半屈曲性環状高分子の第2ビリアル係数．II．3体相互作用の影響

吉崎 武尚・井田 大地
T. Yoshizaki, D. Ida
京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

第68集[1,2]において，排除体積のない半屈曲性環状高分子鎖の第2ビリアル係数A_2に関する理論結果（第68集図7）と，その結果と実験結果[3,4]との比較（第68集図8）を報告した．二つの環状高分子鎖は，鎖を切断，再結合しない限り，絡み合わない状態（図1上）から絡み合った状態（図1下）へ移行できない．鎖を構成する繰返し単位の間に相互作用が働かない理想状態では，二つの線状鎖の間に相互作用は働かないので$A_2 = 0$となるが，環状鎖の場合は図1のような位相幾何学的な拘束により二つの鎖の間に平均力ポテンシャルの意味で斥力が働き，$A_2 > 0$となる[5]．平均力ポテンシャルは環状鎖の固さに依存するので，ガウス環状鎖から円環極限へと鎖が固くなるにつれA_2がどのように変化するかを問題とした．理論計算は近似を含まず，排除体積（太さ）のない環状鎖に対する正確な値を与えるが，Θ状態（シクロヘキサン中34.5 °C）におけるポリスチレンに対する実験結果[3,4]はそれに比べて小さい．理論と実験の不一致の理由として，高分子を構成する繰返し単位の3体相互作用の影響が考えられるので，その寄与を理論的に評価する．

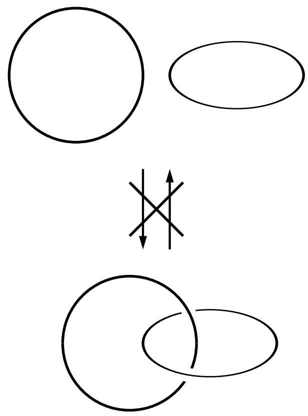

図 1. 位相幾何学的な拘束

2. 3体相互作用

孤立鎖の広がりの膨張因子に対する分子内排除体積効果，二つの高分子鎖間の平均的相互作用を表すA_2に対する分子間排除体積効果を液体論[6]のダイアグラム展開に倣って取り扱う摂動理論[7]では，繰返し単位の間に働く相互作用は通常2体クラスター積分*β_2のみで記述される．しかし，より厳密に3体クラスター積分†β_3までを考慮した理論[8]によれば，ランダムコイル極限においては，従来の摂動理論のβ_2の代りに次のように定義される有効2体クラスター積分βを用いればよいことが示されている．

$$\beta = \beta_2 + C\beta_3 \tag{1}$$

ここで，Cは二つおよび三つの繰返し単位が衝突する確率によって決まる正の定数である．排除体積効果が見掛け上なくなるのは$\beta = 0$のときであり，一般に$\beta_3 > 0$であることから，そのとき$\beta_2 < 0$である．言い換えれば，相反するβ_2とβ_3の効果が互いに打ち消し合って$\beta = 0$となるときに排除体積効果のないΘ状態が実現される．

分子量の非常に大きい高分子をランダムコイルで記述しても問題はないが，分子量が低くなると鎖の固さが無視できなくなり，二つおよび三つの繰返し単位が衝突する確率の相

*一対の繰返し単位の一方の存在によって他方が入り込めない空間の有効体積に相当する．
†三つの繰返し単位の相互作用に関するものの中でβ_2では記述できない部分を表す．

対的な大きさはランダムコイルの値から変化し，β_2 と β_3 の値が一定であっても C の値が変化するため $\beta \neq 0$ となり，Θ 状態ではなくなる．二つ線状鎖の分子間相互作用を模式的に示したのが図2である．β_2 は異なる高分子鎖上にある二つの繰返し単位が衝突することによる寄与であるのに対し，β_3 はどちらか（図では左側）の高分子鎖上の二つの繰返し単位と他の高分子鎖上の繰返し単位の3体衝突の寄与である．高分子鎖が曲り難くなって分子内衝突が起こる確率が低くなると C の値は小さくなるので，$\beta < 0$ となり二つの高分子鎖は互いに弱く引き合うようになるので $A_2 < 0$ となる．

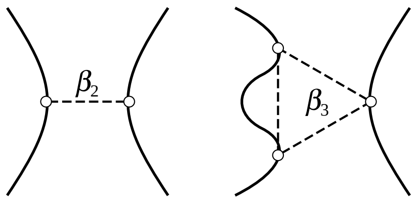

図 2. 線状鎖の A_2 における β_2 と β_3

鎖長 L の線状みみず鎖[9] の上に間隔 a でビーズを並べたモデルを用い，ビーズ間の β_2 ならびに β_3 を考慮して Θ 状態（$\beta = 0$）における第2ビリアル係数 A_2^{Θ} を1次摂動項まで評価した結果は次のように与えられている[10]．

$$A_2^{\Theta} = \frac{N_{\mathrm{A}} L^2}{M^2 a^2} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} (\lambda a)^2 \left(\frac{\beta_3}{a^3} \right) \times [I(\lambda L) - I(\infty)] + \cdots \qquad (2)$$

ここで，N_{A} はアボガドロ定数であり，λ^{-1} はみみず鎖の固さ（曲り難さ）を表し，長さの次元を持つ剛直性パラメータである．また，$I(\lambda L)$ は λ^{-1} を単位とする還元鎖長 λL の関数であり，$I(\infty)$ は $\lambda L \to \infty$ の極限における $I(\lambda L)$ の値を表す．簡単のため, I の具体的な表記は省略するが, 図3に $I(\lambda L) - I(\infty)$ の λL に対する片対数プロットを示す．λL の減少する（鎖が短く，あるいは固くなる）のに伴い，$I(\lambda L) - I(\infty)$ は0から単調に減少し，分子内衝突の確率がほぼ0である $\lambda L \lesssim 1$ の領域で一定値 $-I(\infty) = -1.465$ となる．また，$\lambda L \to \infty$ のとき，$I(\lambda L) - I(\infty) \propto -(\lambda L)^{-1/2}$ で0に近付く．

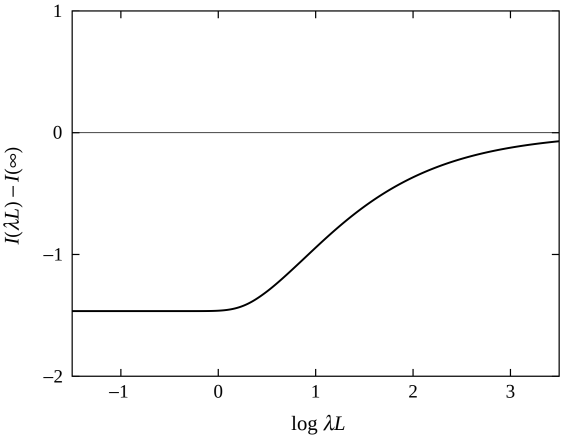

図 3. 線状鎖の $I(\lambda L) - I(\infty)$ 対 $\log \lambda L$ プロット

上に述べた線状鎖の場合と同じ理由から，実在の環状鎖の A_2 が，分子量が小さくなり環状ランダムコイルで記述できなくなると，繰返し単位間にまったく相互作用がなく，位相幾何学的な相互作用のみに起因する A_2 に比べて小さくなることが予想される．

3. モデルと結果

線状鎖の場合と同様，全長 L の環状みみず鎖の上に間隔 a でビーズを並べたものを考え，ビーズ間の2体および3体クラスター積分をそれぞれ β_2，β_3 とする．図4に示したように，環状鎖の A_2 で問題となる β_3 は，二つの環状鎖の一方（図では左側）の上にある二つの点 s_1，s_2（$0 \leq s_1, s_2 < L$）にあるビーズと他方の上の一つの点 s_3（$0 \leq s_3 < L$）にあるビーズの3体衝突に

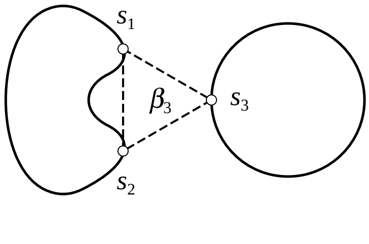

図 4. 環状鎖の A_2 における β_3

よるものである．このようなモデルについて摂動計算を行い，1 次摂動項のみを残すと，A_2 は次のように書ける．

$$A_2 = \frac{N_{\mathrm{A}}L^2}{2M^2a^2}\left[\beta_2 + 2\left(\frac{\beta_3}{a^3}\right)\left(\frac{a}{L}\right)^2 \int_0^L ds_1 \int_{s_1}^L ds_2 \int_0^L ds_3\, P(\mathbf{0}; s_2 - s_1, L) + \cdots\right] \tag{3}$$

ただし，ビーズに関する和を積分で置き換えた．式 (3) の形式的表記は線状鎖の場合 [10) と同じであるが，一つの鎖上にあるの二つの点 s_1，s_2 が衝突する確率 $P(\mathbf{0}; s_2 - s_1, L)$ が線状鎖の場合とは異なる．

線状みみず鎖の閉環確率に対する島田－山川の結果を組み合わせて $P(\mathbf{0}; s_2 - s_1, L)$ の表記を新たに導き，式 (3) の積分を行って得られた A_2^Θ の結果は線状鎖の結果 (2) と同じように整理することができる．ただし，式 (2) の $I(\lambda L)$ は次式で与えられる．なお，簡単のため，次式では λL を L と表記している．

$$\begin{aligned} I(L) &= \exp(-16.33L^{-1} + 6.379 - 0.7778L) && \text{for } L \leq 3.075 \\ &= 1.043 - 2.388L^{-1} + 0.01L^{-1}(19.29\Delta^2 - 4.635\Delta^3 + 0.5329\Delta^4 - 0.02333\Delta^5) \\ & && \text{for } 3.075 < L < 7.075 \\ &= 1.465 - 3.902L^{-1} - 5.183L^{-2} + 25.19L^{-3} && \text{for } 7.075 \leq L \end{aligned} \tag{4}$$

ここで，$\Delta = L - 3.075$ である．$I(\infty)$ の値は線状鎖と同じ 1.465 であるが，$\lambda L \to \infty$ のとき，$I(\lambda L) - I(\infty) \propto -(\lambda L)^{-1/2}$ ではなく $\propto -(\lambda L)^{-1}$ で 0 に近付くことが分かる．

図 5 に式 (4) を用いて計算した $I(\lambda L) - I(\infty)$ の λL に対する片対数プロットを示す．比較のため，図 3 に示した線状鎖の結果を破線で再掲した．線状鎖の場合と同様，$I(\lambda L) - I(\infty)$ は 0 から単調に減少し，$\lambda L \lesssim 1$ の領域で一定値 $-I(\infty) = -1.465$ となるが，減少の度合は線状鎖に比べてかなり小さく，$\lambda L \gtrsim 100$ の領域でほぼ 0 と見做すことができる．両端が閉じた環状鎖は，重心周りにビーズの分布する範囲が線状鎖に比べて狭くなることから 3 体衝突の確率が線状鎖に比べて大きく，さらに λL の減少に伴うその確率の減少が遅いことが $\lambda L \to \infty$ における $I(\lambda L) - I(\infty)$ の漸近挙動の違いを生じ，数値的にも図 5 の差異を生む原因となっている．

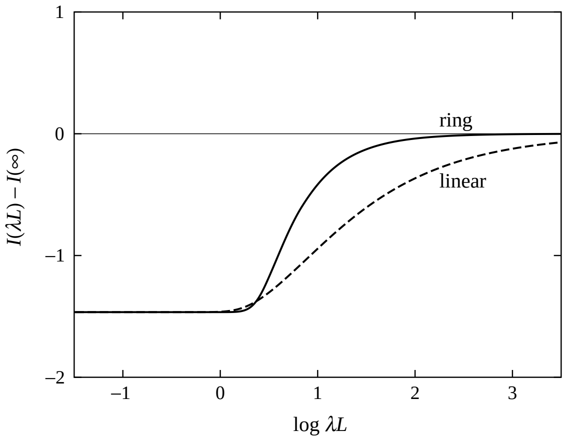

図 5. $I(\lambda L) - I(\infty)$ 対 $\log \lambda L$ プロット

環状ポリスチレンに対する適切なみみず鎖モデルパラメータの値 [10) を用いて評価した A_2 の減少量は実験データ [3,4) の存在する分子量領域では 0 に近く，第 68 集図 8 に示した A_2 の実験値と理論値の差異は，低分子領域で顕著となる 3 体相互作用の影響によるものではないことが明らかになった．なお，実験値と理論値の差は $\sim 10^{-5}$ cm^3 mol/g^2 と小さく，実験の精度限界に近いことを付記しておく．

文献

1) 吉﨑 武尚，井田 大地，中臣 大輔，日本化学繊維研究所講演集, **68**, 85, (2011).

2) D. Ida, D. Nakatomi, and T. Yoshizaki, *Polym. J.*, **42**, 735 (2010).
3) J. Roovers and P. M. Toporowski, *Macromolecules*, **16**, 843 (1983).
4) A. Takano, Y. Kushida, Y. Ohta, K. Matsuoka, and Y. Matsushita, *Polymer*, **50**, 1300 (2009).
5) M. D. Frank-Kamenetskii, A. V. Lukashin, and A. V. Vologodskii, *Nature*, **258**, 398 (1975).
6) See for example, J.-P. Hansen and I. R. McDonald, "Theory of Simple Liquids," 3rd ed., Academic Press, London, 2006.
7) H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions," Haper & Row, New York, 1971, its electronic edition is available on-line at the URL: http://www.molsci.polym.kyoto-u .ac.jp/archieves/redbook.pdf.
8) H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2606 (1966).
9) H. Yamakawa, "Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions," Springer, Berlin, 1977.
10) H. Yamakawa and T. Yoshizaki, *J. Chem. Phys.*, **119**, 1257 (2003).
11) J. Shimada and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **17**, 689 (1984).
12) J. Shimada and H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **85**, 591 (1986).