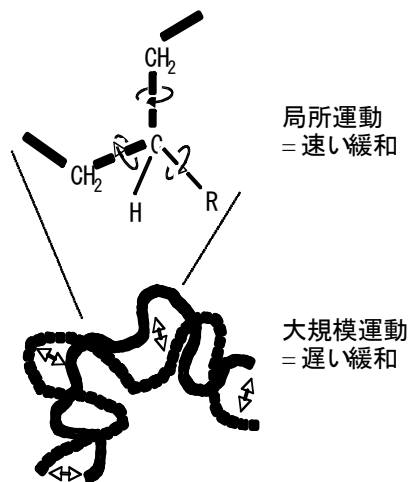


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	2. 高分子の構造と物性
中項目	2-1. 基本物性の評価法
小項目	2-1-2. 力学特性・粘弾性

概要（200字以内）

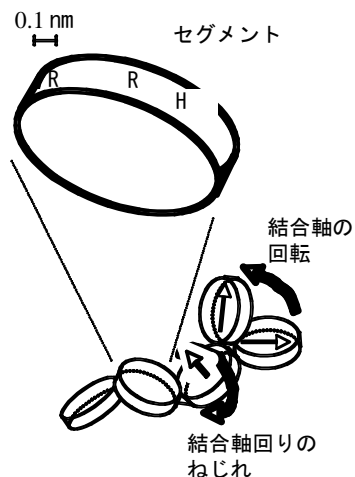
高分子鎖の粘弾性は、外部変形によって蓄えられた弾性自由エネルギーが鎖の熱運動によって散逸される過程を反映する。屈曲性鎖の場合、個々のモノマーの速い運動から鎖全体にわたる遅い運動まで、非常に幅広い時間スケールの緩和が観察される。速い緩和は高分子固体の力学強度に密接に関係し、遅い緩和は高分子メルトの流動・成形性を支配する。従って、種々のスケールでの緩和をもたらす運動に対する理解が重要となる。



現状と最前線

外部からの変形によって、屈曲性高分子鎖の形態は平衡形態からずれて歪んだものとなる。数個～10 個程度のモノマーの集合体であるセグメントの熱運動が起こらない短時間域ではセグメントは扁平な構造体とみなされ、これより長時間域では、セグメントはその結合軸のまわりで回転対称な形態を持つと考えてよい。

このことに対応して、変形による鎖の歪みは、空間スケールの増加とともに (1) 個々の原子(団)のパッキングの乱れ、(2) セグメントの扁平面の配向異方性、(3) セグメントの結合軸の配向異方性、(4) 多数のセグメントが平衡化した構造単位である粗視化セグメントの結合軸の配向異方性などに大別される。このように多様な空間スケールにおける鎖の歪みはそれぞれに応じた応力成分を与え、各スケールにおける運動（たとえばセグメントの結合軸回りのねじれや結合軸の回転）で応力成分は緩和する。実測される応力はこれらの成分の和であると考えられている。



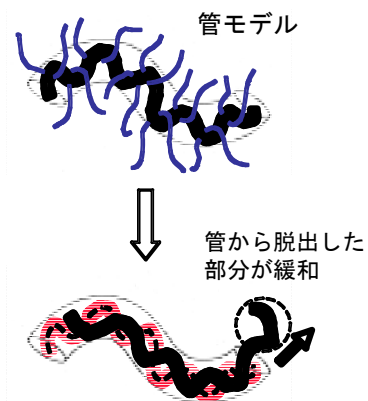
ガラス-ゴム転移領域より短時間域での応力は(1)～(3)のレベルの鎖の歪みに支配され、原子(団)の位置の揺らぎと個々のセグメントの運動によってこの応力は大きく緩和する。これらのレベルの鎖の歪みは、鎖の化学構造に応じて、大きな光学的異方性(複屈折)を伴う。従って、(1)～(3)のレベルの緩和過程についての理解は、高分子材料の成型品の光学特性の制御にとって重要となる。(1)～(3)の各レベルでの鎖の歪みに対応する複屈折の成分と応力成分の比例性を想定した「修正応力-光学則」(MSOR)が提唱されている。MSORをモノマーの分極率テンソルの分子論的表現と組み合わせることにより、多くの高分子材料の複屈折を分子レベルで理解することや共重合などの手法で材料の複屈折を設計・制御することが可能となってきている。

ゴム状領域～流動領域(長時間域)における応力は(4)のレベルの鎖の歪みに支配され、鎖全体の運動(大規模運動)によってこの応力は緩和する。この大規模運動の様式は、鎖の化学構造には依存せず、分岐の有無や分子量分布などの物理的構造に強く影響される。特に、高分子量の鎖の大規模運動は、鎖同士が互いに横切れないために生じる「絡み合い」に支配される。絡み合いを平均場と考え、鎖が横切れない管として表現する「管モデル」や、絡み合いを鎖同士の2体相互作用として記述する「双対スリップリンク・モデル」の精密化が、この10年間程度で精力的に押し進められ、平衡および非平衡運動を反映する線形および非線形粘弾性に対する分子論的理解が大きく進歩した。しかし、現在のモデルでも絡み合いの消滅と再生成の記述は十分とは言えず、さらなる研究が進められている。

(参考文献)

透明プラスチックの最前線 高分子学会編 丸善(2006).

Tube Theory of Entangled Polymer Dynamics, T.C.B. McLeish, *Adv. Phys.*, 51, 1379 (2002).



管モデル



双対スリップリンク・モデル  
片方の鎖が抜けたリンクは無効化

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題  
高分子材料のセグメント運動と複屈折の精密な分子論的記述
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題  
分岐と分子量分布が絡み合い運動に与える影響の精密な分子論的記述

キーワード

修正応力-光学則、セグメント運動、絡み合い緩和、分岐、分子量分布

(執筆者： 渡辺 宏)