高分子流変学

奈良女子大学名誉教授 榮永 義之



平成 22 年 4 月 4 日

まえがき

レオロジー(流変学)は物体の変形と力および時間の間の関係を問題に する。筆者は40年ほど前高分子溶液を対象としたこの分野の研究に携わっ ていた。この書き物は当時を思い出しながら前半を書き、それと関連する 比較的近年の研究を最後に加えて纏めたものである。内容はレオロジーの 現象論における基礎的な事柄を中心とした。

第1章は連続体の説明である。レオロジー現象論は概ね物質を連続体として扱う。そこで、この章では物質を構成する原子、分子と連続体としての物体との関係を述べた。

第2章は線型粘弾性についての基礎的事項の記述である。物質、特に高 分子物質の粘弾性的特性の決定には線型粘弾性の現象論および分子理論が 大きな役割を果たしている。この章ではそのために必要となる基本的な事 項を纏めた。

第3章は非線型粘弾性に関する記述である。非線型粘弾性現象の解析 の基となる構成方程式は完成しているとは云い難い。そこで、この章では 現象を表すのに必要な変形、応力の記述と構成方程式の組み立ての出発点 となる原理の記述に多くを割いた。高分子濃厚系の非線型粘弾性は分子理 論による解釈がもっぱら行われている。そこでは、特別な分子模型が用い られる。より原理的で一般的な方法で非線型現象を表す物性函数を得るに はその基礎となる現象理論が要求される。筆者の寡聞のせいかも知れない が、そのような方向に向かっての研究は近年あまりなく往年ほどでないの は残念なことである。

第4章は高分子溶液における揺らぎと粘弾性緩和の関連を述べている。 これは動的光散乱による粘弾性的特性の決定の基礎を与えるものである。 この方法は比較的新規な方法で、古来からの力学測定に比べて濃度の低い 高分子溶液の粘弾性測定に有効である。特に溶媒条件の厳密な設定が容易 である利点がある。現在あまり活発とは云えないが、稀薄溶液から濃厚溶 液にかけての粘弾性現象の追跡に向けて今後の活用が望まれる。

短い書き物であるが何かの役に立てば幸いである。

ii

己に見る 松柏のくだかれて薪と為るを
 更に聞く 桑田の変じて海と成るを
 古人 復た洛城の東に無く
 今人 還た対す落花の風
 年年歳歳 花相似たり

歳歳年年 人同じからず

2008 年盛夏

	N
	- <i>i</i> K
н.	~~~

目 次

1章 連続体

2章	線型粘弾性	5
2.1	Hooke 弾性体	6
2.2	Newton 流体	7
2.3	Boltzmann の重畳原理	8
2.4	応力緩和............................	10
2.5	定常流	12
2.6	クリープ	12
2.7	動的粘弾性	17
	2.7.1 複素弾性率	17
	2.7.2 複素コンプライアンス	21
	2.7.3 低周波挙動	23
2.8	緩和スペクトルと遅延スペクトル	24
2.9	粘弾性諸函数間の関係・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	26
2.10	Rouse 理論	28
2.11	高分子濃厚系の挙動・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	34
	2.11.1 粘弾性函数	34
	2.11.2 定常流粘度	41
	2.11.3 定常状態コンプライアンス	43
	2.11.4 最長緩和時間	44
2.A	Maxwell 模型と Voigt 模型	46
$2.\mathrm{B}$	たたみ込み積分	49
$2.\mathrm{C}$	高分子溶液の濃度領域と粘弾性函数.........	51
2.D	レオロジーにおけるエポニム 他	54
3章	非線型粘弾性	61
3.1	構成原理...........................	62
3.2	変形量の記述	63
	3.2.1 埋め込み座標系	64
	3.2.2 歪みテンソル	64

1

		3.2.3 ₹	重々の変形	衫 様式														75
3.	3	応力テン	ソル .															83
3.	4	構成方程	武															87
		3.4.1 È	単純流体の	り理論	i													88
		3.4.2	ゴム弾性詞	命と構	成方	程士	ť.											96
3.	5	高分子濃	厚系の挙	動()	大変	形応	力約	爰和)									102
3.	6	レオメト	·IJ															105
		3.6.1 I	Poiseuille	流動														107
		3.6.2 0	Couette 🕉	動.														109
		3.6.3 F	円錐一円板	反間の	ズリ	流重	b .											111
		3.6.4 3	平行円板間	罰のズ	リ流	動												113
3.	Α	簡単な幾	約二 (何学)															115
3.	В	共変、反	変につい	て.														117
3.	С	4 次粘弹	単性理論															121
3.	D	Weissen	berg 効果															123
3.	Е	種々の非	⊧線型現象	ι														129
3.	F	関連する	人々 .															133
4章		高分子溶	液におけ	る揺	らぎ	と粘	i弹作	生										147
4.	1	基礎方積	武(連続	の式).	• •	• •	• •	·	•••	•		•	·	•	• •	•	149
4.	2	濃度揺ら	ぎと粘弾	性緩	和.						•			·	•	• •		152
4.	3	動的光散	てれ		•••						•		•	•	•		•	155
4.	4	高分子濃	厚系の実	験例										•	•	• •	•	163
4.	А	縦緩和硝	純本 .															171
4.	В	相互拡散	な、自己拡	散、	トレ・	イサ	-į	広散	に	っ	,17	ς.						172
4.	С	Bearman	n の理論															181
4.	D	関連する	人々															184

1章 連続体

稀薄溶液中の高分子鎖は、分子間に特別な引力的相互作用が働いていない 限り互いに孤立している。これが、高分子の形状、広がり、屈曲性などの 分子特性を決定するのに稀薄溶液が用いられる所以である。高分子鎖の繰 り返し単位の空間分布は、個々の高分子鎖が占めている領域内では濃く、 分子間では実質的に零である。この意味で高分子稀薄溶液は不均一な系で あると云える。ただし、高分子はかなり早いランダムな運動をしているの で、時間平均を取れば繰り返し単位の分布は一様であり、高分子濃度は溶 液の全体に亘って均一と見なせる。

高分子濃度が増加し、ある特定の濃度を超えると高分子鎖が占める領域 は重なるようになり、溶液全体に亘って高分子鎖の濃度および繰り返し単 位の分布は均一となる。この特定の濃度を重なり濃度と云い、 c^* で表す。 c^* の目安は以下の式で与えられる。1本の高分子鎖が占める領域を平方根 平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ を半径とする球とすると球の中の高分子濃度 $c_{\rm P}$ は、高分子の分子量を Mとして、

$$c_{\rm P} = \frac{3M}{4\pi N_{\rm A} \langle S^2 \rangle^{3/2}} \tag{1.1}$$

となる。ここで、 N_A はアボガドロ定数である。溶液全体における高分子の質量濃度 c が増加していき、 c_P に等しくなったとき溶液は初めて均一な状態に達する。このときの濃度、すなわち $c = c_P$ が c^* で、式 (1.1) から計算される。

 $c \geq c^*$ の高分子溶液を高分子濃厚溶液と称する。これと高分子熔融体 (Bulk Polymer)を合せて高分子濃厚系と云う。高分子濃厚系の物性で特 徴的なことは高分子独特の物性であるゴム弾性が発現することである。粘 性は稀薄、濃厚を問わず、重要な物性である。このことから、高分子濃厚



図 1.1 空間および時間スケールと代表的実験手法

系は粘弾性体であると云うことができる。このような物体の動的および構 造特性は様々な手法を駆使して探求される。その1つがレオロジーであ る。レオロジーは物体の変形、変形速度、応力(単位面積当りの力)と時間 の関係を取り扱う科学である。図1.1に代表的な実験手法と空間および時 間スケールの関係を示す。古典的な分光学では分子あるいは原子のスケー ルでの運動あるいは構造を対象とする。これに対して、レオロジーはその 対極にあり、かなり遅い運動およびセミミクロな構造が対象となる。した がって、レオロジーでは概ね物体を連続体として取り扱う。ここで、連続 体としての物質の取り扱いについて少し説明が要るかも知れない。

原子のスケールで見ればあらゆる物質は不連続であり、不均一である。 それ故、原子間距離が問題となるような場合には連続体モデルは破綻す る。しかし、原子、分子はÅngström 単位あるいは nano-meter 単位で測 るべきサイズであり、通常 Avogadro 数程度の原子数、分子数を含む系が 取り扱い対象になる。したがって、マクロな視点からは充分小さく、それ にも拘わらず充分な数の原子を含む領域を想定することができる。このよ うな領域では、密度、濃度、温度などの状態量、レオロジーで問題となる 変形、変形速度、応力などの外部変数について平均値が定義でき、それら の値は物質中で均一あるいは滑らかに変化するように設定できる。逆に云



☑ 1.2 Anders Jonas Ångström (1814/8/13−1874/6/21)

うと、状態量、状態変数について平均をとるということが意味を持つよう な領域を設定することが可能である。これが連続体モデルであり、10 nm 程度のスケールまで成り立つと考えられる。(一片が 10 nm の立方体を考 えるとその中には 10⁶ 個程度の原子が含まれる。)また、連続体ではその 中の任意の2点を選んだとき、状態量の平均値は等しく、その値は対象と している物質の物性値に等しいことが想定されている。さらに、状態量、 外部変数は空間的および時間的に滑らかに変化せねばならない。これはそ れらの局所的な平均量が空間および時間について微分可能でなければなら ないということを意味している。

上述のように、レオロジーは物質の変形、応力、時間の関係を調べる科 学であり、中国語では"流変学"と云うが、日本語としても通用する名称 である。物質の過去の変形履歴と現在の応力との関係、あるいは過去の応 力履歴と現在の変形との関係が探求される。レオロジーはそのような変形 と力の関係から、対象としている物質の構造上あるいは動力学上の情報を 得ることを目的としている。



 \boxtimes 1.3 Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e di Cerreto (1776/8/9-1856/7/9)

2章 線型粘弾性

線型粘弾性とは後述の Boltzmann の重畳原理が成立する粘弾性的性質を 云う。これを取り扱う現象論は一般の刺激—応答理論の一種である。^{1,2} 線型という以上、変形あるいは変形速度と力(応力)の方向は同一で、一 次元の問題を対象とする。したがって、3次元物体としての変形の様式は 問題とはならないが、ここでは話を解り易くするために以下の単純ズリ変 形を例としてあげておく。

ここで、状態 t_0 は自然状態、つまり正方形で示した物体には変形も力 も課されていない状態である。状態 t は正方形の上辺に応力 σ が課され、 上辺が Δx だけずれた状態である。ここで、t は時間ととってもよい。変 形 γ は

$$\gamma = \frac{\Delta x}{y} \tag{2.1}$$

で定義する。一般に、 γ および σ は時間の函数である。



図 2.1 単純ズリ変形



図 2.3 Hooke 弾性体の応答(応力)

t

 t_1

2.1 Hooke 弾性体

Hooke 弾性体とは、変形量と応力が比例するという Hooke の弾性法則に したがう物体を云う。その場合次式が成り立つ。

$$\sigma = E\gamma \tag{2.2}$$

この比例係数 E が弾性率である。弾性率は変形が伸長変形のときの呼称で、ズリ変形の場合は剛性率という。(記号 E の代わりに G がよく用いられる。) Hooke 弾性体に刺激として変形 γ を加えると弾性率 E に応じた応力 σ が瞬間的に発生する。また、変形を取り除くと応力は瞬時に零になる。



図 2.5 Newton 流体の応答 (変形)

2.2 Newton 流体

Newton 流体は、応力は変形速度に比例するという Newton の粘性法 則にしたがう物体である。その場合、次式が成り立つ。

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \tag{2.3}$$

ここで、比例係数 η は粘度 (あるいは粘性率) で、 γ の上の点は時間微分 を表す。つまり、

$$\dot{\gamma} \equiv \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t} \tag{2.4}$$

である。

Newton 流体に一定の応力を加えるとその時点から一定速度のズリ流動が生じる。それにより、変形が直線的に大きくなっていく。ある時点で応力を零にすると、式 (2.3) にしたがってズリ速度はその時点で瞬時に零と

なる。その時間以降、Newton 流体の変形はそれまでに起こされた変形の ままにとどまる。

2.3 Boltzmann の重畳原理

Hook 弾性体および Newton 流体では、刺激に対する応答を観測してい る時点における状態変数のみが問題となる。観測の時点を現在とすると、 現在の変形あるいは変形速度と応力の関係が取り扱われる。これに対し て、粘弾性体では過去の全てに亘る刺激、すなわち変形の履歴あるいは応 力の履歴が現在の応力あるいは変形に影響する。それらの関係を表す基礎 を与えるのが Boltzmann の重畳原理である。¹ いま、刺激を変形 γ に、応 答をそれに対する応力 σ にとり、いずれも時間 t の函数としよう。これら の刺激と応答の間には線型関係が成り立つものとする。すでにある変形が 加えられている粘弾性体に、新たな変形が重ねて加えられたとする。この とき、応答としての応力は新たな変形による応力が初めからの応力に加算 されたものであるというのが Boltzmann の重畳原理が云うところである。

変形の履歴 $\gamma(t)$ を時間 t_i $(i = 1, 2, 3, \dots)$ における微少変形 $\Delta \gamma_i$ の積み 重ねで置き換える。重畳原理から、時間 t での応力 $\sigma(t)$ は

$$\sigma(t) = \sum_{t_i} G(t - t_i) \Delta \gamma_i(t_i)$$
(2.5)

と記述できる。 $G(t - t_i)$ は時間が $t - t_i$ だけ経過することによって、時間 t_i における刺激 $\Delta \gamma_i(t_i)$ の影響が減衰することを表す記憶函数である。刺 激が加えられる時間間隔を Δt_i とすると $\Delta \gamma_i(t_i)$ は

$$\Delta \gamma_i(t_i) = \frac{\Delta \gamma_i(t_i)}{\Delta t_i} \Delta t_i \tag{2.6}$$

と書くことができる。

変形 $\gamma(t)$ が充分に遠い過去 $(t \to -\infty)$ から連続的に加えられる場合に 話を戻すと、式 (2.6) を式 (2.5) に代入し、 $\Delta t_i \to 0$ の極限をとることに よって式 (2.5) は

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{t} G(t - t') \frac{\mathrm{d}\gamma(t')}{\mathrm{d}t'} \mathrm{d}t'$$
(2.7)



図 2.6 変形の履歴



図 2.7 粘弾性体の応答 (応力)

の積分形で表される。

刺激を応力 $\sigma(t)$ に、応答を変形 $\gamma(t)$ に取った場合も、同様にして

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^{t} J(t - t') \frac{\mathrm{d}\sigma(t')}{\mathrm{d}t'} \mathrm{d}t'$$
(2.8)

が導かれる。J(t-t')も時間t'での刺激の影響が時間の経過t-t'ととも に減衰することを表す記憶函数である。

いま、t'' = t - t'のように変数変換を行うと、式 (2.7) と (2.8) はそれ ぞれ

$$\sigma(t) = \int_0^\infty G(t'') \frac{\mathrm{d}\gamma(t-t'')}{\mathrm{d}t''} \mathrm{d}t''$$
(2.9)

$$\gamma(t) = \int_0^\infty J(t'') \frac{\mathrm{d}\sigma(t-t'')}{\mathrm{d}t''} \mathrm{d}t'' \tag{2.10}$$

となる。これらの式を部分積分すると、

$$\sigma(t) = G(0)\gamma(t) + \int_0^\infty \gamma(t - t'') \frac{\mathrm{d}G(t'')}{\mathrm{d}t''} \mathrm{d}t''$$
(2.11)

$$\gamma(t) = J(0)\sigma(t) + \int_0^\infty \sigma(t - t'') \frac{\mathrm{d}J(t'')}{\mathrm{d}t''} \mathrm{d}t''$$
(2.12)

が得られる。これらの式中 G(0) と J(0) は粘弾性体の瞬間的な応答を表 す。Hook 弾性体の場合、dG(t)/dt = dJ(t)/dt = 0 であり、式 (2.11) お よび式 (2.12) から

$$\sigma(t) = G(0)\gamma(t) = \frac{\gamma(t)}{J(0)}$$
(2.13)

が導かれる。

式 (2.7)、式 (2.8) は、線型粘弾性現象論では Boltzmann 方程式と呼ば れる。粘弾性体の持つ色々の物性量および物性函数はすべてこれらの式か ら導くことができる。

2.4 応力緩和

いま、時間 0 から一定の変形 γ_0 が加えられたとしよう。このとき、 $\gamma(t)$ は

$$\gamma(t) = 0 \qquad \text{for} \quad t < 0$$
$$= \gamma_0 \qquad \text{for} \quad t \ge 0 \qquad (2.14)$$

と書ける。粘弾性体には時間0で応力が発生し、時間とともに緩和する。 高分子ゲルや高分子鎖間に化学的架橋が存在する粘弾性固体ではこの緩和 は最終的に平衡弾性率G_eによる一定の応力に到達する。一方、そのよう な永久に応力を保持する機構の無い粘弾性流体では、応力は最終的に0ま で緩和する。

式 (2.14) の変形履歴では、 $d\gamma(t)/dt = \gamma_0 \delta(t-0)$ であり、この関係式を式 (2.7) に代入すると

$$\sigma(t) = \gamma_0 \int_{-\infty}^t G(t - t')\delta(t' - 0)dt'$$

= $\gamma_0 G(t)$ (2.15)



図 2.9 応力緩和

ここで、 $\delta(x)$ は Dirac のデルタ函数である。G(t)は緩和弾性率 (あるいは 緩和剛性率) と呼ばれる物性函数である。一般に、高分子濃厚系では多く の緩和のモード (緩和機構) が存在する。それらの緩和機構は、それぞれ の緩和時間 τ_i と緩和強度 G_i で特性づけられる。したがって、離散的表現 を用いて G(t) は

$$G(t) = \sum_{i} G_i \mathrm{e}^{-t/\tau_i} \tag{2.16}$$

のように書くことができる。この式は粘弾性流体に対するもので、粘弾性 固体の場合にはこれに一定値を持つ項*G*eが加わる。個々の緩和モードに 対応する右辺各項の導出には Maxwell 模型がよく用いられる。その詳細 は補遺 2.A に示す。

2.5 定常流

粘弾性流体に時間 0 から一定速度 $\dot{\gamma}$ の変形が加えられたとしよう。すなわち、 $\gamma(t)$ が

$$\gamma(t) = 0 \qquad \text{for} \quad t < 0$$
$$= \dot{\gamma}t \qquad \text{for} \quad t \ge 0 \qquad (2.17)$$

で与えられるとする。この変形が充分長時間加えられている場合 (式 (2.16) で最も大きい緩和時間より、長時間変形させている場合)、粘弾性流体で は定常流動が実現する。式 (2.17)より、 $d\gamma(t)/dt = \dot{\gamma}$ を式 (2.7) に代入す ると

$$\sigma(t) = \dot{\gamma} \int_0^\infty G(t) \mathrm{d}t \tag{2.18}$$

この式の応力 $\sigma(t)$ は実際には時間に依らず、式 (2.3) と同一である。した がって、粘度 η は G(t) と

$$\eta = \int_0^\infty G(t) \mathrm{d}t \tag{2.19}$$

のように関係づけられる。G(t)に対する離散表現 (2.16) をこの式に代入 すると

$$\eta = \sum_{i} G_i \tau_i \tag{2.20}$$

が得られる。

粘弾性固体の場合は、平衡弾性率が存在するため定常流は実現せず、粘 度は定義できないのはもちろんである。

2.6 クリープ

粘弾性体に次の応力履歴を加えたとする。

$$\sigma(t) = 0 \qquad \text{for} \quad t < 0$$

= $\sigma_0 \qquad \text{for} \quad 0 \le t \le t_e$
= 0 \qquad \text{for} \quad t > t_e \qquad (2.21)



図 2.11 クリープおよびクリープ回復

このとき、時間 0 からの応力に対して粘弾性体は瞬時の応答のみでなく、 ゆっくりとした応答 (変形)を示す。これを遅延現象と云う。時間 t_e までの 応力履歴に対して、式 (2.21) より得られる $d\sigma/dt = \sigma_0 \delta(t-0)$ を式 (2.8) に代入すると

$$\gamma(t) \equiv \sigma_0 \int_{\infty}^{t} J(t - t') \delta(t' - 0) dt'$$

= $\sigma_0 J(t)$ (2.22)

となる。ここで、J(t)はクリープコンプライアンスと呼ばれる物性函数である。

粘弾性流体では、J(t)は一般に弾性変形の成分 $J_{\rm R}(t)$ と粘性流動による 項 t/η から成る。

$$J(t) = J_{\rm R}(t) + \frac{t}{\eta}$$
(2.23)

さらに、 $J_{\mathbf{R}}(t)$ には瞬間コンプライアンス (あるいはガラスコンプライアンス) $J_{\mathbf{g}}$ とクリープ函数と呼ばれる遅延成分 $\psi(t)$ が含まれる。

$$J_{\rm R}(t) = J_{\rm g} + \psi(t) \tag{2.24}$$

この J_{g} は式 (2.12) の J(0) と同じ量である。粘弾性固体の場合、 η を含む 項は消失する。あるいは $\eta = \infty$ と云ってもよい。高分子濃厚系では、応 力緩和の場合と同様に、多くの遅延モード (遅延機構) が存在する。それ ぞれのモードの遅延時間を λ_i とし、対応する強度を J_i とすると $\psi(t)$ は

$$\psi(t) = \sum_{i} J_i (1 - e^{-t/\lambda_i})$$
(2.25)

のように離散的表現で表される。この式の導出には Voigt 模型がよく用いられる。詳細は補遺 2.A に示す。以上をまとめると、*J*(*t*) は以下のように表される。

$$J(t) = J_{g} + \sum_{i} J_{i}(1 - e^{-t/\lambda_{i}}) + \frac{t}{\eta}$$
(2.26)

粘弾性流体の場合、クリープ変形は図 2.11 の曲線 A のようになる。こ の変形のうち、粘性流動による寄与が直線 a である。したがって、曲線 A と直線 a の差が弾性変形の寄与になる。充分長時間 (最長の遅延時間より も長時間) での曲線 A の勾配は直線 a の勾配と同じで $1/\eta$ である。この状 態を定常 (流) 状態という。また、定常 (流) 状態における一定値 $J_{\rm R}(\infty)$ を 定常状態コンプライアンスと云い、 J_e で表す。式 (2.25) を式 (2.24) に代 入し、 $t \to \infty$ の極限をとることによって、 $J_e = J_{\rm g} + \sum_i J_i$ であることが 解る。

 $t > t_{\rm e}$ の時間域では、式 (2.21)の応力履歴に対して $\gamma(t)$ は

$$\gamma(t) = \sigma_0 \int_{-\infty}^{t_e} J(t - t') \delta(t' - 0) dt' - \sigma_0 \int_{t_e}^{t} J(t - t') \delta(t' - t_e) dt'$$

= $\sigma_0 [J(t) - J(t - t_e)]$
= $\sigma_0 \Big[J_R(t) - J_R(t - t_e) + \frac{t_e}{\eta} \Big]$ (2.27)

と計算できる。この変形 $\gamma(t)$ は図 2.11 の曲線 B のようになり、クリープ 変形における $t = t_e$ での最終到達点から減少していく。これをクリープ

回復と云う。t が充分大きい $(t \to \infty)$ とき、 $J(\infty)$ は一定値をとる。した がって、 $t \to \infty$ の極限では、

$$\gamma(t) = \frac{\sigma_0 t_e}{\eta} \tag{2.28}$$

となるが、この値はクリープ変形における $t = t_e$ までの粘性流動の寄与 に等しい。(図 2.11 ではこの値を水平線 c で示す。) それ故、クリープ回 復曲線 B は水平線 c に向かって減衰していく。言い換えるとクリープ変形 における粘性流動の部分は回復せず、そのままにとどまる。これをパーマ ネントセットと云う。

クリープ変形の $t = t_e$ での最終到達値は

$$\gamma(t_e) = \sigma_0 \left[J_{\rm R}(t_e) + \frac{t_e}{\eta} \right]$$
(2.29)

である。図 2.11 では、この値を水平線 b で示す。線 b と曲線 B の差、す なわち式 (2.29) と式 (2.27) の最後の式との差をとると、

$$\gamma_{\rm R}(t) \equiv \gamma(t_e) - \gamma(t) = \sigma_0 [J_{\rm R}(t_e) - J_{\rm R}(t) + J_{\rm R}(t - t_e)]$$

= $\sigma_0 [J_{\rm R}(t_e) - J_{\rm R}(t_e + t_{\rm R}) + J_{\rm R}(t_{\rm R})]$ (2.30)

が得られる。ここで、 $\gamma_{\rm R}(t)$ は回復性変形と呼ばれる量で、2番目の式では、 $t_{\rm R} = t - t_e$ とした新たな時間 $t_{\rm R}$ を用いている。この式は、クリープ回復が粘弾性流体の持つ弾性によるものであることを示す。いま、 t_e が充分大きい ($t_e \rightarrow \infty$)場合、上述のように $J_{\rm R}(\infty)$ は一定値であるので、

$$\gamma_{\rm R}(t) = \sigma_0 J_{\rm R}(t_{\rm R}) \tag{2.31}$$

となる。この式は、クリープ変形を充分長時間行ったとき、クリープ変形 のうちの弾性成分の項が回復性変形と等しいこと、すなわち、図 2.11 中 の曲線 A と直線 a の差が水平線 b と曲線 B の差に等しくなることを示す。 ここから、定常状態コンプライアンス J_e は回復性変形 $\gamma_{\rm R}(\infty)$ から直接求 められることが解る。

緩和弾性率 *G*(*t*) とクリープコンプライアンス *J*(*t*) の関係として、式 (2.8) を式 (2.7) に代入して得られる次式がある。

$$\int_{0}^{t} G(t')J(t-t')dt' = t$$
 (2.32)

この式の導出は定常流を考えると解り易い。いま、変形履歴を

$$\gamma(t) = 0 \qquad \text{for} \quad t < 0$$
$$= \dot{\gamma}t \qquad \text{for} \quad t \ge 0 \qquad (2.33)$$

とする。ここで、 $\dot{\gamma}$ は一定のズリ速度である。この変形履歴の式を式 (2.7) に代入すると

$$\sigma(t) = \dot{\gamma} \int_0^t G(t) \mathrm{d}t \tag{2.34}$$

が得られる。ここで、式 (2.34) を応力履歴と考えると応答としての変形 $\gamma(t)$ はどのようになるだろうか。式 (2.34) から導ける d $\sigma(t')/dt' = \dot{\gamma}G(t')$ を式 (2.8) に代入すると、

$$\gamma(t) = \dot{\gamma} \int_0^t J(t - t') G(t') \mathrm{d}t'$$
(2.35)

となる。一方、 $\gamma(t)$ は式 (2.33)の第2式であることがわかっているので、 この式と等置して式 (2.32)を得る。式 (2.32)はたたみ込みと呼ばれる積 分形式で、補遺 2.Bに示す面白い特徴がある。それはともかくとして、緩 和弾性率 G(t)とクリープコンプライアンス J(t)の関係は単純ではない が、ある時間域で G(t)がわかっているとすると、同じ時間域の J(t)は式 (2.32)から計算できる。

応力緩和の考察から、もう一つの $G(t) \ge J(t)$ の関係が導ける。いま、 時間 t'' (t'' > 0)から一定変形 γ_0 を加えたとする。応力は式 (2.15) より

$$\sigma(t - t'') = 0 \qquad \text{for} \quad t < t''$$
$$= \gamma_0 G(t - t'') \qquad \text{for} \quad t \ge t'' \qquad (2.36)$$

で与えられる。この応力履歴を式 (2.12) に適用すると

$$\gamma(t) = \gamma_0 \left[J(0)G(t) + \int_0^\infty G(t - t'') \frac{\mathrm{d}J(t'')}{\mathrm{d}t''} \mathrm{d}t'' \right]$$
(2.37)

が得られる。一方、 $\gamma(t)$ は一定で、 $\gamma(t) = \gamma_0$ であるので、

$$J(0)G(t) + \int_0^t G(t - t'') \frac{\mathrm{d}J(t'')}{\mathrm{d}t''} \mathrm{d}t'' = 1$$
 (2.38)

となる。これがもう一つの関係式である。G(t-t'') = G(t) + [G(t-t'') - G(t)]なので、この式は

$$G(t)J(t) = 1 - \int_0^t [G(t - t'') - G(t)] \frac{\mathrm{d}J(t'')}{\mathrm{d}t''} \mathrm{d}t''$$
(2.39)

と書き換えることができる。t=0ではこの積分は消えるので、

$$G(0)J(0) = 1 \tag{2.40}$$

であり、式 (2.13) ですでに解っていることではあるが、瞬間弾性率 G(0) と瞬間コンプライアンス J(0) は逆数関係にある。また、式 (2.39) の被積 分函数はいずれも正なので、t > 0 では

$$G(t)J(t) < 1 \tag{2.41}$$

であることが解る。

2.7 動的粘弾性

2.7.1 複素弾性率

時間 0 から振動数 ν で振動する変形を加えるとする。この変形履歴は、 角周波数 $\omega = 2\pi\nu$ を用いて

$$\gamma(t) = 0 \qquad \text{for} \quad t < 0$$
$$= \gamma_0 \cos \omega t \qquad \text{for} \quad t \ge 0 \qquad (2.42)$$

と書くことができる。t > 0の変形履歴は変形速度

$$\dot{\gamma}(t) = -\gamma_0 \omega \sin \omega t \qquad \text{for} \quad t \ge 0$$
 (2.43)

を刺激として加えたものと考えることができる。

式 (2.42) あるいは式 (2.43) の刺激に対して、粘弾性流体に発生する応 力 $\sigma(t)$ には、Hook の弾性法則に準じて $\cos \omega t$ に比例する応答と Newton の粘性法則に準じて $\sin \omega t$ に比例する応答が含まれる。それ故、図 2.12



図 2.12 振動変形 (a) と応力 (b) の履歴

に示すように $\gamma(t)$ の波と $\sigma(t)$ の波の間には位相差が生じる。それを δ と すると $\sigma(t)$ は

$$\sigma(t) = \sigma_0(\omega) \cos(\omega t + \delta)$$

= $\sigma_0(\omega) \cos(\omega t) - \sigma_0(\omega) \sin(\omega t)$ (2.44)

と表される。 δ は ω の函数である。これらの式から、次の物性函数が定義 される。

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0(\omega)\cos\delta(\omega)}{\gamma_0} \tag{2.45}$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0(\omega)\sin\delta(\omega)}{\gamma_0}$$
(2.46)

$$\tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$$
(2.47)

 $G'(\omega)$ は弾性に関する量で貯蔵弾性率、 $G''(\omega)$ は粘性に関する量で損失弾 性率、 $\tan \delta(\omega)$ は両者の比で損失正接と呼ばれる。

ここで、Euler の式

$$e^{\pm i\theta} = \cos\theta \pm i\sin\theta \tag{2.48}$$

を利用して、複素表記を用いると計算が楽になる。 $i \equiv \sqrt{-1}$ である。

$$\gamma^*(i\omega t) = \gamma_0 \mathrm{e}^{i\omega t} \tag{2.49}$$

$$\sigma^*(i\omega t) = \sigma_0 \mathrm{e}^{i\omega t} \tag{2.50}$$

と書くことにすれば、式(2.7)より

$$\sigma^*(i\omega t) = i\omega\gamma_0 \int_{-\infty}^t G(t-t') \mathrm{e}^{i\omega t'} \mathrm{d}t'$$
(2.51)

t - t' = uと変数変換すると、この式は

$$\sigma^*(i\omega t) = i\omega\gamma_0 \mathrm{e}^{i\omega t} \int_0^\infty G(u) \mathrm{e}^{-i\omega u} \mathrm{d}u \qquad (2.52)$$

となる。したがって、

$$\frac{\sigma^*(i\omega t)}{\gamma^*(i\omega t)} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \equiv G^*(i\omega)$$
(2.53)

で複素弾性率 $G^*(i\omega)$ を定義すれば、 $G^*(i\omega)$ は緩和弾性率 G(t) の Fourier 変換

$$G^*(i\omega) = i\omega \int_0^\infty G(t) e^{-i\omega t} dt$$
(2.54)

になっていることが分かる。一般に、 $G^*(i\omega)$ は

$$G^*(i\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \tag{2.55}$$

と表される。したがって、この表記では弾性に関する成分は実部に、粘性 に関する成分は虚部に現れる。

粘弾性流体に対する G(t) の離散的表現 (2.16) を式 (2.54) に代入すると

$$G^*(i\omega) = \sum_j \frac{i\omega\tau_j G_j}{1 + i\omega\tau_j}$$
(2.56)

となる。したがって、

$$G'(\omega) = \sum_{j} \frac{G_j \tau_j^2 \omega^2}{1 + \tau_j^2 \omega^2}$$
(2.57)

$$G''(\omega) = \sum_{j} \frac{G_j \tau_j \omega}{1 + \tau_j^2 \omega^2}$$
(2.58)

が得られる。 $\omega \rightarrow 0$ の極限では

$$\lim_{\omega \to 0} G'(\omega) = \sum_{j} G_j \tau_j^2 \omega^2 \equiv A_G \omega^2$$
(2.59)

$$\lim_{\omega \to 0} G''(\omega) = \sum_{j} G_{j} \tau_{j} \omega = \eta \omega$$
(2.60)

である。ここで、 $A_G = \sum_j G_j \tau_j^2$ を定義し、定常流粘度 $\eta = \sum_j G_j \tau_j$ には式 (2.20)を用いた。これらの式から、 $\omega \to 0$ では $G'(\omega)$ は ω^2 に比例し、 $G''(\omega)$ は ω に比例することが分かる。後者の比例係数が定常流粘度を与える。

2.7.2 複素コンプライアンス

図 2.12 の刺激と応答の関係は、 $\sigma(t)$ を刺激に、 $\gamma(t)$ を応答にとること もできる。いま、複素表記の式 (2.50)を用いると式 (2.8) より

$$\gamma^*(i\omega t) = i\omega\sigma_0 \int_{-\infty}^t J(t-t') e^{i\omega t'} dt'$$
$$= i\omega\sigma_0 e^{i\omega t} \int_0^\infty J(u) e^{-i\omega u} du \qquad (2.61)$$

が得られる。複素コンプライアンス $J^*(i\omega)$ を

$$J^*(i\omega) \equiv \frac{\gamma^*(i\omega t)}{\sigma^*(i\omega t)}$$
(2.62)

で定義すると、 $J^*(i\omega)$ はクリープコンプライアンス J(t)の Fourier 変換

$$J^*(i\omega) = i\omega \int_0^\infty J(t) e^{-i\omega t} dt$$
(2.63)

になっている。式 (2.62) と (2.53) で与えた定義から $J^*(i\omega)$ と $G^*(i\omega)$ が 逆数関係であることは明らかである。

$$J^*(i\omega) = \frac{1}{G^*(i\omega)} \tag{2.64}$$

一般に、J*(iω) は

$$J^*(i\omega) = J'(\omega) - iJ''(\omega) \tag{2.65}$$

と表し、実部 $J'(\omega)$ を貯蔵コンプライアンス、虚部 $J''(\omega)$ を損失コンプ ライアンスと云う。式 (2.26) の離散的表現の J(t) を式 (2.63) に代入して

$$J^*(i\omega) = J_{\rm g} + \sum_j J_j \left(1 - \frac{i\omega\lambda_j}{1 + i\omega\lambda_j} \right) - \frac{1}{\eta\omega}$$
(2.66)

を得る。この式と式 (2.65) の定義より

$$J'(\omega) = J_{\rm g} + \sum_j J_j \left(1 - \frac{\lambda_j^2 \omega^2}{1 + \lambda_j^2 \omega^2} \right)$$
(2.67)

$$J''(\omega) = \sum_{j} \frac{J_j \lambda_j \omega}{1 + \lambda_j^2 \omega^2} + \frac{1}{\eta \omega}$$
(2.68)

となる。 $\omega \to 0$ の極限では、 $J'(\omega)$ は一定値に到達するが、この値は前述のように定常状態コンプライアンス J_e に等しい。

$$\lim_{\omega \to 0} J'(\omega) = J_{g} + \sum_{j} J_{j} = J_{e}$$
(2.69)

式 (2.64) を用いると

$$J'(\omega) = \frac{G'(\omega)}{|G^*(\omega)|^2}$$
(2.70)

$$J''(\omega) = \frac{G''(\omega)}{|G^*(\omega)|^2}$$
(2.71)

であることが分かる。ただし

$$|G^*(\omega)|^2 \equiv [G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2$$
(2.72)

である。また、逆も成り立つ。

$$G'(\omega) = \frac{J'(\omega)}{|J^*(\omega)|^2}$$
(2.73)

$$G''(\omega) = \frac{J''(\omega)}{|J^*(\omega)|^2}$$
(2.74)

であることが分かる。ここで

$$|J^*(\omega)|^2 \equiv [J'(\omega)]^2 + [J''(\omega)]^2$$
(2.75)

である。

 $G^*(i\omega)$ 、 $J^*(i\omega)$ の他に、変形速度 $d\gamma^*(i\omega t)/dt$ を刺激として、複素粘性率 $\eta^*(i\omega)$ がしばしば定義され、使用される。

$$\eta^{*}(i\omega) \equiv \frac{\sigma^{*}(i\omega t)}{i\omega\gamma^{*}(i\omega t)}$$
$$= \eta'(\omega) - i\frac{G'(\omega)}{\omega}$$
(2.76)

ここで、 $\eta'(\omega)$ は動的粘性率と呼ばれ、 $G''(\omega)/\omega$ に等しい。

2.7.3 低周波挙動

ここでは粘弾性流体の $\omega \to 0$ における低周波領域での振舞いを調べる。式 (2.54) と (2.55) から

$$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) \sin(\omega t) dt$$
 (2.77)

$$G''(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) \cos(\omega t) dt$$
 (2.78)

であるが、これらを $\omega = 0$ から展開すると

$$G'(\omega) = \omega^2 \int_0^\infty t G(t) dt + \cdots$$
 (2.79)

$$G''(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) dt + \cdots$$

= $\eta \omega + \cdots$ (2.80)

となる。ここで、式 (2.80) の 2 番目の式では式 (2.19) を用いた。これら の式はそれぞれ式 (2.59) と (2.60) をより一般化したものと云える。

先に、式 (2.23) あるいは (2.24) の函数 $J_{\rm R}(t)$ は $t \to \infty$ で一定値になる ことを述べた。これは函数 $\psi(t)$ が $t \to \infty$ で一定値を持つことを意味す る。この値を $\psi(\infty)$ と置くと、定常状態コンプライアンス J_e は

$$J_e = J_g + \psi(\infty) \tag{2.81}$$

と書ける。また、J(t)は

$$J(t) = J_e - [\psi(\infty) - \psi(t)] + \frac{t}{\eta}$$
(2.82)

と書ける。この表記を用いると、式(2.63)、(2.65)から、 $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$ の場合と同様に、 $J'(\omega)$ 、 $J''(\omega)$ は

$$J'(\omega) = J_e - \omega \int_0^\infty t[\psi(\infty) - \psi(t)] dt + \cdots$$
 (2.83)

$$J''(\omega) = \frac{1}{\eta\omega} + \omega \int_0^\infty [\psi(\infty) - \psi(t)] dt + \cdots$$
 (2.84)

と展開できる。式 (2.83) から、前述のように、 $J'(\omega)$ は $\omega \to 0$ の極限で、 定常状態コンプライアンス J_e を与えることが分かる。式 (2.83) と (2.70) および式 (2.79) と (2.80) から

$$G'(\omega) = J_e \eta^2 \omega^2 + \cdots \tag{2.85}$$

が得られる。この式は $G'(\omega)$ の低周波極限から J_e が求められることを示す。すなわち、

$$J_e = \frac{\lim_{\omega \to 0} G'(\omega)/\omega^2}{[\lim_{\omega \to 0} G''(\omega)/\omega]^2}$$
(2.86)

として、 J_e が計算できる。

式 (2.79)、(2.80) および (2.85) から $J_e\eta$ を求めると

$$J_e \eta = \frac{\int_0^\infty t G(t) \mathrm{d}t}{\int_0^\infty G(t) \mathrm{d}t}$$
(2.87)

となる。この式に G(t) の離散表現 (2.16) を代入すると

$$J_e \eta = \frac{\sum_i G_i \tau_i^2}{\sum_i G_i \tau_i} \equiv \langle \tau \rangle \tag{2.88}$$

が得られる。この式は $J_{e\eta}$ が緩和時間のある平均値を与えることを示している。

2.8 緩和スペクトルと遅延スペクトル

式 (2.16) で用いた緩和時間 $\tau_i(i = 1, 2, 3, \cdots)$ に対する緩和強度 $G_i(i = 1, 2, 3, \cdots)$ の関係を (離散的) 緩和スペクトルと云う。より一般的に $\ln \tau$ と $\ln \tau + d \ln \tau$ の間の領域にある緩和時間と関連する弾性率への寄与を $H(\tau) d \ln \tau$ と表し、この $H(\tau)$ を緩和スペクトルと云う。したがって、 $H(\tau)$ を用いると、粘弾性流体の緩和弾性率 G(t) は

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \mathrm{e}^{-t/\tau} \mathrm{d} \ln \tau \qquad (2.89)$$

と書ける。また、貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ 、損失弾性率 $G''(\omega)$ はそれぞれ

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\tau)\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \mathrm{d}\ln\tau$$
(2.90)

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\tau)\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \mathrm{d}\ln\tau \qquad (2.91)$$

で表せる。粘弾性固体の場合はこれらの式の右辺に平衡弾性率 *G_e*の項が加わる。

同様に、 $\ln \lambda \ge \ln \lambda + d \ln \lambda$ の間の領域にある遅延時間を持つ遅延機構 の強度を $L(\lambda) d \ln \lambda \ge k$ も、遅延スペクトルをこの $L(\lambda)$ で定義する。粘 弾性流体に対するクリープコンプライアンス J(t) は、 $L(\lambda)$ を用いて

$$J(t) = J_{\rm g} + \int_{-\infty}^{\infty} L(\lambda)(1 - e^{-t/\lambda}) \mathrm{d}\ln\lambda + \frac{t}{\eta}$$
(2.92)

と表せる。貯蔵コンプライアンス $J'(\omega)$ と損失コンプライアンス $J''(\omega)$ は それぞれ

$$J'(\omega) = J_{\rm g} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L(\lambda)}{1 + \omega^2 \lambda^2} \mathrm{d} \ln \lambda$$
 (2.93)

$$J''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L(\lambda)\omega\lambda}{1+\omega^2\lambda^2} \mathrm{d}\ln\lambda + \frac{1}{\eta\omega}$$
(2.94)

と書ける。粘弾性固体では式 (2.92) と (2.94) 中の η の入った項が消える。 定常流粘度 η は緩和スペクトル *H*(τ) を用いて

$$\eta = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau)\tau \mathrm{d}\ln\tau \qquad (2.95)$$

と表せる。定常状態コンプライアンス Je は遅延スペクトル L(\lambda) を用いて

$$J_e = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\lambda) \mathrm{d} \ln \lambda$$
 (2.96)

と表せるが、緩和スペクトル H(T) を用いると

$$J_e = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} H(\tau)\tau^2 \mathrm{d}\ln\tau}{[\int_{-\infty}^{\infty} H(\tau)\tau \mathrm{d}\ln\tau]^2}$$
(2.97)

と書ける。緩和時間の平均 $\langle \tau \rangle$ を与える $J_e\eta$ は

$$J_e \eta = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \tau^2 \mathrm{d} \ln \tau}{\int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \tau \mathrm{d} \ln \tau} = \frac{\int_0^{\infty} H(\tau) \tau \mathrm{d} \tau}{\int_0^{\infty} H(\tau) \mathrm{d} \tau}$$
(2.98)

となる。



図 2.13 種々の粘弾性函数間の関係

2.9 粘弾性諸函数間の関係

上述のように、線型粘弾性現象論では緩和弾性率G(t)、クリープコンプ ライアンスJ(t)、複素弾性率 $G^*(i\omega)$ 、複素コンプライアンス $J^*(i\omega)$ 、緩 和スペクトル $H(\tau)$ 、遅延スペクトル $L(\lambda)$ など多くの物性函数が現れる。 それら相互の間には数学的関係がある。¹図 2.13 にその関係を示した。

函数間の相互変換に用いる数式にはすでに述べたものもあるが、まだの ものもある。以下に纏める。ただし、詳細は省略する。

1. Fourier 変換

- 式 (2.54)、 式 (2.63)
- 2. Laplace 変換
 - 式 (2.89)、 [式 (2.92)]

3. 積分方程式

• 式 (2.32)

4. 積分変換

$$L(\lambda) = \frac{H(\lambda)}{\pi^2 H(\lambda)^2 + [G_e - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(u)}{\lambda/u - 1} \mathrm{d}\ln u]^2}$$
(2.99)

$$H(\tau) = \frac{L(\tau)}{\pi^2 L(\tau)^2 + [J_{\rm g} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L(u)}{1 - u/\tau} \mathrm{d} \ln u - \frac{\tau}{\eta}]^2}$$
(2.100)

5. Stieltjes 変換

$$G^*(i\omega) = G_e - \int_0^\infty \frac{H(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau \qquad (2.101)$$

$$J^*(i\omega) = J_{\rm g} + \int_0^\infty \frac{L(\lambda)}{1 + i\omega\lambda} d\lambda + \frac{1}{i\omega\eta}$$
(2.102)

6. 複素反転公式

$$H(1/i\omega) = \frac{1}{2\pi i} \lim_{\alpha \to 0^+} [G^*(-i\omega + i\alpha) - G^*(-i\omega - i\alpha)] \quad (2.103)$$

$$L(1/i\omega) = \frac{1}{2\pi i} \lim_{\alpha \to 0^+} [J^*(-i\omega - i\alpha) - J^*(-i\omega + i\alpha)] \qquad (2.104)$$

以上のように、各物性函数は互いに単なる数学的関係で結ばれているので、どの函数も物性に関して同じ情報を原理的に含んでいることになる。ただし、その含まれ方は函数によって異なる。例えば、粘性はG(t) と J(t) のいずれからでも求まるが、J(t) からは直接的に得られるのに対して G(t) からは積分することによって得なければならない。



図 2.14 バネ-ビーズ模型

2.10 Rouse 理論

この節では粘弾性函数および粘弾性定数の分子論的解釈に資するため、 高分子鎖の運動と粘弾性との関係を解説する。したがって、ここでの対象 は連続体ではなく、高分子鎖であり、その3次元空間における運動を取り 扱う。非常に有名な Rouse 理論³を用いることにする。Rouse 理論では、 図 2.14 のように高分子鎖をビーズがバネで連結された模型で表す。これ を Rouse 鎖 (あるいは Rouse 模型) と云う。

この模型において、高分子鎖は Gauss 鎖とし、充分な数の繰り返し単 位からなる部分鎖、すなわちセグメントもその両端間距離の分布は Gauss 分布に従うものとする。このとき、セグメント中の原子の熱運動によって セグメントの両端に働くエントロピー弾性の力は Hook の法則に従う。こ れをバネで表す。バネ定数 *α* は

$$\alpha = \frac{3k_{\rm B}T}{l^2} \tag{2.105}$$

である。ただし、 $k_{\rm B}$ は Boltzmann 定数、T は絶対温度、l はセグメント の平均二乗両端間距離である。また、セグメントの運動に対する周りの媒 体との摩擦抵抗をビーズで表す。この抵抗の摩擦係数を ζ とする。

いま、Rouse 鎖を図 2.1 で示す単純ズリ変形の流動場においたとしよう。 流動場は、ズリ速度が

$$\dot{\gamma}^* = i\omega\gamma_0 \mathrm{e}^{i\omega t} \tag{2.106}$$

である振動流動とする。ズリ流動の方向はx軸の正方向、ズリ面に垂直で ズリ勾配を与える方向がy軸である。単位体積中の鎖の数をNとすると、 応力 σ_{xy}^* は

$$\sigma_{xy}^* = \sigma_{xy}^{0*} - N \sum_{j=0}^n \int \int \int y F_{jx} P \mathrm{d}x \mathrm{d}y \mathrm{d}z \qquad (2.107)$$

で与えられる。ただし、個々の Rouse 鎖は独立に運動するものと仮定す る。ここで、各ビーズに 0, 1, 2, ..., j, ..., n - 1, n と番号を付した。した がって、個々の鎖中のビーズの数は n+1 個である。F_{jx} は j 番目のビーズ が周りの媒体に及ぼす x 方向の力である。また、P は全てのビーズの位置 $\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$ の分布函数で時間 t の函数である。ただし、 $\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ $(j = 0, 1, 2, \dots, n)$ である。 σ_{xy}^{0*} は媒体による応力で、媒体を低分子溶媒 とし、その粘度を η_0 とすると $\sigma_{xy}^{0*} = \eta_0 \dot{\gamma}^*$ である。高分子濃厚系ではこの 寄与は非常に小さいので無視してもかまわない。

j番目のビーズにはj-1番目とj+1番目のビーズからのバネの力が 働くので、それ自身の Brown 運動による力を合せると

$$F_{jx} = -\alpha(-x_{j-1} + 2x_j - x_{j+1}) - k_{\rm B}T \frac{\partial \ln P}{\partial x_j}$$
(2.108)

と書ける。ただし、0番目と *n* 番目のビーズには隣接するビーズが1個欠けているので

$$F_{0x} = -\alpha(x_0 - x_1) - k_{\rm B}T \frac{\partial \ln P}{\partial x_0}$$
(2.109)

$$F_{nx} = -\alpha(x_n - x_{n-1}) - k_{\rm B}T \frac{\partial \ln P}{\partial x_n}$$
(2.110)

となる。分布函数 P は次の拡散方程式から求まる。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\sum_{j=0}^{n} \left[\frac{\partial}{\partial x_j} (j_{x_j} P) + \frac{\partial}{\partial y_j} (j_{y_j} P) + \frac{\partial}{\partial z_j} (j_{z_j} P) \right]$$
(2.111)

ここで、流束 j_{x_i} は

$$j_{x_0} = -\frac{\alpha}{\zeta} (x_0 - x_1) - \frac{k_{\rm B}T}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x_0} \ln P + v_{x_0}$$

$$j_{x_j} = -\frac{\alpha}{\zeta} (-x_{j-1} + 2x_j - x_{j+1}) - \frac{k_{\rm B}T}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x_j} \ln P + v_{x_j}$$

$$j_{x_n} = -\frac{\alpha}{\zeta} (x_n - x_{n-1}) - \frac{k_{\rm B}T}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x_n} \ln P + v_{x_n} \qquad (2.112)$$

である。ただし、 v_{x_j} は位置 x_j における流速である。 j_{y_j} および j_{z_j} も同様に書ける。

次のベクトル表記

$$\mathbf{F}_{x}^{\mathrm{T}} = (F_{0x}, F_{1x}, F_{2x}, \cdots, F_{nx}), \\
\mathbf{x}^{\mathrm{T}} = (x_{0}, x_{1}, x_{2}, \cdots, x_{n}), \\
\nabla_{x}^{\mathrm{T}} = (\partial/\partial x_{0}, \partial/\partial x_{1}, \partial/\partial x_{2}, \cdots, \partial/\partial x_{n}), \\
\mathbf{v}^{\mathrm{T}} = (\mathbf{v}_{0}, \mathbf{v}_{1}, \mathbf{v}_{2}, \cdots, \mathbf{v}_{n}), \\
\nabla^{\mathrm{T}} = (\partial/\partial \mathbf{r}_{0}, \partial/\partial \mathbf{r}_{1}, \partial/\partial \mathbf{r}_{2}, \cdots, \partial/\partial \mathbf{r}_{n}) \\
\mathbf{\hat{F}} \\
\mathbf{\hat{F}} \\
\mathbf{\hat{L}} \\
\mathbf{\hat{L}}, \text{ Rouse 行列}$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 2 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$
(2.113)

を使うと、式 (2.108)、(2.109)、(2.110) を纏めて

$$\mathbf{F}_x = -\alpha \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} - k_{\rm B} T \nabla_x \ln P \tag{2.114}$$

と書ける。また、式 (2.111) は

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\nabla^{\mathrm{T}} \cdot P \mathbf{v} + \frac{\alpha}{\zeta} \nabla^{\mathrm{T}} P \mathbf{A} \cdot \mathbf{r} + \frac{k_{\mathrm{B}} T}{\zeta} \nabla^{2} P \qquad (2.115)$$

と表せる。ここで、上付きの ^T は転置ベクトルを意味する。

次に、Rouse 鎖の運動の基準モードを得るために Rouse 行列 A を対角 化する。このための変換行列を Q とすると

$$\mathbf{Q}^{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{Q} = \mathbf{\Lambda} \tag{2.116}$$

のように対角行列 A が得られる。A の対角要素は行列 A の固有値 λ_j $[j = (0, 1, 2, \dots, n)]$ である。ただし、 $\lambda_0 = 0$ である。変換行列 Q を用い て位置座標 r を基準座標 $\boldsymbol{\xi}$ に変換できる。 $[\boldsymbol{\xi}^{\mathrm{T}} = (\boldsymbol{\xi}_0, \boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2, \dots, \boldsymbol{\xi}_n)]$

$$\mathbf{r} = \mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\xi} \tag{2.117}$$

$$\nabla = \mathbf{Q}^{-1\mathrm{T}} \cdot \nabla_{\xi} \tag{2.118}$$
ここで、 $\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ に対応する基準座標を $\boldsymbol{\xi}_j = (X_j, Y_j, Z_j)$ と表すことにする。基準座標を用いて式 (2.115) を書き直すと

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\nabla_{\xi}^{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{v}_{\xi} P + \frac{\alpha}{\zeta} \nabla_{\xi}^{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \boldsymbol{\xi} P + \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\zeta} \nabla^{2} P \qquad (2.119)$$

となる。ただし、 $\mathbf{v} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{v}_{\xi}$ である。具体的には

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_{j=1}^{n} \left[-\dot{\gamma}^* Y_j \frac{\partial P}{\partial X_j} + \frac{\alpha \lambda_j}{\zeta} \nabla_{\xi_j} (\xi_j P) + \frac{k_{\rm B} T}{\zeta} \nabla_{\xi_j}^2 P \right]$$
(2.120)

で表される。

式 (2.114) と $\mathbf{y}^{\mathrm{T}} = (y_0, y_1, y_2, \cdots, y_n)$ を用いると、式 (2.107) は

$$\sigma_{xy}^* = \eta_0 \dot{\gamma}^* - N \langle \mathbf{y}^{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{F}_x \rangle \tag{2.121}$$

と書き直せる。平均 $\langle \mathbf{y}^{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{F}_x \rangle$ は

 $-\langle \mathbf{y}^{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{F}_{x} \rangle = \alpha \int (\mathbf{y}^{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x}) P \mathrm{d}\mathbf{r} + k_{\mathrm{B}} T \int (\mathbf{y}^{\mathrm{T}} \cdot \nabla_{x} \ln P) P \mathrm{d}\mathbf{r} \quad (2.122)$

であるが、右辺第2項は0になる。したがって、基準座標を用いて

$$-\langle \mathbf{y}^{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{F}_{x} \rangle = \alpha (\mathbf{Y}^{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{X})$$
$$= \sum_{j=1}^{n} \alpha \lambda_{j} \langle X_{j} Y_{j} \rangle \qquad (2.123)$$

となる。 $\langle X_j Y_j \rangle$ については、 $X_j Y_j$ を式 (2.120)の両辺に掛けて積分することにより、微分方程式

$$\frac{\partial \langle X_j Y_j \rangle}{\partial t} = -\frac{2\alpha\lambda_j}{\zeta} \langle X_j Y_j \rangle + \dot{\gamma}^* \langle Y_j^2 \rangle \tag{2.124}$$

が得られる。右辺第2項の $\langle Y_i^2 \rangle$ についても同様にして

$$\frac{\partial \langle Y_j^2 \rangle}{\partial t} = -\frac{2\alpha\lambda_j}{\zeta} \langle Y_j^2 \rangle + \frac{2k_{\rm B}T}{\zeta}$$
(2.125)

を得ることができる。これらの微分方程式を解くことによって、分布関数 Pを求めなくても必要な平均を得ることができる。いま、熱平衡状態の Rouse 鎖を考えて、 $\langle Y_j^2\rangle$ の $t\to\infty$ における定常解を式(2.125)から求めると

$$\langle Y_j^2 \rangle = \frac{k_{\rm B}T}{\alpha\lambda_j} \tag{2.126}$$

となる。これを式(2.124)に代入し、同様にして $\langle X_j Y_j \rangle$ の定常解を計算 すると

$$\langle X_j Y_j \rangle = \frac{k_{\rm B} T \dot{\gamma}^*}{\alpha \lambda_j (2\alpha \lambda_j / \zeta + i\omega)} \tag{2.127}$$

となる。この式を式 (2.123) に代入し、得られる結果をさらに式 (2.121) に代入すると

$$\sigma_{xy}^* = \dot{\gamma}^* \left(\eta_0 + Nk_{\rm B}T \sum_{j=1}^n \frac{1}{2\alpha\lambda_j/\zeta + i\omega} \right)$$
$$= \dot{\gamma}^* \left(\eta_0 + Nk_{\rm B}T \sum_{j=1}^n \frac{\tau_j}{1 + i\omega\tau_j} \right)$$
(2.128)

が得られる。ここで、緩和時間 τ_j を

$$\tau_j \equiv \frac{\zeta}{2\alpha\lambda_j} \tag{2.129}$$

で定義した。複素弾性率 G^* は定義 $G^* \equiv \sigma^*_{xy}/\gamma_0 \mathrm{e}^{i\omega t}$ より

$$G^*(i\omega) = i\omega\eta_0 + \frac{cRT}{M}\sum_{j=1}^n \frac{i\omega\tau_j}{1+i\omega\tau_j}$$
(2.130)

と求められる。ここで、高分子の分子量をMとし、Nを高分子の質量濃度cで置き換えた。 $c = NM/N_A$ (N_A は Avogadro 定数)、Rは気体定数である。したがって、貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ 、損失弾性率 $G''(\omega)$ はそれぞれ

$$G'(\omega) = \frac{cRT}{M} \sum_{j=1}^{n} \frac{\omega^2 \tau_j^2}{1 + \omega^2 \tau_j^2}$$
(2.131)

$$G''(\omega) = \omega \eta_0 + \frac{cRT}{M} \sum_{j=1}^n \frac{\omega \tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2}$$
(2.132)

と与えられる。

詳細は省略するが、固有値 λ_i は

$$\lambda_{j} = 4 \sin^{2} \frac{j\pi}{2n}$$
$$\simeq \frac{j^{2}\pi^{2}}{n^{2}} \qquad (j = 0, 1, 2, \cdots, n)$$
(2.133)

と計算される。定義式 (2.129) より、緩和時間 *τ_i* は

$$\tau_j = \frac{\zeta n^2}{2\alpha\pi^2 j^2} \tag{2.134}$$

となる。最長緩和時間 $\tau_{\rm m}$ は τ_1 で、 $\tau_{\rm m} = \zeta n^2 / 2\alpha \pi^2$ であるが、当然 n は 分子量 M に比例するので、 $\tau_{\rm m}$ は M^2 に比例することになる。セグメント の分子量 $M_{\rm s}$ を $M_{\rm s} \equiv M/n$ で定義すると

$$\tau_{\rm m} = \frac{\zeta M^2}{2\alpha\pi^2 M_{\rm s}^2} \tag{2.135}$$

である。式 (2.131) あるいは (2.132) を積分で近似し、式 (2.90) あるいは (2.91) と比較すると緩和スペクトル *H*(*τ*) が

$$H(\tau) = \frac{cRT}{2\pi M_{\rm s}} \left(\frac{\zeta}{2\alpha}\right)^{1/2} \tau^{-1/2} \tag{2.136}$$

と求まる。同様に、遅延スペクトル $L(\lambda)$ は

$$L(\lambda) = \frac{2M_{\rm s}}{\pi c R T} \left(\frac{2\alpha}{\zeta}\right)^{1/2} \lambda^{1/2}$$
(2.137)

となる。この式より、 $H(\tau)$ を τ に対して両対数プロットすると勾配が-1/2の直線になることが分かる。これを楔型スペクトルと云う。

式 (2.132) と (2.60) から定常流粘度 η は

$$\eta = \eta_0 + \frac{cRT}{M} \sum_{j=1}^n \tau_j$$

= $\eta_0 + \frac{\zeta M cRT}{12\alpha M_s^2}$ (n >> 1)
= $\eta_0 + \frac{N_A l^2 \zeta M c}{36M_s^2}$ (n >> 1) (2.138)

と計算できる。したがって、媒体の粘性への寄与 η_0 が無視できるとき、 η は分子量および濃度に比例する。ただし、一般に摩擦係数 ζ は濃度に大きく依存することに注意を要する。式 (2.131) と (2.86) から、定常状態コンプライアンス J_e を求めると

$$J_e = \frac{1}{\eta^2} \frac{cRT}{M} \sum_{j=1}^n \tau_j^2$$
$$= \frac{2}{5} \frac{M}{cRT} \qquad (n \gg 1)$$
(2.139)

となる。したがって、 J_e は分子量に比例し、濃度に反比例する。これらの結果から

$$J_e \eta = \frac{\zeta M^2}{30\alpha M_e^2} \tag{2.140}$$

が得られる。これは前述のように緩和時間のある種の平均であり、式 (2.135) との比較から $J_e\eta\simeq 0.7\tau_{\rm m}$ であることが分かる。

2.11 高分子濃厚系の挙動

2.11.1 粘弹性函数

緩和弾性率 G(t)、クリープコンプライアンス J(t)、貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ 、 損失弾性率 $G''(\omega)$ 、貯蔵コンプライアンス $J'(\omega)$ 、損失コンプライアンス $J''(\omega)$ について、高分子濃厚溶液あるいは熔融体からなる粘弾性流体が示 す典型的な結果を図 2.15、2.16、2.17、2.18 に模式的に示す。これらの図 において、横軸の時間 t あるいは角周波数 ω は単に幅を示したもので、値 は高分子の種類、濃度、温度によって大きく変化することを注意しておく。 これに対して縦軸の値は概ね正確であると考えて貰ってよい。

.

図に示したのは最も単純で典型的な屈曲性高分子の溶液あるいは融液 に対する結果である。結晶性高分子、棒状に近い剛直性高分子、高分子ゲ ル、化学的架橋による永久網目をもつ高分子、固体の充填材を含む系など では、これらの図と共通する部分もあるが、大きく異なる部分があること に注意する必要がある。

.

これらの結果が得られるのは充分な高分子量を持つ屈曲性高分子の濃厚 系である。ここで、充分な高分子量というのは、絡み合いと呼ばれる高分 子鎖間の相互作用によって系に一時的な三次元網目が形成され、ゴム弾性 が発現するのに充分な高分子量という意味である。また、絡み合い以外の 特別な分子間相互作用が存在しないことも前提としている。このような条 件が満たされる場合、図に示すように粘弾性函数には、ガラス領域、転移 領域、ゴム状平坦領域、流動領域(終端領域)の4つの領域が現れる。高 分子ゲル、化学的架橋による永久網目を持つ系などの粘弾性固体の場合に は、流動領域は存在せず、ゴム状平坦領域の状態が長時間側($t \to \infty$)あ るいは低周波数側($\omega \to 0$)に続いていく。また、絡み合い網目を形成する のに充分な分子量を持たない場合、ゴム状平坦領域が消えて、転移領域か ら直接流動領域につながる。

図に示しているように、静的粘弾性函数 [G(t), J(t)]の短時間側は動的粘弾性函数 $[G'(\omega), G''(\omega), J'(\omega), J''(\omega)]$ の高周波数側に、長時間側は低周波数側に対応する。この関係は以下のように理解できる。 $G(t) \ge G'(\omega)$ を例にとる。式 (2.89) における $e^{-t/\tau}$ は荒い近似で階段函数

$$U(t/\tau) = 0$$
 $\ln(t/\tau) < 0$
= 1 $\ln(t/\tau) > 0$ (2.141)

で表せる。したがって、式 (2.89) は

$$G(t) \simeq \int_{\ln t}^{\infty} H(\tau) \mathrm{d}\ln \tau \qquad (2.142)$$

と近似できる。この式の微分は

$$H(\tau) \simeq - \left| G(t) \frac{\mathrm{d} \ln G(t)}{\mathrm{d} \ln t} \right|_{t=\tau}$$
(2.143)

を与える。同様に、式 (2.90) における $\omega^2 \tau^2/(1 + \omega^2 \tau^2)$ は荒い近似で

$$U(\omega\tau) = 0 \qquad \ln(\omega\tau) < 0$$

= 1
$$\ln(\omega\tau) > 0$$

(2.144)



図 2.16 クリープコンプライアンス J(t)



図 2.17 貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ 、損失弾性率 $G''(\omega)$



図 2.18 貯蔵コンプライアンス $J'(\omega)、損失コンプライアンス J''(\omega)$

と表せる。したがって、式 (2.90) は

$$G'(\omega) \simeq \int_{-\ln\omega}^{\infty} H(\tau) \mathrm{d}\ln\tau$$
 (2.145)

で近似できる。この式の微分から

$$H(\tau) \simeq \left| G'(\omega) \frac{\mathrm{d} \ln G'(\omega)}{\mathrm{d} \ln \omega} \right|_{\omega = 1/\tau}$$
(2.146)

が得られる。式 (2.143) と (2.146) から、 $\omega = 1/t$ における $G'(\omega)$ は G(t)に近似的に等しいことが解る。すなわち、

$$G(t = 1/\omega) \simeq G'(\omega) \tag{2.147}$$

である。この結果から、緩和弾性率の短時間側は貯蔵弾性率の高周波数側 に、長時間側は低周波数側に対応することが解る。

以下、高分子鎖の運動と上記の各領域における粘弾性との関連を概説す る。詳細は文献 2^2 を参照されたい。ガラス領域は Rouse 理論で取り扱っ たような高分子の主鎖の運動が全て凍結されている状態で、側鎖の回転や 振動による小さな緩和のみが残っている領域である。次に述べる転移領域 の緩和が α 緩和 (あるいは主分散、 α 分散) と呼ばれるのに対し、この領域 の緩和は長時間側あるいは低周波数側から順に β 緩和 (あるいは β 分散)、 γ 緩和 (あるいは γ 分散) 等と呼ばれる。この領域では van der Waals 力 によるエネルギー弾性の寄与が大きい。

転移領域は主鎖の運動が起こり、それによる緩和が現れている領域であ る。時間 t が長くなるほど、あるいは角周波数 ω が小さくなるほど、主 鎖中の繰り返し単位のより多くが緩和に関与するようになる。この運動 は完全には Rouse 理論で表せるわけではないが、よく Rouse 理論を用い て説明される。少なくとも転移領域の緩和は Rouse 模型の考え方で解釈 できると思ってよいだろう。ただし、対象となる鎖は全体の高分子鎖では なく、高分子鎖上で隣接する 2 つの絡み合い点を繋ぐ鎖である。時間 t が 経過するにつれ、あるいは角周波数 ω が減少するのにつれて、緩和モー ドはより多くのセグメントをまき込むものとなる。各モードの間隔は式 (2.134) で表されるように、それにつれて長くなっていく。それ故、転移 領域の G(t)、J(t)、 $G'(\omega)$ は楔型になる。後で述べるように、絡み合い点間の鎖の長さは高分子の分子量には依らない。また、セグメント摩擦係数 ζ も分子量には依らないので転移領域の粘弾性函数は分子量には全く依存 しない。

.

分子量が低い場合(その場合絡み合いは存在しない。例えばアタクティッ クポリスチレンの場合分子量2万以下)、(は分子量の低下とともに小さく なる。これは鎖の末端が動き易いことによる末端効果と考えられている。 したがって、そのような場合には転移領域は分子量の低下に伴い、短時間 側あるいは高周波数側に移動する。

.

一方、絡み合い点を繋ぐ鎖の系全体における数は濃度に比例するので、 緩和の強度は濃度に比例して大きくなる。セグメント摩擦係数 ζ は濃度に 大きく依存し、濃度の増加とともに大きくなる。したがって、濃度が高く なるにつれて、転移領域(およびそれに伴ってゴム状平坦領域、流動領域) は長時間側あるいは低周波数側に向かって移動する。また、 ζ は温度Tに も大きく依存する。これらの ζ の温度あるいは濃度依存性の説明には自由 体積理論がよく用いられる。

運動モードが絡み合い点間の鎖全体におよんで絡み合い点をまき込むようになると転移領域が終わる。これは絡み合い点では摩擦抵抗が大きく一種の固定点として働くためである。それより長時間側あるいは低周波数側 では緩和が一時的に凍結され、ゴム状平坦領域に入っていく。

ゴム状平坦領域では原則として緩和は凍結されている。それ故、G(t)、 J(t)、 $G'(\omega)$ 、 $J'(\omega)$ は平坦になる。この領域を特徴づけるパラメータとし て、G(t) および J(t) の強度を表すゴム状平坦弾性率 $G_{\rm eN}$ とゴム状平坦コ ンプライアンス $J_{\rm eN}$ がそれぞれ定義される。それらの発現は高分子特有の エントロピー弾性によるもので、その解釈にはゴム弾性論がよく適用され る。それによると、 $G_{\rm eN}$ は近似的に

$$G_{\rm eN} = \nu_{\rm e} k_{\rm B} T \tag{2.148}$$

と書ける。ここで、*ν*e は単位体積中の絡み合い点間の鎖の数である。絡み

合い点間の鎖の分子量を $M_{\rm e}$ とすると、 $\nu_{\rm e} = cN_{\rm A}/M_{\rm e}$ なので、

$$G_{\rm eN} = \frac{cRT}{M_{\rm e}} \tag{2.149}$$

となる。なお、

$$J_{\rm eN} = \frac{1}{G_{\rm eN}} \tag{2.150}$$

である。ここでは高分子鎖全体の運動は当然反映されないので、 $G_{\rm eN}$ および $J_{\rm eN}$ は高分子の分子量には依存しない。一方、 $M_{\rm e}$ は濃度 c に反比例する。したがって、純高分子 (Bulk polymer)の絡み合い点間分子量を $M_{\rm e}^0$ で表すと $M_{\rm e} = M_{\rm e}^0/c$ となり、 $G_{\rm eN}$ は濃度の二乗に比例することになる。式 (2.149) は $M_{\rm e}$ の評価に用いられる。

充分時間 t が経過したとき、あるいは充分角周波数 ω が低いとき、絡 み合い点において絡み合った 2 本の高分子鎖は相互に移動できるようにな る。個々の高分子鎖は他の高分子鎖から離れての移動が可能になって流動 が起こる。これがゴム状平坦領域の終わりである。ただし、各高分子鎖が 独立に運動するとは考えにくい。もちろん、高分子ゲルなど高分子鎖間に 強い相互作用が存在する場合や分子間に化学的架橋がある場合などでは、 流動は起こらない。ゴム状平坦領域の時間軸あるいは周波数軸上の長さは 高分子の分子量 M の 3.4 乗に比例して長くなる。

流動領域では、緩和弾性率 G(t) は図 2.15 に示したように指数函数的に 0 に向かって減少する。クリープコンプライアンス J(t) は t/η に比例す るので、時間 t に対して両対数プロットすると図 2.16 のように最終的に 勾配 1 の直線になる。先に低周波挙動の項で述べたように、この領域では 貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ は ω^2 に比例し、損失弾性率 $G''(\omega)$ は ω に比例するの で、それらを ω に対して両対数プロットすると図 2.17 のような結果とな る。また、貯蔵コンプライアンス $J'(\omega)$ は図 2.18 に示すように $\omega \to 0$ の 最終値 J_e の平坦な線となる。流動領域を特徴づけるパラメータは定常流 粘度 η 、定常状態コンプライアンス J_e 、最長緩和時間 τ_m である。これら のうち、 τ_m はゴム状平坦領域の時間あるいは周波数軸上の幅を基本的に 決定する。これらの粘弾性定数については以下で述べる。



図 2.19 ポリ酢酸ビニル溶液の定常流粘度 η

2.11.2 定常流粘度

定常流粘度 η についての典型的な結果 ⁴ を図 2.19 に示す。この図はポ リ酢酸ビニルのセチルアルコール溶液 (黒丸、 Θ 状態) とフタル酸ジエチ ル溶液 (白丸) に対するデータである。図中の各一連のデータに付してあ る数字は体積分率 ϕ である。多くの高分子溶液および熔融体について同様 の結果が得られることが知られている。それらの結果で特徴的なことはあ る特定の分子量 (臨界分子量 M_c と云う)を境に η の分子量依存性が変化 することである。分子量 M が M_c 以下では η は M に比例するのに対し、 M が M_c 以上では例外なく η は M の 3.4 乗に比例する。この $M > M_c$ での関係を粘度の 3.4 乗則と云う。

粘度 η は分子量依存性と濃度依存性を合せて

$$\eta = \zeta(c, T)F(M, c) \tag{2.151}$$

のように表される。ここで、 ζ は摩擦因子、F は構造因子と呼ばれる。そ れぞれ、明示しているように濃度 c と温度 T、分子量 M と濃度 c の函数 である。上記の Rouse 理論の結果 [式 (2.138)] を参照して、次式で定義す る換算分子量 X を導入する。

$$X \equiv cZ \frac{\langle S^2 \rangle_0}{M} \tag{2.152}$$

ここでは、Rouse 理論におけるセグメントを高分子鎖の繰り返し単位とし、 $Ml^2/M_s = \langle S^2 \rangle_0/6$ としている。このとき、 ζ は当然繰り返し単位当りの摩擦係数ということになる。Zは主鎖原子の数を表す。Xを用いると、構造因子 F は

$$F = \frac{N_{\rm A}}{6} X \qquad X < X_c$$
$$= \frac{N_{\rm A}}{6} X \left(\frac{X}{X_c}\right)^{2.4} \qquad X \ge X_c \qquad (2.153)$$

と表せる。ただし、 $X_c = (\langle S^2 \rangle_0 / M)(cX)_c$ で与えられる X の臨界値で ある。 X_c は高分子の種類にはあまり依存しないことが知られている。図 2.19 中の直線 (実線と破線) はこの式の関係を表したものである。ただし、 この図では質量濃度 c の代わりに体積分率 ϕ を用いている。

図 2.19 で特筆すべきことは $X = X_c$ を与える ϕM の臨界値が濃度に依らないことである。これは臨界分子量 M_c は濃度 c に反比例することを意味するが、このような結果は一般的に成り立つ。純高分子の M_c を M_c^0 とすると、 $M_c = M_c^0/c$ である。 M_c の値は絡み合い点間分子量 M_e の 2 倍であることが知られている。これは 1 本の高分子鎖に 2 箇所の絡み合い点があって初めて 3 次元網目が形成できることを考えると解りやすいことと云える。分子量 M を一定として濃度 c を変化させた場合も絡み合いが発現する臨界濃度 c_c が定義できる。M が 10⁷ 程度より低い場合、 c_c は初めに述べた重なり濃度 c^* よりかなり大きい。したがって、粘弾性現象において c^* はあまり意味を持たない。

図中、分子量の低いところでデータ点が直線から下方にずれており、そ のずれは濃度 ϕ が高いほど大きくなっている。これは先に述べたように分 子量 M が低い場合、摩擦係数 ζ が M が小さくなるにつれて小さくなる ためで、 ϕ が高いほど、より低分子量のデータがプロットされていること



図 2.20 アタクティックポリスチレン溶液の定常状態コンプライアンス J_e

によっている。転移領域の粘弾性函数の時間軸あるいは角周波数軸方向の 分子量による移動から、このζの分子量依存性を補正し、等摩擦係数にお ける粘度 η を求めれば、このずれはなくなることが知られている。

2.11.3 定常状態コンプライアンス

定常状態コンプライアンス J_e の濃度 c および分子量 M による変化の例 として、図 2.20 にアタクティックポリスチレンのポリ塩化ビフェニル溶液 についての結果 ⁵ を示す。図には 4 つの分子量 M_w のデータが含まれてい るが、 M_w は上から順に 1.80×10^6 、 8.60×10^5 、 4.11×10^5 、 9.72×10^4 である。図中の濃度 c の低い領域の大きい (一部小さい) 丸印は絡み合いの 無い状態での結果で、この領域に示している直線は Rouse 理論による式 (2.139) を用いて計算した結果である。計算結果は実験結果とほぼ一致し



図 2.21 ポリイソブチレン溶液の最長緩和時間 7m

ており、Rouse 理論がかなりよく当てはまることが解る。これに対して、 濃度 c が高く、絡み合いが存在する領域では J_e は c のより低い冪 ($\simeq -3$ 乗) で、c が増加するにつれて減少する。また、この領域では分子量の異 なるデータが重なるか、あるいは共通の1本の直線上にあり、 J_e は分子 量に依らないことを示している。

上記の式 (2.97) から、 J_e が分子量に依らないという結果は流動領域に おける緩和スペクトル $H(\tau)$ の形および強度が分子量によって変化しない ことを示すものと云える。さらには式 (2.89)、(2.90) から、このことは緩 和弾性率G(t)、貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ にも当てはまる。実際、 $H(\tau)$ 、G(t)、 $G'(\omega)$ などの流動領域における形および高さは分子量によっては変化しな いことが知られている。この結果は Rouse 理論による緩和スペクトルが M^2 に比例して長時間側に伸び、それに伴って高さがM に反比例して低 下していくのと対照的である。

2.11.4 最長緩和時間

最長緩和時間 $\tau_{\rm m}$ の分子量依存性の例をポリイソブチレンの n- ヘプタン溶液 (黒丸) とイソ吉草酸イソアミル溶液 (白丸、 Θ 状態) の場合 ⁶ について図 2.21 に示す。濃度 c = 0.04 g/cm³ で、温度 T = 25.0 °C である。図中の直線の勾配は 3.4 である。これらの結果から、 $\tau_{\rm m}$ は分子量 M_w の

3.4 乗に比例することが解る。

温度が一定の場合、 $\tau_{\rm m}$ は一般に

$$\tau_{\rm m} = \zeta(c) (cM)^{3.4} \tag{2.154}$$

と書ける。式中の (*cM*)^{3.4} は定常流粘度の式 (2.151)の構造因子に対応す る項と云える。前述のように、ゴム状平坦領域の始まる時間は分子量には 依存しないので、この式はゴム状平坦領域の時間軸上の幅が分子量の 3.4 乗に比例することを示す。

補遺 2.C に例としてポリスチレン溶液について、種々の濃度領域ならび に濃度変化 (および分子量変化) に伴う緩和スペクトル $H(\tau)$ の変化を概 説する。

2.A Maxwell 模型と Voigt 模型

式 (2.16)の各緩和モード *i* を表現するのに Maxwell 模型がよく用いられる。これは高分子鎖あるいはその一部の Brown 運動によるエントロピー弾性を表す弾性率 *G_i* を持つスプリングと、その運動に対する摩擦抵抗を表す粘性率 η_i を持つダッシュポットを直列に接続した模型である。

Maxwell 模型では、スプリングにかかる応力 σ_s とダッシュポットにか かる応力 σ_d は等しく、それらはまた全体に架かる応力 σ に等しい。一方、 全体の変形 γ はスプリングの変形 γ_s とダッシュポットの変形 γ_d の和であ る。これらの関係を纏めると

$$\sigma(t) = \sigma_{\rm s} = G_i \gamma_{\rm s}(t)$$
$$= \sigma_{\rm d} = \eta_i \dot{\gamma}_{\rm d}(t) \qquad (2.A.1)$$

$$\gamma(t) = \gamma_{\rm s}(t) + \gamma_{\rm d}(t) \tag{2.A.2}$$

となる。ここで、スプリングおよびダッシュポットの応力と変形の関係 にはそれぞれ Hook の弾性法則と Newton の粘性法則を用いている。式 (2.A.1) 中の $\sigma(t) = G_i \gamma_s(t)$ の両辺の時間微分をとり、 $\dot{\gamma}_d(t) = \sigma(t)/\eta_i$ と ともに、式 (2.A.2) の両辺を時間微分した式に代入して整理すると次式が 得られる。

$$\frac{\mathrm{d}\sigma(t)}{\mathrm{d}t} = G_i \frac{\mathrm{d}\gamma(t)}{\mathrm{d}t} - \frac{\sigma(t)}{\tau_i}$$
(2.A.3)

ただし、 τ_i は緩和モード iの緩和時間で、次式で定義する。

$$\tau_i \equiv \frac{\eta_i}{G_i} \tag{2.A.4}$$

式 (2A.3) を図 2.8 の変形履歴に対して解く。この変形履歴では

$$\frac{\mathrm{d}\gamma(t)}{\mathrm{d}t} = 0 \qquad \text{for} \quad t > 0$$
$$= \gamma_0 \delta(t-0) \qquad \text{for} \quad t = 0 \qquad (2.A.5)$$

まず、*t* > 0 について式 (2.A.5) の条件を用いて解くと

$$\sigma(t) = A \mathrm{e}^{-t/\tau_i} \tag{2.A.6}$$



図 2.22 Maxwell 模型

が得られる。ここで、Aは積分定数であるが、t = 0における条件 (2.A.5) より、 $A = \gamma_0 G_i$ である。したがって、

$$G(t) \equiv \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = G_i e^{-t/\tau_i}$$
(2.A.7)

が得られる。

式 (2.25) あるいは (2.26) の各遅延モード *i* を表現するのには Voigt 模型がよく用いられる。これは弾性率 G_i を持つスプリングと、粘性率 η_i を持つダッシュポットを並列に接続した模型である。

Voigt 模型では、スプリングの変形 $\gamma_{s}(t)$ とダッシュポットの変形 $\gamma_{d}(t)$ は等しく、それらは全体の変形にも等しい。

$$\gamma(t) = \gamma_{\rm s}(t) = \gamma_{\rm d}(t) \tag{2.A.8}$$

全体の応力 $\sigma(t)$ は、スプリングの応力 $\sigma_{s}(t)$ とダッシュポットの受け持つ 応力 $\sigma_{d}(t)$ との和となる。

$$\sigma(t) = \sigma_{\rm s}(t) + \sigma_{\rm d}(t) \tag{2.A.9}$$

Hook の弾性法則 $\sigma_{s}(t) = G_{i}\gamma(t)$ と Newton の粘性法則 $\sigma_{d}(t) = \eta_{i}\dot{\gamma}(t)$ を 式 (2.A.9) に代入し、整理して

$$\frac{\mathrm{d}\gamma(t)}{\mathrm{d}t} + \frac{\gamma(t)}{\lambda_i} = \frac{\sigma(t)}{\eta_i} \tag{2.A.10}$$



図 2.23 Voigt 模型

を得ることができる。ここで、 λ_i は遅延モードiにおける遅延時間で $\lambda_i \equiv \eta_i/G_i$ で定義する。

図 2.10 で $-\infty < t < t_e$ における応力履歴に対して、式 (2.A.10) の微分 方程式を解く。この応力履歴は

$$\sigma(t) = 0 \qquad \text{for} \quad t < 0$$

= $\sigma_0 \qquad \text{for} \quad t \ge 0 \qquad (2.A.11)$

である。

まず、t < 0の時間域では $\sigma(t) = 0$ であり、式(2.A.10)の一般解は

$$\gamma(t) = A \mathrm{e}^{-t/\lambda_i} \tag{2.A.12}$$

で与えられる。ここで、Aは積分定数である. $0 \le t < t_e$ の時間域ではAを時間の函数として式 (2.A.12)を式 (2.A.10)に代入すると

$$\frac{\mathrm{d}A(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\sigma_0}{\eta_i} \mathrm{e}^{t/\lambda_i} \tag{2.A.13}$$

と、A(t) に関する微分方程式を得る。この式の解は

$$A(t) = \frac{\sigma_0}{\eta_i} \int_0^t e^{t'/\lambda_i} dt'$$

= $\frac{\sigma_0}{G_i} (e^{t/\lambda_i} - 1)$ (2.A.14)

で、この式を式 (2.A.12) に代入して

$$\gamma(t) = \frac{\sigma_0}{G_i} (1 - e^{-t/\lambda_i})$$
(2.A.15)

したがって、最終的に次式を得る。

$$J(t) \equiv \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} = \frac{1}{G_i} (1 - e^{-t/\lambda_i})$$
(2.A.16)

2.B たたみ込み積分

式 (2.7)、(2.8)、(2.32) の形の積分はたたみ込みと呼ばれる積分形式で、

$$f(x) = \int_{-\infty}^{x} g(x - y)h(y)dy \qquad (2.B.1)$$

の形をしている。ここで、2つの被積分函数のうち、一方の函数の変数が $-\infty$ からxへと動くとき、他方の函数の変数はxから $-\infty$ へと動くので、 ちょうど折りたたんだ形の積分になっている。たたみ込み積分では、Laplace 変換あるいは Fourier 変換をとると、被積分函数それぞれの Laplace 変換 あるいは Fourier 変換で得た函数の積になる。例えば、式 (2.B.1) におけ る函数f(z)、g(z)、h(z)の Fourier 変換を

$$F(i\omega) = \int_0^\infty f(z) e^{-i\omega z} dz \qquad (2.B.2)$$

$$G(i\omega) = \int_0^\infty g(z) e^{-i\omega z} dz \qquad (2.B.3)$$

$$H(i\omega) = \int_0^\infty h(z) \mathrm{e}^{-i\omega z} \mathrm{d}z \qquad (2.B.4)$$

として、式 (2.B.1) の両辺の Fourier 変換を行うと

$$\int_{0}^{\infty} f(x) e^{-i\omega x} dx = F(i\omega)$$
$$= \int_{0}^{\infty} \int_{-\infty}^{x} g(x-y) e^{-i\omega(x-y)} h(y)$$
$$\times e^{-i\omega y} dy dx \qquad (2.B.5)$$

となる。ここで、x - y = uと変数変換して、式 (2.B.5)を整理すると

$$F(i\omega) = \int_0^\infty h(y) e^{-i\omega y} dy \int_0^\infty g(u) e^{-\omega u} du$$

= $H(i\omega)G(i\omega)$ (2.B.6)

が得られる。

以上の関係を式 (2.32) に適用すると

$$G^*(i\omega)J^*(i\omega) = 1 \tag{2.B.7}$$

が得られる。ただし、

$$G^*(i\omega) = i\omega \int_0^\infty G(t) e^{-i\omega t} dt \qquad (2.B.8)$$

$$J^*(i\omega) = i\omega \int_0^\infty J(t) e^{-i\omega t} dt \qquad (2.B.9)$$

である。なお、式 (2.32) の右辺の Fourier 変換はやっかいな点を含むが

$$(i\omega)^2 \int_0^\infty t e^{-i\omega t} dt = -i\omega \left[t e^{-i\omega t} \right]_0^\infty + i\omega \int_0^\infty e^{-i\omega t} dt$$

= 1 (2.B.10)

となる。

次に、式(2.7)と式(2.8)に適用する。 $\gamma(t)$ と $\sigma(t)$ の Fourier 変換をそれぞれ

$$\Gamma(i\omega) = \int_0^\infty \gamma(t) \mathrm{e}^{-i\omega t} \mathrm{d}t \qquad (2.B.11)$$

$$S(i\omega) = \int_0^\infty \sigma(t) e^{-i\omega t} dt \qquad (2.B.12)$$

とすると、 $t\to 0$ と $t\to\infty$ で $\gamma(t)\to 0,\ \sigma(t)\to 0$ であれば、部分積分により

$$\int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\sigma(t)}{\mathrm{d}t} \mathrm{e}^{-i\omega t} \mathrm{d}t = i\omega S(i\omega)$$
(2.B.13)

$$\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\gamma(t)}{\mathrm{d}t} \mathrm{e}^{-i\omega t} \mathrm{d}t = i\omega\Gamma(i\omega)$$
(2.B.14)

となる。したがって、式 (2.7) と式 (2.8) の両辺を Fourier 変換して

$$S(i\omega) = G^*(i\omega)\Gamma(i\omega)$$
 (2.B.15)

$$\Gamma(i\omega) = J^*(i\omega)S(i\omega)$$
(2.B.16)

を得る。これらの式からも式 (2.B.7) となることが解る。



図 2.24 重なり濃度 c^* 、絡み合い臨界濃度 c_c と重量平均分子量 M_w の関係

2.C 高分子溶液の濃度領域と粘弾性函数

図 2.24 はポリスチレン溶液を例として、絡み合い領域と稀薄領域を示したものである。図中の実線は、2.11.2 節で述べた絡み合いが出現し始める臨界濃度 c_c と重量平均分子量 M_w が反比例する関係

$$c_c = \frac{M_c^0}{M_w} \tag{2.C.1}$$

を示す直線である。ただし、純状態におけるポリスチレンの臨界分子量 M_c^0 はよく知られている値 3.5×10^4 としている。この実線以上の濃度領域が絡み合い領域である。

図中のデータ点は第1章で述べた重なり濃度 c^* を表している。これら のデータは、超遠心法から得られる沈降係数が濃度の増大につれて分子 量に依らなくなり、濃度のみの函数になり始める濃度として定義した c^* に対する結果である。白丸はシクロペンタン溶液の 20 °C(Θ) における結 果、⁷黒丸はシクロヘキサン溶液の 35.4 °C(Θ) における結果 ⁸ である。ま た、白三角は良溶媒であるトルエン溶液の 25 °C における結果 ⁷ を示して いる。 破線と点線は重なり濃度 c* と固有粘度 [η] の関係

$$c^* = [\eta]^{-1} \tag{2.C.2}$$

を用いて計算した結果である。この計算において、Θ溶媒系についてはシ クロヘキサン溶液 34.5 °C(Θ) に対する粘度式⁹

 $[\eta]_{\Theta}/\mathrm{cm}^{3}\mathrm{g}^{-1} = 8.8 \times 10^{-2} M_{w}^{0.5}$ $(10^{3} < M_{w} < 6 \times 10^{7})$ (2.C.3)

を、良溶媒系についてはベンゼン溶液 25°C に対する粘度式⁹

 $[\eta]/\mathrm{cm}^3\mathrm{g}^{-1} = 7.8 \times 10^{-3} M_w^{0.75} \quad (4 \times 10^4 < M_w < 6 \times 10^7) \quad (2.\mathrm{C.4})$

を採用した。破線で示す計算値は Θ 溶液の c^* を、点線で示す計算値は良 溶媒系の c^* とよく一致している。

.

重なり濃度 c^* は固有粘度 $[\eta]$ と以下のようにして関係づけられる。高分 子溶液の粘度 η と溶媒の粘度 η_s の比である相対粘度 η_r は固有粘度 $[\eta]$ を 用いて次式のように濃度展開できる。

$$\eta_{\rm r} = 1 + [\eta]c + k'[\eta]^2 c^2 + \cdots$$
 (2.C.5)

式中、k'は Huggins 係数である。いま、この式の右辺は無次元の変数 $[\eta]c$ の函数 $f_{\eta}([\eta]c)$ で表せると考える。さらに、この函数 f_{η} は重なり濃度 c^* で換算した無次元の濃度変数 c/c^* の函数でもあると考える。そうすると、 $f_{\eta}([\eta]c) = f_{\eta}(c/c^*)$ より、 $c^* = [\eta]^{-1}$ となる。

 Θ 溶媒系では破線より下の濃度領域が、良溶媒系では点線より下の濃 度領域が稀薄領域になる。実線と破線の間の領域あるいは実線と点線の間 の領域は溶液が濃度の増加により稀薄溶液から濃厚溶液へ移行する過渡的 な領域である。 Θ 溶媒系では M_w が 10^7 付近でこの過渡的領域は消失す る。良溶媒系でも過渡的濃度領域は M_w が大きくなるにつれて狭くなって いく。



図 2.25 ポリスチレンーポリ塩化ビフェニル溶液の緩和スペクトル $H(\tau)$ の分子 量変化 (c = 7.5wt%)

ポリスチレンのポリ塩化ビフェニル溶液について濃度 cを一定とした ときの重量平均分子量 M_w の変化に伴う緩和スペクトル $H(\tau)$ の変化を 図 2.25 に、 M_w を一定としたときの濃度 cの変化に伴う $H(\tau)$ の変化を図 2.26 に示す。¹⁰ ここで、 τ は緩和時間である。なお、ポリ塩化ビフェニル は測定を容易にするために用いている高粘度溶媒 (30 °C で $\eta_s = 125$ cP) でポリスチレンに対して良溶媒である。これらの図は 2.11.1 節に述べた 転移領域の長時間側の裾から、ゴム状平坦領域を経て流動 (終端)領域に 至る時間領域を表している。

図 2.25 において、濃度 c は 0.75 wt%で、ピップの向きは M_w の違いを 表す。(上、 $M_w = 1.80 \times 10^6$; 右、 $M_w = 8.6 \times 10^5$; 下、 $M_w = 4.11 \times 10^4$; 左、 $M_w = 2.0 \times 10^5$) 試料 $M_w = 2.0 \times 10^5$ の溶液は絡み合い領域には 入っていないため、そのデータには平坦領域が欠落しており、転移領域か ら直接流動領域へと繋がっている。他の分子量の溶液についてのデータに は平坦領域が観られ、その場合、転移領域の時間域と強度ならびに平坦領 域の強度のいずれも分子量には依存しないことが分かる。ただし、平坦領 域の時間幅は分子量とともに広くなり、終端領域の緩和時間 τ は分子量と



図 2.26 ポリスチレンーポリ塩化ビフェニル溶液の緩和スペクトル $H(\tau)$ の濃度 変化 $(M_w = 4.11 \times 10^5)$

ともに急激に大きくなっている。

図 2.26 において、分子量 M_w は 4.11×10⁵ で、ピップの向きは濃度 cの 違いを表す。(上、c=0.1403 g/cm³;右、c=0.1051 g/cm³;下、c=0.0706 g/cm³; 左、c=0.0424 g/cm³)濃度 c= 0.0424 g/cm³の溶液では絡み合 いは存在せず、平坦領域は見られない。他の濃度では絡み合いによるゴム 状平坦領域が現れている。この図から、ゴム状平坦領域における緩和強度 は濃度の増加とともに大きくなることが分かる。また、転移領域から終端 領域に至る全時間域の緩和時間が濃度の上昇とともに長時間側に移動する ことが分かる。

なお、絡み合いの存在しない無限稀釈状態における粘弾性函数は、2.10 節に述べた Rouse 理論のバネ―ビーズ模型のビーズ間に流体力学相互作 用を取り入れた Zimm 理論¹¹ によって定量的に表せることが知られてい る。²

2.D レオロジーにおけるエポニム 他

[エポニム (eponym):法則、現象、装置などに名前を冠されている人物]



☑ 2.27 Robert Hooke (1635/6/18−1703/3/3)



ℤ 2.28 Sir Isaac Newton (1642/1/4-1727/3/31)



☑ 2.29 Ludwig Eduard Boltzmann (1844/2/20−1906/9/5)



Z.30 James Clerk Maxwell (1831/6/13-1879/11/5)



ℤ 2.31 Woldemar Voigt (1860/9/2-1919/12/13)



☑ 2.32 Lord Kelvin (William Thomson) (1824/6/26−1907/12/17)



Bruno H. Zimne

Z.33 Bruno Hasbrouck Zimm (1920/10/31-2005/11/26)



☑ 2.34 Werner Kuhn (1899/2/6−1963/8/27)



図 2.35 Eugene Guth (1905/8/21−1990/7/5)



☑ 2.36 John Douglass Ferry (1912/5/4−2002/10/18)

参考文献

- 1. 斉藤信彦、「高分子物理学」改訂版、裳華房、1967.
- J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1980.
- 3. P. E. Rouse, J. Chem. Phys., 21, 1272 (1953). ibid., 108, 4628 (1998).
- G. C. Berry, H. Nakayasu, and T. G Fox, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 17, 1825 (1979).
- Y. Einaga, K. Osaki, K. Kurata, and M. Tamura, *Macromolecules*, 4, 87 (1971).
- 6. Y. Einaga, A. Itaya, and M. Takaoka, *Polymer*, 43, 4869 (2002).
- J. Roots and B. Nyström, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 19, 479 (1981).
- P. Vidakovic, C. Allain, and F. Rondelez, *Macromolecules*, 15, 1571 (1982).
- Y. Einaga, Y. Miyaki, and H. Fujita, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 17, 2103 (1979).
- Y. Einaga, K. Osaki, M. Kurata, T. Sugie, and M. Tamura, *Macro-molecules*, 6, 598 (1973).
- 11. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269 (1956).

3章 非線型粘弾性

前章では線型粘弾性について、現象論、Rouse 理論、実験結果の概略を述 べた。そこでは、問題は本質的に1次元であって、応力は歪みの一次函数 で、あるいは逆に歪みは応力の一次函数で表された。

この章では、主として非線型粘弾性の現象論を扱う。この非線型現象で は、応力と歪みあるいは歪み速度の間に比例関係は存在せず、例えば応力 を歪みの函数で表した場合、歪みの2次以上の項を含むことになる。この ような非線型性は2つの要因に由来する。その1つは対象とする物質が 3次元空間を占めることであり、もう1つは物質の粘弾性的特性として歪 み、歪み速度、あるいは応力が大きくなったときそれらの間に比例関係が 成立しなくなることである。3次元物体を扱う場合、必然的に応力と歪み あるいは歪み速度は2階のテンソル量として表すことになる。(一般にス カラーを0階のテンソル、ベクトルを1階のテンソルと云う。テンソルは 直観的には理解し難いところがあるかも知れないが、他の数学で現れる変 量と同様な計算法則(結合法則、分配法則、等)がテンソルでも成り立つ ことだけ知って、遠慮なく使えばいいだろう。それほど高等なテンソル解 析が要求されるわけではない。)¹

ここでは物体は均質かつ等方的な連続体とする。また、温度は一定とする。温度の不均一がある場合には熱の流動もあわせて取り扱う必要がでて くる。

一般に物体に働く応力、歪み、時間の関係を表す式を構成方程式 (constitutive equation) あるいはレオロジー状態方程式 (rheological equation of state) と云う。構成方程式には多くの提案があり、唯一無二と云うもの は未だない。したがって、ここでは原理的な事柄を重視し、一般性の高い 関係式のみを扱うことにする。

3.1 構成原理

線型粘弾性現象の場合と同様に、物体に働く応力 σ はその物体が観測 時点である現在 (時間 t) までに受けた変形の履歴による。したがって、応 力 $\sigma(t)$ は一般に歪み $\gamma(t')(-\infty < t' \leq t)$ の汎函数で表される。^{2,3,4,5}

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \mathscr{F}\{\boldsymbol{\gamma}(t'); -\infty < t' \le t\}$$
(3.1)

ここで、*σ*は応力テンソル、γは歪みテンソルである。それらの詳細は後で 記す。汎函数 *ℱ*の具体的な形を導くのは容易ではないが、それに対する 指導原理がある。この主として Oldroyd³ による原理は以下の 3 つである。

- 物質の微少部分の現時点 t における応力は、その微少部分が時間 t までに受けてきた変形の履歴のみによって決定される。離れた場 所での変形履歴や将来の変形履歴には影響されない。(Determinism と云う。)
- 物質の性質は全ての観測者にとって同じ現れ方でなければならない。したがって、構成方程式の数学的表現は座標系の選択に依らず、同じ形でなければならない。(Material Objectivity と云う。)
- 構成方程式は対象としている物質の空間における全体としての運動、例えば剛体的な併進、回転等の運動、に対して不変でなければならない。

条件(1)は基本的な仮定である。条件(2)は、ある特定の座標系を選ん だとき、ある方向の応力成分あるいは歪み成分の値が座標系に依らないと 云っているわけではない。各成分の値は座標系によって変わりうるが、異 なる座標系での各成分は単に座標変換の規則にしたがって計算される。条 件(2)は、いずれの座標系の成分も同じ構成方程式から計算できねばなら ないという要請である。条件(3)は構成方程式が物体の運動方程式ではな く、物質の性質を表す式であることから、論を待たないだろう。これら以 外にも構成方程式(3.1)に含まれる各項は同一の次元を持たなければなら ないと云う当然の条件がある。

以下、まずこれらの条件に沿う変形量の記述から始めよう。



図 3.1 埋め込み座標系と空間座標系

3.2 変形量の記述

物体は変形するとともに、並進、回転などの運動をする。これらの物体 の状態変化のうち、物性に関係するのは変形に対する応答であって、空間 中の物体の移動は物性と直接の関係はない。空間に固定した座標系(空間 座標系)(Space -fixed Coordinate)を用いる場合、物体中の体積要素の位 置座標は物体の変形に加えて運動に伴う時間変化を含むことになる。一 方、物質に埋め込んだ埋め込み座標系(Covected Coordinate)を用いる場 合、この座標系は物体の並進、回転などの運動に付随して移動する。した がって、埋め込み座標系で表される体積要素の位置座標は物体の全体とし ての運動を反映せず、変形による時間変化のみを記述することになる。

3.2.1 埋め込み座標系

上述の構成原理を満たす構成方程式の表現には、空間座標系を用いる のは不便であり、埋め込み座標系を採用する方が有利である。²埋め込み 座標系では、座標軸は物体中に描かれた線であり、座標面もまた物体中に 描かれた面を表す。これらの線や面は物体の変形に伴って変化する。した がって、埋め込み座標系の座標軸は形、長さ、方向、座標軸間の相互関係 のいずれもが物体の変形あるいは時間によって変化し、一定してはいな い。一方、埋め込み座標系を用いて表した物質中の点あるいは微少体積要 素の座標は変形に依らず一定値をとる。この座標はそれ故時間に依らな い。このような埋め込み座標系を用いて表した応力テンソル、歪みテンソ ルで記述する構成方程式が上記の条件(1)と(2)を満足することは明らか であろう。構成方程式中では、同じ物質点あるいは体積要素についての応 カテンソル、歪みテンソルの加減乗除などの演算が現れるが、これらのテ ンソル量は同一の物質点に関するものでなければならない。この要請は埋 め込み座標系を用いることによって自動的に満たされる。

ただし、物質のレオロジー的性質の実際の観測は空間固定の座標系(実 験系)でなされる。したがって、構成方程式の予測する結果と実測との対 応を知るには、埋め込み座標系と空間固定座標系の関係が最終的には明確 にされねばならない。

3.2.2 歪みテンソル

物質に埋め込んだ埋め込み座標系を図 3.2 に示す Ξ-座標系、空間に固定 した空間座標系を X-座標系とする。物質点 P_0 および P の Ξ-座標系にお ける位置座標を (ξ^1, ξ^2, ξ^3)、X-座標系における位置座標を (x^1, x^2, x^3) と する。位置座標 ξ^i (i=1,2,3) は変形あるいは時間によって不変である。 方、 x^i (i=1,2,3) は変形および時間とともに変化する。

X-座標系の基底ベクトル \mathbf{e}_i (*i*=1, 2, 3)、状態 *t* における Ξ-座標系の基 底ベクトル \mathbf{a}_i (*i*=1, 2, 3)、状態 t_0 における Ξ-座標系の基底ベクトル \mathbf{b}_i (*i*=1, 2, 3) はそれぞれ以下のように位置ベクトル s あるいは \mathbf{s}_0 から定義



図 3.2 座標系と基底ベクトル

される。

$$\mathbf{e}_i = \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial x^i} \quad (i = 1, 2, 3) \tag{3.2}$$

$$\mathbf{a}_i = \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial \xi^i} \quad (i = 1, 2, 3) \tag{3.3}$$

$$\mathbf{b}_{i} = \frac{\partial \mathbf{s}_{0}}{\partial \xi^{i}} \quad (i = 1, 2, 3) \tag{3.4}$$

ここで、これらの基底ベクトル \mathbf{e}_i 、 \mathbf{a}_i 、 \mathbf{b}_i は必ずしも単位ベクトルでは ない。空間座標系の基底ベクトル \mathbf{e}_i は変形あるいは時間によって不変で あるが、埋め込み座標系の基底ベクトル \mathbf{a}_i と \mathbf{b}_i はそれぞれ状態 $t \ge t_0$ における固有のベクトルでこれらは変形あるいは時間によって変化する。 (補遺 3.A および 3.B を参照)¹

いま、物質点 P_0 の近傍点を P'_0 、物質点 P の近傍点を P'とし、 P_0 と P'_0 の距離を ds_0 、 P と P' の距離を ds とする。埋め込み座標系を用いる

 \mathcal{E} 、 ds² \mathcal{E} ds²₀ は

$$ds^{2} = \mathbf{a}_{i} \cdot \mathbf{a}_{j} d\xi^{i} d\xi^{j}$$
$$= \gamma_{ij}(t) d\xi^{i} d\xi^{j}$$
(3.5)

$$ds_0^2 = \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j d\xi^i d\xi^j$$

= $\gamma_{ij}(t_0) d\xi^i d\xi^j$ (3.6)

と表される。空間座標系を用いると、 ds^2 と ds_0^2 はともに

$$ds^{2} = \mathbf{e}_{i} \cdot \mathbf{e}_{j} dx^{i} dx^{j}$$
$$= q_{ij} dx^{i} dx^{j}$$
(3.7)

と書ける。ただし、これらの式では Einstein の縮約規約 (同じ添え字が組 で現れた場合にはその添え字について和をとるという規約)を用いている。 以下、特に断らない限りこの規約を用いる。したがって、例えば式 (3.5) は具体的には

$$ds^{2} = \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} \mathbf{a}_{i} \cdot \mathbf{a}_{j} d\xi^{i} d\xi^{j}$$
$$= \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} \gamma_{ij}(t) d\xi^{i} d\xi^{j}$$
(3.8)

の意味を持っている。式 (3.5)、(3.6)、(3.7) の $\gamma_{ij} \ge g_{ij}$ はいずれも共変 の計量テンソルと呼ばれる対称テンソルである。これらは物質中の隣接 2 点間の距離に関係する。式 (3.5) と (3.6) では、d ξ^i (*i*=1,2,3) は一定であ り、 γ_{ij} が変形あるいは時間によって変化する。一方、式 (3.7) では g_{ij} は 一定であり、d x^i (*i* ==1,2,3) が変形あるいは時間とともに変化する。d x^i (*i*=1,2,3) と d ξ^k (*k*=1,2,3) の間には

$$\mathrm{d}x^i = \frac{\partial x^i}{\partial \xi^k} \mathrm{d}\xi^k \tag{3.9}$$

の関係があるので

$$\gamma_{kl} = \left(\frac{\partial x^i}{\partial \xi^k} \frac{\partial x^j}{\partial \xi^l}\right) g_{ij} \tag{3.10}$$
の関係が γ_{kl} と g_{ij} の間に存在する。

物体の変形 (歪み) は物質点間の距離の変化でよく表される。その際、ある選択した時点を基準 (参照状態) として他の時点での状態との距離の差をとる。弾性固体の場合、歪みがなく、均一で等方的な圧力以外の応力のない自然状態を参照状態として、他の時点の歪みを表すことがよく行われる。これを Lagrangian 表記と云う。いま、参照状態を状態 t_0 とすると状態 t の歪みテンソル $\Delta_{ii}(t)$ は一般に

$$\Delta_{ij}(\xi^1, \xi^2, \xi^3; t, t_0) = [\mathrm{d}s^2(t) - \mathrm{d}s_0^2(t_0)](\mathrm{d}\xi^i \mathrm{d}\xi^j)^{-1}$$
$$= \gamma_{ij}(\xi^1, \xi^2, \xi^3; t) - \gamma_{ij}(\xi^1, \xi^2, \xi^3; t_0) \quad (3.11)$$

と表される。流体の場合、自然状態は定義できないので、観測時点の状態 を参照状態としてそれを基準に他の時点での歪みを表すのが普通である。 これを Eulerian 表記と云う。ここでは、状態 t を参照状態とし、他の状態 (ここでは状態 t_0)の歪みテンソル $\Delta_{ij}(t_0)$ を表すと

$$\Delta_{ij}(\xi^1, \xi^2, \xi^3; t, t_0) = [\mathrm{d}s_0^2(t_0) - \mathrm{d}s^2(t)](\mathrm{d}\xi^i \mathrm{d}\xi^j)^{-1}$$
$$= \gamma_{ij}(\xi^1, \xi^2, \xi^3; t_0) - \gamma_{ij}(\xi^1, \xi^2, \xi^3; t) \quad (3.12)$$

となる。これらの式における差は当然同一の物質点についてとられなけれ ばならない。埋め込み座標系を用いた場合、この要請は自動的に満足され る。式 (3.11)、(3.12) では差をとる物質点の座標が明記してある。また、 これらの式の歪みテンソル Δ_{ij} が物体の全体としての回転、並進等の剛体 的運動に依らないことは明らかである。この点も埋め込み座標系を用いる 利点である。

空間座標系を用いた場合、歪みテンソルの記述はもう少し複雑になる。 それについては後述する。

ここまで述べてきた共変計量テンソル γ_{ij} 、 g_{ij} の他に、もう一つ反変計 量テンソル γ^{ij} 、 g^{ij} も構成方程式で多く用いられる。いま、先に示した 基底ベクトル \mathbf{a}_i 、 \mathbf{b}_i 、 \mathbf{e}_i (*i*=1,2,3)の逆格子基底ベクトルをそれぞれ \mathbf{a}^i 、 \mathbf{b}^i 、 \mathbf{e}^i (*i*=1,2,3)とする。物質点 P と P₀の、それら逆ベクトルと関連す る位置座標を (ξ_1, ξ_2, ξ_3)、(x_1, x_2, x_3)とすると、 ds^2 (および ds^2_0)は

$$\mathrm{d}s^2 = \mathbf{a}^i \cdot \mathbf{a}^j \mathrm{d}\xi_i \mathrm{d}\xi_j$$

3章 非線型粘弹性

$$=\gamma^{ij}(t)\mathrm{d}\xi_i\mathrm{d}\xi_j\tag{3.13}$$

$$ds_0^2 = \mathbf{b}^i \cdot \mathbf{b}^j d\xi_i d\xi_j$$

= $\gamma^{ij}(t_0) d\xi_i d\xi_j$ (3.14)

$$ds^{2} = \mathbf{e}^{i} \cdot \mathbf{e}^{j} dx_{i} dx_{j}$$
$$= g^{ij} dx_{i} dx_{j}$$
(3.15)

と書ける。

$$\gamma_{ik}\gamma^{kj} = \delta_i^j, \quad g_{ik}g^{kj} = \delta_i^j \tag{3.16}$$

が成り立つ。ここで、 δ_i^j は Kronecker のデルタで 2 階の混合テンソルで ある。式 (3.13)、(3.14)を用いると、埋め込み座標系の反変歪みテンソル Δ^{ij} の Lagrangian 表記および Eulerian 表記は

$$\Delta^{ij}(\xi_1, \xi_2, \xi_3; t, t_0) = [\mathrm{d}s^2(t) - \mathrm{d}s_0^2(t_0)](\mathrm{d}\xi_i \mathrm{d}\xi_j)^{-1}$$
$$= \gamma^{ij}(\xi_1, \xi_2, \xi_3; t) - \gamma^{ij}(\xi_1, \xi_2, \xi_3; t_0) \quad (3.17)$$

$$\Delta^{ij}(\xi_1, \xi_2, \xi_3; t, t_0) = [\mathrm{d}s_0^2(t_0) - \mathrm{d}s^2(t)](\mathrm{d}\xi_i \mathrm{d}\xi_j)^{-1}$$
$$= \gamma^{ij}(\xi_1, \xi_2, \xi_3; t_0) - \gamma^{ij}(\xi_1, \xi_2, \xi_3; t) \quad (3.18)$$

となる。

反変計量テンソル γ^{ij} はまた近傍物質面の間の距離に関係する量としての意味を持っている。簡単のために直線座標系を使ってこの点を説明する。

物質平面を $A_1A_2A_3$ とし、その単位法線をnとする。単位法線nは

$$\mathbf{n} = l_i \mathbf{a}^i \tag{3.19}$$

で表される。ここで、 $\mathbf{a}^i \cdot \mathbf{a}_j = \delta^i_j$ を用いると、 $l_j = \mathbf{n} \cdot \mathbf{a}_j$ となる。 \mathbf{n} は単位法線なので、

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = (\mathbf{a}^i \cdot \mathbf{a}^j) l_i l_j$$

3.2 変形量の記述



図 3.3 逆格子基底ベクトルと物質平面

$$= \gamma^{ij} l_i l_j$$

= 1 (3.20)

である。いま、物質平面上の点Qの位置ベクトルをrとすると、原点0か ら平面までの距離 *h* は

$$h = \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} \tag{3.21}$$

と書ける。物質点 A_i (*i*=1, 2, 3)の位置ベクトルを $\eta_i^{-1}\mathbf{a}_i$ (*i*=1, 2, 3) と すると、式 (3.19) と (3.21) より

$$h = \frac{l_i}{\eta_i} \tag{3.22}$$

が得られる。ただし、ここでは和はとらない。この式を式 (3.20) の第 2 式 に代入すると

$$\frac{1}{h^2} = \gamma^{ij} \eta_i \eta_j \tag{3.23}$$

となる。この式は原点と物質平面との距離を与える。したがって、状態 t と t_0 における距離 $h \ge h_0$ の差は

$$\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2} = [\gamma^{ij}(t) - \gamma^{ij}(t_0)]\eta_i\eta_j$$
(3.24)

と表される。式 (3.22) を用いるとこの式は

$$\frac{h^2 - h_0^2}{h_0^2} = -[\gamma^{ij}(t) - \gamma^{ij}(t_0)]l_i l_j$$
(3.25)

と書き直すことができる。前述のとおり、 l_i は単位法線の基底ベクトル \mathbf{a}_i に対する方向余弦である。

埋め込み座標系を用いている場合、歪みテンソルは常に同一の物質点に 関係しているので、その時間微分は普通どおりにとることができる。この とき、Eulerian 表記で歪みテンソルを表すことが多いが、その際、現在の 時間 *t* での状態を基準とするため、時間 *t* が顕わな形で現れないことがあ り、時間微分は本来の定義に戻って行われねばならない。具体的には、式 (3.12)より、

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_{ij}(\boldsymbol{\xi};t)}{\mathrm{d}t} = -\lim_{(t-t_0)\to 0} \frac{\gamma_{ij}(\boldsymbol{\xi};t_0) - \gamma_{ij}(\boldsymbol{\xi};t)}{t-t_0}$$
$$= \frac{\mathrm{d}\gamma_{ij}(\boldsymbol{\xi};t)}{\mathrm{d}t}$$
(3.26)

とする。ここで、 $\pmb{\xi} = (\xi^1,\xi^2,\xi^3)$ である。同様の意味で、n回微分

$$\frac{\mathrm{d}^{n}}{\mathrm{d}t^{n}}\Delta_{ij}(\boldsymbol{\xi};t) = \frac{\partial^{n}\gamma_{ij}(\boldsymbol{\xi};t)}{\partial t^{n}}$$
(3.27)

が定義できる。この $\partial^n \gamma_{ij} / \partial t^n$ を n 次の歪み速度テンソルと呼ぶ。特に、 $\partial \gamma_{ij} / \partial t$ は歪み速度テンソルと呼ばれる。同様に、反変歪みテンソルにつ いても時間微分が定義できる。

$$\frac{\mathrm{d}^{n}}{\mathrm{d}t^{n}}\Delta^{ij}(\boldsymbol{\xi};t) = \frac{\partial^{n}\gamma^{ij}(\boldsymbol{\xi};t)}{\partial t^{n}}$$
(3.28)

ただし、 $\boldsymbol{\xi} = (\xi_1, \xi_2, \xi_3)$ である。

先に述べたように空間座標系を用いる場合、歪みテンソルは少し複雑に なる。それは座標系が変形や時間に依らないかわりに物質点の位置座標が 変形や時間に依存するためである。物質点 P の現時点 t での位置座標を (X^1, X^2, X^3) 、 t_0 における位置座標を (x^1, x^2, x^3) とすると、点 P におけ る変形勾配テンソル F が次式で定義される。⁵

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \frac{\partial x^1}{\partial X^1} & \frac{\partial x^1}{\partial X^2} & \frac{\partial x^1}{\partial X^3} \\ \frac{\partial x^2}{\partial X^1} & \frac{\partial x^2}{\partial X^2} & \frac{\partial x^2}{\partial X^3} \\ \frac{\partial x^3}{\partial X^1} & \frac{\partial x^3}{\partial X^2} & \frac{\partial x^3}{\partial X^3} \end{pmatrix}$$
(3.29)

変形が均質 (homogeneous) であるときは F は点 P の位置に依らない。極 分解定理 (polar decomposition theorem) と呼ばれる定理によると、テン ソル F は正値対称テンソル U あるいは V と直交テンソル R の積で表さ れる。

$$\mathbf{F} = \mathbf{R}\mathbf{U} \tag{3.30}$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{V}\mathbf{R} \tag{3.31}$$

R は回転テンソル、U は右伸長テンソル、V は左伸長テンソルと呼ばれ る。式 (3.30) は変形勾配 F の均質な変形が純粋伸長 U に続く剛体的回転 R の結果と見なせることを示す。同様に、式 (3.31) は F が剛体回転 R に 続く純粋伸長 V の結果であると見なせることを示している。変形が純粋 回転のみである場合、U = V = I である。ただし、I は単位テンソルであ る。これらの式から、

$$\mathbf{F}^{\mathrm{T}}\mathbf{F} = \mathbf{U}^{\mathrm{T}}\mathbf{R}^{\mathrm{T}}\mathbf{R}\mathbf{U}$$
$$= \mathbf{U}^{2}$$
$$\equiv \mathbf{C}_{\mathrm{R}}$$
(3.32)

$$\mathbf{F}\mathbf{F}^{\mathrm{T}} = \mathbf{V}\mathbf{R}\mathbf{R}^{\mathrm{T}}\mathbf{V}^{\mathrm{T}}$$
$$= \mathbf{V}^{2}$$
$$\equiv \mathbf{C}_{\mathrm{L}}$$
(3.33)

が導かれる。 $\mathbf{R}^{\mathrm{T}}\mathbf{R} = \mathbf{R}\mathbf{R}^{\mathrm{T}} = \mathbf{I}$ である。このように定義される \mathbf{C}_{R} 、 \mathbf{C}_{L} はそれぞれ右 Cauchy-Green テンソル、左 Cauchy-Green テンソルと呼ば れる。いずれも正値対称テンソルである。空間座標系を用いる場合、こ れらは共変歪みテンソルとして、よく採用される。また、 $\mathbf{F} = \mathbf{V}\mathbf{R} = \mathbf{R}(\mathbf{R}^{\mathrm{T}}\mathbf{V}\mathbf{R}) = \mathbf{R}\mathbf{U}$ より

$$\mathbf{U} = \mathbf{R}^{\mathrm{T}} \mathbf{V} \mathbf{R} \tag{3.34}$$

の関係があるので、右あるいは左 Cauchy-Green テンソルのいずれを歪み テンソルとしてもよい。

.

例えば、変形勾配テンソル F が

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.35)

であるとき、

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.36)
$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.37)
$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.38)

を用いて、右極分解 (F = RU) では 2 倍伸長に続く 90°回転、左極分解 (F = VR) では 90°回転に続く 2 倍伸長のように極分解できる。また、右 Cauchy-Green テンソル C_R は

$$\mathbf{C}_{\mathrm{R}} = \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.39)

左 Cauchy-Green テンソル $C_{\rm L}$ は

$$\mathbf{C}_{\mathrm{L}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.40)

となる。

.

ここでは、右 Cauchy-Green テンソルを用い、Cauchy 歪みテンソル $C_{ij}(x)$ と称することにする。この共変歪みテンソルの他にもう一つ C_{ij} の 逆テンソル C_{ij}^{-1} として次式で定義される Finger テンソル B^{ij} がよく歪み の記述に用いられる。

$$B^{jk}C_{ik} = \delta^j_i \tag{3.41}$$

時間 t_0 における Cauchy 歪みテンソル $C_{ij}(\mathbf{x}, t_0)$ 、Finger 歪みテンソル $B^{ij}(\mathbf{x}, t_0)$ は、時間 t の状態を参照状態にとって

$$C_{ij}(\mathbf{x}, t_0) = \frac{\partial X^k}{\partial x^i} \frac{\partial X^l}{\partial x^j} g_{kl}(\mathbf{X})$$
(3.42)

$$B^{ij}(\mathbf{x}, t_0) = \frac{\partial x_i}{\partial X_k} \frac{\partial x_j}{\partial X_l} g^{kl}(\mathbf{X})$$
(3.43)

と書ける。

空間座標系における歪みテンソル C_{ij} 、 B^{ij} と埋め込み座標系における 計量テンソル γ_{ij} 、 γ^{ij} の関係は以下のようになる。一つ注意すべき点は参 照状態での座標系は任意に選択することができるということである。ここ では時間 tの状態を参照状態とし、その状態での空間座標系 X と一致す る埋め込み座標系 ξ を選ぶことにする。

$$C_{ij}(\mathbf{x}, t_0) = \left(\frac{\partial \xi^k}{\partial x^i} \frac{\partial \xi^l}{\partial x^j}\right) \gamma_{kl}(\boldsymbol{\xi}, t_0)$$
(3.44)

$$B^{ij}(\mathbf{x}, t_0) = \left(\frac{\partial x_i}{\partial \xi_k} \frac{\partial x_j}{\partial \xi_l}\right) \gamma^{kl}(\boldsymbol{\xi}, t_0)$$
(3.45)

空間座標系における時間微分では、物質点の位置座標が時間とともに変 化することを取り入れねばならない。^{2,3}詳細は省くが、以下に結果のみ を纏める。

いま、*a*(*t*) を時間 *t* の函数であるスカラーとするとその微分は

$$\frac{\mathrm{D}a}{\mathrm{D}t} = \frac{\partial a}{\partial t} + v^i \frac{\partial a}{\partial x^i} \tag{3.46}$$

となる。ここで、 $v^i \operatorname{tr} v^i = \partial x^i / \partial t$ である。この微分は "物質微分 (material derivative)" と呼ばれ、速度 v^i の流線に沿った時間微分を表す。次に、時間に依存するベクトル A の共変成分を $A_i(t)$ とすると

$$\frac{\mathrm{D}A_i(t)}{\mathrm{D}t} = \frac{\partial A_i(t)}{\partial t} + v^k A_{i,k} + v^k_{,i} A_k \tag{3.47}$$

となる。一方、Aの反変成分を $A^i(t)$ とすると

$$\frac{\mathrm{D}A^{i}(t)}{\mathrm{D}t} = \frac{\partial A^{i}(t)}{\partial t} + v^{k}A_{i,k} - v^{k}_{,i}A_{k}$$
(3.48)

となる。これらの式中、_{,k} や_{,i} は共変微分を表す。

任意のベクトル r の空間微分

$$\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial x^{j}} = \frac{\partial (r^{i} \mathbf{e}_{i})}{\partial x^{j}} = \frac{\partial r^{i}}{\partial x^{j}} \mathbf{e}_{i} + r^{i} \frac{\partial \mathbf{e}_{i}}{\partial x^{j}} \equiv r^{i}_{,j} \mathbf{e}_{i}$$
(3.49)

によって $r_{,j}^i$ を定義し、これを共変微分という。同様に、

$$\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial x^{j}} = \frac{\partial r_{i} \mathbf{e}^{i}}{\partial x^{j}} = \frac{\partial r_{i}}{\partial x^{j}} \mathbf{e}^{i} + r_{i} \frac{\partial \mathbf{e}^{i}}{\partial x^{j}} \equiv r_{i,j} \mathbf{e}^{i}$$
(3.50)

のように反変成分の共変微分 *r_{i,j}* を定義できる。

2 階のテンソルの共変成分を $A_{ij}(t)$ とすると

$$\frac{\mathrm{D}A_{ij}(t)}{\mathrm{D}t} = \frac{\partial A_{ij}(t)}{\partial t} + v^k A_{ij,k} + v^k_{,i} A_{kj} + v^k_{,j} A_{ik}$$
(3.51)

$$\frac{\mathrm{D}A^{ij}(t)}{\mathrm{D}t} = \frac{\partial A^{ij}(t)}{\partial t} + v^k A^{ij}_{,k} - v^k_{,i} A^{kj} - v^k_{,j} A^{ik}$$
(3.52)

となる。

いま、 $A_{ij} \in g_{ij}$ として式 (3.51) に代入すると、 g_{ij} は時間に依存せず、 またその共変微分は 0 であるから、

$$\frac{\mathrm{D}g_{ij}}{\mathrm{D}t} = v_{i,j} + v_{j,i} \tag{3.53}$$

となる。ここで、 $v_{,i}^k g_{kj} = v_{j,i} v_{,j}^k g_{ik} = v_{i,j}$ を用いている。(1/2)D g_{ij} /Dt $\equiv \kappa_{ij}$ で定義する κ_{ij} を歪み速度テンソルという。

$$\kappa_{ij} = \frac{1}{2}(v_{i,j} + v_{j,i}) \tag{3.54}$$

である。また、渦度テンソル ω_{ij} を

$$\omega_{ij} \equiv \frac{1}{2}(v_{i,j} - v_{j,i}) \tag{3.55}$$

で定義する。これらを用いると、速度勾配は

$$v_{i,j} = \kappa_{ij} + \omega_{ij} \tag{3.56}$$

と表される。

3.2.3 種々の変形様式

変形様式には、3次元物体としての種々の変形の他に時間の函数として の様々な変形がある。ここでは代表的ないくつかについて述べる。

一軸伸長

この変形では、歪みは 1 つの軸方向の伸長である。図 3.2 において、伸 長方向を軸 \mathbf{a}_1 にとる。参照状態を t_0 の状態とし、そこでの基底ベクトル \mathbf{b}_i (*i*=1, 2, 3) は正規直交系を成すものとする。

$$\gamma_{ij}(t_0) = \gamma^{ij}(t_0) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.57)

である。状態 t の基底ベクトル \mathbf{a}_i (i=1, 2, 3) は直交系になる。 $a_2 = a_3$ であるから、体積 v を一定とすると、 $v = a_1 a_2 a_3$ より

$$a_2 = a_3 = a_1^{-1/2} \tag{3.58}$$

となる。ここで、 a_i は基底ベクトル a_i の大きさを表す。したがって、

$$\gamma_{ij}(t) = \begin{pmatrix} a_1^2 & 0 & 0\\ 0 & a_1^{-1} & 0\\ 0 & 0 & a_1^{-1} \end{pmatrix}$$
(3.59)

$$\gamma^{ij}(t) = \begin{pmatrix} a_1^{-2} & 0 & 0\\ 0 & a_1 & 0\\ 0 & 0 & a_1 \end{pmatrix}$$
(3.60)

が得られる。

伸長が時間 t の函数として連続的に変化する場合を伸長流動と云う。伸 長速度

$$\frac{1}{a_1}\frac{\mathrm{d}a_1}{\mathrm{d}t} = \kappa \tag{3.61}$$

が一定である場合、特に定常伸長流動と云う。この式を積分して、初期条件 $a_1 = 1(t = t_0)$ を使うと

$$a_1(t) = \exp \kappa (t - t_0)$$
 (3.62)

である。したがって、

$$\gamma_{ij}(t) = \begin{pmatrix} \exp 2\kappa(t - t_0) & 0 & 0 \\ 0 & \exp \kappa(t_0 - t) & 0 \\ 0 & 0 & \exp \kappa(t_0 - t) \end{pmatrix}$$
(3.63)

$$\gamma^{ij}(t) = \begin{pmatrix} \exp 2\kappa(t_0 - t) & 0 & 0 \\ 0 & \exp \kappa(t - t_0) & 0 \\ 0 & 0 & \exp \kappa(t - t_0) \end{pmatrix}$$
(3.64)

となる。これらの式は物質直線が指数函数的に時間とともに変化すること を示している。これらの式の微分から

$$\frac{\mathrm{d}\gamma_{ij}}{\mathrm{d}t} = \begin{pmatrix} 2\kappa a_1^2 & 0 & 0\\ 0 & -\kappa a_1^{-1} & 0\\ 0 & 0 & -\kappa a_1^{-1} \end{pmatrix}$$
(3.65)

$$\frac{\mathrm{d}\gamma^{ij}}{\mathrm{d}t} = \begin{pmatrix} -2\kappa a_1^{-2} & 0 & 0\\ 0 & \kappa a_1 & 0\\ 0 & 0 & \kappa a_1 \end{pmatrix}$$
(3.66)

が得られる。これらの式は歪み速度が決して一定とはならないことを示している。

単純ズリ

この変形様式はレオロジー測定で最もよく用いられているものである。 理由は、この変形では物体の体積が変形によって変化しないということに



図 3.4 単純リ変形

あるのかも知れない。単純ズリ変形の定義は、(i) ズリ面が定義でき、その面上の全ての物質点はズリ方向へ剛体的に動く。(ii) 異なるズリ面の間 隔は変形によって変化しない。(iii) 異なるズリ面を結ぶ方向にズリの大き さ(ズリ勾配)を与える軸がある。で与えられる。

参照状態を状態 t にとり、基底ベクトル \mathbf{a}_i (i=1, 2, 3)を正規直交系と する。また、ズリ方向を \mathbf{a}_1 、ズリ勾配の方向を \mathbf{a}_2 とする。状態 t_0 におけ る座標軸は全て直線になる。状態 t では、

$$\gamma_{ij}(t) = \gamma^{ij}(t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.67)

である。ズリ歪みの大きさ γ は、 \mathbf{a}_2 と \mathbf{b}_2 の成す角を θ として

$$\gamma = \tan \theta \tag{3.68}$$

で与えられる。 γ を用いて、状態 t_0 における $\gamma_{ij}(t_0)$ 、 $\gamma^{ij}(t_0)$ は

$$\gamma_{ij}(t_0) = \begin{pmatrix} 1 & -\gamma & 0\\ -\gamma & 1+\gamma^2 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.69)

$$\gamma^{ij}(t_0) = \begin{pmatrix} 1 + \gamma^2 & \gamma & 0\\ \gamma & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.70)

と書ける。したがって、歪みテンソル $\Delta_{ij}(t_0)$ と $\Delta^{ij}(t_0)$ は

$$\Delta_{ij}(t_0) = \gamma_{ij}(t_0) - \gamma_{ij}(t) = \begin{pmatrix} 0 & -\gamma & 0 \\ -\gamma & \gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(3.71)

$$\Delta^{ij}(t_0) = \gamma^{ij}(t_0) - \gamma^{ij}(t) = \begin{pmatrix} \gamma^2 & \gamma & 0\\ \gamma & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(3.72)

と表される。

.

空間座標系を用いる場合、図 3.2 において基底ベクトル \mathbf{e}_i (i = 1, 2, 3) を正規直交系 \mathbf{a}_i (i = 1, 2, 3) に一致するように選ぶと、式 (3.29) の変形勾 配テンソル F は

$$\mathbf{F}(t_0) = \begin{pmatrix} 1 & -\gamma & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.73)

となる。したがって、Cauchy 歪みテンソル $C_{ij}(t_0)$ は

$$C_{ij}(t_0) = \mathbf{F}^{\mathrm{T}} \mathbf{F} = \begin{pmatrix} 1 & -\gamma & 0 \\ -\gamma & 1 + \gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.74)

で与えられ、Finger 歪みテンソル $B^{ij}(t_0)$ は

$$B^{ij}(t_0) = \begin{pmatrix} 1+\gamma^2 & \gamma & 0\\ \gamma & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.75)

で与えられる。

.

いま、ズリ歪み γ がズリ速度を κ として

$$\gamma = \kappa(t - t') \qquad (t' \le t) \tag{3.76}$$

で与えられるとき、定常ズリ流動と云う。ズリ速度 κ はまたズリ勾配とも呼ばれる。この式を式 (3.69)、(3.70) に代入すると

$$\gamma_{ij}(t') = \begin{pmatrix} 1 & -\kappa(t-t') & 0\\ -\kappa(t-t') & 1+\kappa^2(t-t')^2 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.77)

$$\gamma^{ij}(t') = \begin{pmatrix} 1 + \kappa^2 (t - t')^2 & \kappa(t - t') & 0\\ \kappa(t - t') & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.78)

が得られる。これらの式を微分して、時間 t におけるズリ速度テンソルが

$$\frac{\mathrm{d}\gamma_{ij}(t)}{\mathrm{d}t} = \lim_{t' \to t} \frac{\mathrm{d}\gamma_{ij}(t')}{\mathrm{d}t'} = \begin{pmatrix} 0 & \kappa & 0\\ \kappa & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(3.79)

$$\frac{\mathrm{d}\gamma^{ij}(t)}{\mathrm{d}t} = \lim_{t' \to t} \frac{\mathrm{d}\gamma^{ij}(t')}{\mathrm{d}t'} = \begin{pmatrix} 0 & -\kappa & 0\\ -\kappa & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(3.80)

のように求められる。

 γ が振幅 γ_0 で角周波数 ω の振動

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t \tag{3.81}$$

で与えられているとき、この式を式 (3.69)、(3.70) に代入して

$$\gamma_{ij}(t) = \begin{pmatrix} 1 & -\gamma_0 \cos \omega t & 0 \\ -\gamma_0 \cos \omega t & 1 + \gamma_0^2 \cos^2 \omega t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.82)

$$\gamma^{ij}(t) = \begin{pmatrix} 1 + \gamma_0^2 \cos^2 \omega t & \gamma_0 \cos \omega t & 0\\ \gamma_0 \omega t & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.83)

となる。



図 3.5 同心円筒間のズリ変形

以下に、実際の実験においてよく使われる座標系について、空間座標系 と埋め込み座標系における計量テンソルを記述しておく。

[同心円筒間のズリ(円筒座標系)]

空間座標系における円筒座標を $(x^1,x^2,x^3)=(\phi,r,z)$ とすると、線素 ds は

$$ds^2 = r^2 d\phi^2 + dr^2 + dz^2 \tag{3.84}$$

と書ける。したがって、計量テンソル g_{ij} は

$$g_{ij} = \begin{pmatrix} r^2 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.85)

である。ここで、 ϕ はズリ方向、rはズリ勾配の方向で、r一定の $z\phi$ 面がズリ面になる。いま、時間 t で空間座標系に一致する埋め込み座標系 ξ をとると、 $\xi^1 = \phi$ 、 $\xi^2 = r$ 、 $\xi^3 = z$ である。式 (3.10)を用いると、式 (3.85)

より時間 t' での埋め込み座標系の共変計量テンソル $\gamma_{ij}(t')$

$$\gamma_{ij}(t') = \begin{pmatrix} r^2 & r^2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi^2} & 0\\ r^2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi^2} & 1 + (r \frac{\partial \phi}{\partial \xi^2})^2 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.86)

が導かれる。反変計量テンソル $\gamma^{ij}(t')$ は逆行列として

$$\gamma^{ij}(t') = \begin{pmatrix} r^{-2} + (\frac{\partial\phi}{\partial\xi^2})^2 & -\frac{\partial\phi}{\partial\xi^2} & 0\\ -\frac{\partial\phi}{\partial\xi^2} & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.87)

と導ける。定常流状態では、rが一定の円筒形の面がズリ面で角速度 $\Omega(r,t)$ で剛体的に回転する。この流動を Couette 流動と云う。

$$\frac{\partial\Omega}{\partial r} = \frac{\partial^2\phi}{\partial\xi^2\partial t} \tag{3.88}$$

で、ズリ速度 *κ* は

$$\kappa = r \frac{\partial \Omega(r, t)}{\partial t} \tag{3.89}$$

となる。

[円錐-円板間のズリ(極座標系)]

空間座標系における極座標を $(x^1,x^2,x^3)=(\phi,\theta,r)$ とすると、線素 ds は

$$ds^{2} = r^{2} \sin^{2} \theta d\phi^{2} + r^{2} d\theta^{2} + dr^{2}$$
(3.90)

と書ける。ここで、 ϕ はズリ方向、 θ はズリ勾配の方向で、 θ 一定の $r\phi$ 面 がズリ面になる。したがって、計量テンソル g_{ij} は

$$g_{ij} = \begin{pmatrix} r^2 \sin^2 \theta & 0 & 0\\ 0 & r^2 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.91)

である。いま、時間 t で空間座標系に一致する埋め込み座標系 ξ をとると、 $\xi^1 = \phi$ 、 $\xi^2 = r$ 、 $\xi^3 = z$ である。式 (3.10) を用いると、式 (3.91) より時



図 3.6 円錐-円板間のズリ変形

間 t' での埋め込み座標系の共変計量テンソル $\gamma_{ij}(t')$

$$\gamma_{ij}(t') = \begin{pmatrix} r^2 \sin^2 \theta & r^2 \sin^2 \theta \frac{\partial \phi}{\partial \xi^2} & 0\\ r^2 \sin^2 \theta \frac{\partial \phi}{\partial \xi^2} & r^2 [1 + \sin^2 \theta (\frac{\partial \phi}{\partial \xi^2})^2] & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.92)

が導かれる。反変計量テンソル $\gamma^{ij}(t')$ は逆行列として

$$\gamma^{ij}(t') = \begin{pmatrix} r^{-2}[(\frac{\partial\phi}{\partial\xi^2})^2 + \csc^2\theta] & -r^{-2}\frac{\partial\phi}{\partial\xi^2} & 0\\ -r^{-2}\frac{\partial\phi}{\partial\xi^2} & r^{-2} & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.93)

と導ける。定常流状態では、 θ が一定の円錐形の面がズリ面で角速度 $\Omega(\theta, t)$ で剛体的に回転する。

$$\frac{\partial\Omega(\theta,t)}{\partial\theta} = \frac{\partial^2\phi}{\partial\xi^2\partial t} \tag{3.94}$$

で、ズリ速度κは

$$\kappa = \sin \theta \frac{\partial \Omega(\theta, t)}{\partial \theta} \tag{3.95}$$

となる。



図 3.7 表面力

3.3 応力テンソル

連続体中の体積要素を考える。体積要素に働く力には 2 種類のものがあ る。1 つは体積力 (body force) \mathbf{F}_b で、体積 (質量) に比例する (重力、慣性 力を考えると理解しやすい)。もう 1 つが面積力 (surface force) \mathbf{F}_s で、体 積要素に接している面を通して体積要素に作用する。この面積力は作用し ている面の面積に比例する。^{1,2}

体積要素を図 3.7 の 4 面体で表し、その微少体積を dV、法線 n の立っ ている面の面積を dS、他の面の面積を dS_i (i = 1, 2, 3) とする。体積要素 についての平衡条件 (加速度運動をしていないという条件) より、

$$\mathbf{F}_{b} \mathrm{d}V + \mathbf{F}_{s}^{n} \mathrm{d}S - \mathbf{F}_{s}^{i} \mathrm{d}S_{i} =$$

$$\mathbf{F}_{b} \mathrm{l}\mathrm{d}S + \mathbf{F}_{s}^{n} \mathrm{d}S - \mathbf{F}_{s}^{i} \mathrm{d}S_{i} = 0 \qquad (3.96)$$

である。ただし、ここでも Einstein の縮約規約を用いている (以下同様)。 力の方向は法線 n の向いている方向を正にとっている。また、lは dV と dS を関係付ける因子である。いま、近傍点 P' が物質点 P に近づいた極 限をとると、 $l \rightarrow 0$ となるので、式 (3.96)の左辺第1項は第2項に比べて 無視できる。それ故、

$$\mathbf{F}_{s}^{n}\mathrm{d}S = \mathbf{F}_{s}^{i}\mathrm{d}S_{i} \tag{3.97}$$

となる。4面体の内向き面積ベクトルの和は0であるという定理から

$$\mathbf{n}\mathrm{d}S = \frac{\mathbf{a}^{j}}{a^{j}}\mathrm{d}S_{j} \tag{3.98}$$

である。両辺と \mathbf{a}_i との内積をとって

$$\mathrm{d}S_i = a^i l_i \mathrm{d}S \tag{3.99}$$

が得られる。ここで、 l_i は単位法線 n の共変成分である。この式を式(3.97)に代入すると

$$\mathbf{F}_s^n = a^i l_i \mathbf{F}_s^i \tag{3.100}$$

となる。恒等式 $\mathbf{F}_{s}^{i} = \mathbf{F}_{s}^{i} \cdot \mathbf{a}^{j} \mathbf{a}_{j}$ より、

$$\mathbf{F}_{s}^{n} = a^{i} l_{i} \mathbf{F}_{s}^{i} \cdot \mathbf{a}^{j} \mathbf{a}_{j} \tag{3.101}$$

が導かれる。ここで、応力テンソル σ^{ij} を

$$\sigma^{ij} \equiv a^i \mathbf{F}^i_s \cdot \mathbf{a}^j \tag{3.102}$$

で定義する。したがって式 (3.101) より、単位法線 n で表される任意の面 に働く応力ベクトル $\mathbf{F}_s = \mathbf{F}_s^n$ は

$$\mathbf{F}_s = \sigma^{ij} l_i \mathbf{a}_j \tag{3.103}$$

と表せることが解る。応力ベクトル \mathbf{F}_s の法線 n 方向の成分 F_s^n は

$$F_s^n = \sigma^{ij} l_i l_j \tag{3.104}$$

と書ける。応力ベクトルの働く面は任意にとれるので、応力テンソル σ^{ij} が与えられると、式 (3.103) によって物体の応力状態は完全に記述できることが解る。

基底ベクトル a_i (*i*=1, 2, 3) が正規直交系を成しているとき、応力の直 交成分 *p_{ij}* を次式で定義する。

$$\mathbf{F}_{s}^{i} = p_{ik}\mathbf{a}_{k} \tag{3.105}$$



図 3.8 応力の直交成分

a^jとの内積をとって

$$\mathbf{F}_{s}^{i} \cdot \mathbf{a}^{j} = p_{ij} = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} \end{pmatrix}$$
(3.106)

を得ることができる。この場合、式 (3.102) より当然

$$\sigma^{ij} = p_{ij} \tag{3.107}$$

である。応力テンソル p_{ij} の対角成分 p_{ii} (i=1, 2, 3) を法線応力成分、非対 角成分 p_{ij} $(i \neq j)$ をズリ応力成分と云う。図 3.8 の立方体に対する力学的 平衡条件 (全ての偶力の和が 0 という条件) から応力テンソル p_{ij} は対称テ ンソルであることが解る。(そうでない場合には立方体は回転し続けるこ とになる。)例えば、軸 a_3 の回りの偶力モーメントを考えると $p_{12} = p_{21}$ となることが解る。したがって、

$$p_{ij} = p_{ji} \tag{3.108}$$

である。したがって、式 (3.106) に示す 9 つの応力成分のうち 6 つが独立 である。 いま、 \mathbf{a}_i (*i*=1, 2, 3) が正規直交系ではなく、直交系を成している場合、 $p'_{ij} = \mathbf{F}^i_s \cdot \mathbf{a}^j$ とすると、正規直交系の p_{ij} は $p_{ij} = p'_{ij}/a^j$ となる。これは \mathbf{a}_i/a_i は正規直交系となるためである。したがって、式 (3.102) から

$$\sigma^{ij} = a^i a^j p_{ij} \tag{3.109}$$

が得られる。この式で示されるように、 σ^{ij} は応力成分そのものの変化の みならず、基底ベクトルの長さの変化も反映することが解る。式 (3.102) からはさらに、 σ^{ij} が一般に応力ベクトル、基底ベクトルの長さと相互の 角度の変形に伴う変化によって変化することが理解できる。

一般に、応力テンソル *p_{ij}* の対角要素には物体の変形とは無関係の等方的な静水圧

$$p_{ij} = \begin{pmatrix} -p_0 & 0 & 0\\ 0 & -p_0 & 0\\ 0 & 0 & -p_0 \end{pmatrix}$$
(3.110)

が加わる。非圧縮性物質の場合、 p_0 は決定できないが、この成分は物質の粘弾性特性とは必ずしも関係しないので、通常はこれ以外の応力成分のみが取り扱われる。例えば、図 3.4 の単純ズリ変形の場合、この歪みに対応する応力テンソル p_{ii} は

$$p_{ij} = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & 0\\ p_{12} & p_{22} & 0\\ 0 & 0 & p_{33} \end{pmatrix}$$
(3.111)

と表され、独立な成分が4つある。このうち静水圧が変化しても変化しないのは法線応力成分の差とズリ応力成分である。したがって、粘弾性的に 意味のある量は $p_{11} - p_{22}$ 、 $p_{22} - p_{33}$ 、 p_{12} の3つになる。最初の2つはそれぞれ第一法線応力差、第二法線応力差と呼ばれる。

この節では、法線 n を持つ面積要素に作用する応力成分 F_s^j を反変応力 テンソル σ^{ij} を用いて表してきた [式 (3.103)]。

$$F_s^j = \sigma^{ij} l_i \tag{3.112}$$

この式はまた、共変応力成分 F_{sj} を共変応力テンソル σ_{ij} を用いて表す形にすることができる。

$$F_{sj} = \sigma_{ij}l^i \tag{3.113}$$

このとき、式 (3.104) の応力ベクトル F_sの法線 n 方向の成分 Fⁿ_s は

$$F_s^n = \sigma_{ij} l^i l^j \tag{3.114}$$

と書ける。

この節の応力テンソルの記述では埋め込み座標系と空間座標系の区別に ついて言及しなかった。それは、先に歪みテンソルのところで行ったよう に、応力を観測する時点での埋め込み座標系と空間座標系は一致するよう にとられる場合が一般的であるので、その場合両者の区別は重要ではなく なるためである。ただし、2つ以上の状態における応力が問題になる場合 や応力の時間微分を扱う場合は、歪みテンソルの項で述べたように埋め込 み座標系を用いる方が有利であろう。ただし、実験系と対応させるにはい ずれ空間座標系への変換が必要になる。構成方程式を組み立てる場合、応 カテンソルと歪みテンソルは同一の座標系を用いた表現とすることに留意 せねばならないのは当然である。

3.4 構成方程式

非線型粘弾性現象に対する構成方程式には、積分型あるいは微分型の様々 な多くの提案がある。しかしながら、線型粘弾性現象に対する Boltzmann 方程式に匹敵する完全な非線型粘弾性現象理論は未だない。ここでは、筆 者が最も基礎的な理論と考えている B. D. Coleman と W. Noll による単 純流体の理論^{4,5,6,7}を紹介する。この理論は一種の摂動展開理論とも云 うべきもので、対象とする物体の3次元性は完全に取り入れられている が、非線型現象を完全に表しうるものではない。ただ、3次元物体に対す る線型粘弾性現象理論に基礎を与える理論であると云うことはできる。理 論は難解な数学を含んでいるが、数学的厳密さはここでは追わ(え)ない。

構成方程式の導出のための指導原理としてこの章の初めに挙げた3つの 要請:(i) Determinism、(ii) Material Objectivity、(iii) 剛体運動に対す る不変性、に加えて、Coleman と Noll は理論展開のためにさらに 2 つの 仮定を設けた:

- (iv)単純流体の仮定;物体の現時点の応力は物体が過去に受けた変形の一次の空間勾配の履歴のみに依存する。物体は特定の優位な構造を持たない。
- (v)記憶減衰の仮定;遠い過去に起こった変形は現在に近い過去の 変形ほどは現在の応力に対する影響を持たない。

仮定 (iv) は先の要請 (i) をさらに限定したものである。仮定 (v) は極め て人間主義的な仮定で、記憶というものは不完全なものであり、老人は別 として、近い過去の記憶に比べて遠い過去の記憶は徐々にあるいは急速に 薄れていくものであるという直感に基づいている。(老人は昨日のことは 忘れても昔のことは覚えていることがある)。したがって、この現象理論 は「薄れ行く記憶を持つ単純流体」という概念に基づいて展開される。

3.4.1 単純流体の理論

座標系および変形テンソルとしては任意の選択が許される。ここでは 原典に依拠して、座標系には空間座標系を、変形の記述には Eulerian 表 記の右 Cauchy-Green テンソル C_R を用いることにする。したがって、応 力 $\sigma(t)$ は変形履歴 $C_R(t-t')(-\infty < t' \leq t)$ の汎函数

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \mathscr{F}\{\mathbf{C}_{\mathrm{R}}(t-t'); -\infty < t' \le t\}$$
(3.115)

で表される。Material Objectivity の原理より、全ての直交テンソル Q $(\mathbf{Q}\mathbf{Q}^{\mathrm{T}} = \mathbf{I})$ に対して

$$\mathbf{Q}\boldsymbol{\sigma}\mathbf{Q}^{\mathrm{T}} = \mathbf{Q}\mathscr{F}\{\mathbf{C}_{\mathrm{R}}(t')\}\mathbf{Q}^{\mathrm{T}}$$
$$= \mathscr{F}\{\mathbf{Q}\mathbf{C}_{\mathrm{R}}(t')\mathbf{Q}^{\mathrm{T}}\}$$
(3.116)

が成り立つ。ここで、 $\mathbf{C}_{\mathrm{R}}(t') = \mathbf{C}_{\mathrm{R}}(t-t')$ である。

$$\mathbf{C}_{\mathrm{R}}(t') = \mathbf{I} \quad (-\infty < t' \le t) \tag{3.117}$$

である場合、静止履歴と云う。この場合、

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathscr{F} \{ \mathbf{C}_{\mathrm{R}}(t') \}$$
$$= -p[\rho(t)] \mathbf{I}$$
(3.118)

である。ただし、pは静水圧、 ρ は物質の密度である。この関係を用いると、式 (3.115) は

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = -p[\rho(t)]\mathbf{I} + \mathscr{G}\{\mathbf{C}_{\mathbf{R}}(t-t') - \mathbf{I}, \rho(t); -\infty < t' \le t\}$$
(3.119)

と書き直せる。対象とする物質が非圧縮性である場合 ρは一定であり、

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = -p\mathbf{I} + \mathscr{G}\{\mathbf{C}_{\mathrm{R}}(t-t') - \mathbf{I}; -\infty < t' \le t\}$$
(3.120)

となる。この場合、先に述べたように静水圧 p は決定できないので、その 項を加味した $\sigma + pI$ が観測の対象となる。以下、式 (3.120) を書き直し、

$$\boldsymbol{\sigma}(t) + p\mathbf{I} = \mathscr{G}\{\mathbf{G}(t')\} \tag{3.121}$$

と表して、汎函数 𝒢 を取り扱い対象にする。ただし、

$$\mathbf{G}(t') = \mathbf{C}_{\mathrm{R}}(t - t') - \mathbf{I} \tag{3.122}$$

である。

次に、(v) 記憶減衰の仮定に対する数学的表現を求める。そのため、歪 みテンソル G(t') のノルム (norm) ||G|| を

$$||\mathbf{G}|| = \left\{ \int_0^\infty [|\mathbf{G}(t')| h(t')]^p dt' \right\}^{1/p} \quad 1 \le p \le \infty$$
(3.123)

で定義する。ここで、 |G| はテンソル G の大きさで

$$\left|\mathbf{G}\right|^{2} = \mathrm{Tr}(\mathbf{G}\mathbf{G}^{\mathrm{T}}) \tag{3.124}$$

である。また、h(t')は影響函数と呼ばれる函数で、記憶が薄れていく速 さを表す。h(t')は $0 \le t' < \infty$ で正の値を持つ連続函数であり、

$$\lim_{t' \to \infty} t'^r h(t') = 0 \tag{3.125}$$

にしたがって単調に0に減衰する。例えば、

$$h(t') = (t'+1)^{-r} (3.126)$$

は次数rの影響函数、

$$h(t') = e^{-\beta t'} \qquad \beta > 0 \tag{3.127}$$

は任意次数の影響函数である。ここでは、h(t')を具体的に決める必要はない。必要な点は式 (3.123) のノルム ||G|| が遠い過去の歪みに比べて近い過去の歪みに対してより大きい値を持つということである。また、静止履歴に対して ||G|| = 0 である。

いま、汎函数 \mathscr{G} が $||\mathbf{G}|| = 0$ (静止履歴)の周りで連続で汎函数微分を 持つ (Fréchet differentiable) とき、 \mathscr{G} を記憶汎函数と呼び、その流体は薄 れ行く記憶 (fading memory)を持つと云う。この場合、 \mathscr{G} は函数の多項式 の和で表される。特に、 $\mathbf{G}(t')$ が小さなノルムを持つ履歴であるとき、 \mathscr{G} は $\mathbf{G}(t')$ の一次および二次の項の和で近似できる。したがって、式 (3.121) は次式で表される。

$$\boldsymbol{\sigma} + p\mathbf{I} = \int_0^\infty m(t')\mathbf{G}(t')dt' + \int_0^\infty \int_0^\infty \{a(t',t'')\mathbf{G}(t')\mathbf{G}(t'') + b(t',t'')[\mathrm{Tr}\mathbf{G}(t')]\mathbf{G}(t'')\}dt'dt'' + \mathcal{O}(||\mathbf{G}||^3)$$
(3.128)

ここで、 $\mathcal{O}(||\mathbf{G}||^3)$ は余剰項で、m、a、bは物質の特性による物質函数である。この余剰項を無視した式を 2 次粘弾性理論と云う。 $\mathcal{O}(||\mathbf{G}||^2)$ が無視できるとき、

$$\boldsymbol{\sigma} + p\mathbf{I} = \int_0^\infty m(t')\mathbf{G}(t')dt' \qquad (3.129)$$

である。この式を1次(線型)粘弾性理論と云う。ただし、線型とはいっても物体の3次元性は取り入れられている。いま、無限小の歪みテンソルをEで表すと

$$\mathbf{G}(t') = 2\mathbf{E}(t - t') + \mathcal{O}(|\mathbf{E}|^2)$$
(3.130)

と書ける。

.

変形勾配テンソル Fから、テンソル Hを

$$\mathbf{H} = \mathbf{F} - \mathbf{I} \tag{3.131}$$

で定義する。H は充分小さいとすると、無限小歪みテンソル E は

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} (\mathbf{H} + \mathbf{H}^{\mathrm{T}}) \tag{3.132}$$

で定義される。

.

したがって、式 (3.130) を用い、式 (3.129) のズリ成分 (ズリ応力、ズリ 歪み) のみを取り出すと Boltzmann 方程式 (2.11) に一致せねばならない。 つまり、

$$\sigma_{ij} = 2G(0)E_{ij}(t) + 2\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}G(t')}{\mathrm{d}t'}E_{ij}(t-t')\mathrm{d}t'$$
(3.133)

でなければならない。したがって、物質函数 m(t) は緩和弾性率 G(t) と

$$G(t) = -\int_{t'}^{\infty} m(t') dt'$$
 (3.134)

$$\frac{\mathrm{d}G(t)}{\mathrm{d}t} = m(t) \tag{3.135}$$

の関係があることが解る。

歪みテンソルのノルム ||G|| が小さいためには、上記のように変形の全履歴に亘って歪みの絶対値が小さいことが必ずしも要求されるということではない。例えば、定常流のように変形が時間とともに連続的に大きくなっていく場合、歪みの絶対値はそれほど重要ではない。そのような場合に対応してノルムの大きさに関してもう一つの基準がある。いま、変形履歴 G(t')に対して新たな履歴 $G(t')^{(\alpha)}$ を次のように定義する。

$$\mathbf{G}(t')^{(\alpha)} \equiv \mathbf{G}(\alpha t') \qquad 0 < \alpha < 1 \tag{3.136}$$

この履歴 $\mathbf{G}(t')^{(\alpha)}$ は因子 α による $\mathbf{G}(t')$ の遅延と呼ばれる。 $\mathbf{G}(0) = \mathbf{O}$ であるから、

$$\lim_{\alpha \to 0} \left\| \mathbf{G}(t')^{(\alpha)} \right\| = 0 \tag{3.137}$$

である。この式は歪み速度の小さい、すなわち遅い流動は小さいノルムを 与えることを示している。ここで、次式で定義する歪み速度テンソルであ る Rivlin-Ericksen テンソル A_(N)を導入する。

$$\mathbf{A}_{(N)} \equiv (-1)^{N} \left[\frac{\mathrm{d}^{N} \mathbf{G}(t')}{\mathrm{d}t'^{N}} \right]_{t'=t} \qquad N = 0, 1, 2, \cdots$$
(3.138)

ここで、 $\mathbf{A}_{(N)}$ は時間を含まないことに注意されたい。また、 $\mathbf{A}_{(0)} = \mathbf{O}$ である。式 (3.136) より、

$$\mathbf{A}_{(N)}^{(\alpha)} = \alpha^N \mathbf{A}_{(N)} \tag{3.139}$$

である。Coleman と Noll の定理⁴ によると

$$\prod_{(n)} \mathbf{G}(t')^{(\alpha)} = \sum_{N=0}^{n} \frac{(-t')^{N}}{N!} \mathbf{A}_{(N)}^{(\alpha)}$$
$$= -t' \mathbf{A}_{(1)}^{(\alpha)} + \left(t' \mathbf{A}_{(1)}^{(\alpha)}\right)^{2} + \frac{1}{2} t'^{2} \mathbf{A}_{(2)}^{(\alpha)} + \cdots \quad (3.140)$$

である。遅延履歴のノルムは

$$\left\| \mathbf{G}(t')^{(\alpha)} - \prod_{(n)} \mathbf{G}(t')^{(\alpha)} \right\| = \mathcal{O}(\alpha^{n+1})$$
(3.141)

で与えられる。いま、n = 2までとり、式 (3.140) を式 (3.128) に代入すると

$$\boldsymbol{\sigma}^{(\alpha)} + p\mathbf{I} = \eta \mathbf{A}_{(1)}^{(\alpha)} + \beta_1 (\mathbf{A}_{(1)}^{(\alpha)})^2 + \beta_2 \mathbf{A}_{(2)}^{(\alpha)} + \mathcal{O}(\alpha^3)$$
(3.142)

が得られる。 $TrA_{(1)} = 0$ である。ここで、

$$\eta = -\int_0^\infty t' m(t') \mathrm{d}t' \tag{3.143}$$

$$\beta_1 = \int_0^\infty \int_0^\infty t' t'' a(t', t'') dt' dt''$$
(3.144)

3.4 構成方程式

$$\beta_2 = \frac{1}{2} \int_0^\infty t'^2 m(t') dt'$$
 (3.145)

である。式 (3.142) で上付きの (*a*) をはずし、余剰項を無視した式

$$\boldsymbol{\sigma} + p\mathbf{I} = \eta \mathbf{A}_{(1)} + \beta_1 (\mathbf{A}_{(1)})^2 + \beta_2 \mathbf{A}_{(2)}$$
(3.146)

は (非圧縮性)2 次流体理論と呼ばれる。 η 、 β_1 、 β_2 は物性定数である。特に、 η は粘度で、式 (3.143) に式 (3.135) を代入すると式 (2.19) となる。また、 β_2 は

$$\beta_2 = -\int_0^\infty t' G(t') dt'$$
 (3.147)

と書ける。

「単純ズリ変形」

以上の 2 次粘弾性理論および 2 次流体理論を図 3.4 の単純ズリ変形に応 用しよう。式 (3.32)、(3.74) および (3.122) より、G(t') は

$$\mathbf{G}(t') = \begin{pmatrix} 0 & -\gamma(t-t') & 0\\ -\gamma(t-t') & \gamma^2(t-t') & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(3.148)

となる。したがって、式 (3.128) からズリ応力 σ_{12} 、第一法線応力差 $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ 、第二法線応力差 $\sigma_{22} - \sigma_{33}$ を計算すると

$$\sigma_{12} = -\int_0^\infty m(t')\gamma(t-t')dt' -\int_0^\infty \int_0^\infty [a(t',t'')\gamma(t-t')\gamma^2(t-t'') +b(t',t'')\gamma^2(t-t')\gamma(t-t'')]dt'dt''$$
(3.149)

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = -\int_0^\infty m(t')\gamma^2(t-t')dt' -\int_0^\infty \int_0^\infty [a(t',t'') + b(t',t'')] \times [\gamma^2(t-t')\gamma^2(t-t'')]dt'dt''$$
(3.150)

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = \int_0^\infty m(t')\gamma^2(t-t')dt' + \int_0^\infty \int_0^\infty \{a(t',t'')\gamma(t-t')\gamma(t-t'') + [a(t',t'') + b(t',t'')] \times [\gamma^2(t-t')\gamma^2(t-t'')]\}dt'dt''$$
(3.151)

が得られる。これらの式で 2 重積分項には歪み γ の 3 乗、4 乗が含まれ ているが、式 (3.128) ではこれらは余剰項に対応する。式 (3.128) をさら に高次の多重積分項を含むように拡張すれば同様の項が現れるはずであり (補遺 3.C 参照)、ここではこれらの項は落としておかねばならない。した がって、上の式は

$$\sigma_{12} = -\int_0^\infty m(t')\gamma(t-t')dt'$$
 (3.152)

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = -\int_0^\infty m(t')\gamma^2(t-t')\mathrm{d}t'$$
 (3.153)

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = \int_0^\infty m(t')\gamma^2(t-t')dt' + \int_0^\infty \int_0^\infty a(t',t'')\gamma(t-t')\gamma(t-t'')dt'dt'' \quad (3.154)$$

と書き直される。

いま、歪み $\gamma(t-t')$ がズリ速度 κ 一定の定常流とすると、式 (3.148) より

$$\mathbf{G}(t') = \begin{pmatrix} 0 & -\kappa(t'-t) & 0\\ -\kappa(t'-t) & \kappa^2(t'-t)^2 & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(3.155)

である。したがって、式 (3.138) より、

$$\mathbf{A}_{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & \kappa & 0 \\ \kappa & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(3.156)

$$\mathbf{A}_{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0\\ 0 & 2\kappa^2 & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(3.157)

となる。これらの式を式 (3.146) に代入して

$$\sigma_{12} = \eta \kappa \tag{3.158}$$

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = -2\beta_2 \kappa^2 \tag{3.159}$$

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = (\beta_1 + 2\beta_2)\kappa^2 \tag{3.160}$$

を得ることができる。

.

先に述べたように η と β_2 は緩和弾性率G(t)と関係付けられる。

$$\eta = \int_0^\infty G(t) \mathrm{d}t \tag{3.161}$$

$$\beta_2 = -\int_0^\infty tG(t)\mathrm{d}t \tag{3.162}$$

全時間域でG(t) > 0であるから、これらの式から

$$\eta > 0 \qquad \beta_2 < 0 \tag{3.163}$$

であることが解る。また、式 (3.147) と (2.79) より

$$-\beta_2 = \lim_{\omega \to 0} \frac{G'(\omega)}{\omega^2} \tag{3.164}$$

であることが解る。この結果はズリ速度 κ が小さい領域での第一法線応 力差 $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ の 1/2 と角周波数 ω の低い領域での貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ が 一致することを予言する。これはまた、定常状態コンプライアンス J_e が $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ の測定からも決定できることを示す。これらのことは既に実験 的にも確認されている。

ここまで、非圧縮性物質を対象にしてきたが、圧縮性物質の場合は式 (3.128)、(3.129) あるいは式 (3.146) の左辺の pI は右辺に組み込まれねば ならない。^{5,8} 詳細は述べないが、例えば線型の式 (3.129) の代わりに

$$\sigma_{ij}(t) = \int_{-\infty}^{t} \{G(t-t')[\dot{\gamma}_{ij}(t') - \frac{1}{3}\sum_{1}^{3}\dot{\gamma}_{kk}(t')\delta_{ij}] + \frac{3}{2}K(t-t')[\frac{1}{3}\sum_{1}^{3}\dot{\gamma}_{kk}(t')\delta_{ij}]\}dt'$$
(3.165)

が用いられねばならない。ここで、 $\dot{\gamma}_{ij}$ は式 (3.12)、(3.26)から得られる 歪み速度テンソル、K(t)は体積緩和弾性率である。

以上の単純ズリ変形に対する計算から解るように、式 (3.128) あるいは 式(3.146)は確かに非線型項を含んではいるが、それらは全て法線応力に 関係する項である。2次粘弾性理論あるいは2次流体理論は基本的に物体 の3次元性に基づく非線型項を取り入れており、それによる新たな現象を 予言してはいるが、物性量、物性函数の殆どは線型粘弾性で定義されるも のである。勿論、これらの理論は非線型粘弾性現象論の確かな基礎を与え ている。しかしながら、上記の意味で、これらの理論はより多く線型粘弾 性の現象理論に基礎を与えていると云える。先の結果から明らかなよう に、非線型現象として最も基本的で典型的な非 Newton 粘性 (ズリ速度が 大きくなると粘度が低下する現象)はこれらの式では表せない(補遺 3.C 参照)。物質の特性に由来する非線型現象を表すには、式 (3.128) あるいは (3.146)のさらに高次の展開式を求め、より多くの物性函数、物性量を定 義して用いる必要がある。ただ、この方法は必ずしも得策ではない。この ため、もっと使いやすい単一積分から成る閉じた型の構成方程式を得よう とする試みがかなりなされている。その基礎となる一つが A.S. Lodge の ゴム状液体の理論である。

3.4.2 ゴム弾性論と構成方程式

ゴム弾性論に密接に関連した構成方程式について論じる前に、(ゴム)弾 性固体について考える。ここでは、座標系には埋め込み座標系を用いる。 また、静水圧 p₀ 以外の応力がなく、歪みの無い自然状態 t₀ を参照状態と



図 3.9 主軸方向への変形

して、Lagrangian 表記の歪みテンソル [式 (3.17) を参照] を採用する。こ のような弾性体の応力 $\sigma^{ij}(t)$ に対して Lodge が提唱した式 ² は

$$\sigma^{ij}(t) = -p_0 \gamma^{ij}(t) + \mu_0 [\gamma^{ij}(t_0) - \gamma^{ij}(t)]$$

= $-p \gamma^{ij}(t) + \mu_0 \gamma^{ij}(t_0)$ (3.166)

である。ただし、物質は非圧縮性であるとしており、その条件は

$$\left|\gamma^{ij}(t)\right| = \left|\gamma^{ij}(t_0)\right| \tag{3.167}$$

で与えられる。 μ_0 は物質定数であり、 $p = p_0 + \mu_0$ である。この式は物質 中に埋め込まれた単位法線 n の任意の面に働く応力ベクトル \mathbf{F}_s が、その 面と平衡する面との間隔 h の変化と

$$\mathbf{F}_{s} \cdot \mathbf{n} = -p_{0} + \mu_{0} \frac{h^{2} - h_{0}^{2}}{h_{0}^{2}}$$
(3.168)

のように関係付けられるという仮説と同等である [式 (3.25) を参照]。

式 (3.166) はゴム弾性の分子論と以下のような関係を持っている。ゴム 弾性論によると、弾性は長い高分子鎖が2箇所以上で架橋あるいは絡み合 い点をもつことによって形成された3次元網目に基づく。網目が変形を受 けるとき、網目を構成する高分子鎖が採りうる配位の数は減少し、それに よって系のエントロピーが減少する。このような機構による弾性をエント ロピー弾性と云う。したがって、高分子濃厚系における弾性力の殆どはエ ントロピー弾性によるもので、エネルギー弾性あるいはエンタルピー弾性 の寄与は小さい。

高分子鎖が Gauss 鎖であるとし、それらが形成する網目が図 3.9 に示す 主軸方向の基底ベクトルの伸縮によって表されるような変形を受けたとし よう。ただし、自然状態 t_0 の基底ベクトル \mathbf{b}_i (i = 1, 2, 3)は正規直交系 であり、tの基底ベクトル \mathbf{a}_i (i = 1, 2, 3)は直交系とする。エントロピー Sの変化は

$$S(t) - S(t_0) = -\frac{1}{2}N_0 ck_{\rm B}[(a_1)^2 + (a_2)^2 + (a_3)^2 - 3]$$
(3.169)

で与えられる。ここで、 N_0 は網目を形成している鎖の数、c は 1 に近い 定数である。式 (3.5)、(3.6) と (3.14) より、

$$\gamma^{ij}(t_0) = \gamma_{ij}(t_0) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(3.170)

$$\gamma_{ij}(t) = \begin{pmatrix} (a_1)^2 & 0 & 0\\ 0 & (a_2)^2 & 0\\ 0 & 0 & (a_3)^2 \end{pmatrix}$$
(3.171)

と表されるので、式 (3.169) は

$$S(t) - S(t_0) = -\frac{1}{2} N_0 c k_{\rm B} \left[\sum_i \sum_j \gamma^{ij}(t_0) \gamma_{ij}(t) - 3 \right]$$
(3.172)

と書ける。

変形によって系に加えられる仕事 dW は

$$\mathrm{d}W = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} \sigma^{ij} \mathrm{d}\gamma_{ij} \tag{3.173}$$

である。熱力学第一法則、第二法則によって、この仕事はエントロピー変 化 d*S* と

$$\mathrm{d}W = -T\mathrm{d}S\tag{3.174}$$

の関係がある。ここで、*T*は絶対温度である。ただし、ここでは変形による内部エネルギーの変化は無視している。式 (3.173) と (3.174) より

$$\sum_{i} \sum_{j} \sigma^{ij} \mathrm{d}\gamma_{ij} = N_0 c k_\mathrm{B} T \sum_{i} \sum_{j} \gamma^{ij}(t_0) \mathrm{d}\gamma_{ij}$$
(3.175)

が得られる。体積は一定とするので、式 (3.167) より、

$$\sum_{i} \sum_{j} \gamma^{ij} \mathrm{d}\gamma_{ij} = 0 \tag{3.176}$$

である。これら 2 つの式を Lagrange の未定定数法によって解く。未定係数 *p* を式 (3.176) に掛けて式 (3.175) との和をとると

$$\sum_{i} \sum_{j} [\sigma^{ij} + p\gamma^{ij} - N_0 c k_{\rm B} T \gamma^{ij}(t_0)] \mathrm{d}\gamma_{ij} = 0$$
 (3.177)

を得ることができる。この式が任意の $d\gamma_{ij}$ に対して常に成立するためには

$$\sigma^{ij} = -p\gamma^{ij} + N_0 c k_{\rm B} T \gamma^{ij}(t_0) \tag{3.178}$$

でなければならない。この式は式(3.166)と同型である。ここから、

$$\mu_0 = N_0 c k_{\rm B} T \tag{3.179}$$

であることが解る。

いま、式 (3.166) において、 $t_0 \in t'$ 、物質定数 $\mu_0 \in t'$ の函数とし、変形が過去全ての時間域 $-\infty < t' \leq t$ に亘って加えられるものとして、式を拡張すると

$$\sigma^{ij}(t) + p_0 \gamma^{ij}(t) = \int_{-\infty}^t \mu(t - t') [\gamma^{ij}(t') - \gamma^{ij}(t)] dt'$$
(3.180)

となる。この式は

$$\sigma^{ij}(t) + p\gamma^{ij}(t) = \int_{-\infty}^{t} \mu(t - t')\gamma^{ij}(t')dt'$$
(3.181)

と書くことができる。ただし、ここでは

$$p \equiv p_0 + \int_{-\infty}^t \mu(t - t') dt'$$
 (3.182)

である。また、体積一定の条件より、 $|\gamma^{ij}| = -$ 定である。この式が Lodge の提唱した構成方程式である。記憶函数 $\mu(t-t')$ は、先に述べたゴム弾性の

分子理論との関係で、網目を構成する有効分子鎖の数の時間変化 N(t-t') と

$$\mu(t - t') = ck_{\rm B}TN(t - t') \tag{3.183}$$

のような関係があると考えられることもある。

単純ズリ流動に対して式 (3.180) が与える結果を検討してみよう。この変形に対する $\gamma^{ij}(t')$ は式 (3.70) で与えられている。また、 $\gamma^{ij}(t)$ は式 (3.67) で与えられる。このとき、現在の時刻 t における基底ベクトルは正規直交系としているので、 $\sigma^{ij} = p_{ij}$ である。これらを式 (3.180) に代入すると

$$p_{ij} + p_0 \delta_{ij} = \begin{pmatrix} \mu_2 \kappa^2 & \mu_1 \kappa & 0\\ \mu_1 \kappa & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(3.184)

が得られる。ここで、 μ_n は

$$\mu_n \equiv \int_0^\infty \mu(t) t^n \mathrm{d}t \tag{3.185}$$

である。この計算より

$$p_{12} = p_{21} = \mu_1 \kappa \tag{3.186}$$

$$p_{11} - p_{22} = \mu_2 \kappa^2 \tag{3.187}$$

$$p_{22} - p_{33} = 0 \tag{3.188}$$

が得られる。式 (3.186)の右辺 κ の係数は当然粘度 η であるから

$$\mu_1 = \eta = \int_0^\infty \mu(t) t \mathrm{d}t \tag{3.189}$$

である。

この結果から明らかなように、2次粘弾性理論あるいは2次流体理論と 同様に、構成方程式(3.180)、(3.181)は法線応力の出現は予測するが、非 Newton 粘性を表すことができない。したがって、非線型粘弾性の記述に は不十分であると云わねばならない。

非線型効果を簡単に表すため、記憶函数 $\mu(t-t')$ に変形テンソルの不変 量を組み込む試みがなされている。⁹ 不変量を用いるのは不変量が座標変 換に対して不変であり、初めに述べた構成方程式に対する条件を容易に満 足するためである。変形テンソルの不変量には、1次不変量 I、2次不変 量 II、3次不変量 III の3つがある。それらは以下のように定義される。

$$\mathbf{I}(t,t') \equiv \sum_{i} \sum_{j} \gamma_{ij}(t) \gamma^{ij}(t')$$
(3.190)

$$\mathbf{II}(t,t') \equiv \sum_{i} \sum_{j} \sum_{k} \sum_{l} \gamma_{ij}(t) \gamma_{kl}(t) \gamma^{ik}(t') \gamma^{jl}(t')$$
(3.191)

$$\mathbf{III}(t,t') \equiv \frac{\left|\gamma^{ij}(t)\right|}{\left|\gamma^{ij}(t')\right|} \tag{3.192}$$

状態 t' から t への変形における変形テンソルの主値 (変形テンソルの主 軸方向の基底ベクトルの伸縮) を λ_1 、 λ_2 、 λ_3 とすると

 $\mathbf{I} = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \tag{3.193}$

$$\mathbf{II} = \lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4 \tag{3.194}$$

$$\mathbf{III} = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \tag{3.195}$$

である。

また、一般に、任意のテンソルを Z とするとその 1 次、2 次、3 次不変 量 I_Z 、 II_z 、 III_Z は

$$\mathbf{I}_Z = \mathrm{Tr}\mathbf{Z}, \quad \mathbf{II}_Z = \mathrm{Tr}\mathbf{Z}^2, \quad \mathbf{III}_Z = \mathrm{Tr}\mathbf{Z}^3$$
 (3.196)

である。また、別の形で

 $\mathbf{I}'_{Z} = \operatorname{Tr} \mathbf{Z}, \quad \mathbf{II}'_{Z} = \frac{1}{2} [(\operatorname{Tr} \mathbf{Z})^{2} - \operatorname{Tr} \mathbf{Z}^{2}], \quad \mathbf{III}'_{Z} = |\mathbf{Z}|$ (3.197) とも書かれる。これらは相互に変換可能である。

3つの不変量のうち、III は体積変化を表しており、非圧縮性物体では 常に1である。したがって、記憶函数に組み入れられるのは I と II であ る。よく考察されているのは

$$\sigma^{ij}(t) + p\gamma^{ij}(t) = \int_{-\infty}^{t} \mu[t - t', \mathbf{I}(t, t'), \mathbf{II}(t, t')]\gamma^{ij}(t')dt' \qquad (3.198)$$

あるいは

$$\sigma^{ij}(t) + p\gamma^{ij}(t) = \int_{-\infty}^{t} \mu(t - t')h[\mathbf{I}(t, t'), \mathbf{II}(t, t')]\gamma^{ij}(t')dt' \qquad (3.199)$$

の型の式である。ここで、函数 $h[\mathbf{I}(t,t'),\mathbf{II}(t,t')]$ は $\mathbf{I}(t,t'),\mathbf{II}(t,t')$ の減 少函数である。有名な管模型理論は後者の型に属する。

変形テンソルの不変量の代わりに、変形速度テンソルの不変量が用いられる場合もある。このような積分型の他、微分型の式も含めて、提案されている多くの構成方程式が定常ズリ流動に対する結果の予測とともに山本の著書(文献 10)¹⁰ に纏められている。

3.5 高分子濃厚系の挙動(大変形応力緩和)

高分子濃厚系の非線型粘弾性については、様々な実験手法を駆使した研 究がなされてきている。それらの結果の概略を以下に纏める。

- 1. 「定常ズリ流動」非 Newton 粘性について、粘度 η が低下し始める 臨界ズリ速度 κ_c は当該の系が持つ最長緩和時間 τ_m の逆数にほぼ等 しい。ズリ速度 κ の函数としての粘度 $\eta(\kappa)$ は角周波数 ω の函数と しての動的粘性率 $\eta^*(\omega)$ の大きさ $|\eta^*(\omega)|$ と近似的に等しい。これ を Cox-Merz の関係と云う。
- 2. 「大応力クリープ」 $\gamma_{12}(t)/\sigma_{12}(-定)$ で定義するクリープコンプラ イアンス $J(t;\sigma_{12})$ は、線型の場合とは異なって、 σ_{12} が大きいとこ ろでは下に凸の曲線になる。これは、 $t \to \infty$ で $J(t;\sigma_{12})$ は勾配が 粘度 η の逆数である直線となるが、 σ_{12} が大きいとき、非 Newton 粘性により粘度が低下し、勾配が大きくなることによる。
- 3. 「大振幅動的弾性率」振幅 γ_0 が大きくなると、動的弾性率 $G^*(\omega)$ に は、与えられた振動変形 $\gamma(\omega t)$ の角周波数 ω を持つ成分に加えて、 それよりも高い角周波数の高調波が現れる。
- 「定常ズリ流動開始後の応力成長」時間の函数としての粘度 η(t) を 応力 σ₁₂(t) とズリ速度 κ の比で定義すると、η(t) は κ が小さい線形


図 3.10 大変形応力緩和

領域では t とともに単調に増大して一定値 (定常流粘度 η_0) に達す る。これに対して、 κ が大きい場合、 $\eta(t)$ は最初線型の線に沿って 増大するが、その後極大値を経て低下し、一定値 (定常流粘度 η) に 至る。当然、このときのズリ応力 $\sigma_{12}(t)$ も極大値を経る。これをス トレスオーバーシュート (stress overshoot) と云う。

5. 「定常ズリ流動停止後の応力緩和」定常ズリ流動を停止した後のズ リ応力の緩和は、流動時に加えられていたズリ速度 κ が大きいほど 速い。

6. 「大変形応力緩和」この項については以下に少し詳しく述べる。

ー定の単純ズリ変形 γ_0 を加えたとき、 γ_0 に依存する緩和弾性率 $G(t;\gamma_0)$ を時間 t とともに緩和するズリ応力 $\sigma_{12}(t)$ の γ_0 に対する比として定義する。 図 3.10 は単分散アタクチックポリスチレンのポリ塩化ビフェニル 20%溶 液に対して得た著者らの $G(t;\gamma_0)$ の結果 ¹¹ である。



図 3.11 大変形応力緩和の終端領域

ポリスチレンの重量平均分子量は 1.80×10^6 で、測定温度は 33.5 °C であ る。ズリ変形 γ_0 は 0.41 から 25.4 まで変化させている。この図はゴム状 平坦領域から流動領域を含む時間域の結果である。 γ_0 が小さいとき、 γ_0 の異なる $G(t;\gamma_0)$ のデータ点は重なっており、それらは線型の現象である ことを示している。一方、 γ_0 が大きくなっていくと $G(t;\gamma_0)$ は γ_0 の大き いほど低下し、典型的な非線型挙動を示している。このとき、ゴム状平坦 領域の長時間側から流動領域のデータ点が与える曲線の形には変化が見ら れない。そこで、この領域の γ_0 を異にする曲線が重なるように各曲線を 縦軸に沿って平行移動させた結果が図 3.11 である。

この図の結果から、明らかに $G(t;\gamma_0)$ の最終時間域の形は変形量 γ_0 に は依らないことが解る。この結果は、この時間域で式 (3.199) の型の構成 方程式が適用できることを示す結果であると云える。

図 3.10 から図 3.11 を作成したときの縦軸に沿っての移動量から $G(t; \gamma_0)$ の変形量 γ_0 依存性が解る。図 3.12 はそのようにして求めた $G(t; \gamma_0)$ の低



図 3.12 緩和弾性率と1次不変量 I の関係

下と変形の1次不変量1の関係である。

この図でデータ点は直線によくしたがっており、 $G(t;\gamma_0)$ の低下量が1次 不変量 I と密接な関係を持つことが解る。この直線の勾配は-0.83である。 この結果より、式 (3.199)中の函数 h は h(I) と書くことができると推定さ れる。ただし、図 3.10 と 3.11 から解るもう 1 つの点は、ゴム状平坦領域 に線型粘弾性現象では見られない新たな緩和が非線型現象では現れること である。したがって、1 次不変量の函数としての函数 h(I)1 つのみを含む 構成方程式 (3.199) は緩和の終端領域のみ表すことができるが、全時間域 に亘っては適用できないことは明らかである。

前項でも述べたように、種々の非線型粘弾性現象を表しうる、線型粘弾 性における Boltzmann 方程式に匹敵する構成方程式は未だない。非線型 粘弾性測定の結果を如何に解釈するか、また、そこから如何なる物性量、 物性函数が求めうるかということは必ずしも明確になってはいない。汎用 性のある構成方程式の出現が待たれる所以である。

3.6 レオメトリー

この節では、非圧縮性の単純流体の理論の基いてレオロジーの測定原理 を述べる。^{6,10,12,13}レオロジー測定で主として用いられるのは単純ズリ流 動 (変形) であり、3.4 節で述べたように問題となる物理量はズリ応力 σ_{12} 、第 1 法線応力差 $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ 、第 2 法線応力差 $\sigma_{22} - \sigma_{33}$ の 3 つである。ここでは、それらを

$$\sigma_{12} = \sigma_s(\kappa) \tag{3.200}$$

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = \sigma_1(\kappa) \tag{3.201}$$

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = \sigma_2(\kappa) \tag{3.202}$$

と表す。 κ はズリ速度であり、函数 $\sigma_s(\kappa)$ 、 $\sigma_1(\kappa)$ 、 $\sigma_2(\kappa)$ は対象にしている物質の特性を表す物性量である。2 次流体 (粘弾性体) に対するこれらの函数は 3.4.1 節に与えてある。

Material Objectivity の条件式 (3.116) より、

$$\sigma_s(-\kappa) = -\sigma_s(\kappa), \quad \sigma_1(\kappa) = \sigma_1(-\kappa), \quad \sigma_2(\kappa) = \sigma_2(-\kappa) \quad (3.203)$$

が成立せねばならない、つまり、 $\sigma_s(\kappa)$ は奇函数、 $\sigma_i(\kappa)$ (i = 1, 2) は偶函数であることが要請される。当然、

$$\sigma_s(0) = \sigma_1(0) = \sigma_2(0) = 0 \tag{3.204}$$

である。また、流動によるエネルギー散逸は正でなければならないので、

$$\kappa \sigma_s(\kappa) \ge 0 \tag{3.205}$$

である。定常流粘度 η(κ) を次式

$$\eta(\kappa) \equiv \frac{\sigma_s(\kappa)}{\kappa} \tag{3.206}$$

で定義する。有名な Newton 流体は

$$\sigma_s(\kappa) = \eta_0 \kappa, \quad \sigma_1(\kappa) = \sigma_2(\kappa) = 0 \tag{3.207}$$

を満たす流体である。ただし、η0 は正の定数である。

ここで、後の便宜のために式 (3.200) あるいは式 (3.206) の逆函数として、ズリ速度 κ をズリ応力 σ_s の函数とする

$$\kappa = g(\sigma_s) \tag{3.208}$$

を定義する。定常流粘度はズリ応力の函数とも見なせる。κとσ_sの関係 を表す曲線は流動曲線と呼ばれる。Newton 流体の場合、流動曲線は原点 を通る直線になる。 3.6 レオメトリー

3.6.1 Poiseuille 流動

この変形は円管内の中心軸方向の流れで、記述には円筒座標系 (z, r, θ) を用いる。流体の速度ベクトル $\mathbf{v} \equiv (v^z, v^r, v^{\theta})$ は

$$v^{z} = v(r), \quad v^{r} = 0, \quad v^{\theta} = 0$$
 (3.209)

で表される。円管の断面の半径を R とすると、流体が管壁に付着している (スリップがない) 場合

$$v(R) = 0$$
 (3.210)

である。この流動に対応する応力テンソル *p_{ij}*の物理成分は

$$p_{ij} = \begin{pmatrix} p_{zz} & p_{zr} & 0\\ p_{rz} & p_{rr} & 0\\ 0 & 0 & p_{\theta\theta} \end{pmatrix}$$
(3.211)

となる。

zが z_1 から z_2 までの円筒部分を考える。この円筒部分の流動に要する 力fは

$$f = \left[\int_{S} \sigma_{zz} dA\right]_{z=z_{1}} - \left[\int_{S} \sigma_{zz} dA\right]_{z=z_{2}} - \int_{z_{1}}^{z_{2}} \int_{S} \frac{\partial \psi}{\partial z} \rho dAdz$$
$$= \int_{S} [(\sigma_{zz} - \rho\psi)_{z=z_{2}} - (\sigma_{zz} - \rho\psi)_{z=z_{1}}] dA \qquad (3.212)$$

である。ただし、S は円筒の断面積、 ρ は流体の密度、 ψ は単位質量当り の体積力 $\mathbf{F}_b = -\nabla \psi$ に関するポテンシャルである。この式から、単位体 積当りの力 F が

$$F \equiv \frac{f}{\pi R^2 (z_2 - z_1)}$$
(3.213)

で定義できる。体積力が0の場合、 ψ は一定値をもち、Fは単位長当りの 圧力差になる。また、体積力が流動方向と一致する重力のみで、圧力差が 無視できる場合、Fは単に流体の比重である。

ズリ速度 κ は $\kappa = -dv(r)/dr$ であり、式 (3.208) から

$$-\frac{\mathrm{d}v(r)}{\mathrm{d}r} = g(\sigma_s) \tag{3.214}$$

である。この式を積分すると、速度プロファイル v(r) は

$$v(r) = \int_{r}^{R} g(\sigma_s) \mathrm{d}r' \qquad (3.215)$$

で与えられる。したがって、ある円管の断面を通って単位時間に流出する 体積 *V* は

$$V = 2\pi \int_{0}^{R} v(r) r dr$$

= $\frac{8\pi}{F^3} \int_{0}^{FR/2} \nu^2 g(\nu) d\nu$ (3.216)

で与えられる。

Newton 流体の場合、

$$v(r) = \frac{F}{4\eta_0} (R^2 - r^2) \tag{3.217}$$

となり、速度プロファイルは放物線で表される。この流れを Poiseuille の 流れと云う。また、この場合の流量 V は

$$V = \int_0^R v(r') 2\pi r' dr' = \frac{\pi R^4 F}{8\eta_0}$$
(3.218)

となる。この式を Poiseuille の法則と云う。つまり、流量は半径の 4 乗ならびに圧力勾配 (単位長当りの力) に比例する。

—毛細管粘度計—

.

時間 t の間に流出する液量を Q とすると Q = Vt である。毛細管の流入口と流出口の間の圧力差を Δp 、長さを ℓ 、高低差を h とすると、 $F = \Delta p/\ell = \rho g h/\ell$ である。ただし、 ρ は液体の密度、g は重力加速度である。式 (3.218) より、

$$Q = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\ell \eta_0} t = \frac{\pi R^4 \rho g h}{8\ell \eta_0} t$$

となる。したがって、Q、R、 ρ 、h、 ℓ が既知であれば流下時間 tの測定 から粘度 η_0 を求めることができる。また、粘度と密度が既知の液体の流 下時間と未知試料の流下時間との比較からその試料の粘度を相対的に求めることができる。

.

式 (3.211) の各応力成分は以下のようになる。

$$p_{zr} = p_{rz} = -\frac{1}{2}Fr (3.219)$$

$$p_{rr} = Fz + \rho \psi + \int_{r}^{R} \frac{1}{r'} \sigma_2[g(Fr'/2)] dr' + \text{const}$$
(3.220)

$$p_{zz} - p_{rr} = \sigma_1[g(Fr/2)] \tag{3.221}$$

$$p_{rr} - p_{\theta\theta} = \sigma_2[g(Fr/2)] \tag{3.222}$$

流体が円管から流出したところで管の径 2*R* よりも太くなる Barus 効果は式 (3.220) あるいは (3.221) の法線応力によるものとして説明できる。

3.6.2 Couette 流動

この流動では、断面半径が R_1 の内筒と R_2 の外筒の2つの同心(同軸) 円筒間に試料を入れ、これらの円筒の相対的な回転によりズリ変形が加 えられる。記述には円筒座標系 (z, r, θ) を用いる。流体の速度ベクトル $\mathbf{v} \equiv (v^z, v^r, v^{\theta})$ は

$$v^{z} = 0, \quad v^{r} = 0, \quad v^{\theta} = \omega(r)$$
 (3.223)

である。ただし、 $\omega(r)$ はrでの回転角速度である。 $R_1 < R_2$ とし、

$$\omega(R_1) = \Omega_1, \quad \omega(R_2) = \Omega_2 \tag{3.224}$$

とする。ズリ速度 κ は

$$\kappa = -r\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}r} \tag{3.225}$$

で与えられる。この流動に対応する応力テンソル p_{ij}の物理成分は

$$p_{ij} = \begin{pmatrix} p_{\theta\theta} & p_{\theta r} & 0\\ p_{r\theta} & p_{rr} & 0\\ 0 & 0 & p_{zz} \end{pmatrix}$$
(3.226)

となる。流動を与えるための単位長当りのトルク (偶力) を *M* とすると、式 (3.208) と (3.225) より速度プロファイルは

$$\frac{\mathrm{d}\omega(r)}{\mathrm{d}r} = \frac{1}{r}g(M/2\pi r^2) \tag{3.227}$$

に従う。積分すると

$$\Omega_2 - \Omega_1 = \frac{1}{2} \int_{\sigma_{s,r=R_1}}^{\sigma_{s,r=R_1}} \frac{g(\sigma_s)}{\sigma_s} d\sigma_s = \frac{1}{2} \int_{M/2\pi R_2^2}^{M/2\pi R_1^2} \frac{1}{\nu} g(\nu) d\nu \qquad (3.228)$$

が得られる。Newton 流体の場合、 $g(\sigma_s) = \sigma_s/\eta_0$ であり、

$$\Omega_{2} - \Omega_{1} = \frac{1}{2} \int_{M/2\pi R_{2}^{2}}^{M/2\pi R_{1}^{2}} \frac{1}{\eta_{0}} d\nu \left(= \frac{1}{2} \int_{\sigma_{s,r=R_{2}}}^{\sigma_{s,r=R_{1}}} \frac{1}{\eta_{0}} d\sigma_{s} \right)$$
$$= \frac{M}{4\pi\eta_{0}} \left(\frac{1}{R_{1}^{2}} - \frac{1}{R_{2}^{2}} \right)$$
(3.229)

となる。

式(3.226)の各応力成分は以下のようになる。

$$p_{\theta r} = p_{r\theta} = \frac{M}{2\pi r^2} \tag{3.230}$$

$$p_{rr} = \rho \psi - \int_{R_1}^r \left\{ \rho r' \omega^2(r') - \frac{1}{r'} \sigma_1[g(M/2\pi r'^2)] \right\} dr' + \text{const} \quad (3.231)$$

$$p_{\theta\theta} - p_{rr} = \sigma_1[g(M/2\pi r^2)]$$
 (3.232)

$$p_{rr} - p_{zz} = \sigma_2[g(M/2\pi r^2)] \tag{3.233}$$

ポテンシャル ψ がrに依らない場合、式 (3.231) は外筒と内筒における法線応力差として次式

$$p_{rr}(R_2) - p_{rr}(R_1) = -\int_{R_1}^{R_2} \left\{ \rho r \omega^2(r) - \frac{1}{r} \sigma_1[g(M/2\pi r^2)] \right\} dr \quad (3.234)$$

を与える。 $(R_2-R_1)/R_1 \ll R_1$ のとき、この式は

$$p_{rr}(R_2) - p_{rr}(R_1) \simeq \frac{R_2 - R_1}{R_1} \sigma_1[g(M/2\pi R_2^2)]$$
 (3.235)

3.6 レオメトリー

となる。

式 (3.230) は

$$M = 2\pi r^2 \eta(\kappa) \kappa \tag{3.236}$$

と書ける。Newton 流体の場合、この式に式 (3.229) を代入すると

$$\kappa = \frac{2(\Omega_2 - \Omega_1)R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \frac{1}{r^2}$$
(3.237)

となる。したがって、内筒の壁面上では、ズリ速度 κ とトルク M は

$$\kappa_{r=R_1} = \frac{2(\Omega_2 - \Omega_1)R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}$$

$$M = 2\pi R_1^2 \sigma_{s,r=R_1} = 2\pi R_1^2 \eta_0 \kappa_{r=R_1}$$
(3.238)

で与えられる。また、外筒の壁面上では、ズリ速度 κ とトルク M は

$$\kappa_{r=R_2} = \frac{2(\Omega_2 - \Omega_1)R_1^2}{R_2^2 - R_1^2}$$

$$M = 2\pi R_2^2 \sigma_{s,r=R_2} = 2\pi R_2^2 \eta_0 \kappa_{r=R_2}$$
(3.239)

で与えられる。これらの式は定常流粘度の測定によく用いられる。

3.6.3 円錐ー円板間のズリ流動

この流動では、円錐と円板で挟んだ試料に対して、円錐と円板の相対的 な回転によりズリ変形が加えられる。記述には極座標系 (r, θ, ϕ) を用いる。 円板面を $\theta = \pi/2$ 、円錐面を $\theta = \pi/2 - \delta$ とする。 δ は円錐面と円板面の なす角である。流体の速度ベクトル $\mathbf{v} \equiv (v^r, v^{\theta}, v^{\phi})$ は

$$v^r = 0, \quad v^\theta = 0, \quad v^\phi = r \sin \theta \omega(r)$$
 (3.240)

である。ただし、 $\omega(r)$ はrでの回転角速度である。円錐と円板の相対的 な角速度を Ω とする。ズリ速度 κ は

$$\kappa = \sin \theta \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}\theta} \tag{3.241}$$

で与えられる。 $\delta \ll 1$ であれば、

$$\kappa = \frac{\Omega}{\delta} \tag{3.242}$$

である。したがって、試料中のズリ速度は*r* に依らず一定になる。この流動に対応する応力テンソル *p_{ij}* の物理成分は

$$p_{ij} = \begin{pmatrix} p_{\phi\phi} & p_{\phi\theta} & 0\\ p_{\theta\phi} & p_{\theta\theta} & 0\\ 0 & 0 & p_{rr} \end{pmatrix}$$
(3.243)

となる。円板の半径をRとすると、変形を与えるためのトルク (偶力)Mは

$$M = \int_0^R \sigma_{\phi\theta} 2\pi r^2 \mathrm{d}r = \frac{2\pi}{3} R^3 \sigma_{\phi\theta}(\kappa) \qquad (3.244)$$

である。したがって、 $\eta(\kappa)\equiv\sigma_{\phi\theta}(\kappa)/\kappa$ で定義する定常流粘度 $\eta(\kappa)$ は

$$\eta(\kappa) = \frac{3M\delta}{2\pi R^3 \Omega} \tag{3.245}$$

によって求められる。

式 (3.243) の各応力成分は以下のようになる。

$$p_{\phi\theta} = p_{\theta\phi} = \frac{3M}{2\pi R^3} \tag{3.246}$$

$$p_{\phi\phi} - p_{\theta\theta} = \sigma_1(\kappa) \tag{3.247}$$

$$p_{\theta\theta} - p_{rr} = \sigma_2(\kappa) \tag{3.248}$$

円錐および円板に働く回転軸方向の推力 (スラスト、normal thrust) T_N は

$$T_N = \frac{\pi}{2} R^2 (p_{\phi\phi} - p_{\theta\theta})$$

= $\frac{\pi}{2} R^2 \sigma_1(\kappa)$ (3.249)

で与えられる。したがって、T_Nの測定から第1法線応力差が得られる。

3.6 レオメトリー

3.6.4 平行円板間のズリ流動

この流動では、同軸の2つの円板で挟んだ試料に対して、2つの円板の相対的な回転によりズリ変形が加えられる。記述には再度円筒座標系 (r, θ, z) を用いる。流体の速度ベクトル $\mathbf{v} \equiv (v^r, v^{\theta}, v^z)$ は

$$v^r = 0, \qquad v^\theta = r\omega, \qquad v^z = 0 \tag{3.250}$$

である。ただし、 $\omega(r)$ はrでの回転角速度である。2つの円板の相対的な 角速度を Ω とする。ズリ速度 κ は

$$\kappa = r \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}z} \tag{3.251}$$

で与えられる。この流動に対応する応力テンソル p_{ij} の物理成分は

$$p_{ij} = \begin{pmatrix} p_{\theta\theta} & p_{\theta z} & 0\\ p_{z\theta} & p_{zz} & 0\\ 0 & 0 & p_{rr} \end{pmatrix}$$
(3.252)

となる。円板の半径をR、円板間の間隔をhとすると、変形を与えるためのトルク (偶力)M は

$$M = \int_0^R \sigma_{\theta z} 2\pi r^2 \mathrm{d}r = \frac{2\pi h^3}{\Omega^3} \int_0^{\kappa_m} \kappa^2 \sigma_s(\kappa) \mathrm{d}\kappa \qquad (3.253)$$

である。ただし、

$$\kappa_m \equiv \frac{R\Omega}{h} \tag{3.254}$$

は円板の周における最大ズリ速度である。式 (3.252)のその他の各応力成 分は以下のようになる。

$$p_{\theta\theta} - p_{zz} = \sigma_1(\kappa) \tag{3.255}$$

$$p_{zz} - p_{rr} = \sigma_2(\kappa) \tag{3.256}$$

平行円板系の場合、試料中のズリ速度が一定ではないので、全ての量がrの函数になる。円板に働く回転軸方向の推力 (normal thrust) T_N は

$$T_N = \pi \int_0^R [p_{\theta\theta}(r) - 2p_{zz}(r) + p_{rr}(r)] r dr$$

= $\frac{\pi h^2}{\Omega^2} \int_0^{\kappa_m} [\sigma_1(\kappa) - \sigma_2(\kappa)] \kappa d\kappa$ (3.257)

で与えられる。

いま、

$$\sigma_s = \eta_0 \kappa, \quad \sigma_1 = \theta_1 \kappa^2, \quad \sigma_2 = 0 \tag{3.258}$$

と表せる場合、

$$M = \frac{\pi R^4 \Omega \eta_0}{2h} \tag{3.259}$$

$$T_N = \frac{\pi R^4 \Omega^2 \theta_1}{4h^2} \tag{3.260}$$

となる。ただし、 $\eta_0 \ge \theta_1$ は定数とする。

3.A 簡単な幾何学

図 3.13 に示す座標系 $Y^1Y^2Y^3$ をデカルト座標系とし、それに付随する基 底ベクトル e_1 、 e_2 、 e_3 は正規直交系であるとする。つまり、大きさが 1 で、相互に直交するものとする。ここで、上付き添え字は"反変"を、下 付き添え字は"共変"を表す。反変、共変については後述する。いま、点 P の座標系 $Y^1Y^2Y^3$ での座標を (y^1, y^2, y^3) とすると、その位置ベクトル rは

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^{3} y^{i} \mathbf{e}_{i} \tag{3.A.1}$$

と書ける。

Einsteinの縮約規約、すなわち同じ添え字が組で現れたときはその添え 字について和をとることにして和の記号を省略する規約を用いると、この 式は

$$\mathbf{r} = y^i \mathbf{e}_i \tag{3.A.2}$$

と表される。以下、特に断らない限りこの規約を用いる。点 P とその近 傍の点 P' $(y^1 + dy^1, y^2 + dy^2, y^3 + dy^3)$ との距離を ds とすると

$$ds^{2} = d\mathbf{r} \cdot d\mathbf{r}$$

= $(\mathbf{e}_{i} \cdot \mathbf{e}_{j})dy^{i}dy^{j}$
= $\delta_{ij}dy^{i}dy^{j}$
= $dy^{i}dy^{i}$ (3.A.3)

である。

点 P の曲線座標系 X¹X²X³ での座標を (x^1, x^2, x^3) とし、 (y^1, y^2, y^3) との間に 1 対 1 対応 $x^i = x^i(y^1, y^2, y^3)(i = 1, 2, 3)$ があるものとする。座標 x^i の函数としての位置ベクトル r は

$$\mathrm{d}\mathbf{r} = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial x^i} \mathrm{d}x^i \tag{3.A.4}$$

と書け、 ds^2 は

$$\mathrm{d}s^2 = \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial x^i} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial x^j}\right) \mathrm{d}x^i \mathrm{d}x^j$$



図 3.13 曲線座標系

$$= g_{ij} \mathrm{d}x^i \mathrm{d}x^j \tag{3.A.5}$$

と書ける。ここで、 g_{ij} は

$$g_{ij} \equiv \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial x^i} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial x^j} \tag{3.A.6}$$

で定義する計量テンソルと呼ばれる対称テンソル $(g_{ij} = g_{ji})$ である。 曲線座標系 $X^1X^2X^3$ の基底ベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 、 \mathbf{a}_3 は

$$\mathbf{a}_i \equiv \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial x^i}$$
 $(i = 1, 2, 3)$ (3.A.7)

で定義される。 \mathbf{a}_i は座標軸 X^i の接線である。したがって、基底ベクトル \mathbf{a}_i は座標 (x^1, x^2, x^3) に独立ではなく、変化する。(図 3.13 の基底ベクト \mathcal{H} \mathbf{a}_i (i = 1, 2, 3) は点 P の位置に描くべきであるが、図が煩雑になるの で避けた。)また、 \mathbf{a}_i (i = 1, 2, 3) は必ずしも単位ベクトルではない。式 (3.A.4) と (3.A.6) は \mathbf{a}_i を用いて

$$\mathrm{d}\mathbf{r} = \mathbf{a}_i \mathrm{d}x^i \tag{3.A.8}$$

$$g_{ij} = \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \tag{3.A.9}$$

と書ける。Y-座標系では、dr = $\mathbf{e}_i y^i$ であり、同じ dr が X-座標系では式 (3.A.8) で表されるので、

$$\mathbf{a}_{j} \mathrm{d}x^{j} = \mathbf{e}_{i} \mathrm{d}y^{i}$$
$$= \mathbf{e}_{i} \frac{\partial y^{i}}{\partial x^{j}} \mathrm{d}x^{j} \qquad (3.A.10)$$

となる。したがって、

$$\mathbf{a}_j = \frac{\partial y^i}{\partial x^j} \mathbf{e}_i \tag{3.A.11}$$

であり、基底ベクトル a_i は共変ベクトルであることが解る。

基底ベクトル \mathbf{a}_i (i = 1, 2, 3) から、次式で定義する逆格子基底ベクトル \mathbf{a}^i (i = 1, 2, 3) を導入する。

$$\mathbf{a}^{1} = \frac{\mathbf{a}_{2} \times \mathbf{a}_{3}}{[\mathbf{a}_{1}\mathbf{a}_{2}\mathbf{a}_{3}]}, \quad \mathbf{a}^{2} = \frac{\mathbf{a}_{3} \times \mathbf{a}_{1}}{[\mathbf{a}_{1}\mathbf{a}_{2}\mathbf{a}_{3}]}, \quad \mathbf{a}^{3} = \frac{\mathbf{a}_{1} \times \mathbf{a}_{2}}{[\mathbf{a}_{1}\mathbf{a}_{2}\mathbf{a}_{3}]}$$
(3.A.12)

ここで、 $[\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]$ はスカラー 3 重積 $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$ で、 $[\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3] = \sqrt{g}$ ($g \equiv |g_{ij}|$) である。逆格子基底ベクトルを用いると、先のベクトル r の微分量 は $d\mathbf{r} = \mathbf{a}^i dx_i$ と書けるので、

$$ds^{2} = (\mathbf{a}^{i} \cdot \mathbf{a}^{j}) dx_{i} dx_{j}$$
$$= g^{ij} dx_{i} dx_{j}$$
(3.A.13)

となる。ただし、 $\mathrm{d}x_i$ は逆格子基底系が付随する座標軸iに沿った量である。ここで、 g^{ij} は

$$g^{ij} \equiv \mathbf{a}^i \cdot \mathbf{a}^j = g^{ji} \tag{3.A.14}$$

で定義する反変の計量テンソルである。 $g_{ij} \ge g^{ij}$ の間には $g_{ik}g^{jk} = \delta_i^j$ の 関係がある。ここで、 δ_i^j は Kronecker のデルタで 2 階の混合テンソルで ある。

3.B 共変、反変について

1 階のテンソル、すなわちベクトル ξ が任意の座標変換 $(x^1, x^2, x^3) \rightarrow (y^1, y^2, y^3)$ を受けるとする。それぞれの座標系におけるベクトルの成分 $\xi_i(x^1, y^2, y^3)$

 $x^{2}, x^{3})
\geq \xi'_{i}(y^{1}, y^{2}, y^{3})$ が

$$\xi_i' = \frac{\partial x^j}{\partial y^i} \xi_j \tag{3.B.1}$$

のように結び付けられるとき、このベクトル成分を共変ベクトル成分と 云い、下付添え字で表す。同様に、それぞれの座標系における成分 $\xi^{j}(x^{1}, x^{2}, x^{3})$ と $\xi'^{j}(y^{1}, y^{2}, y^{3})$ が

$$\xi'^{i} = \frac{\partial y^{i}}{\partial x^{j}} \xi_{j} \tag{3.B.2}$$

のように結び付けられるとき、このベクトル成分を反変ベクトル成分と云 い、上付添え字で表す。

2 階のテンソルの場合も同様で、例えば計量テンソルが $(x^1, x^2, x^3) \rightarrow (y^1, y^2, y^3)$ の座標変換に対して

$$g'_{ij} = \frac{\partial x^k}{\partial y^i} \frac{\partial x^l}{\partial y^j} g_{kl}$$
(3.B.3)

の関係を持つとき、共変テンソルと云う。これに対して、

$$g'^{ij} = \frac{\partial y^i}{\partial x^k} \frac{\partial y^j}{\partial x^l} g^{kl}$$
(3.B.4)

が成り立つとき、反変テンソルと云う。

以下、高階のテンソルは図示できないので、ベクトルを例にして少し説 明する。一般に、任意のベクトル (あるいはテンソル) は任意の与えられ た1つの座標系において、共変 (covariant) および反変 (contravariant) の どちらの形式でも表しうる。

図 3.14 の座標系で例証するとおり、ベクトルsの X¹ 座標軸上の反変成 分は座標軸 X¹ に下ろした垂線の足で、 X^2 軸上の反変成分は X² 軸に下ろ した足で与えられる。一方、ベクトルsの X¹ 座標軸における共変成分は X² 軸に平行に引いた線が座標軸 X¹ と交わる点で、X² 座標軸における共 変成分は X¹ 軸に平行に引いた線が座標軸 X² と交わる点で与えられる。 元来、covariant(共変)の "co" は座標軸に対して (go against)の意味で、 contravariant(反変)の "contra" は座標軸に沿って (go with) と云う意味 をもつものであるらしい。したがって、座標系が直交系の場合は共変、反



図 3.14 ベクトル r の共変成分と反変成分

変の区別は生じない。ここで、直交系はデカルト座標系のみに限らない。 極座標系、円筒座標系なども直交系である。直交系によっては共変成分と 反変成分の間にスケール因子のみ、差が生じる場合がある。

次に、ベクトルの共変表記と反変表記の関係について、極く簡単な例を あげる。

図 3.15 に示す X-座標系と Y-座標系を考える。ここで、Y¹ 軸は X² 軸 に垂直、Y² 軸は X¹ 軸に垂直であるとする。また、X¹ 軸と X² 軸が成す 角の補角を α 、Y¹ 軸と Y² 軸が成す角の補角を β 、X¹ 軸と Y¹ 軸が成す角 の補角を θ とする。 $\alpha + \beta = \pi$ 、 $\alpha - \theta = \pi/2$ の関係がある。ベクトル sの X-座標系における共変成分 (x_1, x_2)、反変成分 (x^1, x^2) および Y-座標系に おける共変成分 (y_1, y_2)、反変成分 (y^1, y^2) は図に示したとおりである。

X-座標系では、共変成分と反変成分の間に

$$x_1 = x^1 + x^2 \sin \theta, \qquad x_2 = x^2 + x^1 \sin \theta \qquad (3.B.5)$$

の関係がある。Y-座標系では

$$y_1 = y^1 - y^2 \sin \theta, \qquad y_2 = y^2 - y^1 \sin \theta$$
 (3.B.6)

が成り立つ。ベクトル s の大きさを $s \equiv |\mathbf{s}|$ とすると、余弦定理より、X- 座標系の反変成分を用いて

$$s^{2} = (x^{1})^{2} + 2x^{1}x^{2}\cos\alpha + (x^{2})^{2}$$
(3.B.7)



図 3.15 X-座標系と Y-座標系の共変成分と反変成分

となり、共変成分を用いて

$$s^{2} = \frac{(x_{1})^{2} - 2x^{1}x^{2}\cos\alpha + (x_{2})^{2}}{\sin^{2}\alpha}$$
(3.B.8)

となる。また、Y-座標系では

$$s^{2} = (y^{1})^{2} - 2y^{1}y^{2}\cos\alpha + (y^{2})^{2}$$
(3.B.9)

となり、共変成分を用いて

$$s^{2} = \frac{(y_{1})^{2} + 2y^{1}y^{2}\cos\alpha + (y_{2})^{2}}{\sin^{2}\alpha}$$
(3.B.10)

となる。

X-座標系について、計量テンソル g_{ij} を用いて式 (3.B.7) は

$$s^2 = g_{ij} x^i x^j \tag{3.B.11}$$

と書ける。ここで、

$$g_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & \cos \alpha \\ \cos \alpha & 1 \end{pmatrix}$$
(3.B.12)

である。また、計量テンソル g^{ij} を用いて式(3.B.8)は

$$s^2 = g^{ij} x_i x_j \tag{3.B.13}$$

と書ける。ここで、

$$g^{ij} = \frac{1}{\sin^2 \alpha} \begin{pmatrix} 1 & -\cos \alpha \\ -\cos \alpha & 1 \end{pmatrix}$$
(3.B.14)

である。式 (3.B.12) と (3.B.14) から、共変計量テンソルと反変計量テン ソルは先に述べたとおり逆数関係にあることが解る。また、計量テンソル g_{ij} 、 g^{ij} を用いると、式 (3.B.5) は

$$x_i = g_{ij} x^j \tag{3.B.15}$$

$$x^i = g^{ij} x_j \tag{3.B.16}$$

と書ける。式 (3.B.16) を (3.B.11) に代入すると

$$s^2 = x_j x^j \tag{3.B.17}$$

が得られる。

Y-座標系についてもこれらと類似の一連の関係式を導くことができる。

3.C 4次粘弹性理論

式 (3.128) のさらに高次項まで求めた 4 次粘弾性理論の式を次に示す。

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} + p\mathbf{I} &= \int_{0}^{\infty} m(s)\mathbf{G}(s)\mathrm{d}s \\ &+ \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \{a(s_{1}, s_{2})\mathbf{G}(s_{1})\mathbf{G}(s_{2}) \\ &+ b(s_{1}, s_{2})[\mathrm{Tr}\mathbf{G}(s_{1})]\mathbf{G}(s_{2})\}\mathrm{d}s_{1}\mathrm{d}s_{2}\} \\ &+ \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \{c(s_{1}, s_{2}, s_{3})\mathbf{G}(s_{1})\mathbf{G}(s_{2})\mathbf{G}(s_{3}) \\ &+ d(s_{1}, s_{2}, s_{3})[\mathrm{Tr}\mathbf{G}(s_{1})]\mathbf{G}(s_{2})\mathbf{G}(s_{3}) \\ &+ e(s_{1}, s_{2}, s_{3})[\mathrm{Tr}\mathbf{G}(s_{1})][\mathrm{Tr}\mathbf{G}(s_{2})]\mathbf{G}(s_{3}) \\ &+ f(s_{1}, s_{2}, s_{3})[\mathrm{Tr}[\mathbf{G}(s_{1})\mathbf{G}(s_{2})]]\mathbf{G}(s_{3})\}\mathrm{d}s_{1}\mathrm{d}s_{2}\mathrm{d}s_{3}\}\mathrm{d}s_{1}\mathrm{d}s_{2}\mathrm{d}s_{3} \\ &+ \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \{g(s_{1}, s_{2}, s_{3}, s_{4})\mathbf{G}(s_{1})\mathbf{G}(s_{2})\mathbf{G}(s_{3})\mathbf{G}(s_{4}) \\ &+ h(s_{1}, s_{2}, s_{3}, s_{4})[\mathrm{Tr}\mathbf{G}(s_{1})]\mathbf{G}(s_{2})\mathbf{G}(s_{3})\mathbf{G}(s_{4}) \end{aligned}$$

$$+i(s_{1}, s_{2}, s_{3}, s_{4})[\operatorname{Tr}\mathbf{G}(s_{1})][\operatorname{Tr}\mathbf{G}(s_{2})]\mathbf{G}(s_{3})\mathbf{G}(s_{4}) +j(s_{1}, s_{2}, s_{3}, s_{4})[\operatorname{Tr}[\mathbf{G}(s_{1})\mathbf{G}(s_{2})]]\mathbf{G}(s_{3})\mathbf{G}(s_{4}) +k(s_{1}, s_{2}, s_{3}, s_{4})[\operatorname{Tr}\mathbf{G}(s_{1})][\operatorname{Tr}\mathbf{G}(s_{2})][\operatorname{Tr}\mathbf{G}(s_{3})]\mathbf{G}(s_{4}) +l(s_{1}, s_{2}, s_{3}, s_{4})[\operatorname{Tr}\mathbf{G}(s_{1})][\operatorname{Tr}[\mathbf{G}(s_{2})\mathbf{G}(s_{3})]]\mathbf{G}(s_{4}) +n(s_{1}, s_{2}, s_{3}, s_{4})[\operatorname{Tr}[\mathbf{G}(s_{1})\mathbf{G}(s_{2})\mathbf{G}(s_{3})]]\mathbf{G}(s_{4}) \times ds_{1}ds_{2}ds_{3}ds_{4}$$
(3.C.1)

定常ズリ流動の場合、ズリ速度 κ の函数としての粘度 $\eta(\kappa)$ は

$$\eta(\kappa) \equiv \frac{\sigma_{12}}{\kappa} = \eta_0 + (a_1 + b_0 + c_0 + 2f_0)\kappa^2$$
(3.C.2)

となる。この式は非 Newton 粘性を与える。ここで、

$$\eta_0 = -\int_0^\infty m(s)s\mathrm{d}s \tag{3.C.3}$$

$$a_1 = \int_0^\infty a(s_1, s_2) s_1^2 s_2 \mathrm{d}s_1 \mathrm{d}s_2 \tag{3.C.4}$$

$$b_0 = \int_0^\infty \int_0^\infty b(s_1, s_2) s_1^2 s_2 \mathrm{d}s_1 \mathrm{d}s_2 \tag{3.C.5}$$

$$c_0 = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty c(s_1, s_2, s_3) s_1 s_2 s_3 ds_1 ds_2 ds_3$$
(3.C.6)

$$f_0 = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty f(s_1, s_2, s_3) s_1 s_2 s_3 ds_1 ds_2 ds_3$$
(3.C.7)

である。

3.D Weissenberg 効果

粘弾性流体に対する Weissenberg の考察には今でも有効な部分がある。

Weissenberg は粘度のズリ速度依存性を孤立した現象であるとは考えな かった。彼は同じ流体が流動複屈折を示す事実に注目し、それを流動系に おける非等方性の証拠であると取った。彼は溶液が弾性的であると気づ き、粘弾性の Maxwell 模型でそれを議論した。このように、彼は始めか ら非 Newton 流体のレオロジーにおける最も相互関係を持つ現象を掴んで いた。Weissenberg はそれを熱力学に基いて説明しようと試みた。このプ ログラムは今日でもまだ完成していない。

「ズリ振動実験」

Weissenberg の理論的研究は、液体中の弾性歪みの存在がズリ速度の増 大による見かけの粘度の著しい減少をもたらすであろうことを示した。し たがって、この Weissenberg の推論を検証し、流体のより完全な力学特性 を決定するには、流体の弾性的性質を測定する信頼性のある方法の開発が 望まれた。

Weissenbergの理論解析は、振動実験における周波数 (角速度、radian/sec) は定常的層流におけるズリ速度 (sec⁻¹) と等価であることを示していた。 角速度 ω 、振幅 A の振動実験における歪み (変位) γ は

$$\gamma = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial r} A f(r) \sin(\omega t)$$
$$= A \omega \frac{\partial}{\partial r} f(r) \cos(\omega t)$$
(3.D.1)

で与えられる。ただし、r は動径方向の距離、f(r) は r とともに変化する 振幅を表す形状因子である。したがって、振動実験における瞬間的なズリ 速度は周波数と振幅の積に比例する。テストした全ての物質で、振動実験 で発生する応力は課された振幅に比例するが、周波数への応答はもっと複 雑であることが判明した。これは Weissenberg の考えと一致するもので あった。

周波数応答の複雑さは流体の流動の性質を完全に記述するには多数の物 質定数が必要であることを示した。そこで、一般的な型の線型モデルとし



図 3.16 複素コンプライアンス

て次式が仮定された:

 $\alpha_0 \sigma + \alpha_1 \dot{\sigma} + \alpha_2 \ddot{\sigma} + \dots = \beta_0 \gamma + \beta_1 \dot{\gamma} + \beta_2 \ddot{\gamma} + \dots \tag{3.D.2}$

ここで、 σ 、 $\dot{\sigma}$ 、 \cdots は応力テンソルとその時間微分、 γ 、 $\dot{\gamma}$ 、 \cdots は歪みテ ンソルとその時間微分である。この式の時間微分に対して $i\omega$ を代入する と、($\sigma = \sigma_0 \exp(-i\omega t), \gamma = \gamma_0 \exp(-i\omega t)$ と置く)

 $\sigma[\alpha_0 + (-i\omega)\alpha_1 + (-i\omega)^2\alpha_2 + \cdots] = \gamma[\beta_0 + (-i\omega) + (-i\omega)^2\beta_2 + \cdots] \quad (3.D.3)$

が得られる。この式は周波数のみの函数である複素コンプライアンス $J^* (= \gamma/\sigma)$ で液体の周波数応答を表すのを可能にする。物質が真の液体である とき、 $\beta_0 = 0$ であり、低周波数では一次微分の項までが重要と考えられ るので、この式は Maxwell の式に還元される。

$$\frac{\alpha_0}{\beta_1}\sigma + \frac{\alpha_1}{\beta_1}\dot{\sigma} = \dot{\gamma} \tag{3.D.4}$$

この式の β_1/α_1 は弾性率 *E* であり、 $\alpha_0\beta_1$ は粘度 η である。

図 3.16 は複素コンプライアンスの実部 (貯蔵コンプライアンス) と虚部 (損失コンプライアンス)の典型的な例である。二つの主な特徴が見られる:

1. 低周波数域では、実部は周波数に独立になる一方、虚部は周波数の 逆数に比例して減少する。 高周波数では、実部は幾分減少して一定となる。この領域で虚部は 減少が止まり、一定となる。

このように低周波数域の挙動は Maxwell 流体の挙動に向かう。このよう な実験からの粘度の評価は低いズリ速度での層流実験からの粘度と同じ値 を与えた。Weissenberg は層流下での Maxwell 流体の振る舞いを計算し、 無次元量

$$\frac{\eta\dot{\gamma}}{E}(=\tau\dot{\gamma}) \tag{3.D.5}$$

が1のところから見かけの粘度の著しい減少が起こることを示した。($\tau = \eta/E$ は Maxwell 流体の持つ緩和時間である。) 調べた全ての物質に対し て、振動実験から得た η 、E、と見かけの粘度が低下し始めるズリ速度 $\dot{\gamma}$ を用いて、この予言は確認された。

この Weissenberg の理論予測と実験とのよい一致は、ズリ速度が増加す るに連れて応力テンソルが流線方向へ回転するという Weissenberg の仮説 の正しさを示唆していた。そのような回転は少なくとも一つの法線応力成 分の存在を引き起こすだろう。このようにして、研究の主目的は法線応力 をまず分離し、その大きさを測定する技術の開発となった。

「Weissenberg効果」

Weissenberg の仮説は粘弾性流体中の応力テンソルは回復性歪みテンソルの等方的函数であるというものである。この仮説は適切な注目を受けていないように見えるが、高分子溶液や熔融体のレオロジー的性質を研究する上で現在でも意味を持っている。

法線応力の最も確実性のありそうな測定法は流線の曲がりによって引き 起こされる効果を研究することだった。このとき、流線方向に作用する方 線応力成分 (*P*₁₁) は輪を引き締める力 (hoop stress) として働き、曲率中 心に向かう圧力の増加を起こすだろう。Weissenberg 自身の提言は「もし 流線が閉じた円環なら、それらの線に沿った張力は液体を絞り上げ、遠心 力に逆らって内方向に、重力に逆らって上方に力を及ぼすだろう」という ことである。この提言に基いた計算が Weissenberg と彼の協同研究者に よって行われた (Freeman と Weissenberg 1948、Russell 1946、Roberts 1952)。







図 3.18 円錐一円板型装置

仮想された効果を調べる最も単純な方法は二つの平行円板の流体にズリを加えることであった。図 3.17 はこの目的で最初に作られた装置で、初めて Weissenberg 効果を示したものである。

流線と直角方向の法線応力成分 (*P*₂₂) が存在するかどうかを決定するために、円板上の動径方向における応力分布が研究された。結果の解釈を容易にするために平行円板系は円錐円板系に置き換えられた。図 3.18 がその装置で圧力分布が一連のマノメータで測られる。

もう一つの方向の法線応力成分を *P*₃₃ とし、第一法線応力差 *N*₁、第二 法線応力差 *N*₂ として

$$P_{11} - P_{22} \equiv N_1, \quad P_{22} - P_{33} \equiv N_2$$
 (3.D.6)

を定義すると、円錐ー円板型装置に対する基礎式は

$$P_{22}(r) - P_{22}(R) = P_{33}(r) - P_{33}(R) = (N_1 + 2N_2)\ln(r/R)$$
(3.D.7)

$$P_{22}(R) + p_a = N_2 \tag{3.D.8}$$

$$\frac{2F}{\pi R^2} = N_1$$
 (3.D.9)

で与えられる。ここで、rは回転軸からの距離、Rは円板 (円錐)の半径、 p_a は大気圧、Fは円錐全体に働く鉛直方向の推力である。また、 $-P_{22}(r)$ は位置 rで円錐 (円板)に働く鉛直方向の圧力である。

無次元量

$$\frac{P_{11}}{E}, \quad \frac{P_{12}}{E}$$
 (3.D.10)

を $\eta\dot{\gamma}/E$ に対してプロットすることによって法線応力成分とズリ応力成分 を含む一般的な関係を得ることが可能であることが発見された。図 3.19 にその関係を示す。 $\eta\dot{\gamma}/E$ が 1 より小さい時、この結果は

$$\frac{P_{12}}{E} = \frac{\eta}{E}\dot{\gamma} \tag{3.D.11}$$

$$\frac{P_{11}}{E} = \left(\frac{\eta}{E}\dot{\gamma}\right)^2 \tag{3.D.12}$$

で表される。それ故、ズリ速度が低くなるほど、*P*₁₁ 成分は急速に重要性 を失い、流体挙動はますます通常の粘性液体に近づく。



図 3.19 法線応力とズリ応力

Freeman と Weissenberg の観測は様々な粘弾性液体について

- 1. 推力 F は正である。
- 2. 円錐-円板系でも平行円板系でも、縁の圧力 P₂₂(R) は大気圧 p_a に近い。

ことを示した。これらの結果は

$$N_1 > 0$$
 (3.D.13)

$$|N_2| \ll N_1$$
 (3.D.14)

と纏められる。現在、Weissenberg 効果を示す全ての液体についてこれらの結論を確認する多くの証拠が集められている。

3.E 種々の非線型現象

定常ズリ流動開始後の応力成長¹⁴

ー定ズリ速度 κ のズリ流動を開始すると、応力は時間 t とともに増大する。つまり応力は $t \ge \kappa$ の函数 $\sigma(t, \kappa)$ である。この成長する応力とズリ速度の比として粘度の成長函数 $\bar{\eta}(t, \kappa)$ を定義する:

$$\bar{\eta}(t,\kappa) \equiv \frac{\sigma(t,\kappa)}{\kappa}$$
 (3.E.1)

時間 t の函数としての粘度 $\bar{\eta}(t,\kappa)$ のズリ速度 κ に伴う変化の典型的な 例を図 3.21 に示す。ズリ速度 κ が小さい (線型の) 場合、粘度 $\bar{\eta}(t,\kappa)$ は時 間 t とともに単調に増加し、最終的に一定値に到達する。この一定値がゼ ロズリ粘度 η_0 である。ズリ速度 κ がある程度以上大きくなると、短時間 のところでは $\bar{\eta}(t,\kappa)$ は線型の値と変らないが、時間 t が大きくなるに連 れて $\bar{\eta}(t,\kappa)$ は線型の曲線から下方にずれ始め、極大を経て、最終的に一 定値に達する。この一定値が定常流粘度 η である。当然、 $\eta < \eta_0$ である。

極大値に達する時間を t^+ とすると、その時までに系に加えられた歪 γ^+ は κt^+ で与えられる。この特性歪 γ^+ の値はズリ速度 κ に殆ど依らないこ とが知られている。

定常流粘度 η のズリ速度 κ 依存性、すなわち、非 Newton 粘性を示し たのが図 3.22 である。この図には種々の温度での結果を示している。ど の温度でも κ の小さいところでは粘度は一定値になるが、それらの値が ゼロズリ粘度 η_0 である。 κ が大きくなっていくと η は η_0 から下へずれて いく。つまり、非 Newton 粘性が現れる。このずれが起こり始める臨界ズ リ速度 κ_c はその系の臨界緩和時間 τ_c の逆数に等しい。 τ_c はその温度に おける系の最長緩和時間 τ_m と見てもよい。第 2章 2.7 節で述べたように τ_m は非常に良い近似で定常コンプライアンス J_e とゼロズリ粘度 η_0 の積 で与えられる。

つまり、

$$\kappa_c = \tau_c^{-1} \simeq \tau_m^{-1} \simeq (J_e \eta_0)^{-1}$$
 (3.E.2)

である。

図から分かるように、温度の上昇に連れてゼロズリ粘度 η_0 は低下し、 それに伴って臨界ズリ速度は大きくなる。



図 3.20 単純ズリ流動の開始



図 3.21 定常ズリ流動開始後の応力成長 (時間 $t \ge$ ズリ速度 κ の函数としての粘度 $\bar{\eta}(t,\kappa)$): ポリスチレン (分子量 1.80×10^6)の 20% Aroclor1248 溶液; 温度 T = 30 °C; 上から $\kappa = 1.70 \times 10^{-4}$ 、 8.65×10^{-4} 、 2.30×10^{-3} 、 3.61×10^{-3} 、 8.86×10^{-3} 、sec⁻¹



図 3.22 非 newton 粘性: ポリスチレン (分子量 1.80×10^6) の 20% Aroclor1248 溶 液; 上から温度 T = 30、35、40、45、50 °C; 上から $\kappa = 1.70 \times 10^{-4}$ 、 8.65×10^{-4} 、 2.30×10^{-3} 、 3.61×10^{-3} 、 8.86×10^{-3} 、 \sec^{-1}



図 3.23 単純ズリ流動とその停止

定常ズリ流動停止後の応力緩和

ー定ズリ速度 κ のズリ流動が定常状態に達した後、流動を停止すると発 生していた応力は時間 t とともに緩和する。この応力緩和 $\sigma(t,\kappa)$ を κ で 割った量として、粘度の緩和函数 $\tilde{\eta}(t,\kappa)$ を定義する:

$$\tilde{\eta}(t,\kappa) \equiv \frac{\sigma(t,\kappa)}{\kappa}$$
(3.E.3)

図 3.24 は $\tilde{\eta}(t,\kappa)$ の例である。当然ながら、 $\tilde{\eta}(t,\kappa)$ はズリ速度 κ が大き くなるに連れて低下する。緩和曲線の形は κ に大きくは依存しない。ただ し、 κ の増大に連れて緩和は若干速くなる。



図 3.24 定常ズリ流動停止後の応力緩和:時間 t とズリ速度 κ の函数としての 粘度 $\tilde{\eta}(t,\kappa)$:ポリスチレン (分子量 1.80×10^6)の 20% Aroclor1248 溶液;温度 T = 30 °C;上から $\kappa = 1.70 \times 10^{-4}$ 、 8.65×10^{-4} 、 2.30×10^{-3} 、 3.61×10^{-3} 、 8.86×10^{-3} 、sec⁻¹;破線、定常ゼロズリ粘度 η_0

非線型クリープ¹⁵

系に加える一定応力を種々変えてクリープ測定を行うと、応力 σ_0 に依存するクリープコンプライアンス $J_\sigma(t)$

$$J_{\sigma}(t) \equiv \frac{\gamma(t, \sigma_0)}{\sigma_0} \tag{3.E.4}$$

が得られる。

 $J_{\sigma}(t)$ の一例が図 3.25 である。応力が小さい時の曲線が線型の $J_{\sigma}(t)$ 、 すなわち、J(t)である。この曲線は長時間側で最終的に勾配 1 の直線と なる。その直線は t/η_0 で表わされ、ゼロズリ粘度 η_0 が評価できる。応力 σ_0 が大きくなると、 $J_{\sigma}(t)$ は線型の曲線 J(t)から上方にずれていく、た だし、短時間では $J_{\sigma}(t)$ は σ_0 には依らず 1 本の曲線となる。どの σ_0 にお いても、長時間側で $J_{\sigma}(t)$ は最終的に勾配 1 の直線となる。つまり、系は 定常流状態で、 $J_{\sigma}(t)$ は t/η で表わされる。したがってその時間域の結果 から定常流粘度 η が求まる。

各 σ_0 の $J_{\sigma}(t)$ が線型の曲線からずれ始める時間 t^* から、非線型効果が 発現する臨界歪 γ^* を得ることができる:

$$\gamma^* = \sigma_0 J_\sigma(t^*) \tag{3.E.5}$$



図 3.25 応力依存クリープコンプライアンス $J_{\sigma}(t)$: Poly(*p*-phenylene-2,6benzobistiazole)($M_w = 26000$)のメタンスルフォン酸溶液; 重量分率 w = 0.0323; 温度 T = 19.5 °C; γ^* は臨界歪; τ_c は臨界緩和時間; 各曲線の数値は加えた応力 (単位は Pa)

臨界歪 γ^* は応力には依らないことが知られている。つまり、加える応力が大きくても系の歪がある一定値に達するまでの時間域においては系は線型の振る舞いをする。なお、上記の臨界歪 γ^+ はここでの臨界歪 γ^* よりも大きい。

3.F 関連する人々



☑ 3.26 Leonhard Paul Euler (1707/4/15−1783/9/18)



☑ 3.27 Joseph-Louis Lagrange (1736/1/25−1813/4/10)



☑ 3.28 Augustin Louis Cauchy (1789/8/21−1857/5/23)



⊠ 3.29 George Green (1793/7/14−1841/5/31)



 \boxtimes 3.30 Claude-Louis-Marie-Henri Navier (1785/2/10-1836/8/21)



⊠ 3.31 Osborne Reynolds (1842/8/23−1912/2/21)



 \boxtimes 3.32 Gotthilf Heinrich Ludwig Hagen (1797/3/3–1884/2/3)



🛛 **3.33** Jean-Louis Marie Poiseuille (1799/4/22-1869/12/26)



 \boxtimes 3.34 Friedrich Wilhelm Ostwald (1853/9/2-1932/4/4)



 \boxtimes 3.35 Maurice Marie Alfred Couette (1858/1/9–1943/8/18)


⊠ 3.36 Karl Weissenberg (1893/6/11−1976)



⊠ 3.37 Hershel Markovitz (1921/10/11-2006/8/29)



 \boxtimes 3.38 Bernard David Coleman (1930–)



 \boxtimes 3.39 Walter Noll (1925/1/7-)



☑ 3.40 Ronald Samuel Rivlin (1915/5/6−2005/10/4)



 \boxtimes 3.41 Jerald LaVerne Ericksen (1924/12/20-)



 \boxtimes 3.42 Carl Wilhelm Oseen (1879/4/17–1944/11/7)



☑ 3.43 Johnnes Martinus Burgers (1895/1/13−1981/6/7)



⊠ 3.44 Arthur Scott Lodge (1922/9/20-2005/6/24)



図 3.45 山本三三三 (1928/3/3-1974)



⊠ 3.46 Eugene Cook Bingham (1878/12/7−1945/11/6)



⊠ 3.47 James Gardner Oldroyd (1921−1982/11/22)



☑ 3.48 Crifford Ambrose Truesdell III (1919/2/18−2000/1/14)



Left to right: E. F. Casassa, B. D. Coleman, Hershel Markovitz, G. C. Berry. Continuum Mechanics and Viscoelasticity

🛛 3.49 The great in Mellon Institute (at the 50th anniversary in 1963)

参考文献

- I. S. Sokolnikoff, "Tensor Analysis", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1965.
- A. S. Lodge, "*Elastic Liquids*", Academic Press, London, 1964. 倉田 道夫、尾崎邦宏訳 「弾性液体」ロッジ著、吉岡書店、1975.
- 3. J. G. Oldroyd, Proc. Roy. Soc., A200, 523 (1950).
- 4. B. D. Coleman and W. Noll, Arch. Ratl. Mech. Anal., 6, 355 (1960).
- 5. B. D. Coleman and W. Noll, *Rev. Mod. Phys.*, **33**, 239 (1961).
- 6. B. D. Coleman and H. Markovitz, J. Appl. Phys., 35, 1 (1964).
- B. D. Coleman and H. Markovitz, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 12, 2195 (1974).
- J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1980.
- A. S. Lodge, R. C. Armstrong, M. H. Wagner, and H. H. Winter, *Pure & Appl. Chem.*, 54, 1349 (1982).
- 10. 山本三三三、「物体の変形学」、誠文堂新光社、1972.
- Y. Einaga, K. Osaki, M. Kurata, S. Kimura, and M. Tamura, *Polym. J.*, 2, 550 (1971).
- 12. B. D. Coleman and W. Noll, Ann. N.Y. Acad. Sci., 89, 672 (1961).
- 13. 岡 小天、「レオロジー―生物レオロジー―」、 裳華房、 1974.
- K. Osaki, Y. Einaga, N. Yamada, and M. Kurata, *Polym. J.*, 6, 72 (1974).
- 15. Y. Einaga, G. C. Berry, and S. G. Chu, Polym. J., 17, 239 (1985).

4章 高分子溶液における揺らぎと粘弾性

前章までは変形と応力の力学的測定に基づいた線形、非線型粘弾性の特性 解析について述べてきた。この章では、比較的新しい方法である動的光散 乱 (Dynamic Light Scattering)DLS 法^{1,2} と粘弾性緩和との関連について 述べる。対象にするのは高分子溶液である。高分子溶液からの光散乱は主 として濃度の揺らぎに起因する濃度散乱による。³ この他に溶液の密度の 揺らぎによる密度散乱の寄与もあるが、ここで取り扱う高分子濃厚溶液で はその寄与は濃度散乱に比べて非常に小さい。

濃度の揺らぎは溶液中の局所で起こる高分子あるいは溶媒の流れであ る。この流れは熱力学的な駆動力(化学ポテンシャルの空間勾配)によるも のであって、それによって成分である高分子と溶媒分子の拡散が生じる。 これらの拡散は溶液内の高分子鎖の平衡分布を乱し、その結果として高分 子鎖に変形と応力を発生させる。この変形と応力の発生は粘弾性的に起こ る。つまり、濃度揺らぎに伴って拡散と粘弾性緩和のカップリングが生じ ることになる。一般に、高分子濃厚系で拡散と粘弾性緩和が競合的に起こ ることは古くからよく知られている。^{4,5,6}特に、拡散過程を特徴付ける 特性時間と粘弾性緩和時間が同程度のとき、このカップリングは顕著に現 れる。

溶媒 (成分 1) と高分子 (成分 2) から成る 2 成分溶液を考える。簡単のた め、温度 T は一定とし、溶液は非圧縮性であるとする。溶液中の高分子 成分の質量濃度 c_2 は平均的には (時間平均、空間平均両方の意味で)、均 一であるが、局所的には時々刻々変動している。この揺らぎの時間 t にお ける空間分布を $\delta c_2(\mathbf{r}, t)$ で表す。ある時間 t = 0 での濃度揺らぎの分布と その後の時間 t での濃度揺らぎの分布は一般に独立ではなく、後者は前者



図 4.1 2 成分高分子溶液中の揺らぎ

の影響を受ける。その相関を調べるため、 $\delta c_2(\mathbf{r},t)$ を Fourier 分解する。

$$\delta c_2(q,t) = \int_0^\infty \delta c_2(\mathbf{r},t) \mathrm{e}^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{q}} \mathrm{d}\mathbf{r}$$
(4.1)

ここで、q はベクトル q の大きさで、長さの逆数の次元を持つ。 $\delta c_2(q,t)$ から、動的構造因子 S(q,t) を次式で定義する。

$$S(q,t) \equiv \frac{\langle \delta c_2(q,t) \delta c_2(q,0)^* \rangle}{\langle \delta c_2(q,0) \delta c_2(q,0)^* \rangle}$$
(4.2)

ここで、* は共役複素を表す ($\delta c_2(q,t)$ は複素量であることに注意)。また、 〈···〉は統計平均を意味する。動的構造因子 S(q,t) は濃度揺らぎの空間分 布 $\delta c_2(\mathbf{r},t)$ のベクトル q を持つ Fourier 成分に関する時間相関を表してい る。この相関は時間 t だけでなく、q にも依存する。動的光散乱法で求め られるのはこの動的構造因子 S(q,t) で、その場合、ベクトル q は散乱ベ クトルと呼ばれる。その大きさ q は

$$q = \frac{4\pi n \sin(\theta/2)}{\lambda_0} \tag{4.3}$$

で与えられる。ここで、n は溶液の屈折率、 θ は散乱角、 λ_0 は入射光の真空中における波長である。上で述べたように、動的構造因子 S(q,t) には 拡散のみならず粘弾性も反映される。



図 4.2 x 方向の流れ

4.1 基礎方程式(連続の式)

動的構造因子 *S*(*q*,*t*) を求めるために、まず、粘弾性緩和の項を含む拡 散方程式を導く必要がある。その出発点となるのが、物質の保存則、各成 分物質の保存則、および運動量の保存則を表す連続の式である。この他に エネルギーについての連続の式があるが、ここでは系の温度は一定として おり、熱エネルギーの移動は考える必要がない。^{7,8}

3つの連続の式の誘導は殆ど同じなので、ここでは物質に関する連続の 式を例として導出する。

高分子溶液を連続体とし、その密度を ρ とする。局所質量中心を原点に とり、その周りの微少体積要素の体積を dV(= dxdydz)とする。x方向、 y方向、z方向の単位ベクトルをそれぞれ i、j、k で表す。局所質量中心 における物質の流速を u とする。x方向の流れによる微小体積要素中の物 質の収支を考える。質量中心でのx方向の物質の流れは ρ u·i である。図 4.2 において面 ABCD から単位時間に流入する物質量は

$$\left[\rho \mathbf{u} - \frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial x} \frac{\mathrm{d}x}{2}\right] \cdot \mathbf{i} \mathrm{d}y \mathrm{d}z \tag{4.4}$$

である。一方、面 EFGH から単位時間に流出する量は

$$\left[\rho \mathbf{u} + \frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial x} \frac{\mathrm{d}x}{2}\right] \cdot \mathbf{i} \mathrm{d}y \mathrm{d}z \tag{4.5}$$

である。したがって、x 方向の流れによる微少体積要素中の物質の正味の 減少量は

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial x} \cdot \mathbf{i} \mathrm{d}x \mathrm{d}y \mathrm{d}z \tag{4.6}$$

となる。*x*, *y*, *z* の 3 方向について考えると、微少体積要素中の物質の減 少量は

$$\left[\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial x} \cdot \mathbf{i} + \frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial y} \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial z} \cdot \mathbf{k}\right] \mathrm{d}x \mathrm{d}y \mathrm{d}z \equiv \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) \mathrm{d}V \qquad (4.7)$$

であり、物質保存則からこの量は単位時間当たりの減少量 $-\frac{\partial \rho}{\partial t} dV$ と等し くなければならない。したがって、

$$-\frac{\partial\rho}{\partial t}\mathrm{d}V = \nabla \cdot (\rho \mathbf{u})\mathrm{d}V \tag{4.8}$$

である。つまり、物質保存則は

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \tag{4.9}$$

と書ける。

同様にして、成分 *i* (*i* = 1,2) についての物質保存則は

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (c_i \mathbf{u}_i) = 0 \quad (i = 1, 2)$$
(4.10)

と表される。ただし、 c_i は成分iの質量濃度、 \mathbf{u}_i は成分iの局所質量中心における流速である。また、系に外力は働いていないとすると、運動量保存則(運動方程式)は

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}\mathbf{u} - \boldsymbol{\sigma}) = 0$$
(4.11)

と表される、ここで、σは系に働く全応力である。物質全体の流速 u およ び全応力σは各成分が担う成分を用いて以下のように書ける。

$$\rho \mathbf{u} = c_1 \mathbf{u}_1 + c_2 \mathbf{u}_2 \tag{4.12}$$

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_1 + \boldsymbol{\sigma}_2 \tag{4.13}$$

ここで、p は圧力、I は単位テンソル、 σ_i (i = 1, 2) は溶液の変形に関係 する応力の成分 i への寄与であり、部分応力と呼ばれる。局所質量中心の 流れに相対的な成分 i の流束 \mathbf{j}_i は

$$\mathbf{j}_i = c_i(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}) \quad (i = 1, 2) \tag{4.14}$$

と表される。当然、

$$\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = 0 \tag{4.15}$$

である。

次に、上の諸式から揺らぎに関係する式を求める。系は平衡状態にあ り、溶液は巨視的には静止しているとする。この平衡状態における溶液の 密度を ρ_0 、成分i (i = 1, 2)の質量濃度を c_{i0} 、圧力を p_0 で表す。 σ_i 、u、 u_i の平衡値はいずれも0である。これらの量および σ の揺らぎを表すため δ を付けて、 $\delta\rho$ 、 δc_i 、 δp 、 $\delta \sigma$ 、 $\delta \sigma_i$ 、 δu 、 δu_i 、とする。これらはいずれ も時間tと位置rの函数である。これらの量をその平衡値と揺らぎを含め て表すと

$$\rho(\mathbf{r},t) = \rho_0 + \delta\rho(\mathbf{r},t) \tag{4.16}$$

$$c_i(\mathbf{r}, t) = c_{i0} + \delta c_i(\mathbf{r}, t) \quad (i = 1, 2)$$
 (4.17)

$$p(\mathbf{r},t) = p_0 + \delta p(\mathbf{r},t) \tag{4.18}$$

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r},t) = \delta \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r},t) \tag{4.19}$$

$$\boldsymbol{\sigma}_{i}(\mathbf{r},t) = \delta \boldsymbol{\sigma}_{i}(\mathbf{r},t) \quad (i=1,2)$$
(4.20)

$$\mathbf{u}(\mathbf{r},t) = \delta \mathbf{u}(\mathbf{r},t) \tag{4.21}$$

$$\mathbf{u}_i(\mathbf{r},t) = \delta \mathbf{u}_i(\mathbf{r},t) \quad (i=1,2) \tag{4.22}$$

となる。これらの式を用いて揺らぎに関する方程式を求める。その際、揺らぎは小さいとして、非線型項 (δ の付いた量の2つ以上の積を含む項) は 省略することにする。式 (4.9) より

$$\frac{\partial \delta \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\rho_0 \nabla \cdot \delta \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$$
(4.23)

が得られる。また、式 (4.10) と (4.14) より

$$\frac{\partial \delta c_2(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \delta \mathbf{j}_2(\mathbf{r}, t) \tag{4.24}$$

が得られる。さらに、式 (4.11) より

$$\rho_0 \frac{\partial \delta \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \delta \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}, t) \tag{4.25}$$

が得られる。これらはそれぞれ揺らぎに関する量に対する連続の式と云 える。

4.2 濃度揺らぎと粘弾性緩和

Bearman と Kirkwood は非平衡統計力学に基づいて一般の多成分系に おける輸送過程を取り扱い、系全体と個々の成分の運動方程式、連続の式 を含む流体力学方程式を求めている。^{9,10} その中で、拡散過程中の分子分 布関数に対する摂動を導入して化学ポテンシャルの空間勾配と物質の流束 との関係を導いた。その結果に基づき、Bearman は各成分の流束に対す る現象論方程式を導出した。(理論の概略を補遺 4.C に記す。) 彼の式は 2 成分溶液に対して次式のように纏められる。

$$-\mathbf{j}_1 = \Omega_{11}\mathbf{Z}_1 + \Omega_{12}\mathbf{Z}_2 \tag{4.26}$$

$$-\mathbf{j}_2 = \Omega_{21}\mathbf{Z}_1 + \Omega_{22}\mathbf{Z}_2 \tag{4.27}$$

ここで、

$$\mathbf{Z}_{i} \equiv \nabla \mu_{i} + \frac{1}{c_{i}} \frac{\partial \mathbf{j}_{i}}{\partial t} - \frac{1}{c_{i}} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{i} + \frac{1}{c_{i}} [\nabla \cdot (\mathbf{u} \mathbf{j}_{i} + \mathbf{j}_{i} \mathbf{u}) - \mathbf{u} \nabla \cdot \mathbf{j}_{i}] \quad (i = 1, 2) \quad (4.28)$$

である。ただし、簡単のためここでは変数の時間 t と位置 r は省略した (以下同様とする)。式 (4.28) で右辺の第 2 項以下を無視すると、式 (4.26) と (4.27) は Onsager の現象論方程式に帰着する。¹¹ ここで、式中の Ω_{ij} は 易動度で、Onsager の相反則によると

$$\Omega_{11} = -\Omega_{12} = -\Omega_{21} = \Omega_{22} \equiv \Omega \tag{4.29}$$

の関係がある。また、 Z_i は

$$c_1 \mathbf{Z}_1 + c_2 \mathbf{Z}_2 = -\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \tag{4.30}$$

の関係を満足する。式(4.28)をこの式に代入すると

$$c_1 \nabla \mu_1 + c_2 \nabla \mu_2 = \nabla p \tag{4.31}$$

となり、Bearman の式が Gibbs-Duhem の関係を満足することが解る。式 (4.16) から (4.22) を式 (4.28) に代入し、非線型項と慣性項を無視して揺らぎ $\delta \mathbf{Z}_i$ を求めると

$$\delta \mathbf{Z}_i = \nabla \delta \mu_i - \frac{1}{c_{i0}} \nabla \cdot \delta \boldsymbol{\sigma}_i \tag{4.32}$$

が得られる。ここで、 $\delta\mu_i \ d\mu_i$ の揺らぎで、 $\mu_i = \mu_{i0} + \delta\mu_i$ である。また、計算中で流束 \mathbf{j}_i の揺らぎ $\delta\mathbf{j}_i \ d\mathbf{z}$ (4.14) を用いて求めている。

式(4.31)は揺らぎに対して

$$c_{10}\delta\mu_1 + c_{20}\delta\mu_2 = \delta p \tag{4.33}$$

を与える。ただし、ここでも非線型項は無視した。したがって、

$$\delta\mu_1 - \delta\mu_2 = -\frac{\delta p}{c_{20}} + \frac{\rho_0 \delta\mu_1}{c_{20}}$$
(4.34)

が得られる。ここで、 $ho_0 = c_{10} + c_{20}$ である。非圧縮性の溶液に対して、 熱力学演算

$$\delta\mu_{1} = \left(\frac{\partial\mu_{1}}{\partial p}\right)_{T,c_{2}} \delta p + \left(\frac{\partial\mu_{1}}{\partial c_{2}}\right)_{T,p} \delta c_{2}$$
$$= v_{1}\delta p - v_{1}\left(\frac{\partial\pi}{\partial c_{2}}\right)_{T,p} \delta c_{2}$$
(4.35)

が成り立つ。ここで、 v_1 は成分1の部分比容、 π は浸透圧である。この式 を用いると、式 (4.34) は

$$\delta\mu_1 - \delta\mu_2 = (v_1 - v_2)\delta p - \left(\frac{\rho_0 v_1}{c_{20}}\right) \left(\frac{\partial\pi}{\partial c_2}\right)_{T,p} \delta c_2 \tag{4.36}$$

と書き直せる。この式と式 (4.32) を用いると、式 (4.27) と (4.29) より

$$-\delta \mathbf{j}_{2} = \Omega \left[\left(\frac{v_{1}\rho_{0}}{c_{20}} \right) \left(\frac{\partial \pi}{\partial c_{2}} \right)_{T,p} \nabla \delta c_{2} - (v_{1} - v_{2}) \nabla \delta p - \frac{1}{c_{20}} \nabla \cdot \delta \boldsymbol{\sigma}_{2} + \frac{1}{c_{10}} \nabla \cdot \delta \boldsymbol{\sigma}_{1} \right]$$

$$(4.37)$$

が導かれる。

式 (4.25) で慣性項、すなわち左辺の項を無視すると

$$\nabla \cdot \delta \boldsymbol{\sigma} = 0 \tag{4.38}$$

となる。この式に式 (4.13) から得られる圧力と応力の揺らぎの式を代入 すると

$$\nabla \delta p = \nabla \cdot (\delta \boldsymbol{\sigma}_1 + \delta \boldsymbol{\sigma}_2) \tag{4.39}$$

が得られる。この式を代入すると、式 (4.37) は

$$-\delta \mathbf{j}_2 = \frac{1}{\zeta} \left[c_1 0 v_1 \left(\frac{\partial \pi}{\partial c_2} \right)_{T,p} \nabla \delta c_2 + v_2 c_{20} \nabla \cdot \delta \boldsymbol{\sigma}_1 - v_1 c_{10} \nabla \cdot \delta \boldsymbol{\sigma}_2 \right]$$
(4.40)

となる。ここで、ζは

$$\zeta \equiv \frac{c_{10}c_{20}}{\rho_0\Omega} \tag{4.41}$$

で定義する現象論的な摩擦係数である。式 (4.40) を式 (4.24) に代入して

$$\frac{\partial \delta c_2}{\partial t} = D\nabla^2 \delta c_2 + \frac{c_{20}v_2}{\zeta} \nabla \cdot (\nabla \cdot \delta \boldsymbol{\sigma}_1) - \frac{c_{10}v_1}{\zeta} \nabla \cdot (\nabla \cdot \delta \boldsymbol{\sigma}_2) \qquad (4.42)$$

が得られる。ただし、D は

$$D \equiv \frac{c_{10}v_1}{\zeta} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c_2}\right)_{T,p} \tag{4.43}$$

で定義する相互拡散係数である。

ー般に高分子濃厚溶液では σ_1 は σ_2 に比べて無視できるほど小さい。そこで、ここでは式 (4.42) 中の $\delta\sigma_1$ の項は無視する (Rouse 理論の項参照)。また、高分子成分の構成方程式 ^{12,13} として

$$\nabla \cdot \delta \boldsymbol{\sigma}_2 = \int_0^t L(t - t') \nabla [\nabla \cdot \delta \mathbf{u}_2(t')] \mathrm{d}t'$$
(4.44)

を採用する。ここで、高分子溶液中の濃度揺らぎは粗密波で縦波であるの で、*L*(*t*) は縦緩和弾性率を表す(補遺 4.A 参照)。式(4.10)より

$$\frac{\partial \delta c_2}{\partial t} = -c_{20} \nabla \cdot \delta \mathbf{u}_2 \tag{4.45}$$

である。この式を式 (4.44) に代入し、その結果を式 (4.42) に代入すると 最終的に微積分方程式

$$\frac{\partial \delta c_2(\mathbf{r},t)}{\partial t} = D\nabla^2 \delta c_2(\mathbf{r},t) + \frac{c_{10}v_1}{c_{20}\zeta} \int_0^t L(t-t') \frac{\nabla^2 \partial \delta c_2(\mathbf{r},t')}{\partial t'} \mathrm{d}t' \quad (4.46)$$

が得られる。ここでは、位置変数 r を明示した。この式が求める粘弾性拡 散方程式 (viscoelastic diffusion equation) である。

4.3 動的光散乱

散乱光電場 E(t)の規格化自己相関函数 $g^{(1)}(t)$ は

$$g^{(1)}(t) \equiv \frac{\langle E(t)E^*(0)\rangle}{\langle |E|^2 \rangle} \tag{4.47}$$

で定義される。^{1,2} ここで、* は共役複素量であることを示す。相関函数 $g^{(1)}(t)$ は先に述べた動的構造因子 S(q,t) [式 (4.2)] と同一の量である。残念 ながら、この相関函数は動的光散乱法で直接測定することができない。直 接測定できるのは散乱光強度 $I(t) (= \langle |E^2| \rangle)$ の規格化自己相関函数 $g^{(2)}(t)$ で、

$$g^{(2)}(t) \equiv \frac{\langle E^*(t)E(t)E^*(0)E(0)\rangle}{\langle |E^2|\rangle^2}$$
$$= \frac{\langle I(t)I(0)\rangle}{\langle I^2\rangle}$$
(4.48)

と定義される。散乱光電場 E(t) が Gauss 統計にしたがうとき、相関函数 $g^{(2)}(t) \ge g^{(1)}(t)$ の間には次の関係が成り立つ。

$$g^{(2)}(t) = 1 + f \left| g^{(1)}(t) \right|^2 \tag{4.49}$$

ここで、f は用いる光散乱計の光学系(散乱体積と散乱光測定時間幅)によって決まる定数で、 $0 < f \le 1$ の値を持つ。f = 1のときの式(4.49)をSiegertの関係と云う。式(4.49)を用いると、実測の相関函数 $g^{(2)}(t)$ から $g^{(1)}(t)$ すなわち動的構造因子S(q,t)を求めることができる。これが動的光散乱法の基本原理である。

式 (4.46) の両辺をまず r について Fourier 変換し、次いで t について Fourier 変換すると

$$[Dq^{2} + i\omega + Cq^{2}L^{*}(\omega)]\delta c_{2}^{*}(q,\omega) = \left[1 + \frac{C}{i\omega}q^{2}L^{*}(\omega)\right]\delta c_{2}^{*}(q,0) \quad (4.50)$$

が得られる。ここで、

$$\delta c_2^*(q,\omega) = \int_0^\infty e^{-i\omega t} \int_0^\infty \delta c_2(\mathbf{r},t) e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{q}} d\mathbf{r} dt$$
(4.51)

$$L^*(\omega) = i\omega \int_0^\infty L(t) e^{-i\omega t} dt$$
(4.52)

である。また、*C* は

$$C \equiv \frac{c_{10}v_1}{c_{20}\zeta} \tag{4.53}$$

で定義する。式 (4.2)の両辺を t について Fourier 変換すると

$$S^*(q,\omega) = \frac{\langle \delta c_2^*(q,0)^* \delta c_2^*(q,\omega) \rangle}{\langle \delta c_2(q,0)^2 \rangle}$$
(4.54)

となる。したがって、式(4.50)の両辺に $\delta c_2(q,0)$ を掛けて平均をとることにより

$$S^{*}(q,\omega) = \frac{1 + CL^{*}(\omega)q^{2}/i\omega}{Dq^{2} + i\omega + CL^{*}(\omega)q^{2}}$$
(4.55)

と $S^*(q,\omega)$ を求めることができる。ただし、 $S^*(q,\omega)$ はS(q,t)の Fourier 変換

$$S^*(q,\omega) = \int_0^\infty S(q,t) \mathrm{e}^{-i\omega t} \mathrm{d}t \qquad (4.56)$$

である。

実験的には、時間 t の函数である相関函数 $g^{(1)}(t)$ 、すなわち時間 t の函数としての動的構造因子 S(q,t) が求められる。したがって、式 (4.55) の

逆 Fourier 変換から S(q,t) が計算できれば、実験結果の解析から D、L(t) 等が得られる。ただし、今のところそのような一般的方法は未だない。

式 (2.16) に倣って、縦緩和弾性率 *L*(*t*) を離散スペクトルを用いて次式 のように表現しよう。

$$L(t) = \sum_{j=1}^{n} L_j e^{-t/\tau_j}$$
(4.57)

ここで、*τ_j、L_j*はそれぞれ *j* 番目の緩和時間と強度を表す。式 (4.52) と (4.57) を用いると式 (4.55) は次式のように書ける。

$$S^*(q,\omega) = \frac{B(i\omega)}{A(i\omega)} \tag{4.58}$$

ここで、

$$A(i\omega) = (i\omega + Dq^2) \prod_{j=1}^n (i\omega + \tau_j^{-1}) + i\omega Cq^2 \sum_{j=1}^n L_j \prod_{k=1(k\neq j)}^n (i\omega + \tau_k^{-1})$$
(4.59)

$$B(i\omega) = \prod_{j=1}^{n} (i\omega + \tau_j^{-1}) + Cq^2 \sum_{j=1}^{n} L_j \prod_{k=1(k\neq j)}^{n} (i\omega + \tau_k^{-1})$$
(4.60)

である。式 (4.59) は $A(i\omega)$ が $(i\omega)$ の n + 1 次の多項式であることを示しており、S(q,t) には n + 1 個の減衰モードがあることを予測させる。したがって、 $S^*(q,\omega)$ は次式のように表すことができる。

$$S^*(q,\omega) = \sum_{j=1}^{n+1} \frac{r_j}{i\omega + \Gamma_j}$$
(4.61)

$$=\frac{\sum_{j=1}^{n+1} r_j \prod_{k=1(k\neq j)}^{n+1} (i\omega + \Gamma_k)}{\prod_{j=1}^{n+1} (i\omega + \Gamma_j)}$$
(4.62)

ただし、

$$\sum_{j=1}^{n+1} r_j = 1 \tag{4.63}$$

ここで、 Γ_j 、 r_j は j 番目の減衰モードの減衰速度と相対強度である。式 (4.61)の逆 Fourier 変換は

$$S(q,t) = \sum_{j=1}^{n+1} r_j e^{-\Gamma_j t}$$
(4.64)

を与える。この結果は L(t) が n 個緩和機構を持つとき、S(q,t) はそれに 拡散モードを加えて n+1 個の減衰モードを持つことを示す。

式 (4.59) と式 (4.62) の分母の根と係数の関係から、 Γ_j 、 τ_j 、C、D の間の関係について以下の式を得ることができる。

$$\sum_{j=1}^{n+1} \Gamma_j = D_c q^2 + \sum_{j=1}^n \tau_j^{-1}$$
(4.65)

$$\prod_{j=1}^{n+1} \Gamma_j = Dq^2 \prod_{j=1}^n \tau_j^{-1}$$
(4.66)

$$\sum_{j=1}^{n+1} \sum_{k=1}^{j-1} \Gamma_j \Gamma_k = \left[\sum_{j=1}^n \tau_j^{-1} + L_\pi^{-1} \sum_{j=1}^n L_j \sum_{k=1(k\neq j)}^n \tau_k^{-1} \right] Dq^2 + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^{j-1} \tau_j^{-1} \tau_k^{-1}$$
(4.67)

$$\sum_{j=1}^{n+1} \prod_{k=1(k\neq j)}^{n+1} \Gamma_k = \left[\sum_{j=1}^n \prod_{k=1(k\neq j)}^n \tau_k^{-1} + L_\pi^{-1} \sum_{j=1}^n L_j \prod_{k=1(k\neq j)}^n \tau_k^{-1} \right] Dq^2 + \prod_{j=1}^n \tau_j^{-1}$$
(4.68)

. . .

ここで、*L*_πは

$$L_{\pi} \equiv c_2 \left(\frac{\partial \pi}{\partial c_2}\right)_{T,p} \tag{4.69}$$

で定義する浸透圧縮率である。また、*D*_cは

$$D_c \equiv D + CL_0 = C(L_\pi + L_0) \tag{4.70}$$

で定義する拡散係数の次元を持つ量で、式の意味するとおり、拡散係数に応力効果からの寄与を加えた見かけの拡散係数である。*L*₀ は

$$L_0 = \sum_{j=1}^n L_i \tag{4.71}$$

で与えられる瞬間弾性率である。動的光散乱の測定時間領域から、 L_0 はゴム状平坦弾性率に相当すると見てよい。 D_c は時に協同拡散係数と呼ばれるがその言葉の意味は明確ではない。

1次キュムラント K_1 はS(q,t)から

$$K_1 = -[\partial \ln S(q,t)/\partial t]_{t \to 0}$$
(4.72)

で定義されるが、式(4.64)を用いるとこの式は

$$K_1 = \sum_{j=1}^{n+1} r_j \Gamma_j$$
 (4.73)

を与える。式 (4.60) と (4.62) の分子における $(i\omega)^{n-1}$ の係数の比較から

$$\sum_{j=1}^{n} \tau_j^{-1} + CL_0 q^2 = \sum_{j=1}^{n+1} r_j \sum_{k=1(k\neq j)}^{n+1} \Gamma_k$$
(4.74)

が得られる。この式は式 (4.63)、(4.65)、(4.70) より次式のように簡単化 できる。

$$\sum_{j=1}^{n+1} r_j \Gamma_j = Dq^2 \tag{4.75}$$

したがって、

$$K_1 = Dq^2 \tag{4.76}$$

となる。

[n = 1 の場合]

この場合、粘弾性緩和は緩和時間が τ_1 で緩和強度が L_1 の単一の緩和機構のみである。 $\Gamma_i \geq r_i \ (i = 1, 2)$ は以下の式で表される。

$$\Gamma_1 + \Gamma_2 = D_c q^2 + \frac{1}{\tau_1}$$
(4.77)

$$\Gamma_1 \Gamma_2 = \frac{Dq^2}{\tau_1} \tag{4.78}$$

$$r_1 + r_2 = 1 \tag{4.79}$$

$$r_1\Gamma_2 + r_2\Gamma_1 = CL_1q^2 + \frac{1}{\tau_1}$$
(4.80)

これらの式から、 $q \rightarrow \infty$ での $\Gamma_i \ge r_i \ (i = 1, 2)$ の漸近挙動は以下の式で与えられる。

$$\Gamma_1 = D_c q^2 + \frac{CL_1}{D_c \tau_1} + \frac{CL_1 D}{D_c^3 \tau_1^2} q^{-2} + \mathcal{O}(q^{-4})$$
(4.81)

$$\Gamma_2 = \frac{D}{D_c \tau_1} - \frac{CL_1 D}{D_c^3 \tau_1^2} q^{-2} + \mathcal{O}(q^{-4})$$
(4.82)

$$r_1 = \frac{D}{D_c} \left[1 - \frac{2CL_1}{D_c^2 \tau_1} q^{-2} + \frac{3CL_1(CL_1 - D)}{D_c^4 \tau_1^2} q^{-4} + \mathcal{O}(q^{-6}) \right]$$
(4.83)

$$r_2 = \frac{CL_1}{D_c} \left[1 + \frac{2D}{D_c^2 \tau_1} q^{-2} - \frac{3D(CL_1 - D)}{D_c^4 \tau_1^2} q^{-4} + \mathcal{O}(q^{-6}) \right]$$
(4.84)

ただし、 $\Gamma_1 > \Gamma_2$ となるように添え字 1 と 2 を付ける。式 (4.81) は q が 充分大きい、すなわち散乱角が充分大きいときに限り、 q^2 に対する Γ_1 の プロットの勾配が D_c に等しいことを示している。また、式 (4.82) は遅い モードの減衰速度 Γ_2 は q すなわち散乱角が大きくなると q に依らなくな ることを示している。その一定値は緩和時間 τ_1 の情報を与えるが、 Γ_2 は τ_1 の逆数には等しくない。それは、一般に $D/D_c = L_{\pi}/(L_{\pi} + L_0)$ が 1 で はないことによる。これは n が大きい場合、すなわち粘弾性緩和が多数の 緩和モードから成る場合も同様である。

ここで、無次元パラメータ γ 、 ϵ を

$$\gamma \equiv D_c \tau_1 q^2 \tag{4.85}$$

$$\epsilon \equiv \frac{D}{D_c} = \frac{L_\pi}{L_\pi + L_0} \tag{4.86}$$



図 4.3 動的構造因子 S(q,t)

と定義すると、 r_i 、 $\tau_1\Gamma_i$ (i = 1, 2)はこれらの函数として解析的に表される。また、それらを用いることにより、動的構造因子 S(q,t) は $\gamma \ge \epsilon$ をパラメータとした t/τ_1 の函数として計算できる。図 4.3 は $\epsilon = 0.5$ としていくつかの γ について求めた S(q,t) の計算結果である。 γ (すなわち q、すなわち散乱角)が大きくなると S(q,t)は速い減衰モードと遅い減衰モードから成ることが次第に明瞭になっていくのが図から見て取れる。式 (4.82)が予測するとおり、 γ が大きくなると遅い減衰モードの減衰速度は γ (すなわち q) に依らなくなっていくことも解る。

 $\tau_1\Gamma_i$ (i = 1, 2) と γ との関係をいくつかの ϵ の値について図 4.4 に示した。

実線が $\tau_1\Gamma_1$ 、破線が $\tau_1\Gamma_2$ である。式 (4.81) および (4.82) の予測する とおり、 γ が大きくなると γ に対する $\tau_1\Gamma_1$ の曲線の勾配は ϵ に依らず 1 になり、 $\tau_1\Gamma_2$ は一定値 ϵ に漸近している。注意すべき点は、 ϵ が小さい ほど、 $\tau_1\Gamma_1$ が図に示した点線からより大きく離れることである。これは、 $D/D_c = L_{\pi}/(L_{\pi} + L_0)$ が小さい溶液では特に Γ_1/q^2 を D_c と見なすと大 きな誤りを犯すことを示している。



図 4.4 換算減衰速度 Γ_i と換算散乱ベクトル q の関係



図 4.5 速い減衰モードの寄与とと換算散乱ベクトル qの関係

速い減衰モードの寄与 $r_1 \epsilon_{\gamma}$ の函数として、いくつかの ϵ の値につい て示したのが図 4.5 である。 γ (すなわち散乱角)が大きくなるにつれて、 rは0から出発して一定値 ϵ に到達する。これは、 ϵ および qが大きいと ころではS(q,t)に対して速い減衰モードの寄与が大きく、 ϵ および qが 小さいところでは遅い減衰モードが優先することを示すものである。よ く知られているように、緩和弾性率は溶媒の質にはあまり依存しないが、 浸透圧縮率は溶媒が貧から良へと変わっていくにつれて大きくなる。した がって、良溶媒系では貧溶媒系に比べて ϵ の値は大きい。それ故、この図 から解るように、良溶媒系では大きい q(散乱角の高角側)において遅い減 衰モードの寄与は相対的に低下する。逆に貧溶媒系の場合、遅い減衰モー ドのS(q,t)への寄与は相対的に大きくなる。

4.4 高分子濃厚系の実験例

.

上で述べた方法に沿った著者らの実験結果⁸をここで紹介する。

図 4.6 はポリイソプチレン $(M_w = 8.15 \times 10^5)$ 溶液についての $[g^{(2)}-1]^{1/2}$ (= $f^{1/2}g^{(1)}(t)$)の t に対する両対数プロットである。パネル A はイソ吉 草酸イソアミル溶液、質量濃度 c = 0.0478 g/cm³ に対する結果、パネル B は $n - \wedge プタン溶液$ 、c = 0.0445g/cm³ に対する結果で、温度はいずれも 25.0 °C である。前者は Θ 状態、後者は良溶媒の系である。散乱角 θ はい ずれも右から順に 30、60、90、120、150° である。図 4.6B では、 $\theta \ge 60$ のデータに、速い減衰モードと遅い減衰モードが明瞭に分離しているのが 見られる。図 4.6A ではこの分離ははっきりしていない。これは系が Θ 溶 媒系で、前述のように遅い減衰モードの相対的寄与が大きいためである。

図 4.7 は上と同じ系に対する 1 次キュムラント K₁ の結果である。

図中、黒丸はイソ吉草酸イソアミル溶液 (Θ)の結果、白丸は n- ヘプタン溶液の結果である。いずれの結果でも、 K_1 が q^2 に比例していることが解る。これらの結果に式 (4.76)を適用することで、相互拡散係数 D を評価することができる。

ここで、式(4.43)について注意が必要である。この式の誘導過程から明



図 4.6 ポリイソブチレン溶液の動的構造因子



図 4.7 ポリイソブチレン溶液の1次キュムラント

らかなように、各成分の流束は系の質量中心の移動に相対的に定義されている。これは理論展開を容易にするためである。

しかし、実際の動的光散乱測定においては空間に固定した座標系(いわゆる実験系)に対して各成分の揺らぎを求める。その場合、式(4.43)の代わりに

$$D = \frac{(c_{10}v_1)^2}{\zeta} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c_2}\right)_{T,p}$$
$$= \frac{(1 - c_{20}v_2)^2}{\zeta} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c_2}\right)_{T,p}$$
(4.87)

を用いるべきであることが解っている。^{1,16}

摩擦係数 ζ は前に定義したとおり現象論的な量である。溶液中の分子の 数はわかっているので、各分子に割り当てることは可能であるがその場合 でも現象論的な意味であることには変わりはない。成分 2 が無限稀釈状態 のとき、式 (4.43) および (4.87) は Einstein の式

$$D = \frac{k_{\rm B}T}{\zeta} \tag{4.88}$$

に帰着する。この場合の ζ は成分1に対する成分2の1分子の摩擦係数を 表している。成分2の分子の流体力学半径を $R_{\rm H}$ とし、Stokesの式に倣っ て、 $\zeta = 6\pi\eta_0 R_{\rm H}$ と書くと、式 (4.88) は

$$D = \frac{k_{\rm B}T}{6\pi\eta_0 R_{\rm H}} \tag{4.89}$$

となる。ただし、 η_0 は成分 1 の粘度である。この式は Stokes-Einstein の 関係と呼ばれる。

.

図 4.6 の各散乱角のデータは 3 つの指数函数の和 (ただし、30° のデータ は 2 つの指数函数の和)を用いてよい近似で表すことができる。つまり、 上述の方法における n = 2の場合に相当する。かなり見にくいが、図 4.6 中の実線は n = 2として (30° では n = 1)データ点に合うように求めた計 算曲線である。

[n = 2 の場合]

 $\Gamma_i \ge r_i \ (i = 1, 2, 3)$ は以下の式で表される。

$$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 = D_c q^2 + \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}$$
(4.90)

$$\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 = \frac{Dq^2}{\tau_1 \tau_2} \tag{4.91}$$

$$\Gamma_1\Gamma_2 + \Gamma_2\Gamma_3 + \Gamma_3\Gamma_1 = \left[D\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}\right) + C\left(\frac{L_1}{\tau_2} + \frac{L_2}{\tau_1}\right)\right]q^2 + \frac{1}{\tau_1\tau_2}$$

$$(4.92)$$

$$r_1 + r_2 + r_3 = 1 \tag{4.93}$$

$$r_1(\Gamma_2 + \Gamma_3) + r_2(\Gamma_3 + \Gamma_1) + r_3(\Gamma_1 + \Gamma_2) = CL_0q^2 + \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \quad (4.94)$$

$$r_1\Gamma_2\Gamma_3 + r_2\Gamma_3\Gamma_1 + r_3\Gamma_1\Gamma_2 = C\left(\frac{L_1}{\tau_2} + \frac{L_2}{\tau_1}\right)q^2 + \frac{1}{\tau_1\tau_2}$$
(4.95)

式 $(4.90) \sim (4.92)$ に基づくプロットを図 4.8 に示す。図中、黒丸はイソ吉 草酸イソアミル溶液 (Θ)の結果、白丸は n - ヘプタン溶液の結果である。



図 4.8 拡散係数、緩和時間、ゴム状平坦弾性率の評価

図 4.6 のデータ解析から求めた Γ_i (i = 1, 2, 3)を用いて、式 (4.90) に対応するプロットをしたのが図 4.8A である。予想のとおり、データ点は直線にしたがっており、この直線の切片から $\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1}$ が、勾配から D_c を得ることができる。先に述べたように、図 4.7 からキュムラント法で D は決定されており、浸透圧縮率 L_{π} は静的光散乱測定から得られるので、式 (4.43)を用いて相互摩擦係数 ζ 、あるいは C、を決定することができる。これらの結果と得られた D_c から、式 (4.70) により瞬間弾性率 L_0 を得ることができる。ここで得た $\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1}$ の結果は次に述べる $\tau_1^{-1} \tau_2^{-1}$ の結果と併せて τ_1 と τ_2 の評価に供する。

上と同様に、式 (4.91) に対応するプロットをしたのが図 4.8B、式 (4.92) に対応するプロットが図 4.8C である。図 4.8B では、式 (4.91) の予測す るとおりデータ点は原点を通る直線にしたがっている。この直線の勾配か ら、 $D/\tau_1\tau_2$ が得られる。相互拡散係数 D は既に決定済みであるから、こ こから $(\tau_1\tau_2)^{-1}$ を得ることができる。この結果と図 4.8A の直線の切片か ら得た $\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1}$ を併せると $\tau_1 \ge \tau_2$ を計算で求めることができる。図 4.8C におけるデータ点も式 (4.92) が示すように直線にしたがう。この直 線の切片は非常に小さいが、上で求めた $(\tau_1\tau_2)^{-1}$ の値を用いれば容易に直 線を引くことができる。この直線の勾配から、既に得られている D、 τ_1 、 τ_2 を用いて、必要なら各緩和モードの強度 $L_1 \ge L_2$ を計算することがで きる。

以上の例で解るように、動的光散乱から相互拡散係数 D に加えて瞬間 弾性率 L_0 、粘弾性緩和時間 τ_i 等の粘弾性特性解析の上で興味のある量を 求めることができる。光散乱法は、高分子溶液における各成分の化学ポテ ンシャル、浸透圧縮率等の熱力学量や、高分子の分子量、回転半径、流体 力学半径等の分子特性を決定する方法である。したがって、上で述べた動 的光散乱法による粘弾性測定は、力学的測定では困難である溶媒条件の 厳密な設定の下で、粘弾性特性解析が行えるという大きな利点を持ってい る。しかしながら、上述の方法は粘弾性緩和機構の数 n が増えていくに つれてデータ解析は難しくなる。より一般的なデータ解析法の確立が望ま れる。そのためには、前述のように式 (4.55)の逆 Fourier 変換から S(q,t)とL(t)の関係を求め、S(q,t)の実測値から直接L(t)を決定する数学的手



図 4.9 ポリイソブチレン溶液のゴム状平坦弾性率

法の出現が切に待たれる。

ここまで述べてきた方法により求めたポリイソブチレンの n-ヘプタン溶液に対する瞬間弾性率 L_0 の濃度依存性を図 4.9 に示した。¹⁴ 試料の重量 平均分子量 M_w は図中に示してあるとおりであり、温度は 25.0° である。 図中の黒丸は純 (bulk) ポリイソブチレンに対するズリ弾性率の力学測定 からの値である。ただし、式 (4.A.7) によって、元の値を 3 倍にしてある。

この図より、 L_0 は M_w に依存しないこと、純状態の値を含めて勾配が 2の直線にしたがうことが解る。つまり、 L_0 は

$$L_0 = \left(\frac{c}{\rho^0}\right)^2 (3G_{\rm eN}^0) \tag{4.96}$$

と書ける。ここで、 $c = c_{20}$ 、 ρ^0 は純高分子の密度、 G_{eN}^0 は純高分子のゴム状平坦弾性率である。この式は、 $M_e \propto c^{-1}$ とした式 (2.149)と一致する (ただし、値は 3 倍にする)。この結果から、動的光散乱から得られる 瞬間弾性率 L_0 は先にも述べたようにゴム状平坦弾性率としてよいことが 解る。

次に、同じ系の最長緩和時間 τ_m と質量濃度 c との関係を図 4.10 に示 す。シンボルの意味は図 4.9 と同じである。



図 4.10 ポリイソブチレン溶液の最長緩和時間

各分子量のデータ点は M_w に依らず同じ勾配 4 の直線にしたがっている。これらの直線の縦軸方向の間隔から τ_m と M_w の関係を得ることができる。その結果は図 2.21 に既に示したものである。これらの結果を纏めると、式 (2.154) にしたがって τ_m は

$$\tau_m = c^{0.5} (cM_w)^{3.4} \tag{4.97}$$

と書ける。つまり、セグメント摩擦係数 $\zeta(c)$ は $\zeta(c) \propto c^{0.5}$ となる。この 摩擦係数は Rouse 理論におけるセグメント摩擦係数に対応するもので、上 で定義している現象論的摩擦係数とは異なるものであることに注意され たい。

4.A 縦緩和弾性率

第3章で述べた一軸伸長を考える。この場合、式 (3.165) において、 γ_{11} が伸長方向の歪み、 $\gamma_{22} = \gamma_{33}$ はそれと鉛直方向の歪みである。応力は法線応力のみで、等方的圧力をpとして、

$$\sigma_{11} = \sigma_{\rm T} - p, \quad \sigma_{22} = \sigma_{33} = -p$$
 (4.A.1)

と書ける。ここで、 $\sigma_{\rm T}$ は伸長応力である。式 (3.165)より

$$\sigma_{11}(t) = \int_{-\infty}^{t} \{\frac{2}{3}G(t-t')[\dot{\gamma}_{11}(t') - \dot{\gamma}_{22}(t')] + \frac{1}{2}K(t-t')[\dot{\gamma}_{11}(t') + 2\dot{\gamma}_{22}(t')]\}dt'$$
(4.A.2)

$$\sigma_{22}(t) = \int_{-\infty}^{t} \left\{ \frac{1}{3} G(t - t') [\dot{\gamma}_{22}(t') - \dot{\gamma}_{11}(t')] + \frac{1}{2} K(t - t') [\dot{\gamma}_{11}(t') + 2\dot{\gamma}_{22}(t')] \right\} dt'$$

= $-p$ (4.A.3)

と計算できる。これら 2 つの式から K(t - t') を含む項を消去すると

$$\sigma_{11}(t) = \int_{-\infty}^{t} G(t - t') [\dot{\gamma}_{11}(t') - \dot{\gamma}_{22}(t')] dt' - p \qquad (4.A.4)$$

が得られる。したがって、

$$\sigma_{\rm T} = \int_{-\infty}^{t} G(t - t') \dot{\gamma}_{11}(t') dt' - \int_{-\infty}^{t} G(t - t') \dot{\gamma}_{22}(t') dt' \qquad (4.A.5)$$

となる。

.

いま、時間 t = 0 で瞬間的に伸長歪み ϵ を加え、その後 $\epsilon = -$ 定として 伸長応力 $\sigma_{\rm T}$ の緩和を測定するものとする。このとき、体積は一定とする。 式 (3.59) を参照すると、 $\dot{\gamma}_{11}(t') = 2\epsilon\delta(t')$ 、 $\dot{\gamma}_{22}(t') = -\epsilon\delta(t')$ と書ける。 式 (3.59) において、 $a_1^2 = (1+\epsilon)^2$ 、 $a_1^{-1} = (1+\epsilon)^{-1}$ である。 $\epsilon << 1$ としてこれらを展開し、 ϵ の1次の項までをとると上の関係が得られる。

これらの関係を式 (4.A.5) に代入して計算すると

$$\sigma_{\rm T} = 3\epsilon G(t) \tag{4.A.6}$$

が得られる。したがって、縦緩和弾性率 $L(t) \ge \sigma_{T}/\epsilon$ で定義すると

$$L(t) = 3G(t) \tag{4.A.7}$$

の関係がズリ緩和弾性率(緩和剛性率)との間にあることが解る。

4.B 相互拡散、自己拡散、トレイサー拡散について

相互拡散係数、自己拡散係数、トレイサー拡散係数の区別について藤田に よる興味深い考察がある(私信)。それをここで記しておくことにする。

[基本的関係]

温度 T と圧力 p が一定の成分 1 と 2 から成る 2 成分系を考える。成分 i の部分比容 v_1 は溶液の組成には依らないものとする。このとき、成分の 混合による体積の変化は生じない。

いま、x方向の1次元拡散を考えることにする。空間に固定したx軸上のある点でのx軸に垂直な面を S_f とし、その面上における成分iの平均速度を u_i 、質量濃度を c_i とする。面 S_f についての成分iの質量流束 j_i は

$$j_i \equiv c_i u_i \tag{4.B.1}$$

で定義される。 平均速度 u^m と u^v を

$$u^m \equiv \frac{c_1 u_1 + c_2 u_2}{c_1 + c_2} \tag{4.B.2}$$

$$u^{v} \equiv \frac{v_{1}c_{1}u_{1} + v_{2}c_{2}u_{2}}{v_{1}c_{1} + v_{2}c_{2}}$$
(4.B.3)

で定義すると、これらはそれぞれ面 S_f における局所質量中心および局所 体積中心の速度である。これらの速度で動く x 軸に垂直な面をそれぞれ S_m、S_v とする。面 S_m と S_v についての成分 i の質量流束をそれぞれ j_i^m 、 j_i^v とすると

$$j_i^m = c_i(u_i - u^m) = j_i - c_i u^m$$
 (4.B.4)

$$j_i^v = c_i(u_i - u^v) = j_i - c_i u^v$$
 (4.B.5)

である。これらの式から

$$j_1^m + j_2^m = 0 (4.B.6)$$

$$v_1 j_1^v + v_2 j_2^v = 0 \tag{4.B.7}$$

となる。したがって、2つの成分の j_i^m あるいは j_i^v は互いに独立ではない。 [相互拡散係数]

非平衡熱力学によると (文献 11)、¹¹ 成分 *i* の流束 *j*^{*m*}_{*i*} は

$$j_i^m = -K_i c_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x}\right)_{T,p} \tag{4.B.8}$$

と表される。ここで、 μ_i は成分 *i* の化学ポテンシャル、 K_i は現象論的係数でいずれも温度、圧力、溶液組成の函数である。この式を

$$j_i^m = -K_i c_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_{t,p}$$
(4.B.9)

と書き換えて、

$$D_1^m \equiv K_1 c_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}\right)_{T,p} \tag{4.B.10}$$

$$D_2^m \equiv K_2 c_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2}\right)_{T,p} \tag{4.B.11}$$

で、 D_i^m を定義すると、 j_1^m と j_2^m は

$$j_1^m = -D_1^m \left(\frac{\partial c_1}{\partial x}\right)_{T,p} \tag{4.B.12}$$

$$j_2^m = -D_2^m \left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)_{T,p} \tag{4.B.13}$$

と表すことができる。この *D*^{*m*} を質量固定拡散係数と云う。 式 (4.B.6) より

$$D_1^m \left(\frac{\partial c_1}{\partial x}\right)_{T,p} + D_2^m \left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)_{T,p} = 0 \qquad (4.B.14)$$

が成り立つ。v_iが溶液組成に依存しないという先の仮定と

$$c_1 v_1 + c_2 v_2 = 1 \tag{4.B.15}$$

の関係を用いると

$$v_1 \left(\frac{\partial c_1}{\partial x}\right)_{T,p} + v_2 \left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)_{T,p} = 0$$
(4.B.16)

が導かれる。したがって、式 (4.B.14) より

$$v_2 D_1^m = v_1 D_2^m \tag{4.B.17}$$

となる。この式は両成分の質量固定拡散係数が独立ではないことを示す。 式 (4.B.4) と (4.B.5) より

$$j_1^m - j_1^v = c_1(u^v - u^m) \tag{4.B.18}$$

が得られる。式 (4.B.2) と (4.B.3) および式 (4.B.15) より

$$u^{v} - u^{m} = v_{1}c_{1}u_{1} + v_{2}c_{1}u_{2} - \frac{c_{1}u_{1} + c_{1}u_{2}}{c_{1} + c_{2}}$$
$$= \frac{(v_{1} - v_{2})c_{1}c_{2}(u_{1} - u_{2})}{c_{1} + c_{2}}$$
(4.B.19)

となる。式 (4.B.5) より

$$u_1 - u_2 = \frac{j_1^v}{c_1} - \frac{j_2^v}{c_2} \tag{4.B.20}$$

となるが、式 (4.B.7) を用いるとこの式は

$$u_1 - u_2 = \frac{J_1^v}{c_1 c_2 v_2} \tag{4.B.21}$$
4.B 相互拡散、自己拡散、トレイサー拡散について 175

と書ける。したがって、式 (4.B.19) は

$$u^{v} - u^{m} = \frac{(v_{1} - v_{2})j_{1}^{v}}{v_{2}(c_{1} + c_{2})}$$
(4.B.22)

と書ける。この式を式 (4.B.18) に代入すると

$$j_1^m = \frac{j_1^v}{v_2(c_1 + c_2)} \tag{4.B.23}$$

が得られる。

同様にして

$$j_2^m = \frac{j_2^v}{v_1(c_1 + c_2)} \tag{4.B.24}$$

を得ることができる。

式 (4.B.23) を式 (4.B.12) に、式 (4.B.24) を式 (4.B.13) に代入すると

$$j_1^v = -D_1^v \left(\frac{\partial c_1}{\partial x}\right)_{T,p} \tag{4.B.25}$$

$$j_2^v = -D_2^v \left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)_{T,p} \tag{4.B.26}$$

を得ることができる。ただし、

$$D_1^v \equiv D_1^m v_2(c_1 + c_2) \qquad D_2^v \equiv D_2^m v_1(c_1 + c_2) \tag{4.B.27}$$

である。このように定義される D_i^v を成分 i の体積固定拡散係数と云う。 これらの定義式は、式 (4.B.17) を用いると

$$D_1^v = D_2^v \equiv D^v \tag{4.B.28}$$

を与える。すなわち、両成分の体積固定拡散係数は等しい。ここで定義する *D^v* が相互拡散係数と呼ばれる。

定温、定圧下の2成分系に対して、Gibbs-Duhemの関係は

$$\frac{c_1}{M_1} \mathrm{d}\mu_1 + \frac{c_2}{M_2} \mathrm{d}\mu_2 = 0 \tag{4.B.29}$$

を与える。ここで、 M_i は成分 i の分子量である。式 (4.B.15) より、d $c_1 = -(v_2/v_1)$ d c_2 であるから、この式は

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial c_2}\right)_{T,p} = \frac{c_1 M_2 v_2}{c_2 M_1 v_1} \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial c_1}\right)_{T,p} \tag{4.B.30}$$

を与える。この式を式 (4.B.11) に代入して

$$D_{2}^{m} = \frac{c_{1}M_{2}v_{2}}{M_{1}v_{1}} \left(\frac{\partial\mu_{1}}{\partial c_{1}}\right)_{T,p}$$
(4.B.31)

を得ることができる。この式と式 (4.B.10) より

$$\frac{D_2^m}{D_1^m} = \frac{M_2 v_2}{M_1 v_1} \frac{K_2}{K_1} \tag{4.B.32}$$

が得られる。この式と式 (4.B.17) から、*K*₁ と *K*₂ の間に

$$M_2 K_2 = M_1 K_1 \tag{4.B.33}$$

の関係があることが解る。

式 (4.B.10) と (4.B.27) および式 (4.B.28) から

$$D^{v} = K_{1}c_{1}v_{2}(c_{1} + c_{2})\left(\frac{\partial\mu_{1}}{\partial c_{1}}\right)_{T,p}$$
(4.B.34)

を得ることができる。これが非平衡熱力学与える相互拡散係数の内容である。*K*₁(あるいは *K*₂)の中身については熱力学は何も教えない。

本文中の式 (4.46) は、粘弾性緩和の項を無視し、相互拡散係数 D が濃度に依存するとして、ここで扱っている 1 次元の拡散に還元すると

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D^v \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{T,p} \right]$$
(4.B.35)

を与える。これがよく知られた Fick の拡散方程式である。濃度勾配法、吸 着法などの古典的方法、動的光散乱法などによる相互拡散係数の測定原理 はこの式の解を基礎にしている。

[自己拡散係数]

巨視的には均一な溶液中においても、各成分の分子は熱エネルギーに よってランダムな運動をしている。成分 i の分子 ik の重心が初め点 P に あり、ランダムな運動により時間 t 後に点 Q に至ったとし、P と Q の距離 を r_{ik} で表す。成分 i の全ての分子についての r_{ik}^2 の平均を $\langle r_i^2 \rangle$ と書くと、

$$\langle r_i^2 \rangle = \frac{1}{N_i} \sum_{k=1}^{N_i} r_{ik}^2$$
 (4.B.36)

である。ただし、 N_i は成分 i の分子の数である。 $\langle r_i^2 \rangle$ は時間 t の函数で あるが、 $t \to \infty$ の極限で $\langle r_i^2 \rangle / t$ は一定値に収斂する。この極限値は拡散 係数と同じ次元を持っている。ランダムな運動は 3 次元的に起こるので、 この極限値の 1/6 を自己拡散係数と呼ぶ。これを D_i^* で表すと

$$D_i^* \equiv \lim_{t \to \infty} \frac{\langle r_i^2 \rangle}{6t} \tag{4.B.37}$$

である。このように自己拡散係数は理論的に定義される量で、実験的に測 定できる量ではない。

[相互拡散係数とトレーサー拡散係数]

トレーサー拡散係数の物理的内容を知るには多成分系における分子の運動に関する統計力学的考察を要する。また、相互拡散係数とトレーサー拡散係数の関係を調べるには、式 (4.B.34)の K_1 の物理的内容を知らねばならない。多成分系における分子運動を扱った理論の1つに Bearmanの理論 (文献 15)¹⁵ がある。

外力が働いていない場合、ある成分の分子 i が受ける力は熱力学的な推進力 $-(1/N_A)(\partial \mu_i/\partial x)_{T,p}$ および他の成分の分子との摩擦による抵抗力 F_i である。慣性力を無視すると、分子 i の運動方程式は

$$-\frac{1}{N_{\rm A}} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x}\right)_{T,p} - F_i = 0 \tag{4.B.38}$$

と書ける。 F_i は接触する 2 つの分子の速度の差に比例する。成分 i の分子 1 個が成分 j の分子に接触する確率は成分 j の分子数濃度 $N_{\rm A}c_j/M_j$ に比例する。したがって、 F_i は

$$F_{i} = N_{\rm A} \sum_{j=1}^{N} \frac{\zeta_{ij} c_{j} (u_{i} - u_{j})}{M_{j}}$$
(4.B.39)

と表される。ここで、Nは成分の数である。したがって、式 (4.B.38) より

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial x}\right)_{T,p} = -N_{\rm A}^2 \sum_{j=1}^N \frac{\zeta_{ij} c_j (u_i - u_j)}{M_j} \tag{4.B.40}$$

が得られる。比例係数 ζ_{ij} を分子 i - j 間の摩擦係数と呼ぶ。 $\zeta_{ij} = \zeta_{ji}$ である。2 成分系の場合、この式は

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x}\right)_{T,p} = -\frac{N_A^2}{M_2}\zeta_{12}c_2(u_1 - u_2) \tag{4.B.41}$$

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x}\right)_{T,p} = -\frac{N_{\rm A}^2}{M_1}\zeta_{12}c_1(u_2 - u_1) \tag{4.B.42}$$

となる。これらの式が Gibbs-Duhem の関係を満たすことは容易に示すことができる。これは理論が満足しなければならない点である。式 (4.B.20)を用いると、式 (4.B.41) と (4.B.42) は

$$j_1^v = -\frac{M_2 c_1 v_2}{N_A^2 \zeta_{12}} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial c_1}{\partial x}\right)_{T,p}$$
(4.B.43)

$$j_2^v = -\frac{M_1 c_2 v_1}{N_A^2 \zeta_{12}} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)_{T,p}$$
(4.B.44)

と書き換えられる。これらの式をそれぞれ式 (4.B.25)、(4.B.26) と比較す ると

$$D_{1}^{v} = \frac{M_{2}c_{1}v_{2}}{N_{A}^{2}\zeta_{12}} \left(\frac{\partial\mu_{1}}{\partial c_{1}}\right)_{T,p}$$
(4.B.45)

$$D_2^v = \frac{M_1 c_2 v_1}{N_A^2 \zeta_{12}} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2}\right)_{T,p}$$
(4.B.46)

を得ることができる。これらの式は非平衡熱力学の要請、式 (4.B.28) を満た す。これも理論が妥当であることを示している。式 (4.B.45) と式 (4.B.34) の比較から

$$K_1 = \frac{M_2}{(c_1 + c_2)N_A^2\zeta_{12}} \tag{4.B.47}$$

が得られる。これが Bearman 理論による K_1 の物理的内容である。 K_1 は 分子 1 と 2 の摩擦係数に逆比例する量であることが解る。 トレーサー法では、静止した多成分系におけるある成分の分子の拡散係 数を求めたいとき、その成分にラベルした同一成分を微量加えてその熱運 動を種々の手段で追及する。この方法には、放射性同位元素置換(放射能 測定)、重原子置換(赤外吸収法)、スピンラベル(磁場勾配核磁気共鳴法)、 蛍光分子付加(強制 Rayleigh 散乱法)などがある。

いま、静止した2成分溶液中の成分1の拡散係数を求めたいとする。こ の場合、溶液はラベルしない成分1、2とラベルした微量成分1から成る 3成分系と見なさなければならない。ラベルした微量成分を成分3とする と、式(4.B.39)より

$$F_3 = N_{\rm A} \left[\frac{c_1}{M_1} \zeta_{31}(u_3 - u_1) + \frac{c_2}{M_2} \zeta_{32}(u_3 - u_2) \right]$$
(4.B.48)

が得られる。ここで、事実上 $\zeta_{31} = \zeta_{11}$ 、 $\zeta_{32} = \zeta_{12}$ であり、 $u_1 = 0$ 、 $u_2 = 0$ である。したがって、式 (4.B.40) より

$$\left(\frac{\partial\mu_3}{\partial x}\right)_{T,p} = -N_{\rm A}^2 \left(\frac{c_1}{M_1}\zeta_{11} + \frac{c_2}{M_2}\zeta_{12}\right) \frac{j_3}{c_3} \tag{4.B.49}$$

となる。ここで、 j_3 は成分 3 の流束で、 $j_3 \equiv c_3 u_3$ である。式 (4.B.25) と (4.B.26) に倣って

$$j_3 = -D_3 \left(\frac{\partial c_3}{\partial x}\right)_{T,p} \tag{4.B.50}$$

と表し、拡散係数 D₃ を定義する。この式と式 (4.B.49) より

$$D_3 = \frac{1}{N_{\rm A}^2 [\zeta_{11}(c_1/M_1) + \zeta_{12}(c_2/M_2)]} \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial \ln c_3}\right)_{T,p}$$
(4.B.51)

が得られる。成分 3 の濃度は低いので、 $\mu_3 = \mu_3^\circ + RT \ln c_3$ と書ける。したがって、 D_3 は

$$D_3 = \frac{RT}{N_A^2[\zeta_{11}(c_1/M_1) + \zeta_{12}(c_2/M_2)]}$$
(4.B.52)

と表される。

式 (4.B.50) がトレーサー法の基礎である。したがって、この方法で求 められる拡散係数は式 (4.B.52) で表される D_3 になる。この拡散係数をト レーサー拡散係数と呼び、D^{tr}で表す。纏めると

$$D_1^{\rm tr} = \frac{RT}{N_{\rm A}^2 [\zeta_{11}(c_1/M_1) + \zeta_{12}(c_2/M_2)]}$$
(4.B.53)

$$D_2^{\rm tr} = \frac{RT}{N_{\rm A}^2 [\zeta_{12}(c_1/M_1) + \zeta_{22}(c_2/M_2)]}$$
(4.B.54)

となる。この D_i^{tr} を自己拡散係数 D_i^* と同一視することはできない。先に 述べたように、 D_i^* は決定する手段のない量である。

Bearman 理論によると、相互拡散係数 D^v とトレーサー拡散係数 D_i^{tr} の違いは、 D^v が摩擦係数 ζ_{12} のみに依存するのに対して D_i^{tr} が ζ_{12} だけ でなく、 ζ_{ii} にも依っていることである。これは、Brown 運動するラベル された分子が成分 1 と 2 の双方の分子と摩擦しあうことによっている。こ れらの摩擦係数のうち ζ_{12} は相互拡散係数の測定から求められるが、 ζ_{ii} を 決定する手段は未だ開発されていない。

式 (4.B.45) と (4.B.53) より

$$\frac{D^v}{D_1^{\text{tr}}} = \frac{v_2}{RT} \left(\frac{\zeta_{11} M_2}{\zeta_{12} M_1} c_1 + c_2 \right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln c_1} \right)_{T,p}$$
(4.B.55)

が得られる。熱力学因子 Z_i を

$$Z_i \equiv \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \ln \phi_i} \right)_{T,p} \tag{4.B.56}$$

で定義し、

$$\frac{D^v}{D_i^{\rm tr}} = \beta_i Z_i \tag{4.B.57}$$

と表すことにする。ここで、 ϕ_i は成分 i の体積分率で、 $\phi_i = v_i c_i$ である。 式 (4.B.55) から

$$\beta_1 = 1 + \left(\frac{M_2 v_2}{M_1 v_1} \frac{\zeta_{11}}{\zeta_{12}} - 1\right) \phi_1 \tag{4.B.58}$$

が求められる。同様にして、

$$\beta_2 = 1 + \left(\frac{M_1 v_1}{M_2 v_2} \frac{\zeta_{22}}{\zeta_{12}} - 1\right) \phi_2 \tag{4.B.59}$$

となる。これらの式から $\phi_i = 0$ で、 $\beta_i = 1$ であることが解る。また、 $\phi_i \rightarrow 0$ で、 $Z_i \rightarrow 1$ である。したがって、 $\phi_1 \rightarrow 0$ では $D^v = D_1^{tr}$ であり、 $\phi_2 \rightarrow 0$ すなわち $\phi_1 \rightarrow 1$ では $D^v = D_2^{tr}$ である。すなわち、対象として いる成分の無限稀釈状態ではその成分のトレーサー拡散係数と相互拡散係 数は一致する。これはよく知られている関係である。

4.C Bearmanの理論

ここでは、Bearman の理論^{9,10}の概略を述べる。 ν 成分から成る系を考える。系の温度 T は一定かつ均一であって、熱の流れは無いとする。また、重力、電磁気力などの外力は無視できるものとする。成分 α の分子の 運動方程式は以下の式で表される。

$$\frac{\partial m_{\alpha} c'_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\boldsymbol{\sigma}_{\alpha} - m_{\alpha} c'_{\alpha} (\mathbf{u}_{\alpha} \mathbf{u} + \mathbf{u} \mathbf{u}_{\alpha} - \mathbf{u} \mathbf{u}) \right] - c'_{\alpha} \nabla \mu'_{\alpha} + c'_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}$$
$$\alpha = 1, 2, \cdots, \nu \tag{4.C.1}$$

ここで、 m_{α} は成分 α の分子の質量、 c'_{α} は成分 α の平均数濃度、 \mathbf{u}_{α} は成 分 α の平均速度、 \mathbf{u} は系の質量中心の平均速度である。また、 $\boldsymbol{\sigma}_{\alpha}$ は成分 α の荷う部分応力、 μ'_{α} は成分 α の化学ポテンシャルで、力 \mathbf{F}_{α} は

$$\mathbf{F}_{\alpha} = -\sum_{\beta=1}^{\nu} c_{\beta}' \zeta_{\alpha\beta} (\mathbf{u}_{\alpha} - \mathbf{u}_{\beta}) \qquad \alpha = 1, 2, \cdots, \nu$$
(4.C.2)

と書ける。ここで、 $\zeta_{\alpha\beta}$ は成分 α と β の分子間の摩擦係数である。成分 α の流束 j'_{α} を

$$\mathbf{j}'_{\alpha} = c'_{\alpha}(\mathbf{u}_{\alpha} - \mathbf{u}) \qquad \alpha = 1, 2, \cdots, \nu$$
(4.C.3)

で定義すると式 (4.C.2) は

$$\mathbf{F}_{\alpha} = -\sum_{\beta=1}^{\nu} R_{\alpha\beta} \mathbf{j}_{\beta}' \quad \alpha = 1, 2, \cdots, \nu$$
 (4.C.4)

となる。ただし、

$$R_{\alpha\beta} = -\zeta_{\alpha\beta} \qquad \alpha \neq \beta \tag{4.C.5}$$

である。系全体の平均数濃度 c'、平均密度 ρ および応力 σ は

$$c' = \sum_{\alpha=1}^{\nu} c'_{\alpha} \tag{4.C.6}$$

$$\rho = \sum_{\alpha=1}^{\nu} m_{\alpha} c'_{\alpha} \tag{4.C.7}$$

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + \sum_{\alpha=1}^{\nu} \boldsymbol{\sigma}_{\alpha} \tag{4.C.8}$$

と書ける。

摩擦力 \mathbf{F}_{α} と流束 \mathbf{j}_{α} について以下の関係がある。

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} c'_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha} = 0 \tag{4.C.9}$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} m_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}' = 0 \tag{4.C.10}$$

これらの関係を用いると、式(4.C.4)より

$$\mathbf{F}_{\alpha} - \frac{m_{\alpha}}{m_{1}}\mathbf{F}_{1} = -\sum_{\beta=2}^{\nu} \left(R_{\alpha\beta} - \frac{m_{\alpha}}{m_{1}}R_{1\beta} - \frac{m_{\beta}}{m_{1}}R_{\alpha1} + \frac{R_{11}m_{\alpha}m_{\beta}}{m_{1}^{2}}\right)\mathbf{j}_{\beta}'$$

$$\alpha = 2, 3, \cdots, \nu$$
(4.C.11)

が得られる。逆に流束 \mathbf{j}'_{β} は

$$-\mathbf{j}_{\beta}' = \sum_{\alpha=2}^{\nu} \Omega_{\beta\alpha}' \left(\mathbf{F}_{\alpha} - \frac{m_{\alpha}}{m_{1}} \mathbf{F}_{1} \right) \qquad \beta = 2, 3, \cdots, \nu$$
(4.C.12)

と書ける。ここで、現象論的係数である易動度 $\Omega'_{eta lpha}$ は $R_{lpha eta}$ の逆行列である。

連続の式

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} = \nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma} - \rho \mathbf{u} \mathbf{u}) \tag{4.C.13}$$

$$\frac{\partial c'_{\alpha}}{\partial t} + \nabla \cdot c'_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha} = 0 \qquad (4.C.14)$$

を用いて、式 (4.C.1) から \mathbf{u}_{α} を消去すると

$$\mathbf{F}_{\alpha} = \nabla \mu_{\alpha}' + \frac{m_{\alpha}}{c_{\alpha}'} \frac{\partial \mathbf{j}_{\alpha}'}{\partial t} + \frac{m_{\alpha}}{c_{\alpha}'} [\nabla \cdot (\mathbf{u} \mathbf{j}_{\alpha}' + \mathbf{j}_{\alpha}' \mathbf{u}) - \mathbf{u} \nabla \cdot \mathbf{j}_{\alpha}'] + \frac{m_{\alpha}}{\rho} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} - \frac{1}{c_{\alpha}'} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\alpha} \alpha = 1, 2, \cdots, \nu$$
(4.C.15)

が得られる。この式を式 (4.C.12) に代入すると、流束 $\mathbf{j}_{\boldsymbol{\beta}}'$ は

$$-\mathbf{j}_{\beta}' = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \Omega_{\beta\alpha}' \nabla \mu_{\alpha}' + \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{m_{\alpha} \Omega_{\beta\alpha}'}{c_{\alpha}'} \frac{\partial \mathbf{j}_{\alpha}'}{\partial t} - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{\Omega_{\beta\alpha}'}{c_{\alpha}'} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\alpha} + \sum_{\alpha} \frac{m_{\alpha} \Omega_{\beta\alpha}'}{c_{\alpha}'} [\nabla \cdot (\mathbf{u}\mathbf{j}_{\alpha}' + \mathbf{j}_{\alpha}'\mathbf{u}) - \mathbf{u}\nabla \cdot \mathbf{j}_{\alpha}']$$

$$\beta = 1, 2, \cdots, \nu \qquad (4.C.16)$$

と表される。この式は

$$-\mathbf{j}_{\beta}' = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \Omega_{\beta\alpha}' \mathbf{Z}_{\alpha}' \qquad \beta = 1, 2, \cdots, \nu$$
(4.C.17)

$$\mathbf{Z}_{\alpha}' \equiv \nabla \mu_{\alpha}' + \frac{m_{\alpha}}{c_{\alpha}'} \frac{\partial \mathbf{j}_{\alpha}'}{\partial t} - \frac{1}{c_{\alpha}'} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\alpha} + \frac{m_{\alpha}}{c_{\alpha}'} [\nabla \cdot (\mathbf{u}\mathbf{j}_{\alpha}' + \mathbf{j}_{\alpha}'\mathbf{u}) - \mathbf{u}\nabla \cdot \mathbf{j}_{\alpha}']$$
(4.C.18)

と書くことができる。Onsager の相反則より

$$\Omega_{\alpha\beta}' = \Omega_{\beta\alpha}' \tag{4.C.19}$$

であり、式 (4.C.16) を式 4.C.10) に代入すると

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} m_{\alpha} \Omega_{\alpha\beta}' = 0, \qquad \beta = 1, 2, \cdots, \nu$$
(4.C.20)

が得られる。これらの式から 2 成分系については本文の式 (4.29) が得ら れる。(この補遺では、本文の表記と異なり、Bearman の原論文に沿って 分子質量 m_{α} 等を顕わに用いた形になっていることに注意されたい。例え ば本文中の流束 \mathbf{j}_{α} は補遺中の流束 $\mathbf{j}'_{\alpha} \geq \mathbf{j}_{\alpha} = m_{\alpha}\mathbf{j}'_{\alpha}$ の関係になる。また、 本文中の易動度 $\Omega_{\alpha\beta}$ は補遺中の $m_{\alpha}m_{\beta}\Omega'_{\alpha\beta}$ に等しい。)



図 4.11 単位系 (pascal, poise, stokes, newton, kelvin, joule, Ångström)



図 4.12 Herakleitos Ephesios (BC 540-480) (レオロジーの開祖?)

4.D 関連する人々

panta rhei —Heracleitos—

4.D 関連する人々



 \blacksquare 4.13 Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821/8/31–1894/9/8)



☑ 4.14 Josiah Willard Gibbs (1839/2/11-1903/4/28)



☑ 4.15 Jacobus Henricus van't Hoff (1852/8/30−1911/3/1)



☑ 4.16 Adolf Eugen Fick (1829/8/3−1901/8/21)

4.D 関連する人々



⊠ 4.17 Lars Onsager (1903/11/27-1976/10/5)



☑ **4.18** John Gamble Kirkwood (1907/5/30−1959/8/9)



☑ 4.19 Petrus Josephus Wilhelmus Debije (1884/3/24−1966/11/2)



 \boxtimes 4.20 Lord Rayleigh (John William Strutt) (1842/11/12–1919/6/30)

4.D 関連する人々



2 4.21 Robert Brown (1773/12/21-1858/6/10)



⊠ 4.22 Jean Baptiste Perrin (1870/9/30−1942/4/17)



☑ 4.23 George Gabriel Stokes (1819/8/13−1903/2/1)



☑ 4.24 Albert Einstein (1879/3/14−1955/4/18)

参考文献

- B. J. Berne and R. Pecora, "Dynamic Light Scattering," John Wiley & Sons, New York, 1976.
- W. Brown, Ed., "Dynamic Light Scattering," Clarendon Press, Oxford, 1993.
- 3. 倉田道夫、「高分子工業化学 III」、朝倉書店、1975.
- J. Crank, "The Mathematics of Diffusion," 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
- C. J. Durning and M. Tabor, *Macromolecules*, **19**, 2220 (1986); C. J. Durning, *J. Polym. Sci.*, *Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1831 (1985).
- S. R. Lustig, J. M. Caruthers, and N. A. Peppas, *Chem. Eng. Sci.*, 47, 3037 (1992).
- 7. Y. Einaga and H. Fujita, Polymer, 40, 565 (1999).
- 8. Y. Einaga and D. Karube, Polymer, 40, 157 (1998).
- 9. R. J. Bearman and J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 28, 136 (1958).
- 10. R. J. Bearman, J. Chem. Phys., 31, 751 (1959).
- 11. 藤田博、小畠陽之助訳 「非平衡の熱力学」D. D. Fitts 著、東京化学 同人、1968.
- 12. B. D. Coleman and W. Noll, Rev. Mod. Phys., 33, 239 (1961).
- J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1980.
- 14. Y. Einaga, A. Itaya, and M. Takaoka, *Polymer*, 43, 4869 (2002).
- 15. R. J. Bearman, J. Phys. Chem., 65, 1961 (1961).
- 16. 榮永義之、「光散乱講義ノート」電子版、第5章、2009. http://www.molsci.polym.kyoto-u.ac.jp/archive.html

索 引

Einstein ······ 191
Einstein の式165
Einstein の縮約規約 66
Avogadro ······ 3
1 次キュムラント 159
一軸伸長75
渦度テンソル 74
埋め込み座標系63
運動量保存則150
Erichaan 146
Ericksen ······ 140
円錐-円板間のスリ 81
エントロピー弾性97
Euler 146
Euler の式19
Eulerian 表記 67
応力緩和10
応力テンソル 83
Ostwald ······ 146
Oseen146
Oldroyd······ 146
Ångström $\cdots 3$, 184
Onsager 191

Onsager の相反則152
Kirkwood ·····191
回復性変形 15
重なり濃度1
ガラス領域 35
絡み合い35
緩和スペクトル 24
緩和弾性率 11
規格化自己相関函数 155
Gibbs 191
Gibbs-Duhem の関係 … 153
協同拡散係数159
共変テンソル 118
極分解定理 71
Couette146
Couette 流動 109
空間座標系 64
Guth60
Kuhn60
楔型スペクトル33
クリープ 12
クリープ回復 15
クリープコンプライアンス…13

索 引

Green146	ズリ応力85
	ズリ勾配 79
計量テンソル 66	ズリ速度 79
Kelvin60	
構成原理62	静的粘弹性函数35
構成方程式 61	相互拡散係数 154
剛性率6	相対粘度52
構造因子42	損失コンプライアンス ····· 21
高分子濃厚系1	損失正接19
Cauchy146	損失弾性率 19
Cauchy-Green テンソル…71	
Coleman ······146	第一法線応力差86
Cox-Merz の関係 102	体積緩和弾性率96
ゴム状液体の理論96	体積固定拡散係数175
ゴム状平坦領域35	体積力83
ゴム弾性論 97	第二法線応力差86
固有粘度	たたみ込み積分49
	縦緩和弾性率 155
最長緩和時間 44	単純ズリ変形 77
散乱ベクトル 148	単純流体の理論 87
	弾性率6
Siegert の関係156	
自己拡散係数 176	遅延スペクトル 25
質量固定拡散係数174	貯蔵コンプライアンス21
Zimm 60	貯蔵弾性率 19
Zimm 理論 ·······54	沈降係数 51
終端領域35	
Joule184	Truesdell ······146
Stokes191	定常 (流) 状態14
Stokes-Einstein の関係 … 166	定常状態コンプライアンス…14
Stokes の式165	定常伸長流動76
stress overshoot 103	定常ズリ流動 79

定常流12
定常流粘度 41, 106
Determinism ······62
Debye191
転移領域 35

同心円筒間のズリ80
動的光散乱 147
動的構造因子 148
動的粘性率 22
動的粘弹性 17
動的粘弹性函数 35
トレーサー拡散係数 177

Navier $\cdots 146$

2 次粘弾性理論 90
2 次流体理論93
Newton60
Newton の粘性法則7
Newton 流体 7, 106

粘弹性拡散方程式 155
粘弹性固体 ·······10
粘弹性流体 10
粘度7
粘度の 3.4 乗則41

濃度散乱 147
濃度揺らぎ 147
Noll 146
ノルム (norm)89

 $Burgers \cdots 146$

Hagen146
パーマネントセット 15
Huggins 係数 52
Pascal184
Barus 効果 109
反変テンソル 118
歪み速度テンソル70
歪みテンソル67
左伸長テンソル71
非 Newton 粘性96
Bingham $\cdots 146$
van't Hoff191
Fick191
Fick の拡散方程式 176
Finger テンソル 73
Ferry60
Voigt 60
Voigt 模型47
複素コンプライアンス 21
複素弾性率 ······· 20
複素粘性率 ······· 22
Hooke60
Hooke 弾性体 6
Hooke の弾性法則6
物質微分73
物質保存則 150
Brown191
平衡弾性率 10
Heracleitos ······ 184
Perrin191

Helmholtz191 変形テンソルの不変量……101 Poiseuille.....146 Poiseuille の流れ …… 108 Poiseuille の法則 ……108 Poiseuille 流動………107 法線応力……85 Boltzmann ······ 60 Boltzmann の重畳原理 …… 8 Boltzmann 方程式……10 摩擦因子……42 摩擦係数………154 Maxwell 60 Maxwell 模型………46 Material Objectivity 62 Markovitz.....146 右伸長テンソル ……… 71 毛細管粘度計………108 山本三三三 ……… 146 揺らぎ …………… 151 4 次粘弾性理論……121 Rouse 行列 30 Lagrange ······146

Lagrangian 表記 …… 67

Rivlin------146 Rivlin-Ericksen テンソル… 92 流動曲線-------106 流動領域-------3

Lodge ………146 Lodge の構成方程式 …… 99

Weissenberg ······ 146