高分子物理の歴史

岡 小 天*

高分子の物理的研究はゴムの熱弾性に関する Gough の実験 (1806) にさかのぼることができる。1930 年ころ Staudinger らによって高分子構造が明らかにされて以来、高分子の物性論的研究が急速に発展しはじめた。ここでは過去一世紀半にわたる高分子物理発展の歴史を次の 3 期間に分けて記す。1) 黎明期から Staudinger の高分子説の出現まで、2) Staudinger の高分子説から終戦まで、3) 終戦から 1960 年まで。なお、戦前から戦後にかけての国内の歩みと生体高分子の物理的研究については項を改めて記した。高分子物性論はゴム弾性、高分子溶液、粘弾性をはじめさまざまな物性を対象とし、また種々の実験的方法を駆使して、各種高分子物質の個性を解明しつつある。本文記事の正確を期するために文献をつけておいたが、あまり量がふえるので原則として 1945 年までに止めた。

高分子物質に関する物理的研究は 1806 年に Gough がゴムの熱弾性的性質を実験的に研究したのがおそらく最初と思われるが、それから今日まで 165 年の年月が経っている。Staudinger が高分子説を唱えたのが 1926 年で、それから数えてもすでに 45 年の歳月が流れた。1930 年以後における高分子物理の発展は実に目ざましく、わずかな紙面にその全貌を記すことは至難のわざである。一口に高分子物理といっても、高分子物質の示す物性はきわめて多岐にわたるので、ここではそれらのうちのいくつかに限った。

1. 高分子物理の夜明け前

ここでは、高分子物理の黎明期から Staudinger の高分子説出現までの時期について記す。

1-1. ゴムの熱弾性

1806 年 Gough¹⁾ は天然ゴムについて次のような実験結果を発表した。i) ゴムひもを急にひき伸ばすと発熱する、ii) 重りをかけて伸ばされたゴムひもを暖めると縮む、iii) 冷水中でひき伸ばされたゴムひもは力を除いても長さは元に戻らないが、ゴムひもを温水中に移すと長さは元に戻る。このようにして、今から 165 年前に、

ゴムの熱弾性の研究で高分子物理の幕が切落されたのである。

当時は熱の本性すら不明な時代であったので、Gough のあと熱弾性の研究は長い間行なわれなかった。1847 年になって Joule は熱と仕事との関係を実験的に明らかにし、熱の仕事当量を測定した。Kelvin はかれの熱力学から Gough の実験結果を理論的に説明しようとした。そこで Joule²⁾ は 1859 年に Gough の実験を精密に追試し、i) と ii) とは正しいが、iii) については冷水中でも伸ばされたゴムは力を除くと長さが元に戻ることを観察した。この相違は実は Gough が生ゴムを用いたのに対し、Joule は加硫ゴムを用いたためであった。Gough の時代にはゴムの加硫 (Goodyear, 1839) は知られていなかったのである。

1-2. 粘弾性

固体の粘弾性に関する研究は、1833 年 Weber³⁾ が絹糸の伸びについて弾性余効の現象を発見したことに始まる。これは物体の弾性的性質に時間が重要な役割を演ずることを示すもので、古典弾性論では手のとどかない現象である。

1863 年に Kohlrausch⁴⁾ はガラス繊維のねじりについて弾性余効を観測した。ねじれ残った角を θ とするとき、ねじってからの時間 t が短いときは $\theta = C/t^n$ 、 t が長ければ $\theta = C' \exp(-at^m)$ というのである。C, C', n,

* Syoten OKA 東京都立大学 (理学部物理・158 東京都世田谷区深沢 2-1-1) 教授・理博
History of Polymer Physics

第1図 ゴム糸の“記憶”現象

a, m は定数である。かれは同じ年に、ゴムひもについても興味ある実験を行なった。まずゴムひもを右に $2 \times 360^\circ$ だけねじって、その位置 a に 18 時間保っておく(第1図)。つぎに力を除いて平衡位置 E に戻し、さらに 45° 左にねじってその位置 b に 30 秒保っておく。そこで力を除くと、ゴムひもははじめの平衡位置を越して c までいき、さらに向きを変えて d の位置で止まる。ゴムひものこの挙動は弾性余効と関係があり、過去の“記憶”をもっているかに見える。

1867 年に Maxwell⁹⁾ は応力緩和の現象を取り扱った。応力の減少率がそのときの応力に比例すると仮定して、応力が指数関数的に減少することを示し、緩和時間なる概念を導入した。応力緩和の現象は弾性余効と同じく、物体の弾性的性質に時間が重要な役割を演ずることを示し、古典弾性論の枠外の現象である。

一点から針金で重りを吊してこれにねじり振動を与えると、振幅はしだいに減少する。これはふつう空気の粘性と支点における摩擦に帰せられているが、1875 年 Kelvin⁹⁾ は針金自身も一種の内部粘性を有し、これも振動減衰の原因になるものと考えた。このような固体粘性を Jeffery は firmo-viscosity と呼んだ。Kelvin はこのような粘弾性固体について応力とひずみの関係を論じ

岡 小天氏 昭和5年東京大学理学部物理学科卒業、昭和34年1月東京都立大学教授となり現在に至る。専門はレオロジー、高分子物理。現在の研究はヘモレオロジー。趣味は旅。(写真中央筆者)

たが、同様な研究はのち 1890 年に Voigt⁷⁾ も行なった。

Maxwell および Kelvin, Voigt の研究はその後の粘弾性論の第一歩となった。

1876 年 Boltzmann⁹⁾ は余効関数を用いて、応力が時間の任意関数として与えられた場合の応力とひずみの一般的关系式を導いた。これは Boltzmann 方程式と呼ばれ、弾性ヒステリシスを論ずるのにも用いられる。1893 年 Wiechert⁹⁾ はこれをさらに発展させた。1889 年ロシアの Shvedov (Schwedoff)¹⁰⁾ は回転粘度計を用いて、液状あるいはゲル状物質の粘弾性を測定した。

1-3. コロイドとレオロジー

20 世紀に入ると、塗料、印刷インキ、食品、窯業製品、化粧品などコロイド物質の工業が盛んになった。これに呼応して物理化学者がこのようなコロイド物質の力学的性質を研究しはじめた。とくにアメリカの物理化学者 Bingham¹¹⁾ は粘土ペースト、ペイント、印刷インキなどいろいろなサスペンションの流動性を測定し、これらのサスペンションが塑性を有することを見出して、1919 年塑性流動の概念を発表した。かれはこれら軟塑性体の示す変形と流動の様子が、金属の示す塑性と形式的によく似ていることに着目し、“種々の異なる物質の変形と流動を総合的に取り扱う科学”の必要性を痛感した。かれのこの思想は 1922 年に著わされた著書“Fluidity and Plasticity”¹²⁾ にもられている。かれは 1929 年各国の学者の協賛を得て、この新しい科学のために The Society of Rheology を創立した。このときにはじめて Rheology という言葉が使われたのである。

種々のコロイド物質の示す特異な力学的性質はコロイド化学者の注目するところとなり、1923 年に Freundlich はチクソトロピーの現象を発見し、また 1925 年には Wo. Ostwald が構造粘性の概念を提出した。1926 年 Hatschek ら¹³⁾ は種々のコロイド溶液の粘弾性を測定し、Maxwell の理論は定性的には役だが、定量的には満足すべきものでないことを認めた。

1-4. 繊維の X 線の研究

1912 年 Laue は岩塩の結晶による X 線の回折現象を発見した。その翌年の 1913 年には早くもわが国の物理学者西川正治、小野澄之助¹⁴⁾ が大麻に X 線をあてて繊維図を得、セルロース中における微結晶の存在と、その繊維軸方向への配向が推定された。しかし当時は繊維図の解析法は確立されていなかったため、結晶構造を定量的に決定しうるには至らなかった。とはいえ、高分子の構造の X 線の研究がわが国で初めて行なわれたことは特筆に値する。しかし残念なことに、繊維の X 線の研究はそ

の後わが国では行なわれず、舞台はヨーロッパに移った。

1920 年に Herzog と Jancke¹⁵⁾ は木綿、ラミー、紙などの X 線図から、それらが同一の結晶構造を有するセルロースより成ることを認め、斜方格子の構造を提案した。その翌年の 1921 年に Polányi¹⁶⁾ はセルロースに対し斜方晶系の単位胞を決定した。そして 1926 年には Sponsler と Dore¹⁷⁾ が単位胞中におけるセルロース分子の立体構造を決定した。これはセルロース分子の鎖状構造をはじめて決定的に証明したもので、高分子科学における不朽の仕事である。

2. Staudinger の高分子説 (1926) から終戦 (1945) まで

2-1. 高分子説

1926 年 8 月ドイツのデュッセルドルフで“ドイツ自然科学者および医学者協会”の会合で、セルロース、デンプン、タンパク質などの構造に関する討論会が開かれた。セルロースに対し Staudinger は高分子説を唱えたが、Bergmann, Hess, Mark, Pringsheim, Waldschmidt-Leitz などこぞって低分子説を唱え、Staudinger は孤軍奮闘した。ところが 1930 年 9 月フランクフルトで開かれたコロイド学会では、Meyer も Mark もすでに高分子論者に転身していた。このようにして高分子説はその地位を着々固めていった。

2-2. セルロースの結晶構造

セルロースの高分子構造の確立に Sponsler らの X 線回折法が大いに役立ったことはいうまでもない。1928 年から 1929 年にかけて Meyer, Mark¹⁸⁾ は Sponsler らの提案したセルロースの結晶構造に修正を加えたが、今日では 1937 年に Meyer と Misch¹⁹⁾ によって提案された結晶構造が一般に認められている。

2-3. ゴム弾性

セルロースをはじめ種々の高分子の分子構造が明らかになるにつれて、高分子の物性論的な研究が急に盛んになりだした。最初に取上げられたのはゴム弾性であった。ゴムが伸びやすいばかりでなく、特異な弾性を示す事実は古くから知られていたもので、これを分子論的に説明しようとする時期がきたのである。ゴムのヤング率が温度とともに増すこと、急激に伸長すると発熱することなど Gough¹⁾ が 1806 年に発見していたことはすでに述べた通りである。

ある種の動物組織はゴムによく似た弾性的性質をもっている。ゴムの弾性は生理学者の興味をひいた。このような動物組織は顕微鏡の繊維の形で肺や血管に存在し、またウシでは弾性的な頸韌帯という強い器官を形成

している。動物体の弾性組織の名称はその著しいゴム状の弾性に由来している。

ドイツの生理学者 Wöhrlisch²⁰⁾ は種々の動物組織の弾性的性質を研究していたのであるが、1926 年から 27 年にかけてゴム状弾性の新しい解釈に到達した。すなわちゴム状弾性は従来のポテンシャル的な考えでは説明されないことを注意し、分子の熱運動に基づく運動学的な考えを提出した。この考えは化学的性質には無関係にゴム状弾性を物理的に説明しようとするものである。

ゴムはイソプレンの重合した鎖状分子より成るから、ゴムの弾性が鎖状分子の熱運動に起因するとする以上、ゴム弾性の統計理論の誕生は必定であった。ゴム弾性を統計的に取り扱うべきことをはじめて提案したのは Meyer²¹⁾ で、1932 年のことである。この考えは 1934 年に Kuhn²²⁾ および Guth, Mark²³⁾ によって独立に具体化され、その後さらに発展された。

ゴム弾性が温度と密接な関係にあることは Gough¹⁾ や Joule²⁾ の実験からみて明らかであるが、このことはゴム弾性が鎖状分子の熱運動に起因もすることからも理解される。ゴム弾性の統計理論を展開するに先だって必要だったのは、ゴム弾性と温度との間の実験的關係と、その熱力学的解析であった。一定の伸びに対するゴムの張力 F と絶対温度 T との関係は伸びが小さいとき $F = a + bT$ で考えられ、しかも a は bT に比べて非常に小さいことが 1934 年 Wiegand と Snyder²⁴⁾ により、また 1935 年 Meyer と Ferri²⁵⁾ によって示された。

ゴムの張力が絶対温度に比例するとした Meyer, Ferri の実験は 1806 年に行なわれた Gough の観察を定量化したものといえよう。

ゴムを熱力学的にみると、内部エネルギー U は長さ l と温度 T の関数である。熱力学的解析の結果 $a = (\partial U / \partial l)_T$, $b = -(\partial S / \partial l)_T$ となるので、 $(\partial U / \partial l)_T = 0$ なる理想ゴムの概念に達し、これに対して $F = -T(\partial S / \partial l)_T$ なる結果が導かれる。すなわち理想ゴムの張力はエントロピーの変化に基づくもので、内部エネルギーの変化には無関係となる。このようにしてゴム弾性の特徴はエントロピー弾性としてとらえられた。

統計力学によれば、一般に系のエントロピーは熱力学的確率 W と Boltzmann の定理によって関係づけられるから、ゴム弾性の統計理論では結局 W を求めることに帰着する。Kuhn²²⁾ や Guth, Mark²³⁾ はこの線にそって理論を展開していったのである。

鎖状分子の模型として最も簡単なものは、長さ a なる n 個の線分がつながってできた鎖で、しかも各線分はあらゆる方向を全く自由にとりうるものである。このような鎖をランダムコイルという。コンダムコイルの一端を

直角座標軸の原点に固定し、他端が点 (x, y, z) にある鎖について $W(x, y, z)$ を求めればよい。鎖の両端間の距離 r が nl に比べて十分小さいときには、 $W(x, y, z)$ は Gauss の誤差関数で近似され、このような鎖をガウス鎖という。Kuhn や Guth, Mark の統計理論はガウス鎖に関するものであった。1942 年 Kuhn, Gr $\ddot{u}$ n²⁶⁾ は非ガウス鎖を逆ランジュバン関数を用いて論じた。

ゴムの試片は多数の鎖状分子を含んでいるので、実際は鎖状分子の集合体として取り扱わなければならない。Kuhn²²⁾ はこれに対しても統計理論を展開していったのであるが、ゴムが完全な弾性体とみられるのは実は加硫ゴムの場合なのである。生ゴムは鎖状分子の集合体ではあるが、塑性を示す。それで加硫ゴムの統計理論が次に発展していった。加硫ゴムの特徴は鎖状のゴム分子が多くの結び目でイオウで橋かけされていることであり、それに対する分子模型として網目構造が考えられた。

網目の統計理論をはじめて展開したのは Guth, James²⁷⁾ で、1941 年であるが、その後かれらはその理論をさらに発展させ、1942 年から 1943 年にかけて Wall²⁸⁾, Flory と Rehner²⁹⁾, Treloar³⁰⁾, James, Guth³¹⁾ らがそれぞれ独立に網目の統計理論を発展させていった。しかしこれらの理論では網目鎖（結び目と隣りの結び目との間の鎖の部分）をガウス鎖として扱っていた。

2-4. 粘弾性

1932 年に Schofield, Scott Blair³²⁾ は種々の物質の粘弾性を測定し、Maxwell の理論が有力な指針を与えるにもかかわらず、単一の緩和時間では説明されないことを見出した。

このような事情に呼応して、1939 年 Bennewitz, R $\ddot{o}$ tger³³⁾ は Maxwell の粘弾性理論を一般化し、多くの緩和時間を有する系へ拡張した。今日の言葉でいえば、一般マクスウェル模型についてクリープを取り扱ったのである。1939 年 Kuhn³⁴⁾ も多くの緩和時間を導入した。この理論はある程度の分子論的基礎に立っており、コロイド系、高分子物質、ガラスなどの複雑なレオロジー的性質を説明するのに好都合だった。

1930 年代には超音波の実験と理論が発展し、超音波に対する物質の挙動が注目を引いた。その結果、静的あるいは低周波の測定方法では問題にならない体積粘性の概念が現われた。1940 年 Frenkel, Obrastzov³⁵⁾ は体積粘性を考慮に入れて、超音波の吸収を論じた。かれらの理論は、今日の言葉でいえば、3 要素模型に相当している。

低周波、可聴周波、さらに超音波領域の振動数に対する動的粘弾性の研究がこの時期にはじまった。振動吸収材、タイヤ、ベルトをはじめ種々の高分子材料の振動特

性は工業的に重要である。ゴムの動的コンプライアンスに関する Alexandrov, Lazurkin³⁶⁾ の実験が 1940 年に行なわれた。1940 年に Slonimsky³⁷⁾ は Boltzmann 方程式に基いて緩和現象などを一般的に取扱、また余効関数に特別な形を与えると Maxwell や Voigt の理論になることを示した

1943 年 Tobolsky, Eyring³⁸⁾ は速度過程としての粘性理論を高分子物質の粘弾性へ拡張した。

1940 年から 45 年にかけて Tobolsky ら³⁹⁾ はゴム、プラスチック、繊維についてケモレオロジーなる新分野を開拓した。

2-5. 高分子溶液の熱力学的性質

高分子溶液の熱力学的性質の研究はゴム弾性や粘弾性の研究よりもやや遅れて発展した。高分子溶液の物性が理想溶液から著しくはずれる異常は実験的に早くから知られていたが、その分子論的解釈はもちろん高分子構造の確立を待たなければならなかった。

高分子溶液の熱力学では、希釈エントロピー $\overline{\Delta S_1}$ と濃度との関係が問題になる。高分子溶液の希釈エントロピーを格子模型に基いて求めることの意義は 1939 年 Meyer⁴⁰⁾ によって指摘されていたが、その計算をはじめて実行したのは Flory⁴¹⁾ で、1942 年のことであった。Flory は鎖状高分子を溶媒分子と同じ大きさのセグメントから成るものとし、ある仮定の下で $\overline{\Delta S_1}$ の近似計算を行なった。その後 Huggins⁴²⁾ が Flory の計算に修正を加えた。また 1943 年には Miller⁴³⁾ もそれとは別の方法で $\overline{\Delta S_1}$ を計算し、Huggins の式とよく似た結果を得た。

高分子溶液の希釈エントロピーから、浸透圧 Π が求められ、希薄溶液に対しては $\Pi = RT(c/M + A_2c^2)$ となる。 c は濃度（溶液 1 cm³ 中にある高分子のグラム数）、 A_2 は第 2 ビリアル係数で、温度 T に依存し、ある温度 θ 温度で $A_2 = 0$ となる。つまり θ 温度では高分子希薄溶液は理想溶液のように振舞うのである。

2-6. 光散乱

1941 年 12 月日米はついに開戦、日本は間もなく南方を押え、アメリカはゴムの供給を断たれた。ゴムは飛行機、自動車のタイヤとして戦争には不可欠である。そこでアメリカでは合成ゴムの生産に踏みきったのであるが、その際まず問題になったのは合成ゴムの分子量の測定である。軍の諮問に対して Debye は光散乱法による分子量の決定法を考察したといわれている。Debye⁴⁴⁾ がこの方法を確立したのは 1944 年であった。

コロイド溶液による散乱光の強さがコロイド粒子の大きさに関係のあることは 1870 年 Tyndall の観測から明らかであった。気体中の微粒子による光散乱の理論は

1881 年 Rayleigh⁴⁵⁾によりはじめて取り扱われた。液体による光散乱の理論は 1908 年 Smoluchowski⁴⁶⁾により、また 1910 年 Einstein⁴⁷⁾により展開された。Einstein は溶液による光散乱を濃度のゆらぎと関係づけた。ところで濃度のゆらぎは浸透圧と濃度との関係 $\partial\Pi/\partial c$ に支配される。高分子希薄溶液の浸透圧に対しては前に述べたように $\Pi = RT(c/M + A_2c^2)$ なる関係がなりたち、 $\partial\Pi/\partial c$ に分子量 M が関係する。ここに着目したのが Debye であった。かれはこのようにして光散乱と分子量との関係式を導き、分子量の決定法を確立したのであった。このようにみていくと、Debye の理論も決してゼロから出発したのではなく、Einstein のゆらぎの理論と、高分子溶液の浸透圧の式とをうまく組合わせたところに Debye の偉業があったことがわかる。

2-7. 粘性

Staudinger が高分子説を唱えつつあった 1920 年代には、高分子の分子量を正確に測定する手段に欠けていた。Staudinger は鎖状高分子の同族列の希薄溶液について、比粘度 η_{sp} と濃度 c との比 η_{sp}/c は同じ重合同族列では分子量 M に比例するという仮説をたて、1920 年代から 1930 年代にかけて膨大なデータを集積し、その仮説を実証しようとした。かれの仮説は $\eta_{sp}/c = KM$ と書かれ、これが有名な Staudinger の粘度式である。 K は同じ重合同族列では定数である。もしこの式が分子量の広い範囲でなりたつならば、粘度を測定すれば分子量が簡単に求められることになる。Staudinger の粘度式に対してはもちろん強い反対があったが、 η_{sp}/c と M との正確な関係は不明のままに止まっていた。Staudinger は高分子を剛体の棒状粒子と考えてその粘度式を理論的にも導いたが、これには多くのむりがあり、とうてい人々を納得させうるものではなかった。

1940 年に Houwink⁴⁸⁾ は Staudinger の粘度式は $\eta_{sp}/c = KM^a$ なる形に修正されるべきことを実験的に示した。 K, a は同じ重合同族列では定数で、ふつう a は 0.5 と 1 の間の数である。1941 年には桜田⁴⁹⁾も同様な結果を発表した。それで上の式は Houwink-Sakurada の粘度式と呼ばれることがある。これの分子論的説明はさらに時を待たなければならなかった。Staudinger の粘度式そのものは正しくなかったにせよ、これが動機になってその後の高分子溶液論の発展を促した Staudinger の貢献は偉大であったといわなければならない。

2-8. 高分子鎖の形態

前に述べたように、ランダムコイルの統計理論により、鎖の一端を固定したときの他端の分布関数が求められる。これを用いれば、鎖の両端間距離の 2 乗平均

$\langle r^2 \rangle$ が容易に求められ、 $\langle r^2 \rangle = nl^2$ なる結果が得られる。 l は結合の長さ、 n は鎖中の結合数である。

高分子鎖の $\langle r^2 \rangle$ は鎖のひろがりの目安となるので、高分子物理では基本的な重要性をもっている。しかし実際の鎖状高分子は決してランダムコイルではないので、実際に近い分子模型に基いて $\langle r^2 \rangle$ を計算することが望ましい。このような計算を最初に行なったのは Eyring⁵⁰⁾で、かれは 1932 年にポリメチレン鎖について $\langle r^2 \rangle = nl^2(1 - \cos \theta)/(1 + \cos \theta)$ なる結果を得ている。 θ は原子価角で、鎖は各 C-C 結合のまわりで自由回転をするものと仮定した。同様な計算を Wall⁵¹⁾ は 1943 年ポリイソプレンのトランス形(ガタパーチャ)およびシス形(天然ゴム)について行なっている。

実際の鎖状高分子では各 C-C 結合のまわりの回転は自由回転ではなくて束縛回転である。これは側鎖の影響により、C-C 結合のまわりの回転にポテンシャル障壁が現われるためである。1940 年ころ東大の水島研究室ではエタンやジクロルエタンなど低分子の内部回転に関する研究が活発に行なわれていた。筆者はそれに注目し、高分子鎖の統計に C-C 結合のまわりの束縛回転を考慮することにより高分子の個性をとり入れることができると考え、 $\langle r^2 \rangle$ に対して

$$r^2 \langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \cdot \frac{1 + \langle \cos \phi \rangle}{1 - \langle \cos \phi \rangle} \quad (1)$$

なる結果を得た⁵²⁾。 θ は原子価角、 ϕ は相隣る結合のきめる平面と次の平面とのなす角である。ただし上の計算では、簡単のために各 ϕ に対する束縛回転は独立であると仮定してある。この結果は 1942 年日本数学物理学会の欧文誌にドイツ文で発表した。しかし当時は第 2 次世界大戦のさ中であり、学術文献の交流は終戦まで完全に杜絶し、わが国の研究が海外に知れる由もなかった。戦後になってから、海外では筆者の得た式と同じ式をいろいろな人が筆者の論文を知らずに発表していることを知ったが、それについては後でまたふれることにする。

2-9. 誘電的性質

ゴム、紙、ベークライトなどの高分子物質は古くから電気の絶縁材料として実用されていたので、それらの誘電的性質は古くから実験的に研究されていた。しかしこれらは主として実用のためのものであって、物性論的な研究がはじまったのはポリ塩化ビニルなど種々の合成高分子物質がつくられるようになってからのことである。ポリ塩化ビニルなどは分子構造がよくわかっている上にその構造が簡単なので、物性論的な研究対象として好適なものであった。

1941 年に Fuoss⁵³⁾ はポリ塩化ビニルについて誘電率

ϵ' , 損失率 ϵ'' と温度との関係を種々の周波数で測定し, ϵ'' の山の位置が周波数の増加とともに低温の方へずれることを観測した。1941 年か⁵⁴⁾はさらに可塑剤の影響を調べる目的でポリ塩化ビニル-ジフェニル系の誘電的性質を測定し, ジフェニルの量とともに ϵ'' の山が低温の方へずれることを観測した。これらの事実は緩和時間が温度や可塑剤量とともに減少することを示している。ポリ塩化ビニルのように双極子が主鎖についているものより, ポリ酢酸ビニルやポリビニルクロルアセートのように双極子が側鎖についているものの方が双極子の回転は自由と考えられるので, ϵ'' の山の幅は狭くなり, 単一の緩和時間に対する Debye 曲線⁵⁵⁾に近づくものと予想されるが, Mead, Fuoss⁵⁶⁾は 1941 年にこの予想の正しいことを実証した。この事実は誘電的緩和時間の分布を示すものである。

1939 年 Kirkwood⁵⁷⁾は低分子の極性液体について誘電率の理論を出したが, Fuoss, Kirkwood⁵⁸⁾は 1941 年にこれを極性高分子に適用できるような形に拡張した。緩和時間の分布を導入したのである。

鎖状高分子の緩和時間の分布関数を理論的にはじめて取り扱ったのは Kirkwood, Fuoss⁵⁹⁾で 1941 年のことであった。この理論は Kirkwood 流の正攻法によるものであるが, これは一般的であるだけに特別な仮定をしない限り分布関数の具体的な形は与えられない欠点があった。

誘電緩和現象に Eyring の速度理論⁶⁰⁾を適用すると, 緩和時間 τ は $\tau = h/kT \cdot \exp(-\Delta S^*/R) \exp(\Delta H^*/RT)$ で与えられる。 h は Planck 定数, ΔS^* , ΔH^* はそれぞれ活性化エントロピーおよび活性化熱である。上式を用いれば, τ の温度変化から ΔS^* , ΔH^* が求められるが, 1942 年 Kauzmann⁶¹⁾は種々の高分子物質について実際 ΔS^* , ΔH^* の値を求め, 分子構造との関係を論じた。

2-10. ゴム, 木材, 紙, フェノール樹脂などに関する誘電的研究

加硫ゴムについては 1940 年 Holzmüller が ϵ' , ϵ'' と温度との関係を種々の周波数およびイオウ量に対して測定し, ϵ'' の山が周波数およびイオウ量とともに高温の方へずれることを観測した。1944 年 Girard ら⁶²⁾は ϵ'' の山が Debye 曲線よりも幅広いことを見出した。また Kauzmann は, 1933 年に得られた Scott ら⁶³⁾の誘電緩和のデータから, 活性化エントロピー ΔS^* および活性化熱 ΔH^* の値を求め, これらの値がイオウ量とともに増すことを橋かけ結合と関係づけて説明した。

木材, 紙などの誘電的性質の測定は 1930 年代から多くの人々によって行なわれた。これらの物質は吸湿性が

強く, 水分がその誘電的性質に大きな影響を与えるので, 測定結果は複雑である。1934 年に Stoops はセロハン, 1938 年に Hartshorn, Rushton は酢酸セルロースの誘電的性質を測定している。

フェノールホルムアルデヒド樹脂も吸湿性があるが, 硬化状態における誘電的性質の測定を 1938 年に Hartshorn ら⁶⁴⁾が行なっており, 広い温度, 周波数域にわたって誘電率の変化の小さいことを示した。一方熱塑性の Novolac についても Hartshorn ら⁶⁵⁾が 1940 年に測定を行なっているが, この場合には誘電率, 力率ともに温度の影響を著しく受ける。力率の山は同年 Holzmüller⁶⁶⁾も観測している。

3. 戦前から戦後にかけての国内の高分子物理への歩み

3-1. 繊維物理

繊維の X 線回折による研究が西川らにより世界ではじめて行なわれたことはすでに記した。それから 30 余年の後, ヨーロッパで成長した繊維の X 線の研究が再びわが国ではじまった。今回は主として高分子化学者によって研究が行なわれた。繊維図による結晶構造の研究や, 繊維中におけるミセルの配向度の決定がおもな目標であった。最も早くこの研究を手がけたのは桜田, 沢野で昭和 8~9 年(1933~34)のころである。昭和 11 年から 14 年にかけて呉, 久保, 柿木, 俣野らが盛んに研究した。

昭和 10 年(1935)に阪大理学部に繊維科学研究所が創立され, 呉助教授が所長に就任した。当時私は阪大理学部の物理教室に勤めていたが, 呉所長や仁田教授に勧められて繊維やゴムの物理に強い関心を抱くようになった。昭和 13 年(1938)春, 東大の理論物理を出た長尾一景君が繊維科学研究所の助手になり, その指導を呉所長からゆだねられたが, 同君は間もなく病床につき, ついに不帰の客となったことは残念至極であった。

そのころ Eckling, Kratky⁶⁷⁾は繊維を伸長したときのミセルの配向に関する式を導いたが, それはミセルの幅を無視した幾何学的な取扱だった。呉所長からミセルの幅を考慮に入れた取扱をしたらといわれたので, 私はミセルを回転ダ円体とし, これが粘性流体中にあるものとしてミセルの配向に関する式を導き, Kratky の論文と同じ *Kolloid-Z.* にドイツ文で発表した⁶⁸⁾。昭和 14 年(1939)のことである。

3-2. ゴム弾性

昭和 14 年(1939)の春東京に小林理研研究所が設立されることになり, 私は阪大からそちらへ移った。昭和 15 年(1940)の春小林理研の談話会で私は Kuhn²²⁾

(1934~36)のゴム弾性の統計理論を紹介した。東大の坂井卓三先生は小林理研の研究員を兼ねており、この談話会で Kuhn の理論は統計力学的にみて重大な難点を含んでいることを指摘した。それ以来先生はゴム弾性の統計理論を独自の立場で発展させ、昭和 18 年 (1943) 網目の統計理論を発表した⁶⁹⁾。戦後の昭和 22 年 (1947) に先生の指導で小林理研の越智君⁷⁰⁾も網目の統計理論を発表し、また昭和 24 年 (1949) には坂井、石原⁷¹⁾の連名で網目の統計理論が *J. Colloid Sci.* に発表された。先生が独自に発展された高分子物質の力学的物性論は昭和 25 年に出版された“高分子物質”⁷²⁾によくまとめられている。

昭和 17 年小林理研は久保亮五氏を嘱託として迎え、私の研究室でゴム弾性をはじめ、高分子物性論や誘電体論を中心にコロキウムを続けていった。久保氏もゴム弾性に興味を抱き、昭和 18 年に網目の統計理論を発表した⁷³⁾。そのころアメリカでは James, Guth³¹⁾ (1943) が同様な問題と取り組んでいたことが戦後になって判明した。昭和 20 年 (1945) から 21 年 (1946) にかけて、久保氏⁷³⁾は坂井先生とは独立に鎖や網目のエレガントな統計理論を発展させていった。小林理研のコロキウムで読んだ多くの論文をはじめ、同氏の研究が昭和 22 年に出版された“ゴム弾性”⁷⁴⁾によくまとめられている。同氏のその後の研究は 1947~49 年に *J. Phys. Soc. Japan* に発表され⁷⁵⁾、“ゴム弾性”の改訂版⁷⁶⁾にその解説がのっている。

坂井先生や久保氏のゴム弾性の統計力学的研究は高分子が物性論の枠内にあることをわが国一般の物理学者に深く認識させたばかりでなく、高分子化学者や工学者に高分子物理への関心を高めさせた点で大いに貢献した。

3-3. 高分子のレオロジー

昭和 14 年に小林理研に移って以来、私はゴム弾性をはじめ高分子物質の力学的性質に興味をもち、大川氏や杉田氏らとコロキウムで多くの海外の文献を読み、昭和 17 年 (1942) に大川氏と連名で数物会誌に“無定形物質の力学的性質に関する最近の研究”なる総説⁷⁷⁾を書いた。また“応用物理”に“無定形固体および液体の弾性、可塑性、粘性に関する最近の研究”なる総説⁷⁸⁾を書いた。今日の言葉でいえば高分子のレオロジーである。そのころわが国では粘弾性や高分子の力学的物性論に関する文献は皆無だったので、これらの総説は高分子物理への関心をひき起こすのに役立ったようである。昭和 19 年に出版された金丸、祖父江共著の“高分子構造論”⁷⁹⁾の中に上記数物会誌の総説がほとんどそのままの形で収録されている。

その後坂井先生の勧めで、昭和 23 年に大川氏と共著で“高分子物理序説”⁸⁰⁾を出版した。これはおそらく“高分子物理”という名の入った邦書の第 1 号であつたらう。

4. 戦後における高分子物理の発展

戦後における高分子物理の発展は実にめざましかった。終戦のころまでに発展した高分子物理の各分野はさらに深く掘下げられていくと同時に、多くの新しい分野がくりひろげられていった。電子顕微鏡、NMR, ESR, ケイ光法など新しい実験方法により各種高分子物質の個性が実験的に明らかにされた。高分子の単結晶がつくられたり、半導性、圧電気のような新しい物性も研究されだした。このように多岐にわたる高分子物理の発展の有様を詳しく記すことはとてもむずかしいので、ここでは時期をまず 1960 年までとし、しかもごくわずかな分野に限って、その概略を記すに止めることにした。それでもなお内外の重要な研究成果でふれられなかったものが多数できたので、ご諒承を乞うしだいである。最近の 10 年間における高分子物理の成果は膨大である上に、歴史という表題からみて 1960 年くらいに止めておく方がよさそうである。

4-1. 鎖の統計

1947 年に、アメリカの Taylor, フランスの Benoit, ドイツの H. Kuhn がそれぞれ独立に、 $\langle r^2 \rangle$ に対して (1) 式を導いた。私の発表後 5 年後のことである。ソビエトの Volkenstein は 1963 年の著書“Configurational Statistics of Polymeric Chains”中で (1) 式をやはり Taylor equation と呼んでいた。そこで私の別刷を同氏に送ったところ、折返し手紙がきた。“I am sorry to say that I did not know it before. ... I call now the formula by your name and I tell the readers why the usual name ‘Taylor’s formula is erroneous’”. 1970 年に出た Volkenstein の著書“Molecules and Life”には (1) が Okae equation になっている。

高分子鎖の形態や統計に Flory は早くから深い関心を示していた。しかし 1953 年に出た“Principles of Polymer Chemistry”には (1) に対し Taylor, Benoit および H. Kuhn の文献しか引用されていなかった。その後同氏は長年にわたって鎖の統計について非常に多くの研究を発表した。回転ポテンシャルが独立でない一般論を展開し、さらにモノマーが対称およびビニルモノマーのように非対称の場合について高分子の双極子モーメントの詳しい計算を行なった。これらの結果は

1969年の著書“Statistical Mechanics of Chain Molecules”によくまとめられている。その中では(1)について次のように記されている。“...leads directly to the important result first derived by Oka”. として Taylor, Benoit, H. Kuhn の文献も引用している。Volkenstein 教授や Flory 教授が(1)に対し私の priority を認めてくれたことは誠にうれしい。

高分子鎖の $\langle r^2 \rangle$ の計算は Taylor, Benoit, H. Kuhn のほか鐔木(1947)も行ない(1)を得ているが、その後は立体規則性も取入れられ、いろいろな模型に対して多くの研究が行なわれた。1959年には Birstein-Ptitsyn, Lifson, Gotlib, 永井, 鐔木らの研究が、また 1960年には Hoeve や森の研究が発表された。

実在の高分子鎖の統計では、束縛回転による近距離相互作用のほか、排除体積効果による遠距離相互作用も考慮に入れなければならない。これに対し、1949年に Flory はひろがりの係数 α なる量を導入した。また 1951年から 52年にかけて、寺本, 山本は平面正方格子模型に基いて、排除体積効果が $\langle r^2 \rangle$ に及ぼす影響を独自の方法で計算し、先駆的な仕事をした。この線によってその後多くの人々が解析的および数値的研究を行ない、わが国では斎藤(1954), 倉田, 山川, 寺本(1958)などの研究がある。

4-2. ゴム弾性

ゴムの弾性の初期の研究は小さな変形に限られていたが、その後は大変形へと発展した。大変形を考慮に入れた研究は 1946年から 49年にかけて Treloar, Rivlin, James-Guth, 久保らにより行なわれた。

網目模型では結び目の密度(網目鎖の分子量)と弾性率との関係が一つの問題点となった。これに関しては 1946年から 1949年にかけて Flory, James, Guth らの理論的研究や Gee の実験的研究が行なわれた。

ゴムの膨潤の影響も取上げられた。膨潤は網目構造のひろがりでもある。網目構造の膨潤については、1948年から 51年にかけて Treloar が実験的および理論的研究を行っており、また Flory も 1950年に膨潤の理論を出した。

4-3. 高分子溶液

高分子溶液の熱力学的性質については、Flory 理論の展開のあとを受けて、1946年には Gee らが理論を精密な実験と比較し、低濃度では希釈エントロピーの式からのずれの著しいことが判明した。そこで 1946年 Zimm は溶液の一般論に基いて第2ビリアル係数の計算を行なった。

1949年 Flory は排除体積効果の目安としてひろがり

の係数 α を導入し、 α^5 則を得た。1955年ころからわが国では倉田, 山川らにより、高分子溶液論が精力的に発展された。1960年倉田, Stockmayer らは高分子を等価球でおきかえるかわりに等価な回転ダ円体でおきかえて、 $\alpha^3 - \alpha = C(1 - \Theta/T)\sqrt{N}$ なる α^3 則を導いた。 Θ は Θ 温度, N は重合度である。

高分子溶液の粘性に関する Staudinger の先駆的な仕事についてはすでに述べたが、1946年になって Debye がはじめて粘性の分子論を展開した。かれは真珠の首飾り模型をとり、溶媒は分子の内部を自由に通りぬけうるとして、固有粘度に対し $[\eta] \propto M$ なる Staudinger の粘度則に到達した。これは小球間の流体力学的相用相互作用を無視したためであった。この実験との不一致を打開するために、1948年 Debye-Bueche は糸まりの内部を溶媒は自由に通りぬけられない模型をとり、ある条件の下では近似的に $[\eta] \propto M^a (0.5 < a < 1)$ となることを示した。一方 Kirkwood-Riseman も同時に独立に固有粘度の分子論を発表した。かれらは前に Debye の用いた真珠の首飾り模型をとり、小球間の流体力学的相互作用を考慮に入れて $[\eta]$ を求めたのである。この場合にもある条件の下では近似的に $[\eta] \propto M^a (0.5 < a < 1)$ となる。

高分子溶液の固有粘度は一般にずり速度 $\dot{\gamma}$ に依存し、非ニュートン性を示す。剛体粒子の場合には流れによる配向が非ニュートン性の原因となる。1951年斎藤は亜鈴模型に対して $[\eta] = [\eta]_0 [1 - 0.074(\dot{\gamma}/D)^2 + \dots]$ なる結果を導いた。 D は回転拡散定数である。回転ダ円体粒子に対しては W. Kuhn, H. Kuhn が 1945年に計算を行なっているが、1951年斎藤は $[\eta]$ と $\dot{\gamma}$ の間の理論式を導き、その数値計算を 1955年 Scheraga が行なった。和田(1953~54)は PMMA のクロロホルム溶液について $[\eta]$ が $\dot{\gamma}^2$ の項からはじまることを実験的に示した。

4-4. 粘弾性

高分子溶液は非ニュートン性を示すばかりでなく、高振動数に対しては必ず弾性率を呈する。1947年 Mason は水晶のねじり振動を用いて、鎖状高分子の希薄溶液中に高振動数の横波を発生させることに成功した。横波の存在は必ず弾性率を意味する。

1950年代に入って、高分子希薄溶液の動的粘弾性の分子論が急速に発展した。分子模型として Kirkwood は真珠の首飾り模型をとり、1950年から 54年にかけて動的粘度 η' , 動的ずり弾性率 G' について $[\eta']$, $[G']$ と振動数との一般的関係式を導いた。これに対して Cerf は分子模型として粘弾性球をとり、1952年に溶液の粘弾性を理論的に取り扱った。1953年 Rouse は鎖状

高分子の模型としていわゆる Rouse 模型を提出した。これはいくつかの小球がたがいにバネでつながった模型で、小球は媒質による粘性効果を、バネは鎖状分子のミクロブラウン運動による収縮力を表わしている。その後 Rouse 模型に基いて Bueche (1954), 中田 (1955), Zimm (1956) らが希薄溶液の粘弾性の理論を展開した。

高分子の濃厚溶液や融液の粘度と温度との関係を Doolittle (1951~52) は自由体積の概念に基いて考察し、 $\log(\eta/\eta_0)$ が $T-T_g$ だけで定まることを結論した。 η , η_0 はそれぞれ温度 T および T_g における粘度で、 T_g は高分子の種類で定まっている温度である。一定温度における粘度 η と分子量 M との関係について、1955 年 Fox らは分子量がある臨界分子量 M_c を越えると $\log \eta \propto M^{3.4}$ なる関係のあることを発見した。これがいわゆる 3.4 乗則である。

高分子濃厚溶液に対し、鎖の結合が鎖のミクロブラウン運動によって生成、消滅するという弱い網目構造の模型が考えられる。1956 年から 58 年にかけて、山本はこの模型に基いて変形と応力の間の一般的関係を求め、それから粘度とずり速度の関係、ワイセンベルク効果などを理論的に導いた。1956 年に Lodge も同様な研究を独立に行なった。

粘弾性体の非線形性によって起こる現象の一つはワイセンベルク効果である。これについての実験的研究は多くの人々により行なわれていたが、1947 年における Weissenberg の研究が最も有名である。倉田 (1956) は Na-CMC の 2% 水溶液について、中心の圧力と回転数との関係を調べた。Philippoff (1957) もワイセンベルク効果の実験を行なっている。

1950 年代には高分子固体の粘弾性の実験的研究が盛んに行なわれた。1953 年岩柳らは PMMA の G' , $\tan \delta$ に二つの山が現われ、それらの温度で G' が急激に変化することを見出した。さらに岩柳ら (1954~55) は PMMA のガラス領域における粘弾性の時間-温度換算則を見出した。1955 年には Williams, Landel, Ferry により有名な WLF の式が提出された。1956 年和田らは 10^6 Hz 付近の高周波領域で PMMA の β 分散よりも低温にさらに一つの分散を見出した。1957~1958 年に永松らは緩和曲線を縦軸にそって適当にずらせば時間-温度換算則が結晶性高分子に対してもなりたつことを示した。1960 年高柳らはポリエチレンの動的粘弾性を測定し、 α 分散が結晶融解の起こる温度域よりも低い温度で生じることを観測した。なお中田 (1955) は無定形高分子のくさび型緩和スペクトルの勾配が $-1/2$ であるこ

とを理論的に導いている。

粘弾性の現象論は 1950 年代にほぼ完成の域に達した。緩和時間の分布を入れることによって体系化されたわけである。1947 年以来 Gross は緩和時間の分布を入れた理論を展開し、1953 年にはその著 "Mathematical Structure of the Theories of Visco-Elasticity" が出版された。1952 年から 53 年にかけて Schwarzl, Staverman, 1953~54 年には Leaderman が粘弾性の現象論の発展に貢献した。これらはすべて線形粘弾性の枠内のことである。非線形粘弾性論は数学的困難のため解析が今なお遅れているが、1960 年中田は Boltzmann 方程式を非線形の場合に一般化した。

4-5. 高分子単結晶

従来高分子は単結晶をつくらぬものとされていたが、1953 年 Schlesinger らはガタパーチャの単結晶を得た。1957 年には Keller, Fischer および Till が独立に希薄溶液を冷却してポリエチレンの単結晶を得た。単結晶の厚さは $100\text{\AA}$ 程度なので、分子量の大きなポリエチレンの分子鎖は折りたたまれていなければならない。折りたたみの厚さは結晶化温度を上げて融点に近づけるほど増すことを 1958 年 Keller が見出した。

ポリエチレンの結晶化については 1959~1960 年 Fischer や Peterlin らが熱平衡の立場で理論を提出したが、同じ時期に Lauritzen, Hoffman は動力学的理論を展開した。

4-6. 圧電気

水晶、ロッシェル塩などが顕著な圧電気を示すことは古くから知られていたが、高分子物質の中にも圧電気を示すものがあることが近年明らかになってきた。1941 年に Martin は羊毛の根元と毛先をそろえて同じ方向に並べてシェラックで固め、これに圧力やずり応力を加えたところ、1V くらいの電位差の現われることを見出した。

1950 年に Bazhenov, Konstantionva は木材も圧電気を示すことを報告している。繊維方向に平行または直角な圧力は圧電気を生ぜず、硬い木材は軟かい木材よりも効果が大きく、また繊維を化学的に処理すると圧電気は生じなくなる。

1955~1957 年に深田らは木材ばかりでなく、ラミーや亜麻の繊維を平行に並べてシェラックで固めた試料やコラーゲン(骨)も圧電効果を示すことを見出した。これらの実験では逆圧電効果も検証されている。

5. 生体高分子の物理的研究

タンパク質や核酸など生体高分子の分子構造が明らか

になってきたのは比較的近年のことであり、生体高分子の物性論的研究が本格的にはじまったのは 1950 年代に入ってからといえよう。しかし絹という特殊なタンパク質に関する物理的研究などはかなり古くからあり、歴史的に見逃せない。

5-1. 絹の繊維化

蚕の絹糸腺内の液状絹が口からでるとき凝固して絹糸になるメカニズムは古くから人々の注目をひいていた。1890 年 Dubois は酵素作用によるものと考え、また 1904 年 Gilson は絹糸腺の先端部に開口している Filippi 腺の分泌物によると考えた。これに対し 1909 年平塚⁸¹⁾は実験的に酵素説を否定し、また 1912 年に Foà⁸²⁾は牽引による機械的作用で凝固するという説を提出した。

平塚、Foà の説はその後多くの人々によって発展された。1932 年 Weimarn⁸³⁾は液状絹が運動によって凝固するとして Foà の説を支持した。1938 年 Ramsden⁸⁴⁾は液状絹を 2 枚のガラス板にはさんでずりを与えると直ちに凝固することから、液状絹が前部絹糸腺の毛細管を通して引き出されるときに受けるずり応力で凝固するものと考えた。1939 年 Meyer, Jeannerat⁸⁵⁾は液状絹をフィブロインの準安定な過飽和溶液とみなし、これが牽引などの機械的な作用で不可逆的に変性して凝固するものと考えた。1940 年に Cadwallader らは特殊な方法で絹糸を液状絹の状態に復元することに成功した。

1941 年 Brill⁸⁶⁾はフィブロイン分子が牽引によって配向し、その結果 NH 基と CO 基間に水素結合が形成されて結晶化が起これと考える。これは Meyer, Jeannerat の考えを分子論的に解釈したものである。そこで私は 1948 年に Brill の見地に立って凝固過程を一種の緩和現象として定量的に取り扱った⁸⁷⁾。液状絹の凝固反応を Eyring の速度過程論の立場からみれば、異常に大きな活性化エントロピー ΔS^* に帰着されよう。

液状絹に関する多くのデータを基にして、1955 年、岡、近久⁸⁸⁾は粒状網目構造の分子模型を提出した。液状絹中のフィブロインはゴムのような網目構造ではなく、網目の鎖の中に粒状部分を含んでいるというのである。同年近久⁸⁹⁾は上の分子模型に基いて絹の繊維化の理論を展開した。

5-2. 抗体の生成

抗体の生成については 19 世紀に Ehrlich により側鎖説が唱えられたが、1940 年に Pauling⁹⁰⁾によって分子の理論が提出された。それによると、正常血清中の γ -グロブリンの鎖状分子の端が抗原の表面で特殊な巻き方をすることにより抗体分子になるというのである。

ただしこの説では抗体の生成に抗原の存在が必要となる弱点がある。1943 年に Dervichian⁹¹⁾がタンパク質分子の新しい模型を提案したので、私はそれに基づいて抗体生成のメカニズムを考察した⁹²⁾。

5-3. ポリペプチドの物性論

タンパク質分子の基本構造はポリペプチドの鎖状高分子である。この点でタンパク質もふつうの合成高分子と同じ高分子の仲間に入るわけである。ポリペプチドは立体規則性をもっているの、ヘリックス構造をとる可能性のあることが 1943 年 Huggins によって指摘された。この考えは 1951 年から 53 年にかけて Pauling, Corey らにより発展され、 α -ヘリックスの分子構造が提出された。ヘリックス構造をつくるのに NH と CO 間の水素結合が重要であることはいうまでもないが、その後の研究によるとファンデルワールス力や疎水結合なども重要である。

ポリペプチドの $-\text{CHR}-$ の C 原子は一般に不斉炭素原子なので、ポリペプチドはランダムコイル状態でも旋光性を有するが、ヘリックスの状態になればそれによる旋光性が加わる。一般に旋光性は光の波長に依存するが、1956~57 年に Moffit は分子旋光度 $[R]$ と波長との関係を理論的に導いた。これがいわゆる Moffit の式である。一般にタンパク質では α -ヘリックスの部分とランダムコイルの部分とが存在しているが、Moffit の式からヘリックスの割合も求められる。

ポリペプチドは波長 190 m μ 付近の紫外線を吸収するが、その吸光度はランダムコイルからヘリックス状態になると減少する。これがいわゆる hypochromicity で、これによってヘリックスとランダムコイルの割合がわかる。1959 年今堀らはポリグルタミン酸について、このような研究をした。ポリペプチドは赤外線も吸収するが、吸収帯はランダムコイル、 α -ヘリックス、 β 構造によって違うので、これもタンパク質の 2 次構造を調べる手がかりとなる。このような研究は Ambrose, Elliot (1951) や宮沢 (1960) によって行なわれた。

ポリペプチド中のアミノ酸残基が軸方向に双極子モーメントをもっているとすると、ヘリックス状態では分子軸の方向に大きな双極子モーメントが現われるはずであるが、1959~60 年に和田は溶液中の PBLG (poly- γ -benzyl-L-glutamate) についてこのことを実証した。

ヘリックス物性論で、特に興味のある現象はヘリックス-コイル転移であろう。Pauling は α -ヘリックスを固体の構造として考えたのであったが、1957 年 Doty, 和田らはポリペプチドが溶液の pH などの条件によって α -ヘリックスになったりランダムコイルになったり

することを見出した。すなわちポリグルタミン酸の比旋光度 $[\alpha]$ は pH 6 の付近で転移を示し、また固有粘度 $[\eta]$ も転移点付近の異常を除けば pH < 6 のヘリックス状態の方が pH > 6 のランダムコイル状態よりも大きい。このことは分子量が同じならば棒状粒子の方が球形粒子より粘度の高いことから容易に期待されることである。

その後ヘリックス-コイル転移の統計理論が三宅 (1958), Zimm (1959), 永井 (1960) らにより提出された。

タンパク質の物理として特筆すべきはX線回折法による結晶解析であろう。X線回折法が最初に高分子へ応用されたのはセルロースであったが、1938 年ごろから Bragg の指導で Perutz らがヘモグロビンの結晶解析に着手した。その後 Harker らによって位相を決定する数学的手段が考案され、重金属置換法が利用され、さらにコンピューターの開発によって、結晶解析の研究が急速に進歩した。ヘモグロビンよりも分子構造が簡単なのはミオグロビンである。1958 年から 60 年にかけて Kendrew はミオグロビンの結晶解析を進め、 $2\text{\AA}$ の分解能の精度で結晶内におけるミオグロビン分子の三次構造の決定に成功した。これには約 20,000 個の回折スポットの測定が必要であった。その結果ミオグロビンのポリペプチド鎖は奇妙な形に折りたたまれていること、その中には α -ヘリックスの部分があること、Fe を含むヘムが分子の外側に位置していることなどがわかった。1960 年には Perutz がヘモグロビンについても同様な研究を行なった。ヘモグロビンは 2 本の α 鎖と 2 本の β 鎖とからなるが、これらはいずれもミオグロビンの分子鎖と同様な奇妙な折りたたみ構造を示した。

5-4. 核 酸

生体高分子でタンパク質と並んで重要なものに核酸がある。核酸には RNA と DNA の 2 種類があり、前者はタンパク合成に、後者は遺伝に関係がある。ウィールスは核酸とタンパク質の結合した核タンパク質を主体とするもので増殖の機能をもっている。私は 1949 年ごろにウィールスや核酸に興味をもち、1951 年に池田勇一氏と共著で“核酸および核蛋白質の物理”という総説(共立出版)を書いたので、ここではその後のおもな発展を記すに止める。

1953 年 Watson, Crick は DNA のナトリウム塩の結晶のX線解析から、二つの DNA 分子が塩基(グアニン, シトシン, アデニン, チミン)間の水素結合で二重ラセンをつくっていると発表した。これが有名な Watson-Crick 模型で、グアニンとシトシン, アデニン

とチミンの量が等しいという化学的事実を説明しうるばかりでなく、遺伝学上の事実をも説明できる。この模型の分子生物学における地位は、物理学における Bohr の原子模型に比せられる。

DNA の二重ラセンは温度を上げればほどけてばらになる。これは一種の融解現象と見ることができ、その結果ヘリックス-コイル転移が起こる。DNA の融解の結果として、粘度や光散乱などの溶液の性質が変わる。また融解により、 $260\text{ m}\mu$ の紫外線に対する吸光度が増すこと (hyperchromicity), 比旋光度の減少することが 1959 年 Doty により見出された。

その後 DNA の融解の理論が 1959 年 Hill により、また 1960 年 Zimm により提出された。

おわりに

“高分子物理の歴史”として記すべき事項はまだだいぶ残っているが、すでに与えられた紙面をだいぶ超過してしまったのでここでペンをおくことにする。この小文はきわめて不完全なものではあるが、これを通じて高分子物理発展の歴史をいくらかでも知っていただけたら幸である。学問の過去をふりかえり発展過程の歴史的事実を知るといことは、単なる懷古趣味の問題ではなく、未来への発展の途を見透すことにも通ずると信じるしだいである。

文 献

本文に記した諸研究の文献をすべてあげると膨大な量になるので、ここでは原則として終戦の 1945 年までに止めた。それ以後の文献は手近にある高分子物理関係の参考書からでも容易に得ることができよう。なお高分子物理の歴史に関する私の総説^{(93), (94)}を二つあげておく。

- 1) J. Gough: *Proc. Lit. and Phil. Soc., Manchester*, 2d ser., 1, 288 (1806); P.J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, 1953, p.434~435
- 2) J.P. Joule: *Trans. Roy. Soc. (London)*, A 149, 91 (1859); *Phil. Mag.*, 14, 227 (1857)
- 3) W. Weber: *Ann. Phys. Chem. (Poggendorff)*, 34, 247 (1835)
- 4) K. Kohlrausch: *Pogg. Ann.*, 119, 337 (1863)
- 5) J.C. Maxwell: *Phil. Mag. (iv)*, 35, 134 (1867); *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 157, 49 (1867); *Sci. Papers*, 2, 30 (1890); *Theory of Heat*, London, 1897, Chap. XXI
- 6) Lord Kelvin: “Elasticity” in *Encyclopaedia Britannica*, ninth edition, 1875; *Papers*, 3, London,

- 1890
- 7) W. Voigt : Abh., d. kgl. Ges. d. Wissenschaften
Göttingen, 36 (1890)
- 8) L. Boltzmann: *Pogg. Ann. Erg. Bd.*, 7, 624
(1876); *Sitzber. Kgl. Akad. Wiss. Wien*, 70,
275 (1874)
- 9) E. Wiechert: *Ann. d. Phys. u. Chem.*, 50, 335
(1893)
- 10) Th. Shvedov: *J. de Phys.*, 8 [2] 341 (1889)
- 11) E.C. Bingham, H. Green: *Proc. Am. Soc.
Testing Materials Pt. II*, 19, 640 (1919)
- 12) E.C. Bingham: *Fluidity and Plasticity*, Mc-
Graw-Hill, 1922
- 13) E. Hatschek, R.S. Jane: *Kolloid-Z.*, 39, 300
(1926)
- 14) M. Nishikawa, S. Ono: *Proc. Phys.-Math.
Soc. Japan*, 20, Sept. (1913)
- 15) R.O. Herzog, W. Jancke: *Z. f. Phys.*, 3, 196
(1920)
- 16) M. Polányi: *Naturwiss.*, 9, 288 (1921)
- 17) O.L. Sponsler, W.H. Dore: *Colloid Sympo-
sium Monograph*, No.4, 174 (1926)
- 18) K.H. Meyer, H. Mark: *Ber.*, 61, 563 (1928);
Z. Phys. Chem., B 2, 115 (1929)
- 19) K.H. Meyer, L. Misch: *Helv. Chim. Acta*, 20,
232 (1937)
- 20) E. Wöhlisch: *Verh. d. phys.-med. Ges. Würz-
burg*, 51, 53 (1926); *Biol.*, Z 35, 406 (1927);
Z. Biol., 87, 353 (1928); *Biol. Z.*, 247, 329(1932)
- 21) K.H. Meyer: *Kolloid-Z.*, 59, 208 (1932)
- 22) W. Kuhn: *Kolloid-Z.*, 68, 2 (1934); 76, 258
(1936); 87, 3 (1939); *Naturwiss.*, 24, 346 (1936)
- 23) E. Guth, H. Mark: *Monath. Chem.*, 65, 93
(1934); *Naturwiss.*, 25, 355 (1937)
- 24) W.B. Wiegand, J.W. Snyder: *Trans. Inst.
Rubber Ind.*, 10 [3] 234 (1934)
- 25) K.H. Meyer, C. Ferri: *Helv. Chim. Acta.*, 18,
570 (1935)
- 26) W. Kuhn, F. Grün.: *Kolloid-Z.*, 101, 248 (1942)
- 27) E. Guth, H. M. James: *Ind. Eng. Chem.*, 33,
624 (1941); *Rubber Chem. Tech.*, 14, 596 (1941)
- 28) F.T. Wall: *J. Chem. Phys.*, 10, 132, 485 (1942);
11, 527 (1943)
- 29) P.J. Flory, J. Rehner, Jr.: *J. Chem. Phys.*,
11, 521 (1943)
- 30) L.R.G. Treloar: *Trans. Faraday Soc.*, 39, 36,
241 (1943)
- 31) H.M. James, E. Guth: *J. Chem. Phys.*, 11,
455, 531 (1943)
- 32) R.K. Schofield, G.W. Scott Blair: *Proc. Roy.
Soc.*, 138, 707 (1932); 139, 557 (1933); *Kolloid-
Z.*, 79, 148 (1937)
- 33) K. Bennewitz, H. Röttger: *Phys. Z.*, 40, 416
(1939)
- 34) W. Kuhn: *Z. Phys. Chem.*, B 42, 1 (1939);
Naturwiss., 40, 661 (1938)
- 35) J. Frenkel, J. Obrastzov: *J. Physics*, 2, 131
(1940)
- 36) A.P. Alexandrov, J.S. Lazurkin: *Acta Physi-
cochimica*, 12, 647 (1940)
- 37) G.L. Slonimsky: *Acta Physicochimica*, 12, 99
(1940)
- 38) A.V. Tobolsky, H. Eyring: *J. Chem. Phys.*,
11, 125 (1943)
- 39) A.V. Tobolsky, J.B. Prettyman, J.H. Dillon:
J. Appl. Phys., 15, 324, 380 (1944); *Rubber
Chem. Tech.*, 17, 551 (1944)
- 40) K.H. Meyer, H. Mark: *Hochpolymere Chemie.
Bd.*, 2, 1940, p.549
- 41) P.J. Flory: *J. Chem. Phys.*, 10, 51 (1942)
- 42) M.L. Huggins: *J. Chem. Phys.*, 9, 440 (1941);
J. Phys. Chem., 46, 151 (1942); *Ann. New York
Acad. Sci.*, 43, 9 (1942)
- 43) A.R. Miller: *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 39, 54
(1943)
- 44) P. Debye: *J. Appl. Phys.*, 15, 338 (1944); *J.
Phys. Colloid Chem.*, 51, 18 (1947)
- 45) Lord Rayleigh: *Phil. Mag.*, 12, 81 (1881);
Scientific Papers, 1 [74]
- 46) M. v. Smoluchowski: *Ann. d. Phys.*, 25, 205
(1908)
- 47) A. Einstein: *Ann. d. Phys.*, 33, 1275 (1910)
- 48) R. Houwink: *J. prakt. Chem.*, 157, 15 (1940)
- 49) 桜田一郎: 化繊講演集, 6, 177 (1941)
- 50) H. Eyring: *Phys. Rev.*, 39, 746 (1932)
- 51) F.T. Wall: *J. Chem. Phys.*, 11, 67 (1943)
- 52) S. Oka: *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan*, 24,
657 (1942)
- 53) R. M. Fuoss: *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 369
(1941)

- 54) R. M. Fuoss: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 378 (1941)
- 55) P. Debye: *Polare Molekeln*, Leipzig, 1929
- 56) D. J. Mead, R. M. Fuoss: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2832 (1941)
- 57) J. G. Kirkwood: *J. Chem. Phys.*, **7**, 911 (1939)
- 58) R. M. Fuoss, J. G. Kirkwood: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 385 (1941)
- 59) J. G. Kirkwood, R. M. Fuoss: *J. Chem. Phys.*, **9**, 329 (1941)
- 60) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, 1941
- 61) W. Kauzmann: *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 12 (1942)
- 62) P. Girard, P. Abadie: *Comptes Rendus*, **218**, 667 (1944)
- 63) A. H. Scott, A. T. McPherson, H. C. Curtis: *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **11**, 173 (1933)
- 64) L. Hartshorn, N. J. L. Megson, E. Rushton: *J. Inst. Elec. Eng.*, **83**, 474 (1938); *J. Soc. Chem. Ind.*, **56**, 266 (1937)
- 65) L. Hartshorn, N. J. L. Megson, E. Rushton: *Proc. Phys. Soc.*, **52**, 796 (1940); *J. Soc. Chem. Ind.*, **59**, 129 (1940)
- 66) Holzmüller: *Kunststoffe*, **30**, 177 (1940)
- 67) K. Eckling, O. Kratky: *Naturwiss.*, **18**, 461 (1931); O. Kratky: *Kolloid-Z.*, **64**, 213 (1933); **68**, 347 (1934); **70**, 14 (1935); F. Breuer, O. Kratky, G. Saito: *Kolloid-Z.*, **80**, 139 (1938)
- 68) S. Oka: *Kolloid-Z.*, **86**, 242 (1939)
- 69) 坂井卓三: 数物会誌, **17**, 226 (1943)
- 70) 越智八千馬: 日本物理学会誌, **2**, 182 (1947)
- 71) T. Sakai, A. Isihara: *J. Colloid Sci.*, **4**, 71 (1949)
- 72) 坂井卓三: 高分子物質, 共立出版, 1950, 第2編
- 73) 久保亮五: 日本数学物理学会講演, 1943; 科学, **15**, 43 (1945); **16**, 7 (1946)
- 74) 久保亮五: ギム彈性, 河出書房, 1947
- 75) R. Kubo: *J. Phys. Soc. Japan*, **2**, 51, 84 (1947); **3**, 119 (1948); **4**, 319 (1949); *J. Colloid Sci.*, **2**, 527 (1947)
- 76) 久保亮五: ギム彈性 (改訂版), 河出書房, 1952
- 77) 岡 小天, 大川章哉: 数物会誌, **16**, 107, 174, 281 (1942)
- 78) 岡 小天: 応用物理, **10**, 583 (1941); **11**, 37, 93, 149, 201, 243, 294 (1942)
- 79) 金丸 競, 祖父江 寛: 高分子構造論, 修教社, 1944, p. 280~322
- 80) 岡 小天, 大川章哉: 高分子物理序説, 誠文堂新光社, 1948
- 81) E. Hiratsuka: *Bull. Inter. Inst. Agric.*, **10**, 454 (1909)
- 82) C. Foà: *Z. Chem. Ind. Kolloide (Kolloid-Z.)*, **10**, 7 (1912)
- 83) P. P. von Weimarn: *Alexander's Colloid Chemistry*, **IV**, 1934, p. 363
- 84) W. Ramsden: *Nature*, **142**, 1120 (1938)
- 85) K. H. Meyer, J. Jeannerat: *Helv. chim. Acta*, **22**, 22 (1939)
- 86) R. Brill: *Naturwiss.*, **29**, 221 (1941)
- 87) 岡 小天: 現代膠質学の展望 (I), 学術図書, 1948, p. 295
- 88) 岡 小天, 近久芳昭: 絹糸の構造, 千曲会出版部, 1957, p. 284
- 89) 近久芳昭: 絹糸の構造, 千曲会出版部, 1957, p. 297
- 90) L. Pauling: *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2643 (1940)
- 91) D. G. Dervichian: *J. Chem. Phys.*, **11**, 236 (1943)
- 92) 岡 小天: 生化学, **20**, 59 (1948); 科学, **18**, 382 (1948)
- 93) 岡 小天: わが国における高分子物性研究 20 年の歩み, 高分子, **14**, 818 (1965)
- 94) 岡 小天: 高分子物理研究草創のころ. 応用物理, **36**, 1028 (1967)