高分子液体の粘弾性流動*

村 井 六 郎**

序 言

高分子液体の流動における一つの特徴は、せん断流動における非ニュートン性である。即ちそのせん断粘度は、せん断速度の増大に伴ない、その低せん断速度側における極限的値である零せん断粘度 (zero shear viscosity) から出発してしだいに減少する。高分子液体の他の特徴として、Weissenberg 効果や Barus 効果などによって代表される弾性的効果があげられる。高分子液体の流動におけるこのような特異性に関する研究は、単にレオロジーの一分野の研究としての意義を持つばかりでなく、その研究の工業的意義もまた極めて大きいものである。以下では、主として高分子熔融物のこれらの特異性に関する既往の研究結果について概説する。

1. 高分子液体の非ニュートン粘性

1・1 粘度～温度～せん断速度の関係

単純な液体の粘度 η の温度依存性は、つぎに示す Arrhenius の式によって表わされることが多い。

$$\eta(T) = A \exp(E_a/RT) \quad (1)$$

ところが、高分子液体の零せん断粘度については、式 (1) の関係は広い温度範囲では成立せず、流動の活性化エネルギー E_a は、温度依存性を持つことが知られている。Williams, Landel and Ferry⁴⁶⁾ は、高分子液体の $\eta \sim T$ の関係として、つぎのような実験式を提出した。

$$\eta(T) = \eta(T_g) a_T \quad (2)$$

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (3)$$

ここで T_g は物質によって定まる標準温度であり、その物質のガラス転移温度 T_g よりも、常に約 50°C 高い値を取ることが知られている¹⁴⁾。またこのような標準温度 T_g を用いると、式 (3) に現われる係数 C_1 , C_2 は、高

分子の種類や分子量によらない定数となることも見出されている¹⁴⁾。WLF の式は、高分子液体の粘度 η_a が、その要素の自由体積のみによって定まるという Doolittle の式から導くことが出来るという理由から、明確な理論的裏付けを持った式であるといえる。この式の適用範囲は、 $|T_g - T| < 50^\circ\text{C}$ に限定される¹⁴⁾。

しかし高分子液体の粘度は、温度依存性以外にせん断速度依存性をも持つので事情は複雑となる。Philippoff³⁴⁾ らは、見掛けの粘度 η_a の温度依存性に関する観察から、一定せん断速度の条件下に求められた活性化エネルギー E_a と、一定せん断応力の条件下において求められた E_a とは異なる値を持つということを実験的に見出した。その後の研究により、後者はせん断応力の値に関係せず、大体一定の値を取ることが明らかにされた^{40, 41)} (2~3 の例外^{38, 48)}もあるが)。一方前者は、せん断速度の増大につれて減少する⁴¹⁾。このような傾向は、Bestul and Belcher⁵⁾ によって提出された理論と定性的に一致する。さらにせん断応力一定の条件下に求められた E_a は、鎖状分子の pendant group の大きさと共に増大することが見出されている³⁸⁾。低密度ポリエチレンの E_a の値が、高密度ポリエチレンのそれよりも大きいのは、前者の long chain branching によるという解釈がなされている³⁸⁾。これらのことは何れも、流動の活性化エネルギーの大きさが、分子鎖の flexibility に依存することを示している³⁸⁾。

以上述べた見掛けの粘度の温度依存性もまた、比較的狭い温度範囲では Arrhenius 型となるが、広い温度範囲ではそうはならず、 E_a は温度依存性を持つようになる。特に $T_g + 50^\circ\text{C}$ を越える広い温度範囲では、 η_a の温度依存性は、つぎのような実験式で表わされるといわれる²⁴⁾。

$$\eta_a = A \exp(B/T^\alpha) \quad (4)$$

cis polybutadiene の場合には $\alpha = 2$ となることが、Kraus ら²⁴⁾ によって報告されている。

図 1 には、*cis* polybutadiene のいろいろな温度における、見掛けの粘度 η_a とせん断速度 $\dot{\gamma}$ の関係を示す。図

* 昭和 43 年 12 月 23 日 受理
昭和 43 年 7 月 13 日本会東海支部主催「第 2 回研究交流セミナー」にて講演発表

** Rokuro Murai 積水化学工業(株) 研究所

図1 cis-polybutadiene の粘度曲線 (Kraus²⁴⁾ らのデータから計算した)

図2 時間～温度換算による合成粘度曲線 (図1のデータから合成した)

1 の関係と式 (2) で与えられる a_T の値 (せん断応力一定の条件下に求める) を用い、 $\eta_a a_T$ 対 $\dot{\gamma}/a_T$ の関係を作ると、図1の曲線群は一本の master curve にまとめることが出来る (図2)。同様な結果は多くの研究者達によって報告されている²⁵⁾。これは線型粘弾性函数に対して見出されていた時間～温度換算性が、非線型粘弾性函数の一種である η_a に対しても適用し得ることを示すものである。即ち見掛けの粘度の温度依存性もまた、Rouse 理論³⁹⁾に現われる単一の摩擦係数 ζ_0 によって支配されることを示すものであろう。

1.2 粘度～分子量の関係および非ニュートン粘性の理論

高分子液体の零せん断粘度 η_0 の分子量依存性は、図3の一番左側の折れ曲った実線で示すような形となることが知られている。即ち η_0 は物質によって定まる臨界分子量 M_c 以下では、重量平均分子量 $\bar{M}_w$ に比例する²⁾が、 M_c 以上では、 $\bar{M}_w$ の3.4乗に比例する¹⁵⁾。 M_c 以下における η_0 の分子量依存性は Bueche⁷⁾ の理論によって非常によく説明される。また M_c 以上の η_0 の分子量依存性を説明するため、からみ合い結合の存在を前提と

図3 粘度～分子量～せん断速度の関係の可能な形 (Schreiber⁴²⁾ らの報告より)

したいいくつかの理論が提出されている²⁰⁻²²⁾。一方非ニュートン性は、 M_c 以上の高分子量を持つ液体において始めて発現するといわれている⁴³⁾ (M_c 以下でも非ニュートン性が見られるという例外的な報告³²⁾もあるが)。このような理由から、非ニュートン性は M_c 以上の高分子量を持つ液体において生ずる分子同志のからみ合い結合に基づく性質であるとの解釈がなされている³⁷⁾。

Wyman ら⁴⁷⁾ は分子量分布が狭いポリスチレンを用いて粘度測定を行ない、得られたデータから計算した η_a/η_0 対 $\dot{\gamma}\eta_0 M/T$ のプロットが、分子量および温度によらず、一本の master curve に乗ることを見出した。同様な結果は Ballman and Simon³⁾ によっても得られている。Graessley¹⁷⁾ は、からみ合い結合に関する理論的考察より、非ニュートン粘性の分子量的理論を導き、その理論曲線が、Wyman ら⁴⁷⁾ の実験値とよく一致することを報告している。図4には、ポリスチレンについての筆者と小野木³²⁾ の実験値および低密度ポリエチレンについての筆者の実験値から計算した無次元化された η_a/η_0 と無次元化されたせん断速度 $\dot{\gamma}\tau_0$ の関係を示した。ここで τ_0 は特性緩和時間と呼ばれ次式で与えられる。

$$\tau_0 = \frac{12\eta_0 M}{\pi^2 \rho R T} \quad (5)$$

同じ図に Graessley の理論曲線を併記した。図4より、分子量分布が狭いポリスチレンに関する η_a/η_0 対 $\dot{\gamma}\tau_0$ の実験的關係は、Graessley の理論曲線と比較的よく一致するが、分子量分布が広い市販ポリスチレンの場合は、若干理論曲線から偏奇することが解る。また低密度ポリエチレンに関する実験結果は、理論曲線から相当偏奇しているが、これは実験に用いた試料の分子量分布の広さ、その二様性および分子の枝分れなどからもたらされた結果であろうと考えられる。分子量分布が広い材料の場合には、非ニュートン性の発現が早いという報告は、他にも多く見受けられる^{3, 40, 47)}。上述の結果は、高分子液体の非ニュートン性は、第一義的にはせん断速度の増

大に伴なうからみ合い結合の崩壊によってもたらされるという Graessley¹⁷⁾ の考えを支持しているように思われる。しかしながら非ニュートン性に関する結果だけで、ある理論の正当性をうんぬんすることは早計であり、他のレオロジー的性質をも同時に矛盾なく説明し得るか否かによって判断する必要があるように思われる。

一方見掛けの粘度の分子量依存性については、図3に示すような2種類の形が報告されている⁴²⁾。図3の (a) は Porter and Johnson³⁵⁾ によって報告された形であり、この場合は非ニュートン性は、せん断速度の大きさ如何にかかわらず、一定の臨界分子量以上において発現する。一方 (b) は Schreiber⁴³⁾ によって報告された形であり、この場合は非ニュートン粘性の発現し始める分子量は、せん断速度の増大と共に低下する。Collins and Bauer¹¹⁾ は、この両説の相違は、零せん断粘度 η_a の決定方法の不確かさや、分子量分布の影響などの諸因子によってもたらされたものであり、真の分子量依存性は、図5に示すような形となるべきであることを主張している。同様な粘度～分子量～せん断速度の関係は、小野木³²⁾ によっても報告されている。Collins and Bauer¹¹⁾ はまた η_0 の分子量依存性に関する経験則 (3.4 乗則) および Bueche-Harding⁹⁾ の η_a のせん断速度依存性に関する経験則を用い、polydimethylsiloxane の η_a/η_0 に対する表式としてつぎの関係を得た。

$$\eta_a/\eta_0 = [1 + 2.02 \times 10^{-17} M^{3.3} \dot{\gamma}^{0.75} T^{-0.75}]^{-1} \quad (6)$$

式 (6) はせん断速度 $\dot{\gamma}$ が小さい側の極限においては $\eta_0 \sim M$ 間の 3.4 乗則に還元され、また $\dot{\gamma}$ が大きい極限においては、 η_a は分子量の 0.1 乗に比例する形となることを示す。また図3および図5から共通して見られる特徴は、 $\dot{\gamma}$ の増大に伴ない、 η_a の分子量依存性は単調に小さくなって行くことである。このことは、せん断速度の増大により、からみ合い結合が次第に崩壊して行くことに対応しているように思われる。若しそうであるならば、非常に高いせん断速度では、見掛けの粘度の分子量依存性は、からみ合い結合が存在しない M_c 以下の分子量における 1 乗則に還元されるはずである。ところが、そのような高いせん断速度では、最終的に η_a の分子量依存性は殆んどなくなってしまうという報告^{3,32)} も提出されている。Graessley のからみ合い理論¹⁷⁾ から、高せん断速度側の極限における η_a 対 M の 0.1 乗則がもたらされる。彼は理論的に得られたこの結果と実験事実の適合を、彼の理論の正当性を保証する一つの根拠としてあげている。ところが前述の議論は、からみ合い理論

図4 換算粘度対換算せん断速度の実験的關係と非ニュートン粘性に関する理論曲線の比較

図5 粘度～分子量～せん断速度の關係、ポリスチレン 230°C (Collins ら¹¹⁾の報告より)

では、高せん断速度の極限において 1 乗則が得られなければならないことを示している。従って理論と実験との上述の一致は、少くともその理論の正当性を保証する根拠となるとはいいい難いようである。小野木³²⁾は M_c 以下における非ニュートン粘性の発現、および高せん断速度領域における η_a の分子量依存性の消滅などの事実に基づいて、非ニュートン粘性に関するからみ合い理論を批判し、また一方見掛けの粘度や動的粘性および動的弾性に関する豊富な測定データを用いて考察を進め、その結論として、非ニュートン粘性は分子運動の型式が、測定のタイムスケールによって変化するために生ずるのであると云う新しい考えを提出した。小野木の説は、定常流物性 (η_a) と動的物性 (複素粘度 η^* の絶対値) の同等性を根拠として居り、その説の正当性を直接検証するための定量的理論は未だ提出されていないとは云え、非常に合理的な考えであり、高分子液体の非ニュートン粘性

図6 スリット流路と基準座標軸

(ポリエチレン A 190°C, □: S_{12} , ○: $S_{11}-S_{22}$, △: $S_{11}-S_{22}$)
図7 せん断応力および法線応力差のせん断速度依存性

に関する新しい解釈を与えるものとして注目される。

定常流動性と動的物性を比較するに当たって、せん断速度 $\dot{\gamma}$ と周波数 ω の同等性が常に仮定されている。この仮定の正当性は、高分子溶液の粘度に関する Debye¹²⁾ の理論の中に求めることが出来る。即ち彼は溶媒中に浮んだ毛まり状にくるまった線状高分子が、せん断流動の場において $\dot{\gamma}/2$ に等しい角速度で回転運動を行なうことを導いた。その結果その高分子は $\omega = \dot{\gamma}$ の伸縮変形を行なうことになる。Bueche⁸⁾ は、この伸縮変形に際して、高分子が剛性を持つ場合に関する力学的考察を通じて非ニュートン粘性に関する理論式を導いた。Bueche の理論曲線⁸⁾ は図4に併記した。Middleman²⁶⁾ は最近 Bueche の理論式を修正し、分子量分布の効果を含むような理論式を提出している。

2. 高分子液体の非線型弾性

2.1 高分子熔融物の法線応力効果

高分子液体は、せん断流動においても法線応力効果を示すことは良く知られている。このような法線応力効果はその液体の弾性的性質に密接な関係を持っている。高分子溶液の法線応力効果に関しては、従来から多くの研究が行なわれ、種々の有用な結果が得られている。とこ

ろが熔融高分子の場合には、法線応力効果に関する測定データは非常に少ない。これは主として測定上の困難さからもたらされた結果であると思われる。このような困難を乗り越えて、熔融高分子の法線応力を測定するための方法が最近いろいろと提案されている。例えば円管流動における管端圧力の測定による方法²⁸⁾、同じ流動における推力の測定による方法¹⁹⁾、流動複屈折法^{29,45)}などがこれに当る。紙数の関係から、ここではこれらの方法の中

流動複屈折法に限定して説明することにしたい。

せん断流動におけるせん断応力 S_{12} および第1種の法線応力差 $S_{11}-S_{22}$ は、主応力差 $\sigma_1-\sigma_2$ および応力楕円体の主軸方向 χ_m とつぎの関係で結びつけられる。

$$S_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2) \sin 2\chi_m \quad (7)$$

$$S_{11}-S_{22} = (\sigma_1 - \sigma_2) \cos 2\chi_m \quad (8)$$

一方多くの透明な弾性体について、複屈折 Δn_{12} 、消光角 χ_0 と $\sigma_1-\sigma_2$ および χ_m との間にはつぎのような関係が成立することが知られている。

$$\chi_0 = \chi_m \quad (9)$$

$$\Delta n_{12} = C(\sigma_1 - \sigma_2) \quad (10)$$

式(10)の C は光弾性係数と呼ばれる。高分子熔融物についても式(9)および(10)の関係が成立することは、筆者ら³¹⁾により実験的に証明された。上述の関係をいれれば、 Δn_{12} および χ_0 の測定から S_{12} および $S_{11}-S_{22}$ を求めることが出来る。

高分子熔融物の流動複屈折に関する定量的な測定は Dexter ら¹³⁾によって始めて報告された。彼はポリエチレン熔融物を用い、平行平板間の Couette flow における Δn_{13} の測定を行なった。しかし彼の測定は、 Δn_{13} のみにとどまったため、Weissenberg の等価性の仮定なしには有用な力学的知識を得ることは出来なかった。Wales ら⁴⁵⁾ は円錐～平板系の流動複屈折測定装置を用い、ポリスチレン熔融物および溶液などについての Δn_{12} および χ_0 の測定を行なっている。

筆者ら²⁹⁾はポリエチレン熔融物のスリット流路(図6)内の流動における Δn_{12} および χ_0 の測定を行ない、前述の方法でせん断応力 S_{12} および法線応力差 $S_{11}-S_{22}$ を求めた(図7)。このようにして得られた $S_{11}-S_{22}$ の測定結果をもとにして、管端補正值からせん断流動における法線応力差や弾性率を求める方法の問題点が指摘された²⁹⁾。最近 Adamse ら¹⁾は、前述の方法によりポリプロピレン熔融物の Δn_{12} および χ_0 の測定を行ない、その結果光学的に求められた法線応力差 $S_{11}-S_{22}$ の値を、力学的に求められた $S_{11}-S_{22}$ の値と比較し、両者が割合よく一致することを見出した。さらに彼らはポリプロピレン熔融物の法線応力効果は、分子量分布が広いものにつ

図8 せん断応力および法線応力差とせん断弾性歪の関係

いて、著しく大きくなると云う興味ある結果を見出している。

2・2 高分子溶融物の定常流弾性

今せん断流動を行なっている粘弾性液体中に、液体と全く等しい応力状態を持った弾性体を想定する。このような弾性体に対し、Rivlin の有限弾性変形理論¹⁶⁾が適用されるものとすれば、その応力と弾性歪 γ および弾性率 μ の間には、つぎのような関係が存在することが導かれる。

$$\gamma = \frac{S_{11} - S_{22}}{S_{12}} \quad (11)$$

$$\mu \equiv \frac{S_{12}}{\gamma} = \frac{(S_{12})^2}{S_{11} - S_{22}} \quad (12)$$

図8には、ポリエチレン溶融物のせん断流動における $S_{11} - S_{22}$, S_{12} の測定値と式(11)を用いて求められた弾性歪の関係を示した。同じ図に Wales ら⁴⁵⁾の複屈折の測定値から、筆者が計算した応力対弾性歪の関係を併記した。図8から両種の高分子溶融物について、同じ型の実験式を適用し得ることが解る。図9には、山本の理論⁴⁹⁾に現われる内部弾性機構の弾性率 $G (=2\mu)$ を、 S_{12} や $S_{11} - S_{22}$ の測定値と式(12)を用いて求め、せん断速度に対してプロットした結果を示す。また図10は弾性率対歪の関係を示す。これらの図から、高分子溶融物の定常流弾性率は、せん断速度の増大と共に増大することが解る³⁰⁾。Blyler⁶⁾は、ポリエチレン溶融物の緩和弾性率の測定値を、Pao³³⁾の理論に適用して定常流弾性率を計算し、この値がせん断速度と共に増大することを見出している。これらの結果を、非電解質高分子溶液の場合には、弾性率がせん断速度によって変化しないこと²³⁾

図9 定常流弾性率のせん断速度依存性 (ポリエチレン B 150°C)

図10 定常流弾性率と弾性歪の関係 (ポリエチレン A 190°C)

と比較すると、両種の高分子液体の分子間相互作用の間には、大きな相違が存在するであろうことが暗示される。即ち溶融高分子の顕著な弾性的非線型性は、分子間の強い相互作用によってもたらされたものであろうと推定される³⁰⁾。

3. 非ニュートン粘性と非線型弾性

1・2節において、高分子液体の非ニュートン粘性に関する従来の研究結果を概説し、その原因の解釈に関して大きく二つの説があることを述べた。その一つは、からみ合い結合点の密度のせん断速度依存性に関するものであり、他の一つは定常流物性と動的物性の同等性を基盤とする考えである。この中前者は Graessley のからみ合い理論¹⁷⁾によって代表され、少くとも非ニュートン粘性の説明だけに限定すれば、非常にすぐれた理論であることを述べた。所が前述のように、理論というのは、単一の物性の説明がうまく出来るだけではなく、他の物性の説明に対しても矛盾を生じてはならないもの

図 11 非ニュートン粘性および非線型弾性の実験的關係 (ポリエチレン A 190°C) と理論曲線 (式 (15) および式 (16) による) との比較, △: 見掛けの粘度, ○: 定常流弾性率 G' , 太線は小野木³²⁾のデータから計算した理論曲線

である。この点について以下に述べる。3 次元的に一般化された Boltzmann の重畳原理から出発して、せん断流動におけるせん断応力、法線応力差に対する表現として、つぎの關係が導かれる¹⁶⁾。

$$S_{12} = \dot{\gamma} \int_0^{\infty} H(\tau) d\tau \quad (13)$$

$$S_{11} - S_{22} = 2\dot{\gamma}^2 \int_0^{\infty} H(\tau) \tau d\tau \quad (14)$$

ここで τ は緩和時間を、また $H(\tau)$ は緩和スペクトルを表わす。山本⁵⁰⁾は Graessley の理論に現われるからみ合い点の数が、速度勾配 $\dot{\gamma}$ における緩和スペクトルに相当するとし、 $H(\tau, \dot{\gamma})$ に対する表式を式 (13) の $H(\tau)$ の代りに用い、非ニュートン粘性に対する表式を得た。この結果は非ニュートン粘性の傾向を非常によく説明するといわれる。これと同じ方法を (14) 式に適用することにより、法線応力差に対する表式を得ることが出来る。従って S_{12} および $S_{11} - S_{22}$ について得られた結果と式 (12) から定常流弾性率に対する表現を得ることが出来る。そのような計算により弾性率 μ がせん断速度 $\dot{\gamma}$ の減小関数となることが簡単に示される。これは実験的に観測される傾向とは全く逆である。即ち Graessley の理論およびその拡大した考えは、非ニュートン粘性の説明に対しては有効であるが、非線型弾性を説明することが出来ず、従って非ニュートン粘性の説明に対して、からみ合い理論以外の思想を導入する必要があるように思われる。

定常流物性と動的物性の相関を基盤とする思想は、非ニュートン粘性および非線型弾性の両者を一応矛盾なく説明することが出来る。例えば Pao³³⁾ の理論結果を用い、せん断速度と周波数の同等性を仮定して定常流物性と動的物性の対応關係を求めると、つぎのような結果が得られる。

$$\eta_a = \frac{1}{\omega} \frac{G'^2 + G''^2}{G''} = \frac{1}{\omega J''} \quad (15)$$

$$G = \frac{G'^2 + G''^2}{G'} = \frac{1}{J'} \quad (16)$$

図 11 では、低密度ポリエチレンについて筆者が得た η_a および G の値と、熔融指数 (Melt Index) がこれと非常によく似た低密度ポリエチレンに関する小野木³²⁾の動的測定 of データから、筆者が計算した $1/\omega J''$ および $1/J'$ の値を $\dot{\gamma}$ と ω を同等視して示し、比較を行って見た。ポリエチレン溶融物に関する η_a と $1/\omega J''$ の比較は小野木³²⁾によってもなされている。これらの結果から見ると、Pao の理論³³⁾ から導かれる定常流物性と動的物性の対応は、充分満足出来るものであるとは云えないにしろ、両者のせん断速度 (周波数) 依存性は、割合良く似たものであると云うことが出来る。この結果は、この種の思想の合理性の一端を示すものであり、また高分子液体のレオロジーの今後の研究方向を暗示しているように思われる。

4. 流動単位 の存在について

Mooney²⁷⁾ は、ゴム状物質のせん断流動において、混入された染料が横方向にも拡散するという実験事実から、比較的大きな流動単位 の存在を推定し、その大きさに関する推算を行なっている。最近では、硬質 PVC の流動や成形性が流動単位 の存在と関連づけて議論され、またその大きさが電子顕微鏡写真により求められるに到っている⁴⁾。このような報告では、高分子液体の流動が分子自身を単位として行なわれるのではなく、分子よりはるかに大きい分子集合体を単位として行なわれることが主張されている。

ポリエチレンやポリスチレン溶融物の場合でも、以上述べた流動単位とはその大きさおよび性状において、相当異なるものであるかも知れないが、相当大きな分子集合体が流動単位として、そのレオロジーの挙動に関係していることを暗示するいくつかの証拠がある。図 8 に示したような実験式から、微小歪に対する弾性率 μ_0 を求め、この結果にゴム弾性の理論式を適用することにより、この種の液体のからみ合い結合点間の分子量 M_c を推算すると $10^5 \sim 10^6$ 程度の値が得られる。このような値は、用いた材料の平均分子量よりも相当大きく、また従来報告されている M_c の値³⁷⁾ よりはるかに大きい。それではこのような大きな分子集合体はどのようにして形成されたのであろうか? Schreiber⁴⁴⁾ はポリエチレン溶融物の弾性的効果 (Barus 効果や管入口部の流入圧損失) の大きさが、分別を行なって分子量分布を狭くすることにより、非常に小さくなってしまふことを報告している。ポリエチレン溶融物の弾性的効果が、分子量分布が広い程大きくなると云う報告は、他にも 2~3 提出されて

いる¹⁸⁾。またポリプロピレン溶融物の法線応力効果が、分子量分布が広いもの程著しいと云うことが、前述したように Adamse ら¹⁾により見出されている。このような実験事実は何れも、それらの材料中の高分子量成分の存在が、それらの顕著な弾性的挙動に関連していることを示しているようである。Busse¹⁰⁾は、高分子液体の流動において、材料中の高分子量成分を核として、からみ合い結合による分子集合体が形成され、この分子集合体が、その高分子液体の流動における粘弾性的性質に大きく影響するのだと云う考えを提出している。せん断速度の増大につれ、見掛けの粘度の分子量依存性が消失して行くことは、 η_a がせん断速度の増大に伴ない、しだいに分子自身ではなく、分子集合体である流動単位の性状に支配されるようになって行くことを示しているようである。

結 言

以上において、高分子溶融物のせん断流動における非ニュートン粘性および弾性的効果に関する代表的な実験的、理論的研究について概説し、これら現象の本質に関する若干の議論を行なった。現時点においては、これらの現象の本質は未だ十分に解明されていないようであり、今後の一層の研究が必要であるように思われる。特に本稿中においてもしばしば触れたように、或る特定のレオロジー的性質の研究のみによっては、高分子液体の粘弾性流動の本質を把握しようとすることは困難であり、見掛けの粘度や定常流弾性の如き定常流物性に関する研究はもちろん、動的物性の研究をも併せて行ない、これらの結果を総合的に検討することにより、始めてこれらの現象の本質を解明し得る道がひらけるものと思われる。

引 用 文 献

- Adamse, J. W. C., H. Janeschitz-Kriegl, J. L. Den Otter and J. L. S. Wales: *J. Polymer Sci.*, Part A-2, **6**, 871 (1968)
- Allen, V. R. and T. G. Fox: *J. Chem. Phys.*, **41**, 337 (1964)
- Ballman, R. L. and R. H. M. Simon: *J. Polymer Sci.*, Part A **2**, 3557 (1964)
- Berens, A. R. and V. L. Folt: *Trans. Soc. Rheology*, **11**: 1, 95 (1967)
- Bestul, A. B. and A. V. Belcher: *J. Appl. Phys.*, **24**, 696 (1953)
- Blyler, L. L., Jr. and T. W. Huseby: *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 75 (1966)
- Bueche, F.: *J. Chem. Phys.*, **20**, 1959 (1952)
- Bueche, F.: *ibid.*, **22**, 1570 (1954)
- Bueche, F. and S. W. Harding: *J. Polymer Sci.*, **32**, 177 (1958)
- Busse, W. F.: *J. Polymer Sci.*, Part A-2 **5**, 1261 (1967)
- Collins, E. A. and W. H. Bauer: *Trans. Soc. Rheology*, **9**: 2, 1 (1965)
- Debye, P.: *J. Chem. Phys.*, **14**, 636 (1946)
- Dexter, F. D., J. C. Miller and W. Philippoff: *Trans. Soc. Rheology*, **5**, 193 (1961)
- Ferry, J. D.: *Viscoelastic Properties of Polymers*, Chapter 11, John Wiley & Sons, Inc., New York (1960)
- Fox, T. G. and V. R. Allen: *J. Chem. Phys.*, **41**, 344 (1964)
- Fredrickson, A.: *Principles and Applications of Rheology*, Prentice-Hall, Inc. (1964)
- Graessley, W. W.: *J. Chem. Phys.*, **43**, 2696 (1965)
- 例えば Guillet, J. E., R. L. Combs, D. F. Slonaker, D. A. Weemes and H. W. Coover, Jr.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 757 (1965)
- Harris, J.: *Proc. 4th Intern. Congr. Rheology*, 417 (1963)
- Hayashi, S.: *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 249 (1963)
- Hayashi, S.: *ibid.*, **19**, 101 (1964)
- Hayashi, S.: *ibid.*, **19**, 2306 (1964)
- Kotaka, T., M. Kurata and M. Tamura: *J. Appl. Phys.*, **30**, 1705 (1959)
- Kraus, G. and J. T. Gruver: *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 739 (1965)
- 例えば Mendelson, R. A.: *Trans. Soc. Rheology*, **9**: 1, 53 (1965)
- Middleman, S.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 417 (1967)
- Mooney, M. and W. E. Wolstenholme: *J. Appl. Phys.*, **25**, 1098 (1954)
- 森芳郎, 三木祥男, 考賀恒夫: *高化*, **25**, 229 (1968)
- 村井六郎, 森芳郎, 三上陽一: *材料*, **16**, 562 (1967)
- Murai R. and Y. Mori: *Japan, J. Appl. Phys.*, **6**, 1461 (1967)
- 村井六郎, 森芳郎, 川上陽一: 第 17 回高分子学大会予稿集, Part 2, 485 (1968)
- 小野木重治: *日誌*, **87**, 1245 (1966)
- Pao, Y. H.: *J. Polymer Sci.*, **61**, 413 (1962)
- Philippoff, W. and F. H. Gaskins: *J. Polymer Sci.*, **21**, 205 (1956)
- Porter, R. S. and J. F. Johnson: *Trans. Soc. Rheology*, **6**, 107 (1962)
- Porter, R. S. and J. F. Johnson: *Proc. 4th Intern. Congr. Rheology*, 467 (1963)
- Porter, R. S. and J. F. Johnson: *Chem. Reviews*, **66**, 1 (1966)
- Porter, R. S., J. P. Knox and J. F. Johnson: *Trans. Soc. Rheology*, **12**: 3, 409 (1968)
- Rouse, P. E., Jr.: *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953)
- Rudd, J. F.: *J. Polymer Sci.*, **44**, 459 (1960)
- Schott, H. and W. S. Kaghan: *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 175 (1961)
- Schreiber, H. P.: *Polymer*, **4**, 365 (1963)
- Schreiber, H. P., E. B. Bagley and D. C. West: *Polymer*, **4**, 355 (1963)
- Schreiber, H. P. and E. B. Bagley: *J. Polymer Sci.*, Part-B, **1**, 365 (1963)
- Wales, J. L. S. and H. Janeschitz-Kriegl: *J. Polymer Sci.*, Part A-2, **5**, 781 (1967)
- Williams, M. L., R. F. Landel and J. D. Ferry: *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955)
- Wyman, D. P., L. J. Elyash and W. J. Frazer: *J. Polymer Sci.*, Part A, **3**, 681 (1965)
- 山田信夫, 岸直行, 飯塚博之: *高化*, **22**, 513 (1965)
- Yamamoto, M.: *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 1200 (1958)
- 山本三三三, 丸山龍代, 高野庸: 第 16 回レオロジー討論会予稿集 p. 91 (1967)