

剛直な 1 次元骨格を持つポリマー PBO の熱容量

固体の熱容量に関する理解は、量子論の画期ともなったアインシュタインによるモデルに始まり、デバイの連続体近似を経て、ボルンとフォン・カルマンの格子力学で基本的完成を見たと言えます。格子振動の波長依存性（分散関係）を正しく取り込んだデバイモデルによれば、結晶の熱容量は絶対零度の極限では温度の 3 乗に比例します。これは格子振動の状態密度が振動数の 2 乗に比例することを反映していて、3 次元の世界での話です。2 次元や 1 次元の結晶を想定し、これらにデバイモデルを適用すると、状態密度がそれぞれ振動数の 1 乗と 0 乗に比例するので、低温極限ではそれぞれの熱容量は温度の 2 乗と 1 乗に比例することになります。現実の世界は 3 次元ですから、このようなことを考えることは無意味でしょうか。そんなことはありません。たとえば、グラファイトでは特定の面内での結合が強く（化学結合）それに垂直な方向には結合が弱く（ファン・デル・ワールス結合）なっています。このような結晶は 2 次元結晶の性質を持っていると考えられます。もちろん、このような場合も低温の極限では熱容量は温度の 3 乗に比例する事になりますから、もう少し上の温度で 2 次元結晶らしさが現れることになります。単純立方格子についてすべての最近接原子間の力の定数を等しいとおいた場合（3D）、特定の面内で大きくそれに垂直な方向に小さいとした場合（Q2D）、特定の方向に大きくそれに垂直な面内で小さいとした場合（Q1D）の格子振動の状態密度のモデル計算の結果を Fig. 1 に示します。3D の低振動数側では振動数の 2 乗に比例していることがわかります。高振動数側には結晶の周期性の効果が現れています。Q2D と Q1D では最低振動数領域では予想通り振動数の 2 乗に比例していますが、それより上の振動数でそれぞれ振動数の 1 乗と 0 乗に比例した状態密度が実現しています。

1 次元骨格を持つポリマーは 1 次元的な結晶のモデルとして以前から取り上げられてきました。しかし、骨格がトポロジカルに 1 次元的で

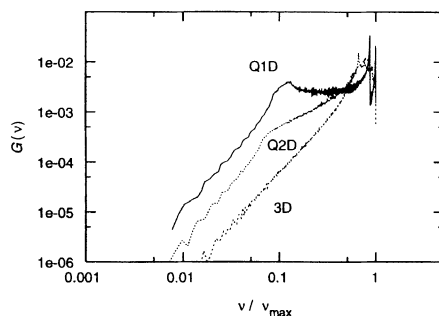


Fig.1. Phonon density of states for isotropic (3D), quasi-two-dimensional (Q2D) and quasi-one-dimensional (Q1D) crystals (schematic). At the lowest frequency region, all crystals show the ν^2 dependence in accord with the Debye model of three-dimensional solid. At higher frequencies, the Q2D and Q1D crystals show characteristic dependence to lower dimensional solids.

あることと結晶の 1 次元性は必ずしも一致しないと考えられます。また、多くのポリマーではペンダントと呼ばれる置換基が骨格についていることも気になるところです。この点で、いかにも 1 次元結晶らしく見えるのは、PPP [ポリ(*p*-ミフェニレン)] や今回取り上げた PBO [ポリ(*p*-ミフェニレンジベンゾビスオキサゾール)] (Fig. 2) だと思われます。PBO は最高のヤング率を持つポリマーで、この性質は骨格の 1 次元性と剛直さから理解することができます。

PBO についての熱容量測定の結果を Fig. 3 に示します。50 K 以上の領域で温度の 1 乗に比例するような温度依存性が認められます。これは先に予想したものではありません。先の予想は音響分枝の格子振動だけを取り扱っていて、期待される熱容量の最大値はフェニレン基とベンゾビスオキサゾール基を構成粒子と考えても $50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ です。したがってこれより大きな熱容量を与える寄与として、モノマー内の振動を考える必要があります。熱容量が温度に比

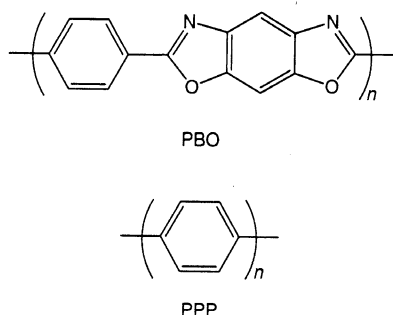


Fig. 2. Chemical structures of PBO [poly(*p*-phenylenebenzobisoxazole)] and PPP [poly(*p*-phenylene)].

例したように見えるということは、モノマー内振動の振動数が大雑把にいて均一に分布していることを示しています。

それでは温度依存性をいくつかの化合物と比較してみましょう (Fig. 3). 取り上げたのは 1 次元性が高いポリマーと考えられるポリエチレン (PE) と PPP, それに低分子化合物である 4,4'-ジフルオロビフェニル (DFBP) です. ここで PPP についてはこれまでに測定した *p*-ターフェニル, *p*-クォーターフェニル, *p*-キンキフェニルの熱容量の差から見積もった値を用いています. PE はデータの最低温度が低いのでデバイモデルの予測する T^3 則に漸近する傾向が見られます. 大変興味深いことは 3 種類のポリマーの熱容量の温度依存性がとても似通っていること, そしてその依存性が DFBP のものとは明らかに異なっていることです. とくに特徴的なのは 8 K 付近から 50 K 付近にわたってポリマーの熱容量が温度の 2 乗に近い依存性を示していることです. この領域では 1 次元的な

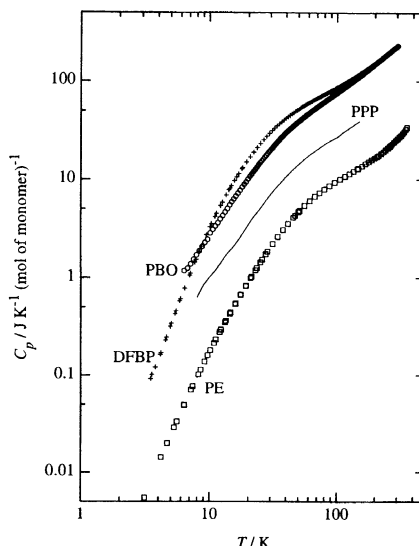


Fig. 3. Heat capacities of PBO, polyethylene (PE) (S.S. Chang & A.B. Bestul, *J. Res. NBS*, **77A**, 395 (1973)), PPP and 4,4'-difluorobiphenyl (DFBP). The temperature dependence of the heat capacity of polymers is quite similar to each other but different from that of DFBP.

格子振動の他にモノマーの回転的振動が大きな寄与をしているため, 物理的に明快な説明を与えることは困難ですが, 1 次元性の高い高分子に特徴的な温度依存性であるように思われます.

この研究は高分子科学専攻の高橋泰洋氏との共同研究です.

(齋藤一弥)

発表

齋藤一弥, 高橋泰洋, 徂徠道夫, 熱測定討論会 (東京), 1C1130 (1999).

Heat Capacity of PBO, the Polymer with a Rigid One-Dimensional Backbone

Heat capacity of crystalline poly(*p*-phenylenebenzobisoxazole) (PBO) was measured below room temperature by adiabatic calorimetry. Temperature dependence of the heat capacity was compared with those of polyethylene (PE), poly(*p*-phenylene) (PPP) and a low molecular weight compound 4,4'-difluorobiphenyl (DFBP) while paying an attention to low-dimensionality of the systems. The temperature dependence of heat capacity of polymers was quite similar to each other but surely different from that of DFBP. The polymers showed an apparent quadratic dependence on temperature between 8 and 50 K, which seems being characteristic to one-dimensional polymers.

(by K. Saito)