

高分子網目系のレオロジー

京都大学大学院工学研究科
瀧川 敏算

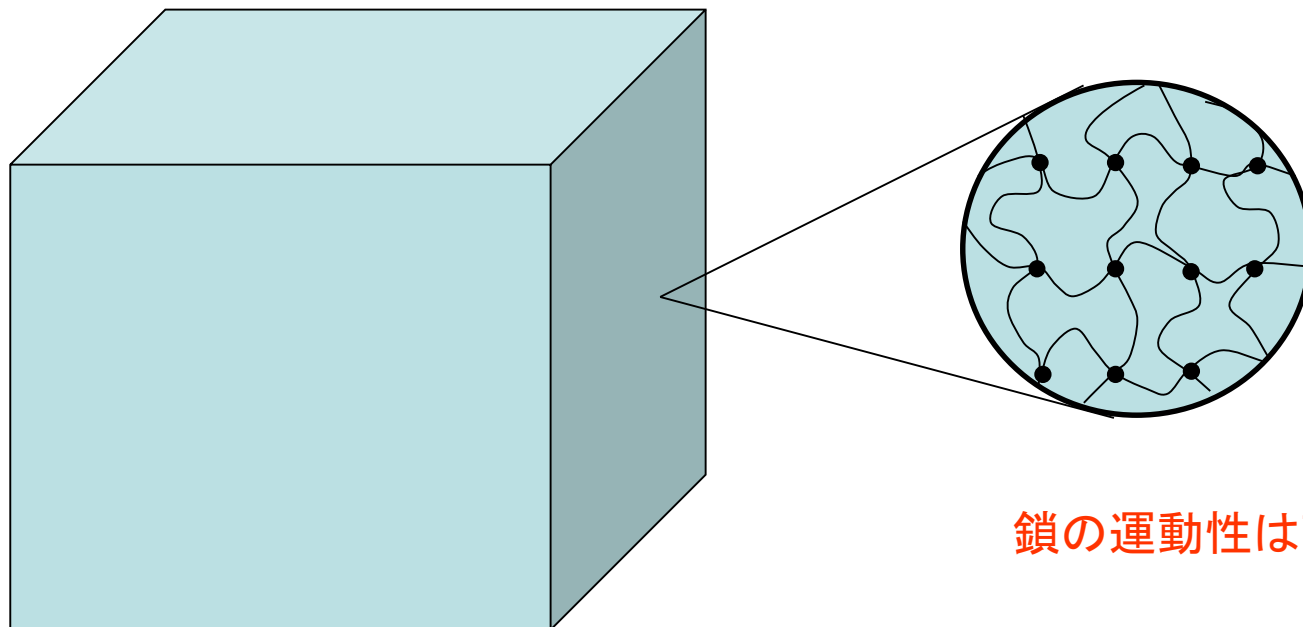
内 容

- ・1本の高分子鎖の物性
- ・多数の鎖からできた網目の物性
- ・連続体としての網目の物性

2.1 はじめに

高分子網目系とは

- ・ゴム
- ・高分子ゲル(膨潤ゴム)

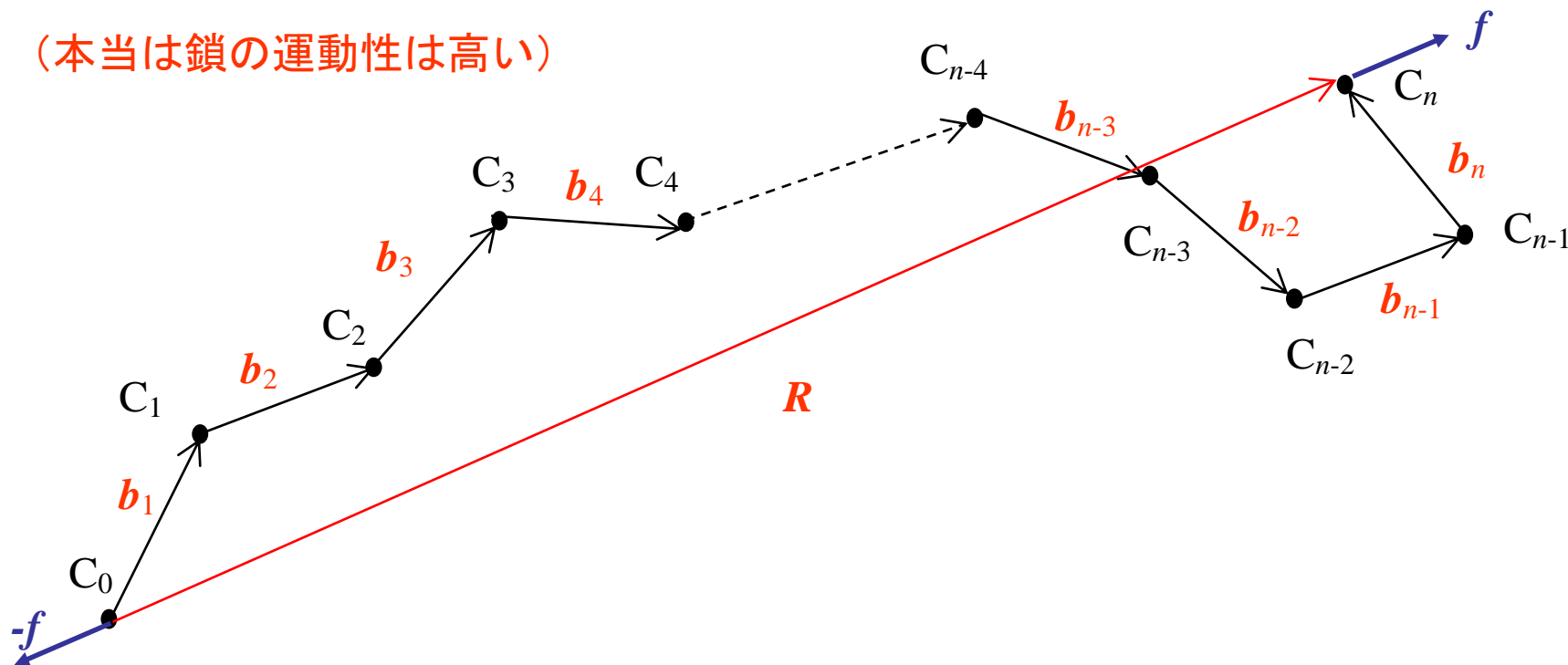


鎖の運動性は高い

2.2 1本の高分子鎖の性質

(n 個のボンドからなる自由連結鎖)

(本当は鎖の運動性は高い)



• ボンドベクトル (\mathbf{b}_i): $\mathbf{b}_i = \overrightarrow{C_{i-1}C_i}$ ($|\mathbf{b}_i| = b$)

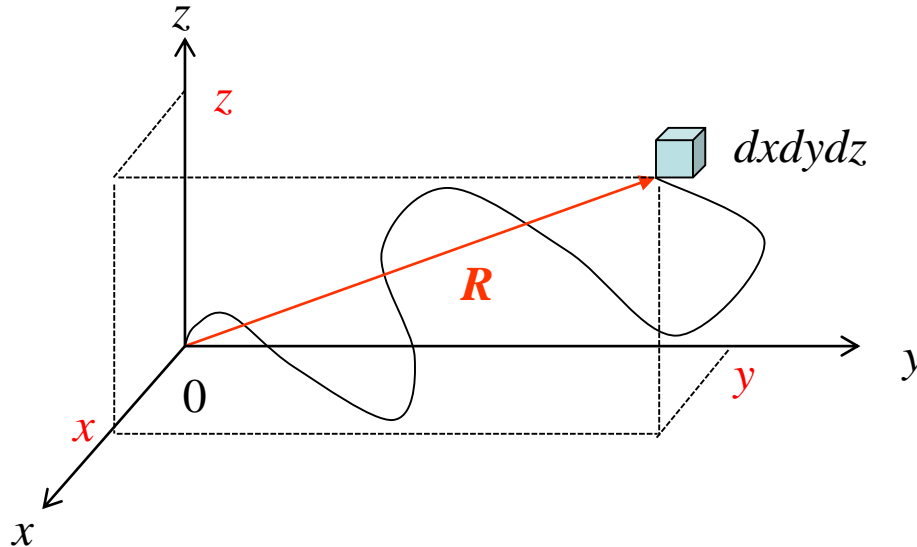
• 末端間ベクトル (\mathbf{R}): $\mathbf{R} = \overrightarrow{C_0C_n}$

• 末端間ベクトルの二乗平均: $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \langle (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \dots + \mathbf{b}_n)^2 \rangle = nb^2$, $\langle \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j \rangle = b^2 \delta_{ij}$

- ・ ガウス(Gauss)分布 : (ガウス鎖 = n の大きい自由連結鎖 : $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = nb^2$)

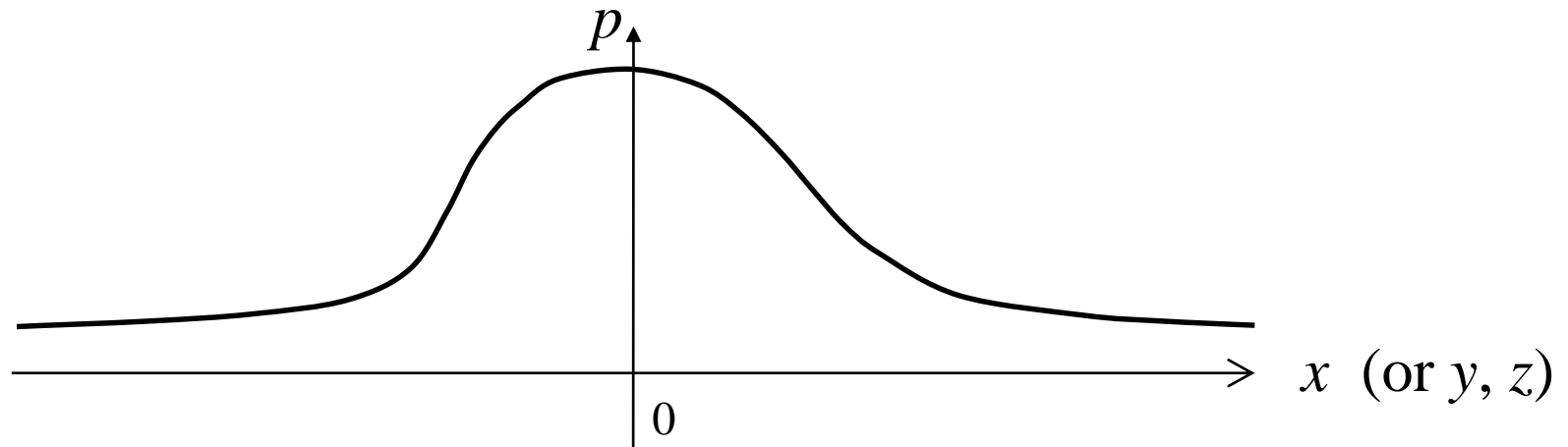
確率分布関数 : $p(\mathbf{R})$

$$\begin{aligned} p(\mathbf{R})d\mathbf{R} &= \left(\frac{3}{2\pi nb^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2nb^2} \right) d\mathbf{R} \\ &= \left(\frac{3}{2\pi nb^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{2nb^2} \right) dx dy dz \end{aligned}$$



$p(\mathbf{R})$ の形状

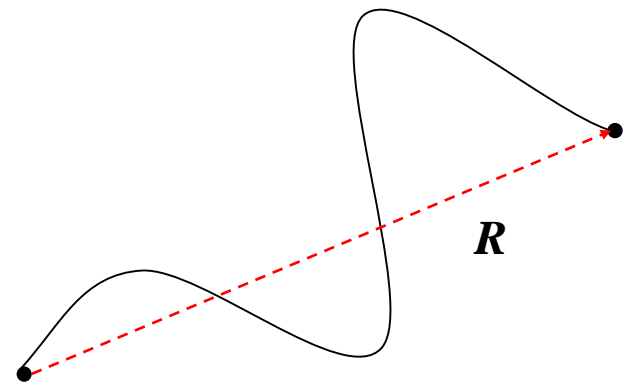
$$p(\mathbf{R})d\mathbf{R} = \left(\frac{3}{2\pi nb^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{2nb^2} \right) dx dy dz$$



鎖がとることができる形態の総数(Ω)と $p(\mathbf{R})$ の関係

$$p(\mathbf{R}) = \frac{\Omega(\mathbf{R})}{\int \Omega(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}$$

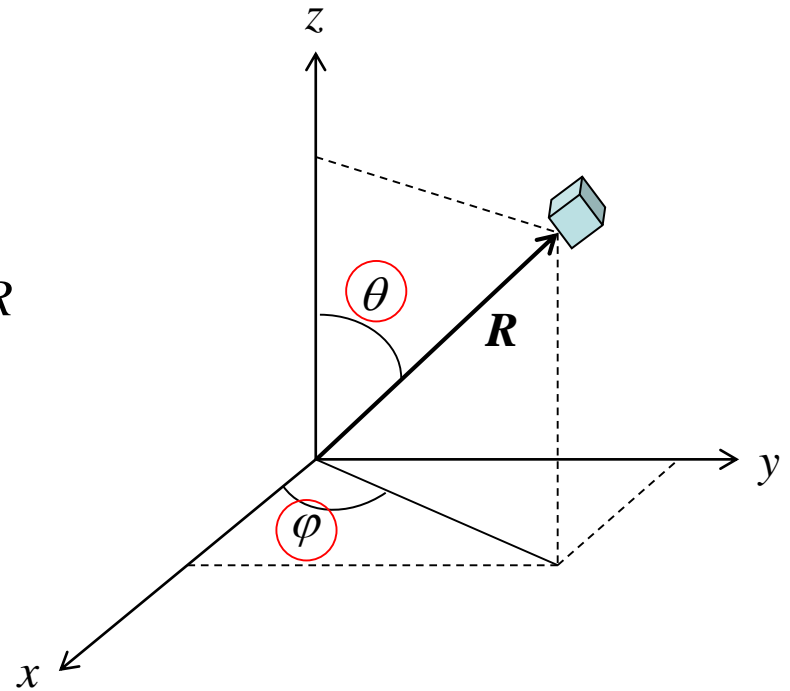
$$\Omega(\mathbf{R}) = Cp(\mathbf{R}) \quad \left(C = \int \Omega(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \right)$$



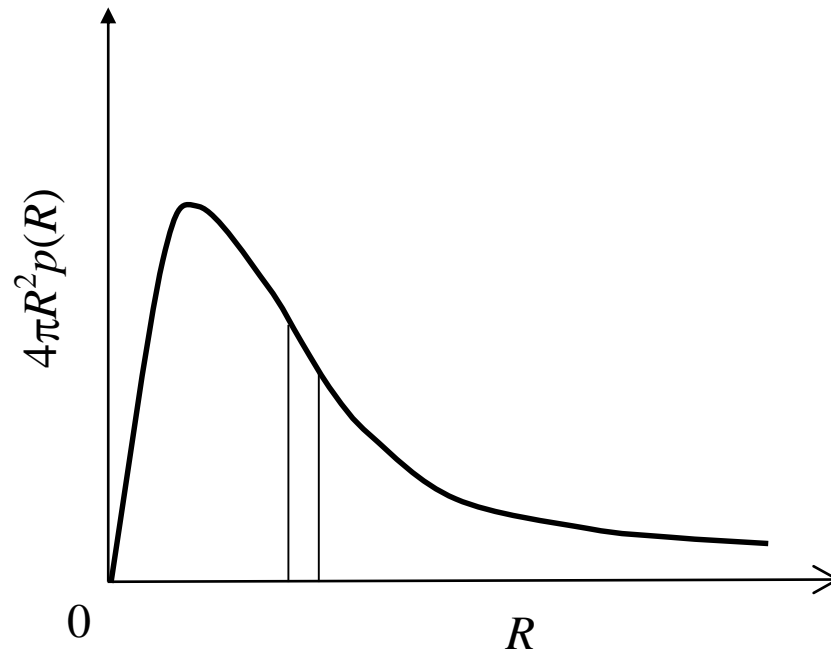
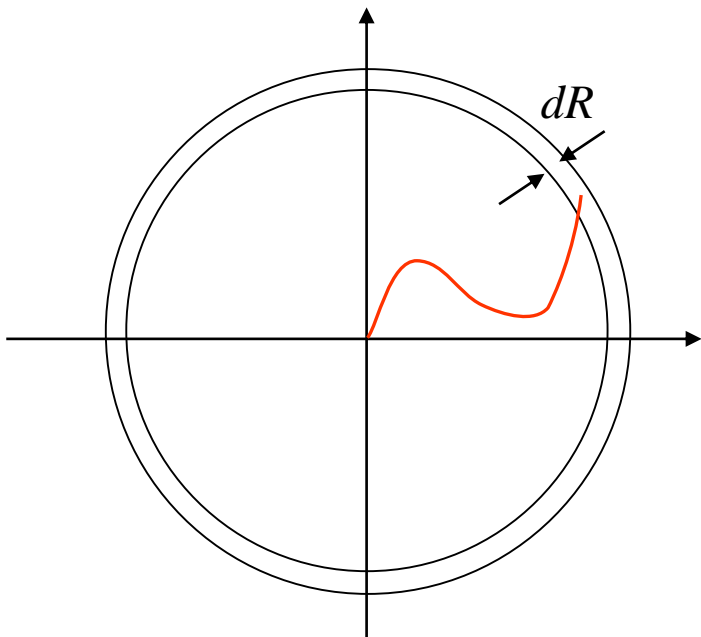
動径分布関数： $W(R)$

$$\begin{aligned} p(\mathbf{R}) d\mathbf{R} &= \left(\frac{3}{2\pi n b^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{2nb^2} \right) dx dy dz \\ &= \left(\frac{3}{2\pi n b^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2nb^2} \right) (R^2 \sin \theta d\theta d\phi dR) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W(R) dR &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta p(R) dR \\ &= 4\pi R^2 p(R) dR \\ &= 4\pi \left(\frac{3}{2\pi n b^2} \right)^{3/2} R^2 \exp\left(-\frac{3R^2}{2nb^2} \right) dR \end{aligned}$$



$$(x = R \sin \theta \cos \phi, \quad y = R \sin \theta \sin \phi, \quad z = R \cos \theta)$$



物理量（スカラー）の平均

$$\langle A \rangle = \int_0^{\infty} A W(R) dR$$

両末端間距離の2乗の平均

末端間ベクトルを

$$\mathbf{R} = (x, y, z)$$

とすると, ガウス鎖の自然状態での両末端間距離の2乗の平均 $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ は

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \int_0^\infty R^2 \cdot (4\pi R^2 p(R) dR) = 4\pi \int_0^\infty R^4 p(R) dR = nb^2$$

となる. 以降, $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ を $\langle \mathbf{R}_0^2 \rangle$ と書くことにすると,

$$\langle \mathbf{R}_0^2 \rangle = \langle x_0^2 \rangle + \langle y_0^2 \rangle + \langle z_0^2 \rangle$$

かつ自然状態は等方的なので

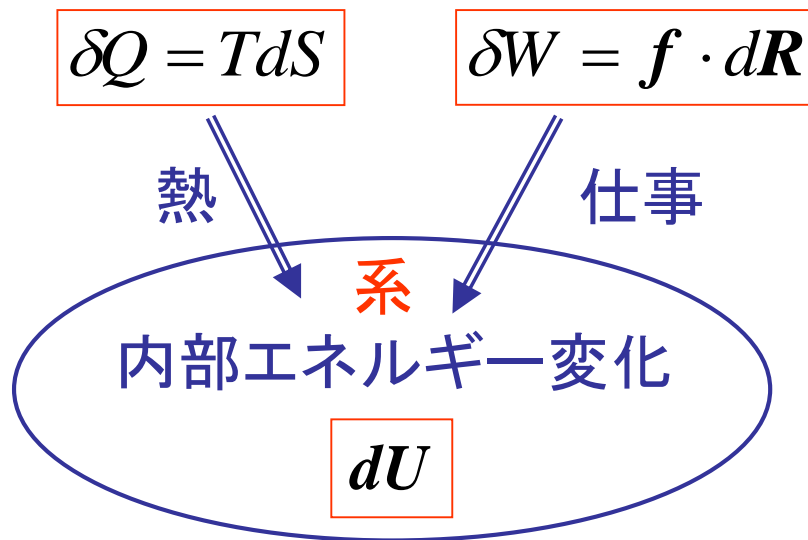
$$\langle x_0^2 \rangle = \langle y_0^2 \rangle = \langle z_0^2 \rangle = \frac{\langle \mathbf{R}_0^2 \rangle}{3} = \frac{nb^2}{3}$$

が得られる.

・ 鎖にかかる力

(熱力学第1法則, 第2法則)

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS + \mathbf{f} \cdot d\mathbf{R}$$



(ヘルムホルツ自由エネルギー F の定義式)

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - (TdS + SdT)$$

$$= -SdT + \mathbf{f} \cdot d\mathbf{R}$$

(F の定義式と第1, 2法則の組み合わせ)

$$dF = -SdT + fdR$$

← 等しい

(dF の定義式)

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_R dT + \left(\frac{\partial F}{\partial R} \right)_T dR$$

(力の表式)

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial R} \right)_T = \left(\frac{\partial (U - TS)}{\partial R} \right)_T \quad (\text{自由連結鎖と仮定すると } U = 0)$$
$$= -T \left(\frac{\partial S}{\partial R} \right)_T \quad (\text{エントロピー弾性})$$

(注) $|f| = f, |dR| = dR$

鎖のエントロピー

$$S = k_B \ln \Omega(\mathbf{R}) = k_B \ln C_p(\mathbf{R})$$

$$= \boxed{-\frac{3k_B R^2}{2nb^2} + C'} \left(C' = k_B \ln C \left(\frac{3}{2\pi nb^2} \right)^{3/2} \right)$$

力の表式

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{R}} \right)_T$$

$$= \frac{3k_B T}{nb^2} \mathbf{R}$$

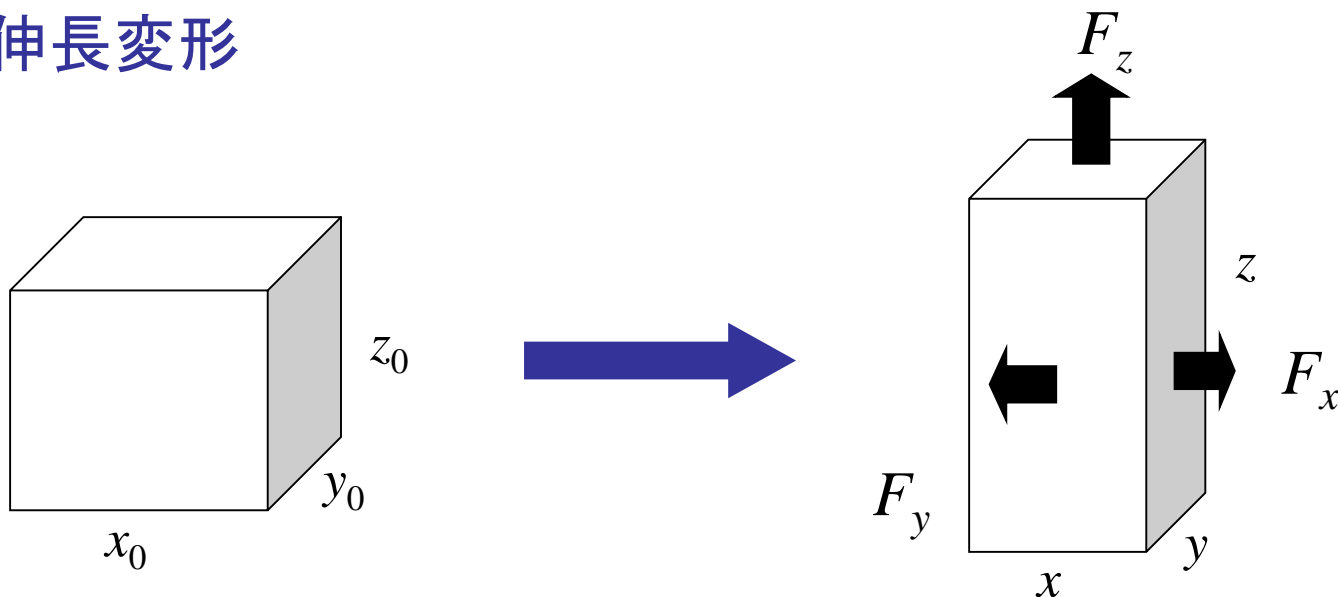


$$\boxed{f = \frac{3k_B T}{nb^2} \mathbf{R}}$$

(ベクトルとして)

(参考) 代表的な変形および応力とひずみの定義

・伸長変形



工学応力

$$\sigma_x = \frac{F_x}{y_0 z_0}$$

$$\sigma_y = \frac{F_y}{x_0 z_0}$$

$$\sigma_z = \frac{F_z}{x_0 y_0}$$

伸長比

$$\alpha_x = \frac{x}{x_0}$$

$$\alpha_y = \frac{y}{y_0}$$

$$\alpha_z = \frac{z}{z_0}$$

工学ひずみ

$$\varepsilon_z = \frac{z - z_0}{z_0} = \alpha_z - 1$$

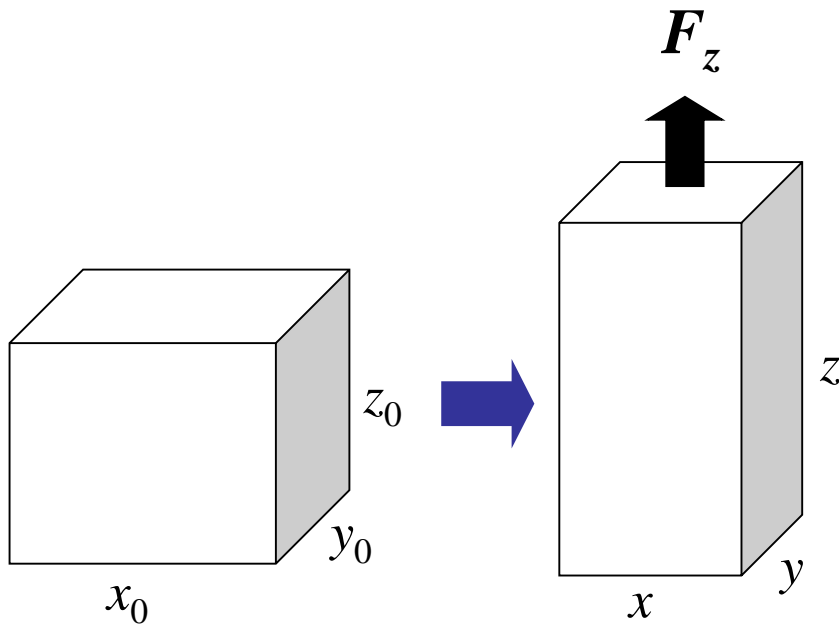
$$\varepsilon_x = \frac{x - x_0}{x_0} = \alpha_x - 1$$

$$\varepsilon_y = \frac{y - y_0}{y_0} = \alpha_y - 1$$

ひずみが小さければ

$$\sigma_z = E \varepsilon_z \quad (E: \text{ヤング率})$$

* 変形が大きい場合



真応力

(例: z方向)

$$\tilde{\sigma}_z = \frac{F_z}{xy}$$

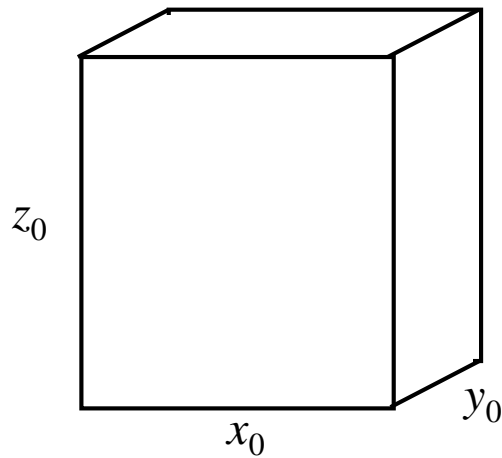
真ひずみ

(例: z方向)

$$d\tilde{\varepsilon}_z = \frac{dz}{z}$$

$$\tilde{\varepsilon}_z = \int_{z'=z_0}^{z'=z} \frac{dz'}{z'} = \ln \frac{z}{z_0} = \ln \alpha_z$$

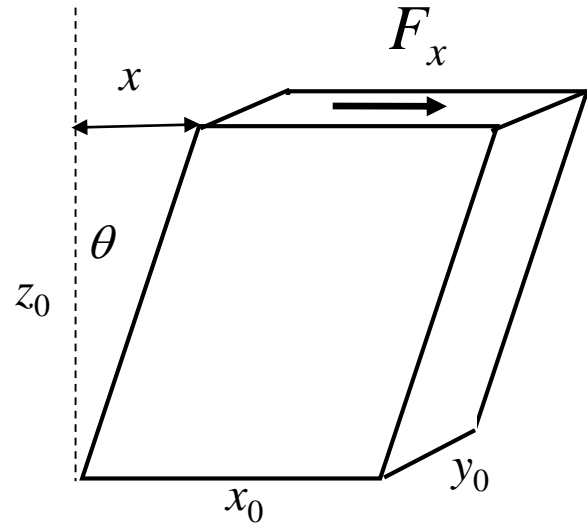
・ (単純) ずり変形



直方体



体積変化なし



平行六面体

応力 (σ) とひずみ (γ)

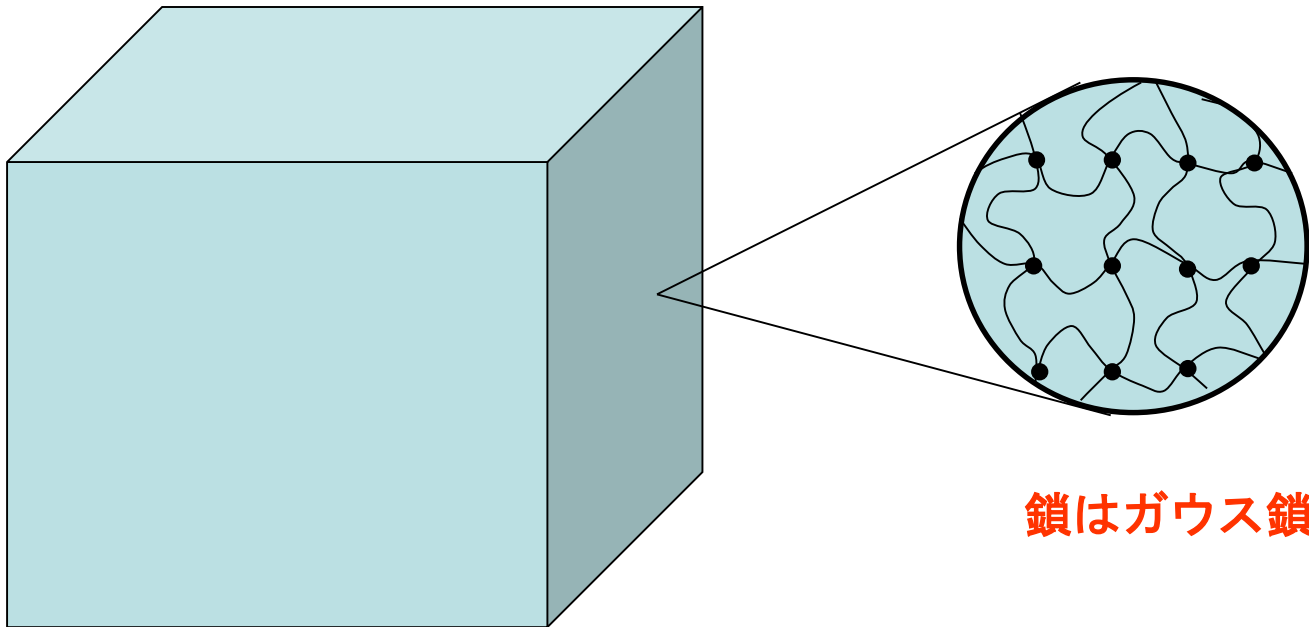
$$\sigma = \frac{F_x}{x_0 y_0}$$

$$\gamma = \frac{x}{z_0} = \tan \theta \cong \theta \quad (\theta \ll 1)$$

ひずみが小さければ

$$\sigma = G\gamma \quad (G: \text{剛性率})$$

2.3 モデル高分子網目の力学的性質

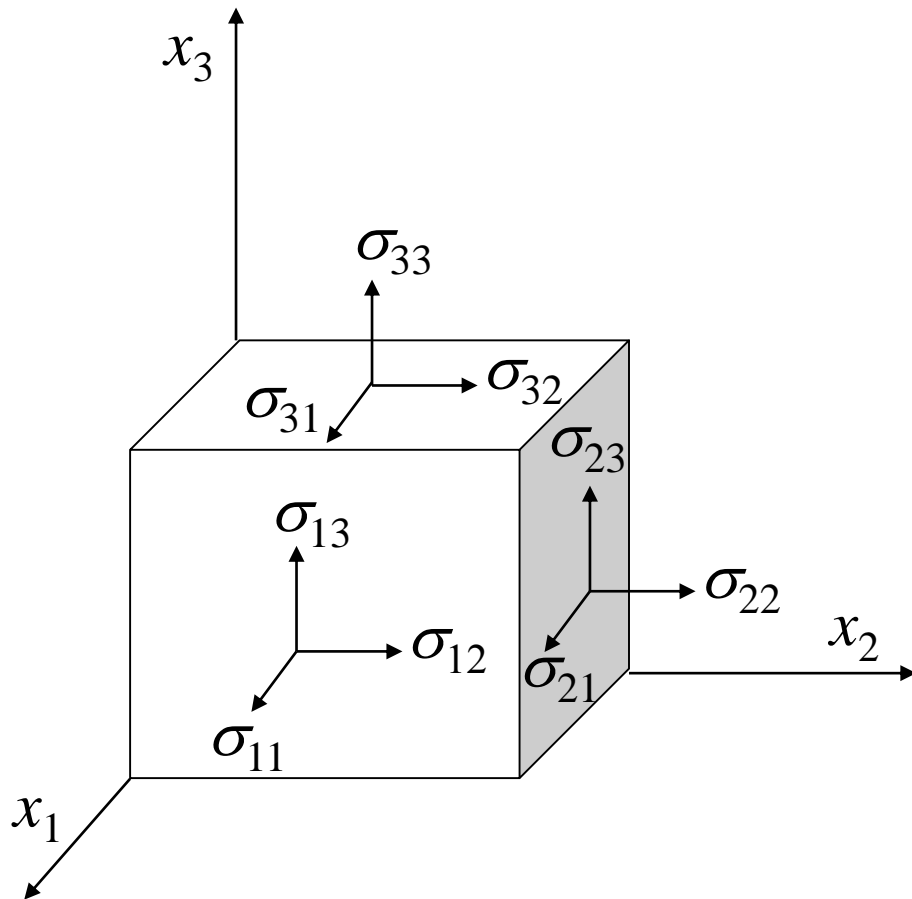


鎖はガウス鎖

2.3.1 応力テンソルと変形勾配テンソル

応力テンソル

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (\sigma_{ij} = \sigma_{ji})$$



(平均応力)

$$\sigma_m = \frac{\text{Tr } \boldsymbol{\sigma}}{3} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3}$$

(偏差応力)

$$\boldsymbol{s} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} - \sigma_m & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} - \sigma_m & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} - \sigma_m \end{pmatrix}$$

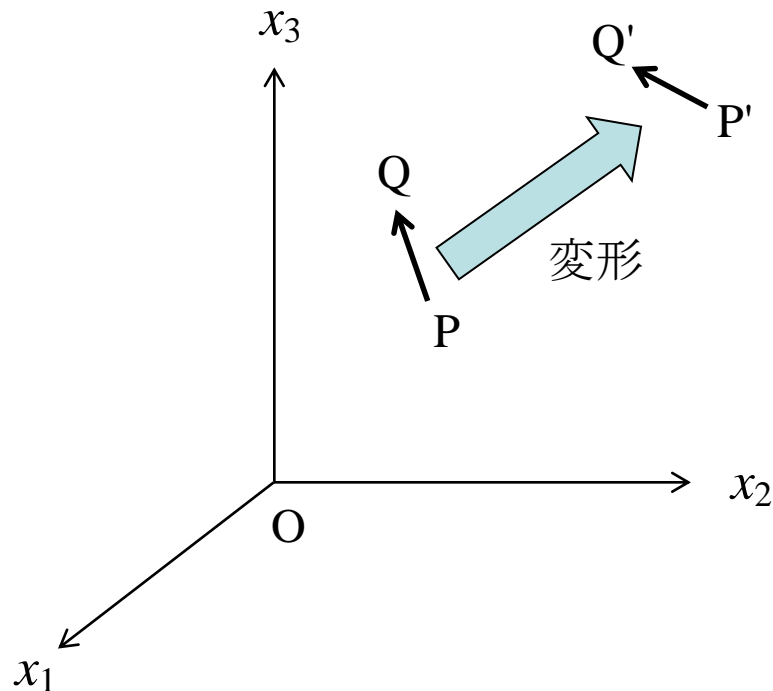
変形勾配テンソル

一般的な定義

$$\overrightarrow{P'Q'} = \mathbf{E} \cdot \overrightarrow{PQ}$$

$$\overrightarrow{PQ} = \begin{pmatrix} dx_1 \\ dx_2 \\ dx_3 \end{pmatrix}, \quad \overrightarrow{P'Q'} = \begin{pmatrix} dx'_1 \\ dx'_2 \\ dx'_3 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \frac{\partial x'_1}{\partial x_1} & \frac{\partial x'_1}{\partial x_2} & \frac{\partial x'_1}{\partial x_3} \\ \frac{\partial x'_2}{\partial x_1} & \frac{\partial x'_2}{\partial x_2} & \frac{\partial x'_2}{\partial x_3} \\ \frac{\partial x'_3}{\partial x_1} & \frac{\partial x'_3}{\partial x_2} & \frac{\partial x'_3}{\partial x_3} \end{pmatrix}$$



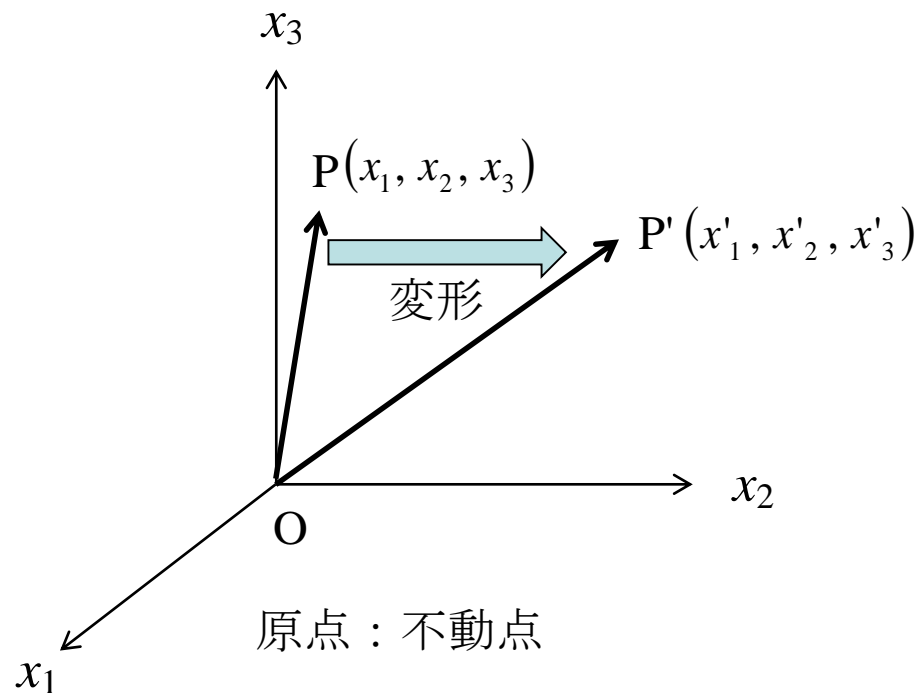
変形勾配テンソル

一様変形では

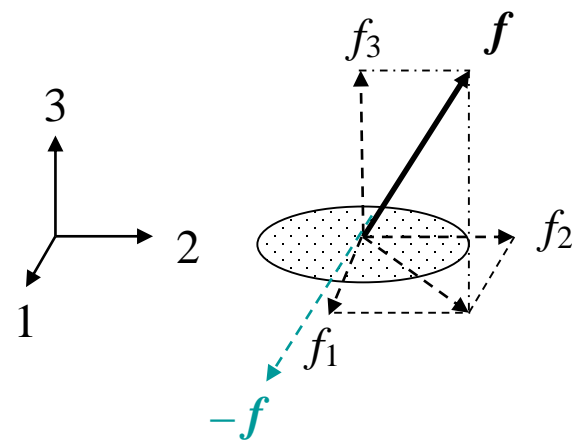
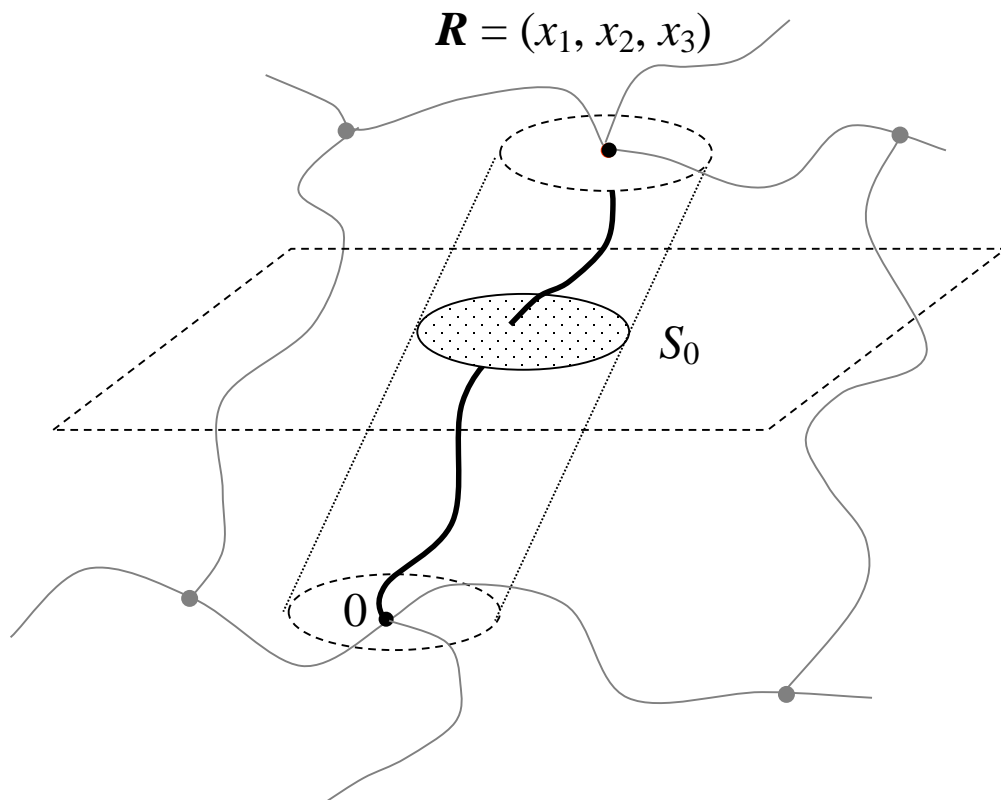
$$\overrightarrow{OP'} = \mathbf{E} \cdot \overrightarrow{OP}$$

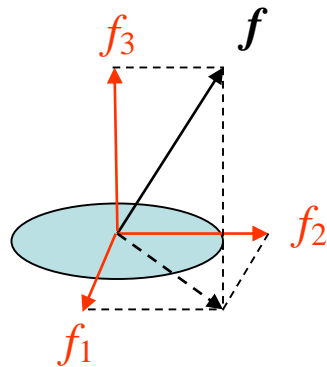
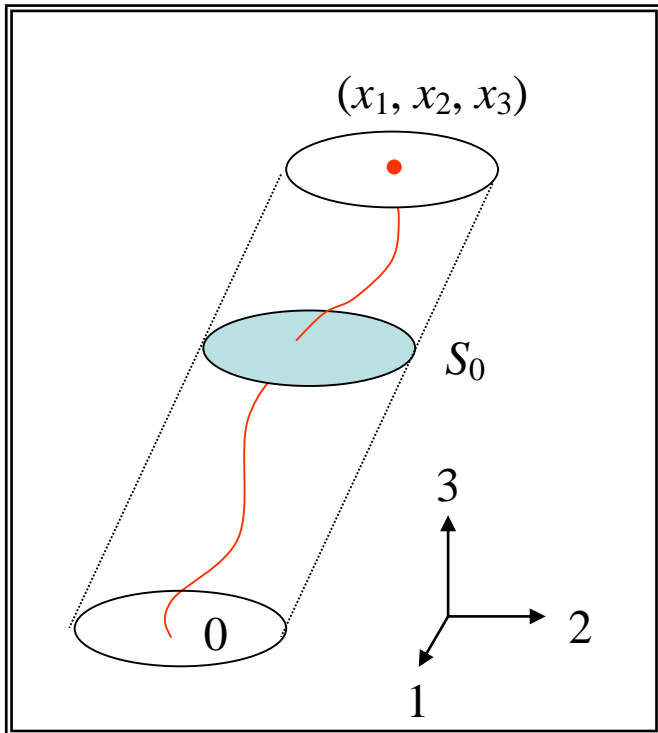
$$\overrightarrow{OP} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}, \quad \overrightarrow{OP'} = \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_{11} & E_{12} & E_{13} \\ E_{21} & E_{22} & E_{23} \\ E_{31} & E_{32} & E_{33} \end{pmatrix}$$



2.3.2 高分子網目に対する応力の表式





ガウス鎖と仮定すると

$$f_i = \frac{3k_B T x_i}{nb^2} \quad (i = 1, 2, 3)$$

体積 (V) 鎖の数密度 (ν)

$$\tilde{\sigma}_{3i} = \frac{f_i(x_3 S_0) \nu}{S_0} = \frac{3\nu k_B T x_3 x_i}{nb^2} \Rightarrow \frac{3\nu k_B T \langle x_3 x_i \rangle}{nb^2}$$

応力の一般表式は

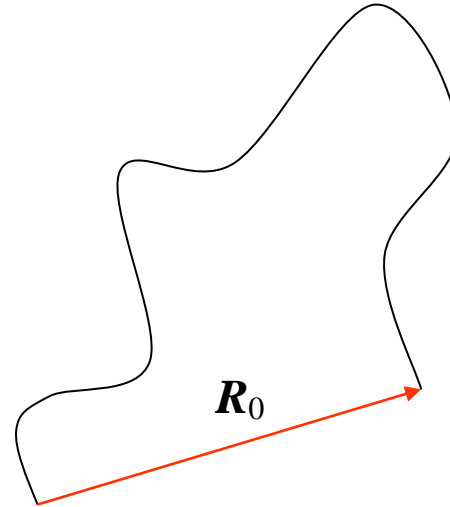
$$\tilde{\sigma}_{ij} = \frac{3\nu k_B T}{nb^2} \langle x_i x_j \rangle$$

未変形状態での応力

変形前の状態($R = R_0$)では

$$R_0^2 = x_{10}^2 + x_{20}^2 + x_{30}^2 = nb^2$$

$$\frac{\langle x_{10}^2 \rangle}{\langle R_0^2 \rangle} = \frac{\langle x_{20}^2 \rangle}{\langle R_0^2 \rangle} = \frac{\langle x_{30}^2 \rangle}{\langle R_0^2 \rangle} = \frac{1}{3}$$



なので,

$$\tilde{\sigma}_{ij} = \frac{3\nu k_B T}{nb^2} \langle x_{i0} x_{j0} \rangle = \frac{3\nu k_B T}{\langle R_0^2 \rangle} \langle x_{i0} x_{j0} \rangle = \nu k_B T \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} = 1 & (i = j) \\ = 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

となる. すなわち,

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \nu k_B T & 0 & 0 \\ 0 & \nu k_B T & 0 \\ 0 & 0 & \nu k_B T \end{pmatrix}$$

となり, 未変形の状態であるにも関わらず応力(圧力)が発現することになる.

よって、以下で応力を再定義する.

$$\tilde{\sigma}_{ij} = \frac{3\nu k_B T}{\langle R_0^2 \rangle} \langle x_i x_j \rangle - p \delta_{ij} \quad (p : \text{内部圧力})$$

行列で書くと

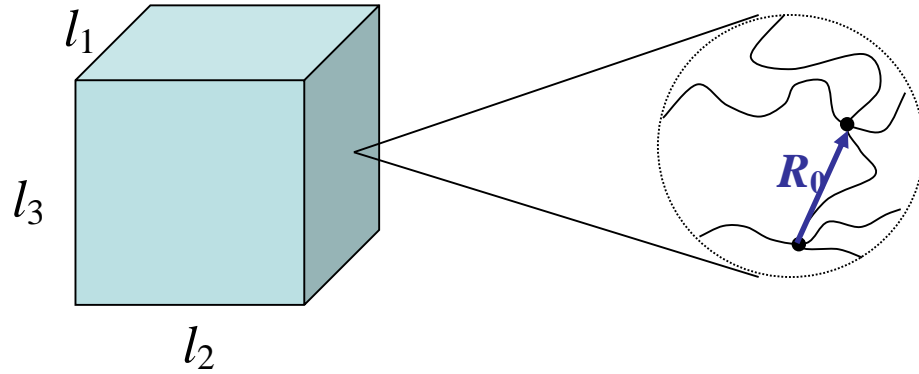
$$\tilde{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{3\nu k_B T}{\langle R_0^2 \rangle} \langle \mathbf{R}\mathbf{R} \rangle - p\mathbf{I} \quad (\mathbf{I} : \text{単位行列})$$

ただし

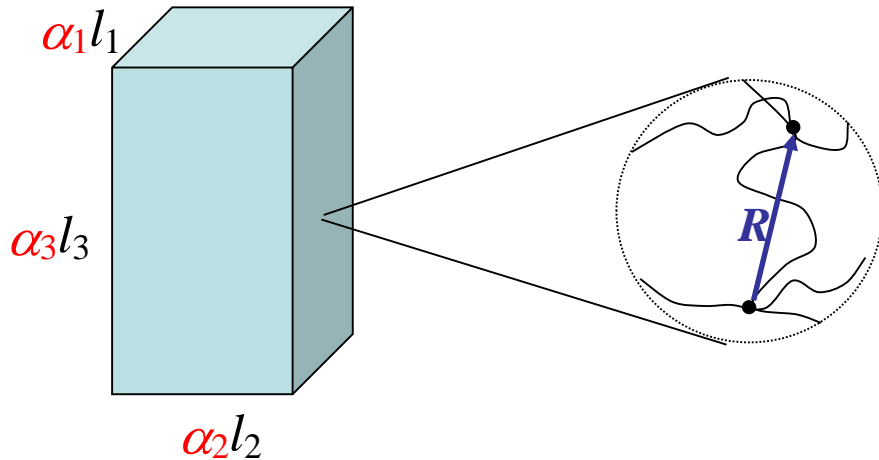
$$\mathbf{R}\mathbf{R} = \begin{pmatrix} x_1 x_1 & x_1 x_2 & x_1 x_3 \\ x_2 x_1 & x_2 x_2 & x_2 x_3 \\ x_3 x_1 & x_3 x_2 & x_3 x_3 \end{pmatrix}$$

この新しい応力の表式では、未変形の状態の応力は0になる.

2.3.3 アフィン変形：相似な変形



↓ アフィン変形



変形前

$$\mathbf{R}_0 = (x_{10}, x_{20}, x_{30})$$

$$R_0^2 = x_{10}^2 + x_{20}^2 + x_{30}^2$$

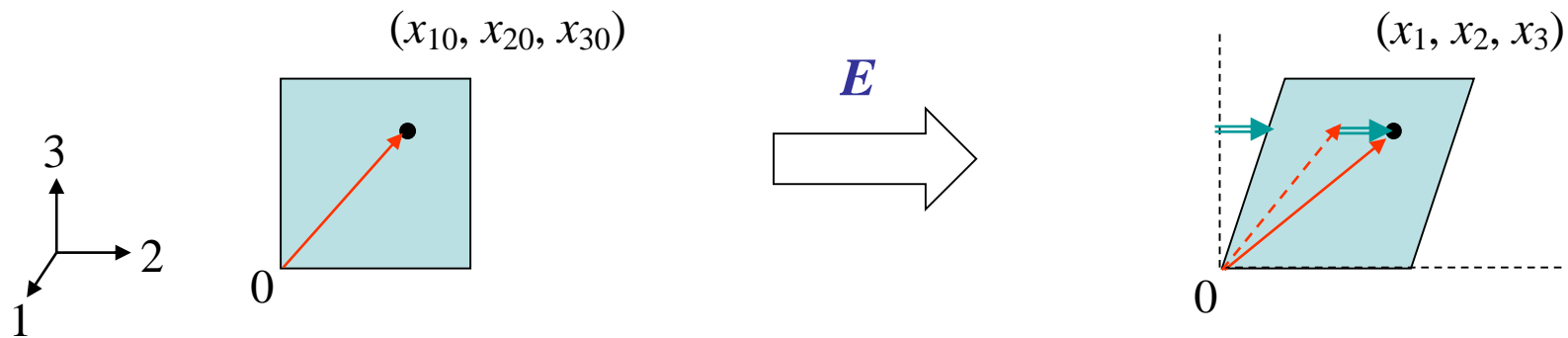
変形後

$$\mathbf{R} = (x_1, x_2, x_3)$$

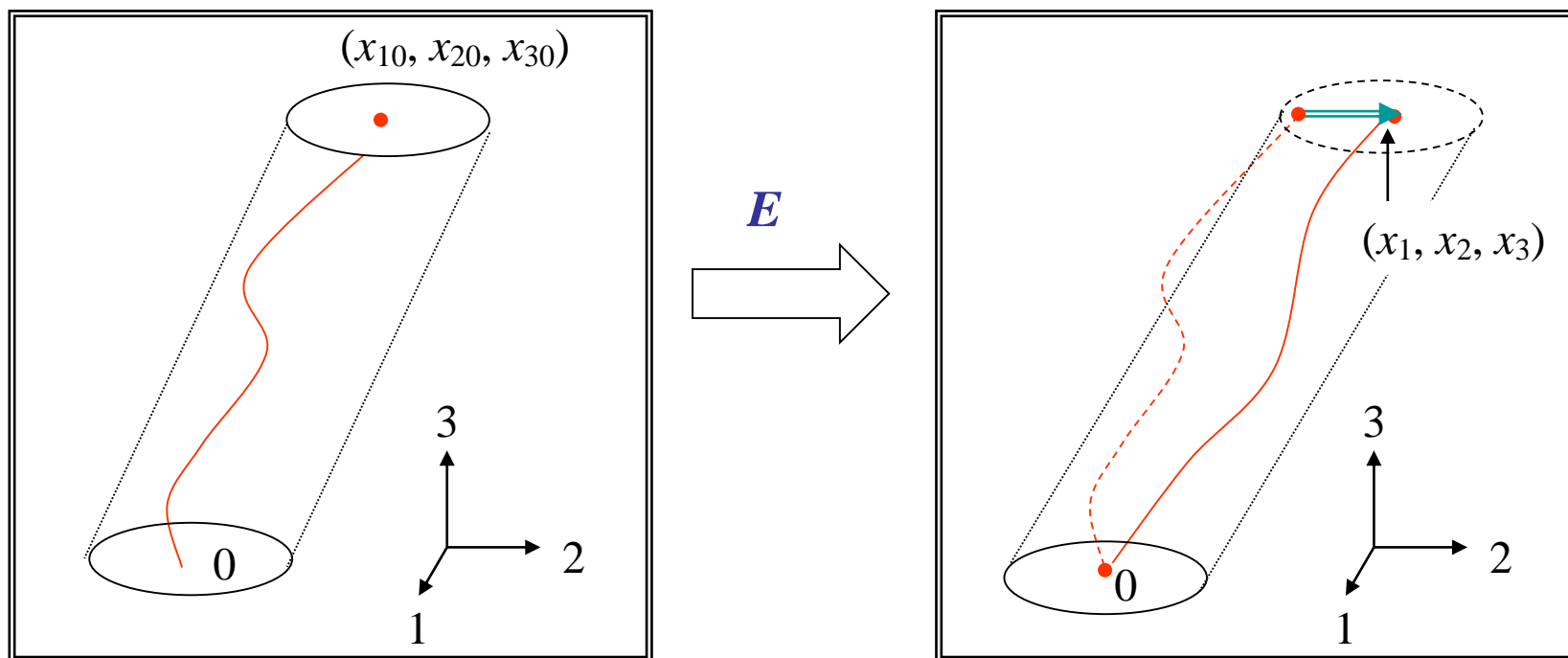
$$R^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$$

$$\frac{x_1}{x_{10}} = \alpha_1, \quad \frac{x_2}{x_{20}} = \alpha_2, \quad \frac{x_3}{x_{30}} = \alpha_3$$

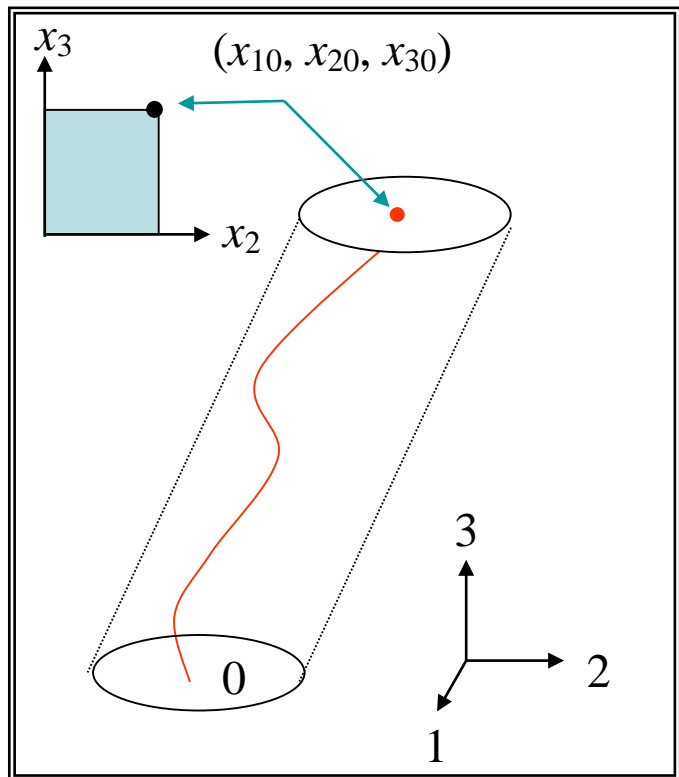
マクロレベルの変数



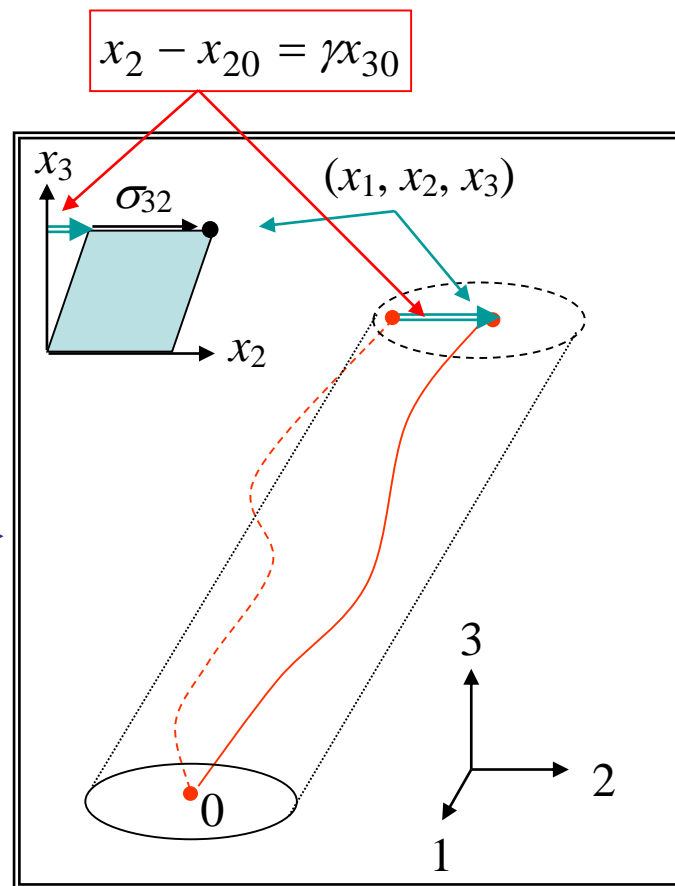
ミクロレベルの変数



・ 練習問題 (1) (単純) ずり変形



$$\gamma = \frac{x_2 - x_{20}}{x_{30}}$$



変形の前後では

$$x_1 = x_{10}$$

$$x_2 = x_{20} + \gamma x_{30}$$

$$x_3 = x_{30}$$

の関係がある. 行列で書くと

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \gamma \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{10} \\ x_{20} \\ x_{30} \end{pmatrix}$$

となり, 変形勾配テンソル E は

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \gamma \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

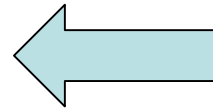
となる.

ずり応力

$$\begin{aligned}\tilde{\sigma}_{32} &= \frac{3\nu k_B T \langle x_3 x_2 \rangle}{nb^2} \\ &= \frac{3\nu k_B T \langle x_{30} (x_{20} + \gamma x_{30}) \rangle}{\langle R_0^2 \rangle} = \frac{3\nu k_B T \gamma \langle x_{30}^2 \rangle}{\langle R_0^2 \rangle} \\ &= \nu k_B T \gamma\end{aligned}$$

ただし

$$\begin{aligned}\langle x_{30}^2 \rangle &= \frac{\langle R_0^2 \rangle}{3} \left(= \frac{nb^2}{3} \right) \\ \langle x_{30} x_{20} \rangle &= 0\end{aligned}$$



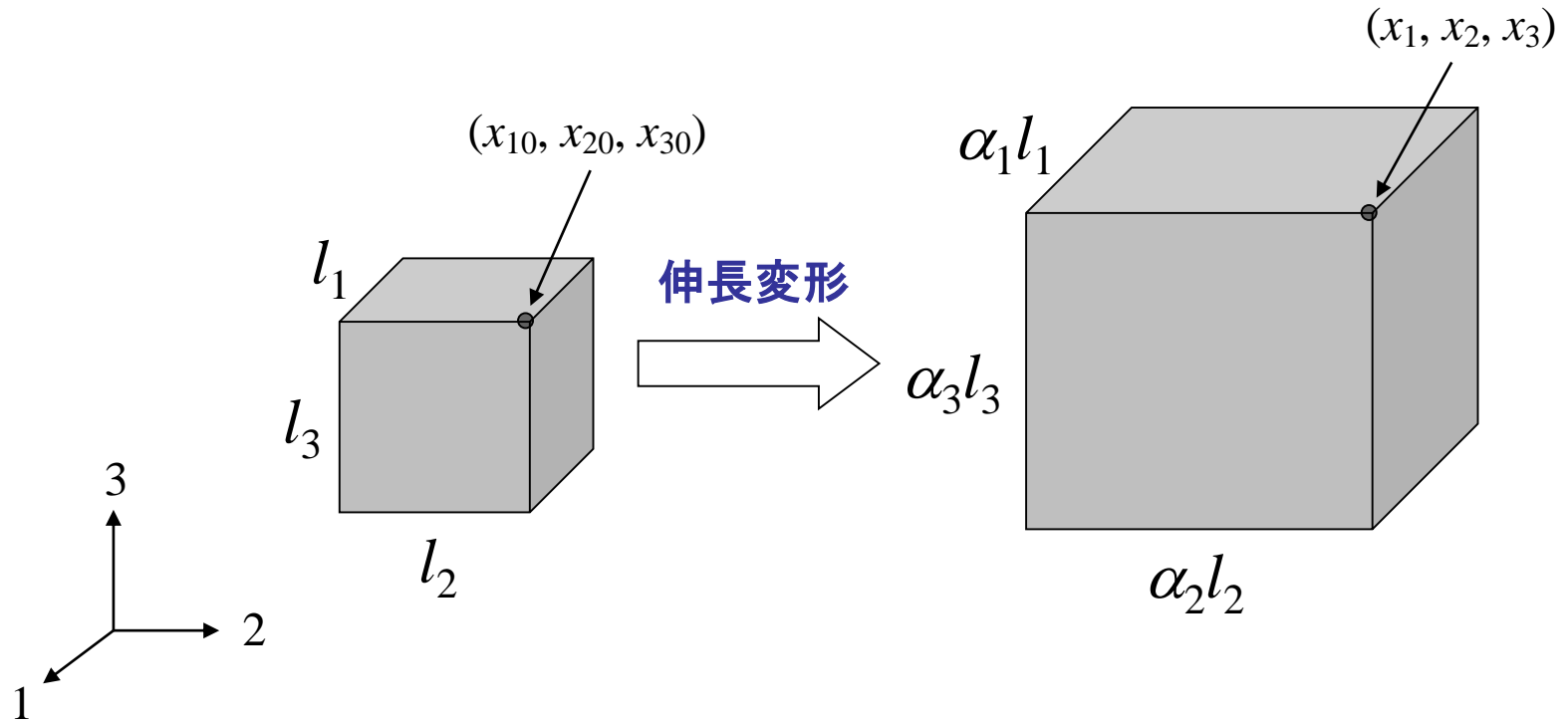
平均が計算できるのは変形前の物理量についてのみ

剛性率

応力とひずみの間の比例定数が弾性率(今の場合は剛性率)になるので

$$G = \nu k_B T$$

・ 練習問題 (2) (一軸) 伸長変形



$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{10} \\ x_{20} \\ x_{30} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{E} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix}$$

ここでは、非圧縮性物質の x_3 方向への一軸伸長とする。この場合、

$$\alpha_1 = \alpha_2, \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 = \alpha_1^2 \alpha_3 = 1$$

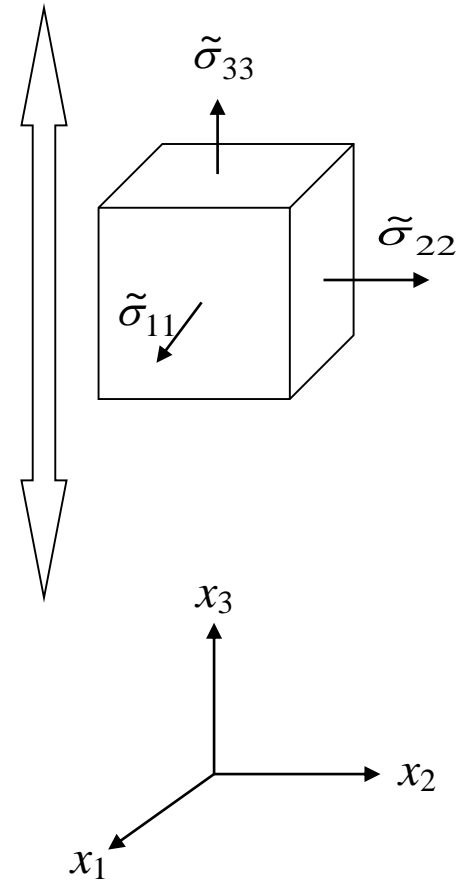
となる。 x_1 方向と x_2 方向には力がかかっていないと仮定すると

$$\tilde{\sigma}_{22} = \tilde{\sigma}_{11} = \frac{3\nu k_B T \langle x_1^2 \rangle}{\langle R_0^2 \rangle} - p = \nu k_B T \alpha_1^2 - p = 0$$

$$p = \nu k_B T \alpha_1^2 = \frac{\nu k_B T}{\alpha_3} \quad (\because \alpha_1^2 \alpha_3 = 1)$$

となる。よって、 x_3 方向の応力は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{33} &= \frac{3k_B T \langle x_3^2 \rangle}{\langle R_0^2 \rangle} - p = \nu k_B T \alpha_3^2 - p \\ &= G \left(\alpha_3^2 - \frac{1}{\alpha_3} \right) \end{aligned}$$



微小変形領域では,

$$\alpha_3 = 1 + \varepsilon_3 \quad (\varepsilon_3: \text{ひずみ})$$

とおくと

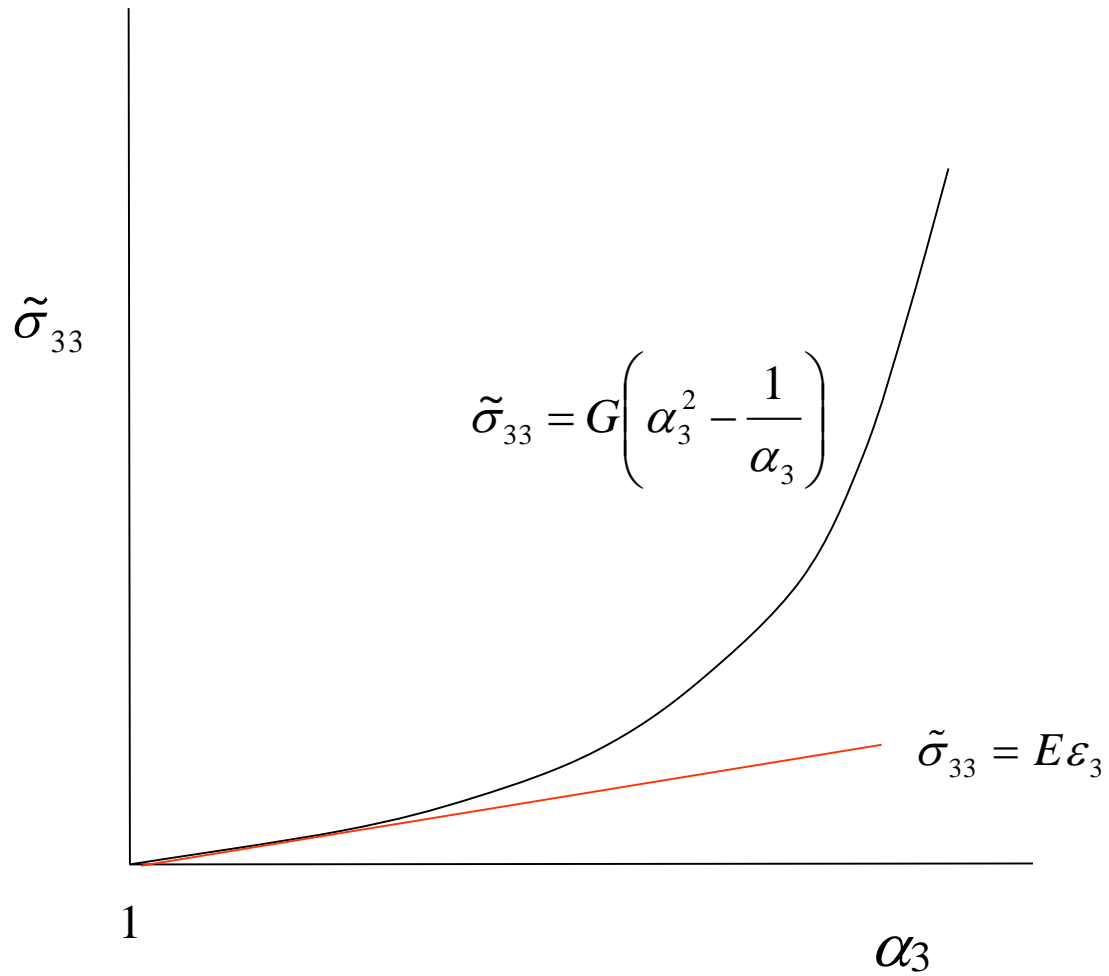
$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{33} &= \nu k_B T \left(\alpha_3^2 - \frac{1}{\alpha_3} \right) \\ &= \nu k_B T \left[(1 + \varepsilon_3)^2 - \frac{1}{(1 + \varepsilon_3)} \right] = \nu k_B T [(1 + 2\varepsilon_3) - (1 - \varepsilon_3)] \\ &\cong 3\nu k_B T \varepsilon_3 \end{aligned}$$

となるので, 応力とひずみの間の比例定数(E)は

$$E = 3\nu k_B T (= 3G)$$

となる. この E はヤング率である.

応力と伸長比の関係

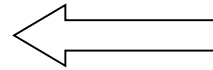


2.3.4 主軸と弾性エネルギー

・一般的な変形での応力

$$\tilde{\sigma}_{ij} = \frac{3\nu k_B T}{\langle R_0^2 \rangle} \langle x_i x_j \rangle - p \delta_{ij}$$

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{11} & E_{12} & E_{13} \\ E_{21} & E_{22} & E_{23} \\ E_{31} & E_{32} & E_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{10} \\ x_{20} \\ x_{30} \end{pmatrix}$$



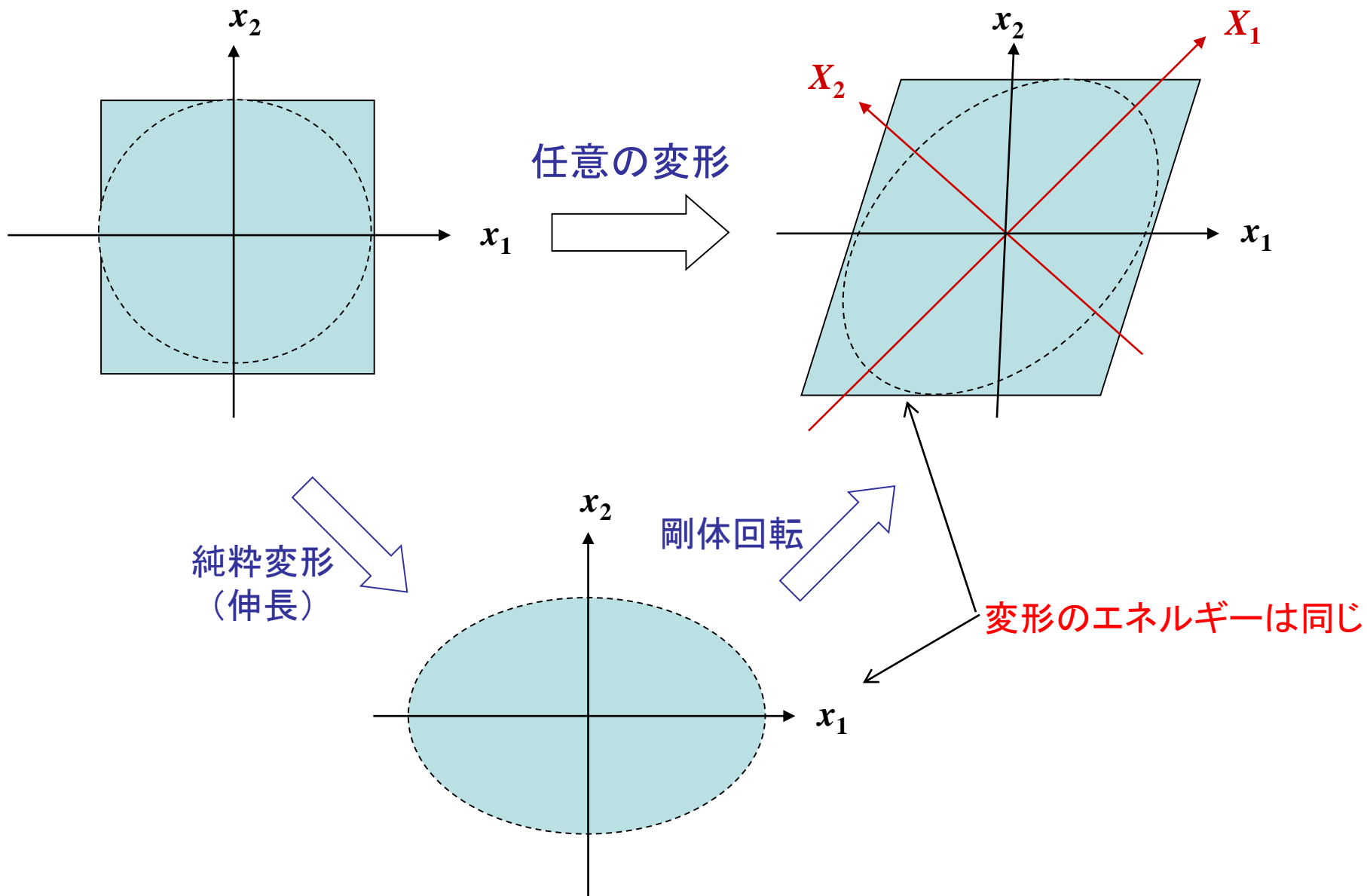
$$\mathbf{R} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{R}_0$$

$\tilde{\sigma}_{32}$ の場合, $\langle x_3 x_2 \rangle$ が必要

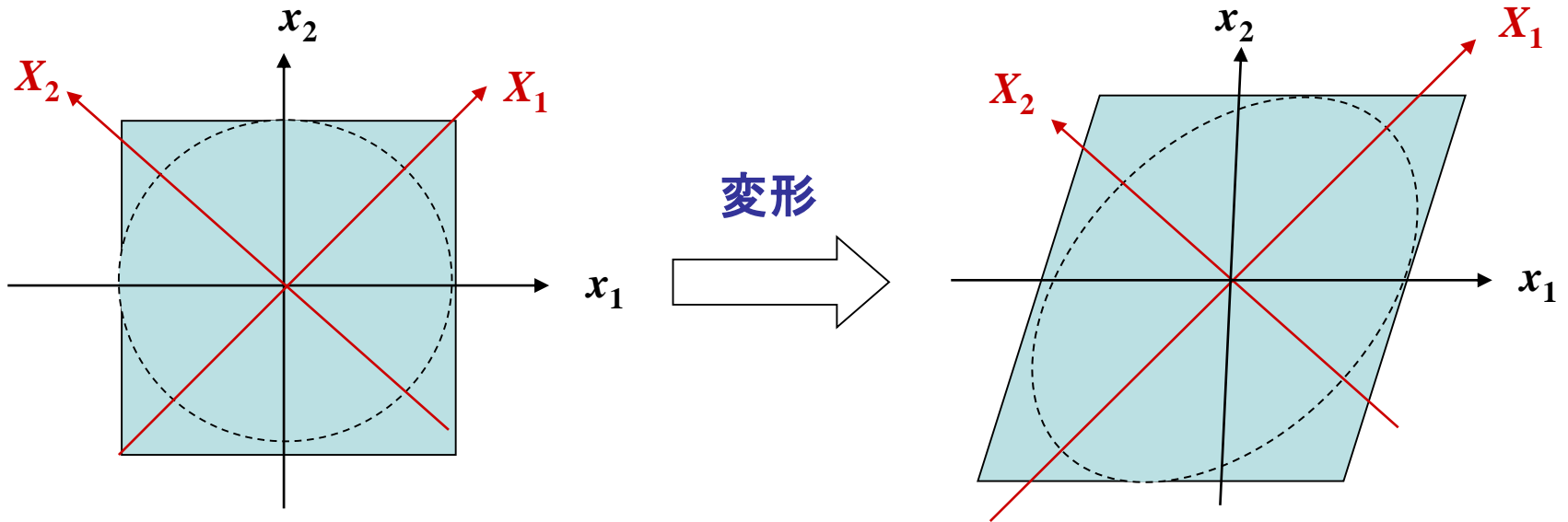
$$\langle x_3 x_2 \rangle = (E_{31} E_{21} + E_{32} E_{22} + E_{33} E_{23}) \frac{\langle R_0^2 \rangle}{3}$$

$$\tilde{\sigma}_{32} = \frac{3\nu k_B T}{\langle R_0^2 \rangle} \langle x_3 x_2 \rangle = \nu k_B T (E_{31} E_{21} + E_{32} E_{22} + E_{33} E_{23})$$

・ 任意の変形 = 純粋変形と (剛体) 回転の重ね合わせ



・座標変換による方法



変換前の古い座標系

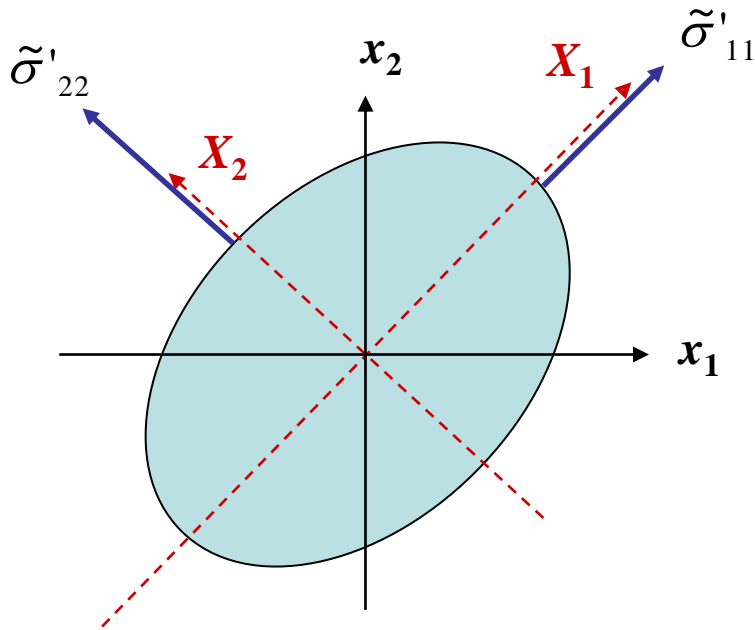
$$E_{ij} \equiv \frac{\partial x_i}{\partial x_j^{(0)}} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_{11} & E_{12} & E_{13} \\ E_{21} & E_{22} & E_{23} \\ E_{31} & E_{32} & E_{33} \end{pmatrix}$$

変換後の新しい座標系

$$E'_{pq} \equiv \frac{\partial X_p}{\partial X_q^{(0)}} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{E}' = \begin{pmatrix} E'_{11} & 0 & 0 \\ 0 & E'_{22} & 0 \\ 0 & 0 & E'_{33} \end{pmatrix}$$

伸長比 $(\alpha'_1, \alpha'_2, \alpha'_3)$

・新しい座標系でみた変形と応力



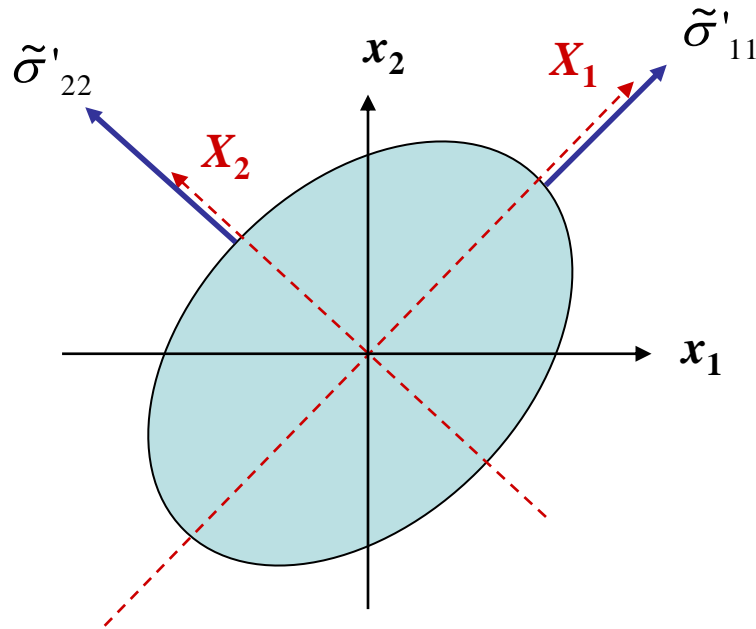
$$\tilde{\sigma}'_{pq} = \frac{3\nu k_B T}{\langle R_0^2 \rangle} \langle X_p X_q \rangle - p \delta_{pq}$$

主軸方向の応力（主応力） $\tilde{\sigma}'$

$$\tilde{\sigma}' = \begin{pmatrix} \tilde{\sigma}'_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\sigma}'_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\sigma}'_{33} \end{pmatrix}$$

問題点：すべての変形が伸長変形に還元される

・ひずみエネルギー関数(弾性ポテンシャル) W と主応力の関係



弾性ポテンシャルが主軸方向のひずみあるいは伸長比で書けていれば

$$\tilde{\sigma}'_{pp} = \frac{1}{\alpha'_q \alpha'_r} \frac{\partial W}{\partial \alpha'_p}$$

(α'_i : 主軸(i)方向の伸長比)

$$(p, q, r = 1, 2, 3)$$

2.3.5 実在網目系と 膨潤網目

・ 網目の応力

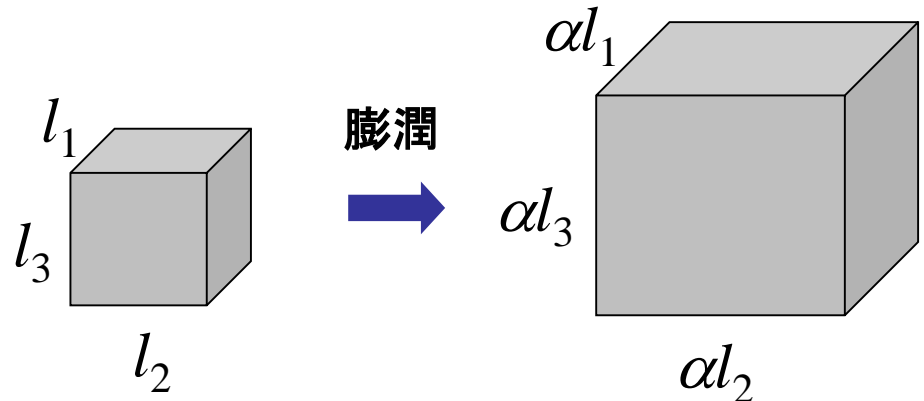
$$\tilde{\sigma}_{ij} = \frac{3\nu k_B T \langle x_i x_j \rangle}{nb^2} - p \delta_{ij} \quad (\text{バルクの網目})$$

$$\tilde{\sigma}_{ij} = \frac{3\alpha^{-3} \nu k_B T \langle \alpha x_i \alpha x_j \rangle}{nb^2} - p' \delta_{ij} \quad (\text{膨潤網目 (膨潤度: } \alpha^3))$$

$$= \frac{3\phi^{1/3} \nu k_B T \langle x_i x_j \rangle}{nb^2} - p' \delta_{ij} \quad (\text{網目の体積分率 } \phi : \phi = \alpha^{-3})$$

・ 膨潤状態での剛性率 $G(\phi)$

$$G(\phi) = G_{\text{bulk}} \phi^{1/3}$$

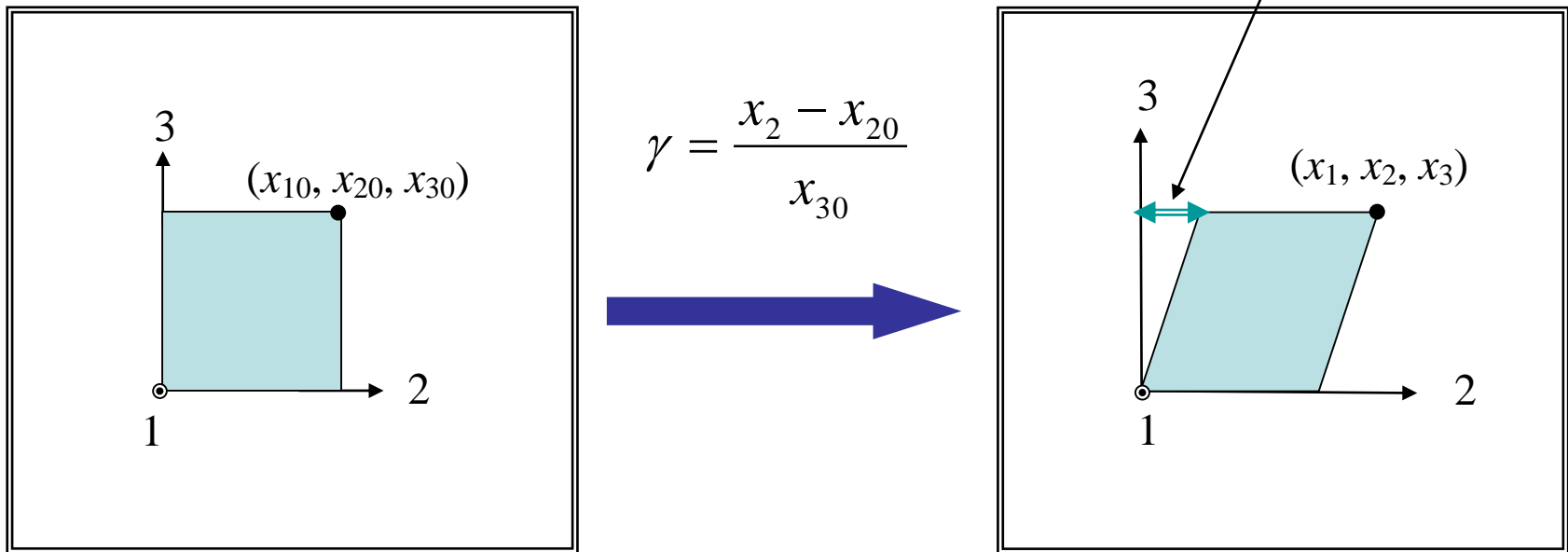


2.4 現象論的なゴム弾性理論：超弾性体の理論

2.4.1 応力テンソルと変形テンソル

・変形勾配テンソル E

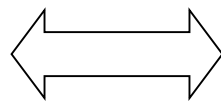
例：ずり変形



$$x_1 = x_{10}$$

$$x_2 = x_{20} + \gamma x_{30}$$

$$x_3 = x_{30}$$



$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \gamma \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{10} \\ x_{20} \\ x_{30} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{E} \mathbf{R}_0$$

- ・ 変形（ひずみ）テンソル Γ (Fingerのひずみテンソル)

定義： $\Gamma = \mathbf{E}\mathbf{E}^t$ ($\Gamma_{ij} = \Gamma_{ji}$)

例：ずり変形

$$\Gamma = \mathbf{E}\mathbf{E}^t = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \gamma \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & \gamma & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1+\gamma^2 & \gamma \\ 0 & \gamma & 1 \end{pmatrix}$$

・ Γ の意味

楕円体の式 (古い座標系)

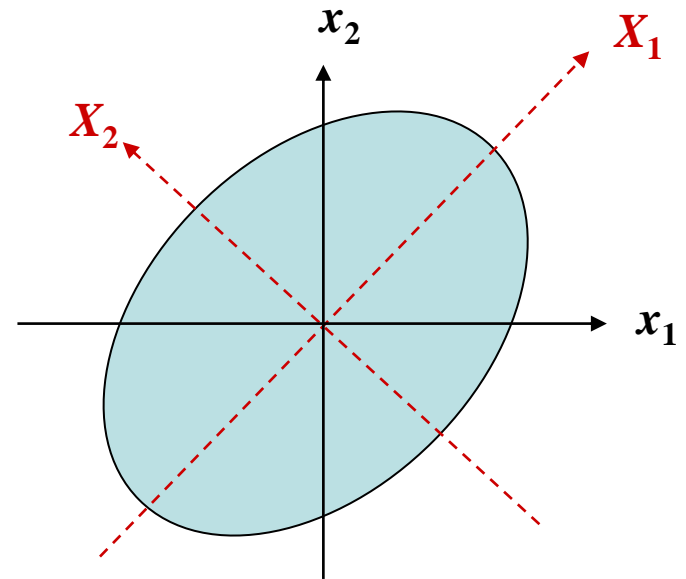
$$\underbrace{\begin{pmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1+\gamma^2 & \gamma \\ 0 & \gamma & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}}_{\Gamma}$$

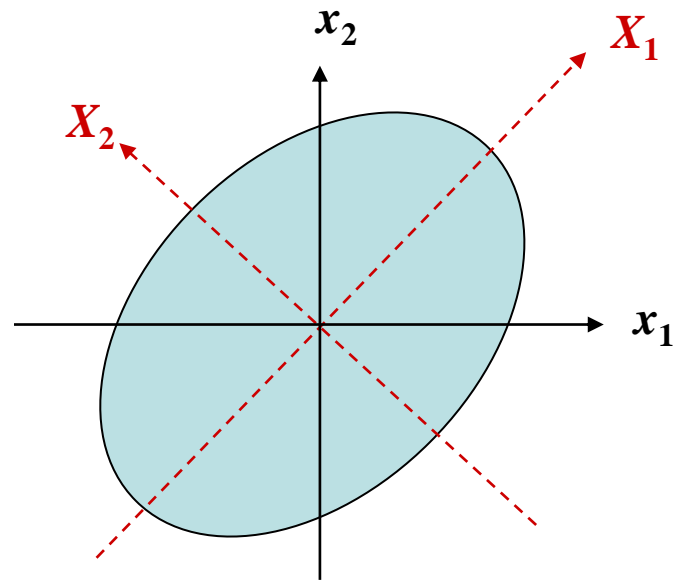
座標変換の式

$$\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

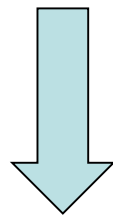
楕円体の式 (新しい座標系)

$$\underbrace{\begin{pmatrix} X_1 & X_2 & X_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha'_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha'_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha'_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix}}_{\Gamma'}$$





座標変換して主軸系で変形が書ければ扱いは簡単になる



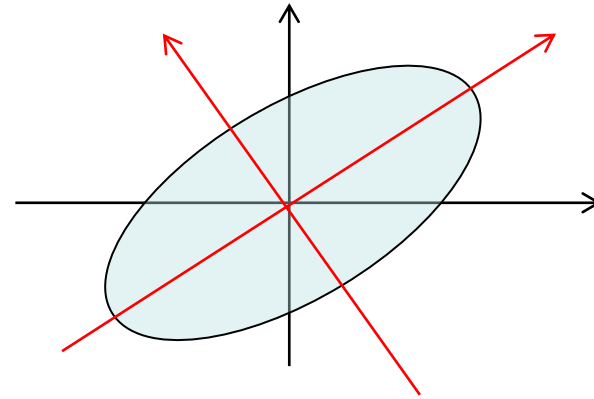
でも、座標変換はかなり大変

変形テンソルの固有値と不変量：座標系の回転に依存しない量

固有値は座標系に依存しない

$$\mathbf{F} = \lambda \mathbf{I} \quad (\lambda; \text{固有値}; \mathbf{I}; \text{単位行列})$$

$$\begin{vmatrix} \Gamma_{11} - \lambda & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} - \lambda & \Gamma_{23} \\ \Gamma_{31} & \Gamma_{32} & \Gamma_{33} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$



$$\lambda^3 - I_1 \lambda^2 + I_2 \lambda - I_3 = 0$$

I_1, I_2, I_3 は座標系に依存しない (変形テンソルの3つの不変量)

$$I_1 \equiv \text{Tr } \mathbf{F} = \Gamma_{11} + \Gamma_{22} + \Gamma_{33}$$

$$I_2 \equiv \frac{1}{2} [(\text{Tr } \mathbf{F})^2 - \text{Tr } \mathbf{F}^2]$$

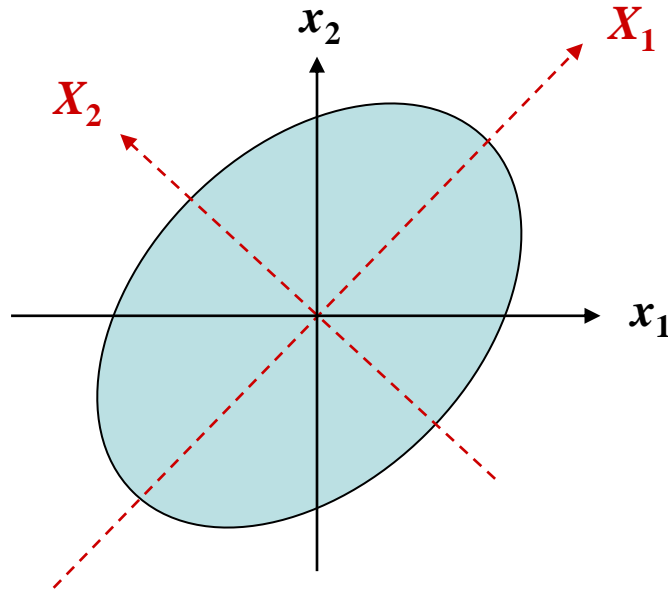
$$I_3 \equiv \text{Det } \mathbf{F} = \begin{vmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} & \Gamma_{23} \\ \Gamma_{31} & \Gamma_{32} & \Gamma_{33} \end{vmatrix}$$

($I_3 = 1$: 体積変化なし)

応力などを不変量の関数として書けば大変都合がいい

2.4.2 ひずみエネルギー関数（弾性ポテンシャル） W

W : 座標系の回転に依存しない量



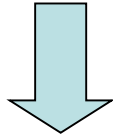
不変量の関数とすると

$$W = W(I_1, I_2, I_3)$$

$$W = W(I_1, I_2) \quad (\text{体積変化がないとき})$$

- ・ 大変形理論でのひずみエネルギー関数(W)

大変形理論は、 W を一義的に決めることはできない。



ひずみエネルギー関数 W を仮定

$$W = \frac{G}{2}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 - 3) = \frac{G}{2}(I_1 - 3) \quad (\text{古典ゴム弾性論の結果})$$

2.4.3 構成方程式

$$\begin{aligned}\tilde{\sigma} &= f(\Gamma) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \Gamma^n \\ &= a'_0 \mathbf{I} + a'_1 \Gamma + a'_2 \Gamma^2 = a''_0 \mathbf{I} + a''_{-1} \Gamma^{-1} + a''_1 \Gamma\end{aligned}$$

(*ケイリー・ハミルトンの定理より)

体積変化がないとき

$$\begin{aligned}\tilde{\sigma} &= a''_0 \mathbf{I} + a''_{-1} \Gamma^{-1} + a''_1 \Gamma \\ &= -p \mathbf{I} + 2 \frac{\partial W}{\partial I_1} \Gamma - 2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \Gamma^{-1}\end{aligned}$$

(超弾性体)

2.4.4 具体的な計算例

- ・ 構成方程式の具体的な形

W が

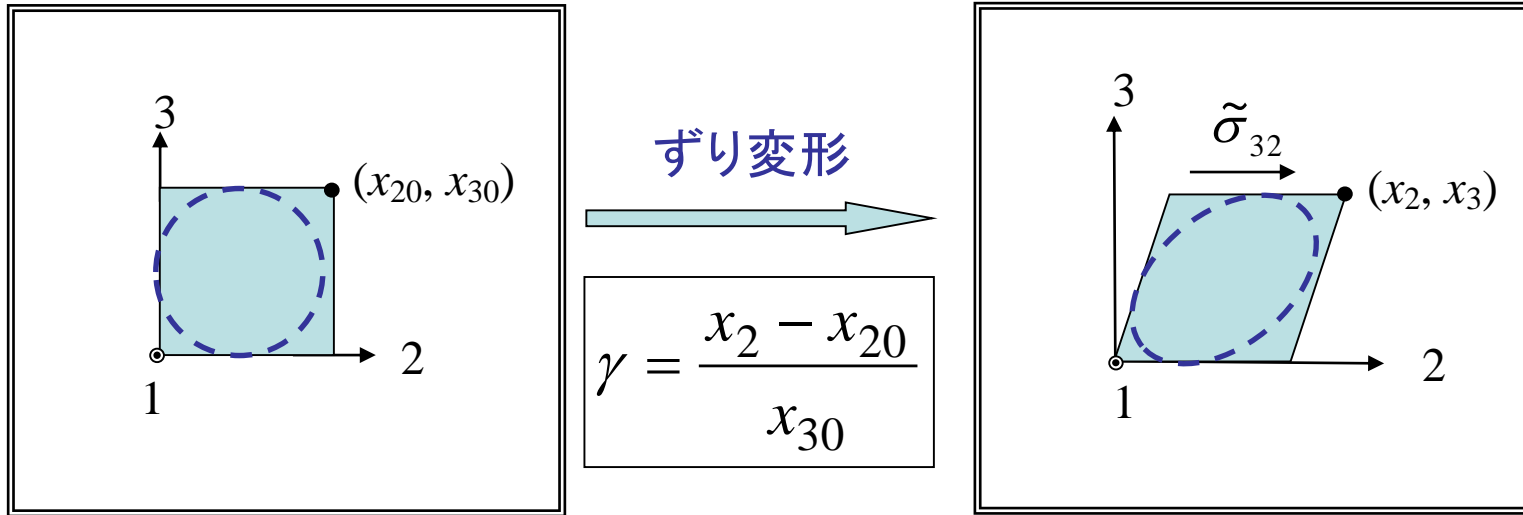
$$W = \frac{G}{2}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 - 3) = \frac{G}{2}(I_1 - 3)$$

なら構成方程式は

$$\begin{aligned}\tilde{\sigma} &= -p\mathbf{I} + 2\frac{\partial W}{\partial I_1}\mathbf{F} \\ &= \underline{\underline{-p\mathbf{I} + G\mathbf{F}}}\end{aligned}$$

となる.

・ 練習問題（3） ずり変形での応力の計算



$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{E}\mathbf{E}^t = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \gamma^2 & \gamma \\ 0 & \gamma & 1 \end{pmatrix}$$

$$\tilde{\boldsymbol{\sigma}} = -p\mathbf{I} + G\mathbf{\Gamma} = -p \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + G \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \gamma^2 & \gamma \\ 0 & \gamma & 1 \end{pmatrix}$$

$$\tilde{\sigma}_{32} = \tilde{\sigma}_{23} = G\gamma \quad (\text{ずり応力})$$

$$\tilde{\sigma}_{22} - \tilde{\sigma}_{33} = G\gamma^2 \quad (\text{法線応力差})$$

練習問題（４）一軸伸長変形での応力の計算

$\alpha_1\alpha_2\alpha_3 = 1, \alpha_1 = \alpha_2$ なので,

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{E}\mathbf{E}^t = \begin{pmatrix} \alpha_3^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_3^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3^2 \end{pmatrix}$$

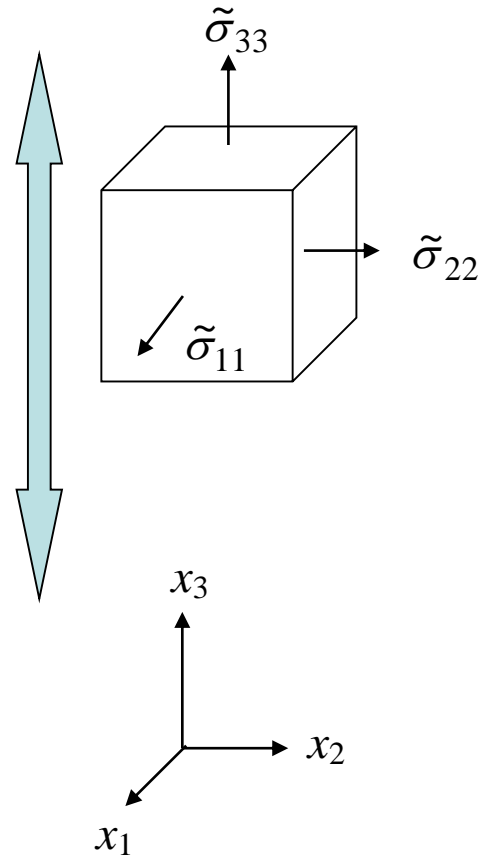
である. よって

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma} &= -p\mathbf{I} + G\mathbf{\Gamma} \\ &= -p \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + G \begin{pmatrix} \alpha_3^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_3^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3^2 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

となる. $\tilde{\sigma}_{11} = \tilde{\sigma}_{22} = 0$ より $-p + G\alpha_3^{-1} = 0$ なので

$$\tilde{\sigma}_{33} = -p + G\alpha_3^2 = G \left(\alpha_3^2 - \frac{1}{\alpha_3} \right)$$

となる.



・ 練習問題 (5) 伸長変形での応力 : W を用いた主応力の計算

以下の W を用い

$$W = \frac{G}{2}(I_1 - 3) = \frac{G}{2}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 - 3)$$

非圧縮性を仮定すると, $\alpha_1\alpha_2\alpha_3 - 1 = 0$ であるので, W を

$$W' = \frac{G}{2}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 - 3) - p(\alpha_1\alpha_2\alpha_3 - 1)$$

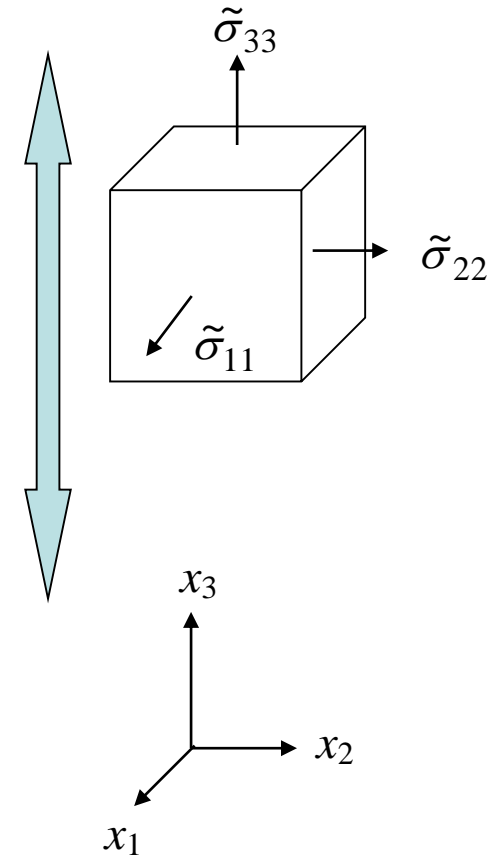
と書き直す (p は未定係数, W は W' とした). このとき主応力は

$$\tilde{\sigma}_{11} \equiv \frac{1}{\alpha_2\alpha_3} \frac{\partial W'}{\partial \alpha_1} = G\alpha_1^2 - p$$

$$\tilde{\sigma}_{22} \equiv \frac{1}{\alpha_3\alpha_1} \frac{\partial W'}{\partial \alpha_2} = G\alpha_2^2 - p$$

$$\tilde{\sigma}_{33} \equiv \frac{1}{\alpha_1\alpha_2} \frac{\partial W'}{\partial \alpha_3} = G\alpha_3^2 - p$$

から求めることができる.



この変形では

$$\alpha_1 = \alpha_2$$

$$\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 = \alpha_1^2 \alpha_3 = 1$$

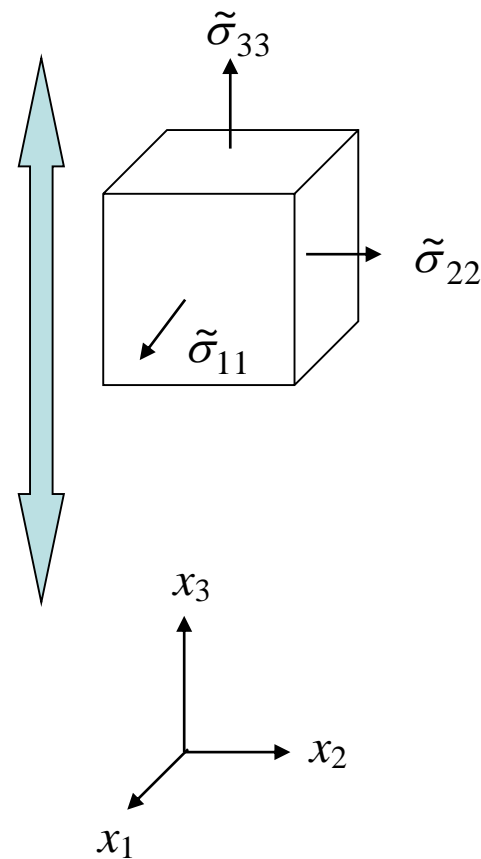
が成り立ち $\tilde{\sigma}_{11} = \tilde{\sigma}_{22} = 0$ なので, p は

$$p = G \alpha_1^2 = \frac{G}{\alpha_3}$$

となる. よって

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{33} &= G \alpha_3^2 - p \\ &= G \left(\alpha_3^2 - \frac{1}{\alpha_3} \right) \end{aligned}$$

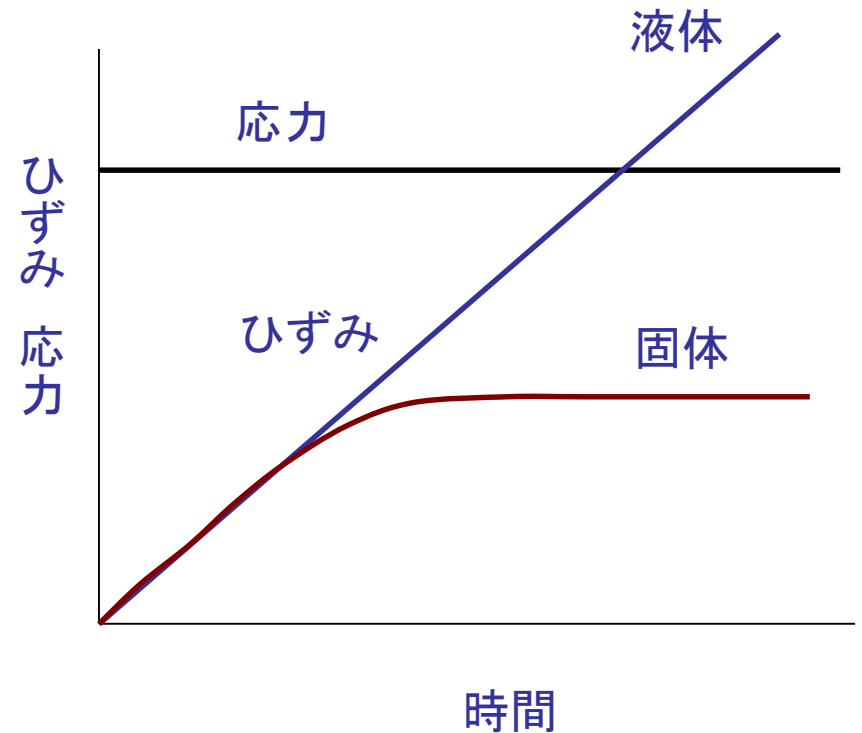
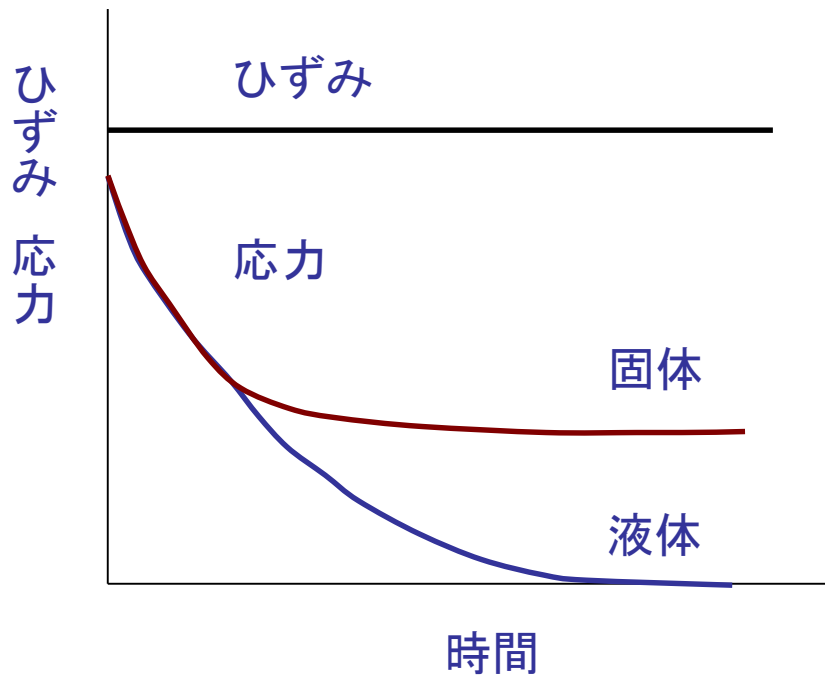
となる.



補遺：ゾルーゲル転移のレオロジー（要約）

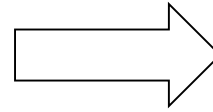
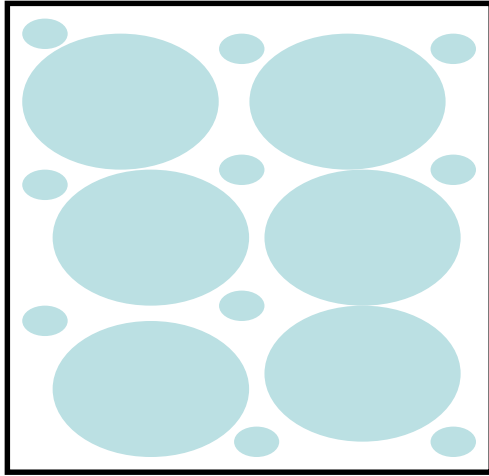
・ゾルとゲルの定義

- ・ゾル： 液体
- ・ゲル： 固体

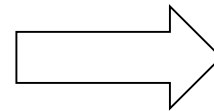
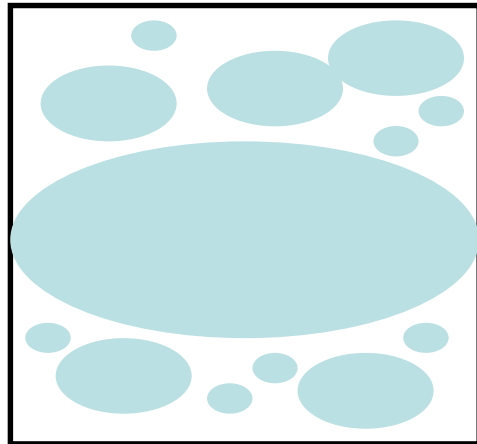


・ゾルーゲル転移の場合のゾルとゲルの定義

容器の大きさとクラスターの大きさの関係で定義



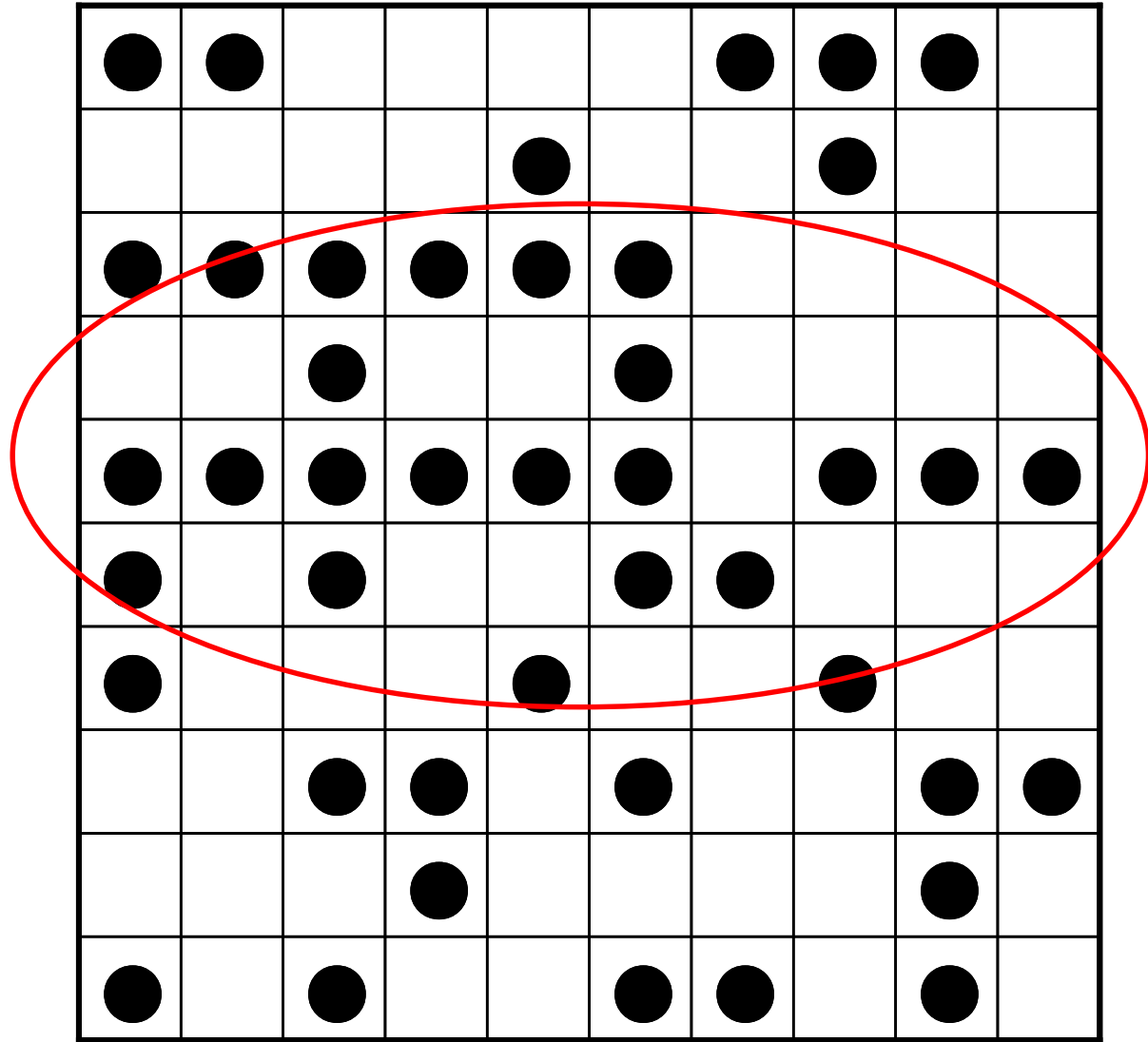
ゾル



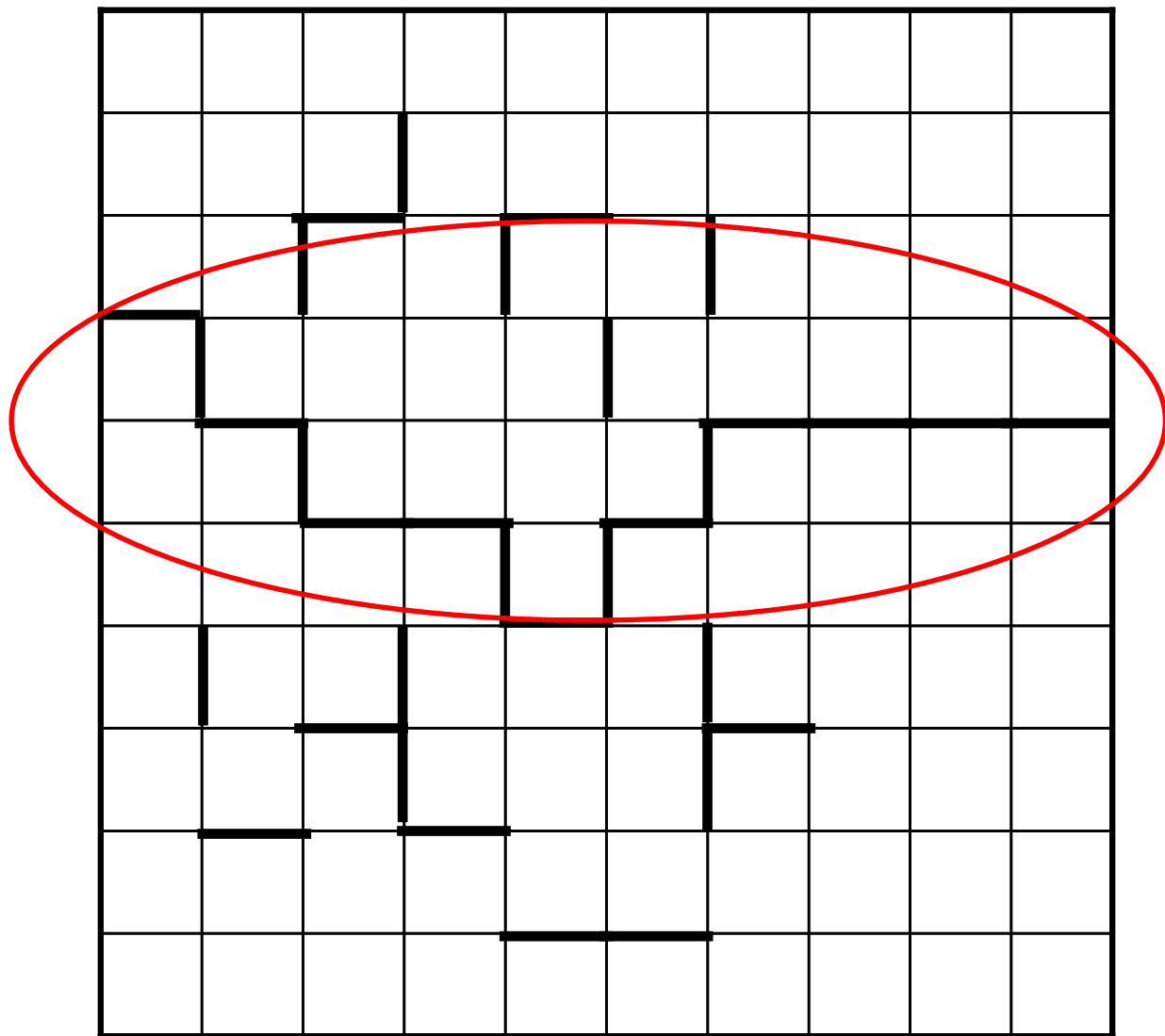
ゲル

・ゾルーゲル転移を記述するのに使用される変数: p

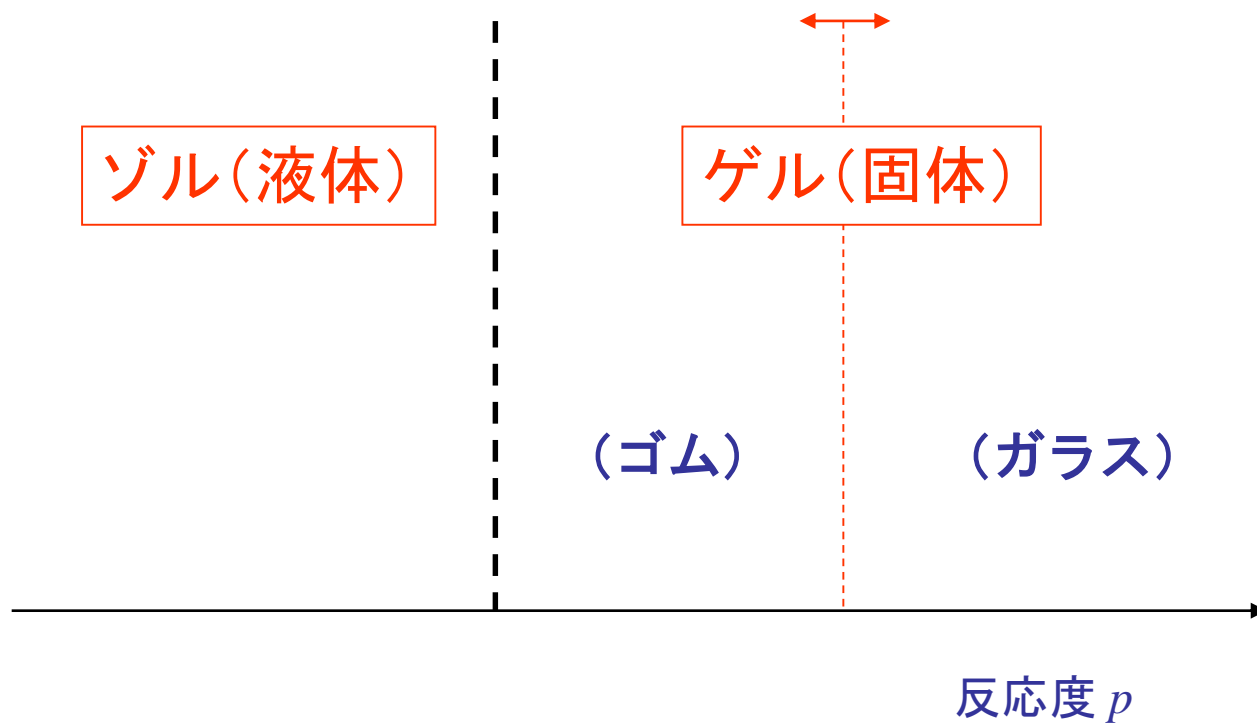
サイト型: 体積分率(濃度)



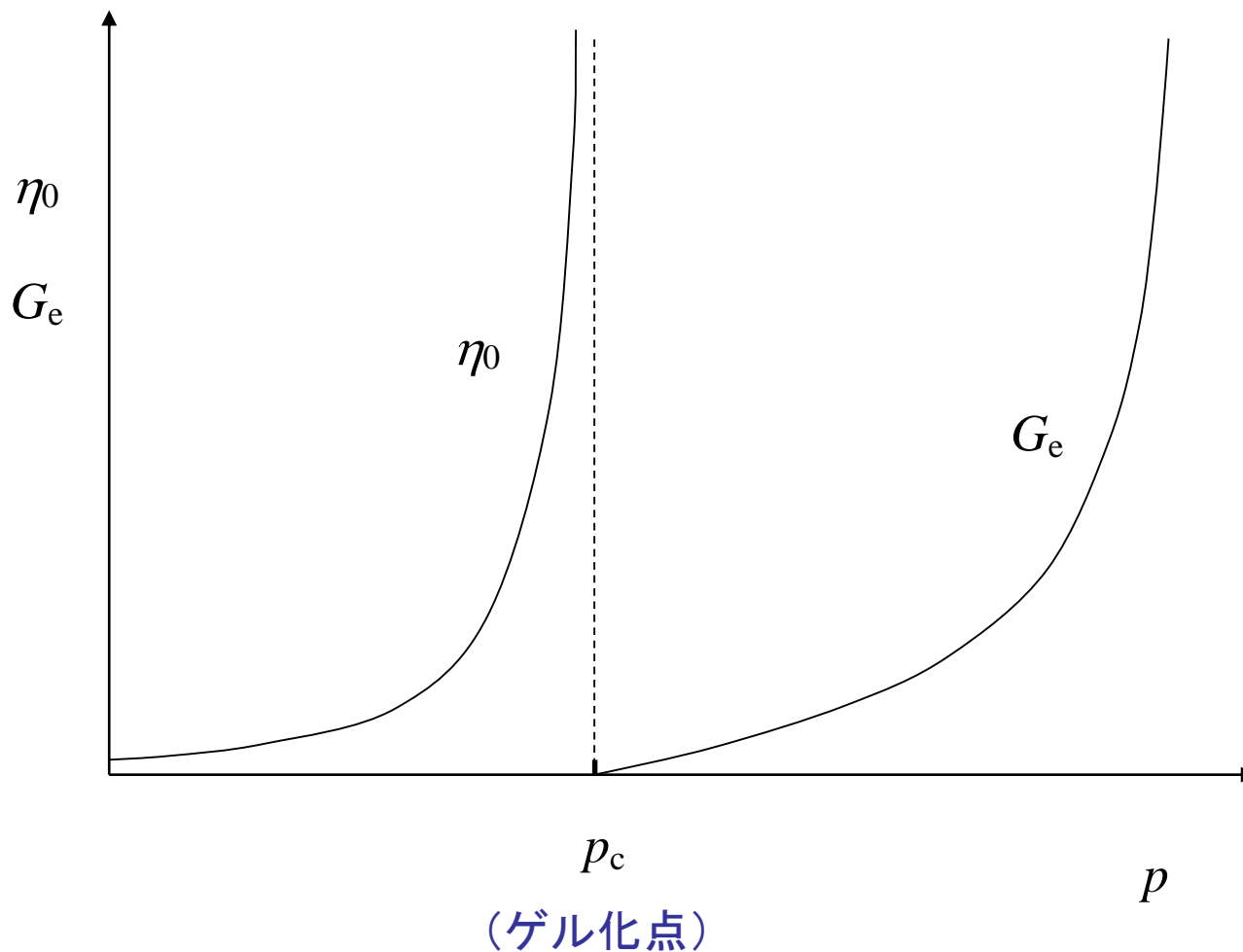
ボンド型:反応度(時間)



・ゾルーゲル転移と固体状態の変化

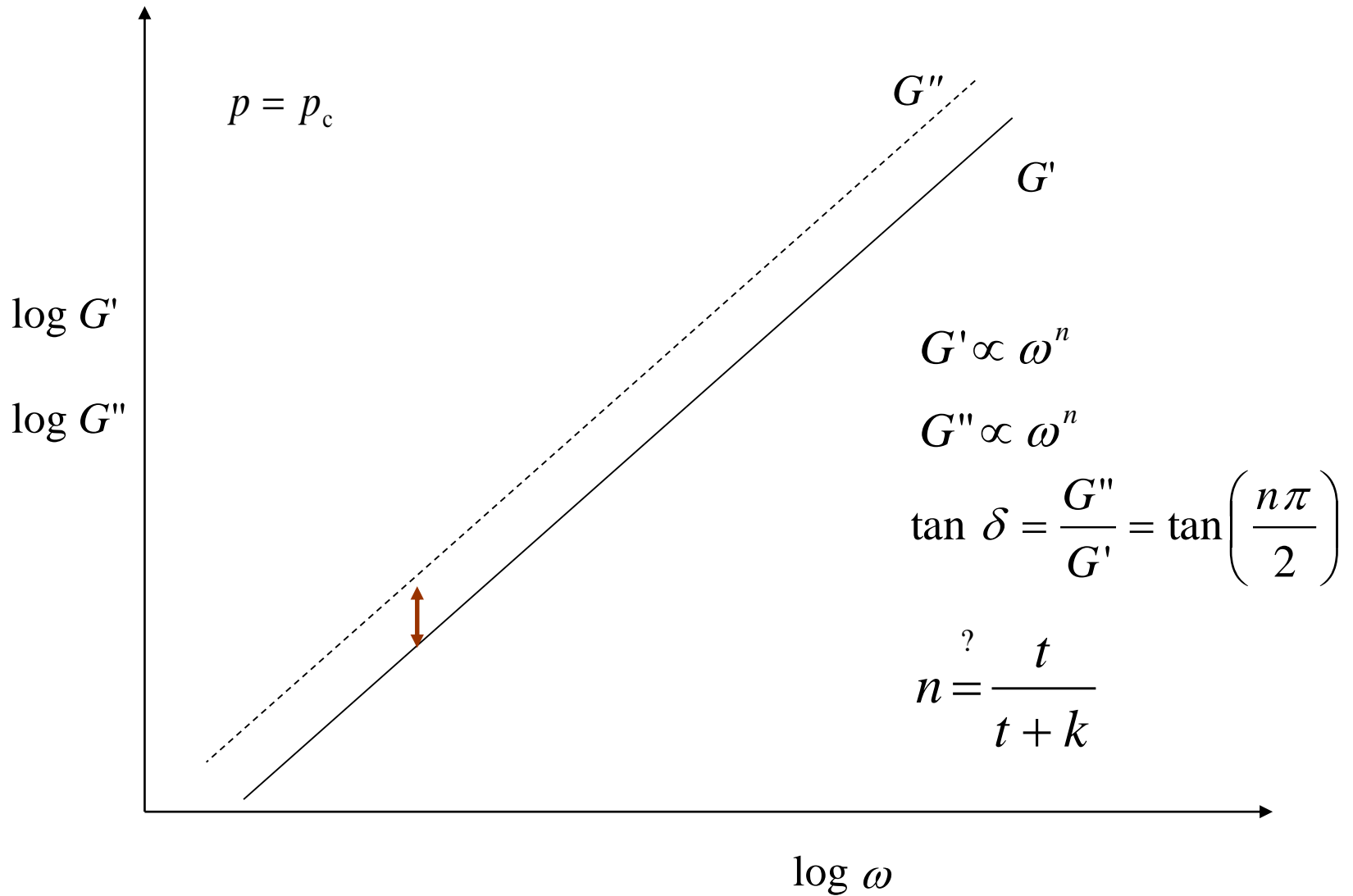


・ゲル化点近傍でのゼロせん断粘度 (η_0) と平衡弾性率 (G_e) の変化



ゲル化点近くでは, $\eta_0 \sim |p - p_c|^{-k}$, $G_e \sim |p - p_c|^t$

・ゲル化点での動的粘弾性関数



・ゲル化点近くでの G' 曲線の変化

