高分子レオロジー (1)

基礎とラウスモデル

滝本淳一

Maxwell モデル

Maxwellモデル

$$\frac{d\sigma(t)}{dt}+\frac{1}{\tau}\sigma(t)=G\frac{d\gamma(t)}{dt}$$

$$\boxed{\tau\equiv\frac{\eta}{G}\quad \text{緩和時間}}$$

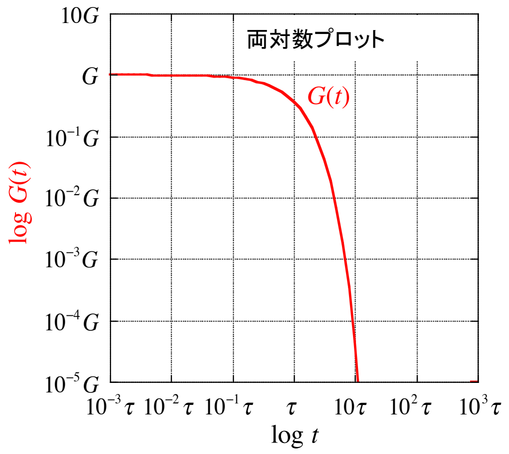
緩和弾性率 $G(t)=Ge^{-t/\tau}$

複素弾性率 $G^*(\omega)=G\dfrac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau}$

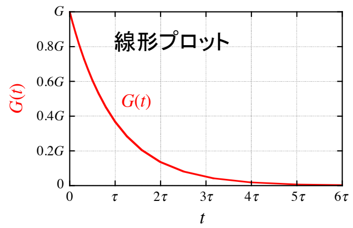
$$G'(\omega)=G\frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}\qquad G''(\omega)=G\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$

貯蔵弾性率　　　　損失弾性率

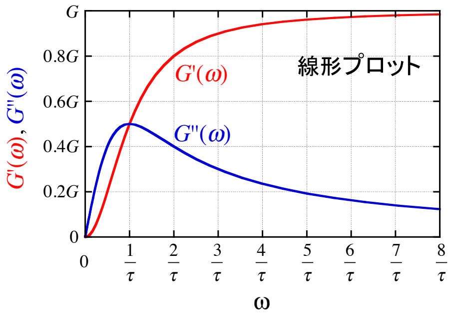
緩和弾性率 $G(t)$



$$G(t)=Ge^{-t/\tau}$$

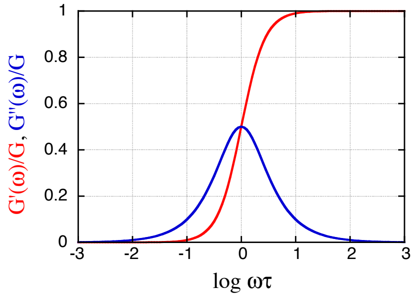


貯蔵・損失弾性率

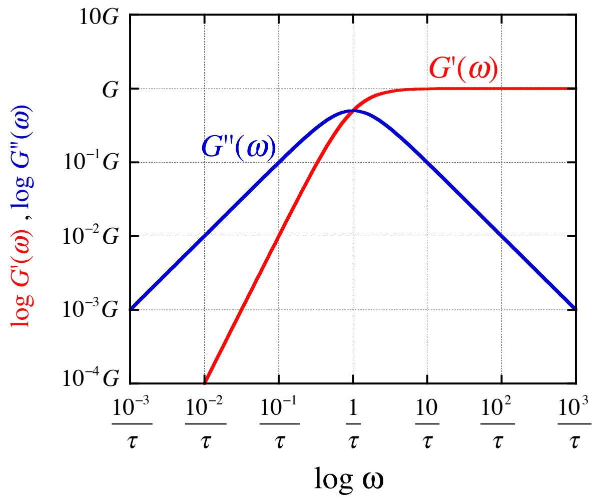


$$G'(\omega) = G\frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}$$

$$G''(\omega) = G\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$



両対数プロット



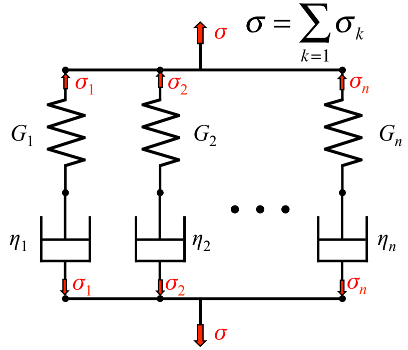
一般化 Maxwell モデル

$$G(t) = \sum_{k=1}^{n} G_k \exp(-t/\tau_k)$$

各要素の緩和時間 $\tau_k = \dfrac{\eta_k}{G_k}$

モードを十分沢山とれば、
任意の緩和スペクトルを表せる

$$\sigma = \sum_{k=1}^{n}\sigma_k$$

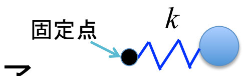


$$G^*(\omega) = \sum_{k=1}^{n} G_k \frac{i\omega\tau_k}{1+i\omega\tau_k}$$

$$G'(\omega) = \sum_{k=1}^{n} G_k \frac{\omega^2\tau_k{}^2}{1+\omega^2\tau_k{}^2} \qquad G''(\omega) = \sum_{k=1}^{n} G_k \frac{\omega\tau_k}{1+\omega^2\tau_k{}^2}$$

拡散と Einstein の関係式

Langevin方程式



バネ定数 k のバネに繋がれた粒子

周囲の '溶媒' から摩擦力とランダム力を受ける

ミクロな粒子の場合、慣性力は無視出来るので

力の合計 = 0　　　「力の釣り合い」

を考えれば良い：

$$\underbrace{-\zeta\dot{x}}_{\text{摩擦力}}\underbrace{-kx}_{\text{バネの力}}+\underbrace{f(t)}_{\text{ランダム力}}=0 \qquad \langle f(t_1)f(t_2)\rangle = A\delta(t_1-t_2)$$

Langevin方程式

$$\dot{x} = -\frac{1}{\tau}x + \frac{1}{\zeta}f(t) \quad \text{---(*)} \qquad \boxed{\tau \equiv \frac{\zeta}{k}}$$

初期条件 $x(t=0)=0$ を満たす解

$$x(t) = \frac{1}{\zeta}\int_0^t e^{-(t-t')/\tau} f(t')dt'$$

$$\lim_{t\to\infty}\langle x(t)^2\rangle = \frac{1}{\zeta^2}\int_0^\infty dt_1\int_0^\infty dt_2 e^{-(t-t_1)/\tau-(t-t_2)/\tau}\langle f(t_1)f(t_2)\rangle$$

$$= \frac{A}{\zeta^2}\int_0^\infty dt_1 e^{-2(t-t_1)/\tau} = \frac{A}{\zeta^2}\frac{\tau}{2}$$

揺動散逸定理

十分時間が経過した後の値＝熱平衡での値

$$\langle x(t)^2\rangle \to \langle x^2\rangle_0 = \frac{A}{\zeta^2}\frac{\tau}{2} = \frac{A}{2k\zeta} \qquad \therefore \frac{k}{2}\langle x^2\rangle_0 = \frac{A}{4\zeta}$$

一方、熱平衡では、等分配則により

$$\frac{k}{2}\langle x^2\rangle_0 = \frac{1}{2}k_BT$$

この2つが等しいことから

$$A = 2\zeta k_BT$$

$$\boxed{\langle f(t_1)f(t_2)\rangle = 2\zeta k_BT\delta(t_1-t_2)}$$

Einsteinの関係式

自由粒子: k=0　　$-\zeta\dot{x}+f(t)=0 \quad \Rightarrow \dot{x} = \dfrac{1}{\zeta}f(t)$

$x(t=0)=0$ を満たす解　$x(t) = \dfrac{1}{\zeta}\displaystyle\int_0^t f(t')dt'$

$$\langle x(t)^2\rangle = \frac{1}{\zeta^2}\int_0^t dt_1\int_0^t dt_2\langle f(t_1)f(t_2)\rangle$$

$$= \frac{A}{\zeta^2}\int_0^t dt_1 = \frac{A}{\zeta^2}t = 2\frac{k_BT}{\zeta}t \equiv 2Dt$$

$$\boxed{D = \frac{k_BT}{\zeta}}$$

拡散係数 D と
摩擦係数 ζ の間の関係式

線形粘弾性の一般式

ひずみ履歴から応力を求める

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

過去の時刻 t' から $t'+dt'$ の間に生じたひずみ $d\gamma = \dot{\gamma}(t')dt'$
により現在（時刻 t）生じている応力 $G(t-t')d\gamma$

経過時間分緩和している

これを過去の歴史全てにわたって足し合わせれば
現在の応力 $\sigma(t)$ がわかる。

線形粘弾性関数の間の関係

$$\dot{\gamma}(t) = \begin{cases} \dot{\gamma}_0 & (t>0) \\ 0 & (t<0) \end{cases}$$ のとき（start-up flow）

$$\sigma(t) = \eta^+(t)\dot{\gamma}_0 \qquad \boxed{\eta^+(t) = \int_0^t G(t')dt'}$$ 粘度成長関数

特に、ゼロずり粘度 $$\boxed{\eta_0 = \int_0^\infty G(t)dt}$$

緩和弾性率を $G(t) = \sum G_k e^{-t/\tau_k}$ とモードに分解すると

$$\eta_0 = \sum G_k \tau_k$$ 通常は遅いモードほど粘度への寄与が大きい

線形粘弾性関数の間の関係(2)

$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$ のとき (動的粘弾性測定)

$$\sigma(t) = G^*(\omega)\gamma(t) \qquad \boxed{G^*(\omega) = i\omega\int_0^\infty G(t)e^{-i\omega t}dt}$$ 複素弾性率

$$\boxed{G'(\omega) = \omega\int_0^\infty G(t)\sin\omega t\,dt \qquad G''(\omega) = \omega\int_0^\infty G(t)\cos\omega t\,dt}$$

定常流動との関係

$$\lim_{\omega\to 0}\frac{G''(\omega)}{\omega} = \int_0^\infty G(t)dt = \eta_0$$ ゼロずり粘度

$$\lim_{\omega\to 0}\frac{G'(\omega)}{\omega^2} = \int_0^\infty tG(t)dt = A_G$$

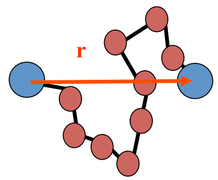
第1法線応力差係数
$\Psi_1(\dot{\gamma}=0) = 2A_G$

cf. 2nd order fluid theory

Rouse モデル

エントロピーばね

Kuhn長より長い分子鎖セグメント



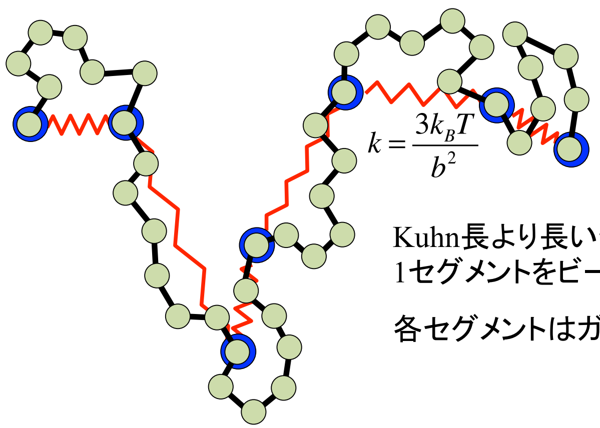
$\mathbf{r}$ の分布 $P(\mathbf{r}) \propto \exp\left(-\dfrac{3}{2\langle \mathbf{r}^2 \rangle_0}\mathbf{r}^2\right)$

これを $P(\mathbf{r}) \propto \exp\left(-\dfrac{U(\mathbf{r})}{k_B T}\right)$ の形に書くと

ポテンシャル $U(\mathbf{r}) = \dfrac{3k_B T}{2\langle \mathbf{r}^2 \rangle_0}\mathbf{r}^2 = \dfrac{1}{2}k\mathbf{r}^2$

バネ定数 $k = \dfrac{3k_B T}{\langle \mathbf{r}^2 \rangle_0} = \dfrac{3k_B T}{b^2}$　　力 $\mathbf{f} = -\dfrac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} = -k\mathbf{r}$

Rouseモデル



Kuhn長より長いセグメントに分割
1セグメントをビーズ1個に置き換える

各セグメントはガウス鎖とみなせる

セグメントは Kuhn 長より長ければ良いが、
セグメント内部の運動が、着目する運動より十分速い必要がある。

Rouseモデル：運動方程式

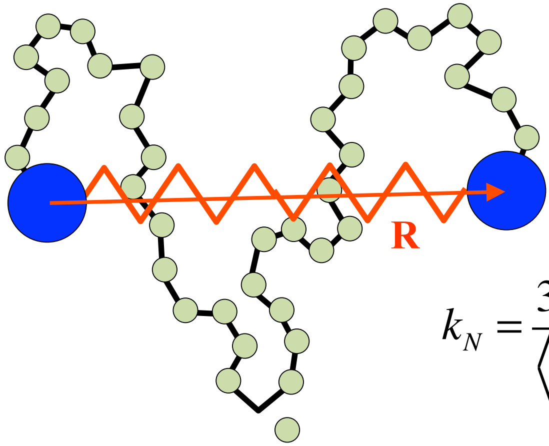
$$\underbrace{-\zeta \dot{\mathbf{r}}_j}_{\text{“溶媒”による摩擦力}} \underbrace{- k\left(\mathbf{r}_{j+1} - \mathbf{r}_j\right) - k\left(\mathbf{r}_{j-1} - \mathbf{r}_j\right)}_{\text{バネの力}} + \underbrace{\mathbf{f}_j(t)}_{\text{“溶媒”からのランダムな力}} = 0$$

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

このモデルは厳密に解ける

が、さらに簡単化してみる

分子鎖全体を1つのバネとみなす



まさつ係数

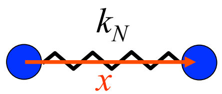
$$\zeta_N \sim N\zeta$$

バネ定数 k_N

$$k_N = \frac{3k_BT}{\langle \mathbf{R}^2 \rangle} = \frac{3k_BT}{Nb^2} \propto \frac{1}{N}$$

$$-\zeta_N \dot{\mathbf{R}} - k_N \mathbf{R} + \mathbf{f}(t) = 0$$

Rouse 緩和時間



$$\underbrace{-\zeta_N \frac{dx}{dt}}_{\text{抵抗力}} - \underbrace{k_N x}_{\text{バネの復元力}} + f(t) = 0$$

力の釣り合い

$\langle x \rangle$ が平行値 0 からずれた場合の緩和:

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = -\frac{k_N}{\zeta_N}\langle x \rangle \Rightarrow \langle x \rangle \propto e^{-t/\tau}$$

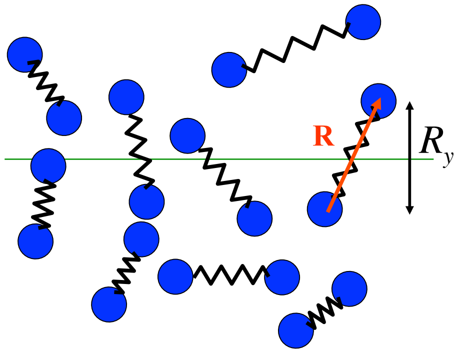
$$\boxed{\tau \equiv \frac{\zeta_N}{k_N}}$$

$$\zeta_N \sim N\zeta \qquad k_N \sim \frac{k_BT}{\langle \mathbf{R}^2 \rangle_0} = \frac{k_BT}{Nb^2}$$

$$\boxed{\therefore\ \tau_R \sim \frac{\zeta b^2 N^2}{k_BT} \propto N^2}$$

応力テンソル

$\boxed{\nu = \text{単位体積当りの分子鎖の本数}}$



面積 S、厚さ R_y の層内にある分子数 $\nu R_y S$

1本の分子鎖が x 方向に伝える力

$$F_x = k_N R_x$$

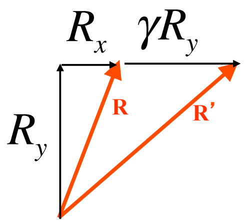
応力 $\sigma_{xy} = \langle \nu R_y F_x \rangle$

$$\boxed{\sigma_{\alpha\beta} = \nu k_N \langle R_\alpha R_\beta \rangle}$$

瞬間変形に対する弾性率 G

変形による $\mathbf{R}$ の変化

$$R'_y = R_y$$
$$R'_x = R_x + \gamma R_y$$



変形直後の応力

$$\sigma_{xy} = \nu k_N \langle R_x R_y \rangle = \nu k_N \langle R'_x R'_y \rangle_0$$
$$= \nu k_N \langle (R_x + \gamma R_y) R_y \rangle_0$$
$$= \nu \frac{3k_BT}{\langle \mathbf{R}^2 \rangle_0} \langle R_y{}^2 \rangle_0 \gamma = \nu k_B T \gamma \equiv G\gamma$$

$$\boxed{\therefore G = \nu k_B T}$$

Rouse モデルの粘度

絡み合っていない溶融体を考える

$$\nu = \frac{\rho}{M/N_A}$$

ρ = 試料の質量密度

M = 分子量

$$G \approx \nu k_B T = \frac{\rho RT}{M} \propto \frac{1}{M} \propto \frac{1}{N}$$

$$\boxed{\eta_0 \sim G\tau_R \propto N}$$

重心拡散係数

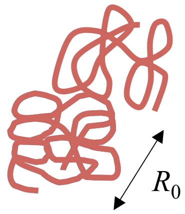
重心運動には外力だけが寄与。摩擦係数 $N\zeta$ の粒子の拡散と同じ

Einstein の関係より

$$\boxed{D_G = \frac{k_B T}{N\zeta} \sim \frac{k_B T}{\zeta_N} \propto \frac{1}{N}}$$

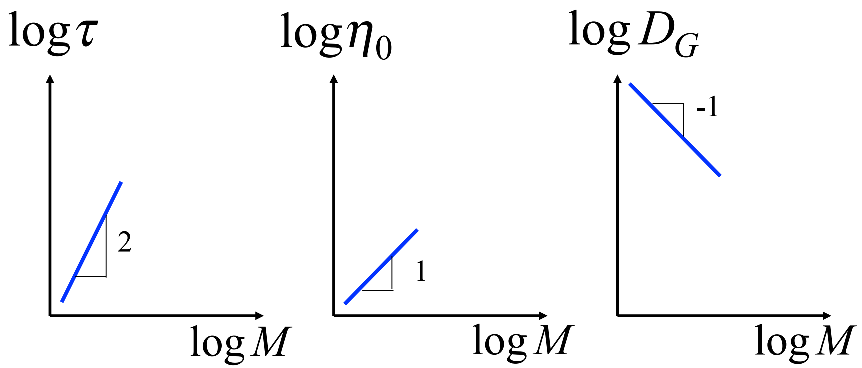
$$\tau_R \sim \frac{\zeta b^2 N^2}{k_B T}$$ だったから

$$\boxed{D_G \tau_R \sim R_0^{\ 2}}$$



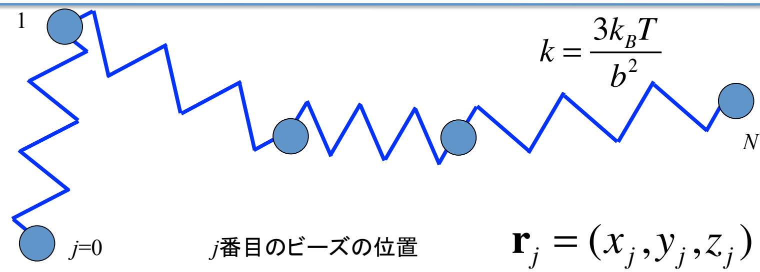
$D_G \propto 1/N \quad \tau_R \propto N^2 \quad R_0^{\ 2} \propto N$

Rouse モデル



$\tau_R \propto N^2 \qquad \eta_0 \propto N \qquad D_G \propto \dfrac{1}{N}$

元のRouseモデルに戻って…



$$k = \frac{3k_B T}{b^2}$$

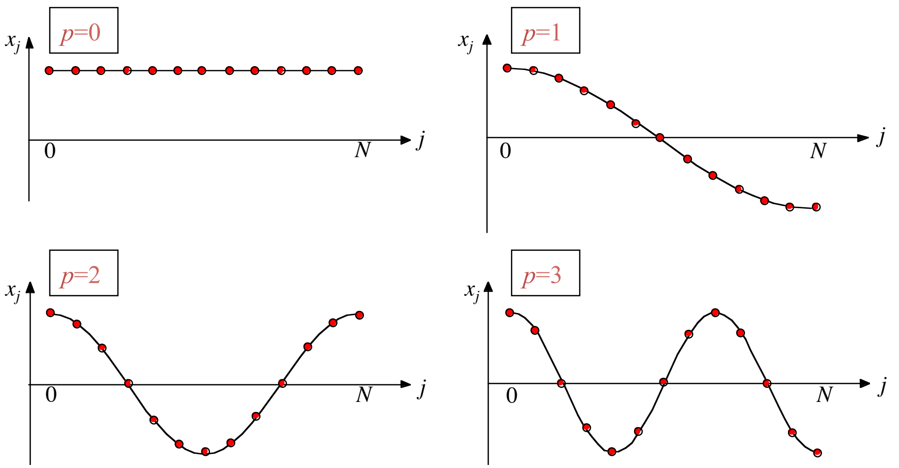
j番目のビーズの位置 $\quad \mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$

$$\underbrace{-\zeta\dot{\mathbf{r}}_j}_{\text{摩擦力}} \underbrace{- k(\mathbf{r}_{j+1} - \mathbf{r}_j) - k(\mathbf{r}_{j-1} - \mathbf{r}_j)}_{\text{バネの力}} + \underbrace{\mathbf{f}_j(t)}_{\text{ランダムな力}} = 0$$

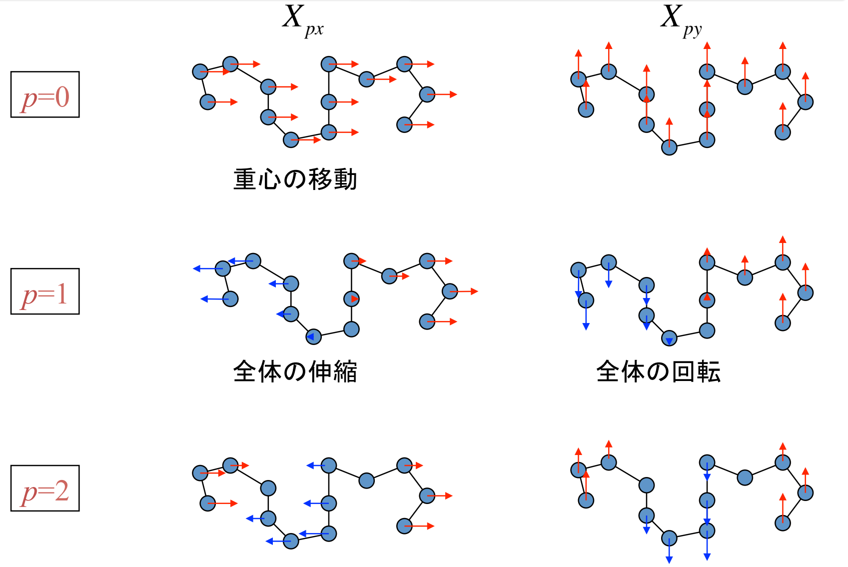
$\mathbf{r}_j$ の適当な組み合わせ $\mathbf{X}_p$ (p=0,1,2,..,N) を作ると、
p≠q なら $\mathbf{X}_p$ と $\mathbf{X}_q$ は互いに相互作用しないように出来る

ノーマルモード

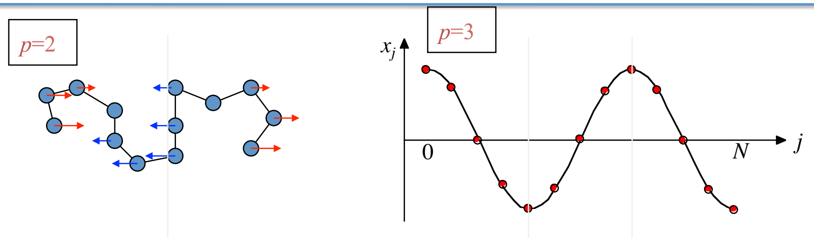
$$\mathbf{X}_p \equiv \frac{1}{N}\sum_{j=0}^{N-1}\mathbf{r}_j \cos\left(\frac{p\pi}{N}j\right) \qquad \mathbf{r}_j \equiv \mathbf{X}_0 + 2\sum_{p=1}^{N-1}\mathbf{X}_p \cos\left(\frac{p\pi}{N}j\right)$$



ノーマルモード(2)



p 次のモードの緩和時間



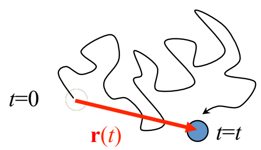
N/p 個のビーズに対する p=1 のモードと同じ $\quad \tau_p(N) = \tau_R(N/p)$

$\tau_R(N) \propto N^2$
だったから

$$\boxed{\tau_p(N) = \frac{\tau_R(N)}{p^2} \propto \left(\frac{N}{p}\right)^2}$$

各ビーズの拡散を考える…

各ビーズがばらばら（繋がっていない）場合



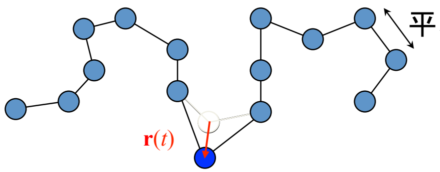
$$\left\langle \mathbf{r}(t)^2 \right\rangle \sim D_1 t$$

$D_1 \equiv \dfrac{k_B T}{\zeta}$ 単独のビーズの拡散係数

ζ = 1個のビーズの摩擦係数

分子鎖中のビーズの拡散

他のビーズは静止しているとすると...

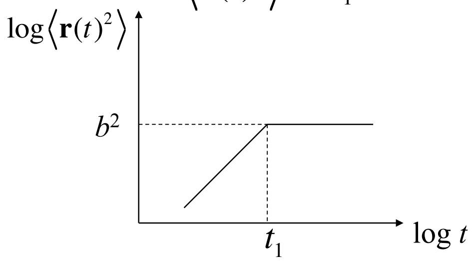


$\mathbf{r}(t)^2$ が b^2 程度になる時間 t_1
までは自由に拡散出来る

$$\left\langle \mathbf{r}(t)^2 \right\rangle \sim D_1 t$$

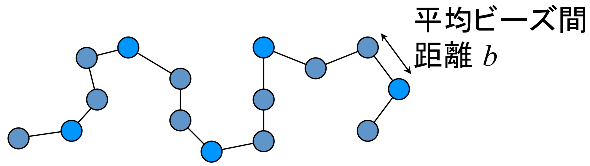
$$\left\langle \mathbf{r}(t_1)^2 \right\rangle \sim D_1 t_1 \sim b^2$$

$$t_1 \sim \frac{b^2}{D_1} \sim \frac{\zeta b^2}{k_B T}$$

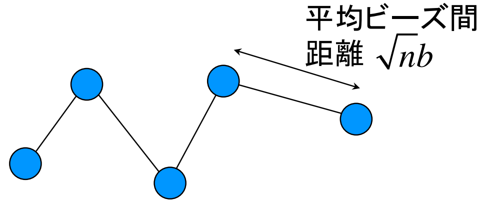


より遠くまで拡散するには、
周囲のビーズも一緒に動かなければならない

n個程度のビーズをまとめて新しいビーズとみなす：



$$k = \frac{3k_B T}{b^2}$$



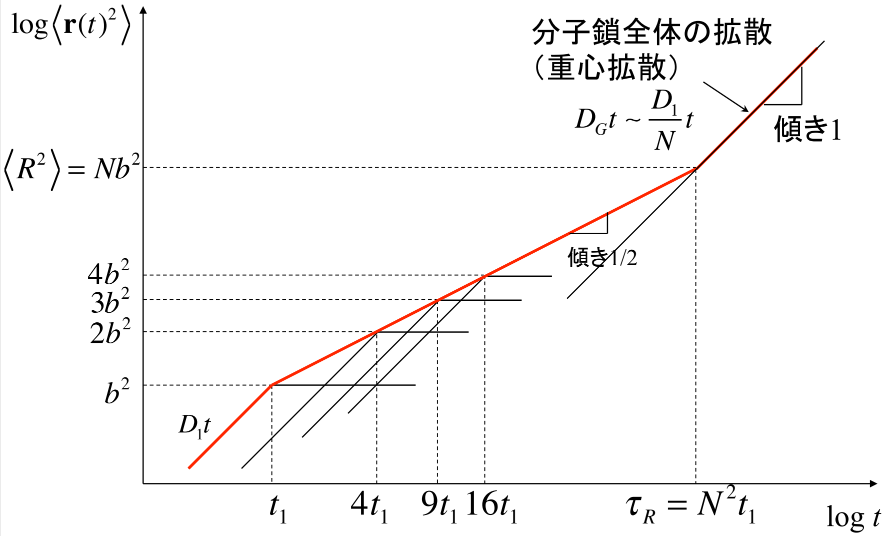
$$k_n \sim \frac{3k_B T}{nb^2} \qquad \zeta_n \sim n\zeta$$

$$D_n \sim \frac{k_B T}{n\zeta} \sim \frac{D_1}{n}$$

$\mathbf{r}(t)^2$ が nb^2 程度になる時間 t_n までは $\left\langle \mathbf{r}(t)^2 \right\rangle \sim D_n t$

$$D_n t_n \sim nb^2 \quad \Rightarrow \quad \boxed{t_n \sim n^2 t_1}$$

Rouse鎖中のビーズの拡散



Rouseモデルの緩和弾性率

各ノーマルモードが Maxwell 要素になる

$$G(t) = \nu k_B T \sum_{p=1}^{N-1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) = \nu k_B T \sum_{p=1}^{N-1} \exp\left(-\frac{2p^2 t}{\tau_R}\right)$$

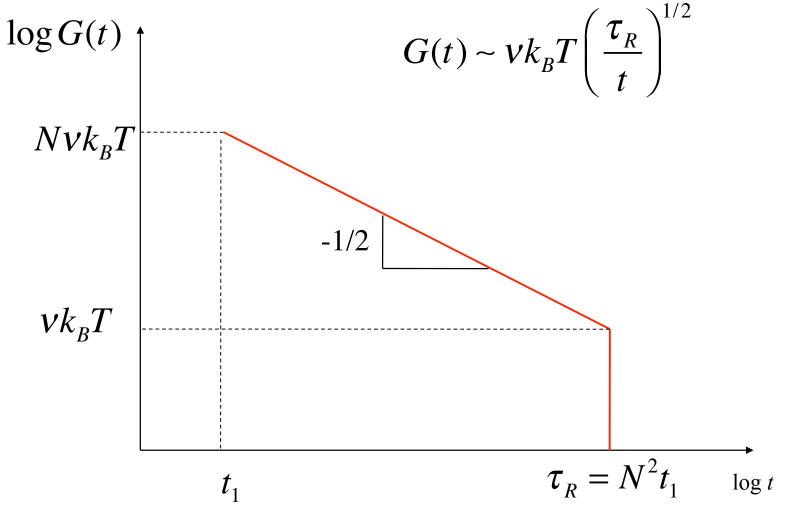
$t_1 \ll t \ll \tau_R$ の場合

$$\frac{p^2 t}{\tau_R} < 1 \quad \text{つまり} \quad p < \left(\frac{\tau_R}{t}\right)^{1/2} \quad \text{を満たすモードが未緩和}$$

$$G(t) \sim \nu k_B T \left(\frac{\tau_R}{t}\right)^{1/2}$$

Rouseモデルの緩和弾性率

$$G(t) \sim \nu k_B T \left(\frac{\tau_R}{t} \right)^{1/2}$$



詳しい計算によると…

Rouse 緩和時間 $\tau_{\mathrm{R}} = \dfrac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T}$

緩和弾性率 $G(t) = \nu k_{\mathrm{B}} T \sum_{p=1}^{N-1} \exp\left(-\dfrac{2p^2 t}{\tau_{\mathrm{R}}} \right)$

粘度 $\eta_0 = \dfrac{\pi^2}{6} \nu k_B T \dfrac{\tau_{\mathrm{R}}}{2} = \dfrac{1}{36} \rho \zeta N b^2$

第1法線応力差係数 $\Psi_1(0) = 2A_G = \dfrac{\pi^4}{45} \nu k_B T \left(\dfrac{\tau_{\mathrm{R}}}{2} \right)^2$

重心拡散係数 $D_G = \dfrac{k_B T}{N\zeta}$ $\dfrac{6D\tau_{\mathrm{R}}}{\langle \mathbf{R}^2 \rangle} = \dfrac{2}{\pi^2}$

Rouse モデルの構成方程式

$$\sigma_{\alpha\beta}(t) = \int_{-\infty}^{t} M(t-t') B_{\alpha\beta}(t,t') dt'$$

$M(t) \equiv -\dfrac{dG(t)}{dt}$ memory function

$\mathbf{B} \equiv \mathbf{E}\mathbf{E}^{\dagger}$ Finger tensor

$E_{\alpha\beta}(t,t') \equiv \dfrac{\partial r_\alpha(t)}{\partial r'_\beta(t')}$ deformation gradient tensor

時刻 t' に $\mathbf{r}'(t')$ にあった流体粒子が時刻 t に $\mathbf{r}(t)$ 来る

ずり流動に適用すると

$$\Psi_1^{+}(t) = 2\int_0^t t' G(t') dt'$$

$$\Psi_2^{+}(t) = 0$$