資 料 RESEARCH NOTES

ポリビニルアルコール水溶液の超音波音速ならびに吸収*

荒 川 泓** 窪 田 一 成*** 長 島 義 久****

Ultrasonic Velocity and Absorption of Aqueous Solutions
of Polyvinyl Alcohol

by

Kiyoshi ARAKAWA,

(Research Institute of Applied Electricity, Hokkaido University, Sapporo)

Kazushige KUBOTA and Yoshihisa NAGASHIMA

(Fuji Electric Manufacturing Co., Ltd., Kanagawa) (Dainihon Toryo Co., Ltd., Kanagawa)

An ultrasonic pulse technique was applied to the rheological study of aqueous solutions of polyvinyl alcohol in the ultrasonic frequency region.

Two samples of polyvinyl alcohol were used. The average degree of polymerization of sample A and sample B was 1800 and about 2000, respectively. The content of residual acetyl groups was smaller than 0.7% by mole for sample A and was 12.2% by mole for sample B. The molecular weight distribution curve of sample A was obtained by the successive precipitation method proposed by Spencer.

Ultrasonic velocity and absorption were measured over the temperature range of 3~70°C for the solutions in the concentration range of 5~15% by weight. The frequency of ultrasound was 1.42 Mc/s throughout the experiment.

The following results were obtained:

In sample A, the temperature dependence of ultrasonic velocity has similar characteristics on the whole to that observed in pure water, and the ultrasonic velocity increases with the increase of concentration. In sample B which contains acetyl groups by 12.2% by mole, however, the behavior is fairly different. In the low temperature region no remarkable difference between A and B is found, but above 40°C it is clearly seen that sound velocity is smaller than that for the solutions of sample A which have the same concentration. The tendency of smaller sound velocity becomes more evident in high temperature region, and the velocity decreases with increase of polymer concentration in sharp contrast to the case of sample A. The velocity—temperature curve of solutions of sample B has a broader peak than in pure water, and the peak becomes lower, and the peak temperature shifts to lower temperature side. For example, in the case of the 10 wt. % solution of sample B the peak temperature is about 50°C, whereas the value for pure water is 74°C.

The average absorption coefficient in the temperature range of the present experiment increases with increase of concentration in both samples. The data for solutions of sample B are seen to be larger than those for solutions of sample A of the same concentration.

The longitudinal elastic modulus M_1 and the longitudinal loss modulus divided by angular frequency M_2/ω are obtained from the data of sound velocity and absorption.

(Received Jan. 18, 1963)

* 原稿受付 昭和38年1月18日
** 北海道大学応用電気研究所
*** 富士電機製造株式会社
**** 大日本塗料株式会社

1. は じ め に

PVA 水溶液のレオロジー的性質については、定常流粘性、低周波動的性質、可聴周波動的性質等の面で

はかなり研究がなされているが、超音波領域での動的性質¹⁾に関しては超音干渉計による研究以外は少ない。超音波領域において音速ならびに吸収を同時に測定するには近年発達してきたパルス法の技術が最も好都合である。著者らは高分子溶液の超音波領域での動的性質を調べるためにパルス法による超音波音速ならびに吸収測定装置を作り、それにより PVA(完全鹼化物および部分鹼化物) 水溶液の音速ならびに吸収を測定した。その結果について報告する。

2. 実験装置ならびに測定法

パルス法は Pinkerton²⁾により始められたが、本研究において製作した装置は原理的にはそれらと同じものである。装置のブロックダイアグラムを Fig. 1 に示す。

繰返周波数 2~5 kc/s. パルス幅 5~10 μ s のパルスを送信器で作り、高周波発振器でパルス高周波にし、これを試料セルの送信水晶でパルス超音波にして、試料溶液をとす。それを受信水晶で受けてパルス高周波にした後、増幅器を経てシンクロスコープの垂直軸に入れる。一方発振器から試料セルをとさずに抵抗減衰器を経て同じく増幅器にはいりシンクロスコープにはいるようになっている。

音速を測るにはマイクロメーターで水晶間距離を変えるとブラウン管上で試料をとしたパルスの位置が移動する。それでブラウン管上の指示線を通過する高周波の数と水晶の移動距離との関係から音速を求める。吸収係数は、試料中をとしたパルスと試料をとさず減衰器をとしたパルスとの比較で求める。すなわち、水晶間距離を変化させて、減衰器をとしたパルスと試料中で減衰させられたパルスとが等しい高さになるようにした場合の減衰器の読みを水晶間距離に対してプロットして、その傾きから減衰(吸収)係数 α を求める。水晶間距離は常に Fresnel Region の範囲内

にあるように設計されている。

送信水晶からの距離 x のところでの振動による変位を ξ とすれば、

$$\xi = \xi_0 e^{i\omega(t-x/c^*)} = \xi_0 e^{-\alpha x} e^{i\omega(t-x/c)} \quad (1)$$

でただし、 c^* は複素音速、 c は音速、 ω は角周波数、 t は時間である。

広い媒質中の縦波に対する複素弾性率 M^* は

$$M^* = M_1 + iM_2 = K^* + 4/3 G^* \quad (2)$$

K^* は複素体積弾性率、 G^* は複素剛性率である。

その実数部分 M_1 および虚数部分 M_2 はおの

$$M_1 = K_1 + 4/3 G_1 = \rho C_l^2 \frac{1 - \left(\frac{\alpha_l C_l}{\omega}\right)^2}{\left\{1 + \left(\frac{\alpha_l C_l}{\omega}\right)^2\right\}^2} \quad (3)$$

$$M_2 = K_2 + 4/3 G_2 = \rho C_l^2 \frac{2\left(\frac{\alpha_l C_l}{\omega}\right)}{\left\{1 + \left(\frac{\alpha_l C_l}{\omega}\right)^2\right\}^2} \quad (4)$$

で与えられ、音速 C_l 、吸収係数 α_l の測定から M_1 , M_2 が求められる。suffix l は縦波に対するものであることを示している。 ρ は密度である。

3. 試料および測定

試料 PVA は次の 2 種類を用いた。

試料 A: 平均重合度 1800, 残存酢酸基 0.7 mole %
以下

試料 B: 平均重合度約 2000, 残存酢酸基 12.2 mole %

試料 A の分子量分布は Fig. 2 に示されている。分配曲線は Spencer 法³⁾で求めた。

測定に際しては、試料 A については 5, 7.5, 10, 15 wt.%, 試料 B については 5 および 10 wt.% の水溶液を作り、3~70°C の温度範囲にわたって 10°C 間隔で各温度について音速ならびに吸収を測定した。周波数は全部 1.42 Mc/s である。Fig. 3 および 4 に試料 A および B の水溶液の音速、Fig. 5 および 6 に試料 A および B の水溶液の吸収についての測定結果が示されて

Fig. 1 Block diagram of the apparatus

A: Pulse generator B: Oscillator
C: Cell D: Attenuator
E: Amplifier F: Synchroscope

Fig. 2 Molecular weight distribution function of sample A

Fig. 3 Sound velocity of the aqueous solution of Sample A

Fig. 4 Sound velocity of the aqueous solution of sample B

Fig. 5 Sound absorption of the aqueous solution of sample A

いる. なお Fig. 3 および 4 には比較のために純水の音速の値が記入されている.

4. 結 果

音速の温度依存性については純水では 74°C に山があることはよく知られている. 試料 A の場合には音速が最大値を示す温度は純水の場合より若干低くなるような傾向もみられるが, まずあまり差はないといえよう. 同一温度で比較すれば, 全体として濃度の増大とともに音速は増大しているが, 温度変化の傾向はあまり変わらない. 要するに, 濃度増大とともに全体として値は増大するが, 温度依存性の傾向としては純水の場合とあまり変わらないといえることができる.

酢酸残基をほとんど含まない試料 A の場合に比べて, それを 12.2 mole % 含む試料 B の水溶液の音速は Fig. 4 を Fig. 3 と比較すれば明らかであるようにかなり異なった特徴を持っている (A と B とで平均重合度は B のほうが高いがだいたい同じ程度である). Fig. 4 において低温の部分では Fig. 3 の場合におけるような濃度とともに増大する傾向がみられないことを除いては, 温度変化の傾向には大きな変化はみられない. しかし高温 (40°C 以上) になると事情が変わってきて,

Fig. 6 Sound absorption of the aqueous solution of sample B

Table 1

Sample	Conc. C	α_m	$(M_g/\omega)_m$	$T_{\max}$
	(wt. %)	(db/cm)	(poise)	(°C)
A	5.0	0.17	1.8	60
	7.5	0.18	1.9	50
	10.0	0.21	2.3	50
	15.0	0.24	2.8	35
B	5.0	0.21	2.1	50
	10.0	0.26	2.6	40

Fig. 7 M_1 and M_2/ω versus T curves of the aqueous solution of sample A (5 wt. %)

Fig. 10 M_1 and M_2/ω versus T curves of the aqueous solution of sample A (15 wt. %)

Fig. 8 M_1 and M_2/ω versus T curves of the aqueous solution of sample A (7.5 wt. %)

Fig. 11 M_1 and M_2/ω versus T curves of the aqueous solution of sample B (5 wt. %)

Fig. 9 M_1 and M_2/ω versus T curves of the aqueous solution of sample A (10 wt. %)

Fig. 12 M_1 and M_2/ω versus T curves of the aqueous solution of sample B (10 wt. %)

試料Aの同一濃度の場合に比べてより低くなる傾向が強く現われてくる。10 wt.%の場合は5 wt.%の場合より逆に低い値を示すようになり、50°C以上では純水の場合よりも低くなる。5 wt.%の場合でも60°C以上で純水より低くなる。温度変化の傾向が試料Aの場合に比べて全体として幅の広い山になり、その極大を示す温度が全体としてはっきり低温側に移行する。10 wt.%の場合、極大を示す温度は約50°Cである。

吸収については Fig. 5 および 6 に示した値の実験温度範囲における平均値 α_m —Table 1 に与えられている一の値からみられるように濃度とともに上昇する傾向がみられ、全体として試料Bの場合は試料Aの同じ濃度の場合より大きな値を示す。試料Aの15%の場合、60°C以上で急激な上昇 (Fig. 5) が起こるのは不可逆的なゲル化過程の初期過程の進行によるものと

みられる (外見的にはこの温度で急激な変化はなかった)。

(3)式から M_1 を求め、(4)式から求めた M_2 を ω で除いた M_2/ω とともに Fig. 7~12 におおの各試料、濃度に対して与えられている。

Table 1 に上述の α_m の他に、 M_2/ω の実験温度範囲での平均値 $(M_2/\omega)_m$ 、 M_2/ω 対温度曲線において M_2/ω の値が極大を示す温度 $T_{\max}$ が与えられている。

参考文献

- 1) T. Soeya and R. Kono, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 950 (1957), 椎尾, 化学の領域, **11**, 440 (1957)
- 2) J.M.M. Pinkerton, Proc. Phys. Soc. (London) **B62**, 286 (1949)
和田, 高分子実験学講座(高分子学会編), **3**, p. 110
- 3) 松本, 高分子化学, **9**, 137 (1952)
- 4) M. Greenspan and C.E. Tschiegg, J. Res. Nat. Bur. Standard, **59**, 249 (1957)

(325 頁より)

68. The Viscoelastic Behavior of Isotactic Polypropylene Fibers, Roy C. Laible and Henry M. Morgan, 269-277
69. Stress-Strain Testing of Rubbers at High Rates of Elongation, Mark L. Dannis, 283-296
70. A Modified Method of Reduced Variables for Stress Relaxation, Franklin S.C. Chang, 297-302
71. Apparatus for Studying the Effects of Rapid Thermal Cycles and High Strain Rates on the Elevated Temperature Behavior of Materials, Warren F. Savage, 303-315
72. Viscoelastic Characterization of Solid Propellants by Transient Test Techniques, J.W. Jones, 328-331
73. The Dynamic Properties of Carbon Black Loaded Natural Rubber Vulcanizates Part II., A.R. Payne, 368-372
74. Relaxation Processes in Vulcanized Rubber, I. Relation among Stress Relaxation, Creep, Recovery and Hysteresis, A.N. Gent, 433-441
75. Relaxation Processes in Vulcanized Rubber, II. Secondary Relaxation Due to Network Break-down, A.N. Gent, 442-448
76. Stress Relaxation in Molten Polymers (LTE), C. Mussa and V. Tablino, S21
77. A Theory of Inclusions in Viscoelastic Materials, J.R.M. Radok and Clement L. Tai, 518-528
78. Adhesion Between Viscoelastic and Hard Materials, N.A. Brunt, 548-557
79. Stress Crazing of Some Amorphous Thermoplastics, O.K. Spurr, Jr. and W.D. Niegisch, 585-599
80. Rheological Properties of Viscose, T.E. Hopkines and J.W. Whatley, 600-604
81. Reply to "Digital Recording and Automatic Computation of Film Tensile Stress-Strain Data" (LTE), Martin Segal, S27
82. Dependence of Activation Energy for Viscous Flow of Polyhydrocarbons on Bulk of Substituents (LTE), Hans Schott, S29
83. Mechanism of the Dielectric and Mechanical β -Dispersion in the Thermosetting Phenolic Resins (LTE), Yuzo Takahashi, S34
84. Dynamic Rheology of Modified Starches, Raymond R. Myers, Carl J. Knauss and Ray D. Hoffman, 659-666
85. On the Discontinuity in the Flow Curve of Polyethylene (LTE), R. Sabia and M.E. Mullier, S42 (346 頁へ)