

屈曲性高分子の動的構造因子

吉崎 武尚

T. Yoshizaki

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

1. はじめに

(時間領域)動的(等方性)光散乱法で決定される散乱光強度の自己相関関数 $g^{(2)}(t)$ から、散乱ベクトルの大きさ k と時間 t との関数である動的構造因子 $S(k, t)$ が直接評価できる¹⁾。 S は k^{-1} 程度の長さのスケールにおける散乱体(分子あるいは高分子を構成する繰返し単位)の密度あるいは濃度揺らぎの緩和を反映する量であり、高分子希薄溶液の場合、孤立高分子鎖の平均二乗回転半径を $\langle S^2 \rangle$ とすると、 $k^{-1} \gg \langle S^2 \rangle^{1/2}$ の場合は高分子の並進運動に、また $k^{-1} \lesssim \langle S^2 \rangle^{1/2}$ の場合は内部運動に関する情報を与える。 S の緩和挙動を特徴付ける量として一次キュムラント $\Omega(k)$ 、すなわち規格化動的構造因子 $S(k, t)/S(k, 0)$ の初期減衰速度 $-d[S(k, t)/S(k, 0)]/dt|_{t=0} = -d \ln S(k, t)/dt|_{t=0}$ が用いられる。 $\bar{k} (\equiv \langle S^2 \rangle^{1/2} k) \ll 1$ ($k^{-1} \gg \langle S^2 \rangle^{1/2}$) の領域で、 Ω/k^2 は孤立高分子鎖の並進拡散係数 D に一致する。一方、 $\bar{k} \gtrsim 1$ ($k^{-1} \lesssim \langle S^2 \rangle^{1/2}$) の領域になると、種々の高分子鎖内部運動が Ω に寄与するため、それから D のような単一の物理量を引き出すことはできなくなるが、高分子量屈曲性高分子の場合、ガウス鎖モデルに基づく理論から、高分子-溶媒の組合せによらず無次元量 $\eta_0 \Omega / k_B T k^3$ は \bar{k} の普遍関数となり、さらに $\bar{k} \gtrsim 1$ の領域で一定値となることが予測されている²⁾。ただし、 η_0 は溶媒粘度、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

従来の屈曲性高分子希薄溶液の S に関する実験的研究では、上に述べた $\eta_0 \Omega / k_B T k^3$ の普遍的挙動に焦点が絞られて来た。しかし、近年のらせんみみず(HW)高分子鎖モデルに基づく高分子溶液学³⁾の視点からは、通常研究対象とするような分子量領域($\lesssim 10^7$)において、内部運動が関与する物理量が普遍的挙動を示すとは考え難い。本講では、 $\eta_0 \Omega / k_B T k^3$ の挙動を、新しい視点から理論的・実験的に再考察した結果について報告する。

2. HW 理論予測

モデル (静的)HW 鎖モデル^{3,4)}は曲げおよび捩れのエネルギーを持つ弾性ワイヤーモデルであり、全エネルギーが最小値 0 の時に完全らせん(図 1 破線)となる。この完全らせんを特性らせんと呼び、その微分幾何学的曲率 κ_0 および捩れ τ_0 で特性らせんの形状を指定する。屈曲性高分子を対象とする場合、曲げと捩れの弾性定数を等しくおいても一般性を損なわない。その場合、HW 鎖モデルは κ_0, τ_0 の他に長さの次元を持つ静的剛直性パラメータ λ^{-1} で記述される。HW 鎖は特性らせんが揺らいだ形態(図 1 実線)をとり、 λ^{-1} が小さい程揺らぎが大きい。 $\lambda^{-1} \rightarrow 0$ の極限が完全ランダムコイルに対応し、一方 $\lambda^{-1} \rightarrow \infty$ の極限が剛直な完全らせんに対応する。 $\kappa_0 = 0$ の場合、 τ_0 の値に依らずエネルギー最小形態は棒となり、HW 鎖モデルは(一般化)みみず鎖モデル[Kratky-Porod モデル]⁵⁾に一致するので、HW 鎖モデルはその特別な場合としてみみず鎖モデルを含む。アタクチック

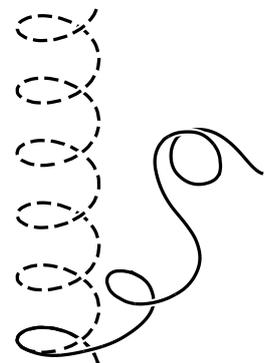


図 1: HW モデル

表 1 . HW モデル定数

polymer	$\lambda^{-1}\kappa_0$	$\lambda^{-1}\tau_0$	$\lambda^{-1}/\text{\AA}$	$M_L/\text{\AA}^{-1}$
a-PS	3.0	6.0	20.6	35.8
a-PMMA	4.0	1.1	57.9	36.3

クポリスチレン (a-PS) やアタクチックポリメタクリル酸メチル (a-PMMA) などの個々の実在鎖を HW 鎖モデルで記述するには, κ_0 , τ_0 , λ^{-1} に加えて, 単位長さの HW 鎖に対応する実在鎖の分子量を表すシフト因子 M_L が必要となる .

すでに, 種々の屈曲性高分子について静的希薄溶液物性の解析と HW モデル定数の決定が行われ, 化学構造に起因するらせんあるいは湾曲した高分子鎖局所形態を, 繰り返し単位程度の長さのスケールで忠実に記述できることが確認されている . さらに, 通常研究対象とされる分子量が百万以下の高分子の場合, 従来のガウス鎖理論からは誤った特性解析結果に導かれることが明らかにされている . 後の議論に必要な a-PS [シクロヘキサン中 34.5 °C (Θ)] と a-PMMA [アセトニトリル中 44.0 °C (Θ)] のモデル定数値を表 1 に示す ³⁾ .

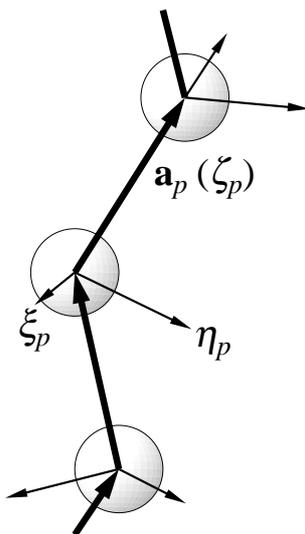


図 2: 離散化 HW モデル

上記のモデルに基づいて動的物性を記述するには, 連続体モデルであるワイヤーモデルを, 繰り返し単位程度の運動単位 (ビーズ) が繋がった離散化モデルで置き換えればよい (図 2 参照) . この離散化 HW 鎖モデル ^{3,6)} の特徴は, 鎖を構成する運動単位が並進のみならず回転の自由度を持つこと, 言い換えれば, 運動単位が抵抗点ではなく有限の体積をもつことと, その運動単位が実在鎖を忠実に再現できる HW ポテンシャルで連結されていることである . 運動単位の回転運動を問題とする際, 回転自由度を持つことは本質的である . 離散化モデルに基づいて動的物理量を理論的に評価するには, 同モデルの時間発展を記述する拡散方程式を解く必要がある . この時, 図 2 に示したように, p 番目の運動単位に固定された直角座標系 $\xi_p\eta_p\zeta_p$ の ζ_p 軸と p 番目の結合ベクトル \mathbf{a}_p との方向が一致するような拘束条件を満たさなければならないが, この拘束条件は近似的にしか処理できない . 近似的処理法には 2 種類あり, 一つは局所 (短波長) 運動の記述に, もう一つは長波長運動の記述に適している .

後者を, その近似法も含めて粗視化 HW 鎖モデル ⁷⁾ と呼ぶ . 何れにせよ, 離散化 HW 鎖モデルの場合, 運動単位の動的性質を記述するために並進摩擦係数 ζ_t と回転摩擦係数 ζ_r がモデル定数として付け加わる .

一次キュムラント ⁸⁾ 問題としている (時間領域) 動的散乱法で得られる実験結果には, 主に高分子鎖の長波長運動が寄与するので, 以下では粗視化 HW 鎖モデルに基づいて $\Omega(k)$ を理論的に評価する . $\Omega(k)$ は次のように整理できる .

$$\eta_0\Omega/k_B T k^3 = (1/6\pi) [\rho/\bar{k} + F(\bar{k})/\bar{k}] \quad (1)$$

ここで, ρ は $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ と流体力学的半径 R_H ($\equiv 1/6\pi\eta_0 D$) との比 $\langle S^2 \rangle^{1/2}/R_H$ である . また $F(\bar{k})$ は, 上に述べた拡散方程式に現れる拡散演算子の固有値を用いて書かれる \bar{k} の関数であ

り，高分子鎖の静的固さ (λ^{-1})，局所形態 (κ_0, τ_0) ならびに流体力学的性質 (ζ_t, ζ_r) を記述する HW モデル定数に依存する． $F(\bar{k})$ は数値的に評価した固有値を用いて計算できる．なお，上の結果を導くに当り，流体力学的相互作用の前平均近似を行った．この結果から，高分子溶媒の種類が異なり HW モデル定数が異なれば， $F(\bar{k})$ の値も異なり，一般に $\eta_0\Omega/k_B T k^3$ は \bar{k} の普遍プロットにはならないことが予想される．

図3に，分子量 M が 10^6 程度の，a-PS [シクロヘキサン中 34.5°C (Θ)] と a-PMMA [アセトニトリル中 44.0°C (Θ)] の $\eta_0\Omega(k)/k_B T k^3$ の理論値を示す．なお， $F(\bar{k})$ の計算には表1の HW モデル定数値とそれぞれの高分子の繰り返し単位の大きさから考えて妥当な ζ_t, ζ_r の値を用いた．一方， ρ の値は，流体力学的相互作用の前平均近似を行った場合，高分子の種類 (HW モデル定数) に依らず Kirkwood 値 1.51 (普遍値) となる．しかし，同近似の ρ に対する影響が大きい事が知られているので， ρ の値には前平均近似をしない HW 理論値，1.35 (a-PS) と 1.34 (a-PMMA) を用いた．なお，この HW 理論では ρ は普遍値とはならない事を付け加えておく．図より $\bar{k} \gtrsim 2$ の領域で a-PMMA の値は a-PS の値に比べて小さくなっており， ρ が普遍値でないのと同様， $\eta_0\Omega(k)/k_B T k^3$ が \bar{k} の普遍プロットとはならないことが明らかになった．また，その違いは実験的にも検証可能であると思われる．

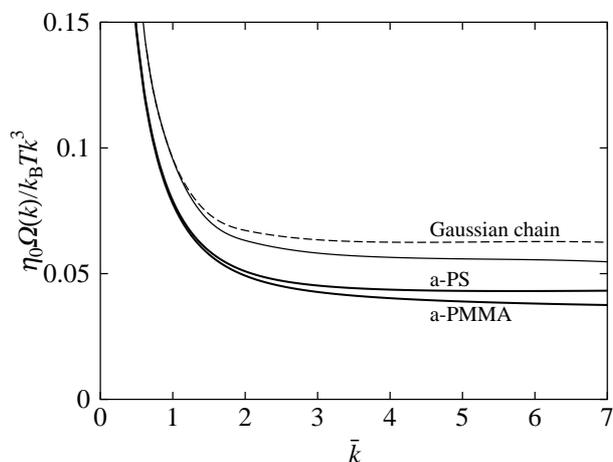


図3: $\eta_0\Omega(k)/k_B T k^3$ 対 \bar{k} プロット

比較のため，図3にはガウス鎖理論の結果も示した．実線，破線はそれぞれ流体力学的相互作用に対する前平均近似をした場合としない場合の結果を表すが，これらのガウス鎖理論では ρ に対して前平均近似をしたことになっている．以前から，ガウス鎖理論値が実験値よりかなり大きいことが指摘されていたが，それが ρ の理論的評価に起因していたことがわかる．

3. 実験結果⁹⁾

重量平均分子量 M_w が 6.40×10^6 と 8.04×10^6 の a-PS 試料 (F550-a と F850-a) と， M_w が 4.86×10^6 と 1.31×10^7 の a-PMMA 試料 (Mr48 と Mr127) について，それぞれシクロヘキサン中 34.5°C (Θ)，アセトニトリル中 44.0°C (Θ) で動的光散乱測定を行った．低角の測定結果から決定した D の値ならびに併せて行った光散乱測定から得られた $\langle S^2 \rangle$ の値から計算された ρ の値は，F550-a と F850-a についてはそれぞれ 1.31 と 1.30，また Mr48 と Mr127 については 1.29 と 1.30 であり，Kirkwood 値 1.51 よりかなり小さい．

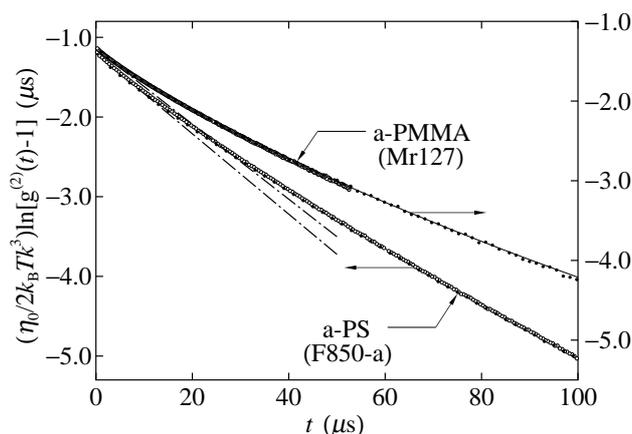


図4: $(\eta_0/2k_B T k^3) \ln[g^{(2)}(t) - 1]$ 対 t プロット

高角領域の緩和データの例として，図4に F850-a (質量濃度 $c = 3.64 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$) と

Mr127 ($c = 3.44 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$) の散乱角 $\theta = 150^\circ$ における $g^{(2)}(t)$ の測定結果を示す。溶液中での入射光波長を $\tilde{\lambda}$ とすると k と θ との間には $k = (4\pi/\tilde{\lambda}) \sin(\theta/2)$ の関係がある。 $g^{(2)}(t) - 1 \propto [S(k, t)/S(k, 0)]^2$ の関係より、図4のそれぞれのプロットの $t = 0$ における接線(鎖線)の傾き(の符号を変えたもの)が $\eta_0\Omega/k_B T k^3$ の値に相当するが、その値は a-PS より a-PMMA の方が実験誤差を超えて小さいことが実験的に確認できた。

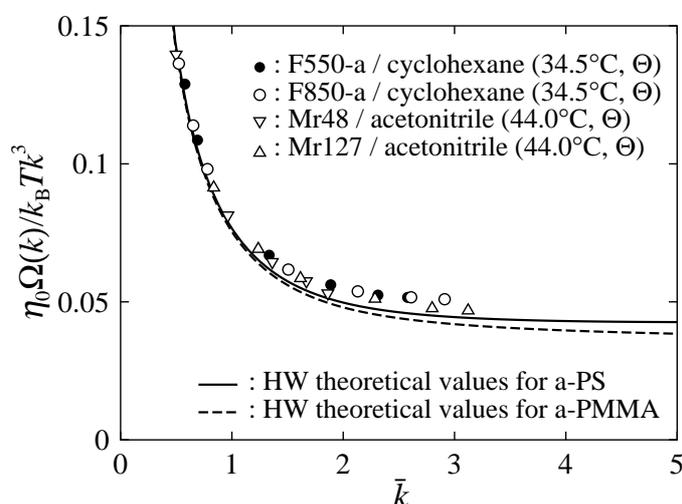


図 5: $\eta_0\Omega(k)/k_B T k^3$ 対 \bar{k} プロット

上記4試料について、有限濃度における $g^{(2)}(t)$ の測定結果から CONTIN 法を用いて Ω を決定し、それを $c = 0$ へ直線外挿して無限希釈における Ω を決定した。得られた結果を図5に示す。図中、実線と破線は図3に示した理論値である。HW 理論予測通り、 $\bar{k} \gtrsim 2$ の領域において、a-PS の値に比べ a-PMMA の値は約 10% 小さくなっており、 $M_w \simeq 10^7$ の高分子量試料でも $\eta_0\Omega/k_B T k^3$ が \bar{k} の普遍関数とはならず、鎖の固さと局所形態に依存することがわかる。HW 理論値が実験値より幾分小さいのは $F(\bar{k})$ に関して流体力学的相互作用の前平均近似を行っているためである。

4. おわりに

$M \simeq 10^7$ という高分子量領域においてさえ、 $\eta_0\Omega/k_B T k^3$ が \bar{k} の普遍関数であるというガウス鎖描像に基づく理論予測が成立しないことが明らかになった。a-PS, a-PMMA 何れの場合も、そのような高分子量領域では、溶液中における鎖全体の形は恐らくガウス鎖的であろうと想像される。しかし、 $\eta_0\Omega/k_B T k^3$ に対するガウス鎖理論が成立するためには所謂鎖の自己相似性、すなわち部分鎖を拡大しても全体鎖と同じものが再現するという性質が、長さのスケールのかかなり広いオーダーに亘って保証されなければならない。本講で報告した理論ならびに実験結果は、我々が実際に対象とする高分子に関する限り、そのような自己相似性は成立せず、部分鎖を少し拡大すると忽ち個性に富む局所構造が出現し、それが溶液物性に反映することを意味する。高分子溶液物性の理解を深めるためには、「高分子溶液学の新しい枠組」³⁾ に基づく精緻な特性解析が必要なようである。

文献

- 1) B. Chu, "Laser Light Scattering," Academic, New York, 1974; B. J. Berne and R. Pecora, "Dynamic Light Scattering: with Applications to Chemistry, Biology & Physics," Wiley-Interscience, New York, 1976.
- 2) P.-G. de Gennes, *Physics*, **3**, 37, 1967; E. Dubois-Violette, P.-G. de Gennes, *Physics*, **3**, 181, 1967.
- 3) H. Yamakawa, "Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions," Springer, Berlin, 1997.
- 4) H. Yamakawa, M. Fujii, *J. Chem. Phys.*, **64**, 5222, 1976.
- 5) O. Kratky, G. Porod, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **68**, 1106, 1949.
- 6) H. Yamakawa, T. Yoshizaki, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1016, 1981.
- 7) T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **104**, 1120, 1996.
- 8) T. Yoshizaki, M. Osa, H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2828, 1997.
- 9) N. Sawatari, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **31**, 4218, 1998.