



TITLE:

Non-Linear Viscoelasticity Phenomena in Polymer Solutions(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Kotaka, Tadao

CITATION:

Kotaka, Tadao. Non-Linear Viscoelasticity Phenomena in Polymer Solutions. 京都大学, 1961, 工学博士

ISSUE DATE:

1961-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210753>

RIGHT:

氏名	小 高 忠 男 たか ただ おお
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 29 号
学位授与の日付	昭 和 36 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科工業化学専攻
学位論文題目	Non-Linear Viscoelasticity Phenomena in Polymer Solutions (高分子溶液の非線型粘弾性現象)
論文調査委員	(主査) 教授 田村 幹雄 教授 古川 淳二 教授 桜田 一郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は高分子溶液の非線型粘弾性に対する理論的考察および著者らが試作した平行円板型レオゴニオメーターを用いて行なった実験結果について述べたものであって7章からなっている。

第1章は序論であって、線型粘弾性の研究は実験的にも理論的にもかなり満足すべき程度に進んでいるが、粘弾性の非線型領域は実際の方面に関係が深くその重要性が大きいにかかわらず現象自体が複雑であるため研究がじゅうぶん組織化されておらず、系統的なデータも少ないという現状について述べ、著者はとくに粘弾性流体の定常流の性質を主題として非線型粘弾性挙動の一つの正統的な研究を展開する目的でこの研究をはじめた事情を述べている。

第2章ではレオゴニオメーターの原理を述べている。粘弾性流体の研究が進むにつれて、ずり流動下においてはずり応力だけでなく法線成分に付加的な応力が生じる現象 (Weissenberg 効果あるいは法線応力効果) が現われることが知られ、このような流体のずり流動を記述するためにはずり応力 σ_{12} 、法線応力の付加成分 $\sigma_{11}-\sigma_{33}$ 、 $\sigma_{22}-\sigma_{33}$ をずり速度 $\dot{\epsilon}$ の関数として知ることが必要であることがわかっている。この章ではこの必要を満たす実験技術レオゴニオメーターの基礎となる実験データの解析法が取り扱われている。ことに著者らが試作した平行円板型レオゴニオメーターについての法線応力成分の決定法、同心円筒型装置による法線応力成分の解析法、毛管型粘度計における法線応力の問題を取り扱っている。

第3章では実験に用いられた法線応力測定のための平行円板型装置について、解析理論の要求が実験的に満たされるための条件、また実験を行なう際に生じる望ましくない種々の効果 (例えば遠心力、円板の末端効果など) をどのように処理すればよいか、またそれらがどの程度の影響をおよぼすか、実際に解析法で予想されるような法線応力がずり速度の関数として求められるかどうか、といった測定実行上まず解決すべき諸問題について検討を行ない、定量的な結果を得るために必要な諸条件を確立した。

第4章では得られた実験結果を矛盾なく説明できる粘弾性流体の流動機構について現象論的な考察を加えている。著者の実験結果および他の研究者の実験結果を整理して $\sigma_{11}-\sigma_{33}$ および $\sigma_{22}-\sigma_{33}$ なる両成分間

の関係が実験的にどのような形になるかを示した。それによると法線応力の作用は主として流線方向にそった張力の形 ($\sigma_{11} > \sigma_{22} \approx \sigma_{33}$) になることが結論される。また現在までに提出された実験結果と多くの現象論の結論を比較して、これらの理論が粘弾性流体の挙動を説明し得るために満足すべき条件を提出した。この見地から判断すると多くの理論のなかで Weissenberg その他による有限弾性変形の理論がもっとも以上の条件によく適合した他の実験結果をもよく説明することが理解される。著者はこの理論に出てくるパラメーターは法線応力とずり応力の測定結果から決定できることを指摘した。

第5章では前章の現象論の内容に関する分子論的な考察を行なった。すなわち Kirkwood の棒状分子模型および Rouse の真珠首飾模型の希薄溶液について定常流における応力分布を計算した。この結果によると定常流中における流れの方向への分子配向、分子形態のひずみによるエントロピーの減少という形で弾性エネルギーがたくわえられ、またその結果法線応力が発生することが理解される。棒状分子模型においてはずり応力はずり速度の一次の項からはじまる奇数べきの交項級数、法線応力は静水圧項を除いてずり速度の二次の項からはじまる偶数べきの交項級数の形で与えられ、また Rouse 模型についてはずり応力はずり速度に比例し、法線応力はずり速度の2乗の形で与えられる。またこの模型について温度、分子量、濃度などに対する依存性を検討した。また高分子溶液の粘弾性の網目理論を紹介し、希薄溶液論と対応させて考察を加えている。

第6章では代表的な高分子溶液について定量的な測定を行ない、その結果に対する整理と考察について述べている。まず著者らが試作して実験に用いた平行円板型レオゴニオメーターの簡単な記述を行なっている。次に高分子鎖の物理化学的性質と粘弾性挙動の関連を見るために、無定形高分子の例としてポリスチレン-デカリン系、結晶性高分子の例としてセルロース誘導体-水系について得たずり応力と法線応力の測定結果を示した。その結果前者では弾性はほぼ線型性を示すが後者では応力とともに弾性パラメーターが急激に増大し、定常流における粘度低下の原因は流れに対する分子の配向性のほうから生じていることが確められた。さらに進んで主として無定形高分子ポリスチレン-トルエン系について温度依存性、分子量および分子量分布の影響を調べる目的で行なった一連の実験の結果を記述している。温度依存性は高分子物質の線型粘弾性挙動の温度依存性の記述に用いられるシフトファクター a_T を用いて同様に整理されることを示した。濃度依存性についてはある程度以上の濃度領域では粘性係数が $C^{0.5}$ - 則にしたがうに對し、弾性パラメーターは $C^{1.5} \sim C^{2.0}$ 程度に比例することが知られた。粘性の分子量依存性は $M^{0.4}$ - 則にしたがうが、この法則のなりたつ下限の分子量は溶液濃度の高いものほど低い値を持つことが著者の実験で確認された。一方法線応力は $M^{0.4}$ - 則にしたがう分子量、濃度範囲の溶液についてのみ観測可能であった。このことは先の濃度依存性の傾向と合わせて考えると $C^{0.5}$ - 則、 $M^{0.4}$ - 則にしたがう溶液においては高分子鎖間の相互作用がじゅうぶん大となり、分子の著しい弾性ひずみを、いかえれば相当量の弾性エネルギーの蓄積を可能とすることを示唆していると思われる。これらの系における弾性パラメーターは分別試料については分子量の増加とともに低下するが、未分別試料では不規則に変化し分子量の高いものではほとんど等しい値をとることは弾性パラメーターが著しく分子量分布とくに高分子量成分の影響をうけることを示唆していると考えられる。最後に無機高分子電解質の一種である硫酸ソーダー水溶液についても実験を行なっている。

第7章は結論であって以上述べたを総括している。

論文審査の結果の要旨

高分子溶液の粘弾性の非線型領域は実際の方面に関係が深く重要であるにもかかわらず、系統的な研究が少なく線型粘弾性の研究に比してはるかに遅れている。著者はこの非線型粘弾性の正統的な研究を進める手段の一つとして平行円板型レオゴニオメーターを用いた。まず実験データの現象論的解析法を論じ定量的な結果を得るために必要な諸条件を確立した。次に現象論の内容に関する分子論的考察を行ない非線型粘弾性の温度、分子量および濃度などに対する依存性を検討している。また本格的なレオゴニオメーターを試作し、これを用いて無定形高分子や結晶性高分子の溶液の非線型粘弾性の測定を行ない上記の理論的考察を用いて実験結果の検討を行ない高分子溶液の非線型粘弾性に対して数多くの知見を加えたものであって基礎分野にも応用面にも貢献するところが少なくなく、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

〔主論文公表誌〕

- 第2章 材料試験 第8巻(昭. 34) 第4号
Journal of Applied Physics, Vol.30 (1959), No.11
小野木編「化学技術者のためのレオロジー」(槇書店・東京) (昭. 34)
- 第3章 物性論研究 第98号(昭. 31)
Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.32 (1959), No.5
- 第4章 Journal of Applied Physics, Vol.30 (1959), No.11
Progress of the Theoretical Physics, Supplement No.10 (1959)
- 第5章 小野木編「化学技術者のためのレオロジー」(槇書店・東京) (昭. 34)
Journal of Chemical Physics, Vol.30 (1959), No.6
物性論研究 第101号(昭. 31)
材料試験 第6巻(昭. 32) 第4号
- 第6章 材料試験 第8巻(昭. 34) 第4号
Journal of Applied Physics, Vol.30 (1959), No.11
Journal of Applied Physics, Vol. 32 (1961), 近刊号

〔参考文献〕

なし