総 説

Constitutive Equations for the Nonlinear Viscoelastic Phenomena
in Concentrated Polymer Systems. Part I.

by

Masaoki TAKAHASHI and Shigeharu ONOGI

(Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto)

A critical review of the recent phenomenological and experimental studies on the nonlinear viscoelastic phenomena in concentrated polymer systems is presented. Differential type constitutive equations are classified into three groups: the extension of the 3-dimensional linear Maxwell model, of the Jeffreys model and of the constitutive equation for general viscous fluid. Applicability and limitations of these equations are discussed. On the other hand, integral type constitutive equations are classified into two groups: multi-integral expansion type and approximate closed form type equations.

The last type equations are classified further into two groups: the one time (t')-single integral type (WJFLMB, Bird-Carreau, Yamamoto, BKZ, special forms of BKZ) and the two times (t' , t'')-single integral type (Carreau, Yamamoto, Takahashi-Masuda-Onogi). The memory function in the one time (t')-single integral type constitutive equation depends on the invariants of either the rate of strain tensor at t' or the relative strain tensor between t' and t . It cannot express the dependences of relaxation times on the rate of strain or the relative strain. The memory function in the two times (t' , t'')-single integral type constitutive equation includes the time (t'') integration of the function of the invariants of either the rate of strain tensor at t'' ($t' \leq t'' \leq t$), the stress tensor at t'' , or the relative strain tensor between t'' and t' . It can express the dependences of relaxation times on the rate of strain, relative strain or stress.

Comparisons between recent experimental results and the predictions of the two times (t' , t'')-single integral type constitutive equations for specific flows (steady shear flow, stress overshoot, and interrupted flow) are discussed in detail. Among others, it is emphasized that the integral type constitutive equations with either the rate of strain or the relative strain dependent memory function cannot explain the recent experimental data obtained by van Es and Christensen.

高分子濃厚系の非線形粘弾性現象と構成方程式〔I〕

高 橋 雅 興・小 野 木 重 治*

(原稿受理：1974年9月6日)

1. 緒 言

最近、高分子濃厚溶液あるいは溶融物（高分子濃厚系）の非定常状態における非線形粘弾性現象が、特に注目されつつある¹⁾²⁾。このような現象としては、せん断流動（せん断速度一定）開始時の応力成長（ストレス・オーバーシュート）と流動停止後の応力緩和、大変形（せん断ひずみ一定）下における応力緩和、さらに

一軸伸長流動（ひずみ速度一定）開始時の応力成長などがあげられる。

これらの現象を解析することにより、高分子鎖のからみ合いによって形成される網目構造が変形を受けて示す変化を解明するための有力な情報が得られる。しかし、線形粘弾性の場合と異なっており、非線形粘弾性現象に対する現象論がまだ十分には確立されていないために、それらの現象の解析方法が定まっておらず、解析した結果の一意的な分子論的解釈も非常に困難であるのが現状である。

* 京都大学工学部高分子化学教室 京都市左京区吉田本町

この総説は、以上のような背景をふまえて、現在までに行なわれた高分子濃厚系の非線形粘弾性現象に関する現象論的研究と実験的研究とを総合的に検討・評価して問題点を明らかにすることによって、将来の現象論の発展と確立に寄与するとともに将来行なわれるべき分子論的研究を鼓舞することを目的としている。

工業上重要な高分子の加工（プラスチックの成形加工、繊維の紡糸など）の複雑なレオロジー的過程が、ほとんどすべて非線形で非定常の力学現象であることを考えると、本総説で取り扱うような基礎的な研究が、これら実際の場における複雑なレオロジー的過程の解析にとっても、不可欠かつ重要な研究であると考えられる。

2. 構成方程式

物体の応力とひずみの間の一般的な関係を記述し、3次元的な非線形粘弾性現象を統一的に表わすべき式を、構成方程式 (constitutive equation) あるいはレオロジー状態方程式 (rheological equation of state) という。等温条件下における、等方性で非圧縮性の物体に対して、現在までに提出された構成方程式は、次のように大別できる^{3)~8)}。

$$\left\{ \begin{array}{l} (1) \text{微分形} \\ (2) \text{積分形} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} (a) \text{多重積分展開形} \\ (b) \text{閉じた形} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} (i) \text{一時間 } (t') \text{一重積分形} \\ (ii) \text{二時間 } (t', t'') \text{一重積分形} \end{array} \right.$$

積分形の構成方程式のうち、多重積分展開形とは、変形（相対ひずみテンソル）の時間相関に関して二重積分以上の多重時間積分を含むものと定義し、閉じた形とは、変形の時間相関に関して一重積分にとどめ、記憶関数の形を工夫したものと定義する。以下の記述は、特にことわらない限り、すべて直交デカルト空間座標系（固定座標系）^{*1}で表現する。

2.1 微分形の構成方程式

微分形の構成方程式は、そのほとんどすべてが、3次元線形 Maxwell 要素の構成方程式、Jeffreys の構成方程式あるいは粘性流体の構成方程式のどれかの拡張になっている。例をあげれば次のようになる。

$$\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{次元線形 Maxwell 要素の拡張} \\ \quad \text{White-Metzner}^{12)}, \text{ Spriggs の 4 定数モデル}^{16)} \\ \text{Jeffreys 模型の拡張} \\ \quad \text{Oldroyd (3 定数モデル}^{13}), \text{ 8 定数モデル}^{14}), \text{ Williams-Bird による 3 定数モデル}^{15)} \\ \text{粘性流体の拡張} \\ \quad \text{Coleman-Noll の 2 次流体}^{17)} \end{array} \right.$$

3次元線形 Maxwell 要素の構成方程式は、次式で表わされる³⁾。

$$\sigma = -p\mathbf{1} + \sigma' \quad (1)$$

$$\left[1 + \tau \frac{\partial}{\partial t} \right] \sigma' = \eta \kappa \quad (2)$$

ここで、 σ は応力テンソル、 σ' は extra stress tensor^{*2}、 $\mathbf{1}$ は単位テンソル、 κ はひずみ速度テンソル、 p は圧力、 τ は緩和時間^{*2}、

*1 座標系には、物体座標系、空間座標系、コンベクテッド (convected) 座標系の三つがある。空間座標系は固定座標系であり、物体座標系とコンベクテッド座標系は物体と共に動く座標系である。これら三つの座標系の間の変換については、Lodge の著書⁹⁾や、最近の論文¹⁰⁾¹¹⁾を参照されたい。

$\eta (= G\tau)$ は粘度である。 $\mathbf{v}$ を着目した質点の空間に対する速度、 ∇ を勾配 (grad) として、 κ は

$$\kappa = \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T \quad (3)$$

で定義される^{*3}。 T は転置の記号である。 $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ を固定座標系で表わした質点の位置座標として、 $\nabla \mathbf{v}$ の ij 成分 $(\nabla \mathbf{v})_{ij}$ は、

$$(\nabla \mathbf{v})_{ij} = \left[\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \right)^T \mathbf{v} \right]_{ij} = \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \quad (4)$$

で与えられる^{*4}。 $\delta(\)/\delta t$ は Oldroyd¹³⁾ によって導入されたコンベクテッド導関数 (convected derivative) であり、 $\mathbf{A}$ を対称テンソルとして、

$$\frac{\delta \mathbf{A}}{\delta t} = \frac{D\mathbf{A}}{Dt} - (\nabla \mathbf{v})^T \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot (\nabla \mathbf{v}) \quad (5)$$

で与えられる³⁾⁹⁾⁵⁾。ここで、 $D(\)/Dt$ は物質導関数 (material derivative)^{*6} と呼ばれ、物体と共に動く観測者が物体中の同一の実質部分に着目して見たときの時間変化を表わしており、 $\mathbf{a}_i$ をテンソル $\mathbf{A}$ の第 i 行を成分とするベクトル、 $\hat{\mathbf{x}}$ を着目した質点のコンベクテッド座標、 t を時間として、

$$\begin{aligned} \frac{D\mathbf{a}_i(\mathbf{x}(\hat{\mathbf{x}}, t), t)}{Dt} &= \left[\frac{\partial \mathbf{a}_i(\mathbf{x}(\hat{\mathbf{x}}, t), t)}{\partial t} \right] \hat{\mathbf{x}} \\ &= \left(\frac{\partial \mathbf{a}_i}{\partial t} \right) \mathbf{x} + \left(\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} \right) \hat{\mathbf{x}} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \right)^T \mathbf{a}_i \end{aligned} \quad (6)$$

から、

$$\frac{D\mathbf{A}}{Dt} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{A} \quad (7)$$

で与えられる。ただし

$$\mathbf{v} = \left(\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} \right) \hat{\mathbf{x}} = \frac{D\mathbf{x}}{Dt} \quad (8)$$

を使った。式(7)は次のことを意味している。すなわち、空間に静止した観測者からいえば、着目した質点が空間中を速度 $\mathbf{v}$ で運動しているための見掛けの変化 $(\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{A})$ も観測することになる³⁾⁹⁾。 $\delta(\)/\delta t$ は次のように書きかえることができ、これを $\delta_i(1, 0, 0)$ ($\)$ と定義する³⁾。

$$\begin{aligned} \delta_i(1, 0, 0) \mathbf{A} &= \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \frac{D\mathbf{A}}{Dt} - \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\omega} \\ &\quad - \frac{1}{2} (\kappa \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \kappa) \end{aligned} \quad (9)$$

ここで、 $\boldsymbol{\omega}$ は着目した質点を含む物体の微小部分の、空間に対する回転を表わす vorticity tensor であり、

*2 extra stress tensor を τ 、緩和時間を λ と書くことも多いが、ここではこのように表わすことにする。また、偏差応力 σ'' は、 $\sigma'' = \sigma' - (1/3)(Tr \sigma') \mathbf{1} = \sigma' - (1/3)(Tr \sigma) \mathbf{1}$ で定義される。 Tr は対角成分の和をとることを表わす。 $Tr \sigma' = 0$ のとき、 $\sigma'' = \sigma'$ となる。

*3 ひずみ速度テンソルには、 $\mathbf{A}$, $\mathbf{A}$, $\mathbf{A}_1$ などの記号が使われることも多い。また、式(3)の右辺の $1/2$ 倍をひずみ速度テンソル ($\mathbf{e}$, $\mathbf{E}$, $\mathbf{D}$ などの記号が使われる) と定義することもある⁹⁾。

*4 習慣的に $(\nabla \mathbf{v})_{ij} = \partial v_i / \partial x_j$ と定義することもあるが、この定義は正しくない。なお、 $\nabla \mathbf{v}$, $(\partial/\partial \mathbf{x})^T \mathbf{v}$ などはダイアディックスである。

*5 式(5)は、テンソル $\mathbf{A}$ を一般化座標において反変成分で表現するときの定義であって、共変成分で表現するときは、 $\delta \mathbf{A} / \delta t = D\mathbf{A} / Dt + (\nabla \mathbf{v}) \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot (\nabla \mathbf{v})^T$ となる。このように、 $\delta(\)/\delta t$ は直交デカルト座標系を使用する場合でも二つの定義のし方があるので注意を要する。

*6 実質導関数 (substantial or intrinsic derivative) とも呼ばれる。 $D(\)/Dt$ を、 $d(\)/dt$ と書くこともある。

$$\boldsymbol{\omega} = -\frac{1}{2}[\nabla \mathbf{v} - (\nabla \mathbf{v})^T] \quad (10)$$

で与えられる^{3)9)*7}。式(9)は次のことを意味している。すなわち、空間に静止した観測者からみた $\mathbf{A}$ の時間的な変化には、物体の純粋な変形による寄与 $-(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\kappa})/2$ のほかに、物体の回転による見掛けの $\mathbf{A}$ の変化 $(-\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\omega})$ も含まれている³⁾。 $\partial(\)/\partial t$ のうち、純粋な変形による寄与を除いた部分は、Jaumann derivative $\mathfrak{D}(\)/\mathfrak{D}t$ と呼ばれ

$$\frac{\mathfrak{D}\mathbf{A}}{\mathfrak{D}t} = \frac{D\mathbf{A}}{Dt} - \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (11)$$

で与えられる⁹⁾。

式(2)を拡張するにあたっては、 a, b および c を無次元パラメーターとする次のような時間微分演算子 $\partial_t(a, b, c)$ が導入される³⁾⁴⁾。

$$\begin{aligned} \partial_t(a, b, c)\mathbf{A} = & \frac{\mathfrak{D}\mathbf{A}}{\mathfrak{D}t} - \frac{a}{2}(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\kappa}) \\ & + \frac{b}{2}Tr(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{A})\mathbf{1} + \frac{c}{2}(Tr\mathbf{A})\boldsymbol{\kappa} \end{aligned} \quad (12)$$

ここで、 Tr は対角成分の和をとることを表わす。Jeffreys 模型を3次元に拡張した構成方程式の一つは、式(2)の η を $\eta_0[1 + \lambda\partial/\partial t]$ に置きかえた形になる。ここで η_0 はゼロせん断粘度、 λ は遅延時間である。White-Metzner モデル¹²⁾は、式(2)の τ と η が $\boldsymbol{\kappa}$ の不変量の関数としたものである。また Oldroyd の8定数モデル¹⁴⁾は、式(2)の $\partial/\partial t$ を $\partial_t(a, b, c)$ にかえ、 η を $\eta_0[1 + \lambda\partial_t(d, e, 0)]$ に置きかえたものである。たいていの場合、このモデルはパラメーターの数を減らして、式(2)の $\partial/\partial t$ を $\partial_t(1, 2/3, 0)$ とし、 η を $\eta_0[1 + \lambda\partial_t(1, 2/3, 0)]$ とした3定数モデル^{15)*8}として使用される。Spriggs の4定数モデル¹⁶⁾は、式(2)の $\partial/\partial t$ を $\partial_t(1 + \varepsilon, 2(1 + \varepsilon)/3, 0)$ にかえた式が各緩和機構について成立するとし、 σ' が各緩和機構からの寄与の和 $(\sum_i \sigma'_i)$ で与られるとして、緩和時間の分布を導入したものである。ここで ε は、単純せん断流動における副法線応力差がゼロであるとするワイゼンベルグの仮説からのずれを表わすパラメーターである。

一般の粘性流体の構成方程式は、 α および β を $\boldsymbol{\kappa}$ の不変量の関数として、

$$\boldsymbol{\sigma}' = \alpha\boldsymbol{\kappa} + \beta\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\kappa} \quad (13)$$

で表わされる³⁾。Coleman-Noll の2次流体¹⁷⁾と呼ばれるものは、式(13)の α および β を定数とし、 ζ を定数として式(13)の右辺に $\zeta\partial\boldsymbol{\kappa}/\partial t$ を加えたものである。一般に、式(13)を拡張した微分形の構成方程式で、応力の時間微分を含まないものは、ひずみ一定の応力緩和を説明できず、式(2)を拡張したものに比べて適用範囲が狭い。

2・2 微分形の構成方程式の適用性について

微分形の構成方程式は、次の三つの点で積分形のものほど便利でないと考えられる³⁾¹⁸⁾。

- (1) 緩和スペクトルとして不連続な線スペクトルしか導入できない。
- (2) 応力の成分についての6個の連立微分方程式を解くとき、一般に摂動法あるいは数値解法によらなければ計算できない。
- (3) 微分方程式の解が発散したり、不合理な値になったりすることがある。

*7 $(\nabla \mathbf{v})_{ij} = \partial v_i / \partial x_j$ と定義するときは、 $\boldsymbol{\omega} = (1/2)[\nabla \mathbf{v} - (\nabla \mathbf{v})^T]$ となる。なお、Bird ら³⁸⁾は $(\nabla \mathbf{v})_{ij} = \partial v_j / \partial x_i$ として、 $\boldsymbol{\omega}$ を $\boldsymbol{\omega} = \nabla \mathbf{v} - (\nabla \mathbf{v})^T$ と定義している。

*8 式(2)の $\partial/\partial t$ をそのままとし、 η を $\eta_0[1 + \lambda\partial/\partial t]$ としたモデル¹³⁾を3定数モデルと呼ぶこともある。

また、微分形の構成方程式にはひずみテンソルが含まれておらず、ひずみ速度テンソルとその不変量だけが用いられている。そのため、微分形の構成方程式では、ひずみが時間と共になめらかに変化する変形様式は記述できるが、ひずみがある時刻で不連続的に変化する変形様式（例えば大変形下の応力緩和）の記述は一般に困難であるか不能である。同様のことが、後に述べるひずみ速度依存形の積分形構成方程式についてもいえる。

微分形の構成方程式は、単純せん断流動では一般に積分形のものに比べ実験結果との一致は悪いが^{19)~22)}、単純せん断以外の流動、例えば伸長流動（一軸伸長流動²¹⁾、二軸伸長流動²³⁾）やT字形スリットでの stagnation flow²²⁾ などでは、積分形のものよりむしろよく実験結果を定量的にも再現することがある。

高分子濃厚系の円管流動、バラス効果、不安定流動とメルトフラクチュアなどのレオロジー的現象の解析には、積分形の構成方程式よりもむしろ微分形の構成方程式の方がよく用いられる。ここにあげた例のように、物体全体の外力分布と変形との間の関係が問題になるときは、連続の式（質量の保存則）、運動方程式（運動量の保存則）、エネルギー方程式（エネルギーの保存則）および構成方程式（物体の各微小部分の応力とひずみの間の関係）の四つの方程式を連立して解くことになるが³⁾²⁴⁾、前三者が微分形で表現されており、これらと微分形の構成方程式のどれかとを連立させて適当な境界条件のもとに解くというのが、こういう問題を取り扱うときの最もオーソドックスな手法である。もちろん、積分形の構成方程式を使うこともできる。このような実際的な問題への応用は、次回分の最後にまとめて述べることにする。

2・3 積分形の構成方程式

2・3・1 多重積分展開形の構成方程式

多重積分展開形の構成方程式は、Truesdell-Noll²⁵⁾、Coleman-Noll^{26)~28)}、Green-Rivlin^{29)~31)}、Pipkin³²⁾ らによって3次元的に取り扱われ、中田³³⁾により1次元的な取り扱いが行なわれた。Coleman-Noll らによれば、減衰記憶⁹⁾をもつ単純流体 (simple fluid)¹⁰⁾ の構成方程式は、次のような多重積分展開形として表わせる。

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}(t) = & -p\mathbf{1} + \int_{-\infty}^t \mu_{(1)}(t-t')\mathbf{I}'(t')dt' + \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \left\{ \mu_{(2)}(t-t', t-t'') \right. \\ & \left. \mathbf{I}'(t') \cdot \mathbf{I}'(t'') + \mu_{(3)}(t-t', t-t'') [Tr\mathbf{I}'(t')]\mathbf{I}'(t'') \right\} dt'dt'' \\ & + \dots \end{aligned} \quad (14)$$

ここで、 t は現時刻（応答時刻）、 $t', t'', \dots$ は過去の時刻（刺激時刻）であり、 $\mu_{(1)}, \mu_{(2)}, \mu_{(3)}, \dots$ は核関数（応答関数）で、減衰記憶の仮定により時間差 $t-t', t-t'', \dots$ の単調減少関数になる。現時刻 t に準拠した時刻 $t' (-\infty \leq t' \leq t)$ における Cauchy の相対ひずみテンソルを $\mathbf{C}(t', t)$ として、 $\mathbf{I}'(t')$ は $\mathbf{I}'(t') = \mathbf{C}(t', t) - \mathbf{1}$ となる。しかし、 $\mathbf{C}(t', t)$ のかわりに Finger の相対ひずみテンソル $\mathbf{C}^{-1}(t', t)$ を用いても式(14)と全く同じ形の式が得られるので³⁾⁵⁾³⁴⁾、ここでは

*9 遠い過去における変形ほど、現時刻における応力に対する寄与が小さい、という基本的な仮定。

*10 現時刻における extra stress が、着目した質点近傍の過去の変形勾配（式(14)でいえば $\mathbf{I}'(t')$ に相当する）の履歴だけによって決まるような流体。すなわち、汎関数 $\mathfrak{F}$ を用いて $\boldsymbol{\sigma}(t)$ は、 $\boldsymbol{\sigma}(t) = -p\mathbf{1} + \mathfrak{F}(\mathbf{I}'(t'))$ と表わせる。

$$\mathbf{F}(t') = \mathbf{C}^{-1}(t', t) - \mathbf{1} \quad (15)$$

とする。現時刻 t で位置座標 $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ を占める質点が過去の時刻 t' で位置座標 $\mathbf{x}' = (x'_1, x'_2, x'_3)$ を占めていたとして、 $\mathbf{C}^{-1}(t', t)$ の ij 成分 $C^{-1}_{ij}(t', t)$ は、

$$C^{-1}_{ij}(t', t) = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial x_i}{\partial x'_k} \frac{\partial x'_k}{\partial x_j} \quad (16)$$

で与えられる。式(14)の一重積分は $\int_{-\infty}^t f(t-t')g(t')dt'$ の形をしていいるが、この形の積分はたたみ込み積分と呼ばれ、線形の刺激-応答理論から得られる普遍的な形である³⁾。また、式(14)の多重時間積分を n 重積分 ($n=2, 3, 4$) で止めたものを n 次粘弾性理論という。

非常にゆっくりした、なめらかな変形^{*11}に対し、 $\mathbf{F}(t')$ を測定時刻 t のまわりで Taylor 展開すれば、

$$\mathbf{F}(t') = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}(t-t')^n}{n!} \boldsymbol{\kappa}_n(t) \quad (17)$$

となる⁵⁾³⁴⁾³⁵⁾。ここで $\boldsymbol{\kappa}_1(t)$ は時刻 t でのひずみ速度を、 $\boldsymbol{\kappa}_n(t)$ ($n \geq 2$) はひずみの加速度を表わし、次式で与えられる。

$$\boldsymbol{\kappa}_1(t) = \boldsymbol{\kappa}(t), \quad \boldsymbol{\kappa}_{n+1}(t) = \frac{\partial \boldsymbol{\kappa}_n(t)}{\partial t} \quad (18)$$

式(17)および(18)を式(14)に代入して積分すれば、応力は次の形で得られる⁵⁾³⁴⁾³⁵⁾。

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = -p\mathbf{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{M}_n(t) \quad (19)$$

ここで、 $\mathbf{M}_n(t)$ は $\boldsymbol{\kappa}_1(t), \boldsymbol{\kappa}_2(t), \dots, \boldsymbol{\kappa}_n(t)$ の関数であって、例えば $\mathbf{M}_1(t), \mathbf{M}_2(t)$ は、 α, β および ζ を物質定数として、

$$\mathbf{M}_1(t) = \alpha \boldsymbol{\kappa}_1(t), \quad \mathbf{M}_2(t) = \beta \boldsymbol{\kappa}_1(t)^2 + \zeta \boldsymbol{\kappa}_2(t) \quad (20)$$

となる。式(19)における級数を n 次 ($n=2, 3, 4$) までに止めたものを n 次流体といい⁵⁾³⁴⁾³⁵⁾、 $2 \cdot 1$ で取り扱った微分形の構成方程式の一つになる。

多重積分展開形の構成方程式は、閉じた形の応力-ひずみ関係が求まらないこと、および核関数が多いため一般に実験による検証が非常に困難であること、などの理由のため現在ではあまり用いられない。

2・3・2 閉じた形の積分形構成方程式

分子論的考察をとり入れやすく、実験による検証が可能であるというような主として実用的見地から、現在最もよく用いられているのは、閉じた形の積分形構成方程式で、相対ひずみテンソルの時間相関に関して一重積分のものである。この方程式の一般的な形は、次のように表わせる^{3)~5)}。

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = -p\mathbf{1} + \int_{-\infty}^t \{ \mu_1(t, t') [\mathbf{C}^{-1}(t', t) - \mathbf{1}] + \mu_2(t, t') [\mathbf{C}(t', t) - \mathbf{1}] \} dt' \quad (21)$$

ここで、 $\mu_1(t, t')$ と $\mu_2(t, t')$ は記憶関数 (応答関数) であって、過去の時刻 t' における物体の変形状態 ($\mathbf{C}^{-1}$ と $\mathbf{C}$ で表わされる) が、時刻 t における応力テンソル $\boldsymbol{\sigma}(t)$ に及ぼす寄与の大きさを与えるものである。

単純せん断流動のとき、主法線応力差 ($\sigma_{11} - \sigma_{22}$) には $\mu_1 - \mu_2$ が、副法線応力差 ($\sigma_{22} - \sigma_{33}$) には μ_2 だけが寄与することを考慮して、 $\mu_1 = (1 + \varepsilon)\mu$, $\mu_2 = \varepsilon\mu$ において、式(21)を

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = -p\mathbf{1} + \int_{-\infty}^t \mu(t, t') \{ (1 + \varepsilon) [\mathbf{C}^{-1}(t', t) - \mathbf{1}] + \varepsilon [\mathbf{C}(t', t) - \mathbf{1}] \} dt' \quad (22)$$

*11 例えば、遅い定常流、低周波数の正弦振動変形など。

と表わすことが多い。式(22)の場合、単純せん断流動において

$$\varepsilon = (\sigma_{22} - \sigma_{33}) / (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \quad (23)$$

が成立する。単純せん断流動におけるせん断応力 σ_{12} と主法線応力差だけを問題にする場合には、式(22)も(23)も本質的に同じであるから、以下ではもっぱら式(22)を用いる。

(1) 一般化 Maxwell 模型 (3 次元線形粘弾性)

式(22)において、 μ が $(t-t')$ だけの関数であり、 $\varepsilon=0$ とすると、いわゆる 3 次元線形粘弾性の一般化 Maxwell 模型³⁾⁹⁾³⁶⁾ が得られる。

$$\begin{aligned} \mu(t, t') &= \mu(t-t') = \sum_i \frac{G_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_i}\right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\tau)}{\tau} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) d\ln \tau \end{aligned} \quad (24)$$

ここで τ_i (または τ) および G_i (または $H(\tau)$) は、それぞれ線形の緩和時間および線形の緩和強度 (または緩和スペクトル) である。この模型は、定常せん断流動に対し、せん断速度 κ に比例するせん断応力と、 κ^2 に比例する主法線応力差とを与える。

(2) 一時間一重積分形の非線形構成方程式

一時間一重積分形の非線形構成方程式は、式(24)における G_i または $H(\tau)$ がひずみ速度テンソルの不変量あるいは相対ひずみテンソルの不変量に依存すると仮定したものであり、前者をひずみ速度依存形 (R モデル)、後者を相対ひずみ依存形 (S モデル) と呼ぶ^{3)36)~8)}。例をあげれば、次のようになる。

- ひずみ速度依存形 (R モデル)
 - 山本³⁾³⁶⁾³⁷⁾ (1971), WJFLMB⁴⁾, Bird-Carreau³⁸⁾, TYT³⁹⁾
- 相対ひずみ依存形 (S モデル)
 - 山本³⁾³⁶⁾ (1972), BKZ^{40)*12}, BKZ の特別な形^{*12} (Zapas⁴¹⁾, Bogue-Doughty⁴²⁾, Doughty-Bogue⁴³⁾, Adams-Bogue⁴³⁾, Zapas-Phillips⁴⁴⁾, Chen-Bogue⁴⁵⁾

これらのモデルの記憶関数の形は、テンソル $\mathbf{A}(t')$ の 3 つの不変量をまとめて $J_A(t')$ で表わすことにすれば、一般的に次式で表わせる³⁾³⁶⁾³⁷⁾。

$$\begin{aligned} \mu(t, t') &= \sum_i \frac{G_i f_i(J_A(t'))}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_i}\right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\tau, J_A(t'))}{\tau} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) d\ln \tau \end{aligned} \quad (25)$$

$J_A(t')$ として、ひずみ速度テンソルの不変量 $J_R(t')$ をとったものが R モデルであり、 $H(\tau, J_R(t'))$ はひずみ速度依存性緩和スペクトルである。また $J_A(t')$ として、 (t, t') 間の相対ひずみテンソルの不変量 $J_S(t, t')$ をとったものが S モデルであり、 $H(\tau, J_S(t, t'))$ は相対ひずみ依存性緩和スペクトルである。式(25)から明らかなように、これらのモデルにおける緩和時間は線形であり、緩和強度だけがひずみ、あるいはひずみ速度に依存すると仮定される。ただし、 τ を dummy 量のように考えれば、緩和時間が非線形のモデル (例えば式(25)参照) の場合も、形式的には式(25)のように書けることがあるので、 τ の線形性の問題には十分注意する必要がある。

(3) 二時間一重積分形の非線形構成方程式

二時間一重積分形の非線形構成方程式は、緩和強度だけでなく、緩和時間も応力、ひずみ、あるいはひずみ速度に依存すると仮定したものであって、次のように分類することができる⁷⁾⁸⁾。

*12 これらのモデルでは、式(22)ではなく式(21)の形の構成方程式を取扱っている。

ひずみ速度依存形 (RR モデル)

山本⁷⁾(1973) 高橋—升田—小野木⁸⁾, David⁴⁶⁾, Carreau⁴⁷⁾, Meister⁴⁸⁾

混合形 (SR モデル, RS モデル)

高橋—升田—小野木⁸⁾, 中村—吉岡—木村⁴⁹⁾

相対ひずみ依存形 (SS モデル)

山本⁷⁾(1973), 高橋—升田—小野木⁸⁾

応力依存形 (StSt モデル)

高橋—升田—小野木⁵⁰⁾, Kaye⁵¹⁾, Marrucci-Titomanlio-Sarti⁵²⁾

これらのモデルの記憶関数の形は、一般的に次式で表わされる⁷⁾⁸⁾.

$$\mu(t, t') = \sum_i \frac{G_i f_i(J_A(t'))}{\tau_i} \exp\left[-\int_{t'}^t \frac{dt''}{\tau_i g_i(J_B(t''))}\right] \quad (26)$$

$$= \int M(\xi, J_A(t')) \exp\left[-\int_{t'}^t \beta(\xi, J_B(t'')) dt''\right] d\xi \quad (27)$$

ここで ξ は緩和時間分布を特徴づけるためのパラメーターで、緩和係数 β は緩和時間の逆数という意味をもつ。 J_A および J_B としてそれぞれ J_S, J_R をとるものを SR モデルと名づけ、他のモデルの呼び方についても同様に定める。例えば SS モデルでは $J_A(t') = J_S(t, t')$, $J_B(t'') = J_S(t'', t')$ となる。これらのモデルでは、緩和時間分布を離散スペクトルで表わすとき、テンソル不変量に依存する緩和時間と緩和強度がそれぞれ $\tau_i g_i$ と $G_i f_i g_i$ で表わされる。このような二時間 (t', t'') 一重積分形の構成方程式は、たいていが Lodge, 山本らの分子網目理論^{9)53)~55)}にその基礎をおいているが、Meister⁴⁸⁾ はからみ合い点の生成に関連する緩和時間とその消滅に関連する緩和時間とを区別するときは、三時間 (t', t'', t''') が必要であるとしている。

(4) その他の一重積分形の非線形構成方程式

Bogue と White⁵⁴⁾⁵⁶⁾ は、緩和時間がひずみ速度テンソルの不変量の t' と t の間の平均に依存すると仮定して、次の形をもつ記憶関数を提案した。

$$\begin{aligned} \mu(t, t') &= \sum_i \frac{G_i}{\tau_i^*} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_i^*}\right) \\ &= \int_{-\infty}^{\ln \tau_m^*} \frac{H\left(\frac{\tau^*}{1-a\langle J_R^{1/2} \rangle \tau^*}\right)}{\tau^*(1-a\langle J_R^{1/2} \rangle \tau^*)} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau^*}\right) d\ln \tau^* \end{aligned} \quad (28)$$

ここで、 τ_i^* および τ^* は、 a を無次元パラメーターとして、

$$\tau_i^* = \frac{\tau_i}{1+a\langle J_R^{1/2} \rangle \tau_i}, \quad \tau^* = \frac{\tau}{1+a\langle J_R^{1/2} \rangle \tau} \quad (29)$$

で与えられる。ただし、

$$\langle J_R^{1/2} \rangle = \frac{1}{t-t'} \int_{t'}^t |J_R(t'')|^{1/2} dt'' \quad (30)$$

である。このモデルは、BKZ の特別な形と同程度に、定常せん断流動¹⁹⁾⁴⁵⁾、およびストレス・オーバーシュート⁴⁵⁾の実験結果と一致し、特に主法線応力差のストレス・オーバーシュートに関しては BKZ の特別な形よりもよく実験結果と一致することが知られている⁴⁵⁾。さらにこのモデルは、伸長流動 (1 軸伸長流動²¹⁾⁵⁷⁾、二軸伸長流動²³⁾) の実験結果ともかなりよく一致する。しかし、このモデルを実験結果と定量的に一致させるためには、せん断応力と主法線応力差とでそれぞれ異なった a の値を用いなければならないという大きな欠点がある。

Tanner^{58)~60)} は、系に与えられたひずみがある臨界値に達す

るとからみ合い網目が部分的に破壊すると仮定して、網目破壊模型 (network rupture model) を提出した。彼は、式(24)における記憶関数 μ を線形 (式(24)) とし、 t' についての時間積分の下限 $-\infty$ を $t-\tau_R$ に置き換えた。ここで τ_R はからみ合い網目の寿命に相当し、

$$\begin{aligned} Tr[C^{-1}(t_R', t) - 1] &= B^2 \quad (B=1\sim 10) \\ \tau_R &= t - t_R' \end{aligned} \quad (31)$$

の条件から決まる。このモデルは、高分子濃厚系が示す種々の非線形粘弾性現象を定性的にはよく表わすが^{58)~60)}、ストレス・オーバーシュートの実験結果を満足に説明するためには、網目の破壊ひずみに分布をもたせて一般化することが必要であると考えられる⁵⁹⁾。

Lianis ら^{61)~63)} は、大変形非線形の弾性論³⁾を粘弾性体へ拡張したとみられる構成方程式二つを提出した。これらの方程式は、スチレン—ブタジエンゴム (SBR) を用いたかなり複雑な変形様式 (ただし変形量は小さい) の実験結果と非常によく一致することが見出されたが^{61)~63)}、ゴム以外の一般の粘弾性物質の非線形粘弾性現象を記述することはできない。

3. 高分子濃厚系の非線形粘弾性現象

2 で取り扱った種々の構成方程式のうち、最も有用であると思われる閉じた形の一重積分形の構成方程式の、非線形粘弾性現象に対する適用性を以下で検討する。一重積分形の構成方程式のうち、種々の変形様式に対する実験結果との一致が最もよいと期待されるのは、2・3・2 の(2)と(3)で述べた一時間形および二時間形のモデルである。式(25)の一時間形のモデルは、式(26)または式(27)の二時間形のモデルにおいて $g_i=1$ または $\beta(\xi, J_B(t''))=\beta(\xi)$ の特別の場合であると考えられることから、以下では二時間形のモデルの結果を中心として述べる。さらに二時間形のモデルのうちの混合形 (SR と RS) の与える結果は、それぞれ RR および SS の与える結果と類似しており、これらの混合形モデルが特によく実験結果を説明できるということではないことがわかっている⁸⁾、以下では RR (ひずみ速度依存形)、SS (相対ひずみ依存形) および StSt (応力依存形) の三つのモデルから得られる結果を中心に述べることにする。それらの結果を導くにあたっては、分子網目理論に基づく物理的考察により、 f_i と g_i は、テンソル不変量 (応力、ひずみ、ひずみ速度のうちのどれか) の減少関数であると考えた。なお、テンソル不変量としては、次のものを採用する。すなわち、応力テンソル σ および相対ひずみテンソル $C^{-1}(t', t)$ の不変量については、 $\det A$ をテンソル A の行列式として、

$$\begin{aligned} J_A &= \{I_A, II_A, III_A\}, \quad (A=\sigma \text{ or } C^{-1}) \\ I_A &= Tr A \\ II_A &= (1/2) [I_A^2 - Tr(A \cdot A)] \\ III_A &= \det A \end{aligned} \quad (32)$$

とし、ひずみ速度テンソル κ の不変量については、 I_κ と III_κ が上式と同じとし、 II_κ を

$$II_\kappa = Tr(\kappa \cdot \kappa) \quad (33)$$

と定義する^{*13)}。

以下で取り扱う非線形粘弾性現象は、次の12種である。(1)定常せん断流動、(2)ストレス・オーバーシュート、(3)断続流動 (inter-

*13 II_κ を式(32)とすると負になってしまうので、便宜上式(33)を採用する。

rupted flow), (4)定常せん断流動停止後の応力緩和, (5)大変形下の応力緩和, (6)2 段応力緩和, (7)定常せん断流動と微小正弦振動変形の重畳 (平行および直交重ね合わせ), (8)大振幅の正弦振動, (9)定常せん断流動に伴う回復性ひずみ, (10)応力成長に伴う回復性ひずみ, (11)定常せん断流動停止後の応力緩和中の回復性ひずみ, (12)一軸伸長流動. このうち, (12)以外はすべてせん断流動である. また最近, せん断で行われた様々の測定様式を一軸伸長に応用しようという試みがなされつつあり⁶⁴⁾, さらにねじり (せん断) と伸長を同時に与えるという試み⁶⁵⁾も行なわれている. 12種の現象のうち今回は(1)~(3)までを取り上げ, 次回 (総説(II)) で(4)~(12)を取り上げることとする.

ストレス・オーバーシュート, 定常せん断流動停止後の応力緩和などの非定常非線形粘弾性の実験は非常にむづかしく⁶⁶⁾, 永沢ら⁶⁷⁾, Meissner⁶⁹⁾, Huppler ら⁷⁰⁾, 藤木ら⁷¹⁾によって指摘された諸点に注意しない限り, その実験結果は全く信用できないものになってしまう⁶⁶⁾. 円錐-円板形のワイセンベルグ・レオゴニオメーターを用いて実験を行なう場合の主な注意点は, 次の五つにまとめられる⁶⁶⁾.

- (1) 充分強いバネを使用すること.
- (2) 円錐は小さい半径のもので, 円錐-円板間のギャップの角度の比較的大きいものを使用すること.
- (3) ギャップの間隔を常に正しく保つこと.
- (4) 慣性の効果と試料の粘度の効果がともに無視できることを確かめること. 非定常非線形粘弾性の実験を行なうとき, 粘度の効果を見積る方法やその補正法には今のところ定まった方法がないが, 振動法線応力に対してなされた粘度の効果の補正法⁷²⁾は重要であり, 大いに参考になろう.
- (5) 試料としては, 長時間静置して履歴をもたないものを用いること.

3.1 定常せん断流動

σ_s , σ_n , κ , $\eta(\kappa)$ および $\theta(\kappa)$ をそれぞれせん断応力, 主法線応力差, せん断速度^{*14)}, 粘度および主法線応力差係数とし, λ を時間差 ($=t-t'$) とする. 式(2)から出発すれば, 一般的に次式を得る. (f_i と g_i の具体的な形を指定しなければ, 式(2)と式(3)から得られる結論は全く同じであるから, 式(2)との対応がつきやすく, 後で示すようにいろいろと取扱いが便利という意味で, 以下記憶関数としては式(2)を採用することとする.)

$$\sigma_s = \sigma_{12} = \kappa \eta(\kappa) = \kappa \sum_i \eta_i(\kappa) = \kappa \sum_i \int_0^\infty z_i \lambda d\lambda \quad (34)$$

$$\sigma_n = \sigma_{11} - \sigma_{22} = \kappa^2 \theta(\kappa) = \kappa^2 \sum_i \theta_i(\kappa) = \kappa^2 \sum_i \int_0^\infty z_i \lambda^2 d\lambda \quad (35)$$

いずれのモデルの場合も, z_i は λ に関しては指数関数的な減少関数であり, λ を固定すれば κ の減少関数である. すなわち, $\eta(\kappa)$ と $\theta(\kappa)$ は κ の減少関数となる.

$\eta(\kappa)$ が指数則領域で κ の何乗に比例するかとか, 式

$$J_e(\kappa) = \frac{\sigma_n}{2\sigma_s^2} = \frac{\theta(\kappa)}{2\eta(\kappa)^2} \quad (36)$$

で定義される定常せん断コンプライアンス $J_e(\kappa)$ が κ の増加関数になるか減少関数になるかといった問題は, f_i と g_i の具体的な

形に依存する. 実験的には, 分子量分布の非常に狭い高分子の濃厚系では $\eta(\kappa)$ が κ の約 0.8 乗に比例し^{73)~75)}, $J_e(\kappa)$ が κ の増加関数になること^{75)~77)}, 多分散高分子の濃厚系では $\eta(\kappa)$ の κ 依存性はそれよりも小さく⁷⁴⁾⁷⁵⁾, $J_e(\kappa)$ が κ の減少関数になること⁷⁵⁾⁷⁷⁾が見出されている. また単分散高分子の濃厚系における $J_e(\kappa)$ の c (濃度) および M (分子量) 依存性について, $\kappa \rightarrow 0$ で M^0/c^2 に比例し, κ が増加してからみ合い点の密度が減少すると共に Rouse 理論で予言されるような c, M 依存性 (M/c に比例する) に漸近することが知られている⁷⁶⁾. さらに, 高分子電解質を用いた実験によって, $J_e(\kappa)$ がからみ合い点の密度の減少ばかりでなく, 分子鎖コイルの大きさの変化 (添加塩の濃度の違いによる分子鎖コイルの大きさの変化および κ の増加に伴う分子鎖コイルの伸長) にも大きく影響されることが見出されている⁷⁸⁾.

非ニュートン粘性の分子論としては, よく知られた Graessley⁷⁹⁾⁸⁰⁾の理論がある. この理論では, 単分散高分子の粘度が指数則領域で $\eta(\kappa) \propto \kappa^{-0.82}$ となり⁸⁰⁾, また τ_0 を時定数として $\eta(\kappa)/\eta_0$ が $\kappa\tau_0$ の普遍関数となるが⁷⁹⁾⁸⁰⁾, 後者の結果も分子量分布の狭い高分子濃厚系の実験結果⁷³⁾⁷⁴⁾⁷⁶⁾⁷⁷⁾⁸¹⁾と一致する. 実験的に得られた τ_0 が分子量 M の a 乗 ($a \approx 3.5$) に比例する⁷⁴⁾⁷⁶⁾⁷⁷⁾⁸¹⁾ことから, τ_0 は線形の最長緩和時間 τ_m に相当するものと考えられてきた¹⁾. しかし, ごく最近尾崎ら⁸²⁾によって, $cM \geq 10^6$ (c は g/cc で表わした高分子の濃度) のポリスチレン濃厚系で, τ_m および η_0 が $M^{3.5}$ に比例するにもかかわらず, τ_0 はそれと全く異なる M 依存性をもつことが実験的に見出されている.

小野木, 志賀らの実験によれば, 分子量の異なる単分散高分子の二成分混合物に対しては, Graessley の理論と実験結果は一致せず, この理論の多分散高分子への拡張には問題があると思われる⁸³⁾.

次に, 副法線応力差 ($\sigma_{22} - \sigma_{33}$) について述べる. その大きさと符号について今まで様々の実験結果が得られてきたが, 最近の厳密な実験的検討によれば, 定常単純せん断流動における ($\sigma_{22} - \sigma_{33}$) は負 (圧縮力) で, その絶対値は主法線応力差 ($\sigma_{11} - \sigma_{22}$) (> 0 , 張力) に比べ 1 オーダーほど小さいという結果が得られている^{84)~87)}.

3.2 ストレス・オーバーシュート

時刻 $t=0$ において, 瞬間的に κ 一定のせん断流動を開始する. κ が大きいとき, 応力は Fig. 1 に示すようにオーバーシュートするが, せん断応力 σ_s と主法線応力差 σ_n とが極大になる時間をそれぞれ t_m^s , t_m^n とする. さらに, 成長粘性率 $\dot{\eta}(t, \kappa)$, 成長主法線応力差係数 $\dot{\theta}(t, \kappa)$ を次式で定義する.

$$\sigma_s(t) = \kappa \dot{\eta}(t, \kappa) = \kappa \sum_i \dot{\eta}_i(t, \kappa) \quad (37)$$

Fig. 1. A schematic representation of the stress overshoot of the shear stress $\sigma_s(t)$ and the first normal stress difference $\sigma_n(t)$.

*14) せん断速度 κ は $\kappa = \sqrt{(1/2) \dot{\gamma} \dot{\gamma}}$ で定義される. すなわち, 流れの方向を 1, 速度勾配の方向を 2 として, $\kappa = \partial v_1(x_2, t) / \partial x_2$ である.

$$\sigma_n(t) = \kappa^2 \bar{\theta}(t, \kappa) = \kappa^2 \sum_i \bar{\theta}_i(t, \kappa) \quad (38)$$

応力の時間微分は、StSt 以外のモデルでは次式で与えられる。

$$\frac{d\sigma_s(t)}{dt} = \kappa \sum_i \tau_i z_i^* a_i \quad (39)$$

$$\frac{d\sigma_n(t)}{dt} = \kappa^2 t \sum_i \tau_i z_i^* \cdot (a_i + 1) \quad (40)$$

z_i^* は、時間 t の指数関数的な減少関数で、 $0 \leq t < \infty$ において常に正である。 a_i は、 $\kappa \rightarrow 0$ の極限では 1 であるが、 κ が有限のときは時間 t の単調減少関数で、 κ が大きいときにはある有限の時間 t で正から負に変化する。すなわち、応力の時間微分がゼロになって、応力は極大値をもつことがわかる。また、 a_i が t の単調減少関数であることから、式(39)および(40)において単一項をとる限り応力の時間微分が有限の t の間に 2 回ゼロになることはなく、RR, SS モデルなどでは、応力は定常値に達する前にアンダーシュートしないことになるが、複数項をとる場合はわからない。分子量が大きく異なる単分散高分子の二成分混合物の場合には、二つの極大、従ってその間にアンダーシュートが生じる可能性を示すことができる⁵⁰⁾。

StSt モデルに対する応力微分の式は省略するが、それぞれ式(39)および(40)の右辺に相当する項にさらにもう 1 項が加わる。このモデルの場合には、極大値付近の大きな応力がからみ合い点の消滅に大きく影響すれば、オーバーシュートのあとにアンダーシュートが起こる可能性もある⁴⁷⁾⁵⁰⁾。現在までに行なわれた実験の中には、 κ が大きいときアンダーシュートが現われているものも多いが、最近の注意深い測定ではアンダーシュートは観測されていない⁶⁷⁾⁸⁸⁾⁸⁹⁾。

最近、van Es と Christensen⁹⁰⁾ は、次式で定義される生長関数 $\tilde{\theta}(t, \kappa)$ が $\bar{\theta}(t, \kappa)$ と同様に極大をもつとともに、 κ 依存性をもつことを実験的に見出している。

$$\tilde{\theta}(t, \kappa) = -t\tilde{\eta}(t, \kappa) + \int_0^t \tilde{\eta}(\lambda, \kappa) d\lambda + \tilde{\theta}(t, \kappa) \quad (41)$$

彼らは、式(41)における記憶関数が時刻 t' におけるひずみ速度テンソルの不変量だけに依存するときは、その形がどうであれ、 $\tilde{\theta}(t, \kappa)$ が t の単調増加関数であると同時に κ 依存性をもたないことになって、実験結果と矛盾することを示した⁹⁰⁾。

S, RR ($g_i \equiv 1$) および SS モデルでは、 $\tilde{\theta}(t, \kappa)$ の κ 依存性は説明できるが、極大をもつことは説明できない。なぜなら、 $\tilde{\theta}(t, \kappa)$ の時間微分が

$$\frac{\partial \tilde{\theta}(t, \kappa)}{\partial t} = \frac{\partial \bar{\theta}(t, \kappa)}{\partial t} - t \frac{\partial \tilde{\eta}(t, \kappa)}{\partial t} = t \sum_i \tau_i z_i^* > 0 \quad (0 < t < \infty) \quad (42)$$

となって、R モデル ($g_i = 1$) と同じく $\tilde{\theta}(t, \kappa)$ が t の単調増加関数になるからである。しかし、StSt モデルの場合には、 $\partial \tilde{\theta}(t, \kappa) / \partial t = 0$ となる可能性もある⁵⁰⁾。永沢ら⁶⁸⁾および著者ら⁸⁹⁾の最近の実験結果によれば、 $\tilde{\theta}(t, \kappa)$ の極大がかなり顕著なときでも、 $\tilde{\theta}(t, \kappa)$ には極大が現われにくかった。

式(39)および(40)において、せん断応力の時間微分には a_i が、主法線応力差のそれには $a_i + 1$ が現われることから、同一の κ において、緩和時間の分布によらず、

$$t_m^n > t_m^s \quad (43)$$

が成立することがわかり、StSt モデルの場合にも同様な理由でこの関係式が成立する⁵⁰⁾。主法線応力差の極大時間の方が、せん断応力の極大時間より長いというこの結論は、実験事実⁴⁵⁾⁶⁷⁾⁶⁹⁾⁷⁰⁾⁸⁹⁾

^{91)~93)}としてよく知られている。

RR および SS モデルでは、 a_i の形から t_m^s, t_m^n が κ の減少関数であることがわかる。特に SS モデルで $g_i = 1$ とし (S モデルになる)、さらに $f_i = f$ とすれば^{*15)}、 a, b を定数 ($a < b$) として

$$t_m^s = \frac{a}{\kappa}, \quad t_m^n = \frac{b}{\kappa} \quad (44)$$

となることがわかる⁵⁰⁾。また $g_i \equiv 1$ の場合には、

$$t_m^s, t_m^n \text{ は } \kappa \text{ の減少関数で、} \kappa \text{ 依存性は } \kappa^{-1} \text{ より弱い} \quad (45)$$

ことがわかる⁵⁰⁾。実験的には、 κ があまり大きくないとき、 $\kappa t_m^s = 2 \sim 3$ であり、 κ がそれより大きいとき、 t_m^s は κ の減少関数でその κ 依存性は κ^{-1} より弱いことが見出されている^{44)45)67)69)70)88)89)91~99)}。この結果は、 κ の小さいところでは S モデル ($g_i = 1$)、 κ が大きいところでは SS モデル ($g_i \equiv 1$) を採用すればよく説明される⁵⁰⁾。

γ をせん断ひずみとして、S モデルにおける $f_i(\gamma)$ の形を次式とする。

$$f_i(\gamma) = f(\gamma) = \frac{1}{(1 + A\gamma^k)^k} \quad (46)$$

ここで、 A, k, l は正の無次元パラメーターである。このとき、 t_m^s, t_m^n は

$$t_m^s = \frac{1}{\kappa} \sqrt[k]{\frac{1}{A(kl-1)}}, \quad t_m^n = \frac{1}{\kappa} \sqrt[k]{\frac{2}{A(kl-2)}} \quad (47)$$

となる⁷⁾。従って $kl > 2$ でないと両応力のオーバーシュートが説明できないことになるが、大変形下の応力緩和の実験結果¹⁰⁰⁾¹⁰¹⁾からは、 $1 < kl < 2$ が得られており、このときは主法線応力差のオーバーシュートが説明できない⁷⁾。

単一の緩和時間をもつ単一緩和現象と近似すれば、RR モデルでは f_i および g_i の形や κ によらず常に、

$$\frac{t_m^n}{t_m^s} = 2 \quad (48)$$

となる。一方 SS モデルでは、 $g_i = 1$ でかつ $f_i = \exp(-A\gamma)$ というような特別の場合にだけ、この関係が成立する。式(48)は、分子量分布の非常に狭い高分子を用いた最近の実験結果⁶⁷⁾⁸⁹⁾とよく一致する。

ごく最近、尾崎ら¹⁰²⁾¹⁰³⁾ は分子量が非常に高く、分子量分布が非常に狭いポリスチレンの濃厚溶液で実験し、 $cM \geq 10^6$ の系においては $cM < 10^6$ の系と全く異なって、せん断応力のストレス・オーバーシュートが現われにくいことを見出した。RR モデルで単一緩和近似をすると、 τ_m を線形の最長緩和時間として、 $\sigma_s(t) / \sigma_s(\infty)$ が t/τ_m と $\kappa\tau_m$ だけの関数になって、この実験結果を説明できない。緩和時間の分布を考慮し、 τ_m が大きいとき τ_i/τ_m ($i = m, m-1, m-2, \dots$) が大きく変化すると考えれば説明できる可能性もある⁵⁰⁾。 $H(\tau)$ を τ/τ_m に対してプロットした形が $cM < 10^6$ の系と全く変わらない⁸²⁾¹⁰³⁾ことから、この説明も不適当である⁵⁰⁾。

尾崎ら¹⁰²⁾¹⁰³⁾は、S モデルにおいて $f_i(\gamma)$ の形を

*15) $\mu(t-t')$ を線形の記憶関数として、 $\mu(t, t') = f(J_s(t, t')) \cdot \mu(t-t')$ あるいは $H(\tau, J_s(t, t')) = f(J_s(t, t')) \cdot H(\tau)$ と仮定することになる。つまり緩和時間はひずみによって変化せず、緩和強度がすべての緩和機構で一様に、ひずみの増加とともに減少すると仮定する。単純せん断流動では、Zapas, Bogue らの特殊 BKZ モデル^{19)42)~45)}と同じになる。

$$f_i(\gamma) = \sum_j a_{ij} \exp(-b_{ij}\gamma) \quad (49)$$

とすると、長い緩和時間に対応する $f_i(\gamma)$ は分子量が高くなるほど多くの項数を必要とし、上述の実験結果をよく説明できることを示している。ただし、 a_{ij} と b_{ij} は無次元パラメーターである。彼らは、ひずみやひずみ速度があまり大きくないとき、Sモデルで $\eta(\kappa)$, $\dot{\eta}(t, \kappa)$ さらに次回に述べる緩和粘性率 $\eta(t, \kappa)$ およびひずみ依存性緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ の実験結果が、分子量の低い場合も高い場合も定量的によく再現されることを示している¹⁰²⁾。

高分子濃厚系の非定常応答時における系の構造変化について、様々の議論がなされている。せん断応力のストレス・オーバーシュートを例にとれば、それらは大体次の三つに大別できる。ここではその詳細については触れない。

(1) 仮説的な弾性流体と、その有効構造密度の減少によって説明しようとするもの (山本³⁾ Carreau⁴⁷⁾).

(2) チキソトロピー的 (可逆的) な構造の破壊と回復との類似によって説明しようとするもの (Trapeznikov⁹³⁾, Vinogradov ら⁹⁴⁾ Malkin ら¹⁰⁴⁾).

(3) 反応速度論的アプローチ: チキソトロピーと弾性の組合せで説明しようとするもの (Brodkey ら¹⁰³⁾).

からみ合い網目構造の破壊に必要なエネルギー E_{str} について考える。Fig. 2 において、曲線Aは山本³⁾, Carreau⁴⁷⁾ らのいう

Fig. 2. A schematic representation of the shear stress development in a real fluid (C) and hypothetical fluids (A and B).

仮説的な弾性流体の応力成長曲線を示し、 $\kappa=0$ での網目構造が破壊されずに応力成長が起こる場合に相当する。曲線Bは最初から $\kappa=\kappa$ でのからみ合い状態になっていて、それ以上構造の破壊もまた回復も起こらず、応力成長が起こる場合を示す。実際の高分子濃厚系では、 $t < 0$ における静止状態での構造が破壊されない間は曲線Aに一致し、破壊が起こると応力はそれより小さくなって曲線Cのように変化すると考えられる。曲線A, BおよびCをそれぞれ $\sigma_s^{(A)}(t)$, $\sigma_s^{(B)}(t)$ および $\sigma_s(t)$ とし、 t_s をそれらが定常状態に達するまでの時間とすれば、曲線Cに対しその時間までに供給した総外部仕事 W は次式で与えられる。

$$W = \int_{\gamma_0}^{\gamma_s} \sigma_s(\gamma) d\gamma = \int_0^{t_s} \sigma_s(t) \frac{d\gamma}{dt} dt = \kappa \int_0^{t_s} \sigma_s(t) dt \quad (50)$$

この外部仕事は、粘性的な摩擦によって散逸したエネルギー E_f と、弾性エネルギーとして貯蔵されたエネルギー E_{el} と、構造の破壊に使われた仕事 E_{str} に分けられるであろう¹⁰⁴⁾。

$$W = E_f + E_{el} + E_{str} \quad (51)$$

$\kappa \sigma_s^{(B)}(t)$ を時間 t_s まで積分したものは、 $\kappa=\kappa$ での構造が $t=0$ から $t=t_s$ まで保持されたときに供給されるような、仮想的な外部仕事 $W^{(B)}$ である。

$$W^{(B)} = \kappa \int_0^{t_s} \sigma_s^{(B)}(t) dt \quad (52)$$

$W^{(B)}$ は次のように分けられるであろう。

$$W^{(B)} = E_f' + E_{el}' \quad (53)$$

もし $E_f + E_{el} = E_f' + E_{el}'$ であれば、 E_{str} は $E_{str} = W - W^{(B)}$, すなわち Fig. 2 の曲線Cと曲線Bで囲まれた閉曲線の面積に κ をかけて求まるはずである。梶浦ら¹⁰⁶⁾はこのような考え方で E_{str} を求めている。しかし、曲線Bは $\kappa=\kappa$ の構造のままであり、曲線Cは $\kappa=0$ の構造が $\kappa=\kappa$ の構造へと変化することを考えれば、 $E_f + E_{el} = E_f' + E_{el}'$ とは考えられない⁵⁰⁾。なお、RRモデルの場合 $\sigma_s^{(B)}(t)$ が式

$$\sigma_s^{(B)}(t) = \kappa \sum_i G_i(\kappa) \tau_i(\kappa) \{1 - \exp(-t/\tau_i(\kappa))\} \quad (54)$$

で表わせることより、

$W - W^{(B)}$ は次のようになる⁵⁰⁾。

$$W - W^{(B)} \leq \frac{\kappa^2}{2} [\theta(0) - \theta(\kappa)] \quad (55)$$

ただし、式54の $G_i(\kappa)$ および $\tau_i(\kappa)$ は、それぞれ $G_i f_i(\kappa) g_i(\kappa)$ および $\tau_i g_i(\kappa)$ であり、式55の等号は $g_i=1$ のときである。

Malkin, Vinogradov, Trapeznikov ら⁹³⁾⁹⁶⁾¹⁰⁴⁾¹⁰⁷⁾¹⁰⁸⁾は、応力成長期の途中でせん断応力を解放して回復性ひずみ γ_e を直接測定し、それから系の構造変化を推論したり、 E_f , E_{el} および E_{str} を計算したりしている。その詳細については、次回で述べることにする。 E_{str} は Malkin らの方法¹⁰⁴⁾で求めるべきであると考えられる。

3.3 断続流動

定常せん断流動を時刻 $t=-t_1$ で一たん停止し、 $t=0$ で再び開始すると、応力は Fig. 3 のように変化する (せん断応力だけを示す)。流動の停止および開始は瞬間的に行なうとし、停止前と開始後のせん断速度を κ とする。時間 $-t_1 \leq t < 0$ においては、定常流停止後の応力緩和も観測されるが、ここでは $t \geq 0$ における応力成長だけを問題にする。応力 $\sigma_s(t, t_1)$ および $\sigma_n(t, t_1)$ が極大になる時間 $t_m^s(t_1)$, $t_m^n(t_1)$ が、前項で述べたストレス・オーバーシュートの場合と同様に求まる。

RR と SS モデルでは、中断時間 t_1 は応力の中で $\{1 - \exp(-t_1/\tau_i)\}$ という形で含まれ、 t_1 が τ_i に比べて小さいときはその影響が顕著であって、応力のオーバーシュートを非常に小さくすることがわかる。StSt モデルの場合も、 t_1 は指数関数の中に含まれて同様のことがいえる⁵⁰⁾。この結論は、Trapeznikov ら⁹³⁾、

Fig. 3. A schematic representation of the interrupted flow. (Only the shear stress is shown).

Stratton ら¹⁰⁹⁾、および著者ら⁸⁹⁾の実験結果とよく一致する。

時刻 t における値と定常値との差を Δ によって表わすことにする。例えば $\Delta\sigma_s(t, t_1)$ は、

$$\Delta\sigma_s(t, t_1) = \sigma_s(t, t_1) - \kappa\eta(\kappa) \quad (56)$$

である。Stratton ら¹⁰⁹⁾は、次式を満たす t_1 として t_e^s を定義し、この値からからみ合い網目構造の回復の速さがわかると主張している。

$$\frac{\Delta\sigma_s(t_m^s(t_1), t_1)}{\Delta\sigma_s(t_m^s(\infty), \infty)} = 1 - e^{-1} \quad (57)$$

ここで、 $\Delta\sigma_s(t_m^s(t_1), t_1)$ は応力の極大値から定常値を差し引いたものであり (Fig. 3 参照)、 $\Delta\sigma_s(t_m^s(\infty), \infty)$ は前項に述べた通常のストレス・オーバーシュートにおけるこのような応力差である。RR モデルでは、 $\Delta\sigma_s(t, t_1)$ が

$$\Delta\sigma_s(t, t_1) = \kappa \sum_i \Delta\tilde{\eta}_i(t, \kappa) \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_i}\right) \right\} \quad (58)$$

のように表わせることから、 t_e^s は種々の緩和モードからの寄与を平均した単なる見掛けの緩和時間に過ぎないことがわかる。

後に示すように、単分散高分子の系では、理論的にも実験的にも $t_m^s(t_1) \approx t_m^s(\infty) (= t_m^s)$ が成立する。このことと式(59)から、RR モデルで、同一の κ において、

$$t_e^s \approx t_r^s \quad (59)$$

となることが示せる。ここで、 t_r^s は定常流停止後の応力緩和における見掛けの緩和時間であって、次回総説〔II〕で定義する。Stratton ら (分子量分布は未詳)¹⁰⁹⁾と著者ら (分子量分布は非常に狭い)⁸⁹⁾は、 $t_e^s \gg t_r^s$ であることを実験的に見出している。

RR モデルおよび S モデル ($g_i=1$) では、応力の時間微分が次式で与えられる。

$$\frac{d\sigma_s(t, t_1)}{dt} = \kappa \sum_i \tau_i z_i^* a_i \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_i}\right) \right\} \quad (60)$$

$$\frac{d\sigma_n(t, t_1)}{dt} = \kappa^2 t \sum_i \tau_i z_i^* \cdot (a_i + 1) \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_i}\right) \right\} \quad (61)$$

式(60)、(61)と式(59)、(60)とを比較すればわかるように、これらのモデルでは、単一緩和近似で

$$t_m^s, t_m^n \text{ は } t_1 \text{ によらない} \quad (62)$$

という結論が得られる。緩和時間に分布がある一般の場合には、

$$t_m^s(t_1) < t_m^s(\infty), t_m^n(t_1) < t_m^n(\infty) \quad (63)$$

となることがわかる⁶⁰⁾。すなわち t_m^s および t_m^n は、前項のストレス・オーバーシュートの場合よりも短くなることになる。

SS モデル ($g_i=1$) の場合には、単一緩和近似をすると、

$$t_m^s(t_1) > t_m^s(\infty), t_m^n(t_1) > t_m^n(\infty) \quad (64)$$

となり、 t_m^s は t_1 の増加とともに増加→極大→減少→ $t_m^s(\infty)$ と変化するようになる⁶⁰⁾。StSt モデルの場合には、 t_1 がごく短いときだけ式(60)、(61)が近似的に成立する。

Trapeznikov ら⁹⁵⁾はポリイソブチレン (分子量分布未詳) を用いて実験し、 κ のあまり大きくないときは t_m^s が t_1 によらず、 κ の大きいときは t_m^s が t_1 の増加関数であることを見出した。分子量分布の非常に狭いポリスチレンを用いた著者らの実験結果⁸⁹⁾では、 t_m^s は κ の非常に大きい ($\kappa\tau_m \approx 150$) ときにも t_1 に依存しなかった。単一緩和近似が単分散高分子に対して有効であると考えれば^{3)6)~8)37)}、以上の実験結果は RR モデルまたは S モデルでよく説明され、SS モデルでは説明できないことになる。

(昭和49年5月27日、日本レオロジー学会第1年會にて講演)

文 献

- 1) 倉田道夫, 材料, **21**, 360 (1972).
- 2) 尾崎邦宏, 高分子, **22**, 563 (1973).
- 3) 山本三三三, “物体の変形学”, (1972) 誠文堂新光社.
- 4) Spriggs, T.W., J.D. Huppler, and R.B. Bird, *Trans. Soc. Rheol.*, **10**, 191 (1966).
- 5) Bogue, D.C., and J.L. White, “Engineering Analysis of Non-Newtonian Fluids”, (1971) NATO AGARDOGRAPH No. 114.
- 6) 山本三三三, 材料, **21**, 355 (1972).
- 7) Yamamoto, M., *Appl. Polym. Symposia*, **20**, 3 (1973); 材料, **22**, 400 (1973).
- 8) 高橋雅興, 升田利史郎, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **1**, 16 (1973).
- 9) Lodge, A.S., “Elastic Liquids”, (1964) Academic Press, London-New York.
- 10) Lodge, A.S., *Rheol. Acta*, **11**, 106 (1972).
- 11) Lodge, A.S., and J.H. Stark, *ibid.*, **11**, 119 (1972).
- 12) White, J.L., and A.B. Metzner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1867 (1963).
- 13) Oldroyd, J.G., *Proc. Roy. Soc., (London)*, **A200**, 523 (1950).
- 14) Oldroyd, J.G., *ibid.*, **A245**, 278 (1958).
- 15) Williams, M.C., and R.B. Bird, *Phys. Fluids*, **5**, 1126 (1962); *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **3**, 42 (1964).
- 16) Spriggs, T.W., *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 931 (1965).
- 17) Coleman, B.D., and W. Noll, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **89**, 672 (1961).
- 18) Tanner, R.I., and J.M. Simmons, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1079 (1967).
- 19) Doughty, J.O., and D.C. Bogue, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **6**, 388 (1967).
- 20) Arnold, K.R., and J.R. Street, “Proc. 5th Int. Cong. Rheol.”, **4**, 377 (1970) ed. by S. Onogi, Univ. Tokyo Press.
- 21) Spearot, J.A., and A.B. Metzner, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 495 (1972).
- 22) Leider, P.J., and L.U. Lilleleht, *ibid.*, **17**, 501 (1973).
- 23) Joye, D.D., G.W. Poehlein, and C.D. Denson, *ibid.*, **17**, 287 (1973).
- 24) McKelvey, J.M., “Polymer Processing”, (1962) John Wiley, New York.
- 25) Truesdell, C., and W. Noll, “The Non-Linear Field Theories of Mechanics” in “Handbuch der Physik”, **VIII**, Part 3, (1965) Springer-Verlag, Berlin.
- 26) Coleman, B.D., H. Markovitz, and W. Noll, “Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids”, (1966) Springer-Verlag, Berlin.
- 27) Coleman, B.D., and W. Noll, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **3**, 289 (1959); **6**, 355 (1960).
- 28) Coleman, B.D., and W. Noll, *Rev. Mod. Phys.*, **33**, 239 (1961); **36**, 1103 (1964).

- 29) Green, A.E., and R.S. Rivlin, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **1**, 1 (1957).
- 30) Green, A.E., R.S. Rivlin, and A.J.M. Spencer, *ibid.*, **3**, 82 (1959).
- 31) Green, A.E., and R.S. Rivlin, *ibid.*, **4**, 387 (1960).
- 32) Pipkin, A.C., *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 1034 (1964).
- 33) Nakada, O., *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 2280 (1960).
- 34) White, J.L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1129 (1964).
- 35) White, J.L., *ibid.*, **8**, 2339 (1964).
- 36) Yamamoto, M., *J. Phys. Soc. Japan*, **25**, 239 (1968).
- 37) Yamamoto, M., *Trans. Soc. Rheol.*, **15**, 331 (1971).
- 38) Bird, R.B., and P.J. Carreau, *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 427 (1968).
- 39) Tanaka, T., M. Yamamoto, and Y. Takano, *J. Macromol. Sci., (Phys.)* **B4**, 931 (1970).
- 40) Bernstein, B., E.A. Kearsley, and L.J. Zapas, *Trans. Soc. Rheol.*, **7**, 391 (1963); **9**, 27 (1965).
- 41) Zapas, L.J., *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **70A**, 525 (1966).
- 42) Bogue, D.C., and J.O. Doughty, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **5**, 243 (1966).
- 43) Adams, E.B., and D.C. Bogue, *AIChE J.*, **16**, 53 (1970).
- 44) Zapas, L.J., and J.C. Phillips, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **75A**, 33 (1971).
- 45) Chen, I.-J., and D.C. Bogue, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 59 (1972).
- 46) David, J., *Rheol. Acta*, **11**, 333 (1972).
- 47) Carreau, P.J., *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 99 (1972).
- 48) Meister, B.J., *ibid.*, **15**, 63 (1971).
- 49) 中村 良, 吉岡直哉, 木村松弘, *材料*, **20**, 643 (1971).
- 50) Takahashi, M., T. Masuda, and S. Onogi, to be published.
- 51) Kaye, A., *Brit. J. Appl. Phys.*, **17**, 803 (1966).
- 52) Marrucci, G., G. Titomanlio, and G.C. Sarti, *Rheol. Acta*, **12**, 269 (1973).
- 53) Lodge, A.S., *Rheol. Acta*, **7**, 379 (1968).
- 54) Lodge, A.S., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 120 (1956).
- 55) Yamamoto, M., *J. Phys. Soc. Japan*, **11**, 413 (1956); **12**, 1148 (1957); **13**, 1200 (1958).
- 56) Bogue, D.C., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **5**, 253 (1966).
- 57) Chen, I.-J., G.E. Hagler, L.E. Abbott, D.C. Bogue, and J.L. White, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 473 (1972).
- 58) Tanner, R.I., J.M. Simmons, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1803 (1967).
- 59) Tanner, R.I., *Trans. Soc. Rheol.*, **12**, 155 (1968).
- 60) Tanner, R.I., *AIChE J.*, **15**, 177 (1969).
- 61) McGuirt, C.W., and G. Lianis, "Proc. 5th Int. Cong. Rheol.", **1**, 337 (1969) ed. by S. Onogi, Univ. Tokyo Press; *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 117 (1970).
- 62) Goldberg, W., and G. Lianis, *J. Appl. Mech.*, **35**, 433 (1968); **37**, 53 (1970).
- 63) Yuan, H.-L., and G. Lianis, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 615 (1972).
- 64) Meissner, J., *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 405 (1972).
- 65) Mancke, R.G., and R.F. Landel, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **10**, 2041 (1972).
- 66) 高分子学会編, "高分子実験学", 物性 1. 力学の性質 I, 第 2 章, 共立出版, 発行予定.
- 67) Sakai, M., H. Fukaya, and M. Nagasawa, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 635 (1972).
- 68) Sakai, M., H. Kajiura, and M. Nagasawa, *ibid.*, **18**, 323 (1974).
- 69) Meissner, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2877 (1972).
- 70) Huppler, J.D., I.F. Macdonald, E. Ashare, T.W. Spriggs, R.B. Bird, and L.A. Holmes, *Trans. Soc. Rheol.*, **11**, 181 (1967).
- 71) Rokudai, M., and T. Fujiki, *Appl. Polym. Symposia*, **20**, 23 (1973).
- 72) Kajiura, H., H. Endo, and M. Nagasawa, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **11**, 2371 (1973).
- 73) Stratton, R.A., *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 517 (1966).
- 74) Graessley, W.W., and L. Segal, *AIChE J.*, **16**, 261 (1970).
- 75) Endo, H., T. Fujimoto, and M. Nagasawa, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **9**, 345 (1971).
- 76) Sakai, M., T. Fujimoto, and M. Nagasawa, *Macromol.*, **5**, 786 (1972).
- 77) Graessley, W.W., and L. Segal, *ibid.*, **2**, 47 (1969).
- 78) Sakai, M., I. Noda, and M. Nagasawa, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **10**, 1047 (1972).
- 79) Graessley, W.W., *J. Chem. Phys.*, **43**, 2696 (1965).
- 80) Graessley, W.W., *ibid.*, **47**, 1942 (1967).
- 81) Graessley, W.W., R.L. Hazleton, and L.R. Lindeman, *Trans. Soc. Rheol.*, **11**, 267 (1967).
- 82) 尾崎邦宏, 太田伸一, 金 鳳植, 福田三寿, 倉田道夫, 第22 回レオロジー討論会講演予稿集 p. 63 (1974).
- 83) Onogi, S., T. Masuda, I. Shiga, and F.M. Costaschuk, *Appl. Polym. Symposia*, **20**, 37 (1973).
- 84) Olabisi, O., M.C. Williams, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 727 (1972).
- 85) Ginn, R.F., and A.B. Metzner, *ibid.*, **13**, 429 (1969).
- 86) Miller, M.J., and E.B. Christiansen, *AIChE J.*, **18**, 600 (1972).
- 87) Christiansen, E.B., and W.R. Leppard, *Trans. Soc. Rheol.*, **18**, 65 (1974).
- 88) Osaki, K., Y. Einaga, N. Yamada, and M. Kurata, *Polym. J.*, **6**, 72 (1974).
- 89) Takahashi, M., T. Masuda, and S. Onogi, to be published.
- 90) van Es, H.E., R.M. Christensen, *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 325 (1973).
- 91) Lodge, A.S., and J. Meissner, *Rheol. Acta*, **12**, 41 (1973).
- 92) Nishida, N., D.G. Salladay, and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1181 (1971).
- 93) Trapeznikov, A.A., "Proc. 5th Int. Cong. Rheol.", **4**, 257 (1970) ed. by S. Onogi, Univ. Tokyo Press.
- 94) Vinogradov, G.V., and I.M. Belkin, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 917 (1965).

- 95) Trapeznikov, A.A., and A.T. Pylyayeva, *Vysokomol. soyed.*, **A12**, 1294 (1970).
- 96) Trapeznikov, A.A., and A.T. Pylyayeva, *ibid.*, **A10**, 1539 (1968).
- 97) Schurz, J., and A. Mavrommatakis, *Angew. Makromol. Chem.*, **15**, 95 (1971).
- 98) Middleman, S., *Trans. Soc. Rheol.*, **13**, 123 (1969).
- 99) Osaki, K., Y. Einaga, N. Yamada, S. Ohta, and M. Kurata, *Polym. J.*, **6**, 165 (1974).
- 100) Einaga, Y., K. Osaki, M. Kurata, S. Kimura, and M. Tamura, *ibid.*, **2**, 550 (1971).
- 101) Einaga, Y., K. Osaki, M. Kurata, S. Kimura, N. Yamada, and M. Tamura, *ibid.*, **5**, 91 (1973).
- 102) 尾崎邦宏, 太田伸一, 福田三寿, 倉田道夫, 日本レオロジー学会第1年会講演予稿集 p. 7 (1974)
- 103) 尾崎邦宏, 福田三寿, 倉田道夫, 第23回高分子討論会講演要旨集 p.461 (1974).
- 104) Malkin, A. Ya., B.V. Yarlykov, and G.V. Vinogradov, *Rheol. Acta*, **9**, 329 (1970).
- 105) Lewis, W.E. and R.S. Brodkey, "Proc. 5th Int. Cong. Rheol.", **4**, 141 (1970) ed. by S. Onogi, Univ. Tokyo Press.
- 106) 梶浦博一, 逆井基次, 永沢 満, 日本レオロジー学会第1年会講演予稿集, p. 3 (1974)
- 107) Vinogradov, G.V., A. Ya. Malkin, M.P. Zabugina, and V.F. Shumskii, *Vysokomol. soyed.*, **A11**, 1221 (1969).
- 108) Vinogradov, G.V., A. Ya. Malkin, V.F. Shumskii, and M.P. Zabugina, *ibid.*, **A11**, 2002 (1969).
- 109) Stratton, R.A., and A.F. Butcher, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **11**, 1747 (1973).