#### 高分子の緩和現象の 理 論

Theory of Relaxation Phenomena in Polymers

中 田 修\*

Osamu Nakada

#### 内 梗 容 概

高分子物質に特有な各種の緩和現象を明らかにするために、線形および非線形の刺激応答理論、ならびに不 可逆過程の分子統計理論を展開し,これらの方法を無定形高分子のくさび形緩和スペクトル,体積緩和現象, 結晶性高分子の非線形クリープなどの現象に適用した。その結果くさび形緩和スペクトルおよび体積緩和現象 は鎖状分子の分子形態の内部緩和現象であることを明らかにすることができ、また非線形クリープは非線形応 答理論によくあてはまることを示した。

#### 1. 緒 言

高分子物質は非常に長くて曲がりやすい鎖状分子から構成されて いるために、いろいろな点で低分子物質とは異なった性質を示す。 このことは静的な性質のみならず、各種の動的な緩和現象に対して 特に著しいものがある。ここで高分子の緩和現象とは、たとえば弾 性率,誘電率,帯磁率などの周波数分散,応力緩和,クリープ,誘 電吸収,磁気緩和などの時間因子を含む非平衡現象を総称する。こ

x(t)



のような緩和現象の測定によって,高分子物質の実用上の基礎デー タが得られるばかりでなく, 高分子物質の分子構造, 結晶組織, 分 子運動状態などについて多くの情報が得られる。

緩和現象を大別して,線形緩和現象と非線形緩和現象とに分ける ことができる。線形緩和現象は系に外から加えられる刺激(入力)と それに対する応答(出力)の関係が重ね合わせの原理を満す場合(2) 参照)であり,非線形緩和現象は重ね合わせの原理の満されない場 合である。高分子の線形緩和現象についてはすでに多くのデータが 集積されており,それらのデータは形式的には電気回路論と同じよ うな現象論によって解析することができる(1)。したがって、線形緩 和現象に関して残された問題点は現象の分子的機構を明らかにする ことである(このほかに周波数分散現象の広帯域直接観測という測 定技術上の問題があるがここでは触れない)。本稿2.~4.において は不可逆過程の分子統計力学を用いて高分子の線形緩和現象の分子 的理論を展開した。一方,非線形緩和現象に関しては組織的な測定 データが少なく、また測定データの解析法も体系づけられていない 現状である。したがって、非線形応答についての現象論を確立する ことが先決問題である。5. ではこのような一般論を展開し、6. では その応用として高分子の非線形クリープのデータの解析を試みた。

# 2. 高分子の力学的スペクトルと不可逆過程の統計力学

高分子の不可逆過程の分子統計的取り扱いについて述べるのに先 だって,線形緩和過程の現象論について簡単に記し,力学的スペク トルの概念を導いておく(1)。

いま,ある物体に外からある刺激(入力)を与えそれに対する応答 (出力)を観測するものとする。刺激をx(t),応答をy(t)で表わす。 刺激  $x_1(t)$  に対する応答を  $y_1(t)$ ,  $x_2(t)$  に対する応答を  $y_2(t)$  とす

に対する応答の和で与えられる。

ここに A(t-t<sub>i</sub>) は t<sub>i</sub> において単位の高さの段をもつ階段関数状刺 激に対する応答関数である。時間間隔 4t→0の極限を考えれば

となる。(2)式を部分積分し、無限の過去においてx(t) = 0とすれ ば次の形に表わすことができる。

ここに

----- 74 -----

B(t) は時刻0における衝撃的刺激 $\delta(t)$  に対する応答を表わしてい る。A(t) あるいは B(t) は系の応答を特徴づける関数であって余効 関数と呼ぶ。

刺激 x(t) として応力  $\sigma(t)$  を与え,応答 y(t) としてのび  $\varepsilon(t)$  を 観測する場合には余効関数A(t)はクリープ関数k(t)にほかなら ない。粘弾性体のクリープ関数の最も簡単な表示として、ただ1箇

るとき、刺激  $ax_1(t) + bx_2(t)$  に対する応答が  $ay_1(t) + by_2(t)$  で与え られる場合に,この系の刺激応答は線形である,あるいは重ね合わ せの原理を満すという。

任意の刺激変化 x(t) は第1図のように時刻 tiにおいて段をもっ た階段関数  $\Delta x_i(t)$  の和と考えることができる。 それゆえ, 重ね合 わせの原理が成りたつ場合には, x(t) に対する応答 y(t) は  $\Delta x_i(t)$ \*

日立製作所中央研究所 理博

の時定数をもつ指数関数

$$k(t) = k_e \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$$
 .....(5)

が考えられる。バネとダッシュポットの並列結合 (Voigt 模型, 第 2図)はちょうど(5)式なる余効関数(クリープ関数)をもつ。時定 数でを遅延時間と呼ぶ。クリープ関数をより一般的に表わすために は遅延時間の分布を考える必要があり、また(5)式のような緩和過



 $L(\tau) \ge H(\lambda) \ge t$ はいずれか一方が与えられれば、他方は数学的変換 によって導かれる。スペクトルL(r) または H(\lambda) の形で与えられ る実験データを物質の構造に基づいて理論的に説明し、予測するこ とが以下に述べる分子統計力学に課された問題となる(2)(3)(4)。

高分子物質の動的な巨視的性質を明らかにするためには構成要素 である鎖状分子の状態とその時間的変化の模様を知る必要がある。 このような問題の統計的取り扱いは多次元の配位空間の中での拡散 の問題に帰着する。いま,物質の構成要素となっている代表的な一 本の鎖状分子に着目する。それは多くの内部回転の自由度をもって いる。その座標を $q^1, q^2, \dots, q^N$  あるいは一括してqで表わす。 ガ ラス転移点(二次転移点)以上の温度ではこれらの内部回転運動は 励起されているので、分子は熱運動によってたえずその形態を変え ている(ミクロブラウン運動)。このように各分子は確定した形態を もたず、系全体はいろいろな形態をもつ分子の統計的集団と考えら れる。そこで分子の形態の確率分布関数f(q,t)を導入する。一体 近似の範囲内において分布関数 f(q,t) の時間的変化は多次元の配 位空間 {q<sup>1</sup>,……,q<sup>N</sup>} において拡散方程式によって記述される。す なわち

ここに **j**は配位空間における確率密度の流れを表わす N-ベクトル で,分子のもつポテンシャルエネルギーをV,分子にはたらく力を



程のほかに瞬間的変形と粘性流動を考慮しなければならない。そこ でクリープ関数の一般的表示としては

$$k(t) = k_g + \frac{t}{\eta} + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) d(\log \tau) \dots (6)$$

を得る。ここに kg は瞬間コンプライアンス、 n は粘性係数であり、 L(r) は遅延時間 r の分布を表わす関数で,遅延時間分布関数また は遅延スペクトルと呼ばれる。(6)式なるクリープ関数は一般化さ れた Voigt 模型(第3図)の極限に相当する。(6)式のクリープ関数 が与えられれば、(2)式を用いて任意の応力刺激に対する応答が求 められるが,特に正弦的刺激

 $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad \dots \quad (7)$ に対する応答は

で与えられる。ここにPは主値をとることを意味する。 刺激をひずみ  $\varepsilon(t)$  にとり、応答を応力  $\sigma(t)$  とした場合に対して も上と同様な考察により、一般的な余効関数 m(t) の表示として

$$m(t) = m_g - \int_{-\infty}^{\infty} (1 - e^{-\frac{t}{\lambda}}) H(\lambda) d(\log \lambda) \dots (9)$$

を得る。 $m_s$  は瞬間弾性率 (=1/kg) であり、 $H(\lambda)$  は緩和時間分布

X(N-ベクトル), 分子の摩擦係数テンソルをくとすれば

で与えられる。右辺第1項は自由拡散による流れ、第2項はポテン シャル場による流れ、第3項は力による流れを表わしている。(11) 式を(10)式に代入すれば

$$\frac{\partial f}{\partial t} - div \left\{ \frac{1}{\zeta} \left( kT \operatorname{gard} f + f \operatorname{grad} V - \boldsymbol{X} f \right) \right\} = 0.....(12)$$

となる。

巨視的に観測される量y(t)がもしqのある関数 $\varphi(q)$ の平均値の 平衡値からのずれとして表現できるとすれば

ここに f<sub>0</sub>(q) は平衡状態の分布関数である。(12), (13) 式は巨視的 観測量を分子論的に計算するための基礎方程式である。前述の現象 論に従えば、線形の範囲では刺激と応答の関係は一般的に(2)式ま たは(3)式の形に書けるはずである。次にこれを示す。

(12)式の中の力Xを、刺激としての外力Q(q)x(t)とそのほかの 部分に分けて

とおき、分布関数f(q,t)をxの次数に従って展開して

 $f = f_0 + f_1 + f_2 + \dots$  (15) とおく。xに関して線形の項fiの満す方程式は(12),(14),(15)式 により

関数または緩和スペクトルと呼ばれるものである((9)式は一般化  
された Maxwell 模型に対応している)。  
余効関数 
$$k(t)$$
 あるいは  $m(t)$  は粘弾性体の力学的応答を特徴づけ  
る基本的な関数であり、その中で  $k_g$ ,  $m_g$ ,  $\eta$  などは静的あるいは定  
常的な性質を表わす定数であるが、 $L(\tau)$  あるいは $H(\lambda)$  は動的な性  
質を記述する重要な関数であって、各種の粘弾性の実験データはこ  
れらの定数および特性関数によって統一的に整理される。なお、  
を導入すれば(16

は線形演算子



6) 式は簡単に

と表わされる。(19)式を積分すれば

$$f_1(q, t) = \int_{-\infty}^t e^{-L(q)(t-t')} M(q) f_0(q) x(t') dt' \dots (20)$$

(20) 式を(13) 式に代入すれば線形近似の範囲で

$$y(t) = \int_{-\infty}^t \left\{ \int \varphi(q) \ e^{-L(q)(t-t')} M(q) f_0(q) dq \right\} x(t') \ dt'$$

.....(21)

これは(3)式と全く同形であり、余効関数 B(t) は

で与えられていることがわかる。

以上で高分子の線形緩和現象の分子統計的理論の基礎が与えられ たので,次にこの方法によって高分子の機械的緩和現象を具体的に 考察する。

# 3. 無定形高分子の緩和スペクトル

典形的な無定形線状高分子であるポリイソブチレンの応力緩和の 実験を解析することにより求めた緩和スペクトルを第4図に示す。 スペクトルは10-12~10-5時間にわたるくさび形の部分と10-5~103 時間にわたる箱形の部分とから成っている(5)。このようなくさび-箱のスペクトルはポリイソブチレンに限らず架橋されていない線状 無定形高分子に共通した特性である。この二種の緩和現象の分子的 機構を明らかにするためには高分子の構造とその分子運動について 考察する必要がある。 線状無定形高分子固体は長い鎖状分子の無秩序な集合体であると 考えられる。分子間に化学結合による架橋が作られないかぎり、応 力を加えれば最終的には流動を起こすわけであるが、この場合でも からみ合いや二次的な結合力などのために分子間に多くの一時的な 結合が作られていて, 一種の不安定な三次元的な網状構造を作って いるものと考えなければならない。このような不安定な網状構造体 に急に応力を加えた場合の鎖状分子の変形流動過程は二段に分かれ て進行するものと考えられる。すなわち, 前段では結合点は破壊さ れないままで二つの結合点をつなぐ鎖の内部形態が変形してまず一 時的な平衡状態に達する。しかるのちにこれらの結合点の消滅と新 しい結合点の生成が起こり,これに伴なって鎖の形態の広範囲な変

化と流動とが起こるであろう。このような二段の変形過程はいずれ も緩和現象を伴なうものであり、これが上述の二つのスペクトルの それぞれを与えるものと考えられる。すなわちくさび形スペクトル は二つの結合点の間に介在する網目鎖の内部形態の緩和に基づくも のであり, 箱形スペクトルは結合点の組み替えに伴う緩和現象を表 わしているものと考えられる。化学架橋または放射線架橋により永 久的な分子間結合を起こさせた試料では箱形スペクトルは現われな いが、この事実は上の解釈によれば当然である。以上のような描像 に基づき分子統計の方法を用いて鎖状分子の内部形態緩和現象を理 論的に考察する(6)。

試料の中の二つの結合点を結ぶ網目鎖を代表として考える。簡単 のため両端点(結合点)は応力の方向 x 軸上にあるものとする(第 5図)。その座標を $x_N, x_1$ とすれば両端間の距離Xは

で与えられる。巨視的なひずみ ɛx は X の平均値と次の関係で結ば れる。

$$\varepsilon_x = \frac{(X) - (X)_0}{(X)_0}$$
 .....(24)

鎖にはたらく張力をSとし、試片のx方向に直角な単位面積当たり の鎖の数を ν とすれば、試片の巨視的な応力 σ x は

で与えられる。(23), (24)および(25)式により巨視的な量 σx, εx と

微視的な量 S, X との関係がつけられた。

ポリイソブチレンなどの鎖状分子の形態を完全に記述するために は多くの非直交変数を必要とし、それらを用いた拡散方程式(12)は 非ユークリッド空間における非常な複雑な形になる。しかしくさび 形のスペクトルが分子の化学構造に関係なく無定形高分子一般に共 通して見出されるという事実は,この緩和現象の本質が鎖状分子全 体としての大局的なセグメント運動にのみ関係することを示さす る。したがって、われわれは必ずしも化学構造に忠実なモデルを考 える必要はなく,大局的な分子運動を誤りなく表現できるモデルを とりさえすればよいと考えられる。そこで実際の分子を考える代わ りにバネで結ばれた粒子の集合を考える(6)(7)(第6図)。バネの弾性 率を $\alpha$ , 粒子の位置を $r_k(k=1, \dots, N)$ とすればこの粒子系のポテ





第5図 網状構造の構成要素

- CH3

— 76 —





### 第4図 ポリイソブチレン (重量平均分子量1.6×10<sup>6</sup>)の25℃ における緩和スペクトル(曲線)と,理想化されたくさび形 および箱形スペクトル(5)

第6図 ポリイソブチレンの分子とその模型

で与えられる。αはゴム状弾性の理論により

と与えられる。ここにαは隣接粒子間の平均距離を表わす。

このようにモデル化された鎖状分子が網状構造をつくり両端が結 合点につながっている場合には、両端を結合点に保持するための束 縛力が働いている。これを等価な張力で置き替え $S_0$ とする(この張 力は Van der Waals 斥力と打ち消し合うため巨視的な応力として は観測されない)。この外に(25)式の外力 $\sigma_x$ が加えられる場合には 各鎖にはそれに伴なう張力Sが働く。

分子分布関数を決める線形基礎方程式(16)式のポテンシャルVと して(26)式の $V_0$ を、力Pとして $S_0$ を、外力Qx(t)としてS(t)を 与えれば、前節の理論的方法において必要な諸量はすべて与えられ たことになるから(22)式によりクリープ余効関数が決定され遅延ス ペクトルが求められる。実験データは第4図のように緩和スペクト ルの形で与えられているので、数学的変換により遅延スペクトルか ら緩和スペクトルを計算すれば結局

$$H(\log \lambda) = A \lambda^{-\frac{1}{2}}, \quad \lambda_{\alpha} \ll \lambda \ll \lambda_{\beta}$$



周波数分散(8)とその理論曲線(9)



となる<sup>(6)</sup>。ここに  $M_0$  はモノマーの分子量、 $N_L$  はアボガドロ数、 $\rho$ は密度、a は隣接粒子間距離、b は粒子の半径、 $\eta$  は粘度、Nは粒 子数(重合度) である。

(28)式の緩和スペクトルは第4図の実験曲線を理想化して得られ たくさび形スペクトルと全く一致する。計算の詳細は省略したが, スペクトルを求めることは絃の振動モードを求めると同様な基準座 標への変換によって求められ,N次の固有値問題に帰着する。この ことは、くさび形スペクトルが鎖状分子のセグメント運動のN個の 緩和振動モードに起因することを示さしている。

# 4. 無定形高分子の体積緩和現象

前節の考察は体積変化のない場合に対するものであったが、 Marvinらは動的体積弾性率にも周波数分散が現われることを見出 した(第7図)<sup>(8)</sup>。この場合にも緩和現象の本質はやはり鎖状分子の 内部形態緩和である点は変わらないが、鎖状分子にはたらくポテン シャルとして前節のバネのポテンシャル  $V_0$  のほかに Van der Waals エネルギーのポテンシャルも考慮に入れなければならない。 実験データは複素弾性率の形で与えられているので、その実数部 K'、虚数部K''を理論的に求めてみると次のようになる<sup>(9)</sup>。

$$K' = K_{e} \frac{a_{0} - a_{1}\omega + a_{3/2}\omega^{3/2} - a_{5/2}\omega^{5/2} + a_{3}\omega^{3}}{b_{0} + b_{3/2}\omega^{3/2} + b_{3}\omega^{3}} \left\{ K'' = K_{e} \frac{c_{1}\omega + c_{3/2}\omega^{3/2} + c_{5/2}\omega^{5/2}}{b_{0} + b_{3/2}\omega^{3/2} + b_{3}\omega^{3}} \right\} \dots (29)$$

### 5. 非線形緩和現象の一般論

線形緩和過程の現象論では(2)あるいは(3)式が基本になってい たが、本節ではこれらの式の非線形の場合への拡張を試みる<sup>(11)(12)</sup>。 (2)、(3)式を導くのに用いた重ね合わせの原理はもちろん用いる ことができない。そこでさかのぼって因果律の原理から出発する。 前と同様刺激をx(t)、応答をy(t)とする。

仮定 I 応答は刺激に先だって起こることはない(因果律)。次に  $\{-\infty < t < \infty\}$  で定義された完全正規直交関数列を  $\phi_n(t)$  (n=1, 2, ……) とし, 応答 y(t) および刺激 x(t) の  $\phi_n(t)$  による展開係数 をそれぞれ  $b_i$  および  $a_i(i=1, 2, ……)$  とする。

因果律の仮定により y(t) は x(t) の汎関数として一義的に決まる。 あるいは  $b_i$  が  $a_i$  の組によって一義的に決まるといってもよい。そ こで次の仮定をする。

仮定Ⅱ 応答関数の直交展開係数 *bi* のおのおのは刺激関数の展開係数 *a*<sub>1</sub>, *a*<sub>2</sub>, ……のテーラー級数に展開できる。

$$b_i(a_1, a_2, \dots) = b_i(0, 0, \dots) + \sum_j \gamma_i{}^j a_j + \sum_j \gamma_i{}^{jk} a_j a_k + \dots$$
(34)

ここに Ke は静的体積弾性率であ	り, a, b, c などは理論的に与えら	さらに簡単のため系の特性は時間的に変わらないとして次の仮定を
れる定数である。(29)式によって	計算した理論曲線が第7図の実線	する。
であって実験データとかなりよい	一致を示している。	仮定III 刺激 $x(t) \equiv x_1(t)$ に対して応答 $y(t) \equiv y_1(t)$ が起こると
なお高分子の比容に関するガラ	ス転移(二次転移)現象は温度変	き, 刺激 $x(t) \equiv x_1(t-\tau)$ に対しては $\tau$ のいかんによらず応答 $y(t) \equiv$
化に対する体積緩和現象とみなす	ことができ、この見地からの理論	$y_1(t-\tau)$ が起こる (定常性)。
的取り扱いによって転移点の温度	変化速度依存性を説明することが	定理Ⅰ 仮定Ⅰ,ⅡおよびⅢが満されるならば、刺激 x(t) と応答
できる(10)。		y(t)との間には次の関係式が成立する。

$$y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} B_1(t-u) x(u) du$$
  
+  $\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} B_2(t-u_1t-u_2) x(u_1) x(u_2) du_1 du_2$   
+  $\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} B_3(t-u_1, t-u_2, t-u_3)$   
 $\times x(u_1) x(u_2) x(u_3) du_1 du_2 du_3 + \dots$ (35)

ここに B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>…… なる関数列は系の応答を特徴ずける余効関数 列であって,因果律により

の条件に従っている。

証明 (31)式の右辺の bi に (34) 式を代入し、 さらに (32) 式を代入 して、和と積分の順序を交換して整理し、仮定Ⅲを考慮すれば(35) 式が得られ、さらに因果律により(36)式が得られる(証明終)。

(35)式は非線形定常応答系の刺激と応答の一般的関係を与える基 礎方程式であって、右辺第一項のみとったものは線形理論における (3)式にほかならない。高次の項は観測時刻 t より以前の多くの時 刻における刺激の積が t における応答に及ぼす寄与の重ね合わせに 相当している。したがって、(35)式は広義の重ね合わせの原理を表 わしており線形理論の自然な拡張に相当している。

次に x(t), y(t) などの Laplace 変換を次のように定義する。

$$\overline{x}(s) = \int_{0}^{\infty} x(t) e^{-st} dt$$

$$\overline{y}(s) = \int_{0}^{\infty} y(t) e^{-st} dt$$

$$\overline{B}_{1}(s) = \int_{0}^{\infty} B_{1}(t) e^{-st} dt$$

$$\overline{B}_{2}(s_{1}, s_{2}) = \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} B_{2}(t_{1}, t_{2}) e^{-s_{1}t_{1}-s_{2}t_{2}} dt_{1} dt_{2}$$

$$\hbar b \notin \Pi \cup \hbar l \sharp, \quad (35) \sharp l \sharp \not \subset D \downarrow 5 \lor \xi h \gtrsim h \lesssim_{0}$$

$$\overline{y}(s) = \overline{B}_{1}(s) \overline{x}(s) + \frac{1}{(2\pi i)^{2}}$$

$$\times \int_{\beta-i\infty}^{\beta+i\infty} \int_{\beta-i\infty}^{\beta+i\infty} \frac{\overline{B}_{2}(s_{1}, s_{2})}{s-s_{1}-s_{2}} \overline{x}(s_{1}) \overline{x}(s_{2}) ds_{1} ds_{2} + \dots$$

$$(38)$$

$$B_n(t, t_1, t_2, \dots, t_n) = \varepsilon(t, t_2, \dots, t_n)$$
  
 
$$\times \int e^{-L(t-t_n)} M e^{-L(t_n-t_{n-1})} \dots M \cdot f_0 dq \dots \dots \dots (41)$$

 $\mathbb{Z} \subseteq \mathbb{M} \in (t, t_2, \dots, t_n)$  it

$$\varepsilon(t, t_2, \dots, t_n) = \begin{cases} 1, & \text{for } t \ge t_n \ge t_{n-1} \dots \ge t_2 \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} (42)$$

なる関数を表わすものとする。(41)式によって高次余効関数が分子 論的に与えられる。

#### 6. 非線形クリープ

前節の理論の応用の一例として(35)式を非線形クリープのデータ の解析に適用してみる<sup>(13)</sup>。いま刺激を荷重 $\sigma(t)$ ,応答をのび $\varepsilon(t)$ としこの場合の余効関数列を k1', k2' などとすれば、 クリープの実 験条件は

であるから、これを(34)式に代入すれば

を得る。

ここに

$$K_{n}(t_{1}, t_{2}, \dots, t_{n}) = \int_{0}^{t_{n}} \dots \int_{0}^{t_{1}} k_{n'}(t_{1'}, \dots, t_{n'}) dt_{1'} \dots dt_{n'}$$
......(45)

いままでと逆に y(t) を刺激, x(t) を応答と考えたときの余効関 数列を $C_1(t), C_2(t_1, t_2)$ ……とし、それらの Laplace 変換を $\overline{C_1}(s_1)$ 、  $\overline{C}_2(s_1, s_2)$ ……とすれば

なる変換関係が証明される。

次に分子統計理論との対応を述べる。分子運動の微視的な状態が 統計的に(12)式によって記述されるとし、(14)式を考慮して(12)式 次にt=0で荷重 $\sigma_1$ を加え、 $t=t_1$ でさらに荷重を $\sigma_2$ だけ変化させ る二段クリープの場合には

$$\sigma(t) = \begin{cases} 0 , t \leq 0 \\ \sigma_1 , 0 < t \leq t_1 \\ \sigma_1 + \sigma_2, t_1 < t \end{cases}$$
これを(34)式に代入すれば

$$\varepsilon(t) = \sigma_1 K_1(t) + \sigma_2 K_1(t-t_1) + \sigma_1^2 K_2(t,t) + 2 \sigma_1 \sigma_2 K_2(t,t-t_1) + \sigma_2^2 K_2(t-t_1,t-t_1) + \sigma_1^3 K_3(t,t,t) + 3 \sigma_1^2 \sigma_2 K_3(t,t,t-t_1) + 3 \sigma_1 \sigma_2^2 K_3(t,t-t_1,t-t_1) + \sigma_2^3 K_3(t-t_1,t-t_1,t-t_1) + \dots$$
(47)

第8図に高密度ポリエチレン Sholex 6000-9に対する非線形クリ ープの曲線を示す。このクリープ曲線群は次の実験式によく合う。  $\varepsilon_{c}(t) = A_{1}\sigma_{0} + (B_{1}\sigma_{0} + B_{3}\sigma_{0}^{3})t^{n} \qquad (47)$  $A_1, B_1, B_3, n$ なる定数の値を図から定めると $A_1 = 5.45 \times 10^{-3}, B_1 =$  $1.32 \times 10^{-2}, B_3 = 2.22 \times 10^{-6}, n = 0.222$ (単位:%, kg, h)となる。(47)





非線形クリープ(温度 30℃)

式の時間に依存する項を(44)式と比較すれば

 $K_3(t, t, t) = B_3 t^n$  .....(49)

となる。*K*<sub>3</sub>(*t*<sub>1</sub>, *t*<sub>2</sub>, *t*<sub>3</sub>) は変数 *t*<sub>1</sub>, *t*<sub>2</sub>, *t*<sub>3</sub> について対称な関数であること を考慮すれば(49)から

ととることができよう。以上(48),(50)式によってこの物質の基本的な余効関数が決定されたので、すべての粘弾性的挙動は三次までの近似の範囲で予測することができる。たとえば応力緩和関数  $\sigma_r(t)$ は t の十分大なるとき

 $\sigma_r(t) \doteqdot Ct^{-n} \varepsilon_0 - Dt^{-3n} \varepsilon_0^3$  .....(51) で与えられる。ここに



ここで二段クリープのデータを上の方法によって解析してみる<sup>(13)</sup>。データは Findley によって与えられたものを使用する<sup>(14)</sup>。 まず単純クリープのデータから諸定数を決定すれば**第1表**のように なる。 ここに 4 は実測値からの偏差率であり、また Findley らの予測値 は重ね合わせの原理を流用したときの値である。この表からわかる ように、本稿の方法による理論値の誤差は Findley らの明らかに誤 った取り扱いによる予測値の誤差よりも著しく小さくなっている。

# 7. 結 言

以上において、われわれは高分子物質に特有な各種の緩和現象を 刺激応答の現象論および不可逆過程の分子統計理論の両面から考察 し、これらの方法が有効であることを実証した。特に無定形高分子 に特徴的なくさび形緩和スペクトルおよび体積緩和現象の原因が鎖 状分子の内部形態緩和であることを明らかにし、また非線形クリー プの現象が非線形応答の一般論の適用によって解析されることを示 した。非線形現象のより進んだ解析や、結晶性高分子の緩和現象の 分子論的解釈が今後に残された問題点になると思われる。

本研究に対しご鞭撻ご討論を賜わった北川部長,川松主任研究員 に感謝の意を表する。

#### 考文献

- (1) B. Gross: Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity. (1953, Hermann)
- (2) J. G. Kirkwood: Rec. Trav. Chim., 68, 649 (1949)
- (3) 中田修,池田勇一: 物性論研究 67 号,1 (10 月, 1953)
- (4) O. Nakada: J. Phys. Soc. Japan., 12, 1218 (Nov. 1957)
- (5) A. V. Tobolsky: Properties and Structure of Polymers., 128 (1960, Wiley)

これらの定数を用いて、2段クリープを行なった場合の時刻 $t_2$ (> $t_1$ )におけるクリープ量を予測し、実験値と比較してみると第2 表のようになる。

第1表 3種のプラスチックスのクリープ定数

(単位: h, psi, %)

物	質	A	$B_1$	$B_3$	n
ポリエ	チレン	3.83×10 <sup>-3</sup>	2.15×10-3	$1.04 \times 10^{-8}$	0.0890
ケー)	v F	$3.11 \times 10^{-4}$	$6.71 \times 10^{-5}$	$5.20 \times 10^{-12}$	0.0872
ポリ塩(	ヒビニル	$1.92 \times 10^{-4}$	$8.57 \times 10^{-6}$	$3.24 \times 10^{-13}$	0.3109

- (6) O. Nakada: J. Phys.Soc. Japan., 10, 804 (Sept. 1955)
- (7) P. E. Rouse, Jr: J. Chem. Phys., 21, 1272 (1953)
- (8) R. S. Marvin, R. Aldrich, H. S. Sack: J. Appl. Phys., 25, 1213 (1954)
- (9) O. Nakada: J. Polymer. Sci., 43, 149 (1960)
- (10) 中田修, 近久芳昭: 物理学会講演 (10 月, 1956)
- (11) O. Nakada: J. Phys. Soc. Japan., 15, 2280 (Dec, 1960)
- (12) K. Okano, O. Nakada: J. Phys. Soc. Japan., 16, 2071 (1961)
- (13) O. Nakada: Rep. Prog. Polymer Phys. Japan, IV. 1 (1961)
- (14) W. N. Findley, G. Kosla: J. Appl. Phys., 26, 821 (1955)

第2表 3種のプラスチックスのクリープにおける実測値と予測値の比較

	NJ				応力の	かけ方		測 定 値	予 測 值	と誤差	Findley らの予測値と誤差				
	912				貝		$\sigma_1$ (ps	σ <sub>2</sub> si)	<i>t</i> <sub>1</sub> (1	$t_2$	$\varepsilon(t_2)$	$\varepsilon(t_2)$ (cal)	Δ	$\varepsilon(t_2)'$ (cal)	$\varDelta'$
ポ	IJ	I	ヲ	4	ν	~	75	150	480	980	1.915	1.984	3.6 %	1.701	-11.2 %
ポ	y	I	ヲ	-	$\nu$	2	150	75	480	980	1.890	2.007	6.2 %	1.721	- 8.95%
ケ			N			F	900	1,800	478	987	1.540	1.534	-0.39%	1.273	-17.4 %
ケ			N			F	1,800	900	478	987	1.440	1.544	7.2 %	1.283	-10.9 %
ポ	y	塩	化	ピ	=	N	1,000	2,000	504	1,008	0.815	0.862	5.86%	0.797	- 2.21%
ポ	y	塩	化	Ę	=	N	2,000	1,000	504	1,008	0.860	0.881	2.44%	0.816	5.11%

<b>Vol.</b> 22	日立	造	船	技	報		No	. 3				
<ul> <li>・超大形油送船の横強度に関する研究(第2)の解析)</li> </ul>	報, 実験結	果		<ul> <li>鋼板</li> <li>響に</li> </ul>	反の常温由 こついて	曲縁加工	に対す	るショ	ットプラ	ラスト	加工の	影
• プ ロ ペ ラ 後 流 の 速 度 場 に つ い	て (第2幸	段)		• 外	径 研	削 時	間	算 定	基	隼の	研	究
・機械室用通風機の騒音に	うい	て		• F	リルゲ	穴あけ	۲ L d	)諸「	問 題	にっ	<b>ر</b> ،	て
<ul> <li>YND 鋼の工作および溶接に関</li> </ul>	」する研	究		• 重 荷	苛重,極	低速摩	擦条	件下に	おける	潤滑	につい	て
• 地震加工水白の甘林的研究 (II)				· -#:	F + 1	<b>伝 世 日</b>	->· 70	<u>≓л</u> , –,	-dr -H	w चार	tit	4-

