講 義

高分子融液のレオロジー (その 3)

片 岡 忠 夫

V 流動下における弾性

1. 法線応力効果

(i) 法線応力と他のレオロジー的性質との関係

法線応力, ずり応力, および動的粘弾性との間には次の関係がある。

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \sigma_{12}/\dot{\gamma} = \lim_{\omega \rightarrow 0} G''/\omega = \eta_0 \quad (\text{V-1})$$

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

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} (\sigma_{22} - \sigma_{33})/\dot{\gamma}^2 \equiv \beta \quad (\text{V-3})$$

η_0, α, β は物質定数で, $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ (および $\omega \rightarrow 0$) において定義される量である。このうち β は α にくらべてはるかに小さい値で (現在のところ) 通常の実験では正確に評価することは困難である。

α と定常ずりコンプライアンス J_e , および内部ひずみ S_R との関係は次式で与えられる。

$$J_e = \alpha/\eta_0^2 \quad (\text{V-4})$$

$$S_R \equiv J_e \sigma_{12} = (\sigma_{11} - \sigma_{22})/2 \sigma_{12} \quad (\text{V-5})$$

$\dot{\gamma}$ があるていど高くなると, $(\sigma_{11} - \sigma_{22})$ は $\dot{\gamma}^2$ に比例しなくなる, あるいは α が定数ではなくなる。これはちょうど η_0 が $\eta_0 \rightarrow 0$ で定義され, 有限の $\dot{\gamma}$ においては一般に粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ が $\dot{\gamma}$ の関数となることに対応している。法線応力のずり速度依存性は通常, $(\sigma_{11} - \sigma_{22})$ の値そのもの, あるいは $(\sigma_{11} - \sigma_{22})/2 \dot{\gamma}^2$ (または $(\sigma_{11} - \sigma_{22})/\dot{\gamma}^2$) を用いて検討される。さらに, 有限の $\dot{\gamma}$ における (V-4), (V-5) と同形の $J_e(\dot{\gamma}), S_R(\dot{\gamma})$ を $\dot{\gamma}$ の関数と考えて, 流動中における弾性効果を評価することが行なわれている。

なお, 内部ひずみ S_R に対する (V-5) の関係は次式のようにおく場合もある。

$$S_R = (\sigma_{11} - \sigma_{22})/\sigma_{12} \quad (\text{V-6})$$

流動複屈折の消光角 (これは分子の配向の度合をあら

わす変数である) を χ とすると次の関係がある⁷¹⁾。

$$2 \cot 2 \chi = (\sigma_{11} - \sigma_{22})/\sigma_{12} \quad (\text{V-7})$$

さらに, Philippoff ら¹¹⁾は, 毛細管流動のさいの末端補正 e は次式で与えられるとしている。

$$e = n_c + 1/2 S_R \quad (\text{V-8})$$

ここで n_c は Couette 補正である。この関係を用いて, 毛細管流動の実験から S_R を求め, 剛性率 $\mu (\mu \equiv \sigma_{12}/S_R)$ を計算することも行なわれているが, これについては批判もある⁷²⁾。

また毛細管流動の実験でみられる Barus 効果も法線応力がその一因をなしていると考えられている⁷³⁾。

(ii) 実験例

高分子融液について法線応力を測定した報告例は現在までのところわずかであり, 理論の検討も主として溶液に関する実験について行なわれているといである。

図 V-1 は, ポリエチレンについての測定結果⁷⁴⁾を, $\dot{\gamma}$ と ω を等置して示したが, $\dot{\gamma}$ の低い範囲で $\sigma_{11} - \sigma_{22} = 2 G'$ の関係みたまされている。

(V-5) と (V-6) 式をみれば明らかのように S_R は理論によって 2 倍だけ値が異なる。Philippoff ら⁷⁵⁾は, χ

Fig. V-1. ポリエチレン (150°C) の法線応力 $(\sigma_{11} - \sigma_{22})$ (○), 粘度 η (○) の $\dot{\gamma}$ 依存性, および η' (●) G' (●) の ω 依存性⁷⁴⁾

Rheology of Polymer Melts

TADAO KATAOKA, Textile Research Institute of the Japanese Government

通産省工業技術院 繊維工業試験所 主任研究官

Fig. V-2. ずり応力の時間的変化 (模式図)

Fig. V-3. 高圧下におけるずり応力の過渡現象⁴³⁾, $\dot{\gamma}$ (sec^{-1}) = 6.1×10^{-3} (1), 6.1×10^{-1} (2), 6.1×10^0 (3), 6.1×10^1 (4), 6.1×10^2 (5)

リーブの測定から S_R を直接測定し、これと、法線応力、および流動複屈折の消光角 χ から (V-7) 式によ

Fig. V-4(a) 分岐ポリエチレン ($\eta_{150^\circ\text{C}} = 2.5 \times 10^6$ poises) に対するずり応力の過渡現象⁷⁸⁾, $\dot{\gamma}$ (sec^{-1}) = 1.59×10^{-3} (1), 1.45×10^{-2} (2), 2.55×10^{-2} (3), 5.25×10^{-2} (4), 1.04×10^{-1} (5), 1.45×10^{-1} (6)

て求められる S_R を比較し, S_R は (V-6) 式で与えられるとしている。

2. 非定常挙動

回転型レオメータを用いて粘度を測定するさい、回転速度 (したがってずり速度) を一定にしてずり応力の時間的変化をしらべると、図 V-2 に示すような経過をたどる。ずり速度の低い場合には、曲線 a, b のように、応力は時間とともに増加し、ある時間後、ずり速度に比例した一定値となる。ついで急に回転を止めると、応力は指数関数的に減少する。このような挙動は線型粘弾性論から期待されるところで、これから力学モデルのパラメータや緩和スペクトルを計算することができる。

回転速度が高くなると、初期のずり応力の増加は急激となり、曲線 c, d のようにピークがあらわれるようになり、それが短時間側に移行する。定常流を停止してから十分時間が経過した後、再び同じ条件で始動させると、ずり応力の時間変化ははじめの曲線を再現すること、また、定常流を停止した後、応力が完全には緩和しないうちに始動させると、ピークの高さは低くなることなどが確かめられている⁷⁶⁾。

さらに、分子量分布が狭いほど鋭いピークを示すようになり⁴³⁾、また同様の実験を高圧下で行なうとこの挙動は非常に著しくなる⁴³⁾ (図 V-3)。

このような過渡現象は、粘弾性的な緩和機構に、からみあいなどによる二次結合の破壊が重なったものと考えられる⁷⁷⁾。黒岩ら⁷²⁾は、構造変化のない場合の曲線を定常流停止後の応力緩和曲線 (の時間軸に対する鏡像) で代表させ、これを過渡現象の曲線からさし引いた部分が、

Fig. V-4. (b) (a) と同一試料に対する法線応力の過渡現象⁷⁸⁾, 曲線に付した番号は (a) と同じ

この二次構造の破壊に対して費やされるエネルギーに比例するとして毛細管流動との関係を論じている。

低密度ポリエチレンに関する測定例⁷⁹⁾を図 V-4 に示す。ずり応力 ((a)) と、法線応力 ((b)) の時間的変化を定常状態における応力に対する比として、時間の対数に対して図示したものである。ずり速度の増加とともに定常に達する時間は短縮され、また緩和も短時間で完了する。ここに示す程度のずり速度ではピークはあまり著しくない。法線応力の時間的変化はずり応力のそれにくらべて非常に緩慢である。また、この実験では、ずり応力にピークのあらわれる条件でも、法線応力にはピークの存在が認められない。

VI. 動的粘弾性

動的粘弾性は(振動の振幅を小さくとかぎり)線型現象として考察することができるので理論的な取扱いに便利である。高分子融液の動的粘弾性に関しては、小野木ら^{1,79,80)}の系統的な研究によって、広い周波数の範囲にわたってのいろいろな挙動が明らかにされてきた。ここでは、動的粘弾性と定常流粘度の関係、および動的粘弾性におよぼす定常流の影響について述べる。

1. 動的粘弾性と定常流粘度

動的粘度 η' の周波数依存性と、定常流粘度のずり速度依存性は、たがいによく似た形をしており、その対応が問題とされてきた。この関係を検討するに当って、 $\dot{\gamma} = \omega$ において、 $\eta(\dot{\gamma})$ と $\eta'(\omega)$ をくらべると、両者が一

Fig. VI-1. 定常流粘度 η_a と動的粘弾性の関係⁷⁹⁾, ポリエチレン A, 160°C

致する⁸¹⁾,あるいは $\eta'(\omega)$ を c 倍だけ ω 軸に沿ってずらすと一致する⁸²⁾ということがいわれている。しかし、多くの実験結果は、 $\dot{\gamma}$ または ω の低い範囲ではほぼ $\eta(\dot{\gamma}) \approx \eta'(\omega)$ であるが、 $\dot{\gamma}$ または ω が高くなると、 $\eta'(\omega)$ は $\eta(\dot{\gamma})$ よりもはやく低下し、これは単なる平行移動では重ならない。

Pao の理論⁸³⁾では $1/\eta(\dot{\gamma})$ と $J''\omega(\omega)$ が、Strella⁸⁴⁾によれば微分粘度 $\eta_a(\dot{\gamma})$ と $\eta'(\omega)$ が、また Cox-Merz の経験則⁸⁵⁾では複素粘性率の絶対値 $|\eta^*(\omega)|$ と $\eta(\dot{\gamma})$ が一致するということである。小野木ら⁷⁹⁾は2種のポリエチレンについての実験結果を上記のような関係によって

Fig. VI-2 (a) 位相差 δ の周波数 ω 依存性におよぼす重量ずり速度の影響⁸⁶⁾ (ゴム状エチレン-プロピレン共重合物の5%デカリン溶液), $\log \dot{\gamma} (\text{sec}^{-1}) = -\infty$ (1) -0.7 (2), 0.0 (3), 0.5 (4), 1.0 (5), 1.4 (6)

Fig. VI-2 (b) G'/ω^2 の ω 依存性におよぼす重量ずり速度の影響⁸⁶⁾ (試料および曲線に付した番号は (a) と同じ)

検討し、図 VI-1 の結果を得ている。この場合 $|\eta^*(\omega)|$ と $\eta(\dot{\gamma})$ がよく一致している。

その後、多くの高分子系^{1,80,90)} について Cox-Merz の経験則が非常によく適合することが認められている。このことから、小野木らは定常流粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ は常に弾性の効果を含んでおり、 $\dot{\gamma}$ の増加とともにこれが漸進的に大きな寄与をすると考えている。さらに、 $\dot{\gamma}$ の高い領域において $\eta(\dot{\gamma})$ が分子量にあまりよらなくなる現象を、分子運動の型式の変化に基づくためであると結論している。

2. 定常流動的粘弾性

振動実験に定常流動を重畳させると、有限のずり速度下における動的粘弾性を調べることができる⁸⁸⁻⁸⁹⁾。

図 VI-2 は Booij⁸⁸⁾ の $\bar{M}_w = 6.6 \times 10^6$ のエチレン-プロピレン共重合物のデカリン溶液についての結果である。非常に著しい点は、 $\dot{\gamma}$ の増加とともに位相差 δ が急激に $\pi/2$ に近づくことである。 δ が $\pi/2$ になる臨界の周波数 ω_0 とずり速度 $\dot{\gamma}$ との間に

$$\omega_0 = 1/2 \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{VI-1})$$

という関係が存在することを見出した。位相差が $\pi/2$ に近づくため、図 VI-2 (b) に示すように $G'/\omega^2 \sim \omega$ の関係には極大があらわれるようになる。また、 $\dot{\gamma}$ は ω の低い領域で、 $\dot{\gamma}$ の増加とともに非常に小さい値となる。これらのことは直観的にも、長い緩和時間をもつ緩和機構が $\dot{\gamma}$ の増加とともに消滅していくものと考えられるが、実際に、尾崎ら⁹⁷⁾は、溶液に関する実験から、定常ずり流動の重畳によって、緩和スペクトルの長時間側が切られ、平坦域が高くなるという結論を得た。

筆者ら⁸⁹⁾は、平均分子量を異にする4種のポリエチレ

Fig. VI-3. 臨界周波数 ω_0 とずり速度の関係⁸⁹⁾, (○) ポリエチレン, (●) ゴム状エチレン-プロピレン共重合物の5%デカリン溶液, 図中細線でかこんだ部分は引用文献⁸⁹⁾の Fig. 3(a), 点線でかこんだ部分は引用文献⁸⁶⁾の Fig. 3. 直線は $\omega_0 = 1/2 \dot{\gamma}$

Fig. VI-4. 緩和スペクトル $H(1/\ln \omega)$ におよぼす重畳ずり速度の影響⁸⁹⁾, 分岐ポリエチレン ($\eta_{160^\circ\text{C}} = 2.5 \times 10^6$ poises), $\dot{\gamma}$ (sec^{-1}) = 0 (1), 0.010 (2), 0.025 (3), 0.052 (4), 0.098 (5)

ン融液に関する実験から、Booij の場合と同様に、図 VI-3 に示すように (V-1) 式の関係が成立することを認めた。すなわち、ある定常ずり速度 $\dot{\gamma} \text{ sec}^{-1}$ の重畳によって、周波数 $\omega_0 (= 1/2 \dot{\gamma}) \text{ sec}^{-1}$ 以下においては動的な応答は消失してしまう。このことは、次のように言い変えることが許されよう。ある有限のずり速度 $\dot{\gamma}_1 \text{ sec}^{-1}$ においては、 $2/\dot{\gamma}_1 \text{ sec}$ 以上の緩和時間をもつ緩和機構は消失する。

有限のずり速度 $\dot{\gamma}$ においては、その $\dot{\gamma}$ に対応した平衡のからみあい密度が存在し、これが $\dot{\gamma}$ の増加とともに次第に減少し、そのため緩和時間は低下し、緩和スペクトルは長時間側から次第に切られてゆくものと考えてよいであろう。ずり速度によるからみあい密度の変化を考察する上で (VI-1) 式の関係はひとつの手がかりを与えるものと思われる。

文 献

- 71) W. Philippoff; J. Appl. Phys., 27, 984 (1956), Nature, 178, 811 (1956)
- 72) 黒岩城雄, 中村亦夫; 高化, 24, 529 (1967)
- 73) 山本三三三; レオロジー, p. 162 (横書店, 東京) (1964)
- 74) 上田重幸, 片岡忠夫; 第5回国際レオロジー会議 (1968. 10月) (京都)
- 75) W. Philippoff, R. A. Stratton; Trans. Soc. Rheol., 10-2, 467 (1966)
- 76) K. Komuro, Y. Todani, N. Nagata; J. Polymer Sci., B 2, 643 (1964).
- 77) D. J. Plazek, W. Dannhauser, J. D. Ferry; J. Colloid Sci., 16, 101 (1961)
- 78) 片岡忠夫, 上田重幸; 未発表
- 79) S. Onogi, F. Fujii, H. Kato, S. Ogihara; J. Phys. Chem., 68, 1598 (1964)
- 80) S. Onogi, T. Masuda, T. Ibaragi; Kolloid-Z., 222, 110, 110 (1968)

- 81) T. W. DeWitt ; J. Appl. Phys., 26, 889 (1955)
- 82) T. W. DeWitt, H. Markovitz, F. J. Padden, J. Zapas ; Colloid Sci., 10, 174 (1955)
- 83) Y. H. Pao ; J. Appl. Phys., 28, 591 (1957)
- 84) S. Strella ; J. Polymer Sci., 60, S 9 (1962)
- 85) W. P. Cox, E. H. Merz ; J. Polymer Sci., 28, 619 (1958)
- 86) H. C. Booi ; Rheol. Acta, 5, 215 (1966)
- 87) K. Osaki, M. Tamura, M. Kurata, T. Kotaka ; J. Phys. Chem., 69, 4183 (1965)
- 88) 黒岩城雄, 中村亦夫 ; 高化, 24, 807 (1967)
- 89) T. Kataoka, S. Ueda ; J. Polymer Sci., 投稿中
- 90) J. W. C. Adamse, H. Janeschitz-Kriegl, J. L. DenOtter, J. L. S. Wales ; J. Polymer Sci., A : 2, 6, 871 (1968)

耐熱性重合体が電気方面用途に有望

東洋レーヨンの化学者依田直也博士は、マサチューセッツ大学の Polymer Symposium で、芳香族のアミノカルボン酸とその誘導体を基本とする耐熱重合体が工業化に有望なものであると述べた。東洋レーヨンは電気方面用途にこの新種重合体を開発している。このプラスチックは Du Pont 社のポリイミドに性質が似ている。

ジアミノとジカルボキシル基を持つ四官能化合物、およびその関連化合物は、潜在的に、ポリベンゾオキサジノン、ポリキナゾリンジオン、ポリキナゾロン、ポリ (Schiff 塩基)、ポリインドロン、ポリイソインドロキナゾリンジオンのような新しい耐熱性重合体合成の重要な単量体である。

環重縮合反応の変数は依田博士らにより詳細に研究

された。それには低温溶液法、ポリりん酸溶液重合法、熔融重合法などの技術が含まれる。溶液重合法では N-メチルピロリドンが重合溶媒に適している。分子量を大きくするには水や他の競合する求核性化合物を除かねばならない。

高分子量の芳香族複素環重合体は無定形で、硬く強いプラスチックで、高いガラス転移温度を持っている。フィルムに成形したり糸に紡糸したりできる。たとえばポリベンゾオキサジノンは非常に安定で、340°C での重量損失が (6°C/分の速さで加熱して) 16%で、450°C で熱分解が始まる。700°C では重量損失は 33% である。ポリベンゾオキサジノンフィルムの 250°C における寿命は外挿法で 10 年とみられる。この重合体の比重は 1.3 で酸にも塩基にも安定である。

B 249 Chem. Eng. News 46 [29] 14 (1968)

(日本科学技術情報センター「海外技術ハイライト」から転載)