

# 半屈曲性 3 本腕星型鎖の固有粘度

井田 大地・吉崎 武尚

D. Ida, 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

平均二乗回転半径  $\langle S^2 \rangle$  や固有粘度  $[\eta]$  などの 1 本の高分子鎖の広がりを反映する稀薄溶液物性は高分子の 1 次構造に大きく依存する．分枝高分子の分枝状態と稀薄溶液物性の関係は，単に学問的な観点からばかりでなく，高分子材料の品質管理という観点からも興味を持たれ，古くからガウス鎖モデルを用いた理論的研究<sup>1)</sup>と屈曲性高分子を対象とした実験的研究<sup>2)</sup>が行われてきた．近年，高機能材料として用いられている各種機能性高分子には，その主鎖骨格が剛直なものが多く，半屈曲性分枝高分子の稀薄溶液物性の研究が望まれる．しかし，Mansfield と Stockmayer<sup>3)</sup>が行ったみみず (KP) 星型鎖の  $\langle S^2 \rangle$  に関する理論的研究を除けば，そのような研究は見当たらない．稀薄溶液物性の実験的研究目的に適う，1 次構造の制御された半屈曲性分枝高分子試料を利用できなかったことが原因であると考えられる．

最近，Goodson と Novak<sup>4)</sup> はリビング配位重合法を用いて，典型的な半屈曲性高分子であるポリ ( $n$ -ヘキシルイソシアナート) の 3 本腕星型鎖の重合に成功したが，これを測定試料として用いることで，半屈曲性分枝高分子の実験的研究の進展が期待される．ここでは，そのような実験的研究に先立って行った，半屈曲性 3 本腕星型鎖の  $[\eta]$  に関する理論的研究について報告する．

$[\eta]$  の解析的な評価には，Kirkwood-Riseman (KR)<sup>1)</sup> に従い，高分子を構成する要素間に働く流体力学的相互作用の前平均近似が行われる．しかし，これが必ずしもよい近似ではないので，この近似の妥当性の検討も含め，自由回転鎖を用いた Monte Carlo (MC) シミュレーションにより，半屈曲性 3 本腕星型鎖の  $[\eta]$  を評価した．

## 2. モデルと方法

結合角  $\theta$ ，結合長  $l (= 1)$  の自由回転鎖を考える．3 本腕星型鎖は，図 1 に示すように，中心 (0) から結合数  $n_{\text{arm}}$  の枝が 3 本伸びている．したがって，結合総数は  $n = 3n_{\text{arm}}$  となる．中心からの最初の結合は，同一平面上にあり，互いに  $120^\circ$  の角度を成す．中心 (0) と  $n_{\text{arm}}$ ， $2n_{\text{arm}}$ ， $3n_{\text{arm}}$  の三つの自由端点，および  $n-3$  個の結合点に  $n+1$  個のビーズ (白丸) を配置する．これらのビーズの間には平均力ポテンシャルと流体力学的相互作用が働く．この 3 本腕星型鎖との比較の基準となる線状鎖は  $n$  個の結合から成っており，2 個の端点と  $n-1$  個の結合点に  $n+1$  個のビーズを配置する．

ビーズ間に働く平均力ポテンシャル  $u$  には次のように定義される Lennard-Jones 6-12 ポテンシャルを用いた．

$$u(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (1)$$

$R$  はビーズの中心間距離， $\sigma$  は衝突直径， $\epsilon$  は引力の深さを表す． $\sigma$  を結合長と等しく選び ( $\sigma = 1$ ，

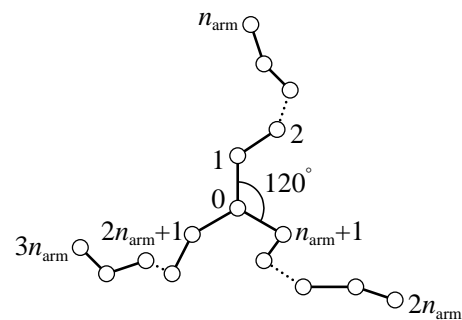


図 1. 3 本腕星型鎖

接触ビーズモデル), また実際の計算においては  $R \geq 3\sigma$  のとき  $u = 0$  とした.

3本腕星型鎖の場合は,  $f (= 1, 2, 3)$  番目の腕上の  $(f-1)n_{\text{arm}} + 1$  番目から  $fn_{\text{arm}} - 1$  番目の結合に付随する, 合計  $n-3$  個の内部回転角が与えられれば鎖の形態が決まる. 一方, 線状鎖の場合は, 2番目から  $n-1$  番目の結合に付随する,  $n-2$  個の内部回転角が与えられれば鎖の形態が決まる. 二つの鎖, いずれの場合も, 必要数の内部回転角の組をランダムに発生し, ビーズ間衝突が無い場合を初期形態として, ピボット法<sup>5,6)</sup>, Metropolis 法<sup>7)</sup> を用いて逐次サンプリングを行い, 統計母集団を得た. 具体的には,  $\theta = 109^\circ, 165^\circ, 175^\circ$  の場合について,  $n$  を 60, 120, 180, 240, 300 と変化させて, それぞれ  $5 \times 10^4$  のサンプルから成る統計母集団を得た. なお, 還元温度  $T^* = k_B T / \epsilon$  ( $k_B$  は Boltzmann 定数,  $T$  は絶対温度) は, 今考えている自由回転鎖が  $\Theta$  状態となる 3.72 とした<sup>8)</sup>. 統計母集団が正しく生成されたかを確認するためと, Mansfield-Stockmayer の理論結果との比較を行うために, 各統計母集団の  $\langle S^2 \rangle$  を評価した.

このようにして得られた統計母集団から, Zimm の方法<sup>9)</sup>, Fixman の方法<sup>10)</sup>, KR 法を用いて  $[\eta]$  を評価した. 母集団に含まれる各サンプルを流体力学モデルとして用いる際には, 各ビーズをその流体力学的直径  $d_b$  が結合長に等しい Stokes 球とした. Zimm および Fixman の方法を用いる際には, そのビーズの間に働く流体力学的相互作用を修正 Oseen テンソル<sup>11)</sup> で記述した. Zimm の方法は, 母集団に含まれるサンプルがそれぞれ剛体として振る舞うとして  $[\eta]$  を評価するもので, 剛体アンサンプル近似とも呼ばれる. また, Zimm の方法からは  $[\eta]$  に対する或る一つの上限值  $[\eta]^{(U)}$  が, Fixman の方法からは或る一つの下限值  $[\eta]^{(L)}$  が得られ, 真の  $[\eta]$  との間に  $[\eta]^{(L)} \leq [\eta] \leq [\eta]^{(U)}$  の関係が成り立つ.

### 3. 結果と考察

$\langle S^2 \rangle$   $\langle S^2 \rangle$  に対する MC の結果を Mansfield-Stockmayer の KP 星型鎖に対する理論結果と比較するのに先立ち,  $\theta = 109^\circ, 165^\circ, 175^\circ$  のときの自由回転鎖の剛直性パラメータ  $\lambda^{-1}$  と単位鎖長あたりの結合数  $n_L (= n/L, L$  は鎖長) の値を決定する必要がある. 線状鎖に対する  $\langle S^2 \rangle / n$  の MC 値を次式で与えられる KP 理論値と比較し, 両者の値がもっともよく一致するように  $\lambda^{-1}, n_L$  の値を決定した.

$$\frac{\langle S^2 \rangle}{n} = \frac{\lambda^{-2}}{n_L L} \left[ \frac{\lambda L}{6} - \frac{1}{4} + \frac{1}{4\lambda L} - \frac{1}{8(\lambda L)^2} (1 - e^{-2\lambda L}) \right] \quad (2)$$

このように決定した  $\lambda^{-1}, n_L$  の値を表 1 に示す. なお, 屈曲性高分子に対応する  $\theta = 109^\circ$  の時の値は以前に決定したものである<sup>8)</sup>. 固い高分子に対応する  $\theta = 165^\circ$  と  $175^\circ$  の場合の  $\lambda^{-1}$  の値は,  $\theta = 109^\circ$  の場合の値に比べてかなり大きいことが分かる. 決定された  $\lambda^{-1}$  と  $n_L$  の値から, 各  $\theta$  の鎖の還元鎖長  $\lambda L$  を計算した.

図 2 に, 同一鎖長の星型鎖と線状鎖の  $\langle S^2 \rangle$  の比  $g_S$  の  $\lambda L$  に対する片対数プロットを示す. 図中, 白丸が今回の MC 値を表し, 実線は次式で与えられる Mansfield-Stockmayer の 3 本腕星形鎖に対する結果と式 (2) から計算した  $g_S$  の KP 理論値を表す.

$$\langle S^2 \rangle = \lambda^{-2} \left[ \frac{7\lambda L}{54} - \frac{1}{3} + \frac{1}{4\lambda L} + \frac{1}{4\lambda L} (1 - e^{-2\lambda L/3}) - \frac{3}{16(\lambda L)^2} (1 - e^{-4\lambda L/3}) \right] \quad (3)$$

また, 点線は各  $\theta$  の理想自由回転鎖の理論値, 上の破線は非摂動ガウス鎖極限值<sup>1)</sup>  $7/9$ , 下の破線は棒極限值<sup>3)</sup>  $4/9$  を表す. 自由回転鎖の理論値は Guenza ら<sup>12)</sup> の 3 本腕自由回転鎖の値と線状自由回転鎖の値から計算した. すでに報告したように<sup>8)</sup>, 今回用いた, ビーズ間に式

表 1. KP モデル定数値

| $\theta$ | $\lambda^{-1}$                     | $n_L$            |
|----------|------------------------------------|------------------|
| 109°     | 3.0 <sub>1</sub>                   | 1.2 <sub>4</sub> |
| 165°     | 5.7 <sub>7</sub> × 10              | 1.0 <sub>0</sub> |
| 175°     | 5.2 <sub>6</sub> × 10 <sup>2</sup> | 1.0 <sub>0</sub> |

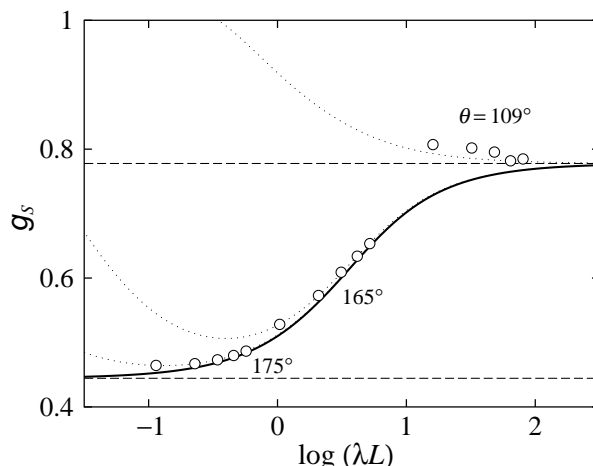


図 2.  $g_s$  対  $\log(\lambda L)$  プロット

(1) の平均力ポテンシャルが働く自由回転鎖の  $\Theta$  状態と、ビーズ間に相互作用のない自由回転鎖の広がり異なるので、後者を理想自由回転鎖と呼ぶことにする。屈曲性高分子に対応する  $\theta = 109^\circ$  の場合、 $n \rightarrow \infty$  の極限における  $\langle S^2 \rangle / n$  の値は、3 本腕星型鎖、線状鎖、いずれの場合も理想自由回転鎖の値に比べて 20%程大きい。しかし、3 本腕星型鎖と線状鎖との比をとった  $g_s$  の値は、 $\theta$  の値によらず理想自由回転鎖にほぼ一致することが分かる。

屈曲性高分子に対応する  $\theta = 109^\circ$  場合、 $g_s$  の MC 値は  $\lambda L$  の小さい領域を除いて非摂動ガウス鎖極限值に一致する。また、半屈曲性高分子に対応する  $\theta = 165^\circ, 175^\circ$  の場合、 $g_s$  の MC 値は  $\lambda L$  の小さい領域を除いて KP 理論値に一致する。 $\lambda L$  が小さい領域において MC 値ならび理想自由回転鎖の値が、対応する理論値から上方にずれるのは、 $n$  の小さい自由回転鎖がガウス鎖あるいは KP 鎖で記述できないからである。以上より、統計母集団が正しく生成されており、それを用いて評価した  $g_s$  の挙動がガウス鎖および KP 鎖で記述できることが分かる。

[ $\eta$ ] 図 3 に、Zimm, Fixman, KR の方法を用いて評価した 3 本腕星型鎖と線状鎖の [ $\eta$ ] の比  $g_\eta$  の  $\lambda L$  に対する片対数プロットを示す。図中、三角、下三角、白丸はそれぞれ Zimm 値、Fixman 値、KR 値を表す。また、破線は KR 法を用いて評価された非摂動ガウス鎖に対する Zimm-Kilb<sup>14)</sup> 理論値 0.91 を表す。さらに、点線は Zimm-Kilb が非摂動ガウス鎖に対して導いた関係式  $g_\eta \simeq g_s^{1/2}$  と、図 2 に示した  $g_s$  に対する KP 理論値を用いて計算した値を表す。

上に述べたように、Zimm および Fixman 法を用いて得られる [ $\eta$ ] は真の値に対する上限値および下限値であり、[ $\eta$ ] の値それ自身は一致しないが、3 本腕星型鎖と線状鎖の比をとった  $g_\eta$  の Zimm 値と Fixman 値は、高分子鎖の固さ、長さによらずほぼ一致することが分かる。また、高分子鎖が固くなる ( $\theta = 165^\circ, 175^\circ$ ) と、KR 値もこれら二つの値とほぼ一致することが分かる。

屈曲性高分子に対応する  $\theta = 109^\circ$  の場合、KR 値は  $\lambda L$  の増加とともに僅かに減少するものの、今回調べた  $\lambda L$  の範囲においては、Zimm-Kilb 理論値とほぼ一致している。Zimm 値、Fixman 値の  $\lambda L$  依存性も KR 値とほぼ同様であるが、値そのものは KR 値 (Zimm-Kilb 理論値) より 5%程小さい。 $\Theta$  溶媒中における 4 本腕および 6 本腕星型ポリスチレンに関する  $g_\eta$  の測定値が Zimm-Kilb 理論値よりそれぞれ 8%, 12%小さいことが報告されている<sup>2)</sup>。今回の結果から考えて、そのような実験と理論の不一致は、KR 法における流体力学的相互作用の前平均近似による、理論値の過大評価が原因であると考えられる。

半屈曲性高分子に対応する  $\theta = 165^\circ, 175^\circ$  の場合、上にも指摘したように、三つの値はほぼ等しくなるが、高分子鎖が固くなると、[ $\eta$ ] さらには  $g_\eta$  に対する前平均近似の影響が小さくな

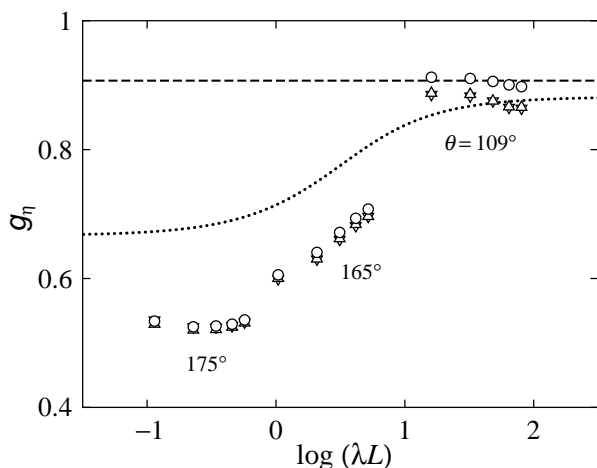


図 3.  $g_\eta$  対  $\log(\lambda L)$  プロット

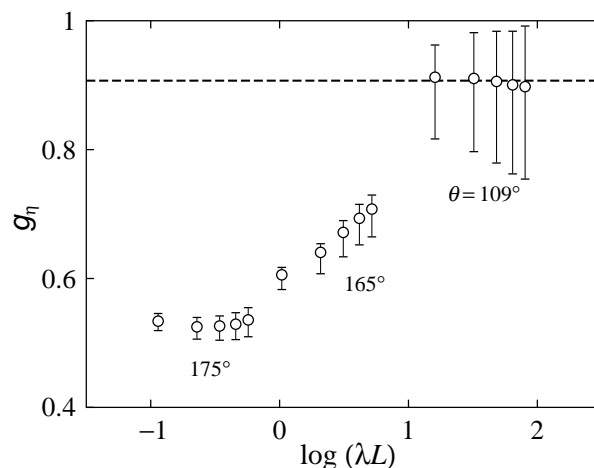


図 4.  $g_\eta$  対  $\log(\lambda L)$  プロット

るためと考えられる。  $\theta = 165^\circ, 175^\circ$  , いずれの場合も,  $\lambda L$  の小さい領域を除いて,  $\lambda L$  の減少とともに単調に減少する。図から明らかなように, 今回の MC 値は点線で示した値よりかなり小さく, 高分子が固くなると, Zimm-Kilb の関係式  $g_\eta \simeq g_S^{1/2}$  が成立しなくなることが分かる。

$g_\eta$  に対する Zimm 値, Fixman 値は  $g_\eta$  の上限値, 下限値を与えるわけではないので,  $[\eta]$  に対する Zimm 値  $[\eta]^{(U)}$  と Fixman 値  $[\eta]^{(L)}$  から  $g_\eta$  に対する上限値  $g_\eta^{(U)}$  と下限値  $g_\eta^{(L)}$  を評価する。星型鎖の  $[\eta]^{(U)}$  と線状鎖の  $[\eta]^{(L)}$  の比  $g_\eta^{(U)}$  ( $= [\eta]^{(U)}/[\eta]^{(L)}$ ) は不等式  $g_\eta < g_\eta^{(U)}$  を満たす。また, 星型鎖の  $[\eta]^{(L)}$  と線状鎖の  $[\eta]^{(U)}$  の比  $g_\eta^{(L)}$  ( $= [\eta]^{(L)}/[\eta]^{(U)}$ ) は不等式  $g_\eta^{(L)} < g_\eta$  を満たすので, このように与えられる  $g_\eta^{(U)}, g_\eta^{(L)}$  を用いて, 真の  $g_\eta$  値が存在する範囲について検討する。図 4 に  $g_\eta^{(U)}$  および  $g_\eta^{(L)}$  の  $\lambda L$  に対する片対数プロットを示す。図中, 縦棒の上限および下限がそれぞれ  $g_\eta^{(U)}$  と  $g_\eta^{(L)}$  の値を表す。また, 白丸と破線は図 3 と同じ意味を持つ。  $\lambda L$  の増大とともにない上限値と下限値の間隔が広がり, 屈曲性高分子に対応する  $\theta = 109^\circ$  の場合, 上のように定義した  $g_\eta^{(U)}, g_\eta^{(L)}$  は有効ではない。しかし, 半屈曲性高分子に対応する  $\theta = 165^\circ, 175^\circ$  の場合, その間隔は余り大きくなく, Zimm 値, Fixman 値, KR 値と同様,  $\lambda L$  の小さい領域を除いて, 真の  $g_\eta$  値が  $\lambda L$  の減少とともに単調に減少することが分かる。また, KR 値は上限値と下限値の間にあり, 前平均近似の影響が小さい半屈曲性高分子の場合,  $g_\eta$  に対する KR 値が良い近似値であることが分かる。

## 文献

- 1) 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.
- 2) 中村 洋, 高分子論文集, **57**, 530 (2000).
- 3) M. L. Mansfield, W. H. Stockmayer, *Macromolecules*, **13**, 1713 (1980).
- 4) S. H. Goodson, B. M. Novak, *Macromolecules*, **34**, 3849 (2000).
- 5) M. Lal, *Mol. Phys.*, **17**, 57 (1969).
- 6) N. Madras, A. D. Sokal, *J. Stat. Phys.*, **50**, 109 (1988).
- 7) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953).
- 8) H. Yamakawa, T. Yoshizaki, *J. Chem. Phys.*, **118**, 2911 (2003).
- 9) B. H. Zimm, *Macromolecules*, **13**, 592 (1980).
- 10) M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, **78**, 1588 (1983).
- 11) H. Yamakawa, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions*, Springer, Berlin, 1997.
- 12) M. Guenza, M. Mormino, P. Perico, *Macromolecules*, **24**, 6168 (1991).
- 13) G. Wilemski, G. Tanaka, *Macromolecules*, **14**, 1531 (1981).
- 14) B. H. Zimm, R. W. Kilb, *J. Polym. Sci.*, **37**, 19 (1959).