高分子溶液の特性

中 島 章 夫*

高分子の分子レベルでの特性を把握するための最も端的な方法は、高分子を大量の溶媒に溶かし、溶液の物性を測定することである。高分子溶液研究の歴史は古く、その高分子科学における役割はきわめて大きい、測定技術の樹立と精密化、統計および流体力学的手法によるモデル高分子に対する理論の提案、この両者の拮抗過程の交錯のうに現在の溶液論が存在している。ある領域では理論が、また別の領域では逆に実験が先行しているであろう。自然は“時たま”われわれの前にその真の姿を見せてくれる。“それ”が“真実”であるか“幻”であるかを見分けるためには、われわれは自然に対して貪欲であると同時に謙譲でなくてはならない。

1. 緒 論

“高分子とは何か”ということ、いいかえると高分子の特性を高分子溶液論の立場から記述することが筆者に与えられた課題である。通常、高分子の“溶液物性”と呼ばれている研究領域を研究目的に従って大別すると、一つは溶液物性自体を対象とするものであり、他の一つは溶液の物性を通して高分子の分子量や分子量分布、高分子鎖の形態などを判定したり、また物性と分子の立体規則性、共重合体の組成や組成分布との関連性を調べるなど、高分子の分子構造の解明ということに主眼をおくものの二つに分けることができよう。ここでは後者の領域すなわち高分子溶液の分子論的な問題を主としてとりあげることにする。

高分子の分子としての構造・性質の把握は、分子を希薄溶液としてばらばらに分散させ、その物性を測定することによって達成される。現在、高分子が共有結合によって構成された真に分子量の大きい分子であることを疑うものはいないが、この認識は H. Staudinger の希薄溶液物性を用いてなされた分子量の測定がその基盤の一つになっている。

高分子は1種類、あるいは2種類以上の単量体が共有

結合によって数多く連結して形成された分子量の大きい分子であると定義されるが、単量体の結合様式によって線状分子、枝分かれ分子、粒状分子、棒状分子など個々の分子として分散しうる状態から、二次元や三次元の不溶性網状構造に至るまで、さまざまな形状が区別される。単量体の連結ということに注目すると2量体以上はいずれも重合体であり、かつ重合度は1から ∞ まで連続的に考えることができるから、高分子(高重合体)と低分子の間に重合度のうでで明確な境界をつけることはできない。単量体に対する法則が2量体以上の重合体にもあてはまるならば、高重合体の特性というものは、単に重合度が大きくなったために当然出現する性質というべきである。問題は重合度が大きいために出現する性質、これを高分子の特性というならば、それがどの程度の重合度から現われるかということであるが、これは分子の構造、形態と密接に関連してくる。たとえば、屈曲性の大きい分子と非屈曲性の分子とでは、高分子特性の現われる重合度の限界は著しく異なってくる。

分子量が大きいということのほか高分子物質が低分子物質と異なる点は、高分子の生成が統計的な機構で行なわれる場合、高分子物質は重合度分布や、組成分布ならびに立体不規則性を示すことである。たとえば単量体単位が不整炭素を含むような場合、生成した個々の高分子鎖の立体規則性は同一でないであろうし、また共重合体についても個々の分子鎖の単量体配置様式は異なるで

* Akio NAKAJIMA 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)教授・工博
Properties of Polymer Solutions

あろう。しかしながら、このことはタンパク質におけるように生成反応が規制機構で行なわれる場合は論外である。タンパク質では物質が指定されるとアミノ酸の結合順序、結合数が一定で、したがって分子量も一義的に与えられ、どの分子をとりあげても全く同一であることになる。

Natta (1955) による立体特異性重合の確立は合成面で分子鎖の立体配置 (configuration) の制御を可能にしたという点で特筆すべきである。Natta の発明により高分子の構造論は大きい飛躍を遂げ、高分子の結晶で得られた知見は、単離された単独鎖のコンホメーション (conformation) を、模型鎖としてでなく実際鎖として種々の高分子化合物についてその分子パラメーターによって表示することを可能にした。屈曲性高分子についてこのようにして求められた特性比 (characteristic ratio) は分子定数とも考えられるもので、高分子溶液論においてきわめて重要な量である。この量は外部の影響が全くないような場に置かれた高分子鎖が平均的に示す広がり (unperturbed chain dimension) に関する量で、これは分子鎖を構成するすべての各種ボンドのボンド長、ボンド角、一重結合のまわりの内部回転ポテンシャル、ならびにすべての非結合原子 (団) 間のポテンシャル (ファン・デル・ワールス相互作用、静電的相互作用など) によって与えられ、それらの分子パラメーターは当然低分子で得られた知見をもとにしている。特性比から、われわれは長い分子に特徴的な鎖自体の屈曲性の程度を分子構造に立脚して知ることができるわけである。

以上は外部影響のない場におかれた鎖に関するものであるが実際の溶液ではこれに溶媒が加わる。すなわち、

溶媒と高分子の相互作用が考慮されねばならないわけである。良溶媒中で鎖は上述の理想系におけるよりも広がろうとするであろうし、悪溶媒中では縮まろうとするであろう。ここで問題になるのは実験的に理想系を現出させることである。Flory は第2ビリアル係数が0になるような特定の溶媒の特定の温度でこの理想系が達成されること、またこの条件は特定の溶媒系で分子量無限大に外挿された高温臨界共溶温度 (upper critical solution temperature) に相当することを指摘し、これを Θ 点 (あるいは Flory 点) と呼んでいるが、 Θ 点での鎖の広がり $\langle R_0^2 \rangle$ を基準にとって一般溶液中での広がり $\langle R^2 \rangle$ を $\alpha^2 = \langle R^2 \rangle / \langle R_0^2 \rangle$ の形で表わすと α^2 によって溶媒の効果を知ることができる。二定数理論に従えば α は排除体積パラメーター z (後出) のみの関数で与えられる。排除体積効果については過去 10 年間に倉田、藤田、山川、Flory、Stockmayer、Fixman その他の人々によって多くの論議が重ねられた。

過剰体積 (excess volume) や低温臨界共溶温度 (lower critical solution temperature) などの問題と関連して最近、高分子液体ならびに溶液の状態方程式が論議された。鎖の屈曲性 (剛直性) など高分子性のとり入れ方が問題であろう。

現在までのところ、屈曲性の線状非電解質単独重合体については、希薄溶液論はわれわれにほぼ満足な分子論的解答を与えてくれるが、屈曲性の枝分かれ重合体や共重合体、さらに電解質重合体、ならびに半屈曲性高分子や剛直高分子については、分子の characterization の問題とも関連し、まだ未解決の問題も多い。

いささか前置きが長くなったが以下にこれらについて紙面の許される範囲で記述することにする。

2. 高分子鎖の形態

前述したように、外部の影響の全くない場に一つの分子が置かれたときの分子のとりうる形態を考えてみよう。第1図にエタン、 n -ブタン、 n -ペンタン、および炭素数が n のポリメチレンを示した。一重結合のまわりでは内部回転が許されるから回転のポテンシャル極小を T (トランス、内部回転角 $\varphi = 0^\circ$)、 G (ゴーシュ、 $\varphi = +120^\circ$)、 G' (ゴーシュ、 $\varphi = -120^\circ$) の三つとすると、区別しうる鎖の形態の数はエタンで 1、 n -ブタンで 3、 n -ペンタンで 3^2 、炭素数が n のポリメチレンで 3^{n-2} 通りというように、高分子性は形態数がきわめて大きいということに反映してくる。 n -ブタンでは $C_{(4)}$ が $C_{(1)}$ に対して G あるいは G' の位置にきても $C_{(1)}$ についた H と $C_{(4)}$ についた H 原子の間に衝突は起こらないが、 n -ペ

中島章夫氏 昭和 18 年 9 月京都帝国大学工学部繊維化学科を卒業、昭和 18 年 10 月より 23 年 9 月まで同大学院特別研究生、昭和 24 年 2 月京都大学助教授、昭和 33 年 9 月より 35 年 9 月までアメリカ合衆国コーネル大学に留学、昭和 37 年 11 月京都大学教授となり現在に至る。専門は高分子構造・物性、著書に「高分子の分子物性」、「高分子化学序論」(共著)、「高分子の結晶化」(共訳)などがある。無趣味。

第1図

ンタンではボンド $C_{(2)}-C_{(3)}$ のまわりの回転が G であつボンド $C_{(3)}-C_{(4)}$ のまわりの回転が G' であるような配座 (G, G' 配座, 図の (b) 参照), ならびに $G'G$ 配座では $C_{(1)}$ についた H と $C_{(5)}$ についた H 原子との間の距離がきわめて接近し, このような配座はエネルギー的にきわめて出現しにくいものになる。この効果はペンタン効果と呼ばれ, n -ペンタンの場合この効果のため分子のとりうる形態数は二つ少なくなり, 分子鎖の末端間距離の平均はそれだけ大きくなることになる。 n -ブタン, n -ペンタンにおける三つの $C-C$ ボンド, 四つの $C-C$ ボンドを隔てた相互作用はそれぞれ3ボンド相互作用, および4ボンド相互作用と呼ばれているが, 長い分子鎖の非摂動の平均的な広がりを求める場合, 4ボンド相互作用までが考慮され, それ以上高次の相互作用は無視してさしつかえない。

高分子鎖の非摂動の広がりとは鎖端間距離の2乗 R_0^2 の, すべての可能な形態に関する平均 $\langle R_0^2 \rangle$ で定義されるが, 分子鎖がボンド長 b の N 個のボンドよりなりたっている場合, i 番目のボンドベクトルを $\mathbf{b}_i$ とする

と $\langle R_0^2 \rangle$ は次式で与えられる。

$$\langle R_0^2 \rangle = Nb^2 + 2 \sum_{i < j}^N \langle \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j \rangle \quad (1)$$

長い分子鎖の場合, 高分子性はスカラー積 $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j$ の平均の問題ということになるわけで, これはボンド長 b , ボンド角 θ , ならびに T, G, G' などの各配座 (いいかえると内部回転角 φ) に対するポテンシャルエネルギー (各配座の統計的な重みと表現してもよい) 関数として処理される。低分子化合物に関する知見からボンド長 b やボンド角 θ は, たとえばボンド $C-C$ に対して $b=1.54\text{\AA}$, ボンド角 $\angle C-C-C$ について $\theta=109^\circ 28'$ のように数値が知られているから, 結局3ボンド相互作用, 4ボンド相互作用に関するポテンシャル関数がわかれば上述の平均化が行なえるわけである。各種高分子に関する特性比の計算については成書¹³⁻¹⁵⁾を参考にされたいが, 二三の結果をとりだしてみると第1表のようである。

第1表 鎖状高分子の特性比 $\langle R_0^2 \rangle / Nb^2$

高 分 子	$\langle R_0^2 \rangle / Nb^2$		$d \ln \langle R_0^2 \rangle / dT \times 10^3$	
	実測値	理論値	実測値	理論値
ポリエチレン (線状)	6.80 ⁶⁾ (163.8°C)	6.75 ⁷⁾ (160°C)	-1.21 ⁶⁾	-1.16 ⁷⁾
ポリプロピレン				
<i>isot</i> ($p_r=0.95$)	6.35 ⁸⁾ (125.1°C)		-1.6 ⁹⁾	
<i>isot</i> ($p_r=1$)		8.5 ¹⁰⁾		-1.9 ¹⁰⁾
<i>synd</i> ($p_r=0$)		13 ¹⁰⁾		-0.1 ¹⁰⁾
ポリイソプレ ン ³⁾				
<i>trans</i>	7.35		-0.3	
<i>cis</i>	4.7	5.2	+0.4	+0.2

ポリエチレン (線状) は分子構造からみて最も基本的なポリマーであり, n -ブタン, n -ペンタンで知られるポテンシャル関数を用い, 各ボンドのまわりの回転が隣接するボンドのまわりの回転と相関すると考えて算出された特性比およびその温度傾斜は実測値とよい一致を示すことが明らかにされた。ポリプロピレンの場合は分子鎖中における単量体単位の立体構造的配置, いいかえると立体規則性が問題になり, モデル低分子としては2,4-ジメチルペンタンがあげられる。鎖中におけるアイソタクチック単位の出現確率を p_r とすると, 表から明らかのように *isot* 分子 ($p_r=1$) で $\langle R_0^2 \rangle / Nb^2=8.5$, *synd* 分子 ($p_r=0$) で $\langle R_0^2 \rangle / Nb^2=13$ というように特性比が立体規則構造に著しく依存することがわかる。第2図はポリプロピレン ($R=CH_3$) よりかさ高い側基 $R=(CH_2)_2-CH_3$ を含むポリマーの特性比の p_r 依存性を安

第2図 側鎖が $(\text{CH}_2)_x\text{-CH}_3$ であるビニルポリマーの特性比の立体規則度による変化¹⁰⁾

部¹⁰⁾の報告から引用した。この図より、分子鎖の屈曲性(剛直性)が側基のかさ高さに伴って鎖の立体化学配置(configuration)によって定まることが理解されよう。

二重結合のまわりでは内部回転は許されないが、二重結合に関して *trans* か *cis* かということは特性比に大きい影響を与える。ポリイソプレンの *trans*-ポリマー(グッタペルカ)は *cis*-ポリマー(天然ゴム)より大きい特性比を示し、またその温度傾斜が両者で逆の符号になる。

第3図 ポリペプチド鎖。RN, R α は置換基を示す

最後にもう少し複雑な分子の例としてポリペプチドをあげておこう。第3図に示したように、くり返し単位中の各ボンド長、各ボンド角はいずれも異なるが、相隣る C^α 原子を結んだものを実質ボンドとし、その距離を l 、また鎖を構成する実質ボンドの数を n として特性比は $\langle R_0^2 \rangle / nl^2$ と表わされる。筆者ら¹¹⁾は代表的な型分子としてポリグリシン、ポリ-L-アラニン、ポリ-N-グリシン、ポリ-N-メチル-L-アラニンを選び、それらの単独重合体ならびに2成分共重合体、さらに立体規則性分子としてポリ-D,L-アラニン、ポリ-N-メチル-D,L-アラニンなどについて特性比の理論計算を行なった。第2表¹¹⁾には単独重合体の特性比を、第4図¹¹⁾にはD,L-共重合体の特性比のシーケンス確率 p_L (p_L が大きいほどL単位のブロック性が大きい) 依存性を示した。D,L-共重合ポリペプチドの調製はD-モノマーNCAとL-モノ

第2表 ポリペプチドの特性比 $\langle R_0^2 \rangle / nl^2$

高分子	$\langle R_0^2 \rangle / nl^2$	
	理論値	実測値
ポリグリシン	2.17	
ポリ-L-アラニン型	8.38	8.5
ポリ-N-メチルグリシン	2.97	1.8 ± 0.2
ポリ-N-メチル-L-アラニン	0.58

第4図 D,L-アラニン共重合ポリペプチドの特性比とL体のシーケンス確率 p_L の関係、図中の数字はL体の含率(モル%)を示す。

マーNCAの反応によって行なわれるという点でビニルモノマーの立体特異性重合と異なり、D,L-共重合ポリペプチドのコンホメーションの検討は重合機構とも関連して重要であるが、未解決の問題がきわめて多い。

3. 高分子融体ならびに溶液の分子論

対応状態の原理(principle of corresponding state)が実存気体にあてはまることは古くから知られた事実であるがPitzer (1939), および Guggenheim (1945) は球状分子の液体に対してもこの原理が適合することを明らかにした。すなわち、還元圧力、還元体積、還元温度をそれぞれ $\tilde{P}$, $\tilde{V}$, $\tilde{T}$ で表示すると状態方程式は還元量

を用い

$$\tilde{P} = \tilde{P}(\tilde{T}, \tilde{V}) \quad (2)$$

で表示される。鎖状高分子液体に対する理論的取扱は Prigogine¹²⁾一派により手がけられ、Simha^{13), 14)}の実験によって高分子に対しても対応状態の原理がなりたつことが確かめられた。Prigogineはさらに高分子液体(純体)のみならず溶液(混合体)にも理論を拡張し、溶液のモル熱力学量が対応状態の原理に従うことを指摘した。その後この方面の研究は Flory^{15), 16)}, Patterson¹⁷⁾によっても進展の途上にある。Prigogineの細胞理論(cell theory)は、高分子溶液は溶媒と高分子それぞれの個性を還元変数のパラメーターを通じて反映させるという点で、たとえば正則溶液理論から出発する高分子溶液論や、溶媒を高分子の置かれるふんい気とみなして高分子を不完全気体論から取り扱おうとする高分子希薄溶液論と異なっている。希薄溶液では混合による体積変化は無視できる程度であろうが、それでも体積変化があるということが例外ではなく、むしろないということが例外であるわけで、細胞理論から出発する溶液論は、当然のことであるがこの体積変化を説明するのである。この領域の研究は溶液論の今後の進路の一つを与えるものとして期待されるところである。ここではこの理論における高分子性の取入れ方について簡単にふれておこう。

細胞理論によれば、 r 個のセグメントよりなる鎖状高分子を N 個含む系の状態と Z は次式で与えられる。

$$Z = G\phi^r N \exp(E_0/kT) \quad (3)$$

G は組合せ因子、 ϕ は細胞中における一つのセグメントの状態和、 E_0 はすべてのセグメントが細胞の中心にある時の分子間ポテンシャルエネルギーである。問題の一つは ϕ, E_0 をどのような形で導入するかということであるが、細胞中におけるセグメントの運動が井戸形ポテンシャルであるとする

$$\phi = [b(a-\sigma)]^{3c} \quad (4)$$

また、 E_0 は Lennard-Jones 形とすると

$$E_0 = (1/2)Nr q \epsilon^* [A(v^*/v)^4 - B(v^*/v)^2], \quad (5)$$

van der Waals 形相互作用を仮定すると

$$E_0 \propto -(1/2)Nr q z (1/v) \quad (6)$$

のように書くことができる。上式で b は幾何係数、 a は隣接セグメント間の距離、 σ はセグメントの衝突直径、 ϵ^* はセグメントの接触対あたりの分子間エネルギー、 v および v^* はセグメントあたりの全体積および正味の体積で、六方稠密格子の場合は配位数 $z=12$ で $A=1,011$, $B=2,409$, $a^3=2^{1/2}$, $\sigma^3=v^*$ である。また、 qz はセグメントあたりの分子間最近接座席の数、 $3c$ はセ

グメントあたりの外部自由度の数である。(4) および (5) 式を用いる場合には (3) 式より、状態方程式は還元変数により

$$\tilde{P}\tilde{V}/\tilde{T} = (1-2^{-1/6}\tilde{V}^{-1/3})^{-1} + (2\tilde{V}^{-2}/\tilde{T})(A\tilde{V}^{-2}-B/2) \quad (7)$$

低圧 ($P \sim 0$) ではさらに、

$$\tilde{T} = (1-2^{-1/6}\tilde{V}^{-1/3})(B\tilde{V}^{-2}-2A\tilde{V}^{-1}) \quad (8)$$

$$\text{ただし } \tilde{T} = Tck/(q\epsilon^*), \tilde{V} = v/v^* \quad (9)$$

となる。すなわち高分子液体の熱力学量は $c, q\epsilon^*, v^*$ の三つのパラメーターで特徴づけられることになる。すなわち、高分子性はこれらのパラメーターが r のどのような関数で与えられるかということになる。Prigogine¹⁸⁾によれば一つの r -量体の外部自由度 $3cr$ は屈曲性の r -量体 ($r \geq 2$) では $3cr=2r+1$, 半屈曲性の r -量体では $3cr=r+3$, 剛直性の r -量体では $3cr=6$ となり、 $r \rightarrow \infty$ ではそれぞれ、 $3c \rightarrow 2$, $3c \rightarrow 1$, $3c \rightarrow 0$ となることが指摘される。これを低分子(単量体)液体と比較すると低分子の場合は内部自由度は 0 でまた $r=1$ であるから $3cr=3r$ より $3c=3$ となる。第3表には各種ポリマーに対する上記の三つのパラメーターの実測結果をあげ、あわせてアルゴン、メタンの結果とも比較した。ここではセグメントとして単量体単位がとられている。

第3表 セグメントパラメーター $v^*, q\epsilon^*, c$ の実測値^{13), 14)}

物質名	v^* (10^{-24}cm^3)	$q\epsilon^*$ (10^{-16}erg)	$3c$
ポリエチレン	25.74	1160	0.50
ポリジメチルシロキサン	55.25	1990	1.38
ポリエチレンオキシド	19.64	1270	0.61
ポリスチレン	78.43	4360	1.87
ポリテトラフルオルエチレン	36.61	1390	0.81
アルゴン	39.48	1984.4	3
メタン	55.61	2455.0	3

このように c は分子の屈曲性の尺度²¹⁾とみなされるが、前節で述べた非振動鎖のディメンション $\langle R_0^2 \rangle$ を尺度とした屈曲性とは必ずしも並行的ではない。

次に v^* について簡単にふれておこう。次節で述べるセグメントあたりの排除体積、すなわち 2 体クラスター積分 β は近似的に $\beta = (4\pi b^3/3)[1 - (\Theta/T)]$ と書けるが、セグメントを単量体単位とすると b は球と考えた単量体単位の直径に等しく、ここでの記号で示せば $b^3 = \sigma^3 = v^*$ となる。山川¹⁹⁾は希薄溶液での実験をもとにポ

リスチレン-トルエン (30°C) 系で $\beta = 23.7 \times 10^{-24} \text{cm}^3$ と見積っているが、この系で $\theta = 160^\circ \text{K}$ (Fox²⁰⁾) を採用すると $v^* = 78.43 \times 10^{-24} \text{cm}^3$ (第3表の値), $T = 303^\circ \text{K}$ から $\beta = 164.5 \times 10^{-24} \text{cm}^3$ となる。このへんの検討も今後の問題であろう。

4. 溶液物性と高分子の構造

4-1. 屈曲性高分子

4-1-1. 線状単独重合体

高分子溶液の浸透圧は高分子濃度の低い領域においても、一般に低分子溶液のそれと比べて著しい濃度依存性を示すことが古くから知られている。この挙動が分子鎖の鎖長の増加に伴われるエントロピー効果に基くものであることを指摘し、高分子溶液の熱力学的性質をはじめて定量化したのは Flory と Huggins (1942) である。溶媒と溶質が混合する際、混合自由エネルギーは混合熱と混合エントロピーの寄与の和として与えられるが、混合熱を0とする場合 (無熱溶液), Flory-Huggins の格子理論は次式により溶質の鎖長 r , 溶質濃度 (体積分率を v_2 , モル分率を x_2 とする) の関数として溶媒の活量 a_1 (いいかえると混合自由エネルギー) を与える。

$$\ln a_1 = \ln v_1 + (1-r^{-1})v_2 \quad (10)$$

$$= \ln[(1-x_2)/(1-x_2+rx_2)] + (1-r^{-1})rx_2/(1-x_2+rx_2) \quad (11)$$

A はモル分率 $x_2=0.1$ (一定), B は体積分率 $v_2=0.1$ (一定) の場合の曲線

第5図 無熱溶液の溶媒活量 a_1 と溶質の鎖長 r の関係

第5図にはモル分率 $x_2=0.1$ (一定), ならびに体積分率 $v_2=0.1$ (一定) の場合の溶媒活量の鎖長依存性を示したが、鎖長 $r=1$ から $r=\infty$ の全域で $\ln a_1$ は連続的に徐々に変化していることがわかる。すなわち高分子溶液浸透圧の特性は鎖長 r を考慮することにより低分子 ($r=1$) 理想溶液のそれと連続的に理解することができるのである。

以上は濃度の広い範囲に関するモデル系に対する結果であるが、単独にとり出された分子鎖の構造を検討するためには極限希薄溶液ないし希薄溶液の溶液物性が問題となる。2. で屈曲性分子鎖の“理想状態”における広がり $\langle R_0^2 \rangle$ について述べたが、実際の溶液中では溶媒の良悪によって鎖の広がり $\langle R^2 \rangle$ は $\langle R_0^2 \rangle$ より大きくなったり、小さくなったりするわけである。鎖の広がり $\langle R^2 \rangle$ の評価ということは、浸透圧の第2ビリアル係数, 高分子溶液の光散乱, 高分子溶液極限粘度数などを論議するうえできわめて重要である。

三つないし四つのボンドを隔てた相互作用が $\langle R_0^2 \rangle$ の計算に取り入れられることはすでに述べたとおりであるが、それ以上の数のボンドを隔てた遠距離分子鎖部分の相互作用のため良溶媒中で分子鎖の $\langle R^2 \rangle$ は $\langle R_0^2 \rangle$ より大きくなる。鎖の要素をセグメントと呼んでおくと、遠距離相互作用のためにセグメントが互に排除し合い、その結果として良溶媒中で広がりが大となると考えるのである。

分子鎖中で遠距離にある二つのセグメントを考え、その距離を R , セグメント間のポテンシャルエネルギーを $v(R)$ とすると

$$\beta = \int_0^\infty [1 - \exp\{-v(R)/kT\}] 4\pi R^2 dR \quad (12)$$

で定義される2体クラスター積分 β は、一つのセグメントが存在するためいまい一つのセグメントの中心がはいり込めない体積, すなわちセグメントの排除体積を与える。こうすると、溶媒とセグメントの相互作用は $v(R)$ の中で考慮されることになる。一方、分子鎖全体の平均的な広がり $\langle R^2 \rangle$ は

$$\langle R^2 \rangle = \alpha^2 \langle R_0^2 \rangle \quad (13)$$

として、膨張係数 α を用い $\langle R_0^2 \rangle$ から分離する。 $\langle R_0^2 \rangle$ の数値は前述したように分子パラメーターで計算されるが、これはさらにここで考えているセグメントの長さ a , および数 n をもって、 $\langle R_0^2 \rangle = na^2$ として与えられる。最近の排除体積に関する二定数理論に従えば排除体積パラメーター z を

$$z = (3/2 \pi a^2)^{3/2} \beta n^{1/2} \quad (14)$$

と定義すると、膨張係数 α は z のみの関数になる。すなわち、実在溶液中における分子鎖の広がり $\langle R^2 \rangle$ が鎖長 n , セグメントのディメンション a , 溶媒効果 β の関数として説明できるのである。以上は分子鎖内の排除体積効果であるが、分子鎖間の排除体積の最も次数の低いものは第2ビリアル係数 A_2 である。 A_2 についても二定数理論構成の枠内で矛盾のない結果が導かれている。しかしながら、 α および A_2 の z 依存性のあり方

については各理論の間になお議論の余地が残されている。それらの全容については総説^{19), 22)~25)}および原論文を参照されたい。

次にふれておかねばならないのは溶液の極限粘度数 $[\eta]$ (dl/g) である。Einstein (1906) はかたい球状分子が液体中に懸濁する場合, $[\eta]=0.025 \varphi$ (φ は分子の比容) が成立すること, いいかえると $[\eta]$ が溶質の分子量 M によらないことを指摘しているが, 桜田ら²⁶⁾ (1933) はグルコースペンタアセテートのような低分子の各種溶媒系でこの関係が成立することを報告している。屈曲性高分子鎖の $[\eta]$ と分子量 M の関係はその後 Staudinger, 桜田らによって精力的に研究され, 1940 年には桜田²⁷⁾, Mark, Houwink により独立に

$$[\eta]=KM^a \quad (0.5 \leq a \leq 1) \quad (15)$$

の関係が典型的な高分子の領域で成立することが指摘された。

屈曲性分子鎖の $[\eta]$ を論議するに際して問題となるのは素抜け効果 (流体力学的相互作用) と前述の排除体積効果である。Flory は排除体積効果のない系, すなわち θ 溶媒系での実験結果から

$$[\eta]_0 = K_0 M^{0.5} \quad (16)$$

を得, 係数の検討からこの場合に素抜け効果が全くないという重要な結論を出した。良溶媒系での素抜け効果についてはなお検討の余地が残されているが屈曲性分子の場合, 良溶媒系についても非素抜けであろうとする見解が現在のところ優勢である。排除体積効果を考慮した理論²⁸⁾は次の形に集約される (B は β の関数)。

$$[\eta] = K_0 M^{0.5} + BM \quad (17)$$

この式によれば(15) 式の a は M の小さいところ, あるいは θ 溶媒では $a=0.5$ で, M の増加あるいは溶媒

第6図 ポリエチレンオキシド-水 (30°C) 系の極限粘度数と分子量の関係

が良好になるにつれて $a=1$ に近づくことが示唆される。第6図²⁹⁾には $M_w \div 250$ から $M_w \div 5,500,000$ までの広い分子量範囲での実験結果を示したがこの結果は $[\eta]=0.14 M_w^{0.5} + 5.53 \times 10^{-4} M_w$ (図の実線で与えた曲線) で無理なく説明される。

4-1-2. 線状共重合体

共重合体の分子構造は分子量, 分子鎖中における成分モノマーの含率ならびに配列様式, 立体規則性によって特徴づけられ, これは重合の機構と密接な関係があることはいままでもない。特にモノマーの配列様式ということに着目すると, 交互共重合体, ランダム共重合体, ブロック共重合体に大別される。共重合体溶液についてまず問題となるのが θ 点の把握である。稲垣, 小高ら^{24), 30)~32)}はスチレン-メタクリル酸メチル系の上記三つの型の共重合体について詳細な検討を行ない, それぞれの型について θ 点を見出し, θ 点では分子鎖間の overall の排除体積は一応消えているとしている。分子鎖内の排除体積効果についてはさらに $[\eta]$ と分子量の関係を調べ, 交互およびランダム共重合体では分子鎖はほぼランダム・フライト的であることを指摘している。この結果は単体重合体で述べた二定数理論が, これらの型の共重合体に対しても適用できるということを示すものである。二定数理論の適用において分子鎖をセグメントに分割することが問題となるが, 単体重合体ではすべての単量体単位が等価であるから問題はなく, 交互共重合体では相隣二つの単量体単位をまとめて考えればよい。しかしながらブロック性の増大とともにこのような模型は無効となる。最も典型的なブロック共重合体は成分モノマーの含率が等しい A-B 型ブロック共重合体である。この種の共重合体は A および B 成分に対しいずれも良溶媒であるような溶媒中では第7図 (a) に示したような形態をとるであろうし, また一方の溶媒に対し良溶媒, 他方の溶媒に対し悪溶媒として作用するような溶媒中では第7図 (b) のような形態となるであろう。A および B のセグメントはそれぞれ同種のもの同志で集ろうとするから, いわゆる分子内相分離が起こりやすい。

Stockmayer ら³³⁾は A-B 型ブロック共重合体の非振動

第7図 A-B 型ブロックポリマーの良溶媒 (a), 選択的溶媒 (b) 中での形態

鎖のディメンション (慣性半径の 2 乗平均) $\langle S_0^2 \rangle / M_w$ が親ポリマーのそれらと加成性的関係すなわち

$$\langle S_0^2 \rangle / M_w = x_A [\langle S_0^2 \rangle / M_w]_A + x_B [\langle S_0^2 \rangle / M_w]_B \quad (18)$$

の関係にあるとしている (M_w は重量平均分子量, x_A は成分 A の重量分率) が, 稲垣ら³²⁾ はスチレン-メタクリル酸メチルの A-B 型共重合体でこの関係が成立し, またランダム共重合体ではこの直線関係より若干大きくなることを報告している。さらに稲垣らは良溶媒系での鎖の広がりと同じ組成, 同一分子量のもので比較してランダム共重合体の方が A-B 型ブロック共重合体より大きく, これは非摂動鎖ディメンションに加えるに排除体積の効果が前者の共重合体で大きいことによると説明している。ブロック共重合体についてはマイクロ相分離の問題も最近注目されている³²⁾。

4-1-3. 枝分かれ重合体

高圧法ポリエチレンが枝分かれ分子であることは古くから指摘されている³⁴⁾ ことであるが, 重合機構と関連して種々の高分子で短鎖分岐や長鎖分岐の存在が知られている。分岐の存在は材料の物性に大きい影響を与える, 枝分かれ高分子を特徴づけるには, 分子量ならびに分子量分布, 枝の数と長さ, ならびにそれらの分布, 分岐の型, さらにグラフト共重合体の場合には組成に関する因子が必要である。分岐の型は主として高分子の生成機構と関連して推定され, 基本型として簡型, カスケード型, 統計的分岐型, 星型などがあげられる。

希薄溶液物性を分岐パラメーターと関連づけることによって溶液論的に分岐度を評価することが可能なのである。ここで実験的にまず問題になるのは分子量分布の効果と枝分かれの効果とを分離することである。阿部ら³⁵⁾ は両者の効果の分離にカラム分別が有効であることを報告している。したがって, 分子量が異なる一連の同型枝分かれ分子 (単分散状) を試料として理論の検討が可能になるわけである。

理論的には上述の各型の枝分かれ分子の模型について Θ 溶媒中での平均 2 乗慣性半径 $\langle S_0^2 \rangle_b$ を同一分子量の線状高分子の平均 2 乗慣性半径 $\langle S_0^2 \rangle_l$ に対する比として

$$g_s = \langle S_0^2 \rangle_b / \langle S_0^2 \rangle_l \quad (19)$$

で与え, g_s が分岐パラメーターの関数として計算されている。極限粘度数に関してはまだ厳密な理論は提出されていないが, Θ 溶媒中での枝分かれ高分子, 線状高分子 (同一分子量で比較) の極限粘度数の比 g_η

$$g_\eta = [\eta]_{0,b} / [\eta]_{0,l} \quad (20)$$

が g_s と次の関係にあることが指摘されている。

$$g_\eta \approx g_s^{1/2} \quad (21)$$

(21) 式の関係を用いると

$$[\eta]_{0,b} = g_s^{1/2} K_\eta M^{0.5}$$

であるから Θ 点での $[\eta]_{0,b}$ と分子量の関係調べることによって分岐に対する知見が得られるわけである。また, Θ 点以外においても

$$[\eta]_b / [\eta]_l \doteq g_s^{1/2} \quad (22)$$

の関係が近似的に成立することが知られている。これらについては総説^{36), 37)} を参照されたい。阿部ら³⁸⁾ は溶液物性から長鎖分岐度を推定する方法を論じ, これを各種合成ゴムの長鎖分岐の定量に適用している。また最近, 倉田ら³⁹⁾ は分別を行なうことなしに溶液極限粘度数と GPC 溶出曲線だけから, 統計的枝分かれ高分子の分岐度および分子量分布を決定する方法を提案している。

4-1-4. 高分子電解質

高分子電解質では高分子性のほかに側鎖についた電離基のために電解質としての性質が現われる。たとえばポリアクリル酸ナトリウムが解離すると Na^+ (対イオン) が放出され高分子鎖には $-\text{COO}^-$ (固定イオン) が生ずる。解離の程度は高分子の種類, 溶媒の pH, 高分子の濃度に著しく依存するが固定イオン間にクーロン力が働くことになる。非電解質の屈曲性鎖では鎖の広がりにはふつう半径数百 Å 程度であるが解離した電解質高分子では鎖要素の間に非電解質鎖におけるファン・デル・ワールス力のほかにクーロン力すなわち電気的な力が加わるわけである。前者は要素間距離の -7 乗に比例する力であるに比して, 後者は距離の -2 乗に比例する力であり前者よりはるかに遠方にまで作用を及ぼすものである。分子鎖に結合された固定イオンが電気的に同じ符号のものであると, 固定イオン間のクーロン力は斥力となりファン・デル・ワールス力に優先し, この分子鎖は熱運動の効果と釣り合うところまで膨張するであろう。固定イオンの数の増加とともに斥力は増大し, 分子鎖の広がりはいまますます増大し, 遂には分子鎖は十分に引き伸ばされた棒状の形にまでなることが考えられる。言葉をかえていうとクーロン斥力のために排除体積効果が著しく大であるわけである。次に高分子電解質水溶液に低分子添加塩が存在する場合を考えてみよう。この場合には高分子固定イオンのまわりに低分子イオンが介在し, 固定イオン間の斥力が弱まり, そのため分子鎖の広がりが増えることになる。

このように長距離に働くクーロン力のため電解質高分子溶液はまだ理論的に完全に解明されたとはいえない。鎖の広がり, 第 2 ビリアル係数, 極限粘度数などについて非電解質高分子溶液のそれらと首尾一貫した理論の完成が望まれるわけで, Flory, Rice ら, Eisenberg ら,

Alexandrowicz, 永沢-高橋, その他の研究がある。詳細は総説^{5), 25), 40-43)}を参照されたいが, ここでは, 低分子塩添加系の 高分子電解質溶液極限粘度数 $[\eta]$ と分子量 M に関して高橋ら⁴⁴⁾によって得られた特に注目すべき結果について述べておこう。第8図は添加塩濃度が

第8図 ポリアクリル酸ナトリウムの NaBr 水溶液における $[\eta]$ と M に関する Fixman プロット (15°C). 図中の数字は NaBr 濃度

0.0025 から 1.5 mol/l までの場合について, (17) 式の関係を $[\eta]/M^{1/2}$ 対 $M^{1/2}$ として示したものである。注目すべきは分子量の高い領域では偏倚があるが, 添加塩濃度がかなり小さい領域すなわち電解質効果の存在する領域においても (17) 式の関係がほぼ成立し, 直線はほぼ一点に集まること, また低分子塩濃度が 1.5 mol/l では θ の条件がなりたつことである。 θ 点では低分子塩のしゃへい効果のため分子鎖は非電解質高分子のそれと全く同じように非摂動鎖長を与え $[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2}$ の関係が成立するわけである。

電離基を含む合成ポリペプチドの分子形態の問題や⁴⁵⁾ タンパク質の分子形態の変化に与える電離基の効果, ポリイオンコンプレックスの形成やコアセルベーション⁴⁶⁾ など生体高分子の領域を含めて高分子電解質溶液論は将来に残された問題がきわめて多い。

4.2. 非屈曲性ならびに半屈曲性高分子

4.2.1. 非屈曲性重合体

屈曲性高分子では多かれ少なかれ分子骨格の一重結合のまわりの内部回転のために分子は全体としてきわめて多くの形態をとることができ, 分子の広がりはそのらの可能な形態に関する平均量として与えられることはすでに述べたとおりであるが, 第9図に示したような分子の骨格が環構造であるような高分子 [第9図 (a)], はしご型高分子としての *cis-synd*-polyphenylsilsequioxane (PTS) [第9図 (b)] や DNA [第9図 (c)], ポリペプチドの α -ヘリックス [第9図 (d)], さらに分子内に多くの交叉結合を含む各種のタンパク質では内部回転の可能性は皆無かあるいはきわめて制約され, そのため分子はかたいラセン棒, 回転ダ円体, 球など特定の形をとって溶媒中に分散することができる。上述の例のうち, ポリペプチドや DNA では分子内の水素結合が破壊されるような条件では, いわゆるヘリックス-コイル転移を起こし分子鎖の屈曲性は屈曲性分子鎖のそれとして扱われるものになる。

回転ダ円体状の剛体分子の極限粘度数を分子の軸比と

第9図 非屈曲性高分子の例

関係づける試みはかなり古くからなされている(Simha, 1940)。棒状分子, 球状分子, 扁平分子は 特別の場合に相当するわけである。長軸と短軸の長さの比を f で与えると $f > 100$ の条件で棒状分子に対し

$$[\eta] \propto f^{1.81} \quad (23)$$

となる。 f は分子量 M に比例するわけであるが, 実験的にはポリペプチドの α -ヘリックスについて $[\eta] = KM^a$ の指数 a として $a \approx 2$ の値が得られている。屈曲性分子の場合の $0.5 \leq a \leq 1$ と比して棒状分子では $[\eta]$ の M 依存性が著しく大きい。

第 9 図の (a) や (b) の型の分子についてはまだ確定的な情報は得られていないが, PTS に関する実験結果 $a = 0.916$ を素抜け効果によるものと推定している人も²⁵⁾いる。しかし, まだ断定的なことはいえない。

溶液の熱力学的性質については棒状分子に対する Flory⁴⁷⁾の理論が有名である。棒状分子をマッチの軸にたとえると無限大の体積中ではマッチ軸を無秩序に配置することができるが体積の減少(すなわち濃度の増加)とともにマッチ軸はちょうどマッチ箱に入れたマッチ軸のように並行に配置された方が自由エネルギー的に安定となる。第 10 図⁴⁸⁾には軸比 x が 150 および 350 の棒状分子の相図を熱力学的相互作用パラメーター χ_1 (χ_1 の増加は温度の低下に対応する) と高分子濃度 v_2 (体積分率) の間の関係で与えた。それぞれ二つの曲線より上の部分では相分離が起こる。左側の曲線より下の部分

すなわち希薄溶液では等方性溶液が形成されるが, 右側の曲線より下の部分では溶液は異方性すなわち棒状分子は配向して分散するのである。図の上部に示した三つの破曲線は屈曲性線状高分子に対するもので曲線より上の部分では相分離が起こることを示している。 $x = 150$ と $m = 150$ の両者を比較してみると棒状分子では χ_1 のわずかの正の値でもすでに相分離が起こること, すなわちエントロピー効果の寄与がきわめて大きいことがわかるのである。筆者ら⁴⁸⁾はポリ- ϵ -グルタミン酸- γ -ベンジルのヘリックス溶液について実験的に上述の挙動を確かめた。

4-2-2. 半屈曲性重合体

多かれ少なかれ内部回転のために鎖の形態が変わりうるような分子鎖を半屈曲性分子鎖と呼んでおくとこれには種々な型が含まれる。たとえば隣接するボンドベクトルがわずかに変化しているような分子では分子はゆるやかに曲りくねった形をとり, 鎖の平均の広がりはかなり大きいものになるであろう。セルロース誘導体のような場合ボンド C-O のまわりで内部回転は可能であるが, 高いグルコース残基のため屈曲性の程度がきわめて小さいことが知られている。このような鎖の広がりを論議するために“ミミズ状(worm-like)”鎖モデル⁴⁹⁾が用いられる。

前述の α -ヘリックスのような棒状分子が一重結合によって連結されたような分子や, α -ヘリックスが部分的に分子内水素結合の開裂によってほぐれたような場合も半屈曲性分子と考えられる。ヘリックス-コイル 転移領域にあるポリペプチド鎖はこの類型とみなしてよいわけである。重合度 n の分子鎖が, n_1 個のモノマーから構成された長さ $n_1 b_1$ の棒の部分と, n_0 個のモノマーからなるランダムフライト鎖で仮定される部分とのくり返しで構成されるとして, 2 乗平均慣性半径 $\langle S^2 \rangle$ や極限粘度数 $[\eta]$ が寺本ら⁵⁰⁾, Hagnauer ら⁵¹⁾によって定量的に取り扱われ, ポリペプチドのヘリックス含率の関数として実験的な検討が行なわれている。

5. 溶液物性と分子量分布

緒論でも述べたように高分子研究において分子量分布の問題は基本的に重要である。それは高分子がその生成の機構上, 一般に多分散性であり, いわゆる“単分散”ポリマーと呼ばれるものにおいても完全に分子量が均一であるということは必ずしも保証できないからである。高分子溶液研究で分子量分布に関連するものは次の四つのテーマに大別できるであろう。

その第 1 は分別である。これは分子量の不均一な試料をまず溶液とし, 分子量に関係する溶液の物理化学的な

第 10 図 軸比 $x = 150$ および 350 の棒状高分子の相図⁴⁸⁾。破線は $m = 30, 150, 350$ の屈曲性高分子の相図を比較のために示す。

性質を利用して、分子量のそろった区分を取り出してゆく操作である。この操作によってわれわれはかなりの程度に分子量の均一な分別区分を得ることができる。同一のモノマー種を用いても重合方法によって生成物の分子量分布の型や幅は著しく異なることがあるから、分子量分布に無関係に高分子の構造と溶液物性の関係を調べるには分別区分を得ることが必要であるわけである。

その第2は分別区分に関する溶液物性の測定とデータ処理である。分子量の均一な高分子に対して導かれた溶液物性の理論式の検討あるいは適用にあたって、分別区分がなお分子量に関して厳密に均一でないというジレンマがつきまとう。すなわち、分別区分について観察される量も平均値であり、その数平均、重量平均、 z 平均分子量をそれぞれ M_n, M_w, M_z , また $\langle S^2 \rangle$ の z 平均を $\langle S^2 \rangle_z$, 分別区分の極限粘度数を $[\eta]^*$, 浸透圧ならびに光散乱から求まる分別区分の第2ビリアル係数をそれぞれ $A_{2,os}$ ならびに $A_{2,LS}$ とすると、分別区分が分子量に関しかなり均一な場合には次に示す近似で分子量均一物の物性値との対応が許される。

(a) M_z と等しい分子量 M をもった分子量均一の高分子の $\langle S^2 \rangle / M$ の値は $\langle S^2 \rangle_z / M_z$ に等しい。

(b) M_w と等しい分子量 M をもった分子量均一の高分子の $[\eta] / M^{1/2}$ は $[\eta]^* / M_w^{1/2}$ に等しい。

(c) M_n と等しい分子量 M をもった分子量均一の高分子の $A_2 M^{1/2}$ は $A_{2,os} M_n^{1/2}$ に等しく、また、 M_w と等しい分子量 M をもった分子量均一の高分子の $A_2 M^{1/2}$ は $A_{2,LS} M_w^{1/2}$ に等しい。

これらの近似を用いることによって分別物に対する測定量から分子量均一の溶液物性の相関を知ることができるわけである。

その第3は多分散性高分子試料の各種平均分子量の決定である。たとえば数平均分子量が浸透圧測定から、重量平均分子量が光散乱測定から、また、 z 平均分子量が超遠心法によって決定されるなど、それらについては多くの説明を必要としないであろう。

その第4は多分散性高分子試料の分子量分布の決定である。これには、直接分布によって preparative に分布を決定する方法と、いくつかの(多い方がよいが)種類の平均分子量を求め、それらから分布を analytical に決定しようとする方法との二つがある。前者の方法ではカラム分別法やゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC 法)が近來活用されており、後者では遠心機による沈降図形のモーメント法による解析が成果をあげている。

与えられた紙数も尽きたので擲筆することにするが、

上述した以外に相平衡や相溶性⁵²⁾、溶液からの組織構造(単結晶やマイクロ構造など)の顕現、生体高分子など書ききれなかった領域も多い。溶液研究の分野は高分子を分子のレベルで捕え、それを分子構造と結びつけるという点で強みと、安易なスペクレーションを許さない厳しさを持っている。

文 献

- 1) M. V. Volkenstein: "Configurational Statistics of Polymer Chains", John Wiley & Sons, New York (1963)
- 2) T. M. Birshtein, O. B. Ptitsyn (S. N. Timasheff 英訳): "Conformation of Macromolecules", Interscience, New York (1966)
- 3) P. J. Flory: "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience, New York (1970)
- 4) G. G. Lowry: "Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science", Marcel Dekker, New York (1970)
- 5) 中島章夫, 細野正夫: "高分子の分子物性(上巻)", 化学同人 (1970)
- 6) A. Nakajima, F. Hamada, S. Hayashi: *J. Polymer Sci.*, **C15**, 285 (1966)
- 7) C. A. Hoeve: *J. Chem. Phys.*, **35**, 1266 (1961)
- 8) A. Nakajima, A. Saijo: *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **6**, 735 (1968)
- 9) P. J. Flory, F. Hamada: 未発表データ
- 10) A. Abe: *Polymer J.*, **1**, 232 (1970)
- 11) A. Nakajima, S. Tanaka: SPSJ Microsymposium 1970-1, 論文集 p.41 (1970) 京都; *Polymer J.* 投稿中 (1971)
- 12) I. Prigogine: "The Molecular Theory of Solutions", North Holland Pub. Co., Amsterdam (1957)
- 13) R. Simha, A. J. Havlik: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 197 (1964)
- 14) V. S. Nanda, R. Simha: *J. Chem. Phys.*, **41**, 3870 (1964)
- 15) P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3515 (1964)
- 16) P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij: *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1833 (1965)
- 17) D. Patterson, A. A. Tager: *Vysokomol. Soyed.*, **A 9**, No. 8, 1814 (1967)
- 18) I. Prigogine, A. Bellemans, C. Naar-Colin:

- J. Chem. Phys., 26, 751 (1957)
- 19) 山川裕巳：高分子，19，782 (1970)
- 20) T. G. Fox: *Polymer*, 3, 111 (1962)
- 21) A. Bondi, "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses", John Wiley, New York (1968)
- 22) 山川裕巳：高分子，14，54 (1965)
- 23) 倉田道夫，深津政昭：“高分子の物性（続）”，p. 79, 化学同人 (1965)
- 24) 小高忠男，宮本武明：高分子，17，629 (1968)
- 25) G. C. Berry, E. F. Casassa: *Macromol. Review*, 4, 1 (1970)
- 26) 谷口正勝，桜田一郎：工化，36，1208 (1933)
- 27) 桜田一郎：化繊講演集，5，33 (1940)
- 28) M. Kurata, H. Yamakawa: *J. Chem. Phys.*, 29, 311 (1958)
- 29) H. Sotobayashi, J. Springer: *Fortsch. Hochpolymeren-Forsch.*, 6, 473 (1969)
- 30) 稲垣 博：化学増刊，27，p. 21 “共重合体の溶液物性” 化学同人 (1967)
- 31) 村上洋一：“Studies on Copolymer in Solution”，京都大学博士学位論文 (1968)
- 32) 大沼 宏：“Thermodynamic and Conformational Properties of Block Copolymers in Solution”，京都大学博士学位論文 (1969)
- 33) W. H. Stockmayer, L. D. Moore Jr., M. Fixman, B. N. Epstein: *J. Polymer Sci.*, 16, 517 (1955)
- 34) 桜田一郎，中島章夫：高化，3，103 (1946)
- 35) 阿部充雄，日比野清志，田形信雄，本間輝武：ゴム協会誌，40，930 (1967)
- 36) 中島章夫：高分子工学講座第4巻，293 ページ，“分枝高分子の形態”，地人書館 (1967)
- 37) 倉田道夫：化学増刊，27，p. 7，“非線状高分子の溶液論”，化学同人 (1967)
- 38) 阿部充雄，倉田道夫：化学増刊，43，p. 85，“溶液論的方法による長鎖分岐度の決定”，化学同人 (1970)
- 39) 倉田道夫，岡本宏義，阿部充雄，岩間真道，本間輝武：第19回高分子討論会予稿集，第2分冊，p. 671 (1970 京都)
- 40) S. A. Rice, M. Nagasawa: "Polyelectrolyte Solutions", Academic Press (1961)
- 41) 永沢 満：“高分子の物理”，第15章，朝倉書店 (1963)
- 42) 永沢 満，高橋 彰：高分子工学講座第4巻 p. 373 地人書館 (1968)
- 43) 伊勢典夫：高分子の物性，II，p. 117，化学同人 (1965)
- 44) A. Takahashi, M. Nagasawa: *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 543 (1964)
- 45) S. Tanaka, A. Nakajima: *Polymer. J.*, 1, 505 (1970)
- 46) A. Nakajima, H. Sato: *Bull. Institute Chemical Res. Kyoto Univ.*, 47, 177 (1969)
- 47) P. J. Flory: *Proc. Roy. Soc., A* 234, 73 (1956)
- 48) A. Nakajima, T. Hayashi, M. Ohmori: *Biopolymers*, 6, 973 (1968)
- 49) O. Kratky, S. Porod: *Rec. Trav. Chim.*, 68, 1106 (1949)
- 50) A. Teramoto, T. Norisue, H. Fujita: *Polymer J.*, 1, 55 (1970)
- 51) G. Hagnauer, W. G. Miller: *Biopolymers*, 9, 589 (1970)
- 52) 中島章夫：“高分子の相溶性と分散状態”，1971 年版プラスチック年鑑，工業調査会，Jan. (1971)

1970
年度版

高分子科学の展望

編集委員長 東大教授 岩 倉 義 男

高分子学会編集 B5判 280頁 8ポイント2段組 定価 2,000円

最近の高分子科学の分野はきわめて広範・多岐にわたっておりますが，これら全分野を網羅したレビューはあまり例がありません。

昨年的高分子学会年次大会のレビュー講演を骨子として，さらに整備し，単に展望記事のみでなく各分野の文献を十分に紹介したもので，最近の高分子科学の動向と進歩，さらに将来への展望が十分ご理解いただけるものと確信いたしております。この「高分子科学の展望」1970年度版は第1巻であり，今後 Annual Review として，毎年刊行するよう考えております。

申込先 丸 善(株) (104 東京都中央区日本橋通 2-6, 電話東京 (03) 272-7211)