

新 制

工

501

京大附図

ブロック共重合体及び環状高分子の  
稀薄溶液に関する理論的研究

木村恒久

ブロック共重合体及び環状高分子の  
稀薄溶液に関する理論的研究

1980年

木村恒久

## はじめに

この論文は筆者が1974年から現在までの間に京都大学化学研究所において、倉田道夫教授の指導のもとに行なってきた研究の結果をまとめたものである。

この研究を進めていく上で直接御指導を頂いた倉田道夫教授に深く感謝の意を表したい。第5章の研究においては、福井大学工学部の岩田一良助教授に御教示を頂いた。ここに厚くお礼申し上げる。化学研究所電算機室の梶原莞爾博士には、プログラミングでお世話頂いた。同研究所の田中猛博士には、有益な議論をして頂いた。ここに厚くお礼申し上げる。小谷寿助教授、尾崎邦宏博士、根本紀夫博士、網島良祐博士には、有益な助言、議論をして頂いた。ここに厚くお礼申し上げる。この他倉田研究室の方々には、いろいろな面でお世話頂いた。ここに厚くお礼申し上げる。

筆者は大学院在学中、日本育英会奨学金を貸与された。ここに同会に感謝の意を表す。

最後に、この期間中終始暖かく見守ってくれた両親に感謝したい。

1980年12月

木村恒久

# 目次

## 第1章 序論

1-1	研究の背景	1
1-2	研究の概要	3

## 第2章 ホモポリマーの排除体積理論 6

2-1	はじめに	6
2-2	排除体積効果の二定数理論	7
2-3	$z < 0$ での $\alpha^2$ の理論	13
2-4	Bragg-Williams 近似	27
2-5	まとめ	35

## 第3章 ブロック共重合体鎖のひろがり

3-1	はじめに	37
3-2	非摂動鎖による計算	38
3-2-1	理論の定式化	38
3-2-2	$z_{AA} = z_{BB} = 0$ の場合	43
3-2-3	ブロック共重合体の「セグ リゲイション」について	46

3-2-4	ジブロック鎖の凝縮啞鈴形態	48
3-2-5	トリブロック鎖の両末端ブ ックの会合と反発	51
3-3	摂動鎖による計算	54
3-3-1	理論の定式化	54
3-3-2	結果と考察	60
3-4	まとめ	63

## 第4章 ブロック共重合体の分子間相互作用

4-1	はじめに	64
4-2	理論の定式化	65
4-2-1	第2ビリアル係数	65
4-2-2	第3ビリアル係数	70
4-3	結果と考察	72
4-3-1	ABジブロック及びABA トリブロック共重合体の第2 ビリアル係数。 $Z_{AB} = 0$ の場合	72
4-3-2	修正井戸形ポテンシャル	78
4-3-3	第3ビリアル係数と溶液の ニつのタイプの相分離	84
4-3-4	$Z_{AB}$ の影響	90
4-3-5	分子内 $Z_{AA}$ 、 $Z_{BB}$ の効果( $Z_{AB} = 0$ )	94

4-3-6	臨界状態での鎖のひろがり	97
4-4	まとめ	100
第5章 環状高分子のトポロジー的性質		101
5-1	はじめに	101
5-2	理論	102
5-2-1	理論の定式化	102
5-2-2	2次モーメントの計算	107
5-2-3	高次モーメントの計算	109
5-3	トポロジー分布関数	118
5-3-1	ばねセグメント模型の導入	118
5-3-2	分布関数 $P_c(w)$ の計算	123
5-3-3	連続フーリエ変換法	125
5-3-4	$P_c(w)$ についての考察	131
5-4	トポロジー効果による第2ビリアル係数	135
5-5	まとめ	137
結言		139
附録		143
引用文献		146

# 第1章 序論

## 1-1 研究の背景

高分子溶液の理論的研究は、Flory の排除体積効果の理論<sup>(1)</sup> が出されて以来大きな発展を遂げ、現在では二定数理論として確立されている<sup>(2)</sup>。しかしながら未解決な問題がいくつかある。

その一つに、ブロック共重合体の問題がある。ブロック共重合体は、現在、工業原料として多方面で利用されているにもかかわらず、系が複雑であるために、その理論的研究は、まだ充分とは言えない。稀薄溶液の性質は、濃厚溶液や固体の研究の基礎となるものであり、その理論的研究は特に重要であるが、まだ明らかにされていない点が多い。現在のところ鎖のひろがりに関しては、摂動計算<sup>(3),(4)</sup>、平均場の方法<sup>(5)</sup>、モンテカルロ法<sup>(6)</sup><sup>(8)</sup>による研究が発表されているが、ヒリアル係数については、摂動計算<sup>(9),(10)</sup>があるのみである。ブロック共重合体は、選択溶媒下で特に興味深い性質、分子内相分離や、分子内、分子間会合を示す。これらの現象を理解するためには、引力的な相互

作用を考慮にいれた上、何らかの近似により、むしろガリヤ、ビリアル係数を閉じた形で求めることが必要である。

もう一つの未解決の向題は、高分子鎖のトポロジエ的効果についてである。この向題は、高分子濃厚系のレオロジエの分野では、からみ合い効果として、その重要性が昔から指摘されている<sup>(11)</sup>。からみ合い効果とは、たとえ排除体積がない条件下でさえも、高分子鎖は、お互いを横切って運動することはできないということである。高分子鎖の運動が向題となる現象には必ず現われる効果である。この方面では最近の進歩は著しいものがある。一方、平衡系の性質でもトポロジエ的効果が重要な役割を果たす系がある。環状高分子(リングポリマー)がそれである。リングポリマーは、一旦切り離さない限り、つまり、自分又は他の鎖を横切らない限り、自分自身で結び目(knot)を作ることも、他の分子とリンク(link)を作ることもできない。このことは、トポロジエ的効果を考慮に入れない時に比べ、可能なコンフィギュレーションの数が減ることを意味しており、従って平衡系の性質に影響を及ぼす。現在のところ、平衡系でのトポロジエ的効果を取り扱った文献は、

そう多くはない。(12)~(16)

上に述べた二つの問題は、理論的研究の対象として、各々、独自のおもしろさを持って、いる上に、次のような点で互いに密接なつながりを持って、いる。トリブロック共重合体は、両端のブロックに選択的に貧な溶媒を用いると、稀薄溶液中では分子内会合を起し、リングを形成することができる。できたリングは、おそらく、単純な一重のリングではなく、結び目の数に分布を持つようなものである。このような系を取り扱うには、リングのトポロジ-的分類が必要であり、鎖のひろがりの計算に際しては、通常の排除体積効果の他に、「トポロジ-的排除体積効果」も考慮する必要が生じる。又、ガラス状高分子を両端に、ゴム状高分子を中央に持つトリブロック共重合体は、固体状態では、ガラス状部分が橋かけ点の役をし、網目構造を作る。このような系では、平衡状態においても、トポロジ-的効果が問題となる。

## 1-2 研究の概要

まず第2章では、ブロック共重合体の理論の出発点となる、ホモポリマーのひろがりの理論につ

いて述べる。ホモポリマー鎖の取り扱いには、前述のように、二定数理論として体系ができ上がっており、この理論体系の範囲内で、種々の近似理論が出されている。しかし、排除体積のパラメータ、 $z$ が、負になる領域まで取り扱った理論は、この章で示す理論だけである。ブロック共重合体は、引力的相互作用（負の排除体積効果）がある場合に特に興味深い性質を示すことは、すでに述べたとおりであり、その点から考え、この章の理論は重要である。

本章では、前章で導いたホモポリマーの理論をブロック共重合体に拡張し、 $AB$ ジブロック鎖及び、 $ABAB$ トリブロック鎖のひずかりを、三つの排除体積のパラメータ、 $z_{AA}$ 、 $z_{BB}$ 、 $z_{AB}$ の関数として計算する。この計算により、ブロック共重合体鎖の分子内相分離や、分子内会合のようすが明らかになった。しかしながら、近似の性質上、引力的な相互作用が、斥力的な相互作用と打ち消し合い、相分離や、会合のようすが、ぼやけてしまうという欠点があった。これを取り除くために、ホモポリマーの理論で用いられている均一膨張の仮定を、各ブロックごとに導入する方法を用いた計算を行った。

第4章では、第3章と同じブロック共重合体について、第2、第3ビリアル係数を、 $Z_{AA}$ 、 $Z_{BB}$ 、 $Z_{AB}$ の関数として計算する。この際、分子内相互作用の効果を導入するために、前章で述べた、ブロックごとに均一膨張の仮定を用いる方法を採用した。Aブロックに対する選択溶媒下では、ABジブロック鎖と、ABAトリブロック鎖では、第2、第3ビリアル係数の挙動に大きな相違があるが、これはポリマー間の二体ポテンシャルの形により説明することができた。又、分子間会合のようすが、ジブロックかトリブロックかによって、非常に異なることが明らかとなった。

第5章では、高分子鎖のトポロジ-的効果を扱う。2本の(knotを持たない)リングポリマー鎖のからみ合い状態を、ガウスのリンク係数(linking coefficient)で区別することにより、リングポリマー鎖の二体分布関数を求めた。その際、トポロジ-的相互作用の強さを表わすパラメータ、 $\xi$ を、新たに導入した。これは、通常の排除体積効果に現われるパラメータ、 $Z$ に対応するもので、両者の間には、形式的な類似性があることが明らかになった。又、第2ビリアル係数を、 $\xi$ の関数として計算した。

## 第2章 ホモポリマーの排除体積理論

### 2-1 はじめに

この章では、ホモポリマーの排除体積理論、特に負の領域での理論について述べる。排除体積の理論は現在では二定数理論体系として確立されており、この方法に沿って摂動計算及び、閉じた形を求めるための多くの近似理論が提出されている。<sup>(2)</sup> そこでは関心は専ら正の排除体積効果に注がれていた。しかし、ブロック共重合体を扱う場合には、理論は次の点を満たさねばならない。即ち、排除体積効果が大きい場合も取り扱え、負の排除体積に対しても有効であること、鎖の一次構造を取り入れることができること、である。これらの条件は、ブロック共重合体鎖に特有な性質を導き出そうとする場合当然必要であるが、それを満たす理論は限られている。

まず第2節では、二定数理論による排除体積効果の取り扱い方法を復習する。第3節では高分子鎖を回転楕円体とみなした倉田の排除体積の理論<sup>(17),(18)</sup>について述べる。この理論は負の排除体積に対し

ても成り立つ。他の理論との比較により、倉田理論が鎖の凝縮を扱うのに適していることを明らかにする。第4節では、前節の方法をブロック共重合体に応用する方法について述べる。

## 2-2 排除体積効果の二定数理論<sup>(2), (17)</sup>

高分子鎖のモデルとしてばねセグメント模型 (spring-beads model) を考える。このモデルでは、 $0, 1, \dots, n$  と番号が付けられた  $n+1$  個の同種のセグメントが、 $n$  個のばねにより連結されている。ばねの長さ  $l_i$  は、次式に示す Gauss 分布  $\tau(l_i)$  に従うものと仮定する。

$$\tau(l_i) = \left( \frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{3l_i^2}{2b^2} \right) \quad (2-1)$$

ここで  $b^2$  はばねの平均二乗長で、どのばねについても同じである。セグメント  $i$  と  $j$  の間の相互作用エネルギーを  $w_{ij}(l_{ij})$  で表わす。  $l_{ij}$  はセグメント  $i$  と  $j$  の間の距離である。セグメント対についての  $w_{ij}$  の加算性を仮定すると、一つの鎖の相互作用エネルギー  $W$  は、

$$W = \sum_{i < j} w_{ij}(\underline{r}_{ij}) \quad (2-2)$$

となる。セグメント間の3次以上のクラスタ積分の寄与を無視し(二体クラスタ近似)、 $w_{ij}$ が高分子鎖全体のひろがりに比べると、極く近距離でしか作用しないことを考慮して、 $w_{ij}$ が次式のように書けると仮定する。

$$w_{ij}(\underline{r}_{ij}) = \beta kT \delta(\underline{r}_{ij}) \quad (2-3)$$

ここで  $k$  は Boltzmann 定数、 $T$  は絶対温度、 $\delta$  は Dirac のデルタ関数、 $\beta$  はセグメント対の二体クラスタ積分で、

$$\beta = \int [1 - \exp(-w_{ij}(\underline{r}_{ij})/kT)] d\underline{r}_{ij} \quad (2-4)$$

で与えられる。 $\beta$  はセグメント間相互作用が平均して反発的な時は正、引力的な時は負、みかけ上打ち消し合う時は0である。 $\beta=0$ の状態は $\Theta$ 点と呼ばれる。

高分子鎖の末端間距離  $R$  を固定した時の分配関数  $Z(R)$  は、次式のように表わすことができる。

$$Z(R) = \int \delta(R - \sum_{i=1}^n \underline{r}_i) \prod_{i=1}^n \tau(\underline{r}_i) \exp[-\beta \sum_{i,j} \delta(\underline{r}_{ij})] d\underline{r}_1 \cdots d\underline{r}_n \quad (2-5)$$

従、て、 $R$  の分布関数、 $P(R)$  は次式で与えられる。

$$P(R) = Z(R) / \int Z(R) dR \quad (2-6)$$

(2-5)式で  $\beta=0$  の場合には、(2-6)式は容易に計算できて分布関数は Gauss 分布  $P_0(R)$  となる。

$$P_0(R) = \left( \frac{3}{2\pi \langle R^2 \rangle_0} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{3R^2}{2\langle R^2 \rangle_0} \right\} \quad (2-7a)$$

$$\langle R^2 \rangle_0 = n b^2 \quad (2-7b)$$

ガウスの  $0$  は、 $\beta=0$  即ち  $\odot$  点での量であることを示す。(2-5)式の指数関数を展開し、積分を行うと次の展開式が得られる。

$$Z(R) = P_0(R) - \beta \sum_{i,j} P_0(R, 0_{ij}) + \beta^2 \sum_{i,j} \sum_{k,l} P_0(R, 0_{ij}, 0_{kl}) - \cdots \quad (2-8)$$

ただし、 $P_0(R, 0_{ij})$ ,  $P_0(R, 0_{ij}, 0_{kl})$  等は多変数の Gauss 分布関数で、 $0_{ij}$  は  $\underline{r}_{ij} = 0$  を意味する。これらの関数の具体的な形は、Wang-Uhlenbeck-Fixman の定理<sup>(19), (20)</sup>により得られる。(2-8)式を(2-6)式に代入すると、

$R$  の分布関数に対し次式が得られる。

$$P(R) = P_0(R) + \beta \sum_{i,j} \{ P_0(R) P_0(O_{ij}) - P_0(R, O_{ij}) \} - \dots \quad (2-9)$$

末端間距離  $R$  の二乗平均  $\langle R^2 \rangle$  は、

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= \int R^2 P(R) dR \\ &= \langle R^2 \rangle_0 + \beta \sum_{i,j} \int R^2 \{ P_0(R) P_0(O_{ij}) - P_0(R, O_{ij}) \} dR - \dots \end{aligned} \quad (2-10)$$

と求まる。 $P_0(O_{ij})$ ,  $P_0(R, O_{ij})$  等に具体的な形を代入し積分を行い、 $n \gg 1$  の条件の下で総和を積分に置きかえて実行すると、末端間距離の膨張率  $\alpha_R$  に対し、次の摂動展開式が得られる。

$$\alpha_R^2 \equiv \langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_0 = 1 + c_1 Z - c_2 Z^2 + c_3 Z^3 - \dots \quad (2-11)$$

ここで  $Z$  は、

$$Z = \left( \frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \beta n^{1/2} \quad (2-12)$$

で定義される量で、排除体積のパラメータと呼ばれる。 $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  の値は、

$$C_1 = 1.333, \quad C_2 = 2.075, \quad C_3 = 6.459 \quad (2-13)$$

となる。  $C_1$  は寺本<sup>(21)</sup>により、  $C_2$  は Fixman<sup>(19)</sup>、  $C_3$  は山川<sup>(22)</sup>と田中により求められた。

鎖の回転半径  $S$  は次式で定義される。

$$S^2 = \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^n S_i^2 \quad (2-14)$$

ここで  $S_i$  は、鎖の重心と  $i$  番目のセグメントの間の距離である。平均二乗回転半径  $\langle S^2 \rangle$  の膨張率  $\alpha_s$  に対してと摂動計算がなされている。結果のみを記すと、

$$\alpha_s^2 \equiv \langle S^2 \rangle / \langle S^2 \rangle_0 = 1 + C'_1 Z - C'_2 Z^2 + \dots \quad (2-15)$$

となる。ここで

$$C'_1 = 1.276, \quad C'_2 = 2.082 \quad (2-16a)$$

$$\langle S^2 \rangle_0 = \frac{1}{6} n b^2 \quad (2-16b)$$

である。

摂動の高次項の係数を求めるのは非常に困難で

ある。したがって  $Z$  が大きい所での  $\alpha$  ( $R$  について  $\alpha$  について  $\alpha$  を問題にしない時には、このように書くことにする) の挙動を調べるには、何らかの近似を用い、 $\alpha$  を  $Z$  の閉じた形で求めることが望ましい。ここでは後の節での考察に便利なように、藤田に従い、<sup>(44)</sup>  $Z(R)$  に対する形式的に閉じた式を導いておく。(2-5)式を  $\beta$  について微分し、 $Z(R)$  で割ると、

$$\frac{1}{Z(R)} \cdot \frac{\partial Z(R)}{\partial \beta} = - \sum_{i < j} P(O_{ij} | R) \quad (2-17)$$

が得られる。両辺を 0 から  $\beta$  まで積分し、非摂動状態では  $Z(R) = P_0(R)$  を考慮すると、次式が得られる。

$$Z(R) = P_0(R) \exp \left[ - \frac{V(R)}{kT} \right] \quad (2-18a)$$

$$\frac{V(R)}{kT} = \sum_{i < j} \int_0^\beta P(O_{ij} | R) d\beta' \quad (2-18b)$$

ここで  $P(O_{ij} | R)$  は、相互作用  $\beta'$  ( $0 \leq \beta' \leq \beta$ ) により摂動を受けた条件付き分布関数である。平均回転半径に対しても同様の式を導くことができる。

$$Z(S) = P_0(S) \exp \left[ - \frac{V(S)}{kT} \right] \quad (2-19a)$$

$$\frac{V(S)}{kT} = \sum_{i < j} \int_0^\beta P(O_{ij} | S) d\beta' \quad (2-19b)$$

(2-19a) 式の  $P_0(S)$  は、 $P_0(R)$  が簡単な Gauss 分布になったのに対し、その正確な形は閉じた形で書くことができない。

### 2-3 $\beta < 0$ での $\alpha^2$ の理論

前節では、分配関数  $Z$  を形式的に閉じた形で求めたが、関数  $P(O_{ij} | R)$  又は  $P(O_{ij} | S)$  の具体的な形がわからなければ、更に計算を進めることは出来ない。そこでまずこれらの関数を、 $\beta = 0$  での関数に置きかえてみよう。即ち、次のように置く。

$$\frac{V(R)}{kT} = \beta \sum_{i < j} P_0(O_{ij} | R) \quad (2-20a)$$

$$\frac{V(S)}{kT} = \beta \sum_{i < j} P_0(O_{ij} | S) \quad (2-20b)$$

倉田は、高分子鎖を、セグメントが一様に分布した回転楕円体と考え、(2-20a)式に対し次の式を導いた。<sup>(17), (18)</sup>

$$g_1(r) \equiv \frac{V(R)}{kT} = 3c\alpha \left(r^2 + \frac{1}{3}\right)^{-1/2} \quad (2-21)$$

ここで  $c$  は定数、 $r^2 = R^2 / \langle R^2 \rangle_0$  と置いた。(2-21)式を(2-18a)式に代入すると、

$$Z(R) dR = \left(\frac{3}{2\pi \langle R^2 \rangle_0}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{3}{2}r^2 - g_1(r)\right\} \cdot 4\pi R^2 dR \quad (2-22)$$

が得られる。従って  $\alpha R^2$  は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \alpha R^2 &= \langle R^2 \rangle_0^{-1} \int R^2 Z(R) dR / \int Z(R) dR \\ &= \frac{\int_0^\infty r^4 \exp\left\{-\frac{3}{2}r^2 - g_1(r)\right\} dr}{\int_0^\infty r^2 \exp\left\{-\frac{3}{2}r^2 - g_1(r)\right\} dr} \end{aligned} \quad (2-23)$$

そこで Hermans と Overbeck に従い、<sup>(25)</sup>  $r^3 \exp\left\{-\frac{3}{2}r^2 - f(r)\right\}$  をその極大値のまわりのデルタ関数  $\delta(r - r^*)$  で

近似すると、 $\alpha_R^2 = (r^*)^2$  が得られる。即ち、

$$r - \frac{1}{r} = -\frac{1}{3} \frac{dg_1(r)}{dr}, \quad r = \alpha_R \quad (2-24)$$

となる。従って (2-21) 式を (2-24) 式に代入すると

$$\alpha_R^3 - \alpha_R = cZ (1 + 1/3 \alpha_R^2)^{-3/2} \quad (2-25)$$

を得る。

次に Fixman に従い、Flory の式を導こう。

Fixman によれば、<sup>(19)</sup>ポテンシャル  $V(S)$  が球対称ならば、(2-20b) 式は、次のように書ける。

$$g_2(S) \equiv \frac{V(S)}{kT} = C' Z S^{-3} \quad (2-26)$$

ここで  $C'$  は定数、 $S$  は鎖の回転半径、 $S^2 = S^2 / \langle S^2 \rangle_0$  である。 $P_0(S)$  を Gauss 分布

$$P_0(S) = \left( \frac{3}{2\pi \langle S^2 \rangle_0} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{3S^2}{2 \langle S^2 \rangle_0} \right\} \cdot 4\pi S^2 \quad (2-27)$$

で近似し、(2-26) 式とともに (2-19a) 式へ代入すると、

$$Z(S) dS = \left( \frac{3}{2\pi \langle S^2 \rangle_0} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{3}{2} S^2 - g_2(S) \right\} 4\pi S^2 dS \quad (2-28)$$

を得る。従、 $\alpha_s^2$  は、

$$\begin{aligned} \alpha_s^2 &= \langle S^2 \rangle_0^{-1} \int S^2 Z(S) dS / \int Z(S) dS \\ &= \frac{\int_0^\infty S^4 \exp \left\{ -\frac{3}{2} S^2 - g_2(S) \right\} dS}{\int_0^\infty S^2 \exp \left\{ -\frac{3}{2} S^2 - g_2(S) \right\} dS} \end{aligned} \quad (2-29)$$

となる。Hermans - Overbeck 近似を用いると、  
Flory の式<sup>(26)</sup>

$$\alpha^5 - \alpha^3 = C' Z \quad (2-30)$$

を得る。図 2-1 には、(2-25)式と(2-30)式の  $Z < 0$  の部分が表示してある。定数  $C$ 、 $C'$  は、各々  $\alpha_R$ 、 $\alpha_s$  の一次の摂動項と合うように、 $C = 2.053$ 、 $C' = 1.276$  と置いてある。(2-25)式では、 $Z < 0$  の全領域で  $\alpha^2$  が値を持つが、(2-30)式では、 $Z < -0.146$  では  $\alpha^2$  は定義されず、又、 $-0.146 < Z \leq 0$  では  $\alpha^2$  は  $Z$  の二価関数になっている。このような大きな相違がどうして起こるのかを次に考えて

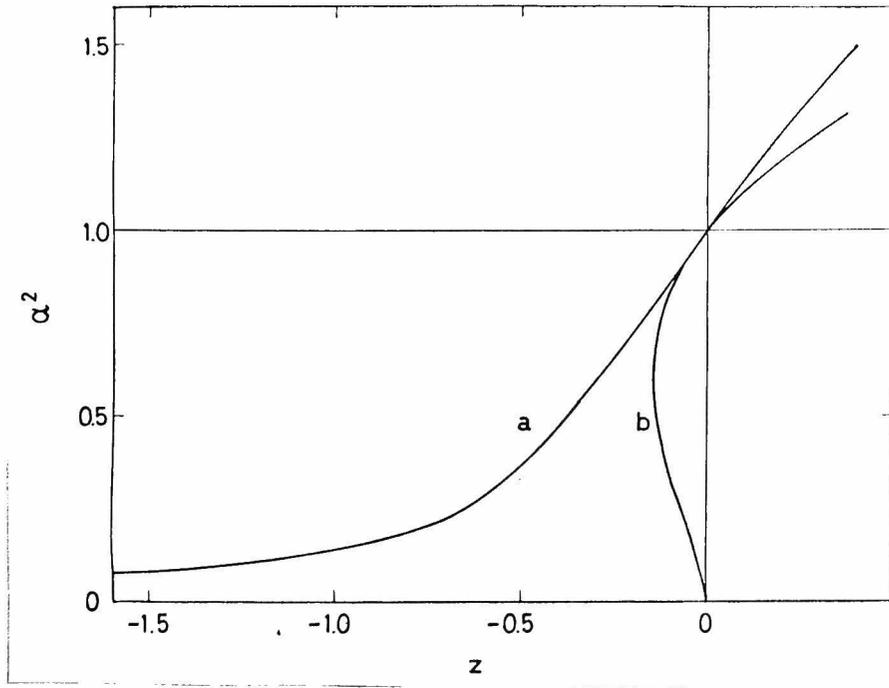


図 2-1  $z < 0$  での膨張率:

a, (2-25) 式; b, (2-30) 式

Kurata の式

みよう。

(2-24) 式の Hermans - Overbeek 近似を見ると、この式が関数  $r^3 \exp \left\{ -\frac{3}{2} r^2 - f(r) \right\}$  が極大を取る時の  $r$  の値と  $z$  ( $f(r)$  に含まれている) との関係を与えていることがわかる。一方  $R$  を固定した時の鎖の自由エネルギー  $-F(R)$  は、

$$F(R) = -kT \ln \left\{ 4\pi R^2 Z(R) \right\}$$

$$= \text{const} - \ln \left[ r^2 \exp \left[ -\frac{3}{2} r^2 - g_1(r) \right] \right] \quad (2-31)$$

と書けるから、Hermans-Overbeek 近似で求めた  $Z$  と  $\alpha_R$  の関係式は、 $Z$  と自由エネルギーが極値を取る時の  $r$  の値との関係式と、定性的には同じふるまいをすると考えてよい。倉田理論、Flory 理論に対する自由エネルギーは、各々次のように書ける。

$$F(r) \propto -2 \ln r + \frac{3}{2} r^2 + 6.16 Z \left( r^2 + \frac{1}{3} \right)^{-1/2} \quad (2-32a)$$

$$F(s) \propto -2 \ln s + \frac{3}{2} s^2 + 1.28 Z s^{-3} \quad (2-32b)$$

自由エネルギー  $F(r)$  は、 $r \approx 0$  では  $-\ln r$  の項、 $r \approx \infty$  では  $r^2$  の項により正の無限大となるので、 $Z$  の正負にかかわらず  $F(r)$  を最小とする  $r$  が存在することがわかる。言いかえれば、(2-25)式では、 $\alpha_R^2$  は  $Z$  の全領域で定義される。一方、Flory 理論では、 $g_2(s) \sim s^{-3}$  であることを考慮すると、 $Z > 0$  の場合、自由エネルギー  $F(s)$  は、 $s \approx 0$  では  $s^{-3}$  の項、 $s \approx \infty$  では  $s^2$  の項により正の無限大となるので、 $F(s)$  を最小にする  $s$  が存在するこ

とがわかる。しかし  $z < 0$  の場合には、 $\lambda \approx 0$  では  $\lambda^{-3}$  の項により  $F(\lambda)$  は負の無限大となるので、自由エネルギーは  $|z|$  の小さい時には極小、極大値を取る可能性はあっても、最小値は取れない。従って、Flory の式は  $z < 0$  で、図 2-1 に示したような挙動を示す。これはエネルギー関数  $g_2(\lambda) \sim \lambda^{-3}$  が、原点近くで  $\ln \lambda$  より強く発散するからだとと言える。この状況は、 $S$  の非摂動分布  $P_0(S)$  を Gauss 分布で近似せず、正しい分布を用いても改善されない。<sup>(27)</sup>  $P_0(S)$  の正しい分布は藤田らによれば、<sup>(28)</sup>  $\lambda$  が小さい時、

$$P_0(\lambda) = 18 \left( \frac{6}{\pi \langle S^4 \rangle_0} \right)^{1/2} \lambda^{-5/2} \exp\left(-\frac{9}{4\lambda}\right) (1 + O(\lambda)) \quad (2-33)$$

となる。従って原点近くでの自由エネルギーは、

$$F(\lambda) \approx \frac{5}{2} \ln \lambda + \frac{9}{4} \lambda^{-1} + \frac{3}{2} \lambda^2 + c' z \lambda^{-3} \quad (2-34)$$

と書けるが、一番強い発散はあいかわらず  $\lambda^{-3}$  の項であるから、状況は同じである。

$\lambda^2 = S^2 / \langle S^2 \rangle_0$  であることを思いおこすと、 $\lambda \approx 0$  ということは、すべてのセグメントが重心の近く

に集中していることを意味している。このような場合には、高分子鎖のひろがりかセグメント間距離のオーダーに近づくから、セグメント間相互作用をデルタ関数で近似するのは適切でなくなる。またこのような高密度の状態では、高次のクラスター積分の影響も考えなくてはならないだろう。つまり、高分子のひろがりも測る量として回転半径  $S$  を選ぶことは二定数理論の枠内で鎖の収縮を扱うためには適当でないということになる。実際、Ptitsynらが Flory 理論を用いて鎖の凝集を扱った時には、3体クラスター積分  $\beta_3$  を導入せねばならなかった。<sup>(29)</sup> Ptitsyn は  $\beta_3$  の自由エネルギーに対する寄与を、 $p\lambda^{-6}$  ( $p \propto \beta_3$ ) と仮定した。原点付近では  $\lambda^{-6}$  の方が  $\lambda^{-3}$  より強い発散をするので、 $p > 0$  とすれば自由エネルギー  $F(\lambda)$  は下に凸な関数となり、最小値を取ることが保証されるわけである。

図 2-2 には Ptitsyn の補正項  $p\lambda^{-6}$  を加えた場合の  $\alpha_s$  のふるまいを図示してある。  $p=0$  は Flory の式 (2-30) 式に帰着する。  $p=5 \times 10^{-3}$  では曲線に S 字型部分が現われるが、  $p=0.07$  では  $\alpha_s^2$  は  $S$  の一価関数となり、定性的には (2-25) 式と挙動が等しくなる。 Ptitsyn は S 字型部分では一次相転移が起こるとし、これを粒状タンパク質で見られる

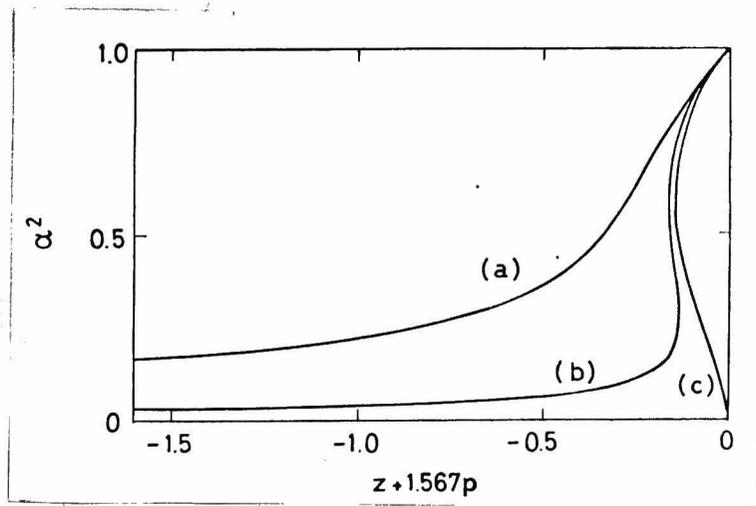


図 2-2 Pritsyn の理論 :

(a)  $p = 0.97$ ; (b)  $p = 5 \times 10^{-3}$ ; (c)  $p = 0$

coil - globule 転移に対応すると考えた。しかしながら  $p$  の値の選ぶ方には任意性がある上、ととと  $p$  はひろがりに回転半径を取、たための不備を修正するために導入されたわけだから Pritsyn の解釈には疑問が残る。一方、末端間距離  $R$  をひろがりの量に取った場合は、 $S$  を取った場合に起きたような問題は生じない。 $R = 0$  はセグメントが一点に集中することを意味するわけではないからである。

図 2-2 で  $S$  字型部分が現われた理由を自由エネルギーに基づいてもう少し詳しく見てみよう。図 2-3a には、 $p = 10^{-4}$  とした場合の自由エネルギーがい

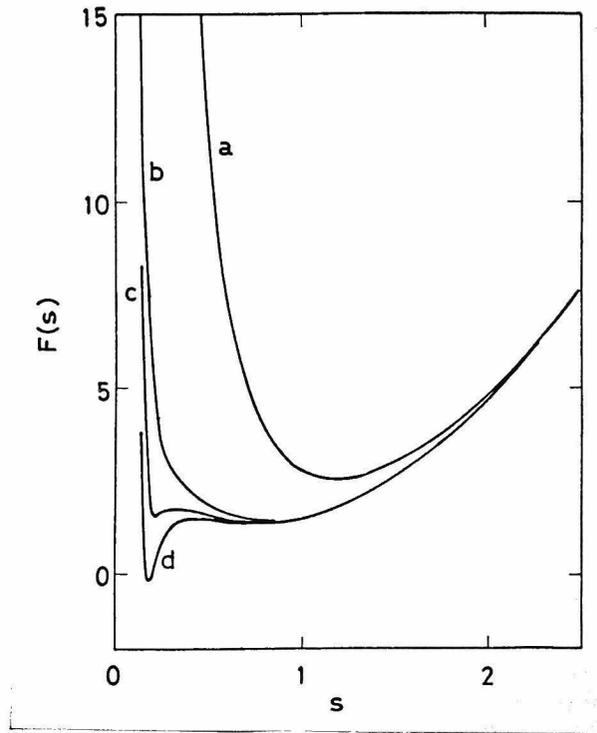


図 2-3 a Ptitsyn の自由エネルギー :

$p = 10^{-4}$ . a ;  $z = 1$ ; b ,  $z = 0$ ; c ,  $z = -0.02$ ;  
d ,  $z = -0.03$ .

くつかの  $z$  に対して図示してある。  $p = 10^{-4}$  は S 字  
型が出る条件を満たしている。予想されたように、  
 $z \leq 0$  の場合には自由エネルギーを極小とする 2  
つの回転半径の値  $\lambda_1^*$  ,  $\lambda_2^*$  が存在する。このよ  
うな場合、回転半径が  $\lambda$  を取る確率が  $e^{-F(\lambda)/kT}$  に  
比例することをおもひ起こすと、もし多数の高分子  
鎖から成る系を観察したならば、回転半径が

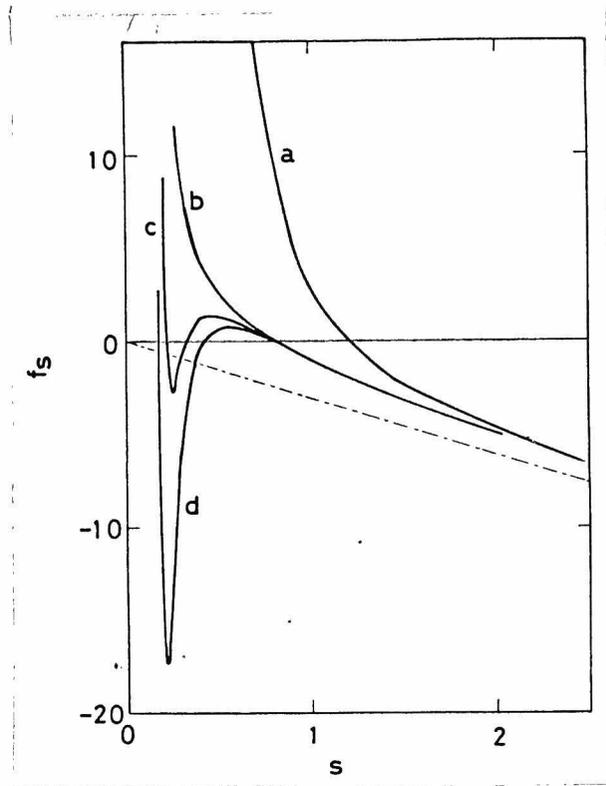


図 2-3 b カと回転半径の関係：

$\rho = 10^{-4}$ . a,  $z = 1$ ; b,  $z = 0$ ; c,  $z = -0.02$ ;  
d,  $z = -0.03$

$\Delta_1^*$  と  $\Delta_3^*$  の二つの“相”の混合物と見えるだろう。  
 図 2-3 b には自由エネルギー  $F(\Delta)$  の導関数  $-\frac{dF(\Delta)}{d\Delta}$ 、  
 即ち  $\Delta$  に共役な力  $f_\Delta$  を  $\Delta$  に対してプロットしてあ  
 る。 $f_\Delta$  は重心のまわりの半径  $\Delta$  の球面内にセグメ  
 ントを均一に閉じ込めようとした時に、この球面  
 から高分子が受ける内向き ( $f_\Delta > 0$ )、又は外向き  
 ( $f_\Delta < 0$ ) の平均の圧力である。束縛がない時は

$f_A = 0$  であるから、この図中では、 $A_1^*$ ,  $A_3^*$  は曲線が横軸を切る時の  $A$  の値である（曲線は横軸を3回切るが、中央の交点  $A_2^*$  は  $F(A)$  の極大に対応している）。

さて、楕円体ポテンシャルについてと同様の解析を試みよう。図 2-4 a, 図 2-4 b には、自由エネルギー  $F(r)$  と力  $f_r = -\frac{dF(r)}{dr}$  が図示してある。

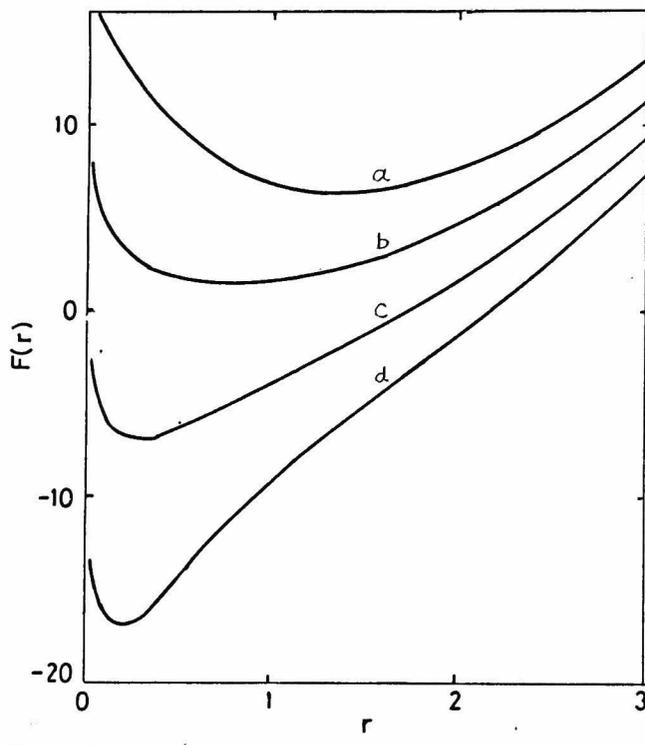


図 2-4 a 楕円体ポテンシャルに対する自由エネルギー： a,  $z=1$ ; b,  $z=0$ ; c,  $z=-1$ ; d,  $z=-2$

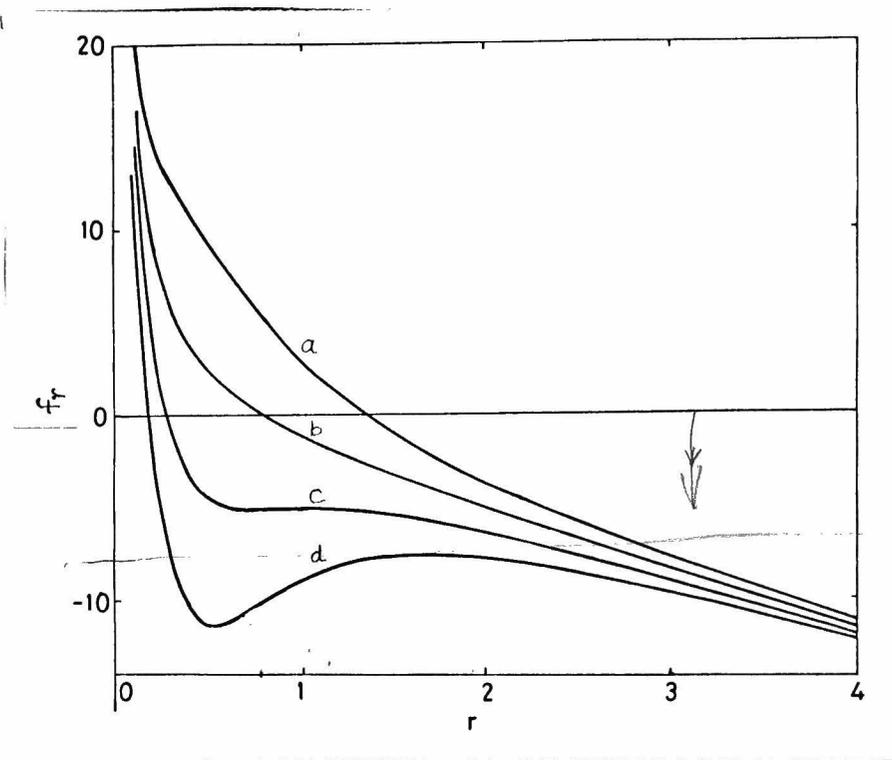


図 2-4 b カと末端間距離の関係：

a,  $z=1$ ; b,  $z=0$ ; c,  $z=-1$ ; d,  $z=-2$

ここで力  $f_r$  は末端間ベクトル  $R$  に共役な力ではなく、その絶対値  $R$  に共役な力である。従って、 $f_r$  は高分子鎖の一端を原点に固定し、もう一端を原点を中心とする半径  $r$  の球面に束縛した時に、末端がこの球面から受ける内向き ( $f_r > 0$ )、又は外向き ( $f_r < 0$ ) の平均の圧力である。図 2-3a の  $F(\lambda)$  と比べると、自由エネルギー  $F(r)$  は極小値を一つしか取らないことがわかる。これは、

(2-25) 式、又は図 2-1 より当然予想されることである。この場合にはとし多数の高分子鎖から成る系を観察したなら、それは、末端間距離が  $r^*$  ( $dF(r)/dr |_{r=r^*} = 0$ ) の“相”として見えるだろう。この状況は図 2-4 b で再現されている。即ち、束縛がない状態、 $f_r = 0$  では、どの曲線も  $r = r^*$  で 1 回だけ横軸と交わるだけである。しかし、もし末端間をある力で引っぱるとすると、 $\alpha < -1$  の曲線に対しては、適当な力  $f_r^*$  を選べば、曲線が直線  $f_r = f_r^*$  と 3 点  $r_1^*, r_2^*, r_3^*$  で交わるようにすることができる。このような場合、とし多数の高分子鎖から成る系を観察すれば、それは末端間距離が  $r_1^*$  と  $r_3^*$  の二つの“相”の混合物と見えるはずである。

以上をまとめると、力がかかっている時には楕円体ポテンシャルでは自由エネルギーは極小値を一つしか持たないが、Ptitoun のポテンシャルでは  $\alpha$  の選び方により、 $\alpha \leq 0$  とした時極小値を二つ持つ。どちらの場合にと、 $\alpha < 0$  の時、鎖を膨張させる方向に力をかけると、自由エネルギーは、二つの極小値を持つ。この鎖を膨張させる力は、一本の高分子鎖内に、相互作用が反発的な別種の鎖を組み込むことにより実現できる。ブロック共重合体では、一本の鎖中に  $\alpha > 0$  と  $\alpha < 0$  の鎖を

組み込むことにより、自由エネルギーに極小値が二つ出現する。

## 2-4 Bragg - Williams 近似

ブロック共重合体鎖のコンフォメーションを取り扱う時には、鎖の一次構造、即ち、ジブロック鎖であるのかトリブロック鎖なのか、ということと、ブロックの分率を考慮しなくてはならない。この条件を満たすポテンシャル  $V(R)$  を、倉田に従い求めよう。<sup>(17)</sup> このポテンシャルに対する  $\alpha R$  の理論は (2-25) 式と数値的にほとんど同じ結果を与えることが知られている。

末端間距離  $R$  を固定した時の多変数 Gauss 分布を次式

$$P_0(O_{ij}, \dots, O_{pq} | R) \equiv P_0(R, O_{ij}, \dots, O_{pq}) / P_0(R) \quad (2-35)$$

で定義すると、(2-8) 式は次のように書ける。

$$Z(R) = P_0(R) \left\{ 1 - \beta \sum_{i < j} P_0(O_{ij} | R) + \beta^2 \sum_{\substack{i < j \\ i < k}} \sum_{k < l} P_0(O_{ij}, O_{kl} | R) - \dots \right\} \quad (2-36)$$

$\underline{R}$  を固定した時の重心のまわりのセグメントの 4 体分布関数を  $P_0(\underline{s}_i, \underline{s}_j, \underline{s}_k, \underline{s}_l | \underline{R})$  で表わすと、セグメント対  $ij$  と  $kl$  の二重接触の確率は、

$$P_0(O_{ij}, O_{kl} | \underline{R}) = \int \left\{ \delta(\underline{s}_i - \underline{A}^{(1)}) \delta(\underline{s}_j - \underline{A}^{(1)}) \delta(\underline{s}_k - \underline{A}^{(2)}) \delta(\underline{s}_l - \underline{A}^{(2)}) \right. \\ \left. \times P_0(\underline{s}_i, \underline{s}_j, \underline{s}_k, \underline{s}_l | \underline{R}) d\underline{s}_i d\underline{s}_j d\underline{s}_k d\underline{s}_l \right\} d\underline{A}^{(1)} d\underline{A}^{(2)} \quad (2-37)$$

と書ける。4 体分布関数に対し、Bragg Williams 流の近似

$$P_0(\underline{s}_i, \underline{s}_j, \underline{s}_k, \underline{s}_l | \underline{R}) = P_0(\underline{s}_i | \underline{R}) P_0(\underline{s}_j | \underline{R}) P_0(\underline{s}_k | \underline{R}) P_0(\underline{s}_l | \underline{R}) \quad (2-38)$$

を採用すると、(2-37) 式は次のように書きかえられる。

$$P_0(O_{ij}, O_{kl} | \underline{R}) = \left\{ \int P_{0i}(\underline{A}^{(1)} | \underline{R}) P_{0j}(\underline{A}^{(1)} | \underline{R}) d\underline{A}^{(1)} \right\} \\ \times \left\{ \int P_{0k}(\underline{A}^{(2)} | \underline{R}) P_{0l}(\underline{A}^{(2)} | \underline{R}) d\underline{A}^{(2)} \right\} \quad (2-39)$$

重心のまわりのセグメント分布  $P_0(\underline{S}_i | R)$  の形は、セグメントの番号  $i$  に依存する。従って、 $\underline{S}_i = \underline{S}^{(i)}$  とする際、 $i$  を  $P_0$  の添字に残し  $P_{0i}(\underline{S}^{(i)} | R)$  と書いた。 (2-39) 式より、

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{i < j \\ i < k}} \sum_{k < l} P_0(O_{ij}, O_{kl} | R) &= \frac{1}{2!} \sum_{i < j} \sum_{k < l} P_0(O_{ij}, O_{kl} | R) \\ &= \frac{1}{2!} \left\{ \sum_{i < j} \int P_{0i}(\underline{S} | R) P_{0j}(\underline{S} | R) d\underline{S} \right\}^2 \end{aligned} \quad (2-40)$$

が導かれる。2! は条件  $i < k$  をはずしたための処置である。まったく同様な処理を (2-36) 式のすべての展開項について行くと、

$$Z(R) = P_0(R) \exp \left\{ -V(R)/kT \right\} \quad (2-41a)$$

$$V(R)/kT = \beta \sum_{i < j} \int P_{0i}(\underline{S} | R) P_{0j}(\underline{S} | R) d\underline{S} \quad (2-41b)$$

が得られる。セグメント分布  $P_{0i}(\underline{S} | R)$  は、Wang-Uhlenbeck-Fixman の定理により具体的形が次のように与えられる。

$$P_{oi}(A|R) = \left( \frac{3}{2\pi(nb^2/12)} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{Li^2}{2(nb^2/12)} \right) \quad (2-42a)$$

$$\underline{L}i = \underline{A} + \frac{n-2i}{2n} \underline{R} \quad (2-42b)$$

(2-41b)式に(2-42a)式を代入し、 $\underline{A}$ についての積分を行くと、

$$f(r) \equiv V(R)/kT = 6^{3/2} Z \int_0^1 (1-u) \exp(-9r^2 u^2) du$$

$$= 3 \left( \frac{2\pi}{3} \right)^{1/2} Z \left[ \frac{1}{r} \Phi(3r) - \frac{1}{3\sqrt{\pi} r^2} \{ 1 - \exp(-9r^2) \} \right]$$

(2-43a)

$$\Phi(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^r \exp(-t^2) dt \quad (2-43b)$$

が得られる。ここで  $u \equiv (j-i)/n$  と置いた。

(2-23)式より、

$$\alpha_R^3 = \frac{\int_0^\infty r^4 \exp\left\{ -\frac{3}{2} r^2 - f(r) \right\} dr}{\int_0^\infty r^2 \exp\left\{ -\frac{3}{2} r^2 - f(r) \right\} dr} \quad (2-44)$$

が得られる。Hermans-Overbeek近似を用いると、

$$\alpha_R^3 - \alpha_R = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/2} Z \left[ \bar{\Phi}(3\alpha_R) - \frac{2}{3\sqrt{\pi}\alpha_R} \{1 - \exp(-9\alpha_R^2)\} \right] \quad (2-45)$$

となる。この式の漸近挙動は、

$$\alpha_R^3 = 1.447 Z \quad (\alpha_R \gg 1) \quad (2-46a)$$

$$\alpha_R^2 = \frac{0.136}{|Z|} + \frac{0.0851}{|Z|^2} + \dots \quad (\alpha_R < 0.3) \quad (2-46b)$$

である。近似の性質からわかるように、この理論ではセグメントの空間的な相関は無視されているが、鎖の一次構造は(2-41b)式のポテンシャルの形を見てわかるように保存されている。

図2-5には、Hermans-Overbeek近似を用いて導いた(2-45)式を点線で、(2-44)式を直接数値積分した結果を実線で示してある。数値積分の結果は表2-1にまとめてある。実線の $Z > 0$ での挙動は、

$$\alpha_R^3 = 1 + 1.41 Z \quad (Z > 0) \quad (2-47)$$

で表わすことができる。この式は(2-45)式とほ

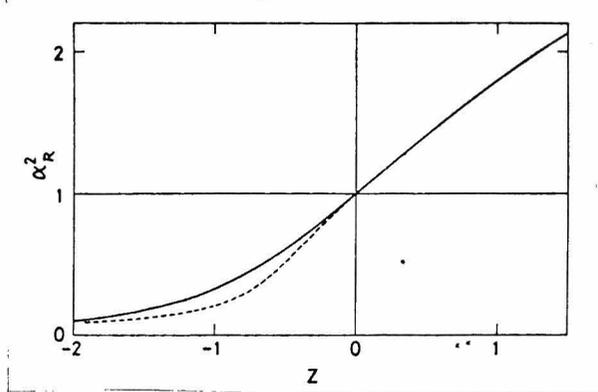


図 2-5 末端間距離の膨張率  $\alpha_R$  :  
 実線は (2-44) 式の数値積分、点線  
 は Hermans - Overbeek 近似, (2-45) 式

表 2-1 膨張率  $\alpha_R$  の数値積分の結果

$z$	$\alpha_R^2$	$z$	$\alpha_R^2$
-10	0.0146	0.25	1.209
-8	0.0186	0.5	1.414
-6	0.0258	0.75	1.609
-5	0.0319	1	1.795
-4	0.0418	1.25	1.971
-3	0.0610	1.5	2.138
-2.5	0.0794	1.75	2.299
-2	0.1126	2	2.453
-1.75	0.1403	2.5	2.747
-1.5	0.1810	3	3.024
-1.25	0.2411	4	3.540
-1	0.3286	5	4.018
-0.75	0.4502	6	4.469
-0.5	0.6078	8	5.306
-0.25	0.7952	10	6.081

ほとんど区別がつかない。従って、 $z > 0$  では、  
Hermans-Overbeek 近似が非常によく成り立っている  
と言える。(2-43a)式の  $f(r)$  は、 $r \approx 0$  では次の  
ように展開できる。

$$f(r) = 3\sqrt{6}z \left\{ 1 - \frac{3}{2}r^2 + O(r^4) \right\} \quad (2-48)$$

$z$  が大きな負の値を取る時には、(2-44)式の積分  
は、 $r \approx 0$  の領域で決定されるから、(2-48)式を用  
いると、

$$\begin{aligned} \alpha_R^2 &= \frac{\int_0^\infty r^4 \exp\left[-\frac{3}{2}r^2(1-3\sqrt{6}z)\right] dr}{\int_0^\infty r^2 \exp\left[-\frac{3}{2}r^2(1-3\sqrt{6}z)\right] dr} \\ &= (1-3\sqrt{6}z)^{-1} \approx 0.136/(-z) \quad (2-49) \end{aligned}$$

となる。この式を(2-46b)式と比較すると、 $z \ll -1$   
でも Hermans-Overbeek 近似が良く成り立つことが  
わかる。一方  $z \approx -1$  では両者の違いは著しい。  
 $z \approx -1$  の状態では、自由エネルギーの極小位置  
よりも  $r$  の大きい側に、負の曲率が現われる(こ  
れは、図2-4aと同じ状況である)。従って、(2-  
44)式の積分には極小付近の寄与の他に  $r$  がとっ

と大きい部分での寄与と効いてくる。このため、数値積分の結果は、Hermans-Overbeek 近似よりも大き目に出てくる。極小値の谷が深く、なるほど  $r$  の大きな部分からの寄与は、相対的に小さくなるから、再び Hermans-Overbeek 近似が有効に働く。前節でも述べたように、ブロック共重合体の場合にはこのような状況はもっと強調され、更には極小値が二つ現われさえするわけであるから、 $\alpha_R^2$  の評価に Hermans-Overbeek 近似を使う場合には十分な注意がいる。 $-1 \leq z \leq -10$  では図 2-6 からわかるように、数値計算の結果は次式でうまく表わすことができる。

$$\alpha_R^2 = \frac{1}{3} |z|^{-3/2} \quad (2-50)$$

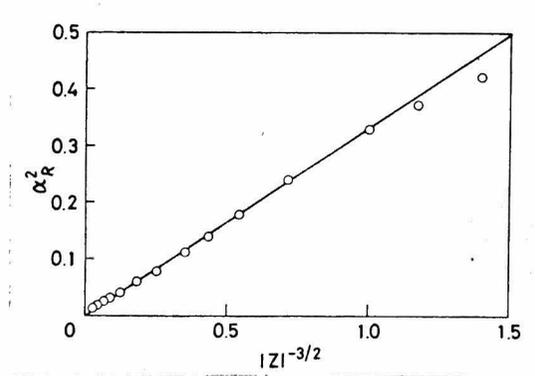


図 2-6 (2-50) 式の確認

この式は凝縮状態での高分子鎖の末端間距離の二乗平均  $\langle R^2 \rangle$  が、 $n$  のかなり広い範囲にわたり、 $n^{1/2}$  に比例することを意味している。

Zimm と Stockmayer のランダム分岐鎖の理論によると、<sup>(30)</sup> 高度に分岐が進んだ鎖の回転半径の二乗平均  $\langle S^2 \rangle$  は漸近的に  $n^{1/2}$  に比例する。

$$\begin{aligned} \langle S^2 \rangle &= g(n b^2/6) \approx (3\pi/4\lambda n)^{1/2} (n b^2/6) \\ &\propto n^{1/2} \quad (2-51) \end{aligned}$$

ここで  $g$  は、分岐により、回転半径がどれだけ小さくなっただかを示す割合である。 $\lambda n$  は、一本の高分子鎖中の平均的分岐点の数である。ただし、分岐点は4官能性としてある。(2-51)式は、(2-46b)式と同じ  $n$  依存性を示している。セグメント間の引力的な相互作用による接触は、鎖のひらかりに対しランダム分岐鎖中の分岐点と同じような働きをすると考えると、二つの式の類似性は納得がいく。

## 2-5 まとめ

この章では排除体積が真の領域での理論的取り

扱い方法を検討し、次の点を明らかにした。二定  
数理論のわく内で鎖の収縮を扱うには、鎖のひろ  
がり測る量として末端間距離 $R$ を用いなくては  
ならない。負の排除体積効果が働く時、鎖は、  
 $\langle R^2 \rangle \propto n^{1/4}$  で特徴づけられる、コンパクトな凝  
縮状態を取る。鎖がコイル状態から凝縮状態に転  
移する領域では、Hermans-Overbeek 近似は誤差が  
大きい。

## 第3章 ブロック共重合体鎖のひろがり

### 3-1 はじめに

前章では、ブロック共重合体に適用できる排除体積の理論を導き、排除体積のパラメータ $\chi$ が、正から負に変化すると、鎖はコイル状態から凝縮状態へと転移することを明らかにした。

同様な転移は、ブロック共重合体鎖にも見られる。例えば、Edwards は、セグメント間相互作用 $w_{AA}$ 、 $w_{BB}$ が引力的で、 $w_{AB}$ が斥力的な時、 $AB$ ジブロック鎖は収縮し、啞鈴形のコンフォメーションを取ることを示した。<sup>(5)</sup>一方、田中ら<sup>(6)</sup>、Bendlerら<sup>(8)</sup>は、 $w_{AA}=w_{BB}=0$ の場合についてモンテカルロ計算を行い、 $w_{AB}$ が引力的な時には、 $AB$ ジブロック鎖は、対称的な凝集状態を取ることを示した。Bendlerらは、ジブロック鎖のコンフォメーション転移に重要なのは引力的相互作用による鎖の収縮であって、反発的な $w_{AB}$ によるセグリゲーションではないと結論している。又、 $w_{AA}$ 、 $w_{BB}$ の効果の方が、 $w_{AB}$ の効果より大きいと述べている。

一方、ABAトリブロック鎖の場合には、 $w_{AB}$  の効果はより重要となり<sup>(31)</sup>、 $w_{AA}$ 相互作用は、ブロック内とブロック間に分けられる。従って $w_{AA}$ が引力的だと、ABAトリブロック鎖は、リングを形成することが可能である。

この章では、ABジブロック及びABAトリブロック鎖の末端間距離の膨張率 $\alpha$ を、三つの排除体積のパラメータ $z_{AA}$ 、 $z_{BB}$ 、 $z_{AB}$ の関数として求める。まず第2節では、第2章で Bragg-Williams 近似を用いて導いた $\alpha$ の理論を、ブロック共重合体鎖に拡張する。この理論により、ブロック共重合体鎖に特有ないくつかのコンフォメーションが明らかになるが、近似の性質上、引力的相互作用と、斥力的相互作用が分子内である程度打ち消し合うために、ブロック共重合体鎖の持つ不均一性がぼやけてしまうという欠点があった。この欠点を取り除くため、第3節では、ホモポリマーの理論で用いられる均一膨張の仮定を、各ブロック鎖ごとに導入し、計算を行った。

### 3-2 非摂動鎖による計算

#### 3-2-1 理論の定式化

平均長  $b$  の  $n$  個のばねと、 $n+1$  個のセグメントから成る共重合体鎖を考える。セグメント  $i$  と  $j$  の間の相互作用エネルギーを  $w_{ij}(r_{ij})$  とすると、(2-3) 式にならって次のように書くことができる。

$$w_{ij}(r_{ij}) = \beta_{ij} kT \delta(r_{ij}) \quad (3-1)$$

ここで、 $\beta_{ij}$  はセグメントペア  $ij$  に対する二体クラスター積分である。オ2章4節の方法に従い、セグメントの多体分布関数を一体分布関数の積で近似すると、ブロック共重合体鎖の末端間距離  $R$  を固定した時の分配関数は次式で与えられる。

$$Z(R) = P_0(R) \exp \left[ -V(R)/kT \right] \quad (3-2a)$$

$$V(R)/kT = \sum_{i < j} \beta_{ij} \int P_{0i}(\underline{\Delta} | R) P_{0j}(\underline{\Delta} | R) d\underline{\Delta} \quad (3-2b)$$

この式は、ホモポリマーの場合の (2-42a)、(2-42b) 式に対応する。(3-2b) 式では、二体クラスター積分が、添字  $ij$  を伴い総和記号の中にはいっていることに注意する。セグメント分布  $P_{0i}(\underline{\Delta} | R)$  は、(2-42) 式で与えられている。添字の  $0$  が示すように、 $P_{0i}(\underline{\Delta} | R)$  は非振動鎖に対する

るセグメント分布である。(2-42a)式を用いると、(3-2b)式の積分は次のようになる。

$$K(\xi, \eta, r) \equiv 6^{-3/2} \left( \frac{3}{2\pi n b^2} \right)^{-3/2} \int P_{0i}(\underline{\xi} | \underline{R}) P_{0j}(\underline{\eta} | \underline{R}) d\underline{\xi}$$

$$= \exp \left[ -9(\eta - \xi)^2 r^2 \right] \quad (3-3a)$$

ここで、

$$r^2 \equiv R^2 / n b^2 \quad (3-3b)$$

$$\xi \equiv i/n, \quad \eta \equiv j/n \quad (3-3c)$$

と置いた。

$$Z(\xi, \eta) = \left( \frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \beta_{ij} n^{1/2} \quad (3-4)$$

と置き、 $i, j$  についての総和を積分に置きかえ  
ると、

$$f(r) \equiv \frac{V(\underline{R})}{kT} = 6^{3/2} \int_0^1 \int_{\xi}^1 Z(\xi, \eta) K(\xi, \eta, r) d\xi d\eta$$

$$(3-5a)$$

$$= 6^{3/2} \int_0^1 \int_u^1 Z(u, \eta) \exp(-qr^2 u^2) du d\eta \quad (3-5b)$$

$$u \equiv \eta - \xi \quad (3-5c)$$

を得る。

各ブロックのセグメント数の比が、 $t_A$ 、 $t_B$ 、 $1 - t_A - t_B$  であるトリブロック鎖 ABA を考える。この場合 (3-5a) 式の積分は、図 3-1a に示された 6 個の領域での積分に分解される。(3-5c) 式の変数変換により、積分領域は図 3-1b のようになる。図 3-1b の三角形の領域での積分は容易に行うことができ、次式で与えられる。

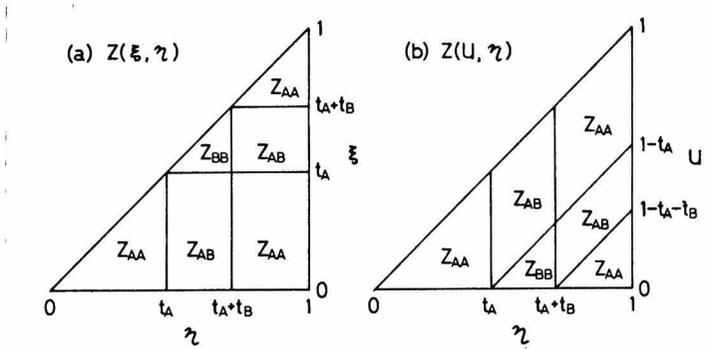


図 3-1 トリブロック鎖 ABA に対する  $Z(\xi, \eta)$ ,  $Z(u, \eta)$  の割り振り方：A ブロックの割合は  $t_A$ 、B ブロック、 $t_B$ 、もう一つの A ブロックが  $1 - t_A - t_B$  である。

$$\begin{aligned}
 I(t; r) &= 6^{3/2} \int_0^t \int_{t'+u}^{t'+t} \exp(-9u^2 r^2) du d\eta \\
 &= (6\pi)^{1/2} \frac{t}{r} \operatorname{erf}(3tr) + \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \frac{1}{r^2} [\exp(-9t^2 r^2) - 1]
 \end{aligned}
 \tag{3-6a}$$

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-y^2) dy
 \tag{3-6b}$$

図 3-1b の平行四辺形の領域での積分は、 $I(t; r)$  の組み合わせで表わすことができ、 $f(r)$  は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 f(r) &= Z_{AA} [ I(t_A; r) + I(1-t_A-t_B; r) + I(1; r) \\
 &\quad - I(t_A+t_B; r) - I(1-t_A; r) + I(t_B; r) ] \\
 &\quad + Z_{BB} I(t_B; r) + Z_{AB} [ I(t_A+t_B; r) \\
 &\quad + I(1-t_A; r) - I(t_A; r) - 2I(t_B; r) \\
 &\quad - I(1-t_A-t_B; r) ]
 \end{aligned}
 \tag{3-7}$$

従って、ブロック共重合体鎖の末端間距離の膨張率  $\alpha$  は、次式で与えられる。

$$\alpha^2 = \frac{\int_0^{\infty} r^4 \exp\left[-\frac{3}{2}r^2 - f(r)\right] dr}{\int_0^{\infty} r^2 \exp\left[-\frac{3}{2}r^2 - f(r)\right] dr} \quad (3-8)$$

数値積分は Gauss の方法を用いて行った。

### 3-2-2 $Z_{AA} = Z_{BB} = 0$ の場合

この節では、A セグメントと B セグメントの比率が等しいブロック共重合体を扱う。従って、ジブロック鎖では、 $t_A = t_B = 0.5$ 、トリブロック鎖では、 $t_A = 0.25$ 、 $t_B = 0.5$  と置く。(3-8) 式の数値積分の結果を図 3-2、図 3-3 に示す。ここでは、

$$Z_{AA} = Z_{BB} = m Z_{AB} \quad (3-9)$$

と置いてあるので、今の場合は、 $m = 0$  に相当する。 $m = 1$  は、ホモポリマーに対応する。

図 3-2、図 3-3 を見ると、 $Z_{AB} > 0$  の領域では、 $m = 0$  の曲線はホモポリマーの曲線と異なっていることがわかる。この領域では、 $\alpha$  と  $Z_{AB}$  の関係

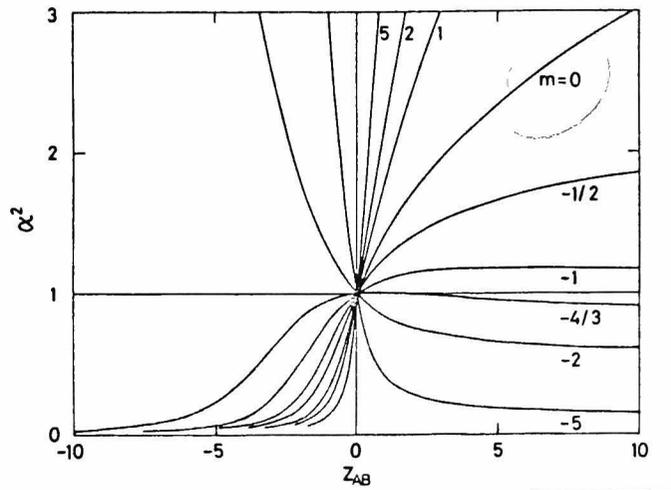


図 3-2 AB ジブブロック鎖の膨張率  $\alpha$  :

$$t_A = t_B = 0.5, \quad z_{AA} = z_{BB} = m z_{AB}$$

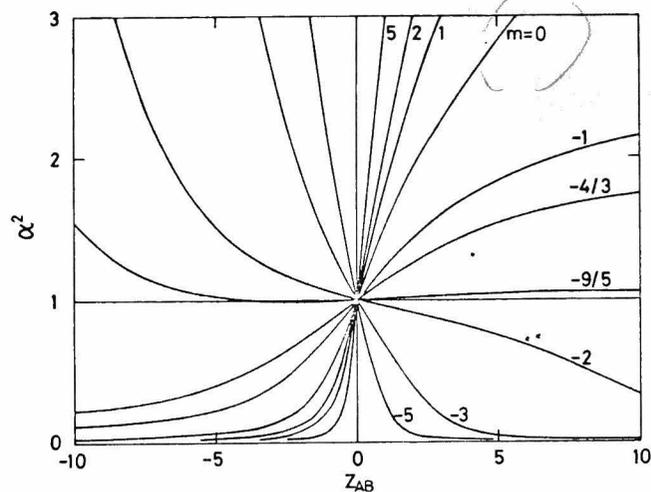


図 3-3 ABA トリブブロック鎖の膨張率  $\alpha$  :

$$t_A = 0.25, \quad t_B = 0.5, \quad z_{AA} = z_{BB} = m z_{AB}$$

は、次の式によって表わすことができる。

$$\alpha^4 - \alpha^2 = C Z_{AB} \quad (3-10)$$

Cは定数で、ジブロック鎖では0.615、トリブ  
ロック鎖では1.030である。(3-10)式は、 $\alpha^2 \propto$   
 $Z_{AB}^{1/2}$ を意味する。これは、ホモポリマーの場合に  
比べて、 $\alpha$ のZ依存性が弱いことを示している。

(3-10)式は次のようにして導くことができる。  
(3-6a)式は、 $tx > 0.8$ の時、次のように書ける。

$$I(t; r) = (6\pi)^{1/2} \left[ \frac{t}{r} - \frac{1}{3\sqrt{\pi} r^2} \right] \quad (3-11)$$

従って、エネルギー関数 $f(r)$ はジブロック鎖の  
場合には、

$$f(r) = Z_{AB} \left[ I(1; r) - 2I(0.5; r) \right] = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} Z_{AB} r^{-2} \quad (3-12)$$

と書ける。 $I(1; r)$ と $I(0.5; r)$ 中の $r^{-1}$ の項は  
丁度打ち消し合い、(3-12)式では $r^{-2}$ の項しか現  
われない。トリブロックの場合でも $r^{-2}$ の項のみ  
が残り、係数が(3-12)式の2倍になる。今考えて  
いる鎖域は転移鎖域ではないので、Hermans-

Overbeek 近似<sup>(25)</sup> が有効である。(3-12)式と、(2-24)式を用いると(3-10)式が得られる。

一方、 $Z_{AB} < 0$  の領域では、 $\alpha^2$  は(2-50)式と同じ挙動を示す。このことから、ブロック共重合体鎖の凝縮状態でのコンフォメーションは、ホモポリマーのそれと同様であると考えられる。以上の結果は、定性的に田中ら<sup>(6)</sup>の結果に一致する。ただし、田中らの $\alpha^2$ の結果は、ここで得られた結果に比べ $Z$ に対する依存性が小さい。

### 3-2-3 ブロック共重合体鎖の

#### 「セグリゲーション」について

$m = 2, 5$  のように  $m$  が大きい場合を考えよう。 $Z_{AB} > 0$  ならば、 $Z_{AA}, Z_{BB} > 0$  であるから、この領域での  $\alpha$  の挙動は、 $r \gg 1$  での  $f(r)$  により決まる。or  $f(3tX) = 1$ 、 $\exp(-9t^2x^2) = 0$  と置くと、ジブロック鎖については  $f(r)$  は次のように書ける。

$$f(r) = (6\pi)^{1/2} (t_A Z_{AA} + t_B Z_{BB}) r^{-1} + O(r^{-2}) \quad (3-13)$$

この式は  $m$  が大きい程、良く成り立っている。

Fox - Flory の関係式<sup>(26)</sup>によれば、ブロック共

重合体鎖の固有粘度 $[\eta]$ は次式のようになる。

$$[\eta] = \Phi b^3 n^{1/2} \alpha^3$$

$$= \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/2} \Phi b^3 \left[ t_A z_{AA} n^{1/2} + t_B z_{BB} n^{1/2} \right] \quad (3-15)$$

ここで、 $\Phi$ は粘度定数である。同様にして、各ブロック鎖 $K$ ( $=A$ 又は $B$ )の固有粘度 $[\eta]_K$ は次のように書ける。

$$[\eta]_K = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/2} \Phi b^3 (t_K n)^{1/2} z_K \quad (3-16a)$$

ここで、

$$z_K = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{3/2} \beta_{KK} (t_K n)^{1/2} = t_K^{1/2} z_{KK} \quad (3-16b)$$

である。(3-15)、(3-16a、b)式より、

$$[\eta] = [\eta]_A + [\eta]_B \quad (3-17)$$

が得られる。この関係式は、Dondosらが「セグリゲーション」を定義するのに用いた式である。<sup>(32)</sup>  
この意味でのセグリゲーションは、Aブロックと

B ブロックの斥力によるのではなく、両ブロック鎖の膨張に起因していると言える。

$Z_{AB} < 0$  の領域では、鎖はホモポリマーと同様な凝縮状態にあると考えられる。

### 3-2-4 ジブロック鎖の凝縮啞鈴形態

$m = -1$  の場合については、既に述べたように Edwards が扱っている。図 3-2 には、この他に、負の  $m$  の値として、 $m = -1/2$ 、 $-4/3$ 、 $-2$ 、 $-5$  の場合が示してある。これらの場合、 $Z_{AB}$  が 1 又は 2 付近で、鎖は、Gauss 鎖から、新しいコンフォメーションへと変化する。この状態では、 $\alpha^2$  は  $Z_{AB}$  に対して非常に弱い依存性しか示さないのが特徴的である。 $Z_{AB}$  が正、従って、 $Z_{AA}$ 、 $Z_{BB}$  が負の領域では、かなり広い範囲にわたって  $\alpha^2$  の値は実質上変化せず、末端間距離の二乗平均は、 $\langle R^2 \rangle \propto n^{1-\varepsilon}$  と書くことができる。ここで  $\varepsilon$  は、 $m = -1$  では 0.005、 $m = -2$  では 0.06、 $m = -5$  では 0.12 である。

この独特なコンフォメーションの原因は次のように説明される。関数  $I(t; r)$  は、 $r \ll 1$  の時には、

$$I(t; r) = 3\sqrt{6} t^2 \left[ 1 - \frac{3}{2} t^2 r^2 + O(t^4 r^4) \right] \quad (3-18)$$

$xt > 0.8$  の時は、(3-11)式のように書けるから、これらの式を(3-9)式と共に(3-7)式に代入すると次式が得られる。

$$f(r) = 3 \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} z_{AB} \left\{ \left(1 - \frac{21}{8} r^2\right) + m \left(1 - \frac{3}{8} r^2\right) \right\} \quad (r \ll 1) \quad (3-19a)$$

$$f(r) = (6\pi)^{1/2} z_{AB} \left\{ \frac{1}{3\sqrt{\pi} r^2} + m \left( \frac{1}{r} - \frac{2}{3\sqrt{\pi} r^2} \right) \right\} \quad (r > 1) \quad (3-19b)$$

こゝで、右辺の第1項は、AB接触による寄与、第2項の $m$ に比例する部分はAAとBB接触による寄与である。これらの式から次の結果が得られる。

$$f(0) = 1.84 z_{AB}, \quad f(1) = -0.54 z_{AB}, \quad f(\infty) = 0 \quad (m = -1/2)$$

$$f(0) = 0, \quad f(1) = -1.89 z_{AB}, \quad f(\infty) = 0 \quad (m = -1)$$

$$f(0) = -3.67 z_{AB}, \quad f(1) = -4.60 z_{AB}, \quad f(\infty) = 0 \quad (m = -2)$$

$$f(0) = -7.35 z_{AB}, \quad f(1) = -7.31 z_{AB}, \quad f(\infty) = 0 \quad (m = -3)$$

(3-20)

$Z_{AB} > 0$  ならば、最初の三つの関数は  $r = 1$  近くで極小値を取ることがわかる。4番目の関数も、 $r = 0$  で曲率が負であるから、 $r$  の小さな所で極小値を取ることがわかる。エネルギー関数  $f(r)$  がこのような形をしているために、鎖は膨張することも収縮することもできずに、ある一定の  $\alpha$  を取ることになる。膨張を妨げているのは同種セグメント間の引力であり、収縮を妨げているのは異種セグメント間の反発である。反発の項は、(3-19a)式の係数  $21/8$  からわかるように、引力の項に比べ原点付近に局在している。又、(3-19a)から、原点での曲率が正になるのは、 $m < -7$  の場合であることがわかる。このように、AB接触による反発を抑えるには、非常に大きなAA、BB間の引力をもってこなくてはならない。以上の観点からこの独特なコンフォメーションは、凝集啞鈴形のコンフォメーションであると考えることができ。

図3-2を見ると、 $Z_{AB} < 0$ 、即ち、 $Z_{AA}, Z_{BB} > 0$  の領域では、曲線は、二つのグループに分けられることがわかる。 $m = -2, -5$  の二つの曲線は、 $|Z_{AB}|$ が増加するとかなり急激に増加する。残りの  $m = -4/3, -1, -1/2$  の曲線は、 $|Z_{AB}|$ が大きい場合には、ホモポリマーと同様、(2-50)式のような

挙動を示す。二つのグループの境界は、 $m$ が $-1.5$ の付近にあるように思われる。

摂動計算によれば、今考えているジブブロック鎖の膨張率 $\alpha$ は、 $Z_{AB}=0$ の近くでは次のように展開される。

$$\alpha^2 = 1 + \frac{4}{3} \left\{ (\sqrt{2} - 1 + m) / \sqrt{2} \right\} Z_{AB} + \dots \quad (3-21)$$

この式によれば、 $m = 1 - \sqrt{2} = -0.414$ が上記の意味での境界になると考えられる。このような不一致は、セグメントの空間的な相関を無視した、(3-2b)の近似を用いている限り避けられない。

### 3-2-5 トリブブロック鎖の両末端ブロックの会合と反発

図3-3にはトリブブロック鎖の $\alpha^2$ の結果が示してある。 $m = -2, -3, -5$ に対する曲線は、 $Z_{AB} > 0$ 、即ち、 $Z_{AA}, Z_{BB} < 0$ の場合には鎖が凝縮していることを示している。これは同じ条件下で、ジブブロック鎖が凝縮啞鈴形態を取っていたのとは比べると、著しく異なっている。トリブブロック鎖の凝縮は、両端のAブロックが分子内で会合し、リング

状コンフォメーションを取るために起こったと考えられる。

この状況をもっとはっきりと見るために、Hermans-Overbeek 近似<sup>(25)</sup>を用いてトリブロック鎖の $\alpha^2$ を計算した。その結果を図3-4に示す。 $m = -2$ の曲線は三つの部分から成っていて、 $|Z_{AB}| \geq 5$ では、 $\alpha^2$ は $Z_{AB}$ の3価の関数となっている。従ってこの領域では、自由エネルギーは二つの極小を持つことがわかる( $\alpha^2$ の三つの値のうち、中央の値

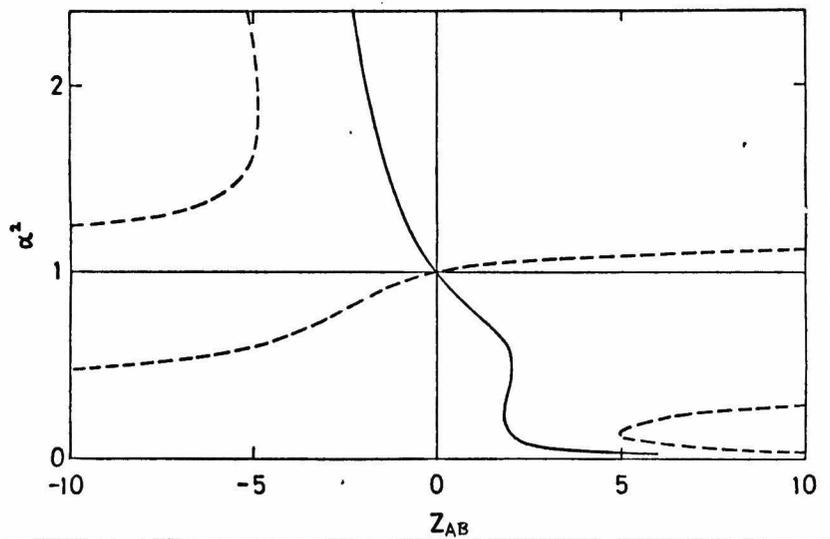


図 3-4 Hermans-Overbeek 近似によるトリブ  
ロック鎖の $\alpha^2$ :  $t_A = 0.25$ ,  $t_B = 0.5$ ;  $Z_{AA} = Z_{BB} =$   
 $m Z_{AB}$ ; 実線は  $m = -3$ , 点線は  $m = -2$ .

が自由エネルギーの極大に、他の二つが極小に対応している)。  $Z_{AB} > 5$  の領域での右下の極小は引力的な  $A/A$  相互作用のために両端の  $A$  ブロックが分子内会合する方がエネルギー的に有利であることを示している。  $Z_{AB} < -5$  の領域での左上の極小は、斥力的な  $A/A$  相互作用のために両端の  $A$  ブロックが離れた方がエネルギー的に有利であることを示している。鎖の両末端間距離は、二つの極小の間をゆらいでいる。どちらの極小が優位であるかは、図 3-3 の数値積分の結果から判断できる。なぜなら、 $\alpha^2$  の数値積分の結果は末端間距離のゆらぎの二乗平均を与えているからである。  $m = -3$  の曲線は、自由エネルギーの極小が  $Z_{AB} \approx 1.9$  付近で急激に 0 側に移ることを示している。従ってこの点で鎖は直線状からリング状に転移することがわかる。

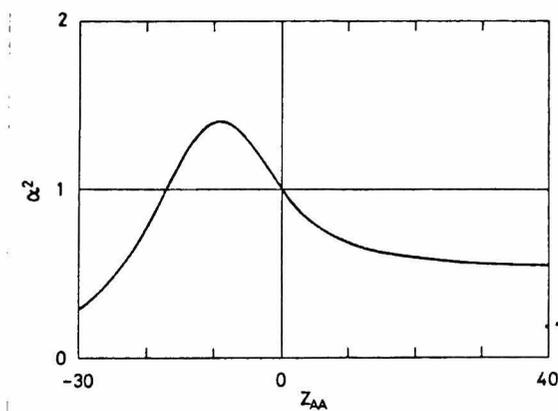


図 3-5 トリブロック鎖の  $\alpha^2$  :

$$t_A = 0.25, t_B = 0.5$$

$$Z_{AA} = -Z_{BB}, Z_{AB} = 0$$

図 3-5 には、トリブロック鎖の  $\alpha^2$  の数値計算の結果が示してある。ここで、 $t_A = 0.25$ 、 $t_B = 0.5$  又、 $Z_{AA} = -Z_{BB}$ 、 $Z_{AB} = 0$  と置いてある。両端の A ブロックの会合と反発のようすが現われているが、横軸の  $Z_{AA}$  の目盛は他の図に比べかなり大きい。これは、相互作用  $Z_{AA}$  と  $Z_{BB}$  が互いに打ち消し合ってしまうからである。等セグメント比のジブロック鎖の場合には、 $Z_{AA} = -Z_{BB}$ 、 $Z_{AB} = 0$  と置くと、エネルギー関数は完全に打ち消し合い、 $\alpha^2$  は恒等的に 1 となってしまう。このような不合理は、相互作用ポテンシャル (3-2b) 式を改良することにより解決できる。次節でこの改良を行う。

### 3-3 摂動鎖による計算

#### 3-3-1 理論の定式化

前節で用いた相互作用ポテンシャル (3-2b) 式には、二つの近似が含まれている。一つは、セグメント分布の空間的な相関が無視されていること、もう一つは、セグメント分布関数に非摂動鎖の分布関数を用いていることである。この節では後者の近似を改良する。

ブロック共重合体鎖の各ブロック鎖が受ける振動は、ブロック内とブロック外の振動に分けられる。3-2-2'で見たように、後者に比べ前者のが効果が大きいので、まず、ブロック内の振動のみを受けた鎖を考える。この振動によりブロック  $B_p$  ( $p=1, 2, 3$ ) を構成するボンドは、Gauss 性を保ったまま、その長さが  $\alpha_p$  倍に変化したと仮定する。即ちブロック  $B_p$  中のボンドベクトル  $\underline{r}$  の分布関数を次のように書く。

$$\tau(\underline{r}) = (3/2\pi\alpha_p^2 b^2)^{3/2} \exp(-3r^2/2\alpha_p^2 b^2) \quad (3-22)$$

$\alpha_p$  には、ブロック  $B_p$  と等価なホモポリマー鎖の膨張率を用いる。次にこの振動鎖のセグメント分布関数を用いて、ブロック間相互作用を求める。

以上の考え方に従うと、末端間距離  $\underline{R}$  を固定した時の分配関数は次のように書ける。

$$Z(\underline{R}) = P(\underline{R}) \exp[-V(\underline{R})/kT] \quad (3-23a)$$

$$V(\underline{R})/kT = \sum_{i < j} \beta_{ij} \int P_i(\underline{\Delta}|\underline{R}) P_j(\underline{\Delta}|\underline{R}) d\underline{\Delta} \quad (3-23b)$$

これらの式の形は次の点を除き (3-2a, b) 式と全く

同形である。相違点は、(3-23a, b) 式中の分布関数  $P(\underline{R})$ 、 $P_i(\underline{\Delta} | \underline{R})$ 、 $P_j(\underline{\Delta} | \underline{R})$  が、振動を受けた鎖の分布関数であること、及び、総和は、異なるブロックに属する  $i, j$  について行うことである。平均ボンド長  $\langle b^2 \rangle$  を次式で定義する。

$$\langle b^2 \rangle = b^2 \sum_{p=1}^3 \alpha_p^2 (f_p - f_{p-1}) \quad (3-24a)$$

ここで

$$f_p = \sum_{q=1}^p n_q / n \equiv \sum_{q=1}^p t_q \quad (3-24b)$$

と置いた。  $n_q$  は、ブロック  $B_q$  中のセグメント数である。従って、 $\sum_{q=1}^3 n_q = n$ 、 $f_0 \equiv 0$ 。末端間距離  $\underline{R}$  に対する分布関数  $P(\underline{R})$  は、

$$P(\underline{R}) = \left( \frac{3}{2\pi n \langle b^2 \rangle} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{3 R^2}{2 n \langle b^2 \rangle} \right) \quad (3-25)$$

で与えられる。条件付き分布関数  $P_i(\underline{\Delta} | \underline{R})$  は、

$$P_i(\underline{\Delta} | \underline{R}) = \left( \frac{3}{2\pi n \langle b^2 \rangle} \right)^{3/2} n^{3/2} |C_i|^{-3/2} \times \exp \left[ - \frac{3}{2 \langle b^2 \rangle |C_i|} \left\{ n \Delta^2 - 2 C_{12}(i) \underline{\Delta} \cdot \underline{R} + \left( C_{11}(i) - \frac{|C_i|}{n} \right) R^2 \right\} \right] \quad (3-26a)$$

$i$  が  $p$  番目のブロックに属する時は、

$$C_{11}(i) = \frac{nb^2}{3\langle b^2 \rangle} \left[ \sum_{g=1}^{p-1} \alpha_g^2 (f_g^3 - f_{g-1}^3) + \sum_{g=p+1}^3 \alpha_g^2 \{ (f_g - 1)^3 - (f_{g-1} - 1)^3 \} + \alpha_p^2 \{ \xi^3 - (\xi - 1)^3 + (f_p - 1)^3 - f_{p-1}^3 \} \right] \quad (3-26b)$$

$$C_{12}(i) = \frac{nb^2}{2\langle b^2 \rangle} \left[ \sum_{g=1}^{p-1} \alpha_g^2 (f_g^2 - f_{g-1}^2) + \sum_{g=p+1}^3 \alpha_g^2 \{ (f_g - 1)^2 - (f_{g-1} - 1)^2 \} + \alpha_p^2 \{ \xi^2 - (\xi - 1)^2 + (f_p - 1)^2 - f_{p-1}^2 \} \right] \quad (3-26c)$$

$$|C_i| = n C_{11}(i) - \{ C_{12}(i) \}^2 \quad (3-26d)$$

ここで  $\xi \equiv i/n$  と置いた。(3-26a)式を(3-23b)式に代入し、 $n$  についての積分を行うと、次式が得られる。

$$f(r) \equiv V(R)/kT$$

$$= \int_0^1 \int_0^1 d\xi d\eta Z(\xi, \eta) \langle \alpha^2 \rangle^{3/2} \{E(x) + E(y)\}^{-3/2} \\ \times \exp\left[-\frac{3}{2} F(\xi, \eta) r^2\right] \quad (3-27a)$$

$$i = z'', \quad \eta \equiv j/n, \quad r^2 \equiv R^2/nb^2$$

$$\langle \alpha^2 \rangle = \langle b^2 \rangle / b^2 \quad (3-27b)$$

$$E_{11}(\xi) = \langle \alpha^2 \rangle C_{11}(i)/n, \quad E_{12}(\xi) = \langle \alpha^2 \rangle C_{12}(i)/n \quad (3-27c)$$

$$E(\xi) = \langle \alpha^2 \rangle E_{11}(\xi) - \{E_{12}(\xi)\}^2 \quad (3-27d)$$

$$F(\xi, \eta) = \left\{ E_{11}(\xi)/E(\xi) + E_{11}(\eta)/E(\eta) - 2/\langle \alpha^2 \rangle \right\} \\ - \langle \alpha^2 \rangle^{-1} \left\{ E_{12}(\xi)/E(\xi) - E_{12}(\eta)/E(\eta) \right\}^2 / \left\{ 1/E(\xi) + 1/E(\eta) \right\} \quad (3-27e)$$

各ブロックのセグメント比が、 $t_A, t_B, t_A' (= 1 - t_A - t_B)$  のトリブロック鎖を考える。この場合、(3-27a) 式の積分は、図 3-1 で示した長方形の領域で行う。末端間距離の膨張率  $\alpha$  は次式で与えられる。

$$\alpha^2 = \langle R^2 \rangle / nb^2$$

$$= \frac{\int_0^\infty r^4 \exp\left[-\frac{3}{2\langle\alpha^2\rangle} r^2 - f(r)\right] dr}{\int_0^\infty r^2 \exp\left[-\frac{3}{2\langle\alpha^2\rangle} r^2 - f(r)\right] dr} \quad (3-28)$$

ブロック間相互作用がない時は  $f(r) = 0$  であるから、 $\alpha^2 = \langle\alpha^2\rangle$  となる。

ブロックの膨張率  $\alpha_p$  は、ホモポリマーの膨張率  $\alpha(z)$  を用いて、次のように書くことができる。

$$\alpha_p = \alpha(z_p), \quad z_p = (n_p/n)^{1/2}, \quad z_{pp} = t_p^{1/2} z_{pp} \\ p = A, B, A' \quad (3-29)$$

ここで  $z_p$  は  $p$  番目のブロックの排除体積パラメータである。ここでは  $\alpha(z)$  に対し第2章で求めた結果を用いる。即ち  $z > 0$  に対しては、

$$\alpha(z) = (1 + 1.41z)^{1/3} \quad (z \geq 0) \quad (3-30)$$

$z \leq 0$  に対しては、第2章に示した値に3次のスプライン補間を適用した値を用いる。

(3-27a)、(3-28)式の積分は、Gaussの方法を用い数値積分を行った。

### 3-3-2 結果と考察

図 3-6 には、等ブロック比の AB ジブブロック鎖について、 $\alpha^2$  の計算結果を示した。ここで  $Z_{BB} = -Z_{AA}$ 、 $Z_{AB} = C Z_{AA}$  とし、種々の C に対し、 $\alpha^2$  を  $Z_{AA}$  に対しプロットしてある。 $\alpha_A^2 = 2\langle R_A^2 \rangle / nb^2$ 、 $\alpha_B^2 = 2\langle R_B^2 \rangle / nb^2$  と置く。この場合、 $Z_{AB} = 0$  ならば、一般的に、

$$\alpha^2 = (\alpha_A^2 + \alpha_B^2) / 2 \quad (3-31)$$

が成り立つ。相互作用が打ち消し合ってしまう場合には、3-2-5 節で見たように、 $\alpha^2$  は恒等的に 1、

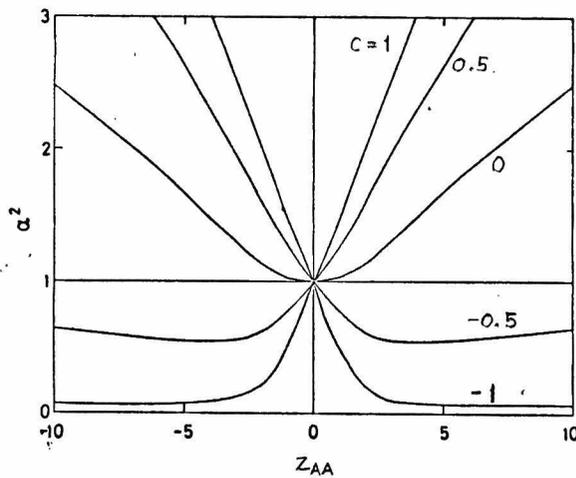


図 3-6 ジブブロック鎖の  $\alpha^2$  :

$$t_A = t_B = 0.5 ; Z_{BB} = -Z_{AA} , Z_{AB} = C Z_{AA}$$

になってしまったが、ここでは、(3-31)式が成り立っている。

$C < 0$ 、 $Z_{AA} > 0$  の場合には、膨張傾向にある A ブロックは、引力的な AB 相互作用により、収縮傾向にある B ブロックに引きつけられていたため  $C = 0$  の時より収縮していると考えられる。又 B ブロックについては  $C = 0$  の時より膨張していると考えられる。 $Z_{AA}$  が大きくなると、A 鎖は更に膨張するので、AB 接触の確率が減少する。このため A ブロックは B ブロックの影響をあまり受けないうちになり、鎖全体は膨張する。

非摂動状態では、A、B 両ブロック鎖は同じ大きさで、 $nb^2/2$  を持っているので、 $C = a$  と  $C = -a$  の曲線は、縦軸に関して対称となる。

図 3-7 には、ABA トリブロック鎖についての計算結果を示した。ここでは、 $t_A = 0.25$ 、 $t_B = 0.5$  としてある。 $Z_{BB} = -Z_{AA}$ 、 $Z_{AB} = CZ_{AA}$  として、種々の  $C$  に対し、 $\alpha^2$  を  $Z_{AA}$  に対しプロットしてある。図 3-6 と比べると、 $Z_{AA} > 0$  の領域ではお互いに良く似ているが、 $Z_{AA} < 0$  の領域では非常に異なっている。 $C = -0.5$ 、 $0$ 、 $0.5$  の曲線は、 $Z_{AA}$  を負にすると鎖が凝縮することを示している。これは両端の A ブロックが分子内会合し、リングを形成

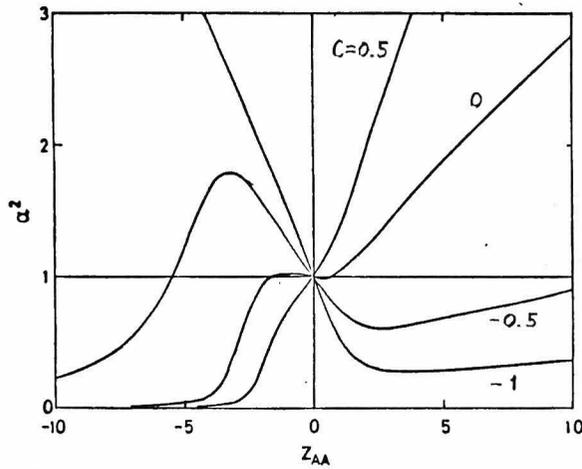


図 3-7 トリブロック鎖の  $\alpha^2$

$$t_A = 0.25, t_B = 0.5; Z_{BB} = -Z_{AA}, Z_{AB} = CZ_{AA}$$

したことを示している。Cを-0.5から-1に変化させると、リング形成は起こらなくなる。これは、斥力的なBB及びAB相互作用により両端のAブロックが遠くに隔てられてしまったため、AA接触の確率が非常に小さくなったからだと考えられる。リング形成が起こるか起こらないかの境界は、 $-1 < C < -0.5$ の極く狭い領域にあり、相互作用の微妙な変化により高分子鎖は直線からリング状へと転移的にコンフォメーションを変えることがわかる。

### 3-4 まとめ

ジブロック鎖 AB については次のことがわかった。異種セグメント間の斥力により分子内相分離が起こるのは、A、B 両ブロックが収縮している場合のみである。他の場合には、AB 接触の確率が小さいので、斥力は有効に働かず相分離は起きない。

トリブロック鎖 ABA については次のことがわかった。相互作用  $w_{AA}$  が引力的な場合には両端の A ブロックの分子内会合によりリング形態を取りることが可能である。この場合、自由エネルギーには極小が二つ現われることから、直線状とリング状のコンフォメーションが混在していることがわかる。

---

## 第4章 ブロック共重合体の分子間相互作用

### 4-1 はじめに

前章では、ブロック共重合体鎖が一次構造やセグメント間相互作用の違いにより、種々のコンフォメーションを取ることが明らかになった。この章では目を転じ、ブロック共重合体鎖の分子間相互作用が、一次構造やセグメント間相互作用のようすにより、どのように変化するかを調べる。

固体中ではブロック共重合体は種々のマイクロドメイン構造をつくることはよく知られている<sup>(33)</sup>。この構造は、鎖の一次構造やセグメント間相互作用、更には固体をつくる際の履歴にも依存する。高分子溶液の相分離は、溶質分子が溶媒分子に比べ非常に大きいため、一般にかなり低濃度でおこる。したがって、低次の浸透圧のビリアル係数のいくつかを求めることにより、ブロック共重合体溶液の相分離について議論することが可能である。

本章では、第2、第3ビリアル係数を ABジブロック鎖と ABAトリブロック鎖について求め、それをもとに溶液の相分離について議論する。

## 4-2 理論の定式化

### 4-2-1 第2ビリアル係数

セグメントの並び方の決まっている共重合体の浸透圧の第2ビリアル係数  $A_2$  は、次のように書くことができる(2).

$$A_2 = \frac{NA}{2M^2} \int \{1 - \exp(-V(\underline{S}_{12})/kT)\} d\underline{S}_{12} \quad (4-1a)$$

$$\frac{V(\underline{S}_{12})}{kT} = \sum_{k_1=1}^n \sum_{k_2=1}^n \beta_{k_1 k_2} \int P_{k_1}(\underline{S}) P_{k_2}(\underline{S} - \underline{S}_{12}) d\underline{S} \quad (4-1b)$$

ここで  $NA$  はアボガドロ数,  $M$  は共重合体の分子量,  $n$  は一本鎖中のセグメント数,  $\underline{S}_{12}$  は分子1と2の幾何学的重心の間の距離である。(4-1b)式中の  $P_{k_1}(\underline{S})$  は分子1の  $k_1$  番目のセグメントが, 分子1の重心から距離  $\underline{S}$  の点にある確率,  $P_{k_2}(\underline{S} - \underline{S}_{12})$  は分子2の  $k_2$  番目のセグメントが, 上と同じ場所, 即ち分子2の重心から  $\underline{S} - \underline{S}_{12}$  の点にある確率,  $\beta_{k_1 k_2}$  はセグメント  $k_1$  と  $k_2$  の接触に対応する二体クラスタ積分である。したがって,  $V(\underline{S}_{12})$  は分子間距離が  $\underline{S}_{12}$  の時の平均の分子間相互作用と

考えることができる。ここで分子内相互作用の影響は、(4-14)式の  $P_{k_1}$  と  $P_{k_2}$  の中に含めてある。

いくつかのブロック鎖  $B_p$  ( $p=1, 2, \dots, N$ ) から成るブロック共重合体を考えよう。  $p$  番目のブロック鎖中のセグメントの数を  $n_p$  とすると、  $n = n_1 + n_2 + \dots + n_N$  である。簡単のために、各セグメントを結んでいるばねの長さはどのブロックでも、平均二乗長が  $l^2$  の Gauss 分布に従うと仮定する。したがって、すべてのセグメント間相互作用が消失する仮想的状態においては、各ブロック  $B_p$  の末端間距離も Gauss 分布し、その二乗平均長は  $l^2 n_p$  で与えられる。しかし、通常の溶媒中ではブロック  $B_p$  の末端間距離の二乗平均は、セグメント間相互作用（排除体積効果）のために、  $\alpha_p^2 l^2 n_p$  のように変化を受ける。係数  $\alpha_p$  は溶媒条件やブロック共重合体の一次構造 ( $n_1, n_2, \dots, n_N$ ) により、1より大きくなったり小さくなったりする。ここでは簡単のために  $\alpha_p$  をブロック  $B_p$  の線型膨張率と呼ぶことにする。

分子内相互作用は、ブロック内とブロック外の二つに分けて考えることができる。共重合体中のブロックの数  $N$  が2又は3のように小さい場合は、前章で見たように、鎖のコンフォメーションに

大きな影響を与えるのはブロック内相互作用であって、ブロック間相互作用は二次的な効果しか持たない<sup>(6),(8)</sup>。したがって次の二つの仮定をする:

(A) 各ブロックの膨張率  $\alpha_p$  は、ブロック内相互作用のみにより決まる。

更にホモポリマー鎖の統計で用いられる均一膨張の仮定に従い

(B) 膨張  $\alpha_p$  はブロック  $B_p$  の中で均一におこる。

この二つの仮定により、ブロック  $B_p$  中のボンドベクトル  $\underline{r}_i$  の分布関数は次のように書ける。

$$\tau(\underline{r}_i) = (3/2\pi\alpha_p^2\ell^2)^{3/2} \exp(-3r_i^2/2\alpha_p^2\ell^2) \quad (4-2)$$

したがって  $k$  番目のセグメントと共重合体鎖の重心の間の距離  $\underline{S}$  に対する分布関数  $P_k(\underline{S})$  は次のようになる。

$$P_k(\underline{S}) = (3/2\pi\langle S_k^2 \rangle)^{3/2} \exp(-3S^2/2\langle S_k^2 \rangle) \quad (4-3)$$

ここで  $\langle S_k^2 \rangle$  は  $k$  番目のセグメントの重心からの距離の二乗平均で、次式で表される。

$$\langle S_k^2 \rangle = \ell^2 \sum_{p=1}^N \left\{ \alpha_p^2 \sum_{\ell=m_p-1}^{m_p-1} \phi_{k\ell}^2 \right\} \quad (4-4a)$$

$$\phi_{kl} = H(k-l) + l/n - 1 \quad (4-4b)$$

ここで

$$m_p = n_1 + n_2 + \dots + n_p \quad (\text{したがって } m_N = n) \quad (4-5)$$

$H(k-l)$  は次式で定義されるステップ関数である。

$$\begin{aligned} H(k-l) &= 1 & 1 \leq l \leq k-1 \\ &= 0 & k \leq l \leq n-1 \end{aligned} \quad (4-6)$$

(4-3) 式を (4-1a) 式へ代入し、 $\underline{S}$  についての積分を行うと球対称のポテンシャルが得られる。即ち

$$\begin{aligned} V(\underline{S}_{12})/kT &= 3^{3/2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N Z_{pq} \int_{f_{p-1}}^{f_p} dx \int_{f_{q-1}}^{f_q} dy \\ &\times [C(x) + C(y)]^{-3/2} \exp\{-\eta S_{12}^2 / 2 [C(x) + C(y)] n b^2\} \end{aligned} \quad (4-7)$$

ここで

$$x = k_1/n, \quad y = k_2/n \quad (4-8a)$$

$$t_p = n_p/n, \quad f_p = t_1 + t_2 + \cdots + t_p \quad (4-8b)$$

$$C(x) = 3 \langle S_{k_1}^2 \rangle / n l^2, \quad C(y) = 3 \langle S_{k_2}^2 \rangle / n l^2 \quad (4-8c)$$

$$Z_{pq} = (3/2\pi l^2)^{3/2} n^{1/2} \beta_{k_1 k_2} \quad (4-8d)$$

(但し  $m_{p-1}+1 \leq k_1 \leq m_p, m_{q-1}+1 \leq k_2 \leq m_q$  の時)

関数  $C(x)$  は  $f_{p-1} \leq x \leq f_p$  の時, 具体的には次式のように与えられる.

$$C(x) = 3\alpha_p^2 (x^2 - x - f_p^2 + f_p) - \sum_{u=1}^N \alpha_u^2 (f_u^3 - f_{u-2}^3) \\ - 3 \sum_{u=p+1}^N \alpha_u^2 (f_u^2 - f_{u-1}^2 - f_u + f_{u+1}) \quad (4-9)$$

ただし  $f_0 = 0, f_N = 1$  である.

$N$  ブロック共重合体と溶媒から成る系は, パラメータ  $t_p$  (又は  $f_p$ ) と  $Z_{pq}$  ( $p, q = 1, 2, \dots, N$ ) により決定される. したがって,  $Z$  の全領域 (負の領域も含む) にわたってホモポリマー鎖の末端間

距離の膨張率  $\alpha(z)$  が理論的にわかっているならば、  
 (4-9) 式の  $\alpha_p$  はそれを用いて次のように書ける。

$$\alpha_p = \alpha(z_p), \quad z_p = (n_p/n)^{1/2} z_{pp} = t_p^{1/2} z_{pp} \quad (4-10)$$

$z_p$  は  $p$  番目のブロック鎖の排除体積のパラメータである。ここでは  $\alpha(z)$  に対し第 2 章で求めた結果を用いる。即ち  $z \geq 0$  に対しては

$$\alpha(z) = (1 + 1.41 z)^{1/3} \quad (z \geq 0) \quad (4-11)$$

$z \leq 0$  に対しては、第 2 章で示した値に 3 次のスプライン補間を適用した値を用いる。

このようにして求まった  $\alpha_p$  を用いると、(4-7)、(4-9) 式より平均の分子間相互作用  $V(\underline{S}_{12})$  が得られる。したがってこれを (4-1a) 式に代入し、 $\underline{S}_{12}$  について積分を行うと  $A_2$  が得られる。(4-7) 式の総和は積分に置き換え、 $\underline{S}_{12}$  の積分と共にガウスの方法により数値積分を行った。

#### 4-2-2 第 3 ポリアル係数

(4-7) 式で得た球対称な分子間ポテンシャル

$V_{12}(\underline{S}_{12})$  を用いると, 浸透圧の第2ボルツマン係数は次のように書ける。(2), (34)

$$A_3 = \frac{N_A^2}{3 M^3} \int f(S_{12}) f(S_{13}) f(S_{23}) d\underline{S}_{12} d\underline{S}_{13} \quad (4-12a)$$

$$= \frac{8\pi^2 N_A^2}{3 M^3} \int \int \int f(S_{12}) f(S_{13}) f(S_{23}) \\ \times S_{12} S_{13} S_{23} dS_{12} dS_{13} dS_{23} \quad (4-12b)$$

$$= \frac{8\pi^2 N_A^2}{3 M^3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi f(S_{12}) f(S_{13}) f(S_{23}) \\ \times S_{12}^2 S_{13}^2 \sin \theta dS_{12} dS_{13} d\theta \quad (4-12c)$$

ここで

$$f(S_{ij}) = 1 - \exp[-V(\underline{S}_{ij})/kT] \quad (4-13a)$$

$$S_{23}^2 = S_{12}^2 + S_{13}^2 - 2S_{12}S_{13} \cos \theta \quad (4-13b)$$

$\theta$  は  $\underline{S}_{12}$  と  $\underline{S}_{13}$  の間の角度を表わす。(4-12b) 式の積分は,  $\underline{S}_{12}$ ,  $\underline{S}_{13}$ ,  $\underline{S}_{23}$  が三角形を作るような条件下で行う。数値積分は (4-12c) 式を用いて行う。

### 4-3 結果と考察

#### 4-3-1 ABジブブロック及びABAトリブブロック共重合体の第2ビリアル係数 $Z_{AB} = 0$ の場合

この節では、AセグメントとBセグメントが等分率のブロック鎖を扱う。したがってABジブブロック鎖では  $t_1 = t_2 = 0.5$ ，ABAトリブブロック鎖では  $t_1 = t_3 = 0.25$ ， $t_2 = 0.5$  とおく。まず  $Z_{AB} = 0$  とし、

$$Z_{AA} = l Z_{BB} \quad (4-14)$$

とおく。この場合には仮定(A)が厳密に成り立っている。

いくつかの  $l$  の値に対し、ジブブロック鎖とトリブブロック鎖の  $A_2$  の計算結果が図4-1と4-2に示してある。縦軸の  $\phi_2$  は次式で与えられる無次元量である。

$$A_2 = (N_A \langle R^2 \rangle_0^{3/2} / M^2) \phi_2, \quad \langle R^2 \rangle_0 = l^2 n \quad (4-15)$$

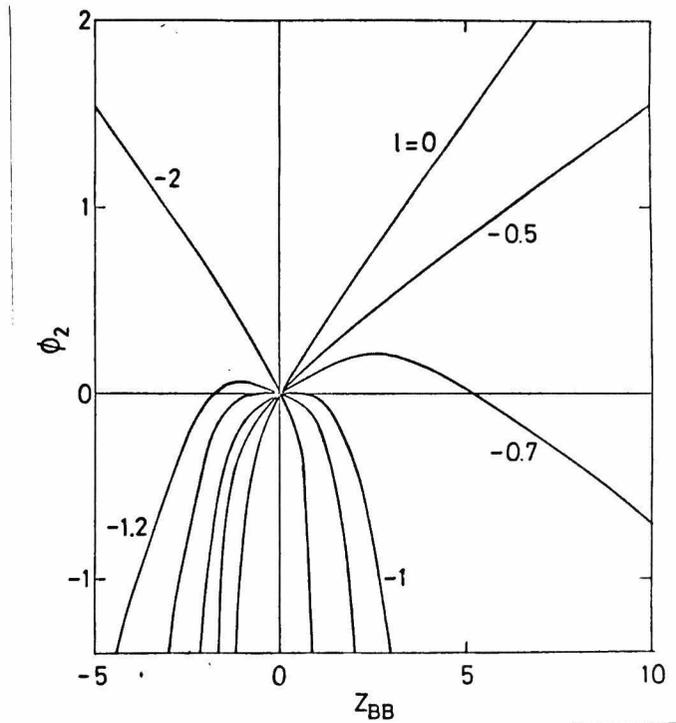


図4-1 ジブロック共重合体の第2ビリアル係数:

$Z_{AB}=0$ ,  $Z_{AA}=lZ_{BB}$ .  $\phi_2$  は (4-15) 式で定義されている。

$l=0$  即ち  $Z_{AA}=0$  の場合は、ジブロック鎖とトリブロック鎖は、前者が  $Z_{BB}$  の全領域にわたって後者より少し大きな値を与えることを除いては、ほとんど同じ挙動を示す。  $Z_{BB}$  が正の領域では、 $\phi_2$  は  $Z_{BB}$  の増加に対しほとんど直線的に増加するが、  $Z_{BB}$  が負の領域では、 $\phi_2$  は  $Z_{BB}$  の減少に伴い急激に減少する。この挙動は定性的にホモポリマーと同じである。ジブロック鎖とトリブロック鎖では  $\phi_2$  の値が少し異なるが、これは B セグ

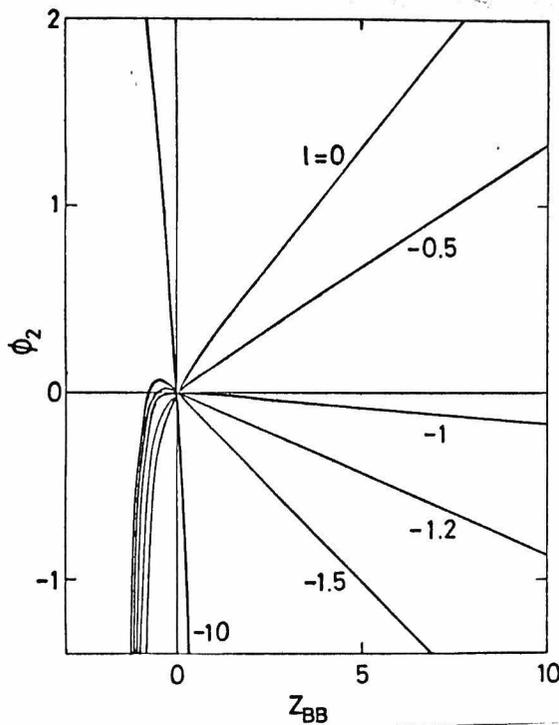


図4-2 トリブロック共重合体の第2ビリアル係数:  
 $\Sigma_{AB}=0$ ,  $\Sigma_{AA}=\ell \Sigma_{BB}$ .  $\phi_2$ は(4-15)式で定義されて  
 いる.

メントのひろがり  $\langle S_B^2 \rangle$  の相違によるものと考えられる。ジブロック鎖とトリブロック鎖の  $\langle S_B^2 \rangle$  は (4-8c), (4-9) 式により次のようになる。

(i) ジブロック ( $\ell=0$ )

$$\begin{aligned} \langle S_B^2 \rangle / \ell^2 n &= \alpha_B^2 / 16 \quad (\alpha_B \gg 1) \\ &= 1/148 \quad (\alpha_B \ll 1) \end{aligned} \tag{4-16}$$

(ii) トリブブロック ( $l=0$ )

$$\begin{aligned}\langle S_B^2 \rangle / l^2 n &= 3\alpha_B^2 / 16 \quad (\alpha_B \gg 1) \\ &= 1/192 \quad (\alpha_B \ll 1)\end{aligned}\tag{4-17}$$

上の2式より、 $Z_{BB}$ が正でも負でもジブブロック鎖中のBブロックの方が、トリブブロック鎖中のBブロックより重心のまわりのひろがり大きいことがわかる。

$l=-1$  即ち  $Z_{AA} = -Z_{BB}$  の場合は、 $\phi_2$  はジブブロック鎖、トリブブロック鎖のどちらに対しても、 $Z_{BB}=0$  で最大値を取る。しかし  $\phi_2$  の形は両方で非常に異なる。即ち、ジブブロック鎖の  $\phi_2$  は  $Z_{BB}$  の正負どちらの領域でも、 $Z_{BB}$  の変化に対し急激に減少するが、トリブブロック鎖ではこのような急激な変化が見られるのは  $Z_{BB}$  が負の領域のみであって、 $Z_{BB}$  が正の領域では減少のしかたは直線的である。これらの特徴はパラメータ  $l$  を変化させても変ることはない。

(4-8c), (4-9) 式より、A及びBセグメントの重心のまわりのひろがりは次式によって与えられる。

(i) ジブブロック鎖

$$\langle S_A^2 \rangle / l^2 n = \alpha_A^2 / 16 + \alpha_B^2 / 48 \quad (4-18a)$$

$$\langle S_B^2 \rangle / l^2 n = \alpha_A^2 / 48 + \alpha_B^2 / 16 \quad (4-18b)$$

(ii) トリブブロック鎖

$$\langle S_A^2 \rangle / l^2 n = 3\alpha_A^2 / 64 + 13\alpha_B^2 / 192 \quad (4-19a)$$

$$\langle S_B^2 \rangle / l^2 n = \alpha_A^2 / 192 + 3\alpha_B^2 / 64 \quad (4-19b)$$

(4-18a), (4-18b) 式より,  $l < 0$  の場合の B セグメントのひろがり  $Z_{BB} > 0$  ( $\alpha_B > \alpha_A$ ) なら A セグメントのひろがりより大きいし,  $Z_{BB} < 0$  ( $\alpha_B < \alpha_A$ ) なら A セグメントのひろがりより小さいことがわかる. いずれにせよパラメータ  $Z$  が負の方のブロック鎖の方が小さいひろがりを持つと言える. したがって  $l < 0$  で  $Z_{BB}$  があまり 0 に近くない場合には, 分子間ポテンシャル  $V(S_{12})$  は,  $S_{12}$  が小さい所で負, 大きい所で正 (更に大きいければ当然 0 になる) になると考えられる. 一方 (4-19a), (4-19b) 式を見ると,  $l < 0$  の場合

Bセグメントのひろがり<sup>は</sup>は  $Z_{BB}$  の符号にかかわらず、いつでもAセグメントのひろがりより小さい。したがって、分子間ポテンシャル  $V(S_{12})$  の符号は  $S_{12}$  が小さい所では  $Z_{BB}$  の符号に応じて正又は負となり、 $S_{12}$  が大きい所では逆に負又は正となる。

分子間ポテンシャルについてのこの推測は、図4-3を見ると実際に正しいことがわかる。曲線aは  $l = -0.45$ ,  $Z_{BB} = 3$  のジブロック、曲線b, cはトリブロックで、bでは  $l = -2$ ,  $Z_{BB} = -0.5$ , c

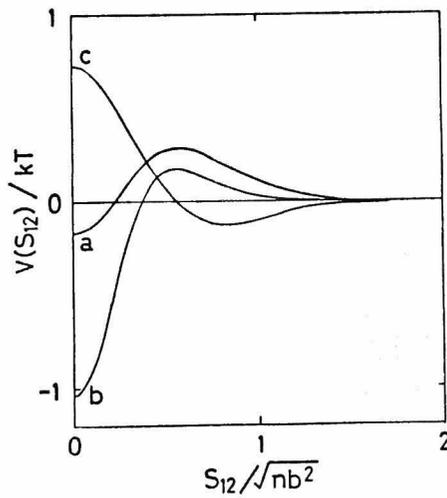


図4-3 分子間相互作用ポテンシャル:

a, ジブロック,  $l = -0.45$ ,  $Z_{BB} = 3$ . b, トリブロック,  $l = -2$ ,  $Z_{BB} = -0.5$ . c, トリブロック,  $l = -1.5$ ,  $Z_{BB} = -3$ .

では  $l = -1.3$ ,  $Z_{BB} = 3$  である。曲線 a, b のように内側では引力的で外側では斥力的な部分を持つ分子間ポテンシャルは、通常の低分子物質では見られないものである。この特異なポテンシャルが、ブロック共重合体溶液が独特な性質を持つ原因と考えられる。

図4-1 の  $l = -2$  の場合、図4-2 の  $l = -10$  の場合には  $Z_{BB}$  が負の領域で  $\phi_2$  が正となっているが、これについての説明は後の節で行う。

#### 4-3-2 修正井戸型ポテンシャル

図4-3 に示した分子間ポテンシャル  $V(S_{12})$  の特徴は、模式的には図4-4 に示すような修正井戸型ポテンシャルにより表わすことができる。図4-4 中で  $\sigma$  及び  $V_c$  は中心部分の半径及びエネルギー

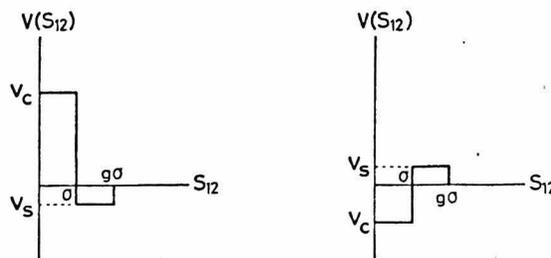


図4-4 修正井戸型ポテンシャル

を,  $g\sigma$  と  $V_s$  は表皮部分の半径及びエネルギーを示す.  $X, Y$  を

$$X = 1 - \exp(-V_c/kT), \quad Y = 1 - \exp(-V_s/kT) \quad (4-20)$$

とすると, このポテンシャルに対する第2, 第3ボリアル係数は次のように書ける.

$$A_2 = (2\pi N_A/3M^2) \sigma^3 [X + (g^3 - 1)Y] \quad (4-21)$$

$$A_3 = (\pi^2 N_A^2/18M^3) \sigma^6 G(g, X, Y) \quad (4-22a)$$

ここで

$$\begin{aligned} G(g, X, Y) = & 5X^3 + (g^6 - 18g^4 + 32g^3 - 15)X^2Y \\ & + (-2g^6 + 36g^4 - 32g^3 - 18g^2 + 16)XY^2 \\ & + (6g^6 - 18g^4 + 18g^2 - 6)Y^3 \quad (g \ll 2) \quad (4-22b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G(g, X, Y) = & 5X^3 + 17X^2Y + (32g^3 - 18g^2 - 48)XY^2 \\ & + (5g^6 - 32g^3 + 18g^2 + 26)Y^3 \\ & (g \geq 2) \quad (4-22c) \end{aligned}$$

これらの式はよく知られている木原の方法<sup>(35)</sup>の簡単な拡張として求めることができる。木原の結果は(4-20)式で  $V_c = \infty$  としたものに相当する。

まず修正井戸型ポテンシャルとしたときのパラメータをホモポリマーに対して決定しよう。(4-1a), (4-1b), (4-3)式は, 石原, 小山<sup>(36)</sup>が用いた式と同等である。したがって,  $\phi_2$  はよく知られているように Flory-Krigbaum-Crofino<sup>(37)</sup>の式で書き表わすことができる。即ち  $\phi_2$  は次式のように書ける。

$$\phi_2 = \frac{1}{2} \left( \frac{2\pi}{3} \right)^{3/2} \alpha^3 \left[ \frac{1}{2.30} \ln \left( 1 + \frac{2.30 Z}{\alpha^3} \right) \right]$$

$$(Z \geq 0) \quad (4-23)$$

一方  $Z$  が負の領域では, 数値計算の結果は次式により表わすことができる。

$$\phi_2 = -0.01 \alpha^3 \exp(-5.9 Z / \alpha^3)$$

$$(Z \leq -0.6) \quad (4-24)$$

これらの  $\phi_2$  の結果から考えて, 修正井戸型ポテンシャルのパラメータは次のようにおけば良いと

考えられる。

$$\sigma / (b^2 n)^{1/2} = C\alpha \quad (4-25a)$$

$$V_c / RT = C'z / \alpha^3, \quad V_s = 0 \quad (4-25b)$$

ここで  $C$  と  $C'$  は定数である。実際、これらの式を (4-20), (4-21) 式に代入すると

$$\phi_2 \propto C^3 \alpha^3 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{C'z}{\alpha^3}\right) \right] \quad (4-26)$$

を得る。  $z \gg 1$  では (4-11) 式より  $z/\alpha^3$  は一定値 ( $= 0.709 = 1/1.41$ ) に近づくから、 $\phi_2$  は  $\alpha^3$  に比例する。これは  $z \gg 1$  の時の (4-23) 式の挙動と一致する。  $z \ll 0$  では  $\alpha^3 \simeq 0$  となるので  $\phi_2$  は  $\alpha^3 \exp(-C'z/\alpha^3)$  に比例する。これは  $z < -0.6$  の場合に対し得られた (4-24) 式の挙動と一致する。

次にブロック共重合体の場合を考える。  $\langle SA^2 \rangle > \langle SB^2 \rangle$ ,  $z_{AB} = 0$  の時には、修正井戸型ポテンシャルの各パラメータを、ホモポリマーの場合にならって、次のように書くことにする。

$$\sigma / (\ell^2 n)^{1/2} = C \alpha_B \quad (4-27a)$$

$$g = (\langle S_A^2 \rangle / \langle S_B^2 \rangle)^{1/2} \quad (4-27b)$$

$$V_c / kT = C' Z_{BB} (\ell^2 n / \langle S_B^2 \rangle)^{3/2} + C'' Z_{AA} (\ell^2 n / \langle S_A^2 \rangle)^{3/2} \quad (4-27c)$$

$$V_s / kT = C''' Z_{AA} (\ell^2 n / \langle S_A^2 \rangle)^{3/2} \quad (4-27d)$$

ここで  $C$  は正の定数である。これらの式により、次の予想が可能となる。

(i)  $Z_{AA} > 0$ ,  $Z_{BB} < 0$  のジブ"ロック共重合体

$Z_{BB}$  が 0 近くを除けば  $\alpha_A$  は  $\alpha_B$  よりかなり大きくなる。したがって (4-18a), (4-18b) 式を用いると中心部分のポテンシャル  $V_c$  は次のように書ける。

$$V_c / kT = 64 (3^{3/2} C' + \ell C'') (Z_{BB} / \alpha_A^3) \quad (4-28)$$

ホモポリマーの場合とちがい、 $V_c$  は  $Z_{BB} / \alpha_B^3$  ではなく、 $Z_{BB} / \alpha_A^3$  に比例する。 $Z_{BB} < 0$  なら、パラメータ  $\ell (= Z_{AA} / Z_{BB})$  がある負の値をこえない限り、即ち  $3^{3/2} C' + \ell C''$  が正である限り、 $V_c$

は負である。この条件下では (4-21) 式中の  $X$  の項の寄与が大きくなるから、 $\phi_2$  は  $Z_{BB}$  が減少すると急激に減少する。しかし  $Z_{BB}/\alpha_A^3$  は  $Z_{BB}$  を大きな負の値に持っていくと一定値に近づくので、 $\phi_2$  の減少のしかたは、ホモポリマーに比べるとゆるやかである。 $Z_{BB}=0$  の近くでは (4-21) 式中の  $Y$  の項が効いてくるので、 $\phi_2$  は正の値を取ることが可能である。パラメータ  $l$  に大きな負の値をいれると  $3^{3/2}C' + lC''$  が負となるので、 $Z_{BB} < 0$  の時は  $V_c > 0$  となる。したがって  $\phi_2$  は正となる。図 4-1 中の  $l = -2$  に対する曲線はこの事情の現われである。

(ii)  $Z_{AA} > 0$ ,  $Z_{BB} < 0$  のトリブロック共重合体

この場合にも上述の考察がそのまま成り立つ。しかしながら、(4-19a), (4-19b) 式と (4-27c) からわかるように、 $\phi_2$  の  $Z_{BB}$  に対する依存性はより強くなる。 $V_c$  を正にするには、パラメータ  $l$  を大きな負の値にしなければならない。図 4-2 中の  $l = -10$  に対する曲線はこの事情を示している。

(iii)  $Z_{AA} < 0$ ,  $Z_{BB} > 0$  のトリブロック共重合体

上と同様の考察により、相互作用の表皮部分は  $Z_{AA}/\alpha_B^3$  即ち  $lZ_{BB}/\alpha_B^3$  に比例することがわかる。したがって、 $Z_{BB}$  を大きくしていくと  $V_s$  はある

負の値に近づく。(4-21) 式中の因子  $X + (q^3 - 1)Y$  は  $Z_{BB}$  には依存せず、符号はパラメータ  $q$  の値により決まる。したがって  $\phi_2$  は  $\alpha_B^3$  に、即ち  $Z_{BB}$  に比例する。

### 4-3-3 第3ビリアル係数と溶液の二つのタイプの相分離

第2ビリアル係数  $A_2$  は

$$X = -(q^3 - 1)Y \quad (4-29)$$

の時 0 となる。便宜上この状態を見かけの  $\Theta$  状態と呼ぶことにする。(4-29) 式を (4-22a) に代入すると

$$A_3 = -(\pi^2 N_A^2 / 18 M^3) \sigma^6 Y^3 f(q) \quad (4-30a)$$

を得る。ここで

$$f(q) = q^3 (-q^9 + 18q^7 - 27q^6 + 27q^3 - 18q^2 + 1) \quad (1 \leq q \leq 2) \quad (4-30b)$$

$$= g^3 (5g^6 - 5g^3 - 18g^2 + 1) \quad (g \geq 2) \quad (4-30c)$$

である。  $f(g)$  は  $g > 1$  では正となるので、見かけの  $\ominus$  状態における  $A_3$  の符号は  $Y < 0$  ( $X > 0$ ) ならば正、  $Y > 0$  ( $X < 0$ ) ならば負となる。前者は  $V_c > 0$ ,  $V_s < 0$  に、後者は  $V_c < 0$ ,  $V_s > 0$  に対応する。したがって  $A_2 = 0$  で決定される見かけの  $\ominus$  状態の近くでは、  $A_2$  と  $A_3$  の 2 とおりの組み合わせができる。一つは  $V_c$  が正で  $V_s$  が負の時の  $A_2 < 0$ ,  $A_3 > 0$  という組み合わせ、もう一つは  $V_c$  が負で  $V_s$  が正の時の  $A_2 > 0$ ,  $A_3 < 0$  という組み合わせである。

浸透圧  $\pi$  は次のように書くことができる。

$$\pi/RT = \frac{C}{M} + A_2 C^2 + A_3 C^3 + \dots \quad (4-31)$$

ここで  $R$  は気体定数、  $C$  は重量濃度である。  $A_2$ ,  $A_3$  が正の場合は  $\pi$  は  $C$  の単調増加関数であるから、相分離はおこらない。一方、  $A_2 < 0$ ,  $A_3 > 0$  の時は、  $C$  が増加すると  $\pi$  は極大と極小を示すので、溶液はある濃度域で濃厚相と稀薄相とに二相分離する。 (4-31) 式を  $C^3$  の項まで打ち切ると、相分離がおこるかおこらないかの臨界条件は次式

で決定される。

$$(\partial\pi/\partial C)_T = 0, \quad (\partial^2\pi/\partial C^2)_T = 0 \quad (4-32)$$

したがって

$$A_3^*/M(A_2^*)^2 = 1/3, \quad C^* = -A_2^*/3A_3^* \quad (4-33)$$

が得られる。

$A_2 > 0$ ,  $A_3 < 0$  の時は  $\pi$  はある濃度  $C^{**}$  で極大値をとり、その後は単調に減少する。したがって濃度が  $C^{**}$  を越えると溶液は不安定となり、溶液相と固体相に相分離する。便宜上この相分離を沈澱と呼ぶ。

Barker ら<sup>(38)</sup> は井戸型ポテンシャル及びレナード・ジョーンズポテンシャルに対して第5ビリアル係数  $A_5$  まで計算し、 $A_2 = 0$  で定義されるボイル点では  $A_3$  から  $A_5$  のビリアル係数が正になることを示した。高次のビリアル係数には、ポテンシャルの表皮部分より中心部分の方が大きな影響を与えると考えられるので、 $A_2 < 0$ ,  $A_3 > 0$  なら  $A_4$  以上は正、 $A_2 > 0$ ,  $A_3 < 0$  なら  $A_4$  以上は負になると仮定してよい。したがって上述の相分離につ

いての考察は、4次以上の高次の項を考慮にいれてもそのまゝ成り立つと考えられる。

ここで用いた相互作用ポテンシャルでは、固体相の安定性は保証されない。固体相の安定性を導くためにはセグメントの剛体ポテンシャルを考慮しなくてはならないが、それは平均場的な取り扱いでは無理である。セグメントの剛体ポテンシャルの及ぶ範囲は  $10^{-7}$  cm のオーダーであり、これは今問題になっている分子間距離  $\underline{S}_{12}$  の大きさに比べると実際上 0 である。ここでは固体相の安定性は先験的に保証されているものとする。

図4-5, 4-6にはジブロック鎖とトリブロック鎖について  $A_3$  の計算結果が示してある。縦軸の

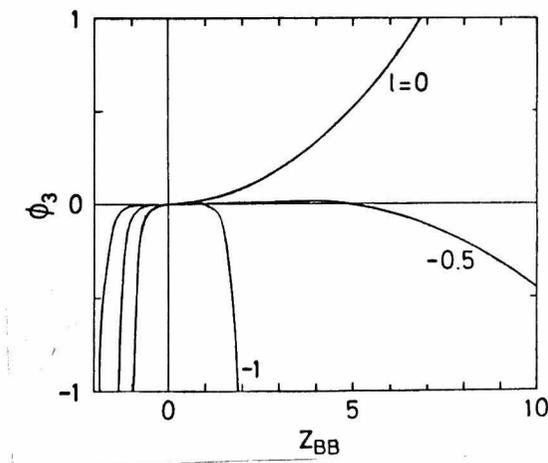


図4-5 ジブロック共重合体の第3 ビリアル係数:  
 $Z_{AB} = 0$ ,  $Z_{AA} = l Z_{BB}$ .  $\phi_3$  は(4-34)式で定義  
 されている。

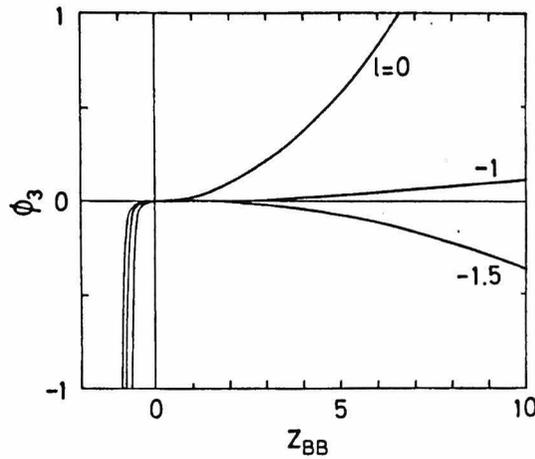


図4-6 トリブロック共重合体の第3ビリアル係数:  
 $Z_{AB} = 0$ ,  $Z_{AA} = l Z_{BB}$

$\phi_3$  は

$$A_3 = (N_A^2 \langle R^2 \rangle_0^3 / M^3) \phi_3 \quad (4-34)$$

で定義される無次元量である。パラメータ  $l$  は、(4-14)式で定義されている。図中の曲線の形は定性的には修正井戸型ポテンシャルで説明できる。

図4-7と4-8には、各々ジブロック鎖とトリブロック鎖の相図が示してある。ここでは  $A_2 = 0$  となる場所を実線で、 $A_3 = 0$  となる場所を点線として示してある。上の方の実線と点線の組 (a) は A, B セグメント分率が等しい共重合体、下の方の組 (b) は A の分率が 0.4, B の分率が 0.6 の共重合体で

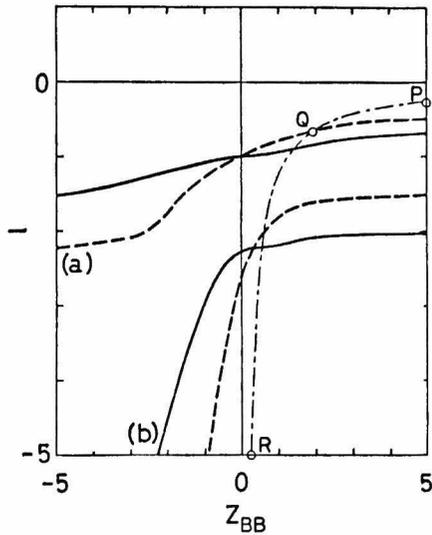


図4-7 シブブロック共重合体の相図:  
 (a)  $t_1 = t_2 = 0.5$ , (b)  $t_1 = 0.4, t_2 = 0.6$ .  
 $Z_{AB} = 0, \ell = Z_{AA}/Z_{BB}$ .

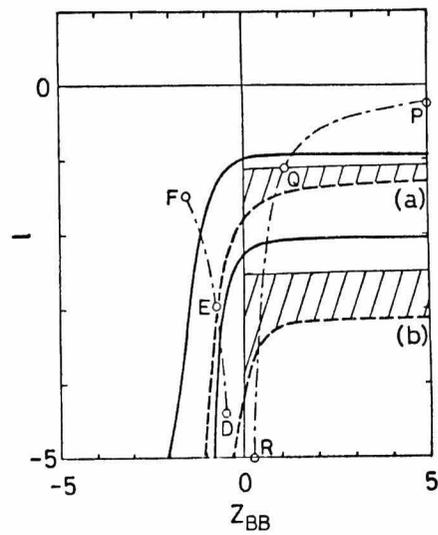


図4-8 トリブブロック共重合体の相図  
 (a)  $t_1 = t_3 = 0.25, t_2 = 0.5$ ,  
 (b)  $t_1 = t_3 = 0.2, t_2 = 0.6$ .  
 $Z_{AB} = 0, \ell = Z_{AA}/Z_{BB}$

ある。

図4-7で溶媒条件が  $A_2 > 0, A_3 < 0$  であるような点P, もっと正確に言えば  $Z_{BB} = 5, Z_{AA} = -0.25 Z_{BB} = -1.25$  である点Pから出発しよう。ブロックAに対しては不活性, ブロックBに対しては沈澱剤として働く溶媒を加えていくと,  $Z_{AA}$  は一定のまま  $Z_{BB}$  は次第に減少する。したがって溶媒条件はPからQを通り, Rへと変化する。一方図4-8に示したトリブブロックの場合は同様な溶媒条件の変化に対し, 溶液は点Qにおいて濃厚相と稀薄相に

二相分離する。図4-8の斜線部は(4-32)式と $A_3=0$ から決まる領域である。相図の左半分( $Z_{BB}<0$ )では、安定な領域、即ち $A_2>0$ 、 $A_3>0$ である領域は、 $A_3=0$ よりF側の部分である。したがって、例えばトリブロックの場合、溶媒条件をDEFのように変化させると点Eで沈澱がおこる。

図4-7の(c)では $A_2<0$ 、 $A_3>0$ の小さな三角形の領域がある。この領域ではジブロック鎖でも濃厚相と稀薄相に二相分離する可能性がある。

#### 4-3-4 $Z_{AB}$ の影響

この項では $A_2$ に及ぼす $Z_{AB}$ の影響を調べる。ここでも分子内の $Z_{AB}$ 相互作用は、各ブロックのひろがりには影響を与えないと仮定しておく。この仮定により(4-1a)、(4-1b)、(4-7)式から $A_2$ が計算できる。結果は図4-9~4-11に示してある。図4-9では

$$Z_{AA} = Z_{BB} = m Z_{AB} \quad (4-35)$$

とおき、等分率のジブロック鎖( $t_1=t_2=0.5$ )について $\phi_2$ の結果を実線で示した。 $m=1$ の曲線

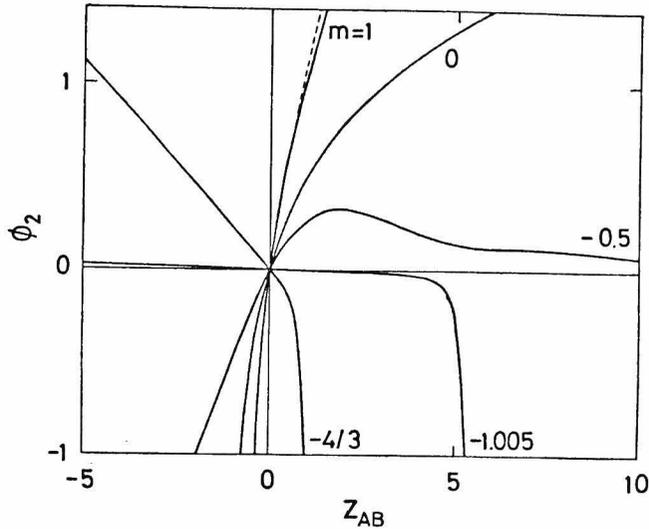


図4-9 シブ"ロック共重合体の第2ビリアル係数:  
 $Z_{AA} = Z_{BB} = m Z_{AB}$  とおいてある.

は (4-1a), (4-1b), (4-7) 式で  $t_1 = 1$  とおくことにより得られるホモポリマーの曲線と比較することができ。後者は図中に点線で示してある。両者のわずかなちがいは、前者では分子内での  $Z_{AB}$  相互作用を無視したことによる。  $Z_{AA} = Z_{BB}$  という条件下では A, B 両ブロック鎖共に同じひろがりを持つので、ポテンシャル  $V(\underline{S}_{12})$  は一層構造をとる。したがって修正井戸型ポテンシャルは次のように書ける。

$$\sigma / (b^2 n) = c \alpha_A \quad (4-36a)$$

$$V_c/kT = C' \bar{z} / \alpha_A^3, \quad \bar{z} = (m+1) z_{AB}/2 \quad (4-36b)$$

$$V_s = 0 \quad (4-36c)$$

平均の相互作用パラメータ  $\bar{z}$  は等分率の A, B セグメントから成るランダム共重合体のそれと同じであるが, ポテンシャル  $V_c$  はちがう。  $\alpha_A$  は (4-10) 式で与えられるのに対し, ランダム共重合体の膨張率  $\bar{\alpha}$  は  $\bar{\alpha} = \alpha(\bar{z})$  で与えられる。 (4-21) 式と (4-36a, b, c) 式からわかるように,  $\phi_2$  は  $z_{AB}$  が小さい時は  $\bar{z}$  に比例するが,  $z_{AB}$  を大きくしていくと  $\bar{z} > 0$  ならば次第に減少し 0 に近づき,  $\bar{z} < 0$  なら急激に減少する。  $m = -1$  の時は, すべてのセグメント間相互作用は互に打ち消し合い,  $\phi_2$  は恒等的に 0 となる。

図 4-10 と 図 4-11 には, 等分率ジブロック鎖とトリブロック鎖の  $\phi_2$  が  $z_{AB}$  に対しどのように変化するかを示してある。ここでは  $z_{AA} = -z_{BB}$ ,  $z_{AB} = k z_{BB}$  においてある。したがって  $k = 0$  の曲線は図 4-1, 図 4-2 中の  $k = -1$  の曲線と同じである。(4-7) 式に  $z_{AB}$  の項を入れると, ポテンシャルエネルギーは  $z_{AB}$  の正負により, ベースラインが上るか下るかする。それにしたがって, 表皮と中心部

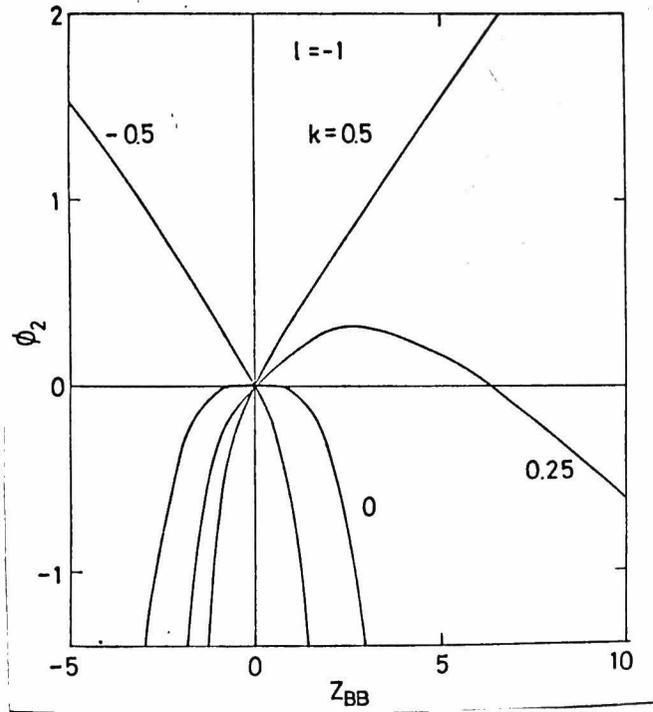


図4-10 ジブロック共重合体の第2ビリアル係数:  
 $Z_{AA} = -Z_{BB}$  ( $l = -1$ ),  $Z_{AB} = k Z_{BB}$ .

から成る二層構造は、長の大きさにより弱まったり、更には消滅さえする。したがって  $l$  を一定とした時の長の効果は、図4-1, 4-2 で  $Z_{AB} = 0$  ( $k = 0$ ) とした時の  $l$  の効果とよく似たものとなる。

第3章で示したように、ブロック内相互作用が引力的でブロック内相互作用が反発的な時には、ジブロック鎖は凝集啞鈴形態をとる。又  $Z_{AA} < 0$  の場合はトリブロック鎖はリングを形成する。本

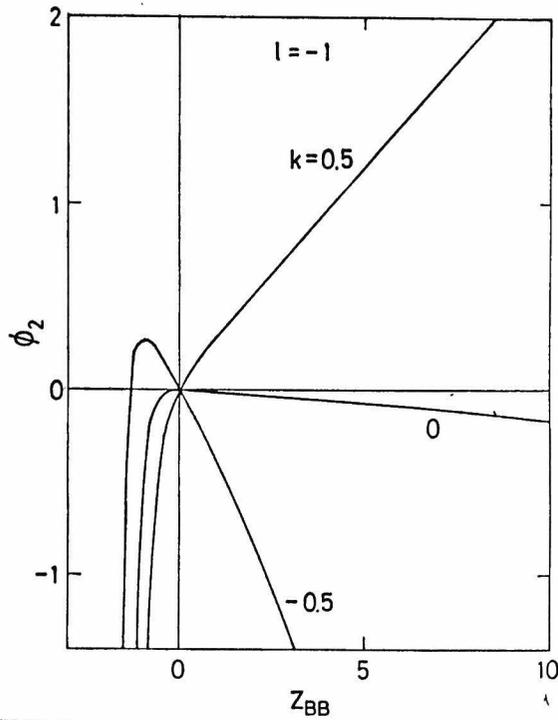


図4-11 トリアブロック共重合体の第2ビリアル係数:  
 $Z_{AA} = -Z_{BB}$  ( $l = -1$ ),  $Z_{AB} = kZ_{BB}$ .

研究ではビリアル係数の計算に (4-7) 式で与えられる球対称なポテンシャルを用いているので、鎖が上記のような形態をとる条件下で  $A_2$ ,  $A_3$  がどのようなようになるかは充分には解明できない。

#### 4-3-5 分子内 $Z_{AA}$ , $Z_{BB}$ の効果 ( $Z_{AB} = 0$ の場合)

$Z_{AA}$ ,  $Z_{BB}$  が小さい場合には,  $\phi_2$  は次のよう

に展開できる。

$$\begin{aligned} \Phi_2 = & 1.516 \{ (t_1 + t_3) Z_{AA} + t_2^2 Z_{BB} \} \\ & + (Z_{AA}, Z_{BB} \text{ の 2 次 以上 の 項}) \end{aligned} \quad (4-37)$$

これは当然のことながら、厳密な摂動計算の結果と一致している。一次の項には分子内相互作用の影響は現われない。(4-37)式は等分率のA及びBセグメントからなるブロック鎖に対しては、ジブロックでもトリブロックでも、次式のようになる。

$$\Phi_2 = 0.379 (\ell + 1) Z_{BB} + O(Z_{BB}^2) \quad (4-38)$$

ここで、前と同様  $\ell = Z_{AA}/Z_{BB}$  である。

図4-12と4-13では、分子内  $Z_{AA}$ ,  $Z_{BB}$  の効果を入れた場合と入れなかった場合を比較してある。実線は図4-1, 4-2の  $\ell = -1.2$  と同じ曲線である。点線は同じ条件で分子内  $Z_{AA}$ ,  $Z_{BB}$  を0とした、即ち  $\alpha_A, \alpha_B$  を1とした場合の結果である。原点付近では実線と点線は一致しているが、 $|Z_{BB}|$  が少し大きくなると両者の差は著しくなる。特にジブロック鎖の  $Z_{BB} < 0$  の領域での差は決定的で、この領域では分子内相互作用をいれない場合には

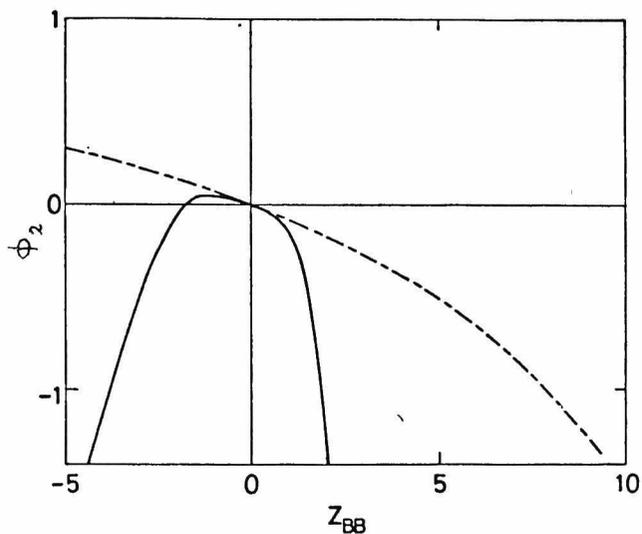


図4-12 ジブブロック共重合体の第2ビリアル係数:  
 実線,  $Z_{AA} = -1.2 Z_{BB}$ . 点線は同じ条件で  
 $\alpha_A = \alpha_B = 1$  とおいた場合.

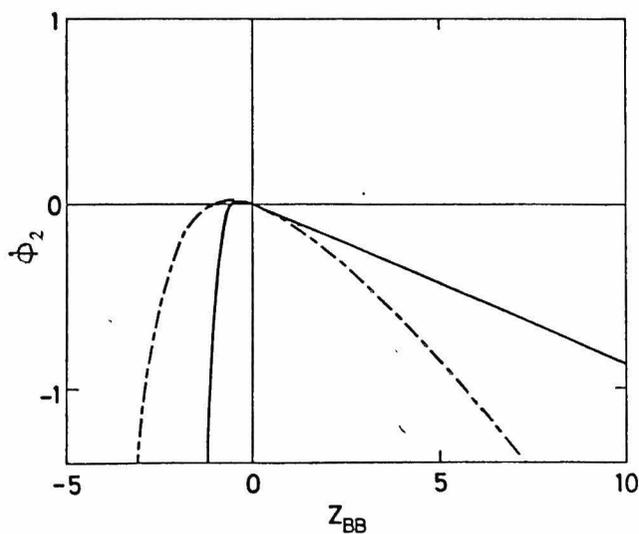


図4-13 トリブブロック共重合体の第2ビリアル係数:  
 実線,  $Z_{AA} = -1.2 Z_{BB}$ . 点線は同じ条件で  
 $\alpha_A = \alpha_B = 1$  とおいた場合.

$\phi_2$  は決して負にはならない。これは次のように説明される。分子内相互作用を入れてない場合には、ジブロック鎖の修正井戸型ポテンシャルは次のように書ける。

$$V_c/kT = C' 12^{3/2} (1+l) Z_{BB} \quad (4-39)$$

鎖の対称性より表皮部分は現われないので  $V_s = 0$  である。したがって (4-39) 式から、 $l = -1$  なら  $Z_{BB}$  の値によらず  $\phi_2 = 0$  であり、 $l < -1$ ,  $Z_{BB} < 0$  なら  $\phi_2 > 0$  となることがわかる。 $l = -1$  で  $\phi_2 = 0$  となるのは明らかにおかしいから、分子内相互作用を考慮に入れることが不可欠であったことがわかる。

#### 4-3-6 臨界状態での鎖のひろがり

4-3-3 節では、ABA 型トリブロック鎖の溶剤が、A ブロックに対し選択的に貧な溶媒条件では、濃厚相と稀薄相に相分離することを示した。この節では、(4-32), (4-33) 式で決定される臨界条件下において高分子鎖がどのようなひろがりを持っているかを考察する。

図 4-14 には、 $Z_{BB}=1, 3, 5, 7$  に対し、臨界点近くにおける分子間ポテンシャルが描いてある。臨界点では分子間の相関が無限にひろがり、分子は大きなクラスターを作っている。今、簡単のためトリブロック鎖を、その中心部分の B セグメントが A セグメントの表皮でくるまったような球状の形態をしているとみなすと、クラスター中ではこ

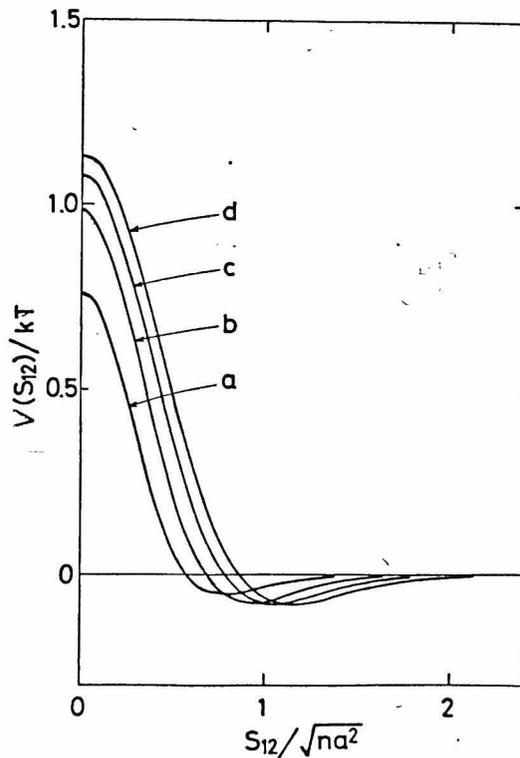


図 4-14 トリブロック共重合体の臨界点近くでの分子間相互作用ポテンシャル： $Z_{AA} = \ell Z_{BB}$ .  
 (a)  $Z_{BB}=1, \ell = -1.15$ ; (b)  $Z_{BB}=3, \ell = -1.11$ ;  
 (c)  $Z_{BB}=5, \ell = -1.09$ ; (d)  $Z_{BB}=7, \ell = -1.08$ .

のような球状分子が、Aセグメント間の引力により密に充填した構造をとっていると考えられる。したがって、分子間の距離は図4-14のポテンシャルの中心の反発部分のひろがり ( $V(S_{12})/kT=0$  となる時の  $S_{12}/\sqrt{nb^2}$  の値) 程度と考えられる。この距離の半分はクラスター中での1分子の有効半径とみなせる。図4-14から読みとったこの有効半径の値が、表4-1の右端の欄に示してある。一方臨界濃度  $C^*$  ((4-33)式)から次の関係式

$$C^* = M / \left( \frac{4}{3} \pi r^3 N_A \right) \quad (4-40)$$

表4-1

臨界点近くでのトリブロック鎖のひろがり：  
 $t_1 = t_3 = 0.25$ 、 $t_2 = 0.5$ ； $Z_{AB} = 0$ 、 $Z_{AA} = 2 Z_{BB}$ ；  
 4列目の値は、(4-33)、(4-40)式により求めた。  
 5列目の値は、図4-14から求めた。

$Z_{BB}$	$\rho$	$A_3/MA_2^2$	$r/\sqrt{nb^2}$	$\frac{1}{2} S_{12}/\sqrt{nb^2}$
1	-1.15	0.285	0.242	0.29
3	-1.11	0.310	0.329	0.34
5	-1.09	0.397	0.404	0.39
7	-1.08	0.446	0.465	0.43

により求まる有効半径 $r$ の値を表4-1の右から2番目の欄に示してある。両者が良く一致することから、臨界状態での溶液は高分子鎖がお互いのAセグメントの表皮を介し弱く結合したような構造を取っていると考えられる。このような構造は外力により容易に破壊される。したがって、この系はキキソトロピーを示す可能性がある。

#### 4-4 まとめ

セグメント間相互作用に引力的なものが含まれている場合、ブロック共重合体鎖の分子間相互作用ポテンシャルは次の二つのタイプ、

- (1) 内側に斥力的な部分を、外側に引力的な部分を持つポテンシャル。
- (2) 内側に引力的な部分を、外側に斥力的な部分を持つポテンシャル。

に分けられることがわかった。

第2、第3ボルリアル係数の挙動は、上記のポテンシャルによって説明が出来た。(1)の場合には、溶液は濃厚相と稀薄相に二相分離するが、(2)の場合には沈澱が生じることが明らかとなった。

# 第5章 環状高分子のトポロジ-的性質

## 5-1 はじめに

高分子鎖が運動する時は、セグメントどうしが、お互いに通り抜けるような運動は禁じられている。この束縛は、通常、トポロジ-的束縛と呼ばれ、高分子鎖の運動が問題となる場合には必ず現われる。平衡系の性質でも、このトポロジ-的束縛が問題となる場合がある。<sup>(12)~(16)</sup>

図 5-1 (a) のような二つの環状高分子 (リングポリマー) から成る系を考えよう。この系は、いろいろなコンフォメーションを取ることができるが、(b) のようなコンフォメーションは決して取れない。なぜなら、(a) から (b) に移るには、トポロジ-的束縛

を破らねばならないが、それは不可能だからである。この結果、(a) で示した系では、2分子が近づくと可能なコンフォメーションの数が減る。逆に (b) で示した系では、2分子が遠ざかると可能なコンフォ

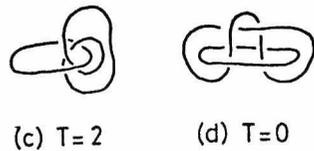
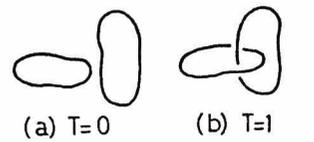


図 5-1

メーションの数が減る。

このような問題を扱うには、トポロジ的に異なる状態、(a)と(b)を区別する必要がある。この目的のためには、Gaussのリンク係数、 $T$ が有効である。定義は後で述べるが、 $T$ の幾何学的な意味は簡単で、二つのリングがお互いに何回まきついているかを表わす整数である。トポロジ的に異なる状態の区別には、もっと精密な方法として、アレクサンダー多項式がある<sup>(99)</sup>。この多項式によれば、Gaussのリンク係数、 $T$ では区別できない、(a)と(d)を区別することができる。Frank-Kamenetskii<sup>(16)</sup>は、アレクサンダー多項式を用いてモンテカルロ計算を行い、リングポリマーの二体分布関数を求めている。しかしながら、解析的な取り扱いにはこの多項式は不便である。

この章では、リングポリマーの溶液物性が、Gaussのリンク係数により記述できると仮定し、種々のトポロジー状態での二体分布関数と、オズビリアル係数を解析的に求める。

## 5-2 理論

### 5-2-1 理論の定式化

2本のリングポリマー  $C_a, C_b$  を曲線  $\underline{r}^a(\delta^a), \underline{r}^b(\delta^b)$  で表わす。  $\delta^a, \delta^b$  は、各々  $C_a, C_b$  上の任意の点からの弧の長さである。 Gauss のリンク係数、  $T$  は、次式で定義される。

$$T = \frac{1}{4\pi} \oint d\delta^a \oint d\delta^b \frac{(\dot{\underline{r}}^a \times \dot{\underline{r}}^b) \cdot \underline{r}^{ab}}{|\underline{r}^{ab}|^3} \quad (5-1a)$$

$$\underline{r}^{ab} = \underline{r}^a - \underline{r}^b \quad (5-2a)$$

ここで、  $\dot{\underline{r}}^a = d\underline{r}^a/d\delta^a$ ,  $\dot{\underline{r}}^b = d\underline{r}^b/d\delta^b$  である。  
 $C_a, C_b$  が、各々  $N$  個のセグメントからできているとする。又、セグメントは、内部構造を持たない長さ  $b$  のボンドで、お互いに連結されているとする。

$C_a, C_b$  の  $i$  番目のセグメントの位置ベクトルを  $\underline{r}_i^a, \underline{r}_i^b$  とすると、各鎖のコンフォメーションは、

$$\{\underline{r}^a\} = (\underline{r}_0^a, \underline{r}_1^a, \dots, \underline{r}_{N-1}^a), \{\underline{r}^b\} = (\underline{r}_0^b, \underline{r}_1^b, \dots, \underline{r}_{N-1}^b) \quad (5-2)$$

で指定される。又、ボンドベクトルは、次のように定義される。

$$\underline{b}_i^a = \underline{r}_{i+1}^a - \underline{r}_i^a, \quad \underline{b}_j^b = \underline{r}_{j+1}^b - \underline{r}_j^b \quad (5-3)$$

(5-1a)式の右辺の積分を、ボンドベクトル  $\underline{b}_i^a, \underline{b}_j^b$  に沿った積分、 $\Theta_{ij}$  に分割すると、Gauss のリンク係数、 $T$  は、次式のように書きかえられる。

$$T = \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=0}^{N-1} \Theta_{ij} \quad (5-4a)$$

$$\Theta_{ij} = \frac{(\underline{b}_i^a \times \underline{b}_j^b)}{4\pi} \cdot \int_{i_b}^{(i+1)_b} d\Delta^a \int_{j_b}^{(j+1)_b} d\Delta^b \frac{\underline{r}^{ab}}{|\underline{r}^{ab}|^3} \quad (5-4b)$$

$\Theta_{ij}$  は、 $\underline{r}_i^a, \underline{r}_j^b, \underline{b}_i^a, \underline{b}_j^b$  の関数である。

$P(\{\underline{r}^a\}, \{\underline{r}^b\})$  を、リングポリマー  $C_a, C_b$  と全く同じ構造を持った「phantom」リングポリマー  $C_a^{ph}, C_b^{ph}$  の分布関数としよう。こゝで「phantom」とは、鎖がトポロジ-的束縛を受けずに、自由に通り抜けるという意味である。この分布関数  $P(\{\underline{r}_i^a\}, \{\underline{r}_j^b\})$  を用い、トポロジ-状態、 $\tau$  を指定した時の、 $C_a$  と  $C_b$  の重心間距離、 $w$  に対する分布関数  $P_\tau(w)$  は、次のように書ける。

$$P_\tau(w) = \langle \delta(\tau - \sum_i \sum_j \Theta_{ij}) \rangle \quad (5-5a)$$

$$\begin{aligned} \underline{w} \langle \dots \rangle &= \int (\dots) \delta \left( \underline{w} + \frac{1}{N} \sum_i r_i^a - \frac{1}{N} \sum_j r_j^b \right) \\ &\quad \times P(\{r_i^a\}, \{r_j^b\}) d\{r_i^a\} d\{r_j^b\} \end{aligned} \quad (5-5b)$$

±  $u_w$  を、 $\underline{w}$  を固定した時のまきつき回数の最小値と最大値とすると、 $P_\tau(\underline{w})$  のフーリエ変換は、次式で定義される。

$$\tilde{P}_k(\underline{w}) = \sum_{\tau=-u_w}^{u_w} \exp(2i\pi k\tau/U_w^2) P_\tau(\underline{w}) \quad (5-6)$$

指数関数を展開すると

$$\tilde{P}_k(\underline{w}) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-4\pi^2 k^2 / U_w^2)^p}{(2p)!} M_{2p}(\underline{w}) \quad (5-7)$$

を得る。ここで  $U_w = 2u_w + 1$ 、 $M_{2p}(\underline{w})$  は、 $2p$  次の「トホロジーモメント」で、次式で定義される。

$$\begin{aligned} M_{2p}(\underline{w}) &= \sum_{\tau=-u_w}^{u_w} \tau^{2p} P_\tau(\underline{w}) \\ &= \sum_{i_1} \dots \sum_{i_{2p}} \sum_{j_1} \dots \sum_{j_{2p}} \underline{w} \langle \otimes_{i_1 j_1} \dots \otimes_{i_{2p} j_{2p}} \rangle \end{aligned} \quad (5-8)$$

系の体積は分布関数には無関係なので 1 と置いた。 $P_\tau(\underline{w})$  は、 $\tau$  の偶関数なので、奇数次のモメント

トは現われない。ここで大切なことは、 $\omega \langle \Theta_{ij_1} \dots \Theta_{i_2 p j_2 p} \rangle$  が、トポロジー的束縛にはよらないということである。従って、トポロジーマーメントの計算方法は、排除体積の問題で現われる計算方法と同様なものになる。

$\tilde{P}_k(\underline{\omega})$  が与えられれば、 $P_\tau(\underline{\omega})$  は逆フーリエ変換により

$$P_\tau(\underline{\omega}) = U_w^{-1} \sum_{k=-u_w}^{u_w} \exp(-2i\pi k\tau/U_w) \tilde{P}_k(\underline{\omega}) \quad (5-9)$$

で与えられる。(5-9)式は(5-7)式を用いると、次のようにも書ける。

$$P_\tau(\underline{\omega}) = \sum_{p=0}^{\infty} A_{\tau p} M_{2p}(\underline{\omega}) \quad (5-10)$$

$$A_{\tau p} = \frac{(-4\pi^2/U_w^2)^p}{(2p)! U_w} \left[ 1 + 2 \sum_{k=1}^{u_w} k^{2p} \cos(2\pi k\tau/U_w) \right] \quad (5-11)$$

$u_w \gg 1$ ,  $u_w \gg |\tau|$  の場合には、 $A_{\tau p}$  は

$$A_{\tau p} = \begin{cases} (-\pi^2)^p / (2p+1)! & (\tau=0) \\ \frac{\pi^{2p}}{(2p)!} \left[ \frac{d^{2p}}{dx^{2p}} \frac{\sin x}{x} \right]_{x=\pi\tau} & (\tau \neq 0) \end{cases} \quad (5-12)$$

となる。正し  $\tilde{P}_k(\omega)$  と  $M_{2p}(\omega)$  が得られれば、(5-9)式と(5-10)式は、同じ結果を与える。しかし実際には、 $\tilde{P}_k(\omega)$  も  $M_{2p}(\omega)$  も近似的にしか計算できない。従って近似の性質に応じて、(5-9)式か(5-10)式のうち適当な方を選ばなくてはならない。そうしないと  $\tilde{P}_k(\omega)$  又は  $M_{2p}(\omega)$  に含まれる誤差が、 $P_c(\omega)$  の特定の  $\tau$  に対して積み重なり、物理的に意味のない  $P_c(\omega)$  を与えてしまう。

### 5-2-2 2次モーメントの計算

リングポリマーの対称性により、2次モーメントは次のように書ける。

$$M_2 = N^2 \sum_{\epsilon} \sum_{\epsilon'} \omega \langle \Theta_{ij} \Theta_{i+\epsilon j+\epsilon'} \rangle \quad (5-13)$$

$\omega \langle \Theta_{ij} \Theta_{i+\epsilon j+\epsilon'} \rangle$  は、 $\epsilon, \epsilon'$  には依存するが、 $i, j$  にはよらない。 $\Theta_{ij}$  は  $b_i^a \times b_j^b$  に比例するので  $\omega \langle \Theta_{ij} \Theta_{i+\epsilon j+\epsilon'} \rangle$  の  $\epsilon, \epsilon'$  に対する依存性は、ボンドの相関  $\langle b_i^a \cdot b_{i+\epsilon}^a \rangle$  又は  $\langle b_j^b \cdot b_{j+\epsilon'}^b \rangle$  の、 $\epsilon, \epsilon'$  に対する依存性と同程度と考えられる。従って  $|\epsilon|$  又は  $|\epsilon'|$  が増加すると、 $\omega \langle \Theta_{ij} \Theta_{i+\epsilon j+\epsilon'} \rangle$  は、指数関数的に減少する。鎖に沿った相関長 (corre-

lation length along the chain; 以後 CLAC と略記する) を、 $\langle \Theta_{ij} \Theta_{i+\varepsilon j+\varepsilon'} \rangle$  が、有意な値を持つような  $|\varepsilon|, |\varepsilon'|$  の値と定義しておく。

(5-5b) 式に従い、 $\langle \Theta_{ij} \Theta_{i+\varepsilon j+\varepsilon'} \rangle$  は次のように書ける。

$$\langle \Theta_{ij} \Theta_{i+\varepsilon j+\varepsilon'} \rangle = P(\underline{w}) \int d\{\underline{r}\} \Theta_{ij} \Theta_{i+\varepsilon j+\varepsilon'} \\ \times P(\underline{r}_i^a, \underline{r}_{i+1}^a, \underline{r}_{i+\varepsilon}^a, \underline{r}_{i+\varepsilon+1}^a, \underline{r}_j^b, \underline{r}_{j+1}^b, \underline{r}_{j+\varepsilon'}^b, \underline{r}_{j+\varepsilon'+1}^b | \underline{w}) \quad (5-14)$$

ここで、 $P(\underline{w})$  は、phantom 鎖  $C_a^{pr}, C_b^{pr}$  の重心間距離、 $\underline{w}$  に対する分布関数、 $P(\underline{r}_i^a, \dots, \underline{r}_{j+\varepsilon'+1}^b | \underline{w})$  は、同様に phantom 鎖  $C_a^{pr}, C_b^{pr}$  の  $\underline{w}$  を固定した時の  $\underline{r}_i^a, \dots, \underline{r}_{j+\varepsilon'+1}^b$  に対する条件付分布関数である。積分  $\int d\{\underline{r}\}$  は、 $\underline{w}$  を固定した条件下で  $\underline{r}_i^a, \dots, \underline{r}_{j+\varepsilon'+1}^b$  のすべての可能な値について行う。(5-4b) 式からわかるように、 $|\underline{r}_{ij}|$  が大きい所では、 $\Theta_{ij}$  は  $|\underline{r}_{ij}|^{-2}$  の形で減少する。但し  $\underline{r}_{ij} \equiv \underline{r}_i^a - \underline{r}_j^b$ 。  $\Theta_{ij}$  の CLAC は、セグメント数、 $N$  に比べるとずっと小さいので、 $\Theta_{ij} \Theta_{i+\varepsilon j+\varepsilon'}$  は、 $|\underline{r}_{ij}|$  が大きい所では  $|\underline{r}_{ij}|^{-4}$  の形で減少する。従って (5-14) 式の積分が値を持つのは、 $\underline{r}_{ij}$  が 0 の付近に限られる。それ故に、2 次のモーメントは近似的に次のように書け

る。

$$M_2 = N^2 \gamma_{2;1,1} P(\underline{w}) P(O_{ij} | \underline{w}) \quad (5-15)$$

ここで、 $O_{ij}$  は  $r_{ij} = 0$  の意味である。  $\gamma_{2;1,1}$  は次式で定義される。

$$\gamma_{2;1,1} = D_{2;1,1} \quad (5-15a)$$

$$D_{2;1,1} = \sum_{\epsilon} \sum_{\epsilon'} \langle \Theta_{ij} \Theta_{i+\epsilon j+\epsilon'} \rangle \quad (5-15b)$$

$D$  と  $\gamma$  についての添字の意味は後で説明をする。

$D_{2;1,1}$  は、図式的に図 5-3 に示してある。  $C_a, C_b$  はリングポリマーであるので、 $D_{2;1,1}$  は  $i, j$  にはよらない。

### 5-2-3 高次モーメントの計算

$\langle \Theta_{i_1 j_1} \cdots \Theta_{i_p j_p} \rangle$  を計算するために、二つのサブフィクスの組  $(i_1, \cdots, i_p)$  と  $(j_1, \cdots, j_p)$  を、各々、サブグループに分ける。同じサブグループに属する添字は同一の CLAC に、異なるサブグループに属する添字は、異なる CLAC に属するようにサブグループを作る。  $p=4$  の場合について一例

をあげる。

$$(i_1, \dots, i_8) = (i_1, i_2), (i_3, i_4), (i_5, i_6, i_7, i_8)$$

$$(j_1, \dots, j_8) = (j_1, j_3), (j_2, j_4), (j_5, j_6), (j_7, j_8)$$

(5-16)

ここで、 $i_1, i_2$  は同一の CLAC 中に、 $i_3, i_4$  は異なる CLAC に、 $\dots$  属する。

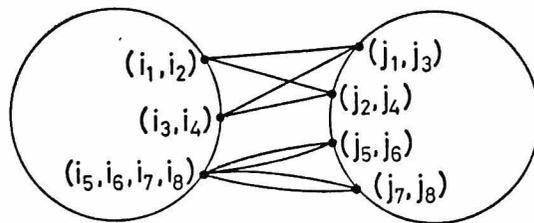


図 5-2

リングポリマー、 $C_a$  と  $C_b$  を大きな円で、サブグループをその円周上の点で、 $\textcircled{ij}$  を  $i$  と  $j$  を結ぶ実線で図示すると、積、 $\textcircled{i_1 j_1} \textcircled{i_2 j_2} \dots \textcircled{i_8 j_8}$  は模式的に図 5-2 のように描ける。 $\textcircled{ij}$  は  $r_{ij}$  が小さい所でしか値を持たないから、 $\textcircled{i_1 j_1} \textcircled{i_2 j_2} \dots \textcircled{i_8 j_8}$  が 0 でない値を持つためには、実線で連結されたサブグループは、お互いに近くにいなければならない。従って、図 5-2 に示した図形の奇手は、次の

ように書ける。

$$\sum_{\left\{ \begin{array}{l} (i_1, i_2), (i_3, i_4), (i_5, i_6), (i_7, i_8) \\ (j_1, j_3), (j_2, j_4), (j_5, j_6), (j_7, j_8) \end{array} \right\}} \langle \otimes_{i_1 j_1} \otimes_{i_2 j_2} \cdots \otimes_{i_8 j_8} \rangle =$$

$$D_{4;1,2} \times D_{4;2,2} \times P(\underline{w})$$

$$\times \sum_{\left\{ \begin{array}{l} (i_1), (i_3), (i_5) \\ (j_1), (j_2), (j_5), (j_7) \end{array} \right\}} P(O_{i_1 i_3 j_1 j_2}, O_{i_5 j_5 j_7} | \underline{w}) \quad (5-17)$$

ここで  $O_{i_1 i_3 j_1 j_2}$  は  $\underline{r}_{i_1}^a = \underline{r}_{i_3}^a = \underline{r}_{j_1}^b = \underline{r}_{j_2}^b$  を、 $O_{i_5 j_5 j_7}$  は、 $\underline{r}_{i_5}^a = \underline{r}_{j_5}^b = \underline{r}_{j_7}^b$  を意味する。総和は指定されたサブグループを変化させずに行う。(5-17)式の右辺の  $D_{4;1,2}$  と  $D_{4;2,2}$  は、次の式で定義される。

$$D_{4;1,2} = \sum_{\varepsilon_6} \sum_{\varepsilon_7} \sum_{\varepsilon_8} \sum_{\varepsilon'_6} \sum_{\varepsilon'_8} \langle \otimes_{i_5 j_5} \otimes_{i_5 + \varepsilon_6 j_5 + \varepsilon'_6} \otimes_{i_5 + \varepsilon_7 j_7} \otimes_{i_5 + \varepsilon_8 j_7 + \varepsilon'_8} \rangle \quad (5-18a)$$

$$D_{4;2,2} = \sum_{\varepsilon_2} \sum_{\varepsilon_4} \sum_{\varepsilon'_3} \sum_{\varepsilon'_4} \langle \otimes_{i_1 j_1} \otimes_{i_1 + \varepsilon_2 j_2} \otimes_{i_3 j_1 + \varepsilon'_3} \otimes_{i_3 + \varepsilon_4 j_2 + \varepsilon'_4} \rangle \quad (5-18b)$$

総和は CLAC 中で行う。 $D_{4;1,2}$ ,  $D_{4;2,2}$  は、 $\boxtimes$  5-3 の 3 番目と 4 番目の  $\boxtimes$  形で表わすことができる。

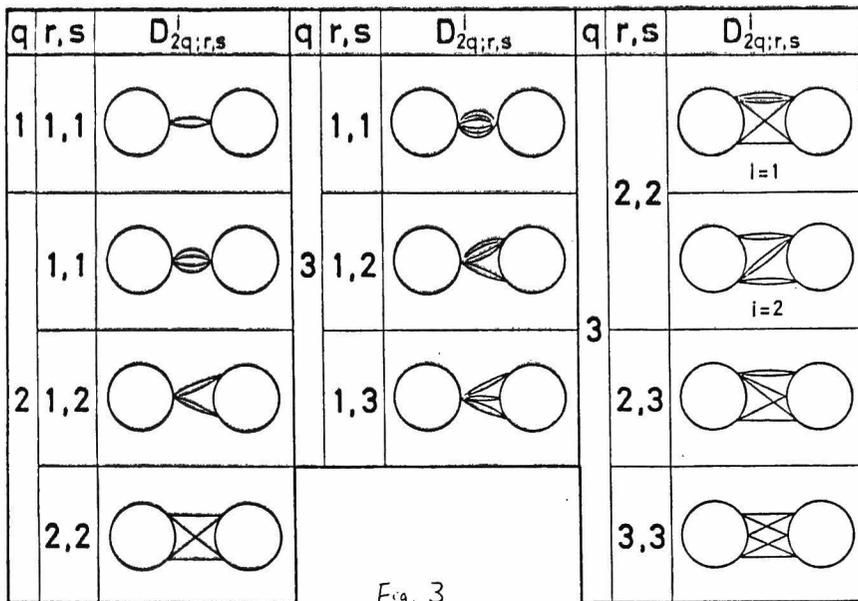


Fig. 3

図 5-3 基本ダイアグラム： 大きな円は、リングポリマー  $C_a$ ,  $C_b$  を、それを結ぶ実線は、 $\Theta_{ij}$  を示す。

一般に  $D_{2q;r,s}^i$  を、次のような図形として定義できる。(i)  $C_a$  中に  $r$  個、 $C_b$  中に  $s$  個のサブグループがあるか、又は、 $C_a$  中に  $s$  個、 $C_b$  中に  $r$  個のサブグループがあり、(ii) 各サブグループは、偶数個の実線で結ばれていて、(iii) 実線は全部で  $2q$  本ある。 $q$  が大きくなると、図 5-3 に示すように、同じ  $q$ ,  $r$ ,  $s$  の組合せに対し、異なる図形を描くことができる。このような場合には、 $D_{2q;r,s}^i$

のように書き、添字  $i$  ( $= 1, 2, \dots$ ) で区別する。  
 図形  $D_{2q; r, \Delta}^i$  を、 $2q$  次の基本ダイアグラムと呼ぶ  
 ことにする。 $2p$  次のモーメント、 $M_{2p}$  は、 $2p$  次及  
 びそれより低次の基本ダイアグラムで表現できる。

$r_{2q; r, \Delta}$  を次式で定義する。

$$r_{2q; r, \Delta} = \sum_i g_{2q; r, \Delta}^i D_{2q; r, \Delta}^i \quad (5-19)$$

ここで、 $g_{2q; r, \Delta}^i$  は、ダイアグラム  $D_{2q; r, \Delta}^i$  の縮  
 重度である。縮重度の定義は附録で示す。単純立  
 方格子で計算した  $D_{2q; r, \Delta}^i$  及び  $r_{2q; r, \Delta}$  を表 1 に  
 示す。計算の詳細は附録に示してある。 $r_{2q; r, \Delta}$   
 を用いると、4 次と 6 次のモーメント、 $M_4$ 、 $M_6$  は、  
 次のように書ける。

$$\begin{aligned} M_4 = P(\underline{w}) & \left[ 3 (r_{2; 1, 1})^2 \sum_{(i_1)} \sum_{(i_2)} \sum_{(j_1)} \sum_{(j_2)} P(O_{i_1 j_1}, O_{i_2 j_2} | \underline{w}) \right. \\ & + r_{4; 1, 1} \sum_{i_1} \sum_{j_1} P(O_{i_1 j_1} | \underline{w}) \\ & + r_{4; 1, 2} \sum_{(i_1)} \sum_{(i_2)} \sum_{j_1} P(O_{i_1 i_2 j_1} | \underline{w}) \\ & \left. + r_{4; 2, 2} \sum_{(i_1)} \sum_{(i_2)} \sum_{(j_1)} \sum_{(j_2)} P(O_{i_1 i_2 j_1 j_2} | \underline{w}) \right] \quad (5-20a) \end{aligned}$$

$$M_6 = P(\underline{w}) \times$$

$$\left[ 15 \tau_{2;1,1}^3 \sum_{(i_1)} \sum_{(i_2)} \sum_{(i_3)} \sum_{(j_1)} \sum_{(j_2)} \sum_{(j_3)} P(O_{i_1 j_1}, O_{i_2 j_2}, O_{i_3 j_3} | \underline{w}) \right.$$

$$+ 15 \tau_{4;1,1} \tau_{2;1,1} \sum_{(i_1)} \sum_{(i_2)} \sum_{(j_1)} \sum_{(j_2)} P(O_{i_1 j_1}, O_{i_2 j_2} | \underline{w})$$

$$+ 15 \tau_{4;1,2} \tau_{2;1,1} \sum_{(i_1)} \sum_{(i_2)} \sum_{(j_1)} \sum_{(j_2)} \sum_{(j_3)} P(O_{i_1 j_1 j_2}, O_{i_2 j_3} | \underline{w})$$

$$+ 15 \tau_{4;2,2} \tau_{2;1,1} \sum_{(i_1)} \sum_{(i_2)} \sum_{(i_3)} \sum_{(j_1)} \sum_{(j_2)} \sum_{(j_3)} P(O_{i_1 i_2 j_1 j_2}, O_{i_3 j_3} | \underline{w})$$

$$+ \tau_{6;1,1} \sum_{i_1} \sum_{j_1} P(O_{i_1 j_1} | \underline{w})$$

$$+ \tau_{6;1,2} \sum_{i_1} \sum_{(j_1)} \sum_{(j_2)} P(O_{i_1 j_1} | \underline{w})$$

$$+ \tau_{6;2,2} \sum_{(i_1)} \sum_{(i_2)} \sum_{(j_1)} \sum_{(j_2)} P(O_{i_1 i_2 j_1 j_2} | \underline{w})$$

$$+ \tau_{6;1,3} \sum_{i_1} \sum_{(j_1)} \sum_{(j_2)} \sum_{(j_3)} P(O_{i_1 j_1 j_2 j_3} | \underline{w})$$

$$+ \tau_{6;2,3} \sum_{(i_1)} \sum_{(i_2)} \sum_{(j_1)} \sum_{(j_2)} \sum_{(j_3)} P(O_{i_1 i_2 j_1 j_2 j_3} | \underline{w})$$

$$+ \tau_{6;3,3} \sum_{(i_1)} \sum_{(i_2)} \sum_{(i_3)} \sum_{(j_1)} \sum_{(j_2)} \sum_{(j_3)} P(O_{i_1 i_2 i_3 j_1 j_2 j_3} | \underline{w}) \left. \right]$$

(5-20b)

表 5-1 単純立方格子鎖に対する基本ガイ  
 プログラムの値及び  $\gamma_{2q;r,s}^i$  :  $q \leq 3, r+s \leq 4$

q	r,s (i)	value of $D_{2q;r,s}^i$	$g_{2q;r,s}^i$	$\gamma_{2q;r,s}$
1	1,1	$4.66 \times 10^{-2}$ (a)	1	$4.93 \times 10^{-2}$ (c)
		$4.87 \times 10^{-2}$ (b)		
		$4.93 \times 10^{-2}$ (c)		
2	1,1	$1.04 \times 10^{-3}$ (a)	1	$1.04 \times 10^{-3}$ (c)
		$1.04 \times 10^{-3}$ (b)		
		$1.04 \times 10^{-3}$ (c)		
	1,2	$1.66 \times 10^{-3}$ (a)	6	$1.00 \times 10^{-3}$ (b)
		$1.67 \times 10^{-3}$ (b)		
	2,2	$1.25 \times 10^{-3}$ (a)	6	$7.25 \times 10^{-3}$ (a)
3	1,1	$2.86 \times 10^{-5}$ (a)	1	$2.86 \times 10^{-5}$ (c)
		$2.86 \times 10^{-5}$ (b)		
		$2.86 \times 10^{-5}$ (c)		
	1,2	$4.16 \times 10^{-5}$ (a)	30	$1.25 \times 10^{-3}$ (b)
		$4.16 \times 10^{-5}$ (b)		
2,2 (1)	$2.46 \times 10^{-5}$ (a)	120	$9.29 \times 10^{-3}$ (a)	
2,2 (2)	$7.03 \times 10^{-5}$ (a)	90		
	1,3	$4.92 \times 10^{-5}$ (a)	30	$1.47 \times 10^{-3}$ (a)

(a)  $\sigma^2=2.75$ , (b)  $\sigma^2=4.75$ , (c)  $\sigma^2=10.0$

(a), (b), (c) は 附録を参照のこと

ここで、 $(5-20a)$ 、 $(5-20b)$  式中の  $r_{2g;r,d}$  の積の前についている整数は、 $r_{2g;r,d}$  の積を作る時の可能な組み合わせ方の数である。例えば  $(5-20a)$  式の  $\sigma$  1 項についている  $3 (= 3!!)$  は、鎖  $C_a$  の 4 個の添字  $i_1 i_2 i_3 i_4$  を、2 個ずつのサブグループに分ける時の分け方の数である。基本ダイアグラムにもともと含まれている縮重度は、 $r_{2g;r,d}$  の定義の中に含めてある。

表 1 からわかるように、 $M_4$  に現われる数係数、 $3 (r_{2;1,1})^2$ 、 $r_{4;1,1}$ 、 $r_{4;2,1}$ 、 $r_{4;2,2}$  は、大体同じオーダーの大きさである。同じ事は、 $M_6$  の数係数についても言える。この結果は、単純立方格子について得られたものであるが、ここでは、 $M_{2p}$  の数係数は、すべて同じオーダーの大きさであると仮定する。そうすると  $M_{2p}$  の各項の大きさは、

$$\{P(O_{i_1 j_1}, \dots | \underline{w}) \text{ の数} \} \times \{P(O_{i_1 j_1}, \dots | \underline{w}) \text{ の大きさ} \} \quad (5-21)$$

で決まる。  $N \gg 1$  の場合、次の不等式が成り立つ。

$$P(O_{i_1 j_1}, O_{i_2 j_2} | \underline{w}) \gg P(O_{i_1 i_2 j_1 j_2} | \underline{w})$$

$$N P(O_{i_1 j_1}, O_{i_2 j_2} | \underline{w}) \gg P(O_{i_1 i_2 j_1} | \underline{w})$$

$$N^2 P(O_{i_1 j_1}, O_{i_2 j_2} | \underline{w}) \gg P(O_{i_1 j_1} | \underline{w})$$

$$P(O_{i_1 j_1}, O_{i_2 j_2}, O_{i_3 j_3} | \underline{w}) \gg P(O_{i_1 i_2 i_3 j_1 j_2 j_3} | \underline{w})$$

$$N P(O_{i_1 j_1}, O_{i_2 j_2}, O_{i_3 j_3} | \underline{w}) \gg P(O_{i_1 i_2 j_1}, O_{i_3 j_2} | \underline{w})$$

$$N^2 P(O_{i_1 j_1}, O_{i_2 j_2}, O_{i_3 j_3} | \underline{w}) \gg P(O_{i_1 j_1}, O_{i_2 j_2} | \underline{w})$$

⋮

(5-22)

これらの不等式から、(5-20a), (5-20b) 式のオ  
一項が一番大きいことがわかる。従って、他の項  
は無視することにし、 $M_{2p}$  を次のように書くこと  
にする。

$$M_{2p} = (2p-1)!! (\gamma_{2;1,1})^p P(\underline{w}) \\ \times \sum_{i_1} \cdots \sum_{j_p} P(O_{i_1 j_1}, \cdots, O_{i_p j_p} | \underline{w}) \quad (5-23)$$

ここで、総和は各添字  $i_1, \dots, j_p$  が異なる CLAC に  
はいるという制限をはずしてある。このことによ

り、新たに含まれる項の寄与は、(5-22)の不等式を用いると、無視できることがわかる。(5-23)式が成り立つのは、 $N \gg 1$ ,  $N \gg 2p$ の場合である。この条件が成り立たない場合には、 $M_{2p}$ の計算は、もとの定義、(5-20a), (5-20b)式にもどって行わなくてはならない。(5-9)又は(5-10)式により  $P_z(\omega)$ を計算するには、すべてのモーメント、 $M_{2p}$  ( $0 \leq p \leq \infty$ )が必要なので、モーメントに(5-23)式を用いる限り、 $P_z(\omega)$ に誤差がはいることは避けられない。

### 5-3 トポロジー分布関数

#### 5-3-1 ばねセグメントモデルの導入

条件付分布関数  $P(O_{i_1 j_1}, \dots, O_{i_p j_p} | \omega)$ を計算するには、ばねセグメントモデル (spring-beads model)を用いるのが都合がいい。N個のセグメントから成るリングポリマー、 $C_a$  ( $C_b$ )を、 $\nu$ 個のセグメントから成る、 $n$ 個の部分鎖に分ける。従って  $N = \nu n$ 。  $\nu$ は、部分鎖の末端間距離、 $\xi$ が、Gauss分布

$$\rho(\Omega) = (3/2\pi l^2)^{3/2} \exp(-3\Omega^2/2l^2) \quad (5-24)$$

で与えられる程度に大きく取る。\$l^2\$ は \$\Omega\$ の二乗平均である。一方、\$\nu\$ は、(5-23)式の \$P(O\_{ij\_1}, \dots, O\_{ipj\_p} | \omega)\$ が、ばねセグメント模型に対する分布関数、\$P\_{sbm}(O\_{ij\_1}, \dots, O\_{ipj\_p} | \omega)\$ で近似できる程度小さくしておく。そうしておく、トポロジーモーメントは、次式で書ける。

$$M_{2p} = (2p-1)!! \gamma^p P(\omega) \times \sum_{i_1} \dots \sum_{j_p} P_{sbm}(O_{ij_1}, \dots, O_{ipj_p} | \omega) \quad (5-25a)$$

$$\gamma = \nu^2 \gamma_{2;1,1} \quad (5-25b)$$

\$\gamma\$ は、部分鎖間に働くトポロジー的相互作用の大きさを表わす量で、これを部分鎖に対する「トポロジーパラメータ」と呼ぶことにする。

ばねセグメント模型に対する分布関数、\$P(O\_{ij\_1}, \dots, O\_{ipj\_p} | \omega)\$ は、高分子稀薄溶液の通常のヒリアル係数の計算において、よく研究されている関数である。(2) ここでは、次の良く知られた近似を導入する。

近似 I

$$P^I(O_{i_1 j_1}, \dots, O_{i_p j_p} | \underline{\omega}) = P(O_{i_1 j_1} | \underline{\omega}) P(O_{i_2 j_2} | \underline{\omega}) \dots \\ \times P(O_{i_p j_p} | \underline{\omega}) \quad (5-26a)$$

近似 II

$$P^II(O_{i_1 j_1}, \dots, O_{i_p j_p} | \underline{\omega}) = P(O_{i_1 j_1} | \underline{\omega}) P(O_{i_2 j_2} | O_{i_1 j_1}, \underline{\omega}) \\ \times P(O_{i_3 j_3} | O_{i_1 j_1}, \underline{\omega}) \dots P(O_{i_p j_p} | O_{i_1 j_1}, \underline{\omega}) \quad (5-26b)$$

こゝで

$$P(O_{i' j'} | O_{i j}, \underline{\omega}) = P(O_{i j}, O_{i' j'} | \underline{\omega}) / P(O_{i j} | \underline{\omega}) \quad (5-27)$$

である。P につくべき添字、sbm は、省略してある。近似 I は、オズボーン係数の計算で、Flory, Krigbaum<sup>(40)</sup>, Grimley<sup>(41)</sup>, 石原、小山<sup>(36)</sup> が用いたのと同じである。近似 II は、Fixman<sup>(42)</sup>, Casassa, Markovitz<sup>(43)</sup> が用いたのと同じである。

$C_a$  と  $C_b$  は、リングホリマーであるから、 $P^I$  と  $P^II$  を計算するためには、 $P(O_{00} | \underline{\omega})$  と  $P(O_{00}, O_{i j} | \underline{\omega})$  がわかれば充分である。排除体積がない時には、phantom リング鎖の  $P(\underline{\omega})$ ,  $P(O_{00} | \underline{\omega})$ ,  $P(O_{00}, O_{i j} | \underline{\omega})$  は、次のように求まる。

$$P(\underline{w}) = 1 \quad (5-28a)$$

$$P(O_{00} | \underline{w}) = (9/\pi n l^2)^{3/2} \exp(-9w^2/nl^2) \quad (5-28b)$$

$$P(O_{00}, O_{ij} | \underline{w}) = C_{ij}^{-3/2} \exp(-w^2/D_{ij})$$

$$C_{ij} = (\pi^2 n^2 l^4 / 108) (1 - 2E_{ij})(1 + 6E_{ij})$$

$$D_{ij} = (nl^2/36)(1 + 6E_{ij})$$

$$E_{ij} = (1/2 - i/n)^2 + (1/2 - j/n)^2$$

} (5-28c)

排除体積がある場合には、上式は修正されねばならない。その方法は、通常のカズビリアル係数の計算で、いろいろ開発されているが、ここでは、排除体積がない場合だけを取り扱う。

(5-26a)、(5-26b)式を用いると、 $M_{2p}$  は各近似に対し、次のように書ける。

$$M_{2p}^I = (2p-1)!! (G^I)^p \quad (5-29a)$$

$$M_{2p}^{II} = (2p-1)!! G^I (G^{II})^{p-1} \quad (5-29b)$$

ここで

$$G^I = n^2 r g^I, \quad G^{II} = n^2 r g^{II} \quad (5-30a)$$

$$g^I(\underline{w}) = P(0_{00} | \underline{w}) \quad (5-30b)$$

$$g^{II}(\underline{w}) = (1/n^2) \sum_i \sum_j P(0_{ij} | 0_{00}, \underline{w}) \quad (5-30c)$$

上式で添字 I, II は、各々、近似 I, II により計算されたことを示す。以後もこの約束に従う。近似 I は、2 次モーメントに対しては正しい値を与えるが、高次のモーメントについてはそうでない。近似 II は、4 次のモーメントまで正しい値を与える。図 5-4 に、 $n=120$  の場合について、 $g^I(\underline{w})$ ,  $g^{II}(\underline{w})$  の、数値計算の結果を示してある。 $g^I$  と  $g^{II}$  は

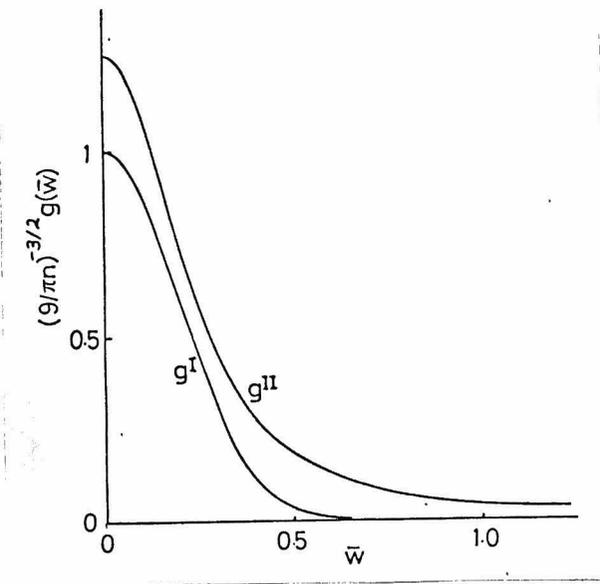


図 5-4 関数  $g^I(\bar{w})$ ,  $g^{II}(\bar{w})$ :  $\bar{w} = w/\sqrt{nl^2}$   
 $g^I(\bar{w})$  は、 $\bar{w} = 0$  で、1 に規格化されている。

かなり異なっているので、(5-29a)、(5-29b)式からわかるように、高次のモーメントは、近似の方法により、かなり違った値を持つものと考えられる。

### 5-3-2 分布関数 $P_L(\underline{w})$ の計算

(5-29a)、(5-29b)式を(5-10)式へ代入し、(5-12)式を用いると、 $\tau = 0$  の場合には、

$$P_0^I(\underline{w}) = \sqrt{1/2\pi G^I} \operatorname{erf}(\sqrt{\pi^2 G^I/2}) \quad (5-31a)$$

$$P_0^{II}(\underline{w}) = 1 - (G^I/G^{II}) \{1 - \sqrt{1/2\pi G^{II}} \operatorname{erf}(\sqrt{\pi^2 G^{II}/2})\} \quad (5-31b)$$

$$\operatorname{erf}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (5-31c)$$

が得られる。 $\tau \neq 0$  の場合には、(5-29a)、(5-29b)式を(5-7)式に代入し、 $P_L(\underline{w})$  のフーリエ変換、 $\tilde{P}_R(\underline{w})$  を求める。

$$\tilde{P}_R^I(\underline{w}) = \exp(-2\pi^2 k^2 G^I/U_k^2) \quad (5-32a)$$

$$\tilde{P}_R^{II}(\underline{w}) = 1 - (G^I/G^{II}) \{1 - \exp(-2\pi^2 k^2 G^{II}/U_k^2)\} \quad (5-32b)$$

$2\pi^2 G^I \ll 1$ ,  $2\pi^2 G^{II} \ll 1$  の場合には、逆フーリエ変換は、次のように求まる。

$$P_{\tau}^I(\omega) = \sqrt{1/2\pi G^I} \exp(-\tau^2/2G^I)$$

$$(2\pi^2 G^I \gg 1, \tau \neq 0) \quad (5-33a)$$

$$P_{\tau}^{II}(\omega) = (G^I/G^{II}) \sqrt{1/2\pi G^{II}} \exp(-\tau^2/2G^{II})$$

$$(2\pi^2 G^{II} \gg 1, \tau \neq 0) \quad (5-33b)$$

$2\pi^2 G^I \ll 1$ ,  $2\pi^2 G^{II} \ll 1$  という条件は、 $\omega$  が大きいことに対応するが（(5-30)式参照）、この場合には、(5-9)、(5-10)式のどちらを用いても、 $\tau$  が偶数の時には、 $P_{\tau}(\omega) < 0$ 、奇数の時には、 $P_{\tau}(\omega) > 0$  という、物理的に認められない結果が得られてしまう。この原因は、モーメント、 $M_{2p}^I$ ,  $M_{2p}^{II}$  に含まれている誤差にある。この誤差が、逆変換の時に不平等に  $P_{\tau}(\omega)$  にはいり込む結果、 $\tau$  が偶数では負の誤差が、 $\tau$  が奇数では正の誤差が積算されてしまうものと考えられる。そこで  $\omega$  が大きい所でも  $P_{\tau}(\omega)$  の計算ができるような別の方法を考える。

### 5-3-3 連続フーリエ変換法

関数  $P_{\tau}(\omega)$  は、 $\tau$  に関して不連続な関数であるが、それを次のように連続な関数  $\Phi(t, \omega)$  に変換する。

$$\Phi(t, \omega) = \sum_{\tau} \delta(t - \tau) P_{\tau}(\omega) \quad (5-34)$$

ここで、 $\delta$  は、Dirac のデルタ関数である。もとの関数、 $P_{\tau}(\omega)$  は、 $\Phi(t, \omega)$  から次式により求まる。

$$P_{\tau}(\omega) = \int_{\tau-1/2}^{\tau+1/2} \Phi(t, \omega) dt \quad (5-35)$$

$\Phi(t, \omega)$  の  $t$  についてのフーリエ変換は、次式で与えられる。

$$\tilde{\Phi}(u, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{itu} \Phi(t, \omega) dt \quad (5-36)$$

指数関数を展開すると、次式が得られる。

$$\tilde{\Phi}(u, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-u^2)^p}{(2p)!} M_{2p}(\omega). \quad (5-37)$$

(5-29a), (5-29b)式を、上式に代入すると、次の結果を得る。

$$\tilde{\Phi}^I(u, \underline{\omega}) = \sqrt{1/2\pi} \exp(-u^2 G^I/2) \quad (5-38a)$$

$$\tilde{\Phi}^II(u, \underline{\omega}) = \sqrt{1/2\pi} \left[ 1 - (G^I/G^II) \{ 1 - \exp(-u^2 G^II/2) \} \right] \quad (5-38b)$$

逆フーリエ変換により、 $\Phi(t, \underline{\omega})$  は次のようになる。

$$\Phi^I(t, \underline{\omega}) = \sqrt{1/2\pi G^I} \exp(-t^2/2G^I) \quad (5-39a)$$

$$\Phi^II(t, \underline{\omega}) = (1 - G^I/G^II) \delta(t) + (G^I/G^II) \sqrt{1/2\pi G^II} \exp(-t^2/2G^II) \quad (5-39b)$$

(5-35)式により、

$$P_{\tau}^I(\underline{\omega}) = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left( \frac{|\tau| + 1/2}{\sqrt{2G^I}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{|\tau| - 1/2}{\sqrt{2G^I}} \right) \right\} \quad (5-40a)$$

$$P_{\tau}^II(\underline{\omega}) = 1 - (G^I/G^II) \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( 1/\sqrt{8G^II} \right) \right] \quad (\tau = 0)$$

$$= \frac{1}{2} (G^I/G^II) \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{|\tau| + 1/2}{\sqrt{2G^II}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{|\tau| - 1/2}{\sqrt{2G^II}} \right) \right] \quad (\tau \neq 0) \quad (5-40b)$$

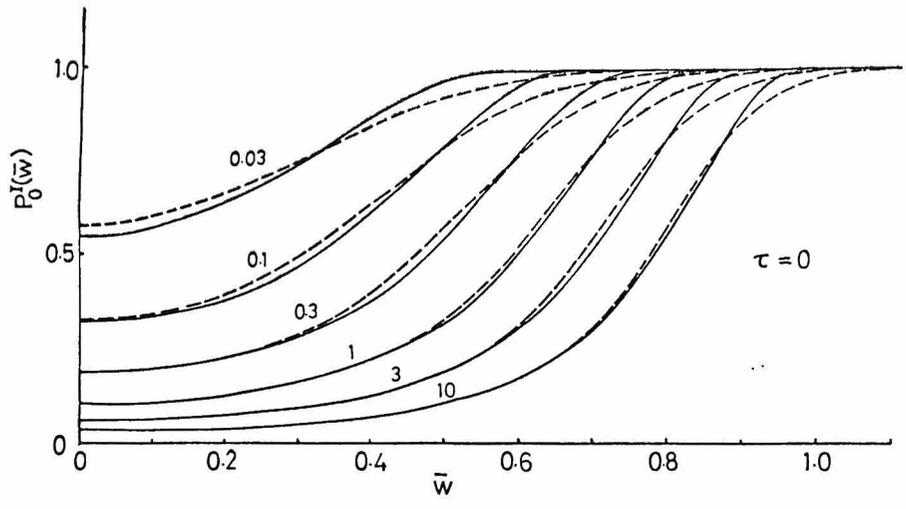
一見、(5-40a)、(5-40b)式で書かれた  $P_T(\underline{w})$  は、(5-31a)、(5-31b)式及び  $\underline{w}$ 、(5-33a)、(5-33b)式で与えられた  $P_T(\underline{w})$  と非常に異なるように見えるが、数値的には良く一致している。数値計算を行う際には、通常の排除体積のパラメータ、 $\gamma = (3/2\pi\ell^2)^{3/2} \beta n^{1/2}$  に対応するパラメータとして、 $\xi$  を次式のように定義した。

$$\xi = (3/2\pi\ell^2)^{3/2} \gamma n^{1/2} \quad (5-41)$$

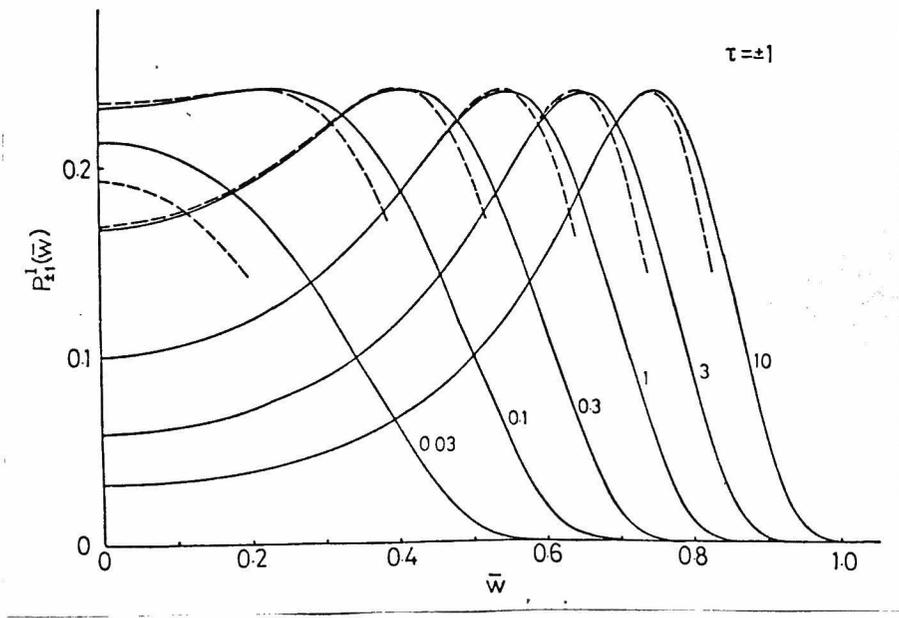
$C_a$  と  $C_b$  の重心間距離、 $\underline{w}$  は、次式のように規格化してある。

$$\underline{\bar{w}} = \underline{w} / \sqrt{n\ell^2} = \underline{w} / \sqrt{Nb^2} \quad (5-42)$$

$G^I$  及び  $G^{II}$ 、従って  $P_T^I$  及び  $P_T^{II}$  は、 $\xi$  と  $\underline{\bar{w}}$  のみの関数である。分布関数  $P_T(\underline{w})$  を (5-31a,b)、(5-33a,b) (5-40a,b) に基いて、いくつかの  $\xi$  と  $\underline{\bar{w}}$  について計算し、その結果を、図5-5、図5-6に示した。これらの図から、 $P_T(\underline{w})$  は、逆フーリエ変換に対しては、どちらの方法でも互いに良く一致する結果が得られるが、近似I、IIに対しては、かなり異なる結果が得られることがわかる。



(a)



(b)

図 5-5  $\tau=0$  (a),  $\tau=\pm 1$  (b) に対する  $P_{\tau}^I(\bar{w})$ :  
 $\bar{w} = w/\sqrt{nl^2}$ , 実線は、(5-40a)式、点線は、  
 (5-31a)、(5-33a)式により計算された。図中  
 の数字は、 $\sigma$  の値を示す。

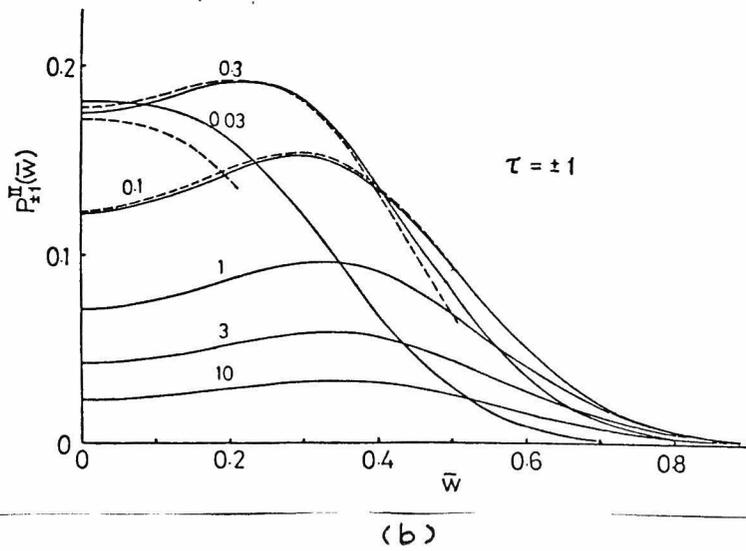
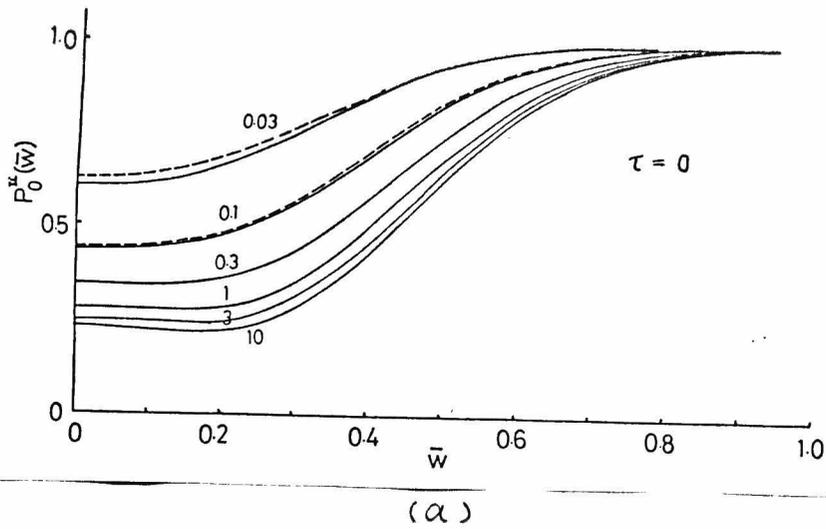


図 5-6  $\tau = 0$  (a),  $\tau = \pm 1$  (b) に対する  $P_{\tau}^{\text{II}}(\bar{w})$  :  
 $\bar{w} = w/\sqrt{nl^2}$ . 実線は、(5-40b)式、点線は  
 (5-31b)、(5-33b)式により計算された。図中  
 の数字は、 $\zeta$  の値を示す。

連続フーリエ変換の方法 (cFt法と略記する) は、明らかな矛盾を含んでいる。重 $(t, \omega)$  は、はじめ、図5-7に示すような、整数位置にピークを持つ関数として定義されたが、(5-39a)、(5-39b)式により与えられた重 $^I(t, \omega)$ 、重 $^II(t, \omega)$  は、図5-7中の点線で示したような、なめらかな関数になっている。つまり、これは、重 $(t, \omega)$  をフーリエ変換した際に、もともと重 $(t, \omega)$  に含まれていた細かい構造が、失われてしまったことを意味している。逆フーリエ変換の時には、重 $(t, \omega)$  の細かい構造は、 $\tilde{\text{重}}(u, \omega)$  の  $|u| \gg 1$  の部分から来る。 $|u| \gg 1$  の時の  $\tilde{\text{重}}(u, \omega)$  の値は、主に高次のモーメント、 $M_{2p}$  ( $p \gg 1$ ) により決まるので、細かい構造の消失は、高次のモーメントに含まれる誤差によるものと考えられる。これらの誤差は、第1には、近似式(5-23)により、第2には、近似

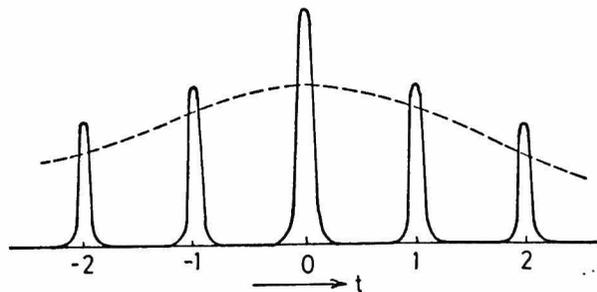


図5-7  $\omega$  を固定した時の関数重 $(t, \omega)$

I 又は II によりはいて来る。このような近似は  $P_{\tau}(\omega)$  を閉いた形で求めるためには避けられないので、高次のモーメントに含まれる誤差が、特定の  $P_{\tau}(\omega)$  に累積せず、均等に分散されることが望ましい。この観点からすると、cFt法は、他の方法に比べ良い方法といえる。即ち、(i) もともと  $\omega(\tau, \omega)$  に含まれていた細かい構造がならされる際、 $\tau$  が偶数のピークも、奇数のピークも同じようにならされる。(ii) cFt法は、物理的に無意味な結果を与えない。

#### 5-3-4 $P_{\tau}(\omega)$ についての考察

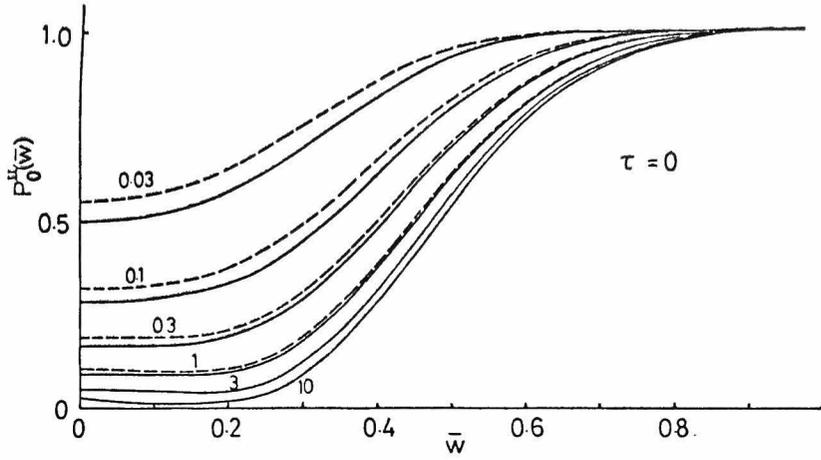
図 5-5 と 図 5-6 とを比較すると、 $P_{\tau}^I(\omega)$  と、 $P_{\tau}^{II}(\omega)$  はかなり異なっていることがわかる。相違点は次の二点に要約される。(i)  $\delta$  が増加すると、 $P_{\tau}^I(\omega)$  は右方に限りなくシフトするが、 $P_{\tau}^{II}(\omega)$  は一定の曲線に近づく。(ii)  $\delta \rightarrow \infty$  の時、 $P_0^I(0)$  は 0 に収束するが、 $P_0^{II}(0)$  は有限値  $1 - [G^I(0)/G^{II}(0)] = 0.26$  に収束する。

おのの点に関しては、 $P_{\tau}^I(\omega)$  の挙動は次の点から考えておかし。  $\omega$  が大きくなり、 $C_a$  と  $C_b$  が接触する確率がほとんど 0 になる時には、 $C_a$  と  $C_b$  が

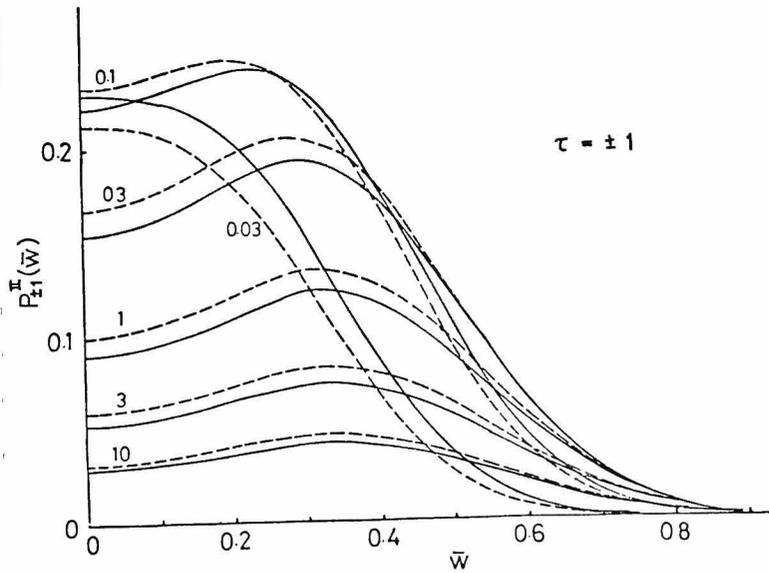
まきつく確率も、ほとんど0にならなくてはならない。これは、 $\omega$ が増加する時  $P_0(\omega)$  が1に近づくと（又は  $P_2(\omega)$  が ( $\varepsilon \neq 0$ ) が0に近づくと）割合は  $1 - P(0_{00} | \omega)$  が1に近づくと（又は  $P(0_{00} | \omega)$  が0に近づくと）割合より大きくななくてはならない。この条件は、 $P_2^{\text{II}}(\omega)$  では満たされているが、 $P_2^{\text{I}}(\omega)$  では満たされていない。  $\delta \rightarrow \infty$  での  $P_2(\omega)$  は、無限に細く、フレキシブルな鎖の分布関数を表わす。

おの点については、 $\delta \rightarrow \infty$  の時、 $P_0^{\text{II}}(0)$  が有限の値を持つのはおかしい。なぜなら、無限に細くフレキシブルな鎖の  $P_0^{\text{II}}(\omega)$  は、 $\omega$  が0に近い所では0となるはずだからである。 $P_0^{\text{II}}(0)$  の有限の値は、(5-39b) 式の  $(1 - G^{\text{I}}/G^{\text{II}}) \delta(t)$  の項から来ている。一見してこの項は、 $\psi^{\text{I}}(t, \omega)$  では見られていた細かい構造が、 $\psi^{\text{II}}(t, \omega)$  では、近似を I から II へ改良することにより、部分的に取りもどされたために現われたと考えられるが、この解釈は成り立たない。なぜなら  $\psi(t, \omega)$  の細かい構造は、高次のモーメントにより決定されるが、近似 I では4次のモーメントが改善されたのみだからである。従って、 $(1 - G^{\text{I}}/G^{\text{II}}) \delta(t)$  の項は、高次のモーメントに含まれていた誤差が、逆フーリエ変換の際に、 $t=0$  に累積したために現われたと

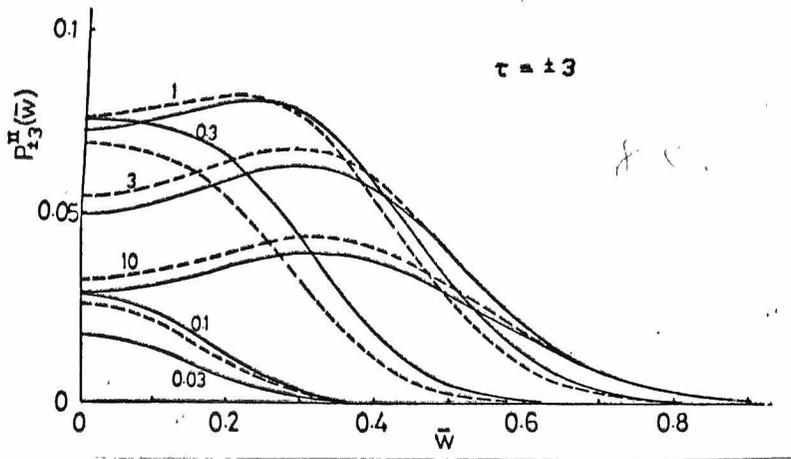
考えるのが妥当である。



(a)



(b)



(C)

図 5-8  $\tau=0$  (a),  $\tau=\pm 1$  (b),  $\tau=\pm 3$  (c) に対する修正された  $P_z^{\text{II}}(\bar{w})$ :  $\bar{w} = w/\sqrt{nl^2}$ . 実線は  $a_{\text{I}}=1$ ,  $a_{\text{II}} = G^{\text{I}}(0)/G^{\text{II}}(0)$ , 点線は  $a_{\text{I}} = G^{\text{II}}(0)/G^{\text{I}}(0)$ ,  $a_{\text{II}} = 1$  と置いてある。どちらも (5-40b) 式を用いて計算してある。図中の数字は  $\xi$  の値を示す。

ここでは、 $\xi \rightarrow \infty$  で  $P_z^{\text{II}}(0) = 0$  となるようにするために、 $G^{\text{I}}(w)$  と  $G^{\text{II}}(w)$  を、各々、 $a_{\text{I}} G^{\text{I}}(w)$ 、 $a_{\text{II}} G^{\text{II}}(w)$  に修正する。パラメータ、 $a_{\text{I}}$ 、 $a_{\text{II}}$  は、 $a_{\text{I}} G^{\text{I}}(0) = a_{\text{II}} G^{\text{II}}(0)$  となるように決める。 $a_{\text{I}}=1$ 、 $a_{\text{II}} = G^{\text{I}}(0)/G^{\text{II}}(0)$  又は、 $a_{\text{I}} = G^{\text{II}}(0)/G^{\text{I}}(0)$ 、 $a_{\text{II}}=1$  と置き、 $P_z^{\text{II}}(w)$  を計算し、その結果を図 5-8 に示した。これらの図からわかるように、修正した分

布関数は、パラメータ、 $a_I$ 、 $a_{II}$ の取り方には、あまり影響されない。

#### 5-4 トポロジー効果によるオズビリアル係数

排除体積のない場合、トポロジー状態が $\tau = 0$ であるリングポリマーのオズビリアル係数は、次式で与えられる。

$$A_2 = \frac{N_A}{2M^2} \int \{1 - P_0(\bar{w})\} d\bar{w}$$

$$= \frac{4\pi^{3/2} N_A}{M^2} \langle S^2 \rangle_{linear}^{3/2} \Psi_T(\xi) \quad (5-43a)$$

ここで

$$\Psi_T(\xi) = \sqrt{\frac{54}{\pi}} \int_0^\infty \bar{w}^2 [1 - P_0(\bar{w})] d\bar{w} \quad (5-43b)$$

$$\langle S^2 \rangle_{linear} = \frac{1}{6} n l^2 \quad (5-43c)$$

$N_A$ はアボガドロ数、 $M$ はリングポリマーの分子量である。排除体積効果はないとしているから、(5-43a)式で得られるオズビリアル係数は、二つのリングポリマー間のトポロジー的相互作用によるものである。関数、 $\Psi_T(\xi)$ は、通常のオズビリアル

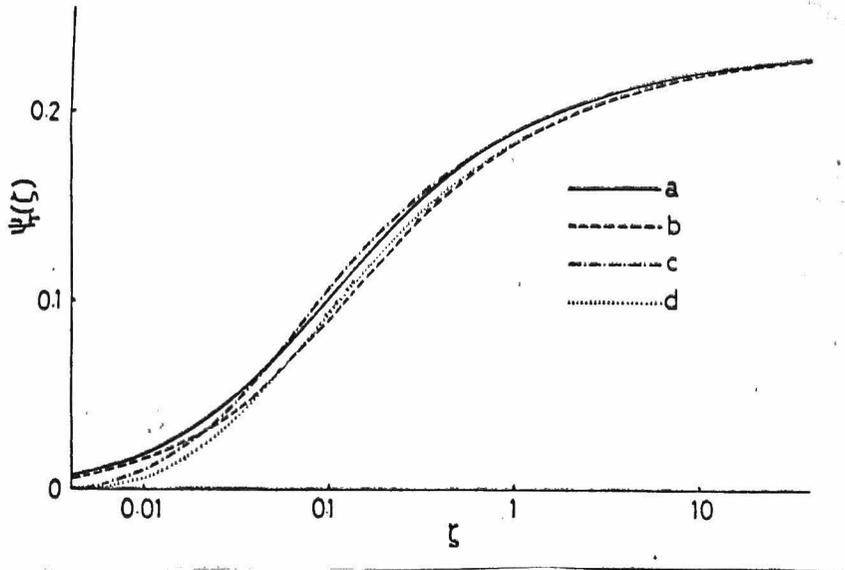


図 5-9 リンクポリマーの第 2 ビリアル係数：  
 $\Psi_T(\xi)$  は、(5-43b) 式で定義されている。

a: (5-40b) 式,  $a_I = 1$ ,  $a_{II} = G^I(0)/G^{II}(0)$ ,

b: (5-40b) 式,  $a_I = G^{II}(0)/G^I(0)$ ,  $a_{II} = 1$ ,

c: (5-31b) 式,  $a_I = 1$ ,  $a_{II} = G^I(0)/G^{II}(0)$ ,

d: (5-31b) 式,  $a_I = G^{II}(0)/G^I(0)$ ,  $a_{II} = 1$ ,

アル係数の浸入関数、 $\Psi(z)$  に対応する。図 5-9 には、修正を加えた分布関数  $P_0^{II}(\bar{w})$  を用いた  $\Psi_T(\xi)$  の計算結果を示した。4 個の関数は、お互いに良く一致しているので、修正方法は、ある程度正当化されると考えられる。

排除体積の第 2 ビリアル係数の浸入関数、 $\Psi(z)$  については、いくつかの理論が出されている。(2)

$\bar{\Psi}(z)$  と、ここで求めた  $\bar{\Psi}_T(z)$  を比べると、二つの関数は、 $z$  と  $z'$  の同じ値に対し、同じ程度の大きさを持つことがわかる。トポロジー効果による  $A_2$  と排除体積の  $A_2$  を比べると、 $\gamma$  または  $z$  の値がわからなくてはならない。単純立方格子に対しては表 5-1 から、 $\gamma_{2;1,1} = 0.0493$  であり、従って  $N = 100$  の場合には、 $z = 0.163$  となる。この  $z$  に対する  $\bar{\Psi}_T$  の値は、すでに  $\bar{\Psi}_T$  の最大値の半分近くに達している。この結果は、トポロジー効果による  $A_2$  が、良溶媒中での排除体積の  $A_2$  に匹敵することを意味している。従って観測可能である。

## 5-5 まとめ

ニつのリングポリマーのトポロジー状態を表わす Gauss のリンク係数  $T$  に対する分布関数を求めた。トポロジー的相互作用と排除体積効果の間には、取り扱いにおいて形式的な類似性があることが明らかとなった。排除体積の二体クラスター積分  $\beta$  に対応する量として、トポロジー的相互作用の大きさを表わす量  $\gamma$  を導入した。  $T = 0$  に対する分布関数を用いて、トポロジー効果による第 2 ビ

リアル係数を計算した。この第2ビリアル係数は良溶媒中での線状高分子のそれと同程度の大きさを持っているので、観測可能である。

## 結 言

本研究では、ブロック共重合体及び環状高分子の稀薄溶液物性について理論的研究を行った。

第2章では、負の排除体積効果を取り扱うための方法を検討した。従来の多くの近似理論では、排除体積のパラメータ $\varepsilon$ が負の領域も議論することが出来ない。それは、 $\varepsilon > 0$ での理論を精密化するために用いられた近似が、 $\varepsilon < 0$ ではうまく働かないためである。その点、高分子鎖を回転楕円体と見なした倉田の理論は、 $\varepsilon$ の全域で、バランス良く近似が成り立っていると考えられる。この章では、 $\varepsilon$ を負にすると鎖のひろがり是不連続に変化するのではなく、連続的に減少し、 $\langle R^2 \rangle \propto n^{1/4}$ で特徴づけられる凝縮状態が存在することを示した。 $\varepsilon < 0$ での鎖の形態については他の意見もある<sup>(45), (46)</sup>が、 $n$ が有限ならば、モンテカルロ計算<sup>(47)</sup>も示すように、この章の結果は定性的には正しいと考えられる。

第3章ではブロック共重合体のひろがりを計算し、次の結果を得た。固体中では異種セグメント間の非相溶性のためにミクロ相分離が起こる。しかし稀薄溶液中ではセグメント密度が低いために、

一般に分子内相分離は起こらない。しかし、個々のブロック鎖に対し貧な溶媒下ではブロック鎖のセグメント密度が高くなるので、分子内相分離が可能となる。トリブロック鎖の場合には、両端のブロックの分子内会合や反発が、鎖のコンフォメーションに大きな影響を与える。分子内会合を起こす時には、末端間距離の二乗平均はなめらかな減少を示すだけであるが、この時、自由エネルギーには極小が二つ現われている。これは直線状とリング状の二つのコンフォメーションが混在していることを示す。

第4章ではブロック共重合体の第2、第3ピリアル係数を計算し、溶液の相分離について論じた。相分離のようすは分子間ポテンシャル  $V(\underline{S}_{12})$  の形により容易に推測できる。セグメント間相互作用に引力的なものが含まれている場合、 $V(\underline{S}_{12})$  は次の二つのタイプに分けられる。

(1) 内側に斥力的な部分を、外側に引力的な部分を  
持つポテンシャル。

(2) 内側に引力的な部分を、外側に斥力的な部分を  
持つポテンシャル。

(1) のポテンシャルは、低分子の分子間ポテンシャルと同じ形である。従って低分子の気・液相分離

に対応して、溶液の二相分離、濃厚相と稀薄相への分離が起こり得る。この理論によれば、(2)のポテンシャルに対しては沈澱が起こる。しかし実際にはいくつかの分子が会合し、安定なミセルを仮る場合がある。この章の理論ではミセル形成を予想することが出来ない。ミセル形成を扱うには、球対称のポテンシャル  $V(S_{12})$  でなく、異方性を持ったポテンシャルを導入せねばならないと思われる。

第5章では環状高分子(リングポリマー)のトポロジ-的性質を取り扱う方法を導き、二体分布関数及び第2ビリアル係数を計算した。トポロジ-的相互作用と、通常の排除体積効果との間には形式的な類似性のあることが明らかになった。リングポリマーでは、セグメント間相互作用が見かけ上消失する状態(θ点)においても、第2ビリアル係数は正の値を持つ。この値は、良溶媒中での線状高分子のそれと同程度の大きさを持つ。ここでは二つのリングのトポロジ-状態を区別するために Gauss のリンク係数を用いたが、この係数では分子内のトポロジ-状態は区別出来ない。このための影響がどのくらいあるかを調べておくことは必要であろう。そのためには、Gauss のリンク係

数を用いてモンテカルロ計算を行い、アレクサンダー多項式を用いた場合の結果と比べればよい。又、排除体積効果が、二体分布関数や、第2ビリアル係数に及ぼす影響について検討することも、将来の課題である。

附録：単純立方格子モデル鎖に対する基本ダイアグラムの数値計算

格子点<sup>a</sup>が、お互いの格子中心に位置するように配置された、二つの単純立方格子を考える。リングポリマー  $C_a$  を一方の格子、 $C_b$  を他方の格子上で定義する。この場合  $C_a$  のセグメントと  $C_b$  のセグメントは重ならないので、分子間には排除体積はない。分子内のセグメントの重なりは許すことにする。従って分子内の排除体積もない。このモデル鎖に対しては、(5-4b)式の  $\Theta_{ij}$  は次のように書ける。(12)

$$\Theta_{ij} = \theta_{ij} - \theta_{i+1j} - \theta_{ij+1} + \theta_{i+1j+1} \quad (A1)$$

$$\theta_{ij} = \frac{1}{4\pi} \text{Arctan} \frac{(\underline{r}_{ij} \cdot \underline{b}_i^a)(\underline{r}_{ij} \cdot \underline{b}_j^b)}{[\underline{r}_{ij} \cdot (\underline{b}_i^a \times \underline{b}_j^b)] |\underline{r}_{ij}|} \quad (A2)$$

ここで、 $\underline{r}_{ij} = \underline{r}_i^a - \underline{r}_j^b$ 。このモデルでは、鎖に沿っての相関長 (CLAC) は0である。従って基本ダイアグラムは、例えば、次のように書ける。

$$D_{4;1,1} = \langle \Theta_{ij}^4 \rangle \quad (A3)$$

$$D_{4;2,2} = \langle \oplus_{i_1 j_1} \oplus_{i_1 j_2} \oplus_{i_2 j_1} \oplus_{i_2 j_2} \rangle \quad (A4)$$

記号、 $\langle \quad \rangle$  は、(A3)では、 $\underline{r}_i^a, \underline{r}_j^b, \underline{b}_i^a, \underline{b}_j^b$  に関する平均を、(A4)では、 $\underline{r}_{i_1}^a, \underline{r}_{i_2}^a, \underline{r}_{j_1}^b, \underline{r}_{j_2}^b, \underline{b}_{i_1}^a, \underline{b}_{i_2}^a, \underline{b}_{j_1}^b, \underline{b}_{j_2}^b$  に関する平均を示す。(A4)を例に取り、計算方法を説明する。まず、 $\underline{r}_{i_1}^a = (x_1, y_1, z_1)$ ,  $\underline{r}_{i_2}^a = (x_2, y_2, z_2)$ ,  $\underline{r}_{j_1}^b = (x_3, y_3, z_3)$ ,  $\underline{r}_{j_2}^b = (x_4, y_4, z_4)$  と置く。次の条件

$$x_1 = y_1 = z_1 = 0, \quad x_2 \geq y_2 \geq z_2 \geq 0, \quad x_3 \geq x_4 \quad (A5)$$

$$|\underline{r}_{i_\alpha}^a - \underline{r}_{j_\beta}^b| \leq \sigma, \quad \alpha, \beta = 1 \text{ または } 2 \quad (A6)$$

を満たす組  $(\underline{r}_{i_1}^a, \underline{r}_{i_2}^a, \underline{r}_{j_1}^b, \underline{r}_{j_2}^b)$  を取り出す。6個の単位ベクトル  $(\pm 1, 0, 0)$ ,  $(0, \pm 1, 0)$ ,  $(0, 0, \pm 1)$  のどれかを  $\underline{b}_{i_\alpha}^a, \underline{b}_{j_\beta}^b$  に割り当て、(A1)と(A2)により  $\oplus_{i_1 j_1} \oplus_{i_1 j_2} \oplus_{i_2 j_1} \oplus_{i_2 j_2}$  を計算する。ポイントベクトルの各方向に  $1/6$  の確率を与え、制限(A5)からくる重みを掛けて、平均を求めろ。(A3)の基本ダイアグラムに対しては、 $\sigma^2 = 2.75$  としてある。他の基本ダイアグラムも同様に計算できる。 $\sigma^2$  は  $2.75, 4.75, 10.0$  を選んだ。 $\sigma^2 = 10.0$  は、実際上  $\sigma^2 = \infty$  に等しい。従って、

表 5-1 の  $0^2 = 10$  に対する  $\gamma_{2g; r, 0}$  の値は、正しい値と考えよう。

基本ダイアグラムの縮重度を、 $D_{6; 2, 2}^1$  を例に取り説明する。サフィクス  $i_1, \dots, i_6$  を、4個と2個に分ける方法は、 $6 \cdot 5 / 2$  とありある。このような分け方の各々について、図 5-3 で示したように2線を引く方法は、8 とありある。従って全体で、 $(6 \cdot 5 / 2) \times 8 = 120$  とありある。

## 引用文献

- 1) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- 2) H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper & Row, New York, 1971.
- 3) D. Floelich, H. Benoit, Makromol. Chem., 92, 224 (1966).
- 4) T. Tanaka and T. Kotaka, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 50, 107 (1972).
- 5) S. F. Edwards, J. Phys. A, 7, 332 (1974).
- 6) T. Tanaka, T. Kotaka and H. Inagaki, Macromolecules, 9, 561 (1976).
- 7) T. M. Birshtein, A. M. Skvortsov and A. A. Sariban, Macromolecules, 9, 888 (1976).
- 8) J. Bendler, K. Solc and W. Gobush, Macromolecules, 10, 635 (1977).
- 9) H. Sato and K. Kamada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 40, 2264 (1967).
- 10) A. Sikora, Makromol. Chem., 179, 633 (1978).
- 11) J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1970
- 12) S. F. Edwards, Proc. Phys. Soc., 91, 513 (1967).
- 13) S. Prager and H. L. Frisch, J. Chem. Phys., 46, 1475 (1967).
- 14) N. Saito and Y. Chen, J. Chem. Phys., 59, 3701 (1973).
- 15) K. Iwata, Bulletin of the Textile Research Institute, Faculty of Engineering, Fukui University, 12, 21 (1974).
- 16) M. D. Frank-Kamenetskii, A. V. Lukashin and A. V. Vologodskii, Nature(London), 258, 398 (1975).
- 17) 倉田道夫、近代工業化学18 高分子工業化学Ⅲ、朝倉書店(1975)
- 18) M. Kurata, W. H. Stockmayer and A. Roig, J. Chem. Phys., 33, 151 (1960).
- 19) M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656 (1955).

- 20) M. C. Wang and G. E. Uhlenbeck, *Revs. Modern Phys.* 17, 323 (1945).
- 21) 寺本英、物性論研究、39, 1 (1951); 40, 18 (1951); 41, 14 (1951).
- 22) H. Yamakawa and G. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 47, 3991 (1967).
- 23) B. H. Zimm, W. H. Stockmayer and M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, 21, 1716 (1953).
- 24) H. Yamakawa, A. Aoki and G. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 45, 1938 (1966).
- 25) J. J. Hermans and J. Th. G. Overbeek, *Rec. Trav. Chim.*, 67, 761 (1948).
- 26) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 17, 303 (1949); P. J. Flory and T. G. Fox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1904 (1951).
- 27) P. J. Flory and S. Fisk, *J. Chem. Phys.*, 44, 2243 (1966).
- 28) H. Fujita and T. Norisuye, *J. Chem. Phys.*, 52, 1115 (1970).
- 29) O. B. Ptitsyn, A. K. Kron and Yu. Ye. Eizner, *J. Polym. Sci., C*, 16, 3509 (1968).
- 30) W. H. Stockmayer and B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, 17, 1301 (1949).
- 31) T. Tanaka, T. Kotaka, K. Ban, M. Hattori and H. Inagaki, *Macromolecules*, 10, 960 (1977).
- 32) A. Dondos, P. Rempp and H. Benoit, *Makromol. Chem.*, 130, 233 (1969).
- 33) A. Noshay and J. E. McGrath, "Block Copolymers", Academic Press, New York, 1977.
- 34) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, "The Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.
- 35) T. Kihara, *Revs. Modern Phys.*, 25, 831 (1953); *ibid.*, 27, 412 (1955).
- 36) A. Ishihara and R. Koyama, *J. Chem. Phys.*, 25, 712 (1956).

- 37) P. J. Flory and W. R. Krigbaum, J. Chem. Phys., 18, 1086 (1950); T. A. Orofino and P. J. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067 (1957).
- 38) J. A. Barker and J. J. Monaghan, J. Chem. Phys., 36, 2558 (1962); *ibid.*, 36, 2564 (1962); J. A. Barker, P. J. Leonard and A. Pompe, J. Chem. Phys., 44, 4206 (1966).
- 39) D. Rolfsen, "Knots and Links", Publish or Perish, Inc., Berkeley, California, 1976.
- 40) P. J. Flory, J. Chem. Phys., 13, 453 (1945); P. J. Flory and W. R. Krigbaum, J. Chem. Phys., 18, 1086 (1950).
- 41) T. B. Grimley, Proc. Roy. Soc. (London), A, 212, 339 (1952).
- 42) M. Fixman, Doctoral thesis, M. I. T., Cambridge, Massachusetts, 1953.
- 43) E. F. Casassa, J. Chem. Phys., 27, 910 (1957); E. F. Casassa and H. Markovitz, J. Chem. Phys., 29, 493 (1958).
- 44) H. Fujita, K. Okita and T. Norisuye, J. Chem. Phys., 47, 2723 (1967).
- 45) N. Saito, Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 17, 17 (1974).
- 46) Y. Oono, J. Phys. Soc. Japan, 39, 25 (1975).
- 47) A. T. Clark and M. Lal, British Polymer Journal, 9, 92 (1977).

HORIZON

B5-S