

[招待講演 2]

粘弾性材料(ポリマー材料)の減衰発生メカニズム

Dynamic Vibration Absorbing Mechanism by Visco-elastic Material (Polymer Material)

村上 謙吉 (東北大学名誉教授)

Kenkichi MURAKAKI Emeritus Professor of Tohoku University

Rheology is a relatively new discipline encompassing the physical and chemical aspects involved in the elucidation of the mechanisms, at a molecular level of structural changes of polymers during their deformation.

Dynamic vibration absorbing mechanism by visco-elastic materials (Polymer materials) is described here based upon rheological researches.

The relation between the chemical structures of polymers and dynamic properties (dynamic storage modulus $G'(w)$, and dynamic loss modulus $G''(w)$) is attempted to make clear. Furthermore, the difference between linearity and non-linearity of polymer material and also the difference between phantom network deformation and Affine deformation are elucidated here at a molecular level.

Key Words: Rheology; Dynamic Vibration Absorption Mechanism, Visco-elastic Material, Dynamic Storage Modulus, Dynamic Loss Modulus

1. 粘弾性とは何か？ (レオロジー入門)

レオロジーという言葉はギリシャ語の“流れる”つまり rheo という語に由来し、直訳すれば流動学となる。このまま“流動学”と訳すと、ベルヌーイ派によって打ち立てられたベルヌーイの法則を中心とする流体力学と混同されがちである。それ故我々はレオロジーをあえて日本語に訳すなら粘弾性学が適当だと思っている。古典的物性論にくらべて端的に言えば粘弾性学とは時間の因子が充分考慮された、より現実的な、より精密な物性論である。勿論粘弾性学の正式英語名は Visco-elasticity であるが、現在では多くの場合レオロジーという表現で使用されている。

ところで20世紀に出現した新素材、高分子材料またはポリマー材料(合成ゴム、合成繊維、プラスチックなど)について特にそのレオロジー挙動が注目される主な理由は一体何であろうか？ それは前述の2つの相反する性質、弾性と粘塑性とが共存するためであるが、この物性が複雑怪奇で、まさに怪奇ストーリーのごとくだからである。具体的にいうと周知のストーリーでジキル博士とハイド氏がある。昼間はジキル博士という常識、分別のある立派な人物が、夜になると突然ハイド氏という凶悪粗暴な人非人に変化してしまうという話である。このポリマー材料の物性こそが、この怪奇ストーリーとそっくりなのである。ただしポリマー材料の場合は昼間でなくて観測時間の非常に短い領域、夜ではなくて観測時間の非常に長い領域となり、ジキル博士の代りに完全弾性、ハイド氏の代りに100%粘塑性とおきかわる。これを分り易く図解すると図1・1のようである。これはレオロジーの根本問題でもあり、この粘弾性挙動を解明するために、Maxwellにより初めて提出された単純な Maxwell 模型を使用する。図1・2がこの模型であり、(a)の G は100%弾性、 η は100%粘塑性を示す。(b)は(a)に相当する実さいの簡単な実験装置である。前述のように非常に長い時間をかけてこの装置を変形すると、当然のことながら、 G 部分はずっと動かず、 η の場所だけが図のとおり伸びてくる。つまり100%粘塑性が観察される。次に今度は非常に短い時間をかけてこの装置を動かすと、(c)図に見られるように前とはまったく逆に G 部のみが変形し、 η 部はその

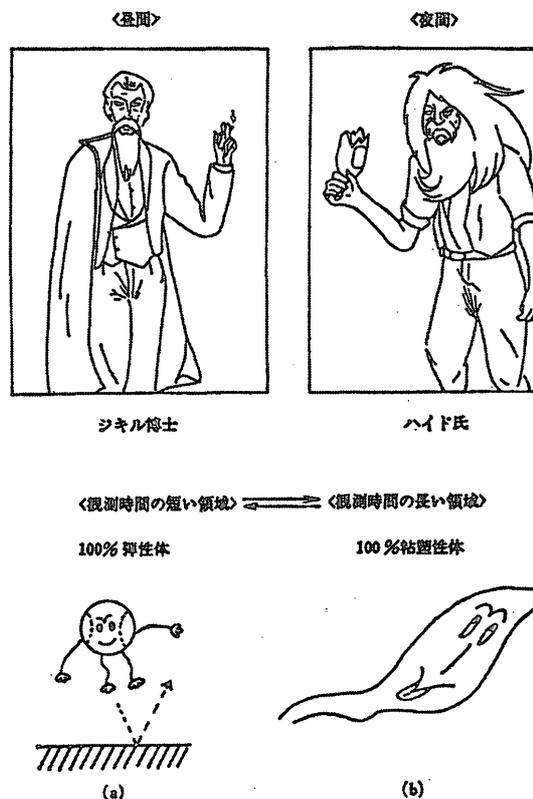


図1・1 二重人格と二重物格

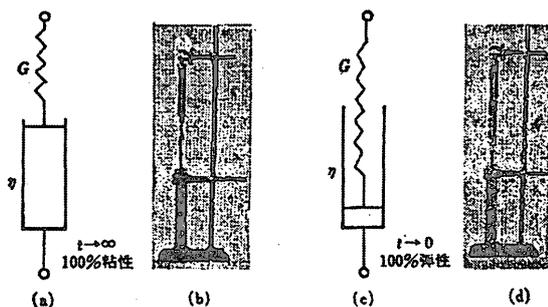


図1・2 マクスウェル模型の100%粘性と100%弾性

ままである。つまり100%弾性挙動が観察される。なおこの具体的実験をゴム材料を使用して、固体状において及び液体状において行なった結果はOHPで説明する。しかし深く調べると、この説明は欠点だらけであることに気づかれよう。すなわち、一日は昼間と夜間だけではない。明け方とか夕方とかいろいろある。つまり観測時間 $t \rightarrow 0$ と $t \rightarrow \infty$ だけではない。無数の有限時間 t 領域があるということをいいたいのである。この領域では果して、粘弾性体はどのような形で出現するのであろうか？これはまた怪奇ストーリーに例えると、日本古来の上記にまさるとも劣らぬ適切なストーリーがあることに気がつく。

謡曲に“茨木”，長唄に“綱館”というのがある。内容は御存知の方も多いと思うが、概略すると、渡辺源次の綱(源頼光の四天王の一人)という平安時代の名だたる武将が、夜ごと悪業をなす悪鬼の腕を九条羅生門で切り落とし、その武勇を天下にとどろかせたというのである。ところがこのような悪鬼は七日の中に必ず復讐をするので、綱は友人の安倍晴明という陰陽師の忠言に従い、自邸に閉居して七日の物忌をして仁王経を読誦している。この時はるる津の国から綱の伯母がたずねて来て、“ぜひ切り取った鬼の腕を見せてくれ”という。綱は“せっかく遠い所をお出で頂きましたが、物忌中なので家の中にお入れするわけにはまいりません。”と返事をする。伯母は“それでは止むを得ませんね”と言って帰ろうとするが、綱に聞こえよがしに“お前が小さい時、寒いといっっては厚着をさせて風邪をひかぬようにし、暑いといっっては扇を使ってたえず涼しく過させたり、いろいろ親身になって世話をしてやったではないか”とぐちるので、さすがに綱も伯母の言葉に泣き落とされて家の中に入れてやり、うかつにも鬼の腕を見せてしまう。その時伯母はこの腕をためつすがめつしげしげと眺めていたが、次第次第に面色が変わって伯母から凄惨な鬼の形相になる。この鬼が茨木童子という悪鬼で、腕を取り戻すために伯母に変身していたのであり、これらの様子を図1・3に示す。レオロジーの実体も図1・1の場合より、むしろ図1・3の綱館に近いのである。すなわち、 $t=0 \sim \infty$ の間の有限時間 t の場合は、粘塑性と弾性が併起し、この状態をMaxwell模型で示すと図1・4のようになる。



図1・3 綱の伯母から茨木童子へ(弾性より粘塑性への連続変化)

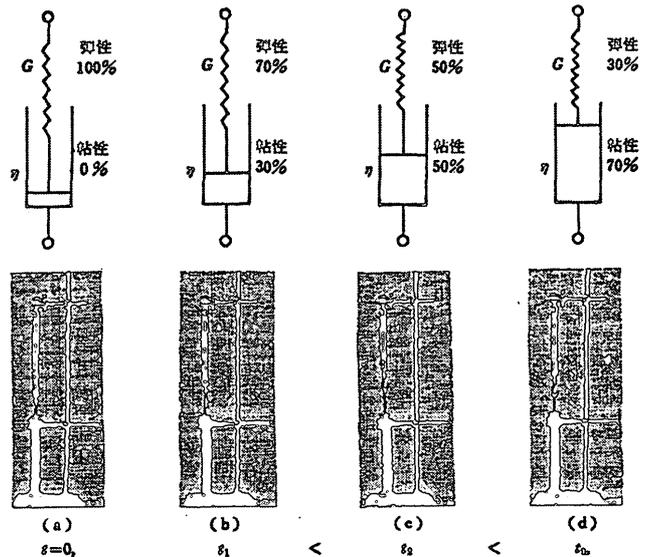


図1・4 マクスウェル模型による粘弾性挙動の区分

2. 弾性と粘性

2.1. エントロピー弾性とは？

弾性には大別して周知のように二種類の弾性、すなわち以前よりその原理がよく知られていた古典的弾性である結晶弾性と、最近その原理が解明されたエントロピー弾性(またはゴム弾性)の二種類が存在する。エントロピー弾性を示す古典的材料と思われるポリマー材料でもこの二種類の弾性が共存する。

次にこの根本的機構を図2・1で説明する。

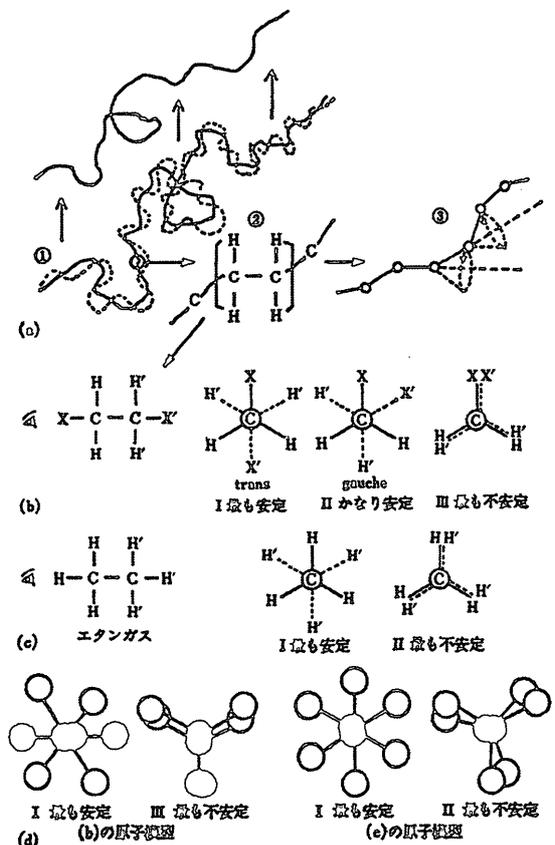


図2・1 高分子鎖と分子構造

図2・1(a)に示したのは、ゴム、プラスチック、繊維などの素材を形成する根源の高分子、つまり一本の典型的な鎖状高分子である。ここでは話を分かり易くするため、側鎖のない最も簡単な高分子、ポリエチレンを取りあげてみる。このポリエチレンの一部を拡大してその化学構造を図示すると①は②のような化学式で示される。次に高分子のままでは説明しにくいので便宜上カッコでくくった②の部分(単量体、又はモノマーともいう。)だけを取り出して別記すると、(b)の左図ようになる。炭素原子Cに結合した水素原子H以外のXという原子は、Hとは異なった種類の原子という意味であり、この場合当然X=Cである。これが最も簡単になり炭素原子Cに結合する3個の原子がすべてHになっている場合は、(c)のように飽和炭化水素、エタン C_2H_6 である。参考までに(b)、(c)の原子模型をもっと分かり易く示すとそれぞれ(d)のようになる。いま(b)と(c)の簡単な化学構造式を左方から眺めたとしよう。眼に近い方と遠い方との原子を区別するため、遠い方の原子にはすべてダッシュをつけた。そうすると眼で見た方向からの化学構造はすべて(b)、(c)の右側のような形に見える。例えば図2・1(c)ではIのような化学構造の状態が存在する場合が一番安定である。この場合は図2・2(a)に示すように回転角60度、180度、300度……の各々の場所のポテンシャルエネルギー Ω がゼロである。ポテンシャル障壁が最低の谷底を中心に、分子、原子が振動しているので最も安定なのである。同じく図2・1(c)の場合、IIのような状態は明らかに図2・2(a)の回転角ゼロ度、120度、240度……の場所にあたるため、ポテンシャルエネルギー Ω が最高値 ΔE であるが一番不安定な状態である。図2・1(b)の場合はC原子に結合している左側又は右側の3個の原子中の1個がH以外の他原子Xに置き代っている。この場合は極端なエネルギーレベルの化学構造の種類が(c)のエタンガスの2例(IとII)から、(b)のように3例(I、II、III)となってくる。図2・2(a)にせよ、(b)にせよとも角谷底の一番安定している場所を中心として図2・2の右側に示すように、分子、原子は左右に微小振動している。この微小振動の状態は非常に低温の T_1 の状態、 $\Delta E/kT_1 \gg 1$ の時に生じており、この時の図2・1(a)の高分子鎖は、あたかも冬眠でじっとしている蛇のように凍結して動かない状態であり、セラミック、ガラスなどとまったく同じ物性挙動を

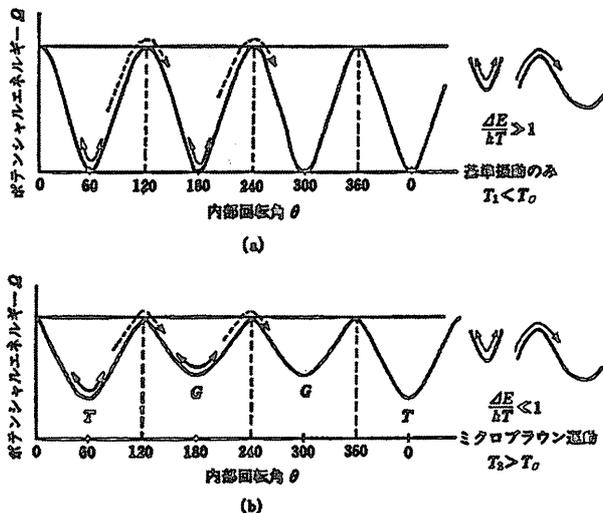
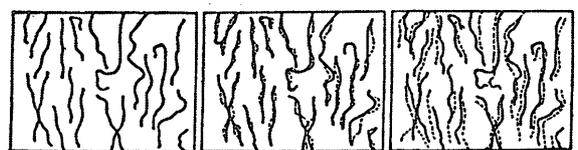
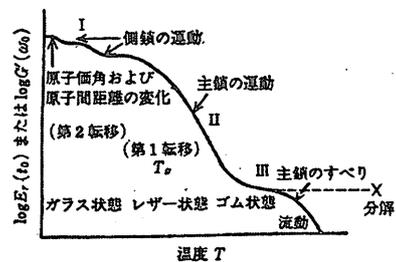


図2・2 ポテンシャルエネルギーと内部回転角

示すので、この状態をポリマーのガラス状態と呼ぶ。そしてこの状態が示す弾性挙動が、典型的な結晶弾性である。しかしながら、少しずつ昇温し、 $\Delta E/kT_2 \approx 1$ の状態から $\Delta E/kT_3 < 1$ の状態に移行するにつれ、分子、原子はポテンシャルの障壁をこえるため、具体的にいうと図2・1(a)の③のごとく、分子、原子が相互に回転運動を始めるため、④の実線部、破線部間のような顕著な振動、つまりマイクロブラウン運動が生ずるのである。この状態を順次レザ状態、ゴム状態といい、ここで発現する弾性がエントロピー弾性である。この時の温度を T_2 、 T_3 とすると、 T_2 、 $T_3 \geq T_g > T_1$ の関係があり、 T_g を第二次転移温度といい、ポリマー固有の温度(融点、沸点のような)となる。更に温度が上昇して $T_4 > T_3$ となると、図2・1(a)の①図のように、マイクロブラウン運動をしているポリマー分子鎖は矢印のような方向に移動してゆく。この状態をマクロブラウン運動と名づけ、このような状態下のポリマー分子鎖は運動も活発であり、も早固体の形は保てず液状つまり融液状態となる。水素結合、一次結合などが強力に架橋状態にあるポリマー(エポキシ樹脂、セルロースなど)以外のポリマーは高温で融液状態となる。(ポリスチレン、ナイロン、ポリエステルなど)

以上の事実を簡潔に表示すると図2・3のようになる。グラフの縦軸は緩和弾性率 $E_r(t)$ 、又は動的貯蔵弾性率 $G(\omega)$ 、横軸は温度 T である。それぞれ対応する状態は図2・3の下図のIガラス状態、IIレザ状態、IIIゴム状態、それから図には示されていないが、IIIより更に右方の落下曲線部分をIV流動状態(融液状態)という。ところでII、IIIの状態で活発なマイクロブラウン運動を行なっている一本の高分子鎖の両末端間距離を r とし、全体のポリマー材料中でこの r の距離を維持している分子鎖数の存在確率を $\phi(r)$ とし、 $\phi(r) \sim r$ 間の関係を示すと、図2・4のようになる。そして $\phi(r)$ の確率が最も大きく、最も安定に存在している時の r を R とする。それ故このポリマー材料が圧縮された時($r < R$)、又は伸長された時($r > R$)の双方とも $r \rightarrow R$ になろうとして、復元力が生じこれがエントロピー弾性挙動の根幹をなす。図2・5にポリマー材料の応力~歪(ひずみ)曲線(Stress~Strain Curve)を示す。この曲線の形は典型的なゴム材料の場合に得られる。



I 低温におけるガラス状無定形高分子の状態 II 転移点におけるレザ状態無定形高分子の状態 III 高温におけるゴム状態無定形高分子の状態

図2・3 架橋のない無定形高分子の緩和弾性率に対する温度の影響

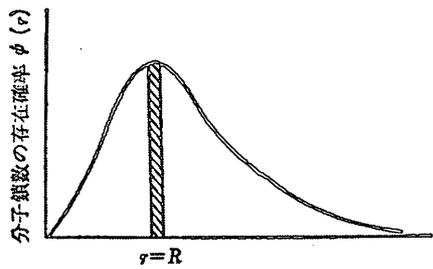


図2.4 高分子鎖末端間距離 r とその分子鎖数の存在確率 $\phi(r)$ との関係

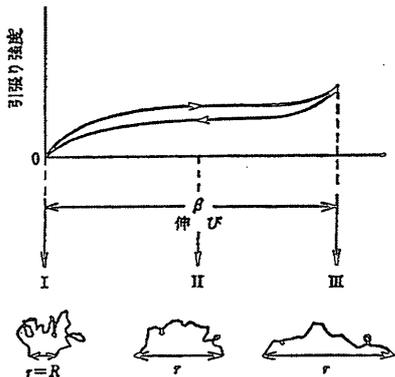


図2.5 ゴム材料(加硫物S)の-S曲線とその分子構造との関係

2.2. エントロピー弾性の熱力学的説明

周知のように理想ガスの物性はボイル・シャルルの法則で示されるが、ゴムの物性はこのガスの物性とそっくりの挙動を示す。すなわち、図2.6(a)のゴム試料の変形に対応するのがガスを封入した円筒容器(b)内の変形であり、上下可動のピストンが動く。ここで簡単だが重要なジュールの法則というのがあり、図2.7のように一定温度下の一定量

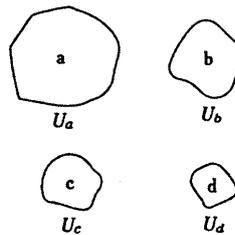


図2.7 一定温度下で一定量の気体が占める異なった体積a、b、c、dの形状と、それぞれの持つ内部エネルギー U
 $U_a=U_b=U_c=U_d$

の法則により(a)及び(b)の①, ②, ③のそれぞれのゴム試料と容器中のガスの内部エネルギー U は一定である(つまり、 $U_{①}=U_{②}=U_{③}$)。しかしながら、(a)のゴム試料も(b)のガス試料も①→②→③と進むにしたがい、加圧変形のため試料内部に蓄積されるエネルギーは増大してゆく。(つまり、 $U_{①} < U_{②} < U_{③}$)。ところがこれはジュールの法則に反するので余分のエネルギー(つまり、 $H=U'-U$)は熱エネルギー H となって矢印の方向に外部へ流出してゆく。このようにしてゆっくりした変化の場合は、ゴムもガスも両試料とも温度は一定なので等温度変化と呼ばれている。ところで前述したエントロピー S は図2.8のように熱エネルギー H とは伸のよい老夫婦なのである。それ故当然のことながら、 H も伸のよい S も両方とも外部へ流出してゆく(つまり、試料の内部では $S_{①} > S_{②} > S_{③}$)。次に今度は図2.6(二)の場合、つまり(a)、(b)ともに急激に変化する場合(一)と同様、 S と H とは共に流出しようとするが、伸よしでも両者は残念ながら老夫婦なので急激な変化にはとても追従できない。それ故両者とも伸よくゴム試料、及びガス容器内にとどまった

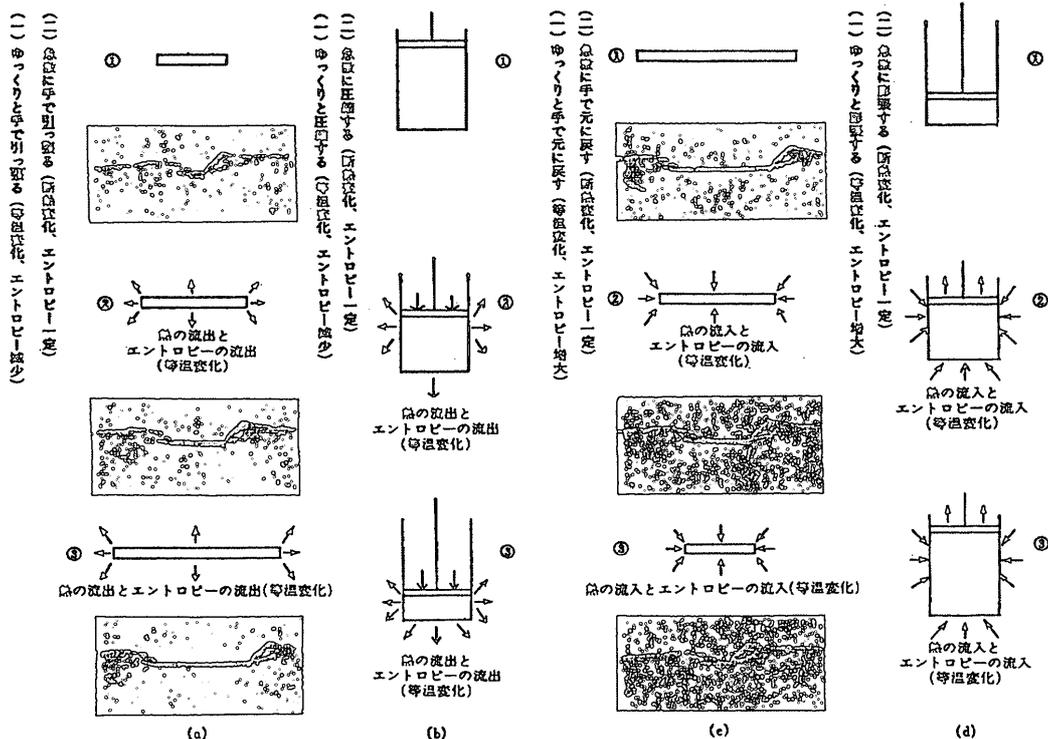


図2.6 ゴム素材と気体の物性の関係
断熱変化と等温変化の場合

ままである。この場合熱エネルギー H の流出がないので(二)は断熱変化と呼ばれ、①→②→③と進むにつれ、ゴム、ガス試料両者とも内部エネルギー U として H が次第に蓄積し発熱が顕著となる。(つまり、 $U_① < U_② < U_③$ 、そして $S_① = S_② = S_③$)。



図2・8 熱エネルギー H とエントロピー S との関係

最も分り易い実験は分厚いゴムを唇にあててゆっくり引張る時と、急に引張る時との両者を比較すればよい。ゆっくり引張る時は何の変化も感じないが、急に引張る時では唇にあつさ、熱を感じる。このような熱の発生はジュール・ゴッホの法

則による現象としてよく知られている。次に図2・4(a), (b)の③試料をそっくりそのまま同図(c), (d)の①とする。まず(一)の場合, (c), (d)それぞれのゴム, ガス試料に加えられていた力をゆっくりと除くと, ①→②→③の方向へ自力で回復してゆく。何故自力で回復するかの理由は, (c), (d)の①はともにエントロピー S が最小の状態であり, 自然界の変化はすべてエントロピー増大の方向に進んでゆくからである。それ故, (c), (d)ともに①→②→③の方向へ進んでゆく。(c)のゴムは自然収縮, (d)のガスは自然膨張により, とともに自身のエネルギーを失うのでジュールの法則にしたがい, 自分自身の内部エネルギー U を一定に保つため, ゆっくりと失っただけのエネルギーを補うために(a)と(b)とは全く逆の矢印の方向にゆっくりと熱エネルギー H が流入し, 当然伸のよいエントロピー S も同じ方向に流入する。すなわち, (c), (d)ともに①→②→③と進むにしたがい, 変形回復のため初めは内部エネルギーが減少するが, ($U_① > U_② > U_③$)、前述のようにジュール則にしたがい不足分だけの熱エネルギー (つまり, $H = U - U'$) H が外部から流入し補給され, $U_① = U_② = U_③$ となる。当然伸のよい S も流入するので, この場合は $S_① < S_② < S_③$ となる。これらの現象は(a), (b)の(一)と同様なので等温変化である。次に(c), (d)両試料について(二)の場合を考えよう。すなわち, ゴム, ガス両試料とも急激に変化させる。(a), (b)の(二)の場合と同様に, 流入する筈の熱エネルギーは伸のよいエントロピーと共に残念ながら老夫婦なので急激な変化には追従できず, ゴムやガス試料の中に入ってゆけない。それ故①→②→③と進むにつれ, ゴム, ガス自身が自分の内部エネルギーを消費するため U は減少してゆく。丁度空腹のタコが周囲に餌がない場合, やむを得ず自分の足を食べるように。その結果, ゴム, ガスの温度は急激に低下する。すなわち, 熱エネルギー H も伸のよいエントロピー S も試料内部には入れないので, この場合は内部エネルギーは減少し, エントロピーは一定となる。(つまり, $U_① > U_② > U_③$ 。そして, $S_① = S_② = S_③$)そしてこのような熱の流入がない(c), (d)の(二)の場合は当然, 断熱変化である。

2.3. 粘塑性とは?

一般に液体, 気体の場合は粘性と稱し, 固体の場合は塑性と呼び区別している。図2・9に静止している池, 湖などの水を考えてみる。いまこの水面に沿って図2・10のような

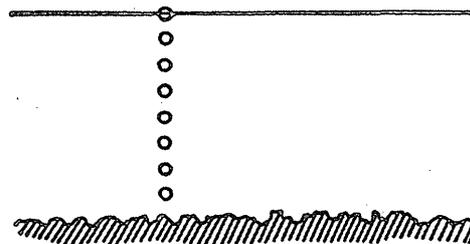


図2・9 静止している池の中の水

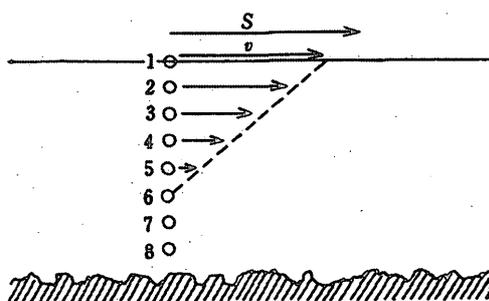


図2・10 せん断応力 S を水面にうけた時の水中の水分子への影響

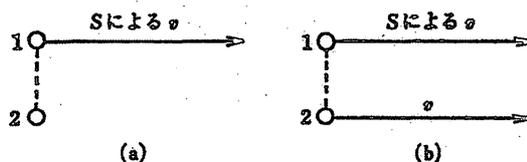


図2・11 隣接分子間の相互作用がゼロの場合と100%存在する場合

矢印の方向に力を加えたとする。この場合の力をせん断応力 S とする。図中縦に並んだ丸い粒子はいずれも水の分子と考えて頂きたい。明らかなように粒子間(水分子間)には空隙がある。水面に沿って S を加えると当然のことながら S と接している水面の分子Iは矢印の方向に動く。この時の矢印の長さは S によって生じる速度 V の大きさである。ところが図中の空隙には分子間力(これは第2次結合力と呼ばれる力であり, 水素結合力, Van der Waals力などである。)が存在するため, しかもこの力は一次結合力ほど強力ではないため, 少し

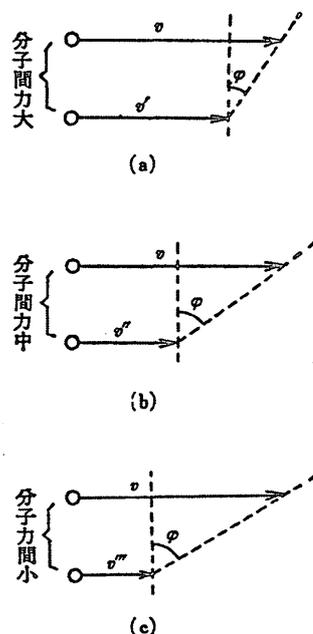


図2・12 せん断応力 S が一定の場合の分子間力の異なる3種類の液体の速度勾配

づつ弱くなって図中のようにより短くなった矢印が続いてこの場合は最後の6の所で, S の波及効果が終了する。もし分子間の力がまったく存在しないならば図2・11(a), もし100%の強力な一次結合が存在するならば(b)のように

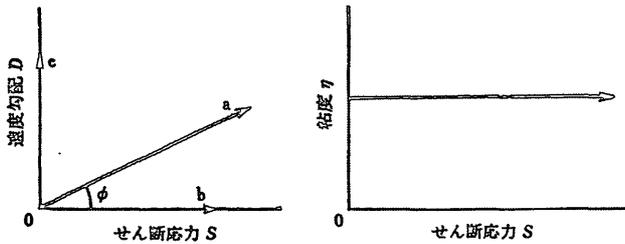


図2・13 液体のS-D関係とS-η(粘度)の関係 (ニュートン流動を示す)

る。図2・12には種類の異なった液体中でSとVの関係を示す。もし分子間力が大である液体の場合ではせん断応力Sによって生じた水面の速度Vが隣接の分子に伝達されこの速度はV'となり、当然VとV'の差は少ないため、角度φ(速度差ΔV=V-V'を分子間距離で割った値で速度勾配と名づけD=tan φと定義する。)の値は小さい。しかしながら(b)から(c)とゆくにつれてVとV'の差、VとV''の差が順次大きくなるため、φつまりD=tan φの値も大きくなってゆく。つまりDとSとの間の関係をあらゆる液体について検討すれば、あらゆる液体の分子間力の大きさが定量的に明らかとなる。そこでこの分子間力の大、小を粘性ηと定義することにより、次式の成立が考えられる。

$$S = \eta \cdot D \dots\dots\dots (2 \cdot 1)$$

水、アセトン、アルコールのような単純な液体の場合、S~D関係は図2・13のように直線を示し粘度ηはSに無関係に一定値となる。このように(2・1)式で示される関係を示す液体をNewton流体といい、かかる粘性をNewton粘性という。しかしながら、溶液濃度が次第に濃くなってゆくと粒子間の相互作用が顕著となり、ηは複雑な粘性挙動を示す。例えばコロイド溶液(図2・14(a))、高分子濃厚溶液(図2・14(b))の場合は、せん断応力Sの影響が著しくηに表われるため、S~D、S~ηの関係は図2・15(a)、(b)のようになる。これらを式示すと、

$$S = \eta \cdot D^n \dots\dots\dots (2 \cdot 2)$$

となり、n>1の場合をチキソトロピー、n<1の場合をダイラタンシーという。チキソトロピー的挙動というのは図2・16のように、分子又は粒子間が強固な2次結合により左側(a)のように固体状(ゲル状)を保持しているが、せん断応力Sを加えることによって、これら結合力が破壊し液体状(ゾル状)

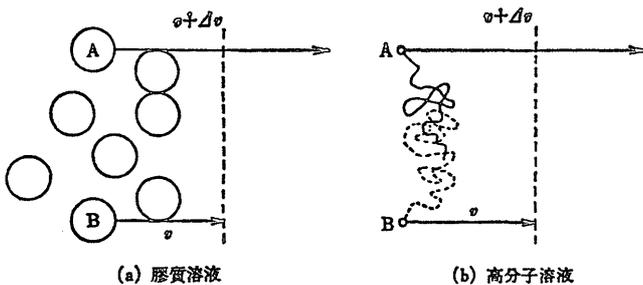


図2・14 (a)コロイド粒子間および(b)高分子鎖間の距離と速度勾配の関係(濃厚溶液)

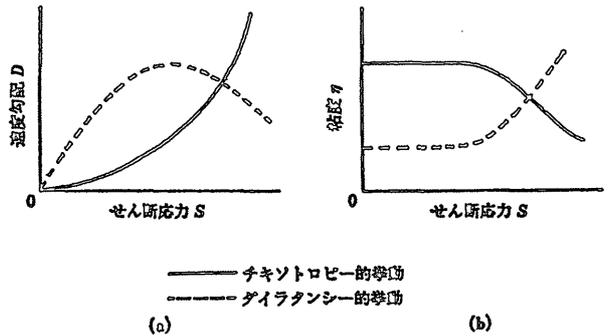


図2・15 非ニュートン液体の場合の(a)S-D関係と(b)S-η関係



図2・16 分子、粒子の二次結合による網状構造とダイラタンシー、チキソトロピー

に近づいてゆく現象であり、S~D、S~η関係の場合ともに図2・15(a)、(b)の実線で示す挙動を示す。すなわち、Sによって構造が破壊し、流動が容易となりDが急増してゆく。一方粘度ηは一定ではなくSによって低下してゆく。逆にダイラタンシー的挙動というのは、図2・16のように液体ゾルからだんだん構造が形成され、ついには固体ゾルとなる課程をへる傾向をもつ液体の場合であり、図2・15の破線で示される。S~D関係ではSの増加に伴って逆にDが低下し、ηは急増してゆく。つまり流動が不活発になり低下してゆく。次に固体の塑性流動の場合であるが、固体材料は一般に初期段階では強力な弾性挙動を示すものが多く、ある程度以上の応力又は変形に達すると、そこから急激に弾性挙動から塑性挙動に急変するが、この臨界点を我々は降伏点と呼んでいる。図2・17(a)にS~D関係を示すが、前述の降伏点S₀以降の関係が直線となる場合、この材料をBingham固体、かかる流動をBingham塑性と呼ぶ。これ以外の複雑な挙動を示す場合、つまり図2・17(b)の場合、これを準塑性と呼ぶ。

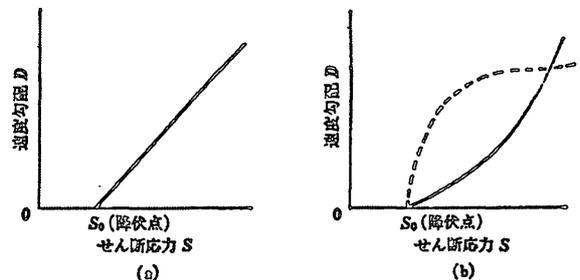


図2・17 降伏点以後の固体のS-D関係

3. 線形粘弾性と非線形粘弾性

3.1. はじめに

粘弾性材料が振動によりくり返し変形を生ずる場合、その変形量が通常の場合小さく、微小変形振動の場合が多い。これは線形粘弾性の領域なので取り扱いが簡単である。と

ころが大変形領域の大変形振動となると非線形粘弾性の領域となり取り扱いも複雑となる。以下に線形粘弾性挙動と非線形粘弾性挙動につき具体的に略述してその違いをのべる。

3.2. 典型的なポリマーの構造と弾性 (Gauss網目鎖の場合)

いま高分子鎖の両末端をO, Pとし, O点を原点として固定しておく, 相対的にその分だけ余計にミクロブラウン

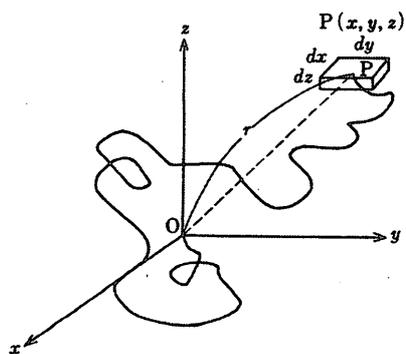


図3・1 ゴム弾性の3次元モデル

運動によって末端が(P点)あちこちに動くという分子鎖の運動形態となるから, この場合単位体積中にN個の高分子鎖数が存在するとして, このP点(x, y, z)周辺の小さな微少箱の体積, dv, つまり

$dv = dx dy dz$ 中にP点が存在する確率Pは計算の結果次のようになる。

$$P = P(x, y, z) dx dy dz = \left(\frac{3}{2\pi Na^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left\{-\frac{3}{2Na^2} \cdot (x^2 + y^2 + z^2)\right\} dx dy dz \quad \dots (3.1)$$

それ故N個の分子鎖中実さいにこの微少箱dv中に入る分子鎖数をdNとすれば,

$$dN = N \cdot P = N \cdot \left(\frac{3}{2\pi Na^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left\{-\frac{3}{2Na^2} \cdot (x^2 + y^2 + z^2)\right\} dx dy dz \quad \dots (3.2)$$

(3・2)式はいうまでもなくx, y, z座標に基づく表現なので, これを極座標(γ, θ, ψ)による表現に改変すると(3.1)式は次式のようになる。

$$P(\gamma) = 4\pi r^2 p(\gamma, \theta, \psi) dr = 4\pi r^2 \left(\frac{3}{2\pi Na^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{3r^2}{2Na^2}\right) dr \quad \dots (3.3)$$

一本の高分子鎖の末端間距離を γ の存在確率Pが最大となる値を前述のようにRとし, 横軸を規格化して $P \sim \gamma/R$ の関係を(3.3)式に従って理論曲線として図3・2に描く。図より明らかなように, (3.3)式に基づいた本曲線はGauss分布曲線

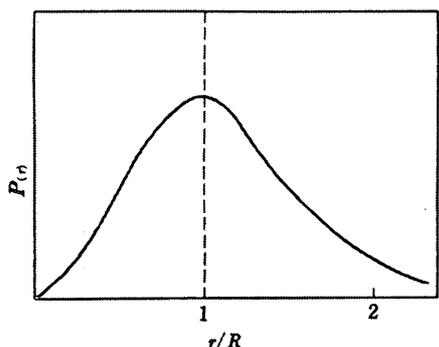


図3・2 高分子鎖末端間距離rの存在確率分布曲線P(r)

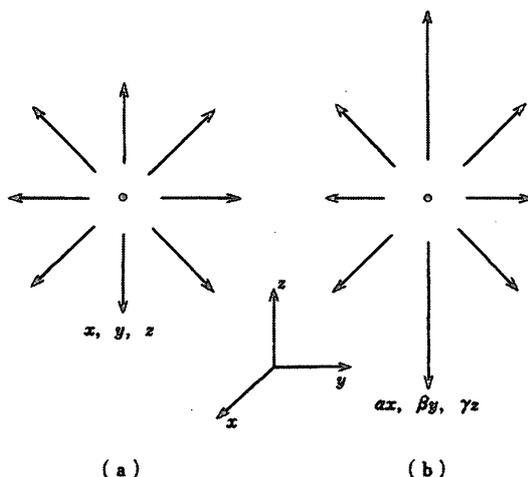


図3・3 延心による高分子鎖分子の異方化

であり, このような分布を仮定した網目鎖をGauss網目鎖という。さて, 高分子鎖は非結晶高分子の場合, 図3・3(a)のように統計的にあらゆる方向に高分子鎖は等方的に存在している。いま(b)図のようにz軸方向に延伸して異方化とする。図3・3の(a)から(b)への分子鎖の変形は, このようなミクロな一個の分子鎖の形態変形だけではなく, この分子鎖変形がそのまま図3・4

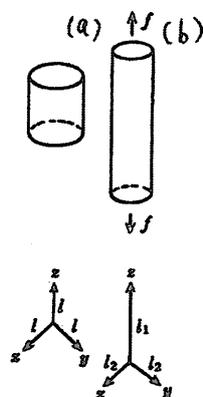


図3・4 加硫ゴムのアフィン変形

のようにマクロな試料の大きさの変形としてそのまま成立する場合をAffine変形という。図3・3にせよ図3・4にせよ, 延伸によって変形した場合の各方向(x,y,z)における平均的鎖長がx, y, zよりそれぞれ変形した場合の各方向の平均的鎖長が $\alpha x, \beta y, \gamma z$ となったと仮定し, 変形前後による体積は変化なしとすれば, 単位体積では $\alpha \beta \gamma = 1$, 変形により(b)図で $\alpha = \beta$ であるから,

$$\alpha = \beta = \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \quad \dots (3.4)$$

つまり, Affine変形を数式表現すれば, (3.4)式になると考えてよい。ところで一本の高分子鎖が図3・3(a)のように等方的状態で存在する場合のエントロピーをS1, (b)図のように異方的状態で存在する場合のそれをS2とすると次式が成立する。

$$S_1 = K \ln P(x, y, z) \quad \dots (3.5)$$

$$S_2 = K \ln P(\alpha x, \beta y, \gamma z) \quad \dots (3.6)$$

それ故一本の分子鎖のエントロピーの差 ΔS は, (a), (b)両状態の差によるものであり次式のとおりである。

$$\Delta S = S_2 - S_1 = K \{ \ln P(\alpha x, \beta y, \gamma z) - \ln P(x, y, z) \} \quad \dots (3.7)$$

上式に(3・1)式を代入すると,

$$\Delta S = -\frac{3K}{2Na^2} \{ (\alpha^2 - 1)x^2 + (\beta^2 - 1)y^2 + (\gamma^2 - 1)z^2 \} \quad \dots (3.8)$$

さて, 図3・1中の微少箱dv中には分子鎖数がdN個あるから, 単位体積中の全分子鎖数の全エントロピー変化Sは次式

のようになる。つまり、(3.1), (3.7)両式により

$$S = \int \Delta s \cdot dN = -NK \left(\frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{3}{2Na^2} \right) \cdot \int \int \int \left\{ (a^2 - x^2) + (\beta^2 - 1)y^2 + (\gamma^2 - 1)z^2 \right\} \cdot \exp \left\{ -\frac{3}{2Na^2} \cdot (x^2 + y^2 + z^2) \right\} dx dy dz \dots (3.9)$$

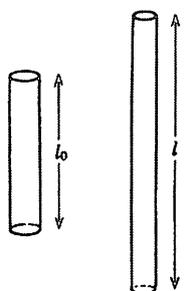
(3.9)式の積分結果は、

$$S = -\frac{1}{2}NK(a^2 + \beta^2 + \gamma^2 - 3) \dots (3.10)$$

(3.4)式の関係(3.10)式に代入すれば、

$$S = -\frac{1}{2}NK \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right) \dots (3.11)$$

さて、図3・5のような長さ l_0 の高分子試料を延伸して l にした場合、このさい原長に加えた全荷重を F 、本試料の体積を V 、延伸率を α 、単位面積に働く力を f とすれば、



$$l = \alpha l_0 \dots (3.12)$$

$$f = F / \frac{V}{l_0} \dots (3.13)$$

本試料の変形は100%エントロピー弾性に基づくゴム試料であると仮定すると、熱力学により、

$$F = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \dots (3.14)$$

図3・5 高分子試料の延伸時の変化

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} \cdot \frac{l_0}{V} = -\frac{T}{V} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} = \frac{NKT}{V} \cdot (a - a^{-2}) = n(0)kT(a - a^{-2}) = N(0)RT(a - a^{-2}) = \frac{\rho RT}{M} \cdot (a - a^{-2}) \dots (3.15)$$

ここで $n(0)$ は架橋高分子の場合、単位体積中に含まれる分子鎖数(架橋点間の)を個数で表わしたもの、もしモル数で表わすと $N(0)$ となり、 R はガス定数、 k はBoltzmann定数、 ρ は本試料の密度、 M は本試料の一次分子量である。

さて、上記理論式(3.15)と実さいの実験結果、つまり加え

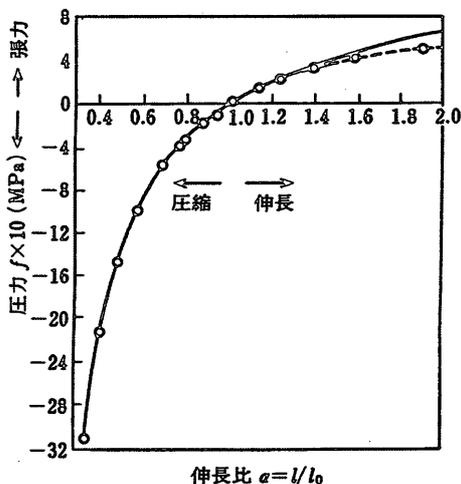


図3・6 加硫ゴムにおける張力-伸長比曲線⁽¹⁾
実線は $F=4.0 \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)$

た力(圧縮力から張力まで) f と伸長比 α との関係を比較すると図3・6のようになる。図から明らかなように、圧縮状態の場合は $f \sim \alpha$ の関係、つまり理論と実験結果との間は見事に一致するが、延伸の場合約130%の延伸までは一致し、それ以後脊馳してくる。この図を更に α の広い範囲で検討すると図3・7のようになる。前述したように圧縮の場合は完全に一致したが伸長の場合は約130%ぐらいまで一致し、それ以後はずれてくるがこのことは130%以後の延伸では、ポリマー材料の化学構造はAffine変形が成立しないことを示している。

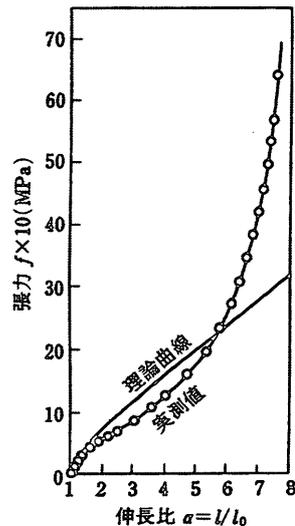


図3・7 加硫ゴムにおける張力-伸長比曲線⁽¹⁾
理論曲線は $F=4.0 \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)$

このようにもし振動による振幅の長さが大となり、非線形領域に入るとも早(3.15)式が成立せず理論的取扱いも困難になってくるが、この点を打開したのが次の内容である。

3.3 逆Langevin鎖と大変形 (非Gauss網目鎖の場合)

磁場中の金属分子の挙動を解明した逆Langevin理論のポリマー材料への応用により、上記の困難は克服された。

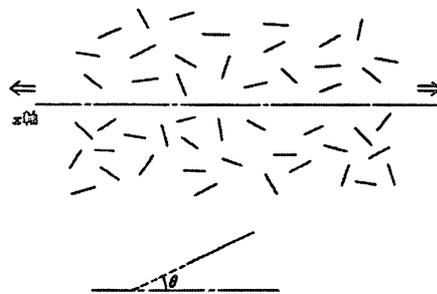


図3・8 磁気素子の配向と磁場の関係

いま磁場の強さを F 、1個の磁気素子の長さを a とする時、磁気素子は磁場の方向に配列しようとする力と、一定温度 T による熱運動のため配列から乱れようとする力が釣り合った平衡状態で存在している。任意の角度 θ で存在している磁気素子1個が持つポテンシャルエネルギーを V とすると、

$$V = -F a \cos \theta \dots (3.16)$$

Boltzmannの分布則にお従うと、この一片の磁気素子が θ の角度で分布する確立は次式に比例する。

$$\exp(-V/KT) \dots (3.17)$$

従って図3・8のように各磁気素子がそれぞれの状態で存在している場合の長さ a の x 軸方向の正射影の長さを ax とすれば、全部の素子の平均値は次式で表示される。

$$\langle a_x \rangle = \frac{\int_0^\pi (\cos\theta) \cdot (2\pi a^2 \sin\theta d\theta) \cdot \exp [F \cos\theta / KT]}{\int_0^\pi (2\pi a^2 \sin\theta d\theta) \cdot \exp [F \cos\theta / KT]} \dots (3.18)$$

これを解くと、

$$\langle a_x \rangle = a [\coth(aF/KT) - (KT/aF)] \dots (3.19)$$

上式の右辺はLangevin関数と呼ばれ、 $L(aF/kT)$ で示される。それ故(3.19)式は、

$$L(aF/kT) = \coth(aF/kT) - (KT/aF) \dots (3.20)$$

本式は磁場の代りに張力 F を使用し磁気素子 a の代りに平均重合度 N の高分子鎖を入れても違和感はない。それ故この鎖長を $\langle \gamma_x \rangle$ とすれば(3.20)式は、

$$\langle \gamma_x \rangle = NL(aF/kT) \dots (3.21)$$

ここで $L^*(x)$ を x の逆Langevin関数と定義すると、

$$F = (kT/a)L^*(\gamma/Na) \dots (3.22)$$

(3.22)式を展開すると(3.23)式ようになる。

$$F = (kT/a) \cdot \{3(\gamma/Na) + (9/5)(\gamma/Na)^3 + (297/175)(\gamma/Na)^5 + \dots\} \dots (3.23)$$

一般に高分子鎖末端間距離 γ はその全長 Na にくらべてはるかに短かく、 $\gamma \ll Na$ なので(3.23)式は、

$$F = (3kT/Na^2)\gamma \dots (3.24)$$

となり、前述の(3.15)式と同じ関係の式をうる。さて、(3.22)式から途中の結果は紙数の関係で省くが(3.25)式が得られる。

$$f = \frac{1}{3} \cdot n(0)kT\sqrt{N} \{L^*(a/\sqrt{N}) - a^{-3/2}L^*(1/\sqrt{aN})\} \dots (3.25)$$

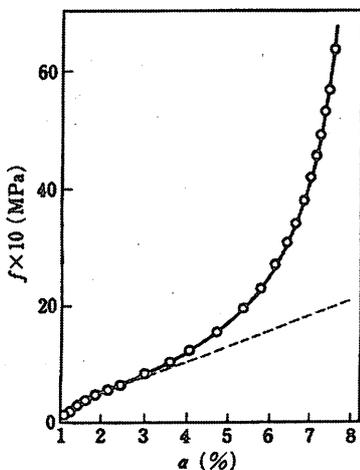


図3・9 非Gauss網目の張力-伸長度曲線、○は実測値、実線は(2.85)式で $N=75$ とった理論曲線、破線はGauss近似

Gauss網目鎖を仮定した(3.15)式に基づく理論式(破線)と逆Langevin鎖(非Gauss網目鎖)を仮定した(3.25)式に基づく理論式(実線)の比較を図3・9に示し、あわせて実さいの加硫ゴム試料の応力-歪(ひずみ)曲線(白丸の実験データ)を図中に挿入すると非常に大変形領域まで一致することが明らかである。しか

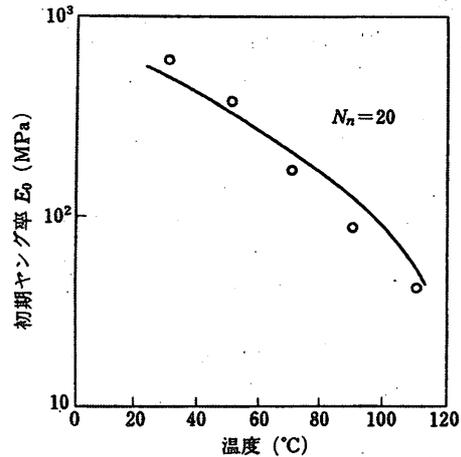


図3・10 $Nn=20$ の時の初期Young率 E_0 対温度の理論曲線と実験値(○)⁽³⁾

し上記のポリマー材料に関しては、いづれも大変形によっても結晶化が生じない場合という大前提がある。それ故もしポリマー材料中大変形によって結晶構造が生成した場合の適応式として下式のような式が提出されている。^{2), 3)}

$$E_0 = \frac{\rho RT}{M_0} \left\{ \frac{1}{5Nn(1-\omega)^3} \times \frac{\beta^2 \sinh^2 \beta c}{\sinh^2 \beta c - \beta^2} + \frac{4\beta c}{5Nn^{1/2}(1-\omega)} \right\} \dots (3.26)$$

ただし、 $\beta c = L^* \left\{ 1/[1-\omega]Nn^{1/2} \right\}$

あるポリマー材料中の結晶領域総量を ω 、結晶領域間のアモルファス部分の平均鎖長を Nn 、本高分子の平均密度を ρ 、分子量を M_0 とする時、本試料の初期ヤング率を E_0 とする。ポリエチレンの各温度下における E_0 の実測値を理論式(3.26)との比較をすると($Nn=20$ と仮定)図3・10のようになり、かなり良好な一致を示した。

4. 幽霊架橋と粘弾性挙動 (架橋ポリマーへの新見解)

前述したように、架橋ポリマー(加硫ゴム)を変形したさい、延伸率 α 、測定温度 T 、架橋密度 $n(0)$ (モル表示)、 $N(0)$ (個数表示)、 R 、 k はそれぞれガス定数、Boltzmann定数とすると、この場合の張力、又は圧縮力 f は、

$$f(0) = n(0)RT(\alpha - \alpha^{-2}) = N(0)kT(\alpha - \alpha^{-2}) \dots (3.15')$$

ここでせん断応力を $G(0)$ とすると、

$$G(0) = n(0)RT = N(0)kT \dots (4.1)$$

さて加硫ゴムにおいてその網状構造の架橋点が4官能基の場合、理想的にいうと図4・1のようになる。しかし実在の加硫ゴムの網状構造はこのように単純なものではなく、からみ合い鎖、架橋末端鎖、ダングリング鎖(枝分れ鎖)など、

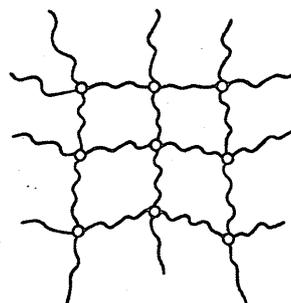


図4・1 加硫ゴムの理想的網状構造 図4・2 加硫ゴムの実際の網状構造

架橋に関与しない多くの分子鎖が複雑からみ合っており、図4・2のような構造が一般的と見なされている。それにも拘わらず古典的ゴム弾性論は図4・1のような単純構造に基づいて成立しており、からみ合い、末端鎖、ダングリグ鎖など架橋には関与していないが実在する多くのこれらの高分子鎖の存在は無視しているので、図4・1のような単純構造、又は理想構造を幽霊架橋構造(Phantom Network)と呼ぶ。そして最後のポリマー化学の技術はこの幽霊構造に近い網目構造の架橋ゴムを実現することに成功したのである。しかしながら驚いたことに、(3.15)’,(4.1)式はこの理想網状構造を示す図4・1よりも複雑な構造を示す図4・2によく合致することが明らかとなったのである。この理由について下記する。

幽霊架橋構造のポリマーの場合は、架橋点も分子鎖と同じように自由にミクロブラウン運動によりゆらいでいるのである。一方、従来の加硫ゴムポリマーの場合、図4・2から明らかなように、架橋に関与しないからみ合い鎖、末端鎖、ダングリグ鎖などが架橋点のゆらぎ運動を抑制していたのである。すなわちこのような架橋点の固定化によってAffine変形を生じて前述で説明したように、(3.15)式が誘導されたのである。一方、架橋点にゆらぎが生じている場合、すなわち幽霊網状構造の場合は図4・3(d)、及び(e)のごとくである。図中破線の円周内がゆらぎ運動の範囲であると見なされるから、この場合は(3.15)式及び(4.1)式の代りに(4.2)式又は(4.3)式のようになる。

$$fph(0) = \xi RT(\alpha - \alpha^{-2}) = \xi' kT(\alpha - \alpha^{-2}) \dots (4.2)$$

$$\text{ここで、} \xi = n - \mu = n(1 - 2/\phi) \dots (4.3)$$

ただし、 n は架橋密度、 μ は架橋点数、 ϕ は網状分子鎖の官能基数。

詳細に説明すると架橋に関与しないダングリグ鎖、からみ合い鎖などによる抑制のため固定されている架橋点と熱運動で活発にゆらいでいる架橋点との様子が図4・4(a)、(b)で示されている。そしてその後の研究結果、加硫ゴムポリマーの網目鎖構造はAffine変形とPhantom Network変形とを両極端として、この間にさまざまな架橋点のゆらぎ運動

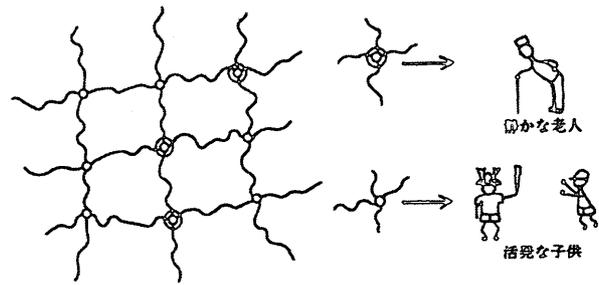


図4・4 ゆらぎ架橋点(活発な子供)と固定架橋点(老人)

が存在することが明らかとなった。そしてこのゆらぎの程度を表わすパラメーターを h とすれば、(4.1)式よりもっと一般的な式の表現は次のようになる。

$$G(0) = \{n(0) - h\mu(0)\} RT \dots (4.4)$$

ここで、 $0 \leq h \leq 1$

$h=0$ の場合はAffine変形で(4.4)式は(4.1)式となり、 $h=1$ の場合は典型的なPhantom Network変形であり(4.4)式は(4.5)式となる。

$$G(0) = \{n(0) - \mu(0)\} RT \dots (4.5)$$

しかしながら、Flory, Mark⁴⁾らは式(4.4)の表示を主張している一方、Macosko, Grassley, Gottlieb⁵⁾らは更にかみ合いなどを考慮に入れた(4.6)式の方を主張している。

$$G(0) = \{n(0) - k\mu(0)\} RT + GeTe \dots (4.6)$$

ここで Ge はゴム弾性平坦部のずり緩和弾性率値、 Te はからみ合いの存在確立を表わすパラメーターであり、

$$0 \leq Te \leq 1 \dots (4.7)$$

しかしながら、現在は“からみ合い”派と“非からみ合い”派とがホットな論争を展開しており、後者のグループにはP.J.Flory, J.E.Markらが、前者のグループにはN.R.Langery, W.W.Grassleyらがいる。

5. 動的粘弾性($G'(\omega)$, $G''(\omega)$)とポリマー材料の化学構造

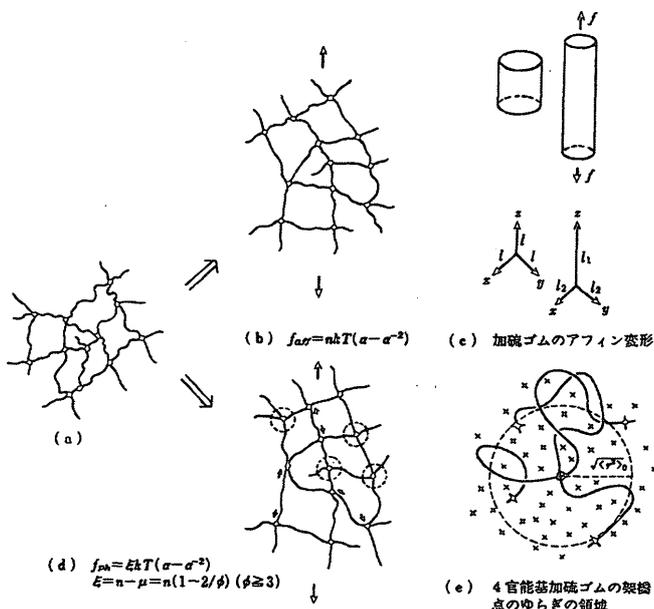


図4・3 加硫ゴムの構造と物性の関係

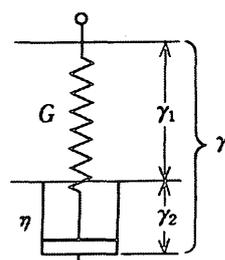


図5・1 単純なMaxwell模型

本構演の時間の制約もあるので、複雑なポリマー材料を表わす多要素型一般模型の代りに、単純なMaxwell模型を引用して説明する。すなわち図5・1において加えた応力を S とすると次式が成立する。

$$S = G \cdot \gamma_1 \dots (5.1)$$

$$S = \eta \cdot \frac{d\gamma_2}{dt} \dots (5.2)$$

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \dots (5.3)$$

上(3)式により次式が成立する。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{ds}{dt} + \frac{s}{\eta} \dots (5.4)$$

ここに動的応力として $S = S_0 e^{i\omega t}$ を代入すると、(5.4)式は

$$\frac{d\gamma}{dt} = \left(\frac{1}{\eta} \cdot \frac{i\omega}{G} \right) S_0 e^{i\omega t} \dots (5.5)$$

これを積分すると、

$$\gamma = \frac{S_0}{i\omega} \cdot \left(\frac{1}{\eta} + \frac{i\omega}{G} \right) \cdot e^{i\omega t} \dots\dots\dots (5.6)$$

$$= \frac{1}{G} \cdot \left(1 - \frac{i}{\omega\tau} \right) S_0 \cdot e^{i\omega t} \dots\dots\dots (5.7)$$

$$= \frac{1}{G} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2\tau^2}} \cdot S_0 e^{i(\omega t - \delta)} \dots\dots\dots (5.8)$$

$$= \gamma_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)} \dots\dots\dots (5.9)$$

ただし、 $\tan \delta = 1/\omega\tau$

すなわち、動的応力 S と変形量 γ との間には位相差 δ/ω のずれをもつ図5・2のような関係がある。

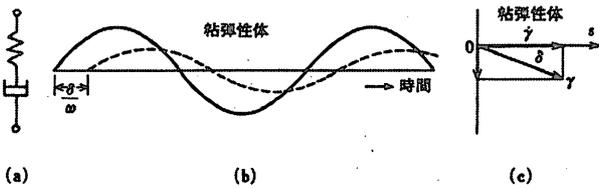


図5・2 粘弾性体の応力 S 、ひずみ γ 、速度勾配 $\dot{\gamma}$ 間の関係

さて静的実験の場合の応力緩和弾性率 $E_r(t)$ に対応する動的緩和弾性率 $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$ の場合を下記する。 $G^*(\omega)$ は一般に複素弾性率と呼ばれ次式が示される。

$$G^*(\omega) = \frac{S}{\gamma} \dots\dots\dots (5.10)$$

(5.10)式に $S = S_0 e^{i\omega t}$ 及び γ として以後の計算が簡単な(5.7)式を採用しこれらを代入すると、

$$G^*(\omega) = \frac{S_0 e^{i\omega t}}{\frac{1}{G} \cdot \left(1 - \frac{i}{\omega\tau} \right) S_0 e^{i\omega t}} = \frac{1}{\frac{1}{G} \cdot \left(1 - \frac{i}{\omega\tau} \right)}$$

$$= G \cdot \frac{\omega^2\tau^2 + i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \dots\dots\dots (5.11)$$

$G^*(\omega)$ は複素数なので当然実数部と虚数部よりなるため(5.12)式で示される。

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \dots\dots\dots (5.12)$$

$G'(\omega)$ を動的貯蔵弾性率、 $G''(\omega)$ を動的損失弾性率と呼ぶ。 $G'(\omega)$ はMaxwell模型の G 部、 $G''(\omega)$ は η 部に相当する。

(5.11)、(5.12)両式より、

$$G'(\omega) = G \cdot \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \dots\dots\dots (5.13)$$

$$G''(\omega) = G \cdot \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \dots\dots\dots (5.14)$$

このMaxwell模型を動的実験(振動実験)においては、周波数 ω の間隔で、つまり図5・3(c)のように上下に伸縮運動を行わせる。(b)図の横軸の左方は ω の小さい領域、つまり上下の伸縮運動がゆっくりしている領域であるが、だんだん右方へゆくに従い ω は大きくなり、伸縮運動は烈しくなる。本図(b)は $G^*(\omega)$ と ω の関係をプロットしたものであり、 $G'(\omega) \sim \omega$ の関係は(5.13)式、 $G''(\omega) \sim \omega$ の関係は(5.14)式に基づく理論曲線として示される。 $G'(\omega) \sim \omega$ の場合は図中に変曲点を持つ上昇曲線、 $G''(\omega) \sim \omega$ の場合はピークを持つ山型曲線として示されている。なお横軸を ω でなく $\omega\tau$ としたのは、規格化により変曲点及び山型のピークの点を横軸の1に調節するためである。

まず $G'(\omega)$ については、この値は ω が増加するほど次第

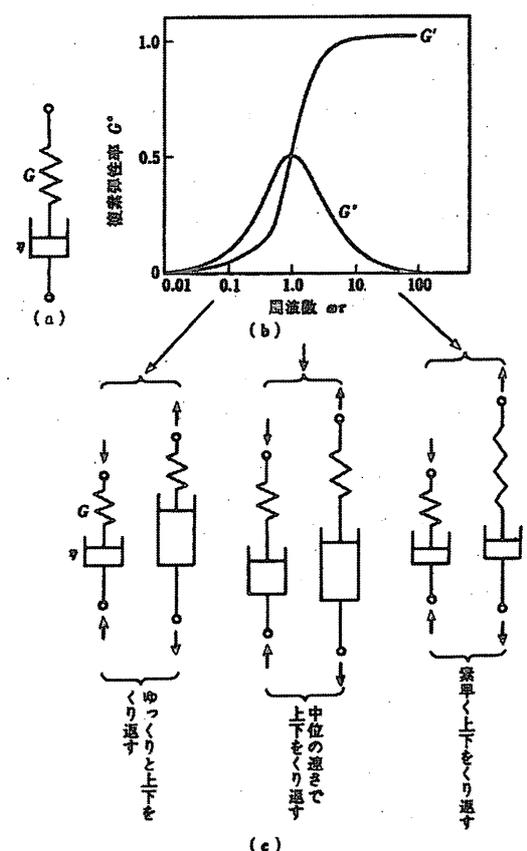


図5・3 Maxwell模型の動的挙動

に増大してついにはMaxwell模型の G 部分のみの弾性値に近づいてゆく。これを式示すれば(5.13)式より、

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G'(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} G \cdot \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} = G \dots\dots\dots (5.15)$$

次に $G''(\omega)$ は ω の増加に伴ない、何故ピークを持つ山型曲線になるのだろうか?このメカニズムはエネルギー吸収の根幹をなす、 $G''(\omega)$ 値挙動の重要な部分なので詳細に説明する。

ここでは落語によく出てくる少し動作の遅い与太郎君が登場して貰う。彼が図5・4(I)のようにB地点におり、旦那が彼に“A地点に行け!!”と指示するのであるが与太郎は指示をうけてから1分たたないと出発できないとする。B地点からA地点へ歩く速度は一定であり、5分間で目的地A地点へ到着したとする。ついで今度は旦那が与太郎に“B地点に行け”と命令する。すると鈍感な与太郎は1分たってから漸く重い腰をあげて出発し、5分間かかってB地点に到着する。つまりいずれの目的地にゆくにしても、旦那の命令を聞いてから6分間で到着する。このA~B地点間の与太郎の往復運動は一時間を単位とすると、最初の一時間では1回、次の一時間では2回、更に次の一時間では3回というように、旦那の命令間隔が少しずつせまくなり、往復運動の回数が次第に増えてゆく。したがって与太郎がこのような往復運動で消費するエネルギーもだんだん増大する一方となる。そしてついに旦那が6分間隔で与太郎に往復運動を指示する時、単位時間内での与太郎の消費エネルギー最大となる。更に旦那の命令間隔がせばまり、5分間隔になったとしよう。この状況は図5・5のようでありB地点からA地点へ向か

与太郎は、今度は目的地Aまで到達せず手前の一分間隔のところから途中で引返す。且那の命令が更にセッカチとなり、三分間隔、二分間隔となるにしたがい、与太郎の往復運動に消費するエネルギーは減少してゆく。そしてついに且那の命令間隔が30秒ごとになった時、且那の命令をきいてから1分たたないと出発できない与太郎はB地点に立ったまま図5・6のようにまったく動けない、つまり与太郎の消費エネルギーはゼロになってしまう。すなわち、

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G''(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} G' \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = 0 \dots \dots \dots (5.16)$$

それでは且那の命令をきいてから5分たたないと出発できないような超与太郎の場合はどうであろうか？ 逆に且那の命令をきいてから10秒後にスタートを開始し、AB間の距離を1分間で歩けるような俊敏な牛若丸のような人の場合はどうであろうか？ 以上を総合してみると図5・7のようになる。なお周波数 ω 、測定温度T、溶液濃度C間の関係は図の横軸のような関係である。

上記の且那の反復命令は実さいの場合、材料の機械的伸縮を意味し有極性物質の場合はこれに交流電場を与えることに相応する。それ故図5・4～5・6の下部に有極性物質材料の双極子能率をもつ分子の移動状況も併せて付記しておいた。

与太郎、超与太郎というのは化学構造の場合、ある分子周辺の粘塑性が大であったり、ポリマーの分子量が大きくなっていったり、分子間のからみ合い結合がどんどん増えていったり、隣接分子団の2次結合が次第に増大していったり、結晶化度、架橋量が増加したりすることにあたる。一方牛若丸、超牛若丸というのは分子変化の状態がまったく以上とは逆の方向に変化している場合にあたる。

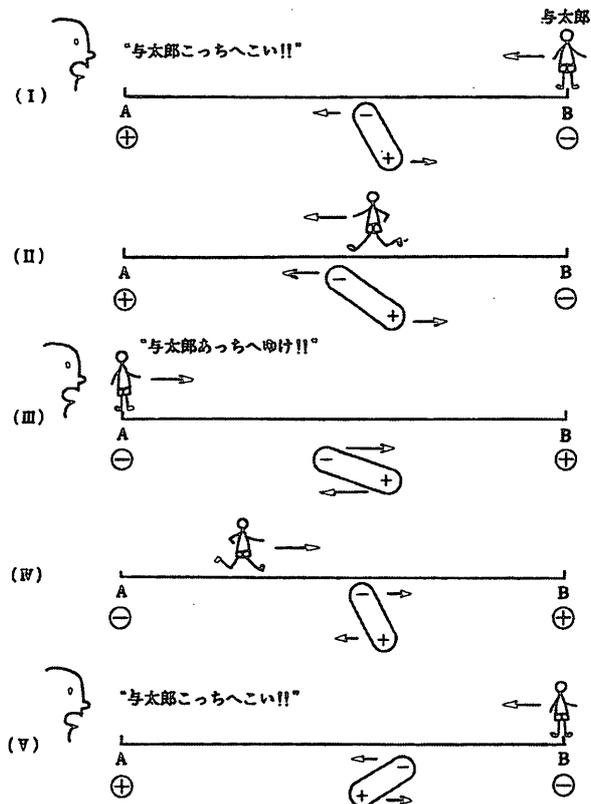


図5・4 間隔の長い且那の命令と動く与太郎

ところで実さいのポリマー材料の場合は上記のさまざまな分子形態が共存しているため、超牛若丸、牛若丸から与太郎、超与太郎などさまざまなものが共存している。

無定形（非晶）高分子の場合、 $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$ と測定温

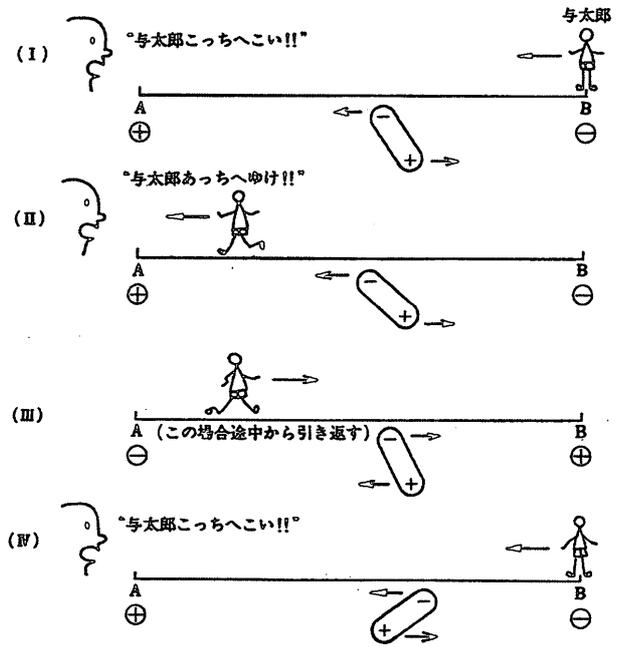


図5・5 間隔の中位の且那の命令と動く与太郎

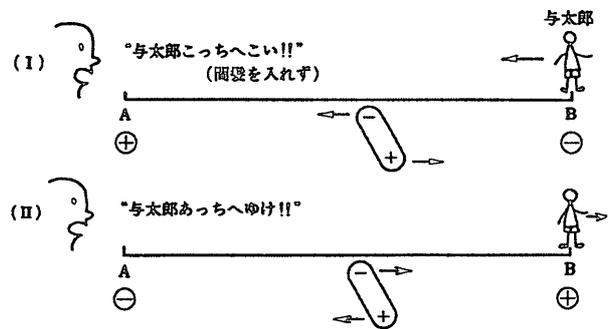


図5・6 間髪を入れぬ且那の命令と動く与太郎 (この場合の与太郎は動けない)

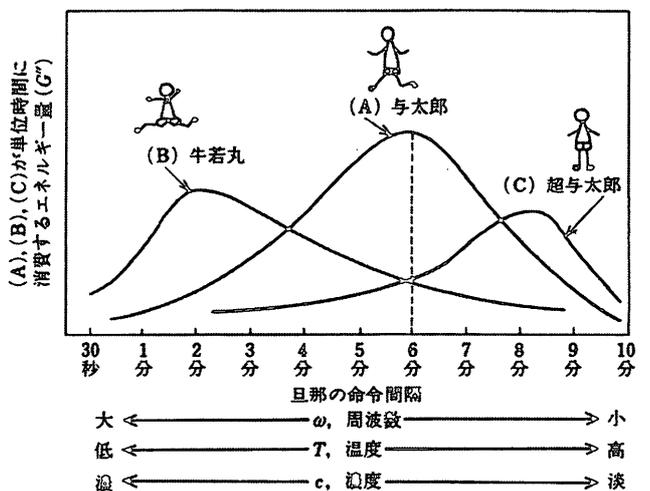


図5・7 且那の命令間隔と消費する歩行エネルギー量との関係

度 T との関係を図5・8(a)に、結晶性高分子の同様な関係を同図5・8(b)に示す。非晶性高分子の場合では左側の低温領域から右側の高温領域に向かって順次にあらわれるピークを γ 分散、 β 分散、 α 分散と呼んでいる。 γ 分散は主鎖、側鎖分子の局所部分の回転、転移に基づくと考えられ(この場合、マイクロブラウン運動は関係ない。) β 分散は側鎖の回転、転移、 α 分散がマイクロブラウン運動を生ずる主鎖分子のセグメント運動、一番右端のピークはマクロブラウン運動に基づく分子全体の転移に基づく結果と考えられている。図5・8(b)の場合は α 分散が結晶部分の存在のため更に二分され、 α_a (非晶部分のセグメント運動)、 α_c (結晶部分のセグメント運動)のふたつのピークが観察され、最後のピークは当然マクロブラウン運動に基づく流動分子によるものである。更に詳細に観察すると $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega) \sim T$ の関係は図5・9のごとくで、より詳しいポリマー中の挙動が観察されている。⁶⁾ すなわち図中1.は主鎖分子の局所回転転移、2.は側鎖の回転転移、3.は非晶鎖セグメントのマイクロブラウン運動、4.は非晶部分のマイクロブラウン運動、5.は結晶領域分子の溶解、6.は主鎖分子の相互流動(マクロブラウン運動)に基づく曲線である。ポリ塩化ビニルに可塑剤(ここではジエチルヘキシルサクシネート)を少しずつ増量して添加していった場合、 α 分散、つまり高分子の主鎖分子の運動性の活発度を観察した結果は図5・10のごとくである。図中で

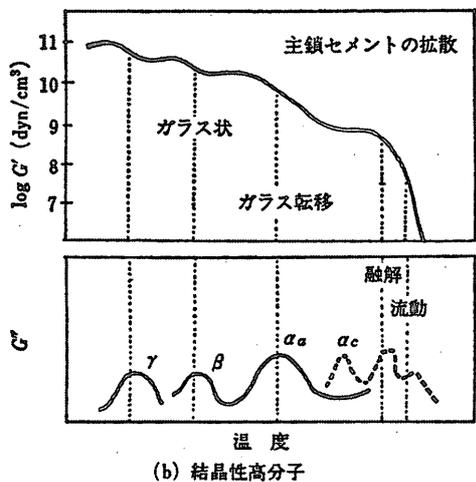
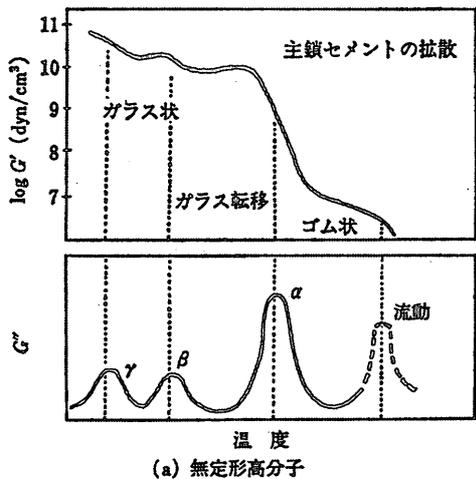
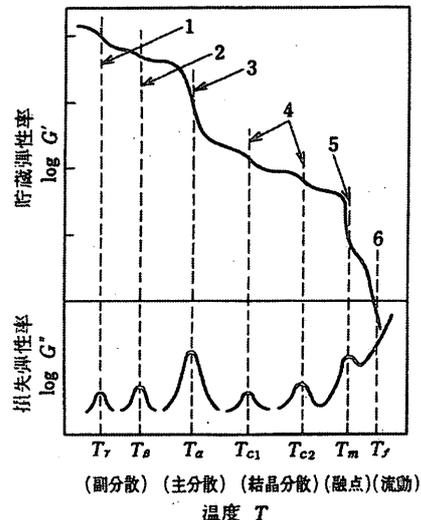


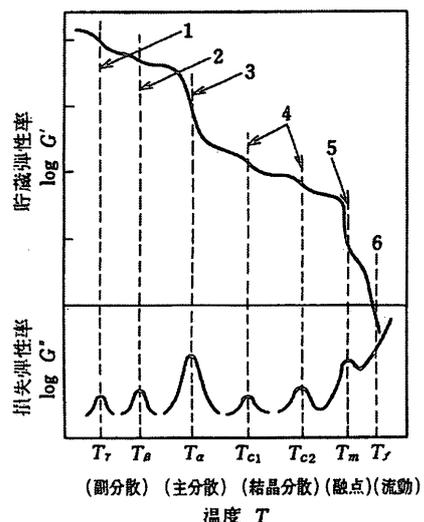
図5・8 無定形高分子と結晶性高分子の粘弾性分散および吸収の模式図(ω は一定値)

I (純ポリマー、添加剤無し)、II (9%可塑剤添加)、III (21%添加)、IV (29.5%添加)、V (39.3%添加)、VI (48.2%添加)、VII (59.2%添加)とゆくに従い、分子鎖の活動は可塑剤添加により分子間束縛力が減ってゆくため、順次与太郎から牛丸へと変身し、 G'' のピークが右から左へと移動してゆく状態が明らかである。同様にして軽度の架橋ポリスチレンに可塑剤DBP(ジブチルフタレート)を添加した膨潤試



1. 主鎖の局所回転転移
2. 側鎖の回転転移
3. 非晶鎖セグメントの共同熱拡散転移
4. 微結晶の配向回転あるいはdisorderingによる転移
5. 結晶溶解
6. 主鎖の相互流動

図5・9 詳細な結晶性高分子の粘弾性パラメーター G' 、 G''



1. 主鎖の局所回転転移
2. 側鎖の回転転移
3. 非晶鎖セグメントの共同熱拡散転移
4. 微結晶の配向回転あるいはdisorderingによる転移
5. 結晶溶解
6. 主鎖の相互流動

図5・10 可塑剤添加ポリ塩化ビニル試料の G' 、 G'' と温度との関係 ($\omega = 1 \text{ cycle/秒}$)⁽²²⁾

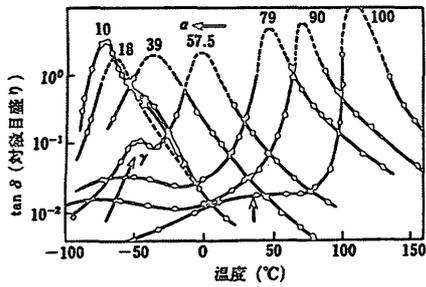


図5・11 シブチルフタレートによって種々の程度に膨潤した軽度に架橋したポリスチレンの損失正切⁽²²⁾、周波数1 cycle/秒で温度に対してプロット。図中の数字はwt%で示した高分子濃度

料について、 $\tan \delta$ (損失正切, G''/G')と測定温度Tとの関係を調べた結果を図5・11に示す。DBP量が多い試料ほど、つまり分子鎖の運動性が增大するほど右から左へピークは移行してゆく。

表5・1に各種の高分子物質の融点 T_m 、第2次転移点、 T_g 、 α_1 、 α_2 分散、 α_a の分散、 β 、 γ 分散の値が示されている。

表5・1 種々の高分子物質の複素動的弾性率の温度分散⁶⁾

高分子	融点 (°C)	ガラス 転移点 (°C)	結晶分散 α_1, α_2	主分散 α_a	副分散	
					主鎖 β	側鎖 γ
(結晶性高分子)						
ポリエチレン	380~411	220~250	333 343	255	147	
ポリプロピレン	438	230~269	355	271	190	
ポリブテン-1	400	230~260		290		145
ポリ塩化ビニル	463	255	350	240		
ポリビニルアルコール	500	340~360	400(10 ⁻⁸)	350(10 ⁻⁹)		
ナイロン 6	496	310~360		330 W 212	145	
ナイロン 6-6	548	310~330		340 W 220	148	
ポリアクリロニトリル		398	410	260	150	
ポリエチレンテレフタレート	538	340~360		360	263	
(無定形高分子)						
天然ゴム	301	200		210	120	—
ポリ酢酸ビニル	—	280~300		303	226	160
ポリメチルアクリレート	—	276		288		195
ポリメチルメタアクリレート	—	355~375		400		300 W 158
ポリスチレン	503(ゾック)	330~360		390	313	120
ポリイソブチレン	317	208		227		

引用文献

- (1) Treloar L.R.G., The Physics of Rubber Elasticity, (1949), 45 ~46, Oxford.
- (2) Roe R.J., Smith K.J., and Krigbaum W.R., J.Chem.Phys. (Vol.35), (1961), 1306
- (3) Krigbaum W.R., Smith K.J., and Roe R.J., Polymer (Vol.5) (1964), 533
- (4) Flory P.J., Chem.Review., (Vol.35), (1944), 51; 村上謙吉, レオロジー基礎論, (1991), 202, 産業図書出版
- (5) Gottlieb M., Macosko C.W., and Lepsch T.C., J.Polymer Sci., (Vol.19), (1981), 1603
- (6) 岡小天, レオロジー入門(1970), 180-183, 工業調査会