物質生命化学科三年生の皆さん、こんにちわ。

木曜日3時間目のレオロジー工学を担当する田中です。 講義で参照するテキストですが、多少、文章が乱れているところがあります。 とくに、常態と敬体の使い分け、句読点などが心配です。テキストを読んで、 おかしなところに気づいたらどうぞ気軽に田中まで声を掛けて下さい。

さて、このテキストを印刷するにあたり多くの人は情報基盤センターな ど学内の施設でプリントアウトした事でしょうが、自宅のプリンターを使っ た人も居る事でしょう。場合によっては、きれいに印刷できない箇所がでて くる可能性があります。PDFファイルとプリンターの相性がその理由とし て考えられますが詳しくは先生にもわかりません。先生の所で把握している 事例を下に挙げておきました。もしも、皆さんが印刷したものがこれらの例 にあたるようであれば適宜おぎなってテキストを読み進めてください。

- 〔1〕 p.8, 2.1 図、y 軸の方向を示す矢印の矢じり
- [2] p.13, 2.10 図、文字変数 l(エル)の象形。E<sub>v</sub>の高さを示す矢印の矢 じり
- 〔3〕 p.18, 3.2 図、ずれ速度→ずり速度、ずれ応力→ずり応力
- 〔4〕 p.19, 3.3 図、図の中の p1, p2, r<sup>3</sup> を示す矢印の矢じり。
- 〔5〕 p.20, 3.4 図、ずれ速度→ずり速度、ずれ応力→ずり応力
- [6] p.29, 6.4 図、図の中の occos(wt) が示す矢印の矢じり

それでは、がんばって木曜日にしっかり授業をうけましよう。

2018/ 09 月	
田中穣(ゆたか)	
材料物性研究室	
Mail=	
tanaka@matse.u-fukui.ac.jp	)

単位の10 <sup>n</sup> の接頭語							
名	称	記号	大きさ	名 称		記号	ちき大
エクサ(	exa )	E	1018	デジ(deci)		d	10-1
~ 9 (	peta )	P	10 <sup>15</sup>	センチ (centi)		с	10-2
テ ラ (	tera )	Т	10 <sup>12</sup>	E IJ (milli)		m	10-3
ギ ガ (	giga )	G	10 <sup>9</sup>	マイクロ (micro)		μ	10-6
メ ガ (	mega)	M	106	+ / (nano)		n	10-9
キ ロ (	kilo )	k	10 <sup>3</sup>	E° ⊐ (pico)		р	10-12
~ 7 ト (	hecto)	h	10 <sup>2</sup>	フェムト (femto)		f	10-15
デカ(	deca )	da	10	アト(atto)		а	10-18

大文字	小文字	発 音	大文字	小文字	発	音	大文字	小文字	発		音
A	α	アルファ	I	e	1	才 夕	P	ρ			-
В	β	~ - 9	K	x	力	. 18	Σ	σ	2	グ	7
Г	γ	ガンマ	Λ	λ	ラ	ムダ	T	τ	9		ウ
Δ	8	デルタ	М	μ	111	ı —	r	υ	ウラ	デシェ	コン
Ε	ε	イプシロン	N	ν	=	ı —	Ø	¢φ	7	T	1
Ζ	5	ツェータ	Ξ	Ę	7	21	X	χ	力		1
Η	η	1 - 9	0	0	オミ	クロン	Ψ	ψ	7°	サ	1
θ	00	2-9	П	π	18	1	Q	ω	才	×	ガ

1章

弾性

## 1・1 レオロジー(rheology)

レオロジーとは何か. この間に対して,ひとくちに答えることはむつかし い. レオというのはギリシャ語の  $\rho \beta \omega$  で,"流れる"という意味だそう だ. するとレオロジーを直訳すれば"流動学"ということになる. ところが この流動学と称する学問はすでに古くからある. それは流体力学の一部で, "流れ学"ともいわれていて,ざっといって,流体——気体と液体——の流 れを物理的,工学的にしらべるものである. ところがレオロジーの意味する 流動の中には,固体の流れも含まれているし,もっともっと別の現象を取上 げる. だからこれは単なる流動学とはちがう.

このレオロジーという用語を創始したのは、多分イギリスの学者ビンガム (Bingham)らであろう.そのビンガムは次の有名な定義を下している.

"レオロジーとは物体の流動と変形に関する科学である."

この定義は単純明解すぎて今日のレオロジーの全容を含んでいないよう に思われるが、そのような批判は別として、ともかくこの説明を試みたほう がかえってレオロジーのあらましをつかむことになるだろう.

まず例として、ライターの中にはいっているスプリングとか、電気コンロ のニクロム線コイルなどを考えていただこう.その両端を持って左右にひっ ぱる.すると伸びる.形が変わる.変形(deformation)である."伸び"とか "伸長"とかいわれる変形である.つぎにひっぱる手を離すと、ピチンとも とに戻る."回復(recovery)"である.このもとにかえる性質を弾性(elasticity) というのは言うまでもないことだ.この場合の変形は弾性変形で、回復は弾 性回復である.

といったわけで、レオロジーはこういったことを学問の対象とする.ところがそれだけではない.このスプリングなどをもっと強い力でひっぱると、 ズルズルと伸びてしまって、離してももとの長さにかえらない.離した瞬間 にはいく分か回復して短くなるが、そののちには初めの長さより長いところで止まってしまう.もとにかえらない部分は大体永久にそのままであるので、 永久変形という.

この永久変形はどうして生ずるのであろうか.簡単にいうと,強く引張ったために,この針金を構成している原子の相互関係位置が変わってしまった

からである. 1・1 図をみていただきたい. 図(a)のほうは弱く少し引張った場合で,この場合は原子の相互関係位置は変化していない. しかも原子どおしの間で結合力があるから,少し伸びても,外力がなくなれば,ピチンともとの位置に帰ってしまう. これはさきの弾性変形の場合である.



ところが強い力がかかると、これらのうちの弱い結合力のところが切れてしまって、バラバラになる.だから外力を除いてももとの位置にかえらない(図(b)).

このような変化は実は流動というべきものである.水や油のような液体で も,酸素のような気体でも,あるいはメリケン粉のような粉体でも,その構 成要素粒子の相互関係位置が外力によって変化してゆくことを,われわれは 流動とよんでいるからである.

だから永久変形を生じたということは、その生ずる過程において"流動" がおこっていることを意味している.

針金のような固体に流動なんてオカしいじゃないかという人のために,例 をあげておこう.たとえば氷は固体である.しかし氷の中でも固い氷からで きている氷河は絶えず流れている(レオロジーの初期には氷河についての研 究が多い).道路のアスファルトについた下駄の歯型は翌朝消え去っている (レオロジーが発展したころには,アスファルトの研究が多い).これは固 体でも,ある"時間"がかかれば永久変形をすること,つまり流動すること を示している.

ところがあべこべに流体が、ふつうの固体と同様に弾性を示す. 短い"時間"に外力を加えるとき、とくにそうだ.水泳でへたに飛込むと、やけに腹を打つことがある. これは水の弾性をあらわしている. また自転車のタイヤ

に空気を入れるポンプを押していると、まるで中にスプリングがはいってい るんじゃないかといった錯覚にとらわれることがある.これは急激に圧縮し た空気の弾性である. このように固体が流動し、流体が弾性変形をするこ とをあわせ考えるなら、あらゆる物体は弾性変形もすれば、流動変形(flow deformation)もするということがわかるであろう.こういったことを研究す るのがレオロジーである.

ここで流動の性質をあらわす粘性(viscosity)――後述――を弾性の対句として取り上げるなら、物体はすべて弾性と粘性とを有しているということになる.そこでレオロジーは、いいかえるなら、粘弾性(viscoelasticity)を研究する学問であるともいえる.さきほどあげたビンガムの定義は、ザッといえば、このような内容をもつものである.

しかし、レオロジーの内容は実際はもっと広く、もっと現実的なものであ る. それはこれまでの種々の学問領域に広くひろがっている. 物理学からと りあげると、物体の力学的方面における物性論であるし、化学からみると、 物質の化学構造や化学的性質と力学的性質との関連性に関する物理化学で ある. また材料力学、土質工学、化学工学とも深い関係があり、さらには心 理学とも関連しているといわれている(サイコレオロジーということばがあ る).

### 1・2 フッキアン

まずポリエチレンの細い棒を例にとって考えよう. さきほどのスプリング とかコイルの切れ端でもいいのだが、形が複雑で話がこんがらかる恐れが



あるのでひとまず敬遠しておくことにする.このポリエチレンの棒に力を加 えて引張る.そのときの変形量を横紬に、加えた外力を縦軸に描くと、一般 的にいって1・2図のような結果が現われる.ただしこの量のとり方につい て注意する必要がある.まず変形量は初めの長さしに対してどれだけ伸びた かという割合で示す.でなければ試料が長いときと短いときとでは、同じ力 をかけたにしても伸びの量が異なって、あとで整理に困るからである.ある 長さ1まで伸びたとすると、変形量は(*I-I*<sub>0</sub>)/*I*<sub>0</sub>という無名数になる.変形量 をYE であらわすと、

$$\gamma_{\rm E} = \frac{l - l_0}{l_0} (1 \cdot 1)$$

である. 添字は伸長(elongation)の E である. このγE はもとの大きさに対す る変形量の比である. これをひずみ<sup>‡</sup>(strain)という. むろん無次元量である. っぎに外力の方は, 試料の断面積が影響する. 太いものには大きな力がい るし, 細いものはその逆である. いま外力を便宜上, (力/面積)単位であ らわすとしよう. たとえば kg/cm<sup>2</sup>とか lb/in<sup>2</sup> (つまり psi)である. もちろ ん分母は断面積を示している. 変形量や外力をこのようにとると, 試料の太 さや長さの影響があらわれてこない. あらわれてくるのは試料の種類, その 製造条件, 外力を加えてゆく速度, 温度, 湿度などである.

さて1・2図にかえろう.まず OY 間は直線的に変化する.これはつまり 外力と変形とが比例する部分で,ここでは完全に弾性変形である.そしてフ ック(Hooke)の法則が成立する.すなわち,外力をσεであらわすと,

$$\frac{\sigma_{\rm E}}{\gamma_{\rm E}} = E \, (1 \cdot 2)$$

である. Eは比例定数であるが、同時にヤング率(引張弾性係数、モジュラスなど)とよばれるものである. 図から見てもわかるように、 $E=\tan\theta$ . そして Eの単位は $\sigma_E$  と同じである.

Yになると少しの外力の増加で大きな変形がおこる. すなわちここから内部流動が始まったわけで, その途中の A 点や C 点のあたりで外力をのぞく

<sup>‡[</sup>応力とひずみの定義]

よりくわしい定義が、材料力学の教科書 p.13-15 に出てきます。ポアソン比の説明も出ています。 ずり変形、ずりひずみ、ずり応力などを復習しておいてください。また、多くのレオロジーのテ キストでは引張変形のひずみをεで表し、ずり変形のひずみをγで表して区別しています。ですが、 このテキストでは読みやすさを優先する意味でいずれのひずみもγで表しました。

と回復していって最後に OB とか OD の永久変形がのこってしまう. これは 先にのべたとおりである. この Y はもはや説明するまでもなく降伏点(yield point)であり,そのときの外力 $\sigma$ y が降伏応力<sup>‡</sup>である.

さらに Y から A, C をとおり外力を増してゆくと,今度はあまり変形しな くなり(流動によって,ある新しい配列ができる場合が多い.とくに線状高 分子では結晶化がおこる),そして最後に破断する.T 点である.このとき の外力or が強度であり,そのときの変形yr が伸度である.

次に外力そのものについて考えてみるとしよう.一般に物体に(外)力を 加えると、反作用として、その物体の内部に反対向きの力が生ずる.この力 をわれわれは応力(stress)とよんでいる.もしこの外力がかかっているその 物体の外面において、外力と応力とが釣りあっているなら、両者の大きさが 等しくその方向が反対である.

しかし物体内を考えてみると、もしその物体内の構造や密度が一定でなく、 非断続的であり、部分的に異質であれば、この応力の方向や分布は一様でない.しかもこの物体変形はその各部にかかる力に応じておこるのであるから、 もしわれわれが厳密に力と変形との関係をくわしく検討するのであれば、単 なる外力でなく、応力をとりあげた方が正確であり、合理的である.

また次のようにもいえる.一つの物体における力と変形を考察する場合に は、その力の内部における力、すなわち応力とその物体自身の変形を考察す るほうが、一つの"系"の変化としてよくまとまる.しかし、ことさらに厳 密を要しない場合、あるいは応力分布などを考えずに、ただ単に外から加え た力によって、どのように変化したかなどを全体について考察する場合は、 外力すなわち応力としておいていい.

また変形--ひずみについても同じである.物体各部の変形や,また応力に よる部分的な構造変化のことを一般にひずみとよんでいる.しかし上にのべ たように,全体として考えて,変形のもとの形に対する比をひずみとしてし まってもいいわけである.このような考え方からすると1・2図の曲線を応 カーひずみ(stress-strain)曲線とよんだほうがよい.もっとも,具体的には 外力が何かの荷重(引張り荷重とか圧縮荷重とか)であり,変形が延伸であ れば荷重--延伸曲線とよんでもよい.

\*[降伏応力、強度などの用語について]

ところで上にのべた例は引張り延伸の場合であって、このときの弾性率<sup>‡</sup> はヤング率 E とよばれる.変形ないしひずみはもちろん引張りだけでなく、 圧縮や、ずり(せん断)などの場合にもおこる.いま圧縮応力をoc、ずり応 力をos であらわし、またそれぞれによるひずみをyc、ys とすると、さきの(1・ 2)式と同様に、

$$\frac{\sigma_c}{\gamma_c} = K (1 \cdot 3)$$
$$\frac{\sigma_s}{\gamma_s} = G (1 \cdot 4)$$

となる. *K*および*G*はそれぞれ圧縮(体積)弾性率,ずり弾性率または剛性率とよばれるものである.

圧縮変形について考えると、(1・3)式の表現は正しいのであるが、これまで述べてきたポリエチレンの棒に力を加えて引っ張る例では直感的に把握しづらい.風船やピストンとシリンダーなどの例を思い浮かべる方がうまく把握できると思う.風船の圧縮前の体積を $V_1$ 、圧力を $P_1$ 、圧縮後の体積を $V_2$ 、圧力を $P_2$ とすれば、圧縮するために必要とした圧力 $\Delta P$ は、 $\Delta P=P_2-P_1$ で表される.同様に体積変化 $\Delta V$ は $\Delta V=V_2-V_1$ である.このとき、圧縮ひずみ $\gamma_c$ は $\gamma_c=(\Delta V/V_1)$ と書くことができて、

$$K = -\frac{\Delta P}{\left(\Delta V / V_1\right)} (1 \cdot 5)$$

となる.また,圧縮率βを用いて圧縮変形について取り扱うときもあり,

$$\beta = -\frac{1}{V_1} \frac{\Delta V}{\Delta p} (1 \cdot 6)$$

と書ける. 通常はΔP>0 のときにΔV<0 となるから,体積弾性率,圧縮弾性率ともに正の値となる.体積弾性率と圧縮弾性率は逆数の関係になっている. そしてこれらの弾性率の間には次の関係がある(ただし等方性物質について).

# $E=3(K-2\mu)=2G(1+\mu)(1\cdot 7)$

ここにµはポアッソン比すなわち円柱を引張ったときの直径の変化Δd/dと,

σyを降伏応力と呼ぶことは本文のとおりだが、同様にγyは降伏ひずみと呼ばれる。また、σrの呼び方には単に強度というほかに、破断強度、切断強度、破断応力、切断応力などの言い方がある。 いずれも同じ意味である。同様にγrは破断ひずみ、切断ひずみと呼ばれる。時と場合によっていい方が変わっても意味は同じなので、戸惑わないで話についてきて下さい。

<sup>‡[</sup>弾性率の単位]

国際単位系(SI)に従うと、弾性率の単位は $[N/m^2]$ である。現在これを[Pa]と書き表すことが多い(パスカルと読む)。また、古い文献では $[dyne/cm^2]$ が見かけられる。[dyne]と[N]の換算を確かめておこう。

長さの変化Δ1/1との比である. すなわち,

$$\mu = \frac{\Delta d / d}{\Delta l / l} = -\frac{\partial d}{\partial l} (1 \cdot 8)$$

である.変形しても密度が変わらないときは、このポアッソン比は 0.5 という値をとる.

以上の諸弾性率やポアッソン比の値の一例を示すと、1・1 表のごとくで ある. なお(1・2)~(1・4)式のフック法則であらわされるもの――すなわち 直線的比例関係が成立するものを完全(理想的)弾性体あるいはフッキアン (Hookean)という. 直線関係でなくとも、もとの長さにかえるものもある. しかしこのような完全弾性体はある範囲内においてのみ存在しうるもので あって、一般には実在しない.

1・1 表 小範囲の変形から求めた各種	董弾性などの測定例(25℃
---------------------	---------------

	ヤング率 E	比例限界略	剛性率	ポアッソン	体積弾性率
	×10 <sup>10</sup> [Pa]	值%伸長	$G$ × $10^{10}$	比	$B \times 10^{10}$
			[Pa]	μ	[Pa]
ガラス状シリ カ	7.00	0.02	3.05	0.14	3.74
バリウムアル ミリン酸ガラ ス,イエナガ ラス No.270	6.20	0.02	2.48	0.40	4.18
鉛ガラス,イ エナガラス No.500	5.38	0.02	2.18	0.42	3.45
軟鋼	$20 \sim 22$	2.5	$7.6 \sim 8.3$	0.29	16.00
青銅	$8 \sim 10$	2	$2.6 \sim 3.8$	—	6.1
ニッケル	$20 \sim 22$	2	$7.8 {\sim} 8.0$	0.30	17.00
銀	$6{\sim}8$	2	$2.4 \sim 2.8$	0.38	10.00
80%含水ゼラ チンゲル	0.00002	10	—	0.50	—
乾燥木材,軸 方向引張り	0.4~1.8	1	_	_	_
絹糸	0.64	1	—	—	—
天然ゴム	0.000086	$100 \sim 200$	0.0069	0.49	0.0019
6-6 ナイロン	0.31	3	0.12	0.4	0.59

ポリエチレン	0.010	2	0.02	0.46	0.3
ポリスチレン	0.53		0.12	0.41	0.93

1・3 エネルギー弾性とエントロピー弾性

ー般に弾性, つまり弾性率は温度によって変わる. 変わり方に2種類ある. 温度上昇によって増えるか減るかの2種類である. 弾性率の減る場合をエネ ルギー弾性, 増える場合をエントロピー弾性という.

これを説明するには熱力学が必要である.しかしそのくわしい内容を筋道 を追って話をするには紙数が不足する.そこで一般に物体を引張ったときの 応力 **G**E と温度との関係式から始めてゆくことにしよう.その関係は熱力学 によると次式のようである.

$$\sigma_{E} = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T} - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T} (1 \cdot 9)$$

U は内部エネルギーである. ( $\partial U/\partial l$ )<sub>T</sub> は一定温度における伸張に応じた 内部エネルギーの変化である. 同じく ( $\partial S/\partial l$ )<sub>T</sub> はエントロピーSの伸長によ る変化である.

実験結果によると、金属とかガラスとかの"ふつうの固体"は上の  $(\partial S/\partial l)_T$  の値が無視できるほど小さいので、

$$\sigma_{E} = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T} (1 \cdot 10)$$

となる. この形であらわされるものがエネルギー弾性である. この場合は 1・1図(a) 模型のようなものであると考えるとわかりやすい. つまり外力 で引張られることによって原子とか分子 とかの間に働く力に変化がおこり,原子 または分子間の距離ないし結合角が変わ る.いいかえると,外力がこういった状 態に貯えられているわけで,そこで引張 っている外力がなくなれば,この貯えら れたエネルギーによってもとの姿に直ち にかえる.だからこの場合をエネルギー 弾性というのである.そしてこの収縮力 をポテンシャル力ということがある.

ー方,ゴムとか線状高分子からなるプ ラスチックのほとんどでは(1・9)式のう ち右辺第1項が無視できるほど小さい. そこで,



ふつうの形

1・3図 ゴム分子の簡単な模型

は架橋結合を示す

引張った形

となる. 張力ないし収縮力というものは正値であり, Tなる絶対温度もいつ も正値であるから,上式から ( $\partial S/\partial D_T$  は負値をとらねばならぬ. すなわち 等温的にのばすと,エントロピーが減少するということである. これがエン トロピー弾性とよばれるゆえんである. さてエントロピーの減少は,たとえ ば1・3 図に書いたように,引張られることによって,細長い線状高分子が 結晶に近い秩序をとることを示すものである. 自然の成り行きはつまりエン トロピーの増加方向であるから,張力を離すとエントロピーは増加してもと の長さに返る. このエントロピーの減少がつまり収縮力に連関するわけであ る. だからこの収縮力をエントロピー力ということがある.



ところで面白いことがある.引き伸ばした場合に、エントロピーが減少す るということは、その系から熱が放出されることである.ゆえにゴムを急激 に引き伸ばすと、熱がでる.逆に、収縮するときに熱をすう.だから、この ゴム弾性を呈する物質は熱すると熱収縮をきたす.あるいはそれを冷却する ともとの状態にのびる.このように考察すると、何だかアベコベのように感 ずるが、実は100年も前にガフ(Gough)らによって実験的に証明ずみのこと である.なおまた(1・11)式から収縮力が絶対温度に比例し、しかも絶対零 度では収縮力がなくなることがわかる.

しかしゴム弾性をあらわす物質は、ずっと低温まで、ゴム弾性を示すので はない.なぜなら1・3図のように、引張っても、もはや分子が冷凍してい て(これをガラス状態という)運動ができない.したがって平行配置になる ことができない.するとこれは分子間の空間的な相互位置はそのままに、原 子間の距離や結合角が変化することになる.つまりさきにのべたエネルギー 弾性になってしまう.このことは1・4図をみればはっきりする.低温では エネルギー弾性で、温度上昇とともに収縮力(すなわち弾性率)が減り、あ る温度において最低となり、それ以上の温度ではエントロピー弾性となって 温度とともに増加する.これがゴム弾性である.そして(1・11)式で示され るようなものを理想ゴムとよんでいる.

### 1・4 ガラス転移点

1・4 図でみたように、ゴムの弾性は温度について最低点を有し、それより左側つまり低温部ではエネルギー弾性、高温側ではエントロピー弾性を示すことがわかった.この弾性がうつりかわる点をガラス転移点という. 1・2 表 様々なポリマーのガラス転移点(高分子実験学講座より)

物質名	ガラス転移点[°C]	融点[°C]
ポリエチレン	-21~-24	高 圧 法 105~115 チーグラ法 138
ポリプロピレン	-35	$160 \sim 170$
ポリイソブチレン	$-65 \sim -77$	
ポリクロロプレン	$-50 \sim -70$	80(トランス)
ゴム	$-65\!\sim\!75$	28
グッタペルカ	-53	74
ポリジメチレンシロキサン	-123	-58
ポリビニルメチルエーテル	-30	

ポリアクリル酸	$80 \sim 95$	
ポリアクリル酸メチル	3	
ポリアクリル酸プロピル	-40	
ポリメタクリル酸メチル	$60 \sim 105$	
ポリメタクリル酸エチル	47	
ポリスチレン	80~100	230(アイソタクチック)
ポリ酢酸ビニル	$28 \sim 31$	
ポリビニルアルコール	$68{\sim}85$	$220 \sim 240$
ポリ塩化ビニル	$70 \sim 80$	
ポリ塩化ビニリデン	-18	190
ポリアクリロニトリル	$80 \sim 100$	
ポリフッ化ビニル	8	
ポリテトラフルオロエチレ	11.9	327
ン	-113	
ポリクロルトリフルオロエ	150.59	210
チレン	40 02	
ポリテレフタル酸エチル	67(無定形)	264
N J J V J J V BUL J V	81(結晶)	
ナイロン 66	-65	265
ポリテトラメチレンヘキサ	-58	177
メチレンウレタン	50	

さきの説明でもわかるように、この点(温度)まで上昇すれば、それまでの 凍結状態から解放されて、分子鎖セグメントのミクロブラウン運動が始まる わけである.この温度は高分子物質のいろいろの性質をしらべる上にきわめ て重要なものである.たとえば、このガラス転移点を境として、物質の比容 や比熱などの温度による変化ぐあいがはっきり変わる.逆に、それらを測れ ばガラス転移点を決めることができる.もちろんこの転移点は物質によって 異なる.1・2表のようである.

この1・2表をみて、ゴム類のガラス転移点がすべて常温以下であること に気づいてもらっただろうか. つまりゴムというものは、常温がそのガラス 転移点より上となるから、いつでもエントロピー弾性、すなわちゴム弾性を 示すものなのである.

このような二つの弾性は、もちろんゴムだけではなく、一般の高分子物質 には必ずみることができる. 固体の場合ばかりでなく、ゲルでもみられる. 1・5 図はその例である.



ところでこういったゴムとかゲルは、細目構造を有している.分子間に 架橋結合とか、結晶構造をとるとかで、引張り合いがある.加硫ゴムではよ く知られているようにイオウ原子による架橋結合でできた網目構造がある. このような細目構造をもつゴム弾性では、ヤング率 E および剛性率 G が簡 単な計算によりそれぞれ、

# $EV = 3RT (1 \cdot 12)$

### $GV = RT (1 \cdot 13)$

のように与えられる.ここに V はその体積, R は気体定数である.これらの 式は理想気体法則の PV=RT と同じ形である.そしてまたエントロピー弾性 の(1・11)式とも同じく,やはり絶対温度に比例することをあらわしている.

### 1・5 ゴム弾性

ふつうゴム弾性というのは上にのべたようにエントロピー弾性である.こ れについては久保亮五氏の名著を初めとして,多くの解説が行なわれている. ここではもちろん掲げないけれども,そのほとんどは統計力学による解釈で ある.その一つ, Tobolsky によると次のような関係式がある.

$$S - S_{u} = -\frac{1}{2}N_{0}k \left[ \left( \frac{l}{l_{u}} \right)^{2} + 2\frac{l_{u}}{l} - 3 \right] (1 \cdot 14)$$

S:長さ l のときのエントロピー

Su:引張っていないときの長さ Lu におけるエントロピー

No:この試料 1mL 中にある網状鎖(橋かけ点から橋かけ点までの

間を一つと数えたとき)の数

k:ボルツマン定数

 $S-S_u$ というのは引張ることによるエントロピー変化であり、そのときの長さの変化は  $l-l_u$  である. この関係と、さきの $\sigma_E$ の関係(1・11)式とをむすび合わせて計算すると、

$$\sigma_E = \frac{N_0 kT}{l_u} \left[ \frac{l}{l_u} - \left(\frac{l_u}{l}\right)^2 \right] (1 \cdot 15)$$

ここに添字のuはunstretched 引張っていないという意味である.

ところで単位体積[cm<sup>3</sup>]中のゴムに含まれている立体網状鎖のモル数,つ まり鎖のモル濃度 n なるものを考えてみることにしよう.これはさきの  $N_0$ とつぎの関係にある.

$$n = \frac{N_0}{(A_u \cdot l_u)N} (1 \cdot 16)$$

である.ここに*N*はアボガドロ数であって,いうまでもなくボルツマン 定数とは

Nk = Rなる関係にある.この(1・16)の関係を(1・15)式に入れると,

$$\sigma_{E} = nRT \left[ \left( \frac{l}{l_{u}} \right)^{2} - \left( \frac{l_{u}}{l} \right) \right] (1 \cdot 17)$$

となる.

このような式を用いると、ゴムを $l_n$ の長さからlの長さまで引張るにはどれだけの力がいるのか、すぐ計算することができる.ただ問題はnの値である.nの値はゴムの種類、製造法によって異なる.それさえわかれば(1・17)式は大変便利な式である.逆に $\sigma_E$  や長さは測定できるから、nの値が求められる.さらに、ずり弾性率Gは

# $G = nkT \quad (1 \cdot 18)$

であらわすことができる((1・13)式と仕較せよ).

なおor の値は引張られつつあるときの断面積 A を基準としている.これではつかいにくい.もし引張る最中に体積の変化がないとき、すなわちポアッソン比が 0.5 であるようなときには、もっと便利になる.つまり等体積変

化だから,

$$l_u \cdot A_u = l \cdot A$$

である.  $A_u$  というのは引張る前の断面積である. この断面積を用いたときの応力を $\sigma e$ で書くと, (1・17)式は

$$\sigma_{E}' = nRT \left[ \frac{l}{l_{u}} - \left( \frac{l_{u}}{l} \right)^{2} \right] (1 \cdot 19)$$

となる. これは加わる力をいつも $A_u$ でわって、 $\sigma_E$ としていればいいのだから、使用に便利である.

# 2章

2・1ニュートニアン

こんどは流動変形である.流動の本質はその粘性にある.この章は粘性 (viscosity)について考えることにする.

粘性

さて、粘性あるいは粘度<sup>‡</sup>というのは流動における内部摩擦抵抗である.

‡[粘度の単位]

国際単位系(SI)に従うと、粘度の単位は[N·s/m<sup>2</sup>]である。現在はこれを[Pa·s]と表すことが多い(パスカル・セコンドと読む)。古い文献では[dyne×sec/cm<sup>2</sup>]が見かけられる。P.16の注釈も合わせて読んでください。



2・1図 流動に関するニュートン

則における速度勾配

層流あるいは粘性流動におけるニュートン 則が有名である.それは次式で示される.す なわち.

$$\sigma = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta D \left(2 \cdot 1\right)$$

である.  $\sigma$ は流動をおこさしめた力, すなわ ち応力である. 第2項の(dv/dy)は2・1図か らでてくる. すなわちvは一つの固定底の上 を流れる流体が, その底からyだけ離れたと ころを底に平行に流れるときの線速度であ る. だから(dv/dv)は速度勾配である. 流動を

おこした力が大きければ大きいほど、この速度勾配が大きくなるのは当然で ある.  $\eta$ はその比例定数で、実は粘性である. ところでこの $\eta$ が大きいと $\sigma$ も 大きくなる. このことから、流動抵抗をあらわすものと見ることができる. 抵抗が大きいほど、力はたくさんいるからである. その抵抗は何かというと 流動する物質を構成するもの(分子、あるいはイオンなど)相互の摩擦であ る. だから $\eta$ のことを内部摩擦係数ということもある.  $\eta$ は物質により、温 度により圧力により変化するものである. $\eta$ の単位は(dyne×sec)/cm<sup>2</sup>である. また $\eta$ の逆数  $f=1/\eta$ を流動性といっている.

つぎは  $d\eta/dt$  という項について見よう.  $\gamma$ は流動変形量である. だからこの 項は変形速度を示す. さらに $\gamma$ を詳しく見る必要がある. それには 2・2 図の ような 2 枚平行板のずれ変形模型をとるとわかりやすい. 下の板に対して上 の板が平行に動く場合を考えているわけだが, この場合移動量 $\Delta x$  は高さ yが変われば, 異なる. だから当然, 変形量は $\Delta x = \tan \alpha$ であらわすべきであ る.

すると dy/dt はつぎのように計算できる.

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{dt} \left( \frac{\partial \Delta x}{\partial y} \right) = \frac{1}{dy} \left( \frac{\partial \Delta x}{dt} \right) = \frac{dv}{dy} (2 \cdot 2)$$

すなわち, さきの(2・1)式の証明ができたわけである.



この $d\gamma/dt$ 項は変形速度であるが, ずり速度(rate of shear)ともいっている. ふつうこれを D であらわす.

すると(2・1)式は簡単に

 $\sigma = \eta D (2 \cdot 3)$ 

であらわすことができる.

この(2・1)や(2・3)式であらわされる関係がニュートン法則であり、この 法則にしたがう流体をニュートニアン(Newtonian)(流体)とよぶ.

### 2・2 非ニュートニアン

このような降伏応力が生ずることは、実はその物質が扱いやすいことを示 す.たとえば粘土や豆腐は降伏応力を有していればこそ、手でもてるわけで ある.気体や水のようにほとんど降伏応力のないものは、つかみようがない.

また流動曲線が直線とならずに曲線になることは、実は流体中において分 散している構成粒子(分子)などの流動による配向がおこったり、あるいは 粒子が変形したり、破壊したりしている場合である.とくに構造粘性が



ある場合が多い.これは構成粒子間に何らかの相互作用があり、そのためあたかも構造があるかのように考えられるものである.流動変形によって相互作用がたち切られると、そのために流動摩擦(抵抗)が減るから、ますます流動しやすくなる.するとDが増加する.2・3図でいうなら上向きに凹の曲線、(イ)とか(ロ)の場合である.高分子物質の溶液、とくに化学繊維の紡糸原液など、あるいは乳濁液では構造粘性が大きく出現する.

ここで非ニュートニアン(non-Newtonian)ということばがあらわれる. しかしこれには二つの意味がある. 2・3 図の (a) のように $\sigma$ -D 曲線が原点を通って,しかも直線でないもの,という狭義の場合と,ともかくニュートニアンでないものは,何であろうと非ニュートニアンだという広義の場合とである.

ここでもはっきりどちらかと決めることはやめておく.しかしどちらかとい えば,非ニュートニアンといえば前者の狭義のほうだということにしておこ う.そして後者の広義の方は異常流動(abnormal flow)とでも名付けておく. もちろん公認ではない.

さて上にものべたように瞬間弾性変形の一方の端の理想的な形はフッキ アンであった.他方の端はまたニュートニアンであった.そしてこの両端は 実はともに理想的なもので実在しない.実在するものはこの両者の間あるい は両者の性質をもつものである.2・4 図はすでに有名な英国レオロジスト クラブによるその分類である.今さら説明するまでもあるまい.じっと見て いただくだけで結構である.ただしこの図でも非ニュートニアンは狭義のほ うを採用していることに注意せられたい.



## 2·3 異常粘性

ところで, *Ind. Eng. Chem.* 誌 1959年7月号には Non-Newtonian Fluids (非ニュートニアン流体) についての長い特集記事があり, 17 編の報告が 記載されている. もちろんこの非ニュートニアンというのは, 上にのべた広 義の異常流動のことである.この中で Dodge はこれを二つに分類している.

## a. 粘性系

-10-

ずり応力とずり速度との関係であらわしうるもので、この中に狭義の非ニ ュートン流動やビンガム流動および非ビンガム流動がはいる.ただしさきの レオロジストクラブの分類による弾性的流動は入らない.弾性的流動という のは2・4図にみるように、外力をはずしたときに、若干回復をきたすもの である.

そのかわりにダイラタンシー(dilatancy)が入る.ダイラタンシーというの は、濃厚な固体の懸濁液にみられるもので、ずり応力のために、みかけ上の 体積膨張をおこすものである.つまり、その固体粒体が密な配置をとってい たのが、応力のためにゆるんだ形をとって流動することである.海岸の波打 際の砂をふむと、足のまわりの砂が乾いてみえるという例が有名だ.これを ずり応力とずり速度とのプロットであらわすと2・5 図のよう



**2・5 図** 粘性系の各種流動の *D*-σ 曲線

に、下向きに凹の曲線となり、非ニュートンと逆になる.式であらわすと、

 $\sigma^{n} = \eta' \left( \frac{d\gamma}{dt} \right) = \eta' D \left( 2 \cdot 4 \right)$ 

である.  $\eta'$  はみかけ上の粘度といわれるものであり,この式でn がn<1の ときには、非ニュートン流動式となり、n>1のときにはダイラタンシーとな る.いうまでもなくn=1のときはニュートン流動である.nはこれらの曲線 の曲がり方を示すべキ数である.ダイラタンシーの場合は、上にものべたよ うに最密充填では、空間の体積が少ないから、少量の液体でその中を満たし てやると、しずかに流動することができるが、もし外力が働いて膨張すると、 空間が大きくなりすぎ、少量の液体では満たすことができず、かえって流動 しにくくなり、固化したようになる.だから、いわば、応力によって、ゾル からゲルに移行したようになる.

## b. 時間に依存する系

第二の異常流動のグループは、とくに時間の影響が大きくあらわれるものである。その代表的なのはチクソトロピー(thixotropy)である。これは応力がかかると時間とともに粘度が減少してゆくものである。たとえ応力が一定であっても、時間とともに抵抗が減少してゆくから  $d\gamma/dt=D$  が一定とならず増えてゆく。したがって、 $\sigma$ と D だけで図示することができなくなる。D と $\sigma$ と t との 3 次元の曲面としてあらわさねばならない。トマトケチャップ

はびんをさかさにしても出てこないが、ふればでてくるのは、このチクソトロピーの例である.

このように応力によって抵抗が減るというのは、もともとこの流体の中に 何かの構造があって、一つまり流体をつくる粒子または分子間に相当する 相互作用がある――それが応力によって、寸断されることを示している.こ のような構造による抵抗は、構造粘性である.この構造粘性があれば、その 構造がつぶれるだけの応力がかからねばうまく流動しない.したがって、も し*D*-o線図を書くとすると、その曲線は上向きに凹な曲線で、しかも、oの 小さなあいだは横軸に接近した曲線になるか、あるいは、ある程度の降伏応 力を示すことになる(2・6 図).高分子物質のあまり薄くない溶液や、溶融 体、懸濁液はほとんどこの構造粘性を示す.



しかしチクソトロピーの場合は応力を除くと、ふたたび粒子間に何かの結 合が生ずる.これを回復という.この回復も時間によって作用程度がちがう. すぐに回復するものもあれば、長時間を要するものもある.いまこの静置時 間(またはセット時間)をいろいろ変えたもの、すなわち回復が異なったも のの D-G曲線をみると、2・7 図のようになる. 十分に応力を与えた直後で は、構成粒体間の相互作用がないから、ニュートン流体と同じであり、直線 となる.しかし静置時間が長びくにしたがって、右にうつり(同じ速度勾配 をもたせるためには大きな応力がいる)、しかも降伏応力があらわれてくる.

なおチクソトロピーの逆の現象, すなわち応力によって抵抗が増加するような場合をレオペクシー(rheopexy)とよんでいる. セッコウを水にいれたときの懸濁液がこの性質を示す有名な例で, 42%の濃度のものを両手の間には

—11——

さんでもむとたちまちにして固化してしまうという.このレオペクシーは, 応力によって, いままで粒体間になかった構造が生成することを示している.



**2・7図** 回復程度の異なるものの D-σ 線図

# c. 粘弹性系

これはふつうの固体の内部流動に相当するもので,弾性がともにあらわれ る場合であり,さきのレオロジストクラブの分類において後ろのほうに相当 するものであり,あとでくわしく述べようとするものでもある. プラスチッ クの成形の際にもっともよくおこるのもこの流動である.

### 2·4 指数法則

**D** $-\sigma$ 曲線は上にのべたように、それぞれの場合でいろいろな形をとるが、 2・3 図中に式で示したように、あるいは(2・4)式に書いたように、曲線のと きには応力の n 乗を用いれば、ニュートン則に似た形であらわすことができ る、つまり指数関数で、

## $D = \kappa \sigma^n (2 \cdot 5)$

とか, 逆に

### $\sigma = KD^{\nu} (2 \cdot 6)$

であらわされる.これを指数法則(power law)という.とくに円管内の流動 にこの関係を通用すると,非ニュートニアン流体の場合をうまくあらわすこ とができる.円管内においてvを流速線速度,rを管半径,つまり管壁から の距離とすると,Dは速度勾配だから(dv/dr)であり,したがって(2・6)式は,

$$\sigma = K \left(\frac{dv}{dr}\right)^{\nu} \quad (2 \cdot 7)$$

となる.

K は粘性指数とよばれるものである. もちろんηとはちがう. また指数のv は流動指数(flow-behavior index)とも訳すべき名称をもつものである. 名称 はともかくとしてこの式の簡単さ,および実験事実への適応性は"驚くべき ものがある"(前掲 E.Bernhardt 著). その一例を2・8 図に示す. しかも(2・ 7)式からわかるように両辺の対数をとれば,

# $\log \sigma = \log K + v \log D (2 \cdot 8)$

であるから、両者が直線関係となって、すぐに適応性がみわけられる. なお v=1のときはニュートン粘性であり、Kは粘度 $\eta$ にほかならない.



(Bernhardt 著 より) 2・8図 指数法則の適用例 Oparon 71329(Monsanto)

[溶融指数 8.05 の可塑化したポリ塩化ビニル]

さて次にvの値がかわれば、円管内流動における流速分布がどうなるかということをみておこう. A.B.Metzner\*の計算によれば、内半径 Rの円管内において、中心線よりの半径方向距離rにおける流速vは、

<sup>\*</sup> A.B.Metzner, Advances in Chem. Eng., 1 (1956)

$$\frac{v}{\overline{v}} = \left(\frac{1+3v}{1+v}\right) \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{(v+1)/v}\right] (2 \cdot 9)$$

で与えられる. vは平均流速である. すなわち体積流速を断面積でわったものである. vの値をいろいろ変えた場合の計算結果を 2・9 図に示す. v=0 では、各点における流速はみな等しい. 理想的なせん(栓)流(plug flow)とよばれるものである. v=1.0 はあきらかにニュートニアン流動で、分布は回転放物体<sup>‡</sup>となる.



 $v = 1.00 \qquad v = \infty$ 

ニュートニアン流体

2・9図 円管中における層流の速度分布:指数法則に従う場合

また(2・5)式を次のようにあらわしてもよい.

$$-\frac{dv}{dr} = -D = \kappa \sigma^n \left(2 \cdot 10\right)$$

κは流動定数である. 負号がついているのは, rを管の中心からとっている からである.

この形を発展させたものがある. すなわち, R.E.Gee および J.B.Lyon\*に よれば次式の方が指数法則より広い範囲に適用されるとしている.

$$-\frac{dv}{dr} = \frac{\sigma}{\eta_0} \left( 1 - C\sigma^{n-1} \right) (2 \cdot 11)$$

η<sub>0</sub>: zero shear rate(後掲)(温度によって変わる)

C:定数

この式の括弧内の第2項はずり応力oが非常に小さいときは無視できる. そのときはとりもなおさず、ニュートン法則である.

一方,応力が非常に大きいときは,第1項の1が無視できるから,(2・10) 式の単なる指数法則になってしまう.つまりこの Gee らの式は指数法則に くらべて, zero shear rate にいたる広い範囲に適用できるという点がすぐ れているわけである. (zero shear rate とはずり速度がゼロの場合を指し、 このときの粘度をゼロせん断粘度(zero shear viscosity)という。)

### 2・5 粘性と温度

一般に物体の粘性は温度の上昇に伴い減少する. 古くから経験的にも知られていることである. その定量的な関係を最初に見出だしたのは E.N.da C.Andrade(1934)であろう. この人は融点以上に融けている金属の粘度を測定し,その粘度の対数, lnnが絶対温度の逆数 1/T に比例することを見出だしている. これを指数関数式であらわすと(2・12)式である. アンドレードの式といわれている.

(F)

$$\eta = B \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right) (2 \cdot 12)$$

B:比例定数

E<sub>v</sub>:流動活性化エネルギー

*R*: 気体定数

-13-

この流動活性化エネルギーは、アレニウスの化学反応における活性化エネ ルギーに相当するもので、流動を速度過程とみなすことによって理解できる ものである.この考え方は、周知のように Eyring 一派によって見事に理論

<sup>\*</sup>回転放物体とは、どんな立体か想像してみよう。

<sup>\*</sup> R.E.Gee, J.B.Lyon, Ind. Eng. Chem., 49, 956 (1957)

づけられている.

Eyring らは物体の流動が "あな"の移動であるとした. つまり 2・10 図 にみるように物体構成粒子の一部が欠けている (あな) とき, そのとなり



の粒子が飛び込み,あなが 移動する.こうして順々に 粒子が移ることによって, 物体の流動がおこる.流動 の方向とあなの移動方向は まさに逆である.

この粒子のうち,あなの となりにある粒子を考える. これが1回ジャンプしてと なりのあなにはいるのに1 だけ移動するとしよう.そ の際飛びうつるのにエネル ギーがいる。そのエネルギ

-14—

**2・10図** あなによる流動模型

ーの高さを2・10図の下部に書いたような山であらわす. つまり飛びうつる に要するエネルギーは最小限この山の高さである. この図では1個の粒子の エネルギーについて考えているわけだが, これをモル単位であらわしたもの が,流動活性化エネルギーである.

Eyring らは、この考え方をニュートニアン流動および絶対反応速度論に 適用して次式を得た.

$$\eta = \frac{Nh}{V} \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = \frac{Nh}{V} \exp\left(\frac{-\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^*}{RT}\right) (2 \cdot 13)$$

- N:アボガドロ数
- h: プランク定数
- *V*:分子容(1mol の体積)
- $\Delta G^*$ :活性化自由エネルギー
- ΔS<sup>\*</sup>:活性化エントロピー
- ΔH<sup>\*</sup>:活性化エンタルピー

この式からわかるように,粘度というものはエントロピー項とエンタルピ 一項とであらわされるものである.

そこでさきのアンドレード式と比較すると $E_v$ が $\Delta H$ にほかならないことがわかる.またB, すなわち比例定数は(Nh/V)exp( $-\Delta S^*/R$ )に相当する.つまり

エントロピー項である.このエントロピーという概念は簡単にわかりやすく 説明することは不可能である.しかし非常に大ざっぱな考え方からすれば, 次のようにもいえる.つまり何かの秩序(配列)ある状態に対して,乱れて いる状態をくらべてエントロピーが大きいというのである.この乱れている 状態は秩序ある状態に比べて統計的に確率が大きい.だからエントロピーは "乱れた確率の大きい状態"への移りやすさを示すものである.

流動の場合についていうと、乱れている場合のほうがあなのある確率が大きい.だから初めの状態に比べて、活性化状態(山の頂上)の方がエントロピーが大( $\Delta S^*>0$ )ということは、それだけ流動しやすいということである.したがって(2・13)式でこの $\Delta S^*$ の前に負符号があることから、ηは小さくなる.

しかし、アンドレード式の *B* 項や、このエントロピー項は別に分子理論から"自由体積 *v*f"の関数であることが見出だされている。自由体積というのもいささか複雑な概念である。いまある液体をとって、その比容(1 グラムあたりの体積)を *v* とする。次にこの液体の温度がどんどん下がっていって、絶対零度 0°K に達したときの比容を *v*0 とする。ただしこのとき冷却によっ



て相変化(構成分子ないし原子の特別な 配列がえ)があってはならない.この vo は液体の冷却収縮を図上で 0°K まで補外 すれば求められる.この vo というのは液 体がもはや抜差しならないほどぎっしり つまった状態である.互いにアリのはい 出るすき間もないほどつまって,動きえ ないような状態である.そこでこれを基 準として.

 $v - v_0 = v_f (2 \cdot 14)$ 

なる  $v_f$  をつくる. これは温度が高くなっ て、粒子が動きうるようになったとき、 互いに離れ離れになっている程度をあら わしている. いいかえれば構成粒子の動 きうる許容程度をあらわすものである. これがさきほどの"あな"の確率と関係 しうるものであることは、容易に想像で きよう. したがって B 項もエントロピー 項も  $v_f$  のいずれかの形であらわしうるは ずである (詳細は略). しかも当然のこと

として、*v*f が増せばηは減るはずである. こういったことを抜きにして, ともかく、アンドレード式でもアイリング式でも粘度の対数が 1/T に比例す ることになったわけだが、実際の場合にはそうとも限らない. lnηと 1/T と をプロットすると直線とならずに曲線となることがある. そういったときは、

$$\eta = a + b \left(\frac{1}{T}\right) + c \left(\frac{1}{T}\right)^2 (2 \cdot 15)$$

#### *a,b,c* は定数

のような形にして,最小二乗法で係数 a,b,c を決め,いくつかの温度における切線から,みかけ上の活性化エネルギーを求める.なお温度によって粘度が減少する一つの例を 2・11 図に示す.

またさきほどの指数法則  $((2 \cdot 5), (2 \cdot 6)$ 式) における粘性指数 Kや $\kappa$ も温度によって変わる.

そしてアンドレードの式と同じく経験的に,

$$K = B' \exp\left(\frac{E_{\nu}}{RT}\right) (2 \cdot 16)$$

が成立する.これから得られる見かけの活性化エネルギー値はざっと次のような値である(条件によって異なる).

ポリエチレン	$11 \sim 13$	kcal/mol
ポリイソブチレン	$15 \sim 16$	kcal/mol
SBR ゴム	20	kcal/mol
ポリスチレン	$22 \sim 23$	kcal/mol
ポリビニルブチラール	25	kcal/mol
ポリ塩化ビニル	35	kcal/mol
酢酸セルロース	70	kcal/mol

#### 2·6 溶融粘度

熱可塑性樹脂, すなわち線状高分子物質を加熱してゆくと, 溶融体となる. その溶融体の粘度の大小は成形や紡糸と大きな関係にある. したがって溶融 粘度について多くの研究が行なわれてきている. そのほとんどは高分子の分 子量との関係をしらべるもので, たとえば Fox と Flory\*はポリスチレンや ポリイソブチレンなどについて, 次のような関係式を導いている.

# $\log \eta_0 = 3.4 \log \overline{M}_w + A (2 \cdot 17)$

ここに $\eta_0$ はずり速度がゼロの場合(すなわち速度分布が一様な流動)の粘度(これをゼロせん断粘度、zero shear viscosity という),  $\overline{M}_w$ は重量平均分子量, A は温度によってきまる定数でポリスチレンでは–13.40 である. 上式は粘度が平均分子量の 3.4 乗に比例するので, 3.4 乗の法則といわれることもある.

これに対しずり速度 D がゼロでなく変化する場合には大きいずり速度で 求めた $\eta$ が,小さいときに求めたそれより減少する.だからさきの Flory ら の関係は成立しない.そこで F.Bueche と S.W.Harding\*はこういった場合 の $\eta$ を求める方法を次のように展開している.それはずり速度が D なるとき の粘度を $\eta$ とすると, $\eta$ / $\eta_0$ が(D・ $\alpha$ )と2・12 図のような曲線であらわせるよ

<sup>\*</sup> T.G.Fox, P.G.Flory, J.Polymer Sci., 14, 315 (1954)

<sup>\*</sup> F.Bueche, S.W.Harding, J.Polymer Sci., 32, 177 (1958)

うな関数関係にあるというのである。ただしこのαは分子の種類、温度など できまるパラメーターであって,

$$\alpha = \frac{12\eta_0 M}{\pi^2 \rho RT} (2 \cdot 18)$$

で計算されるものである. M は平均分子量, pは密度, R は気体定数, T は 絶対温度である.これからD、αおよびnoがわかればnが計算できる.

ここで大切なことは、このnはみかけ上の粘度で、しかもニュートニアン 流動をするものと仮定してのnであるということである.したがって,実際 は "みかけ上の粘度(apparent viscosity)" η というべきである.



溶融粘度と分子量との関係については、このほか多くの研究が行なわれて きている.しかしともかく分子量がふえれば粘度も増加することだけはたし かである.

もう一つこの関係で面白いのは、分子量に直接関連する溶液の極限粘度と、 この溶融粘度との関係である.

ポリエチレンの場合を例にとると、S.L.Aggarwal\*は、2・13 図のような 関係図を得ている.ポリエチレンでは極限粘度[n]は重量平均分子量 $\overline{M_w}$ の 0.8 乗に比例する.一方,溶融粘度は上述のようにMwの 3.4 乗に比例する. したがって 2·13 図のように, lognと log[n]とを図示すると, 傾きが(3.4/0.8) =4.2の直線となるはずである.もっともこの図では直線から上に曲がって

いるが、これはポリエチレン特有の側鎖の存在のためであるという.



202℃における溶融粘度と 80℃に おけるトルエン中の極限粘度との 関係 (S.L.Aggarwar ら, 1960)

融粘度と190℃における溶融指数の逆 数との関係 (S.L.Aggarwar ら, 1960)

こういったことを便宜的にあらわすのに、溶融指数(melt index)というの がある.("融解指数"もつかわれる。)この定義は次のとおりである."一 定温度,一定圧力下で,標準のオリフィスを通過する溶融ポリマーのグラム 数"である. だから溶融粘度の大きいものほど、溶融指数は小さいというこ とになる. 溶融指数をきめるのは、上の定義どおりのことを行なえばいいの だが、温度以外は標準規格できめられている。たとえば ASTM<sup>\*</sup>-D1238-57T では内径 0.0825in, 孔長 0.315in (in は長さの単位, インチと読む),入口 面角 180°のダイス(オリフィス)を用い、43.6psiの死荷重圧力をかけ、こ のダイスから10分間にでてくるポリマーのグラム数をとる.

ものの本によれば、溶融指数1は104ポイズ<sup>‡</sup>の溶融粘度に相当するとある

-16-

籔

捉

<sup>&</sup>lt;sup>‡</sup> [ASTM]

アメリカで公的に定められた化学分析法の名称。American Society for Testing and Materials の こと。

<sup>‡[</sup>ポイズについて]

ポイズ (poise, 記号は P. ポアズと表されることもある) は粘度の単位で 1P=1dyne×sec/cm<sup>2</sup>。

<sup>\*</sup> S.L.Aggarwal, J.Appl. Polymer Sci., 3, No.7, 77 (1960)

が、これは不正確であり、単なる目安にすぎない.

溶融指数と溶融粘度とは、逆比例するはずであるが、実測によるとたしか なものでない. 2・14 図のように、データが非常にバラついていて相関性が 見出だされない.

また H.P.Schreiber と A.Rudin\*は、この溶融指数を測定するような装置、 すなわち毛管粘度計では、当然溶融体に弾性が働き、流動速度も始めと終わ りとでちがってくること、したがって温度その他の条件で、ちがった指数値 がでてくることを指摘している.

しかし、とにかく溶融指数が溶融粘度の目安になることだけはたしかだ. たとえば市販の高圧ポリエチレンの指数は 0.2 と 2.0 の間にある.

# 3章

ポリマーの流動

-17-

### 3・1 ポリマーの流動

前章までにのべた流動 - 粘性の理論をうまく展開, 適用すると, いろいろ な物質のさまざまな流動を説明することができる. ここにその一例としてポ リマーの流動について考えてみることにしよう.

しかしポリマーといっても色々ある. ざっと大別しても熱可塑性の線状高 分子と,熱硬化性の網状高分子の二つにわけられる. そしてそれぞれ流動模 様は異なる. ここではまず線状ポリマーのほうについてしらべてみることに する. もちろんその流動は熱でとけた溶融体ポリマーであってもいいし,あ るいは溶液ないしゾルのそれであってもいい. しかしいずれにせよ,ほとん どが非ニュートニアン流動,さらには擬塑性(非ビンガム塑性)流動を示す. ところでこのような流動をポリマーがあらわすのは,その分子の構造に依存 する. それについては次のように二つにわけることができるだろう.



まず  $3 \cdot 1$  図をみてほしい. 管内にポリマーが流れているとしよう. 中心 部ほど流速が早く, 管壁ではほとんど静止している. いま  $3 \cdot 1$  図 (a) の A なる分子を考えてみると, 中心部では早い流速で流され, 壁に近い方ではゆ っくり送られている. その結果  $3 \cdot 1$  図 (b) のように, 線状高分子が平行に 配列(alignment)してしまうことになる. いわゆる結晶化に近い状態である. こういったことは, 合成繊維における延伸——結晶 (配列) 化でよく知られ たことである. 具体的には延伸によって, 比重, 強度, 結晶化度などが増し, 伸度が減るという現象である. このような配列がおこると同じ駆動力(応力) でも流速が増し (これはあとでのべる), 中心部と管壁部との速度勾配 D (す なわちずり速度) はますます大きくなる. こうなると, もはやニュートン式 に従わなくなってくる.

ところが、この配列という作用に反対する効果もないのではない. それは ブラウン運動である. マクロ、ミクロいずれもおこりうるわけだが、ともか くいずれにしても配列を乱すように働く. とくに、管壁に近く速度の遅い部 分では、ブラウン運動に妨げられて、配列はおこらない. したがって、ニュ ートニアン流体のように挙動する.

一方また、中心部のさらに中心で、猛烈に早い速度で流れているとすると、 もはやブラウン運動の影響は相対的に無視できる.そこで分子は全く平行に なって流れてゆく.これはつまり完全な層流である.したがって、ふたたび ニュートニアン流動とみなすことができる.

以上のことをまとめてみると、つまり管の中心部と管壁近くではニュート ニアン、その中間が非ニュートニアン流動するなどというまことに面白いこ とがいえるのである.その証明の一つが3・2図である.図中一番下はニュ ートニアン流動をするデカリン(溶媒)の場合であって、ずり応力とずり速

<sup>\*</sup> H.P.Schreiber, A.Rudin, J.Appl. Polymer Sci., 3, No.7, 122 (1960)



**3・2図** ポリマー溶融体およびポリマー溶液の流動曲線(Phillippoff ら)

度とは比例(直線)関係にある.中の二つの曲線はポリイソブチレンをそれ に溶かした溶液の流動曲線,一番上はポリエチレン溶融体のそれである.い ずれもずり速度の小さいところと大きいところが直線,しかもデカリンの直 線に平行になっている.このことからこの部分がニュートン流動になってい ることがわかる.中間部は曲がっているがもちろん非ニュートニアン流動で ある.

なおこの流動中における配列については、いろいろな研究が行なわれてい る. たとえば R.L.Ballmore\*は射出成形時におけるこの問題をしらべている. これについては、またあとにふれるが、配列(orientation)がふえるのは 1) ゲートの大きさ、2)ラム圧、3)ラムの前進時間がまし、4)ダイス温度、5)キ ャビティの深さ、6)シリンダー温度が下がるときであるとしている.

少し話が横道にそれたが、この中心部と壁部との中間、あるいはずり速度 の中間値をとる部分で、非ニュートニアンになるという現象は、粘性の立場 からでも説明できる.しかしそのためには、粘性そのものについて、別の説 明をする必要がある.

まず粘性というのは、いいかえると流体を構成する粒子のおのおのが、そ のもっている速度を均一化させようとする作用である.たとえば気体では自 由体積が大きく、構成分子はその間をとびまわる.そこで速度の大きい分子 が遅い分子に衝突して、運動量を交換して速度を均一化させる.そのことが 全体としての流動に優先する.あるいは流動自体を妨げることになる.これ が気体粘性である.だから温度が高いほど、衝突がひんぱんになり、粘性が 大きくなる.

-18-

液体では自由体積が大きくなく,分子どうしがよく接触しているから,気体のような自由な飛行や衝突はできない.しかも分子(イオン)間の接近により,相互に引張りあいが作用する.だから早い(エネルギーの大きな)分子は,まわりの遅い分子をひきずってゆかねばならない.このことによって速度の均一化がおこる.これも粘性である.もっとも液体といえどもやはり自由体積が許されているのだから,いつまでも同じ隣接分子とくっついているわけではない.運動量の交換が全部すんでしまわないうちに離れてしまう.温度が上がるとこの離れるのが早くなる.したがって引きずり方がへり,粘性は減る.固体の流動はこの液体の"けん引性"のはなはだしい場合である.

さてここでのべている線状高分子の場合はどうか.まず中心部の平行部分 が,そのすぐ周辺部の遅く流れている部分を引張るのであれば,全体として 速度が均一化されるわけであるが,それがうまく行なわれない.というのは, 分子が大きすぎるからである.分子全体がいっしょくたになって引きずられ てゆくためには,全体がすっぽり入りこめるような"あな"が存在しなけれ ばならないが,そんな大きなあなの存在する確率はきわめてまれである.だ からけん引はほとんどおこらない.したがって速度の均一化も不十分である. ゆえに粘性は周辺部に比べて小さい.

ところがそれよりずり速度が低くて、配列があまり生じていないところ、 つまり中間的なところではどうか.これは3・1 図の A 分子のようなものの 場合である.分子の一端は高い速度の領域に頭をさしこみ、他端は低い速度 の部分に足をつっこんでいる.こうなると運動量の伝達はきわめて簡単、し かも気体の場合より容易である.何しろ分子(曲がりくねってはいるけれど も)自体を伝わってゆくのであるから.しかも遅い部分ではブラウン運動が おこっているから、端に伝わってきたエネルギーは、衝突によって遅い他分 子に伝達される.このようにして、速度の均一化がおこる.つまり粘度が大 きくなる.このようにして粘性が場所によって異なるので、したがって中間 部が非ニュートニアンになるというわけである.

なおポリマーの流動が非ニュートニアンになるもう一つの原因として、ポ リマーの流動単位がずり速度によって変わる(減る)ことが挙げられている. 大きな分子全体として流動するか、小さなセグメント単位で流れるか、その 中途半端な形かということで、流動は異なってくるであろう.ふつうは数セ グメントないし数十セグメントが流動単位であるとされている.

<sup>\*</sup> R.L.Ballmore, Mod. Plastics, 38, No.2, 113 (1960)

### 3・2 円管内流動

さてそろそろもっと具体的な話にはいってもよいだろう. ポリマーの流動 について,実際上最も大切なのは押出成形機(エクストルーダー),射出成 形機(インジェクター)あるいは紡糸機などの内部における流動だろう.つ まりこれら機械の設計や操作上切っても切れないほど必要だからだ.そこで これらについて,あとしばらく検討することにしてみたい.その前に,基準 となるべき円管内流動についてはっきりさせておくことにしよう.

一般に円管内に流体が層流で流れるときは、ポアズィユの法則にしたがう. ここでは帰結式だけを書いておくことにする.円管の長さをL,その半径をr,流量をQ(体積/時間)とすると、流体の粘度 $\eta$ は、

$$\eta = \frac{\pi r^4(\Delta p)}{8OL} (3 \cdot 1)$$

ここに(Δp)は管の両端間における圧力差である. もちろんこの場合流体はニ ュートニアンである.

この場合の流速(線速度)分布はよく知られているように、放物線の形に なり、その平均は、最大流速の 1/2 である. これをvであらわす. すると流 量は円管内断面積 $\pi r^2$ に、このvを乗じたものである.

$$Q = \pi r^2 \cdot v (3 \cdot 2)$$

これを(3・1)式に入れて書き直すと,

$$\frac{4\overline{v}}{r} = \frac{1}{\eta} \cdot \left[\frac{(\Delta p)r}{2L}\right] (3 \cdot 3)$$

または, 直径 d=2r をとると

$$\frac{8v}{d} = \frac{1}{\eta} \cdot \left[ \frac{(\Delta p)d}{4L} \right] (3 \cdot 4)$$

となる. この右辺の[]は何をあらわすか. いま  $3 \cdot 3$  図のように円管内に 同心軸の(円筒半径 r',長さ L')流動を考える. この円筒表面における ずり応力 $\sigma'$ は、その表面にはたらいているのであり、この力と、円筒端に はたらく圧力差とが等しいのであるから、

$$\pi(r')^2(p_1 - p_2) = (2\pi r'L')\sigma'(3\cdot 5)$$
となる. これを書きかえると,

$$\frac{(\Delta p)r'}{2L'} = \sigma' (3 \cdot 6)$$

となる. この形と(3・3)式,右辺の〔〕内とは同じものである. つまり(3・ 3)式,(3・4)式の〔〕内は円筒内壁面における流動のずり応力を示してい ることになる. すると,流体がニュートニアンである以上(3・3),(3・4)式 の左辺は,内壁面付近におけるずり速度ないし速度勾配 D をあらわすこと になるだろう.

この式はもちろん理想的なニュートニアン流体に適用されるべきものであり、非ニュートン流体にはむかない. そこで近似的便法を用いる. つまり



粘度ηのかわりに、みかけ上の粘度ηaを用いる.このみかけ上の粘度ηaというのは前章でのべたように、非ニュートニアンでも、むりやりにニュートン 式にしたがうものとして(曲線に切線を引くなり、適当な割線をひくなりし て)求めるものである、それを用いると(3・3)式は

$$\frac{4\bar{v}}{r} = \frac{1}{\eta_a} \cdot \frac{(\Delta p)r}{2L} (3 \cdot 7)$$

となる.また(3・2)式を用いて左辺を書きかえると上式は,

-19----

$$\frac{4Q}{\pi r^3} = \frac{1}{\eta_a} \cdot \frac{(\Delta p)r}{2L} (3 \cdot 8)$$

となる. 平均速度vよりも流量 Q を用いたほうが実測上便利である. この(3・ 8)) 式をあらわす一例を図で示しておこう. 3・4 図である. これは 400°F(204° C)におけるポリメタクリル酸メチル樹脂 (Lucite 140) の円管内流動である. ずり速度曲線の上部は直線とならず,破線で近似させているが,これはもと もと非ニュートニアンを見かけの粘度であらわしているからである. こういった場合さらに実際値と合致させる方法として前の指数法則(2・5) 式が成立するとしよう.すると、上の(3・8)式は次のように書ける.

$$\frac{4Q}{\pi r^3} = \kappa \left[ \frac{(\Delta p)r}{2L} \right]^n (3 \cdot 9)$$

である.

(3・8)と(3・9)式から,みかけの粘度η<sub>α</sub>は,

$$\frac{1}{\eta_{\alpha}} = \kappa \left[ \frac{(\Delta p)r}{2L} \right]^{n-1} (3 \cdot 10)$$

となる.

このようにすれば、3・4 図の関係はよりはっきりわかるわけである.これはまたすぐあとで述べる.



以上の計算例はつぎにまわすとして、ここでちょっと横道にはいっておこう.それは管壁流動である.ふつう化学工学で教わることだが、固体壁にそって流体が流動する場合には、壁と流体との界面には動かない(stagnant)境

膜を考えるものである.そのくわしい話は省略するとして,プラスチックの 溶融体が押出されるときなどは,非常に粘度が高いので,ますます不動の薄 膜があるものとしなければならない.

ところが押出成形では、外部から加熱するから、もし動かない薄膜があれ ば、もちろんその薄膜を伝わって熱が内部に伝搬することになるから、じっ としたまま加熱されつづけると、当然熱分解することになり、こげつくはず である. ところがそれがない(もちろん温度が高すぎるとこげる). これか らみると、どうもこういった場合、流体自体と固体との間に薄膜をつくると いうことがおかしくなる. そこで Mooney らは、流体か固体に対してすべっ ている(slip)のだと考えている. 固体壁から加熱されると、それだけ粘度が 下がるから、すべりやすくなる. このような考えに基づいて理論式を導いて いる.

しかしこのすべりの問題はまだ真偽のほどは明らかでない. Mooney らの 実験ではこげつきがなかったというが,実はそのこげつきの有無を検出する ことがむずかしい.というのは温度が上がれば,何度もいうように粘度が下 がるから,この薄膜の厚さが減る.するとこげつきの量がへり,検出はます ます困難となるからである.

もっとも、乳濁夜や懸濁液の場合には、媒体中の固体分が遊離して、固– 流体界面付近はほとんど媒体のみになり、流動しやすくなるという現象はた しかに認められているらしい(R.J.Richardsonのパルプ・スラリーの流動 に関する実験). これをもしすべりというなら話は別である.

### **3・3** 容器内の流動

-20-

容器内の流動というテーマは重要である. それは主として何かのかきまぜ によるものであるが,とくにブルックフィールド型の粘度計とか,工場など にある各種の釜などで起こる問題である. この後者の点に関しては,化学工 学で論じられている. もちろん,せいぜいニュートニアンか,指数法則に従 うものしか取扱われていないが,それでもなかなか複雑である. ここで問題 とするのは特殊な場合である.

例はポリイソブチレンのデカリン溶液とか、CMC (カルボキシメチルセルロース)の水溶液などである.これらはもちろん非ニュートニアンである. これを容器に入れ、中央に簡単なかきまぜ棒を浸して回転させると、液面が中央でふくれ上がる(3・14 図). ふつうの液、たとえば水のようにニュートニアンまたはそれに近い流体ならこれとは逆に周辺のほうが高くなる.



ところがかきまぜの速度をだんだん増してゆくと、曲面がそれに応じて再び水平になり、ついには逆転してふつうのニュートニアン流体と同様に上方に対して凹面を示すようになる.この上方に対して凸から凹面に転移するのは、上の例についての場合、かきまぜ機のいかんにかかわらず、ほぼ1,200rpmの付近にあったという.

このかきまぜ軸に従って中央の流体面が上に上がってくる現象は, ワイセンベルグ効果(Weissenberg effect)であり,今日すでに種々理論的に説明されているものである.そしてまた私達が子供のときから,水あめを箸にまきつけるのにうまく利用してきた現象でもある.

さて F.H.Garner, A.H.Nissan および J.Walker\*らによると、実験的結果 として、次のような経験式を得ている. すなわち中心からの距離をrとすれ ば、液面の上昇分Zは、

# $Z = Ar^{-4} (3 \cdot 20)$

であるという. A は比例定数で、物質、温度、かきまぜ速度、その他によって変わる.しかし距離の4乗に反比例して上がっているというのはおぼえやすい話である.

なぜこのように上がるかという理論については、すでにわが国においても 山本三三氏などの報文もあり、くわしく論ぜられているので、今さらここ にのべるまでもなかろう.要するに粘弾性によって、中心に対する法線方向 の応力が生じ、それによって締付け力が働くからであるとされているようだ. Metzner らによると、このような擬塑性流体では、ニュートン流体に比べて、かきまぜ機と容器壁との間におけるずり速度の減少勾配(あるいは速度勾配)が非常に大きいから、容器壁側の影響を無視できると考えられる.

それはともかくとして、さきの例で、かきまぜ速度がませば、だんだん流体面が水平となり、ついには凹面となるということは、何をあらわしているのであろうか.報告者である R.Foresti らも説明していないので、真偽のほどは不明だが、おそらくかきまぜ速度(ずり応力)が大きくなるにつれて、液体構造が破壊されることによるのであろう.とりわけ CMC 溶液は構造粘性を大幅にあらわすものとして有名であり、そのために曳糸

性も大きい. そして水中に分散した CMC 分子(ポリイオン)が相互にひっ かかりあっているような構造がかきまぜ力によって破壊されると,あたかも チクソトロピーのときのように,ニュートン流体となってしまうのであろう.

ところが一方,上の例とは別に粘土の懸濁液をかきまぜるときは,これま た異なった様相を呈する.はじめゆっくりかきまぜている間は,中央が凹面 で,あたかもニュートン流体と同じである.ところがかきまぜ速度が増加す るとそれをかきまわすに必要なトルクが急激に増加してくる.あげくの果て には,あるずり速度に達したときに固化さえおこるという.つまり,これは 先にのべたダイラタンシーである.あるいはレオペクシーである.このよう に容器内のポリマーの流動に色々の様相があるというのは,まことに面白い ことではないか.

# 5 章

# 緩和とクリープ

## 5・1 緩和

-21-

前章までのべたことは弾性と粘性,そしてその簡単な流動理論の応用であった.そこには何ら粘弾性――つまり §1・1 でのべたような粘性と弾性とが入り混じってあらわれるという性質――が示されていなかった.その意味からすれば,ほんとのレオロジーではなかった.いわばレオロジーのほんの入口にすぎなかったわけである.だがこれからはちがう.これからはほんとの意味の粘弾性の話としてのレオロジーにはいってゆきたいと思う.

<sup>\*</sup> F.H.Garner, A.H.Nissan, J.Walker, Ind. Eng. Chem., 51, 858 (1959)

さていまから140年ほど前の1867年のPhil.Trans.Roy.Soc.London 誌に 発表されたJames Clerk Maxwell の報告は、世界で初めて粘弾性の理論を 導き出したものであろう.彼はそこでピッチとタールのような物質は、理想 的な弾性固体でもなく、また理想的な粘性流体でもなく、その両方の性質を 持つものであると考え、両者をふくむ式をたてた.つまりフッキアンとニュ ートニアンとを一つの式の中にとじこめたのであった.

ニュートニアンなら

$$\sigma = \eta \left( \frac{d\gamma}{dt} \right) (2 \cdot 1)$$

である. フッキアンなら

$$\sigma = G \cdot \gamma (1 \cdot 1)$$
である. この微分形をとれば ( $G$ は一定として

$$\frac{d\sigma}{dt} = G \frac{d\gamma}{dt}$$

となる.この両方の変形を"加え合わす"とすれば単位時間の全変形,あるいは全変形速度は上の両式から,

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta} \sigma (5 \cdot 1)$$
$$= \frac{1}{G} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\tau G} \sigma (5 \cdot 2)$$

となる. これがレオロジーのいちばん基本になるマクスウェルの式とよばれ るものである. ここで $\tau$ というのがでてきた. これは $\eta/G$  に等しく単位は時 間である. そこでこの $\tau$ は後で説明するように緩和時間(relaxation time)と よばれる.

この式でその挙動をあらわされるような物体をマクスウェル物体(以下 M 体と略す)という.これにいま、すごく急激に、ある一定の応力 $\sigma_0$ をかけたとする.すると瞬間に応力は 0 から $\sigma_0$ まで増えるが、その際 t があまりにも短いので do/dt という項の値はべらぼうに大きくなる.一方 $\tau$ の方は物体の種類および条件により"ほぼ"きまる値であって、そう小さくない.そこでこのような場合には、右辺第 2 項が第 1 項に比べて無視することができる.

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{d\sigma}{dt}$$

である.これはつまり単なるフッキアンである.逆に非常に長時間をかけて 応力を与えてゆくとすれば,第1項が無視できる.

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\tau G}\sigma = \frac{1}{\eta}\sigma$$

これはつまりニュートニアンである. つまりこれらのことから(5・2)式がフ ッキアンとニュートニアンとを一つにしたものであることがわかるであろ う. この(5・2)式を模型的にあらわしたのが 5・1 図のマクスウェル模型(以 下 M 模型とよぶ)である. このうちスプリングがフッキアンを, ダッシュ ポットがニュートニアンをあらわし, M 模型は両者の変形の和を示してい る.



さてこのように、対象に応力を加える時間 t によって、その挙動が異なる わけであるが、その異なりかたを本質的に示すものが緩和時間である.なぜ 緩和といわれるのか.これは比較的急激な応力を与えて(*t*<*t*)、その後のひず みを一定に保ったまま応力の変化をみればわかる.ひずみが一定であるから *dy/dt*=0である.したがって(5・2)式は

$$\frac{1}{G} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\tau G} \sigma = 0 (5 \cdot 3)$$

となる. ここで最初 t=0 における応力を $\sigma_0$  とし, それによって瞬間的に生じたひずみを $\gamma_0$ とする. すると上式を積分して,

-22-

$$\sigma = \gamma_0 G \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) (5 \cdot 4)$$

が得られる. t も $\tau$ も時間であるから負値をとらない. だからある時間 t にお ける応力 $\sigma$ は,時間とともに指数関数的に減少してゆくことになる. つまり ある物体に応力を加えてひずみを与え,そのひずみのままに保っていると, 時間とともに応力がなくなってゆくのである.この現象はどこにでも見られ る.これを緩和という.いま $\sigma/\sigma_0 \epsilon t/t$ に対してプロットすると(5・4)式の通 り5・2 図のような指数曲線が得られる.これを緩和曲線とよんでいる.



いま *t*=τとおくと(4・4)式から,

$$\frac{\sigma_0}{\rho} = \frac{\sigma_0}{2.71828} = 0.36788\sigma_0 (5 \cdot 5)$$

となる. 図の t/r=1 ではこの曲線は 0.36788 の値を示している. このような後和は M 模型を用いるとよりはっきりわかる. 外力がスプリ ングにエネルギーとして蓄えられ, それがあとからダッシュポットをひっぱ ると考えればよい(5・3 図). このように緩和という現象がある 以上,ある物体の有している応力は, それまでの物体の経歴なるものに影 響されることがわかる(このことは また8章でくわしくのべる).もっと も簡単な場合でも——たとえば上述 の場合— $\sigma_0$ なる応力が瞬間的にか かってから,何分かたったのちの応 力というものをとりあげねばならな い.そのために応力は $\sigma(t)$ という形で あらわす必要がある.例えばもし10 分後の応力なら $\sigma(10)$ となる.

η





### 5・2 クリープ

-23-

マクスウェルの式は上にのべたように,ニュートニアンとフッキアンのそ //////// れぞれのひずみの和をあらわしたものであっ

た. そのためひずみを一定に保つことによって 応力の緩和を知ることができた. それなら今度 は両方の応力の和をとってみてはどうかとい うことが考えられる. それはフォークト(voigt) 模型である. フォークト模型では 5・4 図のよ うにスプリングとダッシュポットが並列にな らんでいる.

式であらわすと,

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt} (5 \cdot 6)$$

**5・4図**  $7_{\pi}-2^{k}$ である.ここで応力を一定 $\sigma_{0}$ として上式を積分すると、

$$\gamma = \left(\frac{\sigma_0}{G}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] (5 \cdot 7)$$

なる関係が得られる.この中のoo/Gは、もしこの模型がスプリングだけ、

すなわちフッキアンであるなら、瞬間弾性ひずみにひとしい. これを $\gamma_{a}$ であ らわす. すると, (5・7)式は t時間後における変形 $\gamma$ が, 瞬間弾性ひずみ $\gamma_{a}$ よ りも, つねに exp(-t/t)をかけただけ少ないということである. それは模型を みればよくわかる. もしスプリングだけなら, 応力 $\sigma_{0}$ がかかったときには, それに比例するだけの変形をおこすべきである. ところがダッシュポットが あるために, そう瞬間的に動いてくれない. ジワジワとのびてゆく. そして やがて無限時間後には, スプリングだけのときのひずみに達する. この意味 でさきほど $\gamma_{a}$ のごとく  $\infty$ 印を添字したわけである. さらにこの関係を 5・5 図にあらわしておこう. スプリングだけなら, t=0 において OA= $\gamma_{a}$ まで到 達してしまう. しかしダッシュポットがあるために指数曲線を描いて, A 点 の高さに漸近してゆく.

だから  $exp(-t/\tau)$ は瞬間的変形にどれだけ不足しているか,あるいはどれだけ時間的に遅れているかということをあらわすものである. その意味でこの  $\tau$ を遅延時間といっている. やはり $\eta/G$ である. そして(5・7)式において  $t=\tau$  とおいて計算すれば,

$$\gamma = \gamma_{\infty} \left( 1 - \frac{1}{e} \right) = 0.632 \gamma_{\infty} \left( 5 \cdot 8 \right)$$

となる. つまり t の実際の値はyがy<sub>a</sub>の 0.632 になるときまでの時間である.



このように,瞬間弾性変形に比しておくれて起こった変形を遅延(弾性) 変形といい,また一定の応力によって,変形が時間とともに増加してゆく現 象をクリープとよんでいる.そして先の緩和とともに,粘弾性のもっとも基 本になる現象である.ある時間において, **o**0をのぞくとすると,今度は回復 をするが、しかしやはりダッシュポットのために瞬間的に回復できない.同じように遅れてジワジワと回復してゆく.これを遅延弾性回復とよんでいる.いつまでもかかって回復してゆくので、これを弾性余効とよぶこともある.

## 5·3 四要素模型

このように粘弾性は緩和とクリープ,あるいは模型でいえば M 模型と V 模型(フォークト模型の略)がその基本となるわけであるが,実際はそのお のおのだけで粘弾性変形をあらわすことはできない.そこでこれらの模型を いくつか組み合わせて考察する.スプリングだとかダッシュポットなどを要 素(element)とよべば,組み合わせてつくった模型は多要素模型とよべる.



-番簡単なのは三要素模型である. 5・6 図に示すように二つの形が考えられる.これを使うと色々な現象をうまく説明することができる.しかしやはり四要素模型(4-element model)の方が現実に近くなる.5・7 図(a)がそれである.つまりM模型と V 模型とを一つずつ直列に結合したものである.いま(a)を引張って(b)の形にしたとしよう.するとスプリング  $G_1$ は瞬間的にのびる.それを(c)図のようなひずみー時間曲線であらわすと OA である.つぎの瞬間には( $G_2$ ,  $n_2$ )も $n_3$ も

のびる.  $(G_2, \eta_2)$ のV 模型のほうは遅延弾性変形,  $\eta_3$ の方は単なる流動変形 である. その両者の変形が A-B 曲線となる. いま時刻  $t_1$ でこの引張ってい る力を除くと,  $G_1$ のスプリングはパチンと元に戻る. だから BC=OA であ る. あとの C-D 曲線は V 模型による遅延弾性回復である. のこりの EF は  $\eta_3$ によって延びてしまって回復不能の分, すなわち永久ひずみである.

だからひっくるめてつぎのように書ける.

24

全変形= (瞬間弾性変形) + (遅延弾性変形) + (永久変形) これを式であらわすならつぎのようになるだろう.



Alfrey と Gurnee ら\*はこの関係を用いて線状ポリマーの挙動を説明して いる. 簡単にのべておくと,まず瞬間弾性変形はポリマー分子内の主結合の 曲げとか引張りに相当する. η3 であらわされる永久変形は,ポリマー鎖また は鎖セグメントのすべりをあらわしている.遅延弾性変形は,分子の空間配置が変わって,どちらかというと,延びた形あるいは配向(orientation)した配置形になることを意味している.それは平衡状態でなく,力をぬくと,徐々に元の平衡の空間配置に戻るものである.

## 5・4 一般化模型

上にのべた四要素模型はいろいろな説明に用いることができるが、しかし 厳密に考えるとまだ不十分である.なぜなら高分子物質というものは多分子 性(分子量が不均一)であり、また部分的に異質(結晶部分と非晶部分、そ の他)である.さらにさきにのべた押出成形機から押出される場合でも、よ く混合されていなかったり、小さな範囲ごとに温度が変わって分布が一様で なかったりするわけである.こういった場合はいろいろの*G*値やη値をもつ 模型を考えなければならないことになる.その一つがウィーヘルト (Wiechert)模型(5・8 図)である.図のように *n* 個の M 模型を並列にならべ たものである.並列であるから全体にかかる応力は、個々の模型が受持つ応 力の和である.すなわち、

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} \sigma_i (5 \cdot 10)$$

*i*は仕意の*i*番目のマクスウェル模型を示す.そこではやはり(5・2)式が成立 する.少し書きかえると

$$\frac{d\sigma_i}{dt} = G_i \frac{d\gamma_i}{dt} - \frac{\sigma_i}{\tau_i} (5 \cdot 11)$$

となる. いま一定の変形を i=0 において与えて保っておくと  $d\gamma_0/dt=0$  であるから、上式を積分して、

$$\sigma_i = \sigma_{i0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) (5 \cdot 12)$$

となる. いうまでもなく $\sigma_{i0}$ はt=0における応力である. そして当然i=0では

 $\sigma_{i0} = G_i \gamma_0 \ (5 \cdot 13)$ 

である. これを上の(5・10)に入れると

 $25^{-}$ 

<sup>\*</sup> T.Alfrey, E.F.Gurnee, "Rheolory", Vol. 1, Chapter 11 (1956)

$$\sigma(t) = \gamma_0 \sum_{i=1}^n G_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (5 \cdot 14)$$

となる.  $\sigma(t)$ は t 時間後における応力であるが、式に示されるように、緩和 によって時間とともに減少してゆく. 弾性率も同じく

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = \sum_{i=1}^n G_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (5 \cdot 15)$$

の式にしたがい減少する.これは また後でのべる.このtはもちろん 経過時間であるが,一般には実験 をした時間という意味で観測時間 (time scale)と訳されている.押出 成形機でいえば通過時間である.

さてこの観測時間  $t \ge \tau \ge 0$ 長さ を比較してみよう.

a) t がどのtiよりも短い場合.こ のときはダッシュポットは動き得 ないからスプリングだけのびる. したがって弾性的挙動を示す.す なわち上式でt=0とおいて(exp0=1)

$$G_{\infty} = \sum_{i=1}^{n} G_i \ (5 \cdot 16)$$

となる. これは低温変形でもあらわれる. ηが大きいからτ<sub>i</sub>≫tとなる.

b) 観測時間 t が,いくつかのtの間の値をとる場合,すなわちtを順番にならべてtが $t_q$ より小さい場合には,

$$G(t) = \sum_{i=q}^{n} G_i (5 \cdot 17)$$

となる. つまり部分的に粘性的に, 部分的に弾性的に挙動する.

c) 観測時間 t がいずれの $\tau$ よりも大きい場合( $t \gg \tau_i$ ). このときは(5・15)式 の右辺はゼロに近くなり、ただちに緩和されることになる. つまりふつうの 液体となる. そして次の式であらわすことができる.

$$\eta = \sum_{i=1}^{n} G_i \tau_i = \sum_{i=1}^{n} \eta_i (5 \cdot 18)$$

つまり全体の粘度は個々の M 模型の粘度の和である.

このように多要素模型であらわすと、一般的に粘弾性物質の挙動をひっく るめてあらわすことができる. そこで 5・8 図のような多要素模型を"一般 化されたマクスウェル模型"とよぶわけである.

しかしここで大切なのは、この $\tau_i$ の一連の値である. 模型の数nはほとん ど無限といっていいであろうけれども、 $\tau_i$ の大きさや、それが全体のうちの どれ位存在しているかということである. これらがわからなければ、観測(経 過ないし通過)時間とくらべることができないし、したがって挙動を説明す ることも、予知することもできない、そこでこのような"緩和時間の分布" ということが問題になる. このことについてはまた 7章でのべることにする.

### 5・5 線型と非線型粘弾性

上にのべたように、粘弾性は M 模型や V 模型の組み合わせによってあらわされる. 四要素模型なら M 模型の

$$\frac{d\gamma_1}{dt} = \frac{1}{G_1} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta_3} \sigma$$

と V 模型の

$$\sigma = G_2 \gamma_2 + \eta_2 \frac{d\gamma_2}{dt}$$

との結合である.ところでこの両式を組み合わせて、 $\sigma$ と $\gamma$ だけの関係式、つまり、Gや $\eta$ はすべて定数とする関係式を求めてゆくと、二回微分の形であるが、

$$\frac{d^2\gamma}{dt^2} + \left(\frac{G_2}{\eta_2} + \frac{G_1}{\eta_2} + \frac{G_1}{\eta_3}\right) \frac{d\sigma}{dt} + \frac{G_1 \cdot G_2}{\eta_2 \cdot \eta_3} \sigma$$

$$= G_1 \frac{d^2\gamma}{dt^2} + \frac{G_1 \cdot G_2}{\eta_2} \frac{d\gamma}{dt}$$
(5 \cdot 19)

が得られる.ちょっと複雑であるが,ともかく四要素模型ではこの形となる. これは係数を簡単にまとめると,



5・8 図 ウィーヘルト模型または一般化さ れたマクスウェル模型

-26-

$$a_2 \frac{d^2 \sigma}{dt^2} + a_1 \frac{d\sigma}{st} + a_0 \sigma = b_2 \frac{d^2 \gamma}{dt^2} + b_1 \frac{d\gamma}{dt} (5 \cdot 20)$$

である.もし四要素模型でなく、多くの要素をもつ多要素模型であるなら、 この係数はもっともっと複雑になるであろうし、また上式のような二回微分 だけですまなくなるかも知れない.そこで上式を一般的にあらわすなら、*m* 回微分までとって、

$$a_{m}\frac{d^{m}\sigma}{dt^{m}} + a_{m-1}\frac{d^{m-1}\sigma}{dt^{m-1}} + \dots + a_{1}\frac{d\sigma}{dt} + a_{0}\sigma$$

$$= b_{m}\frac{d^{m}\gamma}{dt^{m}} + b_{m-1}\frac{d^{m-1}\gamma}{dt^{m-1}} + \dots + b_{1}\frac{d\gamma}{dt} + b_{0}\gamma$$
(5 · 21)

のような関係にあるはずである.ここで  $a_m$ …… $a_0, b_m$ …… $b_0$  は定数である. このような微分方程式はいわゆる線型微分方程式とよんでいるが,これであらわされる粘弾性を線型粘弾性(linear viscoelasticity)とよぶ.かみ砕いていえば, $G \approx_{\eta}$ が応力 $\sigma$ や変形 $\gamma$ に無関係に一定なものである.そして M 模型や V 模型のいくつかの組み合わせであらわされるものである.

ところが複雑な高分子物質とか、とくに非ニュートニアンなどでは、G や  $\eta$ が一定とはならない、一番わかりやすいのはチクソトロピーである、応力 によって流動が容易になるというのは、それだけ $\eta$ が変化することである、 こういった場合には上のような線型方程式であらわすことができない、もっ と複雑な式になる、そこでこのような場合を非線型粘弾性(non-linear viscoelasticity)という、

非線型粘弾性の場合には半経験式が見出だされている. それはつぎのナッ ティング(Nutting)の式である.

$$\sigma^{\beta}t^{\alpha} = \frac{\xi}{\gamma} (5 \cdot 22)$$

である.  $\alpha,\beta$ は定数である.  $\xi$ は、 $\alpha,\beta$ のとり方によって弾性率にも粘性にも なる. もし $\alpha=0$  で $\beta=1$  なら $\xi$ は弾性率である.  $\beta=1$ 、 $\alpha=1$  なら粘性率 $\eta$ と なる. この $\alpha,\beta$ に適当な数値をあたえると、非線型粘弾性物質の挙動をかな りうまくあらわすことができる.

しかし非線型粘弾性の理論については、以下にはほとんど述べない.やは り主として線型粘弾性物質について話を進めてゆくことにする.

-27-

# 動的粘弾性

### 6·1 動的方法

いままでのべてきたところは、すべて応力が、押すとか引張るとか、ひねるとか流すとか、ともかく一方向にかかる場合であった.つぎにこれが二方向、しかもたえず方向が右、左に変わる場合について考えてみよう.つまり振動である.なぜとくに振動について取上げなければならないか.そのわけはつぎの通りである.

1)まず流動では、限りなく流動がつづくので、その物体のもつ弾性をはかることができない.

2) また緩和時間が短い物質の場合は前章にのべたように、やはり粘性流動だけになってしまって粘弾性がはかれない.

3) 最後に試料の変形が大きいときには、非ニュートニアン、非フッキアンとなり、特別の測定方法を必要とする.

こういった一方向応力による粘弾性測定法の欠点をカバーするのが,振動 による粘弾性測定である.たとえば一方向に変形させて,つぎの瞬間に逆の 方向に変形させるのであるから,試料自体の弾性回復に似た現象をおこさせ うる.だから弾性をはかることもできる.このように振動が起こっている場 合の粘弾性を動的粘弾性(dynamic viscoelasticity)という.あるいは動的特 性(dynamic property)ということもある.これに反していままで述べてきた ような一方向の応力がかかる場合の粘弾性を静的粘弾性(static viscoelasticity)とか,静的特性とよぶ.

動的粘弾性は、振動学を基礎として研究ないし測定されるものであるから、 静的方法にくらべていささかむずかしい.しかし、測定が精密に行なわれる こと、とくに電気学(電気振動)の諸法則と類似性があり、そのため理論の 整理がうまく進むこと、さらに実際的には、防振ゴムの振動吸収や、タイヤ コードの振動による発熱などを解明するのにそのまま役だつことなどから、 重要視されている.とくに粘性や緩和時間の測定などは今日ほとんど動的方 法に基づく機械によって行なわれている.

なお,振動といっても,大別すれば二つにわけることができる.一つはた えず外力を与えて振動させる強制振動である.もう一つは1回外力を加えて, あとは放っておく場合の振動である.この場合だと振動現象は段々減ってゆ く. すなわち減衰振動である. 以下この両者にわけて考察を進めてゆくことにする.

しかしその前にほんの少しだけ、振動の基礎知識についてたしかめておきたい.振動の最も簡単なものすなわち正弦振動は6・1図に示すように、時間軸に対して正絃曲線を描く.あるいは点の円運動の直径上の正射影としてあらわすことができる.そのときの半径が振幅であり、点の回転速度、つまり角速度ωとともに振動の状況を決定する要因である.

いまフッキアン物体を伸長振動させたとする. そのときの変形量はもちろん正弦曲線にのる. 図の実線がそれである. するとフッキアンでは

 $\sigma = \gamma \cdot E$ 

だから、そのときの応力は変形量にヤング率 E だけ比例して変化するわけである. その値を 6・1 図の破線で示す. この場合の振動円の振幅比が実はヤング率であるわけだ.

つぎにニュートニアンを考えてみる. 今度は参考円は書かない. まず 6・2 図の実線は変形量 $\gamma$ である.  $\gamma$ が与えられると, ずり速度(速度勾配) D=dy/dtはこの $\gamma$ 曲線の各点で切線を引き, その勾配から求められる. それが破



線である.  $\gamma$ 曲線の頂上では  $d\gamma/dt=0$  だから D 曲線は 0 値をとっている. こ のような D 値がきまると、これに粘性率 $\eta$ をかければ応力 $\sigma$ がきまる. これ は同じ時間に山や谷が来る. 図中の点線である.

この $6 \cdot 1$ 図,  $6 \cdot 2$ 図は振動時における変形量を基準として,それから応力を見出だしたわけだが,その逆も可能である. $6 \cdot 1$ 図では応力と変形とが瞬間弾性変形で同時だから,相互の換算は容易である. $6 \cdot 2$ 図の場合にはγ曲線とD曲線とは時間的にずれている.このずれを振動学では位相の遅れ(位相差)とよんでいるが,微分すれば位相の遅れはちょうど $90^{\circ}(=\pi/2)$ 

ラジアン)になる. つまり  $D = d\gamma/dt$  曲線は $\gamma$ 曲線に比べて, 90°(山から山まで 360°だから) 遅れているわけである. 6・2 図を見るとすぐわかるであろう.



一般に正弦振動している場合のある点の高さ*A*は,振幅を*A*<sub>0</sub>とすれば6・3 図からわかるように

 $A = A_0 \cos \omega t \ (6 \cdot 1)$ 

であらわすことができる.  $\omega$ は参考円における角速度[ラジアン/sec]だから  $\omega$ t は円周角になる.つまり上式は動点の正射影の幅を意味しているわけだ. ところがまた 6・2 図にみるように,一般に物体が応力を受けて変形すると きは純粋のフッキアンは存在しないから,その変形量は遅れてあらわれてく る.そこでこのときの変形量の振幅を $\gamma_0$  とし,位相の遅れを $\varphi$ とすれば任意 の時刻における変形量 $\gamma$ は,

$$\gamma = \gamma_0 \cos(\omega t - \varphi) (6 \cdot 2)$$

であたえられることになる.

28



このような振動論をつづけていると、きりがない. くわしいことは他書に ゆずって、ともかくつぎに進むことにしよう.

## 6・2 強制振動の場合

簡単のために、 $6 \cdot 4$  図のようなものを考えよう. 机上に断面積 A なる直 方体の粘弾性体を固定し、その上に同じ面積の鉄片を密着させる. そしてこ の鉄片を矢印の方向に振動させる (たとえば電磁石とばねを用いればよい). 鉄片の質量を M[g]、粘弾性体の厚みを h[cm]、振動における角速度を $\omega$ とす る. このとき応力の振幅、すなわち振動の一端における応力を $\sigma_0$ とすれば、 t時における振動の強制外力は $(6 \cdot 1)$ 式にしたがい $\sigma$ ocosot となる.



さてこういった場合の運動方程式は次式であらわされる.

$$M\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{A}{h}\eta'\frac{dx}{dt} + \frac{A}{h}G' \cdot x = A\sigma_0 \cos \omega t \quad (6\cdot 3)$$

ここで x は外力 $\sigma$ ocosot のかかる方向にこの試料が動いた距離である. い うまでもなく時間とともに変化する. 左辺第1項は(質量)×(加速度)で あるから,物体が動くときの力そのものである. 第2項はその動く速度に応 ずる粘性抵抗をあらわしている. この(A/h) $\eta$ ' は抵抗係数といわれるもので ある. 面積の大なるほど抵抗の大きいことは容易に想像される. 第3項は変 位に応ずる弾性を示す. 図のような場合はずり弾性である. この(A/h)G' を 弾力係数(elastance)とよぶことがある. この両者にはいる A/h は形状因子 (shape factor)とよばれる. これらの三つの力の和がすなわち外力に匹敵し ているわけである.

この式にあらわれてきたη'は動的粘性係数, G'は動的弾性率あるいは 動弾性係数とよばれるものである.その意味はあとでのべる.これらの値は 実験的に実測することができる.それもこのあとすぐにのべる.

しかし*x*のような量,つまり物理的な変位量は,いまの場合どうもレオロジカルではない.これはひずみにかえる必要がある.次式

$$\gamma(t) = \frac{x(t)}{h} (6 \cdot 4)$$

である. $\gamma(t)$ は時間 t における変形量である.さらにこの変形量は基底部からの距離に比例して多いものとする.また( $\sigma_0/A$ ),すなわち単位面積当たりの最大応力を $\sigma_0$ とし、さらに単位面積当たり、また基底部からの高さに応ずる質量として、新たに m なる量を考える.

$$n = \frac{M}{A}h(6 \cdot 5)$$

このようにパラメーターをとると、さきの微分方程式は簡単に書きかえられて、

$$m\frac{d^2\gamma}{dt^2} + \eta'\frac{d\gamma}{dt} + G'\gamma = \sigma_0 \cos\omega t \ (6 \cdot 6)$$

となる.

29

ところで振動には、振動が始まった時刻 t=0 における位置が関係してくる.これはさっきのべた"遅れ"、すなわち角運動における位相差である. これを $\varphi$ としよう.するとひずみは、さきは $\gamma(t)$ であったが、振動からいえば $\gamma_{0}\cos(\omega t-\varphi)$ である.そこで(6・6)の微分方程式にこの関係を入れて解くと (といっても少しめんどうな計算である)

$$\gamma(t) = \frac{\sigma_0 \cos(\omega t - \varphi)}{\left[ \left( G' - m\omega^2 \right)^2 + \omega^2 (\eta')^2 \right]^{1/2}} (6 \cdot 7)$$
また位相角は正切であらわして

$$\tan \varphi = \frac{\omega \eta'}{G' - m\omega^2} (6 \cdot 8)$$

となる.

となり,

これが動的粘性係数 $\eta'$ ,動的弾性係数G'をもつ粘弾性体のt時における変形量である.

そこでいま強制外力を一定とし、鉄片の重量 M あるいは試料片の厚み h, あるいはその断面積 A をいろいろ変えて——ということはとりもなおさず, m の値を変えて実験を行なってみる.すると m のはなはだ大きい場合や逆 に小さい場合よりも、ある適当な大きさのときに、振動振幅が最大となるこ とがおこる.これを振幅共振(amplitude resonance)というが、そのときの m の値を  $m_{\rm res}$ とすれば、振幅すなわち $\gamma$ (t)が最大となるのは(6・7)式において、 分母が最小となるとき、すなわち分母の第2項が2乗項でつねに正値である 以上、第1項がゼロのときである.つまり

$$G' = m_{res} \cdot \omega^2 (6 \cdot 9)$$

という条件が成立するときである.

この  $m_{res}$ はいくつかの実験を行なうことによって求められるし、また $\omega$ は 所与条件であるから G' がわかる. もちろんここで角速度 $\omega$ が変われば G'が変わることに注意しておく必要がある. さらにこの共振時においては、そ の振幅 $\gamma_0$ は、 $(6\cdot7)$ 式より、 $\cos(\omega t - \varphi) = 1$ を用いて

$$\gamma_0 = \frac{\sigma_0}{\omega \eta'} (6 \cdot 10)$$

となるから、これからη'を求めることもできる.

ついでに、こういった強制振動において、単位体積から1周期ごとに発散 する熱量 W は (力) × (変位量)、すなわち $\sigma_{0}cos(\omega t) \times d\gamma(t)$ を時間ゼロから 時間  $2\pi/\omega$  (=周期) まで積分すれば求められる. すなわち(6・7)式を用い

$$W = \pi \omega \cdot \eta' \cdot \gamma_0^2 = \frac{\pi \omega \cdot \eta' \cdot \sigma_0^2}{\left(G' - m\omega^2\right)^2 + \omega^2 (\eta')^2} (6 \cdot 11)$$

である. もちろんγοは変位の振幅であり, σοは応力の振幅である.

## 6・4 複素弾性率と複素粘性係数

-30-

粘弾性物質の動的特性をあらわす方法はほかにもある. それは複素弾性率 (complex [dynamic] modulus)や複素粘性(係数) (complex viscosity)である. これらはつぎにのべるような考え方からみちびかれる.

(6・6)式に得た運動方程式はつぎのようにも書ける.やはり単位体積あたりである.

$$\frac{md^2\gamma}{dt^2} = \sigma_0 \exp(i\omega t) - \sigma_e (6 \cdot 17)$$

左辺はさきと同様に振動している物体に働いている力である.右辺第1項は 外力をあらわし,第2項Geはそれに抵抗している粘弾性応力である.

つまり外力と抵抗力との差引きがその物体にはたらいている力であるということである.したがって(6・6)式の左辺第2項および第3項が,ここのGeに相当するわけである.

ところで外力を**o**exp(*i*ot)であらわしたが、これはどういうわけであろうか.実は振動現象はこのような力学的振動であれ、電気振動であれ、一般に次式であらわすことができる.これはオイラーの公式とよばれるものの応用である.

# $Ae^{i\omega t} = A\cos(\omega t) + iA\sin(\omega t)(6 \cdot 18)$

Aは振幅であり, *i*は虚数, すなわち複素数である. もちろん A が実際の変位(ひずみ)の振幅であってもよいし, あるいは力の振幅(周期的変化の最大範囲)であってもよい. もしその後者であれば, 振動における力は

# $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} = \sigma_0 \cos(\omega t) + i\sigma_0 \sin(\omega t) (6 \cdot 19)$

であらわされるはずである.そこでこの(6・19)式のうちの虚数部,すなわち右辺第2項を無視するなら,(6・6)式の右辺になってしまうわけである. というのも(6・6)式では,その両辺とも実数であるとしているからである. ところがここでこの運動方程式の両辺で,ともに虚数を認めるとすれば,話はかわってくる.もちろんγの変化も振動であるから,虚数部があるわけである.すなわち

# $\gamma = \gamma_0 \cdot e^{i\omega t} = \gamma_0 \cos(\omega t) + i\gamma_0 \sin(\omega t)(6 \cdot 20)$

である. さらに Ge もそうである. これはさきにのべたように外力に応じ抵抗 する力として一括したものである. しかし, それをいま簡単にあたかも変形

に比例するとしてしまうならば

$$\sigma_{e} = G^{*} \cdot \gamma (6 \cdot 21)$$

となるだろう.この式はあたかもフッキアンのように書かれたものでもある.  $G^{*^{\ddagger}}$ もやはり虚数部をふくむ.そこで

$$G^* = G' + iG'' (6 \cdot 22)$$

であらわす.この実数部にあたる G'が,本章の初めから紹介している動的 弾性率であることは簡単に説明できる.なぜならこの値を(6・21)式に入れ, さらに(6・17)式の運動方程式に代入すると

$$m\frac{d^{2}\gamma}{dt^{2}} + iG''\gamma + G'\gamma = \sigma_{0}e^{i\omega t} (6 \cdot 23)$$

となる.これと、ずっとさきの $(6 \cdot 6)$ 式とを比べるなら、G'でいいことがわかるだろう.その上、簡単な計算で

$$G'' = \omega \cdot \eta' (6 \cdot 24)$$

ということまでわかってしまう. それについてはあとでのべる. この  $G^*$ は 複素弾性率とよばれる. それは動的弾性率 G' と G"よりなる.

G"は上式にのべたように動的粘性率に角速度(振動率)ωをかけたものであるが、ふつう動的損失(dynamic loss)とよばれる. それというのも内部摩擦で1周期ごとに失われるエネルギー損失に比例するからである.

また *G*\*に相当して複素ヤング率 *E*\*や複素体積弾性率 *B*\*(13章)もある. そしてそれぞれは同じ形で与えられる.

$$E^{*} = E' + iE'' \\B^{*} = B' + iB'' \bigg\} (6 \cdot 25)$$

また G の逆数をコンプライアンスといいJであらわすが,振動の場合でもやはり複素コンプライアンス(complex compliance)として用いられる. それはまた

$$\frac{1}{G^*} = J' = J' + iJ'' (6 \cdot 26)$$

のごとく二つの部分にわけられる.実数部の J'を動的コンプライアンス,

<sup>‡</sup>[*G*<sup>\*</sup>, η<sup>\*</sup>などの呼称について]

J"を損失コンプライアンス(loss compliance)とよぶ.

粘度についても同じである.ニュートン則の形をとって、振動の場合でも

$$D = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\eta^*} \sigma$$

とする. η\*は複素粘性係数であり、さきと同様に実数部と虚数部とにわけて 考える.

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' (6 \cdot 27)$$

この $\eta'$ はやはり上述の動的粘性係数そのものである.そして $\eta$ "はG'と $G' = \omega \eta'' (6 \cdot 28)$ 

の関係にある(これもあとでのべる).したがってη"はそれに角速度ωをかけ れば貯蔵弾性率になる.

さて、今までのべてきたところで、振動現象における粘弾性をあらわすに は、複素数を用いることがわかった.しかし( $6 \cdot 24$ )式や( $6 \cdot 28$ )式の、G'、 G"、 $\eta'$ 、 $\eta$ "の関係は、やはり一応わかりやすく導いておく必要がある.そ のためには弾性と粘性とがともに発現するような場合、すなわち最も簡単な 場合として、マクスウェル模型やフォークト模型をひっぱり出す必要がある.

### 6・5 フォークト模型の場合

静的粘弾性のフォークト(V)模型についての基礎方程式は

$$\sigma = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt} (5 \cdot 6)$$

であった. このような模型に周期的な応力を与えると、もちろん周期的なひ ずみを起こすわけであるが、しかしピストンがあるために、時間的に遅れを 生ずる. つまり位相のずれである. それはともかくとして、この振動の応力 はすでに(6・19)式で与えられているし、またひずみの方も(6・20)式で示さ れている. そこで、これを利用すればよい. ただし(5・6)式には dy/dt があ る. これは面倒だが(6・20)式を微分すればよい.

$$\frac{d\gamma}{dt} = i\omega\gamma_0 \cdot e^{i\omega t}$$

これを(5・6)式に代入する.

-31----

$$\sigma = G \gamma_0 e^{i\omega t} + \eta \cdot i \omega \gamma_0 e^{i\omega t}$$

(6・19)式を用いて簡略化すると,

現在の読み方を記しておく。 $G^*=複素弾性率あるいは動的粘弾性、G'=貯蔵弾性率、G''=損失弾$  $性率、<math>\eta^*=複素粘性係数あるいは複素粘性率、\eta'=動的粘性係数、\eta''=名称なし(複素粘性係数の$ 虚数部)。これらの読み方が使われている。

 $\sigma_0 = \gamma_0 (G + i\omega\eta) (6 \cdot 29)$ 

一方また(6・21)式の場合と同様にフッキアンふうにかけば、

$$\sigma_0 = G^* \cdot \gamma_0 (6 \cdot 30)$$

であるから、前式をみくらべると

 $G^* = G + i\omega\eta = G' + i\omega\eta' (6 \cdot 31)$ 

となる. この G は周期的な応力がかかった場合の弾性率, すなわち動的弾 性率であるから実は G' である. また $\eta$ も同じく動的粘性係数である. した がって上式の一番右の式となる. この式と( $6 \cdot 22$ )式とを比べれば, ただち に

### $G'' = \omega \eta' (6 \cdot 24)$

が得られる. つまりこの式でわかるように, 弾性と粘性とがここで相連絡する. つまり弾性  $G^*$ からみてみると, 振動において, 1 周期ごとにもとの変位状態にかえってはいるものの, 加えられたエネルギーのうちある部分はその物体のもつ粘性のゆえに熱とか音に変わって失われている. ほんとの弾性なら G' だけでよいが, この失われる部分だけの弾性 G''がそれに加わっているわけである. だから動的損失 G''とは関係する.

つぎにニュートニアン式に適用してみる.計算の経路はつぎのとおりである.

$$\eta^{*} = \frac{\sigma}{d\gamma/dt} = \frac{\sigma_{0}e^{i\omega t}}{i\omega\gamma_{0}e^{i\omega t}} = \frac{\sigma_{0}}{i\omega\gamma_{0}} = \frac{1}{i\omega} \left(\frac{\sigma_{0}}{\gamma_{0}}\right) = \frac{G^{*}}{i\omega}$$

$$= \frac{G' + i\omega\eta'}{i\omega} = \eta' - i\frac{G'}{\omega}$$
(6 · 32)

これと(6・27)式とくらべれば,

 $G' = \omega \eta'' (6 \cdot 28)$ 

がただちに得られる. これで証明できたわけである. マクスウェル (M) 模型についても, ほぼ同様のプロセスを経て同じ結論を得ることができる.

なお(6・32)式の計算の途中において,

 $G^* = i\omega\eta^* (6 \cdot 33)$ 

なる関係が得られていることに注意すべきである.

### 6・6 一般化された M 模型の場合

さて次は M 模型について考えるべきである.しかし,一歩進んで一般化 された模型について考察することにしよう.模型はやはり 6・4 図である. つまり強制振動をとる.するとその運動方程式は前にかかげた(6・17)式で あらわしうる.

$$m\frac{d^2\gamma}{dt^2} = \sigma_0 e^{i\omega t} - \sigma_e (6 \cdot 17)$$

さて一般化されたマクスウェル模型であり,多くの単一 M 模型が並列に ならんでいるものを考えているのであるから,それを順々に1からnまでの 番号をつけるとすると,そのおのおのについて例のマクスウェル式が成立す る.ただしひずみのyは共通である.

$$\frac{d\gamma}{dt} = (1/G_1)(d\sigma_1/dt) + (1/\tau_1G_1)\sigma_1 
\frac{d\gamma}{dt} = (1/G_2)(d\sigma_2/dt) + (1/\tau_2G_2)\sigma_2 
\dots \\ \frac{d\gamma}{dt} = (1/G_n)(d\sigma_n/dt) + (1/\tau_nG_n)\sigma_n$$
(5 · 11)

また全体の応力は**G**eにほかならないが、これは各単一模型にかかっている応力の和である. すなわち

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_n = \sigma_e (5 \cdot 10)$$

である.

-32-

さてここまでは5章と同じである.5章は静的変化であったわけだが、いまは振動である.ゆえに応力も周期的に変わる.だから上式のGiも当然複素数でもってあらわさねばならぬ.すなわち

$$\sigma_{i} = \sigma_{i0} \cdot e^{i\omega t}$$
$$\sigma_{e} = \sigma_{e0} \cdot e^{i\omega t}$$
$$\gamma = \gamma_{0} \cdot e^{i\omega t}$$

とした場合, біо, бео, уоなども複素数である. 上の微分形をとると

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_i}{dt} &= i\omega\sigma_{i0}e^{i\omega t} \\ \frac{d\gamma_i}{dt} &= i\omega\gamma_0e^{i\omega t} \\ \vdots &\vdots \\ i\omega\gamma_0e^{i\omega t} &= \frac{i\omega\sigma_{i0} \cdot e^{i\omega t}}{G_i} + \frac{\sigma_{i0} \cdot e^{i\omega t}}{\tau_i G_i} \end{aligned}$$

整とんすると

$$\sigma_{i0} = \frac{\gamma_0 \cdot i\omega \cdot \tau_i G_i}{1 + i\omega\tau_i} (6 \cdot 34)$$

となる. もちろん添字の i (虚数の i と混同しないこと)をはずせば、単一 の M 模型の場合になる、それはともかくとして、M 模型の場合の応力は上 式で示されることになる. さらにgenは次式で与えられる ((6・34)式の分子 分母に(1-iωτ,)をかけて整とんすればえられる).

$$\sigma_{e0} = \sum_{i=1}^{n} \sigma_{i0} = \gamma_0 \left( \sum \frac{G_i \omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} + i \sum \frac{G_i \omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right) (6 \cdot 35)$$

ところで、§6・4 にものべたように、複素弾性率を用いてフッキアン風 にあらわすと,

 $\sigma = \gamma_0 (G' + iG'') (6 \cdot 36)$ 

であるから、この両式をみくらべると、実数部どうし、虚数部どうしの対応 からただちに次式を得ることができる。すなわち

$$G' = \sum \frac{G_i \omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \left\{ G' = \sum \frac{G_i \omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right\} (6 \cdot 37)$$

である. これらの式を使えば、もしそれぞれ単位模型の G やt がわかってい れば、G'および G"を計算することができる.しかし簡単な場合を別として、 一般のn模型のときはわからない. そのときは分布を用いる. 分布について はまた後章にのべるけれども、もし連続分布であって、連続性があれば(和 の代りとして)積分可能である. すなわち

$$G' = \int_{\tau_1}^{\tau_n} \frac{G(\tau)\omega^2 \tau^2}{1+\omega^2 \tau^2} d\tau \\ G'' = \int_{\tau_1}^{\tau_n} \frac{G(\tau)\omega\tau}{1+\omega^2 \tau^2} d\tau \end{cases}$$
(6 · 38)

として,分布曲線から G'および G"を求めるのである.ただしあとにのべ るように  $G_i$ は $\tau$ の変数である. だから $\tau$ で微分するときには  $G_i$ は  $G(\tau)$ であら わしておく必要がある.

7 章

-33—

緩和スペクトル

### 7·1 緩和関数

前章や前々章にのべた一般化された M 模型について考えてゆこう. 任意 の i 番目の M 模型の弾性率, 粘性率, 緩和時間をそれぞれ  $G_i$ ,  $\eta_i$ ,  $\tau_i$  とする. ある瞬間にvoなるひずみをこの一般化模型に与える. その瞬間における, こ の一般化模型全体にかかっている応力を $\sigma_0$ , t時間後における応力を $\sigma(t)$ とす る. そのときの全体のずり弾性率を G(t)とする. これらの関係は、すでに5 章にのべたように

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = \sum G_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) (5 \cdot 15)$$

である. ここで G は 1 個の M 模型の弾性率であるから時間によって不変で ある.しかしこの一般化模型ではそうはいかない.ここにある n 個の M 模 型が並列にあり、しかも同じ時刻に同じひずみをとっているわけだが、その 内あるもの(緩和時間の短いもの)はすでに緩和していて、弾性復元力がき いていないであろう. そうすれば全体としての弾性率 G(t)は最初より減るわ けである. だからこのような一般化模型では G(t)は時間とともに減るのであ る. その減り方は  $exp(-t/\tau_i)$ の項できまる. t も $\tau_i$ も時間の単位だから正値で ある. したがって exp(-t/t;)は減ることを示す. この減少の例を 7・1 図や7・ 2 図に示す.

これらの図ではE(t)となっている、ヤング率である、ずり弾性率のかわり

にそのまま用いても同じである. (5・15)式と同じく

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = \sum_{i=1}^n E_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) (7 \cdot 1)$$

と書ける. Ei は一般化模型 i 番目の M 模型のヤング率である. ただしこの



場合 $\tau_i = \eta_i / E_i$ だが、引張り変形でも、ずり変形と同じくやはり一応粘性は考えられる.引張りに伴って流動が起こるからである.ただし厳密にはずり変形のときと区別すべく $\eta^{(0)}$ のような特別の記号を使う人(Tobolsky)もいる. 肩の(*t*)は引張り(tension)をあらわしている.この $\eta^{(0)}$ は(5・18)式 $\eta = \Sigma G_i \tau_i$ に相当して

$$\eta^{(t)} = \sum_{i=1}^{n} E_i \tau_i \ (7 \cdot 2)$$

と書けるし、また(1・7)式の *E*=2*G*(1+µ)を用いると上式から

# $\eta^{(t)} = 2(1+\mu)\eta (7 \cdot 3)$

ともなる.この $\mu$ はポアッソン比である.ふつうの線状高分子,とくにゴムのように室温がガラス転移点より上に存在するものでは大体 $\mu$ =0.5 である. すると

# $\eta^{(t)} \cong 3\eta$

と思えばよい.しかしこのあとでは複雑をさける意味でη<sup>0</sup>なる記号をやめ, この特別のη<sup>0</sup>の意味のときはそのつど注意することにする.

だいぶん話が横にそれた.ともかく G(t)にしろ, E(t)にしろ時間とともに 減少してゆくわけである.つまり時間の関数である.そこでこれを緩和関数 (relaxation function)とか緩和弾性率(relaxation modulus)という.

同様に一般化されたフォークト模型(7・2 図)についても、全体の弾性率が時間とともに変わることがいえる.この場合はクリープ関数(creep function)とかクリープ弾性率(creep modulus)という.そこで記号上では緩和関数では  $G_r(t)$ とか  $E_r(t)$ 、クリープ関数では  $G_c(t)$ とか  $E_c(t)$ のようにあらわすことが多い.

## 7・2 緩和時間の分布

さてこのように n 個の M 模型がならんでいて、しかもそれぞれに(5・11) の緩和式にひとしい次式

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = \frac{1}{G_i} \cdot \frac{d\sigma_i}{dt} + \frac{\sigma_i}{G_i \tau_i} (5 \cdot 11)$$

が成立しているわけであるが、ここで、これらの模型の性質が連続している と考える. 模型の性質というのは ( $G_i$ ) と ( $\eta_i$ ) であるが、それは $\eta_i/G_i$ であ る $\tau_i$ に集約されている. つまりそれがある連続した値をもっているとするの である. そして $\tau$ のとりうる値はゼロから無限大までありうるとする. する とその $\tau$ について、一般化された模型全体としての弾性率G(t) (またはE(t)) や、全体としての応力が $\tau$ の連続関数として表わしうることになる. もっと も(5・11)式から考えられるように、それに対応するには、一応、応力は $\sigma(t,\tau)$ のように時間の関数でもある. すると全体として

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G(\tau)} \cdot \frac{\partial \sigma(t,\tau)}{\partial t} + \frac{1}{G(\tau)} \cdot \frac{\sigma(t,\tau)}{\tau} (7 \cdot 4)$$

なる式が得られる.かつまた本質的に

34-

<sup>\*</sup> A.V.Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers" (1960)

$$\sigma(t) = \int_0^\infty \sigma(t,\tau) d\tau \, (7\cdot 5)$$

である.このようにτを変数とした連続関数を考えると,さきほどの(5・15) 式は

$$G(t) = \int_0^\infty G(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \ (7 \cdot 6)$$

となってしまう. このように, 弾性率 *G* を緩和時間 $\tau$ の関数であらわしたも の, すなわち *G*( $\tau$ )を "緩和時間の分布"という. これは次のような意味をも っている. つまり連続している緩和時間のうち, ある緩和時間 $\tau_i$ と, それよ り  $d\tau_i$ だけ長い( $\tau_i$ + $d\tau_i$ )なる緩和時間とをとる. その間のいくつかの緩和時間 にはそれぞれ一つずつ M 模型があるわけだが, それらの模型のもつそれぞ れの *G<sub>i</sub>*の和を考えるとそれが *G*( $\tau$ ) $d\tau$ である. だから実際の真の意味の緩和 時間の分布関数——各 $\tau_i$ 値の存在割合——ではなく,  $\tau_i$ と $\tau_i$ + $d\tau_i$ との間に緩和 時間の値をとる M 模型が全体の弾性率のうちどれだけ受持っているかとい う割合である. そういった分布である. 弾性率を仲介とする分布である. こ の正しい意味をはっきり把握しておきたいものである. またこの *G*( $\tau$ ) $d\tau$ を緩 和スペクトル(relaxation spectrum)と呼ぶことがある.

なお(7・6)式では緩和時間のゼロから無限大まで積分しているが、これは むろん理論上のことであって、実際は最小の緩和時間 $\tau_i$ からある $\tau_n$ までの間 と考えてもよい.

### 7・3 緩和スペクトルを求める方法

緩和時間の分布あるいは緩和スペクトルを求めるには(7・6)式を計算すれ ばよい. そのためには時間 t によって G(t)がどう変わるかという関係が,ま ず実験的にたしかめられなければならない. それとともに(7・6)式がもっと くだけた形になっていなければならない. このような直接計算法も行なわれ ている. しかし計算できる例はまだ限られた範囲にあるようだ. そうなると 別の方法をとらねばならない. つまり近似法である.

まず第一近以である. 基本式(7・6)式中にある  $e^{-t^{t_t}}$ 項に目をつける.  $\tau \ge t$ のときは,  $\tau \gg t$ とみなしてこの項は1,  $\tau < t$ のときは $\tau \ll t$ とする. つまり§5・4 でのべたように粘性流動としてしまう. するとこの項はゼロである. つまりどちらにしてもこの項はなくなってしまう.  $e^{-t^t}=1$ のときは

 $G(t) \approx \int_0^\infty G(\tau) d\tau \, (7 \cdot 7)$ 

となるが、これは簡単だから積分できる.

$$G(\tau) \approx -\left(\frac{dG(t)}{dt}\right)_{t=\tau} (7 \cdot 8)$$

これをいっそのこと等号にしてしまうのが第一近以である.下に1なる添字をつける.

$$G_1(\tau) = -\left(\frac{dG(t)}{dt}\right)_{t=\tau} (7 \cdot 9)$$

このように簡単になってしまえば求めることは容易である. G(t)-t曲線から  $t=\tau$ におけるその切線をひけば  $G(\tau)$ が計算できる. しかしふつうは 7・1 図 に例示したように縦横座標に対数をとることが多い. そこで対数が使えるよ うな別の分布関数を用いる. それは  $H(\tau)$ である. すなわち

# $H(\tau) = \tau G(\tau) \left(7 \cdot 10\right)$

で与えられるものである. これは微分であらわせば明らかに

 $H(\ln \tau)d(\ln \tau) = G(\tau)d\tau (7 \cdot 11)$ 

あるいは自然対数でなく常用対数として、頭に横線をつけて表わすと

$$H(\log \tau) d\log \tau = G(\tau) d\tau (7 \cdot 12)$$

なる関数をとる. すると

-35-----

$$\overline{H}(\tau) = 2.303 H(\tau) = 2.303 G(\tau) (7 \cdot 13)$$

の関係がでてくる.ただし上式の $H(\tau)$ は $H(\log \tau)$ を, $H(\tau)$ は $H(\ln \tau)$ の意味である.またさきの第一近似をここで用いると

$$H_1(t) = \tau G_1(\tau) = -\left[\frac{dG(t)}{d\ln t}\right]_{t=1}$$

となり, さらに常用対数を用いる場合は

$$\overline{H}_{1}(\tau) = -\frac{1}{2.303} \left[ \frac{dG(t)}{d\log t} \right]_{t=\tau} = -G(t) \left[ \frac{d\log G(t)}{d\log t} \right]_{t=\tau} (7 \cdot 14)$$

となる. したがってこれから $H_1(\tau)$ を求めることができる. すなわち, G(t)-t 曲線ないしは  $\log G(t)$ -logt 曲線をデータからつくり, それに各時間における 切線を引き, その勾配を求めればよいわけである. さらにもっとくわしくあ らわすために, 第二近似としては Andrews の式

$$\overline{H}_{2a}(\tau) = -\frac{1}{2.303} \left[ \frac{dG(t)}{d \log t} \right]_{t=\tau} + 0.109 \left[ \frac{d^2 G(t)}{d \log t^2} \right]_{t=\tau} (7 \cdot 15)$$

や Ferry と Williams の式

$$H_{2b}(\tau) = \frac{H_1(\tau)}{\Gamma(1+m)} (7 \cdot 16)$$

ただし

$$m = -\frac{d\log \overline{H}_1(\tau)}{d\log \tau} (7 \cdot 17)$$

というのがある. *Γ*(1+*m*)は(1+*m*)を変数としたガンマ関数である.

しかしこのほうはむずかしいのでここには敬遠しておこう. 篤学の士は本 書の初めに掲げた参考書をひもとかれたい.

さらにここに得られた H(t)は(7・6)式に相当して

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\ln\tau \left(7\cdot 18\right)$$

と書ける.  $G(\tau) d\tau$ の代りに代入しただけのことである.

さらにここで前章の動的特性を利用する. それを結論的に引き出してゆく と次式となる.

$$G' = \int_{\tau_1}^{\tau_n} \frac{G\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \\ G'' = \int_{\tau_1}^{\tau_n} \frac{G\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \right\} (6 \cdot 38)$$

この式を引き出したときは分布のことを考えていなかったが、いまはそれを つかうことができる.ただし振動現象であるから左辺は時間でなく、角速度 の関数としてあらわす.積分項中のGは $G(\tau)$ に相当するわけだが、 $H(\tau)$ を用 いる.するとそれぞれ

$$G' = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln \tau$$
$$G'' = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln \tau$$
$$(7 \cdot 19)$$

そこでいま  $G'(\omega)$ と ln $\omega$ との関係を実験的に求めて(前章で一例をのべた),そのデータを利用すれば上式から  $H(\tau)$ を求めることができる. だから logoに対して  $G'(\omega)$ の曲線を実験データから求め,各点における切線の勾配を求めれば,その時間に相当するスペクトルが得られるわけである.

# あとがきに代えて

-36–

レオロジーテキストの本編は以上で終わりです。より深く学習するため にこの授業では演習問題を用意しています。(レオロジ演習)および(演習 デ ータ編)の PDF ファイルからダウンロードして演習問題に解答して下さい。 授業時間および演習問題に取組むなどして少しでもレオロジー分野に 親しんでもらえることを願っています。