

氏 名	松 本 孝 芳 まつ もと たか よし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 666 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	高分子液体を分散媒とするサスペンションのレオロジー的性質
論文調査委員	(主 査) 教 授 小野木重治 教 授 中島章夫 教 授 河合弘勉

論 文 内 容 の 要 旨

高分子液体（溶液および融液）に顔料などの粒子を分散させたサスペンションは、塗料、コーティング剤、プラスチックの成形原料などとして種々の工業で大量に生産、使用されている分散系であって、その加工性を決定する因子としてレオロジー的性質が重要である。一方、この種の分散系はレオロジー的にはきわめて複雑な挙動を示すものであって、その基礎的研究が非常に遅れていた。本論文は、そのような事情にかんがみ、著者が上述のようなサスペンションの定常流動特性、線形および非線形粘弾性を広範に研究して高分子液体のそれらと比較したときの特徴を明確にした結果をまとめたもので、序論および総括を含めて全7章から成っている。

第1章の序論においては、まずこの研究の意義と目的について述べ、サスペンションのレオロジー的研究を歴史的に顧みて近年における遅れを指摘したのち、後章に現われるレオロジー的諸量の定義と記号を明らかにしておく必要もあって、基本的な流動、線形および非線形粘弾性の現象論について概説している。

第2章には、著者が測定に用いた同心円筒形および円錐円板形レオメータと円錐円板形応力緩和計の測定原理とデータの解析法が述べられている。それらのうち、Green と Rivlin の積分形構成方程式に基づいた非線形動的粘弾性の測定原理と解析法は、著者によって初めて確立されたもので、従来の線形動的粘弾性関数のほかに新しい非線形関数が定義され、その決定法が明記されている。

第3章においては、数種のサスペンションの流動特性をせん断速度の広い範囲 ($0.5 \sim 1,600 \text{ sec}^{-1}$) にわたって測定し、多くの新しい知見を得るとともに、いくつかの重要な結論を導いている。最も重要と思われる点は、多くの分散系に対して一般的によく適合すると認容されている Casson 方程式が非ニュートン液体を分散媒とする系に対して成立しないことを見出し、その改良式 (MTMO 式) を提出するとともに、この式の適用性を実験的に確かめたことである。いま一つの重要な結論は、粒子の存在によって生じる非ニュートン流動が高分子によるそれよりも低いせん断速度領域に現われるというものである。そのほか、降伏応力、塑性粘度およびせん断速度無限大における極限粘度に及ぼす粒子濃度と温度の影響を明らかに

している。

第4章においては、濃度 0~100% のブチルゴム溶液とカーボンブラックとの分散系およびポリスチレン溶液と直径の異なるスチレン-ジビニルベンゼン共重合体粒子 (S-D 粒子) との分散系のレオロジーの性質を温度、せん断速度および周波数の広い範囲にわたって測定し、種々の因子の影響を詳細に検討している。得られた主な結論を列挙すると次のとおりである。(1)高分子液体に粒子が分散することの効果はタイムスケールの長い領域においてだけ顕著に現われ、見掛けの粘度、塑性粘度および動的粘度は低せん断速度または低周波数側で上昇を続け、測定範囲内で一定の零せん断粘度を示さない。(2)動的剛性率 G' および動的損失 G'' の周波数依存性曲線は、ゴム状平坦領域より低い周波数領域に第二平坦部を示す。(3)降伏応力が温度に依存しない系の粘弾性関数に対して時間-温度の重ね合わせが可能であり、このときの移動係数は粒子の大きさと濃度にほとんど依存しない。また、降伏応力が温度に依存する系では、重ね合わせのために水平移動のほかに垂直移動を必要とする。(4)第二平坦部における G' と G'' の値は相互に関係し、サスペンションに特有の緩和機構と関連している。(5)高分子液体に対して一般的に成立する C_{ox} -Merz の経験則 (定常流粘度と動的粘度との関係) は、サスペンションに対して全く成立しない。

第5章では、サスペンションの非線形動的粘弾性と大変形下の応力緩和を高分子融液のそれらと比較して取扱っている。著者はまずサスペンションが小変形においても顕著な非線形粘弾性を示し、正弦的ひずみに対する応答応力が同じ周期の非正弦的周期関数になることを知り、これを基本波と奇数次高調波成分に解析した。その結果として求められる非線形動的粘弾性関数に対して時間-温度の重ね合わせを適用し、移動係数がすべての関数に共通で、しかも粒子濃度とひずみの大きさにほとんど依存しないこと、移動係数の温度依存性は WLF 形であることを明らかにしている。サスペンションの非線形粘弾性関数の周波数依存性曲線も第二平坦部を示すが、その高さは線形粘弾性関数の場合と同様に粒子濃度とともに増大する。この第二平坦部は、上述のように、サスペンションに特有の緩和機構に対応している。非線形粘弾性関数はまたひずみの関数でもあり、すべてのタイムスケールにおいてひずみの増大とともに低下することが明らかにされている。

第6章ではポリスチレン溶液に S-D 粒子を分散させた系の特に長いタイムスケールにおけるレオロジー的挙動を研究し、いくつかの重要な結論を得ている。すなわち第一に、きわめて低いせん断速度領域における実験に成功し、流動曲線が原点に向かい粘度が一定になるという事実を確認し、サスペンションに一般的に存在すると考えられている降伏値が見掛け上存在するだけで実在はしないと結論している。第二に、使用したサスペンションの小変形における線形粘弾性関数が示す第二平坦部の高さはひずみの増大とともに低下するが、ひずみが50~80%と大きくなると、対応する非線形粘弾性関数の周波数依存性曲線はひずみ振幅に余り依存しなくなる。第三に、サスペンションの緩和スペクトルは分散媒の最長緩和時間より長い時間領域に粒子間相互作用に基づく内部構造の緩和に対応する別の平坦部を示し、これが上述の第二平坦部に相当することを明らかにするとともに、その強度と幅 (最長緩和時間) に及ぼす諸因子の影響ならびに非線形関数の温度依存性に対しても考察を進めている。

第7章では研究の全般を総括するとともに、将来に残された問題点を指摘し、それらに関する今後の研究の必要性を説いている。

論文審査の結果の旨要

本論文は、高分子液体（溶液および融液）を分散媒とするサスペンションのレオロジー的研究が学術的にも工業的にも重要であるにもかかわらず近年著しく遅れていた事情にかんがみ、この種のサスペンションの定常流動特性、線形および非線形粘弾性をタイムスケール、温度、粒子の大きさと濃度などの広い範囲にわたって測定し、高分子液体のそれらと比較したときの特徴を明確にした研究の結果をまとめたもので、全7章から成っている。その主な成果をまとめると、次のとおりである。

1. 高分子液体のような非ニュートン液体を分散媒とするサスペンションに対しては、ニュートン液体を分散媒とするサスペンションに対して一般的によく適合すると認容されている Casson 方程式がそのままでは適用できないことを見出し、その改良式 (MTMO 式) を提出するとともに、この式の適用性を種々のサスペンションについて実験的に確かめた。

2. 高分子液体に粒子を分散させるときには、粒子間相互作用に基づく内部構造の緩和のために、高分子液体自身の最長緩和時間より長いタイムスケール領域に特有かつ顕著な現象が現われることを、定常流動特性、線形および非線形粘弾性関数のいずれの実験結果においても認め、これが分散系の最大の特徴の一つであることを初めて明確にした。このような分散系特有の現象は、たとえば粘弾性関数の周波数依存性曲線では、ゴム状平坦領域より低周波数側における第二平坦部として現われるが、その高さに相当する応力がいわゆる降伏値に相当することを確認している。著者はさらに、今まで行なわれることのなかったきわめて低い周波数およびせん断速度における実験に成功し、この領域で流動曲線または複素剛性率曲線が平坦部から再び低下する現象を観察し、その結果に基づいて、サスペンションには一般的に存在すると考えられてきた降伏値が見掛け上存在するだけであって実在はしないという重要な結論を得るとともに、降伏値に対して新しい解釈を与えている。

3. サスペンションに特有の上述の平坦部の高さ（最長緩和時間）に及ぼす粒子濃度、ひずみ、温度などの影響を詳細に検討し、高さは分散媒の粘度、粒子濃度およびひずみに、幅は分散媒の粘度、粒子濃度および温度によって決定されるなどの新しい知見を得ている。

4. 高分子液体が数百%という大きいひずみにおいて初めて非線形粘弾性を示すのに反し、サスペンションは数%程度の小さいひずみにおいても顕著な非線形粘弾性を示すことに着目し、Green と Rivlin の積分形構成方程式に基づいてその非線形動的粘弾性の測定原理と粘弾性関数の決定法を確立した。これによって従来不可能であった分散系の非線形動的粘弾性現象の解析が可能になるので、この分野の研究の新しい展開に貢献するところが大きいものと思われる。

5. 種々のサスペンションの非線形動的粘弾性関数を周波数、ひずみ、粒子濃度および温度の関数として測定し、正弦的ひずみに対する応答応力がひずみと同じ周期をもった非正弦的周期関数であって基本振動と奇数次の高調波成分に解析できること、非線形動的粘弾性関数の周波数依存性曲線にも低周波数領域で第二平坦部が現われ、その高さが粒子濃度とともに増大すること、非線形動的粘弾性関数にも時間-温度の重ね合わせが可能で、移動係数はすべての関数に共通で粒子濃度とひずみにはほとんど依存せず、その温度依存性は WLF 形であること、またこれらの非線形関数はすべてのタイムスケールにおいてひずみ

の増大とともに低下することなど多くの知見を得ている。このような研究は著者のものが初めてである。

以上を要するに、本論文は高分子液体を分散媒とするサスペンションのレオロジー的性質に関して、あるいは新しい方法を用い、あるいは未到の領域まで測定範囲を拡張するなどして独創的な研究を行ない、広範な実験結果に基づいて高分子液体と比較したときのサスペンションのレオロジー的性質の特徴を明確にしたものであって、学術的に寄与するところ大きく工業に資するところも少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。