/\text{m}^3(25^\circ\text{C})$ ](Brookfield Engineering Laboratories, INC.)、標準粘度液 C[粘度  $102.4\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、密度  $1000\text{kg}/\text{m}^3(25^\circ\text{C})$ ](Brookfield Engineering Laboratories, INC.)を使用した。

## 2.2.2 実験装置

図2-1に示した株式会社サン科学製レオメーターCR-3000EX-S (試料台速度 0.5~1200mm/min, 距離分解能 0.01mm, 測定荷重  $\pm 20\text{N}$ , 荷重分解能  $10^{-4}\text{N}$ , 最大データ取込間隔 2000points/sec) を使用した。この装置は、試料台が上下し、プランジャーを取り付けたロードセルで応力を計測する構造である (図2-2)。

このレオメーターの試料台に内径50.04mm, 深さ66.60mmの恒温水が循環できるステンレス製円筒型カップを固定し, 長さ61.6mmで外径の異なる4種類のアクリル製円柱型プランジャーを用いて各種の測定を行った。カップ半径に対するプランジャー半径の比をプランジャー比  $\kappa$  と定義し,  $\kappa = 0.9$  (外径45.03 mm),  $\kappa = 0.8$  (外径40.04mm),  $\kappa = 0.7$  (外径35.01mm),  $\kappa = 0.5$  (外径25.03mm) の4条件で測定を行った。測定温度は, 循環水の温度を調節することにより, 測定中の試料の実温がグリセロールで  $20 \pm 0.3^\circ\text{C}$ , 標準粘度液で  $25 \pm 0.3^\circ\text{C}$  になるように制御した (図2-2)。

測定は試料の入ったカップが押し上げられ, プランジャーを取り付けたロードセルで応力を計測する。これは, 試料から見た場合に, プランジャーが押し込まれる場合と同様の動きをするため, 本研究では『プランジャーを押し込む』と表現した。



図 2-1 株式会社サン科学製レオメーターCR-3000EX-S

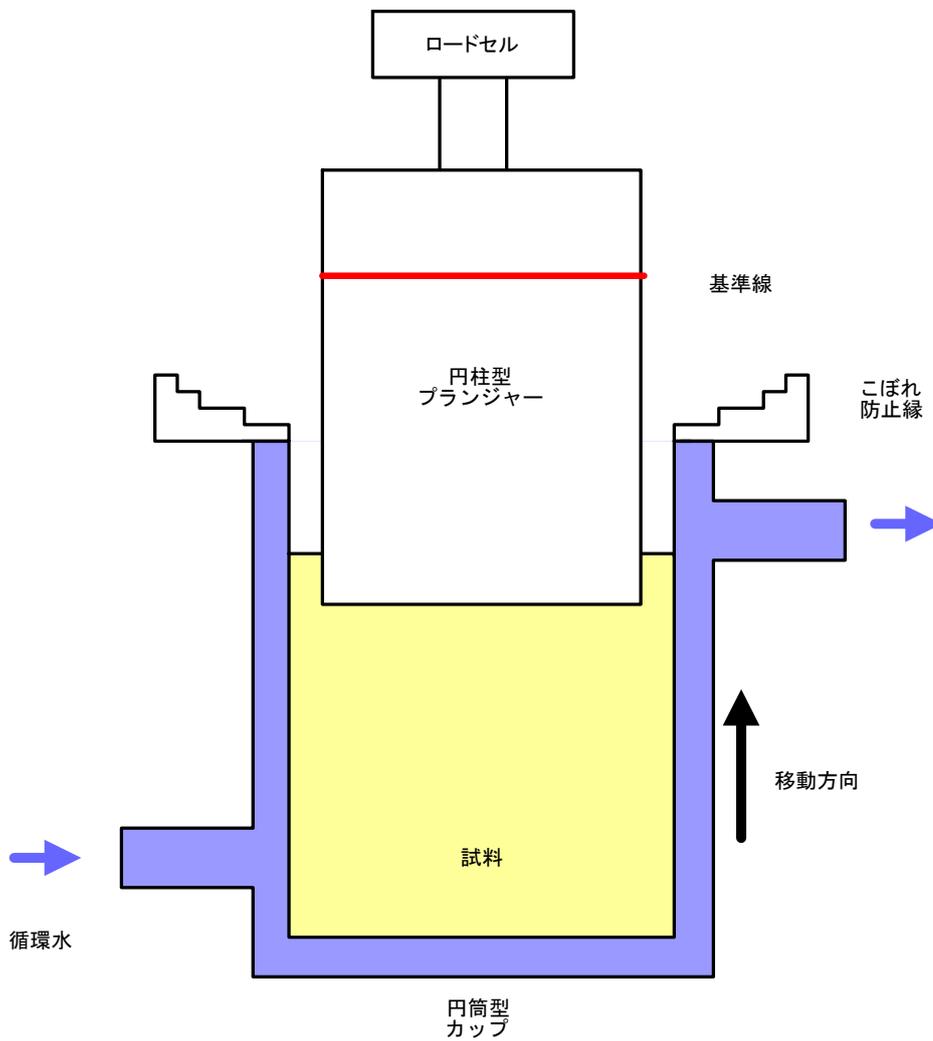


図 2-2 ジオメトリーの構造

### 2.2.3 評価方法

各測定法の正確度を比較するために、プランジャーの浸漬距離が約 41.6mm になるように各プランジャー比に合わせて試料の量と移動距離を調整した。

また、ずり速度  $d\gamma/dt$  が同じ条件になるように各プランジャー比  $\kappa$  に合わせてプランジャー移動速度  $v_p$  を計算し、低ずり速度から徐々に高ずり速度に変化させながら、6~8 区分で各 3 回測定を行った。

各測定法によって得られた粘度  $\mu_i$  と既知の粘度値  $\bar{\mu}$  をもとに、式 (2-1) の二乗平均平方根誤差 (Root Mean Square Error) (以下 RMSE) を計算し、各測定法間の正確度の比較を行った。

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(\mu_i - \bar{\mu})^2}{\bar{\mu}^2}} \dots\dots(2-1)$$

## 2.3 測定方法及び解析結果

### 2.3.1 バックエクストルージョン(BE)法

BE法は、円筒型カップに試料を入れ、共軸の円柱型プランジャーを上部から一定速度で押し込みカップとプランジャーの間の環状部で試料を上向きに流動させ、さらにプランジャーを停止した後に放置した際の、プランジャーに加わる応力時間曲線から粘度を測定する方法である。プランジャーに加わる応力の時間変化は図 2-3 のような形状となる。

この応力時間曲線から、ピーク値を  $F_T$ 、一定時間の放置後に収束する応力を  $F_{Te}$  として解析に使用した。

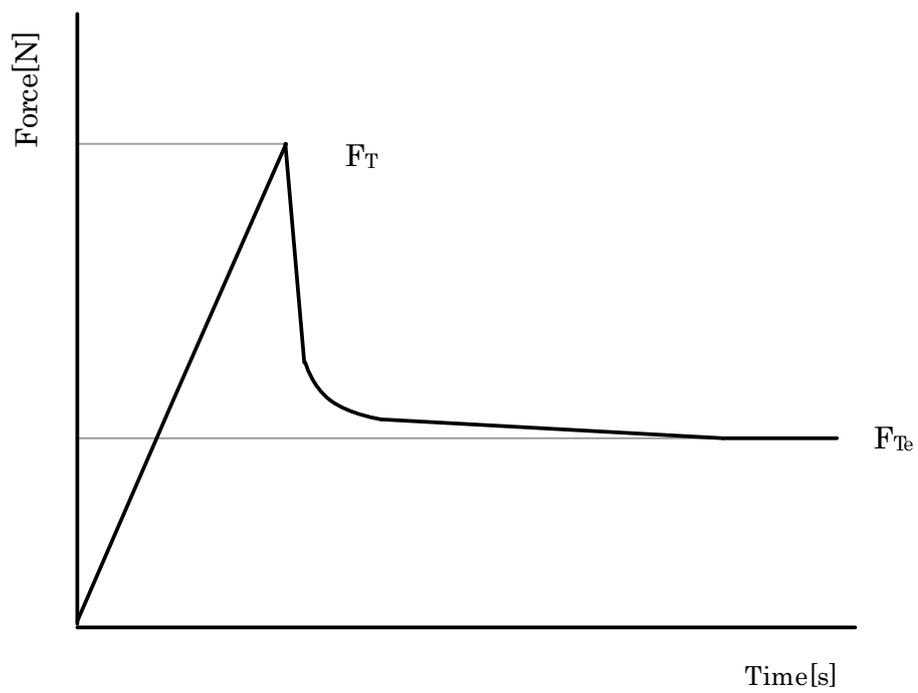


図 2-3 BE 法における応力時間曲線

#### 2.3.1.1 測定手順

内半径  $R_o$  のカップに試料を入れ所定の温度に保持した(図 2-4(a)). その後, 外半径  $R_i$  のプランジャーを一定速度  $v_p$  で下方に OB (浸漬距離  $L_1$  を約 41.6mm に設定) だけ押し込み, その位置で応力が収束するまで 30 秒間放置した(図 2-4(b)). プランジャーを元の位置に戻し, 試料がカップとプランジャーに付着している場合には, 付着した試料を丁寧に取り除いた(図 2-4(c)). このとき, 試料の減量分を注ぎ足し, 元の状態に戻した(図 2-4(d)). 一連の測定を行った後, プランジャーの移動速度を変更し, 次の測定を行った.

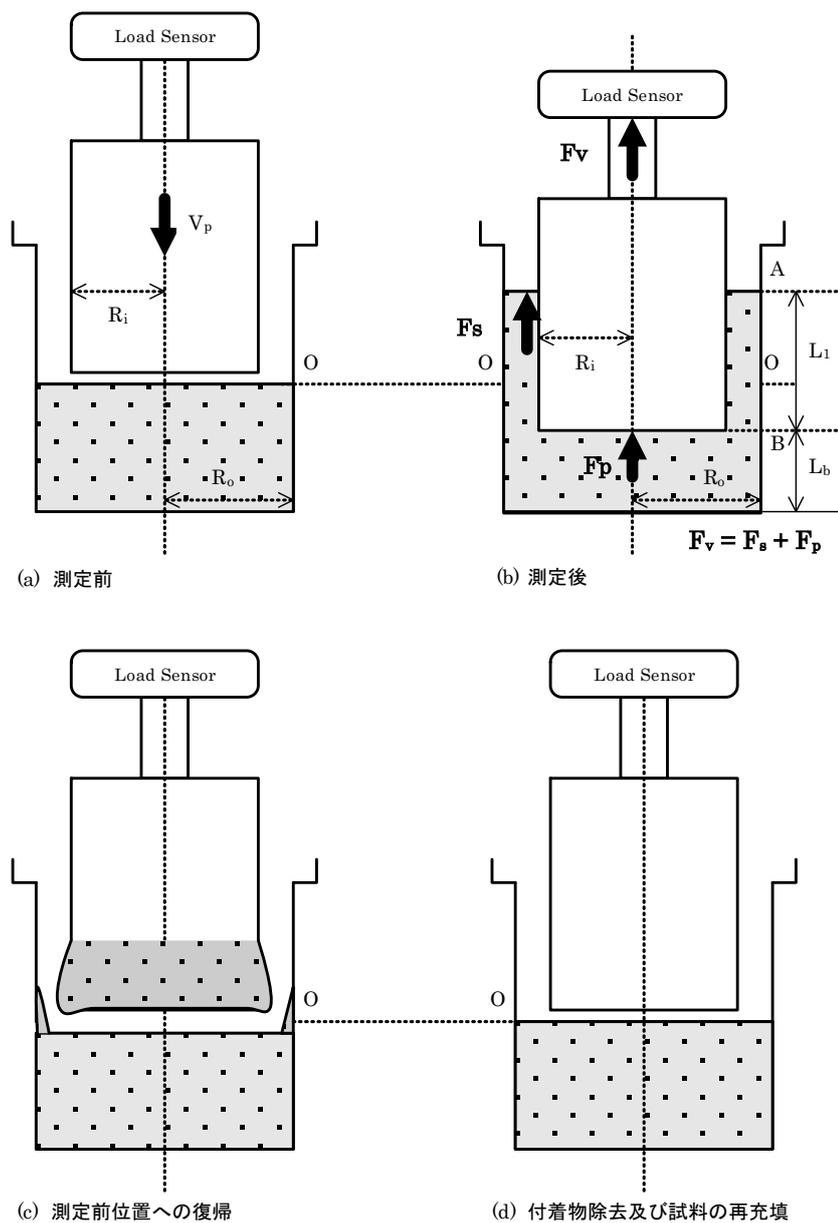


図 2-4 BE法における測定手順とプランジャーの状態

通常測定 : (a) → (b) → (c) → (d) → (a) へ戻る

連続測定 : (a) → (b) → (c) → (a) へ戻る

### 2.3.1.2 解析方法

カップの半径に対するプランジャーの半径比をプランジャー比  $\kappa$  として、式(2-2)で表す。このプランジャー比を使った Morgan<sup>2)</sup>の装置定数  $\alpha_1$  を式(2-3)で、鈴木<sup>5)</sup>の装置定数  $\alpha_2$  を式(2-4)で示した。これらの装置定数を、各測定法におけるずり速度、ずり応力、粘度の算出に用いた。

$$\kappa = \frac{R_i}{R_0} \dots\dots(2-2)$$

$$\alpha_1 = \frac{1-\kappa^2}{1+\kappa^2} \dots\dots(2-3)$$

$$\alpha_2 = \frac{1+\kappa^2}{(1+\kappa^2)\ln\kappa + (1-\kappa^2)} \dots\dots(2-4)$$

浮力を修正した応力  $F_{cb}$  は、式(2-5)により求めた。

$$F_{cb} = F_T - \rho g L_1 \pi R_i^2 \dots\dots(2-5)$$

プランジャー壁面のずり速度  $d\gamma/dt$  は Morgan らの方法<sup>2)</sup>と鈴木<sup>5)</sup>の装置定数  $\alpha_2$  を使って式(2-6)で表すことができる。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{-\alpha_1}{\ln\kappa + \alpha_1} \left( \frac{v_p}{R_i} \right) = -\alpha_1 \alpha_2 \left( \frac{v_p}{R_i} \right) \dots\dots(2-6)$$

また、プランジャー壁面のずり応力  $\sigma_w$  は Morgan らの方法に従って式(2-7)で表すことができる。

$$\sigma_w = \frac{\alpha_1}{2\pi R_i} \left( \frac{F_{cb}}{L_1} \right) \dots\dots(2-7)$$

そこで、粘度  $\mu$  は Morgan らの方法と鈴木<sup>5)</sup>の装置定数  $\alpha_2$  を使って式(2-8)で求めることができる。

$$\begin{aligned}
\mu &= \frac{\sigma_w}{d\gamma/dt} \\
&= \frac{\frac{\alpha_1}{2\pi R_i} \left( \frac{F_{cb}}{L_1} \right)}{\frac{-\alpha_1}{\ln \kappa + \alpha_1} \left( \frac{v_p}{R_i} \right)} \\
&= \frac{1}{2\pi} \left( \frac{F_{cb}}{v_p L_1} \right) \ln \left( \frac{1}{k} \right) \left( 1 + \frac{\alpha_1}{\ln k} \right) \\
&= -\frac{1}{2\pi \alpha_2 v_p} \left( \frac{F_{cb}}{L_1} \right) \dots \dots (2-8)
\end{aligned}$$

### 2.3.1.3 測定例

測定の一例として、標準粘度液 B を用い、プランジャー比  $\kappa = 0.8$ 、プランジャー浸漬距離  $L_1 = 41.6 \text{ mm}$ 、プランジャー移動速度  $v_p = 1.67 \times 10^{-3} \text{ m/s}$  で BE 法により得られた応力時間曲線を図 2-5 に示した。この図から、応力のピーク値  $F_T = 1.974 \text{ [N]}$  と停止後一定時間放置した後の応力  $F_{Te} = 0.501 \text{ [N]}$  を読み取った。この値と、式 (2-2) ~ (2-7) を使って、ずり速度  $d\gamma/dt = 5.04 \text{ [1/s]}$ 、ずり応力  $\sigma_w = 60.833 \text{ Pa}$ 、粘度  $\mu = 12.077 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  の測定値を得た。なおニュートン流体の場合、 $F_{Te}$  はプランジャーに加わる浮力  $F_b$  とほぼ同じ値になる。

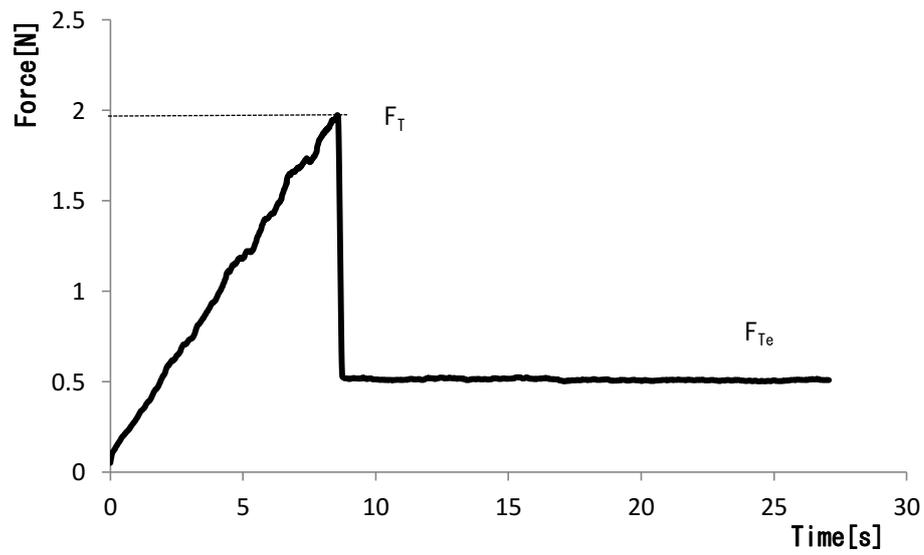


図 2-5 BE 法による標準粘度液 B(12.28Pa·s)の応力時間曲線  
 ( $\kappa=0.8$ ,  $L_1=41.6\text{ mm}$ ,  $v_p=1.67\times 10^{-3}\text{ m/s}$ )

#### 2.3.1.4 測定結果及び考察

##### 2.3.1.4.1 通常測定

4種類のプランジャー比 ( $\kappa = 0.9, 0.8, 0.7, 0.5$ ) のプランジャーを用いて、ずり速度を変えながら、各試料 (グリセロール, 標準粘度液 A, B, C) の粘度を測定した結果を図 2-6~2-9 に示した。図 2-6~2-9 では、標準試料の粘度を実線で示し、実際の測定結果を各プロットにより示した。また、各試料 (グリセロール, 標準粘度液 A, B, C) について、測定結果から得られた粘度  $\mu_i$  と既知の粘度値  $\bar{\mu}$  をもとに、RMSE を計算し、試料ごとの平均値と 4 種類のプランジャー比ごとの平均値を表 2-1 に示した。

低粘度のグリセロールでは、誤差がやや目立つが、中高粘度の標準粘度液 A, B, C の試料では、ほぼ良好な正確度を示した。グリセロール ( $1.48 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) のような低粘度標準試料では、いずれのプランジャー比  $\kappa$  においても RMSE が 0.1 以上となり正確度が劣っていることが分かる。これは、Morgan らの実験結果で、標準粘度液  $0.54 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  では、ずり速度 50 以下で良い正確度が得られなかったという報告と同様の傾向を示すものであった<sup>2)</sup>。

標準粘度液 A ( $4.91 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) ではプランジャー比  $\kappa$  が 0.7 以上で RMSE が 0.05 以下となり、良好な正確度で粘度を求めることができた。さらに、標準粘度液 B ( $12.28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) では、いずれのプランジャー比においても良好な正確度で粘度を求めることができた。標準粘度液 C ( $102.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) では、プランジャー比  $\kappa$  が 0.7 と 0.8 で良好な正確度であったが、プランジャー比  $\kappa$  が 0.5 および 0.9 では、あまり良い正確度で粘度を求めることはできなかった。また、各プランジャー比での RMSE を比較したところ、中粘度範囲ではプランジャー比  $\kappa$  が 0.8、高粘度範囲ではプランジャー比  $\kappa$  が 0.7 で比較的正確度の良いものであった。

BE 法ではプランジャー比  $\kappa$  が 0.8 以下で、中高粘度領域の粘度測定では概ね良好な正確度を示した。しかし、低粘度領域での粘度測

定は難しいこと、また、連続測定は難しいことが明らかとなった。

低粘度領域で正確度が劣っていた理由としては、式(2-7)と式(2-8)

の  $\left(\frac{F_{cb}}{L_1}\right)$  項で、浮力を修正した応力  $F_{cb}$  が小さいことが原因であると  
考えられる。低粘度領域での測定では、本研究で使用したカップと  
プランジャーよりもさらに大きなものを使用することにより、測定  
される応力  $F_{cb}$  を大きくすることが可能である。

高粘度領域で、プランジャー比  $\kappa$  が 0.9 および 0.5 の場合に正確  
度が劣っていた理由は、個々のデータのばらつきが考えられる。特  
に、プランジャー比  $\kappa$  が 0.9 の場合、環状路が狭くなっているため  
試料の流動が均一に起こらなかった可能性がある。一方、プランジ  
ャー比  $\kappa$  が 0.5 の場合には、環状路が広くなって応力が下がり、十  
分な分解能が得られなかったことが原因であると考えられる。

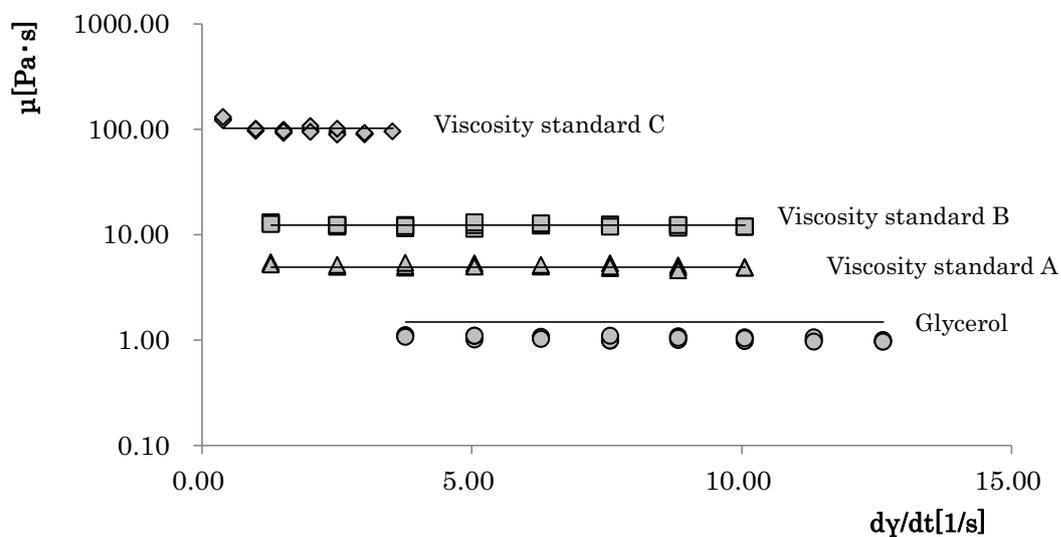


図 2-6 BE 法による粘度測定結果 ( $\kappa = 0.9$ ,  $L_1 = 41.6 \text{ mm}$ )

— (Glycerol): グリセロールの  $1.48 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

○ : グリセロールの粘度測定結果

— (A): 標準粘度液 A の  $4.91 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

△ : 標準粘度液 A の粘度測定結果

— (B): 標準粘度液 B の  $12.28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

■ : 標準粘度液 B の粘度測定結果

— (C): 標準粘度液 C の  $102.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

◇ : 標準粘度液 C の粘度測定結果

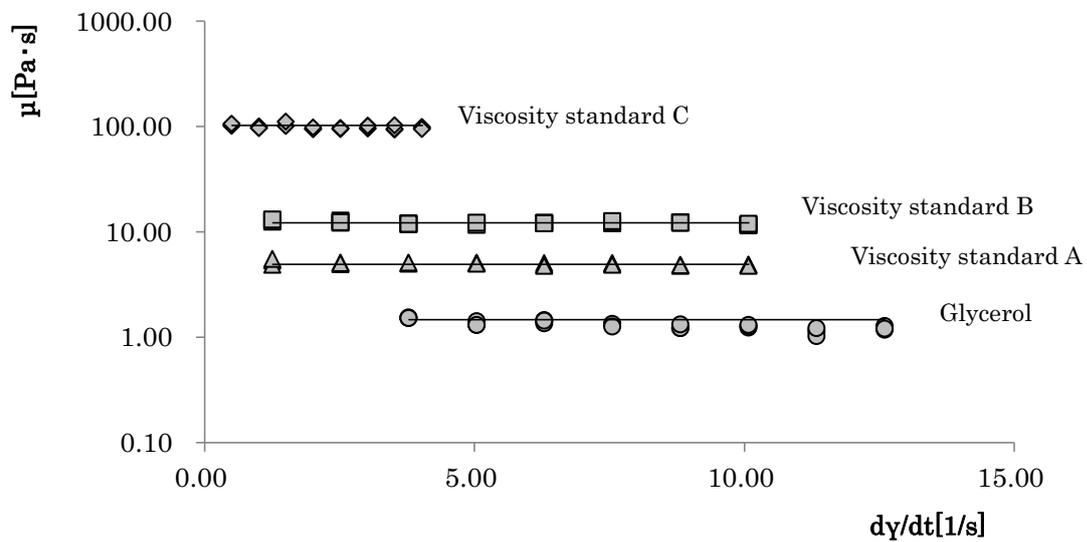


図 2-7 BE 法による粘度測定結果 ( $\kappa = 0.8$ ,  $L_1 = 41.6 \text{ mm}$ )

— (Glycerol): グリセロールの  $1.48 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

○ : グリセロールの粘度測定結果

— (A): 標準粘度液 A の  $4.91 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

△ : 標準粘度液 A の粘度測定結果

— (B): 標準粘度液 B の  $12.28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

■ : 標準粘度液 B の粘度測定結果

— (C): 標準粘度液 C の  $102.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

◇ : 標準粘度液 C の粘度測定結果

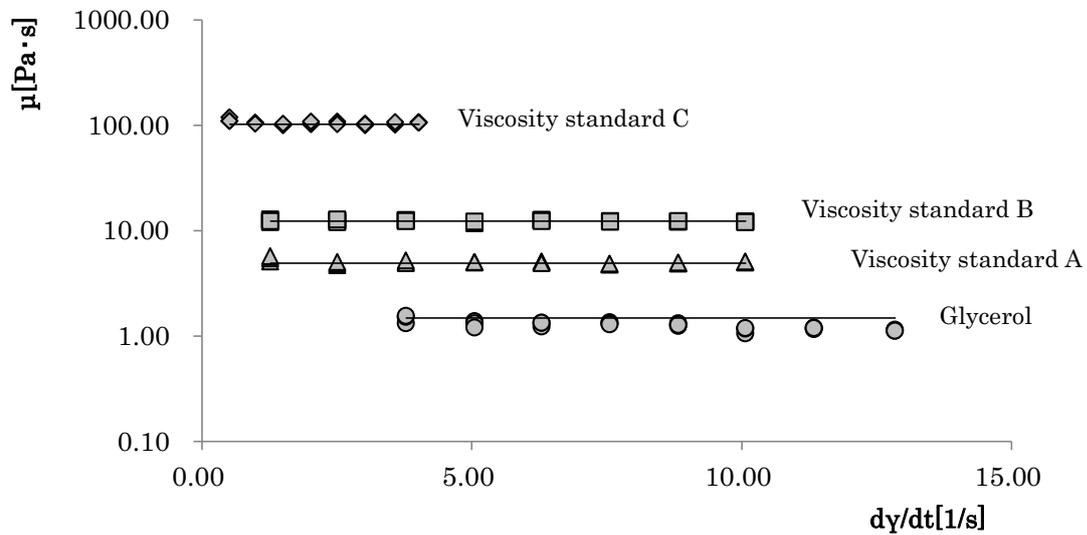


図 2-8 BE 法による粘度測定結果 ( $\kappa = 0.7$ ,  $L_1 = 41.6 \text{ mm}$ )

— (Glycerol): グリセロールの  $1.48 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

● : グリセロールの粘度測定結果

— (A): 標準粘度液 A の  $4.91 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

▲ : 標準粘度液 A の粘度測定結果

— (B): 標準粘度液 B の  $12.28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

■ : 標準粘度液 B の粘度測定結果

— (C): 標準粘度液 C の  $102.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

◆ : 標準粘度液 C の粘度測定結果

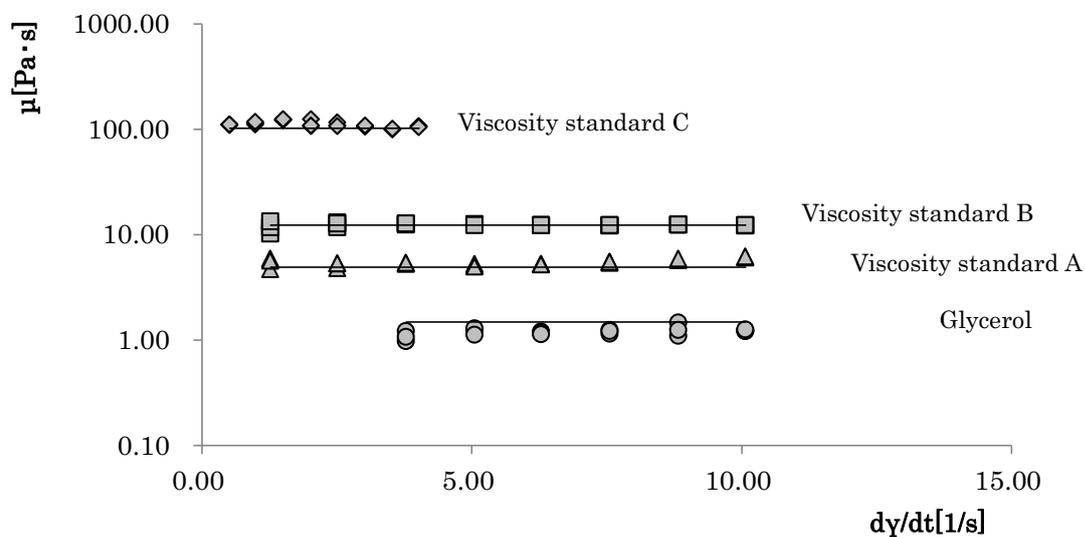


図 2-9 BE 法による粘度測定結果 ( $\kappa = 0.5$ ,  $L_1 = 41.6 \text{ mm}$ )

— (Glycerol): グリセロールの  $1.48 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

● : グリセロールの粘度測定結果

— (A): 標準粘度液 A の  $4.91 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

▲ : 標準粘度液 A の粘度測定結果

— (B): 標準粘度液 B の  $12.28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

■ : 標準粘度液 B の粘度測定結果

— (C): 標準粘度液 C の  $102.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

◆ : 標準粘度液 C の粘度測定結果

表 2-1 BE 法によるサンプル粘度およびプランジャー比における  
RMSE

	Glycerol (1.48Pa·s)	Viscosity standard A (4.91Pa·s)	Viscosity standard B (12.28Pa·s)	Viscosity standard C (102.4Pa·s)	Average
$\kappa = 0.9$	0.305	0.048	0.037	0.125	<i>0.129</i>
$\kappa = 0.8$	0.142	0.040	0.030	0.053	<i>0.066</i>
$\kappa = 0.7$	0.166	0.047	0.021	0.046	<i>0.070</i>
$\kappa = 0.5$	0.205	0.136	0.045	0.105	<i>0.123</i>
Average	<i>0.205</i>	<i>0.068</i>	<i>0.033</i>	<i>0.082</i>	

#### 2.3.1.4.2 エンドエフェクト

BE 法ではプランジャー比  $\kappa$  が大きくなり、かつプランジャー底部とカップ底面との距離  $L_b$  が短くなると、プランジャーとカップの間の環状部に試料が流れ込もうとする前に、プランジャー底面とカップ底面の瞬間的な反発力が加わるため、応力が大きくなり誤差が生じること（エンドエフェクト）が知られている<sup>2~4)</sup>。

図 2-10 は、標準粘度液 B を使って、 $\kappa = 0.8$ 、 $v_p = 3.33 \times 10^{-3} \text{ m/s}$  で  $L_b = 15 \text{ mm}$  と  $5 \text{ mm}$  で応力時間曲線の差を比較したものである。エンドエフェクトが現れると最大応力は、 $3.43 \text{ N}$  が  $5.55 \text{ N}$  にまで拡大し、この値で粘度を計算すると、 $12.147 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、 $20.940 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  となる。

そこで本研究ではエンドエフェクトを防止するために、カップ底面とプランジャー底面までの距離  $L_b$  を  $15 \text{ mm}$  に設定することとした。NRCC 法や SBE 法についても、初期浸漬距離を  $15 \text{ mm}$  とし、さらにプランジャーが押し込まれても、カップ底面までの距離が  $10 \text{ mm}$  以上となるように設定した。

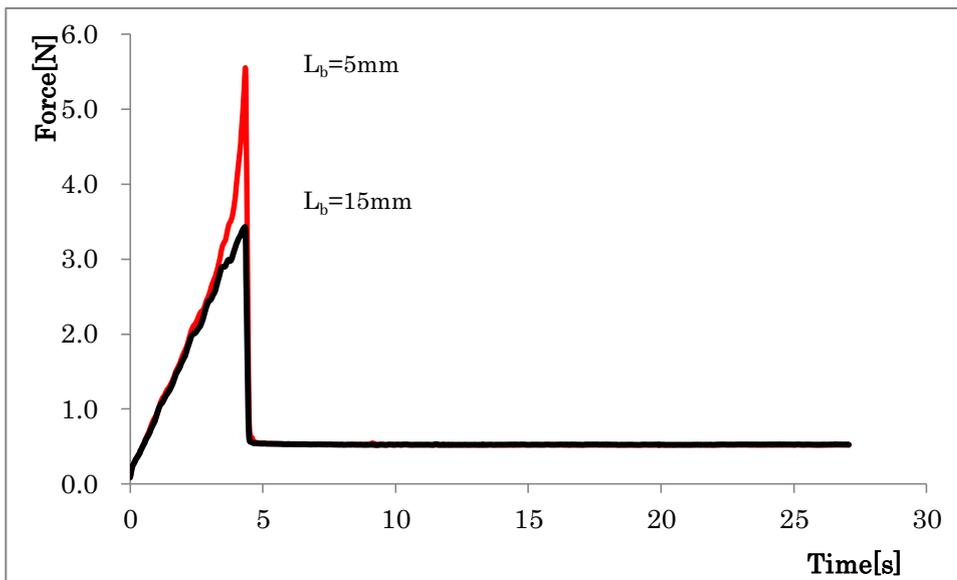


図 2-10 標準粘度液 B(12.28Pa·s)の応力時間曲線におけるエンドエフェクトの影響  
 (BE 法,  $\kappa = 0.8$ ,  $L_1 = 41.6 \text{ mm}$ ,  $v_p = 3.33 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ )

#### 2.3.1.4.3 連続測定

通常，BE法では清浄なプランジャーを使用し，粘度測定を行う。しかし，同一試料を複数回測定する場合には，測定ごとにプランジャーを元の位置に戻し，カップとプランジャーに付着した試料を丁寧に取り除き，さらに，試料の減量分を注ぎ足す必要がある。これらの作業は，測定手順が煩雑になると共に，試料の拭き取りの程度により，測定値が変化する原因にもなる。そこで，測定後の試料の拭き取り操作を省略することにより，測定結果がどの程度影響を受けるかを明らかにするため，連続測定を試みた。

結果の一例として，標準粘度液B(12.28Pa·s)を用いてプランジャー比 $\kappa=0.8$ で通常測定した場合と連続測定した場合の測定結果を図2-11に示した。連続測定では，1回の測定終了後，90秒間測定間隔を空け，次の測定を行った。標準粘度液B(12.28Pa·s)の基準値を実線で示し，プランジャーとカップを一回ごとに清掃した通常測定の実験データを○印，プランジャーとカップを清掃せず連続的に測定したデータを●印で示した。通常測定では，基準値に近い測定値が得られているが，連続測定では，初回の測定を除いてほぼ基準値よりも高くなっている。特に，低ずり速度の範囲では誤差が大きい。低ずり速度では，プランジャーの移動速度が遅いため，プランジャーに付着した試料が大きな抵抗になったと考えられる。

したがって，BE法では試料が高粘度になるほど，付着した試料の影響が大きくなり，測定誤差も大きくなる。これは，BE法で連続測定を行った場合，試料の粘度で，測定誤差が異なることを表しており，連続測定の困難さを示す結果とも言える。

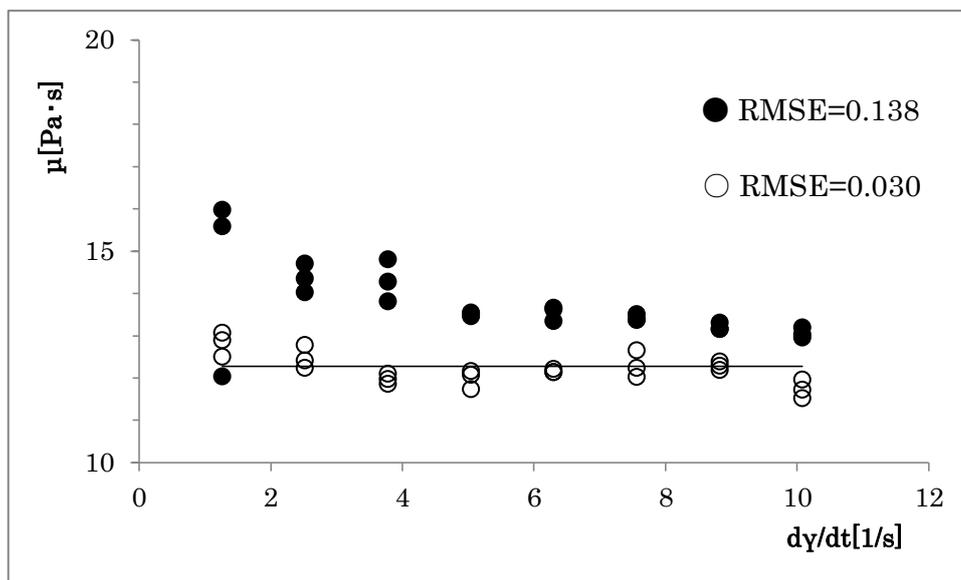


図 2-11 BE 法による連続測定と通常測定（毎回清掃後の測定）の  
粘度測定結果比較

（標準粘度液 B：12.28Pa·s， $\kappa = 0.8$ ， $L_1 = 41.6\text{mm}$ ）

●：連続測定

○：通常測定（毎回清掃後の測定）

—：標準粘度液 B の 12.28Pa·s 基準線

### 2.3.2 非回転二重円筒（NRCC）法

NRCC法では、円筒型カップに試料を入れ、共軸の円柱型プランジャーを上部から押し込み、所定の位置に沈める。測定では、プランジャーを所定の位置から微小距離だけ押し込み、すぐに元の位置に戻す（図 2-12）。この時得られた応力時間曲線から、プランジャーが移動する際の瞬間的な応力  $F_{v0}$  を求め、粘性寄与成分  $F_v$  と弾性寄与成分  $F_e$  に分解し、粘度と弾性率を算出する。NRCC法により得られる応力時間曲線は図 2-13 に示すようなきわめて短い時間変化を示す。NRCC法では移動距離が微小であるため、測定時間が非常に短い。

通常 NRCC法では、プランジャーの押し込みが微小距離のため、円筒型カップにほぼ満量充填（ $L_0=51.6\text{mm}$ ）して測定を行うが、本研究では他の測定法と比較するため、初期浸漬距離  $L_0$  を  $41.6\text{mm}$  に揃えた。

NRCC法では、移動距離が小さいため、適切な測定間隔を取れば連続測定が可能である。本研究では連続測定で得られた粘度を測定精度の評価に用いた。

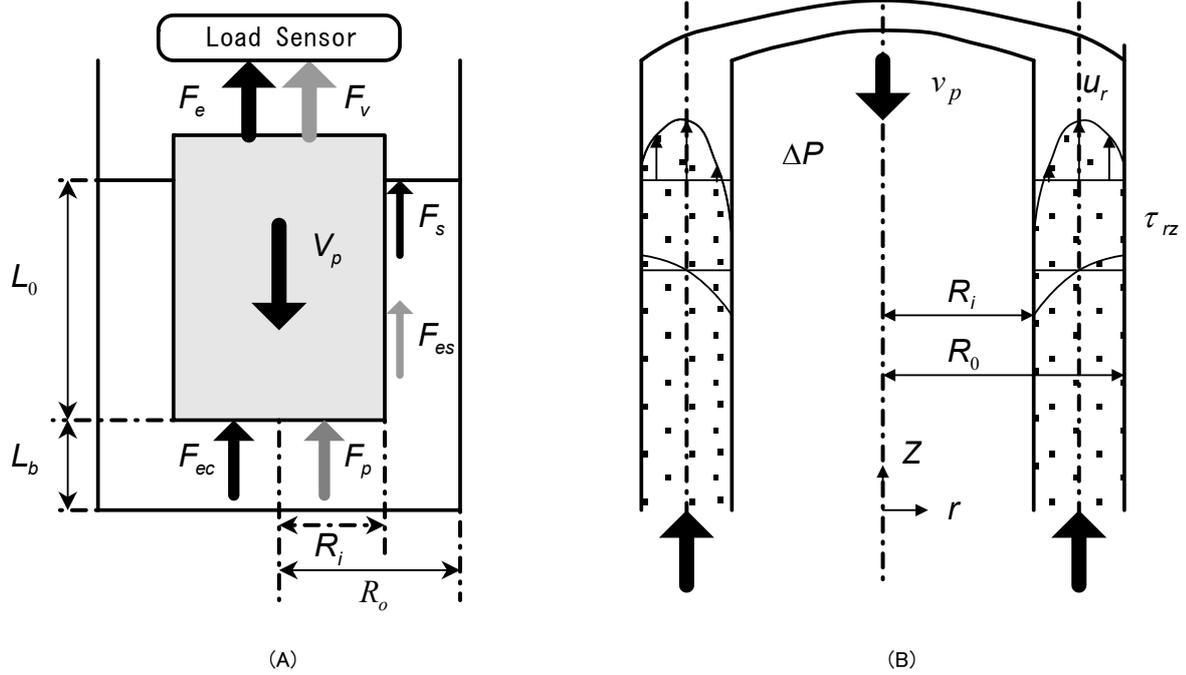


図 2-12 NRCC 法のセットアップ図(A) と放射座標系における解析(B)

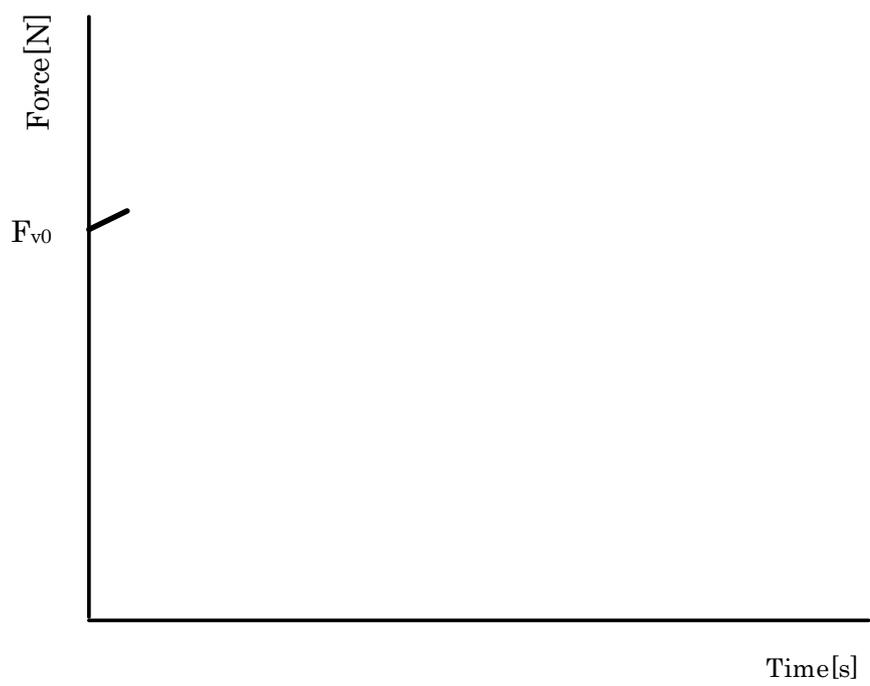
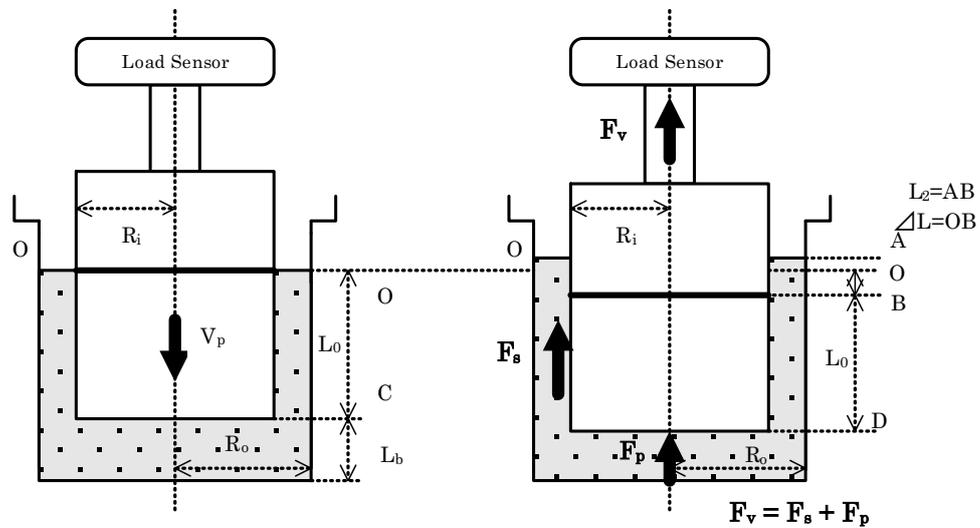


図 2-13 NRCC 法における応力時間曲線

### 2.3.2.1 測定手順

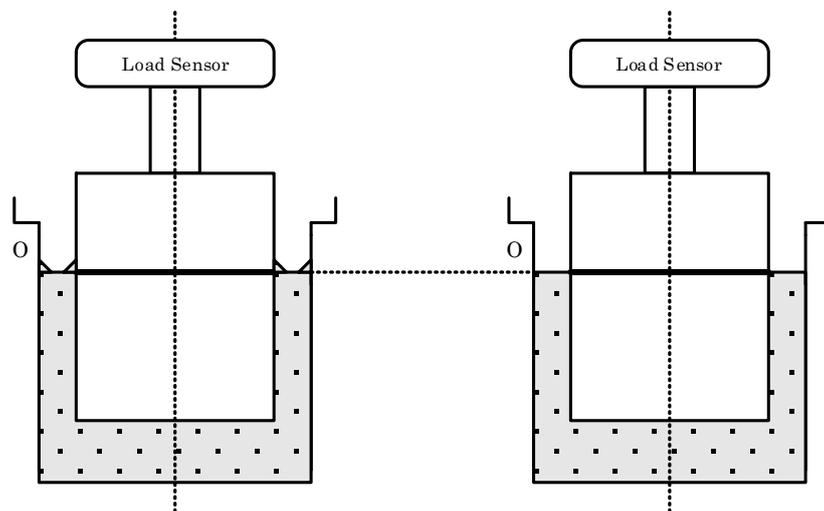
内半径  $R_o$  のカップに試料を入れ，外半径  $R_i$  のプランジャーを初期浸漬距離  $L_o$  が 41.6mm になるように沈め，所定の温度に保持した（図 2-14(a)）．その位置から，プランジャーをさらに微小距離  $\Delta L(OB)$  を 0.3mm だけ押し込み（図 2-14(b)），鈴木<sup>5)</sup>の解析理論に基づき株式会社サン科学製物性解析ソフト NRCC Visco-PRO によって，粘度及び弾性率を求めた．

NRCC 法は連続測定が可能であることから，本研究では測定間隔を 60～120 秒に設定し，連続的な試料の粘度および弾性率の測定を試みた．



(a) 測定前

(b) 測定後



(c) 測定前位置への復帰

(d) 所定の測定間隔後の状態

図 2-14 NRCC法における測定手順とプランジャーの状態

( $L_0 = 41.6 \text{ mm}$ ,  $\angle L = 0.3 \text{ mm}$ )

### 2.3.2.2 解析方法

プランジャー壁面のずり速度  $d\gamma/dt$  は鈴木の方法<sup>5)</sup>と Morgan<sup>2)</sup>の装置定数  $\alpha_1$  を使って式(2-9)で表すことができる。

$$\frac{d\gamma}{dt} = -\frac{(1-\kappa^2)v_p\alpha_2}{(1+\kappa^2)R_i} = -\alpha_1\alpha_2\left(\frac{v_p}{R_i}\right) \dots\dots(2-9)$$

粘度  $\mu$  は、鈴木の方法に従って式(10)で計算される。

$$\mu = -\frac{1}{2\pi\alpha_2v_p}\left(\frac{F_{V0}}{L_0}\right) \dots\dots\dots(2-10)$$

プランジャー壁面に加わるずり応力は Morgan の装置定数  $\alpha_1$  を使って式(2-11)で表される。

$$\begin{aligned}\sigma_w &= \frac{d\gamma}{dt} \times \mu \\ &= -\frac{(1-\kappa^2)v_p\alpha_2}{(1+\kappa^2)R_i} \times \left[ -\frac{1}{2\pi\alpha_2v_p}\left(\frac{F_{V0}}{L_0}\right) \right] \\ &= \frac{\alpha_1}{2\pi R_i}\left(\frac{F_{V0}}{L_0}\right) \dots\dots\dots(2-11)\end{aligned}$$

### 2.3.2.3 測定例

測定の一例として、標準粘度液 B を用い、プランジャー比  $\kappa = 0.8$ 、プランジャー浸漬距離  $L_0 = 41.6 \text{ mm}$ 、プランジャー移動速度  $v_p = 1.67 \times 10^{-3} \text{ m/s}$  で NRCC 法により得られた応力時間曲線を図 2-15 に示した。NRCC 法では測定時間が非常に短いため、BE 法（図 2-5）の測定結果と時間軸を揃えたグラフに加えて、時間軸を 100 倍に拡大したグラフも併せて示した。

株式会社サン科学製粘度・粘弾性解析ソフト NRCC Visco-PRO によって得られた標準粘度液 B ( $12.28 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ) の測定結果は、粘度  $11.810 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、弾性率  $122.4 \text{ Pa}$ 、ずり応力  $59.54 \text{ Pa}$ 、ずり速度  $5.041 [1/\text{s}]$  であった。

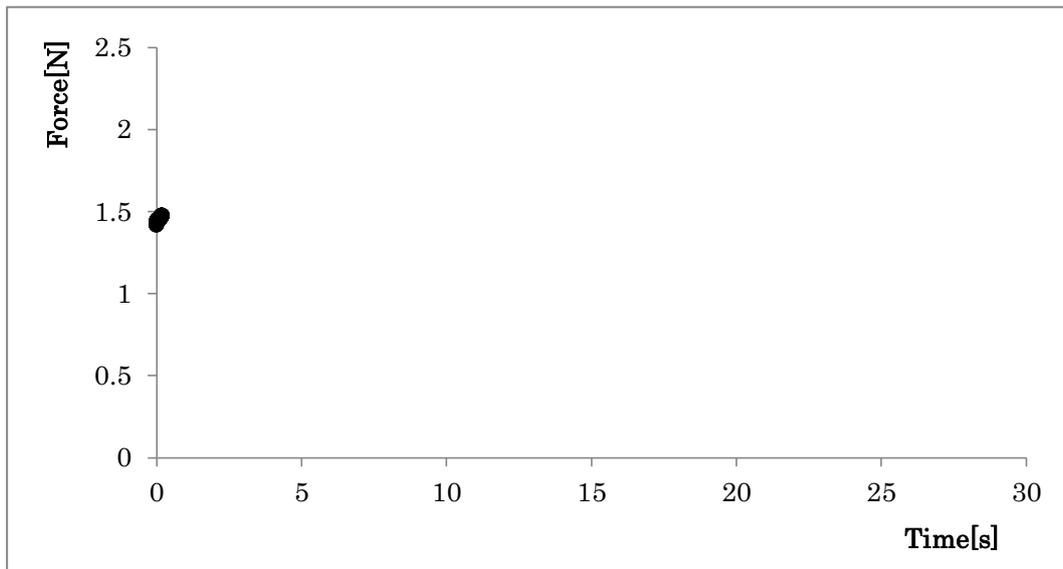


図 2-15-1 NRCC 法による標準粘度液 B(12.28Pa·s)の応力時間曲線  
 ( $\kappa = 0.8$ ,  $L_0 = 41.6 \text{ mm}$ ,  $v_p = 1.67 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ )

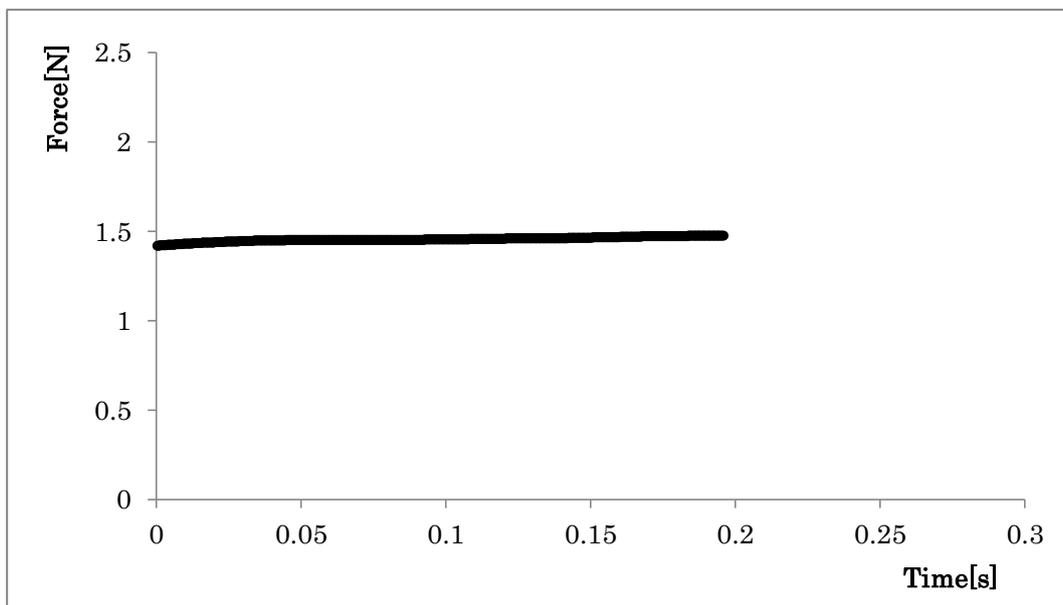


図 2-15-2 上図(2-15-1)の Time[s]軸目盛を 100 倍に拡大したもの

## 2.3.2.4 測定結果及び考察

### 2.3.2.4.1 測定結果

4種類のプランジャーを用いて、ずり速度を変えながら、各試料（グリセロール、標準粘度液 A,B,C）の粘度を測定し、その結果を図 2-16～2-19 に示した。標準試料の粘度を実線で示し、実際の測定結果を各プロットにより示した。

プランジャー比  $\kappa$  が大きくなると誤差も大きくなり、特に高粘度試料では正確度が低下する傾向を示した。低粘度のグリセロールでは、プランジャー比  $\kappa$  が 0.9と 0.8では誤差が大きく、0.7と 0.5では良好な測定結果が得られた。中粘度の標準粘度液 A,Bでは、プランジャー比  $\kappa$  が 0.9と 0.5では誤差が大きく、0.8と 0.7では比較的良好な測定結果が得られた。高粘度の標準粘度液 Cでは、プランジャー比  $\kappa$  が 0.9,0.8,0.7では誤差が大きく、0.5でのみ、比較的良好な測定結果が得られた。

各試料（グリセロール、標準粘度液 A,B,C）について、測定結果から得られた粘度  $\mu_i$  と既知の粘度値  $\bar{\mu}$  をもとに、RMSEを計算し、試料ごとの平均値と4種類のプランジャーごとの平均値を表 2-2 に示した。各プランジャー比での RMSE を比較したところ、プランジャー比  $\kappa$  が 0.8と 0.7のものでは中粘度範囲で、0.5のものでは高粘度範囲で比較的正確度が良い結果となった。

NRCC 法では正確度が大きく劣る範囲があり、プランジャー比ごとの RMSE 値の傾向も異なる。このため、測定試料の粘度に合わせてプランジャー比を選択する必要があるが、これが、NRCC 法の利用を困難にしている大きな原因であると考えられる。

また NRCC 法では、予め試料にプランジャーを沈めておく必要があるが、測定を開始し、試料に力が加わり（流動が始まって）、プランジャーにその応力が伝わる時に、環状部の幅と試料の粘度によって応答時間が変化する可能性がある。そのため、NRCC 法では、プランジャーが移動する瞬間の応力  $F_{v0}$  の検出が困難になっている。

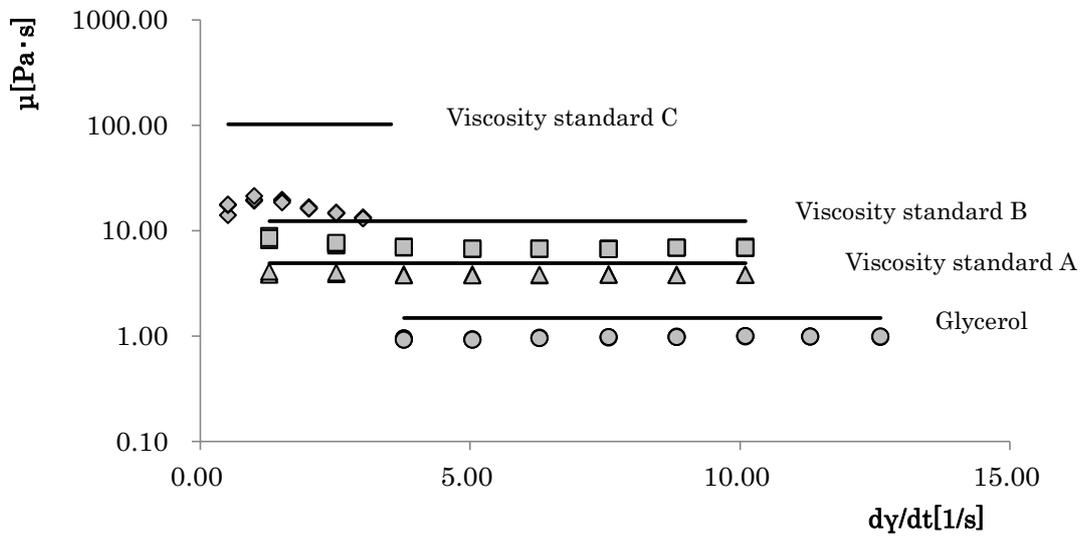


図 2-16 NRCC 法による粘度測定結果

( $\kappa = 0.9$ ,  $L_0 = 41.6 \text{ mm}$ ,  $\triangle L = 0.3 \sim 0.5 \text{ mm}$ )

— (Glycerol): グリセロールの  $1.48 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

○ : グリセロールの粘度測定結果

— (A): 標準粘度液 A の  $4.91 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

△ : 標準粘度液 A の粘度測定結果

— (B): 標準粘度液 B の  $12.28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

■ : 標準粘度液 B の粘度測定結果

— (C): 標準粘度液 C の  $102.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

◇ : 標準粘度液 C の粘度測定結果

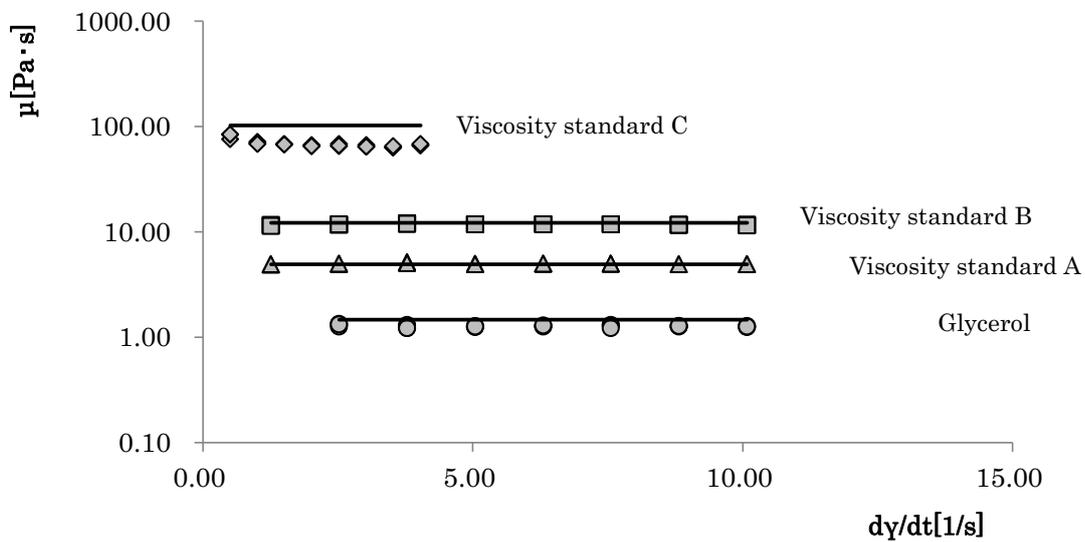


図 2-17 NRCC 法による粘度測定結果

( $\kappa = 0.8$ ,  $L_0 = 41.6 \text{ mm}$ ,  $\angle L = 0.3 \sim 0.5 \text{ mm}$ )

— (Glycerol): グリセロールの  $1.48 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

● : グリセロールの粘度測定結果

— (A): 標準粘度液 A の  $4.91 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

▲ : 標準粘度液 A の粘度測定結果

— (B): 標準粘度液 B の  $12.28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

■ : 標準粘度液 B の粘度測定結果

— (C): 標準粘度液 C の  $102.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

◇ : 標準粘度液 C の粘度測定結果

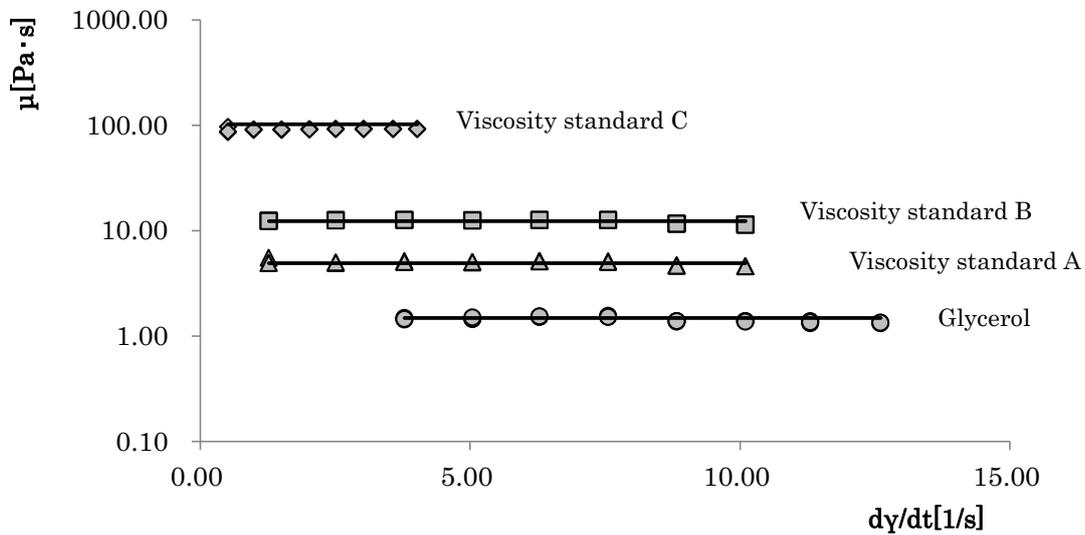


図 2-18 NRCC 法による粘度測定結果

( $\kappa = 0.7$ ,  $L_0 = 41.6 \text{ mm}$ ,  $\triangle L = 0.3 \sim 0.5 \text{ mm}$ )

— (Glycerol): グリセロールの  $1.48 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

○ : グリセロールの粘度測定結果

— (A): 標準粘度液 A の  $4.91 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

△ : 標準粘度液 A の粘度測定結果

— (B): 標準粘度液 B の  $12.28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

■ : 標準粘度液 B の粘度測定結果

— (C): 標準粘度液 C の  $102.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

◇ : 標準粘度液 C の粘度測定結果

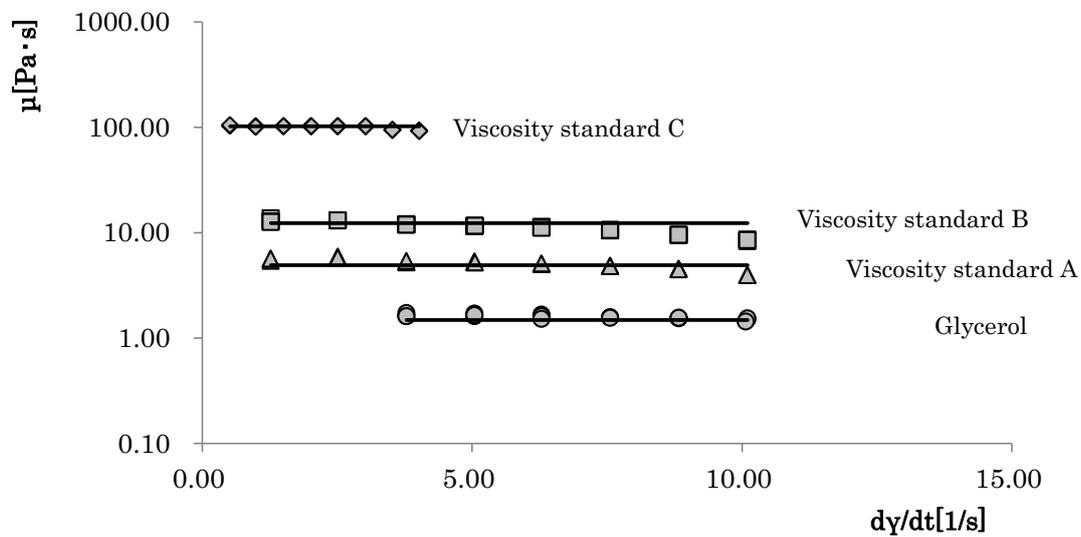


図 2-19 NRCC 法による粘度測定結果

( $\kappa = 0.5$ ,  $L_0 = 41.6 \text{ mm}$ ,  $\angle L = 0.3 \sim 0.5 \text{ mm}$ )

— (Glycerol): グリセロールの  $1.48 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

● : グリセロールの粘度測定結果

— (A): 標準粘度液 A の  $4.91 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

▲ : 標準粘度液 A の粘度測定結果

— (B): 標準粘度液 B の  $12.28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

■ : 標準粘度液 B の粘度測定結果

— (C): 標準粘度液 C の  $102.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

◇ : 標準粘度液 C の粘度測定結果

表 2-2 NRCC 法によるサンプル粘度およびプランジャー比における RMSE

	Glycerol (1.48Pa·s)	Viscosity standard A (4.91Pa·s)	Viscosity standard B (12.28Pa·s)	Viscosity standard C (102.4Pa·s)	Average
$\kappa = 0.9$	0.350	0.223	0.426	0.849	0.462
$\kappa = 0.8$	0.139	0.020	0.044	0.335	0.134
$\kappa = 0.7$	0.063	0.046	0.037	0.112	0.065
$\kappa = 0.5$	0.081	0.118	0.155	0.045	0.100
Average	0.158	0.102	0.166	0.335	

#### 2.3.2.4.2 $F_{v0}$ の精度

NRCC 法では，図 2-20 のように，得られた応力時間曲線からプランジャーが移動する瞬間の応力  $F_{v0}$  を精度良く求めるために，ある時間  $t_s$  を基準として，曲線上に接線を求めて  $F_{v0}$  を算出している。

この応力時間曲線は，図 2-15 に示した標準粘度液 B(12.28Pa·s) では測定開始からほぼ水平な変化を示し，容易に  $F_{v0}$  を求めることができるが，図 2-21 に示した標準粘度液 C(102.4Pa·s) では，測定開始からの変化が曲線状であるため， $F_{v0}$  を正確に読み取ることが困難である。株式会社サン科学製粘度・粘弾性解析ソフト NRCC Visco-PRO によって得られた測定結果を表 2-3 に示した。また，測定結果から算出した  $F_{v0}$  値を図 2-21 に併せて示した。

表 2-3 に示した測定結果では，いずれのプランジャーの移動速度においても，標準粘度液 C の粘度(102.4Pa·s)よりも低い値となっていることがわかる。この解析ソフトで得られる粘度から，粘度計算の根拠となった  $F_{v0}$  を逆算すると図 2-21 の測定開始点よりもかなりプランジャーが移動した地点に基準点を設定していることが分かる。しかもこの基準点では，本来必要とされる  $F_{v0}$  よりもかなり低い値となっている。これは，NRCC 法の解析理論の基本となる  $F_{v0}$  を求めることが，高粘度の試料では難しくなっていることを示している。このため，同時に解析される弾性率  $G$  は，本来ニュートン流体では 0Pa になる必要があるが，解析ソフトの都合上，粘弾性体の扱いとなり，非常に大きな値の弾性率を持つことになってしまっている。

NRCC 法では，粘性率と弾性率を持つ粘弾性体の場合，プランジャーに加わる力  $F$  は，式(2-12)のように粘性寄与成分  $F_v$  と弾性寄与成分  $F_e$  の合力であり，時間とともに変化する  $F_t$  は式(2-13)のように表される<sup>5)</sup>。

$$F = F_v + F_e \dots \dots (2-12)$$

$$F_t = F_{vt} + F_{et}$$

$$= F_{v0} - 2\pi\mu v_p \alpha_2 t / (1 - \kappa^2) + \left\{ 3\pi(\kappa R_0)^2 v_p t G / L_b \right\} - \left[ 2\pi L_0 v_p t G / \left\{ (1 - \kappa^2) \ln \kappa \right\} \right] \dots (2-13)$$

$$\therefore F_{vt} = F_{v0} - 2\pi\mu v_p \alpha_2 t / (1 - \kappa^2) \dots (2-14)$$

$$\therefore F_{et} = \left\{ 3\pi(\kappa R_0)^2 v_p t G / L_b \right\} - \left[ 2\pi L_0 v_p t G / \left\{ (1 - \kappa^2) \ln \kappa \right\} \right] \dots (2-15)$$

測定結果のピーク値  $F_t$  と、解析ソフトによって得られた粘度  $\mu$  及び弾性率  $G$  から逆算した  $F_{vt}$  と  $F_{et}$  の合計値とを比較すると、表 2-3 の通り、NRCC 法では  $F_{vt}$  と  $F_{et}$  の合計値は  $F_t$  よりはるかに大きくなっていることがわかる。例えば、 $v_p = 3.33 \times 10^{-4}$  では、 $F_t = 2.265$  [N] であるにもかかわらず、 $F_{vt} + F_{et} = 5.331$  [N] となり、 $F_t$  よりはるかに大きい値となっている。

NRCC 法では、粘度が高くなり、プランジャー比  $\kappa$  が大きくなる（環状部が狭くなる）と、応力の時間変化が大きくなる傾向がある。初期の応力の時間変化が大きいため、粘度計算の根拠となるプランジャーが移動する瞬間の応力  $F_{v0}$  を正しく求められない。そのために、プランジャーに加わる応力の弾性寄与成分と粘性寄与成分の分解がうまく行えず、正確度が低下するものと考えられる。

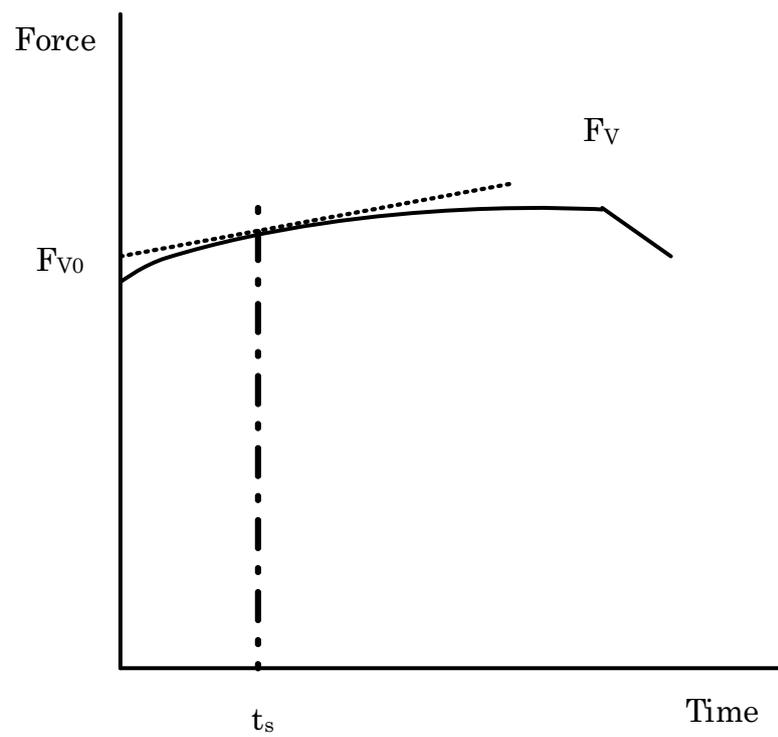


図 2-20 NRCC 法の応力時間曲線におけるプランジャーが移動する瞬間の応力  $F_{v0}$  の推計方法

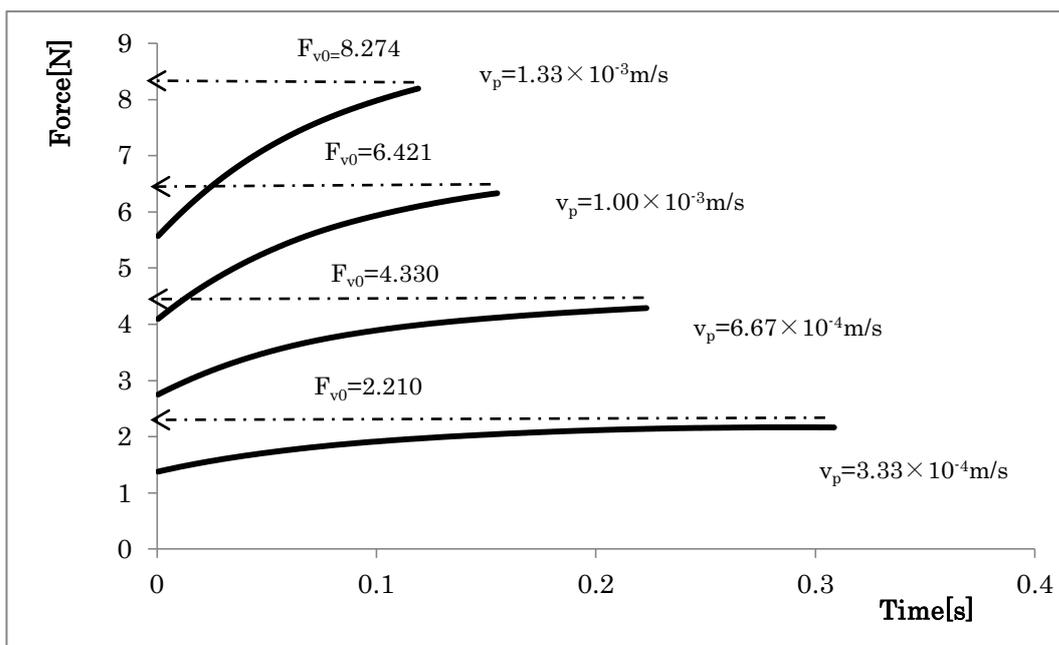


図 2-21 NRCC 法における標準粘度液 C の応力時間曲線とプランジャーが移動する瞬間の応力  $F_{v0}$  の値

( $\kappa=0.8$ ,  $L_0=41.6\text{ mm}$ ,  $\triangle L=0.3\text{ mm}$ )

←--- : 表 2-3 の  $F_{v0}$  値を示す

表 2-3 NRCC 法による解析結果と逆算した  $F_t$  値及び粘性寄与成分と  
弾性寄与成分の合計値の比較

(標準粘度液 C(102.4 Pa·s),  $\kappa=0.8$ ,  $L_0=41.6$  mm,  $\triangle L=0.3$  mm)

解析結果	$v_p$ [m/s]	$3.33 \times 10^{-4}$	$6.67 \times 10^{-4}$	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.33 \times 10^{-3}$
	$d\gamma/dt$ [1/s]	1.008	2.017	3.025	4.033
	$\mu$ [Pa·s]	59.21	58.35	57.80	58.87
	$\sigma_w$ [Pa]	59.7	117.7	174.8	237.4
	G[Pa]	4502	5934	6679	6781
	<b><math>F_t</math>[N]</b>	<b>2.265</b>	<b>4.427</b>	<b>6.560</b>	<b>8.450</b>
逆算値	$F_{v0}$ [N]	2.210	4.330	6.421	8.274
	<b><math>F_{vt}+F_{et}</math>[N]</b>	<b>5.331</b>	<b>7.404</b>	<b>10.084</b>	<b>12.524</b>

### 2.3.3 ショートバックエクストルージョン（SBE）法

SBE法は、BE法では不可能な連続測定を可能にするため、本研究において新たに提案する方法である。

円筒型カップに試料を入れ、共軸の円柱型プランジャーを上部から押し込み、所定の位置に沈める。その位置から、僅かな距離だけプランジャーを押し込み環状部で試料を上向きに定常流動させ、さらにプランジャーを停止した後に放置した際の、プランジャーに加わる応力時間曲線から粘度を測定する方法である。

SBE法により得られる応力時間曲線は図 2-22 に示すような形状となる。

この応力時間曲線から、ピーク値を  $F_T$ 、一定時間の放置後に収束する応力を  $F_{Te}$  として解析に使用した。

SBE法では、プランジャーとカップの間の環状部には既に試料が満たされているため、プランジャーの移動距離が短くても定常な流動を起こすことができ、プランジャーとカップへの試料の付着量が少ないために、適正な測定間隔を取れば連続的に測定することができる。

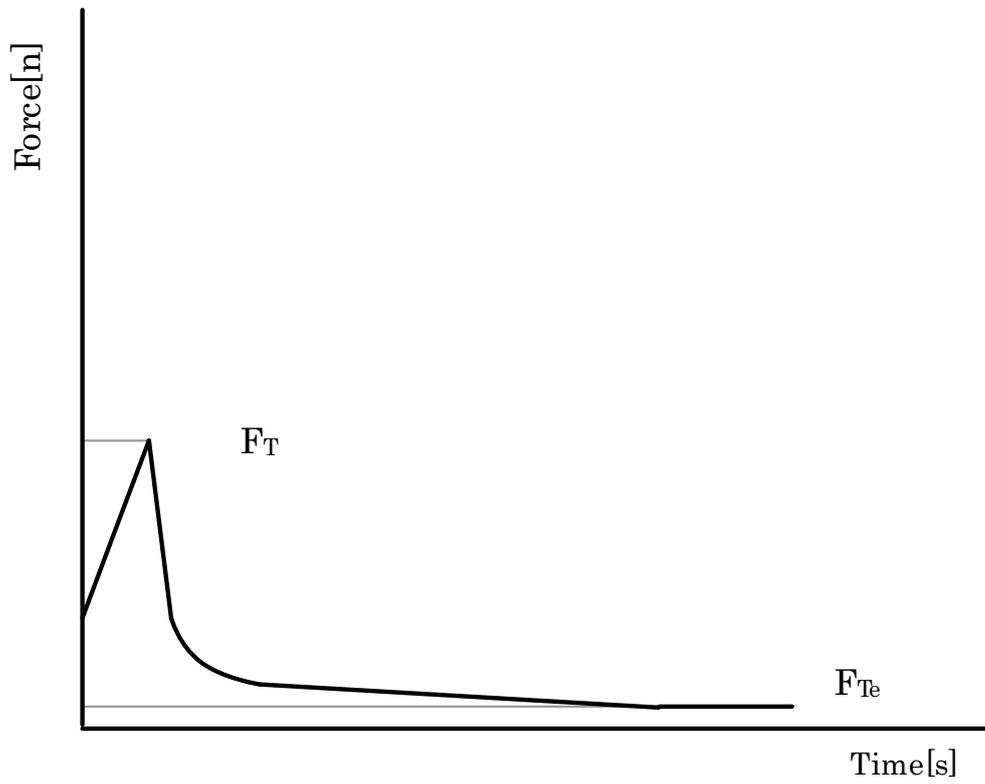
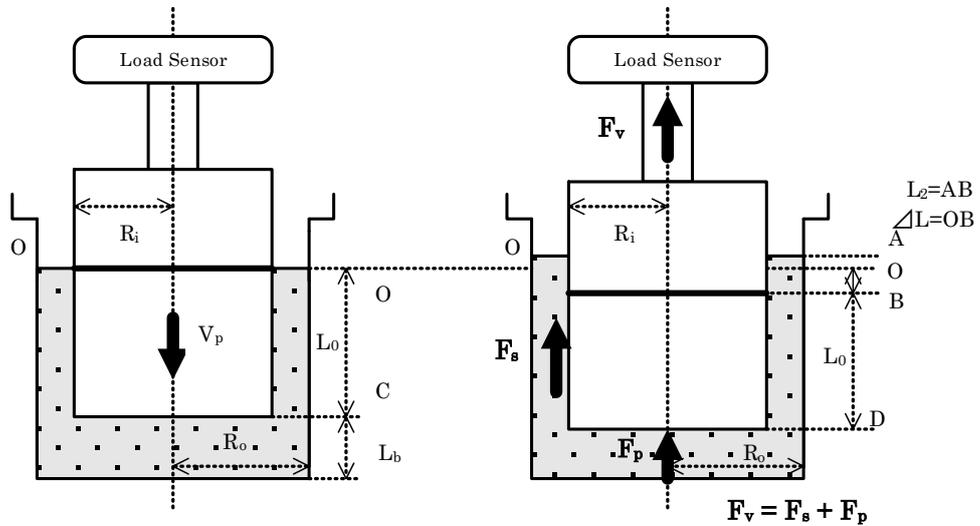


図 2-22 SBE 法における応力時間曲線

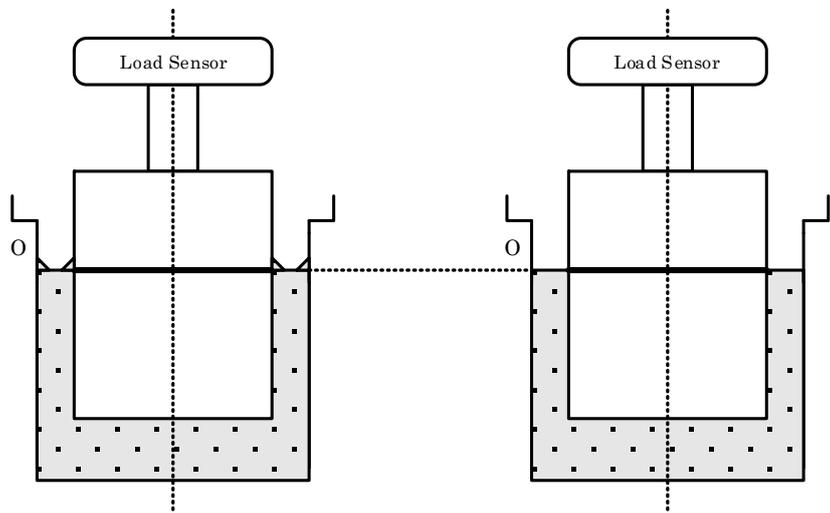
### 2.3.3.1 測定手順

内半径  $R_o$  のカップに試料を入れ，外半径  $R_i$  のプランジャーを初期浸漬距離  $L_0$  が 41.6mm になるように沈め，所定の温度に保持した（図 2-23(a)）．その位置から，プランジャーを一定速度  $v_p$  で下方に  $\Delta L$  ( $OB=1\text{mm}$ ) だけ押し込み，応力が収束するまで 30 秒間放置した（図 2-23(b)）．プランジャーを元の位置に戻すと，図 2-23(c) のように試料がカップとプランジャーに付着していたが，その量は微量であった．液面が落ち着くまで 60～120 秒の測定間隔を空け，連続的に測定を行った（図 2-23(d)）．



(a) 測定前

(b) 測定後



(c) 測定前位置への復帰

(d) 所定の測定間隔後の状態

図 2-23 SBE法における測定手順とプランジャーの状態

( $L_0 = 41.6 \text{ mm}$ ,  $\sphericalangle L = 1 \text{ mm}$ )

### 2.3.3.2 解析方法

SBE 法の場合，初期浸漬距離  $L_0$  の位置からできるだけ少ない移動距離  $\Delta L$  (浸漬距離  $L_2$ ) で，BE 法と同様に環状路に定常な流動を与える必要がある．試料が粘性流体の場合，このときの応力  $F_v$  の変化は，式 (2-16) で表される<sup>5)</sup>．

$$F_v = -2\pi\mu v_p \alpha_2 \left[ L_0 + v_p t / (1 - \kappa^2) \right] = -2\pi\mu v_p \alpha_2 [L_0 + L_2] \dots (2-16)$$

プランジャーを予め沈めた位置でロードセルは 0 に修正されており，浮力を修正した応力  $F_{cb}$  を求めるには，その位置からさらにプランジャーを侵入させて加えられる浮力を除けば良いため，式 (2-17) で表される．

$$F_{cb} = F_T - \rho g L_2 \pi R_i^2 \dots (2-17)$$

プランジャー壁面のずり速度  $d\gamma/dt$  は Morgan らの方法<sup>2)</sup>と鈴木<sup>5)</sup>の装置定数  $\alpha_1$  を使って式 (2-6) で表すことができ，ここでは式 (2-6) を以下に再掲する．

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{-\alpha_1}{\ln \kappa + \alpha_1} \left( \frac{v_p}{R_i} \right) = -\alpha_1 \alpha_2 \left( \frac{v_p}{R_i} \right) \dots (2-6)$$

また，プランジャー壁面に加わるずり応力は式 (2-18) から求めることができる．

$$\sigma_w = \frac{\alpha_1}{2\pi R_i} \left( \frac{F_{cb}}{L_0 + L_2} \right) \dots (2-18)$$

粘度  $\mu$  は，式 (2-19) から求めることができる．

$$\mu = \frac{\sigma_w}{d\gamma/dt} = -\frac{1}{2\pi\alpha_2 v_p} \left( \frac{F_{cb}}{L_0 + L_2} \right) \dots (2-19)$$

### 2.3.3.3 測定例

SBE法による粘度測定の一例として、標準粘度液 B を試料として用いた際の応力時間曲線を図 2-24 に示した。このときのプランジャー比  $\kappa = 0.8$ 、プランジャー初期浸漬距離  $L_0 = 41.6 \text{ mm}$ 、移動距離  $\Delta L = 1 \text{ mm}$ 、プランジャー移動速度  $v_p = 1.67 \times 10^{-3} \text{ m/s}$  であった。この図から、応力のピーク値  $F_T = 1.599 \text{ [N]}$  と停止後一定時間放置した後の応力  $F_{Te} = 0.035 \text{ [N]}$  を読み取った。さらに、これらの値と、式(2-6)、(2-17)~(2-19)を用いて、ずり速度  $d\gamma/dt = 5.05 \text{ [1/s]}$ 、ずり応力  $\sigma_w = 61.47 \text{ Pa}$ 、粘度  $\mu = 12.169 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  の測定値を得た。ニュートン流体の場合、 $F_{Te}$  はプランジャーに加わる浮力  $F_b$  とほぼ同じ値になる。なお SBE 法は BE 法に比べて、移動距離が短いため、浮力  $F_b$  の値が小さい。

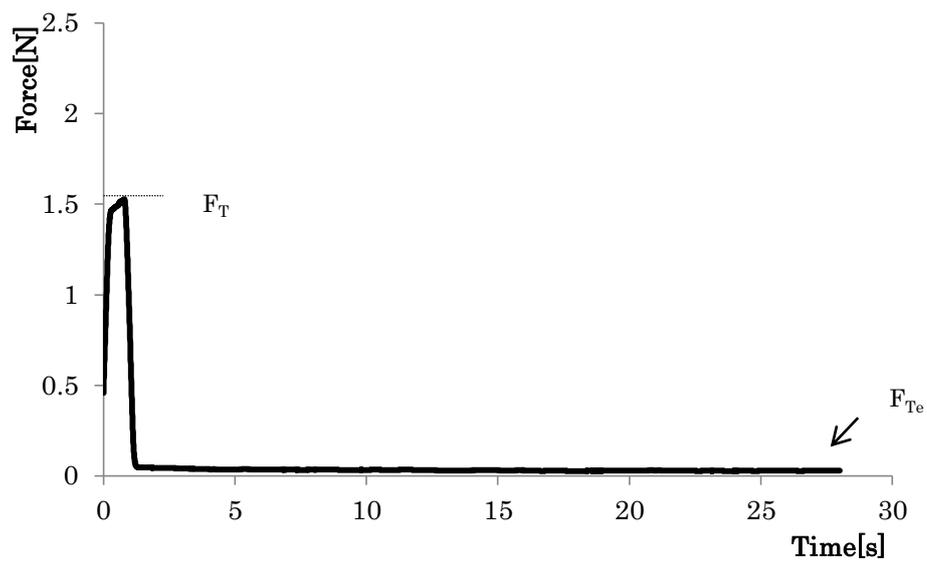


図 2-24 SBE 法による標準粘度液 B( $12.28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )の応力時間曲線  
 ( $\kappa=0.8$ ,  $L_0=41.6 \text{ mm}$ ,  $\triangle L=1 \text{ mm}$ ,  $v_p=1.67 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ )

#### 2.3.3.4 測定結果及び考察

##### 2.3.3.4.1 連続測定結果

4種類のプランジャーを用いて、ずり速度を変えながら、各試料（グリセロール、標準粘度液 A,B,C）の粘度を測定し、その結果を図 2-25～2-28 に示した。

標準試料の粘度を実線で示し、実際の測定結果を各プロットにより示した。また、各試料（グリセロール、標準粘度液 A,B,C）について、測定結果から得られた粘度  $\mu_i$  と既知の粘度値  $\bar{\mu}$  をもとに、RMSE を計算し、試料ごとの平均値と 4種類のプランジャー比ごとの平均値を表 2-4 に示した。

低粘度のグリセロールでは、僅かな誤差があったが、中高粘度の標準粘度液 A, B, C では、概ね良好な正確度であった。グリセロールのような低粘度標準試料の粘度測定では、BE法に比べて正確度の大きな向上が認められたが、プランジャー比  $\kappa$  が 0.7 以上では RMSE が 0.1 前後で良い正確度にはならなかった。BE法の場合と同様に、測定される浮力を修正した応力  $F_{cb}$  値が低いために良い正確度が得られないものと考えられる。

標準粘度液 A(4.91Pa·s)、標準粘度液 B(12.28Pa·s)、標準粘度液 C(102.4Pa·s) では、いずれのプランジャー比  $\kappa$  においても非常に良い正確度で粘度を求めることができた。SBE法では、低粘度領域ではあまり良い正確度は得られなかったが、中高粘度ではいずれのプランジャー比  $\kappa$  においても良好な正確度で連続測定できることが明らかとなった。

BE法では、プランジャーの試料への押し込みにより液面が約 41.6mm 上昇するが、SBE法では、移動距離  $\Delta L$  が 1mm であるため、液面上昇は 1.3～5.3mm 程度である。そのために、BE法と比較して、浮力を修正した応力  $F_{cb}$  値の読み取り精度が低下する可能性が懸念されたが、測定結果への影響は殆ど認められなかった。また、

連続測定による試料の付着による測定誤差も極めて少なく、良好な正確度で粘度が得られていた。

SBE法では、図 2-23(a)のように、試料が流動する環状路が予め設定されているために、プランジャーの移動距離  $\Delta L$  が短くても定常流動が容易に得られる。また、移動距離  $\Delta L$  が短いため連続測定中の高粘度試料の付着も少なく、測定のための適切な時間間隔を取れば初期の液面状態に戻すことができる。これらの理由で、SBE法を用いた連続粘度測定では、測定時の誤差が少なくなったと考えられる。

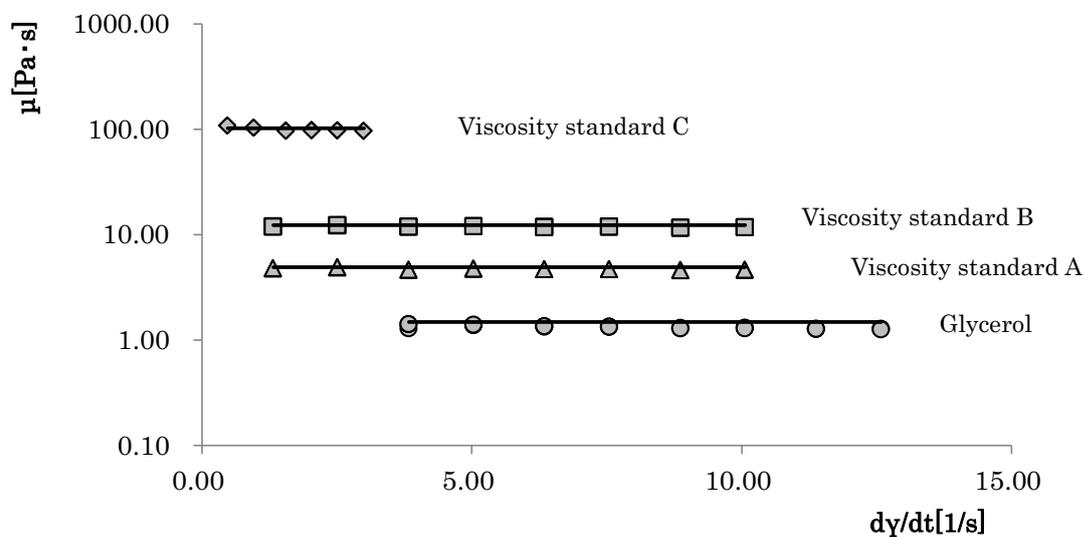


図 2-25 SBE 法による粘度測定結果

( $\kappa = 0.9$ ,  $L_0 = 41.6 \text{ mm}$ ,  $\angle L = 1 \text{ mm}$ )

— (Glycerol): グリセロールの  $1.48 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

● : グリセロールの粘度測定結果

— (A): 標準粘度液 A の  $4.91 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

▲ : 標準粘度液 A の粘度測定結果

— (B): 標準粘度液 B の  $12.28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

■ : 標準粘度液 B の粘度測定結果

— (C): 標準粘度液 C の  $102.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

◇ : 標準粘度液 C の粘度測定結果

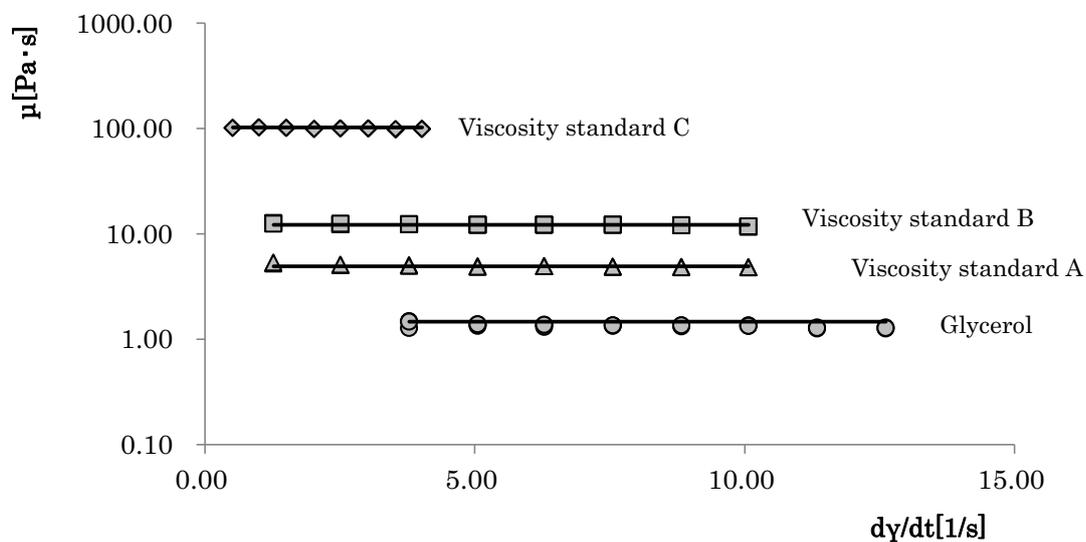


図 2-26 SBE 法による粘度測定結果

( $\kappa = 0.8$ ,  $L_0 = 41.6 \text{ mm}$ ,  $\angle L = 1 \text{ mm}$ )

— (Glycerol): グリセロールの  $1.48 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

● : グリセロールの粘度測定結果

— (A): 標準粘度液 A の  $4.91 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

▲ : 標準粘度液 A の粘度測定結果

— (B): 標準粘度液 B の  $12.28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

■ : 標準粘度液 B の粘度測定結果

— (C): 標準粘度液 C の  $102.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

◇ : 標準粘度液 C の粘度測定結果

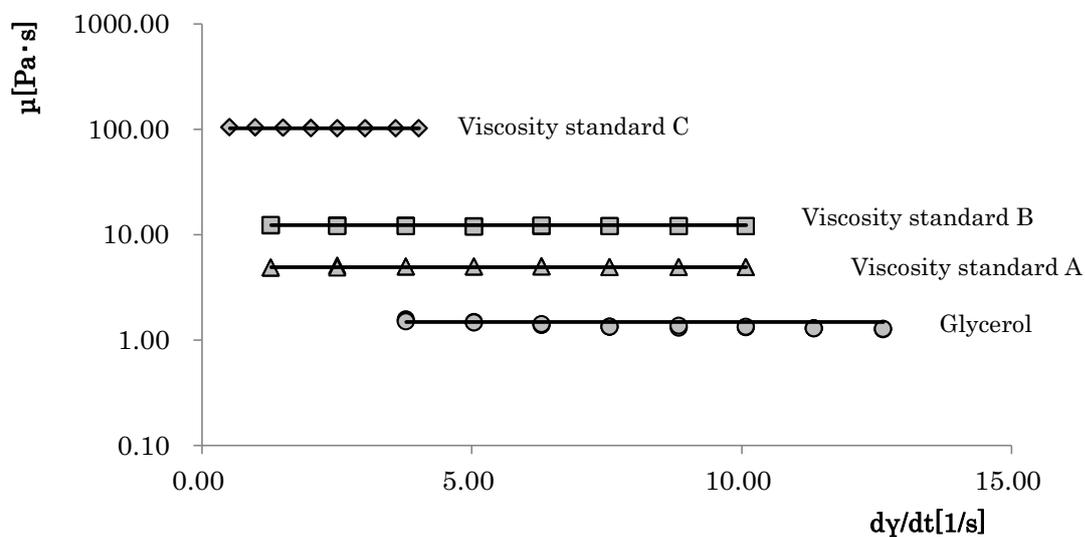


図 2-27 SBE 法による粘度測定結果

( $\kappa = 0.7$ ,  $L_0 = 41.6 \text{ mm}$ ,  $\angle L = 1 \text{ mm}$ )

—(Glycerol): グリセロールの  $1.48 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

● : グリセロールの粘度測定結果

—(A): 標準粘度液 A の  $4.91 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

△ : 標準粘度液 A の粘度測定結果

—(B): 標準粘度液 B の  $12.28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

■ : 標準粘度液 B の粘度測定結果

—(C): 標準粘度液 C の  $102.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

◇ : 標準粘度液 C の粘度測定結果

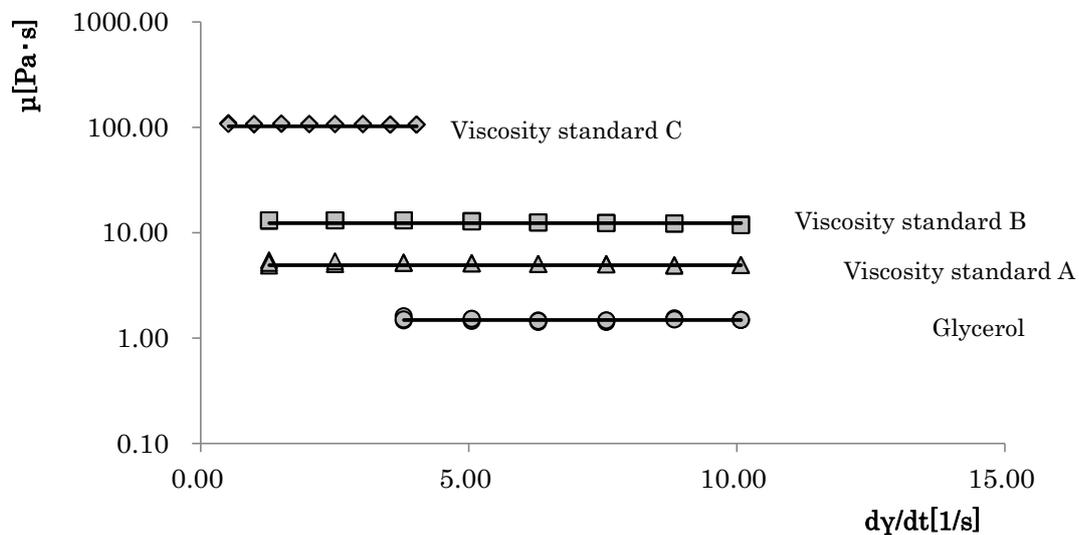


図 2-28 SBE 法による粘度測定結果

( $\kappa = 0.5$ ,  $L_0 = 41.6 \text{ mm}$ ,  $\angle L = 1 \text{ mm}$ )

— (Glycerol): グリセロールの  $1.48 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

● : グリセロールの粘度測定結果

— (A): 標準粘度液 A の  $4.91 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

▲ : 標準粘度液 A の粘度測定結果

— (B): 標準粘度液 B の  $12.28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

■ : 標準粘度液 B の粘度測定結果

— (C): 標準粘度液 C の  $102.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  基準線

◇ : 標準粘度液 C の粘度測定結果

表 2-4 SBE 法によるサンプル粘度およびプランジャー比における  
RMSE

	Glycerol (1.48Pa·s)	Viscosity standard A (4.91Pa·s)	Viscosity standard B (12.28Pa·s)	Viscosity standard C (102.4Pa·s)	Average
$\kappa = 0.9$	0.114	0.046	0.036	0.049	<i>0.061</i>
$\kappa = 0.8$	0.100	0.033	0.020	0.022	<i>0.044</i>
$\kappa = 0.7$	0.096	0.011	0.020	0.010	<i>0.034</i>
$\kappa = 0.5$	0.029	0.038	0.041	0.042	<i>0.038</i>
Average	<i>0.085</i>	<i>0.032</i>	<i>0.029</i>	<i>0.031</i>	

#### 2.3.3.4.2 $\Delta L$ の適性距離

SBE 法では環状部で定常流動を起こすことが重要である。特に、高粘度試料では定常流動のためのプランジャーの移動距離  $\Delta L$  が不足すると、良好な正確度が得られない可能性がある。そこで、プランジャーの移動距離  $\Delta L$  の適正範囲を検討した。

試料には、標準粘度液 C(102.4Pa·s)を用い、プランジャー比  $\kappa = 0.8$ , 初期浸漬距離  $L_0 = 41.6 \text{ mm}$  の条件で、ずり速度範囲を  $d\gamma/dt = 0.4 \sim 4.0$  に設定し、移動距離  $\Delta L$  を 0.3mm, 0.5mm, 0.7mm, 1.0mm, 1.5mm と変化させて粘度測定を行った。

粘度の測定結果を整理し、プランジャーの移動距離  $\Delta L$  に対する RMSE 値を図 2-29 に示した。得られた RMSE 値は 0.049~0.069 の範囲に収まり、特に、0.5~1.5mm の範囲では、測定値が安定していた。そこで本研究では、移動距離  $\Delta L$  を 1mm に設定することにした。

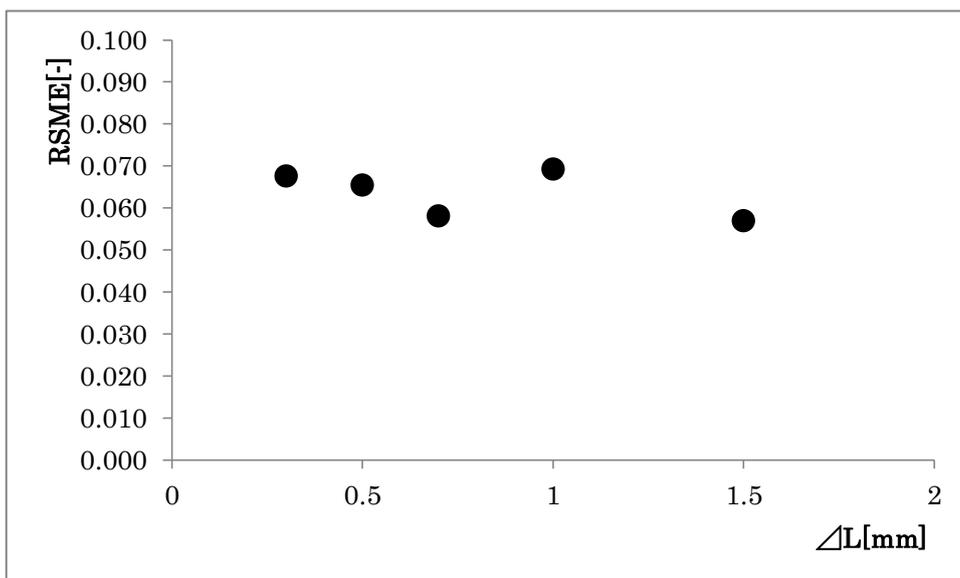


図 2-29 SBE 法の移動距離  $\Delta L$  を変更した場合の RMSE 値の比較  
 (標準粘度液 C(102.4 Pa·s),  $\kappa = 0.8$ ,  $L_0 = 41.6$  mm,  
 $\Delta L = 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5$  mm)

#### 2.3.4 解析方法の比較

BE法とNRCC法の発表時の解析方法の比較を表2-5に示した。これを、Moganの装置定数 $\alpha_1$ と鈴木装置定数 $\alpha_2$ を使って整理し、SBE法による解析方法を加えたものが表2-6である。環状部における流動理論を基にする三つの方法（BE法、NRCC法、SBE法）はほぼ同様な解析式が得られるが、ずり応力と粘度を求める場合に、応力時間曲線のどの時点での値を使用するかの違いがあり、プランジャーの浸漬距離と応力の値が測定精度の重要なポイントであることが分かる。

NRCC法では、プランジャーが移動する瞬間の応力 $F_{v0}$ を基準とするが、BE法とSBE法は、応力のピーク値 $F_T$ を基準とする。また、SBE法では、予めプランジャーを試料の中に沈めておくが、そこからさらに移動させてピーク値を得るために、追加浸漬距離 $L_2$ を加えている。ただし、この追加浸漬距離 $L_2$ は初期浸漬距離 $L_0$ に比較して小さい値であるために、BE法と異なり、連続測定も可能な方法になっている。

表 2-5 BE 法と NRCC 法の解析方法の比較(論文発表時のもの)

	記号	BE 法 <sup>2)</sup>	NRCC 法 <sup>5)</sup>
Shear rate	$\frac{d\gamma}{dt}$	$\frac{-\alpha_1}{\ln \kappa + \alpha_1} \left( \frac{v_p}{R_i} \right)$	$-\frac{(1-\kappa^2)v_p\alpha_2}{(1+\kappa^2)R_i}$
Shear stress	$\sigma_w$	$\frac{\alpha_1 F_{cb}}{2\pi R_i L_1}$	$-\frac{1}{2\pi R_i} \frac{(1-\kappa^2)}{(1+\kappa^2)} \left( \frac{F_{v0}}{L_0} \right)$
Viscosity	$\mu$	$\frac{1}{2\pi} \left( \frac{F_{cb}}{v_p L_1} \right) \ln \left( \frac{1}{\kappa} \right) \left( 1 + \frac{\alpha_1}{\ln \kappa} \right)$	$-\frac{1}{2\pi\alpha_2 v_p} \left( \frac{F_{v0}}{L_0} \right)$

表 2-6 各測定法における解析方法の比較

項目	記号	BE 法	NRCC 法	SBE 法
Shear rate	$\frac{d\gamma}{dt}$	$-\alpha_1\alpha_2\left(\frac{v_p}{R_i}\right)$	$-\alpha_1\alpha_2\left(\frac{v_p}{R_i}\right)$	$-\alpha_1\alpha_2\left(\frac{v_p}{R_i}\right)$
Shear stress	$\sigma_w$	$\frac{\alpha_1}{2\pi R_i}\left(\frac{F_{cb}}{L_1}\right)$	$\frac{\alpha_1}{2\pi R_i}\left(\frac{F_{v0}}{L_0}\right)$	$\frac{\alpha_1}{2\pi R_i}\left(\frac{F_{cb}}{L_0 + L_2}\right)$
Viscosity	$\mu$	$-\frac{1}{2\pi\alpha_2 v_p}\left(\frac{F_{cb}}{L_1}\right)$	$-\frac{1}{2\pi\alpha_2 v_p}\left(\frac{F_{v0}}{L_0}\right)$	$-\frac{1}{2\pi\alpha_2 v_p}\left(\frac{F_{cb}}{L_0 + L_2}\right)$

## 2.4 まとめ

並進型粘度測定法は，試料に対するずり変形が少なく回転駆動部を必要としないため，簡易な装置で測定できる方法である．

代表的な測定法である BE 法，NRCC 法と新たに提案した SBE 法の測定精度の評価には，中高粘度のニュートン流体の標準物質を用い，標準物質の粘度と各測定方法で得られた粘度を比較することにより，各測定方法の正確度を評価した．共軸二重円筒による粘度測定方法では，測定試料の粘度とプランジャー比やプランジャーの移動速度によっても変化することが考えられるため，これらの影響についても検討した．また，各測定方法を用いた連続測定の可能性についても検討した．

BE 法は，共軸二重円筒を使用し，その環状部に試料の定常な流動を起こし，プランジャーに加わる応力時間曲線から粘度を解析する代表的な並進型粘度測定方法である．試料に加える変形程度が極めて大きな測定方法であり，高粘度試料では，カップ及びプランジャーに付着する試料が多くなるため，連続測定では誤差が大きくなり，高粘度試料の連続粘度測定法としては，採用されていないという現状がある．しかし，これまでの研究において，環状路における流速分布のシミュレーション<sup>6)</sup>から，非ニュートン流体の指数則流体<sup>7)</sup>，ハーシェルバルクレイ流体<sup>4)</sup>などの流動解析も可能な方法であることが示されており，簡易測定法としては非常に有用な方法であると考えられている．本章では，通常測定ではプランジャー比  $k$  が 0.8 以下であれば中高粘度領域の粘度測定が可能であることを明らかにした．さらに，低粘度領域では粘度測定が困難であること，また連続測定も困難であることを明らかにした．

NRCC 法は，共軸二重円筒を使用し，試料の中に予め沈めた円柱型プランジャーをさらに微小距離だけ押し込み，得られた応力時間曲線から，プランジャーが移動する際の瞬間的な応力  $F_{v0}$  を求め，粘性寄与成分  $F_v$  と弾性寄与成分  $F_e$  に分解し，粘度と弾性率を算出

する方法である。試料に加える変形程度が極めて小さな測定方法であり、連続測定が可能である。本研究では、NRCC法の問題点として試料が高粘度の場合に正確度が大きく低下し、プランジャー比 $\kappa$ ごとのRMSE値の傾向も異なることを明らかにした。NRCC法では、粘度が高くなり、プランジャー比 $\kappa$ が大きくなる（環状部が狭くなる）と、応力の時間変化が大きくなる傾向がある。初期の応力の時間変化が大きくなると、粘度計算の根拠となるプランジャーが移動する際の瞬間的な応力 $F_{v0}$ を正しく求めることができなくなる。そのため、プランジャーに加わる応力の弾性寄与成分と粘性寄与成分の分解がうまく行えず、正確度が低下する結果になることを本章では明らかにした。

SBE法は、共軸二重円筒を利用し、試料の中に予め沈めた円柱型プランジャーをさらに僅かな距離だけ押し込み、環状部で定常流動を起こし、プランジャーに加わる応力時間曲線から粘度を測定する方法である。BE法とは異なり、プランジャーとカップの間の環状部には既に試料が満たされているため、プランジャーの移動距離 $\Delta L$ が短くても、定常流動を起こすことができる特徴がある。さらに、プランジャー及びカップへの試料の付着量も少なく、連続測定が可能な方法として本研究において考案したものである。SBE法では、低粘度領域では十分な正確度が得られなかったが、中高粘度ではいずれのプランジャー比 $\kappa$ においても非常に良い正確度で連続測定が可能であることを本章では明らかにした。

## 使用記号

- AO : level of fluid measured from the fluid surface to O, m
- $d\gamma/dt$  : shear rate,  $s^{-1}$
- F : force applied to the plunger, N
- $F_b$  : buoyancy force, N
- $F_{cb}$  : force corrected for buoyancy, N
- $F_e$  : elastic force applied to the plunger, N
- $F_{ec}$  : elastic force acting on plunger bottom, N
- $F_{es}$  : elastic force acting on plunger wall, N
- $F_{et}$  : time dependent elastic force applied to the plunger, N
- $F_p$  : force acting on plunger bottom, N
- $F_s$  : shear force acting on plunger wall, N
- $F_t$  : time dependent force applied to the plunger, N
- $F_T$  : maximum force just before the plunger is stopped, N
- $F_{Te}$  : recorded force after the plunger is stopped, N
- $F_v$  : viscose force applied to the plunger, N
- $F_{vt}$  : time dependent viscose force applied to the plunger, N
- g : acceleration due to gravity,  $m \cdot s^{-2}$
- G : elastic modulus, Pa
- $L_0$  : initial dipped distance of plunger in SBE method, m
- $L_1$  : distance traveled by plunger in BE method (AO+OB), m
- $L_2$  : distance traveled by plunger in SBE method (AO+OB), m
- $L_b$  : distance between plunger's bottom and cup bottom, m
- O : initial level of fluid when the plunger has not been forced down in the sample, m
- OB : distance moved by plunger, m
- r : radius coordinate, m
- $R_i$  : radius of plunger ( $=\kappa R_o$ ), m
- $R_o$  : radius of cup, m

$t_s$  : start time calculated on  $F_{v0}$  in NRCC method, s  
 $u_r$  : z-component of velocity at r position,  $m \cdot s^{-1}$   
 $Z$  : axis coordinate, m  
 $v_p$  : velocity of the plunger,  $m \cdot s^{-1}$   
 $\alpha_1$  : Morgan's geometric constant, dimensionless  
 $\alpha_2$  : Suzuki's geometric constant, dimensionless  
 $\Delta L$  : moved distance of plunger, m  
 $\Delta P$  : pressure drop, Pa  
 $\kappa$  : ratio of  $R_i$  to  $R_o$  ( $=R_i/R_o$ ), dimensionless  
 $\tau_{rz}$  : shear stress tensor of rz-component, dimensionless  
 $\mu$  : viscosity,  $Pa \cdot s$   
 $\mu_i$  : measured viscosity,  $Pa \cdot s$   
 $\bar{\mu}$  : known viscosity,  $Pa \cdot s$   
 $\rho$  : sample density,  $kg \cdot m^{-3}$   
 $\sigma_w$  : shear stress at the plunger wall, Pa

## 引用文献

- 1) 日本油化学会編, 「油化学便覧」, 第4版, (丸善, 東京), 261 (2001).
- 2) Morgan, R.G., Suter, D.A., Sweat, V.E., Mathematical analysis of a simple back-extrusion rheometer. American society of agricultural engineers, **79**, 6001, (1979).
- 3) Steffe, J.F., Osorio, F.A., Back extrusion of non-Newtonian fluids. Food Technol., **41**, 72-77 (1987).
- 4) Osorio, F.A., Steffe, J.F., Evaluating Herschel-Bulkley fluids with the back extrusion (annular pumping) technique. Rheologica Acta, **30**, 549-558 (1991).
- 5) 鈴木寛一, 非回転二重円筒法による液状食品の粘性及び粘弾性の簡易測定, 日本食品科学工学会誌, **46**, 657-663 (1999).
- 6) Fredrickson, A., Bird, R.B., Non-Newtonian flow in annuli. Industrial & Engineering Chemistry, **50**, 347-352 (1958).
- 7) Osorio, F.A., Steffe, J.F., Back extrusion of power law fluids. J. Texture Stud., **18**, 43-63 (1987).

## 第 3 章 ショートバックエクストルージョン法による非ニュートン流体（指数則流体）の粘度測定法

### 3.1 はじめに

第 2 章では，中高粘度のニュートン流体を用いて，BE 法，NRCC 法，SBE 法による粘度測定を行い，各方法の測定精度を比較した．その結果，高粘度流体の連続測定では，本研究で提案した SBE 法の有用性が明らかになった．本章では，一般的な食品の大部分を占める非ニュートン流体の指数則流体を対象とし，これらの流体への SBE 法の適用の可能性について検討を行った．

粘度測定方法の分類<sup>1)</sup>については第 1 章で詳しく述べたが，実際の測定現場での利用実績では，回転型粘度計が一般的に多く利用されている．回転型粘度計のうち，共軸二重円筒あるいは平板を利用した回転型粘度測定方法では，粘性抵抗に伴う速度勾配が回転軸からの距離に比例して増加するために，ずり応力も変化することが分かっている．ニュートン流体では，粘度に比例した関係で表されるため，ずり速度や粘度を容易に求めることができる．一方，非ニュートン流体では，「円筒と外筒」や「円板と円板」の間の試料流体の速度分布が試料の非ニュートン性によって変化するため，正しいずり速度を求めることができない．

ここで，非ニュートン流体の粘度は，測定によって得られたずり応力をずり速度で除した見かけ粘度を用いて表されるが，このずり速度が正しく得られないために，見かけ粘度を求めることができないということになる．そのため，共軸二重円筒型あるいは円板型の回転型粘度計を使用する場合には，半径の異なる二つの内筒を用いてずり速度の近似計算を行って，みかけ粘度を求める double-bob method 法が提案されている<sup>2)</sup>が，その方法は一般的には普及していない．

円錐円板型回転型粘度測定法である，コーンプレート型粘度計は

非ニュートン流体の見かけ粘度測定に適していることが良く知られている。そこで本研究では、コーンプレート型粘度計で測定した見かけ粘度を基準粘度値として用いた。

コーンプレート型粘度計は、図 3-1 のようにコーン（円錐）と平板の間に試料を挟み、円錐が回転に伴って受けるトルク  $M$  を計測し、粘度を算出するものである。同軸二重円筒型回転粘度計では、ずり速度が円筒の半径  $r$  に依存するため、試料流体の速度分布が流動性指数に伴って変化する。これに対してコーンプレート型粘度計では、コーン角度  $\theta$  が小さければ、ずり速度は角速度  $\Omega$  のみに依存するため、非ニュートン流体の測定が容易になる利点がある<sup>3~5)</sup>。

同軸二重円筒を利用した並進型粘度測定方法である BE 法では、Morgan らがニュートン流体の粘度測定<sup>6)</sup>の可能性を明らかにした。さらに環状路における流速分布のシミュレーション<sup>7)</sup>から、非ニュートン流体の指数則流体<sup>8)</sup>、ハーシェルバルクレイ流体<sup>9)</sup>などの流動解析も BE 法により可能であることが示されている。しかし、非ニュートン流体を測定試料とした場合、解析理論が難解となる問題がある。プランジャーの侵入速度を変化させながら複数回の測定を行って、非ニュートン性の指標である流動性指数を求めた後、それぞれのずり速度での見かけ粘度を計算する必要があり、測定手順が複雑である。

BE 法で高粘度の試料を測定する場合、カップとプランジャーに試料が付着し応力に誤差が生じるため、連続測定は難しく、複数回の測定を行うためには、何度も試料の入れ替えと付着物の除去を行わなければならない。高粘度でゲル化したような食品の場合は、試料の充填や入れ替え時の作業でずり変形が加わり、物性が変化することも多く、連続的な測定の難しい BE 法は一般的な非ニュートン流体の粘度測定法として普及していない。

SBE 法は、同軸二重円筒を使用し、試料を入れたカップに円筒型プランジャーを沈めておき、その位置から僅かにプランジャーを押

し込んで環状路に定常な流れを与えて、プランジャーに加わる応力時間曲線から、粘度を解析する方法である。この方法では、BE法とは異なり、試料のセッティング後のプランジャーの移動距離が非常に短く、連続測定も可能である。この特徴を生かして、非ニュートン流体の連続測定による粘度測定の可能性を検討した。

なお、NRCC法については、見かけ粘度を測定することができないために本研究では、比較の対象とはしなかった。

指数則流体は、粘性定数  $K$  と流動性指数  $n$  を使用し式(3-1)の構成方程式で表すことができる。

$$\sigma = K \times \left( \frac{d\gamma}{dt} \right)^n \dots\dots(3-1)$$

また、同様に見かけ粘度  $\mu_a$  は式(3-2)で表すことができる。

$$\mu_a = K \times \left( \frac{d\gamma}{dt} \right)^{n-1} \dots\dots(3-2)$$

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 試料

実験試料として，2種類の増粘剤の溶液を用いた．

#### 3.2.1.1 ローカストビーンガム 1.5%溶液

ローカストビーンガム 1.5%溶液は，精製ローカストビーンガム（CP Kelco Aps, GENU GUM type RL-200-J），ソルビン酸カリウム（台糖株式会社，食品添加物）を使用し，表 3-1 の配合で溶液を調整した．

試料の調製方法は，ミキサーに沸騰させた蒸留水 886.5ml を入れ，精製ローカストビーンガム 13.5g とソルビン酸カリウム 0.45g を加えて，攪拌溶解した．これを沸騰させ，脱気し，総量が 900g になるように調整したものを密封容器に充填した後水冷し，さらに 16～24 時間 25℃ の恒温室に保管したものを実験試料として使用した．

ハバード型比重瓶を用いて測定した結果，ローカストビーンガム 1.5%溶液の 25℃における密度  $\rho$  は， $1007.1 \text{ kg/m}^3$  であった．

表 3-1 ローカストビーンガム 1.5%溶液の配合組成

Ingredients	
Locust bean gum	13.50g
Potassium sorbate	0.45g
Demineralized water	886.5ml
合計	900.0g

#### 3.2.1.2 ローメトキシルペクチン 2%溶液

ローメトキシルペクチン溶液（以下 LM ペクチン）は，LM ペクチン（DuPont Nutrition & Health, Grindsted pectin LC810），クエン酸一水和物（和光株式会社，試薬特級），クエン酸三カルシウム（片山化学工業株式会社，試薬一級），塩化カルシウム（二水和物）

(和光株式会社, 試薬特級), ショ糖 (グラニュー糖) (三井製糖株式会社), ソルビン酸カリウム (台糖株式会社, 食品添加物) を使用し, 表 3-2 の配合で溶液を調製した.

試料の調製方法は, 蒸留水 458ml に緩衝液 30ml, 塩化カルシウム液 10ml を入れ, 加熱沸騰させ, ショ糖 (グラニュー糖) 390g と LM ペクチン 18g を混合したものを徐々に振り入れながら攪拌溶解した. これにソルビン酸カリウムを加えて溶解し, 沸騰させた後, 総量 900g に調製したものを密閉容器に充填した後水冷し, さらに 16~24 時間 25℃ の恒温室に保管したものを実験試料として使用した.

ハバード型比重瓶を用いて測定した結果, ローメトキシルペクチン 2% 溶液の 25℃ における密度  $\rho$  は, 1212.3 kg/m<sup>3</sup> であった.

表 3-2 LM ペクチン 2%溶液の配合組成

(a) Buffer solution

Ingredients	
Citric Acid, monohydrate	28.000g
Tri-Calcium, di-citrate, tetrahydrate	0.808g
Demineralized water	171.192ml

Dissolved and fill up to 200ml

(b) Calcium chloride solution

Ingredients	
Calcium chloride, dihydrate	6.600g
Demineralized water	193.4ml

Dissolved and fill up to 200ml

(c) Pectin solution

Ingredients	
Demineralized water	456.0ml
(a) Buffer solution	30.00ml
(b) Calcium chloride solution	3.00ml
Pectin LC 810	18.00g
Sucrose	390.10g
Potassium sorbate	0.90g

Final weight 900g

pH = 3.1

### 3.2.2 実験装置

コーンプレート型粘度測定には、Viscoanalyser RA-100 (Rheologica Instrument AB 社製) を使用し、直径 40mm、コーン角度 4 度の円錐型プランジャーを用いて、粘度測定モードで定常流における粘度の測定を行った。

なお、試料の密度の測定にはハバード型比重瓶を用いた。25℃における比重を求めた後、密度に換算した。

BE 法、SBE 法による粘度測定は、株式会社サン科学製レオメーター CR-3000EX-S (試料台速度 0.5~1200mm/min, 距離分解能 0.01mm, 測定荷重  $\pm 20\text{N}$ , 荷重分解能  $10^{-4}\text{N}$ , 最大データ取込間隔 2000points/sec) を使用した。この装置は、試料台が上下し、プランジャーを取り付けたロードセルで応力を計測する構造である。

このレオメーターの試料台に内径 50.04mm、深さ 66.60mm の恒温水が循環できるステンレス製円筒型カップを固定し、長さ 61.6mm で外径の異なる 4 種類のアクリル製円柱型プランジャーを用いて各種の測定を行った。カップの半径に対するプランジャーの半径比をプランジャー比  $\kappa$  と定義し、 $\kappa = 0.9$  (外径 45.03 mm),  $\kappa = 0.8$  (外径 40.04mm),  $\kappa = 0.7$  (外径 35.01mm),  $\kappa = 0.5$  (外径 25.03mm) の 4 条件で測定を行った。測定温度は、循環水の温度を調節することにより、測定中の試料の実温が  $25 \pm 0.3^\circ\text{C}$  になるように制御した。

測定は試料の入ったカップが押し上げられ、プランジャーを取り付けたロードセルで応力を計測する。これは、試料から見た場合に、プランジャーが押し込まれる場合と同様の動きをするため、本研究では『プランジャーを押し込む』と表現した。

### 3.2.3 評価方法

#### 3.2.3.1 基準粘度の測定

粘度計の正確度を検定するための標準物質はニュートン流体のものは市販されているが、非ニュートン流体の標準粘度を示す物質は市販されていない。そこで本研究では、コーンプレート型粘度計で測定した試料の粘度を基準粘度とした。

コーンプレート型粘度計では、図 3-1 のようにコーン（円錐）と平板の間に試料を挟み、円錐が回転に伴って受けるトルク  $M$  を計測する。使用した円錐の角度を  $\theta$ 、円錐の半径を  $R$ 、測定時の円錐の角速度を  $\Omega$  とすると、円錐のずり速度  $d\gamma/dt$  は式 (3-3) で表される。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\Omega}{\theta} \dots\dots(3-3)$$

また、粘度  $\mu$  は式 (3-4) で表される。

$$\mu = \frac{3M}{2\pi R^3} \frac{\theta}{\Omega} \dots\dots(3-4)$$

ずり応力  $\sigma$  は式 (3-5) で表される。

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3} \dots\dots(3-5)$$

コーンプレート型粘度計で得られた、ローカストビーンガム 1.5% 溶液の 25°C における流動曲線を図 3-2(a) に、粘度曲線を図 3-2(b) に示した。同様に、LM ペクチン 2% 溶液の 25°C における流動曲線を図 3-3(a) に、粘度曲線を図 3-3(b) に示した。

ローカストビーンガム 1.5% 溶液と LM ペクチン 2% 溶液のいずれの試料も中粘度の試料であるが、流動性指数の異なるものである。得られた流動曲線及び粘度曲線は良い相関を示しており、コーンプレート型粘度計が非ニュートン流体の粘度測定に有効であることが明らかになった。

そこで本章では、コーンプレート型粘度計により測定した非ニュートン流体の粘度測定結果を基準値として、粘性定数が類似で流動性指数の異なる二つの試料の流動特性をBE法およびSBE法により正しく測定できるか否かについて詳しく検討を行った。

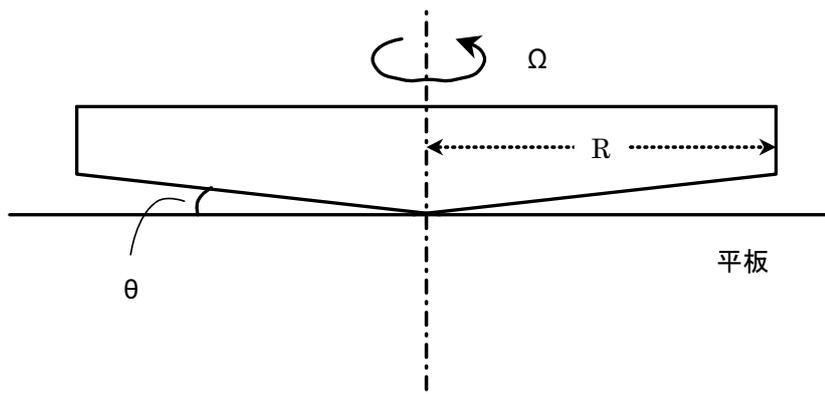


図 3-1 コーンプレート型粘度計

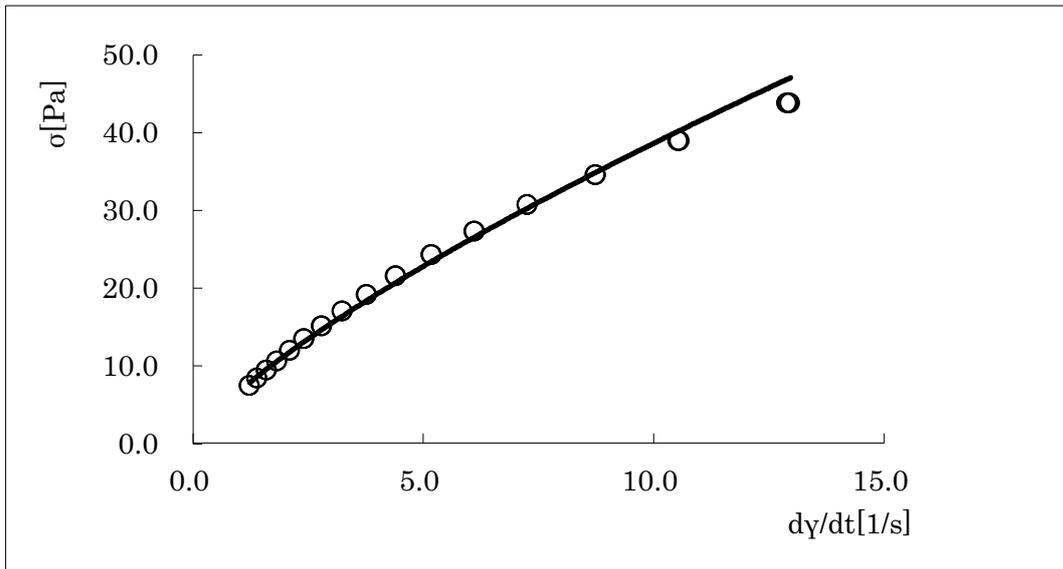


図 3-2(a) ローカストビーンガム 1.5%溶液の流動曲線

— : 近似曲線

○ : 測定結果

流動曲線  $\sigma = 6.725 \times \left( \frac{d\gamma}{dt} \right)^{0.7593} \dots\dots(3-6)$

決定係数  $R^2=0.9961$

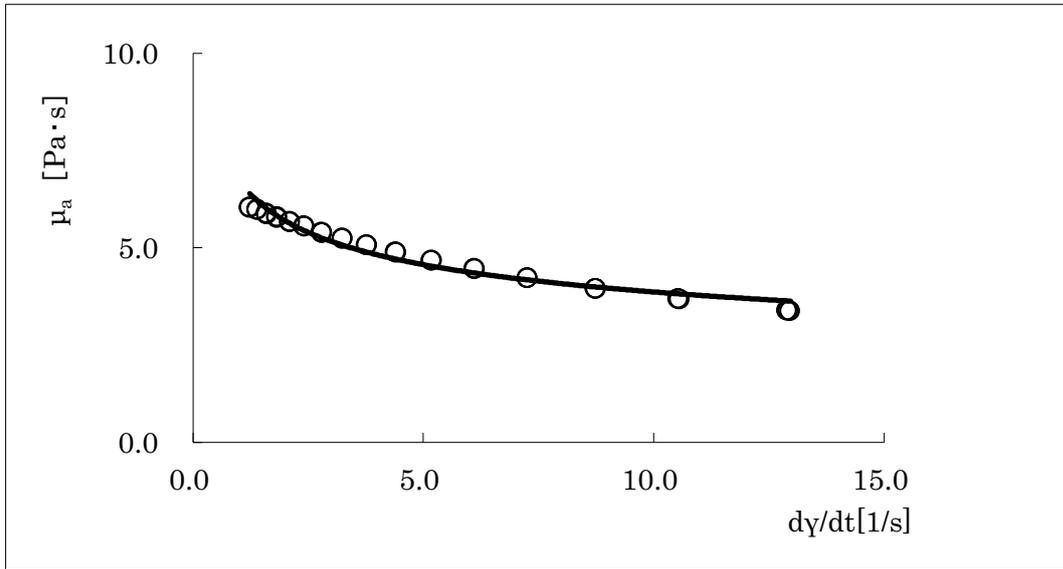


図 3-2(b) ローカストビーンガム 1.5%溶液の粘度変化曲線

— : 近似曲線

○ : 測定結果

粘度曲線  $\mu_a = 6.725 \times \left(\frac{d\gamma}{dt}\right)^{-0.2417} \dots\dots(3-7)$

決定係数  $R^2=0.9625$

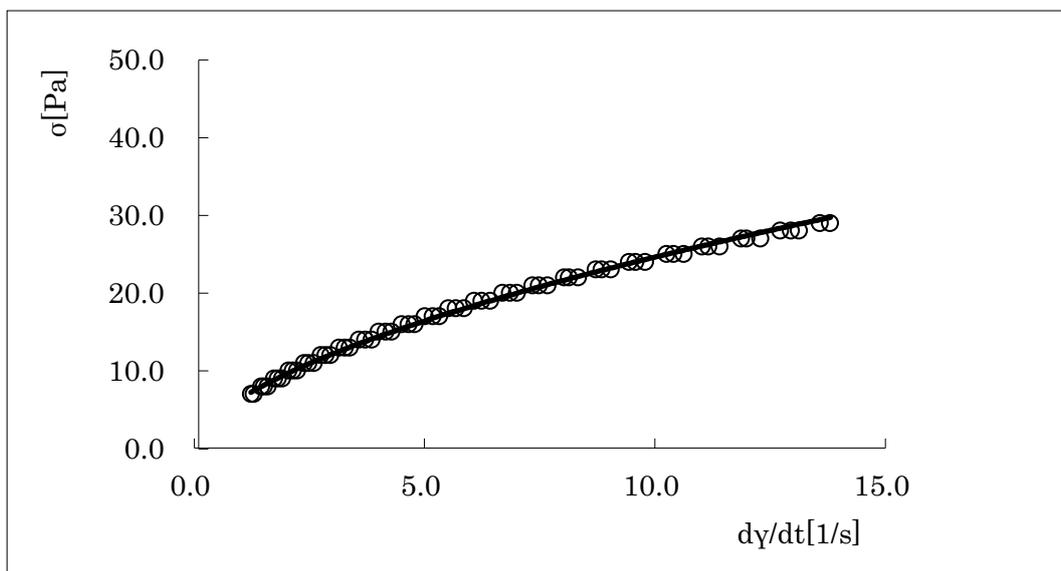


図 3-3(a) LM ペクチン 2% 溶液の流動曲線

— : 近似曲線

○ : 測定結果

流動曲線  $\sigma = 6.420 \times \left( \frac{d\gamma}{dt} \right)^{0.5842} \dots\dots(3-8)$

決定係数  $R^2 = 0.9971$

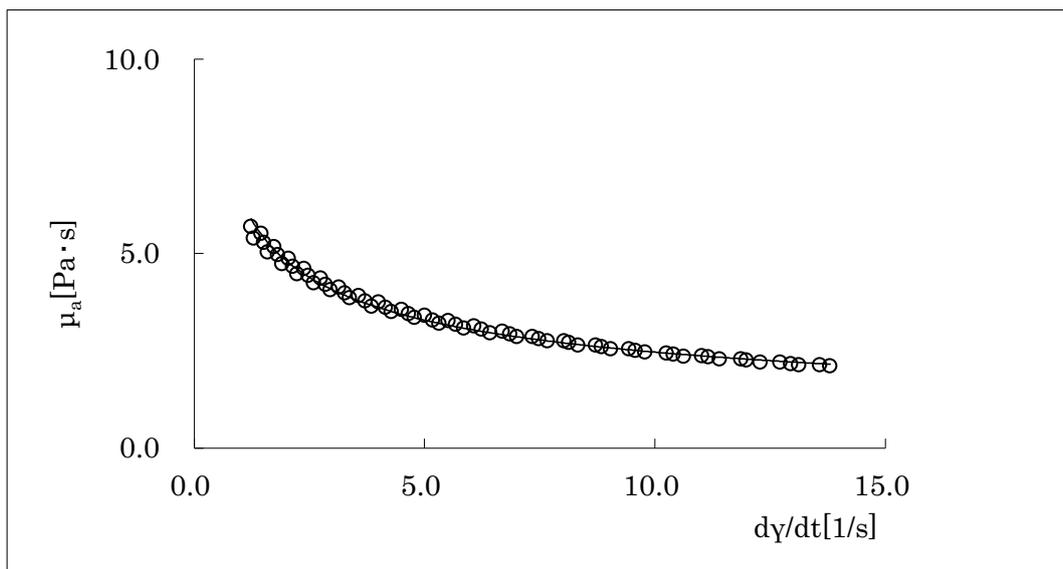


図 3-3(b) LM ペクチン 2% 溶液の粘度変化曲線

— : 近似曲線

○ : 測定結果

粘度曲線  $\mu_a = 6.420 \times \left( \frac{d\gamma}{dt} \right)^{-0.4160} \dots\dots(3-9)$

決定係数  $R^2 = 0.9942$

### 3.2.3.2 RMSE 値の計算

BE 法，SBE 法の測定法によって得られたみかけ粘度  $\mu_{ai}$  とコーンプレート型粘度計で得られた粘性定数  $K$  と流動性指数  $n$  から計算される同一ずり速度でのみかけ粘度値（基準粘度値） $\bar{\mu}_a$  をもとに，式(3-10)の二乗平均平方根誤差（Root Mean Square Error）（以下 RMSE）を計算し，各測定法間の正確度の比較を行った。

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(\mu_{ai} - \bar{\mu}_a)^2}{\bar{\mu}_a^2}} \dots\dots\dots(3-10)$$

### 3.3 測定方法及び解析結果

BE法, SBE法では, 各測定法の正確度を比較するために, プランジャーの浸漬距離が約41.6mmになるように各プランジャー比に合わせて試料の量と移動距離を調整した. また, ずり速度  $d\gamma/dt$  が同じ条件になるように各プランジャー比  $\kappa$  に合わせてプランジャー移動速度  $v_p$  を計算し, 低ずり速度から徐々に高ずり速度に変化させながら, 6~8区分で各3回測定を行った.

### 3.3.1 バックエクストルージョン（BE）法

BE 法は，円筒型カップに試料を入れ，共軸の円柱型プランジャーを上部から一定速度で押し込みカップとプランジャーの間の環状部で試料を上向きに流動させ，さらにプランジャーを停止した後に放置した際の，プランジャーに加わる応力時間曲線から粘度を測定する方法である．プランジャーに加わる応力の時間変化は図 3-4 のような形状となる．

この応力時間曲線から，ピーク値を  $F_T$ ，一定時間の放置後に収束する応力を  $F_{Te}$  として解析に使用した．

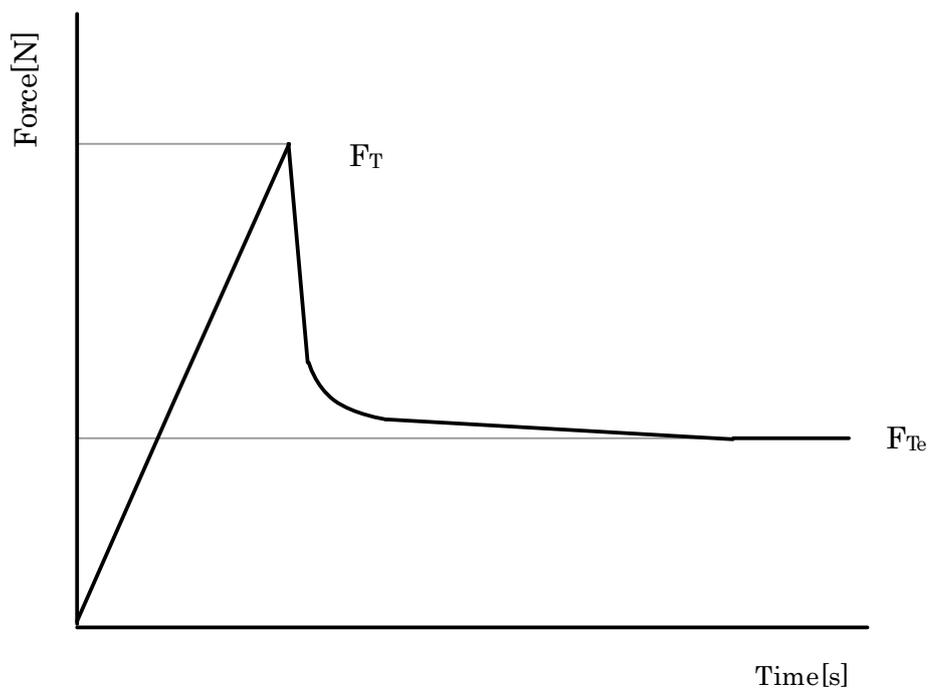


図 3-4 BE 法における応力時間曲線

### 3.3.1.1 測定手順

内半径  $R_o$  のカップに試料を入れ所定の温度 ( $25^{\circ}\text{C}$ ) に保持した (図 3-5(a)). その後, 外半径  $R_i$  のプランジャーを一定速度  $v_p$  で下方に OB (浸漬距離  $L_1$  を約  $41.6\text{mm}$  に設定) だけ押し込み, その位置で応力が収束するまで 30 秒間放置した (図 3-5(b)). プランジャーを元の位置に戻し, 試料がカップとプランジャーに付着している場合には, 付着した試料を丁寧に取り除いた (図 3-5(c)). このとき, 試料の減量分を注ぎ足し, 元の状態に戻した (図 3-5(d)). 一連の測定を行った後, プランジャーの移動速度を変更し, 次の測定を行った. この測定を 3 回行い, 徐々にプランジャー速度を上げながら 6~8 区分のずり速度で実験を行った.

得られた応力時間曲線 (図 3-4) から, ピーク値  $F_T$ , 一定時間放置後の収束応力  $F_{Te}$  を読み取り, その後の解析に使用した.

なお第 2 章において, BE 法では連続測定の正確度が劣ることが明らかになったため, 本章では連続測定は行わなかった.

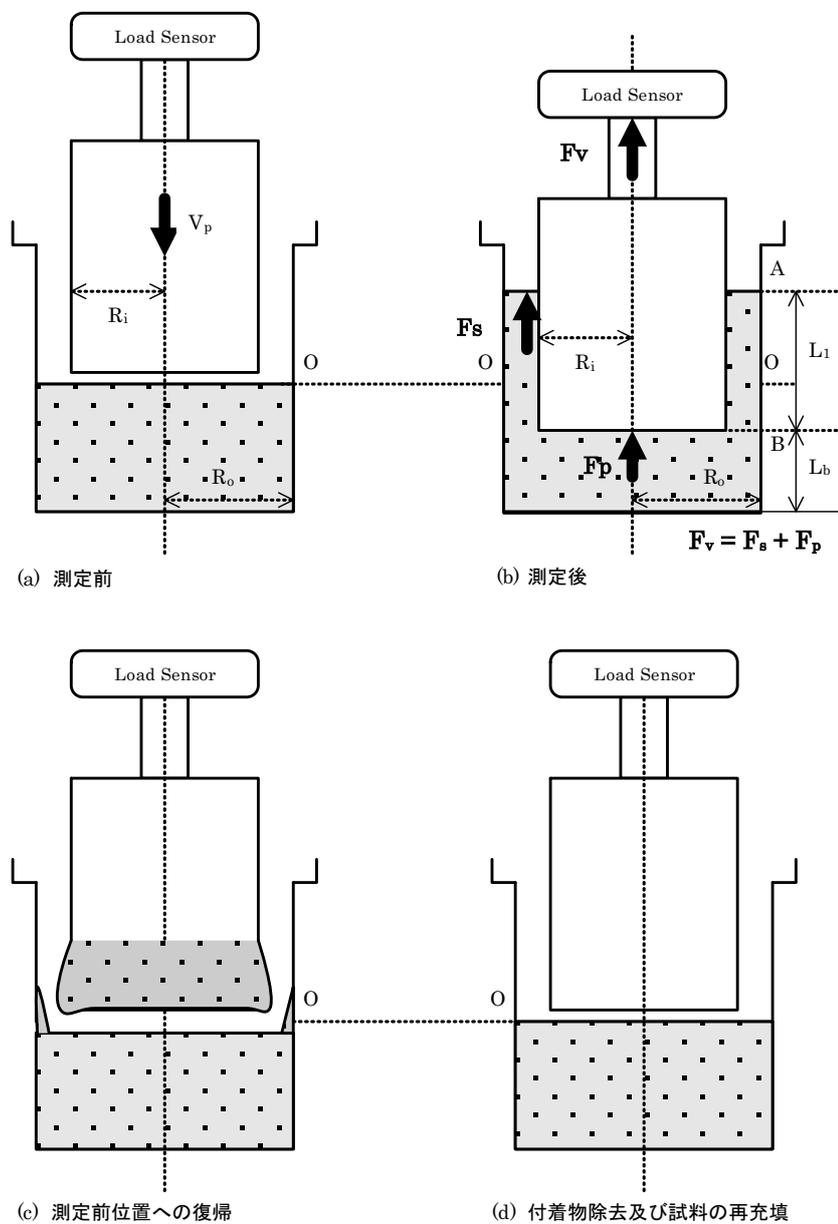


図 3-5 BE法における測定手順とプランジャーの状態  
 (通常測定 : (a) → (b) → (c) → (d) → (a)へ戻る)

### 3.3.1.2 解析方法

非ニュートン流体の指数則流体の解析方法は Osorio ら<sup>8)</sup>の方法に従った。概略は、Fredrickson ら<sup>7)</sup>が行った放射座標系における数学的解法を無次元に変換し、予めプランジャー比  $\kappa$  と流動性指数  $n$  によってシミュレーションされた流速分布に基づく無次元座標  $\lambda$  と無次元流速  $\phi$  を元に、プランジャースピード  $v_p$  と得られた応力のピーク値  $F_T$  から物性値を計算する方法である。

図 3-6 は共軸二重円筒の環状路における様々な流体の流速分布を表し、図 3-7 はずり速度とずり応力の曲線の違いを表している。

まず、プランジャー比  $\kappa$  は式 (3-11) で表すことができる。

$$\kappa = \frac{R_i}{R_0} \dots \dots (3-11)$$

ここで、 $Z$  軸と半径方向  $r$  の放射座標系におけるずり応力  $\tau_{rz}$  は、式 (3-12) で表される。

$$\tau_{rz} = \frac{P}{2} \left[ r - \frac{(\lambda R_0)^2}{r} \right] \dots \dots (3-12)$$

無次元ずり応力  $T$  は式 (3-13) で表される。

$$T = \frac{2\tau_{rz}}{PR_0} \dots \dots (3-13)$$

無次元速度  $\phi$  は式 (3-14) で表される。

$$\phi = \left( \frac{2K}{PR_0^{n+1}} \right)^{1/n} v \dots \dots (3-14)$$

これらの式から、解析されるプランジャー壁面での無次元ずり応力  $T_w$  は、図 3-8 に示したずり応力が 0 となる無次元半径  $\lambda$  を使って式 (3-15) で表される。

$$T_w = \frac{\lambda^2}{\kappa} - \kappa \dots \dots (3-15)$$

この無次元半径  $\lambda$  は、予めプランジャー比  $\kappa$  と流動性指数  $n$  によ

ってシミュレーションされており，表 3-3 に示した値を使用した．

また，応力のピーク値  $F_T$  から浮力を引いた応力  $F_{cb}$  は式 (3-16) で表される．

$$F_{cb} = F_T - \rho g L_1 \pi R_i^2 \dots\dots(3-16)$$

プランジャー壁面での無次元ずり応力  $T_w$  と  $F_{cb}$  の関係は式 (3-17) で表される．

$$\frac{F_{cb}}{\pi L_1 P R_0 R_i} = T_w + \kappa \dots\dots(3-17)$$

プランジャー壁面での無次元ずり速度  $\left(\frac{d\phi}{d\beta}\right)_{\beta=\kappa}$  は，流動性指数  $n$  の逆数である  $s$  を使って，式 (3-18) で表される．

$$\left(\frac{d\phi}{d\beta}\right)_{\beta=\kappa} = \left(\frac{\lambda^2}{\kappa} - \kappa\right)^s \dots\dots(3-18)$$

ここで，無次元流速  $\Phi$  は，プランジャー壁面での無次元速度  $\phi_p$  を使って，式 (3-19) で表される．

$$\Phi = \frac{1}{s+3} \left[ (1-\lambda^2)^{(s+1)} - (\kappa^{(1-s)} (\lambda^2 - \kappa^2)^{(s+1)}) \right] + \phi_p \left( \frac{2(s+1)}{(s+3)} \lambda^2 - (\lambda^2 - \kappa^2) \right) \dots\dots(3-19)$$

無次元流速  $\Phi$  は，予めプランジャー比  $\kappa$  と流動性指数  $n$  によってシミュレーションされており，図 3-9 に示された値を使用した．

無次元流速  $\Phi$  とプランジャー壁面での無次元速度  $\phi_p$  の間には，式 (3-20) の関係がある．

$$\Phi = \phi_p \kappa^2 \dots\dots(3-20)$$

また，環状部における体積流量から無次元流速  $\Phi$  は式 (3-21) のように表される．

$$\Phi = \left(\frac{2K}{PR_0}\right)^s \frac{v_p}{R_0} \kappa^2 \dots\dots(3-21)$$

粘性定数  $K$  は式 (3-22) から求められる．

$$K = \frac{PR_0}{2} \left( \frac{\Phi R_0}{v_p \kappa^2} \right)^n \dots\dots(3-22)$$

ずり応力  $\sigma_w$  は式(3-23)で求められる。

$$\sigma_w = \frac{PR_0 T_w}{2} \dots\dots(3-23)$$

同様に、ずり速度  $d\gamma/dt$  は式(3-24)で求められる。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \left( \frac{PR}{2K} \right)^s \left( \frac{\lambda^2}{\kappa} - \kappa \right)^s \dots\dots(3-24)$$

さらに、見かけ粘度  $\mu_a$  は式(3-25)で求められる。

$$\mu_a = \frac{\sigma_w}{d\gamma/dt} \dots\dots(3-25)$$

解析の流れをフローダイアグラムにまとめたものが図 3-10 である。

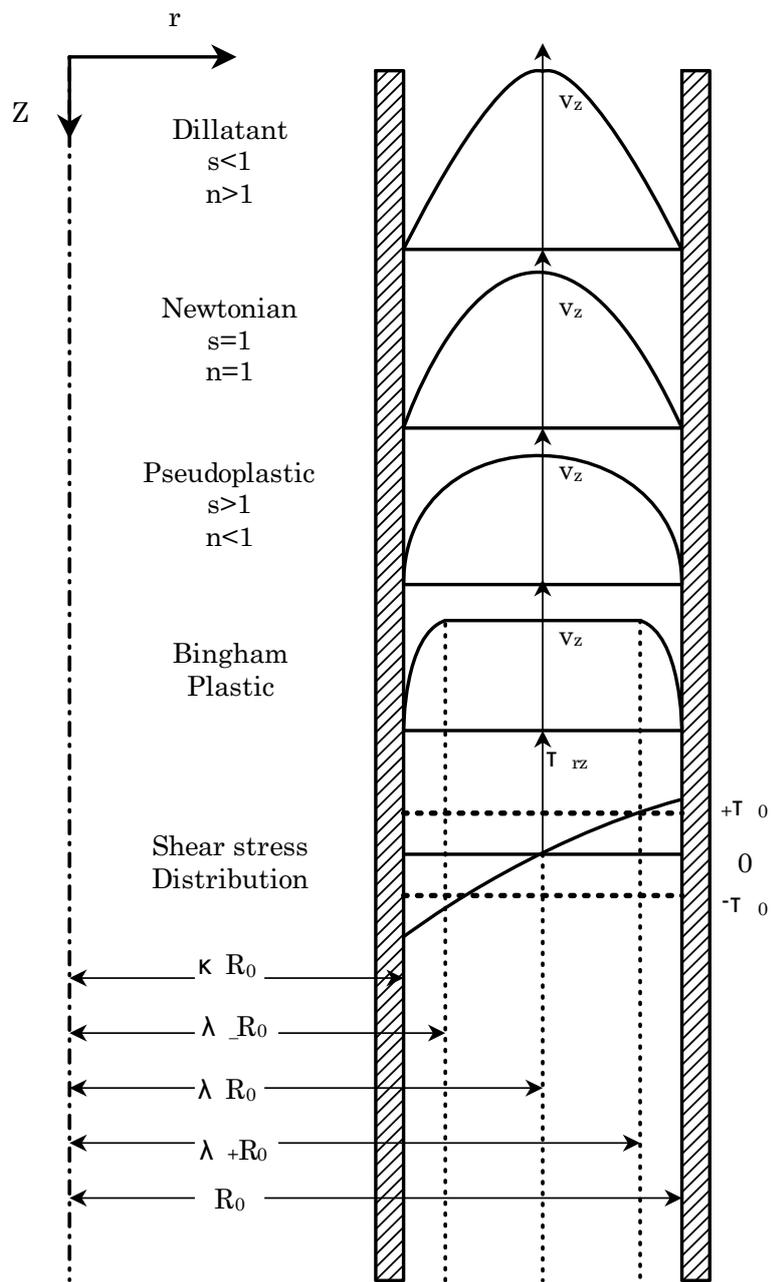


図 3-6 環状路での様々な流動のずり応力分布 <sup>7)</sup>

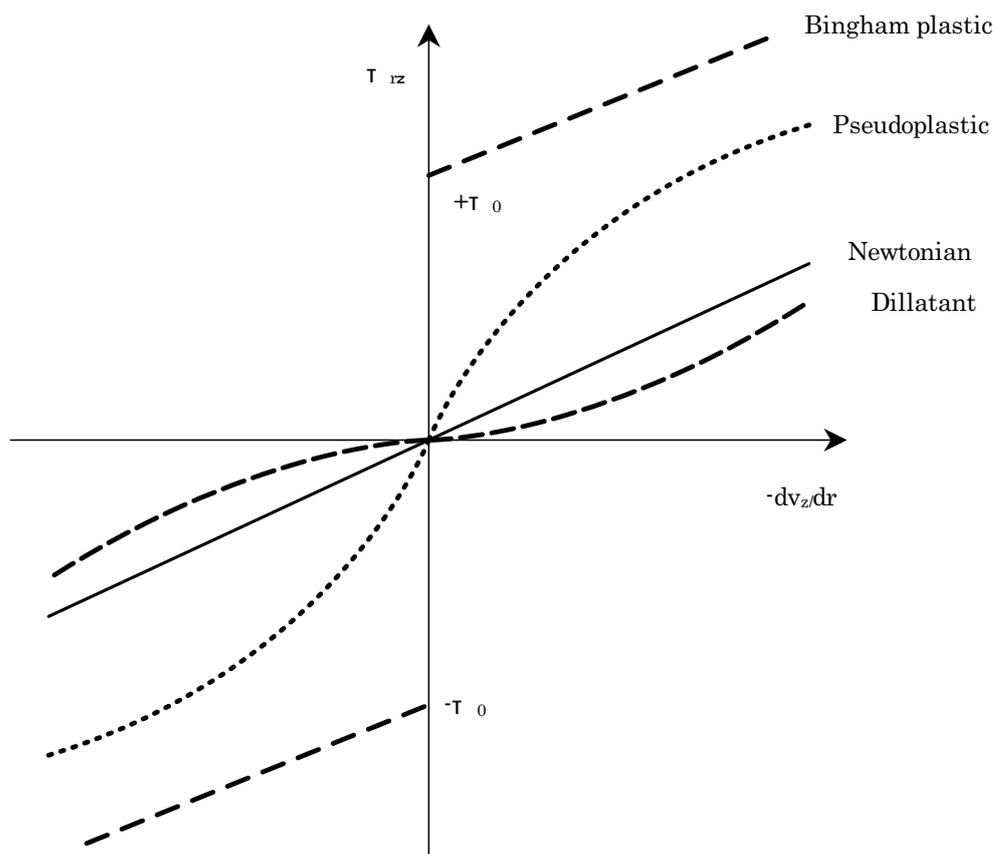


図 3-7 環状路での様々な流動の流動曲線 <sup>7)</sup>

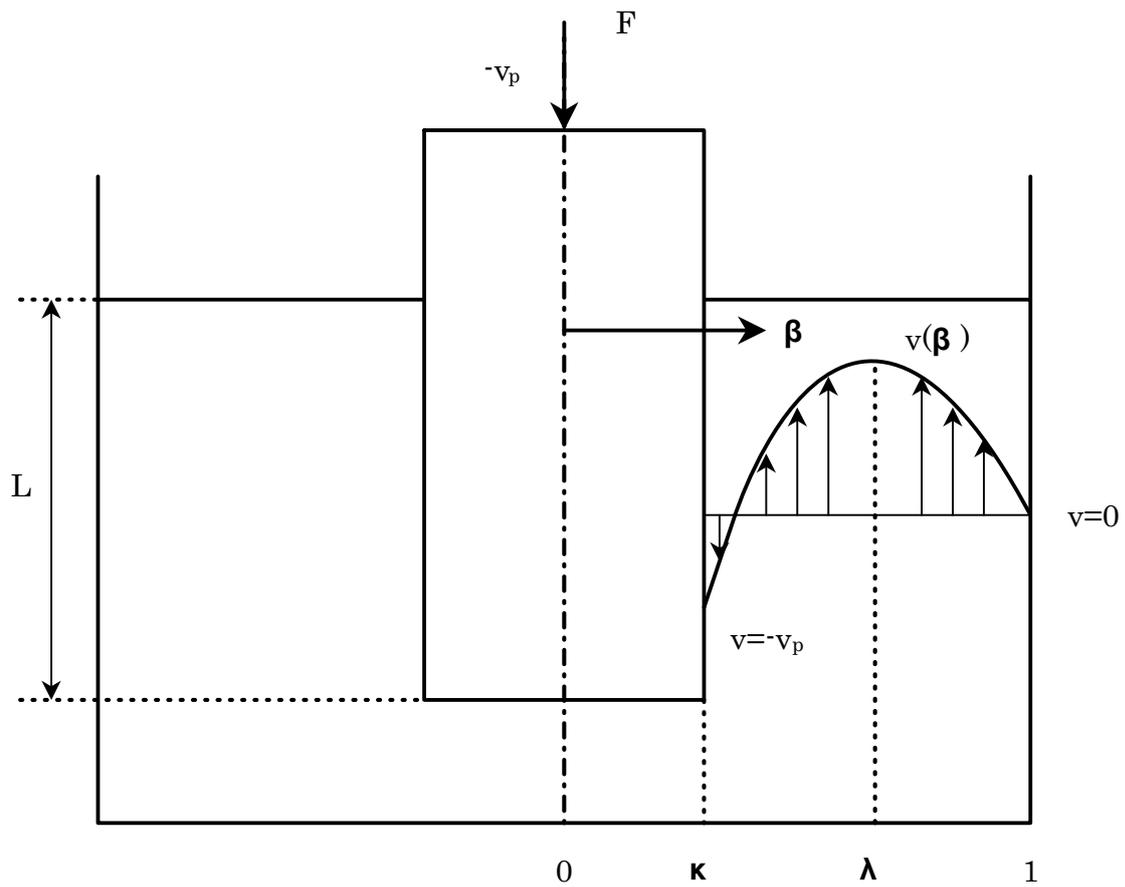


図 3-8 BE 法における放射座標系を使用した指数則流体の解析方法 <sup>7)</sup>

表 3-3 プランジャー比  $\kappa$  と流動性指数  $n$  に対応する無次元半径  $\lambda$  <sup>8)</sup>

		n									
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
$\kappa$	0.1	0.4065	0.4889	0.5539	0.6009	0.6344	0.6586	0.6768	0.6907	0.7017	0.7106
	0.2	0.5140	0.5680	0.6092	0.6398	0.6628	0.6803	0.6940	0.7049	0.7138	0.7211
	0.3	0.5951	0.6313	0.6587	0.6794	0.6953	0.7078	0.7177	0.7259	0.7326	0.7382
	0.4	0.6647	0.6887	0.7068	0.7206	0.7313	0.7399	0.7469	0.7527	0.7575	0.7616
	0.5	0.7280	0.7433	0.7547	0.7636	0.7705	0.7761	0.7807	0.7846	0.7878	0.7906
	0.6	0.7871	0.7962	0.8030	0.8082	0.8124	0.8158	0.8186	0.8209	0.8229	0.8246
	0.7	0.8433	0.8480	0.8516	0.8544	0.8566	0.8584	0.8599	0.8611	0.8622	0.8631
	0.8	0.8972	0.8992	0.9007	0.9019	0.9028	0.9035	0.9042	0.9047	0.9052	0.9055
	0.9	0.9493	0.9498	0.9502	0.9504	0.9507	0.9508	0.9510	0.9511	0.9512	0.9513

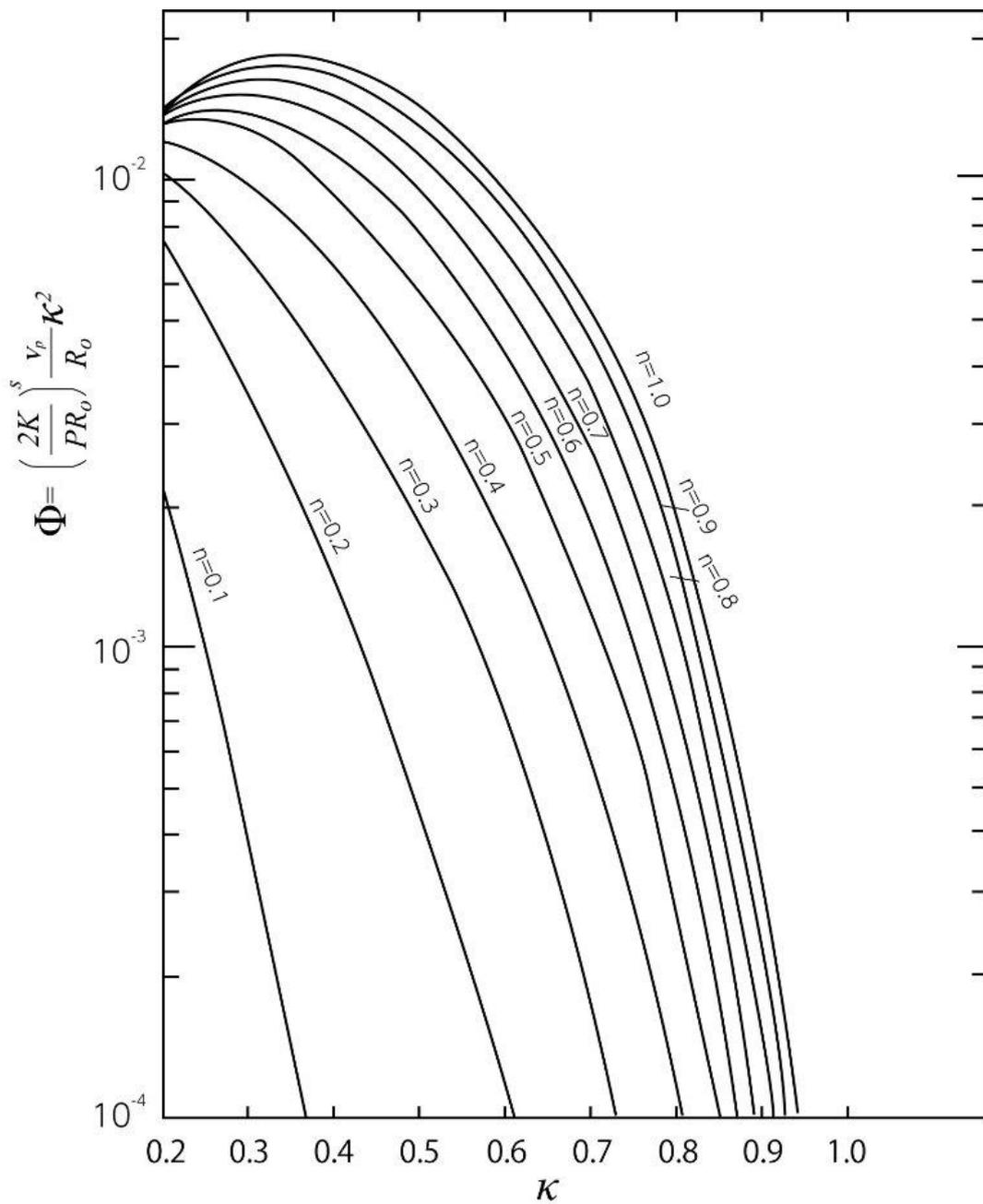


図 3-9 BE法における指数則流体のプランジャー比  $\kappa$  と流動性指数  $n$  に対応する無次元流速  $\Phi$  の関係 <sup>8)</sup>

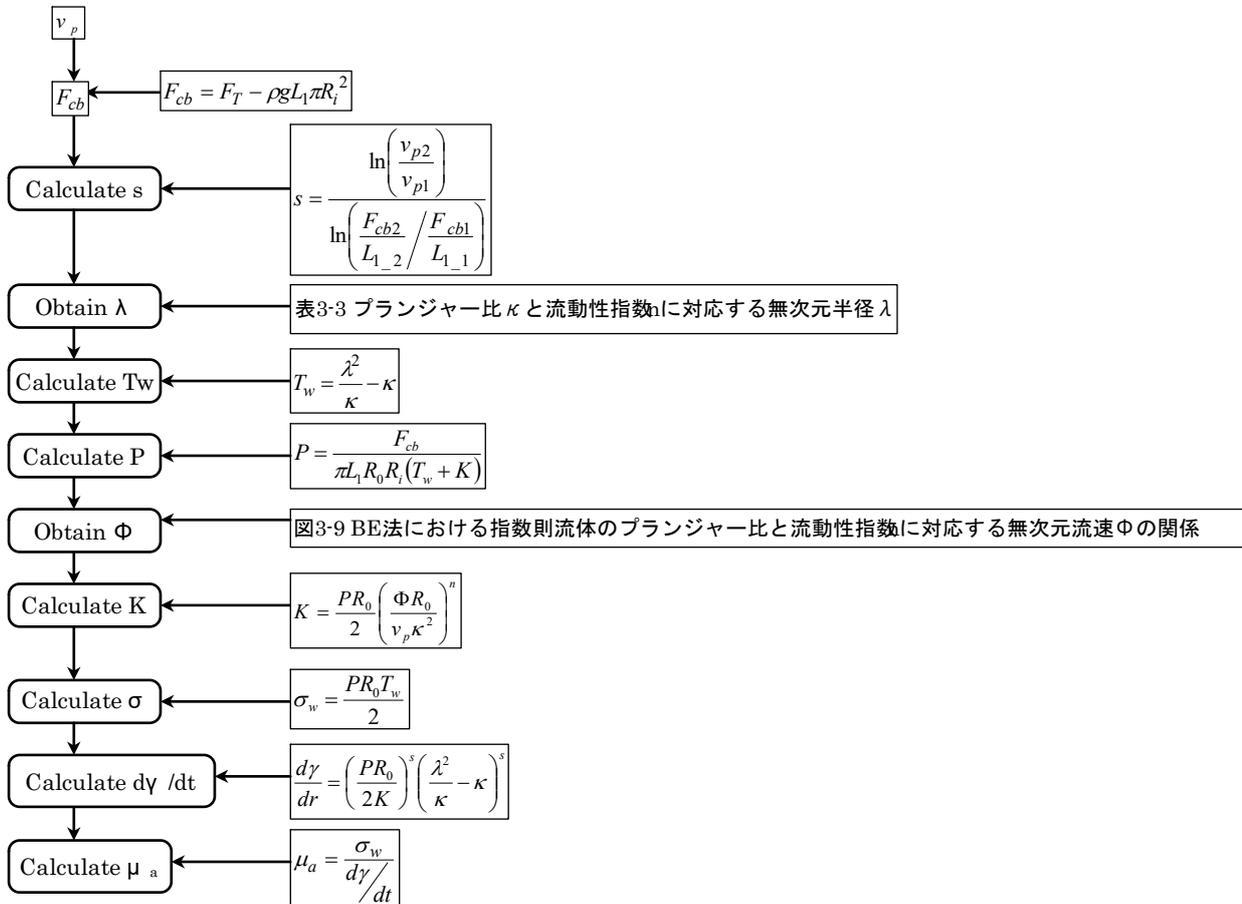


図 3-10 BE 法における指数則流体の解析フローダイアグラム

### 3.3.1.3 解析例

測定結果の一例として，ローカストビーンガム 1.5%溶液 (25℃) を実験試料として用い，プランジャー比  $\kappa = 0.5$ ，プランジャー浸漬距離約  $L_1 = 41.6 \text{ mm}$ ，プランジャー移動速度  $v_p = 2.45 \sim 19.60 \times 10^{-3} \text{ m/s}$  で BE 法により得られた  $F_{cb}$ ， $F_{Te}$  などの実測値を表 3-4 に示した。

表 3-4 BE 法によるローカストビーンガム 1.5%液の実測値

( $\kappa = 0.5$ )

$v_p \times 10^{-3} [\text{m/s}]$	2.45	4.90	7.35	9.80	12.25	14.70	17.15	19.60
$L_1 \times 10^{-3} [\text{m}]$	42.86	43.15	43.19	43.11	43.29	43.40	43.54	43.60
$F_{T_e} [\text{N}]$	0.216	0.217	0.213	0.217	0.228	0.227	0.233	0.239
$F_T [\text{N}]$	0.262	0.299	0.334	0.373	0.399	0.428	0.454	0.481
$F_{cb} [\text{N}]$	0.054	0.090	0.124	0.164	0.189	0.217	0.243	0.269

(3 回測定 の 平均値)

### 3.3.1.3.1 流動性指数 n の求め方

流動性指数 n の逆数 s の算出方法は、次の通りである。

式(3-21)を異なる二つのプランジャー速度  $v_p$  による無次元流速  $\Phi$  の比として表した場合に、式(3-26)の関係が導き出される。この式に式(3-17)を代入すると、流動性指数 n の逆数 s は式(3-27)から求めることができる。

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^s \frac{v_{p1}}{v_{p2}} = 1 \dots \dots (3-26)$$

$$s = \frac{\ln \left( \frac{v_{p2}}{v_{p1}} \right)}{\ln \left( \frac{F_{cb2}}{L_{1_2}} / \frac{F_{cb1}}{L_{1_1}} \right)} \dots \dots (3-27)$$

これを複数回の測定値から表 3-5 の手順で計算し、図 3-11 のように対数軸上にプロットし、その傾きが流動性指数の逆数 s となる。図 3-11 からは、 $s=1.2892$ 、 $n=0.7757$  が得られる。

表 3-5 流動性指数 n の逆数 s の式 (3-27) を使った計算手順

	$v_{p1}$	$v_{p2}$	$v_{p3}$	...	$v_{pn}$
$v_{p1}$	-	$X_{1,2} = \ln\left(\frac{F_{cb2}}{L_{1,2}} / \frac{F_{cb1}}{L_{1,1}}\right)$ $Y_{1,2} = \ln(v_{p2}/v_{p1})$	$X_{1,3} = \ln\left(\frac{F_{cb3}}{L_{1,3}} / \frac{F_{cb1}}{L_{1,1}}\right)$ $Y_{1,3} = \ln(v_{p3}/v_{p1})$	...	$X_{1,n} = \ln\left(\frac{F_{cbn}}{L_{1,n}} / \frac{F_{cb1}}{L_{1,1}}\right)$ $Y_{1,n} = \ln(v_{pn}/v_{p1})$
$v_{p2}$	-	-	$X_{2,3} = \ln\left(\frac{F_{cb3}}{L_{1,3}} / \frac{F_{cb2}}{L_{1,2}}\right)$ $Y_{2,3} = \ln(v_{p3}/v_{p2})$	...	$X_{2,n} = \ln\left(\frac{F_{cbn}}{L_{1,n}} / \frac{F_{cb2}}{L_{1,2}}\right)$ $Y_{2,n} = \ln(v_{pn}/v_{p2})$
$v_{p3}$	-	-	-	...	$X_{3,n} = \ln\left(\frac{F_{cbn}}{L_{1,n}} / \frac{F_{cb3}}{L_{1,3}}\right)$ $Y_{3,n} = \ln(v_{pn}/v_{p3})$
...	-	-	-	-	...
$v_{pn}$	-	-	-	-	-

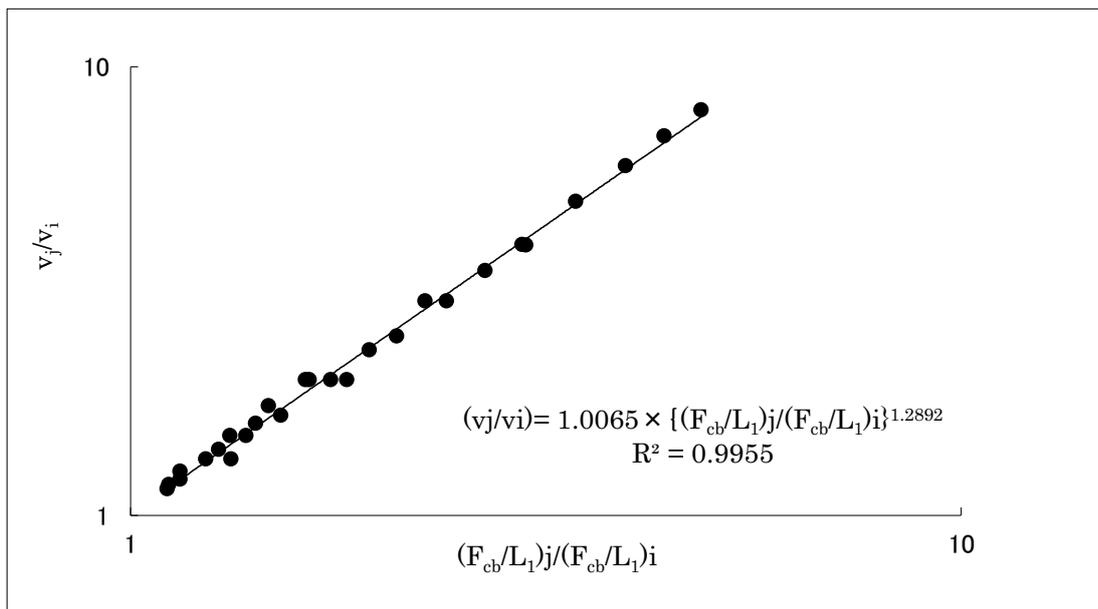


図 3-11 BE 法による流動性指数  $n$  の逆数  $s$  の解析グラフ

### 3.3.1.3.2 無次元座標 $\lambda$ の求め方

ずり応力が 0Pa となる無次元座標  $\lambda$  は，プランジャー比  $\kappa$  と指数則流体の流動性指数  $n$  によって異なり，表 3-3 から外挿法によって求められる。

前項で  $n=0.7757$  が得られているので，表 3-3 を用いて  $\lambda$  の値を求める。表 3-3 から，以下の値が得られる。

$\kappa=0.5$ ， $n=0.7$  のときの無次元座標  $\lambda=0.7807$ ，

$\kappa=0.5$ ， $n=0.8$  のときの無次元座標  $\lambda=0.7846$ ，

この値を使って，流動性指数  $n=0.7757$  における  $\lambda$  を式(3-28)のように計算する。

$$\lambda = 0.7807 + \frac{0.7757 - 0.7}{0.8 - 0.7} \times (0.7846 - 0.7807) = 0.7837 \dots \dots (3-28)$$

プランジャー比  $\kappa$  の変更に伴う外挿法も同様の手順で求めることができる。その結果，ずり応力が 0Pa となる条件での無次元座標は  $\lambda=0.7837$  と計算することができる。

#### 3.3.1.3.3 無次元流速 $\Phi$ の求め方

無次元流速  $\Phi$  は、流動性指数  $n$  とプランジャー比  $\kappa$  から、図 3-9 を用いて求めることができる。流動性指数  $n=0.7757$ 、プランジャー比  $\kappa=0.5$  における無次元流速は  $\Phi=1.13 \times 10^{-2}$  と求めることができる。

#### 3.3.1.3.4 測定例

上記の手順に従い得られたローカストビーンガム 1.5%溶液の BE 法による解析結果を表 3-6 に示す。また、同一試料を用いてコーンプレート型粘度計で測定した式(3-7)の粘度変化曲線を基準値として、それぞれのずり速度における測定値の差をもとに RMSE を計算した。コーンプレート型粘度計で得られた基準粘度曲線と測定値の比較を測定値の例として図 3-12 に示した。

表 3-6 BE 法による解析結果(3 回測定 の平均値)

$v_p \times 10^{-3} [\text{m/s}]$	2.45	4.90	7.35	9.80	12.25	14.70	17.15	19.60
$dy/dt [1/\text{s}]$	1.436	2.871	4.307	5.743	7.179	8.614	10.051	11.486
$\sigma_w [\text{Pa}]$	9.582	15.744	21.698	28.688	32.949	37.828	42.099	46.658
$\mu_a [\text{Pa} \cdot \text{s}]$	6.597	5.629	5.129	4.802	4.562	4.376	4.224	4.096
$\overline{\mu_a} [\text{Pa} \cdot \text{s}]$	6.164	5.217	4.732	4.415	4.184	4.005	3.859	3.737

RMSE=0.093

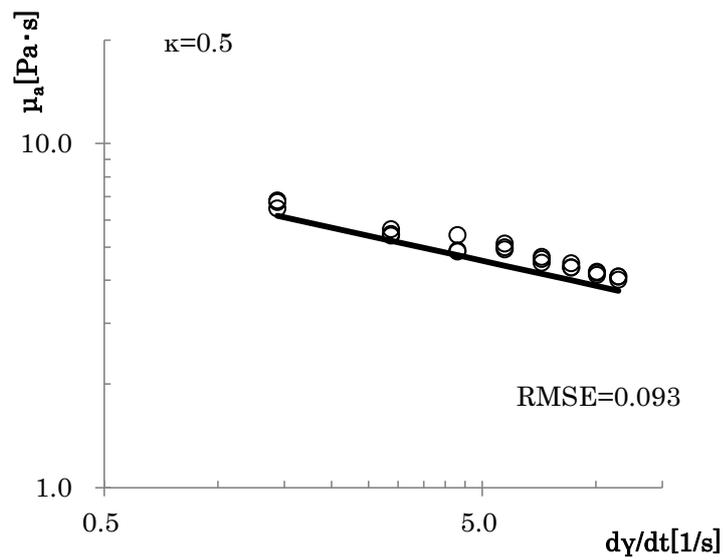


図 3-12 BE 法による粘度測定結果の一例

ローカストビーンガム 1.5% 溶液 (25°C,  $\kappa = 0.5$ ,  $L_1 =$  約 41.6 mm)

— : 式 (3-7) から得られる基準線

○ : BE 法による粘度測定結果

#### 3.3.1.4 測定結果及び考察

4種類のプランジャー ( $\kappa = 0.9$ ,  $\kappa = 0.8$ ,  $\kappa = 0.7$ ,  $\kappa = 0.5$ ) を用いて、ずり速度を変えながら、ローカストビーンガム 1.5%溶液の粘度を測定し、その結果を図 3-13 に示した。同様に、LM ペクチン 2%溶液の粘度を測定した結果を図 3-14 に示した。図 3-13 と図 3-14 では、基準となる粘度を実線で示し、実際の測定結果を各プロットにより示した。いずれの測定でも低ずり速度範囲では、測定毎のばらつきが大きいことが分かった。

それぞれの測定結果から得られた、粘性定数  $K$ 、流動性指数  $n$ 、決定係数  $R^2$  を表 3-7, 3-8 にまとめた。基準線の傾きと比較して、いずれの測定結果も同様の傾きを示しており、測定物試料の流動性指数との差はない。しかし、プランジャー比  $\kappa$  が 0.9 では基準粘度値と比較して測定値は高めの値となっている。プランジャー比  $\kappa$  が 0.8, 0.7, 0.5 の条件では、ローカストビーンガム 1.5%溶液、LM ペクチン 2%溶液とも多少の誤差はあるが、概ね良好な結果であった。4種類の中ではプランジャー比  $\kappa$  が 0.7 の場合に最も良好な相関であった。

各試料について、測定結果から得られた粘度  $\mu_{ai}$  と基準粘度値  $\bar{\mu}_a$  をもとに RMSE を計算し、試料ごとの平均値と 4種類のプランジャー比  $\kappa$  ごとの平均値とともに表 3-9 に示した。プランジャー比  $\kappa$  が 0.9 の場合、RMSE の平均が 0.356 となり、正確度が悪い結果となった。これは、粘性定数  $K$  が高めに得られているためであり、環状部の空隙が狭いと、環状部の流れに乱れが生じずり応力が高く測定されるのではないかと考えられる。プランジャー比  $\kappa$  が 0.8 では、両試料とも RMSE が 0.1 であった。プランジャー比  $\kappa$  が 0.7 と 0.5 では、ローカストビーンガム 1.5%では RMSE が 0.1 以下となり、良好な正確度であったが、LM ペクチン 2%溶液では、RMSE が 0.177~0.289 となり、正確度が劣っていた。これらの原因としては、試料による差ではなく、測定装置のセットアップに由来する誤差である可能性

が考えられる。BE 法では、第 2 章で述べたニュートン流体の測定結果と同様にプランジャー比  $\kappa$  が 0.9 では、環状部が狭くなり、試料が均一に流動しなくなる。反対にプランジャー比  $\kappa$  が 0.5 になると応力が低くなり、十分な分解能が得られなくなる。これらの測定装置のセットアップに由来する誤差が測定結果に表れたのではないかと考えられる。しかし、全体的には、非ニュートン流体の見かけ粘度測定が可能な方法として、BE 法は有用な方法であるが正確度が劣る点が欠点である。

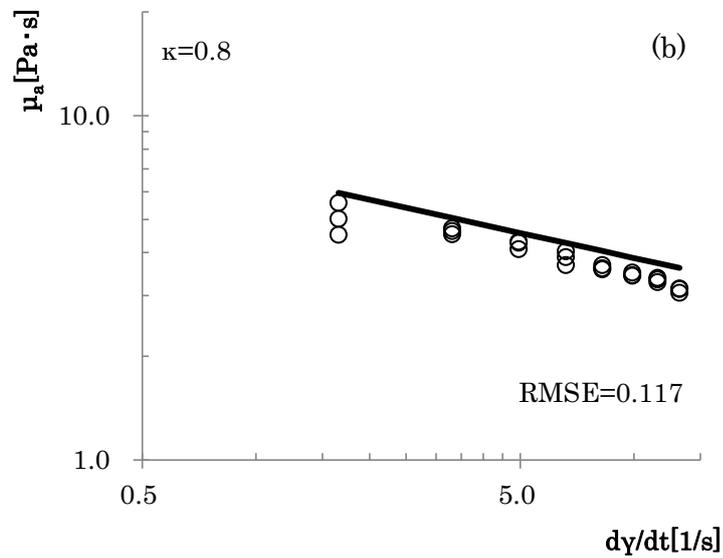
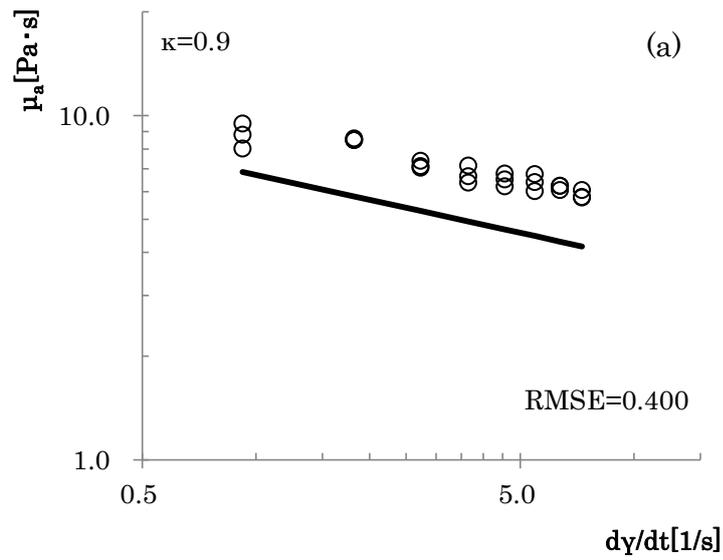


図 3-13(a),(b) BE 法によるローカストビーンガム 1.5%溶液の粘度測定結果 (25°C,  $L_1=41.6$ mm,  $\kappa = 0.9, 0.8$ )

— : 式(3-7)から得られる基準線

○ : BE 法による粘度測定結果

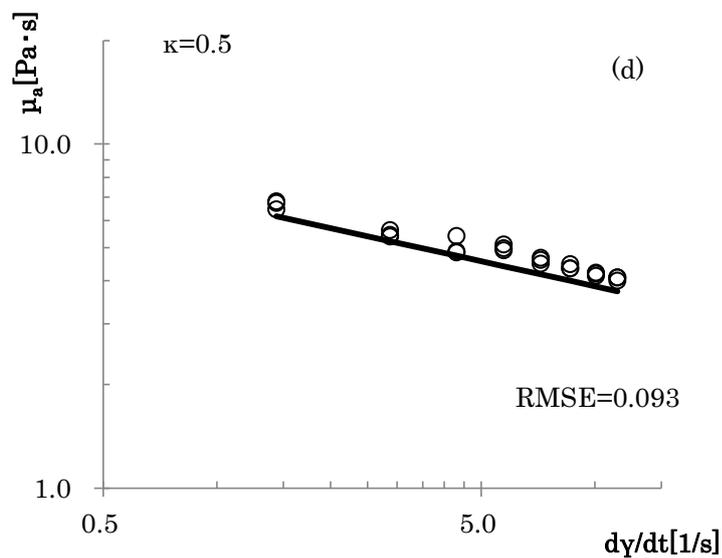
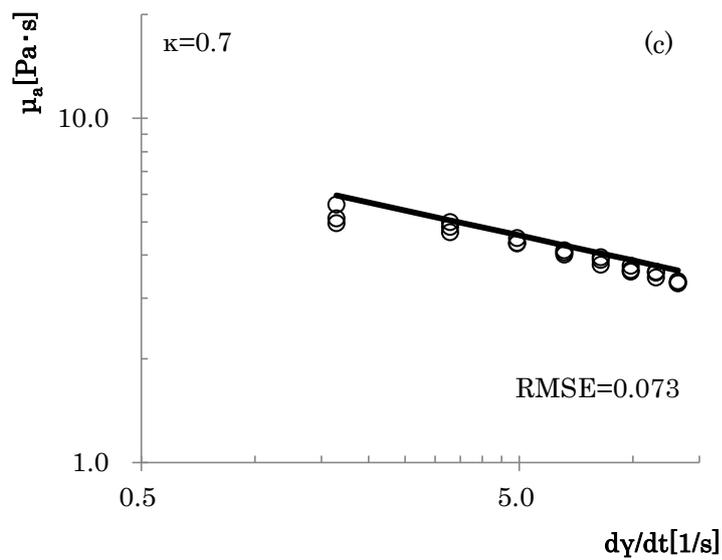


図 3-13(c),(d) BE 法によるローカストビーンガム 1.5% 溶液の粘度測定結果 ( 続き ) ( 25°C ,  $L_1=41.6\text{mm}$  ,  $\kappa = 0.7$  , 0.5 )

- : 式 (3-7) から得られる基準線
- : BE 法による粘度測定結果

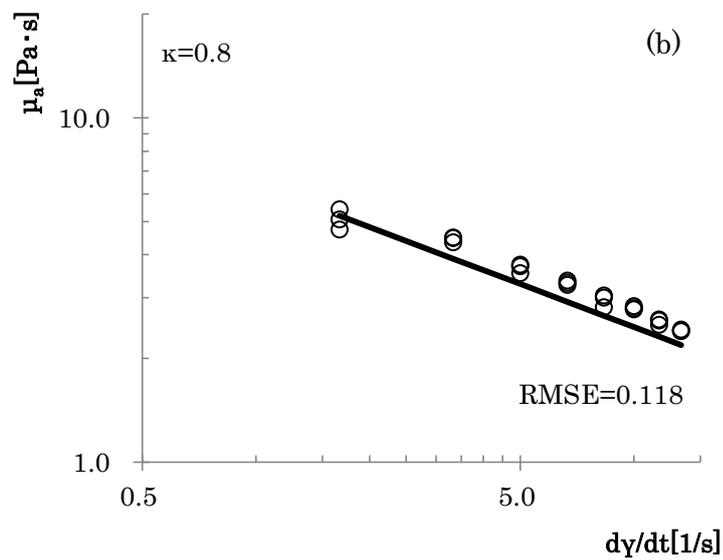
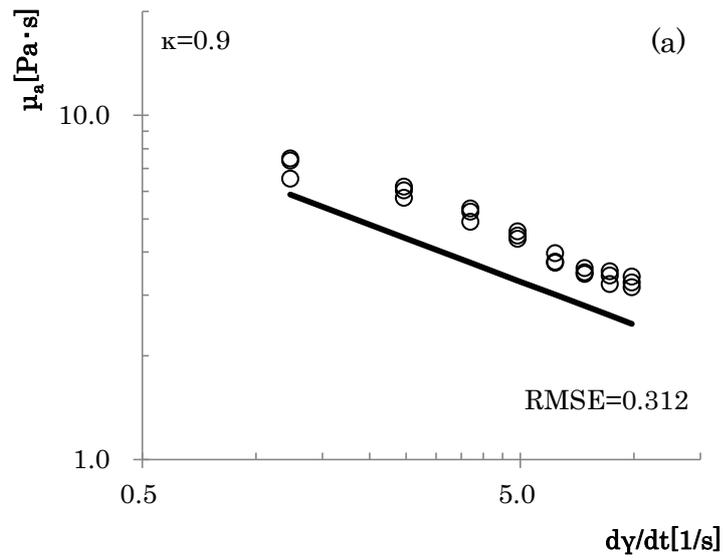


図 3-14(a), (b) BE 法による LM ペクチン 2% 溶液の粘度測定結果  
 (25°C,  $L_1=41.6$  mm,  $\kappa=0.9, 0.8$ )

— : 式(3-9)から得られる基準線

○ : BE 法による粘度測定結果

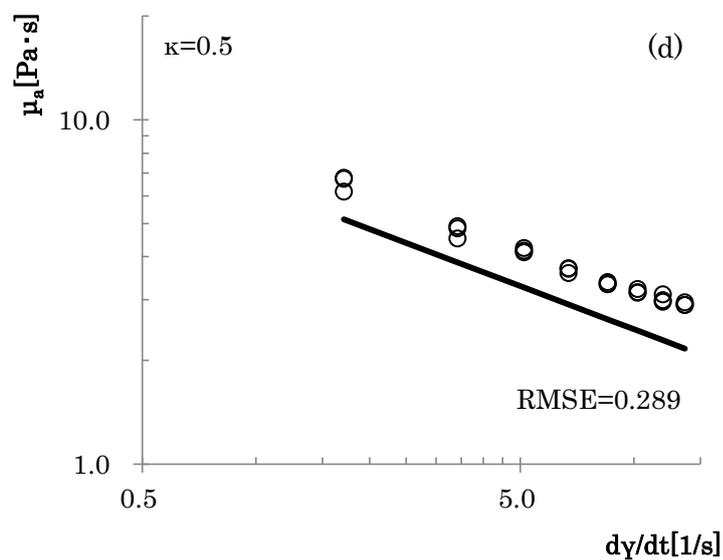
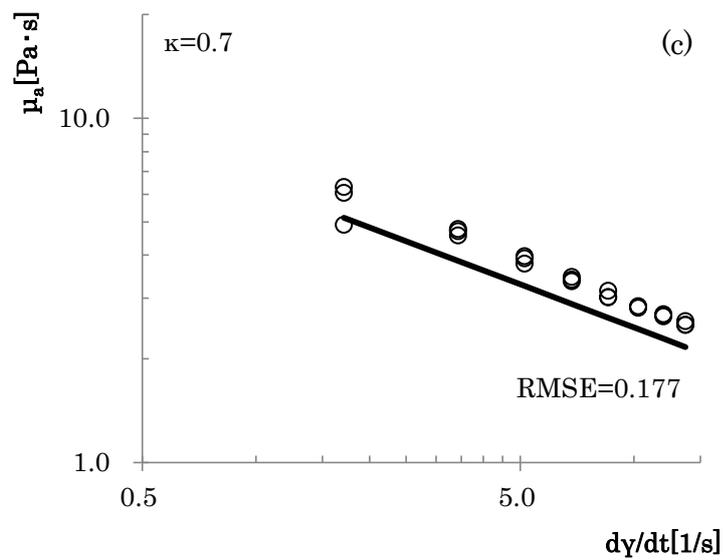


図 3-14(c), (d) BE 法による LM ペクチン 2% 溶液の粘度測定結果 (続き) (25°C,  $L_1=41.6\text{mm}$ ,  $\kappa=0.7, 0.5$ )

— : 式(3-9)から得られる基準線

○ : BE 法による粘度測定結果

表 3-7 コーンプレート型粘度計と BE 法によるローカストビーンガム 1.5% 溶液の各プランジャー比  $\kappa$  における特性値の比較

BE method	K[Pa·s <sup>n</sup> ]	n[-]	R <sup>2</sup>
$\kappa = 0.9$	8.928	0.7972	0.9912
$\kappa = 0.8$	5.889	0.7679	0.9919
$\kappa = 0.7$	6.048	0.7805	0.9954
$\kappa = 0.5$	7.165	0.7709	0.9965
<i>Average</i>	<i>7.008</i>	<i>0.7791</i>	<i>0.9938</i>
<i>Cone plate</i>	<i>6.725</i>	<i>0.7593</i>	<i>0.9961</i>

表 3-8 コーンプレート型粘度計と BE 法による LM ペクチン 2.0%  
 溶液の各プランジャー比  $\kappa$  における特性値の比較

BE method	K[Pa·s <sup>n</sup> ]	n[-]	R <sup>2</sup>
$\kappa = 0.9$	8.209	0.5960	0.9808
$\kappa = 0.8$	6.497	0.6303	0.9883
$\kappa = 0.7$	7.377	0.5928	0.9854
$\kappa = 0.5$	7.872	0.6096	0.9945
<i>Average</i>	<i>7.489</i>	<i>0.6072</i>	<i>0.9873</i>
<i>Cone plate</i>	<i>6.420</i>	<i>0.5842</i>	<i>0.9971</i>

表 3-9 BE 法によるサンプル粘度およびプランジャー比  $\kappa$  における RMSE

BE method	Locust bean gum 1.5% solution (K=6.725, n=0.7593)	LM pectin 2% solution (K=6.420, n=0.5842)	<i>Average</i>
$\kappa = 0.9$	0.400	0.312	<i>0.356</i>
$\kappa = 0.8$	0.117	0.118	<i>0.118</i>
$\kappa = 0.7$	0.073	0.177	<i>0.125</i>
$\kappa = 0.5$	0.093	0.289	<i>0.191</i>
<i>Average</i>	<i>0.171</i>	<i>0.224</i>	

### 3.3.2 ショートバックエクストルージョン（SBE）法

SBE法は、BE法では不可能な連続測定を可能にするため、本研究において新たに提案する方法である。

円筒型カップに試料を入れ、共軸の円柱型プランジャーを上部から押し込み、所定の位置に沈める。その位置から、僅かな距離だけプランジャーを押し込み環状部で試料を上向きに定常流動させ、さらにプランジャーを停止した後に放置した際の、プランジャーに加わる応力時間曲線から粘度を測定する方法である。

SBE法により得られる応力時間曲線は図 3-15 に示すような形状となる。

この応力時間曲線から、ピーク値を  $F_T$ 、一定時間の放置後に収束する応力を  $F_{Te}$  として解析に使用した。

SBE法では、プランジャーとカップの間の環状部には既に試料が満たされているため、プランジャーの移動距離が短くても定常な流動を起こすことができ、プランジャーとカップへの試料の付着量が少ないために、適正な測定間隔を取れば連続的に測定することができる。

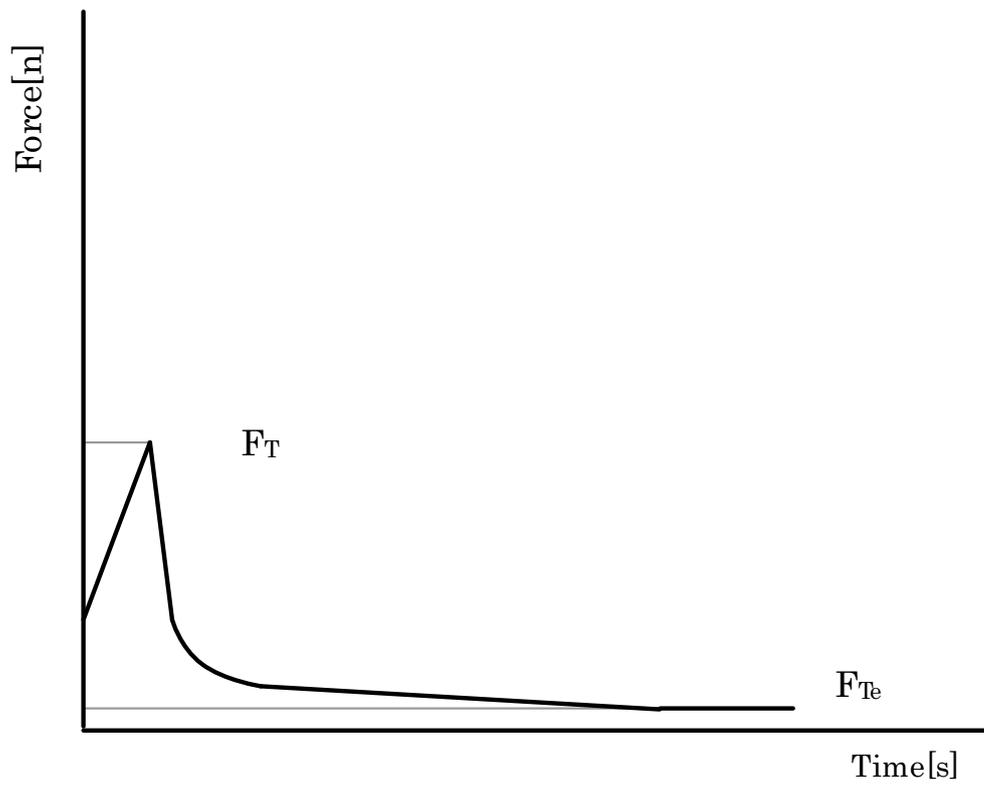


図 3-15 SBE 法における応力時間曲線

### 3.3.2.1 測定手順

内半径  $R_o$  のカップに試料を入れ，外半径  $R_i$  のプランジャーを初期浸漬距離  $L_0$  が 41.6mm になるように沈め，25°C に保持した（図 3-16(a)）．その位置から，プランジャーを一定速度  $v_p$  で下方に移動距離  $\Delta L(OB) = 2\text{ mm}$  だけ押し込み，応力が収束するまで 30 秒間放置した（図 3-16(b)）．プランジャーを元の位置に戻すと，図 3-16(c) のように試料がカップとプランジャーに付着していたが，その量は微量であった．液面が落ち着くまで 120 秒の測定間隔を空け，連続的に測定を行った（図 3-16(d)）．

なお，移動距離の設定については，移動距離  $\Delta L$  を 1mm と 2mm で予備実験を行い，流動挙動指数  $n$  が良く一致した 2mm に設定した．また，プランジャーが高速で動く場合，慣性で停止距離が延びるため，応力時間曲線が示したピーク値における移動距離を計算に使用した．

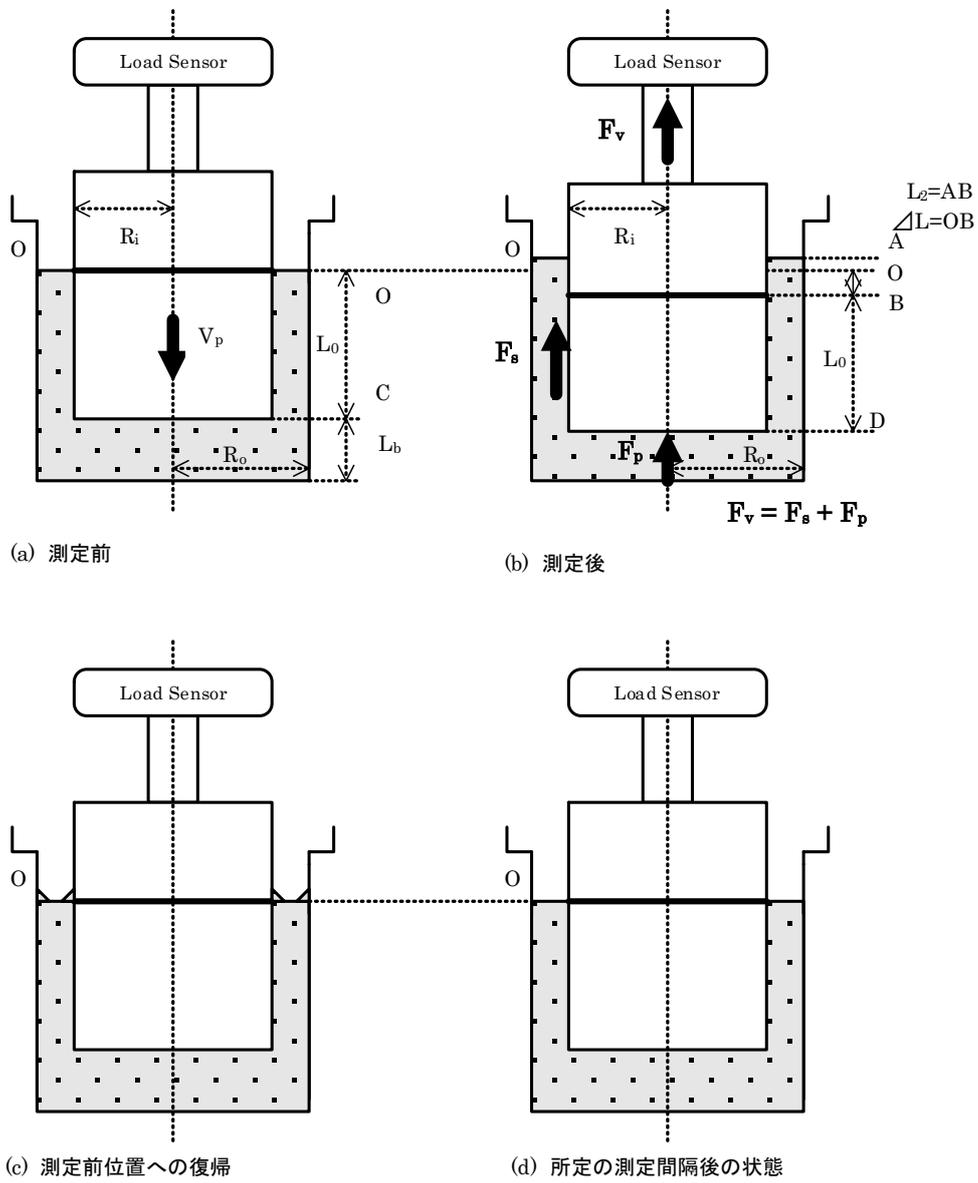


図 3-16 SBE法における測定手順とプランジャーの状態  
 ( $L_0=41.6\text{ mm}$ ,  $\angle L=2\text{ mm}$ )

### 3.3.2.2 解析方法

SBE法の解析式もBE法と同様に、非ニュートン流体の指数則流体の解析方法はOsorioら<sup>8)</sup>の方法に従った。概略は、Fredricksonら<sup>7)</sup>が行った放射座標系における数学的解法を無次元に変換し、予めプランジャー比 $\kappa$ と流動性指数 $n$ によってシミュレーションされた流速分布に基づく無次元座標 $\lambda$ と無次元流速 $\phi$ を元に、プランジャースピード $v_p$ と得られた応力のピーク値 $F_T$ から物性値を計算する方法である。ただし、SBE法のセッティングに合わせた解析方法の変更が必要となる。また、無次元流速 $\phi$ をグラフから求める従来法を改良し、計算で求められるように解法を整理・修正した。

図3-6は共軸二重円筒の環状路における様々な流体の流速分布を表し、図3-7はずり速度とずり応力の曲線の違いを表している。

まず、プランジャー比 $\kappa$ は式(3-11)で表すことができる。

$$\kappa = \frac{R_i}{R_0} \dots\dots(3-11)$$

ここで、Z軸と半径方向 $r$ の放射座標系におけるずり応力 $\tau_{rz}$ は、式(3-12)で表される。

$$\tau_{rz} = \frac{P}{2} \left[ r - \frac{(\lambda R_0)^2}{r} \right] \dots\dots(3-12)$$

無次元ずり応力 $T$ は式(3-13)で表される。

$$T = \frac{2\tau_{rz}}{PR_0} \dots\dots(3-13)$$

無次元速度 $\phi$ は式(3-14)で表される。

$$\phi = \left( \frac{2K}{PR_0^{n+1}} \right)^{1/n} v \dots\dots(3-14)$$

これらの式から、解析されるプランジャー壁面での無次元ずり応力 $T_w$ は、図3-8に示したずり応力が0となる無次元半径 $\lambda$ を使って式(3-15)で表される。

$$T_w = \frac{\lambda^2}{\kappa} - \kappa \dots (3-15)$$

この無次元半径  $\lambda$  は、予めプランジャー比  $\kappa$  と流動性指数  $n$  によってシミュレーションされており、表 3-3 に示した値を使用した。

プランジャーを予め沈めた位置でロードセルは 0 に修正されており、浮力を修正した応力  $F_{cb}$  を求めるには、その位置からさらにプランジャーを侵入させて加えられる浮力を除けば良いため、式 (3-28) で表される。

$$F_{cb} = F_T - \rho g L_2 \pi R_i^2 \dots (3-28)$$

プランジャー壁面での無次元ずり応力  $T_w$  と  $F_{cb}$  の関係は、SBE法の場合、初期浸漬距離  $L_0$  と追加浸漬距離  $L_2$  を合計したものを使い、式 (3-29) で表される。

$$\frac{F_{cb}}{\pi(L_0 + L_2)PR_0R_i} = T_w + \kappa \dots (3-29)$$

プランジャー壁面での無次元ずり速度  $\left(\frac{d\phi}{d\beta}\right)_{\beta=\kappa}$  は、流動性指数  $n$  の逆数である  $s$  を使って、式 (3-18) で表される。

$$\left(\frac{d\phi}{d\beta}\right)_{\beta=\kappa} = \left(\frac{\lambda^2}{\kappa} - \kappa\right)^s \dots (3-18)$$

ここで、無次元流速  $\Phi$  は、プランジャー壁面での無次元速度  $\phi_p$  を使って、式 (3-19) で表される。

$$\Phi = \frac{1}{s+3} \left[ \left(1 - \lambda^2\right)^{(s+1)} - \left(\kappa^{(1-s)} (\lambda^2 - \kappa^2)^{(s+1)}\right) \right] + \phi_p \left( \frac{2(s+1)}{(s+3)} \lambda^2 - (\lambda^2 - \kappa^2) \right) \dots (3-19)$$

無次元流速  $\Phi$  とプランジャー壁面での無次元速度  $\phi_p$  の間には、式 (3-20) の関係がある。

$$\Phi = \phi_p \kappa^2 \dots (3-20)$$

また，環状部における体積流量から無次元流速  $\Phi$  は式 (3-21) のように表される．

$$\Phi = \left( \frac{2K}{PR_0} \right)^s \frac{v_p}{R_0} \kappa^2 \dots\dots (3-21)$$

Osorio らの方法では，無次元流速  $\Phi$  は，予めプランジャー比  $\kappa$  と流動性指数  $n$  によってシミュレーションされており，図 3-9 に示された値を使用するが，本研究では，式 (3-19) と式 (3-20) から，式 (3-30) を導き出して直接計算することによって求めることができるようにした．

$$\Phi = \frac{\kappa^2}{\lambda^2(1-s)} \left[ \left( 1 - \lambda^2 \right)^{(s+1)} - \left( \kappa^{(1-s)} (\lambda^2 - \kappa^2) \right)^{(s+1)} \right] \dots\dots (3-30)$$

粘性定数  $K$  は式 (3-22) から求められる．

$$K = \frac{PR_0}{2} \left( \frac{\Phi R_0}{v_p \kappa^2} \right)^n \dots\dots (3-22)$$

ずり応力  $\sigma_w$  は式 (3-23) で求められる．

$$\sigma_w = \frac{PR_0 T_w}{2} \dots\dots (3-23)$$

同様に，ずり速度  $d\gamma/dt$  は式 (3-24) で求められる．

$$\frac{d\gamma}{dt} = \left( \frac{PR}{2K} \right)^s \left( \frac{\lambda^2}{\kappa} - \kappa \right)^s \dots\dots (3-24)$$

さらに，見かけ粘度  $\mu_a$  は式 (3-25) で求められる．

$$\mu_a = \frac{\sigma_w}{d\gamma/dt} \dots\dots (3-25)$$

SBE 法の解析の流れをフローダイアグラムにまとめたものが図 3-17 である．

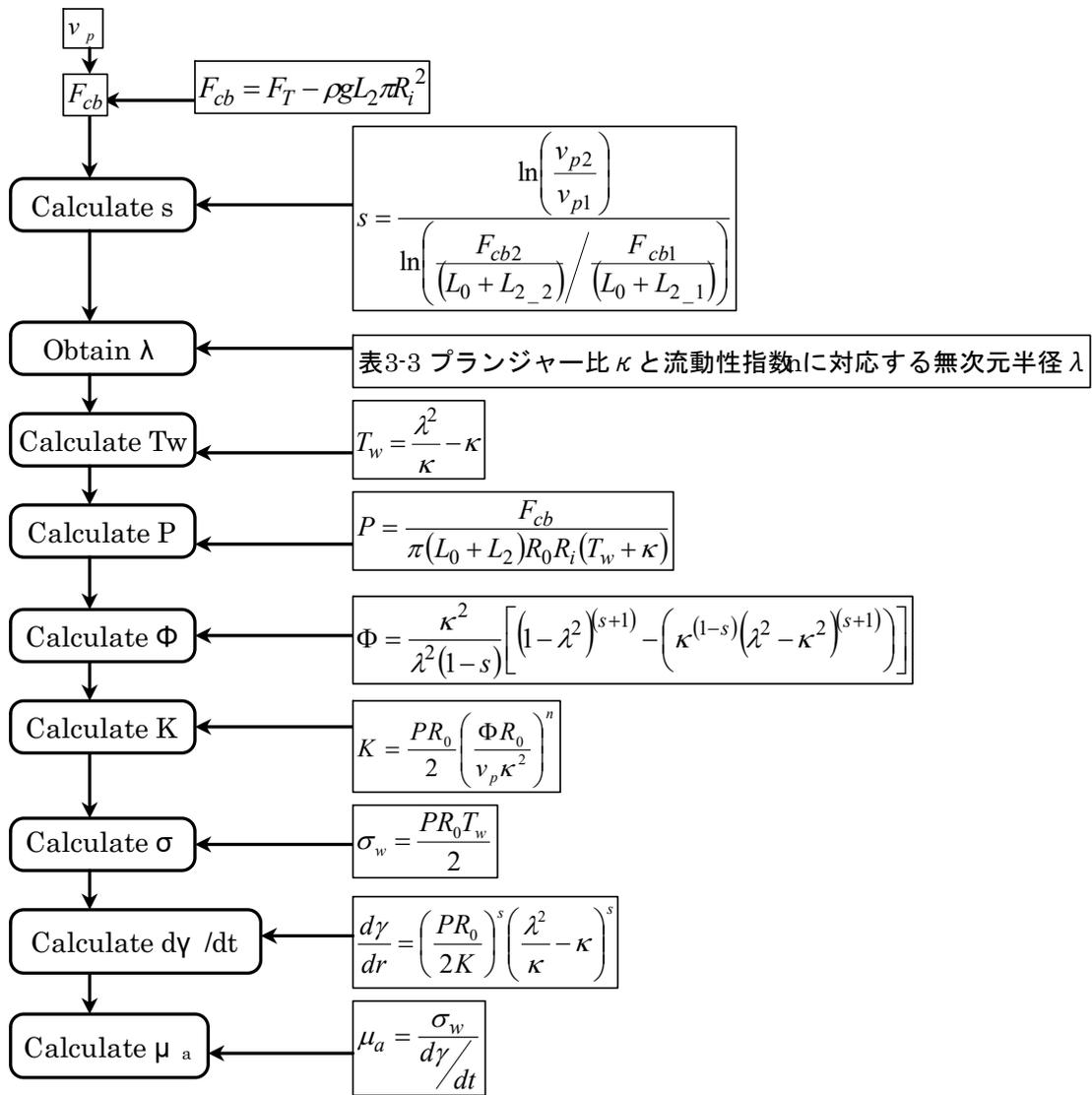


図 3-17 SBE 法における指数則流体の解析フローダイアグラム

### 3.3.2.3 解析例

測定結果の一例として，ローカストビーンガム 1.5%溶液 (25℃) を実験試料として用い，プランジャー比  $\kappa = 0.5$ ，プランジャー初期浸漬距離  $L_0 = 41.6 \text{ mm}$ ，移動距離  $\Delta L = 2 \text{ mm}$ ，プランジャー移動速度  $v_p = 2.45 \sim 19.60 \times 10^{-3} [\text{m/s}]$  で SBE 法により得られた  $F_{cb}$ ， $F_{Te}$  などの実測値を表 3-10 に示した。

表 3-10 SBE 法によるローカストビーンガム 1.5%液の実験値

( $\kappa = 0.5$ )

$v_p \times 10^{-3} [\text{m/s}]$	2.45	4.90	7.35	9.80	12.25	14.70	17.15	19.60
$(L_0 + L_2) \times 10^{-3} [\text{m}]$	44.41	44.67	44.74	45.13	45.52	45.91	46.63	47.61
$F_{Te} [\text{N}]$	0.014	0.015	0.016	0.013	0.019	0.021	0.025	0.028
$F_T [\text{N}]$	0.068	0.109	0.146	0.174	0.202	0.227	0.250	0.275
$F_{cb} [\text{N}]$	0.054	0.094	0.130	0.157	0.183	0.206	0.225	0.247

(3 回測定 の 平均値)

### 3.3.2.3.1 流動性指数 n の求め方

流動性指数 n の逆数 s の算出方法は、次の通りである。

式(3-21)を異なる二つのプランジャー速度  $v_p$  による無次元流速  $\Phi$  の比として表した場合に、式(3-26)の関係が導き出される。この式に式(3-29)を代入すると、流動性指数 n の逆数 s は式(3-31)から求めることができる。

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^s \frac{v_{p1}}{v_{p2}} = 1 \dots \dots (3-26)$$

$$s = \frac{\ln \left( \frac{v_{p2}}{v_{p1}} \right)}{\ln \left( \frac{F_{cb2}}{(L_0 + L_{2\_2})} / \frac{F_{cb1}}{(L_0 + L_{2\_1})} \right)} \dots \dots (3-31)$$

これを複数回の測定値から表 3-4 の手順で計算し、図 3-18 のように対数軸上にプロットし、その傾きが流動性指数の逆数 s となる。図 3-18 からは、 $S=1.3527$ 、 $n=0.7393$  が得られる。

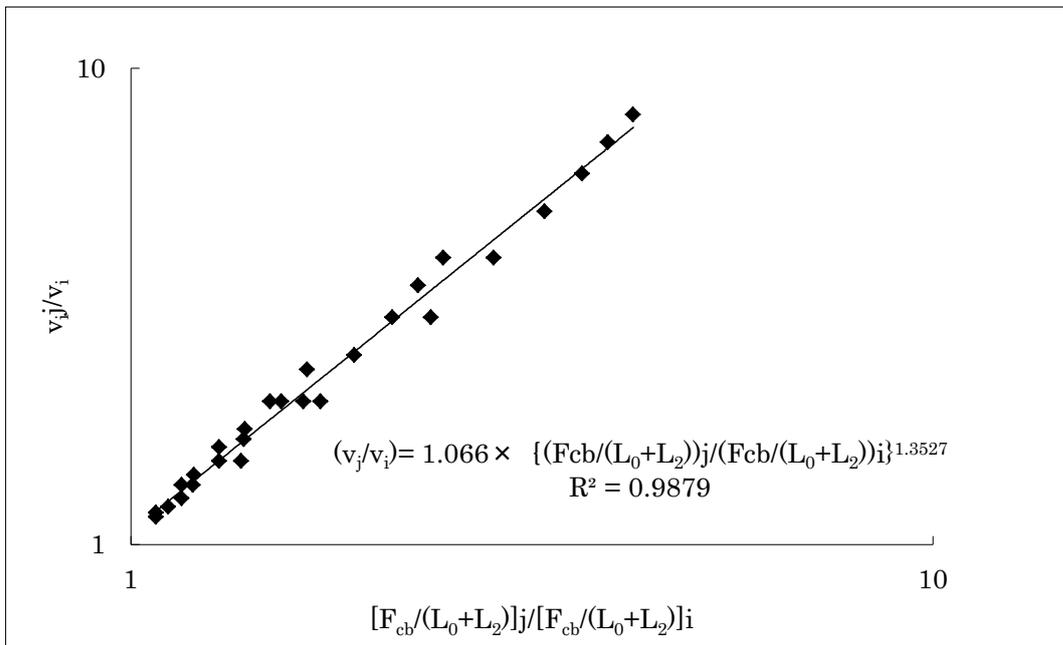


図 3-18 SBE 法による流動性指数  $n$  の逆数  $s$  の解析グラフ

### 3.3.2.3.2 無次元座標 $\lambda$ の求め方

ずり応力が 0Pa となる無次元座標  $\lambda$  は，プランジャー比  $\kappa$  と指数則流体の流動性指数  $n$  によって異なり，表 3-4 から，外挿法によって求められる．

前項で  $n=0.7393$  が得られているので，表 3-3 を用いて  $\lambda$  の値を求める，表 3-3 から，以下の値が得られる．

$\kappa=0.5$ ， $n=0.7$  のときの無次元座標  $\lambda=0.7807$ ，

$\kappa=0.5$ ， $n=0.8$  のときの無次元座標  $\lambda=0.7846$ ，

から，式 (3-32) のように計算する．

$$\lambda = 0.7807 + \frac{0.7393 - 0.7}{0.8 - 0.7} \times (0.7846 - 0.7807) = 0.7822 \dots \dots (3-32)$$

プランジャー比  $\kappa$  の変更に伴う外挿法も同様の手順で求めることができる．

その結果，ずり応力が 0Pa となる条件での無次元座標は  $\lambda=0.7822$  と計算することができる．

#### 3.3.2.3.3 無次元流速 $\Phi$ の求め方

無次元流速  $\Phi$  は、流動性指数  $n$  とプランジャー比  $\kappa$  から、図 3-11 を使わずに、式 (3-30) で求める。この数式を用いることにより、プログラム化が容易になる。

その結果、 $\Phi$  は  $1.06 \times 10^{-2}$  と求められる。

#### 3.3.2.3.4 測定例

上記の手順に従い得られたローカストビーンガム 1.5% 溶液の SBE 法による解析結果を表 3-11 に示す。また、同一試料を用いてコーンプレート型粘度計の粘度変化曲線(式(3-7))を基準値として、それぞれのずり速度における測定値の差をもとに RMSE を計算した。コーンプレート型粘度計で得られた基準粘度曲線と測定値の差を図 3-19 に示した。

表 3-11 SBE 法による解析結果 (3 回測定 の平均値)

$v_p \times 10^{-3} [\text{m/s}]$	2.45	4.90	7.35	9.80	12.25	14.70	17.15	19.60
$dy/dt [1/s]$	1.496	2.991	4.487	5.983	7.478	8.974	10.470	11.965
$\sigma_w [\text{Pa}]$	9.230	15.920	21.883	26.169	30.288	33.755	36.324	39.077
$\mu_a [\text{Pa} \cdot \text{s}]$	6.482	5.242	4.629	4.239	3.959	3.744	3.571	3.428
$\overline{\mu_a} [\text{Pa} \cdot \text{s}]$	6.164	5.217	4.732	4.415	4.184	4.005	3.859	3.737

RMSE=0.037

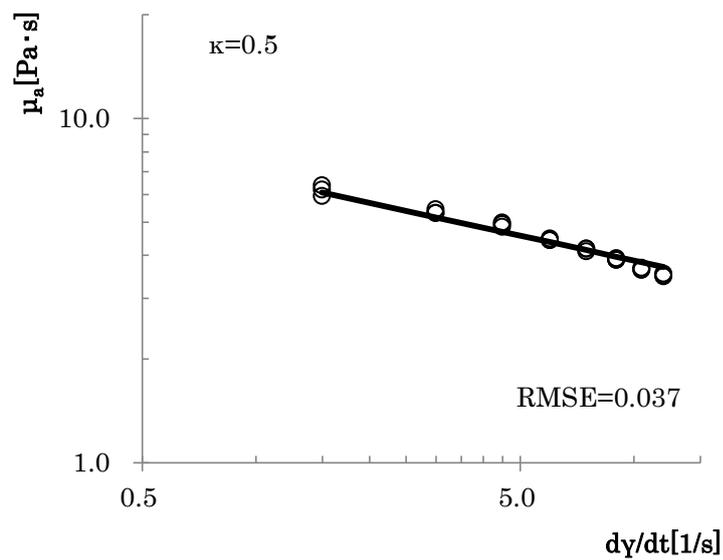


図 3-19 SBE 法による粘度測定結果の一例

ローカストビーンガム 1.5%溶液 (25°C,  $\kappa=0.5$ ,  $L_0=41.6\text{mm}$ ,

$\triangle L=2.0\text{mm}$ )

— : 式(3-7)から得られる基準線

○ : SBE 法による粘度測定結果

#### 3.3.2.4 測定結果及び考察

4種類のプランジャー ( $\kappa = 0.9$ ,  $\kappa = 0.8$ ,  $\kappa = 0.7$ ,  $\kappa = 0.5$ ) を用いて、ずり速度を変えながら、ローカストビーンガム1.5%溶液の粘度を測定した結果を図3-20に示した。同様に、LMペクチン2%溶液の粘度を測定した結果を図3-21に示した。図3-20、図3-21では、基準となる粘度を実線で示し、実際の測定結果を各プロットにより示した。

SBE法はBE法と比較して測定間のばらつきが非常に小さいことが分かる。それぞれの測定結果から得られた、粘性定数K、流動性指数n、決定係数 $R^2$ を表3-12と表3-13にまとめた。非ニュートン流体の応力時間曲線は、ニュートン流体と比較して、ピーク値に達する時間がやや遅くなる。SBE法は、プランジャーの移動距離 $\Delta L$ が短いために、非ニュートン性を十分に把握できるか懸念されたが、流動性指数nはBE法と比較しても差はなく、良い一致を示していた。プランジャー比 $\kappa$ が0.9では基準粘度値と比較して測定値はやや高めの値を示しているが、BE法よりも正確度は向上していた。プランジャー比 $\kappa$ が0.8、0.7、0.5と小さくなるに従って、徐々に正確度が向上する傾向が認められた。LMペクチン2%溶液のプランジャー $\kappa$ が0.7の測定結果は、粘性定数Kがやや高めの値を示していた。これは、測定データのばらつきと考えられる。

各試料について、測定結果から得られた粘度 $\mu_{ai}$ と基準粘度値 $\bar{\mu}_a$ をもとにRMSEを計算し、試料ごとの平均値と4種類のプランジャー比 $\kappa$ ごとの平均値とともに表3-14に示した。プランジャー比 $\kappa$ が0.9では、RMSEの平均が0.145となり、正確度が劣る結果となった。これはBE法と同様に、粘性定数Kが高めに得られているためであり、環状部の空隙が狭いと環状部の流れに乱れが生じずり応力が高く測定されるのではないかと考えられる。プランジャー比 $\kappa$ が0.8では、両試料ともRMSEが0.1以下となり、BE法と比較して良好な値であった。プランジャー比 $\kappa$ が0.5では、RMSE値が0.05以下となり、非常

に良い正確度で測定できていることが明らかとなった。

SBE法では，連続測定であるにもかかわらず，正確度が高いことはニュートン流体の測定結果と同様であった（第2章）。加えて，円筒・円板型回転粘度計やNRCC法では測定できない見かけ粘度を求めることができる点も，本測定法の大きな利点であると考えられる。

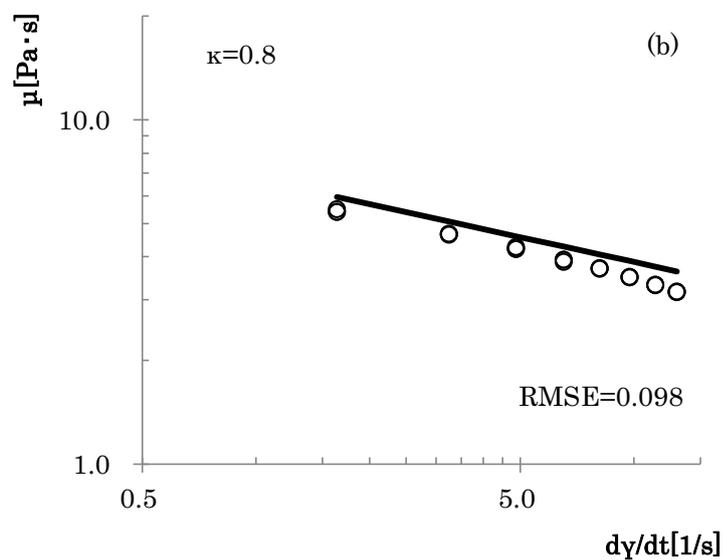
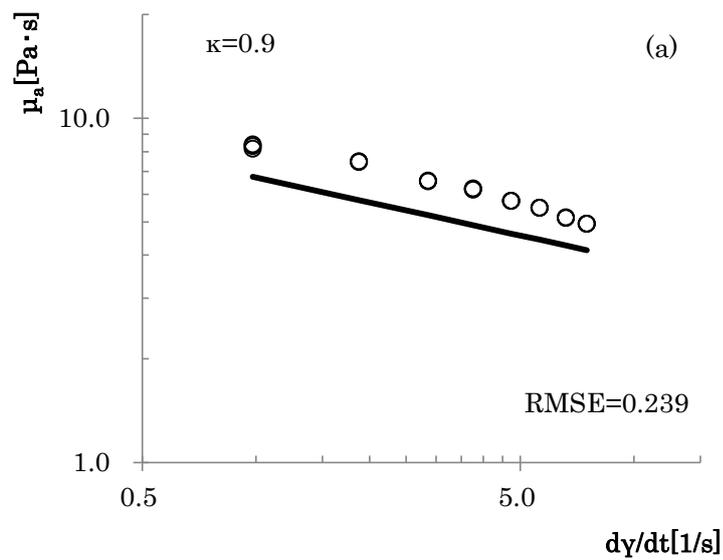


図 3-20(a),(b) SBE 法によるローカストビーンガム 1.5% 溶液の粘度測定結果

(25°C,  $L_0=41.6\text{ mm}$ ,  $\Delta L=2.0\text{ mm}$ ,  $\kappa=0.9, 0.8$ )

— : 式(3-7)から得られる基準線

○ : SBE 法による粘度測定結果

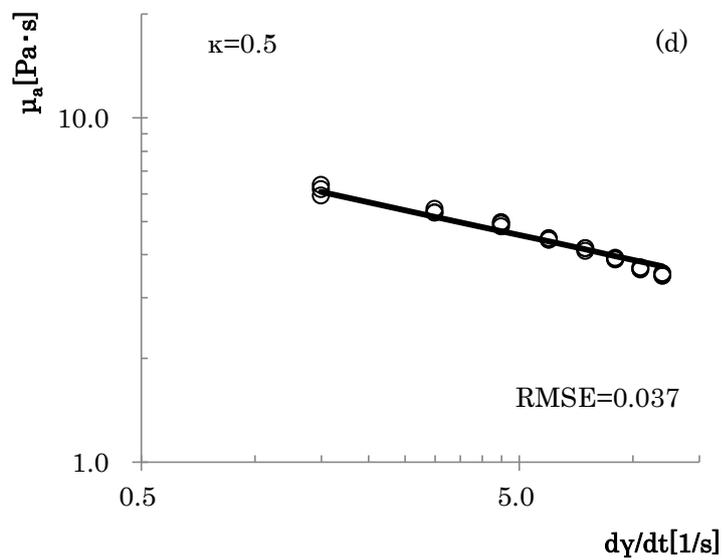
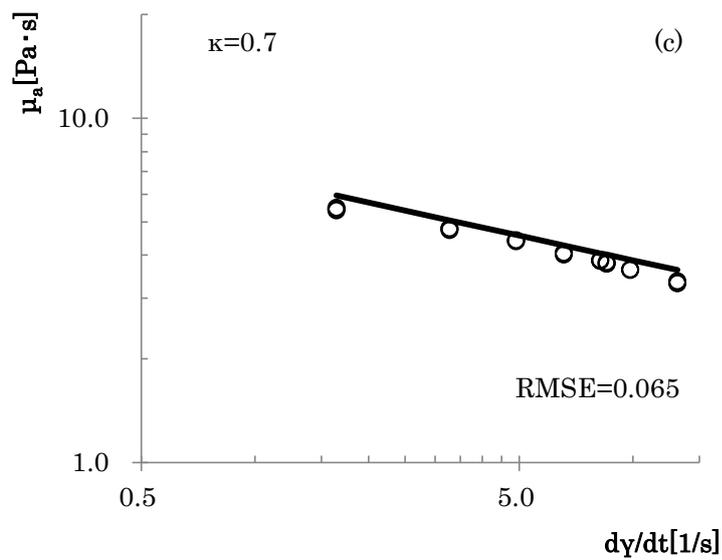


図 3-20(c), (d) SBE 法によるローカストビーンガム 1.5%溶液の粘度測定結果 (続き)

(25°C,  $L_0=41.6$  mm,  $\Delta L=2.0$  mm,  $\kappa=0.7, 0.5$ )

— : 式(3-7)から得られる基準線

○ : SBE 法による粘度測定結果

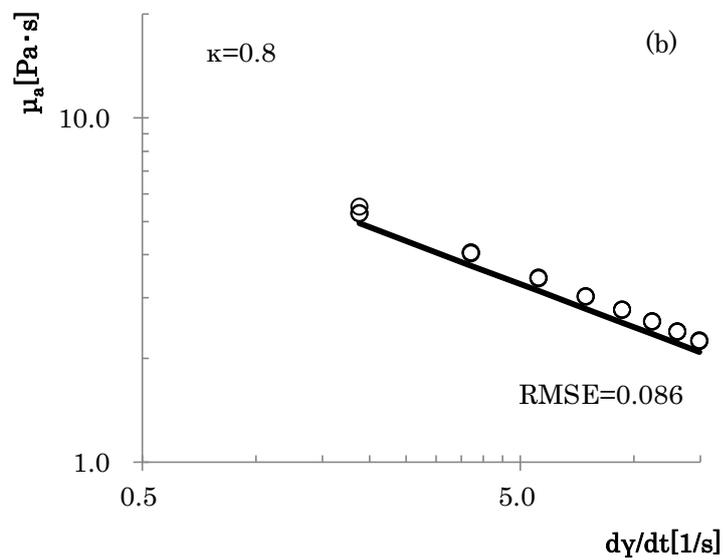
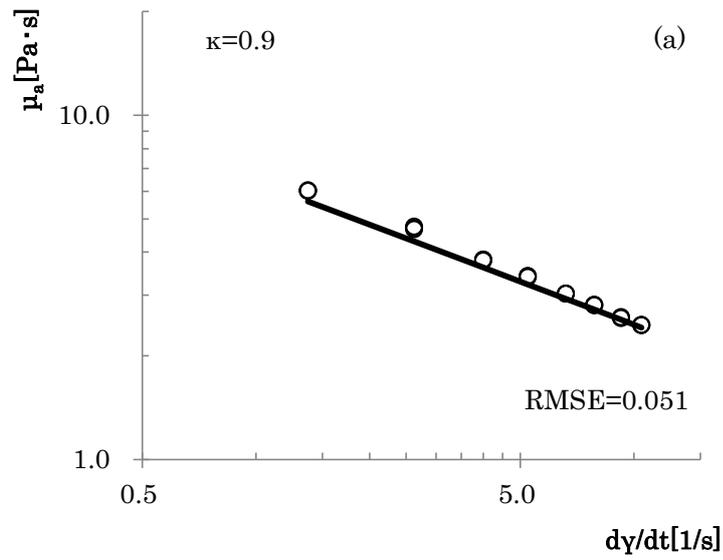


図 3-21(a), (b) SBE 法による LM ペクチン 2% 溶液の粘度測定結果  
 (25°C,  $L_0=41.6$  mm,  $\Delta L=2.0$  mm,  $\kappa=0.9, 0.8$ )

— : 式(3-9)から得られる基準線

○ : SBE 法による粘度測定結果

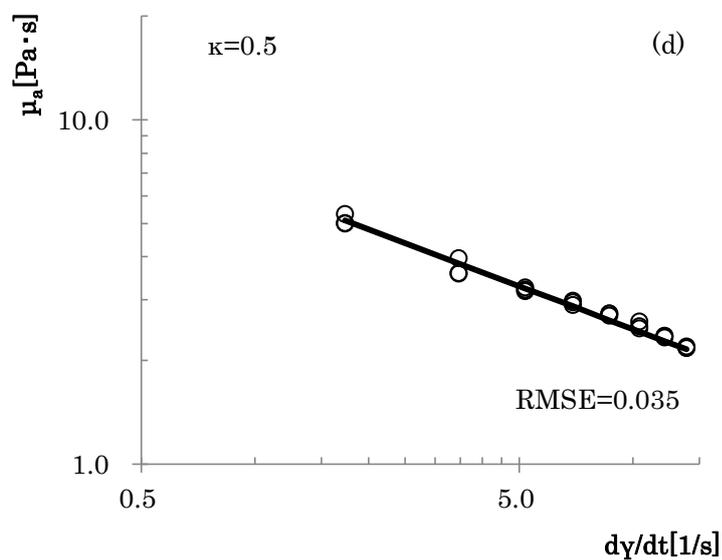
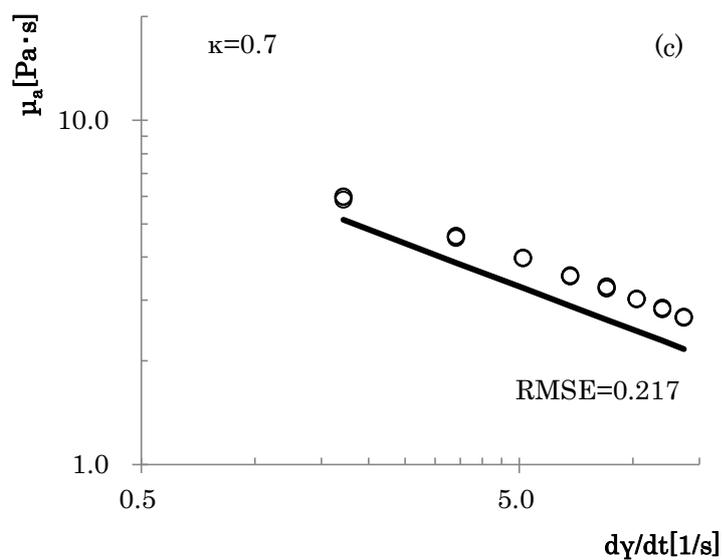


図 3-21(c), (d) SBE 法による LM ペクチン 2% 溶液の粘度測定結果  
( 続き )

( 25°C ,  $L_0=41.6$  mm ,  $\Delta L=2.0$  mm ,  $\kappa = 0.7, 0.5$  )

— : 式 (3-9) から得られる基準線

○ : SBE 法による粘度測定結果

表 3-12 コーンプレート型粘度計と SBE 法によるローカストビーン  
 ガム 1.5% 溶液の各プランジャー比  $\kappa$  における特性値の比較

SBE method	K[Pa·s <sup>n</sup> ]	n[-]	R <sup>2</sup>
$\kappa = 0.9$	8.508	0.7415	0.9977
$\kappa = 0.8$	6.279	0.7409	0.9992
$\kappa = 0.7$	6.232	0.7653	0.9989
$\kappa = 0.5$	7.152	0.7229	0.9965
<i>Average</i>	<i>7.043</i>	<i>0.7427</i>	<i>0.9981</i>
<i>Cone plate</i>	<i>6.725</i>	<i>0.7593</i>	<i>0.9961</i>

表 3-13 コーンプレート型粘度計と SBE 法による LM ペクチン 2.0%  
 溶液の各プランジャー比  $\kappa$  における特性値の比較

SBE method	K[Pa·s <sup>n</sup> ]	n[-]	R <sup>2</sup>
$\kappa = 0.9$	7.074	0.5502	0.9989
$\kappa = 0.8$	6.993	0.5826	0.9995
$\kappa = 0.7$	7.339	0.6170	0.9996
$\kappa = 0.5$	6.225	0.6079	0.9950
<i>Average</i>	<i>6.908</i>	<i>0.5894</i>	<i>0.9983</i>
<i>Cone plate</i>	<i>6.420</i>	<i>0.5842</i>	<i>0.9971</i>

表 3-14 SBE 法によるサンプル粘度およびプランジャー比  $\kappa$  における RMSE

SBE method	Locust bean gum 1.5% solution (K=6.725, n=0.7593)	LM pectin 2% solution (K=6.420, n=0.5842)	<i>Average</i>
$\kappa = 0.9$	0.239	0.051	<i>0.145</i>
$\kappa = 0.8$	0.098	0.086	<i>0.092</i>
$\kappa = 0.7$	0.065	0.217	<i>0.141</i>
$\kappa = 0.5$	0.037	0.035	<i>0.036</i>
<i>Average</i>	<i>0.110</i>	<i>0.097</i>	

### 3.4 まとめ

本章では、一般的な食品の大部分を占める非ニュートン流体の指数則流体を対象とし、これらの流体へのSBE法の適用の可能性について検討を行った。具体的には、非ニュートン流体の指数則流体をSBE法により解析し、得られた見かけ粘度の正確度について検討を行った。

非ニュートン流体の回転型粘度計による粘度測定では、ずり速度が回転軸からの距離に比例して増加するためにずり応力も変化する。そのため、コーンプレート型（円錐平板型）を除いて、円筒あるいは円板型の粘度計では、見かけ粘度を測定することは困難である。

並進型粘度測定法のNRCC法でも環状部での試料流体の流速分布が考慮されておらず、正しいずり速度を得ることができないために同様に見かけ粘度を測定することができない。

並進型粘度測定法の代表的な方法であるBE法は、これまでの研究で、環状路における流速分布のシミュレーション<sup>7)</sup>から、非ニュートン流体の指数則流体<sup>8)</sup>、ハーシェルバルクレイ流体<sup>9)</sup>などの流動解析も可能な方法であることが示されており、簡易の測定法としては非常に有用な方法であると考えられているが、連続測定が難しく一般的な方法としては普及していない。

SBE法は、BE法の有用性を生かし、連続測定を可能にした粘度測定法である。第2章では、SBE法を用いたニュートン流体の粘度測定を行い、非常に良い正確度であることを明らかにした。しかし、非ニュートン流体については、SBE法による測定の可能性は未だ不明であった。そこで本章では、非ニュートン流体を対象とした、SBE法適用の可能性を検討した。

SBE法は、プランジャーの移動距離 $\Delta L$ が短いため、非ニュートン性を十分に把握できるか懸念されたが、流動性指数 $n$ はBE法と比較しても全く遜色はなかった。プランジャー比 $\kappa$ が0.9では基準粘度値と比較してやや高くなっているがBE法よりも正確度は向上

した。プランジャー比  $\kappa$  が 0.8, 0.7, 0.5 と小さくなるに従って、正確度が向上する傾向が認められた。ただし、LM ペクチン 2% 溶液のプランジャー比  $\kappa$  が 0.7 の測定結果では、粘性定数  $K$  がやや高めの値を示した。これは、データのばらつきに由来するものであると考えられる。プランジャー比  $\kappa$  が 0.9 では、RMSE の平均値が 0.145 となり、正確度が劣る結果となった。これは BE 法と同様に、粘性定数  $K$  が高めに得られていることに由来し、環状部の空隙が狭いため環状部の流れに乱れが生じ、ずり応力が高めに測定されることが原因ではないかと考えられる。プランジャー比  $\kappa$  が 0.8 の場合、両試料とも RMSE が 0.1 以下で BE 法と比較して良好な測定結果となった。また、プランジャー比  $\kappa$  が 0.5 の場合、RMSE 値が 0.05 以下となり、非常に良い正確度で測定できていることが明らかとなった。

SBE 法では、連続測定であるにもかかわらず、正確度が高いことはニュートン流体の測定結果と同様であった（第 2 章）。加えて、円筒・円板型回転粘度計や NRCC 法では測定できない見かけ粘度を求めることができる点も、本測定法の大きな利点であると考えられる。

## 使用記号

AO : level of fluid measured from the fluid surface to O, m

$dv_z/dr$ : shear rate tensor of rz-component, dimensionless

$d\gamma/dt$ : shear rate,  $s^{-1}$

F : force applied to the plunger, N

$F_b$  : buoyancy force, N

$F_{cb}$  : force corrected for buoyancy, N

$F_e$  : elastic force applied to the plunger, N

$F_{et}$  : time dependent elastic force applied to the plunger, N

$F_p$  : force acting on plunger bottom, N

$F_s$  : shear force acting on plunger wall, N

$F_t$  : time dependent force applied to the plunger, N

$F_T$  : maximum force just before the plunger is stopped, N

$F_{Te}$  : recorded force after the plunger is stopped, N

$F_v$  : viscose force applied to the plunger, N

$F_{vt}$  : time dependent viscose force applied to the plunger, N

g : acceleration due to gravity,  $m \cdot s^{-2}$

K : consistency coefficient,  $Pa \cdot s^n$

$L_0$  : initial dipped distance of plunger in SBE method, m

$L_1$  : distance traveled by plunger in BE method (AO+OB), m

$L_2$  : distance traveled by plunger in SBE method (AO+OB), m

$L_b$  : distance between plunger's bottom and cup bottom, m

n : flow behavior index, dimensionless

O : initial level of fluid when the plunger has not been forced down in the sample, m

OB : distance moved by plunger, m

P : pressure drop per unit of length, Pa/m

r : radius coordinate, m

R : radius of cone, m

$R_i$  : radius of plunger ( $=\kappa R_o$ ), m  
 $R_o$  : radius of cup, m  
 $s$  : reciprocal of  $n$ , dimensionless  
 $T$  : dimensionless shear stress, dimensionless  
 $T_w$  : dimensionless shear stress at the plunger wall, dimensionless  
 $t_s$  : start time calculated on  $F_{v0}$  in NRCC method, s  
 $Z$  : axis coordinate, m  
 $v$  : velocity,  $m \cdot s^{-1}$   
 $v_p$  : velocity of the plunger,  $m \cdot s^{-1}$   
 $v_z$  : z-component of velocity vector, dimensionless  
 $\alpha_1$  : Morgan's geometric constant, dimensionless  
 $\alpha_2$  : Suzuki's geometric constant, dimensionless  
 $\beta$  : dimensionless radial coordinate, dimensionless  
 $\Delta L$  : moved distance of plunger, m  
 $\kappa$  : ratio of  $R_i$  to  $R_o$  ( $=R_i/R_o$ ), dimensionless  
 $\lambda$  : value of dimensionless radial coordinate  $\beta$  for which shear stress is Zero, dimensionless  
 $\lambda_-, \lambda_+$  : limits of plug flow region in Bingham flow, dimensionless  
 $\theta$  : cone angle, rad  
 $\mu$  : viscosity,  $Pa \cdot s$   
 $\mu_a$  : apparent viscosity,  $Pa \cdot s$   
 $\mu_{ai}$  : measured apparent viscosity,  $Pa \cdot s$   
 $\bar{\mu}_a$  : apparent viscosity,  $Pa \cdot s$   
 $\mu_i$  : measured viscosity,  $Pa \cdot s$   
 $\bar{\mu}$  : known viscosity,  $Pa \cdot s$   
 $\rho$  : sample density,  $kg \cdot m^{-3}$   
 $\tau$  : shear stress tensor, dimensionless  
 $\tau_0$  : limiting shear stress tensor of Bingham fluid, dimensionless  
 $\tau_{rz}$  : shear stress tensor of rz-component, dimensionless

$\sigma$  : shear stress, Pa  
 $\sigma_w$  : shear stress at the plunger wall, Pa  
 $\phi$  : dimensionless velocity, dimensionless  
 $\phi_p$  : dimensionless velocity at the plunger wall, dimensionless  
 $\Phi$  : dimensionless flow rate, dimensionless  
 $\Omega$  : angular velocity, rad/s

## 引用文献

- 1) 日本レオロジー学会編, 「講座・レオロジー」, (高分子刊行会, 東京), 47-52 (1992).
- 2) 小野木重治, 「化学者のためのレオロジー」, (化学同人, 東京) 46-52 (1982).
- 3) Bourne, M.C., "Food texture and viscosity, 2nd edition", Academic Press, New York, 245-246 (2002).
- 4) Rao, M.A., "Rheology of fluid and semisolid foods", Aspen Publishers, Maryland, 73-74 (1999).
- 5) 川端晶子, 「食品とテクスチャー」, (光琳, 東京), 116-117 (2003).
- 6) Morgan, R.G., Suter, D.A., Sweat, V.E., Mathematical analysis of a simple back-extrusion rheometer. American society of agricultural engineers, **79**, 6001, (1979).
- 7) Fredrickson, A., Bird, R.B., Non-Newtonian flow in annuli. Industrial & Engineering Chemistry, **50**, 347-352 (1958).
- 8) Osorio, F.A., Steffe, J.F., Back extrusion of power law fluids. J. Texture Stud., **18**, 43-63 (1987).
- 9) Osorio, F.A., Steffe, J.F., Evaluating Herschel-Bulkley fluids with the back extrusion (annular pumping) technique. Rheologica Acta, **30**, 549-558 (1991).

## 第 4 章 総括

ジャムをはじめとする高粘度で固形分などの塊を含む食品の物性測定は未だ確立されておらず，経験的方法や官能評価に頼る部分が多い．食品産業では，品質管理，製造コストの低減，消費ニーズの把握の上で，その物理的特性値を正確に計測することは大変重要な課題である．官能評価のスコアや簡易測定装置の指標値ではなく，科学的に根拠のある測定方法で求めた物性値をもとに流動特性を評価・把握することが重要である．

食品は高粘度になると，ゲル化したような構造をとることも多い．その状態からも半固形状と呼ばれるような食品の場合，固体と液体の性状を併せ持ち，不定形であるため，粘度または弾性のどちらを測定すべきかの判断が難しい．物性測定の基本は，運動学的量（ひずみあるいはひずみ速度）と力学的量（応力）との関係を調べることであるが，自重でも壊れてしまうような半固形状の食品の場合は，やはり粘度を測定することが重要であると考えられる．液状食品の粘度と知覚の関係を明らかにした Shama らの研究結果からも，口腔内では粘度の知覚範囲があり，官能評価に大きく影響していることが分かる．

半固形状食品の粘度は比較的高い値を示すので，液状のものとは比べて測定が困難となる．そこで本論文では，ジャムに代表される高粘度の流体の粘度測定法を新たに開発・提案することを研究の目的とした．

第 1 章の序論では，研究の背景，意義，既往の研究，目的などを述べた．序論の概要は以下の通りである．

半固体状の高粘度食品の粘度測定は，測定に伴うずり変形に起因する試料の構造組織の破壊，測定治具への試料付着による誤差の増大などから，連続的に粘度を測定することが難しいという問題がある．

並進型粘度測定法は、試料に対するずり変形が少なく回転駆動部を必要としないため、簡易な装置で測定できる方法である。バックエクストルージョン（BE）法は、共軸二重円筒を使用し、その環状部に試料の定常な流動を起こし、プランジャーに加わる応力時間曲線から粘度を解析する代表的な並進型粘度測定方法である。BE法による報告では、プランジャーの侵入距離は10 cm以上で試料に対する変形程度の大きいものであり、連続測定を行っているものではなく、一般的な粘度測定法として普及していない。

並進型の非回転二重円筒（NRCC）法は、粘弾性を測定することができる方法として、開発されたものである。この方法では、プランジャーの初期浸漬距離は5 cmで移動距離は0.1～0.5 mmと非常に変形程度の小さいものであり、しかも連続測定が可能な方法である。粘度および弾性率も測定できる方法であるとの報告があるが、同様に粘性が高い試料に対する測定精度の検証を行う必要がある。

半固形状食品は、高粘度でゲル化したような食品も多く、できるだけずり変形を与えずに、連続的に粘度を測定することが可能な方法が求められている。

第2章ではショートバックエクストルージョン（SBE）法によるニュートン流体の粘度測定法について検討を行った。

並進型粘度測定法の代表的な測定法であるBE法、NRCC法及び新たに提案したSBE法の測定精度の評価について比較を行った。中高粘度のニュートン流体の標準物質を用い、標準物質の粘度と各測定方法で得られた粘度を比較することにより、各測定方法の正確度を評価した。

BE法は、共軸二重円筒を使用し、その環状部に試料の定常な流動を起こし、プランジャーに加わる応力時間曲線から粘度を解析する代表的な並進型粘度測定方法である。試料に加える変形程度が極めて大きな測定方法であるために、通常測定ではプランジャー比が

0.8 以下であれば中高粘度領域の粘度測定で良好な正確度で測定が可能であったが，低粘度領域の粘度測定は困難であることを明らかにした．また，連続測定が困難であることも明らかにした．

NRCC 法は，共軸二重円筒を使用し，試料の中に予め沈めた円柱型プランジャーをさらに微小距離だけ押し込み，得られた応力時間曲線から，プランジャーが移動する際の瞬間的な応力を求め，粘性寄与成分と弾性寄与成分に分解し，粘度と弾性率を算出する方法である．試料に加える変形程度が極めて小さな測定方法であり連続測定が可能であるが，中高粘度になると正確度が大きく低下する粘度範囲があった．試料の粘度が高くなりプランジャー比が大きくなる（環状部が狭くなる）と，粘度計算の根拠となるプランジャーが移動する際の瞬間的な応力を正しく求められないなどの問題があることを明らかにした．これらの問題の原因として，プランジャーに加わる応力の弾性寄与成分と粘性寄与成分の分解精度が不十分であることを指摘し，正確度が低下する主要因を考察により明らかにした．

SBE 法は，共軸二重円筒を利用し，試料の中に予め沈めた円柱型プランジャーをさらに僅かな距離だけ押し込み，環状部で定常流動を起こし，プランジャーに加わる応力時間曲線から粘度を測定する方法である．BE 法とは異なり，プランジャーとカップの間の環状部には既に試料が満たされているため，プランジャーの移動距離が短くても，定常流動を起こすことができる特徴がある．さらに，プランジャー及びカップへの試料の付着量も少なく，連続測定が可能な方法として本研究において提案したものである．SBE 法による低粘度領域試料の粘度測定では正確度が多少劣っていたが，中高粘度試料の粘度測定では，いずれのプランジャー比においても非常に良い正確度で連続測定できることを明らかにした．

第 3 章ではショートバックエクストルージョン（SBE）法による非ニュートン流体（指数則流体）の粘度測定法について検討を行っ

た。

一般的な食品の大部分を占める非ニュートン流体の指数則流体を対象とし、これらの流体へのSBE法の適用の可能性について検討を行った。具体的には、非ニュートン流体の指数則流体をSBE法により解析し、得られた見かけ粘度の正確度について検討を行った。

非ニュートン流体の回転型粘度計による粘度測定では、ずり速度が回転軸からの距離に比例して増加するためにずり応力も変化する。そのため、コーンプレート型（円錐平板型）を除いて、円筒あるいは円板型の粘度計では、見かけ粘度を測定することは困難である。

並進型粘度測定法のNRCC法でも環状部での試料流体の流速分布が考慮されておらず、正しいずり速度を得ることができないために同様に見かけ粘度を測定することができない。

並進型粘度測定法の代表的な方法であるBE法は、これまでの研究で、環状路における流速分布のシミュレーションから、非ニュートン流体の指数則流体、ハーシェルバルクレイ流体などの流動解析も可能な方法であることが示されており、簡易の測定法としては非常に有用な方法であると考えられているが、連続測定が難しく一般的な方法としては普及していない。これは、非ニュートン流体になるとプランジャーの侵入速度を変化させながら複数回の測定を行って、非ニュートン性の指標である流動性指数を求めた後、それぞれのずり速度での見かけ粘度を計算する必要があり、測定手順が複雑であることもその理由である。

SBE法は、BE法の有用性を生かし、連続測定を可能にした粘度測定法である。非ニュートン流体の指数則流体についても、SBE法により連続測定が可能であることを明らかにした。さらに、解析方法を改良することで複雑な解析手順が簡略化でき、しかも正確度が向上することを明らかにした。SBE法では、連続測定であるにもかかわらず、正確度が高いことはニュートン流体の測定結果と同様であり、円筒・円板型回転粘度計やNRCC法では測定できない見かけ

粘度を求めることができる点も、本測定法の大きな利点であることを示すことができた。

第4章である本章では、本研究の総括を行った。

本研究で提案したSBE法は、BE法の有用性を生かし、連続測定を可能にした粘度測定法である。SBE法では、プランジャーの移動距離が短く試料の変形程度が小さいので、自重でも壊れてしまうようなゲル化した半固形状食品であっても、本来の構造を損なうことなく測定できる。また、高粘度試料では、プランジャー比を小さくしても十分な応力が得られるため、環状路を拡げることができ、固形物を含んだような食品についても物性を測定できる可能性がある。

今後は、SBE法を活用した分析方法によって、様々な高粘度食品の流動特性を明らかにし、おいしくて使いやすい食品の開発に貢献できるようにさらに本測定法の適用範囲を拡げる研究を進めたい。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり，終始ご指導，ご鞭撻，ご助言を賜りました，広島大学大学院生物圏科学研究科食品工学研究室の羽倉義雄教授に心より御礼申し上げます。また本論文の作成に当たり，貴重なご助言ならびにご審査を頂きました，広島大学大学院生物圏科学研究科中野宏幸教授，上野聡教授ならびに広島大学大学院生物圏科学研究科川井清司講師に厚く御礼申し上げます。本研究のきっかけを与えてくださいました，広島大学大学院生物圏科学研究科の鈴木寛一名誉教授にも心からお礼申し上げます。また，広島大学大学院生物圏科学研究科食品工学研究室の大学院生，学生諸氏とは様々な論議やご協力を頂き，研究生活の励みとなりました。この場を借り御礼申し上げます。機械装置上の様々な改良をしていただきました，株式会社サン科学五十嵐秀幸部長にも，心よりお礼申し上げます。

アヲハタ株式会社開発本部フルーツ加工研究センターに在籍しながら，広島大学大学院の社会人博士課程に在籍することをご支援頂きました，アヲハタ株式会社中野敬二常務取締役，大原博文執行役員，枳穀豊センター長には心より感謝いたします。また業務と平行し研究遂行することをご理解ならびにご支援いただきました，アヲハタ株式会社開発本部フルーツ加工研究センターのメンバーにも心より御礼申し上げます。

最後に私事ではありますが，途中くじけそうになりながらも，応援してくれた子供たち，そして妻のゆかりの支えがあってこそのものであります。この場を借り深く感謝いたします。