有功賞受賞講演

Entanglement Effect in the Nonlinear Viscoelasticity

by

Masao DOI

Tokyo Metropolitan University, Fukazawa,
Setagaya-ku, Tokyo 158

The entanglement effect in the nonlinear viscoelasticity of concentrated polymer solutions is now understood by the tube model. The basic idea underlying this model is reviewed with some historical background. A brief discussion is also made on the direction of the future development of this model, and on the problems which should be sorted out for such purposes.

非線形レオロジーにおけるからみ合い効果

土 井 正 男*

(原稿受理：1983年10月7日)

1. 序

高分子濃厚溶液や熔融体等の高分子液体の著しい特徴は、液体でありながら弾性を持つという点である。例えば、チューインガムを両手で強く引っ張ってすぐ手を離すと、ガムは幾分縮まる。これはチューインガムの持っている弾性の現れである。一方、チューインガムをゆっくり引っ張れば普通の液体と同じように流動を起こし、両手を離してもガムは縮まらない。このような性質は、系の中で高分子が複雑にからみ合っているせいだと考えれば、おおまかには理解できる。古く1946年 Green と Tobolsky¹⁾は、高分子濃厚系の中には、分子のからみ合いにより、“からみ合い点”と呼ばれるある種の分子間の結合点ができると想像した。このような結合点は、速い変形に対してはゴムの架橋点のようにふるまい弾性を生じる。しかし、からみ合いの結合は永久的なものではなく、一定の寿命 τ_d を持っているため、 τ_d より遅い変形に対しては流動性が現れる。

Green と Tobolsky の理論のすばらしい点は、高分子液体を通常の液体の外挿としてとらえるのではなく、ゴムの外挿としてとらえるという発想の転換を提案したことである。この考え方は網目理論と呼ばれて、その後の研究に大きな影響を与えた²⁾。しかし、網目理論はその最も基本的な概念である“からみ合い”の実

体についての明確な規定を持たなかったため、現象論の域から出ることができなかった。例えば、粘度の3.4乗則のような分子パラメーターと粘弾性の関係はどのようにして説明されるかという問題に対して、網目理論は全く無力であった。このような問題に答えるには分子論が必要である。しかし、濃厚系の分子運動の理論をつくることは、困難をきわめていた。

希薄溶液においては、1950年代の Kirkwood, Rouse, Zimm らの美しい仕事により、分子運動を記述する方程式が与えられており、粘弾性を始めとする種々の物性が統一的に説明され、実験とも良く合っていた³⁾。しかし、濃厚溶液では事情が全く違っていた。濃厚系というのは分子が複雑にからみ合った状態である。これは著しく複雑な多体問題である。希薄溶液の理論に、分子間相互作用をつけ加えるという正攻法は、すぐに行き詰まってしまう。解くべき基礎方程式が既に与えられており、精密科学の域に達していた希薄溶液系の研究者の目から見ると、高分子濃厚系は全く手に負えない代物だった。

一方、実験は高分子液体のレオロジーが複雑であると同時に、ある単純さを秘めていることを見いだしていた。高分子液体は非ニュートン粘度、法線応力、ずり流動開始時の応力極大等の諸現象を示す複雑な非線形粘弾性体である。しかし一方、粘度の3.4乗則、時間温度換算則、Stress-optical law等の古典的な例に見られるように、複雑さの背後にはある簡単な法則性があった⁴⁾。小野木、升田ら⁵⁾の研究は線形粘弾性の諸量の分子量-濃度依存性

* 東京都立大学理学部 〒158 東京都世田谷区深沢 2-1-1

Fig. 1 Polymer molecule (solid line) floating in network system such as gel.

には、あるユニバーサリティーがあることをはっきり示した。また、尾崎ら⁶⁾は非線形粘弾性という数学的モデル化の大変難かしい現象が、簡単な構成方程式で記述されることを見いだしていた。

このような単純で美しい法則はなぜ成立するのだろうか？ 1970年代の半ばまでには、理論家の考えるべき問題は、実験家の力によってかなりはっきりした形で提出されていた。

理論の停滞をひらく突破口は、1971年 de Gennes⁷⁾によって与えられた。彼は次のような問題を考えた。Fig. 1に示すようなゲルのような固定網目中を高分子がブラウン運動する時、この分子の拡散は自由空間の時に比べてどの位遅くなるであろうか？彼はこの問題について次のようなアイデアで答えた。高分子は網目を横切って動けないから、その運動は図中の点線で示される管状の領域に束縛されると考えられる。この管の影響を見るために、高分子が平均の両端間距離 R 程度動く時間を考えよう。自由空間では、これは $\tau_R \approx R^2/D_e$ （ただし、 D_e は高分子の拡散定数）である。一方、網目の中を動く時は、管に沿って長い道のり L 程度（ただし、 L は高分子を包む管の平均長）動かなければならないので、 $\tau_d \approx L^2/D_e$ ほどの時間がかかる。高分子の分子量を M とすると、 $R^2 \propto M$ 、 $L \propto M$ であるから $\tau_d \propto \tau_R M$ となる。この関係式は計算機実験によって正しさが確かめられた⁹⁾。

からみ合いを管による束縛で置き換えるというこの卓抜なアイデア*も、不思議なことにPolymer societyの中ではその重要性が余り認識されなかった。その理由は、考えられている系が余りに特殊で、実験との対応がつけられなかったためであると思われる。事実、de Gennes 自身、彼の理論を高分子濃厚系に適用することをためらっていた¹⁰⁾。

1978年筆者と Edwards¹¹⁾は、de Gennes のアイデアを高分子濃厚系に適用し、高分子濃厚系の分子運動の定式化を行い、これに基づいて高分子濃厚系の非線形粘弾性の分子論的な説明を与えた。この理論は、現象論では決して与えられなかった分子パラメーターと粘弾性の関係を説明した¹²⁾というだけでなく、非線形粘弾性の多数の実験事実を簡単な原理から説明するという意味で、現象論的な価値基準の上からも大きな成功を取めた。この理論の詳細については、既にいくつかの解説^{13), 14)}があるので、こ

* 管模型のアイデアは、Edwards⁸⁾がゴム弾性の理論で最初に導入したものである。しかし、ダイナミクスについてこのアイデアを用いたのは、de Gennes が最初である。

は概念的な説明だけを行う。

2. 土井-Edwards 理論

土井-Edwards 理論とは、一口で言ってしまえば、Green と Tobolsky によって与えられた網目理論と、de Gennes によって生み出された管模型を融合させたものである。Green と Tobolsky の網目理論には、高分子濃厚系の粘弾性の発現機構のアイデアがあったが、分子運動のメカニズムが欠落していた。一方、de Gennes の理論では分子運動のメカニズムは与えられていたが、粘弾性についての視点が全く欠けていた。この相補的な二つの考え方を結合したのが、土井-Edwards 理論である。網目理論と管模型を結合させるために、土井-Edwards 理論では次のような模型を用いる。Fig. 2に示すように高分子鎖は、長さ a の距離において置かれた止め輪の中を運動すると考える。高分子鎖の両端には仮想的な力 $F_{eq} = 3k_B T/a$ が働いていると仮定すると、このモデルは管模型とほとんど等価になることが示される。この止め輪は網目理論のからみ合い点に相当するものである。例えば、高分子が Fig. 2 (a)→(b)のように動いたとすると、からみ合い点1は消滅し、代わってからみ合い点6が生成することになる。このようにして、止め輪を介して、網目理論と管模型を融合させることができる。このようにして、からみ合い点というものにモデル的ではあるにせよはっきりした実体を与えておくと、数学的な取り扱いが可能になる。

一例として、栄永ら¹⁵⁾によってなされた階段変形後の応力緩和をこのモデルを使って考えてみよう。平衡状態にあった高分子液体に、時刻 $t=0$ で瞬間的に大きさ γ のずりひずみを加え、ひずみを一定に保ったまま応力を測定すると、応力は時間とともに減少しついには0になる。止め輪模型を用いれば、この現象は次のように解析される。

変形により高分子も止め輪も巨視的なひずみと相似に変形する

Fig. 2 Slip-link model of Doi-Edwards theory.

Fig. 3 Shape of polymer molecule in stress relaxation process. Material is rapidly deformed at $t=0$.

ものとすれば、変形直後 (Fig. 3, b) の応力はゴム弾性論を用いて次のように計算される。

$$\sigma_{xy}^{(0)} = nk_B T \gamma \quad (1)$$

ここで、 n は単位体積中の止め輪の数であり、高分子の濃度 c およびからみ合い点間分子量 M_e を用いて、

$$n = \frac{c N_A}{M_e} \quad (2)$$

(N_A : アボガドロ数) と表される。

変形により止め輪の平均間隔は $\alpha = \sqrt{1+\gamma^2}/3$ 倍に伸びるため、変形直後の張力は αF_{eq} となる。これは鎖の両端にかかっている力 F_{eq} より大きいため、鎖は縮んで、止め輪に沿って測った鎖の長さは平衡状態の値にもどる (Fig. 3, c)。この結果、張力が $1/\alpha$ になり、高分子を拘束する止め輪の数も $1/\alpha$ になるので、応力は

$$\sigma_{xy}^{(1)} \cong \frac{\sigma_{xy}^{(0)}}{\alpha^2} \cong \frac{3}{\gamma^2 + 3} \sigma_{xy}^{(0)} \quad (3)$$

となる。この過程に要する時間は、Rouse の理論から計算できて、

$$\tau_R \propto M^2 \quad (4)$$

となることがわかる。

高分子の張力が平衡状態の値になっても、鎖の配向は高分子が変形前の止め輪に拘束されている限り残っているので、応力は 0 とはならない。応力が 0 になるためには、高分子は古い止め輪の拘束から脱け出さなくてはならない (Fig. 3, d)。このために必要な時間は、前に求めた $\tau_d \cong L^2/D_e$ である。

以上の事から、時刻 t の応力はおおざっぱに言うて次のように書けることがわかる。

Fig. 4 Shear relaxation modulus at finite deformation as predicted by Doi-Edwards theory.

$$\sigma_{xy}(t; \gamma) \cong \frac{cRT\gamma}{M_e} \left\{ \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + 3} \exp(-t/\tau_R) + \frac{3}{\gamma^2 + 3} \exp(-t/\tau_d) \right\} \quad (5)$$

この結果を Fig. 4 に示す。ここに縦軸は $G(t; \gamma) \equiv \sigma_{xy}(t; \gamma)/\gamma$ で定義される非線形の応力緩和関数である。この図は榮永らによって実験的に見いだされたものと定性的に一致する (より詳しい議論は、文献16)にある)。

一般の変形については、ある種の数学的近似を用いて、止め輪模型から閉じた形の構成方程式を求めることができた。この構成方程式は実験を良く記述するものとして、尾崎ら¹⁷⁾を始めいくつかのグループ^{18)~20)}によって独立に提案されたものと一致した。理論はまた、定常流開始後の応力成長、第2法線応力差、定常伸張粘度、二段階変形後の応力緩和等の多数の実験事実を説明する上で大きな成功を収めた。

土井-Edwards 理論は、高分子液体のレオロジーが分子論の言葉で理解できることを示した。しかし、まだ問題が残っていないわけではない。理論と実験結果の一致も完全に満足すべき状態ではない (これについての詳しい議論は、文献21)~23)にある)。より根本的な問題としては、管模型の理論的基礎づけがなされていないという問題がある。管模型は管というものをある平均場として最初に仮定しているが、理論的にはこの平均場そのものも Self-consistent な方法で決められるべきものである。この試みはまだ成功していない。応用上最も興味深いのは、管模型を分岐高分子系や分子量分布のある系に適用できるよう拡張していくことであろう²⁴⁾。Self-consistent な管模型の理論ができあがっていない現状では、これは半経験的な方法で進んでいかざるをえないであろう。

このような問題はあっても、管模型の理論によって、高分子液体のレオロジーは現象論の段階から分子論の段階に進化したのは事実である。

文 献

- Green, M.S. and A.V. Tobolsky, *J. Chem. Phys.*, **14**, 80 (1946).
- 山本三三三, 物体の変形学, 誠文堂新光社 (1972).

- 3) Yamakawa, H., *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper and Row (1971).
- 4) Ferry, J.D., "*Viscoelastic Properties of Polymers*", 3rd ed., Wiley (1980).
- 5) 小野木重治, 升田利史郎, 日本化学会誌, **88**, 231 (1967).
- 6) Osaki, K., Proc. of 7th International Congress on Rheology, Gothenberg, p. 104 (1976).
- 7) de Gennes, P.G., *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
- 8) Edwards, S.F., *Proc. Phys. Soc.*, **92**, 9 (1967).
- 9) Doi, M., *Polymer J.*, **5**, 288 (1974); *J. Phys. A.*, **8**, 959 (1975).
- 10) de Gennes, P.G., *Macromolecules*, **9**, 587 (1976).
- 11) Doi, M., and S.F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **74**, 1789, 1802, 1818 (1978).
- 12) M. Doi, *Chem. Phys. Lett.*, **26**, 269 (1974).
- 13) 土井正男, 日本ゴム協会誌, **54**, 635 (1981).
- 14) 尾崎邦宏, 日本レオロジー学会誌, **9**, 139 (1981).
- 15) Einaga, Y., K. Osaki, M. Kurata, M. Kimura, and M. Tamura, *Polymer. J.*, **5**, 91 (1973).
- 16) Osaki, K., S. Kimura, K. Nishizawa, and M. Kurata, *Macromolecules*, **14**, 455 (1981).
- 17) Osaki, K., S. Ohta, M. Fukuda, and M. Kurata, *J. Polymer. Sci.*, **14**, 1701 (1976).
- 18) Bernstein, B., E.A. Kearsley, and L.J. Zapas, *Trans. Soc. Rheol.*, **7**, 391 (1963); **9**, 27 (1965).
- 19) Wagner, M.H., *Rheol. Acta*, **15**, 136 (1976), **16**, 43 (1977).
- 20) Phillips, M.C., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **2**, 109, 123 (1977).
- 21) Graessley, W.W., *Adv. Polym. Sci.*, to appear.
- 22) Takahashi, M., T. Masuda, H. Nakamura, and S. Onogi, 日本レオロジー学会第10回年会講演予稿集, p. 32.
- 23) Osaki, K., and M. Doi, "*Nonlinear Viscoelasticity of Concentrated Polymer Systems*" to be published in *Polym. Eng. Rev.*
- 24) Kurata, M., to be published in *Macromolecules*.