

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 17 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02775

研究課題名(和文) 伸長流動下と剪断流動下における高分子ダイナミクスの統一的理解

研究課題名(英文) Unified Understanding of Polymer Dynamics under Elongation and Shear

研究代表者

渡辺 宏 (Watanabe, Hiroshi)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：90167164

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円

研究成果の概要(和文)：非絡み合い高分子に対する Rouse モデルに対して、局所摩擦 z 、バネ強度 k 、および熱揺動強度 B が流動により変化することを考慮して運動方程式を精密解析し、鎖の末端間ベクトルの揺らぎを反映する誘電損失 e'' 、流動下の拡散係数、および粘度や第一法線応力差係数というレオロジー量を z 、 k 、 B を用いて解析的に表現することに成功した。その結果、流動の速度方向の e'' の緩和モード分布は流動に影響されないが、この方向の誘電緩和は流動によって加速されることなどの特徴的挙動が明らかとなり、 z 、 k 、 B を実験的に評価する枠組みが構築された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、非絡み合い高分子の非線形レオロジー挙動の分子論的基盤を世界に先駆けて構築したものである。特に、本研究が高分子鎖の摩擦係数、弾性強度、熱揺動強度を実験的に評価することを可能とし、高分子物理学に大きな進展をもたらしたことは、学術的に大きな意義を持つ。さらに、本研究の成果は、高分子樹脂の成形加工性を制御する基盤となり、現在社会に不可欠の高分子産業にも大きく貢献する。

研究成果の概要(英文)：For the standard molecular model for unentangled polymers, i.e., Rouse model, the equation of motion was fully analyzed for general cases of flow-dependent local friction z , spring stiffness k , and Brownian force intensity B , with z and B exhibiting tensorial nonlinearities. The dielectric loss e'' reflecting the end-to-end fluctuation of the chain as well as the diffusivity under flow and rheological properties (viscosity and first normal stress difference coefficient) were analytically expressed in terms of z , k , and B to reveal characteristic features under flow, for example, lack of dielectric mode broadening under flow occurring in the velocity direction but acceleration of the relaxation in that direction. These analytical expressions enable experimental evaluation of z , k , and B , thereby serving as the very fundamental basis of molecular understanding of nonlinear flow behavior of polymers.

研究分野：ソフトマターの分子レオロジー

キーワード：A型 Rouse 鎖 非平衡ダイナミクス 摩擦低下 熱揺動力変化 非線形弾性効果 流動誘電緩和 流動拡散 非線形レオロジー

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

高分子液体のレオロジーは、高分子鎖の形態異方性（伸長と配向）を反映する。^{1,2)} 高速流動下では、この形態異方性が顕著となり、それに伴って、鎖のダイナミクスも平衡ダイナミクスから大きく逸脱するので、高分子液体のレオロジーは著しい非線形性を示す。特に、高分子量の絡み合い直鎖について、この非線形性は実験・理論の両面から広く検討され、鎖1本あたりの絡み合い点数 Z と絡み合いセグメント（分子量 M_e ）の緩和時間 τ_e が非線形レオロジーを支配すると考えられてきた。

しかし、絡み合い直鎖のメルト系と溶液系に関する最近の研究は、この考えに疑問を投げかける。³⁻⁵⁾ 一例として、図1に、ほぼ同じ Z 値（ $\approx 26, 29$ ）を持つ絡み合いポリスチレン（PS）直鎖のメルト系と準希薄溶液系の定常伸長粘度 η_e の Weissenberg 数 Wi に対する依存性を示す。 Wi は最長緩和時間 τ_1 と伸長歪み速度 $\dot{\epsilon}$ の積であり、流れの強さを表す。 $Wi < 10$ の領域では、溶液系とメルト系の規格化伸長粘度 $\eta_e/3\eta_0$ (η_0 はゼロずり粘度) が互いによく一致し、いずれの系でも Wi の増加とともに $\eta_e/3\eta_0$ が減少する流動軟化が観察される。この挙動は、上記の考えと整合する。しかし、線形粘弾性域における鎖の伸長緩和時間 τ_R (Rouse 緩和時間) について定義される $Wi_R (= \tau_R \dot{\epsilon};$ 図中矢印) を超える Wi の領域において、溶液系の $\eta_e/3\eta_0$ (\square) は Wi 増加とともに増加するのに対し、メルト系の $\eta_e/3\eta_0$ (\circ) はこの増加を示さない。この両系の差は従来の考えでは説明できず、また絡み合い系に対する標準モデルとされている管モデルは、メルト系では $Wi > Wi_R$ の領域においても流動硬化が欠落しているという実験事実を説明できない。⁵⁾

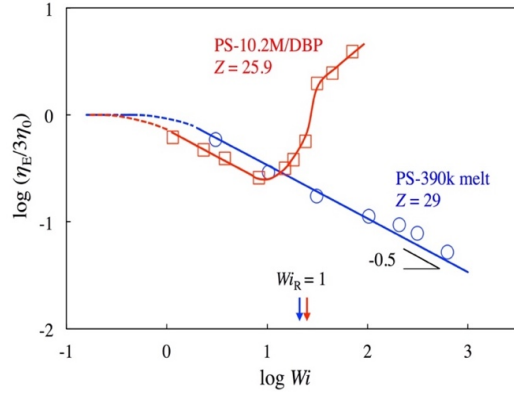


図1. 同程度に良く絡み合った PS 溶液系 (\square)³⁾ と PS メルト系 (\circ)⁴⁾ の伸長粘度の比較。

上記の実験事実に対し、メルト系中では鎖の伸長・配向に伴ってセグメント摩擦 ζ が低下するが、溶媒が無配向の溶液中では ζ は低下せず、そのため、高速流動下のメルト系は η_e の増加を示さないと考える理論が提唱され、その妥当性が実証された。^{6,7)} さらに、低分子量の非絡み合いメルト系について、高速流動下の ζ 低下は絡み合いの有無によらない普遍的現象であり、Rouse モデルのパラメタ (ζ とバネ強度 κ) を調節すれば η_e データを記述できることも示された。⁸⁾

2. 研究の目的

前項1で述べたように、最近の研究は、高分子のレオロジー挙動の分子論的記述・理解を大きく進展させたが、Rouse モデルのパラメタ値の妥当性と伸長流動以外の流動様式に対するモデルの普遍性の検証は行われていなかった。さらに、モデルの基礎パラメタの一つである熱揺動力の強度の変化は、検討されなかった。このような状況下で、本研究は、流動下で熱揺動力の強度変化も許す精密化 Rouse モデルを構築し、このモデルが与えるレオロジー挙動、誘電緩和挙動、拡散挙動を解析することでモデルの基礎パラメタを実験データから恣意性なく決定する枠組みを構築することを目的とする。さらに、伸長流動とずり流動の下での非線形性の統一的記述が本研究の究極目標である。

3. 研究の方法

前項で述べた精密化 Rouse モデルの構築が本研究の出発点となる。モデルが想定する鎖を模式的に図2に示す。鎖は鎖は $N+1$ 個のビードと N 個のバネより成り、 n 番目のビードの時刻 t における位置を $\mathbf{r}(n,t)$ 、 n 番目のバネの時刻 t における末端間ベクトルを $\mathbf{u}(n,t) = \mathbf{r}(n,t) - \mathbf{r}(n-1,t)$ とする。A 型双極子を有する鎖の誘電緩和を記述する際には、鎖端のビードが $Q, -Q$ の荷電を有すると考える。このモデルの運動方程式を以下に示す。

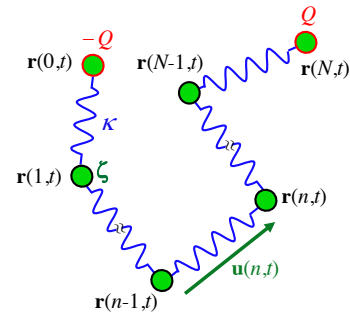


図2. 精密化 Rouse モデルの模式図。

$$\zeta(t) \cdot \left[\frac{\partial \mathbf{r}(n,t)}{\partial t} - \mathbf{v}(n,t) \right] = \kappa(t) \sum_{m=0}^N A_{nm} \mathbf{r}(m,t) + \mathbf{F}_B(n,t) + \left\{ \delta_{nN} - \delta_{n0} \right\} \mathbf{F}_E(t) \quad (1)$$

$\zeta(t)$ はビードの摩擦係数テンソル、 $\mathbf{v}(n,t)$ は n 番目のビードの位置における媒体速度、 $\kappa(t)$ はバネの強さ、 A_{nm} は Rouse マトリクスの nm 成分、 $\mathbf{F}_B(n,t)$ は時刻 t において n 番目のビードに働く熱揺動力、 $\mathbf{F}_E(t)$ は鎖が A 型双極子を有する場合に N 番目のビードに働く電気的力である。なお、ここでは前平均近似を行い、全てのビードは同一の $\zeta(t)$ を、全てのバネは同一の $\kappa(t)$ を持つと考えている。

単純ずり流動または一軸伸長流動下で式(1)は $\mathbf{r}(n,t)$ に関する線形方程式となるので、その厳密解を導出できる。この厳密解から、応力テンソル $\boldsymbol{\sigma}(t) = \nu \kappa(t) \sum_n \langle \mathbf{u}(n,t) \mathbf{u}(n,t) \rangle$ (ν は鎖の数密度、 $\langle \dots \rangle$ は単位体積中

の鎖に対する平均)を計算し、レオロジー量を $\zeta(t), \kappa(t)$, および熱揺動力の2次モーメント $\langle \mathbf{F}_B(n,t) \mathbf{F}_B(n',t') \rangle$ の強度 $\mathbf{B}(t)$ を用いて解析的に表現した.⁹⁾

鎖が A 型双極子を持つ場合、誘電緩和挙動は、鎖の末端間ベクトル $\mathbf{R}(t) = \mathbf{r}(N,t) - \mathbf{r}(0,t)$ の電気力 $\mathbf{F}_E(t)$ に対する応答を反映する. 式(1)に含まれる $\mathbf{F}_E(t)$ が時間とともに正弦振動すると考え、ずり流動下で式(1)を解いて $\mathbf{F}_E(t)$ が誘起する電気的分極 $\mathbf{P}(t) = vQ \langle \mathbf{R}(t) \rangle$ を定式化した. 後述のように、 $\mathbf{P}(t)$ から算出される複素誘電率 ϵ^* は \mathbf{B} に依存せず、 ζ と κ のみの関数として解析的に表現される.¹⁰⁾ さらに、ずり流動下の鎖重心変位の自乗平均を ζ と \mathbf{B} のみを用いて解析的に表現した.¹⁰⁾

4. 研究成果

(1) レオロジー量に基づく単純ずり流動下と一軸伸長流動下の非平衡因子の比較

まず、摩擦係数 $\zeta(t)$ が等方的で $\zeta(t) = \zeta(t) \mathbf{I}$ (\mathbf{I} は単位テンソル)と表され、かつ、熱揺動力が等方的な白色雑音に対する関係 $\langle \mathbf{F}_B(n,t) \mathbf{F}_B(n',t') \rangle = B(t) \delta_{nn'} \delta(t-t') \mathbf{I}$ を満たす場合を考えた. この場合、式(1)の $\mathbf{r}(n,t)$ を Rouse 固有関数で展開することで、定常ずり粘度 η , 第一法線応力差係数 Ψ_1 , 定常一軸伸長粘度 η_E , および定常流動停止直後の伸長粘度減衰関数の緩和速度 $[\dot{\eta}_E^-]_{t=+0}$ について、以下の解析的表現を得た.⁹⁾

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{r_B}{r_\kappa}, \quad \frac{\Psi_1}{\Psi_{1,0}} = \frac{r_B r_\zeta}{r_\kappa^2} \quad (2)$$

$$\frac{\eta_E}{\eta_{E0}} = \frac{1}{N(N+2)} \left(\frac{r_B}{r_\kappa} \right) f_1, \quad \frac{[\dot{\eta}_E^-]_{t=+0}}{[\dot{\eta}_{E0}^-]_{t=+0}} = \frac{1}{N} \left(\frac{r_B}{r_\zeta} \right) f_2 \quad (3)$$

$$r_\zeta = \frac{\zeta_{sf}}{\zeta_{eq}}, \quad r_\kappa = \frac{\kappa_{sf}}{\kappa_{eq}}, \quad r_B = \frac{B_{sf}}{B_{eq}} \quad (\text{添え字 sf と eq は定常流動状態と平衡状態を表す}) \quad (4)$$

非平衡因子 r_ζ, r_κ, r_B (式(4)) は、摩擦係数 ζ , バネ強度 κ , 熱揺動力の平均自乗強度 B が流動により変化する割合を表す. また、 f_1, f_2 は、 r_ζ / r_κ 比で決まる既知関数である.⁹⁾ 規格化因子として式(2), (3)に導入された $\eta_0, \Psi_{1,0}, \eta_{E0}, [\dot{\eta}_{E0}^-]_{t=+0}$ は、線形粘弾性域におけるそれぞれのレオロジー量を表す.

上記の結果は、レオロジーデータの非線形性を非平衡因子 r_ζ, r_κ, r_B の関数として解析的に表現したものであり、 r_ζ, r_κ, r_B を実験的に決定することを可能とする. 3種の非平衡因子 r_ζ, r_κ, r_B をデータから一意に決定するためには、 η/η_0 と $\Psi_1/\Psi_{1,0}$ (ずり流動下) もしくは η_E/η_{E0} と $[\dot{\eta}_E^-]_{t=+0}/[\dot{\eta}_{E0}^-]_{t=+0}$ (伸長流動下) という実験データに加えて、流動下における鎖の伸長比 λ のデータが必要となる. r_ζ, r_κ, r_B を用いた λ の解析的表現も得られているが、現在のところ λ のデータがないため、実際の非絡み合いメルト系に対して r_ζ, r_κ, r_B のそれぞれを一意に決めることはできない. しかし、非平衡因子 r_ζ, r_κ の比 r_ζ/r_κ は、レオロジーデータのみから一意に決定可能である. 以下では、この r_ζ/r_κ 比について検討する.

式(2) から、直ちに

$$\frac{r_\zeta}{r_\kappa} = \frac{\Psi_1 / \Psi_{1,0}}{\eta / \eta_0} \quad (\text{ずり流動下}) \quad (5)$$

となり、レオロジーデータ (式(5)の右辺)のみから r_ζ/r_κ 比が求められる. 一方、式(3)からは、

$$\left(\frac{r_\zeta}{r_\kappa} \right) \left(\frac{1}{N+2} \right) \frac{f_1}{f_2} = \frac{\eta_E / \eta_{E0}}{[\dot{\eta}_E^-]_{t=+0} / [\dot{\eta}_{E0}^-]_{t=+0}} \quad (\text{伸長流動下}) \quad (6)$$

が得られる. 式(6)の左辺に含まれる f_1, f_2 は、 r_ζ / r_κ 比で決まる既知関数なので、⁹⁾ レオロジーデータ (式(6)の右辺)のみから r_ζ/r_κ 比が求められる.

図3aは、非絡み合い PS メルト系のレオロジーデータに式(5), (6)を適用して評価した r_ζ/r_κ 比を示す. ずり流動と伸長流動に供した PS 試料の分子量は 1.4 万,¹¹⁾ 2.7 万である.⁸⁾ ずり流動下 (\square), 伸長流動下 (\bullet) の r_ζ/r_κ 比は、それぞれの場合の Weissenberg 数 $Wi_{\text{shear}} (= \dot{\gamma} \tau_{1,eq}), Wi_{\text{shear}} (= \dot{\epsilon} \tau_{1,eq})$ に対してプロットされた場合、互いに一致しない. しかし、式(2), (3)の導出に用いた手法で Rouse セグメントの伸長比 λ_u を解析し、伸長流動下とずり流動下で同一の λ_u を与える $W_{\text{ext}}^{\text{iso-}\lambda_u}$ 対

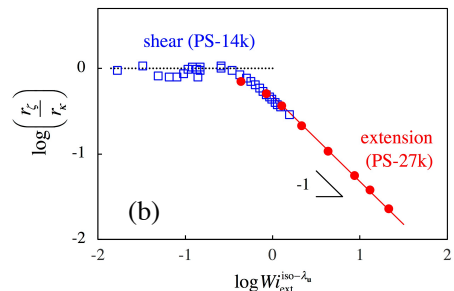
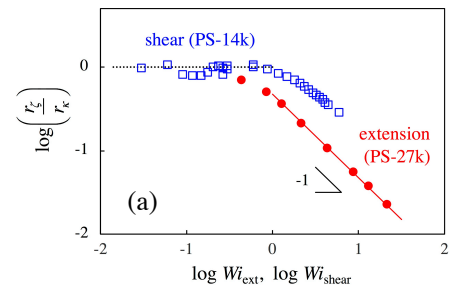


図3. 非絡み合い PS メルト系の r_ζ/r_κ 比.

してずり流動下の $r_{\zeta} r_{\kappa}$ 比をプロットし直すと、伸長流動下のプロットと非常によく一致する (図 3 b).⁹⁾ この結果は、 r_{ζ} と r_{κ} が流動様式によらず Rouse セグメントの伸長状態で決定されていることを示唆する。さらに、高 $W_{\text{ext}}^{\text{iso-}\lambda u}$ 域で観察される $r_{\zeta} / r_{\kappa} \propto 1 / W_{\text{ext}}^{\text{iso-}\lambda u}$ という関係は、流動下の r_{κ} 増加と r_{ζ} 低下が同様のレオロジー変化をもたらすことを意味し、実際のメルト系中の鎖は、従来の研究が想定する程には伸長されていないことが示唆される。このように、式(1)に基づく解析は、伸長流動下とずり流動下のレオロジー挙動を分子論的視点から統一的に記述する基盤を与える。

(2) 流動下の誘電緩和挙動と拡散挙動

高分子鎖が主鎖骨格に平行な A 型双極子を持つ場合、鎖の末端間ベクトル $\mathbf{R}(t)$ のダイナミクスが誘電緩和として検出される。^{1,2)} 式(1)に含まれる電気力として $\mathbf{F}_E(t) = Q\mathbf{E}\sin \alpha t$ を想定すれば、このダイナミクスは容易に定式化され、定常ずり流動下の鎖の複素誘電率 $\varepsilon^*(\omega)$ が $\mathbf{R}(t)$ の平均 $\langle \mathbf{R}(t) \rangle$ の Fourier 変換として解析的に与えられる。(ずり流動下では、試料に流動を与える治具を電極としても利用できる。)

一般に、熱揺動力の 2 次モーメント $\langle \mathbf{F}_B(n,t)\mathbf{F}_B(n',t') \rangle = \mathbf{B}(t)\delta_{nn'}\delta(t-t')$ の強度 $\mathbf{B}(t)$ と摩擦係数 $\boldsymbol{\zeta}(t)$ は流動下で異方性を示す可能性がある。そこで、以下では、 $\boldsymbol{\zeta}$ と \mathbf{B} は異方的であるが、異なる方向のテンソル成分間に相関はない場合を考える。この場合、 $\boldsymbol{\zeta}$ と \mathbf{B} は対角化テンソルとして以下のように表される。

$$\boldsymbol{\zeta}(t) = \begin{bmatrix} \zeta_x(t) & 0 & 0 \\ 0 & \zeta_y(t) & 0 \\ 0 & 0 & \zeta_z(t) \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B}(t) = \begin{bmatrix} B_x(t) & 0 & 0 \\ 0 & B_y(t) & 0 \\ 0 & 0 & B_z(t) \end{bmatrix} \quad (7)$$

これらの $\boldsymbol{\zeta}(t)$ と $\mathbf{B}(t)$ に対して、 $\mathbf{R}(t)$ は式(1)から容易に計算され、方向 $j = x$ (流動速度方向), y (速度勾配方向), z (渦度方向) に印加された電場に対する $\varepsilon_j^*(\omega)$ が以下のように表現される。¹⁰⁾

$$\varepsilon_j^*(\omega) = \frac{2\nu Q^2}{(N+1)\kappa} \sum_{p=\text{odd} \leq N} \frac{4-\theta_p}{\theta_p} \frac{1}{1+i\omega\tau_{p,j}} \quad (i = \sqrt{-1}) \quad j = x, y, z \quad (8)$$

$$\tau_{p,j} = \frac{\zeta_j}{\theta_p \kappa} = \frac{r_{\zeta,j}}{r_{\kappa}} \tau_p^{\text{[eq]}} \quad (j = x, y, z), \quad \theta_p = 4 \sin^2 \left\{ \frac{p\pi}{2(N+1)} \right\} \quad (\text{Rouse 固有値}) \quad (9)$$

ここで、 $\tau_p^{\text{[eq]}}$ ($= \zeta_{\text{eq}} / \theta_p \kappa_{\text{eq}}$) は平衡時における p 番目の Rouse 固有モードの誘電緩和時間、 r_{κ} は式(4)で定義された非平衡因子、 $r_{\zeta,j}$ ($= \zeta_j / \zeta_{\text{eq}}$) は式(4)の r_{ζ} を異方的に拡張した非平衡因子である。式(8), (9) から、流動下の $\varepsilon_j^*(\omega)$ と平衡時の $\varepsilon_{\text{eq}}^*(\omega)$ が以下の関係にあることがわかる。

$$\varepsilon_j^*(\omega) = r_{\kappa}^{-1} \varepsilon_{\text{eq}}^* \left(\left\{ \frac{r_{\zeta,j}}{r_{\kappa}} \right\} \omega \right) \quad (10)$$

従って、ずり流動下の $\boldsymbol{\zeta}$ が式(7)の異方性を示す場合、(1) $j = x, y, z$ の各方向で検出される誘電緩和モード分布は流動に影響させず、(2) 誘電緩和強度 $\Delta\varepsilon_j$ は方向 j によらず一律に平衡時の $\Delta\varepsilon_{\text{eq}}$ より小さくなり ($\Delta\varepsilon_j = (1/r_{\kappa})\Delta\varepsilon_{\text{eq}}$)、(3) 最長誘電緩和時間 τ_{eq} は方向 j に応じた因子 $r_{\zeta,j}/r_{\kappa}$ だけ平衡時の $\tau_{\varepsilon}^{\text{[eq]}}$ より短くなるのが結論される。逆に、非絡み合い A 型鎖に対してこのような特徴 (1)~(3) が実験的に観察されるならば、熱揺動力強度 \mathbf{B} の詳細によらず、摩擦係数 $\boldsymbol{\zeta}$ は式(7)の対角テンソル型であることが推定され、さらに、非平衡因子 $r_{\zeta,j}$ と r_{κ} が $\tau_{\varepsilon,j}$ と $\Delta\varepsilon_j$ のデータから以下のように簡単に求められる。

$$r_{\zeta,j} = \left\{ \tau_{\varepsilon,j} / \tau_{\varepsilon}^{\text{[eq]}} \right\} \left\{ \Delta\varepsilon_{\text{eq}} / \Delta\varepsilon_j \right\}, \quad r_{\kappa} = \left\{ \Delta\varepsilon_{\text{eq}} / \Delta\varepsilon_j \right\} \quad (11)$$

式(10)が示すように、流動下の誘電量は摩擦係数とバネ強度の非平衡因子 $r_{\zeta,j}$ と r_{κ} で決まり、熱揺動力の非平衡因子 $r_{B,j} = B_j/B_{\text{eq}}$ に関する情報は含まない。この特徴は、一般に熱揺動力の 1 次平均 $\langle \mathbf{F}_B(n,t) \rangle$ は 0 となるので、誘電緩和が検出する $\langle \mathbf{R}(t) \rangle$ の時間発展に熱揺動力は寄与しないことを反映する。従って、 $r_{B,j}$ に対する情報を得るためには、誘電量以外の量にも着目する必要がある。そのような量として、流動下の鎖重心の平均自乗変位 $\langle \Delta \mathbf{r}_{\text{CM}}(t) \rangle = (N+1)^{-2} \sum_{n,n'} \langle \{\mathbf{r}(n,t) - \mathbf{r}(n,0)\} \cdot \{\mathbf{r}(n',t) - \mathbf{r}(n',0)\} \rangle$ に着目した。 $\langle \Delta \mathbf{r}_{\text{CM}}(t) \rangle$ は、流動下での強制 Rayleigh 散乱などの手法で、実測可能である。

式(1)から、 $j = x$ (流動速度方向), y (速度勾配方向), z (渦度方向) で定義される $\langle \Delta r_{\text{CM},j}^2(t) \rangle$ は以下のように解析的に表現される。¹⁰⁾ $\langle \Delta r_{\text{CM}}^{\text{[eq]}}(t)^2 \rangle$ は流れのない平衡状態での 1 次元平均自乗変位である。

$$\frac{\langle \Delta r_{\text{CM},x}^2(t) \rangle}{\langle \Delta r_{\text{CM}}^{\text{[eq]}}(t)^2 \rangle} = \frac{r_{B,x}}{r_{\zeta,x}^2} + \frac{1}{3} \frac{r_{B,y}}{r_{\zeta,y}^2} \dot{\gamma}^2 t^2, \quad \frac{\langle \Delta r_{\text{CM},j}^2(t) \rangle}{\langle \Delta r_{\text{CM}}^{\text{[eq]}}(t)^2 \rangle} = \frac{r_{B,j}}{r_{\zeta,j}^2} \quad (j = y, z) \quad (12)$$

重心の変位には鎖内部の弾性力が寄与しないため、式(12) はバネ強度に関する非平衡因子 r_κ を含まない。このため、 $j=y, z$ 方向の1次元平均自乗変位から、それぞれの方向で定義される $r_{B,j} / r_{\zeta,j}^2$ 比が一意に求められる。(これらの方向では、Fick 型の拡散が起こるので $r_{B,j} / r_{\zeta,j}^2$ 比は時間 t に依存しない定数となる。) 一方、 x 方向では移流が Fick 型拡散に重畳するので、式(12) は、定数である $r_{B,x} / r_{\zeta,x}^2$ 項に加えて t^2 とともに増加する項も含む。いずれの場合においても、流動下と平衡時の1次元平均自乗変位のデータから $r_{B,j} / r_{\zeta,j}^2$ が求められ、その結果を誘電データから求めた $r_{\zeta,j}$ (式(11)) と組み合わせることで、熱揺動力に関する非平衡因子 $r_{B,i}$ が実験的に決定される。

(3) 非平衡因子評価の枠組み

4-(1)、4-(2) 項で説明した通り流動下の非平衡因子の値を実験的に求める方法は、以下のようにまとめられる。対象となる試料は低分子量で絡み合いを示さない A 型高分子 (例えば高 *cis*-ポリイソプレンやポリブチレンオキシド) である。

まず、定常ずり流動下の誘電測定を行い、速度勾配方向 (y 方向) で検出される ε^* の緩和モード分布が平衡時と同じであるかどうかを検討する。併せて、流動速度方向 (x 方向)、渦度方向 (z 方向) で検出される ε^* の緩和モード分布も調べる。これらの方向の緩和モード分布が平衡時のモード分布と同じであり、緩和強度 $\Delta\varepsilon_j$ が ε^* の検出方向 $j=x, y, z$ に依存しなければ、式 (7) が想定する対角型の摩擦係数テンソル $\zeta(t)$ が妥当であることが結論される。この場合、バネ強度の非平衡因子 r_κ が、平衡時の誘電緩和強度 $\Delta\varepsilon_{\text{eq}}$ と流動下 j 方向の $\Delta\varepsilon_j$ から式(11) のように求められる。さらに、平衡時と流動下の最長誘電緩和時間 $\tau_{\varepsilon,i}$ 、 $\tau_{\varepsilon}^{\text{[eq]}}$ 、および r_κ から、 j 方向の摩擦係数の非平衡因子 $r_{\zeta,j}$ が式(11) のように求められる。

次に定常ずり流動下の拡散測定を行う。流動下の鎖重心の各方向への平均自乗変位 $\langle \Delta r_{\text{cm},j}^2(t) \rangle$ と平衡時の $\langle \Delta r_{\text{cm}}^{\text{[eq]}}(t) \rangle$ のデータ、および、誘電緩和データが与える $r_{\zeta,j}$ (式(11)) を用いて、 j 方向の熱揺動力強度の非平衡因子 $r_{B,j}$ が式(12) から求められる。

最後に、以上のように求めた非平衡因子をレオロジーデータに対して検証する。4-(1) 項では ζ と \mathbf{B} が等方的な場合のレオロジーデータ (粘度と第一法線応力差係数) の解析を行ったが、式(7) が示す異方性がある場合に解析を拡張すると、 $N \gg 1$ の場合、

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(\frac{2r_{\zeta,x}}{r_{\zeta,x} + r_{\zeta,y}} \right) \frac{r_{B,y}}{r_\kappa}, \quad \frac{\Psi_1}{\Psi_{1,0}} = \left(\frac{2r_{\zeta,x}}{r_{\zeta,x} + r_{\zeta,y}} \right) \frac{r_{\zeta,x} r_{B,y}}{r_\kappa^2} \quad (13)$$

となる。(ζ と \mathbf{B} に異方性がなければ、式(13) は式(2) と一致する。) 誘電測定と拡散測定から求めた非平衡因子 $r_\kappa, r_{\zeta,j}, r_{B,j}$ が式(13) に従ってレオロジーデータの非線形性を良好に記述すれば、これらの因子が適正に評価されたと結論される。さらに、式(11)、(13) は、レオロジーデータと流動速度 (x) 方向の誘電緩和時間のデータが式(14)の関係を満たすことを示す。実際のデータと式(14) の整合性を検討することで、本研究の非平衡因子評価の枠組みの妥当性を検証することができる。

$$\frac{\Psi_1}{\Psi_{1,0}} = \frac{\eta}{\eta_0} \frac{\tau_{\varepsilon,x}}{\tau_{\varepsilon}^{\text{[eq]}}} \quad (14)$$

なお、実験データが式(13)、(14) を満たさない場合には、 ζ と \mathbf{B} が非対角項も含むように式(7) を拡張する必要がある。その場合についても、流動下の誘電率、重心自乗変位、および粘度と第一法線応力差係数について、解析的表現が得られている。しかしながら、一般に、 ζ と \mathbf{B} の非対角項は対角項に比べてかなり小さいので、¹²⁻¹⁴⁾ 実際の非絡み合い系の非平衡因子は、本報告書に記載の枠組みで十分に検討が可能であると考えられる。

<引用文献>

- 1) H. Watanabe, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 1253 (1999).
- 2) T. C. B. McLeish, *Adv. Phys.* **51**, 1379 (2002).
- 3) P. K. Bhattacharjee, J. P. Oberhauser, G. H. McKinley, L. G. Leal, and T. Sridhar, *Macromolecules*, **35**: 10131 (2002).
- 4) A. Bach, K. Almdal, H. K. Rasmussen, and O. Hassager, *Macromolecules*, **36**, 5174 (2003).
- 5) Y. Matsumiya and H. Watanabe, *Prog. Polym. Sci.*, **112**, 101325.
- 6) G. Ianniruberto, A. Brasiello, and G. Marrucci, *Macromolecules*, **45**, 8058 (2012).
- 7) T. Yaoita, T. Isaki, Y. Masubuchi, H. Watanabe, G. Ianniruberto, and G. Marrucci, *Macromolecules*, **45**, 2773 (2012).
- 8) Y. Matsumiya, H. Watanabe, Y. Masubuchi, Q. Huang, and O. Hassager, *Macromolecules*, **51**, 9710 (2018).
- 9) H. Watanabe, Y. Matsumiya, and T. Sato, *Macromolecules*, **54**, 3700 (2021).
- 10) T. Sato, Y. Matsumiya, and H. Watanabe, *J. Soc. Rheol. Japan*, **50**, 253 (2022).
- 11) P. G. Santangelo, C. M. Roland, *J. Rheol.*, **45**, 583 (2001).
- 12) T. Uneyama, K. Horio, and H. Watanabe, *Phys. Rev. E*, **83**, 061802 (2011).
- 13) S. Sarman, D. J. Evans, and A. Baranyai, *Phys. Rev. A*, **46**, 893 (1992).
- 14) T. A. Hunt, B. D. Todd, *J. Chem. Phys.*, **131**, 054904 (2009).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件／うち国際共著 6件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 umi Matsumiya, Hiroshi Watanabe, Osamu Urakawa, Tadashi Inoue, and Youngdon Kwon	4. 巻 53
2. 論文標題 Effect of Head-to-Head Association/Dissociation on Viscoelastic and Dielectric Relaxation of Entangled Linear Polyisoprene: An Experimental Test	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1070-1083
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.9b02399	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 X. Zhao, W. Yu, Y. Matsumiya, H. Watanabe, and Y. Kwon	4. 巻 48
2. 論文標題 Dielectric Relaxation of Type-A Rouse Chains Undergoing Reversible End-Adsorption and Desorption	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Soc. Rheol. Jpn	6. 最初と最後の頁 27-35
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1678/rheology.48.27	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yumi Matsumiya and Hiroshi Watanabe	4. 巻 93
2. 論文標題 ENTANGLEMENT-LOOSENING DYNAMICS RESOLVED THROUGH COMPARISON OF DIELECTRIC AND VISCOELASTIC DATA OF TYPE-A POLYMERS: A REVIEW	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Rubber Chemistry and Technology	6. 最初と最後の頁 22-62
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5254/rct.19.80388	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroshi Iwakaki, Osamu Urakawa, Tadashi Inoue, Yo Nakamura, Yumi Matsumiya, and Hiroshi Watanabe	4. 巻 53
2. 論文標題 Rheo-Optical and Dielectric Study on Dynamics of Bottlebrush-like Polymacromonomer Consisting of a Polyisoprene Main Chain and Polystyrene Side Chains	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7096-7106
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.0c01041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryoko Shimada and Hiroshi Watanabe	4. 巻 48
2. 論文標題 Thermodynamic Effect on Viscosity and Density of a Mixture of 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) with Dilute Dimethyl Phthalate (DMP)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Soc. Rheol. Jpn	6. 最初と最後の頁 199-206
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.48.199	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Watanabe, Y. Matsumiya, and T. Sato	4. 巻 48
2. 論文標題 Nonlinear Rheology of FENE Dumbbell model with Friction Reduction: Analysis of Brownian Force Intensity through Comparison of Extensional and Shear Viscosities	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Soc. Rheol. Jpn	6. 最初と最後の頁 259-269
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.48.259	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. L. Morelly, L. Palmese, H. Watanabe, and N. J. Alvarez	4. 巻 52
2. 論文標題 Effect of Finite Extensibility on Nonlinear Extensional Rheology of Polymer Melts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 915-922
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.8b02319	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Y. Kown, Y. Matsumiya, and H. Watanabe	4. 巻 52
2. 論文標題 Dielectric Relaxation of Type-A Chains Undergoing Head-to-Tail Association/Dissociation: Difference from Head-to-Head Case and Correlation with Viscoelastic Relaxation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 8484-8502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b01710	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Y. Matsumiya, H. Watanabe, O. Urakawa, T. Inoue, and Y. Kwon	4. 巻 53
2. 論文標題 Effect of Head-to-Head Association/Dissociation on Viscoelastic and Dielectric Relaxation of Entangled Linear Polyisoprene: An Experimental Test	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1070-1083
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b02399	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 X. Zhao, W. Yu, Y. Matsumiya, H. Watanabe, and Y. Kwon	4. 巻 48
2. 論文標題 Dielectric Relaxation of Type-A Rouse Chains Undergoing Reversible End-Adsorption and Desorption	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Soc. Rheol. Japan (Nihon Reoroji Gakkaishi)	6. 最初と最後の頁 27-35
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.48.27	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 12件)

1. 発表者名 H. Watanabe and Y. Matsumiya
2. 発表標題 Re-visiting Constraint Release Dynamics in Entangled Polymer Melts
3. 学会等名 International Congress on Rheology (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Matsumiya and H. Watanabe
2. 発表標題 Effect of Head-to-Head Association/Dissociation on Viscoelastic and Dielectric Relaxation of Entangled Linear Polyisoprene
3. 学会等名 International Congress on Rheology (国際学会)
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 Y. Matsumiya and H. Watanabe
2 . 発表標題 Nonlinear Elongational Rheology of Unentangled Polystyrene and Poly(p-tert-butyl styrene) Melts
3 . 学会等名 Annual European Rheology Conference (AERC 2019) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 H. Watanabe, Y. Matsumiya, and Y.Kwon
2 . 発表標題 Viscoelastic and dielectric relaxation of reptating type-A chains affected by reversible head-to-head association and dissociation
3 . 学会等名 Annual European Rheology Conference (AERC 2019) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 H. Watanabe and Y. Matsumiya
2 . 発表標題 Dynamics and Rheology of Mono-functionally Head-associative Polymers
3 . 学会等名 European Polymer Congress (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 H. Watanabe
2 . 発表標題 Rheology: Science of Deformation and Flow
3 . 学会等名 The 2nd Materials Research Society of Thailand International Conference (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Watanabe
2. 発表標題 Viscoelastic and Dielectric Relaxation of Head-to-Head Associating Polymers
3. 学会等名 DoDyNet Summer School 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Watanabe, Y. Matsuniya, Y. Masubuchi, Q. Huang, and O. Hassager
2. 発表標題 Nonlinear Elongational Rheology of Unentangled PS and PtBS Melts
3. 学会等名 DoDyNet Workshop 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Watanabe
2. 発表標題 Investigation of Entanglement-Loosening Dynamics through Comparison of Dielectric and Viscoelastic Data of Type-A Polymers
3. 学会等名 9th International Symposium on Engineering Plastics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Watanabe
2. 発表標題 Tribology and Rheology: Complementary Roles in Material Research
3. 学会等名 International Tribology Conference Sendai 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Matsumiya and H. Watanabe
2. 発表標題 Nonlinear Elongational Rheology of Unentangled Polymer Melts
3. 学会等名 91st Annual Meeting of The Society of Rheology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Watanabe, Y. Matsumiya, and Y. Kwon
2. 発表標題 Dielectric relaxation of type-A chains undergoing head-to-tail association/dissociation: Difference from head-to-head case and correlation with viscoelastic relaxation
3. 学会等名 91st Annual Meeting of The Society of Rheology (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	松宮 由実 (Matsumiya Yumi) (00378853)	京都大学・化学研究所・准教授 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------