からみ合いと分子運動

からみ合いを管による束縛で表した管模型とその中でのレブテーション運動の導入とその後の修正により、からみ合い系の分子運動の理解はかなり進歩した。単分散線状高分子では定量的に理解されたといっても過言ではないだろう。ここでは管模型の基本的な考え方と、全長のゆらぎ、束縛の解放、管の膨張といった修正の概要を紹介する。

高橋 良彰

1. からみ合いとは

高分子融液に一定のずりひずみ γ を加えると応力 $\sigma(t)$ が発生する（応力緩和）。図1に示したように、緩和弾性率 $G(t) (= \sigma(t)/\gamma)$ は分子量 M が低ければ単調に減少するが、 M が高くなると平坦な部分（ゴム状平坦域）が出現する。その高さは M によらず一定だが長さは M とともに増大する。これは高分子鎖が互いに浸入し合い、ゴムの架橋に類似した、有限の寿命をもつ擬似網目を形成しているためであると考えられる。擬似架橋点は実在しないが、他の鎖を横切れないという制約で運動が束縛されていることは確実であり、この束縛をからみ合いと呼んでいる。同様に擬似網目を形成するがすり抜けが可能なひも状ミセルの緩和が単一マックスウェル型であることとは対照的である¹⁾。

からみ合いの尺度としてからみ点間分子量 M_e が用いられる。 M_e とゴム状平坦域の弾性率 G_e の関係は、ゴム弾性の式と同じ形で定義されている。 M と M_e の比 $Z (= M/M_e)$ はからみ合いの程度を表し、単分散線状高分子系では Z が同じなら高分子種によらず緩和の仕方はほぼ同じになることが実験的にわかっていた。これはからみ合い系の分子運動が疎視化できることを意味している。その理論的な取扱いを可能にしたのが管模型である。本稿では管模型の登場後、からみ合い系の分子運動の理解がどのように進んできたかを、線状高分子の場合を中心に概説する。

図1 応力緩和の模式図
右へ伸びているもののほど分子量は高い。

図2 管模型の考え方
(a) からみ合った系中の1本の高分子に注意し、(b)のようにからみ合いを障害物で表す。その束縛を(c)のように管で置き換える。

2. 管模型の概略

管模型^{2),3)} (tube model) の考え方を図2に模式的に示した。(a)のからみ合った高分子鎖の中の1本の鎖に注目し、その分子に沿った面を考える。他の高分子とのからみ合いは(b)に円で示した障害物で表すと、注目している高分子鎖は障害物を横切って動くことはできないので、鎖に垂直方向への動きは大きく制約されているが、鎖に沿った方向への動きは自由であることがわかる。さらに(c)のように障害物を管による束縛で置き換える。管の太さはからみ合い点間の平均距離 a である。これは分子量 M_e の高分子鎖の広がりと同じ。管の長さは高分子鎖の全長 L である。

この模型では、からみ合い系の高分子1本の運動は、管の中の自由な拡散とみなす。管内の高分子鎖は粘弾性体で

TAKAHASHI, Yoshiaki 九州大学大学院
総合理工学研究院 (816-8580 春日市春日
公園 6-1)・助教授、工学博士。1986年名古屋
大学大学院工学研究科博士後期課程修了。
専門は高分子物性、レオロジー。

Molecular Dynamics in Entangled Systems

図3 (a) 管の中のラウス鎖、(b) 管の更新の模式図。
鎖が少し右に移動すると点線部分が空になって消滅し、右に新しい管が生成する。

図4 全長のゆらぎによる管の変化
点線と実線で示したように鎖がゆらぐと管の末端部分
間が生成消滅して更新される。

あるので、図3(a)のようにセグメント長が a のラウス鎖であるとする。これはからみ合いの効果がでない短時間領域(図1のゴム状平坦域より短時間側)の運動がラウスモードであることを表している。ラウスの最長緩和時間より長い時間では、高分子鎖は長さ L を保ったまま管内をブラウン運動し、図3(b)のように最初の管から抜け出すことができる(レプテーション運動)。管の空になった部分は消滅するが、進んだ先には新たなからみ合いが生じるので対応する新しい管ができる。そのでき方は自由なので、高分子は自分自身に沿って動きながら徐々に形を変えていく。

レプテーション運動による管の更新は最初の束縛の“記憶”を失うこと、すなわち緩和に相当する。初期の理論では管は固定されているとして扱われた。したがって、からみ合っている高分子が緩和するためには高分子鎖が管に沿って L 程度の距離を動く必要がある。その特性時間(レプテーション時間) τ_d は、拡散係数を D_c として $\tau_d \approx L^2/D_c$ となる。 D_c は L^{-1} に比例するので、 τ_d は L 、すなわち分子量 M の3乗に比例することになる。 τ_d は最長緩和時間に対応し、 G_e や定常状態コンプライアンスは分子量に依存しないので、 $G_e\tau_d$ に比例する粘度も M^3 に比例することになる。

また高分子の自己拡散係数 D_s は高分子鎖の回転半径 R_g ($\approx M^{0.5}$)程度の距離を時間 τ_d で拡散するとして、 $D_s \approx R_g^2/\tau_d \approx M^{-2}$ となり、ほかにもさまざまな予測が与えられた。そして粘弾性や自己拡散係数の測定、誘電緩和測定等による実験的検討がなされた。初期の D_s の実験結果は予測と一致していたが、粘度および最長緩和時間の実験結果は、 $M^{3.4}$ に比例しており、理論値とは0.4乗の差があった。上の取扱いでは L は一定であるとして計算された。しかし高分子鎖の L は熱運動により激しくゆらいでおり(con-

図5 束縛の解放の模式図
中央部のからみ合いがいったん消滅し、鎖が移動した後新たなからみ合いが生じる。

tour-length fluctuation; CLF), そのため鎖端付近の管は素早く更新される。からみ合い点の数 Z が非常に大きいときにはゆらぎの影響は無視できる。しかし実際の高分子では Z はたかだか100程度であり、 τ_d (そして粘度)に対するゆらぎの効果は分子量の0.4乗程度であることが示された。また、超高分子量の試料($Z \sim 10^4$)を用いた実験で、 $\tau_d \sim M^3$ に近づくとの報告がなされた⁴⁾。この段階では D_s に対するゆらぎの効果はないとされたが、その後の実験では $M^{-2.3 \sim -2.5}$ の依存性が報告された^{5), 6)}。このような新たな実験事実の集積と、より一般化されたモデルの構築を目指した理論研究が互いに刺激あって、管の動きまで取入れたモデルへと発展してきた⁷⁾。

3. 束縛の解放と管の膨張

上に述べた初期のモデルでは、管は両端から更新され中心部は最後まで変化しない。これは周りの鎖による束縛がまったく変化しないことを意味している。しかし周りの鎖も熱運動しており、管の中央部を構成している鎖が末端付近でからんでいるのであれば、そのからみ合いが τ_d よりかなり短い時間で消滅することは十分ありえる。その様子を図5に模式的に示した。はじめのからみ点のうちのひとつが、その鎖の拡散で消滅すると、束縛されていた鎖は垂直方向に大きな範囲で運動できる。平衡状態ではからみ合いの数は一定なので、消滅した分は新たに生まれる。このような束縛の解放⁸⁾(constraint release; CR)で管の更新が可能となる。

緩和時間と拡散係数の実験結果は、 $2 < Z < 10$ の範囲で $Z > 10$ の場合より、若干強い M 依存性があることが示された⁷⁾。単分散系ではCRのタイムスケールのほうがレプテーションのそれより長い、からみ合いがまばらな状況では両者の差が小さくCRの寄与が無視できないためであると理解されている。分子量分布がある系では短い鎖によるCRが重要になり、分岐高分子系ではおもな運動モードになると考えられている。

CLFやレプテーションにより、管の両端から束縛がしだいに解放されていくのと同時に、中央部のからみ点の一部はCRで生成消滅を繰り返している、実効的な管の太さは時間とともに太くなると考えられる。これが管の膨張⁹⁾(tube dilation)の定性的な考え方である。現在上述の各種の運動の詳細や共存関係についてのモデルがいくつか提案され、検討されている。

4. おわりに

レプテーション以外の分子運動を考慮した一般化された管模型により、単分散線状高分子のからみ合い系の分子運動は、一般的な意味において定量的に理解されたといっても過言ではないだろう。昨年からみ合い点間距離と特性時間の定義に関して、注意を喚起する論文が発表された¹⁰⁾。モデルによってパラメーターの数値係数（たとえば M_e の定義式に 4/5 があるかないか）が若干異なるのを混同しないようにとの指摘である。いかに精密なレベルでの検討がなされているかがうかがえる。分子量分布の入れ方の検討や、相互作用をする特性基が存在する系、多成分系への拡張などが今後の課題であろう。

文 献

- 1) (a) T. Shikata, H. Hirata, T. Kotaka: *Langmuir*, **3**, 1081 (1987);
(b) T. Shikata, H. Hirata, T. Kotaka: *Langmuir*, **4**, 354 (1988)
- 2) 日本レオロジー学会編:「講座・レオロジー」高分子刊行会, 1992
- 3) 土井正男, 小貫 明:「高分子物理・相転移ダイナミクス」岩波書店, 1992
- 4) R. H. Colby, L. J. Fetters, W. W. Graessley: *Macromolecules*, **20**, 2226 (1987)
- 5) N. Nemoto, M. Kishine, T. Inoue, K. Osaki: *Macromolecules*, **23**, 659 (1990)
- 6) T. P. Lodge: *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 3218 (1999)
- 7) H. Watanabe: *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 1253 (1999)
- 8) W. W. Graessley: *Adv. Polym. Sci.*, **47**, 67 (1982)
- 9) G. Marrucci: *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **62**, 279 (1996)
- 10) R. G. Larson, T. Sridhar, L. G. Leal, G. H. McKinley, A. E. Likhtman, T. C. B. McLeish: *J. Rheol.*, **47**, 809 (2003)

管模型

高分子液体中で高分子鎖は侵入し合い、互いに他の鎖を横切れないという制約（これをからみ合いと呼ぶ）で分子運動が著しく束縛されている。このような運動は多体問題であり、その取扱いは簡単ではない。それを可能にしたのが管模型である。からみ合った高分子鎖の中の 1 本の鎖に注目すると、その鎖は他の高分子を横切って動くことはできないので、鎖に垂直方向への動きは大きく制約されているが、鎖に沿った方向への動きは自由であることがわかる。この束縛条件を管で置き換えたのが管模型である。

管の太さはからみ合い点間分子量に相当する高分子鎖の広がりで決まり、管の長さは高分子鎖の全長で決まる。からみ合い系の高分子 1 本の運動は管の中の自由な拡散と考える。鎖の一部分が管から抜け出すと空になった部分が消滅し、進んだ先には新たな管ができる。そのでき方は自由なので、高分子は自分自身に沿って動きながら徐々に形を変えていくと考える。なお、束縛を管の代わりに空間に配置された輪で置き換えたのがスリッリンク模型である。 [728 頁]

ポリワーズ

伸長流動

伸長ひずみが時間とともに変化する伸長変形のこと。伸長変形では、変形方向は変化しないが、試料長さは変化する。弾性変形などでは初期長を基準として、伸長ひずみを定義することが多い。しかし流動では、変形履歴をすぐに忘れてしまうような粘性流体も考慮に入れる必要があるため、時時刻刻の試料長に対する試料長変化速度により伸長ひずみ速度を定義しなければならない。伸長流動は押出し成形、ブロー成形、紡糸などと密接に関係し、伸長粘度の精密測定は工業的にも重要である。伸長粘度の測定

法には、縮小流動、巻き取り、チューブレスサイフォン、対向ノズル、4 ロールなどを用いる非定常伸長流動法と、定位置ロールあるいはキャタピラーを用いる定常伸長流動法がある。簡便さでは前者が有利だが、精密測定には後者を用いる必要がある。シート成形などでは試料長が 2 次元で変化する 2 軸伸長流動が重要になる。1 軸圧縮による平面伸長流動、あるいは多くの定位置キャタピラーを用いた 2 軸伸長流動の測定法などが提案されている。[各種測定法詳細は新高分子実験学 8, 高分子学会編（共立出版）を参照] [731 頁]