

高分子溶液の温度勾配下における濃度勾配形成現象（Ludwig-Soret effect）の測定と解析

（東海大理）喜多 理王

【はじめに】

混合流体に外場として安定な温度勾配を与えると、温度勾配をドライビングフォースとする成分の拡散が生じ安定な濃度勾配が形成される。これはルードヴィッヒ・ソレー効果とも呼ばれ、2成分系では成分1の流束 J_1 は、濃度勾配 ∇c_1 と温度勾配 ∇T を用いて現象論的方程式 $J_1 = -D\nabla c_1 - c_1 D_T \nabla T$ によって記述される[1]。高分子やコロイドなどソフトマターのルードヴィッヒ・ソレー効果は、測定手法の進歩とともに現象を特徴づける輸送係数が得られるようになってきたが、複雑な分子間相互作用を有する水溶性高分子やミセル系などでは測定が難しいことが多く、また結果の解釈が困難な場合もある。本報告ではPNIPAMやPEOまた生体高分子において得られたルードヴィッヒ・ソレー効果の最近の研究成果を説明する。

【結果と考察】

温度勾配による単一の粒子の輸送速度 v_1 は、熱（物質）拡散係数 D_T を用いて $v_1 = -D_T \nabla T$ であるが、高分子鎖の v_1 の直接計測は難しい。そこで高分子溶液では濃度勾配の大きさを計測することが多い。また濃度勾配の形成過程の解析から自己拡散係数 D が得られる。定常状態ではみかけ上流束が消失し ($J_1=0$)、 D_T と D の比が $D_T/D = -(1/c_1)(dc_1/dT)$ となり、またソレー係数 S_T が $S_T \equiv D_T/D$ と定義される。したがって S_T と D の測定結果から D_T が得られる。気体分子運動論的解釈では、成分の運動量や運動エネルギーから、重い成分が温度勾配の低温側へ偏ることが導かれる。溶液では成分の質量やサイズに加えて、分子間相互作用やエネルギーの散逸に関与する粘性率などが濃度勾配の大きさと向きに決定的な役割を果たすことが分かってきた。最近では電荷や流体力学的相互作用などの種々の効果が調べられている。我々はPNIPAMやPEO溶液また界面活性剤や多糖類において、レーザー干渉計（TDFRS法[2]）を用いた測定により S_T , D_T , D の濃度、温度、分子量依存性などを調べてきた[3-5]。その結果、(1) PNIPAM水溶液の Θ 温度近傍における濃度勾配の亢進現象、(2) オリゴ糖や多糖類が水溶液中で温度勾配の高温側へ偏るといった異常な（負の）ルードヴィッヒ・ソレー効果、(3) 尿素など分極の大きな分子を溶液に加えたときの水構造の変化とそれに対応した濃度勾配形成方向の反転現象、(4) 合成高分子とは異なる分子量依存性など、水素結合が関与していると考えられるソフトマテリアルに特有なさまざまな現象が見出されてきた。発表ではこれらの中から興味深い結果を報告する。

【参考文献】

- (1) S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics*. (Dover, New York, 1984).
- (2) W. Koehler and R. Schaefer, *New Developments in Polymer Analytics II*; vol 151, 1-59 (Springer: Berlin, 2000).
- (3) B. J. de Gans, R. Kita, S. Wiegand and J. Luettmer-Strathmann, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 245501 (2003).
- (4) R. Kita and S. Wiegand, *Macromolecules* **38**, 4554 (2005).
- (5) Y. Kishikawa, H. Shinohara, K. Maeda, Y. Nakamura, S. Wiegand and R. Kita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 10147 (2012).