

# 定常流停止後の応力緩和—Na-Polyacrylate 溶液の最長緩和機構

Stress Relaxation Following Steady Flow—Maximum Relaxation Mechanisms of Na-Polyacrylate Solutions

黒岩城雄・中村亦夫

## 1. 緒言

高分子量の Na-PAA 溶液のきわめて特異な粘弾性挙動は極端な非ニュートン粘性と大きな非フック的流動弾性によって特徴づけられるものと思われる<sup>1)</sup>。このような性質の内的機構に関して知見を得るため、定常流停止後の応力緩和を測定した。ここで取り扱う応力緩和は粘弾性がまったく非ニュートン、非フック的である場合に関するもので、非線形応力緩和の一つの新しい解析法である。この解析法により、上記の粘弾性挙動を支配すると考えられる最も緩慢な緩和機構について興味ある二三の結果をうることができた。

## 2. 定常流停止後の非線形応力緩和

試料は  $m$  種の緩和機構よりなるものとし、Maxwell の基礎方程式を用いると、定常流 (ズリ速度  $\dot{\gamma}$ ) 停止後時間  $t$  における応力  $\sigma(t)$  の変化は次式で表わされる。

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = \sum_{j=1}^m \frac{d\sigma_j(t)}{dt} = \sum_{j=1}^m \left( -\frac{\sigma_j(t)}{\tau_j} \right) \quad (1)$$

$\tau_j$  は緩和時間に相当する量で、一般には応力の函数である。いま、 $t \rightarrow$  大ならば、 $\sigma_j(t) \rightarrow$  小で緩和機構の粘弾性は Newton 粘性  $\eta_j^\circ$ 、Hooke 弾性  $G_j^\circ$  に従うようになるであろう。また  $\tau_j$  は一定値  $\tau_j^\circ (\equiv \eta_j^\circ / G_j^\circ)$  をとるようになるであろう。したがって (1) 式は  $t \rightarrow$  大のとき

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = \sum_{j=1}^m \left( -\frac{\sigma_j(t)}{\tau_j} \right) \quad (t: \text{大}) \quad (2)$$

に従うようになり、(2)式は積分できる。

$$\sigma(t) = \sum_{j=1}^m C_j e^{-t/\tau_j^\circ} \quad (t: \text{大}) \quad (3)$$

$C_j$ : 積分定数

ここで、さらに  $t \gg \tau_m^\circ$  ( $\tau_1^\circ < \tau_2^\circ < \dots < \tau_{m-1}^\circ < \tau_m^\circ$  とする) ならば  $\tau_m^\circ$  以外の項は省略できるから

$$\sigma(t) = C_m e^{-t/\tau_m^\circ} \quad (t: \text{大}, \tau_m^\circ \ll t) \quad (4)$$

両辺を  $\dot{\gamma}$  で割ると

$$\frac{\sigma(t)}{\dot{\gamma}} = \frac{C_m}{\dot{\gamma}} e^{-t/\tau_m^\circ} \quad (5)$$

(5)式は  $\log\{\sigma(t)/\dot{\gamma}\}$  を  $t$  に対してプロットすれば、 $t \rightarrow$  大のとき直線となることを示し、勾配より  $\tau_m^\circ$  が求められることを意味する。 $C_m/\dot{\gamma}$  は明らかに  $t \rightarrow 0$  のときの直線と  $\log\{\sigma(t)/\dot{\gamma}\}$  との截片を意味し、( $t: \text{大}, t \gg \tau_m^\circ$ ) の条件で成り立つと考えられる線形粘弾性機構を支配する粘性  $\eta_m^\circ$  であろう。

以上の理論は、 $\tau_m^\circ$ 、 $\eta_m^\circ$  が物質の定数で  $\dot{\gamma}$  に依存しないという考えのもとに (4) 式に到達した。

この点につき、次のように実験的検討を行なった。

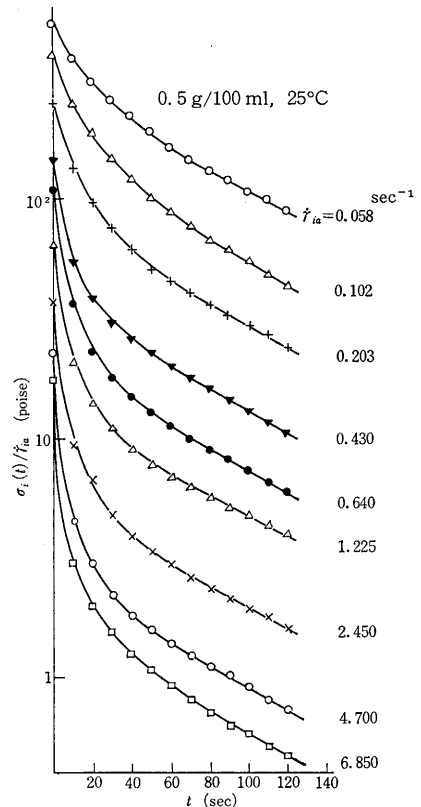
## 3. 実験方法

既報<sup>2)</sup>と同じで、外筒回転式二重円筒型粘度計である。外筒は定常流達成後急停止し固定される。内筒にかかるトルクはストレインゲージで検出する。ストレインゲージの変形は試料の流動弾性変形にくらべて無視できる。応力緩和は一定変形下に進行すると考えてよい。

Na-PAA は東亜合成 KK のアロン P で  $\bar{M}_v = 4,200,000$ 。測定濃度は 0.25~1.5% で、いわゆる Bueche entanglements<sup>3)</sup>の起こる範囲である。

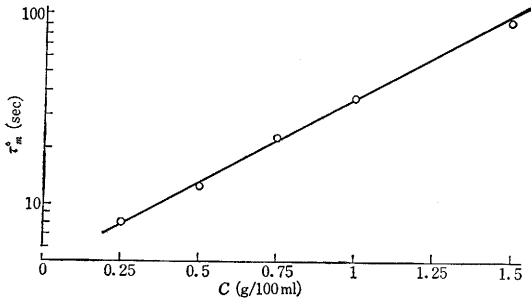
## 4. 結果と考察

1例として、0.5% の場合を第1図に示す。 $i$  は内筒



第1図 定常流停止後の非線形応力緩和面の値を、 $a$  は見かけの値を意味する。緩和曲線は顕著な  $\dot{\gamma}_{ia}$  依存性を示し、非線形応力緩和である。 $t \rightarrow$  大で各曲線は平行な直線群となり、 $\tau_m^\circ$  は  $\dot{\gamma}$  に無関係に一定であるが、 $\eta_m^\circ$  は定常流における非ニュートン性の影響を受けているものと推定される。これより  $\tau_m^\circ$ 、 $\eta_m^\circ$  を求める。

### (1) $\tau_m^\circ$ の濃度依存性



第 2 図 最長緩和時間と濃度との関係

$\log \tau_m^\circ$  を  $C(\text{g}/100 \text{ ml})$  に対してプロットするとよい直線となる(第 2 図).

$$\tau_m^\circ = 4.8e^{1.93 \times 10^2 C} \quad (5)$$

$C_0$ : g/ml

である.

Ferry による Rouse 理論<sup>4)</sup>の濃厚溶液への拡張理論<sup>5)</sup>によると,

$$\tau_m^\circ = \frac{\bar{r}_0^2 Z Q_e \xi_0}{6\pi^2 kT} \quad (6)$$

$\bar{r}_0^2$ : mean-square end-to-end distance of a molecule

$Z$ : degree of polymerization

$Q_e$ : coefficient referred to the effect of entanglements

$\xi_0$ : monomeric friction factor

$k$ : Boltzmann's constant

$T$ : absolute temperature

一般に高分子濃厚溶液(可ソ化高分子)などでは

$$\zeta_0 \propto e^{aC} \quad (7)$$

$a$ : 定数

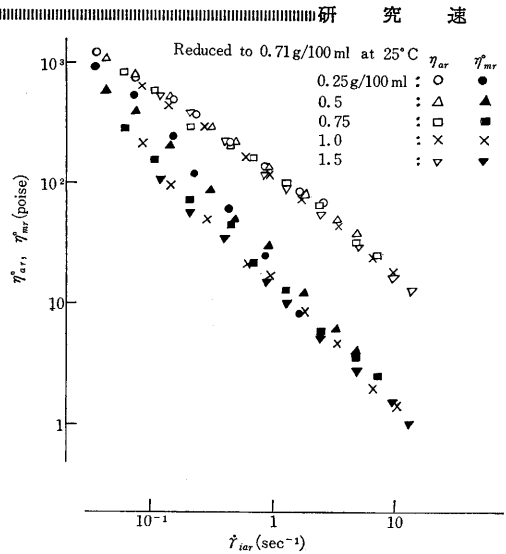
が知られており<sup>6)</sup>,  $a=20\sim 25$  が普通であるという.

(5)式と(7)式の類似性は, 定性的に(6)式から説明できるのではないと思われる.(6)式で  $\xi_0$  以外に  $C$  依存性のあると考えられるのは  $Q_e$  と  $\bar{r}_0^2$  である.

$Q_e$  は  $C$  とともに増加する.  $\bar{r}_0^2$  は分子のひろがりに関するもので, 高分子電解質では  $C$  が増すと  $\bar{r}_0^2$  は減少すると考えられる<sup>7)</sup>. もし,  $Q_e$  と  $\bar{r}_0^2$  の  $C$  依存性がその効果を相殺し合うならば, (6)式の  $\tau_m^\circ$  は  $\xi_0$  の濃度依存性に従うことになる. この推定を正しいものとするれば, (5)式の  $C_0$  の係数  $1.9 \times 10^2$  は(7)式の場合の  $a$  にくらべてきわめて大きい. 高分子電解質の特徴を示しているのかもしれない.

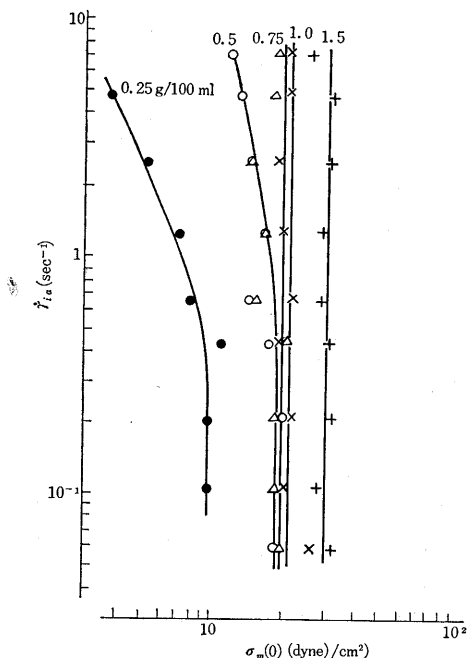
(2)  $\eta_m^\circ$  について

第 3 図に  $\eta_{ar}(\equiv \{\sigma_{ij}(0)/\dot{\gamma}_{ia}\}_r)$  と  $\eta_{mr}^\circ$  の  $\dot{\gamma}_{iar}$  依存性を比較した.  $r$  は  $0.71 \text{ g}/100 \text{ ml}$  に換算した値を示す<sup>8)</sup>.  $\eta_{ar}$  がよい合成曲線を与えていることは既報<sup>3)</sup>と同様である.  $\eta_m^\circ$  が  $\dot{\gamma}_{ia}$  依存性を示すことは, 定常流における非ニュートン性が応力緩和の最終段階まで影響している



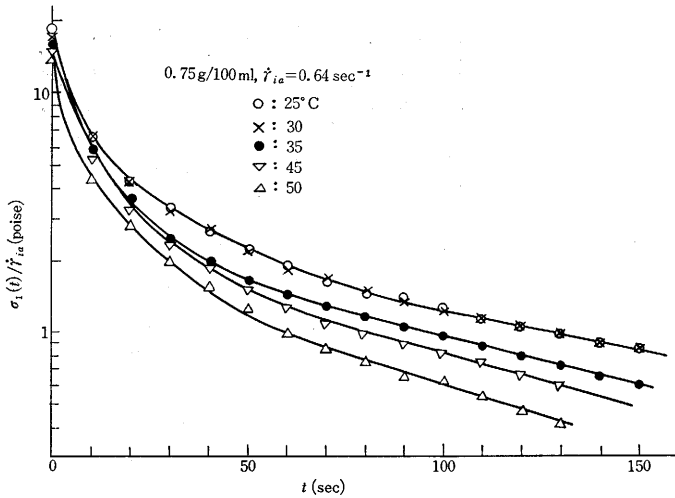
第 3 図 最長緩和機構の非ニュートン粘性 (換算変数法の適用)

ことを示すもので, 応力緩和過程で網目構造の再生が起こりにくいことを意味するものであろう. 0.25, 0.5 g/100 ml の場合を除き,  $\eta_{mr}^\circ$  が大体重なり合っていることは, 定常流における力学的状態が, そのままの形で緩和の終端まで残っていることを意味するのではないかと考えられる.  $\eta_m^\circ$  は  $m$  種機構の分布密度を示すものであるから ( $\eta_m^\circ = G_m^\circ \cdot \tau_m^\circ$ ,  $\tau_m^\circ = \text{一定}$ ), 非ニュートン流動は最長緩和時間  $\tau_m^\circ$  には変化を与えず, 分布関数を低下させるものであるといえよう. この結論は, 非

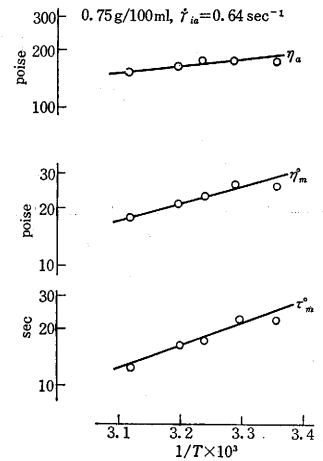


第 4 図 最長緩和機構の流動曲線

研究速報



第5図 応力緩和の温度変化



第6図 最長緩和時間の温度依存性

リスチレン溶液に対する尾崎ら<sup>9)</sup>の実験結果およびその解釈とまったく対立する。

第3図によれば  $\dot{\gamma}_{ia} \rightarrow$  小のとき  $\eta_a$  と  $\eta_m^\circ$  とは漸近する傾向にあり、 $\dot{\gamma}_{ia} \rightarrow 0$ ,  $\eta_a \rightarrow \eta$  (zero shear viscosity) のとき、 $\eta$  を支配するものが  $\tau_m^\circ$  の機構のみであり、

$$\eta = \tau_m^\circ G_m^\circ \equiv \eta_m^\circ \quad (8)$$

のような理論的予想<sup>9)</sup>と、よく一致しているように見受けられる。

第4図は  $\eta_m^\circ$  をズリ応力  $\sigma_m(0)$  と  $\dot{\gamma}_{ia}$  に分解した流動曲線である。最長緩和機構の粘性のズリ速度依存性は極めて特徴的で、 $\sigma_m(0)$  が  $\dot{\gamma}_{ia}$  に無関係に一定している部分と、 $\dot{\gamma}_{ia}$  を増すと逆に減少する部分とが認められる。極端な非ニュートン粘性の例であるといえよう。

$\sigma_m(0)$  一定の部分に対しては、粘性機構の存在密度がズリ速度(したがって、ズリ破壊の頻度因子)に逆比例すると考えると都合がよく、理論的にもおもしろい。

(3)  $\tau_m^\circ$  の温度依存性

0.75%,  $\dot{\gamma}_{ia} = 0.64 \text{ sec}^{-1}$  の場合の応力緩和曲線の温度変化を第5図に示す。Frenkel の式<sup>10)</sup>に従って  $\tau_m^\circ$  を  $T$  に対してプロットすると第6図となる。直線と見なして、活性化エネルギー  $\Delta H$  を求めると  $\Delta H \approx 7 \text{ Kcal/Mol}$  を得た。 $\Delta H$  は zero shear viscosity  $\eta$  の見かけの活性化エネルギーに等しいと考えられるが、7 Kcal/Mol は既往の文献値<sup>11)</sup>に一致する。また 7 Kcal/Mol はギ酸、酢酸の水素結合エネルギー<sup>12)</sup>にほぼ一致し、Na-PAA 溶液における分子間相互作用が主として、カルボキシル基間の水素結合によるのではないかという推定が成り立つ ( $\text{Na-PAA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H-PAA} + \text{NaOH}$  は当然考えられる)。

第6図には  $\eta_a$ ,  $\eta_m^\circ$  の温度変化も比較図示した。

文 献

- 1) 黒岩, 中村: 高化 22, No. 7 (1965)
- 2) " " : " 掲載予定
- 3) T.G. Gox: "Rheology" 1, p. 431, ed. F. Eirich, Acad. Press (1956)  
T.G. Brodnyan: Trans. Soc. Rheol. 7, 125 (1963)
- 4) P.E. Rouse: J. Chem. Phys. 21, 1272 (1953)
- 5) J.D. Ferry: J. Appl. Phys. 26, 359 (1955)  
" : J. Colloid Sci 12, 400 (1957)
- 6) Ferry 著, 祖父江, 村上, 高橋訳: "高分子の粘弾性" (1964)
- 7) たとえば, A.R. Mathieson: J. Polymer Sci. 21, 463 (1956)
- 8) 黒岩・中村: 日化 14 年会講演 (1965)
- 9) たとえば "高分子の物理学" 高分子学会編 (昭 38)
- 10) 戸田: "液体理論" 河出書房 (昭 22)
- 11) E.L. Kelley et al: "Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties" Acad. Press. N.Y. (1962) p. 729~737
- 12) L. Rauling 著, 小泉訳 "化学結合論"

(19 ページよりつづく)

- 5) 高橋秀雄, 未発表
- 6) 中村宏, 高周波熱処理と疲労強度(昭 38), 日刊工業新聞社, 80
- 7) 中村宏, 甘粕達雄, 吉武博之, 高周波焼入れの疲れ強さに関する影響についての一実験(その6), 日本機械学会講演前刷集 No. 106, (昭 39-4), 9
- 8) 北川英夫, 堀内正明, 高橋秀雄, 高周波焼入れ材の X 線応力測定について, 日本非破壊検査協会第4分科会, NDI 資料 4204 (昭 40-4)
- 9) 北川英夫, 星野次郎, 材料の疲れにおける表面効果整理資料, 5, 腐食, ふん囲気の疲れ強さに及ぼす影響, 日本機械学会誌, 67, 546 (昭 39-7), 1029
- 10) 石橋正, 金属の疲労と破壊の防止 (昭 29), 養賢堂, 133
- 11) 榎本信助, 材料の疲れにおける表面効果整理資料, 2, 表面仕上の疲れ強さに及ぼす影響, 日本機械学会誌 67, 543 (昭 39-4), 596
- 12) 星野次郎, 材料の疲れにおける表面効果整理資料, 3, き裂および表面欠陥の疲れ強さに及ぼす影響, 日本機械学会誌 67, 543 (昭 39-4), 608
- 13) 日本機械学会, 金属材料疲れ強さの設計資料 (昭 36)