第 2 章

ゴム弾性

ゲルやゴムは，高分子鎖が部分的に結合して３次元のネットワーク構造を形成した物質である．全体が連結しているので固体のようにふるまうが，部分鎖のブラウン運動は停止していない．部分鎖がいろいろなコンホメーションをとれることから，配位エントロピーが原因で生じる高分子特有の弾性が顕著にあらわれる．以下では，高分子鎖の統計モデルをもとに，ネットワークの構造や力学的性質について調べてみよう．

2.1　ゴム弾性の熱力学

ゴムやゲルは高分子で形成されたネットワークで，力学的には固体の性質を示す．この節では特にゴムの弾性的性質について調べよう．ゴムは固体ではあるが，金属やガラスと非常に異なる弾性的性質をもっている．ゴムの弾性のきわだった特徴を順にあげると：

- 弾性率が小さい（$10^{5\sim6}$ N/m^2 くらいで，金属やガラスなどの数万分の一程度）
- 高伸長，高復元性がある（数倍引き伸ばしても元にもどる）
- 弾性率が温度に比例して大きくなる
- 断熱圧縮で温度が下がり，断熱伸長で温度が上がる

このように，通常の固体の概念からすると，ゴムはきわめて異常な物質のようにみえる．しかし，以下に示すように，これらの性質はゴムの弾性が分子間の相互作用にもとづく内部エネルギーから生じるのではなく，高分子鎖のもつ内部形態に起因するエントロピーの変化によって生じるものであると考えると自然に説明がつく．

2.1.1　エネルギー弾性とエントロピー弾性

最初にこの節ではゴムの弾性的特徴を熱力学的立場から考察しよう．簡単のため，ゴムの試料に張力 f をかけて，x 軸方向に伸長する実験を考えよう．x 軸方向の試料の長さが L から微小量 dL だけ伸長される準静的過程を考えると，内部エネルギー U に対する熱力学第 1 法則は

$$dU = TdS - pdV + fdL \tag{2.1}$$

である．ゴムの変形では体積が一定に保たれる（非圧縮性）のでこの式で $dV = 0$ とおき，定圧，定温条件下でこの式を dL で割ると

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{p,T} - T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{p,T} \tag{2.2}$$

となる．ここで 2 次微係数に対するマクスウェルの関係式の一つである

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,L} \tag{2.3}$$

が成立することに注意しよう．この関係式はギブス自由エネルギーに対する温度と伸長による微係数が，微分の順序によらないで一致することから導かれ，ケルビンの関係式とよばれている．この関係を用いると張力は

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{p,T} + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,L} \tag{2.4}$$

となる．第 1 項 $f_e \equiv (\partial U/\partial L)_{p,T}$ は内部エネルギーが原因となって生じる張力，第 2 項 $f_S \equiv T(\partial f/\partial T)_{p,L}$ はエントロピー変化が原因となって生じる張力を表している．このようにして張力をその起源によって二つの部分に分離することができた．これらはそれぞれエネルギー弾性，エントロピー弾性とよばれることがある．

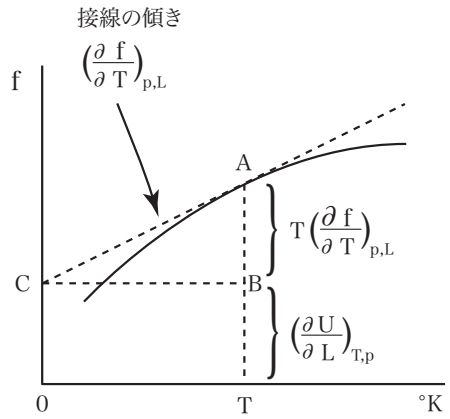

図 2.1　張力をエネルギー弾性とエントロピー弾性に分離する方法

今，定圧下でゴムを伸長し，x 軸方向の長さ L を一定に保ちながら温度を変化させて張力を測定し，その結果を温度 T に対してプロットしたものとする（図 2.1）．関係（2.4）によると，この曲線にある温度 T で接線を引き，それを絶対 0 度に外挿した値（C 点）を読みとると，その大きさが第 1 項のエネルギーによる部分を与えることがわかる．エントロピー部分は全体からエネルギー部分を差し引いた AB の部分で与えられる．このようにして張力を様々の温度で二つの部分に分離することが可能である．温度 20°C での試料の長さ L_0 を基準値として様々な伸長度 L/L_0 に対してこの操作を行い，得た結果の例を図

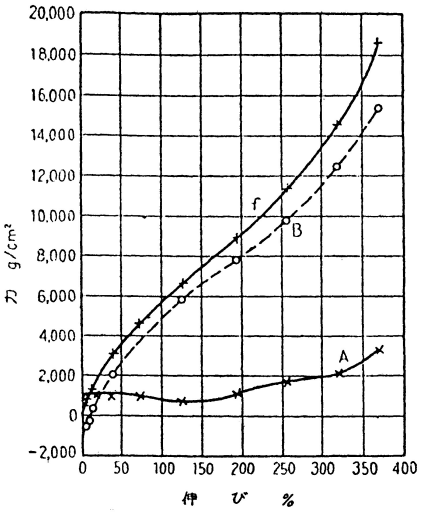

図 2.2　張力をエネルギーに起因する部分（曲線 A）とエントロピーに起因する部分（曲線 B）とに分離した結果．ゴムの場合大部分がエントロピー弾性であることがわかる．

2.2 に示してある．この結果から，加硫ゴムの場合，その弾性の大部分がエントロピーに起因していることがわかる．

さて，式（2.4）より，全張力のうちエネルギー張力が占める割合は

$$\frac{f_e}{f} = 1 - \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln T}\right)_{p,L} = -T\left[\frac{\partial \ln(f/T)}{\partial T}\right]_{p,L} \tag{2.5}$$

となるが，右辺は張力の温度微係数とよばれる．以下の章で説明する分子論では，この温度微係数はネットワーク中の部分鎖の平均 2 乗末端間距離 $< r^2 >_0$ の温度変化と結びついていることが示され，

$$\frac{f_e}{f} = T\frac{d\ln < r^2 >_0}{dT} \tag{2.6}$$

となる．左辺は熱力学量，右辺は鎖状分子に関する分子論的量なので，現象論的考察が分子論的視点から説明されたことになる．表 2.1 に $T = 298$ K での左辺の巨視的な測定値と右辺の分子論的な測定値の比較結果を示す．

ポリエチレン（PE）で $f_e/f = -0.42$ と負の数になるのは-CH_2-CH_2-CH_2-鎖がトランスのコンホメーションで伸びた状態になっているものが昇温によりゴーシュのコンホメーションが増加し，末端間距離が減少するからである．また，ポリジメチルシロキサン（PDMS）で $f_e/f = 0.20$ と大きな正の値になるのは-Si-O-Si-O-骨格がトランスのコンホメーションではコンパクトな環状に丸まっているが，昇温によりゴーシュが増え，末端間距離が急増するからである．

表 2.1　全張力の中でエネルギー弾性による張力の割合．温度係数は $T = 298$ K での測定値．

	f_e/f	$d\ln < r^2 >_0 /dT \times 10^3 (\mathrm{K}^{-1})$
天然ゴム	0.18	0.60
シス-1,4-ポリブタジエン	0.13	0.44
ポリジメチルシロキサン	0.20	0.67
ポリイソブチレン	-0.06	-0.20
ポリエチレン	-0.42	-1.41
エラスチン	0.26	0.87

2.1.2　熱弾性的反転

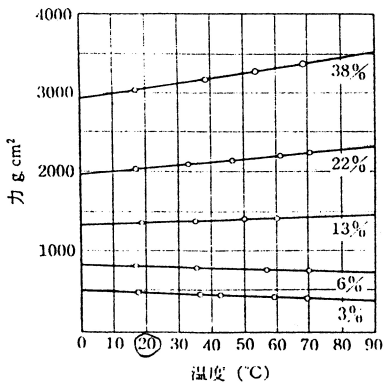

図 2.3　長さ L を一定に保ち，温度をかえて測定した加硫ゴムの張力を温度の関数としてプロットしたもの．伸長度の数値は 20°C（基準温度）のときの平衡長 L_0 に対する L の比で表してある．

図 2.3 は加硫ゴムの試料の長さ L を一定値に保ち，様々の温度で測定した張力の値を温度に対してプロットしたものである．長さ L は基準温度 T=20°C の時の試料の自然長 L_0 を基準にして伸長度 L/L_0 を定義し，$L/L_0 - 1$ の値を % に換算して表してある．伸長度が大きい場合には温度を上げると張力（実際は収縮しようとする力）は温度に比例して増大する．すなわち，張力の温度微係数 $(\partial f/\partial T)_{p,T}$ は正であるが，微小伸長（3〜6%）では昇温とともに張力は減少していることがわかる．このように微小伸長で張力の温度微係数が正から負に変わる現象をゴムの熱弾性的反転現象（**thermoelastic inversion**）とよぶ．ゴムの弾性はエントロピー弾性であるので温度とともに張力が増大するのは自然であるが，試料には熱膨張も生じるので，張力を弱める効果もある．熱弾性的反転の実験より，微小伸長領域では熱膨張の効果がまさっていることが推測される．

2.1.3　グー・ジュール効果

1805 年にグー（J.Gough）は，負荷をかけて伸長したゴムを熱すると長さが収縮することを発見した．冷却すると伸長するので変化は可逆的であった．伸長したゴムの熱による収縮現象は 1859 年にジュール（J.P.Joule）により確認されたのでグー・ジュール効果とよばれる．この効果は張力の温度微係数が正であることを示唆している．この現象と密接に関係したものにゴムの断熱伸長による熱の発生現象がある．

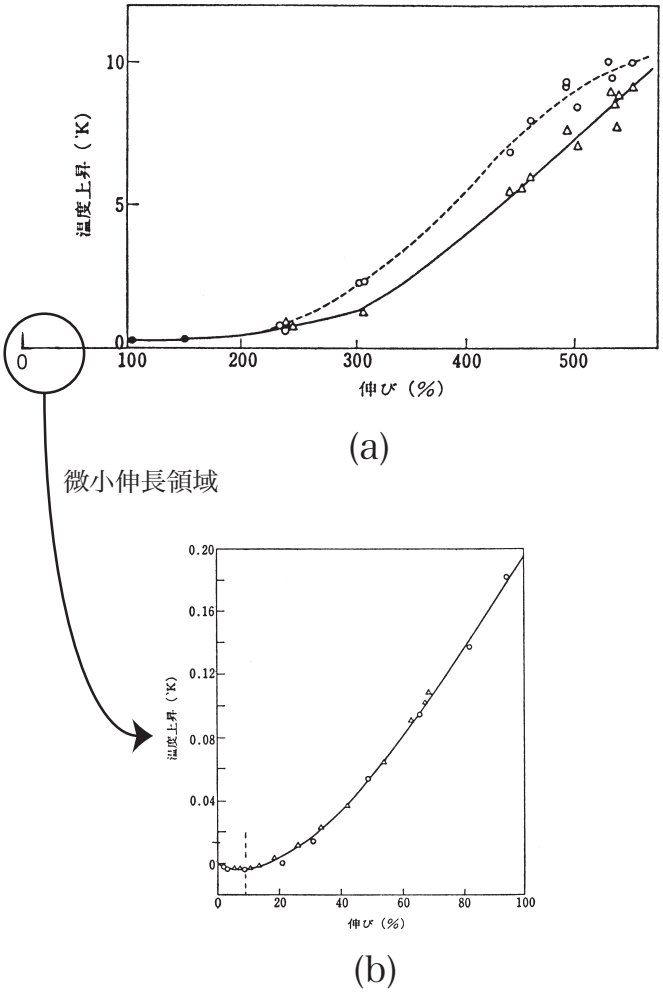

図 2.4　ゴムの断熱伸長（収縮）による温度上昇（降下）

ゴムの試料片をすばやく伸長すると熱が発生し，試料の温度が上昇する．断熱伸長による試料の温度上昇の測定結果を図 2.4 に示す．高伸長（〜500%）では温度上昇が 10 度にも達しているが（図（a)），微小伸長（20% 以下）では（b）図のように，逆に温度が降下する領域もある．両端をゆるめて収縮させると温度は元に戻る．このような可逆的な熱の

出入りは次のように考えると説明される．今，定圧下で試料のエントロピー S の変化を考えると，

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,L} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{p,T} dL \tag{2.7}$$

となるが，第 1 項を定圧熱容量 $C_p \equiv T(\partial S/\partial T)_{p,L}$ を用いて書き，第 2 項についてはゴムの張力に関するケルビンの関係式（2.3）を用いると

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,L} dL \tag{2.8}$$

となる．断熱伸長では $dS = 0$ であるので試料の温度変化は

$$(dT)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,L} dL \tag{2.9}$$

となる．すなわち温度変化は張力の温度微係数に比例する．定圧熱容量は常に正であるので，断熱伸長による温度変化の符号は張力の温度微係数の符号と一致する．このようにしてグー・ジュール効果は前節の張力の温度変化やその熱弾性的反転現象を異なる視点から見た結果現れる効果であることがわかった．

2.2　アフィン網目の弾性論

2.2.1　ゴムの局所構造

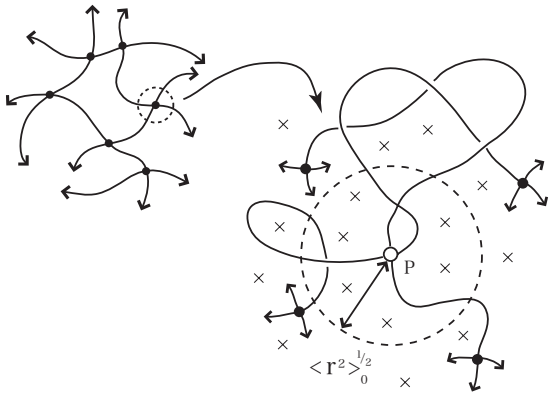

図 2.5　ゴム網目中の空間的近傍とトポロジカルな近傍

この節では，ゴムの弾性を分子論的に考察する．ゴムは高分子鎖が入り組んだ複雑な構造をしている．今，試料中の一つの架橋点 P に注目して，この点の空間的近傍の局所構造を架橋点の空間分布のしかたを見ることにより調べてみよう（図 2.5）．まず，この架橋点から出ている高分子の部分鎖の 1 本に沿ってたどったときに到達する次の架橋点をトポロジカルな近接架橋点（**topological neighbor**）とよぶ（図の • 印）．これに対し

て鎖上では離れているが，空間的に近接している架橋点を空間的な近接架橋点（**spatial neighbor**）とよぶ（図の × 印）．そこで，部分鎖の慣性半径 $< r^2 >_0^{1/2}$ を半径にもつ球状領域の中に存在する空間近接架橋点の数を記号 Γ で表すことにすると，

$$\Gamma \equiv \left(\frac{4\pi}{3} < r^2 >_0^{3/2} \right) \frac{\mu}{V} \tag{2.10}$$

である．ここで μ は試料中の架橋点の総数，V はネットワーク全体の体積である．通常のゴムでは $\Gamma = 25 \sim 100$ で十分大きな値を取ることがわかっている．すなわち，ある架橋点の近傍には直接に連結されていない架橋点が多数存在するような入り組んだ構造を取っているのである．ふつう，$< r^2 >_0 \simeq \mu^{-1}$ と考えられるので，Γ は $1/\sqrt{\mu}$ に比例し，架橋点の数とともに減少する．以下ではこのようなゴムの分子論的な構造に留意して，弾性的性質を導出する．

2.2.2　アフィン網目理論

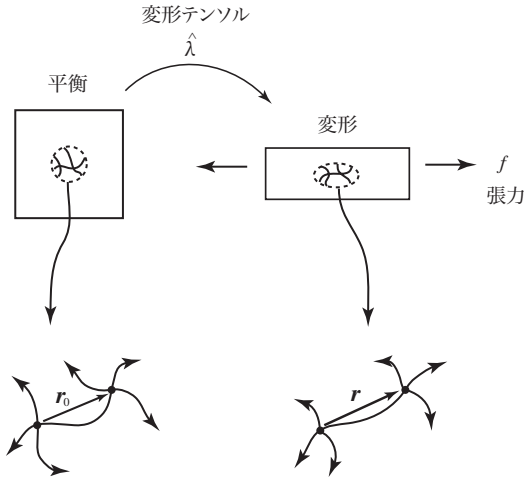

図 2.6　ゴム試料の伸長

一辺 L の立方体の試料の x 軸に垂直な面に張力 f をかけて，x 軸方向に λ_x 倍に伸長させる場合を考えよう（図 2.6）．このとき試料は，y，z 軸方向には $\lambda_y = \lambda_z$ 倍になっている．力をかける前の平衡状態では，各部分鎖はガウス分布

$$P_0(\mathbf{r}_0) = \left(\frac{3}{2\pi < r^2 >_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3{r_0}^2}{2 < r^2 >_0} \right) \tag{2.11}$$

にしたがっていると考えてよい．ここで，$\mathbf{r}_0$ は，注目するひとつの部分鎖の末端間ベクトルで，２つの隣り合う架橋点を結んでいる．$< r^2 >_0 = na^2$ は，２乗平均の末端間距離，n は部分鎖のセグメント数である．これをガウス鎖の仮定という．クーン（W.Kuhn）はさらに，高分子のセグメントの間にはたらく分子間力の効果や，鎖の間の絡まりあい

の効果を省略したうえ，各部分鎖の末端間ベクトル $\mathbf{r}_0$ は，試料の巨視的な変形の度合い $(\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z)$ に比例して変形するという仮定をおいて，応力と変形との関係を見出した (1936)．この比例関係の仮定は数式で表現すると，

$$\mathbf{r}_0 \longrightarrow \mathbf{r} = \hat{\lambda} \cdot \mathbf{r}_0 \tag{2.12}$$

ということになる．ここで $\hat{\lambda}$ は，対角線上に要素をもつテンソル

$$\hat{\lambda} \equiv \begin{bmatrix} \lambda_x & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_y & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_z \end{bmatrix} \tag{2.13}$$

で，変形テンソルと呼ばれ，試料の巨視的変形の様式を表している．一軸伸長ではなくもっと一般の変形の場合には，非対角要素をもつようなテンソルで表される．式（2.12）は，巨視的変形と微視的変形が比例するという内容なので，この仮定はアフィン変形の仮定とよばれる．このような仮定が近似的に正しいことは，ゴムの入り組んだ構造と関連している．部分鎖はお互いに絡まり合ってはいるものの，ある程度の範囲の架橋点の移動には伸び切り状態にならなくて追随できる程度に余裕部分を残しているのである．

さて，試料中の部分鎖の総数を ν とすると，末端間ベクトルが $\mathbf{r}_0$ と $\mathbf{r}_0 + d\mathbf{r}_0$ との間の値をもつような部分鎖は $\nu P_0(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0$ 本あるはずで，これらが変形後に $\mathbf{r}$ から $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ の値をとることになるので

$$\nu P_0(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0 = \nu P(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{2.14}$$

が成り立つ．ここで，$P(\mathbf{r})$ は変形後の鎖の分布である．アフィン変形の仮定から $\mathbf{r}$ は $\mathbf{r}_0$ と関係（2.12）で結ばれている．末端間距離が r であるような鎖 1 本あたりに蓄えられている自由エネルギーは，ガウス鎖の近似では

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{3k_B T}{2 < r^2 >_0} r^2 \tag{2.15}$$

であるので，変形した状態でのネットワーク全体の自由エネルギーは

$$F(\hat{\lambda}) = \int \phi(\mathbf{r}) \nu P(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{2.16}$$

である．式（2.15）を代入して，アフィン変形の仮定（2.12）を使うと

$$\begin{aligned} F(\hat{\lambda}) &= \frac{3\nu k_B T}{2 < r^2 >_0} \int (\hat{\lambda} \cdot \mathbf{r}_0)^2 P_0(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0 \\ &= \frac{\nu k_B T}{2 < r^2 >_0} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2) < r^2 >_0 \end{aligned} \tag{2.17}$$

となる．変形前の $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 1$ での自由エネルギーを差し引くと，変形による自由エネルギー $\Delta F(\hat{\lambda}) \equiv F(\hat{\lambda}) - F(1)$ が

$$\Delta F(\hat{\lambda}) = \frac{\nu}{2} k_B T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \tag{2.18}$$

で与えられることがわかる．通常，ゴムの試料では，体積変化は無視できるほど小さいので，$\lambda_x = \lambda$，$\lambda_y = \lambda_z = 1/\sqrt{\lambda}$ とおくことができる．張力 f は，熱力学の関係式から微分操作 $f = (\partial \Delta F/\partial(\lambda L))_T$ によって得られるので，これを実行すると

$$f = \frac{\nu k_B T}{L}\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \tag{2.19}$$

となる．この張力を初期断面積 L^2 で割ると，応力（単位面積あたりの張力）σ が求まる．応力と伸長の関係は

$$\sigma = \frac{\nu k_B T}{L^3}\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \tag{2.20}$$

となる．また，変形状態では断面積が L^2/λ になっているので，変形状態での単位面積当りの張力 τ で表した応力–伸長曲線は

$$\tau = \frac{\nu k_B T}{L^3}\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \tag{2.21}$$

で与えられることになる．ν/L^3 は単位体積中の部分鎖の数であるから，ゴムの重量密度 ρ と，部分鎖の分子量 M を使うと，$\nu/L^3 = \rho N_A/M$ のように実測が容易な量で表すことができる．以上のように，部分鎖にアフィン変形の仮定をする理論を，ゴム弾性の古典理論，またはアフィンネットワーク理論という．

ヤング率　ゴムのヤング率 E を求めるには，張力をさらに微分して

$$E = \lambda\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda}\right) = \frac{\rho R T}{M}\left(\lambda + \frac{2}{\lambda}\right) \tag{2.22}$$

の結果を得る．特に微小伸長では $\lambda = 1$ とおいて

$$E = \frac{3\rho k_B T}{M} \tag{2.23}$$

となる．たとえば，$T = 300\,\mathrm{K}$，$M = 10^4$，$\rho = 1\,\mathrm{g/cm^3}$ では $\nu/L^3 = 10^{-4}\,\mathrm{mol/cm^3}$，$E = 7.4 \times 10^6\,\mathrm{dyne/cm^2}$ となり，鉄のヤング率 9×10^{11} dyne/cm^3 の 10 万分の一程度である．鎖の熱運動が激しくなるほど部分鎖の張力が大きくなるから，このようにヤング率は温度に比例して大きくなるのである．これは高温で柔らかくなる金属とは反対の性質である．金属では原子間のポテンシャルエネルギーにより，原子は規則的な位置に配列して結晶をつくっている．温度が上がると原子の熱運動が激しくなり，変形を復元させようとする力が弱められるので，弾性率が小さくなる．しかし，ゴムでは変形の自由エネルギーが，伸長による鎖の配位エントロピーの減少から生じるので，自由エネルギーが温度に比例して大きくなるのである．このように，エネルギー弾性とエントロピー弾性は温度依存性が逆傾向になるのである．

張力–伸長曲線　アフィンネットワーク理論は，ゴム弾性の特徴をうまく説明するが，応力–伸長曲線を詳しく調べると，実験結果からはずれることが知られている．図 2.7 に

は架橋ゴムの張力 f を伸長度 λ に対してプロットしたものを示す．実験（実線）では高伸長で張力の増大が著しい S 字型の曲線になるのに対し，理論では傾きが一定となる．これは鎖が伸びきりの状態となり，どこまでも線型に伸長するガウス鎖の仮定が成立しなくなるからである．トレロア（L.R.G.Treloar）はこのような鎖の伸びきり効果を取り入れるため，ガウス鎖の代わりにランジバン鎖（自由回転鎖）を用いてクーンのアフィン網目理論を修正した（1954）．この理論については 2.6.1 節で詳述する．張力の S 字型特性は，このように 1 本鎖の特性を精密化することでうまく説明することができる．

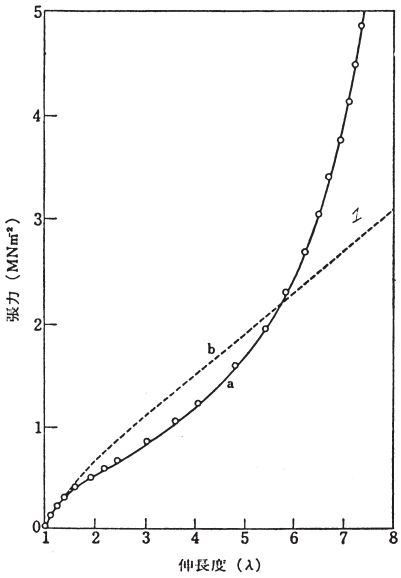

図 2.7　架橋されたゴムの張力–伸長曲線

鎖の絡まりあい　鎖の伸びきり効果以外にも，精密に比較するとアフィン網目理論と実験結果との不一致がみられる．図 2.7 は架橋した天然ゴムについて，$\sigma/(\lambda - 1/\lambda^2)$ を λ^{-1} に対してプロットしたものである．λ^{-1} に比例して増大しているので，実験に合う曲線は，C_1 と C_2 を定数として

$$\sigma = 2C_1\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) + 2C_2\left(1 - \frac{1}{\lambda^3}\right) \tag{2.24}$$

であることが分かる．これを，**ムーニィ–リブリン（Mooney–Rivlin）の実験式**，また，このような実験データの解析法をムーニィ–リブリンのプロットという．

ゴムを溶媒で膨潤させると，C_2 の値が小さくなるので，この項は部分鎖の絡まり合いによるトポロジー的な制限によるものと推測されている．すなわち，絡まり合った部分がある種の架橋点として作用し，弾性率を大きくするのであるが，膨潤とともに鎖のもつれが溶媒の侵入によりほぐされ，C_2 が減少するのである．

2.2.3　弾性的に有効な鎖

絡まり合いのことを別にしても，アフィンネットワーク理論は未解決の難しい問題を含んでいる．それは，弾性に寄与する部分鎖の数 ν とは，ネットワークの中のどの部分鎖のことなのか，という問題である．あきらかに，架橋点からぶらさがっている遊んでいる鎖は数えてはいけない．また，自分自身でループをつくっているような部分鎖も数えてはいけない．フローリは弾性に寄与する鎖を，活動的な鎖，とか，有効な鎖とかいう言葉で表そうとした．活動的な鎖とは，ネットワークの母体をつくっている骨組の中にある隣り合う２つの架橋点を結びつける鎖のことである．

フローリの補正　　一次高分子（プレポリマー）を架橋してネットワークを作成する場合には，もともと存在していた高分子の末端が，網目の末端鎖となることは明らかである．フローリはこのような自明な末端鎖の数を全部分鎖数より差し引くことにより有効鎖数の補正を行った（1946）．簡単のために，一次高分子の分子量を M，架橋後の網目中の部分鎖の分子量を M_c とする．いずれも平均的に一定値をとるものと仮定する．ゴムの密度を ρ とすると単位体積中の部分鎖の数は $\nu = \rho/M_c$ である．このうち一次高分子の両末端に当たる部分は $2\rho/M$ 本あるので，これを差し引くと

$$\nu_{eff} = \frac{\rho}{M_c}\left(1 - \frac{2M_c}{M}\right) \tag{2.25}$$

となる（図 2.8）．張力は

$$\tau = \frac{\rho RT}{M_c}\left(1 - \frac{2M_c}{M}\right)\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \tag{2.26}$$

で与えられる．補正因子 $1 - 2M_c/M$ だけ部分鎖数の数えすぎが修正されたことになる．

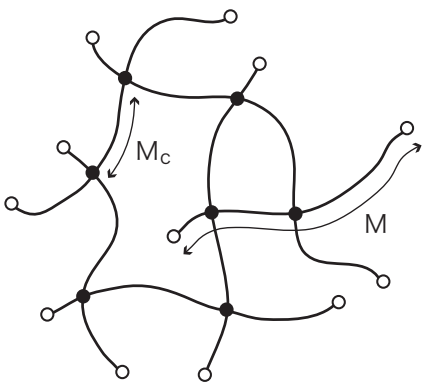

図 2.8　末端鎖に対するフローリの補正

有効鎖の判定　　このような補正をほどこしてもまだ除外しきれていない部分鎖が残っている．たとえば図 2.9 のように数個の部分鎖が一群となってネットワークの母体にぶらさがっているような部分は有効鎖として働かない．スカンラン（J.Scanlan）とケース（L.C.Case）は，グラフ理論を応用することにより，与えられた部分鎖が弾性的に有効かどうかを判定する一般的な条件を導入した（1960）．今，ネットワーク中の架橋点を指数 (i, k) で特徴づけることにする．整数 i はこの架橋点から出ているパスの中で母体に連結しているものの数を表し，整数 k はこの架橋点の多重度（結合されている高分子鎖の数）を表す．ネットワーク中のタイプが (i, k) で指定された架橋点の数を μ_{ik} とする．連結パス数 i が 3 以上の架橋点は弾性的に有効な架橋点とよばれる．パス数 1 の架橋点は自由端に繋がるものであり（図 2.9），パス数 2 の架橋点は，すでに存在している部分鎖を延長するだけのものであるからいずれも有効な架橋に数えてはいけない．

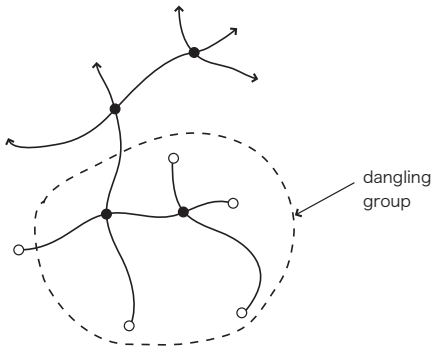

図 2.9　ネットワーク母体に 1 本のパスで結合しているようなぶらさがった部分

さて，スカンラン–ケースの判定条件は

”任意の部分鎖に注目した時，その両末端の架橋点のパス数 i と i' がいずれも 3 以上の時に，この部分鎖は弾性的に有効な部分鎖である”

という内容である．この条件によると，弾性的に活動的な鎖の数は

$$\nu_{eff} = \frac{1}{2}\sum_{k=2}^{\infty}\sum_{i=3}^{2k} i\mu_{ik} \tag{2.27}$$

と表せる．一次高分子をランダムに架橋して作成されたゴムに関しては，架橋数 μ_{ik} が架橋度の関数として求まるので有効鎖数を実際に計算することができる（**??**章参照）．また，ゲルに対しては網目が形成し始めるゲル化点近傍で有効鎖数すなわち弾性率がどのようにして立ち上がるかについての興味深い研究がある．

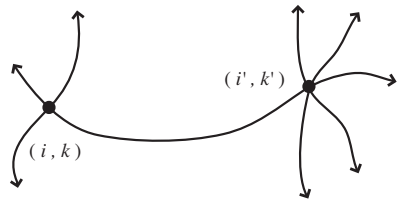

図 2.10　スカンラン–ケースの判定条件．$i \geq 3$，$i' \geq 3$ であるような部分鎖のみ弾性的に有効であるとする．

2.2.4　熱弾性的反転の簡単な説明

アフィン網目理論の結果と熱膨張効果とを組み合わせて，ゴムの熱弾性的反転現象を説明してみよう．基準温度 T_0 で微小伸長 $\lambda_0 = 1 + \epsilon_0 \quad (\epsilon_0 \ll 1)$ を考えると，この時の張力は $\sigma \cong 3\nu k_B T \epsilon_0$ で与えられる．試料の長さを一定に保ったまま温度を T まで上げると，熱による体積膨張があるので自然長が実質的に伸びることになり，実際の伸長度は

$$\epsilon = \epsilon_0 - \frac{\beta}{3}(T - T_0) \tag{2.28}$$

まで減少することになる．ここで $\beta \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ は定圧の熱膨張係数である．このような熱膨張は鎖間の分子的相互作用によるものである．この状態で張力を測定すると，

$$\sigma \simeq 3\nu k_B T \left\{ \epsilon_0 - \frac{\beta}{3}(T - T_0) \right\} \tag{2.29}$$

となるはずである．試料の長さ，すなわち，もともとの伸長度 ϵ_0 を定数と見て温度係数を求めると

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{\epsilon_0} = 3\nu k_B \left\{ \epsilon_0 - \frac{\beta}{3}(2T - T_0) \right\} \tag{2.30}$$

となる．したがってこの係数が負から正に符号をかえる伸長度は

$$\epsilon_0 = \frac{\beta}{3}(2T - T_0) \tag{2.31}$$

となり，この伸長度より小さい微小伸長領域では昇温により張力が低下することがわかった．たとえば，$T_0 = 293$ K，$T = 343$ K，$\beta = 6.6 \times 10^{-4}$/K とすると，$\epsilon_0 = 0.086$，すなわち約 8.6% 以内の伸長であれば熱膨張の効果がまさることが示された．

2.3　ファントム網目の弾性論

クーンの古典理論で前提にした仮定のうち，ガウス鎖の仮定はランダムフライト鎖に置きかえれば，伸び切り状態まで正確に考えることができる．この伸び切り効果についてはすでに考察した．これに比べて，アフィン変形の仮定はとりはずすことは難しい．

アフィン網目理論では，部分鎖ベクトルが巨視的な歪テンソルに比例して変形すると仮定する．しかし，実際には各架橋点に直接外力が作用しているわけではないので，アフィン変形の仮定は根拠がない．架橋点はたえず平均位置のまわりにゆらいでいて，外力により物体が変形すると，その平均位置は移動するものの，ゆらぎの特性は不変であることが予測されるのである．ジェームス（H.M.James）とグス（E.Guth）は巨視的変形を物体の表面に対する境界条件の形で導入することにより，アフィン変形の仮定を用いないネットワークの弾性論を展開した（1943）．この理論の主な結論は

(1) 架橋点の平均位置は巨視的歪にアフィンに変形する．従って，刻々の架橋点の瞬間的位置はアフィンには変位しない．

(2) 架橋点の平均位置のまわりの揺動 $\Delta\mathbf{r}$ は正規分布をし，巨視的歪の大きさとは独立である．変位の 2 乗平均は

$$< (\Delta\mathbf{r})^2 >= \frac{2}{f} < r^2 >_0 \tag{2.32}$$

で与えられ，非常に大きい．ここで f は架橋点の官能数である．たとえば対結合では $f = 4$ なので，ゆらぎによって到達できる領域は平均位置を中心にして隣接架橋点までの空間距離の半分くらいを半径とする球状の領域におよぶ．

(3) 弾性自由エネルギーは

$$(\Delta F)_{\mathrm{ph}} = \frac{\xi}{2} k_B T(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \tag{2.33}$$

で与えられる．ここで ξ はネットワークのサイクルランクである．一定の官能数 f のネットワークではサイクルランクは $\xi = \nu(1 - 2/f)$ で与えられる．たとえば $f = 4$ では $\xi = \nu/2$ である．サイクルランクは部分鎖数より小さいので，当然ながらアフィン網目理論より小さな弾性自由エネルギーを与える．即ち，架橋点の揺動効果をとり入れると弾性率は低下するのである．

ファントム網目理論の基本的な考え方は以下のようなものである．まず，架橋点を σ 架橋点と τ 架橋点と呼ばれる 2 種のカテゴリーに分類する．σ 架橋点はゴムの表面に固定されている架橋点で巨視変形テンソル $\hat{\lambda}$ とアフィンに変形するものと仮定する．

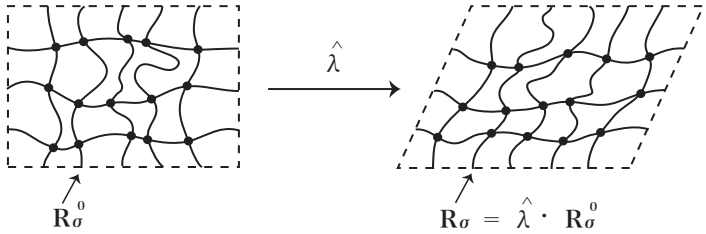

図 2.11　ファントム網目

これに対して τ 架橋点はゴムの物体内部にある架橋点で，外力はここに直接作用する

わけではなく，部分鎖を伝わる張力の作用を受けるだけであると仮定する．τ 架橋点は自由に移動できる状態にあるので，熱運動によりたえず平均位置のまわりにゆらいでいる．ネットワークの自由エネルギーを求める時には τ 架橋点のとりうる可能な位置すべてについて積分を行い，部分鎖の取り得るコンホメーションの総数を数えることによりエントロピーを求めるのである．ただし，表面にあって枠をつくっている架橋点と言っても，もともとネットワークの表面と内部の区別は明確ではないので σ 架橋点と τ 架橋点の選び方には一意性があるわけではない．

2.3.1　樹木型ミクロネットワーク

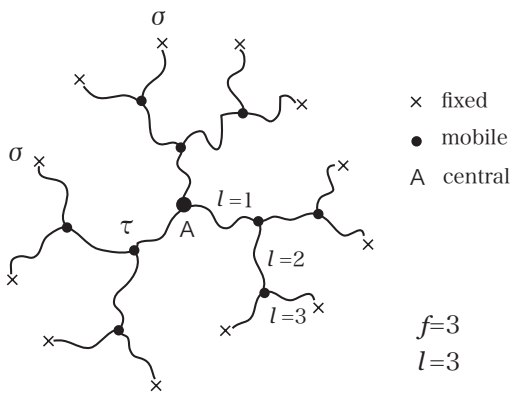

図 2.12　樹木型ミクロネットワーク

ファントム網目理論の考え方を明確にするために，まず，樹木型の有限サイズのネットワークについて考えよう．架橋点 A を中心として官能数 f で次々と分岐した図 2.12 のようなネットワークを考える．官能数とはひとつの架橋点で結合されている鎖の数のことを言う．中心 A から数えて第 l 世代までの鎖でできたネットワークでは，最外殻の鎖端は $\mu_l = f(f-1)^{l-1}$ 個ある．これらの鎖端は巨視変形とアフィンに変形する σ 架橋点と仮定する．内部の架橋点はすべて τ 架橋点と考える．このミクロネットワーク内の鎖の総数は $\nu_l = f\{1+(f-1)+\cdots+(f-1)^{l-1}\} = f[(f-1)^l-1]/(f-2)$ 本である．中心の τ 架橋点 A の位置座標から順に第 1 世代，第 2 世代 $\cdots$ の τ 架橋点の座標について積分することにより弾性自由エネルギー

$$(\Delta F)_{\mathrm{micro}} = R_l(f)\ \frac{\nu_l}{2}\ k_BT\ (\lambda_x^2+\lambda_y^2+\lambda_z^2-3) \tag{2.34}$$

を得る．ここで $R_l(f)$ はアフィン網目理論の結果との相違を表す因子で

$$R_l(f) \equiv \frac{\mu_l-1}{\nu_l} \cong \frac{(f-2)(f-1)^{l-1}}{(f-1)^l-1} \tag{2.35}$$

である．たとえば $l=2$ とおくと

$$R_2(f) = \frac{f-1}{f} \tag{2.36}$$

となる．これはフローリとレーナ（J.Rehner）が正四面体の頂点より伸びてきた 4 本の鎖が一点で架橋されているモデルを使って架橋点ゆらぎの効果を調べた結果（1943）と一致する．一方無限に大きいネットワーク（巨視的ネットワーク）では $l \to \infty$ の極限をとればよいので

$$\lim_{l\to\infty} R_l(f) = \frac{f-2}{f-1} \tag{2.37}$$

の因子がかかることになる．たとえば $R_\infty(4) = 2/3$，$R_\infty(3) = 1/2$ となる．いずれもアフィン理論より小さな値となっている．しかしながら，このような樹木状のミクロネットワークでは全体の架橋点の数に対して σ 架橋点の数の割合が大きすぎるので，実際のネットワークに適用する時にはこの点の補正を考慮する必要がある．ミクロネットワーク中の部分鎖を考えると，片端が σ 型，他端が τ 型の架橋点であるようなものが μ_l 個あり，両端が (τ,τ) 型架橋点であるようなものが $\nu_l - \mu_l$ 個存在する．従ってそれぞれの割合は $\mu_l/\nu_l = (f-2)/(f-1)$ と $1-\mu_l/\nu_l = 1/(f-1)$ である．因子 R_∞ は (σ,τ) 型に対しては $(f-1)/f$ となるのでそれを 2 つの鎖タイプに

$$R_\infty = \frac{f-2}{f-1} = \frac{f-1}{f} \times \underbrace{\frac{f-2}{f-1}}_{(\sigma,\tau)} + \frac{f-2}{f} \times \underbrace{\frac{1}{f-1}}_{(\tau,\tau)} \tag{2.38}$$

のように分解することにより (τ,τ) 型の鎖に対しては因子 R として $(f-2)/f$ がかかることが判明する．結局両端が自由架橋点であるような鎖が圧倒的に多い現実のネットワークでは，自由エネルギーが

$$(\Delta F)_{\rm ph} = \frac{\nu}{2}\left(1-\frac{2}{f}\right) k_B T\,(\lambda_x^2+\lambda_y^2+\lambda_z^2-3\,) \tag{2.39}$$

であることが分かる．これがファントム網目理論の弾性自由エネルギーである．ネットワークのトポロジー的な関係式により $\nu(1-2/f)$ はサイクルランク ξ に等しいことが示されるので，この結果は

$$(\Delta F)_{\rm ph} = \frac{\xi}{2} k_B T(\lambda_x^2+\lambda_y^2+\lambda_z^2-3\,) \tag{2.40}$$

と書いてもよい．

2.3.2　揺動定理と自由エネルギー

ファントム網目の弾性自由エネルギーは架橋点の座標に関する揺動定理を用いると簡単に求められる．変形による自由エネルギーの変化は，式（2.17）によると，物理量

$$\Delta F(\hat{\lambda}) = \frac{3\,\nu k_B T}{2 < r_0^2 >}(< r^2 > - < r_0^2 >) \tag{2.41}$$

を求めることになっている．ここで $\mathbf{r}$ は変形後の鎖ベクトル，$\mathbf{r}_0$ は変形前の鎖ベクトル，記号 $< \cdots >$ は変形前のネットワークの鎖ベクトルの分布についての平均を表している．

アフィン網目では $\mathbf{r} = \hat{\lambda}\cdot\mathbf{r}_0$ を仮定したが，ファントム網目ではこの仮定は用いない．今，鎖ベクトルを平均値とそのまわりのゆらぎの部分に分けて，

$$\mathbf{r} = \bar{\mathbf{r}} + \Delta\mathbf{r} \tag{2.42}$$

のように表すと，その２乗平均は $\bar{\mathbf{r}}$ と $\Delta\mathbf{r}$ の分布が独立であることを仮定すると

$$< r^2 >=< \bar{r^2} > + < \Delta\mathbf{r}^2 > \tag{2.43}$$

になる．ここで揺動定理

$$< \bar{r}^2 > = \left(1 - \frac{2}{f}\right) < (\hat{\lambda}\cdot\bar{\mathbf{r}}_0)^2 > \tag{2.44a}$$

$$< \Delta r^2 > = \frac{2}{f} < r_0^2 > \tag{2.44b}$$

を用いる．これは平均座標は変形テンソルとアフィンに移動し，ゆらぎは変形テンソルには無関係であることを示している．結局

$$< r^2 >= \left\{\left(1 - \frac{2}{f}\right)\frac{\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^3}{3} + \frac{2}{f}\right\} < r_0^2 > \tag{2.45}$$

となり，自由エネルギーは

$$(\Delta F)_{\mathrm{ph}} = \frac{\xi}{2} k_B T(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3\,) \tag{2.46}$$

で与えられることがわかる．ここで $\xi = (1 - 2/f)\nu$ はサイクルランクである．

［問題］　揺動定理を導出せよ．

2.4　膨潤実験

ファントム網目では弾性的に有効な鎖の数が ν から $\xi = \nu(1 - 2/f)$ に減少している．アフィン網目では架橋点が完全に拘束を受けて変形し，ファントム網目では完全に自由にゆらいでいると仮定している．現実の網目では鎖間の相互作用や絡まりあいのために，両者の中間的な状態になっていることが予想される．このような予測を実験的に検証するために，溶媒による膨潤過程を途中に含むような変形実験を考えよう．

まず, 基準状態としてネットワークを作成したときの１辺の長さが L_0, 体積が $V_0 = {L_0}^3$ の立方体を考える．溶媒中で架橋することもあるので乾燥状態での体積 V_{dry} との比を $\phi_c \equiv V_{\mathrm{dry}}/V_0$ と記すことにする．次にこのサンプルを溶媒中に入れ膨潤させる．１辺が $L^{(i)}$，体積が $V_i = (L^{(i)})^3$，乾燥状態との体積比が $\phi \equiv V_{\mathrm{dry}}/V_i$ となったものとし，この状態を初期状態と呼ぶ．この初期状態のサンプルに力をかけて変形させ，張力測定を行う

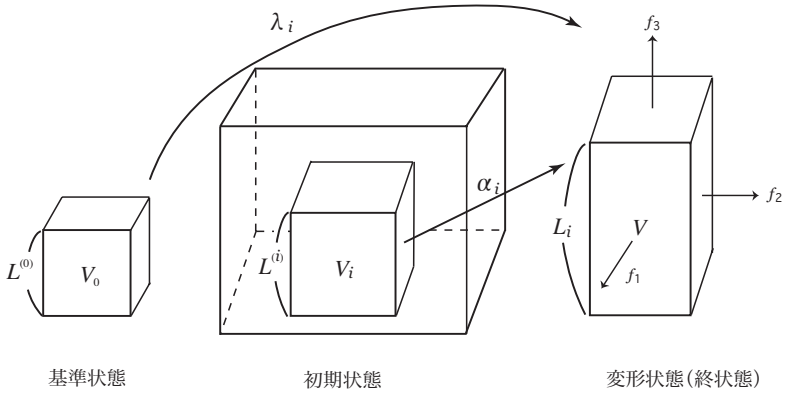

図 2.13　膨潤実験．乾燥ゴムを溶媒で膨潤させてから伸長などの変形をおこさせる．

終状態を実現する．終状態での各辺の長さを L_x，L_y，L_z とすると基準状態に対する巨視的変形テンソル $\hat{\lambda}$ は，

$$\lambda_x \equiv \frac{L_x}{L_0} \tag{2.47}$$

などで与えられる．通常，変形による体積変化は無視できるので $V_i = V = L_x L_y L_z$ の関係がある．

また，初期状態に対する変形テンソルは

$$\alpha_x \equiv \frac{L_x}{L^{(i)}} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/3} \lambda_x \tag{2.48}$$

などになる．λ と α の違いに注意しよう．

x 軸方向に張力 f をかけて伸長した一軸伸長の場合には，変形テンソルの成分は

$$\begin{aligned} \lambda_x &= \alpha \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3} \\ \lambda_y = \lambda_z &= \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3} \end{aligned} \tag{2.49}$$

となる．張力 f は自由エネルギーの微分 $f = (\partial \Delta F / \partial \lambda_x)_T$ から求まるので，

$$f = \frac{\mathcal{F} k_B T}{L_0} \left(\lambda - \left(\frac{V}{V_0}\right) \frac{1}{\lambda^2}\right) = \left(\frac{\mathcal{F} k_B T}{L^{(i)}}\right) \left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3} \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right) \tag{2.50}$$

となる．ここで因子 $\mathcal{F}$ はアフィン網目では ν，ファントム網目では ξ の値をとる．張力を変形状態でのサンプルの断面積 A$= (L^{(i)})^2/\alpha$ で割ると，応力 τ_x が

$$\tau_x = \frac{\mathcal{F} k_B T}{V} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3} \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha}\right) \tag{2.51}$$

のような形に求まる．そこで，実験データを整理するために還元応力（**reduced stress**）$[\,f\,]$ を

$$[\,f\,] \equiv \frac{f \phi^{-1/3}}{A_{\mathrm{dry}}(\alpha - \alpha^{-2})}$$

によって定義しよう．分母の面積は基準状態での断面積ではなく，乾燥網目の断面積であることに注意しよう．上の結果を用いると

$$[\,f\,] = \left(\frac{\mathcal{F}k_BT}{V_{\mathrm{dry}}}\right)\phi_c{}^{2/3} \tag{2.52}$$

となり，伸長度 α に依存しないことが分かる．

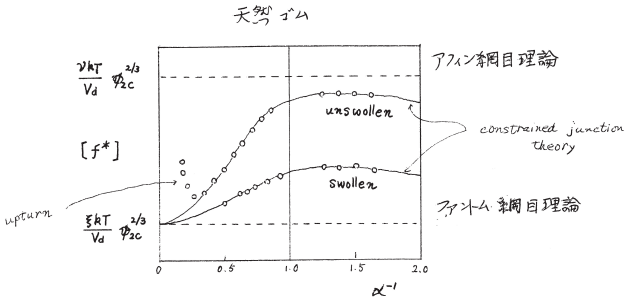

図 2.14　還元応力．実験データはアフィン網目理論（上限）とファントム網目理論（下限）との間の値をとる．

図 2.14 は天然ゴムに対する還元応力の測定値を伸長度 α の逆数に対してプロットしたものである．理論予測どおり実験値はアフィン網目の上限値とファントム網目の下限値の間の値になっている．しかし，実測値は伸長度 α に依存するので，架橋点の運動に対する拘束が伸長度によって異なることを示唆している．このような実験値の整理法をムーニィ・リブリン（**Mooney–Rivlin**）のプロットと呼ぶことがある．高伸長領域で還元張力が再び増加するのは，高分子鎖が伸長のために部分的に結晶化することによるものと推測される．一方，収縮に関しては溶媒で膨潤させた方が張力が小さい．これは膨潤により鎖間の絡まりあいがほぐされて，架橋点の運動が自由になったことが原因であると推測される．詳しい実験によると，膨潤により張力が低下する様子は図 2.15 に示されるようになる．この図中のデータを $\alpha \to \infty$ に外挿した値はムーニィの定数 $2C_1$ となり，体積分率 ϕ によらない一定値となるが，直線の傾きはゴムを希釈することにより小さくなっているので，第 2 定数 $2C_2$ は膨潤とともに小さくなる．この事実は C_2 が鎖の絡まりあいと結びついていることを示唆するものである．

［問題］　二つの伸長度 λ と α の定義の違いに注目して，ゴムの熱弾性的反転現象を説明せよ．

式（2.50）において V_0 から V の変化が熱膨張によって引き起こされるものと考えると $V = V_0(1+\beta\Delta T)$ である．微小伸長では $\lambda = 1+\epsilon \quad (\epsilon \ll 1)$ であるから

$$f = \frac{\mathcal{F}k_BT}{L_0}\left\{1+\epsilon-\frac{1+\beta\Delta T}{(1+\epsilon)^2}\right\} \cong \frac{3\mathcal{F}k_BT}{L_0}(\epsilon-\frac{\beta}{3}\Delta T) \tag{2.53}$$

となる．ここで ϵ を一定にして張力 f の温度係数を求めると

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_\epsilon = \frac{3\mathcal{F}k_BT}{L_0}\{\epsilon-\frac{\beta}{2}(2T-T_0)\} \tag{2.54}$$

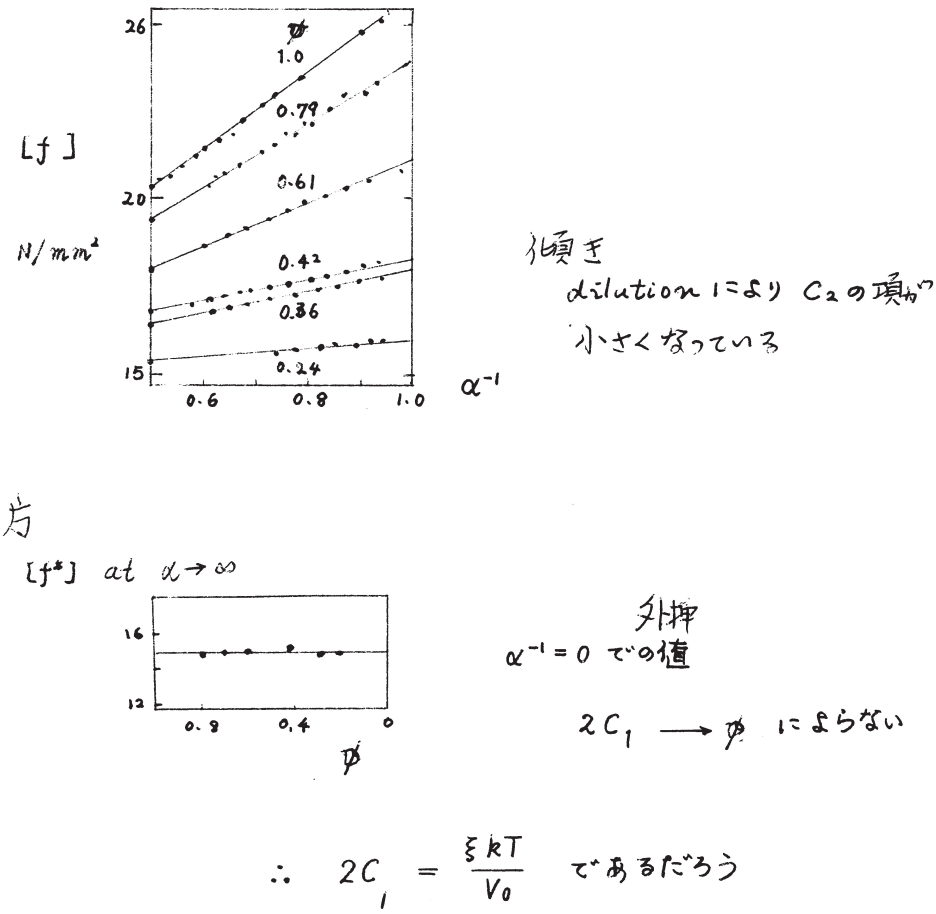

図 2.15　ムーニィ定数

となり，反転温度と変形との関係（2.31）が得られる．

［問題］　x, y 2 方向に応力をかけて変形させる二軸伸長の場合に，張力 τ_x, τ_y と伸長 α_x, α_y との関係を求めよ．

定義により $\lambda_x = \alpha_x (V/V_0)^{1/3}$，$\lambda_y = \alpha_y (V/V_0)^{1/3}$，$\lambda_z = (1/\sqrt{\alpha_x \alpha_y})(V/V_0)^{1/3}$ である．これから張力は

$$\begin{aligned} \tau_x &= 2\left(\frac{\mathcal{F} k_B T}{V}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3}\left(\alpha_x^2 - \frac{1}{\alpha_x^2 \alpha_y^2}\right) \\ \tau_y &= 2\left(\frac{\mathcal{F} k_B T}{V}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3}\left(\alpha_y^2 - \frac{1}{\alpha_x^2 \alpha_y^2}\right) \end{aligned} \tag{2.55}$$

となる．特に球状のゴム膜を膨張させる場合には $\alpha_x = \alpha_y \equiv \alpha$ となるので

$$\tau = 2\left(\frac{\mathcal{F} k_B T}{V}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3}\left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha^4}\right)$$

となる（図 2.16）．

また，y 方向には変形が起こらないように f_y をかけながら，x 方向にせん断変形をおこさせると，$\alpha_x \equiv \alpha$，$\alpha_y = 1$ となるので

$$\begin{aligned} \tau_x &= 2\left(\frac{\mathcal{F}k_BT}{V}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3}\left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha^2}\right) \\ \tau_y &= 2\left(\frac{\mathcal{F}k_BT}{V}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3}\left(1 - \frac{1}{\alpha^2}\right) \end{aligned} \tag{2.56}$$

という結果が得られる．

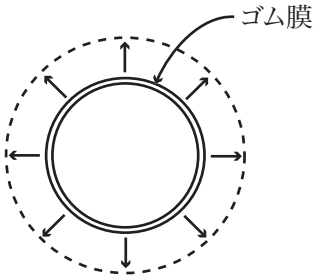

図 2.16　ゴム球膜の膨張．球状のゴム膜の内部に気体を入れて膨張させ，膜に生じる 2 次元的な張力を測定する．

2.5　ゲルの膨潤体積相転移

乾いたゲルやゴムを良溶媒につけると，溶媒分子をネットワークの中に吸い込んで膨潤する．溶媒が浸透しようとする傾向（ネットワークの浸透圧）と，ネットワークがもとの状態にもどろうとする弾性的な復元力（ゴム弾性）とがつり合ったところで平衡状態になる．本節ではこのような高分子ネットワークの膨潤平衡について考察しよう．

体積 $V_0 \equiv {L_0}^3 = n\nu a^3$ の立方体の乾燥試料を溶媒中に入れた場合を考えよう（図 2.17）．n は部分鎖のセグメント数，ν は部分鎖の総数，a は統計セグメントのサイズである．この試料に x 軸方向に一様な張力 f をかけて伸長させる．ゲルは溶媒を吸い込んで体積 V に膨潤する．吸い込んだ溶媒分子の数を N_0 とすると，$V = (N_0 + n\nu)a^3$ である．V_0/V はゲル部分の高分子の体積分率 ϕ である．ゲルは x 方向に λ_x 倍，y，z 方向にそれぞれ λ_y，λ_z 倍に膨らんでいるとする．比 $q \equiv V/V_0 = \lambda_x\lambda_y\lambda_z$ をゲルの膨潤比という．定義から膨潤比は体積分率の逆数 $q = 1/\phi$ である．ここで，$\lambda_x \equiv \lambda$ と書くことにすると，対称性から $\lambda_y = \lambda_z = 1/\sqrt{\lambda\phi}$ となる．

さて，膨潤したゲルの自由エネルギーは，ネットワークと溶媒との混合自由エネルギー ΔF_{mix} と，ネットワークの弾性自由エネルギー ΔF_{el} の和 $\Delta F = \Delta F_{\mathrm{mix}} + \Delta F_{\mathrm{el}}$ で与えられるはずである．溶液の格子理論の結果を用いると

$$\Delta F_{\mathrm{mix}} = \frac{V}{a^3}k_BT\{(1-\phi)\ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi)\} \tag{2.57}$$

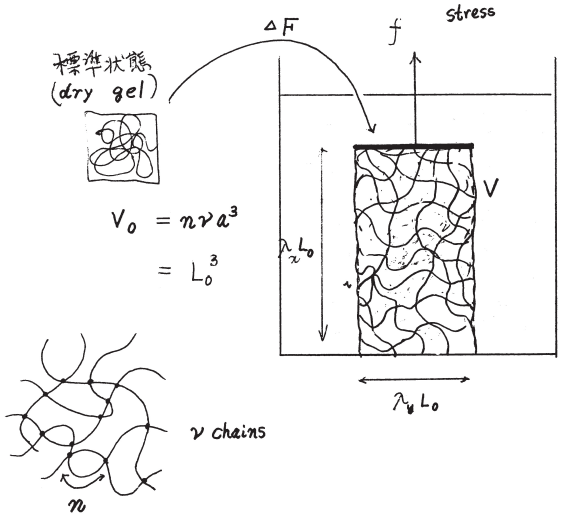

図 2.17　ゲルの膨潤．ゲルを溶媒で膨潤させ，x 方向に張力 f をかけながら伸長する．

となる．ネットワークの分子量は無限大と考えられるので，高分子の並進自由度にともなう混合エントロピーの項は 0 になることに注意した．また，前節の結果を用いると，弾性自由エネルギーは

$$\Delta F_{\mathrm{el}} = \frac{\nu}{2} k_B T \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda\phi} - 3 - \mu \ln \phi \right) \tag{2.58}$$

で与えられる．最後の $\ln\phi$ に比例する項は体積変化による弾性自由エネルギーのへの補正項を表している．係数 μ は架橋密度に比例する定数である．

張力は熱力学の関係 $f = \partial\Delta F/\partial(\lambda L_0)$ を満たすので，

$$\frac{fL_0}{\nu k_B T} = \lambda - \frac{1}{\lambda^2\phi} \tag{2.59}$$

という関係式が得られる．左辺の無次元化された張力を t としるすことにする．張力なしで自由膨潤させると，$\phi = 1/\lambda^3$ という当然の関係式にもどる．一方，膨潤平衡では，溶媒分子はゲルの内部と外部の間を自由に往来しているので，ゲル中の溶媒分子の化学ポテンシャルと，周りの純溶媒の分子の化学ポテンシャルとはつり合っているはずである．この条件 $\Delta\mu_0 = 0$ を全自由エネルギー ΔF から求めると

$$\ln(1-\phi) + \phi + \chi\phi^2 + \frac{1}{n}\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{\mu}{2}\phi\right) = 0 \tag{2.60}$$

という関係式が得られる．３項目までがネットワークの浸透圧，後の２項が変形による圧力である．これらの２式を連立させて，伸長度 λ と，体積分率 ϕ を求めることができる．通常，ゲルでは膨潤比 q は 10 以上になるため，式（2.60）で対数を ϕ で展開して２次でとめる近似式

$$\left(\frac{1}{2} - \chi\right)\phi^2 = \frac{1}{n}\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{\mu}{2}\phi\right) \tag{2.61}$$

で十分である．さらに右辺の $\mu\phi/2$ を省略して膨潤比は

$$q \cong \sqrt{n\psi\tau\lambda} \tag{2.62}$$

で与えられることがわかる．高分子と溶媒との相互作用パラメータ χ に関しては，$1/2-\chi=\psi\tau$（τ はテータ温度からのはずれを無次元化した温度）であることを用いた．良溶媒を考えているので $\tau>0$ である．特に，自由膨潤では $t=0$，すなわち $q=\lambda^3$ なので，λ を消去すると

$$q \cong (n\psi\tau)^{3/5} \tag{2.63}$$

となる．

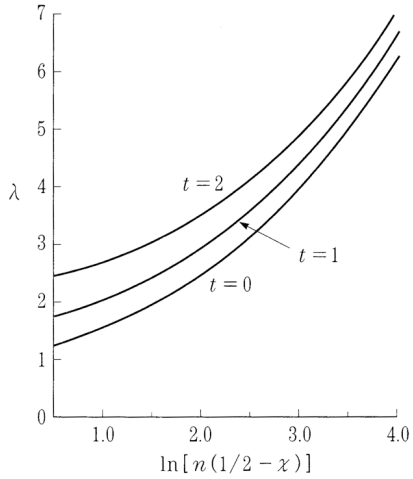

図 2.18　ゲルの伸長度を（相対）温度に対してプロットしたもの．各曲線は与えられた（無次元化）張力に対応している

式（2.59）と（2.61）から，ϕ を消去して求めた伸長度 λ を，$\ln\{n\psi\tau\}$ の関数としてプロットしたものを図 2.18 に示す．グラフの横軸は温度と考えてよい．張力 t を大きくすると膨潤比は大きくなるので，

“張力で伸長されたゲルは溶媒をたくさん吸い込む”

という結論を得る．また，張力に対して平行方向と垂直方向との変形の対数の比

$$\sigma = -\frac{\ln\lambda_y}{\ln\lambda_x} \tag{2.64}$$

で定義されるゲルのポアソン比は

$$\sigma = \frac{1}{4}\left(1-\frac{\ln[n\psi\tau]}{\ln\lambda}\right) \tag{2.65}$$

となる[*1]．弾性論によると，固体のポアソン比は，物体が安定に存在できる条件から，$0 < \sigma < 1/2$ でなければならない．しかし，膨潤ゲルでは負の値をとることもでき，一見不自然な結果が得られる．x 方向に伸長させると，膨潤が促進されるために y，z 方向も伸びてしまうのである．これは溶媒分子が出入りする開いた体系の弾性的性質であるから，力学の基本的要請と矛盾しているわけではない．以上の結論は実験結果をうまく説明する．

イオン性ゲルの場合　　最近，イオンを含むゲルでは非常に大きい膨潤比が得られること，また，膨潤–収縮が温度変化により一次相転移のように不連続的におこる現象が発見され，応用面から注目されている．これについては，解離イオンをふくむので，イオンの並進運動による混合エントロピーを考慮して電解質の理論を適用しなければならない．

2.6　コンホメーション転移をする鎖のネットワーク

これまではネットワークを構成する鎖はすべてガウス鎖であると仮定してきた．しかし，実際は鎖長が有限であるために伸び切りの効果が現れたり，張力や温度の効果で鎖自身がコンホメーション転移を起こしたりして複雑である．この節では，まず，ガウス鎖近似の代わりに自由回転鎖（ランジバン鎖）を考えることにより，大伸長領域での張力の急激な上昇（伸び切り効果）の原因を探ってみよう．ランジバン鎖の統計的取扱いを一般化すると，鎖がコンホメーション転移を引き起こすような場合も，張力と伸長の関係を導出することができる．このような転移の代表的な例としてヘリックス・コイル転移，ロッド・コイル転移，分子内ミセル形成等について考察する．いずれの場合も基本的な考え方は

(1) まず単一鎖の張力–伸長関係を求める
(2) アフィン変形の仮定を用いて多数の鎖から構成されたネットワークのゴム弾性としての特性を応力–変形の関係で求める

の２段階からなる．

2.6.1　ランジバン鎖

セグメント長が一定値 a であるような自由回転鎖に対しては，末端間に張力 f がかけられた時の一本の鎖に対する分配関数 $Q_1(f,T)$ は，重合度 n の大きな極限では

$$Q_1(f,T) \simeq \lambda_0(t)^n \tag{2.66}$$

のようになることを示した（第　節）．ここで $t \equiv fa/k_BT$ は無次元化された張力，また，

$$\lambda_0(t) = \sinh t/t \tag{2.67}$$

[*1] 応力の記号 σ と混乱しないこと

は一つのボンドを方位積分することにより得られる因子である．鎖の平均末端間距離は

$$R = \frac{\partial}{\partial f}(nk_BT\ln\lambda_0) \tag{2.68}$$

の関係から導かれるので，伸びきりの鎖長 na を単位にして測った末端間距離 $l \equiv R/na$ を変数として選ぶと

$$l = \frac{\partial}{\partial t}\ln\lambda_0(t) \tag{2.69}$$

この関係を逆に張力 t について解いたものを $t = \psi(l)$ と書くことにすると，鎖の自由エネルギーは

$$\begin{aligned}\phi(l) &= \int_0^{\mathbf{R}} \mathbf{f}\cdot d\mathbf{R} = nk_BT\int_0^l \psi(l)dl \\ &= nk_BT\int_0^t t\frac{dl}{dt}dt = nk_BT\left[tl - \int_0^t ldt\right]\end{aligned} \tag{2.70}$$

すなわち，

$$\phi(l) = nk_BT\left[\psi(l)l - \ln\lambda_0(\psi(l))\right] \tag{2.71}$$

となる．従って，末端間ベクトル $\mathbf{R}$ の分布関数は

$$P_0(R) = Ce^{-\beta\phi(l)} = Ce^{-ng(l)} \equiv P_0(l) \tag{2.72}$$

で与えられる．ここで $g(l)$ は

$$g(l) \equiv -\ln\lambda_0(\psi(l)) + \psi(l)l \tag{2.73}$$

で定義される無次元化された自由エネルギーであり，規格化の定数 C は

$$C = \int_0^1 4\pi l^2 dl e^{-ng(l)} \tag{2.74}$$

で与えられる．

このような鎖を架橋点間の部分鎖として構成されるアフィン網目の弾性自由エネルギーはどのようなものだろう．前節までの詳しい説明から，変形の自由エネルギーは一本鎖の自由エネルギー $\phi(\mathbf{R})$ を用いて一般的に

$$\Delta F(\hat{\lambda}) = \nu\int[\phi(\hat{\lambda}\cdot\mathbf{R}_0) - \phi(\mathbf{R}_0)]P_0(\mathbf{R}_0)d\mathbf{R}_0 \tag{2.75}$$

で与えられる．ここで $\hat{\lambda}$ は巨視的変形テンソル，$\mathbf{R}_0$ は変形前の鎖の末端間ベクトル，$P_0(\mathbf{R}_0)$ は変形前の分布関数，ν は弾性的に有効な部分鎖の総数である．全長でスケールした無次元ベクトル $\mathbf{l} \equiv \mathbf{R}/na$ を使って表すと

$$\frac{\Delta F(\hat{\lambda})}{\nu k_BT} = n\int d\mathbf{l}[g(\hat{\lambda}\cdot\mathbf{l}) - g(\mathbf{l})]P_0(\mathbf{l}) \tag{2.76}$$

となる．

特に, 一軸伸長の場合には $\lambda_x = \lambda$, $\lambda_y = \lambda_z = 1/\sqrt{\lambda}$, $|\hat{\lambda}\cdot\mathbf{l}| = [\lambda^2 x^2 + 1/\lambda(y^2+z^2)]^{1/2} \equiv \eta(\lambda,\theta)l$ となる．因子 η は

$$\eta(\lambda,\theta) \equiv \left[\left(\lambda^2 + \frac{1}{\lambda}\right)\cos^2\theta - \frac{1}{\lambda}\right]^{1/2} \tag{2.77}$$

で定義されている．L_0 を変形前の試料の一辺の長さとすると，張力 f は微分 $fL_0 = \partial\Delta F(\hat{\lambda})/\partial\lambda$ によって得られるので，結局

$$\frac{fL_0}{\nu k_B T} = n\int_0^1 2\pi l^3 d\,l \int_0^1 d\cos\theta\,\frac{\zeta(\lambda,\theta)}{\eta(\lambda,\theta)}\psi(\eta l)P_0(l) \tag{2.78}$$

のような一般的な表式に到達する．ここで $g(|\hat{\lambda}\cdot\mathbf{l}|)$ の微分に関しては

$$\frac{\partial g(|\hat{\lambda}\cdot\mathbf{l}|)}{\partial\lambda} = \frac{\partial}{\partial\lambda}g(\eta l) = g'(\eta l)\frac{d\eta}{d\lambda}l = \psi(\eta l)\frac{\zeta}{\eta}l \tag{2.79}$$

の関係を用いた．ここで,

$$\zeta(\lambda,\theta) \equiv \left(2\lambda + \frac{1}{\lambda^2}\right)\cos^2\theta - \frac{1}{\lambda^2} \tag{2.80}$$

である．

［問題］　ガウス鎖の場合に上の表式は式（2.19）に帰着することを示せ．

ガウス鎖に対しては $\lambda_0 = e^{t^2/6}$，$\ln\lambda_0 = t^2/6$，$\lambda = t/3$ なので $t \equiv \psi(l) = 3\,l$ の関係を得る．自由エネルギーは $g(l) = 3\,l^2 - (3\,l)^2/6 = 3\,l^2/2$ となる．$\psi(\eta l)\zeta/\eta = 3\,l\zeta$，$\int_0^1 d\cos\theta\zeta(\lambda,\theta) = 2(\lambda - 1/\lambda^2)/3$ などの関係を用いると $fL_0/\nu k_B T = \lambda - 1/\lambda^2$ となり，既知の結果となることが確認された．

ランジバン鎖の場合には $\lambda_0 = (\sinh t)/t$，$\ln\lambda_0 = \ln(\sinh t/t)$，$l = L(t) = \coth t - 1/t$（ランジバン関数）となるので $\psi(l) = L^{-1}(l)$ は逆ランジバン関数で与えられる．無次元化された張力は

$$\frac{fL_0}{\nu k_B T} = 2n\pi\int_0^1 d\,l\,l^3\,P_0(l)\int_0^1 d\cos\,\theta\,\psi\,(\eta l)\frac{\zeta}{\eta} \tag{2.81}$$

となる．

トレロア（L.R.G.Treloar）はこの結果をさらに簡単にするために $\cos\theta$ に関する積分の代わりに $\theta = 0$（x 方向），$\pi/2$（y, z 方向の２つ）で代表させる３鎖近似を試みた（1954）．一本の鎖の代わりに，その x, y, z 軸への正射影を独立な３本の鎖と考え，和をとる近似である．$\theta = 0$ で $\zeta/\eta = 2$（１本），$\theta = \pi/2$ で $\zeta/\eta = -1/\lambda^{3/2}$（２本）となるので

$$\frac{fL_0}{\nu k_B T} = n\int_0^1 \left[\psi(\lambda l) - \frac{1}{\lambda^{3/2}}\psi\left(\frac{l}{\sqrt{\lambda}}\right)\right]P_0(l)4\pi l^3 d\,l \tag{2.82}$$

となる．さらに l についての積分の代わりにガウス鎖の平均 2 乗末端間距離 $R_0 = \sqrt{n}\,a$ で代表させると $l = l_0 \equiv \sqrt{n}\,a/na = 1/\sqrt{n}$ での値で近似することになり

$$\frac{fL_0}{\nu k_B T} = \frac{n^{1/2}}{3}\left[L^{-1}\left(\frac{\lambda}{n^{1/2}}\right) - \frac{1}{\lambda^{3/2}}L^{-1}\left(\frac{1}{\lambda^{1/2}n^{1/2}}\right)\right] \tag{2.83}$$

を得る．ランジバン関数の性質から，この張力–伸長曲線は実測される S 字型のプロファイルをうまく再現する．

2.6.2　周期的会合高分子のネットワーク

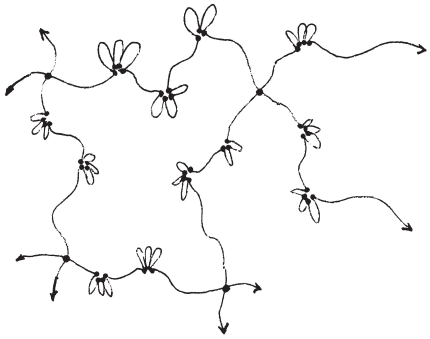

図 2.19　分子内ミセル

鎖上に $\zeta - 1$ 個の非会合基おきに 1 個の会合基を有するような周期的会合高分子を考えよう．全体で n 周期あるとすると一本の鎖の重合度は $n\zeta$ である．このような会合高分子の分子内ミセルの形成については（　）節で詳しく調べた．この節では部分鎖が周期会合高分子からなるようなネットワークの弾性的性質を調べることにする．

まず，$l \equiv R/n\zeta a$，$t \equiv fa/k_B T$ を無次元化された両末端間距離と張力とする．分配関数に現れる最大固有値は

$$\lambda_0(t) = \sigma + n\exp\left(-\frac{\zeta}{6}t^2\right) \tag{2.84}$$

である．対数をとり微分して，張力と伸長の関係が

$$l = \frac{\partial}{\zeta\partial t}\ln\lambda_0(t) = \frac{t}{3}\cdot\frac{1}{1+\sigma e^{-\frac{\zeta}{6}t^2}} \tag{2.85}$$

のように求まる．ここで，σ/u を改めて σ と書いた．この関係を逆に解いて $t = \psi(l)$ とする．弾性体としての張力と変形テンソルとの関係は前節の式（2.78）の積分を数値的に実行することにより得られる．

2.6.3　ヘリックス・コイル転移をする鎖のネットワーク

単一鎖のヘリックス・コイル転移については（　）節で調べた．張力系での分配関数を与える最大固有値 λ_0 は方程式

$$\lambda\left\{\lambda - uk - \frac{v^2}{2\alpha t}\,uk\ln\left(\frac{\lambda - e^{-\alpha t}}{\lambda - e^{\alpha t}}\right)\right\} = v(1-v)uk\,\frac{\sinh\alpha t}{\alpha t}$$

の根のうち最大のものである．ここで $k \equiv \exp(-t^2/6)$ は張力の効果，$\alpha \equiv b/a$ はヘリックス状態でのモノマー当たりの鎖長とコイル状態でのそれとの比，u はコイル状態でのモノマー当たりの分配関数，v はヘリックス形成に伴う水素結合のエネルギーの効果をそれぞれ表している．

この方程式の根 $\lambda_0(t)$ を対数微分して逆関数を求めると，ネットワークの弾性を求めるのに必要な関係 $t = \psi(l)$ が求まるので，式（2.78）から変形と張力の関係を計算することができる．