

半屈曲性高分子のダイナミクス —ポリ (*n*-ヘキシルイソシアナート) の核磁気緩和¹⁾

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

核磁気緩和は、誘電緩和や蛍光偏光解消などとならんで、高分子鎖の局所運動—高分子鎖を構成する繰返し単位の回転運動に関する有用な情報を与えてくれる。¹³C の核磁気緩和は、主に ¹³C に直接結合している ¹H が作る摂動磁場の揺らぎ、すなわち結合ベクトル ¹³C → ¹H の熱 (回転) 運動によって起こる。そのような熱運動のみで緩和すると仮定すると、核磁気緩和実験から決定されるスピン-格子緩和時間 T_1 、スピン-スピン緩和時間 T_2 、核 Overhauser 効果 NOE は、結合ベクトルのダイアド成分の時間相関関数で書き表すことができ、繰返し単位の配向緩和を反映する物理量である。

我々はこれまでに代表的な屈曲性高分子であるポリスチレン²⁾ とポリメタクリル酸メチル^{3,4)}、ポリ (α -メチルスチレン)⁵⁾ の主鎖骨格 ¹³C の T_1 および NOE に関する実験的研究を行ってきた。屈曲性高分子の場合、分子量 M が大きくなると、繰返し単位の回転運動と高分子鎖全体の運動に相関がなくなる。したがって、 M の小さいオリゴマー領域を除いて、 T_1 、 T_2 、NOE はほとんど M に依存せず、それぞれある一定値となる。一方、半屈曲性高分子の場合、高分子鎖の固さのために、 M の大きい領域においても、それら二つの運動の間に相関があるので、 T_1 、 T_2 、NOE は M に依存し、それらの挙動は屈曲性高分子の場合とはかなり異なると考えられる。また、その M 依存性から、高分子鎖の固さに関する情報を得ることができる。しかし、半屈曲性高分子に関する実験的研究は、Budd ら⁶⁾ が行った、剛直高分子であるポリ (γ -ベンジル L-グルタメート) の T_1 、 T_2 に関するものだけであり、実験データの蓄積が十分とはいえない。そこで、本研究ではポリ (*n*-ヘキシルイソシアナート) (PHIC) の T_1 、 T_2 、NOE の M 依存性を調べ、高分子鎖の固さの影響を検討する。

PHIC は、典型的な半屈曲性高分子であり、その静的物理量は Kratky-Porod (KP) みみず鎖モデル^{7,8)} を用いて完全に記述できることが知られている。したがって、その動的物理量はらせんみみず (HW) 鎖モデルの特別な場合である一般化 KP 鎖モデル⁸⁾ で記述できると考えられるが、 T_1 、 T_2 、NOE に関する実験的検証は、上記のような理由で不十分である。KP モデル定数—鎖の固さを表す剛直性パラメタ $\lambda^{-1} = 840 \text{ \AA}$ 、単位 KP 鎖長当りの分子量を表すシフト因子 $M_L = 71.5 \text{ \AA}^{-1}$ 、および流体力学的直径 d が正確に決定されている⁹⁾ PHIC について、 T_1 、 T_2 、NOE の実験結果と一般化 KP モデル理論⁸⁾ との比較から、その妥当性を明らかにすることができる。

2. モデルと T_1 、 T_2 、NOE

HW 鎖⁸⁾ は、曲げおよび捩れの弾性エネルギーを持つワイヤーを絶対温度 T の熱浴に入れた統計モデルである。HW 鎖は、その全弾性エネルギーが最小値 0 のとき、完全らせんとなる。この完全らせんを特性らせんと呼び、その形状は微分幾何学的曲率 κ_0 と捩れ τ_0 で規定される。屈曲性高分子を対象とする場合、曲げと捩れの弾性定数を等しくおいても一般性を損なわない。その場合、HW 鎖モデルは κ_0 、 τ_0 の他に長さの次元を持つ静的剛直性パラメタ λ^{-1} で記述さ

れる．HW 鎖は特性らせんが揺らいだ形態をとり， λ^{-1} が小さい程揺らぎが大きい． $\lambda^{-1} \rightarrow 0$ の極限が完全ランダムコイルに対応し，一方， $\lambda^{-1} \rightarrow \infty$ の極限が剛直な完全らせんに対応する． $\kappa_0 = 0$ の場合， τ_0 の値によらずエネルギー最小形態は棒となり，平衡状態における形態の分布に関する限り HW 鎖は KP 鎖と等価になる．ただし，捩れのエネルギーを有しているので，それを考慮しない KP 鎖と区別する必要がある場合， $\kappa_0 = 0$ の HW 鎖を一般化 KP 鎖と呼ぶ⁸⁾．

連続鎖である HW 鎖を繰返し単位程度の大きさの運動単位（扁平回転楕円体）が繋がった離散化モデルに拡張することで，動的物性が記述できるようになる．この動的モデルを離散化 HW 鎖と呼ぶ⁸⁾．離散化 HW 鎖の特徴は，鎖を構成する運動単位が並進のみならず回転の自由度を持つ点である．そのため，繰返し単位の配向緩和が問題となる核磁気緩和のような現象の記述も可能になる．運動単位の動的性質を記述するモデル定数として運動単位の並進および回転摩擦係数が付け加わる．さらに，離散化 HW 鎖を実在の高分子に対応させるためには M_L が必要となる．

上にも述べたように， ^{13}C の核磁気結合ベクトル $^{13}\text{C} \rightarrow ^1\text{H}$ の熱（回転）運動のみによって起こると仮定すると， T_1 ， T_2 ，NOE はそれぞれ次のように書かれる．

$$T_1^{-1} = (1/20)K^2r^{-6}[J_0(\omega_H - \omega_C) + 3J_1(\omega_C) + 6J_2(\omega_H + \omega_C)] \quad (1)$$

$$T_2^{-1} = (1/40)K^2r^{-6}[4J_0(0) + J_0(\omega_H - \omega_C) + 3J_1(\omega_C) + 6J_1(\omega_H) + 6J_2(\omega_H + \omega_C)] \quad (2)$$

$$\text{NOE} = 1 + \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \left[\frac{6J_2(\omega_H + \omega_C) - J_0(\omega_H - \omega_C)}{J_0(\omega_H - \omega_C) + 3J_1(\omega_C) + 6J_2(\omega_H + \omega_C)} \right] \quad (3)$$

r は ^{13}C と ^1H の結合距離であり， K は ^{13}C と ^1H の磁気回転比 γ_C ， γ_H を用いて次のように定義される量である．

$$K = \hbar\gamma_C\gamma_H \quad (4)$$

ただし， \hbar は Planck 定数を 2π で割った Dirac 定数である．また， ^{13}C と ^1H の Larmor 周波数 ω_C ， ω_H を変数とするスペクトル密度関数 J_m ($m = 0, 1, 2$) は，離散化 HW 理論では次のように与えられる⁸⁾．

$$J_m(\omega) = 2N^{-1} \sum_{k=1}^N \sum_{j=-2}^2 \frac{A_{2,k}^j \tau_{2,k}^j}{1 + (\omega\tau_{2,k}^j)^2} \quad (5)$$

N は離散化 HW 鎖を構成する運動単位の数である．また， $\tau_{2,k}^j$ は添字の組 (k, j) で指定される運動モードの緩和時間であり，次のように与えられる．

$$\tau_{2,k}^j = 1/\lambda_{2,k}^j \quad (6)$$

式(6)右辺の $\lambda_{2,k}^j$ は，離散化 HW 鎖の時間発展を記述する拡散方程式に現われる拡散演算子の固有値であり，上に述べた離散化 HW 鎖を記述するモデル定数に加え，鎖の中心線と結合ベクトル $^{13}\text{C} \rightarrow ^1\text{H}$ のなす角 α に依存する．

PHIC に対応する一般化 KP 鎖の結果を得るのに，以上の結果において $\kappa_0 = 0$ ， $\tau_0 = 1.33 \text{ \AA}^{-1}$ とした．また，屈曲性高分子に適用する場合と同様，曲げと捩れの弾性定数が等しいと仮定した．

3. 結果と考察

重量平均分子量 M_w が 1.64×10^4 ， 2.66×10^4 ， 2.90×10^4 ， 4.71×10^4 ， 5.71×10^4 の五つの PHIC 試料の n -ヘキサン中 $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ における T_1 (○)， T_2 (△)，NOE (□) の実験結果を図 1 に示す．なお，何れの試料についても， M_w と数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n は 1.1 以下であり，

分子量分布は十分狭い．PHICの主鎖骨格¹³Cには直接結合する¹Hがないので，側鎖である*n*-ヘキシル基に属する¹³Cの中で最も主鎖骨格に近い¹³Cについて測定を行った．

上に述べた屈曲性高分子の場合， $M_w \gtrsim 10^3$ で T_1, T_2 は M_w によらず一定であり，ほぼ同じ値となるのに対し，PHICの場合，測定した M_w の領域で， M_w の増加とともに T_1 は単調に増加， T_2 は単調に減少し， T_1 に比べて T_2 は随分小さい．これは， M_w の増加に伴い局所運動が遅くなること，すなわち，このように大きな M_w の領域においても，高分子鎖の固さの影響により，局所的な回転運動と高分子鎖全体の運動に相関があること，また局所運動が屈曲性高分子の場合に比べて随分遅いことを表している．また，NOEの値 ~ 1.2 は，屈曲性高分子の値 ~ 3 に比べてかなり小さく，これも T_1, T_2 の結果と同様のことを示唆している．

図中，太い実線，破線，点線はそれぞれ T_1, T_2, NOE に対する一般化KP理論値を表す．なお，理論値の計算においては，(離散化)一般化KP鎖を構成する扁平回転楕円体の直径 d_s を 23 \AA とした．また，*n*-ヘキシル基に属する¹³Cの中で最も主鎖骨格に近い¹³Cからの二つの結合ベクトル¹³C \rightarrow ¹Hに対する α は 39° と 71° であり，二つの値に対する理論値を適切に平均した値を示した． T_1, T_2 に対する理論値は実験値の挙動を定量的に再現している．また，NOEに対する理論値 ~ 1.4 も実験値と半定量的に一致している．理論値の計算に用いた $d_s = 23 \text{ \AA}$ が固有粘度，沈降係数から決定された流体力学的直径 d の値⁹⁾¹⁶， 25 \AA とほぼ一致しているので，以上の理論値と実験値の一致から一般化KP理論が妥当であることが結論できる．

図には，比較のため，回転軸(長軸)の長さが d_{\parallel} ，短軸の長さが d_{\perp} の扁長回転楕円体を用いて計算した T_1, T_2, NOE の値をそれぞれ細い実線，破線，点線で示した．扁長回転楕円体のスペクトル密度関数 J_m ($m = 0, 1, 2$)は次のように与えられる¹⁰⁾．

$$J_m(\omega) = \frac{(3 \cos^2 \alpha - 1)^2}{2} \frac{\tau_1}{1 + (\omega\tau_1)^2} + \frac{3 \sin^2(2\alpha)}{2} \frac{\tau_2}{1 + (\omega\tau_2)^2} + \frac{3 \sin^4 \alpha}{2} \frac{\tau_3}{1 + (\omega\tau_3)^2} \quad (7)$$

α ($= 39^\circ$ あるいは 71°) は，一般化KP鎖の場合に対応して，結合ベクトル¹³C \rightarrow ¹Hと扁長回転楕円体の長軸のなす角である．また， τ_i ($i = 1, 2, 3$) は次のように定義される緩和時間である．

$$\begin{aligned} \tau_1 &= (6D_{\perp})^{-1} \\ \tau_2 &= (5D_{\perp} + D_{\parallel})^{-1} \\ \tau_3 &= (2D_{\perp} + 4D_{\parallel})^{-1} \end{aligned} \quad (8)$$

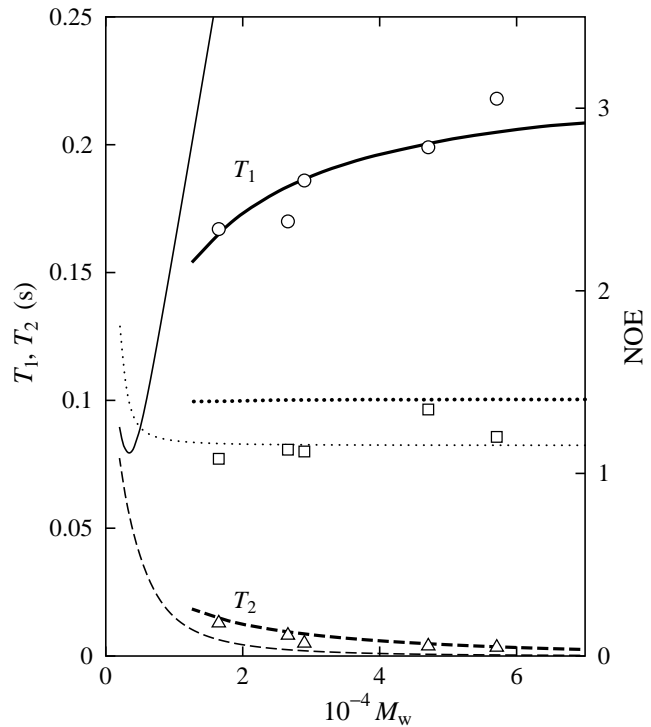


図1. T_1, T_2, NOE 対 M_w プロット

ここで, D_{\parallel} と D_{\perp} はそれぞれ扁長回転楕円体の長軸および短軸回りの回転拡散係数であり, 次のように与えられる^{11,12)}.

$$\frac{\pi\eta_0 d_{\perp}^3 D_{\parallel}}{k_B T} = \frac{3}{2(\epsilon^2 - 1)} [\epsilon - F(\epsilon)] \quad (9)$$

$$\frac{\pi\eta_0 d_{\perp}^3 D_{\perp}}{k_B T} = \frac{3}{2(\epsilon^4 - 1)} [(2\epsilon^2 - 1)F(\epsilon) - \epsilon] \quad (10)$$

k_B は Boltzmann 定数, T は絶対温度であり, $\epsilon = d_{\parallel}/d_{\perp}$ の関数 F は次のように与えられる.

$$F(\epsilon) = (\epsilon^2 - 1)^{-1/2} \cosh^{-1} \epsilon \quad (11)$$

なお, 扁長回転楕円体を分子量 M_w の PHIC に対応付けるために, $d_{\parallel} = M_w/M_L$, $d_{\perp} = (3/2)^{1/2}d$ とした.

扁長回転楕円体は T_1 を過大評価, T_2 を過小評価していることが分かる. さらに, M_w の増加に伴い T_1 , T_2 が共にそれぞれのある一定値に漸近していく挙動を説明できない. これは, 剛体に固定された結合ベクトル $^{13}\text{C} \rightarrow ^1\text{H}$ の運動は剛体の回転運動によって完全に規定されるからである. 半屈曲性高分子であっても, M_w が大きくなると, 局所的な回転運動と高分子鎖全体の運動に相関が徐々になくなっていき, そのような挙動が一般化 KP 鎖を用いて適切に記述できることが分かる.

式(1) (3)から明らかのように, T_1 , T_2 , NOE は ^{13}C と ^1H の Larmor 周波数 ω_C , ω_H に依存するので, 実験結果は測定に用いる分光器の磁場強度に依存する. しかし, 現在用いられている磁場強度の範囲では, 定性的挙動に変化はないので, M_w の増加に伴い T_1 , T_2 がそれぞれ増加, 減少するようであれば, それは高分子鎖の固さの影響によるものであると判断してよい. またその場合, NOE も 3 よりかなり小さい値 (> 1) となるはずである.

文献

- 1) M. Nakatsuji, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Polym. J.*, **37**, 535 (2005).
- 2) Y. Takaeda, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **27**, 4248 (1994).
- 3) Y. Takaeda, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **28**, 682 (1995).
- 4) Y. Naito, N. Sawatari, Y. Takaeda, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **30**, 2751 (1997).
- 5) M. Osa, H. Ueda, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Polym. J.*, **37**, 14 (2005).
- 6) P. M. Budd, F. Heatley, T. J. Holton, and C. Price, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 759 (1981).
- 7) O. Kratky and G. Porod, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **68**, 1106 (1949).
- 8) H. Yamakawa, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions*, Springer, Berlin, 1997.
- 9) H. Murakami, T. Norisuye, and H. Fujita, *Macromolecules*, **13**, 345 (1980).
- 10) D. E. Woessner, *J. Chem. Phys.*, **37**, 647 (1962).
- 11) G. B. Jeffery, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **102**, 161 (1922).
- 12) F. Perrin, *J. Phys. Radium*, **7**, 1 (1936).