

令和5年度 卒業論文

からみあったポリスチレン溶融体の非線形クリーブコンプライアンスとエッジ形状の観測

2024年3月

名古屋大学 工学部 物理工学科増淵研究室

082020462 福田悠司

要旨

高分子溶融体の非線形クリープの報告は非常に限定的である。非線形域の応力の測定にはエッジ形状が不安定になる、エッジフラクチャーという現象が伴う。高分子の粘弾性測定のデファクトスタンダードとして認識されているポリスチレン溶融体を用いてクリープ測定を行ったところ、応力が小さい時は線形クリープを確認することができた。一方で、クリープ測定にて加える応力が 3000Pa を超える場合に短時間領域で線形クリープから逸脱する場合があることがわかった。前記のエッジフラクチャーは非線形クリープ測定時に生じる代表的なアーティファクトであることが知られ、エッジフラクチャーの有無を確認するために治具エッジ部をレオメーター内に設置されたカメラで観測を試みたが視覚的に明確な変化は確認することができなかった。ただし、先行研究で指摘されているエッジフラクチャー条件に照らすと、3000Pa でのクリープ測定時にはエッジフラクチャーが起きている可能性は否定できなかった。加えて、本研究において線形クリープから逸脱した 6000Pa、10000Pa の応力を加えたクリープ測定においてはもれなく負の Axial force を示していることがわかった。これは試料内部の応力場異常を示唆しており、負の Axial force と共に観測される線形クリープからの逸脱は常に高クリープコンプライアンス側で起こる。Axial force が無視できない場合には、系内の分子は非平衡状態にあることと対応し、その状態異常が短時間領域における線形クリープからの逸脱を引き起こしている可能性がある。故に、エッジフラクチャーの有無の視覚的観察のみならず、Axial force 異常も非線形クリープ測定のアーティファクトを引き起こす可能性があるため注意を払う必要がある。総括すると高応力状態におけるポリスチレンの溶融体のクリープ測定では、視覚的な形態異常を観測するよりも先に短時間領域にて線形クリープから逸脱した振る舞いを呈する場合があり、それは系の Axial force 異常を伴っていた。この振る舞いはエッジフラクチャーによって引き起こされた可能性があり、非線形クリープのアーティファクトを生じる要因の内、エッジフラクチャーが主要な因子と考えられてきたが、それに加えて Axial force 異常も短時間領域での非線形クリープを引き起こす可能性が示唆された。

目次

要旨	1
第1章 序論	3
1.1 粘弾性体のクリープ測定	3
1.2 高分子の非線形クリープコンプライアンス	4
1.3 エッジフラクチャー	5
1.4 本研究の目的	6
第2章 実験方法	7
2.1 用いた試料	7
2.2 線形粘弾性測定	7
2.3 クリープ測定	8
2.4 エッジ形状撮影	8
第3章 実験結果	9
3.1 線形粘弾性測定の結果	9
3.2 クリープ試験の結果	13
3.3 エッジ形状撮影の結果	17
第4章 考察	19
4.1 エッジフラクチャーの発生条件	19
第5章 結論	21
謝辞	22
付録	23
参考文献	25

第1章

序論

1.1 粘弾性体のクリープ測定

クリープ試験は物質の塑性や粘弾性を評価するために用いられている。この試験では物質に一定の応力を加えたときのひずみの時間変化を記録する。せん断場の場合、せん断ひずみの時間変化 $\gamma(t)$ を記録し、与えたせん断応力 σ との関係を議論する。レオロジー的に理想的な固体であるフック弾性体の場合、弾性率 G は時間変化せず、 $\gamma = \sigma/G$ であるから、 σ が一定であれば γ も一定となり時間変化しない。一方、ニュートン流体の場合は粘度を η として $\dot{\gamma} = \sigma/\eta$ であるから、 $t = 0$ のとき $\gamma = 0$ とするならば $\gamma(t) = (\sigma/\eta)t$ となって、時間変化に比例して γ は大きくなる。いずれの場合でも $\gamma(t)$ は σ に比例するので、

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma} \quad (1.1)$$

となる量を定義すれば σ の影響を除外して議論できると期待される。この $J(t)$ をクリープコンプライアンスという。また多くの場合で σ が小さければ上述したように $J(t)$ は σ に依存しないので、そのような $J(t)$ を線形クリープコンプライアンスという。

1.1.1 粘弾性体の線形クリープコンプライアンス

粘弾性液体は、短時間では固体、長時間では液体として振る舞う物質である。上記のクリープ試験の場合、 σ が大きくなければ $J(t)$ は以下のフォークト模型で表現できることが知られている。

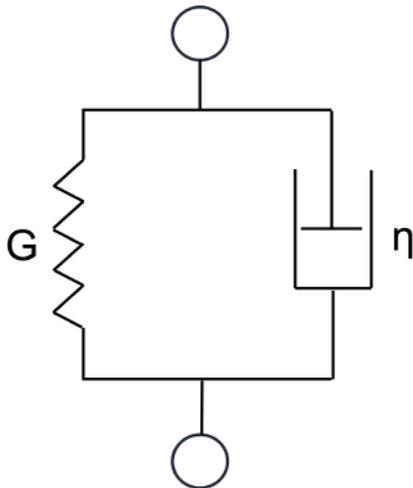


図 1.1 フォークト模型

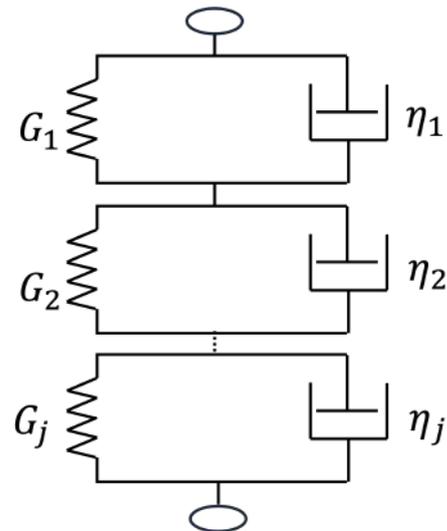


図 1.2 一般化フォークト模型

このとき $J(t)$ は以下の式で書かれる。

$$J(t) = \frac{1}{G}(1 - e^{-t/\tau}) \quad (1.2)$$

τ は緩和時間で、 $\tau = \eta/G$ で表される。実在の粘弾性物質を記述するために図 1.2 のような一般化されたフォークト模型が考えられた。式 1.3 で表される。

$$J(t) = \sum_j \frac{1}{G_j}(1 - e^{-t/\tau_j}) \quad (1.3)$$

ここで G_j は遅延モード j の弾性率、 τ_j は緩和時間 (または遅延時間とも呼ばれる) である。この式から、短時間の極限では $J(t) = \sum_j \frac{1}{G_j}$ となって時間変化はなく、その値は $G_\infty \equiv \sum_j G_j$ の逆数となる。また長時間の極限では $J(t) = \frac{t}{\sum_j G_j \tau_j}$ となって時間に比例して変化し、比例定数は $\eta_0 \equiv \sum_j G_j \tau_j$ の逆数となる。式 1.3 のパラメーター (G_j, τ_j) が決まれば、中間域における時間変化も決まる。

式 1.3 のパラメーター (G_j, τ_j) は、緩和スペクトルと言われるものであり、系が平衡状態に近いときのダイナミクスを示す物質パラメーターである。(クリープ測定で決められた場合は遅延スペクトルと言われることもある。) 平衡状態近傍であれば系の緩和挙動は変形モードに依存しないので、別の測定で決めることもできる。事実、式 1.3 で書ける $J(t)$ には σ の効果は入らないので、線形クリープコンプライアンスを表すものである。

1.2 高分子の非線形クリープコンプライアンス

σ が大きくなるにつれて $J(t)$ は式 1.3 で書けなくなり、 σ に複雑に依存する。この理由は系が平衡状態から大きくずれるためである。ここでは Ge ら [1] の研究を紹介する。この研究はポリブタジエンのブタジエンオリゴマー溶液に対して行われたもので、測定温度は室温、治具は直径 25mm コーン角 2° のコーンプレート治具、レオメーターは Antonpaar 社の MCR301 が用いられた。 σ が小さく 310Pa 以下の時は $J(t)$ は σ に依存せず、上述のように線形挙動を示している。 σ が 370Pa 以上になると、 $J(t)$ は長時間側で線形挙動から上方にずれていき、 σ が大きいほど $J(t)$ のずれが大きくなる。また、長時間側で

の $J(t)/t$ の値も σ が大きいほど大きくなっている。このことは粘度が下がっていることに対応している。このときのひずみ速度 $\dot{\gamma} = J(t)\sigma/t$ を考えると、粘度低下は定常せん断測定下でのシアシニングに対応している。定常せん断測定における粘度成長曲線 $\eta^+(t) = \sigma(t)/\dot{\gamma}$ と $J(t)$ は、 $\dot{\gamma}$ と σ が小さい線形粘弾性条件では同じ情報を含み相互に変換できる。Ge ら [1] は定常状態における粘度がクリープコンプライアンスから求まる粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ がクリープコンプライアンスから求まる粘度とほぼ同じになることを報告している。

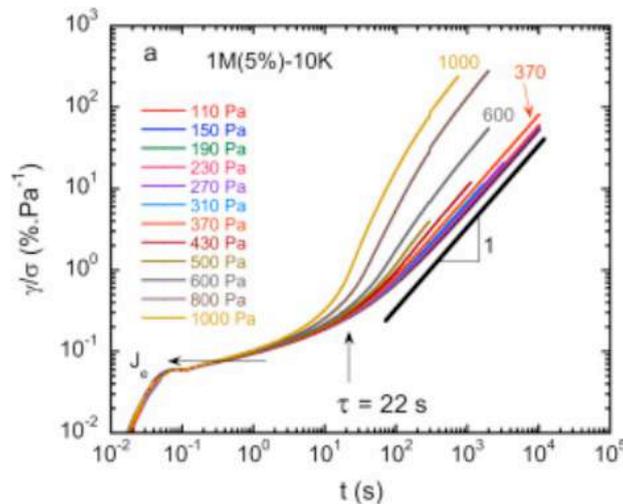


図 1.3 ポリブタジエンのクリープ測定 [1]

1.3 エッジフラクチャー

非線形のレオロジー測定は大きな応力や高速な流動を試料に加えるため、装置または測定に問題が発生することがある。[2] まず系に均一な変形が加わらない可能性がある。例えば治具と試料の間でのスリップ [3] やシアバンド [4] が発生すると変形が局在化するため、均一な変形が与えられた場合のバルク試料の応答とは異なる結果となる。また二次流れの発生などで層流とならない場合がある [4]。これらに加えて、回転レオメーターにはエッジフラクチャーと呼ばれる現象も発生する。以降は特にエッジフラクチャーについて考える。図 1.4 に Hutton[5] の論文から転載した写真を示す。直径が 3.25cm でコーン角が 4° のコーンプレートを用い、 20°C でシリコンオイル MS 200/200000(Midland Silicones) に 7.2s^{-1} のスタートアップせん断変形を与えたときの様子を示している。左の図では治具の間に試料が充填されているが、せん断後の右の図では試料の中央部が凹型になっている。回転型レオメーターでは、トルクを応力に変換するため、コーンプレート治具の外周部でこのように試料が変形すると、試料が失われた外周部が発生するはずのトルクがなくなり、見かけ上のトルクが減少して応力の測定値も減少する。仮に非線形クリープ測定中に図 1.4 のようなエッジフラクチャーが発生したとする。エッジフラクチャーによる試料からの抵抗の減少は、クリープにおいてはひずみ速度の増加に現れる。Ravindranath と Wang[6] はポリブタジエンのブタジエンオリゴマー溶液の非線形クリープにおけるエッジフラクチャーの影響を議論している。測定温度は室温であり、測定装置は ARES である。測定治具にはコーンプレートだけでなくコーンパーティションプレート治具も用いられている。コーンパーティショ

ンプレートの内側のコーン径は 12.5 mm、外側のプレート径は 15mm である。分子量 1M で濃度が 10% の溶液において、 $\sigma=1800\text{Pa}$ のとき、コーンプレートの場合とコーンパーティションプレートの場合が直接比較されている。コーンプレートの測定ではエッジフラクチャーの影響が出て $\dot{\gamma} = J(t)\sigma/t$ がコーンパーティションプレートの場合よりも優位に大きくなり、さらに長時間域でも定常値を示していない。

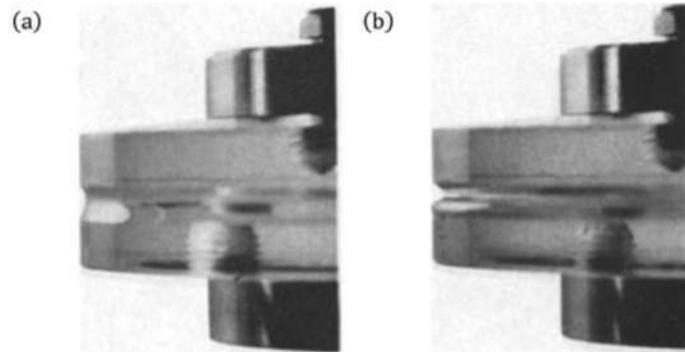


図 1.4 (a) エッジフラクチャーあり (b) エッジフラクチャーなし [5]

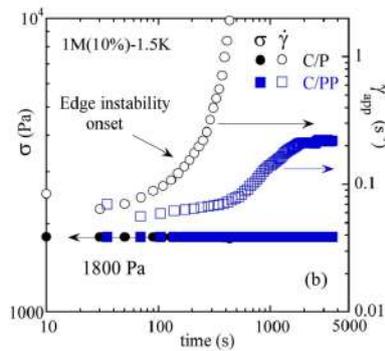


図 1.5 $\sigma=1800\text{Pa}$ でのコーンプレート、コーンパーティションプレートの測定結果 [6]

1.4 本研究の目的

ここまで見たように非線型粘弾性測定においてはエッジフラクチャーの効果を考慮しなければ真つ当なデータをえることはできない。そこで本研究では粘弾性液体の非線形クリープ測定におけるエッジフラクチャーの直接観察とその効果の検討を目的とする。

第 2 章

実験方法

2.1 用いた試料

ポリスチレン (Aldrich 製) $M_w=192000$ g/mol を用いた。以後この試料を PS192k と呼ぶ

2.2 線形粘弾性測定



図 2.1 DHR2

図 2.1 は TA-Instruments 社製の DHR2 である。

ポリスチレンの線形粘弾性を行い、 G' 、 G'' の周波数分散のマスターカーブを作成した。レオメーターは DHR2 を使い、測定治具として、直径 25mm のパラレルプレートを用いた。ギャップは 1000 μ m、周波数は 0.1rad/s から 100rad/s、測定温度は 140、160、180、200、220、240 $^{\circ}$ Cで行い、各温度のひずみは、140、160、180 $^{\circ}$ Cでは 1.0%、200、220 $^{\circ}$ Cでは 3.0%、240 $^{\circ}$ Cでは 5.0% とした。そのデータを用いて、基準温度 180 $^{\circ}$ Cで周波数分散のマスターカーブを作成した。

2.3 クリープ測定

DHR2 を用い、ポリスチレンのクリープコンプライアンスを測定した。測定治具として、直径 25mm のコーンパラレルプレート治具を用いた。コーン角は 2° の物を用いた。測定温度は 180 °C で行った。応力は、100Pa, 1000Pa, 3000Pa, 6000Pa, 10000Pa で測定した。

2.4 エッジ形状撮影

DHR2 レオメーターの環境テストチャンバー内に設置のカメラで、測定時に試料の側面 (エッジ形状) を撮影した。

第3章

実験結果

3.1 線形粘弾性測定の結果

図 3.1 に線形粘弾性測定から得られた、180 を基準としたマスターカーブを示す。動的粘弾性測定とは振動するひずみを与える測定法である。

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t \quad (3.1)$$

式 1.1 は振動印加の式である。式 3.1 は振動印加の式である。弾性体では、ひずみに対して同位相の応力が生じる。また粘性体では、ひずみに対して $\pi/2$ だけずれた応力が生じる。粘弾性体では、ひずみに対してその中間の $0 < \delta < \pi/2$ ずれた応力が生じる。

$$\sigma(t) = \gamma_0 G'(\omega) \cos(\omega t) - \gamma_0 G''(\omega) \sin(\omega t) \quad (3.2)$$

第 1 項は弾性成分、第 2 項は粘性成分を表す。また G' 、 G'' をそれぞれ貯蔵弾性率、損失弾性率という。

3.1.1 温度-時間換算則

高分子溶融体のように相転移を示さず運動が単一の起源で支配されている系の場合、粘弾性測定における時間あるいは周波数スケールの変化と温度変化は互換となり、温度-時間換算則が成り立つことが知られている。[7] 基準温度を決め、各温度で得られたデータを周波数 ω 方向に平行移動してグラフを重ねてできる曲線をマスターカーブという。またこの時の移動量を a_T (シフトファクター) という。高分子溶融体のシフトファクター a_T は WLF の経験式

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + T - T_r} \quad (3.3)$$

にフィッティングすることができる。 C_1, C_2 は高分子の種類と基準温度 T_r によって決まる定数である。[8]

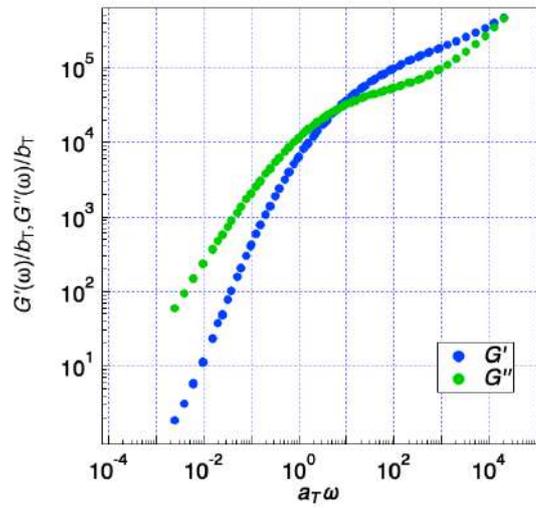


図 3.1 ポリスチレンの G', G''

高周波数では G', G'' の ω の依存性が低い平坦部領域が見られ、低周波数側では、 $G' \propto \omega^2$ 、 $G'' \propto \omega$ となる流動領域が見られた。

シフトファクターは図 3.2 のようになった。

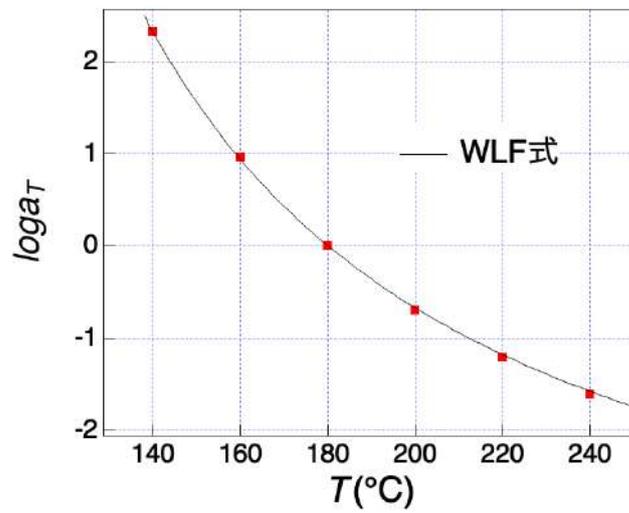


図 3.2 シフトファクター

シフトファクター a_T は、温度が上がるにつれて減少した。この結果を WLF 式の $C_1=4.8$ 、 $C_2=123$ として比較したところ妥当な一致となった。

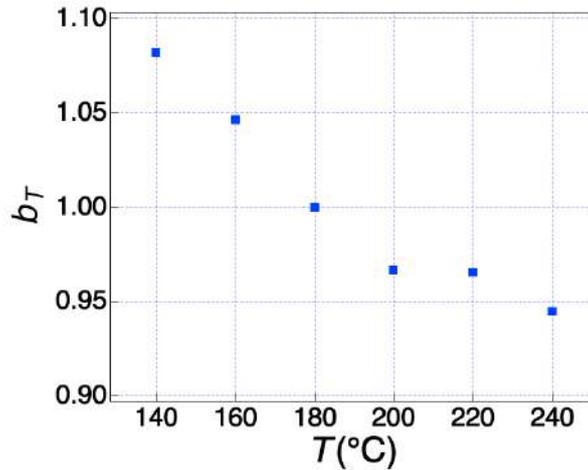


図 3.3 縦シフトファクター

縦シフトファクター b_T も同じく温度が上がるにつれて減少した。平坦弾性率は $G = \frac{\rho RT}{M_e}$ で書け、 M_e は温度に依存しないので、 b_T の温度依存性は ρT の温度依存性によるものである。

この線形粘弾性のデータからクリープコンプライアンスを算出した。

線形粘弾性データはクリープコンプライアンスと相互に変換可能である。[9] 単一 Maxwell モデルで表現できる粘弾性液体の緩和弾性率は、次のようになる。

$$G(t) = Ge^{-t/\tau} \quad (3.4)$$

τ は当該モデルの緩和時間、 G はその特徴的弾性率を表す。

このとき、 $G(t)$ に対応する G' 、 G'' は次式で与えられる。

$$G'(\omega) = G \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad G''(\omega) = G \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.5)$$

実在の粘弾性物質は、このような単純な式では記述できない。実在の粘弾性物質を記述するため、複数のモードを考慮することができるような一般化 Maxwell モデルを考える。その $G(t), G', G''$ は次のように表現できる。

$$G(t) = \sum_j G_j e^{-t/\tau_j} \quad (3.6)$$

$$G'(\omega) = \sum_j G_j \frac{\omega^2 \tau_j^2}{1 + \omega^2 \tau_j^2}, \quad G''(\omega) = \sum_j G_j \frac{\omega \tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2} \quad (3.7)$$

ここで G_j, τ_j は j 番目の Maxwell 要素の弾性率、緩和時間に対応する。次に、単一 Voigt モデルで表現できる粘弾性固体のクリープコンプライアンスは、次のようになる。

$$J(t) = \frac{1}{G}(1 - e^{-t/\lambda}) \quad (3.8)$$

ここで λ は当該モデルの遅延時間である。

上記の $J(t)$ に対応する、貯蔵クリープコンプライアンス J' 、損失クリープコンプライアンス J'' は次式で表される。

$$J'(\omega) = \frac{1}{G} \frac{1}{1 + \omega^2 \lambda^2}, \quad J'' = \frac{1}{G} \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (3.9)$$

実在の粘弾性物質のクリープ挙動を表現するため、同様に一般化 Voigt 要素に加えて流動モードの寄与を考慮した $J(t)$ は次のようになる。

$$J(t) = \sum_j \frac{1}{G_j} (1 - e^{-t/\lambda_j}) + t/\eta \quad (3.10)$$

η は粘度である。

$$J'(\omega) = \sum_j \frac{1}{G_j} \frac{1}{1 + \omega^2 \lambda_j^2}, \quad J'' = \sum_j \frac{1}{G_j} \frac{\omega \lambda_j}{1 + \omega^2 \lambda_j^2} + \frac{1}{\eta \omega} \quad (3.11)$$

ここで λ_j は j 番目の Voigt 要素の遅延時間に対応する。

また J' 、 J'' は、 G' 、 G'' を用いて、次式のように表される。

$$J'(\omega) = \frac{G'}{(G')^2 + (G'')^2}, \quad J''(\omega) = \frac{G''}{(G')^2 + (G'')^2} \quad (3.12)$$

これまでの議論を踏まえれば、3.1 の粘弾性マスターカーブ (G' , G'') の結果をクリープコンプライアンス $J(t)$ に読み替えることが可能である。ここでは、一般化 Voigt 模型として 15 の Voigt 要素により、図 3.1 で示すマスターカーブに G_j 、 λ_j ($j=1, \dots, 15$) を二乗和誤差を最小化するフィットを行なった上で、これらを重ね合わせることで図 3.4 の結果を得た。また粘度は、式 3.1 の G'' から算出したゼロせん断粘度の値、24000 Pa·s を用いた。

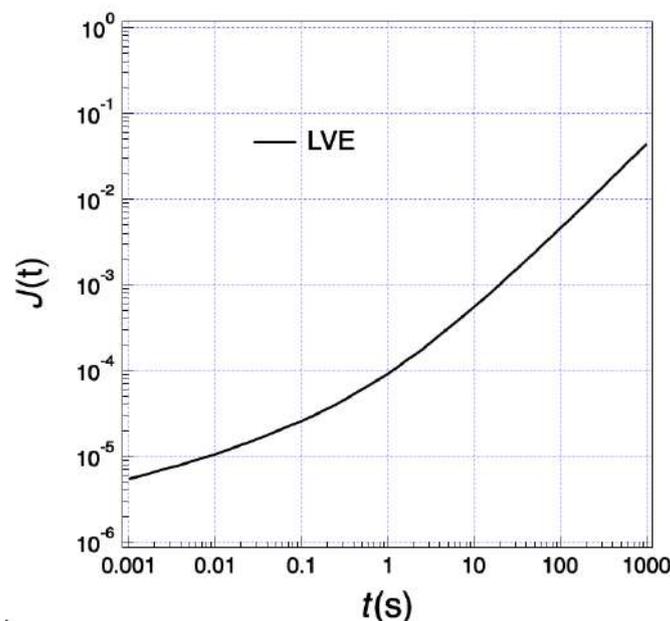


図 3.4 マスターカーブから算出したクリープコンプライアンス

ここで用いた G_j 、 λ_j ($j=1, \dots, 15$) の具体的な成分を表 3.1 示す。

表 3.1 3.4 の粘弾性マスターカーブを表現する一般化 Voigt 要素の各成分 G_j, λ_j

j	λ	G_j
1	100	15848
2	31.6	15848
3	10	31622
4	3.16	31622
5	1	100000
6	0.316	100000
7	0.1	199526
8	0.0316	199526
9	0.01	630957
10	0.00316	630957
11	0.001	630957
12	0.000316	630957
13	0.0001	1000000
14	0.0000316	1995262
15	0.00001	1995262

図 3.4 の結果を J' 、 J'' 表示したものを図 3.5 に示す。

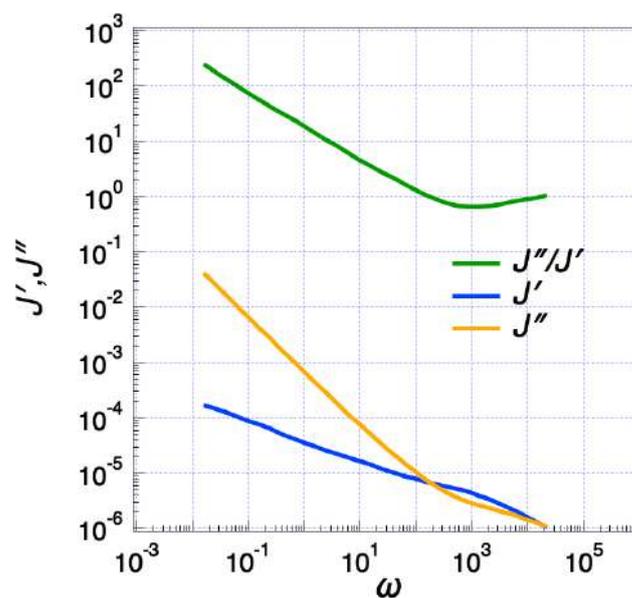


図 3.5 図 3.4 の $J(t)$ の J' 、 J'' 表示

3.2 クリープ試験の結果

図 3.6 に 100Pa と 1000Pa のクリープ測定の結果を示す。

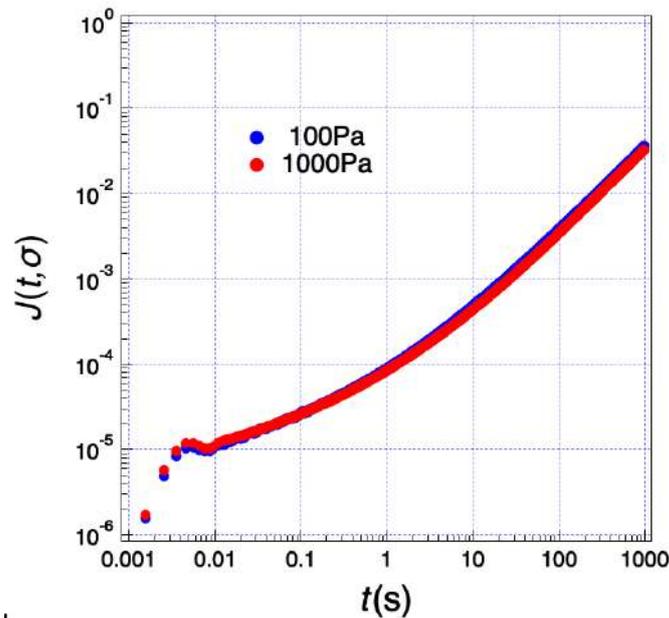


図 3.6 PS192k のクリープコンプライアンス。印加応力は $\sigma=100\text{Pa}, 1000\text{Pa}$

$\sigma=100\text{Pa}$ 、 1000Pa のクリープコンプライアンスは互いにほぼ重なっており、線形領域のデータが適切に取れているものと考えられる。

図 3.4 と図 3.6 を重ねると図 3.7 のようになった。

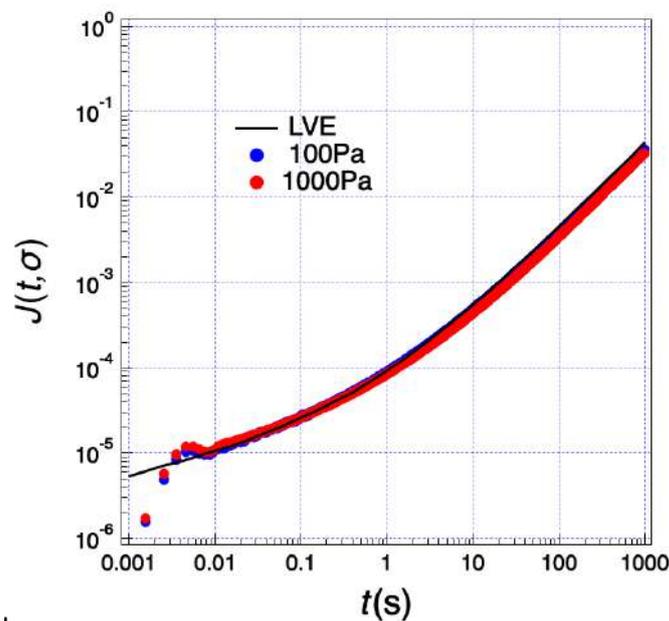


図 3.7 線形粘弾性データから得られた $J(t)$ と応力 100Pa 、 1000Pa のデータ

図 3.7 のデータは、 G' 、 G'' のマスターカーブから求めた線形領域のクリープコンプライアンスともほぼ同程度であり、測定は妥当に行えていると考えられる。

また応力 100Pa 、 1000Pa μ のデータは線形粘弾性測定の結果と 10^{-2} より早い時間では重なっていない。これはクリープリンギングと呼ばれる慣性の効果であり、慣性の効果に対して適切な補正を行えば取

り除けるものと考えられる。

図 3.8 に印加応力 3000Pa で複数回の測定を行った結果を示す。

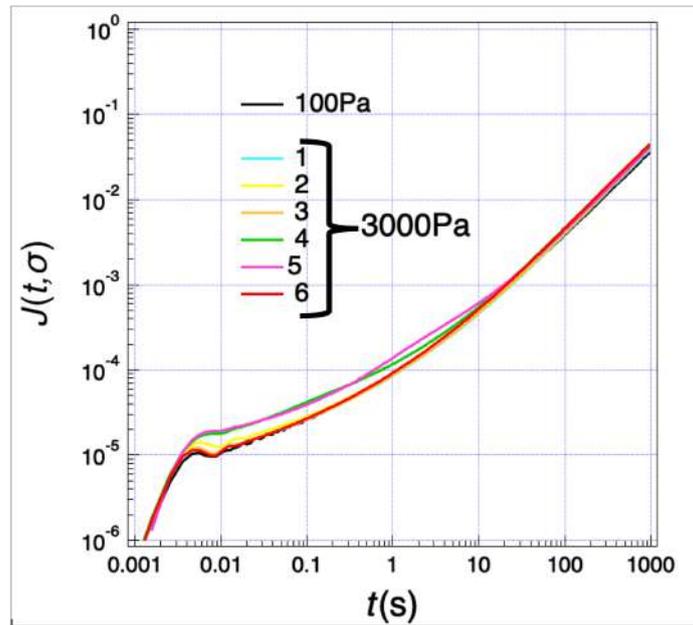


図 3.8 PS192k のクリープコンプライアンス。印加応力 $\sigma=3000\text{Pa}$ 、比較のため印加応力 100Pa(線形領域) のデータも示す。

図 3.8 より応力 3000Pa では、測定によってクリープコンプライアンスにばらつきがあることがわかる。これは低い印加応力の際とは異なる。

図 3.9 に印加応力 6000Pa で 2 回の測定を行った結果を示す。

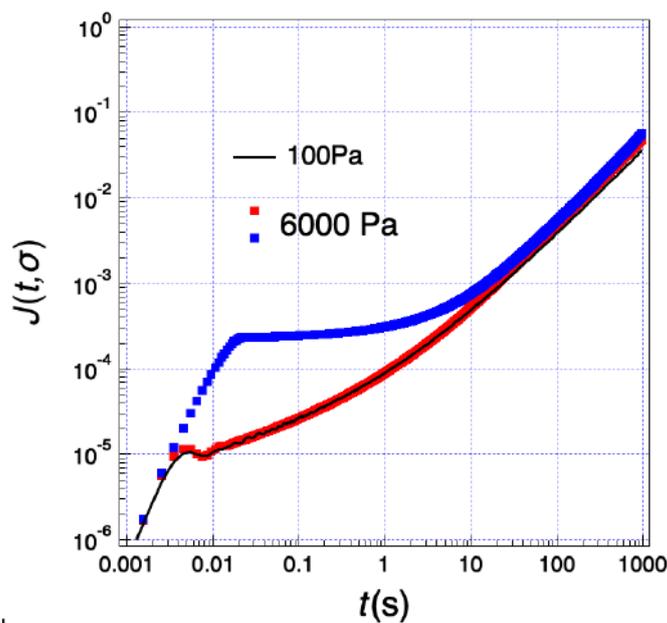


図 3.9 PS192k のクリープコンプライアンス。印加応力 $\sigma=6000\text{Pa}$

印加応力 3000Pa と同様に得られるクリープコンプライアンスは測定ごとに大きく変化した。ばらつき

は 6000Pa の方が大きかった。

図 3.10 に印加応力 10^4Pa で 3 回の測定を行った結果を示す。

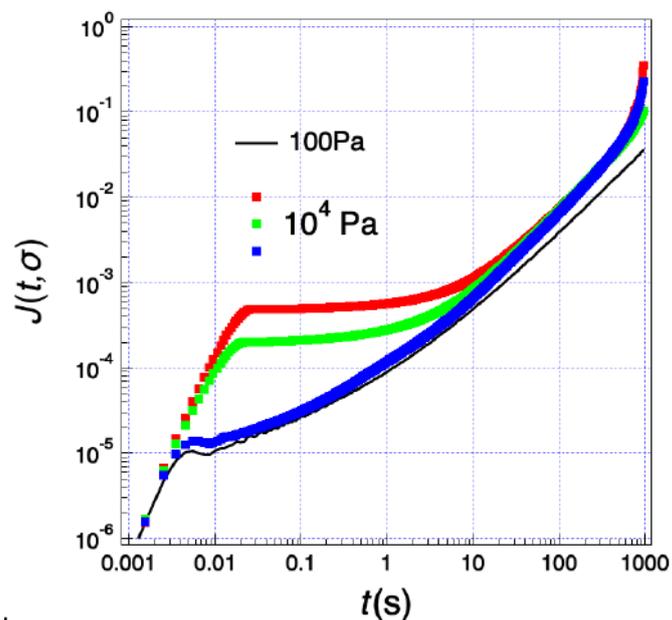


図 3.10 PS192k のクリープコンプライアンス。印加応力 $\sigma=10^4\text{Pa}$

印加応力 3000Pa、6000Pa と同様に複数回測定したデータの間にはばらつきが見られた。印加応力によらず十分長時間側ではクリープコンプライアンスは印加応力に応じたカーブへと収束していくように見える。

3.3 エッジ形状撮影の結果

非線形領域に入っていると考えられる印加応力 3000Pa の測定時にサンプルのエッジ形状の撮影を行った。図 3.8 中で高いクリープコンプライアンスを示している試料 5 のエッジ形状を図 3.11、図 3.12、図 3.13 に示す。



図 3.11 PS192k のクリープコンプライアンス測定過程におけるエッジ形状。印加応力 $\sigma=3000\text{Pa}$ 、 $t=0\text{ s}$



図 3.12 PS192k のクリープコンプライアンス測定過程におけるエッジ形状。印加応力 $\sigma=3000\text{Pa}$ 、 $t=0.1\text{ s}$



図 3.13 PS192k のクリープコンプライアンス測定過程におけるエッジ形状。印加応力 $\sigma=3000\text{Pa}$ 、 $t=1\text{ s}$

図 3.11、図 3.12、図 3.13 の画像からは大きなエッジ形状の変化は確認できなかった。一般にエッジフラクチャーは表面に不安定モードが発現してそれが成長することで生じる。不安定モードがあるとしても画像で見えるほどの大きさの不安定モードにまだ成長していない可能性が考えられる。

第4章

考察

4.1 エッジフラクチャーの発生条件

エッジフラクチャーの発生条件は理論的に検討されており、Hutton[10]によると式 4.1 で表される。

$$N_1 > k \frac{\Gamma}{H} \quad (4.1)$$

ここで N_1 は第一法線応力差、 k は試料と治具の摩擦に関する係数、 Γ は大気に対する試料の表面張力、 H はギャップサイズである。Tanner と Keentok[11] は、ギャップ全体ではなく発生するクラックのサイズ a と第二法線応力差 N_2 から以下の式を提案している。

$$|N_2| > \frac{2\Gamma}{3a} \quad (4.2)$$

この条件は Skorski と Olmsted[12] などにより Tanner 数 T_n に基づいてさらに書き換えられ、以下のように表されている。

$$T_n = \frac{|N_2|L}{\Gamma} \geq O(1) \quad (4.3)$$

この式を用いて、本研究のエッジフラクチャーの発生について考える。まずポリスチレン溶融体の表面張力として Wu の値 [13] を参考にして $\Gamma=30\text{mN/m}$ とする。特徴的長さ H と L はいずれも最外周部でのギャップサイズとして $0.44 \times 10^{-3} \text{ m}$ とする。式 4.1 の k は 1 とする。クラックのサイズは $a=0.1\text{mm}$ と仮定し、また N_2 については、Schweizer の先行研究 [14] から $-N_2/N_1 = 0.24$ とする。 N_1 は図 3.8 の応力 $\sigma=3000\text{Pa}$ の試料 (5) の $t=0.1\text{s}$ での実測値 $N_1=407\text{Pa}$ とする。そのとき $|N_2|=97.8\text{Pa}$ となる。これらの値から計算すると、式 4.1 中の $k\frac{\Gamma}{H}=68.2\text{Pa}$ となる。 $N_1=407\text{Pa}$ と比べると、これは式 4.1 のエッジフラクチャーが発生する条件を満たす。次に式 4.2 を検証すると、 $\frac{2\Gamma}{3a}=200\text{Pa}$ となる。 $N_2=97.8\text{Pa}$ と比べると、これはエッジフラクチャーが発生する条件を満たさない。次に式 4.3 を検証すると、 $\frac{|N_2|L}{\Gamma}=1.43$ となりこれはエッジフラクチャーが発生する条件を満たす。

上記 3 つの式で検討した結果、式 4.1、式 4.3 ではエッジフラクチャーが起きていることを示唆し、式 4.2 ではエッジフラクチャーが起きていないことを示した。総括すると、応力 3000Pa のクリープ測定では先行研究で指摘されているエッジフラクチャー基準と照らすとエッジフラクチャーが生じている可能性は否定できないが、図 3.12 のエッジ形状観察では、エッジフラクチャーを示唆するような形態異常は確認できない。ただし 3000Pa のクリープ試験で短時間域において線形から逸脱した非線形クリープの振る舞いを示すことは確かにある。そこでエッジフラクチャー基準の算出に関連する N_1 (付録図 5.1, 図 5.2) に着目する。そうすると、非線形クリープを呈しつつもエッジフラクチャー基準を満足しない領域にて

Axial force が負の値を示していた。Axial force が負の値を取ることの物理的意味は不詳であるが、治具間に挟まれた試料の状態が非平衡状態にあり、その分子形態は平衡状態のものとは異なっていると思われる。非線形クリープが短時間領域で発現することと Axial force が負の値を取ること及び分子形態との関係については今後研究を深めていく必要がある。また、エッジフラクチャー基準を満足する 10^4Pa におけるクリープ測定ではそれ以下の応力レベルでは確認できなかった長時間域における線形クリープからの逸脱を示した。この振る舞いはエッジフラクチャーによって引き起こされた可能性があり、非線形クリープのアーティファクトを生じる要因の内、エッジフラクチャーが主要な因子と考えられてきたが、それに加えて Axial force 異常も短時間領域での非線形クリープを引き起こす可能性が示唆された。

第5章

結論

本研究では粘弾性液体の非線形クリープ測定とその際のエッジフラクチャーの発生について検討した。粘弾性液体として標準的なポリスチレン溶融体を用いて測定を行ったところ、応力が小さい時は線形クリープを確認できた。この結果は線形粘弾性測定 (G' , G'') の結果と整合することも確認することができた。クリープ測定にて加える応力が 3000Pa 以上の場合には短時間領域で線形クリープから逸脱する可能性があることがわかった。エッジフラクチャーは高応力状態となることでレオメーターを用いた非線形クリープ時に試料形状が変形し、応力場に異常をきたすことをいう。このエッジフラクチャーの有無を確認するために治具エッジ部をレオメーター内に設置されたカメラで観測を試みたが視覚的に明確な変化は確認することができなかった。先行研究で指摘されているエッジフラクチャー条件は治具に垂直方向にかかる力である Axial force と治具のジオメトリによって決まるとされている。本研究において線形クリープから逸脱した 6000Pa、10000Pa の応力を加えたクリープ測定においてはもれなく負の Axial force を示しており、これは試料内部の応力場異常を示唆している。負の Axial force と共に観測される線形クリープからの逸脱は常に高クリープコンプライアンス側で起こる。Axial force が無視できない場合には、系内の分子は非平衡状態にあることと対応し、その状態異常が短時間領域における線形クリープからの逸脱を引き起こしている可能性がある。故に、Axial force に異常が見られる際のレオロジー測定結果は注意深く議論する必要があると考えられ、そのときの系内の分子鎖がどのような形態をとっているかを観測することができれば、この点について深掘りできる可能性があり、これは今後の課題にしたい。総括すると高応力状態におけるポリスチレンの溶融体のクリープ測定では、視覚的な形態異常を観測するよりも先に線形クリープから逸脱した振る舞いを呈する場合があります、それは系の Axial force 異常を伴うことが示唆された。

謝辞

本研究は多くの方々の協力とご支援なしでは行うことはできなかったものと深く感謝しております。この場を借りて以下の皆様に感謝の意を表したく存じます。増渕雄一先生には、研究内容に関する貴重なご助言、卒業論文の添削を丁寧に行なってくださいました。畝山多加志先生には、研究の方法や方針の親身なご指導をいただきました。土肥侑也先生には、日々の研究指導、卒業研究発表の準備に多大なご尽力をいただきました。石田崇人先生には、研究指導、卒業論文について大変多くの指導をいただきました。心より感謝申し上げます。仲井文明先輩には研究の方針のアドバイス、励ましの言葉をいただき深く感謝意しております。大石達真先輩との貴重な対話は研究室生活を大変充実したものにしていただきました。市川千陽先輩にはポリスチレンについてのご教授、困難を乗り越えるためのご支援をいただきました。鈴木海渡先輩には日々の研究生活に関するご指導をいただきました。山脇悠矢先輩には日々の指導はもちろん、最初のゼミで熱心にアドバイスしていただきました。感謝申し上げます。M1の先輩方にも多くのご指導をいただきました。B4のみなさんのおかげで楽しい研究生活をおくることができました。心からの感謝を込めて謝辞とさせていただきます。

付録

図 5.1 に印加応力 $\sigma=6000\text{Pa}$ での Axial force の時間変化を示す。

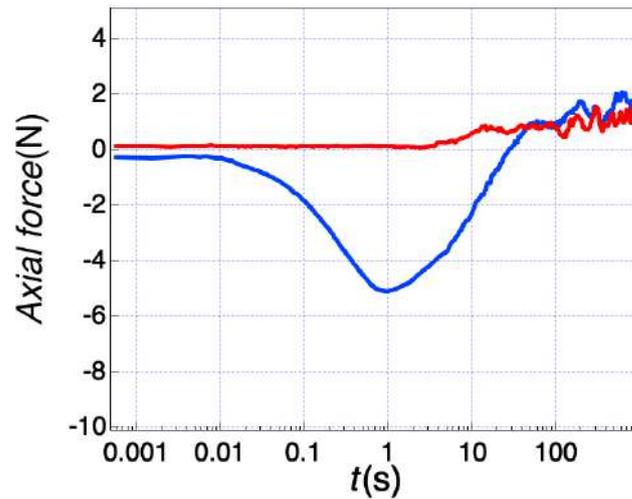


図 5.1 PS192k の Axial force。印加応力 $\sigma=6000\text{Pa}$

図 5.1 のグラフの色は、図 3.9 に対応している。図 3.9 のデータと同じように図 5.1 の Axial force にもばらつきが見られる。図 5.2 に印加応力 $\sigma=10000\text{Pa}$ での Axial force の時間変化を示す。

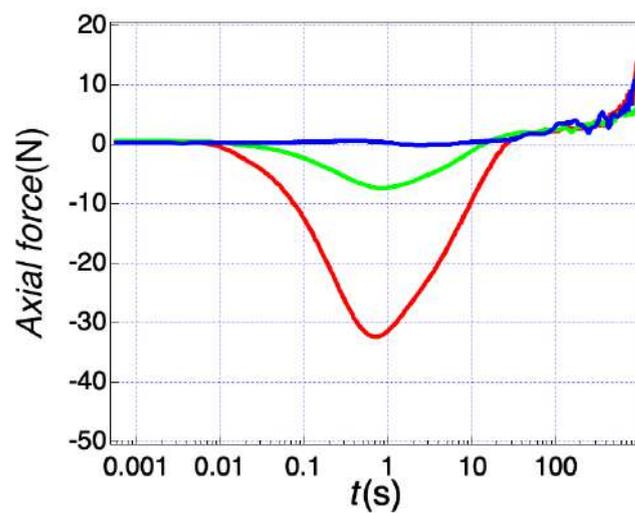


図 5.2 PS192k の Axial force。印加応力 $\sigma=10^4$ Pa

図 5.2 のグラフの色は、図 3.10 に対応している。図 3.10 のデータのばらつきと図 5.2 の Axialforce のばらつきが対応してるように見える。

参考文献

- [1] Sirui Ge, Xiangyang Zhu, and Shi-Qing Wang. Watching shear thinning in creep: Entanglement-disentanglement transition. *Polymer*, Vol. 125, pp. 254–264, 2017.
- [2] San To Chan, Stylianos Varchanis, Simon J. Haward, and Amy Q. Shen. Perspective on edge fracture. *Journal of Rheology*, Vol. 67, No. 4, pp. 949–963, 2023.
- [3] Shi-Qing Wang, S. Ravindranath, and P. E. Boukany. Homogeneous Shear, Wall Slip, and Shear Banding of Entangled Polymeric Liquids in Simple-Shear Rheometry: A Roadmap of Nonlinear Rheology. *Macromolecules*, Vol. 44, No. 2, pp. 183–190, 2011.
- [4] Ewan J. Hemingway and Suzanne M. Fielding. Interplay of edge fracture and shear banding in complex fluids. *Journal of Rheology*, Vol. 64, No. 5, pp. 1147–1159, 2020.
- [5] J. F. Hutton. Fracture and secondary flow of elastic liquids. *Rheol Acta*, Vol. 8, No. 1, pp. 54–59, 1969.
- [6] Sham Ravindranath and Shi-Qing Wang. Steady state measurements in stress plateau region of entangled polymer solutions: Controlled-rate and controlled-stress modes. *Journal of Rheology*, Vol. 52, No. 4, pp. 957–980, 2008.
- [7] 新講座・レオロジー. 日本レオロジー学会, 2014年12月8日.
- [8] 邦宏尾崎. レオロジーの世界. 工業調査会, 2004.
- [9] Graessley William W. *Polymeric Liquids & Networks: Dynamics and Rheology*. Garland Science.
- [10] J. F. Hutton and Theodore Morris Sugden. The fracture of liquids in shear: The effects of size and shape. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 287, No. 1409, pp. 222–239, 1997.
- [11] R. I. Tanner and M. Keentok. Shear Fracture in Cone-Plate Rheometry. *Journal of Rheology*, Vol. 27, No. 1, pp. 47–57, 1983.
- [12] S. Skorski and P. D. Olmsted. Loss of solutions in shear banding fluids driven by second normal stress differences. *Journal of Rheology*, Vol. 55, No. 6, pp. 1219–1246, 2011.
- [13] Souheng Wu. Surface and interfacial tensions of polymer melts. II. Poly(methyl methacrylate), poly(n-butyl methacrylate), and polystyrene. *J. Phys. Chem.*,

- Vol. 74, No. 3, pp. 632–638, 1970.
- [14] Thomas Schweizer. Measurement of the first and second normal stress differences in a polystyrene melt with a cone and partitioned plate tool. *Rheol Acta*, Vol. 41, No. 4, pp. 337–344, 2002.