

# 高分子・超分子ポリマー溶液系における会合体形成とレオロジー挙動

(阪大院理) 佐藤尚弘・木村智彦

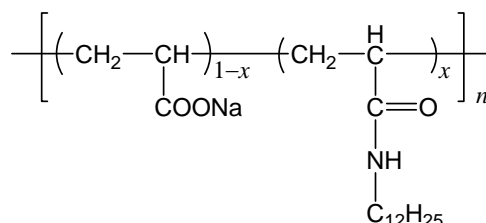
## はじめに

会合性高分子やひも状ミセル形成能を有する界面活性剤が、ゲル化剤やレオロジーコントロール剤として広く利用されているのは周知の事実である。我々の目指すところは、それらの系が溶液中で形成する会合体の構造を明確に特性化し、その構造とレオロジーなどの溶液物性との関係を明らかにすることである。

現在、以下のような系を研究対象としている：両親媒性ランダム共重合体；両親媒性ブロック共重合体；非イオン性界面活性剤のひも状ミセル系；酸-塩基複合体形成能を有する高分子混合物系；水素結合能を有するらせん高分子などである。今回の発表では、これらのうちから、両親媒性ランダム共重合体の水溶液系における会合挙動とレオロジー挙動について述べる。

## 実験

市販の分子量分布の狭いポリアクリル酸(重合度 265)とドデシルアミンを反応させ、右図のような両親媒性ランダム共重合体 p(A/C12)を合成した。NMR より、ドデシルアミンの置換度  $x$  は 0.06 であった。試料は NaOH 水溶液により中和してアクリル酸部分を Na 塩型とした。



得られた p(A/C12) 試料を 0.1 M NaCl 水溶液に溶かし、希薄から 0.1 g/cm<sup>3</sup> 近くまでの広い濃度範囲にわたって、光散乱と粘度測定を温度 25°C において行った。

## 結果と考察

まず、静的光散乱測定結果の一部を Figure 1 に示す。縦軸の  $K$ 、 $c$ 、 $R_\theta$  はそれぞれ光学定数、高分子質量濃度、過剰レイリー比、横軸の  $k$  は散乱ベクトルの絶対値を表す。低濃度領域では、散乱関数に  $k$  依存性はほとんどないが、濃度を上げていくと、まず低角度での散乱光強度が急激に強くなり、次いで広い  $k$  領域にわたって散乱関数の  $k$  依存性が認められる。

ここには示していないが、低角度での散乱光強度のみが強くなる中間濃度域で、動的光散乱から得られた緩和時間スペクトルは 2 様分布を呈し、希薄と濃厚領域では、基本的に一山のスペクトルであった。2 様分布の緩和時間スペクトルの面積比より、 $R_\theta$  の速い緩和成分  $R_{\theta, \text{fast}}$  と遅い緩和成分  $R_{\theta, \text{slow}}$  を求めた。前者はほぼ  $k$  依存性がなく、後者は Figure 2 に示すように強い  $k$  依存性を呈している (同図には、濃厚領域のデータも示してある)。

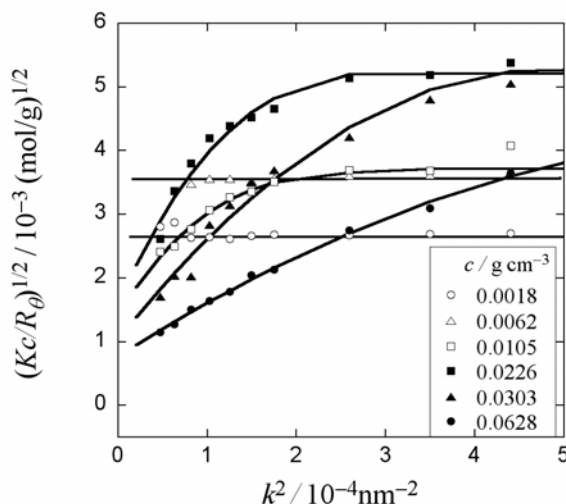
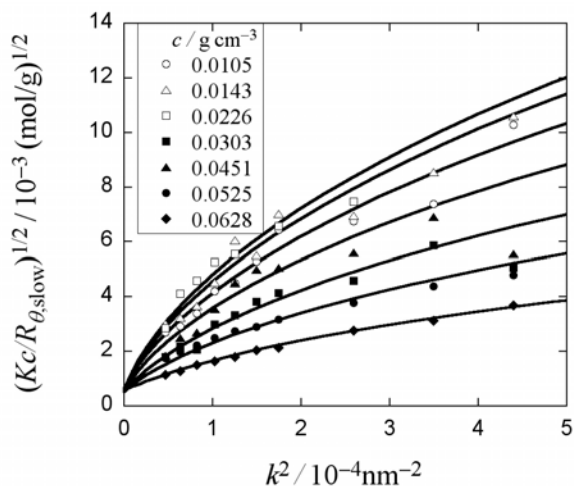


Figure 1. Static light scattering results for 0.1 M NaCl solutions of p(A/C12) over a wide  $c$  range.



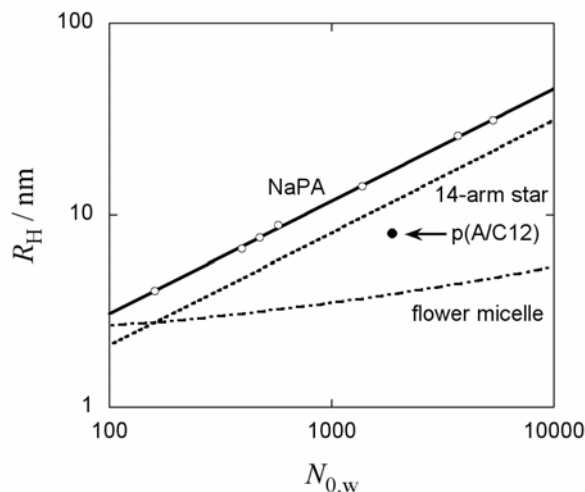
**Figure 2.** Slow-relaxation components of the scattering function.

以上の結果より、p(A/C12)は、希薄領域ではサイズの小さい成分として分散しているが、中間濃度領域ではこれとサイズの大きい構造体が共存し、濃厚領域では散乱能の強い後者の分率が増加して、前者の $R_{\theta,fast}$ を圧倒したと考えられる。

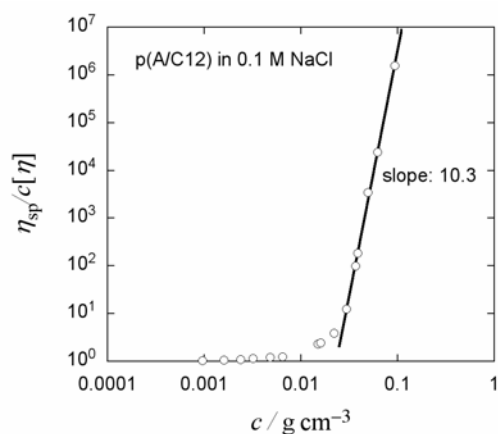
まず、散乱角ゼロでの $Kc/R_{\theta,fast}$ を濃度ゼロに外挿して速い緩和成分のモル質量、あるいは重量平均モノマー単位数 $N_{0,w}$ を求め、また速い緩和時間スペクトルより（やはり濃度をゼロに外挿して）流体力学的半径 $R_H$ を求めた。 $N_{0,w}$ の値より、p(A/C12)の速い緩和成分は、約7本の高分子鎖が会合していることが判明した。また、Figure 3に黒丸で示すように、この7量体の $R_H$ は、疎水基を持たないポリアクリル酸ナトリウム (NaPA ; 図中の白丸) よりも縮んでいるが、疎水基含量が多い場合にとると期待される花形ミセル<sup>1)</sup>の予想値（図中の一点鎖線）よりもかなり広がっている。すなわち、p(A/C12)鎖の全てのドデシル基が疎水性コア内に取り込まれてはいないと考えられる。

他方、濃度上昇により出現するサイズの大きい会合体については、2種類の高分子成分を含む濃厚溶液に対する動的光散乱理論を用いて解析した (Figure 2中の実線はフィッティング結果)。それによれば、この大会合体は、濃度増加にともないサイズ (モル質量)、分率ともに増大している。

Figure 4には、p(A/C12)の0.1 M NaCl水溶液の粘度の濃度依存性を示す。縦軸の $\eta_{sp}$ と $[\eta]$ は比粘度と固有粘度を表す。光散乱において、大会合体のサイズ・分率が顕著に増大し始める濃度 (0.03 g/cm<sup>3</sup>) 以上で、粘度の急激な増加が認められる。その濃度依存性のべき指数は約10となり、通常の高分子溶液に比べて、その濃度依存性は著しく強い。大きい会合体の成長がその原因と考えられる。



**Figure 3.** Hydrodynamic radii of p(A/C12) and NaPA.



**Figure 4.** Concentration dependence of the solution viscosity of p(A/C12).

1) T. Kawata, A. Hashidzume, T. Sato, *Macromolecules*, **40**, 1174 (2007).