

# 高分子液体のレオロジー

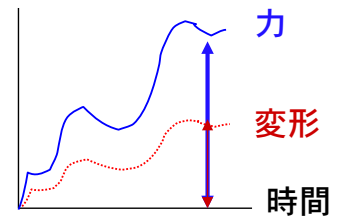
京大化研 渡辺宏

## 弾性と粘性

例：金属結晶（金属バネ）

ある時刻での力が、  
その時刻での変形だけで決まる

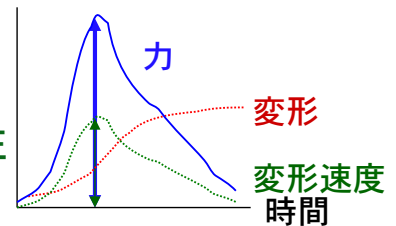
⇒ 弾性



例：低分子液体（油）

ある時刻での力が、  
その時刻での変形速度だけで決まる

⇒ 粘性



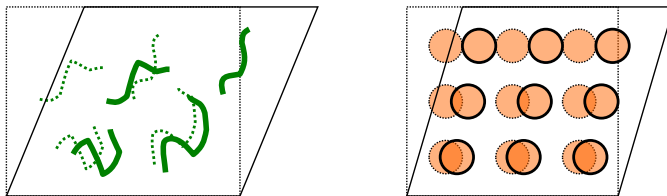
ある物質（例えば油）はなぜ流れる？ = なぜ粘性？

ある物質（例えば金属）はなぜ流れない？ = なぜ弾性？



**力の起源：変形・流動するとなぜ力が発生する？**

物質の中の分子や構造体に変形して力を発生する



力を発生する分子や構造体の性質に応じて  
変形と力の関係が変わる

--- 高分子液体では？

- outline**
- 高分子液体のレオロジーのイメージ
  - 高分子液体の応力と緩和の起源
  - 粘弾性測定の留意点
  - 線形粘弾性の現象論的枠組みの概略
  - 高分子液体の粘弾性の特徴

## 高分子液体のレオロジーのイメージ

基本量 = 歪み (単位長さ当たりの変形)

応力 (単位面積当たりの力)

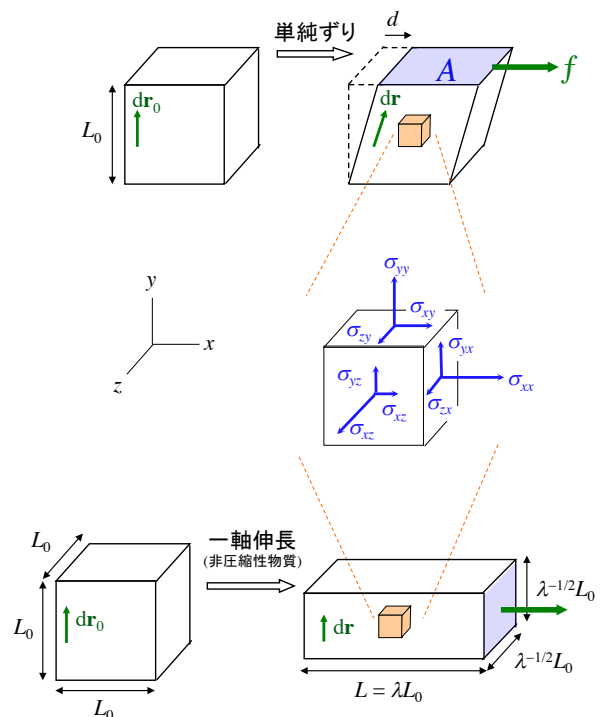
ずり歪み  $\gamma = d/L_0$

ずり応力  $\sigma = \sigma_{xy} = f/A$

伸長歪み  $\varepsilon = \ln(L/L_0)$

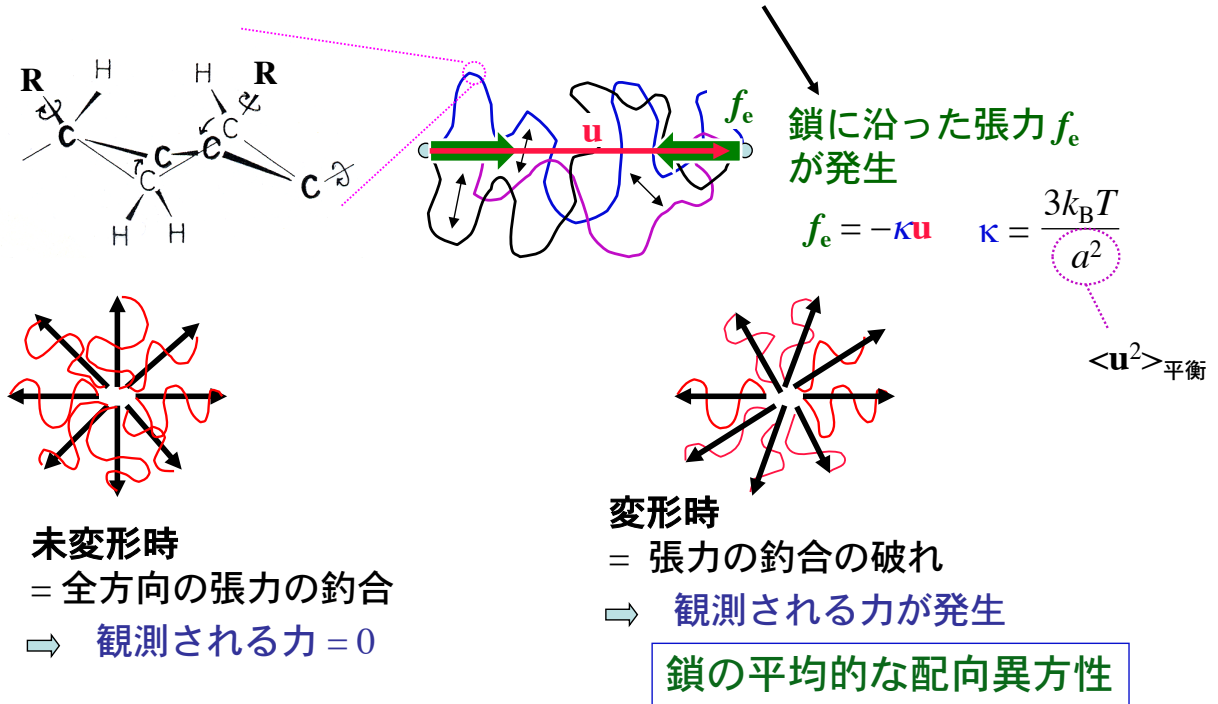
$\rightarrow (L - L_0)/L_0$

伸長応力  $\sigma_E = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$   
 $= f/A$



## 高分子液体の応力と緩和の起源

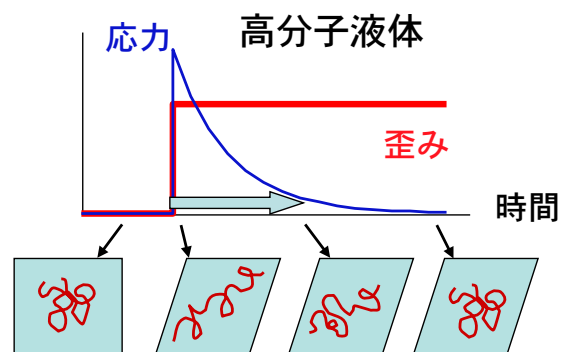
均質な高分子液体の応力の起源 = 鎖の熱運動



## 高分子液体の応力緩和の起源

key = 高分子液体の力 ~ 熱運動をしている鎖の形態異方性

- 変形を加えた瞬間  
→ 変形に比例する異方性  
⇒ 弾性
- 変形後、長時間が経過  
→ 鎖の熱運動で異方性が消失  
⇒ 粘性



高分子液体は、短時間スケールでは弾性を、  
長時間スケールでは粘性を示す粘弾性液体

# 高分子液体の応力表式--- key: セグメント (部分鎖) ~ バネ

## • ひとつのセグメントからの寄与

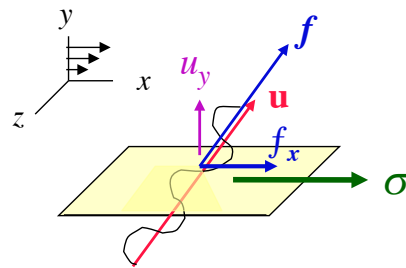
セグメント張力に釣り合う力

$$f = -f_e = \kappa \mathbf{u} \quad (\kappa = 3k_B T/a^2) \text{ が面の上部に作用}$$

その  $x$  成分  $f_x = \kappa u_x$  がずり応力  $\sigma$  に寄与

セグメントが面を貫通する頻度  $u_y$

寄与  $\kappa u_x u_y$



## • 単位体積中の全セグメントからの寄与

単位体積中の鎖数      鎖あたりのセグメント数

$$\sigma = \sum \kappa u_x u_y = 3 \nu N k_B T \left\langle \frac{u_x u_y}{a^2} \right\rangle$$

全セグメントについての平均

微小歪み下では  $\langle \mathbf{u}^2 \rangle = a^2$

$$\sigma = 3 \nu N k_B T \langle \tilde{u}_x \tilde{u}_y \rangle$$

$\mathbf{u}/|\mathbf{u}|$  の  $x$  成分,  $y$  成分

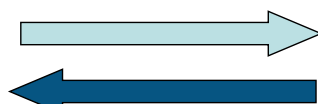
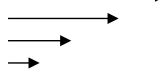
応力 ~ 配向異方性

## $\langle \tilde{u}_x \tilde{u}_y \rangle$ について

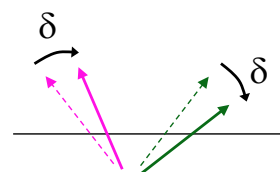


ボンドベクトル = 等方的分布

ずり歪み



鎖の熱運動 = 応力緩和



ボンドベクトル = 異方的分布

$$\begin{matrix} \tilde{u}_x & \tilde{u}_y \\ \cos\theta & \sin\theta \\ \cos(-\theta) & \sin(-\theta) \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \tilde{u}_x \tilde{u}_y \\ 0.5\sin 2\theta \\ -0.5\sin 2\theta \end{matrix}$$

$$\langle \tilde{u}_x \tilde{u}_y \rangle = 0$$

全方向で張力が釣り合う  
 $\sigma = 0$

$$\begin{matrix} \tilde{u}_x & \tilde{u}_y \\ \cos(\theta+\delta) & \sin(\theta+\delta) \\ \cos(-\theta+\delta) & \sin(-\theta+\delta) \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \tilde{u}_x \tilde{u}_y \\ 0.5\sin 2(\theta+\delta) \\ -0.5\sin 2(\theta-\delta) \end{matrix}$$

$$\langle \tilde{u}_x \tilde{u}_y \rangle = 0.5\cos 2\theta \sin 2\delta > 0$$

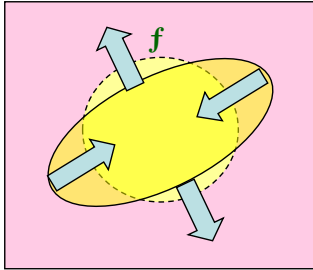
張力の釣り合い破れ  
 $\sigma > 0$

## 追補：多相系不均質高分子液体の応力 = 多様な起源

例 • 個々の鎖の配向 (と伸長)

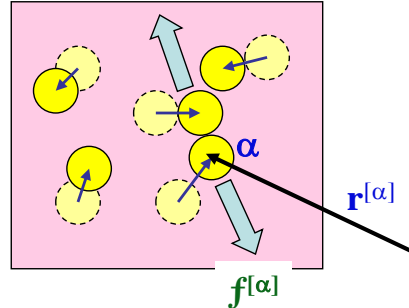
• 相の形状の歪み

界面張力に由来する力  $f$  が応力に寄与



• 微少相の相対位置の変化

相間相互作用に由来する力  $f$  が応力に寄与

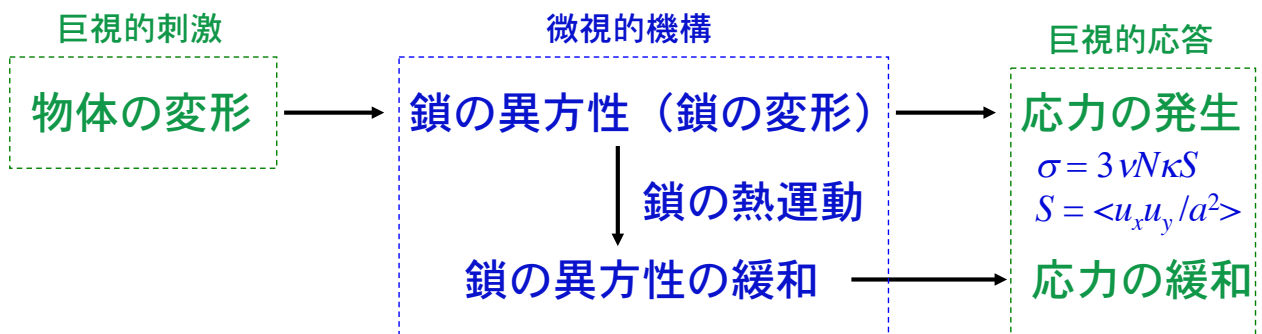


### 一般的応力表式

応力に寄与する要素  $\alpha$  の位置  $\mathbf{r}^{[\alpha]}$  要素  $\alpha$  に作用する力  $f^{[\alpha]}$

ずり応力  $\sigma = -\sum_{\text{全要素 } \alpha} r_x^{[\alpha]} f_y^{[\alpha]}$  (高分子液体についての表式も内包)

## 高分子液体のレオロジーのイメージのまとめ

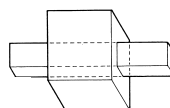


レオロジーの目指すもの

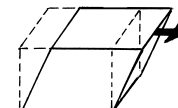
• 物体の **巨視的変形と巨視的応答の関係** の記述

変形の数値  
変形の数値 (時間スケール)  
変形の数値

一軸伸長

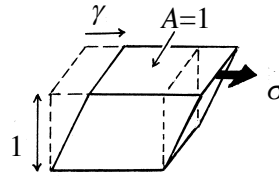


単純ずり



# 粘弾性測定の留意点

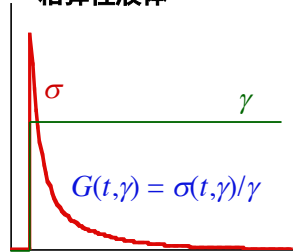
最も単純かつ基本的な測定



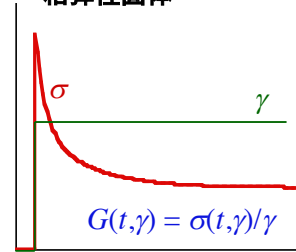
## 応力緩和測定

一定歪み（階段歪み）  
を与えて応力を測定

粘弾性液体



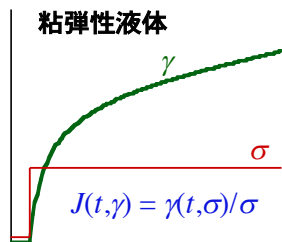
粘弾性固体



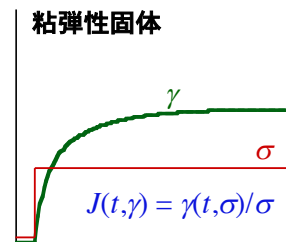
## クリープ測定

一定応力（階段応力）  
を与えて歪みを測定

粘弾性液体



粘弾性固体



Q：物質の粘弾性を調べるためには、  
種々の時間依存性を持つ歪み（または応力）を種々の変形様式で与えた  
場合の応答を調べなければならないか？

**種々の時間依存性**

**種々の変形様式**

A： **大きな歪みの場合は yes**  
**微少歪み（または微少応力）の場合は No**  
 ある特定の時間依存性の歪み（応力）をある様式で与えた場合の応答を調べればよい

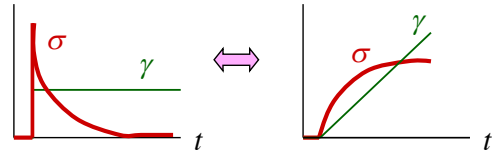
## 粘弾性測定の留意点：線形と非線形の区別が大切

**線形粘弾性：微小歪み**  $\gamma \ll 1, \epsilon = \ln(L/L_0) \ll 1$  ( $\epsilon = \{L-L_0\}/L_0 \ll 1$ )

歪みは、物質内の構造をほとんど変化させない  
緩和を誘起する分子運動は平衡熱運動と一致

→ 異なる変形様式における粘弾性応答の間に一般的関係が存在

→ 時間依存性が異なる歪みに対する粘弾性応答の間に一般的関係が存在

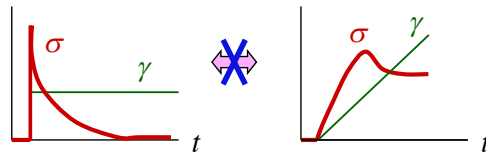


## 非線形粘弾性：大きな歪み

加えた歪みは、物質内の構造・運動を大きく変化させる

→ 異なる変形様式における粘弾性応答の間に一般的関係が存在しない

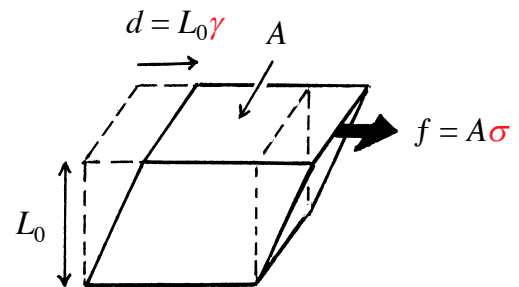
→ 時間依存性が異なる歪みに対する粘弾性応答の間に一般的関係は存在しない



## 線形粘弾性の現象論的枠組み (高分子液体に限定されない)

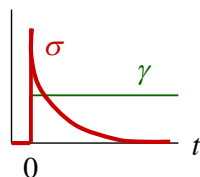
(微小歪み, 微小応力)

- 異なる変形様式における粘弾性応答の間に一般的関係が存在  
→ 単純ずりについての解析
- 時間依存性が異なる歪みに対する粘弾性応答の間に一般的関係が存在



最も基本的な変形様式

階段型ずり歪み

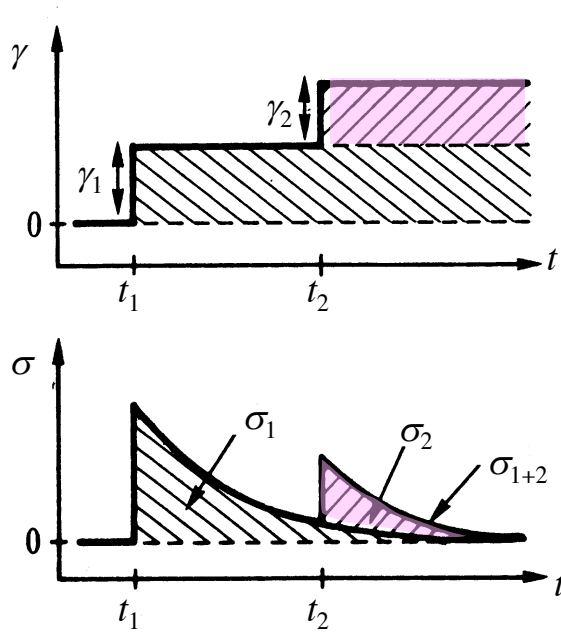


緩和剛性率

$$G(t) = \sigma(t)/\gamma$$

歪みに依存しない物質関数

## 応力の重ね合わせ (線形性)



$\gamma_1$  だけを与えた場合

$$\sigma_1(t) = G(t-t_1)\gamma_1$$

$\gamma_2$  だけを与えた場合

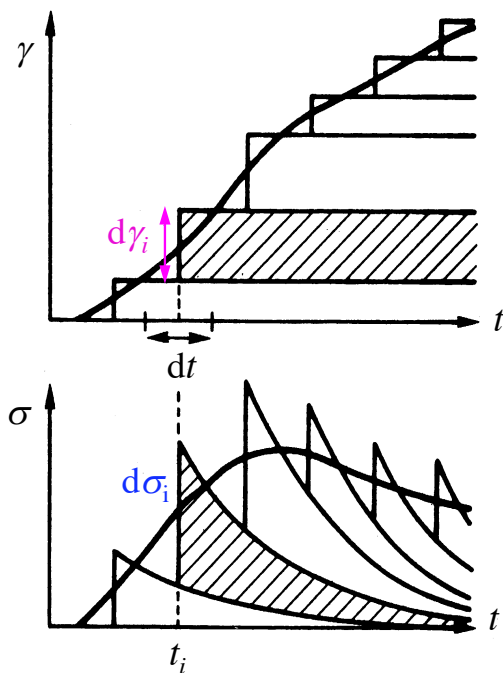
$$\sigma_2(t) = G(t-t_2)\gamma_2$$



$\gamma_1$  と  $\gamma_2$  を与えた場合

$$\begin{aligned}\sigma_{1+2}(t) &= \sigma_1(t) + \sigma_2(t) \\ &= G(t-t_1)\gamma_1 + G(t-t_2)\gamma_2\end{aligned}$$

## Boltzmann の重畳原理



時刻  $t_i$  に微小歪み  $d\gamma_i$  だけを与えた場合

$$d\sigma_i(t) = G(t-t_i)d\gamma_i$$



任意の歪み  $\gamma(t)$  に対して

$$\sigma(t) = \sum_{t_i < t} d\sigma_i(t) = \sum_{t_i < t} G(t-t_i)d\gamma_i$$

↓

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt'$$

$$\dot{\gamma}(t') = \frac{d\gamma(t')}{dt'} \quad \leftarrow d\gamma$$



## 異なる変形様式に対する線形粘弾性応答の関係

単純ずり  $\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt'$

一軸伸長  $\sigma_E(t) = 3 \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\epsilon}(t') dt'$   
(非圧縮性物質)

微小歪み  $\epsilon = \frac{L-L_0}{L_0}$

その他の変形様式における応力も  $G(t)$  と歪み速度を用いて表される

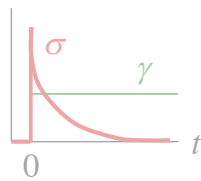
クリープコンプライアンス  $J(t)$  と  $G(t)$  の等価性  $\int_0^t J(t-t') G(t') dt' = t$

非圧縮性物質の線形粘弾性はただ 1 個の物質関数  $G(t)$  のみで記述される  
→ 線形粘弾性測定 =  $G(t)$  あるいは  $G(t)$  と等価な物質関数の測定

## 線形粘弾性測定 = $G(t)$ あるいは $G(t)$ と等価な物質関数の測定

最も単純な測定  
階段型ずり歪みに対する  
応力緩和測定

$G(t) = \sigma(t)/\gamma$



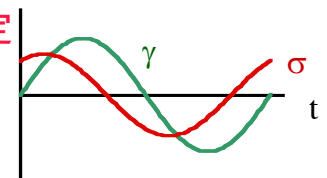
貯蔵剛性率：弾性的応答

$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t'') \sin \omega t'' dt''$

損失剛性率：粘性的応答

$G''(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t'') \cos \omega t'' dt''$

最も多く行われる測定  
振動歪みに対する  
動的測定



$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$  ( $\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos \omega t$ )  $\omega = 2\pi f$  (角周波数)

$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt'$  ← Boltzmann の重畳原理

$= \int_{-\infty}^t G(t-t') \gamma_0 \omega \cos \omega t' dt'$   $t' = t - t''$

$= \int_0^\infty G(t'') \gamma_0 \omega \cos \omega(t-t'') dt''$

$= \gamma_0 \{ G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t \}$

$= G'(\omega) \gamma(t) + \{ G''(\omega) / \omega \} \dot{\gamma}(t)$

歪みに比例 歪み速度に比例

## $G'(\omega), G''(\omega)$ は $G(t)$ と等価な物質関数

貯蔵剛性率：弾性的応答

$$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t'') \sin \omega t'' dt'' = \sum_{p \geq 1} h_p \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

損失剛性率：粘性的応答

$$G''(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t'') \cos \omega t'' dt'' = \sum_{p \geq 1} h_p \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

緩和に関する

全情報  $\{h_p, \tau_p\}$  は

$G'(\omega), G''(\omega), G(t)$

に共通に含まれる

緩和剛性率

$$G(t) = \sum_{p \geq 1} h_p \exp(-t/\tau_p)$$

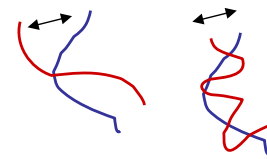
$h_p, \tau_p$ :  $p$  番目の緩和モードの強度, 特性時間

高分子液体：

運動のスケールの分布 → 緩和モードの分布

大きなスケールの運動 = 遅い緩和モード

小さなスケールの運動 = 速い緩和モード



## $G'(\omega), G''(\omega)$ の特徴

$$G'(\omega) = \sum_{p \geq 1} h_p \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad G''(\omega) = \sum_{p \geq 1} h_p \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

$G'(\omega), G''(\omega)$  は  $\omega \tau_p$  で決定される

-- 粘弾性応答は測定周波数 ( $\omega$ ) と  
分子運動の時間 ( $\tau_p$ ) のバランスで決まる

$\omega \tau_1 < 1$ : 緩和が完了

--  $G' \propto \omega^2, G'' \propto \omega$

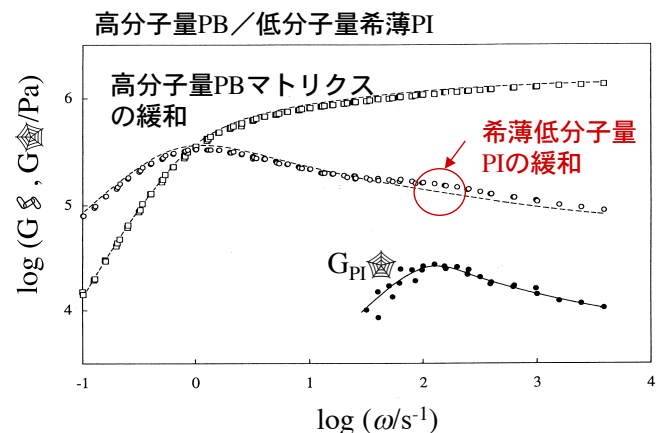
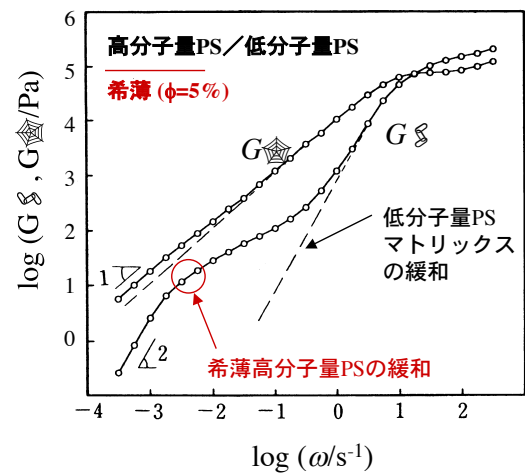
$\omega \tau_1 > 1$ : 緩和が未完了

--  $G', G''$  の  $\omega$  依存性は

緩和モード分布を反映

--  $G'$  は遅いモードに敏感

$G''$  は速いモードに敏感



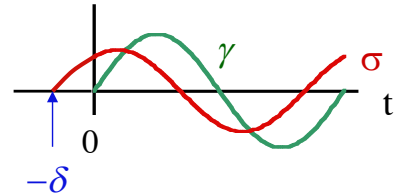
## $G'(\omega), G''(\omega)$ の複素数表記 (追補)

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$$

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \gamma_0 \{ G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t \} \\ &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \end{aligned}$$

$$\sigma_0 = \gamma_0 \{ G'^2 + G''^2 \}^{1/2}, \quad \tan \delta = G'' / G'$$

$$\rightarrow \cos \delta = \frac{G'}{\{ G'^2 + G''^2 \}^{1/2}}, \quad \sin \delta = \frac{G''}{\{ G'^2 + G''^2 \}^{1/2}}$$



## $\gamma(t), \sigma(t)$ を虚部とする複素量の導入

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}, \quad \sigma^*(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta)$$

$$\sigma^*(t) / \gamma^*(t) = \{ \sigma_0 / \gamma_0 \} e^{i\delta} = \boxed{G'(\omega) + iG''(\omega)}$$

この量を複素剛性率  $G^*$  と定義



$$\sigma^* = G^* \gamma^* \text{ (表記の簡単化)}$$

## いくつかの粘弾性量の間関係

- ゼロずり粘度  $\eta_0$  (定常流測定)

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt'$$



$$\sigma = \dot{\gamma} \int_{-\infty}^t G(t-t') dt' = \dot{\gamma} \int_0^{\infty} G(t'') dt''$$

一定

定常流測定で定義される  $\eta_0$  が  
動的測定でも得られる

-- 線形粘弾性の枠組み

$$\eta_0 = \sigma / \dot{\gamma} = \int_0^{\infty} G(t'') dt' = \sum_{p \geq 1} h_p \tau_p$$



$$\eta_0 = \left[ \frac{G''(\omega)}{\omega} \right]_{\omega \rightarrow 0}$$

$$G(t) = \sum_{p \geq 1} h_p \exp(-t/\tau_p)$$

$$G''(\omega) = \sum_{p \geq 1} h_p \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

$\omega \rightarrow 0$

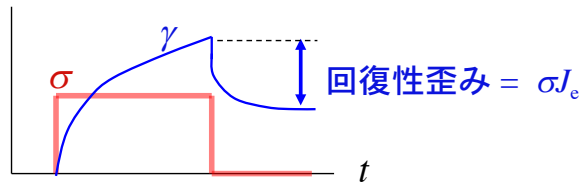
- 定常回復コンプライアンス  $J_e$   
(クリープ測定)

$$J_e = \frac{\int_0^\infty t G(t) dt}{\left\{ \int_0^\infty G(t) dt \right\}^2}$$

$$= \frac{\sum_{p \geq 1} h_p \tau_p^2}{\left\{ \sum_{p \geq 1} h_p \tau_p \right\}^2}$$



$$J_e = \left[ \frac{G'(\omega)}{\{G''(\omega)\}^2} \right]_{\omega \rightarrow 0}$$



$$G(t) = \sum_{p \geq 1} h_p \exp(-t/\tau_p)$$

$$G'(\omega) = \sum_{p \geq 1} h_p \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

$$G''(\omega) = \sum_{p \geq 1} h_p \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad \omega \rightarrow 0$$

クリープ測定で定義される  $J_e$  が  
動的測定でも得られる  
-- 線形粘弾性の枠組み

- 平均緩和時間

2次平均緩和時間: 重み  $h_p \tau_p^2$  で  $\tau_p$  を平均 (遅いモードに重みをかける)

$$\langle \tau \rangle_w = \frac{\sum_{p \geq 1} h_p \tau_p^2}{\sum_{p \geq 1} h_p \tau_p} = \frac{[G'/\omega^2]_{\omega \rightarrow 0}}{[G''/\omega]_{\omega \rightarrow 0}} \quad (= J_e \eta_0)$$

$$G'(\omega) = \sum_{p \geq 1} h_p \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

$$G''(\omega) = \sum_{p \geq 1} h_p \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

動的測定で緩和時間が得られる

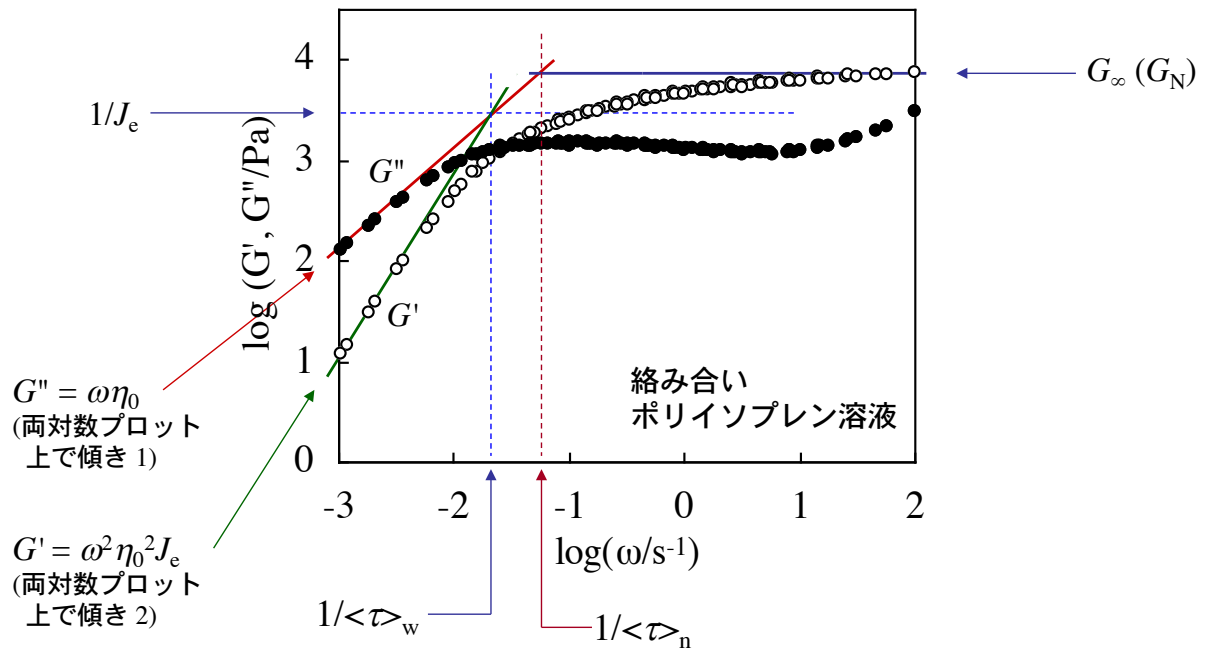
$\omega \rightarrow 0$

1次平均緩和時間: 重み  $h_p$  で  $\tau_p$  を平均 (遅いモードと速いモードに均等に重み)

$$\langle \tau \rangle_n = \frac{\sum_{p \geq 1} h_p \tau_p}{\sum_{p \geq 1} h_p} = \frac{[G''/\omega^2]_{\omega \rightarrow 0}}{[G']_{\omega \rightarrow \infty}} \quad (= \eta_0 / G_\infty)$$

## 液体の粘弾性量の求め方のまとめ

動的粘弾性データから線形粘弾性の全情報が得られる

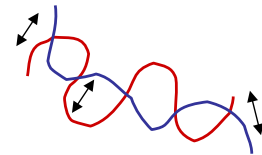


## 粘弾性緩和に対する温度の効果

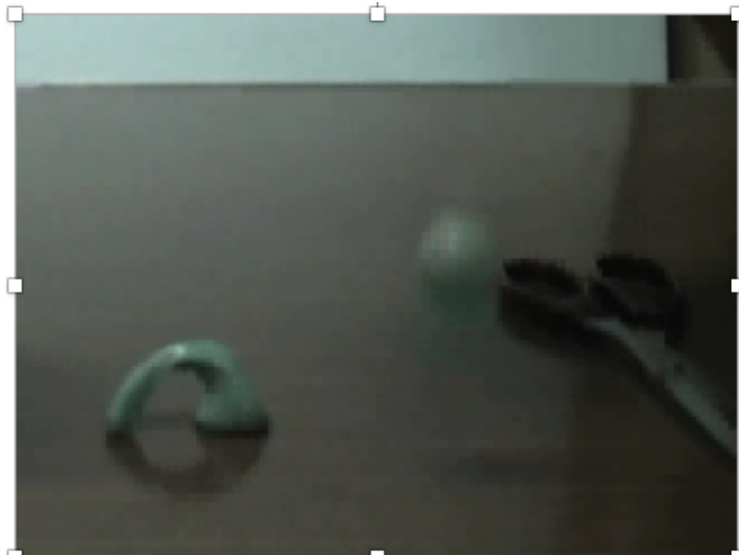
均質高分子液体の応力  
～ 熱運動をしている鎖の形態異方性

緩和 = 鎖の熱運動

昇温すると分子運動が加速され、その結果、緩和も加速される。



movie: 温度の効果



## 均質高分子液体

→ 温度-時間換算則

$$G'(\omega; T) = \sum_{p \geq 1} h_p(T) \frac{\omega^2 \{\tau_p(T)\}^2}{1 + \omega^2 \{\tau_p(T)\}^2}$$

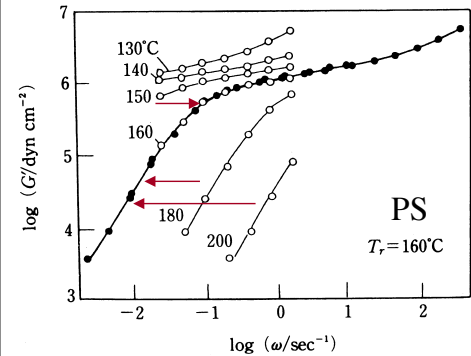
$$G''(\omega; T) = \sum_{p \geq 1} h_p(T) \frac{\omega \{\tau_p(T)\}}{1 + \omega^2 \{\tau_p(T)\}^2}$$

$$h_p(T) = b_T h_p(T_r), \quad \tau_p(T) = a_T \tau_p(T_r)$$

$$G'(\omega; T) = b_T G'(\omega a_T; T_r)$$

$$G''(\omega; T) = b_T G''(\omega a_T; T_r)$$

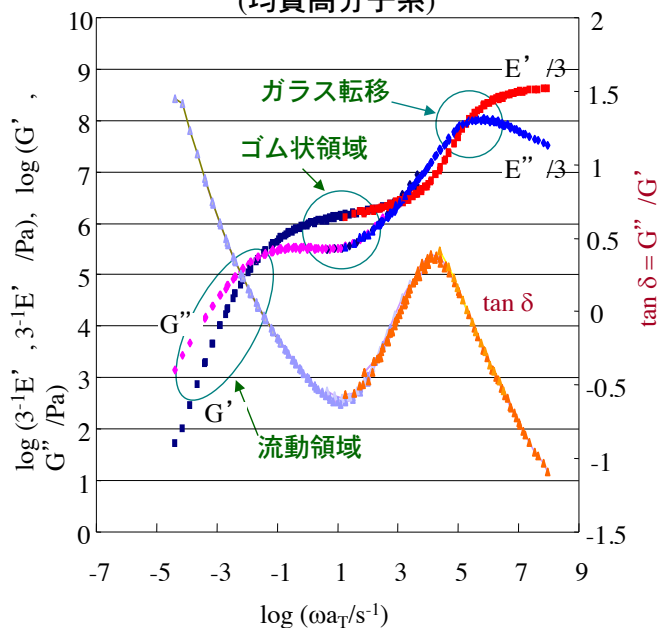
緩和強度と緩和時間の T 依存性がすべてのモードで同じ  
→ 温度-時間換算則



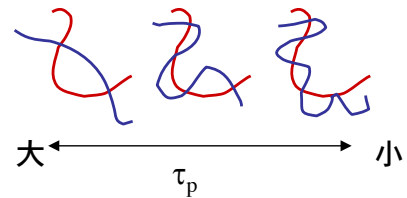
## 温度-時間換算則が成立する系

→ 温度を変えることで広範な周波数域をカバー

例：ポリカーボネート  
(均質高分子系)



**均質高分子液体の温度-時間換算則**  
 → いろいろな空間スケールの運動が昇温によって一律に加速



温度-強度換算因子  $b_T \cong T\rho(T)/T_r\rho(T_r) \cong 1$  (高温)

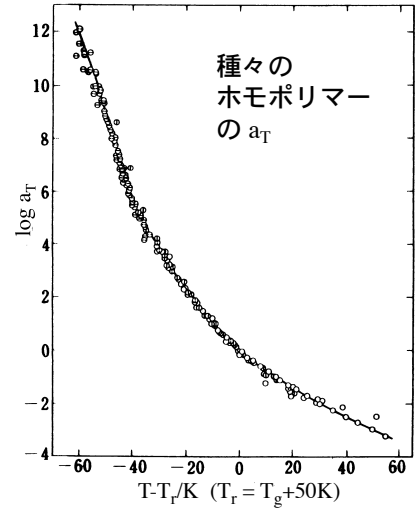
温度-時間換算因子  $a_T$

$$\log a_T = - \frac{C_1 (T-T_r)}{C_2 + (T-T_r)} \quad (\text{WLF 式}) \quad (T > T_g)$$

定数  $C_1, C_2$  は基準温度  $T_r$  の選び方に応じて変化

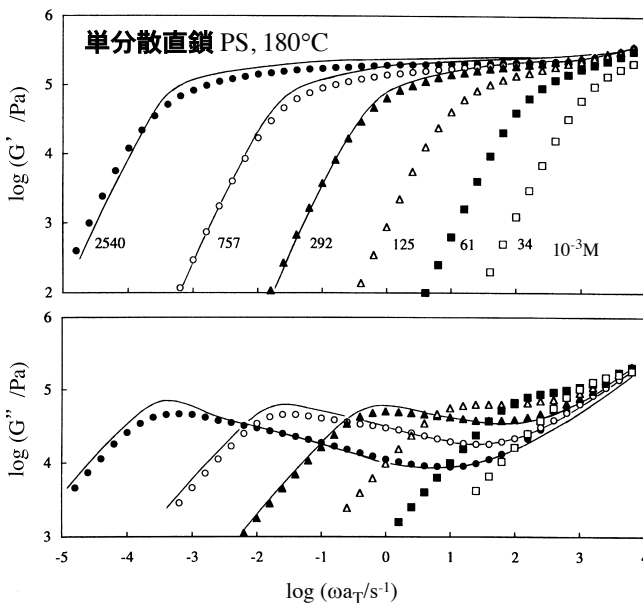
- $T_r = T_g + 50 \text{ K}$  とすれば,  $C_1, C_2$  は高分子の種類にあまり依存しない:  $C_1 \cong 8.86, C_2 \cong 101.6 \text{ K}$
- WLF 式は、自由体積理論に基づいて意味付けられることが多い

$$\ln a_T = \text{定数} + \frac{1}{RT} \frac{\Delta E(T)}{\quad} \quad (\text{みかけの}) \quad \text{活性化エネルギー}$$



## 高分子液体の粘弾性の特徴

終端緩和が M の増加と共に著しく遅くなる  
 = 絡み合い効果



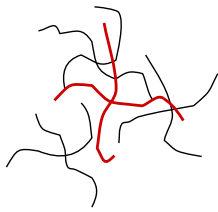
単分散直鎖 ( $M > M_e$ ) の絡み合い緩和

- $\eta_0 \propto M^{3.5 \pm 0.2}, \langle \tau \rangle_w \propto M^{3.5 \pm 0.2}$
- $G_N \propto M^0, J_e \propto M^0$   
 (緩和モード分布が M に依存しない)
- $J_e G_N = 2.5 \pm 0.5$

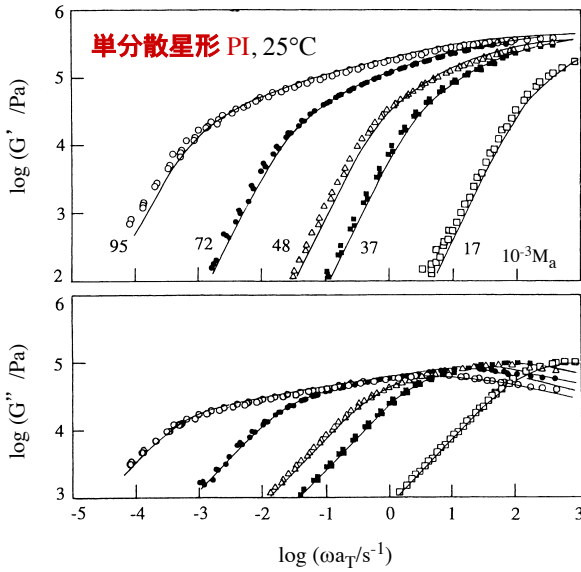
絡み合い点間分子量

$$M_e = \frac{cRT}{G_N} \quad \left( \text{or } \frac{4cRT}{5G_N} \right)$$

$$M_e \propto M^0 c^{-1} \quad (G_N \propto M^0 c^2)$$



単分散星形鎖の絡み合い緩和は  
単分散直鎖の緩和に比べて著しくブロード



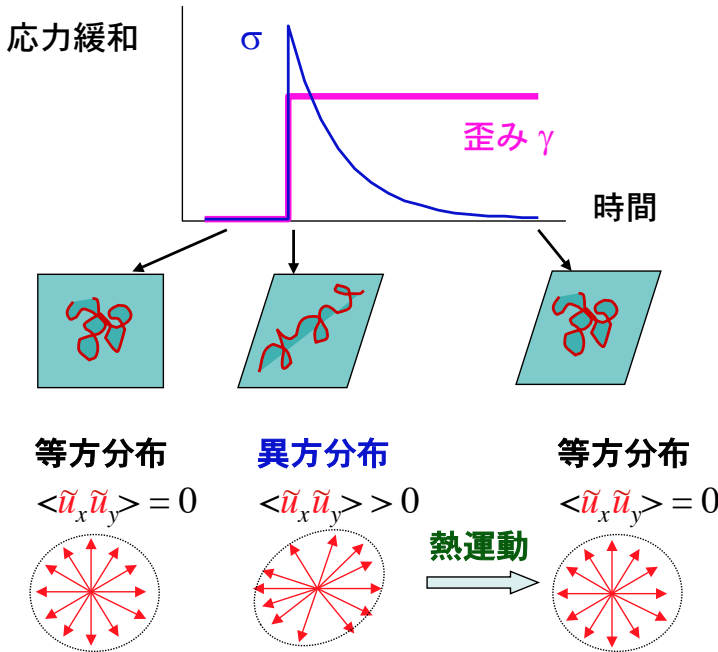
単分散星形鎖 ( $M_a > M_c$ ) の絡み合い緩和

- $\eta_0 \propto \exp\{v' M_a / M_e\}$ ,  $\langle \tau \rangle_w \propto \exp\{v' M_a / M_e\}$   
 $v' = 0.5-0.6$ ; 直鎖よりはるかに強い  
 M 依存性)
- $G_N \propto M^0$  (直鎖と一致)
- $M_e \propto M^0$  (直鎖の  $M_e$  と一致)
- $J_e \propto M_a$  (緩和モード分布は  
 枝分子量  $M_a$  の増加と共に  
 広がる)
- $J_e G_N \propto M_a$

線形粘弾性 = 微小歪み

$\Rightarrow \langle \mathbf{u}^2 \rangle = a^2 \Rightarrow \sigma = 3 \nu N k_B T \langle \tilde{u}_x \tilde{u}_y \rangle$   
 $\mathbf{u}/|\mathbf{u}|$  の x 成分, y 成分

応力 ~ 配向異方性



緩和剛性率  $G(t) = \sigma(t)/\gamma$   
 の計算  
 = 分子運動を想定して  
 階段歪み印加後の  
 S の減衰を計算

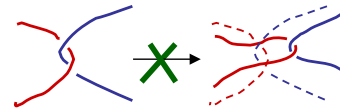
貯蔵剛性率  
 $G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t'') \sin \omega t'' dt''$

損失剛性率  
 $G''(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t'') \cos \omega t'' dt''$

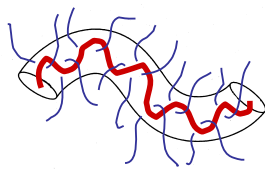


# どんな運動を想定？ --- 分子モデル ---

**管モデル**：絡み合った鎖の大規模運動は鎖軸方向に優先的に起こる



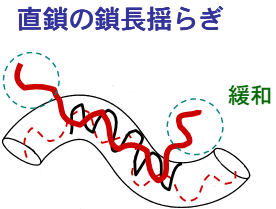
鎖の運動を管状領域に限定



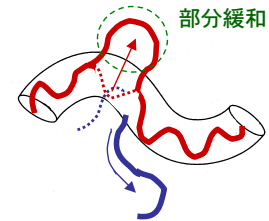
$$G(t) = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{3\nu Nk_B T}{\gamma} \langle \tilde{u}_x \tilde{u}_y \rangle$$

管から脱出した部分は緩和 (異方性の消失)

その他の重要な緩和様式

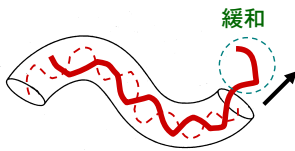


束縛解放 (→ 管膨張)



基本的緩和様式

直鎖のレプテーション

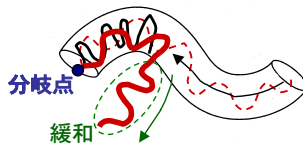


$$\tau \sim M^3/M_e$$

実験と不一致

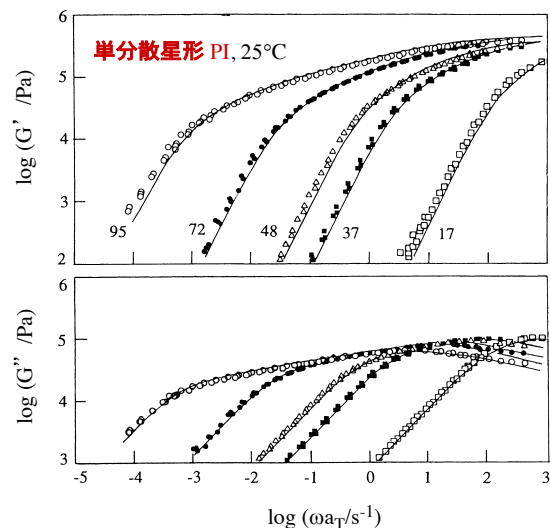
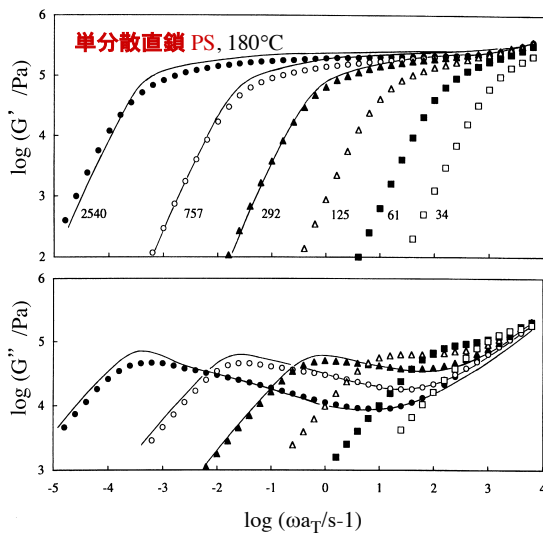
分岐ポリオレフィン鎖に対する温度-時間換算則の破綻の原因

星形鎖の枝の収縮・伸長



$$\tau \sim \exp(1.875M_a/M_e)$$

## 管モデルによる計算

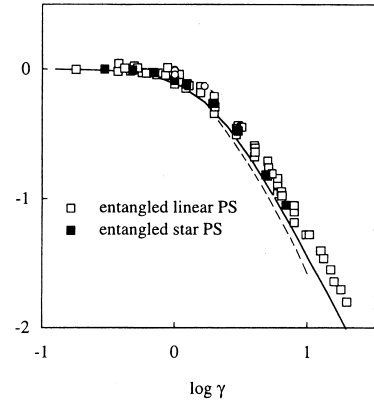
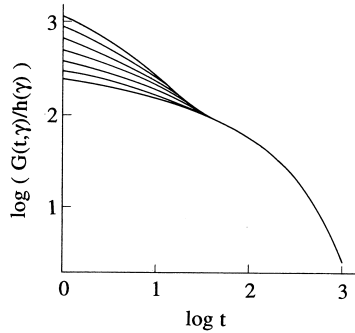
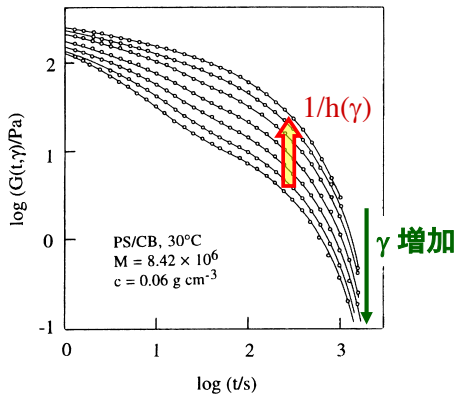
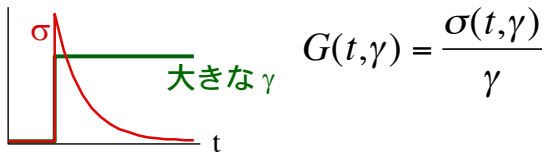


現在の管モデルは単分散直鎖、単分散星形鎖の線形粘弾性データを相当良く記述するが、星形鎖や一般の分岐鎖、さらに、分子量分布系の鎖の運動についての記述は不十分である。

→ さらなる理論的改良が行われている。

# 均質高分子液体の非線形粘弾性の特徴

## 非線形応力緩和



単分散絡み合い直鎖、星形鎖は、  
長時間域で歪み-時間分離型の非線形緩和を示す

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

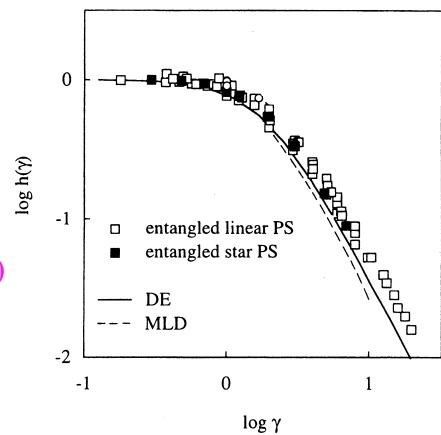
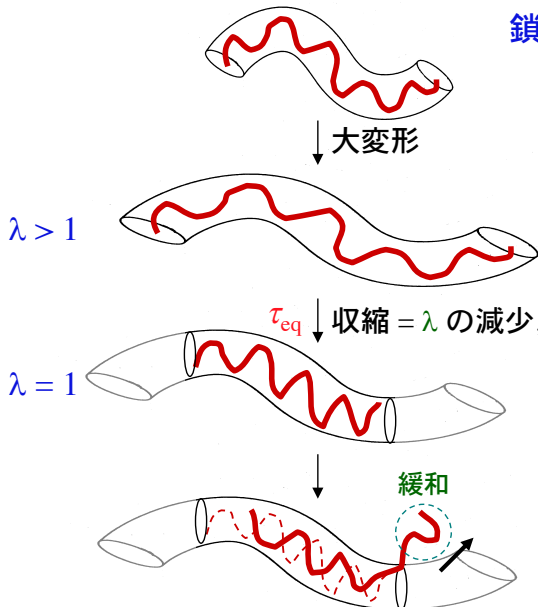
線形緩和剛性率 (ずり) 減衰関数

## 歪み-時間分離型の非線形緩和に対する管モデルの解釈

$$\sigma = 3 \nu N k_B T \left\langle \frac{u_x u_y}{a^2} \right\rangle \cong 3 \nu N k_B T \left\langle \frac{|u|^2}{a^2} \right\rangle \left\langle \frac{u_x u_y}{|u|^2} \right\rangle \leftarrow \text{鎖の純粹配向}$$

大変形下  $|u|^2 > a^2$

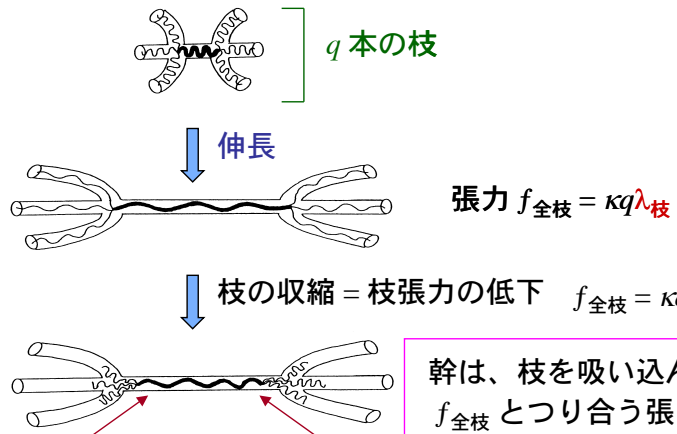
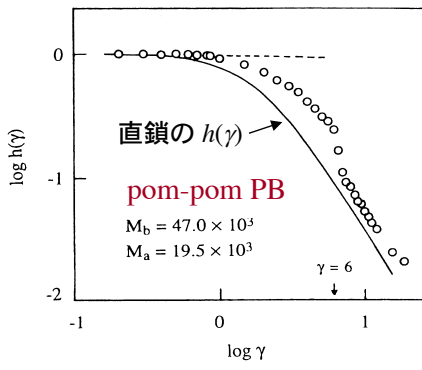
鎖の伸長比  $\lambda$



平衡時 (線形域) と同じ様式で緩和

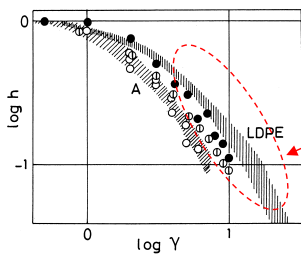
➡ 緩和時間、相対緩和モード分布は  $G(t)$  と一致

### 非線形緩和に対する幹-枝型分岐、分子量分布の効果



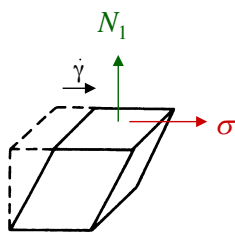
幹は、枝を吸い込んで  
 $f_{全枝}$  とつり合う張力を発生  
 $\rightarrow \lambda_{幹} = q$   
 (幹は収縮し切らない)

#### ポリエチレン

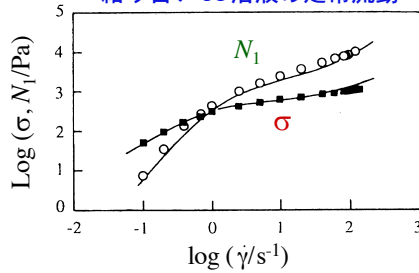


分子量分布と幹-枝型分岐の効果で非線形性が弱まる

### 非ニュートン粘性



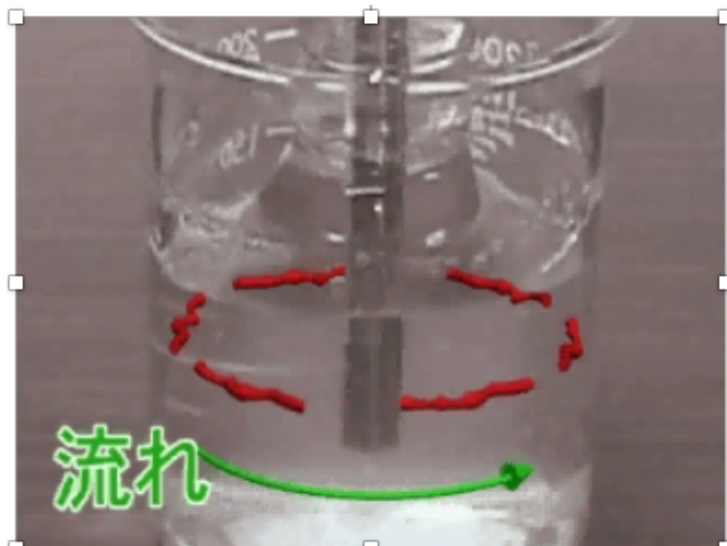
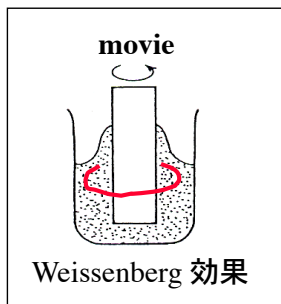
絡み合いPI溶液の定常流動

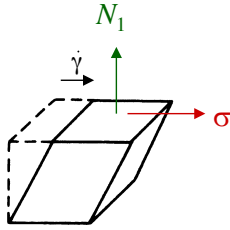


定常流粘度  $\eta(\dot{\gamma}) = \sigma(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}$

第一法線応力差係数

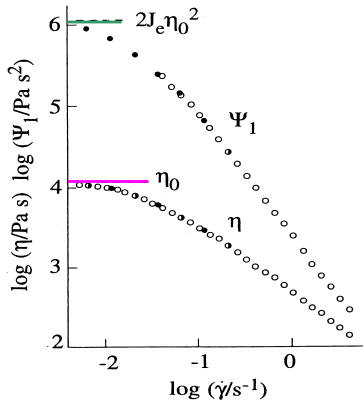
$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = N_1(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}^2$$





定常流粘度  $\eta(\dot{\gamma}) = \sigma(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}$   
 第一法線応力差係数  $\Psi_1(\dot{\gamma}) = N_1(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}^2$

PS/CB, M = 300 万, c = 0.1 g cm<sup>-3</sup>



$\dot{\gamma} \rightarrow 0$  で  $\eta \rightarrow \eta_0$ ,  $\Psi_1 \rightarrow 2J_e\eta_0^2$  (線形粘弾性挙動)

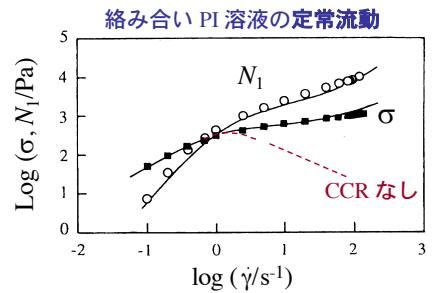
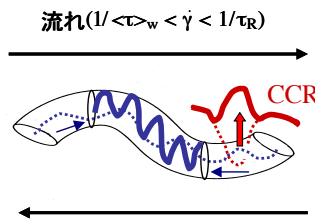
$\dot{\gamma} > 1/\langle\tau\rangle_w$  で  $\eta, \Psi_1$  は  $\dot{\gamma}$  の増加と共に著しく低下  
**流動軟化 = 非ニュートン (非線形) 挙動**

大きな流動配向

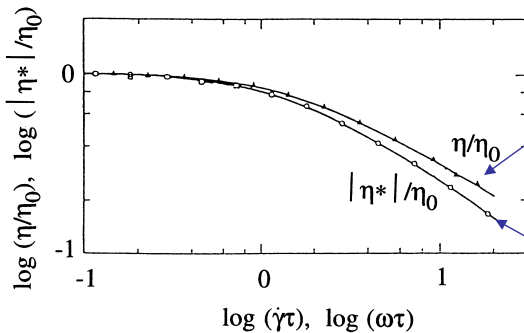
管モデルによる記述

流動誘起束縛解放  
 (Convective Constraint Release)

鎖の緩和速度  $1/\langle\tau\rangle_w$  より速いが鎖長の平衡化速度  $1/\tau_R$  より遅い流れの下では、**流れによって過渡的に伸長された鎖**は平衡長まで収縮し、**隣接鎖**の束縛解放を誘起する



Cox-Merz の実験則 ( $\eta(\dot{\gamma}) \equiv |\eta^*(\omega)|_{\omega=\dot{\gamma}}$ ,  $|\eta^*| = \sqrt{(G'/\omega)^2 + (G''/\omega)^2}$ )



$\eta(\dot{\gamma})$  の非ニュートン性は、**流動場の下で大きく歪んだ (流動配向した) 鎖**の形態を反映

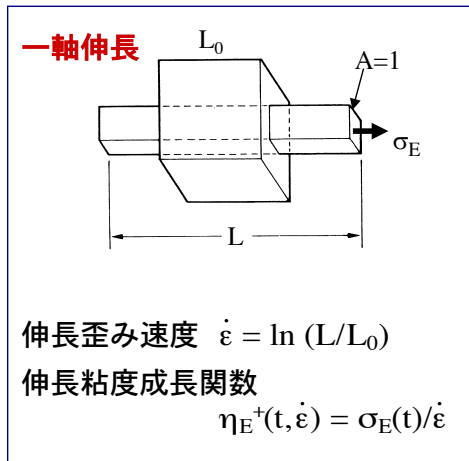
両者の一致は、現在の管モデルでも、**完全には記述されない**

$\eta^*(\omega)$  の  $\omega$  依存性は、**平衡状態 (線形域) の鎖**の緩和を反映

未解決問題: 流動の均一性

shear-banding  
 instability

# 伸長粘度の非線形性

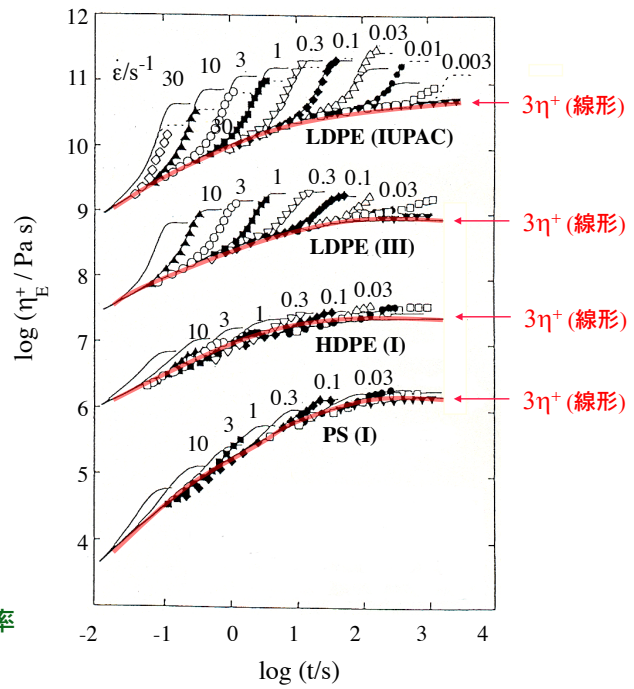


線形域  $\eta_{E^+}(t) = 3 \int_0^t G(t') dt' = 3\eta^+(t)$

線形ずり緩和剛性率

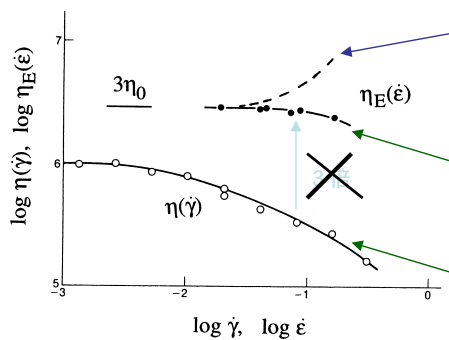
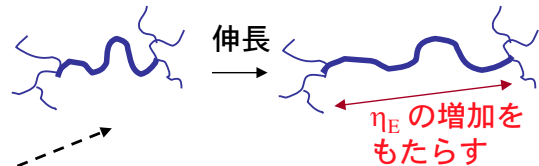
幹-枝分岐系や分子量分布系は、高速伸長流動下で、歪み硬化

$\eta_{E^+}(t, \dot{\epsilon}) > 3\eta^+(t)$



## 定常伸長粘度 $\eta_E(\dot{\epsilon}) = \eta_{E^+}(\infty, \dot{\epsilon})$

線形域では  $\eta_E(\dot{\epsilon}) = 3\eta_0$  ← ゼロずり粘度



幹-枝分岐系、分子量分布系の  $\eta_E(\dot{\epsilon})$  は歪み硬化を示す

単分散直鎖系、単分散星形鎖系の  $\eta_E(\dot{\epsilon})$  は歪み軟化を示す

直鎖系、分岐鎖系、分子量分布系の全てについて、定常ずり粘度  $\eta(\dot{\gamma})$  は流動軟化を示す

伸長：  
応力検出面が  
配向方向に垂直

単分散直鎖メルトでは  
 $\eta_E \propto \dot{\epsilon}^{-1/2}$

ずり：  
応力検出面が  
配向方向に平行

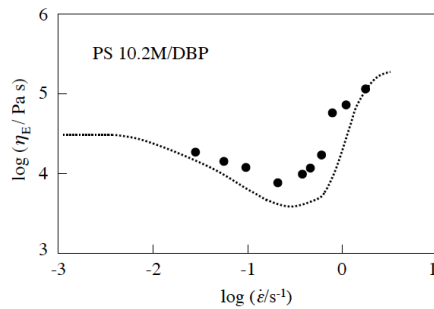
- ずり流動挙動と伸長流動挙動は一意に対応しない  
→ 非線形粘弾性の特徴 (その記述には管モデルの精密化が必要)

- 伸長流動下の歪み効果は成形過程で重要となる



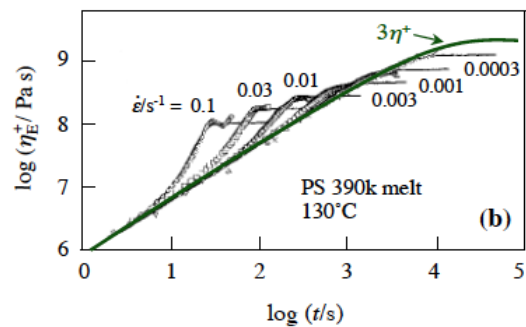
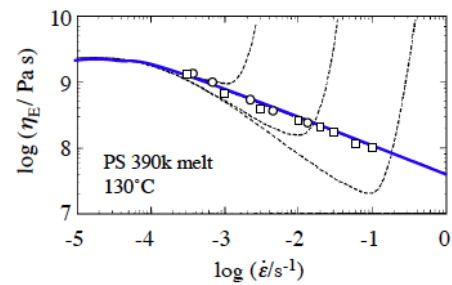
## 未解決問題：単分散直鎖の溶液 vs メルト (融液)

絡み合い溶液  
定常状態では tinning  $\rightarrow$  thickening



tube pressure 効果？  
流動下の摩擦低下／異方化？  
etc

絡み合いメルト:  
定常状態では tinning  $\eta_E \propto \dot{\epsilon}^{-1/2}$



## まとめ

- 均質高分子液体の応力 = 歪みで誘起された鎖形態の異方性 (配向異方性)  
応力の緩和 = 鎖の運動による異方性の消失  
 小さなスケールの運動は速い緩和を、  
 大きなスケールの運動は遅い緩和をもたらす。
- 均質高分子液体の微小歪みに対する線形粘弾性は鎖の平衡運動を反映する。  
この線形粘弾性応答は、ただ1個の物質関数  $G(t)$  で完全に記述される。  
 実験に際しては、動的測定 から、 $G(t)$  と等価な量である  $G'(\omega), G''(\omega)$  を求めることが望ましい。
- 高分子量鎖の絡み合い緩和は鎖の大きなスケールの運動を反映し、  
分子量, 分子量分布, 星形分岐, 幹-枝型分岐の影響を強く受ける。  
 特に、大変形・高速流動下では、鎖の大きな配向と伸長・収縮を反映した著しい非線形性が観察される。  
 分子運動のモデルについては、未解決問題も残されている。