

## 溶液物性の重要性は変わらない

今回執筆の依頼をいただいて少々とまどったのは、「溶液物性とは何か」ということである。例えば、NMR, IRなどで溶液中の高分子の形態について溶媒効果を論じても通常これらを溶液物性には入れない。一方、最近 SANS によってバルク状態における非晶構造の研究が行なわれるようになったが、ここで用いられる手法も、得られる情報も溶液物性と密接に関連している（自分自身を溶媒とする溶液と考えれば当然のことでもある）。高分子鎖（時には低分子モデル化合物）を1本だけ取り出してコンホメーション解析を行なう場合、どの分類に入れるのが適切なものか、いつも迷う問題である。境界の不明確化は今後ますます進むものと思われる。

編集委員会の判断による分類では、溶液物性に、

1. 孤立鎖の統計力学（希薄溶液の理論、排除体積、光散乱、粘度、浸透圧の理論） 2. 熱力学的性質（相溶性、溶解性、上記の測定、エントロピー、エンタルピーの決定） 3. 分子量および分子量分布 4. 光学的性質（溶液中での濁度、Light Scattering, 中性子散乱） 5. 濃厚溶液および準濃厚溶液・レオロジー（X線小角散乱、流動） 6. 電解質 7. その他  
なる細分化がなされている。それぞれの項目について年会、討論会の発表件数が年度ごとにまとめられたものが資料として与えられている。これによると、溶液

物性の発表件数（総数）は、35年度の落込み、38年度の急増を例外として、この30年間ほぼ単調に増加してきている。しかしこれを、年会および討論会の総発表件数に占める溶液物性分野の分率として捉えようと、年会、討論会ともに、昭和30年代前半をピークにして次第に下降線をたどり、50年代にはほぼ8%に落ち着いているようである。

この理由を明らかにするために、これまでの溶液物性を支えてきた3本柱である上記分類の1, 2および3について、年会発表件数の変遷を示したのが第1図である。なお、年度ごとではバラツキが大きいので5年ごとに集約してある。溶液の熱力学（32~36年58件）と分子量および分子量分布（同30件）が30年代前半に目立って多く、その割には、その後全体の件数が増加する中であまり変化をみせていない。世界的には既に1942年（昭和17年）のFlory-Huggins理論以降、一応高分子溶液の熱力学の骨格ができあがっていたこと、ならびに昭和30年代に入って、日本の高分子工業が離陸を始め、隆盛期に向かったことなどを思いあわせればよいのであろう。最近5年間に分子量関連の発表件数の低下傾向が著しいが、これはもちろん、分子量や分子量分布の重要性が減ってきたためではなく、測定手法の多様化、装置の自動化などと相まって、溶液物性として発表する意味がなくなったことによるものであろう。孤立鎖の統計力学は、排除体積問題を中心に依然として高分子溶液論の一方の主流であり、多少の変動はあるが、一貫して件数は増加してきている。

数字ばかりでは変化の内容がつかめない。そこで会誌「高分子」の索引から関連の論文を年度を追って抽出してみた。論文表題の変遷に時代の移り変わりが現われていて興味深い。ここでは各時代を反映すると思われる論文などをいくつか抜書きしておこう。

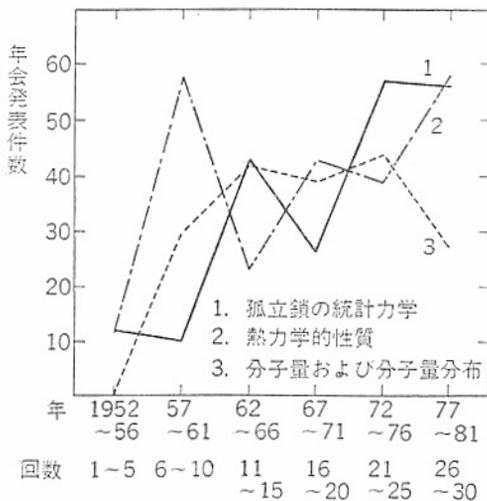
昭和27年：高分子の分子量—高分子とは何か—……

千谷利三, 高分子溶液の光散乱 [I], [II] ……稲垣 博・尾山外茂男

昭和30年：鎖と真珠首飾と風船—鎖状分子の統計理論 (1), (2) ……寺本 英

昭和31年：Thermodynamic Properties of High Polymer Solutions. (高分子溶液の熱力学的性質) ……M. L. Huggins, 中島章夫訳

昭和34年：高分子溶液の理論 I. 浸透圧第2ビリアル係数の話. II. 極限粘度数について ……倉田



第1図 溶液物性分野の発表件数推移

道夫

昭和 38 年：特集「分子量分布」(13 編)

昭和 41 年：高分子鎖の統計力学 (学会賞受賞論文)

……永井和夫

昭和 45 年：高分子希薄溶液に関する理論的研究 (学会賞受賞論文) ……山川裕巳

昭和 46 年：高分子溶液の特性 (20 周年記念特集) ……中島章夫

……中島章夫

昭和 50 年：鎖状分子の空間的形態 (ノーベル賞受賞講演) ……P. J. Flory

昭和 51 年：中性子小角散乱の高分子への応用 ……浜田文将・林 久夫

昭和 54 年：高分子溶液の X 線・中性子線小角散乱—準希薄溶液を中心として ……岡野光治・和田英一

昭和 56 年：キャラクターゼーション入門講座 (分子量 ……松尾斗伍郎, 分子量分布 ……倉田道夫)

この間、「高分子の何たるかを知らない社長、大臣、大学教授が少なくない。指導層にある人たちが、高分子とは何かを知らなかったら、国の運営上とんでもない間違いをしでかす危険がある。云々」という荒井溪吉先生の威勢のよい文章が載っているのが昭和 35 年、「高分子科学はおわったのか?」という表題が現われたのが 45 年、「学会運営の危機」(大庭成一) が叫ばれたのが 48 年、そして何となく現在の多様化の時代に至るのである。

これらの溶液物性にいくつかの大きな流れを予測して稿を終ることにしよう。

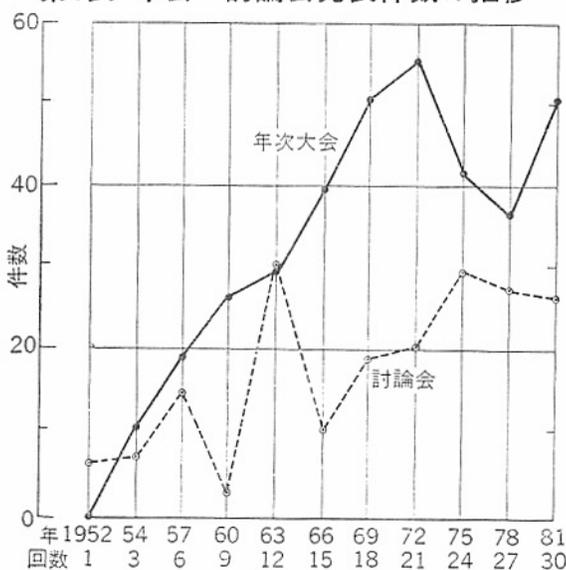
1) 高分子理論の歴史は、一面高分子モデル (高分子の抽象化) の歴史の観がある。高分子性を数学的にどのように表現するかが一つの研究課題であるとすれば、この方向の仕事、したがって新しいモデルの着想も、これからまだまだ続くと思われる。今流行のスケールリング理論も落ち着くところへ落ち着き、また新しい理論が出てくるであろう。

2) 他方では、実在高分子の個性をより尊重した高分子物性の解明が続き、分子設計に有用な知見を提供することになる。溶媒効果の分子論的な解明もこの範疇に入れておくことにしよう。

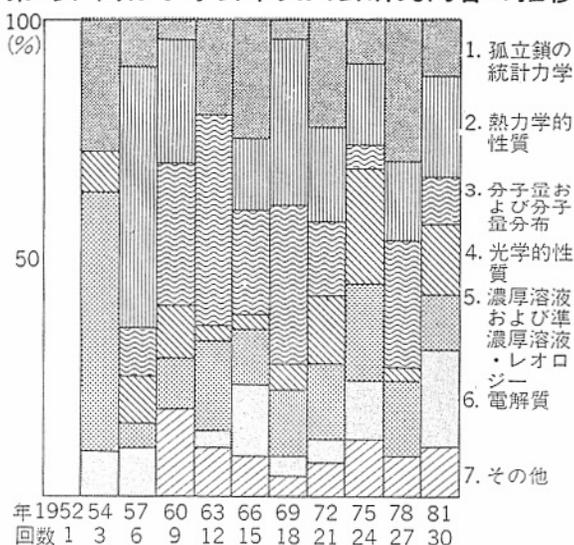
3) 溶液物性の内容の多様化はさらに進み、従来の分類法では整理しきれなくなるであろう。内容は変化しても、溶液物性の重要性が変わることはあるまい。(東京工業大学工学部・教授、専門=高分子の構造と物性)

溶液物性

第1表-年会・討論会発表件数の推移



第2表-高分子学会年次大会研究内容の推移



第3表-高分子討論会の研究内容の推移

