

ミセル溶液学基礎—高分子溶液学の応用—

奈良女子大学名誉教授
榮永 義之



平成 22 年 8 月 20 日

まえがき

同一分子内に疎水基と親水基を持つ両親媒性分子は水中でミセルを形成する。ミセルの形状や大きさは高分子とよく似ており、ミセル溶液は高分子溶液と類似の振る舞いをする。したがって、ミセルのサイズ、形態、固さなどの特性を決定するのに、これまで高分子溶液の研究で培われてきた様々な実験手法や理論の体系が活用できる。この書き物はそのような体系の解説と実際のミセル溶液への応用および得られている結果のいくつかを纏めたものである。

第1章では、高分子の特性解析における中心的手段である静的および動的光散乱法と粘度法について解説している。そこでは、高分子に対する典型的なモデルに対する理論式を詳しく記述している。それは実験結果の解析において、そのまま使用できるよう実用性をに心がけたからである。

第2章ではミセルの形成と成長に関する熱力学および分子熱力学の考え方や理論展開を述べている。また、非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル (C_iE_j) などが形成する高分子状(紐状)ミセルに対する理論を詳しく紹介するとともに、 C_iE_j のミセル溶液についての臨界ミセル濃度、相図の実験結果を紹介している。

第3章では、実際の C_iE_j ミセル溶液に対する実験結果を如何に解析していくか、静的、動的光散乱法、粘度法について具体的に説明している。また、得られている代表的な結果のいくつかを紹介している。

第4章では、異なる疎水基鎖長あるいは親水基鎖長を持つ C_iE_j 混合物が形成するミセルの特性、および有機化合物を含有する C_iE_j ミセルの特性を3章に示した方法で解析した結果を述べている。この章では得られている結果をかなり詳しく図示している。ただし、それらの分子論的説明については、今のところ未発展の段階にある。

—岡 潔・小林秀雄対談「人間の建設」より—

昭和 40 年 (1965 年)10 月

(新潮文庫、新潮社、平成 22 年 3 月 1 日刊)

.....

小林 …………… いまは学問が好きになるような教育をしていませんね。だから、学問が好きという意味が全然わかっていないのじゃないかな。

岡 学問を好むという意味が、いまの小中高等学校の先生方にわからないのですね。好きになるように教えなくてはいけないといっても、ということかわからないのですね。……………

小林 学問が好きになるということは、たいへんなことだと思うけれども。

岡 人は極端になにかをやれば、必ず好きになるという性質をもっています。好きにならぬのがむしろ不思議です。好きでやるのじゃない、ただ試験目当てに勉強するというような仕方は、人本来の道じゃないから、むしろそのほうがむずかしい。

小林 ……たとえば野球の選手がだんだんむずかしい球が打てる。やさしい球を打ったってつまらないですよ。ピッチャーもむずかしい球をほうのですからね。つまりやさしいことはつまらぬ。むずかしいことが面白いということが、だれにでもあります。…ところが学校というものは、むずかしいことが面白いという教育をしないのですな。

岡 そうですか。

小林 むずかしければむずかしいほど面白いということは、だれにでもわかることですよ。そういう教育をしなければいけないとぼくは思う。それからもう一つは、学問の権威というものがあるでしょう。学問の、社会における価値ですね。それが下落している。

岡 学問の権威というものが、社会に認められていないですね。

小林 学者というものは、俗人じゃないのだから、偉い人なんだという教育、こういう二つがあるとぼくは思う。

岡 なるほどね。

小林 日本の大学数は、ヨーロッパ全体の大学の数より多いと、岡さんは書いていらしたが、ヨーロッパの大学は、四年間大学にいれば卒業証書が貰えるという仕組みには出来ていないでしょう。資格を得るのには何年かかるかわからない。また何年かけてもよい。学問は非常にむずかしい。どうしてもむずかしいことをやりたいと願う人だけが学者の資格を取れる。従って大学の先生というものは、そういうむずかしいことを好んだ人だから、ということになっておりましょう。そういうふうに仕向けなければ……。

.....

小林 数学のいろいろな式の世界や数の世界を、言葉に直すことはどうしてできないのでしょうか。岡さんのいま研究していらっしゃる数の世界を、たとえばぼくらみたいに言葉しか使えない男に、どういう意味の世界かということはなぜ言えないのですか。

岡 いや、それは出来るかぎり言葉で言っているのですが、一つ言葉を理解するためには、前の言葉を理解しなければならない。そのためには、またその前の言葉を理解しなければならないというふうに、どうしても遡らないと説明できないから、いま聞いて、いますぐわかるような言葉では言えないのですね。畢竟、ほとんど言葉で言っているのです。研究している途中のものは、言葉で言えませんが、出来あがってしまえば、言葉で言えるのです。だから、出来るだけ言葉で言いあらわして発表している。ただ、その使っている言葉はすぐに理解することができない。大学院のマスター・コースまでの知識がないと、新しい論文は読めないというのが現状です。現代数学の言葉を理解するには時間がかかるということです。言葉が

ばらばらにあるのではなく、それぞれ一つの体系になっておりますから、体系を理解しなければ、手間がかかって仕方がない。その体系を教えていくのに時間がかかる。

小林 それはわかります。

岡 これがもっとふえたらどうするかということになりますが、欧米人がはじめたいまの文化は、積木でいえば、一人が積木を置くと、次の人が置く、またもう一人も置くというように、どんどん積んでいきますね、そしてもう一つ載せたら危いというところにきても、倒れないようにどうにか載せます。そこで相手の人も、やむをえずまた載せて、ついにばらばらと全体がぐずれてしまう。いまの文化はそういう積木細工の限度まで来ているという感じがいたします。これ以上積んだら駄目だといったって、やめないでしょうし、…そこまできているのではないかと思います。ともかく大学院のマスター・コースまですませなければ、1930年以後の、最近30年間の論文は読ませることができない。言葉の意味をわからせるために、次々と体系を教えこむと、それくらいかかる。もうこれ以上ふえたら、しようのないことになりますね。決していいことだとは思いませんが、欧米の文明というものは、そういうものだと思います。

.....

岡 ……これ以上ふえたら、言葉を理解するだけで学校の年限が延びますから、実際問題としてやれなくなるでしょう。もういまが限度だと思います。すでに多少おそすぎる。大学まで16年、さらにマスター・コース2年、18年準備しなければわからぬ言葉を使って自分を表現しているといったやり方をこれ以上続けていくということは、それがよくなっていく道ではない。もういっぺん考えなおさなければいかぬと思います。

.....

岡 ……世界の知力が低下すると暗黒時代になる。暗黒時代になると、物のほんとうのよさがわからなくなる。真善美を問題にしようとして

もできないから、すぐ「実社会と結びつけて考える。それしかできないから、それをするようになる。それが功利主義だと思います。西洋の歴史だって、ローマ時代は明らかに暗黒時代であって、あのときの思想は功利主義だったと思います。人は政治を重んじ、軍事を重んじ、土木工事を求める。そういうものしか認めない。現在もそういう時代になってきています。…

.....

小林 政治問題としてみれば、先生にもっと月給をあげなければいけないでしょう。.....

岡 大事なものに対する権威をもっとはっきり認めなければいけませんね。数学をいくら研究したって何の収入もない。教員をやって、そこから収入をえる。研究の邪魔になります。

小林 岡さんの数学というものは数式で書かれる方が多いのですか、それとも文章で表わされるのですか。

岡 なかなか数式で表わせるようになってこないのです。ですから、たいてい文です。

小林 文ですか。つまり、その文のなかにいろいろな定義を必要とする専門語が入っているというわけですね。

岡 自分にわかるような符牒の文章です。人にわからず必要もないので、他人にはわからないものです。自分には書いておかないと、何を考えたのかわからなくなるようなものです。やはり次々書いていかないと考え進むということではできません。だけど数式がいるようなところまではなかなか進みません。

小林 そうすると、やはり言葉が基ですね。

岡 言葉なんです。思索は言葉なんです。言語中枢なしに思索ということとはできないでしょう。

小林 着想というものはやはり言葉ですか。

岡 ええ。方程式が最初に浮かぶことは決してありません。方程式を立てておくと、頭がそのように動いて言葉がでてくるのでは決してありません。ところどころ文字を使うように方程式を使うだけです。

小林 そうですか。数学者の論文というのはそういうものですか。それじゃ例えばアインシュタインがある数学者の数式を使う場合は、その最終的な方程式だけを使うわけですね。

岡 そうです。結果を方程式で要約してあることが多いですね。それを使うわけです。

小林 そうすると、数学者が言葉で考えたところは考えないわけですね。省略してしまうわけですか。

岡 全部省いたってやれるわけです。だから、生えた杉の板を使っていると言っているのです。…

.....

目次

1 章	高分子溶液学基礎	1
1.1	光散乱法	3
1.1.1	静的光散乱	3
1.1.2	動的光散乱	17
1.2	粘度法	29
1.2.1	固有粘度	30
1.2.2	測定原理	35
1.A	動的光散乱と相互拡散係数	40
1.B	相互拡散、自己拡散、トレーサー拡散について	46
1.C	実験精度について	55
2 章	ミセル形成	61
2.1	ミセル溶液の熱力学	61
2.2	臨界ミセル濃度	64
2.3	ミセルの成長	69
2.4	相図	75
2.A	ミセル溶液の相図の計算例	78
2.B	ミミズ鎖状 (紐状、高分子鎖状) ミセルの形成を示す結果	97
3 章	非イオン性界面活性剤－2 成分系	103
3.1	静的光散乱	103
3.1.1	ミセル溶液の光散乱理論	103
3.1.2	$C_i E_j$ ミセル溶液の静的光散乱結果	106
3.2	動的光散乱	118
3.2.1	$C_i E_j$ ミセル溶液の動的光散乱結果	118
3.3	固有粘度	125
4 章	非イオン性界面活性剤－多成分系	129
4.1	界面活性剤混合系	129
4.1.1	相図	129
4.1.2	光散乱結果の解析	131

4.1.3	混合物ミセルの特性	140
4.2	アルコール、アルカンの取り込み	143
4.2.1	相図	143
4.2.2	光散乱結果の解析	145
4.2.3	含有物を含むミセルの特性	153

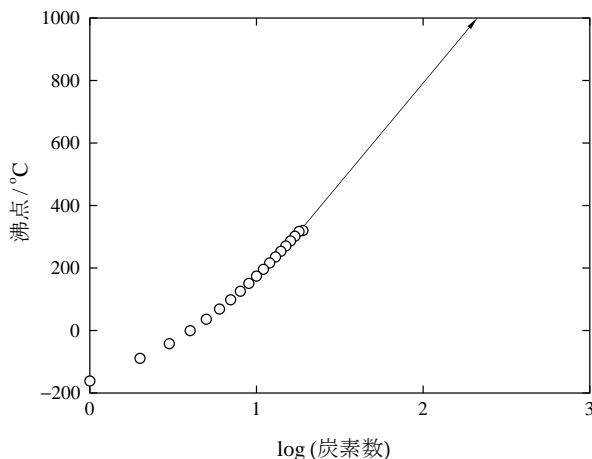
1 章 高分子溶液学基礎

一般にある化合物の分子特性を調べようとする場合、その化合物を孤立せしめねばならない、それには対象とする化合物を真空中にばらばらにする、すなわちその化合物の稀薄気体を観測対象にすることが望ましい。しかしながら、高分子化合物ではそれは実現できない。ちなみに炭素数が 20 以下の n -アルカンの沸点を挙げると表 1 の如くである。また、沸点を炭素数の対数に対してグラフで示すと図 1.1 のようになる。

表 1.1 n -アルカンの沸点

	沸点/ $^{\circ}\text{C}$		沸点/ $^{\circ}\text{C}$
メタン	-161.49	ウンデカン	195.89
エタン	-89.0	ドデカン	216.278
プロパン	-42.07	トリデカン	235.44
ブタン	-0.50	テトラデカン	253.57
ペンタン	36.07	ペンタデカン	270.63
ヘキサン	68.740	ヘキサデカン	286.793
ヘプタン	98.427	ヘプタデカン	301.82
オクタン	125.67	オクタデカン	317
ノナン	150.798	ノナデカン	320
デカン	174.123	アイコサン	— — —

図から n -アルカンの沸点は炭素数が増すに連れて上昇することが分かる。これらの沸点を炭素数の大きい方へ外挿すると炭素数が 1000 では沸点は (実現するとしても) 1000 $^{\circ}\text{C}$ をはるかに越えることが分かる。したがって、このように炭素数の大きい n -アルカンが分解させずに気体にすることはできない。なお、 n -アルカンで固有名詞の付いているのは炭素数

図 1.1 n -アルカンの沸点

が 20 までであり、それ以上は名無しである。炭素数 1000 の n -アルカンの分子量は 14,000 である。このような高分子量の n -アルカンは炭素数あるいは分子量に依らずポリエチレンと呼ばれる。これはそれらの化学的性質が構成単位の化学構造にのみ依存し、炭素数や分子量には依存しないことに拠っている。

高分子化合物の分子特性を調べるには、上述の理由で気体の代わりに、低分子化合物の媒体中に孤立して浮かべた稀薄溶液が対象とされる。これは、低分子化合物は一般に高分子化合物と分子体積が顕著に異なることに基いている。稀薄気体においても分子間の相互作用は無視できないが、高分子稀薄溶液ではそれに加えて高分子と周りの媒体の低分子との相互作用が常に存在する。媒体の低分子は大量に存在し、高分子に比べて易動性が大きく、通常低分子は連続媒体として扱われる。

高分子化合物の分子量、分子の形状とサイズ、屈曲性などの分子特性を求める最も有力な方法として、光散乱法が最も広く用いられている。



図 1.2 Lord Rayleigh (John William Strutt) (1842 年 11 月 12 日～1919 年 6 月 30 日)

1.1 光散乱法

高分子溶液の光散乱では、主として溶質成分の濃度揺らぎに由来する屈折率の揺らぎから発生する散乱光を検出する。光散乱法には、散乱光強度の時間平均を測定する静的光散乱法と、散乱高強度あるいは散乱光電場の時間変動の相関を求める動的光散乱法がある。

1.1.1 静的光散乱

主溶媒を成分 0 とし、 r 個の溶質成分を含む系を考える。主溶媒の分子数は一定とし、系の温度 T と圧力 p は一定とする。統計熱力学理論に基づく計算によると、この系の濃度散乱 ΔR_θ は以下のように書ける。¹

$$\Delta R_\theta = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2}{N_A \lambda_0^4 c_0} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r m_i m_j \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i} \right)_{T,p,m_k} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_j} \right)_{T,p,m_k} \frac{\psi^{ij}}{|\psi|} \quad (1.1)$$

ここで、 ΔR_θ は Rayleigh 比、 N_A はアボガドロ定数、 λ_0 は真空中における入射光の波長、 \tilde{n} は溶液の屈折率、 m_i は成分 i の質量モル濃度、 c_0 は成分 0 の質量濃度 ($= M_0 N_0 / N_A V$ 、 M_0 は成分 0 の分子量、 N_0 は成分 0

の分子数、 V は系の体積) で、 $|\psi|$ は

$$\psi_{ij} = \frac{m_i m_j}{M_i k T} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial m_j} \right)_{T, p, m_k} = \frac{m_i m_j}{M_j k T} \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial m_i} \right)_{T, p, m_k} = \psi_{ji} \quad (1.2)$$

を要素とする行列、 ψ^{ij} は要素 ψ_{ij} の余因子である。

成分 i ($i=1, 2, \dots, r$) の化学ポテンシャル μ_i は一般に

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + kT \ln \gamma_i m_i \quad (1.3)$$

と表される。ただし、 k はボルツマン定数、 γ_i は活量係数である。稀薄溶液の場合は、 γ_i は

$$\ln \gamma_i = M_i \left(\sum_{j=1}^r B_{ij} m_j + \sum_{j=1}^r \sum_{k=1}^r B_{ijk} m_j m_k + \dots \right) \quad (1.4)$$

と展開できる。 $m_1, m_2, \dots, m_r \rightarrow 0$ の極限で、 $\gamma_i \rightarrow 1$ である。式 (1.3) を用いて式 (1.2) の ψ_{ij} を計算し、式 (1.1) に代入すれば ΔR_θ が求められる。

2 成分系

成分 0 を主溶媒、成分 1 を高分子溶質とする 2 成分系では、式 (1.1) 中の $\psi^{ij} / |\psi|$ は

$$\frac{\psi^{ij}}{|\psi|} = \frac{M_1 k T}{m_1^2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} \right)_{T, p}^{-1} \quad (1.5)$$

となり、 ΔR_θ は

$$\Delta R_\theta = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2 M_1 k T}{N_A \lambda_0^4 c_0} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1} \right)_{T, p}^2 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} \right)_{T, p}^{-1} \quad (1.6)$$

となる。高分子溶質の質量濃度 c ($\equiv c_1$) は

$$c = \frac{M_1 N_1}{N_A V} = \frac{M_0 N_0}{N_A V} m_1 \quad (1.7)$$

であるので

$$\left(\frac{\partial}{\partial m_1} \right)_{T, p} = \frac{c_0 N_0 V_0}{V} \left(\frac{\partial}{\partial c} \right)_{T, p} \quad (1.8)$$

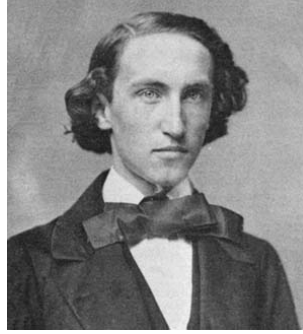


図 1.3 Josiah Willard Gibbs (1839 年 2 月 11 日 ~ 1903 年 4 月 28 日)

と書ける。

したがって、Gibbs-Duhem の関係を用いて式 (1.6) を書き換えると、

$$\Delta R_\theta = -\frac{2\pi^2 \tilde{n}^2 R T V_0 c}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)_{T,p}^2 / \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial c} \right)_{T,p} \quad (1.9)$$

となる。更に書き換えるとこの式は

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = -\frac{1}{V_0 R T} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial c} \right)_{T,p} \quad (1.10)$$

$$K \equiv \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)_{T,p}^2 \quad (1.11)$$

と表される。ここで、 K は光学定数、 $(\partial \tilde{n} / \partial c)_{T,p}$ は屈折率増分と呼ばれる量である。この式から、溶媒成分の化学ポテンシャル μ_0 が光散乱法によって求められることが分かる。 μ_0 は浸透圧 π と次の関係にある。

$$\mu_0 - \mu_0^\circ = -V_0^\circ \pi = -V_0^\circ R T \left(\frac{c}{M} + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \cdots \right) \quad (1.12)$$

ここで、 $M \equiv M_1$ で、 A_2 は第 2 ビリアル係数、 A_3 は第 3 ビリアル係数である。したがって、

$$\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial c} \right)_{T,p} = -V_0^\circ \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right)_{T,p} = -V_0^\circ R T \left(\frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \cdots \right) \quad (1.13)$$



図 1.4 Joseph Edward Mayer (1904 年 2 月 5 日 ~ 1983 年 10 月 15 日)

この式を式 (1.10) に代入すると、

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \cdots \quad (1.14)$$

が得られる。ただし、溶媒のモル体積 $V_0 \simeq V_0^\circ$ とした。この式は高分子の特性解析に用いられる基本式である。この式は、光散乱測定によって高分子の分子量 M 、第 2 ビリアル係数 A_2 、第 3 ビリアル係数 A_3 等が得られることを示す。

種々の形状を持つ高分子に対して A_2 が計算されている。これに関連して、不完全気体の圧力 p に対する分子の形状の効果が参考になる。^{2,3} McMillan と Mayer は浸透圧 π の濃度依存性は気体の圧力 p のそれと同型の法則にしたがうことを証明した。ここで、 n モルの気体に対する van der Waals 状態方程式

$$\left(p + \frac{n^2 a'}{V^2}\right)(V - nb') = nRT \quad (1.15)$$

を考える。 R は気体定数である。この式は理想気体の状態方程式に対して、分子間の引力相互作用の効果を a' を含む項で、分子の実体積の効果を b' を含む項で補正を加えたものである。 p/RT を n/V で級数展開し、

質量濃度 $c = nM/V$ を用いて式 (1.12) の形にすると

$$p = RT \left(\frac{c}{M} + A_2 c^2 + \cdots \right) \quad (1.16)$$

となる。ただし、

$$A_2 = \frac{b'}{M^2} \left(1 - \frac{T_B}{T} \right) \quad (1.17)$$

$$T_B = \frac{a'}{Rb'} \quad (1.18)$$

である。 T_B は Boyle 温度と呼ばれる。分子の実体積を ω 、分子の形状による形状因子を函数 f とすると、モル当りの体積 b' は

$$b' = 4N_A \omega f \quad (1.19)$$

と表される。高分子溶液では T_B の代わりにシータ温度 Θ が用いられる。したがって、式 (1.12) と (1.16) との類似から高分子溶液の A_2 は

$$A_2 = \frac{4N_A \omega f}{M^2} \left(1 - \frac{\Theta}{T} \right) \quad (1.20)$$

と書けることが分かる。

以下にいくつかの形状の分子について、 ω と f を纏める。

(1) 「球」

半径を a とすると、

$$\omega = \frac{4\pi a^3}{3}, \quad f = 1 \quad (1.21)$$

(2) 「円筒 (棒)」²

直径を d 、長さを L 、軸比を $\epsilon (\equiv L/d)$ とすると、

$$\omega = \frac{\pi d^2 L}{4} \quad (1.22)$$

$$f = \frac{1}{16} \left[\frac{\pi}{\epsilon} + 2(\pi + 3) + 4\epsilon \right] \quad (1.23)$$

(3) 「回転楕円体」²

対称軸の半径を a 、 a 、 b 、軸比を $\epsilon (\equiv b/a)$ とすると、

$$\omega = \frac{4\pi a^2 b}{3} \quad (1.24)$$

$$f = \frac{1}{4} + \frac{3}{16} \left[1 + \frac{\epsilon^2}{(\epsilon^2 - 1)^{1/2}} \sin^{-1} \frac{(\epsilon^2 - 1)^{1/2}}{\epsilon} \right] \\ \times \left[1 + \frac{1}{2\epsilon^{3/2}(\epsilon^2 - 1)^{1/2}} \ln \frac{\epsilon + (\epsilon^2 - 1)^{1/2}}{\epsilon - (\epsilon^2 - 1)^{1/2}} \right] \quad (1.25)$$

良溶媒は溶質分子間の引力を効果的に弱める溶媒のことであり、上の議論では a' を小さくすることに相当する。したがって良溶媒になるほど Θ 温度は低くなる。いま、溶質高分子が剛体で表され、引力相互作用がない場合 $a' = 0$ であり、 $\Theta = 0$ に相当する。したがって、剛体球の A_2 は

$$A_2 = \frac{16\pi N_A a^3}{3M^2} \quad (1.26)$$

となる。球の体積は分子量に比例するので、 A_2 は M に反比例、 $A_2 \propto M^{-1}$ という結果となる。また $\epsilon \gg 1$ の場合、式 (1.23) の f は $f = \epsilon/4$ であり、剛体棒 (円筒) の A_2 は

$$A_2 = \frac{\pi N_A d L^2}{4M^2} \quad (1.27)$$

となる。 L は M に比例するので、十分長い剛体棒の A_2 は分子量に依らない。

(4) 「屈曲性鎖状高分子」

n 個の構成要素が繋がった鎖状高分子を考える。式 (1.20) から分かるように、第 2 ビリアル係数 A_2 は分子同士が互いに相手を排除する体積を $2M_2$ で割った量に等しい。いま、2 つの鎖状高分子が近づいたとき、2 分子間には n^2 個の要素対が考えられる。1 対の要素間の排除体積を β とすると

$$A_2 = \frac{N_A \beta n^2}{2M^2} \quad (1.28)$$

となる。ただし、この式では n^2 個の要素対の排除体積空間が互いに干渉しないことが前提となっている。 β が小さいときはこれは良い近似になるが、 β が大きくなると1つの要素に接近するいくつかの要素の排除体積空間は重なってきて、分子全体の排除体積は $n^2\beta$ よりも小さくなる。この干渉効果を $h(z)$ と書いて、一般に

$$A_2 = \frac{N_A \beta n^2}{2M^2} h(z) \quad (1.29)$$

と表す。函数 $h(z)$ は

$$h(z) = 1 - 2.865z + \cdots \quad (1.30)$$

と計算されている。ここで、 z は排除体積パラメータと呼ばれる量で、次式で定義する。

$$z \equiv \left(\frac{3}{2\pi l^2} \right)^{3/2} \beta n^{1/2} \quad (1.31)$$

ただし、 l は鎖状高分子中の隣接構成要素間の結合距離である。なお、 A_2 は後で定義する平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ を用いて次式で表されることが多い。

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A \frac{\langle S^2 \rangle^{3/2}}{M^2} \Psi \quad (1.32)$$

この式で定義する Ψ は z の函数で、貫入函数と呼ばれる。函数 Ψ は光散乱法によって実験的に求めることができる。

「散乱干渉因子」

上述の取り扱いでは、溶質分子中の各散乱点からの散乱は独立としている。しかしそれぞれの散乱点からの散乱は一般に独立ではなく、散乱光の干渉が起こり、Rayleigh 比 ΔR_θ は散乱角 θ に依存する。この効果を取り入れると式 (1.14) は以下のように表される。

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{MP_1(\theta)} + 2A_2Q(\theta)c + \cdots \quad (1.33)$$

ここで、

$$Q(\theta) \equiv Q_2(\theta) - Q_1(\theta) \quad (1.34)$$

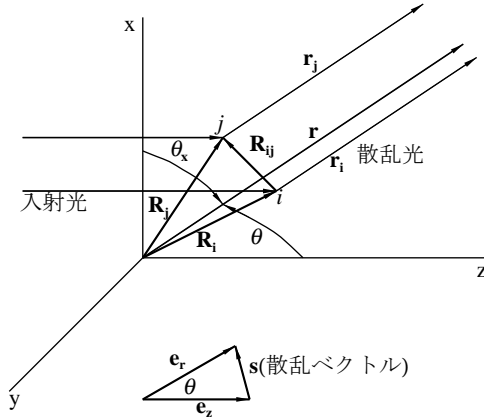


図 1.5 入射光、散乱光と散乱点の関係

$$Q_1(\theta) = \frac{P_1^{(1)}(\theta)}{2MA_2P_1^2(\theta)} \quad (1.35)$$

$$Q_2(\theta) = \frac{P_2(\theta)}{P_1^2(\theta)} \quad (1.36)$$

である。式中の $P_1(\theta)$ は一般に濃度に依存する分子内干渉因子 $P_1(\theta, c)$ を $P_1(\theta, c) = P_1(\theta) + P_1^{(1)}(\theta)c + \dots$ と展開した初項である。また、 $P_2(\theta)$ は分子間干渉因子である。 $\theta \rightarrow 0$ では、 $P_1(\theta) \rightarrow 1$, $Q(\theta) \rightarrow 1$ となる。

分子内干渉因子 $P_1(\theta)$ は一般に次式のように書ける。

$$P_1(\theta) = 2 \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{(2p+1)!} \left(\frac{4\pi\tilde{n}}{\lambda_0} \right)^{2p} \sin^{2p}(\theta/2) n^{-2} \sum_{i < j} \langle R_{ij}^{2p} \rangle \quad (1.37)$$

なお、

$$q = \frac{4\pi\tilde{n}}{\lambda_0} \sin(\theta/2) \quad (1.38)$$

は散乱ベクトルの大きさを表す。

$\theta \rightarrow 0$ では、

$$P_1(\theta) = 1 - \frac{16\pi^2\tilde{n}^2}{3\lambda_0^2} \langle S^2 \rangle \sin^2(\theta/2) + \dots \quad (1.39)$$

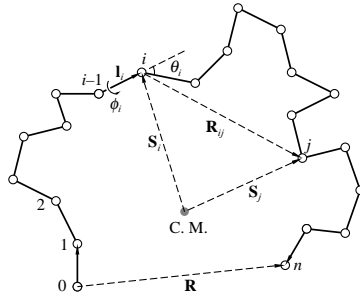


図 1.6 鎖状高分子の模式図

である。ここで、 $\langle S^2 \rangle = n^{-2} \sum_{i < j} \langle R_{ij}^2 \rangle$ は平均二乗回転半径である。式 (1.33) より

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} + \frac{16\pi^2 \bar{n}^2}{3\lambda_0^2 M} \langle S^2 \rangle \sin^2(\theta/2) + \dots \quad (1.40)$$

$$= \frac{1}{M} + \frac{\langle S^2 \rangle}{3M} q^2 + \dots \quad (1.41)$$

が得られる。この式より光散乱法によって分子サイズの尺度となる $\langle S^2 \rangle$ が得られることが分かる。

.....

主鎖構成要素に端から $0, 1, 2, 3, \dots, n$ と番号を付け、結合を表すベクトルを l_1, l_2, \dots, l_n とする。両端間ベクトル R は

$$R = \sum_{i=1}^n l_i$$

であり

$$\langle R^2 \rangle \equiv \langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle l_i^2 \rangle + 2 \sum_{1 \leq i < j \leq n} \langle l_i \cdot l_j \rangle$$

となる。 $\langle R^2 \rangle$ は平均 2 乗両端間距離と呼ばれる。重心から主鎖構成要素

i へのベクトルを S_i とし、回転半径 S (スカラー) を

$$S^2 \equiv \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^n S_i^2$$

で定義する。重心の定義より

$$\sum_{i=0}^n S_i = 0$$

要素 i から j へのベクトルを $R_{ij} (= S_j - S_i)$ とすると、 $S_i \cdot S_j = (S_i^2 + S_j^2 - R_{ij}^2)/2$ である。この両辺を i, j について加え、平均をとると $(\sum_i \sum_j S_i \cdot S_j) = 0$ であるので

$$\begin{aligned} \langle S^2 \rangle &= \frac{1}{2(n+1)^2} \sum_i \sum_j \langle R_{ij}^2 \rangle \\ &= \frac{1}{(n+1)^2} \sum_{i < j} \langle R_{ij}^2 \rangle \end{aligned}$$

となる。

.....

以下に典型的な形状の分子に対する $\langle S^2 \rangle$ を纏める。

(1) 「球」

半径を a とすると、

$$\langle S^2 \rangle = \frac{3}{5} a^2 \quad (1.42)$$

(2) 「円筒 (棒)」

直径を d 、長さを L 、軸比を $\epsilon (\equiv L/d)$ とすると、

$$\langle S^2 \rangle = \frac{(2\epsilon^2 + 3)d^2}{24} \quad (1.43)$$

(2a) 「無限に薄い円板」

半径を a とすると、

$$\langle S^2 \rangle = \frac{a^2}{2} \quad (1.44)$$

(2b) 「無限に細い棒」

長さを L とすると、

$$\langle S^2 \rangle = \frac{L^2}{12} \quad (1.45)$$

(3) 「回転楕円体」

対称軸の半径を a 、 a 、 b 、軸比を $\epsilon (\equiv b/a)$ とすると、

$$\langle S^2 \rangle = \frac{(\epsilon^2 + 2)a^2}{5} \quad (1.46)$$

(4) 「屈曲性鎖状高分子 (ガウス鎖)」

高分子鎖の構成要素の数を n 、隣接要素間の距離を l とすると、

$$\langle S^2 \rangle = \frac{nl^2}{6} \quad (1.47)$$

(5) 「半屈曲性高分子 (ミミズ鎖)」⁴

高分子鎖の経路長 (全長) を L 、鎖の剛直性 (剛直性パラメータ) を λ^{-1} とすると、

$$\lambda^2 \langle S^2 \rangle = \frac{\lambda L}{6} - \frac{1}{4} + \frac{1}{4\lambda L} - \frac{1}{8\lambda^2 L^2} (1 - e^{-2\lambda L}) \quad (1.48)$$

次に、種々の形状の分子に対する分子内干渉因子 $P_1(\theta)$ を纏める。

(1) 「球」^{5,6}

半径を a 、 $x = qa$ とすると、

$$P_1(x) = 9 \left(\frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \right)^2 \quad (1.49)$$

(2) 「円筒 (棒)」^{7,8}

直径を d 、長さを L 、軸比を $\epsilon (\equiv L/d)$ とし、 $x = qd/2$ とすると、

$$P_1(\theta) = \int_0^{\pi/2} \left[\frac{\sin^2(\epsilon x \cos \theta)}{\epsilon^2 x^2 \cos^2 \theta} \right] \left[\frac{4J_1^2(x \cos \theta)}{x^2 \sin^2 \theta} \right] \sin \theta d\theta \quad (1.50)$$



図 1.7 Petrus Josephus Wilhelmus Debye (1884 年 3 月 24 日 ~ 1966 年 11 月 2 日)

J_1 は 1 次のベッセル函数である。

(2a) 「無限に薄い円板」⁹

半径を a 、 $x = qa$ とすると、

$$P_1(x) = \frac{2}{x^2} \left[1 - \frac{1}{x} J_1(2x) \right] \quad (1.51)$$

(2b) 「無限に細い棒」^{6, 10}

長さを L 、 $x = qL/2$ とすると、

$$P_1(x) = \frac{S_i(2x)}{x} - \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2 \quad (1.52)$$

ただし、

$$S_i(2x) = \int_0^{2x} \frac{\sin y}{y} dy$$

である。

(3) 「回転楕円体」^{7, 11, 12}

対称軸の半径を a 、 a 、 b 、軸比を $\epsilon (\equiv b/a)$ とし、 $x = qa$ とすると、

$$P_1(\theta) = 9 \int_0^{\pi/2} \left(\frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \right)^2 x (\cos^2 \theta + \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \cos \theta d\theta \quad (1.53)$$

(4) 「屈曲性鎖状高分子 (ガウス鎖)」^{6, 13}

$x = q\langle S^2 \rangle$ とすると、

$$P_1(x) = \frac{2}{x^2} (x - 1 + e^{-x}) \quad (1.54)$$

この分子内干渉因子はデバイ函数と呼ばれている。

準 2 成分系

高分子試料は特別な場合を除いて一般に分子量分布を持つ (ミセルの場合も一般にサイズに分布がある)。したがって、光散乱に対するその影響を考慮する必要がある。この場合、一般に各成分の化学的性質は分子量には依らないので準 2 成分系と呼ばれる。また、屈折率増分は分子量に依らない。このとき、式 (1.14) および (1.40) における分子量 M は重量平均分子量 M_w で、第 2 ビリアル係数 A_2 も平均値で、平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ は z -平均値 $\langle S^2 \rangle_z$ で置き換えられる。

いま、分子量 M_i の高分子の濃度を c_i とし、全高分子濃度を $c = \sum_i c_i$ とする。成分 i の重量分率を $w_i = c_i/c$ とすると重量平均分子量 M_w は

$$M_w = \sum_i M_i w_i \quad (1.55)$$

と書ける。第 2 ビリアル係数の平均は

$$A_2 = \sum_i \sum_j M_i M_j A_{2,ij} w_i w_j / M_w^2 \quad (1.56)$$

となる。また、 z -平均の平均二乗回転半径は

$$\langle S^2 \rangle_z \equiv \frac{1}{M_w} \sum_i M_i w_i \langle S^2 \rangle_i \quad (1.57)$$

と表される。なお、分子内干渉因子の平均は

$$\langle P_1(\theta) \rangle = \frac{1}{M_w} \sum_i M_i w_i P_{1,i}(\theta) \quad (1.58)$$

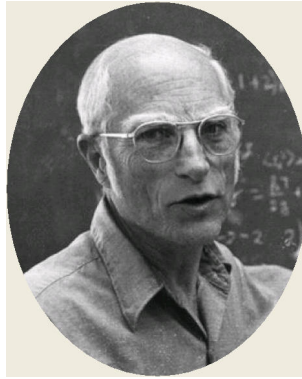


図 1.8 Bruno Hasbrouck Zimm (1920 年 10 月 31 日 ~ 2005 年 11 月 26 日)

である。

これらの平均量を用いて式 (1.14) と (1.40) をまとめて整理すると

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{16\pi^2 \tilde{n}^2}{3\lambda_0^2} \langle S^2 \rangle_z \sin^2(\theta/2) + \dots \right] + 2A_2c + \dots \quad (1.59)$$

が得られる。この式が高分子特性解析に用いる基本式である。

この式に基づいて高分子稀薄溶液において重要な物理量である M_w 、 $\langle S^2 \rangle_z$ 、 A_2 を求めるには濃度 0 への外挿および散乱角 0 への外挿と二重外挿が必要である。それには Zimm プロットあるいは Berry 平方根プロットがよく用いられる。

「Zimm プロット」

この方法は式 (1.59) からの以下の式に基く。

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta} \right)_{c=0} = \frac{1}{M_w} + \frac{16\pi^2 \tilde{n}^2}{3\lambda_0^2} \frac{1}{M_w} \langle S^2 \rangle_z \sin^2(\theta/2) + \dots \quad (1.60)$$

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta} \right)_{\theta=0} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c + \dots \quad (1.61)$$

「Berry 平方根プロット」

この方法は上の 2 式の平方根をとった以下の式に基く。

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta} \right)_{c=0}^{1/2} = \left(\frac{1}{M_w} \right)^{1/2} + \frac{8\pi^2 \tilde{n}^2}{3\lambda_0^2} \left(\frac{1}{M_w} \right)^{1/2} \langle S^2 \rangle_z \sin^2(\theta/2) + \dots \quad (1.62)$$

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta} \right)_{\theta=0}^{1/2} = \left(\frac{1}{M_w} \right)^{1/2} + A_2 M_w^{1/2} c + \dots \quad (1.63)$$

以上の式から、 $Kc/\Delta R_\theta$ の濃度 0 への外挿値あるいはその平方根を $\sin^2(\theta/2)$ に対してプロットし、散乱角 $\theta = 0$ の切片を求めると重量平均分子量 M_w あるいはその平方根を得ることができる。また、その外挿に用いた直線の勾配から平均二乗回転半径が求められる。さらに、 $Kc/\Delta R_\theta$ の $\theta = 0$ への外挿値あるいはその平方根を濃度 $c = 0$ へ外挿すると切片からは M_w あるいはその平方根が、外挿に用いた直線の勾配から第 2 ビリアル係数 A_2 が得られる。

1.1.2 動的光散乱

動的光散乱法では、散乱光強度の時間変動の相関を観測する。この方法は準弾性光散乱あるいは強度揺動光散乱とも云われる。直接的に測定される量は散乱光強度相関函数 $f^{(2)}(\tau)$ あるいは規格化自己相関函数 $g^{(2)}(\tau)$ である。¹ 時間 t における散乱光強度を $I(t)$ 、散乱電場を $\mathbf{E}(t)$ とするとそれらは以下の式で定義される。

$$\begin{aligned} f^{(2)}(\tau) &\equiv \langle I(0)I(\tau) \rangle \\ &= \langle \mathbf{E}^*(0)\mathbf{E}(0)\mathbf{E}^*(\tau)\mathbf{E}(\tau) \rangle \end{aligned} \quad (1.64)$$

$$\begin{aligned} g^{(2)}(\tau) &\equiv \frac{\langle I(0)I(\tau) \rangle}{\langle I(0)^2 \rangle} \\ &= \frac{\langle \mathbf{E}^*(0)\mathbf{E}(0)\mathbf{E}^*(\tau)\mathbf{E}(\tau) \rangle}{\langle |\mathbf{E}|^2 \rangle^2} \end{aligned} \quad (1.65)$$

ここで、* は共役複素を表す。

一方、理論的に重要な量は散乱電場 $\mathbf{E}(t)$ の相関関数 $f^{(1)}(\tau)$ あるいはその規格化相関関数 $g^{(1)}(\tau)$ である。それらは以下の式で定義される。

$$\begin{aligned} f^{(1)}(\tau) &\equiv \langle \mathbf{E}^*(t) \mathbf{E}(t + \tau) \rangle \\ &= \langle \mathbf{E}^*(0) \mathbf{E}(\tau) \rangle \end{aligned} \quad (1.66)$$

ここで、定常条件を用いている。

$$g^{(1)}(\tau) \equiv \frac{\langle \mathbf{E}^*(0) \mathbf{E}(\tau) \rangle}{\langle |\mathbf{E}|^2 \rangle} \quad (1.67)$$

多くの散乱体が存在し、各散乱体が独立で、異なる散乱体からの電場の位相が random である場合 (これを Gaussian Light と云う)、

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (1.68)$$

の関係がある。この式を Siegert の式と云う。

実際には、有限の散乱体積 (A)、各時間における有限の測定時間幅 t_D の影響を含む因子 $f(A, t_D)$ が必要で、

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + f(A, t_D) |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (1.69)$$

となる。このように、散乱光のみが mix された電場に対して、 $I(0)$ と $I(t)$ の相関を測定する方法を Homodyne 法という。この式を用いると実測量 $g^{(2)}(\tau)$ から $g^{(1)}(\tau)$ を求めることができる。

規格化相関関数 $g^{(1)}(\tau)$ は動的構造因子 $S(q, \tau)$ と同一の量であり、 $S(q, \tau)$ は相互拡散係数 D と次の関係にある。(補遺 1.A 参照)

$$S(q, \tau) = e^{-Dq^2\tau} \quad (1.70)$$

ただし、 q は散乱ベクトルの大きさである。また、補遺 1.A に示すように、動的光散乱法によって求められる有限濃度における相互拡散係数 D は一般に、溶質と溶媒間の相互摩擦係数 ζ と

$$D = \frac{(1 - vc)^2 M}{N_A \zeta} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right)_{T,p} \quad (1.71)$$



図 1.9 Sir George Gabriel Stokes (1819 年 8 月 13 日 ~ 1903 年 2 月 1 日)

の関係がある。ここで、 $(\partial\pi/\partial c)_{T,p}$ は浸透圧縮率である。孤立剛体球の摩擦係数 ζ に対する Stokes の式に倣って、ミセルの見かけの流体力学半径 $R_{H,app}$ を

$$\zeta = 6\pi\eta_0 R_{H,app} \quad (1.72)$$

で定義する。ここで、 η_0 は溶媒粘度である。また、“見かけ”という語を冠するのは、有限濃度では $R_{H,app}$ は溶質分子のサイズを反映するだけでなく、溶質粒子間の流体力学相互作用の影響を受けているためである。

無限稀釈の極限 $c \rightarrow 0$ の極限では、式 1.71) はよく知られた Stokes-Einstein の関係

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_H} \quad (1.73)$$

に還元される。 k_B は Boltzmann 定数である。溶質分子が剛体球のとき、 R_H は真にその半径 a であり、この式は元来の Einstein の式

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (1.74)$$

と Stokes の式

$$\zeta = 6\pi\eta_0 a \quad (1.75)$$

を組み合わせた式となる。

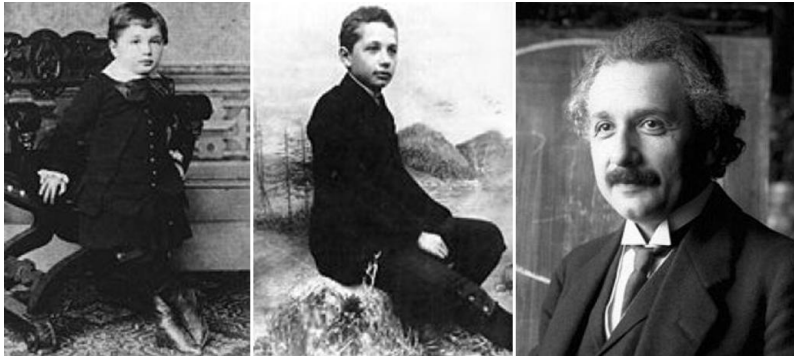


図 1.10 Albert Einstein (1879 年 3 月 14 日 ~ 1955 年 4 月 18 日)

上述のように、 $(\partial\pi/\partial c)_{T,p}$ は $Kc/\Delta R_0$ と

$$\frac{Kc}{\Delta R_0} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial\pi}{\partial c} \right)_{T,p} \quad (1.76)$$

の関係があり、静的光散乱測定から決定できる。したがって、動的光散乱と静的光散乱の測定を組み合わせることにより、相互摩擦係数 ζ あるいは見かけの流体力学半径 $R_{H,app}$ を決定することができる。

2 成分系稀薄溶液

いま、散乱体積中に N 個の高分子が存在し、各高分子は n 個の散乱体から成っているものとする。また、各散乱体の分極率 α は同一とする。異なる高分子鎖に属する散乱体の間で位置相関が無い場合、すなわち、希薄溶液の場合、

$$f^{(1)}(\tau) = (E_0^0)^2 \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \frac{\sin^2\theta_x}{r^2} e^{i\omega_0\tau} \alpha^2 N \left\langle \sum_p^n \sum_q^n e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_p(\tau) - \mathbf{R}_q(0)]} \right\rangle \quad (1.77)$$

である。ただし、 E_0^0 は入射光電場の振幅、 ω_0 は入射光の角周波数、 r は散乱中心から観測点までの距離、 \mathbf{R}_i は散乱体 i の位置ベクトルである。ここで、動的構造因子 $S(\mathbf{q}, \tau)$ を

$$S(\mathbf{q}, \tau) \equiv \frac{1}{n^2} \left\langle \sum_p^n \sum_q^n e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_p(\tau) - \mathbf{R}_q(0)]} \right\rangle \quad (1.78)$$

で定義する。式 (1.67) より

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{S(\mathbf{q}, \tau)}{S(\mathbf{q}, 0)} e^{i\omega_0 \tau} \quad (1.79)$$

である。

空間固定座標系における高分子の重心の位置ベクトルを $\mathbf{R}_G(t)$ 、重心から p 番目の散乱体への距離ベクトルを $\mathbf{S}_p(t)$ とすると

$$\mathbf{R}_p(t) = \mathbf{R}_G(t) + \mathbf{S}_p(t) \quad (1.80)$$

である。式 (1.78) に代入すると、

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{n^2} \left\langle e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_G(t) - \mathbf{R}_G(0)]} \sum_p^n \sum_q^n e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{S}_p(t) - \mathbf{S}_q(0)]} \right\rangle \quad (1.81)$$

が得られる。

$|\mathbf{S}_p(t) - \mathbf{S}_q(0)| \leq$ 分子サイズである。したがって、以下の式を得ることができる。

(a) $\max[q|\mathbf{S}_p(t) - \mathbf{S}_q(0)|] \ll 1$ の場合

$$S(\mathbf{q}, t) = \left\langle e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_G(t) - \mathbf{R}_G(0)]} \right\rangle \quad (1.82)$$

(b) 剛体球の場合

式 (1.81) の 2 重和の項は時間 t に依らない (回転に対して不変である)。

$$S(\mathbf{q}, t) = \left\langle e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_G(t) - \mathbf{R}_G(0)]} \right\rangle S(\mathbf{q}, 0) \quad (1.83)$$

$$S(\mathbf{q}, 0) = \frac{1}{n^2} \left\langle \sum_p^n \sum_q^n e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{S}_p(0) - \mathbf{S}_q(0)]} \right\rangle \quad (1.84)$$

式 (1.82)、(1.83) いずれの場合も式 (1.79) より、

$$g^{(1)}(\tau) = e^{i\omega_0 \tau} \left\langle e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_G(\tau) - \mathbf{R}_G(0)]} \right\rangle \quad (1.85)$$

となる。

重心 \mathbf{R}_G の時間依存分布関数 $P(\mathbf{R}_G; t)$ は充分長い時間スケール (内部運動が緩和してしまう時間スケール) で、次の拡散方程式を満たす。

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{R}_G; t) = D \nabla^2 P(\mathbf{R}_G; t) \quad (1.86)$$

ここで、 D は並進拡散係数である。初期条件、すなわち $t = 0$ で $\mathbf{R}_G = \mathbf{R}_G(0)$ 、を満たす解は、

$$P(\mathbf{R}_G; t) = (4\pi Dt)^{-3/2} e^{-|\mathbf{R}_G(t) - \mathbf{R}_G(0)|^2 / 4Dt} \quad (1.87)$$

である。したがって、

$$\begin{aligned} \left\langle e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_G(\tau) - \mathbf{R}_G(0)]} \right\rangle &= \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{R}_G(0) \int_V d\mathbf{R}_G(\tau) P(\mathbf{R}_G; t) e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_G(\tau) - \mathbf{R}_G(0)]} \\ &= e^{-Dq^2\tau} \end{aligned} \quad (1.88)$$

が得られる。この結果を用いると式 (1.85) より、

$$g^{(1)}(\tau) = e^{i\omega_0\tau} e^{-Dq^2\tau} \quad (1.89)$$

となる。式 (1.69) に代入して、

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + f(A, t_D) e^{-2Dq^2\tau} \quad (1.90)$$

を得ることができる。

多成分系

分子量 M_i (重合度 n_i) の高分子の数を N_i 、並進拡散係数を D_i とする。式 (1.77) と (1.88) および $n_i\alpha = (\tilde{n}/2\pi N_A)(\partial\tilde{n}/\partial c)_0 M_i$ より、

$$f^{(1)}(\tau) = (E_0^0)^2 \frac{4\pi^2 \tilde{n}^2}{N_A^2 \lambda^4} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)_0^2 \frac{\sin^2 \theta_x}{r^2} e^{i\omega_0\tau} \sum_i N_i M_i^2 e^{-D_i q^2 \tau} \quad (1.91)$$

したがって、

$$g^{(1)}(\tau) = e^{i\omega_0\tau} \sum_i N_i M_i^2 e^{-D_i q^2 \tau} \Bigg/ \sum_i N_i M_i^2 \quad (1.92)$$

が得られる。

連続的な分子量分布 $w(M)$ (重量分率) に対して、

$$|g^{(1)}(\tau)| = \int G(\Gamma) e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \quad (1.93)$$

と書ける。ここで、

$$\Gamma \equiv Dq^2$$

$$G(\Gamma) = \frac{Mw(M)}{\int Mw(M)dM} \quad (1.94)$$

である。

Γ の平均値を $\langle\Gamma\rangle$ とすると、

$$\langle\Gamma\rangle = \int \Gamma G(\Gamma) d\Gamma \quad (1.95)$$

である。式 (1.93) を $\langle\Gamma\rangle$ のまわりに展開すると、

$$|g^{(1)}(\tau)| = e^{-\langle\Gamma\rangle\tau} \left(1 + \frac{\mu_2}{2!}\tau^2 - \frac{\mu_3}{3!}\tau^3 + \dots \right) \quad (1.96)$$

$$\mu_2 = \int (\Gamma - \langle\Gamma\rangle)^2 G(\Gamma) d\Gamma, \dots \quad (1.97)$$

となる。

式 (1.69) より、

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \ln[g^{(2)}(\tau) - 1] &= \ln[f^{1/2}|g^{(1)}(\tau)|] \\ &= \frac{1}{2} \ln f - \langle\Gamma\rangle\tau + \frac{1}{2!} \frac{\mu_2}{\langle\Gamma\rangle^2} (\langle\Gamma\rangle\tau)^2 + \dots \end{aligned} \quad (1.98)$$

この式を用いて $g^{(2)}$ より、 $\langle\Gamma\rangle$ が求めることができる。

式 (1.94)、(1.95) より、

$$\langle\Gamma\rangle = D_z q^2 \quad (1.99)$$

である。ここで、 D_z は z -平均並進拡散係数で

$$D_z = \frac{\int D M w(M) dM}{\int M w(M) dM} \quad \left(= \frac{\sum_i D_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i^2} \right) \quad (1.100)$$

で定義される。

$[g^{(2)}(\tau) - 1]^{1/2}$ のキュムラント展開は

$$\frac{1}{2} \ln[g^{(2)}(\tau) - 1] = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-\tau)^j}{j!} \Gamma_j \quad (1.101)$$

で与えられる。ここで、 Γ_j は j th Cumulant と呼ばれる。 Γ_j は

$$\Gamma_j = \frac{1}{2} \left[(-1)^j \frac{\partial^j}{\partial t^j} \ln[g^{(2)}(\tau) - 1] \right]_{\tau=0} \quad (1.102)$$

で定義される。したがって、1 次 Cumulant は

$$\Gamma_1 = \langle \Gamma \rangle = -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \ln[g^{(2)}(\tau) - 1] \right]_{\tau=0} \quad (1.103)$$

となる。このようにして、式 (1.98) を用いて並進拡散係数を求められることが分かる。この方法をキュムラント法と云う。

ここで得られる拡散係数 D は相互拡散係数である。相互拡散係数と自己拡散係数あるいはトレーサー拡散係数の違いについては補遺 1.B に述べる。

以下に、種々の形状の孤立分子に対する並進摩擦係数 ζ を纏める。ただし、式中の η_0 は溶媒の粘度である。

(1) 「球」

半径を a とすると、

$$\zeta = 6\pi\eta_0 a \quad (1.104)$$

(2) 「棒」¹⁴

断面の半径を a 、長さを L とすると、

$$\zeta = \frac{3\pi\eta_0 L}{\ln(L/a)} \quad (\text{for large } L) \quad (1.105)$$

(3a) 「偏長回転楕円体」¹⁵

対称軸の半径を a 、 a 、 b 、軸比を $\epsilon (\equiv b/a) > 1$ とすると、

$$\zeta = 6\pi\eta_0(a^2b)^{1/3}f_D(\epsilon) \quad (1.106)$$

$$f_D(\epsilon) = \frac{(\epsilon^2 - 1)^{1/2}}{\epsilon^{1/3} \ln[\epsilon + (\epsilon^2 - 1)^{1/2}]} \quad (1.107)$$

(3b) 「扁平回転楕円体」¹⁵

対称軸の半径を a 、 b 、 b 、軸比を $\epsilon (\equiv b/a) > 1$ とすると、

$$\zeta = 6\pi\eta_0(ab^2)^{1/3}f_D(\epsilon) \quad (1.108)$$

$$f_D(\epsilon) = \frac{(\epsilon^2 - 1)^{1/2}}{\epsilon^{2/3} \tan^{-1}(\epsilon^2 - 1)^{1/2}} \quad (1.109)$$

(4) 「屈曲性高分子 (ガウス鎖)」¹⁴

$$\zeta = \frac{9\pi^{3/2}}{4}\eta_0\langle S^2 \rangle^{1/2} \quad (1.110)$$

(5) 「半屈曲性高分子 (ミミズ鎖)」^{16, 17}

ミミズ鎖を経路長 L 、断面の直径を d の屈曲性円筒とし、その剛直性パラメータを λ^{-1} とすると、

$\lambda L > 2.278$ の場合、

$$\zeta = \frac{3\pi\eta_0 L}{A_1(\lambda L)^{1/2} + A_2 + A_3(\lambda L)^{-1/2} + A_4(\lambda L)^{-1} + A_5(\lambda L)^{-3/2}} \quad (1.111)$$

$$A_1 = \frac{4}{3} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/2} \quad (1.112)$$

$$\begin{aligned} A_2 = & -[1 - 0.01412(\lambda d)^2 + 0.00592(\lambda d)^4 + \dots] \ln(\lambda d) \\ & -1.0561 - 0.1667(\lambda d) - 0.1900(\lambda d)^2 - 0.0224(\lambda d)^3 \\ & + 0.0190(\lambda d)^4 + \dots \end{aligned} \quad (1.113)$$

$$A_3 = 0.1382 + 0.6910(\lambda d)^2 \quad (1.114)$$

$$\begin{aligned}
A_4 = & -[0.04167(\lambda d)^2 + 0.00567(\lambda d)^4 + \dots] \ln(\lambda d) \\
& -0.3301 + 0.5\lambda d - 0.5854(\lambda d)^2 - 0.0094(\lambda d)^3 \\
& -0.0421(\lambda d)^4 + \dots
\end{aligned} \tag{1.115}$$

$$A_5 = -0.0300 + 0.1209(\lambda d)^2 + 0.0259(\lambda d)^4 \tag{1.116}$$

$\lambda L \leq 2.278$ の場合、

$$\begin{aligned}
\zeta = & 3\pi\eta_0 L \left[C_1 \ln\left(\frac{L}{d}\right) + C_2 + C_3\lambda L + C_4(\lambda L)^2 + C_5(\lambda L)^3 \right. \\
& + C_6\left(\frac{d}{L}\right) \ln\left(\frac{L}{d}\right) + C_7\left(\frac{d}{L}\right) + C_8\left(\frac{d}{L}\right)^2 + C_9\left(\frac{d}{L}\right)^3 \\
& \left. + C_{10}\left(\frac{d}{L}\right)^4 + \dots \right]^{-1}
\end{aligned} \tag{1.117}$$

$$C_1 = 1 - 0.01412(\lambda d)^2 + 0.00592(\lambda d)^4 + \dots \tag{1.118}$$

$$\begin{aligned}
C_2 = & 0.3863 - 0.1667\lambda d + 0.0016(\lambda d)^2 - 0.0224(\lambda d)^3 \\
& -0.0007(\lambda d)^4 + \dots
\end{aligned} \tag{1.119}$$

$$C_3 = 0.1667 + 0.0222(\lambda d)^2 + 0.0017(\lambda d)^4 + \dots \tag{1.120}$$

$$C_4 = 0.01883 - 0.00789(\lambda d)^2 - 0.00038(\lambda d)^4 + \dots \tag{1.121}$$

$$C_5 = -0.002039 + 0.000805(\lambda d)^2 + 0.000017(\lambda d)^4 + \dots \tag{1.122}$$

$$C_6 = 0.04167\lambda d + 0.00567(\lambda d)^3 + \dots \tag{1.123}$$

$$\begin{aligned}
C_7 = & 0.5 + 0.0786\lambda d - 0.0094(\lambda d)^2 + 0.0107(\lambda d)^3 \\
& + 0.0039(\lambda d)^4 + \dots
\end{aligned} \tag{1.124}$$

$$C_8 = -0.06250 + 0.00132(\lambda d)^2 - 0.00055(\lambda d)^4 + \dots \tag{1.125}$$

$$C_9 = 0.001302\lambda d + 0.000181(\lambda d)^3 + \dots \quad (1.126)$$

$$C_{10} = 0.001953 - 0.000064(\lambda d)^2 + 0.000027(\lambda d)^4 + \dots \quad (1.127)$$

(6) 「半屈曲性高分子 (短いミミズ鎖)」¹⁸

ミミズ鎖を経路長 L 、断面の直径を d の屈曲性円筒とし、その剛直性パラメータを λ^{-1} とすると、

$L/d \leq 4$ の場合、

$$\begin{aligned} \zeta = & 3\pi\eta_0 L \left[C_1 \ln\left(\frac{L}{d}\right) + C_2 + C_3\lambda L + C_4(\lambda L)^2 \right. \\ & \left. + C_5(\lambda L)^3 + C_6(\lambda L)^4 + C_7(\lambda L)^5 + \dots \right]^{-1} \end{aligned} \quad (1.128)$$

$$C_1 = 1 - 0.1250\left(\frac{d}{L}\right)\lambda d + 0.1406\left(\frac{d}{L}\right)(\lambda d)^3 + \dots \quad (1.129)$$

$$\begin{aligned} C_2 = & 0.3863 + 0.6863\left(\frac{d}{L}\right) - 0.06250\left(\frac{d}{L}\right)^2 - 0.01042\left(\frac{d}{L}\right)^3 \\ & - 0.0006510\left(\frac{d}{L}\right)^4 + 0.0005859\left(\frac{d}{L}\right)^5 + \dots \end{aligned} \quad (1.130)$$

$$\begin{aligned} C_3 = & 0.1667 - 0.06838\left(\frac{d}{L}\right)^2 + 0.02083\left(\frac{d}{L}\right)^3 \\ & - 0.01693\left(\frac{d}{L}\right)^4 - 0.008594\left(\frac{d}{L}\right)^5 + \dots \end{aligned} \quad (1.131)$$

$$\begin{aligned} C_4 = & 0.01111 + 0.07917\left(\frac{d}{L}\right)^2 - 0.1799\left(\frac{d}{L}\right)^3 \\ & + 0.1055\left(\frac{d}{L}\right)^4 + 0.02461\left(\frac{d}{L}\right)^5 + \dots \end{aligned} \quad (1.132)$$

$$\begin{aligned} C_5 = & 0.001058 - 0.004960 \left(\frac{d}{L} \right)^2 + 0.001653 \left(\frac{d}{L} \right)^3 \\ & - 0.07348 \left(\frac{d}{L} \right)^4 - 0.03281 \left(\frac{d}{L} \right)^5 + \cdots \end{aligned} \quad (1.133)$$

$$\begin{aligned} C_6 = & 0.0001587 - 0.0007275 \left(\frac{d}{L} \right)^2 + 0.0003638 \left(\frac{d}{L} \right)^3 \\ & - 0.08630 \left(\frac{d}{L} \right)^4 + 0.4000 \left(\frac{d}{L} \right)^5 + \cdots \end{aligned} \quad (1.134)$$

$$\begin{aligned} C_7 = & 0.00003848 - 0.0001714 \left(\frac{d}{L} \right)^2 + 0.0001142 \left(\frac{d}{L} \right)^3 \\ & + 0.006183 \left(\frac{d}{L} \right)^4 - 0.002897 \left(\frac{d}{L} \right)^5 + \cdots \end{aligned} \quad (1.135)$$

1.2 粘度法

粘度法は溶液中における高分子鎖の(時間)平均的なサイズを決定する簡便な方法のひとつで、精度の高い方法である。

溶媒のずり流動場の中におかれた孤立高分子は重心のまわりに回転しながら移動する。このとき、高分子希薄溶液の粘度 η は溶媒の粘度を η_0 とし、高分子の質量濃度を c とすると、一般に

$$\eta = \eta_0(1 + Ac + Bc^2 + \cdots) \quad (1.136)$$

と書ける。相対粘度 η_r , 比粘度 η_{sp} をそれぞれ

$$\eta_r \equiv \frac{\eta}{\eta_0}, \quad \eta_{sp} \equiv \eta_r - 1 \quad (1.137)$$

と定義すると、式 (1.136) より

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = A + Bc + \cdots \quad (1.138)$$

となる。無限希釈状態での η_{sp}/c を示す A を固有粘度といい、 $[\eta]$ で表す。 $[\eta]$ は、その次元 (cm^3/g) からわかるように、液体の粘さといった物理的意味はもたない。 $[\eta]$ は高分子 1 個が無限希釈状態で占める(流体力学的)体積に関係する量であり、希薄溶液中に孤立して浮かんでいる高分子の形、大きさ、分子量などに関係している。Huggins は B を $k'[\eta]^2$ とおくと、 k' が高分子と溶媒の種類、温度にあまり依らないことを発見した。式 (1.138) の高次項を省略した

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2c \quad (1.139)$$

を Huggins の式といい、 k' を Huggins 定数という。 k' の値は高分子が溶液中で孤立して溶解(分子分散)しているかどうかの判定基準を与える。分子分散している場合、 k' は 0.3 – 0.6 程度になる。

式 (1.139) によると、 η_{sp}/c 対 c のプロット (Huggins プロット) を作れば直線が得られるはずで、その切片より $[\eta]$ が、勾配より k' が求められる。また、その式から得られる $\eta_r = 1 + [\eta]c + k'[\eta]^2c^2$ の両辺の対数 (\ln) をとり、展開すると、 η_r に対する式

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta'[\eta]^2c \quad (1.140)$$



図 1.11 Maurice Loyal Huggins (1897 年 9 月 19 日 ~ 1981 年 12 月 17 日)

が導かれる、この関係からも $[\eta]$ を求めることができる。 $(\ln \eta_r)/c$ 対 c のプロットを Mead-Fuoss プロットという。 $[\eta]$ の決定には、通常 Huggins プロットと Mead-Fuoss プロットを併用する。 β' は k' と

$$\beta' + k' = 1/2 \quad (1.141)$$

の関係がある。この関係を確認することにより粘度測定の精度を判定できる。

なお、事情によって濃度 c を変えられない場合、式 (1.139) と (1.140) および式 (1.141) から導かれる次式

$$[\eta] = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2}}{c} \quad (1.142)$$

に基く 1 点測定法が時々用いられる。

1.2.1 固有粘度

以下に、種々の形状の分子に対する固有粘度 $[\eta]$ を纏める。式中の M は分子量である。



図 1.12 Raymond Matthew Fuoss (1905 年 9 月 28 日 ~ 1987 年 12 月 1 日)

(1) 「球」¹⁹

球の体積を V_H とすると、

$$[\eta] = \frac{2.5N_A V_H}{M} \quad (1.143)$$

また、半径を a とすると、

$$[\eta] = \frac{10\pi N_A a^3}{3M} \quad (1.144)$$

この固有粘度は Einstein 粘度と呼ばれる。

(2) 「棒」¹⁴

断面の半径を a 、長さを L とすると、

$$[\eta] = \frac{2\pi N_A L^3}{45M \ln(L/a)} \quad (\text{for large } L) \quad (1.145)$$

(3a) 「偏長回転楕円体」²⁰

対称軸の半径を a 、 a 、 b 、軸比を $\epsilon (\equiv b/a) > 1$ とすると、

$$[\eta] = \frac{10\pi N_A a^3 \epsilon}{3M} f_\eta(\epsilon) \quad (1.146)$$

$1 \leq \epsilon < 15$ の時、

$$f_\eta(\epsilon) = 1 + 0.163(\epsilon - 1)^{1.508} \quad (1.147)$$

$\epsilon \geq 15$ の時、

$$f_{\eta}(\epsilon) = 0.64 + 0.080\epsilon^2 \left[\frac{1}{3(\ln 2\epsilon - 1.5)} + \frac{1}{\ln 2\epsilon - 0.5} \right] \quad (1.148)$$

(3b) 「偏平回転楕円体」²⁰

対称軸の半径を a 、 b 、 b 、軸比を $\epsilon (\equiv b/a) > 1$ とすると、

$$[\eta] = \frac{10\pi N_A a^3 \epsilon^2}{3M} f_{\eta}(\epsilon) \quad (1.149)$$

$$f_{\eta}(\epsilon) = 1 + 0.272(\epsilon - 1) - 0.251 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon - 0.075} \quad (1.150)$$

(4) 「円筒」²¹

断面の直径を d 、長さを L 、軸比を $\epsilon (\equiv L/d)$ とすると、

$$[\eta] = \frac{2.5\pi N_A d^2 L}{4M} f_{\eta}(\epsilon) \quad (1.151)$$

$\epsilon \gg 1$ の時、

$$f_{\eta}(\epsilon) = 0.373 + 0.080\epsilon^2 \left[\frac{1}{3(\ln 2\epsilon - 1.8)} + \frac{1}{\ln 2\epsilon - 0.8} \right] \quad (1.152)$$

(5) 「薄い円板」²¹

直径を d 、厚さを L 、軸比を $\epsilon (\equiv d/L)$ とすると、

$$[\eta] = \frac{2.5\pi N_A d^2 L}{4M} f_{\eta}(\epsilon) \quad (1.153)$$

$\epsilon \gg 1$ の時、

$$f_{\eta}(\epsilon) = \frac{0.427\epsilon}{\tan^{-1} \epsilon} \quad (1.154)$$

(6) 「屈曲性高分子 (ガウス鎖)」

$$[\eta] = \Phi \frac{(6\langle S^2 \rangle)^{3/2}}{M} \quad (1.155)$$

これを Flory-Fox の式という。Φ は Flory-Fox の粘度因子と呼ばれる係数で、理論値は $\Phi = 2.870 \times 10^{23} \text{ (mol}^{-1}\text{)}$ である。

(7) 「半屈曲性高分子 (ミミズ鎖)」²²

ミミズ鎖を経路長 L 、断面の直径を d の屈曲性円筒とし、その剛直性パラメータを λ^{-1} とする。理論で用いられた鎖は直径が d_b の球が N 個接触して繋がったもの (接触ビーズモデル) であり、 $L = Nd_b$ である。円筒ミミズ鎖の断面の直径 d と d_b は $d = 0.74d_b$ と関係づけられることが分かっている。

$$[\eta] = \frac{6^{3/2}\Phi_\infty \langle S^2 \rangle^{3/2}}{M} f_\eta(\lambda L, \lambda d_b) + [\eta]_E \quad (1.156)$$

$$[\eta]_E = \frac{5\pi N_A N d_b^3}{12M} \quad (1.157)$$

ここで $\Phi_\infty = 2.870 \times 10^{23}$ で、 $\langle S^2 \rangle$ は式 (1.48) で与えられる。 $[\eta]_E$ は N 個の球に対する Einstein 粘度である。

$$\begin{aligned} f_\eta^{-1} = & 1 + [A_0 + B_0 \ln \lambda d_b + (A_1 + B_1 \ln \lambda d_b)(\lambda L)^{1/2} \\ & + (A_2 + B_2 \ln \lambda d_b)\lambda L + (A_3 + B_3 \ln \lambda d_b)(\lambda L)^{3/2}]e^{-5\lambda L} \\ & + [(A_4 + B_4 \ln \lambda d_b)(\lambda L)^{-1/2} + (A_5 + B_5 \ln \lambda d_b)(\lambda L)^{-1} \\ & + (A_6 + B_6 \ln \lambda d_b)(\lambda L)^{-3/2} \\ & + (A_7 + B_7 \ln \lambda d_b)(\lambda L)^{-2}]e^{-1/4\lambda L} \end{aligned} \quad (1.158)$$

$$A_0 = -9.6291 + 161.98\lambda d_b + 113.16(\lambda d_b)^2 \quad (1.159)$$

$$A_1 = -2.3491 - 144.20\lambda d_b - 2050.2(\lambda d_b)^2 \quad (1.160)$$

$$A_2 = 54.811 - 484.02\lambda d_b + 4194.2(\lambda d_b)^2 \quad (1.161)$$

$$A_3 = -62.255 + 788.77\lambda d_b - 2684.6(\lambda d_b)^2 \quad (1.162)$$

$$A_4 = 0.30814 - 4.5617\lambda d_b + 1.5182(\lambda d_b)^2 \quad (1.163)$$

$$A_5 = -5.1619 + 16.758\lambda d_b - 4.0308(\lambda d_b)^2 \quad (1.164)$$

$$A_6 = 2.9298 - 13.380\lambda d_b - 2.6757(\lambda d_b)^2 \quad (1.165)$$

$$A_7 = -0.62856 + 1.6070\lambda d_b + 7.4332(\lambda d_b)^2 \quad (1.166)$$

$$B_0 = -1.5358 + 949.13(\lambda d_b)^2 \quad (1.167)$$

$$B_1 = -2.3605 - 3473.2(\lambda d_b)^2 \quad (1.168)$$

$$B_2 = 10.550 + 4077.1(\lambda d_b)^2 \quad (1.169)$$

$$B_3 = -11.528 - 1129.0(\lambda d_b)^2 \quad (1.170)$$

$$B_4 = -1.9421 - 3.1301(\lambda d_b)^2 \quad (1.171)$$

$$B_5 = 0.51951 + 12.811(\lambda d_b)^2 \quad (1.172)$$

$$B_6 = 0.11938 - 9.9978(\lambda d_b)^2 \quad (1.173)$$

$$B_7 = -0.082021 - 2.8832(\lambda d_b)^2 \quad (1.174)$$

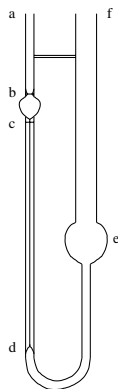


図 1.13 Ostwald 型粘度計

1.2.2 測定原理

固有粘度の決定に最もよく用いられるのは毛管粘度計である。そのうち、最も簡単なものが Ostwald 粘度計である。その原理は管内の Poiseuille 流動に基いている。²³

一定量 Q の液体が毛管の中を定常的に流下するのに要する時間 t は、流速があまり大きくなければ、その液体の粘度 η に比例する。毛管の半径と長さがそれぞれ a 、 L の場合、

$$t = \frac{8LQ\eta}{\pi\Delta p a^4} = \frac{8LQ\eta}{\pi a^4 \rho g h} \quad (1.175)$$

となる。 Δp は毛管の流入口と流出口の圧力差で、その高低差 h 、試料液体の密度 ρ 、重力加速度 g の積 $\rho g h$ に等しい。したがって、同一の毛管粘度計で測定した溶液と純溶媒の流下時間が、それぞれ t 、 t_0 であったとすると、相対粘度 η_r は

$$\eta_r = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \quad (1.176)$$

と書ける。 ρ は溶液の密度、 ρ_0 は純溶媒の密度である。溶質の濃度がごく低いとき、非常によい近似で $\rho \simeq \rho_0$ とおけるので、この式は

$$\eta_r = t/t_0 \quad (1.177)$$



図 1.14 四球蛇管式 Ubbelohde 型粘度計

と簡単化できる。Poiseuille 流動におけるズリ速度 κ は管の中心軸からの距離によるが、その見かけの量は

$$\kappa = \frac{\rho g a h}{2\eta_0 \eta_r L} \quad (1.178)$$

で与えられる。

なお、Ostwald 粘度計を、溶液の濃度を断続的に稀釈できるように改良したのが Ubbelohde 粘度計である。

溶質高分子が非常に大きくて粘度 η がズリ速度 κ に依存する (非 Newton 粘性と云う) 場合、あるいは溶質高分子がズリによって分解してしまう場合がある。そのような場合、ズリ速度 κ を極力小さくし、それとともに κ を変化させて相対粘度 η_r を測る必要がある。四球蛇管式 Ubbelohde 型粘度計はそれを可能にするよう工夫した粘度計である。この器具では、 h を小さく、 L を長くすることによって κ を小さくしている、また、4 つの球から、あるいはそれらを組み合わせた量の液体の流出時間を測定することにより κ を変化させた η_r の決定が可能である。

更に κ の低いところでの測定を可能にした装置に Zimm 型回転粘度計がある。²⁴ これは Couette 流動を原理とするもので、断面半径が R_1 の内

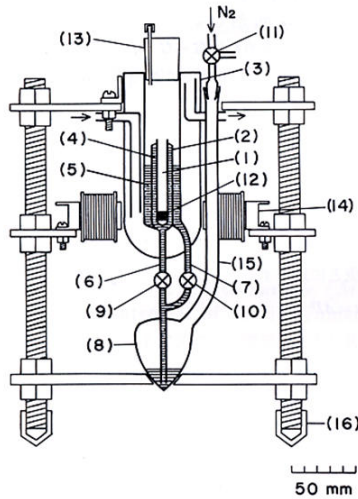


図 1.15 Zimm 型稀釈回転粘度計

筒と R_2 の外筒の 2 つの同軸円筒間に試料液体を入れ、これらの円筒の相対的な回転によりズリ変形が加えられる。²³

一般に Couette 流動における回転のトルク (偶力) F_T は、回転軸からの距離を r とすると

$$F_T = 2\pi r^2 \eta \kappa \quad (1.179)$$

である。また、Newton 流体の場合、 κ は

$$\kappa = \frac{2|\Omega_2 - \Omega_1| R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \frac{1}{r^2} \quad (1.180)$$

と表される。ここで、 Ω_1 と Ω_2 はそれぞれ内筒と外筒の回転角速度である。したがって、内筒の壁面上 $r = R_1$ では κ と F_T はそれぞれ

$$\kappa(R_1) = \frac{2|\Omega_2 - \Omega_1| R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \quad (1.181)$$

$$F_{T,R_1} = 2\pi R_1^2 \eta \kappa(R_1) \quad (1.182)$$

となる。



図 1.16 Friedrich Wilhelm Ostwald (1853 年 9 月 2 日 ~ 1932 年 4 月 4 日)

Zimm 型粘度計では、回転磁場によって内筒にトルク F_{T,R_1} が加えられる。外筒は固定されており、 $\Omega_2 = 0$ である。いま、そのトルク F_{T,R_1} を一定に保ち、純溶媒のときの回転角速度 Ω_1^0 と溶液のときの回転角速度 Ω_1 を測れば、相対粘度 η_r は上の 2 つの式から

$$\eta_r = \frac{\Omega_1^0}{\Omega_1} \quad (1.183)$$

と求められることが分かる。なお、このとき相対粘度 η_r は一定のズリ応力 $\sigma(R_1)[= \eta\kappa(R_1)]$ のときの値が得られていることになる。



図 1.17 Jean-Louis Marie Poiseuille (1799 年 4 月 22 日 ~ 1869 年 12 月 26 日)



図 1.18 Maurice Marie Alfred Couette (1858 年 1 月 9 日 ~ 1943 年 8 月 18 日)

1.A 動的光散乱と相互拡散係数

光散乱は溶液の屈折率の揺らぎ $\delta\tilde{n}(\mathbf{r}, t)$ によって起こる。 $\delta\tilde{n}(\mathbf{r}, t)$ は濃度揺らぎ $\delta c(\mathbf{r}, t)$ と

$$\delta\tilde{n}(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial c} \right)_{T,p} \delta c(\mathbf{r}, t) \quad (1.A.1)$$

の関係があるので、動的光散乱の取り扱いでは、時間 t における濃度揺らぎの空間分布 $\delta c(\mathbf{r}, t)$ を考えればよい。ある時刻での濃度揺らぎの空間分布とその後の時刻での濃度揺らぎの空間分布は一般に独立ではなく、後者は前者の影響を受ける。その影響は時間間隔が大きくなるに連れて減少する。それを議論するために、 $\delta c(\mathbf{r}, t)$ を \mathbf{r} について Fourier 分解して各成分の相関を調べる。

$$\delta c(q, t) = \int \delta c(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{q}} d\mathbf{r} \quad i = (-1)^{1/2} \quad (1.A.2)$$

各成分 $\delta c(q, t)$ の時間相関は

$$S(q, t) \equiv \frac{\langle \delta c(q, t) \delta c^*(q, 0) \rangle}{\langle \delta c(q, 0) \delta c^*(q, 0) \rangle} \quad (1.A.3)$$

で定義する動的光散乱因子で表される。 $\delta c(q, t)$ は複素量であり、* は共役複素を表す。光散乱では q は散乱ベクトルの大きさにとる。

濃度揺らぎ $\delta c(\mathbf{r}, t)$ を考える出発点となるのは、物質の保存則、各成分物質の保存則を表す連続の式である。物質保存則は

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (1.A.4)$$

と書ける。

同様に、2 成分系における成分 i ($i = 1, 2$) についての物質保存則は

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (c_i \mathbf{u}_i) = 0 \quad (i = 1, 2) \quad (1.A.5)$$

と表される。ただし、 c_i は成分 i の数濃度とする。 \mathbf{u}_i は成分 i の原点における流速である。

次に、上の式から揺らぎに関係する式を求める。系は平衡状態にあり、溶液は巨視的には静止しているとする。この平衡状態における溶液の数密

度を ρ_0 、成分 i ($i = 1, 2$) の数濃度を c_{i0} 、圧力を p_0 で表す。 \mathbf{u} 、 \mathbf{u}_i の平衡値はいずれも 0 である。揺らぎを表すための量には δ を付けて、 $\delta\rho$ 、 δc_i 、 $\delta\mathbf{u}$ 、 $\delta\mathbf{u}_i$ 、とする。これらはいずれも時間 t と位置 \mathbf{r} の関数である。温度 T と圧力 p を一定とすると、 δT と δp は 0 である。これらの量をその平衡値と揺らぎを含めて表すと

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0 + \delta\rho(\mathbf{r}, t) \quad (1.A.6)$$

$$c_i(\mathbf{r}, t) = c_{i0} + \delta c_i(\mathbf{r}, t) \quad (i = 1, 2) \quad (1.A.7)$$

$$p(\mathbf{r}, t) = p_0 + \delta p(\mathbf{r}, t) \quad (1.A.8)$$

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \delta\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \quad (1.A.9)$$

$$\mathbf{u}_i(\mathbf{r}, t) = \delta\mathbf{u}_i(\mathbf{r}, t) \quad (i = 1, 2) \quad (1.A.10)$$

となる。これらの式を用いて揺らぎに関する方程式を求める。その際、揺らぎは小さいとして、非線型項 (δ の付いた量の 2 つ以上の積を含む項) は省略することにする。式 (1.A.4) より

$$\frac{\partial \delta\rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\rho_0 \nabla \cdot \delta\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \quad (1.A.11)$$

が得られる。

ここで、成分 i の流束 \mathbf{j}_i を $\mathbf{j}_i \equiv c_i \mathbf{u}_i$ 、溶媒の流束 \mathbf{j}_s を $\mathbf{j}_s \equiv c_s \mathbf{u}_s$ とすると、溶媒に相対的な成分 i の流束 $\mathbf{j}_i^{(r)}$ は

$$\mathbf{j}_i^{(r)} = c_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_s) \quad (1.A.12)$$

と表される。この式はまた、

$$\mathbf{j}_i^{(r)} = \mathbf{j}_i - \frac{c_i}{c_s} \mathbf{j}_s \quad (1.A.13)$$

と書ける。式 (1.A.5) と (1.A.12) より

$$\frac{\partial \delta c_2(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \delta \mathbf{j}_2(\mathbf{r}, t) \quad (1.A.14)$$

が得られる。



図 1.19 Lars Onsager (1903 年 11 月 27 日 ~ 1976 年 10 月 5 日)

Onsager の現象論によると、2 成分溶液に対して成分 1 の流束 j_1 と成分 2 の流束 j_2 は

$$-j_1 = \Omega_{11} \nabla \mu_1 + \Omega_{12} \nabla \mu_2 \quad (1.A.15)$$

$$-j_2 = \Omega_{21} \nabla \mu_1 + \Omega_{22} \nabla \mu_2 \quad (1.A.16)$$

のように成分 i の化学ポテンシャル μ_i と関係づけられる。ただし、簡単のためここでは変数の時間 t と位置 r は省略した (以下同様とする)。ここで、式中の Ω_{ij} は易動度で、Onsager の相反則によると

$$\Omega_{11} = -\Omega_{12} = -\Omega_{21} = \Omega_{22} \equiv \Omega \quad (1.A.17)$$

の関係がある。

Gibbs-Duhem の関係は揺らぎに対して

$$c_{10} \delta \mu_1 + c_{20} \delta \mu_2 = \delta p = 0 \quad (1.A.18)$$

を与える。ただし、ここでも非線型項は無視した。したがって、

$$\delta \mu_1 - \delta \mu_2 = \frac{\rho_0 \delta \mu_1}{c_{20}} \quad (1.A.19)$$

が得られる。ここで、 $\rho_0 = c_{10} + c_{20}$ である。非圧縮性の溶液に対して、

$$\delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2} \right)_{T,p} \delta c_2 = -V_1 \left(\frac{\partial \pi}{\partial c_2} \right)_{T,p} \delta c_2 \quad (1.A.20)$$

が成り立つ。ここで、 V_1 は成分 1 の部分分子体積、 π は浸透圧である。この式を用いると、式 (1.A.19) は

$$\delta\mu_1 - \delta\mu_2 = -\left(\frac{\rho_0 V_1}{c_{20}}\right) \left(\frac{\partial\pi}{\partial c_2}\right)_{T,p} \delta c_2 \quad (1.A.21)$$

と書き直せる。したがって、

$$-\delta\mathbf{j}_2 = \Omega \left(\frac{V_1 \rho_0}{c_{20}}\right) \left(\frac{\partial\pi}{\partial c_2}\right)_{T,p} \nabla \delta c_2 \quad (1.A.22)$$

が導かれる。この式は

$$-\delta\mathbf{j}_2 = \frac{c_{10} V_1}{\zeta} \left(\frac{\partial\pi}{\partial c_2}\right)_{T,p} \nabla \delta c_2 \quad (1.A.23)$$

と表すことができる。ここで、 ζ は

$$\zeta \equiv \frac{c_{10} c_{20}}{\rho_0 \Omega} \quad (1.A.24)$$

で定義する現象論的な摩擦係数である。式 (1.A.23) を式 (1.A.14) に代入して

$$\frac{\partial \delta c_2}{\partial t} = D^{(r)} \nabla^2 \delta c_2 \quad (1.A.25)$$

が得られる。ただし、 $D^{(r)}$ は

$$D^{(r)} \equiv \frac{c_{10} V_1}{\zeta} \left(\frac{\partial\pi}{\partial c_2}\right)_{T,p} \quad (1.A.26)$$

で定義する溶媒固定の座標系における相対的な相互拡散係数である。

式 (1.A.25) の δc_2 は場所 \mathbf{r} と時間 t の函数 $\delta c_2(\mathbf{r}, t)$ である。式 (1.A.25) の両辺を \mathbf{r} について Fourier 変換し、次に t について Fourier 変換すると次式が得られる。

$$(D^{(r)} q^2 + i\omega) \delta c_2(q, \omega) = \delta c_2(q, 0) \quad (1.A.27)$$

ここで、

$$\delta c_2(q, \omega) = \int_0^\infty \delta c_2(q, t) e^{i\omega t} dt \quad (1.A.28)$$



図 1.20 Adolf Eugen Fick (1829 年 8 月 3 日 ~ 1901 年 8 月 21 日)

である。式 (1.A.27) から、

$$S(q, \omega) \equiv \frac{\langle \delta c_2(q, \omega) \delta c_2^*(q, 0) \rangle}{\langle \delta c_2(q, 0) \delta c_2^*(q, 0) \rangle} \quad (1.A.29)$$

で定義する動的構造因子 $S(q, \omega)$ が求まる。

$$S(q, \omega) = \frac{1}{D^{(r)} q^2 + i\omega} \quad (1.A.30)$$

ただし、 $S(q, \omega)$ は $S(q, t)$ の Fourier 変換

$$S(q, \omega) = \int_0^\infty S(q, t) e^{-i\omega t} dt \quad (1.A.31)$$

である。したがって、式 (1.A.30) の逆 Fourier 変換から、動的構造因子 $S(q, t)$ を

$$S(q, t) = e^{-D^{(r)} q^2 t} \quad (1.A.32)$$

と得ることができる。

動的散乱測定では、空間に固定した散乱中心 (体積) からの散乱光を観測する。^{25, 26} 系の動的性質として関連するのは溶媒に相対的な流速 $j_i^{(r)}$ ではなく、空間に固定した実験室座標系に関する絶対的な流速 j_i である。

したがって、 $\mathbf{j}_i^{(r)}$ から \mathbf{j}_i を導く必要がある。成分 i の部分分子体積を V_i とすると、成分 i の流れによる体積の流れは $\mathbf{j}_i V_i$ であり、拡散においては全体積の流れ \mathbf{j}_v は 0 で

$$\mathbf{j}_v = \sum_i \mathbf{j}_i V_i = 0 \quad (1.A.33)$$

である。したがって、溶媒の流れ \mathbf{j}_s は

$$\mathbf{j}_s = -\frac{1}{V_s} \sum_i V_i \mathbf{j}_i = -c_s \sum_i \frac{\phi_i}{\phi_s c_i} \mathbf{j}_i \quad (1.A.34)$$

と解ける。ここで、 ϕ_i は成分 i の体積分率 ($\equiv c_i V_i$) である。

2 成分系に対しては

$$\mathbf{j}_1 = -\frac{c_1 \phi_2}{c_2 \phi_1} \mathbf{j}_2 \quad (1.A.35)$$

である。ただし、溶媒成分を 1、溶質成分を 2 とする。この式と式 (1.A.13) より

$$\mathbf{j}_2^{(r)} = \left(1 + \frac{\phi_2}{\phi_1}\right) \mathbf{j}_2 \quad (1.A.36)$$

である。 $\phi_1 + \phi_2 = 1$ であるから (式 (1.A.26) を (1.A.23) に代入した式に倣って)、

$$\mathbf{j}_2 = \phi_1 \mathbf{j}_2^{(r)} = -\phi_1 D^{(r)} \nabla c_2 = -D \nabla c_2 \quad (1.A.37)$$

となる。ここで、 D が実験室座標系における相互拡散係数である。したがって、式 (1.A.26) より

$$D = \phi_1 D^{(r)} = \frac{(c_{10} V_1)^2}{\zeta} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c_2} \right)_{T,p} \quad (1.A.38)$$

となることが解る。数濃度 c_2 は質量濃度 c と $c_2 = N_A c / M$ (M は成分 2 の分子量、 N_A はアボガドロ定数) の関係があるので、この式は質量濃度 c を用いて

$$D = \frac{\phi_1^2 M}{N_A \zeta} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right)_{T,p} = \frac{(1 - v c)^2 M}{N_A \zeta} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right)_{T,p} \quad (1.A.39)$$

と書くことができる。 v は溶質成分の部分比容である。また、式 (1.A.32) は

$$S(q, t) = e^{-D q^2 t} \quad (1.A.40)$$

となる。

1.B 相互拡散、自己拡散、トレーサー拡散について

ここでは、相互拡散係数、自己拡散係数、トレーサー拡散係数の区別について記しておく。

[基本的関係]

温度 T と圧力 p が一定の成分 1 と 2 から成る 2 成分系を考える。成分 i の部分比容 v_1 は溶液の組成には依らないものとする。このとき、成分の混合による体積の変化は生じない。

いま、 x 方向の 1 次元拡散を考えることにする。空間に固定した x 軸上のある点での x 軸に垂直な面を S_f とし、その面上における成分 i の平均速度を u_i 、質量濃度を c_i とする。面 S_f についての成分 i の質量流束 j_i は

$$j_i \equiv c_i u_i \quad (1.B.1)$$

で定義される。平均速度 u^m と u^v を

$$u^m \equiv \frac{c_1 u_1 + c_2 u_2}{c_1 + c_2} \quad (1.B.2)$$

$$u^v \equiv \frac{v_1 c_1 u_1 + v_2 c_2 u_2}{v_1 c_1 + v_2 c_2} \quad (1.B.3)$$

で定義すると、これらはそれぞれ面 S_f における局所質量中心および局所体積中心の速度である。これらの速度で動く x 軸に垂直な面をそれぞれ S_m 、 S_v とする。面 S_m と S_v についての成分 i の質量流束をそれぞれ j_i^m 、 j_i^v とすると

$$j_i^m = c_i (u_i - u^m) = j_i - c_i u^m \quad (1.B.4)$$

$$j_i^v = c_i (u_i - u^v) = j_i - c_i u^v \quad (1.B.5)$$

である。これらの式から

$$j_1^m + j_2^m = 0 \quad (1.B.6)$$

$$v_1 j_1^v + v_2 j_2^v = 0 \quad (1.B.7)$$

となる。したがって、2 つの成分の j_i^m あるいは j_i^v は互いに独立ではない。

[相互拡散係数]

非平衡熱力学によると、²⁷ 成分 i の流束 j_i^m は

$$j_i^m = -K_i c_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_{T,p} \quad (1.B.8)$$

と表される。ここで、 μ_i は成分 i の化学ポテンシャル、 K_i は現象論的係数でいずれも温度、圧力、溶液組成の函数である。この式を

$$j_i^m = -K_i c_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right)_{T,p} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{t,p} \quad (1.B.9)$$

と書き換えて、

$$D_1^m \equiv K_1 c_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T,p} \quad (1.B.10)$$

$$D_2^m \equiv K_2 c_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right)_{T,p} \quad (1.B.11)$$

で、 D_i^m を定義すると、 j_1^m と j_2^m は

$$j_1^m = -D_1^m \left(\frac{\partial c_1}{\partial x} \right)_{T,p} \quad (1.B.12)$$

$$j_2^m = -D_2^m \left(\frac{\partial c_2}{\partial x} \right)_{T,p} \quad (1.B.13)$$

と表すことができる。この D_i^m を質量固定拡散係数と云う。
式 (1.B.6) より

$$D_1^m \left(\frac{\partial c_1}{\partial x} \right)_{T,p} + D_2^m \left(\frac{\partial c_2}{\partial x} \right)_{T,p} = 0 \quad (1.B.14)$$

が成り立つ。 v_i が溶液組成に依存しないという先の仮定と

$$c_1 v_1 + c_2 v_2 = 1 \quad (1.B.15)$$

の関係を用いると

$$v_1 \left(\frac{\partial c_1}{\partial x} \right)_{T,p} + v_2 \left(\frac{\partial c_2}{\partial x} \right)_{T,p} = 0 \quad (1.B.16)$$

が導かれる。したがって、式 (1.B.14) より

$$v_2 D_1^m = v_1 D_2^m \quad (1.B.17)$$

となる。この式は両成分の質量固定拡散係数が独立ではないことを示す。

式 (1.B.4) と (1.B.5) より

$$j_1^m - j_1^v = c_1(u^v - u^m) \quad (1.B.18)$$

が得られる。式 (1.B.2) と (1.B.3) および式 (1.B.15) より

$$\begin{aligned} u^v - u^m &= v_1 c_1 u_1 + v_2 c_1 u_2 - \frac{c_1 u_1 + c_1 u_2}{c_1 + c_2} \\ &= \frac{(v_1 - v_2) c_1 c_2 (u_1 - u_2)}{c_1 + c_2} \end{aligned} \quad (1.B.19)$$

となる。式 (1.B.5) より

$$u_1 - u_2 = \frac{j_1^v}{c_1} - \frac{j_2^v}{c_2} \quad (1.B.20)$$

となるが、式 (1.B.7) を用いるとこの式は

$$u_1 - u_2 = \frac{J_1^v}{c_1 c_2 v_2} \quad (1.B.21)$$

と書ける。したがって、式 (1.B.19) は

$$u^v - u^m = \frac{(v_1 - v_2) j_1^v}{v_2 (c_1 + c_2)} \quad (1.B.22)$$

と書ける。この式を式 (1.B.18) に代入すると

$$j_1^m = \frac{j_1^v}{v_2 (c_1 + c_2)} \quad (1.B.23)$$

が得られる。

同様にして

$$j_2^m = \frac{j_2^v}{v_1 (c_1 + c_2)} \quad (1.B.24)$$

を得ることができる。

式 (1.B.23) を式 (1.B.12) に、式 (1.B.24) を式 (1.B.13) に代入すると

$$j_1^v = -D_1^v \left(\frac{\partial c_1}{\partial x} \right)_{T,p} \quad (1.B.25)$$

$$j_2^v = -D_2^v \left(\frac{\partial c_2}{\partial x} \right)_{T,p} \quad (1.B.26)$$

を得ることができる。ただし、

$$D_1^v \equiv D_1^m v_2 (c_1 + c_2) \quad D_2^v \equiv D_2^m v_1 (c_1 + c_2) \quad (1.B.27)$$

である。このように定義される D_i^v を成分 i の体積固定拡散係数と云う。これらの定義式は、式 (1.B.17) を用いると

$$D_1^v = D_2^v \equiv D^v \quad (1.B.28)$$

を与える。すなわち、両成分の体積固定拡散係数は等しい。ここで定義する D^v が相互拡散係数と呼ばれる。

定温、定圧下の 2 成分系に対して、Gibbs-Duhem の関係は

$$\frac{c_1}{M_1} d\mu_1 + \frac{c_2}{M_2} d\mu_2 = 0 \quad (1.B.29)$$

を与える。ここで、 M_i は成分 i の分子量である。式 (1.B.15) より、 $dc_1 = -(v_2/v_1)dc_2$ であるから、この式は

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right)_{T,p} = \frac{c_1 M_2 v_2}{c_2 M_1 v_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T,p} \quad (1.B.30)$$

を与える。この式を式 (1.B.11) に代入して

$$D_2^m = \frac{c_1 M_2 v_2}{M_1 v_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T,p} \quad (1.B.31)$$

を得ることができる。この式と式 (1.B.10) より

$$\frac{D_2^m}{D_1^m} = \frac{M_2 v_2}{M_1 v_1} \frac{K_2}{K_1} \quad (1.B.32)$$

が得られる。この式と式 (1.B.17) から、 K_1 と K_2 の間に

$$M_2 K_2 = M_1 K_1 \quad (1.B.33)$$

の関係があることが解る。

式 (1.B.10) と (1.B.27) および式 (1.B.28) から

$$D^v = K_1 c_1 v_2 (c_1 + c_2) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T,p} \quad (1.B.34)$$

を得ることができる。これが非平衡熱力学と与える相互拡散係数の内容である。 K_1 (あるいは K_2) の中身については熱力学は何も教えない。

成分 i についての物質保存則 (連続の式) を用いると、相互拡散係数 D が濃度に依存するとして、

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D^v \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \right]_{T,p} \quad (1.B.35)$$

が得られる。これがよく知られた Fick の拡散方程式である。濃度勾配法、吸着法などの古典的方法、動的光散乱法などによる相互拡散係数の測定原理はこの式の解を基礎にしている。

[自己拡散係数]

巨視的には均一な溶液中においても、各成分の分子は熱エネルギーによってランダムな運動をしている。成分 i の分子 ik の重心が初め点 P にあり、ランダムな運動により時間 t 後に点 Q に至ったとし、P と Q の距離を r_{ik} で表す。成分 i の全ての分子についての r_{ik}^2 の平均を $\langle r_i^2 \rangle$ と書くと、

$$\langle r_i^2 \rangle = \frac{1}{N_i} \sum_{k=1}^{N_i} r_{ik}^2 \quad (1.B.36)$$

である。ただし、 N_i は成分 i の分子の数である。 $\langle r_i^2 \rangle$ は時間 t の関数であるが、 $t \rightarrow \infty$ の極限で $\langle r_i^2 \rangle / t$ は一定値に収斂する。この極限值は拡散係数と同じ次元を持っている。ランダムな運動は 3 次元的に起こるので、この極限値の 1/6 を自己拡散係数と呼ぶ。これを D_i^* で表すと

$$D_i^* \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r_i^2 \rangle}{6t} \quad (1.B.37)$$

である。このように自己拡散係数は理論的に定義される量で、実験的に測定できる量ではない。

[相互拡散係数とトレーサー拡散係数]

トレーサー拡散係数の物理的内容を知るには多成分系における分子の運動に関する統計力学的考察を要する。また、相互拡散係数とトレーサー拡散係数の関係を調べるには、式 (1.B.34) の K_1 の物理的内容を知らねばならない。多成分系における分子運動を扱った理論の 1 つに Bearman の理論²⁸ がある。

外力が働いていない場合、ある成分の分子 i が受ける力は熱力学的な推進力 $-(1/N_A)(\partial\mu_i/\partial x)_{T,p}$ および他の成分の分子との摩擦による抵抗力 F_i である。慣性力を無視すると、分子 i の運動方程式は

$$-\frac{1}{N_A}\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial x}\right)_{T,p} - F_i = 0 \quad (1.B.38)$$

と書ける。 F_i は接触する 2 つの分子の速度の差に比例する。成分 i の分子 1 個が成分 j の分子に接触する確率は成分 j の分子数濃度 $N_A c_j / M_j$ に比例する。したがって、 F_i は

$$F_i = N_A \sum_{j=1}^N \frac{\zeta_{ij} c_j (u_i - u_j)}{M_j} \quad (1.B.39)$$

と表される。ここで、 N は成分の数である。したがって、式 (1.B.38) より

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial x}\right)_{T,p} = -N_A^2 \sum_{j=1}^N \frac{\zeta_{ij} c_j (u_i - u_j)}{M_j} \quad (1.B.40)$$

が得られる。比例係数 ζ_{ij} を分子 $i-j$ 間の摩擦係数と呼ぶ。 $\zeta_{ij} = \zeta_{ji}$ である。2 成分系の場合、この式は

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x}\right)_{T,p} = -\frac{N_A^2}{M_2} \zeta_{12} c_2 (u_1 - u_2) \quad (1.B.41)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x}\right)_{T,p} = -\frac{N_A^2}{M_1} \zeta_{12} c_1 (u_2 - u_1) \quad (1.B.42)$$

となる。これらの式が Gibbs-Duhem の関係を満たすことは容易に示すことができる。これは理論が満足しなければならない点である。式 (1.B.20) を用いると、式 (1.B.41) と (1.B.42) は

$$j_1^v = -\frac{M_2 c_1 v_2}{N_A^2 \zeta_{12}} \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial c_1}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial c_1}{\partial x}\right)_{T,p} \quad (1.B.43)$$

$$j_2^v = -\frac{M_1 c_2 v_1}{N_A^2 \zeta_{12}} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right)_{T,p} \left(\frac{\partial c_2}{\partial x} \right)_{T,p} \quad (1.B.44)$$

と書き換えられる。これらの式をそれぞれ式 (1.B.25)、(1.B.26) と比較すると

$$D_1^v = \frac{M_2 c_1 v_2}{N_A^2 \zeta_{12}} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T,p} \quad (1.B.45)$$

$$D_2^v = \frac{M_1 c_2 v_1}{N_A^2 \zeta_{12}} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right)_{T,p} \quad (1.B.46)$$

を得ることができる。これらの式は非平衡熱力学の要請、式 (1.B.28) を満たす。これも理論が妥当であることを示している。式 (1.B.45) と式 (1.B.34) の比較から

$$K_1 = \frac{M_2}{(c_1 + c_2) N_A^2 \zeta_{12}} \quad (1.B.47)$$

が得られる。これが Bearman 理論による K_1 の物理的内容である。 K_1 は分子 1 と 2 の摩擦係数に逆比例する量であることが解る。

トレーサー法では、静止した多成分系におけるある成分の分子の拡散係数を求めたいとき、その成分にラベルした同一成分を微量加えてその熱運動を種々の手段で追及する。この方法には、放射性同位元素置換 (放射能測定)、重原子置換 (赤外吸収法)、スピンラベル (磁場勾配核磁気共鳴法)、蛍光分子付加 (強制 Rayleigh 散乱法) などがある。

いま、静止した 2 成分溶液中の成分 1 の拡散係数を求めたいとする。この場合、溶液はラベルしない成分 1、2 とラベルした微量成分 1 から成る 3 成分系と見なさなければならない。ラベルした微量成分を成分 3 とすると、式 (1.B.39) より

$$F_3 = N_A \left[\frac{c_1}{M_1} \zeta_{31} (u_3 - u_1) + \frac{c_2}{M_2} \zeta_{32} (u_3 - u_2) \right] \quad (1.B.48)$$

が得られる。ここで、事実上 $\zeta_{31} = \zeta_{11}$ 、 $\zeta_{32} = \zeta_{12}$ であり、 $u_1 = 0$ 、 $u_2 = 0$ である。したがって、式 (1.B.40) より

$$\left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x} \right)_{T,p} = -N_A^2 \left(\frac{c_1}{M_1} \zeta_{11} + \frac{c_2}{M_2} \zeta_{12} \right) \frac{j_3}{c_3} \quad (1.B.49)$$

となる。ここで、 j_3 は成分 3 の流束で、 $j_3 \equiv c_3 u_3$ である。式 (1.B.25) と (1.B.26) に倣って

$$j_3 = -D_3 \left(\frac{\partial c_3}{\partial x} \right)_{T,p} \quad (1.B.50)$$

と表し、拡散係数 D_3 を定義する。この式と式 (1.B.49) より

$$D_3 = \frac{1}{N_A^2 [\zeta_{11}(c_1/M_1) + \zeta_{12}(c_2/M_2)]} \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial \ln c_3} \right)_{T,p} \quad (1.B.51)$$

が得られる。成分 3 の濃度は低いので、 $\mu_3 = \mu_3^\circ + RT \ln c_3$ と書ける。したがって、 D_3 は

$$D_3 = \frac{RT}{N_A^2 [\zeta_{11}(c_1/M_1) + \zeta_{12}(c_2/M_2)]} \quad (1.B.52)$$

と表される。

式 (1.B.50) がトレーサー法の基礎である。したがって、この方法で求められる拡散係数は式 (1.B.52) で表される D_3 になる。この拡散係数をトレーサー拡散係数と呼び、 D_i^{tr} で表す。纏めると

$$D_1^{\text{tr}} = \frac{RT}{N_A^2 [\zeta_{11}(c_1/M_1) + \zeta_{12}(c_2/M_2)]} \quad (1.B.53)$$

$$D_2^{\text{tr}} = \frac{RT}{N_A^2 [\zeta_{12}(c_1/M_1) + \zeta_{22}(c_2/M_2)]} \quad (1.B.54)$$

となる。この D_i^{tr} を自己拡散係数 D_i^* と同一視することはできない。先に述べたように、 D_i^* は決定する手段のない量である。

Bearman 理論によると、相互拡散係数 D^v とトレーサー拡散係数 D_i^{tr} の違いは、 D^v が摩擦係数 ζ_{12} のみに依存するのに対して D_i^{tr} が ζ_{12} だけでなく、 ζ_{ii} にも依っていることである。これは、Brown 運動するラベルされた分子が成分 1 と 2 の双方の分子と摩擦しあうことによっている。これらの摩擦係数のうち ζ_{12} は相互拡散係数の測定から求められるが、 ζ_{ii} を決定する手段は未だ開発されていない。

式 (1.B.45) と (1.B.53) より

$$\frac{D^v}{D_1^{\text{tr}}} = \frac{v_2}{RT} \left(\frac{\zeta_{11} M_2}{\zeta_{12} M_1} c_1 + c_2 \right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln c_1} \right)_{T,p} \quad (1.B.55)$$

が得られる。熱力学因子 Z_i を

$$Z_i \equiv \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \ln \phi_i} \right)_{T,p} \quad (1.B.56)$$

で定義し、

$$\frac{D^v}{D_i^{\text{tr}}} = \beta_i Z_i \quad (1.B.57)$$

と表すことにする。ここで、 ϕ_i は成分 i の体積分率で、 $\phi_i = v_i c_i$ である。式 (1.B.55) から

$$\beta_1 = 1 + \left(\frac{M_2 v_2}{M_1 v_1} \frac{\zeta_{11}}{\zeta_{12}} - 1 \right) \phi_1 \quad (1.B.58)$$

が求められる。同様にして、

$$\beta_2 = 1 + \left(\frac{M_1 v_1}{M_2 v_2} \frac{\zeta_{22}}{\zeta_{12}} - 1 \right) \phi_2 \quad (1.B.59)$$

となる。これらの式から $\phi_i = 0$ で、 $\beta_i = 1$ であることが解る。また、 $\phi_i \rightarrow 0$ で、 $Z_i \rightarrow 1$ である。したがって、 $\phi_1 \rightarrow 0$ では $D^v = D_1^{\text{tr}}$ であり、 $\phi_2 \rightarrow 0$ すなわち $\phi_1 \rightarrow 1$ では $D^v = D_2^{\text{tr}}$ である。すなわち、対象としている成分の無限希釈状態ではその成分のトレーサー拡散係数と相互拡散係数は一致する。これはよく知られている関係である。

1.C 実験精度について

高分子稀薄溶液の実験において、測定精度については測定の種類に応じて種々注意すべき点があるが、共通しているのは溶液の調製である。特に濃度決定には細心の注意が要る。

いま、濃度として3桁の数値が欲しいとする。使用する天秤で0.01 mgまで量ることができるとすると、試料は最低でも20 mgを秤取る(たとえ不必要でも)。そうすると試料の重量として4桁の数値が得られる。4桁目、すなわち0.01 mgの桁の数値には1-2程度の誤差が伴うので、確かな値として3桁の数値を得ることができる。

具体的な溶液調製手順は以下のとおりである; まず乾燥した(活栓付き)三角フラスコを天秤内にしばらく放置して天秤内の雰囲気にも馴染ませる。次に天秤の0点調整、空の三角フラスコの秤量、天秤の0点に移動の無いことを確認という順に天秤操作を行う。少し時間をおいて、この操作を最低でも3回繰り返し、三角フラスコの重量に経時変化が無いことを確認する。つまり空の三角フラスコの恒量をだす。続いて十分乾燥させた適量の試料を三角フラスコに入れ、上の操作を繰り返す。次に所定量の溶媒を三角フラスコに入れて、再度上の操作を行って溶液の重量を求めるがこの場合はそれほどの注意は必要でない。溶媒は少なくとも数グラムを加えるのが普通で、十分な桁数の数値が得られるからである。

(筆者が所属していた大阪大学理学部の藤田研究室では、新人が入って来て初めて実験をする時、一つの溶液を調製するのに朝から夕方までほぼ1日を費やしていた。日時が経ち、熟練してきて1ヶ月ほど経つと1時間ほどでできるようになったものである。)

固有粘度は比較的簡単な原理に基いて安価な器具で測定できる物理量であるに拘わらず、得られる情報は多い。ただし、精度良い測定は意外に難しい。毛細管粘度計を使用する場合、粘度計を浸す恒温槽中の温度の均一性と制御に留意するのは当然として、熱媒の攪拌による振動を防ぎ、粘度計の鉛直性を確保せねばならない。鉛直性を保つには粘度計を堅固な金属枠に固定し、その金属枠を恒温槽上部に設置した金属枠の定位置に置くようにするとよい。(この方法はThomas G Foxの工夫ということのようである。) カーネギー・メロン大学のGuy C. Berryの研究室では、厚いガ

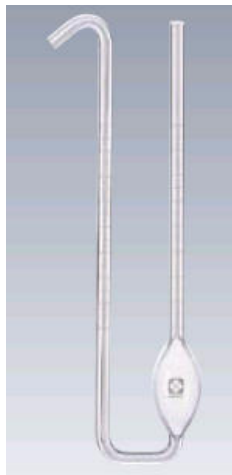


図 1.21 リブキン-デビソン型密度計

ラスの円筒形恒温槽の上を厚さ 1-1.5 cm ほどのステンレス製円盤で蓋をしていた。その円盤には丁度粘度計が入る穴があり、穴の周囲 3 箇所円錐状の窪みが作ってあった。粘度計は金属枠に固定され、その枠の上部には恒温槽の蓋と同じ金属の円盤が固定されていた。円盤の 3 箇所に円錐状の突起があって、粘度計を恒温槽に設置すると 3 箇所の突起の先端と蓋の窪みの底がぴったりと合うようになっていた。またその時、恒温槽の蓋と粘度計上部の円盤との隙間は 1 mm 以下であった。このようにして恒温槽内の温度の均一性ならびに制御と粘度計の鉛直性が容易に確保できるよう工夫がしてあった。

流下時間が 0.1 秒まで計れるとすると、溶媒と溶液の流下時間の差として少なくとも 20 秒を残す必要がある。このようにしてやっと 3 桁の数値を得ることができる。

溶液の質量濃度の計算や溶質の部分体積の評価には、溶液の密度測定が不可欠である。この測定に使用できる最も簡単な器具はリブキン-デビソン型ピクノメータである。その使用の前に、所定の温度における密度が分っている液体（通常は純水）を密度計に入れて、両方の管の目盛のできるだけ広い範囲に亘って、目盛の和に対する密度計の容量の検量線を予め

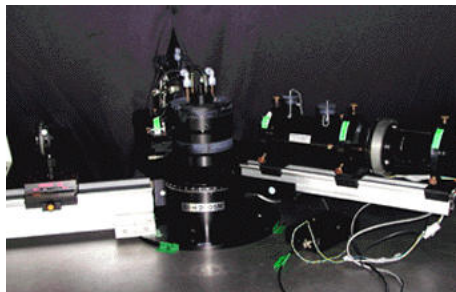


図 1.22 光散乱光度計の中心部: 左側アーム上が入射光学系 (その左後方にレーザー光源); 中央上部が恒温槽 (その中心に円筒形光散乱セル); 中央下部はゴニオメータ; 右側アーム上が受光光学系、このアームがセル中心軸の回りに回転して散乱面をなす。受光光学系の中心線と入射光方向との為す角が散乱角である。

作っておく。このとき、検量線は望む桁数で体積の値が読み取れる必要がある。この密度計では、液溜の体積を大きくすることによって得られる密度の数値の桁数を多くすることができる。

通常の静的光散乱測定は、Rayleigh 比が分かっているベンゼンやトルエンなどの散乱光強度を基準とする相対測定である。この基準値には最も信頼できる値を用いねばならないことは言うまでもない。散乱光強度の測定では、装置の時間変動を補償するために、試料についての測定の前後に標準物質 (標準ガラス散乱体、純ベンゼン、あるいは純トルエン) の測定を行って装置の補正を行うのがよい。動的光散乱における光子相関 (散乱光強度時間相関) の測定では、統計誤差を抑えるために少なくとも 10^8 個の光子数が検出されるまで測定を継続することが望ましい。

以上に述べたことから、測定の精度を 1 桁上げようとする、単一の測定ではそれほどではないかも知れないがそれに関連する色々な点に配慮が必要となり、中々大変であることが理解されよう。実験に当っては、世界中の何処でもまた何時でも再現できる標準値を得よう、いわばグローバルスタンダードになる数値を得るべく心掛けたいものである。

参考文献

1. 榮永義之、「光散乱講義ノート」、電子版、2009.
<http://www.molsci.polym.kyoto-u.ac.jp/archive.html>
2. 倉田道夫、「高分子溶液」 in 「高分子の物理」日本物理学会編、朝倉書店、昭和 38 年.
3. 倉田道夫、「高分子工業化学 III」、朝倉書店、1975.
4. H. Benoit and P. Doty, *J. Phys. Chem.*, **57**, 958 (1953).
5. L. Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.*, **A90**, 219 (1914).
6. P. Doty and R. F. Steiner, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1211 (1950).
7. N. Saito and Y. Ikeda, *J. Phys. Soc. Japan*, **6**, 305 (1951).
8. G. Fournet, *Bull. Soc. Franc. Mineral. et Crist.*, **74**, 39 (1951).
9. O. Kratky and G. Porod, *J. Colloid Sci.*, **4**, 35 (1949).
10. T. Neugebauer, *Ann. Physik*, **42**, 509 (1943).
11. A. Guinier, *Ann. Physik*, **12**, 161 (1939).
12. L. C. Roess and C. G. Shull, *J. Appl. Phys.*, **8**, 308 (1947).
13. P. Debye, “*Collected Works*”, Interscience, New York (1954) p.502.
14. H. Yamakawa, “Modern Theory of Polymer Solutions”, Harper & Row, New York, 1971.
15. J. Perrin, *J. de Phys.*, **5**, 498 (1934).
16. H. Yamakawa and M. Fujii, *Macromolecules*, **6**, 407 (1973).
17. H. Yamakawa and T. Yoshizaki, *Macromolecules*, **12**, 32 (1979).
18. T. Norisuye, M. Motowoka, and H. Fujita, *Macromolecules*, **12**, 320 (1979).

19. A. Einstein, *Ann. Physik*, **19**, 289 (1906).
20. W. Kuhn and H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta.*, **28**, 97 (1945).
21. R. Simha, *J. Phys. Chem.*, **44**, 25 (1940).
22. T. Yoshizaki, I. Nitta, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **21**, 165 (1988).
23. 榮永義之、「高分子流変学」、電子版、2009.
<http://www.molsci.polym.kyoto-u.ac.jp/archive.html>
24. 栄永義之、宮木義行、藤田博、日本レオロジー学会誌、**5**, 188 (1977).
25. B. Berne and R. Pecora, “*Dynamic Light Scattering*,” John Wiley, New York, 1976.
26. P. Štěpánek, W. Brown, and S. Hvidt, *Macromolecules*, **29**, 8888 (1996).
27. 藤田博、小畠陽之助訳 「非平衡の熱力学」D. D. Fitts 著、東京化学同人、1968.
28. R. J. Bearman, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1961 (1961).

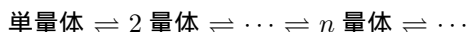
2章 ミセル形成

1 分子中に親水基と疎水基の両方を持っている両親媒性分子は水中でミセルを形成する。なお、そのような分子が有機媒体中で形成するミセルを逆ミセルと云う。ミセルが形成されるのは両親媒性分子間の Van der Waals 力、疎水性相互作用、水素結合などに由来するもので、そのような相互作用は共有結合などに比べて弱い力である。したがってミセルは柔らかく流動的である。

両親媒性分子の典型的なものは界面活性剤分子であり、そのうち親水基がイオンであるものはイオン性界面活性剤、その他のものは非イオン性界面活性剤と云われる。後者の典型的なものにポリオキシエチレンアルキルエーテル $\text{H}(\text{CH}_2)_i(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_j\text{OH}$ がある。それは C_iE_j と略称される。この分子の場合、疎水基はアルキル鎖でその中の炭素数あるいはメチレン基数が i であり、親水基はオキシエチレン鎖でその中のオキシエチレン基数が j である。 C_iE_j は高分子状ミセルを形成することが知られている。それらはまた、紐状ミセルあるいはミミズ鎖状ミセルとも呼ばれる。極低温透過電子顕微鏡 (Cryo-TEM) による綺麗な写真が報告されている。¹

2.1 ミセル溶液の熱力学

両親媒性分子は水中で、単量体のままか、あるいは2量体、2量体、…、 n 量体、…といった会合体を形成し、それらの間には平衡関係が存在する。



これを多重平衡と云う。

ミセルと見なせる最小の会合数を n_0 とし、それより小さい会合体に含まれる両親媒性分子は全て単量体として扱うことにする。溶媒 (水) 分子

の数を N_0 、単量体の数を N_1 、 n 量体 (ミセル) の数を N_n とすると、混合の Gibbs 自由エネルギー変化 dG は

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_0 dN_0 + \mu_1 dN_1 + \sum_{n \geq n_0} \mu_n dN_n \quad (2.1)$$

と書ける。ここで、 S は系のエントロピー、 V は系の体積、 μ_0 は溶媒分子の化学ポテンシャル、 μ_1 は単量体の化学ポテンシャルである。 μ_n はミセル (n 量体) の化学ポテンシャルで、

$$\mu_n = \left(\frac{\partial G}{\partial N_n} \right)_{T,p,N_0,N_1,N_{m \neq n}} \quad (2.2)$$

である。

一方、 n 量体 (ミセル) に含まれている界面活性剤分子の数を \hat{N}_n とすると

$$\hat{N}_n = nN_n \quad (2.3)$$

であり、 dG は

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_0 dN_0 + \mu_1 dN_1 + \sum_{n \geq n_0} \hat{\mu}_n d\hat{N}_n \quad (2.4)$$

と表される。 $\hat{\mu}_n$ は n 量体ミセルに含まれる界面活性剤分子の化学ポテンシャルで、

$$\hat{\mu}_n = \left(\frac{\partial G}{\partial \hat{N}_n} \right)_{T,p,N_0,N_1,\hat{N}_{m \neq n}} \quad (2.5)$$

で、

$$\hat{\mu}_n = \frac{\mu_n}{n} \quad (2.6)$$

である。

いま、温度 T を一定、圧力 p を一定、溶媒分子数 N_0 を一定、界面活性剤分子数 $N_1 + \sum_{n \geq n_0} \hat{N}_n$ を一定とする。ミセルを相と考えると、単量体とサイズの異なる種々のミセルとの間の多重平衡から、 $dN_1 = - \sum_{n \geq n_0} d\hat{N}_n$ を用いて、

$$dG = \sum_{n \geq n_0} (\hat{\mu}_n - \mu_1) d\hat{N}_n = 0 \quad (2.7)$$

となる。いかなる変化 $d\hat{N}_n$ に対してもこの式が成り立つには

$$\hat{\mu}_n - \mu_1 = 0 \quad n \geq n_0 \quad (2.8)$$

でなければならない。当然ながら、これはよく見られる相平衡条件式である。式 (2.6) を用いるとこの式は

$$\mu_n - n\mu_1 = 0 \quad (2.9)$$

と書き換えられる。

単量体のモル分率を X_1 、 n 量体ミセルに含まれる界面活性剤分子のモル分率を \hat{X}_n とすると、全界面活性剤分子のモル分率 C は

$$C = X_1 + \sum_{n \geq n_0} \hat{X}_n \quad (2.10)$$

である。ミセル溶液を理想溶液とすると、 n 量体ミセルの化学ポテンシャル μ_n は、 n 量体ミセルのモル分率 X_n を用いて

$$\mu_n = \mu_n^0 + k_B T \ln X_n \quad (2.11)$$

と表される。ただし、 μ_n^0 は n 量体ミセルの基準化学ポテンシャル (基準自由エネルギー) である。また、 $X_n = \langle n \rangle \hat{X}_n / n$ であるので、この式は式 (2.6) により

$$\hat{\mu}_n = \hat{\mu}_n^0 + \frac{k_B T}{n} \ln \left(\frac{\langle n \rangle \hat{X}_n}{n} \right) \quad (2.12)$$

となる。ただし、 $\langle n \rangle \equiv \sum_{n \geq n_0} n N_n / \sum_{n \geq n_0} N_n$ 、 $\hat{\mu}_n^0$ は $\hat{\mu}_n^0 = \mu_n^0 / n$ で、 n 量体ミセル中の界面活性剤 1 分子の基準自由エネルギーである。

平衡条件式 (2.8) より

$$\mu_1^0 + k_B T \ln X_1 = \hat{\mu}_n^0 + \frac{k_B T}{n} \ln \left(\frac{\langle n \rangle \hat{X}_n}{n} \right) \quad (2.13)$$

が得られる。この式を変形すると

$$\hat{X}_n = \frac{n}{\langle n \rangle} \left[X_1 \exp \left(\frac{\mu_1^0 - \hat{\mu}_n^0}{k_B T} \right) \right]^n \quad (2.14)$$

となる。

.....

この式はまた、質量作用の法則を用いても導くことができる。² 単量体の n 量体ミセルへの会合速度を v_1 、 n 量体ミセルの単量体への解離速度を v_n とすると

$$v_1 = k_1 X_1^n, \quad v_n = k_n X_n = k_n \left(\frac{\langle n \rangle \hat{X}_n}{n} \right) \quad (2.15)$$

と書ける。 k_1 と k_n はそれぞれの反応の反応速度係数である。平衡状態においては $v_1 = v_n$ であり、平衡定数 $K = k_1/k_n$ である。 K は

$$K = \exp \left[-\frac{\mu_n^0 - n\mu_1^0}{k_B T} \right] \quad (2.16)$$

で与えられる。これらの式を併せると式 (2.14) が得られる。

.....

2.2 臨界ミセル濃度

式 (2.14) において、会合数 n は通常大きな数値であるので、

$$X_1 \exp \left(\frac{\mu_1^0 - \hat{\mu}_n^0}{k_B T} \right) < 1$$

のとき、事実上 $\hat{X}_n = 0$ で、ミセルは存在しない。したがって、ミセルが形成されるためには

$$\hat{\mu}_n^0 \leq \mu_1^0 + k_B T \ln X_1 \quad (2.17)$$

が必要条件となる。ここで、モル分率 X_1 は当然 1 より小さく右辺第 2 項は負である。安定なミセルが造られるには、 n の増加に連れて $\hat{\mu}_n^0$ が減少していき、ある値より大きい n で上の式が満足されねばならない。 $\hat{\mu}_n^0$ がそのような n 依存性を示す簡単なモデルがある。²

「線状 (棒状) 会合体」

n 個の界面活性剤分子が一次元的に繋がっているとする。単量体と単量体間の結合エネルギーを $\alpha k_B T$ とする。両端の分子には外に向かったの結合がないので、

$$\mu_n^0 = n\hat{\mu}_n^0 = -(n-1)\alpha k_B T \quad (2.18)$$

である。したがって、

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_n^0 &= -\alpha k_B T + \frac{\alpha k_B T}{n} \\ &= \hat{\mu}_\infty^0 + \frac{\alpha k_B T}{n} \end{aligned} \quad (2.19)$$

となる。ここで、 $\hat{\mu}_\infty^0$ は $n = \infty$ すなわちバルク状態での 1 分子当りの結合エネルギーで、 $\hat{\mu}_n^0$ は n が大きくなるに連れてその値に向かって減少する。

「円盤状会合体」

円盤の半径を R 、界面活性剤分子の有効最大断面積を S 、分子の有効半径を r とすると、

$$n = \frac{\pi R^2}{S} = \left(\frac{R}{r}\right)^2$$

である。また、周縁部の分子数は $2\pi R$ に比例する。周縁部の単位長当りの界面自由エネルギーを γ とすると、

$$\mu_n^0 = n\hat{\mu}_n^0 = n\hat{\mu}_\infty^0 + 2\pi R\gamma$$

である。したがって、

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_n^0 &= \hat{\mu}_\infty^0 + \frac{2\pi r\gamma}{n^{1/2}} \\ &= \hat{\mu}_\infty^0 + \frac{\alpha k_B T}{n^{1/2}} \end{aligned} \quad (2.20)$$

となる。ただし、 $\alpha = 2\pi r\gamma/k_B T$ である。この場合も $\hat{\mu}_n^0$ は n の増大とともに $\hat{\mu}_\infty^0$ に向かって減少していく。

「球状会合体」

球の半径を R 、界面活性剤分子の有効体積を v 、その有効半径を r とすると、

$$n = \frac{4\pi R^3}{3v} = \left(\frac{R}{r}\right)^3$$

である。表面の分子数は $4\pi R^2$ に比例する。いま、単位表面積当りの界面自由エネルギーを γ とすると、上と同様にして、

$$\begin{aligned}\hat{\mu}_n^0 &= \hat{\mu}_\infty^0 + \frac{4\pi R^2 \gamma}{n} \\ &= \hat{\mu}_\infty^0 + \frac{\alpha k_B T}{n^{1/3}}\end{aligned}\quad (2.21)$$

となる。ただし、 $\alpha = 4\pi r^2 \gamma / k_B T$ である。この場合も $\hat{\mu}_n^0$ は n の増大とともに $\hat{\mu}_\infty^0$ に向かって減少していく。

以上の界面活性剤分子間の相互作用エネルギーは分子 1 個につき

$$\hat{\mu}_n^0 = \hat{\mu}_\infty^0 + \frac{\alpha k_B T}{n^\nu} \quad (2.22)$$

と表すことができる。 ν はミセルの形状の次元による数である。

式 (2.14) を書き直すと

$$X_1 = \left(\frac{\langle n \rangle \hat{X}_n}{n}\right)^{1/n} \exp\left(-\frac{\mu_1^0 - \hat{\mu}_n^0}{k_B T}\right) \quad (2.23)$$

となる。

いま、界面活性剤溶液の濃度が低く、ミセルが存在しない時は式 (2.10) より、 $X_1 = C$ である。 C が増加して、 n 量体ミセルが 1 個だけ形成された時の濃度を臨界ミセル濃度 C_{crit} (CMC) とすると、そのときは $\langle n \rangle \hat{X}_n / n = 1$ であるので

$$\text{CMC} = C_{\text{crit}} = (X_1)_{\text{crit}} = \exp\left(-\frac{\mu_1^0 - \hat{\mu}_n^0}{k_B T}\right) \quad (2.24)$$

となる。

式 (2.22) を用いると CMC は ν によらず

$$\text{CMC} \simeq e^{-\alpha} \quad (2.25)$$

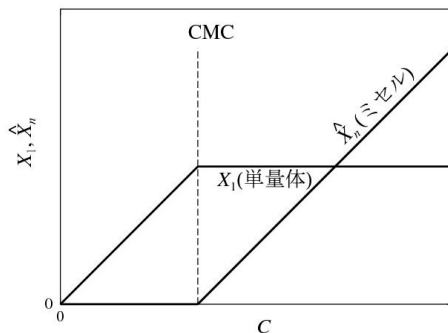


図 2.1 臨界ミセル濃度

となる。²

一方、ミセルが十分形成されている濃度領域では、 $n \gg 1$ のとき、式 (2.23) より、

$$X_1 \simeq \exp\left(-\frac{\mu_1^0 - \hat{\mu}_n^0}{k_B T}\right) \quad (2.26)$$

である。したがって、 X_1 は濃度に依らず一定であり、式 (2.10) より、 \hat{X}_n は C とともに直線的に増大することが分かる。以上のことを模式的に図示すると図 2.1 のようになる。

臨界ミセル濃度 (CMC) を境にして、界面活性剤溶液の界面張力、浸透圧、溶解度、当量電導度、散乱光強度 (濁度) など、様々な物性量は図 2.2 に示すように濃度依存性が極端に変化する。それらのいずれかを利用すると CMC を決定することができる。

参考のため、非イオン性界面活性剤 C_iE_j 分子の臨界ミセル濃度 CMC を次の表に示す。^{3, 4}

このデータから、疎水基であるアルキル鎖が長くなるほど、すなわち疎水性相互作用が強くなるほど CMC は低濃度になり、親水基であるオキシエチレン鎖が長くなるほど、すなわち親水性相互作用が強くなるほど CMC は高濃度になることが分かる。

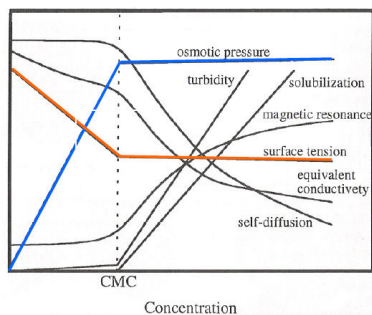


図 2.2 CMC と界面活性剤溶液の諸物性の濃度変化

表 2.1 C_iE_j ミセルの CMC (25°C)

	CMC/ μM		CMC/ μM
C_4E_1	9.80×10^5	$C_{12}E_3$	5.20×10
C_4E_6	7.76×10^5	$C_{12}E_4$	6.40×10
C_6E_3	1.00×10^5	$C_{12}E_5$	6.40×10
C_6E_6	6.85×10^4	$C_{12}E_6$	8.71×10
C_8E_1	4.90×10^3	$C_{12}E_7$	8.20×10
C_8E_3	7.50×10^3	$C_{12}E_8$	1.00×10^2
C_8E_4	8.5×10^3	$C_{12}E_9$	1.00×10^2
C_8E_5	9.2×10^3	$C_{12}E_{12}$	1.40×10^2
C_8E_6	9.91×10^3	$C_{13}E_8$	2.70×10
C_8E_9	1.30×10^4	$C_{14}E_6$	1.00×10
$C_{10}E_3$	6.00×10^2	$C_{14}E_8$	8.99
$C_{10}E_4$	6.81×10^2	$C_{15}E_8$	3.50
$C_{10}E_5$	9.0×10^2	$C_{16}E_6$	1.66
$C_{10}E_6$	8.99×10^2	$C_{16}E_7$	1.70
$C_{10}E_8$	1.00×10^3	$C_{16}E_9$	2.10
$C_{10}E_9$	1.30×10^3	$C_{16}E_{12}$	2.30
$C_{11}E_8$	3.00×10^2	$C_{16}E_{21}$	3.9
$C_{12}E_2$	3.30×10		

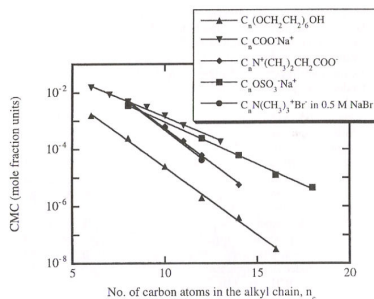


図 2.3 CMC のアルキル鎖長による変化

種々のイオン性および非イオン性界面活性剤水溶液の CMC は疎水基であるアルキル鎖の炭素数の増加により指数函数的に低濃度化する。

2.3 ミセルの成長

式 (2.14) を n 量体ミセルのモル分率 X_n とその基準化学ポテンシャル μ_n^0 を用いて書き直すと

$$X_n = X_1^n \exp\left(\frac{n\mu_1^0 - \mu_n^0}{k_B T}\right) \quad (2.27)$$

となる。したがって、 n 量体ミセルの化学ポテンシャルが定式化されれば、 n 量体のモル分率が計算でき、そこから種々の物理量の計算が可能になる。しかしながら、この式は上述の導出過程から分かるように理想溶液の式に基いたものであり、よくてもその適用は非常に稀薄な溶液に限定される。

先に述べたように、非イオン性界面活性剤分子 C_iE_j はミズ鎖状 (紐状、高分子状) ミセルを形成する。この他にも多くのイオン性界面活性剤も紐状ミセルを作ることが知られている。⁵ また、レシチンなどが作る逆ミセルは紐状の形態をとる。^{5,6} それらのミセルは界面活性剤濃度や周囲条件 (温度など) によって長く成長する。そのようなミセル溶液は高分子溶液とよく似た振る舞いをする。異なっている点はミセルが平衡状態にある会合体であることである。この意味でミセルは「平衡高分子」とも呼ばれる。

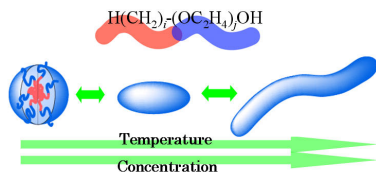


図 2.4 ポリオキシエチレンアルキル (C_iE_j) ミセルの成長

上述の理想溶液の取り扱いから離れたミセル溶液の理論的取り扱いはかなり多く為されてきている。⁵ 熱力学的取り扱いに基く理論⁷や、理想溶液を基準として界面活性剤分子間の相互作用とミセル間の相互作用を取り込んだ理論^{8,9}、高分子溶液に対する Flory-Huggins 理論¹⁰ に基く理論などがある。⁵

このうち、Flory-Huggins 理論を用いた取り扱いでは、ミミズ鎖状ミセルの長さ L を制御するためにミセルを切断するエネルギー (ミセルに 2 つの端を導入するエネルギー) E を理論に組み込む。主要な結果として、長さ L の鎖 (ミセル) の数密度 $c(L)$ が

$$c(L) \propto \exp\left(-\frac{L}{\langle L \rangle}\right) \quad (2.28)$$

と与えられる。 $\langle L \rangle$ は L の平均値で、ミセルの体積分率 ϕ と E を用いて

$$\langle L \rangle \simeq \phi^{1/2} \exp\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \quad (2.29)$$

と表される。^{5,11} 重要な結果は平均ミセル長が体積分率の平方根に比例することである。この結果は古典論と呼ばれている。

これらの他に、界面活性剤分子の化学構造に基いた分子間相互作用を取り込んで、ミセルの形状変化や成長を議論している、いささか化学的過ぎる分子熱力学理論がある。^{12,13} 更に、McMillan-Mayer 理論¹⁴ を基礎にして、剛体棒状ミセルを対象にしてミセル間相互作用を取り入れた分子統計熱力学理論も提出されている。^{15,16} この理論は非イオン性界面活性剤 C_iE_j 分子の CMC をかなりよく説明する。

ミミズ鎖状ミセルを対象として、界面活性剤分子のミセル中における存在位置による化学ポテンシャルの違いならびにミセル間相互作用を考慮し

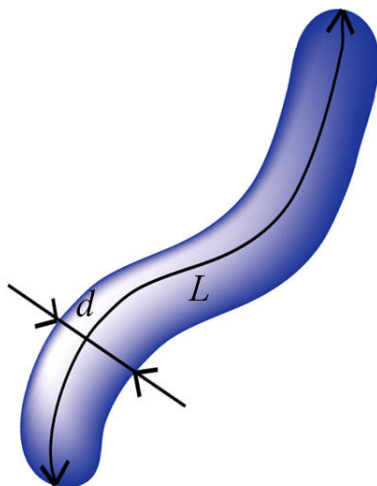


図 2.5 屈曲性円筒状ミセルの模式図

てミセルの成長を取り扱った理論に佐藤理論がある。^{17,18} この理論ではミセル溶液からの光散乱も取り扱っており、後の便宜上、以下この理論を少し詳しく紹介する。

用いるモデルは、断面の直径が d で長さが $L - d (\equiv L')$ の屈曲性円筒の両端に直径 d の半球を被せた冠球屈曲性円筒モデルである。円筒の長さ L' は会合数に依存する。ミセル中の界面活性剤分子の数密度を ρ' とすると、 n 量体の L' は

$$L' = \frac{4(n - n_e)}{\pi d^2 \rho'} \quad (2.30)$$

である。ここで、 n_e は両端の半球中の界面活性剤分子の数である。最小のミセルは $L' = 0$ の場合で、両端の半球を合わせた球状とする。このとき

$$n_e = \frac{\pi d^3 \rho'}{6} \quad (2.31)$$

である。

孤立した 1 本の n 量体ミセルの基準自由エネルギー (基準化学ポテン

シャル) μ_n^0 は

$$\begin{aligned}\mu_n^0 &= \frac{\pi d^2 L'}{4} g_c + \frac{\pi d^3}{6} g_e + \pi d L' \gamma_c + \pi d^2 \gamma_e \\ &\equiv k_B T \left(\frac{n}{n_e} g_1 + g_2 \right)\end{aligned}\quad (2.32)$$

と表される。ここで、 g_c と g_e はそれぞれ円筒部分と両端の半球部分の自由エネルギー密度であり、 γ_c と γ_e はそれぞれ円筒と媒体 (水)、半球と媒体との間の界面張力である。上の式の自由エネルギーパラメータ g_1 と g_2 は以下の式で定義する:

$$g_1 \equiv \frac{\pi d^3}{6 k_B T} \left(g_c + \frac{4 \gamma_c}{d} \right) \quad (2.33)$$

$$g_2 \equiv \frac{\pi d^3}{6 k_B T} \left(g_e - g_c + \frac{6 \gamma_e - 4 \gamma_c}{d} \right) \quad (2.34)$$

多重平衡の議論において必要となる溶液中の n 量体ミセルの化学ポテンシャル μ_n は

$$\frac{\mu_n}{k_B T} = \frac{\mu_n^0}{k_B T} + \ln c'_n + F_1(\langle n \rangle_n, \phi) \frac{n}{n_e} + F_2(\langle n \rangle_n, \phi) \quad (2.35)$$

と表される。ただし、 c'_n は n 量体の数濃度、 ϕ は溶液中の全ミセルの体積分率、 $\langle n \rangle_n$ は数平均会合数である。この式の右辺第 2 項目までは理想溶液に対する項であり、残る 2 項はミセル間相互作用から生じる非理想性を表わす項である。函数 F_1 を含む項はミセルの会合数に比例する項であり、 F_2 は会合数に独立である。

函数 F_1 と F_2 の具体的な表現には、高分子溶液に対して求められている式を援用する。¹⁹ 結果は次式で与えられる:

$$\begin{aligned}F_1(\langle n \rangle_n, \phi) &= \frac{4}{3} \frac{\phi}{1 - \phi} \left\{ 1 + 2 \frac{n_e}{\langle n \rangle_n} + \frac{3}{2} \left[1 + \frac{3}{2} \frac{n_e}{\langle n \rangle_n} + \frac{1}{2} \left(\frac{n_e}{\langle n \rangle_n} \right)^2 \right] \frac{\phi}{1 - \phi} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{3} \left[1 + \frac{3}{2} \frac{n_e}{\langle n \rangle_n} + \frac{3}{4} \left(\frac{n_e}{\langle n \rangle_n} \right)^2 + \frac{1}{8} \left(\frac{n_e}{\langle n \rangle_n} \right)^3 \right] \frac{\phi^2}{(1 - \phi)^2} \right\} \\ &\quad + \frac{2}{\pi} \left(1 + 2 \frac{n_e}{\langle n \rangle_n} \right) \Psi(\hat{\epsilon}) \phi \\ &\quad + \frac{1}{\pi} \left[1 + 4 \frac{n_e}{\langle n \rangle_n} + \left(\frac{n_e}{\langle n \rangle_n} \right)^2 \right] \frac{d\Psi(\hat{\epsilon})}{d\phi} \phi^2\end{aligned}\quad (2.36)$$

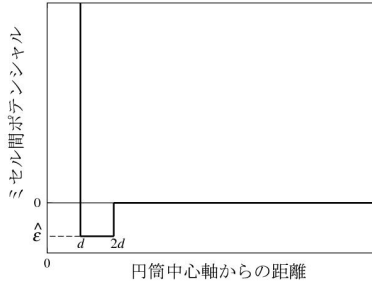


図 2.6 屈曲性円筒状ミセル間の相互作用ポテンシャル

$$F_2(\langle n \rangle_n, \phi) = \frac{5}{3} \frac{\phi}{1-\phi} \left\{ 1 + \frac{4}{5} \frac{n_e}{\langle n \rangle_n} + \frac{2}{5} \left[1 + \frac{n_e}{\langle n \rangle_n} + \frac{1}{4} \left(\frac{n_e}{\langle n \rangle_n} \right)^2 \right] \frac{\phi}{1-\phi} \right\} \\ - \ln(1-\phi) + \frac{2}{\pi} \left(2 + \frac{n_e}{\langle n \rangle_n} \right) \Psi(\hat{\epsilon}) \phi \quad (2.37)$$

ここで、 $\Psi(\hat{\epsilon})$ はミセル間の引力相互作用による摂動を表わし

$$\Psi(\hat{\epsilon}) = \frac{P^{(1)} f^{(1)2} \hat{\epsilon}}{f^{(1)} - (1/2) f^{(2)} \hat{\epsilon}} \quad (2.38)$$

で与えられる。ここで、 $\hat{\epsilon}$ は引力相互作用の強さ、すなわち井戸型ポテンシャルの深さで $k_B T$ 単位の量である。

一次の摂動 $f^{(1)}$ と二次の摂動 $f^{(2)}$ を表わす式は以下のとおりである。

$$f^{(j)} \equiv 1 - \frac{\alpha^{(j)} C^{(j)}}{\beta^{(j)}} + \frac{6}{\pi} Q^{(j)} \phi \\ \frac{\pi C^{(j)}}{6\phi} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{\alpha^{(j)} \phi}{(1/6) \pi \beta^{(j)} - \phi} \right] \right\} \quad (2.39)$$

ここで、 $P^{(i)}$ 、 $Q^{(i)}$ 、 $C^{(i)}$ 、 $\alpha^{(i)}$ 、 $\beta^{(i)}$ は次の表のように与えられる。

i	$P^{(i)}$	$Q^{(i)}$	$C^{(i)}$	$\alpha^{(i)}$	$\beta^{(i)}$
1	-4.97419	0.487962	1.700943	1.5	$2^{1/2}$
2		-3.98844	-3.19927	2.75	$2^{1/2}$

多重平衡の条件より、

$$\frac{\mu_e}{n_e} = \frac{\mu_n}{n} \quad (n = n_e + 1, n_e + 2, + \dots) \quad (2.40)$$

が成り立つ。ただし、 μ_e は最小の球状ミセルの化学ポテンシャルである。式 (2.35) をこの式に代入すると、

$$\phi_n = K_n \phi_e^{n/n_e} \quad (2.41)$$

が得られる。ただし、 ϕ_e は最小ミセルの体積分率である。 K_n は平衡定数で、

$$K_n \equiv \frac{n}{n_e} \exp \left\{ \left(\frac{n}{n_e} - 1 \right) \left[F_2(\langle n \rangle_n, \phi) + g_2 - \ln \left(\frac{n_e}{\rho'} \right) \right] \right\} \quad (2.42)$$

で定義される。

式 (2.41) を用いると、 $\langle n \rangle_n$ は

$$\langle n \rangle_n \equiv \sum_{n \geq n_e} \phi_n / \sum_{n \geq n_e} (\phi_n / n) = \frac{1 + \xi}{1 - X} \quad (2.43)$$

と求められる。また、重量平均会合数 $\langle n \rangle_w$ は

$$\langle n \rangle_w \equiv \sum_{n \geq n_e} n \phi_n / \sum_{n \geq n_e} \phi_n = \frac{(1 + \xi)^2 + X}{(1 - X)(1 + \xi)} \quad (2.44)$$

となる。ここで、 X と ξ は以下の式で定義する。

$$X \equiv \exp \left\{ \frac{1}{n_e} \left[F_2(\langle n \rangle_n, \phi) + g_2 + \ln \phi_e - \ln \left(\frac{n_e}{\rho'} \right) \right] \right\} \quad (2.45)$$

$$\xi \equiv (n_e - 1)(1 - X) \quad (2.46)$$

また、ミセルの全体積分率 ϕ は

$$\phi = \sum_{n \geq n_e} \phi_n = \frac{1 + \xi}{n_e(1 - X)^2} \phi_e \quad (2.47)$$

と計算される。更に、全ミセル中の n 量体ミセルの重量分率 w_n は

$$w_n = \frac{\phi_n}{\phi} = \frac{n(1 - X)^2 X^{n - n_e}}{1 + \xi} \quad (2.48)$$

となる。この分布は最確分布と呼ばれる。

具体的な計算では、与えられた ϕ に対して、 d 、 g_2 、 $\hat{\epsilon}$ をパラメータとして、式 (2.31)、(2.37) ~ (2.39)、(2.43)、(2.46)、(2.47) を用いて、まず式 (2.45) から X を計算する。このとき、式 (2.43)、(2.46) および (2.47) の X と求まった X は同じでなければならないことが肝要である。なお、数密度 ρ' は界面活性剤の部分比容 v と界面活性剤分子の分子量 M_0 から

$$\rho' = \frac{N_A}{vM_0} \quad (2.49)$$

の係数を用いて予め求めておくことができる。このようにして、 X と ξ が得られれば、ミセルの重量平均会合数 $\langle n \rangle_w$ は式 (2.44) から計算できる。また、ミセルの重量平均モル質量 M_w は

$$M_w = M_0 \langle n \rangle_w \quad (2.50)$$

と求まる。

十分に長く成長したミセル溶液では、式 (2.43) あるいは式 (2.44) から X は 1 に近くなることが分かる。このとき、式 (2.46) より、 ξ は 0 に近くなる。そのような場合、

$$\langle n \rangle_n \simeq \left(\frac{n_e \phi}{\phi_e} \right)^{1/2} \quad (2.51)$$

$$\frac{\langle n \rangle_w}{\langle n \rangle_n} \simeq 2 \quad (2.52)$$

となる。式 (2.51) は古典論からの結果⁵と一致している。なお、 $\langle n \rangle_w$ あるいは M_w も濃度の平方根に比例することになる。式 (2.52) は Blankschtein ら^{15,16}によっても導かれている結果で、この結果はミセル間相互作用の存在の有無にはかかわらない。ただし、これらの理論はともにミセルの成長がミセル間相互作用によって促進されることを予測する。

2.4 相図

紐状ミセルの稀薄水溶液は高分子溶液と類似の相平衡挙動を示す。図 2.7 は一例として、 C_iE_j ミセルの曇点の実験結果を表わしている。^{20,21}

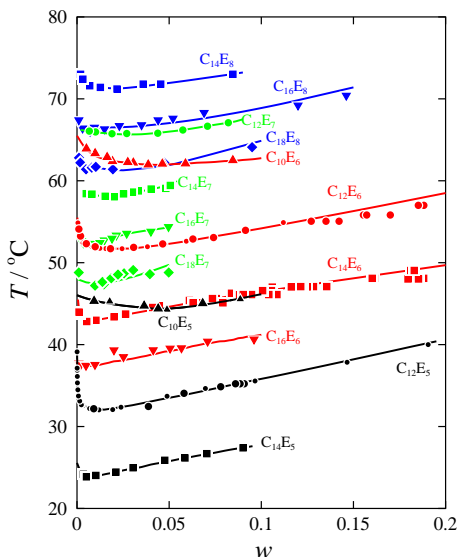


図 2.7 C_iE_j ミセル溶液の曇点曲線

図中の w は C_iE_j 分子の重量分率である。各 C_iE_j ミセルに対する曇点曲線は、高分子溶液における下限臨界共溶点を持つ LCST 型の相分離曲線に極めてよく似ている。しかしながら、ミセル溶液の場合は溶質であるミセルのサイズ (モル質量) は温度や濃度によって変化するので、溶質分子量が固定されている高分子溶液の場合よりも事情はより複雑である。

図 2.7 において、各曇点曲線の低温側は均一ミセル溶液 (L_1 相) で、高温側は 2 相分離領域である。親水基であるオキシエチレン鎖の長さを固定し、疎水基であるアルキル鎖の鎖長を長くすると曇点曲線は低温側に移動する。これはミセル中での疎水性相互作用が強くなり、ミセルがより長く成る事によっている。一方、アルキル鎖の長さを固定し、親水基のオキシエチレン鎖長を長くすると曇点曲線は高温側に移動する。ミセル表面における親水性相互作用が強くなって界面活性剤分子間の反撥による斥力が高まることによりミセルが短くなること、ならびにミセルの溶解性が高まることによっている。

C_iE_j 水溶液の相図については、この他にループ状のものなど多くの相

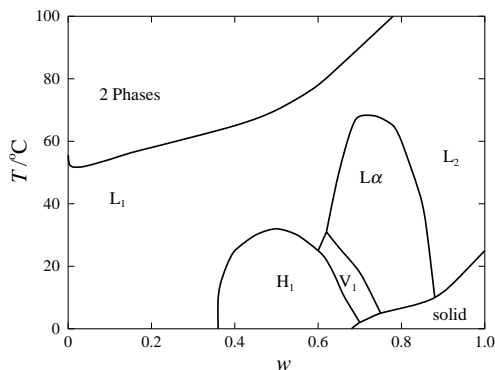


図 2.8 $C_{12}E_6$ ミセル溶液の相図

図が報告されており、それらに対して連続体熱力学に基いた質量作用の法則による計算の試みがある。²²

このような稀薄領域における L_1 相と 2 相分離領域に加えて、高濃度領域ではさらに種々の相が現れる。^{3, 23} 例として、 $C_{12}E_6$ ミセル溶液の相図を模式的に図 2.8 に示す。この相図には、円筒状ミセルが最密充填した六方相 (H_1 相)、立方体が積み重なったような二重連続立方相 (V_1 相)、ラメラ相 (L_α 相)、均一逆ミセル溶液相 (L_2 相) が現れる。これらはミセル溶液における代表的な相であるが、他の C_iE_j ミセル溶液ではこれらの他に、スポンジ相 (L_3 相)、マイクロエマルジョン相 (S 相)、ゲル相 (L_β 相) が現れる場合もある。また、以上の相が出現する温度と濃度の領域は界面活性剤分子の種類によって大きく異なっており、非常に複雑な相図になることが多い。

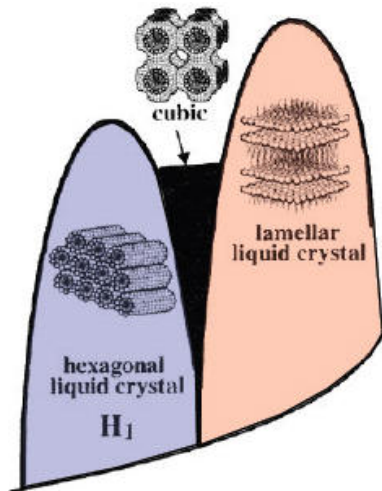


図 2.9 H_1 相、 V_1 相、と L_α 相の模式図

2.A ミセル溶液の相図の計算例

連続体熱力学²⁴

溶媒 A と多分散高分子 B から成る系を考える。溶媒分子 A のセグメント数 r_A 、多分散高分子 B 中でモル質量 M を持つ分子のセグメント数 r を次式で定義する。

$$r_A \equiv \frac{M_A}{M_A^S}, \quad r \equiv \frac{M}{M_B^S} \quad (2.A.1)$$

ここで、 M_A は溶媒分子のモル質量、 M_A^S と M_B^S は溶媒分子および高分子のセグメントのモル質量である。溶媒 A の物質量を n_A とすると、溶媒 A の全セグメント数 \bar{n}_A は

$$\bar{n}_A = r_A n_A \quad (2.A.2)$$

である。一方、多分散高分子 B 中でセグメント数 $r \sim r + dr$ を持つ成分のセグメント量を $w_B(r)$ で表わし、その分率を $W_B(r)$ で表わすことにする。 $w_B(r)$ は示量性分布函数、 $W_B(r)$ は示強性分布函数である。多分散高

分子 B の全セグメント量 \bar{n}_B は

$$\bar{n}_B = \int w_B(r) dr \quad (2.A.3)$$

で与えられる。

$$W_B(r) = \frac{w_B(r)}{\bar{n}_B} \quad (2.A.4)$$

であり、

$$\int W_B(r) dr = 1 \quad (2.A.5)$$

となる。 $W_B(r)$ は質量分布函数に等しい。系の全セグメント量 \bar{n} は

$$\bar{n} = \bar{n}_A + \bar{n}_B \quad (2.A.6)$$

で与えられる。示強性量である溶媒と高分子のセグメント分率 ψ_A 、 ψ_B は

$$\psi_A = \frac{\bar{n}_A}{\bar{n}}, \quad \psi_B = \frac{\bar{n}_B}{\bar{n}} \quad (2.A.7)$$

で与えられる。

$$\psi_A + \psi_B = 1 \quad (2.A.8)$$

である。また、

$$\frac{w_B(r)}{\bar{n}} = \frac{\bar{n}_B}{\bar{n}} \frac{w_B(r)}{\bar{n}_B} = \psi_B W_B(r) \quad (2.A.9)$$

である。

いま、任意の示量性状態量を z とする。一般に、 z は温度 T 、圧力 p 、 \bar{n}_A 、 $w_B(r)$ の函数であり、汎函数 $z(T, P, \bar{n}_A; w_B)$ となる。 z の微分量 δz は

$$\delta z = \left. \frac{\partial z(T, p, \bar{n}_A + t\delta\bar{n}_A; w_B + t\delta w_B)}{\partial t} \right|_{t=0} \quad (2.A.10)$$

で与えられる。 z は一般に $\delta\bar{n}_A$ と δw_B の 1 次に依存する。したがって

$$\delta z = \bar{Z}_A \delta n_A + \int \bar{Z}_B(r) \delta w_B(r) dr \quad (2.A.11)$$

と表わせる。この式は部分セグメントモル量 \bar{Z}_A と \bar{Z}_B の定義式と見なせる。状態量 z は

$$z = \bar{n}_A \bar{Z}_A + \int w_B(r) \bar{Z}_B(r) dr \quad (2.A.12)$$

と書くことができる。セグメントモル量 $\bar{Z} \equiv z/\bar{n}$ は

$$\bar{Z} = \psi_A \bar{Z}_A + \int \psi_B W_B(r) \bar{Z}_B(r) dr \quad (2.A.13)$$

と表わせる。ここで、 \bar{Z} 、 \bar{Z}_A 、 \bar{Z}_B は示強性の量である。式 (2.A.5) と式 (2.A.8) より、

$$\psi_A + \int \psi_B W_B(r) dr = 1 \quad (2.A.14)$$

の関係があるので、 ψ_A は変数から除かれ、 \bar{Z} 、 \bar{Z}_A 、 \bar{Z}_B はいずれも T 、 p 、 $\psi_B W_B(r)$ の汎函数として表わせる。

.....

状態量 z として系の体積 V を例にとると、式 (2.A.11) より

$$\delta V = \bar{V}_A \delta \bar{n}_A + \int \bar{V}_B(r) \delta w_B(r) dr \quad (2.A.15)$$

である。純溶媒 A のセグメントモル当りの体積を $\bar{V}_A^*(T, p)$ 、セグメント数 r の純高分子 B のセグメントモル体積を $\bar{V}_B^*(T, p, r)$ として、 V は

$$V = \bar{n}_A \bar{V}_A^* + \int w_B(r) \bar{V}_B^*(r) dr \quad (2.A.16)$$

と表わされたとすると、式 (2.A.10) より

$$\begin{aligned} \delta V &= \frac{\partial \{ [\bar{n}_A + t \delta \bar{n}_A] \bar{V}_A^* + \int [w_B(r) + t \delta w_B(r)] \bar{V}_B^*(r) dr \}}{\partial t} \Big|_{t=0} \\ &= \bar{V}_A^* \delta \bar{n}_A + \int \bar{V}_B^*(r) \delta w_B(r) dr \end{aligned} \quad (2.A.17)$$

を得ることができる。式 (2.A.15) と (2.A.17) から、

$$\bar{V}_A = \bar{V}_A^*, \quad \bar{V}_B(r) = \bar{V}_B^*(r) \quad (2.A.18)$$

であることが分かる。

.....

Flory-Huggins 理論を用いると、溶媒 A と高分子 B 中の成分 i のセグメントモル化学ポテンシャル $\bar{\mu}_A$ 、 $\bar{\mu}_{Bi}$ は

$$\begin{aligned}\bar{\mu}_A &\equiv \frac{\mu_A}{r_A} \\ &= \bar{\mu}_A^* + RT \left(\frac{1}{r_A} \ln \psi_A + \frac{1}{r_A} - \frac{1}{\langle r \rangle_n} \right) + RT \ln \bar{f}_A \quad (2.A.19)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\bar{\mu}_{Bi} &\equiv \frac{\mu_{Bi}}{r_{Bi}} \\ &= \bar{\mu}_{Bi}^* + RT \left(\frac{1}{r_{Bi}} \ln \psi_{Bi} + \frac{1}{r_{Bi}} - \frac{1}{\langle r \rangle_n} \right) \\ &\quad + RT \ln \bar{f}_{Bi} \quad (2.A.20)\end{aligned}$$

と表わせる。ここで、 $\bar{\mu}_A^*$ 、 $\bar{\mu}_{Bi}^*$ は A と Bi の純状態におけるセグメントモル化学ポテンシャルである。また、 \bar{f}_A 、 \bar{f}_{Bi} はセグメントモル活量係数で、Flory-Huggins 理論における χ パラメータと後に述べる関係がある。 $\psi_{Bi} = \bar{n}_{Bi}/\bar{n}$ であり、 $\langle r \rangle_n$ は混合系における全化学種の数平均セグメント数である。いま、 i を r に変換すると

$$\psi_{Bi} = \psi_B W_B(r) r_m \quad (2.A.21)$$

である。ただし、 r_m は高分子 B のモノマーのセグメント数を表わす。式 (2.A.20) の連続体表記は

$$\begin{aligned}\bar{\mu}_B(r) &\equiv \frac{\mu_B(r)}{r} \\ &= \bar{\mu}_{B,0}^*(r) + RT \left(\frac{1}{r} \ln \psi_B W_B(r) + \frac{1}{r} - \frac{1}{\langle r \rangle_n} \right) \\ &\quad + RT \ln \bar{f}_B(r) \quad (2.A.22)\end{aligned}$$

となる。ただし、

$$\bar{\mu}_{B,0}^*(r) = \bar{\mu}_B^*(r) + \frac{RT}{r} \ln r_m \quad (2.A.23)$$

である。数平均セグメント数 $\langle r \rangle_n$ は

$$\frac{1}{\langle r \rangle_n} = \frac{\psi_A}{r_A} + \frac{\psi_B}{\langle r_B \rangle} \quad (2.A.24)$$

ここで、

$$\frac{1}{\langle r_B \rangle} = \int \frac{W_B(r)}{r} dr \quad (2.A.25)$$

である。 χ パラメータが系の組成に依存しない場合、セグメントモル活量係数 \bar{f}_A 、 $\bar{f}_B(r)$ と χ との間には

$$\ln \bar{f}_A = \frac{1}{r_A} \chi \psi_B^2 \quad (2.A.26)$$

$$\ln \bar{f}_B(r) = \frac{1}{r_A} \chi (1 - \psi_B)^2 \quad (2.A.27)$$

の関係がある。

式 (2.A.19)、(2.A.22) を用いると式 (2.A.13) より、セグメントモル Gibbs 自由エネルギー \bar{G} は

$$\begin{aligned} \bar{G} &= \psi_A \bar{\mu}_A + \int \psi_B W_B(r) \bar{\mu}_B(r) dr \\ &= \psi_A \bar{\mu}_A^* + \int \psi_B W_B(r) \bar{\mu}_{B,0}^*(r) dr \\ &\quad + RT \left[\frac{\psi_A}{r_A} \ln \psi_A + \int \frac{\psi_B W_B(r)}{r} \ln \psi_B W_B(r) dr \right] \\ &\quad + RT \left[\psi_A \ln \bar{f}_A + \int \psi_B W_B(r) \ln \bar{f}_B(r) dr \right] \end{aligned} \quad (2.A.28)$$

と書ける。

連続体熱力学の枠組みでは、いま考えている多分散高分子溶液の相平衡条件は

$$\bar{\mu}_A^I = \bar{\mu}_A^{II} \quad (2.A.29)$$

$$\bar{\mu}_B^I(r) = \bar{\mu}_B^{II}(r) \quad (2.A.30)$$

で与えられる。ここで、上付きの I、II は平衡する 2 相を表わす。 $\bar{\mu}_A$ と $\bar{\mu}_B$ にそれぞれ式 (2.A.19) と (2.A.22) を用い、式 (2.A.8) の条件を考慮して整理すると

$$1 - \psi_B^{II} = (1 - \psi_B^I) \exp r_A \rho_A \quad (2.A.31)$$

$$\psi_B^{II} W_B(r) = \psi_B^I W_B^I(r) \exp r_B \rho_B(r) \quad (2.A.32)$$

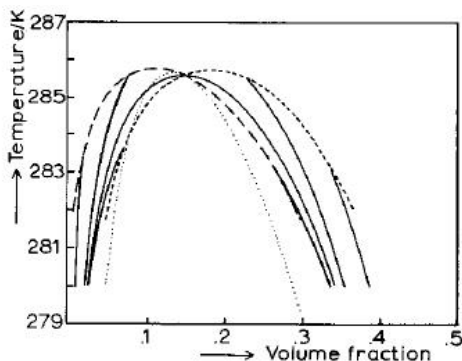


図 2.10 多成分溶液の相図の模式図. 破線: 曇点曲線 (cloud point curve)、点線: 陰点曲線 (shadow curve)、実線: 共存曲線 (coexistence curve)、薄い点線: 尖点曲線 (spinodal curve)、破線と点線の交点: 臨界点 (critical point)

が得られる。ここで

$$\rho_A = \frac{1}{\langle r \rangle_n^{\text{II}}} - \frac{1}{\langle r \rangle_n^{\text{I}}} - \ln \bar{f}_A^{\text{II}} + \ln \bar{f}_A^{\text{I}} \quad (2.A.33)$$

$$\rho_B(r) = \frac{1}{\langle r \rangle_n^{\text{II}}} - \frac{1}{\langle r \rangle_n^{\text{I}}} - \ln \bar{f}_B^{\text{II}}(r) + \ln \bar{f}_B^{\text{I}}(r) \quad (2.A.34)$$

である。式 (2.A.32) を積分し、規格化条件式 (2.A.5) を用いると

$$\psi_B^{\text{II}} = \int \psi_B^{\text{I}} W_B^{\text{I}}(r) \exp \rho_B(r) dr \quad (2.A.35)$$

が得られる。

曇点曲線を求めるには、種々の与えられた組成 (例えば ψ_B^{I}) の均一溶液 (母溶液と称する) の温度を変化させて曇点の温度 T_p を計算する。当然ながら $W_B^{\text{I}}(r)$ は既知である。この計算において、曇点曲線上の組成 $[\psi_B^{\text{I}}, W_B^{\text{I}}(r)]$ を持つ相と、陰点曲線 (shadow curve) 上の相との平衡条件を用いる。(相図についての種々の定義に対しては「高分子溶液熱力学」¹⁰ を参照されたい。) したがって、未知の量は曇点 T_p と陰点曲線上の相に対する $[\psi_B^{\text{II}}, W_B^{\text{II}}(r)]$ の3つである。これに対して用いる式は (2.A.31)、(2.A.32)、(2.A.35) の3つがあり、これらを利用して上記の未知量を求めることができる。

なお、曇点 T_p を与えてその代わりに曇点上の組成変数 ψ_B^I を未知の量として計算を進めることもできる。その場合も未知量の数 3 は変らない。

共存曲線を求める場合、種々の与えられた相分離温度 T で与えられた均一母溶液から相分離して平衡状態にある 2 相の組成を計算する必要がある。このとき、母溶液に対する組成 ψ_B^F と分布函数 $W_B^F(r)$ は既知である。以下、母溶液に関する量は上付きの F で表わす。平衡する 2 相 (I、II) に対する組成と分布函数 $[\psi_B^I, W_B^I(r)]$ と $[\psi_B^{II}, W_B^{II}(r)]$ が求めるべき量で、未知の量は 4 つとなる。したがって、この計算には上記の (相平衡) 条件式の他に物質保存則の関係式が加えられねばならない。

セグメントモル量を用いた物質保存則は次の式で表わされる。

$$\bar{n}_A^F = \bar{n}_A^I + \bar{n}_A^{II} \quad (2.A.36)$$

$$w_B^F(r) = w_B^I(r) + w_B^{II}(r) \quad (2.A.37)$$

式 (2.A.37) を積分すると

$$\bar{n}_B^F = \bar{n}_B^I + \bar{n}_B^{II} \quad (2.A.38)$$

となる。また、全セグメント量について

$$\bar{n}^F = \bar{n}^I + \bar{n}^{II} \quad (2.A.39)$$

が成り立つ。相 II におけるセグメントの相対量 ϕ を

$$\phi \equiv \frac{\bar{n}^{II}}{\bar{n}^F} \quad (2.A.40)$$

で定義すると、式 (2.A.36)、(2.A.37) から

$$\psi_A^F = (1 - \phi)\psi_A^I + \phi\psi_A^{II} \quad (2.A.41)$$

$$\psi_B^F W_B^F(r) = (1 - \phi)\psi_B^I(r) + \phi\psi_B^{II} W_B^{II}(r) \quad (2.A.42)$$

が得られる。この式を積分すると

$$\psi_B^F = (1 - \phi)\psi_B^I + \phi\psi_B^{II} \quad (2.A.43)$$

となる。

なお、数平均セグメント数には

$$\frac{\psi_B^F}{\langle r_B \rangle_n^F} = (1 - \phi) \frac{\psi_B^I}{\langle r_B \rangle_n^I} + \phi \frac{\psi_B^{II}}{\langle r_B \rangle_n^{II}} \quad (2.A.44)$$

$$\frac{1}{\langle r \rangle_n^F} = (1 - \phi) \frac{1}{\langle r \rangle_n^I} + \phi \frac{1}{\langle r \rangle_n^{II}} \quad (2.A.45)$$

の関係がある。

相平衡条件式 (2.A.31)、(2.A.32) と物質保存関係式 (2.A.41)、(2.A.42) を組み合わせることにより以下の式を得ることができる。

$$1 - \psi_B^I = \frac{1 - \psi_B^F}{(1 - \phi) + \phi \exp(r_A \rho_A)} \quad (2.A.46)$$

$$1 - \psi_B^{II} = \frac{1 - \psi_B^F}{\phi + (1 - \phi) \exp(-r_A \rho_A)} \quad (2.A.47)$$

$$\psi_B^I W_B^I(r) = \frac{\psi_B^F W_B^F(r)}{(1 - \phi) + \phi \exp[r \rho_B(r)]} \quad (2.A.48)$$

$$\psi_B^{II} W_B^{II}(r) = \frac{\psi_B^F W_B^F(r)}{\phi + (1 - \phi) \exp[-r \rho_B(r)]} \quad (2.A.49)$$

最後の 2 つの式を積分すると

$$\psi_B^I = \int \frac{\psi_B^F W_B^F(r)}{(1 - \phi) + \phi \exp[r \rho_B(r)]} dr \quad (2.A.50)$$

$$\psi_B^{II} = \int \frac{\psi_B^F W_B^F(r)}{\phi + (1 - \phi) \exp[-r \rho_B(r)]} dr \quad (2.A.51)$$

を得ることができる。

最後の 6 個の式を適宜組み合わせることで、平衡状態で共存する 2 相の組成 ψ_B^I 、 ψ_B^{II} と分布函数 $W_B^I(r)$ 、 $W_B^{II}(r)$ を計算することができる。

C_iE_j ミセル溶液の相図^{22, 25}

界面活性剤が形成するミセル水溶液を考える。ミセルは一般にサイズに分布があるので、ミセル溶液は一見多成分系のように見える。しかしながら、上述のように界面活性剤の単量体を含めて異なるサイズのミセル間には多重平衡が成り立っており、各ミセルの量を任意に変化させることはできない。「成分とは独立にその量を変えうる化学種を云う」とする成分に対する熱力学の定義に基くと、ミセル水溶液は 2 成分系である。

水分子の van der Waals 体積をセグメントの基準に採り、界面活性剤 1 分子のセグメント数を r_B とする。水分子のセグメント数は 1 である。界面活性剤のセグメントモル分率 ψ_B は、モル分率 x_B 、質量分率 ω_B と次のように関係付けられる。

$$\begin{aligned}\psi_B &= \frac{x_B r_B}{1 - x_B + x_B r_B} \\ &= \frac{\omega_B}{\omega_B + (1 - \omega_B) M_B / (M_A r_B)}\end{aligned}\quad (2.A.52)$$

ここで、 M_A と M_B は水分子および界面活性剤分子のモル質量である。

界面活性剤ミセル B における会合数を y とする。また、水分子も会合体 A を形成すると想定し、その会合数を q とする。それらミセルおよび会合体の多重平衡は



と表わせる。これらの平衡の平衡定数をそれぞれ K_A 、 K_B とすると、それらは

$$K_A = \frac{x_A^* \tilde{W}_A(q) \gamma_A(q)}{x_A^* \tilde{W}_A(q - q') \gamma_A(q - q') x_A^* \tilde{W}_A(q') \gamma_A(q')} \quad (2.A.55)$$

$$K_B = \frac{x_B^* \tilde{W}_B(y) \gamma_B(y)}{x_B^* \tilde{W}_B(y - y') \gamma_B(y - y') x_B^* \tilde{W}_B(y') \gamma_B(y')} \quad (2.A.56)$$

と書ける。ここで、 x_A^* 、 x_B^* は水会合体とミセルのモル分率、 \tilde{W}_A 、 \tilde{W}_B は水会合体とミセルのモル (数) 分布函数、 γ_A 、 γ_B は水会合体とミセルの活量係数である。

Flory-Huggins 理論を用いると、 γ_A 、 γ_B は

$$\ln \gamma_A(q) \equiv \frac{\Delta\mu_A}{RT} = \ln\left(\frac{q}{\langle r \rangle_n}\right) + 1 - \frac{q}{\langle r \rangle_n} + q(1 - \psi_B)^2 \chi \quad (2.A.57)$$

$$\ln \gamma_B(y) \equiv \frac{\Delta\mu_B}{RT} = \ln\left(\frac{yr_B}{\langle r \rangle_n}\right) + 1 - \frac{yr_B}{\langle r \rangle_n} + yr_B\psi_B^2 \chi \quad (2.A.58)$$

と表わされる。ただし、 $\langle r \rangle_n$ は系の数平均セグメント数である。式 (2.A.55) と (2.A.56) にそれぞれ式 (2.A.57)、(2.A.58) を代入し、 \tilde{W}_A と \tilde{W}_B をセグメントモル分布函数 W_A 、 W_B に、 x_A^* と x_B^* をセグメントモル分率 ψ_A 、 ψ_B に変換すると、

$$K_A = \frac{W_A(q)}{W_A(q - q')W_A(q')} \frac{1}{\psi_A e} \quad (2.A.59)$$

$$K_B = \frac{W_B(y)}{W_B(y - y')W_B(y')} \frac{1}{\psi_B e} \quad (2.A.60)$$

が得られる。ただし、

$$W_A = \frac{q\tilde{W}_A(q)}{\langle q \rangle_n}, \quad W_B = \frac{y\tilde{W}_B(y)}{\langle y \rangle_n}, \quad \psi_A = \frac{x_A^* \langle q \rangle_n}{\langle r \rangle_n}, \quad \psi_B = \frac{x_B^* \langle y \rangle_n}{\langle r \rangle_n} \quad (2.A.61)$$

を使用している。

.....

式 (2.A.59)、(2.A.60) で、 $K_A e \psi_A$ あるいは $K_B e \psi_B$ を K^* と置くと、それらはいずれも

$$K^* X(r - r') X(r') = X(r) \quad (2.A.62)$$

の形になっている。この式を r について $r' + 1$ から ∞ まで積分すると、

$$K^* X(r') = \int_{r'+1}^{\infty} X(r) dr \quad (2.A.63)$$

となる。ただし、

$$\int_1^{\infty} X(r) dr = 1 \quad (2.A.64)$$

を用いている。式 (2.A.63) を r' について微分すると

$$K^* \frac{dX(r')}{dr'} = -X(r' + 1) \quad (2.A.65)$$

が得られる。 $X(r' + 1)$ を級数展開して、 r' を r に換えると

$$X(r) + \frac{dX(r)}{dr}(1 + K^*) + \frac{1}{2!} \frac{d^2X(r)}{dr^2} + \cdots + \frac{1}{n!} \frac{d^nX(r)}{dr^n} = 0 \quad (2.A.66)$$

を得ることができる。この微分方程式の一般解は

$$X(r) = c \exp(\lambda r) \quad (2.A.67)$$

で与えられる。この一般解を式 (2.A.66) に代入すると

$$c \exp(\lambda r) \left[1 + \lambda(1 + K^*) + \frac{1}{2!} \lambda^2 + \cdots + \frac{1}{n!} \lambda^n \right] = 0 \quad (2.A.68)$$

となる。したがって、

$$\lambda K^* + \exp \lambda = 0 \quad (2.A.69)$$

が得られる。

式 (2.A.64) の規格化条件より、一般解中の c は $c = -\lambda \exp(-\lambda)$ で、 $X(r)$ は

$$X(r) = -\lambda \exp[\lambda(r - 1)] \quad (2.A.70)$$

と求められる。

.....

式 (2.A.70) より、セグメントモル分布函数 $W_A(q)$ 、 $W_B(y)$ に対する解は

$$W_A(q) = -\lambda_A \exp[\lambda_A(q - 1)] \quad (2.A.71)$$

$$W_B(y) = -\lambda_B \exp[\lambda_B(y - 1)] \quad (2.A.72)$$

となる。ここで、 λ_A 、 λ_B は式 (2.A.69) より、それぞれ

$$\lambda_A K_A \psi_A + \exp(\lambda_A - 1) = 0 \quad (2.A.73)$$

$$\lambda_B K_B \psi_B + \exp(\lambda_B - 1) = 0 \quad (2.A.74)$$

の解として与えられる。数平均会合数 $\langle q \rangle_n$ 、 $\langle y \rangle_n$ は $W_A(q)/q$ と $W_B(y)/y$ の積分より、それぞれ

$$\frac{1}{\langle q \rangle_n} = \lambda_A \exp(-\lambda_A) \left(0.57721567 + \ln \lambda_A + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\lambda_A^i}{i i!} \right) \quad (2.A.75)$$

$$\frac{1}{\langle y \rangle_n} = \lambda_B \exp(-\lambda_B) \left(0.57721567 + \ln \lambda_B + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\lambda_B^i}{ii!} \right) \quad (2.A.76)$$

と得られる。また、重量平均会合数は

$$\langle q \rangle_w = 1 - \frac{1}{\lambda_A} \quad (2.A.77)$$

$$\langle y \rangle_w = 1 - \frac{1}{\lambda_B} \quad (2.A.78)$$

となる。

セグメントモル化学ポテンシャル $\bar{\mu}_A$ と $\bar{\mu}_B$ を用いるとミセル溶液の 2 相 I、II の平衡条件は

$$\bar{\mu}_A(q)^I = \bar{\mu}_A(q)^{II}, \quad \bar{\mu}_B(y)^I = \bar{\mu}_B(y)^{II} \quad (2.A.79)$$

で与えられる。

.....

平衡条件式より、

$$(1 - \psi_B^{II})W_A^{II}(q) = (1 - \psi_B^I)W_A^I(q)\exp(q\rho_A) \quad (2.A.80)$$

$$\psi_B^{II}W_B^{II}(y) = \psi_B^IW_B^I(y)\exp(r_By\rho_B) \quad (2.A.81)$$

となる。ここで、

$$\begin{aligned} \rho_A = & \frac{1 - \psi_B^{II}}{\langle q \rangle_n^{II}} + \frac{\psi_B^{II}}{r_B \langle y \rangle_n^{II}} - \frac{1 - \psi_B^I}{\langle q \rangle_n^I} - \frac{\psi_B^I}{r_B \langle y \rangle_n^I} \\ & + \chi [(\psi_B^I)^2 - (\psi_B^{II})^2] \end{aligned} \quad (2.A.82)$$

$$\begin{aligned} \rho_B = & \frac{1 - \psi_B^{II}}{\langle q \rangle_n^{II}} + \frac{\psi_B^{II}}{r_B \langle y \rangle_n^{II}} - \frac{1 - \psi_B^I}{\langle q \rangle_n^I} - \frac{\psi_B^I}{r_B \langle y \rangle_n^I} \\ & + \chi [(1 - \psi_B^I)^2 - (1 - \psi_B^{II})^2] \end{aligned} \quad (2.A.83)$$

である。式 (2.A.80) と (2.A.81) をそれぞれ q と y について 1 から ∞ まで積分すると

$$1 - \psi_B^{\text{II}} = (1 - \psi_B^{\text{I}}) \frac{\lambda_A^{\text{I}} \exp(\rho_A)}{\lambda_A^{\text{I}} + \rho_A}, \quad \lambda_A^{\text{I}} + \rho_A < 0 \quad (2.A.84)$$

$$\psi_B^{\text{II}} = \psi_B^{\text{I}} \frac{\lambda_B^{\text{I}} \exp(r_B \rho_B)}{\lambda_B^{\text{I}} + r_B \rho_B}, \quad \lambda_B^{\text{I}} + r_B \rho_B < 0 \quad (2.A.85)$$

を得る。式 (2.A.73)、(2.A.74) を 2 相 I と II に適用すると

$$1 - \psi_B^{\text{II}} = (1 - \psi_B^{\text{I}}) \frac{\lambda_A^{\text{I}}}{\lambda_A^{\text{II}}} \exp(\lambda_A^{\text{II}} - \lambda_A^{\text{I}}) \quad (2.A.86)$$

$$\psi_B^{\text{II}} = \psi_B^{\text{I}} \frac{\lambda_B^{\text{I}}}{\lambda_B^{\text{II}}} \exp(\lambda_B^{\text{II}} - \lambda_B^{\text{I}}) \quad (2.A.87)$$

となる。式 (2.A.84) と (2.A.86) および式 (2.A.85) と (2.A.87) より、

$$\rho_A = \lambda_A^{\text{II}} - \lambda_A^{\text{I}} \quad (2.A.88)$$

$$\rho_B = \frac{1}{r_B} (\lambda_B^{\text{II}} - \lambda_B^{\text{I}}) \quad (2.A.89)$$

が導かれる。

.....

式 (2.A.82) と (2.A.83) の差をとり、式 (2.A.88)、(2.A.89) を用いると

$$\frac{1}{r_B} (\lambda_B^{\text{II}} - \lambda_B^{\text{I}}) - (\lambda_A^{\text{II}} - \lambda_A^{\text{I}}) - 2\chi(\psi_B^{\text{II}} - \psi_B^{\text{I}}) = 0 \quad (2.A.90)$$

が得られる。式 (2.A.82) と (2.A.88) から

$$\begin{aligned} \lambda_A^{\text{II}} - \lambda_A^{\text{I}} &= \left(\frac{1 - \psi_B^{\text{II}}}{\langle q \rangle_n^{\text{II}}} - \frac{1 - \psi_B^{\text{I}}}{\langle q \rangle_n^{\text{I}}} \right) \\ &\quad - \frac{1}{r_B} \left(\frac{\psi_B^{\text{II}}}{\langle y \rangle_n^{\text{II}}} - \frac{\psi_B^{\text{I}}}{\langle y \rangle_n^{\text{I}}} \right) + \chi[(\psi_B^{\text{II}})^2 - (\psi_B^{\text{I}})^2] = 0 \end{aligned} \quad (2.A.91)$$

を得ることができる。

式 (2.A.73)、(2.A.74) および式 (2.A.75)、(2.A.76) を用いると、与えられた相 I の ψ_B^{I} に対して式 (2.A.90) と (2.A.91) は相平衡温度 T と相 II の ψ_B^{II} の数値解を与える。

.....

いま対象としているミセル水溶液の混合のセグメントモル Gibbs 自由エネルギー $\Delta\bar{G}$ は

$$\frac{\Delta\bar{G}}{RT} = \int_1^\infty \frac{\psi_A W_A(q)}{q} \ln[\psi_A W_A(q)] dq + \int_1^\infty \frac{\psi_B W_B(y)}{r_B y} \ln[\psi_B W_B(y)] dy + \psi_A \psi_B \chi \quad (2.A.92)$$

と書ける。したがって、尖点 (spinodal) は

$$\frac{1}{RT} \frac{d^2 \Delta\bar{G}}{d\psi_B^2} = \frac{1}{\langle q \rangle_w \psi_A} + \frac{1}{r_B \langle y \rangle_w \psi_B} - 2\chi = 0 \quad (2.A.93)$$

より、導かれる式

$$\frac{\lambda_A}{\lambda_A - 1} \frac{1}{1 - \psi_B} + \frac{1}{r_B} \frac{\lambda_B}{\lambda_B - 1} \frac{1}{\psi_B} - 2\chi = 0 \quad (2.A.94)$$

から計算できる。臨界点はこの式と、同様に導かれる式

$$\frac{\lambda_A(2 - 2\lambda_A + \lambda_A^2)}{(\lambda_A - 1)^3} \frac{1}{(1 - \psi_B)^2} - \frac{\lambda_B(2 - 2\lambda_B + \lambda_B^2)}{r_B(\lambda_B - 1)^3} \frac{1}{\psi_B^2} = 0 \quad (2.A.95)$$

から計算できる。ただし、ここでの議論では χ は温度 T のみの函数としているので、最後の式には χ は現れない。したがってこの式から臨界組成が決定でき、それを用いて式 (2.A.94) から臨界温度が求まることになる。

.....

相図の計算で、必要になるのは温度 T の函数としての平衡定数 K_A と K_B および相互作用パラメータ χ である。このうち、 $K_A(T)$ は蒸気圧平衡データから

$$\ln K_A = -5.55989 + \frac{2393.226}{T} \quad (2.A.96)$$

と得られる。

平衡定数 $K_B(T)$ は臨界ミセル濃度 (CMC) の温度依存性から得ることができる。Flory-Huggins 理論を使つての CMC は以下のように考える。

臨界ミセル濃度 CMC 近傍の非常に稀薄な溶液では会合数 y のみのミセルが形成されるとすると、その溶液のセグメントモル Gibbs 自由エネルギー $\Delta\bar{G}$ は

$$\frac{\Delta\bar{G}}{RT} = (1 - \psi_B) \ln(1 - \psi_B) + \frac{\psi_B}{r_B y} \ln \psi_B + \psi_B(1 - \Psi_B)\chi \quad (2.A.97)$$

と表わせる。いま、同じ Ψ_B でミセルが形成されていない場合の $(\Delta\bar{G})_{y=1}$ は

$$\left(\frac{\Delta\bar{G}}{RT}\right)_{y=1} = (1 - \psi_B) \ln(1 - \psi_B) + \frac{\psi_B}{r_B} \ln \psi_B + \psi_B(1 - \psi_B)\chi^* \quad (2.A.98)$$

と書ける。 χ は主として界面活性剤分子の親水基と水との引力相互作用の寄与から成っており、 χ^* はそれに加えて界面活性剤分子中の疎水基と水との反撥相互作用を含んでいる。したがって、 $\chi^* > \chi$ である。 $(\Delta\bar{G}/RT)_{y=1}$ と $\Delta\bar{G}/RT$ との差を Δ とすると、

$$\Delta = \frac{\psi_B}{r_B} \left(1 - \frac{1}{y}\right) \ln \psi_B + \psi_B(1 - \psi_B)(\chi^* - \chi) \quad (2.A.99)$$

となる。いま、 $y \gg 1$ とし、溶液は稀薄なので $1 - \psi_B \simeq 1$ とすると

$$\Delta = \psi_B \left[\frac{1}{r_B} \ln \psi_B + (\chi^* - \chi) \right] \quad (2.A.100)$$

が得られる。溶液が非常に稀薄な場合、この式の右辺第一項は大きな負の値を持ち、第二項は正である。したがって、このとき $\Delta < 0$ となる。濃度が高くなるの連れて Δ は正の方向に向かい、或る濃度 ψ_B で $\Delta = 0$ となる。このときの濃度を臨界ミセル濃度 CMC とする。

したがって、

$$\ln(\psi_B)_{\text{CMC}} = r_B(\chi - \chi^*) \quad (2.A.101)$$

となる。CMC の温度変化は

$$\frac{d \ln(\psi_B)_{\text{CMC}}}{dT} = r_B \frac{d(\chi - \chi^*)}{dT} \quad (2.A.102)$$

で与えられる。

ミセル化の平衡定数 K_B はミセル化の標準 Gibbs 自由エネルギー ΔG° と

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_B \quad (2.A.103)$$

で関係づけられる。 $RT r_B(\chi - \chi^*)$ はミセル化による ΔG° 中のエンタルピー変化を表わしており、 ΔG° 中にはこれに加えてミセル化に伴うエントロピー変化 $T\Delta S^\circ$ が含まれる。

$$\Delta G^\circ = RT r_B(\chi - \chi^*) - T\Delta S^\circ \quad (2.A.104)$$

エントロピー項 δS° は温度に依存しないとすると、以上の式より

$$\frac{\partial \ln K_B}{\partial T} = -r_B \frac{d(\chi - \chi^*)}{dT} = -\frac{d \ln(\psi_B)_{CMC}}{dT} \quad (2.A.105)$$

を得ることができる。

いま、

$$\ln(\psi_B)_{CMC} = \alpha + \frac{\beta}{T} + \frac{\gamma}{T^2} \quad (2.A.106)$$

と置くと

$$K_B(T) = K_B(T_0) \exp \left[-\beta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \gamma \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) \right] \quad (2.A.107)$$

となる。臨界ミセル濃度 CMC の温度変化から β 、 γ が得られる。したがって、或る特定の温度 T_0 での $K_B(T_0)$ が分れば温度の函数としての $K_B(T)$ を決めることができる。一般に、ミセル溶液の相図から下限臨界共溶温度 (LCST) と臨界濃度 $\omega_{B,c}$ は分っているので、その温度 T_c を T_0 に採れば $\omega_{B,c}$ から $K_B(T_0) = K_B(T_c)$ は決定できる。

このようにして得られた $K_B(T)$ のデータを次の表に纏める。

表 2.2 臨界点と $K_B(T)$ のデータ

	$\omega_{B,c}$	T_c/K	$\ln K_B(T_c)$	$\beta/10^3K$	$\gamma/10^5K^2$
C_4E_1	0.295	322.25	2.8339	-18.4141	28.9431
C_6E_4	0.164	339.25	4.2805	-0.94838	1.67740
C_8E_4	0.071	313.95	7.5104	-19.7380	33.3272
$C_{10}E_4$	0.026	293.65	10.9689	-30.6719	47.9471
$C_{10}E_5$	0.045	317.30	8.4831	-25.6030	40.2603
$C_{12}E_4$	0.010	279.75	14.1404	-35.2237	51.8212
$C_{12}E_5$	0.015	305.15	12.1890	-13.2575	22.4723
$C_{12}E_6$	0.025	324.45	10.0165	-43.5419	66.7795

残るのは温度 T の函数としての χ パラメータ $\chi(T)$ である。ここでは、式 (2.A.106) と同様に

$$\chi = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} \quad (2.A.108)$$

とする。式中の A 、 B 、 C 、 D はフィッティングパラメータとし、相図の実測値に合うように決定する。ただし、臨界点の結果に適用できる式 (2.A.94) の関係があるので、これらのパラメータのうち 1 つは独立ではない。

次の表に、求められている $\chi(T)$ のデータを纏める。

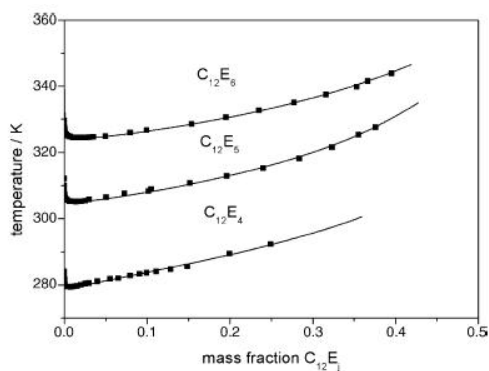


図 2.11 $C_{12}E_j$ ミセル溶液の相図. 黒四角は実測値、実線は計算値

表 2.3 $\chi(T)$ のデータ

	A	$B/10^3 K$	$C/10^5 K^2$	$D/10^7 K^3$
C_4E_1	-8.23857	8.99980	-31.2903	35.1666
C_6E_4	6.2225	-3.6540	5.29830	
C_8E_4	6.3170	-3.6000	5.40000	
$C_{10}E_4$	-7.91007	9.89747	-37.5156	44.8833
$C_{10}E_5$	-12.6885	16.0550	-63.1981	79.5049
$C_{12}E_4$	1.9069	-1.0260	1.38510	
$C_{12}E_5$	2.3061	-1.3018	1.84205	
$C_{12}E_6$	3.6081	-2.1600	3.24000	

以上の結果を用いて、種々の C_iE_j ミセル溶液について計算した共存曲線と実測値との比較を図 2.11 – 図 2.14 に示す。フィッティングパラメータを用いているとはいえ、計算値は実測値をよく表わしている。

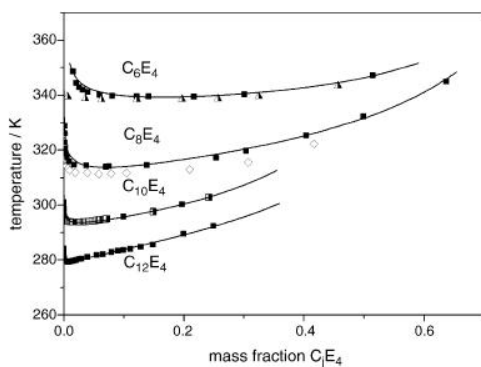


図 2.12 C_iE_4 ミセル溶液の相図。各シンボルは異なる研究者による実測値、実線は計算値

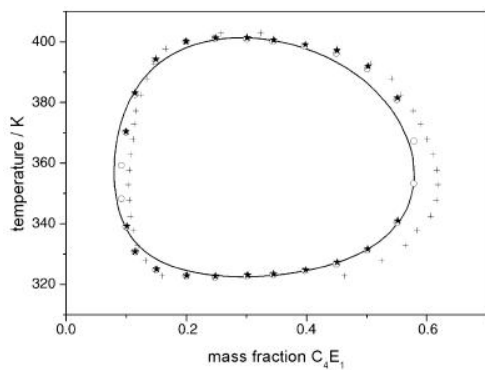


図 2.13 C_4E_1 ミセル溶液のループ型相図。各シンボルは異なる研究者による実測値、実線は計算値

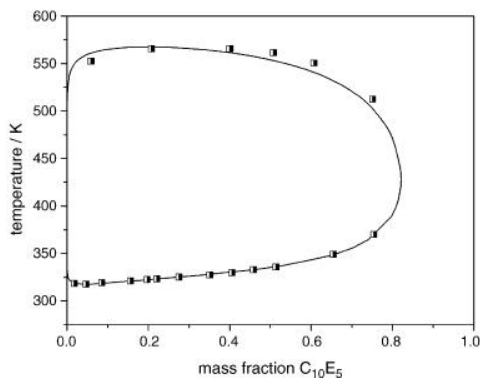


図 2.14 $C_{10}E_5$ ミセル溶液のループ型相図. 四角は実測値、実線は計算値

2.B ミミズ鎖状 (紐状、高分子鎖状) ミセルの形成を示す結果

多くの界面活性剤がミミズ鎖状 (紐状) ミセルを形成する。ミミズ鎖状ミセルが形成されているのは極低温透過電子顕微鏡写真 (Cryo Transmission Electron Microscope: CryoTEM) で直接観察することができる。典型的な例²⁶を示したのが図 2.15 の写真である。 C_iE_j を含めて種々の界面活性剤が作るミミズ鎖状ミセルについて多くの写真が報告されている。写真には紐状のミセルが明確に観察される。

ミミズ鎖状ミセルの存在を示すもう一つの例は動的粘弾性結果である。図 2.16 に典型的な例を示す。²⁷ 図に見られるように、貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の角周波数 ω 依存性は、屈曲性高分子濃厚溶液の絡み合い系が示す結果に酷似している。²⁸ 高周波数側における $G'(\omega)$ の平坦部の高さは界面活性剤の濃度が高くなるに連れて大きくなっている。また、それに対応する周波数 $\omega = 50 \text{ rad/s}$ 附近の $G''(\omega)$ の極小部の谷は、実在高分子溶液に比べて極めて深くなっている。これは低周波数 (長時間) 側の緩和モードが高周波数 (短時間) 側のそれから分離されていることを示している。低周波数側の緩和は単一の緩和機構

$$G(t) = G_0 e^{-t/\tau_m} \quad (2.B.1)$$

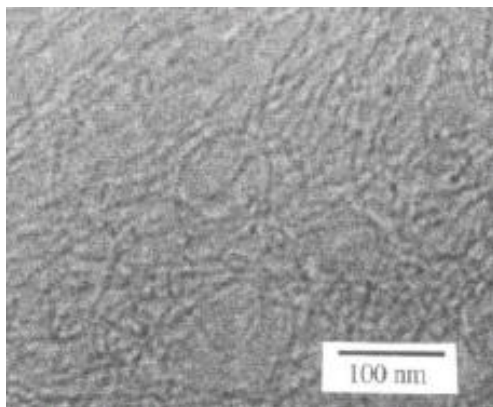


図 2.15 極低温透過電子顕微鏡 (CryoTEM) 写真: CPCl+NaSal+水 (0.5M NaCl) 系; CPCl: cetylpyridinium chloride, Nasal: sodium salicylate

でよく表わされる。ここで、 $G(t)$ は緩和弾性率、 G_0 は緩和機構の強度、 τ_m は緩和時間である。したがって、図 2.17 に示すように、Cole-Cole プロットを作ると、その部分の G' と g'' のデータは半円を形作る。これは式 (2.B.1) の Fourier 変換から得られる式

$$G'(\omega) = \frac{G_0 \omega^2 \tau_m^2}{1 + \omega^2 \tau_m^2} \quad (2.B.2)$$

$$G''(\omega) = \frac{G_0 \omega \tau_m}{1 + \omega^2 \tau_m^2} \quad (2.B.3)$$

で低周波数の結果がよく表わせることを示す。この結果は、高分子鎖の絡み合い系とは異なり、ミミズ鎖状ミセルは絡み合い点で変形あるいは力によって容易且つ迅速に切断されまた再構成されることによるものと考えられている。つまり、ミミズ鎖状ミセルはファントム鎖 (幽霊鎖) として振舞っていると考えられている。単一緩和強度 G_0 は高分子溶液の絡み合い系のゴム状平坦弾性率に相当すると考えられ、事実 G_0 はミセル濃度の 2 - 2.3 乗に比例する。

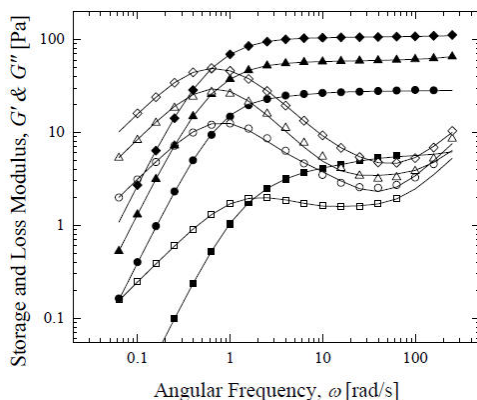


図 2.16 貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' : CPCl+NaSal+水 (0.1M NaCl) 系、20 °C; CPCl: cetylpyridinium chloride, Nasal: sodium salicylate; [CPCl]/[Nasal]=2; 白抜印: G'' ; 黒印: G' ; (\square , \blacksquare)[CPCl]=50 mM; (\circ , \bullet)[CPCl]=100 mM; (\triangle , \blacktriangle)[CPCl]=150 mM; (\diamond , \blacklozenge)[CPCl]=200 mM;

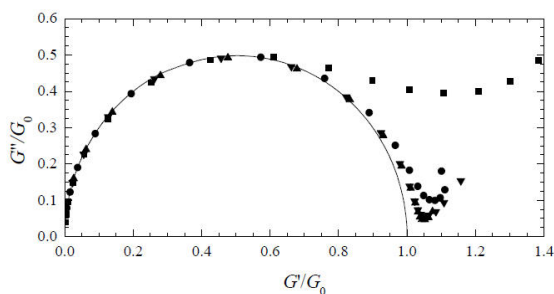


図 2.17 Cole-Cole プロット (データは前図と同じ): CPCl+NaSal+水 (0.1M NaCl) 系、20 °C; CPCl: cetylpyridinium chloride, Nasal: sodium salicylate; [CPCl]/[Nasal]=2; (\blacksquare)[CPCl]=50 mM; (\bullet)[CPCl]=100 mM; (\blacktriangle)[CPCl]=150 mM; (\blacklozenge)[CPCl]=200 mM; G_0 : 最終単一緩和機構の強度

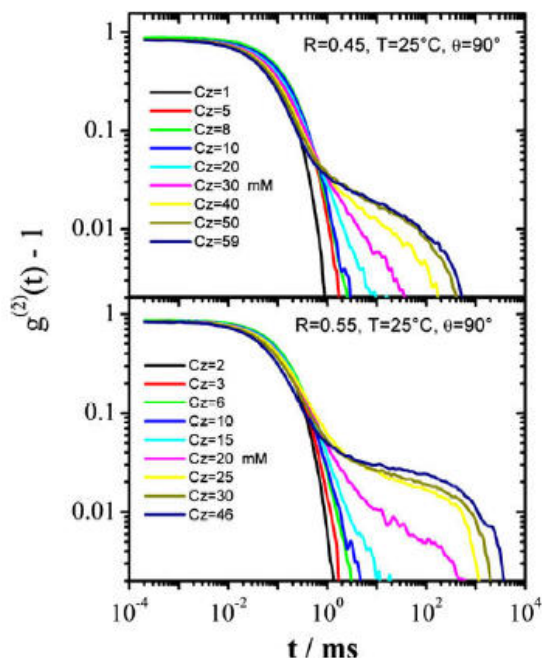


図 2.18 動的な光散乱結果 (散乱光強度自己相関函数 $g^{(2)}(t)$): TDPS+SDS+水 (0.5M NaCl) 系; TDPS: N-tetradecyl-N,N-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate, SDS: sodium dodecyl sulfate; $R=[\text{SDS}]/[\text{TDPS}]$; C_z : TDPS 濃度

ミセル溶液におけるこの粘弾性緩和の発現に対応して、動的な光散乱測定から得られる散乱高強度自己相関函数 $g^{(2)}(t)$ には拡散と粘弾性緩和とのカップリングが現れる。²⁸ その例²⁹を図 2.18 に示す。界面活性剤の濃度がある程度以上高くなると図に見られるように $g^{(2)}(t)$ の長時間側に新たなモードが現れる。

参考文献

1. A. Bernheim-Groswasser, E. Wachtel, and Y. Talmon, *Langmuir*, **16**, 4131 (2000).
2. J. N. Israelachvili 著「分子間力と表面力」第2版、近藤保、大島広行訳、朝倉書店、1996.
3. B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg, and B. Kronberg, “*Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*,” John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
4. P. D. Huibers, V. S. Lobanov, A. R. Katritzky, D. O. Shah, and M. Karelson, *Langmuir*, **12**, 1462 (1996).
5. M. E. Cates and S. J. Candau, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**, 6869 (1990) およびその中の引用文献.
6. M. Kanamaru and Y. Einaga, *Polymer*, **43**, 3925 (2002).
7. D. Stigter, *J. Colloid and Interface Sci.*, **47**, 473 (1974).
8. D. Blankschtein, G. M. Thurston, and G. B. Benedek, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 955 (1985).
9. D. Blankschtein, G. M. Thurston, and G. B. Benedek, *J. Chem. Phys.*, **85**, 7268 (1986).
10. 榮永義之、「高分子溶液熱力学」、電子版、2009.
<http://www.molsci.polym.kyoto-u.ac.jp/archive.html>
11. L. J. Magid, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4064 (1998).
12. S. Puvvada and D. Blankschtein, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3710 (1990).
13. R. Nagarajan and E. Ruckenstein, *Langmuir*, **7**, 2934 (1991).
14. 榮永義之、「光散乱講義ノート」、電子版、2009.
<http://www.molsci.polym.kyoto-u.ac.jp/archive.html>

15. L. Lue and D. Blankschtein, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3032 (1996).
16. N. Zoeller, L. Lue, and D. Blankschtein, *Langmuir*, **13**, 5258 (1997).
17. T. Sato, *Langmuir*, **20**, 1095 (2004).
18. T. Sato and Y. Einaga, *Langmuir*, **24**, 57 (2008).
19. R. Koyama and T. Sato, *Macromolecules*, **35**, 2235 (2002).
20. Y. Einaga, *Polym. J.*, **39**, 1082 (2007).
21. Y. Einaga, *Polym. J.*, **41**, 157 (2009).
22. C. Browarzik and D. Browarzik, *Fluid Phase Equilibria*, **235**, 127 (2005).
23. D. J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, and M. P. McDonald, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **79**, 975 (1983).
24. Margit T. Rätzsch and Horst Kehlen, *Prog. Polym. Sci.*, **14**, 1 (1989).
25. D. Browarzik, *Fluid Phase Equilibria*, **217**, 125 (2004).
26. Jean-Francois Berret, “*Structure and Rheology of Surfactant Solutions*,” APS Course Montreal March 2004; “*Rheology of Wormlike Micelles*,” <http://arxiv.org/pdf/cond-mat/0406681>
27. Jonathen P. Rohtstein, “*Strong Flows of Viscoelastic Wormlike Micelle Solutions*,” <http://www.ecs.umass.edu/mie/faculty/rohtstein/public-files/Rphtstein-Rheology-Reviews-2008.pdf>
28. 榮永義之、「高分子流変学」、電子版、2009。
<http://www.molsci.polym.kyoto-u.ac.jp/archive.html>
29. David Lopez-Diaz, Erick Samiente-Gomez, Cristina Garza, and Rolando Castillo, *J. Colloid Interface Sci.*, **348**, 152 (2010).

3章 非イオン性界面活性剤－2成分系

紐状ミセル溶液は高分子溶液に酷似している。したがって、第1章で述べた高分子鎖の特性決定に対する手法が紐状ミセルに対しても適用できる。ただし、重要な違いが1点存在する。それは、溶質であるミセルは平衡状態にある会合体であることである。平衡状態をずらしてしまうような条件変更は、ミセルのサイズと構造あるいは形態を変化させてしまうので許されない。すなわち、界面活性剤の濃度を変えることはできない。高分子溶液の場合には高分子鎖を孤立させるために無限稀釈状態への外挿 ($c \rightarrow 0$ への外挿) を用いるが、ミセル溶液ではそのような方法は使えない。光散乱法にしる、粘度法にしる、与えられた一定の有限濃度の下で、ミセルの特性を決定せねばならない。そのためには工夫が要る。

3.1 静的光散乱

第1章で述べた Zimm プロットや Berry 平方根プロットによる濃度外挿は一般にミセル溶液には使えない。(ただし、散乱角 θ についての角度外挿には問題は無い。) したがって、光散乱データの解析には理論の助けが必要になってくる。

3.1.1 ミセル溶液の光散乱理論

ここでも佐藤による理論^{1,2,3}が役立つ。

第1章の式(1.1)より、準2成分系として取り扱えるミセル溶液からの前方散乱(散乱角 $\theta = 0$ での散乱)に対する過剰 Rayleigh 比 ΔR_0 は

$$\frac{\Delta R_0}{K} = RT \sum_m \sum_n \frac{\mu^{mn}}{|\mu|} \quad (3.1)$$

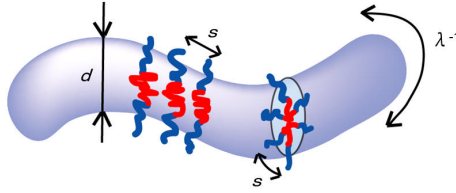


図 3.1 ミミズ鎖状ミセルの構造模式図

と表わされる。ここで、 K は式 (1.11) で与えられる光学定数、 R は気体定数である。 $|\mu|$ は要素を μ_{mn} とする行列式、 μ^{mn} は要素 μ_{mn} に対する余因子である。 μ_{mn} は式 (1.2) より、

$$\mu_{mn} = \frac{1}{M_m} \left(\frac{\partial \mu_m}{\partial c_n} \right)_{T, p, m_k \neq n} \quad (3.2)$$

となる。ここで、 M_m は m 量体ミセルのモル質量、 c_n は n 量体ミセルの質量濃度である。

第 2 章の式 (2.35) をこの式に代入して計算すると、 m_e/m (式 (2.35) における n_e/n) の高次項を無視して、

$$\mu_{mn} = RT \left[\frac{\delta_{mn}}{M_m w_m c} + 2A(c) \right] \quad (3.3)$$

が得られる。ただし、 c は全溶質 (ミセル) の質量濃度、 δ_{mn} は Kronecker のデルタである。函数 $A(c)$ は高次項を含む見かけの第 2 ビリアル係数である。この函数は

$$A(c) = \frac{\pi d^3 N_A}{9M_0^2 n_e^2} \left[\frac{1+\phi}{(1-\phi)^4} + \frac{3}{2\pi} \Psi(\hat{\epsilon}) + \frac{3}{\pi} \frac{d\Psi(\hat{\epsilon})}{d\phi} \phi + \frac{3}{4\pi} \frac{d^2\Psi(\hat{\epsilon})}{d\phi^2} \phi^2 \right] \quad (3.4)$$

で与えられる。式 (3.3) と式 (3.1) より ΔR_0 が計算できる。結果は

$$\frac{Kc}{\Delta R_0} = \frac{1}{M_w} + 2A(c)c \quad (3.5)$$

である。

一定の有限質量濃度 c におけるミセルに対して、 d 、 g_2 、 $\hat{\epsilon}$ をパラメータとして第 2 章で求めた M_w と、式 (3.4) から計算される $A(c)$ を用いると



図 3.2 Werner Kuhn (1899 年 2 月 6 日 ~ 1963 年 8 月 27 日)

前方散乱に対する Rayleigh 比 ΔR_0 の値を求めることができる。したがって、 R_0 に対する測定値と種々の d 、 g_2 、 $\hat{\epsilon}$ の値を用いた計算値との最適フィッティングから、ミセルの重量平均モル質量 M_w を決定することができる。また、そのときのパラメータ値から d 、 g_2 、 $\hat{\epsilon}$ も同時に評価できる。

また、第 1 章の式 (1.57) で定義される z -平均の平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_z$ は

$$\langle S^2 \rangle_z = \frac{1}{M_w} \sum_m w_m M_m \langle S^2 \rangle_m \quad (3.6)$$

となる。 m 量体ミセルの重量分率 w_m は第 2 章の式 (2.48) を用いて計算できる。 m 量体ミセルについて、Kuhn 長 ($=\lambda^{-1}$) を単位とする鎖長 N_m 、すなわち Kuhn 統計セグメント数 N_m とそのミセルの長さ L_m との間には

$$N_m = \lambda L_m \quad (3.7)$$

の関係がある。紐状ミセルの中心線がミミズ鎖モデルで表わせるとき、 $\langle S^2 \rangle_m$ は第 1 章の式 (1.48) を用いて

$$\lambda^2 \langle S^2 \rangle_m = \frac{N_m}{6} - \frac{1}{4} + \frac{1}{4N_m} - \frac{1}{8N_m^2} + \frac{e^{-2N_m}}{8N_m^2} \quad (3.8)$$

と書ける。 N_m は会合数 m と

$$N_m = \frac{\lambda d}{3} \left(\frac{2m}{m_e} + 1 \right) \quad (3.9)$$

の関係がある。これらの関係式を用いると、与えられた剛直性パラメータ λ^{-1} の値に対して、 $\langle S^2 \rangle_z$ の計算値を得ることができる。したがって、 R_0 のデータ解析から求めた M_w 、 d 、 g_2 、 $\hat{\epsilon}$ の値を用い、 λ^{-1} を変えて $\langle S^2 \rangle_z$ の計算値を得て実測値と一致するようにすれば λ^{-1} を決定することができる。

3.1.2 C_iE_j ミセル溶液の静的光散乱結果

つぎに非イオン性界面活性剤 C_iE_j が形成するミセル溶液に対する典型的な実験結果を用いて、データ解析の手法を説明する。また、それによって得られる主要な結果を紹介する。

図 3.3 は $C_{12}E_6$ 溶液の種々の温度 T 、あるいは濃度 (界面活性剤の重量分率 w) における Rayleigh 比 ΔR_θ の散乱角 θ 依存性を示している。この図は第 1 章に述べた Zimm プロットの式 (1.60) に対応している。各一定温度、あるいは各一定濃度におけるデータ点はほぼ直線に従っており、それらの直線の角度 0 の切片から前方散乱 ($\theta = 0$) に対する Rayleigh 比 ΔR_0 が求められる。

このようにして得た ΔR_0 を $Kc/\Delta R_0$ 対界面活性剤の質量濃度 c の型でプロットしたのが図 3.4 である。⁴ この図は第 1 章の Zimm プロットの式 (1.61) に対応する。各温度のデータ点は下に凸の大きく湾曲した曲線に従っているが、それはミセルのモル質量ならびにミセル間の熱力学相互作用が界面活性剤濃度によって変化するためである。これらのデータの解析には上述の式 (3.5) を用いることができる。図中の実線は各温度における実験結果と最もよく合う理論値を表わしており、破線は対応する各温度におけるミセルのモル質量 M_w の逆数に対する計算値を表わしている。(高分子溶液の場合、 M_w は濃度によって変化しないので、破線は水平な線になる。) 破線からミセルの M_w は濃度 c の増加とともに大きくなっていくことが分かる。実線と破線の差がミセル間相互作用の大きさ、すなわち式

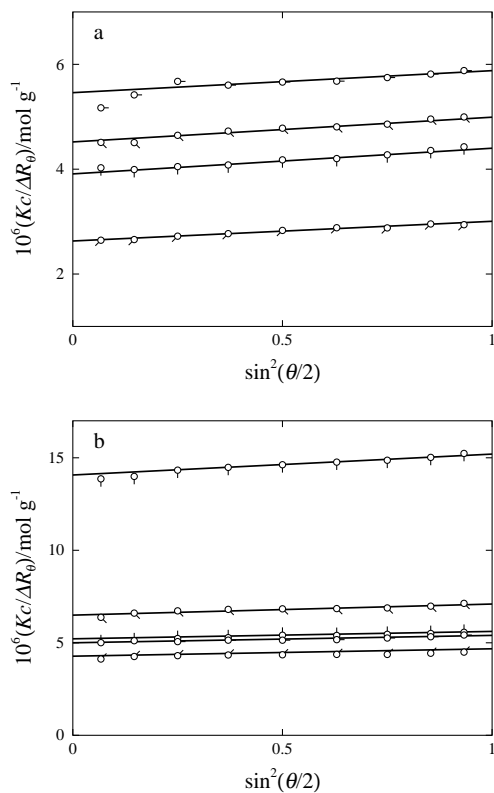


図 3.3 C_{12}E_6 ミセル溶液の ΔR_θ の角度依存性; (a) 重量分率 $w=0.038381$; 上から順に温度 $T = 35.0, 40.0, 45.0, 50.0^\circ\text{C}$; (b) $T = 30.0^\circ\text{C}$; 上ピップは $w = 0.006713$ 、続いて時計回りで 45° 毎に $w=0.015801, 0.028289, 0.045928, 0.072308$

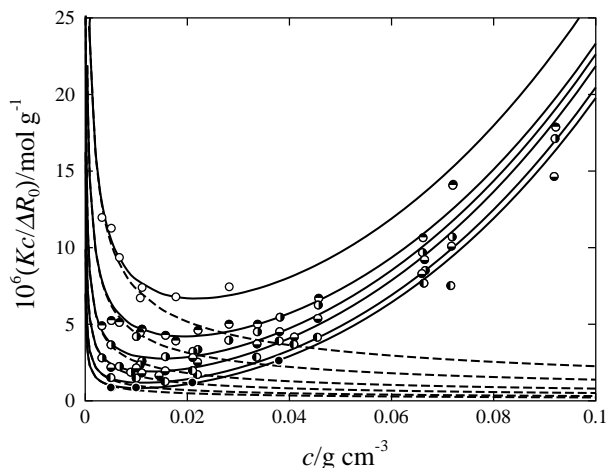


図 3.4 $C_{12}E_6$ ミセル溶液の ΔR_0 の濃度依存性; 上から順に温度 $T = 25.0$ 、 30.0 、 35.0 、 40.0 、 45.0 、 50.0 °C

(3.5) の右辺第 2 項である。ミセル間の熱力学相互作用は濃度 c とともに大きくなっていくことが分かる。

この図を両対数プロットの形にしたのが図 3.5a である。なお、図 3.5 にはもう一つの界面活性剤 $C_{14}E_6$ のミセル溶液に対する実験結果も示している。いずれのミセル溶液の実験結果も式 (3.5) による計算結果はよく表わしている。この解析から得られた $C_{12}E_6$ ミセルおよび $C_{14}E_6$ ミセルの太さ (円筒断面の直径) d は温度に依らず前者が 2.3 nm、後者が 2.4 nm である。なお、パラメータ g_2 と $\hat{\epsilon}$ の値については後で述べる。どちらのミセル溶液でも、一定温度における破線は勾配が $-1/2$ の直線であり、ミセルのモル質量 M_w が濃度 c の平方根に比例して大きくなることを示している。この結果は第 2 章の式 (2.51) に対応しており、図の濃度領域でミセルは十分長く成長していることを示している。

以上の解析から得られる d 、 g_2 、 $\hat{\epsilon}$ の値を用いて第 2 章の式 (2.28) から、 $C_{14}E_6$ ミセル、 $C_{12}E_6$ ミセルの会合数分布 w_n を計算すると図 3.6 と 3.7 に示すようになる。濃度 (重量分率 w) を一定とした時、温度 T が高くなるに連れて分布曲線は会合数 n の大きい方に移動する。また、温度

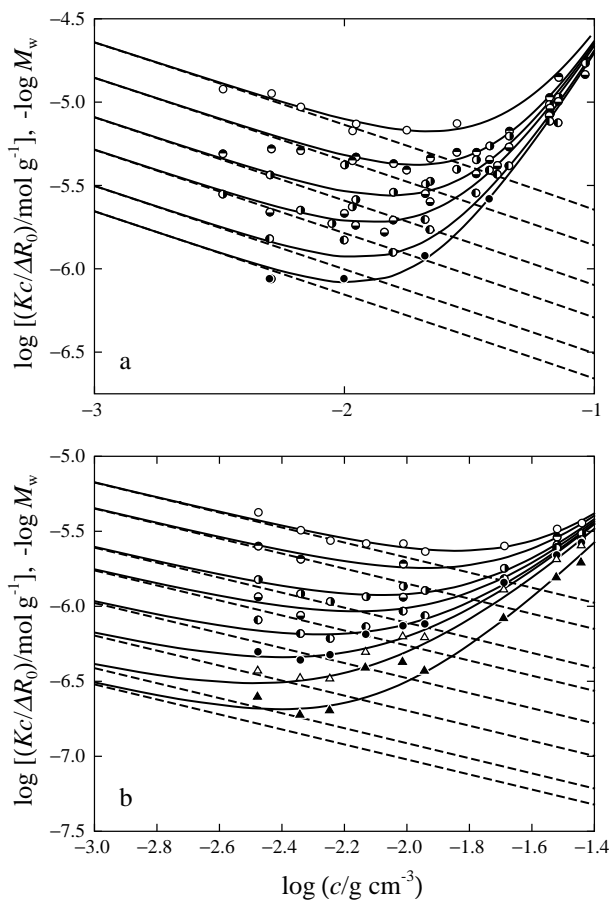


図 3.5 $C_{12}E_6$ (a) と $C_{14}E_6$ (b) ミセル溶液の ΔR_0 対 c の両対数プロット; (a) 記号の意味は図 3.4 と同じ、(b) 上から順に温度 $T=15.0, 17.0, 20.0, 22.0, 25.0, 30.0, 35.0, 40.0$ °C

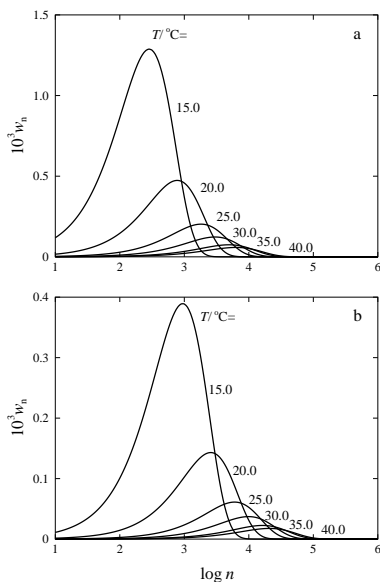


図 3.6 $C_{14}E_6$ ミセルの会合数分布 w_n ; (a) 重量分率 $w = 0.003440$ 、(b) $w = 0.036343$

T を一定とした場合、分布曲線は w が大きくなると大きい n の方へと移動する。各分布曲線の極大に対応する n の値から、ミセルはかなり多くの界面活性剤分子を含んでいることが分かる。例えば、 $C_{14}E_6$ ミセルでは、 $w = 0.036343$ のとき、 $T = 15.0^\circ\text{C}$ で約 1,000、 $T = 40^\circ\text{C}$ のとき、約 30,000 の界面活性剤分子が主なミセルを作っている。また、 $C_{12}E_6$ ミセルでは、 $w = 0.036343$ のとき、 $T = 25.0^\circ\text{C}$ で約 500、 $T = 50.0^\circ\text{C}$ で 10,000 弱の分子が主たるミセルを形成している。

「 C_iE_j ミセルの長さ」

ミセルの重量平均長さ (経路長) L_w は重量平均モル質量 M_w と太さ (断面の直径) d から次式を用いて計算できる。

$$L_w = \frac{4vM_w}{\pi N_A d^2} + \frac{d}{3} \quad (3.10)$$

ここで、 v はミセルの部分比容である。

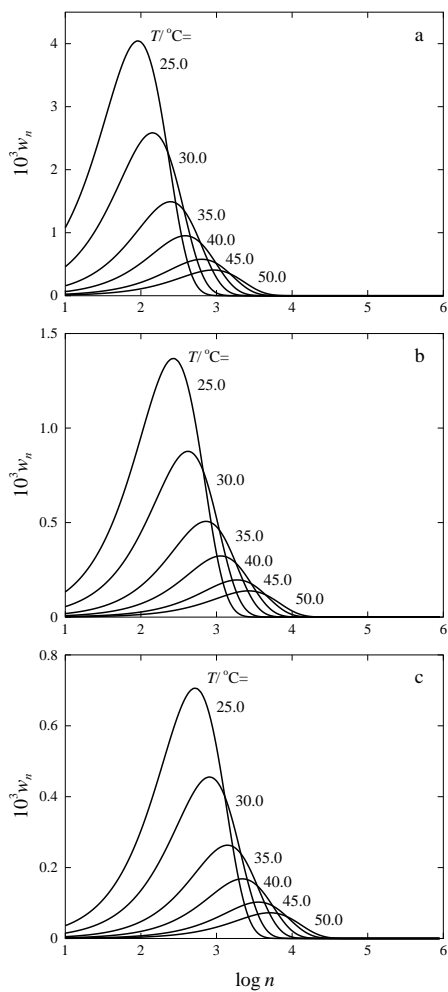


図 3.7 $C_{12}E_6$ ミセルの会合数分布 w_n ; (a) 重量分率 $w = 0.003279$ 、(b) $w = 0.028289$ 、(c) $w = 0.10167$

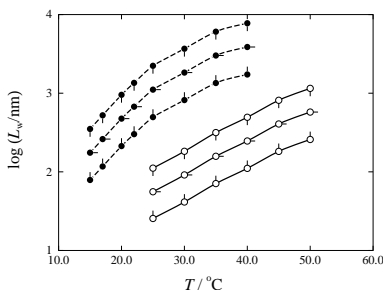


図 3.8 $C_{12}E_6$ ミセル (白丸) と $C_{14}E_6$ ミセル (黒丸) の重量平均ミセル長 L_w の温度変化; いずれも上から順に質量濃度 $c = 0.04, 0.01, 0.002 \text{ g/cm}^3$

.....

なお、 v はミセル溶液の密度 ρ の測定から次式で求められる。

$$v = \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{w} \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (3.11)$$

ρ_0 は純溶媒の密度である。

.....

図 3.5 の結果から式 (3.10) を用いて求めた $C_{12}E_6$ ミセルと $C_{14}E_6$ ミセルの L_w を示したのが図 3.8 である。どちらのミセルも界面活性剤濃度 c が高くなるほど、温度 T が高くなるほど長く成長している。 $C_{12}E_6$ ミセルは約 1,000 nm に達し、 $C_{14}E_6$ ミセルは 10,000 nm 近くまで達することが分かる。

図 3.9 は疎水基鎖長あるいは親水基鎖長の異なるいくつかの C_iE_j ミセルについて、 L_w の温度、濃度依存性を示したものである。^{5, 6, 7, 8} 左の図は親水基をペンタオキシエチレン鎖に固定し、疎水基をデカン、ドデカン、テトラデカンと変えた結果、右の図は疎水基をテトラデカン鎖に固定し、親水基をペンタオキシエチレン鎖からオクタオキシエチレン鎖まで変化させた結果である。どの C_iE_j ミセルも先と同様、温度 T や濃度 c が高くなるほどミセル長 L_w は長くなる。左の図から疎水基鎖長が長くなるほどミセルは長くなることが分かる。これは疎水基であるアルキル鎖長が長いほど、界面活性剤分子間の疎水性相互作用が強くなってミセルを安定化

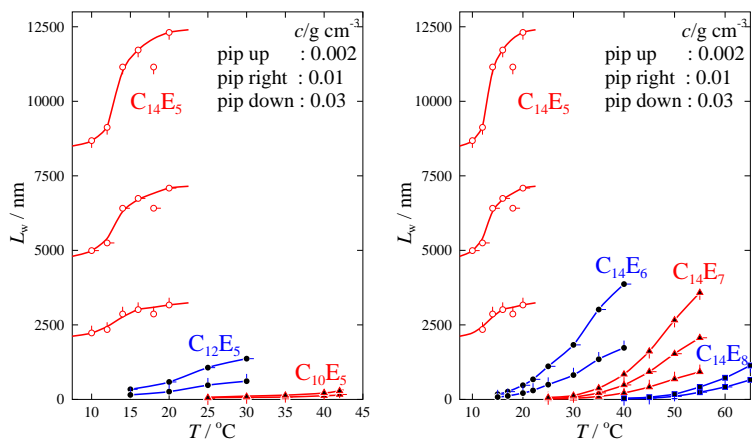


図 3.9 種々の C_iE_j ミセル重量平均ミセル長 L_w の温度変化

させることによるものと考えられる。一方、右の図から分かるように親水基鎖長が長くなるほどミセルは短くなる。これは、媒体の水がポリオキシエチレンに対して良溶媒であり、親水基であるオキシエチレン鎖が長いほどミセルの溶解性が高くなってミセルの表面積を増加させようとすることによる。また、ミセル表面で隣接する界面活性剤分子のオキシエチレン基間に反撥が働いてミセルを不安定化させることによるものと考えられる。

「 C_iE_j ミセル溶液の g_2 、 $\hat{\epsilon}$ 」

静的光散乱の測定結果に対する上記の解析から求まるパラメータ g_2 と $\hat{\epsilon}$ の値をいくつかの C_iE_j ミセル溶液について図 3.10 と 3.11 に示している。^{4,7} どのミセル溶液でも g_2 の値は温度 T の上昇とともに大きくなっている。疎水基が同じであれば親水基が短いほど g_2 は大きく、親水基が同じであれば疎水基が長いほど g_2 は大きい。この結果はその順にミセルが長くなるという上記の結果とよく対応している。なお、疎水基が長いほうが温度 T の上昇に伴う g_2 の増大が僅かに早いように見える。

$\hat{\epsilon}$ はばらつきが大きい C_iE_j の種類に依らずほぼ 0.33 程度の値を持つと云える。

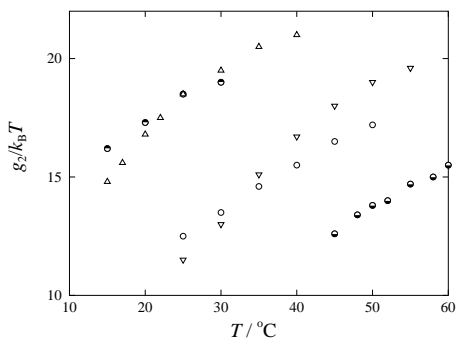


図 3.10 種々の C_iE_j ミセルに対するパラメータ g_2 の温度依存性; (●) $C_{12}E_5$ 、(○) $C_{12}E_6$ 、(●) $C_{12}E_7$ 、(△) $C_{14}E_6$ 、(▽) $C_{14}E_7$

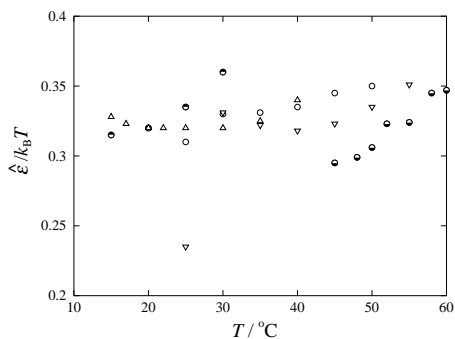


図 3.11 種々の C_iE_j ミセルに対するパラメータ ϵ の温度依存性; 記号の意味は図 3.10 と同じ

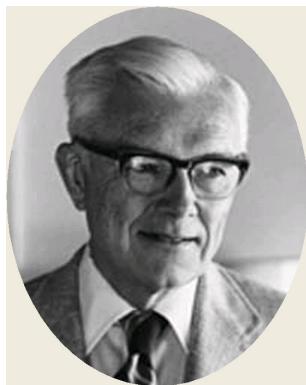


図 3.12 Paul John Flory (1910 年 6 月 19 日 ~ 1985 年 9 月 8 日)

「 C_iE_j ミセルの太さ」

これまでに得られている C_iE_j ミセルの太さ (断面の直径) d に対する結果を表 3.1 に纏めた。^{4, 5, 6, 7, 8, 9} この表で、縦の行は疎水基であるアルキル鎖長を、横の列は親水基であるオキシエチレン鎖長を表わしている。

表 3.1 C_iE_j ミセルの太さ d/nm

	E_5	E_6	E_7	E_8
C_{10}	2.6	2.6		
C_{12}	2.2	2.3	2.4	
C_{14}	2.5	2.4	2.4	2.3
C_{16}		2.5	2.5	2.4
C_{18}			2.5	3.2

この表の結果から、 C_iE_j ミセルの太さは殆ど疎水基鎖長や親水基鎖長には依らないことが分かる。これはアルキル鎖やオキシエチレン鎖がミセルの円筒断面の動径方向に真っ直ぐに伸びた形態をとってはいないことを示している。Flory の回転異性体 (RIS) モデルを用いると、アルキル鎖とオキシエチレン鎖の平均二乗両端間距離 $\langle R^2 \rangle$ を計算できる。それらの計

算値を用い、ミセルの殻（コア）にはアルキル鎖がバルク状態で無秩序に充填されており、そのコアからオキシエチレン鎖が無秩序な方向に水中に出てミセル表面を形成しているとするこの表の数値はほぼ説明できる。

ミセルの長さ L_w 、太さ d 、会合数 $\langle n \rangle_w = M_w/M_0$ から、ミセル表面における親水基間距離 s を求めることができる。それらの結果を纏めたのが表 3.2 である。^{4, 5, 6, 7, 8, 9}

親水基間距離 s も C_iE_j の種類にあまり依存していない。オキシエチレン鎖がミセル表面で無秩序な方向に水中で揺らいでいると考えると、これらの数値は上に述べたオキシエチレン鎖の平均二乗両端間距離 $\langle R^2 \rangle$ に対する RIS 計算値を用いてほぼ説明できる。また、 d に対する結果と併せると、これらの数値は、ミセルの円筒断面の周囲に親水基が平均して 6 個存在していることを示す。

表 3.2 C_iE_j ミセル表面の親水基間距離 s/nm

	E_5	E_6	E_7	E_8
C_{10}	1.12	1.15		
C_{12}	1.25	1.29	1.33	
C_{14}	1.31	1.30	1.38	1.46
C_{16}		1.31	1.37	1.46
C_{18}			1.41	1.29

「 C_iE_j ミセルの平均二乗回転半径」

図 3.3 に示したような $Kc/\Delta R_\theta$ 対 $\sin^2(\theta/2)$ のプロットで得られる直線の勾配から平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ を求めることができる。ただし、ミセル溶液の場合、第 1 章の式 (1.60) による Zimm プロットや式 (1.62) による Berry 平方根プロットを用いることはできない。それは、既に述べてきたようにミセルの会合数は濃度 c によって変化し、モル質量 M_w が c の関数になるとともに、ミセルのサイズが c とともに変化して $\langle S^2 \rangle$ もまた c の関数となるためである。したがって、 $\langle S^2 \rangle$ は与えられた有限の一定濃度 c で式 (1.59) を用いて直接求めねばならない。

図 3.3 に示したプロットにおける直線の勾配は $16\pi^2\tilde{n}^2\langle S^2 \rangle/(3\lambda_0^2M_w)$ に

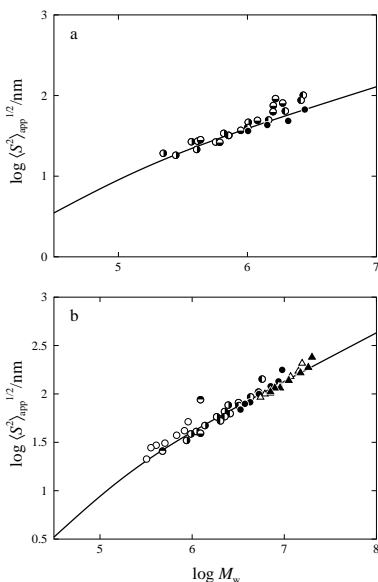


図 3.13 $C_{12}E_6$ ミセル (a) と $C_{14}E_6$ ミセル (b) の見かけの平方根平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_{app}$; 記号の違いは温度の違いを表わしており、意味は図 3.5 と同じ

等しい。したがって、その濃度における M_w が既知であれば、勾配から $\langle S^2 \rangle$ を決定できることになる。図 3.13 はそのようにして求めた $C_{12}E_6$ ミセルと $C_{14}E_6$ ミセルの平方根平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ を M_w に対して両対数プロットしたものである。ただし、添え字 $_{app}$ を附したのはミセル間の散乱干渉が無視できるか否かが不明であるためである。どちらのミセル溶液でもデータ点は温度、濃度によらず 1 本の曲線にしたがっている。これはミセル間散乱干渉が無視できること、第 1 章の式 (1.48) によれば剛直性パラメータ λ^{-1} の値が温度や濃度によって変化しないことを示している。

図中の実線は式 (3.10) によって M_w と d から求めた L_w と第 1 章の式 (1.48) から計算した実験結果に最もよく合う理論値である。ただし、式 (1.48) 中の L は L_w で置き換えている。このようにしてミセルの固さ (剛直性パラメータ λ^{-1}) が評価できる。得られた λ^{-1} は $C_{12}E_6$ ミセルが 25

nm、 $C_{14}E_6$ ミセルが 28 nm である。しかし、このカーブフィッティングは簡便法であり、ミセルのサイズ分布の影響を受ける。ミセルのサイズ分布を取り入れた式 (3.6) を用いて $\langle S^2 \rangle_z$ を計算し、カーブフィッティングを行えばより正確な λ^{-1} の評価が行える。この方法によって得られた λ^{-1} は $C_{12}E_6$ ミセルが 16 nm、 $C_{14}E_6$ ミセルが 20 nm である。²

このようにミセルの固さは $\langle S^2 \rangle$ から求めることができるが、ミセルがかなり大きくなければ $\langle S^2 \rangle$ を精度よく決定できないので、 λ^{-1} の決定には次に述べる拡散係数 D (流体力学半径 R_h) による方がよい。

3.2 動的光散乱

第1章に述べたように、動的光散乱測定によって相互拡散係数 D を決定することができる。 D からはミセルの流体力学半径を求めることが可能で、ミセルのサイズ、屈曲性などの情報を得ることができる。

3.2.1 C_iE_j ミセル溶液の動的光散乱結果

C_iE_j ミセル溶液の D の濃度依存性に対する典型的な例を示したのが図 3.14 である。この例のミセルは $C_{10}E_5$ ミセルである。各温度 T のデータ点は下に凸の曲線にしたがっているが、第1章の式 (1.71) によると、これは拡散運動の駆動力である浸透圧縮率 $(\partial\pi/\partial c)_{T,p}$ と溶質の Brown 運動に対する摩擦抵抗 ζ の濃度変化を反映した結果である。先に述べたように、これらのうち $(\partial\pi/\partial c)_{T,p}$ は静的光散乱測定で求まっているので、式 (1.71) と (1.72) から見かけの流体力学半径 $R_{H,app}$ を求めることができる。

そのようにして得たミセルの見かけの流体力学半径 $R_{H,app}$ は実質のミセルサイズの濃度変化 $R_H(c)$ の他に、ミセル間の衝突による効果や流体力学相互作用の影響 $H(c)$ を含んでいる。したがって、 $R_{H,app}(c)$ は一般に

$$R_{H,app}(c) = R_H(c)H(c) \quad (3.12)$$

と書ける。右辺の2つの函数のうち、 $R_H(c)$ は濃度 c の函数であるミセルの長さ(経路長) L を媒介変数として、第1章に記述した式 (1.111)、(1.117) および (1.128) で表わすことができる。

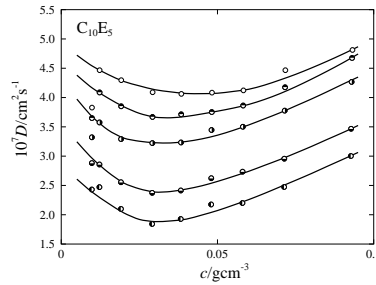


図 3.14 $C_{10}E_6$ ミセルの相互拡散係数 D の濃度依存性

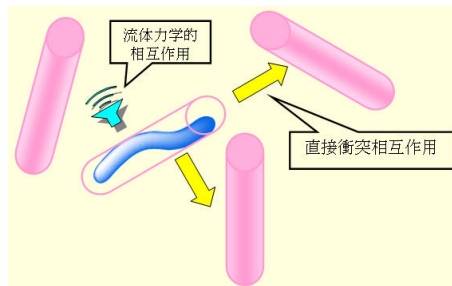


図 3.15 ファジー円筒モデルの概念図

他方、函数 $H(c)$ にはミミズ鎖間の衝突や流体力学相互作用を計算したファジー円筒理論を適用できる。^{2,10} ファジー円筒はミミズ鎖状ミセルを包接する円筒で、その有効長さ L_e と断面の有効直径 d_e は、ミミズ鎖の平均二乗両端間距離 $\langle R^2 \rangle$ 、鎖の両端間軸と鎖の midpoint 間の平均二乗距離 $\langle H^2 \rangle$ から以下の式で定義する。

$$L_e \equiv \langle R^2 \rangle^{1/2}, \quad d_e \equiv (\langle H^2 \rangle + d^2)^{1/2} \quad (3.13)$$

$\langle R^2 \rangle$ と $\langle H^2 \rangle$ は剛直性パラメータ λ^{-1} と Kuhn セグメント数 N_m を用いて計算できる。

この円筒の軸方向の縦拡散係数を D_{\parallel} 、軸と垂直方向の横拡散係数を D_{\perp} とすると、円筒の自己拡散係数 D_s は

$$D_s = \frac{1}{3}(D_{\parallel} + 2D_{\perp}) \quad (3.14)$$

である。 D_{\parallel} と D_{\perp} はそれぞれ以下の式で与えられる。

$$D_{\parallel} = \hat{D}_{\parallel 0} \exp(-V_{ex}^* c') \quad (3.15)$$

$$D_{\perp} = \hat{D}_{\perp 0} \left[1 + \frac{1}{(560)^{1/2}} L_e^3 c' \left(1 + C \frac{d_e}{L_e} \right) \left(1 + \frac{C}{3} \frac{d_e}{L_e} \right) \left(\frac{2\hat{D}_{\perp 0}}{D_{\parallel}} \right)^{1/2} \right]^{-1} \quad (3.16)$$

ここで、 $\hat{D}_{\parallel 0}$ と $\hat{D}_{\perp 0}$ はそれぞれミセル間衝突が無い時の D_{\parallel} 、 D_{\perp} である。また、 V_{ex}^* は円筒が移動するための臨界空孔と障害分子との排除体積、 C は N_m の函数、 c' はミセルの数濃度である。 C は経験的に

$$C = \frac{1}{2} \left[\tanh \left(\frac{N_m - 4}{4} \right) + 1 \right] \quad (3.17)$$

と書ける。排除体積 V_{ex}^* は

$$\begin{aligned} V_{ex}^* = \frac{\pi}{4} \Bigg\{ & \lambda^* L_e L (\lambda^* d_e + d) + \lambda^* L_e (\lambda^* d_e)^2 + L d^2 \\ & + \frac{1}{2} [\lambda^* L_e d^2 + d (\lambda^* d_e)^2] + \frac{\pi}{2} (\lambda^* L_e + L) \lambda^* d_e d \\ & + \frac{\pi}{4} (\lambda^* d_e + d) \lambda^* d_e d \Bigg\} \end{aligned} \quad (3.18)$$

と表わされる。パラメータ λ^* は $\lambda^* = 0.04$ とおいてよい。

衝突の無い拡散係数 $\hat{D}_{\parallel 0}$ と $\hat{D}_{\perp 0}$ はミセル間の流体力学相互作用によって濃度 c の函数になる。それらは

$$\hat{D}_{\parallel 0} = \frac{D_{\parallel 0}}{1 + k'_{\parallel} c / c^*} \quad (3.19)$$

$$\hat{D}_{\perp 0} = \frac{D_{\perp 0}}{1 + k'_{\perp} c / c^*} \quad (3.20)$$

と書ける。ここで、 $D_{\parallel 0}$ と $D_{\perp 0}$ は無限稀積状態における縦および横拡散係数である。また、係数 k'_{\parallel} と k'_{\perp} は粘度における Huggins 係数に対応する係数である。(それらはパラメータであるが、 $k'_{\perp} / k'_{\parallel} = 1.7$ で、経験的に $k'_{\perp} = 0.47$ 、 $k'_{\parallel} = 0.28$ とおける。) 更に、 c^* は重なり濃度で

$$c^* = \frac{3M_w}{4\pi N_A R_H^3} \quad (3.21)$$

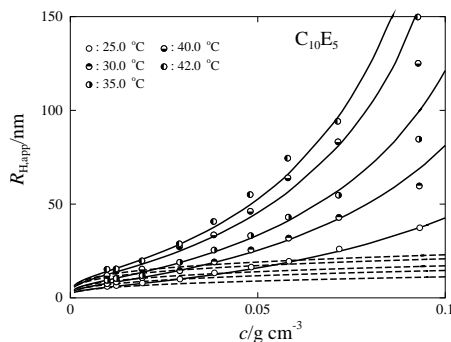


図 3.16 $C_{10}E_6$ ミセルの流体力学半径 $R_{H,app}$ の濃度依存性

で近似できる。

以上から、函数 $H(c)$ は

$$H(c) = \left(1 + \frac{2D_{\perp 0}}{D_{\parallel 0}}\right) \left[\left(1 - k'_{\parallel} \frac{c}{c^*}\right) \frac{D_{\parallel}}{\hat{D}_{\parallel 0}} + \frac{2D_{\perp 0}}{D_{\parallel 0}} \left(1 - k'_{\perp} \frac{c}{c^*}\right) \frac{D_{\perp}}{\hat{D}_{\perp 0}} \right]^{-1} \quad (3.22)$$

と表わすことができる。

要約すると、 $R_{H,app}$ の式 (3.12) はミセルの円筒断面の直径 d と剛直性パラメータ λ^{-1} をパラメータとしてミセルの長さ L の函数として与えられる。

図 3.14 に示した相互拡散係数から式 (1.71) と (1.72) を用いて熱力学相互作用を取り除いて得た流体力学半径 $R_{H,app}$ の濃度変化を示したのが図 3.16 である。 $R_{H,app}$ は濃度 c の増加とともに大きくなる。この $R_{H,app}$ の増大はミセルの成長によると同時に、濃度の増加によるミセル間の流体力学相互作用の高まり、およびミセルの並進運動に対する障害が増すことによっている。それらは式 (3.12) の函数 $R_H(c)$ と $H(c)$ で表わされる。これらの函数は直接にはミセルの長さ L の函数であるが、与えられた濃度 c におけるミセルのモル質量 M_w は静的光散乱結果の解析から既に決定されており、 M_w から L_w は式 (3.10) で計算できるので、最終的に濃度 c の

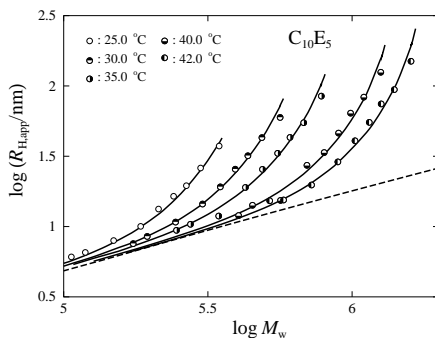


図 3.17 $C_{10}E_6$ ミセルの流体力学半径 $R_{H,app}$ とモル質量 M_w の関係

函数となる。それらの式に含まれるパラメータは λ^{-1} と d の2つである。このうち、 d は既に得られている。(ミセルの熱力学的太さと流体力学太さは必ずしも同一である必要はないが、ここでは同じとして扱うことにする。) 残るパラメータ λ^{-1} を変化させて各温度における $R_{H,app}$ の実測値と最もよく合う計算値を求めて得たのが図 3.16 中の実線で示した理論曲線である。このようなカーブフィッティングから λ^{-1} が評価できる。

図中の破線はミセルの成長を表している。すなわち、函数 $R_H(c)$ を示す。この結果から、濃度の増加によるミセルサイズの増大はそれほど顕著ではないことが分かる。濃度の高いところでは見かけの流体力学半径 $R_{H,app}$ のほとんどはミセル間の流体力学相互作用と運動障害によるもので、“見掛け”の増大であると云える。

図 3.16 の横軸をミセルのモル質量に変えて両対数プロットすると図 3.17 が得られる。この図の破線がミセルの流体力学半径 R_H とモル質量 M_w の関係を表わす曲線で、高分子の場合によく示されるものである。実線と破線の差は流体力学相互作用と運動障害の影響を表わしており、それらは M_W が大きくなるとともに、すなわち濃度 c が高くなるに連れて大きくなる事が分かる。

このようにして、種々の C_iE_j ミセルについてこれまでに得られている剛直性パラメータ λ^{-1} の結果を纏めると、表 3.3 のようになる。前と同様、縦の行は疎水基のアルキル鎖長を、横の列は親水基のオキシエチレン

鎖長を表わす。

疎水基鎖長が一定の場合、親水基鎖長が長くなるほど剛直性パラメータ λ^{-1} の値は大きくなっており、ミセルは固くなっていくことが分かる。先に述べたように、オキシエチレン鎖に対して水は良溶媒であり、ミセル表面において隣接する界面活性剤分子のオキシエチレン基の間には斥力 (反撥相互作用) が働く。この斥力はオキシエチレン鎖が長くなるほど強くなると考えられる。したがって、オキシエチレン基が長くなるほど、隣接するそれらの接触を避けようとし、ミセルは曲がりにくくなる、すなわち固くなるものと考えられる。

表 3.3 C_iE_j ミセルの剛直性パラメータ λ^{-1}/nm

	E_5	E_6	E_7	E_8
C_{10}	35.0	75.0		
C_{12}	12.0	14.0	14.0	
C_{14}	6.0	7.0	13.0	18.0
C_{16}		5.0	6.0	24.0
C_{18}			6.0	25.0

以上の取り扱いではミセル内部における分子構造の詳細については議論していない。そのような構造の解析には小角中性子散乱 (SANS)、小角 X 線散乱 (SAXS) などの手段が別にある。ただし、SANS や SAXS ではミセル全体を捉えることができない。

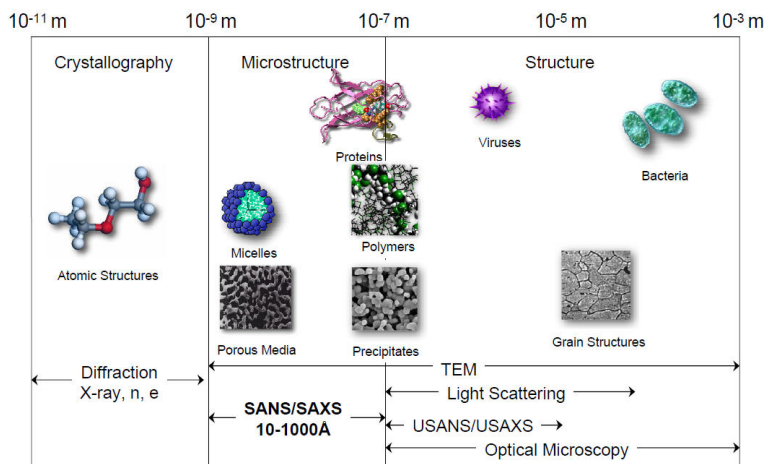


図 3.18 物質のサイズと種々の測定手段

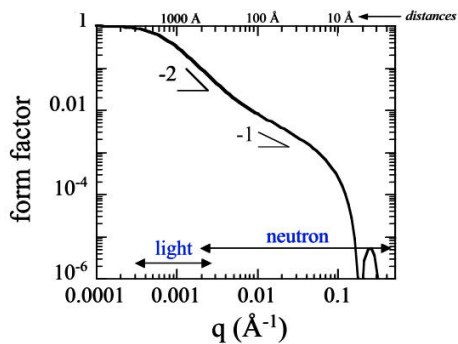


図 3.19 散乱函数

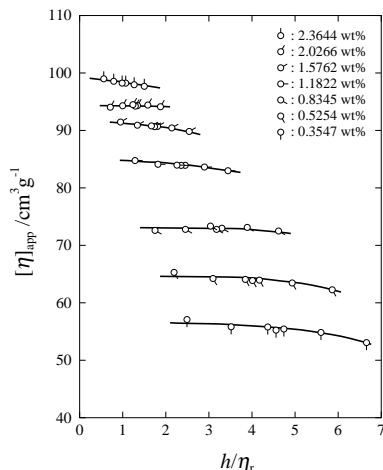
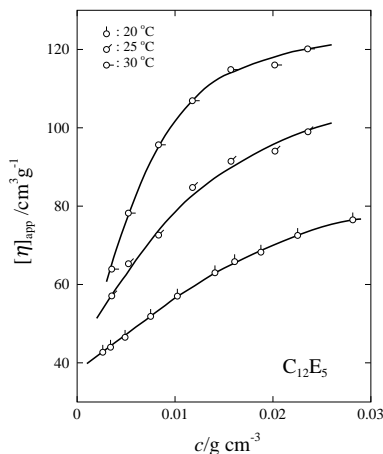


図 3.20 $C_{12}E_5$ ミセル溶液の非ニュートン粘性 (25.0 °C)

3.3 固有粘度

固有粘度 $[\eta]$ からはミセルの流体力学体積 V_H を求めることができ、その解析からミセルの太さ (屈曲性円筒断面の直径 d) と固さ (剛直性パラメータ λ^{-1}) を決定できる。粘度法は安価であるに拘わらず、注意深く測定すれば精度のよい結果を得ることができる。ただしミセル溶液の場合、ミセルのサイズは濃度 c とともに変化するので $[\eta]$ は c の函数になる。したがって、第 1 章で述べた式 (1.139) による Huggins プロット、式 (1.140) に基づく Mead-Fuoss プロットによる濃度外挿を行うことはできない。そこで、与えられた有限濃度 c での $[\eta]$ を求めるために式 (1.142) を用いる一点測定法を採用せねばならない。

ミセルが大きい (長い) 場合、加えられたズリによってミセルが変形したり、分解したり (多重平衡がサイズの小さいミセルの方向にずれたり) することによって非 Newton 粘性が現れる可能性がある。それを調べた例¹¹ が図 3.20 である。この例では第 1 章に紹介した四球蛇管式 Ubbelohde 型粘度計を測定に使用しており、このときの Poiseuille 流動におけるズリ速度は式 (1.178) から分かるように h/η_r に比例する。そこで、この図では、

図 3.21 $C_{12}E_5$ ミセルの固有粘度

横軸に h/η_r を採っている。なお、得られている固有粘度が式 (1.142) の導出の基と成っている Huggins の式と Mead-Fuoss の式の成立するのに十分稀薄な濃度領域か否かは不明であるので、見かけの量として $[\eta]$ には添え字 $_{app}$ を附している。

予期したように C_iE_j ミセルの固有粘度 $[\eta]_{app}$ はズリ速度が大きくなると小さくなり非 Newton 粘性を示す。ズリ速度 0 への外挿は曖昧さを伴うので、各濃度の結果のうち、最もズリ速度の小さいときの値を採用し、それらの $[\eta]_{app}$ を濃度 c に対して示したのが図 3.21 である。

図 3.21 において、 $[\eta]_{app}$ は濃度 c が増加するとともに大きくなっている。また、一定濃度では温度 T が高いほど大きくなっている。この結果はミセルが濃度の増加や温度の上昇によって成長することによるが、他の効果による可能性もある。

図 3.21 の $[\eta]_{app}$ を、対応する各濃度 c について先に求めた M_w に対して両対数プロットしたのが図 3.22 の白丸である。なお、この図には $C_{12}E_7$ 、 $C_{14}E_7$ ミセルに対する結果も含んでいる。¹¹

どの C_iE_j ミセルについても、温度、濃度に依らずデータ点は 1 本の曲線を構成している。そこから、これらの結果はミセルの長さの変化のみ

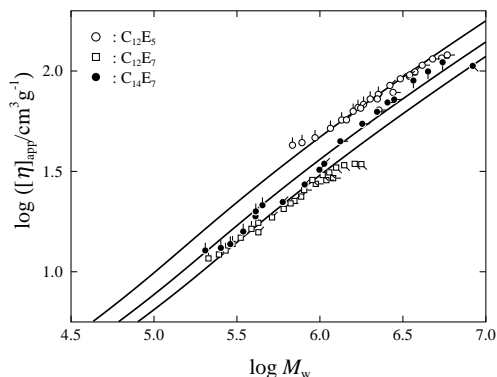


図 3.22 $C_{12}E_5$ 、 $C_{12}E_7$ 、 $C_{14}E_7$ ミセルの固有粘度; ピップの向きは温度の違いを表わす。

による $[\eta]$ とミセルのモル質量 M_w との関係を示しているものと考えられる。したがって、これらの結果は第 1 章の式 (1.156) を用いて解析することができる。その式はパラメータとして d と λ^{-1} を含んでいる。図 3.22 の結果から両者を決定することは可能ではある。ただし、どちらかについて他の方法で決定されている値を用いる方が解析は簡単である。ここでは動的光散乱測定から得られる相互拡散係数 D 、すなわち流体力学半径 R_H から評価した剛直性パラメータ λ^{-1} の値を採用し、屈曲性円筒の断面の直径 d を評価する。図 3.22 の実線は、種々の d の値について式 (1.156) と式 (3.10) を用いて M_w に対する $[\eta]$ を計算し、その結果が実測の $[\eta]_{app}$ 対 M_w の関係と最もよく一致するように決定した理論曲線である。このカーブフィッティングからはミセルの太さ d が求まる。得られている d は $C_{12}E_5$ ミセルが 2.4 nm、 $C_{12}E_7$ ミセルが 3.0 nm、 $C_{14}E_7$ ミセルが 2.7 nm である。

参考文献

1. T. Sato, *Langmuir*, **20**, 1095 (2004).
2. T. Sato and Y. Einaga, *Langmuir*, **24**, 57 (2008).
3. Y. Einaga, *Polym. J.*, **41**, 157 (2009).
4. S. Yoshimura, S. Shirai, and Y. Einaga, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15477 (2004).
5. N. Hamada and Y. Einaga, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6990 (2005).
6. K. Imanishi and Y. Einaga, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7574 (2005).
7. S. Shirai and Y. Einaga, *Polym. J.*, **37**, 913 (2005).
8. Y. Einaga, Y. Inaba, and M. Syakado, *Polym. J.*, **38**, 64 (2006).
9. Y. Einaga, A. Kusumoto, and A. Noda, *Polym. J.*, **37**, 368 (2005).
10. 佐藤尚弘, 日本レオロジー学会誌, **27**, 205 (1999).
11. S. Shirai, S. Yoshimura, and Y. Einaga, *Polym. J.*, **38**, 37 (2006).

4章 非イオン性界面活性剤—多成分系

界面活性剤分子が水中でミセルを形成するのは、それらの分子間の相互作用、とりわけ疎水性相互作用と親水性相互作用によっている。前章に述べたように非イオン性界面活性剤である C_iE_j 分子の場合、それらの相互作用は疎水基であるアルキル鎖および親水基であるオキシエチレン鎖の長さによって強さが変化する。それに応じて形成されるミセル、およびミセル溶液の特性は変化する。したがって、異なる疎水基鎖長あるいは親水基鎖長を持つ C_iE_j 分子を混合して、ミセルを形成させると、ミセルやその溶液の特性を変えることができるだろう。

また、ミセルはその中に有機化合物を取り込むことができ、有機化合物を水に可溶化することができる。むしろミセルを形成させる目的はそこにあるとも云える。ミセルが有機化合物を取り込めば、そのミセルおよびミセル溶液の特性は変化するだろう。

この章では、 C_iE_j 混合物が形成するミセル^{2,3}、 n -アルキルアルコール、あるいは n -アルカンを取り込んだ C_iE_j ミセル^{1,4,5,6,7,8,9} およびそれらの溶液の特性を述べる。

以下で述べるように、最も影響を受けるのは相図である。なお、取り扱う系は多成分系であるが、光散乱結果の解析では、ミセル(サイズ分布を持つ)を溶質成分、水を溶媒成分とする準2成分系として扱うことができる。

4.1 界面活性剤混合系

4.1.1 相図

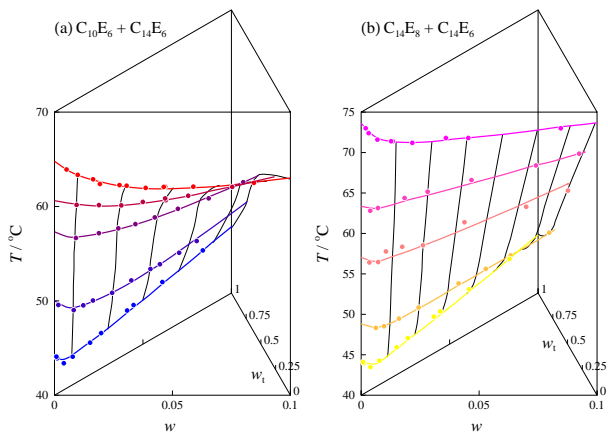


図 4.1 $C_{10}E_6 + C_{14}E_6$ 、 $C_{14}E_8 + C_{14}E_6$ 混合系ミセル溶液の相図; w_t : 混合物中の $C_{14}E_6$ の重量分率

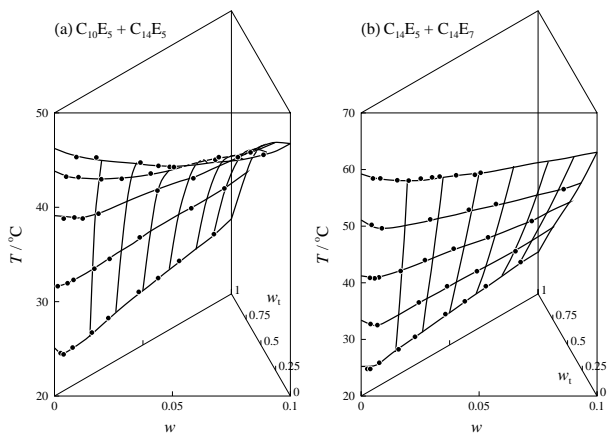


図 4.2 $C_{10}E_5 + C_{14}E_5$ 、 $C_{14}E_5 + C_{14}E_7$ 混合系ミセル溶液の相図; w_t : 混合物中の $C_{14}E_5$ の重量分率

疎水基鎖長あるいは親水基鎖長を変えてその影響を調べた 4 組の C_iE_j 混合物のミセル溶液に対する相図を示したのが図 4.1 と 4.2 である。図 4.1 では界面活性剤混合物中の $C_{14}E_6$ の重量分率 w_t を、図 4.2 では $C_{14}E_5$ の重量分率 w_t を変化させている。どの組のミセル溶液の相図においても、疎水基鎖長の長い成分の含量が増えるほど、あるいは親水基鎖長の短い成分の含量が増えるほど曇点曲線は低温側に下がっていく。これは後で述べるようにその順にミセルが長くなることによっている。いずれの相図においても、曇点曲線が作る面よりも低温側が均一ミセル溶液、すなわち L_1 相で、高温側は 2 相分離領域である。

4.1.2 光散乱結果の解析

「Rayleigh 比」

混合物ミセル溶液の前方散乱の Rayleigh 比 ΔR_0 に対する代表的な例として図 4.3 と 4.4 にそれぞれ $C_{14}E_8 + C_{14}E_6$ 混合系、 $C_{14}E_5 + C_{14}E_7$ 混合系のミセル溶液についての結果を挙げる。図中の実線は、それぞれの組成、温度における実験結果に最もよく合う理論値であり、第 3 章の式 (3.5) を用いて計算したものである。いずれの場合も計算結果は実測結果をよく表わしている。なお、これらの計算において、ミセル中の混合物組成は予め仕込んだ混合物の組成 w_t に等しいとしている。図中の破線はミセルのモル質量 M_w の逆数を表わしている。どの組成、温度の場合も破線は勾配が $-1/2$ の直線であり、 M_w は界面活性剤濃度 c の平方根に比例して大きくなることを示している。なお、当然のことであるが、ミセル間の熱力学相互作用の影響 (実線と破線の差) は濃度が高くなるほど大きくなる。これらの解析から、ミセルのモル質量 M_w とともに太さ (円筒断面の直径) d が求まる。それらについては後で議論する。

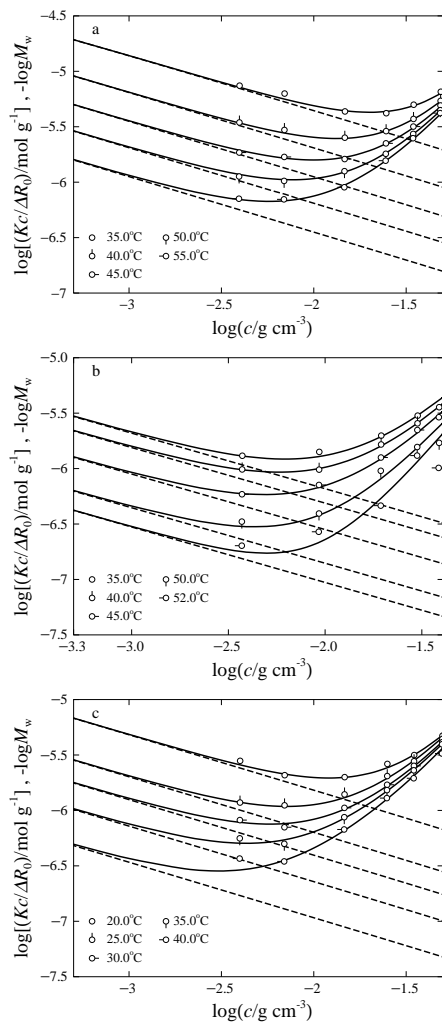


図 4.3 $Kc/\Delta R_0$ 対 c の両対数プロット; $C_{14}E_8 + C_{14}E_6$ 混合系ミセル溶液 $C_{14}E_6$ の重量分率 $w_t = 0.246$ (a), 0.498 (b), 0.750 (c)

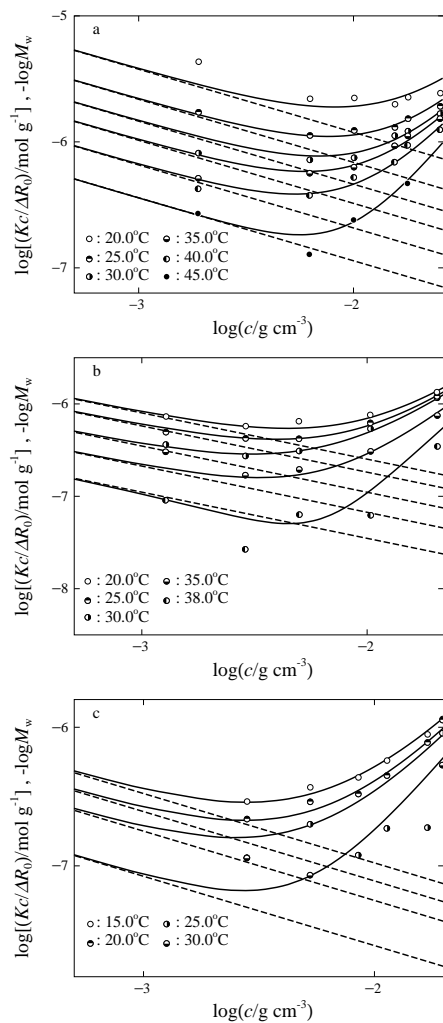


図 4.4 $Kc/\Delta R_0$ 対 c の両対数プロット; $C_{14}E_5 + C_{14}E_7$ 混合系ミセル溶液 $C_{14}E_5$ の重量分率 $w_t = 0.251$ (a), 0.500 (b), 0.750 (c)

「平均二乗回転半径」

混合物ミセルの平方根平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ の実測例として、 $C_{14}E_8$ + $C_{14}E_6$ 混合系、 $C_{14}E_5$ + $C_{14}E_7$ 混合系のミセルについての結果をそれぞれ図 4.5 と 4.6 に示す。これらの図に見られるように、どの組成においてもデータ点は温度に依らず、それぞれ一本の曲線を形成している。これらの結果はミセルの固さが温度には依らないことを示している。

図中の実線は第 1 章の式 (1.48) と第 3 章の式 (3.10) とを用いて計算した、実測値に最もよく合う理論値である。ここではミセルの円筒断面の直径 d には Rayleigh 比 ΔR_0 の解析から得た値を用い、剛直性パラメータ λ^{-1} の数値を変化させて最適フィッティングする理論曲線をえている。したがって、このような解析からはミセルの固さ λ^{-1} を評価することができる。(なお、第 3 章の式 (3.6) を用いたミセルのサイズ分布を考慮した解析は行っていない。)

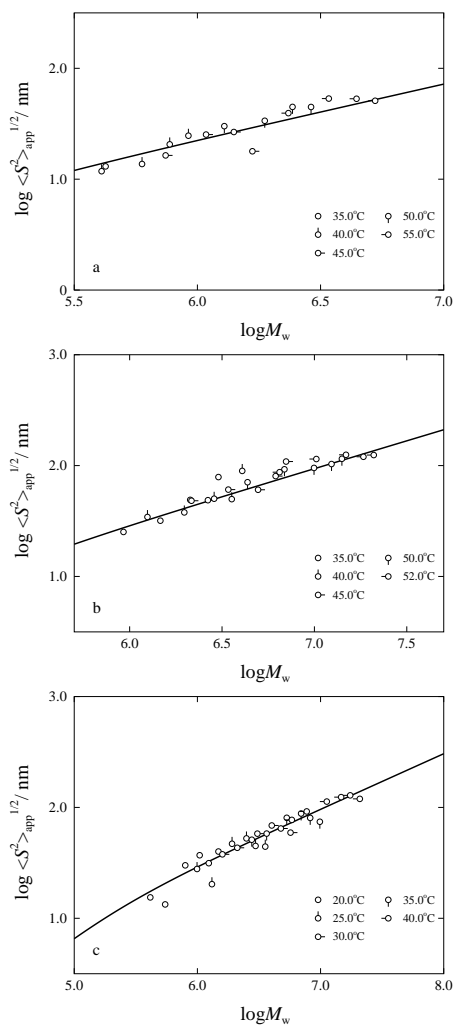


図 4.5 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 対 M_w の両対数プロット; $\text{C}_{14}\text{E}_8 + \text{C}_{14}\text{E}_6$ 混合系ミセル C_{14}E_6 の重量分率 $w_t = 0.246$ (a), 0.498 (b), 0.750 (c)

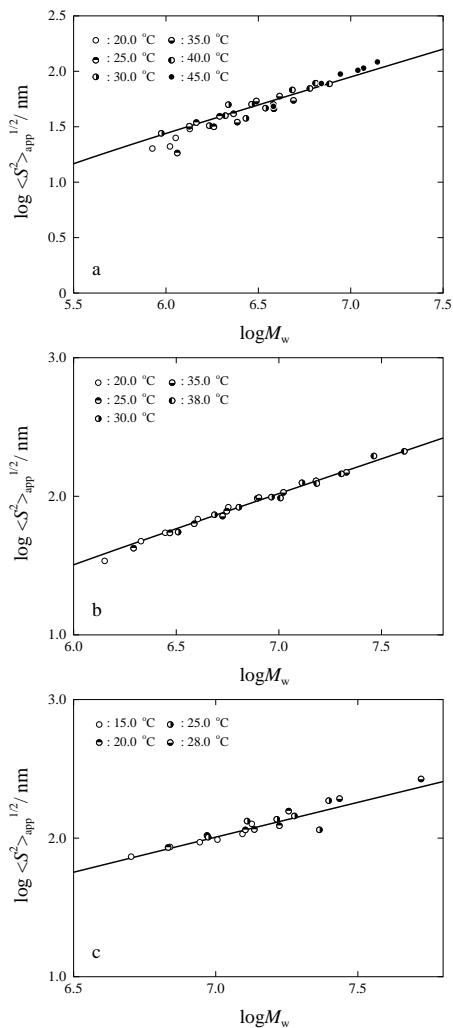


図 4.6 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 対 M_w の両対数プロット; $\text{C}_{14}\text{E}_5 + \text{C}_{14}\text{E}_7$ 混合系ミセル C_{14}E_5 の重量分率 $w_t = 0.251$ (a), 0.500 (b), 0.750 (c)

「流体力学半径」

混合物ミセルの流体力学半径 $R_{H,app}$ の実測例として、 $C_{14}E_8 + C_{14}E_6$ 混合系、 $C_{14}E_5 + C_{14}E_7$ 混合系のミセルについての $R_{H,app}$ 対 M_w の両対数プロットの結果をそれぞれ図 4.7 と 4.8 に示す。どの組成の結果においても、異なる温度の $R_{H,app}$ は異なる曲線にしたがって M_w が小さくなるに連れて、すなわち濃度 c が低くなるに連れて小さくなっている。これは主として濃度の低下によってミセル間の流体力学相互作用や衝突相互作用の影響が少なくなることによる。したがって、各温度における $R_{H,app}$ の結果のうち最も M_w の小さい(濃度の低い)点ではそれらの影響は無視でき、孤立ミセルの流体力学半径 R_H を表わしていると見なすことができるだろう。そこで、それらのデータについて解析を行うことにする。図中の実線は第 1 章の式 (1.111)、(1.117) あるいは式 (1.128) と第 3 章の式 (3.10) を用いて計算した実測値に最もよく合う理論値を示している。なおここでは、ミセルの円筒断面の直径 d として Rayleigh 比 ΔR_0 の解析から求めた数値を用い、剛直性パラメータ λ^{-1} の値を変えて最適フィッティングを求めている。したがって、この方法からは λ^{-1} の値が決定できる。得られた値については後で議論する。

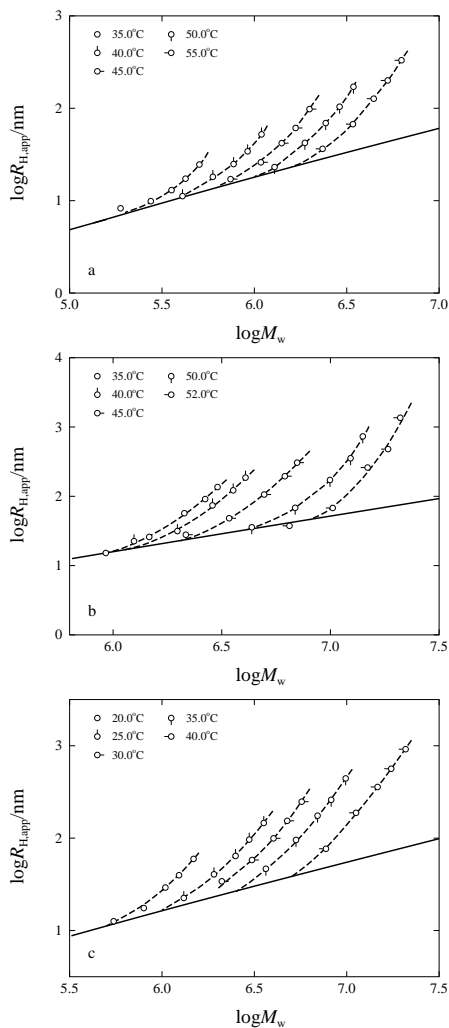


図 4.7 $R_{H,app}$ 対 M_w の両対数プロット; $C_{14}E_8+C_{14}E_6$ 混合系ミセル $C_{14}E_6$ の重量分率 $w_t=0.246$ (a), 0.498 (b), 0.750 (c)

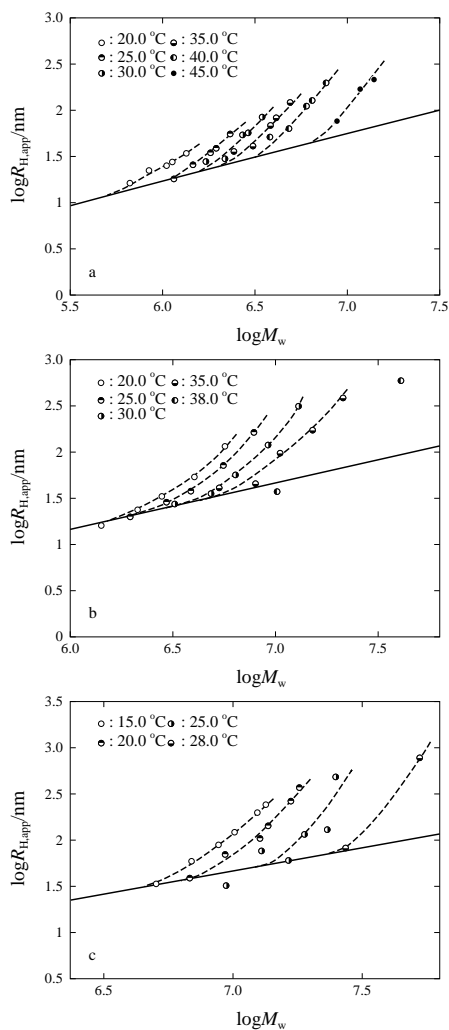


図 4.8 $R_{H,app}$ 対 M_w の両対数プロット; $C_{14}E_5+C_{14}E_7$ 混合系ミセル $C_{14}E_5$ の重量分率 $w_t=0.251$ (a), 0.500 (b), 0.750 (c)

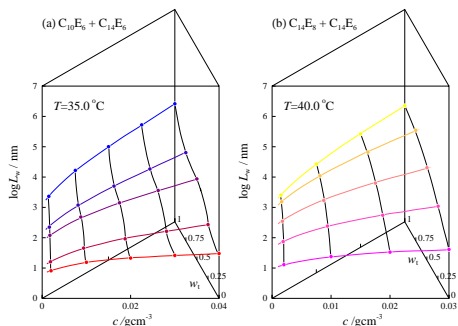


図 4.9 ミセルの長さ L_w の混合物組成による変化; w_t : $C_{14}E_6$ の重量分率

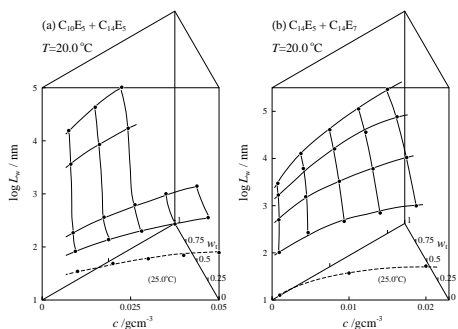


図 4.10 ミセルの長さ L_w の混合物組成による変化; w_t : $C_{14}E_5$ の重量分率

4.1.3 混合物ミセルの特性

4組の混合物ミセルの長さ L_w の混合物組成による変化を図 4.9 と 4.10 に示す。なお、図 4.10 で破線は $w_t = 0$ 、すなわち単一の $C_{10}E_5$ ミセル、あるいは $C_{14}E_7$ ミセルの温度 $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ における結果である。これらの二つの図に示した結果から、 C_iE_j 混合物中の疎水基鎖長の長い成分が増すほど、あるいは親水基鎖長の短い成分が増すほどミセルは長く成長していくことが分かる。この結果はこの章の初めに示した相図の結果によく対応している。

次に混合物ミセルの太さ d 、剛直性 λ^{-1} 、ミセル表面の親水基間距離 s

について得られている結果を表 4.1 に纏める。

表 4.1 ミセルの特性

$C_{10}E_6 + C_{14}E_6$ ミセル

w_t	d/nm	λ^{-1}/nm	s/nm
0	2.6	75	1.20
0.250	2.6	27	1.20
0.502	2.5	19	1.23
0.752	2.5	11	1.26
1	2.4	7	1.30

$C_{14}E_8 + C_{14}E_6$ ミセル

w_t	d/nm	λ^{-1}/nm	s/nm
0	2.3	18	1.46
0.246	2.6	17	1.32
0.498	2.6	12	1.31
0.750	2.8	16	1.23
1	2.4	7	1.30

$C_{10}E_5 + C_{14}E_5$ ミセル

w_t	d/nm	λ^{-1}/nm	s/nm
0	2.6	35	1.12
0.247	2.6	32	1.14
0.500	2.4	18	1.20
0.758	2.4	9	1.22
1	2.5	7	1.21

$C_{14}E_7 + C_{14}E_5$ ミセル

w_t	d/nm	λ^{-1}/nm	s/nm
0	2.4	13	1.38
0.251	2.4	12	1.33
0.500	2.4	8	1.30
0.750	2.4	8	1.27
1	2.5	7	1.21

この表の結果より、ミセルの円筒断面の直径 d およびミセル表面における界面活性剤分子の親水基間の間隔 s は混合物の組成によって大きくは変化しないことが分かる。しかし、剛直性パラメータ λ^{-1} の値は疎水基鎖長の長い成分が増えるほど、あるいは親水基鎖長の短い成分が増えるほど小さくなっている。これらの結果は単一の C_iE_j ミセルについて得られているこれらの特性の疎水基鎖長、親水基鎖長に伴う変化に対応している。

4.2 アルコール、アルカンの取り込み

4.2.1 相図

n -dodecane あるいは n -dodecanol を含有する $C_{12}E_6$ ミセル溶液の相図を図 4.11 に示す。図中の w は溶液中の含有物を含むミセルの重量分率である。 n -dodecanol を含有する場合、ミセル溶液の曇点曲線は含有量、すなわちミセル中におけるその重量分率 w_d が増加するに連れて曇点曲線は単調に低温側に移動する。一方、 n -dodecane を含有する場合、 w_d の増加とともに曇点曲線は初め低温側に低下し、極小を経て、さらに w_d が増えると高温側へと上昇していく。

図 4.12 は、 n -dodecane を含んでいる $C_{12}E_5$ ミセル溶液と $C_{12}E_7$ ミセル溶液の相図である。図中の w_s は溶液中における界面活性剤分子の重量分率である。これらの場合も図 4.11 の左の図と同様に曇点は w_d が増加するのに連れて最初低下し、極小を経て、上昇している。図 4.12 の左の図において、破線で囲んだ面および白丸はそれ以上多量の n -dodecane をミセルが含有し得ない限界の w_d を表わしており、乳化限界 (線あるいは面)(emulsification failure boundary) と呼ばれる。

図 4.11 および 4.12 に表わした曲面の低温側が均一ミセル溶液の L_1 相で、高温側は 2 相分離領域である。

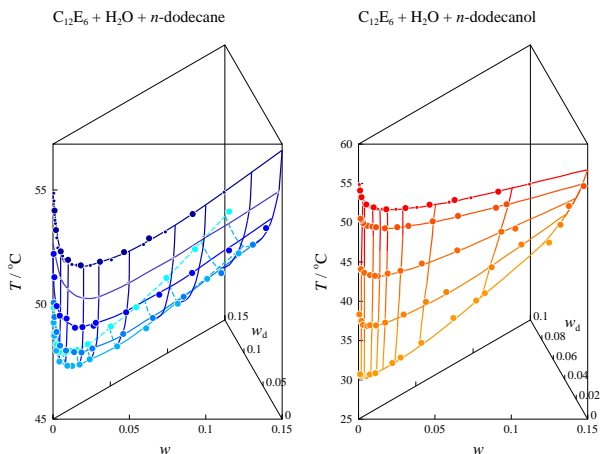


図 4.11 n -dodecane あるいは n -dodecanol を含む $C_{12}E_6$ ミセル溶液の相図; w_d : ミセル中の n -dodecane あるいは n -dodecanol の重量分率

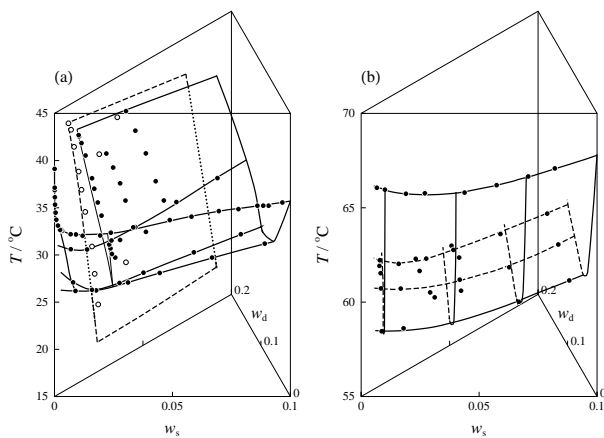


図 4.12 n -dodecane を含むミセル溶液の相図; w_s : 溶液中の界面活性剤の重量分率、 w_d : ミセル中の n -dodecane の重量分率; (a) $C_{12}E_5$ ミセル、(b) $C_{12}E_7$ ミセル

4.2.2 光散乱結果の解析

「Rayleigh 比」

有機化合物を含有するミセル溶液の前方散乱 ΔR_0 に対する典型的な例として、*n*-dodecanol を含む $C_{12}E_5$ 溶液の結果を図 4.13 に、*n*-octanol を含む $C_{10}E_5$ ミセル溶液と $C_{14}E_6$ ミセル溶液の結果を図 4.14 に、*n*-dodecane を含む $C_{12}E_5$ ミセル溶液、 $C_{12}E_6$ ミセル溶液と $C_{12}E_7$ ミセル溶液の結果を図 4.15 に示す。それぞれの図において、各温度および各含有物組成について実線で示している曲線は実測値に最もよく合う理論値を表わしている。上述の場合と同様、それらは第 3 章の式 (3.5) を用いて計算した結果である。なお、それらの計算において、ミセル中の含有物の重量分率は溶液調整における界面活性剤と有機化合物の混合物中における有機化合物の重量分率 (w_d あるいは w_o) に等しいとしている。はこのフィッティングから含有物を含むミセルのモル質量 M_w とともにミセルの円筒断面の直径 d が求まる。

実線はそれぞれ対応する実験結果をよく表している。前述の場合と同様に実線と破線の差、すなわち熱力学相互作用は濃度 c が低いところでは無視できるが、 c が高くなるに連れて影響が大きくなっている。*n*-dodecanol あるいは *n*-octanol を含有しているミセル溶液では、 M_w^{-1} を表わす破線は傾きが $-1/2$ の直線であり、ミセルが十分に長く成長していることを示している。また、 M_w が濃度の平方根に比例して大きくなることを表わしている。

一方、図 4.15 に示す *n*-dodecane を含んでいる $C_{12}E_5$ および $C_{12}E_7$ のミセル溶液では、各組成のミセル溶液に対する破線は上に凸の曲線になっており、その曲がりは *n*-dodecane を多く含むほど顕著になっている。これはミセルが短くなることによる結果である。

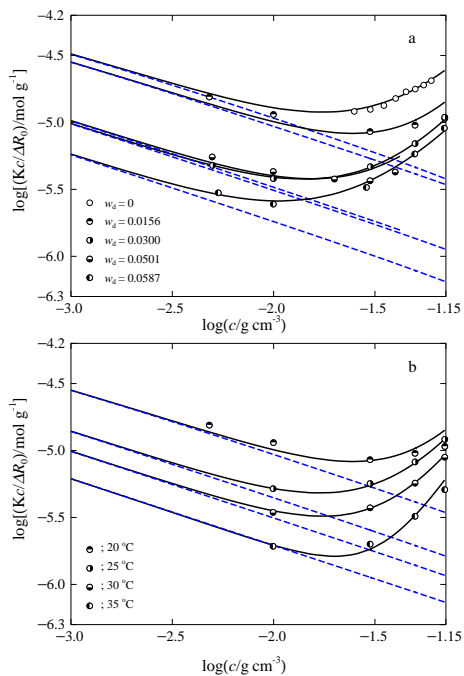


図 4.13 $Kc/\Delta R_0$ 対 c の両対数プロット; $\text{C}_{12}\text{E}_5 + n\text{-dodecanol} + \text{water}$ ミセル溶液 (a) 温度 $T=20.0^\circ\text{C}$ 、(b) ミセル中の $n\text{-dodecanol}$ の重量分率 $w_d=0.0156$

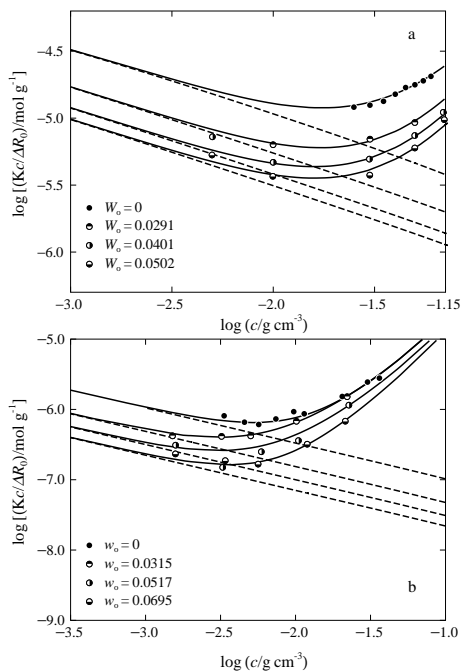


図 4.14 $Kc/\Delta R_0$ 対 c の両対数プロット; (a) $\text{C}_{10}\text{E}_5 + n\text{-octanol} + \text{water}$ ミセル溶液、温度 $T = 20.0\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $\text{C}_{14}\text{E}_6 + n\text{-octanol} + \text{water}$ ミセル溶液、温度 $T = 25.0\text{ }^\circ\text{C}$; w_o : ミセル中の $n\text{-octanol}$ の重量分率

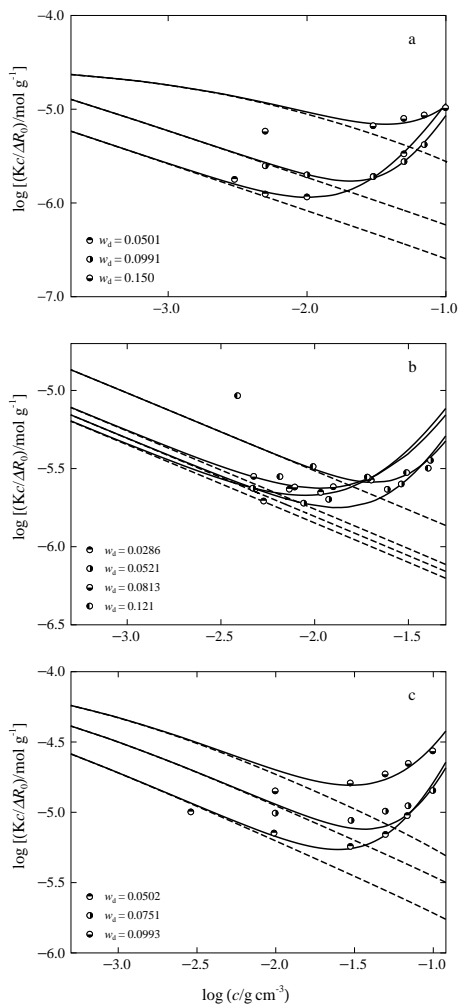


図 4.15 $Kc/\Delta R_0$ 対 c の両対数プロット; (a) $\text{C}_{12}\text{E}_5 + n\text{-dodecane} + \text{water}$ ミセル溶液、温度 $T = 15.0^\circ\text{C}$; (b) $\text{C}_{12}\text{E}_6 + n\text{-dodecane} + \text{water}$ ミセル溶液、温度 $T = 40.0^\circ\text{C}$; (c) $\text{C}_{12}\text{E}_7 + n\text{-dodecane} + \text{water}$ ミセル溶液、温度 $T = 40.0^\circ\text{C}$; w_d : ミセル中の $n\text{-dodecane}$ の重量分率

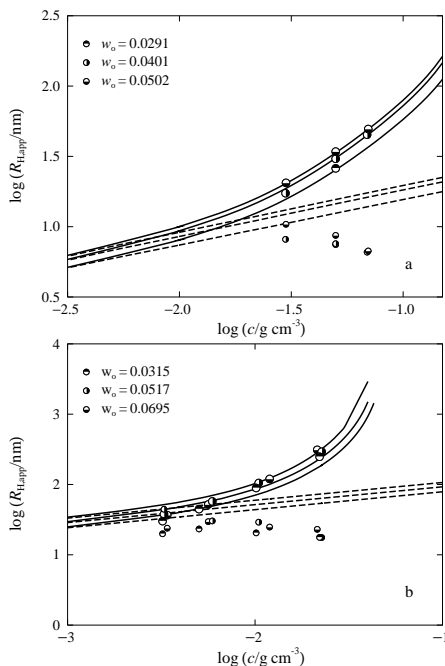


図 4.16 $R_{H,app}$ 対 c の両対数プロット; (a) $C_{10}E_5 + n$ -octanol ミセル、温度 $T=20.0$ °C; (b) $C_{14}E_6 + n$ -octanol ミセル、温度 $T=25.0$ °C; w_o : ミセル中の n -octanol の重量分率

「流体力学半径」

n -octanol を含む $C_{10}E_5$ ミセルおよび $C_{14}E_6$ ミセルの見かけの流体力学半径 $R_{H,app}$ の濃度変化を図 4.16 に示す。図中の実線は、第 3 章の式 (3.12) と (3.10) を用いて計算した各組成の実験結果に最もよく合う理論値である。(ここでも ΔR_0 の解析から求めた d を用い、 λ^{-1} の最適値を得た。) 破線は式 (3.12) の $R_H(c)$ で、ミセルの成長を表わしている。これらの結果から、濃度 c の増加に伴うミセルの成長はそれ程ではなく、 $R_{H,app}$ の濃度変化の大部分はミセル間の流体力学相互作用と運動障害によるものであることが分かる。

なお、図中の小さい丸印は相互拡散係数 D に対する熱力学相互作用と

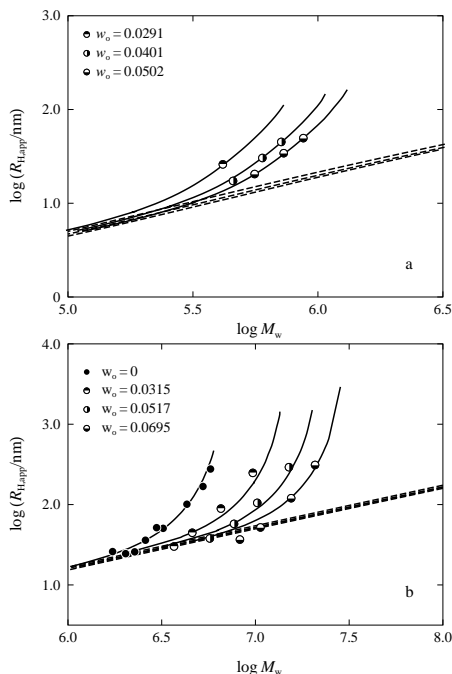


図 4.17 $R_{H,app}$ 対 M_w の両対数プロット; (a) $C_{10}E_5 + n$ -octanol ミセル、温度 $T=20.0$ °C; (b) $C_{14}E_6 + n$ -octanol ミセル、温度 $T=25.0$ °C; w_o : ミセル中の n -octanol の重量分率

流体力学的な相互作用を無視して、Stokes-Einstein の関係式

$$R_H^* = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D} \quad (4.1)$$

から求めた R_H^* を表わす。これは、時に D に対する熱力学相互作用と流体力学的相互作用が相殺して、この式からミセルのサイズが評価できるのではないかと期待されているので、それを確かめたものである。図の結果から分かるように、 R_H^* は破線よりかなり下になっており、ミセルサイズは正しく求まらないことは明らかである。

図 4.16 の実験結果および計算結果をミセルのモル質量 M_w に対して両対数プロットすると図 4.17 のようになる。この図の破線はミセルの流体

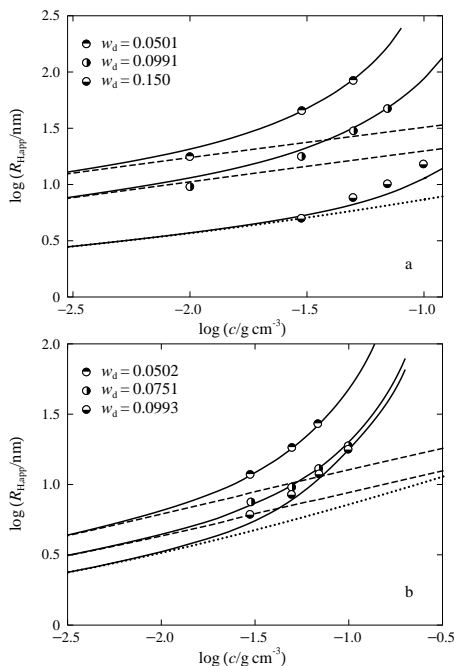


図 4.18 $R_{H,app}$ 対 c の両対数プロット; (a) $C_{12}E_5 + n$ -dodecane ミセル、温度 $T=15.0$ °C; (b) $C_{12}E_7 + n$ -dodecane ミセル、温度 $T=40.0$ °C; w_d : ミセル中の n -dodecane の重量分率

力学半径 R_H と M_w の関係を表わしており、第 1 章の式 (1.111)、(1.117) あるいは (1.128) で表わされる。この図からも、 $R_{H,app}$ の濃度変化の大部分はミセル間の流体力学相互作用と運動障害によるものであることが分かる。

n -dodecane を含む $C_{12}E_5$ ミセルおよび $C_{12}E_7$ ミセルの $R_{H,app}$ の濃度変化を示したのが図 4.18 である。また、その図の実験および理論結果を M_w に対して両対数プロットしたのが図 4.19 である。これらの図からも上と同様の結論が得られる。

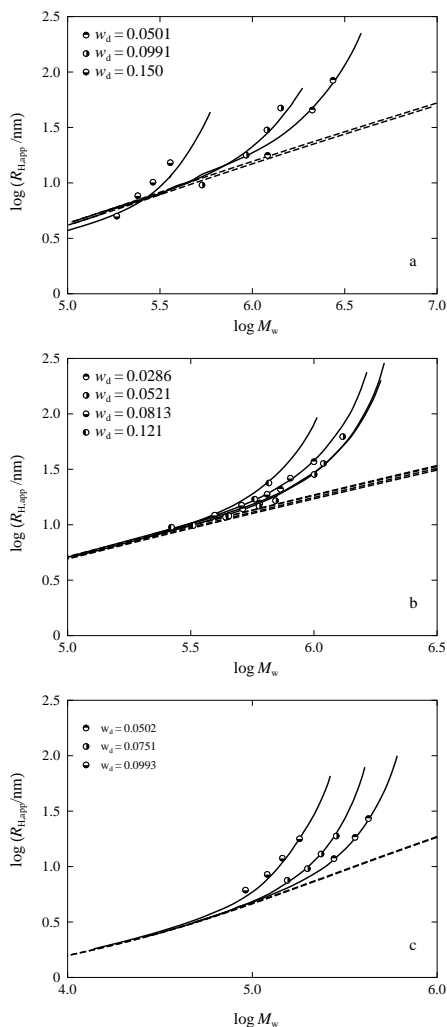


図 4.19 $R_{H,app}$ 対 M_w の両対数プロット; (a) $C_{12}E_5 + n\text{-dodecane}$ ミセル、温度 $T = 15.0^\circ C$; (b) $C_{12}E_6 + n\text{-dodecane}$ ミセル、温度 $T = 40.0^\circ C$; (c) $C_{12}E_7 + n\text{-dodecane}$ ミセル、温度 $T = 40.0^\circ C$; w_d : ミセル中の *n*-dodecane の重量分率

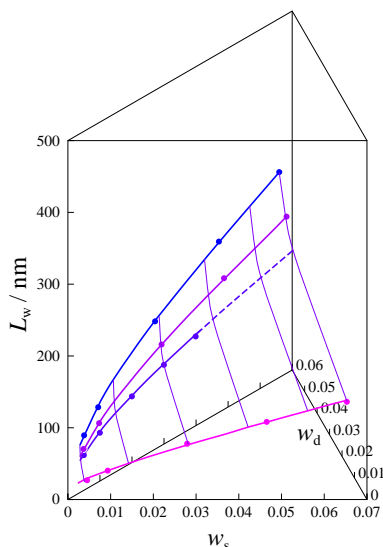


図 4.20 n -dodecanol を含む $C_{10}E_5$ ミセルの長さ L_w (20.0 °C); w_s : 溶液中の界面活性剤の重量分率、 w_d : ミセル中の n -dodecanol の重量分率

4.2.3 含有物を含むミセルの特性

「ミセルの長さ」

前方散乱の Rayleigh 比 ΔR_0 の解析から得られるミセルの重量平均モル質量 M_w とミセルの円筒断面の直径 d に対する結果から、第 3 章の式 (3.10) を用いてミセルの長さ (重量平均経路長) L_w を計算できる。

n -dodecanol を含んでいる $C_{10}E_5$ ミセルの長さ L_w が、溶液中の $C_{10}E_5$ 成分の重量分率 w_s およびミセル中の n -dodecanol の重量分率 w_d により変化する様子が図 4.20 である。また、 n -octanol を含む $C_{10}E_5$ ミセルおよび $C_{14}E_6$ ミセルについての同様の図が図 4.21 である。

これらの図において、どのミセルも溶液中の界面活性剤分子の濃度が増えるに連れて長く成長している。また、ミセル中の n -dodecanol あるいは n -octanol の重量分率が増すに連れて長く成長することが分かる。

図 4.22 は、 n -dodecane を含む $C_{12}E_5$ 、 $C_{12}E_6$ 、 $C_{12}E_7$ ミセルの L_w が溶

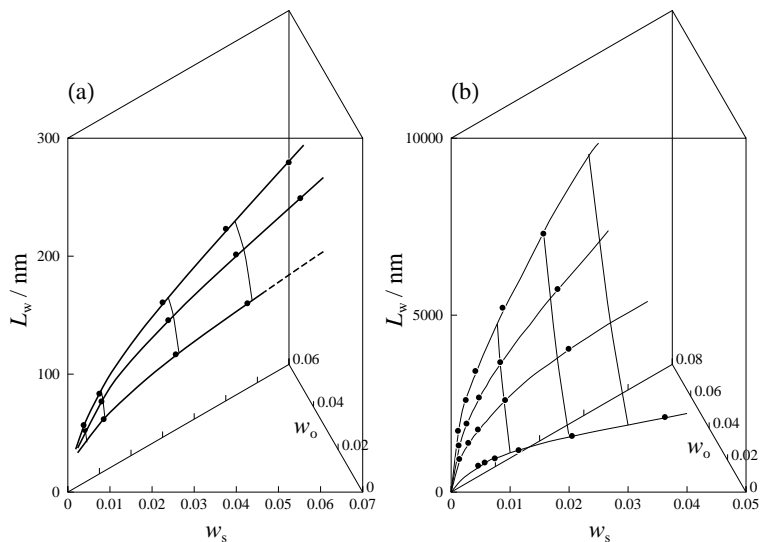


図 4.21 n -octanol を含むミセルの長さ L_w ; w_s : 溶液中の界面活性剤の重量分率、 w_o : ミセル中の n -octanol の重量分率; (a) $C_{10}E_5$ ミセル (20.0 °C); (b) $C_{14}E_6$ ミセル (25.0 °C)

液中の界面活性剤+ n -dodecane の濃度 c 、およびミセル中の n -dodecane の重量分率 w_d とともに変化していく結果を表している。どのミセルも濃度 c が大きくなるのに連れて長く成長している。しかし、どのミセルの場合も、含んでいる n -dodecane の量が増えるに連れてミセルは急激に短くなっていくことが分かる。特に $w_d = 0.150$ の $C_{12}E_5$ ミセルは極めて短い。この結果は n -dodecane を取り込むことによってミセルが不安定化されることを示している。

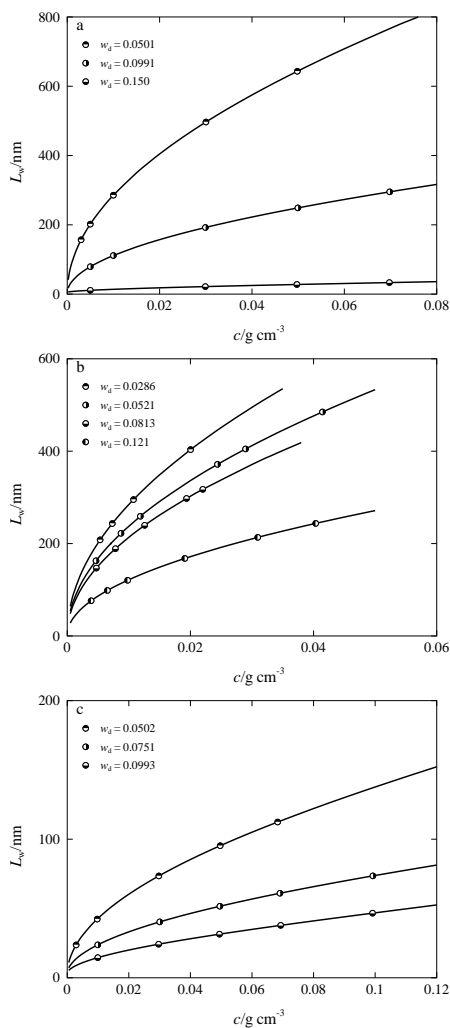


図 4.22 n -dodecane を含むミセルの長さ L_w の濃度 c 依存性; w_d : ミセル中の n -dodecane の重量分率; (a) C_{12}E_5 ミセル (15.0°C); (b) C_{12}E_6 ミセル (40.0°C); (c) C_{12}E_7 ミセル (40.0°C)

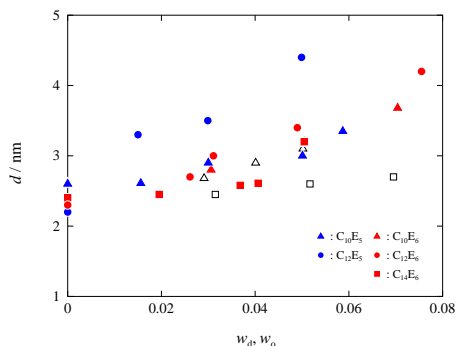


図 4.23 含有物を含むミセルの太さ (円筒断面の直径 d) の含量依存性; 白抜き記号は n -octanol 含有、他は n -dodecanol 含有

「アルコールを含むミセル」

C_iE_j ミセルの特性が n -dodecanol あるいは n -octanol を含有することによって如何に変化するか、これまでに得られている結果を以下に示す。

図 4.23 はミセルの円筒断面の直径 d の n -dodecanol あるいは n -octanol 含有量の増加による変化を示した結果である。どのミセルの場合も、含有物の量が増えるに連れてミセルは太くなっていくことが分かる。ただし、その変化は大きくはなく、上の結果と併せると、ミセルは太くなるよりも長くなることによってより多くの有機化合物を取り込むことが分かる。

図 4.24 はミセル表面における隣接する界面活性剤分子の親水基間距離 s のアルコール含有量による変化を示している。この結果から s は含有量の増加によって小さくなっていくことが分かる。

図 4.25 はミセルの剛直性パラメータ λ^{-1} のアルコール含有量による変化を示す。 $C_{14}E_6$ ミセルの固さがほとんど変化しないのを除いて、他のミセルの λ^{-1} は含有量が増すに連れて大きくなり、みせるは固くなっていくことが分かる。

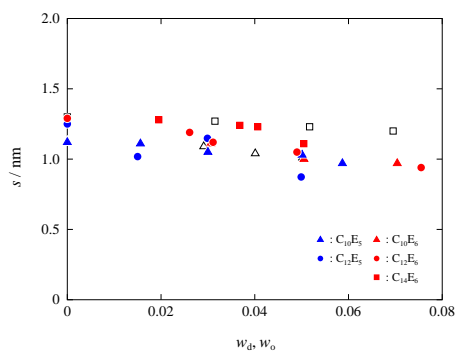


図 4.24 含有物を含むミセル表面の親水基間距離 s の含量依存性; 白抜き記号は n -octanol 含有、他は n -dodecanol 含有

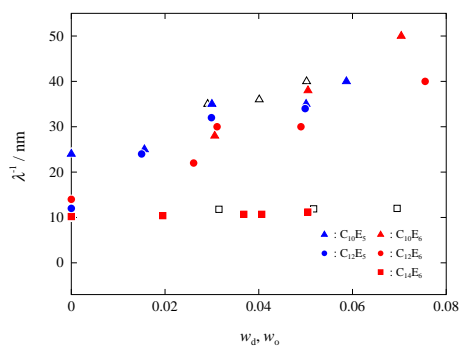


図 4.25 含有物を含むミセルの固さ (剛直性パラメータ λ^{-1}) の含量依存性; 白抜き記号は n -octanol 含有、他は n -dodecanol 含有

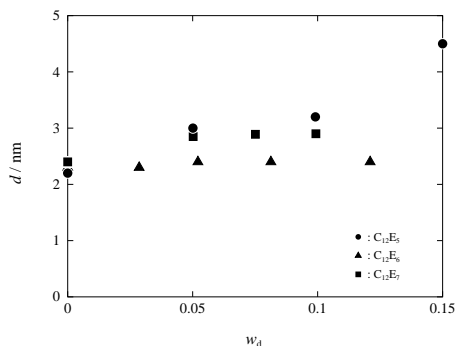


図 4.26 n -dodecane を含むミセルの太さ (断面の直径 d); w_d :ミセル中の n -dodecane の重量分率

「 n -dodecane を含むミセル」

以下の図には n -dodecane を含んでいる $C_{12}E_5$ ミセル、 $C_{12}E_6$ ミセル、 $C_{12}E_7$ ミセルの固さ d (図 4.26)、隣接親水基間距離 s (図 4.27)、固さ λ^{-1} (図 4.28) の含有量による変化を示している。それらの結果は上で述べたアルコールを含む場合とほとんど同様である。これは、アルコールを含む場合には含有量とともにミセルが長く成長すのに対して、 n -dodecane を多く含むほどミセルが短くなるという上述の結果とは対照的であると云える。

以上のようにこれまで得られているミセルの構造 (太さ、表面の親水基間距離等) や固さに関する結果に対する分子論的な議論は未だなされていない。

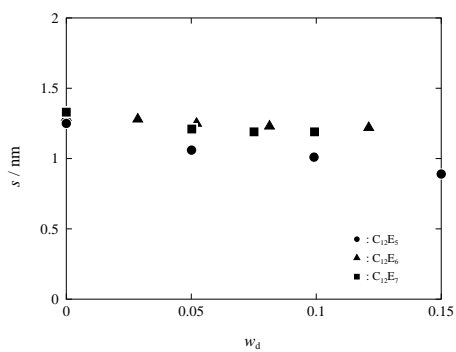


図 4.27 n -dodecane を含むミセル表面の親水基間距離 s ; w_d :ミセル中の n -dodecane の重量分率

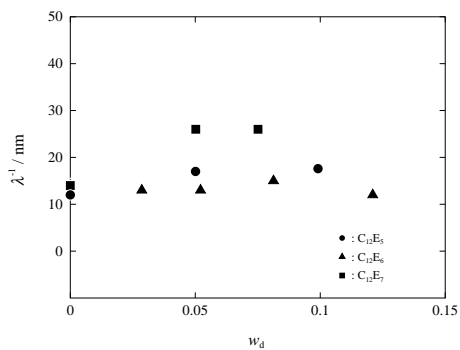


図 4.28 n -dodecane を含むミセルの固さ (剛直性パラメータ λ^{-1}); w_d :ミセル中の n -dodecane の重量分率

参考文献

1. Y. Einaga, Y. Totake, and H. Matsuyama, *Polym. J.*, **36**, 971 (2004).
2. Y. Einaga, Y. Kito, and M. Watanabe, *Polym. J.*, **38**, 1267 (2006).
3. K. Imanishi and Y. Einaga, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 62 (2007).
4. M. Miyake and Y. Einaga, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 535 (2007).
5. M. Miyake and Y. Einaga, *Polym. J.*, **39**, 783 (2007).
6. M. Miyake, M. Ebihara, and Y. Einaga, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9444 (2007).
7. Y. Einaga, M. Ebihara, and R. Uchida, *Polym. J.*, **39**, 792 (2007).
8. M. Miyake, A. Asano, and Y. Einaga, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 4648 (2008).
9. M. Ochi, S. Matsue, and Y. Einaga, *Polym. J.*, **40**, 442 (2008).

索引

- Einstein 粘度 31
 n -アルカン 1
 イオン性界面活性剤 61
 1 次 Cumulant 24
 陰点曲線 (shadow curve) 83
 Ubbelohde 型粘度計 36
 LCST 76
 Ostwald 型粘度計 35
 Onsager の相反則 42
 回転楕円体 8, 13, 14, 24, 31, 32
 ガウス鎖 13, 15, 25, 32
 化学ポテンシャル 4
 下限臨界共溶点 76
 重なり濃度 120
 活量係数 4
 絡み合い系 97
 冠球屈曲性円筒モデル 71
 貫入函数 9
 規格化自己相関函数 17
 逆ミセル 61
 キュムラント法 24
 共存曲線 84
 Kuhn 長 105
 Kuhn 統計セグメント 105
 屈曲性高分子 8
 屈折率増分 5
 CryoTEM 97
 光学定数 5
 光散乱法 3
 剛体球 7, 12, 13, 24, 31
 剛体棒 7, 12, 13, 24, 31
 剛直性パラメータ 13
 高分子状ミセル 61
 Cole-Cole プロット 98
 極低温透過電子顕微鏡 97
 固有粘度 30, 125
 混合 Gibbs 自由エネルギー 62
 最確分布 75
 SAXS 123
 SANS 123
 散乱干渉因子 9
 散乱光強度自己相関函数 100
 CMC 66

- Siegert の式 18
 シータ温度 7
 z-平均並進拡散係数 23
 自己拡散 46
 自己拡散係数 50
 質量固定拡散係数 47
 Zimm 型粘度計 37
 Zimm プロット 16
 重量平均分子量 15
 準 2 成分系 15
 小角 X 線散乱 123
 小角中性子散乱 123
 浸透圧 5

 Stokes-Einstein の関係 19
 スポンジ相 77

 静的光散乱 3
 セグメントモル化学ポテンシャル
 81
 セグメントモル活量係数 ... 81
 尖点 (spinodal) 91

 相関函数 17
 相互拡散 46
 相互拡散係数 43
 相平衡条件 82
 損失弾性率 99

 体積固定拡散係数 49
 第 2 ビリアル係数 5, 15
 多重平衡 61, 86

 貯蔵弾性率 99

 デバイ函数 15

 動的構造因子 18, 20, 40
 動的粘弾性 97
 トレーサー拡散 46
 トレーサー拡散係数 51
 曇点曲線 83

 乳化限界 143

 排除体積パラメータ 9
 Huggins プロット 29
 半屈曲性高分子 13

 非イオン性界面活性剤 61
 非 Newton 粘性 36, 125
 紐状ミセル 61

 ファジー円筒 119
 Fick の拡散方程式 50
 物質保存則 40, 84
 Flory の回転異性体モデル 115
 Flory-Huggins 理論 81
 分子内干渉因子 10

 平均二乗回転半径 11, 116, 134
 平均二乗両端間距離 11
 平衡高分子 69
 平衡定数 64
 並進拡散係数 22
 Berry 平方根プロット 16

 Boyle 温度 7
 ポリオキシエチレンアルキルエー
 テル 61

- 摩擦係数.....43
- Mead-Fuoss プロット 30
- ミセル.....61
- ミミズ鎖.....13, 25, 33
- ミミズ鎖状ミセル.....61
- 揺らぎ40
- ラメラ相.....77
- 立方相 77
- 流体力学半径・19, 118, 137, 149
- 臨界点 91
- 臨界ミセル濃度 66, 91
- Rayleigh 比.....3, 131, 145
- レシチン.....69
- 連続体熱力学.....78
- 連続の式.....40
- 六方相 77