散乱法を用いた環状高分子の溶液中・バルク中の物性評価

高野 敦志

(名古屋大学 工学研究科)

Solution and Bulk Properties of Ring Polymers Investigated by Scattering Methods

Atsushi Takano

Department of Applied Chemistry, Nagoya University

ABSTRACT

Although numerous works on physical properties of ring polymers were made for three decades, most of ring polymer samples used so far were not pure enough. Recently new HPLC technique with high resolution has provided rigorous characterization of rings. In this article, recent developments in solution and bulk properties of well-characterized ring polymers with high purity are described.

Keywords: *ring polymer, radius of gyration, hydrodynamic radius, second virial coefficient*

1. はじめに

環状高分子は末端のない一次構造を持つために線状高分子と様々な物性が異なると考えられている。例えば末端の欠如のために環状高分子は線状高分子のような絡み合いを生じにくくなることが予想され、分子の拡がり（サイズ）や運動性などは大きな影響を受けると考えられる。これまで数多くの実験的な報告がなされてきたが、既存の環状高分子試料は厳密な分析方法がなかったため、環状分子の含有率を定量的に調べることなく、物性評価に供されてきた。しかし、最近、臨界条件液体クロマトグラフィー（LCCC）という新しいHPLC(High performance liquid chromatography)技術の開発によって環状高分子と線状高分子の分離が可能となり、これまで使用されてきた環状高分子試料には線状高分子がかなり含まれている（10%以上）ことが明らかにされた[1]。この指摘はこれまで提出された物性データに対する信頼性に疑問を投げかけると同時に、環状高分子物性の本質解明に対して線状分子の含まれない高純度環状高分子試料による測定が必要不可欠であることを認識させることになった。こうした背景のもと、筆者らの研究グループでは、アニオン重合を用いた精密合成技術と分解能の高いHPLC技術を駆使することにより純度の高い環状高分子試料の調製に組み込み、特に環状高分子の拡がりをはじめとする溶液、ならびにバルク中における物性評価を行っている。高分子の回転半径の測定に際しては、いくつかの散乱法を併用することが広いqレンジをカバーした測定に有効である。光散乱法のみでも広いqレンジをカバーしているが、比較的小さいqレンジ領域や、特にバルク中での回転半径の測定には中性子散乱が必要不可欠である。本稿では、主に中性子散乱と光散乱の2つの散乱技術を利用

して得られた環状高分子の拡がりの分子量依存性や相互作用係数（第2ビリアル係数）など最新の実験結果と今後の展望などについて解説する。

Fig.1 Synthetic scheme of ring polystyrene.

2. 環状高分子の精密合成

Fig.1 に示すようなスキームに従って末端に 1,1-ジフェニルエチレン (DPE) 型ビニル基を有するテレケリックポリスチレンをプレポリマーとして希薄条件下、ナフタレンカリウムを反応させることにより末端連結反応を行い、さらに液液分別、あるいは SEC 分取により、環状高分子試料の単離を行った。最終的な収率は分子量 5 万、および 60 万のものでそれぞれ約 35%, および 3% を実現した[2]。

合成された試料中に含まれる環状分子の定量的純度測定を行うため LCCC 分析を行った。Fig.2 に SEC と LCCC による測定例の比較を示す。例えば、SEC 測定では分子量 M_w の等しい線状高分子と環状高分子のピークは重なっているが、線状ポリスチレンの LCCC 条件を用いて測定を行うと含有するすべて線状分子は分子量依存性がなくなり同じ溶出時間に溶出するのに対し、環状分子は異なる溶出時間に現れる。LCCC 条件における試料測定の結果、環状高分子と線状高分子が完全にベースライン分離されることが分かる。このような LCCC 測定によるピーク面積比較よりいずれの環状試料とも少なくとも 95% 以上の環状分子純度を有することが確認された[2]。これらの合成、および分析を通して分子量分布が狭く、かつ環状高

Fig.2 Comparison of separation of linear/ring polystyrenes by (a) SEC and (b) LCCC.

Fig.3 Topological interaction between two ring polymers. (a) attractive interaction, (b) repulsive interaction

分子純度の高い $16k \leq M_w \leq 600k$ の 6 種類の環状ポリスチレン- h_8 、ならびに $16k \leq M_w \leq 120k$ の 3 種類の環状ポリスチレン- d_8 を得た。

3. 環状ポリスチレンの第 2 ビリアル係数

線状高分子において絡み合った 2 つの高分子を引き離そうとする場合には引力が働くのに対し、絡み合っていない 2 つの分子を近づける場合には逆に斥力が働く。このような力は「トポロジー力」、あるいは「トポロジー的相互作用」と呼ばれる。線状高分子の場合にはこうした引力と斥力は生成・消滅が可能なため平均としてはゼロである。一方、環状高分子 2 分子間の場合、絡み合いに伴う引力、斥力は Fig.3 のように一旦生成したならば高分子が切断されない限り永久に保たれることになり、実効的に働くはずである。実在の環状高分子は希薄条件で環化反応が行われ、合成されていることから、基本的に Fig.3(a) のようなカテナン型高分子はほとんど存在しないと考えられる。そのため、Fig.3(b) のトポロジー的斥力が優勢に働き、線状高分子に比べて溶解性が高くなることが予想される[3-6]。(すなわち線状高分子の θ 温度 ($A_2=0$ の温度) において、環状高分子の第 2 ビリアル係数 A_2 は正の値を取る。)

著者らはシクロヘキサン中、4 種類の環状ポリスチレン試料の静的光散乱測定から A_2 の温度依存性を調べた (Fig.4)。その結果、線状高分子の θ 温度 ($T_0=34.5^\circ\text{C}$) における環状高分子の A_2 はいずれも正の値を示し、さらに $A_2=0$ となる温度 T_θ は 27.7°C で、線状物の値に比べ、約 6.8 度も低いことが示された。このように環状高分子の θ 温

Fig.4 Temperature dependence of A_2 for ring polystyrenes in cyclohexane.

度の低下は「トポロジカル相互作用」を考慮した理論予測と一致している[7].

4. 環状高分子の溶液中の回転半径の分子量依存性

Zimm らはガウス鎖近似により環状高分子の非摂動状態における平均 2 乗回転半径を $R_g^2 = nb^2/12$ と計算しており, これは同分子量の線状高分子の R_g^2 に対する比が

$$g_s \equiv R_g^2(\text{ring}) / R_g^2(\text{linear}) = 1/2$$

であることを示している[8]. (ここで n は重合度, b は結合長を示す.) これまで g_s については環状ポリスチレン試料で概ね 0.5 に近い値が得られているほか[9], ポリジメチルシロキサン試料でも 0.53 という値が得られており, 理論に近い値が報告されている[10]. しかし, 最近, 筆者らは上述の高純度環状ポリスチレン ($16\text{ k} \leq M_w \leq 570\text{ k}$) の回転半径測定の結果, $g_s = 0.62$ という理論に比べてかなり大きい値を報告しており, トポロジカルな相互作用による膨潤効果を受けている可能性を指摘している[11].

また, Zimm らの理論は環状高分子の回転半径の分子量依存性は線状鎖のそれと等しいことも予想している. Hadziioannou らは Rempp らの合成した環状高分子試料 ($10\text{ k} \leq M_w \leq 198\text{ k}$) を利用してシクロヘキサン中, 34.5°C で回転半径の分子量依存性を求め, それが線状鎖の分子量依存性 (0.5) とほぼ等しいことを報告している[9]. しかし, 前節の第 2 ビリアル係数の異常性からも予想できるように, 線状高分子の $A_2=0$ の温度における環状高分子の A_2 は正であり, 分子量依存性自体も線状高分子の依存性と同じにならない可能性がある. 筆者らは高純度環状ポリスチレン ($16\text{ k} \leq M_w \leq 570\text{ k}$) を用いてシクロヘキサン中, 34.5°C で回転半径の分子量依存性を求めた結果, 分子量依存性の指数が 0.52 程度であることがわかった (Fig.5). 線状高分子と比べると分子量範囲も狭く, データ点数も少ないことから, この値の信憑性は十分とは言えないが, 理論値の 0.5 よりやや大きい値が得られていることは, 環状高分子のト

Fig.5 Molecular weight dependence of radii of gyration of linear- and ring polystyrenes in cyclohexane.

ポロジカルな相互作用が回転半径の分子量依存性に影響を与えている可能性を示唆している[11].

5. 環状高分子のバルク中の回転半径の分子量依存性

一方, バルク (溶融体) 中の回転半径の分子量依存性についても理論, ならびに実験が行われ, 議論がなされている. 溶融中における線状高分子の回転半径が非摂動状態にあり, 分子量依存性の指数が 0.5 になることはよく知られている. その一方で, 溶融体中の環状高分子鎖は周りの環状鎖からトポロジカルな相互作用を受け, この指数が 0.5 より小さくなることが理論的, あるいは計算機シミュレーションにより予想されている. 例えば, Cates らにより, $1/2 \sim 1/3$ [12], Brown らにより 0.42[13], Muller らにより 0.39[14], さらに最近では Suzuki らにより $1/3$ [15] という値などが予想されており, いずれの値とも 0.5 に比べて小さい. 実験的には, Arrighi らが重水素化, ならびに軽水素化ポリジメチルシロキサンを用いた中性子散乱実験により, 指数を 0.42 と報告している[16]. また, 最近, 筆者らも重水素化, ならびに軽水素化ポリスチレンを用いた中性子散乱実験により, 指数 0.34 を求めているが, いずれのデータとも分子量範囲が狭く, 分子量依存性の指数が正確に求まっているかどうかは疑わしい[11] (Fig.6). 今後, より広い分子量範囲の試料を調製してさらなる精度の高い実験が望まれる.

Fig.6 Molecular weight dependence of radii of gyration of ring polystyrenes in bulk.

7. 今後の展望

環状高分子の物性研究ではこれまで多くの実験報告があり, 既に決着がついたものと思われていたが, 前述のとおり, 高分解能 HPLC により単離された高純度環状試料の利用による物性測定により, 新しい展開がなされつつある. 特に, 最近の環状高分子の粘弾性に関する報告では, 高純度環状高分子の粘弾性スペクトルには線状高分子に特徴的に現れるゴム状平坦領域 (プラトー) がほとんど現れず, 絡み合いが生じにくいことが報告されている[17,18]. さらに驚くべきことに, この高純度環状高分子の中に数パーセント程度と同分子

量線状高分子を添加するだけで、プラトーが回復し、絡み合いが生成してくることも報告されている[17,18]. この線状分子のブレンドの効果は添加された線状鎖がマトリックスである環状鎖を「串刺し」にして効果的に絡み合いを生成していると考えられる. このような描像を証明する一つの方法としては、環状高分子に線状分子を添加していった際の環状分子の回転半径が「串刺し効果」により膨らむのかどうかを中性子散乱実験で追跡することが有効であろう.

また、分離技術の進歩とともに、最近の高分子精密合成技術の進歩により、基本的な環状高分子ばかりでなく、Fig.7に示すような絡み目や結び目を有するトポロジカル異性体、すなわちカテナン型環状高分子やノット型環状高分子などの合成も可能になりつつある[19,20]. これらのキャラクター化に対しても中性子散乱は大きな貢献を果たすものと考えられる.

Fig.7 Topological isomers of ring polymers. (a) catenated ring polymer, (b) knotted ring polymer.

以上、散乱法を利用した環状高分子の物性研究について述べさせていただいたが、今後、環状高分子を利用した研究がさらに発展し、高分子科学の本質を解明するような研究成果が生まれてくることを心から期待する.

参考文献

- [1] H. C. Lee, H. Lee, T. Chang, and J. Loovers, *Macromolecules*, **33**, 8119 (2000)
- [2] D. Cho, K. Masuoka, K. Kouguchi, T. Asari, A. Takano, and Y. Matsushita, *Polymer J.* **37**, 506 (2005)
- [3] K. Iwata, *Macromolecules*, **18**, 115 (1985)
- [4] F. Tanaka, *J.Chem.Phys.*, **87**, 4201 (1987)
- [5] K. Iwata, *Macromolecules*, **22**, 3702 (1989)
- [6] T. Deguchi and K. Tsurusaki, *Proceeding of Lectures at Knots96*, 95, (1997)
- [7] A. Takano, Y. Kushida, Y. Ohta, K. Masuoka, and Y. Matsushita, *Polymer*, **50**, 1300 (2009)
- [8] B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, *J.Chem.Phys.* **17**, 1301 (1949)
- [9] G. Hadziioannou, P. M. Cotts, G. ten Brinke, C. C. Han, P. Luts, C. Strazielle, P. Rempp, A. J. Kovacs, *Macromolecules*, **20**, 493 (1987)
- [10] C. J. C. Edwards, R. F. T. Stepto, "Cyclic Polymers", J. A. Semlyen, Ed., Elsevier, London, (1986) Chapter4
- [11] Y. Ohta, A. Takano, K. Masuoka and Y. Matsushita, *manuscript in preparation*

- [12] M. E. Cates, J. M. Deutsch, *J.Physique*, **47**, 2121 (1986)
- [13] S. Brown and G. Szamel, *J. Chem. Phys.*, **108**, 4705 (1998)
- [14] M. Muller, J. P. Witter and M. E. Cates, *Phys.Rev.E*, **53**, 5063 (1996)
- [15] J. Suzuki, A. Takano and Y. Matsushita, *J.Chem.Phys.*, **129**, 034903 (2008)
- [16] V. Arrighi, S. Gagliardi, A. C. Dagger, J. A. Semlyen, J. S. Higgins, M. J. Shenton, *Macromolecules*, **37**, 8057 (2004)
- [17] M. Kapnitos, M. Lang, D. Vlassopoulos, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, D. Cho, T. Chang and M. Rubinstein, *Nat. Mat.* **7**, 997 (2008)
- [18] A. Takano, K. Matsubara, Y. Matsushita, Y. Takahashi and H. Watanabe, *manuscript in preparation*
- [19] Y. Ohta, Y. Kushida, D. Kawaguchi and Y. Matsushita, A. Takano, *Macromolecules* **41**, 3957 (2008)
- [20] Y. Ohta, Y. Kushida, Y. Matsushita and A. Takano, *Polymer* **50**, 1297 (2009)