

第7章

熱可逆ゲルのレオロジー

この章では、架橋点が生成消滅するような高分子ネットワークの粘弾性的な性質や変形・流動特性を、組み替えネットワークの模型に基づいて調べる。観測するタイムスケールによって固体と液体の両面を見せるゲルの特性が、ダイナミックスを調べることで最も顕著な形で表に現れる。

7.1 運動を支配する3つのタイムスケール

会合高分子の熱可逆ゲルでは、ネットワーク構造の崩壊と再編成が可能である。ひとつの会合基が熱運動により結合状態から途中の活性化自由エネルギー ΔF^* の障害をこえて非結合状態に遷移する確率は $\exp(-\Delta F^*/k_B T)$ に比例するので、会合基が架橋点にとどまっている平均の時間は

$$\tau_x = \tau_0 \exp(\Delta F^*/k_B T) \quad (7.1)$$

で与えられる。これを結合寿命とよぶことにする。ここで τ_0 は会合基のミクロな分子運動のタイムスケールで $\tau_0 \sim 1$ ns くらいである。結合自由エネルギー ΔF^* が熱エネルギー $k_B T$ の数倍程度のものであれば、結合寿命 τ_x はレオロジー的な観測時間の範囲の値をとる可能性がある。高分子の分子運動に関連した時間スケールは、この結合寿命のほかに、1本のひきのばされた鎖が溶媒分子と摩擦し自由鎖の状態に緩和するまでにかかる時間 τ_R (ラウスの緩和時間という) や、まわりの高分子鎖の絡まり合いによるトポロジカルな束縛条件のもとにレプテーション運動をおこないながら緩和する時間レプテーション緩和時間 τ_{rep} などがある。ラウスの緩和時間は

$$\tau_R = \frac{\zeta a^2 n^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (7.2)$$

で与えられる。ここで、 ζ は高分子のモノマー単位が溶媒の中を運動するときうける摩擦抵抗の係数で、 n は高分子鎖の持つモノマー単位の数である。一方、レプテーションによる緩和時間は

$$\tau_{rep} = \frac{\zeta a^2 n^3}{\pi^2 k_B T} \quad (7.3)$$

で与えられる。関係 $\tau_{rep}/\tau_R = 3n \gg 1$ が成立するので、レプテーションによる緩和時間はラウスの緩和時間より十分長い。非会合性の高分子溶液では、高分子の分子量が小さい間はレオロジー的なタイムスケールはラウスの緩和時間によって支配され、分子量が臨界値 M_c (絡み合いの分子量とよばれる) をこえるとトポジカルな制限が効果をあらわしてレプテーションによる緩和時間によって支配されることが知られている。

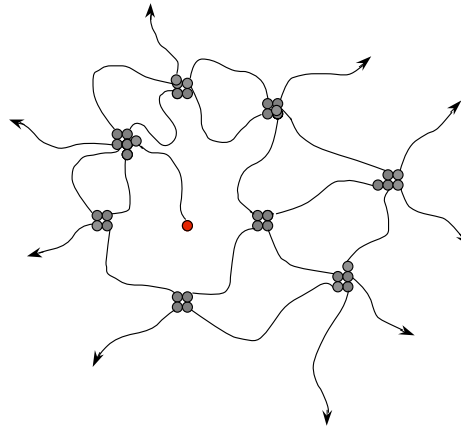


図 7.1 テレケリック会合高分子の組み替えネットワーク

会合性の高分子溶液の場合には、さらに結合寿命 τ_x という新しい緩和時間が加わるので、これら3つの大きさによっていろいろな領域が出現することが予想される。このうち、 τ_x が他の2つにくらべて小さい場合は通常の高分子溶液に帰着するので、ここでは除外することにしよう。非絡まり合いの分子量の領域で2つの緩和時間が十分にはなれているという条件

$$\tau_R \ll \tau_x \quad (7.4)$$

が満たされる時がもっとも簡単で、この場合には溶液の動的な特性は結合寿命によって支配され、会合高分子に特有の現象がみられるので興味深い。テレケリック会合高分子からなるこのようなネットワークの例を図 7.1 に示してある。以下の節で説明する「組み替え網目理論」はこの条件が満たされるような会合高分子溶液についてのレオロジー理論である。

一方、分子量が大きくなって絡まり合いの分子量領域にはいると、たとえ条件 (7.4) が満たされても、 τ_x と τ_{rep} が競合することになり、高分子は複雑な運動をする。このような場合、鎖にそった会合基のいくつかが非結合状態になったチャンスに高分子は部分的にレプテーション運動により重心移動をおこなうという、切断と並進の2つの運動モードがたがいに相関した特有の運動様式になる (図 7.2)。このような場合に関しては、分子の自己拡散係数についての簡単な理論があるだけで、粘弾性の精密な研究はまだおこなわれていない状態である。

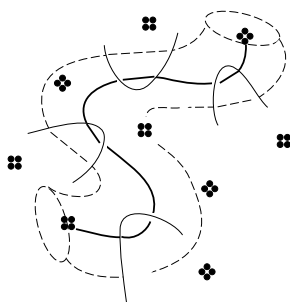


図 7.2 会合相互作用とレプテーションが組み合わさった分子運動. 高分子は会合が切断されている間にチューブ (点線) に沿ってレプテーション運動する.

7.2 組み替えネットワーク

架橋点の再編成を実際に見ることができるような簡単なモデルとして、分子量のそろったテレケリック会合高分子の両末端会合基で架橋されたネットワークを考える (図 7.1). 高分子の絡まりあいの効果を考えなくて済むように、分子量 M (モノマー単位総数 n) は絡まりあいの分子量よりも十分小さいと仮定する.

体系の中には、ネットワークの母体に両端でつながっているような鎖 (有効鎖あるいは活動鎖という) のほかに、一端がはなれているもの (末端鎖) や、自己ループ、ネットワークとは離れて浮遊しているゾルの鎖がある. 体系の自由エネルギーは伸長した活動鎖に蓄えられているはずである. 以下のモデルでは浮遊鎖とループは考えないことにし、ネットワークの単位体積あたりに存在する鎖の総数を ν とする (図 7.3).

時間に依存する任意の巨視的な変形 $\hat{\lambda}(t)$ が試料にかけられたとする. ここで、 $\hat{\lambda}(t)$ は変形テンソルである. (文字の頭につけた \wedge の記号は、その量がテンソルであることを表している.) このような変形が与えられると、たまたま張力が集中した活動鎖の一端が架橋点からはがされ、末端鎖になる. このとき鎖に蓄えられていた自由エネルギー (実質的にはエントロピー) が媒質中に散逸し、粘性に寄与する. 分子が伸長状態から緩和して自由鎖に緩和するまでに要する時間はラウスの緩和時間 τ_R で与えられる. 以下では寿命が緩和時間より十分長く、条件 (7.4) が成立するような場合を考えるので、溶媒との摩擦による粘性は無視してよい.

さて、末端間ベクトルが \mathbf{r} であるような活動鎖に注目し、その一端が単位時間あたりに架橋点からはがされる確率を $\beta(\mathbf{r})$ としよう. この確率は崩壊確率とよばれ $|\mathbf{r}|$ の増加関数である. また逆に、末端鎖の自由端が熱運動の途中で近くの架橋点をつかみ、活動鎖に変わるようなこともおこるはずである. 単位時間あたりのこのような再結合確率を $\alpha(\mathbf{r})$ とする. 熱可逆ゲルでは、全体が連結しているながら部分的に結合と切断を繰り返すことにより、ネットワークが流動することができるのである.

このような仮定のもとで、活動鎖の時間変化を追跡しよう. いま、 $\psi(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$ を時刻 t で

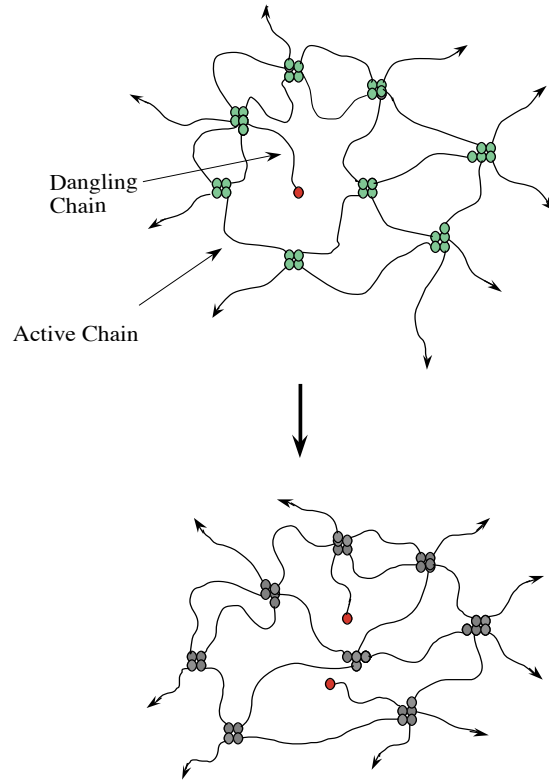


図 7.3 変形による有効鎖と末端鎖との組み替え. 有効鎖の時間変化を追跡することにより, ネットワークの粘弾性的性質が導かれる. 組み替えネットワークのモデルでは会合基の解離確率 $\beta(\mathbf{r})$ と再結合確率 $\alpha(\mathbf{r})$ が基本的なパラメータである. ベクトル \mathbf{r} は鎖の末端間ベクトルを表す.

単位体積当たり存在する鎖のうち, 末端間ベクトルが領域 $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r})$ の値をとるような活動鎖の数とする. 活動鎖の総数は

$$\nu(t) = \int \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (7.5)$$

である. 時間軸を寿命 τ_x より十分小さいが, 緩和時間 τ_R より十分大きいような微小区間 Δt で分割し, 変形 $\hat{\lambda}(t)$ を各区間での微小変形 $\hat{\gamma}_i$ の積の形

$$\hat{\lambda}(t) = \prod \hat{\gamma}_i \quad (7.6)$$

で表そう. ここで $\hat{\gamma}_i \equiv \hat{\lambda}(t_i) \cdot \hat{\lambda}(t_{i-1})^{-1}$ は時刻 $t_{i-1} = (i-1)\Delta t$ から $t_i = i\Delta t$ の微小区間に与えられる微小変形である. この時間区間の直後には活動鎖の数は $\psi_{i-1}(\mathbf{r}_{i-1}) d\mathbf{r}_{i-1}$ から

$$\psi_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i = [1 - \beta(\mathbf{r}_{i-1})\Delta t] \psi_{i-1}(\mathbf{r}_{i-1}) d\mathbf{r}_{i-1} + \Delta\nu_i \Phi(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \quad (7.7)$$

に変化する. ここで右辺の第1項は Δt のあいだ活動的であり続けた鎖の数, 第2項は末端鎖の再結合によって増加した活動鎖の数である. 数 $\Delta\nu_i$ はこの時間区間で新たに加

わった活動鎖の総数，関数 $\Phi(\mathbf{r})$ は緩和した鎖の末端間ベクトルの分布を表す関数で，鎖の張力を $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ とすると

$$\Phi(\mathbf{r}) = C_n \exp\left[-\int \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}/k_B T\right] \quad (7.8)$$

で与えられる． C_n は規格化定数である．特にガウス鎖の場合は張力は末端間ベクトルに比例し

$$\mathbf{f} = 3k_B T \mathbf{r}/na^2 \quad (7.9)$$

で与えられるので

$$\Phi(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi na^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2na^2}\right) \quad (7.10)$$

となる．自由端が分子運動の過程で近傍にある架橋点を単位時間につかまえる確率が $\alpha(\mathbf{r})$ であったから， $\Delta\nu_i$ は

$$\Delta\nu_i = \alpha(\mathbf{r}_i) \Delta t (\nu - \nu_{i-1}) \quad (7.11)$$

で与えられる．ここで末端間ベクトルは変形の前後で巨視的変形 $\hat{\gamma}_i$ とアフィンに変形するという，ゴム弾性の古典論の仮定をもちいることにすると，関係

$$\mathbf{r}_i = \hat{\gamma}_i \cdot \mathbf{r}_{i-1} \quad (7.12)$$

が成立する．漸化式 (7.7) で無限小区間 $\Delta t \rightarrow 0$ の極限をとると，

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} &= \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, 0) \psi(\mathbf{r}_0, 0) d\mathbf{r}_0 \\ &+ \alpha(\mathbf{r}) \int_0^t dt' \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') [\nu - \nu(t')] \Phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (7.13)$$

の関係が得られる．これは与えられた変形 $\hat{\lambda}(t)$ に対して，任意の時刻 t における活動鎖の数を表したものである．右辺に $\nu(t)$ が含まれているので，積分方程式の形になっている．プロパゲータの

$$\Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \equiv \exp\left[-\int_{t'}^t \beta(\hat{\lambda}(t'')) \cdot \hat{\lambda}(t'')^{-1} \cdot \mathbf{r}' dt''\right] \quad (7.14)$$

は，時刻 t' で生成された活動鎖が時刻 t まで崩壊しないで活動的でありつづける確率である．積分方程式 (7.13) を時間で微分して微分方程式の形になおすと，ラウスの緩和時間 τ_R より長い時間スケールでの F の変化は，

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \nabla \cdot (\psi \mathbf{v}) = G(\mathbf{r}, t) - \beta(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (7.15)$$

にしたがうことがわかる．ここで \mathbf{v} は変形速度

$$\mathbf{v} \equiv (d\hat{\lambda}/dt) \cdot \hat{\lambda}^{-1} \cdot \mathbf{r}$$

である．また，単位時間に生成する活動鎖の数 G は，

$$G(\mathbf{r}, t) = (\nu - \nu(t)) \alpha(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r})$$

で与えられる.

崩壊確率 この理論で最も重要な概念は、鎖がひき抜かれる確率 $\beta(\mathbf{r})$ である. 鎖の伸長の度合いはガウス鎖の平均末端間距離 $\langle r^2 \rangle_0^{1/2} = \sqrt{na}$ を基準にして測れるので、この確率は一般に

$$\beta(\mathbf{r}) = \beta_0(T)g(r/\langle r^2 \rangle_0^{1/2}) \quad (7.16)$$

($g(x)$ は x の増加関数) の形で与えられることがわかる. ここに、 β_0 は末端基の結合の活性化自由エネルギー ΔF^* と、関係

$$\beta_0 = \omega_0 \exp(-\Delta F^*/k_B T) \quad (7.17)$$

で結びついている. 時間 $\tau_x \equiv \beta_0^{-1}$ は架橋点の組み替えの時間スケールを与える結合寿命である. たとえば、活性化自由エネルギー ΔF^* が、鎖の張力 (7.9) の作用で $\mathbf{f} \cdot \mathbf{a}$ だけ減少しているものと考え、図 7.4 にしめすように ΔF^* が $\Delta F^* - \mathbf{f} \cdot \mathbf{a}$ に減少することになるので、

$$\beta(\mathbf{r}) = \beta_0 e^{\kappa x} \quad (7.18)$$

の形をとる. ここで $x \equiv r/\sqrt{na}$ は平均末端間距離を単位として無次元化した鎖末端ベクトル \mathbf{r} の絶対値、 $\kappa = 3/\sqrt{n}$ は鎖の重合度のみに依存する定数である. 解離確率が末端ベクトル \mathbf{r} に依存しないような組み替えネットワークの簡単な取扱いはグリーン (M.S.Green) とトボルスキー (A.V.Tobolsky) によって最初に考察されたので

$$\beta(\mathbf{r}) = \beta_0 \quad (7.19)$$

が一定値の場合を GT 極限とよぶことにしよう. 更に、クラマース (H.A.Kramers) の統

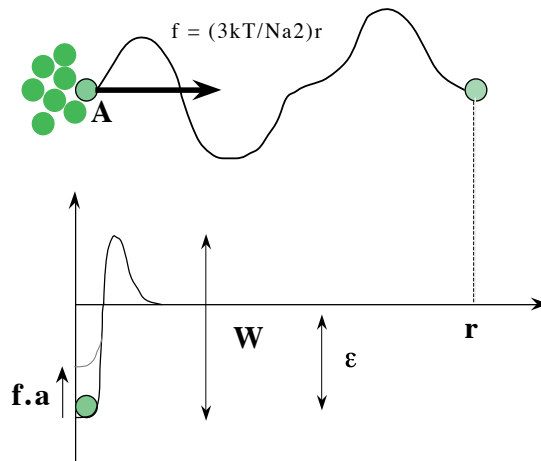


図 7.4 架橋の崩壊確率を表す図. 会合基が自由エネルギーの障壁 ΔF^* を鎖の伸長による張力 f に助けられて越える.

計力学的手法により解離確率を詳細に調べると

$$\beta(\mathbf{r}) = \beta_0(T)(1 + g f(\mathbf{r})^2) \quad (7.20)$$

のような簡単な形で近似できることがわかる。ここで g は鎖の張力と解離確率との結合定数で、自由エネルギー障壁のプロファイルから具体的に計算することができる。

初期平衡分布 外力のかかっていない状態で十分長く放置された体系は、与えられた温度 T に対応する熱平衡状態にあるはずである。このような状態を初期状態にもつような体系では分布関数の時間変化がないので、 $\partial\psi/\partial t = 0$ かつ $\mathbf{v} = 0$ である。したがって

$$\alpha(\mathbf{r})(\nu - \nu_0)\Phi(\mathbf{r}) = \beta(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, 0) \quad (7.21)$$

を得る。ここで $\nu_0 \equiv \int \psi(\mathbf{r}, 0) d\mathbf{r}$ は、初期平衡状態における活動鎖の数である。このバランス条件から活動鎖の分布関数は

$$\psi(\mathbf{r}, 0) = (\nu - \nu_0) \frac{\alpha(\mathbf{r})}{\beta(\mathbf{r})} \Phi(\mathbf{r}) \quad (7.22)$$

となる。両辺を積分すると

$$\nu_0 = \nu / (1 + \zeta_0) \quad (7.23)$$

定数 ζ_0 は

$$\zeta_0 \equiv \langle \alpha\beta^{-1} \rangle \equiv \int \frac{\alpha(\mathbf{r})}{\beta(\mathbf{r})} \Phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7.24)$$

で定義されている。崩壊確率 β が末端ベクトルに依存する場合は、初期分布はガウス分布からずれていることに注意しよう。鎖の総数 ν のうち $\zeta_0/(1 + \zeta_0)$ の割合だけが弾性的に有効であることがわかる。

7.3 活動鎖数の時間変化と応力-変形曲線

以下では簡単のため末端基の再結合確率 $\alpha(\mathbf{r})$ は \mathbf{r} によらずに一定値 p をとるものと仮定する。活動鎖の総数の時間変化を調べるために式 (7.13) を全空間領域で積分し、

$$\nu(t) = \nu_{in}(t) + p \int_0^t \zeta(t; t') [\nu - \nu(t')] dt' \quad (7.25)$$

を得る。ここで

$$\nu_{in}(t) \equiv \int \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, 0) \psi(\mathbf{r}_0, 0) d\mathbf{r}_0 \quad (7.26)$$

は、初期状態で活動的であり、かつ時刻 t まで活動的であり続けた鎖の数である。この数は時間に関して単調に減少する。また、

$$\zeta(t; t') \equiv \int \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \Phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (7.27)$$

は、時刻 t' で末端鎖がガウス鎖コンホメーションのまま架橋点に会合して活動鎖に変化したものが、時刻 t まで活動的であり続ける確率を表す。活動鎖の時間変化は $\nu(t)$ を微分して

$$\frac{d\nu}{dt} = \left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{gen} + \left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{des} \quad (7.28)$$

の形に書けば分かり易い。ここで

$$\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{gen} \equiv p[\nu - \nu(t)] \quad (7.29)$$

は単位時間に生成される活動鎖の数、すなわち活動鎖の生成速度を表す。また、

$$\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{des} \equiv \frac{d\nu_{in}}{dt} + p \int_0^t \frac{\partial \zeta(t; t')}{\partial t} [\nu - \nu(t')] dt' \quad (7.30)$$

は単位時間に消滅する活動鎖の数、すなわち活動鎖の消滅速度を表す。右辺の2項とも負であることに注意しよう。

活動鎖数の時間についてのラプラス変換を

$$\tilde{\nu}(s) \equiv \int_0^\infty e^{-st} \nu(t) dt \quad (7.31)$$

とすると、方程式 (7.25) の解は

$$\tilde{\nu}(s) = \frac{np\tilde{\zeta}(s) + s\tilde{\nu}_{in}(s)}{s[1 + p\tilde{\zeta}(s)]} \quad (7.32)$$

となる。特に $t \rightarrow \infty$ での定常解は $s = 0$ の極の寄与を考えれば良く

$$\nu(t = \infty) = \frac{p\tilde{\zeta}(0)}{1 + p\tilde{\zeta}(0)} \nu \quad (7.33)$$

で与えられる。同様に、単位時間に生成される活動鎖数のラプラス変換は

$$\tilde{m}(s) = p \frac{\nu - s\tilde{\nu}_{in}(s)}{s[1 + p\tilde{\zeta}(s)]} \quad (7.34)$$

となるので、特に定常状態では $t \rightarrow \infty$ の極限をとり

$$m(t = \infty) = \frac{\nu p}{1 + p\tilde{\zeta}(0)} \quad (7.35)$$

が活動鎖の定常生成率になることがわかる。

7.4 応力-変形曲線

次にネットワークに蓄えられている自由エネルギーの時間変化を考えよう。1本の活動鎖中にはコンホメーションのエントロピーによる自由エネルギー

$$\phi(r) = \int_0^r \mathbf{f} \cdot d\mathbf{r} \quad (7.36)$$

が蓄えられている。例えばガウス鎖の場合は

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{3k_B T}{2na^2} r^2 \quad (7.37)$$

である。これに活動鎖の総数をかけて得られる

$$F(t) \equiv \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (7.38)$$

は、時刻 t でネットワーク中に蓄えられている自由エネルギーを与える。式 (7.13) から

$$F(t) = F_{in}(t) + p \int_0^t \phi(t; t') [\nu - \nu(t')] dt' \quad (7.39)$$

となる。ここで

$$F_{in}(t) \equiv \int \phi(\mathbf{r}) \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, 0) \psi(\mathbf{r}_0, 0) d\mathbf{r}_0 \quad (7.40)$$

と

$$\phi(t; t') \equiv \int \phi(\mathbf{r}) \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') f_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (7.41)$$

は、以前と同様に定義される量で、初期状態で活動鎖中に蓄えられている自由エネルギーのうち散逸しないで時刻 t までそのまま蓄え続けられた部分、時刻 t' で生成された活動鎖中に蓄えられた自由エネルギーのうち時刻 t まで散逸しないで蓄え続けられた部分を表す。ネットワーク全体の自由エネルギーは、このように活動鎖中に蓄えられたコンホメーションの自由エネルギーと、鎖を構成するモノマー単位間の分子間相互作用との和で与えられる。後者はモノマーの数密度

$$\rho = nN/V(t) \quad (7.42)$$

の関数である。ここで、 $V(t)$ は時刻 t におけるネットワークの体積である。初期体積 V_0 と変形テンソル $\hat{\lambda}(t)$ を用いると、体積は

$$V(t) = V_0 |\hat{\lambda}(t)| \quad (7.43)$$

と表せるので、結局全自由エネルギーは

$$F_{tot}(t) = F(t) + E(|\hat{\lambda}(t)|) \quad (7.44)$$

のような形になるはずである。ここで E は変形テンソルの行列式の関数としての内部エネルギーを表す。このように自由エネルギーの時間変化が判明すると、様々な物理量の変化がその導関数を求めることにより導出される。

例えば応力テンソルは、変形テンソルを $\hat{\lambda}(t) \rightarrow \hat{\lambda}(t) + \hat{\Delta} \cdot \hat{\lambda}(t)$ のように微小因子 $\hat{\Delta}$ だけ変化させて自由エネルギーの変化を調べる操作

$$\hat{\Sigma}(t) = \lim_{\hat{\Delta} \rightarrow 0} [F_{tot}((\hat{1} + \hat{\Delta}) \cdot \hat{\lambda}) - F_{tot}(\hat{\lambda})] \cdot \hat{\Delta}^{-1} \quad (7.45)$$

により求まる。組替えネットワークモデルでは具体的に

$$\hat{\Sigma}(t) = \int d\mathbf{r} \left(\frac{\phi'(r)}{r} \right) \mathbf{r}^t \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, t) - P \hat{1} = 3k_B T \frac{\langle \mathbf{r}^t \mathbf{r} \rangle_t}{\langle r^2 \rangle_0} - P \hat{1} \quad (7.46)$$

となる。ここで最後の式はガウス鎖に対して書かれていて、 $\langle \mathbf{r}^t \mathbf{r} \rangle_t$ は末端ベクトルで構成されるジアド $\mathbf{r}^t \mathbf{r}$ の時刻 t における平均値を意味している。また、 P は等方的圧力を表し、内部エネルギー E の微分から出てくる。この式に活動鎖の分布関数 (7.13) を代入すると、応力テンソルは

$$\hat{\Sigma}(t) = \hat{\Sigma}_{in}(t) + p \int_0^t \hat{\sigma}(t; t') [\nu - \nu(t')] dt' - P \hat{1} \quad (7.47)$$

のような形で表せる。ここで、 $\hat{\Sigma}_{in}$ や $\hat{\sigma}(t; t')$ はこれまでと同様な表式

$$\hat{\Sigma}_{in} \equiv \int \left(\frac{\phi'(r)}{r} \right) \mathbf{r}^t \mathbf{r} \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, 0) \psi(\mathbf{r}_0, 0) d\mathbf{r}_0 \quad (7.48)$$

$$\hat{\sigma}(t; t') \equiv \int \left(\frac{\phi'(r)}{r} \right) \mathbf{r}^t \mathbf{r} \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \Phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (7.49)$$

で表され、同様な物理的意味を持つ。体積を一定に保つような変形では $|\hat{\lambda}(t)| = 1$ が成立するので、圧力 P は一定値に留まる。

特に十分長い時間が経過した後には定常状態になり、ラプラス変換法を用いることにより応力テンソルは

$$\hat{\Sigma}(t = \infty) = \frac{pn}{1 + p\tilde{\zeta}(0)} \tilde{\sigma}(0) - P(t = \infty) \hat{1} \quad (7.50)$$

で与えられる。ここで $\tilde{\sigma}(0)$ は $\hat{\sigma}(t - t')$ のラプラス変換の $s = 0$ 成分である。

以上のような考察により、任意に与えられた時間依存する変形に対して、応力テンソルが求められることになった。以下の節では具体的に変形テンソルを与え、どのような応力特性が得られるか調べよう。

7.5 非線形定常粘性率

7.5.1 剪断粘性率とシックニング現象

x 軸に垂直な平面内で y 軸方向に流動する単純剪断流を考えよう。剪断速度を $\dot{\gamma}$ とすると変形テンソルは

$$\hat{\lambda}(t) = \begin{pmatrix} 1 & \dot{\gamma}t & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.51)$$

で与えられる。これにより活動鎖中の末端ベクトルは \mathbf{r} から $\hat{\lambda}(t) \cdot \mathbf{r} = (x + \dot{\gamma}yt, y, z)$ に伸長される。

もし、鎖の崩壊確率 $\beta(\mathbf{r})$ が等方的であり、ベクトル \mathbf{r} の絶対値 $|\mathbf{r}|$ のみに依存する場合には、持続率 ζ のラプラス変換は $s = 0$ で

$$\tilde{\zeta}(0) = \int_0^\infty dt \left\langle \exp \left[- \int_0^t \beta \sqrt{(x + \dot{\gamma} y t')^2 + y^2 + z^2} dt' \right] \right\rangle \quad (7.52)$$

のような表式で与えられる。ここで、記号 $\langle \dots \rangle$ は平衡分布 $\Phi(\mathbf{r})$ による平均を意味する。定常粘性率は

$$\eta_{st}(\dot{\gamma}) = \Sigma_{xy}(t = \infty) / \dot{\gamma} \quad (7.53)$$

で定義されるので、式 (7.50) より

$$\eta_{st}(\dot{\gamma}) = \frac{p\nu}{\dot{\gamma}[1 + p\tilde{\zeta}(0)]} \tilde{\sigma}_{xy}(0) \quad (7.54)$$

となる。ここで $\tilde{\sigma}$ は

$$\tilde{\sigma}_{xy}(0) = \frac{3k_B T}{\langle r^2 \rangle} \int_0^\infty dt \left\langle (x + \dot{\gamma} y t) y \exp \left[- \int_0^t \beta \sqrt{(x + \dot{\gamma} y t')^2 + y^2 + z^2} dt' \right] \right\rangle \quad (7.55)$$

である。

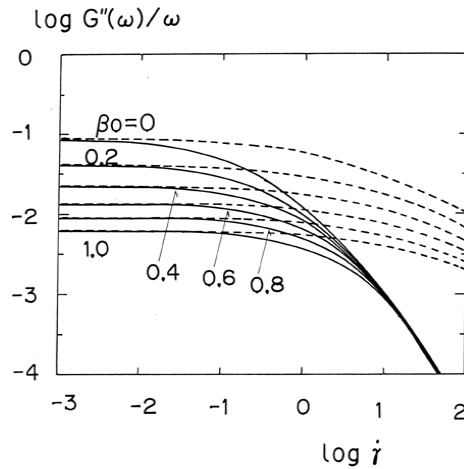


図 7.5 非線形定常粘性率（破線）と振動数依存線型粘性率（実線）。崩壊確率を表すパラメータ β_0 を変えて描画してある。高振動数（高剪断速度）で両者の値は大きく異なる（Cox-Merz 則の破れ）。

7.5.2 伸長粘性率

次に z 軸方向にかけられた単純伸長流を考えよう。伸長速度を $\dot{\epsilon}$ （一定値）とすると変形テンソルは

$$\hat{\lambda}(t) = \begin{pmatrix} e^{-\dot{\epsilon}t/2} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-\dot{\epsilon}t/2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{\dot{\epsilon}t} \end{pmatrix} \quad (7.56)$$

で与えられる.

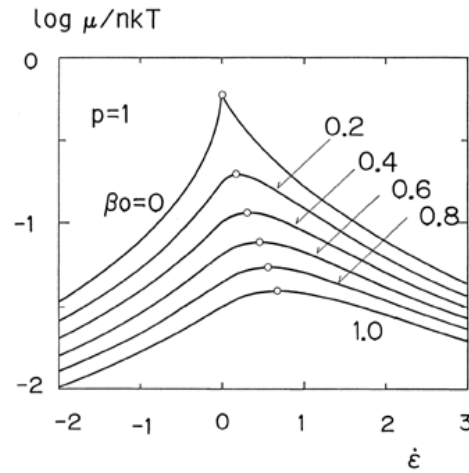


図 7.6 伸長粘性率. 特定の伸長速度で最大値を示す「伸長流による thickening」の現象がみられる.

7.6 線形応答と複素弾性率

この節では、振動する微小変形により出現する応力を求める. 簡単のために正弦波の微小変形

$$\hat{\lambda}(t) = \hat{1} + \hat{\epsilon} \sin \omega t, \quad (0 \leq t) \quad (7.57)$$

を考える. ここで $\hat{\epsilon}$ は微小テンソルで, y 軸に垂直な平面内で x 軸方向に剪断変形が与えられた場合には

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.58)$$

z 軸方向の伸縮変形では

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} -\epsilon/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\epsilon/2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix} \quad (7.59)$$

である.

十分時間が経過し, ネットワークが定常振動をするようになった状態では応力は一般式 (7.47) の中で $t \rightarrow \infty$ の極限で減衰せずに振動し続けている部分で与えられる. 活動鎖数の定常値 (7.33) は, 微小変形の場合には振幅 ϵ で展開すると

$$\nu(\infty) = \nu_0 + O(\epsilon^2) \quad (7.60)$$

となるので, ϵ の一次の範囲での応力の線型応答は ν_0 を用いて求めることができる. たとえば, 剪断変形の場合には一般的に

$$\Sigma_{xy}(t) = \epsilon \nu_0 k_B T [g_1(\omega) \sin \omega t + g_2(\omega) \cos \omega t] + O(\epsilon^2) \quad (7.61)$$

となる. ここで関数 $g_i(\omega)$ ($i = 1, 2$) は

$$g_1(\omega) \equiv \frac{1}{\zeta_0 \langle r^2 \rangle} \left\langle \frac{\omega^2 r^2}{\beta(\beta^2 + \omega^2)} \left[1 - \frac{2r\beta\beta'}{5(\beta^2 + \omega^2)} \right] \right\rangle \quad (7.62a)$$

$$g_2(\omega) \equiv \frac{1}{\zeta_0 \langle r^2 \rangle} \left\langle \frac{\omega r^2}{\beta^2 + \omega^2} \left[1 + \frac{(\omega^2 - \beta^2)r\beta'}{5\beta(\beta^2 + \omega^2)} \right] \right\rangle \quad (7.62b)$$

で定義されている. β' は微分 $d\beta(r)/dr$ を表す. この応力中, 変形と同位相の部分から貯蔵弾性率が

$$G'(\omega) = \nu_0 k_B T g_1(\omega) \quad (7.63)$$

のように, また $\pi/2$ だけ位相がずれた部分から損失弾性率が

$$G''(\omega) = \nu_0 k_B T g_2(\omega) \quad (7.64)$$

のように求められる.

特に β が一定値 β_0 の GT 極限の場合には

$$G'(\omega) = \nu_0 k_B T \frac{\omega^2}{\omega^2 + \beta_0^2} \quad (7.65)$$

$$G''(\omega) = \nu_0 k_B T \frac{\beta\omega}{\omega^2 + \beta_0^2} \quad (7.66)$$

となり, 単一緩和時間 β_0^{-1} をもつマクスウェル流体に帰着する. 一般的に崩壊確率 β は伸長度とともに増加するので, $\beta'(r) > 0$ である. したがって貯蔵弾性率中の第2項は負となり, 活動鎖の崩壊による弾性率の低下を表す. 一方, 損失弾性率の第2項は β と ω の大小関係により符号を変えるので, 観測のタイムスケール ω^{-1} により正負の効果が現れる. このように崩壊確率が鎖の伸長度に依存する場合には, マクスウェル要素の線型和で表せない.

さらに, 振動数に依存する線型粘性率は

$$\eta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad \text{あるいは} \quad \eta^*(\omega) = \frac{\sqrt{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2}}{\omega} \quad (7.67)$$

で与えられるが, これが非線型定常粘性率 $\eta_{st}(\dot{\gamma})$ の $\dot{\gamma} = \omega$ での値と一致するという経験則 (コックス-メルツ則) が成立しなければならない根拠は, これらの結果からは見当たらない. 特に GT 極限では

$$\eta(\omega) < \eta^*(\omega) < \eta_{st}(\dot{\gamma}) \quad (7.68)$$

となり, コックス-メルツ則が破れていることがわかる.

図 7.7 にガウス鎖に対する複素弾性率の典型的な数値計算結果をしめす. 崩壊確率は式 (7.18) の形を用いた. 係数 κ が高分子の分子量にゆるく依存するので, 弾性率も重合度 n に若干依存している. (古典的なゴム弾性の理論では弾性率は部分鎖の分子量に依存しない.) $G''(\omega)$ のピークを与える振動数の逆数から緩和時間 τ_x が推定される. 緩和時間はポテンシャル障壁 ΔF^* できまるような活性化タイプの温度依存性をしめすので, 粘弾

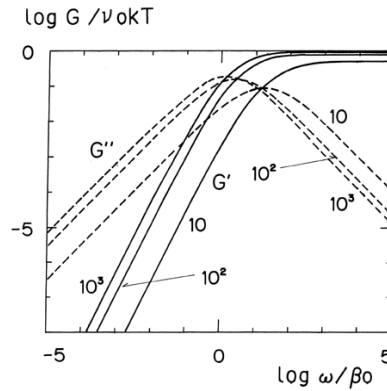


図 7.7 組み替えネットワーク理論による動的複素弾性率の理論計算。高分子の異なる 3 つの分子量に対応する曲線。単一緩和時間を持つマクスウェル流体に近い。

性のマスターカーブを描くときに必要な振動数軸のシフト因子も当然活性化タイプになる。また、弾性率の高振動数領域のプラトーの絶対値は活動鎖の平均数 ν_{eff} に比例するので、縦軸のシフト因子より有効鎖の数がわかる。図 7.8 に Annable 等が測定、解析した両末端アルキル鎖の疎水化ポリエチレンオキシド（略称 HEUR）の C16/35K（末端アルキル鎖中の炭素数が 16 で総分子量が 35,000 のもの）のマスターカーブをしめしておこう。基準温度は 5°C のデータに重なるように縦横を移動させてある。横軸のシフト因子から $\Delta F^* = 67 \text{ kJ/mol}$ と見積もられる。温度依存性に注目すると、通常のゴム弾性とは異なり、高温で架橋点が融解するため、複素弾性率 $G(\omega, T)$ は、温度の関数としては最大値をしめすのがふつうである。

同様な複素弾性率の計算は伸長変形についてもできる。その結果、任意の振動数で剪断弾性率の場合の 3 倍となりトラウトン則が成立することがわかる。

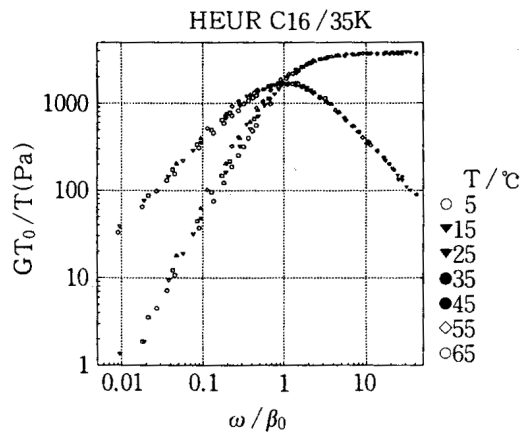


図 7.8 HEUR C16/35K に対する粘弾性マスターカーブ。縦方向、横方向にシフトさせ、基準温度 (5°C) の曲線に重ねてある。

7.7 非定常流動

7.7.1 非線型応力緩和

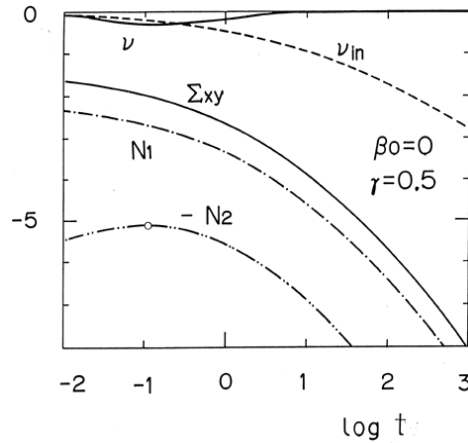


図 7.9 応力緩和、剪断応力、第一および第二法線応力差の時間変化を有効鎖数の時間変化とともに示してある。第二法線応力差はある時刻で（絶対値が）最大値を示す（白丸）。

次に、平衡状態に保たれた体系を瞬時に変形させ、変形状態を一定に保ったまま生じた応力がどのように緩和していくかを観測する実験、すなわち応力緩和の実験について考察しよう。時刻 $t = 0$ で変形されるとすると、変形テンソルは

$$\hat{\lambda}(t) = \hat{\lambda}\theta(t) \quad (7.69)$$

という形をとる。ここで $\hat{\lambda}$ は一定値をとる変形テンソルである。このような場合、活動鎖の生き残り確率は

$$\zeta(t; t') = \left\langle e^{-\beta(r)(t-t')} \right\rangle \quad (0 < t' \leq t) \quad (7.70)$$

のように変化するので、GT 極限では指数関数的な減少を示す。しかし崩壊確率が末端間ベクトルに依存する一般的な場合には、緩和時間が単一でなくスペクトル

$$H(\tau) = \tau \left\langle \frac{\delta(\tau - \beta(|\hat{\lambda} \cdot \mathbf{r}|)^{-1})}{\beta(r)} \right\rangle \quad (7.71)$$

を持つので、指数関数的でない緩和になる可能性がある。

応力の表式 (7.47) において第 2 項と第 3 項は対角成分のみしか持たないテンソルなので圧力効果を表すだけである。非対角成分はしたがって第 1 項すなわち初期平衡状態において活動鎖であり、かつ観測時刻 t まで活動的であり続けた鎖からの寄与

$$\hat{\Sigma}_{in}(t) = \frac{3\nu_0 k_B T}{\zeta_0 \langle r^2 \rangle_0} \hat{\lambda} \cdot \left\langle (\mathbf{r}^t \mathbf{r}) \frac{e^{-\beta(|\hat{\lambda} \cdot \mathbf{r}|)t}}{\beta(r)} \right\rangle \cdot {}^t \hat{\lambda} \quad (7.72)$$

で表される。特別な場合として y 軸に垂直な平面を x 軸方向に変形させた場合には、変形テンソルは

$$\hat{\lambda} = \begin{pmatrix} 1 & \lambda & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.73)$$

の形をとるので、これに対して応力テンソルの xy 成分は

$$\Sigma_{xy}(t) = \frac{3\nu_0 k_B T}{\zeta_0 \langle r^2 \rangle_0} \left\langle (x + \lambda y) y \frac{e^{-\beta \sqrt{(x+\lambda y)^2 + y^2 + z^2} t}}{\beta(r)} \right\rangle \quad (7.74)$$

で与えられることになる。伸長変形に対しても同様な解析が可能である。

7.7.2 スタートアップ剪断流

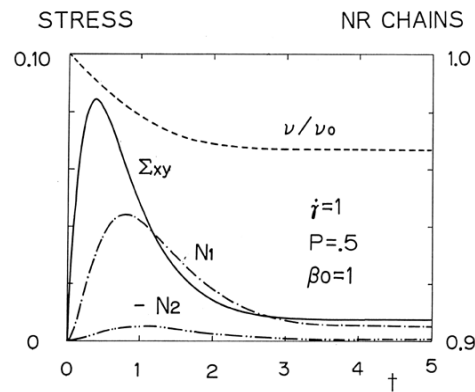


図 7.10 応力のオーバーシュート。時刻 $t = 0$ で剪断流を開始させると、剪断応力、第一、第二法線応力差の順にオーバーシュートを示す。