

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 13 |
| ディビジョン名 | 高分子 |

| | |
|-----|--------------------|
| 大項目 | 2. 高分子の物性と構造 |
| 中項目 | 2-2. 溶液物性 |
| 小項目 | 2-2-5. 濃厚溶液・融液の熱力学 |

概要（200字以内）

高分子濃厚溶液・融液（高分子液体）のダイナミクスや物性を考えるときには、高分子鎖間のからみ合い相互作用が重要になる。実験的にはからみ合いが物性に及ぼす影響についてはよく知られていたが、からみ合いの効果を理論的に説明するのは非常に困難であった。de Gennes の reptation モデルを力学物性に拡張した Doi-Edwards モデルはからみ合いの影響をほぼうまく説明することができる理論であるが、この理論の欠点を修正するための研究が精力的に行われている。

現状と最前線

高分子濃厚溶液・融液では、セグメント間に働く排除体積効果や流体力学的相互作用が消失するため、鎖のダイナミクスや溶液物性は希薄溶液系のそれらよりも簡単になるように思われるかもしれない。確かに、比較的分子量の低い高分子の濃厚溶液・融液では、系のダイナミクスや粘弾性は最も簡単なバネ・ビーズモデルである Rouse モデルでうまく表せる。しかしながら、分子量が大きくなると系のダイナミクスや粘弾性は Rouse モデルでは説明できなくなる。これは新たな分子間相互作用「からみ合い」が現れるためである。このからみ合いは融液・濃厚溶液の長時間領域での物性に大きな影響を与えることになる。以下では、高分子濃厚溶液と融液をまとめて高分子液体とよぶことにする。からみ合いが生成することで溶液物性に現れる変化の例を図1に示す。これは高分子液体の粘度 (η_0) と分子量 (M_w) の間の関係である。分子量が臨界値より低い領域では粘度は分子量の1乗に比例する。しかし、分子量が臨界値を超えると粘度は分子量の3.5乗に比例するようになる。粘度以外の物性値、例えば最長緩和時間のような長時間領域での特性値はからみ合いができると大きく変化するが、これらは実験的に

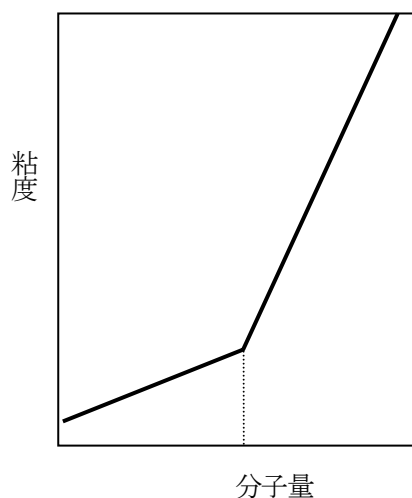


図1 粘度の分子量依存性曲線（模式図；分子量軸および粘度軸は対数スケールである）

は古くから知られていた。

からみ合いの効果を理論的に取り扱うことは簡単なことではなかった。過去には様々なモデルが提唱されてきたがいずれもからみ合い効果を説明することはできなかった。1971年、de Gennes はからみ合いが形成されている状態にある高分子鎖1本の運動を reptation 運動とみなして鎖のダイナミクスを調べ、このモデルの有効性を示した。からみ合いが形成されて系のなかの1本の高分子に注目すると、この鎖は別の鎖との間で多数のからみ合いを形成している。これらのからみ合いは注目している鎖からみれば障害物となるので、鎖は障害物を避けて運動すると考えることができる。障害物は注目している鎖の周りに曲がりくねった管のようなものを形成し、注目している鎖はその管の中のなかを管の形状に沿って運動する。このような運動を鎖の reptation 運動というのである。Doi と Edwards はこの reptation モデルを力学物性、特に粘弾性に拡張した。彼らの理論は実験結果をほぼ説明できるものの、細かい点ではまだ十分とはいえなかった。現在の理論研究の主たる目的は Doi-Edwards 理論の不完全さの修正にあるといえる。彼らの理論では考慮されていなかった鎖の揺らぎやからみ合いを形成している周りの鎖の緩和の問題等を考慮した理論が提出され始めている。理論的研究以上にコンピュータを用いた計算機実験や物性予測シミュレータの開発が活発に行われている。また、星形高分子のような線状高分子よりも複雑な形状の高分子の系についても、研究が進んでいる。(参考文献) 例えば、H. Watanabe, Prog. Polym. Sci., 24, 1253 (1999).

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
広範な高分子液体系に適用可能な物性予測シミュレータの開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
からみ合い系のダイナミクス・物性を説明できる新たな分子理論の構築

キーワード

からみ合い, reptation, 管模型, ダイナミクス, 粘弾性,

(執筆者: 瀧川 敏算)