

屈曲性高分子の非摂動広がり温度依存性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

余り極性の大きくない繰返し単位がつながってできている非イオン性高分子を極性の大きくない有機溶媒に溶かしたとき、繰返し単位の間働く平均力ポテンシャルは、近距離にしか及ばない van der Waals 型の引力と小さな斥力核との重ね合わせで表すことができる。高分子と溶媒の組合せによっては、Flory の Θ 温度と呼ばれるある適切な温度において、ちょうど気体における Boyle 温度のように、二つの繰返し単位の間働くポテンシャルが見掛け上なくなる理想状態が実現できる。たとえば、アタクチックポリスチレン (a-PS) のシクロヘキサン溶液は 34.5 °C (Θ) において理想状態となる。ある高分子に対して Θ 温度が存在するような溶媒は、 Θ 温度以下になるとその高分子を溶かすことができなくなり、その高分子を良く溶かすとはいえないので、貧溶媒と呼ばれる。一方、高分子を良く溶かす良溶媒中では、斥力が引力に優り、温度を下げても理想状態が実現されることはない。

稀薄溶液中における 1 本の屈曲性高分子鎖の (平均的) 広がり、理想状態における広がり—非摂動広がり、繰返し単位の間働く斥力—排除体積によって広がりが大きくなる度合を表す膨張因子との積で表される。高分子鎖の広がり目安として平均二乗両端間距離 $\langle R^2 \rangle$ を考える場合、その非摂動値 $\langle R^2 \rangle_0$ と両端間距離膨張因子 α_R を用いて、 $\langle R^2 \rangle$ は次のように書かれる。

$$\langle R^2 \rangle = \langle R^2 \rangle_0 \alpha_R^2 \quad (1)$$

$\langle R^2 \rangle_0$ は、高分子鎖に沿って近接した繰返し単位の間働く相互作用—近接相互作用によって決まる鎖の局所形態や固さに関する情報を与える。一方、 α_R は、高分子鎖に沿って遠く離れた二つの繰返し単位の間働く相互作用—遠隔相互作用によって決まる排除体積の大きさに関する情報を与える。さらに、 $\langle R^2 \rangle_0$ の温度依存性は、高分子鎖の化学構造や立体規則度がその広がりとのどのように関係するかを知るうえで重要であり、古くから興味を持たれてきた²⁾。しかし、 $\langle R^2 \rangle_0$ が実測できる Θ 温度付近では、温度の変化にともない $\langle R^2 \rangle_0$ のみならず α_R も大きく変化するため、1 種類の貧溶媒だけを用いた実験から、 $\langle R^2 \rangle_0$ の温度依存性は評価できない。 Θ 温度の異なる数種類の貧溶媒を用いた実験を行う必要があり、作業量が膨大なこともあって、系統的な実験的研究が行われることはほとんどなかった。

非摂動状態に係る物理量ということで、これまで Θ 温度付近のみに目が行きがちであったが、一見無関係だと思われる良溶媒中の広がり、目を転じると、トルエン中における a-PS の平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ が温度を高くすると小さくなるという報告がある³⁾。貧溶媒中と同じように、温度が高くなるにつれて排除体積が大きくなると考えると、 $\langle S^2 \rangle$ も大きくなることになり、この実験結果は説明できない。気体の場合、Boyle 温度に比べて非常に高い温度では、分子間の排除体積が温度に依存しないことが知られている⁴⁾。溶媒中の平均力ポテンシャルが問題となる高分子溶液の場合も、良溶媒中の状態が Θ 温度に比べて非常に温度が高い状態であると考えられると、排除体積は温度に依存せず、実験結果は非摂動広がり温度依存性を反映することになる。本研究では、この仮定の下に、良溶媒 (トルエン) 中における a-PS とアタクチックポリ

(α -メチルスチレン) (a-P α MS) の $\langle S^2 \rangle$ の温度依存性を測定し、得られた結果から二つの高分子の $\langle R^2 \rangle_0$ の温度依存性を評価する。さらに、らせんみみず (HW) 高分子鎖モデル⁵⁾に基づいた理論予測の妥当性についても検討する。

2. HW 理論予測

HW 鎖モデルは曲げおよび振れのエネルギーを持つ弾性ワイヤーを絶対温度 T の熱浴の中においた統計モデルである。全エネルギーが最小値 0 のとき、HW 鎖は完全らせん形態をとる。この完全らせんは特性らせんと呼ばれ、微分幾何学的曲率 κ_0 および振れ τ_0 でその形状が指定される。a-PS や a-P α MS のような屈曲性高分子を対象とするときは、曲げと振れの弾性定数が等しいとしてよい。その場合、 κ_0 , τ_0 に加え、長さの次元を持つ剛直性パラメータ λ^{-1} で HW 鎖が記述される。このように定義される HW 鎖は、特性らせんが熱擾乱によって揺らいだ形態をとるが、 λ^{-1} が小さいほどその揺らぎが大きい。逆に λ^{-1} が大きくなると揺らぎは小さくなり、特性らせんの形状が部分的に保持されるようになる。

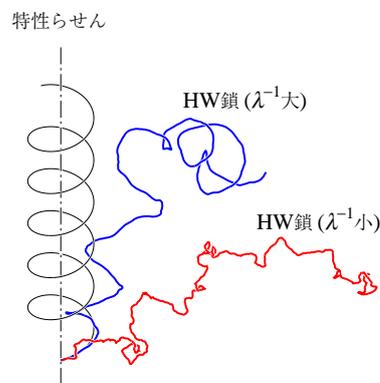


図 1. HW 鎖とその特性らせん

Θ 温度における屈曲性高分子について、極低分子量オリゴマーをも含む広い分子量領域にわたる $\langle S^2 \rangle$ の非摂動値 $\langle S^2 \rangle_0$ などを HW 理論で解析し、高分子鎖の局所形態 (κ_0 , τ_0) および固さ (λ^{-1}) までを評価する解析方法を、我々は特に精微特性解析と呼んでいる。a-PS⁵⁻⁷⁾ と a-P α MS^{8,9)} の精微特性解析の結果を表 1 に示す。1 置換ビニルポリマーである a-PS, 2 置換ビニルポリマーある a-P α MS の局所形態と固さは立体規則性に大きく依存するので、用いた試料の立体規則度表すラセモ二連子の分率 f_r の値が分子量によらず一定であることが確認されている。a-P α MS の f_r は 0.5 よりかなり大きく、アタクチックといってもシンジオタクチック寄りである。a-PS と a-P α MS は繰返し単位の化学構造が似通っているが、 α 炭素に結合するメチルの有無と f_r 値の違いによって、HW モデル定数の値が大きく異なる。第 58 集⁹⁾ 20 頁の図 6 に示したように、特性らせんの半径が大きくかつ λ^{-1} の大きい a-P α MS 鎖には、特性らせんの名残である局所的に大きく湾曲した部分が数多く見られる。

HW 鎖モデルの定義に従い、鎖の長さ κ_0 , τ_0 は温度に依存せず、 λ^{-1} のみが T^{-1} に比例するとすると、HW 鎖モデルの $d \ln \langle R^2 \rangle_0 / dT$ は次のように与えられる^{5,10)}。

$$\frac{d \ln \langle R^2 \rangle_0}{dT} = - \frac{16 - 4(\lambda^{-1} \kappa_0)^2 + [8 + (\lambda^{-1} \kappa_0)^2 + (\lambda^{-1} \tau_0)^2](\lambda^{-1} \tau_0)^2}{[4 + (\lambda^{-1} \tau_0)^2][4 + (\lambda^{-1} \kappa_0)^2 + (\lambda^{-1} \tau_0)^2]} T^{-1} \quad (2)$$

表 1 に与えられた $\lambda^{-1} \kappa_0$, $\lambda^{-1} \tau_0$, ならびに λ^{-1} の値を用いて式 (2) から計算した 300 K における $\langle R^2 \rangle_0$ の温度係数 $d \ln \langle R^2 \rangle_0 / dT$ の HW 理論値を表の最終列に与える。a-PS の場合は負の値となっており、温度が高くなると非摂動広がりが小さくなるというトルエン中の $\langle S^2 \rangle$ と同じ傾向であるのに対し、a-P α MS の場合は小さい正の値となっており、温度が高くなっても非摂動広がりがほと

表 1. a-PS と a-P α MS の HW モデル定数値および $d \ln \langle R^2 \rangle_0 / dT$ の HW 理論値 (300 K)

| polymer (f_r) | solvent | temp, °C | $\lambda^{-1} \kappa_0$ | $\lambda^{-1} \tau_0$ | λ^{-1} , Å | $10^3 d \ln \langle R^2 \rangle_0 / dT$, deg ⁻¹ |
|------------------------|-------------|----------|-------------------------|-----------------------|--------------------|---|
| a-PS (0.59) | cyclohexane | 34.5 | 3.0 | 6.0 | 20.6 | -3.2 ₁ |
| a-P α MS (0.72) | cyclohexane | 30.5 | 3.0 | 0.9 | 46.8 | 0.2 ₈ |

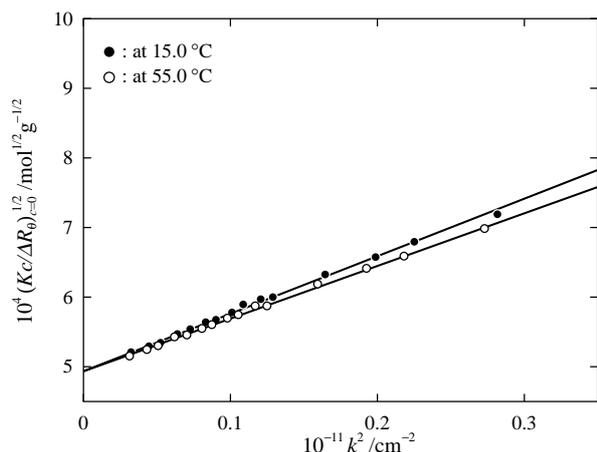


図 2. a-PS / トルエンの Berry 平方根プロット

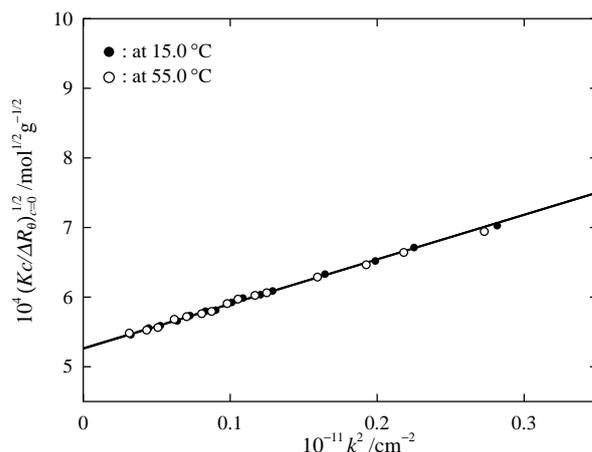


図 3. a-PαMS / トルエンの Berry 平方根プロット

んど変化しないことが予測される。

3. 実験結果と考察

重量平均分子量が $3.9_4 \times 10^6$ の a-PS と $3.6_1 \times 10^6$ の a-PαMS のトルエン中 15.0, 25.0, 35.0, 45.0, 55.0 °C における $\langle S^2 \rangle$ の値を光散乱法で決定した。用いた a-PS と a-PαMS 試料はともに表 1 の HW モデル定数を決定するとき用いたもので、それらの f_r 値は表に示した通りである。

図 2, 3 にそれぞれ a-PS と a-PαMS のトルエン中 15.0, 55.0 °C における Berry 平方根プロットを示す。縦軸の ΔR_θ , c , K はそれぞれ過剰 Rayleigh 比, 溶液の質量濃度, 光学定数を, 横軸の k は散乱ベクトルの大きさを表し, このプロットの傾斜は $\frac{1}{6}\langle S^2 \rangle$ に等しい。図 2 の a-PS では, 15.0 °C における傾斜に比べて 55.0 °C のものが明らかに小さくなっているのに対して, 図 3 の a-PαMS では二つのプロットはほぼ完全に重なっており, HW 理論予測を定性的に支持している。

$\langle R^2 \rangle$ と同じように, $\langle S^2 \rangle$ も, その非摂動値 $\langle S^2 \rangle_0$ と排除体積による膨張を表す回転半径膨張因子 α_S を用いて, 次のように書くことができる。

$$\langle S^2 \rangle = \langle S^2 \rangle_0 \alpha_S^2 \quad (3)$$

したがって, $\langle S^2 \rangle$ の温度係数 $d \ln \langle S^2 \rangle / dT$ は次のように書かれる。

$$\frac{d \ln \langle S^2 \rangle}{dT} = \frac{d \ln \langle S^2 \rangle_0}{dT} + 2 \frac{d \ln \alpha_S}{dT} \quad (4)$$

先に述べたように, 良溶媒中の排除体積が温度に依存しないと仮定すると, 式 (4) の右辺第 2 項は 0 とみなしてよい。

$$\frac{d \ln \alpha_S}{dT} \simeq 0 \quad (\text{良溶媒中}) \quad (5)$$

さらに, 分子量の大きい屈曲性高分子に対して $\langle R^2 \rangle_0 = 6 \langle S^2 \rangle_0$ の関係が成り立つので, その場合 $\langle R^2 \rangle_0$ と $\langle S^2 \rangle$ の温度係数は等しくなる。

$$\frac{d \ln \langle R^2 \rangle_0}{dT} = \frac{d \ln \langle S^2 \rangle_0}{dT} \simeq \frac{d \ln \langle S^2 \rangle}{dT} \quad (\text{良溶媒中}) \quad (6)$$

図4に $\ln \langle S^2 \rangle$ ($\langle S^2 \rangle$ の単位は \AA^2) の温度に対するプロットを示す。図中の実験線の傾斜と式(6)から評価した a-PS と a-P α MS の 15.0~55.0 °C の温度範囲における $d \ln \langle R^2 \rangle_0 / dT$ の値はそれぞれ $-1.7_2 \times 10^{-3}$, $-0.2_2 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ であり, 表1に示した HW 理論値と半定量的に一致する。

a-PS と a-P α MS で $d \ln \langle R^2 \rangle_0 / dT$ の値が異なることは, HW 鎖モデルに基づけば, 次のように説明できる。表1に与えられた $\lambda^{-1} \kappa_0$, $\lambda^{-1} \tau_0$ の値から, a-PS の特性らせんは直線に近いので, 温度が高くなり λ^{-1} が小さくなると高分子鎖は柔軟に曲がり易くなり, それにともない広がり

は単調に小さくなる。一方, a-PS に比べて固く, 局所的に湾曲した形態を保持する a-P α MS の場合, 温度上昇にともなう λ^{-1} の減少は, 鎖を曲がり易くすると同時に湾曲した形態を伸ばすので, 二つの相反する効果が打ち消しあって, その広がりほとんど変化しない。もちろん, さらに温度を上げていけば, a-P α MS の広がりもいずれ減少するようになる。

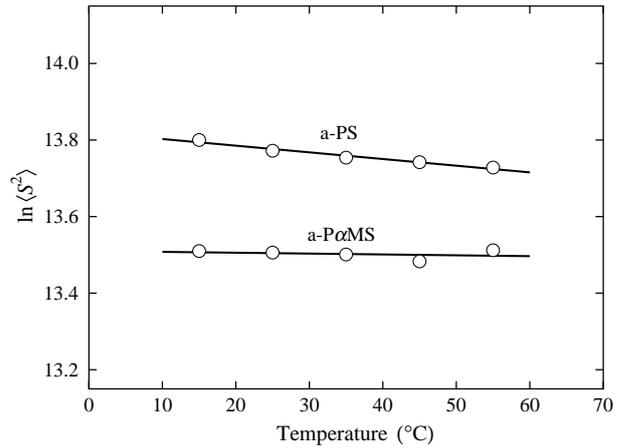


図4. $\ln \langle S^2 \rangle$ 対温度プロット

文献

- 1) M. Osa, H. Kanda, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Polym. J.*, **39**, 423 (2007).
- 2) P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience, New York, 1969.
- 3) F. Abe, Y. Einaga, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **26**, 1891 (1993).
- 4) D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York, 1973, Chap. 12.
- 5) H. Yamakawa, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions*, Springer, Berlin, 1997.
- 6) T. Konishi, T. Yoshizaki, J. Shimada, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **22**, 1921 (1989).
- 7) F. Abe, Y. Einaga, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **26**, 1884 (1993).
- 8) M. Osa, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **33**, 4828 (2000).
- 9) 吉崎武尚, 日本化学繊維研究所講演集, **58**, 17 (2001).
- 10) H. Yamakawa and T. Yoshizaki, *Macromolecules*, **15**, 1444 (1982).