2013/06/24 東大学術俯瞰講義

チューインガムの中の物理

北京航空航天大学
ソフトマター物理研究センター
土井正男

アウトライン

- ガムとゴム
- ガムの分子
- ゴムの弾性
- ガムの粘性
- レオロジー
- まとめとレポート問題

ガムとゴム

本日の主役


Photo by David Haberthür, Wikimedia Commonsより転載
http://www.flickr.com/photos/79112147@N00/496069/

風船ガム

生ゴム（ガム）

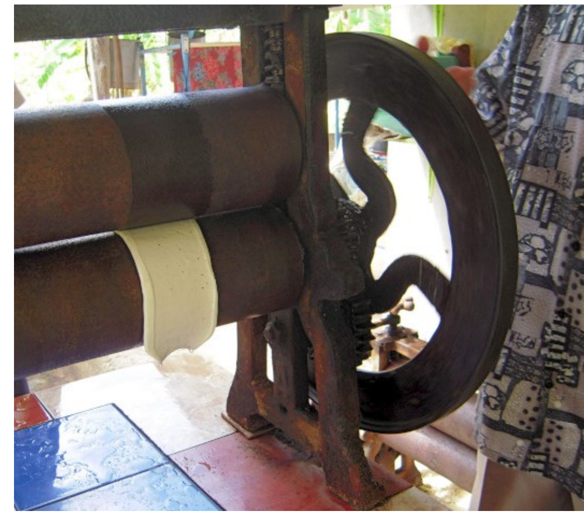

Photo by Bill Ebbesen, Wikimedia Commonsより転載
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rubber_bands_-_Colors_-_Studio_photo_2011.jpg

輪ゴム

包装紙からだしたままのチューインガムはここでは考えません。


Photo by Lusheeta
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chewing_gum_stick.jpg

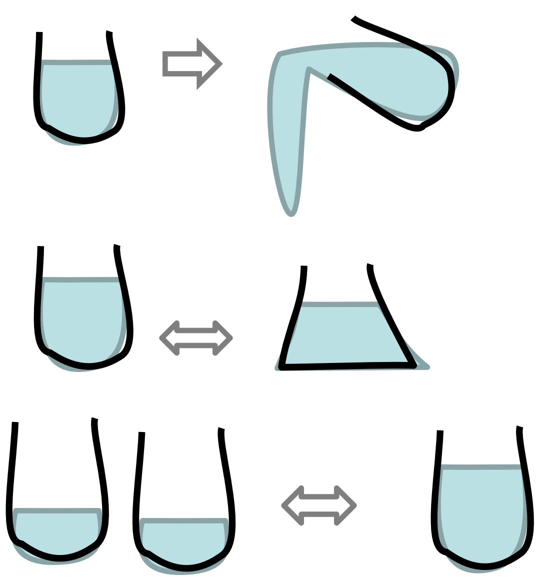
ゴムの木から取れるガム



ガムは液体とも固体ともつかない

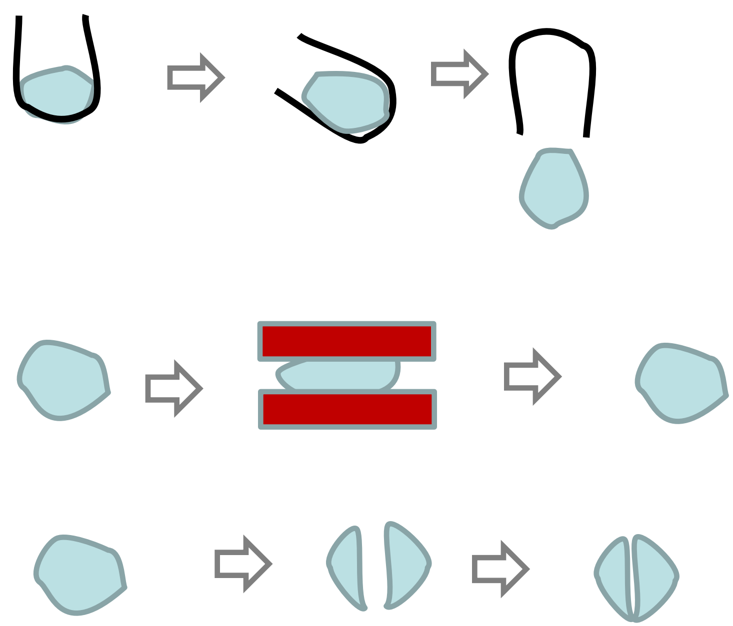
液体：

- 流れる
- どんな形にでもできる。
- 二つに分けても、もとに戻せる。



固体：

- 流れない
- 力を加えないと形が保てない。
- 二つに分けると、もとに戻せない。



ガムの分子

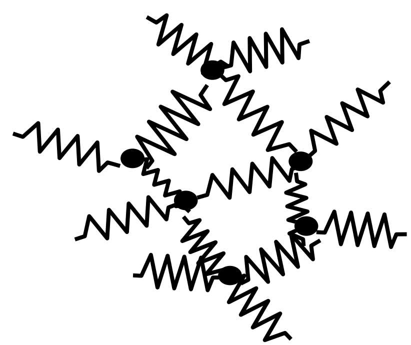
ガムの物理の基礎

Photo Credit: Fr. Schmelhaus / ETH Zürich, from Wikimedia Commons https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hermann_Staudinger_ETH-Bib_Portr_14419.jpg

* Hans Kuhn (1984) Leben und Werk von Werner Kuhn, *Chimia*, vol.38:191-211, p.209 Fig.44

Staudinger 1920’

Kuhn 1930’



ガムはひも状の分子（高分子）からなる

ガムの弾性は分子運動

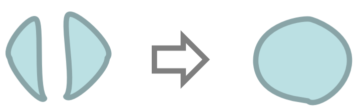
歴史

- 16世紀：南米から生ゴムがヨーロッパに伝えられる
- １８０６ Goughの実験 ＞ ゴムの示す奇妙さ
- １８３９ Goodyearの発明 ＞ゴムの需要の拡大
- １８８７ ファントフォッフ法則 ＞ 分子量を測ってみよう
- １９２０’ Staudingerの高分子説
- １９３０合成ゴムの発明 ＞ 石油化学の幕開け
- １９３６ Kuhnのゴム弾性理論
  - ＞ゴム弾性の起源
- １９４８ Green Tobolskyの一時網目理論
  - ＞ 古典的絡み合い理論
- １９７１レプテーション理論
  - ＞現代的絡み合い理論

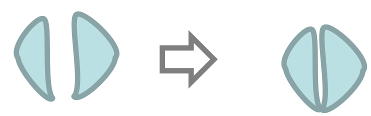
Goodyearの発明
生ゴムからゴムへ

Photo by Bill Ebbesen, Wikimedia Commonsより転載
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rubber_bands_-_Colors_-_Studio_photo_2011.jpg

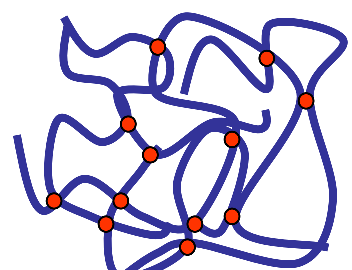
生ゴム



輪ゴム



架橋

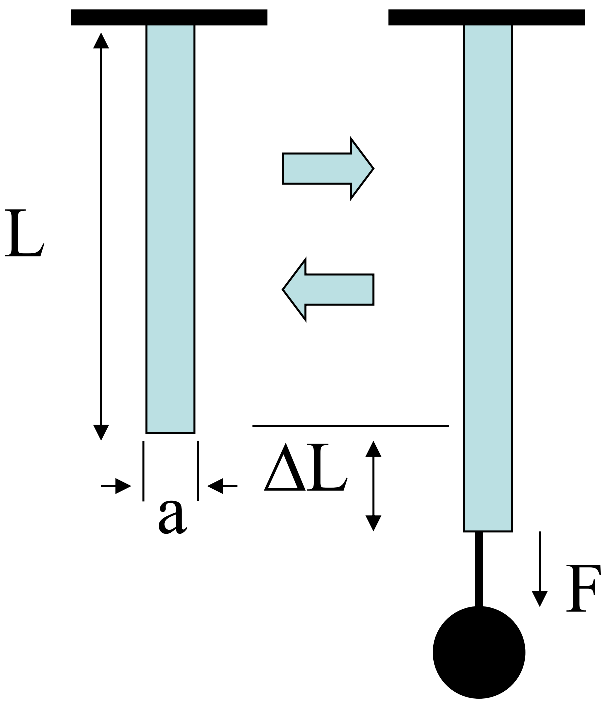


ゴムの弾性

弾性

固体に力を加えると変形するが、力を取り去ると元の形に戻る。
弾性は固有の形を持つ物質の性質である。

引っ張り（伸張）変形



Hookeの法則　$F = k\Delta L$

$$k \propto \frac{a^2}{L}$$

$$\frac{F}{a^2} = E\frac{\Delta L}{L}$$

$$\boxed{\sigma = E\varepsilon}$$

$\sigma = \dfrac{F}{a^2}$　応力：単位面積当たりの力

$\varepsilon = \dfrac{\Delta L}{L}$　歪み：単位長さあたりののび

E　ヤング率

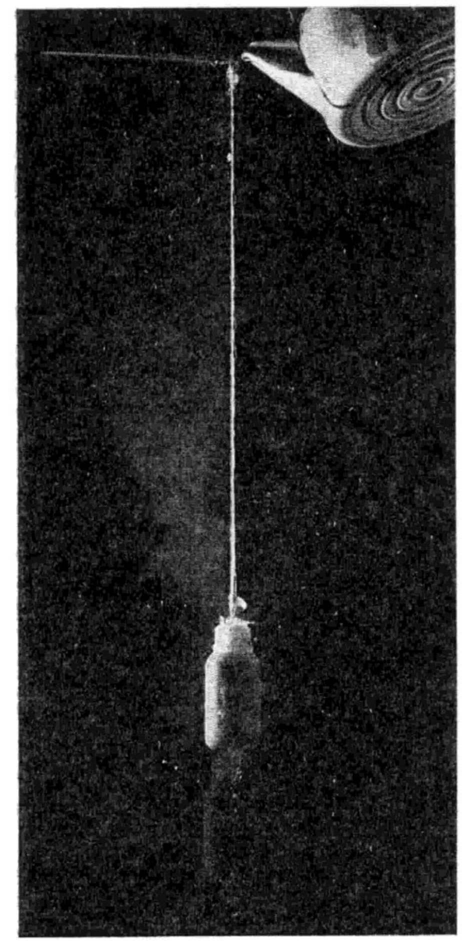
ゴムは軟らかい

鉄	200	Gpa [10^9Pa]
ガラス	70	Gpa
ポリエチレン	200	Mpa [10^6Pa]
ゴム	1-100	Mpa
ゲル	1-100	Kpa [10^3Pa]

ゴムの弾性は不思議

よく伸びる。

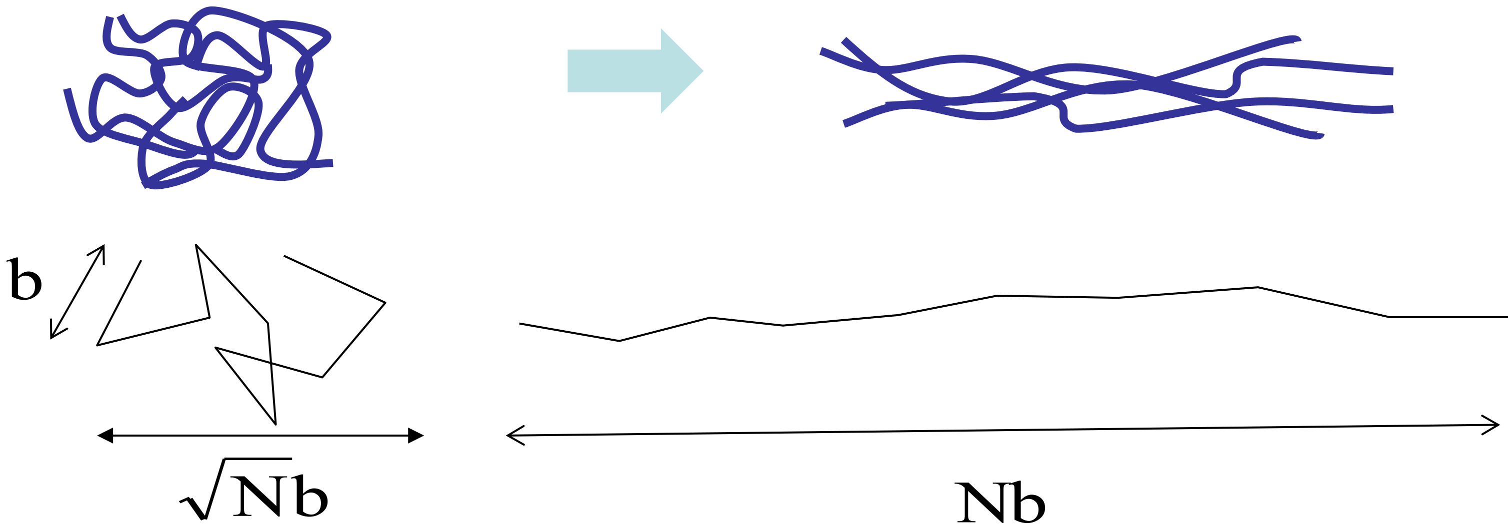
- 金属やガラスは数%のひずみで破断
- ゴムは数１００%まで伸ばしても破断しない



奇妙な温度依存性

- 引っ張ると暖かくなる
- 収縮させると冷たくなる
- 温めると縮む

なぜゴムは良く伸びるか？



$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \ldots \mathbf{r}_N$$

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \langle \mathbf{r}_1^2 \rangle + \langle \mathbf{r}_2^2 \rangle + \ldots \langle \mathbf{r}_N^2 \rangle + 2\left[\langle \mathbf{r}_1 \bullet \mathbf{r}_2 \rangle + \langle \mathbf{r}_1 \bullet \mathbf{r}_3 \rangle + \ldots \right]$$

$$= Nb^2$$

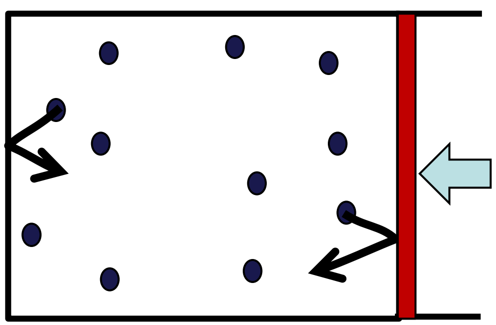
$$\lambda_{max} \approx \frac{Nb}{\sqrt{N}b} = \sqrt{N}$$

$N = 100$ なら $\lambda_{max} \approx 10$

なぜゴムを引っ張ると暖かくなるのか？

温度は分子の運動エネルギー

気体　$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

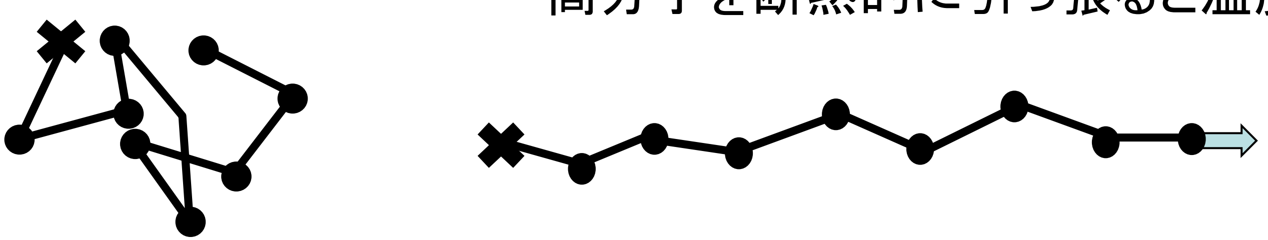


気体を断熱的に圧縮すると温度が上がる。

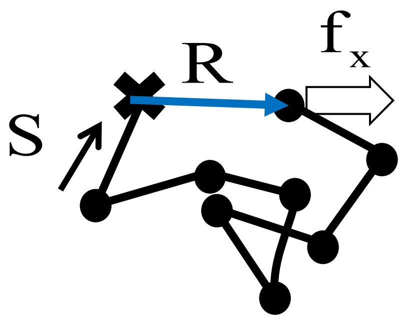
気体のエネルギー＝分子の運動エネルギー

外からした仕事＝気体のエネルギー増加

高分子を断熱的に引っ張ると温度が上がる



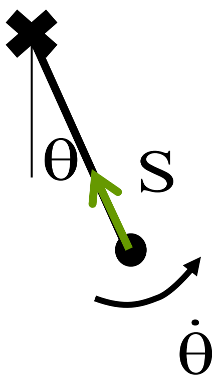
高分子鎖の弾性



f_x 高分子の端にかかる力の平均

S　高分子の張力

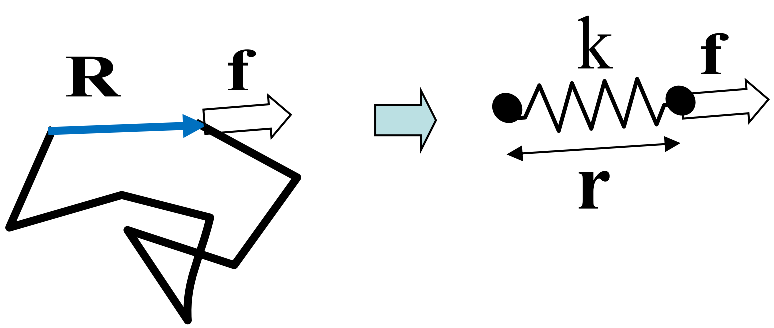
$$\frac{1}{2} m b^2 \dot{\theta}^2 \approx k_B T$$



$$S = m b \dot{\theta}^2 \approx \frac{k_B T}{b}$$

$$\langle \sin\theta \rangle \approx \frac{r_{ix}}{b}$$

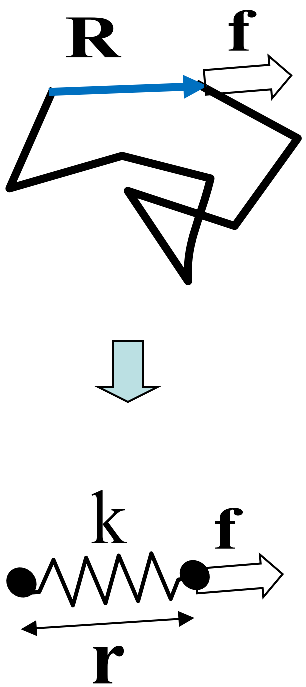
$$f_x = S\langle \sin\theta \rangle = S\frac{R_x}{Nb} \approx \frac{k_B T}{Nb^2} R_x$$



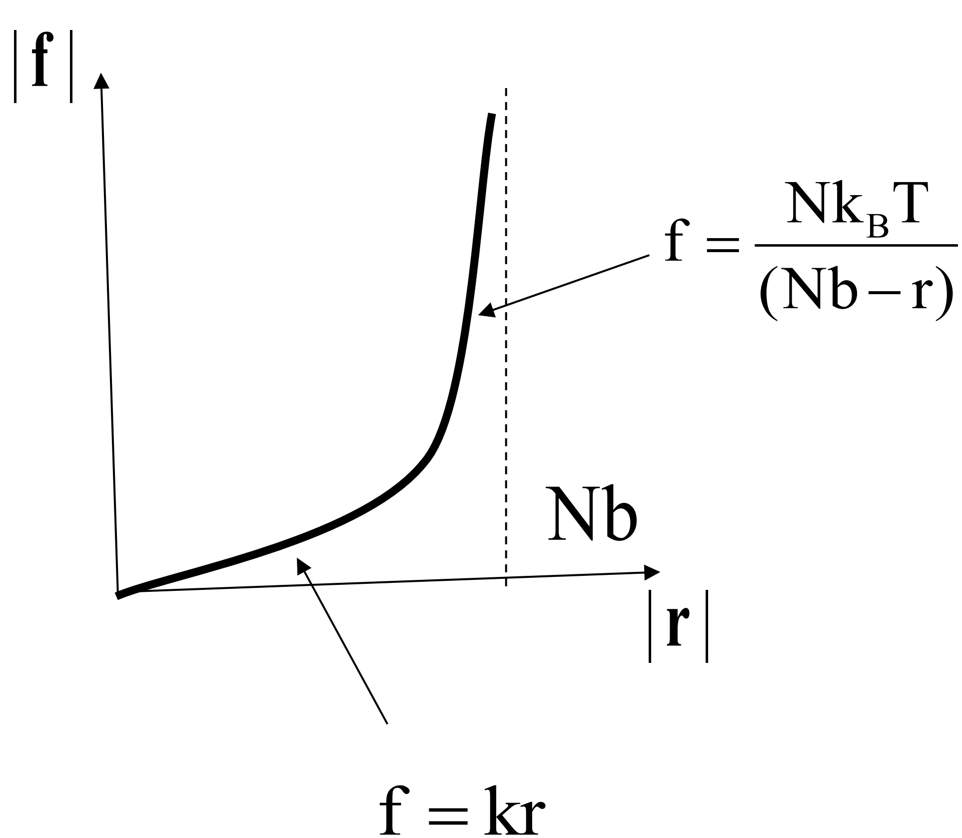
$$\mathbf{f} = k\mathbf{R}$$

$$k = \frac{3k_B T}{Nb^2}$$

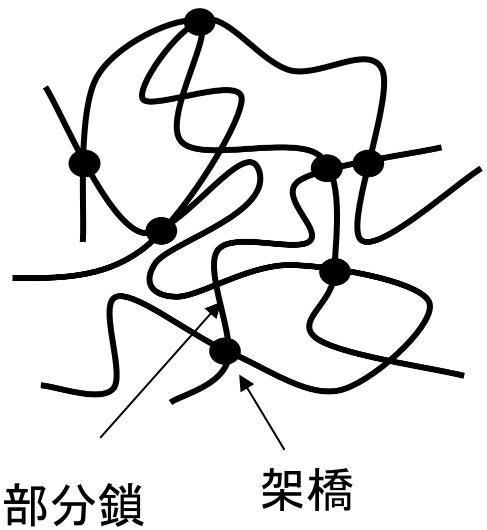
高分子は熱運動がつくる分子バネ

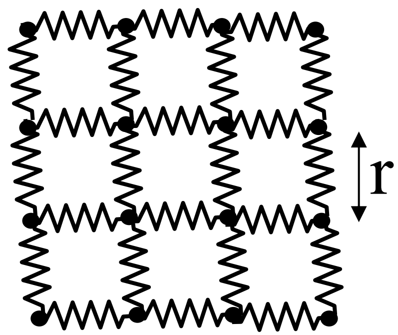


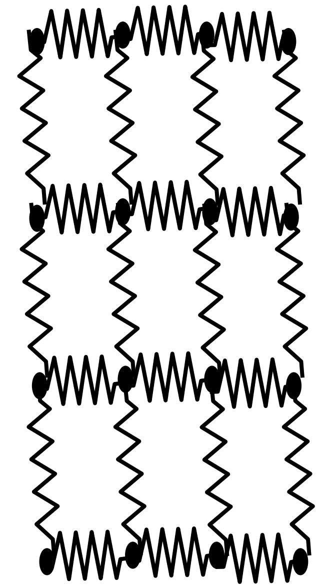
$$\mathbf{f} = k\mathbf{R} \qquad k = \frac{3k_BT}{Nb^2}$$



ゴム弾性のモデル







$$U = n\frac{k}{2}r^2$$

$$U' = \frac{n}{3}\frac{k}{2}\left[\lambda_x^2 r^2 + \lambda_y^2 r^2 + \lambda_z^2 r^2\right]$$

$$r^2 = Nb^2$$

$$k = \frac{3k_BT}{Nb^2}$$

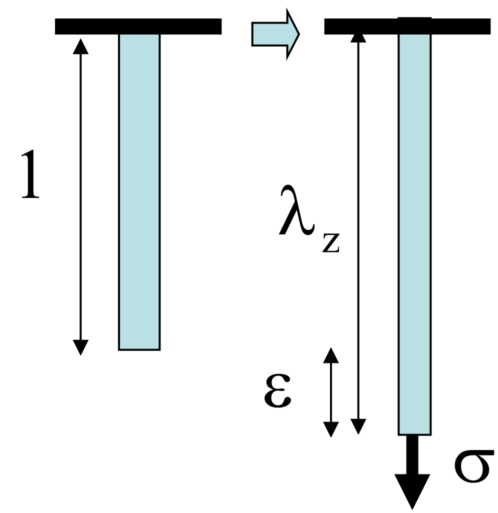
$$\Delta U = U' - U = \frac{k}{2}\frac{n}{3}\left[\lambda_x^2 r^2 + \lambda_y^2 r^2 + \lambda_z^2 r^2 - 3r^2\right]$$

$$\Delta U = \frac{1}{2}nk_BT\left(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3\right)$$

ゴムの弾性率

一軸伸張

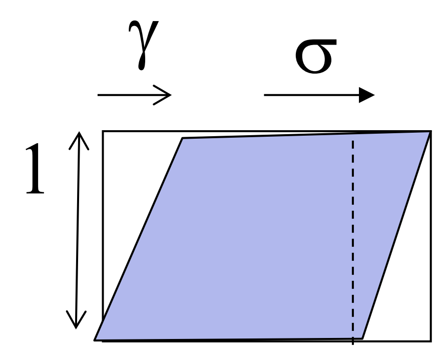
$$\lambda_x = \lambda_y = \frac{1}{\sqrt{\lambda_z}} \qquad \lambda_z = 1 + \varepsilon$$



$$\sigma = E\varepsilon$$

$$\Delta U = \frac{1}{2} n k_B T \left(\frac{2}{\lambda_z} + \lambda_z^2 - 3 \right)$$
$$= \frac{3}{2} n k_B T \varepsilon^2 = \frac{1}{2} E \varepsilon^2$$

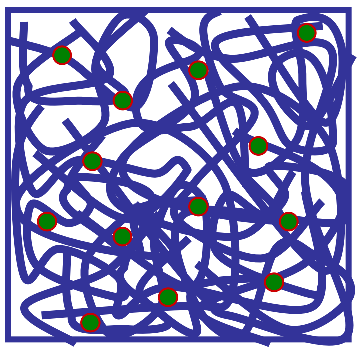
ヤング率 $E = 3nk_B T$

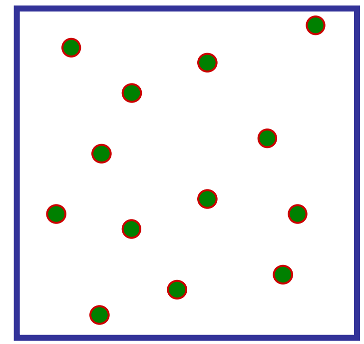


$$\sigma = G\gamma$$

ずり弾性率 $G = nk_B T$

ゴムのずり弾性率と気体の体積弾性率



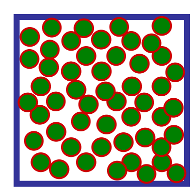


ゴムのずり弾性率 ≈ 架橋剤だけからなる気体の体積弾性率

$$G = n_c k_B T$$

$$K = n_c k_B T$$

ゴムの体積弾性率 ≈ 液体の体積弾性率



ゴムを軟らかいと感じるのは形を変えやすいから。
体積は変わっていない。

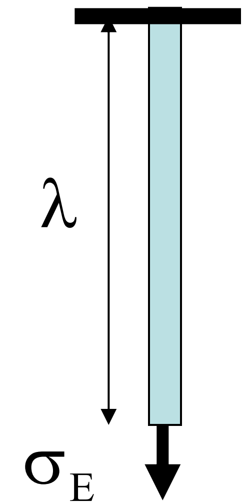
大変形の弾性論

$$\Delta U = \frac{1}{2} G (J - 3) \qquad J = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3$$

一軸伸張

$$J = \frac{2}{\lambda} + \lambda^2 - 3$$

$$\sigma_E = \frac{\partial U}{\partial \lambda} = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$



著作権の都合により、
ここに挿入されていた画像を
削除しました

グラフ:Comparison of the nominal stress-stretch behavior of the Gaussian statistics model to Treloar data

Mary C.Boyce and Ellen M. Arruda (2000) Constitutive Models of Rubber Elasticity: A Review, *Rubber Chemistry and Technology*, vol.73(no.3): 504-523, p.508 Fig.2

Gent model

$$\Delta U = -\frac{1}{2} G J_m \ln\left(1 - \frac{J}{J_m}\right)$$

著作権の都合により、
ここに挿入されていた画像を
削除しました

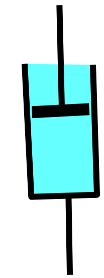
グラフ:Comparison of the nominal stress-stretch behavior of the 3-chain network model to Treloar data

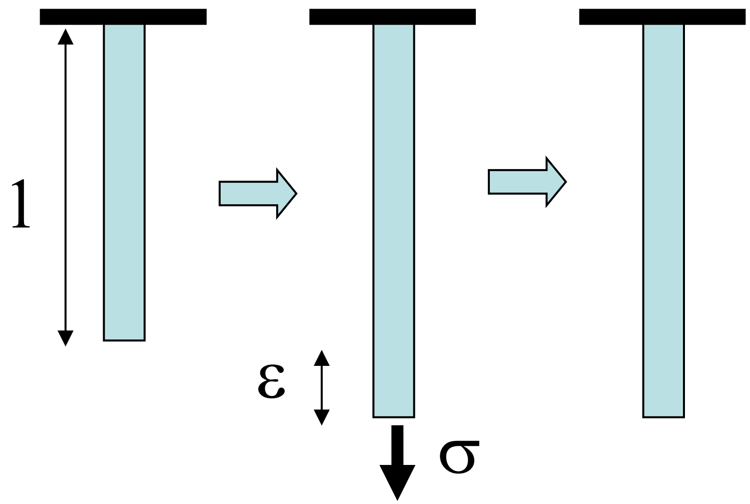
Mary C.Boyce and Ellen M. Arruda (2000) Constitutive Models of Rubber Elasticity: A Review, *Rubber Chemistry and Technology*, vol.73(no.3): 504-523, p.508 Fig.3

ガムの粘性

粘性

流体は固有の形をもっていないが、形を変えられることには抵抗する。この性質を粘性という。





Newtonの粘性法則

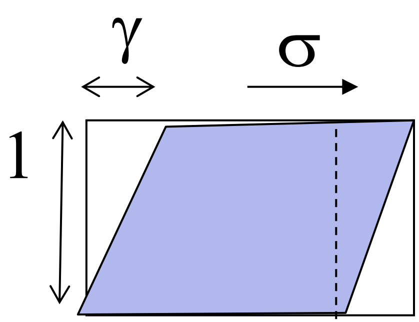
$$\sigma = 3\eta\dot{\varepsilon}$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt}$$ 伸張速度

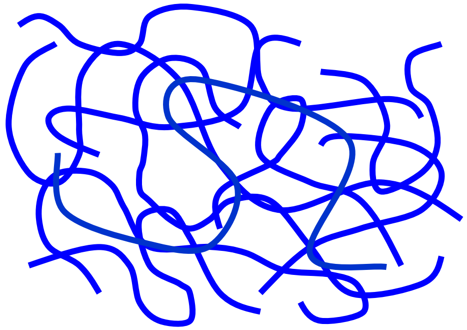
η 粘度（viscosity)

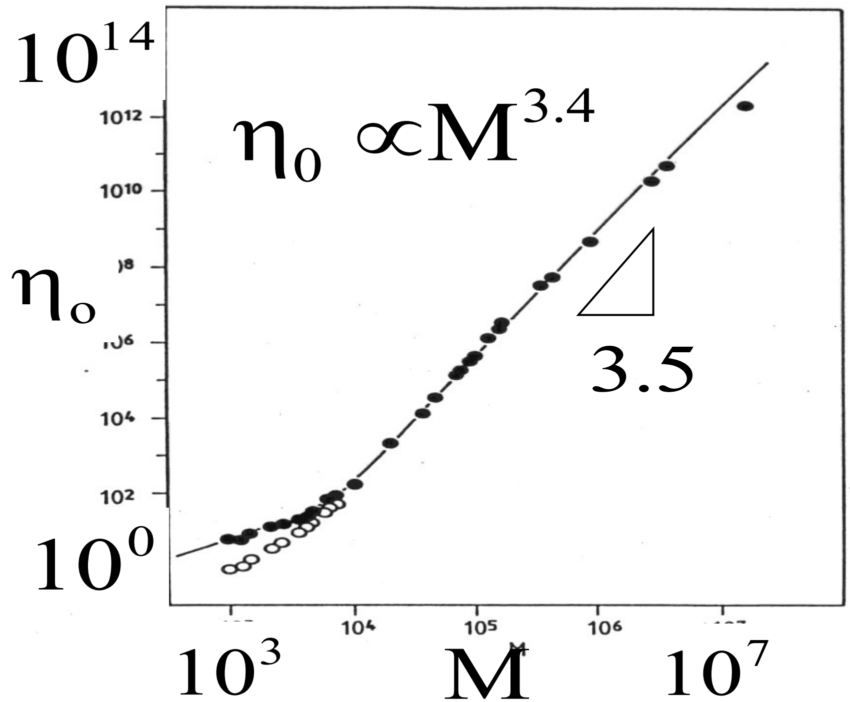
$$\sigma = \eta\dot{\gamma}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$$ ずり速度



高分子の液体は高粘度

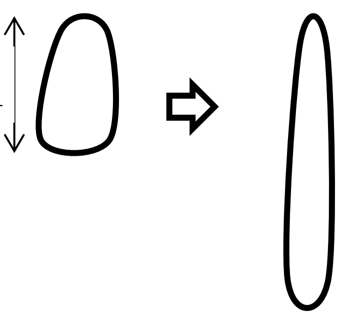




*

出典：Ralph H. Colby , Lewis J. Fetters and William W. Graessley (1987) The Melt Viscosity-Molecular Weight Relationship for Linear Polymers, *Macromolecules*, vol.20(no.9):2226-2237, p.2232 Fig.5

10cm



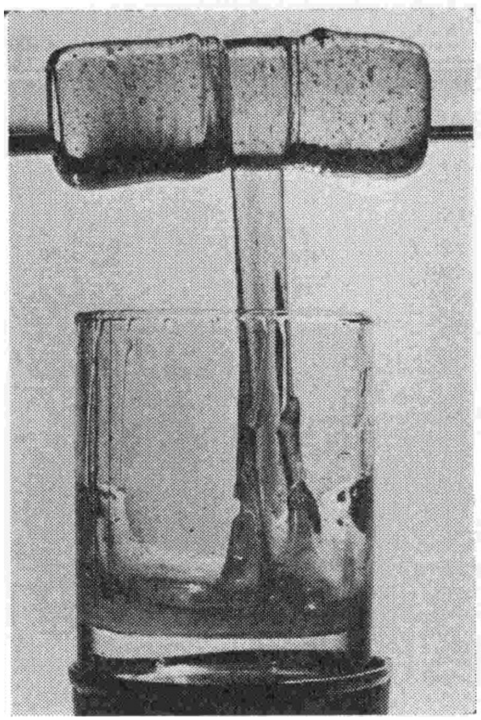
$$\tau \approx \frac{\eta}{\rho g L} \approx 10^{-6}[\mathrm{s}]$$

水　1 mPa s[10^{-3} Pa s]

$$\eta = 10^{6}[\mathrm{Pas}] \quad \tau \approx 10^{3}[\mathrm{s}]$$

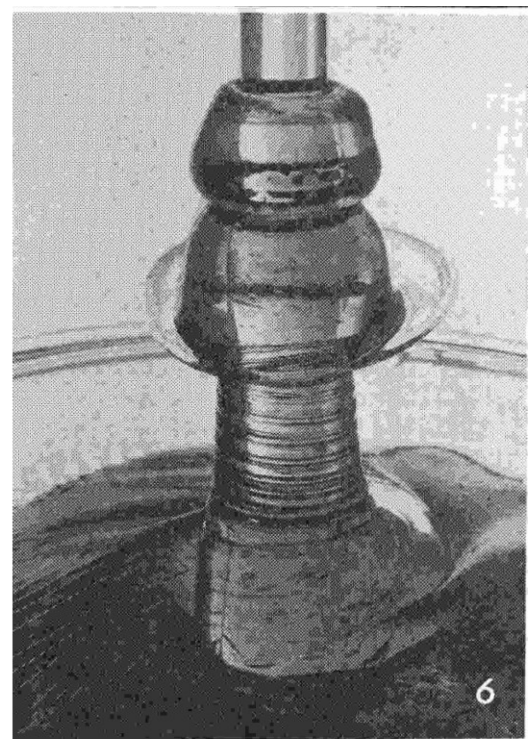
高分子の流れは奇妙

弾性がある



*
中川鶴太郎『流れる固体』岩波科学の本、岩波書店、1975年、p.150

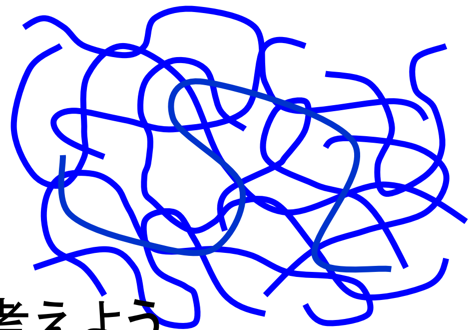
棒に巻き付く



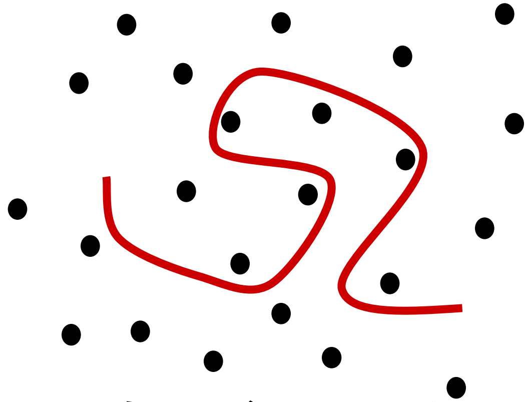
*
中川鶴太郎『流れる固体』岩波科学の本、岩波書店、1975年、p.157

高分子の絡み合い理論

高分子絡み合い系は長い間の難問



少し理想化した系を考えよう



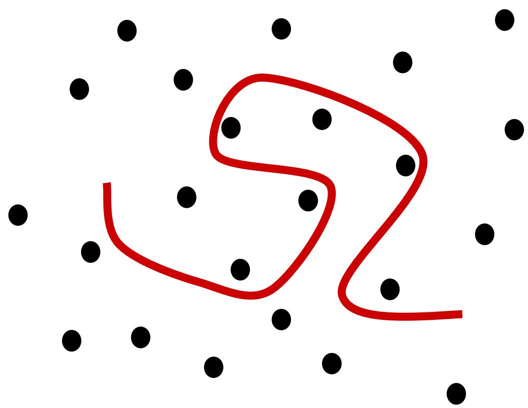
今まで見えなかったものが見えてくる

de Gennes　　Edwards

Tube model （Edwards 1967)

レプテーション理論

De Gennes 1971



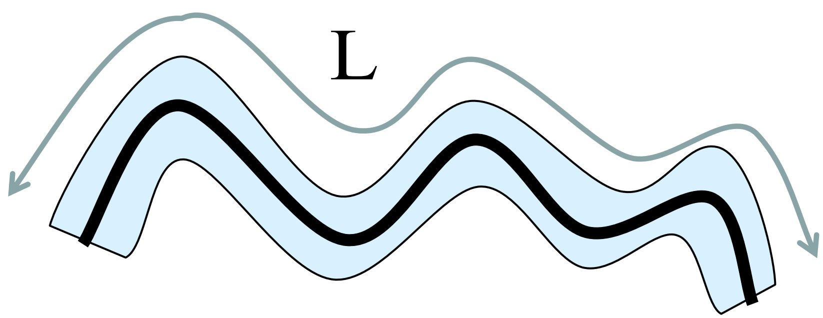
管の中の拡散定数

$$D_c \propto M^{-1}$$

管の全長

$$L \propto M$$

管から抜け出す時間



$$\tau \approx \frac{L^2}{D_c} \propto M^3$$

網目の中の拡散定数

$$D_g \approx \frac{R_g^2}{\tau} \propto M^{-2}$$

固体とも流体ともつかない物質

身近にある

練り歯磨き

Photo by Thegreenj
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Toothpasteonbrush.jpg

ケーキ

*

卵

応用上も大切
- レジスト
- 保護フィルム
- 太陽電池

まとめ

- チューインガムは、液体とも固体ともつかない奇妙な物質（粘性と弾性を持つ粘弾性体）
- でも、その性質は物理の言葉で理解できる（ハズ）。
- 実際、高分子の粘弾性と分子的起源はかなりわかってきた。（レオロジーという学問）
- でも、わからないことはまだまだ多い。
  - 粘着、摩擦、破壊、などなど

•見慣れた現象も分かっていないことが多い
•その研究が最先端技術の研究につながっている