

ポリスチレンとそのオリゴマーの Θ 点近傍における 第2ビリアル係数ならびに回転半径膨張因子 溶媒依存性

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

近年, 山川ら^{1,2)}は, アタクチックポリスチレン (a-PS) およびそのオリゴマーのシクロヘキサン (貧溶媒) 中 Θ 点 (34.5 °C) 近傍における第2ビリアル係数 A_2 を測定し, らせんみみず (HW) 高分子鎖モデルに基づく高分子溶液理論¹⁾を用いて, 得られた実験結果に関する詳細な解析, 検討を行った. その結果, この系では, Θ 点以下で, ビーズ間二体クラスター積分 β が $1 - \Theta/T \equiv \tau$ (T は絶対温度) の2次関数となることが明らかになった. これは, どのような高分子 溶媒系でも, Θ 点の上下を問わず, Θ 点近傍では $\beta \propto \tau$ が成立するという従来の定説を覆すものである (ポリメタクリル酸メチル/アセトニトリルのように, Θ 点の上下において $\beta \propto \tau$ が成立する高分子 溶媒系も存在する³⁾.) さらに彼らは, 新しく決定された β 値に基づいて A_2 の排除体積パラメータ z 依存性ならびに回転半径膨張因子 α_S の分子内修正排除体積パラメータ \tilde{z} 依存性を検討し, A_2 から末端効果の寄与 $A_2^{(E)}$ を取り除いた $A_2^{(HW)}$ が Θ 点以下では二定数 (TP) 理論で説明できること, また α_S が準二定数 (QTP) 理論で説明できることを示した. 本講では, 他の貧溶媒中においてもシクロヘキサン中と同様の結果が得られるかどうかを検討するために行った, 酢酸メチル中での実験結果と解析結果を報告する⁴⁾.

2. 実験

まず, 重量平均分子量 M_w が 3.59×10^5 から 8.04×10^6 の範囲の5つの a-PS 試料について, 酢酸メチル中における A_2 を光散乱法で決定した. 図1から分るように, 何れの試料の A_2 も 41.5 °C で0となるので, $\Theta = 41.5$ °C と決定した.

次に, この Θ 温度を挟む 30.0 — 50.0 °C の温度範囲において, 4.74×10^2 (4量体) $\leq M_w \leq 4.00 \times 10^4$ の範囲の9試料および $M_w = 8.04 \times 10^6$ の試料について, A_2 を光散乱法で決定した. $M_w \geq 10^3$ の試料については常法にしたがって測定, 解析を行ったが, $M_w \leq 10^3$ のオリゴマー試料については, 密度散乱と光学定数の濃度依存性が大きいので, その影響を取り除くことができる測定, 解析を行った.

$M_w = 8.04 \times 10^6$ の試料については, 光散乱法を用いて平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ も決定し, 得られた $\langle S^2 \rangle$ の値から $\alpha_S^2 = \langle S^2 \rangle / \langle S^2 \rangle_\Theta$ を評価した. ただし, $\langle S^2 \rangle_\Theta$ は Θ 点における $\langle S^2 \rangle$ の値である.

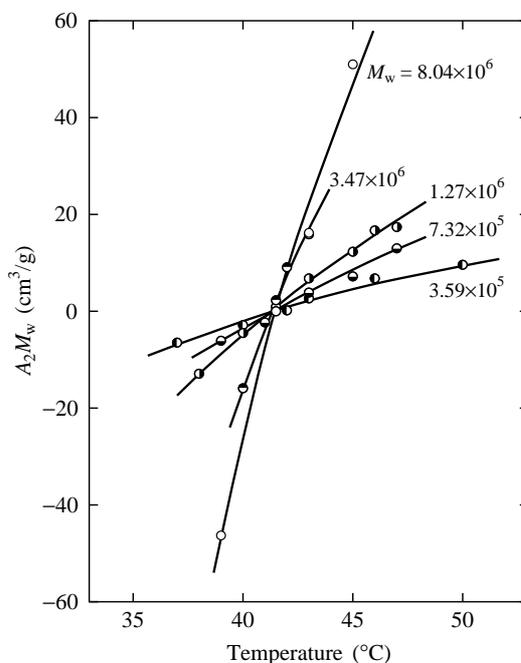


図 1: A_2M_w 対 温度プロット

3. 結果と考察

解析理論^{1,5)} HW鎖の A_2 は、末端効果を考慮しない値 $A_2^{(\text{HW})}$ と末端効果の寄与 $A_2^{(\text{E})}$ の和、

$$A_2 = A_2^{(\text{HW})} + A_2^{(\text{E})} \quad (1)$$

で与えられる。 $A_2^{(\text{HW})}$ は

$$A_2^{(\text{HW})} = (N_A c_\infty^{3/2} B / 2M_L^2) h \quad (2)$$

で与えられ、 N_A はアボガドロ定数、 $M_L = M/L$ は HW鎖の鎖長 L を分子量 M に換算するシフト因子、また c_∞ 、 B はそれぞれ次のように定義される量である。

$$c_\infty = [4 + (\lambda^{-1}\tau_0)^2] / [4 + (\lambda^{-1}\kappa_0)^2 + (\lambda^{-1}\tau_0)^2], \quad B = \beta/a^2 c_\infty^{3/2} \quad (3)$$

ここで、 λ^{-1} は HW鎖の剛直性パラメータ、 κ_0 と τ_0 はそれぞれ HW鎖に付随する特性らせんの微分幾何学的曲率ならびに捩れ、 a は鎖に沿ったビーズ間隔である。式(2)右辺に含まれる h は、 $|z|$ が小さい Θ 点近傍で

$$h = 1 - 2.865\tilde{z} + 8.851\tilde{z}^2 + 5.077\tilde{z}\tilde{z} - \dots \quad (4)$$

のように \tilde{z} と分子間修正排除体積パラメータ \tilde{z} の展開形で書くことができる。 \tilde{z} および \tilde{z} は

$$z = (3/2\pi)^{3/2} (\lambda B) (\lambda L)^{1/2} \quad (5)$$

で定義される z と、それぞれ次のように関係付けられる。

$$\tilde{z} = (3/4)K(\lambda L)z, \quad \tilde{z} = [Q(\lambda L)/2.865]z \quad (6)$$

K, Q は還元鎖長 λL の関数であり、 $\lambda L \rightarrow \infty$ のコイル極限でそれぞれ $4/3, 2.865$ となり TP理論 ($\tilde{z} = \tilde{z} = z$) を再現する。 $\lambda L \lesssim 1$ の時、 z, \tilde{z}, \tilde{z} はともに $\simeq 0$ となるので、近似的に $h = 1$ と置いて良い。一方、 $A_2^{(\text{E})}$ は次のように与えられる。

$$A_2^{(\text{E})} = a_1 M^{-1} + a_2 M^{-2} \quad (7)$$

ここで、 a_1, a_2 は末端ビーズ間あるいは末端ビーズと HW鎖内部のビーズとの間の有効過剰二体クラスター積分に依存する係数である。

オリゴマー領域 ($\lambda L \lesssim 1$) においては $h = 1$ が成立するので、式(2)より、 $A_2^{(\text{HW})}$ は M に依存せず、したがって次式が成立する。

$$(A_{2,i} - A_{2,j}) / (M_i^{-1} - M_j^{-1}) = a_1 + a_2(M_i^{-1} + M_j^{-1}) \quad (8)$$

ただし、 $A_{2,i}, A_{2,j}$ は、それぞれ異なる二つの分子量 M_i, M_j を持つオリゴマー試料の A_2 である。式(8)より、オリゴマー試料に関する A_2 の測定結果を用いて、 $M_i^{-1} + M_j^{-1}$ に対する $(A_{2,i} - A_{2,j}) / (M_i^{-1} - M_j^{-1})$ のプロットをつくれば、その切片と傾きから、それぞれ a_1, a_2 が評価できる。このようにして決定された a_1, a_2 を用いれば、式(7)より全分子量領域における $A_2^{(\text{E})}$ が評価でき、 A_2 の実測値と併せて式(1)を用いれば $A_2^{(\text{HW})}$ が評価できる。さらに、対象とする高分子鎖の HWモデルパラメータが決定されている場合、得られた $A_2^{(\text{HW})}$ の値を用いて式(2)、(3)から β が評価できる。

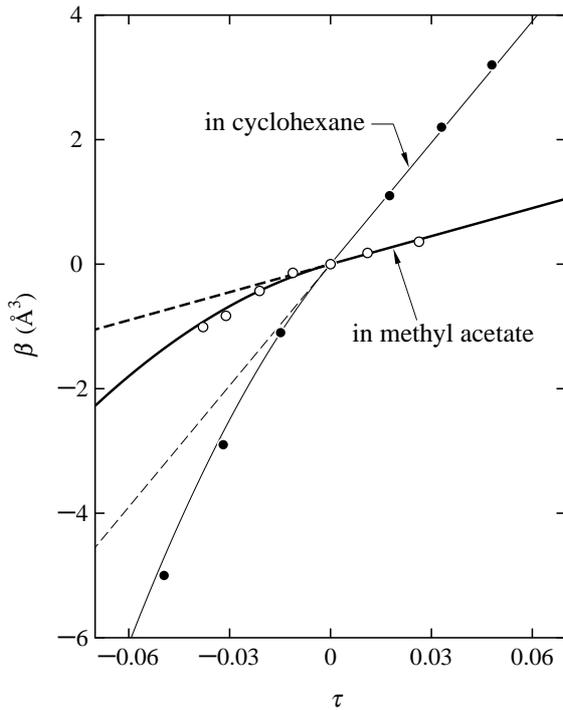


図 2: β 対 τ プロット

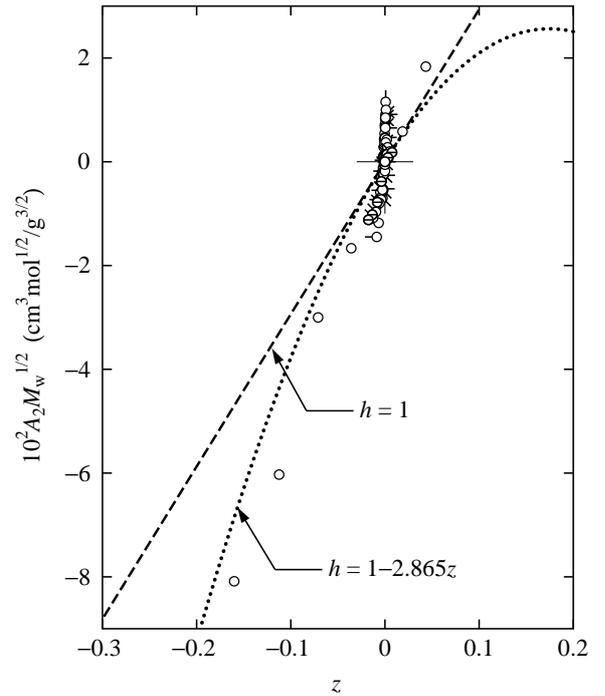


図 3: $A_2M_w^{1/2}$ 対 z プロット

データ解析と考察 30.0, 32.0, 35.0, 38.0, 41.5, 45.0, および 50.0 °C において得られた $4.74 \times 10^2 \leq M_w \leq 4.00 \times 10^4$ の範囲の 9 試料に関する A_2 の測定結果を, 上述の方法にしたがって解析し, 各温度における β の値を決定した. β の評価に用いたモデルパラメータの値は $\lambda^{-1}\kappa_0 = 3.0$, $\lambda^{-1}\tau_0 = 6.0$, $\lambda^{-1} = 20.6 \text{ \AA}$, そして $M_L = 35.8 \text{ \AA}^{-1}$ である. また, PS の繰返し単位 ($M_0 = 104$) が 1 個のビーズに対応するように a の値を選んだ. 得られた β の τ に対するプロットを図 2 に示す. 比較のため, シクロヘキサン溶液に関する文献値²⁾ も示した. 酢酸メチル中における β の τ 依存性はシクロヘキサン中のものより小さいが, 両溶媒中において Θ 点 ($\tau = 0$) 以下で $\beta \propto \tau$ が成立しないことは明らかである. 図中, $\tau < 0$ の範囲の太い曲線は酢酸メチル中のデータ点に対する最適 2 次曲線 $\beta = 15\tau - 250\tau^2$ (\AA^3) であり, また太い破線は, 太い直線で示した $\tau > 0$ の範囲のデータ点に対する最適直線 $\beta = 15\tau$ (\AA^3) を $\tau < 0$ の領域に延長したものである. 以下, この内挿式から計算した β の値と上に述べた HW モデルパラメータの値を用いて式 (5) から計算した z の値を用いる.

図 3 に z に対する $A_2M_w^{1/2}$ のプロットを示す. 図中, 破線で書かれた直線は, $A_2^{(E)} = 0$ ($A_2 = A_2^{(\text{HW})}$) と仮定して

$$A_2^{(\text{HW})} M^{1/2} = A_2^0 z h \quad (9)$$

において $h = 1$ として計算した理論値を表す. ただし, A_2^0 は

$$A_2^0 = 4(\pi/6)^{3/2} N_A (c_\infty / \lambda M_L)^{3/2} \quad (10)$$

で定義される量であり, 上記の a-PS に対する HW モデルパラメータの値を用いれば $0.294 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{1/2} / \text{g}^{3/2}$ である. また, 図中の点線は, 式 (4) において $\tilde{z} = \tilde{z} = z$ とおいた 1 次 TP 摂動理論値 ($h = 1 - 2.865z$) を表す. 図から, 鎖の末端の影響によりデータ点が一本の曲線を形成しないことがわかる.

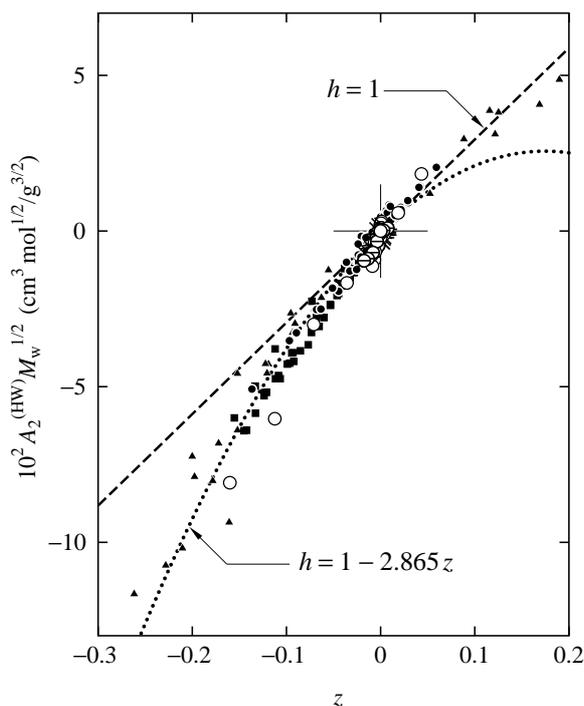


図 4: $A_2^{(\text{HW})} M_w^{1/2}$ 対 z プロット

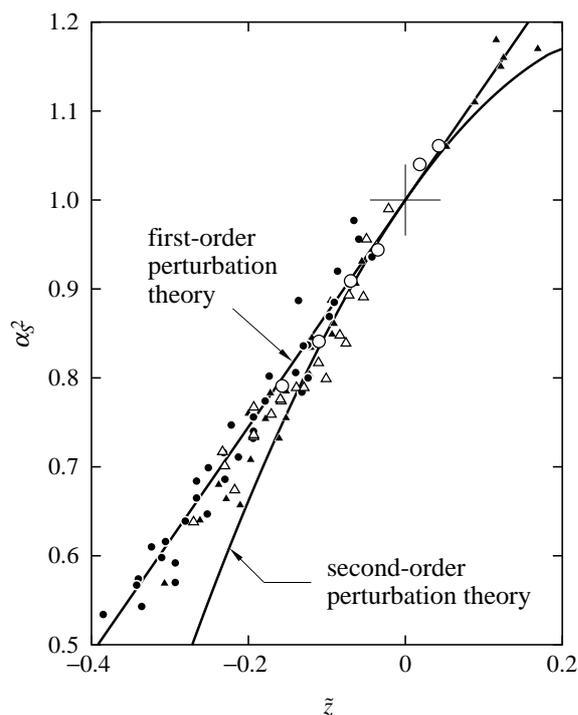


図 5: α_S^2 対 \tilde{z} プロット

次に z に対する $A_2^{(\text{HW})} M_w^{1/2}$ を図 4 に示す．図中，大きな白丸が今回の結果を，他の小さな印がシクロヘキサン溶液についての文献値を表す．また，図中の破線と点線は図 3 と同じ意味を持つ．図より，溶媒の種類に依らずデータ点が 1 本の曲線を形成することがわかるが，これは， Θ 点以上とは対照的に， Θ 点以下では $A_2^{(\text{HW})}$ が TP 理論で説明できることを意味する．さらに， Θ 点以下の実験結果が 1 次摂動理論値によく一致していることがわかる．

最後に， β から評価した \tilde{z} に対する α_S^2 のプロットを図 5 に示す．この図においても，大きな白丸が今回の結果を，他の小さな印がシクロヘキサン溶液についての文献値を表すが，溶媒の種類に依らずデータ点が 1 本の曲線を形成することがわかる．これは， Θ 点以上と同様， Θ 点以下でも α_S^2 が QTP 理論で説明できることを意味する．図中の実線は α_S^2 に対する 1 次ならびに 2 次摂動理論値を表すが， Θ 点以下の広い範囲で実験結果が 1 次摂動理論値によく一致することがわかる．

以上，シクロヘキサン中と同様，酢酸メチル中においても，a-PS の Θ 点以下の $A_2^{(\text{HW})}$ が TP 理論で，また α_S^2 が QTP 理論で説明できることが実験的に示されたが，それらの関数挙動の理論的説明が問題として残されている．

文献

- 1) H. Yamakawa, "Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions," Springer, Berlin, 1997.
- 2) H. Yamakawa, F. Abe, Y. Einaga, *Macromolecules*, **27**, 5704, 1994.
- 3) F. Abe, Y. Einaga, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **28**, 694, 1995.
- 4) M. Yamada, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **31**, 7728, 1998.
- 5) H. Yamakawa, *Macromolecules*, **26**, 5061, 1993.