高分子希薄溶液に関する理論的研究

高分子溶液論は Staudinger に始まるといっても過言ではなく、その歴史は非常に古い。Flory が排除体積効果の概念を提出してからでも、かれこれ 20 年になる。この間に、分子量測定に代表される分子のキャラクタリゼーションの手段としての高分子溶液論はほぼ確立したといってよい。しかし、一つの学問体系としての溶液論は未だ完成していない。溶液「論」ということばすらあまり耳にしなくなった昨今、溶液論のこのような側面、いや真髄を、とくに若手研究者に対して強調したくなるのは筆者一人ではなからう。そこで、希薄溶液論の中心課題である排除体積効果とその関連問題に焦点を絞って、ここ数年間の研究者の思考の展開のあとをたどると同時に、未解決の問題を浮き彫りにしてみたい。実は、標題の総説を編集委員長から依頼されたとき、これは受賞講演でしゃべったものを活字にすればよからうと安請け合いたしたが、上記のとおり、原稿を書く段になって、急きょその構成を変更することにした次第である。

山 川 裕 巳*

1. はじめに

高分子希薄溶液論には、(1) 分子鎖統計、(2) 二定数理論、(3) 輸送理論あるいはダイナミクスという三つの大きい理論的柱がある。ここでは第 1 の問題にはふれないが、これら三つの分野は全然無関係ではない。とくに排除体積効果に関する第 2 の問題と、第 3 の問題は密接な関係がある。事実、 Θ 点以外での高分子の希薄溶液物性を問題とする限り、排除体積効果を避けてとおるわけにはいかない。にもかかわらず、この問題に対する完全な解は、屈曲性鎖状高分子に限っても、まだ得られていない。

さて、有効ボンド長 a のボンドでつながった n 個のセグメントからなる線状鎖状高分子を考えよう。両端間の平均 2 乗距離を $\langle R^2 \rangle$ 、その非摂動状態 (Θ 点) における値を $\langle R^2 \rangle_0 (= na^2)$ で表わすと、 $\alpha_R^2 = \langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_0$ で定義される膨脹係数 α_R は、二定数理論の枠内では、

$$z = (3/2\pi \langle R^2 \rangle_0)^{3/2} n^2 \beta \quad (1)$$

で定義される排除体積パラメーター z —— $n^{1/2}$ したがって分子量 M の平方根に比例する——のみの関数となる。ここで、 β はセグメント間の二体クラスター積分すなわち有効排除体積を表わす。慣性半径 S に対して、 $\alpha_s^2 = \langle S^2 \rangle / \langle S^2 \rangle_0$ で定義される膨脹係数 α_s も z のみの

関数である。以下、とくに α_R と α_s を区別する必要のないときは単に α と書くことにする。さて、われわれの第 1 の問題は、具体的に α を z の関数として表わすことである。理論的には、この問題は統計力学における多体問題に属するので、厳密解を得る見込みはまずない。一方、実験的に α と z の関係を調べようとすると、 β したがって z が実測できない量であるために、根本的な困難にぶつかる。これらが、 α に対する確定的な結論を遅らせている理由である。

すでに、 α に対して数多くの近似式が提出されているが、便宜上、その漸近形が

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \alpha^v = Cz \quad (2)$$

となるものを ν 乗型の式あるいは ν 乗則と呼ぶことにする。ただし、(2) 式で ν および C は z によらない定数である。よく知られているように、この問題を最初に取り上げた Flory¹⁾ の式は 5 乗型である。これに対して、倉田ら²⁾ は 1960 年に 3 乗型の式を提出したが、5 乗則と 3 乗則の中のいずれが正しいかは、その後のこの分野における一大論争点となっている。3 乗則が正しいかどうかはさておき、その結果、今日、倉田プロット³⁾ あるいは Fixman プロット⁴⁾ として知られている粘度データの外挿法によって、非摂動鎖の広がり $\langle R^2 \rangle_0$ の評価が可能となった意義はきわめて大きい。すでに本誌の総説 (1965 年)⁵⁾ で、Flory から 3 乗則にいたるまでの簡単な歴史的展望と Fixman プロットに対する一二の考

* Hiromi YAMAKAWA 京都大学 (工学部 高分子化学教室・606・京都市左京区吉田本町) 助教授・工博
Theoretical Studies on Dilute Polymer Solutions

察を行なったので、ここではその後の経過について書くことにする。

2. 問題点の整理

1965 年を境として、3 乗則に対して否定的な材料が出現した。当然のことながら、Flory 自身によっても激しい反論がくり返された。ちょうど、これらの材料は高分子物理の日米合同セミナー（京都、1965）から国際高分子化学会議（東京・京都、1966）のころにかけて集中した。3 乗則に対するこれらの反論、およびそれから派生した問題点を整理すると次のようになる。

(1) 3 乗則に基礎をおく第 2 ビリアル係数の倉田プロット⁶⁾から求めた β の値は、固有粘度の Fixman プロットから求めた β の値の約 2 倍である⁵⁾。同じ分子内のセグメント間相互作用と、異なる分子に属するセグメント間の相互作用は当然同一であるはずであるから、この β の不一致は不合理である。これは 3 乗則をもとにして組み立てた高分子希薄溶液論の体系が self-consistent でないことを意味する。もし倉田の見解³⁾に従って、セルロース誘導体に二定数理論を適用すると、 β の不一致はとくに著しい^{7),8)}。

(2) 格子鎖に対する Wall ら⁹⁾のモンテ・カルロ・データは、 α^3-1 が $n^{1/2}$ に比例することを示したが、 n の値は高々 600 である。これに反して、イギリスグループとくに Domb^{10)~15)} は、格子鎖のデータを $n \rightarrow \infty$ に外挿する方法を考案し、 $n \rightarrow \infty$ で $\langle R^2 \rangle$ が $n^{1.2}$ に比例すること、すなわち 5 乗則が成立することを示した¹⁶⁾。1965 年に、同じイギリスの Edwards¹⁶⁾ は自己無撞着場の方法を用いて、 $n \rightarrow \infty$ における $\langle R^2 \rangle$ の漸近解を求め、Domb の結論を支持した。しかし、この理論はきわめて難解である。

(3) この Edwards の理論に刺激されたものと思われるが、1966 年に Flory と Fisk¹⁷⁾ はもとの Flory 理論¹⁾を改良し、 α_S に対する新しい 5 乗型の式を導いた。この式は、Stockmayer^{18),19)}によって提唱されたいわゆる修正 Flory 理論よりも小さい α_S の値を与える。これは正に Flory の爆弾宣言であった。というのは、Flory と Fisk の改良は、3 乗則をも含めてそれまでになされたすべての改良とは逆方向であったからである。しかし、真実はどうなのだろうか？。

(4) 同じ 1966 年に、Berry²⁰⁾ は単分散ポリスチレン溶液で初めて広範囲の光散乱測定を行ない、Flory-Fisk 理論が実験とよく一致することを示した。しかし、Berry の実験データの解析方法はだいじょうぶだろうか？。

(5) 引き続き Berry²¹⁾ は粘度測定を行ない、固有粘度 $[\eta]$ に対して $\alpha_\eta^3 = [\eta]/[\eta]_0$ で定義される粘度的膨脹係数 α_η が z のみの関数ではないことを示し、

す抜け効果の存在を暗示した。しかし、普通の分子量範囲で $[\eta]_0$ が $M^{1/2}$ に比例することから、少なくとも屈曲性鎖状高分子には、す抜け効果がないというのがそれまではば定説となっていた。良溶媒系で、果してす抜け効果があるのだろうか？。

だいたい、以上が最近の研究の出発点である。そもそも、排除体積効果の問題は、最初 Flory と寺本によって取り上げられたが、これらの新しい問題も大半は日本グループの手で解決されつつある。では実際どのように解決されてきたか、そしてまた、途中でどのような新しい問題が生じてきたかを次に述べよう。

3. 排除体積効果の理論

3-1. 摂動理論

摂動理論は、 θ 点近くを除いて実用的価値は少ないが、二定数理論の枠内では厳密であり、そしてまた近似式を導く場合の一つの目安となる点でやはり重要である。今までに得られている結果をまとめると、

$$\alpha_R^2 = 1 + 1.333z - 2.075z^2 + 6.459z^3 - \dots \quad (3)$$

$$\alpha_S^2 = 1 + 1.276z - 2.082z^2 + \dots \quad (4)$$

(3) 式の z の 1 次項は寺本はじめ多くの研究者^{22)~26)}によって、(3) 式の 2 次項および (4) 式の 1 次項は Fixman²⁵⁾によって求められたものである。(3) 式の 3 次項および (4) 式の 2 次項は、高近似の閉じた式を導く目的で、山川ら^{27),28)}によって比較的最近求められたものである。

ついでに、第 2 ビリアル係数 A_2 に対する摂動理論の結果も書いておこう。

$$\Psi \equiv \bar{z}h(\bar{z}) = A_2 M^2 / 4\pi^{3/2} N_A \langle S^2 \rangle^{3/2} \quad (5)$$

$$= \bar{z}(1 - 2.865\bar{z} + 9.202\bar{z}^2 - \dots) \quad (6)$$

ここで、 $\bar{z} = z/\alpha_S^3$ であり、 N_A はアボガドロ数である。(6) 式の第 2 項は Zimm ら^{29)~31)}によって求められたものである。最初 Albrecht³⁰⁾によって求められた第 3 項の係数は 9.726 であったが、最近 Casassa ら³²⁾によ

山川裕巳氏 昭和 29 年京都大学工学部卒業、昭和 34 年京都大学大学院博士課程修了、昭和 36 年から 2 年間シカゴ大学ジェームス・フランク研究所（元金属研究所）へ留学。昭和 38 年京都大学工学部高分子化学教室に勤務現在に至る。

て上のように修正された。

3-2. 閉じた近似式

α_R に対する多くの近似式は、 R の分布関数

$$P(R) = Z^{-1} P_0(R) \exp [-V(R)/kT] \quad (7)$$

に現われる高分子のポテンシャル $V(R)$ に対していろいろの近似を行なうことによって導かれている。ここで、 z は鎖の分配関数、 $P_0(R)$ は非摂動状態における分布関数である。藤田ら³⁸⁾は、 $V(R)$ が二定数理論の枠内で厳密に次の一般式で表わせることを示した。

$$V(R) = kT \sum_{i,j} \int_0^{\beta} P(O_{ij}|R) d\beta' \quad (8)$$

ここで、 P は R を固定したとき i 番目と j 番目のセグメントが接触する確率密度である。注意すべきことは、この P を、二体クラスター積分の値がちょうど β' であるような摂動状態で評価しなければならないということである。これが最近の α 理論に対する再検討の一つのポイントであった。というのは、従来の理論では (8) 式の P が非摂動状態 (P_0) で計算されていたからである。これは最後の結果に重大な影響を及ぼす。たとえば (8) 式の P を倉田ら³⁹⁾のダ円体模型を用い摂動状態で計算すると、 α_R に対して 3 乗型ではなく 5 乗型の式が得られる。一般に、セグメント分布の形のいかんにかかわらず、いちよう膨張近似を用い P を摂動状態で計算すると 5 乗則が得られる^{38), 34)}。(8) 式を用いた計算は Alexandrowicz³⁵⁾ も行なっている。

慣性半径 S の分布関数に対しても、(7), (8) 式と同様の式がなりたつ。しかしやっかいなことに、 $P_0(S)$ は $P_0(R)$ と違ってガウス関数ではない。もし、セグメントの球対称分布すなわち $V(S) = CS^{-2}zkT$ を仮定し、 $P_0(S)$ をガウス関数で近似すると、修正 Flory 理論 (F,m) が得られる (ただし、定数 C は z の 1 次項が (4) 式のそれと一致するように決める)。ところで、 $P_0(S)$ を改良(?)し、その他は修正 Flory 理論と同様の計算を行なったのが Flory-Fisk 理論 (FF) である。したがって、Flory と Fisk の改良の方向が正しかったかどうか

第1図 α_S に対する種々の近似理論とモンテ・カルロ・データ

は、 $P_0(S)$ の厳密解が求まれば、けりがつく。 $P_0(S)$ の問題は、かなり以前から、Fixman³⁹⁾, Forsman^{37), 38)}によって研究されていたが、最近、小山³⁹⁾と藤田⁴⁰⁾によってその完全解が得られた。藤田と則末 (FN)⁴⁰⁾は、さっそくこの結果を用い、Flory と同様の計算を行なった。これら三つの理論から計算した α_S の値を第1図に示す。F,m 理論を基準にとると、明らかに Flory と Fisk の改良の方向は誤っている。Flory にとっては早まった論文を書いたとしかいいようがない。最近の Fixman^{41), 42)} のボソン演算子理論も F,m 理論より小さい α_S を与えることを注意しておこう。

α の式を求めるいま一つのアプローチは、 α に対する微分方程式を導くものである。この方法は最初 Fixman (F)²⁵⁾ によって考案され、ついで Ptitsyn (P)⁴³⁾ によって一段近似が上げられたが、これらの理論はいずれも 3 乗型の式を与える。すでに述べたごとく、3 乗型の式から評価した β の値は小さ過ぎるので、このアプローチも再検討の必要があった。そこで P 理論よりも高近似の式を導くために、山川と田中 (YT)²⁸⁾ は一般に α に対する微分方程式のヒュルキ一つまり鎖を導き、これを適当な近似の下で切断して α に対する解を求めた。第1図に示すごとく、得られた式は、F および P 理論よりはずっと小さいが F,m 理論より若干大きい α_S の値を与える。参考までに、図には、もとの Flory 理論 (F, o)¹⁾ も示しておいた。

3-3. 漸近解

$z \rightarrow \infty$ における α の漸近解を求める問題は本格的な多体問題である。少なくともこのような認識の下で、初めて α の問題を取り上げたのが Edwards である。 j 番目のセグメントの位置における自己無撞着場 (SCF) ポテンシャル ϕ_j の計算において、Edwards は $n = \infty$ の鎖を用い、きわめて難解な手続きをふんでいる。その後、Reiss⁴⁴⁾ は、一端のみを固定した n 個のセグメントからなる鎖の ϕ_j を (量子力学の場合と同様) 変分法で求め、Edwards の式は間違っていると結論した。しかし、両者の SCF ポテンシャルの定義は若干異なるので、Edwards が誤りであるとは断定できない⁴⁵⁾。Reiss の定義に従うと、 R の分布関数に対する拡散方程式が分配関数から容易に導かれることが山川⁴⁶⁾によって示された。Edwards と山川の最終的結果は

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \alpha_R^5 = 1.49z \quad (\text{Edwards}) \quad (9)$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \alpha_R^5 = 1.45z \quad (\text{Yamakawa}) \quad (10)$$

である。いずれも修正 Flory 理論の漸近式 $\alpha_R^5 = 1.333z$ よりも少し大きい α_R の値を与えることを注意しておこう。

その後もいろいろの工夫^{47)~50)} がなされているが、あまりすっきりした理論は見当たらない。若手の理論家が一

度はアタックしてもよい問題である。

4. 実験データの解析

4-1. モンテ・カルロ・データ

単純立方格子鎖および四面体格子鎖に対する Wall らのモンテ・カルロ・データは、その後それぞれ Ptitsyn⁵¹⁾と鐸木⁵²⁾によって、さらに n の大きいところまで引き延ばされた。これらのデータを用いて α と z の関係を調べてみよう。モンテ・カルロ法では、格子鎖の種々の n の値に対する $\langle R^2 \rangle$ または $\langle S^2 \rangle$ の値が与えられるので、 α と z の値を算出するには、与えられた格子系に対する $\langle R^2 \rangle_0$ (または $\langle S^2 \rangle_0 = \langle R^2 \rangle_0/6$) および β の値を決める必要がある。完全格子系に対して、 β は格子点あたりの体積に等しく一義的に決まる。しかし $\langle R^2 \rangle_0$ を決める場合には問題がある。というのは、反転ステップによるボンドの重なりを、(a) 近距離相互作用効果とみなすか、(b) 排除体積効果とみなすかによって $\langle R^2 \rangle_0$ の評価が異なるからである。

第1図に上記のデータを処理した結果が示してあるが、白点が (a) の場合、黒点が (b) の場合である。(a) の場合、二つの格子系に対する α と z の関係は異なる。一方、(b) の場合には、ほぼ一本の曲線が得られる。格子鎖と高分子鎖の隔たりを考えると、この結果を直ちに α に対する近似式のテストに用いるわけにはいかないが、少なくとも、 α^3 と z が直線関係でないことは確かなようである。

4-2. 光散乱データ

粘度データは比較的精度よく簡単に得られるので、多くの場合、間接的に Fixman プロットによって排除体積効果が議論されてきたが、 αs の理論をテストするには、やはり光散乱データを用いるのが正攻法である。この意味で、Fixman プロットから脱出するきっかけをつかった Berry の功績は大きい。

Berry はまず光散乱データの平方根プロットを行ない、外挿による誤差を少なくした。そして αs を z に対してプロットしようとした。ところで、すでに述べたごとく、横軸の z は直接実験では求まらない。そこで、Berry は β の温度依存性に関し

$$\beta = \beta_0 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \quad (11)$$

を仮定した。 θ 点近くの A_2 の温度依存性から β_0 を決めると、(11) 式から β が算出できるわけである。しかし、 β_0 を精度よく求めることは困難であり、また (11) 式の仮定が広い温度範囲にわたってなりたつという保証もない。そこで、Berry の解析方法がまず山川⁵³⁾によって再検討された。

理論を実験でテストする場合には、何の仮定もしない

のが望ましい。では、テストの基準に何を選べばよいだろうか。2. で述べたことからすぐ考えつくことは、分子内および分子間の β の値が一致するかどうかということである。すなわち、 αs および (5) 式で定義される Ψ に対する理論式が与えられた場合、それらを用いて αs と Ψ の実測値から求めた二つの z の値が一致するか否かということである。ただしここで、 αs と Ψ の式はでたらめに組み合わせればよいというのではなく、同じ理論の手続きをふんで導かれた式どうしを組み合わせなければ意味がない。山川⁵³⁾はヒエルクの方法を A_2 理論に適用し、 Ψ に対する倉田ら⁶⁾の第2式(厳密な第2次摂動理論を与える式)が、 αs に対する山川・田中の式と組み合わせ可能であることを示した。結果をまとめて書く

$$\Psi = 0.547[1 - (1 + 3.903z)^{-0.4688}] \quad (\text{KY}) \quad (12)$$

$$\alpha s^2 = 0.541 + 0.459(1 + 6.04z)^{0.46} \quad (\text{YT}) \quad (13)$$

(ただし、(12) 式に含まれる定数は、(6) 式の Casassa の値を用いて修正したので、原論文の値と若干異なる)。

山川⁵³⁾は Berry の光散乱データを用い、 αs^3 の実測値を (12) 式から決めた z に対してプロットすると (13) 式がよく当てはまることを示し、Berry の結論を否定した。分子内および分子間 β の一致をテストするために、藤田⁵⁴⁾は Ψ を αs^3 に対してプロットすることを提案した (αs と Ψ の式から z を消去すると Ψ は αs のみの関数となる)。この方法で Berry のデータを解析した結果を第2図に示す。曲線 Y は (12)、(13) 式から計算した理論値である。図には、その他の可能な αs と Ψ の組み合わせによる理論値も示してある。曲線 F,o はもとの Flory-Krigbaum-Orofino 理論 (Ψ)^{55),56)} ともとの Flory 理論 (αs) を組み合わせたもの、曲線 F,m はこれらの修正理論¹⁹⁾を組み合わせたもの、曲線 K は倉田ら⁶⁾の第1理論 (Ψ) と Fixman 理論 (αs) を組み合わせたものを表わす。

理論をテストする第2の基準として、 z と $M^{1/2}$ の比

○ : ポリスチレン—デカリン (Berry)
● : ポリスチレン—トルエン (Berry)

第2図 Ψ の理論と実験との比較

第3図 α_s に対する種々の近似式を用いて求めたポリスチレン—トルエン系 (Berry) の z と $M^{1/2}$ の関係

例性を用いることができる。第3図は、Berryのポリスチレン—トルエン系の α_s のデータからいろいろの理論式を用いて求めた z の値を $M^{1/2}$ に対してプロットしたものである。F および P の3乗型の式は、この基準に合わないことがわかる。そして、上の二つの基準を同時に満たすのは、Y ないし F, m だけのようである。

その後、則末ら⁵⁴⁾はポリクロロブレンを用い、また田中ら⁵⁷⁾はポリ-*p*-メチルスチレンを用い、光散乱測定を行なった結果、上と同様の結論を得ている。

4-3. 粘度データ

第2図から明らかなように、 α_s と $\bar{M}$ に対しては二変数理論が当てはまる、すなわち α_s は z のみの関数と考えてよい。そこで、 α_η が z のみの関数であるか否かを調べるために、藤田ら⁵⁸⁾,⁵⁹⁾は $\log \alpha_\eta^3$ を $\log \alpha_s^3$ に対してプロットすることを提案した。今までに種々の系で得られているデータ^{21), 57), 58), 60)~62)}を用いてこのプロットをつくると第4図のようになる。すべてのデータは一応一本の曲線に乗るとみなしてよい。これは α_η が α_s したがって z のみの関数であることを意味する。Berryの α_η^3 - z プロットが一本の曲線にならなかったのは、彼の z の決め方が間違っていたからである (第4図のプロットは何の仮定も含まないことに注意)。やはり、 α_η

第4図 種々の高分子—溶媒系の α_η と α_s の関係およびその理論値

第5図 種々の高分子—溶媒系の α_η^3 と z の関係 (z は (13) 式から評価)

にはす抜け効果はないと結論した方がよさそうである。そこで、以後の議論では、 α_η は z のみの関数と考える。

第4図には、Flory-Fox 理論 (FF)⁶³⁾, $\alpha_\eta^3 = \alpha_s^3$, 倉田-山川理論 (KY)⁶¹⁾, $\alpha_\eta^3 = \alpha_s^{2.43}$, および Fixman-Stidham 理論 (FS)^{41), 42)} から計算した (非す抜け分子の) α_η^3 の値も示した。明らかに、どの理論も、 θ 点近くで α_η を過大評価している。すなわち、 α_η^3 を

$$\alpha_\eta^3 = 1 + C_1 z - \dots \quad (14)$$

と展開すると、 C_1 の実測値は倉田-山川の理論値 1.55 よりも小さい (Fixman-Stidham の理論値は 1.75 である)。

さて、第4図の α_η^3 の実測値を z に対してプロットすると第5図のようになる。ただし、 z の値は (13) 式を用いて α_s の実測値から決めた (この式はテスト済みである)。図から、 α_η^3 と z の関係は直線に近い一本のゆるやかな曲線で表わせることがわかる。 $\alpha_\eta^3 = [\eta]/KM^{1/2}$, $z \propto M^{1/2}$ であるから、第5図は Fixman プロットの成功を説明するものに外ならない⁵⁸⁾。したがって、 α_s と α_η の挙動が異なることに注意すれば、 α_s が5乗型であるという結論は Fixman プロットの成功と矛盾しない。

$0 < z < 2$ の範囲で、第5図の α_η^3 と z の関係をほぼ直線とみなすと、その傾斜は約 0.85 である。したがって、 $\alpha_\eta^3 = 1 + 1.55 z$ をもとにした Fixman プロットの式から評価した β の値が小さ過ぎる理由がわかる。しかし、(14) 式の厳密な α_η^3 の第1次摂動係数 C_1 が 0.85 であることを意味しない。それは、第1次摂動理論がなりたつのは、もっと z の小さい領域だからである。第4図および第5図から

$$1.00 < C_1 < 1.55 \quad (15)$$

であると予想される。

4-4. 二体クラスター積分

すでに述べたごとく、 z の評価に (13) 式を用いてもよさそうである。したがって、第3図の直線YTの傾斜から“ほぼ確かな” β の値を求めることができる。一例として、このようにして求めたポリスチレン²⁰⁾およびそのパラ置換体^{57), 64), 65)}のモノマー単位あたりの β の値

第1表 ポリスチレンおよびそのパラ置換体のモノマー単位あたりの二体クラスター積分 (30°C)

高 分 子	溶 媒	$\beta \times 10^{24}$ (cm^3)
ポリスチレン ²⁰⁾	トルエン	23.7
ポリ- <i>p</i> -メチルスチレン ⁵⁷⁾	トルエン	40.4
ポリ- <i>p</i> -クロルスチレン ^{64), 65)}	ベンゼン	5.69
	トルエン	9.90
ポリ- <i>p</i> -ブロムスチレン ^{64), 65)}	モノクロルベンゼン	20.0
	ベンゼン	0.76
	トルエン	1.84

を第1表に示す。実は、二定数理論の再検討が始められた一つの理由は、このような定量的議論に耐えうる β の数値表を完成するためであった。

今までのところ、 β に関する定量的議論はほとんど見あたらない。第1表の極性高分子と非極性高分子の β の差異については、最近、山川ら^{64), 66)}によって議論されている。しかし、 β の絶対値を分子間力から(半定量的にでも)説明することは今後に残された問題である。その場合、解決せねばならぬやっかいな問題の一つだけ指摘しておこう。ポリスチレンのモノマー単位はトルエン分子に類似しているので、トルエン中での β は純液体トルエンの β に近い値をもつと考えられる。液体論によれば、純液体の β は分子1個あたりの体積に等しく、トルエン(30°C)の場合、 $178 \times 10^{-24} \text{cm}^3$ である。この値は第1表の値よりも1けた大きい！。

5. 輸送現象の理論

高分子希薄溶液の輸送現象あるいは不可逆現象の理論は、それ自身一つの大きな体系をつくっていることは1. で述べたとおりである。ここでは、二定数理論を完成するという目的から、排除体積効果に関連した問題に話を限定する。そうすると、われわれの究極の目的は、第5図に示したような α_1^* と z の関係を理論的に導くことである。しかし、(14)式の C_1 の厳密な値(厳密な第1次摂動理論)すら得られていないのが現状である。これは、一つには、非摂動鎖に対してさえ厳密な理論がないからである。そこでまず、非摂動鎖の問題を少し検討してみよう。

よく知られているように、この分野の理論には共通した二つの手続きがある。第1は、KirkwoodとRiseman⁶⁷⁾に始まるOseenテンソルによる流体力学的相互作用の記述、第2は、やはり最初Kirkwood⁶⁸⁾によってきわめて一般的に、そしてその後Rouse⁶⁹⁾、Zimm⁷⁰⁾によって基準座標を用いて行なわれた拡散方程式による鎖のブラウン運動の記述である。実は、このOseenテンソルに付随しているいろいろな面倒な問題が生じてくるので

ある。

まず、このテンソルの異常性が、最近De Wames⁷¹⁾とZwanzigら⁷²⁾によって指摘された。すなわち、Zwanzigは棒状分子に対し厳密にOseenテンソルを適用すると、拡散テンソルの一つの成分が負となることを示した。そして、これは、Oseenテンソルの誘導に際して、抵抗中心の大きさが無視されたためと考えられた。そこで、山川⁷³⁾はさっそく抵抗中心の大きさを考慮してOseenテンソルを補正し、屈曲性鎖状高分子に適用したところ、補正項は最終的結果にほとんど影響しないことがわかった。第2の問題はす抜け効果の問題である。一般に、Oseenテンソルを用いると、 θ 点におけるFlory-Foxの定数 Φ_0 が分子量に依存する。しかし、すでに述べたごとく、屈曲性鎖状高分子の場合このようなす抜け効果は実験でつかまえていない。やはり理論に欠陥があるといわざるを得ない。最近、山川⁷³⁾はある条件の下です抜け効果が見かけ上消えることを示したが、問題が完全に解決したわけではない。ここでは一応、非す抜け分子に対する従来の理論を受け入れ、それがそのまま低分子量領域まで形式的になりたつとしよう。

非す抜け分子の理論の代表はZimm理論⁷⁰⁾とHearst理論⁷⁴⁾である。両者は本質的には同じで、結果も 10^{-28} $\Phi_0 = 2.84$ (Zimm), 2.82 (Hearst) と非常に近い。しかし、いずれもOseenテンソルを平均化している。この平均操作をはずす問題は、FixmanとPyun⁷⁵⁾によって摂動法で研究されたが、 Φ_0 の収れんはきわめて悪い。こう見てくると、やはりZimmあるいはHearst理論に排除体積効果を入れるのが順序である。事実、第4図のFixman理論はHearst理論に近似的に排除体積効果を入れたことになっている(倉田-山川理論では、Kirkwood-Riseman理論に近似的に入れてある)。そこで、Hearst理論に厳密に排除体積効果を導入すると、(14)式の C_1 はいくらになるだろうか?。この原稿の締切までに結果が出なかったのは残念である。

6. おわりに

以上で、この数年間の筆者らの思考の進み具合をほぼ忠実に再現したつもりである。セルロース誘導体溶液の問題を初め、書き残したことが多々あるが、その反面いい過ぎた点もあろうかと思う。やはり、相手が多体問題という代物であるため、「物証」がないまま、「心証」だけで、いい切ってしまった点もあるかも知れない。もし、そのような点が読者の目に止まれば、お許し願いたいと思う。

文 献

- 1) P. J. Flory: *J. Chem. Phys.*, **17**, 303 (1949)
- 2) M. Kurata, W. H. Stockmayer, A. Roig: *J.*

- Chem. Phys.*, **33**, 151 (1960)
- 3) M. Kurata, W.H. Stockmayer : *Fortschr. Hochpolymer Forsch.*, **3**, 196 (1963)
 - 4) W.H. Stockmayer, M. Fixman : *J. Polymer Sci.*, **C1**, 137 (1963)
 - 5) 山川裕巳 : 高分子, **14**, 54 (1965)
 - 6) M. Kurata, M. Fukatsu, H. Sotobayashi, H. Yamakawa : *J. Chem. Phys.*, **41**, 139 (1964)
 - 7) H. Yamakawa : *J. Chem. Phys.*, **45**, 2606 (1966)
 - 8) P.J. Flory : *Makromol. Chem.*, **98**, 128 (1966)
 - 9) F. T. Wall, J. J. Erpenbeck : *J. Chem. Phys.*, **30**, 634 (1959); **30**, 637 (1959)
 - 10) M.E. Fisher, M. F. Sykes : *Phys. Rev.*, **114**, 45 (1959)
 - 11) M.E. Fisher, B.J. Hiley : *J. Chem. Phys.*, **34**, 1253 (1961)
 - 12) C. Domb : *Advances in Phys.*, **9**, 149 (1960)
 - 13) C. Domb, M.F. Sykes : *J. Math. Phys.*, **2**, 63 (1961)
 - 14) M.F. Sykes : *J. Math. Phys.*, **2**, 52 (1961)
 - 15) C. Domb : *J. Chem. Phys.*, **38**, 2957 (1963)
 - 16) S.F. Edwards : *Proc. Phys. Soc. (London)*, **85**, 613 (1965)
 - 17) P.J. Flory, S. Fisk : *J. Chem. Phys.*, **44**, 2243 (1966)
 - 18) W.H. Stockmayer : *J. Polymer Sci.*, **15**, 595 (1955)
 - 19) W.H. Stockmayer : *Makromol. Chem.*, **35**, 54 (1960)
 - 20) G.C. Berry : *J. Chem. Phys.*, **44**, 4550 (1966)
 - 21) G.C. Berry : *J. Chem. Phys.*, **46**, 1338 (1967)
 - 22) 寺本 英 : 物性論研究, **39**, 1 (1951); **40**, 18 (1951); **41**, 14 (1951)
 - 23) 山本三三三 : 物性論研究, **44**, 36 (1951)
 - 24) B.H. Zimm, W.H. Stockmayer, M. Fixman : *J. Chem. Phys.*, **21**, 1716 (1953)
 - 25) M. Fixman : *J. Chem. Phys.*, **23**, 1656 (1955)
 - 26) M. Kurata, H. Yamakawa, E. Teramoto : *J. Chem. Phys.*, **28**, 785 (1958)
 - 27) H. Yamakawa, A. Aoki, G. Tanaka : *J. Chem. Phys.*, **45**, 1938 (1966)
 - 28) H. Yamakawa, G. Tanaka : *J. Chem. Phys.*, **47**, 3991 (1967)
 - 29) B.H. Zimm : *J. Chem. Phys.*, **14**, 164 (1946)
 - 30) A.C. Albrecht : *J. Chem. Phys.*, **27**, 1002 (1957)
 - 31) M. Kurata, H. Yamakawa : *J. Chem. Phys.*, **29**, 311 (1958)
 - 32) Y. Tagami, E.F. Casassa : *J. Chem. Phys.*, **50**, 2206 (1969)
 - 33) H. Fujita, K. Okita, T. Norisuye : *J. Chem. Phys.*, **47**, 2723 (1967)
 - 34) M. Kurata : *J. Polymer Sci.*, **6**, A-2, 1607 (1968)
 - 35) Z. Alexandrowicz : *J. Chem. Phys.*, **49**, 1599 (1968)
 - 36) M. Fixman : *J. Chem. Phys.*, **36**, 306 (1962)
 - 37) W.C. Forsman, R.E. Hughes : *J. Chem. Phys.*, **38**, 2118 (1963); **42**, 2829 (1965)
 - 38) R.F. Hoffman, W.C. Forsman : *J. Chem. Phys.*, **50**, 2316 (1969)
 - 39) R. Koyama : *J. Phys. Soc. Japan*, **24**, 580 (1968)
 - 40) H. Fujita, T. Norisuye : *J. Chem. Phys.*, **52**, 1115 (1970)
 - 41) M. Fixman : *J. Chem. Phys.*, **45**, 785 (1966); **45**, 793 (1966)
 - 42) H.D. Stidham, M. Fixman : *J. Chem. Phys.*, **48**, 3092 (1968)
 - 43) O.B. Ptitsyn : *Vysokomol. Soed.*, **3**, 1673 (1961)
 - 44) H. Reiss : *J. Chem. Phys.*, **47**, 186 (1967)
 - 45) K. Freed : 私信
 - 46) H. Yamakawa : *J. Chem. Phys.*, **48**, 3845 (1968)
 - 47) J. Naghizadeh : *J. Chem. Phys.*, **48**, 1961 (1968)
 - 48) J.G. Curro, P.J. Blatz : *J. Chem. Phys.*, **48**, 2832 (1968)
 - 49) J.G. Curro, P.J. Blatz, C.J. Pings : *J. Chem. Phys.*, **50**, 2199 (1969)
 - 50) R. Yeh, A. Isihara : *J. Chem. Phys.*, **51**, 1215 (1969)
 - 51) A.K. Kron, O.B. Ptitsyn : *Vysokomol. Soed.*, (A) **9**, 759 (1967)
 - 52) K. Suzuki : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 538 (1968)
 - 53) H. Yamakawa : *J. Chem. Phys.*, **48**, 2103 (1968)
 - 54) T. Norisuye, K. Kawahara, A. Teramoto, H. Fujita : *J. Chem. Phys.*, **49**, 4330 (1968)
 - 55) P.J. Flory, W.R. Krigbaum : *J. Chem. Phys.*, **18**, 1086 (1950)
 - 56) T.A. Orofino, P.J. Flory : *J. Chem. Phys.*, **26**, 1067 (1957)
 - 57) G. Tanaka, S. Imai, H. Yamakawa : *J. Chem. Phys.*, **52**, 2639 (1970)
 - 58) K. Kawahara, T. Norisuye, H. Fujita : *J. Chem. Phys.*, **49**, 4339 (1968)
 - 59) T. Norisuye, K. Kawahara, H. Fujita : *J. Polymer Sci.*, **B6**, 849 (1968)
 - 60) W.R. Krigbaum, D.K. Carpenter : *J. Phys. Chem.*, **59**, 1166 (1955)

- 61) G.V.Schulz, R.Kirste : *Z. Phys. Chem.*(N.F.), **30**, 171 (1961)
- 62) J.M.G. Cowie, S. Bywater D.J. Worsford : *Polymer*, **8**, 105 (1967)
- 63) P.J. Flory, T.G. Fox, Jr. : *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1904 (1951)
- 64) Y. Noguchi, A. Aoki, G. Tanaka, H. Yamakawa : *J. Chem. Phys.*, **52**, 2651 (1970)
- 65) M. Fujii, K. Takashima, H. Yamakawa : 未発表
- 66) H. Yamakawa, S.A. Rice, R. Corneliussen, L. Kotin : *J. Chem. Phys.*, **38**, 1759 (1963)
- 67) J.G. Kirkwood, J. Riseman : *J. Chem. Phys.*, **16**, 565 (1948)
- 68) J.G. Kirkwood : *Rec. Trav. Chim.*, **68**, 649 (1949); *J. Polymer Sci.*, **12**, 1 (1954)
- 69) P.E. Rouse, Jr. : *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953)
- 70) B.H. Zimm : *J. Chem. Phys.*, **24**, 269 (1956)
- 71) R.E. DeWames, W.P. Holland, M.C. Shen : *J. Chem. Phys.*, **46**, 2782 (1967)
- 72) R. Zwanzig, J. Kiefer, G.H. Weiss : *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, **60**, 381 (1968)
- 73) H. Yamakawa : *J. Chem. Phys.*, **53**, 436 (1970)
- 74) J.E. Hearst : *J. Chem. Phys.*, **37**, 2547 (1962)
- 75) C.W. Pyun, M. Fixman : *J. Chem. Phys.*, **42**, 3838 (1965); **44**, 2107 (1966)

「高分子化学」バックナンバー在庫紹介

購入方法

誌名・巻・号 (なるべく通巻番号)・冊数・送付先, その他必要事項を記入し, 代金 (頒価 <下表参照> + 送料 <1冊につき 15 円>) を添えて下記あて書留でお送り下さい。なお, 領収書は原則として発行いたしませんので, 特に必要な場合は, その旨お書き添え下さい。

〔104〕 東京都中央区銀座 5-12-8 本州ビル 高分子学会バックナンバー係
電話 東京 (03) 543—3771 (代) 郵便振替口座 東京 111688 番

西暦 年号	昭和 年号	月 巻	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	頒 価 (円)
1953	28	10	—	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	94 号~160 号
54	29	11	105	106	107	—	109	110	111	112	113	114	115	116	〔普通号 (100) 倍大号 (200)〕
55	30	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	126	—	128	
56	31	13	129	—	131	132	—	134	135	136	—	—	—	—	
57	32	14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
58	33	15	—	—	—	—	—	158	倍159	160	161	特162	163	倍164	
59	34	16	倍165	166	167	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1960	35	17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	187	188	〔普通号 (130) 倍大号 (250) 特大号 (350)〕
61	36	18	—	—	191	—	—	194	—	—	—	倍198	—	—	
62	37	19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	倍210	—	—	
63	38	20	倍213	214	—	—	—	—	倍219	220	221	—	—	224	
64	39	21	—	226	227	—	—	—	倍231	232	233	倍234	235	236	
65	40	22	—	238	239	倍240	241	—	—	244	245	—	倍247	—	
66	41	23	倍249	250	—	倍252	倍253	倍254	倍255	256	—	倍258	—	260	255~290 号 〔普通号 180 倍大号 350〕
67	42	24	倍261	倍262	—	—	—	—	倍267	268	269	倍270	—	—	
68	43	25	—	274	—	—	—	—	—	—	281	—	283	—	291 号以下 〔普通号 200 倍大号 380〕
69	44	26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	295	—	
70	45	27	—	—	—	倍300	301	倍302	303	倍304	—	—	—	—	

注 1) 表中の数字は通巻番号で, 在庫しているものです。2) 一印のところはすでに欠本となっています。3) 通巻番号の前の特は特大号, 倍は倍大号です。それ以外は普通号です。

(7009)