

粘着技術とタッキファイヤーの基礎 と応用展開

～ 第三章 粘着特性の理解に必要な物理について ～

佐々木 裕¹

東亜合成株式会社

¹hiroshi_sasaki@mail.toagosei.co.jp

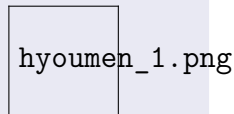
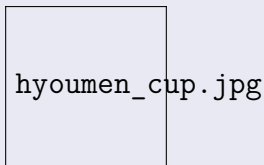
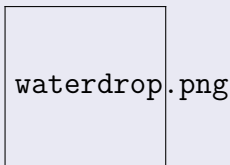
表面張力と濡れ、そして、相溶性
動的粘弾性について
高分子の振る舞いについて

表面張力と濡れ
相溶性と溶解度パラメタ
混合状態を自由エネルギーから理解

表面張力の古典的な理解

自然現象の観察から

- 葉の上の水滴の形が丸くなること
- コップいっぱいの水がフチを越えて盛り上がること
- 一円玉が水に浮かぶこと



上記の現象から、力として理解

- 液体の表面に張り詰めた力をイメージ
- 表面を小さくしようとする力とも考えられた
- 「表面の1cmの長さを横切る力 (mN/m)」と定義

Young 式のイメージ

Young 式は、力の釣り合いを考えたもの

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL}$$

- γ_{SV} は固体 ⇔ 空気
- γ_{LV} は液体 ⇔ 空気
- γ_{SL} は液体 ⇔ 固体
- 液滴を縮める力 ($\gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL}$) と広げる力 (γ_{SV}) の釣り合い

young.png

濡れのイメージ

接触角 θ で濡れを理解

- $\theta = 90^\circ$: γ_{LV} の寄与はない。
- $\theta < 90^\circ$: 固体は気体と接するよりも液体の方が好き。
- $\theta > 90^\circ$: 固体は気体と接するほうが居心地がいい。

young.png

仕事量としての解釈

- コの字形の枠と可動する棒の間に張られた液体の膜を考える。
- 可動する棒には表面に平行に、膜を収縮させる向きに力 F が働く。
- この力と釣り合うように微小長さ Δx だけ引き伸ばす。
- **液表面を単位面積広げる仕事量**を表面エネルギーと定義

maxwells-frame.jpg

Maxwell の枠

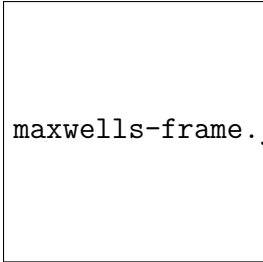
表面エネルギーの定義

表面エネルギー = 液表面を単位面積広げるエネルギー

$$= \frac{\Delta x \cdot F}{\Delta x \cdot L}$$

仕事量としての解釈

- コの字形の枠と可動する棒の間に張られた液体の膜を考える。
- 可動する棒には表面に平行に、膜を収縮させる向きに力 F が働く。
- この力と釣り合うように微小長さ Δx だけ引き伸ばす。
- **液表面を単位面積広げる仕事量**を表面エネルギーと定義



maxwells-frame.jpg

Maxwell の枠


近代的な表面張力の理解

- 単位長さあたりの力 (N/m) ではなく
- 単位面積あたりの仕事量 (J/m^2)

同じ次元

表面張力（表面エネルギー）の分子論的な理解

- 液体内部の一分子に着目すると、
 - 周囲を他の分子に取り囲まれている
 - 相互に分子間力を及ぼし合っている
 - エネルギー的に低い安定状態
- 表面の分子は上に分子が存在しない
 - 内部の分子よりも高エネルギー状態
 - 表面を小さくしたい力が発生
 - 他の分子に相互作用しうる過剰なエネルギーを持っている
 - これを表面エネルギーとして理解すれば良い



surface.png

Dupré の接着仕事

- 物体 1 と 2 が界面で接している状態
- 引き離すと新たに 2 つの表面が生成
- 離脱前後での界面エネルギーの差が
分離に必要なエネルギーとなる。
- これを **接着仕事** と考える。

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

settyaku_shigoto.p

Dupré の接着仕事

- 物体 1 と 2 が界面で接している状態
- 引き離すと新たに 2 つの表面が生成
- 離脱前後での界面エネルギーの差が
分離に必要なエネルギーとなる。
- これを **接着仕事** と考える。

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

settyaku_shigoto.p

Young-Dupré の式

一方が液体であった場合、Young 式を用いて、

$$\begin{aligned} W_a &= \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \\ &= \gamma_{LV} + (\gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL}) - \gamma_{SL} \\ &= \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \end{aligned}$$

「表面張力と濡れ」のまとめ

- 表面張力の古典的理解
 - 液体の表面に張り詰めた力をイメージ
 - 表面を小さくしようとする力とも
- 濡れについて
 - Young 式は力の釣り合いを考えた
 - 固体表面で気・液・固の三者
- 近代的には仕事量として理解
 - 表面エネルギーとして解釈
 - 分子の相互作用が気液界面でバランスが変化
 - 接着仕事にも繋がしやすい

自由エネルギーによる系の記述

物質の安定な状態とは？

- 熱力学によれば、「自由エネルギーが最小となる状態」
- 以下 Gibbs の自由エネルギー G の表式
 - エンタルピー：内部エネルギーと定圧下での変化に伴う仕事との和
 - エントロピー：系の変化に伴う自由度の変化を表す指標

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ &= \text{エンタルピー項} - \text{エントロピー項} \end{aligned}$$

- 自由エネルギーが減少する方向に物事は進む。
ただし、外的な作用があればそうなるとは限らないが。

異種の液体が溶け合うということは？

混合の自由エネルギー変化 ΔG

A, B の二相を混合する際の自由エネルギー変化は？

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_{mix} - (G_A + G_B) \\ &= \text{エンタルピー変化量} - T \times \text{エントロピー変化量} \\ &= \Delta H - T\Delta S\end{aligned}$$

溶け合うということは？

- 混合で自由エネルギーが低下⇒ 安定な状態
- 溶解の条件： $\Delta G < 0$

溶解度パラメタ Solubility Parameter

Hildebrand の溶解度パラメタ: SP 値 δ

- 似たもの同士が溶けやすいという経験則
- Hildebrand が**正則溶液（単純化した理想状態）**で提唱
 - 理想溶液；混合によっても、エンタルピー、エントロピーともに変化しない \Leftrightarrow 混合で溶解
 - 正則溶液；エントロピーは変化しないが、エンタルピー変化を考慮

$$\Delta H = \phi_A \phi_B V (\delta_A - \delta_B)^2$$

where ϕ_A, ϕ_B ; volume fraction

V ; Volume of System

- SP 値が近いものが相溶する（実際には例外も多い）

溶解度パラメタ Solubility Parameter

Hildebrand の溶解度パラメタ: SP 値 δ

$$\Delta H = \phi_A \phi_B V (\delta_A - \delta_B)^2$$

where ϕ_A, ϕ_B ; volume fraction

V ; Volume of System

- 溶解度の目安となるパラメタを分子間力から定義

$$\delta = (\text{凝集エネルギー密度: CED})^{1/2}$$

溶解度パラメタ Solubility Parameter

Hildebrand の溶解度パラメタ: SP 値 δ

$$\Delta H = \phi_A \phi_B V (\delta_A - \delta_B)^2$$

where ϕ_A, ϕ_B ; volume fraction

V ; Volume of System

- 溶解度の目安となるパラメタを分子間力から定義

$$\delta = (\text{凝集エネルギー密度: CED})^{1/2}$$

CED.png

溶解度パラメタ Solubility Parameter

Hildebrand の溶解度パラメタ: SP 値 δ

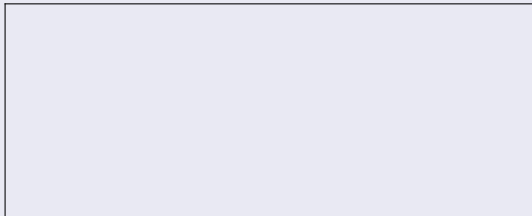
$$\Delta H = \phi_A \phi_B V (\delta_A - \delta_B)^2$$

where ϕ_A, ϕ_B ; volume fraction

V ; Volume of System

- 溶解度の目安となるパラメタを分子間力から定義

$$\delta = (\text{凝集エネルギー密度: CED})^{1/2}$$



凝集エネルギー密度

凝集エネルギー密度 (CED; Cohesive Energy Density)

- 単位体積あたりの蒸発に必要なエネルギーのイメージ
- 凝集状態にある分子、原子を無限遠にまで引き離すのに必要なエネルギーを体積で割ったもの
- 蒸発エンタルピー ΔH_v から蒸発に必要な仕事 (RT) を差引く

$$\text{CED} = \frac{\Delta H_v - RT}{\nu}$$

ΔH_v は蒸発エンタルピー、

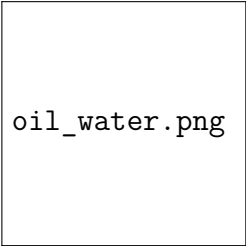
R は気体定数、 T は温度、 ν はモル体積

「相溶性と溶解度パラメタ」のまとめ

- 自由エネルギーによる系の記述
 - 自由エネルギーはエンタルピーとエントロピーとで記述される
 - 自由エネルギーが減少する方向に物事は進む
 - 正確には平衡状態で自由エネルギーが最小化
- 異種の液体が溶け合うためには
 - 混合による自由エネルギー変化を考える
 - 単純化した正則溶液で Hildebrand が溶解度パラメタ
 - 溶解度パラメタが近いものが相溶する
 - 溶解度パラメタを凝集エネルギーから定義

相溶と非相溶

- 「水と油」は非相溶
- 互いにまったく溶け合わないの？
 - 水層中の油は 0 なの？
 - 油層中の水は？
- 溶ける溶けないの議論では不十分

A rectangular box containing the text "oil_water.png". This likely represents a missing image of an oil-water mixture.

oil_water.png

相溶と非相溶

- 「水と油」は非相溶
- 互いにまったく溶け合わないの？
 - 水層中の油は 0 なの？
 - 油層中の水は？
- 溶ける溶けないの議論では不十分

oil_water.png

「層」と「相」

- 層 (layer) : 一般に用いられる状態を表す言葉
厚みをもつ構造体を表す
- 相 (phase) : 熱力学で用いる用語
組成や物理状態が均一となるような物質の形態

相溶と非相溶

- 「水と油」は非相溶
- 互いにまったく溶け合わないの？
 - 水層中の油は 0 なの？
 - 油層中の水は？
- 溶ける溶けないの議論では不十分

oil_water.png

「層」と「相」

- 層 (layer) : 一般に用いられる状態を表す言葉
厚みをもつ構造体を表す
- 相 (phase) : 熱力学で用いる用語
組成や物理状態が均一となるような物質の形態

「熱力学的にもう少しの考察が必要！」

自由エネルギーの濃度依存性について

対象のなる系の条件

- 化学的な性状の異なる、A成分とB成分を混合
- 温度、体積、粒子数が一定で系の体積は V
- A成分の体積分率を ϕ とし、B成分は $1 - \phi$
- 仮想的に任意の組成で一様に混合可能とする
- 自由エネルギー密度 $f(\phi) = \frac{F_{uni}(\phi)}{V}$ で状態を評価

自由エネルギー曲線

- $f(\phi)$ は ϕ により定まる $(\phi, f(\phi))$ 平面上の曲線
- 系中の一部份の局所的な状態を考える
 - 濃度ゆらぎが生じて一様状態から変化したとき、
 - 局所的な状態は f_{local} と $f(\phi)$ との大小関係から決まる

二相分離を考えてみると

- 一様混合
 - 「仕込み濃度の組成」で一様に存在。
- 二相分離
 - α 相と β 相との二つの相に分離。
 - それぞれの相において、
各成分が「仕込み濃度とは異なる濃度で一様に混合」
 - 界面は無視する。

$$f_{local}(\phi) = \frac{f(\phi_\alpha) - f(\phi_\beta)}{\phi_\alpha - \phi_\beta}(\phi - \phi_\beta) + f(\phi_\beta)$$

自由エネルギー密度曲線の形状による場合分け

下に凸な場合

- 局所的に ϕ_α と ϕ_β に濃度ゆらぎが生じて相分離
- $f_{local}(\phi)$ は図中の赤い線上の値
- 一様状態の $f(\phi)$ と比べ
 $f_{local}(\phi) > f(\phi)$
- 局所的な分離は自由エネルギー密度の上昇

freeEform_2.png

自由エネルギー密度曲線が下に凸な場合

- 仕込み濃度のままで一様混合状態を維持する方が安定
- 相分離は生じない

自由エネルギー密度曲線の形状による場合分け

上に凸な場合

- $f_{local}(\phi)$ は図中の赤い線上の値
- 一様状態の $f(\phi)$ と比べ
 $f_{local}(\phi) < f(\phi)$
- 局所的に分離したほうがは自由エネルギー密度が低下

freeEform_3.png

自由エネルギー密度曲線が上に凸な場合

- ゆらぎが生じれば相分離することで安定化
- 相分離は自発的に生じる

理論上は互いの相にも、もう溶解しない、

共存組成について

共存組成となる場合

- 自由エネルギー曲線の一部が上に凸になった場合、
- 「自由エネルギー曲線上において共通接線が引ける」

導出の説明は省略

freeEform_4.png

共存組成とは

- $\phi_\alpha < \phi < \phi_\beta$ となる仕込みの

「混合状態と相図の理解」のまとめ

- 相溶と非相溶
 - 単純に溶ける溶けないの議論では不十分
 - 混合状態の詳細な理解には熱力学的考察が必要
- 自由エネルギーの濃度依存性について
 - 自由エネルギーは $(\phi, f(\phi))$ 平面上の曲線
 - 下に凸な場合⇔ 相分離は生じない
 - 上に凸な場合⇔ 相分離は自発的に生じ、理論上は互いの相にまったく溶解しない
 - 自由エネルギー曲線の一部が上に凸
 - 共存組成となる
 - 互いの相に一定量溶解して相分離

表面張力と濡れ、そして、相溶性
動的粘弾性について
高分子の振る舞いについて

粘弾性とは？
粘弾性体の動的な刺激への応答
粘弾性スペクトルについて

レオロジーのやり方



レオロジーのやり方

レオロジーとは、物質に刺激を与えてその応答を評価観察することで、その特性を評価できるのでした。
ここでは、物質の力学的な応答である弾性と粘性について検討を進めます。

Rheo_method.png

- 力学的な刺激
 - 外力による物質の変形
- 変形の結果として
 - 応力が発生
- 弾性と粘性

固体と液体の応答について

固体のモデル		液体のモデル	
応力はひずみに比例 応力 = 弾性率 × ひずみ		応力はひずみ速度に比例 応力 = 粘度 × ひずみ速度	
比例定数が弾性率 弾性率の単位は、[Pa]		比例定数が粘度 粘度の単位は、[Pa·s]	
			
力の釣り合い		時間の因子が重要	

各種の応答特性の分類

- 図の左側が弾性応答
- 右側が流動特性
- 単純に二分されるわけでもなく、**粘性と弾性を併せ持ったもの**が多く存在。

粘弾性について

粘弾性とは？

- 液体の流れる性質「粘性」と、
- 固体の変形する性質「弾性」を
- 合わせ持つ複雑な性質が、
- 「粘弾性」という事になります

単純に考えて、

- 弾性を表すバネを用いたモデル
- 粘性を表すダッシュポットを用いたモデル
- 2つを組み合わせたモデル

マックスウェルモデル

マックスウェルモデルとは

- 弾性を表すバネと、
- 粘性を表すダッシュポットを、
- 直列に連結したモデル。
- 外部からの刺激に対して、
- それぞれのユニットが、
鍊成して応答

Maxwell_model.png

粘弾性における応力緩和

マクロには

- 物質にひずみを与えて、
- その状態に維持。
- 応力がしだいに減少。

stress_relux.png

ミクロには

- 居心地のいい状態にいた粒子が、突然、居心地が変化。
- 少しずつ、**居心地を改善**していく。

応力緩和の挙動

指数関数的減少とは？

- 下式をグラフに表すと、右図となる。

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

- 時間経過に伴い応力が減少し $t = \tau$ において

$$\begin{aligned}\sigma(\tau) &= \sigma_0 \exp(-1) \\ &= \frac{\sigma_0}{e}\end{aligned}$$

緩和時間とは、

時間の次元を持つ τ は、初期の $\frac{1}{e}$ となる時間

relux_3.png

緩和時間

$$(\text{緩和時間}) \tau = \frac{\eta}{E} \left(\frac{\text{粘度}}{\text{弾性率}} \right)$$

- 緩和時間とは
 - 弾性モデルにおける弾性率 E の単位は Pa
 - 粘性モデルにおける粘度 η の単位は Pa·s
 - その比となる τ は時間の次元 [T] を持ち
緩和時間と呼ばれます
 - 緩和時間とは、物質のひずみに対する力学応答が
指数関数的に減少するさまを表す特徴的な時間。
- 緩和時間の振る舞い
 - 弾性応答の性質を表す弾性率に反比例し
 - 粘性応答の度合いを表す粘度に比例します

粘弾性についてのまとめ

- 粘性と弾性についての再確認
 - 固体のモデルはバネ、液体はダッシュポット
 - 液体の粘性は「時間の因子が重要」
- 粘弾性のモデル化
 - 多くの物質は粘性と弾性を併せ持つ。
 - 粘弾性のモデルはバネとダッシュポットを直列したマックスウェルモデル
- 粘弾性の応答
 - ひずみを付与した応力緩和が特徴的
 - 緩和現象は緩和時間で説明できる。

動的な刺激に対する応答

- 刺激を加えて、その応答を評価する。
- 今回は、「動的な刺激」を与える。

Rheo_method.png

動的な刺激とは？

動的な刺激とは？

- 周期（繰り返し）的に時間変化するひずみ $\gamma(t)$
$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$
- ω は角周波数で、回転速度を表すスカラー量
$$\omega \equiv \frac{d\theta}{dt} = \frac{2\pi}{T} = 2\pi f$$
 - θ は角度 (単位：ラジアン)
 - T は周期 (単位：秒)
 - f は周波数 (単位：ヘルツ)
- 角周波数 ω について
 - θ が無次元量であるので、 ω の次元は T^{-1}
 - SI 単位は、ラジアン毎秒 (rad/s)
 - 角周波数は通常の周波数を単純に 2π 倍したもの

周期的な入力のイメージ

円運動 \Leftrightarrow 単振動 \Leftrightarrow 波動は等価

以下は、 $\sin(\omega t)$ 等の三角関数の組み合わせで記述できる。

動的な応答を評価する。

動的な刺激と応答の評価

- 入力したひずみに対応して出力する応力を評価
 - 入力：周期的な変形 $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$
 - 出力：変形に対応した応力 $\sigma(t)$
- 付与した刺激 $\gamma(t)$ と出力した応答 $\sigma(t)$ を比べる。
 - 同軸上に並べて比べる。
 - 直交する形で評価する。⇒ Lissajous 曲線
- 粘弾性測定の場合は、入力と出力の周期は同一。

Lissajous 曲線

リサージュ曲線 (Lissajous curve) とは？

- 互いに直交する二つの単振動を合成した平面図形。
 - 一般に入力を x 軸、出力を y 軸
 - オシロスコープでの周波数測定に用いられる。
 - 入出力信号の位相が安定しないと変化を繰り返す。
- “リサーチ” と表記されることもある。
- 「リサージュ図形」の Wiki へのリンク

Lissajou.png

- 安定した出力の例
$$x = A \cos(at)$$
$$y = B \sin(bt + \delta)$$

位相とは？



位相とは？

- 周期的に変動する波の位置情報を意味します。
 - 入力信号が正弦波 $A \sin(\omega t + \phi)$ で表されたとき、
 - 入力を表す変数（角度） $\omega t + \phi$ を指します。
 - ここで、 $t = 0$ の時の位相 ϕ を初期位相と呼びます。
- ちなみに、正弦波の一般式 $A \sin(\omega t + \phi)$ において、
振幅： A 、角周波数： ω 、初期位相： ϕ となる。

異なる波の位相を比較する場合、

- 一方が $A \sin(\omega_A t + \phi_A)$ 、他方が $B \sin(\omega_B t + \phi_B)$
- 初期位相 (ϕ_A, ϕ_B) の差 $\Delta\phi = \phi_B - \phi_A$ で評価
- $\Delta\phi$ が正の場合を位相進み、負を位相遅れと呼ぶ。

固体と液体の応答について

固体のモデル		液体のモデル	
応力は ひずみに比例 応力 = 弾性率 \times ひずみ		応力は ひずみ速度に比例 応力 = 粘度 \times ひずみ速度	
比例定数が弾性率 弾性率の単位は、[Pa]		比例定数が粘度 粘度の単位は、[Pa \cdot s]	
			
力の釣り合い		時間の因子が重要	

理想的な弾性固体の応答

弾性固体に周期的な変形を印加

- 弾性固体のモデル：バネ
- 周期的な変形を入力 \Leftrightarrow 同位相の応力が出力
入力： $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ \Leftrightarrow 出力： $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t)$

dynamic_Elast.png

理想的な弾性固体の応答

Lissajous 曲線から

- 入力ひずみと出力応力が比例
- 比例定数が弾性率 G

理想的な粘性液体の応答

粘性液体に周期的な変形を印加

- 粘性液体のモデル：ダッシュポット
- 周期的な変形を入力 \Leftrightarrow 位相が $\frac{\pi}{2}$ 進んだ応力が応答

$$\text{入力 : } \gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \Leftrightarrow \text{出力 : } \sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})$$

dynamic_Visco.png

理想的な粘性液体の応答

粘性液体に周期的な変形を印加

- 出力応力はひずみ速度に比例 $\Rightarrow \sigma(t) \propto \dot{\gamma}(t) = \frac{d}{dt}\gamma(t)$
- ひずみ速度はひずみの時間微分
 $\Rightarrow \frac{d}{dt}\gamma(t) = \frac{d}{dt}\gamma_0 \sin(\omega t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t)$
- 出力応力とひずみ速度は同位相で、比例定数が粘度 η

粘弾性体とマックスウェルモデル

- 大半の固体は、弾性と粘性を併せ持つ。
- この粘弾性を表すモデルがマックスウェルモデル

Maxwell_model.png

マックスウェルモデルとは

- モデル構成
 - 弾性を表すスプリングと、
 - 粘性を表すダッシュポットを、
 - 直列に連結したモデル。
- 力学的な応答
 - 外部からの刺激に対して、
 - それぞれが錬成して応答。

粘弾性体の応答

粘弾性体に周期的な変形を印加

- 粘性液体のモデル：バネとダッシュポットの組み合わせ
- 周期的な変形を入力 \Leftrightarrow 位相が δ 進んだ応力が応答
入力： $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ \Leftrightarrow 出力： $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$

dynamic_ViscoElast.png

粘弾性体の応答を分解すると

加法定理を用いて分解すると

- 加法定理は以下、 $A \sin(x + B) = A \sin(x) \cos(B) + A \cos(x) \sin(B)$
- このとき、入力 $\gamma_0 \sin(\omega t)$ への応答 $\sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$ は、
 - 入力と同位相の弾性応答 と
 - $\frac{\pi}{2}$ 位相の進んだ粘性応答に分解できる。

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \\ &= \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \\ &= \underbrace{\overbrace{\sigma_0 \cos(\delta)}^{\text{弾性由来の応力}} \sin(\omega t)}_{\text{入力と同位相の弾性応答}} + \underbrace{\overbrace{\sigma_0 \sin(\delta)}^{\text{粘性由来の応力}} \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})}_{\frac{\pi}{2} \text{ 位相の進んだ粘性応答}}\end{aligned}$$

弾性的な応答を表す貯蔵弾性率 G'

貯蔵弾性率 G'

- ひずみ $\gamma(t)$ と位相の揃った弾性的な応答応力 $\sigma_e(t)$ は、
 $\sigma_e(t) = \sigma_0 \cos(\delta) \sin(\omega t)$
- この弾性由来の応力をひずみ量で除して、
- 弾性的な応答に対応する貯蔵弾性率 G'

$$\begin{aligned} G' &= \frac{\text{弾性由来の応力}}{\text{ひずみ量}} \\ &= \frac{\sigma_0 \cos(\delta)}{\gamma_0} \end{aligned}$$

dynamic_rheo/dyn_rheo_ela.p

粘性的な応答を表す損失弾性率 G''

貯蔵弾性率 G'

- ひずみ $\gamma(t)$ から $\frac{\pi}{2}$ 位相の進んだ粘性的な応答応力 $\sigma_v(t)$ は、 $\sigma_v(t) = \sigma_0 \sin(\delta) \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})$
- この粘性由来の応力をひずみ量で除して、
- 粘性的な応答に対応する **損失弾性率 G''**

$$\begin{aligned} G'' &= \frac{\text{粘性由来の応力}}{\text{ひずみ量}} \\ &= \frac{\sigma_0 \sin(\delta)}{\gamma_0} \end{aligned}$$

dynamic_rheo/dyn_rheo_vis

損失正接 $\tan \delta$ とは？

損失正接とは？

- 粘性の寄与の度合いを表すものであり、
- 損失弾性率と貯蔵弾性率との比で定まる。

$$\begin{aligned}\frac{\text{損失弾性率}}{\text{貯蔵弾性率}} &= \frac{\sigma_0 \sin(\delta)/\gamma_0}{\sigma_0 \cos(\delta)/\gamma_0} \\ &= \frac{\sin(\delta)}{\cos(\delta)} \\ &= \tan(\delta)\end{aligned}$$

$$\tan(\delta) \begin{cases} > 1 & \text{粘性的} \\ < 1 & \text{弾性的} \end{cases}$$

dynamic_rheo/dyn_rheo_lissaj

動的粘弾性測定とは

変更可能なパラメタ

- 角周波数 ω
- ひずみ量 γ
- 測定温度 T

測定できる物性値

- 貯蔵弾性率 G' : 弾性的挙動
- 損失弾性率 G'' : 粘性的挙動
- 損失正接 $\tan \delta$: 粘性の寄与

非線形応答での Lissajous

過大なひずみ \Leftrightarrow 非線形応答

nonlinear_liss.png

ひずみ依存性

貯蔵弾性率 G' のひずみ振幅 γ_0 依存性

- ひずみが過大となった非線形領域では、
 - 高調波成分が無視できなくなり、
 - G' は線形応答から逸脱。

non-linear.png

動的な刺激への応答についてのまとめ

- 動的な刺激と評価
 - 動的な刺激（ひずみ）は周期的に時間変化
 - 応答の周期は同一だが振幅、位相が異なる
- 動的な刺激への応答
 - 弾性固体は同位相、粘性液体は位相が $\pi/2$ 進む
 - 粘弾性体は位相が少し ($< \pi/2$) 進んだ応答
- 動的粘弾性測定とは
 - 角周波数、ひずみ量、温度が測定パラメタ
 - 貯蔵弾性率、損失弾性率、損失正接が出力
 - 線形応答となるようにひずみ量に注意

粘弾性スペクトルとは

- スペクトルとは？
 - 複雑な情報や信号をその成分に分解し、成分ごとの大小にしたがって配列したもの
 - 2次元以上で図示されることが多く、その図自体のことをスペクトルと呼ぶこともある。
 - 一般には、光の波長ごとの強度分布を記述した分光スペクトルを指す場合が多い。
- 粘弾性においては
 - 信号である貯蔵および損失弾性率を、周波数や温度で展開した形の二次元で示される。
 - 慣例として、展開したものによる分散という表現が用いられる。
 - 前項のひずみ量を変化させたものをひずみ分散と呼ぶ。

マックスウェルモデルに動的刺激を入れると

Maxwell_model.png

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_s = \sigma_d \\ \varepsilon = \varepsilon_s + \varepsilon_d \end{cases}$$

マックスウェルモデルの応答

以下の導出の詳細は省略

- 応力応答の一般式は

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

- 角周波数 ω の動的ひずみを入れると

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

動的測定と緩和の関係

maxwell_dynamic.png

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

弾性率の周波数依存性

- 高周波数では
 - 貯蔵弾性率 G' が主
 - ほぼ弾性的な応答
- 低周波数では
 - 双方ともに小さい
 - 応力は発生しない
- 緩和時間に対応する角周波数 ($\omega = 1/\tau$) で
 - 損失弾性率 G'' が極大
 - 緩和に伴うエネルギー散逸が最大化

緩和の過程で損失弾性率 G'' が極大を示す。

温度分散と周波数分散

変更可能なパラメタ

- 角周波数 ω
- ひずみ量 γ
- 測定温度 T

測定できる物性値

- 貯蔵弾性率 G' : 弾性的挙動
- 損失弾性率 G'' : 粘性的挙動
- 損失正接 $\tan \delta$: 粘性の寄与

温度分散とは

- 任意の周波数で温度を変数として動的粘弾性を測定
- 低温での高い貯蔵弾性率が温度上昇で単調減少
- 温度変化で生じる物質の硬化・軟化挙動には有用
- 一般に、得られる情報が曖昧になりがち。

dynamic_ViscoElast_Temp.png

周波数分散とは

- 任意の温度で周波数を変数として粘弾性スペクトル
- 高周波数での高い貯蔵弾性率が低周波数で単調減少
- 温度分散スペクトルを左右反転したような形になる
- 内部状態の推定に有用な情報を得られる場合が多い

dynamic_ViscoElast_Freq.png

粘弾性スペクトルについてのまとめ

- 粘弾性スペクトルとは
 - スペクトルは光の波長等の入力で展開した図
 - 粘弾性測定では、温度や周波数で展開する
- 動的測定と緩和の関係
 - マックスウェルモデルで解析すると、
 - 貯蔵弾性率 G' は周波数低下で単調減少
 - 緩和時間 $\omega = 1/\tau$ で損失弾性率 G'' が極大
- 温度分散と周波数分散
 - 温度分散で貯蔵弾性率 G' は高温で単調減少
 - 転移領域で損失弾性率が極大
 - 高い温度が高周波数、低温が低周波数に対応

表面張力と濡れ、そして、相溶性
動的粘弾性について
高分子の振る舞いについて

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

高分子とは？

高分子の性質

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

polymer_image.jpg

高分子は細くて長い

polymer_model.png

高分子は曲がる

polymer_model_2.png

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

butane.png

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。

PE.jpg

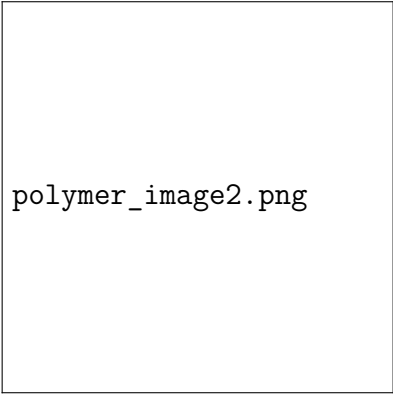
高分子の大きさの見積もり

polymer_R.png

高分子は互いに入り組んでいる


polymer_penetrate.png

高分子の絡み合いのイメージ



polymer_image2.png

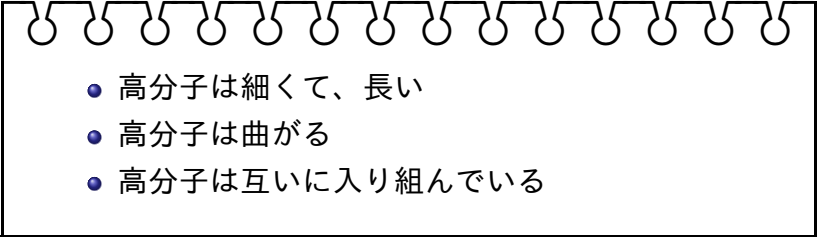
多数の高分子鎖のイメージ



karamiai.png

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
 - 高分子は曲がる
 - 高分子は互いに入り組んでいる

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**

polymer_spectrum.png

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

N30_wSC1_single.png

polymer_image2.png

N30_SC1_WA_K10.png

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



N30_SC1_WA_K10.png

T_g 以下での
凍結状態

T_g 以上での
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

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

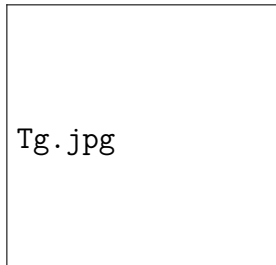
Tg_N_inv.png

polymer_spectrum_1.png

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。



「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。

polymer_spectrum_2.png

karamiai.png

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
- この弾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

$$G \propto \nu k_B T$$

polymer_spectrum_2.png

高分子の架橋

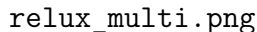
高分子を化学的に橋架すると

- 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
 - ν が大きくなる

polymer_spectrum_3.png

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。



relux_multi.png

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**。

relux_multi_2.png

高分子での緩和

たとえば、温度分散測定において

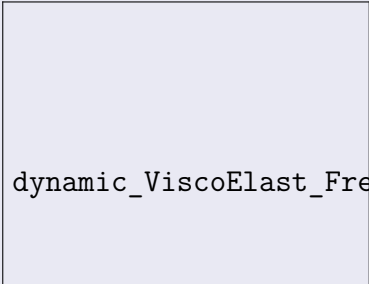
- ガラス状態からの転移領域において
 - 高分子鎖の運動性が大きく変化
 - 貯蔵弾性率が大きく低下
 - 同時に損失弾性率が極大を示す
- 溶融流動においても同様な振る舞い

dynamic_ViscoElast_Temp.png

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
 - 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



dynamic_ViscoElast_Freq.png

「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
 - 運動性が大きく変化
 - オリゴマー領域では分子量に依存
- 高分子のゴム状態
 - 絡み合いが生じると領導できずにゴム状態
 - 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

自由エネルギーによる系の記述

- 系の**平衡構造**を記述可能
- 高分子の場合は、鎖が長いことに起因してエントロピー項の寄与が大きい

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のみ相互作用エネルギー

FH_model.png

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：エントロピー \Leftrightarrow 内部エネルギー

- 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

相図

χ パラメタを縦軸に横軸に体積分率で

系の振る舞いを記述する図

FE_tan_A10B20Chi0_2-eps-converted-to.pdf

PD_6_600-eps-converted-to.pdf

相互作用パラメタ (χ) と相図

- 相図
 - χ パラメタを縦軸にとって、系の振る舞いを記述
 - 任意の組成の混合物のそれぞれの相での組成
- 相分離後
 - ほぼオリゴマーのみの相（相図の右側）
 - 少量のオリゴマーとポリマーが混合した相（相図の左側）

PD_6_600-eps-converted-to.pdf

「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: 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