

高分子溶液のレオロジー

Rheology of Polymer Solution

甘 利 武 司*

Takeshi AMARI

高分子溶液はそれ自体非常に興味ある粘弾性現象を示し、学問としてのレオロジーの発展に大きく貢献してきた。本稿では、特に高分子溶液のレオロジー的挙動を線形粘弾性現象と非線形粘弾性現象とに大別し、前者では希薄溶液から濃厚溶液まで、分子論を中心に粘弾性現象を説明するとともに、からみ合いの概念を導入する。

また、後者では大変形および定常ずり流動下での粘弾性現象を実験結果を中心に解説する。全体を通じ比較的新しい実験結果および理論をとりあげ、最近のレオロジー研究の動向を紹介することに努めた。

1. まえがき

高分子溶液のレオロジーは工業的にも学術的にも多くの人の関心をひいているが、そこにあらわれる現象は複雑で、理論的には難解な問題も多い。高分子溶液の粘弾性でとりわけ希薄溶液については 1950 年代初期に Rouse¹⁾, Zimm²⁾, および Kirkwood³⁾ らによって分子論的解釈が与えられ、1960 年代にはこれらの理論と実験事実との対比に重点がおかれ、さらに濃厚溶液におけるからみ合いの理論、非線形粘弾性に関する理論が展開された。

ここではその理論的実験的研究の最近の進歩のいくつかを紹介し、高分子溶液のレオロジー的挙動を概観したい。

2. 線形粘弾性現象

(1) 希薄溶液の分子論

Rouse¹⁾ は、エントロピー弾性をあらわすバネと摩擦係数を表わすビーズからなるモデルで、溶液中の分子鎖を代表させ、複素剛性率 G^* および複素粘性率 η^* を計算した。

$$G^* = i\omega\eta_s + (cRT/M) \sum_p \frac{i\omega\tau_p}{1+i\omega\tau_p} \quad (1)$$

$$\eta^* = \eta_s + (cRT/M) \sum_p \frac{\tau_p}{1+i\omega\tau_p} \quad (2)$$

$$\tau_p = \kappa_p(\eta - \eta_s)M/cRT \quad (3)$$

ここで η_s は溶媒の粘度、 c は 1 cc 中の高分子濃度 (g/cc)、 R は気体定数、 T は絶対温度、 M は高分子の分子量をあらわし、 τ_p は p 番目の緩和機構の緩和時間、 κ_p は緩和時間因子をあらわす。

これがいわゆる Rouse の素ぬけ理論といわれるものである。一方 Zimm²⁾ は Rouse のモデルにセグメント間の流体力学的相互作用を考慮した非素抜け理論を発表した。

素抜け理論と非素抜け理論のちがいは主として緩和時

間因子 κ_p のちがいで (4), (5) 式であらわされる。

$$\text{Rouse 理論: } \kappa_p = 6/\pi^2 p^2 \quad (4)$$

$$\text{Zimm 理論: } \kappa_p = 1/0.586\lambda_p' \quad (5)$$

λ_p' は Zimm の固有値で $\lambda_p' \approx 4.06 \times p^{1.6}$

一方これらの理論から得られる緩和スペクトルは Rouse の場合 $-1/2$ の、Zimm の場合 $-2/3$ の勾配をもったくさび型スペクトルであらわされる。図 1 は Rouse, Zimm の理論から求められる規格化された G' および G'' を $\omega\tau$ の関数として表わしたものである。

水力学的に両極端にある Rouse, Zimm の理論に対し Tschoegl⁴⁾ は部分的素ぬけの理論を発表した。彼は、水力学的パラメータ h および Peterlin の広がりパラメータ ε を非ガウス鎖のパラメータとし、Zimm のマトリックスの固有値に補正因子として入れ図 2 のような結果を得ている。ここで一見して h の値が大きくなるにしたがい Rouse 型 ($h=0$) から Zimm 型 ($h=\infty$) に移行することがわかる。

このような希薄溶液の分子論では通常分子 1 個の性質を問題としており、したがって実験的には分子論との対応を考慮し、無限希薄に相当する量を取扱わねばならない。そこで田中、坂西ら^{5),6)} は (6), (7) 式で示される

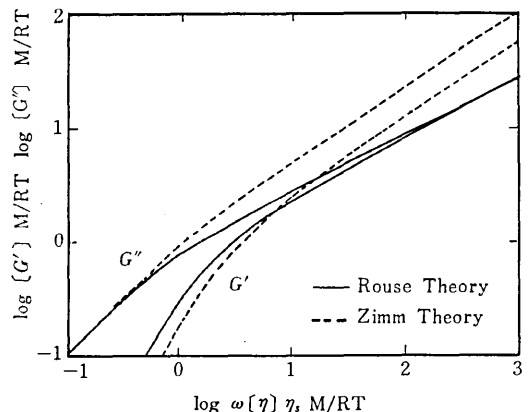


図 1 複素固有剛性率の理論曲線

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

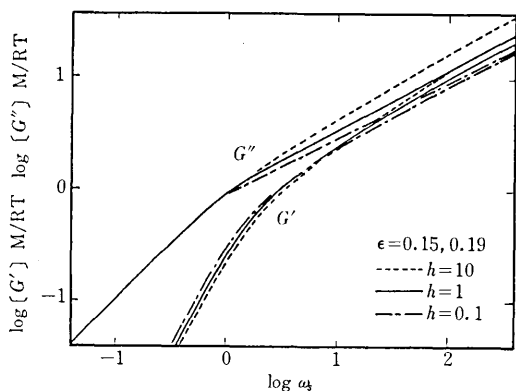


図2 Tschoeglの理論にもとづく複素固有剛性率の理論曲線

複素固有剛性率および複素固有粘性率という intrinsic な量を導入し理論との対比を行なった。

$$[G^*] = [G'] + i[G''] = \lim_{c \rightarrow 0} (G^* - i\omega\eta_s)/c \quad (6)$$

$$[\eta^*] = [\eta'] - i[\eta''] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta^* - \eta_s)/\eta_s c \quad (7)$$

ところで緩和時間もまた濃度とともに変化するため、

$$(\tau_p)_0 = \lim_{c \rightarrow 0} \tau_p(c) = [\eta] \eta_s \frac{M}{RT} k_p \quad (8)$$

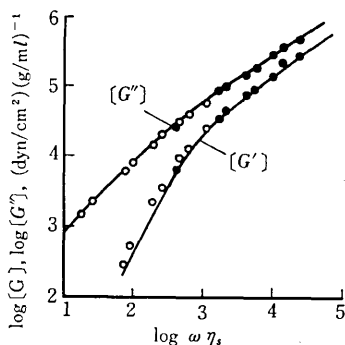
とした極限緩和時間も定義した。

彼らは数 10 KHz における G' , G'' の値を水晶振り振動子法で求め、その intrinsic な量を解析した結果、ポリイソブチレンをはじめ多くの高分子希薄溶液に関し、理論とのよい一致がみられた。

また最近⁹⁾ではポリ α -メチルスチレンの貧溶媒(シクロヘキサン)あるいは良溶媒(ベンゼンおよびトルエン)における値を解析した結果、貧溶媒における値は $h = \infty$, $\epsilon = 0$ の Zimm の理論とよい一致を示し、良溶媒としてのトルエン溶液では $h = 1.0$, $\epsilon = 0.15 \sim 0.19$ 、ベンゼン溶液では $h = 10$, $\epsilon = 0.15 \sim 0.19$ の Tshcoegl 理論とよい一致を示すことを述べ、さらに分子量の異なる試料に対する値も無次元化することによりひとつの曲線にのることを示している。

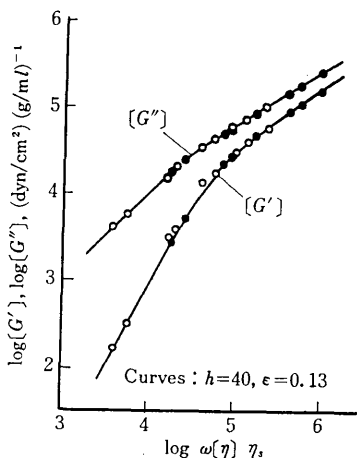
同様なことは Johnson ら⁹⁾によっても報告されている。彼らは Birnboim-Schrag による多共振レオメータを用い、106~6060 Hz と広い周波数領域にわたり、濃度範囲 0.0015~0.018 g/ml のポリスチレン溶液について図 3, 4 を得ている。

濃度や溶媒の種類によって粘弾性挙動が Zimm 型から Rouse 型に変化することは古くからいわれていたが、とくに有限の濃度における実験結果はからみ合いなどの分子間相互作用が無視できず分子鎖独自の挙動を説明するのに不十分であったが、ここに非常に希薄な溶液での粘弾性測定技術の進歩と、intrinsic な量による解析法は理論と実際との量的対比を容易ならしめたといっよいであろう。



○ : デカリン, 16°C, ● : DOP, 22°C
曲線は Zimm の理論から計算されたもの

図3 2種類のθ溶媒中でのポリスチレンの固有剛性率⁹⁾



○ : α -ClN, ● : Aroclor 1232
曲線は $h=40$, $\epsilon=0.13$ において Tschoegl の理論から計算されたもの

図4 2種類の良溶媒中でのポリスチレンの固有剛性率⁹⁾

一方、高分子希薄溶液に対し得られた結果の一つに Lamb ら^{9), 10)}の理論がある。彼らは振り振動子法によって 40~73 KHz における動的性質を測定した結果、溶液粘度は溶媒の粘度より高い値に収斂することを述べ、Einstein¹¹⁾の水力学的等価球に対すると同様な考え方から、これを limiting viscosity η_∞ と定義した。さらにこのような現象のあらわれる溶液に対しては (1), (2) 式で用いられている η_s のかわりに η_∞ を用いた方が高周波領域における理論値と実験値との一致がさらに改善されることを述べている。

(2) 高分子濃厚溶液におけるからみ合いの理論

溶液濃度が増すにしたがって分子鎖間相互作用が著しくなり、ついには隣接分子が互いに“からみ合い”をはじめめる。このからみ合いの概念は高分子濃厚溶液のレオロジー的挙動を説明するにはなくてはならないものである。

このような濃度域になるとすでに Rouse, Zimm らの

理論は適用しにくくなり、それらを修正した理論が要求される。

修正 Rouse 理論¹²⁾では、からみ合いの効果を Rouse 理論におけるセグメントの摩擦係数の増大という観点からとらえ、Marvin¹³⁾らは同様な考えをほしご状網目モデルで表わし複素剛性率 G^* を計算している。これらの理論の特徴は緩和スペクトルが転移領域のスペクトルと長時間領域に極大をもつスペクトルからなり、それと対応して損失弾性率 G'' がゴム状平坦領域において極大を示すことを予測している。

一方、からみ合いによって摩擦係数が大きくなるのみならず、媒体の運動が高分子鎖の有効弾性率をも変えるとする考え方に林の理論¹⁴⁾がある。

林は溶液濃度が増し、分子鎖間からみ合いが始まると、その緩和スペクトルの長時間側に箱型スペクトルが出現するという考え方から、まず振動のモードが分子鎖のからみ合い点間におさまるものとからみ合い点を含む広域なものとの場合にわけ、からみ合い点間重合度 q をパラメータとして緩和スペクトル $H(\tau)$ およびおよび動的貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ 、損失弾性率 $G''(\omega)$ を次式で与えている。

$$H(\tau) = \begin{cases} nkT \cdot X \cdot \kappa / 2 \cdot (\tau / \tau_\alpha)^{-1/2} & \tau_\alpha < \tau < \tau_c \\ nkT \cdot X \cdot \kappa / 3 \cdot 5q & \tau_c < \tau < \tau_\beta \end{cases} \quad (9)$$

$$G'(\omega) = nkT \cdot X \cdot \kappa \left\{ \int_{\tau_\alpha}^{\tau_c} \omega^2 \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2) \times (\tau / \tau_\alpha)^{-1/2} d\tau / \tau + 1/q \int_{\tau_c}^{\tau_\beta} \omega^2 \tau^2 / 3 \cdot 5(1 + \omega^2 \tau^2) \cdot d\tau / \tau \right\} \quad (10)$$

$$G''(\omega) = nkT \cdot X \cdot \kappa \left\{ \int_{\tau_\alpha}^{\tau_c} \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \cdot (\tau / \tau_\alpha)^{-1/2} d\tau / \tau + 1/q \int_{\tau_c}^{\tau_\beta} \omega \tau / 3 \cdot 5(1 + \omega^2 \tau^2) \cdot d\tau / \tau \right\} \quad (11)$$

ここで n : 単位体積中の分子数, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度, X : 重合度, q : からみ合い点間重合度, κ : 弾性的影響を表わす因子, τ_α, τ_β はそれぞれ最短緩和時間および最長緩和時間をあらわし、くさび型から箱型に移行する臨界緩和時間を τ_c とすれば、林の理論ではおのおのの緩和時間の間に $\tau_\alpha = \tau_c / q^2, \tau_\beta = \tau_c \cdot (X/q)^{3.5}$ の関係がある。林の理論は Marvin の理論¹³⁾に比べ、からみ合い点間分子量の実験的決定により結果を与えることが田村ら¹⁴⁾によって報告されているが、用いられているパラメータに対する問題点も指摘されている¹⁶⁾。その一つに粘性効果による定数 (F) がある。林は Bueche の分子鎖の摩擦力に関する見解¹⁷⁾をもとにこれに約 3.5 という値を用い、これと一般の高分子溶液における分子量と粘度の 3.4 乗則 ($\eta_0 \propto M^{3.4}$) との関連性に言及している¹⁸⁾。しかしながら最近この M のべき指数についての議論が盛んに行なわれ、同じ物質でも測定する系によ

って異なり、かなり幅をもって変化することが報告されている¹⁹⁾。これは Bueche の摩擦係数の概念²⁰⁾からすれば、分子鎖のひろがり、およびスリップ係数が個々の場合によって多少異なることを意味している。したがって F 値を決定する際には、 η_0 の分子量依存性などからその系固有の分子鎖の粘性効果を類推した方がより実的である^{21), 22)}。

以上を考慮し、著者ら^{22), 23)}は林の理論の実験値への適用をこころみた。粘性効果定数としては、 η_0 の分子量依存性を実際に測定することによって、アルギン酸ナトリウムなどのようにピラノース環よりなるものについては約 5.0 という値が得られた。他のパラメータ (τ_α, κ) は $q \rightarrow X$ の極限状態において Rouse の理論曲線に合致するように経験的に決定された。その結果、9), 10), 11) 式は次のようにならわされる。

$$H(\tau) = \begin{cases} nkT \cdot X \cdot \kappa \sqrt{\tau_c} / 2q \cdot 1/\sqrt{\tau} & \tau_\alpha < \tau < \tau_c \\ nkT \cdot X \cdot \kappa / Fq & \tau_c < \tau < \tau_\beta \end{cases} \quad (9')$$

$$G'(\omega) = \int_{\tau_\alpha}^{\tau_c} \omega^2 \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2) \cdot nkT \cdot X \cdot \kappa / 2q \sqrt{\tau_c} \cdot d\tau / \tau + \int_{\tau_c}^{\tau_\beta} \omega^2 \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2) \cdot nkT \cdot X \cdot \kappa / Fq \cdot d\tau / \tau \quad (10')$$

$$G''(\omega) = \int_{\tau_\alpha}^{\tau_c} \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \cdot nkT \cdot X \cdot \kappa / 2q \sqrt{\tau_c} \cdot d\tau / \tau + \int_{\tau_c}^{\tau_\beta} \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \cdot nkT \cdot X \cdot \kappa / Fq \cdot d\tau / \tau \quad (11')$$

図 5, 6 はアルギン酸ナトリウム 3% 水溶液の G' , η' および緩和スペクトルに関し、実験値と理論曲線を比較したものである。この場合のからみ合い密度 X/q は約 3.1 で全体としては幅広い観測レンジにわたり、理論と実験値とが良好一致を示していることがわかる²³⁾。

(3) 粘弾性関数とからみ合いの効果

粘弾性関数のゴム状平坦領域もまたからみ合いの影響を多大にうける。ゴム状領域の特性をあらわすパラメー

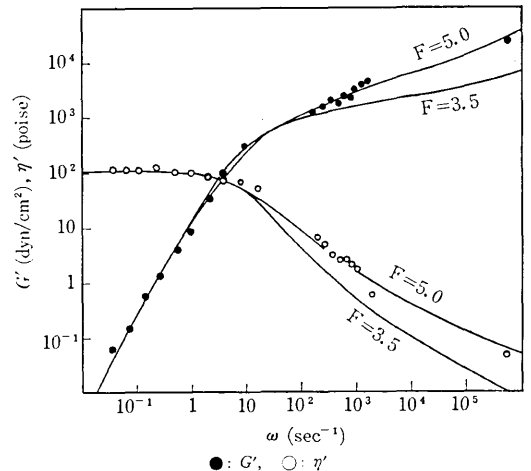
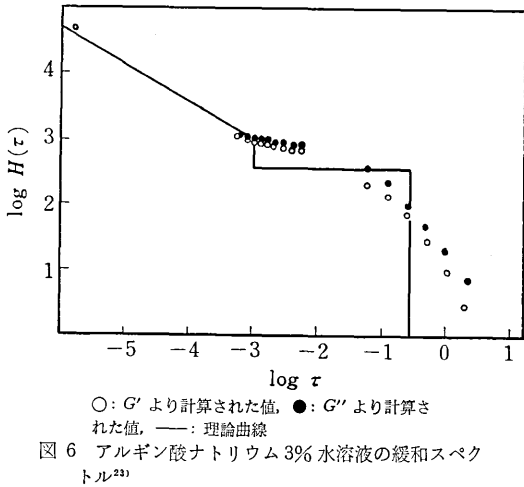


図 5 アルギン酸ナトリウム 3% 水溶液の G' , η' と林の理論曲線²³⁾



ターの一つに擬平衡弾性率 G_{eN} がある²⁴⁾. この値は理論的には $G' - \omega$, あるいは $G(t) - t$ 曲線におけるゴム状平坦領域の高さであるが, 実際には試料の分子量分布が無視できないため, 平坦領域が勾配をもち, G_{eN} を直接決定するのは困難である. Sanders ら^{25), 26)}によると G_{eN} は $H(\tau) - \tau$ あるいは $G'' - \omega$ 曲線のピークの面積から (12) 式で求まるとしている.

$$G_{eN} = \int_a^\infty H(\tau) d \ln \tau = (2/\pi) \int_{-\infty}^{a'} G''(\omega) d \ln \omega \quad (12)$$

ここで a あるいは a' は長時間側での $H(\tau)$ あるいは G'' の極大値を含むように選ばれるべきであるとしているが, 大体の目安では $\tan \delta$ の極小値を与えるタイムスケールに相当するとしている.

一般に擬平衡弾性率の濃度依存性はかなりの濃度範囲にわたりべき関数によってあらわされ, フタル酸 Di-2 エチルヘキシル中のポリ塩化ビニルゲルの場合 3.47 乗²⁷⁾, 水中のゼラチンゲルの場合約 2 乗²⁸⁾ ということが報告されている. 図 7 は著者ら²⁹⁾ の得たメチルセルロース水溶液における結果である. 熱ゲル化現象を示すメチルセルロースの場合, 温度の増加とともにその勾配が増加していることがわかる.

またゴム理想弾性の仮定の上に (13) 式が成り立つという考え方がある.

$$Me = \Phi \rho RT / G_{eN} \quad (13)$$

ただし, Me : からみ合い点間分子量, Φ : フロントファクター, ρ : 密度, T : 絶対温度

ここで $\Phi \approx 1$ として各種ポリマーの融液やある種の濃厚溶液に対し Me を推論する有効な手段となっている^{30), 31)} が, Ferry によって指摘されているように²⁴⁾ 中程度の濃度の溶液では, 網目構造はかなり不完全で多くの解放末端をもっており, それらの影響が無視できないため (13) 式の適用が困難となってくる.

そのほかからみ合い点間重合度 Me を求める方法と

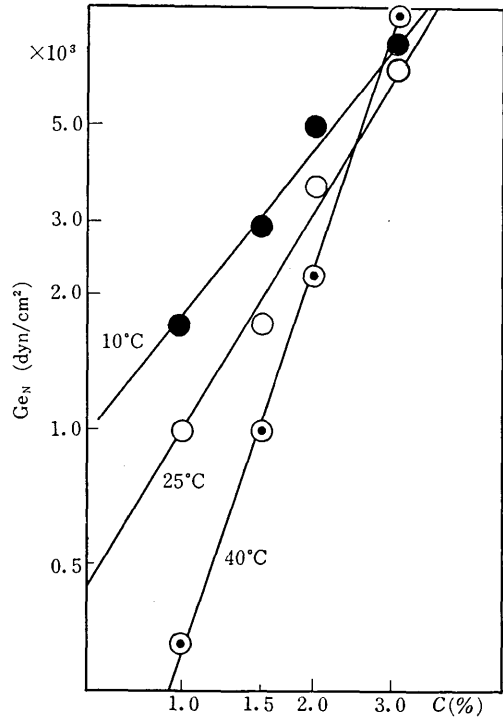


図 7 メチルセルロース水溶液における G_{eN} の濃度依存性²⁹⁾

しては, 以下のようなものがある. J'' (損失コンプライアンス), G'' の極大に対し Marvin の理論を応用して求める. またはゴム状平坦領域の幅 Δ を何らかの方法で求め (14) 式によって求める²⁴⁾.

$$\Delta = \log \tau_a - \log \tau_b = 2.4 \log (M/2Me) \quad (14)$$

ここで τ_a, τ_b はそれぞれ平坦領域の両端をあらわす緩和時間とする. また Richards ら³²⁾ は $\tan \delta$ の極小値から (15) 式によって求まるとしている.

$$\tan \delta_{\min} = 1.02(2M/Me)^{-0.80} \quad (15)$$

しかしこれらによって求められた Me の値はその方法によってかなり異なった値を示し, これらの理論的な方法はまだ試験的な段階にあると見てよい.

3. 非線形粘弾性現象

いままでは溶液系の緩和機構が破壊されない, いわゆる線形近似内での微小変形とそれに対する応答を線形粘弾性現象の立場から観察してきたが, 以下には, それらの緩和機構の破壊とともに起こる非線形性および流動場での特殊な弾性現象について述べる.

(1) 非ニュートン流動

高分子濃厚溶液の非ニュートン粘性をずり速度 $\dot{\gamma}$ に時間定数 λ を乗じたものの関数であらわそうところのみは古くからあり, 金丸³³⁾ は多くの実験データを整理した結果

$$\eta = \eta_0 / (1 + 0.6(\dot{\gamma}\lambda)^m) \quad (16)$$

の形式であらわされることを示し、 $\eta_0 > \eta > \eta_0/2$ の範囲で m が 0.52~0.68 を与えることを確かめた。

また Graessley は単純化されたからみ合いのモデルを用い、非ニュートン流動およびその分子量依存性に関し新しい解釈を示した^{34), 35)}。Graessley は、その第 1 報³⁴⁾ であるが、速度 $\dot{\gamma}$ におけるからみ合い形成に要する時間 τ を次式のように定義している。

$$\tau = \tau_0 (\eta/\eta_0) \quad (17)$$

ここで τ_0 は $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ のときの τ をあらわし、またこの値は、Rouse 理論における最長緩和時間に比例した比較的近い値を用いている。

流動場における二つの隣接分子は、その重心が τ よりも長い時間ある距離 R 以内に存在しているならば、からみ合い平衡の状態に達し、 τ より短い時間内に R を通過してしまえば、からみ合い密度は 0 であるとしている。これらの仮定のもとに η/η_0 として次式を与えている。

$$\eta/\eta_0 = F(\tau_0 \dot{\gamma} / 2 \eta/\eta_0) \quad (18)$$

ただし $F(\theta)$ はつぎのように定義される関数である。

$$F(\theta) = (2/\pi) \{ \cot^{-1} \theta + [\theta(1-\theta^2)/(1+\theta^2)^2] \} \quad (19)$$

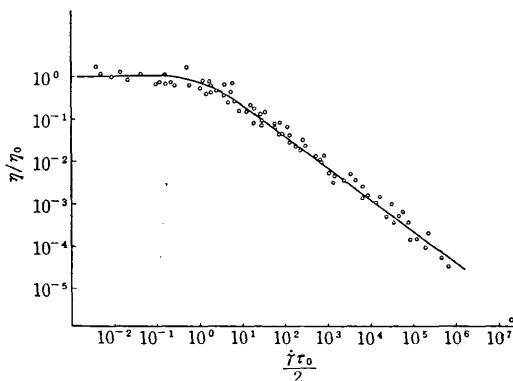
その後、Graessley は分子量分布の影響を考慮した理論を発表し³⁵⁾ $\dot{\gamma} \tau(\dot{\gamma}, n)/2$ で定まる量を θ とし分子鎖の相互作用係数 h 、およびからみ合い密度をあらわす因子 g を (20) 式のように表わし、その結果から η/η_0 を h 、 g の関数として求めている。ただし $\tau(\dot{\gamma}, n)$ は $\dot{\gamma}$ 速度および重合度の関数としての τ を意味する。

$$\left. \begin{aligned} g &= 2/\pi \{ \cot^{-1} \theta + [\theta/(1+\theta^2)] \\ h &= 2/\pi \{ \cot^{-1} \theta + [\theta(1-\theta^2)/(1+\theta^2)^2] \} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

$$\eta/\eta_0 = hg^{2/3} \quad (21)$$

図 8 は分子量が 160,000 から 2,400,000 の単分散ポリスチレンの n -ブチルベンゼン濃厚溶液における実験データと理論曲線との比較であるが、両者の一致はかなりよいようである。

しかしながら、その後ある濃度域における実験結果が Graessley 曲線に合致しないことが報告され³⁶⁾ その原因



実線は Graessley の理論曲線をあらわす。

図 8 単分散ポリスチレンにおける、 $\eta/\eta_0 - \dot{\gamma}\tau_0/2$ 曲線³⁴⁾

がからみ合いに要する特性時間にもとめられた。

Bueche³⁷⁾ は Graessley のからみ合いと非ニュートン流動に関する取扱いを高く評価しながらも、特性時間 τ は任意の因子としての性格をもつべきであることを指摘している。また Williams³⁶⁾ は Graessley 理論は厳密にはある限られた分子量と濃度の高分子濃厚溶液系に対し適用されるべきものとし、その他の場合はある種の濃度に関する補正をすべきであるとしている。Schwarz, Bruce ら³⁸⁾ はあらかじめ $\dot{\gamma}$ 速度と τ 粘性との間の関係式を設定し、ここに実際のデータをあてはめ、特性時間を求める半経験的な手法を用いている。また山本ら³⁹⁾ はからみ合い形成に要する時間と解離に要する時間とが本質的に同等なものであるとし、その値に動的粘弾性における箱型緩和スペクトルの最長端を用いるべきであることを示している。

以上のように高分子溶液の非ニュートン粘性に関する理論的取扱いは多様性をきわめているが要は溶液中の網目構造とその緩和時間の評価である。ここでは特に Williams の理論³⁶⁾ とその後出された Graessley の修正論^{40), 41)} を紹介したい。

Williams は溶融物ではある任意の一分子を考えた場合、それは周囲から均一な粘性効果をうけるという、希薄溶液に対するアナロジーから、特性時間とし、Rouse の最長緩和時間は使えるとしながらも、本質的には希薄溶液における式であり、ある程度の濃厚溶液では特性時間とし (22) 式を導いている。

$$\tau_0 \propto (\eta_0 - \eta_s)/c^2 RT \quad (22)$$

また Williams は Graessley による分子量 972,000~2,400,000、濃度 20~50% の単分散ポリスチレンの n -ブチルベンゼン溶液の定常粘性のデータについて実際に理論曲線に重ね合せ、その移動量から特性時間 τ_0 を求め、これと Rouse の最長緩和時間にもとづく特性時間 τ_R との比 τ_0/τ_R の値を分子量と濃度との積 Mc に対しプロットした結果、その値が 2.0~0.4 まで一定の傾向をもって変化することを確認した (図 9)。

ところで Graessley は最近これらの問題点に対する修正理論を発表した^{40), 41)}。ここで τ_0/τ_R と一分子あたりの平均からみ合い点数 E との間に (23) 式の関係があることを認めた。

$$\tau_0/\tau_R = \alpha/(1 + \beta E) \quad (23)$$

また一分子あたりの平均からみ合い点数 E と分子量と濃度の積 Mc との間に (24) 式がなりたつことを実験的に立証している。

$$E = 2 \frac{\phi M}{M_c} = 2 \frac{cM}{\rho M_c} \quad (24)$$

ただし、 ϕ は体積分率、 M_c はからみ合いをおこすに必要な臨界分子量。

そこでポリスチレンの n -ブチルベンゼン溶液に (23)

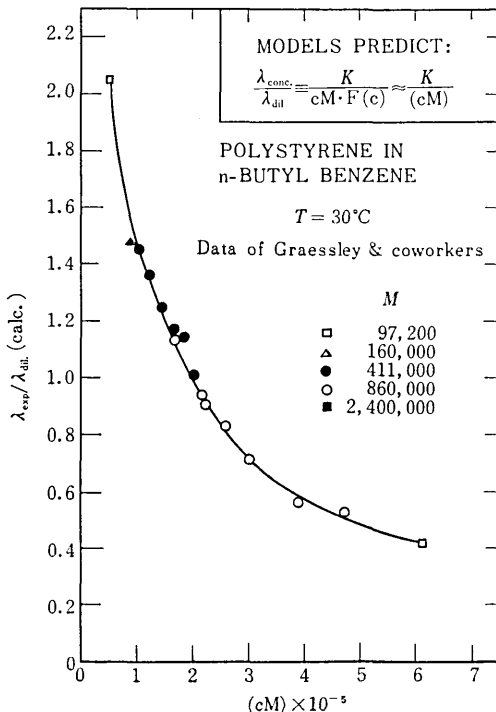


図 9 cM の関数としての $\tau_0/\tau R^{361}$

式を適用し、 α, β にそれぞれ 2.0, 0.17 の値を得ている。また $\dot{\gamma} = 0$ における平均からみ合い点数を E_0 とした場合 (23) 式は次のように変形できる。

$$\tau_0 = K_1 \tau_R / (1 + K_2 E_0) \quad (23')$$

この関係を考慮すると (17) 式は次のように書きなおされる。

$$\tau = (\tau_0/\tau_0) \tau_0 \{ [1 + K_2 E_0] / [1 + K_2 E_0 (E/E_0)] \} \quad (25)$$

ここで E/E_0 は (20) 式で定義される g であり、したがって換算ずり速度は (26) 式のように修正される。

$$\dot{\gamma} \tau_0 / 2 = (\dot{\gamma} \tau_0 / 2)_0 (1 + K_2 E_0) g / (1 + K_2 E_0) \quad (26)$$

$$\approx (\dot{\gamma} \tau_0 / 2)_0 g \quad (K_2 E_0 \gg 1) \quad (27)$$

ただし、 $(\dot{\gamma} \tau_0 / 2)_0$ は修正前の換算ずり速度を表わす。

この結果が図 10 であるが、ずり速度の大きいところでは、その影響があらわれ、また多分散系は単分散系に比べ修正の程度は少なくともすむことが報せられている⁴⁰⁾。

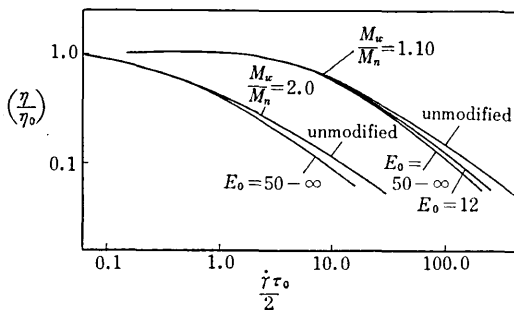


図 10 Graessley の修正理論⁴⁰⁾

(2) 法線応力効果

粘弾性液体では定常流において、 $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ の 3 方向の法線応力が存在するが、通常、主法線応力差 $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ 、および副法線応力差 $\sigma_{22} - \sigma_{33}$ が用いられており、一般に値の大きい主法線応力差に関する研究が多い。

(i) 法線応力効果と分子量分布

Graessley は主法線応力差は貯蔵弾性エネルギーによるものとし $\dot{\gamma}$ が十分小さいところでは

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = K \dot{\gamma} \quad (28)$$

の関係がなりたつとし、 K を法線応力係数と呼ぶ^{40), 42)}。また実験的には次式で求まるとしている。

$$K = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} [(\sigma_{11} - \sigma_{22}) / \dot{\gamma}^2] \quad (29 a)$$

$$= \eta_0^2 \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} [(\sigma_{11} - \sigma_{22}) / \sigma_{12}^2] \quad (29 b)$$

$$= \eta_0^2 \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \{ d[(\sigma_{11} - \sigma_{22}) / \eta^2] / d[\dot{\gamma}^2] \} \quad (29 c)$$

図 11 はそれぞれ分子量分布の異なる 2 種類のポリスチレン

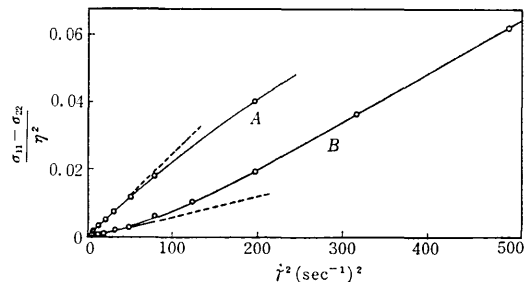


図 11 分子量分布の異なる 2 種類のポリスチレンに対する主法線応力差とずり速度⁴⁰⁾

について $\sigma_{11} - \sigma_{22} / \eta^2$ を $\dot{\gamma}^2$ に対しプロットしたものであるが、分子量分布のせまいサンプル B ($\bar{M}_w = 860,000, c = 0.2 \text{ g/ml}$) は下に凸、分子量分布のひろいサンプル A ($\bar{M}_w = 3370,000, c = 0.2 \text{ g/ml}$) は上に凸であることがわかる。

一方 Adamse ら⁴³⁾ はポリプロピレンに関し、 $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ を測定した結果図 12 を得ている。図中の B は分子量

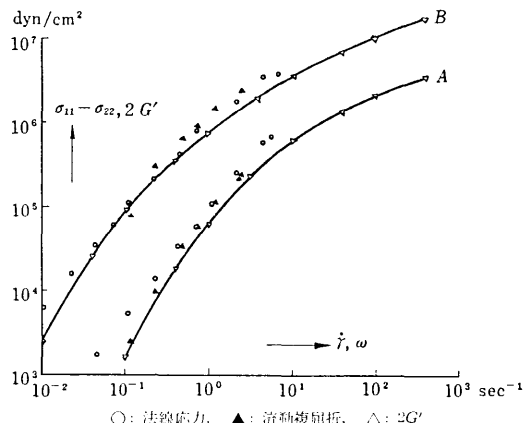


図 12 ポリプロピレンの法線応力のずり速度依存性と動的剛性率の角周波数依存性⁴³⁾

430,000, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=17$, A は分子量 480,000, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=3.5$ である. この結果からもわかるように同程度の分子量を有するサンプルもその分布の広さによって $\sigma_{11}-\sigma_{22}$ の値が著しく影響されることがわかる.

(ii) 法線応力効果と線形粘弾性

定常流動下で観測される法線応力効果は, また線形粘弾性論における動的弾性率, 緩和時間, 回復可能なひずみ, 定常状態コンプライアンスなどと密接な関係にある.

Williams⁴⁰ は Rouse モデルに対し, 法線応力係数を計算し

$$K_R=4\eta_0^2 M/5cRT=(2\pi^2/15)\eta_0\tau_R \quad (30)$$

を得ている. これに定常流動における多分散性の影響を考慮することによって (31) のようになる.

$$K_R=(2\pi^2/15)\eta_0\tau_R\bar{M}_z\bar{M}_{z+1}/\bar{M}_w^2 \quad (31)$$

ここで実験的に得られる法線応力係数と緩和時間 τ_N の関係は

$$\tau_N=(15/2\pi^2\eta_0)(\bar{M}_w^2/\bar{M}_z\bar{M}_{z+1}) \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} [(\sigma_{11}-\sigma_{22})/\dot{\gamma}^2] \quad (32)$$

Graessley は τ_R と τ_N についても (23) 式の τ_R と τ_0 におけると同様な関係を導き, ポリスチレンの場合 (33) 式を得ている.

$$\tau_N=2.20\tau_R/(1+0.34E) \quad (33)$$

一方 Ferry²⁴ によると Rouse モデルに対する定常状態コンプライアンス $(J_e)_R$ は次式で得られる.

$$(J_e)_R=2M/5cRT \quad (34)$$

また実験的には法線応力係数と次の関係にあることが知られている.

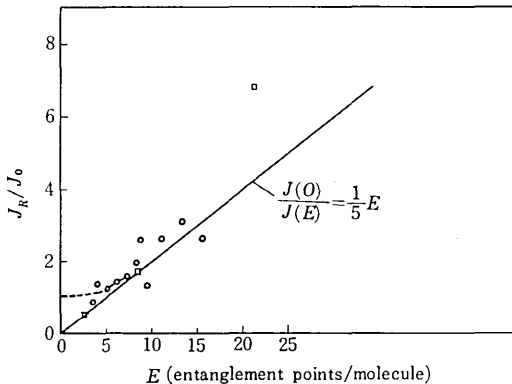
$$J_e=K/\eta_0^2 \quad (35)$$

そこで $(J_e)_R/J_e=\tau_R/\tau_N$ となり, この比は (24) 式で定義された E の関数としてあらわされる⁴⁰.

$$\tau_R/\tau_N=(J_e)_R/J_e=1 \quad (E \ll 1) \quad (36a)$$

$$\tau_R/\tau_N=(J_e)_R/J_e=1/5E \quad (E \gg 1) \quad (36b)$$

図 13 は Graessley によって得られた多分散および単分散ポリスチレンに対する結果である. ここからも (36)



○: 単分散データ, □: 多分散データ
図 13 ポリスチレンにおける J_R/J_0-E 曲線⁴⁰⁾

式の妥当性がうかがわれる.

一方動的弾性率 G' と主法線応力差 $\sigma_{11}-\sigma_{22}$ との間には次の関係があることが Markovitz らによって報告されている⁴⁵⁾.

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} (\sigma_{11}-\sigma_{22})/2\dot{\gamma}^2 = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'/\omega^2 \quad (37)$$

すなわち, ω または $\dot{\gamma}$ が十分低い範囲では $2G' \approx \sigma_{11}-\sigma_{22}$ となることが予想される.

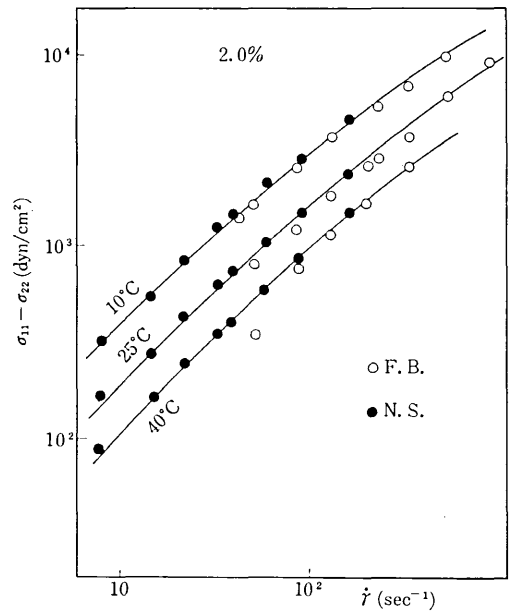
また Lodge⁴⁶⁾, Philippoff⁴⁷⁾ らによると回復可能なひずみ S_R は

$$S_R=(\sigma_{11}-\sigma_{22})/2\sigma_{12} \quad (38)$$

さらにこの値は流動複屈折の消光角 χ と次のような関係にある.

$$2 \cot 2\chi = S_R \quad (39)$$

これらの関係は図 12 で示された Adamse⁴³⁾ らの実験によって明らかである. 図 14 は著者ら⁵⁰⁾ が得たメチル



○: 流動複屈折による, ●: 法線応力測定装置による
図 14 メチルセルロース 2% 水溶液における主法線応力差⁵⁰⁾

セルロース水溶液における法線応力とずり速度との関係を示したものであるが, 流動複屈折における消光角から求めた値と Couette 型の法線応力測定装置^{48), 49)} から得た値はかなりよい一致を示している.

(3) 大変形粘弾性挙動

高分子濃厚溶液あるいはサスペンションなどの複雑な溶液系の測定に際し, 加えられた変形が系の構造に変化をもたらす場合があり, 非線形性が本質的に問題となってくる.

尾崎らは回転型の装置を用い, 溶液に速度勾配を与え, そこに振動変形を重ねさせることによって定常流複素剛性率を求めている⁵¹⁾. そこで彼らはゴム状領域以下

での G' , G'' の値は $\dot{\gamma}$ が増大するに伴い、減少することを示し、緩和時間の長時間側の消失を問題としている。同様なことが Tanner^{52), 53)} らによっても報告されている。Tanner はある流動場における試料に対し、その流れと直角方向に小さな振動変形を加え、その応答を観測することによって複素剛性率を得ている。結果はやはり複素剛性率の周波数依存性は必ず速度によってきわめて大きな影響をうけることが述べられており、図 15

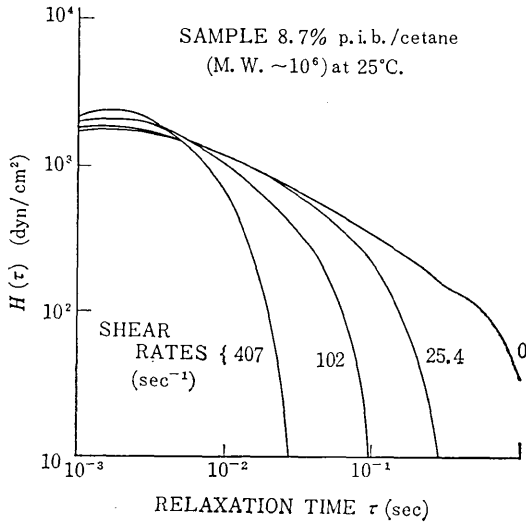


図 15 ポリイソブチレンのセタン溶液における緩和スペクトルのずり速度依存性⁵³⁾

に示されるように緩和スペクトルは $5/\dot{\gamma}$ 以上の緩和時間に対し消失するとしている。さらに面白いことには長時間側の消失ともない、ゴム状平坦領域の高さが増すということで、この点も尾崎らの結果と一致している。

また Booij⁵⁴⁾ は Oldroyd モデル⁵⁵⁾ を用い定常流下の動的粘度 η' が角周波数 ω の増加関数となる領域の存在しうることを予測し黒岩ら⁵⁶⁾ は定常流に減衰振動を重畳させる装置を考案し、Booij の予測をポリアクリル酸ソーダ、カルボキシメチルセルロースなどの高分子電解質溶液に関し実証している。

最近 Vinogradov ら⁵⁷⁾ は大振幅振動変形によって非線形粘弾性現象を説明している。彼らの用いた装置は二重円筒型のもので、測定周波数帯は 6~110 Hz、外筒と内筒の相対変位角は 0.0017~0.0245 rad であり、変形の振幅にそのときの周波数 f_0 を乗じた $\dot{\gamma}_{max}$ がひずみ速度をあらわすパラメータとしてとられ、各 $\dot{\gamma}_{max}$ に対する一連の G' , G'' - ω 曲線が求められた (図 16)。もっとも外側の曲線は線形変形に対するものであり、一般の線形粘弾性挙動にみられるように流動領域——ゴム状平坦領域——ガラス転移領域よりなっている。ところが $\dot{\gamma}_{max}$ が増大するにともない、流動領域に相当する部分が高周波側に移行しているのがわかる。また極端に $\dot{\gamma}_{max}$ は大きい場合 $G' \propto \omega^2$ の関係が認められる。おのおのの

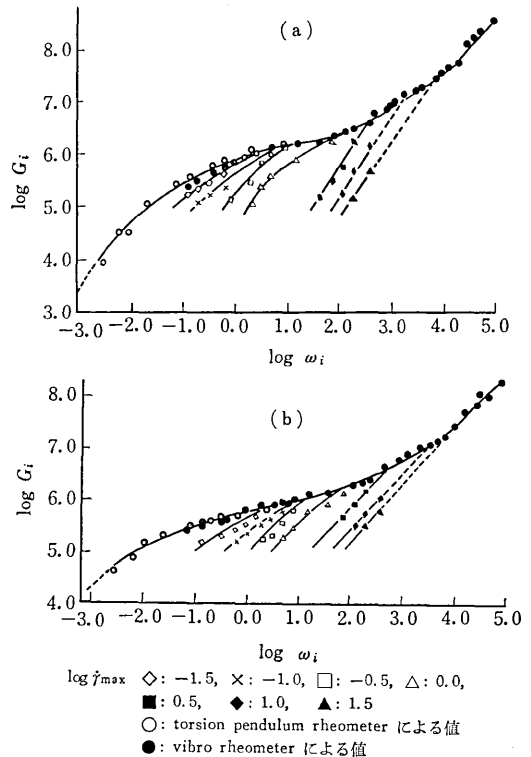


図 16 異なるひずみ速度に対する動的貯蔵弾性率 (a) と損失弾性率 (b) の角周波数依存性⁵⁷⁾

曲線群は、より高い ω に対しては線形変形におけるガラス転移領域の曲線に収束することが確認され、これらことから事実上、非線形性が問題となるのは主としてゴム状領域以下でのことであり、また変形非線形領域にも上限が存在することがわかる。

以上のような大変形下の非線形現象は、あるひずみ速度に対する平衡からみ合い密度が存在し、ひずみ速度の増大とともに緩和機構としての分子鎖のからみ合いの解離が助長されるという Graessley の予測をうらづけるものである。

4. むすび

以上、高分子溶液の粘弾性に関し、その進歩のあとをたどりながら、概観してきた。力不足から十分説明しえなかった問題も多く、残念であるが、参考文献をできるだけ挙げておいたので御容赦願いたい。

この小文をとおり、学問としてのレオロジーの一面を、またそこに残されたいくつかの興味ある問題について御理解いただけたら幸いである。

おわりに、本稿をまとめるに際し、有益な助言を下された中村教授に深く謝意を表します。

(1972年6月24日 受理)

文 献

- 1) P. E. Rouse, J. Chem. Phys., 21, 1272 (1953)
- 2) B. H. Zimm, *ibid* 24, 269 (1956)

- 3) J. G. Kirkwood and P. L. Auer, *ibid* **19**, 281 (1951)
- 4) Tschoegl, *ibid* **40**, 473 (1964)
- 5) H. Tanaka, A. Sakanishi, M. Kaneko and J. Furuichi, *J. Polymer Sci.*, **C**, 317 (1964)
- 6) A. Sakanishi, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3850 (1968)
- 7) A. Sakanishi, H. Tanaka, "Proc. 5th Intern. Cong. Rhesology", Vol. 4, S. Onagi, Ed., Tokyo Univ. Press., p. 251 (1970)
- 8) R. M. Johnson, J. L. Schrag, J. D. Ferry, *Polym. J.*, **1**, 742 (1970)
- 9) J. Lamb and A. J. Matheson, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A281**, 207 (1964)
- 10) G. Harrison, J. Lamb and J. Matheson, *J. Phys. Chem.*, **68**, (1964)
- 11) A. Einstein, *Ann. Phys. Lpz.*, **34**, 591 (1911)
- 12) J. D. Ferry, R. F. Landel and M. L. Williams, *J. Appl. Phys.*, **26**, 359 (1955)
- 13) R. S. Marvin and H. Oser, *J. Res. NBS*, **66B**, 171 (1962)
- 14) S. Hayashi, *J. Poly. Soc. Japan*, **19**, 2306 (1964)
- 15) 田村幹雄, 倉田道夫, 尾崎邦宏 第17回高分子年次大会 講演要旨集 p. 390
- 16) 山本三三三 "レオロジー" 横書店 (1964) p. 139
- 17) F. Bueche, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1959 (1952)
- 18) 林静男 高分子 **14**, 49 (1965)
- 19) S. Onogi, T. Masuda and K. Kitagawa, *Macromolecules*, **3**, 109 (1970)
- 20) F. Bueche, 村上謙吉, 小林隆一訳, "高分子の物性", 朝倉書店 (1970), p. 47
- 21) 林静男 私信
- 22) 甘利武司, 中村亦夫, *材料*, **20**, 638 (1971)
- 23) 甘利武司, 中村亦夫, *工化誌*, **74**, 2140 (1971)
- 24) J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley Sons, Inc., New York, London (1961)
- 25) J. F. Sanders, J. D. Ferry and R. H. Valentine, *J. Polym. Sci.*, **6**, A-2, 967 (1968)
- 26) J. F. Sanders and J. D. Ferry: *Macromolecules*, **2**, 440 (1961)
- 27) A. T. Walter, *J. Polym. Sci.*, **13**, 207 (1954)
- 28) J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2244 (1948)
- 29) 甘利武司, 中村亦夫 第19回レオロジー討論会 (1971)
- 30) 甘利武司, 中村亦夫 *材料*, **21**, 483 (1972)
- 31) S. Onogi, H. Kato, S. Ueki and Ibaragi: *J. Polym. Sci.*, **C15**, 481 (1966)
- 32) 小野木重治, 升田利史郎: *工化誌*, **73**, 1255 (1970)
- 33) J. R. Richards, K. Ninomiya and J. D. Ferry: *J. Phys. Chem.*, **67**, 323 (1963)
- 34) 金丸鏡, *高分子*, **17**, 581 (1968)
- 35) W. W. Graessley, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2696 (1965)
- 36) W. W. Graessley, *ibid*, **47**, 1942 (1967)
- 37) M. C. Williams, *AIChE, J.*, **14**, 360 (1968)
- 38) F. Bueche, *J. Chem. Phys.*, **48**, 4781 (1968)
- 39) C. Bruce, W. H. Schwarz, *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 399 (1969)
- 40) T. Tanaka, M. Yamamoto and Y. Takano, *J. Macromol. Sci.*, **B4**, 931 (1970)
- 41) W. W. Graessley and L. Segal, *Macromolecules*, **2**, 49 (1969)
- 42) W. W. Graessley and L. Segal, *AIChE, J.*, **16**, 261 (1970)
- 43) W. W. Graessley and J. S. Prentice, *J. Polym. Sci.*, **6**, A-2, 1887 (1968)
- 44) J. W. Adam, H. Janeschitz-Kriegl and J. L. Den Otter and J. L. S. Wales, *J. Polym. Sci.*, **6**, A-2, 871 (1968)
- 45) M. C. Williams, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2988 (1965)
- 46) B. D. Coleman and H. Markovitz, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1 (1964)
- 47) A. S. Lodge, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 120 (1956)
- 48) W. Philippoff, *J. Appl. Phys.*, **27**, 984 (1956)
- 49) H. Markovitz, *Rheology IV*, 347 (1967), ed. F. R. Eirich, Academic Press Inc., N. Y.
- 50) F. J. Padden and T. W. Dewitt, *J. Appl. Phys.*, **25**, 1086 (1954)
- 51) 甘利武司, 畠好太郎, 中村亦夫, 第21回高分子年次大会講演要旨集 p. 33
- 52) K. Osaki, M. Tamura, M. Kurata and T. Kotaka, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4183 (1965)
- 53) R. I. Tanner and J. M. Simmonos, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1803 (1967)
- 54) R. I. Tanner, *ASME*, **90F**, 555 (1968)
- 55) H. C. Booij, *Rheol. Acta.*, **5**, 215 (1968)
- 56) J. G. Oldroyd, *Proc. Roy. Soc.*, **A200**, 523 (1958)
- 57) 黒岩城雄, 中村亦夫, *高化*, **24**, 807 (1967)
- 58) G. V. Vinogradov, Y. Yanovsky and A. I. Isayev, *J. Polym. Sci.*, A-2, **8**, 1239 (1970)

