高分子溶液学の最近の進歩 —排除体積効果—

吉崎 武尚

Takenao Yoshizaki, 京都大学大学院工学研究科

1. はじめに

希薄溶液中における高分子鎖の排除体積 (EV) 効果¹⁾は、高分子研究が始まって以来ずっとその中心的課題の1つである。筆者が研究室に配属になった1975年頃、屈曲性高分子のEV効果はすでに二定数 (TP) 理論²⁾として体系化され、当時の多くの実験結果によってその妥当性が支持されていた。その後、実在高分子鎖の局所形態および固さの分子内EV効果への影響を考慮した準二定数 (QTP) 理論 (山川-Stockmayer-島田理論)^{3)~6)}が提出されたが、おりしも高分子繰り込み群 (RG) 理論⁷⁾の嵐が吹き荒れていたせいもあってか、実験的検証は行われなかった。最近、QTP理論の提唱者自らによって行われた実験的研究によってTP理論の欠陥ならびにQTP理論の妥当性が実証された。また、それと平行して分子間EV効果が関与する第2ビリアル係数 A_2 に関する理論実験両面における大きな進展があった。本稿ではそれらを紹介する。

2. 復習 (TP 理論)

良溶媒中における1本の高分子鎖は、鎖の構成要素間に働く van der Waals 型相互作用によって、この作用のない理想状態 (非摂動状態) に比べ広がっている。これが分子内EV効果であり、平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ 、固有粘度 $[\eta]$ 、および流体力学的半径 R_H などの測定物理量は、非摂動状態におけるそれぞれの値 (非摂動値) $\langle S^2 \rangle_0$ 、 $[\eta]_0$ 、 $R_{H,0}$ に比べいずれも大きくなる。なお、 R_H は動的光散乱法などから決定される並進拡散係数 D を用いて $R_H = k_B T / 6\pi\eta_0 D$ で定義される量である。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η_0 は溶媒粘度である。

各物理量が大きくなる度合はそれぞれ

$$\begin{aligned}\langle S^2 \rangle &= \langle S^2 \rangle_0 \alpha_S^2 \\ [\eta] &= [\eta]_0 \alpha_\eta^3 \\ R_H &= R_{H,0} \alpha_H\end{aligned}\quad (1)$$

で定義される回転半径膨張因子 α_S 、粘度半径膨張因子 α_η 、流力半径膨張因子 α_H を用いて表される。

同様に、2本の高分子鎖の間でも要素間の相互作用により、1つの鎖が占める領域に他の鎖が貫入し難くなる。これが分子間EV効果であり、この効果は測定物理量である A_2 に直接関係する。(剛体分子の A_2 はその実体積に比例する。) A_2 それ自身よりも次のように定義される貫入関数 Ψ を用いて議論されることが多い。

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A (\langle S^2 \rangle^{3/2} / M^2) \Psi \quad (2)$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数、 M は溶質高分子の分子量である。

TP理論によれば、以上の膨張因子ならびに Ψ は高分子-溶媒の組合せによらず排除体積パラメータ z のみの関数で表される。この理論は相互作用するビーズをガウスバネで繋いだガウス鎖モデルに基づいており、そのモデル定数を用いて z は次のように定義される。

$$z = (3/2\pi \langle R^2 \rangle_0)^{3/2} n^2 \beta \quad (3)$$

ここで、 $\langle R^2 \rangle_0$ はEV効果のない非摂動ガウス鎖の平均二乗両端間距離、 n はガウスバネの数、 β はビーズ間二体クラスター積分 (有効排除体積) である。ビーズを半径 r の剛体球とした場合、 $\beta = (32/3)\pi r^3$ であり、1つの剛体球が存在するために他の球の中心が入り込めない (排除される) 領域の体積になる。また、ガウスバネの平均長 (根平均二乗) を a とすると $\langle R^2 \rangle_0 = na^2$ であり、 z は n, a, β の3つのパラメータで書かれることになる。しかし、3つのパラメータは分離評価できず、 na^2 と $n^2\beta$ の2つの量が基本パラメータとして用いられるので「二定数」理論と呼ばれる。 $\beta=0$ のとき $z=0$ であり、このときすべての膨張因子は1に等しく、同時に $A_2=0$ ($\Psi=0$) となる。ある高分子に対して適当な貧溶媒が存在し、

吉崎武尚 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 (606-01 京都市左京区吉田本町) 教授、工博1976年京都大学工学部高分子化学科卒、1981年同大学院工学研究科高分子化学専攻博士後期課程修了、1981-90年同工学部研究生、1990年同工学部高分子化学科助手、助教授を経て、1995年教授。専門は高分子溶液学、〈趣味〉読書、電腦いじり

Recent Progress in Polymer Solution Science—
Excluded-Volume Effect—

ある温度で $A_2=0$ となるとき、鎖は非摂動鎖として振舞う。そのような温度を Θ 温度、その温度下での非摂動鎖を Θ 鎖と呼び、 Θ 鎖に付随する物理量に、 $\langle S^2 \rangle_\Theta$ のように添字 Θ を付け区別する。例えば、アタクチックポリスチレン (a-PS) に対してよく用いられる貧溶媒とその Θ 温度はシクロヘキサン 34.5°C である。実験的に膨張因子を決定するには、それらの値 $\langle S^2 \rangle_\Theta$ を非摂動値 $\langle S^2 \rangle_0$ として用いる。

以上の結果は $n^{-1/2} \ll 1$ の下で導かれているが、実際にはどの程度の M の実在高分子に適用できるのだろうか。実在高分子を適当な長さの部分鎖に分け、それをガウスバネに対応させるのだが、各部分鎖に含まれる (実在) 結合数は、(EV 効果がない場合) 部分鎖の両端間距離がガウス分布に従う程度に十分大きくなくてはならない。そのような結合数の値として、部分鎖の $\langle R^2 \rangle_0$ が結合数に比例するような最小の値を選ぶことにすると、回転異性体モデル⁸⁾ の計算結果から数百程度と見積もられる³⁾。また、 n を小さ目に見積もって百程度とすると、実在高分子鎖は少なくとも数万の結合をもつ必要がある。例として PS を考えると、その M は何と百万程度である。この怪しげな試算の是非を確かめるには、実在高分子鎖の局所形態および固さを反映しうるモデルに基づいた理論が必要である。

3. 分子内 EV 効果 (QTP 理論)

3-1. 理論

QTP 理論は Kratky-Porod (KP) みみず高分子鎖モデル^{3), 9)} ならびにらせんみみず (HW) 高分子鎖モデル^{3), 10)~13)} を用いた EV 理論である。(非摂動) KP 鎖は曲げの弾性エネルギーをもち、全エネルギーが最小値 0 の時に棒となる弾性ワイヤーモデルである。図 1(a) に示したように、鎖 (実線) は熱的擾乱によって揺らぎ、棒 (破線) からずれた形態をとる。曲げの弾性定数を α とすると、 $\lambda^{-1} = 2\alpha/k_B T$ で定義される剛直性パラメータによって揺らぎの度合いが決まる。 λ^{-1} が大きいほど揺らぎは小さく、鎖は固い。KP 鎖の場合、この λ^{-1} は Kuhn セグメント長 A_K に等しい。一方、(非摂動) HW 鎖は曲げに加えてねじれの弾性エネルギーをもち、全エネルギーが最小値 0 のときに完全らせんとなるモデルである。この場合も、図 1(b) に示したように鎖 (実線) は完全らせん (破線) が崩れた形態をとる。屈曲性高分子を対象とする場合、曲げとねじれの弾性定数が等しいとしてよいので³⁾、HW 鎖は λ^{-1} と完全らせんを規定する微分幾何学的曲率 κ_0 、ねじれ τ_0 の 3 つのモデルパラメータで記述される。KP 鎖は、 $\kappa_0=0$ の特別な場合として HW 鎖に含まれる。 $\kappa_0 \neq 0$ の HW 鎖の場合、 $\lambda^{-1} > A_K$ であり、 A_K が鎖の固さの目安とはならないことがわかる。KP 鎖は

図 1 KP 鎖 (a) と HW 鎖 (b)

DNA を初めとする半屈曲性高分子を記述しうることが¹⁴⁾、また HW 鎖は PS やポリメタクリル酸メチル (PMMA) などの屈曲性高分子をも記述しうることが明らかになっている³⁾。

QTP 理論では、HW (および KP) 鎖上に二体クラスター積分が β のビーズを間隔 a で並べることで EV 効果を導入している。理論結果によれば、膨張因子は高分子-溶媒の種類によらず次のように定義される修正排除体積パラメータ $\bar{z}$ のみの関数となる。

$$\bar{z} = (3/4)K(\lambda L)\bar{z} \quad (4)$$

ここで、 L は全鎖長であり、 K は (λ^{-1}) を単位として測った還元鎖長 λL のみの関数である。また、 $\bar{z}$ は HW 鎖のモデルパラメータを用いて次のように再定義されたものである。

$$\bar{z} = (3/2\pi)^{3/2}(\lambda B)(\lambda L)^{1/2} \quad (5)$$

式中、 B は次式で定義される排除体積強度である。

$$B = \beta/a^2 c^{3/2} \quad (6)$$

ここで、

$$c_\infty = \lim_{\lambda L \rightarrow \infty} (6\lambda \langle S^2 \rangle_0 / L) = \frac{4 + (\lambda^{-1}\tau_0)^2}{4 + (\lambda^{-1}\kappa_0)^2 + (\lambda^{-1}\tau_0)^2} \quad (7)$$

$\lambda L \rightarrow \infty$ (ガウス鎖極限) では $K \rightarrow 4/3$ 、すなわち $\bar{z} \rightarrow z$ となり、TP 理論に一致する。一方、 $\lambda L \rightarrow 0$ (棒極限) では $K \rightarrow 0$ 、すなわち $\bar{z} \rightarrow 0$ となり分子内 EV 効果はなくなる。このように、 K は分子内 EV 効果に対する鎖の固さの影響を表す関数である。各膨張因子の関数形としては、TP 理論の枠内で導かれた結果において $\bar{z}$ を z で置き換えたものを用いよう。

3-2. 実験

QTP 理論の検証実験はオリゴマーから高分子量領域までの広い分子量領域で行われており、これまで見過ごされてきた次の重要な指摘がなされている³⁾。第 2 節で述べたように、従来、膨張因子は $\langle S^2 \rangle_0$ などの Θ 状態における値を非摂動値として決定された。(恥ずかしいことに、筆者などはそんなもんだと頭から信じていた。) しかしながら、非摂動値は一般に溶媒・温度に依存するので、先験的に

$$\langle S^2 \rangle_0 = \langle S^2 \rangle_\Theta \quad (8)$$

図2 $\log \alpha_s^2$ 対 $\log z$ プロット

○: a-PS/トルエン (15.0°C), △: a-PMMA/アセトン (25.0°C), ▲: a-PMMA/クロロホルム (25.0°C), ▽: i-PMMA/クロロホルム (25.0°C), 実線: QTP 理論値, 点線: TP 理論値

図3 $\log \alpha_s^2$ 対 $\log \bar{z}$ プロット

記号, 線の意味は図2と同様

と等置できず, 実験的な確認が必要である。高分子-溶媒の組合せによらず分子内 EV 効果はオリゴマー領域で消えるはずであるから, 良溶媒中であってもオリゴマー領域では $\langle S^2 \rangle = \langle S^2 \rangle_0$ となる。したがって, 適当な良溶媒と温度を選ぶことによって, $\langle S^2 \rangle$ を, 基準とする $\langle S^2 \rangle_0$ にオリゴマー領域で一致させることができれば, 全分子量領域において $\langle S^2 \rangle_0$ を $\langle S^2 \rangle$ として用いることができる。

図2は, このようにして評価された, a-PS, a-PMMA, イソタクチック (i-) PMMA の, 種々の溶媒中における, α_s^2 対 z の両対数プロット^{15)~17)}である。それぞれの高分子に対し用いられた Θ 溶媒ならびに Θ 温度はシクロヘキサン 34.5°C, アセトニトリル 44.0°C, 同 28.0°C である。各実験点の z の評価には, それぞれの高分子に対して実験的に決定されている HW モデルパラメータ値³⁾が用いられている。また, 理論値の計算には, Domb-Barrett¹⁸⁾ の α_s に対する関数形が用いられている。 z の大きい ($M \geq 10^6$ に相当する) 領域を除いて, α_s は z の

図4 $\log \alpha_\eta^3$ 対 $\log z$ プロット

記号, 線の意味は図2と同様

図5 $\log \alpha_\eta^3$ 対 $\log \bar{z}$ プロット

記号, 線の意味は図2と同様

みの関数とならず, また高分子鎖の固さを反映して, 実験値, HW 理論値ともに TP 理論値よりも小さい。第2節の試算も, 見掛けほど怪しくなかったことになる。

図3は, 同じデータを用いてつくられた α_s^2 対 $\bar{z}$ の両対数プロットである。QTP 理論の妥当性は一目瞭然である。

図4, 5 は, 上の α_s^2 の場合と同じ系について得られた α_η^3 の z および $\bar{z}$ に対する両対数プロット^{16), 17), 19)}である。a-および i-PMMA の α_η の評価の際に, Flory-Fox 因子の溶媒依存性が考慮されている^{3), 16), 17)}ことを注意しておく。理論値の計算には, Barrett²⁰⁾ の α_η に対する関数形が用いられている。 α_s の場合と同様, z の大きい領域を除いて, α_η は z のみの関数とはならず, $\bar{z}$ のみの関数となる。 α_η については, ここに紹介した結果のほかに, トルエン以外の良溶媒中における a-PS²¹⁾, ならびにポリイソブチレン (PIB)¹⁹⁾, ポリジメチルシロキサン (PDMS)²²⁾ に関しても研究が行われているが, $[\eta]_0$ に素抜け効果が認められた PDMS²³⁾ の場合も含め, いずれの実験結果も QTP 理論の妥当性を支持している。

α_H についても, a-PS, a-および i-PMMA, PIB, PDMS

について研究が行われ、QTP 理論の妥当性が確認されている^{22), 24)~26)}。さらに、従来の理論予測に反し、 $\alpha_H \simeq \alpha_\eta$ であることが実験的に示され、また α_H に対する従来の理論のもつ欠陥が指摘されている³⁾。

4. 分子間 EV 効果 (HW 理論)

4-1. 理論

A_2 に対する HW 理論は末端効果が顕著となるオリゴマー領域にも適用できるようになっており、 A_2 は一般に次のように書かれる^{3), 27)}。

$$A_2 = A_2^{(HW)} + A_2^{(E)} \quad (9)$$

ここで、 $A_2^{(E)}$ は末端効果を表す項であり、両末端のビーズの相互作用が他のビーズとは異なることから生じる。一方、 $A_2^{(HW)}$ はその効果のない、すなわちすべてのビーズ間相互作用が等しい場合の HW 鎖の A_2 であり、従来の TP 理論で考えられてきたものに相当するが、鎖の局所形態および固さの影響を含んでいる。TP 理論の場合にならって、

$$A_2^{(HW)} = 4\pi^{3/2} N_A \langle S^2 \rangle^{3/2} / M^2 \Psi^{(HW)} \quad (10)$$

で定義される HW 鎖の貫入関数 $\Psi^{(HW)}$ は次のように書かれる^{3), 4), 27)}。

$$\Psi^{(HW)} = \Psi^{(HW)}(\bar{z}, \bar{\bar{z}}) \quad (11)$$

ここで、 $\bar{z}$ は式 (4) で定義された分子内修正排除体積パラメータであり、 $\bar{\bar{z}}$ は次式で定義される分子間修正排除体積パラメータである。

$$\bar{\bar{z}} = [Q(\lambda L) / 2.865] \bar{z} \quad (12)$$

式 (4) で現れた K と同様、 Q も λL のみの関数であり、鎖の固さの影響を表す。 $\lambda L \rightarrow \infty$ (ガウス鎖極限) では $Q \rightarrow 2.865$ 、すなわち $\bar{\bar{z}} \rightarrow \bar{z}$ となり、膨張因子の場合と同様 TP 理論に一致する。一方、棒極限 ($\lambda L \rightarrow 0$) では分子間 EV 効果はなくならないので、この極限における事情は膨張因子の場合と異なる。

$A_2^{(E)}$ は次のように書かれる²⁷⁾。

$$A_2^{(E)} = a_1 M^{-1} + a_2 M^{-2} \quad (13)$$

ここで、 a_1, a_2 は M に依存しない係数であり、 M の大きい領域では $A_2^{(E)} = 0$ となる。また、 $\beta = 0$ となる Θ 点では $A_2^{(HW)} = 0$ であるから、

$$A_{2, \Theta} = A_2^{(E)} \quad (14)$$

したがって、正確には、 $A_2^{(E)} = 0$ と見なせるような十分 M の大きい領域で $A_2 = 0$ となる温度が Θ 温度である。

また、 $A_{2, \Theta}$ の M 依存性の解析から係数 a_1, a_2 が実験的に評価できる^{28), 29)}。

以上の結果から、 $\Psi^{(HW)}$ はある 1 つの排除体積パラメータの関数として表せないことがわかる。言い換えれば、末端効果 $A_2^{(E)}$ を無視しても、 A_2 に関しては TP, QTP いずれの理論も成立しない。 $M \rightarrow \infty$ の極限においてのみ TP 理論が成立する。

図 6 $\Psi^{(HW)}$ 対 α_s^3 プロット

a-PS に対する HW 理論値

図 7 $\Psi^{(HW)}$ 対 α_s^3 プロット

a-PMMA に対する HW 理論値

図 6, 7 に、それぞれ、a-PS と a-PMMA に対する $\Psi^{(HW)}$ の HW 理論値の α_s^3 に対するプロット^{3), 27), 30), 31)}を示す。図中、実線は溶媒条件 (B) 一定で L (すなわち M) を変えた時の理論値を、また破線は L 一定で B を変えた時の理論値を表す。TP 理論では、溶媒条件と M の変化はいずれも z (あるいは α_s) の変化として Ψ に反映するので、点線で示した 1 本の曲線になり、HW 理論の $L \rightarrow \infty$ あるいは $B \rightarrow 0$ の極限則になっていることがわかる。いずれの HW 理論値も TP 理論値より大きく、 α_s のみの関数とはならない。2 つの高分子で理論値の振舞いが異なるのは、鎖の局所形態 (および固さ) が違うからである。

4-2. 実験

図 8, 9 に、それぞれ a-PS と a-PMMA に対する $\Psi^{(HW)}$ の実験値のプロット^{28), 30), 31)}を示す。図中、実線は溶媒条件が同じデータ点を、破線は M が同じデータ点を滑らかに繋いだものであり、また点線は TP 理論値を表す。HW 理論が予測するように、ほとんどの実験値は TP 理論値よりも大きい。また、2 つの高分子の実験値の挙動は図 6, 7 の理論予測と半定量的に一致する。

図8 $\Psi^{(HW)}$ 対 α_S^3 プロット

a-PS に対する実験結果. 各記号は溶媒条件の違いを, ピップの向きは M の違いを表す

図9 $\Psi^{(HW)}$ 対 α_S^3 プロット

a-PMMA に対する実験結果. 各記号は溶媒条件の違いを, ピップの向きは M の違いを表す

5. おわりに

以上紹介した EV 効果に対する新しい枠組みは, HW 鎖に基づいてすでに構築されている非摂動鎖に対する枠組みとともに, 「高分子溶液学の新しい枠組み」を与えてくれる³⁾. 高分子 RG 理論に煽られて大勢が固定点 (高分子量) の方に引き込まれていったちょうどその時, 正反対のオリゴマーの方から新しい風が吹き始めたことになる. 幸運にも, 筆者は以上の研究の進展を間近に眺める機会を得た. 門前の小僧よろしく見聞きしたことを勉強も兼ねて並べてはみたが, 所詮小僧は小僧, 正確に伝わらなかった点が多々あると思われる. 原経典³⁾を紐解かれることを是非お勧めしたい.

文 献

- 1) P.J. Flory: Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1953)
- 2) H. Yamakawa: Modern Theory of Polymer Solutions, Harper & Row, New York (1971)
- 3) H. Yamakawa: Helical Wormlike Chains, Springer, Berlin (1997)
- 4) H. Yamakawa and W. H. Stockmayer: *J. Chem. Phys.*, **57**, 2843 (1972)
- 5) H. Yamakawa and J. Shimada: *J. Chem. Phys.*, **83**, 2607 (1985)
- 6) J. Shimada and H. Yamakawa: *J. Chem. Phys.*, **85**, 591 (1986)
- 7) K. F. Freed: Renormalization Group Theory of Macromolecules, John Wiley & Sons, New York (1987)
- 8) P. J. Flory: Statistical Mechanics of Chain Molecules, Interscience, New York (1969)
- 9) O. Kratky and G. Porod: *Rec. Trav. Chim.*, **68**, 1106 (1949)
- 10) H. Yamakawa: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **35**, 23 (1984)
- 11) H. Yamakawa: In Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems, M. Nagasawa, ed., Elsevier, Amsterdam (1988), p. 21
- 12) H. Yamakawa and M. Fujii: *J. Chem. Phys.*, **64**, 5222 (1976)
- 13) H. Yamakawa: *Macromolecules*, **10**, 692 (1977)
- 14) T. Norisuye: *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 543 (1993)
- 15) F. Abe, Y. Einaga, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa: *Macromolecules*, **26**, 1884 (1993)
- 16) F. Abe, K. Horita, Y. Einaga, and H. Yamakawa: *Macromolecules*, **27**, 725 (1994)
- 17) M. Kamijo, F. Abe, Y. Einaga, and H. Yamakawa: *Macromolecules*, **28**, 1095 (1995)
- 18) C. Domb and A. J. Barrett: *Polymer*, **17**, 179 (1976)
- 19) F. Abe, Y. Einaga, and H. Yamakawa: *Macromolecules*, **26**, 1891 (1993)
- 20) A. J. Barrett: *Macromolecules*, **17**, 1566 (1984)
- 21) K. Horita, F. Abe, Y. Einaga, and H. Yamakawa: *Macromolecules*, **26**, 5067 (1993)
- 22) K. Horita, N. Sawatari, T. Yoshizaki, Y. Einaga, and H. Yamakawa: *Macromolecules*, **28**, 4455 (1995)
- 23) T. Yamada, H. Koyama, T. Yoshizaki, Y. Einaga, and H. Yamakawa: *Macromolecules*, **26**, 2566 (1993)
- 24) T. Arai, F. Abe, T. Yoshizaki, Y. Einaga, and H. Yamakawa: *Macromolecules*, **28**, 3609 (1995)
- 25) M. Osa, F. Abe, T. Yoshizaki, Y. Einaga, and H. Yamakawa: *Macromolecules*, **29**, 2302 (1996)
- 26) T. Arai, N. Sawatari, T. Yoshizaki, Y. Einaga, and H. Yamakawa: *Macromolecules*, **29**, 2309 (1996)
- 27) H. Yamakawa: *Macromolecules*, **25**, 1912 (1992)
- 28) Y. Einaga, F. Abe, and H. Yamakawa: *Macromolecules*, **26**, 6243 (1993)
- 29) H. Yamakawa, F. Abe, and Y. Einaga: *Macromolecules*, **27**, 5704 (1994)
- 30) H. Yamakawa, F. Abe, and Y. Einaga: *Macromolecules*, **26**, 1898 (1993)
- 31) F. Abe, Y. Einaga, and H. Yamakawa: *Macromolecules*, **27**, 3262 (1994)