環状ポリマーの分子特性

直鎖ポリマーの末端どうしを結合すれば環状となる。この単純な束縛は分子のサイズを小さくし、取りうるコンホメーションを制限する。また、複数の分子が互いにつながることができないことから、分子間に幾何学的な相互作用を生み出す。これらが分子特性にどう反映されるかについて概観する。

中 村 洋

1. はじめに

環状ポリマーの溶液物性に関する報告としては、Semlyen ら^{1)~4)}の環状ポリジメチルシロキサンに対する先駆的な研究があり、つづいてアニオン重合法によって合成された環状ポリスチレンに対する研究が行われた^{5)~16)}。それ以外には環状 DNA^{17), 18)} や環状多糖¹⁹⁾ に関する断片的なデータが見られるだけで、いまだ溶液中の環状高分子の性質についての理解は不十分であるといえる。環状ポリスチレンは比較的分子量が高いものが得られ、シータ溶媒が存在することから他の高分子-溶媒系に比べ実験結果をやや詳しく議論することができる。そこで、ここではおもに環状ポリスチレンの溶液物性の実験データをあげ、現時点における解釈²⁰⁾について述べる。

2. 溶液中における広がり

分子内排除体積効果が働いていないとき（非摂動状態）、 n 個のセグメントからなる屈曲性の直鎖高分子に対する平均 2 乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ は $nb^2/6$ で与えられる。ここで b は結合長を表す。一方、非摂動状態における屈曲性環状鎖の $\langle S^2 \rangle$ は $nb^2/12$ で与えられる。これより、環状鎖の $\langle S^2 \rangle$ の同セグメント数（または同分子量）の直鎖の値に対する比

$$g_s \equiv \langle S^2 \rangle_r / \langle S^2 \rangle_l \quad (1)$$

は 0.5 となる。式中の下付きの r と l はそれぞれ環状鎖と

直鎖に対する量であることを示す。図 1(a) の白丸はシクロヘキサン (35°C) 中における環状ポリスチレン⁸⁾ [重水素化シクロヘキサン (33°C) 中のデータ¹¹⁾を含む] の $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ の重量平均分子量 M_w に対するプロットを示す。これらは太い実線で示す傾き 0.5 の直線で表され、非摂動状態における値 $\langle S^2 \rangle_0^{1/2}$ とみなされる。図 1(a) 中の太い破線は直鎖ポリスチレンシクロヘキサン溶液 (34.5°C) に対する値^{21), 22)} (傾き 0.5) を示す。両直線より求めた g_s は 0.5 に非常に近

図 1 回転半径 (a), 固有粘度 (b), 流体力学半径 (c) の分子量依存性

白丸, 黒丸はそれぞれ環状ポリスチレンのシクロヘキサンとトルエン溶液に対する値を示す。太い破線と細い破線はそれぞれ直鎖ポリスチレンのシクロヘキサンおよびトルエン溶液に対する値を示す。

NAKAMURA, Yo 京都大学大学院工学研究科 (615-8510 京都市西京区京都大学桂)・助教授, 博士(理学), 1992年 大阪大学大学院理学研究科博士課程修了 専門は高分子溶液学。

Molecular Characteristics of Cyclic Polymers

く、上の理論値と矛盾しないことが示された。

図 1(a) 中の黒丸は良溶媒であるトルエン中⁸⁾ [重水素化トルエン中のデータ^{6), 16)}を含む] の $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ を示す。良溶媒中の $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ がシクロヘキサン中に比べて大きいのは分子内排除体積効果によって鎖が広がったためである。図中の細い破線は同溶媒中の直鎖ポリスチレンに対する値²³⁾を示す。これを用いてトルエン中の環状ポリスチレンの g_S を求めると、低分子量の 5 点⁶⁾ については約 0.53, 高分子量の 2 点^{8), 16)} については 0.5 以下となる。分子量無限大の極限における屈曲性環状鎖 (自己排除鎖) に対する g_S の値としてモンテカルロ計算による 0.568 の値²⁴⁾ が知られるが、低分子量側のデータ⁶⁾ に対する値がこれに近くなっている。分子量が 2.0×10^4 以下のポリジメチルシロキサン (重水素化ベンゼン中) に対する中性子散乱結果²⁾ から $g_S \approx 0.53$ が報告されている。図 1(a) 中の高分子量の 2 点に対する g_S は小さすぎるように思われるが、現時点では何とも言えない。

分子量が同じであるならば、直鎖と環状鎖では環状鎖のほうが排除体積効果をより強く受けると考えられている。直鎖高分子の片末端付近にあるセグメントが他端付近にあるセグメントと接触する確率が低いのにに対し、末端どうしをつないで環にすると両者が近くなって接触機会が増えるからである。 $\langle S^2 \rangle$ に対する排除体積効果の強さは次式で定義する 2 乗回転半径膨張因子で代表される。

図 2 環状ポリスチレンの 2 乗回転半径膨張因子 (a), 固有粘度膨張因子 (b), 流体力学半径膨張因子 (c) の同分子量の直鎖ポリスチレンの値に対するプロット。実線は 1 次摂動計算に基づく理論値を、破線は環状鎖と直鎖に対する膨張因子が等しい場合を示す。

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

図 1(a) 中のシクロヘキサン溶液に対する太い実線を用いて $\langle S^2 \rangle_0$ を求めることにより、トルエン中の環状ポリスチレンのデータ (黒丸) に対する 2 乗回転半径膨張因子 α_S^2 (ring) を計算することができる。図 2(a) は α_S^2 (ring) の同分子量の直鎖ポリスチレンに対する値 α_S^2 (linear) との関係を示す。ただし、 α_S^2 (linear) は図 1(a) 中の 2 本の破線より見積もった。最近、中田ら²⁵⁾ はモンテカルロシミュレーション計算より α_S^2 (ring) < 2 におけるアミロース分子に対する α_S^2 (ring) と α_S^2 (linear) の関係が 1 次摂動計算^{20), 26)} に基づく次式で表されることを示した。

$$\alpha_S^2(\text{ring}) = 1 + 1.231[\alpha_S^2(\text{linear}) - 1] \quad (3)$$

図 2(a) 中の実線は上式による計算値を示す。破線は α_S^2 (ring) = α_S^2 (linear) の場合を示し、実線は α_S^2 (ring) > α_S^2 (linear) を予想する。図 2(a) において α_S^2 が比較的小さい低分子量試料に対するデータ⁶⁾ は実線に近いが、高分子量試料に対する 2 点^{8), 16)} は計算値よりもかなり小さくなっている。この不一致の原因を調べるためにもさらなる実験データが望まれる。

3. 固有粘度と流体力学半径

固有粘度 $[\eta]$ は測定が容易であることから、 $\langle S^2 \rangle$ に比べて多くのデータが見られる。図 1(b) 中の白丸と黒丸はそれぞれ環状ポリスチレンのシクロヘキサン (34.5 または 35°C)^{5), 8), 10), 12), 13)} およびトルエン溶液^{5), 8), 13)} のデータを示す。前者のデータは太い実線で示す傾き 0.5 の直線で、後者は細い実線で示す傾き 0.7 の直線ではば表される。図中の太い破線と細い破線はそれぞれ直鎖ポリスチレンのシクロヘキサン (34.5°C)^{22), 27), 28)} およびトルエン溶液²⁸⁾ の値を表す。シクロヘキサン中の 2 種のポリスチレンに対する線 (太い実線と太い破線) より、環状鎖の $[\eta]$ の直鎖の値に対する比

$$g_\eta = [\eta]_r / [\eta] \quad (4)$$

が 0.61 と求まる。非摂動状態にある屈曲性高分子に対する g_η の理論値として 0.662 の値が知られる^{20), 26)}。実験値と理論値の差は実験誤差を超えており、理論に問題があると考えられる。トルエン溶液に対する g_η を同様に求めて約 0.6 となり、シクロヘキサン中の値に近い。

シクロヘキサン溶液の固有粘度を非摂動状態における値 $[\eta]_0$ とみなし、トルエン溶液の $[\eta]$ に対して次式で定義する固有粘度膨張因子を計算することができる。

$$\alpha_\eta^3 = [\eta] / [\eta]_0 \quad (5)$$

環状ポリスチレンの固有粘度膨張因子 α_η^3 (ring) の直鎖ポリスチレンの同因子 α_η^3 (linear) に対するプロットを図 2 (b) に示す。ただし、後者は α_S^2 (linear) と同様にして求めた。図中の実線は 1 次摂動計算²⁰⁾ に基づく次式による計算値を示す。

$$\alpha_p^3(\text{ring}) = 1 + 1.033[\alpha_p^3(\text{linear}) - 1] \quad (6)$$

実験値は上式による計算値に近くなっている。

図1(c)中の白丸はシクロヘキサン中(34.5°C⁸, 22°C¹¹)における環状ポリスチレンの流体力学半径 R_H の M_w に対するプロットを示す。ただし、 R_H は動的光散乱法(または沈降速度法)によって測定可能な並進拡散係数 D より次式で計算される量である。

$$R_H = kT/6\pi\eta_0 D \quad (7)$$

式中、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η_0 は溶媒の粘度を表す。白丸で表すデータは太い実線で示す傾き 0.5 の直線ではほぼ表される。この直線と太い破線で表す直鎖ポリスチレンのシクロヘキサン溶液(34.5°C)に対する値²⁹より環状鎖の R_H の直鎖に対する比

$$g_H \equiv (R_H)_r / (R_H)_l \quad (8)$$

が 0.89 と求まる。この値は屈曲性鎖に対する理論による予測^{20, 23} 0.848 と近い。図中黒丸は環状ポリスチレンのトルエン溶液に対するデータ^{8, 14}を表し、同溶媒中の直鎖ポリスチレンに対する値³⁰(細い破線)を用いて g_H を求めると約 0.85 となり、上の理論値に近い。

図2(c)はトルエン中の環状ポリスチレンの流体力学半径膨張因子 $\alpha_H(\text{ring})$ [$\equiv R_H / (R_H)_0$] を直鎖ポリスチレンの同因子 $\alpha_H(\text{linear})$ に対してプロットしたものを示す。図中の実線は 1 次摂動計算²⁰に基づく計算値であるが、実験値よりも大きい $\alpha_H(\text{ring})$ を予想する。ただし、 R_H についても理論の定量性の検証を行うにはデータが足りないといえる。

4. 散乱関数

重水素化シクロヘキサン(33°C)中の環状ポリスチレン(分子量 4.2×10^4)の粒子散乱関数 $P(\theta)$ は Hadziioannou ら¹¹によって測定された(θ は散乱角を示す)。図3中の白丸はそのデータを $k^2 P(\theta)$ 対 k のプロット(Kratky プロット)で示したものである。ここで k は散乱ベクトルの絶対値を表す。黒丸で表すはほぼ同分子量の直鎖ポリスチレンの

図3 重水素化シクロヘキサン中の環状(白丸)および直鎖(黒丸)ポリスチレンに対する Kratky プロット
実線は屈曲性鎖に対する理論値を示す。

散乱関数が k とともに単調に増加するのに対し、環状ポリスチレンのデータはいったん増加して極大値をとった後に減少している。図中の太い実線と細い実線はそれぞれ屈曲性の環状鎖と直鎖に対する理論値²⁰を示す。両実験データは理論によってよく表されている。

Kratky プロットにおける特徴的な極大の出現は環状ポリジメチルシロキサン²⁾や環状オリゴ多糖¹⁹⁾においても見られる。ただし、オリゴマーの場合は局所コンホメーションをモンテカルロ法などによって考慮しなければ実験結果を説明できない¹⁹⁾。

5. 分子間相互作用

直鎖ポリスチレンのシクロヘキサン溶液の第2ビリアル係数 A_2 は 34.5°C でゼロとなり、この温度がシータ点となることはよく知られている。ところが、環状ポリスチレンの同溶液の A_2 はこの温度で正の値となる^{7, 8, 15}。当初これは 3 セグメント間相互作用の効果と考えられたが⁸, A_2 の分子量依存性を説明することができなかった。

環状の 2 分子間には分子が互いにつながった(からみ合った)状態をとることができないことによる排除体積が存在する。これを位相幾何学的(トポロジカル)相互作用という³¹。岩田^{32, 33}と田中³⁴はそれぞれ独立に環状高分子の A_2 へのトポロジカル相互作用による寄与を計算し、上の実験結果を説明できることを示した。

溶融体中の直鎖高分子鎖が非摂動状態にあり、式 $\langle S^2 \rangle^{1/2} = \text{const} \times M_w^a$ における指数 a が 0.5 になることはよく知られている。ところが、溶融体中の環状高分子鎖は周りの環状分子からトポロジカル相互作用を受け、この指数が 0.5 よりも小さくなることが予想されている³⁵。最近 Arrighi ら³⁶は中性子散乱法により環状分子(軽水素化物)中にある重水素化ラベルした環状ポリジメチルシロキサンの $\langle S^2 \rangle$ を測定し、指数 a が約 0.4 になることを報告している。ただし、彼らが測定した試料の分子量範囲は狭く、指数が正確に求まっているか疑わしい。これについてもさらなる実験が望まれる。

6. おわりに

これまでの溶液研究に用いられた環状ポリスチレンには直鎖ポリスチレンが若干混入していたと考えられるが、環状鎖の含有率を調べる方法がなかった。最近、臨界条件クロマトグラフィーと呼ばれる特殊な方法を用いると環状鎖と直鎖を効率よく分けることができることが示された^{37~40}。また、質量分析技術の進歩により、直鎖と環状鎖のわずかな分子量の差が検出できるようになってきた。今後、これらの方法を用いて純度の高い環状高分子に対する測定が行われ、従来のデータの見直しが図られることを期

待する。

文 献

- 1) K. Dodgson, J. A. Semlyen: *Polymer*, **18**, 1265 (1977)
- 2) J. S. Higgins, K. Dodgson, J. A. Semlyen: *Polymer*, **20**, 553 (1979)
- 3) C. J. C. Edwards, R. W. Richards, R. F. T. Stepto, K. Dodgson, J. S. Higgins, J. A. Semlyen: *Polymer*, **25**, 365 (1984)
- 4) C. J. C. Edwards, R. F. T. Stepto: "Cyclic Polymers," J. A. Semlyen, Ed., Elsevier, London, 1986, Chapter 4
- 5) D. Geiser, H. Höcker: *Macromolecules*, **13**, 653 (1980)
- 6) M. Ragnetti, D. Geiser, H. Höcker, R. C. Oberthur: *Makromol. Chem.*, **186**, 1701 (1985)
- 7) J. Roovers, P. M. Toporowski: *Macromolecules*, **16**, 843 (1983)
- 8) J. Roover: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1117 (1985)
- 9) M. Duval, P. Lutz, C. Strazielle: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 71 (1985)
- 10) P. Lutz, G. B. McKenna, P. Rempp, C. Strazielle: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 599 (1986)
- 11) G. Hadzioannou, P. M. Cotts, G. ten Brinke, C. C. Han, P. Lutz, C. Strazielle, P. Rempp, A. J. Kovacs: *Macromolecules*, **20**, 493 (1987)
- 12) G. B. McKenna, G. Hadzioannou, P. Lutz, G. Hild, C. Strazielle, C. Straupe, P. Rempp, A. J. Kovacs: *Macromolecules*, **20**, 498 (1987)
- 13) Z. He, M. Yuan, X. Zhang, X. Wang, X. Jin, J. Huang, C. Li, L. Wang: *Eur. Polym. J.*, **22**, 597 (1986)
- 14) J. Huang, C. Li, B. He: *Makromol. Chem.*, **187**, 149 (1986)
- 15) J. Huang, C. Li, G. Chen, D. Zhu, J. Shen, D. Liu: *Makromol. Chem.*, **192**, 1237 (1991)
- 16) Roovers: "Cyclic Polymers" 2nd ed., J. A. Semlyen, Ed., Kluwer, Dordrecht, 2000, Chapter 10
- 17) D. M. Fishman, G. D. Patterson: *Biopolymers*, **38**, 535 (1996)
- 18) H. Yamakawa: "Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions," Springer, Berlin, 1997, p. 210
- 19) S. Kitamura: "Cyclic Polymers" 2nd ed., J. A. Semlyen, Ed., Kluwer, Dordrecht, 2000, Chapter 4
- 20) H. Fujita: "Polymer Solutions," Elsevier, Amsterdam, 1990, pp. 123-132
- 21) T. Konishi, T. Yoshizaki, T. Saito, Y. Einaga, H. Yamakawa: *Macromolecules*, **23**, 290 (1990)
- 22) T. Konishi, T. Yoshizaki, Y. Einaga, H. Yamakawa: *Macromolecules*, **24**, 5614 (1991)
- 23) F. Abe, Y. Einaga, T. Yoshizaki, H. Yamakawa: *Macromolecules*, **26**, 1884 (1993)
- 24) Y. Chen: *J. Chem. Phys.*, **78**, 5192 (1983)
- 25) Y. Nakata, T. Norisuye, S. Kitamura: *Biopolymers*, **64**, 72 (2002)
- 26) H. Yamakawa: "Modern Theory of Polymer Solutions," Harper & Row, New York, 1971
- 27) Y. Einaga, H. Koyama, T. Konishi, H. Yamakawa: *Macromolecules*, **22**, 3419 (1989)
- 28) F. Abe, Y. Einaga, H. Yamakawa: *Macromolecules*, **26**, 1891 (1993)
- 29) T. Yamada, T. Yoshizaki, H. Yamakawa: *Macromolecules*, **25**, 377 (1992)
- 30) T. Arai, F. Abe, T. Yoshizaki, Y. Einaga, H. Yamakawa: *Macromolecules*, **28**, 3609 (1995)
- 31) M. D. Frank-Kamenetskii, A. V. Lukashin, A. V. Vologodskii: *Nature*, **258**, 398 (1975)
- 32) K. Iwata: *Macromolecules*, **18**, 115 (1985)
- 33) K. Iwata: *Macromolecules*, **22**, 3702 (1989)
- 34) F. Tanaka: *J. Chem. Phys.*, **87**, 4201 (1987)
- 35) M. E. Cates, J. M. Deutsch: *J. Phys. (Paris)*, **47**, 2121 (1986)
- 36) V. Arrighi, S. Gagiliardi, A. C. Dagger, J. A. Semlyen, J. S. Higgins, M. J. Shenton: *Macromolecules*, **37**, 8057 (2004)
- 37) H. Pasch, A. Deffieux, I. Henze, M. Schappacher, L. Riquelme: *Macromolecules*, **29**, 8776 (1996)
- 38) H. C. Lee, H. Lee, W. Lee, T. Chang, J. Roovers: *Macromolecules*, **33**, 8119 (2000)
- 39) B. Lepoittevin, M.-A. Dourges, M. Masure, P. Hemery, K. Baran, H. Cramail: *Macromolecules*, **33**, 8218 (2000)
- 40) D. Cho, K. Masuoka, K. Koguchi, T. Asari, D. Kawaguchi, A. Takano, Y. Matsushita: *Polym. J.*, **37**, 506 (2005)