

高分子物性研究への SANS の利用

名古屋大学大学院工学研究科

高野 敦志

Utilization of SANS on research of polymer physics

Nagoya University.

Atsushi Takano

1. はじめに

これまで私はリビングアニオン重合という合成方法を用い、できるだけ分子量分布が狭く、一次構造の明確な高分子（モデル高分子）の精密合成を行い、その物性研究を行ってきた。特に（1）高分子のコンフォメーション（拡がり）や、（2）異種高分子同士の相溶性を調べる上で、小角中性子散乱（SANS）は非常に強力な測定手法であることから、いろいろな高分子系に対して適用してきた。本発表では、SANS を使って得られた最近の研究成果を紹介すると共に、今後の展望について言及する。

2. 環状高分子研究に対する SANS の利用

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異なる物性を持つと考えられている。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難くなることが予想され、分子の拡がりや運動性などは大きな影響を受けると考えられる。およそ 40 年前から環状高分子試料を用いた実験的な報告がなされてきたが、厳密な分析方法がなかったため、環状高分子試料中にどの程度線状高分子（不純物）が含有するのかを調べることなく、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）という高分解能 HPLC 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中には線状高分子がかなり含まれていること（10%以上）が明らかとなった[1]。この報告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共に、環状高分子の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。このような背景のもと、私たち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高分解能 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取り組み、特に環状高分子の拡がりをはじめとする溶液中、ならびにバルク中における物性評価を進めてきたので、その一端を紹介する。

(2-1) 環状高分子の溶液中における拡がり

アニオン重合と HPLC 精製を利用して合成された分子量 20k~600k の環状ポリスチレン（PS）を試料として用い、良溶媒中（ベンゼン）ならびに θ 溶媒中（シクロヘキサン）に

おける回転半径 (R_g) を調べ、その分子量 (M_w) 依存性について議論した。(詳しい合成方法は省略させていただくが、HPLC 分析により、全ての環状高分子試料の純度 (環状分子含有率) は 96% 以上であることを確認した。) この溶液物性測定のための SANS 測定は、東大物性研の SANS-U を用いて行った。

良溶媒中 (ベンゼン、30°C) における環状 PS の回転半径の分子量依存性を Figure 1 に示す。比較のため、線状高分子の分子量依存性も併せて示す。これより、環状 PS と線状 PS の分子量依存性は

$$R_g = 0.0090 M_w^{0.60} \quad (\text{in nm, 環状 PS, in benzene-}d_6)$$

$$R_g = 0.0099 M_w^{0.61} \quad (\text{in nm, 線状 PS, in benzene-}d_6)$$

と求まり、線状高分子と環状高分子の良溶媒中における分子量依存性はほぼ等しいことが明らかとなった[2]。

また、 θ 溶媒中 (シクロヘキサン) における環状 PS/線状 PS の回転半径の分子量依存性を Figure 2 に示す。これより、両者の分子量依存性は

$$R_g = 0.0168 M_w^{0.53} \quad (\text{in nm, 環状 PS, in cyclohexane-}h_{12}/-d_{12})$$

$$R_g = 0.0315 M_w^{0.49} \quad (\text{in nm, 線状 PS, in cyclohexane-}h_{12}/-d_{12})$$

であることが示された[2]。以前 Hadziioannou らは環状 PS 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[3]。しかし、私たちの高純度環状 PS を用いた測定結果では、分子量依存性の指数が 0.53 と 0.5 に近いもののやや大きい値が得られた。ガウス鎖を仮定するならば、分子量依存性は線状鎖と等しく、0.5 になるはずであるが[4]、最近のシミュレーション予測は環状高分子のトポロジーを考慮した議論がいくつか提案され、分子量依存性の指数を 0.55~0.6 と予測しているものもある[5-8]。私たちの測定結果はまだデータ点数も少ないことから、信憑性は十分とは言えないが、理論値の 0.5 より若干大きい値が得られていることは、環状高分子のト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かもしれない[2]。

(2-2) 環状高分子のバルク中における拡がり

線状高分子はバルク中においてセグメントに働く引力と斥力の釣り合いによって、非摂動状態の理想鎖として振る舞い、回転半径は分子量の 0.5 乗に比例する[9]。一方、環状高分子はバルク中で分子間の絡み合いを生じ難いため、分子間の排除体積がより優勢に働き、

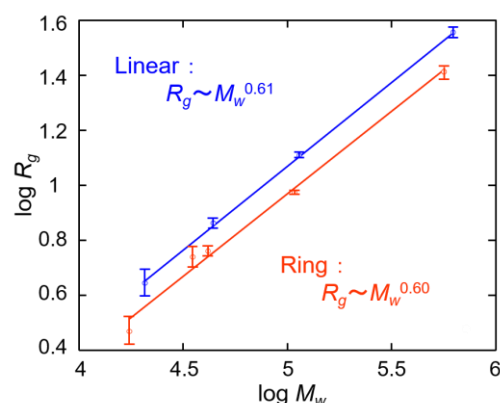


Figure 1. Molecular weight dependence of radii of gyration for ring and linear polymers in benzene- d_6 .

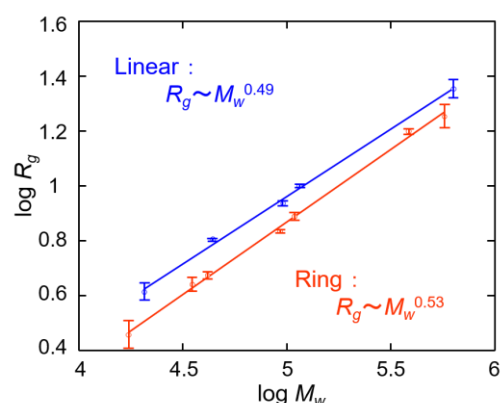


Figure 2. Molecular weight dependence of radii of gyration for ring and linear polymers in cyclohexane- d_{12} .

理想鎖よりも収縮したコンフォメーションとなると考えられている。実験的には Arrighi らは分子量約 3k~10k の環状ポリジメチルシロキサン (PDMS) のバルク試料の小角中性子散乱 (SANS) を行い、回転半径は分子量の 0.42 乗に比例することを報告している。[10] しかし、Arrighi らの研究に用いられた環状高分子試料は、分子量が低く、試料純度に関する情報もないことから、十分な信頼性に欠ける。以前、私たちも環状ポリスチレン (PS) のバルク試料の SANS 測定を行ったが、限られた分子量範囲のため、回転半径の分子量依存性に関して十分な議論ができていなかった[11]。一方、Suzuki らはモンテカルロシミュレーションにより、回転半径の分子量依存性指数は 0.5 よりも小さいことを報告している[12]。本研究では、分子量 15k、33k、71k の水素化ならびに重水素化高純度環状 PS 試料を調製し、バルク中における SANS 測定を行った。測定結果と以前の報告(分子量 110k、350k の環状 PS[10])とを合わせて、より広い分子量範囲における環状 PS の拡がりを評価することで、バルク中の環状鎖のコンフォメーションをより定量的に議論した。SANS 測定は、アメリカ国立標準技術研究所 (NIST) の NG7 30m SANS を用いて行った。

Figure 3 には、Cotton ら [13] による幅広い分子量範囲 ($20k \leq M_w \leq 330k$) における線状 PS のバルク中の回転半径測定結果と、私たちが求めた 2 つの環状 PS (分子量 110k、350k) の測定値も併せて示した。Figure 3 より、測定された 3 種類の線状 PS 試料の回転半径が、いずれも Cotton らの報告による $R_g \propto M_w^{0.50}$ の直線上に乗り、測定が精度よく行われたことがわかる。これに対し、計 5 種類の環状 PS の回転半径はいずれも同分子量の線状 PS より明確に小さな値を示した。これら 5 点の直線回帰から $R_g \propto M_w^{0.47}$ の依存性が得られたが、この結果は、以前の環状 PDMS 試料を用いた Arrighi らの報告 [10] ($R_g \propto M_w^{0.42}$) よりも指数が大きい。また黒の破線は、拡がり線状鎖の 0.71 倍である環状ガウス鎖の値を示したものであるが、それに比べて今回の環状 PS の測定結果はいずれも有意に低い値を示しているため、環状鎖はガウス鎖よりも収縮していることが示唆される。

これらの結果を様々なシミュレーション結果と比較し、環状鎖のコンフォメーションについて考察する。Figure 4 にシミュレーション結果と実験値を併せてプロットした。近年のシミュレーションから、バルク中の環状鎖の回転半径の重合度 N 依存性は線状鎖のような

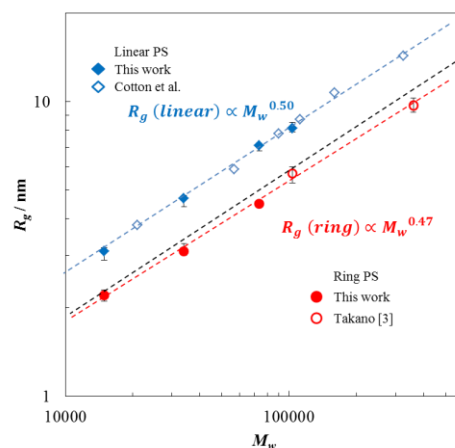


Figure 3. Molecular weight dependence of radii of gyration for ring and linear polymers in bulk.

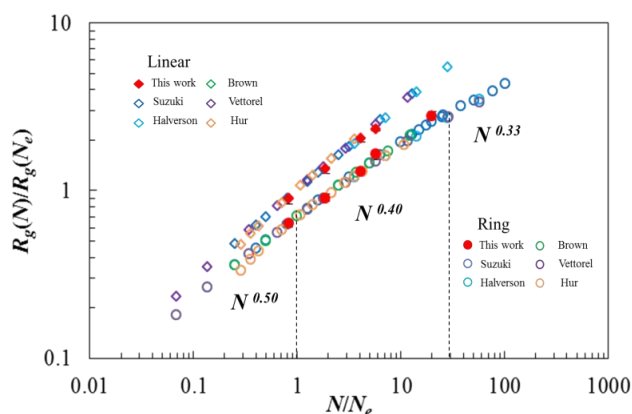


Figure 4. Normalized N/N_e dependence of $R_g(N)/R_g(N_e)$ for linear and ring polymers from various experimental and simulation studies.

全 N 範囲を単純な 1 つの指数で表せないことが予測されている [14-18]。具体的には、線状鎖の絡み合い点間重合度 N_e を指標として、(1) $N/N_e \leq 1$ のとき、環状鎖は理想鎖的 ($R_g \propto N^{0.50}$) にふるまい、(2) $1 \leq N/N_e \leq 30$ のとき、 $R_g \propto N^{0.40}$ の依存性を示し、(3) より高分子量の $30 \leq N/N_e$ のとき、 $R_g \propto N^{0.33}$ の依存性を示すとされている。

Figure 4 の横軸、縦軸はそれぞれ N_e と長さ N_e 線状鎖の $R_g(N_e)$ で規格化している。図から明らかに全てのシミュレーション結果が良好に重なり、今回の測定値もシミュレーション結果と良く一致している。この結果から、環状高分子は分子量が高くなるほど、線状高分子と比較して収縮したコンフォメーションをとることが示唆された。線状鎖は分子間で貫入が起こりやすく、どの分子量においても分子間と分子内の排除体積効果の釣り合いが保たれるのに対し、環状鎖はそのトポロジ的な制約から分子間で貫入が起こりにくいいため、分子間の反発力は分子量が高くなるほど強く働くと考えられる [19]。

3. ポリマーブレンドの相溶性研究に対する SANS の利用

異種高分子を単純に混合したポリマーブレンドは、通常はほとんど相溶せずマクロスケールの相分離を起こすが、現在までに相溶する高分子の組合せも数少ないが報告されている。私たちは以前に、ポリイソプレン (PI) / ポリ (4-トリメチルシリルスチレン) (PTMSS) 系が相溶性高分子であることを偶然発見し、報告した [20]。この 2 種類の高分子は共にリビングアニオン重合が

可能であるため、分子量、分子量分布、および一次構造などの分子パラメータ制御が可能であるという特徴を有している。そして、このポリマーブレンド系では相挙動に関する詳しい解析が行われ、光学顕微鏡 (OM) 観察により下限臨界相溶温度 (LCST) 型の相図をとること (Figure 5) や、小角中性子散乱 (SANS) 測定により相互作用パラメータ χ の温度依存性が明らかにされている [20]。しかし、このような相溶性の研究はこれまで線状高分子同士を用いてしか行われておらず、高分子の一次構造 (トポロジー) と相溶性を関連づけた研究例はほとんど報告されていない。そこで本研究では、高分子の一次構造が相溶性に及ぼす影響を調べることを目的とし、線状 (L) 高分子に対してトポロジーの異なる高分子である環状 (R) 高分子をブレンドの成分として用意し、PI/PTMSS 系において L-L、L-R、R-R 各々のポリマーブレンドを用いて、トポロジーが相溶性に及ぼす影響について検討した。

線状、環状試料の分子量、分子量分布がほぼ等しく、トポロジーのみ異なる試料を準備し、さらに環状試料は純度が 99% 以上のものを用いた。これらの試料のうち、まずは様々なブレンド比を持つ (L-PI/L-PTMSS) 系で 120~200°C の範囲で温度を変化させながら OM に

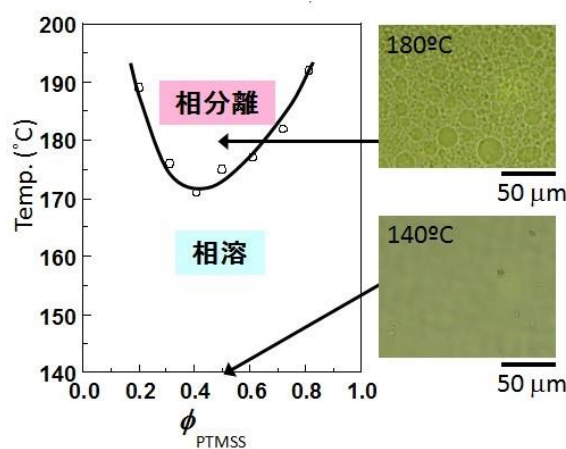


Figure 5. Phase diagram of PI/PTMSS blend

よる曇点観察を行ったところ、Figure 5 に示すような約 185°C 付近に LCST を持つ相図を示すことが分かった。また、SANS 測定によって散乱強度(分子レベルでの濃度ゆらぎ)を評価し、L-PI/L-PTMSS、L-PI/R-PTMSS、R-PI/R-PTMSS の相溶性を比較した結果、R/R ブレンドは他と比べて低 q 側の散乱強度が強く(=濃度ゆらぎが大きい)、著しく相溶性が低いことが確認された(Figure 6)。各ブレンドにおいて、PTMSS と PI 間に、セグメントレベルで一定の斥力相互作用が働いていると仮定すると、LCST 型の相分離は、この相互作用のために起こる。比較的相溶性が高いことが認められた L-L、および L-R のブレンド系では、線状分子の末端の働きにより、互いに貫入しやすいと予想されるため、分子レベルでの混合が比較的容易に起こったものと考えられる。しかし、R-R ブレンドでは、その末端が存在しないため、分子レベルでの混合は難しく、トポロジーに由来する立体反発がより強く働くと考えられる。すなわち、セグメントレベルでの斥力相互作用に加え、トポロジー的斥力相互作用も加わるため、これが相溶性の低下をもたらしたのではないかと考えられる[21]。

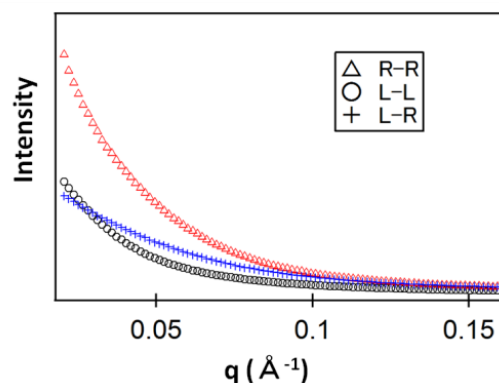


Figure 6. Comparison of the SANS profiles for L-L, R-L and R-R blends at 170 °C.

4. SANS を利用した今後の高分子物性研究の展望

モデル高分子を試料として用い、SANS を利用した高分子物性研究の一端を紹介させていただいた。狭い研究分野ではあるが、その中には未解明な問題は数多く存在する。

例えば、環状高分子の研究分野で、線状高分子と環状高分子のブレンド系が示す粘弾性挙動の問題がある。環状高分子は単体では絡み合い難く、ゴム状平坦域が現れないが、少量の線状高分子が添加されると、ゴム状平坦領域が現れるという劇的な粘弾性挙動の変化が起こることが確認されている。さらに環状高分子と線状高分子の等量ブレンドでは線状高分子単体よりも明らかに緩和が遅くなることも見出されている。これは複数の線状鎖が環状鎖に対して貫入することにより生じるトポロジー的な拘束が、強い絡み合いを形成し、より高分子量の線状鎖のごとく振る舞っていると考えられる。この考察の証明を行うためには、線状鎖の貫入された環状鎖の拡がりを定量的に調べるのが有効である。この実験はバルク中における SANS 測定が必要不可欠である。

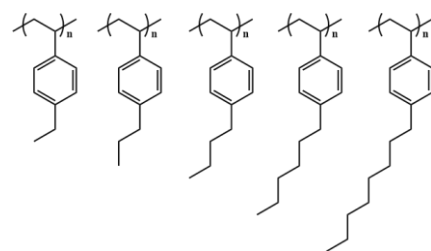


Figure 7. Poly(4-n-alkylstyrene)s

また、相溶性高分子の研究分野で、ポリ (*cis*-1,4-イソプレン) とポリ (4-*tert*-ブチルスチレン) 系は、代表的な相溶性高分子ブレンドとして知られている。最近、私たちは Figure 7 に示したポリ (4-アルキルスチレン) 類がポリ (*cis*-1,4-イソプレン) と相溶性があることを見出している[22]。しかし、これらの高分子ブレンド系がなぜ相溶するのかという問題については全く未解明である。今後、SANS を利用して分子構造と相溶性の関係を系統的に調べることにより、この相溶性の問題の解決につながるのではないかと考えられる。

これからも SANS を利用した研究により、高分子科学の本質を解明するような研究成果が

導き出され、新しいサイエンスが生み出されることを期待する。

5. 参考文献

- [1] H. C. Lee, H. Lee, T. Chang, and J. Roovers, *Macromolecules*, **2000**, 33, 8119
- [2] A. Takano, Y. Ohta, K. Masuoka, K. Matsubara, T. Nakano, A. Hieno, M. Itakura, K. Takahashi, S. Kinugasa, D. Kawaguchi, Y. Takahashi and Y. Matsushita, *Macromolecules* **2012**, 45, 369–373
- [3] G. Hadziioannou, P. M. Cotts, G. ten Brinke, C. C. Han, P. Luts, C. Strazielle, P. Rempp, A. J. Kovacs, *Macromolecules*, **1987**, 20, 493
- [4] B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 1301.
- [5] J. M. Deutsch, *Phys. Rev. E* **1999**, 59, R2539–R2541.
- [6] A. Y. Grosberg, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 3858–3861.
- [7] A. Dobay, J. Dubochet, K. Millett, P. Edouard, A. Stasiak, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2003**, 100, 5611–5615.
- [8] H. Matsuda, A. Yao, H. Tsukahara, T. Deguchi, T. Furuta, T. Inami, *Phys. Rev. E* **2003**, 68, 011102.
- [9] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 303
- [10] V. Arrighi, S. Gagliardi, A. C. Dagger, J. A. Semlyen, J. S. Higgins, M. J. Shenton, *Macromolecules* **2004**, 37, 8057–8065.
- [11] A. Takano, *Polym. Prepr. Jpn.* **2007**, 56, 2424.
- [12] J. Suzuki, A. Takano, Y. Matsushita, *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 034903.
- [13] J. P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, G. Ober, C. Picot, J. des Cloizeaux, *Macromolecules* **1974**, 7, 863–872.
- [14] S. Brown, J. Szamel, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 6184–6191.
- [15] J. Suzuki, A. Takano, Y. Matsushita, *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 034903.
- [16] T. Vettorel, A. Y. Grosberg, K. Kremer, *Phys. Biol.* **2009**, 6, 025013.
- [17] K. Hur, C. Jeong, R. G. Winkler, N. Lacevic, R. H. Gee, D. Y. Yoon, *Macromolecules* **2011**, 44, 2311.
- [18] J. D. Halverson, W. B. Lee, G. S. Grest, A. Y. Grosberg, K. J. Kremer, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 204904.
- [19] T. Iwamoto, Y. Doi, K. Kinoshita, Y. Ohta, A. Takano, Y. Takahashi, M. Nagao, Y. Matsushita, *Macromolecules* **2018**, 51, 1539.
- [20] M. Harada, T. Suzuki, M. Ohya, D. Kawaguchi, A. Takano, Y. Matsushita *Macromolecules* **2005**, 38, 1868.
- [21] Y. Kobayashi, Y. Doi, S. S. Abdul Rahman, E. Kim, T.-H. Kim, A. Takano, Y. Matsushita, *Macromolecules* **2018**, 51, 1885.
- [22] S. Matsushima, A. Takano, Y. Matsushita, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* **2017**, 55, 1791.