

ポリ- α -メチルスチレンとそのオリゴマーの膨張因子^{1,2)}

吉崎 武尚・長 昌史

T. Yoshizaki, M. Osa

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

希薄溶液中の高分子鎖の広がり形態は、高分子鎖の固さおよび局所形態に加え、鎖の構成要素の間に働く相互作用によって決まる。高分子が溶け難い貧溶媒中では、室温付近のある温度でこの相互作用が見掛け上消えることがあるが、その温度を Flory の Θ 温度、そのような状態を Θ 状態とよぶ³⁾。高分子を良く溶かす良溶媒中では、相互作用によって構成要素が反発しあい、1本の高分子鎖の広がり大きくなる。これを分子内排除体積効果とよぶ。また2本の高分子鎖について考えると、一方が占める領域に他方が入り込み難くなるが、これを分子間排除体積効果とよぶ。分子内排除体積効果に関する物理量として、平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ が要素間の相互作用のない理想状態の値 $\langle S^2 \rangle_0$ に比べどのくらい大きくなっているかを表す回転半径膨張因子 α_S ($\langle S^2 \rangle = \langle S^2 \rangle_0 \alpha_S^2$) や、固有粘度 $[\eta]$ に付随する粘度半径膨張因子 α_η ($[\eta] = [\eta]_0 \alpha_\eta^3$)、並進拡散係数から決定される有効流体力学的半径 R_H に付随する流力半径膨張因子 α_H ($R_H = R_{H,0} \alpha_H$) がある。一方、分子間排除体積効果に関しては、第2ビリアル係数 A_2 、あるいはそれに付随する貫入関数 Ψ がある。

これらの物理量に関する実験結果から、希薄溶液中の高分子鎖の広がり形態を明らかにするのが高分子特性解析である。これまでは主にガウス鎖モデルに基づいて解析が行われてきた。ガウス鎖モデルはガウスバネを繋いだものであり、実在高分子鎖の固さや局所形態を記述することができない。このモデルに基づくと、 α_S 、 α_η 、 α_H 、 Ψ などの排除体積効果に係る量は、高分子の種類や溶媒条件によらず排除体積パラメータのみの関数となる。すなわち、高分子の希薄溶液物性は二定数 (TP) 理論で記述できる³⁾。しかし、近年、種々の屈曲性高分子とそのオリゴマーに関する実験的研究から、TP 理論は分子量が非常に大きな領域でのみ成立する極限則に過ぎないこと、通常問題とされる分子量が百万以下の領域の分子内排除体積効果は準二定数 (QTP) 理論で説明できることが明らかにされている⁴⁾。

QTP 理論は高分子鎖を繰り返し単位程度の長さのスケールで記述できる「らせんみみず」(HW) 高分子鎖モデル⁴⁾に基づいている。この理論を用いて解析を行うためには、オリゴマー領域をも含む広い分子量領域にわたり立体規則度と分子量分布の制御された試料を用い、先ず Θ 状態に関する実験結果から HW モデル定数を決定し、次に良溶媒中での実験結果との比較を行う必要がある。このように、高分子鎖の固さと局所形態をも明らかにする特性解析を特に精微特性解析とよぶ。最近、アタクチックポリ- α -メチルスチレン (a-P α MS) (ラセミ率 $f_r = 0.72$) の Θ 状態における精微特性解析から、希薄溶液中の a-P α MS 鎖が大きく湾曲した局所形態を部分的に保持することを明らかにした^{5,6)}。このような特徴的な性質を持つ a-P α MS について良溶媒中での実験・解析を行い、分子内排除体積効果に関する QTP 理論の妥当性について検討を行った結果を報告する。

2. QTP 理論

ガウス鎖モデルに基づく従来の理論では、ガウスバネの結合点に相互作用するビーズを置き、ガウス鎖統計に基づいてビーズの衝突確率を計算して種々の物理量に対する排除体積効果を評

価する．ガウス鎖の平均二乗両端間距離 $\langle R^2 \rangle$ の膨張因子 α_R ($\langle R^2 \rangle = \langle R^2 \rangle_0 \alpha_R^2$) に対する摂動計算の結果は，ガウスバネの数 n が十分大きいとき，

$$\alpha_R^2 = 1 + (4/3)z + [(16/3) - (28\pi/27)]z^2 + \dots \quad (1)$$

のように，次式で定義される排除体積パラメータ z の級数展開の形に書くことができる³⁾．

$$z = (3/2\pi a^2)^{3/2} \beta n^{1/2} = (3/2\pi \langle R^2 \rangle_0)^{3/2} \beta n^2 \quad (2)$$

ここで， a はガウスバネの平衡長 ($\langle R^2 \rangle_0 = na^2$)， β はビーズ間 2 体クラスター積分である．この α_R の場合と同様に， α_S ， α_η ， α_H ，そして Ψ などの排除体積効果を表す量はすべて z の級数展開の形に書くことができる．排除体積の問題は多体問題であるので，これらの物理量に対して閉じた形の厳密解を導くことはできないが，以上の結果から α_S ， α_η ， α_H ， Ψ が z のみの関数であることが結論できる．

以上の TP 理論は $n \gg 1$ の場合のガウス鎖統計（と 2 体クラスター近似）によって導かれている．したがって， n が小さい場合やガウス鎖統計で記述できない固い高分子には適用できない．そのような場合，HW 鎖モデルのように実在高分子鎖の固さと局所形態を反映できるモデルを用いて排除体積効果を考える必要がある．HW 鎖上に 2 体クラスター積分が β のビーズを間隔 a で並べたモデルの α_R に対する摂動計算結果は次式で与えられる⁴⁾．

$$\alpha_R^2 = 1 + K(\lambda L)z + \dots \quad (3)$$

ここで， K は HW 鎖の鎖長 L を静的剛直性パラメータ λ^{-1} を単位として測った還元鎖長 λL の関数であり， $\lambda L \rightarrow \infty$ のランダムコイル極限で $K \rightarrow 4/3$ ， $\lambda L \rightarrow 0$ の棒極限において $K \rightarrow 0$ となる．また， z は式 (2) と同様に定義される排除体積パラメータあり，HW 鎖モデルパラメータを用いて次のように再定義されたものである．

$$z = (3/2\pi)^{3/2} (\lambda B) (\lambda L)^{1/2} \quad (4)$$

$B \equiv \beta/a^2 c_\infty^{3/2}$ は排除体積強度であり， c_∞ は次のように定義される量である．

$$c_\infty = [4 + (\lambda^{-1}\tau_0)^2] / [4 + (\lambda^{-1}\kappa_0)^2 + (\lambda^{-1}\tau_0)^2] \quad (5)$$

上式に含まれる 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と捩率である．なお，特性らせんとは，弾性ワイヤーモデルである HW 鎖が全弾性エネルギーが最小のときにとる完全らせんを指し，その半径 ρ ，ピッチ h は κ_0 ， τ_0 を用いてそれぞれ $\rho = \kappa_0 / (\kappa_0^2 + \tau_0^2)$ ， $h = 2\pi\tau_0 / (\kappa_0^2 + \tau_0^2)$ と書ける．

式 (1) と (3) の摂動展開の 1 次の項を比較すると，HW 鎖理論の $(3/4)K(\lambda L)z$ が TP 理論の z に対応しており，ランダムコイル極限において二つの量は一致する．したがって，修正排除体積パラメータ \tilde{z} を

$$\tilde{z} = (3/4)K(\lambda L)z \quad (6)$$

で定義すると， α_R の 1 次摂動の結果に関する限り，TP 理論の z を \tilde{z} で置き換えると HW 鎖理論のものが得られる．この対応を拡張して，他の全ての膨張因子に関する結果においても，TP 理論の z を \tilde{z} で置き換えると HW 鎖理論のものが得られるとするのが QTP 理論である． $\lim_{\lambda L \rightarrow \infty} \tilde{z} = z$ より，ランダムコイル極限において QTP 理論は TP 理論に一致する．

上に述べた $K(\lambda L)$ の性質より, $\beta > 0$ (あるいは $B > 0$) の場合でも, 棒極限で $\tilde{z} \rightarrow 0$ となるので, すべての膨張因子は 1 となり分子内排除体積効果はなくなる. これは, 鎖が固くなると分子内のビーズ間衝突が起こらないことを意味する. しかし, そのような場合でも, $\beta > 0$ なので分子間排除体積効果が残ることは明らかである. したがって, 分子間排除体積効果に対して, TP 理論はもとより, QTP 理論も成立しない.

3. α_S

トルエン中 25.0 °C, 4-*tert*-ブチルトルエン中 25.0 °C, および塩化 *n*-ブチル中 25.0 °C における a-P α MS について, 静的光散乱法と小角 X 線散乱 (SAXS) 法を用いて決定した $\langle S^2 \rangle$ と重量平均重合度 x_w との比 $\langle S^2 \rangle / x_w$ の x_w に対する両対数プロットを図 1 に示す. また, 既に報告したシクロヘキサン中 30.5 °C (Θ) における結果⁵⁾ もプロットした. 分子内排除体積効果により, いずれの良溶媒中においても $x_w \gtrsim 30$ の領域で $\langle S^2 \rangle / x_w$ の値が x_w の増加とともにシクロヘキサン中の値 $\langle S^2 \rangle_{\Theta} / x_w$ より大きくなっていくことがわかる. また, 分子内排除体積効果はトルエン中で最も大きいことがわかる.

トルエンおよび 4-*tert*-ブチルトルエン中におけるデータ点は, 分子内排除体積効果の無視できる極低分子量オリゴマー領域 ($\lambda L \approx 0$) において, シクロヘキサン中におけるデータ点と実験誤差範囲内で一致している. このことより, トルエンおよび 4-*tert*-ブチルトルエン中における (仮想的な) 非摂動鎖の平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_0$ はシクロヘキサン中における $\langle S^2 \rangle_{\Theta}$ に等しいと考えてよい. そこで, トルエンおよび 4-*tert*-ブチルトルエン中における α_S を, $\langle S^2 \rangle_{\Theta} = \langle S^2 \rangle_0$ を基準として, $\alpha_S^2 = \langle S^2 \rangle / \langle S^2 \rangle_{\Theta}$ から評価した. なお, 塩化 *n*-ブチル溶液については十分な電子密度増分がないため SAXS 測定を行わなかったが, それについても $\langle S^2 \rangle_{\Theta} = \langle S^2 \rangle_0$ の関係が成り立つと仮定し, 他の二つの溶媒の場合と同様にして α_S を評価した.

図 2 に α_S^2 の \tilde{z} に対する両対数プロットを示す. a-P α MS の各データ点に対する \tilde{z} の値は, 既に決定されている HW 鎖モデル定数値と, トルエン, 4-*tert*-ブチルトルエン, および塩化 *n*-ブチル中における λB の値としてそれぞれ 0.43, 0.12, および 0.080 を用いて, 式 (4) および (6) から計算した. 図には, 既報のトルエン中 15.0 °C におけるアタクチックポリスチレン (a-PS) ($f_r = 0.59$), アセトン中 25.0 °C におけるアタクチックポリメタクリル酸メチル (a-PMMA), およびアセトン中 25.0 °C におけるイソタクチック (i-) PMMA ($f_r \approx 0.01$) に対する結果も示した. 実線は, α_S に対する Domb-Barrett の内挿近似式において z を \tilde{z} に置き換えた次式

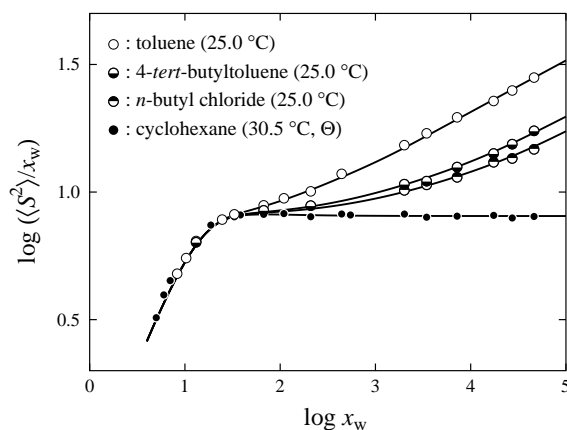


図 1. $\log(\langle S^2 \rangle / x_w)$ 対 $\log x_w$ プロット

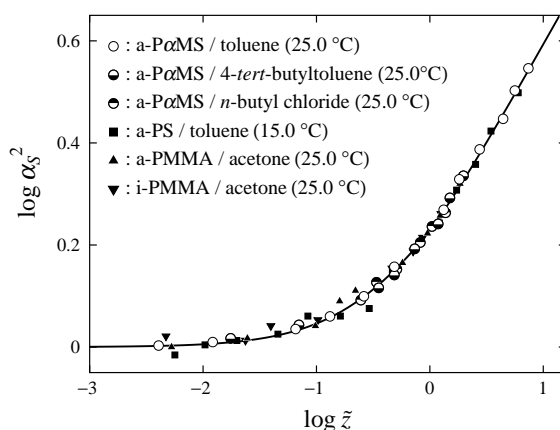


図 2. $\log \alpha_S^2$ 対 $\log \tilde{z}$ プロット

により計算した QTP 理論値である .

$$\alpha_S^2 = \left[1 + 10\tilde{z} + \left(\frac{70\pi}{9} + \frac{10}{3} \right) \tilde{z}^2 + 8\pi^{3/2}\tilde{z}^3 \right]^{2/15} [0.933 + 0.067 \exp(-0.85\tilde{z} - 1.39\tilde{z}^2)] \quad (7)$$

全てのデータ点は高分子の種類や溶媒条件によらず実線で表される一本の曲線を形成している . すなわち , a-P α MS の α_S も , 他的高分子の場合と同様 , QTP 理論で説明できる .

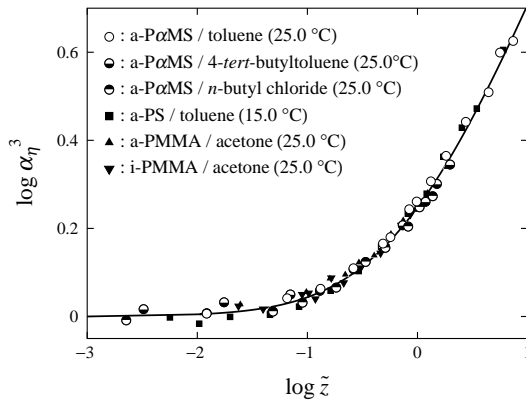


図 3. $\log \alpha_\eta^3$ 対 $\log \tilde{z}$ プロット

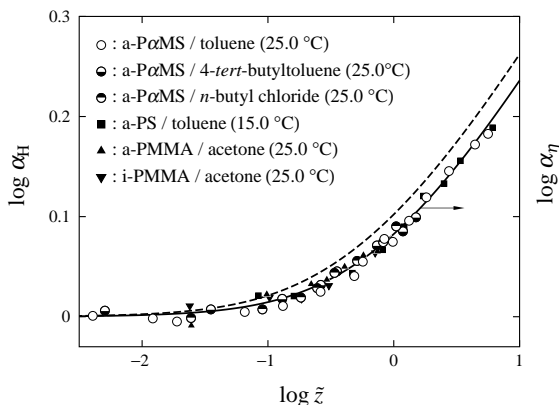


図 4. $\log \alpha_H$ 対 $\log \tilde{z}$ プロット

式 (8) が α_η の挙動をほぼ定量的に説明できることがわかる . 一方 , 図 4 の α_H の場合は , 実験値に比べ理論値が大きい . すでに指摘されているように , これは D の理論計算における流体力学的相互作用の前平均近似によるものである ⁴⁾ . 今回の a-P α MS の結果も含め , 実験値は式 (8) から計算した α_η の理論値に偶然にも一致している . このことは , 実験誤差の範囲内で $\alpha_\eta \simeq \alpha_H$ が成立することを意味するが , この一致は Monte Carlo シミュレーションの結果からも確認されている ⁴⁾ .

文献

- 1) M. Osa, Y. Ueno, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **34**, 6402 (2001).
- 2) Y. Tominaga, I. Suda, M. Osa, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **35**, 1381 (2002).
- 3) H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions* Harper & Row, New York, 1971. The electronic edition (<http://www.molsci.polym.kyoto-u.ac.jp/archives/redbook.pdf>) is available.
- 4) H. Yamakawa, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions* Springer, Berlin, 1997.
- 5) M. Osa, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **33**, 4828 (2000).
- 6) I. Suda, Y. Tominaga, M. Osa, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **33**, 9322 (2000).

4. α_η および α_H

粘度測定および動的な光散乱測定により , トルエン中 25.0 °C , 4-*tert*-ブチルトルエン中 25.0 °C , ならびに塩化 *n*-ブチル中 25.0 °C における a-P α MS の $[\eta]$ と R_H を決定し , 以前 ⁶⁾ に報告したシクロヘキサン中 Θ における $[\eta]_\Theta$ と $R_{H,\Theta}$ を用いて α_η と α_H を評価した . なお , α_η を評価する際 , 高分子 溶媒分子間の特殊相互作用の影響に対する補正を行った ^{2,4)} . 図 3 , 4 にそれぞれ α_η^3 と α_H の \tilde{z} に対する両対数プロットを示す . α_η^3 と α_H のいずれの場合も , 全てのデータ点は高分子の種類や溶媒条件によらず一本の曲線を形成している . すなわち , a-P α MS の α_η と α_H も , 既に研究された他的高分子の場合と同様 , QTP 理論で説明できる . 図中の実線と破線は , α_η と α_H に対する Barrett の内挿近似式において z を \tilde{z} に置き換えた以下の式により計算した QTP 理論値である .

$$\alpha_\eta^3 = (1 + 3.8\tilde{z} + 1.9\tilde{z}^2)^{0.3} \quad (8)$$

$$\alpha_H = (1 + 5.93\tilde{z} + 3.59\tilde{z}^2)^{0.1} \quad (9)$$

図 3 の α_η^3 の場合は , 実験値と理論値の一致は良好であり , 今回の a-P α MS の結果も含めて ,