

粘着技術とタッキファイナーの基礎 と応用展開

～ 第五章 「高分子の振る舞いについて」～

佐々木 裕¹

東亞合成株式会社

2024/2/15

¹hiroshi_sasaki@mail.toagosei.co.jp

① 高分子とは？

- 高分子は細くて長い
- 高分子は曲がって丸まる
- 高分子は互いに入り組んでいる

② 高分子の振る舞いの温度依存性

- 高分子のガラス転移
- 高分子のゴム状態
- 状態変化と緩和と損失弾性率

③ 高分子の相溶性

- 自由エネルギーによる系の記述
- FH 理論による混合の自由エネルギー変化
- 相互作用パラメタ (χ) と相図

① 高分子とは？

- 高分子は細くて長い
- 高分子は曲がって丸まる
- 高分子は互いに入り組んでいる

② 高分子の振る舞いの温度依存性

- 高分子のガラス転移
- 高分子のゴム状態
- 状態変化と緩和と損失弾性率

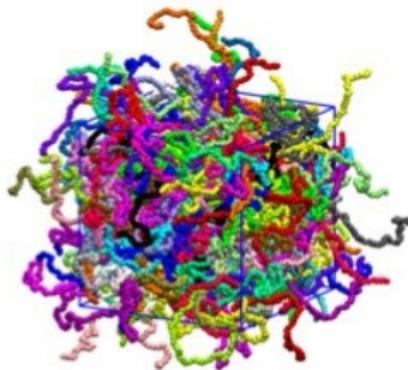
③ 高分子の相溶性

- 自由エネルギーによる系の記述
- FH 理論による混合の自由エネルギー変化
- 相互作用パラメタ (χ) と相図

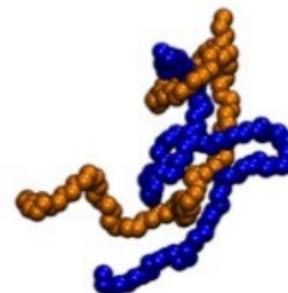
高分子とは？

高分子の性質

- 「細くて」、「長くて」、「丸まった」
- グニャグニヤ蠢くひものようなもの

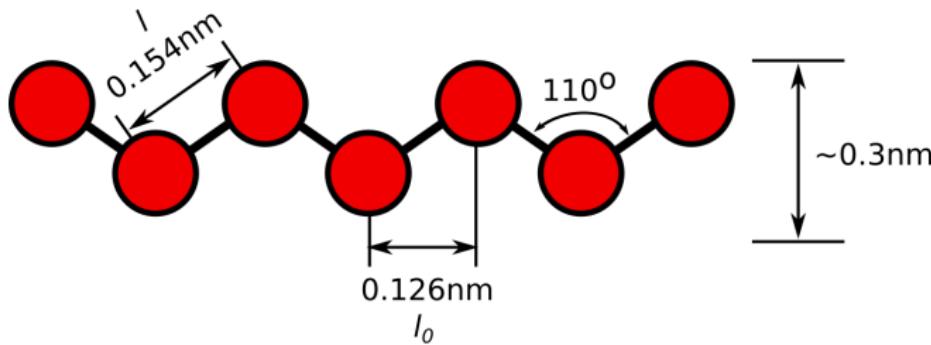


ポリエチレン分子の塊



ポリエチレン分子同士が
絡まる様子

高分子は細くて長い

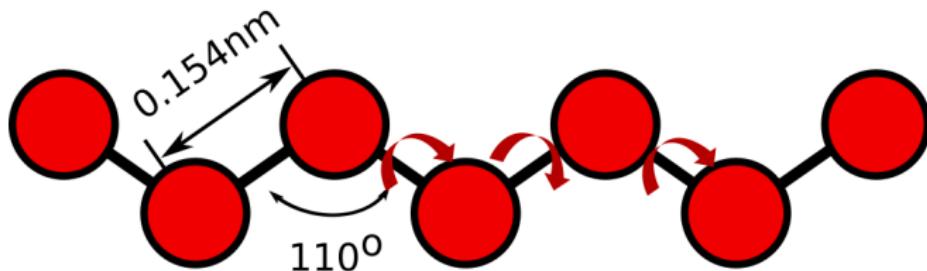


分子量 $M_n=100,000$ のポリエチレン

- 炭素数 $n = \frac{M_n}{14} \simeq 7000$
- 全長 $L_{max} = \frac{n}{l_0} \simeq 900 \text{ nm} = 0.9 \mu$

直径を 1 mm に拡大すると、全長は 3 m に相当

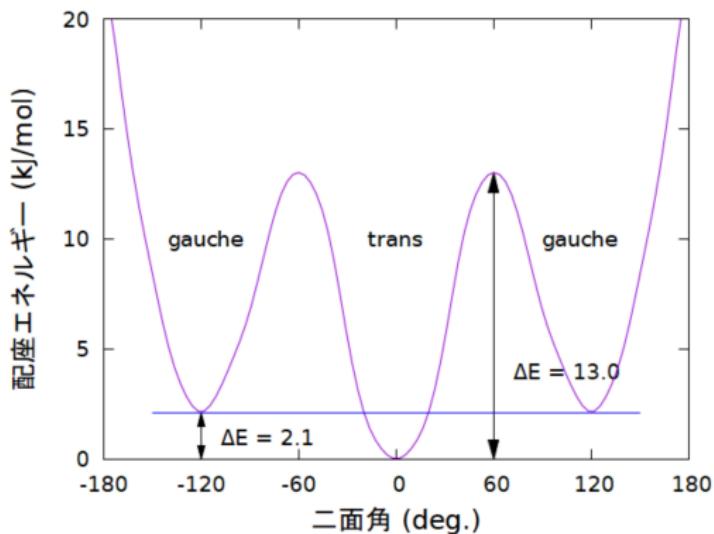
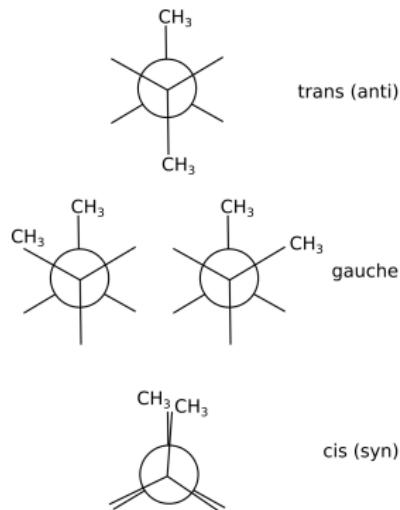
高分子は曲がる



- 結合長や結合角は、ほとんど変化しない。
- 結合周りの回転は頻繁に生じる。
- トランス状態ではまっすぐに。
- ゴーシュが生じると鎖は曲がる。

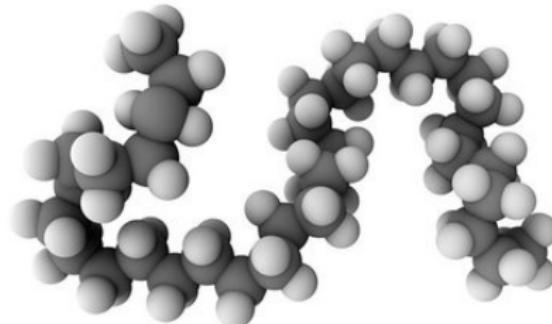
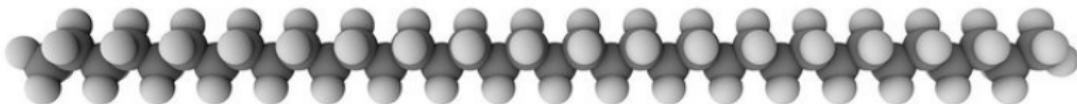
何故、高分子は曲がるのか？

回転異性体：トランスとゴーシュ



高分子はクルクルと丸まる

- 上の絵は、すべての結合がトランス状態
- ゴーシュが入ってくると曲がって、丸まる。



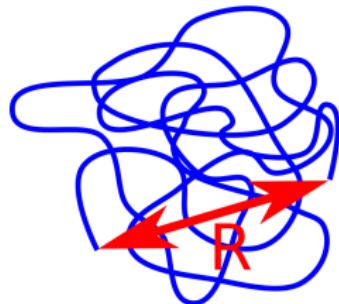
高分子の大きさの見積もり

高分子の大きさは、鎖の末端をつないだ末端間ベクトル \mathbf{R} で表される。

$$\langle R^2 \rangle_0 = C_\infty n l^2 \propto n$$

n = 主鎖に沿った結合の数

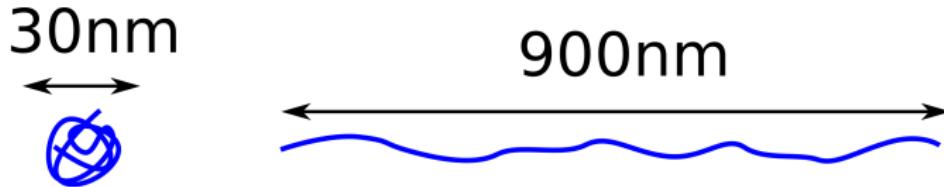
\mathbf{R} は、結合の数の $\frac{1}{2}$ 条に比例。 \Leftrightarrow 分子量が十倍になっても、大きさは約三倍。



分子量 100,000 のポリエチレンでは、

$$\begin{cases} C_\infty = 6.7 \\ l = 0.154\text{nm} \\ n \simeq 7000 \end{cases} \rightarrow \mathbf{R} \simeq 30\text{nm}$$

高分子は互いに入り組んでいる



直径 $D = 30\text{nm}$ の球に含まれる分子鎖の本数

$$\frac{\text{球の質量}}{\text{分子鎖一本の質量}} = \frac{\frac{4\pi}{3} \left(\frac{D}{2}\right)^3 \rho}{\frac{M}{N_A}} \simeq 80$$

上記の計算の意味は、一本の鎖が占めるはずの体積の中に他の鎖が約 80 本存在するということであり、非常に入り組んだ状態になっている。

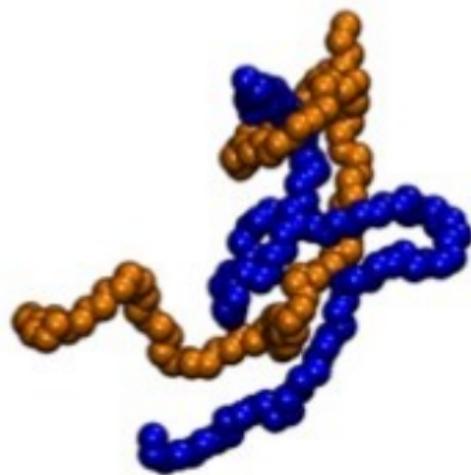
高分子とは?
高分子の振る舞いの温度依存性
高分子の相溶性

高分子は細くて長い
高分子は曲がって丸まる
高分子は互いに入り組んでいる

高分子の絡み合いのイメージ



多数の高分子鎖のイメージ



二本の高分子鎖の絡み合い

「高分子とは」のまとめ



- 高分子は細くて、長い
 - 細くて長い紐のようなもの
- 高分子は曲がる
 - 二面角がゴーシュになると曲がる
 - 結果としてくるくると丸まる
- 高分子は互いに入り組んでいる
 - 丸まった球の中に他の鎖が多数入り込む
 - 非常に入り組んだ絡み合い

1 高分子とは？

- 高分子は細くて長い
- 高分子は曲がって丸まる
- 高分子は互いに入り組んでいる

2 高分子の振る舞いの温度依存性

- 高分子のガラス転移
- 高分子のゴム状態
- 状態変化と緩和と損失弾性率

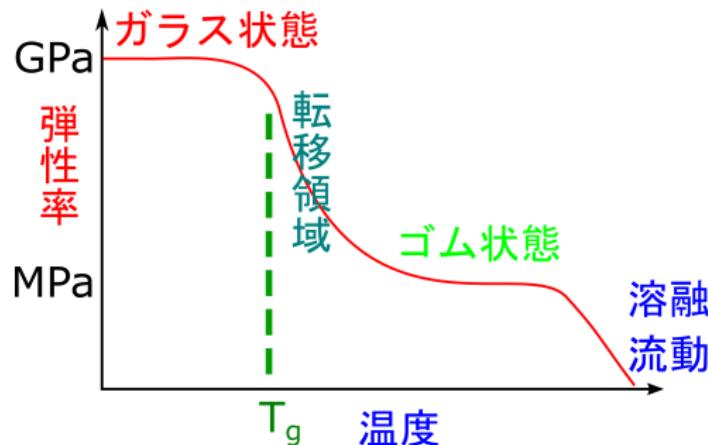
3 高分子の相溶性

- 自由エネルギーによる系の記述
- FH 理論による混合の自由エネルギー変化
- 相互作用パラメタ (χ) と相図

高分子の力学特性の温度依存性

教科書に示されている一般的な温度依存性

- T_g 以下で、 ガラス状態 ⇌ 硬い固体
- 転移領域を経て、 ゴム状態 ⇌ 柔らかい固体
- より高温で、 溶融・流動 ⇌ 液体

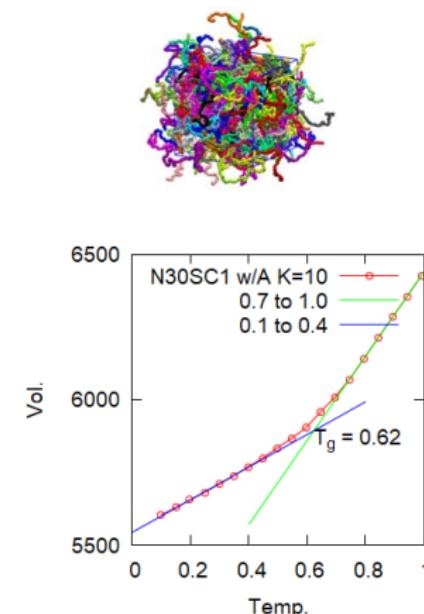
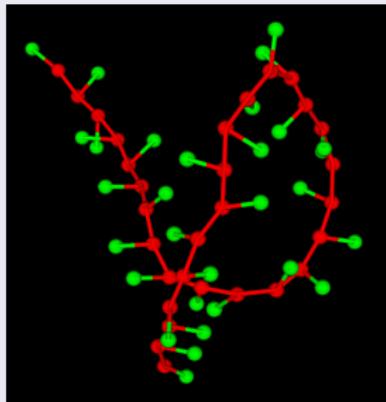


高分子のガラス転移

- MD シミュレーションで高分子のガラス転移を検討
- システムの体積変化を縦軸に

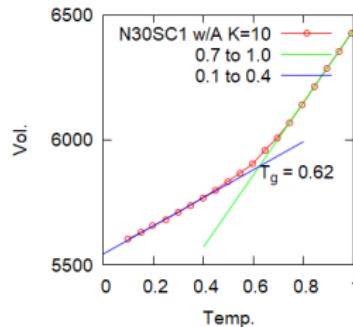
使用したポリマー

- $N=30$
- 側鎖あり



T_g 前後での運動性の変化

T_g 以上で運動性が大きく変化 ⇔ 粘性項が増大



T_g 以下の
凍結状態

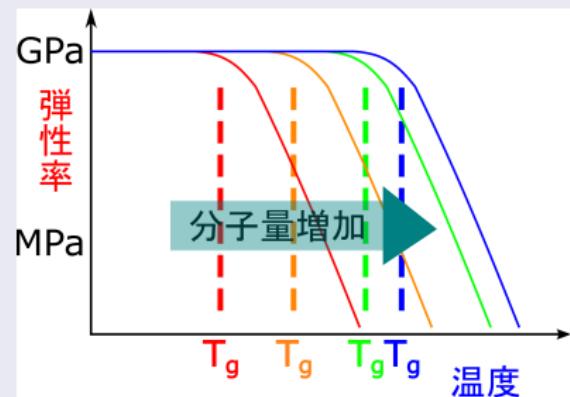
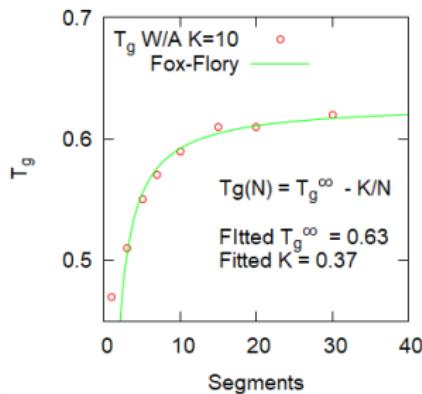
T_g 以上の
自由な運動

低分子領域でのガラス転移の振る舞い

MD シミュレーション

- 連鎖延長で T_g 上昇し、数十個程度で収束
- Flory-Fox の式とよく一致

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{K}{Mn}$$



アクリル系材料のガラス転移温度の比較

アクリレートおよびメタクリレート類のガラス転移温度(T_g)を右図に示した。

- 同一のアルコールからのエステルでは、メタクリルエステルの方が何十度も高温。
- 直鎖状の置換基が伸びれば、 T_g は低下。
- バルキーな置換基で上昇。

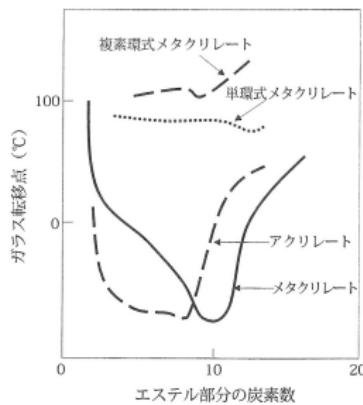


図1 ポリマー T_g とアルコール成分の関係

「機能性アクリレートの選び方・使い方 事例集」
第2章第2節 技術情報協会

高分子混合物のガラス転移温度

Fox の式

- 高分子混合物のガラス転移温度を記述
- 前述の Flory-Fox の式からの拡張により提案
- 類似のポリマーの場合を想定していたが、相溶するものであれば適応可
- 溶媒や可塑剤と呼ばれる低分子でも適応可

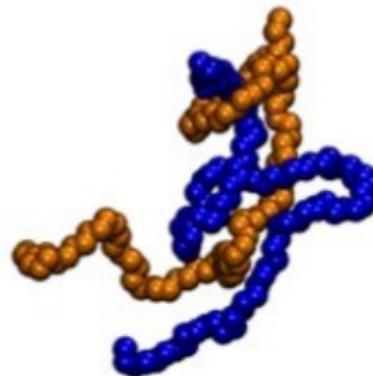
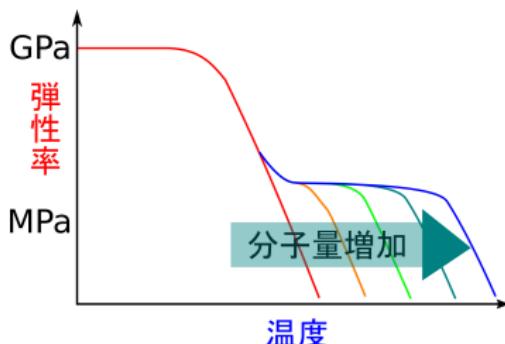
$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}}$$

w_1, w_2 はそれぞれの重量分率

高分子のゴム状態

ゴム状態の分子量依存性

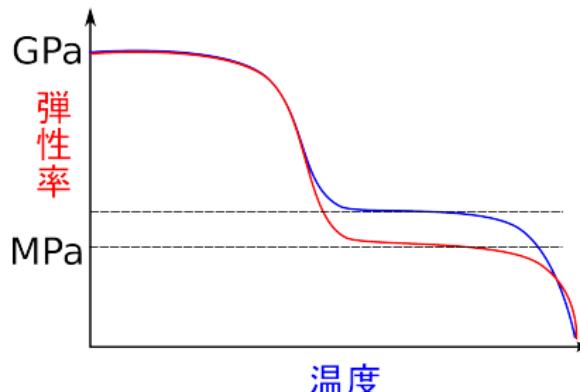
- 重合度が低いと、 T_g 以上で直ちに流動
- 更なる高分子量化で、ゴム領域が高温化
- 互いの鎖が絡み合って束縛するため、ネットワークのように振る舞う。



高分子のゴム状態での弾性率

- 弾性率が一定となったゴム状態をラバープラトー
- この弹性的振る舞いはポリマー鎖のエントロピー由来
- このときの弾性率はポリマー鎖の数密度 ν に比例
- 溶媒や可塑剤と呼ばれる低分子の添加で弾性率低下

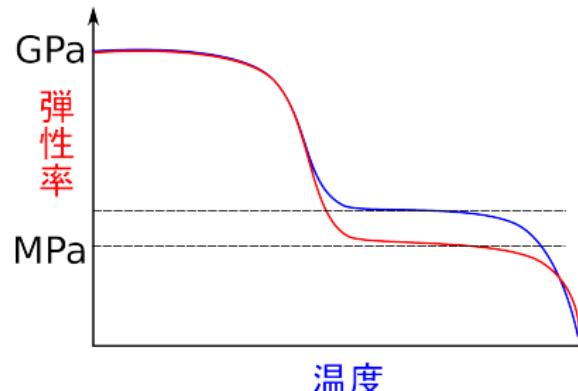
$$G' \propto \nu k_B T$$



高分子のゴム状態での弾性率

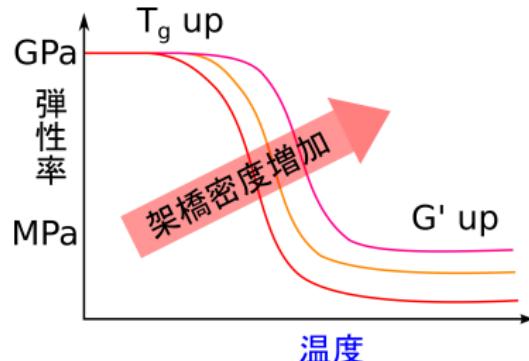
- ラバープラトーの弾性率は絡み合い状態に依存
- よく絡むポリマーの弾性率は高い（青線）
- 絡み合い点間の分子量 M_E と弾性率は反比例

$$G' \propto \frac{1}{M_E}$$



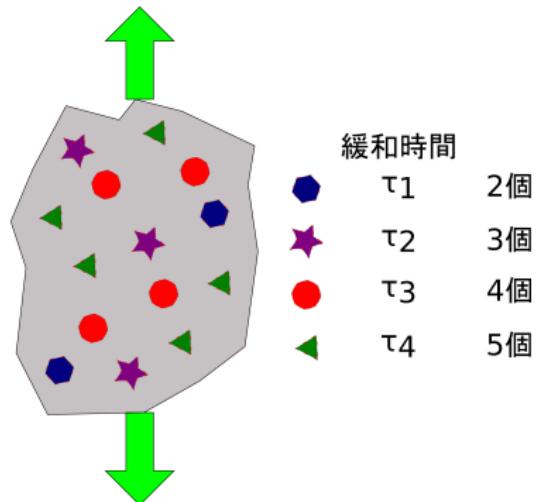
高分子を化学的に橋架すると

- ガラス転移温度が上昇
 - ポリマー鎖の運動性が低下してガラス化しやすくなる
- それに伴い、ゴム領域での弾性率も上昇
 - 架橋点間の鎖の数が増加し ν が増加
- 流動化温度も上昇



高分子の複数の緩和時間

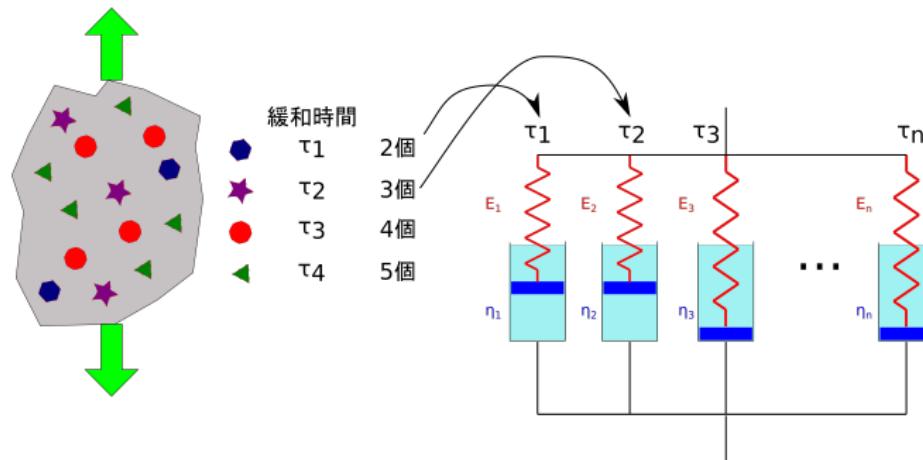
- 実際の物質の内部は、大抵の場合、均一とは言えないことが多い。
- その結果として、マクロには複雑な緩和挙動を示す。
- 仮想的に、内部に**複数の緩和時間**を考えよう。
- 右図のように**モデル化**できる。



複数のマックスウェルモデル

一般化マックスウェルモデル

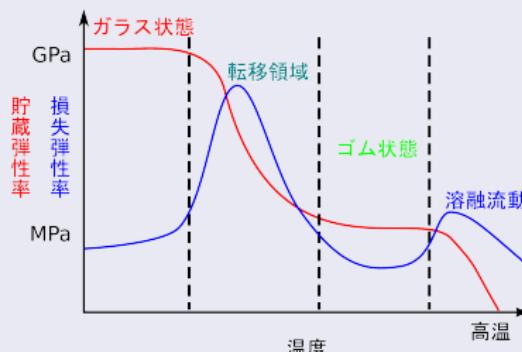
- それぞれの緩和時間に対応するように、複数のマックスウェルモデルを想定し、
- すべてを、並列に連結。



高分子での緩和

たとえば、温度分散測定において

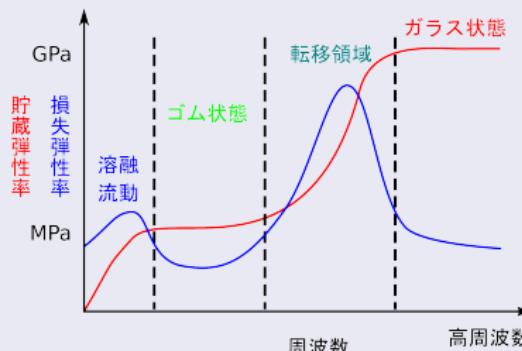
- ガラス状態からの転移領域において
 - 高分子鎖の運動性が大きく変化
 - 貯蔵弾性率が大きく低下
 - 同時に損失弾性率が極大を示す
- 溶融流動においても同様な振る舞い



高分子での緩和

周波数分散でも同様

- ガラス状態からの転移領域において
 - 高周波では動けなかった運動が動き出す
 - 同時に損失弾性率が極大を示す
- 温度分散を左右反転したような形に注意
 - 低温は高周波（短時間）の振る舞いに相当



「高分子の振る舞いの温度依存性」のまとめ



- 高分子のガラス転移
 - この温度で運動性が大きく変化
 - オリゴマー領域では分子量に依存して変化
- 高分子のゴム状態
 - 絡み合いが生じると流動できずにゴム状態
 - ラバープラトーの弾性率は鎖の数密度に比例
- 状態変化と緩和と損失弾性率
 - ガラス転移や流動において
 - 多様な緩和現象が生じ、損失弾性率が極大
 - 周波数分散でも同様な振る舞い

1 高分子とは？

- 高分子は細くて長い
- 高分子は曲がって丸まる
- 高分子は互いに入り組んでいる

2 高分子の振る舞いの温度依存性

- 高分子のガラス転移
- 高分子のゴム状態
- 状態変化と緩和と損失弾性率

3 高分子の相溶性

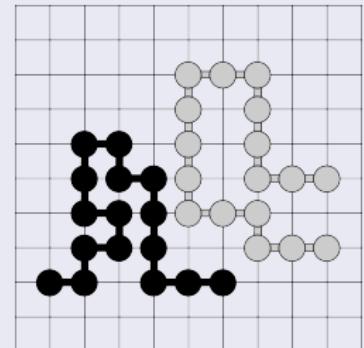
- 自由エネルギーによる系の記述
- FH 理論による混合の自由エネルギー変化
- 相互作用パラメタ (χ) と相図

自由エネルギーによる系の記述

- 系の有り様を記述可能
- 高分子は鎖が長いことに起因してエントロピー項の寄与が小さいため、丁寧な議論が必要

高分子特性を考慮した Flory-Huggins 理論

- ポリマーを同一体積のセグメントの連鎖で形成
- 格子状にポリマー鎖を配置
- 混合による体積変化はない
- 最近接格子点上のセグメント間にのみ相互作用エネルギー



FH 理論による混合の自由エネルギー変化

格子モデルでの混合自由エネルギー変化

$$\begin{aligned}f_{mix} &= \frac{F_{mix}}{\Omega k_B T} \\&= \left\{ \frac{\phi_A}{N_A} \log \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \log \phi_B \right\} + \chi \phi_A \phi_B\end{aligned}$$

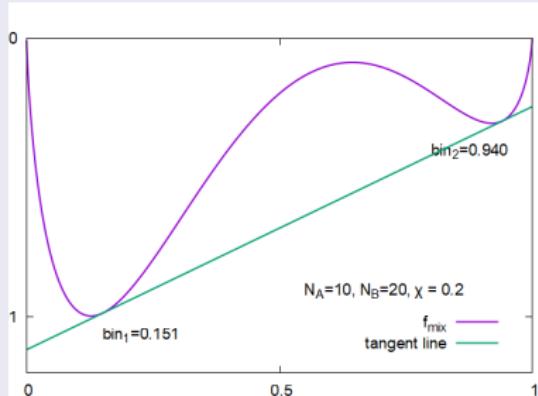
第一項：エントロピー、第二項：内部エネルギー

- ポリマー A と B を混合 (セグメント数が N_A, N_B)
- ϕ_A, ϕ_B はそれぞれのポリマーの体積分率
- χ はセグメント同士の相互作用パラメタ

混合自由エネルギー曲線と相図

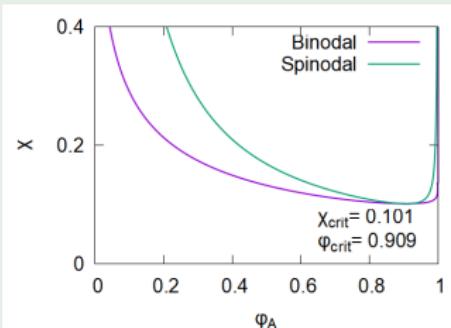
自由エネルギー曲線の例

- 極小値一つ \Rightarrow 一様混合
- 極小値が二つ \Rightarrow 相分離
- 接点がバイノーダル組成



相図とは

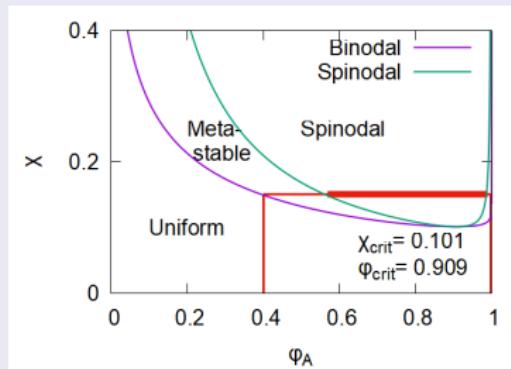
- 多数の χ パラメタ
- $\phi - \chi$ 平面上で
- 任意組成 (χ, ϕ) の振る舞いを記述



相互作用パラメタ (χ) と相図

相図の読み方

- スピノーダル線の内側ならば自発的に相分離
 - 二相での体積分率はバイノーダル線上の値
 - たとえば、 $\chi = 0.15$ の場合は図中の赤線
 - スピノーダルの内側（太赤線）はどこでも同じふるまい
- バイノーダル線の外側ならば一様溶解



「高分子の相溶性」のまとめ



- 自由エネルギーによる系の記述
 - 高分子の混合においても自由エネルギー
 - 鎖の配置を考慮してエントロピーを議論
- FH 理論による混合の自由エネルギー変化
 - セグメント間相互作用を χ パラメタ
 - 鎖長に依存してエントロピー項が変化
- 相互作用パラメタ (χ) と相図
 - 相図は χ パラメタを縦軸、体積分率を横軸に、系の振る舞いを記述
 - 任意の組成の混合物の相分離の有無、および、それぞれの相での組成