

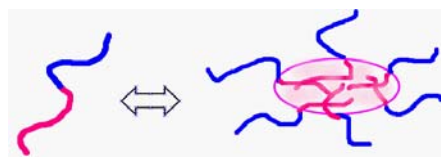
| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 13 |
| ディビジョン名 | 高分子 |

| | |
|-----|----------------------------|
| 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 | 2-2-3. 準稀薄溶液の特徴と考え方、および熱力学 |

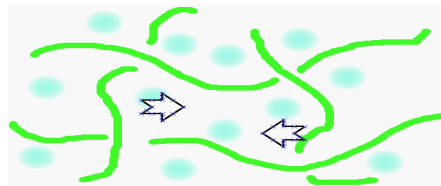
概要（200字以内）

両親媒性高分子等の共重合高分子は溶液中でミセルを含む多様な会合体を形成する。会合体のサイズ、形状などの特性は濃度とともに変化するので、溶液物性からのその解析には会合体間の熱力学相互作用を評価せねばならない。界面活性剤の作る高分子状ミセル溶液については熱力学理論があるが、多様な形態の高分子会合体溶液の理論は構築する必要がある。高分子溶液中の相互拡散に伴う粘弾性緩和から溶液の動的特性を得るには非平衡熱力学に基づく理論が要求される。

両親媒性高分子、高分子ミセル、会合体



相互拡散、粘弾性緩和、非平衡熱力学



現状と最前線

両親媒性高分子などの共重合高分子が作る会合体の特性は溶液濃度とともに変化する。それとともに会合体間の熱力学相互作用もまた変化するので、両者を分離評価して、有限濃度における高分子会合体の特性決定を行うのは困難を伴う。図1は非イオン性界面活性剤 $\text{H}(\text{CH}_2)_{14}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{OH}$ (C_{14}E_7) が作る高分子状ミセル溶液に対する静的光散乱の結果 Kc/R_0 (K : 光学定数、 c : 濃度、 R_0 : 角度 0 でのレーリー比) と c の両対数プロットである。各点は実験値、実線はそれらに合わせた冠球屈曲性円筒モデルを用いた理論線である。この解析から得たミセルのモル質量 M_w の逆数の値を示したのが破線である。この結果から、 M_w は $c^{1/2}$ に比例して大きくなること、温度によって変化することがわかる。また、ミセルの太さも決定できる。実線と破線の差はミセル間の熱力学相互作用の程度を表し、濃度とともに大きくなることを示す。この相互作用に対

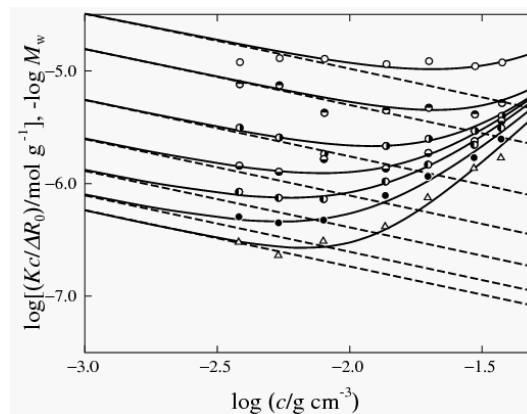


図1 C_{14}E_7 ミセル溶液の静的光散乱結果；
温度、上から 25.0, 30.0, 35.0, 40.0, 45.0, 50.0, 55.0 °C

する理論があって初めて破線で表されるミセルのサイズに代表される有限濃度でのミセルの特性解析が可能になっている。高分子会合体の溶液については対応する理論はなく、高分子会合体の特性を決定するために、多様な形状の会合体間の相互作用を記述する一般的な熱力学理論あるいは種々の形状の会合体に対する分子理論の構築が望まれる。

図2は3つの溶媒を用いたポリスチレン溶液の動的散乱測定の結果の例である。図中のデータには大きく2段に分けられる減衰が見え、溶質と溶媒間の相互拡散と粘弾性緩和の現象がともに存在し、それらが溶媒によって大きく変わることが分る。このような相互拡散と粘弾性緩和のカップリングについては近似的な熱力学現象理論と特定の分子モデルを用いた理論があり、それらを用いた解析から、相互拡散係数、ゴム状弾性率、緩和時間およびその分布が決定できることが知られている。しかし、理論が未だ近似的であるとともに実験結果の解析は非常に煩雑である。より簡便な解析法の開発が望まれる。

また、この現象に対して、一般的で厳密な熱力学理論の展開は非常に大きなテーマとして残されている。現在、拡散現象に対する非平衡熱力学の取り扱いが定常状態における局所平衡の仮定の下でなされている。粘弾性緩和を取り込むためには系の過去の履歴を取り込んだ非定常の非平衡熱力学の展開が望まれる。そのような試みはかなり行われているが、未だ実験結果の解析に適用できる段階にはいたっておらず、近い将来の見通しもないように思われる。

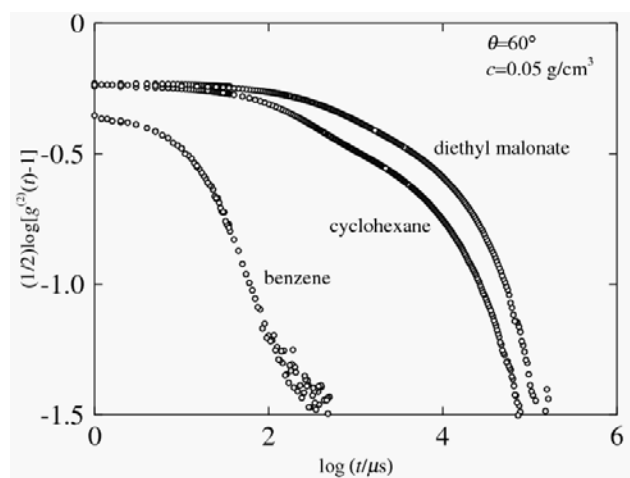


図2 ポリスチレン準稀薄溶液に対する散乱光強度自己相関関数 $g^{(2)}(t)$

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
 - 多様な形状の高分子会合体溶液に対する熱力学理論の構築
 - 種々の高分子ミセルおよび会合体の特性解析
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 高分子溶液における相互拡散と粘弾性緩和のカップリングに適用できる非平衡熱力学の展開

キーワード

両親媒性高分子、高分子ミセル、相互拡散、粘弾性緩和、非平衡熱力学

(執筆者：榮永 義之)