定常状態コンプライアンスの濃度依存性*

榮 永 義 之** 倉 田 道 夫***
杉 江 勉**** 田 村 幹 雄****

The Concentration Dependence of Steady-State Compliance
for Polymer Solutions

by

Yoshiyuki EINAGA, Michio KURATA

(Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji)

Tutomu SUGIE and Mikio TAMURA

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

The steady-state compliance J_e as a function of the molecular weight M and the concentration c for polymer solution can be expressed as:

$$\begin{aligned} J_e &= \alpha M / cRT && \text{for smaller values of } c \text{ or } M \\ &= \beta M^0 / c^{2-3} && \text{for larger values of } c \text{ and } M \end{aligned}$$

Here α and β are constants and RT is used in its usual meaning. The second behavior of J_e is characteristic of highly entangled system. In the concentration range where the transition from the first to the second behavior occurs, the J_e displays the maximum.

Either of the two relaxation spectra, A and B , are found to be compatible with these observed behaviors of J_e . These are:

$$\begin{aligned} \text{(A)} \quad H_w(\tau) &= \frac{1}{2} \frac{cRT}{M_e} \left(\frac{\tau_c}{\tau} \right)^{1/2} && 0 < \tau < \tau_c \\ H_I(\tau) &= \frac{1}{2} (1 - g_N) \frac{cRT}{M_e} \left(\frac{\tau_c}{\tau} \right)^{1/2} && \tau_c < \tau < \tau_1 \\ H_B(\tau) &= \frac{1}{h} g_N \frac{cRT}{M_e} && \tau_l < \tau < \tau_m \\ \tau_c &= \tau_1 E^{-2}, \quad \tau_m = \tau_c E^{3.5}, \quad \tau_l = \tau_m e^{h(1/E-1)} \\ \text{(B)} \quad H_w(\tau) &= \frac{1.75}{3} \frac{cRT}{M_e} \left(\frac{\tau_c}{\tau} \right)^{2/3} && 0 < \tau < \tau_c \\ H_z(\tau) &= \frac{1.75}{3} (1 - g_N) \frac{cRT}{M_e} \left(\frac{\tau_c}{\tau} \right)^{2/3} && \tau_c < \tau < \tau_1 \\ H_B(\tau) &= \frac{1}{h} g_N \frac{cRT}{M_e} && \tau_l < \tau < \tau_m \\ \tau_c &= \tau_1 E^{-1.5}, \quad \tau_m = \tau_c E^{3.5}, \quad \tau_l = \tau_m e^{1.75h(1/E-1)/2} \end{aligned}$$

The former corresponds to the Rouse theory, while the latter to the Zimm theory. Here, τ_1 represents the maximum relaxation time of the original Rouse or Zimm theory, M_e is entanglement spacing, E is the number of entanglement point in a molecule, hence $E = M/M_e$, and g_N and h are parameters representing the intensities of H_I and H_B , respectively.

The viscosity η , storage modulus G' and loss modulus G'' are also calculated on the basis of these spectra. These results are qualitatively in agreement with the observed one, particularly in the case of high value of h and low value of g_N .

(Received Jan. 29, 1972)

1 序 論

高分子溶液の遅い緩和挙動すなわち、流動領域にお

ける緩和挙動は粘度 η 、定常状態コンプライアンス J_e 、最長緩和時間 τ_m などによって記述することができる。従来、これらのパラメータの分子量依存性、濃度依存性に関して多くの実験的研究がなされ、すでにかなり多くのデータが集積されている。これらの結果から、

* 原稿受理 昭和47年1月29日

** 京都大学化学研究所 宇治市五ヶ庄

*** 正 会 員 京都大学化学研究所 宇治市五ヶ庄

**** 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

各パラメータの分子量依存性, 濃度依存性の特徴をあげると次のようになる。まず η に関して, 分子鎖のからみ合いが生じ始める臨界分子量を M_e とすると, (a) $M < M_e$ の場合, $\eta = \alpha M$, (b) $M > M_e$ の場合, $\eta = BM^{3.5}$, (c) $M > M_e$ の場合, $\eta/\zeta = Dc^{3.5}$, (d) 濃度が低下するにつれて, η は(a)から(b)の領域へ M とともにゆるやかに変化するようになる。 J_e に関して, (e) $M < M_e$ の場合, $J_e = \alpha M/cRT$, (f) $M \gg M_e$ の場合, $J_e = \beta M^0/c^{2-3}$, (g) J_e の分子量依存性に関して, J_e が分子量の増加とともに(e)から(f)の領域へなめらかに移行するデータはあるが, この点はまだ定かでない。(h) J_e は濃度の増加とともに(e)から(f)の領域へ移行するが, M が M_e に達する臨界濃度付近において, J_e は濃度に対して極大値を通過することが, 最近クリープ測定および流動復屈折が測定より見いだされている。 τ_m に関して, (i) $M > M_e$ の場合, $\tau_m \propto M^{3.5}$ 。ここで A, B, D, α, β は定数, M は分子量, c は濃度, ζ はセグメント摩擦係数, R はガス定数, T は温度である。

以上の実験事実を充分に説明しうる理論はまだないが, 半経験的に上記のいくつかを記述を試みた例がある。たとえば J_e の分子量, 濃度依存性に関して Graessley と Segal⁽¹²⁾ は次の式を提案した。

$$J_e = \frac{\alpha}{1 + \gamma c M} \frac{M}{cRT} \quad r; \text{定数} \quad (1)$$

この式は(e), (f)の事実によく一致し, (g)の結果を比較的良好に表わすが, J_e は濃度とともに除々に(e)から(f)の領域へ移ることになり, (h)の結果は記述しえない。また Janeschitz-Kriegl⁽¹¹⁾ は Rouse 理論による緩和スペクトルの末端部を長時間方向に切り離した。いわゆる修正 Rouse 理論と類似の計算を行ない, 換算定常状態コンプライアンス, $J_e cRT/M$ が臨界濃度, 臨界分子量付近で極大をもつことを示した。この結果は(h)をよく表わしているものと考えられるが, (f)が事実とは一致しえない。

この報告では, いかなる緩和スペクトルを設定すれば上記の実験事実, 特に(h)の結果を現象論的に解釈することができるかの考察を行なうことにする。

2 緩和スペクトル

高分子濃厚溶液の種々の粘弾性関数には短時間側から順に, 転移領域, ゴム状平坦領域および流動領域と分類できる特徴的な各領域が存在することが知られており, 転移領域を表わすくさび形スペクトル $H_W(\tau)$ と ゴム状平坦領域, 流動領域を表わすスペクトル $H_B(\tau)$ の二つに分かれた緩和スペクトルでもってこれを記述することもよく行なわれている。ここで設定される緩和スペクトルは実験的に得られた粘弾性関数に矛盾しないものでなければならない。緩和スペクトルに関して, これまでに測定された粘弾性関数から得られる

Fig. 1. Relaxation spectrum.

情報として次のものが挙げられる。(j) $H_W(\tau)$ の高さは濃度 c に比例し, 分子量 M によらない。⁽¹⁾ (k) $H_W(\tau)$ の長時間端の時間 τ_c は分子量 M によらない。⁽¹⁾ (l) $H_B(\tau)$ の高さは c^2 に比例し, M によらない。⁽¹³⁾ (m) 損失弾性率 $G''(\omega)$ の周波数 ω に対する曲線でゴム状平坦領域に極小が現われることから, $H_W(\tau)$ と $H_B(\tau)$ は離れているか, あるいは $H_W(\tau)$ と $H_B(\tau)$ の中間に谷の部分が存在しなければならない。

今までのところ, 緩和スペクトルの明確な形は実験的にも, 理論的にも見いだされていないので, この報告では Fig. 1 に示した形の緩和スペクトルを仮定して計算を進めることにする。

H_W は粘弾性関数における転移領域に対応するもので, からみ合い点間が分子鎖の運動に基づいて生じるものと考えられる。したがって孤立分子に対する粘弾性理論である Rouse 理論⁽¹⁴⁾あるいは Zimm 理論⁽¹⁵⁾による緩和スペクトルを用いて表わしても大きくはまちがわれないと考えられる。実際, 後に示すようにこれらの理論を適用した場合, H_W のモデルは(j)の事実によく一致する。

H_B は粘弾性関数における流動領域およびゴム状平坦領域の一部に対応するもので, 分子鎖のからみ合いによる網目の緩和に起因しているものと考えられる。 H_B の形についての情報は(f)の J_e が M によらない。(i)の τ_m が $M^{3.5}$ に比例する。という実験事実のみであり, これを満たすためには H_B の長時間端, τ_m の時間域での高さが M^0/c^{2-3} に比例し, その形が M によって大きく変化しさえしなければよい。したがって H_B の詳細な形は不明であるが, (f), (i)の実験事実と合致する最も単純な形である箱形スペクトルを今回の計算では採用する。 H_B の高さに関しては(1)の実験事実がある。ゴム弾性論によると H_B の高さは濃度に比例し, からみ合い点間分子量 M_e に逆比例する。すなわち,

$$H_B \propto \frac{CRT}{M_e} \quad (2)$$

と記述する事ができる。したがって M_e が c に逆比例するものとして(2)式は(1)によく一致する。また箱形スペクトルの時間軸方向の広がり, 高分子鎖の分子運動の自由度がからみ合いによらず保存され, 緩和モ

ードの数は不変であるという考察から次式によって決定される。

$$\int_{\tau_c}^{\tau_1} g_N H_W(\tau) d \ln \tau = \int_{\tau_l}^{\tau_m} H_B(\tau) d \ln \tau \quad (3)$$

この考え方は、固体に対する比熱の理論において有名な Debye の仮定に類似したものである。

H_I は粘弾性関数における ゴム状平坦領域に対応するもので、 M_e よりも長い自由鎖の存在の可能性を考慮し、 H_W と H_B の中間の時間域に何らかの形で存在すると仮定したスペクトルである。 H_I の形は全く不明であるが、今回の計算では、後に示すように H_W の長時間部分がそのままの形で何割か残るものと仮定した。

ここで1分子当たりのからみ合い点の数 E を次のように定義する。

$$E = \frac{M}{M_e} \quad (4)$$

上に述べたように M_e が c に逆比例するものとする、 E は c 一定の場合 M に、 M 一定の場合 c に比例することになる。

以上の考察に基づけば、Fig. 1 に示した緩和スペクトルは以下のように定式化することができる。

(A) $H_W(\tau)$ に Rouse 理論によるスペクトルを用いた場合、

$$H_W(\tau) = \frac{1}{2} \frac{cRT}{M_e} \left(\frac{\tau_c}{\tau} \right)^{1/2}, \quad 0 < \tau < \tau_c \quad (5)$$

$$H_I(\tau) = \frac{1}{2} (1 - g_N) \frac{cRT}{M_e} \left(\frac{\tau_c}{\tau} \right)^{1/2}, \quad \tau_c < \tau < \tau_1 \quad (6)$$

$$H_B(\tau) = \frac{1}{h} g_N \frac{cRT}{M_e}, \quad \tau_e < \tau < \tau_m \quad (7)$$

$$\tau_c = \tau_1 E^{-2} \quad (8)$$

$$\tau_m = \tau_c E^{3.5} \quad (9)$$

$$\tau_e = \tau_m e^{h(1/E-1)} \quad (10)$$

$$\tau_1; \text{Rouse 理論における最長緩和時間}$$

(B) $H_W(\tau)$ に Zimm 理論によるスペクトルを用いた場合

$$H_W(\tau) = \frac{1.75}{3} \frac{cRT}{M_e} \left(\frac{\tau_c}{\tau} \right)^{2/3}, \quad 0 < \tau < \tau_c \quad (11)$$

$$H_I(\tau) = \frac{1.75}{3} \frac{cRT}{M_e} (1 - g_N) \left(\frac{\tau_c}{\tau} \right)^{2/3}, \quad \tau_c < \tau < \tau_1 \quad (12)$$

$$H_B(\tau) = \frac{1}{h} g_N \frac{cRT}{M_e}, \quad \tau_l < \tau < \tau_m \quad (13)$$

$$\tau_c = \tau_1 E^{-1.5} \quad (14)$$

$$\tau_m = \tau_c E^{3.5} \quad (15)$$

$$\tau_l = \tau_m^{1.75h(1/E-1)/2} \quad (16)$$

$$\tau_1; \text{Zimm 理論における最長緩和時間}$$

(5), (11)式は Rouse 理論あるいは Zimm 理論がからみ合い点間の分子鎖、すなわち $M \leq M_e$ の分子鎖に対

して適用することができるものとして求めたもので、それぞれの理論によるスペクトルが分子量 M_e の大きさの分子の運動モードによる時間まで連なるとすると、 τ_c に対して、(8)式あるいは(14)式が得られる。 τ_m に対しては(i)の実験事実を用い、(9)式および(15)式のように仮定した。また、 τ_l は(5)式を用いて決定された。

g_N は中間のスペクトル H_I の存在の可能性を示すパラメータであり、 h は H_B の高さに関するパラメータである。からみ合いによる分子網目の緩和に要する時間は少なくともからみ合い点間が分子鎖の運動の時間よりも長いと考えられ、 $\tau_l \geq \tau_c$ の条件によってパラメータ h の数値はとりうる範囲が限定される。

$$(A) \text{ の場合, } h \leq 3.5 \quad (17)$$

$$(B) \text{ の場合, } h \leq 4 \quad (18)$$

3 粘度 η 、定常状態コンプライアンス J_e の計算

上記のモデルによる η 、 J_e の計算結果は次のようになる。

(A) の場合、

$$\eta = \frac{cRT}{M_e} \tau_c \{1 + (1 - g_N)(E - 1) + \frac{g_N}{h} E^{3.5} [1 - e^{h(1/E-1)}]\} \quad (19)$$

$$J_e = \frac{1}{3} \frac{M_e}{cRT} \frac{1 + (1 - g_N)(E - 1)}{\{1 + (1 - g_N)(E - 1) + \frac{3g_N}{2h} E^7 [1 - e^{2h(1/E-1)}] + \frac{g_N}{h} E^{3.5} [1 - e^{h(1/E-1)}]\}^2} = \frac{1}{3} \frac{M_e}{cRT} A E \quad (20)$$

J_e の分子量依存性は $A(E)$ で、濃度依存性は $A(E)/E^2$ で与えられる。

(B) の場合、

$$\eta = \frac{1.75cRT}{M_e} \tau_c \{1 + (1 - g_N)(E^{1/2} - 1) + \frac{g_N}{1.75h} E^{3.5} [1 - e^{1.75h(1/E-1)/2}]\} \quad (21)$$

$$J_e = \frac{1}{4(1.75)} \frac{M_e}{cRT} \frac{1 + (1 - g_N)(E^2 - 1)}{\{1 + (1 - g_N)(E^{1/2} - 1) + \frac{2g_N}{1.75h} E^7 [1 - e^{1.75h(1/E-1)}] + \frac{g_N}{1.75h} E^{3.5} [1 - e^{1.75h(1/E-1)/2}]\}^2} = \frac{1}{4(1.75)} \frac{M_e}{cRT} B(E) \quad (22)$$

J_e の分子量依存性は $B(E)$ で、濃度依存性は $B(E)/E^2$ で与えられる。

4 η 、 J_e の数値計算

パラメータ g_N 、 h の値をそれぞれ 1/2、3.5あるいは4とした場合の η 、 J_e に対する数値計算の結果を

Fig. 2 Concentration dependence of J_e and molecular weight dependence of J_e and η , in the case of (A), with $g_N=1/2$ and $h=3.5$.

Fig. 3 Concentration dependence of J_e and molecular weight dependence of J_e and η , in the case of (B), with $g_N=1/2$ and $h=4$

Fig. 2, 3に示した。Fig. 2, 3において, $\log \eta$ 対 $\log M$ の曲線は高分子量側で $\eta \propto M^{3.5}$ となり, (b)の挙動をよく表わしている。またFig. 2の同じ曲線は低分子量側で $\eta \propto M$ となり(a)の結果に一致する。しかし H_W に Zimm 理論によるスペクトルを用いた Fig. 3の曲線は $\eta \propto M^{1/2}$ となり, (a)と一致しない。また $\log \eta$ 対 $\log M$ の曲線は M の増加とともに(a)から(b)の挙動に移る間, 徐々に変化し(d)の結果をよく表わしている。これらの曲線から図に破線および鎖線で示した通常の方法で評価した M_e の M_e に対する比を Table I に示した。 M_c/M_e の値は g_N, h の値によって変化するが, g_N にかかわらず h の値が大きい場合, 従来考えられている2の値に近いものである。

$\log J_e$ 対 $\log M$ の曲線は低分子量側で $J_e \propto M$, 高分子量側で $J_e \propto M^0$ となり, その間 M の増加とともに急激に変化する。Fig. 2, 3 ともにこの曲線には特徴

Table I. Variations of the ratio of critical molecular weight M_c to entanglement spacing M_e and the ratio of steady-state compliance J_e to entanglement compliance J_{eN} with the values of g_N and h .

For (A)			$g_N=1$			For (A)			$g_N=1/2$		
h	M_c/M_e	J_e/J_{eN}	h	M_c/M_e	J_e/J_{eN}	h	M_c/M_e	J_e/J_{eN}	h	M_c/M_e	J_e/J_{eN}
1	1.4	0.927	1	1.7	1.012	1	1.7	1.012	1	1.7	1.012
1.5	1.5	1.080	1.5	1.8	1.089	1.5	1.8	1.089	1.5	1.8	1.089
2	1.6	1.188	2	1.9	1.211	2	1.9	1.211	2	1.9	1.211
3.5	1.7	1.680	3.5	2.1	1.687	3.5	2.1	1.687	3.5	2.1	1.687

For (B)			$g_N=1$			For (B)			$g_N=1/2$		
h	M_c/M_e	J_e/J_{eN}	h	M_c/M_e	J_e/J_{eN}	h	M_c/M_e	J_e/J_{eN}	h	M_c/M_e	J_e/J_{eN}
1	1.6	0.949	1	2.0	0.978	1	2.0	0.978	1	2.0	0.978
1.714	1.6	1.071	1.714	2.0	1.093	1.714	2.0	1.093	1.714	2.0	1.093
2.285	1.7	1.193	2.285	2.1	1.208	2.285	2.1	1.208	2.285	2.1	1.208
4	2.0	1.688	4	2.4	1.725	4	2.4	1.725	4	2.4	1.725

的な差異はなく, いずれも(e), (f)の結果と一致する。ただ Fig. 3の曲線における立ち上がり部分はFig. 2に比べてかなりこう配が大きい。

$\log J_e$ 対 $\log c$ の曲線は, Fig. 2, 3のいずれにおいても臨界濃度の若干高濃度側で極大を持ち, (h)の挙動を定性的にはよく表現している。Fig. 3の曲線における極大はFig. 2に比べて非常に鋭い。Fig. 2, 3の曲線はいずれも低濃度側で $J_e \propto c^{-1}$, 高濃度側で $J_e \propto c^{-2}$ となり, (e), (f)の結果に一致している。

パラメータ g_N, h の値を変化させた場合の $\log J_e$ 対 $\log c$ の曲線の変化をFig. 4, 5に示した。Fig. 4, 5いずれの場合も g_N を小さく, h を大きくした場合, J_e の極大値が若干低下し, 極大に達する濃度が若干高濃度側に移動するが, 曲線が形自体には極端な変化は生じない。

Fig. 4. Variation of concentration dependence of J_e with the values of g_N and h in the case of (A)

Fig. 5. Variation of concentration dependence of J_e with the values of g_N and h in the case of (B)

5 貯蔵弾性率 $G'(\omega)$, 損失弾性率 $G''(\omega)$ の数値計算

くさび形スペクトルに分離した箱形スペクトルを加えた形の緩和スペクトルから導かれる G' , G'' の式は“箱”の高さ, 幅に関係なく普遍的なものであるが, まだ文献に示されていないので, Appendix に記入しておく。

パラメータ g_N , h の数値計算の組み合わせを変え

Fig. 6. Storage modulus G' and loss modulus G'' with various values of g_N and h , in the case of (A).

Fig. 7. Storage modulus G' and loss modulus G'' with various values of g_N and h , in the case of (B).

た場合について, G' , G'' の数値計算の結果を Fig. 6, 7 に示した. いずれの曲線においても $E=M/M_e$ の値は10である. これらの曲線には g_N , h の値にかかわらず, ゴム状平坦領域で G'' の極小が存在し, (m)の実験結果を定性的には表現しうる. しかし $g_N=1$ に, h を小さくした場合, ゴラ状平坦領域に生じる G'' の谷は実験的に見いだされているものに比べて極端に深い. これは $\tau_e \sim \tau_l$ 間のスペクトルの完全な欠除によっており, この点は h を大きくし, g_N を $1/2$ とした場合, すなわち H_B の高さを低くし, 中間のスペクトル H_I を加えた場合に改善され, Fig. 6, 7 において実線で示した曲線における G'' の極小は実験結果に比べてほぼ妥当なものである.

ゴム状平坦領域における G' の高さから, からみ合いコンプライアンスと呼ばれる量 J_{eN} を求めることができる. この J_{eN} に対する J_e の比, J_e/J_{eN} の値を Table I に示した. J_e/J_{eN} の値は g_N にはほとんどよらず, (A), (B)いずれの場合も h が大きいときには約1.7であり, h が1のときには約1である. 実験的には, J_e/J_{eN} は2の程度であるといわれており, これに比べると計算値は若干小さいが, h が大きい場合の $J_e/J_{eN}=1.7$ という値はほぼ妥当であるといえる.

Appendix

(A) Rouse's Wedge+Box

$$G'(\omega) \frac{M_e}{cRT} = \frac{t}{4\sqrt{2}} \left[\log \frac{t^2 - \sqrt{2}t + 1}{t^2 + \sqrt{2}t + 1} + 2 \tan^{-1} \frac{\sqrt{2}t}{1 - t^2} \right] + \left(\frac{g_N}{2h} \right) \log \frac{1 + t^4 E^7}{1 + t^4 E^7 e^{2h(1/E)}} + (1 - g_N) \frac{t}{4\sqrt{2}} \left[\log \frac{t^2 E^2 - \sqrt{2}tE + 1}{t^2 E^2 + \sqrt{2}tE + 1} + 2 \tan^{-1} \frac{\sqrt{2}tE}{1 - t^2 E^2} - \log \frac{t^2 - \sqrt{2}t + 1}{t^2 + \sqrt{2}t + 1} - 2 \tan^{-1} \frac{\sqrt{2}t}{1 - t^2} \right]$$

$$G''(\omega) \frac{M_e}{cRT} = \frac{t}{4\sqrt{2}} \left[\log \frac{t^2 + \sqrt{2}t + 1}{t^2 - \sqrt{2}t + 1} + 2 \tan^{-1} \frac{\sqrt{2}t}{1 - t^2} \right] + \left(\frac{g_N}{h} \right) \left[\tan^{-1}(t^2 E^{3.5}) - \tan^{-1}\{t^2 E^{3.5} e^{h(1/E - 1)}\} \right] + (1 - g_N) \frac{t}{4\sqrt{2}} \left[\log \frac{t^2 E^2 + \sqrt{2}tE + 1}{t^2 E^2 - \sqrt{2}tE + 1} + 2 \tan^{-1} \frac{\sqrt{2}tE}{1 - t^2 E^2} - \log \frac{t^2 + \sqrt{2}t + 1}{t^2 - \sqrt{2}t + 1} - 2 \tan^{-1} \frac{\sqrt{2}t}{1 - t^2} \right]$$

Here $t = \sqrt{\omega \tau_1}/E$

(B) Zimm's Wedge+Box

$$G'(\omega) \frac{M_e}{cRT} = \frac{t^2}{4} \log |t^2 - \sqrt{3}t + 1| - \frac{t^2}{2} \log |t^2 + 1| + \frac{t^2}{4} \log |t^2 + \sqrt{3}t + 1|$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\sqrt{3}}{2}t^2\tan^{-1}(\sqrt{3}-2t) \\
& -\frac{\sqrt{3}}{2}t^2\tan^{-1}(\sqrt{3}+2t) \\
& +\frac{3g_N}{3.5h}\log\frac{1+t^6E^7}{1+t^6E^{7e^{1.75h(1/E-1)}}} \\
& + (1-g_N)t^2\left[\frac{1}{4}\log|t^2E-\sqrt{3}t\sqrt{E}+1| \right. \\
& -\frac{1}{2}\log|t^2E+1|+\frac{1}{4}\log|t^2E \\
& +\sqrt{3}t\sqrt{E}+1|-\frac{\sqrt{3}}{2}\tan^{-1}(\sqrt{3}-2t\sqrt{E}) \\
& -\frac{\sqrt{3}}{2}\tan^{-1}(\sqrt{3}+2t\sqrt{E}) \\
& -\frac{1}{4}\log|t^2-\sqrt{3}t+1|+\frac{1}{2}\log|t^2+1| \\
& -\frac{1}{4}\log|t^2+\sqrt{3}t+1| \\
& +\frac{\sqrt{3}}{2}\tan^{-1}(\sqrt{3}-2t) \\
& \left. +\frac{\sqrt{3}}{2}\tan^{-1}(\sqrt{3}+2t)\right] \\
G''(\omega)\frac{M_e}{cRT} & =\frac{\sqrt{3}}{4}t^2\log\frac{t^2+\sqrt{3}t+1}{t^2-\sqrt{3}t+1}+\frac{t^2}{2}\tan^{-1}\frac{t}{1-t^2} \\
& +t^2\tan^{-1}t+\frac{3g_N}{1.75h}\left[\tan^{-1}(t^3E^{3.5}) \right. \\
& -\tan^{-1}\{t^3E^{3.5e^{1.75h(1/E-1)/2}}\} \\
& + (1-g_N)t^2\left[\frac{\sqrt{3}}{4}\log\frac{t^2E+\sqrt{3}t\sqrt{E}+1}{t^2E-\sqrt{3}t\sqrt{E}+1} \right. \\
& +\frac{1}{2}\tan^{-1}\frac{t\sqrt{E}}{1-t^2E}+\tan^{-1}(t\sqrt{E}) \\
& -\frac{\sqrt{3}}{4}\log\frac{t^2+\sqrt{3}t+1}{t^2-\sqrt{3}t+1}-\frac{1}{2}\tan^{-1}\frac{t}{1-t^2} \\
& \left. \left. -\tan^{-1}t\right]\right]
\end{aligned}$$

(452頁より)

239. Rheological properties of two dimensional surface films, J. V. Boyd, 153.
240. Rheological properties of thin gelatin films, S. Kislalioglu, E. Shotton, S. Davis, B. Warburton, 158.
241. Numerical calculation of storage and loss modulus from stress relaxation data for linear viscoelastic materials, F. J. Schwarzl, 165.
242. Some investigations of melt fracture, J. L. den Otter, 200.
243. The statistical interpretation of viscoelasticity, N. A. Brunt, 214.
244. Der Einfluss von Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung auf die viskoelastischen Eigenschaften von Polystyrolschmelzen, A. Zosel, 215.
245. Untersuchung rheologischer Vorgänge beim Erstarren von Gelatine, W. Hoffmann, 225.
246. Dehnungsverhalten von Polyäthylen-Schmelzen, J. Meissner, 230.
247. Eine Strukturtheorie des rheologischen Verhaltens hochpolymerer Flüssigkeiten, R.-K. Takserman, 243.
248. Behavior of deformable particles in laminar flow, W. Philippoff, 250.
249. On stress distribution in flows of Viscoelastic Fluids through Ducts with Porous Walls, R. K. Bhatnagar, 257.

(468頁へ)

Here $t=(\omega\tau_1)^{1/3}/E^{1/2}$.

(昭和46年10月21日 第19回レオロジー講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Ferry, J. D., "Viscoelastic Properties of Polymers" 2nd ed. (1970) New York N. Y., Wiley
- 2) Berry, G. C., and T. G. Fox, Adv. Polymer Sci., **5**, 261 (1968).
- 3) Kotaka, T., and K. Osaki, J. Polymer Sci., Part C, No. **15**, 453 (1966).
- 4) Holmes, L. A., and J. D. Ferry J. Polymer Sci., Part C, No. **23**, 291 (1968).
- 5) Einaga, Y., K. Osaki, M. Kurata, and M. Tamura Macromolecules, **4**, 87 (1971).
- 6) Onogi, S., T. Masuda, and K. Kitagawa, Macromolecules, **3**, 109 (1970).
- 7) Tobolsky, A. V., J. J. Aklonis, and G. Aklonis, J. Chem. Phys., **42**, 723 (1965).
- 8) Fujimoto, T., N. Ozaki, and M. Nagasawa, J. Polymer Sci., Part A-2, 129 (1968).
- 9) Prest, W. M., J. Polymer Sci., Part A-2, **8**, 1897 (1970).
- 10) Prest, W. M., R. S. Porter, and J. M. O'Reilly J. Applied Polymer Sci., **14**, 2697 (1970).
- 11) Janeschitz-Kriegl, Adv. Polymer Sci., **6**, 170 (1969).
- 12) Graessley, W. W., and L. Segal, Macromolecules, **2**, 49 (1969).
- 13) Einaga, Y., K. Osaki, M. Kurata, and M. Tamura in Preparation.
- 14) Rouse, P. E., J. Chem. Phys., **21**, 1272 (1953).
- 15) Zimm, B. H., J. Chem. Phys., **24**, 269 (1956).