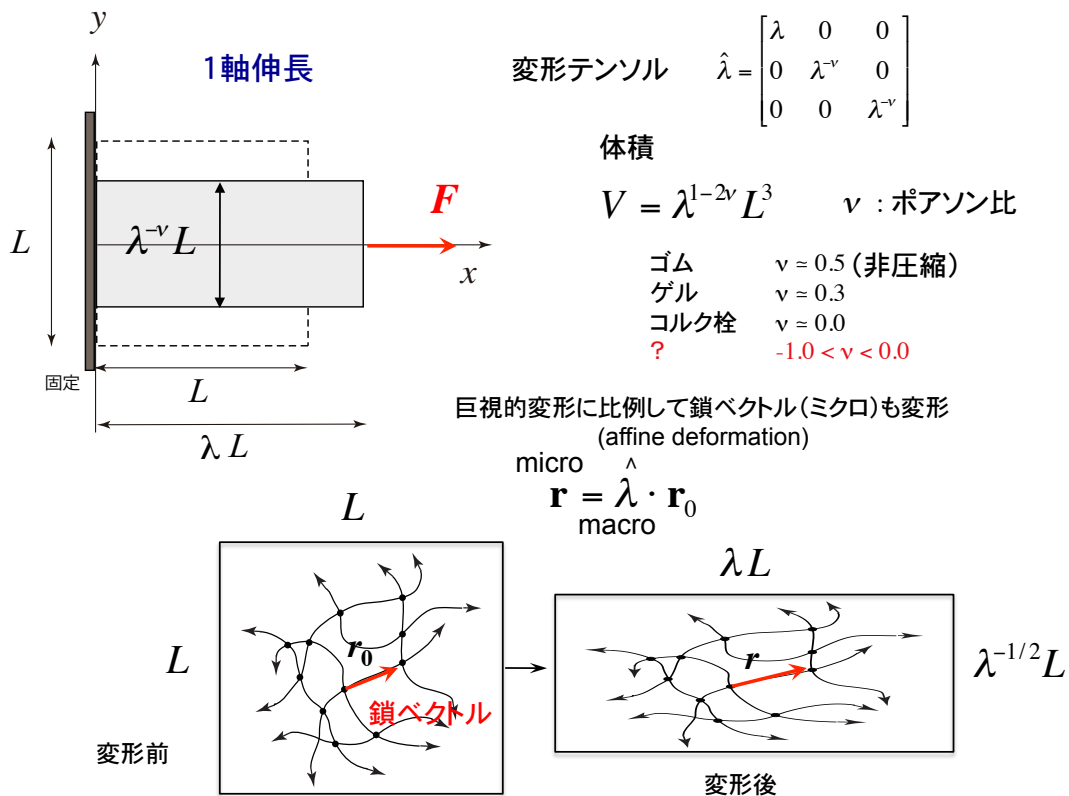


Part 3. 架橋の運動とゲルのレオロジー

キーワード

比例運動(アフィン変形)
ゴム弾性の動力学
弾性, 粘性, 粘弾性
揺動運動
すべり運動(環動架橋)
すり抜け運動(ミセル)
組み替え運動(-SS-架橋, -O-Si-架橋)
テレケリック鎖の組み替え運動
Maxwell粘弾性体(緩和時間と緩和強度)
剪断シッキング
流動硬化と応力極大
剪断ゲル化
流動破壊(バンディング)
破壊エネルギー
破壊における速度効果

ゴム弾性からゲルの粘弾性へ



鎖ベクトルの変化(鎖数保存則)

変形前 変形後

$$\nu P_0(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0 = \nu P(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$\mathbf{r} = \hat{\lambda} \cdot \mathbf{r}_0$$

ガウス鎖の自由エネルギー

$$\phi(r) = \frac{3k_B T}{2\langle r^2 \rangle_0} r^2$$

網目(ν本鎖)の弾性自由エネルギー

$$F(\hat{\lambda}) = \int \phi(r) \nu P(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{3\nu k_B T}{2\langle r^2 \rangle_0} \int (\hat{\lambda} \cdot \mathbf{r}_0)^2 P_0(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0$$

$$= \frac{1}{2} \nu k_B T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2)$$

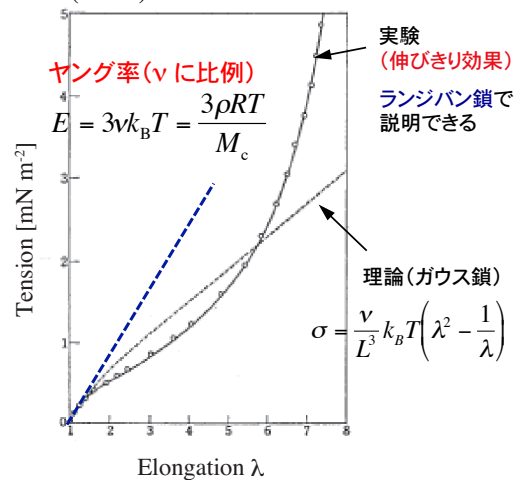
変形前後の差

$$\Delta F(\hat{\lambda}) = F(\hat{\lambda}) - F(\hat{1}) = \frac{1}{2} \nu k_B T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

$$f = \frac{\partial \Delta F(\lambda)}{\partial (\lambda L)} = \frac{\nu k_B T}{L} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

(変形状態での)単位断面面積当たりの張力

$$\sigma = \frac{f}{(\lambda^{-1/2} L)^2}$$



1軸伸長(非圧縮)

$$\lambda_x = \lambda, \quad \lambda_y = \lambda_z = 1/\sqrt{\lambda}$$

実際は平衡位置のまわりで熱運動により絶えず揺らいでいる。

架橋点の揺動により弾性率は低下する。

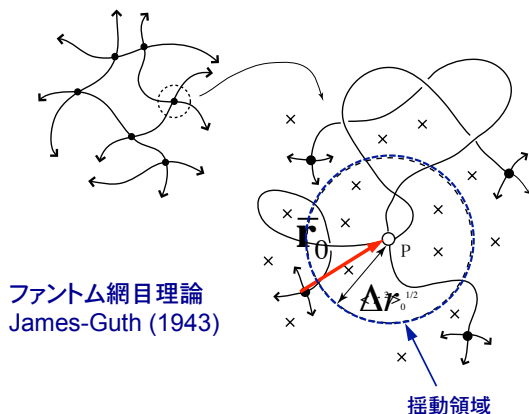
平均位置は速やかにアフィン変形

$$\mathbf{r} = \hat{\lambda} \cdot \mathbf{r}_0$$

還元張力

$$[f] = \frac{f \phi^{1/3}}{A_{\text{dry}} (\lambda - 1/\lambda^2)}$$

揺動による軟化

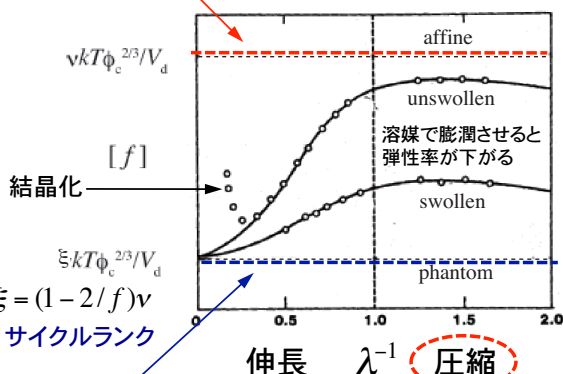


ファントム網目理論
James-Guth (1943)

$$\bar{\mathbf{r}} = \hat{\lambda} \cdot \bar{\mathbf{r}}_0$$

$$\text{揺動パラメータ} \quad \frac{\langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} = \frac{2}{f}$$

揺動定理(自由に揺動すると仮定)

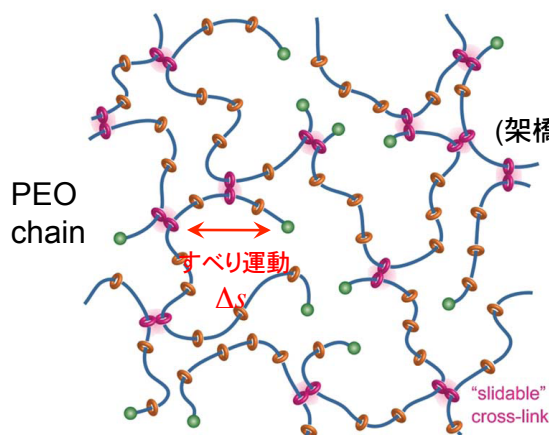


実測結果はアフィンとファントムの中間値を取り、活動鎖数は膨潤度、伸長度に依存するように見える

4官能性($f=4$)では

$$\langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle r_0^2 \rangle$$

Slide-Ring Gel (SR)
環動ゲル



PEO chain

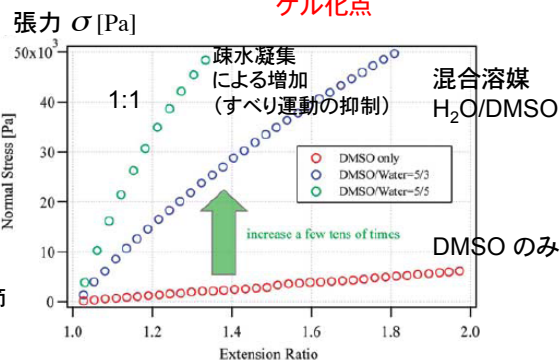
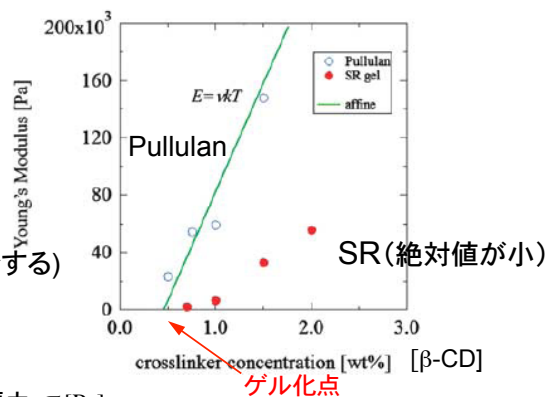
すべりパラメータ

$$\eta = \frac{\sqrt{\langle (\Delta s)^2 \rangle}}{L_c}$$

β-CDの濃度で調節

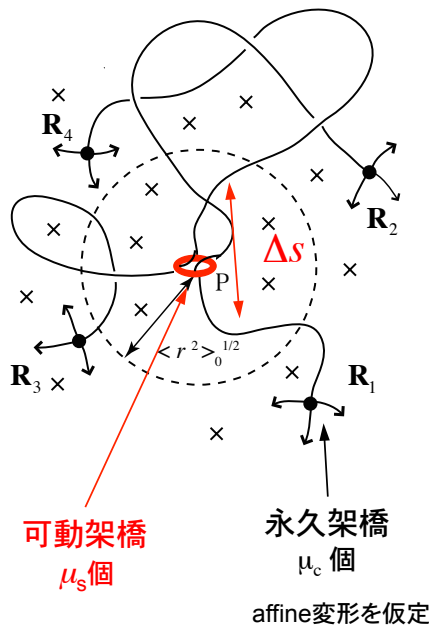
部分鎖の鎖長が変化する

β-CD ring
(架橋剤で結合する)



水環境ではβ-CDの疎水凝集によりすべり運動は抑制される

4面体模型



すべり運動長の平均値

$$\eta = \frac{\sqrt{\langle (\Delta s)^2 \rangle}}{L_c}$$

弾性自由エネルギー(可動架橋の鎖上位置について積分する)

$$\Delta_{\text{def}} F(\hat{\lambda}) = \frac{1}{2} \nu_c k_B T \left(\sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 - 3 \right) + \frac{1}{2} \nu_s k_B T \sum_{i=1}^3 \left[\frac{\lambda_i^2 (1 + \eta)}{1 + \eta \lambda_i^2} + \ln(1 + \eta \lambda_i^2) \right]$$

弾性率とすべりパラメータとの関係

$$G = \nu_{\text{eff}}(\eta) k_B T$$

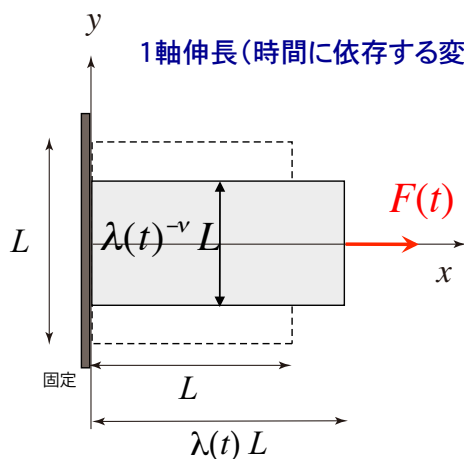
$$\nu_{\text{eff}}(\eta) = \nu_c + \nu_s \frac{1 + 6\eta + 3\eta^2}{(1 + \eta)^2} = \nu_c + 1.69 \nu_s$$

$$\eta = 0.234$$

2より0.31小さい

すべり運動があると非線型性が拡大される。
すべり長の評価が難問。(R.C.Ball et al. *Polymer* 22 (1981) 1010)

ゴム弾性を動学的に見る



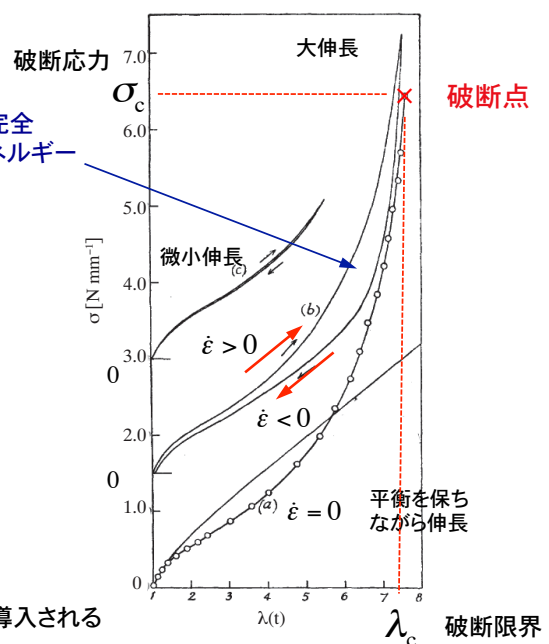
$$\hat{\lambda}(t) = \begin{bmatrix} \lambda(t) & 0 & 0 \\ 0 & \lambda(t)^{-1/2} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda(t)^{-1/2} \end{bmatrix}$$

$$\lambda(t) = e^{\epsilon t}$$

 $\dot{\epsilon}$ 一定伸長速度

$$\left(\dot{\epsilon} = \frac{dL/L}{dt} = \frac{d}{dt} \ln L(t) = \frac{d}{dt} \ln \lambda(t) \right)$$

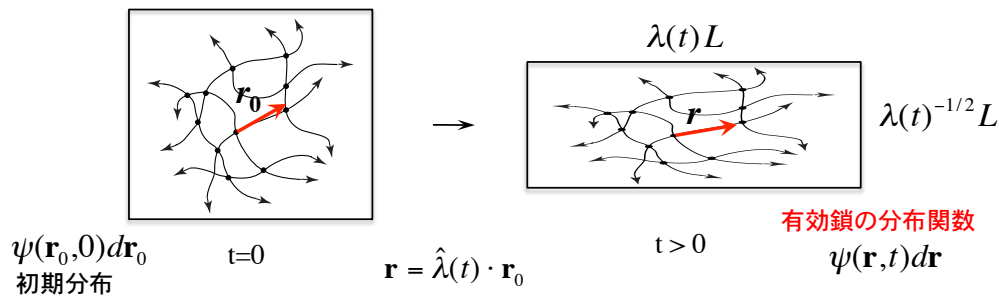
時間 t が導入される

 $\dot{\epsilon} \tau \gg 1$ 速い伸長(張力が遅延) (ゴムの緩和時間 τ) $\dot{\epsilon} \tau \ll 1$ 遅い伸長(各時刻で平衡値に到達)

破断点

平衡を保ちながら伸長

破断限界



鎖数保存則:
(瞬間緩和)

$$\psi(\mathbf{r}', t + \Delta t)d\mathbf{r}' = \psi(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$$

変形に瞬間的に追従する
という仮定をすると...

アフィン変形仮定:

$$\mathbf{r}' = \hat{\lambda}(t + \Delta t) \cdot \mathbf{r}_0 = \hat{\lambda}(t + \Delta t) \cdot \hat{\lambda}(t)^{-1} \cdot \mathbf{r}$$

$$\approx \left(\hat{\lambda}(t) + \frac{d\hat{\lambda}(t)}{dt} \Delta t \right) \cdot \hat{\lambda}(t)^{-1} \cdot \mathbf{r} = \left[\hat{1} + \hat{\Lambda}(t) \Delta t \right] \cdot \mathbf{r}$$

変形速度テンソル

$$\hat{\Lambda}(t) \equiv \frac{d\hat{\lambda}(t)}{dt} \cdot \hat{\lambda}(t)^{-1}$$

$$d\mathbf{r}' = \left[\hat{1} + \hat{\Lambda}(t) \Delta t \right] d\mathbf{r} \approx \left[1 + \text{Tr} \hat{\Lambda}(t) \Delta t \right] d\mathbf{r}$$

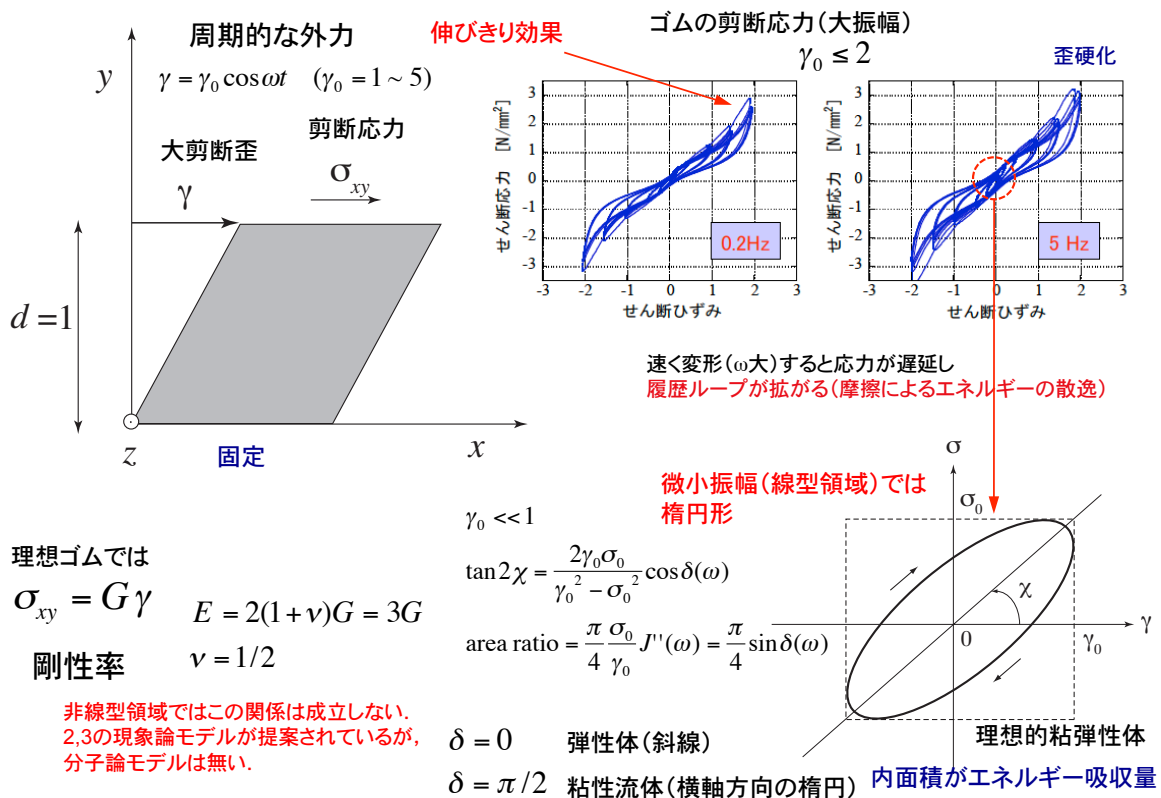
保存則に代入し, Δt で展開すると

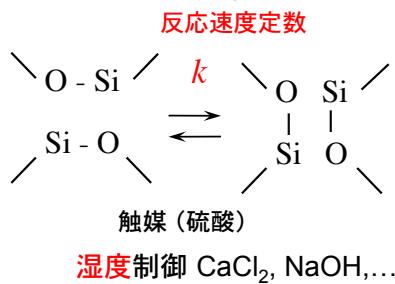
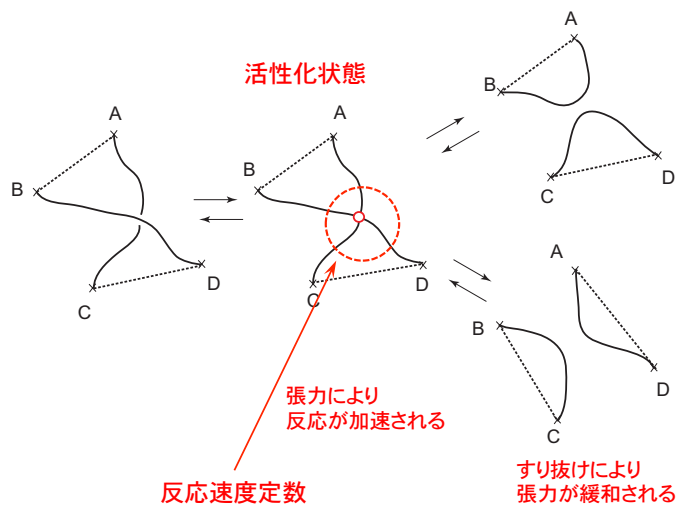
体積変化

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \left(\hat{\Lambda}(t) \cdot \mathbf{r} \right)^T \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} + \left(\text{Tr} \hat{\Lambda}(t) \right) \psi = 0$$

これでは遅延効果や
履歴現象が記述できない

振動する剪断変形(大変形)

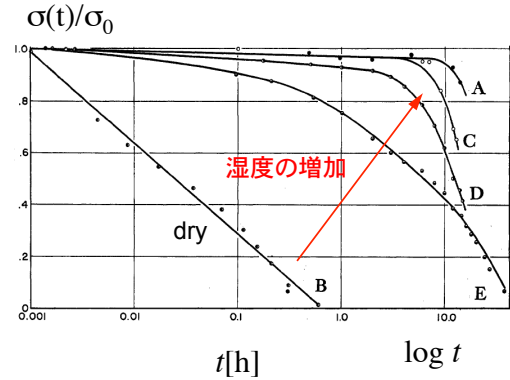




応力緩和関数

湿気に反応が阻害されるため緩和が遅くなる

伸長比
 $\epsilon = 0.21$



シリコンゴム中の組み替え反応
張力の緩和を伴う。
ゴムの劣化はない。

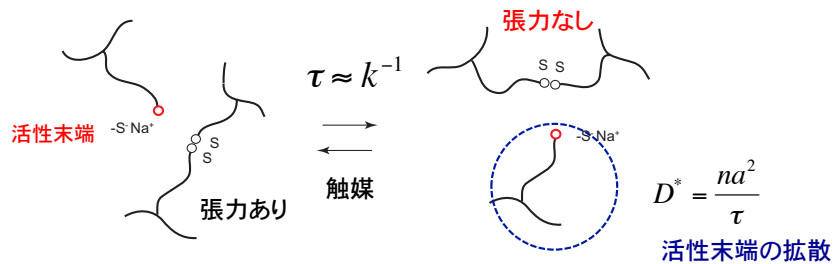
化学緩和 $\tau \sim k^{-1}$
(緩和時間が活性化エネルギーで支配される) $\tau = \tau_0 e^{\Delta E / k_B T}$

(K.W.Scott, R.S.Stein, J. Chem. Phys. **21** (1953) 1281
D.H.Johnson, J.R.McLoughlin, A.V.Tobolsky, J. Phys. Chem. **58** (1954) 1073)

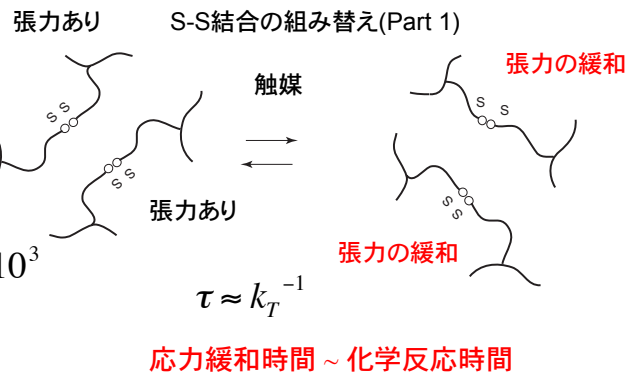
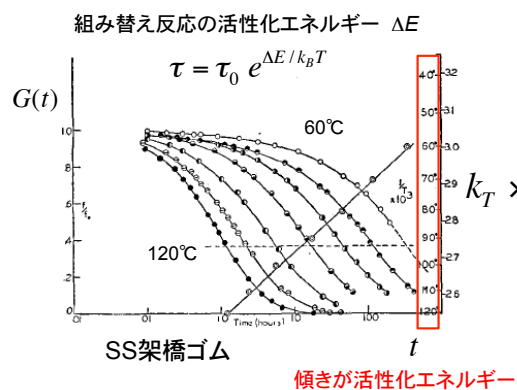
ゴム中のジスルフィド架橋の交換反応(化学緩和)

自己修復ゴムなど
(切り口が修復され
活性末端が拡散する)

末端交換反応
partner exchange

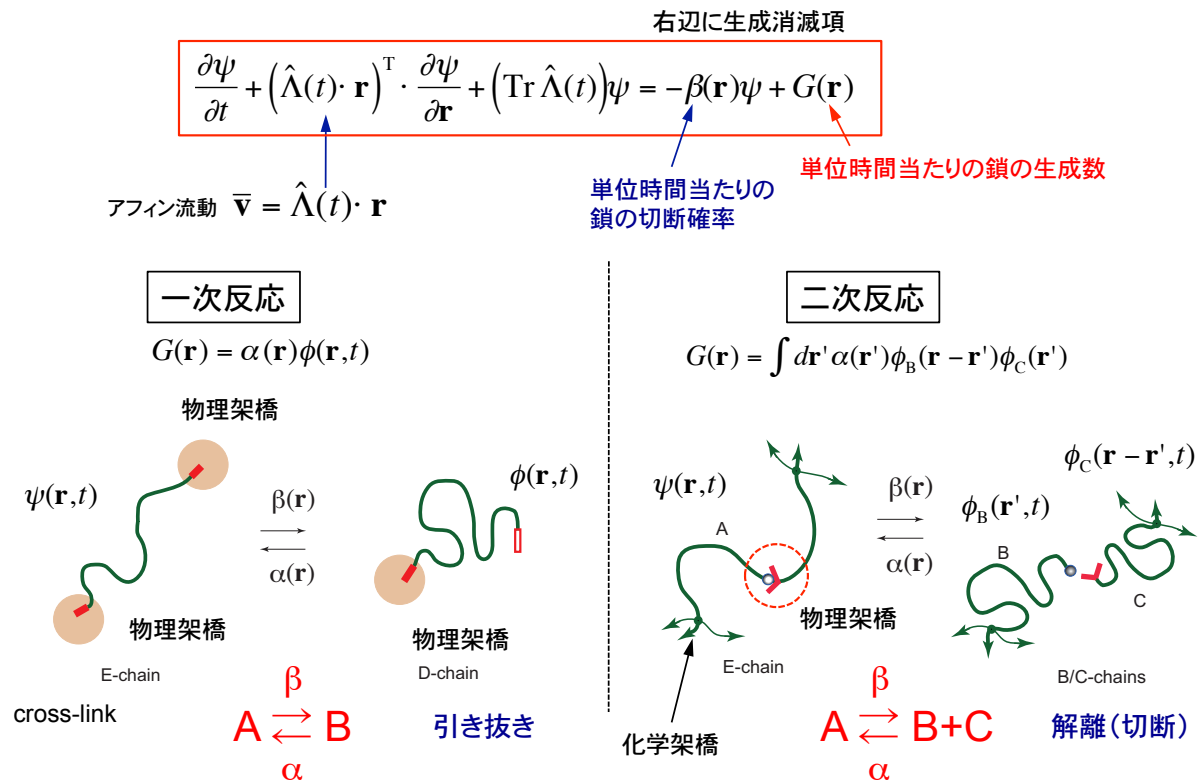


応力緩和と反応時間(活性化タイプ)

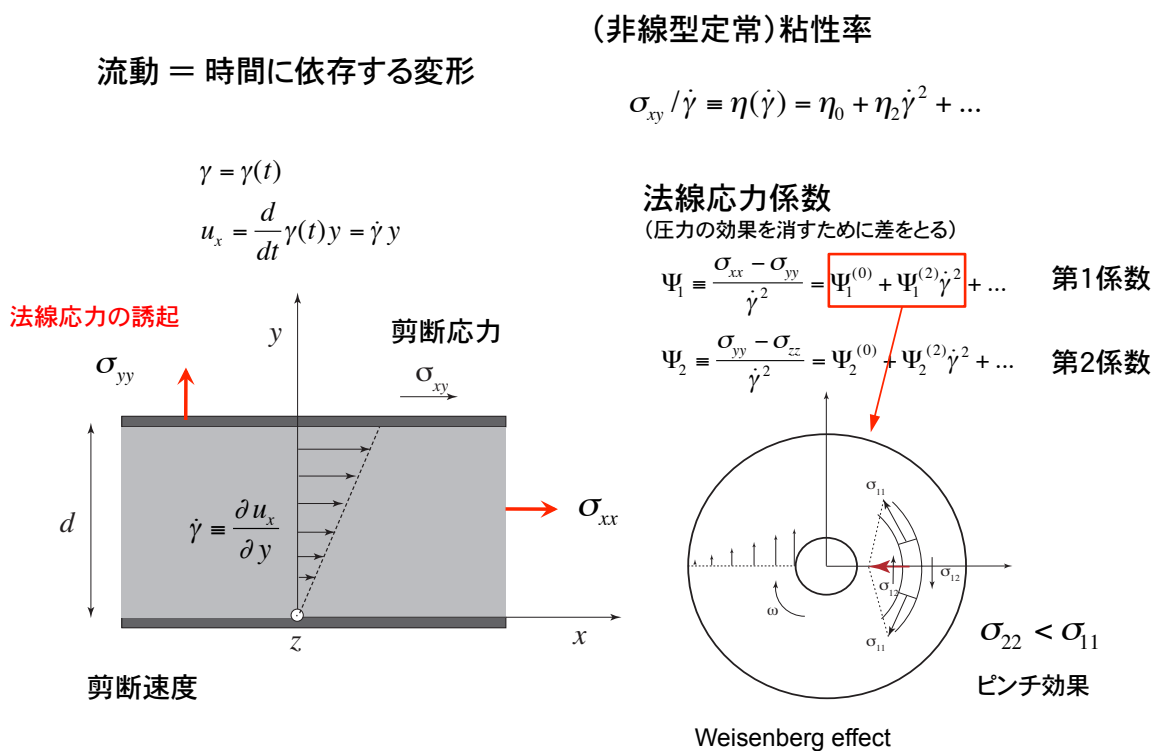
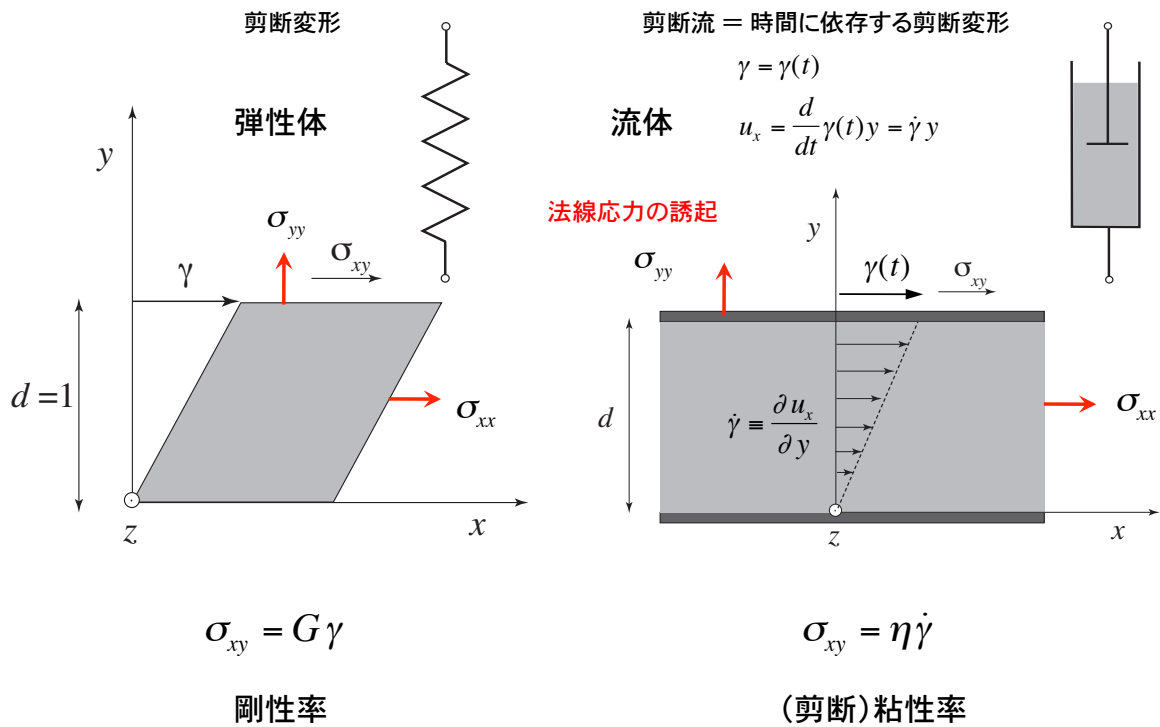


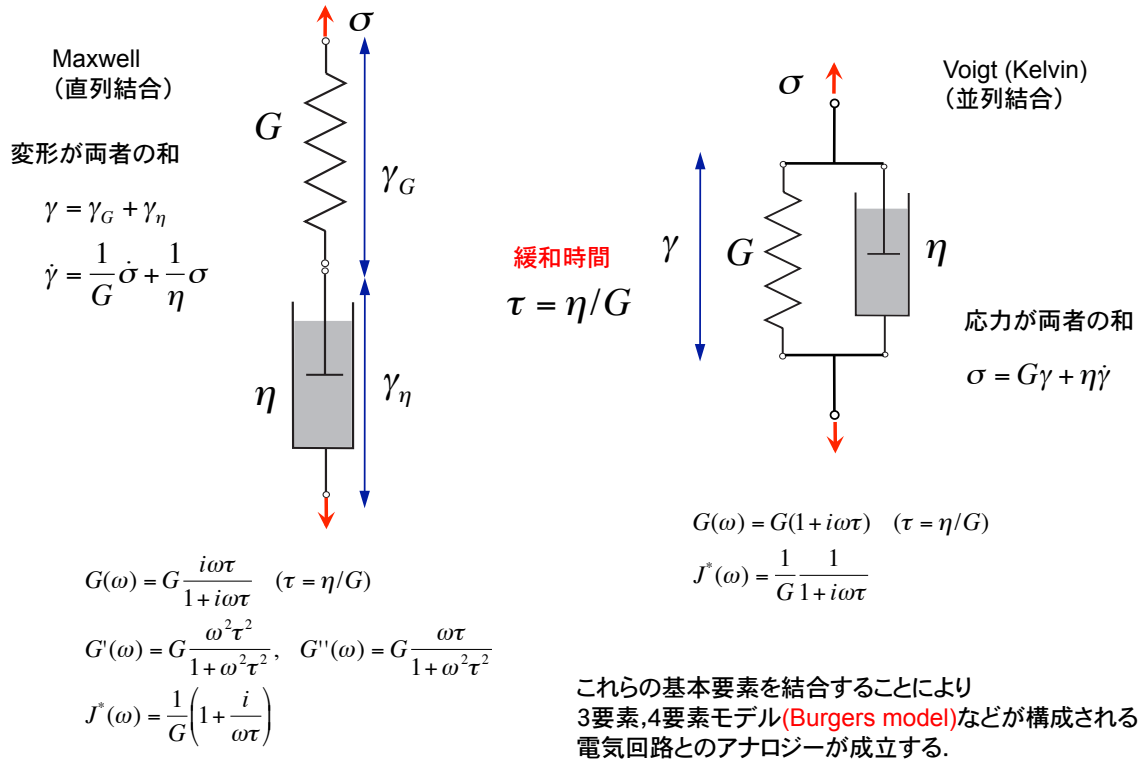
(M.D.Stern, A.V.Tobolsky, J.Chem. Phys. **14** (1946) 93
M.S.Green, A.V.Tobolsky, J. Chem. Phys. **14** (1946) 80)

理論的に完全には解明されていない $\eta(\dot{\gamma}), \eta^+(t)$?

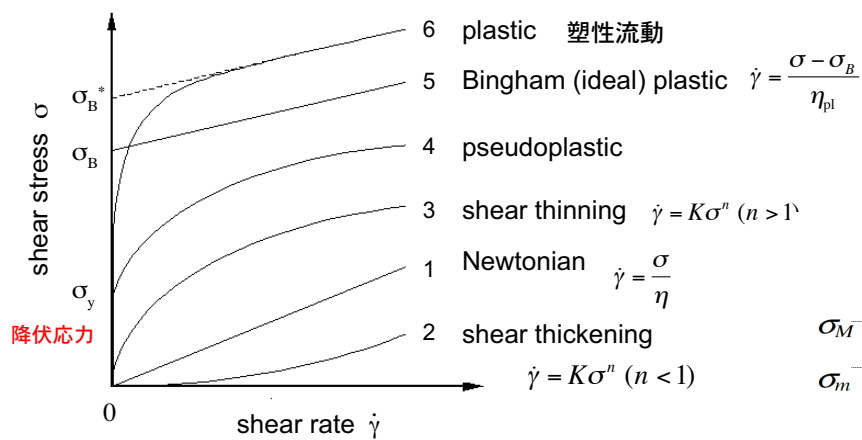


流体の粘性から架橋体の粘弾性へ





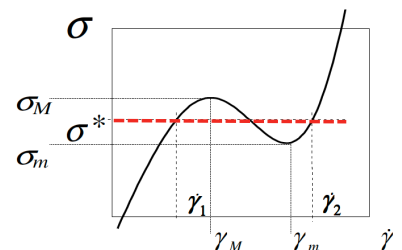
流動曲線(flow curve) = 定常剪断流の応力を
剪断速度に対してプロットした曲線



Eyring flow

$$\dot{\gamma} = K \sinh \kappa \sigma$$

非単調流動曲線



このような系では領域

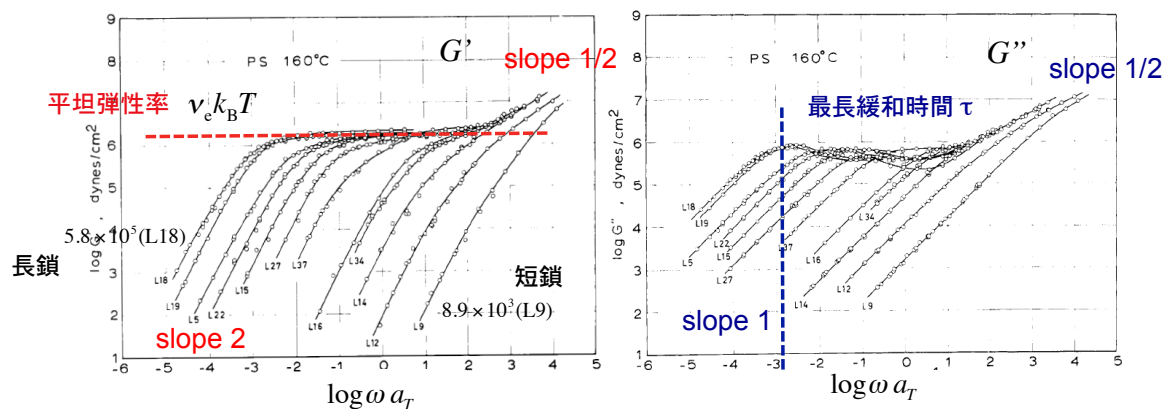
$$\sigma_m < \sigma < \sigma_M$$

において剪断速度の異なる
2つの部分に分離して流動する
(shear banding)

単分散 aPS 粘弾性マスター曲線(温度・振動数換算則)

$$M_w = 8.9 \times 10^3 (\text{L9}) \sim 5.8 \times 10^5 (\text{L18})$$

$$T_{\text{ref}} = 160^\circ\text{C} \quad \text{基準温度}$$



重ね合わせのための横軸シフト因子(WLF)

分子量の異なるサンプルを用いて種々の温度で測定し、横方向にシフトさせて基準温度のデータと重ねる

$$\log a_T = \frac{-7.14(T - 160)}{112.1 + (T - 160)}$$

(S.Onogi, T.Masuda and K.Kitagawa, Macromolecules 3 (1979) 109)

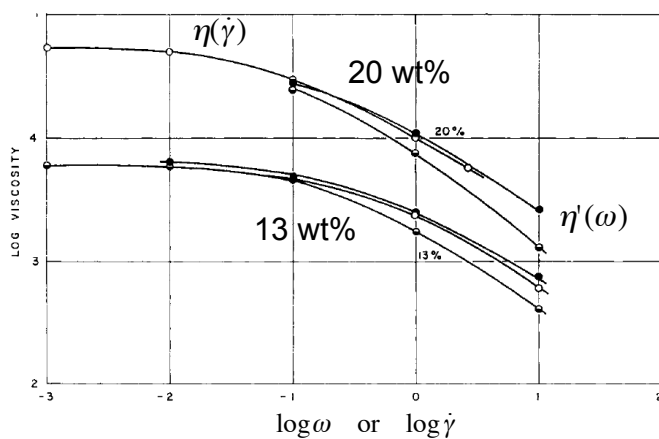
T_{ref}

Polyisobutylene / Decalin

$$T=25^\circ\text{C}$$

Cox-Merz 則(経験則)

$$\eta(\dot{\gamma} = \omega) \approx \eta'(\omega) \approx \eta^*(\omega)$$



○ $\eta(\dot{\gamma})$ 非線型定常粘度

● $\eta^*(\omega)$ 線型複素粘度

◐ $\eta'(\omega)$ 線型粘度

$$\eta^*(\omega) \equiv \sqrt{\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2}$$

shear thinningが一般的

何故一致するのか未解明!
物理ゲルでは成立しない

(W.P.Cox and E.H.Merz, J. Polym. Sci. 28 (1958) 619)

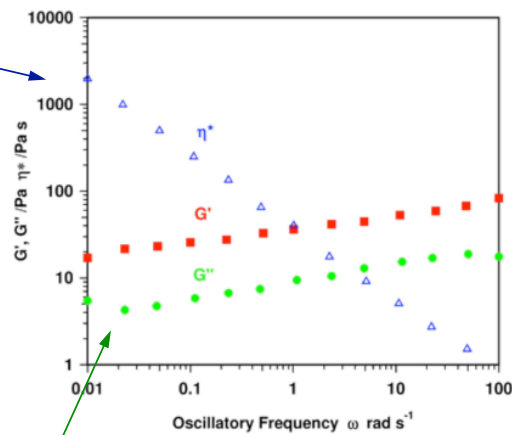
xanthan (安定剤)

1 wt%水溶液

no Newtonian viscosity !

Newton領域(平坦領域)が存在しない

0振動数の極限で粘度が無限に増大するように見える(塑性流動)



平坦な G' , G'' (並行)

典型的なゲルの周波数分散

G'' の極小
(終端緩和の前兆?)

“structured liquid”

PBLG / BA(benzyl alcohol)
も同様の振る舞い

“stabiliser” 安定剤(ゲル状態)

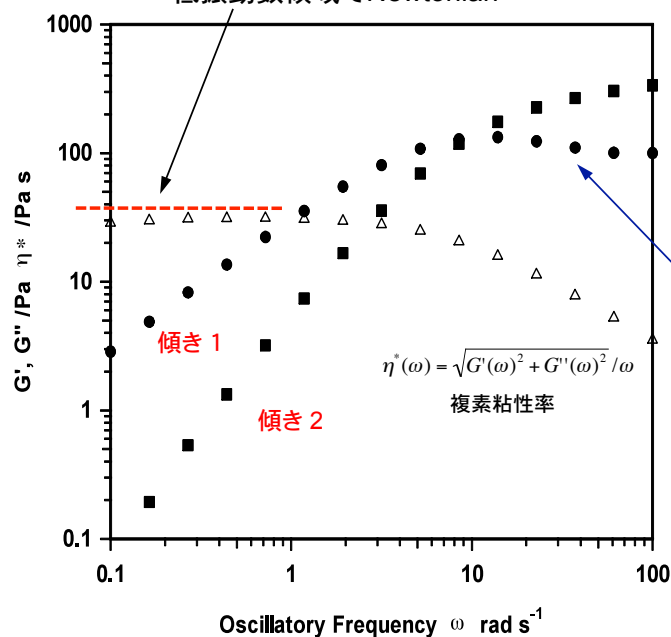
増粘剤の粘弾性

guar galactomannan
(増粘多糖類)

粘性率の平坦部が存在

低振動数領域でNewtonian

低振動数領域では
液体のように振る舞う



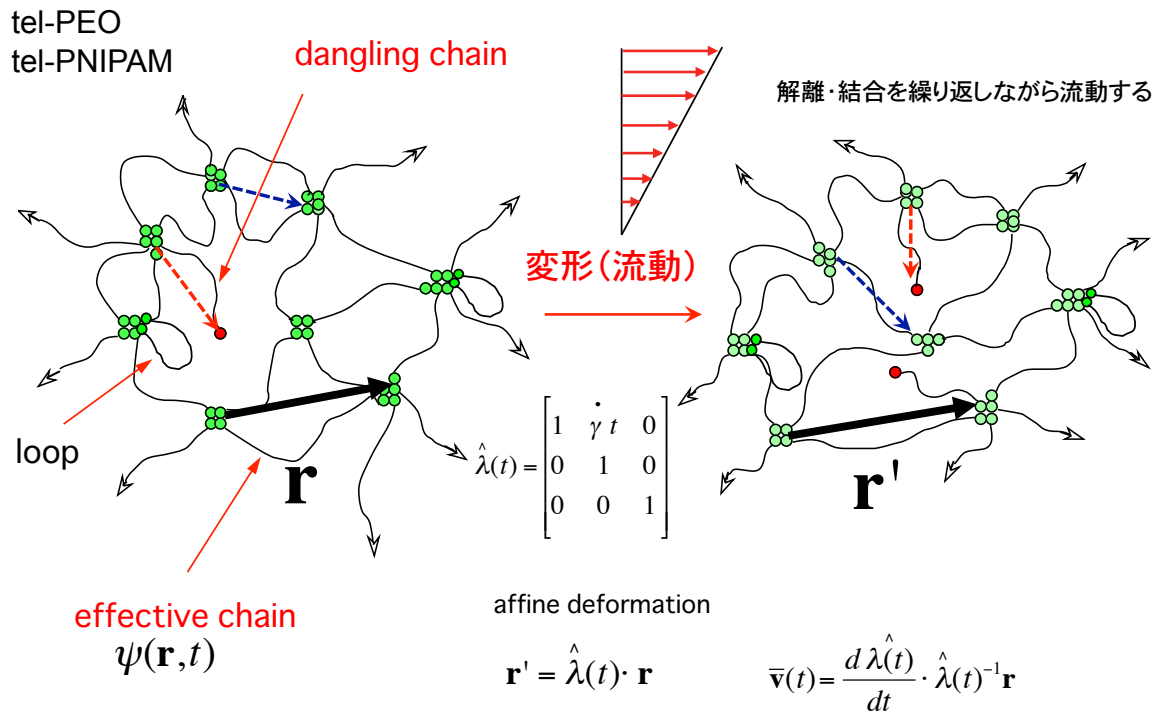
plateau modulus

弾性率に高い値の平坦部が出現

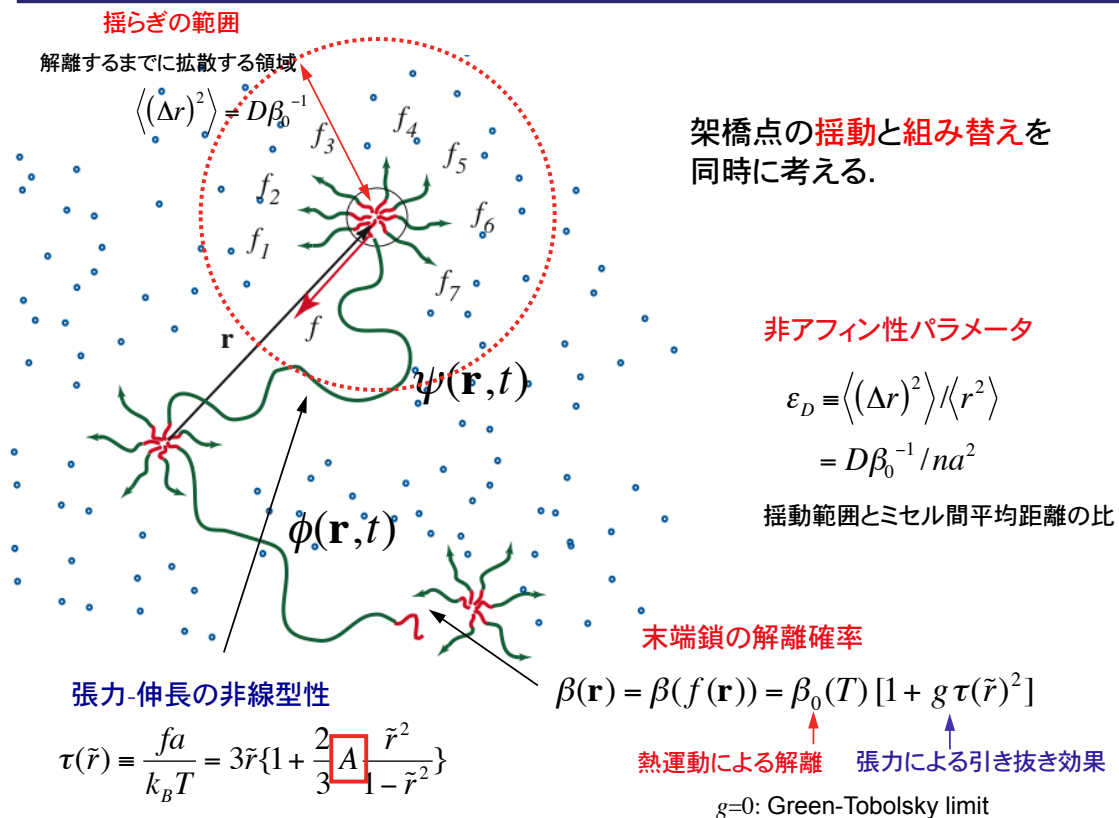
非対称 $G''(\omega)$
高振動数側の傾きが緩い

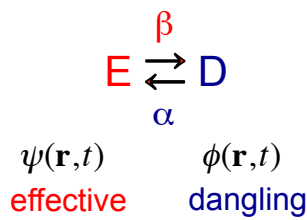
$$\eta^*(\omega) = \sqrt{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2} / \omega$$

複素粘性率



(F.Tanaka, S.F.Edwards, Macromolecules **25** (1992)1516 ; J.Non-Newtonian Fluid Mech. **43** (1992) 247; 273; 289)





組み替え一次反応

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (\mathbf{v} \psi) &= -\beta(\mathbf{r}) \psi + \alpha(\mathbf{r}) \phi \\
 \frac{\partial \phi}{\partial t} + 0 &= \beta(\mathbf{r}) \psi - \alpha(\mathbf{r}) \phi
 \end{aligned}$$

$$\mathbf{v}(t) = \frac{d\hat{\lambda}(t)}{dt} \cdot \hat{\lambda}(t)^{-1} \mathbf{r}$$

$$\phi(\mathbf{r}, t) = v(t) \Phi_0(r)$$

自由鎖は速やかに緩和する
鎖数のみが時間依存

線型粘弾性では 微小振動剪断流

定常剪断流

$$\mathbf{v}(t) = \begin{bmatrix} i\epsilon\omega y e^{i\omega t} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{v}(t) = \begin{bmatrix} \dot{\gamma} y \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

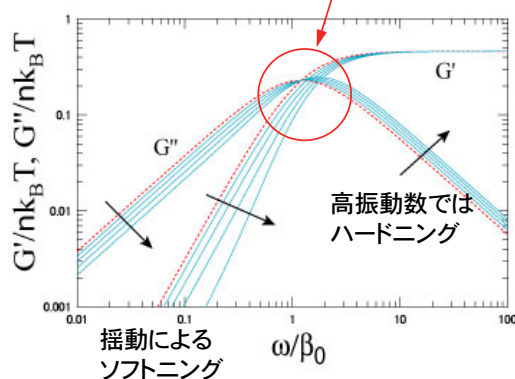
非アフィン性(架橋の揺動・拡散)と緩和時間

非アフィン性の増加とともに緩和時間が短縮される。

緩和時間 τ が ϵ_D とともに短縮シフト

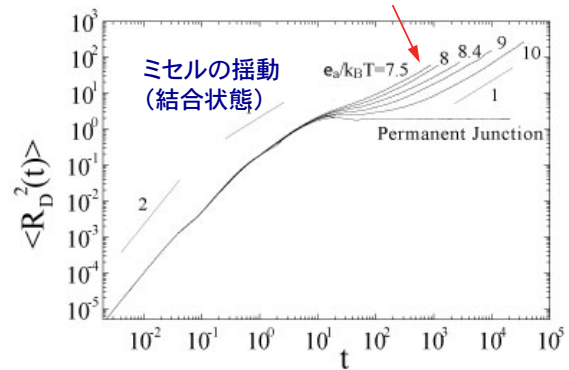
$$\begin{aligned}
 \epsilon_D &\equiv D\beta_0^{-1}/na^2 \\
 &= 0 \sim 0.08
 \end{aligned}$$

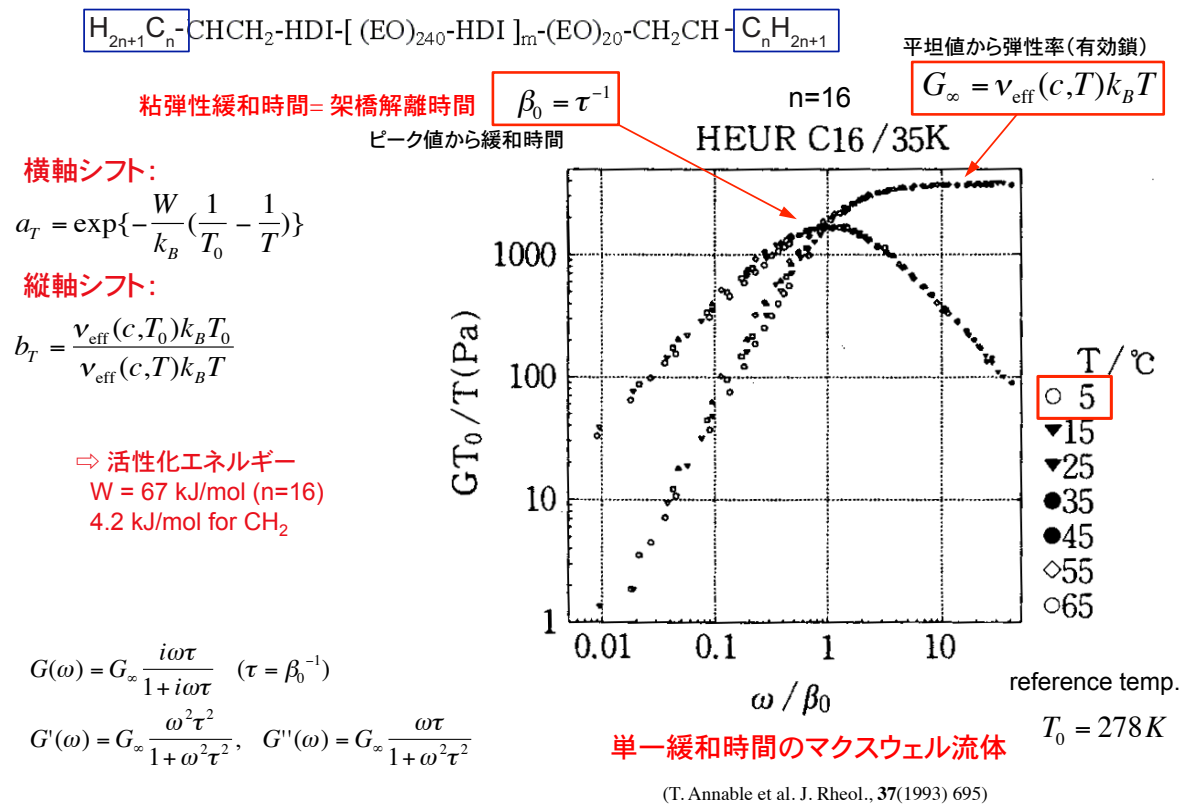
で変化させると

Green-Tobolsky limit ($g=0$)
non-Gaussian chain ($A=10$)

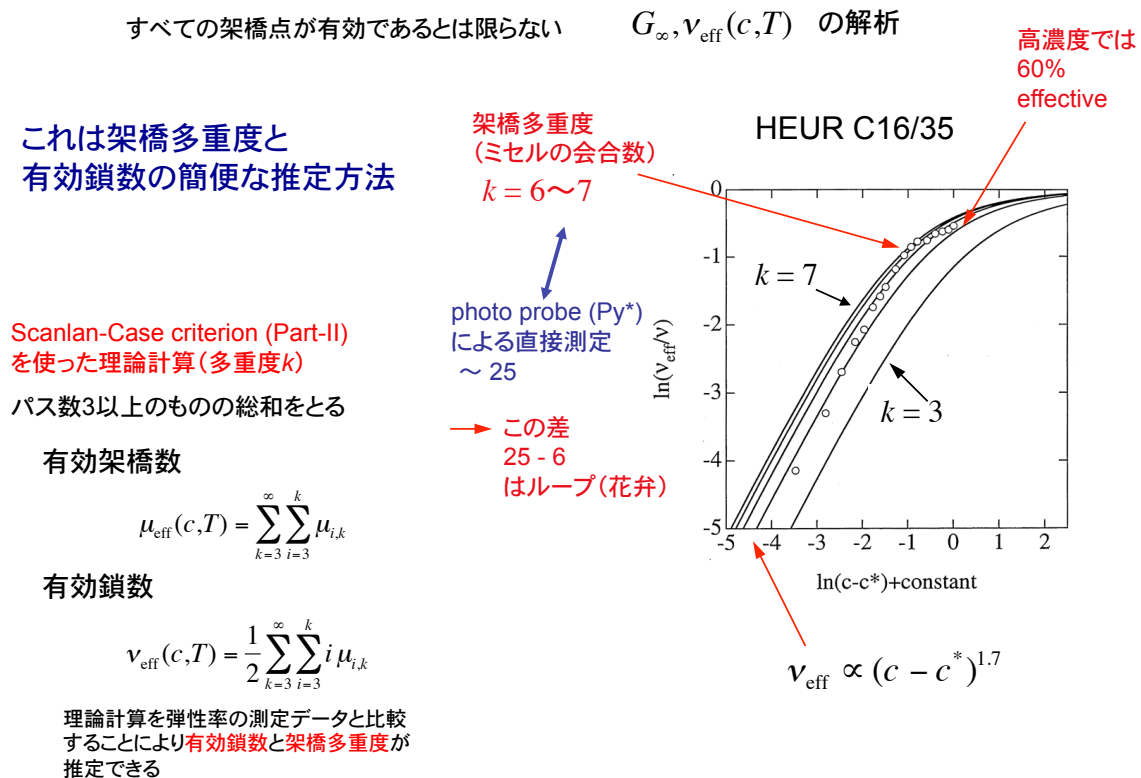
単一緩和Maxwell流体に近い

(F.Tanaka, T.Koga, Macromolecules 39(2006)5913)

非アフィンでは長時間スケールで
架橋ミセルの拡散が観測される。長時間領域で
架橋ミセルの拡散(傾き1)
(非結合状態)こちらはMD simulationによる
架橋ミセルの拡散(変位の2乗平均)



プラトーから多重度と有効鎖数を推定する方法



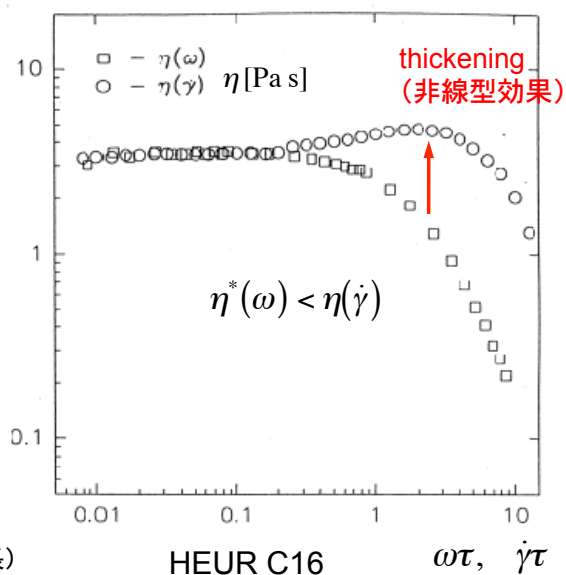
Cox-Merz 重畳則の破れ

thickeningの分子機構(これまでの提案)

- 非線型伸びきり効果
- Loop/Bridge 転移
- 不完全緩和

$$\beta_0^{-1} \approx \tau_R$$

の場合に補正あり



シックニングは有効鎖の伸切り効果(非線型伸長)により起こる現象であることを示した。

(T. Annable et al. J. Rheol. **37** (1993) 695)

THICKENINGの濃度, 温度依存性 (tel-PEO)

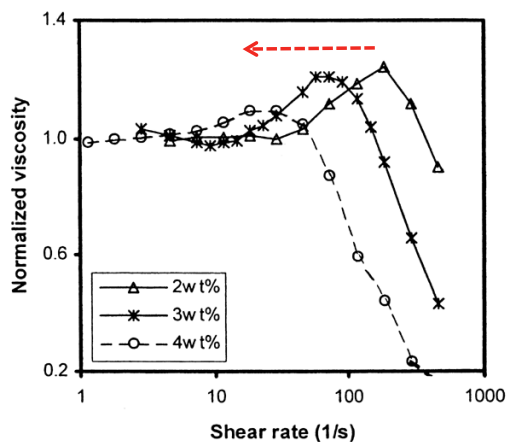
tel-PEO C18/20K

ピーク位置は一定の変形量

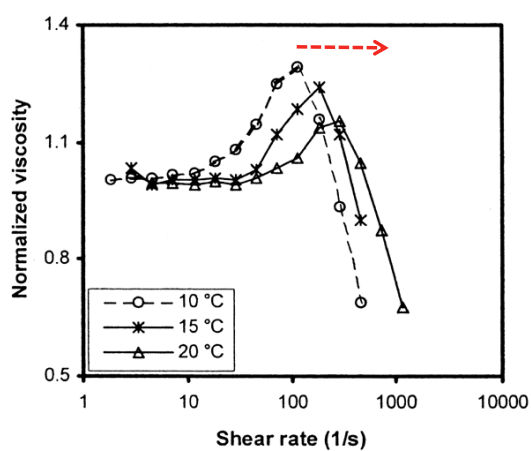
$$\dot{\gamma}\tau = \gamma(\text{const})$$

高濃度ではミセル近から伸長されるので解離までの時間が長い

高温ではミセルが柔らかくなるので解離までの時間が短い



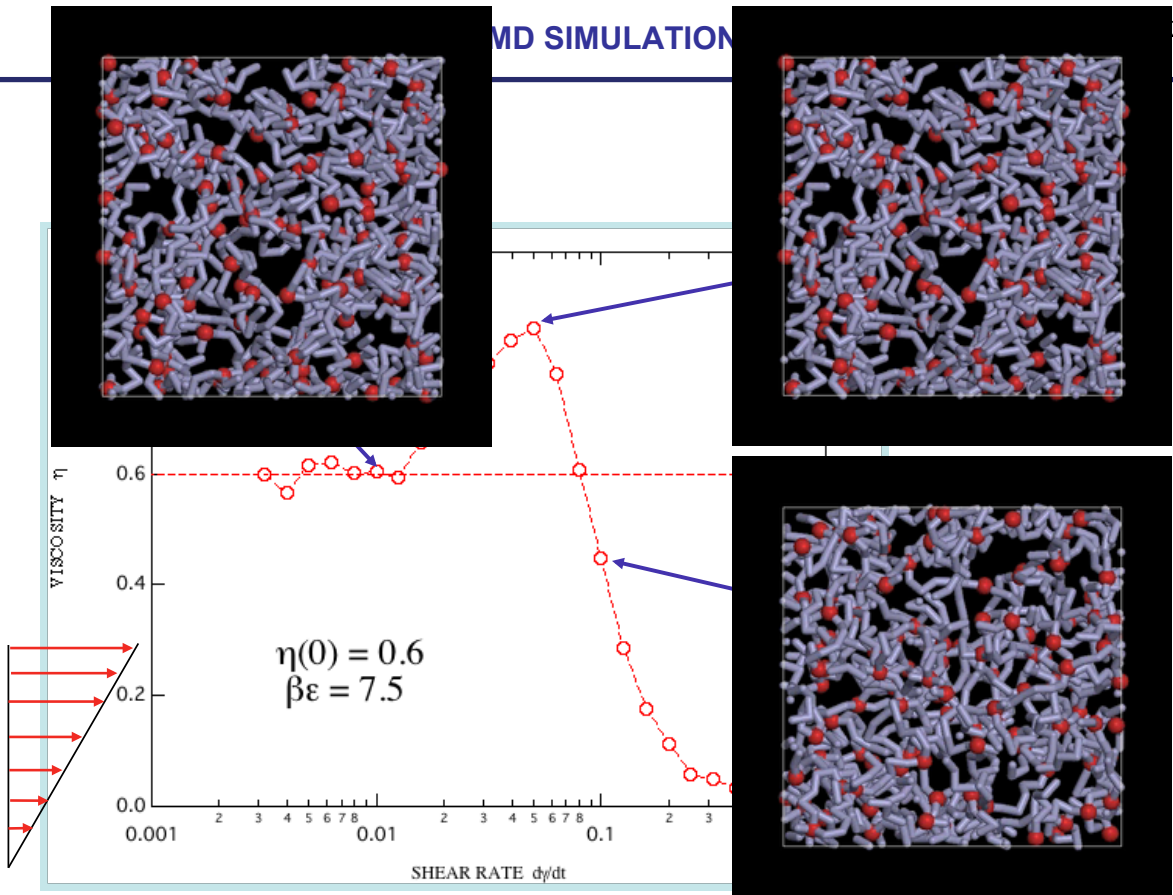
濃度依存性

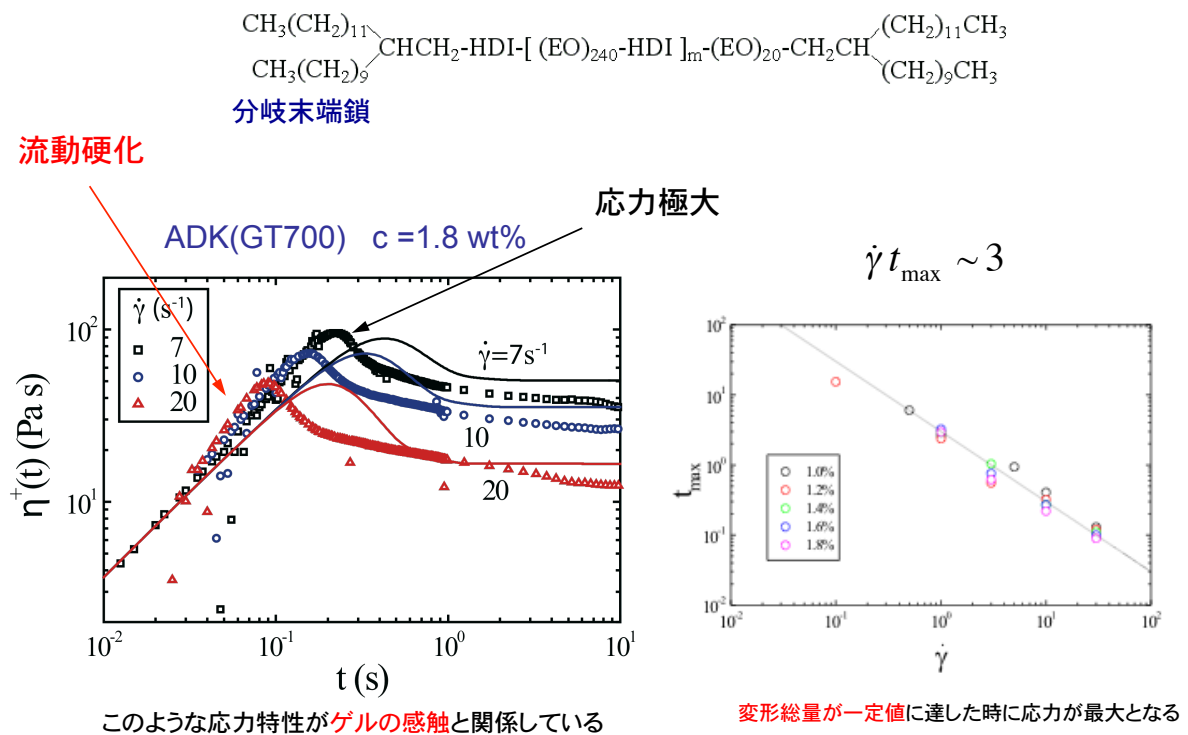
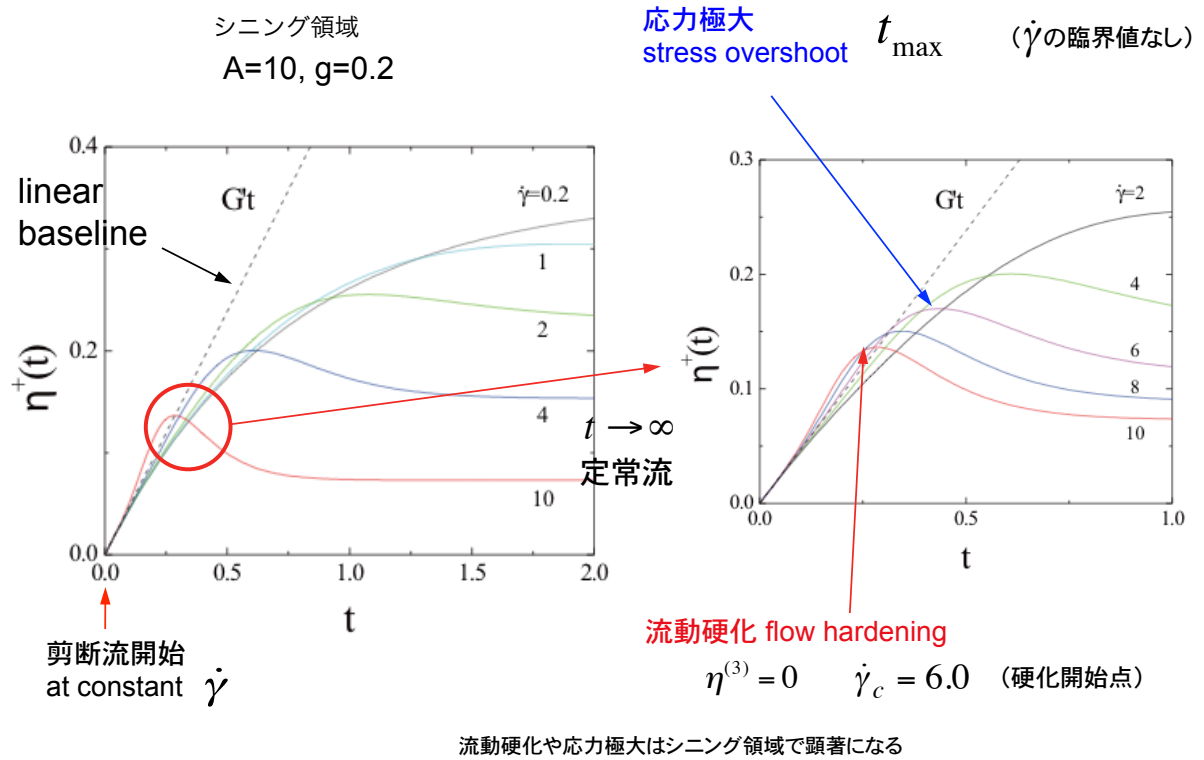


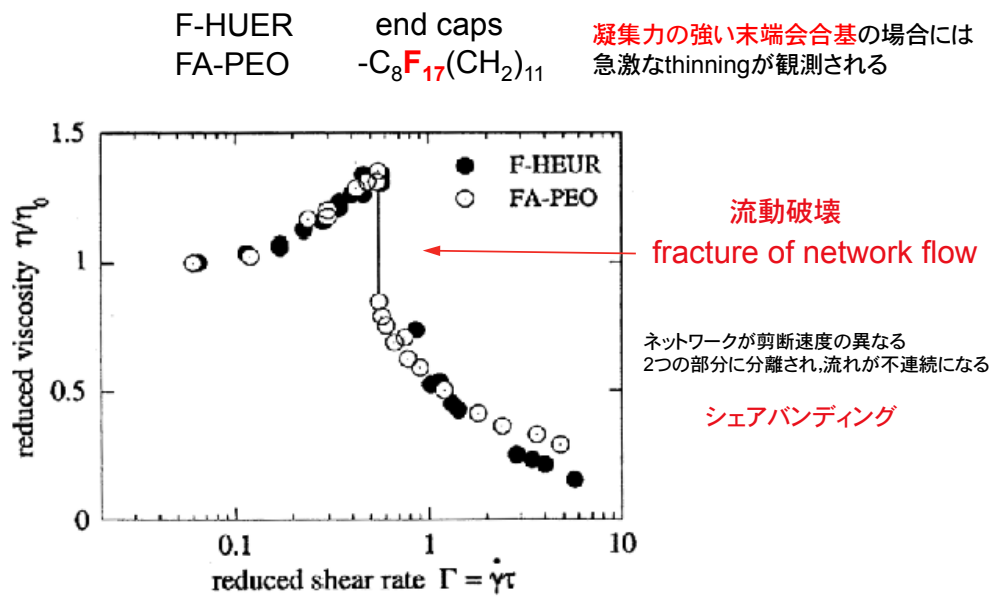
温度依存性

すぐれた増粘剤として多くの実用に供されているが、濃度効果・温度効果の詳細は未解明である

(S-X. Ma and S.L.Cooper Macromolecules **34** (2001) 3294)

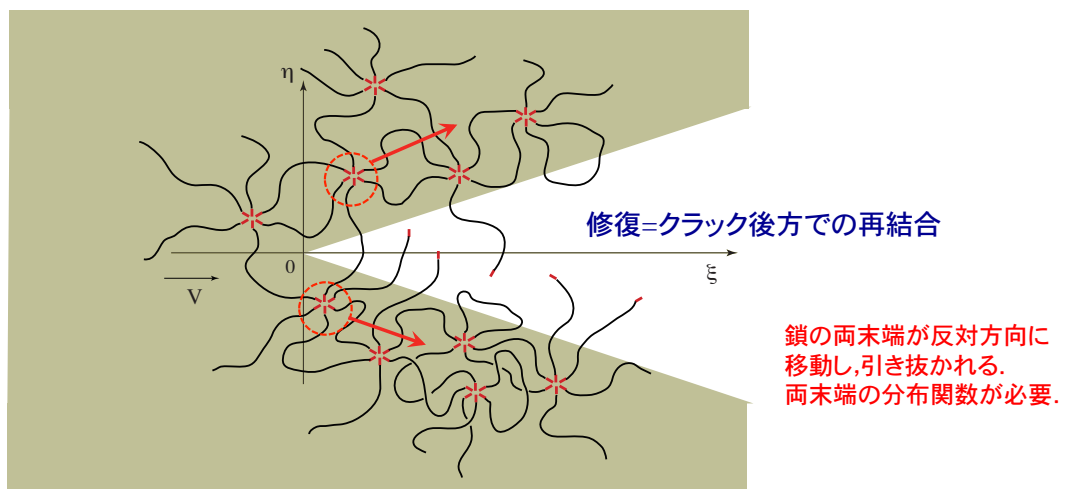






(J-F.Berret, Y.Serero, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 048303;
J-F.Berret, et al J. Rheology **45** (2001) 477)

速度Vでクラックが伝播(非アフィン)

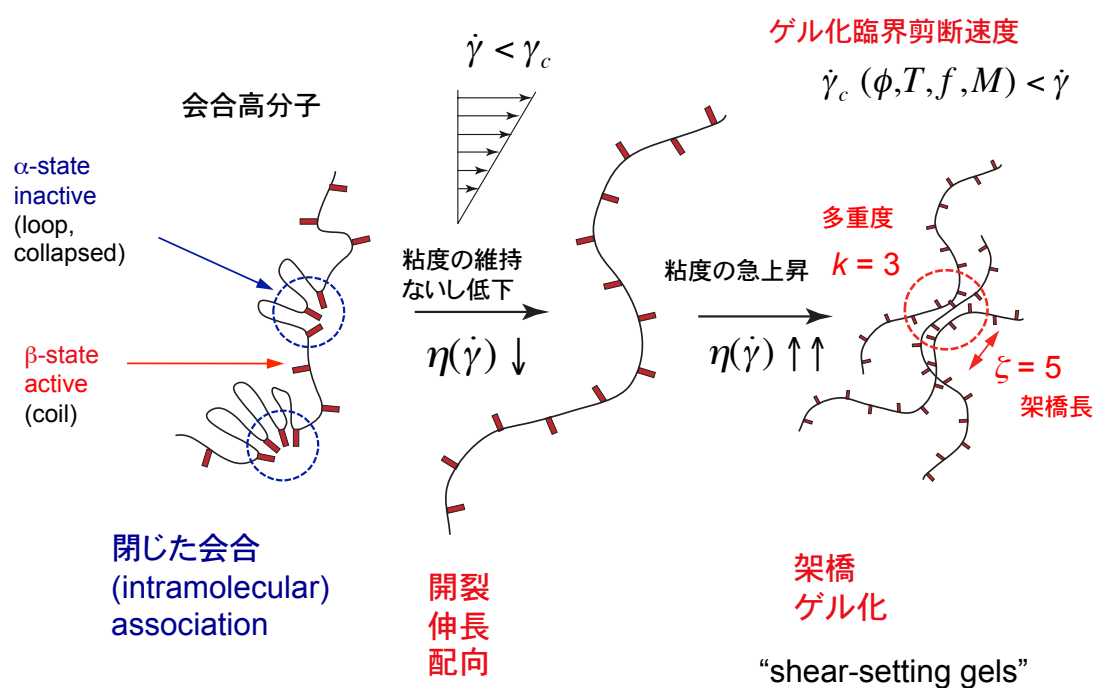


末端鎖の引き抜き
主鎖の切断

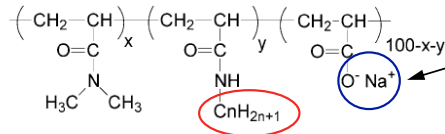
破断エネルギー $G(V)$
極限強度 $G_0 = \lim_{V \rightarrow 0} G(V)$

剪断による架橋の発生とゲル化 (臨界剪断速度)

潜伏官能基の剪断による活性化(再掲)



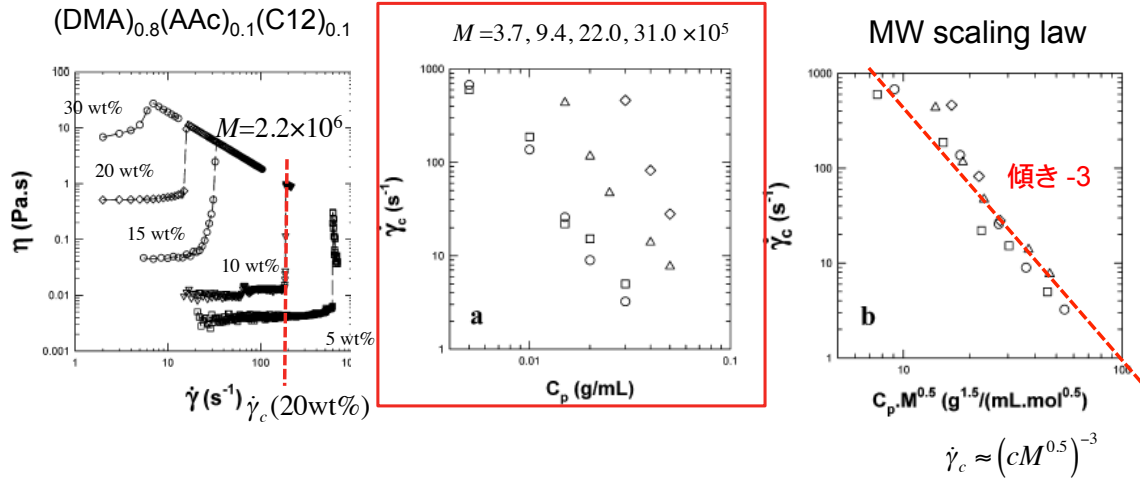
N,N-dimethylacrylamide(DMA) + acrylic acid (AAc),



疎水化によりLCSTが
低下するのを荷電で防ぐ

$$n \approx 1,000$$

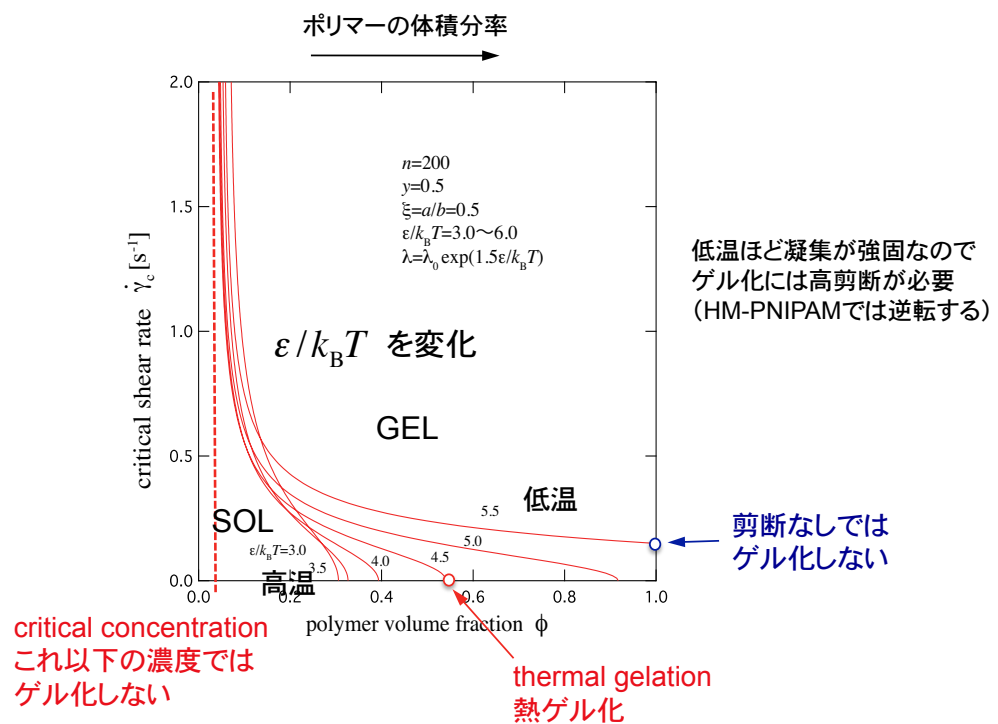
$$y \approx 0.1$$

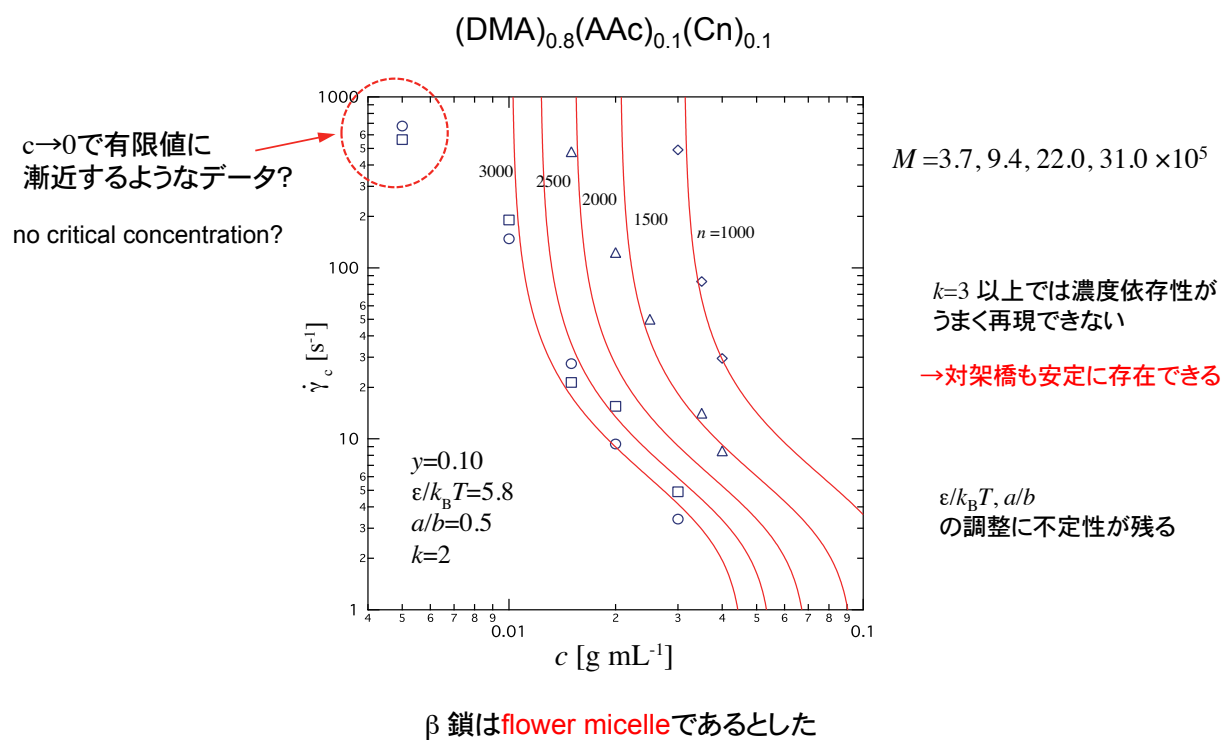


(A.Cadix, C.Chassenieux, F.Lafma and F.Lequeux, Macromolecules 38 (2005) 527)

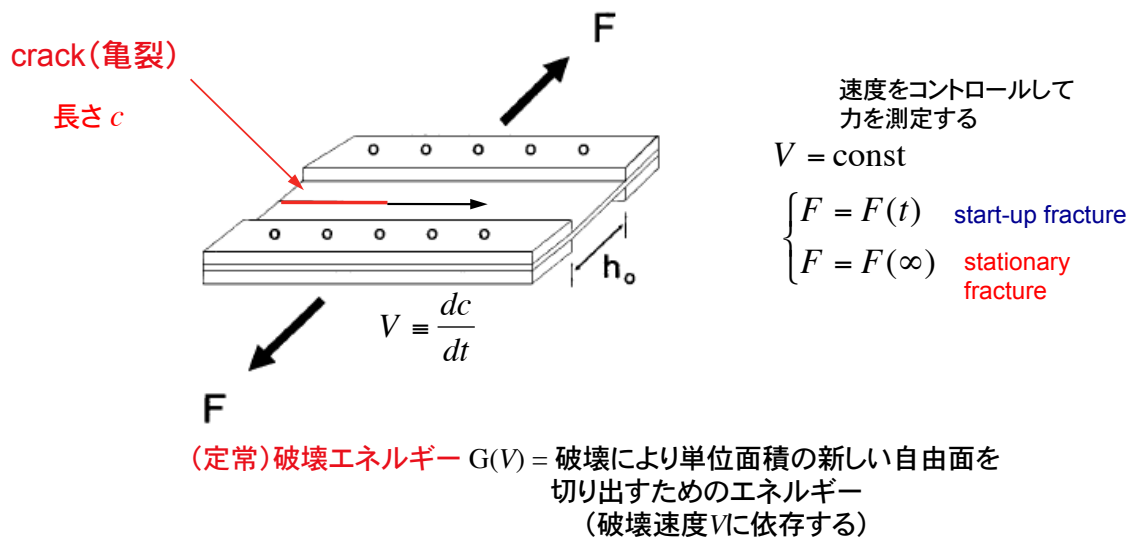
scaling law

剪断ゲル化の温度濃度変化(モデル計算)





架橋とネットワークの破壊強度



極限(静置)強度(ultimate strength) $G_0 \equiv \lim_{V \rightarrow 0} G(V)$

$$G(V) = G_{\text{scission}}(V) + G_{\text{viscous}}(V) + 2\gamma$$

鎖の切断 粘性抵抗 表面張力

架橋とゴムの強度

項目	単位	ニトリルゴム		クロロ プレン ゴム	エチレ ンゴム	ブチ ルゴ ム	ふっ素ゴム		シリコンゴム		高強度シリ コンゴム	低弾性ゴム	
比重	—	1.6	1.3	1.6	1.2	1.5	1.8	1.9	1.2	1.2	1.2	1.3	1.2
硬度	ショアA	70	50	65	65	65	80	60	70	50	50	57	32
引張り強さ	MPa	12.7	4.4	13.3	12.8	7.5	12.5	10.8	7.4	8.8	7.8	8.3	10.3
伸び	%	370	400	460	490	380	330	270	300	330	400	810	840
最高使用温度	℃	90	99	100	120	120	230	230	200	200	200	60	60
連続使用温度	℃	80	80	80	80	80	210	210	150	150	150	30	30
耐寒性	℃	-10	-10	-35	-40	-30	-10	-10	-70	-70	-50	10	10

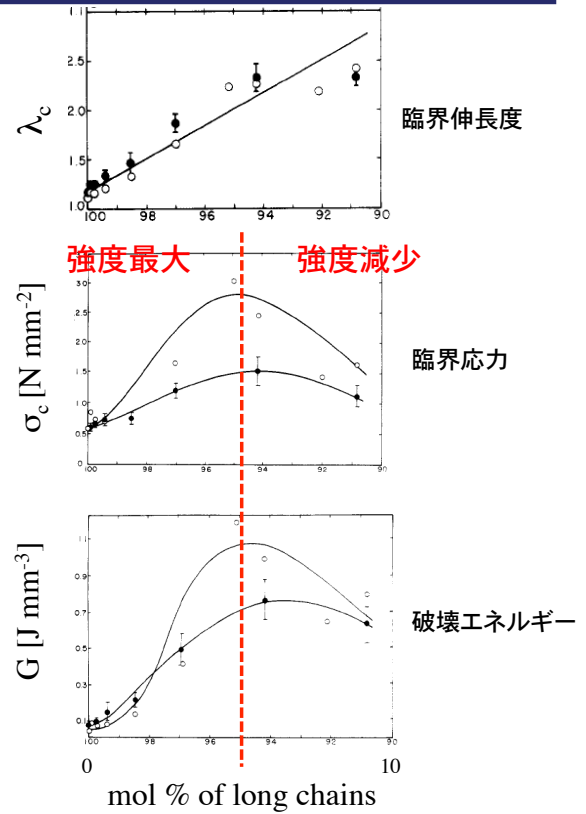
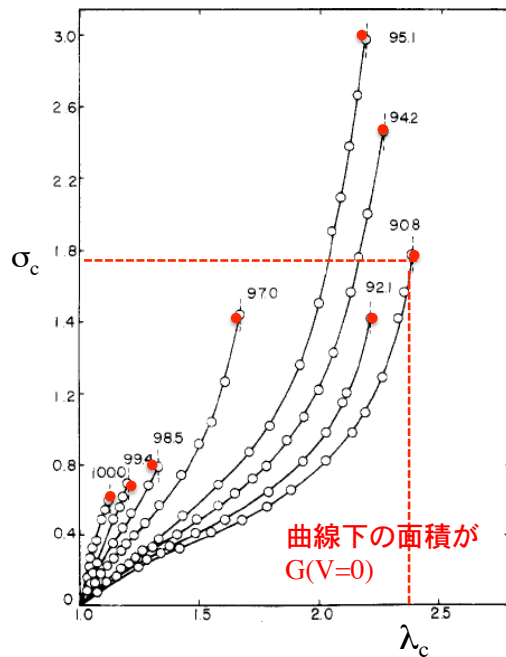
$$\sigma_c = \sqrt{\frac{E\gamma}{a}}$$

弾性率と強度とは異なる概念

Griffith (1921)

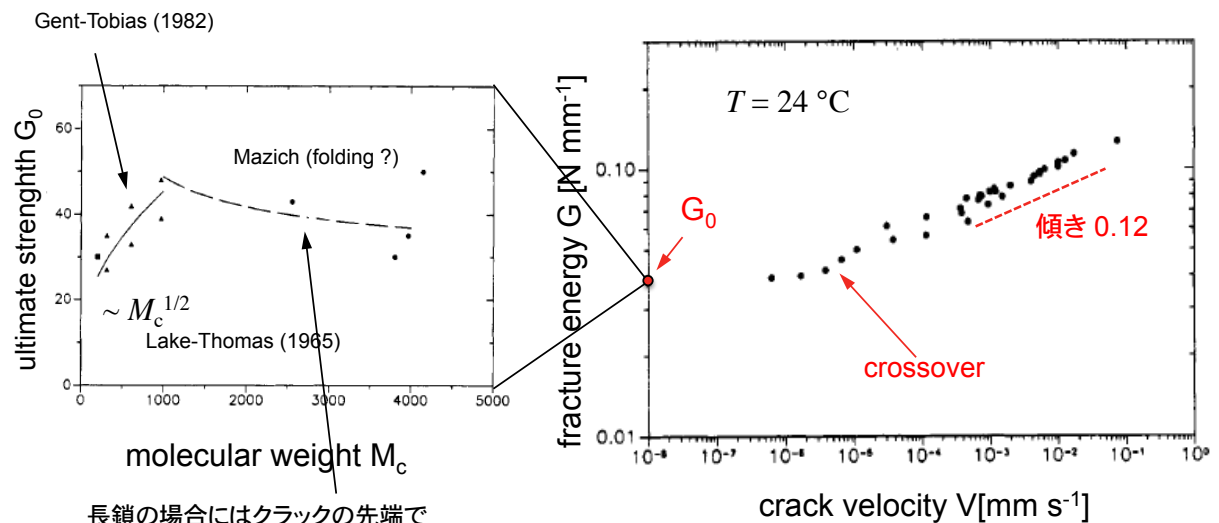
弾性率の高いゴムほど
破断伸長度は低い(破断応力が高い)
傾向がある。すなわち、弾性率と
強度は反対の傾向にある。

PDMS bimodal mixture
(短鎖ネットワークに長鎖を混合)
 $M_n=660 / M_n=21.3 \times 10^3$



クラック伝播の破壊エネルギー

poly(dimethylsiloxane) (PDMS) シリコンゴム
cross-linker bisperoxide [1,4-bis(2-*tert*-butylperoxyisopropyl) benzene]
functionality $f=4$ (4官能の架橋剤で架橋)



長鎖の場合にはクラックの先端で鎖がフォールドしているので、分子量効果が消失する。

分子量の増加(架橋密度の減少)とともに破壊強度が上昇する。

速度とともに破壊エネルギーが増大

(K.A.Mazich et al, Macromolecules **24** (1991) 2766)

Lake-Thomas (1967)

$$G_0 = \nu l(nU) = \nu l k_B T \left(\frac{nU}{k_B T} \right) \approx \frac{\rho a}{m_0} \sqrt{nU}$$

鎖の切断にともない、 n 個のボンドに蓄えられていたエネルギーが解放される。

温度依存性は考慮していない

線型ゴム弾性理論では

$$G_0 = \frac{1}{2} \nu l k_B T \varepsilon_c^2 \approx \frac{\rho a R T}{m_0} \frac{1}{\sqrt{n}} \left(\frac{\sqrt{nU}}{k_B T} \right)^2$$

$$= \frac{\rho a}{m_0} \sqrt{nU} \left(\frac{U}{k_B T} \right)$$

張力 f による鎖の切断確率

$$p \approx e^{-(U - fa)/k_B T}$$

伸長度 ε のときの張力は

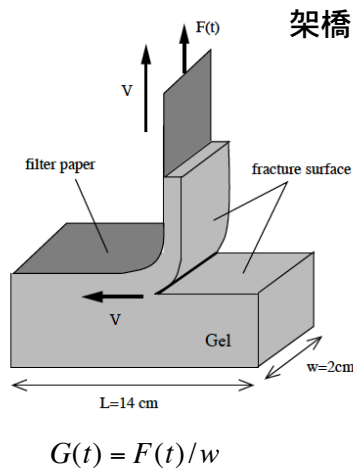
$$f \approx \left(\frac{3k_B T}{na^2} \right) l \varepsilon$$

であるから臨界伸長度

$$\varepsilon_c \approx U \left(\frac{na^2}{3k_B T l a} \right) \approx \frac{\sqrt{nU}}{k_B T}$$

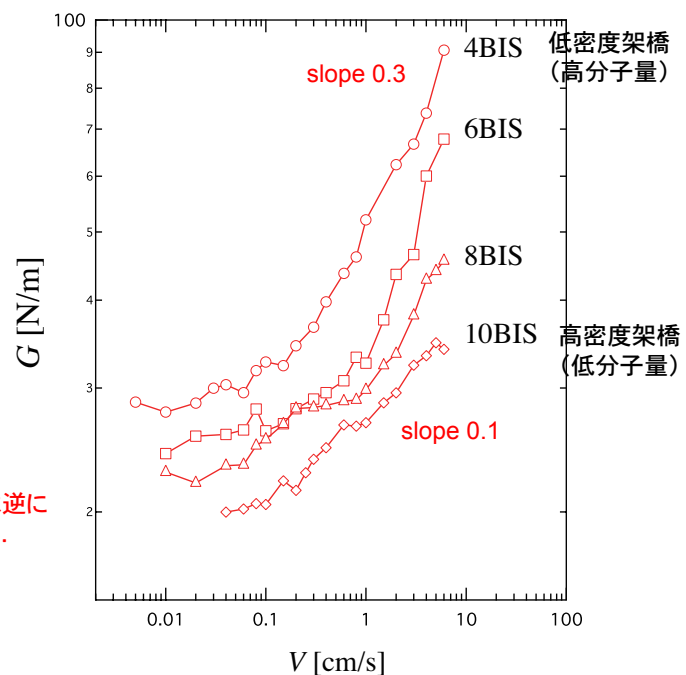
ACRYLAMIDE GELSの片側剥離 (by Y. Tanaka)

48



架橋密度とゲル強度との関係

アクリルアミドゲル
架橋密度の異なるサンプル



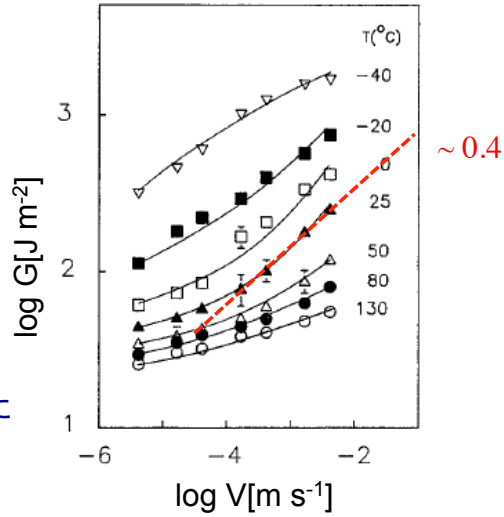
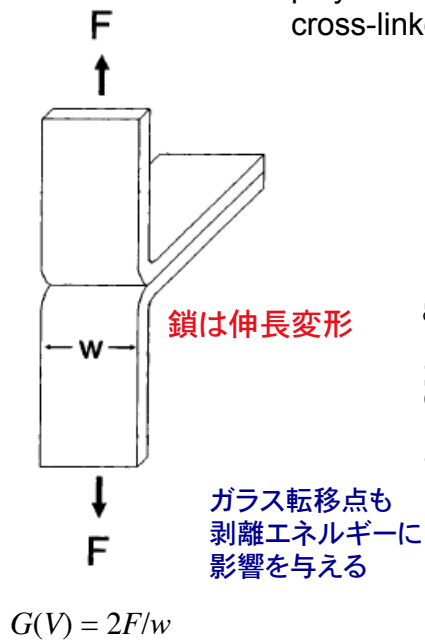
破壊強度 G は弾性率 E とは逆に架橋密度とともに減少する。
すなわち、架橋が剥離力に影響を与えている。

(Y. Tanaka, et al, Eur. J. Phys. E3 (2000) 395)

重畳原理が存在しそうに見える

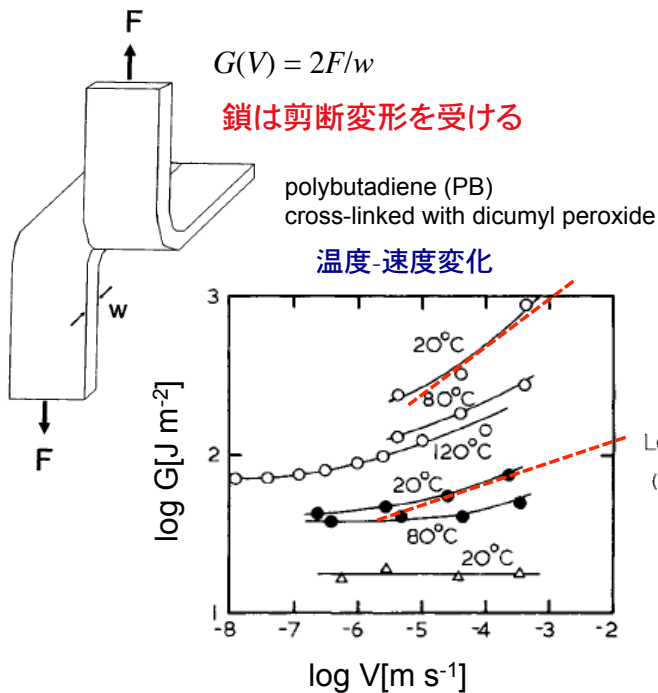
polybutadiene (PB) ブタジエンゴム
cross-linked with dicumyl peroxide

$T_g = -96^\circ\text{C}$



剥離エネルギーは速度とともに増大する
低温(固い鎖)ほど絶対値,傾きともに大きい
べき指数も速度とともに増大する

(A.N.Gent, Langmuir **12** (1996) 4492; J. Poly. Sci. B **32** (1994) 1543)

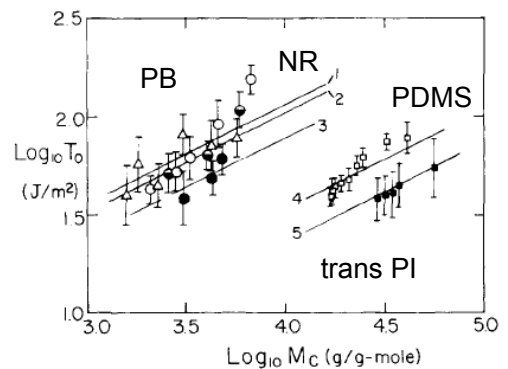


極限強度の分子量依存性

Lake-Thomas (1965)

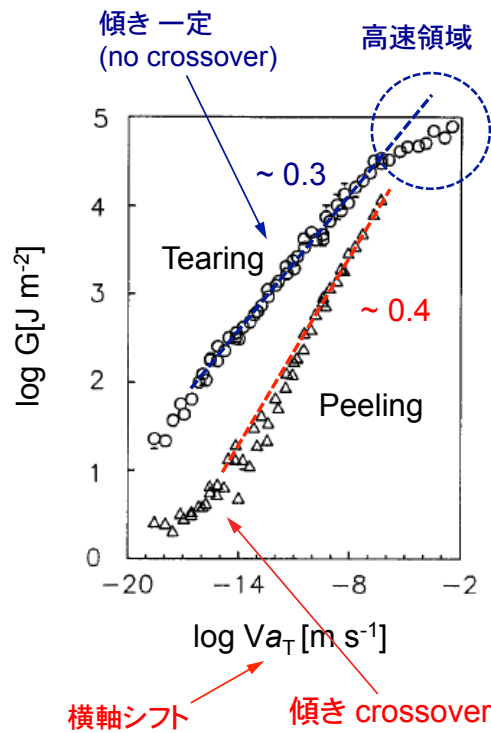
$$G_0 \approx M_c^{1/2}$$

種々のゴムの引き裂きエネルギー

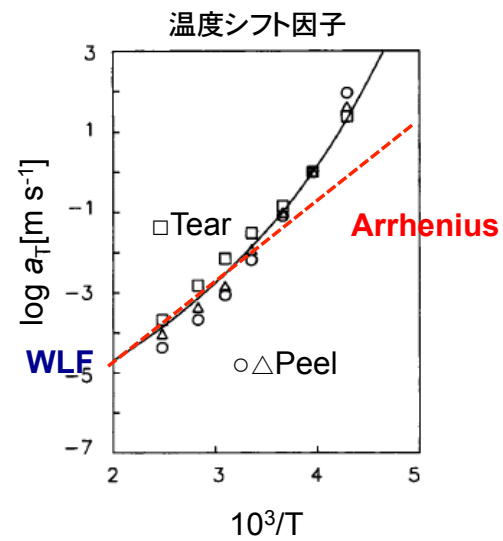


架橋点間分子量とともに
引き裂き強度は増大する

(A.N.Gent et al, J. Polym. Sci. **20** (1982) 2051)



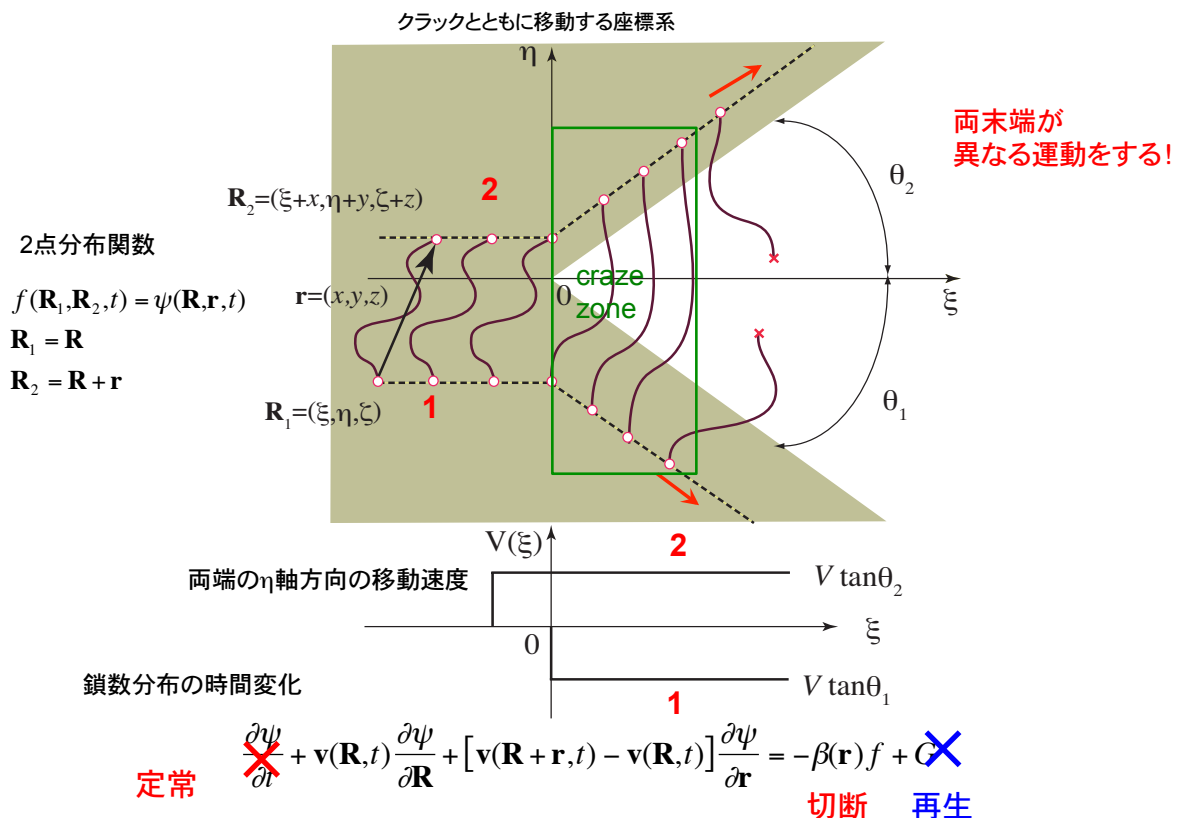
速度(横軸)をスケールしなおすと
異なる温度のデータが重なる

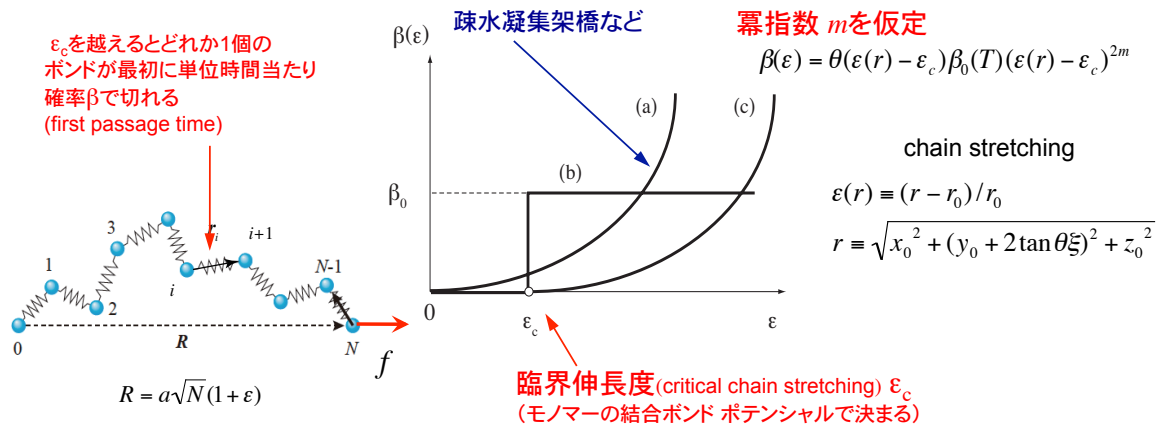


$$\log a_T = \frac{17.6(T - T_g)}{52 + T - T_g}$$

(A.N.Gent, Langmuir **12** (1996) 4492; J. Poly. Sci. B **32** (1994) 1543)

破壊の分子モデル(クラック先端)





分子モデルでの破壊エネルギー(定常解を用いて表せる)

$$G(V) = (\tan \theta) \nu \int d\mathbf{r}_0 \Phi(x_0, y_0, z_0) \left(\frac{3k_B T}{na^2} r_0^3 \right) \int_{-x_0}^{\infty} d\xi \Delta y(\xi) [y_0 + \Delta y(\xi)] \exp \left[-\frac{\beta_0 r_0}{V} \int_{-x_0}^{\xi} (\varepsilon(\xi) - \varepsilon_c)^{2m} d\xi \right]$$

2個のパラメータ(ε_c, m)で結果を整理

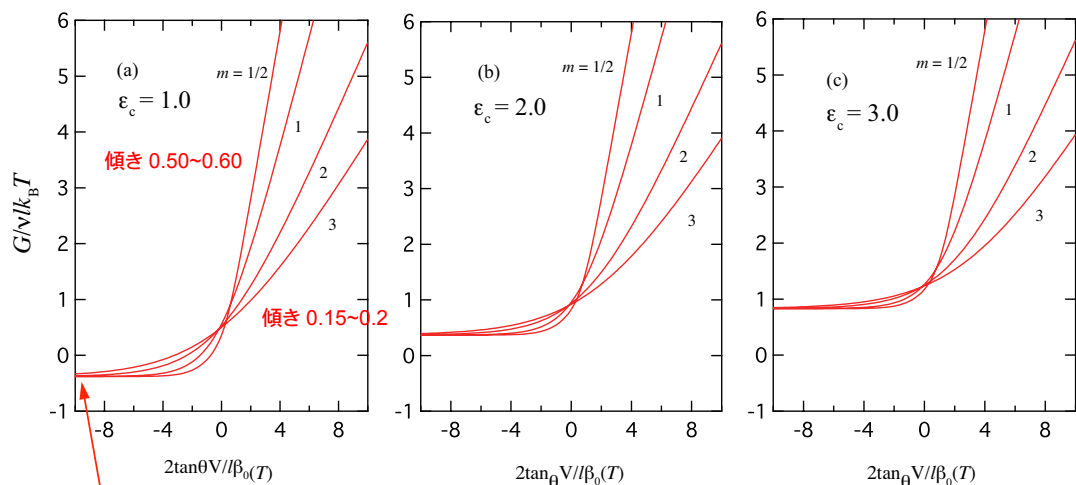
クラックの定常伝播に対する破壊エネルギー

Temperature-Mw Superposition
(破壊マスター曲線)

$$G(V)/\nu l k_B T = \Psi_0 + \Delta\Psi(\dot{\varepsilon})$$

$$\Psi_0 = \frac{1}{4} \varepsilon_c^2 (1 + \varepsilon_c)$$

$$\Delta\Psi(\dot{\varepsilon}) = \dot{\varepsilon}^{1/(2m+1)} \left\{ C_0 + C_1 \dot{\varepsilon}^{1/(2m+1)} + C_2 \dot{\varepsilon}^{2/(2m+1)} \right\}$$



$$G_0 = \nu l k_B T \varepsilon_c^2 (1 + \varepsilon_c)$$

極限強度

(cf. $E = \nu k_B T$)

$$l = a n^{1/2}$$

$$\beta_0(T) = \beta_1 e^{-\Delta E / k_B T}$$

$$\nu = \rho / M$$

$$M = m_0 n$$

Arrhenius 則, WLF ではない

$$\dot{\varepsilon} = \frac{2 \tan \theta V}{l \beta_0(T)} \quad \frac{\text{切断されるまでに移動する距離}}{\text{平均末端間距離}}$$

- 架橋の性質がゲルの物性を決める
架橋数, 架橋強度, 架橋構造,
架橋寿命, 架橋の有効性, ...
- 多くの架橋の具体例を知る(データベース的アプローチ)
測定結果の系統的な整理, ゲルの相図データベース
と予測システム, 粘弾性データ, 散乱データ
- 既知の架橋を組み合わせる
新規架橋を導入する
- 架橋の性質を理論的に予測する(コストレス スクリーニング)
溶液のモデル, 相図の構築, 構造スケーリング,
レオロジーモデル, 分子シミュレーション
(基本になるモデルがあると正否にかかわらず分子機構がイメージできる)