

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¹⁾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、主鎖の長さで短軸長の和に等しくなる。

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⁴⁾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

*材料開発工学専攻

**材料開発工学専攻修士課程

Table. 1 Type of bond vectors.

Type	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)	30	
			(3,1,0)
	(3,1,1)	24	
(2,2,2)	12	8	
	(3,2,0)	24	
	(3,2,1)	48	
Total		224	

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

側鎖の長さや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、立方格子に配置した Bond-fluctuation Model⁹⁾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、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。

$$\frac{1}{a} \begin{pmatrix} \sum_k X_k^2 & \sum_k X_k Y_k & \sum_k X_k Z_k \\ \sum_k X_k Y_k & \sum_k Y_k^2 & \sum_k Y_k Z_k \\ \sum_k X_k Z_k & \sum_k Y_k Z_k & \sum_k Z_k^2 \end{pmatrix}$$

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 ($\xi \geq \eta \geq \zeta$) 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 $\langle \xi^2 \rangle_m$ 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

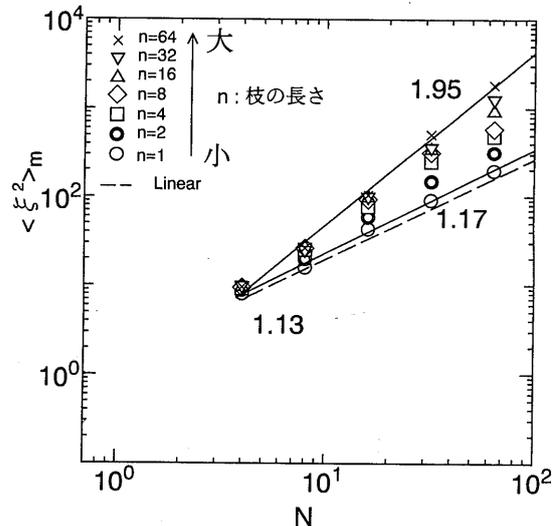


Fig. 1 Plot of $\langle \xi^2 \rangle_m$ against main chain length N .

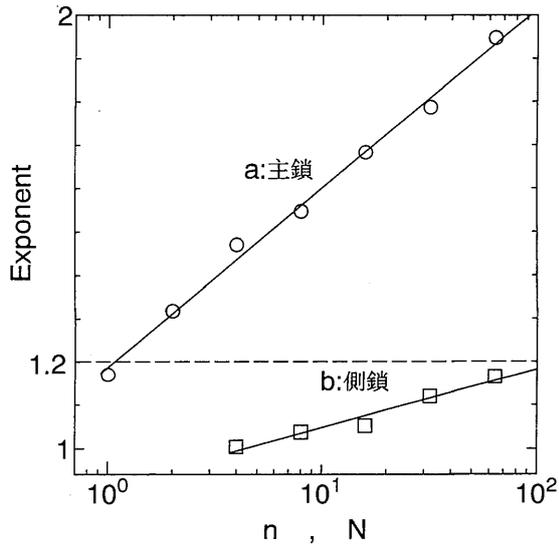


Fig. 2 A plot of the exponent in eqs-1 and 2 for main (○) and side (□) chain, respectively.

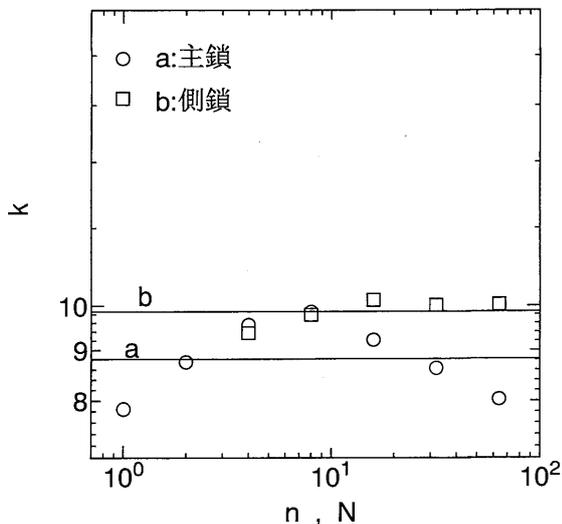


Fig. 3 A plot of the intercept in eqs-1 and 2 for main (○) and side (□) chain, respectively.

体障害のために幹を真っ直ぐ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。

$$\langle \xi^2 \rangle_m = k(N/4)^\beta \quad (N \geq 4)$$

$$(\beta = 1.17 \sim 1.95, k = 8.72)$$

上記の結果を、Table. 2 に示した塩川の予測⁹⁾と比

Table. 2 Poly (macromonomer) shape representations

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

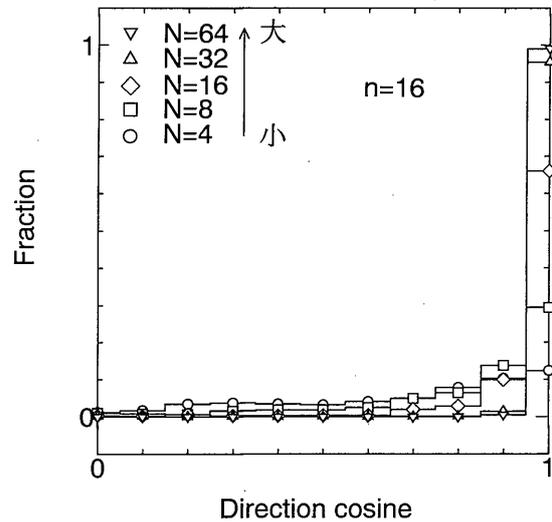


Fig. 4 Distribution of values of direction cosine for various values of N at a fixed value of $n=16$

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值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に従って、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、側鎖の拡がりも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

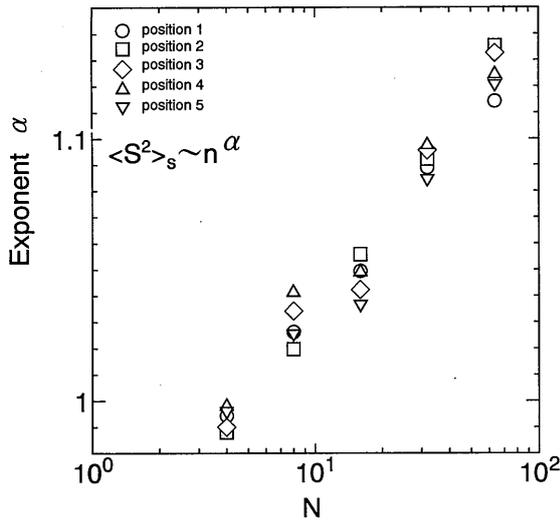


Fig. 5 Plot of the exponent in eq. 2 for side chains at various positions.

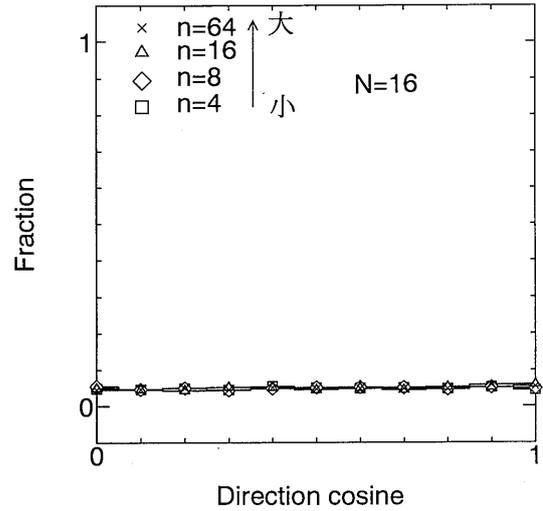


Fig. 7 Distribution of values of direction cosine for various values of n at a fixed value of $N=16$.

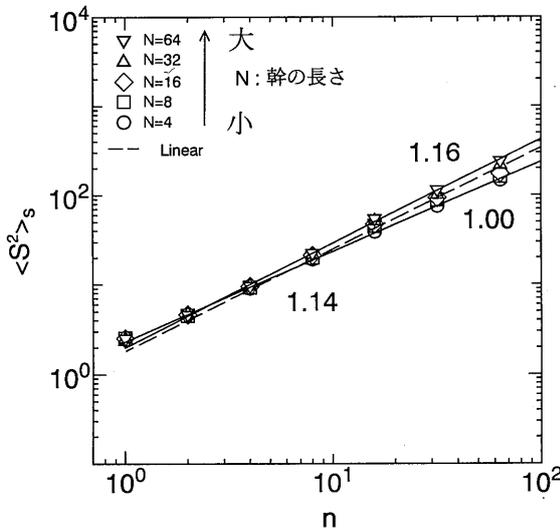


Fig. 6 Plot of $\langle S^2 \rangle_s$ against side chain length n .

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

=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。

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

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

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, *Macromolecules*, **28**, 3854 (1995).
- 3) 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).