網目構造の非ニュートン粘性*

林 静 男**

Non-Newtonian Effect on Viscosity in Temporarily Crosslinked
Network Structure

by

Shizuo HAYASHI

(Department of Physics, Faculty of Liberal Arts and Education, Gunma University, Maebashi)

The investigations about the steady shear viscosity of non-Newtonian flow in concentrated polymer solutions have been reported by Porter *et al.* and Ozaki *et al.* Log viscosity versus log molecular weight relations obtained by Porter *et al.* and by Ozaki *et al.*, are those at constant shear stresses and at constant rates of shear, respectively.

In the results obtained by Porter *et al.*, the slope of $\log \eta' \log M$ relation becomes smaller as the shear stress increases in the region of molecular weight higher than a critical value M_c as is shown in Fig. 1.

On the other hand, the slopes of $\log \eta' \log M$ relation obtained by Ozaki *et al.* are 3.4 in the region of molecular weight lower than a second critical value M'_c ($> M_c$) which depends on shear rate $\dot{\gamma}_0$ and < 3.4 (nearly 2) in the region of molecular weight higher than M'_c as is shown in Fig. 2.

Since the concentrated polymer solution spreads a network structure crosslinked temporarily by the entanglement of polymer molecules, it is desirable to make clear the viscosity versus molecular weight relations by making use of the theory of network structure.

In § 2 the linear theory of viscoelasticity of network structure is reported in a reformed formalism. When we consider a polymer molecule in the network structure, the aggregation of the remaining molecules could be considered to be a sort of *viscoelastic medium*. When a part of polymer molecule between the adjacent crosslinkages termed *chain*, a chain in a molecule has the viscoelastic effects on other chains in the same molecule through the viscoelastic medium, so that the system corresponds to a model composed of interacting Rouse model. The viscoelastic interactions between the chains in a molecule, though they seem intra-molecular interactions, are due to the average inter-molecular interactions induced by the motion of the viscoelastic medium. By using the above model we obtain the slip equation (2.17) and the stress (2.2'), where $\langle \gamma_i \rangle$ and $\langle D_i \rangle$ contained in τ_i are viscous and elastic effects in the i -th normal coordinate and are given by (2.19). For continuous distribution of relaxation times, the slip equation and the stress are written as (2.21), which are the expressions in the linear theory.

In order to investigate the non-Newtonian effect on viscosity, the linear theory is extended by introducing the parameters depending on the shear stress or rate, and we assume the phenomenological relations (3.1), where α and β are parameters characterizing the elastic and the viscous effects and functions depending only on the shear stress. In non-Newtonian flow, the stress and the slip equation are given by (3.2) and (3.3), respectively. τ_α is the critical relaxation time corresponding to the movement of molecule having molecular weight M_c , τ_β being the maximum relaxation time.

For steady flow the stress is given by (4.2), where $\dot{\gamma}_0$ is the shear rate and ν is the number of chains in the unit volume. The $\log \eta - \log M$ relation at constant shear stress is given by (4.3'), where M_s ($\equiv M_c$) is the molecular weight of chain. From (4.3'), β is determinable as a parameter depending on shear stress from the experimental results obtained by Porter *et al.* The experimental data show that as the shear stress increases β decreases from 2.5 to 0.

* 原稿受理 昭和39年1月30日

** 群馬大学学芸学部 前橋市清王寺町146

On the other hand β is a function of shear rate and molecular weight, since the shear stress is a function of molecular weight M and shear rate $\dot{\gamma}_0$. So that, at constant shear rate, β is expressed as a function of molecular weight given by (4.5) from the data obtained by Ozaki *et al.* where $n'(\dot{\gamma}_0)$ is the value of n corresponding to $M'_0(\dot{\gamma}_0)$. If the slope of $\log \eta - \log M$ relation at constant shear rate in the region higher than $M'_0(\dot{\gamma}_0)$ depends on shear rate, in order to determine the viscosity versus molecular weight relation, two parameters are required at constant shear rate, but one is sufficient at constant shear stress. This may be paradoxical, and therefore, at constant shear rate, the slope in higher molecular weight region must be constant and $M'_0(\dot{\gamma}_0)$ is the only parameter characterizing the non-Newtonian effects.

At constant shear stress the viscosity versus molecular weight relation is determined by the only parameter β characterizing the viscous effect. The parameter characterizing the elastic effect, α , is determinable from the measurement of normal stress at constant shear stress by using (5.1').

The other relation between α and β may be obtained from the following investigation. A small periodic shear deformation is superposed on the steady flow, and we can obtain the relaxation spectrum corresponding to the small periodic part at constant shear stress, $H^*(\tau)$. Comparing $H^*(\tau)$ given by (6.1) and that obtained from experiment, we can obtain the relation between α and β . If the values of α and β determined from the two of the three relations, (4.3), (5.1) and (6.1), are consistent, our consideration must stand to reason.

(Received Jan. 30, 1964)

1 緒 言

高分子溶液における非ニュートン粘性の実験的研究は多くの研究者によって行なわれているのに対し、理論的研究はその複雑さも手伝って充分進んでいるとはいえない。特に濃厚溶液の非ニュートン粘性の理論は手をつけられていない状態¹⁾といってよいだろう。そこでわれわれは Porter¹⁾らの実験と尾崎らのものを取り上げて網目構造の理論を用いて解析することにする。

Porter¹⁾らは一定ずり応力のもとでの $\log \eta - \log M$ (η は粘性係数, M は分子量) の関係を種々の物質について調べ Fig. 1 のような関係を得た。すなわち、ずり応力が零に近づくにしたがい、ある critical な分子量 M_c 以上で $M^{3.4}$ 則が満足されるが、ずり応力が大きくなるにしたがい、 M_c 以上でのこの配は 3.4 より小さくなり、次第に M_c 以下でのこの配に近づく。

いっぽう、尾崎、倉田らは異なったずり速度で試料を定常に流し、これに微小ずり振動を与え、その応答を取り出し、これが線型現象として取り扱えると考えて非線型現象の各状態点の近傍での線型現象に還元して、非ニュートン粘性を取り扱った。一定ずり速度のもとに分子量の異なったものについて粘性を測定した $\log \eta - \log M$ の関係は大体 Fig. 2 のようになる。すなわち、ずり速度を零にした極限では、 M_c 以上のこの配は 3.4 で $M^{3.4}$ 則が成立するが、ずり速度が大きくなると、 M_c より大きい、ずり速度 $\dot{\gamma}_0$ に依存する M'_0 まではこの配が 3.4 で、それ以上の分子量ではこの配は 3.4 より小さくなる。また M'_0 の値はずり速度の増大とともに小さい値に移っていく。これらの実験結果の現象論的解析は尾崎、倉田らによって ladder model^{3,4)}を用いて行なわれ、その結果、緩和時間が長くなるにしたがい、それに対応する現象の有効な摩擦が大き

Fig.1. $\log \eta - \log M$ relations at a series of constant shear stresses (Porter *et al.*¹).

Fig.2. $\log \eta - \log M$ relations at a series of constant rates of shear (Ozaki *et al.*²).

なることが明らかにされた。

Porter らと尾崎らの結果は一見異なる結果を与えているようにみえるが、必ずしもそうでなく、 $\log \eta$ - $\log M$ の関係を、一定ずり応力と一定ずり速度でプロットした結果である。

2 線 型 理 論

本節では予備的考察として線型理論を述べることにする。

無定型高分子物質あるいは濃厚高分子溶液の粘弾性を取り扱うため、われわれはすでに一時的に結ばれた結び目をもつ網目構造の模型を用いて、それを構成する 1 本の高分子の運動を調べた。⁵⁾⁶⁾⁷⁾ 網目構造のなかに 1 本の鎖状高分子を考え、それ以外の高分子の集まりを粘弾性媒質と考える。高分子は n 個の鎖をもつものとする (結び目間の部分を鎖とよぶ)。鎖の弾性をバネで置き換え、その摩擦をビーズで置き換えると macro-Brown 運動に対応する Rouse 模型が与えられる。この模型を用いて高分子の運動を調べると、鎖全部がいつしよに運動する mode から各鎖が独立に運動する mode までのいろいろな mode のあることがわかる。各 mode で高分子はそれぞれ異なった仕方で媒質をゆりうごかすであろうから、各 mode での鎖の有効な摩擦と有効な張力はそれぞれ異なっていると考えられる。このような考え方になつて、すべり方程と応力 σ を次のように求めた。⁵⁾⁶⁾

$$\frac{d\lambda}{dt} \lambda^{-1} \tilde{\alpha}_i + \tilde{\alpha}_i \lambda^{-1} - 1 \frac{d\lambda^+}{dt} - \frac{d_1 \alpha}{dt} = \frac{1}{\tau_i} (\alpha - 1), \quad (2.1)$$

$$\sigma = NkT \sum_i D_i \tilde{\alpha}_i + P I, \quad (2.2)$$

$$\left. \begin{aligned} \tau_i &= \xi \gamma_i / 2c A_i \\ \gamma_i &= K(n/i)^{1.5} \\ D_i &= \kappa(n/i) \\ A_i &= 4 \sin^2(i\pi/2n+1) \end{aligned} \right\} \quad (2.3)$$

ここに λ は系に系えられた変形、 N は単位体積中の高分子の数、 P は内部圧力、 τ_i は i で指定される運動状態すなわち i -mode での緩和時間、 $\tilde{\alpha}_i$ は i -mode での弾性に関するテンソル (内部変形テンソル)、 A_i は Rouse 行列の固有値、 γ_i は i -mode での粘性的影響、 D_i はその弾性的影響を表わす。しかしこの導き方に物理的意味のあいまいな点があったので改めてすべり方程式と応力を導き、のち非ニュートン粘性の問題を論じることとする。

われわれの Rouse 模型においてビーズに $0, 1, \dots, n$, なる番号をつけ、 $i-1$ と i 番目のビーズの間のバネ

に番号 i をつける。 i 番目のビーズに働く、 i 番目のバネから受ける有効な弾性力を $\mathbf{F}_i$ 、摩擦力を $\mathbf{f}_i^e$ とすると

$$\mathbf{f}_i^e + (\mathbf{F}_i - \mathbf{F}_{i-1}) = \mathbf{0} \quad (2.4)$$

となる。次に

$$\mathbf{F}_i^e = \mathbf{f}_{i+1}^e - \mathbf{f}_i^e \quad (2.5)$$

なる力を考えると $\mathbf{F}_i^e$ は鎖のすべるときの摩擦力で

$$\mathbf{F}_i^e + \sum_j \mathbf{A}_{ij} \mathbf{F}_j = \mathbf{0} \quad (2.6)$$

が成立する。ここに $\mathbf{A}_{ij}$ は Rouse 行列 $\mathbf{A}$ の ij 要素である。行列 $\mathbf{A}$ を直交行列 $\mathbf{Q}$ で対角化し、正規座標と、それに対応する一般化された力を次のように導入する。すなわち、

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{Q} \mathbf{A} \mathbf{Q}^+ &= \|\mathbf{A}_i \delta_{ij}\| \\ \mathbf{Q} \mathbf{Q}^+ &= \mathbf{E} \end{aligned} \right\}, \quad (2.7)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{X}_i &= \sum_j \mathbf{Q}_{ij} \mathbf{R}_j \\ \mathbf{F}_i' &= \sum_j \mathbf{Q}_{ij} \mathbf{F}_j \\ \mathbf{F}_i^{e'} &= \sum_j \mathbf{Q}_{ij} \mathbf{F}_j^e \end{aligned} \right\}, \quad (2.8)$$

$$\mathbf{A}_i = 4 \sin^2(i\pi/2n+1). \quad (2.9)$$

$\mathbf{R}_i$ は i 番目のバネの両端ベクトル、 $\mathbf{X}_i$ はその正規座標、 $\mathbf{F}_i'$ 、 $\mathbf{F}_i^{e'}$ は $\mathbf{X}_i$ に対応する一般化された力である。(2.7)、(2.8)を用いると(2.6)は

$$\mathbf{F}_i^{e'} + \mathbf{A}_i \mathbf{F}_i' = \mathbf{0} \quad (2.10)$$

と書きかえられる。

まづバネの一般化された有効な $\mathbf{F}_i'$ 力がいかに表わされるかを考える。孤立したバネ (鎖) の張力を $\mathbf{K}_i$ とすると、

$$\mathbf{K}_i = c \mathbf{R}_i + \mathbf{K}_i^0 \quad (2.11)$$

とおける。ただし c はバネの弾性定数、 $\mathbf{K}_i^0$ は自然状態でバネ (鎖) を有限の長さに保つような内部圧力に関係する力である。(2.11)を正規座標で書くと

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{K}_i' &= c \mathbf{X}_i + \mathbf{K}_i^{0'} \\ \mathbf{K}_i' &= \sum_j \mathbf{Q}_{ij} \cdot \mathbf{K}_j \\ \mathbf{K}_i^{0'} &= \sum_j \mathbf{Q}_{ij} \mathbf{K}_j^0 \end{aligned} \right\} \quad (2.12)$$

となる。孤立した鎖の $\mathbf{K}_i'$ と相互作用をもつ系中の鎖の $\mathbf{F}_i'$ との間に

$$\mathbf{F}_i' = \mathbf{D}_i \mathbf{K}_i' \quad (2.13)$$

なる関係を仮定する。 $\mathbf{D}_i$ は i -mode における弾性的相互作用による影響を表わす。次に $\mathbf{F}_i^{e'}$ とすべりの関係を調べよう。正規座標における鎖のすべり速度はベクトル $\mathbf{X}_i$ の両端における媒質と鎖の相対速度差で与えられ、これが摩擦力に比例すると仮定して

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{F}_i^{e'} &+ \xi \gamma_i (\dot{\lambda} \mathbf{X}_i - \dot{\mathbf{X}}_i) = \mathbf{0} \\ \dot{\lambda} &= d\lambda/dt \lambda^{-1}, \quad \dot{\mathbf{X}} = d\mathbf{X}_i/dt \end{aligned} \right\} \quad (2.14)$$

を得る。(2.14)の第2項の括弧の中はすべり速度、 ξ はビーズの摩擦係数、 γ_i は i -mode における鎖間

+ 線型理論でも三次元形状効果による非線型性、たとえば法線応力、が表われるが、理論形式に対して線型という言葉を用いることにする。

相互作用の粘性の影響を表わす。(2.12), (2.13), (2.14)を(2.10)に入れて dyadic 方程式をつくると

$$\begin{aligned} \dot{\lambda} \langle (\mathbf{X}_i \mathbf{X}_i) \rangle + \langle (\mathbf{X}_i \mathbf{X}_i) \dot{\lambda} \rangle - \frac{d}{dt} \langle (\mathbf{X}_i \mathbf{X}_i) \rangle \\ = \frac{A_i}{\xi} \{ 2c \langle D_i \dot{\gamma}_i^{-1} (\mathbf{X}_i \mathbf{X}_i) \rangle + \langle D_i \dot{\gamma}_i^{-1} (\mathbf{K}_i^0 \mathbf{X}_i) \rangle \\ + \langle D_i \dot{\gamma}_i^{-1} (\mathbf{X}_i \mathbf{K}_i^0) \rangle \} \end{aligned} \quad (2.15)$$

となる。ただし $(\mathbf{X}_i \mathbf{X}_i)$ は dyadic, $\langle \rangle$ は網目についての平均を表わす

$$\langle D_i \dot{\gamma}_i^{-1} (\mathbf{X}_i \mathbf{X}_i) \rangle = \langle D_i \rangle \langle \dot{\gamma}_i^{-1} \rangle \langle (\mathbf{X}_i \mathbf{X}_i) \rangle \quad (2.16)$$

なる近似を導入し、自然状態でずり速度が零になることを考えると、(2.15)は

$$\dot{\lambda} \widetilde{\alpha}_i + \widetilde{\alpha}_i \dot{\lambda} - \dot{\widetilde{\alpha}}_i = \frac{1}{\tau_i} (\widetilde{\alpha}_i - 1) \quad (2.17)$$

$$\left. \begin{aligned} \langle (\mathbf{X}_i \mathbf{X}_i) \rangle &= \frac{l^2}{3} \widetilde{\alpha}_i \\ \tau_i &= \dot{\xi} \langle \dot{\gamma}_i \rangle / 2c A_i \langle D_i \rangle \end{aligned} \right\} \quad (2.18)$$

となる。ここに l^2 は鎖の両端間距離の二乗平均である。

(2.17)はすでに前報において得られた式であるが前報では(2.6)における $\mathbf{F}_i$ の代り(2.11)の $\mathbf{K}_i$ を用いたためずりが有効な張力 $\mathbf{F}_i$ によってでなく、仮想的な力 $\mathbf{F}_i$ によって引き起こされたとした点(2.17)の導出に物理的意味のあいまいな処があったが、本報の取り扱いではずりが有効な張力 $\mathbf{F}_i$ によって引き起こされるとしている点、物理的意味のはっきりした取り扱いとなっている。また本報の $\langle \dot{\gamma}_i \rangle$, $\langle D_i \rangle$ は前報の $\dot{\gamma}_i$, D_i と同じ意味をもち、平均した粘性の影響と弾性的影響を表わす、しかしずり方程式の導出のもととなるべき式(2.6)で $\mathbf{F}_i$ が前報で用いた $\mathbf{K}_i$ と異なるので粘性の影響を表わす $\langle \dot{\gamma}_i \rangle$ は(2.3)の $\dot{\gamma}_i$ と同じにおくわけにいかない。いっぽう、応力については前報と同じ取り扱いをするので $\langle D_i \rangle$ に対しては(2.3)の D_i を用いてよい。

$\dot{\xi} \langle \dot{\gamma}_i \rangle$ は i -mode における鎖全体の有効な摩擦を表わす。したがって $\sum_i \dot{\xi} \langle \dot{\gamma}_i \rangle$ が高分子の摩擦係数を

与え、Bueche の考察より $n^{2.5}$ に比例することを考慮して(2.3)の代り

$$\left. \begin{aligned} \langle \dot{\gamma}_i \rangle &= K (n/i)^{2.5} \\ \langle D_i \rangle &= \kappa (n/i) \end{aligned} \right\} \quad (2.19)$$

なる関係を仮定する。この仮定はこの理論で最も重要な仮定である。

応力 σ は前報と全く同様に

$$\sigma = N \sum_i \langle (\mathbf{F}_i \mathbf{R}_i) \rangle \quad (2.20)$$

と表わされ、正規座標を用いて変形すると(2.2)の D_i の代り $\langle D_i \rangle$ を用いて

$$\sigma = N k T \sum_i \langle D_i \rangle \widetilde{\alpha}_i + P \mathbf{I} \quad (2.2')$$

となる。連続分布の緩和時間に対しては(2.19)を τ_i に

いれると、ずり方程式と応力は

$$\left. \begin{aligned} \dot{\lambda} \widetilde{\alpha}(\tau) + \widetilde{\alpha}(\tau) \dot{\lambda} - \dot{\widetilde{\alpha}}(\tau) &= \frac{1}{\tau} (\widetilde{\alpha}(\tau) - 1) \\ \sigma &= \nu k T \kappa \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\dot{\widetilde{\alpha}}(\tau')}{3.5} \frac{d\tau'}{\tau'} + P \mathbf{I} \\ \tau \alpha &= K \dot{\xi} / 2c \kappa n^2, \quad \tau \beta = \tau \alpha n^{3.5} \end{aligned} \right\} \quad (2.21)$$

と書きかえられ、箱型スペクトル、粘性の $M^{3.4}$ 則などいろいろな結果が得られる。 ν は単位体積中の鎖数である。

3 非線型理論

前節の線型理論では非ニュートン粘性を取り扱うことはできないので、非線型理論を拡張しなければならない。そこでわれわれは Porter¹⁾ と尾崎らの実験を解析するのに都合よい拡張を考える。すなわち(2.21)の基礎方程式そのものを非線型に拡張するようなだいたいの理論の根本拡張はやることにし、 τ_i に含まれる粘性の影響と弾性的影響がずり速度あるいはずり応力のパラメーターであると考え非線型性をとり入れることにする。

ずり速度またはずり応力の小さいときは高分子はガウス鎖をなしていると考えられる。(2.19)は高分子がガウス鎖をなしていると考えて推論された値である。また(2.19)は高分子の平均の内部変形と分子量との関係を与えるもので(2.21)を用いると内部変形は $n^{3.5}$ に比例し、摩擦係数は $n^{2.5}$ に比例して大きくなることを示している。しかしずり速度またはずり応力が大きくなると、高分子の変形は大きくなり、もはや、ガウス鎖でなくなるであろう。このとき同じ分子量の高分子を考えると、変形の小さいガウス鎖である高分子より変形の大きい非ガウス鎖の高分子の方が伸びているのでずりやすくなり、したがって摩擦係数も小さくなるであろう。したがって(2.19)はずり速度またはずり応力の大きいところでは成立しないであろう。そこでわれわれは現象論的に(2.19)の代り

$$\left. \begin{aligned} \langle D_i \rangle &= \kappa (n/i)^\alpha \\ \langle \dot{\gamma}_i \rangle &= K (n/i)^\beta \end{aligned} \right\} \quad (3.1)$$

を仮定する。 κ , K は(2.19)のものと当然異なるが、以下の考察に混乱をきたす恐れはないので(2.19)と同じ記号を用いることにする。 α , β はずり応力を決めると定まるパラメーターである。ずり応力に対してパラメーターを決めたのは、高分子の伸びは平均の内部変形(分子量とずり速度に依存する)、すなわち応力によって定まるため、パラメーターは応力を指定して定める方がずり速度を指定して定めるより都合がよい。非ニュートン粘性を示す状態ではずり応力とずり速度が非線型な関係にありたるため、ずり速度でパラメーターを定めたほうが、ずり応力で定めたパラメーターのほうがより分子量に対し複雑な変化をするであろう。

このような意味で Porter らの結果のほうが尾崎らの結果より単純な変化をすることが推論される。

(2.18) の τ_1 に (3.1) を代入すると、連続分布の緩和時間に対する応力とすべり方程式は

$$\sigma = \frac{\nu k T \kappa}{\beta - \alpha + 2} \int_{\tau_a}^{\tau_b} (\tau/\tau) \frac{\alpha-1}{\beta-\alpha+1} \alpha(\tau) \frac{d\tau}{\tau} + P I \quad (3.2)$$

$$\lambda \alpha(\tau) + \alpha(\tau) \dot{\lambda} - \dot{\alpha}(\tau) = \frac{1}{\tau} (\alpha(\tau) - 1), \quad (3.3)$$

$$\tau \alpha = K \xi / 2 c \kappa \pi^2, \quad \tau \beta = \tau \alpha n^{\beta-\alpha+2} \quad (3.4)$$

となる。(3.3) と (2.21) のすべり方程式は同じ型をしているが、 τ が応力すなわち α によって決まるパラメーター $\langle \gamma_1 \rangle$, $\langle D_1 \rangle$ を含んでいるので一般には超越方程式となり、一般の変形場合には必ずしも解けない。しかし定常状態を考えると α は一定となり、 α と λ の関係は α を一定、すなわち τ を一定と考えて求めることができる。

4 ずり応力と粘性

定常ずり変形を系に与え、一定応力のもとでの粘性を考察する。この場合 λ は

$$\lambda = \begin{pmatrix} 1 & \gamma_0 t & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

で与えられる。 γ_0 はずり速度である。応力 σ は (3.2), (3.3) を用いて

$$\sigma = \frac{\nu k T \kappa}{\beta - \alpha + 2} \int_{\tau_a}^{\tau_b} \left(\frac{1 + 2(\gamma_0 \tau)^2}{\gamma_0 \tau} \begin{pmatrix} \gamma_0 \tau & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} (\tau/\tau \alpha) \frac{\alpha-1}{\beta-\alpha+2} \right) \frac{d\tau}{\tau} + P I$$

$$\frac{d\tau}{\tau} + P I \quad (4.2)$$

と表わされる。これより粘性係数 η は

$$\eta = \frac{\nu k T \kappa}{\beta + 1} \tau \alpha n^{\beta+1} \quad (4.3)$$

あるいは

$$\log \eta = \log \left(\frac{\nu k T \kappa \tau \alpha}{\beta + 1} \right) + (\beta + 1) \log M/M_s \quad (4.3')$$

と表わされる。 M_s は鎖の分子量で M_0 に等しいと考えられる。 β はずり応力が定まれば一定で、 $\log \eta - \log M$ 関係のこう配は $(\beta + 1)$ で与えられ Porter らの結果よりずり応力と β の関係を求めることができる。鎖の粘性的相互作用が小さくなるにしたがい、 β は 2.5 から 0 までの値をとれると考えられるのでこの配 $(\beta + 1)$ は 3.5 から 1 までの値をもつことができる。

(4.3) から明らかなように粘性係数は粘性的影響を表わすパラメーター β のみによって決定される⁵⁾⁶⁾と言うことは注意に価することである。前報の理論を用いて本報と同じような取り扱いをすると $\log \eta - \log M$ 関係のこう配に弾性的影響を表わすパラメーター⁵⁾もはいつてくる。しかし粘性は粘性的影響を表わすパラメー

ターのみで決まるほうが合理的と思われるので、本報の 2 で展開された理論のほうが前報のものよりすぐれていると考えられる。

つきに一定ずり速度のもとにおける粘性係数について考える。(4.3)において β は応力 σ_{12} のみの関数で $\beta(\sigma_{12})$ とおける。いっぽう、 σ_{12} はずり速 γ_0 の関数 $\sigma_{12}(\gamma_0, n)$ でと表わされる。われわれの仮定によれば β は σ_{12} のみの関数で陽に n に依存しないが、 γ_0 一定のもとでは分子量の変化につれ σ_{12} も変化するので β は $\sigma_{12}(\gamma_0, n)$ をつうじて n の関数となる。そこで

$$\beta(\sigma_{12}(\gamma_0, n)) = \beta(\gamma_0, n) \quad (4.4)$$

なる $\beta(\gamma_0, n)$ を考えると γ_0 が一定のもとで $\log \eta - \log M$ の関係のこう配は一般には n の関数となるが、尾崎らの結果は

$$\left. \begin{aligned} \beta(\gamma_0, n) + 1 &\doteq 3.4 \quad (n < n'_0(\gamma_0)) \\ &\doteq 2 \quad (n > n'_0(\gamma_0)) \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

なることを示している。 n'_0 は γ_0 を決めたとき定まる $M'_0(\gamma_0)$ に対応する n の値である。もし (4.5) の $n > n'_0$ においても β が γ_0 に依存するとすると、ずり速度一定のもとで $\log \eta - \log M$ 関係を定めるのに 2 つのパラメーターを必要とし、ずり応力一定のもとでは 1 つのパラメーターで充分なことになる。しかし同じ現象に対してパラメーターの数は同じようであろうから尾崎らの実験ではパラメーターは M'_0 だけで充分で M'_0 以上のこの配がほぼ一定になることは Porter らの実験と consistent であることを示している。

5 法線応力

ずり応力を一定に保つ場合の法線応力は (4.2) より

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = \frac{2\nu k T \kappa \tau \alpha^2 \gamma_0^2}{(2\beta - \alpha + 3)} n^{2\beta - \alpha + 3} \quad (5.1)$$

または

$$\log \left(\frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\gamma_0^2} \right) = \log \left(\frac{2\nu k T \kappa \tau \alpha^2}{2\beta - \alpha + 3} \right) + (2\beta - \alpha + 3) \log M/M_s \quad (5.1')$$

となる。したがってずり応力 σ_{12} を一定に保って $\log (\sigma_{11} - \sigma_{22}/\gamma_0^2) - \log M$ の関係のこう配を知れば $2\beta - \alpha + 3$ が σ_{12} に対応して定まる。いっぽう 4 の考察より σ_{12} に対応して β が定まるので (5.1) より α が定まる、すなわち弾性的影響を表わすパラメーターがずり応力に対応して求まる。したがって弾性的影響を表わすパラメーターを知るためには、ずり応力を一定に保った場合の法線応力と分子量の関係を測定することが望ましい。法線応力に弾性的影響を表わすパラメーターの現われるのは、法線応力が粘弾性物質に特徴的な現象であることを考えれば当然の結果である。

6 結 語

高分子濃厚溶液の非ニュートン粘性を考察するため、

一時的に結ばれた結び目をもつ網目構造を考え、高分子の伸びた状態の非ガウス性が非ニュートン粘性に関係する原因と考えて、ずり応力のパラメーターを含む式(3.1)を仮定した。その結果、Porterらの実験より粘性の影響を表わすパラメーター β が分子量に依存せず、ずり応力のみに対応して定まることが知れた。いっぽう、ずり速度を一定にすると応力の分子量に対する依存性が(4.5)のように変化することを示している。このことは、ずり速度 $\dot{\gamma}_0$ を一定にしたとき高分子の平均の変形の分子量に対する変化は、 $\dot{\gamma}_0$ に依存する分子量 $M_e(\dot{\gamma}_0)$ あたりから鎖の非ガウス性が現われ始め、 $M_e(\dot{\gamma}_0)$ より大きい分子量では非ガウス性による粘性の影響がほとんど同じ法則性で支配されていることを示している。

粘性の影響を表わすパラメーターは粘性の測定から定まったが、弾性的影響を表わすパラメーターは法線応力の測定から(5.1)または(5.1')を用いて知ることができる。

もう一つの α と β の関係を知る方法は、尾崎らの実験において微小振動と応答に対する緩和スペクトルを求めることである。ただしこの場合一定ずり速度の定常流についてでなく、一定ずり応力についてのものを考えなければならない。この緩和スペクトル $H^*(\tau)$ は

$$H^*(\tau) = \begin{cases} \frac{\nu k T \kappa}{\beta - \alpha + 2} \left(\frac{1}{\tau \alpha} \right)^{\frac{\alpha - 1}{\beta - \alpha + 2}} (\alpha < \tau < \tau_\beta) \\ = 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (6.1)$$

と表わされる。したがって粘性、法線応力、緩和スペクトルの測定のうち二者から定めた α, β がほしい等しい値をもつなら、本理論の正しさが示されることになる。そのためにも、法線応力、微小振動とその応答に対する緩和スペクトルの測定が望ましい。

終りに本研究に対し、いろいろ討論していただいた東京都立大、山本三三三助教授、近久芳昭氏、また実験に対する私信を下された京都大学尾崎邦宏氏に感謝します。

本研究の一部は文部省科学研究費によって行なわれた。

(昭和38年9月27日、第12回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Porter, R.S., and J.F. Johnson, Trans. Soc. Rheology **6**, 107 (1962); **7**, 241 (1963); J. Appl. Phys., **32**, 2326 (1961); SPE Trans., **3**, 1 (1963).
- 2) 尾崎邦宏, 田村幹雄, 倉田道夫, 小高忠男, 材料, **12**, 339 (1963).
- 3) Blizard, R.B., J. Appl. Phys., **22**, 730 (1951).
- 4) Kramers, H.A., J. Chem. Phys., **14**, 415 (1946).
- 5) Hayashi, S. J. Phys. Soc., Japan, **18**, 249 (1963).
- 6) 林静男, 材料, **12**, 358 (1963).
- 7) Hayashi, S., J. Phys. Soc. Japan, **19**, 101 (1964).
- 8) Bueche, F., J. Chem. Phys., **20**, 1959 (1952).