分子量分布が狭い高分子流体の分子量と 非ニュートン粘度の関係について*

中 村 良** 吉 岡 直 哉**

On the Relation between the Molecular Weight of Narrow-Distribution Polymers and Their Non-Newtonian Viscosity

by

Ryo NAKAMURA and Naoya YOSHIOKA

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

The non-Newtonian viscosity derived from the previously proposed constitutive equation⁷⁾ was expressed as follows,

$$\eta(\dot{\gamma}) = \int_0^\infty H(\lambda) \frac{1}{2\alpha^2} [1 - A(\alpha)] d\lambda, \quad A(\alpha) = \int_0^\infty e^{-x - \alpha^2 x^2} dx, \quad \alpha^2 = \frac{1}{2} \beta \lambda \dot{\gamma}$$

where $H(\lambda)$ was the relaxation spectrum and λ , $\dot{\gamma}$, and β were the relaxation time, shear rate and a nondimensional parameter of order 1, respectively. When polymers are approximated in their narrow-distribution $H(\lambda)$ by

$$H(\lambda) = \begin{cases} \frac{H_1}{1 - \delta_0}, & \lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda_1, \quad \delta_0 = \frac{\lambda_0}{\lambda_1} \\ 0 & \text{Otherwise} \end{cases}$$

the non-Newtonian viscosity calculated from these equations can be superposed as shown in Fig.1. If λ_1 is replaced by the natural time λ_N defined by $\lambda_N = \eta(0)J(0)$, which is more directly related to measurable quantities, the reduced shear rate in Fig.1 becomes

$$\beta \frac{\delta_s}{1 + \delta_0} \lambda_N \dot{\gamma}$$

where $J(0)$ is steady-state compliance and $\delta_s = 1 + 1.8 \delta_0^{0.86}$.

Prest's data⁸⁾ of $J(0)$ are expressed in terms of entanglement density E as follows

$$\frac{J(0)}{J_{Re}} = \frac{1.22 E}{1 + 0.22 E}, \quad E = \frac{M}{M_c} \text{ or } \frac{CM}{(CM)_c}$$

where J_{Re} is the Rouse steady-state compliance at the critical molecular weight M_c . If this experimental equation is used with assumptions that β is independent of M and $\delta_0^{-1} = E$, the relation between the characteristic time λ_{ch} and M is to be expressed as

$$\lambda_{ch} \propto \frac{\eta(0)E}{1 + 0.34 E}.$$

This is in the same relation as Graessley's, and is applied to the narrow distribution of polydimethyl siloxane melts⁹⁾ with fairly good agreement as shown in Fig. 2. The solid line in this figure shows the viscosity curve at $\delta_0 = 1$ in Fig.1.

(Received Jan. 31, 1972)

1 緒 言

従来から、非ニュートン粘度に対する、分子量、濃度、分子量分布、温度などの影響を明確にするため、換算変数法が用いられている。その出発点は Bueche の理論で、換算粘度 $\eta(\dot{\gamma})/\eta(0)$ を換算ずり速度 $\lambda_{ch}\dot{\gamma}$ (λ_{ch} は高分子流体の特性緩和時間) に対して点綴すると、分子量、濃度などによらない一本の master curve

が得られることを示唆している。ところで、分子量分布が異なれば非ニュートン粘度曲線の形は異なることがわかっている。^{2)~4)}そこで、分子量分布が狭い場合のみについて考えると、特性緩和時間が分子量、濃度などにどのような依存するかということが換算変数法の中心的課題となる。

2 従来の関係式

(1) Bueche の式¹⁾:

$$\lambda_{ch} \propto \eta(0)M \quad (1)$$

* 原稿受理 昭和47年1月31日

** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

(2) 箱型緩和スペクトルから導びかれる式: 箱の幅が広いとき,

$$\lambda_{ch} \propto \eta(0) \quad (2)$$

(3) Stratton の式: 実測値に基づいて, Stratton は次式を提出した.

$$\lambda_{ch} \propto \eta(0) M^{0.75} \quad (3)$$

(4) Graessley の式: Rouse の緩和時間を λ_R , entanglement の密度を $E (=CM/⟨CM⟩_e)$ とすると, Graessley の式は

$$\frac{\lambda_{ch}}{\lambda_R} \propto \frac{1}{1+0.34 E} \quad (4)$$

3 解 析

狭い分子量分布をもつ高分子流体の緩和スペクトルがモデル的に次式で表わされるものとする.

$$H(\lambda) = \begin{cases} \frac{H_1}{1-\delta_0} & \lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda_1, \quad \delta_0 = \frac{\lambda_0}{\lambda_1} \\ 0 & \text{Otherwise} \end{cases} \quad (5)$$

この式において, $\delta=1$ のときは緩和スペクトルは線スペクトルとなり, δ 関数によって表わされる. δ_0 が 1 に近く, スペクトルの幅が非常に狭いときは緩和スペクトルは線スペクトル的であると仮定して(5)式で一括的に表現した.

(5)式の仮定のもとで, 零ずり速度における粘度および第一法線応力差係数 $\psi(0)$ はそれぞれ次式のように求まる.

$$\eta(0) = H_1 \lambda_1, \quad \psi(0) = H_1 \lambda_1^2 (1 + \delta_0) \quad (6)$$

流体の定常状態コンプライアンス $J(0)$, 自然時間 λ_N を

$$J(0) = \frac{1}{2} \frac{\psi(0)}{\eta^2(0)}, \quad \lambda_N = \eta(0) J(0) \quad (7)$$

で定義すると, $H(\lambda)$ が(5)式で表わされるときは

$$J(0) = \frac{1}{2} \frac{1}{H_1} (1 + \delta_0), \quad \lambda_N = \frac{1}{2} (1 + \delta_0) \lambda_1 \quad (8)$$

となる.

すでに発表した構成式から, 非ニュートン粘度は次式のように求まる.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \int_0^\infty H(\lambda) \frac{1}{2\alpha^2} [1 - A(\alpha)] d\lambda \quad (9)$$

ここで

$$A(\alpha) = \int_0^\infty e^{-x - \alpha^2 x^2} dx, \quad \alpha^2 = \frac{1}{2} \beta \lambda \dot{\gamma} \quad (10)$$

であり, β は無次元パラメータである. (5), (9)式から $\eta(\dot{\gamma})$ を δ_0 の種々の値について計算し, 各 δ_0 の値における換算粘度曲線が, $\delta_0=0$ のときの換算粘度曲線と $1/2 \beta \lambda \dot{\gamma} = 1$ の点で一致するように重ね合わせると Fig. 1 のようになる. 粘度曲線の形は δ_0 の値によって若干変化し, 重ね合わせは完全ではないが, $0.10 < \delta_0 < 1$ の範囲ではほとんど変化しない. したがって, Fig. 1 の横軸を換算ずり速度とみなすことができる.

Fig. 1 Superposition of non-Newtonian viscosities calculated from Eqs. (5) and (9)

ここで, 重ね合わせのときの移動因子 δ_s は δ_0 の関数であり,

$$\delta_s = 1 + 1.8 \delta_0^{0.86}$$

と表わされる.

λ_1 をより直接的に測定可能な量に関係づけられる λ_N で置きかえると, 換算ずり速度は

$$\beta \frac{\delta_s}{1 + \delta_0} \lambda_N \dot{\gamma}$$

で表わされる. $\eta(0)$ の分子量依存性に関しては多くの実測値があり, $\eta(0)$ は M の 3.4 乗に比例する. これに対して, $J(0)$ はより分子量分布の影響を受けやすく, $J(0)$ のデータはそう多くはない. M が臨界分子量 M_c より小さいところでは $J(0)$ は M に比例し, M が M_c より大きくなると $J(0)$ の分子量依存性はだんだんと小さくなり, ついには分子量に依存しなくなる^{4,8)}. Prest, J_R の溶融単分散 polystyrene の $J(0)$ の分子量依存性は次式によって表わされる.

$$\frac{J(0)}{J_{RC}} = \frac{1.22 E}{1 + 0.22 E} \quad (11)$$

ここで, J_{RC} は臨界分子量における Rouse のコンプライアンスである.

λ_{ch} は

$$\lambda_{ch} = \beta \frac{\delta_s}{1 + \delta_0} \lambda_N \quad (12)$$

で与えられるから, スペクトルの幅 δ_0 が $\delta_0^{-1} = E$ で与えられ, かつ, β は分子量に依存しないものと仮定すると, (7), (11), (12)式から λ_{ch} の分子量依存性は

$$\lambda_{ch} \propto \eta_0 f, \quad f = \frac{0.34 E}{1 + 0.34 E} \quad (13)$$

Fig. 2 Superposition of non-Newtonian viscosities of narrow-distribution polydimethylsiloxane⁹⁾.

で表わされる。この式は Graessley の式と同じ関係を表わしており、(1), (2)式で表わされる両極端の領域を entanglement 密度 E によって連続的に接続している。Fig. 2 は E が 1 に比べてあまり大きくない場合の例として、polydimethylsiloxane 溶解体に (13) 式を適用した例で、重ね合せは満足に行なわれていることがわかる。なお、この図の実線は Fig. 1 の $\delta_0=1$ のときの粘度曲線を表わす。

(昭和46年10月21日 第19回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Bueche, F., J. Chem. Phys., **22**, 1570 (1954).
- 2) Ballman, R. L., and H. M. Simon, J. Polymer Sci., **A-2**, 3557 (1964).
- 3) Graessley, W. W., J. Chem. Phys., **47**, 1942 (1967).
- 4) Onogi, S., T. Masuda, and K. Kitagawa, Macromolecules, **3**, 109 (1970).
- 5) Stratton, R. A., J. Colloid. Interface Sci., **22**, 517 (1966).
- 6) Graessley, W. W., and L. Segel, Macromolecules, **2**, 49 (1969).
- 7) 中村 良, 吉岡直哉, 木村松弘, 材料, **20**, 643 (1971).
- 8) Prest, J. R., W. M., J. Polymer Sci., **A-2**, **8**, 1897 (1970).
- 9) Lee, C. L., K. E. Polmanteer, and E. G. King, J. Polymer Sci., **A-2**, **8**, 1909 (1970).
218. Heat transfer to polymer solutions and melts flowing between parallel plates, W. H. Suckow, P. Hrycak, R. G. Griskey, 401.

Rheological Acta, Vol. 10

219. The rheology of synovial fluid, P. C. Seller, D. Dowson, V. Wright, 2.
220. Studies on the nature and significance of macromolecular complexes in the rheology of synovial fluid from normal and diseased human joints, G. Nuki, J. Ferguson, 8.
221. Rheological simulation of synovial fluid by a synthetic macromolecular solution, J. Ferguson, G. Nuki, 15.
222. Study of the effect of mechanical working on the rheological properties of some potential artificial lubricants for human joints, M. A. M. A. Younes, P. S. Walker, P. C. Seller, D. Dowson, V. Wright, 21.
223. The rheological properties of saliva, St. S. Davis, 28.
224. Rheological properties of sputum, J. Sturgess, A. J. Palfrey, L. Reid, 36.
225. Histological examination of sputum during rotoviscometry, M. Tekeres, I. C. Geddes, 44.
226. Rheological changes in "native" human blood prior to and during coagulation, G. W. C. Blair, R. H. Matchett, 47.
227. The viscosity of human blood plasma, J. Harkness, R. B. Whittington, 55.
228. Rheological characteristics of human joints with particular reference to the knee, V. Wright, D. Dowson, R. Goddard, 61.
229. Hydrodynamic disruption of human erythrocytes near a transversely oscillating wire, A. R. Williams, 67.
230. Dynamic mechanical testing of living skin, J. B. Finlay, I. A. Brown, 71.
231. Some mechanical and structural characteristics of connective tissue, J. H. Evans, I. C. Clarke, 77.
232. The rheology of dental tissue conditioners, M. Braden, 86.
233. Structure and rheology of emulsions stabilised by mixed emulsifiers, B. W. Barry, 96.
234. Rheological changes occurring during the storage of the system sodium dodecyl sulphate/1-hexadecanol/water, D. B. Mistry, B. Warburton, 106.
235. Rheological properties of white soft paraffin, B. W. Barry, A. J. Grace, 113.
236. Cohesion and tensile strength of bulk solids, T. Eaves, T. M. Jones, 127.
237. A new system of rheological testing at low strains, C. Roberts, 135.
238. A Versatile surface rheometer, E. Shotton, K. Wibberley, B. Warburton, S. S. Davis, P. L. Finlay, 142.

(458頁へ)