

# 鎖状高分子の物性と熱運動

-高分子物性論の 2 章-

祖父江 寛

鎖状高分子は、マクロブラウン運動の外に鎖員の運動マイクロブラウン運動をなし、それが高分子の融点や転移点に著しい影響を及ぼし、またその機械的性質の一つである弾性にも著しい影響を及ぼす。高分子物性論のうち熱運動に関係の深い移転点の問題と、ある温度範囲で分子の屈曲性高いものに表われる高弾性の問題(ゴム状弾性の問題)とを分子論的立場から統計力学的基礎の下に解明したものがこの解説である。高分子物性論を理解していただく端緒ともなれば幸いである。

## 1. はし が き

物質の性質はそれを構成する分子間の力の特性と、原子や分子の構成要素の熱運動の強さで定まるものである。絶対零度でない限り物質の分子や分子の一部(鎖状高分子の鎖員)は絶えず熱運動をしている。温度の比較的高い時多くの物質は気体で分子間の力は弱く気体分子は熱運動強く互いに衝突しつつ空間を大きな速度(0°Cにおける酸素分子は平均 425m/sec)で走っている。かかる気体運動論によって気体の物性は説明される。かくて物質の巨視的な性質を分子論的立場から解明する統計力学的基礎が生まれ、物性論が導き出された。Boltzmann はわれらの常に見る巨視的状态(物性)は熱力学的一状態であり、あるごく小さい範囲で瞬間的に現われる幾多の微視的状态の平均として表われるものでその実現可能性の多い状態が代表されるものとして、その系のエントロピー  $S$  とその実現可能性の尺度すなわち統計的重率プロバビリティ  $W$  との間には一般に  $S = k \log W$  の関係があるとした。

ただし  $k$  はボルツマン常数で  $k = 1.8804 \times 10^{-16}$  erg/deg, 温度が低下すると熱運動は弱くなり、気体は液体となりさらに温度が低下すると固体となる。液体では分子間距離が近くなり、分子間の力は強く分子の自由な飛行はできなくなり分子間の平均距離を中心として振動しているが、分子間相互位置は容易に置き換え得る。固体になると分子は大体その平衡点に固着され平衡点を中心に僅かの振動を熱運動として行なっているにすぎない。まず固体の最も基準的なものとして分子の整然と配列した結晶をとって考えることにしよう。低分子の結晶は温度を上昇してゆき熱運動をだんだん盛んにするとある温度で急に融解して液体に変わる。この温度がいわゆる融点 Melting Point で、この点では結晶固体と液体とが熱力学的に平衡状態にあり、固体と液体の自由エネルギーは等しい。

したがってこの変化はエントロピー変化のみで結晶がとけて液体になる際に吸収する熱すなわち熱含量エンタルピーの増加  $\Delta H$  は融点  $T_m$  とエントロピー増加  $\Delta S$

との積である。

$$\Delta H = T_m \Delta S \dots\dots\dots (1)$$

固体 1g の融解で起こる最大仕事はその時の圧力と容積増加との積で全エネルギー変化はこの仕事から融解熱  $\Delta H$  を引いたものに等しい。すなわち

$$U = p(V - V') - \Delta H \dots\dots\dots (2)$$

ただし  $U$  は全エネルギー変化、 $p$  は圧力、 $V$  は液体の比容、 $V'$  は固体の比容である。 $p$  が小さければ外部の仕事  $p(V - V')$  は事実上は無視できるから温度によるこの変化は

$$-\frac{dU}{dT} = \frac{dH}{dT} = C' - C'' \dots\dots\dots (3)$$

ただし  $C'$  と  $C''$  はそれぞれ液と固体のこの物質の比熱である。 $p(V - V')$  を  $A$  とすれば  $A - U = T(dA/dT) = \Delta H$

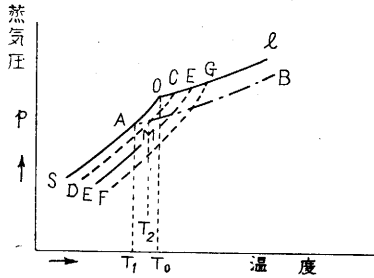
$$\therefore \Delta H = T(V - V') \frac{dp}{dT} \dots\dots\dots (4)$$

$$\therefore \frac{dT}{dp} = \frac{T(V - V')}{\Delta H} \dots\dots\dots (5)$$

融解し液体になる時容積が増加し、 $V - V'$  が正である場合には温度増加 ( $dT$  が正) とともに圧が増加し、融点は上昇する。これに反し融解で収縮する場合は融点は降下する。多くの固体の融解では  $dT/dp$  は正であるが氷の融解のように氷の容積が水の容積より大きな場合は  $dT/dp$  負で外圧 1 気圧の変化により融解点が  $-0.0076$  度変化する。すなわち融解点が圧を加えることにより、 $0.0076$  度/気圧 だけ降下する。

物質中に固体で数種の状態が知られているものがある。いわゆる Polymorphism である。普通の硫黄の結晶は斜方晶系に属するがこれを融解して急冷すると単斜晶系の針状結晶を生ずる。しかし、常温に放置するとまた徐々に斜方晶系に帰る。結晶型の変化は容積の変化となつてあらわれる。斜方晶系硫黄が単斜晶系硫黄に変ずるのは  $95.4^\circ\text{C}$  で、この温度以上では単斜硫黄が安定で、以下では斜方硫黄が安定である。液体から固体に変ずる融点も転移点 (Transition Point) であるが、このように結晶型の変ずる温度もこの物質の転移点である。今がら

スのような固溶体(Solid Solution)を考えれば、固体溶媒に溶解した溶質の濃度により固溶体は蒸気圧を異にするはずである。固溶体が融解して溶液となり、また溶液が凝固して固溶体を生ずる場合も固相、溶相との蒸気分圧が同一になる点が融解点であるから、各温度に対する蒸



第 1 図

純粋溶媒より蒸気圧低く、*AB* はある濃度の液体溶液の蒸気圧曲線であるとするこの溶液から純溶媒が結晶して分かれる場合にその結氷点は *A* 点になる。その温度は  $T_1$  で常に  $T_1$  は  $T_0$  より低い。しかるにある固溶体が結晶すると考える時は分離する固溶体が溶質と含むこと少ない場合は蒸気圧降下はなほ小さく *CD* 曲線となり、*AB* と *CD* の交点 *M* が凝固点となりその温度  $T_2$  は  $T_1$  よりも少し高いが、 $T_0$  より低い。しかし分離固溶体が溶質に豊むものならば *FG* 曲線のように凝固点は  $T_3$  となり  $T_0$  より高くなる。

溶液の組成がそのまま固溶体となり、固溶体の蒸気圧曲線が *EE* のようになれば *AB* と *EC* の交点が凝固点に相当する。かかる凝固点も転移点の一つである。普通固体には無定形 Amorphous な固体と結晶形 Crystalline な固体とがある。無定形固体とはガラスのようなものでこれを熱すれば一定の融解点を示さず徐々に粘度を減らし液体に変わる。

ゆえに無定形固体は過冷却液体で高粘度のため固形を保つものと見なし得る。

かく物質は熱運動のはげしき、すなわち温度の上昇によって固体の物性から液体の物性に变化する。すなわち融点は分子運動の束縛が急に大きくなる温度で分子運動の凍結点とも考えられる。パラフィン系列のような重合同族列の融点は分子量の増大とともに上昇し一定値に取れんする。その取れん値の融点を  $T_m$  とし、数平均重合度  $\bar{P}_n$  のポリマーの融点を  $T_m$  とすればこれらの間には Flory\* によって次式の関係がある。

$$1/T_m - 1/T_m^0 = (R/\Delta H_u) (2/\bar{P}_n) \dots\dots\dots (6)$$

ただし  $\Delta H_u$  は反復単位についての融解熱

高分子における結晶状態は三次元的規則性を有している点で低分子の結晶と同様であるが、巨視的な単結晶はほとんど出来ず長さの異なる高分子鎖が、互いに平行を保って束をなし、個々の分子は十分伸長しているか、ある

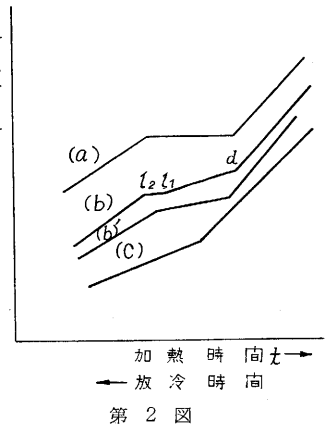
蒸気圧を示した第 1 図で *O* 点が融解点で、*Ol* は液体の蒸気圧曲線、*OS* は固体の蒸気圧曲線である。溶液の蒸気圧曲線は

いはやや拡がりの少ない螺旋状の形をとり、隣接分子軸が平行するばかりでなく、隣接する鎖単位の置換基も横に層をなして整列して格子を形成しているが、鎖端は不揃いである。高分子ミセル構造説の房状説によれば結晶領域を出た鎖端は配列がだんだんに乱れて、いわゆる lateral order が低くなって無定形領域を形成する結晶性の高い高分子でも決して完全には結晶しないで無定形領域内に微結晶ミセルが埋められた状態の固体となっている。融解点以下の温度で固体状態をなし結晶と無定形との両領域が存在する時、結晶領域では分子のマクロブラウン運動はもちろんのこと凍結されている上に鎖員のミクロブラウン運動も束縛され凍結されているが、無定形領域ではマクロブラウン運動は凍結されていてもミクロブラウン運動の自由度が残存して分子鎖は蛇行形運動をなす温度範囲がある。しかし、このミクロブラウン運動までも凍結される温度になると比容の温度による変化や動的粘弾性、核磁気共鳴等の物性が急変する、この点の温度を二次転移点(ガラス転移点)という。

非晶性高分子鎖で屈曲しやすく糸まり状にまとまった状態を最も安定とする高分子の一群があり、この高分子物は高弾性でゴム状弾性を発揮する鎖状分子でミクロブラウン運動が活発で主鎖結合の結合回転が自由であれば鎖状分子は曲がりくねって random coil の糸まりのように分子はまとまった状態をとろうとする。どのくらいまとまったかを鎖の一端から他端までの距離で測ることとし、この  $r$  がどんな統計的分布をしているかによって鎖状分子のエントロピーが判る。外力によって変形された鎖状分子は熱運動によって確率論的に最もとり易い曲がりくねった形態、すなわちエントロピー最大な形態にもどろうとしてゴム状弾性が発現する。ゴム状弾性はエントロピー変化に対応する弾性で統計力学理論によって解明されている。いま高分子物性論のうちエントロピーに関係の深い転移点の問題とゴム状弾性の問題とをとりあげてここに述べることとしよう。

2. 転 移 点 (融点 二次転移点)

前述のように、結晶を加熱して温度を上昇してゆき熱運動を盛んにした時急に融解して固体から液体に変わる温度、融点も転移点であり、結晶型の変わる温度も転移点の一つであり、固溶体が融解して溶液に変わる温度も転移点であり、過



第 2 図

\*P. J. Flory 著 岡 金丸訳「高分子化学」高分子における相平衡 517頁 丸善

冷却液とみなされる無定形固体が融解する温度も転移点である。物体を一定速度で加熱または冷却してゆき、温度の時間的変化を示す第2図のような曲線を作り、その曲線の急激な折れ曲がりを示すことによって物体の相の変化や転移を見出す方法を熱分析 Thermal Analysis という。純物質の低分子結晶では第2図 (a) のような加熱曲線が得られ温度の上昇が一時停止し、上昇速度が融解とともに零となり、融点で融解し、融解が終わると上昇が速くなる。この水平部では物質は融解熱 (エンタルピー増加) を吸収している。この水平部の温度  $T_m$  が融点であり、エンタルピー増加  $\Delta H$  はエントロピー増加  $\Delta S$  と(1)式の関係がある。

$$\Delta H = T_m \Delta S \dots \dots \dots (7)$$

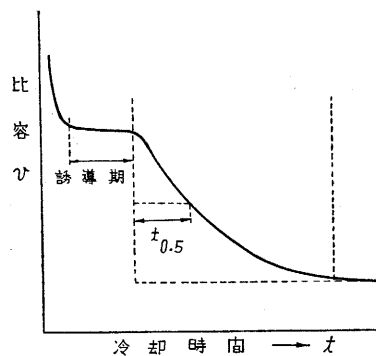
純物質でなく他成分を含む固体の場合には第2図 (b) のように折れ目の間で若干の温度上昇がゆるく現われる。たとえば A に B が少し溶解した合金 (溶液) を放冷すると溶液の結氷点は溶媒 A のそれより降下するから、合金が凝固する時純粋な A に結晶温度より少し低い点まで冷却して A が結晶し始め残液相は B が濃くなるからさらに結氷点が降下し、かくて水平でなく降下部  $dl_1$  を生ずる。しかし結晶の出来る時発熱するから、傾斜は一般に緩慢になる。かくて A および B の結晶が同時に晶出する濃度と温度になると温度が一定となり ( $l_2, l_1$ )、共融点になり共融合金が固化して温度が降下する。共融合金組成の合金では (a) 曲線と同様になる。共融合金を作らない固溶体の冷却曲線は水平部がなく (b') のようになる。ガラスのように固溶体が冷却して結晶の析出もなく固化する場合には第2図 (c) 曲線のようになる。

高分子においても同様な現象が見られるが折れ曲がり鋭さをかき明瞭でない場合が多い。高分子物では巨視的な単結晶は得られてないし、その上完全には結晶しない。すなわち準微視的結晶ミセルが無定形母固溶体中に埋められた構造である。なお微結晶ミセルは完全な結晶格子でなく、いわゆる巨大分子格子 (Makromolekular Gitter) で分子末端がそろっていない。非晶領域においても配列性の種々な段階が連続的に存在し、いわゆる Lateral Order なる概念を形成せしめている。完全な無定形無配列な固溶体過冷却液体と完全な結晶との間に各種の中間型の状態があり、それが結晶領域の形成条件に依存して得られる。溶融状態の高分子を融点よりはるかに低い凍結温度へ急冷するならば、得られた固体には僅かなぼやけた X 線干渉縞が観測されるに過ぎず、隣接鎖間の格子間隔の観測は困難である。これは過冷却固体と同様な X 線図である、ところが融解高分子を冷却し固化後その融解温度よりあまり低くない温度でなますか、または融解温度の近くで長時間かかって結晶ができるような状態に長くおこしてから冷却固化させると、その固体の X 線

干渉縞は鋭くなり、結晶化を示す X 線図が得られる。それは分子配列の秩序性が高くなり、微結晶ミセルの大きさや数の多くなったことを示すものである。無定形で無配列の高分子鎖と秩序正しい配列の高分子鎖 (ミセル) とが共存し、また中間の秩序性のものが得られることを考慮すれば、秩序性の度合 Order の完全なスペクトルが存在し、Lateral Order の存在が高分子ミセル構造で典型的な事柄であると結論してよいであろう。高分子における結晶化の過程は複雑であって高分子のモノマー単位は他の単位と無関係に自由にミセルの成長しつつある中に入ることは許されず、ミクロブラウン運動によって整然と束ねられなければならぬ。したがって結晶核に隣る単位が並行にならぶには相当長い時間を要し、ミセル成長は遅い過程である。結晶と過冷却液体固相との中間型の諸状態は一種の準安定状態と考えられる。結晶化時間または結晶速度の逆数は過冷却によって生ずる結晶化推進力とミクロブラウン運動の減衰とのかねあいが影響を与えるであろう。高分子を融点よりやや高い温度 (20~30°C 高い温度) の加熱浴中で融解し、融点と二次転移点との間の一定温度の浴中で冷却すると、結晶化の誘導期がすぎるとともに結晶化が起きる。融解状態から冷却固化と結晶とが同時に起きるような結晶化速度大な場合は測定困難であるが、冷却により一度過冷却液体固相の状態から結晶化する場合には結晶化速度が測定できる。

高分子の固相→液相への融解や無定形無配列固相から結晶への転移のような転移現象は比容積の変化を伴うから、比容積を温度の函数としてディラトメーター膨張計で測定すれば都合よく転移点が観測される。

融点より少し高い加熱浴中で融解した高分子液体を融点と二次転移点との間の一定温度の浴につけ冷却した場

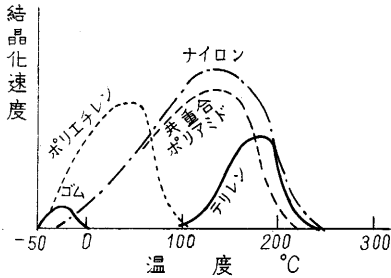


第 3 図

合に比容積の変化を冷却時間の変化とともに追跡すると第3図のような曲線が得られる。

結晶化の誘導期が終わって結晶化が始まり結晶化進行するとともに比容は結晶の比容に近づく。この結晶化曲線において結晶化による全容積減少の半の容積減少までの時間 (half time)  $t_{0.5}$  の逆数は結晶化速度の尺度とな

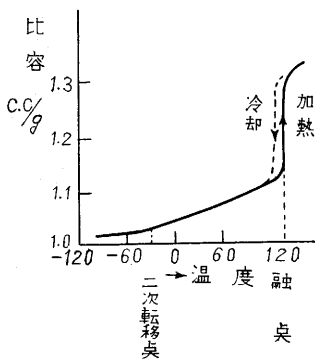
る。数種の高分子のかかる結晶化速度を温度を横軸として示すと第4図のようになる (Morgan\* による)。Morgan ら\*\* テリレンの結晶化速度が融解温度を変えて 234.5°C および 108°C で結晶化させた時にかに変化するかを研究し、融解温度が高いほど結晶化速度は遅くとくに 234.5°C で結晶化させた場合にはこれが顕著であることを示した。



第4図

高分子の固相→液相転移・融解は比容の激変を伴うから、一定量の高分子の体積を温度変化とともに測定すればよく観測される。しかし二次転移点の前後においては熱膨張率が異なるからこの二次転移点も膨張計により温度の函数として体積を測定して決定できる。

二次転移点以下の温度に保たれている高分子固体を徐々に加温して温度を上げてゆくと、第5図に示すように最初は緩慢な比容の増加であるが二次転移点から急にや



第5図 ポリエチレンの比容温度線

や急な比容の増加を示すようになり、さらに加熱が進行し、融点に達すると比容が急増して固体比容から液体比容に飛躍し、その後は液体の熱膨張を示す。図はポリエチレンの比容温度曲線である。

第2図のような温度一加熱時間曲線に

において一次転移点の融点では、転移の際エンタルピーの変化を伴い融解熱 (転移熱) を吸収する。しかしこの転移における二つの折れ目の間隔 (水平部の長さ) は転移熱の大きさを表わす。一方二次転移点 (ガラス転移点) における転移ではエンタルピー変化速度すなわち比熱が変化するのみで傾斜が急変するのみで折れ目のみで階段的变化はない。第5図の比容-温度曲線でも融点では比容と熱膨張率の飛躍的变化があるが二次転移点は比容の傾斜、熱膨張率が変化するのみで比容の飛躍的变化は見られない。すなわち二次転移点の前後で比熱や熱膨張率

は変化するがエンタルピーや比容などの熱力学的量の不連続的变化はない。

二次転移点は加熱速度によって異なってくるから加熱の時間的尺度と分子運動に要する時間 (緩和時間) とが同程度になる温度と考えることもできる。鎖状高分子のミクロブラウン運動のように鎖軸が C-C ならば C-C 軸のまわりの回転による分子運動と考え、純然たる弾性的な運動とすれば、高弾性の緩和時間遅延時間と加熱の時間尺度 time scale  $t_g$  が大体等しくなる温度がガラス転移点となり、この温度は当然脆弱点 brittle point  $T_m$  と等しい。しかし分子運動による変位は弾性的のもののみでなくて粘性流動的な分子間の迂りによっても起こる。この粘性流動的な変位の大きさが一定の値に達する温度すなわち等粘性温度をガラス転移点とすることもある。後者の考えの下に過冷却ガラス状固体から温度をあげてゆく場合のこの容積の急に変わる点、すなわちガラス転移点を Boyer ら\*は次のように考えた。すなわち比較的平行に並んだ固体の分子が温度をあげてゆくにたがってミクロブラウン運動で屈曲し、分子間距離が拡大し徐々に比容を増すが、ある程度以上分子間距離が大きくなるとそれ以上では分子間横りが可能となり泳出して急に比容の増大が急になると考えた。このように測定の時間尺度で流動が観測される温度を転移点とすれば、溶融の場合の溶融粘度と分子量の関係式がガラス転移点でも適用できるから、ガラス転移点  $T_g$  にて粘度  $\eta$  が一定として

$$\ln \eta = \text{const.} = A + B M^{1/2} + C/T_g \dots \dots \dots (8)$$

が成立するはずである。  $A' = (\text{const.} - A)/C$ ,  $B' = B/C$  とすれば、

$$1/T_g = A' - B' M^{1/2} \dots \dots \dots (9)$$

となる。これはガラス転移点  $T_g$  が分子量の増加につれ増加することを説明するが  $T_g$  が極限值に近づくことは説明し得ない。

Fox, Flory\*\* はポリスチレンの分子量の異なるもののガラス転移点を測定し、次の関係式を得た。

$$T_g = 100 - 1.7 \times 10^5 / M \dots \dots \dots (10)$$

また  $T_g$  以下と以上との容積が次式で与えられることを示した

$$T > T_g, V = A + 5.5 \times 10^{-4} T + 53/M \dots \dots \dots (11)$$

$$T < T_g, V' = B + 2.5 \times 10^{-4} T \dots \dots \dots (12)$$

すなわち  $T < T_g$  では分子によって占められる部分の膨張による部分のみが温度に依存し分子量  $M$  に無関係であるが、  $T > T_g$  の温度では過冷却液で余分の膨張を示し、空孔 (自由) 容積による膨張があると考えられ、その自由容積は  $V_f = V - V' = A_f + (5.5 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-4}) T + 53/M$  で与えられる。いまある一定自由容積に

\*L.B. Morgan; J. App. Chem., 4, 160, (1954)  
\*\*A. Kellen, G.R. Lester, L.B. Morgan; Phil. Trans, Roy. Soc., London., 2471 (1954).

\*R.F. Boyer, R.S. Spencer, J. Appl. Phys., 15, 594, (1945)  
\*\*J.G. Fox, P.J. Flory, J. Appl. Phys., 21, 581, (1950)

	融点 $T_m$	二次転移点 $T_g$	その他の転移点
		°C	
ポリエチレン	高压法	105~115	-21~-24
	低压法	132	
	中圧法	138	
ポリプロピレン (isotactic)	160~170	-35	
ポリブテン-1	126~128	-42	
ポリペンテン	75~80	-50	
ポリイソブチレン		-65~-77	
ポリブタジエン 1,2 (iso)	120	-45	
" 1,2(syndio)	154		
" 1,4(trans)	135		
ポリスチレン (iso)	230	80~100	
ポリエチレンアジペート	50	-70	
ポリテトラメチレンアジペート	56		
ポリテトラメチレンセバケート	79	-75	
ポリヘキサメチレンテレフタレート	160.5		
ポリエチレンテレフタレート	264	67(無定) 81(結晶)	-140
ポリエチレン 1.5ナフタレート	230		
ポリアクリロニトリル		80~100	
ポリ2ブテン 1,4 ジオールセバケート	cis	59	-40
	trans	69	
ポリ2ブテンヘキサメチレンウレタン	cis	135	-35
	trans	176	-44
ポリ2ブテンヘキサメチレンウレタン	150	-45	
ゴム	28	-65~-75	
グッタペルカ	74	-53	
ポリビニルイソブケルエーテル	115	-20	
ポリビニルアルコール	220~240	68~85	
ポリクロロブレン (1,4 trans)	80	-50~-70	-80
ポリジメチルシロキサン	-58	-123	
ポリ塩化ビニリデン	190	-18	
ポリクロロトリフルオロエチレン	210	45~52	
ポリテトラフルオロエチレン	327	-113	
4.6 ナイロン	295		
2.10 "	254		
4.8 "	250		
6.6 "	265	-65	30-49, -150
6.10 "	213		
6- "	223		
7- "	223		
10- "	175~177		
ニトロセルロース (トリ)	>700	53	
トリアセチルセルロース		(30, 105)	

なった時の温度を  $T_g$  とすれば

$$V_f = \text{const} = A_f + 3 \times 10^{-4} T_g + 53/M \quad \dots\dots\dots (13)$$

$M = \infty$  の時の  $T_g$  を  $T_{g\infty}$  とすれば  $V_f = \text{const} = A_f + 3 \times 10^{-4} T_{g\infty}$

$$\therefore T_g = T_{g\infty} - (53/M) / 3 \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$= T_{g\infty} - 1.8 \times 10^{-5} / M \quad \dots\dots\dots (15)$$

となる。ポリスチレンについては  $T_{g\infty} = 100^\circ\text{C}$  として大体実験値とよく一致する。

いま各種高分子の融点と二次転移点 (ガラス転移点) を示せば上表のようになる。

### 3. ゴム状弾性

ゴム状弾性は前述のようにエントロピー変化に対応する弾性である。両端を  $x$  距離に保った時、屈曲性の鎖は外界と熱平衡にあってブラウン運動で種々の折れ曲がりかたをする。両端を  $x$  距離に保ったこの巨視的狀態に属する微視的狀態 (種々の折れ曲がりかた) の数は  $W(x)$  で与えられ、そのエントロピー  $S$  は

$$S = k \log W(x) \quad \dots\dots\dots (16)$$

で与えられる。したがって両端を  $x$  につかまえておく力  $K$  は

$$K = -kT \frac{\partial \log W}{\partial x} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$= \frac{nkT}{2x_{\max}} \log \frac{x_{\max} + x}{x_{\max} - x} \quad \dots\dots\dots (18)$$

$n$  は鎖員数,  $x_{max}$  は  $x$  の最大値で鎖員の長さを  $a$  とすれば  $x_{max}=na$  となる。

ゴム状弾性の統計力学的理論は 1934 年頃から Guth, Mark, Kuhn 等によって発展せしめられたが Kuhn の理論は最初に定量的理論へ発展せしめた点において今日では歴史的なものとなったとはいえその功績は大きい。

一つの巨大分子の鎖の一端を原点とし他端を  $(xyz)$  の座標の位置においた時、鎖の配位数すなわち熱力学的重率  $W$  は次式であらわされる。

$$W=Ce^{-\frac{3(x^2+y^2+z^2)}{2na^2}} \dots\dots\dots(19)$$

原点に一端を、他を  $(x, y, z)$  におく分子を  $(x, y, z)$  分子というところの  $(x, y, z)$  分子のエントロピー  $-S_{(x,y,z)}$  は次式で与えられる。

$$S_{(x,y,z)} = -\frac{3(x^2+y^2+z^2)}{2na^2} k + C' \dots\dots\dots(20)$$

原点と  $(x, y, z)$  点との間の長さが一つの鎖で実現する確率は  $W$  に比例する。一つの分子がかかる長さにある確率はしたがって  $W$  に比例する。総数  $N_m$  個の巨大分子のうち原点と  $(x, y, z) \sim (x+dx, y+dy, z+dz)$  の間の長さにある分子の数は

$$N_m \left( \frac{3}{2\pi na^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3(x^2+y^2+z^2)}{2na^2}} dx dy dz = N_m P dx dy dz \dots\dots\dots(21)$$

で与えられる。

自然状態におけるエントロピーは次式のようになる。

$$S_0 = N_m \iiint S(x, y, z) P(x, y, z) dx dy dz \dots\dots(22)$$

いま  $x$  方向に全体が  $\lambda$  倍に引き伸ばされ  $y, z$  方向には  $1/\sqrt{\lambda}$  倍に縮んだとすれば、分子は  $(x, y, z)$  分子が相似的にすべて  $(\lambda x, y/\sqrt{\lambda}, 2/\sqrt{\lambda})$  分子になるような変形をする。この状態では微視的状态の数すなわちエントロピーは変わり  $S(x, y, z)$  から  $S(\lambda x, y/\sqrt{\lambda}, 2/\sqrt{\lambda})$  になる。元来の  $(x, y, z)$  分子の分布は (21) で与えられているから、変形後のエントロピー  $S(\lambda)$  は次式となる。

$$S(\lambda) = N_m \iiint S(\lambda x, y/\sqrt{\lambda}, z/\sqrt{\lambda}) P(x, y, z) dx dy dz \dots\dots\dots(23)$$

$$\therefore \Delta S = S(\lambda) - S_0 = -\frac{Nmk}{2} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \dots\dots(24)$$

これによりエントロピー変化が出る。

一般に熱力学の自由エネルギー  $F$  は  $F = E - TS = E - kT \log W$  である。荷重  $K$  で伸びた時の断面積が  $A_0$  とすれば張力  $X_0 = K/A_0$  であり  $K = (\partial F / \partial l)_T$  であるから、

$$X_0 = \frac{1}{A_0} \left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = \frac{1}{A_0 l_0} \left( \frac{\partial F}{\partial l/l_0} \right)_T = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_T \dots\dots(25)$$

ただし  $l_0$  は原長  $l$  は  $\lambda$  倍に伸ばした時の長さであ

る。伸張後の単位断面積あたりの張力を  $X$  とすれば

$$X = \frac{A_0}{A} X_0 = \frac{l}{l_0} X_0 = \lambda X_0 \dots\dots\dots(26)$$

エントロピー変化  $\Delta S$  は (24) で与えられ、 $X_0$  は最初の単位断面積あたりの張力であるから、

$$X_0 = \left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_T / A_0 = -T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T / A_0 = N_m k T \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \dots\dots(27)$$

ただし  $N_m$  は単位体積中の高分子の総数

高分子の分子量を  $M$ , Loschmidt 数を  $N^L$  とすれば密度  $\rho = M/N^L \times N_m$  で  $N_m = \rho N^L / M$  である。これを (27) 式に入れ  $N^L k = R$  とおけば

$$X_0 = \frac{\rho RT}{M} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \dots\dots\dots(28)$$

となる。

$\lambda$  が零に近い初弾性率  $\epsilon_0$  においては  $\Delta S = -\frac{N_m}{2} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \doteq -\frac{3 N_m k}{M}$  であるから

$$\text{ヤング率 } \epsilon_0 = \frac{3\rho RT}{M}$$

が得られる。

Kuhn はさらに分子の形を両端間距離のみならず横のひろがりも考慮して  $\epsilon_0 = 7\rho RT/M$  の式を導いている。この理論に対しては次のような反対がある。マクロブラウン運動は不可能な状態を仮定していたのに分子量  $M$  が現われるのはおかしい。(0.0.0) 分子はエントロピー変化に関係のないはずであったがこの仮定のみではこのような分子数が多いはずである。

久保教授\* は網状構造をとって同形式の式を導くのに成功した。途中を省略して示すと

$$\Delta S(\lambda) = -\frac{\rho R \beta}{2m} \xi_0^2 \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)$$

ただし  $m$  は要素 1 個の分子量、 $\beta$  は  $f(\epsilon) = Ce^{-\beta \epsilon}$  の  $\beta$  で  $\beta = 1/kT$  である。 $\xi_0$  は鎖の縮み度で縮んでいる鎖長に対する要素長  $a$  と要素数  $n$  の積  $na$  の比である。 $\rho$  は密度である。また次式が与えられる

$$X_0 = \frac{2\rho RT \beta}{m} \xi_0^2 \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad X = \frac{2\rho RT \beta}{m} \xi_0^2 \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \\ \epsilon_0 = \frac{6\rho RT \beta}{m} \xi_0^2$$

これらの式で Kuhn の式と異なるのは分子量  $M$  ではなく鎖要素の分子量  $m$  が入っている点である。

このようにしてゴム状弾性は高分子物性論からみごとに解決されている。鎖状分子の熱運動による屈曲の統計的熱力学によって大きな伸度を持つ高弾性体が理論的によく解釈されている。

以上鎖高分子の熱運動に最も関連の深い、高分子物性の二つ、転移点とゴム状弾性を紹介したが、これによって高分子物性論の一端を理解していただけたら筆者の幸甚とするところである。なお書くべきことも多いが予定の頁数を超過したのでこれで筆をおく。(1961. 1. 23)

\*久保五 数物会誌 17 273 (昭 18)