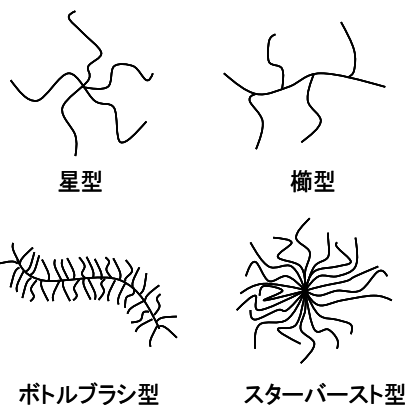


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	2. 高分子の構造と物性
中項目	2-3. 固体物性
小項目	2-3-6. 分岐ポリマー

概要（200字以内）	<p>近年の合成技術の進歩により、さまざまなアーキテクチャを持つ分岐高分子が合成されている。分岐点はレプテーション運動の障害となるため、流動特性等に変化が現れる。分岐点密度が非常に高く、分岐点の間隔がKuhnセグメントより小さい場合には、粘弾性セグメントも変化し、構造によっては階層的なセグメント構造が現れる。直鎖高分子と比べ、モノマーが異なるかごとく、力学物性、複屈折性などに大幅な変化が現れる。</p>
------------	---



現状と最前線

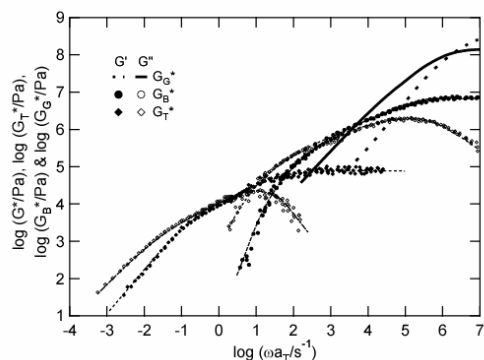
分岐高分子の固体物性の解明は、「枝分かれが高分子ダイナミクスにどのような影響を与えるのか」という視点で進められている。分岐高分子は、その形状によって、櫛形、H型、星型、ポリマクロモノマー、デンドリマーなどに分類することができるが、その物性を考える上で重要なポイントは、分岐点の形状と分布である。

星型高分子、H型高分子のように分岐点の数が1分子あたり少なく、かつ分岐の程度が低く場合には、局所的な分子運動については直鎖高分子と変わりがないと考えてよく、少なくとも弾性率等の線形の固体物性には違いはないと考えよい。しかしながら、分岐点は、レプテーション運動に対しては大きな障害となるので、流動領域での粘弾性は分岐によって著しく変化する。高分子の加工性の制御において、分岐点の導入は重要な手法である。からみ合い高分子系の線形および非線形レオロジーは、直鎖系、分岐高分子系のいずれに対しても、完全管膨張の描像によって、分子量分布の影響も含めてかなり良好に再現できようになっている。しかし、多くの実用高分子のように枝長に分布を持つ分岐鎖系については、現在の管モデルに問題があることが指摘されており、そのからみ合いダイナミクスの詳細は不明のまま残されている。

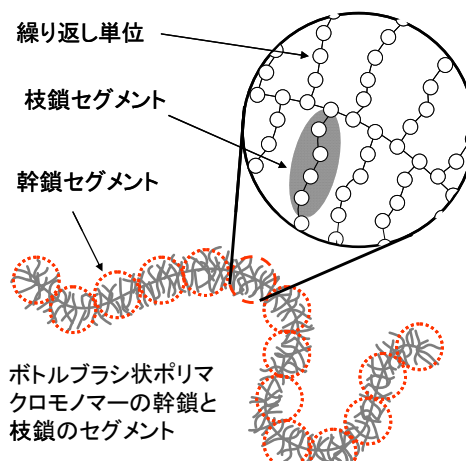
一方、分岐点の濃度が増加し、分岐点の間隔がいわゆる粘弾性セグメント（簡単には Kuhnセグメント）より小さくなると、基本的な分子運動が直鎖と異なり、直鎖や低密度分岐の場合とまったく異なる取り扱いが必要になる。ポリマクロモノマーは高度分岐高分子を得る有用な方法であるが、枝鎖の分子量が高い場合には幹鎖の剛直化が顕著になり、液晶化がすることが

知られている。ボトルブラシ形状のポリマクロモノマーのダイナミクスについては、流動光学的手法により詳細に検討されている。この研究によると、応力光学係数が粘弾性緩和モードによって異なることを利用して、流動領域からガラス状領域にいたる弾性率が、ガラス成分、枝鎖成分、幹鎖成分に分離できることが示されている。枝鎖間の反発によって幹鎖は硬くなるが、側鎖も取り込んだ新たな粘弾性セグメントを定義すれば、幹鎖モードは、直鎖高分子と同等の取り扱いが可能になる。主鎖の粘弾性セグメントの増加は、静的な伸びの増加とよく対応している。現在のところ測定例が限られており、今後、側鎖の分子量の増加による液晶への転移過程等の精査が望まれる。

枝鎖の分子量が極めて大きく、幹鎖の分子量が低いポリマクロモノマーは、分岐が高密度に導入されたスターバースト型と類似した構造になる。このような場合では、中心部のセグメント濃度が増加し、この部分が剛体球のように振る舞い、分散系と類似の挙動が観測されることが報告されている。



流動光学的手法によるボトルブラシ状ポリマクロモノマーの弾性率のガラス成分 G_G^* 、枝鎖成分 G_B^* 、幹鎖成分 G_T^* への分割。それぞれ、繰り返し単位程度、枝鎖、幹鎖の運動に対応



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
 - 枝鎖長増加によるポリマクロモノマーの液晶化と高分子ダイナミクス
 - 枝鎖長に分布を持つ分岐高分子のからみ合いダイナミクスの解明
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 高分岐高分子のからみ合い構造とダイナミクスの解明
 - 枝分かれと材料強度

キーワード

応力光学則、ポリマクロモノマー、分岐高分子、レオロジー、粘弾性セグメント

(執筆者：井上 正志)