資 料

ガラス転移 UDC 667.613:532.135

Glass transition

井 上 幸 彦*

INOUE Yukihiro

1. 粘 性

1.1 粘性流れ

ずり応力が十分小さいときの流体のずりは粘性流れ（あるいはニュートン流れ）と呼ばれ、つぎの関係式がなりたつ（図1）。

$$S = \eta \frac{dv}{dy}$$

S : ずり応力 (dyne/cm²)

$v = dx/dt$: 流速 (cm/sec)

$g = dv/dy$: 速度こうばい, またはずり速度 (sec⁻¹)

η : 粘性係数 (poise = g/cm, sec)

図1 粘性流における速度分布

液体の近距離の構造は固体に似ているが、最も近接した分子の配列すら不完全で、大きな距離はなれると相対的に全く無秩序である（図2）。そして分子の充テンの不連続な穴 (hole) が考えられ、温度とともに穴の数を増し、局部的にも不規則になる。熱膨張とは穴を増すことである。穴の隣の分子が穴に飛びこんで、後に別の穴を残す過程が拡散である（図3）。拡散では分子の飛躍はすべての方向に等しい

図2 液中の任意の分子のまわりの密度分布

W : いろいろの距離に他の分子の中心を乱す確率

図3 分子球の充テン間隙 (hole) の説明

度数でおこるから、正味の物質の移動はないが、外力下の流れでは、力の作用する方向への飛躍が多くなり、正

味の移動がおこる。分子がその安定位置（ポテンシャルエネルギーの谷底, 図4参照）からエネルギー障壁を越え

て次の安定位置まで飛躍するには活性化エネルギーが必要である。流動の活性化エネルギーは拡散のそれと同じオーダーの大きさである。液体では真の飛躍過程の活性化エネルギーは小さく、温度上昇による流動性の増大は主として膨張, すなわち穴の増加による。穴を作るに要するエネルギーは凝集エネルギーの1/3~1/4である。1/1に対応しないのは上述の“hole”説が便宜的なもので、一部の配列がより大きな体積をもつ他の配列に変わりをわりやすく説明したに過ぎないことを意味する。

Andrade の粘度式

$$\eta = Ae^{E/RT}$$

$$\ln \eta = \ln A + E/RT$$

(1)

A : 定数, E : 活性化エネルギー, R : ガス定数

T : 絶対温度

に対して Doolittle¹⁾ は自由体積に立脚した粘度式を提案している。

$$\ln \eta = \ln A + Bv_0/v_f$$

(2)

A, B : 定数 ($B \approx 1$), v_0 : 液体の比容 v と T の関係曲線を 0°K に外挿した値 (固体のように充テンした分子の比容を意味する), $v_f = v - v_0$: 自由体積

鎖状炭化水素では炭素数8までは E は蒸発熱の1/4であるが、それ以上炭素を増してもそれほど E を増さなくなり、炭素数が20~30になると一定値 (7~8 Kcal/mol) に収束することから、長鎖分子は C 数 20~30 の節片が単位となって流動すると考えられている。

1.2 分子量効果

昭 35. 11. 30 受理

* 東京工業大学

Flory は鎖状ポリエステル, ポリアミドなどの熔融粘度を調べ, つぎの式を与えている。

$$\ln \eta = A' + B' M^{1/2} + \frac{E}{RT} \quad (3)$$

A', B' は定数, M は分子量

一方, Eyring の反応速度論からの粘度式はつぎのようになる。

$$\ln \eta = \ln \frac{Nh}{V} - \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (4)$$

N : アボガドロ数, h : プランク定数, V : モル容積, $\Delta S^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$: 流動の活性化エントロピーとエネルギー (3), (4) を比較してわかることは, E または $\Delta H^\ddagger$ は主として穴を作るエネルギーで, 約 10 kcal/mol であり, 分子量に関係しないのに対して, $\Delta S^\ddagger$ は穴へ節片が落ちこむ確率に関係し, 分子量に依存することである。 $\Delta S^\ddagger$ が $M^{1/2}$ に比例して減少することは, 分子全体が動くには, 分子が長いほど節片が多数回反復飛躍しなければならないことを意味する。

1.3 鎖のからみ合い

濃厚溶液または熔融状態の鎖状分子はからみ合った“うどん”のような姿をして, 粘度と分子量との関係²⁾はポリマーの種類に無関係に次式で表わされる。

図5 $\log \eta \sim M$ 関係

$$\eta = KM^n \quad (5)$$

K, n は定数で n は図5のように分子量 M がある臨界値 M_t 以下では 1.1~1.4, 以上では 3.4 になる。分子量が M_t に達すると各分子鎖は平均して他の 1 本の鎖とからみ合い, 急に粘度が増大する。しかし容易にゲル化しないのはもつれは近距離の束縛で, いくらかすべり得るためである。 M_t は鎖のタワミ性や濃度に依存する。熔融状態のメタクリル樹脂では $M_t = 21,000$ で, 図6の

図6 分子のからみ合い

ようなもつれ具合を考えるともつれ点間の平均分子量 $M_e = M_t/4 = 5,250$ となる。数十万の分子量になるとたくさんのもつれ点ができ, ある温度域でゴム弾性を現わすことが理解される。

2. 凍 結

無定形ポリマーが熔融状態から冷えてゆくと自由体積が減少し, ついに熱運動エネルギー RT による節片の飛躍もポテンシャルエネルギーの障壁を越えるに至らなくなり, 分子鎖の回転運動が凍結されてガラス状になる。そしてガラス状態では節片や原子は平衡位置のまわりに振動できるだけであり, 自由体積 v_f はガラス転移点 T_g 以下では変化しない。そこで T_g は $v-T$ 曲線の折点として求められる。高温から転移点に近づくと流動の活性化エネルギーが急増し 100 kcal/mol, あるいはそれ以上になることが知られている。これは節片が互に独立の自由度をもてなくなり, 多数の節片が同時にエネル

図7 運動単位の協同動作のハグルマ模型 (破線のところは協調がない)

ギー最大の位置をとるような協同性が必要になり、速度論的な飛躍過程を困難にするためと解されている。図7はこのような協同性をハグルマ模型で示したもので、破線の位置では協同性が破れ、穴のある構造に対応する。破線と破線の間の単位はハグルマのようにかみ合い協同動作が要求される。

凍結されると自由体積は一定値 v_f になる。比自由体積を $f = (v - v_0)/v_0 = v_f/v_0$ とすると次の関係式が得られる (図8参照)。

$$f = f_g + \Delta\alpha(T - T_g) \quad (6)$$

図8 v - T 関係図

f_g : T_g での比自由体積, $\Delta\alpha$: T_g 前後の体膨張係数の差

また, (2), (6)より

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = -\frac{1}{2.3} \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_g} \right)$$

ただし, v_0 を v でおきかえて

$$f = v_f(T)/v(T), \quad f_g = v_f(T_g)/v(T_g)$$

とする。

さらに多くのポリマーについて $f_g = 0.025$, $\Delta\alpha = 4.8 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$ であるから,

$$\begin{aligned} \log a_T &= \log \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = -\frac{1}{2.3 f_g} \left(\frac{T - T_g}{\Delta\alpha} + T - T_g \right) \\ &= -\frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + T - T_g} \quad (7) \end{aligned}$$

$\log a_T$ は異なる温度で測定されたクリープ曲線や応力緩和曲線を $\log t$ (t は時間) 軸に沿って平行移動させ広い時間域にわたる合成曲線 (T_g 基準) を作る際の移動係数である (図9)。

測定タイムスケール t が緩和時間 $\tau = \eta/E$ (E は弾性率) に近い結合機構は粘弾性的に, $\tau \gg t$ であれば弾

図9 緩和曲線の温度変化による移動

性的に, $\tau \ll t$ であれば粘性的に挙動する。

3. ポリスチレンの粘弾性

応力緩和曲線の $t = 10 \text{ sec}$ のときの応力をひずみで割った緩和弾性率 E_r の温度依存性を図10に示す。結晶

図10 各種ポリスチレンの $\log E_r$ - T 曲線 ($t = 10 \text{ sec}$)

図11 $\log E_r$ - T 曲線の時間依存性
ポリスチレン ($\bar{M}_n = 217,000$)

性ポリスチレン（アイソタクチックポリマー）は融点が非常に高く高温での E_r が大きい。橋かけポリスチレンは 0.25 モル% のジビニルベンゼンと共重合させて作られたものである。普通の無定形ポリスチレンではゴム状および流動域で分子量効果が明らかにみられる。ガラス域の弾性率を E_1 、ゴム域のそれを E_2 とし、 $\log E_r = (\log E_1 + \log E_2)/2$ になる温度を求めると 98°C で v - T 曲線からの $T_g = 100^\circ\text{C}$ とほぼ一致する。

図 11 は数平均分子量 217,000 のポリスチレンについて時間依存性を調べた結果を示し、凍結域とゴム域では時間の影響がほとんどみられないが、転移域と流動域では温度、時間の効果が大きい。時間を 10 sec にとると T_g と $T_i = (E_1 \times E_2)^{1/2} \approx 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ がほぼ一致する（表 1 参照）。各領域の変形機構はつぎのように解釈される。

表 1 線状ポリマーのガラス温度

ポ リ マ ー	δ^* (cal/cc) ^{1/2}	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_i ($^\circ\text{C}$)
天 然 ゴ ム	8.1	-70	-68
ポリイソブチレン	7.8	-70	-66
エチレン・プロピレン共重合体(2/1)	8.0	-59	-59
ブタジエン・スチレンゴム(GR-S)	8.1	-57	-53
無定形ポリプロピレン	—	-20	-18
ポリブチルメタクリレート	—	22	25
無定形ナイロン	13.6	—	46
無定形ポリスチレン	8.6	100	95
ポリメチルメタクリレート	9.1	105	109
ポリエチレン	7.9	~-85	
シリコンゴム	7.3	-120	

* 溶解性パラメーター（分子凝集エネルギー密度の平方根）

1. 瞬間弾性（ガラス弾性）

原子価角の変化、原子間距離の伸び（結晶弾性）と分子間二次結合の伸び——フックの法則に従う。

2. 網目弾性（ゴム弾性）

十分分子量が大きいと橋かけ結合はなくてもからみ合いが多いので弾性的に挙動する。

3. long range の変形

2 よりも大きい変形として、鎖が引伸ばされるもつれ点がすべりはじめると第 3 の形の弾性変形が有効になる。

4. 粘性流れ

不可逆変形がおこり、外力を支えている鎖の数が減る。

鎖の伸びる速度は内部粘性に支配される。

分子運動に寄与する鎖の節片の数は広範囲に変わり、協同動作する節片の数の少ない short range のひずみほどすみやかに緩和する。

4. 分子鎖のタワミ性

4.1 分子形態とポテンシャルエネルギー

鎖状高分子の骨格は炭素連鎖（または一部は酸素、窒素などでおきかえられたもの）からなり、曲りくねった糸まり状になっている可能性が多い。そして非常に数多くの区別しうる形態（configuration）をとりうるので、その状態は統計的にしか扱えない。理論ではまず理想化して C-C 結合のまわりの自由回転が許される場合を扱い、実在のポリマーにおこる回転の制限はあとで考慮する。このとき回転しやすさ、したがって鎖のタワミ性を定量的に知ることはむずかしいので、構造の単純な低分子物に関する知見が基礎的概念を得るのに役立つ。

図12 エタンの分子内ポテンシャル

一方のメチル基に対し他方を相対的に回転させたとすると、対称位置（回転角 $\phi = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ, 360^\circ$ ）では H とおしが最も近づき、負に荷電した電子雲の反発で斥力を生じ、ポテンシャルは極大になり、この状態は不安定である。このポテンシャルの山の高さは約 3 kcal/mol であるのに対して、熱運動エネルギーの目安の値 RT は常温で約 0.6 kcal/mol であってポテンシャルの山を越えるのは困難である。したがって 2 つのメチル基はねじれた位置が安定で、エネルギー極小の最も安定な位置 $\phi = 60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$ にくる確率が最も多い。エタンの H の 2 つが CH_3 基でおきかえられると n -ブタンになる。C-C-C の角は約 109° で、図 13

子物に関する知見が基礎的概念を得るのに役立つ。

メタン分子は正四面体の各頂点に H 原子が、中心に C 原子がおかれた立体構造をもち H-C-H のなす角は約 109° である。H の 1 つが CH_3 基でおきかえられたエタン分子では、C-C 軸のまわりに 2 つのメチル基が回転でき、メチル基の相対位置によって図 12 のようにポテンシ

図13 n-ブタンの分子内ポテンシャル

のようにCH₃基がトランス位置(φ=180°)のときエネルギーが最低で、これは他の2つの安定位置(ゴーシュ)より0.8 kcal/mol 低い。エネルギー最低のトランス形は平面ジグザグの伸びた形で、結晶にみいだされる。

一般に無定形状態

のポリマーの形態は極小位置間のエネルギー差に支配される。温度が上がるとC-C軸のまわりの制限された回転が次第に自由になり、エネルギーの高い無秩序に折れ曲ったいろいろな形態をもつ機会が多くなり、いわゆるrandom coilになる。

4.2 形態エントロピー

ある状態の安定性を論じるにはエネルギー寄与のほか、エントロピー寄与にも注目しなければならない。エネルギーが一定でも、等しいエネルギーをもつ多くの状態が存在すればするほど、その状態のおこる機会が多くなり安定である。これがエントロピー効果である。いいかえると、ある状態が安定であるためには、その状態のもつエネルギー(形態エネルギー)が小さいことと、とりうる形態の数 W (1分子あたりの形態エントロピーは $k \ln W$, k はボルツマン定数)が多いことが必要である。

分子間に強い相互作用があるとエネルギー的に安定になり、エントロピーの小さい限定された形(伸びた形)も安定になりうる。また鎖の炭素にフェニル基のような大きな基がつくと立体障害のためタワミ性を減じ、とりうる配位が制限されて伸びた形になる。

4.3 ランダムコイル模型

理想化して分子間引力を無視し、ボンドのまわりに自由に回転できるとする。このような自由屈曲性の長い分子はもとより random coil になる。ボンドのまわりの内部回転(ミクロブラウン運動)により分子はさまざまな形態に次から次へと移ってゆく。

図14のように鎖の一端を座標原点に固定すると、他端が方向に無関係に一定の距離 r にくる確率、すなわち末端が $r, r+dr$ の球殻内にくる確率は次式で与えられる。

$$W(r)4\pi r^2 dr = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2 r^2/2} 4\pi r^2 dr \quad (8)$$

図14 ランダムコイルの末端間距離

$$\text{ただし, } \beta = \sqrt{\frac{3}{2}} / \sqrt{n} l, \quad (9)$$

l はボンドの長さ, n はボンドの数

図15 ランダムコイルの末端の密度分布

$W(r)4\pi r^2$ は図15のようにガウス分布をなす。末端間距離の自乗平均は

$$\begin{aligned} \overline{r_0^2} &= \frac{\int_0^\infty r^2 W(r) dr}{\int_0^\infty W(r) dr} \\ &= 3/2 \beta^2 = n l^2 \end{aligned}$$

となり、 $(\overline{r_0^2})^{1/2} = \sqrt{n} l$ を両端間の自

乗平均距離(root mean square distance) という。これは引伸ばされた全長 nb に比べ大変小さい。

4.4 回転の束縛

実在のポリマーでは原子価角 θ および方位角 ϕ に制限がある。図16のようにボンド(3)の方向はその前にある2つのボンド(1), (2)の方向でできる平面に対し

図16 炭素連鎖の束縛回転

相対的にきまる。すなわち(3)の方向は C_2-C_3 軸のまわりに作る方位角 ϕ で規定できる。前にある2つのボンドに対し C_4 がトランス位置 C_4' ($\phi=0^\circ$, 平面ジグザグ), またはシス位置 C_4'' ($\phi=180^\circ$) にあると平面構造になる。任意の角度 ϕ の近くの $d\phi$ 内に C_4 がくる確率を $P(\phi)d\phi$ とすると

$$\bar{r}^2 = nl^2 \left(\frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta} \right) \left(\frac{1+a}{1-a} \right) \quad (11)$$

$$a = \int_0^{2\pi} \cos\phi P(\phi) d\phi = \langle \cos\phi \rangle_{\text{平均}}$$

となり $\bar{r}^2$ は自由回転の場合の $\bar{r}_0^2$ より大きくなる。

P はポテンシャルエネルギー ε の関数で, 炭化水素鎖の場合にはトランス位置のエネルギーを基準にとって0とおき, ゴーシュ位置のエネルギーを ε とすると

$$\bar{r}^2 = \left[\frac{2}{3} + \frac{4}{3} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right) \right] nl^2 \quad (12)$$

となる。

(i) 原子価角 θ が一定で自由回転の場合 ($a=0$, $\varepsilon=0$)

正四面体角 $\theta=109^\circ$ では $\cos\theta=-1/3$ となり, (11), (12)両式とも

$$\bar{r}^2 = 2nl^2 \quad (12a)$$

を与える。

(ii) ε/RT が正で非常に大きいとゴーシュ形はおこらない。

$$\bar{r}^2 \approx \left[\frac{4}{3} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right) \right] nl^2, \quad (\varepsilon/RT \gg 1) \quad (12b)$$

(iii) ε/RT が負で非常に大きいとトランス形がおこらない。

$$\bar{r}^2 \approx \frac{2}{3} nl^2, \quad (-\varepsilon/RT \gg 1) \quad (12c)$$

自由回転の場合の $\bar{r}_0^2$ より小さいことは, 分子内相互作用で鎖が折りたたまれる傾向のある場合を意味する。

$\bar{r}^2$ は希薄溶液の粘度的研究などから, ε はゴム弾性論との対比から求められる。Flory はシリコンゴムで $\varepsilon=0$ ポリエチレンで $\varepsilon=0.54$ kcal/mol を得, 後者はラマンスペクトルからの n -ブタンのトランス, ゴーシュ形のエネルギー差と一致すると述べている。 ε が負になる例として, ポリブチルメタクリレート, ポリオクチルメタクリレートの $\varepsilon=-0.5$ kcal/mol がある。なお(11)の a について脂肪族ポリエステルで 0.62, ポリスチレンで 0.72~0.93, 剛直な鎖として知られている酢酸セルロースで $a \approx 1$ という報告³⁾がある。

5. ガラス転移の本質⁴⁾

鎖の剛さ (stiffness) は内部回転のポテンシャルの谷の底のエネルギーの差 $\varepsilon=\varepsilon_2-\varepsilon_1$ (図17) に関係する。

図17 ポテンシャル説明図

鎖の骨格を構成している原子の原子価を z (炭素なら $z=4$) とすると, 任意のボンドについて, その前にある2つのボンドでできる座標系について $(z-1)$ 個の低エネルギー配位がある。そのうちの最低のエネルギーを ε_1 , 残りの $(z-2)$ 個の配位の平均のエネルギーを ε_2 とする。最低エネルギー配位から片寄っているボンドすなわち ε_2 なるエネルギー配位にあるボンドの割合 (fraction) を ρ とすると, 系の全形態エネルギー E は ρ の関数である。 ρ はまた温度の関数である。 ρ が大きいほど鎖のタワミ性が高い。

$$\rho = \frac{(z-2) \exp[-\varepsilon/kT]}{1 + (z-2) \exp[-\varepsilon/kT]} \quad (13)$$

簡単のため, x 個の要素よりなる鎖が n_x 個集まっている系を考える。系の分子内タワミエネルギーは

$$E = \rho \varepsilon_2 (x-3) n_x + (1-\rho) \varepsilon_1 (x-3) n_x \quad (14)$$

上式において $\varepsilon=\varepsilon_2-\varepsilon_1$, $\varepsilon_1=0$ とおいて

$$E = \rho \varepsilon (x-3) n_x \quad (14a)$$

ポリマー固相の形態エントロピー S を求めるには, たとえば四面体格子模型を用い, 各座席がポリマー要素で占められるか, または空席 (hole に相当する) になっているとして W を求めればよい。このやり方は溶液に関する Flory や Huggins の扱いと同じである。結果はつぎのようになる。

$$S = k \ln W$$

$$\begin{aligned} &= k x n_x \left[\left(\frac{z-2}{2} \right) \ln \left(\frac{V_0}{S_0} \right) + \frac{n_0}{x n_x} \ln \left(\frac{V_{0z/2-1}}{S_0^{z/2}} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{x} \ln \left\{ \frac{[(z-2)x+2](z-1)}{2} \right\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{x-3}{x} \left\{ \ln [1 + (z-2) \exp(-\varepsilon/kT)] + \frac{\rho \varepsilon}{kT} \right\} \right] \quad (15) \end{aligned}$$

ただし,

$$V_0 = \frac{n_0}{x n_x + n_0}, \quad n_0 = \text{空席の数}$$

$$S_0 = \frac{z n_0}{[(z-2)x+2] n_x + z n_0}, \quad S_x = 1 - S_0$$

* x でなく $(x-3)$ としたのは各分子のはじめの2つのボンド (鎖要素3個) のタワミはとりうる形態の数 W に関係せず, したがってタワミエネルギーにも関係しないからである。

$$\ln\left(\frac{V_0^{z/2-1}}{S_0^{z/2}}\right) = \frac{\alpha z (S_x)^2}{2kT}$$

α = 分子間相互作用エネルギー (hole を作るに要するエネルギー)

(15)は大変長い式であるが、タワミエネルギー ε 、凝集エネルギー、重合度 x の関数であることがわかればよい。各温度での自由エネルギーは、

$$F = E - kT \ln W \quad (16)$$

である。温度が下ると ρ が小さくなり、低エネルギー形態が優勢になり、鎖は剛くなって W は1に向って下ってくる。系が1つの形態に追い込まれて $W=1$, $S=0$ になったときに二次転移で、実験的にはガラス転移または凍結である。(15)はこの温度以下に外挿することはできない。 W が小さくなると系の緩和過程が非常にのろくなる。

6. 共重合体のガラス温度

6.1 Gibbs の式⁵⁾

Gibbs は前章の考え方を基にして共重合体のガラス温度と成分モノマーの単独重合物のそれらとの関係を導いている。ガラス温度に及ぼす分子間力の影響を第一近似として大胆に無視する。分子間エネルギーは非常に大きい、その相違は T_g をわずかしかならず、鎖の剛さが T_g を支配する主な因子であるとしている。エントロピーは ε/kT の関数である。二次転移温度 T_2 にさらに添字 A, B を付してモノマー A, B を区別する。 T_2 ではエントロピーが0になるから、単独重合体については

$$S\left(\frac{\varepsilon_A}{k T_{2A}}\right) = 0, \quad S\left(\frac{\varepsilon_B}{k T_{2B}}\right) = 0 \quad (17)$$

共重合体の平均剛さエネルギーは次式で与えられると仮定する。

$$\varepsilon = B_A \varepsilon_A + B_B \varepsilon_B \quad (18)$$

ここに、 B_A, B_B は共重合体中のタイプ A および B の回転しうるボンドの分率である。転移温度 T_2 では

$$S\left(\frac{B_A \varepsilon_A + B_B \varepsilon_B}{k T_2}\right) = 0 \quad (19)$$

エントロピーは温度の単調な関数であるので(17)、(19)より

$$\frac{\varepsilon_A}{k T_{2A}} = \frac{\varepsilon_B}{k T_{2B}} = \frac{B_A \varepsilon_A + B_B \varepsilon_B}{k T_2} \quad (20)$$

とおける。これより $\varepsilon_A, \varepsilon_B$ を消去すれば、つぎの簡単な関係式が得られる。

$$B_A (T_2 - T_{2A}) + B_B (T_2 - T_{2B}) = 0 \quad (21)$$

ボンドの割合のかわりにモノマーの重量分率 W_A, W_B

を用いるときは、モノマー単位あたりの分子量を M_A, M_B 、回転しうるボンドの数を α_A, α_B とすれば、

$$W_A \left(\frac{\alpha_A}{M_A} \right) (T_2 - T_{2A}) + W_B \left(\frac{\alpha_B}{M_B} \right) (T_2 - T_{2B}) = 0$$

あるいは

$$W_A (T_2 - T_{2A}) + K W_B (T_2 - T_{2B}) = 0 \quad (22)$$

$$K = \frac{\alpha_B M_A}{\alpha_A M_B}$$

(22)は形の上では後出の Gordon-Taylor の式(28)と同じであるが、係数 K の物理的意味が違う。 T_2 は T_g で置きかえてよい。

この式の妙味は、化学構造から T_g が直接計算できることで、しかもくり返し単位は化学反応様式と関係なくきめてよいから、脂肪酸変性樹脂のように長い側鎖の影響もグラフトポリマーとみて計算できる。ビニル系共重合体よりも縮合形の共重合体の方が実測値との差が少なく、エチレングリコールとテレフタル酸およびアジピン酸からのポリエステルでは非常によい一致がみられる。共重合体中の A, B 単位をつぎのような様式に分ける。

この場合、 $T_{gA} = 203^\circ\text{K}$, $T_{gB} = 342^\circ\text{K}$,
 $\alpha_A = 10$, $\alpha_B = 6$

ベンゼン核は剛直で α の内に数えない。脂肪族鎖原子 100 個あたりのフェニル結合の数を N とすると(22)は

$$T_g = 203(1 + 0.0411 N)^\circ\text{K}$$

となり、実験式

$$T_g = 203(1 + 0.042 N)^\circ\text{K}$$

と実験誤差内で一致する。

共重合体をモノマー単位 A, B に分ける方法は任意であるから、正常な共重合体でないポリ- n -アルキルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート ($T_{gB} = 378^\circ\text{K}$, $\alpha_B = 4$, 分子端のメチル基は α に入れない) とポリメチレン ($T_{gA} = 180^\circ\text{K}$, $\alpha_A = 1$) のグラフト重合体と考へて T_g を計算できる。 $K = 4 \times 14 / 1 \times 101 = 0.555$ である。

結果は表2のようになり、 n -ドデシルメタクリレート以外は非常に一致がみられる。

以上のように単に鎖のタワミ性のみに注目した共重合体のガラス温度の式が実験とよく合う事実は驚くに足るが、分子間力の影響は単独重合体のガラス温度の中に織りこまれていることが幸しているのではないと思われる。

表 2 ポリ-*n*-アルキルメタクリレートのガラス温度

アルキル基の 炭素数	$\frac{W_B}{W_A}$	$K \frac{W_B}{W_A}$	$T_g(^{\circ}\text{K})$	
			計算	実測
2 (エチル)	101/14	4.01	338	338
3 (<i>n</i> -プロピル)	101/28	2.00	312	308
4 (<i>n</i> -ブチル)	101/42	1.33	293	293
6 (<i>n</i> -ヘキシル)	101/72	0.80	268	268
8 (<i>n</i> -オクシル)	101/98	0.571	252	253
12 (<i>n</i> -ドデシル)	101/154	0.364	233	208

6.2 Gordon-Taylor の式⁶⁾

単独重合体の v - T 関係が図 18 のように表わされ、ある温度 T においてポリマー 1 はゴム状、ポリマー 2 はガラス状であるとする。図のように v - T 線を外挿して温

図 18 単一ポリマーの v - T 曲線

度 T におけるガラス状およびゴム状の比容を求め、 v に添字 G, R をつけてその状態を示すこととする。ガラス温度 iT_g ($i=1, 2$) より前と後の体膨張係数をそれぞれ α_G, α_R とすれば、各ポリマーについてつぎの比容の式が得られる。

$$i v_R = i v + i \alpha_R (T - iT_g) \quad (23)$$

$$i v_G = i v + i \alpha_G (T - iT_g) \quad (24)$$

ここに、 $i v$ は i 成分のガラス温度における比容である。

$i v$ を消去して

$$i v_R - i v_G = \Delta i \alpha (T - iT_g) \quad (25)$$

$$\Delta i \alpha = i \alpha_R - i \alpha_G$$

もし共重合体において比容の加成性が成立すれば、共重合体の比容 v は図 19 のように、 $T > T_g$ では

$$v = (1 - W_2) i v_R + W_2 2 v_R \quad (\text{曲線 A}) \quad (26)$$

$T < T_g$ では

図 19 共重合体の比容組成関係図
A ゴム状態, B ガラス状態

$$v = (1 - W_2) i v_G + W_2 2 v_G \quad (\text{曲線 B}) \quad (27)$$

で表わされる。すると $i v_R < T < 2 T_g$ であるような温度では、測定温度が丁度共重合体のガラス温度 T_g に等しくなる組成 W_2 があるわけである。これは図 19 の 2 直線の交点に対応する。すると、 W_2 よりモノマー 2 に富む共重合体は同じ温度でガラス状、モノマー 1 に富む共重合体はゴム状である。

$T = T_g$ では $v_G = v_R$ であり、(26), (27) より

$$(i v_R - i v_G)(1 - W_2) = (2 v_G - 2 v_R) W_2$$

これに(25)において $T = T_g$ とおいて得られる

$$i v_R - i v_G = \Delta i \alpha (T_g - iT_g)$$

を代入して

$$\Delta i \alpha (T_g - iT_g)(1 - W_2) = \Delta 2 \alpha (2 T_g - T_g) W_2 \quad (28)$$

$$\begin{aligned} W_2 &= \frac{\Delta i \alpha (T_g - iT_g)}{\Delta 2 \alpha (2 T_g - T_g) + \Delta i \alpha (T_g - iT_g)} \\ &= \frac{T_g - iT_g}{k(2 T_g - T_g) + T_g - iT_g} \quad (28a) \\ k &= \Delta 2 \alpha / \Delta i \alpha \end{aligned}$$

あるいは

$$T_g = \frac{W_1 \cdot 1 T_g + W_2 \cdot k \cdot 2 T_g}{W_1 + k W_2} \quad (28b)$$

$$W_1 + W_2 = 1, \quad W_i \text{ は重量分率}$$

(28)の実験的値も十分確かめられていて、共重合体だけでなく、ポリマー混合系⁷⁾についてもよい結果が得られている。ただ成分ポリマーの $\Delta i \alpha$ を知る必要があるのが不便であるが、体膨張または線膨張実験によれば、 $\Delta i \alpha$ と $i T_g$ は同時に測定できる。(46 ページに続く)

てはならない。第二は色の表現を大げさにすることである。絵具を用いて写生する場合は銭湯の壁画のように原色を塗ったり、カラー・フィルムの場合は有色フィルターを過度に使用し、カラー・テレビなら調節用のつまみをいたずらすればよい。

しかしこのような方法は色再現技術の使用者の芸術的表現であって、色再現の技術の研究者にとっては自然に写せばありのままの感じが出るのが理想である。このところでまず考えられる事は人間の心理作用の問題である。人間は景色を見た時対象に対応した記憶色を無意識に引き出している。空、草木、水、土などを見るときそれに対して感じる色は、眼に入る光の刺激による色だけでなく心の中にすでに存在している色に加わったものである。よい色再現とは必ずしも正確な物理的再現ではないということがいわれている。

私はその事を認めるにもかかわらず、なお物理的な問題があると信じている。野外物体の色はたとえば木の葉を例にとると近距離では黄緑であるが、距離が増すと大気中の粒子による光の減衰および散乱昼光(空間光 space light)が加わることによって眼に入る光は短波長成分が大きくなり、見かけの色は青側による。色度図でいえば黒体軌跡に沿って色濃度の高い方へ移動する。距離が増すところの影響は大きくなる。また天候によって照明

光の分光分布が変化するので(写真家はこれを色温度の変化という)見かけの色が変化する。この影響も空間光の場合と同じように黒体軌跡の方向に現われる。色度図上で示した野外物体の色の領域が黒体軌跡の方向に広いのは主として以上の二つの作用によるものである。人間の色感覚は全体の光に順応し、全体の光もまたこの方向に移動しているので、この方向の変化はそれほど重要でない。対象の種類による色の変化は黒体軌跡と直角な方向に現われる。この方向の分布範囲は図1に示すように比較的小さい。したがって人間の色感覚はこの方向の変化に対して敏感ではないかと考えられる。よく引用される MacAdam の色の丁度可相差 (*j. n. d.*) を表わす楕円の長軸の方向も大体黄緑～青の方向になっている。これから考えてよい色再現の為にはこの黒体軌跡に直角な方向の変化を正確に表現することが重要であるといえる。

このような事は多分私が考えつく以前にすでに発表されているであろう。現にカラー・テレビでは黄～青方向に対応する信号よりもそれと直角方向の信号に高い分解能を持たせるように設計されている。これはその方が再現された色がよいという実験事実に基づいているが、それに対する科学的解釈もなされているであろう。それらについて御教示下さる方があれば誠に幸いと思っている。

(34 ページから続く)

7. む す び

レオロジーと分子論との関連を論じ、ぜい性の問題にも立ち入る予定であったがガラス転移に深入りして予定の紙数を超過してしまった。モロサならびに破壊を伴う大変形のレオロジーについては後日稿をあらためて述べてみたい。

文 献

- 1) Doolittle, J. Appl. Phys., 22, 1471 (1951); 23, 236 (1952).
- 2) M. L. Williams, J. Appl. Phys., 29, 1395 (1958).

- 3) H. Jacobson, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 1600 (1950).
- 4) J. H. Gibbs, J. Chem. Phys., 25, 185 (1956).
J. H. Gibbs et al., J. Chem. Phys., 28, 373, 807 (1958).
- 5) E. A. Dimarzio, J. H. Gibbs, J. Polymer Sci., 40, 121 (1959).
- 6) M. Gordon, J. S. Taylor, J. Appl. Chem., 2, 495, (1952).
- 7) 栗山, 水谷, 深津, 小島, 井上, 高分子化学, 17 351 (1960).
川又, 井上, 工業化学雑誌, 63, 1831 (1960).

刊行物紹介

39(52)(091):338

日本生活風俗史(1) 産業風俗 第一巻 働く人びと 執筆 筆者 11 名, 1961-2-10, 215×150 mm, 口絵 4 葉, 目次, 本文および彩画職人部類単色刷複製 278 ペ, 東京雄山閣, 布装 700 円。

この巻は、働く人びとの諸相 6 章, 6 人分担執筆; 産業

の諸相(業種別) 5 章, 5 人分担執筆; 産業風俗資料 1 として「彩画職人部類」の解説(遠藤元男)つき単色写真縮写複製の 3 部からなる。産業の諸相のうち「漆工」(215~225 ペ)は東京国立博物館員の荒川浩和氏の執筆で、漆工の名称, 仏教文明伝来による漆部の活躍, 古代の漆部の生活, 漆工の分業, 商工業者の台頭, 職人の発生, 漆工の給与と生活の小見出しのもとで主として文献, 史料にもとづいて略説してある。紙質, 印刷はまあまあ, 製本は 60 点。 (H-S)