

# ポリ- $\alpha$ -メチルスチレンとそのオリゴマーの平均二乗回転半径<sup>1)</sup>

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

我々は、極低分子量オリゴマーを含む広い分子量領域で高分子希薄溶液の種々の静的および動的物性を測定し、らせんみみず (HW) 高分子鎖モデルに基づく新しい高分子溶液学の枠組<sup>2,3)</sup>でデータを解釈することにより、溶液中の高分子鎖の固さと局所形態を明らかにしてきた。その結果、立体規則度を表すラセモダイアドの分率 (ラセモ率)  $f_r$  が 0.79 のアタクチックポリメタクリル酸メチル ( $\alpha$ -PMMA) が局所的に湾曲した形態を保持する (ヘリカル性が強い) ことを明らかにした。2 置換ビニルポリマーでは、主鎖のメチレン炭素原子を挟む結合角が  $\alpha$  炭素原子を挟む結合角に比べて大きい。このため、 $f_r$  が大きくトランスコンフォメーションが優位になると平面ジグザグ構造が続くので、鎖は湾曲した局所形態をとる [ 図 1(a) ]。1 置換ビニルポリマーである

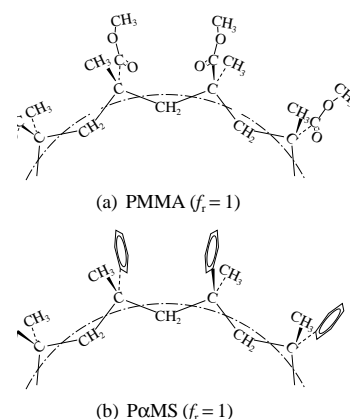


図 1. 高分子鎖の局所形態

ポリスチレン (PS) や同じ PMMA でもアイソタクチック鎖はそのような湾曲した局所形態をとることはない。さらに、鎖の固さの目安として従来 Kuhn のセグメント長  $A_K$  が用いられてきたが、鎖の局所形態が異なる場合、 $A_K$  が必ずしも鎖の固さと対応しないことも明らかにした。

P $\alpha$ MS も PMMA 同様 2 置換ビニルポリマーであるので、 $f_r$  が大きい場合、湾曲した局所形態をとると予想される [ 図 1(b) ]。既に比較的  $f_r$  の大きいアタクチック ( $\alpha$ -) P $\alpha$ MS に関する実験的研究が何例も行われているが、対象が分子量  $M \gtrsim 10^5$  の高分子量試料に限られているため、それらの結果の解析からこの予測の当否を確認することはできない。そこで、オリゴマーを含む広い分子量領域において重合、精製した  $\alpha$ -P $\alpha$ MS 試料の  $\Theta$  点における平均二乗回転半径  $\langle S^2 \rangle$  を小角 X 線散乱 (SAXS) 法および光散乱 (LS) 法により決定し、得られた結果の HW 理論に基づく解析から上記予想について検討を行う。

## 2. 実験

試料 *sec*-ブチルリチウムを開始剤、メタノールを停止剤とするテトラヒドロフラン中でのリビングアニオン重合によりすべての  $\alpha$ -P $\alpha$ MS 原試料を重合した。Elgert と Seiler<sup>4)</sup> は、重合温度を一定にして  $\alpha$ -P $\alpha$ MS をリビングアニオン重合すると、生成試料の重量平均分子量  $M_w$  の減少にともない  $f_r$  が増大することを報告している。図 2 の  $f_r$  対  $\log M_w$  プロットで黒丸が彼らの結果を表す。そこで、 $M_w$  の増加にともない重合温度を  $-70^\circ\text{C}$  から  $-40^\circ\text{C}$  へと変化させて  $M_w$  によらず  $f_r$  が一定になるように留意した。また、Wicke と Elgert<sup>5)</sup> が、 $f_r$  が初期モノマー濃度  $[M]_0$  にも若干依存することを報告しているので、

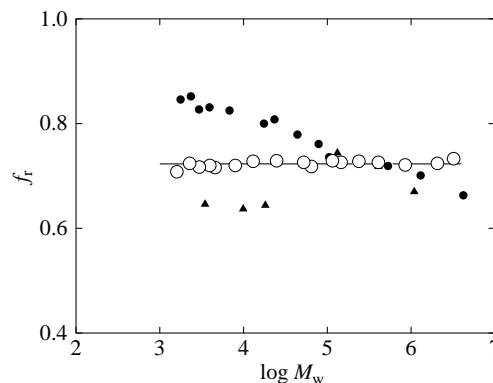


図 2.  $f_r$  対  $\log M_w$  プロット

何れの場合も  $[M]_0 \approx 0.6 \text{ mol/L}$  で重合を行った。  $M \lesssim 2 \times 10^3$  の原試料からは分別 GPC により、また  $M \gtrsim 2 \times 10^3$  の原試料からはベンゼンを溶媒、メタノールを沈殿剤とする分別沈殿により測定試料を精製した。図 2 の白丸が  $^1\text{H NMR}$  から決定した測定試料の  $f_r$  の値を表す。図中、水平な直線は全測定試料の  $f_r$  の平均値 0.72 を表す。  $M_w$  によらず  $f_r$  が一定であることがわかる。また、黒三角は市販試料 ( Polymer Laboratories 社 ) の  $f_r$  の値を表すが、  $f_r$  が揃っていないことがわかる。

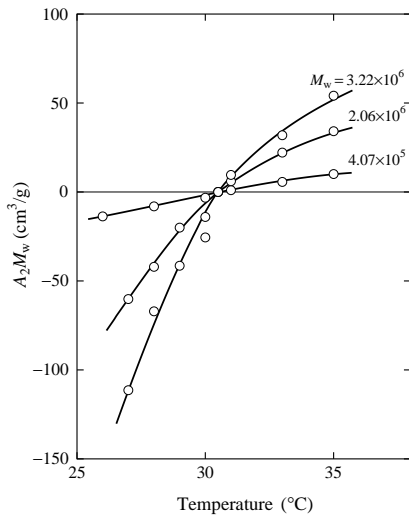


図 3.  $A_2M_w$  対 温度プロット

ける  $M_w \lesssim 7 \times 10^4$  の試料の  $\langle S^2 \rangle$  を測定した。データ解析には Berry 平方根プロットを用いた。

### 3. 結果と考察

**平均二乗回転半径** SAXS から直接決定される見かけの平均二乗回転半径  $\langle S^2 \rangle_s$  には高分子鎖の中心線周りの電子の広がりの寄与が含まれるので、理論と比較できる中心線の平均二乗回転半径  $\langle S^2 \rangle$  とは区別する必要がある。ただしこの寄与は、  $M_w$  が増加し  $\langle S^2 \rangle$  が大きくなると相対的に小さくなるので、後述するように  $M_w \gtrsim 1 \times 10^4$  では実際上無視してよい。また、LS から決定される  $\langle S^2 \rangle$  についてはそのような寄与を考慮する必要がない。

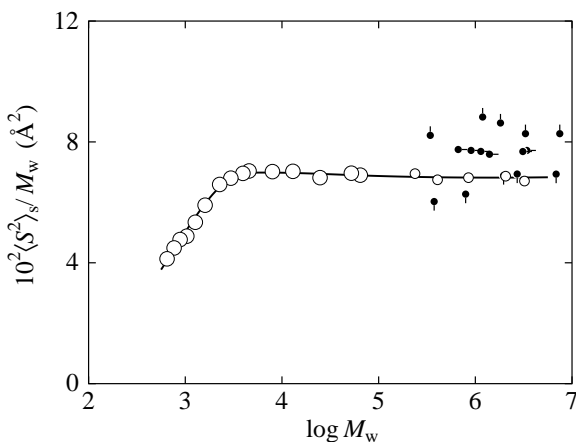


図 4.  $\langle S^2 \rangle_s / M_w$  対  $\log M_w$  プロット

**LS** 波長 436 nm の垂直偏光を光源とする Fica 50 型光散乱光度計を用いて、第 2 ビリアル係数  $A_2$  と  $M_w$ 、  $\langle S^2 \rangle$  を測定した。まず、 $\Theta$  溶媒であるシクロヘキサン中で  $M_w = 4.07 \times 10^5$ 、  $2.06 \times 10^6$ 、  $3.22 \times 10^6$  の 3 試料の  $A_2M_w$  を 26.0–35.0 °C の範囲で測定し、3 試料の  $A_2$  がともに 0 となる 30.5 °C を  $\Theta$  温度とした ( 図 3 )。次に、  $\Theta$  温度において、  $M_w \gtrsim 1 \times 10^3$  の試料の  $M_w$  と  $M_w \gtrsim 2 \times 10^5$  の試料の  $\langle S^2 \rangle$  とを測定した。データ解析には Berry 平方根プロットを用いた。

$M_w$  の決定に必要な同溶媒中における屈折率増分を島津製の示差屈折計を用いて測定した。得られた値は、  $M_w \gtrsim 1 \times 10^5$  の範囲では  $M_w$  によらず一定値 0.2037 であったが、  $M_w \lesssim 1 \times 10^5$  の範囲では  $M_w$  とともに減少した。

**SAXS** 波長 1.54 Å の Cu K $\alpha$  線を X 線源とする Kratky U-スリットカメラを用いて、シクロヘキサン中  $\Theta$  温度における  $M_w \lesssim 7 \times 10^4$  の試料の  $\langle S^2 \rangle$  を測定した。データ解析には Berry 平方根プロットを用いた。

図 2 に  $\langle S^2 \rangle_s / M_w$  対  $\log M_w$  プロットを示す。図中、大きな白丸が SAXS 値を、小さな白丸が LS 値を表し、実線はそれら 2 種類のデータ点を滑らかに内挿したものである。データ点は、  $M_w \lesssim 2 \times 10^3$  の領域で急激に増大し、  $M_w = 4 \times 10^3$  辺りでなだらかな最大値を経た後漸減し、  $M_w \gtrsim 10^5$  の領域で一定の値となる。黒丸は比較のためにプロットした文献値であり、上ピップが加藤ら<sup>6)</sup> によって報告された  $f_r \approx 0.63$  の試料の 34.5 °C における値を、下ピップが綱島<sup>7)</sup> によって報告された  $f_r \approx 0.68$  の試料の 34.9 °C における値を、そして右ピップが Liら<sup>8)</sup> によって報告された  $f_r \approx 0.74$  の試料の 36.2 °C の値を表す。綱島の値とは実験誤差範囲内

で一致しているが，加藤ら，Liらの値は今回の値に比べて大きい．加藤らの値が大きいのは  $f_r$  の値の違いによるものと思われる．また，Liらは Zimm プロットを用いているため  $\langle S^2 \rangle$  を過大評価していると考えられる．

高分子鎖の中心線周りの電子がその中心線を中心とする円筒内で一様に分布していると仮定すると， $\langle S^2 \rangle_s$  と  $\langle S^2 \rangle$  の間には次の関係が成立する．

$$\langle S^2 \rangle_s = \langle S^2 \rangle + S_c^2 \quad (1)$$

ここで， $S_c$  は円筒断面の回転半径であり，円筒の直径  $d$  を用いて  $S_c^2 = d^2/8$  と書ける．比体積の値  $0.885 \text{ cm}^3/\text{g}$  から  $d$  および  $S_c^2$  を評価した．得られた  $S_c^2$  の値  $10.7 \text{ \AA}^2$  を用いて，式 (1) から  $\langle S^2 \rangle$  を評価する． $M_w = 1.30 \times 10^4$  の試料の  $\langle S^2 \rangle_s$  値は  $9.12 \times 10^2 \text{ \AA}^2$  であり， $S_c^2$  の寄与は 1%程度である．したがって， $M_w \gtrsim 1 \times 10^4$  の試料に関しては  $S_c^2$  の寄与を無視してよい．式 (1) を用いて図 4 にプロットした  $\langle S^2 \rangle_s$  の値から計算した  $\langle S^2 \rangle$  と重量平均重合度  $x_w$  の比  $\langle S^2 \rangle/x_w$  の  $\log x_w$  に対するプロットを図 5 に示す．図中，白丸が今回の a-P $\alpha$ MS の値を表す．

HW モデルパラメータ HW 高分子鎖モデル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，全弾性エネルギーが最小値 0 のときに微分幾何学的曲率  $\kappa_0$  と捩れ  $\tau_0$  で特定される完全らせん（特性らせん）となる．HW 鎖は熱擾乱によってその特性らせんが崩れた形態をとるが，部分的にらせん形態を保持する割合を表すのが長さの次元を持つ剛直性パラメータ  $\lambda^{-1}$  であり， $\lambda^{-1} \rightarrow 0$  の極限がランダムコイルに， $\lambda^{-1} \rightarrow \infty$  の極限が特性らせんに対応する．全長が  $L$  の HW 鎖の  $\langle S^2 \rangle$  は次のように与えられる<sup>2)</sup>．

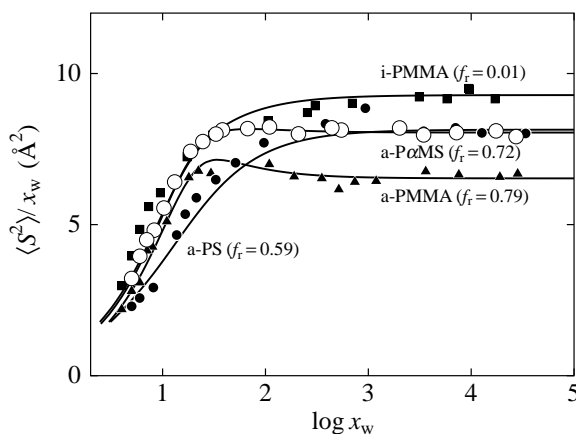


図 5.  $\langle S^2 \rangle/x_w$  対  $\log x_w$  プロット

$$\langle S^2 \rangle = \lambda^{-2} f_S(\lambda L; \lambda^{-1} \kappa_0, \lambda^{-1} \tau_0) \quad (2)$$

したがって，単位長さの HW 鎖に対応する実在高分子の分子量，すなわちシフト因子  $M_L$  を用いると， $\langle S^2 \rangle/x$  と  $\log x$  はそれぞれ次のように書ける．

$$\langle S^2 \rangle/x = (M_0 \lambda^{-1} / M_L) [f_S(\lambda L; \lambda^{-1} \kappa_0, \lambda^{-1} \tau_0) / \lambda L] \quad (3)$$

$$\log x = \log(\lambda L) + \log(\lambda^{-1} M_L / M_0) \quad (4)$$

$M_0$  は繰返し単位の分子量である．図 5 中，a-P $\alpha$ MS のデータ点（白丸）に付随した曲線が最適 HW 理論値を表す．理論値の計算に用いた HW モデルパラメータ値を表 1 の 1 行目に与える．

図 5 には，比較のためアタクチック (a-) PS ( $f_r = 0.59$ )，a-PMMA，およびアイソタクチック (i-) PMMA ( $f_r = 0.01$ ) の実験値とそれぞれの最適 HW 理論値もプロットした．また，理論値の計算に用いた HW モデルパラメータ値をそれぞれ表 1 の 2~4 行目に与える．a-P $\alpha$ MS のデータ点は a-PMMA 同様極大を持つが，a-PS と i-PMMA には単調に増大するだけで極大は見られない．それに対応して表 1 では，a-PS と i-PMMA に比べ a-P $\alpha$ MS と a-PMMA の場合

表 0.1. HW モデルパラメータ

polymer ( $f_r$ )	solvent	temp, °C	$\lambda^{-1}\kappa_0$	$\lambda^{-1}\tau_0$	$\lambda^{-1}$ , Å	$M_L$ , Å <sup>-1</sup>
a-PαMS (0.72)	cyclohexane	30.5	3.0	0.9	46.8	39.8
a-PS (0.59)	cyclohexane	34.5	3.0	6.0	20.6	35.8
a-PMMA (0.79)	acetonitrile	44.0	4.0	1.1	57.9	36.3
i-PMMA (0.01)	acetonitrile	28.0	2.5	1.3	38.0	32.5

$\lambda^{-1}\kappa_0$  の値が  $\lambda^{-1}\tau_0$  の値に比べてかなり大きく，かつ  $\lambda^{-1}$  の値が大きくなっている．このような HW モデルパラメータの値は，溶液中において a-PαMS と a-PMMA が局所的にらせん構造（湾曲した形態）を保持する，すなわちヘリカル性が強いことを示唆する．

このような局所形態の違いを可視化するために，図 6 に HW モンテカルロ鎖<sup>2)</sup> のスナップショットを示す．何れの高分子の場合も  $x = 500$  に対応している．図中，球の半径はそれぞれの高分子鎖の  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  に等しい．a-PαMS 鎖と a-PMMA 鎖には明確ならせん部分が見られるのに対し，a-PS 鎖はブラウン粒子の軌跡のような不規則な形態をとっている．また，i-PMMA 鎖は両者の中間的な形態をとっている．

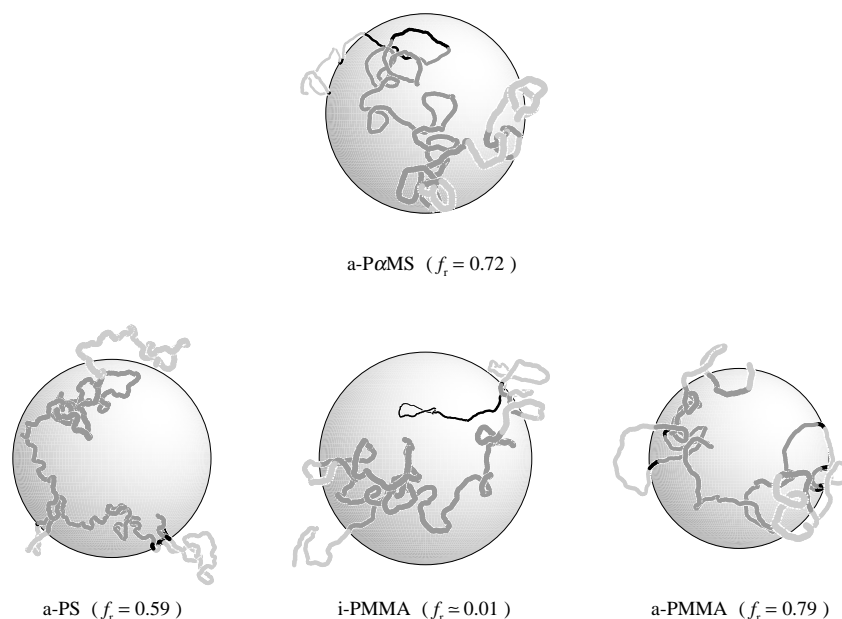


図 6. HW モンテカルロ鎖

## 文献

- 1) M. Osa, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **33**, 4828, 2000.
- 2) H. Yamakawa, “Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions,” Springer, Berlin, 1997.
- 3) H. Yamakawa, *Polym. J.*, **31**, 109, 1999.
- 4) K.-F. Elgert, E. Seiler, *Macromol. Chem.*, **145**, 95, 1971.
- 5) R. Wicke, K.-F. Elgert, *Macromol. Chem.*, **178**, 3075, 1977.
- 6) T. Kato, K. Miyaso, I. Noda, T. Fujimoto, M. Nagasawa, *Macromolecules*, **3**, 777, 1970.
- 7) Y. Tsunashima, Ph.D. Thesis, Kyoto University, 1972.
- 8) J. Li, S. Harville, J. Mays, *Macromolecules*, **30**, 466, 1997.