(色材, 58 [5] 264-274. 1985)

高分子物性の擬網目論

古 川 淳 二*

1. 高分子物性の諸理論

高分子物性は近年、測定も理論も進んでいるように見える。確かに鎖状分子の統計論的記述は Flory らを中心として見事な体系を整えている。しかし、これも希薄溶液や逆に結晶固体の場合であって、もう一つの大きいしかも実用的な部門である無定形ゴム状固体あるいは液体や濃厚溶液については経験式に頼っており、これがスケールリング則などを用い、理論として進展して来たのはごく最近のことである。

高分子の性質を端的に表わしているものに温度スペクトルがある。図-1 のように高分子固体の弾性は温度により変る。低温ではガラス状になり、それより温度を上げてゆくと、すぐに液体のような流動状態にはならず皮革状の粘弾性体になる。流動状態は流動温度 T_B になって始まるが、その熔融粘度は著しく高く、分子量の 3.5

図-1 Temperature spectrum of elasticity

昭和 59.9.27 受理

Pseudo Cross-link Model for Polymer Properties

Junji FURUKAWA

* 京都大学名誉教授

京都市左京区吉田本町 (〒606)

乗に比例する。また流動の温度係数より求めた活性化エネルギーは 10 倍も高く 8~10 kcal/mol に達する。このようにガラス状態、粘弾性状態、流動状態があり、これを解釈するのに色々な理論が用いられる。ガラス状態付近では自由体積モデルが用いられるが、これは分子の隙間を自由体積としてこれが広いほど分子の振動、移動が起こりやすいと考えて粘度などを計算するのに役立っている。しかし分子が連結している高分子の性質をどのようにして織込むかについて理論は不十分である。事実、粘弾性の領域になると粘性の他に弾性が出てくるが、これを表現するのにバネとピストンの組合せ、またはバネと球とを組合せた Rouse モデルが使われる。この状態でも全体の高分子の分子量を考えず、バネ状態（分子の一部）が孤立して存在しているとして計算しているが、なぜ孤立しているのかという素朴な質問にも答えていない。

そして熔融状態になると分子の全体が流動する。面白いことにこの状態の弾性率は温度にかかわらずほぼ一定で 10^6 ダイン/cm² ぐらいの弾性率になる。この状態を示すのに de Gennes¹⁾ は蛇モデル (Reptation モデル, Reptile は蛇のこと) があり、これをレオロジーに応用したのが土井-Edwards²⁾ の土管モデル (Tube モデル) である。前者は互にからみ合った蛇が隙間をすり抜けてゆくとし、後者はまわりの蛇を固定化して土管として計算してゆくものでかなりの成功を収めている。粘度の 3.5 乗則（計算では 3 乗則）や拡散のマイナス 2 乗則が

〔氏名〕 ふるか わ じゅんじ

〔現職〕 京都大学名誉教授

〔趣味〕 美術鑑賞 〔経歴〕 昭和

12年京大工学部工業化学科卒、昭和

23年京大化学研究所教授、昭和

25年京大工学部工業化学科教授、

後合成化学科教授、昭和51年京大

退官、昭和 51 年~58 年東京理科大、愛知工大教授。

説明できる。しかし、なぜ弾性率が 10^6 ダイン/cm² の値になるかという実験でしか求まらない。しかも、粘性活性化エネルギーが 8 kcal という大きな値になるかについては全く説明ができていない。

それでは擬網目モデルとは何かという高分子のからみ合いが物理的なものだけでなく分子の凝集力によって補強され、また高分子のチャック作用(ジッパー作用)でからみ合いに色々のサイズを考え、これを熱力学と速度論で導いてゆくやり方であり、この方法はガラス状態、粘弾性状態、流動状態すべてを一つのモデルで定量的に説明できる。しかもその間の転移点 T_A , T_g , T_B がはじめて理論的に求めることができた。

さらに希薄溶液や準希薄溶液では、スケーリング則でしか論じられない領域も擬網目論では簡単に表現できることも最近わかって来た。また、破壊やそれに及ぼす充テン剤やブロックポリマーの効果なども定量的に表現できるようになった³⁾。

2. 高分子効果

高分子効果は隣接置換基などの近接効果 (Proximity effect) などとは異なり、分子量が 5,000 以上で出てくるポリマー特長の効果である。強度、靱性などは 5,000 以上でないと出ない。これは高分子のからみ合いの効果で、粘着、接着の高分子の進入構造 (Interpenetrate network, IPN) の基礎でもある。逆に加流ゴムでは架橋間鎖の分子量が 5,000 以下にならないと途中でからみ合いができて、その粘性抵抗のため反発弾性が悪い。弾みやすい (snappy) 性質は分子量が 5,000 以下で出る。また、ポリエチレンなどが結晶化するとき、折りたたみ構造 (folding) となりその幅が丁度 $100 \text{ \AA}$ ぐらいになるのにも関係していると筆者は考えている。丁度分子量 5,000 すなわち鎖長にして 300 ユニットぐらいの鎖がコイル状になり、これをほどいて折り返えされ結晶してゆくと考えるのである。これらの高分子効果は次の 2 つの高分子鎖の特長から導くことができる (図-2)。

図-2 Entanglement by cohesion and zipper effect

(1) からみ合い (Entanglement)

からみ合いが凝集力で補強されると一種の網目 (Pseudo cross-link) ができる。そうすると、2 つの網目ではさまれた分子鎖のセグメントはその行動範囲はコイルの中に制限される。そのため、このコイルの中にできる網目は生じがたく、できても小さい網目となる。網目のサイズが統計的に分布する。

(2) 高分子鎖のジッパー効果 (Zipper effect)

高分子のセグメントは互に連結しているの、一担網目ができると隣りのセグメントは新たに衝突しなくても次々と網目になってゆき大きな網目に発達する。(1)と(2)との 2 つの効果で多重網目 (Multiple size) が統計的にできる。これを熱力学的に書くと簡単に次のようになる。

まず、単分子の場合は会合となるが、いま N コの分子が ν コ会合してその平衡定数 (分率) を K とすると

$$\nu/N = K \quad (1)$$

K は会合熱を ΔH (発熱で負)、そのとき移動運動が停止して失われるエントロピーを ΔS (負) とすると K は

$$K = \exp(-\Delta H/RT + \Delta S/R) \quad (2)$$

で表わされる。

ところが、ポリマーでは分子のからみ合いで会合が大きくなり、これが網目になる。後で述べるようにからみ合いは理論的に重合度 n の 3 乗に比例する。ところで n は全セグメント N を網目セグメント ν で割ったものに等しいから次の関係が得られる。

$$\nu/N = n^3 K = (N/\nu)^3 K \quad (3)$$

$$\therefore \nu/N = K^{1/4} = \exp\{(1/4)(-\Delta H/RT + \Delta S/R)\}$$

$$(4)$$

(4) 式に示すように網目の間にできる次の網目は結合の自由エネルギーが $1/4$ になるが、これを網目のサイズによるものと解釈した。すなわちジッパー作用で網目が連続してできやすいという高分子鎖の特性と結びつけるのである。そうするとその限界、すなわち網目の最小単位がどうなるかの問題につき当たる。もちろん、セグメント単位、ポリエチレンでは (CH_2) となるが、この凝集エネルギーは融解熱で 0.8 kcal になる。これが切れるときの活性化エネルギー E^* はこの $2/3$ で 0.53 kcal となり、これは熱運動 (並進) のエネルギー $RT = 0.6$ kcal より小さいので観察にはかからない。そこでこの 4 倍を単位にとる。一般に (CH_2) をセグメント単位としてその b 倍のサイズの網目を考えてゆくと網目の最小単位は $b=4$ となり次の式でかける。

$$\nu_b/N = \exp\{b(-\Delta H_0/RT + \Delta S_0/R)\} \quad (5)$$

$T_A = \Delta H_0/\Delta S_0$ として転移点 T_A では $b=4$ となる。そ

れでは最大単位があるのかという T_B がこれに当たりそうである。 $b=4$ の4倍すなわち $b=16$ を考えるとその網目分率は(5)で計算すると $b=4$ で ν_b/N は $10^{-0.6}$, $b=16$ で $\nu_b/N=10^{-2.4}$, $b=64$ で $\nu_b/N=10^{-2.4 \times 4}=10^{-9.6}$ となる。鎖の重合度 n はこの逆数であるので $b=16$ で $n=10^{2.4}$, $b=64$ で $n=10^{9.6}$ となる。実在のポリマーは n が 10^8 以下で $10^{9.6}$ というような超高分子は存在せず、従って $b=64$ という網目も存在しない。 $b>16$ の網目は、 $b=64$ の網目による締つけ効果 (binding effect) であるから、それが無いと結局 $b>16$ の網目はできず、 $b=16$ の網目の数だけが増えることになる。 T_B は $b=16$ の網目が融解する温度である。しかし、この議論は少し乱暴であって(5)の計算で ΔS_0 が実は温度によって変わるのでこれは後で述べる。 T_B は流動開始温度であるので次の様にして定義できる。ここでは $b=16$ の網目が融解し、 n_B の長さの鎖の移動が起こり、 $n_B^{1/2}$ の距離だけ移動できる。このとき鎖の各セグメントは回りのセグメントとの相互作用の抵抗に打勝って自由移動する。その総活性化エネルギーは $E_0^* \times n_B^{1/2}$ であり、これが b 網目の融解活性化エネルギー bE_0^* に等しい (図-3)。ゆえに、

$$n_B = b^2 = 16^2 = 256 = 10^{2.4} \quad (6)$$

となる。そして融解により解放されるエントロピーは $RT_B \ln n_B^2$ であるので

$$bE_0^* = (2/3)16(-\Delta H_0) = RT_B \ln n_B^2 \quad (7)$$

$$\therefore T_B = (2/3) \times 16(2RT_A) / R \ln n_B^2 = 1.92 T_A \approx 2 T_A \quad (8)$$

となる。すなわち流動開始温度 T_B は T_A の2倍となる。 $n_B=256$ は分子量に直すとポリエチレンで 3,072, ポリスチレンで 13,300 となり、これが流動や高分子効果の単位となる。

3. 転移点と緩和スペクトルと流動粘度

転移点は T_A , T_B の他に融点 T_m やガラス化点 T_g

図-3 Translation of segments on a chain by the dissociation of the link of a size b .

がある。ここでは何かの転移が起こっているわけで、それが何かを考えることによって定義できるはずである。まず T_m であるが、ここでは結晶上に固定化したセグメントが動き出す温度と考えると融解熱は CH_2 当たり $\Delta H_0 = 0.8 \text{ kcal}$, その移動エントロピーは $R/2 \times 2 = R$ となる。ポリマーの中のセグメントは2方向しか動けないからである。

$$\therefore T_m = -\Delta H_0 / R \quad (9)$$

一方、網目では2つのセグメントが固化するので

$$T_A = -\Delta H_0 / 2R = T_m / 2 \quad (10)$$

となる。ゆえに T_m は T_B と等しく、結晶性高分子は流動点 T_B 近くで結晶化が始まるのである。式(10)では $\Delta S_0 = -2R$ としたが、これはこの温度で2つのセグメントが固化したと考えている。しかし、2つのセグメントが結合して網目ができて、できた網目が幾分か並進運動していることが考えられる。事実、式(5)に $b=16$, $\nu_b/N = 1/n_B = 1/256$, $T = T_B = 2T_A$, $-\Delta H_0 = T_A(2R)$ を入れて ΔS_0 を求めると $-2R \times (2/3)$ になることがわかる。つまり、結合した網目が T_B では固化しているのではなく $2R \times 1/3$ の並進エネルギーをもっていることになる。一般にこのエネルギーは温度とともに大きくなり、次のように置くとよいようである。

$$\text{網目の並進エネルギー} = (-2R)(T - T_A) / (T + T_A) \quad (11)$$

$$\therefore \Delta S_0(T) = (-2R) \cdot 2T_A / (T + T_A) \quad (12)$$

次に T_g であるが、この温度で事実並進運動が停る。これは低温になると分子鎖軸方向だけでなく、その直角方向にも多重網目が発生する。そして3つのセグメントが2つの結合で固化するガラス化が起こりはじめるとする

$$T_g = -2\Delta H_0 / 3R = (2/3)T_m = (4/3)T_A \quad (13)$$

となる。式(13)に示すように T_m が T_g の3/2になる事が多い。これらの関係を図-4に示した。

つぎに緩和スペクトルについてのべる。弾性 E と緩和時間 τ の対数プロットは直線を示し、その傾きは $-1/2$ になることが実験的に知られており(図-5)、これは孤立

図-4 Solidification of segments

(a) Crystallization (b) Cross-linking (rigid)
(b') Cross-link with motion (c) Glassification

図-5 Stress-relaxation spectrum-relation between elasticity E-relaxation time J.

鎖の Rouse モデルで説明されている擬網目モデルでは網目サイズ b の統計的分布が反映したものであることがわかった。 b サイズの網目分率 ν_b/N はその弾性率 E と T_A における弾性率 E_0 との比に等しい。

$$E/E_0 = \nu/N = \exp\{b(-\Delta H_0/RT + \Delta S_0/R)\} \quad (14)$$

一方、 b -網目の緩和時間 T_b は、その網目の解離速度定数の逆数 k_b' に等しく、その活性化エネルギー bE_0^* の指数関数で表わされる。

$$\tau/\tau_0 = \exp(bE_0^*/RT) \quad (15)$$

$E_0^* = (2/3)(-\Delta H_0)$ として (14), (15) より b を消去すると

$$\log(E/E_0) = (3/2)\{1 - T/(\Delta H_0/\Delta S_0)\} \log(\tau/\tau_0) \quad (16)$$

となり対数プロットの直線関係が得られる。その勾配は T_g では

$$(3/2)(1 - T_g/T_A) = -1/2 \quad (17)$$

また T_B では

$$(3/2)\{1 - 2T_B/(T_B + T_A)\} = -1/2 \quad (18)$$

となり $-1/2$ の勾配となる。

つぎに弾性 E の同じところで温度 T と緩和時間 τ の関係を求めると、温度—速度換算則が得られる。式 (16) を T_g について書くと

$$\log(E/E_0) = (3/2)\{1 - 2T_g/(T_g + T_A)\} \log(\tau_g/\tau_0) \quad (19)$$

(16) と (17) より

$$\log(\tau/\tau_g) = \frac{2 \log(E/E_0)}{(T_g/T_A) - 1} \frac{T - T_g}{(T_g - T_A) + (T - T_g)} \quad (20)$$

ポリエチレンでは $T_A = 200$ K, $T_g = 1.33 T_A$, $E/E_0 = 10^{-2}$ では

$$\log(\tau/\tau_g) = -12(T - T_g)/\{66 + (T - T_g)\} \quad (21)$$

図-6 Entanglement of chains

となり WLF-式と一致する。

4. からみ合いの計算

式 (3) でからみ合いによる網目を分子の長さ n の 3 乗においたが、これはつぎのようにして導かれる。分子が直径 $n^{1/2}$ の長さのコイルを作っており、これと重なる多くのコイルとの間で擬網目ができるとすると、これは次の因子をかけ合せたものである (図-6)。

a. 1 cm^3 中に存在するコイルの数は Nc/n である。

ここで c は濃度でセグメント溶媒の容積分率で表わしてある。次にこのコイルとの重なりはレンズ状の体積 V とその中心が存在する球の表面積 S とかけて、これをコイルの重なり r がゼロからコイルの直径 $n^{1/2}$ まで積算すると得られる。ここで v_0 はセグメントの体積, $V = (1/3)\pi r^2(3R - r)$, $S = 4\pi(R - r)^2$ である。

$$(Nc/n) \times (c \sum_r VS/v_0) = 0.9(Nc/n)(cn^3v_0) = 0.9n^2c^2 \quad (22)$$

(22) はコイルの配位数に当たり、コイルが回転するときに働く抵抗として表われる。

b. コイル内のセグメントの衝突。

レンズ状体積内で 2 つの分子のセグメントが衝突する。その数は高分子の濃度の 2 乗と分子内のセグメントの組合せにより定まる。高分子の濃度は n コのセグメントがコイルの体積 $n^{3/2}v_0$ の中に存在しその比で表わされる。また高分子中のセグメントは結合順序が定まっているので、その組合せは n^2 だけである。ゆえに

$$(cn/n^{3/2}v_0)^2 n^2 = c^2 n N^2 \quad (23)$$

となる。これは浸透圧におけるセグメントの衝突数や、粘性におけるコイルの脱出の抵抗として表われる。

結局、これらをかけ合せて

$$\nu = (n^2c^2)(nc^2)N^2(k/k') = n^3c^4NK \quad (24)$$

となる。ここで k はセグメントの二分子結合速度定数, k' はその一分子解離速度定数で, $Nk/k' = K$ が分率平衡定数である。(24) は厳密に書くとコイルの回転緩和時間 τ_r やコイルの脱出時間 τ_t により ν が変り

$$\frac{\nu}{N} = \frac{c^4 n^3 K}{1 + c^2 n^2 \{1 - \exp(-t/\tau_r)\} + c^4 n^3 \{1 - \exp(-t/\tau_t)\}}$$

となり、 c が大きくなるにつれ ν は $c^4 n^3$, K , c^2 , nK , 最後に K に比例する。

$$E = \nu k T = n^3 c^4 N K k T \quad (25)$$

$$E = n^2 c^2 N K k T \quad (26)$$

$$E = c^2 N k T \quad (27)$$

のようになる。これは古い文献であるが平井の寒天ゲルの実験で明らかにされている⁴⁾。また、粘性ではこれらがからみ合い抵抗として表われる。ここで一つの網目が外れても移動できる距離は分子コイル全体ではなく網目間の距離 $n_B^{1/2}$ である。 $n_B^{1/2}$ はいわば分子の平均自由行程に当たる。さらに分子鎖のもつエントロピー式(11)より考えるとメルトの状態では $n_B^{1/2}$ とするのがよい。ゆえに緩和時間 τ は

$$\begin{aligned} \tau &= c^4 (n/n_B)^{3.5} (h/kT) \exp(E_B^*/RT) \\ &= \tau_B (n/n_B)^{3.5} \end{aligned} \quad (28)$$

$$\tau_B = (h/kT) n_B^2 \exp(E_B^*/RT) \quad (29)$$

となる。粘度 η は $E_B \times \tau$ で表わせるから

$$\eta = \eta_B (n/n_B)^{3.5} \quad (30)$$

$$\eta_B = (N h) n_B^2 \exp(E_B^*/RT) \quad (31)$$

となる。また、

$E_B^* = (2/3) 16 (-\Delta H_0) = (2/3) 16 \times 0.8 \text{ kcal} = 8.4 \text{ kcal}$ ぐらいとなる。また τ_B は $h/kT = 10^{-13} \text{ sec}$, $n_B^2 = 10^5$, $\exp(E_B^*/RT) = 10^{6.0}$ ($RT = 0.6 \text{ kcal}$ として) として $\tau_B = 1/10 \text{ sec}$ となり、実測に近い。

オリゴマーでは $n < n_B$ であり(31)の代りに

$$\eta = (N h) n^2 \exp(b E_0^*/RT) \quad (32)$$

のような式が予想される。実際は $n^{1-1.7}$ に比例している。

また、 n が n_B 以上では、 η は η_B の $(n/n_B)^{3.5}$ 倍となる。これは n_B のコイルの単位が逐次流動してゆくためである。蛇モデルはこの単位をBlob(小塊)として取扱っている。式(31)は系を液体と固体の混合系として取扱ったもので、 E_B^* は融解熱 $(-\Delta H_0)$ に比例している。これに反し、自由体積モデルやEyringの空孔説では系を液体とガス(空孔)との混合として取扱っており、 E_B^* は蒸発熱の1/4位としている。

反応速度論を用いると応力による粘度の低下なども容易に考えることができる。応力 $f = \nu_B k T \lambda$ (λ は鎖の伸倍率)が単位断面積 $b l^2$ (l はセグメント直径)にかかり、 δl だけ動く仕事 W は $f b l^2 \delta = f b V_0 \delta$ となる(V_0 はセグメント体積)。 δ は液体と固体の比容積が10%位異なるとして

$$(l + \delta l)^3 / l^3 = 1.1 \quad \therefore \delta = 0.04$$

となる。ゆえに

$$W \equiv f V_0 = (\nu / N_A) R T \alpha$$

となる。 N_A はアボガドロ数で $N_A = N V$ である。ゆえに網目1コ当たりの W は $R T \alpha$ で、これだけ活性化エネルギーが下り粘度 η は

$$\eta = \eta_0 \exp(-R T \alpha / R T) = \eta_0 e^{-\alpha} \quad (33)$$

となる。また $f = \eta \dot{\alpha}$ ($\dot{\alpha}$ は引張速度)とすると

$$\eta = \eta_0 \exp(-\eta \dot{\alpha} / \nu k T) = \eta_0 (1 - \eta \dot{\alpha} / \nu k T)$$

$$\therefore \eta = \frac{\eta_0}{1 + \eta \dot{\alpha} / \nu k T} = \frac{\eta_0}{1 + \dot{\alpha} / k_0'} \quad (34)$$

となり $\dot{\alpha}$ とともに η は低下する。 $\dot{\alpha}$ が小さいとき、ゼロシアー粘度は

$$\eta_0 = \nu k T / k_0'$$

となる。 k_0' はゼロシアーにおける網目の脱離速度定数で τ_B の逆数である。

5. 応力緩和とクリープ

次にレオロジーの問題に移ろう。この領域は経験的にはバネとピストンとの組合せで表現しているが、応力緩和はバネとピストンの直列のMaxwellモデルを、クリープは並列のVoigtモデルを用いている。しかも、実験と合わすにはさらにこれらを組合せた多要素モデルが必要となる。しかし、擬網目モデルでは実に簡単で、次の一つの式だけで十分である。ゴム弾性式では張力 f は鎖数または網目 ν と伸び倍率 α との積にほぼ比例する。 $1/\alpha^2$ の項は断面方向のちぢみの効果である。

$$f \nu = k T (\alpha - 1/\alpha^2) \quad (35)$$

これをレオロジーに用いるには ν を擬網目中、初期の無荷重下の平衡値を ν_0 、後期の荷重下の平衡値を ν_e とすると

$$\nu = \nu_e + (\nu_0 - \nu_e) \exp(-k' t) \quad (36)$$

で表わされる。これは均一網目の減少式であるが、多重網目で小さい網目から外れてゆくとすると、動的スペクトル式(16)で勾配を $-1/2$ とおき

$$\nu / \nu_0 = (t / \tau_0)^{-1/2} = (k' t)^{-1/2} \quad (37)$$

となり

$$f / k T = \nu_0 (\alpha - 1/\alpha^2) / (k' t)^{1/2} \quad (38)$$

式(38)で λ 一定とおくと f は $t^{1/2}$ に逆比例して減少してゆく応力緩和を、 f 一定とおくと $\alpha - 1/\alpha^2$ が $t^{1/2}$ とともに増大してゆくクリープの式が得られる(図-7)。一定変形速度では次のべるゴム弾性の式が得られる。さらに変形が大きくなると式(36)で見られるように ν_e の項も働くが、この項は実は再生した網目であり、流動をとまらう。実際、この項は粘性抵抗と最後には等しく

図-7 Stress-relaxation (a) and creep (b)

なる。また

$$f = \eta \dot{\alpha} \alpha = \eta_0 \dot{\alpha} \alpha / (1 + \dot{\alpha}/k_0') = \eta_0 \alpha k_0' \\ = (\nu_e k T / k_0') \alpha k_0' = \nu_e k T \alpha \quad (39)$$

そして、さらに長い時間が経つと分子全体の流動につながり η は $\eta_0 \times (n/n_B)^{3.5}$ となる。実際はその途中でコイルの回転がはじまり、 $\eta_0 \times (n/n_B)^2$ となり最後に $n_0 \times (n/n_B)^{3.5}$ になる。この辺の事情については土管モデルで土井-Edwards の誘導式がある²⁾。

6. 加硫ゴムの弾性

ゴム状弾性は (35) の理論式で表わされる。

$$f = \nu k T (\alpha - 1/\alpha^2) \quad (35)$$

しかし、実際には色々のずれがある。(a) 膨潤などで調べた網目 ν を入れると実験値は (35) よりも 2 倍ぐらい大きい。(b) 特に初期値は大きい。実際には次の Mooney-Rivlin 式が適合する。

$$f = (2c_1 + 2c_2/\alpha)(\alpha - 1/\alpha^2) \quad (39)$$

(c) たしかに (39) 式は $f/(\alpha - 1/\alpha^2)$ と $1/\alpha$ との直線関係を与えるが α が 2.8 ぐらいになると外れ f は立ち上り (upturn) が見られる。また α の小さいところ ($\alpha = 1.6$ 位) でもずれが見られる。(d) さらに歪-歪力のサイクルを書かせると大なり小なり、ヒステレシスがある。サイクルはいわゆる Mullins 効果を示し、折返し点が過ぎると元の曲線の延長上に来る。

以上の中、特に (a) と (b) は多くの人によって研究された。この大きい初期ゴム弾性として大別して 2 つの考え方があ。一つは Dossin, Glaessley, Langley らの考え⁵⁾ で分子のからみ合いによる弾性としている。しかし、これが緩和スペクトルの箱型部分に相当しているとしているが、楔型の部分との関係については言及していない。一方、Flory らは網目部分の局部歪みの緩和 (Release of constrain around cross-link) としている。そしてこの緩和が Mooney-Rivlin の c_2 項と同型の式で表わされるとしている。しかし、 c_1 の部分の過剰

弾性には言及していない。

ところで擬網目理論を用いると (a), (b) だけでなく (c), (d) その他の未解決の問題もすべて定量的に説明できる。擬網目の効果によるもので、(a) の過剰弾性は ν_e 項からくるものであり粘性抵抗による。(b) の $2c_2$ は残存擬網目による。また (c) の立ち上りは鎖の伸び切り、初期の値は擬網目の解離の始まりである。(d) のヒステレシスは粘性抵抗によりもどり曲線は解離網目の回復の遅いために起こる。擬網目理論では

$$\nu = \nu_1 + \nu_e + (\nu_0 - \nu_e)e^{-k't}$$

又は

$$\nu = \nu_1 + \nu_e + (\nu_0 - \nu_e)/(k't)^{1/2}$$

となるが k' が歪み α のため大きくなり

$$k' = k_0' e^\alpha \cong k_0' \alpha$$

と置くと $t = \alpha/\dot{\alpha}$ として

$$\nu = \nu_1 + \nu_e + (\nu_0 - \nu_e)(\dot{\alpha}/k_0')^{1/2}/\dot{\alpha} \quad (40)$$

となり Mooney-Rivlin 式が得られる。

$$2c_1 = (\nu_1 + \nu_e)kT \quad (41)$$

$$2c_2 = (\nu_0 - \nu_e)(\dot{\alpha}/k_0')^{1/2}kT \quad (42)$$

となる。事実、 $2c_2$ は速度とともに大きくなり $\dot{\alpha}^{1/2}$ に比例する。また $k_0' \propto \exp(bE_0^*/kT)$ より $\log c_2$ と $1/T$ は直線関係を与え、 bE_0^* が計算できる。一方 $2c_1$ の方は化学網目の他、擬網目の荷重下の平衡値 ν_e からの寄与 $\nu_e kT$ から来ているので最終的には粘性抵抗 $\eta \dot{\alpha}$ と一致することは (34) 式のところで述べた。すなわち

$$2c_1 = \{\nu_1 + \nu_e(\dot{\alpha}/k')\}kT \quad (43)$$

となり、 ν_e が ν_B に近いとすると $2c_1$ は 10^5 ダイン/cm² ぐらいとなり、Graessley らの考えと一致する。

つぎに (c) の立ち上り α_2 と初期の水平部 α_1 について考えてみる。(35) のゴム弾性式の誘導では歪みについて affin (類似) を考えている。これは試料の伸びと鎖の伸びが等しいという均一歪の考えである。しかし、この考え方が大変形で合わないことは当然であろう。なぜなら鎖のちぢみは統計的に分布しているという仮定から出発しているのにどの鎖も同じ割合に伸びると、初めはかなり伸びている鎖はあまり伸びられないはずであるからである。むしろ、ちぢみの小さい鎖がよく伸びて最後には張力が均一になろうとする考えの方が実際に近いと考える。もちろん、試料の体積が一定とするとそのためには鎖は全体としてある程度前後左右に移動していると考えればよい。ともかくこの考えすなわち均一張力の考えに立てば、全鎖のエントロピーを積算するのに鎖の分布関数を積分する必要がなく平均鎖のエントロピーに鎖の数 ν をかけるだけでよく、計算は簡単で近似式を用いる必要はない。このようにすると (35) 式の代りに

図-8 Mooney-Rivlin plot
(a) Eq. (39) (b) Eq. (44)

$$f = \nu k T \left\{ \frac{\alpha_m}{2} \ln \frac{1 + \alpha/\alpha_m}{1 - \alpha/\alpha_m} - \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{3/2}} \ln \frac{1 + 1/\alpha^{1/2} \alpha_m}{1 - 1/\alpha^{1/2} \alpha_m} \right\}$$

$$\cong \nu k T \left\{ \frac{\alpha_m}{2} \ln \frac{1 + \alpha/\alpha_m}{1 - \alpha/\alpha_m} - \frac{1}{\alpha^2} \right\} \quad (44)$$

となる。ここで α_m は伸び切りを示し

$$\alpha_m = \left\{ \frac{N}{\nu_1 + (\nu_0 - \nu_e) e^{-k't}} \right\}^{1/2} \cong \left\{ \frac{kT}{2c_1 + 2c_2/\alpha} \right\}^{1/2} \quad (45)$$

で与えられる。事実、(44)を用いると立ち上りはなくなる。 α_1 は(45)で与えられ、加硫度を増してゆくと α_1 は小さくなり早く立ち上がりが起こる(図-8)。

つぎに初期の水平部 α_1 は 1.6~1.9 ぐらいで起こるが擬網目理論では網目の切れ初めとして計算され、後で述べるように

$$\alpha_1 = (-\Delta H \times (2/3)/2RT)^{1/2} \quad (46)$$

で与えられる。 $\Delta H = b \Delta H_0$ として b を 6~8 で α_1 は 1.6~1.9 となる。

最後に (d) の Mullins 効果であるが、これはもどりのときに外れた擬網目がまだ十分回復していないと考えと得られる。すなわち (44) 式にて α_m の代りに折り返し点の伸び α_c を用いる。なぜなら α_c までに外れた鎖はすべて伸び切って外れたと考えられるからである。引張の応力を f_1 、もどりのときの応力を f_{-1} とすると次のようになる。

$$f_1 = \left\{ \nu_1 + \frac{(\nu_0 - \nu_e)}{\alpha} \right\} k T \left\{ \frac{\alpha_m}{2} \ln \frac{1 + \alpha/\alpha_m}{1 - \alpha/\alpha_m} - \frac{1}{\alpha^2} \right\}$$

$$+ \nu_e \left(\frac{\dot{\alpha}}{k'} \right) k T \alpha \quad (47)$$

$$f_{-1} = \left\{ \nu_1 + \frac{\nu_0 - \nu_e}{\alpha_c} \right\} k T \left\{ \frac{\alpha_c}{2} \ln \frac{1 + \alpha/\alpha_c}{1 - \alpha/\alpha_c} - \frac{1}{\alpha^2} \right\}$$

図-9 Stress-strain cycles with Mullins effect

$$- \nu_e \left(\frac{\dot{\alpha}}{k'} \right) k T \alpha \quad (48)$$

もどりの式 (48) は α_c 付近で立ち上っていて Mullins 効果を示している(図-9)。また、粘性抵抗は引張りともどりとで逆方向になり、ヒステレンシス H は両者の和として表われる。

$$H \cong 2 \nu_e (\dot{\alpha}/k') k T \alpha^2 / 2 \quad (49)$$

7. 高分子の破壊

高分子の破壊は材料科学としてはきわめて重要で多くの研究があるが、理論の方はまだ統一されたものがないのが現状である。破壊は温度、変形速度に依存することが知られており、破壊と温度、速度との関係すなわち破壊スペクトルや破壊力と変形との関係を示した破壊包絡線 (Failure envelope) が T. L. Smith により提出された⁹⁾。擬網目理論を用いるとこれらが定量的に導かれる。

まず、ゴム状物質の破壊(弾性破壊)では分子鎖が伸び切って起こると仮定してみる。すると伸び切り α_m は

$$\alpha_m = \left(\frac{N}{\nu_1 + (\nu_0 - \nu_e) e^{-k't}} \right)^{1/2} \quad (50)$$

で与えられる。 $t = (\alpha - 1)/\dot{\alpha}$ であるので、 $k't < 1$ では指数項を展開して α を求めると

$$\nu_1 > \nu_0 e^{-k't} \cong \nu_0 (1 - k'\alpha/\dot{\alpha})$$

$$\alpha_m = (N/\nu_1)^{1/2} \{ 1 - (\nu_0/2\nu_1)(1 - k'\alpha/\dot{\alpha}) \}$$

$$\alpha_1 = (N/\nu_1)^{1/2}$$

として

$$\alpha_b = \alpha_1 \frac{1 - \nu_0/2\nu_1}{1 - (\nu_0/2\nu_1)(k'/\dot{\alpha})\alpha_1}$$

$$= \alpha_1 [1 - (\nu_0/2\nu_1) \{ 1 - (k'/\dot{\alpha})\alpha_1 \}] \quad (51)$$

ただし

$$1/(1 - 2\nu_1/\nu_0) > (k'/\dot{\alpha})/(\alpha_1 - 1) > 1$$

一方、強度 f_b は網目に比例するが

$$f_b = \left(\frac{\nu}{N} \right) \left(\frac{RT}{V} \right) \exp \left(- \frac{E^*}{2\alpha_b^2 RT} \right) + \eta \dot{\alpha} \quad (52)$$

ここで、指数関数は鎖の平均運動エネルギー $2\alpha^2 RT$ のとき、ある鎖が活性化エネルギー E^* を越す確率でボルツマン因子である。伸び切りの条件を入れると $E^* = (2/3)D$ (D : 結合エネルギー) として

$$f_b = (RT/V) X e^{-X} \quad (53)$$

$$X = (\nu/N) (-D \times (2/3) / 2RT) = (1/3)(\nu/N)(D/RT) \quad (54)$$

となる。この式は $X=1$ のとき極大となり

$$\nu/N = 3RT/D \quad (55)$$

$$\alpha_b = (D/3RT)^{1/2} \quad (56)$$

$$f_b = (RT/eV) + \eta \dot{\alpha} \alpha_b \quad (57)$$

は最適加硫とそのときの伸びを示している、 $D=100$ kcal/mol, $RT=0.6$ kcal/mol として $\nu/N=1.8\%$, $\alpha=7.5$ となり実際に近い。 $\nu=\nu_1+\nu_e$ で $\nu_1=\nu_e$ とすると $\nu_1/N \approx 1\%$ が最適加硫である。

ところで、高速または低温では二次網目が圧倒的に多いが、これが破壊する。高温、低速だとこれが流動再生して塑性流動となるが、低温、高速ではそれが十分ではなくクレーズ (craze) を発生する。さらにこれが発達してクラック (crack) になると破壊が起こる。これが脆性破断 (Brittle fracture) である。このときは凝集による擬網目の破壊で、結合エネルギー D の代りに凝集エネルギー $-\Delta H$ を用いると

$$f_b = \left(\frac{RT}{V} \right) \left(\frac{\nu}{N} \right) \exp \left\{ -\frac{(2/3)(-\Delta H)}{2\alpha^2 RT} \right\} + \eta \dot{\alpha} \alpha_b \quad (58)$$

極大では

$$f_b = (RT/eV) + \eta \dot{\alpha} \alpha_b \quad (59)$$

$$\alpha_b = \alpha_0 \{1 + (\alpha_0 - 1)(k'/\dot{\alpha})\} \quad (60), \quad \alpha_0 = (N/\nu_0)^{1/2}$$

となる。このため、これを防ぐにはクレーズを大きくしないことで樹脂にゴム粉子を分散させることが考えられたが、分散が悪いのでエマルジョン重合で得たゴム粒子に樹脂をグラフトさせる方法が案出された。これが ABS 樹脂である。単なる元共重合体ではなく、ブタジエン・スチレンラテックスにアクリルニトル・スチレンを加えて重合を続けるとグラフト重合が起こる。または両者のラテックスを混ぜる方法もある。

もう一つのタイプの破壊として塑性破壊 (Plastic rupture) がある。ゴム弾性式

$$f = \{\nu_1 + (\nu_0 - \nu_e)/\alpha\} e^{-k''/t} \alpha k T + \nu_e (\dot{\alpha}/k'') \alpha k T$$

にて第1項が残存網目、第2項が流動している網目で粘性項であることは前に述べたとおりであるが、試料が形を保つためには第1項の弾性が第2項の粘性より大きくなければならない。これが崩れると塑性破壊となると考えた。この条件は

$$e^{k''/t} \leq (\nu_1 + \nu_2)/\nu_e \quad (\nu_2 = (\nu_0 - \nu_e)/\alpha)$$

すなわち

$$\alpha_b = (\dot{\alpha}/k'') \ln(\nu_1 + \nu_2)/\nu_e \quad (61)$$

また

$$f_b = 2\nu_e (\dot{\alpha}/k'') \alpha_b k T \propto \alpha_b^2 \quad (62)$$

となる。ここで $\nu_1 + \nu_2 > \nu_e$ で、そうでないとはじめから流動してしまう。(61) は速度 $\dot{\alpha}$ とともに増大する。また、 $1/k''$ は $\exp(E^*/RT) \times (n/n_B)^{3.5}$ に比例し、 n/n_B は $\nu_B/(\nu_1 + \nu_2)$ に等しいから α_b は温度 T 加硫度 ν_1 とともに減少する。(61) は塑性破壊で、これと弾性破壊の(50)とが等しいところは塑性と弾性との転移点となり α_b は最大になる。これはつぎのようになり、 $T_{\max}$ は速度 $\dot{\alpha}$ とともに増大し、加硫度 ν_1 とともに減少し実験に合致している。

$$T_{\max} = (E^*/R) / \{\text{const} - \ln \dot{\alpha} + 3 \ln(\nu_1 + \nu_2)\} \quad (63)$$

$T_{\max}$ (α_b の極大、 $\alpha_{\max}$ を与える温度) は、加硫ゴムの評価に用いられる。天然ゴムで 70°C 、SBR では 20°C 位である。また、ニトリルゴムでは E^* が大きいので、ニトリル含量とともに上り 30°C 位であるが、交互共重合全体では 70°C 位になる。いずれの場合も加硫度とともに低下し、加硫度ゼロまで外挿すると天然ゴム 150°C 、シスポリブタジエン 60°C 、SBR 30°C 、EPDM 20°C 位となっている。延伸配列を起こすゴムは $T_{\max}$ が高いが配列エントロピー $\Delta S^*/R$ だけ小さくなるためである。

以上、破壊には3つの型があるが、脆性と弾性破壊では速度 $\dot{\alpha}$ が大きくなると α_b は下り、塑性破壊では逆に増大し、 α_b と $\dot{\alpha}$ の関係には極大をもつスペクトルが得られる。一方強度 f_b は $\dot{\alpha}$ とともに増大する(図-10)。 $\dot{\alpha}$ を消去して f_b と α_b をプロットすると破壊包絡線が得られ、数値も T. L. Smith の実験と大体一致する。B 点が $\alpha_{\max}$ の点で、ここを境にして弾性破壊と塑性破壊とにわかれる。A 点は脆性と弾性との転移点である。

破壊について Grosch の関係式がある⁷⁾。破壊エネルギー U はヒステリシス H に関係しており、多くのゴムや充填剤ゴム系では U は $H^{2/3}$ に比例し、一つのマスターカーブを与えるというものでゴムの評価や破壊理論を考える上で有用であるが、まだ理論は提出されていない。 U と H はストレス-ストレン曲線で α_b の破壊点の手前で折り返して得られる。理論的には次のようになる。

$$U = \int f d\alpha \propto (\nu_1 + \nu_0/\alpha) k T \alpha d\alpha \\ = (\nu_1 \alpha^2/2 + \nu_0 \alpha) k T$$

$$H = \int 2\nu_e k T (\dot{\alpha}/k'') \alpha d\alpha = \nu_e (\dot{\alpha}/k'') k T \alpha^2$$

ところで U はほぼ $\nu_1 \alpha^2/2$ に比例し、また H の $\dot{\alpha}/k''$ は

図-10 Failure spectrum (a) and failure envelope (b)

破壊では(61)より α_b に比例する。結局,

$$U = \frac{\nu_1 k T / 2}{(\nu_e k T)^{2/3}} H^{2/3} \quad (64)$$

の関係が得られる。 U は $H^{2/3}$ に比例し、係数中には ν_1 , ν_e を含むが ν_1 と ν_e は最適加硫ではほぼ同じオーダーであり、多少異なっても対数プロットではほぼ一定とみなしてもよいので直線関係が得られる。

8. 充テン剤とブロックポリマー

充テン剤は活性のものはその表面でゴムを強く吸着していると考えられており、これを一種の擬網目と考えると不均一系のレオロジーができればよい。表面の擬網目を ν_f とすると、これはフィラー容積含量 X , 比表面積 ($S/V = 1/r$, r は粒子半径), それに吸着熱 ΔH_f (発熱) の指数関係の積で表わされ

$$\nu_f = X(1/r)e^{-\Delta H_f/RT} \quad (65)$$

これが擬網目に加算されるので,

$$2c_1 \propto \nu_1 + \nu_e + \nu_{fe} \quad (66)$$

$$2c_2 \propto \nu_0/k' + \nu_{f0}/k_f' \quad (67)$$

$$\alpha_{b,\max} \propto \{N/(\nu_1 + \nu_0/\alpha + \nu_{f0}/\alpha)\}^{1/2} \quad (68)$$

$$f_{b,\max} \propto RT/eV + \eta \dot{\alpha} \alpha \quad (69)$$

$$\eta = (\nu_e/k' + \nu_{fe}/k_f') kT \quad (70)$$

となることがわかる。すなわち, α_b は減少するが c_1 , c_2 , f_b は増大する。 f_b の増大はフィラーの表面の粘性

抵抗によるもので、もし表面で反応してしまうと化学網目 ν_1 と同じになり、 α_b は減少するが f_b の方は効果がない。すなわち

$$2c_1 \propto \nu_1 + \nu_e + \nu_{f0} \quad (71)$$

$$2c_2 \propto \nu_0/k' \quad (72)$$

$$\alpha_{b,\max} \propto \{N/(\nu_1 + \nu_0/\alpha + \nu_{f0}/\alpha)\}^{1/2} \quad (73)$$

$$f_{b,\max} = (RT/eV) + (\nu_e/k') kT \dot{\alpha} \alpha_b \quad (74)$$

このように反応性フィラー (Reactive filler) では増強作用少なく、また加工中にゲル化を引起す。活性フィラー (Active filler) では粒子表面の粘性抵抗が重要である。ゴム-カーボン系ではバウンドラバー (Bound rubber) ができると加工が難しくなる。凝集力の強いカーボンはゴムと化学結合をつくりやすいが補強作用とは別の問題である。また、カーボン自身の自己凝集力が強いとゴム中の分散が困難になるので、ゲルができない程度にカーボンとゴムが一箇所結合させればカーボンがゴムで覆われ分散に有効であるが、ゲルの発生を防いでコントロールするのは難しい。

また、凝集力が全然ない不活性充テン剤は単なる増量剤となるが、このときはそれだけゴム分が少ないので試料の変形 α に比べて分子鎖の変形 λ はその分だけ大きくなる。

$$\lambda(1-X)^{1/3} = \alpha \quad (75)$$

で与えられる。

つぎに充テン剤と作用的に似たものにブロックポリマーのハードドメンがある。スチレン-ブタジエン-スチレンブロックポリマーではスチレンブロックがハードドメンを形成し、これが充テン剤になるとすると、増強作用は(66)~(70)の式で表現できる。ブロックポリマーではハードとソフトのドメンが化学結合しているが結合は一箇所だけで、これはハードドメンの分散に有効に働いている。このためハードドメンがソフトドメンで囲まれ、ハード同志の凝集による塊りの発生を防いでいる。しかし、結合自身は増強作用に直接働いているのではない(図-11)。フィラーやブロックポリマーについて記述すると、それだけで大量になるので要点だけを記した。

9. 希薄溶液と準希薄溶液

高分子の滲透圧 π は良溶媒の希薄溶液中では濃度 C に比例して

$$\pi = CRT \quad (76)$$

で与えられるが1%位以上の濃度になると分子量(セグメント数で n) とともに小さくなる。分子がコイルをつくって、それが膜に衝突して滲透圧を及ぼすとするとコイル数は C/n となり π は C/n に比例するが、実際は

図-11 Pseudo cross-link on the surface of a filler (a) and a hard block (b)
A : pseudo cross-link, B : chemical bond between hard and soft domains

コイル同志が重なっていて重なり度も影響する。コイルが重なり始めるときの限界濃度 C^* はそれとコイルの数 N/n とコイルの体積 $n^{3/2}l^3$ (l は直径またはコイルを立方体としてその一辺) でこれが 1 cm^3 となる

$$C^*(N/n)n^{3/2}l^3 = 1 \text{ cm}^3$$

$N=1/n^3$ であるので

$$C^* = 1/n^{1/2} \quad (77)$$

となり, $n=10^8$ では C^* は 10^{-3} 容積分率となる。重なり度を C/C^* で表わすと

$$\pi = (CRT/n)(C/C^*)^\alpha \quad (78)$$

となり, α はスケーリング則では

$$\alpha = 2\nu/(3\nu-1)$$

になるという。 ν はコイル直径が $n^{1/2}$ になるとき ν は $1/2$ である。 $\nu=0.5$ にとると α は 2 となり

$$\pi = C^3 RT$$

となるが実際は $\alpha=1.3$ ぐらいとなり, $\nu=0.585$ になっている⁸⁾。

擬網目理論ではつぎのようになる。このときは良溶媒を用いているのでセグメントの凝集力はほとんどないが, コイル中のセグメントの衝突は起こり, その数は (23) 式の C^2n に比例する。しかし, 各セグメントは独

立ではなく分子鎖を形成しているので自由度が小さく (12) 式で述べたようにメルトの状態では $(C^2n)^{2/3}$ となることが予測できる。セグメントの衝突数はこれにコイル数をかけて得られ, 渗透圧は

$$\pi = (C/n)RT(C^2n)^{2/3} = (C/n)RT(C/C^*)^{4/3} \quad (79)$$

となり実験とよく一致する。

さらに高粘度になると高分子の分子量に関係なく 15% ぐらいで急に渗透圧が高くなり, 第 2 の限界濃度 C^{**} が存在することが報告されている。これ位の濃度ではポリマー自身の体積排除効果が表われ, それを補正せねばならない。良溶媒ではセグメントの回りが溶媒と結合し, 配位数は分子軸方向を除くと 6 位になるが, これを Z とすると

$$\pi = (CRT/n)(C/C^*)^{1.33}/(1-CZ)$$

となる。 C^* は $C^{**}Z$ が 1 になる濃度で

$$C^{**} = 1/Z = 0.166 \quad (80)$$

となる。これは分子量やポリマーの性質に無関係である。

つぎに貧溶媒や θ -溶媒中でどうなるかを考えてみる。このときは溶媒和はほとんどなく, 逆にセグメント間の凝集力が働く。十分希薄な C^* 以下ではコイルの重りはないが, コイル内の自己凝集はあり得る。このときの凝集熱 ΔH はメルトのときの凝集熱 (負) ΔH_0 と混合熱 ΔH_{mix} (これは吸熱で正) との和であるが ΔH は全体として発熱で負である。これが RT に等しい温度が θ -温度になる。 θ 温度では

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{mix}} = R\theta \quad (81)$$

希薄溶液ではこのコイル内凝集熱を補正するファンデルワール式でコイルの衝突とコイルの体積と ΔH をかけて得られる圧力を補正し, また分子の体積排除効果で容積を補正すると

$$\{\pi - (C/n)^2 n^{2/3} \Delta H\} (1 - Cn^{3/2}/n) = (C/n)RT$$

$$\therefore \pi = (C/n)RT \{1 + (C/C^*)(1 - \theta/T)\} \quad (82)$$

が得られる。 $T=\theta$ で体積排除効果と凝集効果が相殺し合う。 T が θ より下ると分子内の凝集が始まり自己凝固 (Selfcoagulation) が起こる。このときコイルの体積が V_0 より V に下るが, これは擬網目の発生に比例する。網目は逐次協同的に起こるので V/V_0 は $\Delta\nu/\nu$ を積分したものに比例し, 又はコイルの直径 $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ (希薄溶液の極限粘度はコイルの体積に比例するのでこれからわかる) は次の式に従って減少する。

$$V/V_0 = \langle s^2 \rangle^{3/2} / \langle s_0^2 \rangle^{3/2} = - \int dV/V = - \ln(\nu/\nu_0)$$

$$= (-\Delta H/RT)(T/\theta - 1) \quad (83)$$

これがコイル-グロビュール転移である (グロビュール

は押しつぶされた小滴)。

課題にも有効であるが紙数の関係で今回は除いた。

10. 結 び

以上擬網目を用いてガラス状態, 粘弾性, メルト, 準希薄溶液, 希薄溶液について物性を定量的に論じた。その結果は従来, 各状態で用いられた多くのモデルを一つのモデルで記述でき, 各転移点を求めることができた。この理論は凝集熱とエントロピーと分子量だけで記述でき, 経験的なパラメーターは一切ない。高分子という場に適用できる新しい熱力学, 速度論である。

生体高分子や酵素などの生体触媒では活性部位だけでなく高分子の形態が作用に効果があることが知られている。この理論は不規則高分子の理論で, 生体系のような規則性高分子の取扱いにはまだほど遠いが, 理論の基礎になるものと思っている。

この他, 実用的には接着, 表面現象, 分散系等多くの

参 考 文 献

- 1) P. G. DeGennes : *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971)
- 2) M. Doi and S. F. Edwards : *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **74**, 1789 (1978)
- 3) a) J. Fukawa : *Polymer Bull.*, **17**, 23 (1982),
b) **7**, 31 (1982), c) **10**, 336 (1983), d)
10, 419 (1983), e) **10**, 426 (1983), f) 古
川 : 表面, **17**,
- 4) 平井ら : 日化, **75**, 683 (1954)
- 5) W. W. Graessley : *Adv. Polymer Sci.*, **16**, 1 (1974)
- 6) T. L. Smith : *Polymer Eng. Sci.*, **17**, 129 (1977)
- 7) K. A. Grosch et al. : *Trans. I. R. T.*, **41**, T 80 (1965)
- 8) 永沢, 野田 : 接着協, **20**, 60 (1984)

色 材 協 会 誌 Vol.58 No.6 予 告

報 文

セラミックス粉体の表面処理とその応用

大気に晒された窒化珪素の表面処理と処理性状……………(宇都宮大) 宇津木 弘, 他
ESR および FT-IR 法によるメタクリル酸樹脂塗膜の光劣化機構の検討

……………(日本油脂(株)) 岡本 信吾, 他

テーマ資料 (テーマ/液晶の機能と応用)

液晶の応用……………(東京応化工業(株)) 堀 文一

液晶の化学……………(東京大学) 鋤柄 光則

液晶と乳化……………(ポーラ化成工業(株)) 永井 昌義

色彩講座 (第 IX 報)

化粧品と色彩……………((株)資生堂研究所) 中野 幹清, 他

色材サロン

イタリア古代文化の色彩と塗料 (1) ……………(塗料文化研究所) 白井 長二