

ポリ- n -ヘキシルイソシアナートの平均二乗光学異方性¹⁾

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

ポリ- n -ヘキシルイソシアナート (PHIC) に関して, 平均二乗回転半径をはじめとする多くの希薄溶液物性が Kratky-Porod (KP) のみみず鎖モデル^{2,3)} を用いて矛盾なく説明できることが知られている⁴⁾. データ解析から決定された PHIC の剛直性パラメータ λ^{-1} の値 840 \AA は屈曲性高分子の値 $10 \sim 50 \text{ \AA}$ に比べて非常に大きい. また, 単位長さのみみず鎖に対応する PHIC の分子量を表すシフト因子 M_L の値 71.5 \AA^{-1} は PHIC が δ_3 らせん構造をとると仮定した場合の値に一致しているため, 溶液中においてそのような形態を保持していると考えられ, そのらせんの中心線の形態がみみず鎖で記述されている. このように典型的な半屈曲性高分子とみなすことのできる PHIC を用いて, 種々の物理量に関するみみず鎖理論を検証することは, モデルの妥当性をさらに確認する上で重要な課題である. 我々自身もすでに動的構造因子の 1 次キュムラントに関する研究⁵⁾ を行っているが, ここでは最近行った平均二乗光学異方性 $\langle \Gamma^2 \rangle$ に関する研究結果¹⁾ を報告する.

なお, PHIC の光学異方性が小さいため, その $\langle \Gamma^2 \rangle$ に関する報告例はないが, データ収集手法を改良し, 測定精度を向上させることで, 今回解析に耐えうる結果を得ることができた.

2. 平均二乗光学異方性 $\langle \Gamma^2 \rangle$

溶液中の高分子鎖の分極率テンソル γ の三つの主値を $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ とすると, $\langle \Gamma^2 \rangle$ はそれらの主値を用いて次のように定義される量である.

$$\langle \Gamma^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle (\gamma_1 - \gamma_2)^2 + (\gamma_2 - \gamma_3)^2 + (\gamma_3 - \gamma_1)^2 \rangle \quad (1)$$

ただし, $\langle \dots \rangle$ は高分子鎖の形態に関する平衡平均を表す. 高分子鎖を長さ L の連続鎖モデルで表した場合, γ はモデル鎖に付与した単位長さ当りの局所分極率テンソル $\tilde{\alpha}(s)$ ($0 \leq s \leq L$) を用いて次のように書ける.

$$\gamma = \int_0^L \tilde{\alpha}(s) ds \quad (2)$$

上に述べたように PHIC は δ_3 らせん構造をとっているため, 局所的な光学的性質はらせんの中心線の回りに円筒対称であると考えられる. 従って, PHIC 鎖の光学的性質はらせんの中心線に平行な方向の局所分極率 α_{\parallel} とそれに垂直な方向の局所分極率 α_{\perp} のみで記述できる. その場合, みみず鎖モデルを用いて計算された $\langle \Gamma^2 \rangle$ は次のように与えられる^{3,6,7)}.

$$\frac{\langle \Gamma^2 \rangle}{x} = \frac{\lambda^{-1} M_0}{3 M_L} (\Delta \alpha)^2 \left[1 - \frac{1}{6 \lambda L} (1 - e^{-6 \lambda L}) \right] \quad (3)$$

ここで, x は重合度, M_0 は繰り返し単位当りの分子量であり, $\Delta \alpha$ は次のように定義される量である.

$$\Delta \alpha = |\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}| \quad (4)$$

また、みみず鎖の鎖長 L と x には次の関係がある。

$$L = xM_0/M_L \quad (5)$$

式 (1) で定義される $\langle \Gamma^2 \rangle$ は、実験的には垂直方向に偏光した入射光を試料溶液に当てて散乱光の水平偏光成分すなわち偏光解消成分を測定する異方性光散乱法を用いて決定される。純溶媒からの還元偏光解消成分 R_{Hv} に対する稀薄溶液からの散乱光増分である過剰還元偏光解消成分 ΔR_{Hv} と $\langle \Gamma^2 \rangle$ との間には次の関係が成立する。

$$\langle \Gamma^2 \rangle = \frac{15\lambda_0^4 M_w}{16\pi^4 N_A} \left(\frac{3}{n_0^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{\Delta R_{Hv}}{c} \right)_{c=0, \theta=0} \quad (6)$$

ここで、 λ_0 は真空中における入射光の波長、 M_w は重量平均分子量、 N_A はアボガドロ定数、 n_0 は純溶媒の屈折率を表し、添字 $c = 0$ と $\theta = 0$ はそれぞれ質量濃度 $c \rightarrow 0$ (無限希釈)、散乱角 $\theta \rightarrow 0$ への外挿値であることを表す。なお、式 (6) の関係は内部電場に対する二乗型補正を用いて導かれている。

偏光解消成分の測定には Fica50 型光散乱光度計を用いたが、上にも述べたように PHIC の光学異方性は小さいので、偏光子と検光子として消光比が 10^{-5} 以下のグラン・トムソン型プリズムを組み込み、偏光成分の混入を無視できる程度にまで抑えた。さらに、散乱光強度の計測においては、デジタル電圧計を用いて 0.1 s の強度積算を行い、連続する 60 回の積算結果の平均値を計測値として採用することにより実験誤差の低減を図った。

ΔR_{Hv} の実測値を用いて式 (6) から評価される $\langle \Gamma^2 \rangle$ の値と式 (3) から計算される理論値の比較に当たっては、PHIC のみみず鎖モデル定数値が確定しているため調整可能なパラメータは $\Delta\alpha$ のみである。

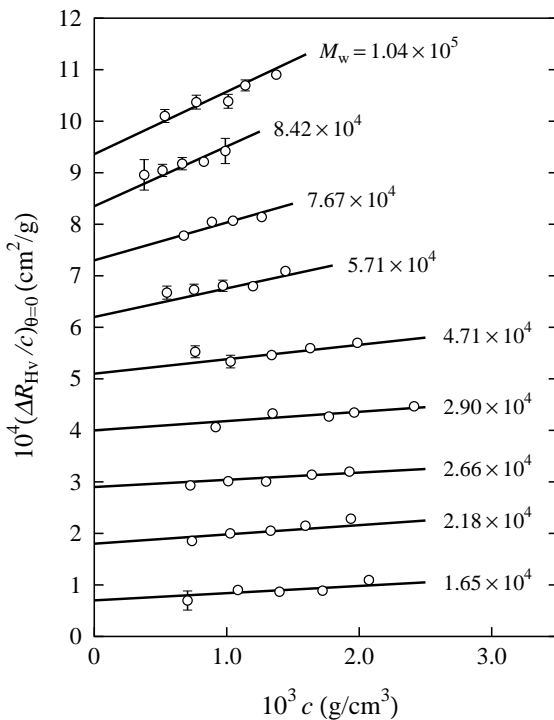


図 1. $(\Delta R_{Hv}/c)_{\theta=0}$ 対 c プロット

3. 結果と考察

M_w が 1.65×10^4 から 1.04×10^5 の範囲の 9 試料について、 n -ヘキサン中 25.0°C で測定を行った。なお、 n -ヘキサンは PHIC の良溶媒であるが、同じ溶媒中における平均二乗回転半径および固有粘度の文献結果⁴⁾ から、この分子量領域において分子内排除体積効果はないことが分かっている。いずれの試料についても、光散乱測定を行った θ の範囲において ΔR_{Hv} の角度依存性が認められなかったため、複数の θ における測定値の平均値を $\theta \rightarrow 0$ への外挿値 $(\Delta R_{Hv}/c)_{\theta=0}$ とした。このようにして得られた $(\Delta R_{Hv}/c)_{\theta=0}$ の c に対するプロットを図 1 に示す。図を見易くするため、 $M_w = 2.18 \times 10^4$ から 1.04×10^5 までの 8 試料のデータ点はそれぞれ 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 3×10^{-4} , 4×10^{-4} , 5×10^{-4} , 6×10^{-4} , 7×10^{-4} , $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{g}$ ずつ上方に移動してある。いずれの試料のデータ点も図中に示した正の傾斜を持つ直線によく従っているため、その直線の切片の値を $c \rightarrow 0$ への外挿値 $(\Delta R_{Hv}/c)_{c=0, \theta=0}$ とした。

得られた $(\Delta R_{Hv}/c)_{c=0, \theta=0}$ の値を用いて式 (6) から計算した $\langle \Gamma^2 \rangle / x_w$ を重量平均重合度 x_w の対数に対してプロットしたのが図 2 である。図中、白丸は今回の実験結果を表し、 x_w の増加とともに $\langle \Gamma^2 \rangle / x_w$ は単調に増加し、ある一定値に漸近する傾向を示している。また、黒丸は神保ら⁸⁾ によってトルエン中 25.0 °C における準濃厚溶液に関して得られた値である。トルエン中 25 °C における PHIC のみみず鎖定数値は伊藤ら⁹⁾ によって $\lambda^{-1} = 740 \text{ \AA}$ 、 $M_L = 74.0 \text{ \AA}^{-1}$ と決定されているが、上に述べた n -ヘキサン中での値との比較から、二つの溶媒中における PHIC 鎖の形態は大きくは異ならないと考えられ、それに対応して $\langle \Gamma^2 \rangle$ に関する二つの実験結果は実験誤差範囲内で一致している。

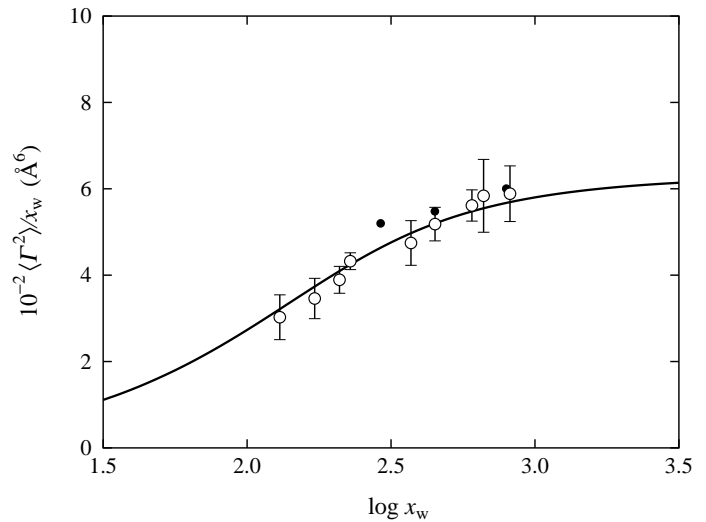


図 2. $\langle \Gamma^2 \rangle / x_w$ 対 $\log x_w$ プロット

図 2 の実線は式 (3) から計算したみみず鎖の理論値を表す。理論値の計算には、上に述べた n -ヘキサン中でのみみず鎖モデル定数値と実験値に最もよく合うように選んだ $\Delta\alpha$ の値 1.1_2 \AA^2 を用いた。図より、理論が $\langle \Gamma^2 \rangle / x_w$ の x_w 依存性をよく再現していることが分かる。

化学結合当りの分極率テンソルに関する文献値に基づいて、それらの加性を仮定して評価した PHIC の $\Delta\alpha$ の値とデータ解析から決定した上記の値とを比較してみる。PHIC 鎖が局部的に剛直な形態をとると仮定し、それに付随する局所座標系を適当に選んだうえで局所分極率テンソルの各成分を評価した。図 3(a), (b) に示したように、PHIC が 8_3 らせん形態をとり、かつ n -ヘキシル基の側鎖が全トランス形態をとると仮定し、らせんの中心線に沿って ζ 軸を、それに垂直な方向に ξ, η 軸をとる。また、図 3(c) は各原子の van der Waals 半径を示したものであるが、固有粘度の解析から決定された流体力学的半径を持つ図中の円との比較から、側鎖の形態に

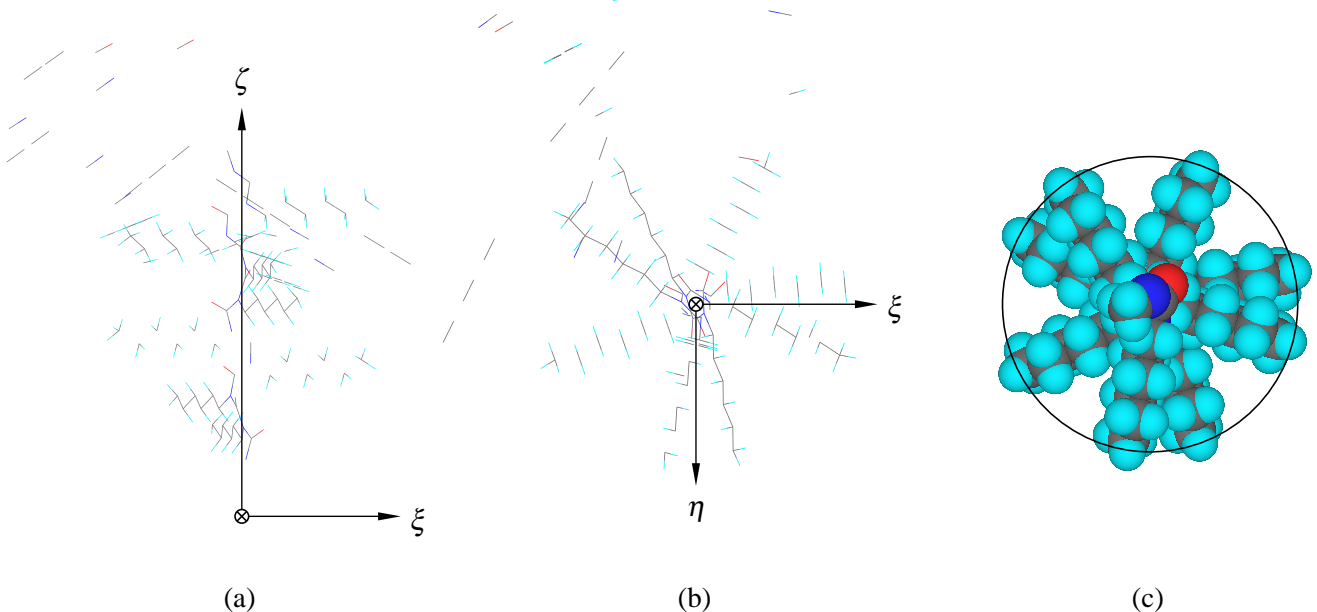


図 3. PHIC 鎖の局所形態と局所座標系

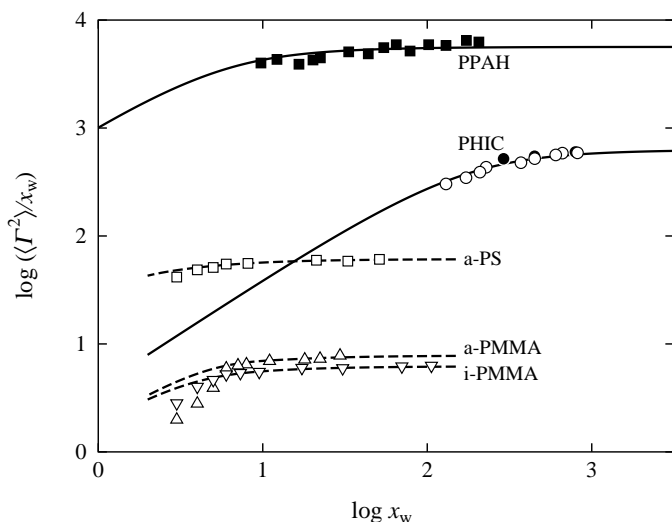


図 4. $\log(\langle \Gamma^2 \rangle / x_w)$ 対 $\log x_w$ プロット

対する仮定が妥当であることが分かる。C-C, C-N, C-O 結合の分極率テンソルに関する文献値¹⁰⁾と、それらの値ならびに酢酸メチルの分極率テンソルに関する文献値¹⁰⁾から評価した C=O 結合の分極率テンソルの値とを用いて $\Delta\alpha = 0.5_3 \text{ \AA}^2$ が得られる¹⁾。この値は今回実験から評価した値 1.1_2 \AA^2 に比べてかなり大きい。この不一致は、異方性散乱光に衝突誘起分極率の寄与が含まれていることによると考えられる。

最後に他の高分子に関する実験結果との比較を行う。図 4 に $\langle \Gamma^2 \rangle / x_w$ 対 x_w の両対数プロットを示す。図には今回の PHIC の他にアタクチックポリスチレン (a-PS)

(シクロヘキサン中 $34.5 \text{ }^\circ\text{C}$)³⁾, アタクチックポリメタクリル酸メチル (a-PMMA) (アセトニトリル中 $44.0 \text{ }^\circ\text{C}$)³⁾, イソタクチックポリメタクリル酸メチル (i-PMMA) (アセトニトリル中 $28.0 \text{ }^\circ\text{C}$)³⁾, ポリテレフタルアミド-*p*-ベンゾヒドラジド (PPAH) (ジメチルスルフォキシド中 $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$)¹¹⁾ の実験データがプロットされている。それぞれのデータ点に付随した実線あるいは破線は理論値を表す。PHIC の $\Delta\alpha$ は三つの代表的屈曲性高分子 a-PS, a-PMMA, i-PMMA の局所分極率テンソルの成分と同じオーダーであるにも拘らず $x_w \rightarrow \infty$ における $\langle \Gamma^2 \rangle / x_w$ の極限值が屈曲性高分子のものに比べて非常に大きく、また極限值に達する x_w が非常に大きいのは、PHIC が屈曲性高分子に比べて非常に固いためである。一方、同じ半屈曲性高分子である PPAH の $\langle \Gamma^2 \rangle / x_w$ が PHIC に比べて大きいのは PPAH の $\Delta\alpha$ (2.2 \AA^2) が PHIC に比べて大きいからである。

以上の解析結果より、他の稀薄溶液物性と同様に $\langle \Gamma^2 \rangle$ の挙動もみみず鎖モデルに基づいて説明できることが明らかになった。

文献

- 1) M. Nakatsuji, Y. Ogata, M. Osa, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **34**, 8512 (2001).
- 2) O. Kratky, G. Porod, *Recl. Trav. Chim.*, **68**, 1106 (1949).
- 3) H. Yamakawa, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions* Springer, Berlin, 1997.
- 4) T. Norisuye, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 543 (1993).
- 5) N. Yoshida, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **33**, 3254 (2000).
- 6) K. Nagai, *Polym. J.*, **3**, 67 (1972).
- 7) A. Arpin, C. Strazielle, G. Weill, H. Benoit, *Polymer*, **18**, 262 (1977).
- 8) Y. Jinbo, L. Varichon, T. Sato, A. Teramoto, *J. Chem. Phys.*, **109**, 8081 (1998).
- 9) T. Itou, H. Chikiri, A. Teramoto, S. M. Aharoni, *Polym. J.*, **20**, 143 (1988).
- 10) E. Riande, E. Saiz, *Dipole Moments and Birefringence of Polymers* Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992.
- 11) K. Sakurai, K. Ochi, T. Norisuye, H. Fujita, *Polym. J.*, **16**, 559 (1984).