

屈曲性高分子の動的構造因子一次キュムラント に対する排除体積効果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

動的散乱実験では、直接的な測定量である散乱光強度の時間相関関数から、動的構造因子 $S(k, t)$ を、散乱ベクトルの大きさ k (散乱角 θ) と時間 t の関数として決定する。対象が高分子希薄溶液の場合、得られた $S(k, t)$ の初期減衰速度 — 一次キュムラント $\Omega(k) \equiv -[d \ln S(k, t)/dt]_{t=0}$ から導かれる量 $\Omega/k_B T k^2$ は、 k^{-1} 程度の大きさを持つ溶質高分子部分鎖の易動度を表す。ただし、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。

代表的な屈曲性高分子であるアタクチックポリスチレン (a-PS) について、 $\Omega/k_B T k^2$ の k 依存性を示したのが図 1 である。縦軸と横軸は、それぞれの量に $\lambda^{-1} \eta_0$ と λ^{-1} を掛けて無次元化した量の対数である。ここで、 λ^{-1} は (静的) 剛直性パラメタ、 η_0 は溶媒の粘性係数であり、a-PS の λ^{-1} 値²⁾ として 20.6 \AA を用いた。○と△はそれぞれ Han ら³⁾ (シクロヘキサン中 $35.0 \text{ }^\circ\text{C}$) と綱島ら⁴⁾ (t -デカリン中 $20.4 \text{ }^\circ\text{C}$) の動的散乱実験値を表す。また、□は Nicholson ら⁵⁾ (重水素化ベンゼン中 $30.0 \text{ }^\circ\text{C}$) の中性子スピンエコー実験値を表す。図中に、用いられた a-PS 試料の重量平均分子量 M_w を示した。最後のデータは良溶媒中のものであるが、排除体積効果が顕著に現れる程には M_w が大きくないので、何れのデータも非摂動 a-PS 鎖に関するものである。

k が小さく (k^{-1} が大きく) なり、高分子鎖の広がり比べて k^{-1} が大きくなると、 $\Omega/k_B T k^2$ は k に依存しない一定値 — 高分子鎖全体の易動度 $D/k_B T$ となる。 D は高分子鎖の並進摩擦係数である。逆に、 k が大きく (k^{-1} が小さく) なり、高分子鎖を構成する運動単位に比べて k^{-1} が小さくなる場合も、 $\Omega/k_B T k^2$ は k に依存しない一定値 — 運動単位の易動度となる。 M_w が非常に大きい屈曲性高分子の場合 (○, △), 二つの一定値は大きく異なり、その中間に $\Omega/k_B T k^2 \propto k$ ($\Omega \propto k^3$) となる k^3 -領域が存在する。図中の鎖線はその中間領域に対応する傾き 1 の直線である。

k^3 -領域の挙動を見るのに、図 2 に示す $\eta_0 \Omega/k_B T k^3$ 対 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ プロットが用いられる。 $\langle S^2 \rangle$ は平均二乗回転半径である。 M_w の非常に大きい非摂動屈曲性高分子の場合、高分子の

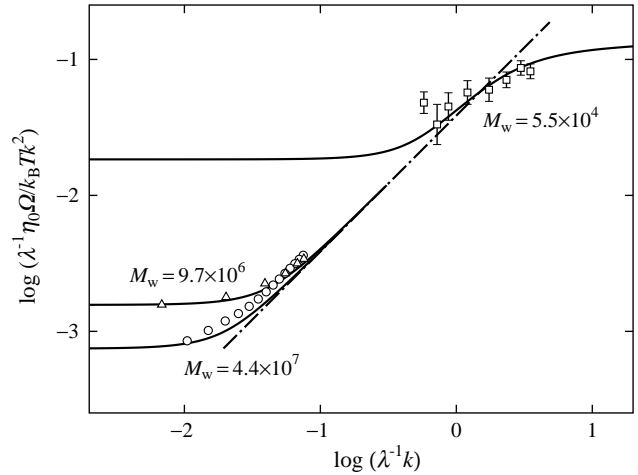


図 1. $\lambda^{-1} \eta_0 \Omega/k_B T k^2$ 対 $\lambda^{-1} k$ 両対数プロット

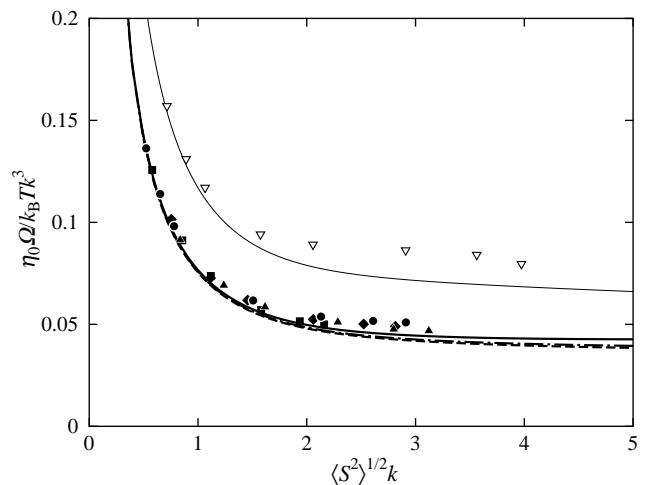


図 2. $\eta_0 \Omega/k_B T k^3$ 対 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ プロット

種類によらない普遍プロットとなることが、ガウス鎖理論で示されている。一方、高分子鎖の固さと局所形態を考慮したらせんみみず (HW) 理論^{2,6)}からは、 $M_w \simeq 10^6$ の領域においても普遍プロットとはならないことが予想されている。

これまで我々の研究室では、種々の非摂動屈曲性高分子の Ω に関する実験的研究を行い、屈曲性高分子に対する上の HW 理論予測が妥当性を検証してきた。図 2 中、●, ▲, ■, ◆はそれぞれ a-PS⁷⁾ [$M_w = 8.04 \times 10^6$, シクロヘキサン中 34.5 °C (Θ)], アタクチックポリメタクリル酸メチル⁷⁾ (a-PMMA) [$M_w = 1.31 \times 10^7$, アセトニトリル中 44.0 °C (Θ)], アタクチックポリ(α-メチルスチレン)⁸⁾ (a-PαMS) [$M_w = 5.46 \times 10^6$, シクロヘキサン中 30.5 °C (Θ)], ポリイソブチレン⁸⁾ (PIB) [$M_w = 6.63 \times 10^6$, イソ吉草酸イソアミル中 25.0 °C (Θ)] の実験値である。また、太い実線は a-PS に、破線は a-PMMA と a-PαMS に、鎖線は PIB に対応する HW 理論値である (a-PMMA と a-PαMS に対する HW 理論値はほぼ重なる)。ガウス鎖理論が予想するような普遍プロットとはならず、HW 理論が予想するように高分子の種類に依存している。さらに、▽で示した、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)⁹⁾ ($M_w = 7.71 \times 10^5$, *n*-ヘキサン中 25.0 °C) の挙動の屈曲性高分子との違いも、同理論 (細い実線) で説明できることを明らかにした。

本研究では、これまでの研究に引き続き、 Ω に対する排除体積効果について実験的検討を行う。過去に行われた多くの実験的研究は、そのほとんど全てが、 k^3 -領域の $\eta_0\Omega/k_B T k^3$ の値に関する Benmouna-Akcasu¹⁰⁾ のブロッツ理論予測の検証を目的としてきた。それに対し、本研究では、これまで検討されなかった、田中-Stockmayer¹¹⁾ の 1 次摂動理論予測について考察する。

2. 結果

図 2 に示した、a-PS と a-PMMA, a-PαMS, PIB 試料について、それぞれの良溶媒であるトルエン (15.0 °C), アセトン (25.0 °C), トルエン (25.0 °C), *n*-ヘプタン (25.0 °C) 中における動的光散乱測定を行った。また、a-PS と a-PαMS については、Θ 溶媒であるシクロヘキサン中において、それぞれの Θ 温度 (34.5 °C, 30.5 °C) 近傍で温度を変えて測定を行った。

図 3 に良溶媒中における実験結果の $\eta_0\Omega/k_B T k^3$ 対 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ プロットを示す。●, ▲, ■, ◆は、図 2 同様、Θ 温度における実験値であり、それぞれに対応する○, △, □, ◇が良溶媒中での実験値を表す。何れの高分子試料の場合も、平坦部 (k^3 -領域) のデータ点は排除体積効果により右上に移動している。右方向に移動するのは、主に $\langle S^2 \rangle$ に対する排除体積効果によって $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ が大きくなるためである。図 4 に、a-PS と a-PαMS の Θ 温度近傍における実験結果の

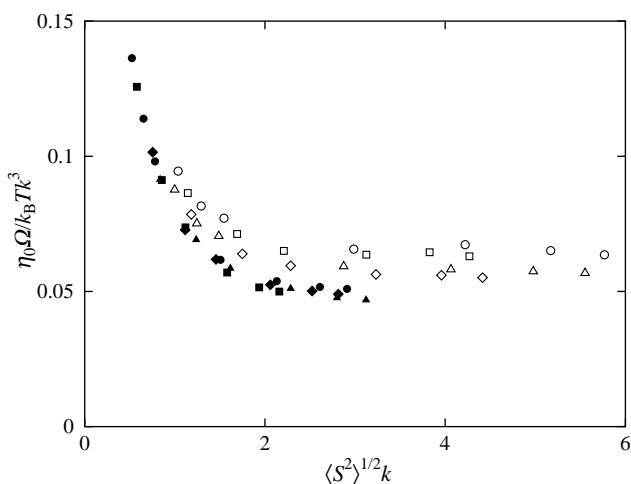


図 3. $\eta_0\Omega/k_B T k^3$ 対 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ プロット

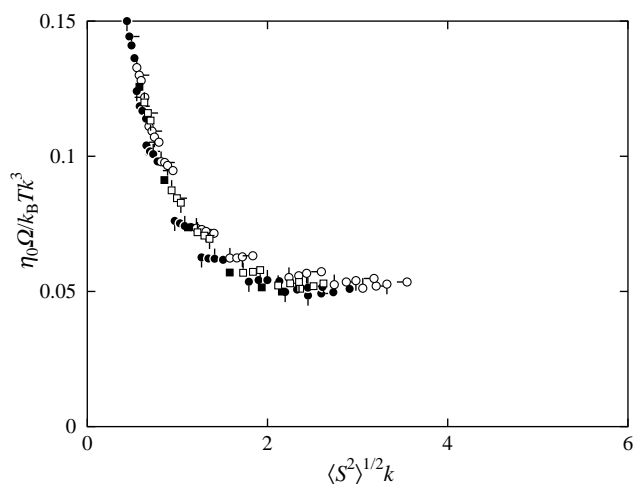


図 4. $\eta_0\Omega/k_B T k^3$ 対 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ プロット

$\eta_0\Omega/k_B T k^3$ 対 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ プロットを示す. a-PS については, Θ 温度以下 (ピップ付き●) の 31.0, 32.0, 33.0 °C と Θ 温度以上 (ピップ付き○) の 36.0, 38.0, 40.0, 45.0 °C の結果である. また, a-PaMS については, Θ 温度以上 (ピップ付き□) の 35.0, 40.0, 45.0 °C の結果である. 何れの場合も, 平坦部 (k^3 -領域) のデータ点は, Θ 温度から離れるにしたがって, Θ 温度におけるデータ点 (●, ■) から右上あるいは左下方向に移動していく.

3. 考察

k の小さい領域 k が小さいとき, Ω は次のように k^2 の展開形で書くことができる.

$$\Omega = Dk^2 [1 + C \langle S^2 \rangle k^2 + \mathcal{O}(k^4)] \quad (1)$$

D と $\langle S^2 \rangle$ への排除体積効果はよく分かっているので, 係数 C への排除体積効果が問題となる. 田中-Stockmayer 理論では, C への排除体積効果が無視できる程小さいことが予測されている. なお, C への排除体積効果がなくても, D あるいは $\langle S^2 \rangle$ を通して Ω への排除体積効果があることを注意しておく. 式 (1) を次のように書き換える.

$$(\Omega/Dk^2 - 1)/\langle S^2 \rangle k^2 = C + \mathcal{O}(k^2) \quad (2)$$

これより, 左辺の量を k^2 に対してプロットすると, $k^2 \rightarrow 0$ の切片から C を評価することができる.

図3に示した四つの高分子試料に対する実験結果を用いて作った, $(\Omega/Dk^2 - 1)/\langle S^2 \rangle k^2$ 対 k^2 プロットを図5に示す. k^2 が小さくなると $(\Omega/Dk^2 - 1)/\langle S^2 \rangle k^2$ の実験誤差が大きくなるので, $k^2 \simeq 0$ のデータ点がばらついているが, 何れの高分子試料の場合も, 良溶媒中の値 (白) は Θ 温度における値 (黒) と実験誤差の範囲内で一致している. 同様に, 図4に示した a-PS と a-PaMS に対する結果から作ったプロットを図6に示す. 図5の場合と同様, それぞれの Θ 温度の近傍で温度を変化させて得られた値 (ピップ付きの印) は Θ 温度における値 (ピップの付いていない黒印) と実験誤差の範囲内で一致している. 以上の結果より, 田中-Stockmayer の1次摂動理論予測が, 排除体積効果の小さい Θ 温度近傍のみならず, その適用限界を超えて, 排除体積効果の大きい良溶媒系に対しても妥当であることが分かる. さらに, 図の切片の値 C のみならず, 実験を行った k^2 の全領域において, $(\Omega/Dk^2 - 1)/\langle S^2 \rangle k^2$ に対して排除体積効果が現れないことは, 非常に興味深い.

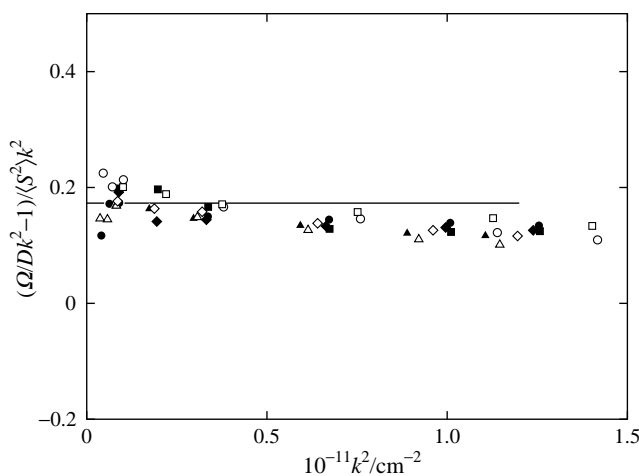


図5. $(\Omega/Dk^2 - 1)/\langle S^2 \rangle k^2$ 対 k^2 プロット

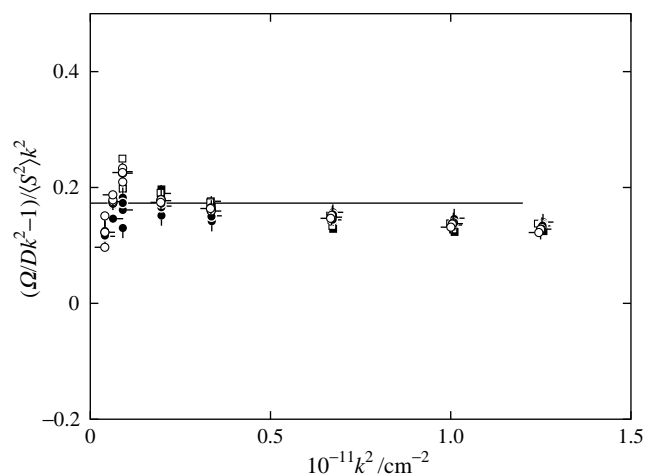


図6. $(\Omega/Dk^2 - 1)/\langle S^2 \rangle k^2$ 対 k^2 プロット

k の大きい領域 k が大きいときは、 k^3 -領域における $\eta_0\Omega/k_B T k^3$ 対 $\langle S^2 \rangle_0^{1/2} k$ プロットの平坦部の高さに対する排除体積効果が問題となる。それに対する田中–Stockmayer の 1 次摂動理論の結果は、準二定数理論²⁾ の枠組で書き直すと、次のようになる。

$$(\eta_0\Omega/k_B T)/(\eta_0\Omega/k_B T)_0 = 1 + 2.11 \tilde{z} (\langle S^2 \rangle_0^{1/2} k)^{-1} + \dots \quad (3)$$

添字 0 を付けた量は、排除体積効果のない非摂動状態 (Θ 状態) における値を意味する。準二定数理論の枠組では、ガウス鎖に基づく二定数理論に現れる排除体積パラメタ z の代りに修正排除体積パラメタ \tilde{z} を用いる。分子量があまり大きくない場合、高分子鎖を構成する繰返し単位の衝突頻度は、鎖の固さの影響により、それを考慮していないガウス鎖で評価したものより小さくなるため、二定数理論では排除体積を過大評価する。 \tilde{z} にはその影響が考慮されている。分子量が大きくなると、 $\tilde{z} = z$ となり、準二定数理論の結果は二定数理論の結果に一致するが、分子量百万程度までは両者の違いが残ることが知られている²⁾。

図 4 に示した a-PS と a-P α MS に対する各温度の結果の最も k の大きいときの値を用いて作った $(\eta_0\Omega/k_B T)/(\eta_0\Omega/k_B T)_0$ 対 $\tilde{z}(\langle S^2 \rangle_0^{1/2} k)^{-1}$ プロットを図 7 に示す。図中、実線が式 (3) で与えられる 1 次摂動理論値を表す。 k が小さい場合には妥当であった 1 次摂動理論が、 k が大きい場合には実験と一致しないことが分かる。 k が大きくなると、 Ω はより小さな部分鎖の運動を反映するようになる。そのような運動は高分子鎖の固さや局所形態の影響を受けるが、それを考慮していないガウス鎖では部分鎖の運動を適切に記述できないことが原因であると考えられる。

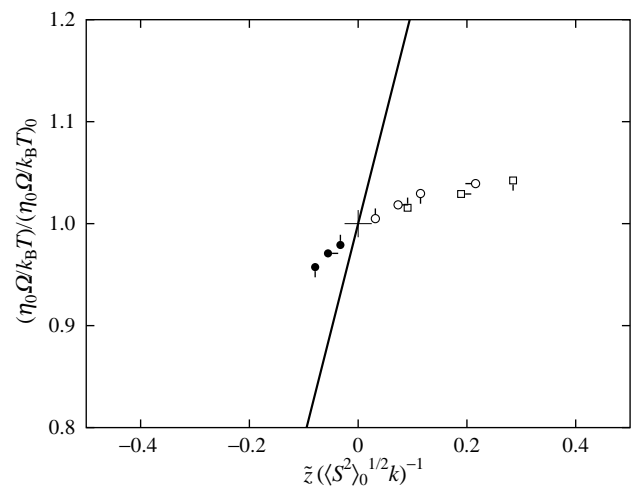


図 7. $(\eta_0\Omega/k_B T)/(\eta_0\Omega/k_B T)_0$ 対 $\tilde{z}(\langle S^2 \rangle_0^{1/2} k)^{-1}$ プロット

文献

- 1) M. Osa, N. Sawatari, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Polym. J.*, **38**, 643 (2006).
- 2) H. Yamakawa, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions*, Springer, Berlin, 1997.
- 3) C. C. Han and A. Z. Akcasu, *Macromolecules*, **14**, 1080 (1981).
- 4) Y. Tsunashima, N. Nemoto, and M. Kurata, *Macromolecules*, **16**, 1184 (1983).
- 5) L. K. Nicholson, J. S. Higgins, and J. B. Hayter, *Macromolecules*, **14**, 836 (1981).
- 6) T. Yoshizaki, M. Osa, and H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2828 (2006).
- 7) N. Sawatari, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **31**, 4218 (1998).
- 8) M. Osa, H. Ueda, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Polym. J.*, **38**, 153 (2006).
- 9) N. Yoshida, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **33**, 3254 (2000).
- 10) M. Benmouna and A. Z. Akcasu, *Macromolecules*, **11**, 1187 (1978); **13**, 409 (1980).
- 11) G. Tanaka and W. H. Stockmayer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **79**, 6401 (1979).