高分子固体のレオロジー

大阪大学大学院理学研究科
井上正志
tadashi@chem.sci.osaka-u.ac.jp

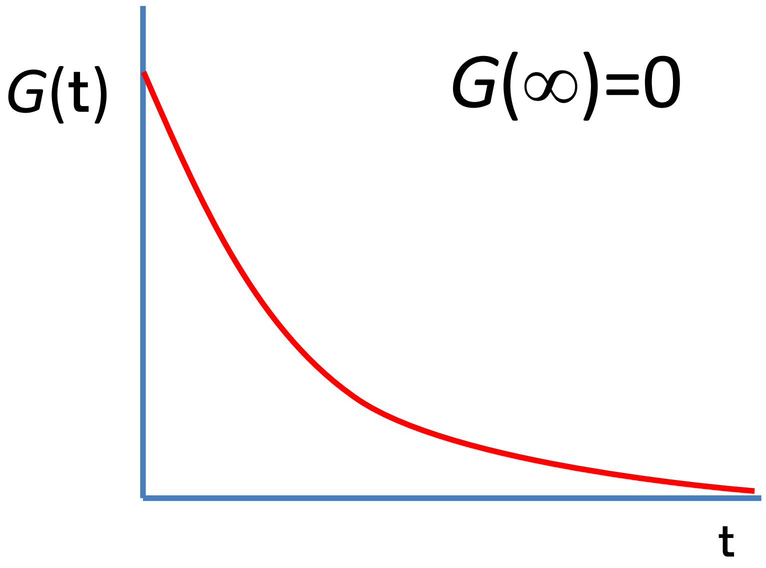
OUTLINE

- レオロジー測定手法
- 弾性率の温度依存性
- ガラス転移
- 無定形高分子のレオロジー
- 流動光学
- ガラス状高分子の非線形粘弾性
- 高分子ブレンドの粘弾性と相溶性
- 結晶性高分子の粘弾性
- その他

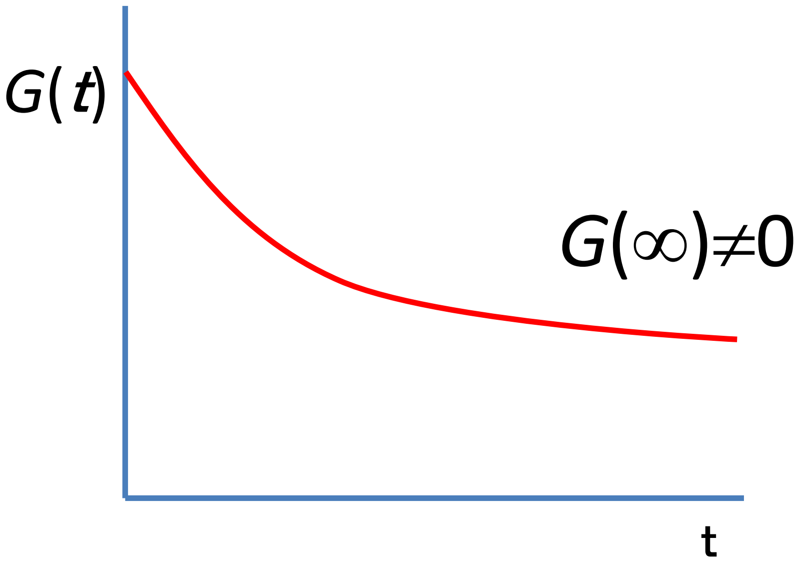
高分子固体

- 固体　　定まった形を持つもの
- 液体　　定まった形を持たないもの

粘弾性液体

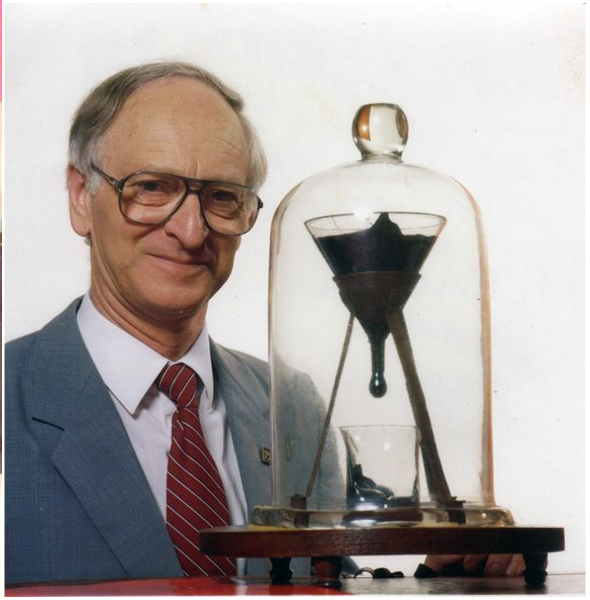


粘弾性固体



重ね合わせの原理から，$G(t)$で線形粘弾性のすべてが記述できる．

Pitch drop experiment



割れる液体

4.2 測定方法

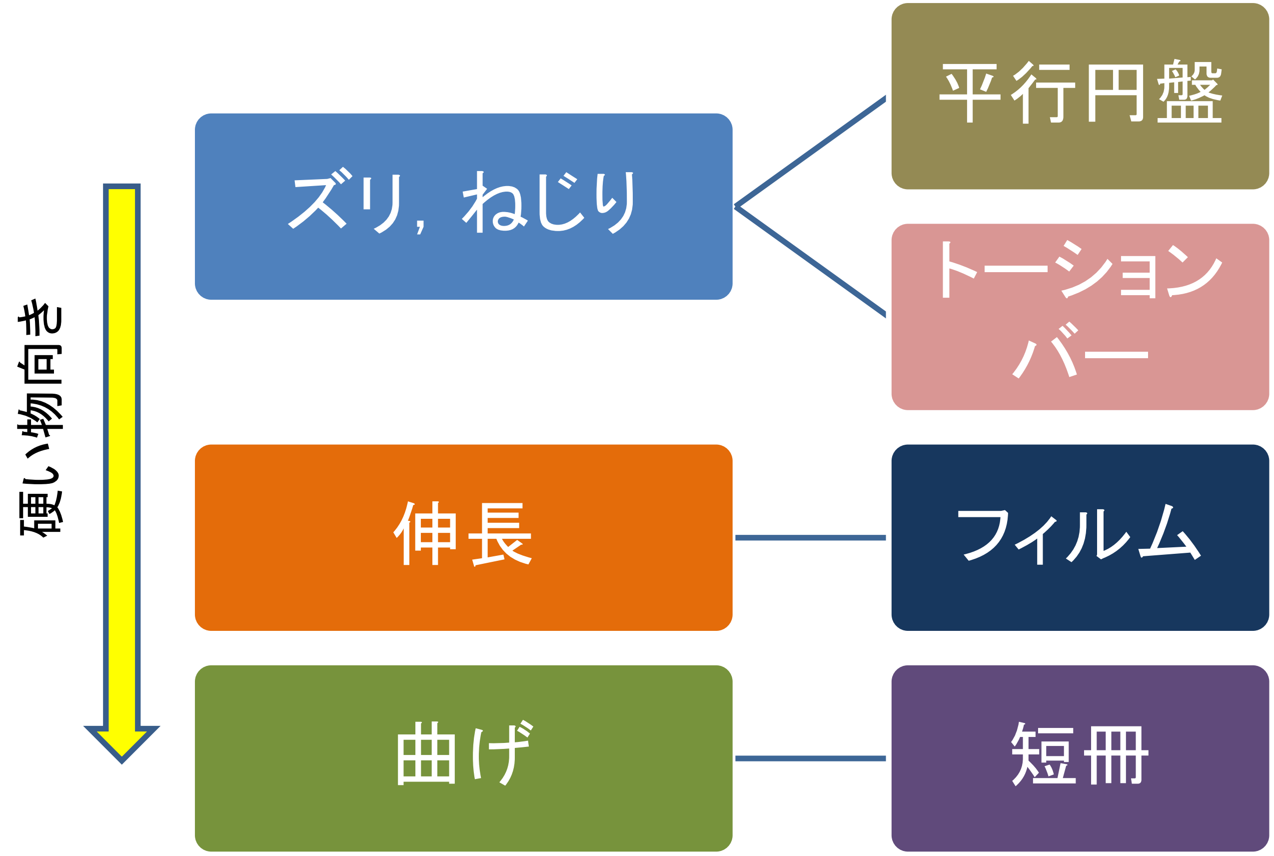
固体の測定

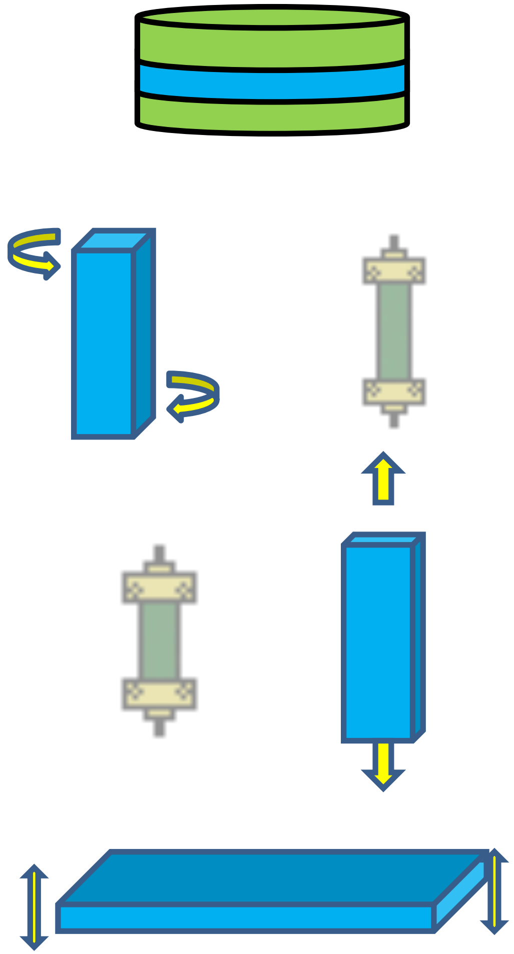
- 高分子固体　定義（$G(\infty)\neq 0$）によれば、ゲルなども高分子固体に含まれるが、ここでは、非結晶性高分子やその混合物、結晶性高分子など，弾性率が高いものを扱う。

- 固体の特徴と測定上の注意

固い	装置の歪曲に注意
弾性体に近い	$\tan\delta$が小さい
線形域：小　<1%	大きなひずみを加えない
計時変化を起こすことがある.	履歴に注意

固体の粘弾性測定：変形様式



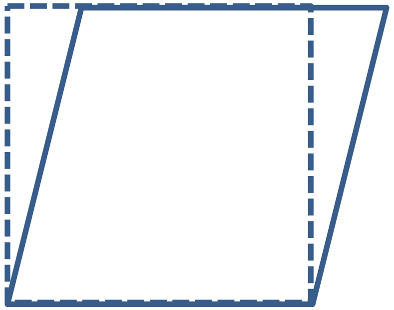


ズリ，まげ：　剛性率　G^*

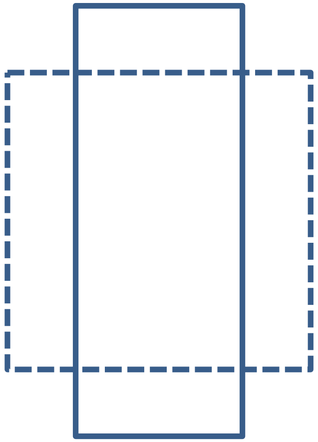
伸長：　ヤング率E^*

　ゴムなど　$E^* \sim 3G^*$　高分子ガラスなど　$E^* < 3G^*$

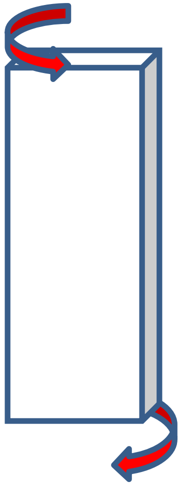
変形様式と弾性係数(等方性材料)



せん断　G

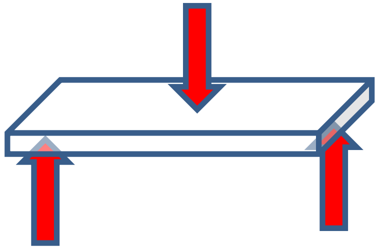


伸長　G



G

ねじり



まげ

4つの弾性係数(弾性率とポアソン比)
等方性物質では独立なものが2つ

G:剛性率
E:ヤング率
K:体積弾性率
μ:ポワソン比

$$E = \frac{9G}{3+x} = 2G(1+\mu)$$

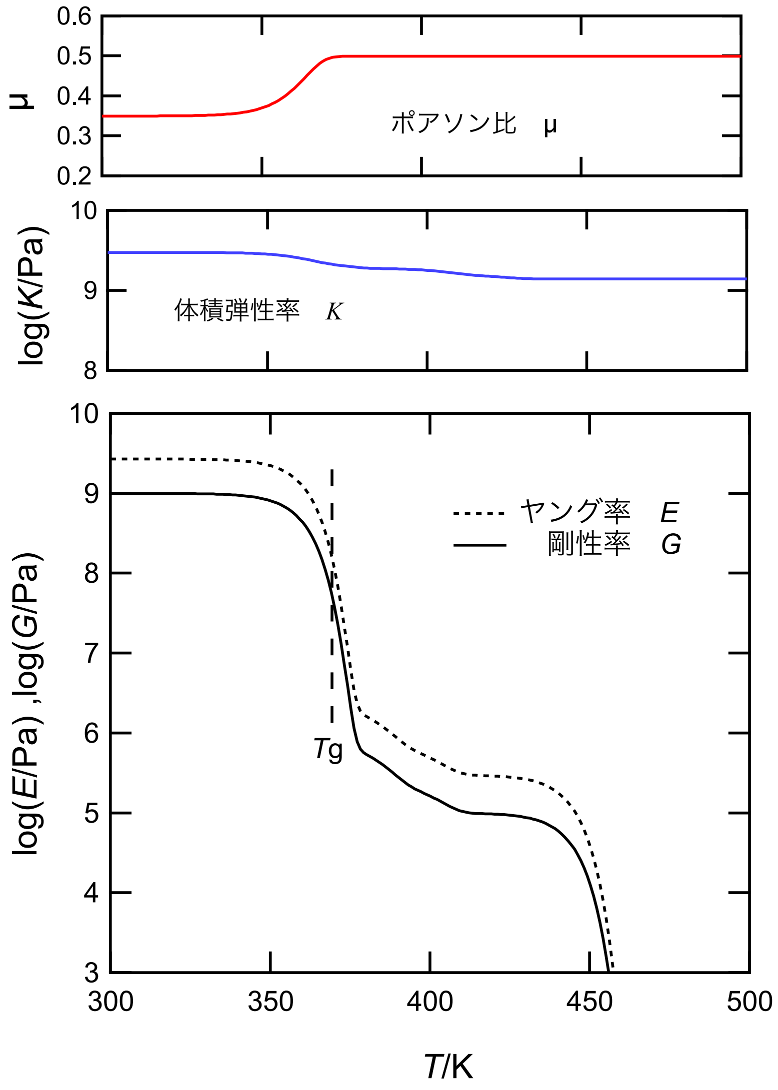
$$\mu = \frac{3-2x}{2(3+x)} \qquad x = \frac{G}{K}$$

同じ短冊状試料で同じ荷重に対して得られる変位

曲げ＞引張り試験＞せん断

この順に固いものが測れる

体積弾性率とポアソン比



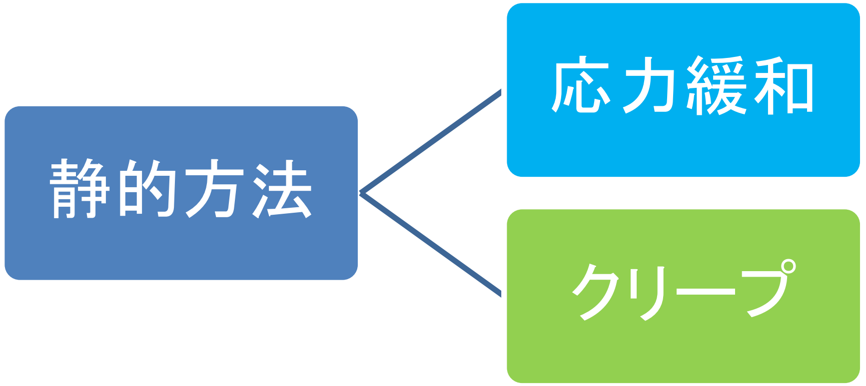
$$\mu = \frac{3-2x}{2(3+x)} \qquad x = \frac{G}{K}$$

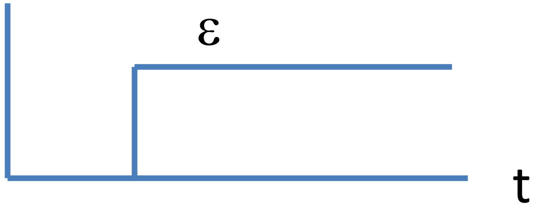
Kは，高分子の場合あまり状態によらず，
1～4x10^9Paくらい　G<<10^9Paであれば
μ=0.5
x=0.1で　μ=0.455
x=0.01で　μ=0.495

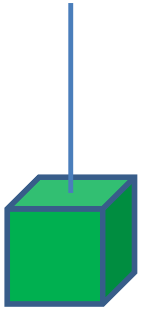
ゴム　E～3G　～　10^7（ほぼ非圧縮性）
ガラス　E～2.5G　>　10^9Pa　（圧縮性）

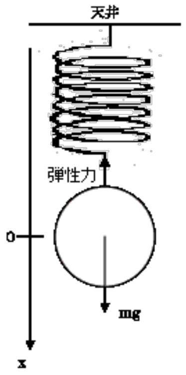
非圧縮性　K=∞，x=0では，
　独立な弾性係数は一つ

固体の線形粘弾性の測定方法



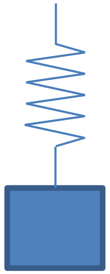


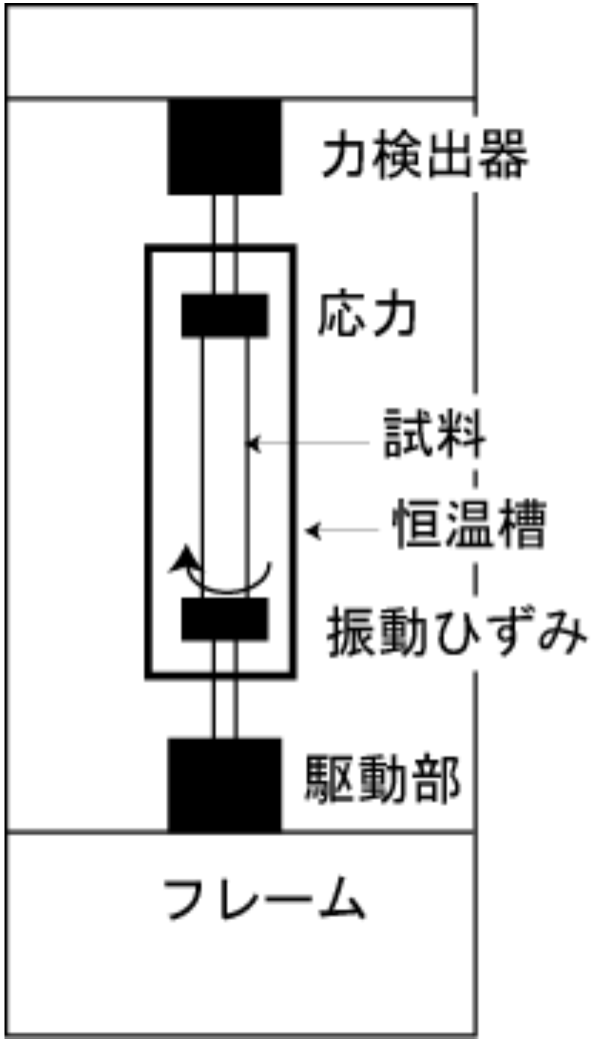




精度的には，動的測定の方が有利
（線形粘弾性では，等価な情報）

強制振動(非共振)





伸長，ズリなどに使用(液体も可)
図では，ズリの例

加振器を用いて振動を加える.

<u>共振周波数より低い周波数域</u>で使用.

ひずみと応力の振幅と位相差δを測定

固体では，弾性率の虚数部が小さい
→δが小さい. <0.1

リサージュで求めるには限界

現在の測定精度 0.01程度

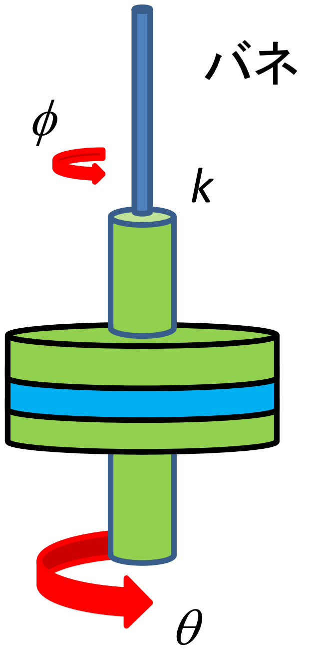
周波数域とtanδの測定に限界

運動方程式による振動解析

レオメーターも力学系

例：　ひずみ制御式レオメーターによる強制振動

下部を回転させてひずみを加え，上部で力（変位角ϕ）を測定



上部ジグの回転角：　ϕ

上部ジグの慣性モーメント：I

ばね定数：k

形状因子：q

下部ジグの回転角：　θ

上部ジグの運動方程式

$$I\frac{\mathrm{d}^2\phi(t)}{\mathrm{d}t^2}+k\phi(t)=qG*(\theta(t)-\phi(t))$$

実質的な変位角

$$I\frac{d^2\phi}{dt^2}+k\phi=qG^*\left(\theta(t)-\phi\right)$$

解

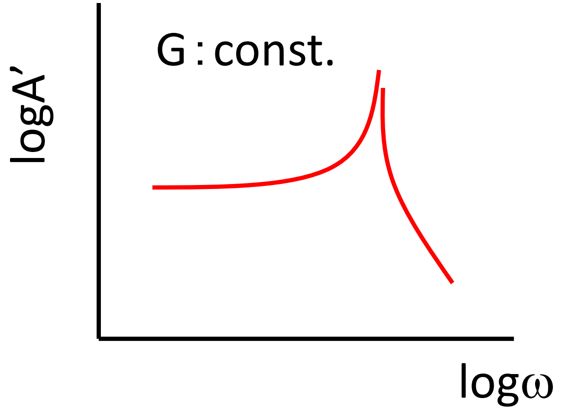
$$\theta(t)=\theta_0\exp(\mathrm{i}\omega t)$$

$$\phi^*=A^*\exp(\mathrm{i}\omega t)=\left(A'+\mathrm{i}A''\right)\exp(\mathrm{i}\omega t)$$

下部の回転（ひずみ）
上部の回転（力）

$$\phi^*=\frac{qG^*\theta_0}{-\omega^2I+k+qG^*}\exp(\mathrm{i}\omega t)=A^*\exp(\mathrm{i}\omega t)=\left(A'+\mathrm{i}A''\right)\exp(\mathrm{i}\omega t)$$

$$G^*=\frac{1}{q}\frac{A^*\left(k-\omega^2I\right)}{\theta_0-A^*}$$



$k>qG^*$であれば

$$G'+\mathrm{i}G''=\frac{k}{q\theta_0}\left(A'+\mathrm{i}A''\right)$$

ϕの測定からG^*が求まる

kが大きいとよいが，A^*が小さくなる

ωが大きくなると慣性の補正が必要

参考

Euler公式

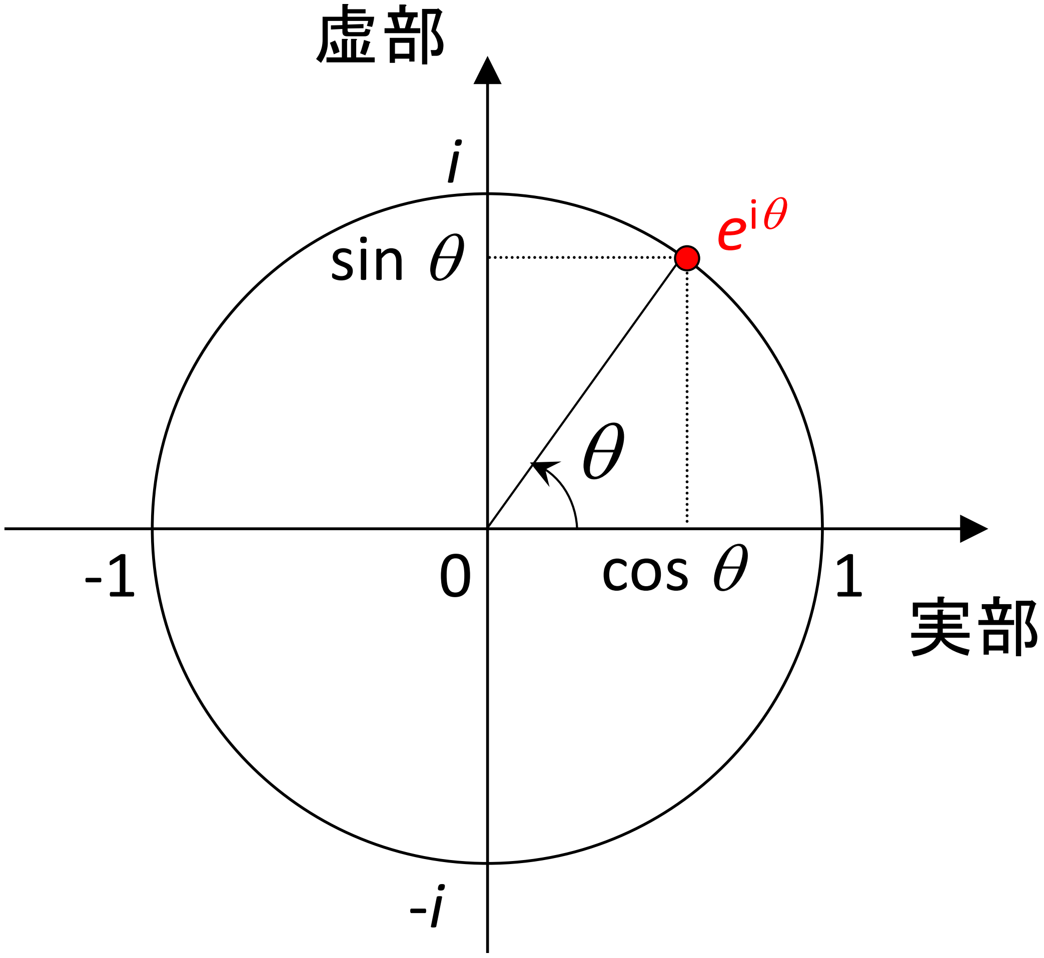
$$e^{\mathrm{i}\theta} \equiv \cos\theta + \mathrm{i}\sin\theta$$

定義から

$$e^{\mathrm{i}(\theta_1+\theta_2)} = e^{\mathrm{i}\theta_1}e^{\mathrm{i}\theta_2}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}e^{\mathrm{i}\omega t} = \mathrm{i}\omega e^{\mathrm{i}\omega t}$$

が成り立つことが示せる。



複素平面

計算結果の実数部分のみ使う

$$A * e^{\mathrm{i}\omega t} = (A' + \mathrm{i}A'')e^{\mathrm{i}\omega t}$$

$$=(A' + \mathrm{i}A'')(\cos\omega t + \mathrm{i}\sin\omega t)$$

$$= A'\cos\omega t - A''\sin\omega t$$

$$+\mathrm{i}(A'\sin\omega t + A''\cos\omega t)$$

固体測定のまとめ

- 歴史的には、技術的問題から種々の方法が開発されたが、現在では、**強制振動非共振法に収斂**
- 測定方法の選択
  - フィルム　→　**振動伸長**
  - 液体ー固体、硬化　→　振動ずり
- 線形性

  固体では、ひずみ依存性が強い。（＜1%）
- 試料の弾性率と形状
  - 固体試料では，弾性率が高いので，装置の変形が問題となる場合がある．大きな力が発生しないように形状に注意する必要がある．装置が変形する場合には、弾性率が低く見積もられる。
- 共振　弾性率が高いと共振周波数が高い
  - 装置の適用周波数は，試料の弾性率で変化する場合がある．
  - ゴムなどでは，共振周波数が低くなるので，高周波数域の測定には注意が必要

時間温度換算則

粘弾性緩和～高分子の分子運動

すべての運動が，同一の素過程から発生

$$G'(\omega,T)=\sum_p \frac{g_p(T)\omega^2\tau_p(T)^2}{1+\omega^2\tau_p(T)^2}$$

$$G''(\omega,T)=\sum_p \frac{g_p(T)\omega\tau_p(T)}{1+\omega^2\tau_p(T)^2}$$

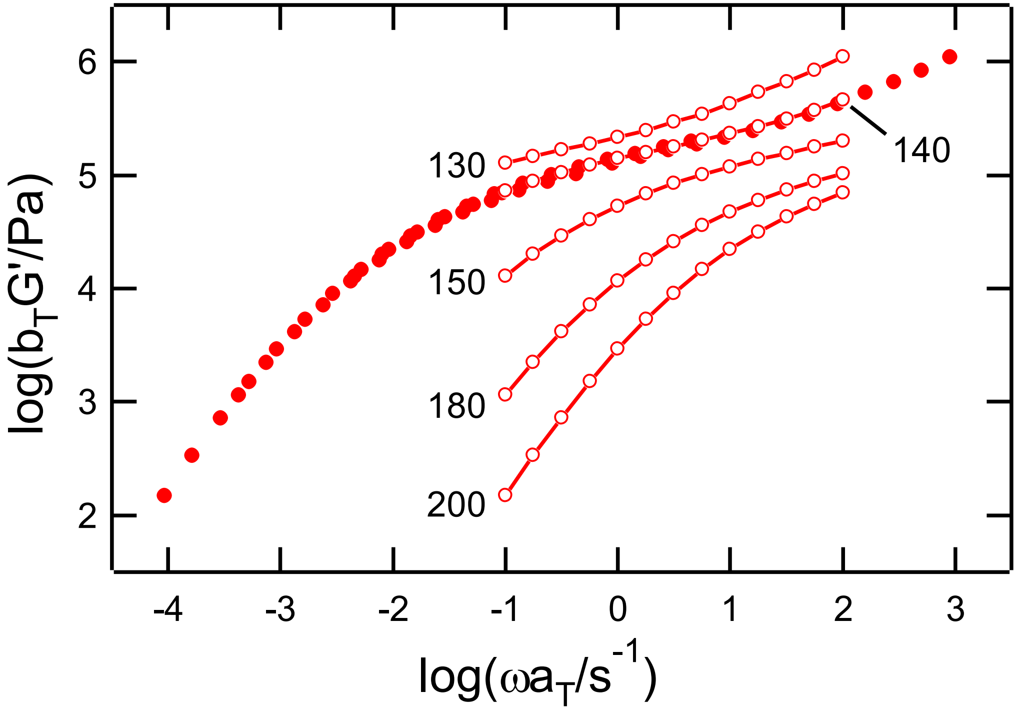
さらに，基準温度T_rで値を使って，

$$g_p(T)=g_p(T_r)/b_T \qquad \tau_p(T)=a_T\tau_p(T_r)$$

と書けるとする．

$$G'(\omega,T)=\frac{1}{b_T}\sum_p \frac{g_p(T_r)\omega^2 a_T{}^2\tau_p(T_r)^2}{1+\omega^2 a_T\tau_p(T_r)^2}=\frac{1}{b_T}G'(\omega a_T,T_r)$$

$$G''(\omega,T)=\sum_p \frac{g_p(T)\omega a_T\tau_p(T_r)}{1+\omega^2 a_T{}^2\tau_p(T_r)^2}=\frac{1}{b_T}G''(\omega a_T,T_r)$$



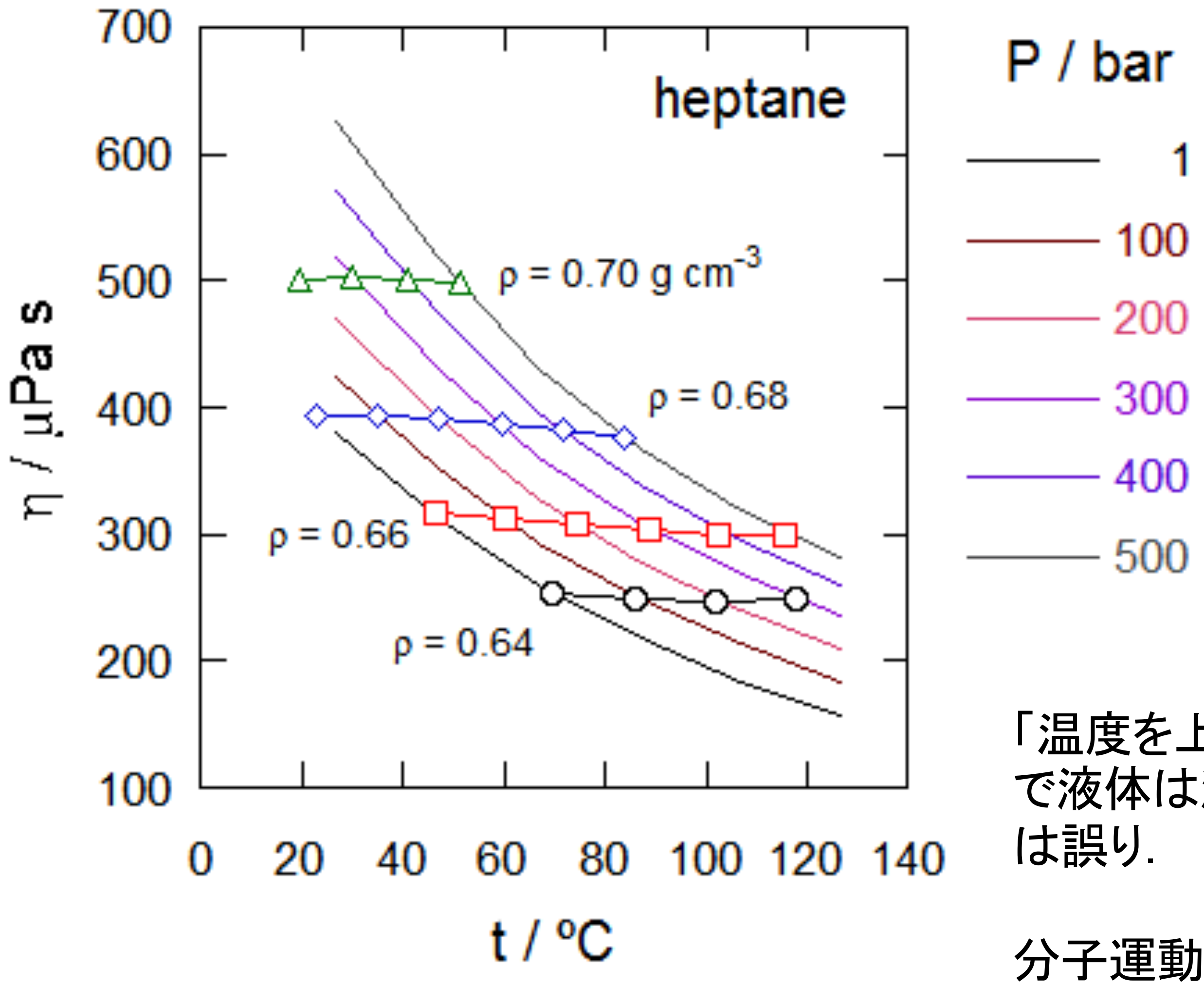
時間温度換算則は測定周波数を拡大するのに有効

高分子固体では，成立しないことも．

ガラス転移領域　→　後述

副緩和がある場合　→　後述

参考：液体の粘度の温度依存性



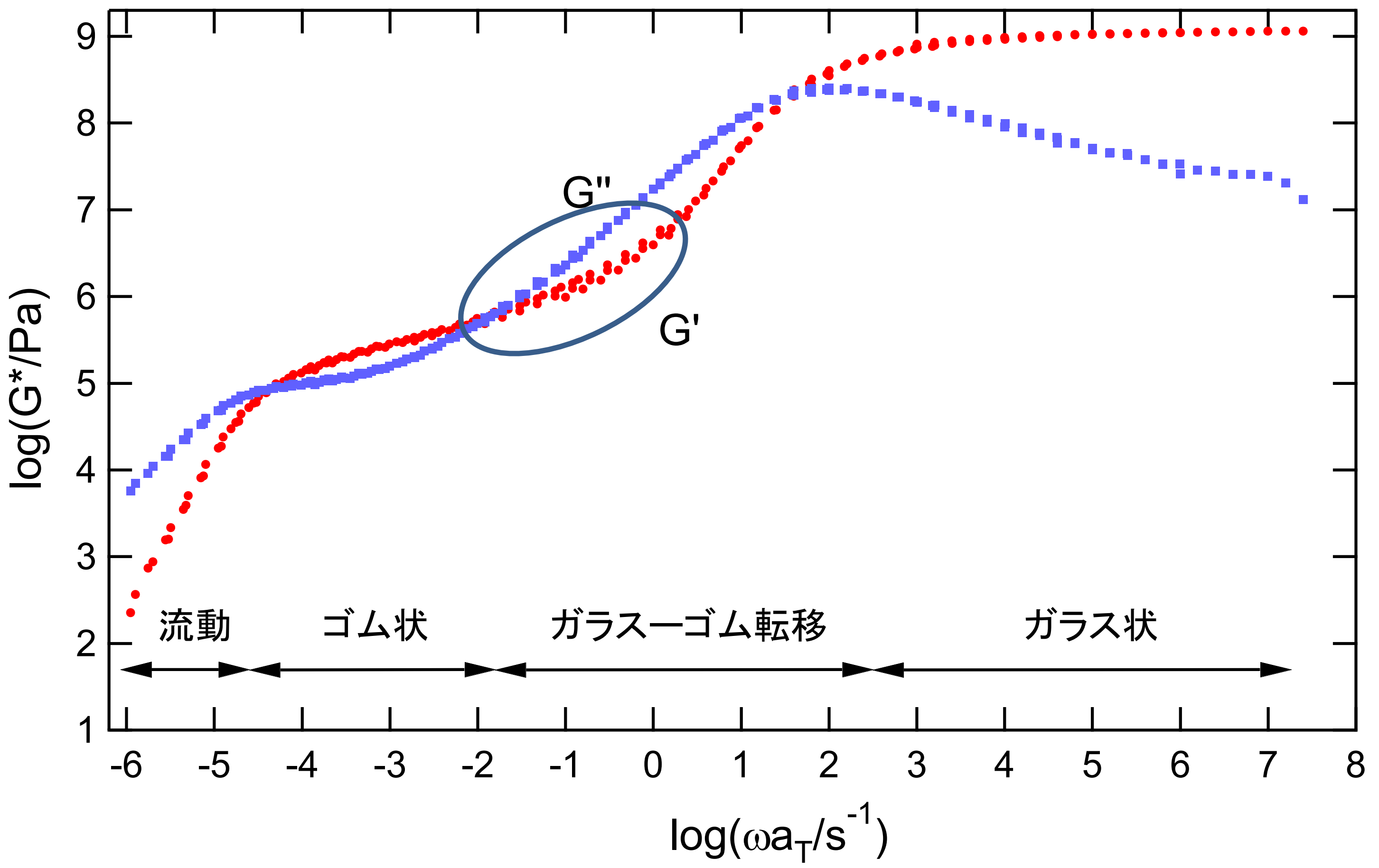
ヘプタンの粘度の温度依存性。圧力一定で温度を上げると粘度は急速に低下していくが、体積（密度）一定で温度を上げても粘度はほとんど変化しない。

「温度を上げると分子運動が激しくなるので液体は流れやすくなる」は誤り.

分子運動が激しいと粘度は高くなる
c.f. 気体は高温ほど粘度は高い

非晶性高分子（平衡化ガラス）の測定例

ポリスチレンの合成曲線　F10　Mw＝96400　Tr=110℃

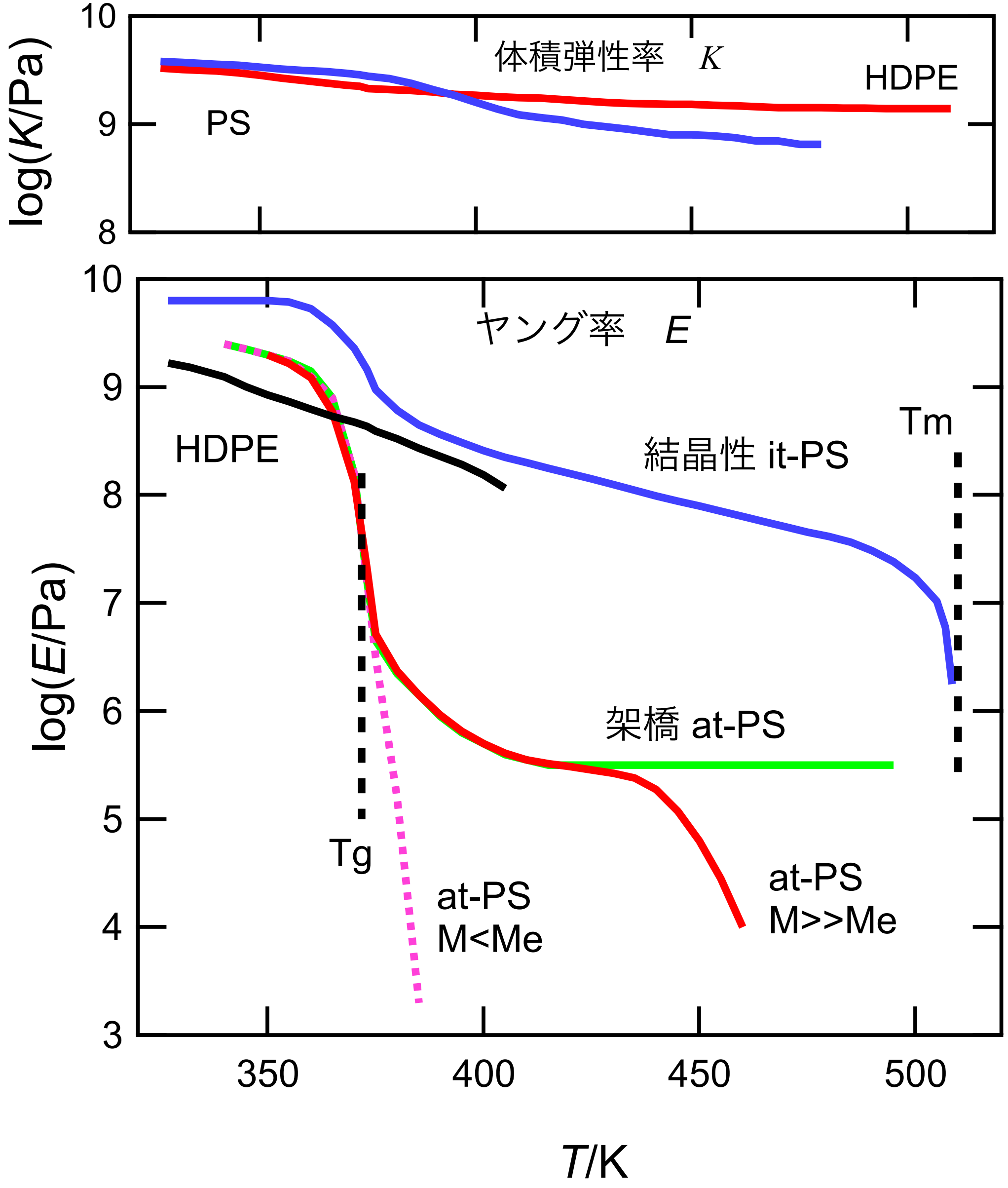


非晶性高分子の特徴

1. ガラス状領域 G*　～　10^9Pa
2. ガラス転移領域の形状は分子量によらない.
3. ゴム状領域の幅は分子量に依存

使用装置：Rheometric　ARES　FRT　4mmPP　Gap～1mm　→　20mgで測定可能

弾性率の温度依存性(温度分散)



at-PS: 非晶性高分子
it-PS: 結晶性高分子
HDPE: 結晶性高分子

高温では，柔らかく
低温では，硬い

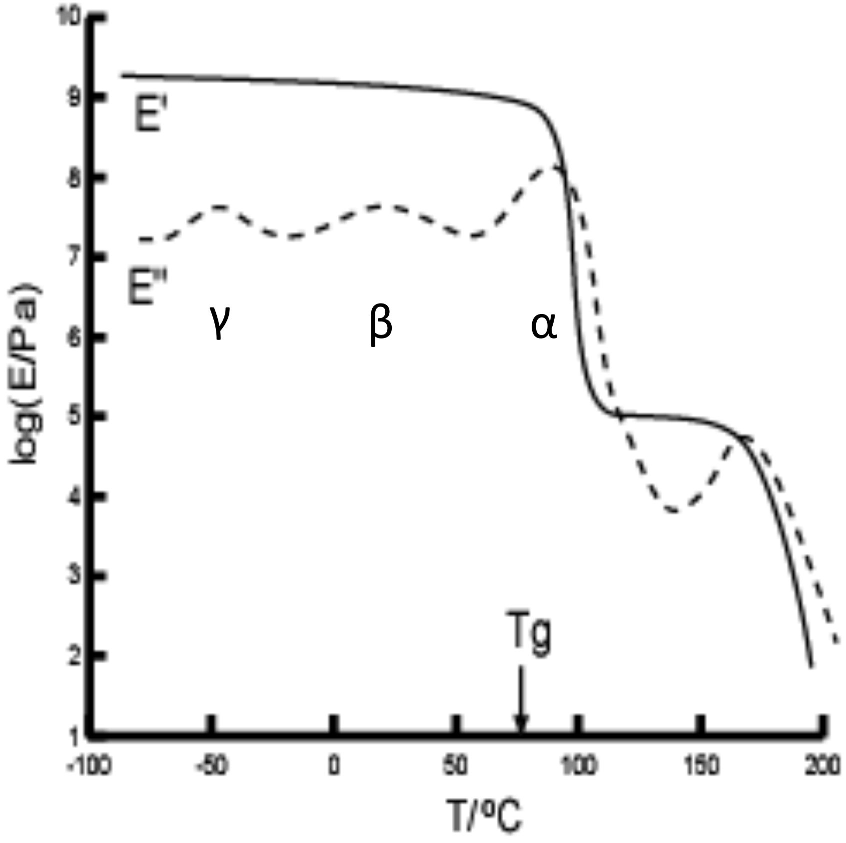
ガラス転移は，普遍的に観測される．

温度分散～周波数分散

成り立たない場合：温度による構造変化

周波数分散が適している場合：
分子運動：ダイナミクスの研究

温度分散と局所運動



高温側から，α分散，β分散，γ分散とギリシャ文字で名づけるのが慣例

高分子固体では，粘弾性緩和がブロードな場合が多い．
副緩和がある場合になど，時間温度換算則は成立しない．

温度分散の利用

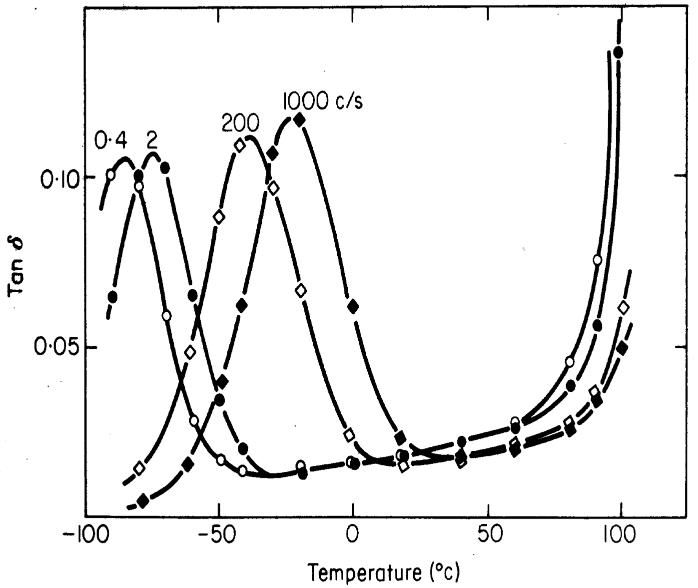
周波数分散と似た形のグラフが得られる．
　実数部が大きく変わる温度では，虚数部が大きくなる．

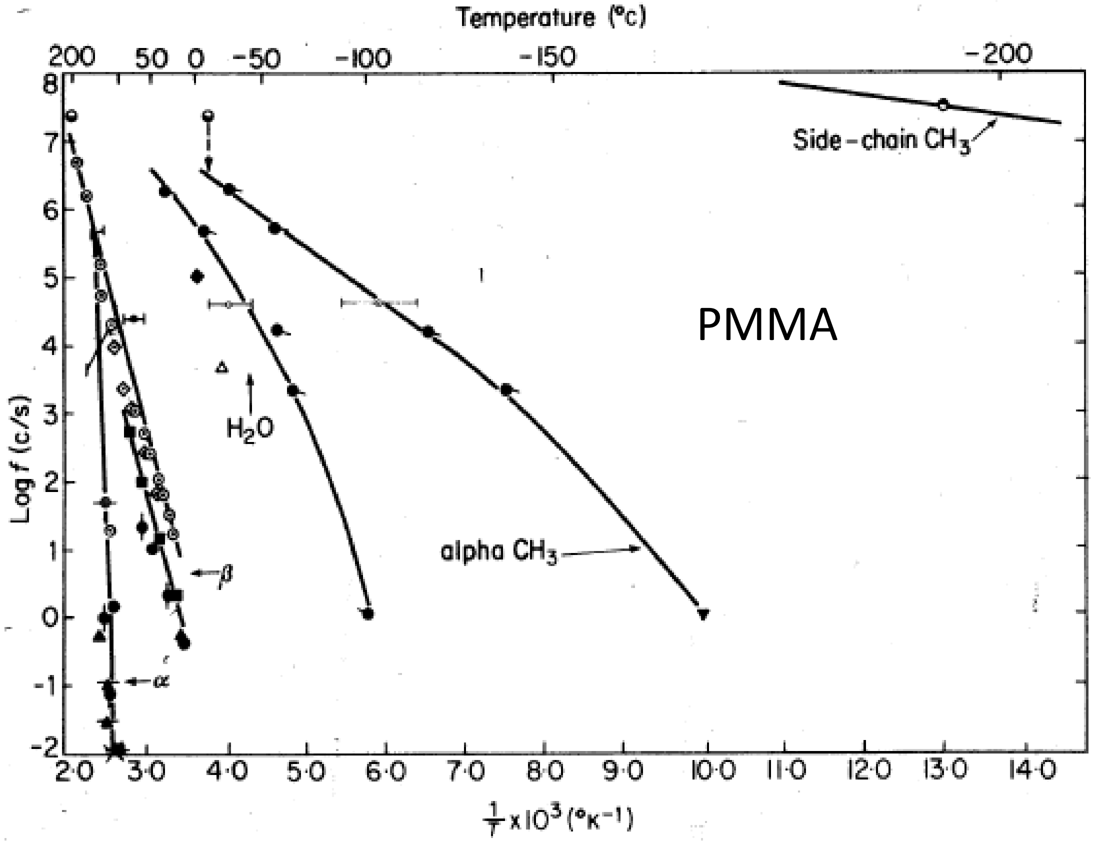
　結晶の融解などの構造変化
　　実数部と虚数部が同時に減少

副緩和　　局所的な高分子の運動
　化学的個性で決まる　普遍性：小

副緩和の温度依存性

ポリメタクリリル酸シクロヘキシルの測定例



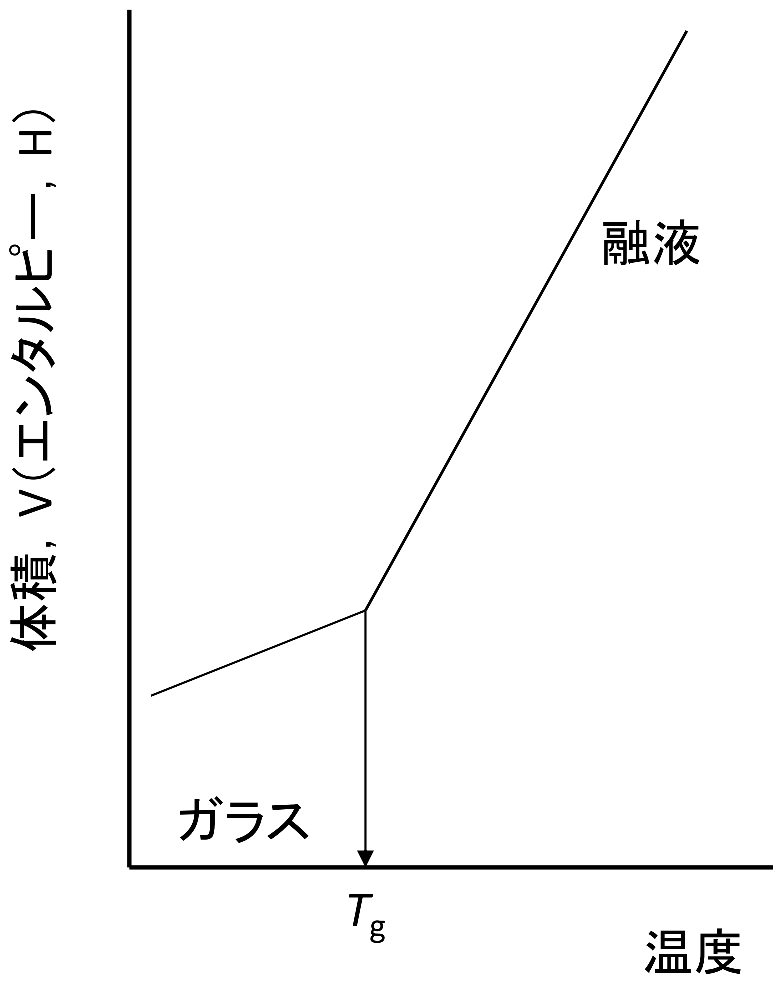


周波数を変えると，ピーク温度が変わるので，活性化エネルギーを求めること
が可能 （方法については，テキスト参照）

$$\log\left(\frac{1}{\tau}\right) = \log(\omega_{max}) = -\frac{\Delta H}{2.303R}\frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{2.303} + C$$

4.3 ガラス転移

ガラス転移



高温の溶融状態（メルト）から温度を徐々に下げる.

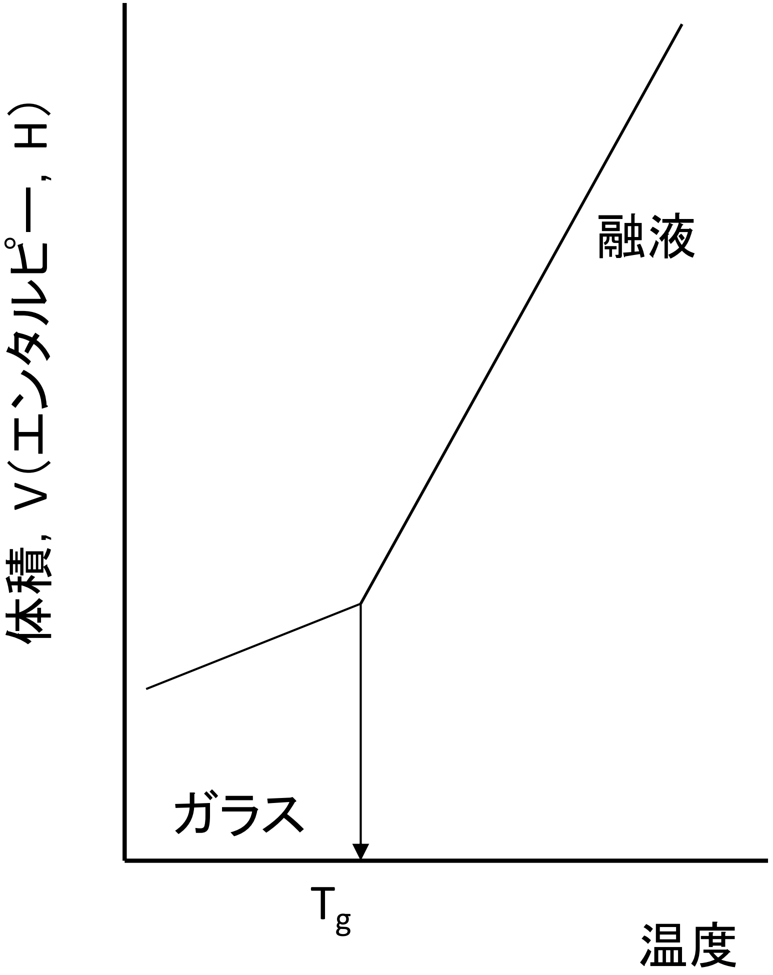
体積は収縮するが，ある温度で温度依存性が変化する.

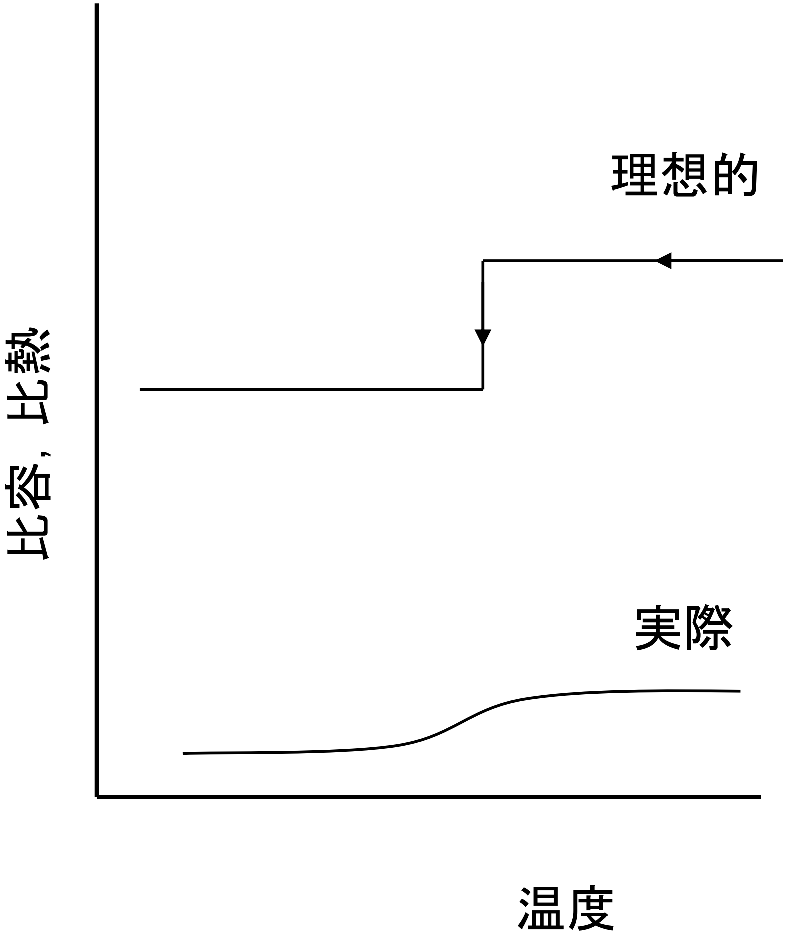
ガラス転移

高分子に限らず，ガラス形成物質では，普遍的に観測される.

ガラス：　弾性率等は固体的
構造は液体的

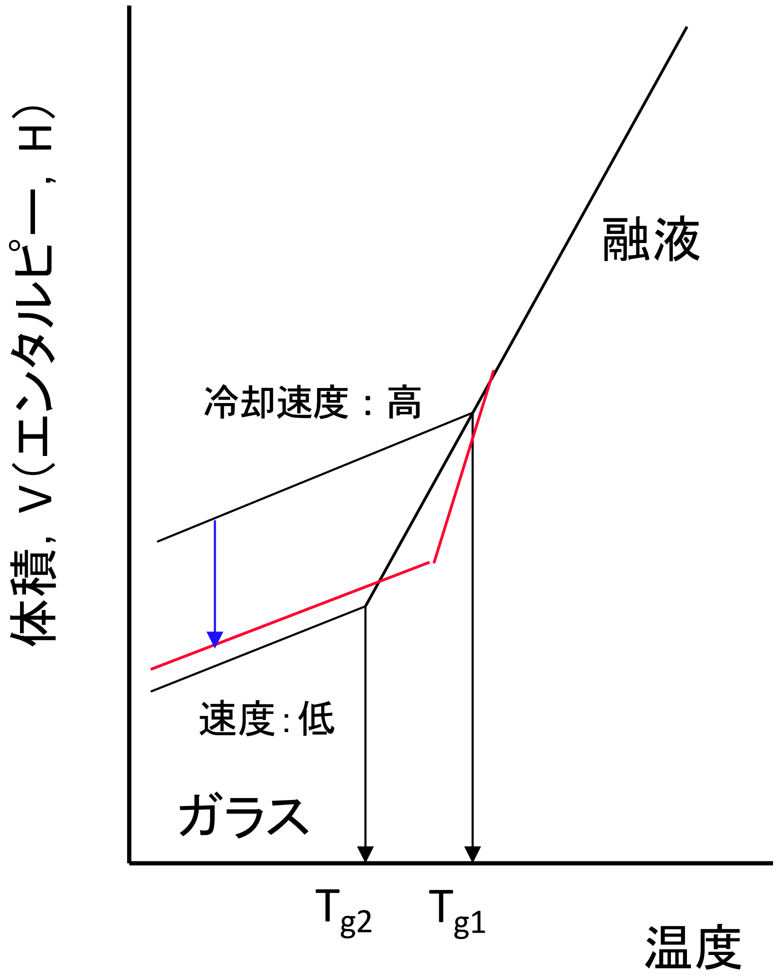
ガラス転移

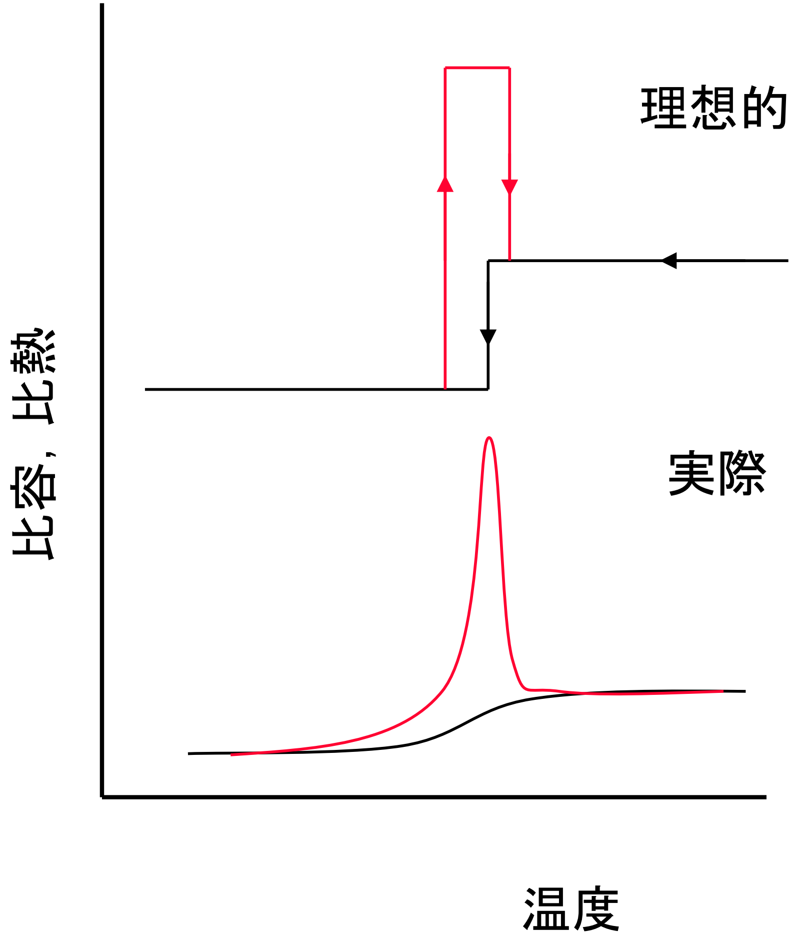




比熱に飛びが観測される.

エイジング





T_g：冷却速度に依存 ⇒ 熱力学的転移ではなく速度論的現象
系の緩和時間 ＞＞ 観測時間

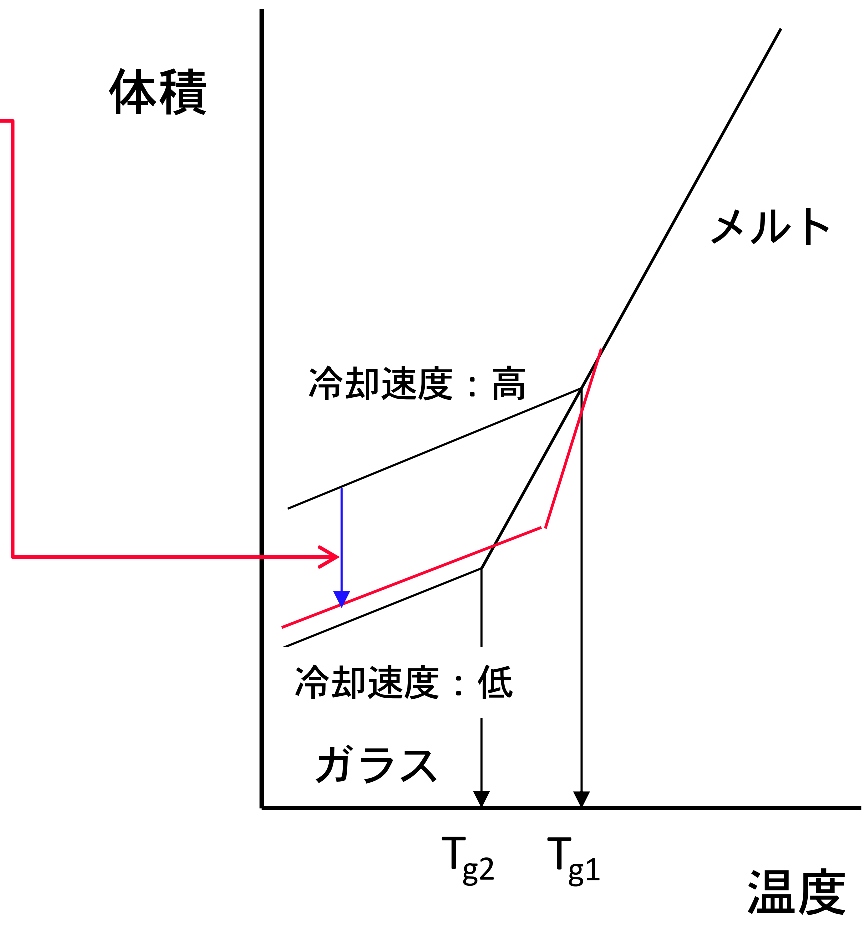
赤線：エイジング　　ガラスは非平衡状態　　履歴の影響を受ける

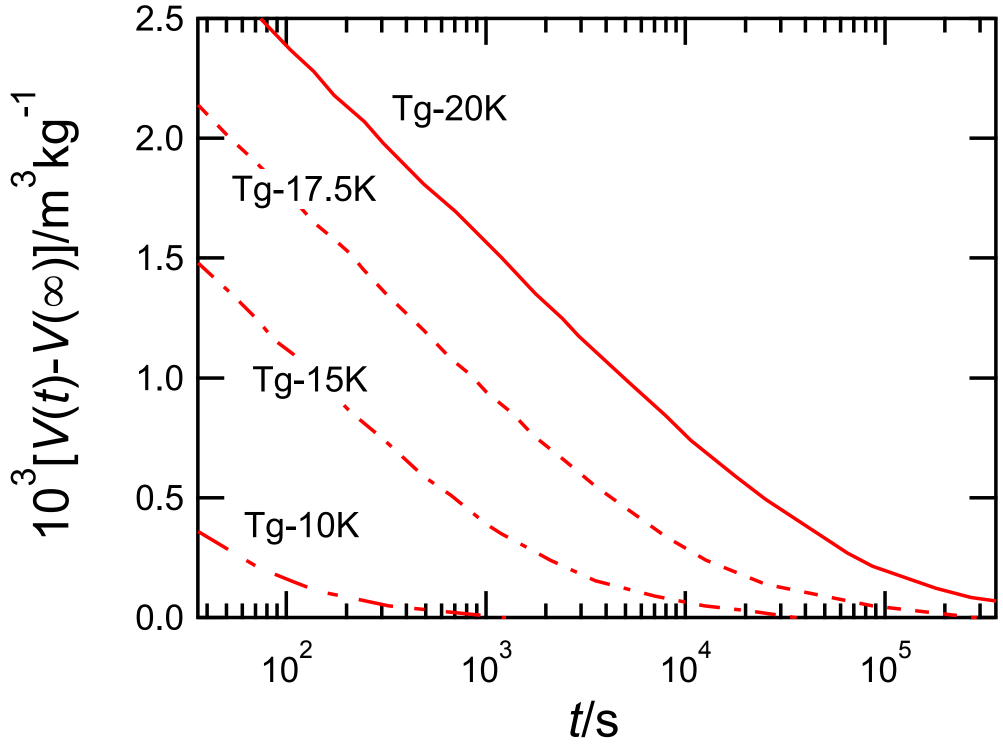
ガラスの体積緩和

ガラス:　過冷却された液体

⇒　非平衡状態

時間とともに平衡状態に近づく





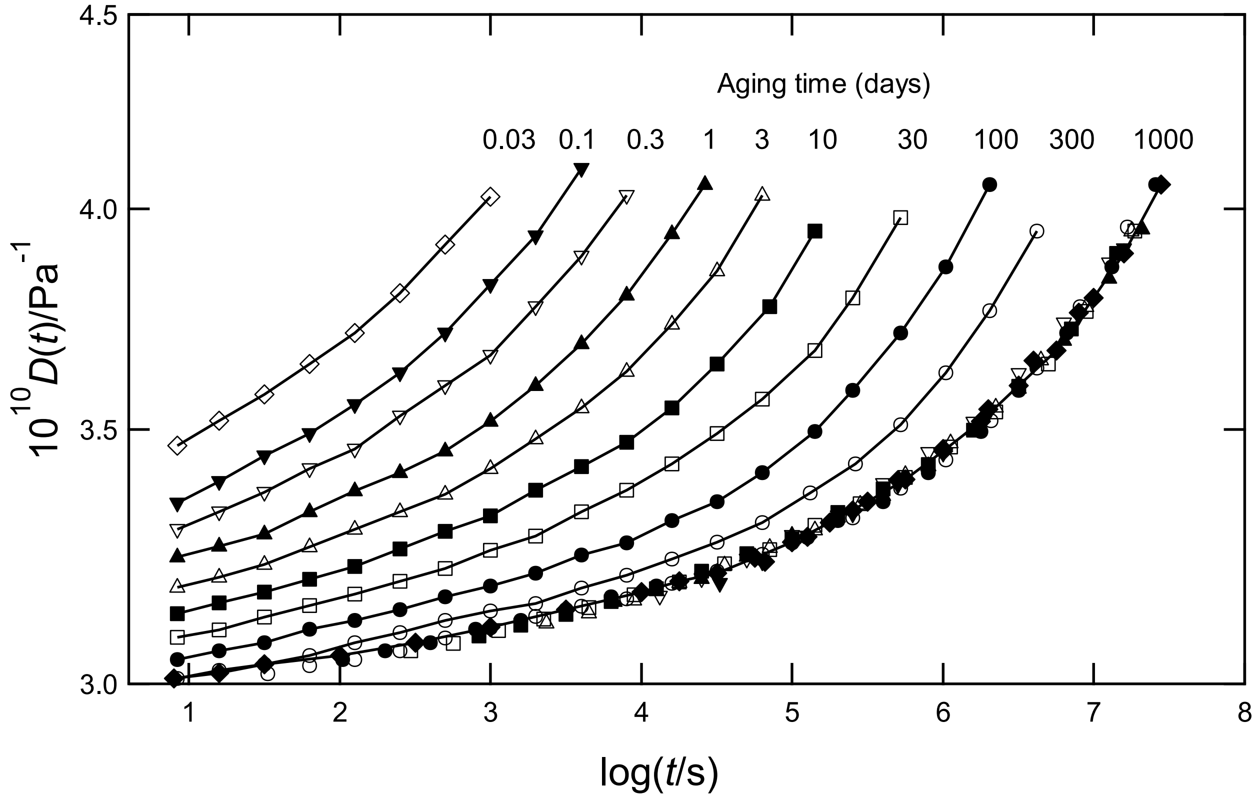
時間とともに密になる

⇒　**弾性率の緩和は遅くなる**

（エイジング）

エイジング

ポリ塩化ビニル



体積緩和とともに，緩和時間が長くなる

時間温度換算則と類似の重ね合わせが成立

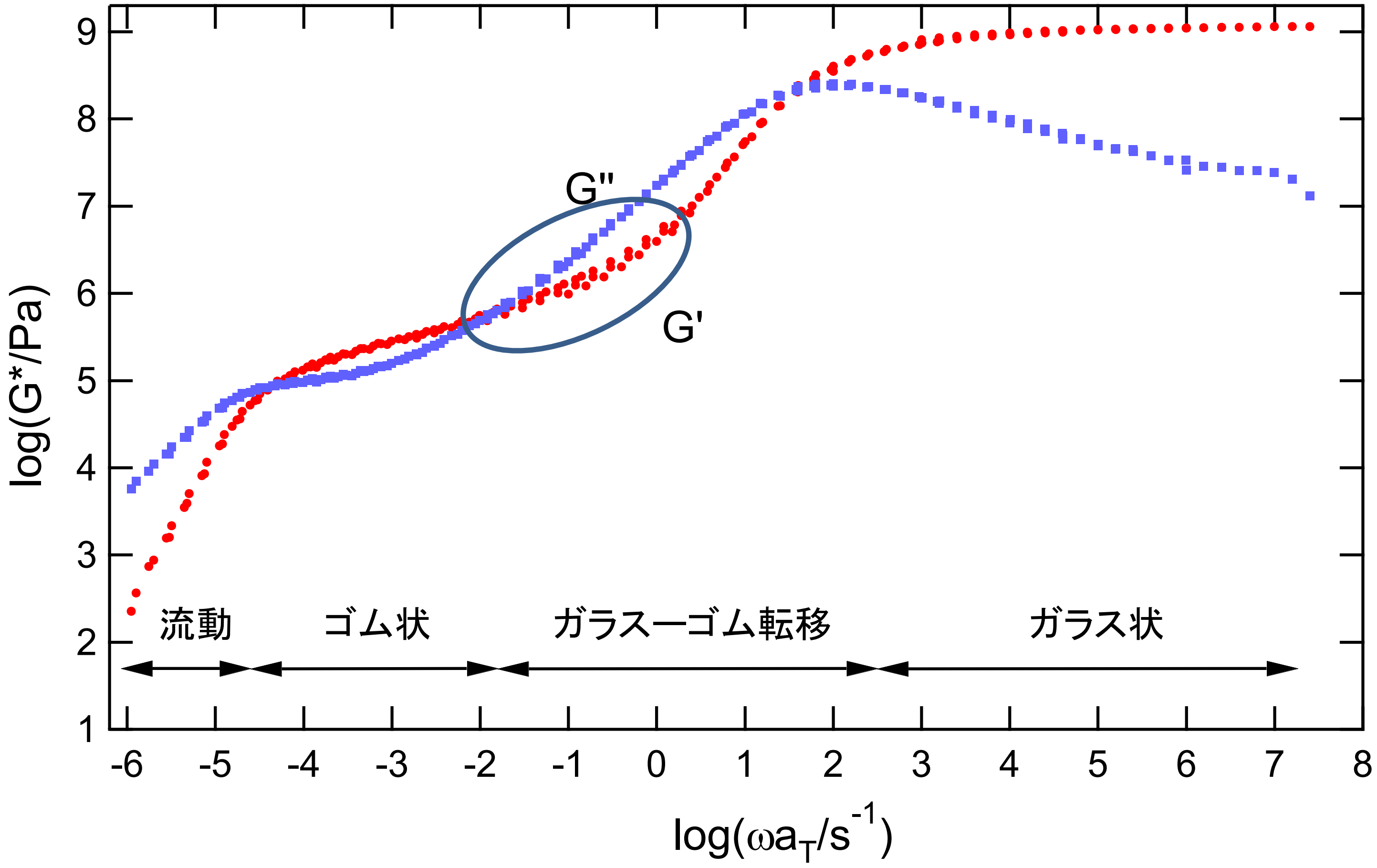
固体の測定では，履歴に注意

1. L. C. E. Struik, *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials* (Elsevier, Amsterdam, 1978).

4.4　無定形高分子のレオロジー

非晶性高分子（平衡化ガラス）の測定例

ポリスチレンの合成曲線　F10　Mw＝96400　Tr=110°C



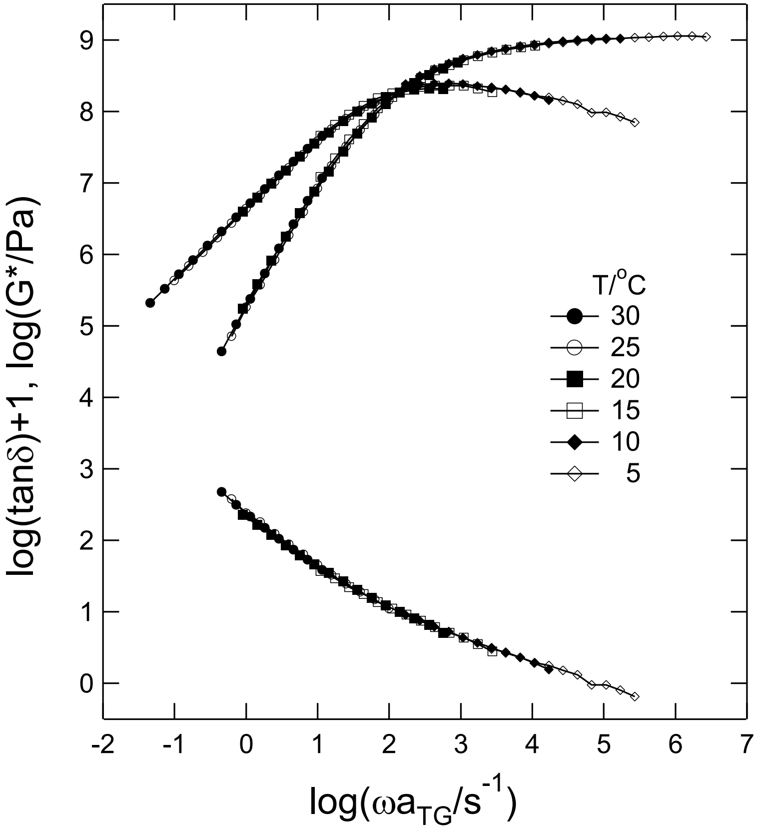
非晶性高分子の特徴

1. ガラス状領域 G*　～　10^9Pa
2. ガラス転移領域の形状は分子量によらない.
3. ゴム状領域の幅は分子量に依存

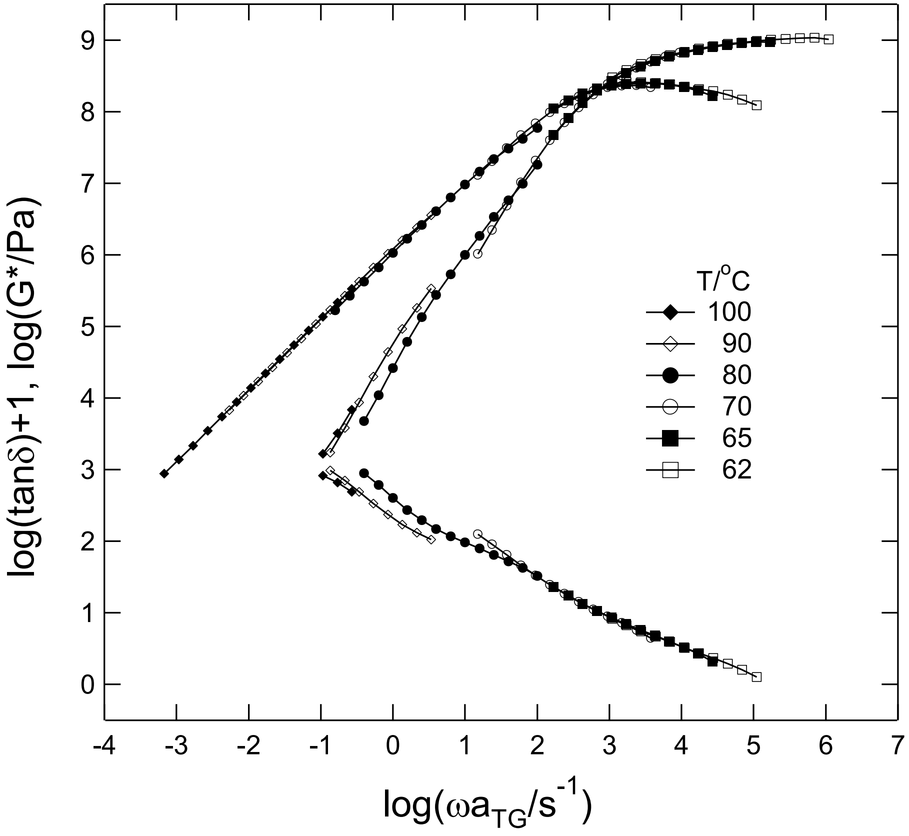
使用装置：Rheometric　ARES　FRT　4mmPP　Gap～1mm　→ 20mgで測定可能

低分子量ポリスチレン

Mw=1050



Mw=10500



高分子性由来の緩和は見えない

高分子性の緩和とガラスの緩和は温度依存性が異なる

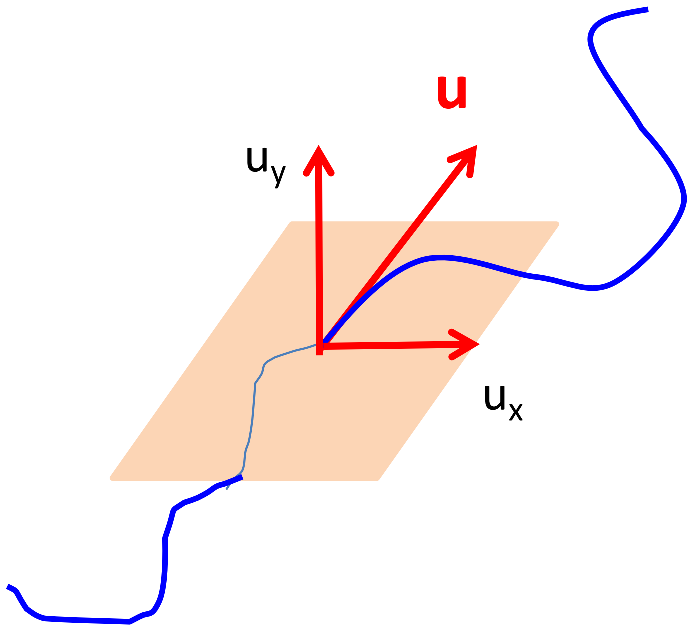
非晶性高分子の粘弾性

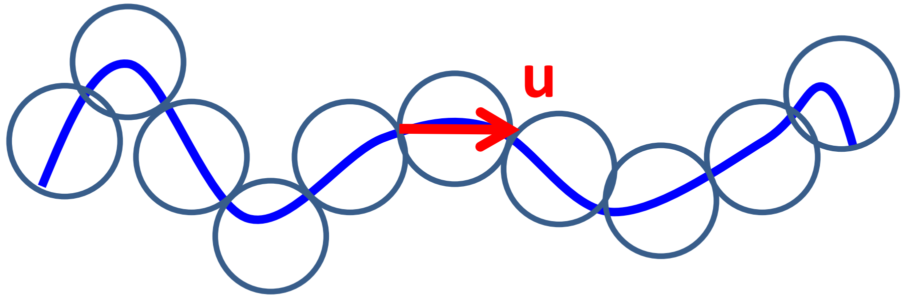
- ガラス転移による緩和が観測される
- 転移領域では、時間温度換算則はあまり成立しない
- ガラス転移の周波数依存性の形は，分子量によらない．転移温度は，分子量に依存．

  参考　PSでは　Tg/℃=100－100000/M
- ガラス状態では、エイジングが観測される場合があるので、履歴について注意が必要

4.5 流動光学

ゴム状物質の応力





部分鎖に分割

部分鎖の両末端ベクトル **u**

$$\sigma_{xy} = \frac{3\nu N k_B T}{u^2} \left\langle u_x u_y \right\rangle - p\mathbf{I}$$

N: 鎖あたりの部分鎖の数

ν: 単位体積あたりの鎖の本数

ずり応力

u_xが寄与

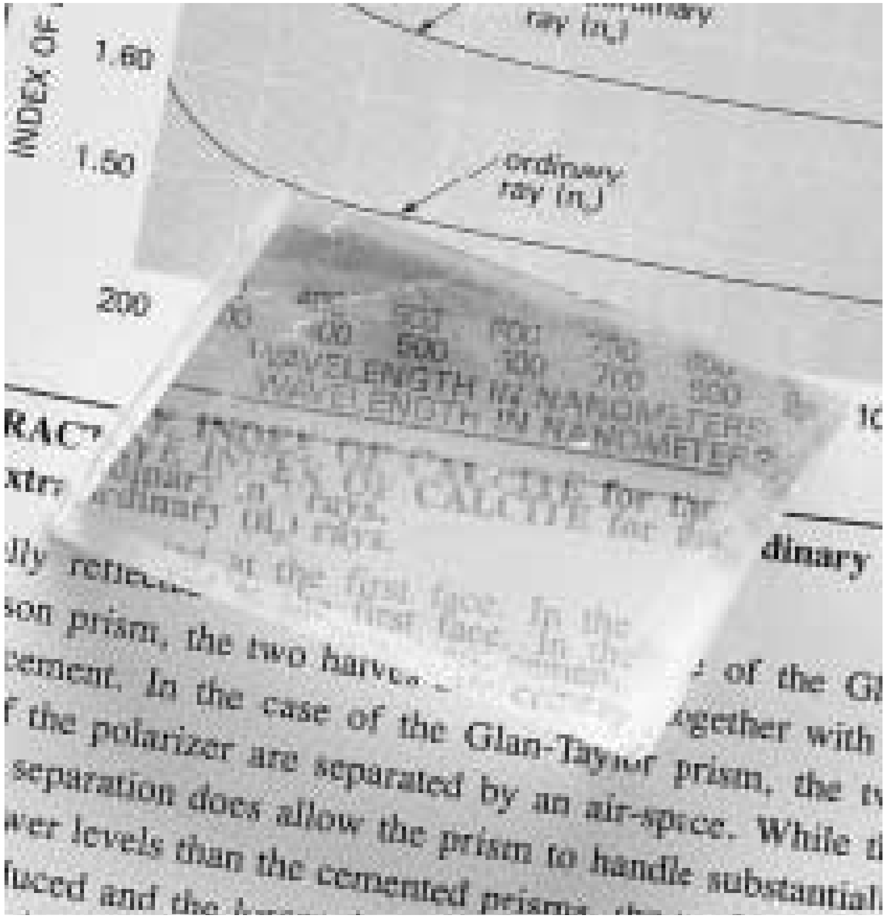
面を貫く確率u_y

平均値　　$\langle u_x\ u_y \rangle$

ゴム状物質（高分子メルト）では，

部分鎖の配向で応力は記述できる．

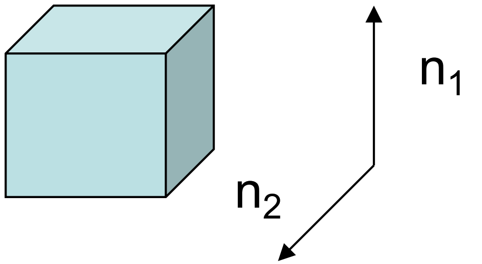
複屈折：屈折率の異方性



複屈折：二つの意味

1．二重に見える.

2. 方向によって，屈折率が異なる.



$$\Delta n = n_1 - n_2$$

（正にも負にもなる）

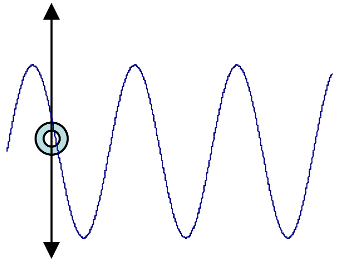
Δnを複屈折と呼ぶ

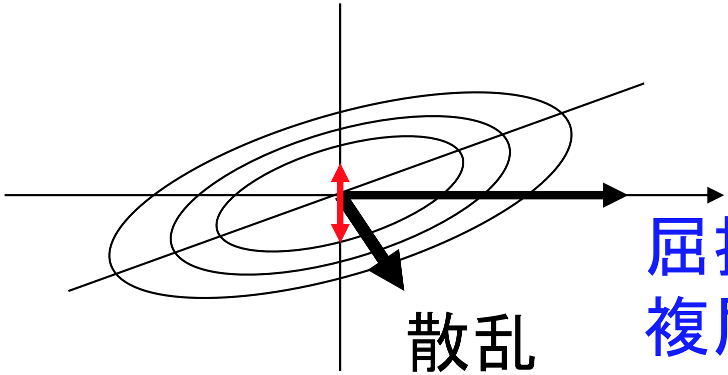
屈折率の本質

光　＝　電磁波　振動電場

物質　：　電子

光によって電子が振動
新しい光が発生





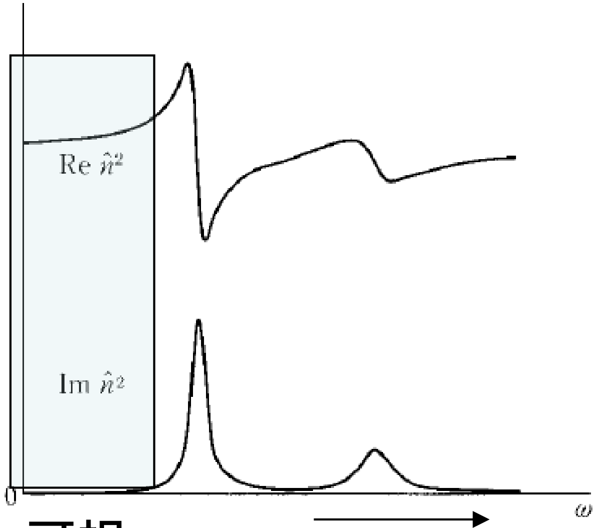
散乱

屈折
複屈折

振動のしやすさ　分極率

$$m\ddot{x}+c\dot{x}+fx=-qE_0e^{i\omega t}$$

$$\alpha \sim -\frac{q^2}{\varepsilon_0 m}\frac{1}{(\omega_0^2-\omega^2)+i\gamma\omega}$$



屈折

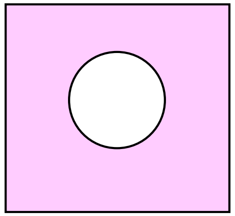
吸収

可視　短波長

複屈折の微視的表現

屈折率：多数の電子の寄与

Lorentz-Lorenzの式



$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{4\pi}{3}\sum_{i}^{N}\alpha$$

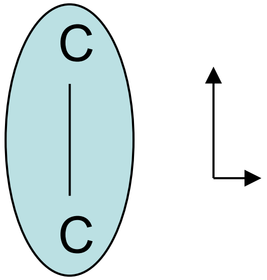
分子の分極率がわかれば屈折率が
計算できる

微分形　複屈折

$$\Delta n=\frac{\left(n^2+2\right)^2}{6n}\frac{4\pi}{3}\sum_{i}^{N}\Delta\alpha_i$$

複屈折＝分極率の異方性
×並び方

分極の起こりやすさ＝電子の運動性

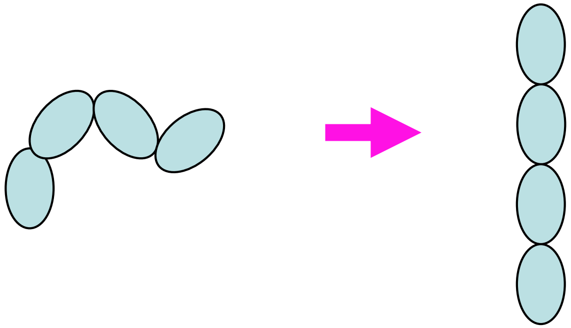


$$\Delta\alpha=\alpha_1-\alpha_2$$

化学結合に関与している電子の運動性は
方向によって異なる

分極率に異方性がある分子
が並ぶと複屈折が生じる

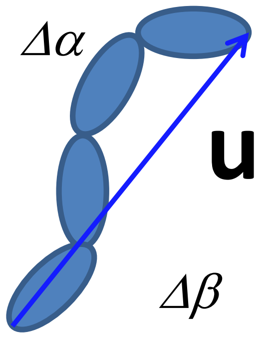
→鎖が配向すると複屈折が生じる



高分子の配向複屈折

部分鎖の分極率の異方性
uによって決まる

$\Delta\beta=\beta_1-\beta_2$
光学的セグメントの分極率の異方性



Kuhn-Grunの計算

$$\Delta\alpha_{xy}=\frac{3}{5}\frac{\Delta\beta}{N\langle u\rangle^2}\langle u_x(n,t)u_y(n,t)\rangle$$

$$\Delta n_{xy}(t)=\frac{6\pi}{45n}\left(n^2+2\right)^2\Delta\alpha_{xy}\nu$$

応力と同じく，配向関数で記述できる

応力光学則

伸長応力

$$\sigma_T = \sigma_{//} - \sigma_{\perp} = \frac{3\nu N k_B T}{a^2}\left[\langle u_z u_z \rangle - \langle u_x u_x \rangle\right]$$

複屈折

$$\Delta n_T = n_{//} - n_{\perp} = \frac{2\pi}{9}\frac{\left(n^2+2\right)^2}{n}\frac{3\nu N \Delta\beta}{5a^2}\left[\langle u_z u_z \rangle - \langle u_x u_x \rangle\right]$$

応力光学則

$$\Delta n_T = C_R \sigma_T$$

応力光学係数

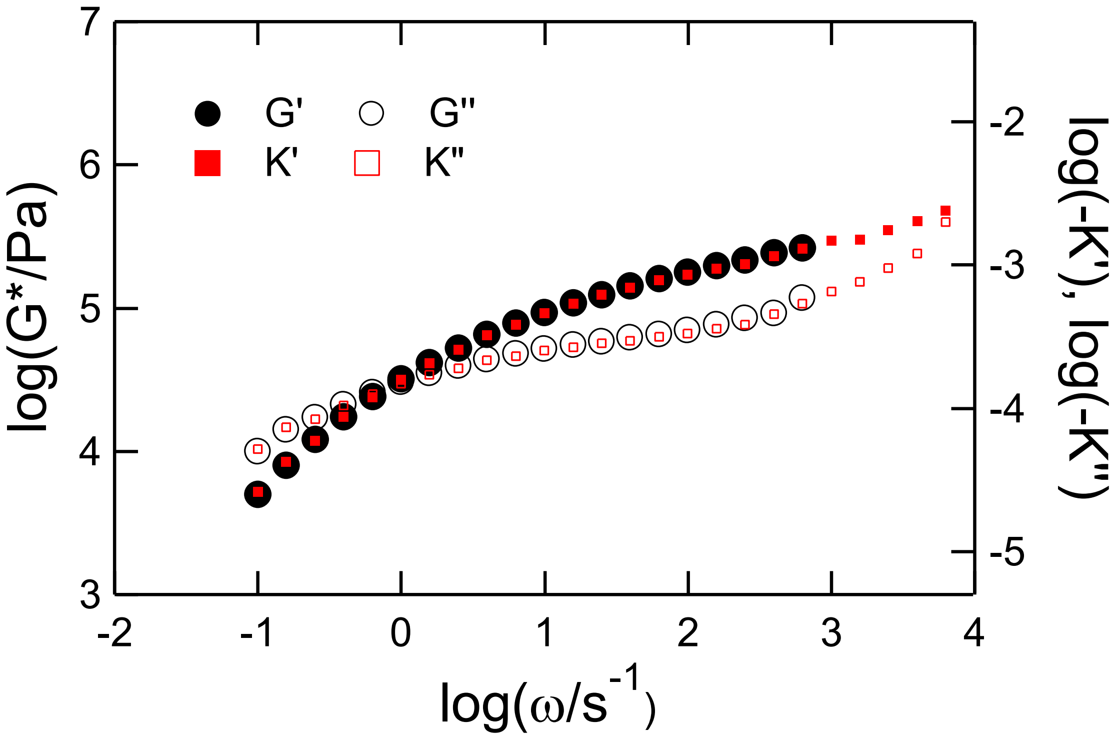
$$C_R = \frac{\Delta n T}{\sigma_T} = \frac{2\pi}{45kT}\frac{\left(n^2+2\right)^2}{n}\Delta\beta$$

一般形

$$\hat{\mathbf{n}} = C_R \hat{\boldsymbol{\sigma}}$$

応力光学則は，ゴム状物質の応力と複屈折が，セグメントの配向で記述できることを保証する

応力光学則の例



ポリスチレン

ずり流動下での測定

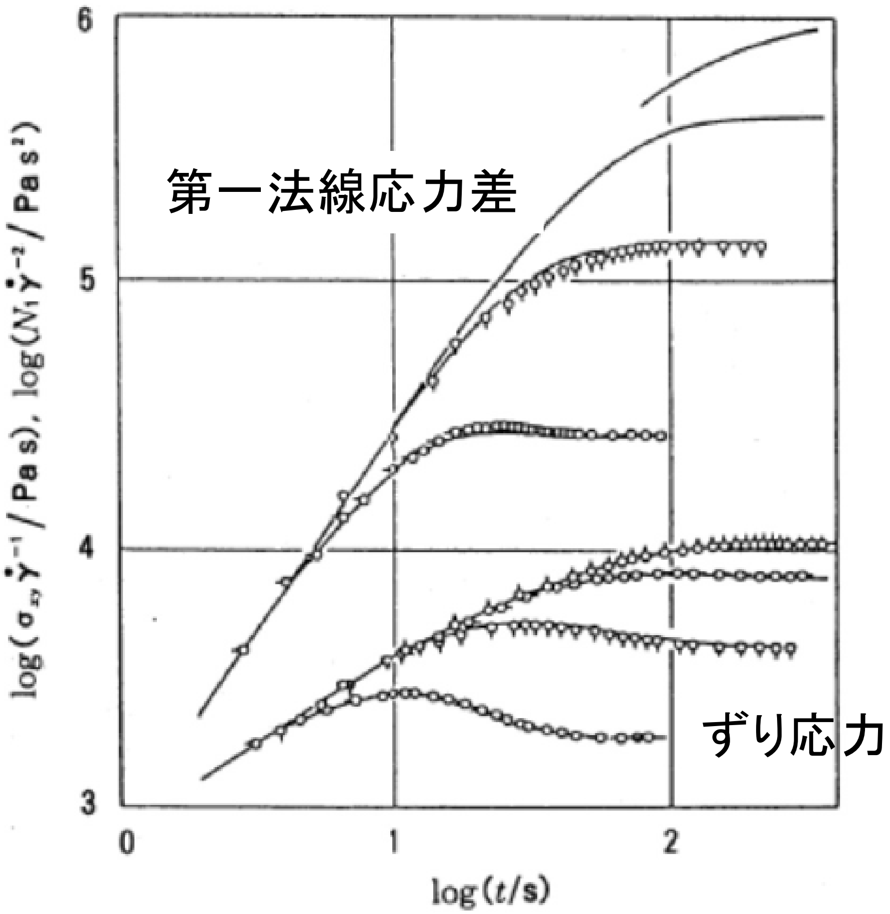
弾性率　G*
ひずみ光学係数　K*

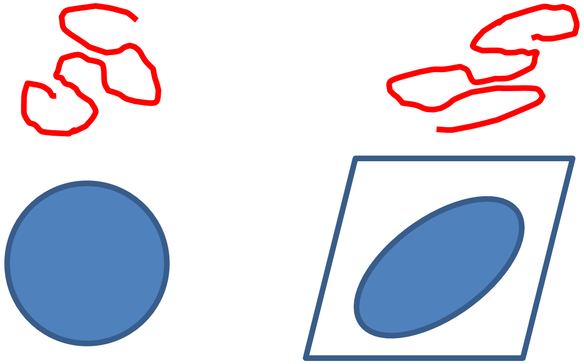
応力光学係数C
$-4.7\times10^{-9}Pa^{-1}$

$$\Delta n_T = C_R \sigma_T \Rightarrow K^* = C_R G^* \Rightarrow \begin{cases} K' = C_R G' \\ K'' = C_R G'' \end{cases}$$

ゴム状物質の応力は，鎖の配向で決まる　非線形でも成立

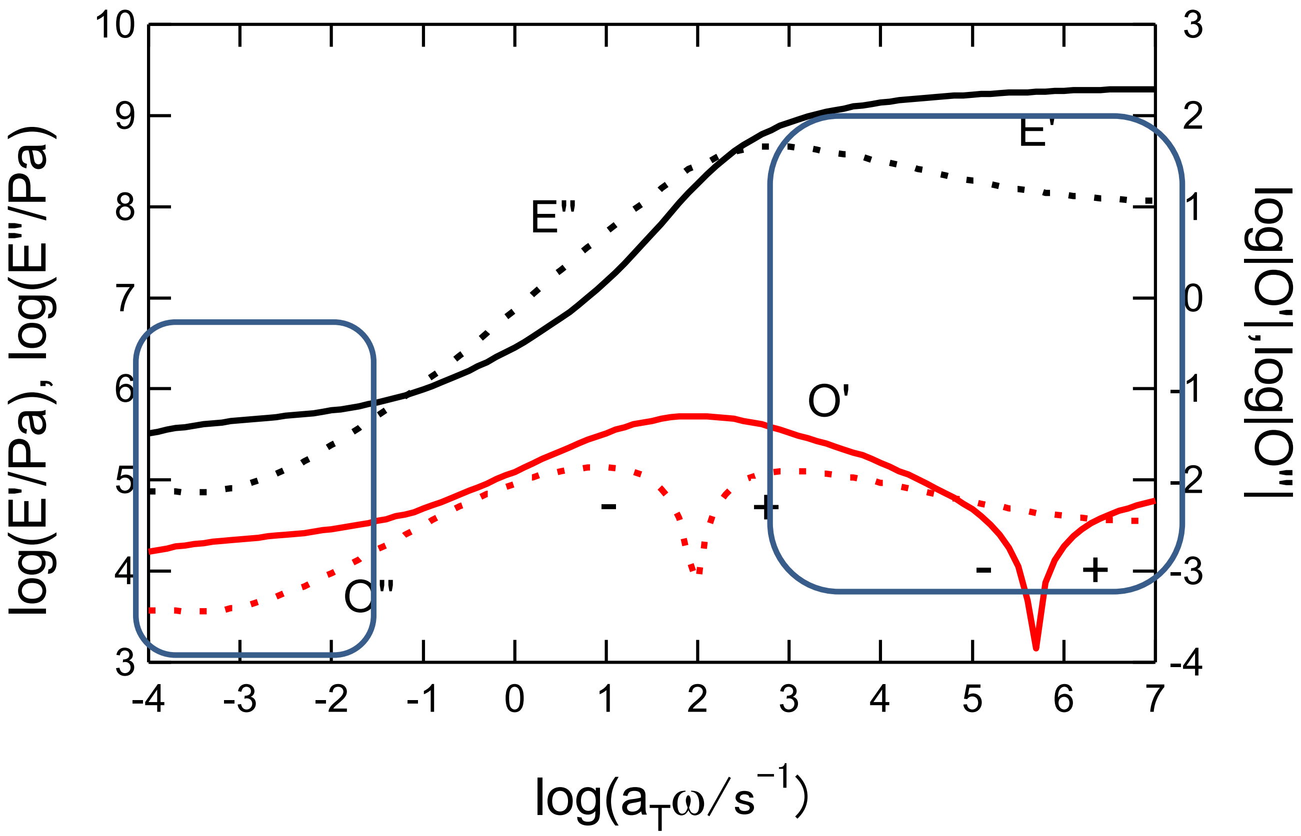
応力光学則は非線形領域でも成り立つ.





楕円体　方向と異方性

ガラス転移領域



伸長変形での測定

ヤング率　E*
ひずみ光学係数　O*

応力光学則

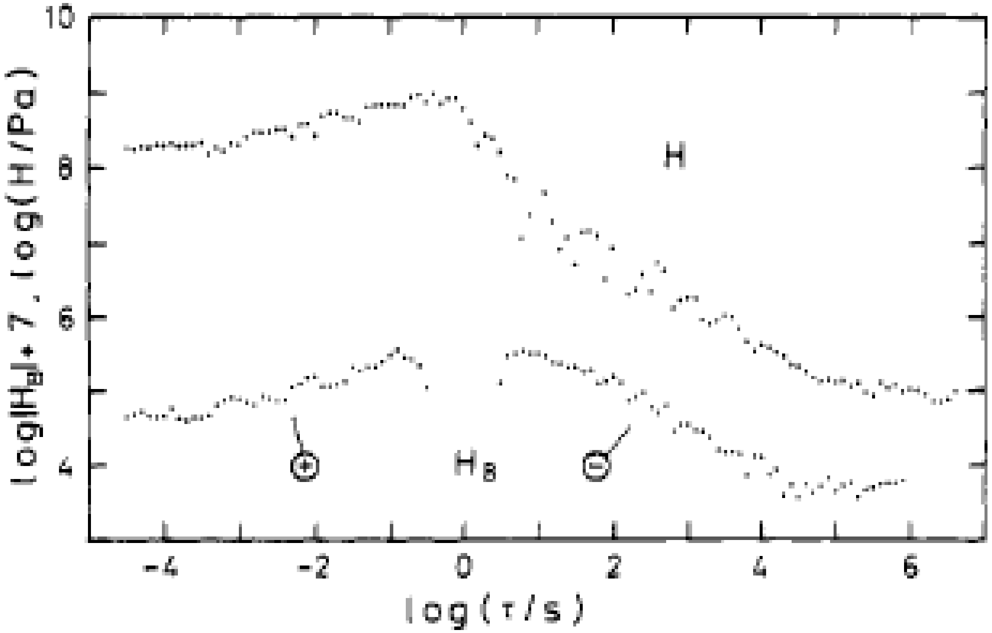
$$\begin{cases} O' = C_R E' \\ O'' = C_R E'' \end{cases}$$

応力光学則

$$\begin{cases} - \\ O'' = C_R E'' \end{cases}$$

修正応力光学則

ひずみ光学係数と弾性率の緩和スペクトル



ひずみ光学係数と弾性率の緩和スペクトルを求めると，ゴム状領域と，ガラス状領域でそれぞれ似ている(比例する)ことがわかる.

$$H(\tau) = H_R(\tau) + H_G(\tau)$$

$$H_B(\tau) = C_R H_R(\tau) + C_G H_G(\tau)$$

$$E'(\omega) = \int_0^\infty \frac{\tau^2\omega^2}{1+\tau^2\omega^2} H(\tau) d\ln\tau$$

$$E''(\omega) = \int_0^\infty \frac{\tau\omega}{1+\tau^2\omega^2} H(\tau) d\ln\tau$$

$$E'(\omega) = E'_R(\omega) + E'_G(\omega)$$

$$O'(\omega) = C_R E'_R(\omega) + C_G E'_G(\omega)$$

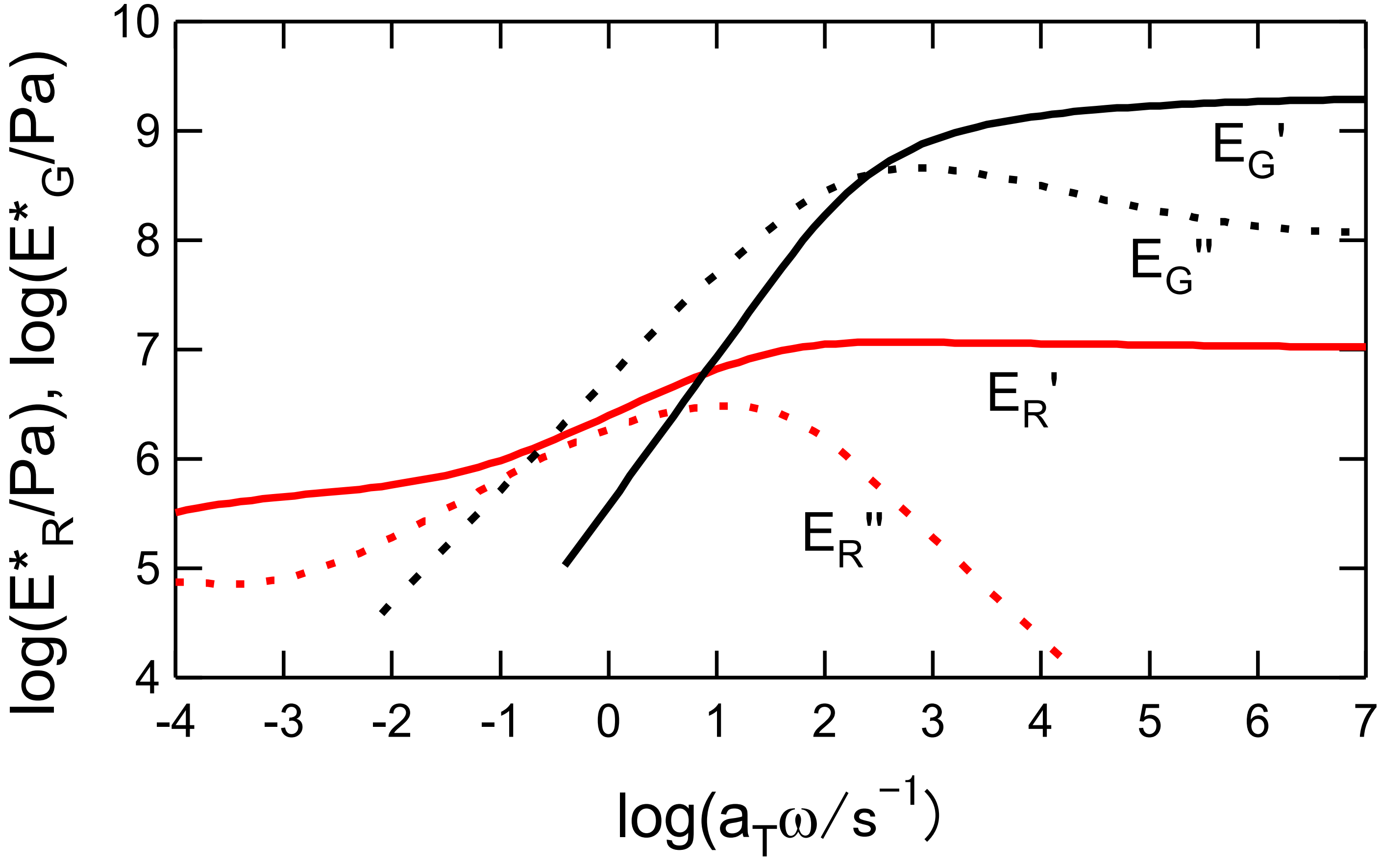
$$E''(\omega) = E''_R(\omega) + E''_G(\omega)$$

$$O''(\omega) = C_R E''_R(\omega) + C_G E''_G(\omega)$$

成分関数

$$E'(\omega) = E'_R(\omega) + E'_G(\omega)$$
$$O'(\omega) = C_R E'_R(\omega) + C_G E'_G(\omega)$$

C_R,C_Gが既知として、E_RとE_Gの連立方程式として、解く

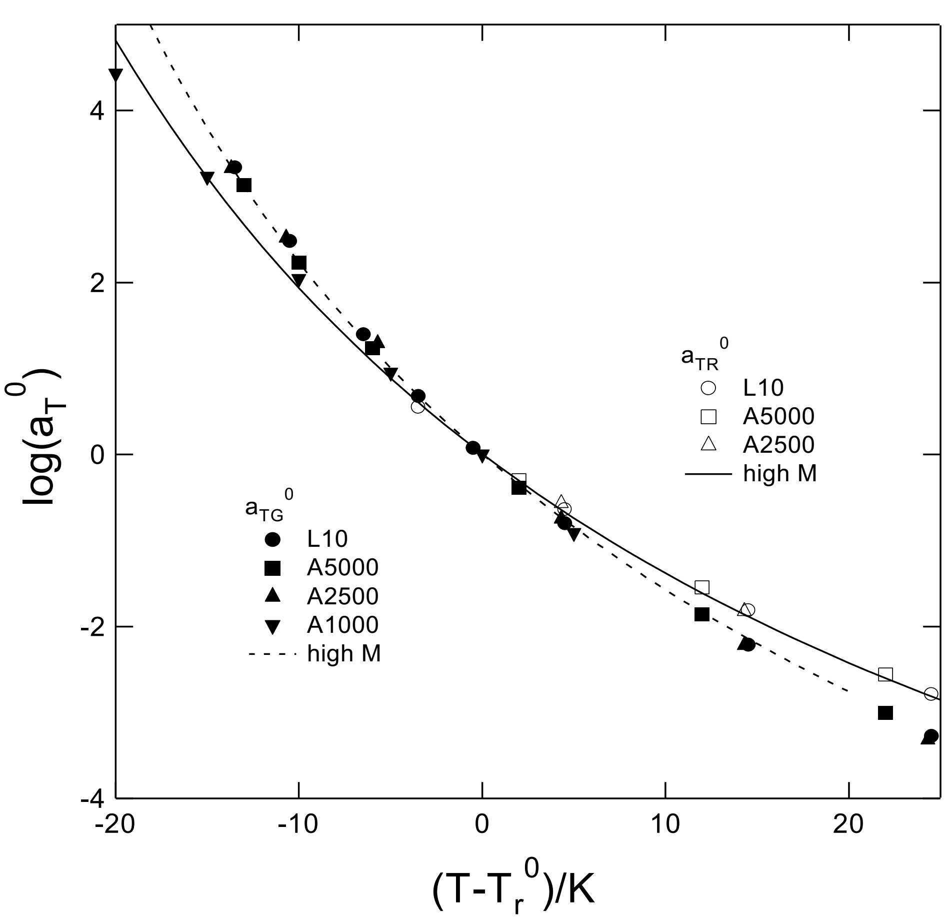


R成分　ゴム状物質の応力光学則　　高分子鎖の配向

G成分　　ガラス由来

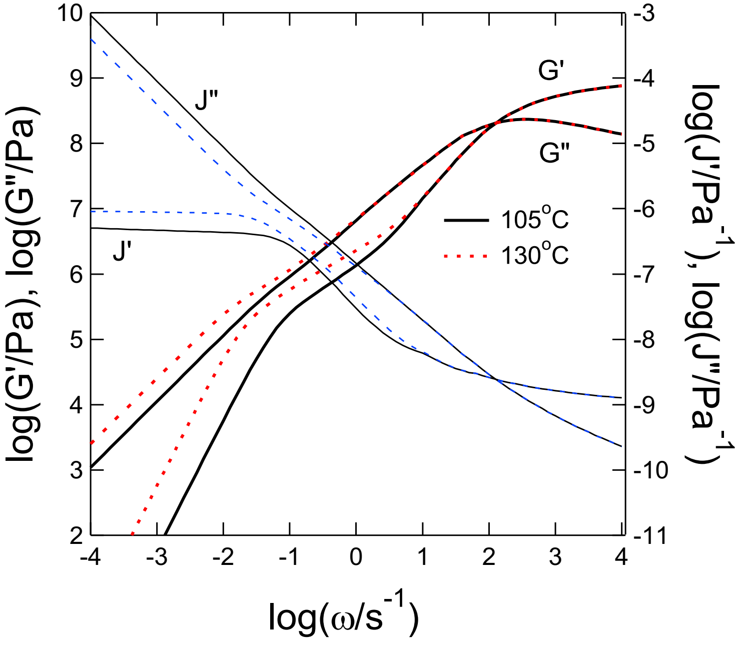
固体の性質はG成分による

温度依存性



ガラスモードとゴムモードは温度依存性が少し異なる.

ガラス転移領域で時間温度換算則が成立しない理由



分子論的解釈

Model: 扁平な構造単位
　変形によって配向

→配向には二種類

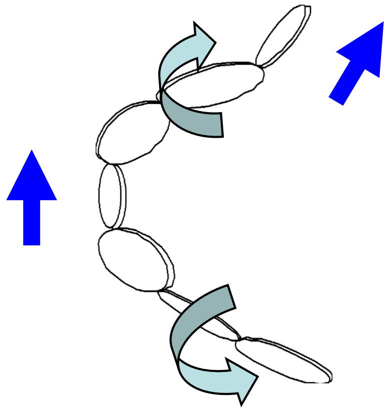
$$\Delta n \propto \Delta\beta = \Delta\alpha_R P_R + \Delta\alpha_G P_G$$

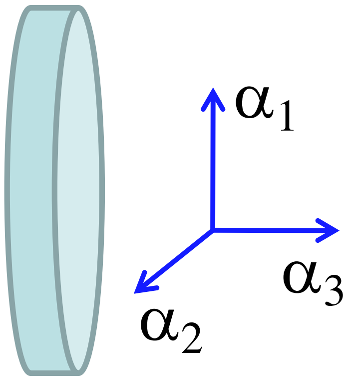
$$\Delta\alpha_R = \alpha_1 - \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2}$$ ←縦方向の異方性

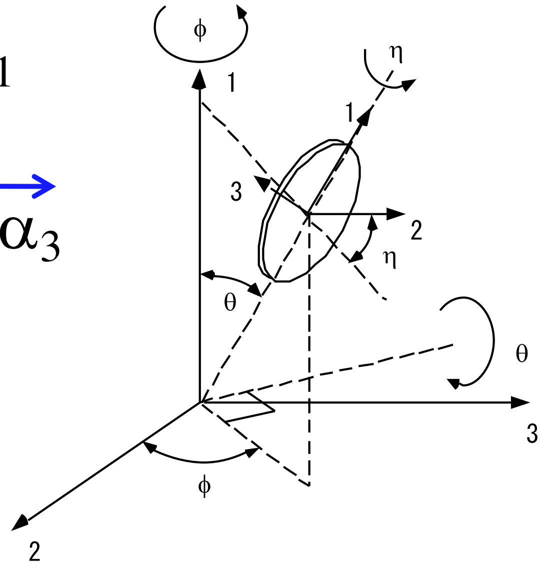
$$\Delta\alpha_G = \frac{\alpha_2 - \alpha_3}{4}$$ ←横方向の異方性

$$P_R = \frac{3\langle\cos^2\theta\rangle - 1}{2}$$

$$P_G = 3\langle\sin^2\theta\cos 2\eta\rangle$$



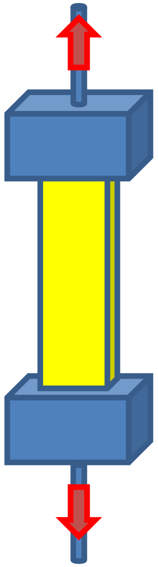




主鎖配向とねじれ配向の和で書ける

ガラス状高分子の非線形粘弾性

大変形の測定法



引っ張り試験機：

固体の大変形を調べる一般的方法

$$\lambda = \frac{l}{l_0} = \frac{l_0 + \Delta l}{l_0} = \frac{l_0 + vt}{l_0}$$

$$\varepsilon_n = \frac{\Delta l}{l_0} \qquad \varepsilon = \ln \frac{l}{l_0}$$

l:試料長　l_0:初期試料長

λ: 伸長比　ε_n:公称ひずみ　工学ひずみ

ε:Henckyひずみ，**真ひずみ**

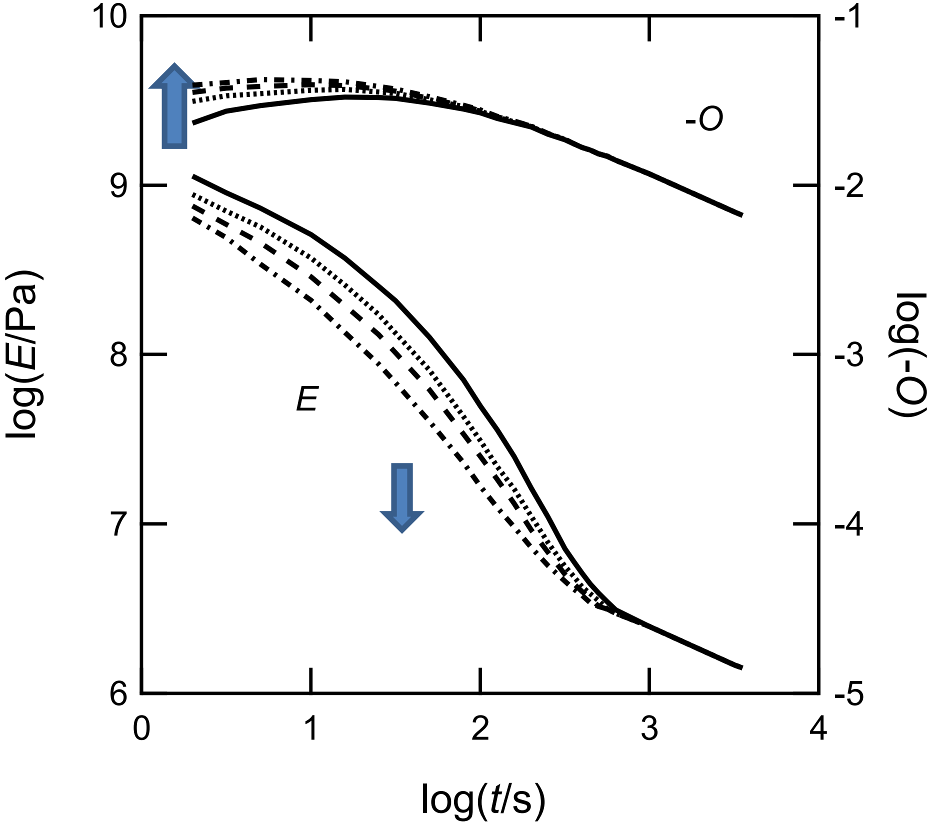
真応力　張力を実面積で割ったもの

工学応力　張力を初期断面積で割ったもの

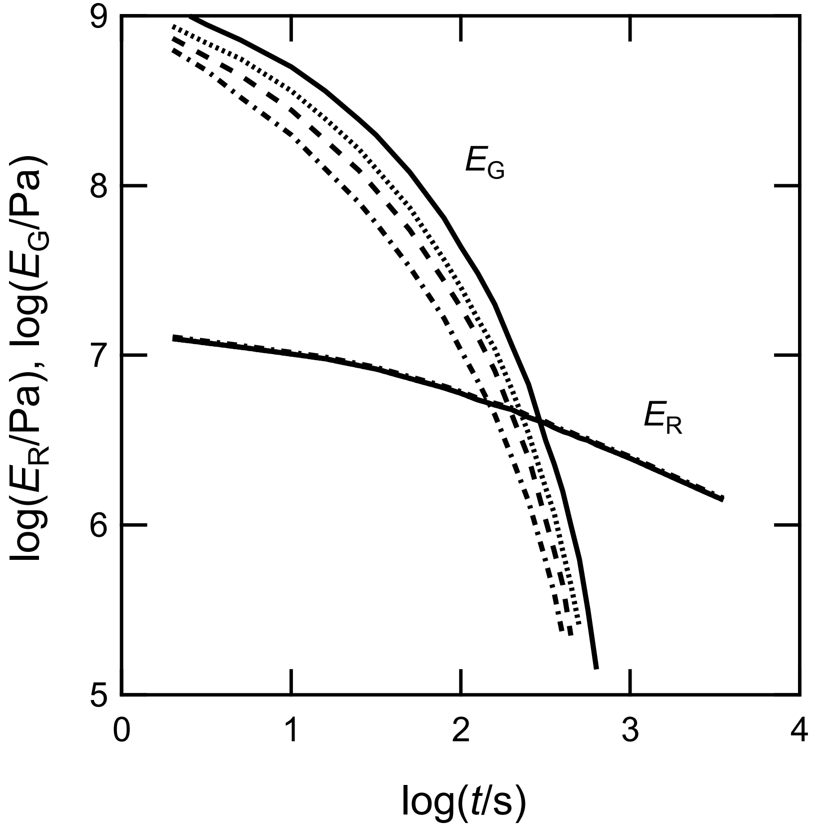
弾性体であれば，伸長速度によらず，同じ応力―ひずみ曲線が得られるはず.

ガラス転移温度近傍など，緩和が強い場合には，伸長速度によって，結果が変わる.

応力緩和と複屈折

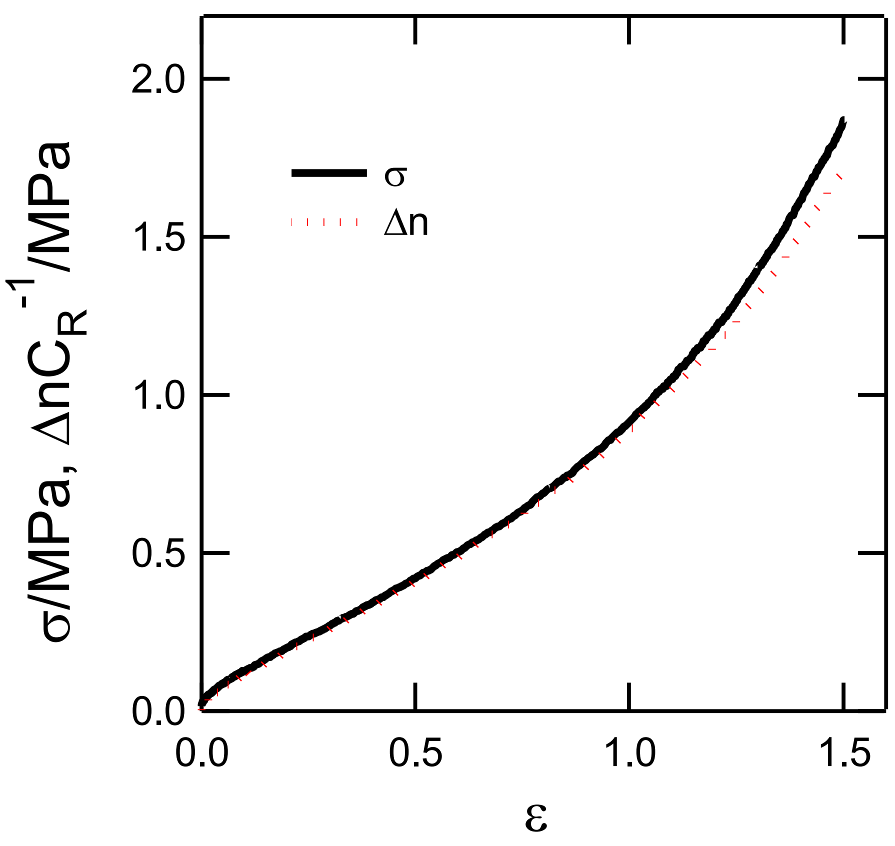


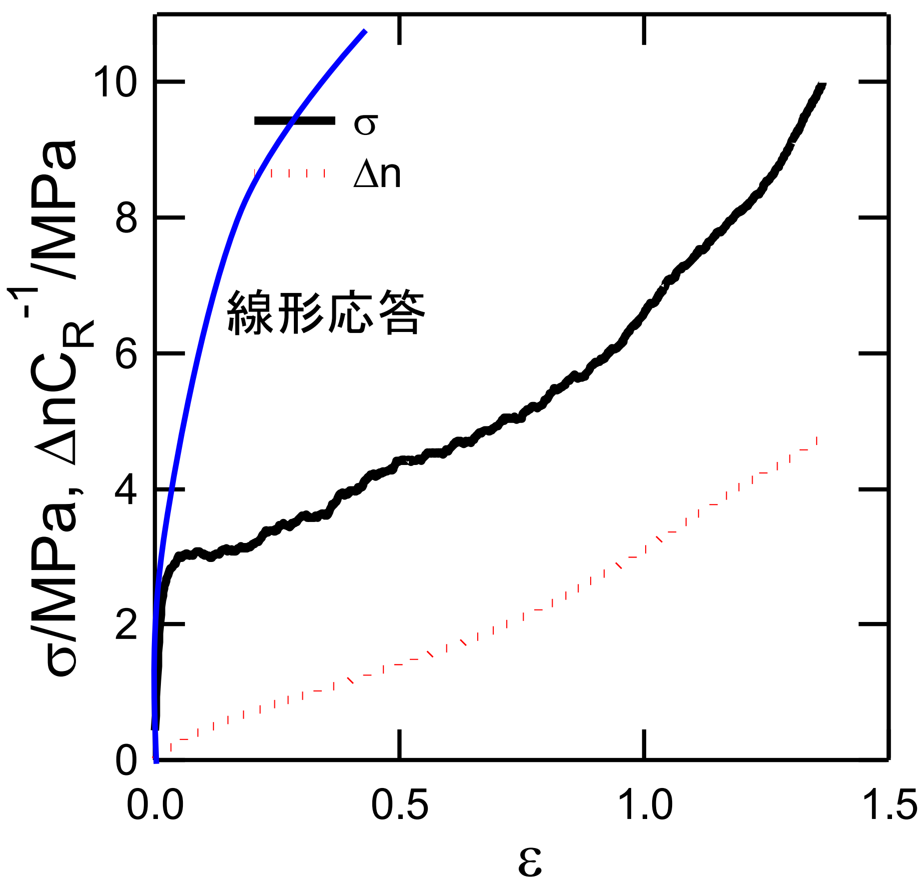
1%を超えると非線形性が観測される.



ガラス成分の非線形性が強いためと考えるとよい

非晶性高分子の大変形

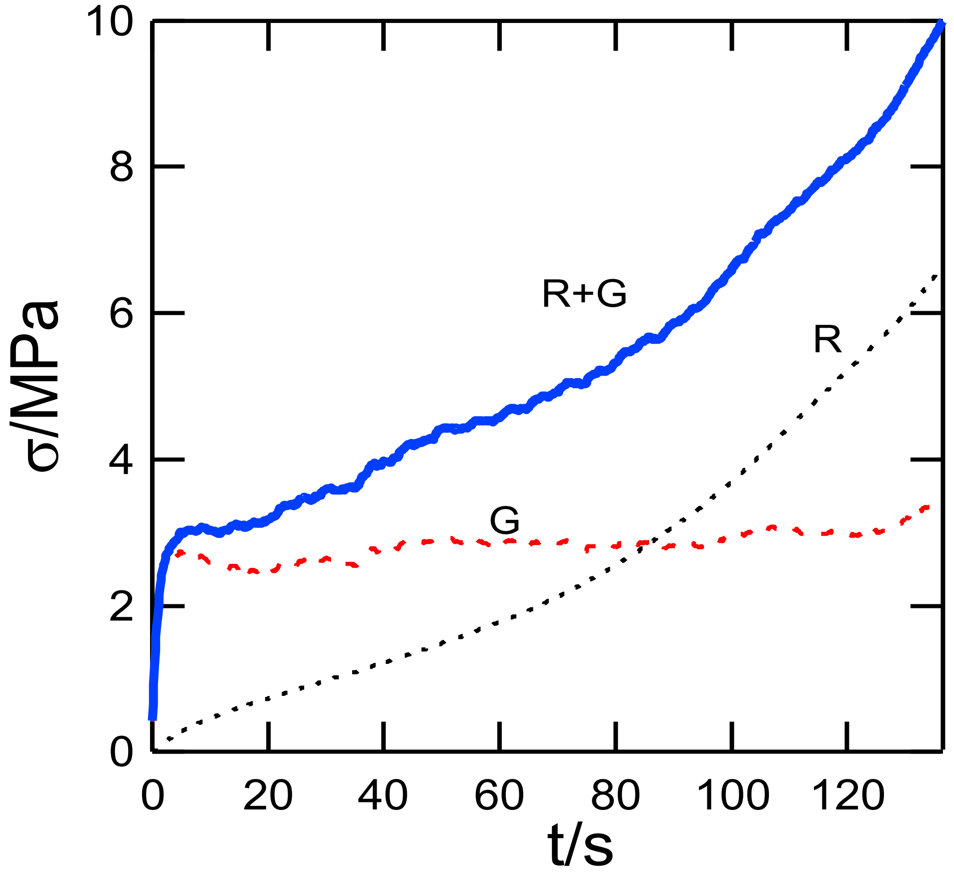




高温
高伸長では応力光学則からずれる
　鎖の「のびきり」の効果

低温
非線形性が現れる
応力光学則からずれる
ガラスの力

伸長実験:応力の成分



大変形のMSOR

R成分
非線形性:小
ゴム状物質の応答と同じ

G成分
顕著な非線形性
擬定常的に変化し
現象論的には単純

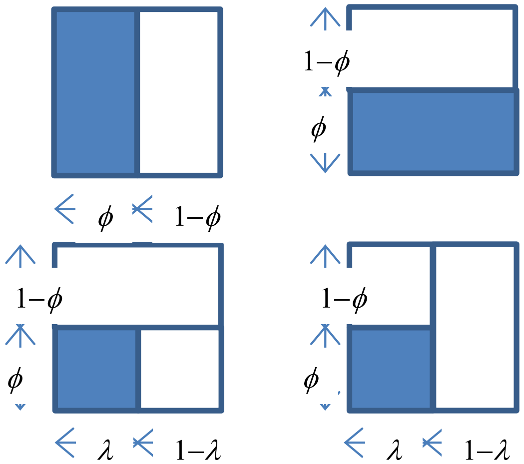
まとめ

- ゴム状物質（高分子メルト，濃厚溶液）では，**応力光学則が成立**
  - 応力や複屈折の起源は，部分鎖の配向
- ガラス転移領域では，応力光学則は成立しない．
  - **二つの応力の起源**
  - ゴム状成分とガラス状成分
  - 時間温度換算則の破たんなどをうまく説明
- **繰り返し単位の軸配向とねじれ配向**

4.8 高分子ブレンドの粘弾性と相溶性

不均一系高分子の力学モデル

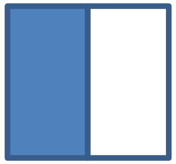
不均質系：　非相容高分子混合系，結晶性高分子など



不均質性に応じていろいろな
力学モデルを作ることができる．

基本は直列モデルと並列モデル

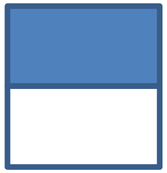
並列モデル　　ひずみは等しく，応力は和



$$G^* = \phi G_A^* + (1-\phi) G_B^*$$

φはAの分率

直列モデル　　応力は等しく，ひずみは和



$$\frac{1}{G^*} = \frac{\phi}{G_A^*} + \frac{1-\phi}{G_B^*}$$

不均一高分子ブレンド

i相の弾性率　　　　ゴム ＋ ガラス転移

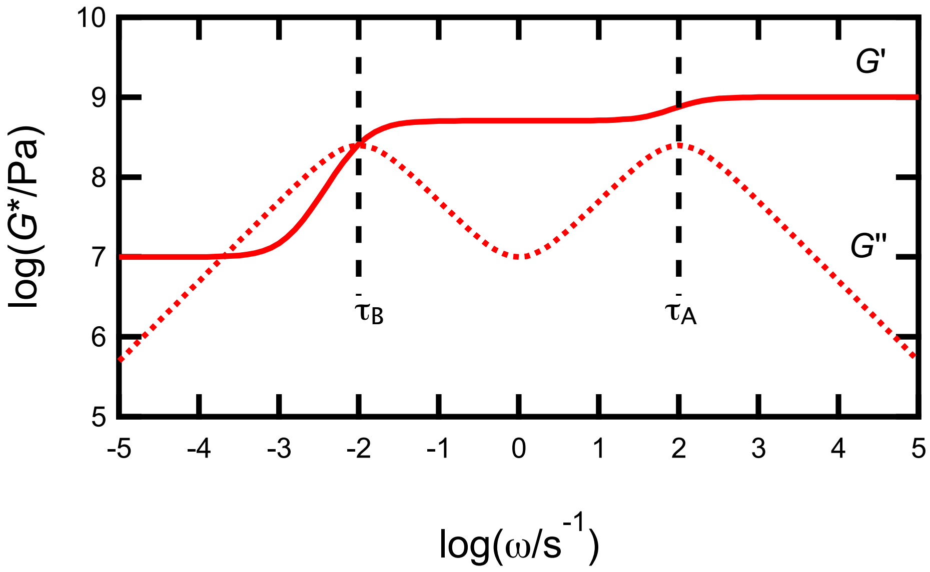
$$G_i^* = G_{N,i} + G_{G,i}\frac{\omega^2\tau_i^{\,2} + \mathrm{i}\omega\tau_i}{1+\omega^2\tau_i^{\,2}}$$

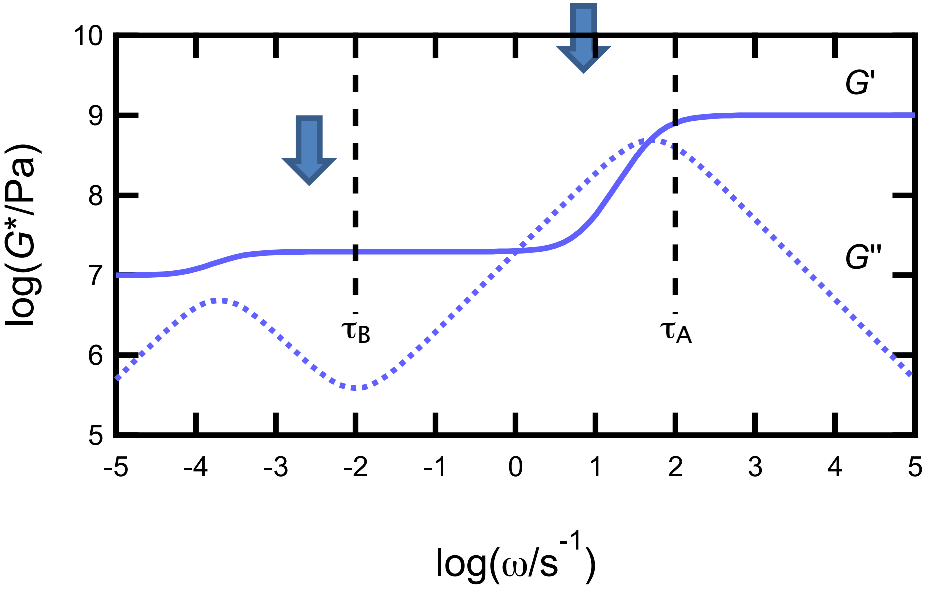
並列モデル

$$G^* = \phi G_A^* + (1-\phi)G_B^*$$

直列モデル

$$\frac{1}{G^*} = \frac{\phi}{G_A^*} + \frac{1-\phi}{G_B^*}$$

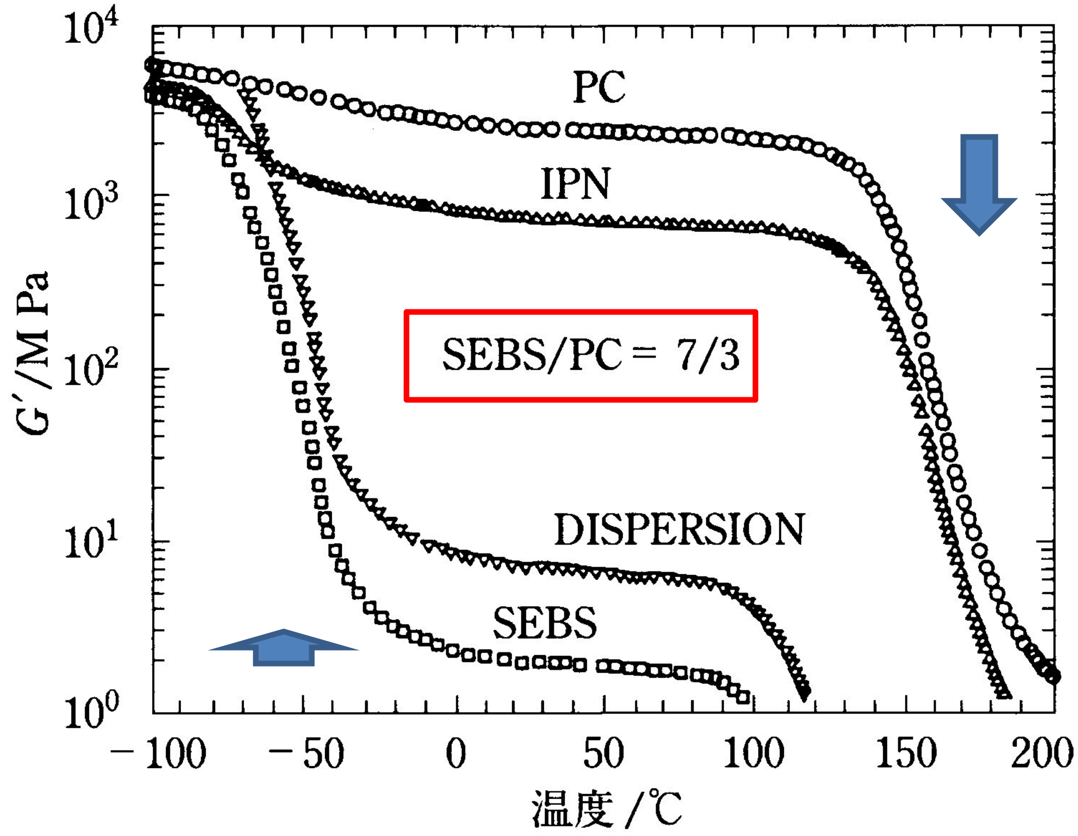




粘弾性測定から，相の連続性に関する考察ができる.

連続性が変わると，みかけのガラス転移温度が変わる.

分散状態



$$G'_A{}^* > G'_B$$

並列

$$G^* = \phi G_A{}^* + (1-\phi) G_B{}^* \sim \phi G_A{}^*$$

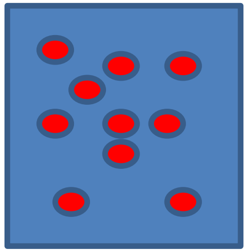
直列

$$\frac{1}{G^*} = \frac{\phi}{G_A{}^*} + \frac{1-\phi}{G_B{}^*} \sim \frac{1-\phi}{G_B{}^*}$$

$$G^* \sim \frac{G_B{}^*}{1-\phi} \sim G_B{}^*(1+\phi)$$

f=0.3

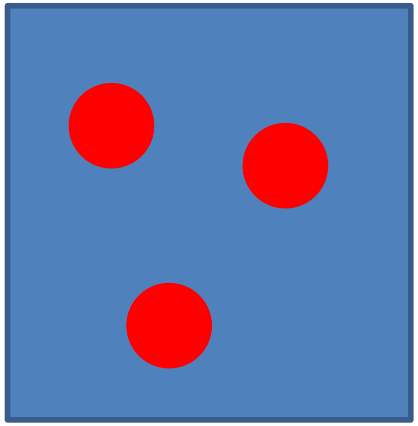
IPN:　共連続　　　並列
Dispersion:　海島　　直列



上級編

補強効果　Eshelby

Eshelby:　球，楕円体を含む複合体の一般式



非圧縮性の玉の場合，Kerner式　ϕは粒子の体積分率

$$G^*_{\mathrm{comp}} = \frac{1 + 1.5M^*\phi}{1 - M^*\phi} G^*_{\mathrm{matrix}}$$

$$M^*(\omega) = \frac{2G^*_{\mathrm{filler}}(\omega) - 2G^*_{\mathrm{matrix}}(\omega)}{3G^*_{\mathrm{matrix}}(\omega) + 2G^*_{\mathrm{filler}}(\omega)}$$

球が硬いと$M^*(\omega)$ =1

$$G^*_{\mathrm{comp}} = \frac{1+1.5\phi}{1-\phi} G^*_{\mathrm{matrix}} = \frac{2.5\phi}{1-\phi} G^*_{\mathrm{matrix}} + \frac{1-\phi}{1-\phi} G^*_{\mathrm{matrix}}$$

充填物由来の応力 + マトリックス由来の応力

ϕ＝0.3で　$1 + \frac{2.5\phi}{1-\phi} = 1 + \frac{0.75}{0.7} = 2.07$ の補強効果

つづき

$$G^*_{\mathrm{comp}} = \frac{1+1.5\phi}{1-\phi} G^*_{\mathrm{matrix}} = \frac{2.5\phi}{1-\phi} G^*_{\mathrm{matrix}} + \frac{1-\phi}{1-\phi} G^*_{\mathrm{matrix}}$$

$G^*_{\mathrm{comp}} = \phi G^*_{\mathrm{A}} + (1-\phi)\, G^*_B$だから，

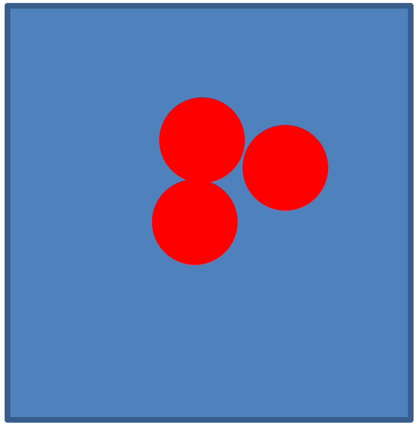
$$G^*_{\mathrm{A}} = \frac{2.5}{1-\phi} G^*_{\mathrm{matrix}} = 2.5 G^*_B \qquad G^*_B = \frac{1}{1-\phi} G^*_{\mathrm{matrix}}$$

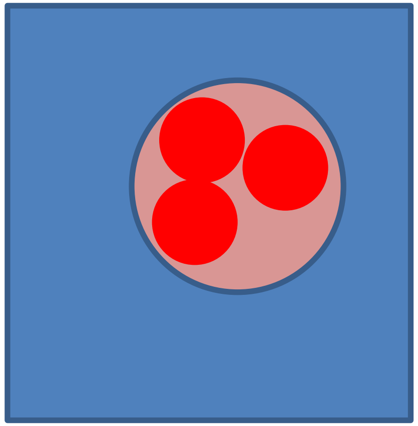
マトリックスBは，粒子の存在によって，ひずみが集中し，みかけの弾性率が，$\frac{1}{1-\phi}$倍になる．

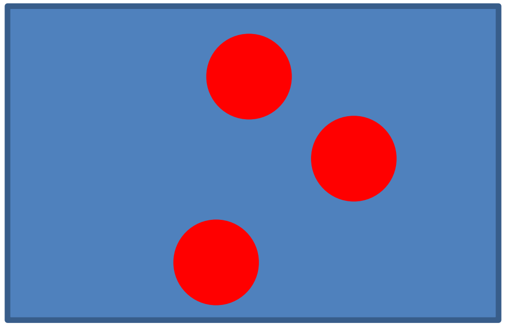
粒子Aは，固ければもともとの弾性率に関係なく，マトリックスの見かけの弾性率の2.5倍になる

上級編

分散性と補強効果







分散物の相対的な空間配置．接触がなければあまり影響しない．

分散性が悪いと接触して異形粒子に

主にこの係数が大きくなる

$$G^*_{\mathrm{comp}} = \frac{1 + \boxed{1.5}\phi}{1 - \phi} G^*_{\mathrm{unfil}}$$

繊維補強の方が効率がよい．

凝集体を新たな補強材と考える．→有効体積分率の増加

大変形では，
1. 変形すると，粒子が離れる．
   → 補強効果低下 （非線形性）
2. 異形粒子では，配向を考える必要
凝集すると見かけの体積が増加
ナノ粒子では，表面に固化層ができる場合も

周囲が弾性体でなく，粘性体でもまったく同じ議論が可能.
（ただし，粒子間相互作用がない場合）

$$G^*_{\mathrm{comp}} = \frac{1+1.5M^*\phi}{1-M^*\phi} G^*_{matrix}$$

粘性体では，$G^*_{\mathrm{unfil}} = \mathrm{i}G'' = \mathrm{i}\eta\omega$だから，

$$\eta_{\mathrm{comp}} = \frac{1+1.5\phi}{1-\phi} \eta_{\mathrm{matrix}}$$

ϕが小さいと

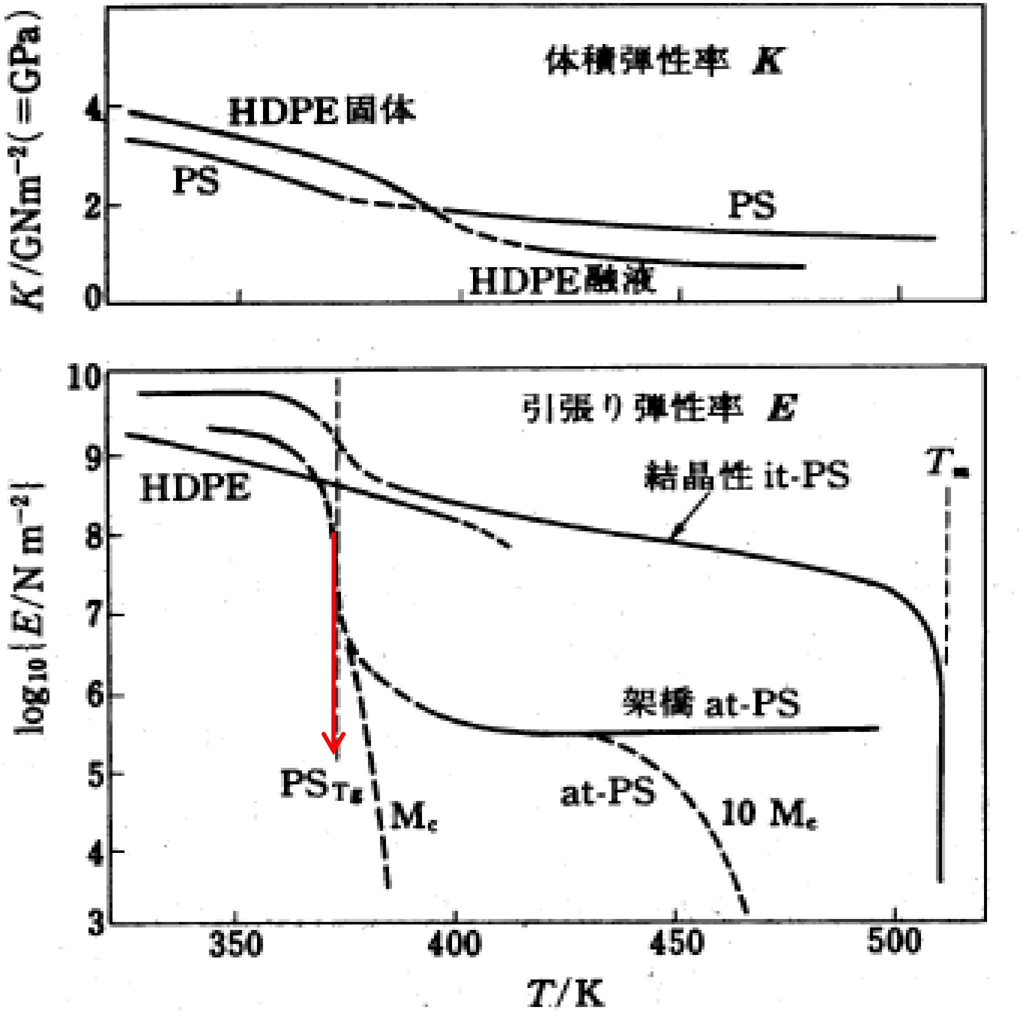
$$\frac{\eta_{\mathrm{comp}}}{\eta_{\mathrm{matrix}}} = 1+2.5\phi$$

Einsteinの粘度式

ナノ粒子では，ブラウン運動の効果も考える必要があり.
エマルジョン　液滴が浮いている場合，$M^* \neq 1$として計算.
さらに表面張力を考える必要がある.

4.9 結晶性高分子

弾性率の温度依存性



A:　非晶性高分子
B:　ゴム
C:　結晶性高分子

ガラス転移は，普遍的に観測される.

結晶性高分子

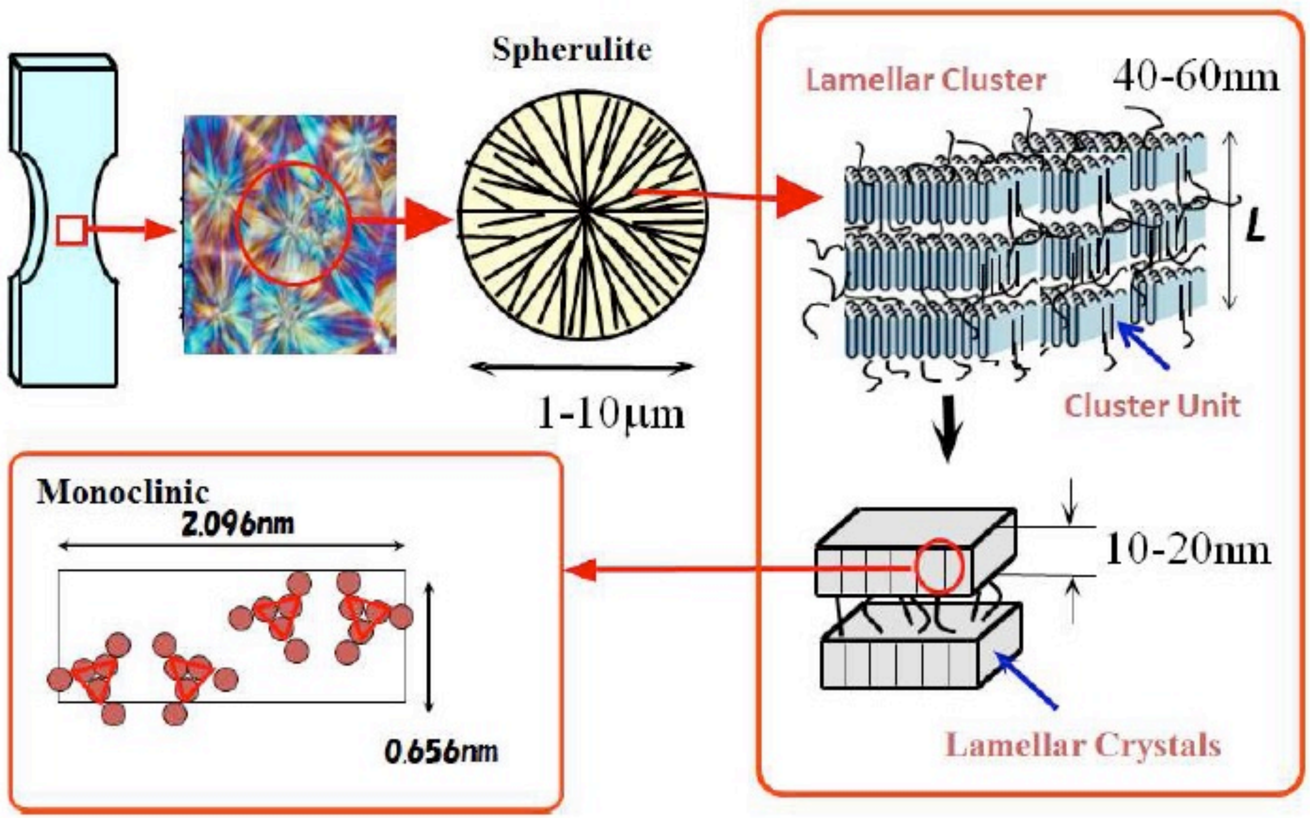
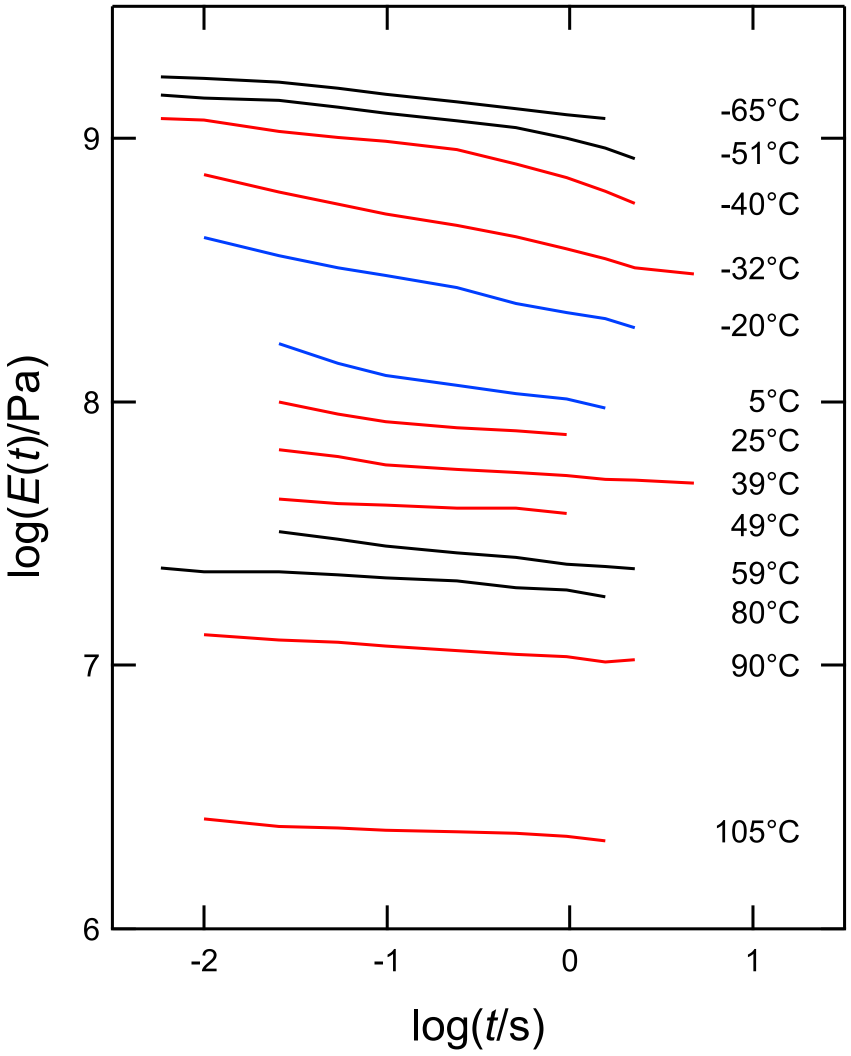


Fig. 1. Supermolecular structure of isotactic polypropylene.

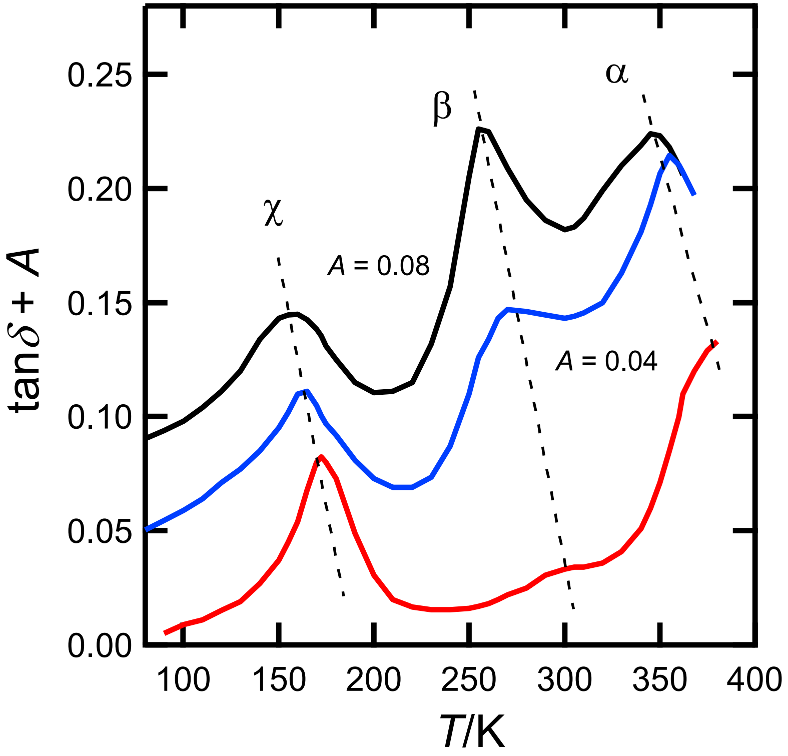
ポリエチレンの弾性率



各温度において緩和はゆるやか.

温度変化は，構造変化によるもの

ポリエチレンの温度分散



結晶性高分子
　結晶相と非晶相が混在

温度分散で観測された分散は，慣例として
高温側からα分散，β分散，γ分散と名づける．

非晶性　高

α分散　結晶の熱運動に関与する緩和

β分散　非晶相による分散
　　結晶性の低下とともに著しく増大

γ分散　結晶内部の局所モード　＋
非晶相内の鎖のミクロブラウン運動

結晶性高分子の大変形とネッキング

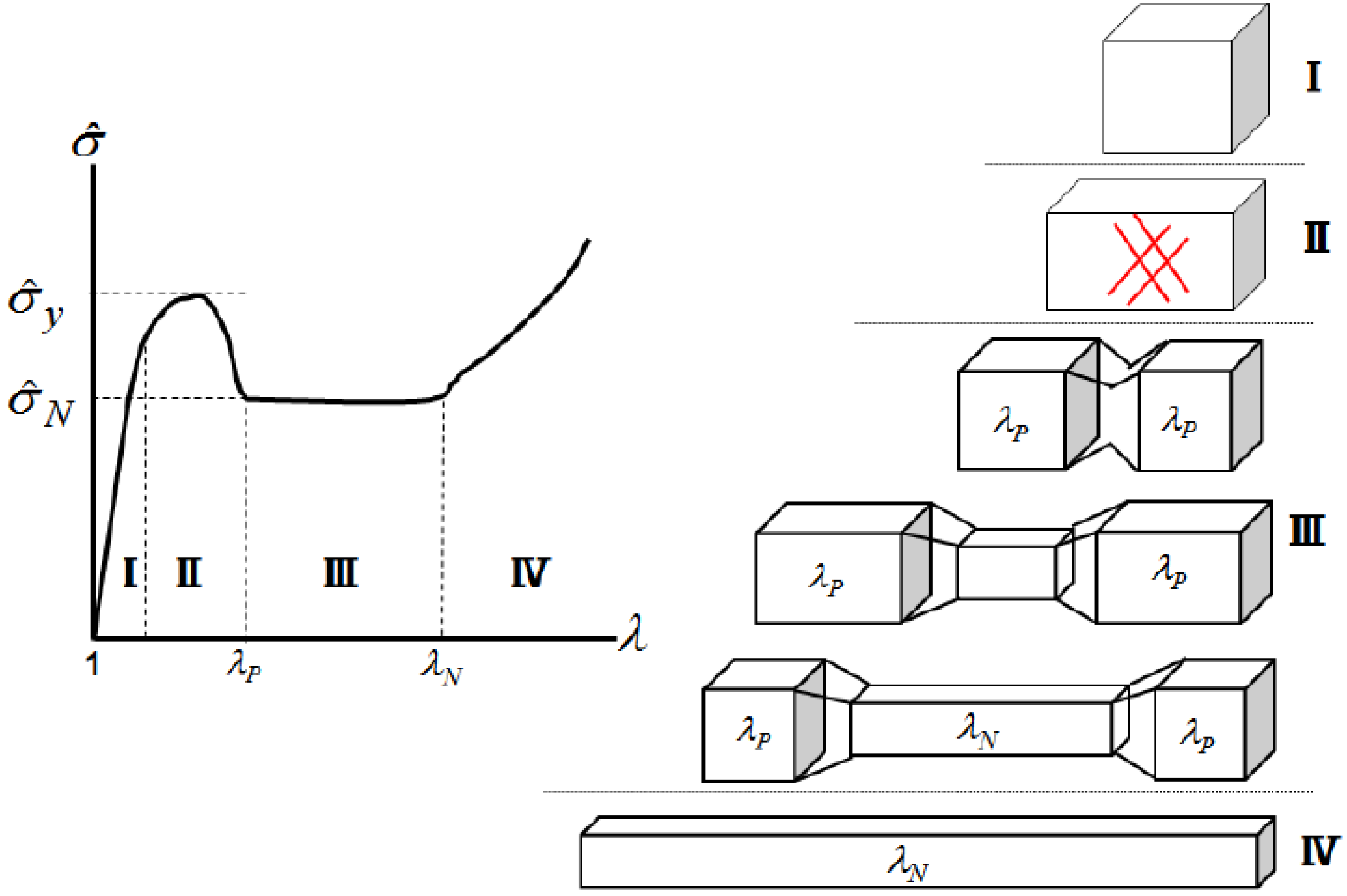
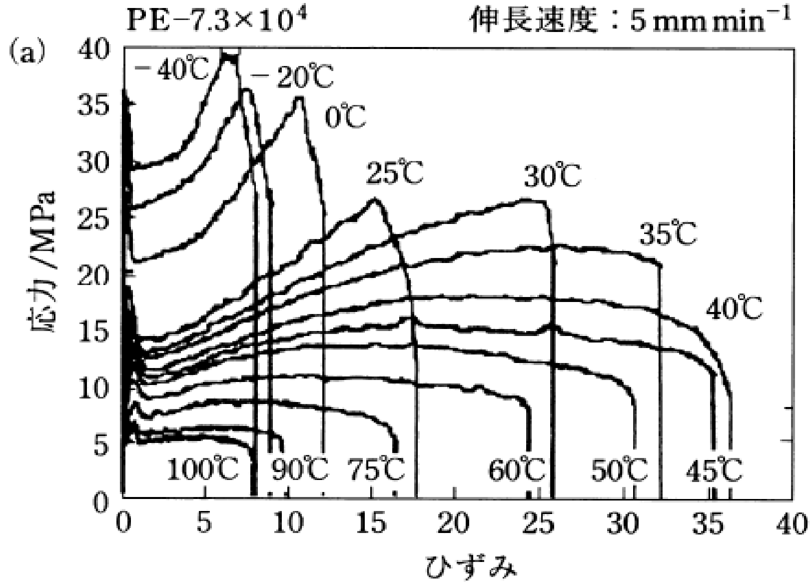
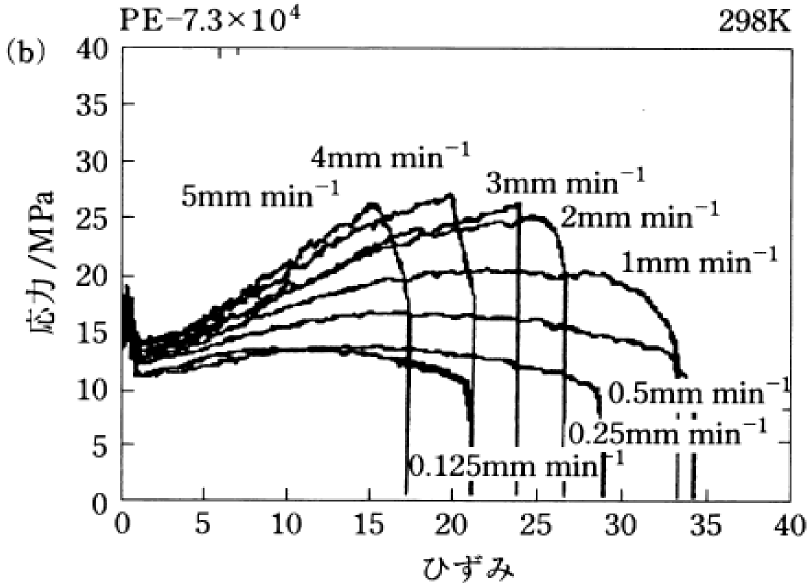


Fig. 2. A typical nominal stress-elongation curve corresponding schematics of deformed specimen during tensile deformation.

http://cdn.intechopen.com/pdfs/30970.pdf　新田ら

PE 非線形

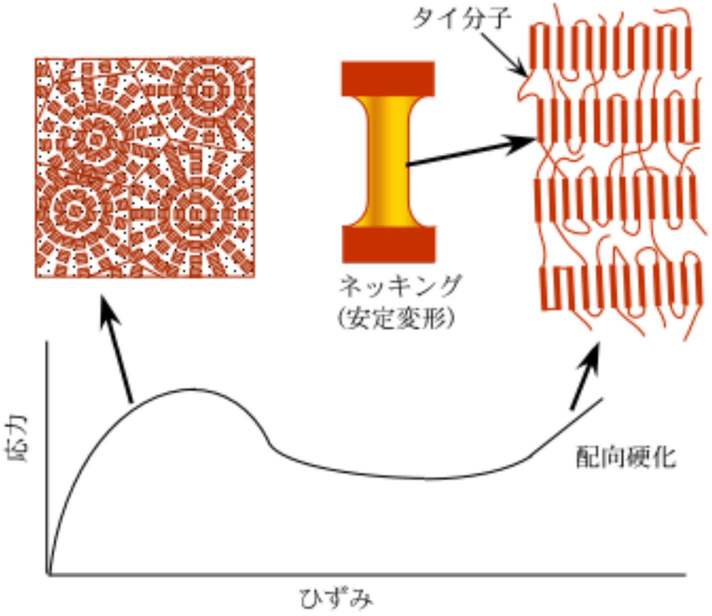




PEの大変形

弾性変形　ネッキング　ひずみ硬化

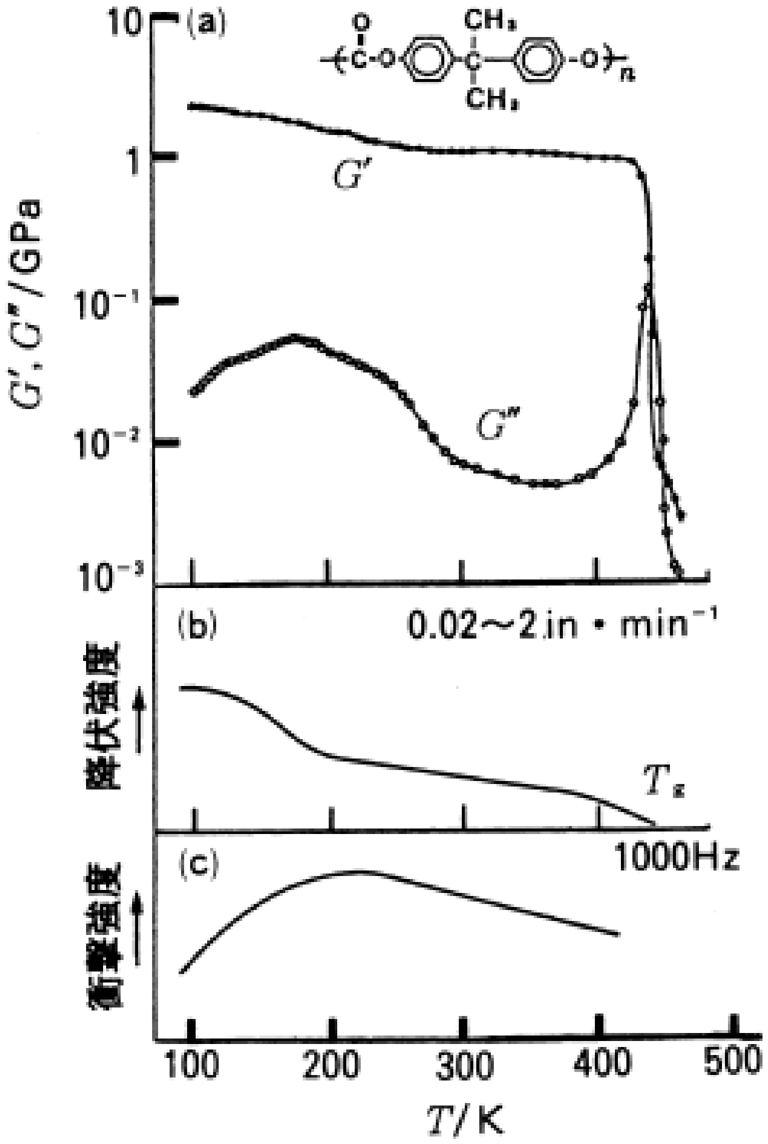
温度に依存
低温　　降伏応力が大きい



時間温度換算則が成立　応答の違いは構造緩和と関係

4.10　固体粘弾性とその他の物性

耐衝撃性



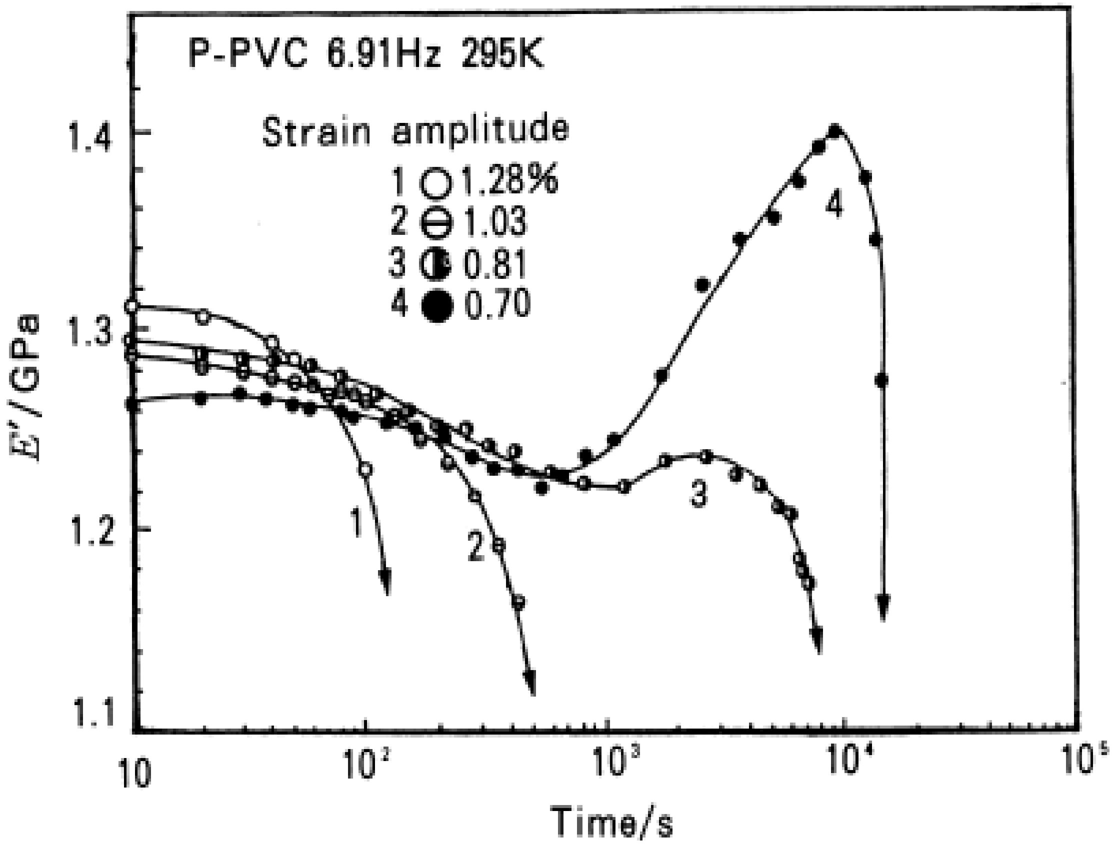
温度分散 → 線形粘弾性

耐衝撃性 → 非線形の現象

両者が直接関連する必要はないが，緩和機構が存在すると，エネルギーの散逸が可能．→耐衝撃性の向上

ポリカーボネートのγ分散
　繰り返し単位以上の協同的な運動

疲労

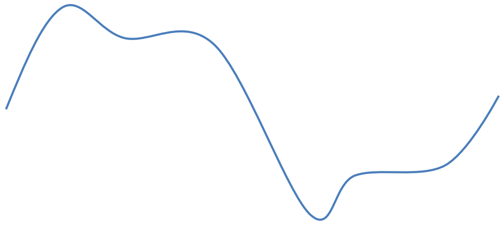


大変形　　熱的に疲労

小変形　　破断前に硬化

疲労現象:
　繰り返し負荷で物性が変化
　非線形の現象

繰り返し負荷に対する応答
　応答は線形ではない.
　　正弦波のひずみでも
　応力は正弦波とはならない.



第一波を解析

高分子固体のまとめ

- 弾性率が高い，緩和時間が長い：　適切な測定方法の選択
  → せん断より伸長，周波数分散より温度分散
- ガラスの弾性率（応力）の起源は，ゴム状態とは異なる．
  → 線形領域，温度依存性の違い
- 緩和時間は，体積に敏感．
- ガラス状態では，体積は非平衡状態
  → 体積緩和による粘弾性応答の変化（エイジング）
- 不均質系のレオロジー．内部構造を反映
  → 基本は並列モデルと直列モデル

固体のレオロジー測定でわかること

耐熱性、ガラス転移など（DSCより再現性良）

（E’’の極大値　tanδは不適）

系の均質性

不均質系では、分散状態などの構造

（散乱，電顕より敏感）

副緩和（分子運動）、耐衝撃性、疲労など

結晶性高分子　　高次構造の違い　など