

● ポリアクリレートの粘弾性挙動と誘電緩和 Viscoelasticity and Dielectric Relaxation in Polyacrylate

高田 じゅん
Jun Takada

Key Word : Dielectric Relaxation, Viscoelasticity, Polyacrylate

1 緒言

高分子材料には力学特性を始めとして電気特性、光学特性、熱的特性、磁気的特性などの様々な特性がある。これらの特性を調べる動機として、まず、ある高分子材料が所期の特性を有しているかを知るといったものがある。しかしこれ以外に、各種の特性を調べることで高分子材料の内部を知るといったアプローチもある。よい材料を開発するには上記2つの考え方の連携が必要である。

金属やセラミックスと高分子を比較すると、高分子には階層的構造を形成するという特徴がある。そのため、様々な要素が特性発現に関与しており、複数の特性を調べることが高分子の内部構造を理解するのに有効である。特に高分子レオロジーの分野では、粘弾性測定と誘電緩和測定を組み合わせることで高分子鎖のダイナミクスに関する様々な知見が得られている^{2,3)}。

筆者は前報⁴⁾において種々のポリアクリレートの誘電緩和測定を行い、誘電緩和挙動とガラス転移温度 (T_g) について議論した。その際、粘弾性挙動と誘電緩和の関係には触れたが、具体的なデータは示さなかった。そこで本稿では、ポリアクリレートを主成分とする粘着剤の粘弾性測定と誘電緩和測定を行い、そのデータを用いて2つの特性の関連を解説する。

また、本論文では前報に記載した高分子鎖の誘電緩和に関する説明は全て割愛してある。ただし、これらの理解は必須なので、できる限り併読をお願いしたい。

2 粘弾性測定の基礎

2.1 粘弾性体とは？

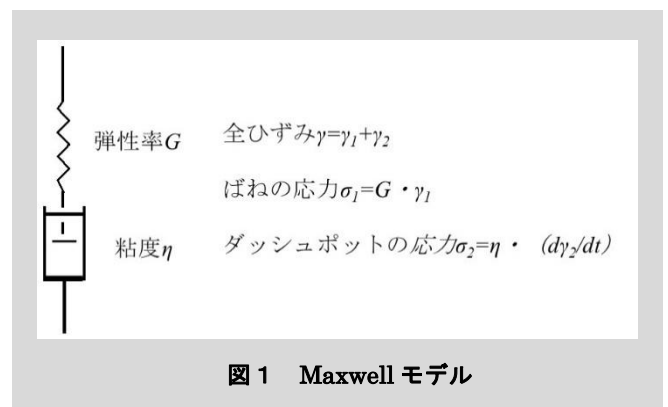
まず、理想的な弾性体と粘性体を考える。弾性体をひずませると、ひずみに比例した応力が発生する (Hookeの法則)。この応力は弾性体をひずませた瞬間に発生し、ひずみ量が変わらない限り一定である。つまり、弾性体で発生する応力には時間依存性はないといえる。粘性体では、ひずみで発生する応力はひずみ速度に比例する (Newtonの法則)。

よって、一定の変形速度でひずませ続ける限り発生する応力も不変であり、ひずみを止めた瞬間に応力は0となる。つまり、粘性体でも発生する応力に時間依存性はない。では、粘弾性体はどうだろうか？粘弾性体をひずませ、ひずみ量を一定に保つ。そして応力を測定すると、応力は時間とともに減少していく (応力緩和)。このように、発生した応力に時間依存性があることが粘弾性体の特徴である。この時間依存性は「応力を支える何かが運動していること」を起源とする。高分子は典型的な粘弾性体であり、ガラス状態から流動状態まで様々な状態を示す。これらの変化が高分子のどのような内部運動によるものかを考えるのが、高分子レオロジーの問題設定である。

2.2 Maxwellモデルによる粘弾性体の解析

粘弾性体の代表的なモデルにはMaxwellモデルとVoigtモデルがある。本節ではMaxwellモデルを用いて、粘弾性体の性質を調べる。

Maxwellモデルは図1のように、ばね (弾性体) とダッシュポット (粘性体) を直列につなげたものである。このモデルを $\dot{\gamma}$ だけ引張ったときのばねとダッシュポットのひずみと応力も図中に示した。



2. 1 で述べた応力緩和は、Maxwellモデルに一定のひずみ $\dot{\gamma}$ を加えて、そのまま応力を測定することに相当する。しか

東亜合成株式会社 R&D総合センター 応用研究所
Applied Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

し、実際に粘弾性測定を行う場合にはひずみを周期的に変えながら加える場合が多い。そこで、Maxwellモデルにひずみを正弦波的に加えた場合を考える。

まず図1のばねとダッシュポットのひずみ速度を計算し、それを全体のひずみ速度とすると、

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad \dots (1)$$

が得られる。これにひずみを正弦波的に加えることを考え、

$$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad \dots (2) \text{ (Eulerの公式 } i: \text{虚数単位)}$$

を代入すると、(1)式は

$$i\omega\gamma_0 e^{i\omega t} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad \dots (3)$$

となる。これは微分演算子法で容易に解ける⁵⁾。(3)式の d/dt を D として整理すると

$$\sigma(t) = i\omega\gamma_0 \times \frac{1}{\frac{D}{G} + \frac{1}{\eta}} \times e^{i\omega t} \quad \dots (4)$$

となり、ここで D に $i\omega$ を代入すればよい。その後、分母の有理化と緩和時間 $\tau = \eta/G$ への書き換えを行って整理すると

$$\sigma(t) = \frac{G\omega^2\tau^2 + iG\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \gamma_0 e^{i\omega t} \quad \dots (5)$$

となる。ここで

$$G' = G \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad G'' = G \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \dots (6)$$

とすれば、

$$\sigma(t) = (G' + iG'')\gamma_0 e^{i\omega t} \quad \dots (7)$$

という表式が得られる。 G' を貯蔵弾性率、 G'' を損失弾性率という。図2に $G=10$ 、 $\tau=100$ sでの G' と G'' の計算値を示した。

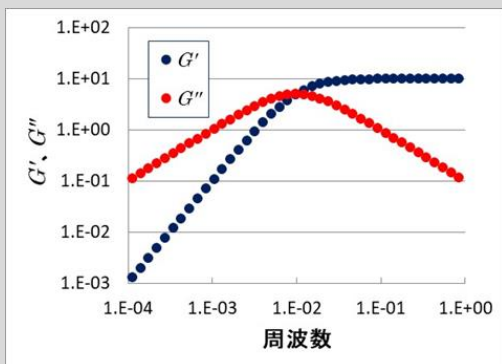


図2 Maxwellモデルによる G' と G''

この結果は次のように解釈できる。

・高周波数領域 (速い変形)

この領域ではMaxwellモデルのダッシュポットは粘性抵抗によりわずかしき動いていない。よって、力学特性としてはばねによる寄与が大半であり、Maxwellモデルは弾性体としてふるまう。

・中周波数領域

この領域では徐々にダッシュポットが動き始める。それに従って粘性由来の G'' が大きくなっていく。

・低周波数領域 (遅い変形)

この領域ではばねはほとんど伸びず、ダッシュポットのみが動いている。よって、粘性的な挙動を示すため G'' が G' より大きくなっている。

また、 G'' のピークは 10^{-2} Hzに現れている。この周波数はMaxwellモデルの緩和時間とした100sの逆数に相当する。つまり、周波数を変えての粘弾性測定 (周波数分散測定) での G'' のピーク位置から、その系の緩和時間を見積もることができる⁶⁾。

本節の最後に測定値に虚数成分が出てくる意味について述べる。 G' 、 G'' とも実測できる物理量であるが、 G'' が複素数の虚数成分として現れていることに違和感を覚える方がいるかもしれない。この点の詳細な議論は割愛するが、結論を述べると「複素数を物理変数として使う場合には、必ず外部信号が振動する場合であり、そこに複素数を使うメリットがあるからこそ複素数を使うのである。それでは、そのメリットとは何であろうか。実は複素数を使って物理量を表現すると、実数成分が外部信号に追従している成分に対応し、虚数成分が外部信号に対する遅れ成分に対応するということが分かったのである。つまり、複素数を使うことで、外部信号に同期している部分 (実数成分) と遅れている部分 (虚数成分) を同時に表現できるのである⁷⁾ (原文ママ)」とまとめることができる。この議論は複素誘電率に対しても適用できる。虚数の出現に惑わされず、「実数成分は外部信号に同期した応答、虚数成分は外部信号に遅れる応答」と理解してほしい。

2.3 粘弾性挙動と誘電緩和の比較

前報⁴⁾で誘電緩和の表式として式(8)を示した。

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_1 + \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_1}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \dots (8)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_\infty - \varepsilon_1)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

この式で $\varepsilon_1=5$ 、 $\varepsilon_\infty=2$ 、 $\tau=100\text{s}$ とした計算結果と図2を重ねたものを図3に示した。

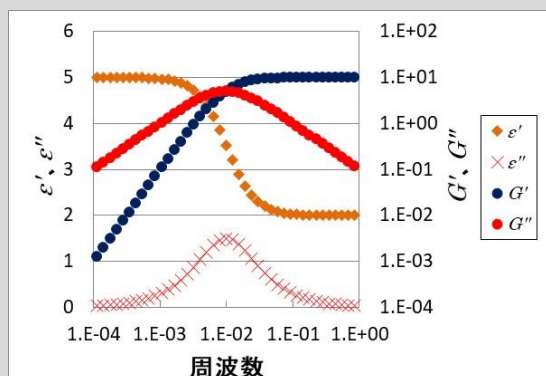


図3 同じ緩和時間のMaxwellモデルの粘弾性挙動と誘電緩和の比較

この比較より、次のことがわかる。

- ・ G'' と ε'' のピーク位置

どちらも $1/\text{緩和時間}=10^{-2}\text{Hz}$ にピークトップが位置する。

- ・ 10^{-2}Hz を挟んでの G' と ε' の変化

高周波数領域では応力緩和をする余裕がなく、 G' は一定の値をとる。また、双極子配向に十分な時間がないので ε' は小さい。

低周波数領域では応力緩和に必要な時間があるので、 G' は低下する。誘電緩和では、双極子配向に必要な時間があるので、配向によって ε' は大きくなる。

このモデルによる比較の結果を念頭に置いて、次章では実際の測定データを比較していく。

3 ポリアクリレート粘着剤の粘弾性挙動と誘電緩和

本章では、ポリアクリレートを主成分とした粘着剤の粘弾性測定と誘電緩和測定の結果を比較し、それぞれの挙動がどのように解釈できるかを述べていく。そのためには、まず粘着剤の粘弾性を把握したうえで、それを誘電緩和測定と比較すると理解しやすい。

なお、用いた粘着剤は低 T_g のポリアクリレートを主成分としたものである。

3.1 ポリアクリレート粘着剤の粘弾性測定結果

図4にポリアクリレート粘着剤の温度分散粘弾性測定結果を示した(測定周波数=1 Hz、昇温速度=2 °C/min)。これより、この粘着剤は0 °C以下でガラス状態、0 ~ 60°Cにブ

ロードなガラス-ゴム転移領域を持ち、60°C以上でゴム状態となることが分かる(ただし、1秒という時間スケールにおいて)。ここで重要なのはガラス転移領域の広さである。複数成分からなる高分子試料では、相溶している系であっても、単一成分試料に比べてガラス-ゴム転移領域が広がる。これは構成成分の濃度分布が完全に均一ではなく、高分子鎖のセグメントスケールでの濃度揺らぎが存在するためである⁸⁾。このような濃度揺らぎは局所的な T_g の違いをもたらし、その結果、広いガラス-ゴム転移領域が現れる。本測定に用いた粘着剤も複数成分のブレンドであり、相溶しているものの、ブロードなガラス-ゴム転移領域を示したと考えられる。

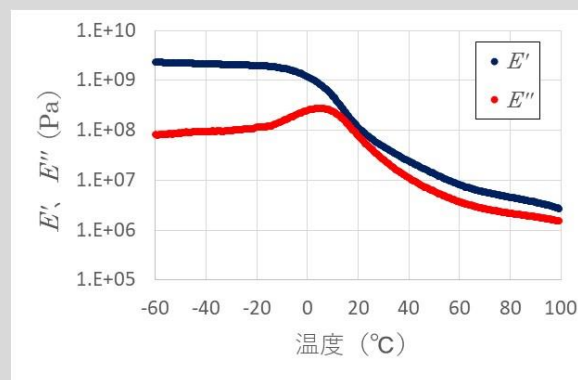


図4 粘着剤の温度分散粘弾性測定結果

続いて図5に、周波数分散測定結果から作成した粘着剤のマスターカーブを示した(基準温度=25°C、次頁)。図5のx軸を反転させて図4と比較すると2つの概形はよく一致しており、マスターカーブにはガラス状態からゴム状態に入る部分が含まれていることが分かる。しかし、図5の低周波数側を見ると、データの重ね合わせが完全ではない。このことは、温度-時間換算則が厳密には成立していないことを示している。この原因として前述した濃度揺らぎの存在や、ガラス-ゴム転移には複数のモードが関係しており各モードの温度依存性が異なるといったことが挙げられる⁹⁾。このような完全でないマスターカーブの細部を解析するのは適当ではない。ただし、誘電特性と粘弾性特性を大まかに比較するには十分と思われるので、このデータを用いる。

3.2 ポリアクリレート粘着剤の誘電緩和

図6に ε' の実測データと、それを用いて作成したマスターカーブを示した(次頁)。基準温度=25°Cとし、粘弾性測定マスターカーブの基準温度とあわせている。このデータを前節の粘弾性マスターカーブと比較して、ポリアクリレートの誘電特性について説明する。

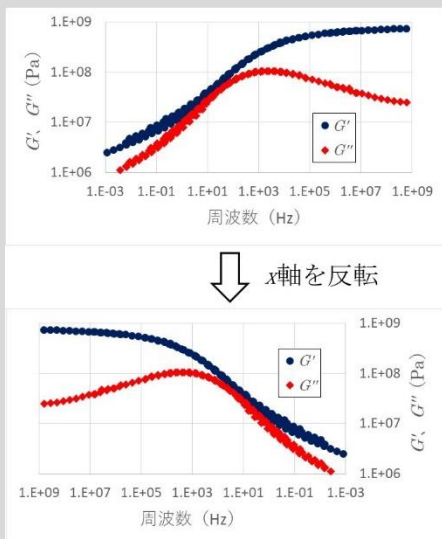


図5 粘着剤のマスターカーブ
(左：正しいマスターカーブ 右：軸反転)

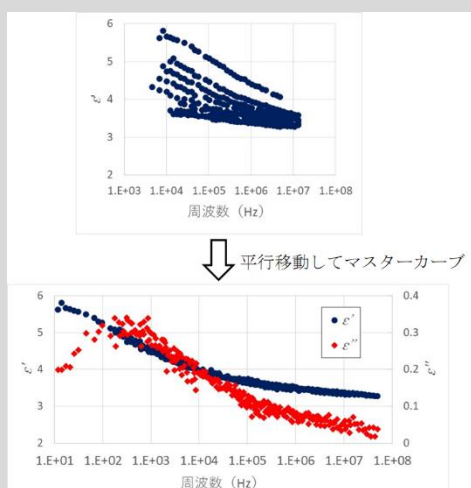


図6 粘着剤の誘電緩和データとマスターカーブ

3.3 粘弾性挙動と誘電緩和の比較

図7に ϵ' と G' (上)、 ϵ'' と G'' (下)を比較できるように示した。図7(上)の G' の値より、 10^5Hz 以上の測定周波数で粘着剤はガラス状態であることが分かる。そこからガラス転移領域に入り($10^1\sim 10^5\text{Hz}$)、低周波数ではゴム状態を示している。ガラス-ゴム転移は高分子鎖の局所的な運動(ミクロブラウン運動)が解放されることによって起こる¹⁰⁾。このミクロブラウン運動の解放は、B型高分子の誘電特性に対して双極子の配向による ϵ' の増加をもたらす⁴⁾。この考え方に立って図7(上)の G' と ϵ' を比較すると、 G' の減少(ガラス-ゴム転移)と ϵ' の増加がほぼ同期していることが確認できる。また、図7(下)の G'' と ϵ'' の比較でも、緩和の分布を表すピークのトップ位置はほぼ一致しており、同様の結論が得られる。

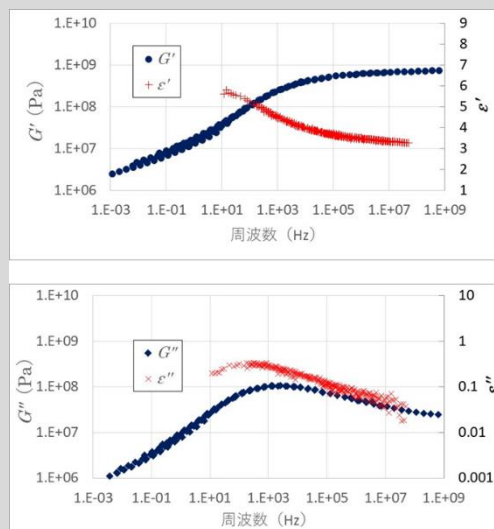


図7 粘着剤の粘弾性データと誘電緩和データの比較
(上： G' と ϵ' 下： G'' と ϵ'')

この例から、B型高分子であるポリアクリレートの誘電緩和は、ガラス-ゴム転移と同じミクロブラウン運動の解放によって起きることが理解できる。もちろん、実際の高分子材料では内部の不均一性(例えば非相溶な組み合わせなど)によって、ここで示したような単純な挙動を示さない場合も多い。しかし、「高分子材料の誘電特性は高分子鎖上の双極子の運動によって決まる」という理解は複雑な系を考える際の基本になる。

4 まとめ

B型高分子であるポリアクリレート粘着剤の粘弾性データと誘電緩和データを比較することで、ガラス転移と誘電率の変化について説明した。しかし、ここで行った説明はあくまでも概要であり、実際にはもっと細部にわたる検討が行われている^{2,3)}。これらの検討は実際の材料開発にも役立つものであると信じているが、いきなり飛び込むには抵抗があるように思う。本論文がそういった分野への入り口となれば幸いである。

引用文献と注釈

- 1) イアン W. ハムレー著,好村滋行,荒木武昭,樹神弘也,森河良太,福田順一訳,“ソフトマター入門 高分子・コロイド・両親媒性分子・液晶”,シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社(2002)。
- 2) 松下裕秀編著,金谷利治,渡辺宏,下村武史,佐藤尚弘,伊藤耕三,田中敬二,井上正志著,“高分子の構造と物性”,講談社サイエンティフィック(2013)第6章 7章。

-
- 3) G. R. ストローブル著, 深尾浩次, 宮本嘉久, 田口健, 中村健
二訳, “高分子の物理 構造と物性を理解するために”, 改訂新版, シュプリンガー・ジャパン株式会社(2010) 第6章.
 - 4) 高田じゆん, 東亜合成グループ研究年報, **21**, 2-1(2018).
 - 5) 大槻義彦, “アッという間に解ける微分方程式 物理数学 One Point15”, 初版, 共立出版(1997) p.36.
 - 6) 正しくは終端緩和を示す G' と G'' に接線を引き、その交点から読み取るべきである。詳しくは
高分子学会編, “基礎高分子科学”, 第1版, 東京化学同人(2006) p.216.
 - 7) 村上雅人, “なるほど虚数 理工系数学入門”,
海鳴社 (2000) p.85 .
 - 8) 日本レオロジー学会編, “新講座・レオロジー”, 初版,
太洋社 (2014) p.116.
 - 9) 日本レオロジー学会編, “新講座・レオロジー”, 初版,
太洋社 (2014) p.102.
 - 10) 高分子学会編, “基礎高分子科学”, 第1版, 東京化学同人(2006) p.233.