

## 7・1 高分子の弾性率

C1 前問 B2 の解答にある (6) 式を変形すると,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} = f + T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} \quad (7)$$

となる. したがって, 右辺第二項を実験的に観測できる量に変換すればよい.

(4) 式から,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{l,V} = -S\left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_{T,V} = f \quad (8)$$

となるので, マクスウェルの関係

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial l}\right)_{l,V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V} \quad (9)$$

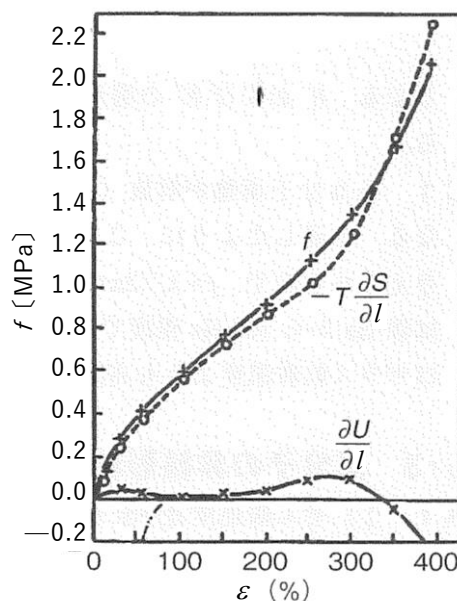
が導かれる. この結果を (7) 式右辺第二項に代入すると,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} = f - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V} \quad (10)$$

となる. したがって, 張力と張力の温度変化を測定すれば, (6) 式第一項, すなわち, 張力に対する内部エネルギーの寄与が分離できる. しかしながら, (10) 式は体積を一定に保つことが条件となっており, 実験的に困難である. そこで, 定圧等伸長率下の張力の温度変化の測定と定積等伸長率下での測定との間には, 近似的に次式が成立することを用いれば,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} = f - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\alpha,P} \quad (11)$$

となり, 実験が容易となる. ここで  $\epsilon$  は伸長率 (ひずみ) である. 上図はここで述べた方法に基づき, ゴムの張力をエネルギー項とエントロピー項に分離した例である.



## 7・2 高分子の粘弾性現象論

**C1** ある分子運動が解放（降温過程では，凍結）されると，動的損失弾性率はピークとなる．前問 B2 の解答より，このとき  $\omega\tau$  は 1 である．角周波数  $\omega$  は周波数  $f$  を用いて  $2\pi f$  で与えられるので， $f = 1/(2\pi\tau) = 1.6 \text{ mHz}$  となる．通常の粘弾性測定装置の周波数範囲は数 Hz から 100 Hz 程度である．このため，粘弾性測定による  $\alpha$  過程のピーク温度はガラス転移点よりも高温となる．

## 7・4 高分子の粘弾性の分子論

**C1** 管モデルにおいては全セグメントは管に沿って運動するので, セグメントベクトル  $\mathbf{u}$  について以下の式が成り立つ.

$$\mathbf{u}(n, t + \Delta t) = \mathbf{u}(n + \Delta n, t)$$

ここで  $n$  は鎖に沿ったセグメントの位置を示す座標,  $t$  は時刻である. この関係から, 7・4 節例題 1 の (1) 式の応力表式に従って応力を計算するため, まず (2) 式の配向関数  $S$  を求める.

$$\begin{aligned} S(n, t + \Delta t) &= \frac{1}{a^2} \langle u_x(n, t + \Delta t) u_y(n, t + \Delta t) \rangle = \frac{1}{a^2} \langle u_x(n + \Delta n, t) u_y(n + \Delta n, t) \rangle \\ &= S(n + \Delta n, t) \end{aligned}$$

両辺を展開すると,

$$S(n, t + \Delta t) = S(n, t) + \Delta t \frac{\partial S}{\partial t} + O(\Delta t^2)$$

$$S(n + \Delta n, t) = S(n, t) + \langle \Delta n \rangle \frac{\partial S}{\partial n} + \frac{\langle \Delta n^2 \rangle}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial n^2} + O(\Delta n^3)$$

鎖は管に沿って前後に等確率で動くため  $\langle \Delta n \rangle = 0$  である. また時間  $\Delta t$  の間に (管に沿って一次元的に) 運動する長さはセグメントの大きさを  $a$  とすると  $a^2 \langle \Delta n^2 \rangle$  となるので, 7・4 節の問題 A1 の管に沿った運動の拡散定数  $D_c$  により,  $\langle \Delta n^2 \rangle = 2D_c \Delta t / a^2$  と書ける. これらの式より,

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{D_c}{a^2} \frac{\partial^2 S}{\partial n^2}$$

の拡散方程式を得る. 末端の運動は自由であるから境界条件として  $S(0, t) = S(N, t) = 0$ , また時間に対する境界条件を与えるために, 時刻  $t = 0$  でステップ変形を加えたとき,  $S(n, 0) = S_0$  とする. これらの境界条件のもとで  $S(n, t)$  を求めると,

$$\begin{aligned} S(n, t) &= S_0 \sum_{p=\text{奇数}} \frac{4}{p\pi} \sin\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_d}\right) \\ \tau_d &= \frac{N^2 a^2}{\pi^2 D_c} = \frac{\zeta N^3 a^2}{\pi^2 k_B T} \end{aligned}$$

となる. 7・4 節例題 1 の (1) 式で表される応力表式に, 得られた配向関数を代入すれば目的の式を得る.

## 7・6 誘電率, 圧電性, 強誘電性

C1 双極子モーメントに電場が印加されたときのポテンシャルエネルギーは, 電場とのなす角を  $\theta$  とするとき,  $-\mu E \cos \theta$  となる. 配向がボルツマン分布に従うとき, 分布関数 ( $\theta$  の角度をもつ確率を示す関数)  $f(\theta)$  は

$$f(\theta) = \frac{e^{\mu E \cos \theta / (k_B T)}}{\int_0^\pi e^{\mu E \cos \theta / (k_B T)} 2\pi \sin \theta d\theta}$$

よって,  $\langle \cos \theta \rangle$  は次のように計算される.

$$\langle \cos \theta \rangle = \int_0^\pi f(\theta) \cos \theta 2\pi \sin \theta d\theta$$

ここで,  $y = \mu E \cos \theta / (k_B T)$  とおくと  $dy = -\mu E \sin \theta / (k_B T) \times d\theta$  なので

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta \rangle &= \frac{-2\pi \int_x^{-x} (ye^y/x^2) dy}{-2\pi \int_x^{-x} (e^y/x) dy} = \frac{(\frac{1}{x^2}) \int_{-x}^x ye^y dy}{(\frac{1}{x}) \int_{-x}^x e^y dy} \\ &= \frac{(\frac{1}{x^2}) \{xe^x + xe^{-x} - (e^x - e^{-x})\}}{(\frac{1}{x})(e^x - e^{-x})} = \coth x - \frac{1}{x} \end{aligned}$$

となる. ただし,  $x = \mu E / (k_B T)$  とした. 与えられた近似を用いると配向分極は次のようになる.

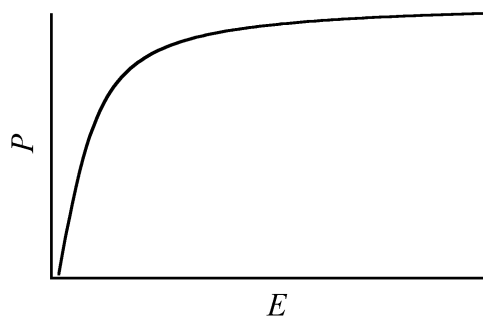
$$P = N\mu \langle \cos \theta \rangle = \frac{N\mu^2 E}{3k_B T}$$

$P = \alpha_d E$  より,  $\alpha_d = N\mu^2 / 3k_B T$  が示された.

本問では電場が小さい極限での近似を用いたが, 電場が大きくなったときには

$$P = N\mu L(\mu E / k_B T)$$

と表され ( $L(x)$  は Langevin 関数), 図に示すように電場とともに配向が飽和する様子 (Langevin 関数の特徴) がみられる.



C2 与えられたモデルの運動方程式は以下のように表される.

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = -kr - \eta \frac{dr}{dt} + qE$$

左辺が慣性項, 右辺第一項が弾性項, 第二項が粘性項である. ここで, 粘性の効果がいかに大きく, 慣性項が無視できると仮定すると,

$$kr + \eta \frac{dr}{dt} = qE$$

となる．電場  $E$  を代入し，位置  $r$  を  $r(t) = r^* \exp(i\omega\tau)$  とおくと，次式のようになる．

$$r^* = \frac{qE_0/k}{1 + i\omega\eta/k}$$

ここで，分極は  $P = qr^*$  と書けるために，(1) 式から誘電率は，

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 + \frac{q^2/k}{1 + i\omega\eta/k}$$

となり， $\Delta\varepsilon = q^2/k$ ， $\tau = \eta/k$  とすれば Debye の分散式が導かれる．

上記の解法において慣性項を無視した．この近似により緩和型の分散式が得られている．しかし，電子分極やイオン分極では粘性の効果が大きくないために，慣性項が影響する．慣性項を入れて，運動方程式を同様に解くと，共鳴型の分散式を得ることができ，慣性項の効果の有無が共鳴型と緩和型の違いとなる．

## 7・7 高分子の電子状態

C1 1) ポテンシャルの端が節となるように立つ波が許容される電子の波である。このため、波長 $\lambda$ は長いほうから順に  $2L$ ,  $L$ ,  $2L/3$ ,  $\dots$  であるので,  $2L/i$  と表される。よって, 電子系のエネルギーは次のように表される。

$$E_i = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2 i^2}{8mL^2}$$

2) 一つのエネルギー準位には二つの電子を入れることができるため, 電子の詰まった HO 準位は  $E_n = h^2 n^2 / 8mL^2$ , LU 準位は  $E_{n+1} = h^2 (n+1)^2 / 8mL^2$  となる。よって, HO 準位と LU 準位のエネルギー差は次のように表される。

$$\Delta E = \frac{h^2 (2n+1)}{8mL^2}$$

3) 2) のエネルギー差に相当する光の波長は  $hc/\lambda = h^2 (2n+1) / 8mL^2$  から,

$$\lambda = \frac{8mcL^2}{h(2n+1)} = \frac{190n^2}{2n+1} \text{ [nm]}$$

$n=3$  より  $2.4 \times 10^2 \text{ nm}$  となる。

4) 次にエネルギーの小さい  $m-l$  = 奇数の条件を満たす候補は, ①  $l=n$  (HO)  $\rightarrow m=n+3$ , ②  $l=n-2 \rightarrow m=n+1$  (LU), ③  $l=n-1 \rightarrow m=n+2$  である。①における遷移に関わる準位間のエネルギー差は  $\Delta E = h^2 [(n+3)^2 - n^2] / 8mL^2$ , ②における準位間のエネルギー差は  $\Delta E = h^2 [(n+1)^2 - (n-1)^2] / 8mL^2$ , ③における準位間のエネルギー差は  $\Delta E = h^2 [(n+2)^2 - (n-1)^2] / 8mL^2$  となる。エネルギーが低いのは②であるため, これが三つの候補のなかでは波長が最も長く,

$$\lambda = \frac{8mcL^2}{h(6n-3)} = \frac{190n^2}{6n-3} \text{ [nm]}$$

$n=3$  より  $1.1 \times 10^2 \text{ nm}$  となる。

## 7・8 高分子の導電性

C1 電流密度は電気変位から次式のように求めることができる.

$$\frac{d\mathbf{D}}{dt} = \mathbf{J}$$

電気変位は  $\mathbf{D} = \epsilon^* \mathbf{E}$  であるので, 角周波数  $\omega$  の正弦波電場  $\mathbf{E} = E_0 \exp(i\omega t)$  を印加した場合には, 次式のようになる.

$$\mathbf{J} = \frac{\epsilon^* d\mathbf{E}}{dt} = i\omega \epsilon^* \mathbf{E}$$

よって,  $\sigma^*(\omega) = i\omega \epsilon^*(\omega)$  の関係が示された.

一つの誘電緩和 (緩和強度  $\Delta\epsilon$ , 緩和時間  $\tau$ ) と直流導電率  $\sigma_0$  をもつ場合, その複素誘電率は以下のように表される.

$$\epsilon^* = \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau} + \frac{\sigma_0}{i\omega}$$

直流導電率に起因する第二項は複素誘電率の虚部に現れ, 低周波域で発散する. したがって, 誘電緩和の虚部のピークはこれに隠され, 観測が困難となる.

## 7・9 高分子の屈折率

C1 (1) 式において温度  $T$  に依存しない部分を

$$\kappa = \frac{1}{3\epsilon_0} \frac{N_A}{M}$$

とおき  $T$  で偏微分すると,

$$\frac{6n}{(n^2+2)^2} \frac{\partial n}{\partial T} = \kappa \left( \alpha \frac{\partial \rho}{\partial T} + \rho \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) \quad (3)$$

$\kappa$ を用いて (1) 式と (3) 式を組み合わせると,

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial T} + \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial T} \right) \approx - \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n} \beta \quad (4)$$

ここで,

$$\beta = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$$

は体積膨張率である. 高分子の  $n$  と  $\beta$  はともに正であることから, (4) 式から  $dn/dT$  は負であり, 屈折率は一般に温度とともに低下する. ここで, (4) 式の最後の項の  $n$  を含む部分は  $n$  に対して単調に増加する関数なので,  $|dn/dT|$  を増大させるためには, 屈折率  $n$  を高くするか, または体積膨張率  $\beta$  を増加させることが有効である.  $|dn/dT|$  の大きなポリマーは, 屈折率の温度依存性を利用した熱光学スイッチの材料として有用である.

## 7・10 高分子の複屈折

**C1** まず繰返し単位あるいはセグメント単位での分極率の異方性 $\Delta\alpha$ がゼロとなるような高分子が合成できれば, 延伸により分子鎖が配向しても複屈折性は示さない. そこで, 正の複屈折性を示すポリカーボネートの側鎖に長鎖アルキル基やベンゼン環を導入し, 主鎖に垂直な方向の分極成分を増大させることによって複屈折の低減が図られた (S. Shirouzu, K. Shigematsu, S. Sakamoto, T. Nakagawa, and S. Tagami, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 801 (1989)). しかし, 実際には, 配向状態において複屈折を完全にゼロにすることは困難である. 汎用高分子のモノマーは立体的に異方的な構造をもつため, 分極率も異方的となる. そこでまず考案されたのが, 正と負の複屈折性を示す2種以上の高分子のブレンドにより配向複屈折を低減する方法である (H. Saito and T. Inoue, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **25**, 1629 (1987)). 具体的には, PMMA/PVDF = 80 : 20, PMMA/p(VDF<sub>42</sub>-TrFE<sub>58</sub>) = 90 : 10, PMMA/PEO = 65 : 35, PS/PPO = 65 : 35 (wt/wt) などのポリマーブレンドが非複屈折性となることが報告されている. このような組み合わせは, ホモポリマーの固有複屈折が反対符号 (正/負) であり, かつ配向複屈折がゼロとなる混合比においてポリマー成分同士が相溶であることが必要である. ついで, 正と負の複屈折性を示す2種以上の高分子の共重合が検討され (小池康博, 光学, **20**, No.2 (1991)), たとえばメタクリル酸メチル (MMA) : トリフルオロメタクリル酸エチル (3FMA) = 44 : 56, MMA : メタクリル酸ベンジル (BzMA) = 82 : 18 (wt/wt) で共重合することにより, 非複屈折性となることが報告されている.