粉体-高分子系の非線形粘弾性

梅 屋 薫*・大 坪 泰 文*

Nonlinear Visco-Elastic Properties of Powder-Polymer Systems

Kaoru UMEYA* and Yasufumi OTSUBO*

Abstract

The time-dependent nonlinear visco-elastic and the visco-plasto-elastic properties of powder-polymer solution systems were studied. That is, the steady flow and dynamic visco-elastic properties of the disperse systems containing glass beads or aerosil powder in polystyrene solutions were investigated using a coaxial cylindrical viscometer and were analyzed using an analogue simulator designed by the authors laboratory.

The remarkable rheopectic hardening properties were obtained, which indicate noticeable increase of the apparent viscosity with shearing time. And the Casson's equation could be applied to the equilibrium flow response.

The second plateau defined by Onogi et al., was also observed in the complex shear modulus vs. frequency relation at the lower side of the rubbery plateau. In this case, the noticeable distortion of a Lissajous' figure from an ellipsoid to parallelogram was observed, indicating a shifting nature from visco-elastic to plastic response.

Two kinds of nonlinearity in the stress vs. strain relation were found; one was decided from a strain amplitude dependency and the other was determined as a distortion from ellipsoid.

要 旨

粉体-高分子溶液系における時間依存性をもつ非線形粘弾性挙動と粘塑性挙動について検討した。ガラスビーズまたはエアロジルを分散させたポリスチレン溶液の定常流動特性と動的粘弾性挙動を二重円筒型回転粘度計により測定し、これについて筆者らの研究室で開発したアナログシミュレーターを用いて解析した。

せん断時間により見かけ粘度が増大する顕著なレオペ

クシー硬化が観測された。そして、このときの平衡流動応答に対して Casson の式が適用できた。

複素弾性率の周波数依存性曲線において、ゴム状平坦部より低い領域で、小野木らによって定義された第二平坦部が観測された。このとき、リサージュ図形はだ円から平行四辺形にひずんで、粘弾性的応答から塑性的応答になる。

応力-ひずみの関係において、2種類の非線形性が認められた。1つはひずみの大きさから決定されるものであり、他方はだ円からのひずみとして決定される非線形性である。

1. 緒 言

固体高分子や高分子液体に粉体粒子を混入すると、そ

昭和 50.9.16 受理

* 東北大学工学部応用化学科

仙台市荒巻字青葉

Faculty of Engineering, Tohoku University
Aramaki, Sendai, Japan

Fig. 1. Dynamic visco-elastic behavior of polystyrene and glass beads-polystyrene system

のレオロジー的性質が改善されることが知られている。たとえば工業的実例として、粉体—固体高分子系においては FRP やカーボンブラックを充てんしたゴム、また粉体—高分子溶液系では塗料や印刷インキなどをあげることができる。筆者らは、粉体—高分子系の広いタイムスケールにわたってのレオロジー的性質について検討するため、ガラスビーズ—ポリスチレン系の動的粘弾性測定を行ない、図-1 に示す結果を得た。これは3つの測定方法によって得た結果を、125°C を基準温度にとってつなぎ合わせたものである。高分子の動的粘弾性に及ぼす粉体の効果として、弾性率の増大、転移領域の低周波数側への移動があげられるが、大きな特徴として高分子が流動を示す低周波数において、弾性率が平坦になり、高分子の粘弾性挙動とは著しく異なった応答を示していることがあげられる。松本らは、これを第二平坦部と呼び、分散粒子の3次元網目構造によるサスペンション特有の緩和機構が存在するためであると報告している¹⁻³⁾。また筆者らの実験によると、この領域でサスペンションの粘弾性挙動は、著しい時間依存性と非線形性を示すことが確かめられた⁴⁾。

本報告では、ガラスビーズ—ポリスチレン溶液系サスペンションの第二平坦部における時間依存性と非線形挙動、特に塑性降伏について、振動実験と定常せん断実験の結果とを比較しながら考察する。

2. 実験

実験に用いた試料は、ポリスチレン ($M_w = 28 \times 10^4$) の 20% フタル酸ジエチル (DEP) 溶液に、ガラスビーズまたはエーロジルを分散させた系である。市販のガラスビーズ (東芝ガラスビーズ特殊精密加工用) を、10 μ 以下に粉砕し、酸で表面処理して用いた。

測定装置としては、二重円筒型回転粘度計 (岩本製作所製チクソトロメータ) を用いた。測定温度範囲は 20

～80°C、振動実験の角周波数範囲は $\omega = 0.00105 \sim 1.05 \text{ sec}^{-1}$ 、せん断速度範囲は $\dot{\gamma} = 0.00605 \sim 242 \text{ sec}^{-1}$ である。振動実験の場合、特に低周波数で非線形性を示すので、貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' を求めることはできなかった。そこで、得られたリサージュ図形から、複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ (振動により生ずる応力の最大値をその振動ひずみの最大値で割った値) を計算し、この値を用いて考察する。

3. 結果および考察

3.1 時間依存性

3.1.1 定常せん断実験

図-2 は、ポリスチレンの 20% フタル酸ジエチル溶液

Fig. 2. Time-dependent behavior of apparent viscosity at various shear rates

Fig. 3. Time-dependent behavior of apparent viscosity after rheopectic hardening

(PS 20 DEP) に 20 wt% のガラスビーズを分散させた系について、 $\dot{\gamma}=242 \text{ sec}^{-1}$ (200 rpm) で 10 分間定常せん断を与えた後、種々のせん断速度を与えたときの見かけ粘度 η_a の時間変化である。高せん断速度では、ほとんど見かけ粘度の時間依存性は現れないが、低せん断速度になると時間依存性が大きくなり、時間とともに見かけ粘度が増大するレオペクシー挙動が観測された。またこれとは逆に、低せん断速度で見かけ粘度が増大した系に $\dot{\gamma}=242 \text{ sec}^{-1}$ の定常せん断を与えると、見かけ粘度が減少するチクソトロピー挙動が観測された。これを図-3 に示す。

図-2 の定常せん断実験における $t=0$ のときの流動曲線と、見かけ粘度が平衡値に達したときの流動曲線 ($t=\infty$) とを図-4 に示す。 $t=0$ のプロットにはばらつきがあるが、ほぼ 45° の直線で近似できる。これから、10 分間 $\dot{\gamma}=242 \text{ sec}^{-1}$ の定常せん断を与えた系は、ニュ-

Fig. 4. Flow curves for $t=0$ and $t=\infty$ in Fig. 2

Fig. 5. Time-dependent behavior of the absolute value of complex shear modulus at various frequencies

トン流動を示すことがわかる。これに対して、見かけ粘度が平衡値に達したときの流動曲線は、シュードプラスチックからビンガム降伏を示す挙動となっており、レオペクシー回復した構造が降伏値をもつような曲線となっている。激しいせん断で破壊し、ゆるやかなせん断で回復する2種類の構造が対応しているものと考えられる。

3.1.2 振動実験

次に、レオペクシーにおける構造回復を振動実験によって測定した結果を図-5 に示す。図-2 と同じ試料に $\dot{\gamma}=242 \text{ sec}^{-1}$ で 10 分間定常せん断を与えた後、種々の角周波数で振動を与えたときの複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ の時間依存性を示した。図-2 における見かけ粘度と同様、ここでも $|G^*|$ が増大する結果が得られ、角周波数が小さいほど時間依存性が大きいことがわかった。つまり、ここで考えられる構造回復は、比較的ゆるやかな刺激であるならば、定常せん断でも振動せん断でも同じように起こりうると考えられる。

ところで、刺激の大きさによる $|G^*|$ の時間依存性の違いを検討するために、角周波数を変える方法とひずみの大きさを変える方法が考えられる。そこで、ひずみの大きさ (二重円筒型回転粘度計における外筒振幅) を変えて、 $|G^*|$ の時間依存性について調べた結果を図-6 に示す。試料および初期条件は図-5 と同じ、ひずみの大きさだけを変えてある。なお、角周波数は $\omega=0.0523 \text{ sec}^{-1}$ である。これも図-2、図-5 と同様ひずみが小さいほど時間依存性が大きいことがわかる。また、 $|G^*|$ が平衡値に達したときの値がひずみにより異なるのは、おもに系の非線形性によるものと考えられ、これについては次節で検討する。

以上、レオペクシーにおける見かけ粘度 η_a と $|G^*|$ の時間依存性について検討したが、 $\dot{\gamma}=242 \text{ sec}^{-1}$ の定常せ

Fig. 6. Time-dependent behavior of the absolute value of complex shear modulus at various strain amplitudes

せん断を与えた後、定常せん断でも振動せん断でも構造回復することがわかった。このとき、刺激が小さいほど時間依存性が大きく、構造回復がゆっくり起こることが観測できた。

3.1.3 定常せん断実験と振動実験の比較

次に、定常せん断実験で得られた見かけ粘度 η_a と振動実験から得られた複素粘性率 $\eta^*(=\eta'+i\eta'')$ について考察する。いずれも粘性の性質を表わすものであるが、刺激の形式が異なるため、得られる結果も一致しないのが一般的である。しかし、これに対して両者の性質を関係づけようとする多くの試みがなされている。

Cox と Merz は、見かけ粘度 η_a と複素粘性率の絶対値 $|\eta^*|$ が、 $\omega=\dot{\gamma}$ としたとき一致するという事実を経験的に見いだした⁵⁾。すなわち、

$$\eta_a = \eta' [1 + (\eta''/\eta')^2]^{1/2} \\ = |\eta^*| \quad \text{at } \omega = \dot{\gamma} \quad (1)$$

この経験則は、多くの高分子溶液および溶融物においてよく成立するということが報告されている。ここでは、この Cox-Merz の経験則が高分子溶液を分散媒とするサスペンションに対しても、成立するかどうかを検討する。

図-7 に、図-2 の $t=0$ と $t=\infty$ における見かけ粘度のせん断速度依存性、並びに図-5 の $t=0$ と $t=\infty$ における複素粘性率の絶対値の周波数依存性を示す。サスペンションに $\dot{\gamma}=242 \text{ sec}^{-1}$ の定常せん断を与えた場合も、また振動あるいはゆるやかな定常せん断を与えてレオペクシー回復した後も、いずれの場合にも Cox-Merz の経験則は成立しないことがわかった。さらに、ここで用いたサスペンションについては、常に $|\eta^*| > \eta_a$ なる関係があることがわかった。これがいかなる内容を表わし

Fig. 7. Frequency dependence of the absolute value of complex viscosity and shear rate dependence of apparent viscosity

ているものであるかは明らかでないが、このような挙動が得られたのは、粉体-高分子溶液系サスペンションのもつ非線形性のためであると考えられる。つまり、微小変形に対する応答としての $|\eta^*|$ とひずみ無限大に対する応答としての η_a の相違によるものであり、サスペンション特有の緩和機構の存在を表わしているものと考えられる。

3.2 塑性降伏と非線形粘弾性

3.2.1 Casson の式と第二平たん部

Casson は、せん断流動している剛体粒子の運動を記述した Jeffery の理論⁶⁾を用いて、ニュートン流体中に剛体球形粒子を分散させた系の流動特性を表わす式

$$\tau^{1/2} = k_0 + k_1 \dot{\gamma}^{1/2} \quad (2)$$

を提出した⁷⁾。これは降伏応力 $\tau_y (=k_0^2)$ をもつ式として代表的なものである。

Fig. 8. Casson plots at equilibrium states

Fig. 9. Frequency dependence of the absolute value of complex shear modulus at various temperature

さて図-4において、見かけ粘度が平衡値に達したときの流動曲線は、ビンガム降伏をするかのような挙動を示している。そこで、この Casson の式を図-4の $t \rightarrow \infty$ の結果に適して、降伏値を求めてみた。この結果を図-8に示す。 $\tau^{1/2}$ と $\dot{\gamma}^{1/2}$ の間に直線関係が得られ、降伏応力として 100 dyne/cm^2 の値が得られた。

次に、定常せん断実験から得られた塑性降伏と振動実験における第二平たん部との関係について述べる。

図-9には、図-5において $|G^*|$ が平衡値に達した場合に相当する振動実験の結果を示す。 20°C で 10 分間 $\dot{\gamma} = 242 \text{ sec}^{-1}$ の定常せん断を与えた後の振動実験の結果を白丸で、 $\omega = 0.0523 \text{ sec}^{-1}$ の振動を与えて $|G^*|$ が平衡値に達してから角周波数を変えて測定した結果を黒丸で示す。なお、 $\omega = 0.0523 \text{ sec}^{-1}$ で $|G^*|$ が平衡値に達してから、温度を変えて測定した結果も示してある。さて、ここで白丸は図-4における白丸、すなわちニュートン流動と対応しており、レオペクシーによる構造回復が起こる前は、第二平たん部が現われないことを示している。これに対して、系がレオペクシーにより硬化した後の定常せん断実験と振動実験の結果を比べると、前者では Casson の式にのり、後者では第二平たん部が観測されていることがわかる。これから、定常せん断実験において Casson の式によく合うということ、つまり降伏値をもった粘度式によく合うということ、振動実験において第二平たん部が現われるということとの間に関連があるのではないかと考えられる。

一般に無定形の固体高分子や高分子溶液の粘弾性曲線に対して、時間—温度換算則が適用できる。しかし、図-9における $|G^*|$ の温度依存性より、粉体—高分子溶液系サスペンションに対しては、時間—温度換算則が適用できないことがわかった。これは、系が高分子溶液とは異なった温度依存性をもつということであり、第二平たん部を示すサスペンション特有の緩和機構が存在することを表わしていると考えられる。

Fig. 10. Lissajous' figure at $\omega = 0.0523 \text{ sec}^{-1}$ in Fig. 5

3.2.2 リサージュ図形の電気回路シミュレーション
線形粘弾性体の振動実験では、ひずみ対応力で描いたリサージュ図形がだ円になり、これから貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' が計算できるわけであるが、非線形粘弾性体の場合はだ円からひずんでくる。次に、このリサージュ図形のだ円からのひずみと塑性降伏について考察する。

振動実験において第二平たん部をもつ系は著しい非線形性を示し、リサージュ図形がだ円から平行四辺形に近づき、応答が塑性的になる。ここで用いた系のリサージュ図形を図-10に示す。これは、図-5の $\omega = 0.0523 \text{ sec}^{-1}$ に相当するものであり、 $|G^*|$ が増大し構造回復が進むにつれて、だ円がひずんでいくのがわかる。完全な塑性体の場合、リサージュ図形は長方形で表わされるから、応答はしだいに塑性的になっていると言える。

次に、このリサージュ図形を電気回路シミュレーションにより描くことを試みた。

物体の力学的性質を定量的に表わすには、その系の運動を記述する微分方程式を解けばよいのであるが、多くの粘弾性体においては非線形性を示すので、数学的取り扱いが困難になる。これを解析する方法としては、非線形微分方程式をデジタル計算機で解く方法と、アナログ法である電気回路シミュレーションによる方法がある。後者の方法は、力学モデルであるバネとダッシュポットが電気モデルのコンデンサや抵抗と対応していることに基づいており、このようなモデルによる解析は、直感的に握が容易で、かつ装置的にも簡単であるという特徴がある。ここでは、非線形要素である降伏値 Y を含んだ4要素粘弾性モデルを用いることにする。

塑性降伏とは、一定の臨界応力 Y 以下では変形が生じないが、応力が臨界値を越えると変形し、それ以降では応力は変形速度には無関係で、一定である挙動をいう。降伏挙動の電気系への対応は、ある電圧まで電流は流れないが、臨界電圧を越えると電流が流れる挙動となる。このような性質をもつ電気素子として定電圧ダイオードがある。実験は動的に行なうものであるから、降伏値と

Fig. 11. Mechanical model and Lissajous' figure

して定電圧ダイオードを2つ使用し、両方向に対する降伏値を設定して、4要素粘弾性モデルをつくった。このモデルにより描いたリサージュ図形の一例を図-11に示す。ガラスビーズ—ポリスチレン溶液系サスペンションで得られたリサージュ図形と似た図形が、降伏値 Y を含んだ4要素粘弾性モデルにより描かれることがわかる。

以上の結果から、ポリスチレンの20% DEP 溶液に20 wt% のガラスビーズを分散させた系については、定常せん断における降伏値をもった Casson の式の適用、振動実験における第二平坦部とリサージュ図形のだ円からのひずみ、そして電気回路シミュレーションによる降伏値 Y を含んだ4要素粘弾性モデルの適用、これらが塑性降伏という現象を通して互いに関連していることがうかがえる。

3.2.3 非線形粘弾性

前節まで述べてきたように、粉体—高分子溶液系サスペンションは、特に低周波数領域で顕著な非線形性を示す。そのため、これまでの取り扱いではすべて複素弾性率の絶対値 $|G^*|$ を用いて行なってきた。そこで、次にだ円からひずんだリサージュ図形の解析と、ガラスビーズ—ポリスチレン溶液系サスペンションの非線形挙動について考察する。

高分子液体を分散媒とするサスペンションの非線形粘弾性の解析については、松本らの報告があり、それによると振動波形をフーリエ解析することにより、この高調波成分で非線形性を表現する方法を提案している⁸⁾。

今、外筒を $\theta = \theta_0 \sin \omega t$ によって正弦的に振動させると、非線形粘弾性体の場合、内筒に生ずるトルク $T(t)$ は非正弦的周期関数になるので、これをフーリエ級数に展開し、高次の項を無視すると

$$T(t) \doteq A_1 \theta_0 (G_1' \sin \omega t + G_1'' \cos \omega t) + A_3 \theta_0^3 (G_3' \sin 3\omega t + G_3'' \cos 3\omega t) \quad (3)$$

と表わされる。そこで、この式の G_1' , G_1'' , G_3' , G_3'' を非線形粘弾性関数と呼び、この値により非線形性を評価している。しかし、この方法では G_3' , G_3'' の物理的意味がはっきりしないという欠点がある。筆者らはこの点を考慮して、非線形性の内容として今まで述べてきたことから塑性降伏を考えに入れ、次のように解析した。

線形粘弾性体では、ひずみ応力で描いたリサージュ図形はだ円によるが、非線形体の場合は、これがだ円からひずんでくる。そこで、まずリサージュ図形の面積からひずみと応力の位相角 ϕ を求め、次にこれと同じ位相角をもち、ひずみ0の点において実際のリサージュ図形と同じ応力を示すだ円を描き、これから線形近似した動

Fig. 12. Nonlinear analysis from Lissajous' figure

Fig. 13. Frequency dependence of G' and the rate of nonlinearity for disperse system containing 10 wt% aerosil in P.S. solution at various strain amplitudes

的粘弾性関数 G' , G'' を求める。この線形粘弾性関数を求める際の方法は、Markovitz の方法⁹⁾による。そして、次に図-12 に示したように、この線形近似しただ円と実際のリサージュ図形のずれを面積で表わし、次式で非線形性の大きさを評価して、これを非線形率と呼ぶことにする。

$$\text{非線形率}(\%) = \frac{\text{斜線部分の面積}}{\text{だ円の面積}} \times 100 \quad (4)$$

このようにして、エーロジル—ポリスチレン溶液系サスペンションの非線形性と線形近似した場合の貯蔵弾性率を表わしたのが図-13 である。エーロジル濃度は 10 wt%, 測定温度は 20°C, また θ_0 は外筒振幅である。これから次のことがわかった。

- (1) 貯蔵弾性率は周波数の高い領域でひずみ依存性をもつが、リサージュ図形はだ円に近い形状をもっている。
- (2) 低周波数において、貯蔵弾性率のひずみ依存性は小さくなるが、(4)式で表わされる非線形率が大きくなり、リサージュ図形はだ円からずれてひずんでくる。

- (3) 非線形率, すなわちリサージュ図形のだ円からのひずみは, 低周波数, 高ひずみほど大きい。
- (4) リサージュ図形の形については, 非線形率が大きくなるにつれて, しだいに平行四辺形に近づいていく。先ほどと同様, 高ひずみ, 低周波数ほど塑性的な応答になる。

4. 結 論

ガラスビーズ—ポリスチレン溶液系サスペンションの時間依存性と非線形挙動について実験を行なった結果, 次のことが明らかになった。

(1) サスペンションはレオペクシーの性質をもち, 顕著な時間依存性を示すが, このとき定常せん断, 振動せん断, いずれの場合においても, 刺激が小さいほど時間依存性が大きく, 構造形成がゆっくり起こるのが観測できる。

(2) 粉体—高分子溶液系サスペンションにおいては, Cox-Merz の経験則が成立しない。

(3) 定常せん断実験の結果に対して, 降伏値をもった Casson の式が適用できること, このとき振動実験では第二平たん部が現われ, リサージュ図形がだ円からひずむこと, そしてこのリサージュ図形に電気回路シミュ

レーションによる 4 要素粘弾性モデルが適用できること, これらが塑性降伏という現象を通して互いに関連があると考えられる。

(4) サスペンションは非線形性を示すが, ひずみ依存性とリサージュ図形のだ円からのずれという 2 つの非線形性が異なる周波数領域で現われる。

参 考 文 献

- 1) 松本孝芳, 人見千代次, 小野木重治: 日本レオロジー学会誌, 2, 12 (1974)
- 2) 松本孝芳, 船江晴芳, 小野木重治: 日本レオロジー学会誌, 3, 91 (1975)
- 3) Onogi, S., T. Matsumoto, Y. Warashina: *Trans. Soc. Rheology*, 17, 175 (1973)
- 4) 梅屋 薫, 磯田武信, 大坪泰文: 日本レオロジー学会誌, 3, 77 (1975)
- 5) Cox, W. P., E. H. Merz: *J. Polym. Sci.*, 28, 619 (1958)
- 6) Sadron, C.: "Flow Properties of Disperse Systems" p. 131 (1953) North-Holland Publ., Amsterdam.
- 7) Casson, N.: "Rheology of Disperse Systems" (1959) Pergamon Press, London,
- 8) Matsumoto, T., Y. Segawa, Y. Warashina, S. Onogi: *Trans. Soc. Rheology*, 17, 47 (1973)
- 9) Markovitz, H.: *J. Appl. Phys.*, 23, 1070 (1952)