有功賞受賞講演

Nonlinear Viscoelasticity of Polymer Concentrates

by

Kunihiro OSAKI

*Institute for Chemical Research, Kyoto University
Uji, Kyoto 611*

A brief account is given for the development of studies in nonlinear viscoelasticity of polymer melts and concentrated solutions. The first stage of rapid progress starting around 1950 was led by the discovery of the normal stress effect. In this period, the rheological properties in steady shear flow were extensively studied and the concept of entanglement network was introduced as the origin of stress in polymeric liquids. The second stage which was partly induced by the development of rheological apparatuses in steady shear, was concerned with the nonsteady as well as nonlinear stress-strain relations. About the middle of 1970s, the strain-dependent constitutive equation was recognized as an appropriate equation to describe the stress for a wide group of flow histories. At the third stage of progress the tube model theory of Doi and Edwards was published in 1978 and it has been proved capable of describing most of the nonlinear viscoelastic behavior so far investigated. In the present paper a special emphasis is put on the birefringence induced by the strain. This phenomenon, if studied in appropriate nonsteady flows, may well give a clue to prove the molecular motion assumed in the tube model theory.

高分子濃厚系の非線型粘弾性

尾 崎 邦 宏*

(原稿受理: 1983年10月8日)

1. 序 論

線状高分子の濃厚溶液や溶融体(併せて濃厚系と呼ぼう)の非線型粘弾性挙動については、1970年代の半ばに現象論的な構成方程式の目途がついたのに続き、1978年に提出されたDoi-Edwards理論¹⁾が相当に優秀であることが判明して、急激に進展した。非線型粘弾性の研究が一つの区切りに達したと考えられるので、今までの研究経過をたどり、得られた結果をまとめて見よう。

高分子濃厚系のレオロジーの特徴は、粘弾性(緩和性)と非線型性である。線型粘弾性²⁾はこの前者だけを対象とするものであ

って、非線型性が問題にならないような微小な変形に対するレオロジーである。これは非線型粘弾性を研究する際の基礎となるものであるが、ここでは述べない。本論文と対照して読むには、升田の総説³⁾が適当であろう。本論文では、非線型粘弾性の研究について述べる。比較的早期の研究については既にまとめた解説もあるので、個々の研究について原典を引用することはなるべく行わない。

2. 定常ずり流動のレオロジー

2・1 定常ずり流動と応力成分

1度、粘弾性が主に線型の範囲で研究されたように、初期にお

* 京都大学化学研究所 〒611 宇治市五ヶ庄

いては、非線型性は主に定常ずり流動について研究された。最初に注目された非線型現象は、粘度 η がずり速度 $\dot{\gamma}$ の増加とともに減少することである。これは高分子濃厚系のみならず、粒子の分散系において広く認められる現象である。高分子濃厚系の定常流動応力が粘性的なものだけでなく、弾性的な成分を含み、高分子の線状構造とかかっていることが強く認識されるようになったのは、法線応力効果^{4),5)}の発見によると言うことができる。高分子液体に棒を突っ込んで回転させると、液体は棒に沿ってはい上がる。これは流線方向に余分な張力（法線応力）が発生し、その合力が内向きの圧力になっているためであることは、Weissenberg によって指摘された。Weissenberg は更にこの現象がゴムの大変形の際に見られる挙動と類似していることを示した。法線応力効果は、高分子のような線状構造の物質、あるいは細長い粒子を含む系だけに見られる現象である。

ここで定常ずり流動と、関連した応力成分を定義しておこう。正規直交系 $x_1x_2x_3$ において、流れの速度を

$$v_1 = \dot{\gamma}x_2, v_2 = v_3 = 0 \quad (1)$$

とする。ずり速度 $\dot{\gamma}$ が時間に関係なく一定ならば、これは定常ずり流動である。このときの応力は、変形の対称性から次の形になることがわかる。

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}, \quad \sigma_{12} = \sigma_{21} \quad (2)$$

非圧縮性物質では、応力に等方的な圧力を付加しても変形状態は変化しない。したがって、変形だけで決定される独立な量は3箇である。

$$\begin{aligned} \sigma(\dot{\gamma}) &= \sigma_{12} = \sigma_{21} = \dot{\gamma}\eta(\dot{\gamma}) \quad (\text{ずり応力}) \\ \nu_1(\dot{\gamma}) &= \sigma_{11} - \sigma_{22} = \dot{\gamma}^2\theta(\dot{\gamma}) \quad (\text{第一法線応力差}) \\ \nu_2(\dot{\gamma}) &= \sigma_{22} - \sigma_{33} = \dot{\gamma}^2\beta(\dot{\gamma}) \quad (\text{第二法線応力差}) \end{aligned} \quad (3)$$

の三つを、定常ずり流動の応力を表す量とするのが慣例である。最右辺のように関数 η, θ, β を定義する。流動の対称性より、これらの量は $\dot{\gamma}$ の偶関数である。二つの法線応力差 ν_1 と ν_2 を分離測定することは、長期間にわたってレオロジーの主要課題の一つであり、このためにワイゼンベルグレオゴニオメータを始めとして、数多くの測定装置が開発された⁶⁾。回転棒に巻き上がることからわかるように、 ν_1 は正で大きな量であるが、 ν_2 は小さく、その評価は困難を極めた。ようやく1970年頃に、 ν_2 は負であり、その大きさは ν_1 より1桁小さいことが明らかにされた⁷⁾。法線応力効果を示す液体では、器壁に穴をあけて圧力を測定すると系統的な誤差が生じるが⁸⁾、その誤差の大きさは ν_2 と同程度のことが多く、この事実が法線応力効果の初期の研究の混乱の一因となったのである。 ν_2 は測定に多くの努力を要した割には、その意味合いがはっきり知られておらず、流動の解析の際にも ν_2 の効果は無視されることが多い。

定常ずり流動の応力に関して得られた結果の主要なものを、

2・2 および 2・3 においてまとめてみる。

2・2 弾性体との対応および流動複屈折

高分子濃厚系の定常流における応力状態が、大変形下のゴムのものに似ていることは、法線応力効果の発見時に既に認められていた。Philippoff ら⁹⁾および小高ら¹⁰⁾は、定常流応力の特性を記

述するために、この考え方を有効に用いた。ゴムのような弾性体に大きさ γ のずりひずみを加えた場合、ずり応力および第一法線応力差は $\sigma = G_i\gamma$, $\nu_1 = G_i\gamma^2$ で与えられる。ここで、 G_i はずり弾性率である。いま、流動中の液体の応力が、仮想的な弾性体（弾性率 G_i ）に内部ひずみ γ_i が生じたことに起因するものだと考えて、次のように書いてみる。

$$\sigma = G_i\gamma_i, \quad \nu_1 = G_i\gamma_i^2 \quad (4a)$$

ずり速度 $\dot{\gamma}$ と内部ひずみ γ_i を結びつけるものとして、

$$\tau_i = \gamma_i / \dot{\gamma} \quad (4b)$$

を定義することができる。

σ と ν_1 の測定値から、 G_i , γ_i , τ_i 等を求めることができる。 G_i の測定例¹¹⁾を Fig. 1 に示す。分子量分布の狭い線状高分子の濃厚系においては、 G_i はあまり γ_i (あるいは $\dot{\gamma}$) に依存せず、仮想的な弾性体は近似的にフック弾性体とみなすことができる。 η や θ は $\dot{\gamma}$ の増加に従って急激に減少する。この減少は主に緩和時間 τ_i の非線型性に由来する。内部ひずみ γ_i は Barus 効果や定常流停止後のひずみの弾性的回復等と相関を持ち^{4),5)}、高分子材料の流動時の弾性効果を表す量として、現在でもしばしば利用される。

高分子濃厚系とゴム状弾性体の対応関係は、更に応力に伴う光学的な異方性についても成立する。弾性体を変形させると、応力が発生するとともに、屈折率にも異方性が生じて、複屈折を示すようになる。このとき、応力の主軸方向と光学的な主軸の方向は一致し、応力の主値の差と屈折率の主値の差は比例する（光弾性則¹²⁾）。ずり変形を受けている物質の x_3 軸に垂直な応力成分 σ_{11} , $\sigma_{12} = \sigma_{21}$, σ_{22} について考える (Fig. 2)。応力主軸を x_1 , x_{II} として x_1 軸と x_{II} 軸の間の角度を χ とすると、応力の主値の差 $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_{II}$ と χ について、次の関係が成立する。

$$\Delta\sigma = (\nu_1^2 + 4\sigma^2)^{1/2} \quad (5a)$$

Fig. 1 Quantities characterizing steady shear flow of 10% solution of polystyrene (molecular weight 1.02×10^6) in chlorinated biphenyl at 30°C. Thick line represents $|\eta^*|$ and dashed lines represent $2G'/\omega^2$ and G''/ω .¹¹⁾

Fig. 2 Velocity profile in shear flow (left), stress components parallel to x_1x_2 plane (middle), and stress components in principal directions x_1 and x_2 (right).

$$2\cot 2\chi = \nu_1 / \sigma \quad (5b)$$

光弾性則により、次の関係が得られる。

$$\Delta n = C \Delta \sigma \quad (5c)$$

ただし、 Δn はそれぞれ x_1 および x_2 方向に偏った x_3 軸方向の光に対する屈折率の差であり、 C は光弾性係数と呼ばれる物質定数である。式(5)を ν_1 , σ について解くと、

$$2\sigma = \Delta \sigma \sin 2\chi = \Delta n \sin 2\chi / C \quad (6a)$$

$$\nu_1 = \Delta \sigma \cos 2\chi = \Delta n \cos 2\chi / C \quad (6b)$$

が得られる。これは力学的な量 σ , ν_1 と光学的に測定される量 Δn , χ の間の関係式と見なすことができる。

さて、定常流下における高分子濃厚系について、応力のみならず光学的異方性も、仮想的な弾性体のひずみによって生じると考えると、式(6)が成立すると期待される。この予想は Philippoff⁹⁾, Janeschitz-Kriegl^{13), 14)} によって実験的に証明され、係数 C が高分子の濃度や分子量に殆ど依存しないことなどが確かめられた。この結果も仮想的な弾性体の考え方を支持するものであった。

2・3 定常流応力と動的粘弾性の対応

定常ずり流動における応力のもう一つの重要な研究方法は、これを線型の動的粘弾性と関係づけようとするものであった。定常ずり流動の際の応力と、複素弾性率 $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ の間には、

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \sigma / \dot{\gamma} = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'' / \omega \quad (7a)$$

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \nu_1 / \dot{\gamma}^2 = 2 \lim_{\omega \rightarrow 0} G' / \omega^2 \quad (7b)$$

の関係が成立する。第一式は線型粘弾性の関係式に過ぎない。第二式は de Witt¹⁵⁾ によって最初に見いだされ、その後非線型粘弾性の現象理論によって、一般的に成立することが証明された¹⁶⁾。式(7)の成立を示す例を Fig. 1 の破線で示す。この関係によって、ずり速度の小さいときの σ および ν_1 は、線型粘弾性量で表すことができる。例えば、前述の内部ひずみ γ_i は、定常流からのクリープ回復量の2倍であり、弾性率 G_i は定常コンプライアンス³⁾ J_e^0 の逆数の1/2である。

ずり速度 $\dot{\gamma}$ が増加していくと、 η および θ は減少し始めるが、その減少し始める $\dot{\gamma}$ の値と、 $2G' / \omega^2$ および G'' / ω が減少し始める ω の値は、近似的に等しい (Fig. 1 参照)。この事実は、 η および θ の非線型性が、線型粘弾性の最大緩和時間 τ_1^0 と密接に関係しており、 $\dot{\gamma} \sim (\tau_1^0)^{-1}$ のあたりで始めて非線型性が現れることを示している。この関係は、後に構成方程式を求める際に重要な指針とされた。

ずり速度の更に大きいところまでの対応関係を与えるものとして、Cox-Merz の経験則¹⁷⁾

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|_{\omega = \dot{\gamma}} = [(\eta')^2 + (\eta'')^2]_{\omega = \dot{\gamma}}^{1/2} \quad (8)$$

が重要である。ただし、 $\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) = G^*(\omega) / i\omega$ は複素粘性率である。この関係は、ミクロ相分離するブロック共重合体などを別にとると、高分子濃厚系では極めて良く成立する。

3. からみ合いによる一時的網目理論

3・1 架橋高分子系の応力と複屈折

本節では高分子濃厚系のレオロジーにおいて極めて重要な位置を占める、高分子鎖のからみ合いによる一時的網目理論について述べる。基礎になっているのは、初歩的なゴム弾性理論である。ゴム弾性の正統的な計算では、変形によるエントロピーの変化を計算するのであるが¹²⁾、応力や複屈折と鎖の配向との関係を論じるためには、以下に述べるやりの方がわかりやすい。

架橋高分子系において、架橋点間を結ぶ鎖は、自然状態において平均二乗末端間距離が a^2 で与えられるガウス鎖とする。架橋高分子系は、このような鎖を単位体積当たり ν 箇含むものとする。鎖の両端間を結ぶベクトルを $\mathbf{r}$ とすると、この鎖には

$$\mathbf{f} = \frac{3k_B T}{a^2} \mathbf{r} \quad (9)$$

の張力が作用する。 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。物質中に面積 dS 、法線方向 $\mathbf{n}$ で決まる微小平面を考えると、ベクトル $\mathbf{r}$ で表される鎖で、この面を貫くものの数は $\mathbf{r} \cdot \mathbf{n} dS \nu P(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ で与えられる (Fig. 3)。ただし、 $P(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ は鎖の両端間ベクトルが $\mathbf{r}$ と $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ の間にある確率である。したがって、この面を貫いて作用する張力 $\mathbf{F} dS$ は、

$$\begin{aligned} \mathbf{F} dS &= \int \mathbf{f} \cdot \mathbf{n} dS \nu P(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{3\nu k_B T}{a^2} \langle \mathbf{r} \mathbf{r} \rangle \cdot \mathbf{n} dS \end{aligned} \quad (10)$$

で与えられる。ただし、 $\langle \rangle$ は $P(\mathbf{r})$ に関する平均を表す。応力テンソル $\boldsymbol{\sigma}$ の定義、 $\mathbf{F} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}$ より、架橋高分子系の応力として

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{3\nu k_B T}{a^2} \langle \mathbf{r} \mathbf{r} \rangle \quad (11)$$

が得られる。

巨視的な物質の変形を記述するために、変形前の時刻 t' において $\mathbf{r}' = (x_1', x_2', x_3')$ にあった物質点が、変形後の時刻 t には $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$ に来るとする。鎖の両端がこの変形によって、アフィン変形の規則に従って移動するものとする、

Fig. 3 Probability that crosslinking chain with end-to-end vector $\mathbf{r}$ (left) passes through plane with normal $\mathbf{n}$ and area dS is proportional to volume of cylinder characterized by $\mathbf{r}$, $\mathbf{n}$, and dS (right).

$$\mathbf{r} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}' \quad (12)$$

の関係が成立する。ただし、 $E_{ij} = \partial x_i / \partial x'_j$ は変形の勾配を表すテンソルである。これを式(11)に代入して、 $\mathbf{r}'$ は平衡状態における値であるから、あらゆる方向に均等に分布しており、 $\langle \mathbf{r}' \mathbf{r}' \rangle = (a^2/3)\mathbf{1}$ となることを考慮すると、次式が得られる。

$$\boldsymbol{\sigma} = \nu k_B T \mathbf{B}(\mathbf{t}') \quad (13)$$

ここで、 $\mathbf{B}(\mathbf{t}')$ は変形 $\mathbf{t}' \rightarrow \mathbf{t}$ に対するフィンガーテンソルで、

$$B_{ij}(\mathbf{t}') = \sum_{k=1}^3 E_{ik} E_{jk} \quad (14)$$

によって与えられる。一軸伸長

$$x_1 = \lambda x'_1, \quad x_2 = \lambda^{-1/2} x'_2, \quad x_3 = \lambda^{-1/2} x'_3 \quad (15)$$

に対しては、

$$\mathbf{B}(\mathbf{t}') = \begin{pmatrix} \lambda^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^{-1} \end{pmatrix} \quad (15a)$$

であるから、 $\sigma_{11} - \sigma_{22} = \nu k_B T (\lambda^2 - \lambda^{-1})$ という見慣れた式が得られる。単純ずり

$$x_1 = x'_1 + \gamma x'_2, \quad x_2 = x'_2, \quad x_3 = x'_3 \quad (16)$$

に対しては、

$$\mathbf{B}(\mathbf{t}') = \begin{pmatrix} 1 + \gamma^2 & \gamma & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (16a)$$

であるから、 $\nu k_B T = G$ とすれば、2・2 で用いた関係 $\boldsymbol{\sigma} = G \boldsymbol{\gamma}$ 、 $\nu_1 = G \gamma^2$ などが得られる。

一方、末端間ベクトルが $\mathbf{r}$ で表される鎖の分極率は、

$$\frac{3\Delta\alpha(\mathbf{r}\mathbf{r})}{5a^2} + \text{isotropic term} \quad (17)$$

で表される¹²⁾。 $\Delta\alpha$ は鎖員の分極率の異方性を表す定数である。したがって、変形したゴムの分極率は

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{3\Delta\alpha}{5a^2} \nu \langle \mathbf{r}\mathbf{r} \rangle + \text{isotropic term} \\ &= \frac{\Delta\alpha}{5kT} \boldsymbol{\sigma} + \text{isotropic term} \end{aligned} \quad (18)$$

となる。異方性が小さいときには分極率の主値の差は、近似的に屈折率の主値の差と比例するから、式(18)は光弾性則を表しているとなすことができる。

3・2 一時的網目理論

高分子濃厚系中では、高分子コイルの領域が重複しあっているので、高分子鎖は複雑にからみ合っている。この特徴をレオロジー理論に導入するための考え方で、管模型理論¹⁸⁾以前のものは、主に鎖の運動のまさつ係数がからみ合いによって大きくなるとするものと、からみ合いによって一時的網目構造ができるとするものである。これらの考え方に基づいて多くの理論が作られた^{4), 5), 19)}。ここでは、後の構成方程式の研究に大きな影響を及ぼした、山本-Lodge の一時的網目理論⁵⁾を紹介する。

この理論では、からみ合った高分子鎖は一時的な網目構造を形成すると考える。鎖の各部分は網目に加わったり、網目から離脱したりしている (Fig. 4)。網目に加わった鎖は、その時点では変

Fig. 4 Temporary crosslinking due to entanglement. Chain segment incorporated in temporary network (right) deforms and supports stress just as crosslinking chain of Fig. 3 does until it is uncrosslinked (left).

形を受けておらず応力に寄与しないが、その後変形を受けると、網目構造から離脱するまで、架橋高分子中の鎖 (Fig. 3) と同様に応力に寄与すると考える。からみ合い点は、物体の巨視的な変形に対して、アフィン変換の規則で移動するものとする。応力は式(11)で表されるが、架橋系と違って網目鎖のひずみはそれが生成された時刻 $\mathbf{t}'$ によって異なっている。

さて、時刻 $\mathbf{t}'$ において網目に加わった一本の鎖は、応力測定の時時刻 $\mathbf{t}$ において網目から離れていなければ、平均 $k_B T \mathbf{B}(\mathbf{t}')$ の応力を与える (式(13)参照)。いま、 $\mathbf{t}'$ から $\mathbf{t}' + d\mathbf{t}'$ の間に網目構造に加わり、時刻 $\mathbf{t}$ まで離脱していない鎖の数を $\nu(\mathbf{t} - \mathbf{t}') d\mathbf{t}'$ とすると、そのような鎖からの応力への寄与は $k_B T \mathbf{B}(\mathbf{t}') \nu(\mathbf{t} - \mathbf{t}') d\mathbf{t}'$ である。ただし、網目からの離脱の確率は、時間差 $\mathbf{t} - \mathbf{t}'$ のみの関数と考えた。これより時刻 $\mathbf{t}$ における応力は、次式で与えられる。

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{t}) = \int_{-\infty}^{\mathbf{t}} \mu(\mathbf{t} - \mathbf{t}') \mathbf{B}(\mathbf{t}') d\mathbf{t}' \quad (19)$$

ここで、 $k_B T \nu(\mathbf{t} - \mathbf{t}') \equiv \mu(\mathbf{t} - \mathbf{t}')$ とした。

この式の性質を定常ずり流動の場合について調べよう。そのために式(16)において、 $\gamma = \dot{\gamma}(\mathbf{t} - \mathbf{t}')$ として(16a)より $\mathbf{B}(\mathbf{t}')$ を求め、これを式(19)に代入すると、次の結果が得られる。

$$\eta = \int_0^{\infty} t \mu(t) dt, \quad \theta = \int_0^{\infty} t^2 \mu(t) dt, \quad \beta = 0 \quad (20)$$

すなわち、この理論では定常ずり流動の応力係数 η 、 θ は定数となり、ずり速度依存性は導出されない。また、理論の誘導からわかるように、関数 $\mu(t)$ は一応任意に与えられたものであって、その形や分子量依存性を知るためには、更に分子鎖の運動に関する全く別の理論が必要である。このような意味で、上述の理論は半現象論と言うべきものである。一方、ともあれ閉じた形の構成方程式を与えたこと、高分子液体においても架橋系同様テンソル $\mathbf{B}(\mathbf{t}')$ が重要である点を明らかにしたことなどで、この理論が高分子レオロジーの進歩に寄与したところは大きい。なお、一時的網目構造の光学的異方性に関しても、架橋系と同じ式(18)の第二式が得られることは、式(18)の導出過程を見れば推察できるであろう。

3・3 現象論的構成方程式

1960年代の半ばごろから、高分子濃厚系のレオロジーの研究は、粘弾性と非線型性を統一的に扱うこと。すなわち、レオロジー的性質を統一的に記述するための基礎方程式である構成方程式を追求する段階に入る。物質の構成方程式として許される方程式の形式は無限に存在するが²⁰⁾、高分子濃厚系に関する限り、式(19)のような形が優れていることがかなり早くから認められていた。その

ため実際に詳細に調べられたのは、式(9)を修正した次の形の方程式に限られていた。

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \mu[t-t', X(t')] [\mathbf{B}(t') + \epsilon \mathbf{C}(t')] dt' \quad (20)$$

ただし、 $\mathbf{C} \equiv \mathbf{B}^{-1}$ はコーシーテンソルである。この項は、ずり流動において恒等的に $\nu_2 = 0$ となるのを防ぐために導入されたものである。記憶関数の中の変数 $X(t')$ は非線型性、例えば粘度のずり速度依存性等を表すために導入されたものであって(式(20)参照)、流動に関する適当なスカラー量を意味する。 $X(t')$ として実際に詳しく調べられたのは、時刻 t' における変形速度の不変量、および変形 $t' \rightarrow t$ に対するテンソル $\mathbf{B}(t')$ の不変量である。変数 $X(t')$ の適切な選び方に関する膨大な実験的研究については、4・2 において粗筋だけ述べる。詳細については総説^{20,21)}を参照することができる。結論だけ述べておくと、高分子濃厚系に関しては $X(t')$ として変形の不変量を選ぶと、極めて多様な流動履歴に対する応力挙動が、式(20)によってうまく記述される。

4. 非定常流のレオロジー

4・1 構成方程式研究のための新しい測定技術

粘弾性と非線型性を統一的に記述する構成方程式を求めるためには、非定常の流動における非線型挙動を測定することが必要である。研究の初期においては、定常ずり流動の測定のために開発された装置をそのまま用いて、非定常流の応力が測定された。法線応力差は、主に円錐-円板型レオメータの全推力として測定されていたのであるが、この方法で非定常での測定を行うと測定値に時間的な遅れが生じることが、Meissnerによって指摘された²²⁾。全推力の変化に伴って円錐と円板の間隙が変化する(この微小な変化が全推力の変化として測定される)際に、間隙の半径方向に液体の二次的流動が生じ、この流動のために間隙の変化に遅れが生じるのである。

二次流動による間隙変化の緩和時間 τ_D は、次の関係を満たす²³⁾。

$$\tau_D = \frac{6\pi\eta R}{K\delta^3} \quad (22)$$

ここで、 η は試料の粘度 ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$ における)、 R は円板の半径、 δ は間隙角、 K は円錐と円板を支えるわく組と、推力検出用バネを合わせた系の強さ(力/変形量)を表す量である。実際に遅れを減少させるには R を小さくすること、 δ を大きくすること(ただし、 δ を 10° 程度以上にすると、流れに乱れが生じる恐れがある)、 K を大きくすることが有効であることが、実験的に示された^{22,23)}。 K を大きくするためには、装置のわく組を太くし、また力検出器として変形の小さい圧電素子を用いることなども行われた²⁴⁾。最近では、これらの点を可能な限り考慮した装置も市販されており、比較的低粘度の試料については、非定常流の法線応力差の測定は可能と信じられている。在来の装置の改造も、新しい装置も概して極めて高価である。

一方、定常流において証明された流動複屈折の関係式(6)によって、非定常流の法線応力差を求めることも試みられた。この方法では、二次流動のために測定値に遅れが生じるということはない。その代わりに、時々刻々変化する複屈折 Δn と消光角 χ を測定する方法、および基礎となる式(6)が非定常状態でも成立するかとい

う二つの点が問題になる。第一の点は二つの手法で解決された。Janeschitz-Kriegl ら²⁵⁾は定常流用の複屈折装置を用いて、非定常流においてまず χ を時間の関数として測定した。次に同じ流動を繰り返して、各時点において既に得られている χ の値を用いて、定常流と同じ方法で Δn を測定した。尾崎ら²⁶⁾は交差させた偏光膜の間に試料を置き、透過光強度を時間の関数として測定した。偏光軸と流動方向の間の角度を変えて反復測定した光強度から、 Δn と χ を求めることができる。

非定常流においても式(6)が成立することは、同じ条件下で測定されたずり応力 σ と $\Delta n \sin 2\chi$ の比例関係から確かめられる。今までに調べられたポリスチレンの溶融体および濃厚溶液では、この比例関係がよく成立し、光弾性係数 C は定常流において得られた値と一致することが確認された。液晶のような異方性の液体、流動によって構造が変化するような液体、および鎖員の局所的な配位が平衡から著しくずれるような高い周波数の運動等を別にすると、非定常流においても式(6)は成立するものと予想されるので、流動複屈折法は非定常の応力測定法として有効である。高粘度の系における測定にはありふれた引張り試験機を用いることもでき、低粘度の系よりもむしろ容易である²⁷⁾。

階段型ずり変形後の第一法線応力差の測定結果²⁶⁾を、Fig. 6 に例として示す。階段型ずり変形は式(6)の γ として、Fig. 5 に示すような階段型に変化する値を入れたものであって、後述のように、ひずみ依存型構成方程式に関して重要な位置を占める変形履歴である。Fig. 6 には比 ν_1/σ を示す。対応する σ の値については、Fig. 7 に示す。Fig. 6 の結果は、

$$\nu_1/\sigma = \gamma$$

Fig. 5 Step-shear deformation.

Fig. 6 Ratio ν_1/σ measured after applying step-shear to 8% solution of polystyrene (molecular weight 3.0×10^6) in chlorinated biphenyl at 30°C . Solid lines represent magnitudes of shear given at left side of each group of data.

の関係が成立することを示している。この関係は、高分子濃厚系が式(20)等で表されるような共変形型²⁸⁾の記憶流体であって、共回転型でないことを意味する。一時的網目理論の立場から見ると、階段型変形の際に鎖がアフィン変形するならば、すべての網目鎖は同一の変形 γ を受け、平均的にはすべて $2\cot 2\chi = \gamma$ で決定される方向に配向する。したがって、たとえ網目鎖ごとに緩和速度が異なっているとしても、別の配向角が観測されることはない。一方、例えば定常流の場合には、より以前に生成された ($t-t'$ が大きい) 網目鎖ほど配向が進んで χ は小さくなっているため、 $t-t'$ に従っていろいろな χ の値の鎖が混在する。定常流停止後の応力緩和時には、 χ は時間とともに減少 (ν_1/σ は増加) する。

構成方程式研究に関連した測定技術で、もう一つの注目すべきものは、溶融体の定ひずみ速度における伸長である。これは式(10)において、 $\lambda = e^{(t-t')}$ としたものである。単純な方程式(9)を用いて、伸長粘度 η_t を計算してみると、

$$\begin{aligned}\eta_t &= (\sigma_{11} - \sigma_{22}) / \dot{\epsilon} \\ &= \frac{1}{\dot{\epsilon}} \int_{-\infty}^t \mu(t-t') [e^{2\epsilon(t-t')} - e^{-\epsilon(t-t')}] dt' \\ &= \frac{1}{\dot{\epsilon}} \int_0^\infty \mu(t)(e^{2\epsilon t} - e^{-\epsilon t}) dt\end{aligned}\quad (24)$$

となり、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ が記憶関数 $\mu(t)$ の最大緩和時間の逆数の1/2を越えると、無限大になってしまう。すなわち、伸長流動においては、ずり流動挙動からは想像できないような非線型挙動が出現する可能性があり、構成方程式の研究上極めて興味深いものである。

定速伸長における測定法は、Meissnerを始めとする BASF の研究者によって精力的に研究された^{29),30)}。ひずみ速度一定の伸長は、一定間隔に配置された2対のローラーによる定速巻き取り、あるいはコンピューターによるモーターの回転数の制御(速度を指数関数的に増加)によって実現される。定速ひずみの実現の外に、細い液体試料をたわまないように保持すること、変形が進行して極度に細くなった試料の微小な張力を測定することなどが困難な点であった。現在ではこれらの問題がある程度解決され、市販の装置があり、本邦でも何台かの装置が試作されている。Meissnerらによる測定結果は、一応ひずみ依存型構成方程式で記述されることが示されたが³¹⁾、伸長変形挙動の詳細については、今後の研究に待つ所が大きい。

4・2 種々の流動履歴

高分子濃厚系の構成方程式の良否を判定するための基準とされたのは、大体次に示すような流動挙動である。これらの流動挙動の測定や、構成方程式との関連の詳細については、幾つかの総説にまとめられている^{3),20),21)}。

(i) 線型粘弾性、例えば複素弾性率 $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ 。これによって、式(20)の記憶関数 $\mu(t, X)$ の微小変形における極限 $\mu(t, 0)$ の形が決定される。

(ii) 定常ずり流動を表す関数 $\mu(\dot{\gamma})$, $\theta(\dot{\gamma})$ および $\beta(\dot{\gamma})$ 。

(iii) ずり速度一定のずり流動開始時の応力成長。ずり速度 $\dot{\gamma}$ が大きい場合には、ずり応力 σ も第一法線応力差 ν_1 も、最初増加して極大を経た後定常値に近づく(ストレスオーバーシュート)。

(iv) 定常ずり流動停止後の応力緩和。緩和初期においては、 σ は ν_1 よりも急激に緩和する。

この他に測定例は多くないけれども、大振幅の振動、定常ずりと微小振動の重畳、定速ずりの断続、定常ずり停止後の弾性的回復等の連続的ずり流動履歴が研究されている。

(v) 階段型ずり、2段階の階段型ずり。ひずみ依存型構成方程式の優位性の確立およびその欠陥の発見に関して、決定的な意味を持った流動履歴である。この履歴については後述する。

(vi) 定速単純伸長、その開始時の過渡的挙動、停止後の弾性的回復。伸長流動の特異性については、式(24)のところで説明したとおりである。

ここでは、構成方程式の比較検討については省略して、ひずみ依存型構成方程式によって、応力の予測ができることの例を示す。流動様式を単純ずり(式(16))だけに限ると、変形履歴は時刻 t' から t までのずりの大きさ $\gamma(t')$ で代表される。式(20)において $X(t')$ として変形の不变量を選ぶと、ずり応力および第一法線応力差は、次のような形で与えられる。

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \mu(t-t', |\gamma(t')|) \gamma(t') dt' \quad (25a)$$

$$\nu_1(t) = \int_{-\infty}^t \mu(t-t', |\gamma(t')|) [\gamma(t')]^2 dt' \quad (25b)$$

ここで、Fig. 5 に示すような階段型ずりを考えると、

$$\frac{\sigma(t)}{\gamma} = \frac{\nu_1(t)}{\gamma^2} = \int_t^\infty \mu(t', \gamma) dt' \quad (26)$$

が得られる。ひずみ依存性緩和弾性率を $G(t, \gamma) \equiv \sigma(t, \gamma) / \gamma$ で定義すると、記憶関数 $\mu(t, \gamma)$ は、次式によって容易に求めることができる。

$$\mu(t, \gamma) = -\partial G(t, \gamma) / \partial t \quad (27)$$

Fig. 7 Strain-dependent relaxation modulus for the same polystyrene solution as in Fig. 6. Circles represent measured values and curves represent approximate function used for calculations of Fig. 8 and 9.

Fig. 7 に $G(t, \gamma)$ の測定例を示す³²⁾. $G(t, \gamma)$ は t および γ の減少関数であって、多くの場合

$$G(t, \gamma) = \sum_p G_p \exp(-\alpha_p \gamma - t/\tau_p) \quad (28)$$

の関数形を仮定して、定数 G_p , α_p , τ_p を適当に定めると、測定値をうまく表すことができる. Fig. 7 の実線は、このようにして求めた近似関数である. この近似関数を用いて、式(25)~(27)によって予測された結果と観測結果の例を Fig. 8, 9 に示す. Fig. 8 は定常ずりに関する結果, Fig. 9 は定速ずり流動の開始時における応力成長に関する結果で、 ν_1 はいずれも複屈折法によって測定されたものである. 階段型変形という全く異なった流動履歴に対す

Fig. 8 Quantities η and θ for the same polystyrene solution as in Fig. 6 and 7. Circles represent measured values. Dashed lines represent results calculated from the strain-dependent constitutive equation and memory function derived from relaxation modulus.

Fig. 9 Shear stress σ and first normal stress difference ν_1 at the start of shear flow for the same polystyrene solution as in Fig. 6 through 8. Solid lines represent measured values and dashed lines calculated results as described in caption of Fig. 8.

る挙動から得られた予測値と実測値の一致はかなり良好である.

本項の始めに挙げた各種の流動履歴に対して、大体同程度の予測が可能である. 後に述べるような向きの変化する流動を除けば、ひずみ依存型構成方程式は、高分子濃厚系のレオロジー挙動をほぼ正しく表しているものと考えられている.

4.3 階段型ずり

上の議論で明らかのように、ひずみ依存性緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ は、高分子濃厚系のレオロジーに関する情報をほとんど完全に含む基本的関数である. 分子量分布の狭い線状高分子濃厚系の $G(t, \gamma)$ の典型的な例は Fig. 7 に見ることができる. $G(t, \gamma)$ は t および γ の減少関数である. γ による $G(t, \gamma)$ の減少の程度は t が大きいほど大きく、ある時間 (図で τ_k と記した) 以上の長時間域においては、

$$G(t, \gamma) = h(\gamma)G(t) \quad (29)$$

のように変数分離形で表すことができる. ここで、 $G(t)$ は線型の緩和弾性率である. この結果は、最大緩和時間がひずみに依存しないことを示している. 実際、定常流停止後の σ あるいは ν_1 から求めた最大緩和時間も、ずり速度に依存しない. これは単分散線状高分子系の重要な特性である.

ひずみ依存性を表す関数 $h(\gamma)$ の例³³⁾を Fig. 10 に示す. この図からも推定されるように、ある濃度-分子量の範囲の試料にわたって、 $h(\gamma)$ は共通である. 他の物質に関する結果も比べて見ると、分子量、濃度が極度に高くない限り、 $h(\gamma)$ は物質種にも依存しない普遍的な関数であって、変形の幾何学的因子によって決定されるものであると推定される. この点は後に Doi-Edwards 理論によってみごとに説明されることになった. $h(\gamma)$ が普遍的関数になる限界は、大体 1 分子当たりのからみ合い点の数が 50 箇以下と考えられている^{33), 34)}. 普遍的関数からずれることの原因は現在のところ不明である.

階段型変形のもう一つの重要性は、ひずみ依存型構成方程式の欠陥の発見につながったことにある. Fig. 11 に示すように 2 段階に変化するずり変形を考える. 第一のずりの大きさを γ_1 (Fig. 11a では正, b, c では負) とし、その時刻を $-t_1$ とする. 第二のずり γ_2 (正) は、 $t=0$ に印加されるものとして、 $t>0$ における

Fig. 10 Strain-dependent function $h(\gamma)$ for solutions of polystyrene (molecular weight 7.62×10^6) in diethyl phthalate with various concentrations; pip up, 0.112 g cm^{-3} and successive 45° rotations clockwise of pips correspond to 0.139 , 0.176 , and 0.221 g cm^{-3} .

Fig. 11 Examples of double-step shear deformation.

応力を測定する。ひずみ依存型構成方程式によれば、例えばずり応力は、

$$\sigma(t) = \sigma(t+t_1, \gamma_1+\gamma_2) + \sigma(t, \gamma_2) - \sigma(t+t_1, \gamma_2) \quad (30)$$

のように表される。ただし、右辺の $\sigma(t, \gamma)$ は一段階ずりに対するずり応力である。 ν_1, ν_2 についても同様な関係が成立する。

この式による予測結果は、変形の向きが同一 ($\gamma_1 > 0$) のときには、観測値と良く一致する。一方、 $\gamma_1 = -\gamma_2$ (Fig. 11b) のときには、予測値は過小であり³⁵⁾、ひずみ依存型構成方程式が適用できないという結果が得られた。更に一般的に、 $\gamma_1 < 0$ の場合には類似の不一致が存在することが明らかにされた。Fig. 12 には、 $\gamma_1 = -2\gamma_2$ (Fig. 11c) の場合の結果³⁶⁾を示す。破線で示すのはひずみ依存型構成方程式を用いて、一段階ずりに対する結果から得られた予測値である。ずり応力に関しては、測定値と大きくずれていることがわかる。

この2段階変形に関する結果をきっかけとして、伸長流動停止

Fig. 12 Shear stress σ and normal stress difference ν_3 ($\equiv \nu_1 + \nu_2$) after double-step shear of $-\gamma_1 = 2\gamma_2 = 2.9$ and $t_1 = 200$ s for polystyrene solution in chlorinated biphenyl; molecular weight of polymer is 6.7×10^5 and concentration is 0.4 gcm^{-3} . Filled circles imply negative values. Dashed line represent prediction of strain-dependent constitutive equation and solid line that of Doi-Edwards theory. The latter is supposed to be applicable only at long times.

後の弾性的回復や、大振幅の振動の場合にはひずみ依存型構成方程式によってレオロジー挙動がうまく表されないことが明らかにされた。これらの流動は、流動の向きが途中で逆転することで特徴づけられる。これらの理論からの偏移は、Doi-Edwards理論に含まれる微妙な数学的仮定 (Independent Alignment Assumption と呼ばれる) の評価を行う際の有効な基準を与えることとなった^{37), 38)}。

2段階変形の場合、鎖の配向について興味深い結果を得ることができる³⁹⁾。第3節での考察から明らかなように、複屈折の消光角 χ は、鎖の平均的な配向方向を示している。2段階変形の場合には $t' < -t_1$ において形成された網目は $\gamma_1 + \gamma_2$ の変形を受け、 $-t_1 < t' < 0$ において形成された網目は γ_2 の変形を受ける。従って網目鎖は、それぞれ

$$\chi_1 = \frac{1}{2} \cot^{-1} \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}, \quad \chi_2 = \frac{1}{2} \cot^{-1} \frac{\gamma_2}{2} \quad (30)$$

の二つの方向に配向した二群に大別することができる。これを用いると、2段階変形後の応力は次のように表すことができる (式(6)参照)。

$$2\sigma(t) = \Delta\sigma_1(t) \sin 2\chi_1 + \Delta\sigma_2(t) \sin 2\chi_2 \quad (32a)$$

$$\nu_1(t) = \Delta\sigma_1(t) \cos 2\chi_1 + \Delta\sigma_2(t) \cos 2\chi_2 \quad (32b)$$

いま、平面上のベクトル $(\nu_1, 2\sigma)$ を考えると、これは大きさ $\Delta\sigma_1$ 、方向 $2\chi_1$ と、大きさ $\Delta\sigma_2$ 、方向 $2\chi_2$ の二つのベクトルの和になっている。 $\nu_1(t)$ と $\sigma(t)$ の測定値から、 $\Delta\sigma_1(t)$ 、 $\Delta\sigma_2(t)$ を分離評価することができる。

Fig. 13 に示すのは Fig. 12 の実験 (および t_1 の異なる実験) で得られた結果を、横軸に ν_1 、縦軸に 2σ を取ってグラフにした

Fig. 13 Plot of 2σ against ν_1 for double-step shear deformations of $-\gamma_1 = 2\gamma_2 = 2.90$. For each value of t_1 data points approach origin from right as time t passes. Curved arrows indicate points where $t = t_1$. Lines I and II make angles $\cot^{-1}[(\gamma_1 + \gamma_2)/2]$ and $\cot^{-1}(\gamma_2/2)$, respectively, with abscissa.

ものである。直線 I, II と横軸との間の角度は、それぞれ $2\chi_1$ および $2\chi_2$ である。観測点は、時間 t の進行に従って右方から原点に近づく。その際、時間の短い間は直線 II に平行に移動し、ある時点で急に方向を変えて、直線 I に漸近する。この結果は、 $\Delta\sigma_2$ が短時間の間に急激に緩和するのに対して、 $\Delta\sigma_1$ は短時間では緩和せず、 $\Delta\sigma_2$ がほとんど緩和し終ってから緩和することを示している。遠い過去 ($t' < -t_1$) に形成された網目からの応力への寄与 $\Delta\sigma_1$ と、近い過去 ($-t_1 < t' < 0$) からの寄与 $\Delta\sigma_2$ の緩和が、このように分離しているということは、網目の生成消滅を考える上で興味深い。

5. Doi-Edwards 理論

5.1 理論の概要

Doi-Edwards 理論¹⁾については本号に解説があり⁴⁰⁾、実験との比較については別に詳しく論じた^{38), 41)}ので、ここでは述べない。ここでは一時的網目理論による Doi-Edwards 理論の解釈、およびそれに必要な理論に用いられている分子模型について述べる。

この理論は de Gennes の管模型¹⁸⁾に基づいているのであるが、以下の考察のためには、理論の途中で導入された滑り環模型¹⁾を考えれば十分である。そこで、高分子濃厚系中には滑り環がランダムに浮かんでおり、高分子鎖は一連の環を次々に貫いているとする (Fig. 14)。環は物体の変形に従ってアフィンの移動とする。隣接環の間の距離を a 程度とすると、この模型は 3・2 で紹介した一時的網目模型に良く似ていることがわかる。環と環をつなぐ鎖は、網目を構成する網目鎖とみなすことができる。この模型では、鎖が環に沿って滑ることはできるが、鎖の末端以外では一連の環群から脱け出して形を変えることはできないのが特徴的である。

さて、物体を変形すると滑り環は移動し、鎖は伸びかつ配向する。一方、管模型理論では鎖の長さは短時間のうちに平衡値までもどってしまうので、張力は式(9)の代わりに平衡値と同じ大きさの

$$\mathbf{f} = \frac{3k_B T}{a} \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} \quad (33)$$

で表されることになる。配向は鎖が一連の環から抜け出すまで失われない。鎖は平衡の長さを持ち、配向した状態になっている。このような系の応力は、式(11)の代わりに

$$\sigma = 3\nu k_B T \frac{\langle \mathbf{r}\mathbf{r} \rangle}{\langle |\mathbf{r}| \rangle} \quad (34)$$

で与えられる。本論文においてはわかりやすくするために、多少正確さを犠牲にして、

Fig. 14 Slip-link model of Doi and Edwards.

$$\frac{\langle \mathbf{r}\mathbf{r} \rangle}{\langle |\mathbf{r}| \rangle} \approx \frac{\langle \mathbf{r}\mathbf{r} \rangle}{\langle |\mathbf{r}|^2 \rangle} = \frac{\mathbf{B}(t')}{\text{tr } \mathbf{B}(t')} \quad (35)$$

と近似する。ただし、 $\text{tr } \mathbf{B}$ は $\mathbf{B}$ の跡である。式(34)からは、

$$\sigma = 3\nu k_B T \frac{\mathbf{B}(t')}{\text{tr } \mathbf{B}(t')} \quad (36)$$

が得られる。式(36)と(33)を比較すると、鎖の張力が早く緩和してしまうために、応力への効率が $3/\text{tr } \mathbf{B}$ 倍に低下することがわかる。これが Doi-Edwards 理論における非線型性の起因である。この因子は必ず変形の場合には $(1+\gamma^2/3)^{-1}$ であって、Fig. 10 に示した $h(\gamma)$ の普遍的な関数とほぼ一致する。

さて、鎖は環に沿って前後へ運動し、末端から順に別の環へ移る。Fig. 14 でまず 1 の方向へ進み、その後 2 の方向へ進むと、 A で表される「網目鎖」は B に移る。 A は最初の変形により一定方向に配向しているが、 B には変形の影響は存在しない。したがって、配向している鎖の数 ν は時間とともに減少し、応力は緩和する。一時的網目理論の考え方では、配向した網目鎖 A が消滅して、平衡状態の網目鎖 B が生成したことになる。管模型ではこの現象が分子鎖の末端で生じるのが特徴である。式(36)によれば、1 箇の網目鎖からの応力への寄与は $3k_B T \mathbf{B}(t')/\text{tr } \mathbf{B}(t')$ で与えられる。したがって、 t' から $t'+dt'$ の間に一連の環から抜け出して別の環に入り、その後時刻 t まで新たに入った環から抜け出さない「網目鎖」の数を $\nu(t-t')dt'$ とすると、応力は

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t 3k_B T \nu(t-t') \mathbf{B}(t')/\text{tr } \mathbf{B}(t') dt' \quad (37)$$

で与えられる。関数 $\nu(t)$ は管模型理論によって与えられるが、ここでは省略する。式(37)は式(35)の近似を用いているが、Doi-Edwards によって導かれた結果に近く、形が単純であるので理論の結果を概観するには便利である。一見してわかるように、式(37)は式(20)の形をしており、ひずみテンソル $\mathbf{B}(t')$ の第一不変量 $\text{tr } \mathbf{B}(t')$ を変数 $X(t')$ とするひずみ依存型構成方程式である。

このように、Doi-Edwards 理論の結果は管模型理論と一時的網目理論の考え方から、比較的簡単に導き出すことができる。変形の向きが変化するような場合については理論は複雑となり、式(37)のような閉じた構成方程式は得られない。このような場合の複雑さの原因は、別報³⁸⁾にわかりやすく解説されている。

5.2 管模型理論の実証

上に一部紹介した Doi-Edwards 理論は、第4節までに述べたような線状高分子濃厚系の非線型粘弾性挙動をかなり良く記述することができる。現在では、この理論を分子量分布の広い系⁴²⁾や分岐高分子系⁴³⁾まで拡張することなどが試みられている。

一方、理論の基礎となる管模型理論においては、分子鎖が自分自身に沿った管形領域内で運動すると仮定されるのであるが、このような運動様式は、実際の高分子濃厚系において実証されているのであろうか。筆者はこの答えは否であると判断している。管模型理論から導かれた多くの予測は、観測結果とかなり良く一致する。例えば、濃厚系における高分子の自己拡散係数は、分子量の2乗に逆比例することが予測されるが、これは実験的に証明されている。一方、分子鎖が自分自身に沿って運動することを証明するための実験は数少なく、今までのところ十分良い実験も行われていない。

Richter ら⁴⁴⁾は、高分子濃厚系の準弾性中性子散乱から、このような運動を検出しようと試みたが、管模型で予想されるような

運動様式は全く検出されず、逆に稀薄溶液中で見られるような運動のみが観測された。しかしながら、この結果は用いた試料の分子量が低すぎること起因する可能性が濃い。試料の分子量を増加させると、測定波長および時間を増加させなければならないので、この方法による測定は現在の中性子散乱装置の能力の丁度限界くらいに相当すると考えられる。

Boué ら⁴⁵⁾は式(8)の上で述べた伸長鎖の長さの平衡過程(配向の変化しない収縮、これは Doi-Edwards 理論に特徴的な仮定である)を、中性子散乱法で観測しようとした。膨大な試みにもかかわらず、現在までのところ予想されたような収縮は観測されていない。この収縮はレオロジーにおける非線型性の起源とされ、多くの非線型現象がこれによって説明されていることを考えると、中性子散乱の結果は不思議と言わざるをえない。Boué らの実験に関しては、試料の分子量分布に関して不安があり、より良い試料による追試が望まれる。

このような現状において、管模型理論で仮定された分子運動を実証することは、レオロジー理論の基礎として極めて重要であろう。中性子や光の散乱法による研究については、多くの研究者によって論じられているので、ここでは複屈折法を用いた研究法を一つ提案しておこう。5・1における考察から明らかなように、管模型理論では式(8)における $\Delta\sigma_1$ は分子鎖の中心近く、 $\Delta\sigma_2$ は末端近くからの応力への寄与を示している。Fig. 13 の測定値で、右方の直線部分は分子末端における配向の緩和を、原点付近は分子中央部の緩和を表しているはずである。いま ABA 型のブロック共重合体を考えて、例えば A 成分については鎖員の分極率の異方性 $\Delta\alpha$ が 0 になるものを選ぶ(式(7)参照)(これは A 成分として適当な共重合体をとると実現できる。例えば、ポリスチレンでは $\Delta\alpha < 0$ 、ポリメタクリル酸メチルでは $\Delta\alpha > 0$ であるから、適当な混合比の共重合体では $\Delta\alpha \approx 0$ となるであろう)。このような物質について 2 段階変形後の複屈折を測定すると、これは B 成分だけの配向を測定していることになる。 $\Delta n \cos 2\chi$ に対して $\Delta n \sin 2\chi$ をプロットすると、Fig. 13 に相当するグラフが得られる。 t_1 があまり大きくなれば、管模型型の分子運動の場合には、鎖の中心部は χ_1 の方向に配向しているはずであり、測定点は原点を通り、横軸との間の角度が $2\chi_1$ である直線上に並ぶであろう。例えば、A 成分と B 成分が鎖長で 1 : 1 であるような ABA 型共重合体の場合、 t_1 を最大緩和時間の 1/10 とすると、B 成分の χ_2 方向の配向は完全に無視できる。これに対して、溶媒中に自由に浮かんだ鎖では B 成分の約 20% は χ_2 方向に配向する。分子量の十分高い共重合体を得られれば、このような方法で分子運動を調べることは可能であろう。

上に述べたのは一つの思いつきである。からみ合った鎖の運動に関して、液体論の現代的方法である散乱法がいずれは正しい答えを見いだすであろう。しかしながら、現在の時点においては、もう少し正統的でなくても、高分子濃厚系に適した方法を用いるならば、あるいは分子運動の真の姿をとらえ、レオロジー理論の基礎を確立するための近道を見いだすことができるかも知れない。レオロジー研究の一半の努力は、このような方向に用いられてもよいのではなかろうか。

本論文をまとめるに当たっては、倉田道夫教授の御教示に負うところが大きい。ここに謝意を表したい。本研究の一部は、文部

省科学研究費補助金(課題番号 57470072)によって行われた。

文 献

- Doi, M., and S.F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **74**, 1789, 1802, 1818 (1978); **75**, 38 (1979).
- Ferry, J.D., "*Viscoelastic Properties of Polymers*", 3rd ed., (1980), Wiley, New York.
- 升田利史郎, 日本レオロジー学会誌, **12**, 7 (1984).
- 山本三三三, 「物体の変形学」, 誠文堂新光社 (1972).
- A. S. ロッジ, 「弾性液体」, 尾崎邦宏, 倉田道夫訳, 吉岡書店 (1975).
- Walters, K., "*Rheometry*", (1975), Chapman & Hall, London.
- Olabisi, O., and M.C. Williams, *Trans. Soc. Rheology*, **16**, 727 (1972).
- Higashitani, K., and A.S. Lodge, *Trans. Soc. Rheology*, **19**, 307 (1975).
- Philippoff, W., *Trans. Soc. Rheology*, **1**, 95, 109 (1957).
- Kotaka, T., M. Kurata, and M. Tamura, *Rheol. Acta*, **2**, 179 (1962).
- 高橋雅興, 升田利史郎, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **5**, 72 (1977).
- Treloar, L.R.G., "*The Physics of Rubber Elasticity*", (1975), Clarendon Press, Oxford.
- Janeschitz-Kriegl, H., *Adv. Polym. Sci.*, **6**, 170 (1969).
- Janeschitz-Kriegl, H., "*Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence*", (1983), Springer, Berlin.
- Markovitz, H., and R.B. Williamson, *Trans. Soc. Rheology*, **1**, 25, 37 (1957).
- Coleman, B.D., and H. Markovitz, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1 (1964).
- Cox, W.P., and E.H. Merz, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958).
- de Gennes, P.G., *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
- 林静男, 「レオロジー」, 講談社 (1973).
- 高橋雅興, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **2**, 95 (1974); **3**, 1 (1975).
- 尾崎邦宏, 日本レオロジー学会誌, **5**, 163 (1977).
- Meissner, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2877 (1975).
- Hansen, M., and F. Nazem, *Trans. Soc. Rheol.*, **19**, 21 (1975); 高橋雅興, 升田利史郎, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **5**, 72 (1977).
- Crawley, R.L., and W.W. Graessley, *Trans. Soc. Rheology*, **21**, 19 (1977).
- Gortemaker, F.H., M.G. Hansen, B. de Cindio, H.M. Laun, and H. Janeschitz-Kriegl, *Rheol. Acta*, **15**, 256 (1976); **16**, 484 (1977).
- Osaki, K., N. Bessho, T. Kojimoto, and M. Kurata, *J. Rheol.*, **23**, 457, 617 (1979).
- Kimura, S., K. Osaki, and M. Kurata, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 151 (1981).

-
- 28) Bird, R.B., R.C. Armstrong, and O. Hassager, "*Dynamics of Polymeric Liquids*", Vol. 1 (1977), Wiley, New York.
- 29) 例えば, Meissner, J., T. Raible, and S.E. Stephenson, *J. Rheology*, **25**, 1 (1981).
- 30) 高橋雅興, 升田利史郎, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **11**, 14 (1983).
- 31) Wagner, M.H., *Rheol. Acta*, **15**, 133, 136 (1976).
- 32) Osaki, K., N. Bessho, T. Kojimoto, and M. Kurata, *J. Rheology*, **24**, 125 (1980).
- 33) Fukuda, M., K. Osaki, and M. Kurata, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1563 (1975).
- 34) Vrentas, C.M., and W.W. Graessley, *J. Rheology*, **26**, 359 (1982).
- 35) 福田三寿, 尾崎邦宏, 倉田道夫, 日本レオロジー学会誌, **2**, 110 (1974).
- 36) Osaki, K., S. Kimura, and M. Kurata, *J. Rheol.*, **25**, 549 (1981).
- 37) Doi, M., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 2055 (1980).
- 38) Osaki, K., and M. Doi, *Polymer Engineering Reviews*, **4**, 000 (1984).
- 39) Osaki, K., and M. Kurata, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 623 (1982).
- 40) 土井正男, 日本レオロジー学会誌, **12**, (1984).
- 41) 尾崎邦宏, 日本レオロジー学会誌, **9**, 139 (1981).
- 42) Kurata, M., *Macromolecules*, **17**, 000 (1984).
- 43) Doi, M., and N. Kuzu, *J. Polym. Sci. Polym. Let. Ed.*, **18**, 775 (1980).
- 44) Richter, D., 私信.
- 45) Boué, F., M. Nierlich, G. Jannink, and R. Ball, *J. Phys. (Paris)*, **43**, 137 (1982).