

ただし R は末端距離, a はセグメントの長さ, N はセグメント数, z はセグメントの荷電数, c は添加質濃度である。最近の高橋-永沢による poly (acrylic acid) の Na 塩に対する実験結果が, 上記の理論式で満足に説明できることをのべた。従来考えられていた Na イオンの site binding と云う概念はこの理論では必要でない。

要は高分子電解質のひろがりの問題は, 排除体積効果の理論の枠内に完全に組み込むことができる。

高分子溶液中の相互作用

金子元三 (北大理)

低分子溶液の溶媒効果は Hildebrand により熱力学的立場から調べられ, 近年は赤外吸収, 紫外吸収, NMR の chemical shift 等による研究も多くあらわれるようになった。

高分子溶液では 1940 年初期 Gee 等により蒸気圧測定から熱力学的研究が行なわれその後この方面の研究は多いが, 系統的になされたものは少ない。

低分子では溶質分子が自由に動き得るので平均的である pair entropy は理論値 $1/2$ になることが多く, 研究は主に pair entalpy に向けられている。これに反し高分子ではその鎖状構造から segment の自由度が束縛されるのが原因と思われるが, pair entropy は $1/2$ より小さいのが普通のものでこの面から溶媒効果に関する方向性の問題を調べる可能性がある。

高分子溶液の浸透圧又は蒸気圧測定より得られる第二ビリアル係数は

$$A_2 = \left(\frac{\bar{V}}{V_1}\right)^2 \psi_1 (1 - \theta/T) F(X) \quad K = \psi_1 \theta/T \quad (1)$$

の形になり, これから ψ_1, K といった熱力学的パラメーターを求めるわけであるが, $F(X)$ の函数形は $X=0$ (即 θ 温度) の附近でのみわかっているので θ 溶媒についてしか ψ_1, K_1 が求められぬ欠点がある。1950年代になり

研究会報告

Flory 等は高分子の拡がり $\alpha(\alpha^2 = \langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle_0)$ について

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C\psi_1(1 - \theta/T) M^{1/2} \quad (2)$$

の関係があり、この α は固有粘度と

$$[\eta] = K M^{1/2} \alpha^r \quad (3)$$

(Flory は $r=3$ としたが、倉田、山川により $r=2.4$ であることば理論的に求められた) の関係がつくので θ 温度の固有粘度 $[\eta]_\theta$ を一つ求めておくと任意の溶媒及び温度の α は

$$[\eta] / [\eta]_\theta = \alpha^r \quad (4)$$

から求められる。この α を(2)式に代入することにより、任意の溶媒について ψ_1, K_1 を求めることが可能となり系統的な溶媒効果の測定が可能となった。その後(2)式は倉田、Stockmayer, Fixman 等の研究により使い易い Closed form として

$$\alpha^3 - 1 = 2z \quad z = 2 \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{\bar{V}^2}{V_1 N_A} \right) \left(\frac{M}{\langle r^2 \rangle_0} \right)^{3/2} \psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2} \quad (5)$$

が提出された。

分別した polydimethyl siloxan (分子量 77,800) を溶質とし、種々の溶媒について ψ_1, K_1 を求めた。 K_1 については狭い範囲では Hildebrand のいう溶媒の凝縮エネルギー密度との関係が成立つ。 ψ_1 については凝縮エネルギー密度との相関はあらい範囲で認められるが測定点はちる。そこで溶媒の molar Volume と ψ_1 との関係を plot すると ψ_1 は溶媒の種類により、Aliphatic linear (Hexane, Heptane 等), polar aliphatic linear (M, E, K 等), aliphatic cyclic (cyclo Hexane 等), aromatic (benzene 等), polar aromatic (chrol benzene 等) の 5 つのグループにわかれることが明らかになった。aliphatic linear のグループでは molar volume とともに ψ_1 は増加し、aliphatic cyclic または aromatic のグループでは減少する。後者の molar volume 依存性は $1/V_1$ に比例する。

volume の補正をすると symmetry 性が良いと考えられる aliphatic cyclic では ψ_1 はほぼ理論値 $1/2$ になるが他は $1/2$ より小さくまた polar なものは non polar に比し小さくなる。これらの事実は方向性をもつて溶媒分子が溶質に近づくことを意味している。(5)式にまる解析の場合には ψ_1 の値は小さくなるが、上に述べた傾向はほとんどそのままもたれる。現在高分子の unperturbed dimension は(5)式によるのが良いと考えられているが、熱力学的性質の解析には(5)式は必ずしも良いとはいえないようであり、これらから(2)又は(5)によつて得られる絶対値に現在のところ問題もあるが、両式からの傾向が全く同じであることは溶媒効果に方向性のあることを裏書きするものであろう。これらは酵素反応等の解明に役立て得るかもしれぬ。

文献 略。

分子間力

戸田盛和(東教大)

ここでは分子間力の加算性の問題と、遠距離における分子間引力の話にしぼつて一般的事項を述べた。

1) 加算性、複雑な分子の集合配列や結晶形などを分子間力の知識からきめようとする場合があるが、多くの場合、配列をかえても大きなエネルギー差がない微妙な場合があるので、そういうときには分子間力の加算性を仮定する誤差に慎重でなければならない。

計算を簡単化するため、調和振動子模型をとる。静的分極率

$$\alpha = \frac{e^2}{m \omega_0^2}$$

を用いると、2個の要素間の van der Waals 相互作用は

$$U(r) = -r/r^6, \quad r = \frac{3}{4} n \omega_0 \alpha^2$$