高分子希薄溶液の粘弾性 (I)

最近の数年間に高分子希薄溶液の粘弾性の研究に多くの重要な発展がみられた。線状コイル分子については、パネ鎖模型による分子論がほぼ確立した。Rouse-Sittel によって良溶媒中で検証をされた Rouse の素抜け理論に、流体力学的相互作用を考慮した Zimm-Tschoegl 理論や、さらに排除体積効果を入れた Tschoegl 理論などが適当な条件の下で線状コイル分子の剛性率の分散をよく説明することが、Ferry, Lamb, 著者らの各グループによって独立に見出された。これらの研究からさらに多くの新しい問題が提起された。また棒状高分子についての Kirkwood-Auer や Cerf-Scheraga 理論の正当性については、Ferry らがタンパク質を用いて、著者らはポリアミノ酸を試料として、定性的に確かめた。

これらの問題について、主要な測定装置を含めて解説する。

田 中 秀 次 郎*・坂 西 明 郎**

1. は し が き

高分子希薄溶液の物性の研究の主な目的は孤立した 1 個の分子の性質を分子論的に理解することである。一方粘弾性の研究とは物質の機械的性質を調べることであり、固体の場合には実用上材料としての性質を知ることが重要な問題になる。しかし希薄溶液の場合には、やはり分子レベルでの応力と変形の関係を知ることが興味の中心になる。この場合、セグメントのミクロブラウン運動によって、加えた外力にエネルギーの散逸を伴う。したがって粘弾性を物理的に考えるときには不可逆過程の正しい取扱に基いた近代物性物理の体系によることが望まれる。

外力としてズレの速度勾配が加えられたときに、溶媒のみではいわゆるニュートン粘性を示すが、少量の高分子を溶かすことによって非ニュートン性が現われ、通常角速度で剛性率を持つようになる。このような事実はかなり早くから濃厚溶液について確認されてきたが、希薄溶液については 1952 年 Mason らがねじれ水晶振子を考案してポリイソブチレンなどの線状コイル分子の 1% 以下の溶液で剛性率を測定するのに成功した¹⁾。

これらの研究とはほぼ同じころに溶液の粘弾性を理論的に理解しようとする試みがなされた。Kirkwood は、鎖状分子の分子構造と内部自由度を正確に取入れて一般

的なセグメント分布関数の拡散方程式を導いた²⁾。線状コイル分子については実験と比較できる結果が得られなかったが、内部自由度の凍結した棒状分子の場合は Kirkwood-Auer によって動的粘度と剛性率の分散が具体的に求められた³⁾。さらに Cerf は剛体回転ダ円体について同様なことを調べた⁴⁾。これらの研究に続いて、Rouse と Bueche は抵抗を代表する小球と内部自由度を表現するフックパネの連鎖で線状コイル分子を置換えて、素抜けの場合の希薄溶液の粘弾性を求めた^{5), 6)}。また Zimm は流体力学的相互作用を考慮して、非素抜けの場合の理論的結果を得た^{7), 8)}。

線状コイル分子について初めて分子論との対応に成功した希薄溶液の実験は第 1 図に示した Rouse-Sittel (1953) のポリスチレン-トルエンの実験である⁹⁾。十分希薄であったことと良溶媒であったため Rouse の素抜け理論と良く一致した。その後 DeWitt らによってポリイソブチレン-デカリンの 8% 程度の溶液では第 2 図のように実験と Rouse 理論とはかなり違うことがわかった¹⁰⁾。さらに 1960 年代になって Birnboim-Ferry によってポリ塩化ビニル-ジオクチルフェノールの 2% 溶液の場合、流体力学的相互作用を入れた Zimm 理論と似た剛性率の分散を示すことが知られた (第 3 図)¹¹⁾。

棒状分子について Kirkwood-Auer または Cerf の理論と一致する実験は容易には得られなかった¹²⁾。

最近、希薄溶液の分子論的理解に新しい試みがなされ、実験および理論の多くの興味ある結果が得られている。その中で重要な問題のいくつかを取り上げて解説する。

* Hidejiro TANAKA 北海道大学理学部高分子学教室

** Akio SAKANISHI 北海道大学理学部物理学科
Viscoelastic Properties of Dilute Polymer Solutions (I)

ポリイソブチレン-デカリン溶液 30.3°C		
	分子量	濃度(g/100 cc)
×	253 000	1.48
○	250 000	0.89
●	6 200 000	0.144

第1図 Rouse-Sittel の剛性率の実験値と Rouse 理論⁹⁾

2. 粘弾性定数の現象論

今、時間 t について正弦的に変化するズレ $\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t}$ の変形を考える。通常低分子液体では応力 σ と変位速度 (速度勾配) $\dot{\gamma}$ の間にニュートンの粘性の法則がなりたつ。

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

ここで η は粘度で角周波数 ω によらない。高分子溶液ではそれに反して分散を示し、複素粘度 η^* となる。

田中秀次郎氏(右)は、昭和30年北海道大学理学部物理を卒業後同学大学院理学研究科にて物理学を専攻、修士博士課程を経て、現在北海道大学理学部高分子学科に勤務。専門は高分子物理・生物物理で、高分子溶液の粘弾性とポリアミノ酸および核酸の物性の研究。趣味はエレクトロニクス、スキーなど。

坂西明郎氏(左)は、昭和37年3月北海道大学理学部物理学科を卒業。同37年4月大学院に入学。現在同学高分子学科にて田中秀次郎氏につき「高分子希薄溶液の粘弾性」の研究をしている。趣味はスポーツなど多趣味。

—: ポリイソブチレン-デカリン溶液 8%,
---: Rouse 理論,: Bueche 理論

第2図 準濃厚溶液の動的粘度と剛性率の実験と理論¹⁰⁾

塩化ビニル-ジオクチルフェノール溶液 2% の剛性率の実数部分 (○) と虚数部分 (●), —: Zimm 理論

第3図 Birnboim-Ferry の実験と Zimm 理論¹¹⁾

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \eta_0 + \sum_p \frac{\eta_p}{1 + i\omega\tau_p} \quad (2)$$

ここで η_0 は $\omega \rightarrow \infty$ の粘度または溶媒粘度 (η_s)、 η_p は p 番目の緩和機構の定数、 τ_p は緩和時間である。一方フックの法則から定義される複素剛性率 G^* は

$$G^* = i\omega\eta^* \quad (3)$$

によって関係づけられる。そこで (2) 式より

$$G^* = G' + iG'' = i\omega\eta_0 + \sum_p \frac{G_p i\omega\tau_p}{1 + i\omega\tau_p} \quad (4)$$

ここで緩和強度 G_p は

$$G_p = \eta_p / \tau_p \quad (5)$$

また、複素コンプライアンス J^* は次式で定義される。

$$J^* = 1/G^* \quad (6)$$

さらに $\omega \rightarrow 0$ の定常流粘度 η と定常状態コンプライアンス J_0 はそれぞれ

$$\eta = \eta_s + \sum_p \eta_p = \eta_s + \sum_p G_p \tau_p \quad (7)$$

$$J_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} J' = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{\omega^2 \eta^2} = \sum_p \frac{G_p \tau_p^2}{(\eta_s + \sum_p G_p \tau_p)^2} \quad (8)$$

第4図 棒状分子と線状コイル分子の運動と緩和の模形¹⁸⁾

で与えられる。1 cc あたりの貯蔵エネルギーは $J_s \sigma^2 / 2$ 、1 cc あたり 1 sec あたりの散逸エネルギーは $\eta \dot{\gamma}^2$ となる。

3. 粘弾性の分子論

高分子の最も特徴的なコンホメーションとして棒状分子と線状コイル分子があげられる。第4図にそれらの運動様式と対応する (2), (4) 式の定数を図式的に示す (ただしコイル分子の場合 $\eta_\infty = \eta_s$ 、棒状分子の場合 $\eta_\infty = \eta_s + \eta_p$)¹⁸⁾。以下この二つの分子形態を中心に粘弾性の分子論を述べる。

3-1. ルーズ模型による線状コイル分子の理論

Rouse はエントロピー弾性のバネと摩擦係数を表すビーズからなるセグメントの連なりとしてコイル分子を代表させたルーズ模型 (第5図) によって¹⁴⁾、離れたセグメント間の相互作用がない素抜け (free-draining) の場合の粘弾性を計算した⁵⁾。Zimm はルーズ模型にセグメント間の流体力学的相互作用を考慮して、非素抜け (non-draining) の場合を計算した⁷⁾。結果は (2) 式と (4) 式の定数については $G_p = nkT = cRT/M$ および $\eta_\infty = \eta_s$ となり次式にまとめられる¹⁵⁾。

$$G^* = i\omega\eta_s + (cRT/M) \sum_p \frac{i\omega\tau_p}{1+i\omega\tau_p} \quad (9)$$

$$\eta^* = \eta_s + (cRT/M) \sum_p \frac{\tau_p}{1+i\omega\tau_p} \quad (10)$$

$$\tau_p = K_p(\eta - \eta_s)M/cRT \quad (11)$$

ここで n は 1 cc 中の高分子数、 k はボルツマン定数、

第5図 ルーズ模形¹⁴⁾

第6図 基準振動の最初の4つのモード¹⁴⁾

第7図 各基準振動の緩和の動的粘度への寄与¹⁴⁾

T 絶対温度、 R 気体定数、 M 高分子の分子量、 c 濃度 (g/cc) で、緩和時間因子 K_p が理論によって異なる¹⁶⁾。Rouse 理論では $K_p = 6/\pi^2 p^2$ 、Zimm 理論では $K_p = 1/0.586 \lambda_p'$ (λ_p' は Zimm の固有値で $\lambda_1' = 4.04$, $\lambda_2' = 12.79 \dots$)⁹⁾。

これらの理論は 1 次元の格子振動と対応が付き、第6図に最初の4つの基準振動が図示されている¹⁴⁾。粘弾性に寄与するのは並進運動を除いた 1 次のモードからで、これが最大緩和時間 τ_1 にあたる。以下セグメントの数 N 個のモードが緩和時間と対応し、それらが動的粘度 η' に寄与する様子を Zimm 理論の場合について第7図に示す¹⁴⁾。

第8図に緩和スペクトルを nkT で規格化して緩和時間因子に対して示す。実線は Rouse の素抜け理論、破線は Zimm の非素抜け理論を現わす。線スペクトルの $p=1 \sim 7$ までの K_p の変化は素抜けの場合の方が大きい。連続スペクトルの勾配は Rouse の場合 $-1/2$ 、Zimm 理論で $-0.63 (\approx -2/3, p \gg 1 \text{ の高周波の場合})$ ¹⁵⁾ となる^{17)~19)}。

Tschoegl は Zimm 理論を拡張して部分的素抜けの場合²⁰⁾および排除体積効果を Ptitsyn-Eitzner の扱いで考慮し²¹⁾、両端間距離について

—: Rouse 理論, ----: Zimm 理論
第 8 図 緩和時間因子と緩和スペクトル

$$\langle r^2 \rangle = b^2 N^{1+\epsilon} \quad (12)$$

の Peterlin の広がりパラメーター $\epsilon^{22)}$ と非素抜きのパラメーター h に対してより一般的な場合の粘弾性を数値計算した²³⁾。ここで $\langle r^2 \rangle$ と b^2 はそれぞれ高分子とセグメントの両端間距離の自乗平均である。結果はやはり (9)~(11) 式で書けるが、 K_p の値が $\epsilon=0$, $h=\infty$ の Zimm 理論のそれから $h=0$ の Rouse 理論 (ϵ によらない) の値まで変化する。その様子を定常流固有粘度について、

$$[\eta] = \phi_0^{3/2} \frac{\langle s^2 \rangle}{M} \quad (13)$$

の Flory 定数 $\phi_0^{24)25)}$ を素抜け度 h^{-1} と ϵ に対して $\phi_0 = 2.84 \times 10^{23}$ で規格化して第 9 図に示す²⁶⁾²⁷⁾。

最近 Fixman は流体力学的相互作用の Oseen テンソル²⁸⁾の異方性をより正確に取入れて、摂動の 0 次、一次、二次まで計算しそれぞれ $\phi_0 = 2.68, 1.81, 2.66 \times 10^{23}$ の値を求めた。従来のテンソルの Kirkwood-Riseman 近似²⁹⁾に比べて低次の K_p を多少小さくする効果がある^{30), 31)}。

第 9 図 Flory 定数の広がりと素抜け度依存性 (Tschoegl 理論)

3-2. 棒状分子の理論

棒状分子の Kirkwood-Auer の粘弾性理論は $N+1$ 個のビーズが長さ b のリンクで剛結合した模型により、非素抜けの場合の結果を得た³⁾。また、亜鈴模型 (dumb-bell model) による理論の結果はちょうど棒状分子の素抜けの場合に対応する。いずれの場合も内部自由度の凍結に対応して単一緩和となるので (2) と (4) 式については、 $G_p = BcRT/M$, $\eta_\infty = \eta_s + A\tau cRT/M$ として緩和は一項のみとすると次式のように同じ形式で表わされる³²⁾。

$$G^* = i\omega\eta_s + (cRT/M) \left[A i\omega\tau + \frac{B i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \right] \quad (14)$$

$$\eta^* = \eta_s + (cRT/M) \left[A\tau + \frac{B\tau}{1 + i\omega\tau} \right] \quad (15)$$

$$\tau = K(\eta - \eta_s)M/cRT \quad (16)$$

ここで A, B は分散定数、 K は緩和時間因子であって、Kirkwood-Auer 理論では、 $A=1/5$, $B=3/5$, $K=5/4$ 、亜鈴模型の理論では $A=2/5$, $B=3/5$, $K=1$ である¹⁰⁾。

さらに剛体回転ダ円体についての粘弾性理論もある^{4), 33)}。その場合 A, B, K が軸比の関数になって、(14)~(16) 式と同じ形に書ける³⁴⁾。

3-3. その他

以上主に有限な ω の動的な場合を述べたが、 $\omega=0$ の定常流固有粘度の理論との関係は、第 1 表に示すが、線状コイル分子の溶液論における素抜け効果の問題^{27)~29)}、(横軸)^{35)~41)} と、排除体積効果および他のコンホメーション、たとえば球状^{42), 43)} 環状^{44), 45)} 枝分かれ分子^{46), 47)} (縦軸) などとの相関において興味のある問題が多い。その他棒状とコイル分子の中間の堅い線状分子 (stiff chain) の理論^{48)~53)}、また高周波数における一定粘度 η_∞ の存在⁵⁴⁾、セグメントの数 N の有限性⁵⁵⁾、分子量分布^{56), 57)}、濃度依存性⁵⁸⁾ 等々の理論的考察がある。その多くは理論的にも、特に実験的には、未解決な問題を含んでいる。

4. 実験と分子論との対応

希薄溶液の分子論では通常分子 1 個の性質を求める。したがって粘弾性の実験においても分子論との対応を考

第 1 表 動的および定常流固有粘度の理論

えるためには無限希薄に相当する量を取扱わねばならない。

4-1. 動的粘弾性

そこで複素固有剛性率 (Complex Intrinsic Rigidity)

$$[G^*] = [G'] + i[G''] = \lim_{c \rightarrow 0} (G^* - i\omega\eta_s)/c \quad (17)$$

と複素固有粘度 (Complex Intrinsic Viscosity)

$$[\eta^*] = [\eta'] - i[\eta''] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta^* - \eta_s}{\eta_s c} \quad (18)$$

とを導入する。 $[G^*]$ と $[\eta^*]$ は (3) 式から

$$[G^*] = i\omega\eta_s[\eta^*] \quad (19)$$

で結ばれる¹⁶⁾。

一方緩和時間も濃度とともに変化する。そこで $[G^*]$, $[\eta^*]$ に対応する緩和時間として極限緩和時間 (Limiting Relaxation Time)

$$(\tau_p)_0 = \lim_{c \rightarrow 0} \tau_p(c) \quad (20)$$

を考えなければならない¹⁶⁾ ($\tau_p(c)$ は濃度 c における緩和時間)。これらを用いて理論の結果を次の無次元関数 (Dimensionless Functions) の形に整理することができる¹⁶⁾。

線状コイル分子に対しては G^* を M/cRT で規格化して (17) 式を用いると (9) 式から次式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{[G']M}{RT} &= \sum_p \frac{\omega_s^2 K_p^2}{(1 + \omega_s^2 K_p^2)} \\ \frac{[G'']M}{RT} &= \sum_p \frac{\omega_s K_p}{(1 + \omega_s^2 K_p^2)} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

ここで ω_s は一般化角周波数 (Generalized Angular Frequency)

$$\omega_s = \frac{\omega(\tau_p)_0}{K_p} = \frac{\omega\eta_s[\eta]M}{RT} \quad (22)$$

で実験的にも一義的に決まる量である。 η^* については定常流固有粘度 $[\eta]$ で規格化して、(10) 式と (18) 式から、

$$\frac{[\eta']}{[\eta]} = \sum_p \frac{K_p}{1 + \omega_s^2 K_p^2}, \quad \frac{[\eta'']}{[\eta]} = \sum_p \frac{\omega_s K_p^2}{1 + \omega_s^2 K_p^2} \quad (23)$$

—: Rouse 理論, ----: Zimm 理論
第 10 図 線状コイル分子の複素固有剛性率の理論曲線

のようになる。

棒状分子に対しても同様に次の形になる。((14), (15) 式より (22) 式を用いて)

$$\left. \begin{aligned} \frac{[G']M}{RT} &= \frac{B\omega_s^2 K^2}{1 + \omega_s^2 K^2} \\ \frac{[G'']M}{RT} &= \frac{A\omega_s K + B\omega_s K}{1 + \omega_s^2 K^2} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{[\eta']}{[\eta]} &= \frac{AK + BK}{1 + \omega_s^2 K^2} \\ \frac{[\eta'']}{[\eta]} &= \frac{B\omega_s K^2}{1 + \omega_s^2 K^2} \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

—: Rouse 理論, ----: Zimm 理論
第 11 図 線状コイル分子の複素固有粘度の理論曲線

—: K-A 理論, ----: 亜鈴模型
第 12 図 棒状分子の複素固有剛性率の理論曲線

—: K-A 理論, ----: 亜鈴模型
第 13 図 棒状分子の複素固有粘度の理論曲線

ここで無次元関数による Rouse と Zimm の理論曲線を第 10 図と第 11 図に, Kirkwood-Auer と亜鈴模型の理論曲線を第 12 図と第 13 図に示す。これらの無次元関数表示によると理論と実験の定量的な比較を一般的に行なうことができる。その結果, 高分子の分子内自由度あるいはコンホメーションについての知見が得られる。また, 緩和時間因子の大きさを決定でき, したがって緩和時間の合理的な見積りが可能となる。

4・2. 定常流の粘弾性

定常流では, 粘性と弾性に対応した固有量として

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c} \quad (26)$$

$$[J_e] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{J_e}{c} \quad (27)$$

を考える。定常状態固有コンプライアンス $[J_e]$ は定常流固有粘度 $[\eta]$ と (7), (8) 式を用いて次式のように関係づけられる。線状コイル分子に対しては (9)~(11) 式より

$$[J_e] = \sum_p \frac{K_p^2 [\eta]^2 M}{RT} \quad (28)$$

棒状分子に対しては (14)~(16) 式より

$$[J_e] = \frac{BK^2 [\eta]^2 M}{RT} \quad (29)$$

ここで $\sum_p K_p^2$ は Rouse 理論で 0.4, Zimm 理論で 0.206, BK^2 は Kirkwood-Auer 理論で 15/16, 亜鈴模型の理論で 3/5 である。また部分素抜けの非ガウス鎖の場合も計算されている⁵⁹⁾。

一方分子量依存性について, Mark-Houwink・桜田の式

$$[\eta] = K_\eta M^\alpha \quad (30)$$

で表わすと, (28) 式または (29) 式より定常コンプライアンスについても

$$[J_e] = K_J M^{2\alpha+1} \quad (31)$$

と書ける。 α は線状コイル分子の素抜けの場合 1, 非素抜けで 0.5, 棒状分子の素抜けの場合 2, 非素抜けで $2 - 1/\ln N$, K_η , K_J は定数である。

文 献

- 1) W. O. Baker, W. P. Mason, J. H. Heiss: *J. Polymer Sci.*, **8**, 129 (1952)
- 2) J. G. Kirkwood: *Rec. Trav. Chim.*, **68**, 649 (1949); *J. Polymer Sci.*, **12**, 1 (1954)
- 3) J. G. Kirkwood, P. L. Auer: *J. Chem. Phys.*, **19**, 281 (1951)
- 4) R. Cerf: *Compt. Rend.*, **234**, 1549 (1952); *J. Phys. Rad.*, **13**, 458 (1952); *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, **1**, 382 (1959)
- 5) P. E. Rouse, Jr.: *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953)
- 6) F. Bueche: *J. Chem. Phys.*, **22**, 603 (1954)
- 7) B. H. Zimm: *J. Chem. Phys.*, **24**, 269 (1956)
- 8) B. H. Zimm, G. M. Roe: *J. Chem. Phys.*, **24**, 279 (1956)
- 9) P. E. Rouse, Jr., K. Sittel: *J. Appl. Phys.*, **24**, 690 (1953)
- 10) T. W. DeWitt, H. Markovitz, F. J. Padden, Jr., L. J. Zapas: *J. Colloid Sci.*, **10**, 174 (1955)
- 11) M. H. Birnboim, J. D. Ferry: *J. Appl. Phys.*, **32**, 2305 (1961)
- 12) J. D. Ferry, F. E. Helder: *Biochim. Biophys. Acta*, **23**, 569 (1957)
- 13) J. D. Ferry: *Rev. Mod. Phys.*, **31**, 130 (1959)
- 14) B. H. Zimm: *Rheology* III, 1 (1960), ed. F. R. Eirich, Academic Press Inc. N. Y.
- 15) J. D. Ferry: *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., (1961), N. Y.
- 16) H. Tanaka, A. Sakanishi, M. Kaneko, J. Furuichi: *J. Polymer Sci.*, **C15**, 317 (1966); 材料, **15**, 302 (1966)
- 17) O. Nakada: *J. Phys. Soc. Japan*, **10**, 804 (1955)
- 18) N. Saito, K. Okano, S. Iwayanagi, T. Hideshima: *Solid State Phys.*, **14**, 343 (1963); ed. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press Inc. N. Y.
- 19) 山本三三三: レオロジー. 槻書店 (1964)
- 20) N. W. Tschoegl: *J. Chem. Phys.*, **39**, 149 (1963)
- 21) O. B. Ptitsyn, Yu. E. Eizner: *Zh. Fiz. Khim.*, **32**, 2464 (1958); *Zh. Tekhn. Fiz.*, **29**, 1117 (1959)
- 22) A. Peterlin: *J. Chem. Phys.*, **23**, 2464 (1955); *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **89**, 578 (1961)
- 23) N. W. Tschoegl: *J. Chem. Phys.*, **40**, 473 (1964)
- 24) P. J. Flory, T. G. Fox: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1904 (1951)
- 25) P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, N. Y., Cornell University Press (1953)
- 26) J. E. Hearst: *J. Chem. Phys.*, **37**, 2547 (1962)
- 27) R. Ullman: *J. Chem. Phys.*, **40**, 2193 (1964)
- 28) J. M. Burgers: *Second Report on Viscosity and Plasticity* Chap. 3, Amsterdam (1938)
- 29) J. G. Kirkwood, J. Riseman: *J. Chem. Phys.*, **16**, 565 (1948)
- 30) M. Fixman: *J. Chem. Phys.*, **42**, 3831 (1965)
- 31) C. W. Pyun, M. Fixman: *J. Chem. Phys.*, **42**, 3838 (1965); **44**, 2107 (1966)
- 32) 斎藤信彦: 高分子物理学, 改訂版, 第 7 章, 裳華房 (1967)
- 33) N. Saito: *J. Phys. Soc. Japan*, **6**, 297, 302 (1951)
- 34) H. A. Scheraga: *J. Chem. Phys.*, **23**, 1526 (1955)

- 35) W. Kuhn, H. Kuhn: *Helv. Chim. Acta*, **26**, 1394 (1943)
- 36) P. Debye: *J. Chem. Phys.*, **14**, 636 (1946)
- 37) P. Debye, A. M. Bueche: *J. Chem. Phys.*, **16**, 573 (1948)
- 38) M. Kurata, H. Yamakawa: *J. Chem. Phys.*, **29**, 311 (1958)
- 39) 河合 徹: 高分子の物性, 71, 化学同人 (1962)
- 40) M. Kurata, H. Stockmayer: *Fortschr. Hochpolymer-Forsch.*, **3**, 196 (1963)
- 41) K. Kamide, W. R. Moore: *Makromol. Chem.*, **80**, 225 (1964); *J. Polymer Sci.*, **B2**, 1029 (1964)
- 42) A. Einstein: *Ann. d. Phys.*(4), **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911)
- 43) R. Cerf: *J. Chem. Phys.*, **20**, 395 (1952)
- 44) V. Bloomfield, B. H. Zimm: *J. Chem. Phys.*, **44**, 315 (1966)
- 45) M. Fukatsu, M. Kurata: *J. Chem. Phys.*, **44**, 4539 (1966)
- 46) J. S. Ham: *J. Chem. Phys.*, **26**, 625 (1957)
- 47) B. H. Zimm, R. W. Kilb: *J. Polymer Sci.*, **37**, 19 (1959)
- 48) T. Onishi, M. Yamamoto: *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 1439 (1958)
- 49) J. E. Hearst: *J. Chem. Phys.*, **40**, 1506 (1964)
- 50) R. A. Harris, J. E. Hearst: *J. Chem. Phys.*, **44**, 2595 (1966)
- 51) J. E. Hearst, R. A. Harris: *J. Chem. Phys.*, **45**, 3106 (1966)
- 52) N. Saito, K. Takahashi, Y. Yunoki: *J. Phys. Soc. Japan*, **22**, 219 (1967)
- 53) 斎藤信彦: 日本物理学会第 22 回年会予稿集(1967)
- 54) A. Peterlin: *J. Polymer Sci.*, **A2**, 179 (1967)
- 55) J. D. Ferry: *J. Polymer Sci.*, **C15**, 307 (1966)
- 56) W. L. Peticolas: *J. Chem. Phys.*, **35**, 2128 (1961); *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 1422 (1963)
- 57) S. E. Lovell, J. D. Ferry: *J. Phys. Chem.*, **65**, 2274 (1961)
- 58) M. Yamamoto, H. Tanaka: *J. Macromol. Sci. (Phys.)*, **B1** (2) 199 (1967); 材料, **15**, 307(1966)
- 59) N. W. Tschoegl: *J. Chem. Phys.*, **44**, 2331 (1966); *J. Chem. Phys.*, **44**, 4615 (1966)

研究論文集「高分子化学」内容紹介

高分子の物理, 化学および一般基礎工学の研究論文

第 24 巻・第 272 号・1967

〔物 理〕

- [106] 大型カラムの製作とそのカラムによるポリエチレンの分別
・林 誠一・浜田文将・西城 彰・中島章夫
- [107] 大型カラムによるポリプロピレンの分別
西城 彰・林 誠一・浜田文将・中島章夫
- [108] 結晶性高分子のカラム分別における担体への沈着温度について
上出健二・河合 徹

〔化 学〕

- [109] 無水マレイン酸のコポリマー
第 8 報 アリルグリシジルエーテルと無水マレイン酸のラジカル共重合
・野間夫之・丹羽政三
- [110] イタコン酸誘導体の重合と重合体の研究
第 10 報 高温におけるイタコン酸無水物の熱重合とシトラコン酸無水物への転位
・永井 進・吉永安司 吉田経之助
- [111] 放射線によるポリエチレン単結晶累積膜へのスチレングラフト共重合
高松俊昭・古永捷慶・深田栄一
・菊川 清・野桜俊一・村橋俊介
- [112] 炭酸ジビニルの共重合
・菊川 清・野桜俊一・村橋俊介

〔速 報〕

- [113] 定常流下の動的粘性
・黒岩城雄・中村亦夫
- 高分子学会論文集“高分子化学”総目次(第 24 巻・第 261~272 号・1967)
- 著者名索引(研究論文集“高分子化学”第 24 巻・第 261~272 号・1967)