ポリスチレン溶液-ラテックス分散系の非線形粘弾性*

松本孝芳** 瀬川泰彦***
藁科珍郎****小野木重治*****

Nonlinear Viscoelasticity of Disperse Systems of Polystyrene Solution and Latex

by

Takayoshi MATSUMOTO

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Yasuhiko SEGAWA

(Central Research Laboratories, Teijin Ltd., Hino)

Yoshiro WARASHINA

(Tomoegawa Paper Manufacturing Co., Ltd., Shizuoka)

and Shigeharu ONOGI

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Disperse systems such as various suspensions, emulsions and filled polymers show remarkable nonlinear viscoelasticity even at strains smaller than 10%. A practical and general method has been proposed to determine the nonlinear viscoelastic functions G'_1 , G''_1 , G'_3 , G''_3 , and so on by the analysis of non-sinusoidal shearing stress as a result of forced sinusoidal shear strain.

The above nonlinear functions were evaluated for disperse systems of polystyrene solution and styrene-divinyl benzene copolymer latex at various temperatures. In general, the frequency dependence curves of all the functions are rather flat and become less sensitive to temperature as the temperature rises. To the curves at different temperatures, the so-called time-temperature superposition can be applied; the shift factors determined in the course of horizontal shifts of curves for various functions are quite the same, and are independent of the strain amplitude. The master curves of the nonlinear functions manifest plateaus in the low frequency region, where the polymer solution itself shows rapid changes in G' and G'' . The height of the plateaus increases with increasing latex content.

(Received Jan. 31, 1972)

1 緒 言

ここ数年来、種々の分散系の粘弾性の性質を、二重円筒型および円錐円板型ねじれ振動レオメータを用いて測定してきた^{1)~3)}。その結果、分散系は高分子溶液あるいは溶融物にみられない、いくつかの特征的性質を示すことがわかった。その一つは、この報文において述べようとする非線形性であり、他の一つは降伏応力の問題である。これら二つの性質は、相互に密接に関係していると考えられるが、現在、この点に関する理論的あるいは実験的研究は数少ないというより、ほとんど皆無に等しい。

分散系は高分子溶液あるいは溶融物などに比較して、

かなり小さい変形において、顕著な非線形性を示す。

高分子溶液は100%程度の変形においても線形である⁴⁾⁵⁾が、分散系は10%以下の変形においても非線形性を示す。すなわち前者では、正弦的単純せん断変形を与えときのせん断応力が、変形と異なった振幅および位相をもつが、周期は等しい正弦波になる。一方、後者ではこのせん断応力が非正弦的周期振動になる。

線形粘弾性においては、ボルツマンの重畳原理を基礎にして、各種の粘弾性関数を定義し、それらを適当な実験、測定によって求めることができる。しかし、非線形粘弾性においては、ボルツマンの重畳原理も成立しないし、すべての実験結果を満足に説明できるような現象論も存在しない。近年、非線形粘弾性の現象論的研究が、多くなされているが、あるものは複雑すぎて実用には不便である。また他の比較的簡単な構成方程式も、非線形物質についての実験結果を必ずしも

* 原稿受理 昭和47年1月31日

** 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

*** 帝人中央研究所 日野市平山

**** 巴川製紙所(株) 静岡市用宗

***** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

満足に記述できるものではない。

上に述べたように、非線形粘弾性の研究は、分散系あるいは結晶性高分子のような非線形物質を扱う際に非常に重要であるにもかかわらず、近年やっと本格的な研究が始まったばかりであるということが言えよう。この報告においては、著者らが最近行っている非線形粘弾性の解析方法および分散系について動的測定を行なった結果について述べる。

2 非線形粘弾性関数

上述のように、分散系は10%以下の微小変形においても顕著な非線形粘弾性を示す。すなわち分散系に外部から正弦の変形を与える場合、それに対する応答応力には変形と同一の周波数をもつ基本波およびその奇数倍の周波数をもつ高調波だけが含まれ、偶数次高調波は含まれない。Fig. 1 には、二重円筒型ねじれ振動レオメータを用いて、分散系の動的粘弾性を測定した際の強制振動 θ とそれに対する応答振動 ξ の時間変化(上図)、および両者の間のリサージュ図形(下図)を示す。ここで θ は試料に与えられるひずみに、 ξ は応答応力に比例する量である。図から明らかなように、ひずみは正弦的であるにもかかわらず、応答応力はひずみと同じ周期の非正弦的の周期関数になる。

応答振動 $\xi(t)$ を次のようにフーリエ級数に展開することによって、その中に含まれる基本調波および高調波成分の振幅を求めることができる。

$$\xi(t) = \sum_{n=1,3,5,\dots} S_n \sin[n(\omega t + \phi)] + \sum_{n=1,3,5,\dots} C_n \cos[n(\omega t + \phi)] \quad (1)$$

あるいは

$$\xi(t) = \sum_{n=1,3,5,\dots} a_n \sin n\omega t + \sum_{n=1,3,5,\dots} b_n \cos n\omega t \quad (2)$$

Fig. 1. Experimental records of vibrations of inner and outer cylinders by two-pen (top) and X-Y (bottom) recorders. θ_0 is the amplitude of the forced vibration of the outer cylinder, and ξ_m is the maximum of the vibration of the inner cylinder.

現在までに提案されているほとんど全ての非線形構成方程式に立脚すれば、正弦的単純せん断変形に対するせん断応力は、次のように基本波および奇数次高調波だけの級数で表わされる。

$$\sigma_{12} = G_1' \gamma_0 \sin \omega t + G_1'' \gamma_0 \cos \omega t - G_3' \gamma_0^3 \sin 3\omega t - G_3'' \gamma_0^3 \cos 3\omega t + G_5' \gamma_0^5 \sin 5\omega t + G_5'' \gamma_0^5 \cos 5\omega t \dots \quad (3)$$

ここで γ_0 はひずみの振幅、 G_1' , G_1'' , G_3' , G_3'' ... は非線形粘弾性関数である。これらの非線形関数はひずみ依存性をもち、 γ_0 の偶数次べき級数に展開できる。 $\xi(t)$ が応力に比例することを考慮して、(2)および(3)式を比較、対応させることによって、 a_n , b_n から G_n' , G_n'' を計算することができる。円筒の振動振幅 ξ_0 を外筒の振幅 θ_0 と比べて無視できる程度に小さく保つとき、二重円筒型ねじれ振動レオメータに対して次式を得る。

$$G_1' = \frac{k a_1}{A_1 \theta_0} \quad (4)$$

$$G_1'' = -\frac{k b_1}{A_1 \theta_0} \quad (5)$$

$$G_3' = -\frac{k a_3}{A_3 \theta_0^3} \quad (6)$$

$$G_3'' = -\frac{k b_3}{A_3 \theta_0^3} \quad (7)$$

$$A_n = 2\pi R_1^2 L [2R_2^2 / (R_2^2 - R_1^2)]^n \quad (8)$$

ここで R_1 , R_2 は内筒および外筒の半径、 L は浸漬長、 k はトーションワイヤーのねじり定数である。

3 実験

3.1 試料

試料はポリスチレンのフタル酸ジエチル (DEP) 溶液にスチレン-ジビニルベンゼン共重合ラテックスを分散させた系である。ラテックスは、当量のスチレンおよびジビニルベンゼンをエマルジョン重合させて得られたもので、200 μm というほとんど均一な直径をもつ球形粒子である。ポリスチレンの20% DEP溶液に必要な量のラテックスを添加し、ボールミルを用いて一昼夜以上回転混合することによって試料分散系を得た。本測定に使用した試料は、ラテックス含量20, 10, および5%の3種の分散系, L 2.2.2., L 2.1.2., および L 2.52. である。

3.2 測定

動的粘弾性は二重円筒型ねじれ振動レオメータを用いて、種々の周波数および温度において測定された。このレオメータおよび非線形粘弾性の解析方法の詳細については、すでに他の文献に報告した^{1,3)}。使用した内筒および外筒の半径は、それぞれ1.1および1.2 cm, 外筒の振幅は 8.10×10^{-3} , 1.97×10^{-2} , 2.95×10^{-2} rad. であり、それぞれひずみ0.107, 0.260, 0.390に相当する。

4 結果および考察

4・1 非線形粘弾性関数の温度および周波数依存性

Fig. 2~5 に、種々の温度における L 2.2.2. の非線形粘弾性関数 G'_1 , G''_1 , G'_3 , G''_3 の周波数依存性曲線を示す。ひずみ振幅は 0.260 である。これらの図から明らかなように、すべての関数、特に G'_1 , G''_1 , G'_3 は高温になるにつれて平坦になり、しかも温度依存性も少なくなる。このような G'_1 , G''_1 の周波数および温度依存性は、分散系の線形粘弾性における貯蔵剛性率 G'_0 , 損失剛性率 G''_0 のそれらと非常によく類似している。分散媒のポリスチレン溶液は、このひずみにおいて線形粘弾性を示し、測定温度および周波数範囲において、いわゆる流動領域あるいは終端領域を示す。すなわち G' は ω^2 , G'' は ω に比例して増大する。

Fig. 2. Nonlinear viscoelastic function G'_1 plotted against angular frequency at various temperatures for L 2.2.2. with strain amplitude 0.260.

Fig. 3. Nonlinear viscoelastic function G''_1 plotted against angular frequency at various temperatures for L 2.2.2. with strain amplitude 0.260.

Fig. 4. Nonlinear viscoelastic function G'_3 plotted against angular frequency at various temperatures for L 2.2.2. with strain amplitude 0.260.

Fig. 5. Nonlinear viscoelastic function G''_3 plotted against angular frequency at various temperatures for L 2.2.2. with strain amplitude 0.260.

Fig. 6. Master curves of G'_1 for disperse systems L 2.52., L 2.1.2., and L 2.2.2., and G' for the polymer solution L 2. at 20°C.

Fig. 7. Master curves of G''_1 for disperse systems L 2.52., L 2.1.2., and L 2.2.2., and G'' for the polymer solution L 2. at 20°C.

Fig. 8. Master curves of G'_3 for disperse systems L 2.52., L 2.1.2., and L 2.2.2. at 20°C.

各温度における G'_1 , G''_1 , G'_3 , G''_3 の周波数依存性曲線を水平方向に移動させることにより、基準温度におけるそれぞれの合成曲線に重ね合わせることができる。Fig. 6, 7 には L 2.2.2., L 2.1.2., および L 2.52.

Fig. 9. Master curves of G''_3 for disperse systems L2.52, L2.1.2., and L2.2.2. at 20°C.

Fig. 10. The logarithm of the shift factor a_T for L2.2.2. at various strain amplitudes, plotted against temperature T

Fig. 11. Master curves of G'_1 of L2.2.2. at 20°C in various strain amplitudes.

Fig. 12. Master curves of G''_1 of L2.2.2. at 20°C in various strain amplitudes.

の G'_1 , G''_1 の基準温度 20°C における合成曲線を示す。これらの図には比較のために、分散媒である高分子溶液 L2 の G' , G'' の合成曲線をもとに示した。この周波数範囲および温度において、分散媒である高分子溶液の G' , G'' は、それぞれ $(\omega a_T)^2$ および ωa_T に比例して低下するにもかかわらず、分散系の G'_1 , G''_1 は低周波数領域で平坦になる。Fig. 8, 9 に同じ分散系の同じ温度における G'_3 , G''_3 の合成曲線を示す。図から明らかなように、 G'_3 , G''_3 も低周波数領域において、 G'_1 , G''_1 と同様に平坦となる。これらの非線形粘弾性関数の低周波数領域における平坦部の高さは、固体粒子の濃度の増加とともに増大する。これらの平坦部は、ラテックス粒子同志あるいはラテックス粒子と高分子間の相互作用に関係した、非常に長い緩和時間をもつ緩和機構の存在を示唆する。また、これらの平坦部は、定常流動における降伏応力と密接に関係していると考えられる。

G'_1 , G''_1 , G'_3 および G''_3 を、それぞれの合成曲線に重ね合わせるために移動した量、すなわち移動係数 a_T は、すべての関数に共通であり、ひずみの大きさにもほとんど依存しない。3 種類のひずみを与えたときの L2.2.2. の移動係数 a_T と温度の関係を Fig. 10 に示す。

4・2 非線形粘弾性関数のひずみ依存性

非線形粘弾性関数のひずみ依存性をひずみの広い範囲にわたって研究することはきわめて重要であるが、

Fig. 13. Master curves of G'_3 of L2.2.2. at 20°C in various strain amplitudes.

Fig. 14. Master curves of G''_3 of L2.2.2. at 20°C in various strain amplitudes.

この研究においては、装置上の制約のために、3種類のひずみだけで測定した。Fig. 11~13, および 14 に、ひずみ振幅 0.107, 0.260, 0.390 における $L_{2.2.2}$ の G_1' , G_1'' , G_3' および G_3'' の合成曲線を示す。これらの非線形粘弾性関数は、測定周波数の全領域にわたって、顕著なひずみ依存性を示し、いずれもひずみの増加とともに低下する。

(昭和46年10月20日 第19回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 小野木重治, 升田利史郎, 松本孝芳, Trans. Soc. Rheol.,

14, 275 (1970).

- 2) 小松日出夫, 光井武夫, 第19回レオロジー討論会講演要旨集, p.9 (1971).
- 3) 松本孝芳, 瀬川泰彦, 藁科珍郎, 小野木重治, Trans. Soc. Rheol., 投稿中.
- 4) 栄永義之, 小崎邦宏, 倉田道夫, 木村慎一, 田村幹雄, Polymer J., 2, 550 (1971).
- 5) Phillipoff, W., Trans. Soc. Rheol., 10, 316 (1966).
- 6) 小野木重治, 升田利史郎, 松本孝芳, 日化誌, 89, 464 (1968).

(418頁より)

Band 245

157. Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens von Polymethylmethacrylat mit Hilfe von Biegeschwingungen. I, F.P. Wolf, K. Ueberreiter, 399.
158. Neue Methode der Bestimmung des Durchflusses einer allgemeinen unelastischen nicht-Newton'schen Flüssigkeit durch ein Rohr, J. Ševce, 409.
159. Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens von Polymethylmethacrylat mit Hilfe von Biegeschwingungen. II, F.P. Wolf, 469.
160. Die Viskosität verdünnter Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration, J. Melsheimer, 571.

Band 246

161. Dynamisch-mechanische Untersuchungen an Polyisobutylen-Schmelzen, A. Zosel, 657.

Band 247

162. Bemerkungen zur Wärmeleitungsfähigkeit und Visko-Elastizität von Polymer-Festkörpern, H. Baur, 753.
163. Untersuchung der Verformung von Platten aus Polymethylmethacrylat unter biaxialer Beanspruchung mit Hilfe des Durchstoßversuches, J. Lehmann, 780.

Band 248

164. Dielektrisches Verhalten einiger Zeolith/Wasser-Systeme, W. Matron, G. Ebert, F.H. Müller, 986.
165. The kinetics of flowing dispersions, V, F. Gauthier, H.L. Goldsmith, S.G. Mason, 1000.
166. Effect of 1,2-glycol content in poly(vinyl alcohol) on mechanical denaturation, K. Yamaura, S. Matsuzawa, Y. Go, 1030.
167. Mechanical properties of keratin fibers between -196°C and 20°C, M. Druhala, M. Feughelman, 1032.

Macromolecules, Vol. 4

168. Creep behavior of polymer solutions. I, A new type of apparatus for creep and creep recovery, K. Osaki, Y. Einaga, M. Kurata, M. Tamura, 82.
169. Creep behavior of polymer solutions. II, Steady-shear compliance of concentrated polystyrene solutions, Y. Einaga, K. Osaki, M. Kurata, M. Tamura, 87.
170. Entanglement in concentrated solutions of polystyrene with narrow distributions of molecular weight, R.I. Wolkowicz, W.C. Forsman, 184.
171. The modulus of plasticized ionic rubbers, A. Eisenberg, M. King, 204.
172. Volume change accompanying rubber extension, J.C. Goebel, A.V. Tobolsky, 208.
173. Dynamic viscoelastic properties of polystyrene in high-viscosity solvents. Extrapolation to infinite dilution and high-frequency behavior, D.J. Massa, J.L. Schrag, J.D. Ferry, 210.
174. Shear creep studies of narrow-distribution poly(cis-isoprene), N. Nemoto, M. Moriwaki, H. Odani, M. Kurata, 215.

(427頁へ)