論 文

Applicability of a Strain-Dependent Constitutive Equation on Flow Properties of a Polymer Solution

by

Kunihiro OSAKI, Mitsutoshi FUKUDA, Shin-ichi OHTA and Michio KURATA

(Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto)

Applicability of a strain-dependent (S-type) constitutive equation was examined for flow properties of a polystyrene solution in diethyl phthalate. Viscoelastic quantities studied were the relaxation modulus $G(t, s)$, transient stresses at the start and cessation of steady shear flow, and the steady shear viscosity $\eta(\kappa)$. Here t is the time, s is the magnitude of shear, and κ is the rate of shear. All these quantities were measured with rheometers of cone-and-plate type. The memory function for the S-type equation was determined from experimental results on $G(t, s)$ and therefrom were calculated the stresses associated with steady shear flow. Calculated results were in good agreement with the observed over whole range of rate of shear investigated. The capability of the S-type equation was compared with that of a rate-dependent (R-type) constitutive equation on the basis of present results and some published results. It was concluded that the S-type equation is very useful in some types of flow including steady shear flow and the type of flow for measurement of relaxation modulus.

高分子溶液に対する歪依存性構成方程式の適用性

尾崎 邦宏・福田 三寿・太田 伸一・倉田 道夫*

(原稿受理：1974年8月12日)

1. 緒 言

高分子液体のレオロジーにおける構成方程式として、実際に適用性の検討されているものの大半は、一つの方程式

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \mu(t-t') A(t'|t) S(t') dt' \quad (1)$$

の特殊な形とみなすことができる¹⁾。ここで $\sigma(t)$ は時刻 t における余剰応力、 $S(t')$ は t' における (t の状態を基準とした) 歪テンソルから導かれるテンソルである。また $A(t'|t)$ は時刻 t' における歪速度の不変量あるいは t' における歪の不変量 (t を基準とする) である。それぞれに対応して (1) は歪速度依存性 (あるいは簡単に R-形) あるいは歪依存性 (S-形) 構成方程式と呼ぶことにする。この形の方程式は微小歪の極限では線形粘弾性の一般式に帰着し、また応力測定の時刻 t のほかには唯一つの時刻 t' における歪状態を与えれば記憶関数 μ の t' における値が決定さ

れるという意味で単純であり、少くとも比較的小さい変形の場合には特に重要なものであるということが出来る。

R-形方程式に関しては非常に多くの研究が発表されており、記憶関数 μ としても種々の具体的な形が提案されている。現在までのところ、定常流および定常流に関連した過渡的流動 (定常流の開始、停止時等) の際の応力-歪関係は、R-形方程式でうまく記述することができる^{2)~3)}。これに対して S-形方程式では、時間に対して不連続的に変化する変形の際の非線形的な応力挙動 (例えば歪依存性緩和弾性率) をも記述し得るという利点があるにもかかわらず、応用例は比較的少ない¹⁾⁴⁾⁵⁾。定常流に関連した過渡的流動や、時間に対して不連続的に変化する変形を含む種々の変形様式に対する応力-歪関係を統一的に記述する目的では、むしろ式 (1) より複雑な形の方程式が検討されている³⁾。

本研究の目的は、R-形方程式でうまく記述されることになっている定常流関係の過渡的応力挙動が、S-形方程式ではどの程度記述し得るかを調べることであり、同様な研究は Zapas と

* 京都大学化学研究所 宇治市五ヶ庄

Phillips⁵⁾ によっても行なわれているが、その研究では記憶関数 μ が不十分なデータに基づいて直観的に決定されたきらいがある。本研究では広い範囲の変形量と時間にわたる緩和弾性率の測定値を基礎にするので、信頼度の高い結論が得られると期待される。

2. 方 法

2.1 流動様式と粘弾性関数

静止していた液体に、時刻 $t=0$ 以降一定ずり速度 κ を加えて、そのときのずり応力と κ の比を応力成長関数 $\bar{\eta}(t, \kappa)$ とする (Fig. 1 b)。次に 充分長時間定常ずり流動下にあった液体の流動を $t=0$ において停止し、その後形を一定に保つときのずり応力と κ の比を応力減衰関数 $\bar{\eta}(t, \kappa)$ と呼ぶ (Fig. 1 c)。定常ずり粘度 $\eta(\kappa)$ は

$$\eta(\kappa) = \lim_{t \rightarrow \infty} \bar{\eta}(t, \kappa) = \bar{\eta}(0, \kappa)$$

で与えられる。

静止していた試料に $t=0$ において大きさ s のずり歪を加え、その後形を一定に保つときのずり応力と s の比を緩和弾性率 $G(t, s)$ と呼ぶ (Fig. 1 a)。

Fig. 1. Types of shear flow examined in this study. Solid and dashed lines represent shear strain and shear stress, respectively. a) One-step strain for measurement of relaxation modulus, b) sudden start of steady shear flow, and c) sudden stop of steady shear flow.

2.2 S-形方程式の適用

上に述べたような変形履歴に S-形方程式を適用すると、次のような結果が得られる。

$$G(t, s) = \sum_p f_p(s) G_p e^{-t/\tau_p} \quad (2)$$

$$\eta(t, \kappa) = \int_0^t \sum_p G_p e^{-t'/\tau_p} \left[\frac{d s f_p(s)}{ds} \right]_{s=\kappa t'} dt' \quad (3)$$

$$\eta(t, \kappa) = \sum_p \eta_p(\kappa) e^{-t/\tau_p} \quad (4)$$

$$\eta(\kappa) = \sum_p \eta_p(\kappa) \quad (5)$$

ただし

$$\eta_p(\kappa) = \left(\frac{G_p}{\tau_p} \right) \int_0^\infty f_p(\kappa t') t' e^{-t'/\tau_p} dt' \quad (6)$$

とする。ここで τ_p , G_p ($p=1, 2, 3, \dots$) は定数, $f_p(s)$ は s の関数で非線形性を表すものである。便宜上 $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 \dots$ とする。

これらの式を実験結果に適用する場合には、 $\tau_1 \gg \tau_2 \gg \tau_3 \dots$ と仮定して、線形粘弾性の緩和弾性率 $G(t) \equiv G(t, 0)$ の測定値が再現されるように τ_p, G_p を定め、次に種々の s の値における $G(t, s)$ の測定値が再現されるように $f_p(s)$ を決定する。ここで用いた仮定は自明なものではないが、結果が良ければ特に否定する必要はないであろう。

2.3 実 験

分子量分布の狭いポリスチレン (分子量 3.10×10^6) の 15% フタル酸ジエチル溶液について、 $G(t, s)$, $\bar{\eta}(t, \kappa)$, $\bar{\eta}(t, \kappa)$, および $\eta(\kappa)$ を測定した。 $G(t, s)$ の測定に用いた円錐-円板形応力緩和

計⁶⁾⁷⁾、およびその他の量の測定に用いた円錐-円板形レオメータ⁸⁾については既に報告した。測定は 30°C で行なった。 s, κ, t 等の範囲は Fig. 2—5 に示すとおりである。

3. 結 果

Fig. 2—5 の実線で示したのは、それぞれ $G(t, s)$, $\bar{\eta}(t, \kappa)$, $\bar{\eta}(t, \kappa)$, および $\eta(\kappa)$ の測定値である。明らかに $G(t, s)$ は s の増加と共に減少し、R-形方程式では記述し得ないことがわかる (R-形方程式ではずり歪の大きさ s に関係なく $G(t, s) = G(t)$ となる)。また $\bar{\eta}(t, \kappa)$, $\bar{\eta}(t, \kappa)$, および $\eta(\kappa)$ は κ の増加に伴って減少する。 κ の大きいときには、 t の関数としての $\bar{\eta}(t, \kappa)$ には極大が生じる (ストレス・オーバーシュート)。

Fig. 2. Strain-dependent relaxation modulus $G(t, s)$ vs. time t for 15% polystyrene solution in diethyl phthalate. Solid lines represent experimental result and circles represent theoretical values as explained in text. Magnitudes of shear s are 0, 1.11, 3.34, 5.52, 10.0, 15.3, and 27.2 from top to bottom.

Fig. 3. Stress development function $\bar{\eta}(t, \kappa)$ vs. time t for 15% polystyrene solution in diethyl phthalate. Solid lines represent experimental result and circles represent theoretical result as explained in text. Rates of shear κ are 0, 0.0367, 0.130, 0.272, and 0.532 from top to bottom.

Fig. 4. Stress decay function $\tilde{\eta}(t, \kappa)$ vs. time t for 15% polystyrene solution in diethyl phthalate. Solid lines represent experimental result and circles represent theoretical result as explained in text. Rates of shear κ are 0, 0.0367, 0.130, 0.272, and 0.532 from top to bottom.

Fig. 5. Steady shear viscosity $\eta(\kappa)$ vs. rate of shear κ for 15% polystyrene solution in diethyl phthalate. Solid line represents experimental result and circles represent theoretical values as explained in text.

図の丸印で示したのは式(2)―(6)を適用して得られた理論値である。パラメータ τ_p , G_p の値を Table 1 に示す。これは Fig. 2 の $s=0$ に対するデータが再現されるように定めたものである。また $f_p(s)$ としては

$$f_p(s) = 0.913 e^{-0.368s} + 0.087 e^{-0.084s} \quad (7)$$

を用いた。これは Fig. 2 の $s \neq 0$ に対するデータを表わし得るように定めたものである。Fig. 2 の $G(t, s)$ のデータは、これらの量を用いると式(2)で充分よく近似されていることがわかる。以上の結果を用いて計算した $\tilde{\eta}(t, \kappa)$, $\tilde{\eta}(t, \kappa)$, $\eta(\kappa)$ の理論値は、 $\tilde{\eta}(t, \kappa)$ の極大付近でわずかに低すぎることを除けば、実験値とよく一致しているといえる。

なお τ_p , G_p ($p \geq 2$) としては Table 1 に示すものと異なる値を用いることもできる。さらに $f_p(s)$ としても式(7)と関数形の異なるものを用いることもできる。いずれの場合にも Fig. 2

Table I. Values of phenomenological parameters τ_p and G_p

P	1	2	3	4
τ_p sec	19.0	7.93	3.30	1.38
G_p dyne/cm ²	4500	6000	2000	5000

のデータが充分よく再現されるような選び方をした場合には $\tilde{\eta}(t, \kappa)$, $\tilde{\eta}(t, \kappa)$, $\eta(\kappa)$ 等の計算値は Fig. 3―5 に示す程度に、実験値と一致するようである。

4. 考 察

4.1 R-形とS-形方程式の比較

従来、定常ずり流動に関連した過渡的現象の記述には R-形方程式の方が適しているのではないかとわれていたが¹⁾³⁾、その根拠について以上の結果と比較しながら検討してみる。

まず、S-形方程式では定常ずり流動開始時における主法線応力 ($=\kappa^2 \bar{\theta}(t, \kappa)$ とする) のオーバーシュートの出現が予想されないと言われていたが¹⁾³⁾、これは主法線応力の測定されていない試料に対する $G(t, s)$ のデータ⁹⁾ から推論されたもので、意味をなさない。式(7)で表わされる本研究の結果では、主法線応力のオーバーシュートは予想される。また $\bar{\theta}(t, \kappa)$ の極大になる時間 t_N と $\eta(t, \kappa)$ の極大になる時間 t_s の間には $t_N/t_s \leq 2$ の関係があって、分子量分布の狭い試料では $t_N/t_s \cong 2$ であることが知られており²⁾、これは R-形方程式を用いると、記憶関数の形に特別の仮定をしなくても説明することができる^{1)~3)}。これに対して S-形方程式では、非線形性を表わす関数 $f_p(s)$ が s の指数関数になる場合に限り $t_N/t_s = 2$ という結果が得られる¹⁾³⁾。我々の結果(式(7))によれば、 $f_p(s)$ は近似的に単一の指数関数になっていて、この条件を満たしているので、 t_N/t_s の値に関する問題は S-形方程式でも説明することが可能ではないかと思われる。

さらに定常ずり流動開始時の応力については van Es と Christensen の研究がある¹⁰⁾。すなわち R-形方程式によれば

$$\bar{\theta}(t, \kappa) + \int_0^t \tilde{\eta}(t', \kappa) dt' - t \tilde{\eta}(t, \kappa) = \int_0^t t' G(t') dt' \quad (8)$$

が成立するので、左辺の量は κ に依存しない単調増加関数でなければならない。実験結果では、この量は κ の増加と共に減少し、 κ の非常に大きい場合には、ある t の値において極大になる¹⁰⁾。一方、S-形理論によれば式(8)の右辺は

$$\int_0^t t' G'(t', \kappa t') dt' \quad (9)$$

となって、これも t の単調増加関数であるが、 κ の増加に伴って減少する。したがって、式(8)の左辺の量が極大をもつこともあるという実験結果はいずれにしても説明できないが、 κ の減少関数になるという点は S-形方程式によって定性的に説明することができる。

次に定常ずり流動停止後のずり応力および主法線応力 ($=\kappa^2 \bar{\theta}(t, \kappa)$ とする) については、R-形方程式に基づいて山本の導いた式¹¹⁾

$$\frac{\partial \theta(t, \kappa)}{\partial t} = -2\tilde{\eta}(t, \kappa) \quad (10)$$

が実験結果とよく一致するとされている¹⁾²⁾。一方、S-形方程式

でこれに対応する式は

$$\frac{\partial \bar{\eta}(t, \kappa)}{\partial t} = -2\bar{\eta}(t, \kappa) \left[1 + \frac{\partial \ln \bar{\eta}(t, \kappa)}{\partial \ln \kappa} \right] \quad (11)$$

であるか¹²⁾、これを式(10)と比較すると右辺の相対的な差は $\partial \ln \bar{\eta} / \partial \ln \kappa$ であることがわかる。これは現在の $\partial \bar{\eta} / \partial t$ の実験精度から考えて充分誤差の範囲に入り得る大きさであると考えられる。したがって、現在のところ式(10)と(11)の差を実験的に評価するのは無理であろう。

4・2 結 論

以上の考察から、本研究の試料を含む一群の高分子溶液に関して次の結論が得られる。まず、緩和弾性率には歪依存性があって、R-形方程式では記述することができない。これに対して、S-形方程式では緩和弾性率のみならず、従来 R-形方程式で記述されたと考えられていた定常ずり流動の開始・停止時の応力も統一的に記述することができる。したがって、これらの流動様式に関する限り、もっと一般的な（そして複雑な）構成方程式は必要でなく、また逆に、これらの流動様式に関する研究から、一般的な方程式に関する情報を得ることは期待しにくい。さらに、一般的な構成方程式を求める場合には、歪の比較的小さい場合に R-形よりはむしろ S-形方程式に帰着するものを求めるべきであろう。

本研究を遂行するに当たって、福田を京都大学化学研究所に出向させて便宜をはかれた東洋曹達工業株式会社に感謝する。

(1974年5月27日、日本レオロジー学会第1年会にて講演)。

文 献

- 1) 例えば、山本三三三，“物体の変形学”，第6，7章（1972）誠文堂新光社。
- 2) Sakai, M., H. Fukaya, and M. Nagasawa, *Trans. Soc. Rheol.*, **16** : 4, 635 (1972).
- 3) 高橋雅興，升田利史郎，小野木重治，日本レオロジー学会誌，**1**，16 (1973).
- 4) Bernstein, B., E.A. Kearsley, and L.J. Zapas, *Trans. Soc. Rheol.*, **7**, 391 (1963) ; **9**, 27 (1965).
- 5) Zapas, L.J., and J.C. Phillips, *J. Res. Natl. Bur. Stds.*, **75A**, 33 (1971).
- 6) Tamura, M., M. Kurata, K. Osaki, Y. Einaga, and S. Kimura, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **49**, 43 (1971).
- 7) Einaga, Y., K. Osaki, M. Kurata, S. Kimura, and M. Tamura, *Polym. J.*, **2**, 550 (1971).
- 8) Osaki, K., Y. Einaga, N. Yamada, M. Kurata, and M. Tamura, *Polym. J.*, **6**, 72 (1974).
- 9) Einaga, Y., K. Osaki, M. Kurata, S. Kimura, N. Yamada, and M. Tamura, *Polym. J.*, **5**, 91 (1973).
- 10) van Es, H.E., and R.M. Christensen, *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 325 (1973).
- 11) Yamamoto, M., *Trans. Soc. Rheol.*, **15**, 331, 783 (1971).
- 12) 山本三三三，材料，**21**，355 (1972).