

令和7年度 修士学位論文

コーン分割プレートを用いたエッジフラクチャーを示すポリ  
スチレンメルトのスタートアップ測定

2026年2月

名古屋大学 大学院工学研究科 物質科学専攻  
ナノ解析物質設計学講座 レオロジー物理工学研究グループ

282422203 福田悠司

コーン分割プレートを用いたエッジフラクチャーを示す  
ポリスチレンメルトのスタートアップ測定

レオロジー物理工学研究グループ 福田 悠司

【緒言】 高せん断速度条件下における高分子メルトのレオロジー測定では、試料自由表面の不安定化に起因するエッジフラクチャーが発生し、正確な測定が困難となる。コーン分割プレート (cone-partitioned plate; CPP) 治具は、エッジフラクチャーが発生した場合でも安定かつ高精度なレオロジー測定を可能とする治具である。一方で、CPP 治具は新規かつ特殊な構造を有するため、使用可能な測定環境が限られている。これに対し、広く普及しているコーンプレート (cone-plate; CP) 治具は、エッジフラクチャーが発生しない条件下では簡便かつ有用である。

本研究では、同一試料に対して CPP 治具および CP 治具を用いたスタートアップせん断測定を行い、両治具で得られるみかけの粘度成長関数を系統的に比較した。得られた実験結果を基に、CP 治具を用いたレオロジー測定におけるエッジフラクチャーの発生条件およびその進行度を明らかにするとともに、CPP 治具との比較を通じて、所定の誤差範囲内で CP 治具によるスタートアップ測定が可能なせん断領域を評価した。

【実験】 試料には、分子量 192k g/mol のポリスチレン(Aldrich)を用い、レオメーターは MCR702e を用い、測定治具として、直径 25mm の CP および CPP 治具を用いた。測定温度は 180 °C で統一し、せん断速度は、0.01, 0.1, 0.3, 1, 3, 5 s<sup>-1</sup> でのスタートアップ測定を行った。スタートアップ測定では、一定のせん断速度  $\dot{\gamma}$  が実現するようにひずみを与える。初期時刻  $t = 0$  において試料が平衡状態にあるとすると、 $\gamma(t) = \dot{\gamma}t$  となるようにひずみを与える。このとき、時間に依存する応力 (応力成長関数) が得られる。応力は時間  $t$  およびせん断速度  $\dot{\gamma}$  の関数であり、 $\sigma^+(t, \dot{\gamma})$  と表される。粘度成長関数  $\eta^+(t, \dot{\gamma})$  とは、 $\eta^+(t, \dot{\gamma}) = \sigma^+(t, \dot{\gamma}) / \dot{\gamma}$  により定義される。

【結果および考察】 Figure 1 からせん断速度 0.01 s<sup>-1</sup> のような低せん断速度条件では、エッジフラクチャーの影響が認められず、CP および CPP 治具で得られた粘度成長関数は、おおむね一致している。一方、せん断速度が増加するとエッジフラクチャーが発生し、CP 治具による測定値は CPP 治具による測定値から次第に乖離していく。そこで CPP 治具で得られた粘度成長関数を基準とし、CP 治具の測定値との相対誤差  $\delta(t, \dot{\gamma})$  を、

$$\delta(t, \dot{\gamma}) = [\eta^+_{\text{CPP}}(t, \dot{\gamma}) - \eta^+_{\text{CP}}(t, \dot{\gamma})] / \eta^+_{\text{CPP}}(t, \dot{\gamma}) \times 100$$

で定義し、その時間変化を Figure 2 に示した。

Figure 2 よりせん断速度 0.01 s<sup>-1</sup> の  $\delta(t, \dot{\gamma})$  は時間とともにデータのばらつきが軽減し、 $\delta(t, \dot{\gamma})$  は低減する。せん断速度が大きい条件では時間と共に  $\delta(t, \dot{\gamma})$  は増大する。本研究では、 $\delta(t, \dot{\gamma}) = 10$  をエッジフラクチャーの影響を無視できない基準と解釈し、この値に到達する時間を  $t_c$  と定義した。各せん断速度における  $t_c$  は、CPP 治具により得られた粘度成長関数が極大値に到達する時間とほぼ一致することが分かった。したがって、粘度成長関数が極大値に達した後の領域では、エッジフラクチャーの影響が顕著となり、定常値についての議論は困難であることが明らかになった。

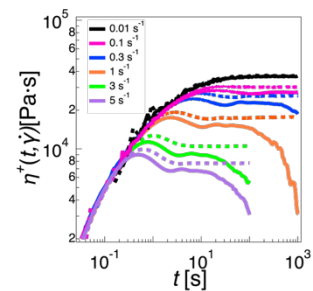


Figure 1. Viscosity growth functions measured using CP and CPP geometries at shear rates of 0.01–5 s<sup>-1</sup>

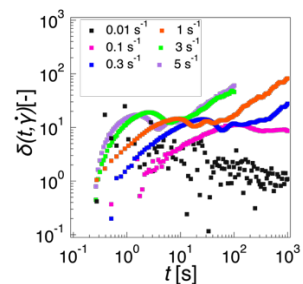


Figure 2. Relative error  $\delta(t, \dot{\gamma})$  of the viscosity growth function measured using CP and CPP geometries at shear rates of 0.01–5 s<sup>-1</sup>

# 要旨

本研究では、高分子メルトの非線形せん断流動測定において一般的に用いられているコーン・プレート（Cone-Plate, CP）治具の適用限界を明らかにすることを目的とし、コーン分割プレート（Cone-Partitioned Plate, CPP）治具との比較測定を行った。試料には高分子量ポリスチレンメルトを用い、まず線形粘弾性測定を実施することで、試料の基本的なレオロジー特性および測定条件の妥当性を確認した。次に、一定せん断速度下におけるスタートアップせん断測定を行い、粘度成長関数を CP 治具および CPP 治具の両者について測定した。その結果、CP 治具を用いた測定では、高せん断速度領域においてエッジフラクチャーの発生に伴い応力信号の変動が著しく増大し、粘度成長関数が大きく減少することが確認された。さらに、CPP 治具による測定結果との比較および相対誤差の評価から、CP 治具を用いた高せん断速度測定では、定常値を信頼性高く取得することが困難である傾向が明らかとなった。また、測定中の試料外周部の挙動を詳細に調べるため、エッジ形状のカメラ撮影を行った。その結果、相対誤差が大きくなる時間領域においても、明確なエッジフラクチャーや大規模な凹みといった形状変化は観察されず、外観上はほぼ平滑なエッジ形状が維持されていることが分かった。エッジ不安定性によって、粘度成長関数には顕著な影響を及ぼすことが示され、高せん断速度下における CP 治具測定の不安定性が、視認可能な破壊現象に先行して現れる可能性が示唆された。さらに、第一法線応力差の定常値を測定し、先行研究において提案されているエッジフラクチャーの発生条件との比較を行った。その結果、粘度成長関数が時間とともに減少するせん断速度条件と、減少を示さないせん断速度条件とで得られた第一法線応力差は、それぞれエッジフラクチャーの発生条件と整合する挙動を示した。本研究により、CP 治具を用いた高せん断速度下でのレオロジー測定には本質的な制約が存在することが示され、非線形レオロジー特性を正しく評価するためには、CP 治具の使用が困難である場合があることが明確となった。

# 目次

要旨	1
第 1 章 序論	3
1.1 コーンプレート (CP) ジオメトリ	3
1.2 エッジフラクチャー	4
1.3 コーン分割プレート (CPP) 治具	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 粘度成長関数測定	7
第 3 章 実験結果	9
3.1 線形粘弾性測定の結果	9
3.2 粘度成長関数測定	12
第 4 章 考察	18
4.1 エッジフラクチャーの発生条件	18
4.2 CP での高速せん断測定	19
4.3 カメラでのエッジ形状観察	19
第 5 章 結論	26
謝辞	27
参考文献	28

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 コーンプレート (CP) ジオメトリ

高分子メルトのような試料のレオロジー測定には、通常図 1.1 のようなコーンプレート (CP) 治具が用いられる。試料は円形プレートと浅い同軸のコーンとの間のギャップに保持され、両者の相対回転によってせん断変形が加えられる。コーンの先端は、少なくとも概念上は、プレートの中心に接している。(実際には、可動部同士が直接接触するのを避けるため、コーンの先端は切り落とされている。) コーンとプレートとの間のギャップ角を  $\beta$ 、半径を  $R$ 、角速度を  $\dot{\Omega}$  とする。レオメータは、トルク  $T$  および、軸力  $F$  を測定することができる。ギャップ角は通常小さく、 $0.02 \lesssim \beta/\text{rad} \lesssim 0.2$  ( $1^\circ \lesssim \beta \lesssim 10^\circ$ ) であり、試料は表面張力によってギャップ内に保持される。この系におけるせん断速度  $\dot{\gamma}$ 、応力  $\sigma$ 、第一法線応力差  $N_1$  は以下の式で算出される。[1]

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\Omega}}{\beta} \quad (1.1)$$

$$T = \int_0^R r \sigma 2\pi r dr \quad (1.2)$$

$$\sigma = \frac{3T}{2\pi R^3} \quad (1.3)$$

$$N_1 = \frac{2F}{\pi R^2} \quad (1.4)$$

式 (1.3)、(1.4) よりコーンプレートで検出される物理量に関して外周部の寄与が大きいことがわかる。式 (1.1)-(1.4) は試料に均一なせん断ひずみ場が印加されていることを仮定している。もしも均一なせん断ひずみ場を仮定できないのならば、式 (1.1)-(1.4) を用いたレオロジー測定は正当化できなくなる。つまり応力や法線応力の正確な測定ができなくなる。

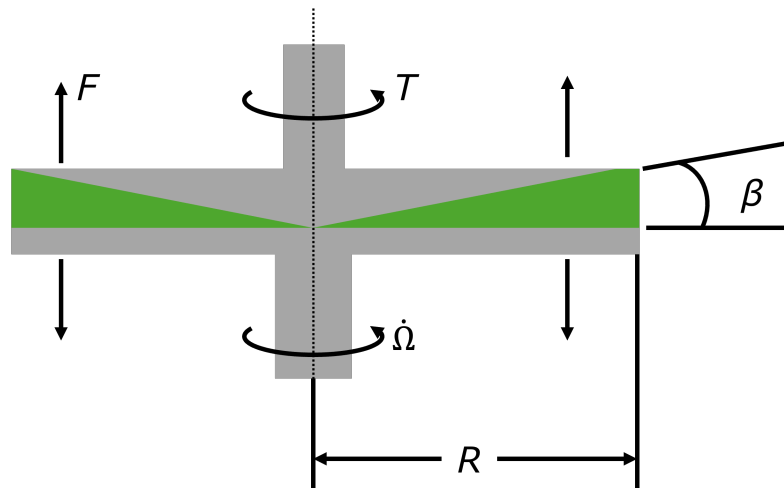


図 1.1 コーンプレート治具の模式図

## 1.2 エッジフラクチャー

CP 治具を用いると線形域のレオロジー測定は、良好に制御され高い再現性を示す。しかし、非線形流動領域の測定は困難となることが多い。これは特にからみあい高分子メルトのような粘弾性の高い材料において顕著である。高いひずみ速度下での測定では、流動不安定性が生じ、測定データの信頼性が損なわれる。例えば治具と試料の間でのスリップ [2] やシアバンド [3] 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 [3]。スタートアップ実験で観察される応力オーバーシュートの発生が、流動不安定性の発現と関連していることも確認されている [4]。このような流動不安定性の中でも本研究では、エッジ不安定性に着目する。エッジ不安定性は、強いせん断下で液体の自由表面が安定した形状を保てなくなる現象であり、高分子溶液や高分子メルトのレオロジー測定において重要な課題となる。またエッジ不安定性が起ると、成長してエッジ領域が破壊されエッジから試料内部にかけて破壊が進展する。これはエッジフラクチャーと呼ばれる。この現象は、高せん断領域での粘度や法線応力の正確な測定を妨げる。[5] さらに、エッジフラクチャーは見かけ上のシアバンドを誘発し、実験結果の解釈を複雑化させることが知られている [6]。高分子溶液では、第一法線応力差に加え、第二法線応力差が無視できない値を持つことが確認されており、これはエッジフラクチャーの発生の重要な要因である [7]。エッジフラクチャーの発生条件はさまざまな式が提案されてきた。Hutton により以下の式が提案された [8]。

$$N_1 > k \frac{\Gamma}{L} \quad (1.5)$$

$N_1$  は第一法線応力差、 $k$  は試料と治具の摩擦に関する係数、 $\Gamma$  は流体-空気界面の表面張力、 $L$  は最外周部ギャップサイズである。第一法線応力差  $N_1$  は、多くの粘弾性流体において、第二法線応力差  $N_2$  よりもその大きさが顕著であることから、エッジフラクチャーの発生に重要な量であると考えられてきた。しかし、この仮定は、その後、Tanner と Keentok によって疑問視された。彼らは、破壊力学の原理に基づいてエッジフラクチャーの判定基準を導出した。彼らはエッジフラクチャーには直径  $2a$  の大きさの半円形の初期亀裂が生じると仮定し、以下の式を提案した [9]。

$$|N_2| > \frac{2\Gamma}{3a} \quad (1.6)$$

Tanner 数  $T_n$  に基づいて、以下のような式が提案された [10]。

$$T_n = \frac{|N_2|L}{\Gamma} \geq C \quad (1.7)$$

$C$  は 1 程度の定数である。しかし式 (1.7) は、Hemingway ら [5] によって高いせん断速度では、シミュレーション結果とは整合しないことが示されている。Hemingway らは新たに以下の式を提案した。

$$\Delta\sigma \frac{|N_2|'(\dot{\gamma})}{\sigma'(\dot{\gamma})} > \frac{2\pi\Gamma}{L} \quad (1.8)$$

ここで  $|N_2|'(\dot{\gamma})$  は第二法線応力差の絶対値のせん断速度  $\dot{\gamma}$  に関する導関数、 $\sigma'(\dot{\gamma})$  は定常状態におけるせん断応力のせん断速度  $\dot{\gamma}$  に関する導関数を表す。 $\Delta\sigma$  は流体と空気との界面におけるせん断応力差、 $L$  はレオメーターのギャップ幅である。式 (1.8) の発生基準は、定常せん断流を仮定している。しかしながら、エッジフラクチャーは、スタートアップ測定などの過渡的な試験においても観測される [5]。

### 1.3 コーン分割プレート (CPP) 治具

エッジフラクチャーを抑える方法として様々な方法が提案されてきた。初期の試みでは、図 1.2 のような外周部へのカラーの装着、非混和流体によるサンプル囲みなどが検討されていたが測定は改善されなかった [11]。近年、エッジフラクチャーの影響を低減させるために CPP 治具の導入が提案されている。[11]CPP 治具とは、標準的なコーンと、内側プレートおよび外周部に分割された平板とを組み合わせた構造からなる。内側プレートはレオメーターのトランスデューサーに接続されている一方、外周部はレオメーターのフレームに固定されている。外周部の役割は、測定に必要な量よりも多くの試料を保持することであり、これにより試料半径が測定領域の半径を上回るようにする点にある。図 1.3 に CPP ジオメトリの模式図を示す。試料全体の半径  $R$  は、測定領域の半径よりも大きい。外周部は、内半径  $R_i$  を持ち、内軸とは距離  $d = R_{\text{stem}} - R_i$  によって完全に分離されている。外側半径  $R_e$  は試料半径  $R$  の定常値よりも大きい。 $R_e - R_i$  の領域は非測定領域である。試料のエッジでフラクチャーが発生した場合、それは直ちに測定領域へ侵入するわけではなく、一定の時間をかけて伝播する。したがって、フラクチャーが測定体積に到達するまでの間は、信頼性の高い粘度測定が可能である。[12]

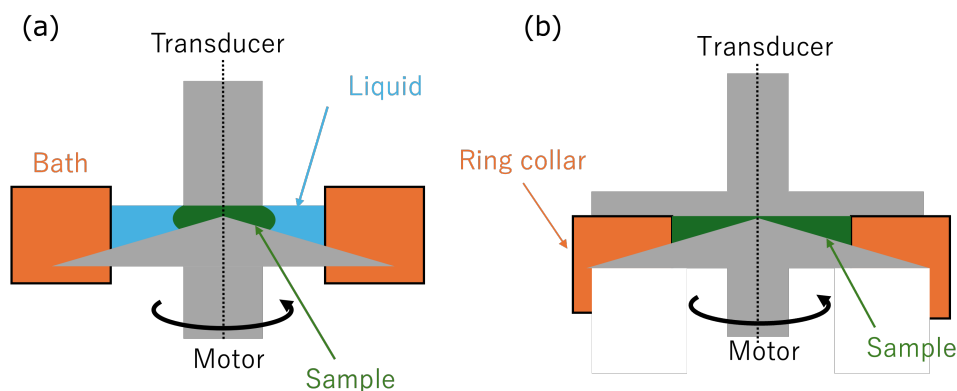


図 1.2 (a) 非混和流体によるサンプル囲み (b) 外周カラーを装着したレオメトリー [11]

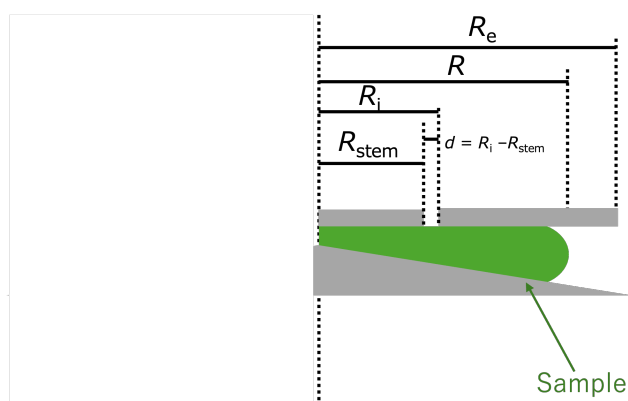


図 1.3 CPP 治具の模式図

## 1.4 本研究の目的

CPP 治具はエッジフラクチャーが発生しても高精度に安定してレオロジー測定が可能な治具である。しかしながら、比較的新しく特殊な治具であり、CPP 治具を使用できる環境は限定される。通常広く用いられている CP 治具で測定が可能な範囲では、CP 治具を用いる方が便利である。ただし、エッジフラクチャーが生じると CP の測定データは正しい値からずれていく。そこで本研究では、CPP、CP 治具で同一の試料を測定するとともに、エッジ形状をカメラで測定し、2つの治具で得られるみかけの粘度成長関数とエッジ形状の系統的比較を試みる。これらの実験データから、CP 治具を用いたレオロジー測定におけるエッジフラクチャーの発生条件と進行度を明らかにし、さらに CP 治具と CPP 治具で得られる測定値を比較することで、所定の誤差の範囲内で CP 治具によるスタートアップ測定が可能な領域を評価する。

## 第 2 章

# 実験方法

### 2.1 用いた試料

ポリスチレン (Aldrich 製)  $M_n = 3.00 \times 10^4$ ,  $M_w = 1.92 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 6.4$  を用いた。

### 2.2 線形粘弾性測定

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。ひずみを時間  $t$  の関数として  $\gamma(t)$  と定義すると、式 (2.1) のように表される。

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t \quad (2.1)$$

ここで  $\gamma_0$  はひずみの振幅、 $\omega$  は角周波数である。 $\gamma_0$  は十分小さいと仮定する。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、ひずみに対して位相が  $\pi/2$  だけずれた応力が生じる。粘弾性体では、ひずみに対して位相がその中間の  $0 < \delta < \pi/2$  ずれた応力が生じる。

$$\sigma(t) = \gamma_0 G'(\omega) \cos(\omega t) - \gamma_0 G''(\omega) \sin(\omega t) \quad (2.2)$$

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

様々な温度における PS の  $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$  を測定した。レオメーターは MCR702e を使い、測定治具として、直径 25mm のコンプレートおよびコン分割プレート治具を用いた、周波数は 0.1rad/s から 100rad/s、測定温度は 160、180、200、220、240°C で行い、各温度のひずみは、160、180、200°C では 1.0%、220 °C では 3.0%、240 °C では 5.0% で測定した。高分子溶融体のように運動様式が温度に依存しない系の場合、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 [13]。基準温度を決め、各温度で得られたデータを周波数  $\omega$  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。また縦の移動量を  $b_T$  (縦シフトファクター) という。本研究では、基準温度を 180°C としてマスターカーブを作成した。

### 2.3 粘度成長関数測定

MCR702e (Anton paar) を使い、ポリスチレンのスタートアップ測定を行った。スタートアップ測定では一定の剪断速度  $\dot{\gamma}$  が実現するようにひずみを与える。初期時刻  $t=0$  で試料が平衡状態にあるとして、

$\gamma(t) = \dot{\gamma}t$  となるようにひずみをあたえる。このとき時間に依存する応力 (応力成長関数) が得られる。応力は時間  $t$  および  $\sigma^+(t, \dot{\gamma})$  となるようにひずみ速度  $\dot{\gamma}$  の関数となる。粘度成長関数とは、時間変化する応力を一定のひずみ速度で割ったものである。

$$\eta^+(t, \dot{\gamma}) = \frac{\sigma(t, \dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (2.3)$$

測定治具として、コーンプレート治具 (直径 25mm, コーン角  $4^\circ$ ) のものを用いた。CPP 治具 (コーン側コーン角は  $4^\circ$ 、直径 25mm、分割プレート側直径 8mm) の物を用いた測定を行った。測定温度は  $180^\circ\text{C}$  で行った。

また、測定中のエッジ不安定性やエッジフラクチャーを調べるため、試料外周部をカメラを用いて撮影した。カメラをレオメータの対流型オープン窓に取り付けることで、レオロジー測定と動画撮影を同時に行った。なお、カメラでの観察はコーンプレート治具の測定に対してのみ実施した。

## 第3章

# 実験結果

### 3.1 線形粘弾性測定の結果

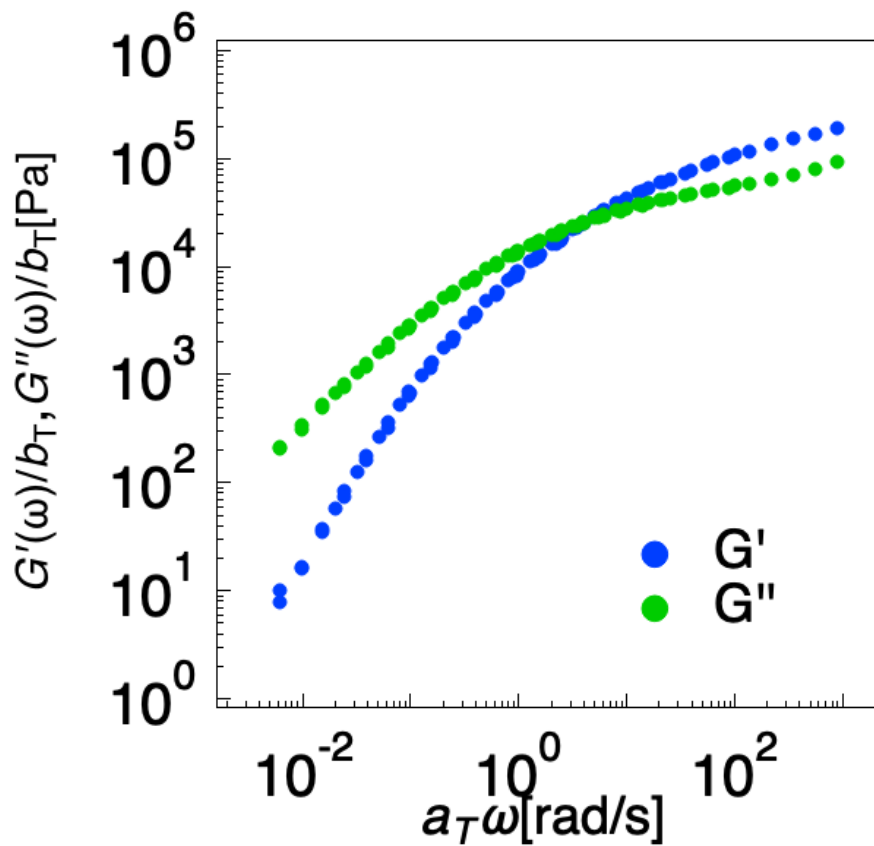


図 3.1 ポリスチレンの 180°C を基準としたマスターカーブ

高分子溶融体のシフトファクター  $a_T$  は WLF の経験式

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + T - T_r} \quad (3.1)$$

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 [14][15]。ここでは、 $T_r=180^\circ\text{C}$ 、 $C_1=4.8$ 、 $C_2=123\text{K}$  を用いた。

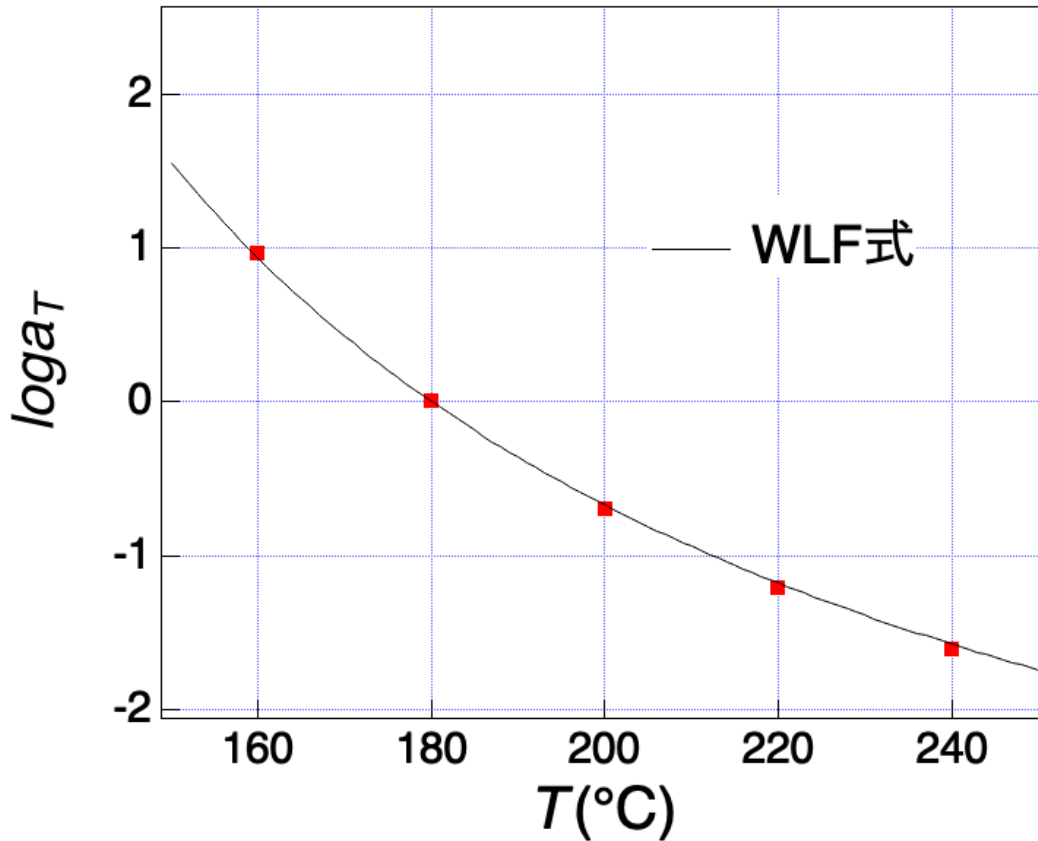


図 3.2 シフトファクター

$G'(\omega), G''(\omega)$  は  $G(t)$  の Fourier 変換に相当する。

$$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) \sin(\omega t) dt \quad G''(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) \cos(\omega t) dt \quad (3.2)$$

従って逆 Fourier 変換を用いてやれば、 $G'(\omega), G''(\omega)$  から  $G(t)$  を求めることができる。 $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$  とすれば、

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^\infty G(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3.3)$$

従って

$$G^*(t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{G(\omega)}{i\omega} e^{i\omega t} d\omega \quad (3.4)$$

$\dot{\gamma} \rightarrow 0$  のとき、粘度成長関数は線形粘弾性で決まる。 $\eta^+(t, \dot{\gamma} \rightarrow 0)$  と  $G(t)$  の間には以下の関係式が成立する。

$$\eta^+(t, \dot{\gamma} \rightarrow 0) = \int_0^t G(\tau) d\tau \quad (3.5)$$

以上から、 $G'(\omega), G''(\omega)$  のデータを数値的に処理すれば、 $\eta^+(t, \dot{\gamma} \rightarrow 0)$  を得ることができる。本研究では、自作プログラムで  $\eta^+(t, \dot{\gamma} \rightarrow 0)$  を求めた。以降ではこのように求めた  $\eta^+(t, \dot{\gamma} \rightarrow 0)$  を LVE エンベロープと称する。

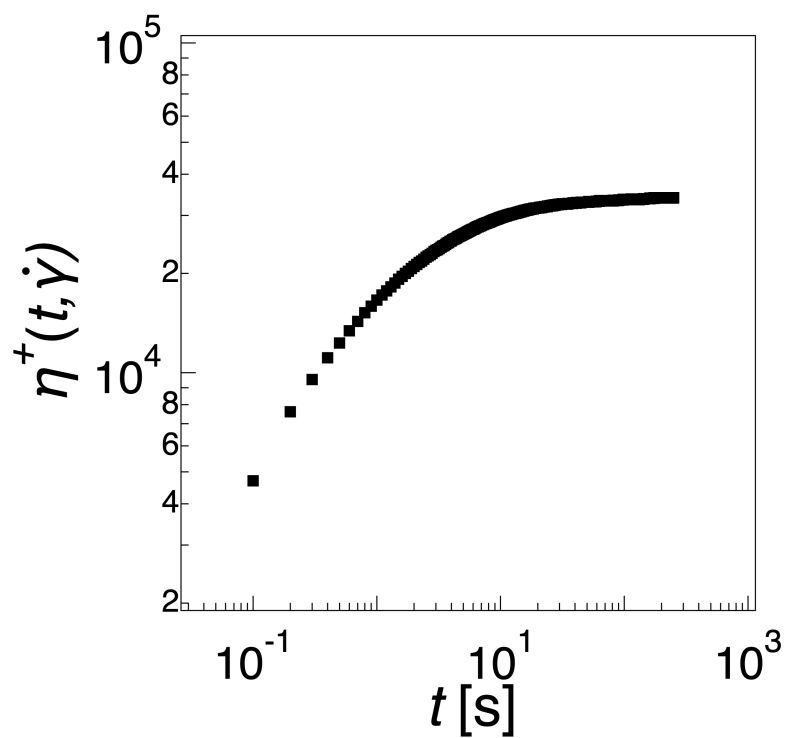


図 3.3 算出した LVE エンベロープ

また、CP 治具と CPP 治具で測定した  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  に図 3.4 で示すように誤差があるため、粘度成長関数データには補正が必要である。

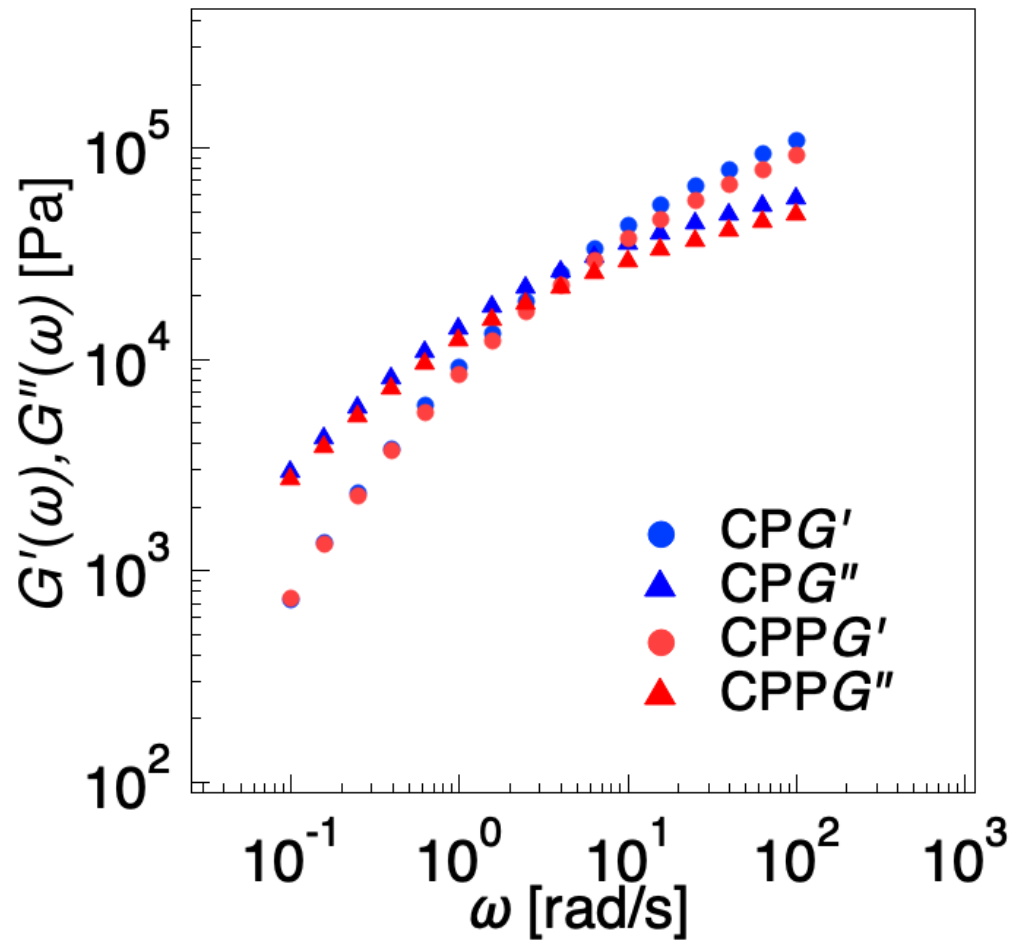


図 3.4 180°C で CP, CPP 治具で測定した  $G'(\omega), G''(\omega)$

### 3.2 粘度成長関数測定

CP 治具、CPP 治具で測定した粘度成長関数を示す。CPP 治具の測定結果に関しては、短時間のデータが LVE に重なるように系統的にシフトさせた。すなわち測定された粘度成長関数  $\tilde{\eta}_{\text{CPP}}^+(t, \dot{\gamma})$  に対して、 $\eta_{\text{CP}}^+(t, \dot{\gamma}) = \tilde{b} \tilde{\eta}_{\text{CPP}}^+(t, \dot{\gamma})$  となるような  $\tilde{b}$  を決め、粘度成長関数を求めた。また、図 3.5 に示すように、CP 治具 CPP 治具でかかっているひずみ  $\gamma$  はほぼ同じであった。

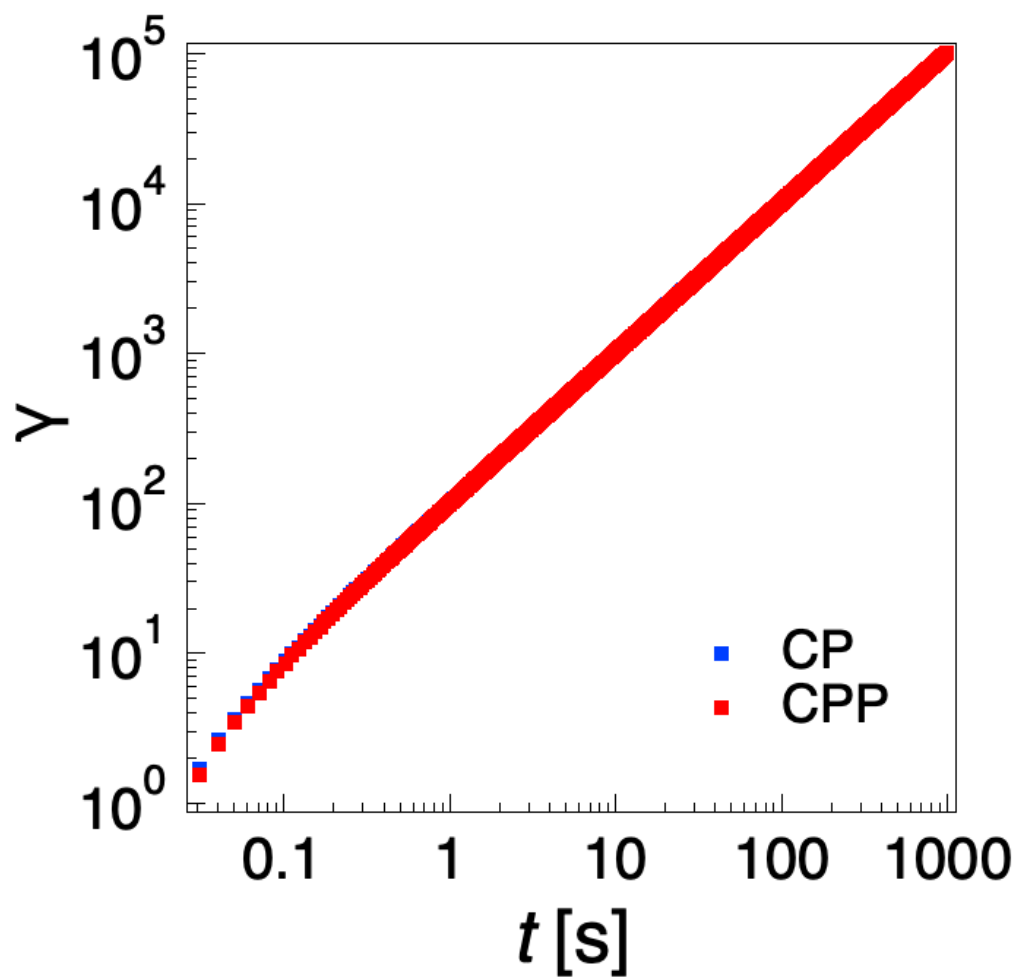


図 3.5 CP および CPP のひずみの時間変化

図 3.6 に各せん断速度における粘度成長関数の CP と CPP の測定結果を示す。

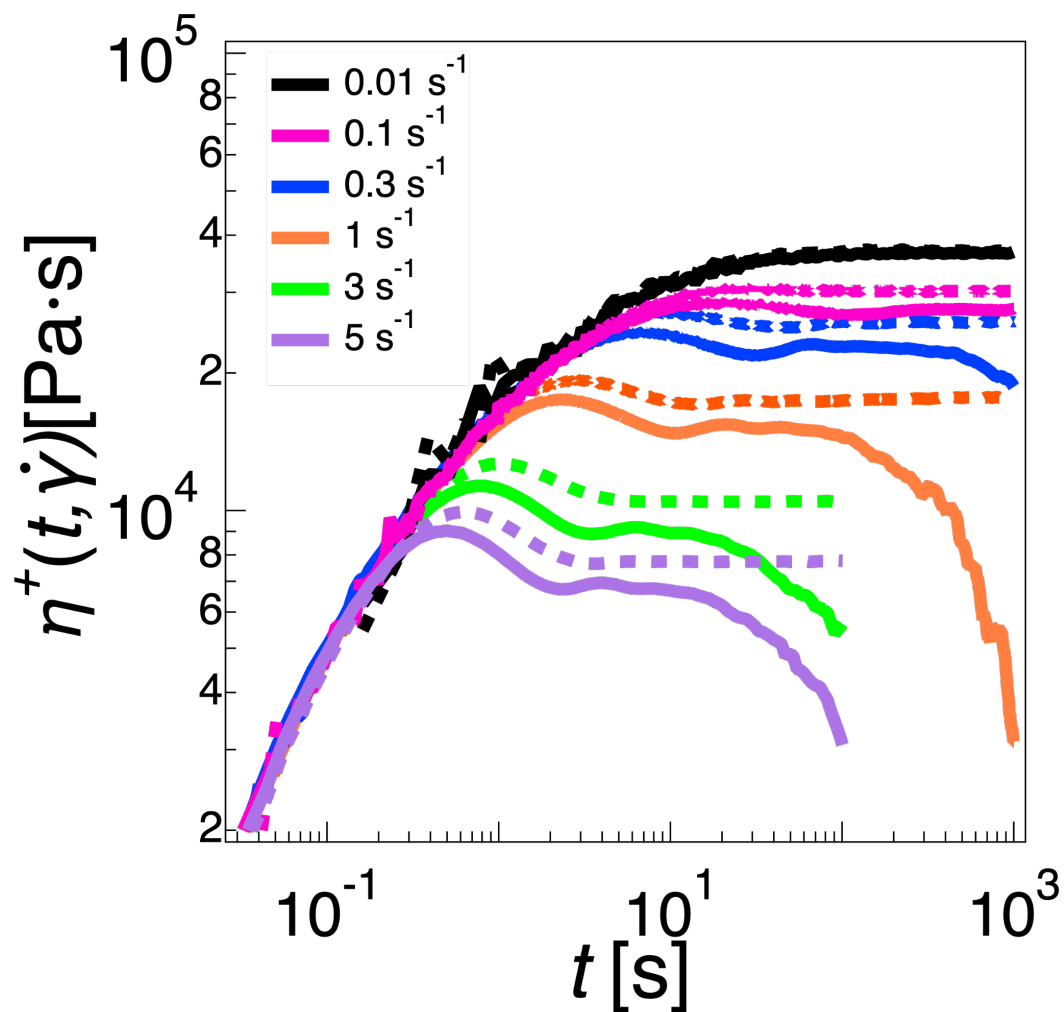


図 3.6 CP 治具および CPP 治具を用いたせん断速度 0.01, 0.1, 0.3, 1, 3, 5 s<sup>-1</sup> における粘度成長関数。CPP 治具のデータに関しては系統的にシフトしている

CP 治具と CPP 治具の相対誤差  $\delta$  について以下の式で算出した。

$$\delta(t, \dot{\gamma}) = \frac{|\eta_{\text{CPP}}^+(t, \dot{\gamma}) - \eta_{\text{CP}}^+(t, \dot{\gamma})|}{\eta_{\text{CPP}}^+(t, \dot{\gamma})} \times 100\% \quad (3.6)$$

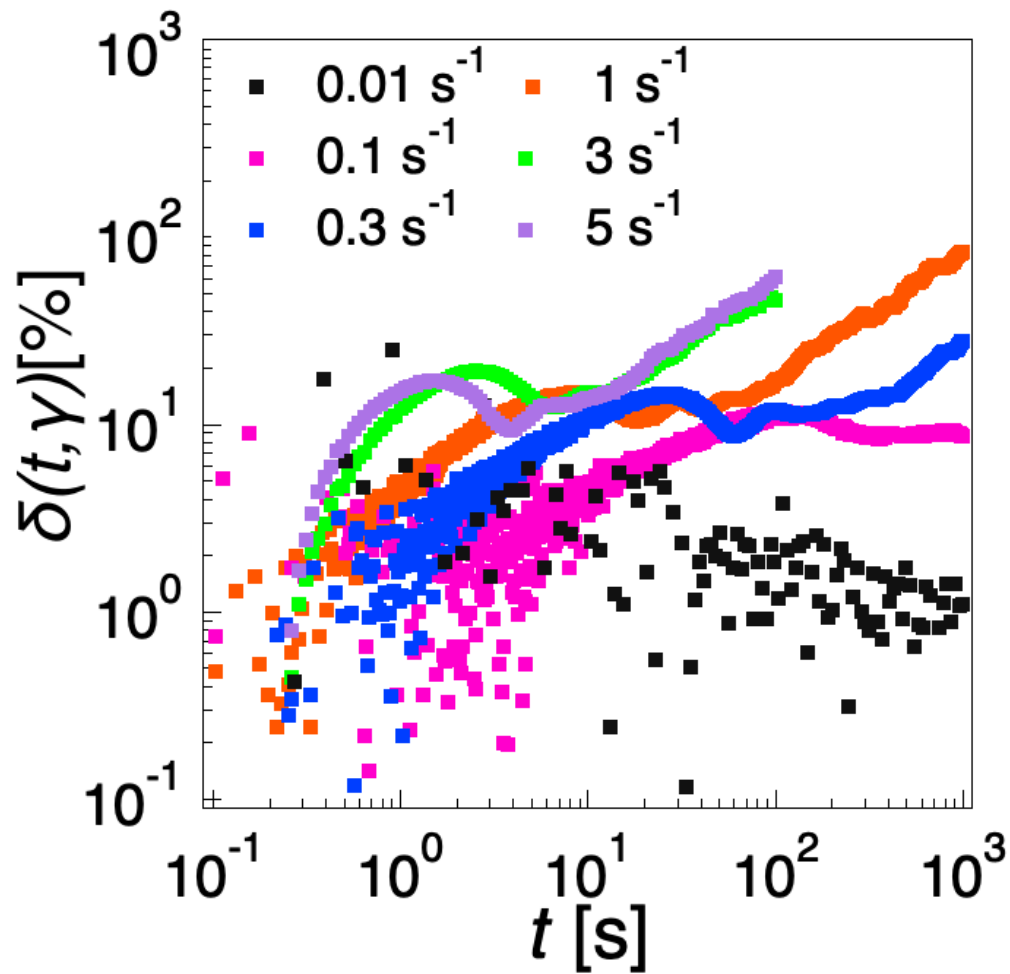


図 3.7 CP 治具および CPP 治具を用いたせん断速度  $0.01, 0.1, 0.3, 1, 3, 5 \text{ s}^{-1}$  における粘度成長関数の相対誤差  $\delta(t, \dot{\gamma})$

図 3.7 のせん断速度  $0.1, 0.3, 1 \text{ s}^{-1}$  に関して、短時間側のばらつきが大きいため、連続する 10 点のデータを 1 つの区間とする移動平均処理を適用し、データの平滑化（スムージング）を行った。なお、本処理によりデータの全体的な傾向を保持しつつ、局所的なばらつきを抑制した。

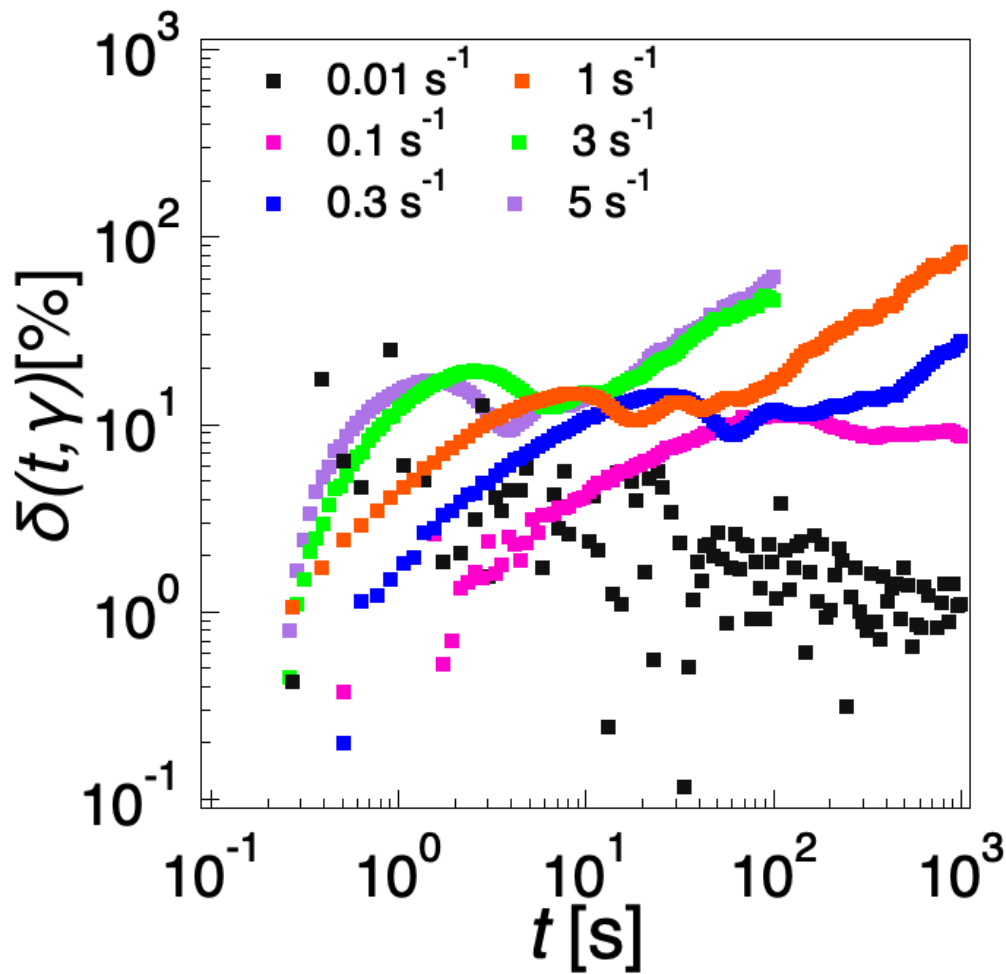


図 3.8 CP 治具および CPP 治具を用いたせん断速度  $0.01, 0.1, 0.3, 1, 3, 5 \text{ s}^{-1}$  におけるスムーズ後の粘度成長関数の相対誤差  $\delta(t, \dot{\gamma})$

図 3.7 に  $\delta(t, \dot{\gamma})$  を示す。せん断速度  $\dot{\gamma}$  が大きくなるほど  $\delta(t, \dot{\gamma})$  が大きくなることがわかる。 $t$  が小さい領域では、粘度成長関数が小さいことを反映してばらつきが見られる。せん断速度が大きい条件では、 $t$  の増加に伴い、 $\delta(t, \dot{\gamma})$  が増大する。一方、 $0.01 \text{ s}^{-1}$  のようにせん断速度の小さい測定では、時間と共にデータのばらつきが軽減し、 $\delta(t, \dot{\gamma})$  が減少する。本研究では、適当な基準値  $\delta_c$  を導入して、 $\delta(t, \dot{\gamma})$  が基準値以上に成長する時間をエッジフラクチャーの影響が無視できなくなる時間と解釈する。基準値としては粘度の測定値に対してある程度の信頼性を担保できる小さめの値を用いるべきである。本研究では  $\delta_c = 5\%, 10\%$  を採用し、 $\delta(t, \dot{\gamma}) = \delta_c$  を満たす時間を  $t_c$  と定義する。

次に図 3.9 に  $t_c$  の  $\dot{\gamma}$  依存性を示す。

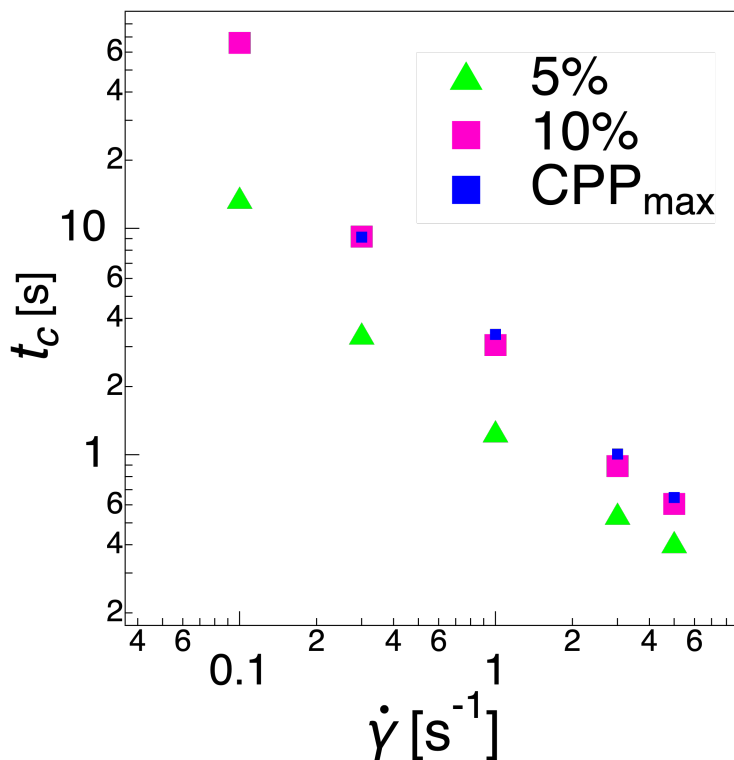


図 3.9  $\delta(t, \dot{\gamma})=5, 10$  に到達する時刻  $t_c$  と CPP で測定した粘度成長関数が極大値に到達する時間のプロット

$t_c$  の値は  $\dot{\gamma}$  によって変化し、特に  $\dot{\gamma}$  が大きい場合にはかなり小さな値となる。 $\delta_c=10\%$  となる  $t_c$  は粘度成長関数の極大部分と比べて同程度である。

## 第4章

### 考察

#### 4.1 エッジフラクチャーの発生条件

図 4.1 にせん断速度 0.1, 0.3, 1, 3, 5  $\text{s}^{-1}$  における第一法線応力差成長を示す。 $\delta_c = 10\%$  に到達する時間  $t_c$  における第一法線応力差はせん断速度  $\dot{\gamma}$  によってわずかに異なることがわかる。

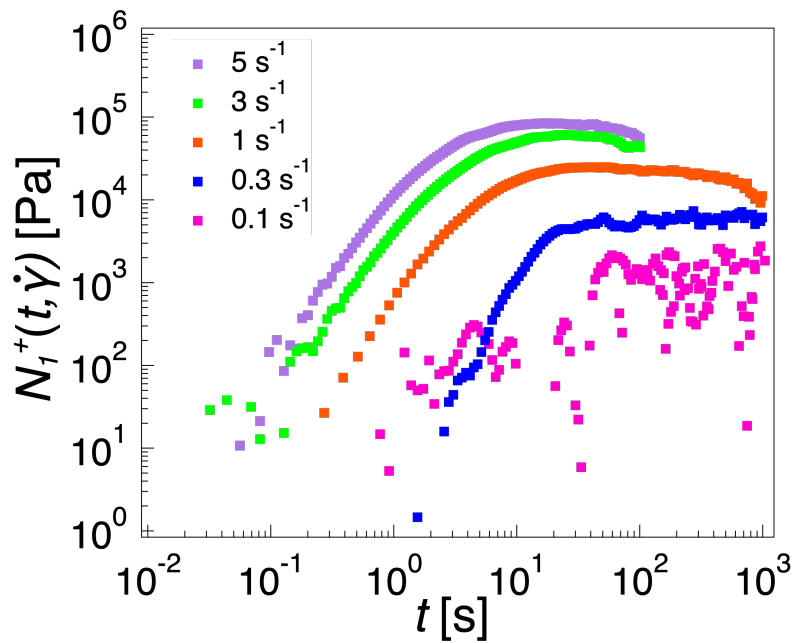


図 4.1 各せん断速度の第一法線応力差成長。

式 (1.7) を用いてエッジフラクチャーの発生基準を見積もると、まずポリスチレンの表面張力として Wu の値 [16] を参考にして  $\Gamma=30\text{mN/m}$  とする。最外周部のギャップサイズ  $L=0.87\text{ mm}$ 、おおよその値として  $-N_2/N_1 \approx 0.1$  [17] を用いると  $N_1=350\text{Pa}$  程度でこの式を満たす。せん断速度  $0.01\text{ s}^{-1}$  の第一法線応力  $N_1^+$  に関してせん断速度が小さいので定常値を測ることができないため、Laun らの経験式を用いて定常値を推定する [18][19]。  $G'$ ,  $G''$  には、図 3.4 の CP の測定値を用いた。

$$N_1(\dot{\gamma}) \approx 2G'(\omega) \left[ 1 + \left( \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} \right)^2 \right]^{0.7} \quad (4.1)$$

また、スタートアップ測定中に測定される  $N_1$  の定常値の 10 点の平均を取ることによって各せん断速度の定常

値を求めた。

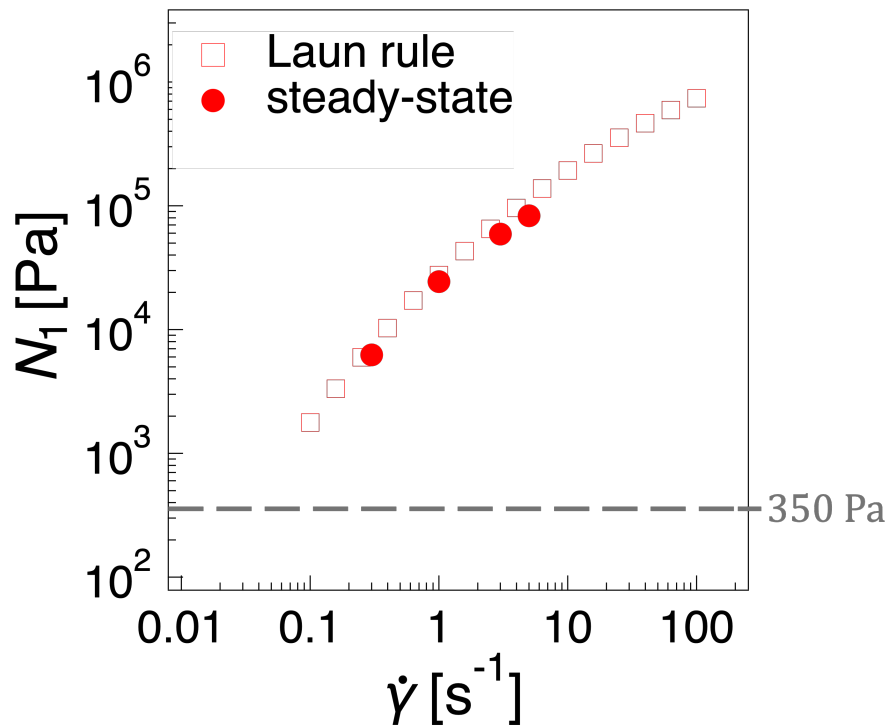


図 4.2 式 (4.1) から算出した  $N_1$  とスタートアップ測定から得られた  $N_1$

図 4.2 より式 (4.1) から算出された  $N_1$  とスタートアップ測定から求めた定常値を比較すると、両者は良好な一致を示していることが確認された。なので、せん断速度  $0.01 \text{ s}^{-1}$  の  $N_1$  の定常値を式 (4.1) より見積もることができると考えられる。せん断速度  $0.01 \text{ s}^{-1}$  の定常値は、 $350 \text{ Pa}$  よりも小さくなると考えられ、これは図 3.6 のエッジフラクチャーの影響がないという結果と整合している。

## 4.2 CP での高速せん断測定

図 3.6, 図 3.8 から、 $\delta(t, \dot{\gamma})=5\%$  では粘度成長関数の立ち上がり部分までしか整合しないことがわかる。CP の定常値を議論できる誤差を認めるには、 $\delta(t, \dot{\gamma})=20\%$  程度の誤差を認める必要がある。なので CP の測定では、定常値を議論できないと考えることができる。

## 4.3 カメラでのエッジ形状観察

$\delta(t, \dot{\gamma})=5, 10$  を満たす  $t_c$  時点のエッジ形状を観察した。以下に各せん断速度ごとのエッジ形状の写真を示す。



図 4.3 せん断速度  $0.3 \text{ s}^{-1}$  の測定前のエッジ形状



図 4.4 せん断速度  $0.3 \text{ s}^{-1}$  の  $\delta_c = 5\%$  におけるエッジ形状



図 4.5 せん断速度  $0.3 \text{ s}^{-1}$  の  $\delta_c = 10\%$  におけるエッジ形状



図 4.6 せん断速度  $0.3 \text{ s}^{-1}$  の  $t = 10.6$  における表面形状の変化が視認できる時点でのエッジ形状

せん断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  におけるエッジ形状の写真を示す。



図 4.7 せん断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  の測定前のエッジ形状

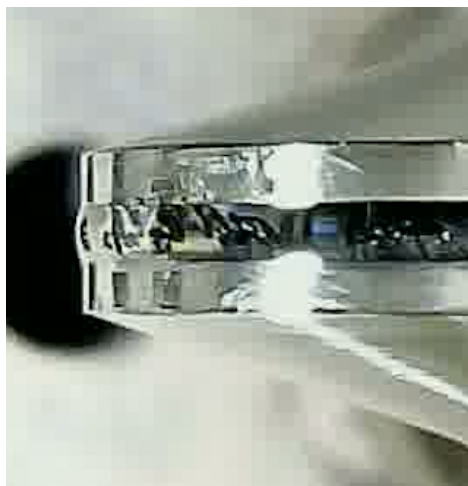


図 4.8 せん断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  の  $\delta_c = 5\%$  におけるエッジ形状

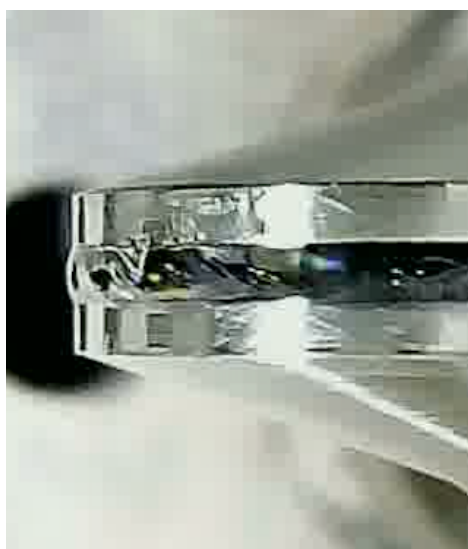


図 4.9 せん断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  の  $\delta_c = 10\%$  におけるエッジ形状



図 4.10 せん断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  の  $t = 5$  における表面形状の変化が視認できる時点でのエッジ形状

せん断速度  $3 \text{ s}^{-1}$  におけるエッジ形状の写真を示す。

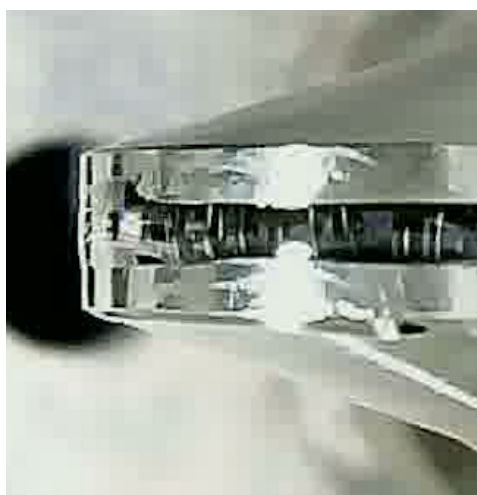


図 4.11 せん断速度  $3 \text{ s}^{-1}$  の測定前のエッジ形状



図 4.12 せん断速度  $3 \text{ s}^{-1}$   $\delta_c = 5\%$  におけるエッジ形状



図 4.13 せん断速度  $3 \text{ s}^{-1}$   $\delta_c = 10\%$  におけるエッジ形状

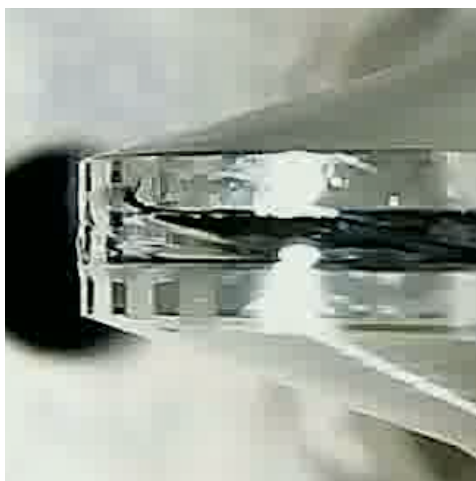


図 4.14 せん断速度  $3 \text{ s}^{-1}$ 、 $t = 2.6$  表面形状の変化が視認できる時のエッジ形状

いずれのせん断速度においても、 $\delta_c = 5\%$  におけるエッジ形状の変化は、本研究で用いたカメラでは視

認することができなかった。また、 $\delta_c = 10\%$  においてはエッジ形状にわずかな変化が観察されるものの、明確な凹みは確認されなかった。さらに、試料の凹みが視認可能となるのは、 $\delta_c = 10\%$  を満たす時刻  $t_c$  から一定時間が経過した後であることが分かった。これらの結果から、エッジ形状不安定性によって、粘度成長関数の正確性を損なうことがわかった。

## 第5章

# 結論

本研究では、高分子メルトの非線形せん断流動測定におけるコーン・プレート（CP）治具の適用限界を明らかにすることを目的として、コーン分割プレート（CPP）治具との比較測定を行った。試料として高分子量ポリスチレンメルトを用い、線形粘弾性測定および一定せん断速度下でのスタートアップせん断測定を実施し、粘度成長関数、第一法線応力差、ならびに試料外周部の形状変化を系統的に評価した。まず線形粘弾性測定により、試料の基本的なレオロジー特性を確認するとともに、温度-時間換算則に基づくマスターカーブを作成した。得られた貯蔵弾性率および損失弾性率から線形粘弾性（LVE）エンベロープを算出し、スタートアップ測定の初期時間領域における妥当性の検証を行った。次に、スタートアップせん断測定により粘度成長関数を測定したところ、低せん断速度条件ではCP治具とCPP治具の測定結果は良好に一致した。一方、高せん断速度条件では、CP治具による測定において粘度成長関数が時間とともに減少し、CPP治具の結果と大きく乖離する挙動が観測された。両治具の結果から相対誤差を算出したところ、せん断速度の増加に伴い誤差は顕著に増大し、特に定常状態付近ではCP治具による測定値の信頼性が著しく低下することが明らかとなった。相対誤差に基準値（5%、10%）を導入することで、CP治具による測定が有効とみなせる時間領域を定量的に評価した。また、第一法線応力差の定常値を評価し、先行研究で提案されているエッジフラクチャーの発生条件との比較を行った。その結果、粘度成長関数が減少を示すせん断速度条件では、第一法線応力差がエッジフラクチャー発生条件を満たす一方、減少を示さない条件ではこれを満たさないことが確認された。さらに、測定中の試料外周部をカメラで観察した結果、相対誤差が5%あるいは10%に達する時点では、肉眼で確認できる明確なエッジフラクチャーや大きな凹みは観察されなかった。しかし、その後にエッジフラクチャーが視認可能となることから、CP治具における測定値の不安定化は、視覚的に確認できる破壊現象に先行して発現することが示唆された。すなわち、非常に微小なエッジ形状の変化であっても、粘度成長関数には顕著な影響を及ぼすことが明らかとなった。以上の結果より、CP治具を用いた高せん断速度下でのスタートアップ測定には本質的な制約が存在し、定常粘度や非線形レオロジー特性を信頼性高く評価することが困難であることが明らかとなった。

## 謝辞

本研究は、多くの方々のご協力とご支援なくしては成し得なかったものであり、ここに深く感謝の意を表します。まず、増渕雄一先生には、研究内容に関する数多くの貴重なご助言を賜るとともに、研究を進める上でのモチベーションの維持においても多大なご支援をいただきました。畝山多加志先生には、研究の方法や方針に加え、修士論文全体にわたり親身かつ丁寧なご指導を賜りました。石田崇人先生には、日々の研究活動において多大なご尽力と的確なご指導をいただきました。また、小井手先生には、研究指導ならびに修士論文の作成に関して、数多くの有益なご助言をいただきました。ここに心より感謝申し上げます。さらに、本修士論文の副査を担当していただいた芳松先生には、研究発表スライドをはじめとする研究内容に対して多くの貴重なご助言をいただきました。最後に、研究室の仲間の皆様には、日々の研究生活を通して多くの刺激と支えをいただき、充実した研究生活を送ることができました。ここに深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] Graessley William W. *Polymeric Liquids & Networks: Dynamics and Rheology*. Garland Science.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Changping Sui and Gregory B. McKenna. Instability of entangled polymers in cone and plate rheometry. *Rheol. Acta*, Vol. 46, No. 6, pp. 877–888, 2007.
- [5] Ewan J. Hemingway and Suzanne M. Fielding. Edge fracture instability in sheared complex fluids: Onset criterion and possible mitigation strategy. *J. Rheol.*, Vol. 63, No. 5, pp. 735–750, 2019.
- [6] Yanfei Li and Gregory B. McKenna. Startup shear of a highly entangled polystyrene solution deep into the nonlinear viscoelastic regime. *Rheol Acta*, Vol. 54, No. 9-10, pp. 771–777, 2015.
- [7] Osama M. Maklad, Kate McAulay, Sandra Lerouge, Dave J. Adams, and Robert J. Poole. A technical note on large normal-stress differences observed in a novel self-assembling functionalized dipeptide surfactant solution. *Rheol Acta*, Vol. 61, No. 11, pp. 827–840, 2022.
- [8] 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.
- [9] R. I. Tanner and M. Keentok. Shear Fracture in Cone-Plate Rheometry. *Journal of Rheology*, Vol. 27, No. 1, pp. 47–57, 1983.
- [10] 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.
- [11] Benke Li, Christina Pyromali, Salvatore Costanzo, Antonios Mavromanolakis, and Dimitris Vlassopoulos. A practical guide to mitigate edge fracture instability

- in sheared polymer melts. *Physics of Fluids*, Vol. 36, No. 3, p. 037148, 2024.
- [12] Salvatore Costanzo, Daniele Parisi, Thomas Schweizer, and Dimitris Vlassopoulos. REVIEW: Nonlinear shear rheometry: Brief history, recent progress, and challenges. *J. Rheol.*, Vol. 68, No. 6, pp. 1013–1036, 2024.
- [13] 新講座・レオロジー. 日本レオロジー学会, 2014年12月8日.
- [14] 邦宏尾崎. レオロジーの世界. 工業調査会, 2004.
- [15] Malcolm L. Williams, Robert F. Landel, and John D. Ferry. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 77, No. 14, pp. 3701–3707, 1955.
- [16] 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.
- [17] Thomas Schweizer, Juerg Hostettler, and Fredy Mettler. A shear rheometer for measuring shear stress and both normal stress differences in polymer melts simultaneously: The MTR 25. *Rheologica Acta*, Vol. 47, No. 8, pp. 943–957, 2008.
- [18] Vivek Sharma and Gareth H. McKinley. An intriguing empirical rule for computing the first normal stress difference from steady shear viscosity data for concentrated polymer solutions and melts. *Rheol Acta*, Vol. 51, No. 6, pp. 487–495, 2012.
- [19] H. M. Laun. Prediction of Elastic Strains of Polymer Melts in Shear and Elongation. *J. Rheol.*, Vol. 30, No. 3, pp. 459–501, 1986.