シュミレーションによるポリマクロモノマーの形態 に関する研究

伊藤, 克憲 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

塩川, 浩三 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

根本, 紀夫 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

https://doi.org/10.15017/17397

出版情報:九州大学大学院総合理工学報告. 18(1), pp.1-5, 1996-06-01. 九州大学大学院総合理工学研 究科 バージョン:

権利関係:

シミュレーションによるポリマクロモノマーの 形態に関する研究

伊藤克憲**・塩川浩三*・根本紀夫* (平成8年2月28日 受理)

A Simulational Study on the Shape of Poly (macromonomer)

Katsunori ITOH, Kohzoh SHIOKAWA, and Norio NEMOTO

Computer simulation has been carried out to study conformation of poly (macromonomer), a comb polymer with a long branch in every monomeric unit. Effects of the main backbone chain length as well as the side chain length on the shape of poly (macromonomer) are examined using the bond fluctuation model in the simulation. We find that the shape of the main chain varies from a coil form to an extended form as the side chain length increases. The main chain axis has same direction as the main axis of poly (macromonomer) in the extended state. The side chain keeps a coil form irrespective of conformation of the main chain.

1. 緒 言

ポリマクロモノマーは、末端に活性基を持つ高分子 (マクロモノマー)を単量体としてアニオン重合法、 あるいはラジカル重合法により得られた重合体であり、 くし形をした高分子である.したがって、ポリマクロ モノマーは、枝の密度が高く、枝の長さがそろってい るという特徴を持ち、主鎖近傍でのセグメント密度が 大きい.そのため通常の線状高分子と異なる形態を持 つことが予想され、新しい材料として期待されている.

Wintermantel ら¹¹は、ゲル浸透クロマトグラフ (GPC)に接続した多角度光散乱強度測定装置を用い、 側鎖長一定のポリマクロモノマーの慣性半径と分子量 の関係が、Kuhn 長 100nm の Worm-like 鎖として記 述できることを見いだした. この Kuhn 長は、典型的 な線状鎖であるポリスチレンの値 1nm と比較すると 著しく大きい.

根本ら²は,側鎖長一定,および主鎖長一定のポリ マクロモノマーの系列について動的光散乱,および超 遠心測定を行い,その拡散定数,沈降速度は回転楕円 体モデルで,ほぼ定量的に記述できることを見出した. 用いた回転楕円体モデルでは,主鎖はトランスジグザ グ型に伸びており,側鎖はガウス鎖の状態であると仮 定されており,楕円体の短軸長は,側鎖の末端間距離 の二倍で,長軸長は,主鎖の長さと短軸長の和に等し くなる.

*材料開発工学専攻 **材料開発工学専攻修士課程 綿岡ら³は, X線小角散乱測定から,ポリマクロモ ノマーを円柱とみなしたとき断面方向の慣性半径は, 側鎖長だけで決まり,主鎖長によらないことを見出し ている.

これらの実験結果はいずれもポリマクロモノマーが 伸びた形態にあることを示しており,通常の線状高分 子がコイル状であることと対照的である.

一方,側鎖長が主鎖長と比較して十分短ければ,側 鎖の影響は小さく,ポリマクロモノマーも通常の線状 高分子と同様に振る舞うと考えられる.また,側鎖の 方が主鎖よりも十分長いポリマクロモノマーでは,主 鎖の存在は無視できて,分子全体は星型高分子とみな すことができる.その両者の中間領域では,側鎖の重 なり合いを減らすために分子は折れ曲がりにくくなり, 伸びた形態をとると考えられる.塩川やは上記の考え に基づいて,主鎖,側鎖の鎖長と拡がりの間の指数関 係を導いた.しかしながら,その理論では数係数は求 められておらず,また,側鎖の拡がりの取り扱いにつ いては,まだ疑問な点も多い.

このように、ポリマクロモノマーは主鎖と側鎖の長 さによって、その形態を著しく変化させることが予想 される.しかしながら、この予想を実験により確かめ るには、主鎖、側鎖の長さを変えた多くの種類のポリ マクロモノマーを合成し、その拡がりを測定すること が必要となり、かなり面倒である.そこで、容易に鎖 長を変化させることができるシミュレーションからの 指針が望まれる.

本研究では計算機シミュレーションにより、主鎖や

Туре	b ^{2*}	Number
(2,0,0)	4	6
(2,1,0)	5	24
(2,1,1)	6	24
(2,2,0)	8	12
(2,2,1) (3,0,0)	9	3 0 [.]
(3,1,0)	10	24
(3,1,1)	11	24
(2,2,2)	12	8
(3,2,0)	13	24
(3,2,1)	14	48
Total		224

Table. 1Type of bond vectors.

*: b^2 is the square of bond length.

側鎖の長さと分子形態との関連を明らかにし,これま での実験結果の検証,並びにコイル状鎖から伸びきり 鎖への転移について検討を行う.

2. シミュレーション

ポリマクロモノマーを、立方格子上に配置した Bond-fluctuation Model⁵⁰に従う自己排除鎖で近似した. このモデルでは、各セグメントは基本単位格子の八つ の格子点を占め、セグメントをつなぐボンドは、決め られた範囲内なら任意に長さを変えられるものとして いる.ボンド長を可変にすることにより、高いセグメ ント密度を持つポリマクロモノマーについても、その 形態を容易に変化させることができ、高い効率でサン プリングを行うことができた.ボンドの長さの取りう る範囲は格子点を共有しないという条件から最短距離 が2であり、最長距離は各ボンドが互いに横切ること がないようにするには4よりも短い必要があり、本研 究では14^{1/2}とした.この場合、とりうる座標ベクトル とボンド長を **Table.1** に示す.この表より求められ る平均ボンド長は3.16である.

今回は, 主鎖のボンド数 N を 4, 8, 16, 32, 64, 側鎖のボンド数 n を 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64とし, これらの鎖長の組み合わせについてそれぞれ400個の サンプルを得た.

なお,このシミュレーションに用いたプログラムは, 福井大学から提供された環状分子に対するものを我々 の研究に合うように改造したものである.

3. 結果および考察

各サンプルについて,分子全体,主鎖のみ,および 各側鎖のそれぞれについて,以下に示すような慣性行 列を求め,ポリマクロモノマーの形態に関して考察を 行った.

	$\int \sum_{k} X_{k}^{2}$	$\sum_{k} X_{k} Y_{k}$	$\sum_{k} X_{k} Z_{k}$
$\frac{1}{a}$	$\sum_{k} X_{k} Y_{k}$	$\sum_{k}Y_{k}^{2}$	$\sum_{k} Y_k Z_k$
	$\left(\sum_{k}X_{k}Z_{k}\right)$	$\sum_{k} Y_k Z_k$	$\sum_{k} Z_{k}^{2} /$

ここで、 X_k はそれぞれの重心を原点とする座標系 におけるセグメントkの座標のX 成分であり、a は セグメントの総数で、主鎖の場合はN+1、側鎖の場 合はn+1 である.

慣性行列の固有値 ξ^2 , η^2 , ζ^2 ($\xi \ge \eta \ge \zeta$) は, それ ぞれ, 等価楕円体の各慣性主値の二乗に等しい.本研 究では, 主鎖の形態を主鎖の最大二乗平均慣性主値で ある $\langle \xi^2 \rangle_m$ を用いて考え, また, 側鎖の形態は, 側 鎖の二乗平均慣性半径 $\langle S^2 \rangle_s$ によって考察すること にする.また, 固有ベクトルの各成分は, 座標変換前 後の各座標系間の方向余弦を与えることを利用し, 主 鎖とポリマクロモノマー全体の配向について考察する.

3.1 主鎖の形態

Fig. 1 は、側鎖長が一定の場合について 〈ヒ³〉_m の 主鎖長に対するプロットである. この図から、側鎖長 が長くなるにつれてその傾きが増加していることがわ かる. 得られた傾きの値は分子の形態変化を知る手が かりであり、排除体積を持たないガウス鎖では1, 自 己排除鎖では1.2, 伸びきり鎖では2.0となることがわ かっている.

このプロットより得られた傾きの値を側鎖長に対し てプロットしたものが **Fig. 2, a** である. 図に示すよ うに, 傾きの値が n=1 での1. 17から n=64 での1. 95へと単調に増加しており, 側鎖長が長くなるに従い 主鎖が自己排除鎖から伸びきり鎖へと, 次第に変化し ていることがわかる.

この結果は、側鎖長が長くなるにつれて、互いの立



Fig. 1 Plot of $\langle \xi^2 \rangle_m$ against main chain length N.



Fig. 2 A plot of the exponent in eqs-1 and 2 for main (O) and side (D) chain, respectively.

Fig. 3 A plot of the intercept in eqs-1 and 2 for main (○) and side (□) chain, respectively.

体障害のために幹を真っ直くに伸ばして安定化すると いう予測や、今までに得られている実験結果と良く一 致する.しかしながら、 $\langle\xi^2\rangle_m$ の値は、側鎖長が64の 場合でも完全に伸びたときの値の約1/10であり、主 鎖が所々で折れ曲がっていることがわかる.

また, **Fig. 1** より得られた N=4 における切片の値 をプロットしたものが **Fig. 3, a** である. この図から, 切片の値の側鎖長依存性は小さく, ほぼ次の関係式が 成り立つことが分かった.

> $\langle \xi^2 \rangle_m = k(N/4)^{\beta} \quad (N \ge 4)$ ($\beta = 1.17 \sim 1.95, k = 8.72$)

上記の結果を, **Table. 2** に示した塩川の予測⁴と比

 Table. 2
 Poly (macromonomer) shape representations

	Main chain $\langle \xi^2 angle_m$	Side chain $\langle S^2 \rangle_s$
Coil	$N^{6/5} n^{4/5}$ (3D Self-avoiding)	n² (Extend)
Rod	N² (Extend)	n ^{6/4} (2D Self-avoiding)
Star	N² (Extend)	$n^{6/5} N^{2/5}$ (3D Self-avoiding)

Fig. 4 Distribution of values of direction cosine for various values of N at a fixed value of n=16

較すると,側鎖長が長くなるに従い主鎖がコイル形態 から,棒状形態へとクロスオーバーすることで両者は 一致しており,主鎖長の指数の極限値も良い一致を示 している.

次に,分子全体と主鎖それぞれの最大慣性主軸間の 方向余弦の値の分布を検討した. Fig.4 に側鎖長が16 の場合の分布を示す.図からわかるように,主鎖長が 4 程度と短い場合には,方向余弦の値は0から1の間 に幅広く分布しているが,鎖長が次第に長くなる従っ て,その値は急激に1に集中することが示される.つ まり,側鎖長が長くなるに従い,主鎖が伸びるととも に分子全体の伸び方向と主鎖の伸び方向とが一致して くるということが示される.

3.2 側鎖の拡がり

ポリマクロモノマーは各構成単位が側鎖を持ってい るので,主鎖の形態に異方性があれば,両端と中央部 では側鎖の環境が異なり,側鎖の拡がりがその付いて いる位置により異なることも考えられる.そのため, 側鎖の付いている位置によるその拡がりへの影響を検 討する必要がある.そこで,主鎖を四等分した位置の セグメントに付いている側鎖それぞれについて,その 拡がりの側鎖長依存性を調べた.5つの側鎖について, 得られた指数を主鎖長に対してプロットしたのが

Fig. 5 Plot of the exponent in eq. 2 for side chains at various positions.

Fig. 6 Plot of $\langle S^2 \rangle_s$ against side chain length *n*.

Fig. 5 である. 指数の値にバラツキはあるものの, 側 鎖の位置による系統的な違いは見られない. よって, 以下では側鎖位置による違いは無視した.

主鎖長を一定として、側鎖の二乗平均慣性半径の値 を側鎖長に対してプロットしたものが Fig. 6 である. この図から、主鎖長が増加してもその傾きの値にはあ まり大きな変化は無く、1.00~1.16の範囲内に収まっ ていることがわかる.この時に得られた傾きの値を主 鎖長に対してプロットしたものが Fig. 2, b である. 得られた図から、指数は主鎖長が短いときのガウス鎖 に対応する1.0から、主鎖長が長くなると自己排除鎖 の理論値1.2へ漸近する事がわかり、側鎖の形態は主 鎖の長さによらず三次元コイル状であることが示され た.しかしながら、なぜ主鎖長が短いときに、側鎖が ガウス鎖として振る舞うかは、説明できていない. n

Fig. 7 Distribution of values of direction cosine for various values of n at a fixed value of N=16.

=4 での切片の値を主鎖長に対してプロットしたもの が Fig. 3, b である. この図から, 主鎖の場合と同様 に切片の主鎖長依存性はほぼ無視できることがわかり, 次式が得られる.

$$\langle S^2 \rangle_s = k(N/4)^{\alpha} \quad N \ge 4$$

($\alpha = 1.00 \sim 1.17, k = 9.87$)

この結果は, **Table. 2** の塩川の予測とは一致して いない. 側鎖については, 理論的にも更に検討する必 要がある.

また, Fig. 7 に分子と側鎖それぞれの最大慣性主軸 間の方向余弦の値の分布をプロットした. この図は主 鎖長が16の場合のものであるが,側鎖長が4 程度の短 い場合から,64と長い場合まで,側鎖長の変化によら ず方向余弦の値は0 から1 の間に一様に分布している ことがわかる. この事から,分子全体の伸び方向と側 鎖の伸び方向とにはなんら相関がないことが明らかと なった.

4. 結 論

ポリマクロモノマーの形態の主鎖,側鎖長依存性に ついて,Bond-fluctuation Model を用いて計算機シ ミュレーションを行った結果,次のようなことがわか った.

(1)ポリマクロモノマーの主鎖部分は,側鎖長の増加 と共に連続的に,自己排除鎖から伸びきり鎖へと変化 していく.しかし,分子は完全な伸びきり鎖ではなく, シミュレーション範囲内では予想される値の約1/3 以下である.また,その時の主鎖の伸びの方向は,分 子全体の伸び方向と一致している.

(2)ポリマクロモノマーの側鎖の形態は、主鎖の形態,

および主鎖の長さによらずコイル状態である.また, その時の側鎖の伸び方向は,分子全体の伸び方向とは 相関が無い.

謝 辞

本研究を行うに当たりプログラムを提供していただ きました福井大学の岩田教授に厚くお礼申し上げます.

参考文献

- 1) M. Wintermantel, M. Schmidt, Y. Tsukahara, K. Kajiwara, and S. Kohjiya, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 279 (1994).
- 2) N. Nemoto, M. Nagai, A. Koike, and S. Okada, *Macro-molecules*, **28**, 3854 (1995).
- I. Wataoka, H. Urakawa, and K. Kajiwara, Polym. Prep. Jpn., 43, 3571 (1994).
- 4) K. Shiokawa, Polym. J., 27, 871 (1995).
- 5) I. Carmesin and K. Kremer, *Macromolecules*, **21**, 2819 (1988).