

講義ノート

複雑流体のレオロジー

名古屋大・工 土井 正男

講義ノート作成者：東北大・理 石原貴光

(1993年12月13日受理)

Contents

1	複雑流体とは	180
2	レオロジー	182
2.1	均一系の流動と変形	182
3	大変形弾性理論	184
3.1	変形の記述	185
3.2	変形の自由エネルギー	185
3.2.1	局所性原理	186
3.2.2	等方性	187
3.2.3	平衡条件	188
3.3	応力の計算例	190
3.4	分子理論	191
4	粘弾性液体	196
4.1	ゲル化する前の液体(ゾル)のレオロジー	196
4.2	線形粘弾性	198
4.3	非線形粘弾性	200
4.4	構成方程式	201
4.4.1	局所性原理	201
4.4.2	Principle of Frame Indifference	202
4.4.3	構成方程式	202
4.5	分子モデル	204
4.6	応力表式	207
5	ゲルの膨潤	209
5.1	基礎方程式	209
5.2	球形ゲルの膨潤	211
6	文献	213
7	レポート問題	214
7.1	問題	214
7.2	解答	216

1 複雑流体とは

通常の流体は、大きさが 0.1nm 位の小さな粒子がファン・デル・ワールス力で相互作用している系である。これに対して、複雑流体とは通常の流体を構成する粒子の数百倍から数千倍の大きさを持つ粒子が流体の中に浮かんでいるメソスコピックな系である。複雑流体であると考えられる系はいくつかある。典型的なものはコロイド溶液である。例えばミルクはコロイド溶液の一種であり、直径数ミクロンの脂肪の粒子が溶媒中に浮かんでいる系である。

このように、通常の流体と複雑流体との間には、構成粒子のサイズの著しい違いがある。このサイズの違いが通常の流体には見られない様々な性質を複雑流体にもたらしている。

サイズの違いのもたらす効果を見るために例として磁性原子とその集合体である磁性微粒子のコロイドを考える。磁気モーメント μ_B (μ_B はボア磁子) を持つ一つの磁性原子を考える。外場 H がかかっているとすると、一つの磁性原子が持つエネルギー E は

$$E = -\mu_B H \cos \theta \quad (1.1)$$

となる。但し、 θ は磁場と磁気モーメントのなす角である。(議論を簡単にするために、量子効果を見捨て、古典統計で話を進める。)

原子がエネルギー E を持つ確率 P に対して Boltzmann 分布を仮定すれば、 P は

$$\exp[-E/k_B T] = \exp[\mu_B H \cos \theta / k_B T] \quad (1.2)$$

に比例する。従って一つの磁性原子の平均の磁化 $m = \langle \mu_B \cos \theta \rangle$ は、よく知られているように

$$\begin{aligned} m/\mu_B &= \frac{\int_0^\pi d\theta \cos \theta \sin \theta \exp(\xi \cos \theta)}{\int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp(\xi \cos \theta)} \\ &= \coth \xi - \frac{1}{\xi} \\ \xi &= \frac{\mu_B H}{k_B T} \end{aligned} \quad (1.3)$$

と表わせる。この時、平均の磁化が飽和し始めるときの外場 H_c の大きさは、 $H \sim \frac{k_B T}{\mu_B}$ と評価できる。

一方、磁性原子が N 個集まって強磁性の微粒子をつくったと考えよう。そのような磁性微粒子のコロイド溶液の中で個々の微粒子は $N\mu_B$ の大きさの磁気モーメントを持つ。磁場 H の下でその方向の分布は、 $\exp[N\mu_B H \cos \theta]$ に比例する。このとき、平均の磁化は上の式で μ_B を $N\mu_B$ で置き換えたもので与えられる。また、磁化が飽和し始める時の外場 H_c は $k_B T / N\mu_B$ となる。磁性微粒子コロイドは数百万個の磁性原子からなるから、この場合平均の磁化が飽和する外場の大きさは磁性原子が単独で存在する場合に比べて数百万分の 1 になる。このことは、弱い外場により系が平衡状態から大きくはずれることを意味しており、非線形応答理論の必要性を示唆している。

二番目の例として高分子溶液が挙げられる。高分子鎖は N 個の要素 (セグメント) からなる大きな分子で、濃度を大きくしていくと通常の流体ではみられない絡み合いの相互作用が現われる。例えば、高分子溶液を管の中に入れ、圧力をかけると流れが生じ高分子鎖が流れの方向に引き伸ばされる。この効果により圧力と流量との間には通常の流体ではみられない非線形の関係が現われる。

最後の例として、界面活性剤を挙げる。界面活性剤とは親水基と疎水基からなる部分でできた小さな構成分子が凝集してできた大きな構成要素を持つ流体である。たとえば石鹼を水の中に入れると親水基が外を向き、疎水基が内を向くミセルと呼ばれる構造が現われる。このミセルには球状、棒状、あるいはラメラと呼ばれる層状の形態など様々な形態がある。この系も非常に強い非線形性をしめす。

以上をまとめる。複雑流体とは構成要素が非常に大きな系であり、二つのタイプがある。一つはコロイドあるいは高分子のように個々の構成要素自体が非常に大きな系である。もう一つは界面活性剤のように個々の構成要素は小さいけれどもそれらが凝集してメゾスコピックな構造を持つ系である。そして複雑流体においては、非線形・非平衡の現象が重要であり、その理解のためには新しいモデルや解析法が必要とされている。

この講義では複雑流体の示す諸現象の中でも特に変形と流動の現象を扱う。このような学問はレオロジーと呼ばれる。(この学問の全体については文献 [2, 3] を参照されたい。)

2 レオロジー

2.1 均一系の流動と変形

複雑流体の流動と変形の仕方を記述するための基礎としてまず、連続体の力学を復習する。
 連続体の密度を ρ とし、連続体の中に体積 $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$ の微小体積要素を考える。
 (図 2.1 参照)

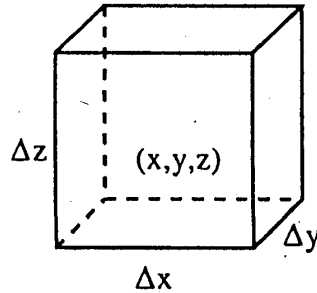


Figure 2.1: 微小体積要素

この微小な体積要素の質量と加速度は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \text{質量} &= \rho \cdot \Delta x \Delta y \Delta z & (2.1) \\
 \text{加速度} &= \frac{\vec{v}(\vec{r} + \vec{v} \Delta t, t + \Delta t) - \vec{v}(\vec{r}, t)}{\Delta t} \\
 &= (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} + \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \\
 &\equiv \frac{D\vec{v}}{Dt} & (2.2)
 \end{aligned}$$

微小な体積要素に働く力は、微小体積内の全ての原子に働く力の総和であり、それは、体積力と応力の和である。ここで、重力加速度を \vec{g} とすると、体積力は、

$$\text{体積力} = \rho \Delta x \Delta y \Delta z \cdot \vec{g} \quad (2.3)$$

と表わされる。また、応力については次のように考える。

まず、連続体中にある一つの面 S を考え、面 S の上の原子が面の下の原子に及ぼす力を \vec{F} とする。ここでは面 S として、 $x-y$ 平面に平行な面を考える。

連続体中の原子 i が原子 j に及ぼす力を \vec{f}_{ij} とすると、 \vec{F} は次のように書ける。

$$\vec{F} = \sum_{i \text{ 上半分}} \sum_{j \text{ 下半分}} \vec{f}_{ij} \quad (2.4)$$

ここで和は i については面の上の原子について、 j については面の下の原子についてとるものとする。 f_{ij} が短距離力であるとすれば、(2.4) の和は面積 S に比例する。

注) この事をみるために $f_{ij} = c/r_{ij}^n$ (r_{ij} は原子 i, j 間の距離) である場合を考えよう。 j についての和はおおざっぱにいて

$$\Sigma_j f_{ij} \simeq \int_{-\infty}^{\infty} dr'_x \int_{-\infty}^{\infty} dr'_y \int_{-\infty}^0 dr'_z \frac{c}{|\vec{r} - \vec{r}'|^n} \quad (2.5)$$

$$\simeq \frac{1}{r_z^{n-3}} \quad (2.6)$$

よって、 i についての和をとると、

$$F = Sc \int_{r_c}^{\infty} dr_z \frac{1}{r_z^{n-3}} \quad (2.7)$$

これは $n > 3$ のときに収束する。従って、相互作用の力が r^{-4} よりはやく減衰すれば、物質内部の力は”面積に比例する力”即ち応力という量で記述される。しかし、万有引力やクーロン力ではこうならないので”体積力”という別の概念が必要となる。くどくど説明したが、要するに”原子間の力が短距離力であるときのみ応力という概念が有功である”。レオロジーでは、応力を中心に考えるので以下は体積力は無視して考える。(以下の議論に体積力の項を付け加えることは簡単であるが、ここではやらない。)

結局、 \vec{F} は成分で書くと次のように書けるであろう。

$$\begin{aligned} F_x &= S\sigma_{xz} \\ F_y &= S\sigma_{yz} \\ F_z &= S\sigma_{zz} \end{aligned} \quad (2.8)$$

ここで、 $\sigma_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) は応力テンソルの成分であり、まとめて $\vec{\sigma}$ と書く。応力テンソルが与えられると一般に、連続体中に考えた微少な面積要素 dS に働く力 $d\vec{F}$ は、

$$d\vec{F} = -\vec{\sigma} \cdot d\vec{S} \quad (2.9)$$

ここで、面 dS の法線ベクトルを \vec{n} とすると、 $d\vec{S} = dS\vec{n}$ である。或は成分で表わして

$$dF_\alpha = -\sigma_{\alpha\beta} dS_\beta \quad (2.10)$$

となることがわかる。

さて、再び連続体中の微少体積要素 $\Delta x \Delta y \Delta z$ に着目しよう。図 2.1 のような直方体の微少体積要素を考える。このとき、下の面から受ける力の x 成分は (2.10) から

$$-\sigma_{xz}(x, y, z - \frac{\Delta z}{2}) \cdot \Delta x \Delta y \quad (2.11)$$

であり、上の面から受ける力の x 成分は

$$\sigma_{xz}(x, y, z + \frac{\Delta z}{2}) \cdot \Delta x \Delta y \quad (2.12)$$

である。他の面についても (2.11), (2.12) と同様に考えると、面から受ける力の x 成分は

$$[\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z}] \cdot \Delta x \Delta y \Delta z \quad (2.13)$$

となるのがわかる。

以上から微少体積要素 $\Delta x \Delta y \Delta z$ について運動方程式を立てると (2.1), (2.2), (2.3), (2.13) より

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} + \rho \vec{g} \quad (2.14)$$

或は成分で表わして

$$\rho \frac{Dv_\alpha}{Dt} = \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial r_\beta} + \rho g_\alpha \quad (2.15)$$

となる。(ここで、繰り返された添字については和をとるという約束を用いている。以下同様) これが連続体の運動を記述する運動方程式である。

理論的には、この方程式を解けば連続体中の速度場 \vec{v} が求まるわけだが、そのためには構成方程式と呼ばれる $\vec{\sigma}$ と \vec{v} の関係を与える式が必要である。弾性体の場合には *Hook* の法則が構成方程式を与え、通常の流体の場合には次のニュートンの粘性法則が構成方程式を与える。

$$\sigma_{\alpha\beta} = \eta (\frac{\partial v_\alpha}{\partial r_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial r_\alpha}) - P \delta_{\alpha\beta} \quad (2.16)$$

ここで、 P は流体中の圧力である。

しかし、複雑流体では、構成方程式はこのように簡単にならない。複雑流体の構成方程式は、それぞれの場合に、工夫し、考えてゆかなければならない。構成方程式を与えるということは、原子、分子のミクロの世界の情報を縮約して物質の数学的モデルをつくることである。これは物理の問題である。

構成方程式はマクロな考察によっても探求することができるし、ミクロな世界の考察によっても研究することができる。前者は巨視的モデリング (現象論)、後者は微視的モデリング (分子理論) などと呼ばれる。どちらの立場も重要である。最良の理論は両者の融合から生まれることが多い。

3 大変形弾性理論

現象論的な考察の有用性を示すために、ゴムやゲルのような非常にのびやすい物質の構成方程式を考えることにしよう。ゲルは、紐状の高分子の鎖同志が至るところで共有結合し、非常に多くの溶媒を含んだあみ目状の巨大な分子構造をとっている。(図 3.1 参照。)

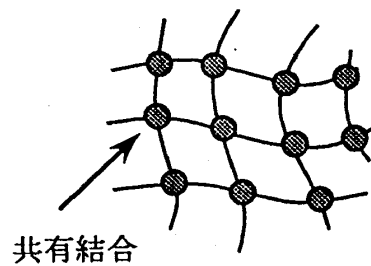


Figure 3.1: ゲルの構造

ゲルのふるまいはスポンジに似ている。スポンジは、水を吸収して伸びたり縮んだりすることができ、力を加えれば変形するが、力を取り除けばまたもと通りになる。同様のことがゲルでおこる。ゲルは水を吸って体積が数千倍にふくれることもある。ゴムの構造も基本的にはゲルと同じだが、溶媒を含んでいない点がゲルと異なる。

このような物質の特徴は非常に大きな変形をするということである。普通の弾性体の変形は歪でいってせいぜい10パーセント以下であり、それ以上の変形を加えると破断あるいは塑性変形が起こってしまう。ところがゴムやゲルといったような物質は歪で数百パーセントの変形を加えても破断や塑性変形がおこらず力を取り除けばまたもと通りになる。このような振舞を物質のミクロな構造に立ち入らずに現象論的に記述することがこの節の目的である。

3.1 変形の記述

物質中で位置 \vec{R} にあった点が変形が加えられた後に点 \vec{r} に移ったとする。 \vec{r} は \vec{R} の関数である。このとき、

$$E_{\alpha\beta}(\vec{R}) = \frac{\partial r_{\alpha}}{\partial R_{\beta}} \quad (3.1)$$

で定義される量を変形勾配テンソルと呼ぶ。変形勾配テンソルを与えてやれば物質の変形の状態を知る事ができる。物質の運動を知るには物質の各点の応力を知らなければならない。

3.2 変形の自由エネルギー

変形の前と後で物質が平衡状態にあると仮定する。このような場合に物質の変形を議論するときには、変形の自由エネルギーを考えるのが便利である。与えられた境界条件のもとで変形後に物質がとる形は、変形の自由エネルギーを最小にするような状態として求めることができる。従って、変形の自由エネルギーをどの様に表わすかということが問題となる。

この変形の自由エネルギーの形式を求める場合には、いくつかの仮定が必要である。

3.2.1 局所性原理

変形した物質の自由エネルギーから変形前の物質の自由エネルギーを差し引いたものを変形の自由エネルギーという。局所性原理とは、物質全体の変形の自由エネルギー F が系の物質内部の微小部分のもつ自由エネルギーの和で与えられ、かつ各部分の自由エネルギーはそれぞれの部分の局所変形だけで決まっているという原理である。数学的には次のことを意味する。変形前の系の中の体積 $dXdYdZ = d^3R$ の微小体積要素に着目しよう。局所性原理によれば、この部分が持つ変形の自由エネルギーが $\vec{f}(\vec{E}(\vec{R}))d^3R$ とかけ、系全体の変形の自由エネルギーは次のようにかける。

$$F = \int d^3R \vec{f}(\vec{E}(\vec{R})) \quad (3.2)$$

$\vec{f}(\vec{E})$ を自由エネルギー密度という。自由エネルギー密度が $\partial^2 r_\alpha / \partial R_\beta \partial R_\gamma$ などの高階の微分によらないことに注意して欲しい。このような原理が成り立つのは、考えている長さのスケールが構成要素のスケールよりも充分大きい場合である。

$\vec{f}(\vec{E})$ の形を求めるには系の各点が $\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \vec{E} \cdot \vec{r}$ という線形変換を受けた場合を考えれば良い。このような変形を一様変形という。

まず、一様変形に対する一般論を説明する。 \vec{F} を対称テンソル ($\vec{F} = \vec{F}^T$)、 \vec{R} を回転(直交変換)を表わす直交テンソルとする。($\vec{R} \cdot \vec{R}^T = \vec{I}$) すると、任意のテンソル \vec{E} は、次の式のように表わせる。

$$\vec{E} = \vec{F} \cdot \vec{R} \quad (3.3)$$

証明は次のように行う。まず、

$$\vec{B} \equiv \vec{E} \cdot \vec{E}^T \quad (3.4)$$

と定義する。ここで、 \vec{E}^T は \vec{E} の転置テンソルである。また、 \vec{B} は Finger テンソルと呼ばれるテンソルで、対称テンソルである。すなわち、

$$\vec{B} = \vec{B}^T \quad (3.5)$$

である。定義から明らかなように \vec{B} は正值 2 次形式 (固有値が正) であるから、次式で表わされる対称テンソル \vec{F} を定義できる。

$$\vec{F} \equiv \vec{B}^{\frac{1}{2}} \quad (3.6)$$

そこでこれを用いてテンソル \vec{R} を

$$\vec{R} \equiv \vec{F}^{-1} \cdot \vec{E} \quad (3.7)$$

と定義する。このように定義すれば明らかに、

$$\vec{E} \equiv \vec{F} \cdot \vec{R} \quad (3.8)$$

である。 \vec{R} が直交テンソルであることは容易に確かめられて、

$$\vec{R} \cdot \vec{R}^T = \vec{F}^{-1} \vec{E} \vec{E}^T \vec{F}^{-1} = \vec{I} \quad (3.9)$$

である。(証明終)

3.2.2 等方性

(3.3)によれば、任意の一様変形 \vec{E} を加えることは系を \vec{R} だけ回転させて \vec{F} という変形を加えることと等価である。系を回転しても自由エネルギーはかわらないから、変形の自由エネルギーは \vec{F} だけで決まることがわかる。さらにこの \vec{F} は Finger テンソル \vec{B} で表わされるから、結局変形の自由エネルギーは次のように表わされるであろう。

$$\tilde{f}(\vec{E}) = \tilde{f}'(\vec{B}) \quad (3.10)$$

ここで、'を付けたのは関数形が違うことを表わすためである。以下では煩雑になることを避けるため同じシンボル \tilde{f} を用いる。

系の等方性を考えると変形の自由エネルギーの形に対してさらに制限が加わる。このことを見るために球を考える。球を一次変換すると楕円になることはよく知られている。半径1の球を $\vec{R} \rightarrow \vec{E} \cdot \vec{R}$ と一次変換したときの楕円の主軸の長さを λ_i ($i = 1, 2, 3$) その方向を \vec{e}_i とすると Finger テンソル \vec{B} は次のように書ける。

$$\vec{B} = b_i \vec{e}_i \vec{e}_i \quad (3.11)$$

(レポート問題参照)。ここで、球を一次変換したときの変形の自由エネルギー \tilde{f} を考える。系には等方性があるから \tilde{f} は球をどの方向に引き伸ばしたかには依らないはずである。つまり、 \tilde{f} は空間の方向に対して独立であるべきである。従って、 \tilde{f} は \vec{e}_i にはよらず、 λ_i だけで決まるということが出来る。即ち、

$$\tilde{f}(\vec{E}) = \tilde{f}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \quad (3.12)$$

である。ところで、 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ は $T_r \vec{B}, T_r \vec{B}^{-1}, \det \vec{B}$ で決まるから、最終的に \tilde{f} が次の形を持つことがわかる。

$$\tilde{f}(\vec{E}) = \tilde{f}(T_r \vec{B}, T_r \vec{B}^{-1}, \det \vec{B}) \quad (3.13)$$

より具体的に書くと次のようになる。

$$\begin{aligned}
 I_1 &\equiv T_r \vec{B} = E_{\alpha\beta} E_{\alpha\beta} \\
 I_2 &\equiv T_r \vec{B}^{-1} = (\vec{E}^{-1})_{\alpha\beta} (\vec{E}^{-1})_{\alpha\beta} \\
 I_3 &\equiv \det(\vec{B}) = (\det \vec{E})^2
 \end{aligned}
 \tag{3.14}$$

ここで変形の前後における自由エネルギーについてコメントする。前に述べたように $\tilde{f}(E)$ は reference state の単位体積当りの変形の自由エネルギーである。系全体の変形の自由エネルギー F は

$$F = \int d^3 R \tilde{f}(\vec{E})
 \tag{3.15}$$

で与えられる。一方変数変換 $\vec{R} \rightarrow \vec{r} = \vec{E} \cdot \vec{R}$ を施すと変形の自由エネルギーは deformed state に対して

$$F = \int d^3 r \frac{f(\vec{E})}{\det(\vec{E})} = \int d^3 r f(\vec{E})
 \tag{3.16}$$

で与えられる。ここで、

$$f(\vec{E}) \equiv \frac{\tilde{f}(\vec{E})}{\det \vec{E}}
 \tag{3.17}$$

は deformed state の単位体積当りの自由エネルギーを表す。ゴムでは体積変化が小さいので $\det(E)$ はほとんど1であり、 $f(\vec{E})$ と $\tilde{f}(\vec{E})$ の違いはそれ程重要でない。しかし、ゲルでは大きな体積変化を示すものがあり、 $f(E)$ と $\tilde{f}(\vec{E})$ の違いは注意しなければならない。

f としては、実験及び分子論的な計算から次の形のものが仮定されている。

$$f(\vec{E}) = \frac{1}{2} C_1 I_1 + \frac{1}{2} C_2 I_2 + g(I_3)
 \tag{3.18}$$

ここで、 C_1 、 C_2 は弾性定数である。

3.2.3 平衡条件

変形の自由エネルギーの形が求まったので、残る問題は変形後の物質の形を決めることである。平衡状態では自由エネルギーが最小であるから、与えられた境界条件に矛盾しない範囲で、任意の仮想変形 $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \delta \vec{u}(\vec{r})$ を加えても変形の自由エネルギーの変分は0でなくてはならない。即ち、

$$\frac{\delta F}{\delta u_\alpha} = 0
 \tag{3.19}$$

仮想変形 δu_r を加えたとき、変形勾配テンソルは

$$\delta E_{\alpha\beta} = \frac{\partial \delta u_\alpha}{\partial R_\beta} = \frac{\partial r_\mu}{\partial R_\beta} \frac{\partial \delta u_\alpha}{\partial r_\mu} = E_{\mu\beta} \frac{\partial \delta u_\alpha}{\partial r_\mu} \quad (3.20)$$

だけ変化するから、自由エネルギーの変分は

$$\delta F = \int d^3r \frac{\partial f}{\partial E_{\alpha\beta}} \delta E_{\alpha\beta} = - \int d^3r \delta u_\alpha \frac{\partial}{\partial r_\mu} (E_{\mu\beta} \frac{\partial f}{\partial E_{\alpha\beta}}) \quad (3.21)$$

で与えられる。ここで、

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(d)} \equiv E_{\beta\mu} \frac{\partial f}{\partial E_{\alpha\mu}} \quad (3.22)$$

と定義する。式(3.22)で定義したものが応力テンソルと等しいことは次のようにしてわかる(3.21)より、自由エネルギーの変分は

$$\delta F = - \int d^3r \delta u_\alpha \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial r_\beta} \quad (3.23)$$

となり、平衡状態では $\delta F = 0$ より、

$$\frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial r_\beta} = 0 \quad (3.24)$$

即ち、

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} = 0 \quad (3.25)$$

が成立する。式(2.14)と比較してみると(3.25)は力のつり合の式に対応するから、 $\vec{\sigma}$ は応力テンソルに他ならないことがわかる。

ところで、通常のゴムやゲルの体積弾性率は非常に大きいので、体積変化は無視できる。そこで、理想化を行って、これらの物質は非圧縮弾性体であるとみなすことにしよう。非圧縮弾性体とは

$$\det \vec{E} = 1. \quad (3.26)$$

という条件を満たす変形しか起こり得ない物質である。非圧縮弾性体の平衡状態を求めるには体積変化が無い仮想変位を考えなければならない。従って、仮想変位 $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \delta \vec{u}$ に対して

$$\frac{\partial \delta u_\alpha}{\partial r_\alpha} = 0 \quad (3.27)$$

という束縛条件を課すことが必要になる。束縛条件に伴い、Lagrange係数 $P(\vec{r})$ を導入でき、変分問題は

$$\begin{aligned} \delta F &= \delta \int d^3r f(\vec{E}) + \int d^3r P(\vec{r}) \frac{\partial \delta u_\alpha}{\partial r_\alpha} \\ &= \int d^3r \delta u_\alpha \left[\frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}^{(d)}}{\partial r_\beta} - \frac{\partial P(\vec{r})}{\partial r_\alpha} \right] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.28)$$

と定式化できる。ここで、 $\sigma_{\alpha\beta}^{(d)}$ は(3.22)で与えられ、物質固有の量である。これを用いて新しく応力テンソル $\sigma_{\alpha\beta}$ を

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^{(d)} - P\delta_{\alpha\beta} \quad (3.29)$$

と定義すると、平衡条件は前と同じく

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} = 0 \quad (3.30)$$

で与えられる。未定乗数 P は(3.27)および(3.30)の条件から決まる。

ゴムは、非圧縮であり、変形の自由エネルギーが式(3.18)で与えられるとモデル化される。即ち、変形の自由エネルギーは

$$f(\vec{E}) = \frac{1}{2}C_1 E_{\alpha\beta} E_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}C_2 (E^{-1})_{\alpha\beta} (E^{-1})_{\alpha\beta} \quad (3.31)$$

で与えられる。このとき、応力テンソルは

$$\sigma_{\alpha\beta} = C_1 B_{\alpha\beta} - C_2 (B^{-1})_{\alpha\beta} + p\delta_{\alpha\beta} \quad (3.32)$$

で与えられることがわかる。(演習問題を参照せよ。)

次章以下ではこれらの結果をふまえて具体的なレオロジーの問題を考えていく。

3.3 応力の計算例

前の節の結果を用いて具体的な変形を与えたときの応力を計算してみる。ここでは変形としてずり変形を考える。ずり変形とは図3.2のように下の面を固定して上の面だけをずらすような変形のことである。

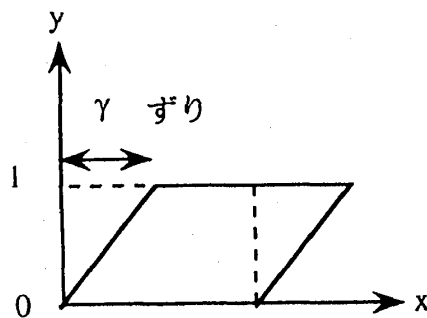


Figure 3.2: ずり変形

このことを式で表わすと、変形前の座標を (X, Y, Z) とし、変形後の座標を (x, y, z) とすると

$$\begin{aligned}x &= X + \gamma Y \\y &= Y \\z &= Z\end{aligned}$$

と表わせる。このときの Finger テンソル \vec{B} およびその逆テンソル \vec{B}^{-1} は次のように表わせる。

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 1 + \gamma^2 & \gamma & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

$$\vec{B}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & -\gamma & 0 \\ -\gamma & 1 + \gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

従って、応力テンソルは (3.32) から

$$\begin{aligned}\sigma_{xy} &= (C_1 + C_2)\gamma \\ \sigma_{xx} - \sigma_{yy} &= (C_1 + C_2)\gamma^2 \\ \sigma_{yy} - \sigma_{zz} &= -C_2\gamma^2 \\ \sigma_{xz} &= \sigma_{yz} = 0\end{aligned}$$

と表わせる。ここで、 $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ 、 $\sigma_{yy} - \sigma_{zz}$ は、考えている面に垂直な方向に力が働くことを意味しているので法線応力と呼ばれる。

例として、二枚の平行平板にはさまれたゴム(ゲル)を考える。(図 3.3 参照。)これをひねると面に垂直な方向に力が働く。逆に言うと、 σ_{xx} を打ち消すように面の上から力を加えながらひねらないとずり変形が実現できないということである。同じ事が円筒形のゴムに対しても言える。すなわち、これをねじると軸方向に伸びようとする。

架橋密度の低いゴムでは法線応力はずり歪が大きくなると、ずり応力よりも大きくなることもある。大変形に関しては重要な量である。

3.4 分子理論

前節までは、ゴムやゲルの変形について巨視的な考察から構成方程式を導いた。この節では、ゴムやゲルのミクロな構造について考察することによって構成方程式を導いてみる。ゴムやゲルは、高分子鎖どうしが化学結合を起こし、架橋点と呼ばれる点で連結しているネットワーク構造をしている。(図 3.4 参照。)

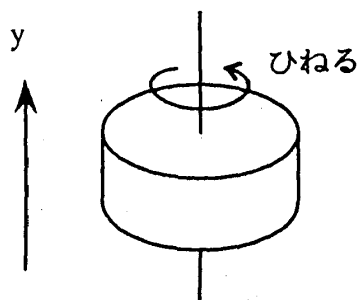


Figure 3.3: 平行平板に挟まれたゴム

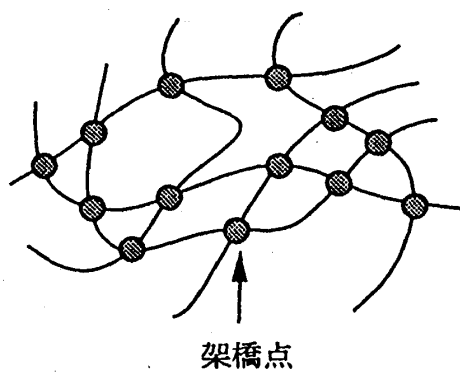


Figure 3.4: ゲル

多くの高分子の教科書では、均一なネットワークができているとして、議論されているが、このような理想化されたネットワークは現実にはなかなかみられない。通常のゲルでは系の内部に架橋点や高分子密度に大きなむらがある。このような不均一さはゲルの生成の機構と関係がある。即ち、架橋点が形成されるとその近傍の高分子濃度が高くなるので、そのまわりに架橋点ができやすくなるからである。しかし、ゲル化の動的過程についてはまだよくわかっていないことが多いので、ここでは理想ゲルについて考察する。

ゴムやゲルの弾性は、金属や結晶の弾性と違った特徴がある。即ち、*i*) 弾性率が小さい。(通常金属の 10^{-7} から 10^{-5} 倍) *ii*) 大きな変形を加えても、破断や塑性変形などがおこらない。このような特徴はゲルの弾性を与えているものが個々の原子の間のポテンシャル力ではなく、高分子鎖全体の变形から生じることにより現れる。

最初に一本の高分子鎖の变形の自由エネルギーを考察する。高分子鎖は N 個のセグメントからなり、各セグメントは格子の上におかれているものとする。(図 3.5 参照。)

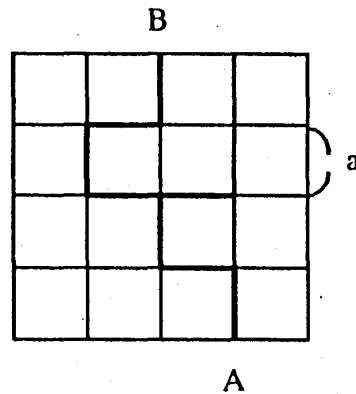


Figure 3.5: 格子モデル

高分子鎖の一端が原点に固定され、他端は格子上の位置ベクトル \vec{r} の位置に固定されているものとする。高分子が格子の上でとり得るすべての状態のエネルギーが等しいものとする、高分子の分配関数はつぎのようになる。

$$Z_{chain} = W(\vec{r}, N) \quad (3.35)$$

ここで、 $W(\vec{r}, N)$ は高分子のとり得る配置の総数をあらわす。 $W(\vec{r}, N)$ は、原点から出発し、 N ステップの後に位置 \vec{r} に到達するランダムウォークの総数に等しい。 $W(\vec{r}, N)$ の定義より、次の漸化式が成立する。

$$W(\vec{r}, N+1) = \sum_i W(\vec{r} - \vec{b}_i, N) \quad (3.36)$$

ただし、 $\vec{b}_1, \dots, \vec{b}_z$ は 1 ステップで進み得るベクトルで、 z は最近接格子点の数である。例え

ば、二次元では $z = 4$, 三次元では $z = 6$ である。ここでは三次元系を考え、

$$W(\vec{r}, N) = z^N w(\vec{r}, N) \quad (3.37)$$

とおいて $w(\vec{r}, N)$ をテーラー展開すると、

$$w(\vec{r}, N+1) = \frac{1}{z} \sum_i w(\vec{r} - \vec{b}_i, N) = \frac{1}{z} \sum_i (w(\vec{r}, N) + b_{i\alpha} \frac{\partial w}{\partial r_\alpha} + \frac{1}{2} b_{i\alpha} b_{i\beta} \frac{\partial^2 w}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} + \dots) \quad (3.38)$$

を得る。立方格子の対称性から

$$\sum_i b_{i\alpha} = 0 \quad (3.39)$$

$$\frac{1}{z} \sum_i b_{i\alpha} b_{i\beta} = \frac{1}{3} a^2 \delta_{\alpha\beta} \quad (3.40)$$

の関係を示すことができる。したがって、(3.38) は

$$w(\vec{r}, N+1) = w(\vec{r}, N) + \frac{1}{6} a^2 \nabla^2 w(\vec{r}, N) \quad (3.41)$$

となる。

一方、 $N \gg 1$ であるから

$$w(\vec{r}, N+1) = w(\vec{r}, N) + \frac{\partial w(\vec{r}, N)}{\partial N} + \dots \quad (3.42)$$

と展開でき、(3.41) 及び (3.42) より

$$\frac{\partial w}{\partial N} = \frac{a^2}{6} \nabla^2 w(\vec{r}, N) \quad (3.43)$$

という拡散方程式を得る。(3.43) はフーリエ変換により容易に解けて、三次元では、境界条件

$$w(\vec{r}, N=0) = \delta(\vec{r}) \quad (3.44)$$

に対して

$$w(\vec{r}, N) = \left(\frac{3}{2\pi N a^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3|\vec{r}|^2}{2N a^2}\right) \quad (3.45)$$

および

$$W(\vec{r}, N) = z^N \left(\frac{3}{2\pi N a^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3|\vec{r}|^2}{2N a^2}\right) \quad (3.46)$$

となる。

高分子鎖一本当りの分配関数が求まったので、一本当りの自由エネルギー f_{chain} は次のように求められる。

$$f_{chain} = -k_B T \log W = const. + \frac{3k_B T}{2Na^2} |\vec{r}|^2 \quad (3.47)$$

(3.47) は $|\vec{r}|$ が大きくなると f_{chain} が大きくなることを示している。 $|\vec{r}|$ は chain の両端間の距離を表わすので、高分子は f_{chain} を小さくするように縮まろうとすることがわかる。従って高分子の両端の長さを $|\vec{r}|$ に保とうとするには両端を引っ張らなければならない。この力は、

$$\vec{X} = \frac{\partial f_{chain}}{\partial \vec{r}} = \frac{3k_B T}{2Na^2} \vec{r} \quad (3.48)$$

と表せる。 f_{chain} の計算においては、鎖のとり得る形態のエントロピーしか考えてこなかったことに注意しよう。したがって、力 \vec{X} は理想気体の圧力と同様、分子の熱運動から生じるものである。(理想気体の圧力も、力 \vec{X} も絶対温度 T に比例していることに注意せよ。)

以上の事をまとめると、格子モデルにおいては、高分子のセグメントの random な運動が chain の長さに比例する張力を生じさせる。そのため高分子の chain はバネと見なしてよく、ゲルはいわばバネの network とみなせるということである。(図 3.6 参照。)

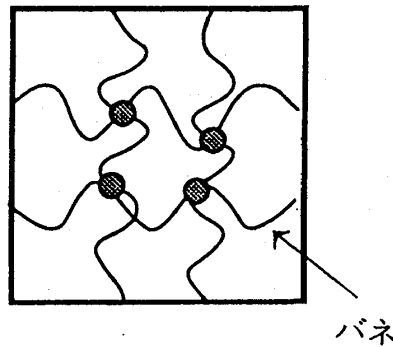


Figure 3.6: 理想ゲル

これまでの議論から、高分子鎖の間の相互作用を考えなければ、ゲルの単位体積当りの自由エネルギーは

$$f_{gel} = n \cdot \frac{3k_B T}{2Na^2} \langle |\vec{r}|^2 \rangle \quad (3.49)$$

と表せる。ここで n は単位体積あたり的高分子鎖 (架橋点と架橋点を結ぶ鎖) の数である。

$$\vec{R} \rightarrow \vec{r} = \vec{E} \cdot \vec{R} \quad (3.50)$$

という一様変形を考えよう。巨視的な変形を与えた時個々の鎖は巨視的な変形と同様の変形をするものと仮定すれば、変形の自由エネルギーは

$$f_{gel} = n \frac{3k_B T}{2Na^2} (\langle |r^2| \rangle - \langle |R^2| \rangle) \quad (3.51)$$

とかける。ここで、

$$\langle |\vec{r}|^2 \rangle = E_{\alpha\mu} E_{\alpha\gamma} \langle R_\mu R_\gamma \rangle = E_{\alpha\mu} E_{\alpha\gamma} \frac{\delta_{\mu\gamma}}{3} \langle R^2 \rangle \quad (3.52)$$

である。従って、 f_{gel} は、

$$f_{gel} = \frac{1}{2} C_1 (E_{\alpha\beta} E_{\alpha\beta} - 3) \quad (3.53)$$

と求まる。これは、変形の自由エネルギーの第一項である。((3.18) 参照) ただし、 $C_1 = n \langle R^2 \rangle / Na^2$ とおいた。

本節の議論は格子モデルに基づいた理想ゲルに対するものであった。このモデルでは、chain間の相互作用が考慮されていない。それゆえに、以前にマクロな変形を考えたときに得られた、次の自由エネルギーの表式

$$f_{gel} = \frac{1}{2} C_1 E_{\alpha\beta} E_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} C_2 (E^{-1})_{\alpha\beta} (E^{-1})_{\alpha\beta} \quad (3.54)$$

の第二項が説明できない。鎖の間の相互作用は主に二つあって

- 1) 排除体積の効果
- 2) 鎖間のからみ合いの効果

である。これらの効果を正しく取り入れて、変形の自由エネルギーを計算することはたいへん難しい。ランダムな構造を持つゲルの大変形理論は未だに不完全であり、ゲル化の動的な形成過程の理論の構築とともにこれからの課題である。

4 粘弾性液体

4.1 ゲル化する前の液体(ゾル)のレオロジー

ゲル化する前の液体は、弾性液体である。この意味をはっきりさせるためにずり変形を系に加えた場合を考える。(図4.1参照。)

この場合ずり流は

$$\begin{aligned} v_x &= \dot{\gamma} y \\ v_y &= v_z = 0 \end{aligned}$$

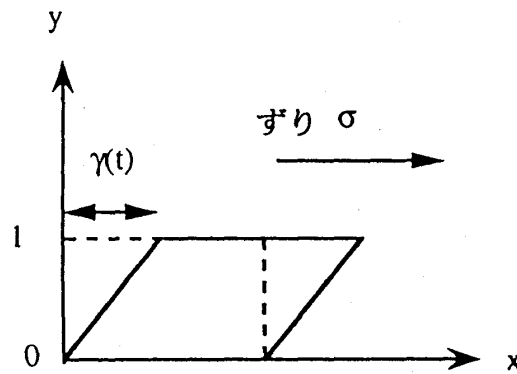


Figure 4.1: ずれ変形

である。 $\dot{\gamma} = \partial v_x / \partial y$ をずれ速度という。ずれ速度はずれ歪 γ を時間で微分したものに等しい。簡単のためにずれ応力 σ_{xy} を σ とかくことにしよう。弾性体および粘性流体それぞれに対して σ は次のように書ける。

$$\sigma = G\gamma \quad (\text{弾性体}) \quad (4.1)$$

$$\sigma = \eta \frac{dv_x}{dy} = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{粘性流体}) \quad (4.2)$$

例えば、

$$\gamma = \gamma_0 \cos \omega t \quad (4.3)$$

というずれ流を考える。このとき弾性体に対しては

$$\sigma = G\gamma \quad (4.4)$$

という線形な関係が成り立つ。これに対して粘性流体の場合には

$$\begin{aligned} \sigma &= \eta \dot{\gamma} \\ &= -\eta \gamma_0 \omega \sin \omega t \\ &= \eta \omega \sqrt{\gamma_0^2 - \gamma^2} \end{aligned}$$

となる。このことから粘性流体は $\sigma - \gamma$ 平面で楕円によって表現される。

ところで粘弾性液体は、弾性体としての性質と粘性流体としての性質を両方兼ね備えたような液体である。このような液体では、応力は次のように与えられる。

$$\sigma = G(\omega)\gamma_0 \cos \omega t - \eta(\omega)\omega\gamma_0 \sin \omega t \quad (4.5)$$

ここで、 $G(\omega)$ と $\eta(\omega)$ は周波数 ω でみたときの弾性率と粘性率をあらわす。高分子溶液の場合には τ を緩和時間とすると、 $\omega < \frac{1}{\tau}$ のときには粘性流体としての性質が強く効いてくるが、 $\omega > \frac{1}{\tau}$ のときには弾性体としての性質が強く効いてくる。(図4.2参照。)

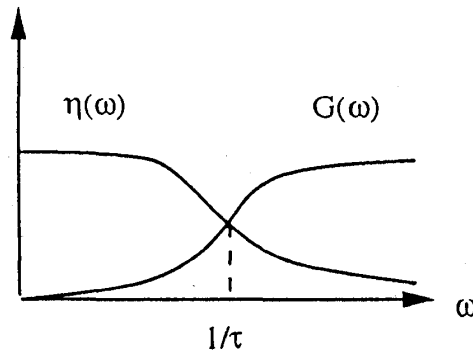


Figure 4.2: 弾性率と粘性率

4.2 線形粘弾性

外から加えた歪が小さいような場合には刺激（ずり歪又はずり歪速度）と応答（ずり応力）の間に重ね合わせの法則が成立する。即ち、ずり歪速度 $\dot{\gamma}_1(t)$ を加えたときのずり応力が $\sigma_1(t)$ であり、ずり歪速度 $\dot{\gamma}_2(t)$ を加えたときのずり応力が $\sigma_2(t)$ であったとすると、ずり歪速度 $\dot{\gamma}_1(t) + \dot{\gamma}_2(t)$ を加えたときの応力が $\sigma_1(t) + \sigma_2(t)$ となる。このような重ね合わせの法則がなりたつ粘弾性流体のずり応力とずりひずみ速度は一般に次のような関係で表すことができる。（線型応答理論参照）

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t dt' G(t-t') \dot{\gamma}(t') \quad (4.6)$$

例えば $\gamma(t)$ がstep-strainであるとする。すなわち、

$$\gamma(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \gamma_0 & t > 0 \end{cases}$$

である場合を考える。（図 4.3参照。）

このとき、 $\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \delta(t)$ であるから

$$\sigma(t) = \gamma_0 G(t) \quad (4.7)$$

である。つまりstep-strainに対する応答から $G(t)$ を決めることができる。

弾性体、粘性流体、弾性液体などの物質の間の性質の違いは $G(t)$ に顕著に現われる。（図 4.4参照）

つまり(4.1)より、弾性体の場合には $G(t)$ が時間に対して一定になるが、粘性流体の場合には(4.2)より $G(t)$ が δ 関数になる。また、高分子液体の場合には緩和時間 τ だけ経過後ほとんど $G \sim 0$ となる。

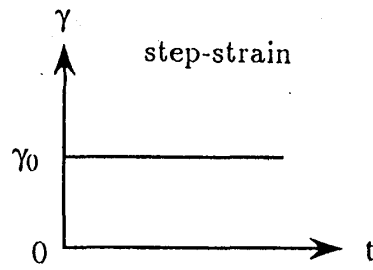


Figure 4.3: step-strain

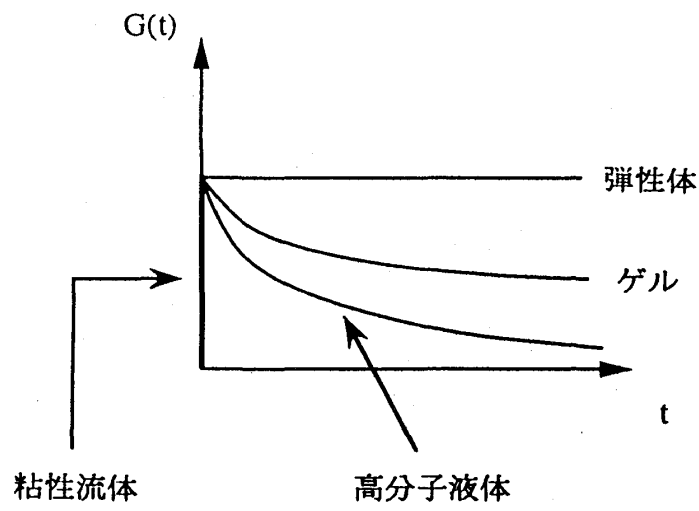


Figure 4.4: $G(t)$

ゲルと高分子液体の違いをもう少し詳しく説明する。ゲルは弾性体でもあるので平衡のずり応力がある。従って、例えば四角いゲルを丸い容器の中に入れて後取り出すともとの形に戻る。この意味でゲルは固有の形をもつということができる。ところが高分子液体に歪をかけると、その瞬間にはある応力がでてくるが復原力は時間とともに弱まり、ある時間経つと復原力はなくなってしまう。そのため、高分子溶液を丸い容器の中に入れると丸い形になるが、四角い容器の中に入れれば四角い形になり、また別の形の容器に入れればその容器の形に応じた形になるといった具合に、高分子溶液は従って固有の形を持っていない。

4.3 非線形粘弾性

外から加えた歪が小さい場合には線形応答を考えれば良いが、そうでないような場合には一般に非線形応答を考えなければならない。

例えば、二枚の平行平板間に高分子溶液を入れて、下の平板を固定しておいて上の平板をずりひずみ速度 $\dot{\gamma}$ で動かす場合を考える。実際の実験では内側を固定した二重円筒の間に高分子溶液を入れて外側の円筒を回転させる。(図 4.5 参照。) この場合、局所的にはずり流が実現していると考えられるからである。

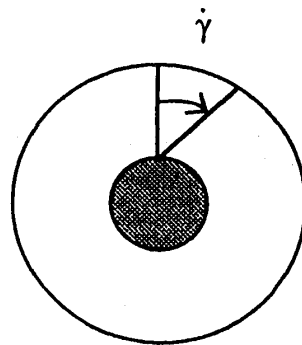


Figure 4.5: 二重円筒

ずり歪速度 $\dot{\gamma}$ が大きくなるとずり応力 σ とずりひずみ速度 $\dot{\gamma}$ との間の関係は、粘性流体と違って非線形になる。(図 4.6 参照)

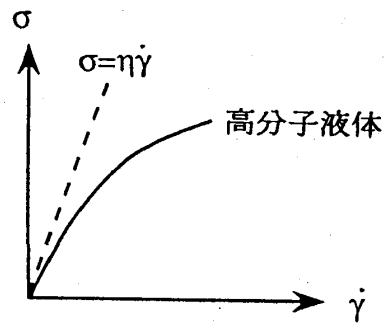
高分子溶液に対しては現象論的に次の関係式が与えられている。

$$\sigma = \frac{\eta \dot{\gamma}}{1 + (\tau \dot{\gamma})^n} \quad (4.8)$$

ここで、 $0 < n < 1$ である。また、一般に

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = N_1(\dot{\gamma}) \quad (4.9)$$

と書けるが、線形な場合とずれ始めるのはだいたい $\dot{\gamma} \sim 1/\tau$ (τ は緩和時間) であることが実験的にわかっている。

Figure 4.6: σ 対 $\dot{\gamma}$

4.4 構成方程式

均一系の流動と変形を記述する運動方程式は次の式で与えられる。

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} \quad (4.10)$$

この方程式から高分子液体の流動を計算するためには $\vec{\sigma}$ と \vec{v} の間の関係を与える構成方程式が必要である。次の2つの事柄は均一系で通常なりたつ原理と考えられている。

4.4.1 局所性原理

物質の中の点で、物質の局所速度と同じ速度で運動する点を物質点という。局所性原理とはある物質点の応力はその物質点の近傍の変形だけによって決まると言う原理である。reference state で \vec{R} にあった物質点 P が時刻 t において占める位置を $\vec{r}(t; \vec{R})$ とかく。

$$E_{\alpha\beta}(t; \vec{R}) = \frac{\partial r_{\alpha}(t; \vec{R})}{\partial R_{\beta}} \quad (4.11)$$

は物質点 P の時刻 t の変形勾配テンソルである。これを $\vec{E}(t; P)$ とかく。弾性体の場合の局所性原理とは応力テンソル $\vec{\sigma}$ が $E(t; P)$ だけで決まるということであった。すなわち

$$\vec{\sigma}(t; P) = \vec{S}(\vec{E}(t; P)) \quad (4.12)$$

と書けることである。

高分子液体の場合には、応力は時刻 t 以前の変形勾配テンソルによる。いいかえれば、 $E(t'; P)$ の汎関数である。

$$\vec{\sigma}(t; P) = \vec{S}[\vec{E}(t'; P)] \quad t' < t \quad (4.13)$$

となる。この式の意味は、 P 点の応力は、 P 点を感じてきた変形勾配テンソルだけに依るとのことである。高分子液体では、応力テンソルは変形の前と後の状態だけに依るのでなくその途中でどの様に変形してきたかという変形の歴史による。

局所性原理によれば、ある点における応力を考えるときにはその点における変形勾配だけを考えればよく、それ以外の点からの寄与は考えなくてもよい。したがって、変形としては一様変形だけを考えればよい。すなわち、reference state における点 \vec{R} は、変形後、次の式で表わされる点 $\vec{r}(t)$ に移ると仮定してよい。

$$\vec{r}(t) = \vec{E}(t) \cdot \vec{R} \quad (4.14)$$

4.4.2 Principle of Frame Indifference

Frame Indifference の原理とは、物質の回転運動が応力に影響を与えないという原理である。Frame Indifference の意味をもう少しはっきりさせる。物質の変形を回転系でみたとき、回転を表わすテンソルを $\vec{Q}(t)$ とすると、回転を伴った場合の変形勾配テンソルは、

$$\vec{E}(t') = \vec{Q}(t') \cdot \vec{E}(t) \quad (4.15)$$

と表わされる。この時回転系でみた応力は、静止系でみた応力テンソルを単に回転しただけのものである、式で書けば

$$\vec{\sigma}(t') = \vec{Q}(t') \cdot \vec{\sigma}(t) \cdot \vec{Q}^T(t') \quad (4.16)$$

または、

$$\vec{Q}(t) \cdot \vec{S}[\vec{E}(t')] \cdot \vec{Q}^T(t) = \vec{S}[\vec{E}(t)] \quad (4.17)$$

である。これが Frame Indifference の意味である。

4.4.3 構成方程式

これまで、物質の変形を記述するのに変形勾配テンソル $\vec{E}(t)$ という量を用いてきた。これは、ある reference state を基準にとり、それからの変形として定義されるものであった。ゲルのように固有の形を持つものに対してはこの様な概念を用いるのは自然であるが粘弾性液体のように本来流体であるものに対してこのような量を用いるのは不自然である。流体の変形を記述するには次の式で定義される速度勾配テンソルがよく用いられる。

$$\kappa_{\alpha\beta}(t) = \frac{\partial v_{\alpha}(r, t)}{\partial r_{\beta}} \quad (4.18)$$

一様な変形 $\vec{r}(t) = \vec{E}(t) \cdot \vec{R}$ に対して、速度場は

$$\vec{v}(\vec{r}, t) = \vec{E}(t) \cdot \vec{R} = \dot{\vec{E}}(t) \vec{E}^{-1} \vec{r} \quad (4.19)$$

となるので

$$\vec{\kappa} = \dot{\vec{E}} \cdot \vec{E}^{-1} \quad (4.20)$$

の関係がある。

粘弾性流体の変形は過去のある時刻 t' を基準にとった変形勾配テンソル $\vec{E}(t, t')$ で記述することもできる。 $\vec{E}(t, t')$ の定義は

$$\vec{r}(t) = \vec{E}(t, t') \cdot \vec{r}(t') \quad (4.21)$$

である。

$$\vec{E}(t, t') = \vec{E}(t) \cdot \vec{E}^{-1}(t') \quad (4.22)$$

であることは容易に確かめられる。

上に見たように物質の変形は $\vec{E}(t)$ 、 $\vec{\kappa}(t)$ 、 $\vec{E}(t, t')$ などいろいろなテンソルで記述することができるが、これらの持っている情報はすべて同じであり、どれかが与えられれば、他は計算できる。

さて、粘弾性流体の構成方程式として、よく用いられているのは次のようなものである。(これらの説明については文献 [5] vol 1 参照)

1) Convective Maxwell Model

Convective Maxwell Model は最も簡単なレオロジーのモデルであり、構成方程式は次の式で与えられる。

$$\vec{\sigma} = \int_{-\infty}^t dt' \frac{C_1 \exp\{-(t-t')/\tau\}}{\tau} \vec{B}(t, t') \quad (4.23)$$

ここで、 $B(t, t')$ は次の式で定義され、

$$\vec{B}(t, t') \equiv \vec{E}(t, t') \cdot \vec{E}(t, t')^T \quad (4.24)$$

Finger tensor と呼ばれる。

この積分方程式を微分形に書き直すと、テンソル $\vec{\sigma}$ の従う方程式は、

$$\vec{\sigma} + \tau \frac{\delta \vec{\sigma}}{\delta t} = C_1 \tau (\vec{\kappa} + \vec{\kappa}^T) \quad (4.25)$$

と表わせる。但し、

$$\frac{\delta \vec{\sigma}}{\delta t} \equiv \frac{\partial \vec{\sigma}}{\partial t} - \vec{\kappa} \cdot \vec{\sigma} - \vec{\kappa}^T \cdot \vec{\sigma} \quad (4.26)$$

である。

2) oldroyd B model

$$\vec{\sigma} + \tau \frac{\delta \vec{\sigma}}{\delta t} = \eta (\dot{\vec{\gamma}} + \tau \frac{\delta \dot{\vec{\gamma}}}{\delta t}) \quad (4.27)$$

ここで、

$$\dot{\vec{\gamma}} = \dot{\vec{\kappa}} + \vec{\kappa} \quad (4.28)$$

3) Gieskus model

$$\left(\vec{\sigma} + \frac{\lambda\tau}{\eta} \dot{\vec{\sigma}}\right) \cdot \vec{\sigma} + \tau \frac{\delta \vec{\sigma}}{\delta t} = \eta \dot{\vec{\gamma}} \quad (4.29)$$

4) 次のモデルは現象論的によく使われるモデルで、積分形で

$$\vec{\sigma} = C \int_{-\infty}^t dt' \frac{\exp\{-(t-t')/\tau\}}{\tau} \vec{B}(t, t')^n \quad (4.30)$$

と表される。ただし、 $0 < n < 1$ である。

4.5 分子モデル

前の節では高分子溶液を現象論的に記述する構成方程式について説明したが、ここでは、この構成方程式の背後にどのような分子論的なメカニズムがあるかということについて説明する。

高分子溶液が粘弾性を示す理由を簡単に示すために、高分子の chain を、二つのセグメントがバネ定数 k のバネで結ばれたものと考え、(図 4.7 参照。)これが一様な速度場 $\vec{v}(\vec{r}) = \vec{\kappa} \cdot \vec{r}$ のなかでブラウン運動していると考え、高分子 chain の両端の 2 つのセグメントの位置ベクトルをそれぞれ \vec{r}_1 、 \vec{r}_2 とする。また、chain のもつ potential energy が、

$$U = \frac{1}{2} k (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2 \quad (4.31)$$

で与えられるものと仮定する。



Figure 4.7: バネ

このとき、chain の運動を記述する運動方程式は、

$$m\ddot{\vec{r}}_1 = -\zeta(\dot{\vec{r}}_1 - \vec{\kappa} \cdot \vec{r}_1) - k(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \vec{f}_1 \quad (4.32)$$

$$m\ddot{\vec{r}}_2 = -\zeta(\dot{\vec{r}}_2 - \vec{\kappa} \cdot \vec{r}_2) - k(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) + \vec{f}_2 \quad (4.33)$$

である。ここで、 ζ は摩擦係数であり、粘性係数 η と次のような関係にある。

$$\zeta = 6\pi\eta a \quad (a \text{ はセグメントの半径}) \quad (4.34)$$

また \vec{f}_1 、 \vec{f}_2 は random force であり、

$$\langle f_{i\alpha}(t)f_{j\beta}(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t') \quad (4.35)$$

である。摩擦による効果が十分大きいとすると加速度は無視できる。 $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ 及び $\vec{f} = \vec{f}_2 - \vec{f}_1$ を用いて(4.32)、(4.33)は、

$$\dot{\vec{r}} = \vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{\vec{r}}{\tau} + \frac{\vec{f}}{\zeta} \quad (4.36)$$

と書き換えられる。但し、 τ は緩和時間を表わし

$$\tau = \frac{\zeta}{2k} \quad (4.37)$$

である。

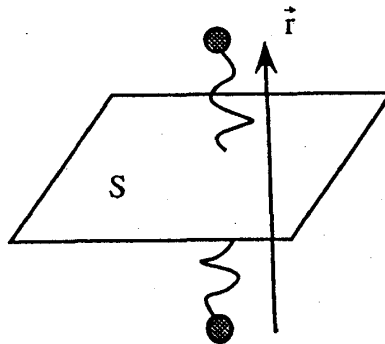


Figure 4.8: 面積 S の平面

つぎに、stress tensor について考える。図 4.8 のように z 軸に垂直な面積 S の平面を想定する。 S を通して働きあっている力の x 成分は次のように書ける。

$$F_x = \eta(\kappa_{xz} + \kappa_{zx})S + \langle nSkr_x r_z \rangle \quad (4.38)$$

この式で、第一項は流体による粘性効果を表わす。第二項は高分子の寄与である。両端間ベクトル \vec{r} の高分子が面の上と面の下にまたがっていると kr_x だけの寄与を与える。そのような高分子は nSr_z だけあるから(n は単位体積中の高分子の数)力への寄与は上のように入れられる。応力は F_x/S で与えられる。これを流体による項と

$$\sigma_{xz}^{(v)} = \eta(\kappa_{xz} + \kappa_{zx}) \quad (4.39)$$

高分子からの寄与

$$\sigma_{zz}^{(e)} = n \langle f_x r_z \rangle \quad (4.40)$$

の和であらわす。

$$\vec{\sigma} = \vec{\sigma}^v + \vec{\sigma}^e \quad (4.41)$$

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \vec{\kappa} \cdot \vec{E} \quad (4.42)$$

という関係式を用いると、(4.36) は厳密に解くことができる。

$$\vec{r}(t) = \frac{1}{\zeta} \int_{-\infty}^t dt' \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) \vec{E}(t, t') \cdot \vec{f}(t') \quad (4.43)$$

(微分して確かめよ) これを用いて若干計算すると $\sigma_{\alpha\beta}^{(e)}$ は

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(e)} = nk_B T \int_{-\infty}^t dt' \frac{2}{\tau} \exp\left[-\frac{2}{\tau}(t-t')\right] B_{\alpha\beta}(t, t') \quad (4.44)$$

となることが示される。これは、Convective Maxwell Model に他ならない。

つまり、Convective Maxwell Model は、高分子溶液を、バネで結ばれた分子が溶液中に分布している系であるとみなすという物理的な描像を背景にしているということができる。この場合、高分子溶液が粘弾性を示すということは容易に理解できる。例えば、瞬間的なずりを加えると、バネが瞬間的に引き伸ばされるが復元力があらわれるから時間がたつにつれバネの形はまた平衡に戻っていくので応力の緩和がみられる事も理解できる。

このような粘弾性を示す他の例を挙げる。界面活性剤をうまく加えると、ドロプレットが衝突しても合体せず下に沈降しない安定な分散系をつくることができる。これが非相溶二流体分散系である。この場合外から加えた変形に対してはドロプレットの表面張力(界面エネルギー)が緩和し、これが応力の緩和をもたらす。

もう一つの例は、棒状高分子分散系である。棒状高分子(以下では棒と呼ぶ)の向きを表わすベクトルを \vec{u} とし、 \vec{u} の分布関数を $\psi(\vec{u})$ とする。棒の配向のエントロピー S は、

$$S = Nk_B \int d\vec{u} \psi(\vec{u}) \log(\psi(\vec{u})) \quad (4.45)$$

で与えられ、同じく自由エネルギー F は、

$$F = -Nk_B T \int d\vec{u} \psi(\vec{u}) \log(\psi(\vec{u})) \quad (4.46)$$

で与えられる。このような系に図 4.9 のようにずりを加えたとする。

すると、 \vec{u} はずりの方向に強く配向し自由エネルギーが高い状態に移る。この非平衡状態が平衡状態に戻る過程で応力の緩和が起こる。

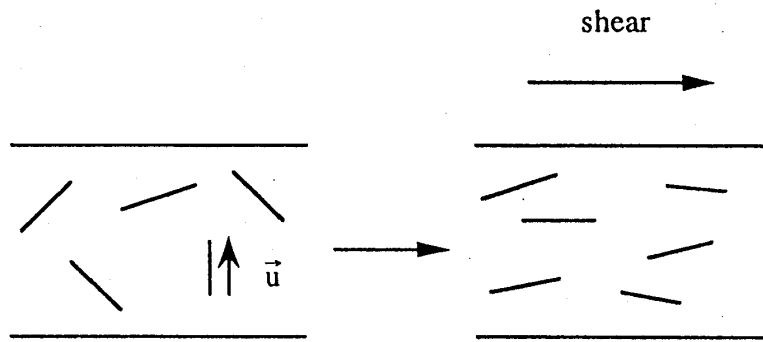


Figure 4.9: 棒状高分子分散系

4.6 応力表示式

前節の議論は、高分子を分子がバネで結ばれたものと見なした特殊な描像に基づいていたが、ここでは、高分子を相互作用しているブラウン粒子の集合体と考えることによって、ブラウン運動の理論に基づく粘弾性の記述の一般論を展開する。ここでは結果のみ記す。詳細は文献 [7]chapter 3 を参照。

ブラウン粒子が溶媒の中を運動している場合を考える。ブラウン粒子がゆっくり運動しているのに対して、溶媒分子はきわめて速く運動しているので溶媒は平衡にあると思てよい。すなわち、系は local equilibrium にあると考えてよい。 x_j を溶媒分子の位置を表わす一般化座標とし $q = (q_1, q_2, \dots, q_f)$ をブラウン粒子の配置を表わす一般化座標とする。H をハミルトニアンとすると、ブラウン粒子のある配置に於ける分配関数は、local equilibrium において、

$$Z(\{q\}) = \int \prod_j dx_j \exp(-\beta H) \quad (4.47)$$

と表せる。従って、Free energy は、

$$F(\{q\}) = -k_B T \log Z(\{q\}) \quad (4.48)$$

と表わせる。

このように、系が local equilibrium にあるという仮定のもとで、相互作用するブラウン粒子系の運動方程式を書き表すと次のようになる。

$$\dot{q}_i = -L_{ij} \frac{\partial F}{\partial q_j} + A_{i\alpha\beta} \kappa_{\alpha\beta} + f_i + \frac{1}{2} k_B T \Sigma_j \frac{\partial L_{ij}}{\partial q_j} \quad (4.49)$$

ここで、

$$\frac{\partial F}{\partial q_j} \quad : \quad \text{個々の粒子に働く一般化力} \quad (4.50)$$

$L_{ij}(\{q\})$: mobility matrix
 $\kappa_{\alpha\beta}$: 速度勾配テンソル

であり、 $A_{i\alpha\beta}\kappa_{\alpha\beta}$ は、外部から与えた速度勾配により粒子がどう動くかということを表わしている。また、 f_i は random force であり次の関係を満たす。

$$\langle f_i(t)f_j(t') \rangle = 2L_{ij}k_B T \delta(t-t') \quad (4.51)$$

さて、一般に高分子溶液には束縛条件が加わる。この条件を考慮すると、応力は束縛力による部分と potential による部分からなり、次のように書ける。

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^{(v)} + \sigma_{\alpha\beta}^{(e)} \quad (4.52)$$

ここで、 $\sigma_{\alpha\beta}^{(v)}$ が束縛力による部分を表わし viscous stress と呼ばれ、

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(v)} = \eta_0(\kappa_{\alpha\beta} + \kappa_{\beta\alpha}) + \Xi_{\alpha\beta\mu\nu}\kappa_{\mu\nu} \quad (4.53)$$

と書ける。また、 $\sigma_{\alpha\beta}^{(e)}$ は stic stress と呼ばれ、系に微少歪 $r_\alpha \rightarrow r_\alpha + \delta\epsilon_{\alpha\beta}r_\beta$ を与えたとき、系の free energy F の変化と次の関係にある。

$$\delta F = V\sigma_{\alpha\beta}\delta\epsilon_{\alpha\beta} \quad (4.54)$$

例えば、高分子の chain を分子がバネで結ばれたものと考え、 \vec{r} を chain の両端を結ぶベクトルとし ($\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$)、 ψ を \vec{r} の分布関数とすると、系の free energy F は、

$$F = N \int d^3\vec{r} [k_B T \psi \log \psi + \frac{1}{2} k r^2 \psi] \quad (4.55)$$

と表わせる。このとき、系に微少歪 $\delta r_\alpha = \delta\epsilon_{\alpha\beta}r_\beta$ を与え、連続の方程式

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r_\alpha} (r_\alpha \psi) \quad (4.56)$$

を考慮すると ψ の変分は

$$\begin{aligned} \delta \psi &= -\frac{\partial}{\partial r_\alpha} (\delta r_\alpha \psi) \\ &= -\frac{\partial}{\partial r_\alpha} (\delta\epsilon_{\alpha\beta} r_\beta \psi) \end{aligned}$$

で与えられる。(4.55) 式より free energy F の変分は

$$\begin{aligned} \delta F &= \int d^3r k r_\alpha r_\beta \psi \delta\epsilon_{\alpha\beta} \\ &= k \delta\epsilon_{\alpha\beta} \langle r_\alpha r_\beta \rangle \end{aligned}$$

であるから、(4.54) より elastic stress は

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(e)} = \frac{N}{V} k \langle r_\alpha r_\beta \rangle \quad (4.57)$$

となることがわかる。これは (4.40) で求めたものに他ならない。

5 ゲルの膨潤

5.1 基礎方程式

ゲルは高分子が網目状につながったものである。これは水を吸うと大きくなる。これも一種の変形であるからレオロジーの枠組みの中で理解されるべき現象である。しかし、これまでの議論を用いて、ゲルの膨潤の現象を記述することはできない。ゲルが水をすって膨張するということは、ゲルの中に水が流入一方で、ゲルそのものは外側へ向かって動いていくということである。(図 5.1 参照。)

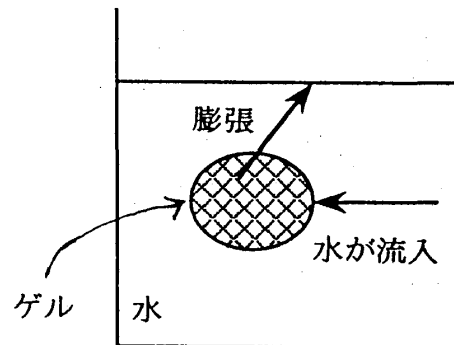


Figure 5.1: ゲルの膨潤

従って、この現象を記述するためには次のように二つの速度場を導入することが必要である。

$$\begin{aligned} \vec{v}_P(\vec{r}, t) &: \text{polymer velocity} \\ \vec{v}_S(\vec{r}, t) &: \text{solvent velocity} \end{aligned} \quad (5.1)$$

言い換えれば、二流体 (混相流体) model を考えなければならない。

$\phi(\vec{r}, t)$ を高分子の濃度とすると、流体の平均の速度は

$$\vec{v} = \phi \vec{v}_P + (1 - \phi) \vec{v}_S \quad (5.2)$$

と表わされる。また、流体はマクロにみると非圧縮と見なせるから、

$$\vec{\nabla} \cdot (\phi \vec{v}_P + (1 - \phi) \vec{v}_S) = 0 \quad (5.3)$$

である。

次に、系を記述する運動方程式を考える。まず、polymer に対しては、

$$\rho\phi\frac{D\vec{v}_P}{Dt} = \vec{f}_P - \zeta(\vec{v}_P - \vec{v}_S) + \vec{X}_P \quad (5.4)$$

となる。ここで、

$$\begin{aligned} \vec{f}_P &: \text{微少領域にある全ての polymer に働く熱力学的駆動力} \\ \zeta &: \text{摩擦係数} \\ \vec{X}_P &: \text{束縛条件から生じる拘束力} \end{aligned} \quad (5.5)$$

である。束縛条件とは今の場合 (5.3) であるが、この束縛条件による Lagrangian は $P(\vec{r})$ を未定乗数として

$$\int d\vec{r} P(\vec{r}) \vec{\nabla} \cdot (\phi\vec{v}_P + (1-\phi)\vec{v}_S) \quad (5.6)$$

であるから、これを \vec{v}_P で汎関数微分することにより

$$\vec{X}_P = -\phi\vec{\nabla}P \quad (5.7)$$

と求まる。

solvent についても全く同様に

$$\rho(1-\phi)\frac{D\vec{v}_S}{Dt} = \vec{f}_S - \zeta(\vec{v}_S - \vec{v}_P) - (1-\phi)\vec{\nabla}P \quad (5.8)$$

である。

ところで、ゲルの膨潤は非常にゆっくりしているので (5.4)、(5.8) において加速度項は無視できる。従って、

$$\zeta(\vec{v}_P - \vec{v}_S) = \vec{f}_P - \phi\vec{\nabla}P \quad (5.9)$$

$$\zeta(\vec{v}_S - \vec{v}_P) = \vec{f}_S - (1-\phi)\vec{\nabla}P \quad (5.10)$$

を得る。

\vec{f}_P は仮想変位による free energy の変化からわかり、次のようになる。

$$\vec{f}_P = \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_P \quad (5.11)$$

ここで、 $\vec{\sigma}_P$ は polymer の応力テンソルである。一方、solvent に働く力は等方的な項だけからなるがこれは非圧縮条件 (5.3) によって $\vec{\nabla}P$ の中に含めることができる。したがって、 $\vec{f}_S = 0$ としてよい。

従って、(5.9)、(5.10) より

$$\zeta(\vec{v}_P - \vec{v}_S) = \vec{\nabla} \vec{\sigma}_P - \phi \vec{\nabla} P \quad (5.12)$$

$$\zeta(\vec{v}_S - \vec{v}_P) = -(1 - \phi) \vec{\nabla} P \quad (5.13)$$

である。(5.12) と (5.13) を足し合わせると

$$\vec{\nabla} \cdot [\vec{\sigma}_P - P \vec{I}] = 0 \quad (5.14)$$

であることがわかる。すなわち、

$$\vec{\sigma} = \vec{\sigma}_P - P \vec{I} \quad (5.15)$$

が系の応力である。(5.3)、(5.12)、(5.13) がゲルの膨潤を記述する方程式である。

5.2 球形ゲルの膨潤

例として、静止流体中でのゲルの膨潤を考える。(5.12)、(5.13) より $\vec{\nabla} P$ を消去すると

$$\vec{v}_p - \vec{v}_s = \frac{1 - \phi}{\zeta} \vec{\nabla} \vec{\sigma}_p \quad (5.16)$$

液体の平均速度 \vec{v} は 0 であるから $\vec{v}_s = -((1 - \phi)/\phi) \vec{v}_p$ を用いると

$$\vec{v}_p = \frac{\phi(1 - \phi)}{\zeta} \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_p \quad (5.17)$$

上の方程式は物理的に分かりやすいが、計算の便宜のためには reference space の座標を独立変数にとって書き換えたほうが便利である。そのために (3.21) で示したように

$$\delta F = - \int d^3 r \delta u_\alpha (\nabla \cdot \sigma_p)_\alpha \quad (5.18)$$

と書かれることに注意しよう。変分 δF を reference-space の座標で書くと

$$\delta F = \int d^3 R \frac{\partial \tilde{f}}{\partial E_{\alpha\beta}} \frac{\delta u_\alpha}{\partial R_\beta} \quad (5.19)$$

$$= - \int d^3 R \delta u_\alpha \frac{\partial}{\partial R_\beta} \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial E_{\alpha\beta}} \right) \quad (5.20)$$

となる。したがって

$$(\nabla \cdot \sigma_p)_\alpha = \frac{1}{\det(E)} \frac{\partial}{\partial R_\beta} \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial E_{\alpha\beta}} \right) \quad (5.21)$$

と表すことができる。よって (5.17) は

$$\frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = \lambda \vec{\nabla}_R \cdot \vec{\tilde{\sigma}} \quad (5.22)$$

とかける。ここで

$$\lambda = \frac{\phi(1-\phi)}{\det(E)\zeta} \quad (5.23)$$

$$\tilde{\sigma}_{\alpha\beta} = \frac{\partial \tilde{f}}{\partial E_{\alpha\beta}} \quad (5.24)$$

である。

簡単のため球形をしたゲルを考え、これが水をすって外側に膨らんでゆくことを考える。膨潤は球対称におこると仮定する。最初ゲル上の半径 r の位置にあった点が膨潤によって、時刻 t に半径 $r(R, t)$ の位置にきたとする。 \vec{v}_p の半径方向の成分は $\partial r / \partial t$ で与えられる。(5.17) は

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \lambda \left[\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} (R^2 \tilde{\sigma}_{r\theta}^{(p)}) - \frac{\tilde{\sigma}_{\theta\theta}^{(p)}}{R} \right] \quad (5.25)$$

一方、 $R \rightarrow r(R, t)$ の変形によって、ゲルは半径方向に $\partial r / \partial R$ 倍のび、円周方向に r/R だけ伸びることになる。すなわち、変形の Finger テンソルの主値は

$$\lambda_1 = \frac{\partial r}{\partial R} \quad (5.26)$$

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \frac{r}{R} \quad (5.27)$$

で与えられる。ゲルの自由エネルギーはこれらの関数であり $f(\lambda_1, \lambda_2)$ とかくことができる。これから応力テンソルを求めると、(5.25) は次のようになる。

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \lambda \left[\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} (R^2 \sigma_r) - \frac{\sigma_t}{R} \right] \quad (5.28)$$

ただし

$$\sigma_r = \frac{\partial}{\partial \lambda_1} f(\lambda_1, \lambda_2) \quad (5.29)$$

$$\sigma_t = \frac{\partial}{\partial \lambda_2} f(\lambda_1, \lambda_2) \quad (5.30)$$

である。(5.28) で $\phi, \zeta, \sigma_r, \sigma_t$ は $\partial r / \partial R, r/R$ の非線形関数である。この方程式を解くには、数値計算が必要となる。

(5.28) の解についてはおもしろいスケーリングの関係式がある。 $r(R, t)$ が (5.28) の解であるなら、 $\alpha r(\alpha R, t/\alpha^2)$ も解である。したがって、球の半径を α 倍にすると、膨潤に要する時間は α^2 倍になることになる。

ゲルの体積変化が微小な場合には (5.28) は線形近似を用いて解くことができる。イオン性ゲルでは条件（温度、湿度）を変えるとゲルの体積が不連続的に変化することがある。これを体積相転移という。体積相転移の途中では収縮相と膨潤相の2相の共存がみられる。また、表面の形状が不安定になり種々のパターンがあらわれることも知られている。

6 文献

References

- [1] 土井正男、複雑な流体、日本物理学会誌 45 549-556 (1990) 複雑流体全般
レオロジーの入門書としては
- [2] H.A. Barnes, J.F. Hutton and K. Walters, An Introduction to Rheology, Elsevier (1989)
- [3] 講座・レオロジー、日本レオロジー学会編 高分子刊行会 (1992)
- [4] 中川鶴太郎 流れる固体 岩波 (1975) 中学生向けに書かれたものだが大人が読んでもおもしろい。
初学者むけにたいへんわかりやすく丁寧に書いてあるレオロジーの教科書
- [5] R.B. Bird, R.C. Armstrong O. Hassager, Dynamics of polymeric liquids, Wiley, 2nd ed vol 1,2 (1987).
高分子全体の記述
- [6] 土井正男・小貫明 高分子・相転移ダイナミクス現代の物理学 vol 19 岩波書店 (1992)
その他参考文献
- [7] M. Doi and S. F. Edwards, The Theory of Polymer Dynamics, Oxford Univ. Press (1986)
5章の記述では次の論文を参考にした
- [8] M. Doi in Dynamics and Patterns in Complex fluids, ed by A. Onuki and K. Kawasaki, Springer 1990 100-112
- [9] Y. Kuroki and K. Sekimoto, Arrested volume phase transition of gel around a hole, to be published in Euro Phys. Lett.

7 レポート問題

7.1 問題

問題[1] $r_\alpha = E_{\alpha\beta} R_\beta$ という一次変換について、次の問に答えよ。ただし、 $B_{\alpha\beta} = E_{\alpha\mu} E_{\beta\mu}$ であり、 $\lambda_1^2, \lambda_2^2, \lambda_3^2$ は、テンソル B の主値である。

- 1) $\vec{R}^2 = 1$ の球はだ円体に変形される。だ円体の主軸の長さを求めよ。
- 2) 面積 S の面は、変換されて面積 s の面となる。もとの面の法線ベクトルを \vec{N} ($\vec{N}^2 = 1$) とすると、変換後の面の法線ベクトル \vec{n} と面積 s を求めよ。
- 3) 空間内に等方的にいろいろな長さの線分が分布しているとする。長さ L の線分が長さ l の線分に変換されたとし、 $(l/L)^2$ の平均を求めよ。
- 4) 空間内にいろいろな面積の面積素片が等方的に分布しているとする。面積 S のものが、面積 s のものに変換されたとし、 $(s/S)^2$ の平均を求めよ。
- 5) テンソル \vec{E} は、対称テンソル \vec{F} と直交テンソル \vec{R} の積でかける。即ち

$$\vec{F} = \vec{F}^+, \vec{R} \cdot \vec{R}^+ = 1 \quad (7.1)$$

なるテンソル \vec{F}, \vec{R} を用いて

$$\vec{E} = \vec{F} \cdot \vec{R} \quad (7.2)$$

と書ける。微小変形で \vec{E} が

$$E_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \epsilon_{\alpha\beta} \quad |\epsilon_{\alpha\beta}| \ll 1 \quad (7.3)$$

と書けるとき、 $F_{\alpha\beta}$ と $R_{\alpha\beta}$ を求めよ。

問題[2] 非圧縮性弾性体のが変形したとき、単位体積当たりの変形の自由エネルギーは、一般に $f(I_1, I_2)$ と書くことができる。ただし

$$I_1 = T_r \vec{B} = B_{\alpha\alpha} = E_{\alpha\beta} E_{\alpha\beta} \quad I_2 = T_r \vec{B}^{-1} = (B^{-1})_{\alpha\alpha} \quad (7.4)$$

である。次の問いに答えよ。

- 1) 応力テンソル

$$\sigma_{\alpha\beta} = E_{\beta\mu} \frac{\partial f}{\partial E_{\alpha\mu}} \quad (7.5)$$

は、

$$\sigma_{\alpha\beta} = 2 \left(B_{\alpha\beta} \frac{\partial f}{\partial I_1} - (B^{-1})_{\alpha\beta} \frac{\partial f}{\partial I_2} \right) \quad (7.6)$$

と書けることを示せ。

2) ずり歪 γ のずり変形においては

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = \gamma\sigma_{xy} \quad (7.7)$$

の関係が常に成り立つことを示せ。(式(7.7)を Lodge-Meissner の関係式という)

3) 一般に, 非線形弾性体及び, 非線形粘弾性体にずり流動 $v_x = \dot{\gamma}y$, $v_y = v_z = 0$ を加えたとき, 応力成分 σ_{xz} , σ_{yz} , σ_{zx} , σ_{zy} は常に0である. なぜか? 理由を考えよ.

問題 [3] 次のようなずり流動に対して問いに答えよ.

$$v_x = \dot{\gamma}(t)y \quad (7.8)$$

$$v_y = 0 \quad (7.9)$$

$$v_z = 0 \quad (7.10)$$

1) 変形勾配テンソルは,

$$\vec{E}(t, t') = \begin{bmatrix} 1 & \gamma(t, t') & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7.11)$$

で与えられることを示せ. 但し

$$\gamma(t, t') = \int_{t'}^t dt'' \dot{\gamma}(t'') \quad (7.12)$$

2) 構成方程式が

$$\vec{\sigma} = \int_{-\infty}^t dt' \frac{G}{\tau} \exp[-(t-t')/\tau] \frac{\vec{B}(t, t')}{\left(T_r \vec{B}(t, t')\right)^n} \quad (7.13)$$

で与えられるような粘弾性流体において, 次の2つの場合についてずり応力 σ_{xy} と第1法線応力差 $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ を求めよ.

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \delta(t) \quad \text{step-strain} \quad (7.14)$$

$$\dot{\gamma} = \text{一定} \quad \text{定常ずり流動} \quad (7.15)$$

問題 [4] 次のような現象も適当なレオロジー構成方程式と運動方程式を用いて, 記述されるはずである. どのようにしたら, 現象が記述できるか考察せよ.

- 1) 春先にアスファルトを破って草の芽が顔を出した.
- 2) つきたてのもちをほっておいたら乾燥して固くなった.
- 3) ゴムをひきのばしたまま, ドライアイスにつけたらゴムは, 固くなって力を取り除いても元の形に戻らなくなった. しかし, このゴムを暖めるとまた, 元の形に戻った.

7.2 解答

問題 [1]

1) $r_\alpha = E_{\alpha\beta} R_\beta$ より $R_\alpha = (E^{-1})_{\alpha\beta} r_\beta$ したがって、 $\vec{R}^2 = 1$ を満たす球面上の点は、変換後には $(E^{-1})_{\alpha\mu} r_\mu (E^{-1})_{\alpha\nu} r_\nu = 1$ を満たす。これを書き換えると $(B^{-1})_{\mu\nu} \cdot r_\mu r_\nu = 1$ となる。 B は対称テンソルだから適当な直交行列 $Q_{\alpha\beta}$ を用いて、

$$B_{\alpha\beta} = \sum_i \lambda_i^2 Q_{i\alpha} Q_{i\beta} \quad (7.16)$$

と書ける。よって式(2)は

$$\sum_i \lambda_i^{-2} r'_i r'_i = 0 \quad (7.17)$$

となる。ただし、 $r'_i = Q_{i\alpha} r_\alpha$ 。式(7.17)は楕円をあらわす。したがって i 番目の主軸の長さは λ_i であり、その方向は $Q_{i\alpha}$ である。

注) 適当な座標系を用いると \vec{E} が

$$\begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix} \quad (7.18)$$

と書けるという解答が多数あったが、 \vec{E} は一般に対称テンソルではないので、このように書くことはできない。

2) S の面上の点 \vec{R} は

$$N_\alpha R_\alpha = 0 \quad (7.19)$$

を満たす。これらの点は変換後 $\vec{r} = \vec{E} \cdot \vec{R}$ に移るので、変換後の面の上の点 \vec{r} は

$$N_\alpha (E^{-1})_{\alpha\beta} r_\beta = 0 \quad (7.20)$$

を満たす。変換後の面の法線ベクトルを \vec{n} とすると、 $n_\beta r_\beta = 0$ が成り立つから、(7.20) と比べると n_β が次のように求められる。

$$n_\beta = N_\alpha (E^{-1})_{\alpha\beta} \quad (7.21)$$

面積の変換を考えるために、底面積 S 高さ 1 の三角錐を考える。この体積は、

$$V = \frac{1}{3} S \quad (7.22)$$

である。変換後の三角錐の体積は、

$$v = \det(\vec{E}) V \quad (7.23)$$

である。一方三角錐の頂点のベクトル \vec{N} は $\vec{E} \cdot \vec{N}$ に移る。この頂点から変換後の面 s に下ろした垂線の長さは $\vec{n} \cdot \vec{E} \cdot \vec{N} / |\vec{n}|$ となる。したがって変換後の三角錐の体積は

$$v = \frac{1}{3} s \frac{n_\alpha E_{\alpha\beta} N_\beta}{|\vec{n}|} \quad (7.24)$$

と書くこともできる。(7.21)を用いると

$$v = \frac{1}{3} \frac{s}{|\vec{n}|} \quad (7.25)$$

(7.22), (7.25) より

$$\frac{s}{S} = |\vec{n}| \det E = \det(\vec{E}) (B_{\alpha\beta}^{-1} N_\alpha N_\beta)^{1/2} \quad (7.26)$$

3) 線分 L の方向の単位ベクトルを \vec{u} とすると

$$l = L \vec{E} \cdot \vec{u} \quad (7.27)$$

よって

$$l^2 = L^2 E_{\alpha\mu} E_{\alpha\nu} u_\mu u_\nu \quad (7.28)$$

$$= L^2 B_{\mu\nu} u_\mu u_\nu \quad (7.29)$$

よって

$$\left\langle \frac{l^2}{L^2} \right\rangle = B_{\mu\nu} \langle u_\mu u_\nu \rangle \quad (7.30)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle$ は \vec{u} が等方分布しているとして、その方向についての平均である。

$$\langle u_\alpha \rangle = 0 \quad (7.31)$$

$$\langle u_\alpha u_\beta \rangle = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \quad (7.32)$$

$$\langle u_\alpha u_\beta u_\mu \rangle = 0 \quad (7.33)$$

$$\langle u_\alpha u_\beta u_\mu u_\nu \rangle = \frac{1}{15} (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\nu} + \delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\nu} + \delta_{\alpha\nu} \delta_{\beta\mu}) \quad (7.34)$$

などの式が成立する。これを用いると

$$\left\langle \frac{l^2}{L^2} \right\rangle = B_{\mu\nu} \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} = \frac{1}{3} B_{\alpha\alpha} \quad (7.35)$$

4) 同様に,

$$\left\langle \left(\frac{s}{S} \right)^2 \right\rangle = (\det \vec{E})^2 \langle B_{\alpha\beta}^{-1} N_\alpha N_\beta \rangle \quad (7.36)$$

$$= (\det(\vec{E}))^2 \vec{B}_{\alpha\beta}^{-1} \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \quad (7.37)$$

$$= \det(\vec{B}) \frac{1}{3} (B^{-1})_{\alpha\alpha} \quad (7.38)$$

$$= \frac{\lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2}{3} \left(\frac{1}{\lambda_1^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} + \frac{1}{\lambda_3^2} \right) \quad (7.39)$$

となる.

5) $\vec{F} = (\vec{B})^{1/2}$ を用いて計算すると

$$B_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + (\epsilon_{\alpha\beta} + \delta_{\beta\alpha}) \quad (7.40)$$

$$F_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}(\epsilon_{\alpha\beta} + \epsilon_{\beta\alpha}) \quad (7.41)$$

$$R_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}(\epsilon_{\alpha\beta} - \epsilon_{\beta\alpha}) \quad (7.42)$$

問題 [2] 1)

$$\sigma_{\alpha\beta} = E_{\beta\mu} \frac{\partial f}{\partial E_{\alpha\mu}} \quad (7.43)$$

$$= E_{\beta\mu} \frac{\partial f}{\partial I_1} \frac{\partial I_1}{\partial E_{\alpha\mu}} + E_{\beta\mu} \frac{\partial f}{\partial I_2} \frac{\partial I_2}{\partial E_{\alpha\mu}} \quad (7.44)$$

ここで

$$I_1 = T_r \vec{B} = E_{\alpha\beta} E_{\alpha\beta} \quad (7.45)$$

$$I_2 = T_r \vec{B}^{-1} = (E^{-1})_{\alpha\beta} (E^{-1})_{\alpha\beta} \quad (7.46)$$

$$\frac{\partial I_1}{\partial E_{\alpha\mu}} = 2E_{\alpha\mu} \quad (7.47)$$

などを用いると

$$\frac{\partial I_2}{\partial E_{\alpha\mu}} = 2E_{\beta\nu}^{-1} \cdot \frac{\partial (E^{-1})_{\beta\nu}}{\partial E_{\alpha\mu}} \quad (7.48)$$

ところが一般にテンソル \vec{A} に対して次式が成立する.

$$\frac{\partial \vec{A}^{-1}}{\partial x} = -\vec{A}^{-1} \frac{\partial \vec{A}}{\partial x} \vec{A}^{-1} \quad (7.49)$$

($\vec{A} \cdot \vec{A}^{-1} = 1$ を x で微分して確かめよ.) これを用いると

$$\frac{\partial (E^{-1})_{\beta\nu}}{\partial E_{\alpha\mu}} = -(E^{-1})_{\beta\alpha} (E^{-1})_{\mu\nu} \quad (7.50)$$

$$\frac{\partial I_2}{\partial E_{\alpha\mu}} = -2(E^{-1})_{\beta\nu} (E^{-1})_{\beta\alpha} (E^{-1})_{\mu\nu} \quad (7.51)$$

$$= -2(B^{-1})_{\alpha\nu} (E^{-1})_{\mu\nu} \quad (7.52)$$

よって

$$\sigma_{\alpha\beta} = 2E_{\beta\mu} E_{\alpha\mu} \frac{\partial f}{\partial I_1} - 2(B^{-1})_{\alpha\nu} E_{\beta\mu} (E^{-1})_{\mu\nu} \frac{\partial f}{\partial I_2} \quad (7.53)$$

$$= 2B_{\alpha\beta} \frac{\partial f}{\partial I_1} - 2(B^{-1})_{\alpha\beta} \frac{\partial f}{\partial I_2} \quad (7.54)$$

2) ずり変形の時 \vec{E} は次のように書ける.

$$\vec{E} = \begin{bmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7.55)$$

これを用いて計算すると

$$B = \begin{bmatrix} 1 + \gamma^2 & \gamma & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7.56)$$

$$B^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & -\gamma & 0 \\ -\gamma & 1 + \gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7.57)$$

となる. 従って

$$\sigma_{xy} = 2\gamma \frac{\partial f}{\partial I_1} + 2\gamma \frac{\partial f}{\partial I_2} \quad (7.58)$$

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = 2\gamma^2 \frac{\partial f}{\partial I_1} + 2\gamma^2 \frac{\partial f}{\partial I_2} \quad (7.59)$$

となるから任意の $f(I_1, I_2)$ に対して

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = \gamma \sigma_{xy} \quad (7.60)$$

が成立する.

3) ずり流動 $v_x = \dot{\gamma}y, v_y = v_z = 0$ は xy 面に関して対称である。したがって、 x 軸または y 軸に垂直な面を考えたとき、それらの面に働く力は xy 面内になくなくてはならない。よって

$$\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0 \quad (7.61)$$

応力テンソルは対称であるから、

$$\sigma_{yz} = \sigma_{zy} = 0 \quad (7.62)$$

$$\sigma_{zx} = \sigma_{xz} = 0 \quad (7.63)$$

問題 [3] 1) 解答略

2)

a)

$$\sigma_{xy} = \frac{G\gamma_0}{(3 + \gamma_0^2)^n} e^{-t/\tau} \quad (7.64)$$

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = \gamma\sigma_{xy} \quad (7.65)$$

b)

$$\sigma_{xy} = \int_0^\infty dt \frac{G}{\tau} \frac{\dot{\gamma}t}{(3 + (\dot{\gamma}t)^2)^n} e^{-t/\tau} \quad (7.66)$$

$\dot{\gamma}\tau \ll 1$ のとき

$$\sigma_{xy} = \frac{G}{\tau} \int_0^\infty dt \frac{\dot{\gamma}t}{3^n} e^{-t/\tau} \quad (7.67)$$

$$= \frac{G}{\tau} \frac{\dot{\gamma}}{3^n} \tau^2 \quad (7.68)$$

$$= \frac{\dot{\gamma}}{3^n} G\tau \quad (7.69)$$

$\dot{\gamma} \gg 1$ のとき

$$\sigma_{xy} = \frac{G}{\tau} \int_0^\infty dt \frac{1}{(\dot{\gamma}t)^{2n-1}} e^{-t/\tau} = G(\dot{\gamma}\tau)^{1-2n} \Gamma(2-n) \quad (7.70)$$

ただし、 $n < 1/2$ とする。

問題 [4] この問題はどれも難しく、私も正解を知りません。以下は、私の、独断的解釈です。

1) アスファルトは粘弾性液体であるから、ゆっくりとした刺激に対しては、粘性流体のように振る舞う。力 σ を加えれば、時間 t の間にアスファルトは

$$\gamma = \frac{\sigma}{\eta} t \quad (7.71)$$

だけ変形する。σが小さくてもtが十分に大きければ、変形量は大きなものになる。草の芽の力は弱くても長時間続けていると、アスファルトを変形させることができる。

2) 餅が固くなったのは、弾性率が上がったのではなく、粘弾性の緩和時間が長くなったと考える方が適当です。一般に高分子物質では、温度を下げると固くなりますが、この現象は、結晶化のような原子の再配列が起こるのではなく、高分子の運動性が急激に減少する（緩和時間が急激に増大する）ために起こるのです。これをガラス転移といいます。餅の中の水分が失われることによって、ガラス転移が起こっているのだと考えられます。

3) 同様に、ゴムが固くなるのもゴムの緩和時間が変化したと見るべきです。一般に、ゴムにも粘弾性効果があり、等温状態で

$$\sigma(t) = G_e \gamma(t) + G_g \int_{-\infty}^t dt' \dot{\gamma}(t') \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) \quad (7.72)$$

というような式に従います。緩和時間τは温度Tの関数であるので温度Tが時間の関数である時には、

$$\sigma(t) = G_e \gamma(t) + G_g \int_{-\infty}^t dt' \dot{\gamma}(t') \exp\left(-\int_{t'}^t \frac{dt''}{\tau(T(t''))}\right) \quad (7.73)$$

という式に従うと考えることにします。τ(T)は温度の関数でガラス転移温度をT_gとすれば、

$$\tau(T) = \begin{cases} \tau & T > T_g \\ \infty & T < T_g \end{cases} \quad (7.74)$$

であると仮定します。このようなモデルをもちいると次のことが示されます。

i) T_gより高い温度Tで歪γ₀を与えたゴムをT_g以下の温度に冷やし、力を取り除くとゴムの歪は、

$$\frac{G_g}{G_g + G_e} \gamma_0 \quad (7.75)$$

となる。G_g ≫ G_eであるとすれば、この時の歪の変化は微小であり、ゴムはあたかも形を変えないように見える。

ii) 上記のゴムを再びT_g以上の温度に上げるとゴムの歪は緩和時間

$$\tau \left(1 + \frac{G_g}{G_e}\right) \quad (7.76)$$

で0に戻る。