

## 会合性高分子の溶液物性

農工大・教養・物理 田中文彦

## § 1. はじめに

溶液中で、溶質間の強い相互作用により分子の結合が起こり、一定の空間構造が形成される現象を、広く会合と呼ぶことにする。会合現象は、長い間溶液研究者にとって、一過性で再現性がなく、仕事の邪魔ばかりする迷惑者であった。しかし、一旦会合現象自体を研究の対象としてみなおすと、多くの高分子が関連する基本的な側面を含んだ重要な問題のように思われる。ここでは、体系の熱的状态が平衡か非平衡かにより、また、会合体のサイズが巨視的か準巨視的かにより、会合を概念上区別しよう。若干の例を表1に示す。分子上の特異部位の結合エネルギーという面からみると、結合-非結合のエネルギー差  $\delta \epsilon$ 、及び両者の間の障壁ポテンシャルの高さ  $\delta E$  と、熱運動のエネルギーの大小により、体系の熱的状态が定まる。化学結合のような強い結合の場合には、熱運動で結合が切れないので非可逆な会合になり、会合体のトポロジー的な構造は凍結している。一方、水素結合、溶媒との親和性、静電力、立体規則性、などによる凝集では、熱エネルギーと同程度の結合の場合が多いので、結合-非結合平衡が容易に達成される。しかし、この場合にも、観測の振動数  $\omega$  が、解離に要する時間  $\tau = \tau_0 \exp(\beta \delta E)$  ( $\tau_0$  はマイクロな時間) よりも十分速い場合には、会合体のトポロジーは凍結して見えるはずである。

表1 Classification of Association

| aggregates<br>stability | intermediate size                   | macroscopic                                |
|-------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|
| equilibrium             | micelles, vesicles<br>(bio)membrane | thermoreversible gels<br>ionic association |
| non-<br>equilibrium     | colloids<br>rouleaux, DLA           | chemical gels<br>sedimentation             |

## § 2. 会合の分子機構

高分子の会合を引き起こす強い相互作用には、いわゆる化学反応による結合の他に次のようなものが考えられる。これらは結合が可逆であるという意味で物理的相互作用と呼んでもよい。

## (1) 特異相互作用 (specific interaction)

分子鎖の上に特異部位があり、鋳型にはめ込むように結合するもの。水素結合や立体規則性にもとづく錯体形成 (i-PMMA と s-PMMA など)、アルギネートの egg box 結合などがこれに該当する。

## (2) 両親媒性相互作用 (amphiphilic interaction)

疎水性相互作用によるミセルの形成、溶媒に対して極端に異なった相互作用

をする2種のモノマーからなるブロック共重合体のミクロ相形成などが該当する。

(3) 電気双極子相互作用 (dipole interaction)

ポリスチレンスルホン酸ナトリウムのような、側鎖に双極子を持つイオノマーではイオン錯体が形成される。

(4) 結晶性相互作用

部分的に結晶性の鎖を含む共重合体(部分的立体規則性でもよい)、溶液の相分離過程で出現する構造が結晶化によって安定化され、ネットワークが形成される。

(5) トポロジー相互作用 (topological interaction)

分子鎖どうしの絡まり合いによって生じる会合。カラギナンの2重ヘリックスなどの例がある。

(6) この他に、荷電コロイドの凝集(ファン・デル・ワールス力と静電相互作用)、磁性微粒子(磁氣的相互作用)、せん断流による凝集などが考えられる。

### § 3. 相図の特性

以下では、可逆的な会合の場合に話を限定する。既存の熱力学を出発点とすることができるからである。体系の多分散性は、系に内在する要因で必然的に起こり、熱的に制御されている。簡単のためUCST系を考える。分子会合の相図への影響は、一口で言うと、共存線の右肩が盛り上がるという点にある。これは、末端会合で2量体を形成する場合を思い浮かべれば、直感的に理解できる。一般に、2相共存領域は、高分子の分子量とともに高温側にずれることが知られている。会合の場合には、ある濃度で分子量が増えたと考えればよい。相分離と会合が干渉しあうので、全く新しい現象が生じる可能性がある。以下に若干の例を挙げる

#### [1] 鎖-環平衡系

例: 硫黄( $S_8$ )の重合平衡<sup>[2]</sup>など

高分子の両末端に2官能性の会合基がある場合、鎖状高分子と環状高分子の会合平衡が得られる。図1に格子理論で求めた相図<sup>[3]</sup>を示す。2官能なのでゲル化は起こらない。

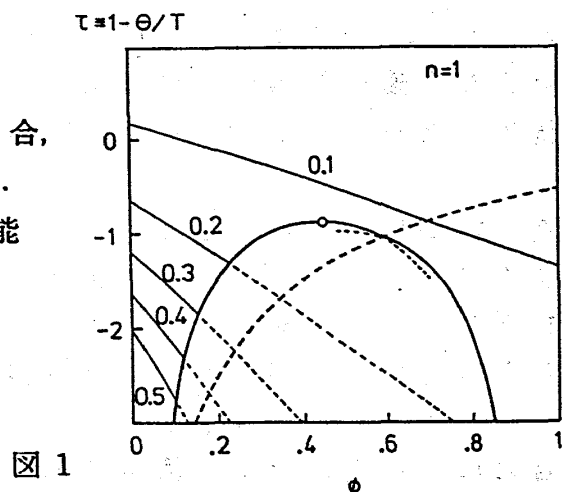


図 1

## [ 2 ] 低分子可逆ゲル

多官能性低分子溶液の場合，ゲル化と相分離の競合が著しい．1個の対が結合するときのエントロピー損失をパラメーターとして変化させると，図2の(a)から(c)のように相図が変化する．ゾル-ゲル転移線と共存線が交差する点は，一般には多重臨界点で，ここで示した格子理論の結果<sup>[4]</sup>では三重臨界点(TCP)<sup>[5]</sup>になる．(b)では臨界点(CP)とTCPがあり，3相平衡が実現される温度がある．(c)ではCPは消失している．このような相図は液体Heで観測されているが<sup>[5]</sup>（この場合は超流動と相分離の競合である），ゲルではまだ見つかっていない．

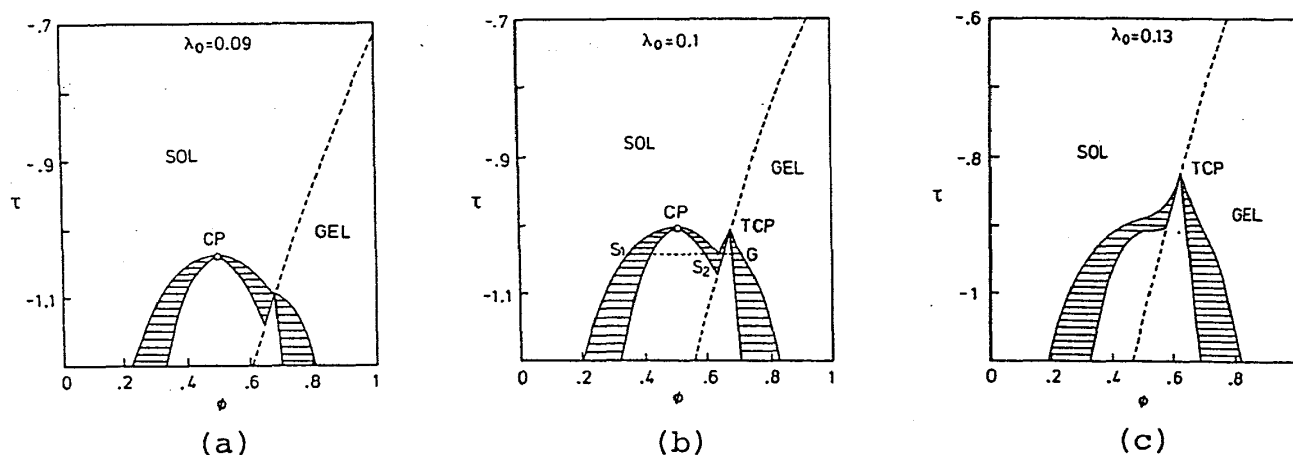


図 2

[ 3 ] 高分子可逆ゲル 例: at-PS/CS<sub>2</sub>

立体不規則ポリスチレンで見られる，ゲル化曲線と共存線の実験データ<sup>[6]</sup>と理論結果<sup>[4]</sup>を図3に示す．図2(c)に対応するTCPが見えている（と思う）．分子量とともにゾル-ゲル曲線は臨界点よりも速く低濃度側に移動するので，高分子量ポリスチレンでは共存線と交わらない．

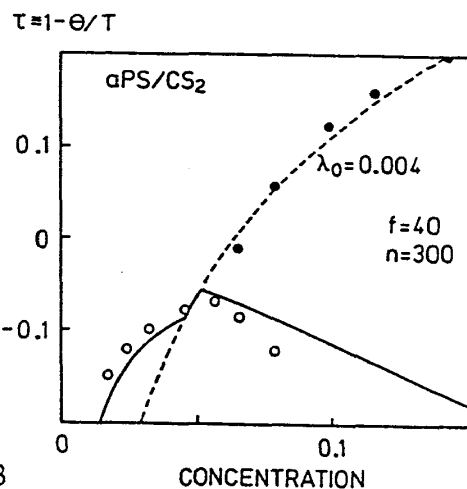


図 3

## § 4 浸透圧，圧縮率など

会合は特異部位の間の引力相互作用によって起こるので，通常の溶質-溶媒分子の接触エネルギー $\chi$ に，この効果が加わる．したがって，一般的には浸透圧を下げる働きをする．例えば，会合性溶液のテータ温度は， $\chi$ が1/2になる温度よりも高くなっている可能性がある<sup>[4]</sup>．また，ゲル化のように巨視的会合体が出現する場合には，特定の温度や濃度で熱力学的異常性が生じ，浸透圧や圧縮率に臨界現象が見られるかも知れない．特に引力が強いときには浸透圧が負になり，溶媒がクラスターの内部から外部に放り出される様な極端な現象が起こる．

## § 5 散乱関数

希薄溶液で、各クラスターが独立な散乱体と考えられる場合には<sup>[7]</sup>、強度は  $I(q) = \sum m f_m(c) I_m(q)$  で与えられるので

$$\lim_{c \rightarrow 0} I(q)/c = \langle m \rangle_w F(qR_z) \quad (1)$$

となる。  $R_z$  は  $z$ -平均クラスターサイズ、  $F(x)$  はスケーリング関数である。  $F(x)$  は、  $x$  の小さいところで  $F(x) = 1 - x^2/3 + \dots$  (  $x \ll 1$  ) のように展開できる。  $x$  が大きいところでは、クラスターの内部構造を反映するので分子量に関係がなくなり、  $F(x) = q^{-(3-\tau) d_f}$  (  $x \gg 1$  ) となる。  $d_f$  はフラクタル次元、  $\tau$  はクラスター分布関数の指数である。重量平均分子量に比例するので、会合が起こると、小角散乱強度が増加する。広角散乱で指数  $\tau$ 、  $d_f$  を求めることができる。高濃度の実験データを整理する方針は今のところ見つかっていない。

## § 6 定常粘性率

定常粘性率の濃度依存性から、会合体の幾何学的形態、分子の連結性、クラスター分布関数などを推測することができる。会合の前後で、流体力学的体積が変化するからである。無限希釈では分子内会合により高分子は縮まるので  $[\eta]$  は減少するが、濃度増加とともに分子間会合によ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ときに比べて急激に増加するので、濃度増加に伴う粘性の増加が著しくなる。特性粘性率は緩い仮定のもとに

$$\eta_{sp}/c[\eta] = g(c) + k_H[\eta]_1 g(c)^2 c + \dots \quad (2)$$

のような形で表せる<sup>[8]</sup>。  $[\eta]_1$  は孤立分子の極限粘度数、  $k_H$  はHuggins定数、関数  $g(c)$  は  $g(c) \equiv \sum (V_m/mV_1) f_m(c)$  で定義されていて、流体力学的体積の増減を表す。  $V_m$  は  $m$ -クラスターの流体力学的体積である。ポリスチレンイオノマーの非極性溶媒中での会合に関する実験データ<sup>[9]</sup>と理論との比較を図4に示す。

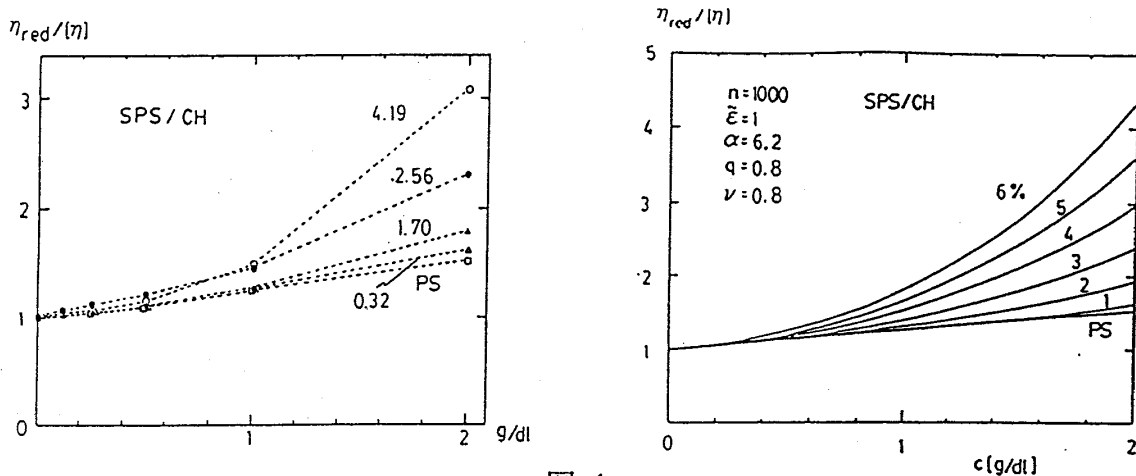


図 4

§ 7 粘弾性, 自己拡散, 共同拡散など

緩和関数については stretched exponential かどうかという議論がある。自己拡散係数の平均が消える dynamical threshold という概念が導入されている。特にゲル化点近傍で粘弾性の振動数依存性をきめる viscoelastic exponent がどういう起源のものであるか実験理論両面から研究されている。

参 考 文 献

- [1] Ed. by F. Family and D. P. Landau, *Kinetics of Aggregation and Gelation* (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- [2] R. L. Scott, J. Phys. Chem. **69** (1965) 261.
- [3] A. Matsuyama and F. Tanaka, to appear.
- [4] F. Tanaka, *Macromolecules*, **22** (1989) 1988; F. Tanaka and A. Matsuyama, *Phys. Rev. Letters* **62** (1989) 2759.
- [5] C. M. Knobler and R. L. Scott, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 9 (Academic Press 1984).
- [6] T. M. Tan et al., *Macromolecules*, **16** (1983) 28.
- [7] M. Adam et al., *J. Physique*, **48** (1987) 1809.
- [8] F. Tanaka, *Macromolecules*, **21** (1988) 2189.
- [9] R. D. Lundberg et al., *J. Polym. Sci. ; Polym. Phys. Ed.* **18** (1980) 1821.