論 文

On the Constitutive Equation for Polymeric Materials

by

Hirokazu KAJIURA, Mototsugu SAKAI* and Mitsuru NAGASAWA

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya

The validities of the linear and nonlinear constitutive equations for polymeric materials are discussed from non-steady experiments with a Weissenberg rheogoniometer model R-17 of Sangamo Controls. Lodge's linear constitutive equation is well supported by the measurements of normal and shear stresses under oscillatory shear flow. On the other hand, the so-called "rate type" nonlinear constitutive equation could not explain the experimental results of the stress growth and relaxation after the onset and the cessation of steady simple shear flow. A discussion on the failure of the theories for stress-overshoot phenomena is given based on the idea that a transition of the internal structure due to external force does not occur at the moment when the external force is given to the material but occurs after a certain amount of strain is accumulated in the material. Moreover, a method to estimate the energy for entanglement destruction in polymeric materials is proposed.

* Present address : Showa Denko Manufacturing Co., Ltd., Oomachi-shi, Naganoken

高分子溶液に対する構成方程式について

梶浦 博一・逆井 基次・永沢 満*

(原稿受理：1974年10月3日)

1. 序

高分子溶液の粘弾性挙動を記述するレオロジー構成方程式は、比較的に取り扱いが簡単な積分型の方程式群を中心に発展してきた。それらの理論の多くは線形領域では次の簡潔な形式で表現される¹⁾。

$$\mathbf{P} + p\mathbf{I} = \int_{-\infty}^t \mu(t, t') \boldsymbol{\lambda}(t, t') dt' \quad (1)$$

ここで $\mathbf{P}$ は全応力テンソル、 p は等方圧力、 μ は記憶関数、 $\boldsymbol{\lambda}(t, t')$ は第一 (あるいは Finger) 歪テンソルである。この方程式に含まれる記憶関数 μ は時間差 $(t-t')$ だけに依存する物質関数である。式(1)は歪あるいは歪速度が小さい場合には、現象をよく記述できる。これに対し、歪あるいは歪速度が大きくなると、当然応力テンソルと歪テンソル間に線形の関係が成立しなくなる。歪テンソルの高次項への依存性が論じられることもあるが、一般には取扱いの容易さのために、式(1)における記憶関数を歪または歪速度テンソルの不変量の関数として表現する山本ら¹⁾のアプロ

ーチが広く検討されてきた。すなわち

$$\mathbf{P} + p\mathbf{I} = \int_{-\infty}^t \mu(t-t') A(t, t') \boldsymbol{\lambda}(t, t') dt' \quad (2)$$

ここで $A(t, t')$ が歪テンソルの不変量である場合 (以後 S 型と呼ぶ) と歪速度テンソルの不変量の場合 (以後 R 型と呼ぶ) の二つの場合がある。定常ずり応力、あるいは法線応力のずり速度依存性を論ずる場合には、R 型の記憶関数^{2)~6)}を用いるのが便利であるのに対し、大変形下での緩和現象など $\mathbf{P}$ の歪依存性を論ずる場合には⁷⁾⁸⁾、S 型の μ を用いるのが直観的に合理的かも知れない。しかし、いずれにせよ μ を歪あるいは歪速度のみの関数として表現することによって、すべての非線形現象を記述できるかどうかを検討することが現在の非線形レオロジーの課題と考える。我々は記憶関数 μ を歪速度の関数と考えた場合について検討を行ってきたのでここでまとめて報告する。

2. 理論と実験の比較方法について

2・1 線形領域

線形領域の式(1)の実験的検討には振動変形の実験が便利である

* 名古屋大学工学部合成化学教室 名古屋市中千種区不老町

う。いま式(3)で表現される振動歪 S を粘弾性体に加えると、応答として発生する法線応力及びずり応力は、それぞれ式(4), (5)のようになる⁹⁾¹⁰⁾。

$$S = \alpha \sin \omega t \quad (3)$$

$$P_{11} - P_{22} = \alpha^2 (A_n + B \cos 2\omega t + C \sin 2\omega t) \quad (4)$$

$$P_{21} = \alpha (A_s \sin \omega t + D \cos \omega t) \quad (5)$$

ここで α は加えたずり歪の振幅であり、十分小さいものとする。係数 A, B, C, D の間には次のような関係がある¹⁰⁾。

$$A_s(\omega) = A_n(\omega) \quad (6)$$

$$B(\omega) = -A(\omega) + \frac{1}{2} A(2\omega) \quad (7)$$

$$C(\omega) = D(\omega) - \frac{1}{2} D(2\omega) \quad (8)$$

すなわち線形構成方程式の検討には、これらの関係式を実験と比較するとよい。別に Coleman-Markovitz¹¹⁾ によって指摘された次の関係も式(1)の検討のために用いられる。

$$\left. \begin{aligned} \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) &= \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) \\ \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} ((P_{11} - P_{22})/\dot{\gamma}^2) &= \lim_{\omega \rightarrow 0} (2A/\omega^2) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

ここで η' は動的粘性率、 ω は振動数である。

2・2 非線形領域

式(2)によっていわゆる stress overshoot 及び stress relaxation のような非定常の実験を定量的に説明できるか否かもまた近年活発に研究されてきた。この場合には、 μ はずり速度の関数であるが、具体的な関数形を仮定しない方が望ましいことは言うまでもない。

定常ずり流動停止後の応力緩和の場合には、法線応力とずり応力の間に式(12)の関係が成立しなければならないことが山本²⁾¹³⁾によって指摘された。

$$-\frac{d(P_{11} - P_{22})}{dt} = 2\dot{\gamma} P_{21} \quad (12)$$

ここで P_{ij} は応力成分、 $\dot{\gamma}$ はずり速度、 t は時間である。

一方 stress overshoot に対しては、もし R 型の μ をもつ式(2)が妥当であるなら、式(13)が成立しなければならないことが Van Esら¹²⁾によって指摘された。

$$\begin{aligned} -t\eta^d(t) + \int_0^t \eta^d(\lambda) d\lambda + \phi_{12}^d(t) \\ = \int_0^t \lambda \left[\int_0^\infty \mu_0(\lambda + \xi) d\xi \right] d\lambda = G(t) \end{aligned} \quad (13)$$

ここで $\eta^d(t) = P_{21}(t)/\dot{\gamma}$, $\phi_{12}^d(t) = (P_{11} - P_{22})/\dot{\gamma}^2$ である。たま μ_0 は線形の記憶関数でずり速度に依存しない。したがって $G(t)$ を時間 t に対してプロットすれば、ずり速度に無関係な 1 本の曲線にならなければならない。

3. 実験結果

以上の理論的関係の実験的検討はワイゼンベルグレオゴニオメータによって行なうことができる。本研究はすべてサンガモ社製 R-17型によって行なわれた。市販のワイゼンベルグレオゴニオメータは一般に法線応力測定感度を増加させるために弱い法線応力測定用スプリングを使用している。そのため非定常の実験データの解析に際しては測定系の力学的インピーダンスを考慮しなければならない¹³⁾。この装置の詳細、信頼性あるいは補正方法については前報¹⁰⁾¹³⁾に詳しく述べられている。

3・1 線形領域

市販ポリスチレン ($M_w = 2.0 \times 10^5$) の塩化ジフェニル溶液を使用し、4°, 7.5cmφ の cone で $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ において式(1)の検討を行なった。詳細は前報¹⁰⁾¹³⁾に述べられているが、その概要を総括しておく。理論の示すように、ずり応力の振幅 Z は加えたずり歪の振幅 α の 1 乗に、法線応力の変位成分 X は α^2 に、そして法線応力の振動成分の振幅 Y は α^2 にそれぞれ比例することが認められた。一例を図 1 に示す¹⁰⁾。

図 2 に A_s 及び A_n と ω のプロットを示した。図より明らかなように、式(6)が成立していることがわかる。さらに、 $dY/d\alpha^2$ ($= \sqrt{B^2 + C^2}$) と ω の関係を図 3 に示した。実測値を黒丸で、式(7), (8)からの計算値を×印で示した。実験誤差内で理論値と実験値が一致していると結論することができる¹³⁾。その他、 B 及び C 自身も、式(7), (8)の関係をそれぞれ満足している。また式(9)の Coleman-Markovitz¹¹⁾ の関係も実験によって支持される¹⁰⁾。

これらの実験結果より、線形領域では高分子物質の粘弾性挙動は式(1)によって記述される。また逆にワイゼンベルグレオゴニオ

Fig. 1. Plots of normal force amplitude Y vs. α^2 for a polystyrene solution (16%) at various angular frequencies (from top to bottom); 37.7, 23.8, 15.0, 9.47, 5.97, 3.77, 2.38, 1.19, and 0.597. (Reproduced from ref. 10)

Fig. 2. Plots of $\log A_n$, $\log A_s$ vs. $\log \omega$ for three polystyrene solutions of concentrations (from left to right) 16%, 13%, and 10%: (○) A_n ; (◐) A_s ; (●) both A_n and A_s . See ref. 10 for broken line. (Reproduced from ref. 10)

Fig. 3. Plots of $\log \sqrt{B^2 + G^2}$ vs. $\log \omega$ for three samples ; ($\circ$, $\square$, $\triangle$) 16%, ($\square$, $\triangle$) 13%, ($\triangle$, $\square$) 10% ; ($\circ$) observed values ; ($\times$) values calculated from eqs (7) and (8). The shaded regions show the ambiguity of the calculated values. The filled circles show the data obtained without taking into account the contribution of mechanical impedance (see ref. 13). (Reproduced from ref. 13)

メータによる法線応力測定が信頼し得ることが証明された。

3・2 非線形領域

単分散ポリ- α -メチルスチレン ($M_w = 1.25 \times 10^6$) の塩化ジフェニル10%溶液を用い、 4° , 5cm ϕ cone を使用して、 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ において、ずり流動下における stress overshoot ならびに stress relaxation を測定した。この実験は測定系の力学的インピーダンスによる誤差を最小にするために、また cone-plate 間のギャップを一定に保つために gap-servo system を使用した⁶⁾⁴⁾。

定常流動停止後の応力緩和の測定結果を図4に示す。式(12)の左辺 $d(P_{11} - P_{22})/dt$ を黒丸で、右辺の $2\dot{\gamma} P_{21}$ を白丸で示してある。ずり速度にかかわらず式(12)が成立していることを示している⁶⁾。

stress overshoot に関する式(13)の $G(t)$ と時間 t の関係を図5に示す¹⁴⁾。実線はポリ- α -メチルスチレンの実測値を、点線は Van Es ら¹²⁾によるポリイソブテンの実測値を示す。図より明らかな

ように、長時間側では1本の曲線を形成せず、まったく理論と一致しない。少くとも、stress overshoot に対してはR型の記憶関数を含む式(2)はそのままでは適用できないと考えられる。

4. 考 察

一般に式(1)中の記憶関数 $\mu(t)$ あるいは余効関数 $\varphi(t)$ は、緩和スペクトル $H(\tau)$ と関係づけられる¹⁾。すなわち μ または φ はその物質の内部状態、あるいはからみ状態を表現する物質関数と考えてよい。非線形領域の構成方程式(2)においてR型の記憶関数を用いることはずり速度によって物質の内部構造が変化し、従って記憶関数が増加すると理解してよいであろう。このことはR型の典型である TYT 理論²⁾が Graessley 理論¹⁶⁾に基礎を置いていることから明らかである。

stress overshoot に対する Van Es の理論式(13)はR型の構成方程式(2)からずり応力生長に対して、式(14)を経て導かれた。

$$P_{21}^d(t) = \dot{\gamma} \left[t \int_0^\infty \mu(t+t')|0\rangle dt' + \int_0^t t' \mu(t')|\dot{\gamma}\rangle dt' \right] \quad (14)$$

ここで、 $t=0$ から系が流動を開始すると仮定されている。すなわちこの方程式は、流動が開始した瞬間から物質の内部構造が最後のずり速度の状態に変化することを仮定している。つまり $t=0$ において $\mu(t, t'|\dot{\gamma})$ が用いられている。そのために $\eta^d(t)$ または $\phi_{12}^d(t)$ の $t=0$ の近傍の立ち上がりは $\dot{\gamma}$ に依存することを仮定している²⁾。しかしながら、このモデルは物理的にあまりに極端にすぎる。少くとも $t=0$ の近傍においては物質は流動下でも $\dot{\gamma}=0$ の構造をもっているはずであって、物質構造の変化はある時間後に起こるはずである。すなわち $\eta^d(t)$ および $\phi_{12}^d(t)$ の立ち上がりは $\dot{\gamma}$ に関係せず、線形の立ち上がりを示すべきであろう。この推察の正しきは図6、図7に示された実験結果によって保証される。従って stress overshoot は、図8に示されるように、ある時間経過後に物質構造が線形構造 ($\dot{\gamma}=0$ において平衡にある構造) から非線形構造に転移することによって生じるものである。このことは既に山本¹⁾によって指摘されている。

このような転移現象を伴う非定常現象を記述するために、我々は二つの仮定を提出する。(1)上述のように記憶関数はその時かけられた歪速度あるいは見掛けの歪量に対応するものではなく、その時の物質構造(からみ点密度など)によって決定される。内

Fig. 4. Relationship between $-d(P_{11} - P_{22})/dt$ ($\bullet$) (dyne/cm $\cdot$ sec) and $2P_{21} \dot{\gamma}$ ($\circ$) (dyne/cm $\cdot$ sec) at various shear rates for a chlorinated diphenyl solution of poly- α -styrene (10.1 wt%). Shear rates = (a) 0.858 sec^{-1} , (b) 1.71 sec^{-1} , (c) 4.29 sec^{-1} . (Reproduced from ref. 6)

Fig. 5. Experimental test of eq (13). Sample : the same as in Fig. 4. The solid curves denote $G(t)$ at various shear rates ; up pip, 0.543 sec^{-1} ; up-right pip, 0.922 ; down pip, 1.71 ; down-left pip 2.72 . The dashed curves denote the data reported by Van Es and Christensen at various shear rates : ($\bullet$), 146 sec^{-1} ; ($\blacksquare$), 92 ; ($\circ$), 58 ; ($\square$), 37 . The data at 23 sec^{-1} and some points at 37 sec^{-1} are out of scale. (Reproduced from ref. 14)

部構造の転移は必ずしも力学的現象とは限らないから、これを転移関数 β で表現する。(2)内部構造が変化しないような物質の粘弾性挙動は、それが非線形状態であっても式(1)あるいは(2)の方程式によって表現できると仮定する。このことは少くとも線形に対しては、式(1)が実験¹⁰⁾¹³⁾と一致することから妥当な仮定と考えてよいだろう。

これらの仮定を採用すれば、stress overshoot や stress relaxation などのステップ型の非定常現象は次の方程式によって表現されることになる。ただし、ここでは記憶関数 $\mu(t, t'|A)$ の代わりに余効関数 $\varphi(t, t'|A)$ を採用している。 μ と φ の間には一定の関係がある¹⁾。

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(t) + p\mathbf{I} = & -\beta(t, t'') \int_{-\infty}^t \varphi(t, t'|A) \left(\frac{d}{dt'} \boldsymbol{\lambda}(t, t') \right) dt' \\ & - (1-\beta(t, t'')) \int_{-\infty}^t \varphi(t, t'|B) \left(\frac{d}{dt'} \boldsymbol{\lambda}(t, t') \right) dt' \quad (15) \end{aligned}$$

ここで A, B はその内部構造を示すテンソルの不変量、 $\beta(t, t'')$ は転移関数であって、ずり流動の場合には、ある臨界歪 γ_c までは1であって、それをこえると急激に0に減少する。すなわち物質は歪が γ_c に達した時に転移が起こると仮定する。 t'' は流動が開始または停止した時間である。

ずり流動の stress overshoot と stress relaxation の際のずり応力、法線応力は式(15)から次のように与えられる。ただし、この場合には A および B はずり速度0および $\dot{\gamma}$ にて表現してよい。

$$P_{21}^d(t) = \dot{\gamma} \int_0^t [\beta^d(t) \varphi(t-t'|0) + (1-\beta^d(t)) \varphi(t-t'|\dot{\gamma})] dt' \quad (16)$$

Fig. 6. The growth of shear stress ($\gamma^d(t) = P_{12}^d(t)/\dot{\gamma}$) at various shear rates. Sample ; the same as in Fig. 4.

Fig. 7. The growth of normal stress ($\psi_{12}^d(t) = (P_{11} - P_{22})^d / \dot{\gamma}^2$) at various shear rates. Sample ; the same as in Fig. 4.

Fig. 8. A schematic graph of the stress growth under simple shear flow. The curve (a) is the stress growth in the material having the equilibrium structure. The curve (b) is that in the imaginary material having the same internal structure as at shear rate $\dot{\gamma}$. The curve (c) is that in the real material. The shaded area multiplied by $\dot{\gamma}^2$ is equal to the work done to transition from the equilibrium structure to the structure at $\dot{\gamma}$.

Fig. 9. The relaxation curves of $\eta^r(t)$ at various shear rates. The sample is the same as in Fig. 4.

$$(P_{11}-P_{22})^d(t) = 2\dot{\gamma}^2 \int_0^t [\beta^d(t) \varphi(t-t'|0)] t' dt' \\ + (1-\beta^d(t)) \varphi(t-t'|0) \quad (17)$$

$$P_{31}^r(t) = \dot{\gamma} \int_{-\infty}^0 [\beta^r(t) \varphi(t-t'|\dot{\gamma}) + (1-\beta^r(t)) \varphi(t-t'|0)] dt' \quad (18)$$

$$(P_{11}-P_{22})^r(t) = 2\dot{\gamma}^2 \int_{-\infty}^0 [\beta^r(t) \varphi(t-t'|\dot{\gamma}) \\ + (1-\beta^r(t)) \varphi(t-t'|0)] t' dt' \quad (19)$$

ここでは、流動の開始または停止時間 t'' を零にとってある。添字(d)及び(r)はそれぞれ stress overshoot, stress relaxation を意味する。 $\beta(t)$ の関数形が与えられなければ定量的な実測値と計算値の比較はできないが、 β が上述のような単調な転移関数であると仮定すれば、図6, 7, 9に示した stress overshoot と stress relaxation の実験結果を定性的にはよく説明できる。

例えば stress overshoot において、式(13)で定義した $G(t)$ は $\dot{\gamma}_e$ 以下の歪では次式で与えられ、ずり速度に無関係になる。

$$G(t) = \frac{1}{2} \phi_{12}^d(t|0) \quad t \leq t_e \quad (20)$$

また $t \rightarrow \infty$ の極限では

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G(t) = \int_0^\infty \beta(t) [\bar{\eta}^d(t|0) - \bar{\eta}^d(t|\dot{\gamma})] dt + \frac{1}{2} \bar{\phi}_{12}^d(\infty|\dot{\gamma}) \quad (21)$$

となる。ここで、 $\bar{\eta}^d(t|\dot{\gamma})$ 、及び $\bar{\phi}_{12}^d(t|\dot{\gamma})$ は、その物質の内部構造が常に $\dot{\gamma}$ の状態にあると仮定した場合の見掛けの非定常粘性係数及び非定常法線応力係数であって、余効関数 $\varphi(t|\dot{\gamma})$ を用いて次のように定義されている。

$$\bar{\eta}(\dot{\gamma}) = \int_0^\infty \varphi(\lambda|\dot{\gamma}) d\lambda \quad (22)$$

$$\bar{\phi}_{12}(\dot{\gamma}) = 2 \int_0^\infty \varphi(\lambda|\dot{\gamma}) \lambda d\lambda \quad (23)$$

従って、次の関係がある。

$$t\bar{\eta}(\dot{\gamma}) - \int_0^t \bar{\eta}(\lambda|\dot{\gamma}) d\lambda = \frac{1}{2} \bar{\phi}_{12}(\dot{\gamma}) \quad (24)$$

もし $\beta(t)$ が次のようにステップ関数で表現できると仮定すれば

$$\beta(t) = \begin{cases} 1 & t \leq t_e \\ 0 & t > t_e \end{cases} \quad (25)$$

式(24)の関係式を利用して、式(20)は次のように変形される。

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G(t) = t_e [\bar{\eta}^d(t_e|0) - \bar{\eta}^d(t_e|\dot{\gamma})] \\ - \frac{1}{2} \phi_{12}^d(t_e|0) + \phi_{12}^d(\infty|\dot{\gamma}) \quad (26)$$

Fig. 10. The plots of $G(t)$ vs. t at various shear rates. The solid curves denote the observed values shown in Fig. 5. The open circles denote $(1/2) \phi_{12}^d(t|0)$. The broken lines denote $\phi_{12}^d(\infty|\dot{\gamma})$ at respective shear rates.

t_e の評価にはある程度のあいまいさが含まれるが、いずれにせよ $t_e [\bar{\eta}^d(t_e|0) - \bar{\eta}^d(t_e|\dot{\gamma})] - \phi_{12}^d(t_e|0)/2$ は非常に小さい値であることは実測値を用いて確認できるから、

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G(t) = \phi_{12}^d(\infty|\dot{\gamma}) \quad (27)$$

と結論してよいであろう。式(20)と(27)の結論は stress overshoot や stress relaxation が構造の転移によって起こることを仮定しなければ得られないであろう。

式(20)と(27)式が実験と良い一致を示すことは図10に見られる。 $\dot{\gamma}=0$ における $\phi_{12}^d(t)$ vs. t のグラフは得られていないが、図7の $\dot{\gamma}=0.543 \text{ sec}^{-1}$ のグラフの立ち上りは $\dot{\gamma}=0$ の極限值に近いと仮定してよいであろう。その仮定を用いて $\frac{1}{2} \phi_{12}^d(t|0)$ と図5

の $G(t)$ とを比較したものが図10である。 $t \rightarrow 0$ では式(20)がよく実験と一致することが見られる。このことは同時に少なくとも $\dot{\gamma}=0$ の極限では式(24)の関係が満足されていること示している。また $t \rightarrow \infty$ の極限では、 $G(t)$ はほぼ $\phi_{12}^d(\infty|\dot{\gamma})$ に一致することも図10に見られる。さらに t_e をパラメータと考え、転移点付近の適当な値を用いるならば、式(26)の計算値と図10の $t \rightarrow \infty$ の極限とを完全に一致させることができる。また t_e は必ずしも $\dot{\gamma}_e/\dot{\gamma}$ に等しくないが、ほぼ $t_e \propto \dot{\gamma}_e/\dot{\gamma}$ の関係があるであろう。図10のデータはこの関係も定性的に満足しているように見える。

stress relaxation においては、物質構造の変化すなわちからみの形成が起る。この構造形成は必ずしも力学現象ではなくて、熱力学的現象も含まれている。構造形成の緩和時間は必ずしも力学的緩和の緩和時間と対比できるかどうか明らかではない。式(2)の μ が $\mu(t|0)$ であるか $\mu(t|\dot{\gamma})$ であるかは別にして、 μ が力学緩和の間中一定に保たれているならば、式(12)は成立するはずである。またその場合には、すべての緩和曲線は縦軸に平行移動させることによって重ね合わせることができるはずである。この条件は初期緩和においては満足されているようにみえる⁶⁾⁷⁾¹⁶⁾。

次に式(28)から構造変化に必要なエネルギーつまり“からみ点”を破壊するに必要なエネルギーが計算できることを指摘しておく。stress overshoot の実験において、外界が t 時間内に物質に対してなした仕事 W は次式で与えられる。

$$W = \dot{\gamma}^2 \int_0^t \eta^d(t') dt' \quad (28)$$

一方、初めから、その物質がずり速度 $\dot{\gamma}$ に対応する構造をもっていたと仮定するならば、その仮想的物質に外界がする仕事 $W\dot{\gamma}$ は式(29)になるはずである。

$$W\dot{\gamma} = \dot{\gamma}^2 \int_0^t \bar{\eta}^d(t'|\dot{\gamma}) dt' \quad (29)$$

いま t を定常状態に達したあとのある時間 t_s にとるならば、式(29)の関係式を用いて、次式を得る。

$$W\dot{\gamma} = \dot{\gamma}^2 \left(t_s \bar{\eta}^d(t_s|\dot{\gamma}) - \frac{1}{2} \bar{\phi}_{12}^d(t_s|\dot{\gamma}) \right) \quad (30)$$

ここで、 $\bar{\eta}^d(t_s|\dot{\gamma})$ 及び $\bar{\phi}_{12}^d(t_s|\dot{\gamma})$ は仮定からずり速度 $\dot{\gamma}$ での粘度、及び法線応力係数の定常値であり、これらの値は実測できる量である。 t_s においては測定試料と仮想的物質は同じ構造をとるはずであるから、以上の二つの過程でそれぞれの系に対して外界がなした仕事の差は、線形構造から $\dot{\gamma}$ に対応する構造へ転移させるためになされた仕事、すなわちからみを破壊するための仕事 E と考えることができる。

$$E = W - W\dot{\gamma} \quad (31)$$

なお式(31)を誘導するときには、転移関数 $\beta(t)$ に何ら具体的な関数形を仮定しなかった。図によってこの計算を説明すれば、 W は図8の曲線(c)の下面積、 $W\dot{\gamma}$ は(b)の下面積に対応し、 E は斜線の面積に対応し、それと $\dot{\gamma}^2$ の積である。

いま、からみ間分子量 $M_e = 1.2 \times 10^4$ を仮定すれば¹⁷⁾、溶液中における1分子当りのからみ点の数は計算できる(約11個)。またその数のずり速度による減少量は Graessley¹⁵⁾の $g(\theta)$ 関数で計算できる。図11の縦軸は実験によって決定された単位体積中のからみをこわす仕事量、横軸は上述のように推定された高分子1個あたりに減少したからみの割合を示す。図から明らかなように、 $(1-g(\theta)) \approx 0.8$ のところで臨界点が存在するように見える。 $\dot{\gamma} = 0$ における分子当りのからみ点は約11個であるから、この臨界点では分子当たり約2個の“からみ”が残っていることを意味する。

すなわち分子当たり2個のからみは、これを破壊するのに大きなエネルギーを必要とし、残りは小さいエネルギーでよいようにみ

える。からみ点の性質に二種類あるかも知れないことは、逆井ら¹⁸⁾のデータからも推定できる。直線の傾きから、からみ1個当りのエネルギーは $5 \sim 6 \times 10^3 \text{ cal/mole}$ となり kT にほぼ対応する。

最後に式(30)の方程式は明らかに Coleman ら¹⁹⁾によって定義された mechanical constitutive equation ではない。式(30)に含まれている転移関数 $\beta(t)$ は力学変数のみならず、熱力学変数の関数となるであろう。Coleman ら¹⁹⁾によって指摘されているようなより一般的な構成方程式の確立が望まれる。

謝辞 この研究は、故山本三三三教授の絶えざるご指導のもとに行なわれたものであります。心から山本教授の御冥福を祈ります。

(昭和49年5月27日、日本レオロジー学会第1年会にて発表)

文 献

- 1) 山本三三三, “物体の変形学” (1972), 誠文堂新光社, 東京.
- 2) Tanaka, T., M. Yamamoto, and T. Takano, *J. Macromol. Sci. (Phys.)*, **B4**, 931 (1970).
- 3) Yamamoto, M., *Trans. Soc. Rheol.*, **15**, 331 (1971).
- 4) Bird, R.B., and P.J. Carreau, *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 427 (1968).
- 5) Chen, I.J., and D.C. Bogue, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 59 (1972).
- 6) Sakai, M., H. Fukaya, and M. Nagasawa, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**: 4, 635 (1972).
- 7) Einaga, Y., K. Osaki, M. Kurata, S. Kimura, N. Yamada, and M. Tamura, *Polymer J.*, **5**, 91 (1973).
- 8) Osaki, K., Y. Einaga, M. Kurata, N. Yamada, and M. Tamura, *Polymer J.*, **5**, 183 (1973).
- 9) Lodge, A.S., “Elastic Liquids”, Chap. 7 (1964), Academic Press, New York-London.
- 10) Endo, H., and M. Nagasawa, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **8**, 371 (1970).
- 11) Coleman, B.D., and H. Markovitz, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1 (1964).
- 12) Van Es, H.E., and R.M. Christensen, *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 325 (1973).
- 13) Kajiura, H., H. Endo, and M. Nagasawa, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **11**, 2371 (1973).
- 14) Sakai, M., H. Kajiura, and M. Nagasawa, *Trans. Soc. Rheol.*, **18**: 2, 323 (1974).
- 15) Graessley, W.W., *J. Chem. Phys.*, **43**, 2696 (1965); **47**, 1942 (1967).
- 16) Rokudai, M., and T. Fujiki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **Sym.** **20**, 23 (1973).
- 17) Fujimoto, T., N. Ozaki, and M. Nagasawa, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **6**, 129 (1968).
- 18) Sakai, M., T. Fujimoto, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **5**, 786 (1972).
- 19) Coleman, B. D., H. Markovitz, and W. Noll, “Viscometric Flow of Non-Newtonian Fluids” (1966), Springer, Berlin.

Fig. 11. The plots of E vs. $(1 - g(\theta))$. The energy is calculated by eq (29).