

コロイドの安定性と最も関係の深い高分子の物性は溶液中での分子の拡がりである。いま、長さ一定(l)のセグメントが n 個結合した鎖状高分子を考える。それらの空間配座(conformation)は熱運動によって絶えず変化しているが、その平均を考える。このような場合、分子の拡がり(鎖の平均両端間距離 $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ (mean end to end distance))を用いる方法と鎖状分子の平均慣性半径 $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ (mean radius of gyration)による方法の二つによって表示される。しかし、 $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ と $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ は常に下記のような関係にあるので、実際にはどちらか一方に統一すれば、後に問題をのこすことはない。

$$\langle h^2 \rangle = 6 \langle s^2 \rangle \quad (1)$$

ここでは拡がりパラメーターに、 h を用いることにする。

鎖状分子の結合の周りの回転や結合角に全く束縛のない自由鎖についての述べると、この場合の鎖の平均二乗両端間距離(mean square end to end distance)

h_{00}^2 は次の様に表わされる。

$$h_{00}^2 = nl^2 \quad (2)$$

実際の高分子はこのような自由回転鎖ではないのでこれに f^2 を乗じてこの効果を補正する。

$$h_o^2 = 2nl^2 f^2 \quad (3)$$

f は $c-c$ 結合のまわりの回転の束縛度を示すパラメーターとなり束縛因子(hindrance factor)と呼ばれる。

以上は鎖状分子の近距離間の相互作用の影響だけを考慮に入れた、いわゆる理想配位での分子の拡がりに関するものである。現実の高分子はこれに加えて長距離間の相互作用の効果も考慮しなくてはならない。長距離間相互作用の効果も含んだ高分子の配座を非理想配位(h^*)と呼ぶが、これは理想配位の拡がり(h_o)を基準にして、次のようにあらわされる。

$$h_*^2 = \alpha^2 h_o^2 \quad (4)$$

一般に: $h_* > h_o$ であることから、 α を鎖の膨張因子(expansion factor)と呼ぶが $\alpha > 1$ にするとその極限の拡がり(理想配位のものとなる。 α の大きさは主に鎖状分子を溶かしている溶媒の性質や温度によって変わる。

(古澤)