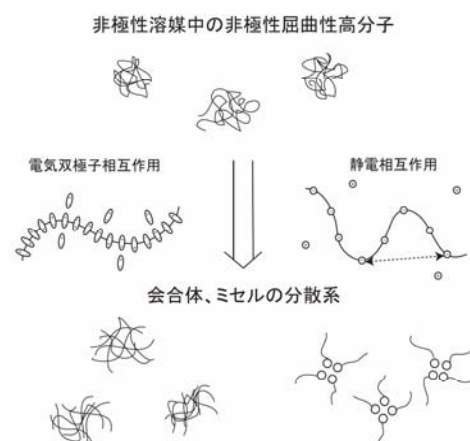


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	2. 高分子の構造と物性
中項目	2-2. 溶液物性
小項目	2-2-1. 希薄溶液の特徴・考え方

概要（200字以内）

高分子同士が重なり合う確率の低い希薄溶液の性質は、孤立高分子の性質によって支配される。こうした理解は、非イオン性かつ非極性高分子を非極性溶媒に溶かした多くの系に当てはまる。しかし、実用上重要な水溶液系では、双極子あるいは静電相互作用によって、希薄でも、会合体やミセルなどの高分子集合体が形成され、その性質が溶液の性質を支配する。後者の系を理解するための系統的实验と基礎理論の確立が望まれる。



現状と最前線

非イオン性かつ非極性高分子を非極性溶媒に溶かした系では、高分子鎖を構成する繰返し単位の間働く平均力ポテンシャルはファン・デル・ワールス型であり、相互作用の及ぶ範囲は1本の高分子鎖の大きさに比べて無視できるほど小さい。そのような場合、高分子鎖に沿って近接した繰返し単位の間働く相互作用—近接相互作用と、遠く離れた繰返し単位の間働く相互作用—遠隔相互作用を区別して考えることができる。前者は高分子鎖の固さや局所形態を支配し、後者は排除体積効果として高分子鎖全体の大きさに影響を及ぼす。また、高分子鎖の平均的な大きさは、排除体積効果のない理想状態における高分子鎖—理想鎖の大きさを基準に選び、排除体積効果による基準からのずれを考慮することで理論的に説明される。実験的にも、適当な溶媒と温度を選ぶことで、理想状態— Θ 状態を実現できるので、理想鎖の大きさと排除体積効果によるずれに対する理論の妥当性を検証することができる。

理想鎖の挙動を説明する高分子鎖モデルとして、現在のところ、ガウス鎖、みみず鎖、らせんみみず（HW）鎖の三つがある。ガウス鎖は、これまで屈曲性高分子鎖の標準モデルとして用いられてきた。しかし、近年の研究から、高分子鎖の固さや局所形態の影響が、百万程度の高分子量領域までに及び、通常分子量領域における実験結果の理解には、それらの影響を考慮したHW鎖が必要なことが明らかにされた。また、排除体積効果についても、ガウス鎖に基づく二定数理論ではなく、HW鎖に基づいて高分子鎖の固さを考慮した準二定数理論が適切なことが明らかとなっている。屈曲性高分子であるポリスチレン（PS）とポリ（ α -メチルスチレ

ン) (PαMS) の⊙状態における平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ の重量平均重合度 x_w 依存性と、それぞれの高分子に対する排除体積効果に関する実験と理論の比較を図1に示す。⊙状態の結果がHW鎖で、また排除体積効果が準二定数理論で定量的に説明できることが分かる。なお、二本鎖DNAや三本鎖シゾフィランのような半屈曲性あるいは剛直性高分子鎖はみみず鎖で記述できる。

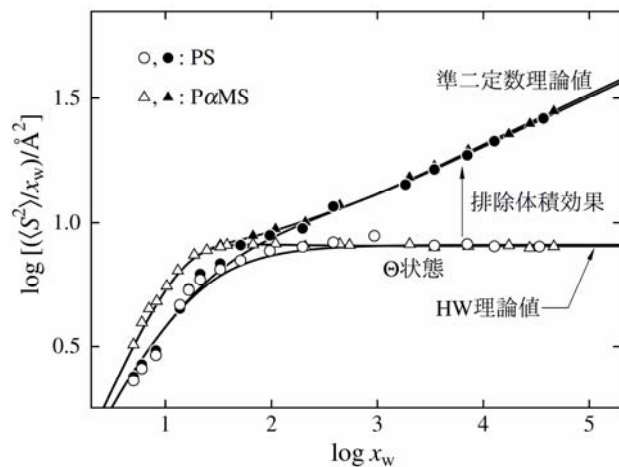


図1 $\langle S^2 \rangle$ の x_w 依存性

繰返し単位が大きな電気双極子能率をもつ極性高分子を電気双極子能率の大きい溶媒に溶かした場合、双極子相互作用によって高分子周りの溶媒分子が配向する。溶媒が水の場合は、特に水素結合と呼ばれる。そのような系では、温度が上昇すると溶媒の配向の度合いが小さくなり、高分子が安定に分子分散できなくなるので、会合体を形成したり、相分離したりする。また、部分的に疎水基をもつ高分子にはミセルを形成するものがある。会合体やミセルなどの高分子集合体が余り大きくない場合、溶媒中で安定に存在することができ、従来の希薄溶液研究の手法を用いて、分子集合体の特性解析を行うことができる。しかし、温度によって溶液の状態が大きく変化するこのような系については、環境応答性という機能的側面のみ注目が集まり、本質の理解を目指した基礎的研究は余りない。双極子相互作用に正面から取り組んだ本格的な研究の発展が望まれる。

さらに、イオン性高分子水溶液については、低分子電解質の添加によって静電相互作用が遮蔽される場合は、非極性の系と同様の理解が可能なが示されているが、高分子の大きさ程度以上の距離にわたって相互作用が及ぶ無添加塩系については未だ不明な点が多い。理論的考察の足場を固めるための基礎的な実験データの蓄積が望まれる。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 - (非イオン性) 極性高分子溶液の高分子-溶媒相互作用の理解
 - イオン性高分子水溶液中の高分子内、高分子間静電相互作用の実験データ蓄積
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - イオン性高分子水溶液の理解
 - 全ての高分子希薄溶液の挙動を統一的に理解するための視座の獲得

キーワード

理想鎖の固さと局所形態、排除体積効果、非極性高分子、極性高分子、イオン性高分子