

ポリ- α -メチルスチレン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

我々の研究室では、らせんみみず [helical wormlike (HW)] 高分子鎖モデル²⁾に基づいて、ポリ- α -メチルスチレン (P α MS) の高分子特性解析を行ってきた。具体的には、数量体の極低分子量オリゴマーから分子量が数百万の典型的高分子までの広い分子量領域にわたって、平均二乗回転半径³⁾ $\langle S^2 \rangle$ や固有粘度⁴⁾ $[\eta]$ などの稀薄溶液物性の測定を行った。 $\langle S^2 \rangle$ は稀薄溶液中における高分子鎖の平均的広がりを表す物理量であり、 $[\eta]$ は高分子鎖の流体力学的体積に関する物理量である。これらの物理量の分子量依存性を解析することによって得られる HW モデル定数の値に基づいて、稀薄溶液中における P α MS 鎖の固さや局所形態を明らかにした。

図 1 に示すように、P α MS はポリスチレン (PS) の α 位の水素原子をメチル基で置き換えたものである。高分子鎖の立体規則性を表すラセモダイアドの分率 f_r が 0.72 のアタクチック (a-) P α MS と 0.59 の a-PS はそれぞれシクロヘキサン中 30.5 °C と 34.5 °C において排除体積効果のない非摂動状態となる。この非摂動状態における $\langle S^2 \rangle$ と重量平均重合度 x_w との比 $\langle S^2 \rangle/x_w$ を x_w に対して片対数プロットしたのが図 2 である。図中、それぞれのデータ点に付随した実線は、表 1 に与えた HW モデル定数の値を用いて計算した理論値を表す。HW 鎖は (形態) エネルギーが最小のときに完全らせん (特性らせん) となる弾性ワイヤーが熱擾乱によって様々な形態を取る統計力学モデルである。 λ^{-1} は HW 鎖の固さを表す長さの単位を持つ剛直性パラメータで、 λ^{-1} が大きい程 HW 鎖は固く、らせん形態が保持される。HW 鎖は、 $\lambda^{-1} \rightarrow \infty$ の極限で完全らせんに、 $\lambda^{-1} \rightarrow 0$ の極限でランダムコイルになる。 κ_0 と τ_0 はそれぞれ特性らせんの微分幾何学的曲率と捩れである。 $\kappa_0 = 0$ の時はエネルギーが最小の形態が棒となるので、HW 鎖の形態に関する平衡平均量はみみず鎖モデル^{2,5)} の結果に一致する。また、 M_L は実在高分子を HW 鎖で表した場合の単位 HW 鎖長当りの分子量を表すシフト因子である。表 1 のモデル定数の値から、a-P α MS の $\langle S^2 \rangle/x_w$ が a-PS に比べ肩を張ったような挙動を示すのは、a-P α MS

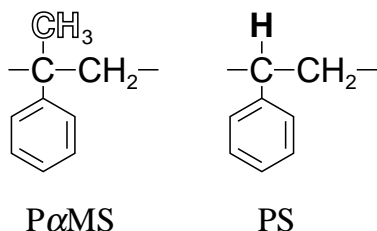


図 1. P α MS と PS の化学構造

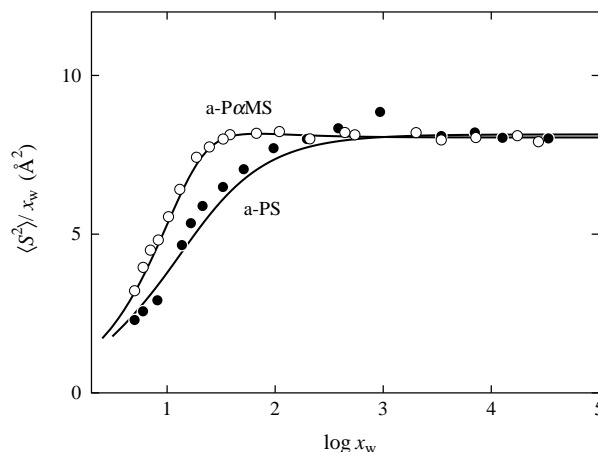


図 2. $\langle S^2 \rangle/x_w$ 対 $\log x_w$ プロット

表 1. a-P α MS と a-PS の HW モデル定数値

polymer (f_r)	solvent	temp, °C	$\lambda^{-1}\kappa_0$	$\lambda^{-1}\tau_0$	$\lambda^{-1}, \text{\AA}$	$M_L, \text{\AA}^{-1}$
a-P α MS (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

鎖が局所的に湾曲した形態（特性らせんの κ_0/τ_0 が大きい）を保持する（ λ^{-1} が大きい）ためであることが分かる．以上のような高分子鎖の形態と固さに関する情報は，高分子量試料のみのデータ（図 2 の $x_w \gtrsim 10^3$ の範囲）をガウス鎖モデルに基づいて解析する，従来の高分子特性解析からは得られない．また，高分子鎖の固さを考慮したみみず鎖モデル^{2,5)}を用いても， $x_w \lesssim 10^3$ の領域において見られる $\langle S^2 \rangle/x_w$ の挙動の違いは説明できない．上に述べたように，オリゴマーを含む広い分子量領域で得られた稀薄溶液物性に関する実験データを HW モデルに基づいて解析し，高分子鎖の固さと局所形態をも明らかにする解析手法を，我々は精微特性解析と呼んでいる．精微特性解析によって明らかにされた高分子鎖の固さおよび局所形態と化学構造との関係を考察することにより，高分子鎖の化学構造と溶液物性の関係を解明することができる．上に示した a-P α MS と a-PS の場合， α 位へのメチル基の導入が α 炭素原子と β 炭素原子とを挟む 2 種類の主鎖結合角の値の差を大きくし，さらに a-P α MS の f_r が大きい（シンジオタクチックに近い）ことでトランス状態が継続し易くなるので，a-PS 鎖に比べて a-P α MS は大きく湾曲した局所形態を保持する．

ここでは，a-P α MS の精微特性解析の一環として最近行った，非摂動状態における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．

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

低分子が可視光を散乱する場合，一般には，分子の電子構造の異方性によって入射光電場とは異なる方向に電気双極子能率が誘起されるため，入射光と散乱光の偏光面が異なる光学異方性が観察され，それに関する実験結果から分子構造に関する情報を得ることができる．稀薄溶液中の高分子による散乱の場合も，高分子鎖を構成する繰返し単位が光学異方性を持つと（図 3 左），高分子鎖全体としても光学異方性を持つ（図 3 右）．低分子の場合と

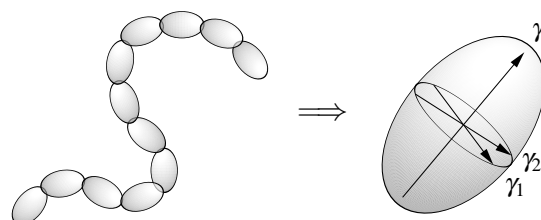


図 3. 高分子鎖の光学異方性

異なり，溶液中の高分子鎖は熱運動によって刻々その形態を変え，様々な形態をとるので，光学異方性に関する実験から得られる物理量は次のように定義される $\langle \Gamma^2 \rangle$ である．

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

ここで， $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ は高分子鎖が瞬間的にある一つの形態をとる時の鎖全体の分極率テンソル γ の三つの主値であり， $\langle \dots \rangle$ は高分子鎖の形態に関する平衡平均を表す．棒状高分子の場合は $\langle \Gamma^2 \rangle \propto x_w^2$ ，またランダムコイルの場合は $\langle \Gamma^2 \rangle \propto x_w$ となる．

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。

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

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 $c \rightarrow 0$ (無限稀釈)、散乱角 $\theta \rightarrow 0$ の外挿値であることを表す。なお、式 (2) 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。

高分子鎖を全鎖長が L の HW モデルで表した場合、 γ は HW 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。

$$\gamma = \int_0^L \tilde{\alpha}(s) ds \quad (3)$$

ここで、 $\tilde{\alpha}(s)$ は外部直角座標系で書いた局所分極率テンソルであるので、HW 鎖の一端からの鎖に沿った距離 s に依存している。また、非摂動 HW 鎖の $\langle \Gamma^2 \rangle$ は次のように書かれる²⁾。

$$\langle \Gamma^2 \rangle = f(\lambda L, \lambda^{-1} \kappa_0, \lambda^{-1} \tau_0, \alpha) \quad (4)$$

ここで、 α は HW 鎖上の各点に付随して定義される局所直角座標系で書いた局所分極率テンソルであり、 s に依存しない定テンソルである。式 (4) の結果は $\lambda L \rightarrow 0$ の棒極限と $\lambda L \rightarrow \infty$ のランダムコイル極限においてそれぞれ $\langle \Gamma^2 \rangle \propto x_w^2$ と $\langle \Gamma^2 \rangle \propto x_w$ の結果を与える。

3. 結果と考察

x_w が 2 から 67.1 の範囲の 10 試料について、シクロヘキサン中 30.5 °C で偏光解消成分の測定を行った。偏光解消成分の測定には Brookhaven 社製 BI-200SM 光度計を改造したものを用いた⁶⁾。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用い、ファブリー・ペロー干渉計を用いて散乱光偏光成分の強度スペクトルを計測し、衝突誘起分極率の寄与を含まない ΔR_{HV} を評価した。ここで、衝突誘起分極率とは溶質分子と溶媒分子の衝突によって生じる溶質分子の歪みによる過剰な分極率であり、溶質分子固有の分極率について議論する場合はその寄与を取り除く必要がある。測定試料の x_w の範囲では、 ΔR_{HV} の θ 依存性は無視できるので、測定は $\theta = 90^\circ$ で行い、その測定結果を $\theta \rightarrow 0$ への外挿値 $(\Delta R_{\text{HV}}/c)_{\theta=0}$ とした。4 ないし 5 点の試料濃度における $(\Delta R_{\text{HV}}/c)_{\theta=0}$ の測定結果を $c = 0$ へ外挿して $(\Delta R_{\text{HV}}/c)_{c=0, \theta=0}$ を評価した。

このようにして得られた $(\Delta R_{\text{HV}}/c)_{c=0, \theta=0}$ の値を用いて式 (2) 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 4 である。図中、白丸は今回の a-P α MS の実験結果を表し、黒丸は以前に得られたシクロヘキサン中 34.5 °C における a-PS の結果^{6,7)} を表す。a-P α MS の $\langle \Gamma^2 \rangle / x_w$ は a-PS の場合と同様に x_w の増加とともに単調に増加して一定値に漸近するが、その漸近値 $\sim 100 \text{ \AA}^6$ は a-PS の漸近値 $\sim 60 \text{ \AA}^6$ に比べてかなり大きい。C $^\alpha$ - CH₃ の分極率は C $^\alpha$ - H のものとほぼ同じであり、それを反映して極低分子量オリゴマーの $\langle \Gamma^2 \rangle / x_w$ はほぼ一致している。したがって、 x_w の増加にともない a-P α MS の $\langle \Gamma^2 \rangle / x_w$ が a-PS に比べて大きくなっていくのは、二つの高分子鎖の固さおよび局所形態の違いによるものと考えられる。

図 4 中の実線は HW 理論値を表す。理論値の計算には表 1 に示した HW モデル定数の値と、化学結合当りの分極率テンソルに関する文献値に基づき、それらの加成性を仮定して評価した

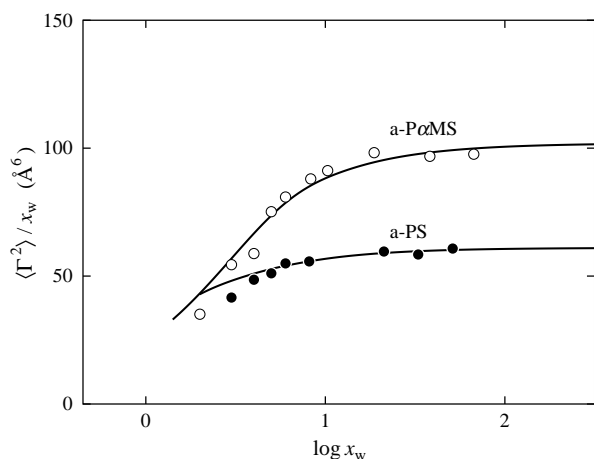


図 4. $\langle \Gamma^2 \rangle / x_w$ 対 $\log x_w$ プロット

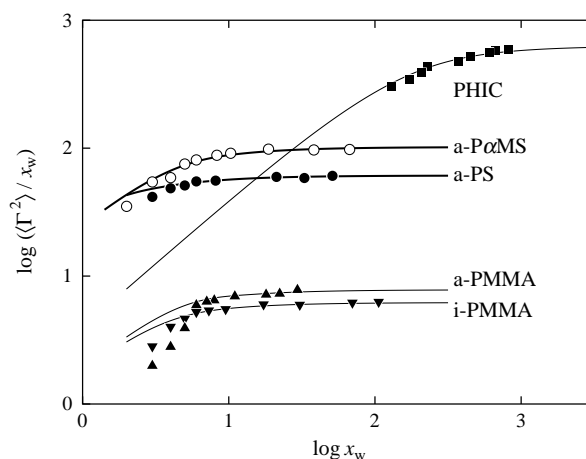


図 5. $\log \langle \Gamma^2 \rangle / x_w$ 対 $\log x_w$ プロット

α の値を用いた．なお，上にも述べた通り，a-P α MS と a-PS の α はほぼ同じである．理論値が a-P α MS と a-PS の挙動の違いを定量的に再現できることがわかる．ガウス鎖モデルに基づく従来の高分子特性解析では (x_w の大きな領域で) $\langle S^2 \rangle / x_w$ の値が等しい a-P α MS と a-PS が等しい α を持つなら， $\langle \Gamma^2 \rangle / x_w$ の値も等しくなければならず，図 2 と 4 に示した 2 種類の物理量の挙動を同時に説明することはできない．また，ガウス鎖モデル同様，みみず鎖モデルもこれらの実験結果を説明できない．

最後に，a-P α MS と a-PS に加え，これまでに我々の研究室で得られた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 °C)⁶⁾，アイソタクチック (i-) PMMA (アセトニトリル中 28.0 °C)⁸⁾，および典型的半屈曲性高分子であるポリ- n -ヘキシルイソシアナート (PHIC) (n -ヘキサン中 25.0 °C)^{9,10)} の $\langle \Gamma^2 \rangle / x_w$ を x_w に対して両対数プロットしたものを図 5 に示す．a-PMMA と i-PMMA はそれぞれの溶媒条件下で非摂動状態である．また，PHIC についても，昨年報告でも述べたように， n -ヘキサンは PHIC の良溶媒ではあるが，図 5 に示した x_w の領域では分子内排除体積効果は無視できるので，非摂動状態と考えてよい．図中，それぞれのデータ点に付随した実線は HW 理論値 (PHIC についてはみみず理論値) を表す．いずれの高分子の挙動も， $\langle S^2 \rangle$ から決定した HW モデル定数の値と化学構造から考えて妥当な α の値とを用いて計算した HW (あるいはみみず) 理論値で良く説明できる．

文献

- 1) H. Kojo, M. Osa, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **36**, 6570 (2003).
- 2) H. Yamakawa, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions*, Springer, Berlin, 1997.
- 3) M. Osa, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **33**, 4828 (2000).
- 4) I. Suda, Y. Tominaga, M. Osa, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **33**, 9322 (2000).
- 5) O. Kratky, G. Porod, *Recl. Trav. Chim.*, **68**, 1106 (1949).
- 6) Y. Takaeda, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **26**, 3742 (1993).
- 7) T. Konishi, T. Yoshizaki, J. Shimada, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **22**, 1921 (1989).
- 8) Y. Takaeda, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **28**, 4167 (1995).
- 9) M. Nakatsuji, Y. Ogata, M. Osa, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **34**, 8512 (2001).
- 10) 吉崎武尚，長昌史，日本化学繊維研究所講演集，**60**，17 (2003).