

# 高分子の溶融状態におけるからみあいと粘弾性

京都大学化学研究所 増淵雄一

## 要旨

ある程度分子量の大きな高分子の溶融体は、液体であるにもかかわらずゴムに似た弾性を示す。高分子液体が示すこの弾性の起源は分子間のからみあいであると考えられている。からみあいの存在を前提として分子運動を記述する理論モデルとして管模型とスリップリンク模型があり、それぞれ分子の構造から粘弾性を予測するために開発が進められてきている。

## 1. 高分子の粘弾性

ある程度分子量の大きな高分子の溶融体は、粘性の高い液体であるにもかかわらずゴムに似た弾性をも示す、粘弾性とよばれる力学物性を示す。例えばシリコンパテは自由に形を変えることができる高分子液体だが、丸めて適当な高さから床に落とすとゴムのように弾む。高分子液体の粘弾性はプラスチックのフィルムやボトルを成形する際には直接材料の成形能を決定し、工学的に極めて重要であることから広く研究されてきている[1]。また食品、化粧品、塗料などでは粘弾性自体が機能である場合もある[2]。

高分子液体の粘弾性は弾性率と粘弾性緩和時間で特徴づけられる。粘性と弾性は、観察する時間、あるいは与えられる変形の数によって変わる。上記のシリコンパテの例では床に落としたときに物体に加わる変形の数速度は  $10^{-3}$  秒程度であり、この時間では弾性が支配的なのでゴムのように弾む。同じパテを机において数十分 ( $10^3$  秒程度) 放っておくと流れて形を失う。この時間域では粘性が支配的である。このような粘弾性は、最も単純な場合ではステップ変形を与えた後の弾性率の時間変化  $G(t) = G_0 \exp(-t/\tau)$  と書かれる。ここで  $G_0$  は特徴的な弾性率、 $\tau$  は物体の挙動が弾性支配から粘性支配に切り替わる特徴的な時間で粘弾性緩和時間と呼ばれる。実際の物質では多数の緩和モードの和で  $G(t) = \sum G_i \exp(-t/\tau_i)$  と書かれる。また、 $G(t)$  をフーリエ変換して時間軸ではなく周波数軸で評価する  $G^*(\omega)$  が実験的に測定しやすく評価にも適することから、よく用いられる。図1にポリスチレンの粘弾性を幅広い周波数範囲でしらべたデータの例を示す[3]。実線と破線は貯蔵弾性率  $G'$  と損失弾性率  $G''$  であり、 $G' > G''$  の領域では物質は固体的に振舞い、 $G'' > G'$  の領域では物質は液体的に振舞う。たとえば低周波数側（長時間側）の極限では  $G'' > G'$  であり、また弾性率も低く、液体であることを示している。逆に高周波数側では  $G' < G''$  であり、弾性率も高く、固体であることを示している。実際この領域はガラス状態に対応する。中間の周波数域では  $G'$  が平坦になり周波数対

して鈍感であるが、これがゴム状平坦領域とよばれ、高分子液体がゴムのようには振舞うことを示す領域である。ゴム状領域の弾性率はガラス状態の弾性率よりも3桁ほど低い。

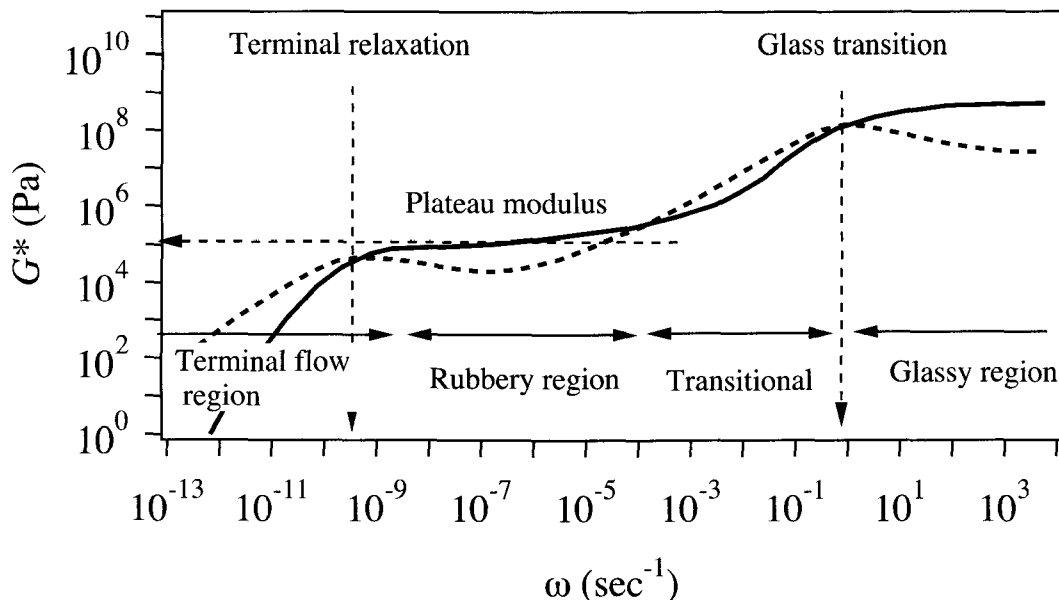


図1 ポリスチレンの粘弾性緩和（基準温度 100°C）。参考文献[3]のデータを改変して使用。実線は貯蔵弾性率，破線は損失弾性率を示す。

上記の粘弾性的性質は温度によっても変化するが、結晶化や相分離のような相転移が起きない限りは、温度と時間は可換である。これを温度-時間換算則という[3]。例えば図1のような測定を温度一定の元で周波数だけを変化させて行うことは不可能である。

( $10^{13}$ 秒~100万年である。) このようなデータは、おおよそ  $10^{-1} - 10^2 \text{ sec}^{-1}$  の周波数域での測定を様々な温度で行い、温度-時間換算則に従って、それぞれの温度における周波数を別の温度での周波数に換算して作成されている。例えば図1は 100°C を基準として他の温度における測定での周波数をずらして作られている。粘弾性測定は熱物性測定の一つとして行われる場合があり、その際は周波数を 1Hz に固定して温度を変えてデータが取られるが、横軸は温度でも周波数（あるいは時間）でも相互に換算可能である。高周波数側が低温、低周波数側が高温での挙動に対応する。

高分子の粘弾性挙動における分子構造の影響は、それぞれの時間域によって異なる[3]。ガラス領域では高分子の一次構造に支配され、分子量や分岐構造の影響は受けない。一方ゴム領域から終端流動領域は高分子の分子量や分岐構造に支配されている。これはそれぞれの時間域において緩和を支配する分子の挙動を考えれば理解できる。ガラ

ス領域（短時間域）では分子は大きく動かないので、力学的な性質はローカルな原子間の衝突や分子内の局所的な残基の回転などで決まる。これらは一次構造によって支配される現象であり、分子量がある程度以上であれば末端の効果は無視できるので分子量や分岐の効果はないと考えられる。観察時間をだんだん長くしていくと分子の運動する範囲が大きくなっていき、分子全体が運動するようになる。このような状態では分子量が大きなものは運動が遅く、小さなものは運動が速いと考えられるので分子量や分岐の効果が出てくる。実際、末端流動領域（長時間側）で  $G'' > G'$  となる時間（末端緩和時間）は、直鎖高分子の場合には分子量の 3.5 乗に比例するが、これは分子量を 2 倍にすると緩和時間が 10 倍大きくなることを示している。分岐高分子の場合にはさらに急激な変化を示す。

## 2. 粘弾性の分子論

高分子の粘弾性のうち、ゴム状領域から末端流動域にかけての挙動を、分子量や分岐構造から予測するための分子理論は 1970 年代から開発が続けられてきている[4]。これらの理論では、まずガラス領域やガラス-ゴム領域間の転移領域は無視する。このことは高分子のミクロな運動は考えず、ある程度まとまった原子集団の運動を扱うことを意味する。このような考え方を粗視化モデリングと呼ぶ。粗視化は高分子のモデル化によく用いられるが、これはたくさんの種類の高分子に関する実験結果が、それぞれの高分子について適当な単位分子量を設定すると、一次構造によらない普遍的な振舞いとして記述できることによる。

高分子の粘弾性の分子論では、図 1 のゴム状領域における弾性の起源は分子間のからみあいであると考えられている。からみあいとは高分子が長い紐状の分子で互いにすり抜けられないために生じる、分子運動に対する束縛を指す。

からみあいが架橋点のように応力を担持すると考えると、ゴムなどの架橋物質に対する式を代用して高分子溶融体の弾性率から応力を担持するユニットの分子量を求めることができる。これがからみあい点間分子量  $M_e$  と呼ばれる量で、ゴム状領域から末端流動域にかけての挙動を記述するための単位分子量とされている。 $M_e$  はゴム状領域における平坦部弾性率を  $G$ 、密度を  $\rho$  として  $M_e = \rho RT/G$  で表される。 $M_e$  は分子量や分岐構造によらず高分子の種類によって一定であることから、材料定数としても受け入れられデータベース化されている[5]。 $M_e$  は例えばポリスチレンでは約 18000 といわれ、また芳香環を主鎖にもつ高分子では 2000 程度といわれている。多くの場合 Kuhn セグメントの分子量に比べれば大きく、全分子量に比べれば小さい。高分子の一次構造と  $M_e$  の関係を記述する理論もある[5]。

上述のような”からみあい”の存在を前提として分子運動は理論的に記述されている[6]. 現在では土井-Edwards 理論に代表される管模型と, それに続く最近のスリッリンク模型が優勢である. 管模型は図 2 (a)のように, ある特性長さ  $d$  をもつ管の中に分子が閉じ込められ, 管の中でのゆらぎと, 分子にそって分子鎖末端からだけ抜け出す運動だけが起きるとして分子運動を記述する. スリッリンク模型は図 2 (b)のようなもので, それぞれの高分子の上に特性長  $d$  で応力を担持するスリッリンクを配置する. リンクは高分子の端が抜けたときだけ消滅すると考えて (分子運動というよりは) リンクの生成消滅によって応力を記述する. これらのモデルは分子構造からの定量的な粘弾性予測に向けて改良が続けられている[7].

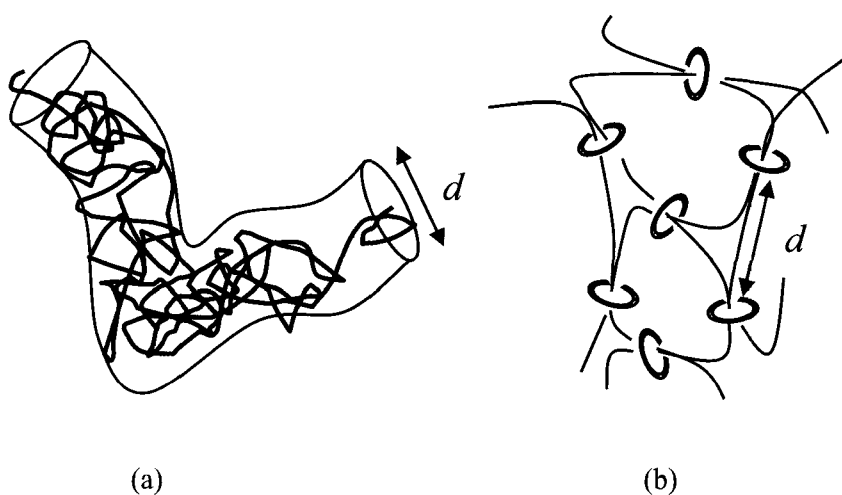


図 2 (a)管模型 (b)スリッリンク模型 (c)スリッリンク模型による分岐高分子の粘弾性予測. 図中の  $d$  はからみあい点間分子量  $M_e$  に相当する長さ.

#### 参考文献

- [1] レオロジーデータハンドブック, 日本レオロジー学会編, 丸善, 2006
- [2] おもしろレオロジー, 増淵雄一, 技術評論社, 2010
- [3] レオロジーの世界, 尾崎邦宏, 工業調査会, 2004
- [4] 高分子物理・相転移ダイナミクス, 土井正男・小貫明, 岩波, 2000
- [5] Physical Properties of Polymers Handbook 2<sup>nd</sup> ed, J. E. Mark (ed), Springer, 2007
- [6] 増淵雄一, 高分子 56(6) 412-415 (2007)
- [7] T. C. B. McLeish, Adv. Phys., 51, 1379-1527 (2002); H. Watanabe, Polymer J, 41, 929-950 (2009)