

環状高分子と高分子電解質について

倉 田 道 夫 (京大化研)

環状高分子の沈降定数および固有粘度の計算を排除体積効果および鎖員間の流体力学的相互作用の両方を考慮に入れて行つた。その結果、沈降定数比 S_r/S_l (S_r は環状分子、 S_l は同じ分子量の線状分子に対する沈降定数) は、排除体積効果の大小にほとんど依存しない。すなわち、free draining molecule に対しては S_r/S_l は常に 1。また non-free-draining molecule に対しては 1.17~1.18 であることが示された。したがって、この沈降定数比は常に 1~1.18 の間にあり、決して 1.18 を越えることはない。

$\phi \times \text{DNA}$ に関する実験値はこの範囲内にある。また Polyoma virus DNA に対しては、当初 1.28 と云う値が報告されたが、これはその後誤りであることが確認され、1.14 に訂正された。後者は理論の結果と合致する。

Papilloma virus DNA に対して 28 s 成分が環状、21 s 成分が線状、したがって $S_r/S_l = 1.33$ と云う報告があるが、これは明らかに誤りであろう。28 s 成分は環状とは認めがたい。

固有粘度比 $[\eta]_r/[\eta]_l$ の値は、free-draining molecule では 0.5、non-free-draining molecule では、排除体積効果のない場合 0.631、排除体積効果の大きい極限で 0.895 である。実験値はまだない。

高分子電解質の溶液中におけるひろがりや添加塩濃度、および分子量の関係を知るために、中性高分子に対して成功した排除体積効果の理論を拡張して次の式を得た。

$$\langle R^2 \rangle = \langle R^2 \rangle_0 \alpha_R^2$$

$$\langle R^2 \rangle_0 = a^2 N$$

$$\alpha_R^3 = 1 + 2(3/2\pi)^{3/2} (z^2/2c) q(f_R) N^{1/2}$$

$$q(f_R) = 2 f_R^{-1} [(1 + f_R^2)^{1/2} - 1]$$

$$f_R = 0.021/c$$

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量である 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

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

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もので 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