

### 23. 会合性高分子溶液の粘性

農工大・教養 田 中 文 彦

会合性のある高分子の希薄溶液の粘性率のデータから分子の凝集形態を推定する方法を考える。理論自体は一般的なもので低分子の場合にも適用可能である。会合を引き起こす分子間力としては水素結合や静電力が考えられる。ここではイオン凝縮を例にとって話を進める。

ポリスチレンPSの一部の側鎖をスルホン酸ナトリウムで置換した高分子SPSを非極性有機溶媒（シクロヘキサンCH，テトラヒドロフランTHFなど）に溶かすと、Naは電離はしないが電荷が偏っているのので、他符号電荷とペアを組み凝集する。図1はこの系の希薄溶液の粘性率のデータである<sup>1)</sup>。置換の割合を増やしていくと、極限粘度数は減少し、これに替って濃度増加に伴う粘性の増加が著しい。良溶媒であるTHF中ではこの傾向が更に著しくなる。この特性は

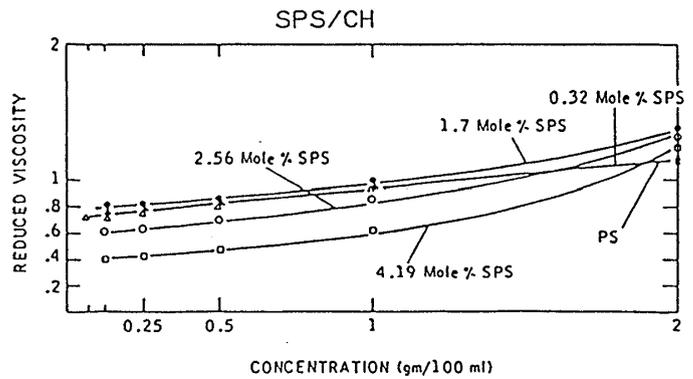
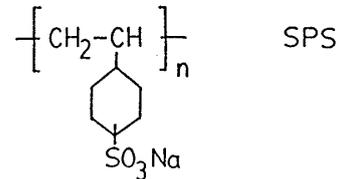


図 1

(I) 希薄溶液の極限では分子内イオン架橋によって高分子が縮まるため流体力学的な有効半径が小さくなる

(II) 濃度の増大とともに分子間結合による会合が起こり、溶媒の貫流しない領域の体積が、分子が個別に存在していた時に比べて急激に増大する。

という、ひとつの原因から出た2つの結果であると理解できる。統計熱力学の立場からこの結果を定量的に説明するため、次の二段階にわけて考える。

## § 1. 極限粘度数

$$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \quad (1)$$

で定義される極限粘度数のデータを図2に示す。ここで  $c$  は高分子の重量濃度,  $\eta_0$  は溶媒の粘性率である。  $n$  を高分子の重合度,  $V(1; n)$  を一本鎖の流体力学的体積とすると  $[\eta] = 2.5 N_A V(1; n) / M$  と書けるので分子内ネットワークの構造を考えて  $V(1; n)$  を求めると  $[\eta]$  が分ったことになる。  $N_A$  はアボガドロ数,  $M$  は分子量である。そこで次の様なモデル高分子を考える<sup>2)</sup>

高分子鎖には  $m$  個のモノマーおきに反応性のある基が埋め込まれているとする。反応基の割合は  $p = 1/(m+1)$  である。このモデル鎖が, 相互作用パラメータが  $\chi = \chi(T)$  ( $T$  は系の温度) で与えられる溶媒中で熱平衡状態にあるときの慣性半径  $R$  を調べる。理想鎖状態での慣性半径  $R_0 = a\sqrt{n}$  ( $a$  はモノマーのサイズ) を基準にして膨張因子  $\alpha \equiv R/R_0$  で高分子の拡がりを表す。分子内ネットワークは一部の反応基で架橋された官能数4の完全網目構造になっているはずである(図3)。反応の度合いを  $x = (\text{反応した基の対の数}) / (\text{全反応基の数})$  で表わすと,  $\alpha$  と  $x$  は分子の自由エネルギーが最小になる条件から  $\chi$  と  $\tilde{\epsilon}$  の関数として求まる。ここで  $\tilde{\epsilon} \equiv \epsilon/k_B T$  はひとつの結合対が形成されるときに得るエネルギーである。理論の詳細は文献2)を参照。分子内ネットワークは十分に緊密であり, 溶媒はこの慣性半径に比例する領域内を通り抜けることができないと仮定すると, 極限粘度数は  $[\eta] = K\sqrt{n} \alpha^3$  ( $K$  は重合度によらない定数) で与えられる。  $T = 25^\circ\text{C}$ , 溶媒 CH ( $\chi = 0.505$ ) についての実験結果と理論との比較を図4に示す。  $\tilde{\epsilon} = 1$  で一致することが分る。

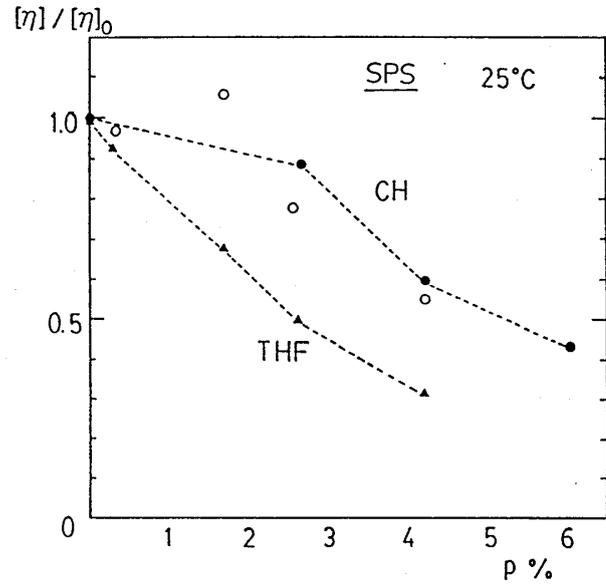


図 2

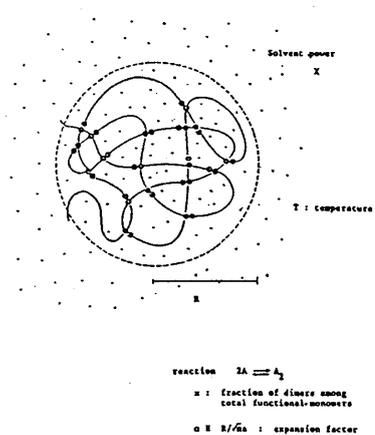


図 3

§ 2. 分子間会合

重合度  $n$  の高分子が  $m$  個集合してできた会合体 (以下では  $m$  体と呼ぶ) が体系の中に  $f_m(\phi) \equiv \phi_m/\phi$  の割合で分布しているとする。  $\phi_m$  は  $m$  体の体積分率、  $\phi = \sum_m \phi_m$  は高分子全体の体積分率である。  $m$  体はそれぞれ溶媒流の浸入できない有効体積  $V(m; n)$  のセグメント分布を持っているとする。溶液の特性粘性率は

$$\eta_{SP} \equiv \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \kappa \sum_m \Phi_m + \sum_{m, m'} \kappa_{m, m'}^{(2)} \Phi_m \Phi_{m'} + \dots \quad (2)$$

のように単位体積中の  $m$  体の有効体積の総和  $\Phi_m = V(m; n) f_m(\phi) \phi / m n a^3$  で展開できる。

$\kappa = 2.5$  (Einstein 1906),  $\kappa^{(2)}$  は Huggins 定数である。濃度の効果のみを見るために、粘性曲線を  $\eta_{SP}/c[\eta]$  と  $c$  の関係でみると式(2)より

$$\eta_{SP}/c[\eta] = g(\phi) + k_H[\eta] c g(\phi)^2 + \dots \quad (3)$$

となる。関数  $g(\phi)$  は

$$g(\phi) \equiv \sum_m \frac{V(m; n)}{m V(1; n)} f_m(\phi) \quad (4)$$

で定義され、分子間会合による有効体積の増分を表わす。図5に SPS/CHの粘性曲線のデータを示す。そこで会合の多重平衡条件により分布関数  $f_m$  を全濃度  $\phi$  の関数として求めるとデータと比較が可能になる。逆に粘性曲線の濃度依存性から会合体の構造、凝集形態を推測できることになる。

§ 3. 多重平衡条件

粘性データには再現性があるので会合体は多重平衡状態にあると仮定する。全濃度  $\phi$  を与えたとき、  $m$  体の分布関数は平衡条件

$$\mu_m/m = m \text{ によらず一定} \quad (5)$$

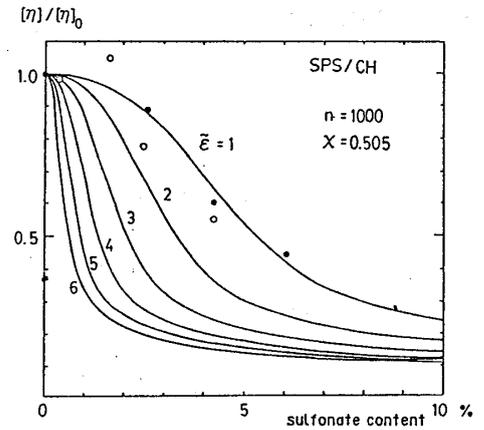


図 4

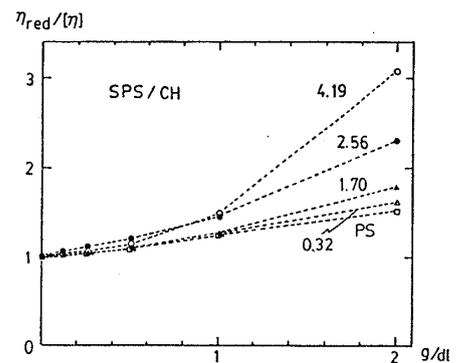


図 5

から定まる。ここで  $\mu_m$  は  $m$  体の化学ポテンシャルである。 $m$  体を分子とみなした多分散高分子溶液に Flory-Huggins の格子理論<sup>3)</sup>を適用すると

$$\mu_m = \mu_m^0 + k_B T \left\{ \ln \phi_m - (m n - 1) + m n \left( 1 - \frac{1}{\langle m \rangle n} \right) \phi + m n \chi (1 - \phi)^2 \right\} \quad (6)$$

となる。ここで  $\langle m \rangle \equiv \sum m f_m(\phi)$  は重量平均分子量， $\mu_m^0$  は  $m$  体の内部構造に基づく自由エネルギーである。多重平衡条件から  $m$  体の濃度は

$$\phi_m = K_m \phi_1^m \quad (7)$$

の様に会合定数  $K_m$  を使って表わすことができる。 $K_m$  は

$$K_m = \exp(-\beta m \Delta \mu_m^0 + m - 1) \quad (8)$$

のように，会合による高分子一本当りの自由エネルギーの変化分  $\Delta \mu_m^0 \equiv \mu_m^0/m - \mu_1^0$  で書き表わすことができる。そこで  $m$  体の構造から  $\Delta \mu_m^0$  を求めておき，高分子の全濃度

$$\phi = \sum_m K_m \phi_1^m \quad (9)$$

が与えられているという条件から単体の濃度  $\phi_1$  を求めると，分布関数が式(7)から得られることになる。

分子間の結合の様子を図6に示すように模式的に分類すると，一般に

$$\beta \Delta \mu_m^0 = \alpha (m^{-q} - 1) - \ln p \quad (10)$$

のように，分子間結合エネルギー  $\alpha$  と連結性を表現する指数  $q$  を用いて会合体の特性を定めることができる。指数  $q$  は

$$q \equiv 1 - \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{\ln(\text{表面にある分子数})}{\ln m} \quad (11)$$

で定義される。一方， $m$  体の流体力学的体積は，その構造から非素抜け状態を仮定して

$$V(m; n)/V(1; n) = m^{3\nu} \quad (12)$$

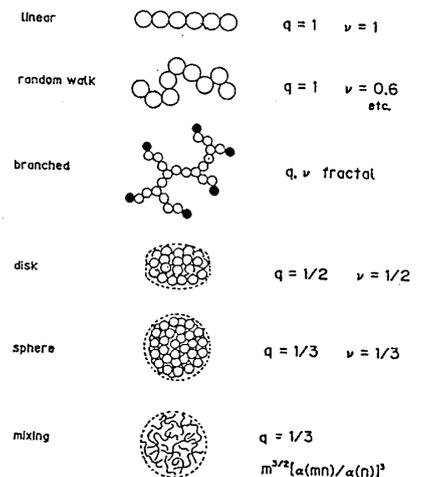


図 6

と書ける。ここに $\nu$ はフラクタル次元の逆数である。分布関数と指数 $\nu$ を用いて体積増分 $g(\phi)$ (式(4))を求めると粘性曲線が得られる。

#### § 4. 結 果

(1) 全濃度 $\phi$ の関数として単体の濃度を図7に示す。SPSの実験では $p \lesssim 0.05$ であるので代表値として $p = 0.05$ をとった。又、後で示す様に $\alpha = 5$ で粘性曲線を再現できるので $\alpha$ はこの値に固定した。指数 $q$ が小さくなる程、単体の濃度は急激に折れ曲って飽和することが分る。折れ曲がる所の濃度が臨界ミセル濃度(cmc)で、これ以上で会合体が出現する。cmc近傍での $m$ 体の分布関数を図8と図9に示す。 $q = 1$ の場合には比較的小さなサイズの会合体が幅広く存在するが、 $q$ が小さくなるに連れてcmcぎりぎりのところまで極めて小さな会合体以外は出現せず、cmcを越すと一挙に $\infty$ サイズクラスターが出現する。従って $q < 1$ では熱力学的な意味では二相分離の場合に類似している。

(2) 粘性率の濃度変化に及ぼすフラクタル指数 $\nu$ の効果を調べよう。図10には $p = 0.05, \alpha = 5, q = 1$ の場合に指数 $\nu$ を変化させて粘性率がどのように変わるか示してある。一次元( $\nu = 1$ )から次元が少しずつ増加( $\nu$ は減少)するに従って粘性の増加は緩やかになる。これは、例えば円板状や球状に分子がぎっしり詰まっていると、分子間の間隙(溶媒の流れが遮られる空間)が少なく、分子が離れて存在していた時に比べて流体力学的体積の増分が少ないという理由による。

逆に、隙間の多い綿菓子のようなふわふわしたものを弱く結合させた場合には、粘性の増加が著しい。この理由から、溶液の流動速度の増加とともに会合体の崩壊が起こり、粘

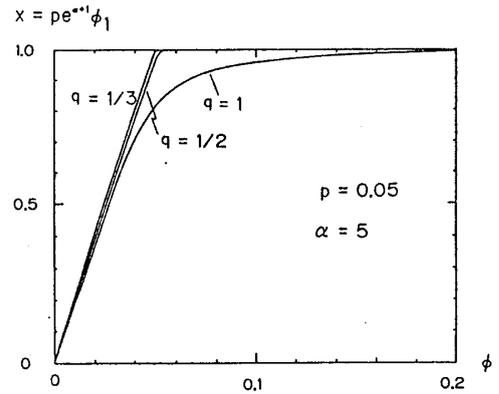


図 7

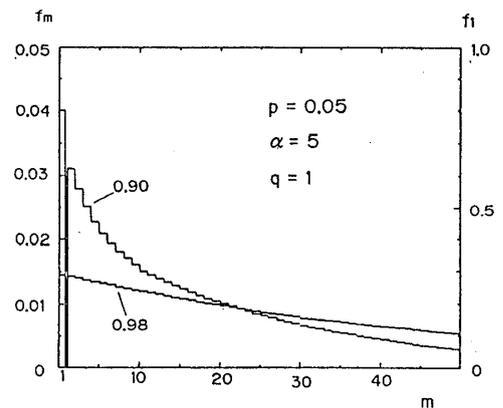


図 8

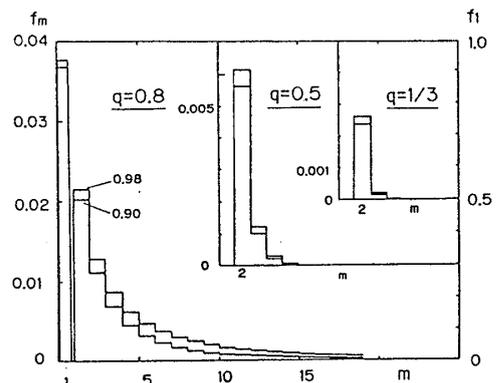


図 9

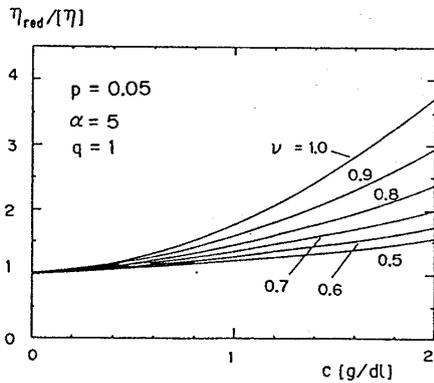


図 10

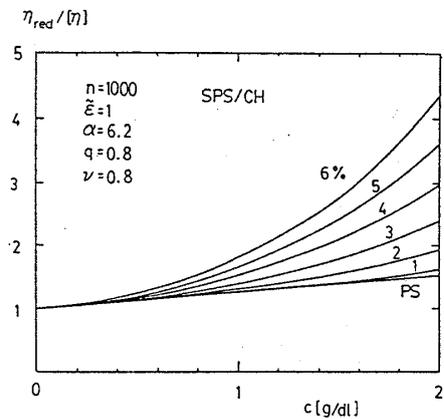


図 11

性が低下することが予測される。

(3) SPS/CH 溶液の実験データに合うようにパラメータを決めると、図 11 に示すような還元粘度が得られる。一分子の分子内網目の結合点の数は  $\sqrt{n}$  に比例する。イオン対あたりの結合エネルギーは  $\tilde{\epsilon} = 1$  であったから、例えば 5% SPS では 50 個のスルホン酸ナトリウム（重合度は 1000 であるから）のうち 6 個程度が分子間結合に携わっていることが分る。フラクタル指数  $\nu$  が小さくなると図 12 に示すような変化になり実験と合わない。又、高分子鎖が相互に深く入り込んで会合体をつくっていると考えると、粘性曲線の変化が図 13 に示すように急激になり実験と合わない。 $\nu = 0.8$ ,  $q = 0.8$  程度の緩く結合した状態が実現しているものと思われる。

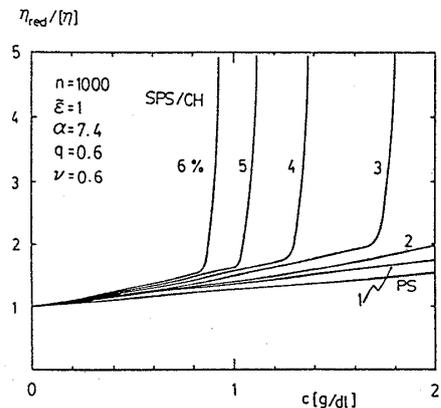


図 12

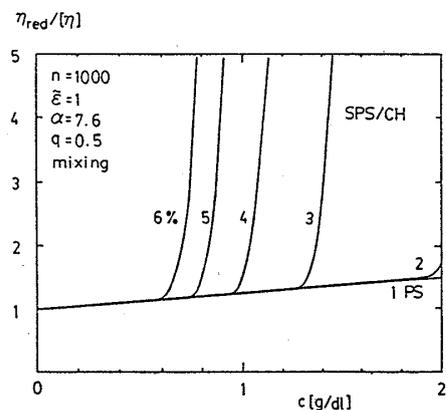


図 13

以上、粘性率の濃度依存性から分子の凝集形態を推定するひとつの方法を示した。クラスターを特徴づける 2 つの指数 — 構成分子間の連結性を表す  $q$  と、分子の空間分布を表す  $\nu$  — が溶液の物性に強く反映することが分った。これらの指数の厳密な値の推定は、散乱実験のような構造を直接見る実験に待たなければならないが、予備的考察として手軽に得られる粘性データを解析

することは有用であろう。又、ルーロー (rouleaux) と呼ばれる哺乳動物の赤血球の会合体は、その離合集散によって血流の粘性を調節している。粘性率そのものが生体の維持という面で絶対的意味を持つ例である。パターンの幾何学的特徴の認識に基づいて、それを物性に応用する機が熟していると言える。

### 参考文献

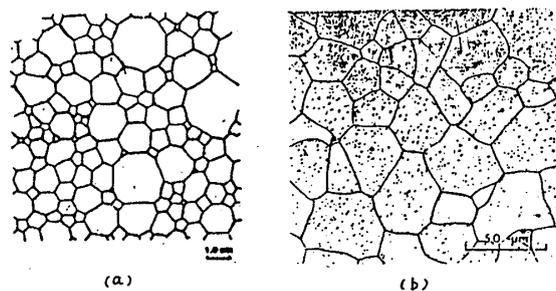
- 1) R. D. Lundberg and R. R. Phillips, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., **20** (1982) 1143.
- 2) F. Tanaka and H. Ushiki, J. Chem. Phys. **84** (1986) 5925.
- 3) P. J. フローリ 『高分子化学』 岡, 金丸訳 (丸善) .

## 24. 二次元ドメイン成長のバーテックス・ダイナミックス

九州共立大, 九大・理<sup>A</sup>, 福工大<sup>B</sup> 長井達三, 川崎恭治<sup>A</sup>, 中村勝弘<sup>B</sup>

### § 1. はじめに

自然界には、いろいろなドメイン構造が見られる。泡のあつまり<sup>1)</sup>、結晶粒のあつまり<sup>2)</sup> (第1図), あるいは、急冷された磁性体において成長するドメイン系…等である。そこでは、多種多様な形のドメイン (細胞) が空間を埋め尽している。一つ一つのドメインは、それぞれ一つの秩序状態 (相) にある。ドメインとドメインの境が



第1図 ドメイン構造 (a)2次元の石けん泡<sup>1)</sup>  
(b)鉄の多結晶の断面<sup>2)</sup>

これらの系を特徴付ける“もの”である。この境界が形作る無秩序な構造の中にも、一定の統計力学的法則が存在することが、最近、示された<sup>3)</sup>

上に挙げた例は、非平衡状態にあることが多い。これらの系は、それぞれに特有な時間のスケールで変化し、平衡状態に向かう。平均的に見て、大きいドメインは膨張し、小さいドメインは収縮する。最終的には、すべてのドメインは消滅して、系は一つの相に落ち着く。このような発展を統計力学的見地から記述し、法則を見出すことが、この論文の目的である。