

高分子系における  
分子間からみ合い効果の理論

1976年5月

東京都立大学 理学部 物理

土井 正男

本論文を故山本三三三教授に捧げます。

## 目 次

	頁
記号一覧	3
第1章 序論	
§1 高分子濃厚溶液および融液の粘弾性的特徴	5
§2 非トポロジー的理論	12
§3 トポロジー的理論	15
§4 本論文の構成	22
第2章 固定網目中の高分子のブラウン運動 I - 計算機実験	
§1 計算機実験の目的	23
§2 計算機実験の方法	24
§3 結果	26
第3章 固定網目中の高分子のブラウン運動 II - 理論	
§1 序論	29
§2 Tube モデル	30
§3 回転の緩和時間, 重心の拡散定数	35
§4 Tube の平均長	37
§5 計算機実験との比較	41
§6 まとめ	44

	頁
第4章 高分子準濃厚溶液系の粘弾性的性質	
§1 序論	46
§2 スケーリング則	48
§3 回転の緩和時間, 重心の拡散定数	52
§4 粘弾性的性質	55
§5 実験との比較	61
第5章 棒状高分子系のからみ合い効果	
§1 序論	65
§2 回転緩和	67
§3 粘弾性	72
§4 実験との比較	74
第6章 結論	77
付録1 (3-11)式の解	79
付録2 末端間ベクトルの相関関数 $\langle \vec{P}(t) \cdot \vec{P}(0) \rangle$ および (4-25)式の計算	82
付録3 2次元の場合の $\langle L \rangle$ の計算	86
付録4 高分子準濃厚溶液における tubeの半径 $a$ の見積り	87
参考文献	89
謝辞	91

## 記号一覧

第5章を除く 本論文で用いられている主な記号の意味を記す。  
 但し、一部では 同じ記号が異なる意味に用いられている場合もある。  
 この場合は、文中に特に ことわっている

- $a$  : Tube の半径  $\approx$  Tube の軸 に沿ったの persistent length  
 $b$  : 高分子の 実効的 ボンド長  
 $c$  : 単位体積中の 高分子の数 (但し 2章では  $c=1/d^2$  は 単位面積中の 杭の数 を示す.)  
 $D_c$  : Tube の中心軸 に沿った 拡散定数  
 $D_g$  : 高分子の 重心の 拡散定数  
 $d$  : 杭 の間の 間隔  
 $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$  : 複素剛性率  
 $H(\tau)$  : 緩和スペクトル ((1-1) or (1-5)式)  
 $J$  : 運動量 流束  
 $J_e^0$  : 定常コンプライアンス  
 $k_B T$  : (ボルツマン定数)  $\times$  温度  
 $L$  or  $\langle L \rangle$  : 高分子の tube 軸 に沿ったの 平均長  
 $M$  : 高分子の 分子量  
 $N$  : 高分子の中の セグメントの数  
 $n$  : セグメントにつけられた番号  
 $\vec{P}$  : 高分子の 末端間ベクトル  
 $\vec{R}_n, \vec{R}^{(n)}$  :  $n$ 番目の セグメントの 位置ベクトル  
 $\vec{R}_c$  :  $1/2$  番目の セグメントの 位置ベクトル  
 $\vec{R}(s)$  : Tube の中心軸の 位置ベクトル  
 $s$  : Tube の中心軸 に沿ったの 長さ  
 $s_n, s^{(n)}$  :  $n$ 番目の セグメントの tube 軸 に沿った座標  
 $T_0$  : セグメント or ボンド長程度の 長さを 拡散する 時間  
 $T_{dev}$  : セグメントの tube 軸 のまわりの ゆりぎの 緩和時間  
 $T_{deform}$  : Tube 軸 の変形の 緩和時間  
 $T_{dis}$  :  $\langle L \rangle$  の長さの tube を 脱出する 時間  
 $T_{st}$  : 高分子の tube 軸 に沿った 伸縮の 緩和時間

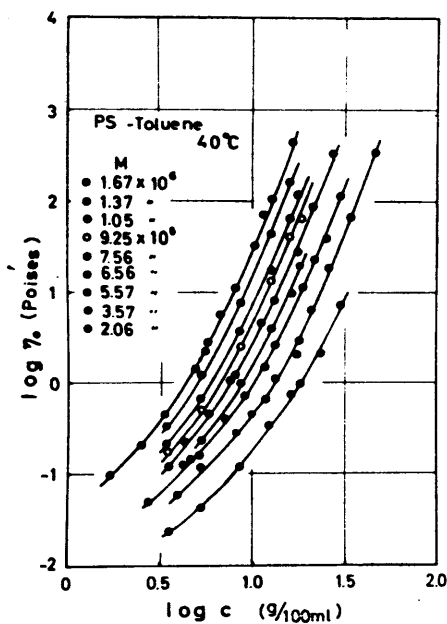
- $\vec{u}_n, \vec{u}(n)$ :  $n$ 番目のセグメントの tube 軸からのずれをあらわすベクトル  
 $\vec{v}(s)$ : 中心軸に沿った座標  $s$  の点における中心軸の接線方向を向いた単位ベクトル  
 $\vec{v}(n)$ :  $n$ 番目のセグメントの位置における中心軸の接線方向を向いた単位ベクトル,  $\vec{v}(n) = \vec{v}(s_n)$   
 $\rho$ : セグメントの数濃度,  $\rho = cN$   
 $\rho_w$ : 高分子の重量濃度  
 $\tau_m$ : 粘弾性を特徴づける最大緩和時間  
 $\tau_r$ : 高分子の末端間ベクトルの相関時間  
 $\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) + i\eta''(\omega)$ : 複素粘性率  
 $\eta_0$ : 定常粘度  
 $\zeta$ : セグメントの摩擦定数

# 第1章 序論

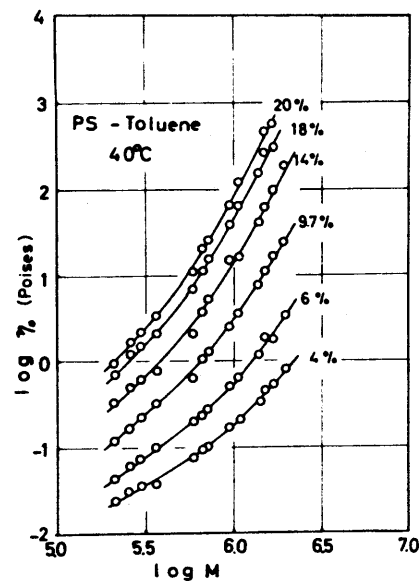
## §1 高分子濃厚溶液および融液の粘弾性的特徴

高分子濃厚溶液および融液の粘弾性は希薄溶液に比べて全く異なった着しい特徴を示すことは良く知られている。<sup>3), 26), 30), 37)</sup>

第一に濃厚溶液および融液の定常粘度 $\eta_0$ は非常に高く、分子量、および濃度に極めて強く依存する。図[1-1]および[1-2]にポリスチレンのトルエン溶液における $\eta_0$ が示してある。 $\eta_0$ は高分子の濃度をあげていくと急激に増大し、かつ、この傾向は、分子量の大きい程急になることが見られる。高分子融液では $\eta_0$ の分子量依存性は、いっそう顕著になる。図[1-3]に種々の高分子の融液状態の $\eta_0$ を示してある。分子量 $M$ が一定の値 $M_c$

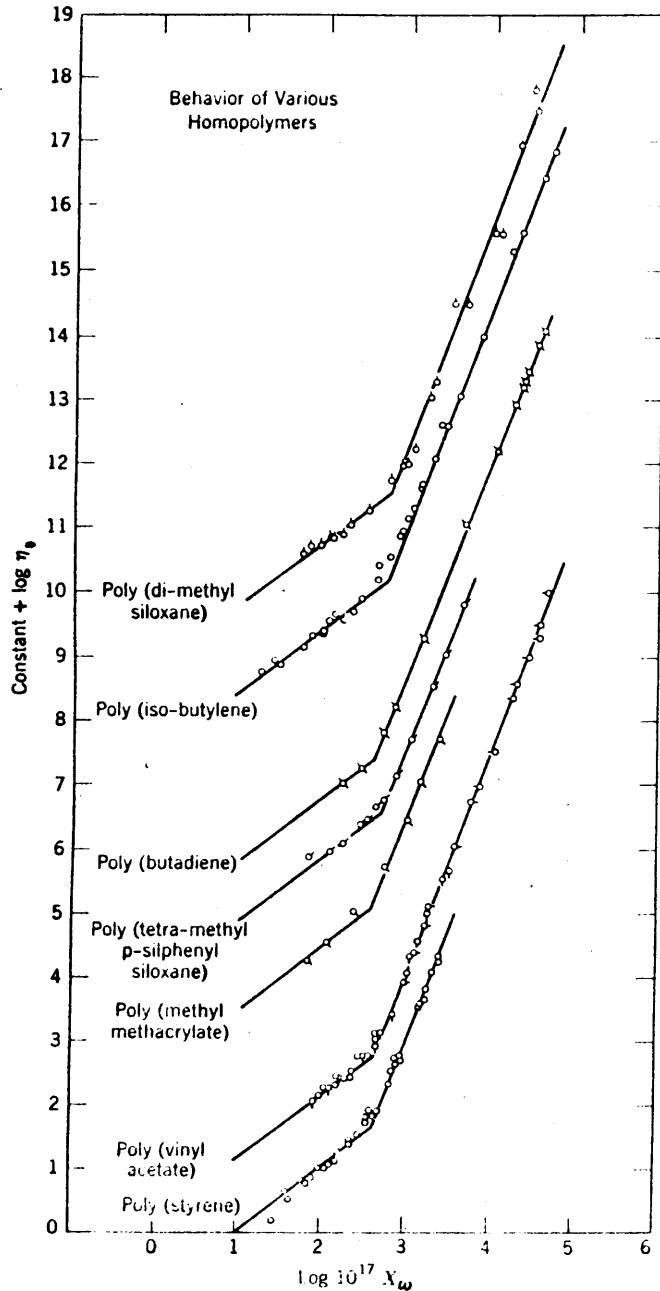


図[1-1] ポリスチレンのトルエン溶液の定常粘度 $\eta_0$ の濃度依存性<sup>40)</sup>



図[1-2] ポリスチレンのトルエン溶液における定常粘度 $\eta_0$ の分子量 $M$ 依存性<sup>40)</sup>。高分子の濃度は重量分率(%)で示してある。

より小さいところでは  $\eta_0$  はほぼ  $M$  に比例しているが、 $M$  が  $M_c$  より大きいところでは  $\eta_0$  は  $M$  の 3.4 乗に比例している。



図[1-3] 種々の高分子の融液の定常粘度の分子量依存性<sup>3)</sup>  
 $X_w$  は分子量  $M$  に比例する量である。また  
 グラフが重ならないように縦軸の方向には適当な  
 量だけ移動してある。



第二に希薄溶液と融液では複素剛性率  $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$  の周波数依存性が全く異なっている。図 [1-4] および [1-5] に希薄溶液と融液の  $G'(\omega)$  と  $G''(\omega)$  が示してある。希薄溶液では Zimm<sup>53)</sup> 理論で示されるように、両対数プロットにおける  $G'(\omega)$  の傾きは 2 から 3 へと連続的に変化していく。ところが融液では  $G'(\omega)$  の低周波数の領域に平坦部があらわれる。これは  $G^*(\omega)$  の低周波数部分に単一緩和に近い特徴的な緩和があらわれることを示している。このことは、次式で定義される緩和スペクトルを調べてみると良くわかる。

$$G^*(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i\omega\tau H(\tau)}{1+i\omega\tau} d \ln \tau \quad (1-1)$$

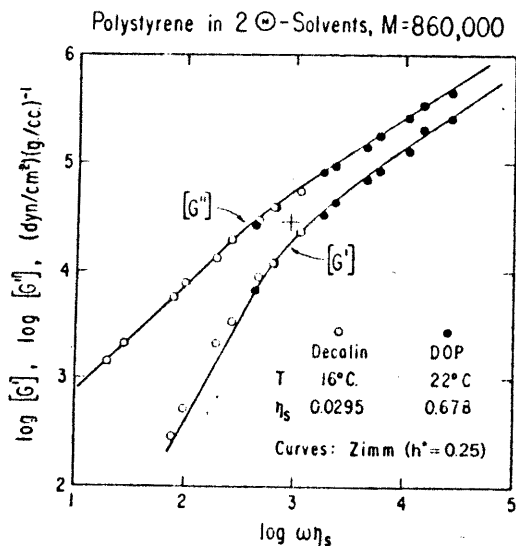
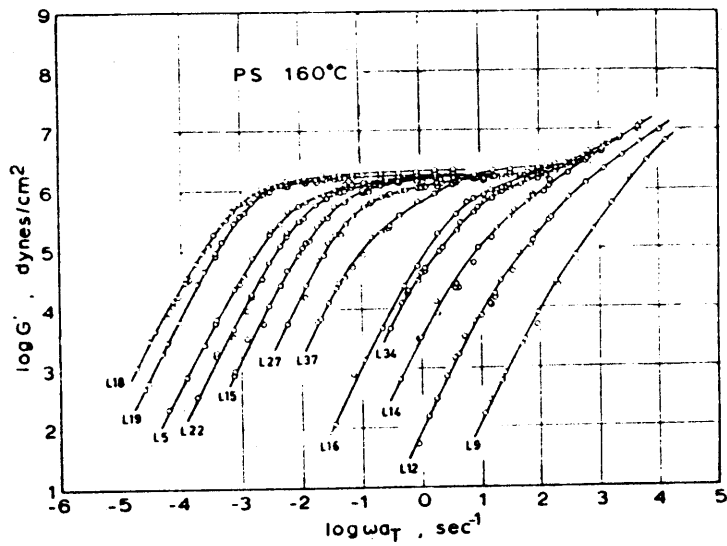


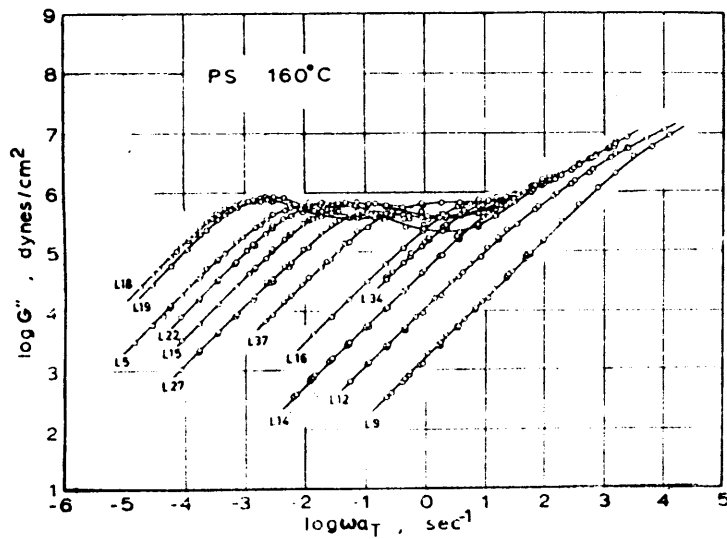
図 [1-4] 希薄溶液の複素剛性率<sup>\*)</sup>:  $[G^*] = [G'] + i[G'']$

$$[G^*] = \lim_{\rho_w \rightarrow 0} \frac{G^*(\omega) - i\omega\eta_s}{\rho_w}$$

( $\eta_s$  は溶媒の粘度,  $\rho_w$  は高分子の重量濃度)



(a)



(b)

図[1-5] ポリスチレン融液の複素剛性率の実部 (a) 及び虚部 (b)<sup>(42)</sup>. 横軸は 160°C に換算した周波数. 分子量は L9 ( $M_w = 8,900$ ) から L18 ( $M_w = 581,000$ ) になるに従って増大している.

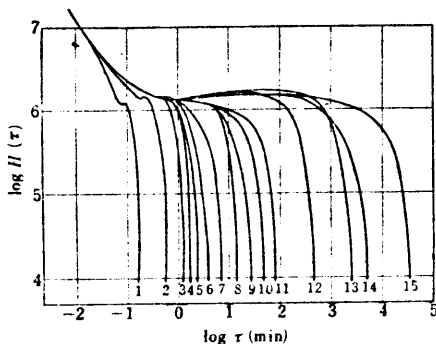
図[1-6] に融液状態の典型的な緩和時間スペクトルを示してある。 $G'(\omega)$  の低周波の平坦部は、 $H(\tau)$  が  $\tau$  の大きいところ  
に山を持つことに反映している。この山の高さは分子量によらないが、  
山に対応する緩和時間  $\tau_m$  は分子量に強く依存し

$$\tau_m \propto M^{3.4} \quad (1-2)$$

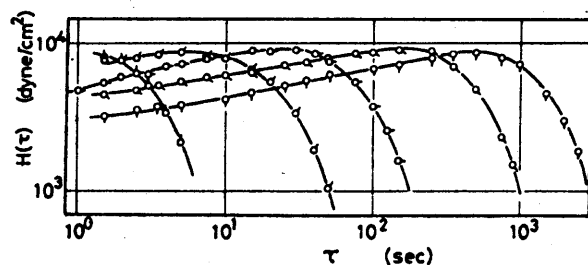
であることが知られている。濃厚溶液においてもこの事情はかわり  
ない。濃厚溶液においても分子量  $M$  が充分大きければ、ある濃度  
以上で、融液と類似の緩和スペクトルが観測され(図[1-7]参照)、  
(1-2) の関係式が確かめられている。一方希薄溶液では、 $G^*(\omega)$   
の最大緩和時間は

$$\tau_m \propto M^{1.5} \quad (1-3)$$

であることが知られている。



図[1-6] ポリスチレン融液の  
緩和スペクトル<sup>36)</sup>  
分子量は数字の順に増大  
している。1で  $M_w = 1.86 \times 10^4$ ,  
15で  $M_w = 3.15 \times 10^5$ .



図[1-7] ポリスチレンの濃厚溶液<sup>43)</sup>  
( $\rho_w = 0.221 \text{ g/ml}$ ) の緩和スペクトル。  
分子量は左から右にそれぞれ  
1.23, 2.42, 3.10, 5.53, 7.62  
( $\times 10^6$ ) である。

定常粘度  $\eta_0$  が  $H(\tau)$  と次式によって関係づけられることを考えると。

$$\eta_0 = \eta^*(\omega=0) \quad (1-4)$$

$$\eta^*(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{H(\tau)}{1+i\omega\tau} d\tau \quad (1-5)$$

上記の実験事実は、結局 次のように要約されることになる。即ち。

「濃厚溶液 および 融液 (以下 これらを単に濃厚系と呼ぶ) の緩和スペクトル  $H(\tau)$  は、 $\tau_m$  のところに特徴的な山を持つ。

$\tau_m$  は分子量の 3.4 乗に比例するが、 $H(\tau)$  の山の高さは分子量によらない。この性質は屈曲性高分子の一般的な性質であり、分子の種類にはよらない。」

高分子濃厚系の粘弾性のこの特徴は、高分子間のからみ合い効果によるものだと考えられている。高分子濃厚系では、各高分子はランダムコイルの形態をとっているから、分子は相互に入り組んでからみあっている (図 [1-8])。このような系では高分子の運動は非常におそくなり、緩和時間がきわめて長くなるであろうというよりは

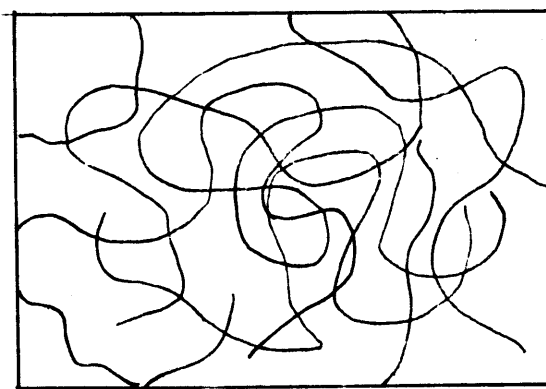


図 [1-8] 高分子濃厚系の模式図

容易に想像がつく。しかしながら、 $\eta_0$ ,  $\tau_m$  の分子量依存性および濃度依存性を説明するには、からみ合い効果という概念が導入されてから、既に30年以上も経過しているが、困難な未解決の問題として、今日まで残されていた。

## §2 非トポロジ的理論

上に述べた高分子濃厚系の粘弾性の特徴的な性質は、当然のことながら、多くの理論家の興味を引いた。

Bueche<sup>4)</sup>はからみ合い効果に対して最初の理論を提出した。彼は濃厚系で高分子の運動がおそくなることを定量的に表現するために、一つの分子をひっぱったときの摩擦定数 $\zeta_0$ を計算した：一つの分子をひっぱるとこれが他の分子を引きずり、その分子がまた他の分子を引きずる…という効果を考慮して彼は $\zeta_0 \propto M^{3.5}$ という関係を導き、これが $\eta_0 \propto M^{3.5}$ を説明すると主張した。しかしながら、一般に $\zeta_0$ と $\eta_0$ とは何の関係もなく(事実、実験によれば、 $\zeta_0 \propto M^{1.5 \sim 1.7}$ という異なった分子量依存性が報告されている<sup>36)</sup>)、しかも、 $\zeta_0 \propto M^{3.5}$ という関係を導くときの彼の推論の過程にも問題点の多いことが、多くの研究者によって指摘されている。

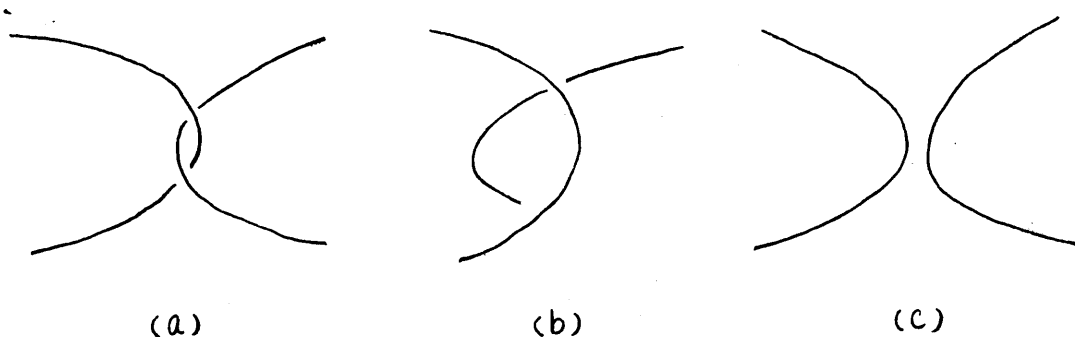
Ham<sup>31)</sup>はからみ合い効果は、分子間に架橋ができることと等価であると考え、この系の緩和時間スペクトルを計算したが、長時間側に山を持つような緩和スペクトルを得ることは成功しなかった。

これらの先駆的な理論を契機にその後多くの研究者により様々なからみ合いの理論が提出されてきた。<sup>61), 81), 24), 32)</sup>

この多くの理論は、Graessley<sup>30)</sup>の最近のReviewに詳しく述べられている。これらの理論の一部は実験の一部を説明することに成功したが、理論の中に含まれている仮定には、なお曖昧な

点が多く、多くの人を納得させるだけの説得力を持っていなかった。

これまでの理論が説得力に欠けていたのは次の点に理由があるものと思われる。即ち、これまでの理論では、からみ合い効果を表現するために、“からみ合いによる摩擦”あるいは“からみ合いによる実効的な架橋”というような量を理論の最初に仮定していた。しかし、これらの量は、からみ合い効果の結果ではあり得ても、決してからみ合いそのものを表現する量ではない。からみ合い効果の第一義的な意味は、分子鎖がお互いを通り抜けることができない（例えば、図[1-9]において(a)の状態から(c)の状態へは直ちに移動することはできなくて、必ず(b)の状態を経なくてはならない）という全く自明の効果である。この事情から出発しないで、“実効的な摩擦定数”あるいは“実効的な架橋の数”等を導入して議論するとすれば、そこに何らかの曖昧さ、任意性が入ってくることは避けられないのである。



図[1-9] 高分子鎖が魔法の糸のようにお互いを通り抜けることができない限り、(a)の状態から(c)の状態にはなかなか移れない

からみ合い効果の本質は、分子鎖がお互いを横切って運動  
することができないという、トポロジ的制約条件であるというこ  
おそらく これまでのすべての研究者が認識していたことであると思  
われる。<sup>27), 49)</sup> しかしながら、この制約条件を考慮して 高分子鎖  
の運動を議論するという正攻法のアプローチは 實際上 非常に  
困難な問題に直面する。例えば、分子鎖がお互いを横切  
れないという事実を式の上で どのように表現したら良いかという  
第0段階の問題においてさえ我々は つまづいてしまうのである。  
しかし、この困難な問題に対しても Edwards, de Gennes らの  
巧妙なアイデアによって、解決の糸口が見つかってきた。  
これらの理論は、からみ合い効果のトポロジ的側面をきちんと  
取り入れているため、トポロジ的からみ合い理論と呼ばれる。



## 93 トポロジ-的理論

トポロジ-的制約条件の下での高分子鎖の運動という問題は、物理学の他の分野には現われないような 原理的に新しく、かつ、非常に困難な問題である。そこで、現実の高分子系を少し離れ、この問題の基本的側面を研究することは意味のあることである。

この問題を正攻法で扱おうとするとき、我々が最初に直面する問題は、トポロジ-的に異なった状態というのを どのように表現したら良いかという問題である。非常に特殊な場合には、この問題の解答は比較的簡単に得られる。<sup>2), 20), 28)</sup> 2次元平面上に一本の高分子がおかし、これが原点に垂直に立てられた杭のまわりからまわっているという場合を考えよう。(図[1-10]) このとき、からみ合いの状態を区別する量は、高分子が杭のまわりを何回まわっているかという角度である:

$$\theta = \int_0^N \frac{x\dot{y} - y\dot{x}}{x^2 + y^2} dn \quad (1-6)$$

ここに  $(x(n), y(n)) = \vec{R}(n)$  は  $n$  番目のセグメントの座標である。また、 $\dot{x} = dx/dn$ ,  $\dot{y} = dy/dn$  である。いま高分子の両端が

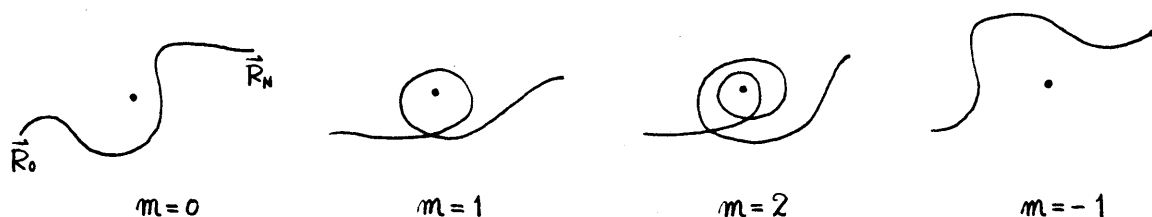


図 [1-10]

$\vec{R}_0$  と  $\vec{R}_N$  に固定されているとすると,  $\theta$  は  $\theta_0 + 2m\pi$  ( $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) の値をとり得る.  $m$  が 今の場合, 梳と高分子のからみ合いの状態を区別するパラメーターである. Edwards<sup>20)</sup> および Frish<sup>21)</sup> は図 [1-10] のような系について 高分子を Gauss 鎖と仮定し,  $m$  の確率分布を計算した.

しかしながら このようなアプローチは 少し複雑な場合には著しく困難になる. 例えば 図 [1-11] に示すような結び目のタイプを区別するようなパラメーターを見つけることは容易ではない.

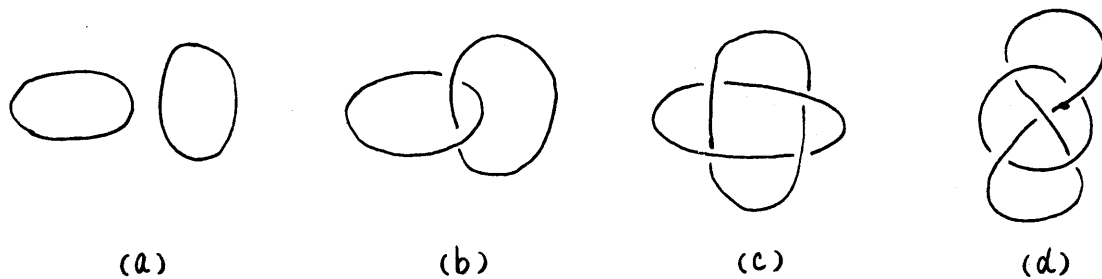


図 [1-11]

Edwards<sup>22)</sup> は 次の量

$$G = \frac{1}{4\pi} \int_0^N dn \int_0^N dn' \frac{\vec{R}_{nn'} \cdot (\dot{\vec{R}}_n \times \dot{\vec{R}}_{n'})}{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}|^3} \quad (1-7)$$

は, 結び目のタイプが一定であれば 鎖の形によらない一定値を取る量であることを示した. (このような量のことを トポロジ的不変量と呼ぶ.) しかし, 異なったタイプの結び目が 同じ  $G$  の値を与えることもあって  $G$  と結び目のタイプは 1対1の対応を

しているわけではない。現在、結び目を完全に分類するようなトポロジ的不変量はまだ知られていないが、簡単な結び目であれば Alexander 多項式で分類できることが知られている。最近、

Vologodskii<sup>51)</sup> らは 図[1-11] のような結び目について、どのようなタイプの結び目がどれだけの確率で存在するかをモンテカルロ法を用いて調べている。

このように正攻法的なアプローチは平衡状態の性質に限っても、非常にむずかしい問題に直面する。そのため、我々の興味があるブラウン運動の問題を取り扱うことはほとんど不可能のようと思われる。Edwards<sup>25)</sup> らおよび Iwata<sup>33)</sup> は、トポロジ的束縛条件を Langevin 方程式 あるいは 拡散方程式の中に入れて、ブラウン運動を議論しているが、用いられた数学的近似の根拠がはっきりしないため、得られた結果に信頼がおけないように思われる。

そこで、トポロジ的束縛条件を近似的にでも表現する方法はないかという考え方が必然的に起こってくる。Edwards<sup>21), 23)</sup> はこれに対して興味ある考え方を提出した： からみ合っている状態にある高分子系の中の一本の鎖に着目しよう。ある時刻にこれが  $\vec{R}_0(n)$  という形態をとっていたとする。高分子が Gauss 鎖であると仮定すれば  $\vec{R}_0(n)$  という形態をとる確率は

$$P[\vec{R}_0(n)] \propto \exp\left[-\frac{3}{2b^2} \int_0^N \left(\frac{d\vec{R}_0}{dn}\right)^2 dn\right] \quad (1-8)$$

で与えられる。ここに  $b$  はボンド長である。さて、ブラウン運動によって高分子の形態は変化するが、一定の“からみ合いの状態”

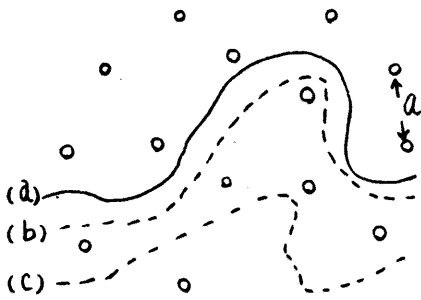


図 [1-12]

高分子が最初 (a) に示されるような形  $\vec{R}_0(n)$  をとっていたとする。この高分子は他の高分子 (その断面が白丸で示してある) を横切って動けないため、 $\vec{R}_0(n)$  から大きく形をかえることができない。即ち、(b) のような形はとり得ても (c) のような形はとり得ない。この結果、高分子間の平均距離を  $a$  とすると、高分子は実質的に  $\vec{R}_0(n)$  のまわりの半径  $a$  の tube 状の領域に束縛される。

(分子間のトポロジック関係) が保存されるようなタイムスケールでは、その形態は  $\vec{R}_0(n)$  から大きくずれることはできないであろう。(図 [1-12] 参照) そのため Edwards は、高分子が最初のからみ合いの状態を保存したまま  $\vec{R}(n)$  という形態をとる確率はおよそ次のように書けると考えた。

$$P[\vec{R}(n) | \vec{R}_0(n)] \propto \exp\left[-\frac{3}{2b^2} \int_0^N \left(\frac{d\vec{R}}{dn}\right)^2 dn - \frac{1}{2a^2} \int_0^N (\vec{R}(n) - \vec{R}_0(n))^2 dn\right] \quad (1-9)$$

ここに  $a$  は鎖の間の平均距離である。(図 [1-12] 参照)

(1-9) は次のことを意味する。即ち「からみ合いの状態が固定されているとき、高分子の動ける範囲は、 $\vec{R}_0(n)$  のまわりの半径  $a$  程度の tube 状の領域に限定される。」 Edwards<sup>21)</sup> はからみ合いによる束縛をこのように表現し、からみ合いの状態が凍結された高分子系の弾性率  $E$  (これは  $H(\tau)$  の山の高さに相当する。) を計算し、高分子のセグメント密度が  $\rho$  のとき

$$E \propto \rho^{\frac{3}{2}} \quad (1-10)$$

という結果を導いた。(1-10)の正当性には疑問が提出されているが<sup>10), 11)</sup> かりみ合いによる束縛を tube による束縛でおきかえるという もっともらしい近似を提案したことは評価される。

Edwards の理論は 弾性率  $E$  の計算に限られていたが、de Gennes<sup>9)</sup> は、tube 的束縛という考え方を更に押し進めて、固定された網目中の一本の高分子のブラウン運動を議論した。彼の考えた系を模式的に図 [1-13] に示す。高分子は網目につづからない限り自由にブラウン運動をするが、網目を横切って動くことは禁止されているものとする。Edwards と同じく、彼は、網目による束縛を tube 的な束縛でおきかえた。  $t=0$  で高分子が  $\bar{R}_0(m)$  という形をとっていれば、短い時間の間は高分子は  $\bar{R}_0(m)$  から大きく変化することはできない。しかし、長い時間では、高分子が tube の軸に沿って並進拡散することによって、 $t=0$  のときの tube を脱け出せば、高分子の形は  $\bar{R}_0(m)$  から大きく変わり得る。この過程が高分子の全体的な運動(回転

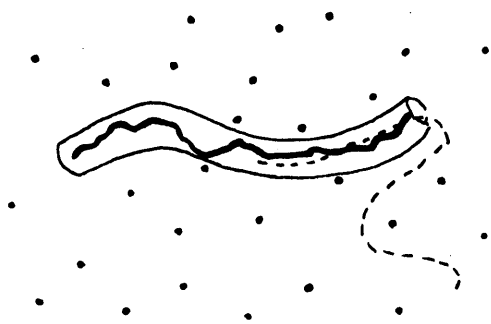


図 [1-13] 固定された網目中の一本の高分子。

太線は着目する高分子、黒丸は網目の断面を示す。高分子は  $t=0$  で決まる tube の中に束縛されているから、大きな変形をするためには、点線のように tube から抜け出さなければならぬ。

運動, 重心の拡散運動) を決定するとして 彼は次の結果を導いた。

$$\text{重心の拡散定数} \quad D_G \propto M^{-2} \quad (1-11)$$

$$\text{末端間ベクトルの相関時間} \quad \tau_r \propto M^3 \quad (1-12)$$

$$\text{セグメントの変位の二乗平均} \quad \langle (\vec{R}_n(t) - \vec{R}_n(0))^2 \rangle \propto t^{1/2} \quad (1-13)$$

参考のために 網目がないときの結果 (Rouse 理論<sup>47), 52</sup>) の結果) を書いておくと。

$$D_G \propto M^{-1}, \quad \tau_r \propto M^2, \quad \langle (\vec{R}_n(t) - \vec{R}_n(0))^2 \rangle \propto t^{1/2} \quad (1-14)$$

これを上式と比べてみると, からみ合い効果のため, 高分子のブラウン運動は, 分子量に強く依存しておろくなるのがわかる。

$\tau_r \propto M^3$  という結果は, (1-2) と比較して興味深い。但し, 彼の考えた系は, 固定網目中の一本の高分子の運動であって, 高分子濃厚系ではない。したがって もちろん このままの理論では (1-12) と (1-2) を比較することには無理がある。しかしながら, トポロジ-的束縛条件という非常に困難な問題を合理的な近似の下で議論し, この系のブラウン運動の基本的な側面を明らかにした点は, 非常に画期的なことである。

残念ながら de Gennes はその後彼の理論を積極的に発展させることはしなかった。しかし, 彼の論文によっても, 未解決のまま残されていた問題は数多くあった。de Gennes の論文は著者に深い感銘を与えたが同時に 次のような疑問点を残した。

- (i) 高分子濃厚系の粘弾性は上記のモデルからどのように説明されるだろうか？
- (ii) 彼の理論では  $\tau_r, D_g$  の分子量依存性は議論しているが、濃度依存性は明らかにしていない。トポロジ-的からみ合い効果に基づく  $\tau_r, D_g$  の濃度依存性はどのようになるだろうか？
- (iii) de Gennes の理論では高分子の運動を記述するために defect という量を導入して議論している。一方、高分子の運動モデルとして Rouse モデルが確立されている。両者の間の対応はつくだろうか？あるいは Rouse モデルから出発して、de Gennes 理論を再構築することができるだろうか？

本研究は著者のこのような問題意識の下に始められた。

本論文で展開するのは上のような疑問に答えるように著者なりに組み立てた からみ合い理論である。

#### §4 本論文の構成

本論文の構成は次の通りである。

第2章では de Gennes の理論を計算機実験によって検証する。<sup>13)</sup> de Gennes 理論には細かい点では不十分なところもあるが、 $\tau$ ,  $D_g$  の分子量依存性は正しく予言していることを示す。

第3章では 固定網目中の一本の高分子のブラウン運動が議論される。ここで前述の (ii), (iii) の疑問に答える形で de Gennes 理論の再構築がなされる。<sup>16)</sup>

第4章では 第3章の結果に基づいて 高分子濃厚系が議論される。<sup>15), 17)</sup> この系における一本の高分子のブラウン運動および系の粘弾性的性質が議論される。また、理論と実験との比較がなされる。

第5章では 棒状高分子系の濃厚溶液が議論される。<sup>18)</sup> この系を取り扱うには 屈曲性高分子の場合とは別の考えが必要になるが、基本的には tube 的束縛という概念が有効であり、それまでの章の考え方の応用として捉えることができる。また、得られた結果と実験との比較がなされる。

第6章では 本論文全体の結論が述べられる。



## 第2章 固定網目中の高分子のブラウン運動 I

### — 計算機実験

#### §1 計算機実験の目的

本章では de Gennes の考えた系について 著者が おこなった 計算機実験の結果について述べる。この計算機実験の当初の目的は次の点にあった。

- (i) de Gennes 理論では いくつかの大胆な直観的近似が用いられている。そのため彼の理論結果を直接検証することは意味がある。
- (ii) 彼の理論の中には網目の密度という量がどこにもあらわれていない。もし網目の密度を変えれば、tube の半径が変化するはずで、これは  $\tau_r$  や  $D_G$  に影響を与えるはずである。その依存性を調べることは、前章の最後の (ii) の問題に対する第一ステップとして興味がある。
- (iii) とりわけ、網目の密度が非常に小さくなると、高分子は Rouse 理論で記述されるようなふるまいを示すはずである。すると、 $\tau_r$  や  $D_G$  の分子量依存性が変化するはずである。この変化がどのような条件で起こるか調べることは、からみ合いがどのような条件で起こるかという問題と関連して興味深い。

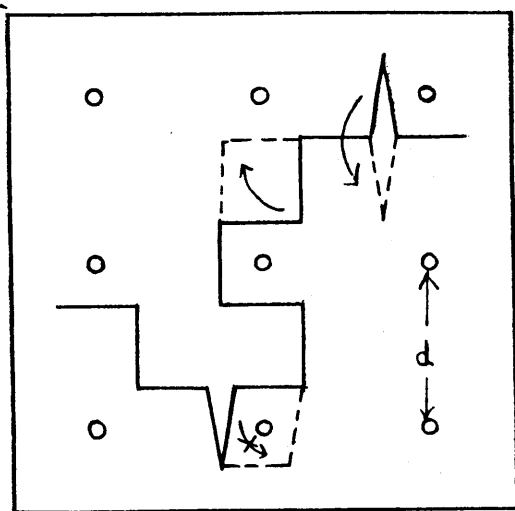
著者のおこなった計算機実験と同様な実験結果が Agren<sup>1)</sup> によって報告されているが、両者の間にはモデルにおいても、解析方法においてもいくつかの違いがある。

## §2 計算機実験の方法

de Gennes の理論は 3次元網目中の高分子の運動を扱っているが、2次元平面上の高分子の運動にも適用できる。

高分子の運動を見やすくするために 2次元の場合の実験をおこなった。

図[2-1]に我々の考えた系を示してある。2次元正方格子の上に高分子を置く。ボンドの長さを1にとり、ボンドとボンドの結合点(これをセグメントと呼ぶ)の座標を  $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$  ( $N$ : 重合度)としておく。排除体積効果は考えないから、 $\vec{R}_i$  は互いに重なることもあり得る。さて図に示すように、格子の中心点に一定の間隔  $d$  で平面に垂直に杭をたてておき、高分子はこれらの杭を横切っては動けないものとしておく。高分子の運動規則は杭がないときに Rouse モデルに一致するように定めておく。このためには Verdier と Stockmayer<sup>50)</sup> が提案した方法が一番便利である。運動規則を



図[2-1] 計算機実験で取り扱われた系。

高分子は矢印で示されるように運動するが、X印をつけたような運動は禁止されている。

具体的に書くと

- (1)  $1 \leq n \leq N$  の一様乱数  $n$  を発生させる。
- (2) ①  $n = 1$  (又は  $N$ ) なら  $(1, 0)$ ,  $(-1, 0)$ ,  $(0, 1)$ ,  $(0, -1)$  の中からランダムにボンドベクトル  $\vec{a}$  を選ぶ。  
 $\vec{R}_1$  (or  $\vec{R}_N$ ) を  $\vec{R}_2 - \vec{a}$  (or  $\vec{R}_{N-1} + \vec{a}$ ) でおきかえる。
- ②  $n \neq 1, N$  なら  $\vec{R}_n$  を  $\vec{R}_{n+1} + \vec{R}_{n-1} - \vec{R}_n$  でおきかえる。  
 もし、この運動でセグメントが杭を飛びこすようだったら、そのようなおきかえはしない。(図 [2-1])

この手続きを 1 bead cycle と呼び、 $N$  bead cycle を 1 cycle と呼ぶ。我々は cycle を時間の単位にとる。現実の系の時間に対応するものは cycle を単位とした時間である。

高分子を上 の規則に従って長時間 ( $200 N^3$  bead cycle 程度) 運動させ、重心の位置  $\vec{R}_G = (\sum_{n=1}^N \vec{R}_n) / N$ , 末端間ベクトル  $\vec{P} = \vec{R}_N - \vec{R}_1$  および  $N/2$  番目のセグメントの位置  $\vec{R}_c = \vec{R}_{N/2}$  を追跡すれば、それから次式に従って重心の拡散定数  $D_G$ , 末端間ベクトルの緩和時間  $\tau_r$  および (2-3) 式で定義される指数  $\alpha$  を求めることができる。

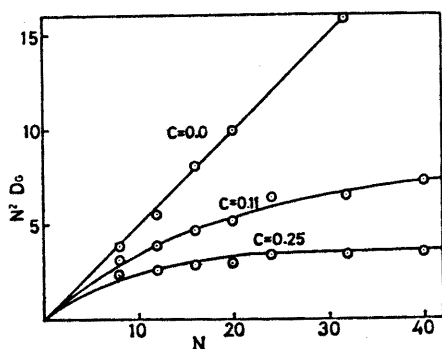
$$\langle (\vec{R}_G(t) - \vec{R}_G(0))^2 \rangle = 4 D_G t \quad (t \gg \tau_r) \quad (2-1)$$

$$\langle \vec{P}(t) \cdot \vec{P}(0) \rangle \propto \exp(-t/\tau_r) \quad (t \geq \tau_r) \quad (2-2)$$

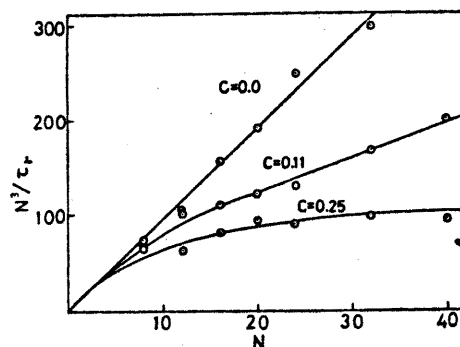
$$\langle (\vec{R}_c(t) - \vec{R}_c(0))^2 \rangle \propto t^\alpha \quad (t \leq \tau_r) \quad (2-3)$$

## 53 結果

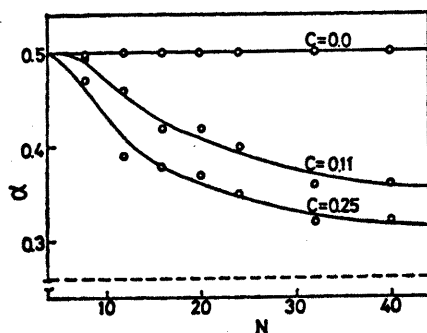
得られた結果を図[2-2], [2-4]に示す。これらの図で  $C = 1/d^2$  は単位面積中の杭の数を示している。(今の場合、ポンドの長さを1にとっていることに注意) 図[2-2], [2-3]では Rouse 理論と de Gennes 理論を比較するために  $N^2/D_g$  と  $N^3/\tau_r$  を  $N$  に対してプロットしてある。



図[2-2] 重心の拡散定数  $D_g$   
 $N$ : 重合度  
 $C = 1/d^2$ : 単位面積中の杭の数



図[2-3] 末端間ベクトル  $\tau_r$



図[2-4] 指数  $\alpha$   
 $\langle (\vec{R}_c(t) - \vec{R}_c(0))^2 \rangle \propto t^\alpha$

杭がないときは、実験値は Rouse 理論の結果

$$D_G = \frac{1}{2N}, \quad \tau_r = \frac{N^2}{\pi^2}, \quad \alpha = \frac{1}{2} \quad (2-4)$$

と一致することがわかる。一方、 $c = 0.25$  のときは  $N \geq 20$  で、グラフの勾配が 0 になり、 $D_G \propto N^{-2}$ 、 $\tau_r \propto N^3$  となることが図 [2-2]、[2-3] よりみえてくれる。 $c = 0.11$  ではこの中間的なふるまいが見られるが、 $N$  が更に大きいところでは、グラフの勾配は 0 になるであろうことが図から予想される。

即ち、結論として次の事が言える。

- (i) 杭の密度が充分高いか、あるいは高分子が充分長いならば

de Gennes 理論

$$D_G = \frac{A}{N^2}, \quad \tau_r = BN^3 \quad (2-5)$$

が良くなりつつ。ここに比例定数  $A, B$  は  $N$  に無関係であるが、杭の密度には依存する。

- (ii) 杭の密度を低くするか、あるいは高分子の分子量を小さくしていくと、 $D_G, \tau_r$  の分子量依存性は de Gennes 型から Rouse 型へと転移する。この間の転移は図 [1-3] に示されるようなシャープなものではなく、むしろ図 [1-2] に近いなだらかなものである。

- (iii) 一方、 $\alpha$  については、実験結果は  $c = 0.25, N \geq 20$  の場合でも de Gennes 理論の結果  $\alpha = 1/4$  とは一致しない。これは、de Gennes 理論では高分子の運動のうち tube の

半径方向の運動を無視しているためである。  $\alpha$  は高分子の運動のうち比較的短時間の局所的運動を反映する量であるが、このような量に対しては、tubeの半径方向の運動は無視できないのである。

$\alpha$  の値についての計算機実験の結果と de Gennes 理論の不一致は、それほど興味あるものではない。我々の興味があるのは、 $\tau_r$  や  $D_G$  などの高分子の全体的な運動を特徴づける量である。de Gennes 理論はこれらの量の分子量依存性については正しく予言しているが、濃度依存性については何も議論していない。これを議論するためには de Gennes 理論をはじめてから再構成しなくてはならない。これを次章で議論する。

## 第3章 固定網目中の高分子のブラウン運動 II

### — 理論

#### §1 序論

本章では、固定網目中の高分子のブラウン運動の一般的な様式について議論する。本章で展開する理論は基本的には、de Gennes の考えに基づくものであるが、次のような点が異なっている。

- (i) de Gennes 理論では、高分子の運動が "defect" の運動として記述されていたため、パラメータの意味がいくぶん曖昧であったが、ここでは高分子を Rouse 鎖と仮定し、Rouse 鎖を特徴づけるパラメータ以外は導入しないことにする。
- (ii) de Gennes 理論では、網目の密度 (2章の計算機実験で言えば、杭の密度  $c$ ) の影響を議論していないが、ここではその影響を考慮に入れる。

## §2 Tube モデル

Edwards, de Gennes と同じく, 高分子の受ける束縛は, tube 的な束縛だと考えることにする。半径  $a$  の tube 状の領域に束縛された高分子を考えよう。Tube の中心軸上に定められたある原点から中心軸に沿って測った長さを  $s$  とし, この点での中心軸の座標を  $\vec{R}(s)$  と書くことにする。定義によって,

$$\vec{v}(s) = \frac{d\vec{R}(s)}{ds} \quad (3-1)$$

は中心軸の接線方向を向いた単位ベクトルである。 ( $|\vec{v}(s)| = 1$ ) として,  $n$  番目のセグメントの位置  $\vec{R}_n$  を tube の中心軸に沿った座標  $s_n$  と, 中心軸からのずれのベクトル  $\vec{u}_n$  とで表わそう。

$$\vec{R}_n = \vec{R}(s_n) + \vec{u}_n \quad (3-2)$$

$$\vec{v}(s_n) \cdot \vec{u}_n = 0 \quad (3-3)$$

我々の考えている系のポテンシャル  $U$  は, セグメント間のエントロピー弾性に基づくポテンシャル

$$U_1 = \frac{3k_B T}{2b^2} \sum_n (\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1})^2 \quad (3-4)$$

$b$ : ボンド長,  $k_B T$ : 温度

および, セグメントが tube の壁から受けている反発力をあらわすポテンシャル  $U_2$  の和である。簡単のため  $U_2$  を調和型のポテンシャルで近似する:

$$U_2 = \frac{k_B T}{2a^2} \sum_n \vec{u}_n^2 \quad (3-5)$$



(3-5) のポテンシャルには特に根拠があるわけではなく、単に  $\langle u_n^2 \rangle \approx a^2$  でなくてはならないことをあらわすに過ぎない。いずれにせよ、 $U_2$  の選び方は最終結果に影響しない。

さて、この系に対する Langevin 方程式は慣性力項を無視して、

$$\begin{aligned} \zeta \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial t} &= - \frac{\partial U_1}{\partial \vec{R}_n} - \frac{\partial U_2}{\partial \vec{R}_n} + \vec{F}_n(t) \\ &= \frac{3k_B T}{b^2} (\vec{R}_{n+1} + \vec{R}_{n-1} - 2\vec{R}_n) - \frac{k_B T}{a^2} \vec{u}_n + \vec{F}_n(t) \quad (3-6) \end{aligned}$$

と書ける。ここで、 $\zeta$  はセグメントの摩擦係数、 $\vec{F}_n$  はランダム力を表わす。揺動散逸定理によって

$$\begin{aligned} \langle F_{n\alpha}(t) F_{m\beta}(t') \rangle &= 2\zeta k_B T \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t') \quad (3-7) \\ (\alpha, \beta &= x, y, z) \end{aligned}$$

$\vec{R}_n, \vec{u}_n$  は (3-2), (3-3) によって定まっているので、(3-6) は  $s_n, \vec{u}_n$  に対する非線形方程式である。このままでは取り扱いが大変なので、少し簡単化をおこなう。

$n$  を連続変数とみなして、 $\vec{R}_n(t)$  を  $\vec{R}(n, t)$  と書けば、

$$\vec{R}_{n+1} - \vec{R}_n = \frac{\partial \vec{R}}{\partial n} = \vec{v}(n, t) \frac{\partial s(n, t)}{\partial n} + \frac{\partial \vec{u}(n, t)}{\partial n} \quad (3-8)$$

ここで  $\vec{v}(n, t)$  は  $\vec{v}(s(n, t))$  (or  $\vec{v}(s(n, t))$ ) を意味する。(3-8)より

$$\vec{R}_{n+1} + \vec{R}_{n-1} - 2\vec{R}_n = \frac{\partial^2 \vec{R}}{\partial n^2} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial n} \frac{\partial s}{\partial n} + \vec{v} \frac{\partial^2 s}{\partial n^2} + \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial n^2} \quad (3-9)$$

Tube の中心軸の向きは、高分子のボンドベクトルの向きに比べてゆっくり変化しているとする (この仮定は直観的にもっともらしいが)

後でもう一度議論する.), (3-9) の右辺第1項は無視できる.  
 また, 同じ仮定の下に (3-3) から

$$\vec{v} \cdot \frac{\partial \vec{u}}{\partial n} = \vec{v} \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial n^2} = 0 \quad (3-10)$$

が言える. (3-9) を (3-6) に代入すると,  $s, u$  に関して線形化された方程式が得られる.

$$\left\{ \begin{array}{l} \zeta \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{3k_B T}{b^2} \frac{\partial^2 s}{\partial n^2} + F^{(1)}(n, t) \end{array} \right. \quad (3-11)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \zeta \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \frac{3k_B T}{b^2} \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial n^2} + \frac{k_B T}{a^2} \vec{u} + \vec{F}^{(2)}(n, t) \end{array} \right. \quad (3-12)$$

これは Rouse モデルの Langevin 方程式と同じ形をしているから容易に解くことができる. 詳しい議論は付録1にまわして. ここでは結果の特徴を記しておこう.

- (i) 高分子の tube 軸からのずれを表わす量  $u$  の平均値は 0 であり, そのゆらぎの大きさは  $a$  の程度で, 緩和時間は分子量によらないで

$$T_{\text{dev}} = \frac{\zeta a^2}{k_B T} \quad (3-13)$$

の程度である.

- (ii) 高分子の tube 軸に沿っての長さを  $L$  としよう:

$$L(t) = s(N, t) - s(0, t) \quad (3-14)$$

$L(t)$  は平均値  $\langle L \rangle$  のまわりをゆらいているが, そのゆらぎの

大きさは、 $\sqrt{N}b$  の程度であり、緩和時間は

$$T_{\text{st}} = \frac{\zeta N^2 b^2}{k_B T} \quad (3-15)$$

の程度である。  $T_{\text{st}}$  は Rouse モデルの最大緩和時間と同程度であることに注意しよう。

これらの結論は (3-11), (3-12) のような方程式をたてなくても直観的に自明のことであろう。 さて、鎖の並進とか、回転とかいうような高分子の全体的な運動は、上りずっと長いタイムスケールで起きることに注意しよう。 第1章で述べたように、  $t=0$  で高分子が  $\vec{R}_0(s)$  という形を持った tube に閉じ込められていたとすると、高分子が tube 軸に沿って並進拡散し、  $\vec{R}_0(s)$  から脱出しない限り高分子の全体的な形は変わらないからである。 高分子を tube 軸に沿って引っぱったときの摩擦定数は  $N\zeta$  だから、高分子の tube 軸に沿っての拡散定数は Einstein の関係によって次のようになる。

$$D_c = \frac{k_B T}{N\zeta} \quad (3-16)$$

(詳細は付録1参照) 高分子が  $t=0$  の tube から脱け出すためには、この拡散定数の下で  $\langle L \rangle$  程度の距離を動かなくてはならない。 そのための時間は(以下  $\langle L \rangle$  を単に  $L$  と書く)

$$T_{\text{dis}} = \frac{L^2}{D_c} = \frac{N\zeta}{k_B T} L^2 \quad (3-17)$$

である。

以上の議論から、固定網目中の高分子のブラウン運動には、  
 三つの運動様式があり、それぞれ異なったタイムスケールに対応  
 することがわかった。セグメントが  $b$  程度の距離を動く時間を  
 $T_0 = \zeta b^2 / k_B T$  としよう。するとこれらの時間は次のように書ける。

(i)  $T_{dev} = \left(\frac{a}{b}\right)^2 T_0$  : tube 軸のまわりのゆらぎの緩和時間

(ii)  $T_{st} = N^2 T_0$  : tube 軸方向の伸縮の緩和時間

(iii)  $T_{dis} = N \left(\frac{L}{b}\right)^2 T_0$  : ある tube からの脱出時間

網目の平均間隔を  $d$  としよう。  $d$  が充分小さければ  
 $L \sim Nb$  となるであろうから  $N \gg 1$  の下で

$$T_{dev} \ll T_{st} \ll T_{dis} \quad (3-18)$$

となり、これら三つのタイムスケールははっきり分離される。

## §3 回転の緩和時間, 重心の拡散定数

以上のことを念頭におき,  $\tau_r$ ,  $D_G$  を見積もってみよう。

$\tau_r$  が  $T_{dis}$  にほぼ等しいということは もはや議論を要しないであろう。(詳しくは 付録 2 参照) 故に。

$$\tau_r \approx N \left(\frac{L}{b}\right)^2 T_0 \quad (3-19)$$

$D_G$  の見積もりは 次のようにできる。  $|\vec{R}_G(t) - \vec{R}_C(t)| \leq \sqrt{N}b$  であるから,  $t$  が充分大きければ,

$$\langle (\vec{R}_G(t) - \vec{R}_G(0))^2 \rangle = \langle (\vec{R}_C(t) - \vec{R}_C(0))^2 \rangle \quad (3-20)$$

であることに注意しよう。  $\vec{R}_C$  は  $T_{dis}$  程度の時間は  $t=0$  のときの tube の中を運動する。  $t \geq T_{dis}$  で  $\vec{R}_C$  は新たな tube に入ると考えて良いだろう。 更に  $T_{dis}$  程度の時間がたつと,  $\vec{R}_C$  はまた別の tube に入っていく…。 このように考えると  $t \gg T_{dis}$  のときの  $\vec{R}_C$  の運動は  $(t/T_{dis})$  回の酔歩の運動とみなすことができるであろう。 一回の酔歩の“歩巾”の 2乗平均は  $\langle (\vec{R}_N - \vec{R}_{N-2})^2 \rangle = Nb^2/2$  と見積もることができる。 従って

$$\langle (\vec{R}_C(t) - \vec{R}_C(0))^2 \rangle \approx \frac{t}{T_{dis}} \frac{Nb^2}{2} \quad (3-21)$$

故に

$$D_G = \frac{Nb^2}{T_{dis}} = \frac{b^4}{T_0 L^2} \quad (3-22)$$

もし, 杭の密度が充分高く,  $L \sim Nb$  のときは, (3-19),

(3-22) より

$$\tau_r \sim N^3 T_0, \quad D_g \sim b^2 / N^2 T_0. \quad (3-23)$$

となり. de Gennes の理論に一致する.

これまでの議論で 二つのパラメーターが未定のまま残された. tube の半径  $a$  と, 高分子の tube 軸に沿っての長さ  $L$  (以下これを単に tube の長さと呼ぶ) である. 網目の平均間隔を  $d$  とすると  $a \approx d/2$  と考えてよいであろう. すると残されるのは tube の長さ  $L$  である. 我々の残された課題は  $L$  を  $N, d$  等の関数として表わすことである.

## §4 Tube の平均長

一般に  $L$  を正確に決定することは きわめてむづかしいし、また、それ程意味のある事ではない。 Tube の中心軸というものは、ともとも きちんと定義されるものではないからである。ここでは、tube の長さを もっともらしい形で定義し、 $L$  を求めることにしよう。

本来 tube というものは、高分子と網目の相互配置によって決定されるべきものである。しかし、ここでは簡単のために次のように考えよう。高分子は tube の中心軸から距離  $a$  以内にとどまっている。そこで逆に考えて、tube 領域とは、高分子の鎖から距離  $a$  以内にある領域と考えることにしよう。このように定義した tube 領域の平均体積  $\langle V \rangle$  を tube の断面積  $\pi a^2$  で割ったものを tube の平均長  $L$  と定義することにする。

(図 [3-1] 参照)

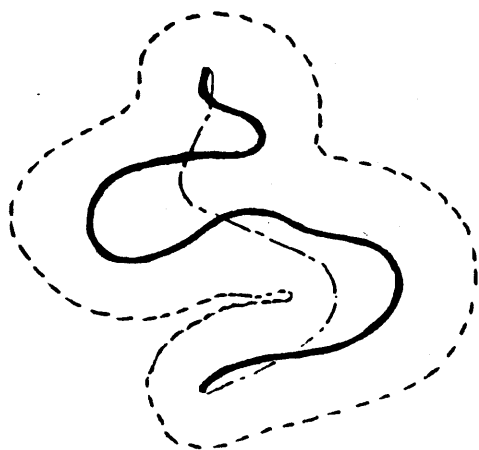


図 [3-1] Tube 領域

太線が高分子。点線で囲んだ領域が tube 領域。  
一点鎖線が tube の中心軸。

式で書けば

$$L = \langle V \rangle / \pi a^2 \quad (3-24)$$

$$V = \int d^3 r_0 E(\vec{r}_0; [\vec{R}(n)]) \quad (3-25)$$

ここに、 $E(\vec{r}_0; [\vec{R}(n)])$  は tube 領域の特性関数

$$E(\vec{r}_0; [\vec{R}(n)]) = \begin{cases} 1 & |\vec{r}_0 - \vec{R}(n)| \leq a \text{ なる } n \text{ が存在する場合} \\ 0 & \text{そうでない場合} \end{cases} \quad (3-26)$$

であり、(3-24) の  $\langle \dots \rangle$  は高分子鎖の conformation の平均を意味する。  $a \geq b$  とし 鎖が Gauss 鎖であると仮定すれば、

$$\langle \dots \rangle = \frac{\int \delta \vec{R} \dots \exp \left[ -\frac{3}{2b^2} \int_0^N \left( \frac{d\vec{R}}{dn} \right)^2 dn \right]}{\int \delta \vec{R} \exp \left[ -\frac{3}{2b^2} \int_0^N \left( \frac{d\vec{R}}{dn} \right)^2 dn \right]} \quad (3-27)$$

ここで  $\int \delta \vec{R}$  は汎関数積分を意味する。高分子の一端は  $\vec{r}_1$  に固定されているものと仮定しよう。(このように仮定しても一般性は失わない。)  $E(\vec{r}_0; [\vec{R}(n)])$  の平均は  $\vec{r}_1$  にもよるからこれを  $\bar{E}(\vec{r}_0, \vec{r}_1)$  と書くことにしよう:

$$\bar{E}(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \langle E(\vec{r}_0; [\vec{R}(n)]) \rangle \quad (3-28)$$

すると、

$$\langle V \rangle = \int d^3 r_0 \bar{E}(\vec{r}_0, \vec{r}_1) \quad (3-29)$$



さて、(3-27)の近似では高分子の conformation  $\vec{R}(n)$  はブラウン粒子の軌跡とみなすことができる。このとき時間に相当するものは  $n$  であり、拡散定数に相当するものは  $b^2/6$  である。このアナロジーに従うならば、 $\bar{E}(\vec{r}_0, \vec{r}_1)$  は  $\vec{r}_1$  から出発したブラウン粒子が“時間”  $N$  の間に  $\vec{r}_0$  を中心とする半径  $a$  の球  $S_0$  の中に少なくとも一度は入る確率であると言える。この確率は  $S_0$  の表面が完全な吸着面としたときの  $S_0$  面上へのブラウン粒子の吸着確率に等しい。 $\vec{r}_1$  から出発したブラウン粒子が“時刻”  $n$  において、吸着されないで  $\vec{r}$  に見出される確率を  $G(\vec{r}, \vec{r}_1; n)$  と書こう。これは次の拡散方程式を満たす。

$$\frac{\partial G}{\partial n} - \frac{b^2}{6} \nabla^2 G = \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \delta(n) \quad (3-30)$$

吸着面上で  $G=0$  であるから

$$G(\vec{r}, \vec{r}_1; n) = 0 \quad (|\vec{r} - \vec{r}_0| = a \text{ なる面上で}) \quad (3-31)$$

これを用いると

$$\bar{E}(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = - \int_0^N dn \int_{|\vec{r} - \vec{r}_0| = a} d\vec{S} \frac{b^2}{6} \nabla G \quad (3-32)$$

ここに  $d\vec{S}$  は  $S_0$  の外側向きの面積要素ベクトルである。空間の一様性より  $\bar{E}(\vec{r}_0, \vec{r}_1)$  は実は  $\vec{r}_0 - \vec{r}_1$  にしかよらない。そこで  $\vec{r}_0$  に関する積分を  $\vec{r}_1$  でおきかえると

$$\langle V \rangle = \int d^3 r_1 \bar{E}(0, \vec{r}_1) \quad (3-33)$$

$W(\vec{r}, n)$  を次のように定義する。

$$W(\vec{r}, n) = \int d^3r_1 G(\vec{r}, \vec{r}_1; n) \quad (3-34)$$

すると

$$\langle V \rangle = - \int_0^N dn \int_{|\vec{r}|=a} d\vec{S} \frac{b^2}{6} \nabla W(\vec{r}, n) \quad (3-35)$$

(3-30), (3-34)より  $W(\vec{r}, n)$  は次の拡散方程式と境界条件を満たす。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial n} - \frac{b^2}{6} \nabla^2 W &= 0 \\ W(\vec{r}, n=0) &= 1 \\ W(\vec{r}, n) &= 0 \quad |\vec{r}|=a \text{ に対し} \end{aligned} \right\} \quad (3-36)$$

この方程式は拡散の問題で良く出てくる式だから答は直ちに求まる。

$$W(\vec{r}, n) = 1 - \frac{a}{r} + \frac{a}{r} \operatorname{erf}\left(-\frac{3(r-a)^2}{2b^2n}\right) \quad (3-37)$$

$$r = |\vec{r}| ; \quad \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dy e^{-y^2}$$

これから直ちに次の最終結果を得る。

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \frac{1}{\pi a^2} \int_0^N dn \ 4\pi a^2 \left(-\frac{b^2}{6}\right) \frac{\partial W}{\partial r} \Big|_{r=a} \\ &= 4\sqrt{\frac{2\pi}{3}} \sqrt{N} b + \frac{2Nb^2}{3a} \end{aligned} \quad (3-38)$$

(3-38)より  $a \ll \sqrt{Nb}$  であれば即ち高分子系絡の大きさが網目の間隔  $d$  より充分大きければ  $\langle L \rangle \simeq \frac{Nb^2}{d}$  となることに注意しておく。

## §5 計算機実験との比較

(3-38) を (3-19), (3-22) に代入すると

$$\left. \begin{aligned} \tau_r &\approx N^2 T_0 \left(1 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{6}} \frac{b}{a} \sqrt{N}\right)^2 \\ D_G &\approx \frac{k_B T}{N \zeta} \left(1 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{6}} \frac{b}{a} \sqrt{N}\right)^{-2} \end{aligned} \right\} \quad (3-39)$$

$a \approx d$  だから  $d \ll \sqrt{N}b$  のとき この式は

$$\tau_r \approx \frac{N^3}{d^2} T_0, \quad D_G \approx \left(\frac{d}{b}\right)^2 \frac{k_B T}{N^2 \zeta} \quad (3-40)$$

となる。(3-40)に与れば,  $\tau_r, D_G$  の分子量依存性は de Gennes 理論と同じであるが, (3-40)では 網目の密度が  $d$  を通じて考慮されていることを注意しておこう。

一方,  $d \geq \sqrt{N}b$  のときは

$$\tau_r \approx N^2 T_0, \quad D_G \approx \frac{k_B T}{N \zeta} \quad (3-41)$$

となり, 数係数を除いて Rouse 理論と完全に一致する。

従って, (3-39)は, de Gennes 理論と Rouse 理論の両方を包含する式になっている。我々の理論が Rouse 理論を一方の

極限として含んでいるというのは, ある意味で偶然かもしれない。

$\sqrt{N}b \leq d$  の時には, tube 的束縛という考えは ばかじつなものになってしまうからである。しかし,  $\tau_r, D_G$  の  $N, d$  依存性は

(3-39)で だいたい記述されるであろうと考えるのは それ程無理な考え方ではない。そこで (3-39)式を計算機実験の結果と比較

してみる。

(3-38)の表式は 3次元の場合について導かれたものであるが、  
2次元の場合は 付録3 に示すように

$$L = 1.8 b\sqrt{N} + 0.30 \frac{Nb^2}{a} \quad (b\sqrt{N}/a \leq 6.0) \quad (3-42)$$

となる。これを (3-19), (3-22) に代入して、式を書き改めると

$$\begin{aligned} \tau_r^{1/2}/N &= A \left( 1 + 0.17 \frac{b\sqrt{N}}{a} \right) \\ (D_G N)^{-1/2} &= B \left( 1 + 0.17 \frac{b\sqrt{N}}{a} \right) \end{aligned} \quad (3-43)$$

ここに  $A, B$  は  $N, a$  によらない定数である。

(3-43)に示すは  $\tau_r^{1/2}/N$  と  $N^{1/2}$  および  $(D_G N)^{-1/2}$  と  $N^{1/2}$  のプロットは直線にのるはずである。事実、計算機実験の結果をこのような形でプロットしてみると確かに直線にのっている。(図 [3-2], [3-3]) この傾きと  $y$ 切片の比から

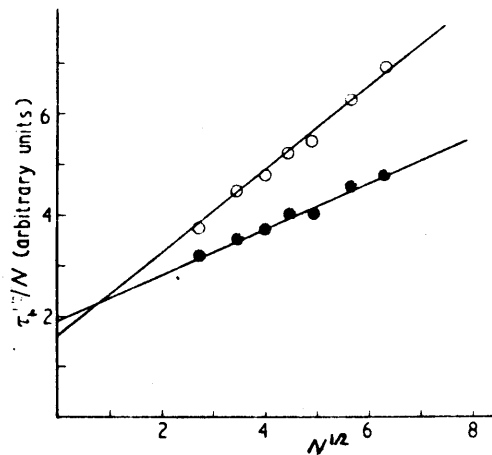


図 [3-2]  $\tau_r^{1/2}/N$  と  $N^{1/2}$  のプロット  
白丸  $d=2b$ , 黒丸  $d=3b$

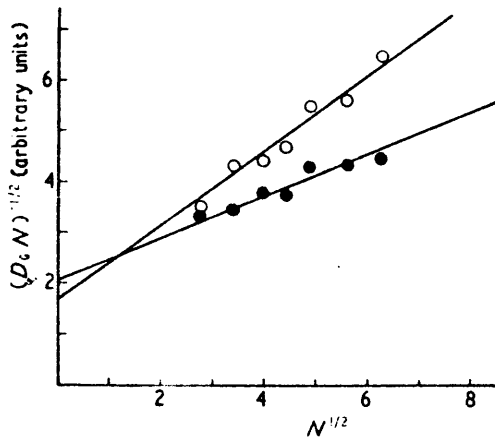


図 [3-3]

$(D_0 N)^{1/2}$  と  $N^{1/2}$  のプロット

白丸  $d=2b$ , 黒丸  $d=3b$

tube の半径  $a$  が求まる。その結果を表 [3-1] に示してある。  
 $a = d/2$  とすると  $b/a$  の値は  $d = 2b$  のとき 1.0,  $d = 3b$  のとき 0.67 となる。これらの値は表 [3-1] の値と良い一致を示している。

理論と実験のこの良い一致は我々の理論がかなりおおざっぱなものであるにもかかわらず、基本的には正しいものであることを示している。

	$d b = 2$	$d b = 3$	Ratio
From $\tau$	0.93	0.54	1.7
From $D_0$	1.0	0.56	1.8

表 [3-1] 図 [3-2], [3-3]

から求めた tube の半径  $a$  の値

## §6 まとめ

最後に本章で展開した理論の要点をもう一度まとめておこう。高分子は、固定された網目の中を運動するときは、一定の tube 状の領域に束縛されていると考えることができる。高分子はこの tube の中心軸のまわりをゆらいたり、tube 軸に沿った伸縮の運動をしたりするが、それらのゆらぎの大きさは小さく ( $\langle |u| \rangle \sim a$ ,  $\langle \delta L \rangle \sim \sqrt{N}b$ )、また、緩和時間も短い ( $T_{dev} = (a/b)^2 T_0$ ,  $T_{st} = N^2 T_0$ )。従って、高分子の全体的な運動は tube 軸に沿った並進拡散運動によって支配され、このような運動を考えるときには、上記のゆらぎは無視してさしつかえない。この全体的な運動を記述するとき、重要な長さは tube の平均長  $L$  であり、重要な時間は脱出時間  $T_{dis} = N(L/b)^2 T_0$  である。Tube の半径を  $a$  とすると  $L$  は  $\sqrt{N}b \gg a$  のとき  $Nb^2/a$  で与えられる。

ここで、tube の形について言及しておこう。Tube の中心軸は、全体としてみればやはり Gauss 鎖とみなすことができるであろう。(もちろん  $\sqrt{N}b \gg a$  の場合の話である。) それでは、Gauss 鎖のボンド長に相当する長さは tube 軸については何になるであろうか？ それは tube の半径  $a$  とほぼ等しくなくてはならない。この事は図 [3-1] より明らかであろうが、次のような議論によっても正当化できる。Tube の中心軸のボンド長を  $b'$  とする。すると、tube の末端間距離の 2 乗平均は  $b'L$  となる。これは高分子の末端間ベクトルの 2 乗

平均  $Nb^2$  に等しくなくてはならないであろう。  $L \approx Nb^2/a$  であるから  $b' \approx a$  でなくてはならない。 結局、tubeの中心軸  $\bar{R}(s)$  の分布は次のように書ける。

$$P[\bar{R}(s)] \propto \exp\left[-\frac{3}{2a} \int \left(\frac{d\bar{R}}{ds}\right)^2 ds\right] \quad (3-44)$$

従って  $a \gg b$  ならば (3-9) の下の近似が許される。

以上が tube 理論の骨子である。 次章では この  
ピクチュアから出発して 高分子濃厚系の粘弾性を議論する。

## 第4章 高分子準濃厚溶液系の粘弾性的性質

### §1 序論

本章では前章で展開した描像を基礎にして、高分子濃厚系の粘弾性的性質を議論する。

我々の基本的な仮定は次のとおりである：各高分子は Rouse 鎖であると仮定する。高分子間の相互作用としては、各々の鎖が互いに通り抜けることができないというトポロジ的制約条件以外には考えない。

高分子溶液系では高分子間に種々の相互作用があることが知られている。例えば、希薄溶液系では、セグメント間の排除体積効果や、流体力学的相互作用は無視することができない。<sup>(7), (8)</sup> また、高分子の濃度が非常に高くなると、セグメントの相互配置に依存したような分子間力も効いてくるであろう。本章ではこれらの効果を一切無視する。これらの効果はからみ合い効果の重要性に比べれば二次的なものであると考えられる。我々の目的は、からみ合い効果の第0近似の理論を首尾一貫した形で建設することで、実験結果に完璧に一致する理論をつくることではない。からみ合い効果に対する第0近似の理論も確立していない現状では、これらの二次的な効果を無視して話を進めることは許されることであろう。

議論の中に余計な複雑さを持ち込まないために、本章での議論を高分子準濃厚溶液系に限ることにする。この系は次のように定義される。



- (i) 高分子濃度は充分高く、高分子系まりは互いに充分重なっている。  
 (ii) 同時に、高分子濃度は充分低く、異なった鎖のセグメントは充分離れていて、高分子の局所的な構造が問題にならない程度である。

単位体積中の高分子の数を  $c$  とすると、(i) の条件は  $c^{-1/3} \gg \sqrt{N}b$  と書ける。また、(ii) の条件は、単位体積中のセグメント数を  $\rho$  として  $\rho^{-1/3} \ll b$  と書ける。  $\rho = cN$  だから、これらはまとめて次のようになる。

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \ll \rho b^3 \ll 1 \quad (4-1)$$

明らかに、このような濃度領域は高分子の分子量が充分大きいときにのみ実現される。 $(\rho b^3)$  はおおざっぱに言って、高分子の体積分率に等しい。また、普通の高分子ではそれは同時に重量分率 (%) または重量濃度 (g/ml) に等しい。

$\rho b^3 \gg N^{-1/2}$  であれば、排除体積効果や流体力学的相互作用が無視できることが理論的にも実験的にも示されている<sup>24), 26), 27)</sup>。また、 $\rho b^3 \ll 1$  であればセグメントの構造は無視して、鎖を Rouse 鎖とみなして良いであろう。従って、準濃厚溶液においては、我々の出発点とするモデルは充分合理性のあるものだと考えられる。高濃度の溶液および融液に対しても、本章で展開する理論は若干変形すれば適用できるかもしれない。しかし、ここでは、議論の明快さと首尾一貫性を保つため、そのような一般化は試みないことにする。

## §2 スケーリング則

最初に、我々の仮定したモデルについて成り立つ 極めて一般的な関係式を導いておく。我々のモデルは 流体力学的相互作用や 排除体積効果を考えない Rouse 鎖の集まりである。この理論の中に あらわれる パラメーターは  $N$  (重合度),  $b$  (ボンド長),  $\zeta$  (セグメントの摩擦定数),  $k_B T$  (温度) および  $\rho$  (セグメント濃度) である。任意の物理量は、これらのパラメーターの関数として  $A(N, b, \zeta, k_B T, \rho)$  のように書かれる。

さて、Rouse 鎖には 著しい特徴がある。Rouse 理論<sup>(4)</sup>では いくつかのセグメントをまとめて *submolecule* という緩和の最小単位を導入し、この上に理論を組み立てるが、その結果は *submolecule* を構成しているセグメントの数によらない。これは 数学的には 次のように表現できる。いま  $\alpha$  個のセグメントをまとめて ひとつの *submolecule* とみなすことにしよう。すると  $N/\alpha$  個の *submolecule* が  $\sqrt{\alpha}b$  の長さのボンドで結ばれた 新たな Rouse 鎖が得られる。各 *submolecule* は  $\alpha\zeta$  の摩擦定数を持ち、*submolecule* の濃度は  $\rho/\alpha$  になっている。するとこの系で物理量  $A$  を計算すると  $A(N/\alpha, \sqrt{\alpha}b, \alpha\zeta, k_B T, \rho/\alpha)$  という結果が得られるはずである。これが  $\alpha$  によらないから 次の等式が成り立たなくてはならない。

$$A\left(\frac{N}{\alpha}, \sqrt{\alpha}b, \alpha\zeta, k_B T, \frac{\rho}{\alpha}\right) = A(N, b, \zeta, k_B T, \rho) \quad (4-2)$$

この条件は 物理量  $A$  のパラメーター依存性について 極めて強い

制限を課している。(4-2)の関係式をスケーリング則と呼ぶことにする。またある量の変換

$$N \rightarrow N/\alpha, \quad b \rightarrow \sqrt{\alpha}b, \quad \zeta \rightarrow \alpha\zeta, \quad \rho \rightarrow \rho/\alpha \quad (4-3)$$

に対して不変であることをスケーリング不変と呼ぶことにする。

スケーリング則について少し但し書きを与えておく。

- (i) スケーリング則は考えている物理量のスケールがセグメントのスケールに比べて十分に大きいときにのみ成り立つ。(セグメントのスケールとは、長さで言えば  $b$  であり、時間で言えば  $T_0 = \zeta b^2/k_B T$  である。)：例えば Rouse 鎖の最大緩和時間はスケーリング不変であるが、最小緩和時間はスケーリング不変ではない。
- (ii) スケーリング則はからみ合い相互作用(高分子が互いに通り抜けられないというトポロジ-的制約条件)があるなしにかかわらず成り立つ：高分子間にからみ合いがないときは我々の考えている系は独立な Rouse 鎖の集まりとなるから、スケーリング則は当然成り立つ。一方、この系にからみ合い相互作用をつけ加えてもスケーリング則は成り立つであろう。というのは、からみ合いによる束縛条件というものは、鎖の全体的な相互配置によって決まるものであり、鎖を構成している単位とは無関係に決まるものであるからである。

さて、スケーリング則(4-2)から導かれる種々の結論を列挙しておこう。最初に系の定常粘度  $\eta$  を考えよう。次元解析から

$\eta_0$  は次の関数形を持たなければならない。

$$\eta_0 = \frac{\zeta}{b} F(N, \rho b^3) \quad (4-4)$$

これを (4-2) に代入すると、 $F$  の満たすべき関数方程式が得られる。

$$\sqrt{\alpha} F(N/\alpha, \sqrt{\alpha} \rho b^3) = F(N, \rho b^3) \quad (4-5)$$

これより、 $F$  は  $N, \rho b^3$  に独立に依存するのではなく、次の関数形を持たなければならないことが容易に示される。

$$F = \sqrt{N} f_1(N(\rho b^3)^2) \quad (4-6)$$

故に

$$\eta_0 = \frac{\zeta \sqrt{N}}{b} f_1(N(\rho b^3)^2) \quad (4-7)$$

高分子の濃度が非常に希薄であれば  $\eta_0 \propto \rho$  でなくてはならないから

$$\eta_0 = \frac{\zeta N}{b} \rho b^3 \times (\text{数係数}) \quad (4-8)$$

これは Rouse 理論の結論に一致する。<sup>47)</sup> 上式の数係数を決めるためには、面倒な計算をしなければならないが、パラメーター依存性はスケーリング則だけで完全に決まってしまうのである。

全く同様にして粘弾性を特徴づける最大緩和時間  $\tau_m$  については

$$\tau_m = \frac{N^2 \zeta b^2}{k_B T} f_2(N(\rho b^3)^2) \quad (4-9)$$

の関数形が要求される。また定常コンプライアンス  $J_e^0$ 、および

重心の拡散定数  $D_G$  については、それぞれ

$$J_e^0 = \frac{1}{k_B T} \rho^{-3} b^{-6} f_3(N(\rho b^3)^2) \quad (4-10)$$

$$D_G = \frac{k_B T}{\xi N} f_4(N(\rho b^3)^2) \quad (4-11)$$

のように書ける。

### §3 回転の緩和時間, 重心の拡散定数

さていよいよ tube モデルを用いて 高分子準濃厚溶液系の粘弾性を議論することにしよう。

高分子が充分からみ合っている状態 ( $Npb^3 \gg 1$ ) を考える。この時、一本の高分子に着目すれば、この高分子は他の高分子によってつくられる tube 状の領域に束縛されていると考えられる。従ってこの高分子の運動に対しては前章で明らかにしたヒクチュアが適用できるであろう。但し、次の点は注意しなければならない: 前章では固定網目を考えていたから tube の形は固定されていると考えることができた。しかし、今の場合、tube を構成している高分子自身も、ブラウン運動しているから、tube の形は時間的に変化するかもしれない。しかしながら、我々が問題にしている緩和時間  $T_{dis}$  程度の時間では tube の形は変化しないと仮定する。というのは、tube が変形するためには、多数の高分子が協同的に運動しなくてはならず、そのため tube の変形の緩和時間  $T_{deform}$  は、一本の高分子の代表的な緩和時間  $T_{dis}$  よりずっと長くなると予想されるからである。  $T_{deform}$  は次の議論によって見積もることができる: tube の変形が高分子の協同的な運動であるとすれば、その運動は系の巨視的流体力学によって支配されるであろう。すると、  $T_{deform}$  を決めるパラメータは、 $\eta$  (系の巨視的定常粘度)、 $k_B T$ 、および tube の大きさ ( $\approx$  高分子の大きさ)  $\sqrt{N}b$  である。これらから次元解析によって  $T_{deform}$  を次のように見積もることができる。

$$T_{\text{deform}} = \frac{\eta_0}{k_B T} (\sqrt{N} b)^3 \quad (4-12)$$

後に見る通りに、 $\eta_0 \propto N^3$  だから  $T_{\text{deform}} \propto N^{4.5}$  で、 $T_{\text{deform}}$  は  $T_{\text{dis}}$  よりずっと長いことになる。

着目する一本の高分子の運動を議論するとき、それに対する tube の形を固定して考えるという点を特に強調して、我々のモデルを固定 tube モデルと呼ぶことにする。この仮定が我々の議論の中で唯一の仮定らしい仮定である。

さて、前章の結果を用いるためには、 $L$  あるいは  $a$  を高分子の濃度の関数として定めておかなければならない。Edwards<sup>21)</sup> と de Gennes<sup>10)</sup> はそれぞれ異なったやり方で  $a$  を見積もり

$$a \approx (\rho b)^{-\frac{1}{2}} \quad (4-13)$$

であると結論したが、この表式はスケーリング則を満たさない。

事実、スケーリング則によれば、 $a$  は次の関数形を持たなければならないことが容易に示される。

$$a = \frac{1}{\rho b^2} f(N(\rho b^3)^2) \quad (4-14)$$

明らかに (4-13) はこの式と矛盾している。

もし、tube の半径がセグメント密度  $\rho$  だけに依存し、 $N$  には依存しないとすると (4-14) より

$$a = \frac{1}{\rho b^2} \quad (4-15)$$

でなくてはならない。実際、tubeの半径を着目するセグメントに最も近い他の鎖までの平均距離というように定義すれば、 $a$ は厳密に計算できて、その結果は  $1/pb^2$  に比例することかわかる。(付録4参照) 従って Rouse 鎖を仮定する限り、tubeの半径としては、(4-15)を採用しなくてはならない。

(4-15) と (3-38) より

$$L = Npb^4 \quad (pb^3 \gg N^{-1/2}) \quad (4-16)$$

故に (3-19) および (3-22) から

$$\tau_r = T_{dis} = N^3 (pb^3)^2 \frac{\xi b^2}{k_B T} \quad (4-17)$$

$$D_G = N^{-2} (pb^3)^{-2} \frac{k_B T}{\xi} \quad (4-18)$$

これらの式が スケーリング則を満たしていることは容易に示される。(4-17)より、我々の考えている濃度範囲  $N^{-1/2} \ll pb^3 \ll 1$  では、 $T_{dev} \ll T_{st} \ll T_{dis}$  の関係が満たされていることにも注意しておこう。



## §4 粘弾性的性質

一般に、流体の複素粘性率  $\eta^*(\omega)$  は次の式で与えられる。<sup>5\*)</sup>

$$\eta^*(\omega) = \frac{1}{\Omega k_B T} \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \langle J(t) J(0) \rangle \quad (4-19)$$

ここに  $\Omega$  は系の体積、 $\langle J(t) J(0) \rangle$  は次式で定義される運動量の流束  $J$  の時間相関関数である。

$$J = \sum_a m_a v_{ax} v_{ay} + \sum_a \tau_{ax} \frac{\partial U_0}{\partial \tau_{ay}} \quad (4-20)$$

ここに  $a$  は系を構成している粒子につけられた番号、 $m_a$  は質量、 $\vec{v}_a = (v_{ax}, v_{ay}, v_{az})$ 、 $\vec{\tau}_a = (\tau_{ax}, \tau_{ay}, \tau_{az})$  はそれぞれ粒子  $a$  の速度と位置座標を表わす。また  $U_0$  は系のポテンシャルエネルギーである。

さて、複素粘性率  $\eta^*(\omega)$  の低周波のふるまいを見るときには、 $J$  の中でゆっくり変化する部分だけを取り出して、その相関関数だけを計算すれば良い。これは、一般には、projection operator を用いて実行することができる<sup>12)</sup>。溶媒の運動やセグメントの速度の相関時間は非常に短いから、これらを見捨て、セグメントの位置座標だけを取り出すことにしよう。高分子を区別する添字を  $i, j, \dots$  とし、セグメントの座標を  $\vec{R}_n^{(i)}$  と書くことにする。  
( $n = 1, 2, \dots, N$ ,  $i = 1, 2, \dots, \Omega$ ) すると我々の考えている Rouse 鎖については、 $J$  は次のように書ける。<sup>12)</sup>

$$J = \frac{3k_B T}{b^2} \sum_{i,n} (R_{nx}^{(i)} - R_{(n-1)x}^{(i)}) (R_{ny}^{(i)} - R_{(n-1)y}^{(i)}) \quad (4-21)$$

$n$  を連続変数とみなすと

$$\begin{aligned} J &= \frac{3k_B T}{b^2} \sum_i \int_0^N dn \frac{\partial R_x^{(i)}}{\partial n} \frac{\partial R_y^{(i)}}{\partial n} \\ &= \frac{3k_B T}{b^2} \sum_i \int_0^N dn \left( v_x^{(i)} \frac{\partial \Delta^{(i)}}{\partial n} + \frac{\partial u_x^{(i)}}{\partial n} \right) \left( v_y^{(i)} \frac{\partial \Delta^{(i)}}{\partial n} + \frac{\partial u_y^{(i)}}{\partial n} \right) \end{aligned} \quad (4-22)$$

この表式は  $\omega \ll T_0^{-1}$  の周波数領域に対して使いこむことができる。しかし、ここでは更に低周波  $\omega \leq T_{st}^{-1}$  の周波数領域に限って話を進めよう。このときは (4-22) において高分子の伸縮や tube 軸からのずれを表わす座標については平均をとることができる。 $\partial \Delta / \partial n$  の平均は  $L/N = (b^2/a)$  に等しいことに注意すると、平均の結果は

$$\bar{J} = k_B T \left( \frac{b}{a} \right)^2 \sum_i \int_0^N dn v_x^{(i)} v_y^{(i)} \quad (4-23)$$

と書ける。但し数係数は省略した。

さて、相関関数  $\langle \bar{J}(t) \bar{J}(0) \rangle$  を考えよう。我々のモデルでは異なった鎖の運動は全く相関がないから

$$\begin{aligned} \langle \bar{J}(t) \bar{J}(0) \rangle &= (k_B T)^2 \left( \frac{b}{a} \right)^4 \sum_i \int_0^N dn \int_0^N dn' \langle v_x^{(i)}(n,t) v_y^{(i)}(n,t) v_x^{(i)}(n',0) v_y^{(i)}(n',0) \rangle \\ &= (k_B T)^2 \left( \frac{b}{a} \right)^4 c \Omega I(t) \end{aligned} \quad (4-24)$$

ここに

$$I(t) = \int_0^N dn \int_0^N dn' \langle v_x(n,t) v_y(n,t) v_x(n',0) v_y(n',0) \rangle \quad (4-25)$$

$I(t)$  についての詳細な計算は付録にまわして、ここでは簡単な

見積もりをおこなうことにしよう。まず  $I(0)$  を計算する。  $\bar{v}(m, t)$  は  $\bar{v}(s(m, t))$  に対する省略記号であったことを思い出そう。  
(第3章 §2) Tube の形は  $a$  をボンド長とする Gauss 鎖であるから

$$\langle v_x(s) v_y(s) v_x(s') v_y(s') \rangle = \begin{cases} 1 & |s - s'| \leq a \\ 0 & |s - s'| \geq a \end{cases} \quad (4-26)$$

とみなしてよい。故に

$$\begin{aligned} I(0) &= \int_0^N dn \int_0^N dn' \langle v_x(s_n) v_y(s_n) v_x(s_{n'}) v_y(s_{n'}) \rangle \\ &= \int_0^L ds \int_0^L ds' \frac{dn}{ds} \frac{dn'}{ds'} \langle v_x(s) v_y(s) v_x(s') v_y(s') \rangle \\ &= \left(\frac{N}{L}\right)^2 L a = N \left(\frac{a}{b}\right)^2 \end{aligned} \quad (4-27)$$

一方、 $I(t)$  の緩和時間は  $T_{dis} = \tau_r$  にほぼ等しくなくてはならない。これは図 [4-1] よりわかるであろう。故に

$$I(t) = N \left(\frac{a}{b}\right)^2 \exp(-t/\tau_r) \quad (4-28)$$

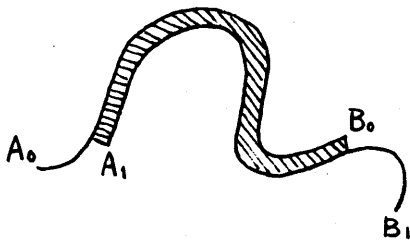


図 [4-1]  $t=0$  で  $A_0 B_0$  の形をしていた高分子が右方に動いて、時間  $t$  で  $A_1 B_1$  のようになったとする。  
(4-26) を考慮すれば、このとき  $I(t)$  は斜線部の長さに比例した大きさをもちかわかる。従って  $I(t)$  が 0 になるためには  $T_{dis}$  の程度の時間を必要とする

従って

$$\langle \bar{J}(t) \bar{J}(0) \rangle = (k_B T)^2 \rho \Omega \left( \frac{b}{a} \right)^2 \exp(-t/\tau_r) \quad (4-29)$$

これを (4-19) に代入し、 $a = 1/\rho b^2$  を用いると最終的に次の式を得る。

$$\eta^*(\omega) = k_B T \rho (\rho b^3)^2 \frac{\tau_r}{1 + i\omega \tau_r} \quad (4-30)$$

この式から粘弾性の最大緩和時間  $\tau_m$  は  $\tau_r$  に等しいことがわかる。また、定常粘度は

$$\begin{aligned} \eta_0 &= \eta^*(\omega=0) = k_B T \rho (\rho b^3)^2 \tau_r \\ &= \frac{\zeta}{b} (\rho b^3)^5 N^3 \end{aligned} \quad (4-31)$$

定常コンプライアンスについては

$$J_e^0 \simeq \frac{\tau_r}{\eta_0} = \frac{b^3}{k_B T (\rho b^3)^3} \quad (4-32)$$

$D_G$ ,  $\tau_r$  の表式と同様  $\eta_0$ ,  $J_e^0$  もスケーリング則を満たしていることに注意しよう。このことは、我々の理論が Rouse 鎖の特征的性質を正しく取り入れていることを意味している。

上記の議論では  $I(t)$  は単一緩和であると仮定したが、 $I(t)$  を詳しく計算してみると、 $I(t)$  は  $\tau_r$  よりも短い (しかし、 $T_{tot}$  よりもなお充分長い) 緩和時間分布を持つことがわかる (付録 2)。この結果、

$$\eta^*(\omega) = k_B T \rho (pb^3)^2 \sum_{p; \text{odd}} \frac{1}{p^4} \frac{\tau_r}{1 + i\omega \tau_r / p^2} \quad (4-33)$$

従って  $H(\tau)$  は

$$\begin{aligned} H(\tau) &= k_B T \rho (pb^3)^2 \sum_{p; \text{odd}} \frac{\tau_r}{p^4} \delta(\tau - \tau_r / p^2) \\ &= k_B T \rho (pb^3)^2 \int_1^\infty dp \frac{\tau_r}{p^4} \delta(\tau - \tau_r / p^2) \\ &= \begin{cases} k_B T \rho (pb^3)^2 (\tau_r / \tau)^{1/2} & \tau_{\text{oc}} \leq \tau \leq \tau_r \\ 0 & \tau_r \leq \tau \end{cases} \quad (4-34) \end{aligned}$$

これより  $H(\tau)$  は  $\tau = \tau_r$  のところに山を持ち、粘弾性的性質は、ほとんどこの山の付近の性質で決まってしまうことがわかる。(図[4-2]参照) 特に  $\eta_0$ ,  $J_e^0$  等の分子量、濃度依存性は、これらの短かい緩和時間を考慮に入れても変わらない。

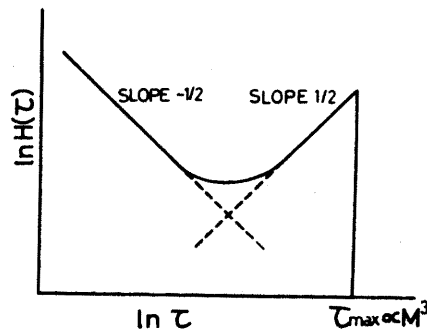


図 [4-2]

最後に、我々の理論のまとめとして粘弾性を特徴づけるパラメータの分子量  $M$ 、重量濃度  $\rho_w$  依存性を列挙しておく。

$$\left. \begin{array}{ll} \text{最大緩和時間} & \tau_m = \tau_r \propto M^3 \rho_w^2 \\ \text{定常粘度} & \eta_0 \propto M^3 \rho_w^5 \\ \text{定常コンプライアンス} & J_e^0 \propto M^0 \rho_w^{-3} \end{array} \right\} (4-35)$$

## §5 実験との比較

前節の理論結果は実験とおおむね良い一致を示している。第1章に述べた濃厚系の粘弾性の特徴的な性質、即ち、 $H(\tau)$ は $\tau_m$ のところに山を持ち、 $\tau_m \propto M^{3.4}$ であるが、山の高さ $H(\tau_m)$ は分子量によらないという性質は(4-34)式と良く一致している。この事は必然的に粘弾性パラメーターの分子量依存性が我々の理論で良く説明されることを意味する。実験<sup>26)</sup>によれば、

$$\tau_m \propto M^{3.4}, \quad \eta_0 \propto M^{3.4}, \quad J_e^0 \propto M^0 \quad (4-36)$$

であるが、これは(4-35)とだいたい一致している。 $\tau_m, \eta_0$ の分子量依存性は、我々の理論  $\tau_m \propto M^3, \eta_0 \propto M^3$  と若干異なるが、この程度の違いは現在のところ余り問題にすべきでないであろう。(  $\eta_0$  に関しては  $\eta_0 \propto M^{3.1}$  から  $\eta_0 \propto M^{3.7}$  までの値が報告されている。<sup>26)</sup> )

次に粘弾性パラメーターの濃度依存性を検討してみよう。ここで次の点は注意しておかねばならない。(4-35)式を導く際に、我々は  $\zeta$  は一定であると考えたが、 $\zeta$  は一般に高分子濃度によって変化する<sup>2</sup>。高分子溶液の比容は、高分子濃度の関数であるから、 $\zeta$  はセグメントの自由体積を通じて  $\rho$  の関数になっているのである。このため、濃度依存性については、分子量依存性程実験的にもはっきりした結論は得られていない。

このことを承知した上で濃度依存性を実験と比較してみよう。濃度依存性が良く研究されているのは  $J_e^0$  である。(4-10)からも

わかるように,  $J_e^0$  は  $\zeta$  を含まないから 耗粒に からみ合い効果に基づく濃度依存性を反映している.  $J_e^0 \propto \rho^{-\beta}$  としたときの  $\beta$  の値は 2 強の値が一般に報告されている<sup>26), 30)</sup> が, Osakiら<sup>43)</sup> は高分子量, 低濃度の溶液系 (ポリスチレン - フタル酸ジエチル系) において  $J_e^0 \propto \rho^{-3}$  の結果を得ている. この点 は今後の研究が待たれるが, 理論的には Rouse モデルの仮定が許される限り,  $J_e^0 \propto M^0$  という実験事実と両立する唯一の濃度依存性は  $J_e^0 \propto \rho^{-3}$  であるということ は強調しておきたい.

$\eta_0$ ,  $\tau_m$  の濃度依存性は, これらが  $\zeta$  に直接比例するからきちんとした議論はむづかしい. 特に高濃度で  $\zeta$  が  $\rho$  に強く依存するから, 実験結果も大きく違い違っている. しかし, 低濃度 ( $\rho b^3 \ll 1$ ) で, 混合による体積変化の少ない高分子-溶媒系を用いた実験結果は 我々の理論と比較することができるであろう.

$\eta_0$  の濃度依存性は Onogi らによって詳しい実験的研究がなされた.<sup>40), 41)</sup> 彼らは, 低濃度 (20% 以下) の溶液について 次の実験式が成り立つことを見出した.

$$\eta_0 = f(M \rho_w^r) \quad (4-37)$$

ここに  $r$  は 2 から 1.4 の値をとり  $f(x)$  は  $x$  の大きいところで

$$f(x) \propto x^{3.4} \quad (4-38)$$

となる関数である. (4-37) と (4-38) は からみ合い領域で

$\eta_0 \propto \rho^{4.7 \sim 6}$  を意味し, これは 我々の理論結果  $\eta_0 \propto \rho^5$  に近い.



(4-37) は、我々の スケーリング則 (4-7) に よく合っている。我々の スケーリング則を直接検討するために  $\eta_0/\sqrt{M}$  を  $M\rho^2$  に対してプロットした例を図 [4-2] に示す。 スケーリング則にすれば、このプロットは分子量によらない universal curve の上にはいるはずである。図 [4-2] は、このスケーリング則がだいたい成立していることを示している。(低濃度で点のばらつきが大きくなるのは 流体力学的相互作用のためであると考えられる。) また 図中の直線は 我々の理論結果。

$$\frac{\eta_0}{\sqrt{M}} \propto (M\rho^2)^{2.5} \quad (4-39)$$

を示してある。この理論式も良く合っている。

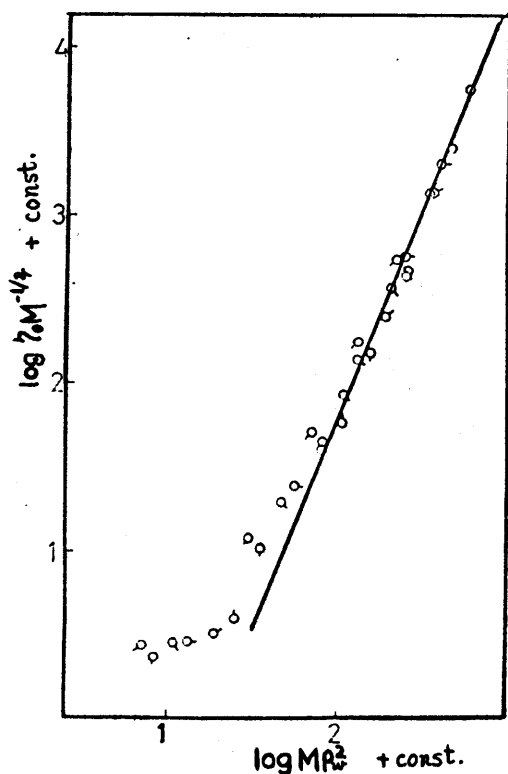


図 [4-2] 定常粘度に対する

スケーリング則の検討  
(Onogi の実験結果をプロット  
しなおしたもの)

$\eta_0$ : Poly(vinyl acetate) の  
Methyl ethyl ketone 溶液の  
定常粘度 (29°C;  $\theta$  温度)

M: 分子量

$\rho_w$ : 重量濃度

尚、分子量は  $\circ$  が  $7.56 \times 10^5$ ,  
以下突起が右へ 45° 回転  
するに順って、5.87, 4.04,  
3.39, 2.57, 2.18, 1.16  
( $\times 10^5$ ) である。

$\tau_m$  の濃度依存性は余り詳しく研究されていない。Osaki<sup>43)</sup>らは、 $\tau_m \propto \rho^{4.2}$  という結果を報告しているが、この高い濃度依存性は、この濃度依存性によるものであると思われる。

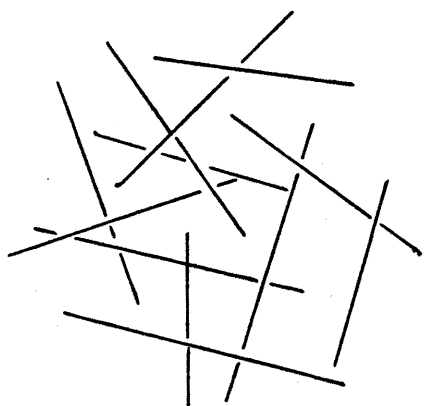
以上見てきたように、実験と理論の一致は細かい点には不十分な部分もあるが、全般的にはかなり良いと言える。強調しておかなければならないのは、我々の理論では、特に恣意的な仮定を設けてはおらず、自然なモデルから出発しているという点である。それにもかかわらず、実験とだいたいの一致をみたという事は、固定 tube モデルが基本的には正しいという事を示している。

## 第5章 棒状高分子系のからみ合い効果

### §1 序論

本章では棒状高分子系のからみ合い効果について議論する。棒状分子のからみ合い効果という表現は奇妙に聞こえるかもしれない。確かに棒状分子系では屈曲性高分子系のような文字通りのからみ合いを想像することはできない。しかし、1章で強調したように、からみ合い効果の本質は、分子鎖がお互いを通り抜けることができないという幾何学的な制約条件である。このような制約は棒状分子系に対しても非常に重要な意味を持っている。

細長い分子が入り組んだ状態を考えよう。(図[5-1]) この状態では分子の回転は互いの妨げ合いにより、極めて遅くなることは容易に想像がつく。このとき、回転の緩和時間を決定しているものは、まさしく、分子がお互いを通り抜けることができないという幾何学的な制約条件であって、詳細な分子間力は問題ではないのである。この事情は屈曲性高分子の場合と全く同じ



図[5-1] 棒状高分子の  
濃厚溶液系の模式図

である。このような理由で、本論文では棒状高分子系についてもからみ合い効果という用語を用いることにする。

我々の目的はこのような系の回転拡散定数  $D_r$  を議論することである。最初に我々の問題とする濃度領域を明らかにしておこう。棒状分子の長さを  $L$ 、直径を  $d$ 、単位体積中の分子の数を  $c$  とする。(本章の記号はこれまでの章のものとは異なっているから注意されたい。) 分子が自由に回転できなくなる濃度領域は  $c \geq 1/L^3$  である。更に濃度をあげると、分子は複雑に入り組むようになるが、 $c \approx 1/dL^2$  で系は等方相から液晶相に相転移をおこすことが知られている。<sup>4)</sup> 我々が問題にする濃度領域は

$$\frac{1}{L^3} \ll c \ll \frac{1}{dL^2} \quad (5-1)$$

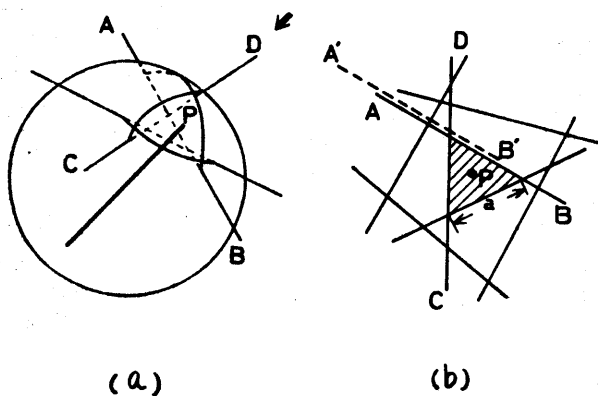
である。明らかにこのような濃度領域は  $L \gg d$  のときにのみ実現される。

屈曲性高分子と同様、我々は tube モデルを採用する。即ち、各棒状分子はそれぞれ tube 状の領域に束縛されていると考える。しかし、理論的な考え方はこれまでの章のものとは全く異なっている。

## §2 回転緩和

話を簡単にするために 最初に  $d \rightarrow 0$  の極限、即ち太さのない棒状分子の系を考えることにする。但し、分子は運動に対して、溶媒から有限の粘性抵抗を受けるものとする。

さて、分子が入り組んだ状態を考え、この中の一本の分子に着目し、これを test rod と呼ぶことにしよう。分子は細いから分子軸方向には自由に拡散できるが、分子軸に垂直な方向にはほとんど動けないと考えられる。このような束縛条件を直観的に表現するために、test rod の中点に中心を持つ半径  $L/2$  の球を考え、この球に交わっている他のすべての分子を球の表面上に投影する。(図[5-2](a)) 図[5-2](b)はこれを test rod の分子軸方向からながめた図である。斜線をほどこした部分  $S$  は test rod が束縛されている領域の底面を示している。 $S$  の形や大きさは時間と共に変化する。しかし、 $S$  を構成している他の分子もそれぞれ tube 状の領域に束縛されているため、 $S$  の辺に垂直な



図[5-2]

- (a): Test rod (太線) の回転を妨げている分子を球面上に投影する。
- (b): Test rod の分子軸からみた球面の一部。P は test rod の先端、斜線部は P を束縛している領域。

方向の運動（膨張，収縮型の運動）は，起こりにくいと考えられる。従って， $S$ の形が変化するのは  $S$ を構成している分子が，分子軸方向に運動することによって  $S$ からはずれるか（例えば，図[5-2](b)で  $AB$ が $A'B'$ のようになる。），あるいは，他の分子が新たに  $S$ の中に侵入するときだけであると仮定して良いであろう。すると， $S$ がある一定の形をとっている継続時間  $\tau_1$ は一つの分子が分子の軸方向に  $L$ 程度の距離を動く時間で見積もることができる。

$$\tau_1 = L^2 / D_{t_0} \quad (5-2)$$

ここに， $D_{t_0}$ は分子の軸方向の並進拡散定数である。分子は軸方向には自由に運動できるから， $D_{t_0}$ としては，自由空間の拡散定数を採用して良い：

$$D_{t_0} = \frac{k_B T \ln(L/d)}{\eta_0 L} \quad (5-3)$$

$\eta_0$ ：溶媒の粘度

時間  $\tau_1$ の間 test rod は  $S$ で決まる一定の方向を向いている。 $\tau_1$ 程度の時間がたてば test rod の先端は新たな領域に移る。このとき test rod の先端が動く平均距離を  $a$  としよう。すると，test rod の先端は  $\tau_1$ 程度の相関時間を持ち，平均跳躍距離  $a$  の random walk をすると考えることができる。Test rod の先端が球面上を  $a$ だけ運動すれば test rod 自身は  $a/L$ 程度の角度だけ回転するから，

test rod の回転拡散定数は

$$D_r = \left(\frac{a}{L}\right)^2 / \tau_1 = a^2 D_{t_0} / L^4 \quad (5-4)$$

と見積もることができる。

$a$  は次のようにして見積もることができる。 Test rod を取り囲む半径  $r$  の円柱状の領域を考えよう。分子の配置がランダムであるとすると、この円柱状の領域に交わっている棒状分子の平均の数  $\nu(r)$  は

$$\begin{aligned} \nu(r) &= (\text{円柱の表面積}) \times cL \\ &= cL^2 r \end{aligned} \quad (5-5)$$

で与えられる。<sup>1)</sup>  $r$  が  $a$  の程度の大きさのとき  $\nu(r)$  はほぼ 1 に等しいであろう。従って

$$a = \frac{1}{cL^2} \quad (5-6)$$

(5-4) と (5-6) から

$$D_r = k_B T \ln(L/d) / \eta_0 c^2 L^9 \quad (5-7)$$

分子の回転の緩和時間  $\tau_r$  は  $1/D_r$  で与えられる:

$$\tau_r = \frac{\eta_0 c^2 L^9}{k_B T \ln(L/d)} \quad (5-8)$$

棒状分子の分子量を  $M$ 、重量濃度を  $\rho$  とすると  $M \propto L$ 、  
 $\rho \propto cL$  であるから

$$\tau_r \propto \rho^2 M^7 / \ln M \quad (5-9)$$

即ち、回転の緩和時間は分子量の7乗に比例する。この分子量依存性は屈曲性高分子の  $\tau_r \propto M^3$  と比べてみてもずっと強い。これは次の事情から来る。屈曲性高分子では  $\tau_r$  はある tube からの脱出時間  $T_{dis}$  で与えられた。ところが棒状高分子の場合、脱出時間  $T_{dis}$  に相当するのは  $\tau_1$  であるが回転緩和時間  $\tau_r$  は  $\tau_1$  に比べてずっと長いのである。棒状分子では、分子の剛直性のため、分子がある tube から脱出してもせいぜい  $a/L$  程度の角度しか回転できない。分子が全体として回転するためには、何度も脱出の過程を繰り返さなければならず、そのため  $\tau_r$  は  $\tau_1$  に比べてずっと長くなるのである。

さて、今までの議論では  $d \rightarrow 0$  の場合を考えてきたが、ここで  $d$  が有限の場合を考えてみよう。上の議論からわかるように  $a \gg d$  であれば棒の太さは問題にならない。 $a = 1/cL^2$  であるから、我々の考えている濃度領域、 $c \ll 1/dL^2$  では棒の太さは無視できる。棒の太さが問題になるのは  $c \sim c^* = \alpha^*/dL^2$  ( $c^*$  は転移点の濃度、 $\alpha^*$  は数係数) の濃度領域である。この領域では分子間の多体効果が重要になってくるため、問題は非常にむづかしくなる。しかし、ここでは、上の理論を少し手直しして  $d$  の影響を取り入れることで満足することにする。



棒の太さが有限であれば test rod の先端の平均跳躍距離は  $\alpha/cL^2$  ( $\alpha$  は教係数) ではなく  $\alpha/cL^2 - d$  となるであろう。  $\alpha$  の大きさについては何も言えないが、転移がおこるためには  $\alpha > \alpha^*$  でなくてはならない。このような補正をすると、(5-7) は次のように書きかえられる。

$$\begin{aligned} D_T &= k_B T \ln(L/d) (\alpha - cdL^2)^2 / \eta_0 c^2 L^4 \\ &= k_B T \ln(L/d) \left( \frac{\alpha}{\alpha^*} - \frac{c}{c^*} \right)^2 / \eta_0 c^2 L^4 \end{aligned} \quad (5-10)$$

これに対応して(5-9)は

$$\tau_T \propto \frac{p^2 M^2}{\left( \frac{\alpha}{\alpha^*} - \frac{p}{p^*} \right)^2 \ln M} \quad (5-11)$$

ここで  $p^*$  は転移点の重量濃度である。転移点近傍では  $(\alpha/\alpha^* - p/p^*)^{-2}$  の項のため  $\tau_T$  は非常に大きくなる。

## §3 粘弾性

§2 の議論を応用して、棒状分子の濃厚溶液の粘弾性的性質を議論しよう。4章 §4 と同じく粘性率  $\eta^*(\omega)$  に対する相関関数公式から出発する。

$$\eta^*(\omega) = \frac{1}{\Omega k_B T} \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \langle \bar{J}(t) \bar{J}(0) \rangle \quad (5-12)$$

ここで  $\bar{J}$  は前と同じく速い運動について平均化された運動量の流束である。Doi - Okano<sup>12)</sup> の結果を援用すれば  $\bar{J}$  は直ちに求まって

$$\bar{J} = \sum_i \bar{J}^{(i)} + \sum_{i,j} \bar{J}^{(i,j)} \quad (5-13)$$

ここで  $J^{(i)}$  は  $i$  番目の高分子からの寄与であり

$$\bar{J}^{(i)} = 3k_B T \bar{u}_x^{(i)} \bar{u}_y^{(i)} \quad (5-14)$$

$\bar{u}^{(i)} = (u_x^{(i)}, u_y^{(i)}, u_z^{(i)})$ ;  $i$  番目の棒状分子に平行な単位ベクトル

$J^{(i,j)}$  は高分子  $i, j$  の相互作用に基づく項である。

$$\bar{J}^{(i,j)} = \sum_{a,b} (\bar{R}_{ax}^{(i)} - \bar{R}_{bx}^{(j)}) \bar{F}_{aby}^{(i,j)} \quad (5-15)$$

$\bar{R}_a^{(i)}$ :  $i$  番目の棒状分子を構成している  
 $a$  番目のセグメントの位置座標

$\bar{F}_{ab}^{(i,j)}$ :  $(i, a), (j, b)$  セグメントの間に働いている力

さて、 $J^{(i)}$  や  $J^{(i,j)}$  の相関の相関時間を見積もってみよう。

(5-14) からわかるように、一つの分子に関係した部分  $\langle \bar{J}^{(i)}(t) \bar{J}^{(i)}(0) \rangle$

の相関は  $\tau_r$  程度の相関時間を持つ。ところが二つの分子に  
 関係した部分  $\langle \bar{j}^{(i)}(t) \bar{j}^{(i)}(0) \rangle$  や  $\langle \bar{j}^{(i)}(t) \bar{j}^{(j)}(0) \rangle$  等の相関  
 時間はたかだか  $\tau_r$  の程度である。いま  $\omega \ll \tau_r^{-1}$  の低周波  
 の粘弾性だけを考えるときには  $\langle \bar{j}^{(i)}(t) \bar{j}^{(i)}(0) \rangle$  以外の相関は  
 無視できる。よって

$$\begin{aligned} \langle \bar{j}(t) \bar{j}(0) \rangle &= c \Omega \langle \bar{j}^{(i)}(t) \bar{j}^{(i)}(0) \rangle \\ &= c \Omega (k_B T)^2 e^{-t/\tau_r} \end{aligned} \quad (5-16)$$

従って (5-12) と (5-16) より

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{1 + i\omega \tau_r} \quad (5-17)$$

ここに定常粘度  $\eta_0$  は

$$\eta_0 = c k_B T \tau_r = \frac{\eta_a c^3 L^9}{\ln(L/d) (\alpha/\alpha^* - c/c^*)^2} \quad (5-18)$$

分子量  $M$ , 重量濃度  $\rho$  を用いると

$$\eta_0 \propto \rho^3 M^6 [\ln M (\alpha/\alpha^* - \rho/\rho^*)^2]^{-1} \quad (5-19)$$

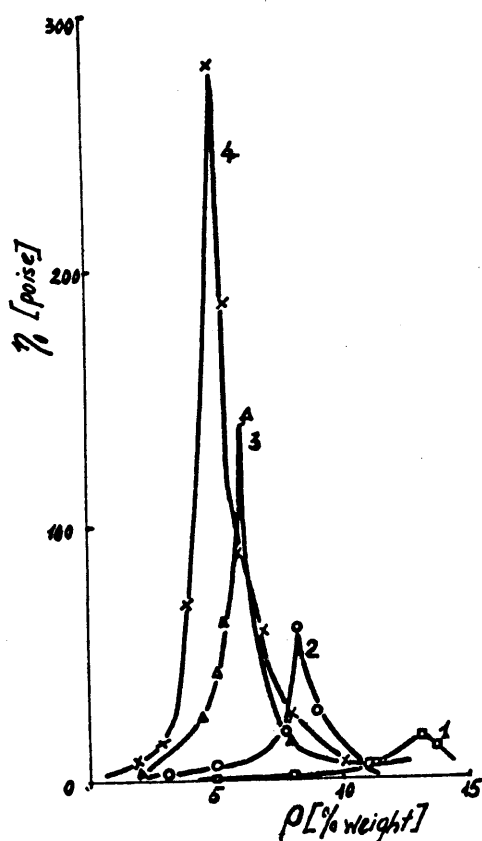
という結果が得られる。

## §4 実験との比較

棒状分子の濃厚溶液の粘弾性的研究はこれまで余り多くはなかったが、最近になっていくつかの報告が出ている。

定常粘度  $\eta_0$  の分子量、濃度依存性は Papkov<sup>45)</sup>らによって報告されている。彼らの報告に示すには

- (i) 分子量  $M$  を一定に保って濃度を高めていくと、 $\eta_0$  は急激に増大し、相転移に対応する濃度  $\rho^*$  のところで最大値  $\eta_{max}$  をとる。(図[5-3])
- (ii) この最大粘度  $\eta_{max}$  は分子量の 3.2 乗に比例する。
- (iii)  $\eta_0/\eta_{max}$  を  $\rho/\rho^*$  に対してプロットすると分子量によらない universal curve の上にある。(図[5-4])



図[5-3] PBA (Poly(p-benzamide))  
の定常粘度の分子量依存性。  
1, 2, 3, 4 の順に分子量が  
大きくなっている。分子量の  
絶対値については図[5-4]  
を参照。

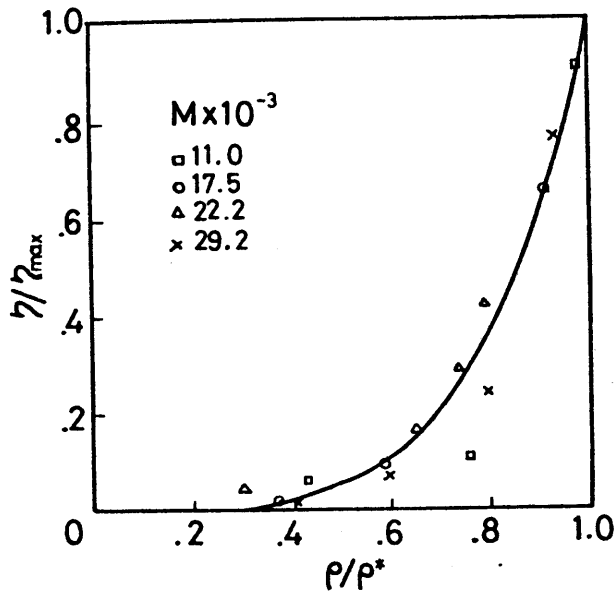


図 [5-4] 図 [5-3] を  
 $\eta/\eta_{max}$  と  $p/p^*$  について  
 プロットした図

これらの実験結果は、我々の理論で良く説明できる。実際、  
 $p^*M = \text{一定}$  であることに注意すれば（これは  $c^* = \alpha^*/dL^2$  より導かれる）、  
 (5-19) より

$$\eta_{max} \propto p^* M^6 \left[ \ln M \left( \frac{\alpha}{\alpha^*} - 1 \right)^2 \right]^{-1} \propto M^3 / \ln M \quad (5-20)$$

となり、 $\eta_{max}$  はほぼ  $M$  の3乗に比例する。また (5-19), (5-20) より

$$\frac{\eta_0}{\eta_{max}} = \left( \frac{p}{p^*} \right)^3 \left[ \beta + 1 - \beta \left( \frac{p}{p^*} \right) \right]^{-2} ; \beta = \left( \frac{\alpha}{\alpha^*} - 1 \right)^{-1} \quad (5-21)$$

となり、 $\eta_0/\eta_{max}$  対  $p/p^*$  の曲線は  $M$  によらなくなる。この  
 曲線は実験と良く合っている。図 [5-4] に示した実験は、  
 実験曲線ではなく理論曲線 (5-21) である。ここで  $\alpha/\alpha^*$  の値は  
 2.0 としたが、この値はグラフの形に余り影響しない。

緩和時間  $\tau_r$  については Okubo<sup>39)</sup> の報告がある。彼らは  $\tau_r$  の分子量依存性は非常に強く、 $\tau_r \propto M^7$  の関係が確かめられると報告している。

以上見てきたように、理論と実験との一致は極めて良いと言える。

## 第6章 結論

本論文では、屈曲性高分子および棒状高分子系のからみ合い効果を議論してきた。このような分子の特徴は、分子が一次的に非常に長いという点である。このような分子の濃厚系では、分子鎖がお互いを通り抜けることができないというトポロジ的（あるいは幾何学的）な制約条件が、分子のブラウン運動に対して支配的な役割を果たしている。この制約によって生じる効果がからみ合い効果である。

本論文で展開したのはからみ合い効果の tube モデルによる理論である。各高分子はお互いを通り抜けることができないという条件のために、実質的にはある tube 状の領域に束縛され、高分子の全体的な並進、回転の運動は、ある tube から別の tube への拡散的移動によって記述されるというのが tube 理論の骨子である。我々の議論は、かなり粗いものではあるが、得られた結果は実験と良い一致を示している。

屈曲性高分子のからみ合い効果については、これまで種々の理論が提案されてきたが、我々の理論は次の点で優位性を持っていると考えられる。

- (i) Tube 的束縛という考え方は、モデルとしては、ごく自然なものである。
- (ii) 我々の理論においては、特に恣意的な仮定を設けていない。特に、tube 理論の結果は Rouse 鎖を出発点とする理論について要請される スケーリング則を満たしている。

- (iii) Tube 理論は、屈曲性高分子 および 棒状高分子のいずれにも適用することができ、粘弾性の実験結果を良く説明することができる。

Tube 理論が高分子系のからみ合い効果に対して、希薄溶液における Rouse 理論と同じ地位を獲得するためには、今後、更に理論的、実験的な研究が積み重ねられなければならないが、現在までのところ tube 理論に対する決定的な反証は見つかっていない。



## 付録 1 (3-11) 式の解

ランダム力  $f(t)$  を含む線形微分方程式

$$\dot{x} = -\gamma x + f(t) \quad (A-1)$$

 $\gamma$ : 定数において  $f(t)$  の 時間相関関数 が

$$\langle f(t) f(t') \rangle = 2\sigma^2 \delta(t-t') \quad (A-2)$$

のように入れられていれば

$$\left. \begin{aligned} \langle x(t) x(0) \rangle &= \frac{\sigma^2}{\gamma} e^{-\gamma t} & \gamma \neq 0 \text{ のとき} \\ \langle (x(t) - x(0))^2 \rangle &= 2\sigma^2 t & \gamma = 0 \text{ のとき} \end{aligned} \right\} \quad (A-3)$$

という関係式が成り立つことは容易に証明できる。この公式を用いて  $s$  に対する時間相関関数を求めよう

ランダム力がないとき  $s$  の平衡位置  $\bar{s}$  は次のようになる。

$$\bar{s}(n) = \left( \frac{n}{N} - \frac{1}{2} \right) \langle L \rangle + \text{const.} \quad (A-4)$$

そこで 次のような cosine 変換を導入する。

$$\sigma_0(t) = \frac{1}{N} \int_0^N dn \, s(n,t) \quad (A-5)$$

$$\sigma_k(t) = \sqrt{\frac{2}{N}} \int_0^N dn \, \cos\left(\frac{\pi k n}{N}\right) \left( s(n,t) - \left(\frac{n}{N} - \frac{1}{2}\right) \langle L \rangle - \sigma_0 \right) \quad (A-6)$$

$$\left. \begin{aligned} f_k(t) &= \sqrt{\frac{2}{N}} \int_0^N dn \, \cos\left(\frac{\pi k n}{N}\right) F^{(1)}(n,t) \\ f_0(t) &= \frac{1}{N} \int_0^N dn \, F^{(1)}(n,t) \end{aligned} \right\} \quad (A-7)$$

 $(k = 1, 2, \dots)$

すると (3-11) 式は 次のように書きかえられる。

$$\zeta \frac{\partial \sigma_k}{\partial t} = -\frac{3k_B T k^2}{\pi^2 b^2 N^2} \sigma_k + f_k(t) \quad (A-8)$$

$$\zeta \frac{\partial \sigma_0}{\partial t} = f_0(t) \quad (A-9)$$

(3-7) と (A-7) を用いると

$$\langle f_k(t) f_{k'}(0) \rangle = 2 \zeta k_B T \delta_{kk'} \delta(t) \quad (A-10)$$

$$\langle f_0(t) f_0(0) \rangle = \frac{2 \zeta k_B T}{N} \delta_{00} \delta(t) \quad (A-11)$$

従って (A-3) を用いれば

$$\langle \sigma_k(t) \sigma_{k'}(0) \rangle = \delta_{kk'} \frac{\pi^2 N^2 b^2}{3 k^2} \exp(-t k^2 / T_{st}) \quad (A-12)$$

$$\langle (\sigma_0(t) - \sigma_0(0))^2 \rangle = 2 D_c t \quad (A-13)$$

ここに

$$T_{st} = \frac{\zeta \pi^2 N^2 b^2}{3 k_B T}, \quad D_c = \frac{k_B T}{N \zeta} \quad (A-14)$$

$\Delta(N, t)$  の相関関数は, (A-6) の逆変換

$$\Delta(N, t) = \left(\frac{n}{N} - \frac{1}{2}\right) \langle L \rangle + \sigma_0(t) + \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{k=1}^{\infty} \cos\left(\frac{\pi k n}{N}\right) \sigma_k(t) \quad (A-15)$$

と, (A-12), (A-13) とから計算できる。例えば 高分子の tube 軸に沿っての長さのゆらぎ  $\delta L(t) = \Delta(N, t) - \Delta(0, t) - \langle L \rangle$  の時間相関関数は次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle \delta L(t) \delta L(0) \rangle &= \frac{8}{N} \sum_{k; \text{odd}} \sum_{k'; \text{odd}} \langle \sigma_k(t) \sigma_{k'}(0) \rangle \\ &= \frac{8 \pi^2 N b^2}{3} \sum_{k; \text{odd}} \frac{1}{k^2} \exp(-t k^2 / T_{st}) \quad (A-16) \end{aligned}$$

こゝより、 $\delta L(t)$  の相関時間は  $T_{st}$  の程度であり、ゆらぎの大きさは

$$\langle \delta L^2 \rangle = \frac{8\pi^2 N b^2}{3} \sum_{k, \text{odd}} \frac{1}{k^2} = \frac{N}{3} b^2 \quad (A-17)$$

であることがわかる。全く同様に、セグメントの tube 軸上の並進拡散については

$$\langle (\Delta(m,t) - \Delta(m,0))^2 \rangle = 2D_c t + \frac{4\pi^2 N b^2}{3} \sum_k \frac{1}{k^2} \cos^2\left(\frac{\pi k n}{N}\right) [1 - \exp(-tk^2/T_{st})] \quad (A-18)$$

$t \gg T_{st}$  では 第1項  $\gg D_c T_{st} \approx Nb^2$  となり 第2項は無視できる。従って、 $t \gg T_{st}$  の運動を考えると、高分子は tube 軸に沿って一定の長さ  $L$  を持ち、拡散定数  $D_c$  で tube 軸上を運動すると考えて良い。

付録 2 末端間ベクトルの相関関数  $\langle \vec{P}(t) \cdot \vec{P}(0) \rangle$   
 および (4-25) 式の計算

高分子の末端間ベクトル  $\vec{P}(t) = \vec{R}(N,t) - \vec{R}(0,t)$  は次のように  
 書ける。

$$\vec{P} = \int_0^N dn \frac{\partial \vec{R}}{\partial n} = \int_0^N dn (\vec{v} \frac{\partial s}{\partial n} + \frac{\partial \vec{u}}{\partial n}) \quad (A-19)$$

議論を  $t \geq T_{at}$  の時間に限ることにしよう。すると  $\frac{\partial s}{\partial n}$  および  
 $\frac{\partial \vec{u}}{\partial n}$  はそれぞれの平均値  $L/N$  ; 0 でおきかえられる。従って

$$\langle \vec{P}(t) \cdot \vec{P}(0) \rangle = \left(\frac{L}{N}\right)^2 \int_0^N dn \int_0^N dm \langle \vec{v}(n,t) \cdot \vec{v}(m,0) \rangle \quad (A-20)$$

これを計算するために

$$G(n, m; t) = \langle \vec{v}(n,t) \cdot \vec{v}(m,0) \rangle \quad (A-21)$$

を計算することにする。上式の平均は、高分子のブラウン運動についての  
 平均  $\langle \dots \rangle_{Br}$  と、tube の形についての平均  $\langle \dots \rangle_{tube}$  の両方を  
 意味していることに注意しよう：

$$\langle \vec{v}(n,t) \cdot \vec{v}(m,0) \rangle = \langle \langle \vec{v}(n,t) \cdot \vec{v}(m,0) \rangle_{Br} \rangle_{tube} \quad (A-22)$$

(A-15) に示されるように  $t \geq T_{at}$  では高分子は tube 軸に沿って一定の  
 長さ  $L$  を持っていると考えれば良いから

$$s(n,t) = \left(\frac{n}{N} - \frac{1}{2}\right)L + \sigma_0(t) \quad (A-23)$$

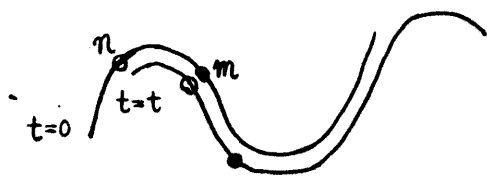
さて、(A-12) において tube の形についての平均を先にとることにしよう。  
 3章 §6 で議論したように、tube 軸の向きは、長さ  $a$  程度の相関

距離しか持たないから

$$\langle \vec{v}(m,t) \cdot \vec{v}(m,0) \rangle_{\text{tube}} = \begin{cases} 1 & |\Delta(m,t) - \Delta(m,0)| \leq a \\ 0 & |\Delta(m,t) - \Delta(m,0)| \geq a \end{cases} \quad (\text{A-24})$$

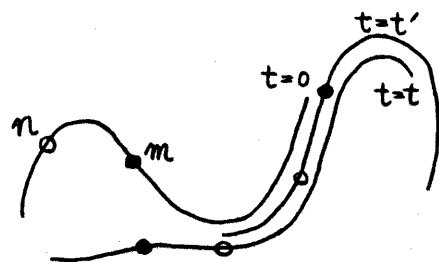
従って,  $G(m, m; t)$  は  $\sigma_0(t)$  がブラウン運動によって  $(m-n)L/N$  だけ離れた場所の長さ  $a$  の領域に入る確率だと言いつけることができる。(図[A-1]) 但し, この議論は  $\Delta(m,t)$  が  $t=0$  の tube 軸の中にあることが前提になっている。図[A-2]に示すように,  $\sigma_0(t)$  が右側に  $mL/N$  以上移動した後は, もはや,  $\Delta(m,t)$  が  $t=0$  のセグメント  $m$  の位置に戻ることはあり得なくなってしまう。従って, もし,  $\sigma_0(t) - \sigma_0(0)$  が  $t=0$  から  $t=t$  の間に一度でも  $mL/N$  より大きくなってしまえば,

$\langle \vec{v}(m,t) \cdot \vec{v}(m,0) \rangle_{\text{tube}}$  は 0 になってしまう。同様に  $\sigma_0(t) - \sigma_0(0)$  が



図[A-1]

高分子が tube 軸に沿って  $(m-n)L/N$  だけ移動したときにのみ  $\langle \vec{v}(m,t) \cdot \vec{v}(m,0) \rangle_{\text{tube}}$  は 1 となるが, それ以外では 0 である



図[A-2]

高分子が右側に  $mL/N$  以上移動するとセグメント  $n$  はもはや  $t=0$  のセグメント  $m$  の場所には戻らなくなってしまう。このため, その後の  $\langle \vec{v}(m,t) \cdot \vec{v}(m,0) \rangle_{\text{tube}}$  は 0 になってしまう。

$(m-N)L/N$  より小さくなることはない。  $\langle \bar{v}(n,t) \cdot \bar{v}(m,0) \rangle_{tube}$  は 0 にならずに定数。 従って

$G(n, m; t) = \sigma_0(t) - \sigma_0(0)$  が 時間  $t$  までの間は  $\sigma' = mL/N$  と  $\sigma'' = (m-N)L/N$  の間にとどまっていた。 かつ 時間  $t$  で  $(m-N)L/N$  と  $(m-n)L/N + a$  の間にある確率。

$\sigma(t) = \sigma_0(t) - \sigma_0(0)$  とし,  $0 \leq t' \leq t$  で  $\sigma'' \leq \sigma(t') \leq \sigma'$  であり, かつ 時間  $t$  で  $\sigma(t)$  が  $\sigma$  と  $\sigma + d\sigma$  の間にある確率を  $g(\sigma) d\sigma$  と書こう。 この確率は 次の方程式を満たす。

$$\frac{\partial g}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 g}{\partial \sigma^2} \quad (A-25)$$

$$g(\sigma, t=0) = \delta(\sigma) \quad (A-26)$$

$$g(\sigma, t) = 0 \quad \sigma = \sigma' \text{ および } \sigma = \sigma'' \quad (A-27)$$

この方程式の解は

$$g(\sigma, t) = \frac{2}{L} \sum_{p=0}^{\infty} \sin\left(\frac{p\pi}{L}(\sigma' - \sigma)\right) \sin\left(\frac{p\pi\sigma'}{L}\right) \exp\left(-\frac{p^2\pi^2 D_c t}{L^2}\right) \quad (A-28)$$

故に

$$\begin{aligned} G(n, m; t) &= a g\left(\frac{(m-n)L}{N}, t\right) \\ &= \frac{2a}{L} \sum_{p=0}^{\infty} \sin\left(\frac{pn\pi}{N}\right) \sin\left(\frac{pm\pi}{N}\right) \exp\left(-\frac{p^2\pi^2 D_c t}{L^2}\right) \quad (A-29) \end{aligned}$$

これを (A-20) に代入して

$$\langle \vec{P}(t) \cdot \vec{P}(0) \rangle = \frac{8La}{\pi^2} \sum_{p_j \text{ odd}} \frac{1}{p^2} \exp(-p^2 \pi^2 D_c t / L^2) \quad (\text{A-30})$$

従って、末端間ベクトルの最大緩和時間は

$$T_{dis} = \frac{L^2}{\pi^2 D_c} = \frac{k_B T L^2 N}{\pi^2 \zeta} \quad (\text{A-31})$$

で与えられることになる。

上の議論から (4-25) 式にあらわされる相関関数については

$$\langle q_x(m,t) q_y(m,t) q_x(m,0) q_y(m,0) \rangle \approx G(m, m; t) \quad (\text{A-32})$$

となることは明らかである。従って (4-25) は

$$\begin{aligned} I(t) &= \int_0^N dn \int_0^N dm G(m, m; t) \\ &= \frac{N^2 a}{L} \frac{8}{\pi^2} \sum_{p_j \text{ odd}} \frac{1}{p^2} \exp(-p^2 \pi^2 D_c t / L^2) \end{aligned} \quad (\text{A-33})$$

(4-28) を (A-33) 式でおきかえると (4-33) が得られる。

### 付録3 2次元の場合の $\langle L \rangle$ の計算

(3-36)式は 2次元の場合についても既に解かれている。

但し、2次元の場合には  $b^2/6$  を  $b^2/4$  でおきかえなければならぬ。

その結果

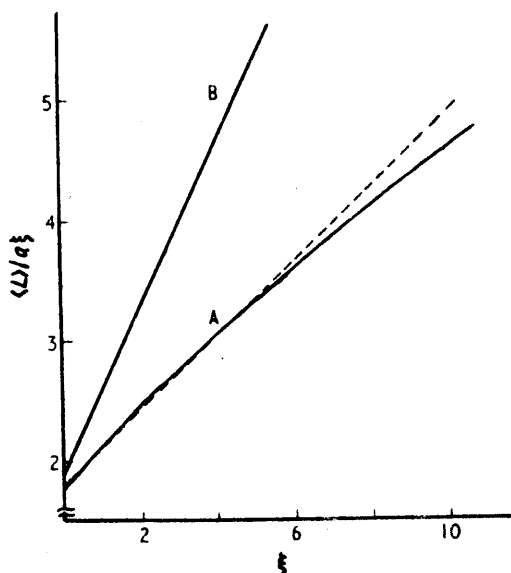
$$W(\vec{r}, n) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{du}{u} \exp\left(-\frac{b^2 u^2}{4} n\right) \frac{Y_0(ur) J_0(ua) - J_0(ur) Y_0(ua)}{J_0^2(ua) + Y_0^2(ua)} \quad (A-34)$$

$J_0(x), Y_0(x)$ : 第1種, 2種の Bessel 関数

これより, tube 領域の平均体積 (今の場合は面積)  $\langle V \rangle$  は

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= - \int_0^n dn \frac{b^2}{4} 2\pi a \frac{\partial W}{\partial r} \Big|_{r=a} \\ &= \frac{8a^2}{\pi} \int_0^{5^{3/4}} dy \int_0^{\infty} dx \frac{\exp(-yx^2)}{x(J_0^2(x) + Y_0^2(x))} \end{aligned} \quad (A-35)$$

ここに  $\xi = \sqrt{N}b/a$ . 平均の tube 長  $\langle L \rangle$  は、今の場合  $\langle L \rangle = \langle V \rangle / 2a$  で与えられる。数値計算の結果を図[A-3]に示す。  $\xi < 6.0$  では  $\langle L \rangle$  は 図のような点線と良く近似される。これは (3-42)式である。



図[A-3] Tube軸に沿っての高分子の平均長.

A: 2次元の場合 (A-35)式

B: 3次元の場合 (3-38)式



付録 4 高分子準濃厚溶液における tube の半径  $a$  の見積り

Tube の半径  $a$  を着目するセグメントに最も近い他の鎖までの平均距離と定義すれば  $a$  は厳密に計算できる。

着目するセグメントを中心とする半径  $r$  の球を考える。ランダムに配置された高分子鎖がこの球と交わらない確率を  $P(r)$  としよう。高分子の配置は互いに独立だから  $P(r)$  は Poisson 分布で与えられる。

$$P(r) = \exp(-\bar{n}(r)) \quad (A-36)$$

ここに  $\bar{n}(r)$  は、考えている半径  $r$  の球に交わっている平均の高分子鎖の数である。(3-28)式で定義された“吸着確率”  $\bar{E}(\bar{r}_0, \bar{r}_1)$  (但し、球の半径は今の場合  $a$  ではなく  $r$  である) を用いると、

$$\begin{aligned} \bar{n}(r) &= c \int d^3 r_1 \bar{E}(\bar{r}_0, \bar{r}_1) \\ &= c \langle V \rangle \\ &= c \left( \frac{4\pi}{3} r^3 + 4 \sqrt{\frac{2\pi}{3}} r^2 b \sqrt{N} + \frac{2\pi}{3} r b^2 N \right) \quad (A-37) \end{aligned}$$

着目するセグメントに最も近い鎖が距離  $r$  と  $r+dr$  の間にある確率は  $P(r) - P(r+dr) = -(dP/dr) dr$  に等しい。従って

$$\begin{aligned} a &= \int_0^\infty dr r \left( -\frac{dP}{dr} \right) \\ &= \int_0^\infty dr P(r) \\ &= \int_0^\infty dr \exp \left[ -c \left( \frac{4\pi}{3} r^3 + 4 \sqrt{\frac{2\pi}{3}} r^2 b \sqrt{N} + \frac{2\pi}{3} r b^2 N \right) \right] \quad (A-38) \end{aligned}$$

鎖が充分からみ合っている状態  $c(\sqrt{N}b)^3 \gg 1$  では、指数関数の  
中身の最後の項だけを残して

$$a = \int_0^{\infty} dr \exp\left(-\frac{2\pi c}{3} r b^2 N\right)$$
$$= \frac{3b^2}{2\pi c} \quad (A-39)$$

となる。

REFERENCES

- 1) Agren, G. (1972) J.Chim.Phys.(France) 69, 329.
- 2) Alexander-Katz, R. and Edwards, S.F. (1972) J.Phys.A, 5, 674.
- 3) Berry, G.C. and Fox, T.G (1969) Adv.Polymer Sci. 5, 261.
- 4) Bueche, F. (1962) "Physical Properties of Polymers", Interscience, New York.
- 5) Chandrasekhar (1943) Rev.Mod.Phys., 15, 1.
- 6) Chikahisa, Y. (1964) J.Phys.Soc.Japan, 19, 92.
- 7) Chomppf, A.J. and Duiser, J.A. (1966) J.Chem.Phys., 45, 1505.
- 8) Chomppf, A.J. and Prins, W. (1968) J.Chem.Phys., 48, 235.
- 9) de Gennes (1971) J.Chem.Phys., 55, 572.
- 10) de Gennes (1974) J.Physique, 35, L135.
- 11) de Gennes (1975) J.Physique, 36, 1199.
- 12) Doi, M. and Okano, K (1973) Polymer J., 5, 216.
- 13) Doi, M. (1973) Polymer J., 5, 288.
- 14) Doi, M. (1974) Polymer J., 6, 108.
- 15) Doi, M. (1974) Chem.Phys.Lett., 26, 269.
- 16) Doi, M. (1975) J.Phys.A, 8, 417.
- 17) Doi, M. (1975) J.Phys.A, 8, 959.
- 18) Doi, M. (1975) J.Physique, 36, 607.
- 19) Doi, M. (1975) Faraday Trans. II, 11, 1720.
- 20) Edwards, S.F. (1967) Proc.Phys.Soc.(London), 91, 513.
- 21) Edwards, S.F. (1967) Proc.Phys.Soc.(London), 92, 9.
- 22) Edwards, S.F. (1968) J.Phys.A, 1, 15.
- 23) Edwards, S.F. (1969) J.Phys.C, 2, 1.
- 24) Edwards, S.F. and Freed, K.F. (1974) J.Chem.Phys., 61, 1189.
- 25) Edwards, S.F. and Grant, JWV (1973) J.Phys.A, 6, 1169, 1186.
- 26) Ferry, J.D. (1970) "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley and Sons, New York.
- 27) Flory, P.J. (1953) "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press.
- 28) Frisch, H.L. and Prager, S. (1967) J.Chem.Phys., 46, 1475.
- 29) Graessley, W.W. (1971) J.Chem.Phys., 54, 5143.
- 30) Graessley, W.W. (1975) "The Entanglement Concept in Polymer Rheology", Adv.Polymer Sci. Springer, Berlin.

- 31) Ham, J.S. (1957) J.Chem.Phys., 26, 625.
- 32) Hayashi, S. (1964) J.Phys.Soc.Japan, 19, 2306.
- 33) Iwata, K. (1974) J.Phys.Soc.Japan, 37, 1413, 1423, 1429.
- 34) Johnson, R.M., Schrag, J.L. and Ferry, J.D. (1970) Polymer J. 1, 742.
- 35) Kubo, R. (1966) Rep.Prog.Phys., 29, 256.
- 36) McCall, D.W., Douglass, D.C. and Anderson, F.W. (1959) J.Chem.Phys. 30, 771.
- 37) Middleman, S. (1968) "The Flow of High Polymers", Interscience, New York.
- 38) Murakami, K. (1961) Zairyoshiken, 10, 367.
- 39) Ookubo, N., Komatsubara, M., Nakajima, H. and Wada, Y. to be published in Biopolymers.
- 40) Onogi, S., Kimura, S., Kato, T., Masuda, T. and Miyanaga, N. (1966) J.Polymer Sci., 15, 381.
- 41) Onogi, S., Masuda, T., Miyanaga, N. and Kimura, S. (1967) J.Polymer Sci. A, 5, 899.
- 42) Onogi, S., Masuda, T. and Kitagawa, K. (1970) Macromolecules, 3, 109.
- 43) Osaki, K., Fukuda, M. and Kurata, M. (1975) J.Polymer Sci.B, 13, 775.
- 44) Onsager, L. (1956) Ann. N.Y.Accad.Sci. 51, 627.
- 45) Papkov, S., Kulichikhin, V.G. and Kalmykova, V.D. (1974) J.Polymer Sci., 12, 1753.
- 46) Riseman, J. and Kirkwood, J.G. (1950) J.Chem.Phys., 18, 512.
- 47) Rouse, P.E. (1953) J.Chem.Phys., 21, 1272.
- 48) Tamura, M., Kurata, M., Osaki, K., Einaga, Y. and Kimura, S. Bull.Inst.Chem.Res., Kyoto Univ., 49, 43.
- 49) Treloar, L.R.G. (1958) "The Physics of Rubber Elasticity" Oxford, Clarendon Press.
- 50) Verdier, P.H. and Stockmayer, W.H. (1962) J.Chem.Phys., 36, 227.
- 51) Vologodskii, A.V., Lukashin, A.V. and Frank-Kamenetskii, M.D. (1975) Nature, 258, 398.
- 52) Yamakawa, H. (1971) "Modern Theory of Polymer Solutions" Harper and Row, New York.
- 53) Zimm, B.H. (1956) J.Chem.Phys., 269.
- 54) Zwanzig, R. (1965) Ann.Rev.Phys.Chem. 16, 67.

## 謝 辞

本研究は、1970年から 東大 工学部 物理工学科専門課程 および 都立大 理学部 物理 高分子研究室 で おこなわれたものです。在学中はもとより、その後も 指導を賜りました 和田ハニ久教授 および 岡野光治 助教授 に 謹んで 感謝の意を表します。また、山本三三三教授(故人)、瀬戸恒夫教授の有益な批判と、暖かい励ましに対して 深謝いたします。

第2章の 計算機実験 については 東大 医科研 の 伊藤 彬 博士 から プログラミングについての 援助を いただきました。また、理研の 岩柳 茂夫、川村 泰彬 両博士 からは 計算機使用上の 便宜を はかって いただきました。

第4章 §4 の内容については 京大 工学部 升田 利史郎 博士、および 京大 化研 の 尾崎 邦宏 博士 から 有益な 批判を いただきました。特に、升田 博士 からは 実験の 生データ を 見せて いただきました。

その他、本研究の 遂行 にあたって 東大 和田・岡野 研究室 および 都立大 高分子 研究室 の 諸氏 から 絶えざる 励ましを いただきました。また、論文の 作成 にあたっては 土井 昌子 氏 からの 協力を 得ました。これらの 人々に 厚く 御礼 申し上げます。

本論文の内容は次の雑誌に公表されている。

- 第2章 Polymer J., 5, 288 (1973).
- 第3章 J. Phys. A, 8, 417 (1975).
- 第4章 Chem. Phys. Lett., 26, 269 (1974).  
J. Phys. A, 8, 959 (1975).
- 第5章 J. Physique, 36, 607 (1975).