

ゴム弾性の動力学

理論高分子科学研究所 (ITPS) 田中文彦

内容要約：多くのゴム弾性のテキストには、試料の変形と応力との関係（応力曲線）、ゴムを構成する高分子鎖の性質とネットワーク弾性との関係、アフィン変形則、伸びきり効果などについて説明されているが、これらは各変形段階で力学的な平衡をたもちつつ十分にゆっくりと変形させた場合に限られる場合が多い。本稿では変形を時間依存するものとして「時間」変化と変形速度の効果を取り入れた描像でゴム弾性の分子論を再構築する。その結果得られた一般式に鎖の生成と消滅を付加項として考慮した「組み替えネットワーク理論」へと展開し、ゴムの化学緩和、自己修復、ゲルの組み替え流動、破壊などへの応用を概観する。

1 はじめに—アフィン網目の弾性論

ガウス鎖アフィン変形ゴム弾性論の復習から始めよう [1, 2, 3].

一辺 L の立方体の試料の x 軸に垂直な面に張力 f を印加し、 x 軸方向に λ_x 倍に伸長させる**一軸伸長**を考えよう。このとき試料は、 y, z 軸方向には $\lambda_y = \lambda_z$ 倍になっている。力をかける前の静置平衡状態では、各部分鎖はガウス分布

$$\Phi_0(\mathbf{r}_0) = \left(\frac{3}{2\pi\langle r^2 \rangle_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r_0^2}{2\langle r^2 \rangle_0}\right) \quad (1)$$

にしたがっているものとする*1。ここで、 \mathbf{r}_0 は、注目する部分鎖の末端間ベクトルで、2つの隣り合う架橋点を結んでいる。平均値 $\langle r^2 \rangle_0 = na^2$ は末端間ベクトル \mathbf{r} の2乗平均、 n は部分鎖のセグメント数である。W.Kuhn はさらに、高分子のセグメントの間にはたらく分子間力の効果や、鎖の間の絡まりあいの効果を省略したうえで、各部分鎖の末端間ベクトル \mathbf{r}_0 は、試料の巨視的な変形の度合い $(\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z)$ に比例して変形するという**アフィン変形仮定**をおいて、応力と変形との関係を見出した [4].

アフィン変形仮定は数式で表現すると、

$$\mathbf{r}_0 \longrightarrow \mathbf{r} = \hat{\lambda} \cdot \mathbf{r}_0 \quad (2)$$

となる。ここで $\hat{\lambda}$ は、対角線上に要素をもつテンソル

$$\hat{\lambda} \equiv \begin{bmatrix} \lambda_x & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_y & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_z \end{bmatrix} \quad (3)$$

で、変形テンソルとよばれ、試料の巨視的な変形の様式を表している。一軸伸長でなくもっと一般の変形の

場合には、非対角要素をもつようなテンソルで表される。例えば**剪断変形**の場合には

$$\hat{\lambda} \equiv \begin{bmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4)$$

であり、 γ は**剪断歪**である。式 (2) により、マクロな変形がゴムを構成する高分子鎖のミクロなコンホメーションと結びつくので、この式は連続体力学と高分子統計力学を結びつける要の部分である。

さて、試料中の部分鎖の総数を ν とすると、末端間ベクトルが \mathbf{r}_0 と $\mathbf{r}_0 + d\mathbf{r}_0$ との間の値をもつような部分鎖は系中に $\nu\Phi_0(\mathbf{r}_0)d\mathbf{r}_0$ 本あるはずで、これらが変形後に \mathbf{r} から $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ の値をとることになるので、鎖数保存則により

$$\nu\Phi_0(\mathbf{r}_0)d\mathbf{r}_0 = \nu\Phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (5)$$

が成り立つ。ここで、 $\Phi(\mathbf{r})$ は変形後の鎖の分布である。アフィン変形の仮定から \mathbf{r} は \mathbf{r}_0 と関係 (2) で結ばれている。末端間ベクトルが \mathbf{r} であるような鎖 1 本あたりに蓄えられている自由エネルギーは、ガウス鎖の近似では

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{3k_B T}{2\langle r^2 \rangle_0} r^2 \quad (6)$$

であるので、変形した状態でのネットワーク全体の自由エネルギーは

$$F(\hat{\lambda}) = \int \phi(\mathbf{r})\nu\Phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (7)$$

である。式 (6) を代入して、アフィン変形の仮定 (2) を使うと

$$\begin{aligned} F(\hat{\lambda}) &= \frac{3\nu k_B T}{2\langle r^2 \rangle_0} \int (\hat{\lambda} \cdot \mathbf{r}_0)^2 \Phi_0(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0 \\ &= \frac{\nu k_B T}{2\langle r^2 \rangle_0} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2) \langle r^2 \rangle_0 \end{aligned} \quad (8)$$

*1 本稿では後の都合のためガウス分布を記号 $\Phi_0(\mathbf{r})$ で表す。

となる。変形前の状態 $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 1$ での自由エネルギーを差し引くと、変形による自由エネルギー $\Delta F(\hat{\lambda}) \equiv F(\hat{\lambda}) - F(\hat{1})$ が

$$\Delta F(\hat{\lambda}) = \frac{\nu}{2} k_B T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (9)$$

となる。ことがわかる。通常、ゴムの試料では体積変化は無視できるほど小さいので、 $\lambda_x = \lambda$, $\lambda_y = \lambda_z = 1/\sqrt{\lambda}$ とおくことができる。張力 f は、熱力学の関係式から微分操作 $f = (\partial \Delta F / \partial (\lambda L))_T$ によって得られるので、これを実行すると

$$f = \frac{\nu k_B T}{L} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (10)$$

となる。この張力を初期断面積 L^2 で割ると、応力 (単位面積あたりの張力) σ が求まる。応力と伸長の関係は

$$\sigma = \frac{\nu k_B T}{L^3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (11)$$

となる。また、変形状態では断面積が L^2/λ になっているので、変形状態での単位面積当りの張力 τ で表した応力-伸長曲線は

$$\tau = \frac{\nu k_B T}{L^3} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (12)$$

となる。 ν/L^3 は単位体積中の部分鎖の数であるから、ゴムの重量密度 ρ と、部分鎖の分子量 M を使うと、 $\nu/L^3 = \rho N_A / M$ のように実測が容易な量で表すことができる。以上のように、部分鎖にアフィン変形の仮定をする理論を、**ゴム弾性の古典理論**、または**アフィンネットワーク理論**という。

ヤング率 ゴムのヤング率 E を求めるには、張力をさらに微分して

$$E = \lambda \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \right) = \frac{\rho R T}{M} \left(\lambda + \frac{2}{\lambda^2} \right) \quad (13)$$

の結果を得る。特に微小伸長では $\lambda = 1$ とおいて

$$E = \frac{3\rho k_B T}{M} \quad (14)$$

となる。たとえば、 $T = 300 \text{ K}$, $M = 10^4$, $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$ では $\nu/L^3 = 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$, $E = 7.4 \times 10^6 \text{ dyne cm}^{-2}$ となり、鉄のヤング率 $9 \times 10^{11} \text{ dyne cm}^{-2}$ の 10 万分の一程度である。鎖の熱運動が激しくなるほど部分鎖の張力が大きくなるから、このようにヤング率は温度に比例して大きくなるのである。これは高温で柔らかくなる金属とは反対の性質である。金属では原子間のポテンシャルエネルギーにより、原子は規則的な位置に配列して結晶をつくっている。

温度が上がると原子の熱運動が激しくなり、変形を復元させようとする力が弱められるので、弾性率が小さくなる。しかし、ゴムでは変形の自由エネルギーが、伸長による鎖の配位エントロピーの減少から生じるので、自由エネルギーが温度に比例して大きくなるのである。このように、エネルギー弾性とエントロピー弾性は温度依存性が逆傾向になるのである。

張力-伸長曲線 アフィンネットワーク理論はゴム弾性の特徴をうまく説明するが、応力-伸長曲線を詳しく調べると、実験結果からはずれることが知られている。実験では高伸長で張力の増大が著しい S 字型の曲線になるのに対し、理論では傾きが一定となる。これは鎖が伸びきりの状態となり、どこまでも線性に伸長するガウス鎖の仮定が成立しなくなるからである。L.R.G. Treloar はこのような鎖の伸びきり効果を取り入れるため、ガウス鎖の代わりにランジバン鎖 (自由回転鎖) を用いて Kuhn のアフィン網目理論を修正した [2]。張力の S 字型特性は、このように 1 本鎖の特性を精密化することでうまく説明することができる。

2 アフィン網目の動力学

以上の説明では、変形の各段階で試料は外力と力学的平衡状態にあるものと仮定している。以下、本稿ではこの仮定をとり除き、時間に依存する変形 $\hat{\lambda}(t)$ に対する応答として応力 $\hat{\sigma}(t)$ が発生するものと考えなおす。系中において、時刻 t で末端間ベクトルが \mathbf{r} の値をとっている部分鎖の数を $\psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$ とする。初期状態は変形がない静置平衡とするので、

$$\psi(\mathbf{r}, 0) = \nu \Phi_0(\mathbf{r}) \quad (15)$$

である。変形はアフィンであると仮定するので $t = 0$ において末端間ベクトルが \mathbf{r}_0 であった鎖は、時刻 t には

$$\mathbf{r} = \hat{\lambda}(t) \cdot \mathbf{r}_0 \quad (16)$$

の末端間ベクトルをもつことになる。さらに微小時間 $t + \Delta t$ においては

$$\mathbf{r}' = \hat{\lambda}(t + \Delta t) \cdot \mathbf{r}_0 \quad (17)$$

に移行するので、微小時間の前後で

$$\mathbf{r}' = \hat{\lambda}(t + \Delta t) \cdot \mathbf{r}_0 = \hat{\lambda}(t + \Delta t) \cdot \hat{\lambda}(t)^{-1} \cdot \mathbf{r} \quad (18)$$

の変化となる。

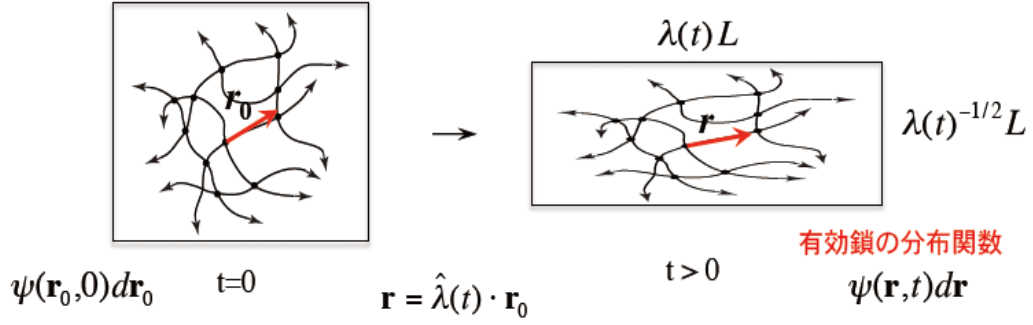


Fig.1 動的にみたときのアフィン変形仮定. 時間に依存する試料の変形にともない, ミクロ鎖も同一の変形を受けると仮定する.

微小時間 $\Delta t \ll 1$ の間では, Δt についてべき展開して

$$\begin{aligned} \hat{\lambda}(t + \Delta t) \cdot \hat{\lambda}(t)^{-1} \cdot \mathbf{r} &\simeq \left(\hat{\lambda}(t) + \frac{d\hat{\lambda}}{dt} \Delta t \right) \cdot \hat{\lambda}(t)^{-1} \\ &= \hat{\mathbf{1}} + \hat{\Lambda}(t) \Delta t \end{aligned} \quad (19)$$

となる. ここで

$$\hat{\Lambda}(t) \equiv \frac{d\hat{\lambda}}{dt} \cdot \hat{\lambda}^{-1} \quad (20)$$

は**変形速度テンソル**である. すなわち, 微小時間の間に鎖ベクトルは \mathbf{r} から

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \hat{\Lambda}(t) \cdot \mathbf{r} \Delta t \quad (21)$$

に変化することになり, 変化速度は

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} \equiv \mathbf{v}(t) = \hat{\Lambda}(t) \cdot \mathbf{r} \quad (22)$$

となる. 変形速度テンソルは数学的には変形テンソルの対数微分

$$\hat{\Lambda}(t) = \frac{d}{dt} \ln \hat{\lambda}(t) \quad (23)$$

で表せる^{*2}. これらの結果を鎖数保存則

$$\psi(\mathbf{r}', t + \Delta t) d\mathbf{r}' = \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (24)$$

に代入して,

$$d\mathbf{r}' = \text{Det}(1 + \hat{\Lambda} \Delta t) \simeq (\hat{\mathbf{1}} + \text{Tr} \hat{\Lambda} \Delta t) \cdot \mathbf{r} \quad (25)$$

に注意して Δt で展開し, 一次項をまとめると, 時間依存する変形に対するアフィンネットワーク理論の基礎方程式

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + (\hat{\Lambda} \cdot \mathbf{r})^T \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} + (\text{Tr} \hat{\Lambda}) \psi = 0 \quad (26)$$

^{*2} $\hat{\lambda}(t)^{-1}$ を右から掛けるか左から掛けるか迷うところであるが, 前者が正解である.

を得る. ここで, Det はテンソルの行列式, Tr はトレース, テンソルの右肩につけた T マークは転置テンソル^{*3}である. 第 3 項の $\text{Tr} \hat{\Lambda}$ は変形による体積変化を表すので, 改めて $W(t) \equiv \text{Tr} \hat{\Lambda}(t)$ と定義すると, アフィン方程式は

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \mathbf{v}(t)^T \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} + W(t) \psi = 0 \quad (27)$$

のように簡潔に表すことができる. 非圧縮性の変形では $W = 0$ である.

この方程式は多変数 (この場合 4 変数) の関数 ψ に関する 1 階線型偏微分方程式で, **Lagrange 微分方程式**とよばれているものの一例になっている. Lagrange 微分方程式の一般解は**特性曲線**の方程式を解くことにより簡単に求まる [5]. 上式に対応する特性曲線の方程式は

$$\frac{dt}{1} = \frac{dx}{v_x(t)} = \frac{dy}{v_y(t)} = \frac{dz}{v_z(t)} = \frac{d\psi}{-W(t)} \quad (28)$$

であり, x, y, z 成分をベクトルで書くと式 (22) に他ならない. 式 (23) に注意してこれを積分すると,

$$\mathbf{r}(t) = \exp \left[\int_0^t \hat{\Lambda}(t') dt' \right] \cdot \mathbf{r}_0 = \hat{\lambda}(t) \cdot \mathbf{r}_0 \quad (29)$$

というアフィン変換の関係に帰着する.

最後に ψ の式を積分すると

$$\ln \psi + \int_0^t W(t') dt' = C \quad (30)$$

となるが, 初期条件 (15) より積分定数 C が定まり

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \nu \Phi_0(\hat{\lambda}(t)^{-1} \cdot \mathbf{r}) \exp \left(- \int_0^t W(t') dt' \right) \quad (31)$$

^{*3} 対角線に対して対称に折り返したテンソルのこと.

となる。最後の W を含む指数因子は変数を \mathbf{r}_0 から \mathbf{r} に変換したときに生じるヤコビアン

$$\exp\left(-\int_0^t W(t')dt'\right) = \left|\frac{\partial \mathbf{r}_0}{\partial \mathbf{r}}\right| \quad (32)$$

である。

以上の結果を使って、変形状態における任意の物理量 Q の平均値を求めると

$$\begin{aligned} \bar{Q}(t) &\equiv \int Q(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r} \\ &= \nu \int Q(\mathbf{r})\Phi_0(\hat{\lambda}(t)^{-1} \cdot \mathbf{r}) \left|\frac{\partial \mathbf{r}_0}{\partial \mathbf{r}}\right| d\mathbf{r} \quad (33) \\ &= \nu \int Q(\hat{\lambda}(t) \cdot \mathbf{r}_0)\Phi_0(\mathbf{r}_0)d\mathbf{r}_0 \end{aligned}$$

となり、アフィンネットワークの基本式が得られる*4

具体的な例として一軸伸長における伸長応力を（自由エネルギーを経ないで）直接計算してみよう。高分子系における応力の一般的な表式は H.A.Kramers[6] により得られている。Kramers 公式は線状高分子にかぎらず、環状、分岐状高分子にも適用でき、分子の変形による応力発生メカニズムが深く考察されていて、力学的な部分の問題が完全に解かれている。今の場合、応力の i, j 成分は $Q = x_i f_j$ となり、式 (33) に対応して

$$\sigma_{i,j}(t) = \nu \int (x_i f_j)\Phi_0(\hat{\lambda}(t)^{-1} \cdot \mathbf{r}) \left|\frac{\partial \mathbf{r}_0}{\partial \mathbf{r}}\right| d\mathbf{r} - p\delta_{i,j} \quad (34)$$

となる。ここで

$$\mathbf{f} \equiv -k_B T \nabla \ln \Phi_0(\mathbf{r}) \quad (35)$$

は鎖の張力であり、応力の表式では不定項となる全圧力 p が差し引かれている。ガウス鎖モデルでは

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}(t) &= \nu \frac{3k_B T}{a^2} \int \left[(\mathbf{r}_0)^T \cdot (\hat{\lambda}(t)^T \cdot \hat{\lambda}(t)) \cdot \mathbf{r}_0 \right] \Phi_0(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0 \\ &\quad - p \hat{\mathbf{1}} \end{aligned} \quad (36)$$

成分に分けて計算すると

$$\sigma_{x,x} = \nu k_B T \lambda_x^2 - p \quad (37a)$$

$$\sigma_{y,y} = \nu k_B T \lambda_y^2 - p \quad (37b)$$

$$\sigma_{z,z} = \nu k_B T \lambda_z^2 - p \quad (37c)$$

側面は自由表面であるとする、 $\sigma_{y,y} = \sigma_{z,z} = 0$ なので圧力が求まり、これを伸長応力に代入し、 $\lambda_x = \lambda$ 、 $\lambda_y = \lambda_z = 1/\sqrt{\lambda}$ とおくと

$$\sigma_{x,x} = \nu k_B T \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (38)$$

*4 式 (8) はこの結果を自由エネルギーに適用したものである。

という、変形状態での断面積で割って定義した応力 (式 (12) に対応) が求まった。

3 消滅項の付加 (Tobolsky モデル)

これだけであれば、わざわざ時間変化する変形を含む方程式にゴム弾性理論を拡張する積極的な意味づけは難しいが、変形の過程で鎖の化学反応、切断、再生などが生じ、鎖数が保存しないような高分子ネットワークの粘弾性を研究する場合には、動的視点は強力な解析法となる。以下では、変形中に張力が上限に達し、架橋点から鎖末端が引き抜かれる場合や、ゴム中の不純物（イオン、酸素、オゾンなど）と鎖が化学反応をおこし、切断されるような場合を想定して、方程式の右辺に消滅項を導入する。

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + (\hat{\Lambda} \cdot \mathbf{r})^T \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} + (\text{Tr} \hat{\Lambda}) \psi = -\beta(r) \psi \quad (39)$$

ここで、 $\beta(r)$ は単位時間に鎖が切断される確率（**切断確率**）で、鎖の両末端間距離 r に依存するとしている。切断確率は鎖を構成するモノマー間の連結ボンド n 個の中の 1 個が、鎖の伸長にともなって初めて切断されるという事象がおこる確率で、確率論という **first passage time** の逆数であり、その導出にはモノマーのブラウン運動によるボンド障壁ポテンシャルからの脱出を含めた分子論的考察が必要である [7, 8, 9]。詳細は他の機会にゆずり、ここでは現象論的に $\beta(r)$ を取り扱うことにする。

鎖の切断は張力 $f(r)$ が限界値に達したときに起こるので、切断確率は f の増加関数である。そこで対称性を考慮してもっとも簡単な形

$$\beta(r) = \beta_0 [1 + g f(r)^2] \quad (40)$$

を仮定する。 g は切断と張力とのカップリング定数である。ガウス鎖の張力を代入すると

$$\beta(r) = \beta_0 + \beta_2 r^2 \quad (41)$$

の形となる。あるいは、切断確率が急激に増加する場合には

$$\beta(r) = \beta_0 \exp[g f(r)^2] \quad (42)$$

も候補にあげてよいだろう。

Tobolsky と共同研究者はゴムの酸化反応や、 Na^+ イオンによる架橋の切断の問題を調べるために一定値 $\beta(r) = \beta_0$ の切断確率を導入した [10, 11, 12, ?]。それで、以下では一定値切断確率の鎖消滅モデルを **Tobolsky モデル** とよぶことにしよう。

方程式 (39) の一般解は、前節と同様に特性曲線を解くことで得られる。結果は、式 (31) において W

を $\beta + W$ に置換した

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \nu_0 \Phi_0(\hat{\lambda}(t)^{-1} \cdot \mathbf{r}) \exp\left(-\int_0^t [\beta(\mathbf{r}(t')) + W(t')] dt'\right) \quad (43)$$

となる。ここで $\mathbf{r}(t') = \hat{\kappa}(t', t) \cdot \mathbf{r}$ は時刻 t' での鎖ベクトルで、簡単のために

$$\hat{\kappa}(t', t) \equiv \hat{\lambda}(t') \cdot \hat{\lambda}(t)^{-1} \quad (44)$$

の記法を用いた。鎖数が時間変化するので、初期値を明示するため、 $t = 0$ 時点での鎖数を ν_0 と記した。この式は、時刻 t における鎖数

$$\nu(t) = \nu_0 \exp\left(-\int_0^t \beta(\mathbf{r}(t')) dt'\right) \quad (45)$$

を用いると

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \nu(t) \Phi_0(\hat{\lambda}(t)^{-1} \cdot \mathbf{r}) \exp\left(-\int_0^t W(t') dt'\right) \quad (46)$$

のように表せるので、鎖数が保存される場合の解 (31) において形式的に鎖数だけが時間変化するものと考えた場合に該当する。

Tobolsky は鎖数が変形によらないで一定の減少率 β_0 で減少するという仮定のもとに、ゴムの化学緩和における応力の減少の説明を試みた。この仮定下では、応力緩和が化学反応速度と直接結びつき、減衰率 β_0 は切断反応の反応速度定数 k に一致する。また、大気中のオゾンや、ゴム中の不純物との反応では β_0 はそれらの濃度に比例する。実際いろいろな温度や環境下で応力の緩和を測定した結果、緩和時間 $\tau = 1/\beta_0$ が Arrhenius 活性型になることや、不純物の濃度に逆比例することが確認され、化学反応とレオロジーが結びついた新しい研究分野「ケモレオロジー」が開拓されたのである [13].

4 再生項の付加 (組み替えネットワークモデル)

次に、変形の仮定で鎖が切断されると同時に、いろいろなメカニズムで再生される場合にゴム弾性動力学を拡張しよう。右辺に再生項 G を加えると、基本方程式は

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + (\hat{\Lambda} \cdot \mathbf{r})^T \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} + (\text{Tr} \hat{\Lambda}) \psi = -\beta(r) \psi + G(\mathbf{r}, t) \quad (47)$$

となる [14, 15, 16, 17, 18]. 再生項の具体的な形は再生メカニズムにより異なるが、以下の小節で代表例を2つ調べる。

このような鎖が消滅・再生するネットワークの基本方程式については、特性曲線はこれまでと同一で

あるが、 ψ を決める方程式は

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{d\psi}{(\beta + W)\psi + G} \quad (48)$$

となり、非斉次項 G を含んでいる。その一般解は $G = 0$ の斉次方程式の一般解に、 $G \neq 0$ の場合の特殊解を加えておけばよい。結果は

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}, t) = & e^{-\int_0^t [\beta(\mathbf{r}(t') + W(t'))] dt'} \nu_0 \Phi_0(\hat{\lambda}(t)^{-1} \cdot \mathbf{r}) \\ & + \int_0^t dt' e^{-\int_{t'}^t [\beta(\mathbf{r}(t'') + W(t''))] dt''} G(\mathbf{r}(t'), t') \end{aligned} \quad (49)$$

となる。第1項が一般解で、初期において存在した鎖がそのまま時刻 t まで切断されずに存続した部分、第2項は特殊解に対応し、時刻 t' において生成した鎖が時刻 t まで存続した部分である。記法を簡単にするため、**存続確率**

$$\Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \equiv \int_0^t dt'' e^{-\int_{t'}^t [\beta(\mathbf{r}(t'') + W(t''))] dt''} \quad (50)$$

を導入すると、この解は

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}, t) = & \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, 0) \psi(\mathbf{r}_0, 0) \\ & + \int_0^t dt' \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') G(\mathbf{r}', t') \end{aligned} \quad (51)$$

のようにコンパクトに表せる。ここで、 $\mathbf{r}' = \hat{\kappa}(t', t) \cdot \mathbf{r}$ である。

これに対応して、任意の物理量の平均値は2つの部分に分離でき

$$\bar{Q}(t) = \bar{Q}_{\text{init}} + \bar{Q}_{\text{gen}} \quad (52)$$

となる。ここで

$$\bar{Q}_{\text{init}} \equiv \int d\mathbf{r} Q(\mathbf{r}) \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, 0) \nu_0 \Phi_0(\mathbf{r}_0) \quad (53a)$$

$$\bar{Q}_{\text{gen}} \equiv \int_0^t dt' \int d\mathbf{r} Q(\mathbf{r}) \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') G(\mathbf{r}', t') \quad (53b)$$

は、残存鎖による部分と生成鎖による部分である。この式で $Q = x_i f_j$ とおくと応力の (i, j) 成分が求まる。

4.1 有効鎖と自由末端鎖の組み替え

生成項の具体例として、有効鎖と自由末端鎖の間の組み替えがおこるようなネットワークを考えよう (図 2(a)). **有効鎖** とは隣りあう架橋点を結合するブリッジ鎖で、外力が伝播し、弾性的に活動的な鎖のことである。また、**自由末端鎖** とは一端が架橋点から解離していて外力の影響を受けずに自由に動きまわられる鎖のことである。両末端が短い疎水鎖で修飾された水溶性高分子 (テレケリック会合高分子) とよば

れる)は、水中で末端鎖がミセルを形成して架橋点となるので、このような場合の代表例である。疎水基は熱運動や外力でミセルから引き抜かれたり、ミセルに再結合したりする。

時刻 t において自由末端鎖が $\nu_d(t)$ 本存在するとすると、外力の影響を受けないので速やかに自由鎖のコンホメーションに緩和しているはずであるから、その鎖分布は

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \nu_d(t)\Phi_0(\mathbf{r}) \quad (54)$$

となるはずである*5。これを用いると、 α を単位時間あたりの**末端結合確率**として

$$G(\mathbf{r}, t) = \alpha\phi(\mathbf{r}, t) = \alpha\nu_d(t)\Phi_0(\mathbf{r}) \quad (55)$$

となる。全鎖数 ν は保存するので関係

$$\nu_e(t) + \nu_d(t) = \nu \quad (56)$$

から、自由末端鎖数を消去し有効鎖数

$$\nu_e(t) = \int d\mathbf{r}\psi(\mathbf{r}, t) \quad (57)$$

で表すと

$$G(\mathbf{r}, t) = \alpha(\nu - \nu_e(t))\Phi_0(\mathbf{r}) \quad (58)$$

となり、 ψ だけの閉じた微分積分方程式が得られる。

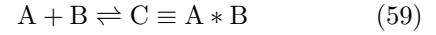
以上の考察では結合確率 α は末端ベクトル \mathbf{r} にはよらないで一定値と仮定しているが、これはネットワーク中では架橋点が一様に分布し、末端基のブラウン運動過程で架橋点に出会う確率が場所によらないと考えたためである。もちろん α は架橋密度や鎖長には依存する。

F.Tanaka らは、両末端が疎水基で修飾された水溶性ポリマー（特にポリエチレンオキシド PEO）が水中で形成する物理ゲルについて、末端基の解離・結合を組み入れた上記の組み替えネットワークモデルを解析し、複素弾性率が単一緩和時間（末端組み替え時間）のマクスウェル流体のように振るまうことを示した [17, 18]。また、架橋ミセルの位置揺らぎを考慮したファントムネットワーク理論を検討し [19, 20]、さらに、鎖の非線型性（伸びきり効果）を解離確率 $\beta(\mathbf{r})$ に取り込んで非線型定常粘性率が剪断速度とともに増大する**シクニング現象**が生じることを指摘した [19]。これと並行して、剪断開始流について基本方程式を数値積分することにより、応力が流動とともに線型レベルより増大する**流動硬化**の出現、その直後の**応力極大現象**などの詳細を研究し、それらの発生メカニズムを解明した [?]

*5 剪断流下のネットワークでは自由末端鎖は定常分布 $\Phi_\gamma(\mathbf{r})$ となる。Rouse 鎖モデルでは厳密な定常分布解が A.Peterlin によって得られている。

4.2 異なる鎖の末端間反応による有効鎖の生成

化学架橋で創製された高分子ネットワーク中に、あらたに末端反応性の A 鎖と B 鎖を組み込み、変形過程において可逆反応



により有効鎖 C を得ると、もとのネットワークの弾性に加えて、C 鎖による粘弾性によるネットワークの機能化が可能である (図 2(b))。変形のある段階でこのような反応を導入すると、その段階でのネットワークの弾性的な性質がその後の時間発展過程に記憶として組み込まれ、形状記憶や分子認識に応用することができる。このような化学架橋と物理架橋が共存するようなネットワークは**双対架橋ネットワーク** (dual cross-linked network) とよばれる。

$t = 0$ で導入した A 鎖と B 鎖の数を ν_A, ν_B 、鎖長を n_A, n_B とする。時刻 t において、これらの中で末端間ベクトルが $\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B$ であるような鎖数を $\phi_A(\mathbf{r}_A, t), \phi_B(\mathbf{r}_B, t)$ とすると、基本方程式 (47) において有効鎖は $\psi = \psi_C(\mathbf{r}, t)$ 、右辺の生成項は

$$G(\mathbf{r}, t) = \alpha \int \phi_A(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, t)\phi_B(\mathbf{r}', t)d\mathbf{r}' \quad (60)$$

となり、二次反応の特徴が現れる。この積分は A, B 鎖分布のたたみ込み積なので

$$G(\mathbf{r}, t) = (\phi_A * \phi_B)(\mathbf{r}, t) \quad (61)$$

と略記することにする。簡単のために A 鎖と B 鎖は初期において同数 ν_0 だけ導入されたものとし、時刻 t において $\nu(t)$ 存在するものとする、いずれも末端自由鎖なのでコンホメーションは自由鎖の平衡分布 $\Phi(\mathbf{r})$ に緩和しているはずで

$$\phi_A(\mathbf{r}_A, t) = \nu(t)\Phi_A(\mathbf{r}_A) \quad (62a)$$

$$\phi_B(\mathbf{r}_B, t) = \nu(t)\Phi_B(\mathbf{r}_B) \quad (62b)$$

従って

$$G(\mathbf{r}, t) = \alpha\nu(t)^2(\Phi_A * \Phi_B)(\mathbf{r}) \quad (63)$$

と考えられる。これらの関係と

$$\nu_0 - \nu(t) = \int \psi_C(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r} \quad (64)$$

から $\nu(t)$ を消去すると、 $\psi_C(\mathbf{r}, t)$ に対する閉じた微分積分方程式*6が得られ、その解にもとづいて化学架橋と物理架橋が共存するポリマーネットワークのレオロジーを研究することができる [22]。最近、これに対応するレオロジー測定がなされ、共存系の特徴が実験的に研究された [23, 24]。

*6 ψ_C について 2 次の方程式になっていることに注意。

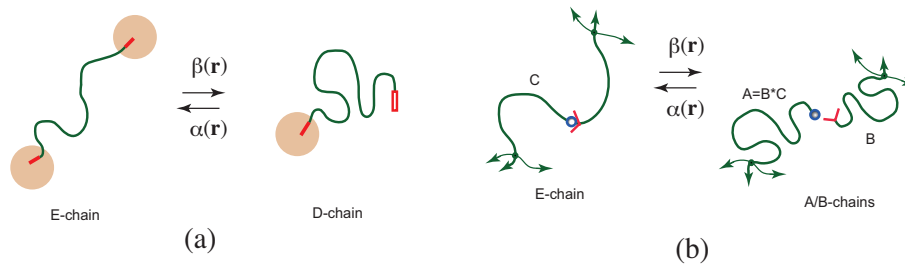


Fig.2 ゴム弾性力学における鎖の再生メカニズム (a) 有効鎖と自由末端鎖の組み替えが生じる場合 (一次反応). (b) 鎖 A と鎖 B の末端が結合し、鎖 C に変化する可逆反応 (二次反応).

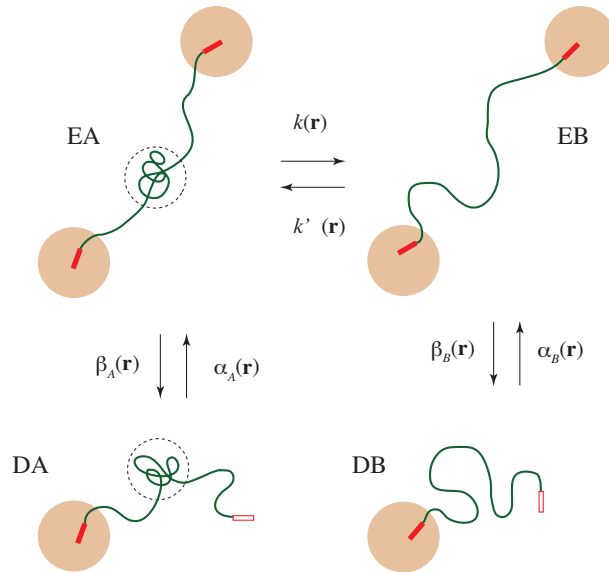


Fig.3 コンホメーション転移を伴う組み替えネットワーク. グロビュール状態の有効鎖 EA, と末端鎖 DA, ランダムコイル状態の有効鎖 EB, 末端鎖 DB からなる. EA から EB への変化はコンホメーション転移の正速度定数 k と逆速度定数 k' で表せるものとする.

5 コイル-グロビュール転移が起こる鎖の組み替えネットワーク

以上では架橋の生成・消滅に注目し、ゴム弾性を動力学的に再構成してきたが、本節ではこれに主鎖のコンホメーション変化を取り入れる。主鎖の張力-伸長曲線がゴム弾性にどのように影響するかはアフィン網目の古典論の範囲内ですでに十分に研究されている。たとえば、剛直鎖の伸びきり効果 [2], 伸長によりコイル-ヘリックス転移 [25, 26] やコイル-グロビュール転移を引き起こす鎖 [27] の応力プラトーの出現などの研究がある。以下ではコイル-グロビュール転移を具体例にとり、コンホメーション転移の速度と架橋の生成・消滅速度との違いにより、物理ゲルに関する多くの興味深いレオロジー特性が研究できることを説明する。

異なるコンホメーション A,B 間の変換が可能なテ

レケリック鎖を考える (2 状態モデル)。状態 B にランダムコイル状態を選び、これを基準状態とする。状態 A はグロビュール状態の凝縮鎖とする [28]。コンホメーション転移のタイムスケールは、2 状態間の自由エネルギー障壁で支配される一次反応と考えられる。末端鎖は架橋点であるミセルに会合・解離が可能であると、そのタイムスケールは架橋の平均寿命でもあり、末端疎水基がミセル中に留まる持続時間と考えられる。

ネットワーク中の鎖は 4 個のカテゴリ、すなわち、グロビュール状態の有効鎖 A (EA), と末端鎖 A (DA), ランダムコイル状態の有効鎖 B (EB), 末端鎖 B (DB) からなる (図 3)。EA から EB への遷移は転移の速度定数 $k(\mathbf{r})$ で、また、その逆過程は速度定数 $k'(\mathbf{r})$ で表せる。これらは末端間距離ベクトル \mathbf{r} , 従って鎖の張力に依存する。A/B 間の転移は主として張力によるので、張力の働いていない緩和鎖 DA

と DB 間の転移は遅く、以下ではこれを無視することにする。

これまでの考え方を 2 状態モデルに適用すると、基本方程式は連立方程式

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi_A}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_A \psi_A) &= -(\beta_A + k) \psi_A + k' \psi_B + \alpha_A \phi_A \\ \frac{\partial \psi_B}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_B \psi_B) &= -(\beta_B + k') \psi_B + k \psi_A + \alpha_B \phi_B \\ \frac{\partial \phi_A}{\partial t} &= -\alpha_A \phi_A + \beta_A \psi_A \\ \frac{\partial \phi_B}{\partial t} &= -\alpha_B \phi_B + \beta_B \psi_B\end{aligned}$$

となるのがわかる。ここで、 $\psi_A(\mathbf{r}, t), \psi_B(\mathbf{r}, t)$ は時刻 t における末端間ベクトルが \mathbf{r} の EA 鎖および EB 鎖の鎖数、 $\phi_A(\mathbf{r}, t), \phi_B(\mathbf{r}, t)$ は自由鎖の鎖数である。有効鎖はアフィン変形するものと仮定すると

$$\mathbf{v}_A(t) = \mathbf{v}_B(t) = \frac{d\hat{\lambda}(t)}{dt} \cdot \hat{\lambda}(t)^{-1} \cdot \mathbf{r} = \hat{\Lambda}(t) \cdot \mathbf{r} \quad (66)$$

である。解離確率 $\beta_i(\mathbf{r})$ ($i = A, B$) はタイプ i の有効鎖が単位時間に架橋ミセルから解離する確率を表す。同様に、結合確率 $\alpha_i(\mathbf{r})$ は自由鎖が単位時間にミセルに再結合する確率である。有効鎖と自由鎖の総数はそれぞれ

$$\nu_i(t) = \int \psi_i(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (67a)$$

$$\mu_i(t) = \int \phi_i(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (67b)$$

となる。

F. Tanaka[28] はこれらの時間発展式をもとに線型粘弾性を調べ、架橋の解離・再生過程とコンホメーション転移の干渉の結果、2つの異なる緩和時間—速い過程と遅い過程—が出現することを指摘した。複素弾性率はこれら2つを固有値にもつ**バーガースモデル** (マクスウェル要素とフォークト要素を直列結合した4パラメータモデル) となる。コンホメーション転移の速度定数が大きい極限では、遅いモードは末端鎖の解離時間に帰着し、速いモードは消失する。逆の場合には、損失弾性率の主緩和ピーク (末端鎖の解離・再結合に対応) の近傍にショルダー (コンホメーション転移による摂動) が出現する。これらの緩和時間と、それに対応する緩和強度がテレケリック鎖の分子パラメータを用いて表せるので、たとえばテレケリック poly(*N*-isopropylacrylamide) 鎖ネットワークの転移点近傍におけるコイル-グロビュール転移の粘弾性への影響が分子論的に議論できるようになった。

6 非アフィン変形の組み替えネットワーク

これまでネットワーク鎖の両末端が同じ変形をうけ、鎖ベクトルがアフィンに移動するような場

合に限って鎖分布関数の従う基本方程式を導出した。本節では、各末端がそれぞれ異なるような変形を受ける場合に問題を拡張することを考えよう。

このような変形の代表例は、試料が部分的に不均一な変形をうけ、鎖の末端が異なる方向に移動するような場合で、クラックの発生によるゴムの破断 (図4)、外力によるゲルやゴムの剥離、引き裂きなど**破壊現象**に関係する一連の重要な問題がある。

このような不均一変形を解析するために、時刻 t において一末端が \mathbf{R}_1 の回りの微小領域 $d\mathbf{R}_1$ に、他末端が \mathbf{R}_2 の回りの微小領域 $d\mathbf{R}_2$ に存在するような鎖の数を $f_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, t) d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2$ とし、これを**2点分布関数** (wo-point chain distribution function) とよぶことにしよう。あるいは、これと等価であるが、一末端が $\mathbf{R} \equiv \mathbf{R}_1$ の回りの微小領域 $d\mathbf{R}$ に位置し、末端間鎖ベクトルが $\mathbf{r} \equiv \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$ であるような鎖数を $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{R} d\mathbf{r}$ とし、これを**鎖分布関数** (chain distribution function) とよぶことにする。両者の間には

$$f(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, t) d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 = \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{R} d\mathbf{r} \quad (68)$$

の関係がある。静置平衡状態では鎖分布関数は

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \nu \Phi_0(\mathbf{r}) \quad (69)$$

ν は鎖の総数、 $\Phi_0(\mathbf{r})$ は平衡分布 (1) である。

2点分布関数を使って、これまでと同様に鎖数の保存則を考えよう。始架橋点 \mathbf{R}_1 は微小時間 dt の間に $\mathbf{R}'_1 = \mathbf{R}_1 + \mathbf{v}(\mathbf{R}_1, t) \Delta t$ へと移動し、終架橋点は \mathbf{R}_2 から $\mathbf{R}'_2 = \mathbf{R}_2 + \mathbf{v}(\mathbf{R}_2, t) \Delta t$ へと移動する (図5)。ここで $\mathbf{v}(\mathbf{R}, t)$ は位置 \mathbf{R} の移動速度である。鎖数保存則は

$$\begin{aligned}f(\mathbf{R}'_1, \mathbf{R}'_2, t + \Delta t) d\mathbf{R}'_1 d\mathbf{R}'_2 &= [f(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, t) \\ &+ \{-\beta(\mathbf{r})f(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, t) + G(\mathbf{r})\} \Delta t] d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2\end{aligned} \quad (70)$$

となる。微小ベクトルは変換

$$d\mathbf{R}'_i = \left(\hat{1} + \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{R}_i, t)}{\partial \mathbf{R}_i} \Delta t \right) \cdot d\mathbf{R}_i, \quad (71)$$

を受けるので、

$$\begin{aligned}d\mathbf{R}'_1 d\mathbf{R}'_2 &= \text{Det} \left(\hat{1} + \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{R}_1, t)}{\partial \mathbf{R}_1} \Delta t \right) \\ &\times \text{Det} \left(\hat{1} + \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{R}_2, t)}{\partial \mathbf{R}_2} \Delta t \right) d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2\end{aligned} \quad (72)$$

であるが、微小時間では

$$\begin{aligned}d\mathbf{R}'_1 d\mathbf{R}'_2 &= \left[1 + \text{Tr} \left(\frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{R}_1, t)}{\partial \mathbf{R}_1} + \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{R}_2, t)}{\partial \mathbf{R}_2} \right) \Delta t \right] \\ &\times d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2\end{aligned} \quad (73)$$

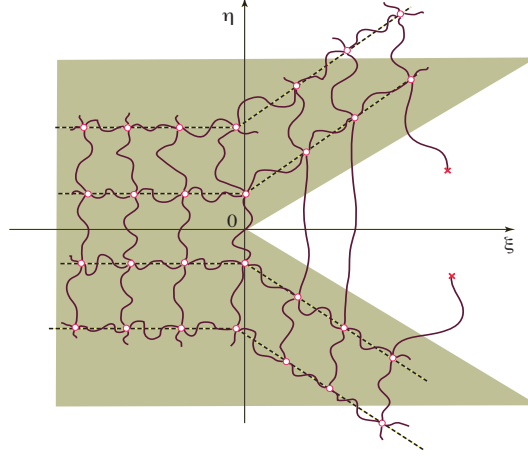


Fig.4 クラックの伝播によるゴムの破壊. クラックの先端前方に存在する鎖の末端は反対方向に引き裂かれ, 切断される.

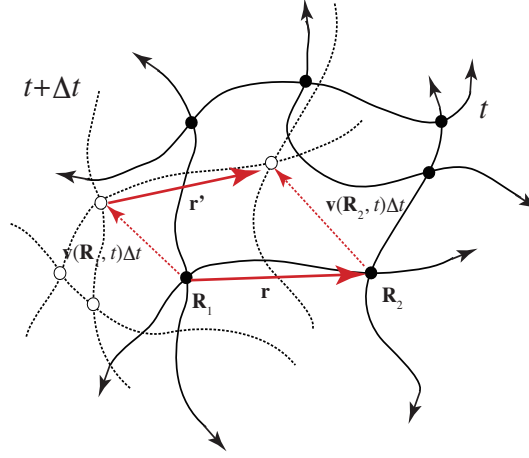


Fig.5 時刻 t におけるネットワーク (実線と黒丸) が, 微小時間 dt 後に新しいネットワーク (点線と白丸) に変形する. 鎖ベクトル $\mathbf{r} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$ は $\mathbf{r}' = \mathbf{R}_2 + \mathbf{v}(\mathbf{R}_2, t)\Delta t - \mathbf{R}_1 - \mathbf{v}(\mathbf{R}_1, t)\Delta t$ に変化する.

となる. Δt について 1 次の項を集めると, 鎖数保存則は

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}(\mathbf{R}_1, t) \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{R}_1} + \mathbf{v}(\mathbf{R}_2, t) \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{R}_2} \\ & + \text{Tr} \left(\frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{R}_1, t)}{\partial \mathbf{R}_1} + \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{R}_2, t)}{\partial \mathbf{R}_2} \right) f \\ & = -\beta(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1)f + G(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1) \end{aligned} \quad (74)$$

となる.

さらに, 変数を $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$ から \mathbf{R}, \mathbf{r} に変換することにより, 等価な方程式

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \psi}{\partial t} + \mathbf{v}(\mathbf{R}, t) \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}} + [\mathbf{v}(\mathbf{R} + \mathbf{r}, t) - \mathbf{v}(\mathbf{R}, t)] \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} \\ & + W(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)\psi = -\beta(\mathbf{r})\psi + G(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (75)$$

を得る. ここで,

$$W(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \equiv \text{Tr} \left(\frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{R}, t)}{\partial \mathbf{R}} + \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{R} + \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} \right) \quad (76)$$

である.

とくに, 均一変形 $\hat{\lambda}(t)$ の場合に適用すると, $\mathbf{r}(t) = \hat{\lambda}(t) \cdot \mathbf{r}_0$ なので

$$\mathbf{v}(\mathbf{R} + \mathbf{r}, t) - \mathbf{v}(\mathbf{R}, t) = \left(\frac{d\hat{\lambda}(t)}{dt} \right) \cdot \mathbf{r}_0 = \hat{\Lambda}(t) \cdot \mathbf{r} \quad (77)$$

となり, 前節までの結果に帰着する.

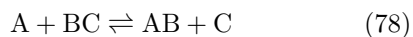
さらに鎖ベクトルはマイクロな量なので微小とし $\mathbf{v}(\mathbf{R} + \mathbf{r}, t) - \mathbf{v}(\mathbf{R}, t) \simeq (\partial \mathbf{v} / \partial \mathbf{R}) \cdot \mathbf{r}$ と近似すると, 基本方程式は F.Wiegel により導かれた Wiegel 方程式 [29, 30] に一致する. ゴムの破壊現象の解析に Coleman[31] も同様な有効鎖の残存確率に関する方程式を導いているが, 鎖のコンホメーションや張力

の記述があいまいであり、明解さに欠けるところがある。

F.Tanaka は破壊面の先端に横たわる鎖が伸長変形（クラック、剥離）や剪断変形（引き裂き）をうけて切断されるときに解放されるエネルギーを破壊速度の関数として求め、ゴムやゲルの衝撃破壊強度を、鎖の密度、分子量などのマイクロパラメータとむすびつけて考察した [32]。低速の極限は静止強度に対応するが、破壊応力が鎖の分子量の $1/2$ 乗に比例するという古典的な結果 [33, 34] を得るとともに、高速領域では破壊速度の低い幂数 (0.2~0.5) の依存性を示し、実験と合致することを確認した。破壊エネルギーは鎖の切断とそれに続く鎖の引き抜きの 2 段階で必要であるが、後者ならば粘性抵抗による速度に比例する項がなくてはならないので、この結果は破壊が鎖の切断過程に支配されていることを示唆している。

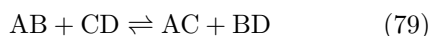
7 末端交換反応とボンド交換反応

ネットワーク鎖上にジスルフィド結合-S-S-をいくつか含むスルフィドゴムでは、-S-S-と反応する官能基（たとえば-S-Na⁺）が付随している鎖末端との間に-S-S-の交換反応がおこる。ブリッジ鎖はパートナーを自由末端と交換することによりその張力を緩和すると同時に、活性末端が移動する。ゴムやゲルの切断面に生じる活性基、ネットワーク中の活性不純物（Na⁺ や-Pb²⁺ イオンなど）などがこのケースに該当する（図 6(a)）[?, 13]。この過程は**末端交換反応**、あるいは**パートナー交換過程**とよばれる場合がある。記号的に記すと



となる。最近、話題になっている自己修復ゴム [35, 36, 37, 38] では、2 官能性と 3 官能性の水素結合基を有するモノマーの混合系において、活性末端はパートナー交換により生成場所から系全体に拡散するので、局在していた活性基がネットワーク全体にひろがり、濃度が薄められる。その拡散定数は自由末端鎖の拡散定数と同一であることが確認されている [37]。

さらに、異なる鎖上にあるジスルフィド結合間に組み替え反応がおこり、応力が緩和する現象も確認されている。この場合、2 本の鎖上のセグメントが 1 点で融合・分離するので、分離の仕方により鎖の**ボンド交換反応**と**すり抜け**現象とが原理的に可能である。ボンド交換は記号的に



で表すことができる。Tobolsky らは交換反応速度が変形によらないで一定値にとどまるという仮定のも

とに、応力の変化を現象論的に有効鎖数の変化に帰着させることにより、ゴム中で生じる応力の緩和やクリープ現象を理論・実験の両面から徹底的に研究した。その成果はテキスト [13] にまとめられている。

しかしながら、これらの交換反応は 2 鎖の衝突により生じる現象であるので、末端やボンドの交換頻度は変形状態に依存するはずであり、完全な分子論的記述のためには末端鎖の分布関数 $f_1(1;t)$ とブリッジ鎖の分布関数 $f_2(1,2;t)$ を用いたボルツマン方程式を考察する必要があるだろう。（記号 1, 2 は架橋点の位置ベクトル \mathbf{R} と鎖ベクトル \mathbf{r} をセットとして考えたもので、 $1 = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{r}_1\}$ などの意味である。）詳細は長くなるので別稿に譲ることにしよう。

8 まとめ

本稿では、古典的ゴム弾性論を動的な視点から再構築することにより、ゴムやゲルなどの高分子ネットワーク内でおこる動的過程を調べるための鎖分布に関する基本方程式を導いた。また、その解から力学的な物理量の時間発展を研究する理論的枠組みを説明した。具体的には、鎖末端の化学反応、架橋の生成・消滅、鎖の切断、鎖の組み替え、などのダイナミックな変化を例に取りあげ、これらがネットワークのレオロジー的性質に及ぼす影響を調べた。しかし、個々の問題に関する詳細な結果に言及するのは控えたので、それらについては文献リストの原著論文を参照して頂きたい。

最終節にあるように、2 本の鎖の衝突の問題、イオン捕捉により 2 本の有効鎖が 4 本の有効鎖に変化する問題、などは多体の鎖分布関数の考察が必要になり、本稿で調べた 1 体鎖分布の時間発展方程式による記述範囲を超えているので、これらの研究にはボルツマン方程式を基礎にした進んだ解析法が必要であり、今後の課題である。

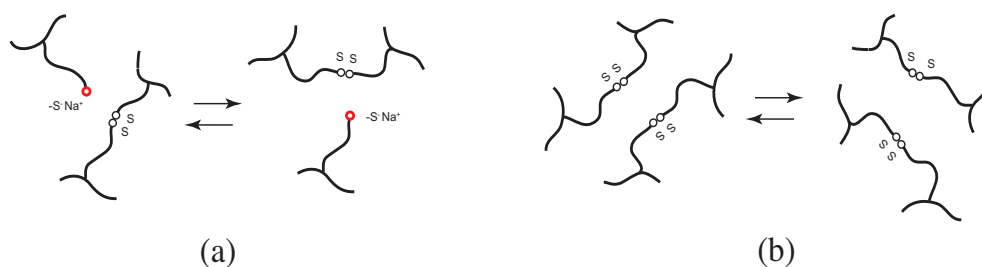


Fig.6 (a) 末端交換反応 (partner exchange reaction). 活性末端-S⁺Na⁻ が-S-S-架橋と反応し, 末端基の組み替えが生じ, 鎖は緩和する. 自由末端鎖の拡散により活性基はゴム中を移動する. (b) 結合ボンドの組み替え反応 (bond exchange reaction). 組み替え後の鎖の組み合わせは2通りあり, いずれの場合も鎖ベクトルが不連続に変化し鎖は緩和する散乱現象がみられる.

- [1] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press: Ithaca, New York, 1953.
- [2] Treloar, L. R. G., *The Physics of Rubber Elasticity*. Oxford University Press: New York, 1975.
- [3] 久保亮五 「ゴム弾性」 [初版復刻版] 裳華房 1996.
- [4] Kuhn, v. W. *Koll. Zeit.* **1934**, *68*, 2-15.
- [5] Farlow, S. J., *Partial Differential Equations for Scientists and Engineers*. Dover Publications, Inc.: 1996. 伊理正夫・伊理由美 訳 「偏微分方程式—科学者・技術者のための使い方と解き方」 新版第一刷り (1996) 第27課 p.209
- [6] Kramers, H. A. *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 415-424.
- [7] Oliveira, F. A.; Taylor, P. L. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10118-10125.
- [8] Oliveira, F. A. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1998**, *57*, 10576-10582.
- [9] Puthur, R.; Sebastian, K. L. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2002**, *66*, 024304(024301-024313).
- [10] Tobolsky, A. V.; Prettyman, I. B.; Dillon, J. H. *J. Appl. Phys.* **1944**, *15*, 380-395.
- [11] Tobolsky, A. V.; Andrews, R. D. *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 3-27.
- [12] Stern, M. D.; Tobolsky, A. V. *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 93-100.
- [13] Tobolsky, A. V., *Properties and Structure of Polymers*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1960. 村上, 高橋, 中村共訳, トボルスキー「高分子の物性と構造」 東京化学同人 (1965).
- [14] Green, M.S.; Tobolsky, A.V. *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 80.
- [15] Lodge, A. S. *Trans. Faraday Soc.* **1956**, *52*, 120.
- [16] Yamamoto, M. *J. Phys. Soc. Japan* **1956**, *11*, 413; **1957**, *12*, 1148; **1958**, *13*, 1200.
- [17] Tanaka, F.; Edwards, S. F. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1516-1523.
- [18] Tanaka, F.; Edwards, S. F. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1992**, *43*, 247-271; 272-288; 289-309.
- [19] Tanaka, F.; Koga, T. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5913-5920.
- [20] Tanaka, F., *Polymer Physics—Applications to Molecular Association and Thermoreversible Gelation*. Cambridge University Press: Cambridge, 2011.
- [21] Koga, T.; Tanaka, F.; Kaneda, I. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2009**, *136*, 39-45.
- [22] F.Tanaka, in preparation **2016**
- [23] Mayumi, K.; Marcellan, A.; Ducouret, G.; Creton, C.; Narita, T. *Macro Letters* **2013**, *2*, 1065-1068.
- [24] Long, R.; Mayumi, K.; Creton, C.; Narita, T.; Hui, C.-Y. *J. Rheol.* **2015**, *59*, 643.
- [25] Tamashiro, M.N.; Pincus, P. *Phys. Rev. E*, **2001**, *63*, 021909.
- [26] Buhot, A.; Halperin, A. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 3238.
- [27] Tanaka, F.; Koga, T.; Winnik, F. M. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 028302.
- [28] Tanaka, F. *J. Soc. Rheology J.* **2013**, *141*, 179-186.
- [29] Wiegel, F. W. *Physica* **1969**, *42*, 156-164.
- [30] Wiegel, F. W. *Physica* **1969**, *43*, 33-34.
- [31] Coleman, B. D. *J. Appl. Phys.* **1956**, *27*, 862-866.
- [32] Tanaka, F. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 134904[134901-134912].
- [33] Lake, G. J.; Thomas, A. G. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1967**, *300*, 108-119.
- [34] K. A. Mazich, M. A. Samus, C. A. Smith and G. Rossi, *Macromolecules*, 1991, **24**, 2766-2769.
- [35] Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. *Nature* **2008**, *451*, 977-980.
- [36] Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *Science* **2011**, *334*, 965-968.
- [37] Stukalin, E. B.; Cai, L.-H.; Kumar, N. A.; Leibler, L.; Rubinstein, M. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7525-7541.
- [38] Yu, K.; Taynton, P.; Zhang, W.; Dunnd, M. L.; Qi, H. J. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 10108-10117.