


東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

光散乱法による溶液中ポリロタキサンの構造解析の研究

指導教員 伊藤耕三 教授 

学籍番号 66117

氏名 久米哲也

提出日時 2008年1月29日

目次

第1章 序論	4
1.1 はじめに	4
1.2 シクロデキストリン	4
1.3 ポリロタキサン	5
1.3.1 シクロデキストリンと線状高分子の包接現象	5
1.3.2 ポリロタキサンと環動ゲル	6
1.4 高分子の形態	9
1.4.1 理想鎖と実在鎖	9
1.4.2 回転半径の分子量依存性	10
1.4.3 持続長とみみず鎖モデル	10
1.4.4 ρ パラメーター	12
1.5 研究の目的	13
第2章 実験	14
2.1 ポリロタキサンの合成	14
2.1.1 ポリエチレングリコールビスカルボン酸 (PEG-BC) の合成	14
2.1.2 ポリロタキサンの合成	15
2.1.3 合成の検証	18
2.2 光散乱測定	20
2.2.1 静的光散乱理論	20
2.2.2 動的光散乱理論	29
2.2.3 光散乱法による高分子構造解析	33
2.2.4 光散乱解析の指針	33
2.3 測定装置及び測定手法	34
2.3.1 光散乱装置	34
2.3.2 屈折計	35
2.3.3 示差屈折計	36
2.3.4 粘度計	36
第3章 結果と考察	38
3.1 DMAc/LiCl 溶液	39
3.2 DMF/LiCl 溶液	42
3.3 DMSO	52
3.4 NaOH	55
3.5 まとめ	58
3.6 考察	58
3.6.1 回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$	58
3.6.2 示差屈折率の誤差の評価	60

42 年 12 月 31 日 閉鎖 40 年 12 月 31 日

附註 1. 本報告は、1990 年 12 月 31 日現在のものである。また、本報告は、1990 年 12 月 31 日現在のものと見なされる。また、本報告は、1990 年 12 月 31 日現在のものと見なされる。

第1章 序論

1.1 はじめに

高分子 (polymer) とは、共有結合によって多数の分子単位が結合したものであり、巨大分子 (macromolecule) とも呼ばれる。高分子は紐状の分子であるため、溶液中における高分子鎖の形態は、高分子濃度や外場環境によって大きく変化することが知られている。特に、高分子濃度が低く、高分子鎖が互いに重なり合わない系は希薄系と呼ばれ、高分子形状を最も反映する系であるため、これまで盛んに研究が行われてきた。近年、散乱法の発達により希薄系高分子溶液の精密な構造解析や準希薄系溶液における高分子構造解析が可能になったため、高分子の構造解析は高分子物理における中心的テーマの1つになっている。

その一方で、超分子 (supramolecule) と呼ばれる、複数の分子が弱い非共有結合性の分子間力 (水素結合や疎水性相互作用など) によって会合し、高い秩序を形成する分子集合体についての研究も近年盛んである。特に、クラウンエーテルやシクロデキストリンなどのように包接錯体を形成する分子が代表的な超分子として注目を集めてきた。しかし、これらの超分子構造の特異な物性を理解するためには、分子間のネットワークが特異な物性をもたらす主因である以上、分子構造の理解が必要不可欠である。そのため、最近これらの超分子の構造解析も盛んに行われるようになってきている。

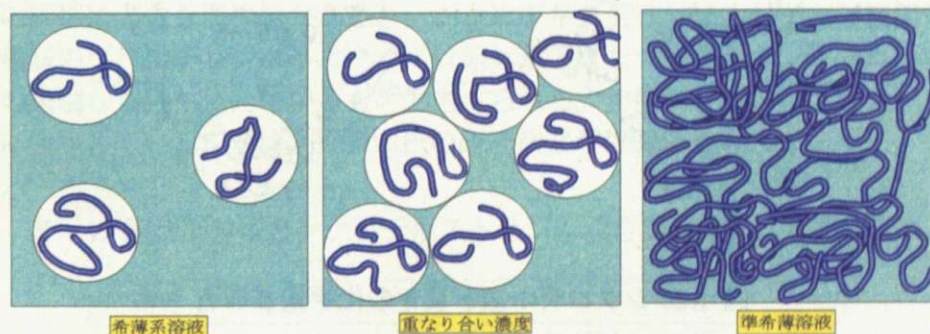


図 1.1: 高分子濃度による高分子鎖の形態変化

1.2 シクロデキストリン

シクロデキストリン (CD、図 1.2) はグルコースが $\alpha-1,4$ 結合により環状に重合した結晶性のオリゴ糖であり、重合度が 6, 7, 8 のものをそれぞれ α, β, γ シクロデキストリンと呼ぶ。各種のシクロデキストリンは、デンプンを原料に好アルカリ性細菌が作り出すデンプン分解酵素シクロデキストリングリコシルトランスフェラーゼなどによって生産されている [1]。現在発見されている γ -CD よりも分子量の大きなシクロデキストリンには 9, 10, 11, 12 量体があるが、それらを用いた研究はほとんど報告されておらず、また 6 量体よりも小さなシクロデキストリンは確認されていない。

シクロデキストリンは上下に水酸基 (OH 基) が出ているため、外側は親水性であるがその環状構造内部は疎水的な空洞になっており、それに起因して包接形成能を有する。これまでに、各種アルコール類、ベンゼン誘導体、クラウンエーテルなど様々な分子を包接することが報告されている。

シクロデキストリンを構成するすべてのグルコース基がほとんどひずみのない椅子型のコンフォメーションをとっていることが、結晶の X 線構造解析からわかっている。これらの構造は、シクロデキストリンの多くの官能基に特殊な配列をとらせており、このことがシクロデキストリンの様々な興味深い特徴の原因となっている。シクロデキストリンがゲスト分子と包接化合物を形成する際には、かなり大きなエンタルピーの変化があり、熱力学的に安定な状態となる。この変化の原因としては、ゲスト・ホスト分子間の van der Waals 相互作用、ゲスト分子とシクロデキストリンの水酸基との水素結合、疎水的な空洞内をゲスト分子が水分子の代わりにうめることによる置換効果などが考えられている。またシクロデキストリンは上下に多数の水酸基を有しており、シクロデキストリン間、または包接されるゲスト分子との間に水素結合を形成することが知られている [2]。

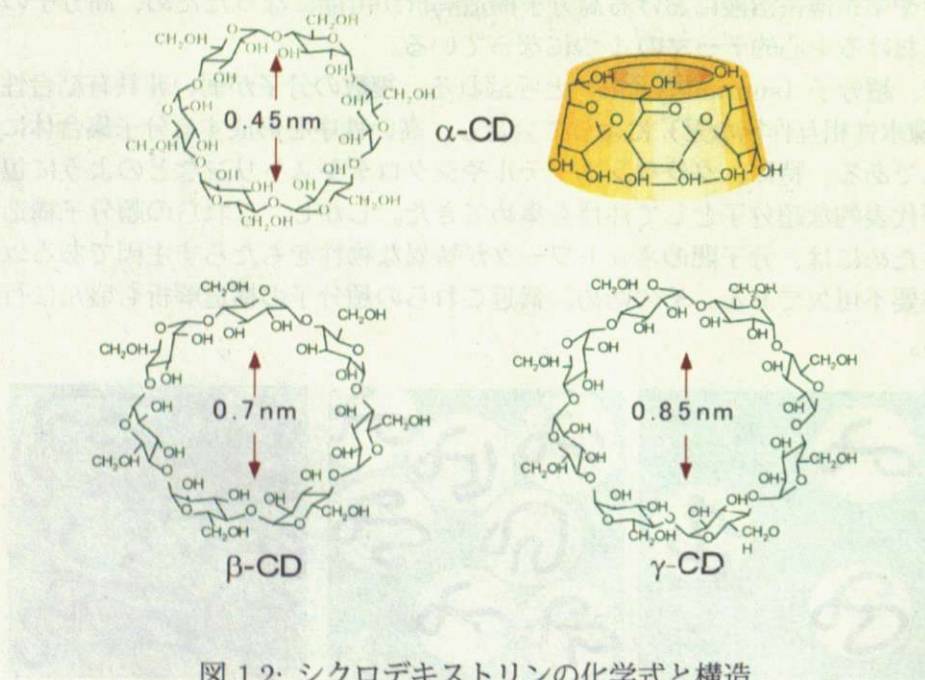


図 1.2: シクロデキストリンの化学式と構造

1.3 ポリロタキサン

1.3.1 シクロデキストリンと線状高分子の包接現象

1990 年に原田らは、シクロデキストリンと線状高分子との混合系において、図 1.3 に示すような錯体が形成されることを報告した [3]。さらに、その後の一連の研究で、以下のような種々のポリマーとの相互作用や錯体形成時の様々な挙動が明らかにされてきた。

シクロデキストリンの飽和溶液と種々の線状高分子の水溶液とを混合すると、高分子がポリアクリルアミドの場合はどの種のシクロデキストリンとも錯体を形成しない。ところが、 α -シクロデキストリンはポリエチレングリコール (PEG)、 β -シクロデキストリンはポリプロピレングリコール (PPG) と選択的に結晶性の錯体を形成することが明らかになった (表 1.1)。また、ポリプロピレングリコールより断面積の大きなポリメチルビニルエーテル (PMVE) の場合には、 α 、 β -シクロデキストリンとはともに錯体を形成せず、内径の大きな γ -シクロデキストリンとのみ錯体が

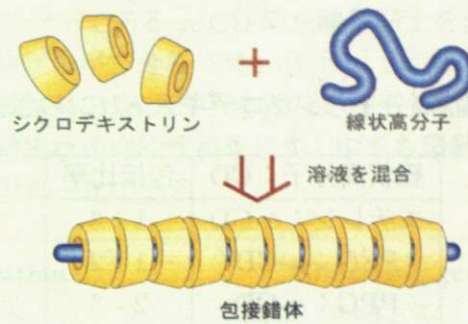


図 1.3: 線状高分子とシクロデキストリンとの包接錯体の形成

得られた。近年、 γ -シクロデキストリンとポリビニルアルコールの包接現象も報告されている。このようにシクロデキストリンの空洞の大きさと、包接錯体を形成するポリマーの断面積の大きさの間には明確な相関があることがわかる。

ポリマーの鎖長とシクロデキストリンの包接錯体の形成について詳細に検討するために、原田らは単分散のエチレンオキシドのオリゴマーを合成した [4]。図 1.4 に示すように、錯体の収率は 5 量体から 12 量体までの間で急激に増大し、18 量体でほぼ飽和に達した。このことは、包接錯体形成時において協同的な相互作用が重要であることを示している。シクロデキストリンと高分子との錯体は化学量論的に形成され、両者をどのような割合で混合しても生成した錯体は一定の値となることがわかっている。表 1.2 に線状高分子のモノマーユニットとシクロデキストリンの包接の比率を示す。また、ヘキサエチレングリコールとシクロデキストリンの包接の際には 117.5 kJ/mol の発熱があることが明らかにされている。このことは、包接の際にシクロデキストリン間で水素結合が形成され、包接によってエネルギー的に安定な状態になっていることを意味している。高分子の両端に大きな置換基があると、シクロデキストリンは高分子と包接錯体を形成しないことや、環状のポリエチレングリコールでは錯体ができないことから、シクロデキストリンは線状高分子の末端から入り込んでいるものと考えられる。実際に、シクロデキストリンが線状高分子を内部に包接していることは、X 線回折の研究などから確かめられている。

表 1.1: 線状高分子とシクロデキストリンの混合溶液における錯体形成

高分子	重量平均分子量 M_w	収率		
		α -CD	β -CD	γ -CD
PEG	1000	92	0	trace
PPG	1000	0	96	80
PMVE	2000	0	0	82

1.3.2 ポリロタキサンと環動ゲル

近年、位相幾何学的な拘束を伴った高分子鎖は非常に大きな関心を集めてきたが、その典型例が、複数の環状分子が一本の線状高分子によって貫かれ、その両末端をかさ高い置換基で抜けないようにキャップした超分子、ポリロタキサンである。特に、前節で述べた自己組織的な包接現象により生成される、 α -シクロデキストリン (α -CD) と PEG の包接錯体をかさ高い分子でキャッピングしたポリロタキサン (図 1.5) は代表的な例としてよく知られ、研究が盛んに行われている。

表 1.2: 線状高分子とシクロデキストリンの包接の比率

線状高分子：CD	包接比率
エチレン： α -CD	1：3
PEG： α -CD	1：2
PPG： α -CD	2：3
PPG： α -CD	1：2
PIG： α -CD	1：3

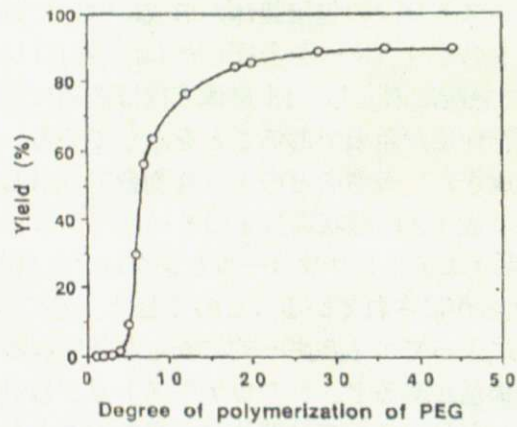


図 1.4: シクロデキストリンとエチレンオリゴマーの錯体形成における収率

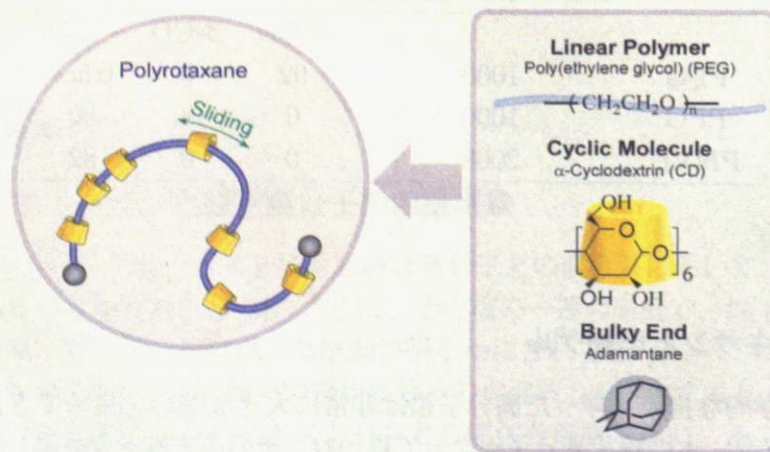


図 1.5: ポリロタキサン

このポリロタキサン中の環状分子である α -CD の水酸基同士を化学架橋させると、環状分子からなる架橋点が自由に動く環動ゲルができる (図 1.6) [5]。この架橋点の構造は 8 の字架橋と呼ばれる。環動ゲル中の架橋点を構成する環状分子は軸の高分子上を動くことができるため、従来の物理ゲルや化学ゲルには無い特異な物理的性質を示す。中でも環動ゲルの最も特筆すべき性質は、環動ゲル変形時における応力の均一化である。

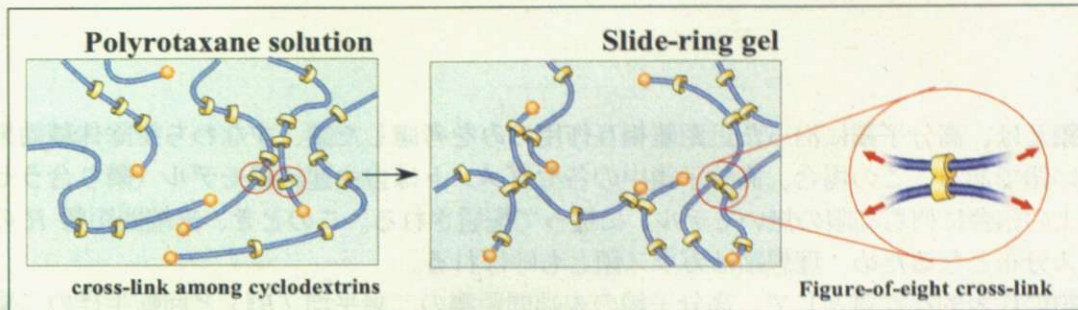


図 1.6: 環動ゲル

環動ゲルに外部から張力を加え変形させた場合、架橋点が可動であるため、環動ゲル内部の局所的な応力を解消する方向に架橋点が移動すると考えられる (図 1.7)。このため環動ゲルは通常の化学ゲルと比較すると高い伸長特性を示す (滑車効果)。近年、X 線散乱法や中性子散乱法などを用いた研究の結果によって、変形時には環動ゲル内部の架橋点が実際に運動していることが示唆されている [6, 7]。

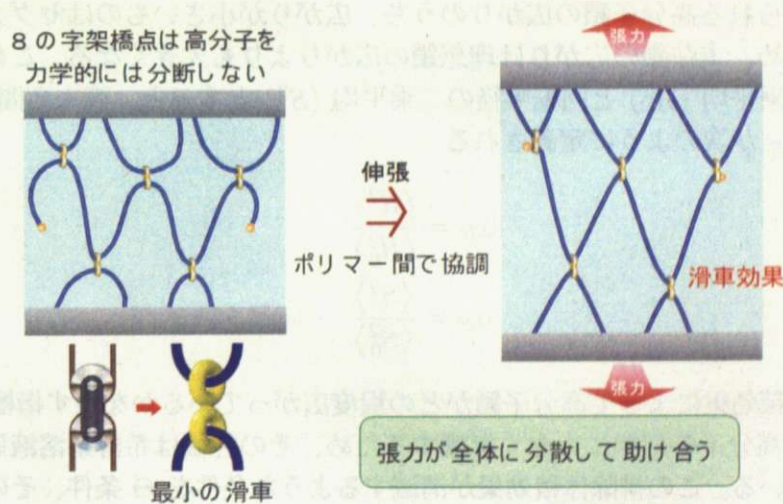


図 1.7: 環動ゲルにおける滑車効果

1.4 高分子の形態

1.4.1 理想鎖と実在鎖

高分子鎖の形態は大きく分けて**理想鎖**と**実在鎖**がある。両者の違いは、排除体積効果と呼ばれる遠距離相互作用を考慮するかどうかの違いである。

理想鎖

理想鎖とは、高分子鎖に沿った近距離相互作用のみを考慮した鎖、すなわち排除体積効果を考慮しない鎖である。この場合、高分子鎖中の各セグメントは自由連結鎖モデル（隣り合うセグメント同士の結合に何も制限の無いモデル）に従って配置される。このとき、末端間距離 R の分布はガウス分布となるため、理想鎖はガウス鎖とも呼ばれる。

理想鎖の代表的な性質として、高分子鎖の末端間距離の二乗平均 $\langle R_0^2 \rangle$ と回転半径の二乗平均 $\langle S_0^2 \rangle$ の間には

$$\langle R_0^2 \rangle = 6 \langle S_0^2 \rangle \quad (1.1)$$

が成り立つ。

実在鎖

排除体積効果を考慮した鎖であり、鎖中のセグメントが重なり合うことができないモデルである。理想鎖で考えられる高分子鎖の広がりのうち、広がりが小さいものはセグメント同士が重なり合ってしまうため、実在鎖の広がり理想鎖の広がりよりも大きくなる。このときの高分子鎖の末端間距離の二乗平均 $\langle R^2 \rangle$ と回転半径の二乗平均 $\langle S^2 \rangle$ とすると、両末端間膨張因子 α_R 、回転半径膨張因子 α_S が次のように定義される。

$$\alpha_R = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R_0^2 \rangle} \quad (1.2)$$

$$\alpha_S = \frac{\langle S^2 \rangle}{\langle S_0^2 \rangle} \quad (1.3)$$

α_R 、 α_S は排除体積効果によって高分子鎖がどの程度広がっているかを表す指標となる。

排除体積効果は高分子の形態に大きく影響するため、その評価は希薄系溶液研究の中心的テーマの一つとなっている。この排除体積効果が消滅するような条件を Θ 条件、そのときの溶媒を Θ 溶媒と呼ぶ。 Θ 条件下では高分子の遠距離相互作用が無くなる（つまり、後述する第 2 ビリアル係数が 0 となる）ため、高分子を理想鎖として取り扱うことが可能になる。すなわち、 Θ 溶媒中での回転二乗半径は理想鎖の回転二乗半径とみなすことができる。そのため、様々な溶媒について α_S が測定可能である。

α_S の値から、実在鎖の排除体積効果の大きさや、1.4.3 節で述べる持続長を求めるためのモデルとして、二定数理論や準二定数理論などが提案されている。しかし、これらの理論もセグメント数が低～中領域ではあまり成り立たないことが知られている。そのため、現在排除体積効果を定量的に見積もる手法は存在しないといってよく、定性的な議論が主体になる場合が多い。

1.4.2 回転半径の分子量依存性

一般的な線状高分子の重量平均分子量 M_w と二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ との間には

$$\langle S^2 \rangle \propto N^{2\nu} \quad (1.4)$$

$$\propto M_w^{2\nu} \quad (1.5)$$

の関係があることが知られている。ただし、 N は高分子のセグメント数である。

ν の値は様々な場合において計算されている。代表的な値が、高分子鎖が球形のときに $\nu = 0.33$ 、ガウス鎖のときに $\nu = 0.5$ 、棒状のときに $\nu = 1$ となる。これらを利用して、例えば $\nu = 0.6$ のとき、高分子鎖はガウス鎖よりもやや広がった形状である、というような推定が可能である。

この手法は頻繁に利用され、最も信頼性が高いとされている。しかし、高分子鎖のセグメント数を変えて実験を行う必要があるため、セグメント数の制御が困難な系では利用が難しい。代表例が、共重合体やポリロタキサンといった、異なる種類のセグメントが存在するコポリマーである。通常のコポリマーでは

$$N \propto M_w \quad (1.6)$$

であるため、セグメント数を変えることと分子量を変えることは同じことだが、共重合体やポリロタキサンなどでは単純に (1.6) 式は成り立たない。特にポリロタキサンにおいては、分子量の変化がセグメント数の変化（すなわち線状分子の長さの変化）であれば (1.6) 式は成り立つが、環状分子の線状分子に対する包接率の変化に起因する場合には、(1.6) 式は成り立たない。

ポリロタキサンにおいて (1.4) 式を利用する場合、環状分子の包接率を一定に保ったまま線状分子のセグメント数、つまり重合度のみを変化させる必要があり、実際には非常に困難である。そのため、本研究においてはこの手法による評価は行わなかった。

1.4.3 持続長とみみず鎖モデル

$\langle S^2 \rangle$ の M_w 依存性が高分子全体の形状を評価するのに対して、高分子の局所的な剛直性のみを評価するために持続長 (persistence length) という概念が提案されている。

持続長 l_p は高分子鎖の「曲がりにくさ」を評価するための尺度であり、図 1.8 のように l_p より小さいスケールで高分子鎖を見ると剛直であり、 l_p よりも大きなスケールで見ると曲がりやすくなるような境目の大きさである。一般的な高分子においては l_p は 1 nm 以下であるため、波長領域が数 100 nm の光散乱法を用いた場合、分解能の関係から実験的に決定するのは困難である。そのため光散乱法においては、高分子鎖の形状を仮定し、そのモデルに基づいて持続長 l_p を推定することが多い。



図 1.8: 持続長の概念図

持続長推定のために光散乱法で用いられるモデルとしてはみみず鎖 (Wormlike Chain、KP 鎖) モデル [8] を使うことが多い。KP 鎖は「排除体積効果のない」、「半屈曲性高分子」を表すモデル

であり、特に $l_p = 0$ のときに屈曲性高分子、 $l_p = L$ の時に完全剛直な高分子となる。ただし、 L は高分子鎖の全長である。KP 鎖の持続長 l_p は次のように導かれる。

高分子を $N+1$ 個のセグメントに分割し、片方の末端からそれぞれ $1, 2, \dots, N+1$ と番号をつける。この時、 i 番目のセグメントから j 番目のセグメントまでを結ぶベクトルを l_{ij} 、 l_{ij} の単位ベクトルを u_{ij} 、末端間ベクトルを R とし、どのセグメントの長さも一定であり（すなわち $|l_{i,j}|^2 = l^2$ ）、異なる l_{ij} 同士のなす角度の平均を θ であること（すなわち $\langle l_{i,j} \cdot l_{i,j+1} \rangle = l^2 (\cos \theta)^{|i-j|}$ ）を仮定する（自由回転鎖モデル：セグメント同士の結合角は一定であるが、内部回転角に束縛の無い鎖）。このとき、持続長 l_p は以下のように定義される。

$$l_p \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \langle R \cdot u_{i,j} \rangle \quad (1.7)$$

$$\begin{aligned} &= \lim_{N \rightarrow \infty} l^{-1} \sum_{i=1}^N \langle l_{0,1} \cdot l_{i,i+1} \rangle \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(l \frac{1 - (\cos \theta)^N}{1 - (\cos \theta)} \right) \\ &= \frac{l}{1 - \cos \theta} \end{aligned} \quad (1.8)$$

この式から $\cos \theta = 1 - L/Nl_p$ であるので、

$$\lim_{N \rightarrow \infty} (\cos \theta)^N = e^{-L/l_p} \quad (1.9)$$

が成り立つ。

(1.9) 式を自由回転鎖における回転二乗半径 $\langle S^2 \rangle$ の式

$$\begin{aligned} \langle S^2 \rangle &= \frac{Nl^2}{6} \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} + \frac{l^2}{6} \frac{1 - 6 \cos \theta - \cos^2 \theta}{(1 - \cos \theta)^2} + \\ &\quad \frac{l^2}{6(N+1)} \frac{-1 + 7 \cos \theta + 7 \cos^2 \theta - \cos^3 \theta}{(1 - \cos \theta)^2} - \frac{2l^2 \cos^2 \theta}{(N+1)^2} \frac{1 - (\cos \theta)^{N+1}}{(1 - \cos \theta)^4} \end{aligned} \quad (1.10)$$

に代入すると

$$\langle S^2 \rangle = \frac{l_p L}{3} - l_p^2 + \frac{2l_p^3}{L} - \frac{2l_p^4}{L^2} \left(1 - \exp^{-L/l_p} \right) \quad (1.11)$$

となり、回転二乗半径と持続長との関係式が導かれる。

電解質高分子では、持続長 l_p は高分子固有の持続長 $l_{p,i}$ と静電的な作用による見かけの持続長 $l_{p,e}$ を用いて

$$l_p = l_{p,i} + l_{p,e} \quad (1.12)$$

で与えられることが知られている [9]。ここで $l_{p,e}$ は次のような式で表される。

$$l_{p,e} = \frac{\xi^2}{4d_B \kappa^2} \quad (1.13)$$

ただし、 d_B を Bjerrum 長、 κ^{-1} を Debye の遮蔽長、 ξ を Bjerrum 長あたりの電荷数 (charge parameter) とする。 d_B は次のような式で表される [9]。

$$d_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \quad (1.14)$$

また、 κ は

$$\kappa^{-2} = 8\pi d_B N_A C_s \quad (1.15)$$

と表される。ただし、 e は電気素量、 ϵ 、 ϵ_0 はそれぞれ溶媒の比誘電率及び真空の誘電率、 N_A をアボガドロ数、 C_s を溶液中の塩濃度とする。

高分子の持続長 l_p と全長 L の比 l_p/L は高分子の剛直性を表す指標となり、完全屈曲性高分子で 0、完全剛直な高分子が ∞ となる。この値を比較することで、高分子がどのような形状をしているかの評価が可能である。

しかし、(1.11) 式または (1.12) 式による持続長は排除体積効果をまったく考慮していないため、真の持続長よりも大きめに評価してしまうが多い。適切な持続長を求めるには、排除体積効果が消滅する Θ 溶媒中での回転半径を用いる必要がある。しかし測定可能な条件下で Θ 溶媒が得られない場合も多い。そのため多くの場合、持続長はその絶対値を求めるよりも他の系との比較のみに用いられる。

1.4.4 ρ パラメーター

回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ と流体力学的半径 R_h はともに高分子の広がりを評価する量であり、同じようなセグメント数 N 依存性をもつと考えられる。

$$\langle S^2 \rangle \propto N^{2\nu_1} \quad (1.16)$$

$$R_h \propto N^{2\nu_2} \quad (1.17)$$

$$\nu_1 \approx \nu_2 \quad (1.18)$$

このため、 $\langle S^2 \rangle$ と R_h の比 ρ は分子量に依存せず、高分子鎖の種類と溶媒によって一意に決定すると考えられる。

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\langle S^2 \rangle}{R_h} \\ &= \text{Const.} \end{aligned} \quad (1.19)$$

そのため、 ρ の値で高分子の形態を議論できる。代表的な ρ の値を表 1.3 に示す [10]。

表 1.3: 様々な形状における ρ

高分子の形態	ρ
剛体球	0.778
ガウス鎖 (Θ 溶媒)	1.504
ガウス鎖 (良溶媒)	1.78
剛体棒	$\propto (1/\pi) \ln N$
ミクログエル	0.3 – 0.6

これらの値と比較して高分子の形態を推定することができる。

1.5 研究の目的

環動ゲルの伸張・膨潤特性は溶媒の種類によって大きく変化することが知られている [11]。このため、環動ゲルの物性研究においては、様々な溶媒中のポリロタキサンの形態についての知見が重要である。しかし、ポリロタキサンの構造解析は、これまで主に NMR を用いて分子レベルでの構造、すなわち分子の相対配置などを中心に研究されてきた。最近になって、8 の字架橋点の可動性を確認する研究 [11, 6, 7] や、伸張試験 [12]、ゲル内部のポリロタキサンの構造評価 [11, 13] など、環動ゲル中のポリロタキサンの形態に関する研究例なども報告されるようになった。

しかし、環動ゲルの物性に大きな影響を与える環動ゲル中のポリロタキサンの形態は、当然ながら、架橋前のポリロタキサン鎖の分子形態に大きく依存する。このため、環動ゲル中のポリロタキサンの形態を議論するに当たって、架橋前のポリロタキサン鎖の形態についての知見が必要である。そのためには、孤立系ポリロタキサンの形態に関する研究、すなわちポリロタキサン鎖の希薄系における形態の研究を行う必要があるが、そのような研究例は数えるほどしかない [14, 15]。

また、ポリロタキサン中の α -CD は軸高分子上を動くことができるため、 α -CD と溶媒分子との相互作用が変化すると、ポリロタキサンの形態や α -CD の可動性が大きく変化すると考えられる。しかし、過去の研究においては α -CD の運動が考慮されず、DMSO 中におけるポリロタキサンの構造評価 [14] や、修飾ポリロタキサンの構造評価 [15] だけを研究対象とし、最も基本となる未修飾ポリロタキサン中の α -CD と溶媒との相互作用が分子形態に及ぼす影響はほとんど報告されてこなかった。これは、ポリロタキサンを溶解させる溶媒がほとんど無かったため、ポリロタキサンと溶媒との相互作用が検討できず、ポリロタキサンの分子形態の議論が困難であったためである。

近年、様々な未修飾ポリロタキサンの溶媒が発見された [16, 17, 18]。このため、未修飾ポリロタキサンと溶媒との相互作用がポリロタキサンの分子形態に及ぼす影響の研究が可能になった。本研究では、光散乱法を用いて、既に報告されている溶媒の他に今回発見した新規溶媒の中で、ポリロタキサン中の α -CD と溶媒との相互作用が形態に及ぼす影響を評価し、環動ゲル中のポリロタキサンの形態を議論するにあたって重要な、ポリロタキサン一本鎖の分子形態に関する総合的かつ系統的な知見を得ることを目的とした。

第2章 実験

2.1 ポリロタキサンの合成

本研究では、PEGの両末端をTEMPO酸化によりカルボン酸化した後に、CDの自己組織化作用により包接させることで分子ネックレス（擬ロタキサン）を形成し、その後、その両末端をアダマンタンアミンによりキャッピングすることでポリロタキサン（PR）を合成した。以下にPRの合成法 [19] を具体的に示す。

2.1.1 ポリエチレングリコールビスカルボン酸 (PEG-BC) の合成

市販のポリエチレングリコール（PEG）の両末端をカルボン酸化してポリエチレングリコールビスカルボン酸（PEG-BC）を合成した。手順を以下に示す。

使用した試薬は以下の通りである。

- ポリエチレングリコール 分子量 35,000 (PEG35000)
- 臭化ナトリウム
- 2,2,6,6-テトラメチル-1-ピリジニルオキシラジカル (TEMPO)
- 水酸化ナトリウム (1M)
- 次亜塩素酸ナトリウム水溶液
- エタノール
- 塩化メチレン

PEG35000のみFluka製であり、他の試薬はWakoから購入した。

TEMPO酸化

1000 ml ビーカーに純水 500 ml を入れ、PEG 50 g を加えて完全に溶解させた。さらに、臭化ナトリウム 500 mg、TEMPO 500 mg を加えて溶解させた。この時、溶液の pH が 6 前後に下がった。pH メータを溶液に入れて、溶液の pH が 10 ~ 11 になるように 1 N 水酸化ナトリウム水溶液を加えて調整した。次亜塩素酸ナトリウム 5 % 水溶液を 25 ml を少しずつ加えていった。TEMPO の反応性は pH が 10 ~ 11 で最大となるので、この間、pH メータを見ながら 1 N 塩酸と 1 N 水酸化ナトリウム水溶液で pH を調整した。その後、10 分間攪拌しながら反応を行い、エタノールを 25 ml 加えて反応を停止させた。

PEG-BC の精製

上記の反応後に 1 N 塩酸を少しずつ加えて pH を 2.0 以下にした。溶液を分液ロートに移し、塩化メチレン 500 ml (溶液の体積と同等程度) を加えて抽出を行った。この操作を 2 回繰り返した。抽出液を 500 ml ナスフラスコに移し、エバポレータで減圧留去 (60°C、3 時間) し、粘性のある橙色の液体を得た。さらに油回転式真空ポンプでナスフラスコ内を減圧して塩化メチレンを完全に除去した。これにエタノール 100 ml を加え、50°C の湯浴で粗製 PEG-BC を溶解させた。溶液を遠心管に移し、5°C で 2 時間静置し、沈殿物を得た。これを遠心分離 (7000 rpm、15 分間) し、上澄みを捨てた。同様の操作をさらに 2 回繰り返した。上澄みを捨て、精製 PEG-BC を 50°C で 4 時間減圧乾燥し、純粋な PEG-BC が 47 g 得られた。

2.1.2 ポリロタキサンの合成

PEG-BC から PR を合成した手順を以下に示す。使用した試薬は以下の通りである。

- PEG-BC (前節で合成したもの)
- α -シクロデキストリン (α CD)
- アダマンタンアミン
- ベンゾトリアゾール-1-イルオキシトリス (ジメチルアミノ) ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート (BOP 試薬)
- N-エチルジイソプロピルアミン (EDIPA)
- N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)
- ヒドロキシベンゾトリアゾール (HOBt)
- メタノール
- ジメチルスルホキシド (DMSO)

α -CD は日本食品加工製、他の試薬は Wako から購入した。

擬ロタキサンの合成

PEG-BC 9.56 g を純水 158 ml に、CD 33.6 g を純水 158 ml に、それぞれ 500 ml のナスフラスコ中で 60°C 程度に加熱して完全に溶解させ、熱い状態を保ったまま速やかに CD 水溶液と PEG-BC 水溶液を 1000 ml ナスフラスコに混合させ、数分間激しく振り混ぜた。その後、シリコン栓でナスフラスコを密閉し、室温になるまで静置した。冷却に伴い、白濁溶液の流動性が徐々に落ちていき、ゲル状に固化した。続いて、5°C で 24 時間静置保管した。静置後、ナスフラスコの内側壁面に付着した水滴をふき取り、スパチュラでゲル状の固体をフラスコの器壁に擦り付けた。続いて、ナスフラスコを液体窒素に浸し、擦り付けた固体を凍結させた後、減圧下、室温で 3 日間放置して凍結乾燥することで 43 g の擬ロタキサンを白色粉末として得た。

末端のキャッピング反応

上記で得た粉末を 80°C で 2 時間減圧乾燥を行った。その後ナスフラスコに移し、以下の試薬を順番に攪拌しながら加えた。

- 脱水 DMF 125 ml に溶解させたアダマンタンアミン 0.5 g
- 脱水 DMF 67.5 ml に溶解させた BOP 試薬 1.5 g
- 脱水 DMF 67.5 ml に溶解させた EDIPA 0.6 ml

各試薬を加えるたびにナスフラスコを良く振り混ぜ、最後にアルゴンガスを封入し、5°C にて 24 時間静置保管して反応させ、粗製 PR を調整した。

ポリロタキサンの精製

PR は DMSO には溶解するが、水やメタノールには溶解しない。この性質を利用して溶液に含まれている未反応物や副生成物を除去した。上記の反応液を遠心管 3 本に移し、前日のキャッピング反応時に使用した DMF と同量のメタノール 250 ml を各管に加えて振り混ぜ、遠心分離 (9000 rpm、15 分間) を行った。上澄みを捨て、200 ml 遠心管に DMF とメタノールを同量 (100 ml ずつ、計 200 ml) 加え、遠心分離 (9000 rpm、15 分間) を行った。同様の操作をさらに 1 度繰り返した。この操作で未反応のアダマンタンアミンを除去した。上澄みを捨て、メタノールを 200 ml 加えて遠心分離 (9000 rpm、15 分間) を行った。さらに上澄みを捨て、減圧乾燥を 50°C で試料が完全に乾燥するまで行った。乾燥後、粗製 PR を DMSO 400 ml に溶解させた。1000 ml ビーカーに純水を 800 ml 用意し、これに上記で用意された PR-DMSO 溶液の半分 200 ml 程度を滴下ロートで一滴ずつ、激しく攪拌した純水に滴下した。残り半分の溶液についても同様の操作を行った。この操作で未反応の PEG が除去される。その後、遠心管に取り分け、遠心分離 (9000 rpm、30 分間) を行った。上澄みを捨て、さらに純水を加えて遠心分離 (9000 rpm、15 分間) を 3 回行った。続けて上澄みを捨て、メタノールを加えてよく振り混ぜてから遠心分離 (9000 rpm、5 分間) を 2 回行った。上澄みを捨て、50°C で減圧して試料を完全に乾燥させた。その後、500 ml ナスフラスコに PR を入れ、DMSO 200 ml で PR を溶解させた。1000 ml ビーカーに純水を 800 ml 用意し、これに上記で用意した PR-DMSO 溶液を滴下ロートで一滴ずつ、激しく攪拌した純水に滴下した。残り半分の溶液についても同様の操作を行った。その後、遠心管に取り分け、遠心分離 (9000 rpm、30 分間) を行った。上澄みを捨て、さらに純水を加えて遠心分離 (9000 rpm、15 分間) を 3 回行った。その後、PR を 500 ml ナスフラスコに移し替え、凍結乾燥を 2 日間行った。粉末を 80°C で 2 時間さらに減圧乾燥を行い、PR の白い粉末を得た。収率は、加えた PEG-BC に対して 75 % 以上であった。

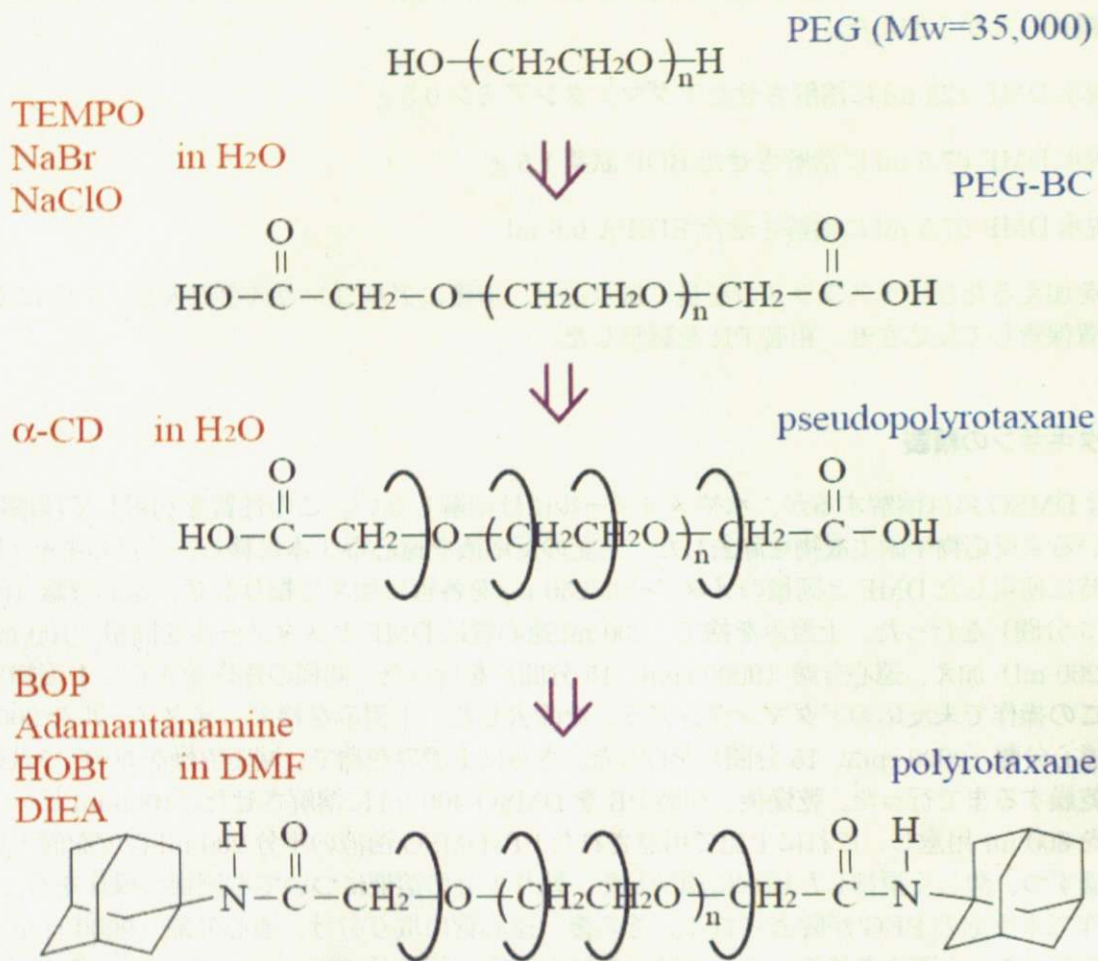


図 2.1: ポリロタキサン合成の手順

2.1.3 合成の検証

同定法

ゲル浸透クロマトグラフィー 合成したポリマーの分子量や分子量分布を調べるために、ゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography: GPC) を用いた。GPCでは、多孔質ゲルの詰まったクロマトグラフ用のカラムを用いる。これに生成物の溶液を流すと、ゲルの網目の中に拡散して入り込むことのできない分子量の大きな分子は速やかに素通りし、分子量の小さな分子は大きさの度合いに従ってゲル内部にまで入り、遅れて溶出する。このことを利用し、溶出する時間を測定することで生成物の分子量や分子量分布、さらには生成物中の不純物などを調べることができる。

本研究では、東ソー社製 HLC-8220 GPC (図 2.2 (a)) を使用した。カラムには Shodex 社製 OHpak SB-G と 2 本の OHpak SB-805MHQ を用いた。HLC-8220 では、溶媒として DMSO を用い、溶出物の検出には、Photodiode Array (PDA) detector と RI detector を用いた。また分子量計算は、標準 PEG を用いて検量線を作成して見積もった。

核磁気共鳴 合成して得られた化合物の分子構造を調べるため、核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) 法を用いた。NMR は磁気モーメントを持つ原子核を含む物質を磁場中に置き、これに共鳴条件を満足する周波数の電磁波を加えたときに起こる共鳴現象である。有機物質は、主たる構成原子である炭素核 (ただし ^{13}C) と水素核 (^1H) の核スピン運動量が $1/2$ なので、NMR 測定が可能である。NMR ではスピンの反転に伴う遷移を観測しており、分子の化学的環境には左右されない。このため、種々の化合物や生体由来の高分子量の化合物の分子構造、組成分析その他、物理化学的性質の分析を行うことができる。

本研究では、JEOL 社製の JNM-AL400 spectrometer (図 2.2 (b)) を使用し、溶媒は d-DMSO を用いた。



図 2.2: (a) GPC 装置 (b) NMR 装置

GPCによる分子量分散測定

前節で生成したPRのGPC測定の結果は表2.1のようになった。分子量分散 M_w/M_n は1.3前後である。また、PR以外のピークはほとんど見られなかったため、合成で使用したCDや薬品等は十分取り除かれていると考えられる。

表 2.1: 合成PRのGPC結果

M_n	1.09×10^5
M_w	1.40×10^5
M_w/M_n	1.29

NMRによる包接率の決定

CDの包接率とはPRにどの程度CDが包接しているかを示す量であり、PEG 2モノマー (PEG 1モノマーの長さは約0.35 nm) に対し α -CD 1個 (α -CD 1個の高さは約0.70 nm) が包接されている状態を包接率 100%と定義する。

これを ^1H の比率で考えると、包接率 100%において、 ^1H の数はPEGの8 (PEG 2モノマー) に対して α -CDは60 (α -CD 1個) であり、包接率 $x\%$ においてはPEG 8に対して α -CD $60 \times x/100$ である。

図2.3にPRのNMR結果を示す。 α -CDの ^1H の数は $\{(a) + (b)\} \times 60/24$ 、PEGの ^1H の数は $(a) + (b) + (c) - \{(a) + (b)\} \times 60/24$ で求められるから、次の比例式が成り立つ。

$$8 : 60 \times \frac{x}{100} = [(a) + (b) + (c) - \{(a) + (b)\} \times 60/24] : \{(a) + (b)\} \times 60/24 \quad (2.1)$$

この式から包接率 x を求めることができる。

今回合成したPRの包接率は28%であった。

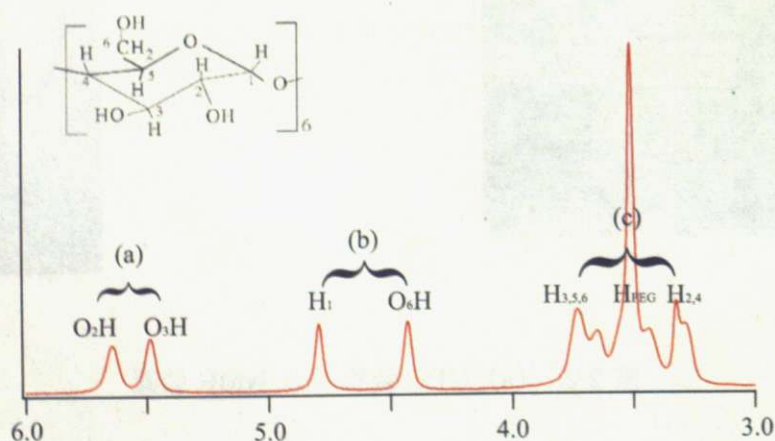


図 2.3: PRの ^1H -NMR結果

2.2 光散乱測定

一般的に高分子の分子構造や結晶構造、非晶構造からラメラ集合構造など高次組織、それらを包括した球晶構造に及ぶオングストローム～ナノ～ミクロンオーダーまでの階層構造などは高分子材料の物性に極めて大きな影響を与えることが知られているため、高分子の構造決定は高分子物理の中心的テーマの一つとなっている。特に高分子単体の分子構造は、より高次の高分子構造に大きな影響を与えるため極めて重要であり、散乱を用いた手法や顕微鏡などによって直接観察する方法など様々な手法で研究が行われている。中でも散乱法は (1) 系全体の平均データが得られること、(2) 溶液・粉末状態の高分子鎖の形態を評価できること、(3) 数Å～数百 nm オーダーの構造を評価できること、などの特徴があるため高分子構造研究の主要な手法となっている。

散乱法によって高分子一本鎖の構造研究を行う場合、代表的な手法として、光散乱法 (Light Scattering : LS)、小角 X 線散乱法 (Small Angle X-ray Scattering : SAXS)、小角中性子散乱法 (Small Angle Neutron Scattering : SANS) がある。SAXS や SANS は分解能が LS に比べて高く、さらに SANS は特定高分子のラベリングなどを行うことができるため非常に有用であるが、実験可能な施設が限られているため多用できない。一方光散乱法は、測定が安価かつ容易であり、かつ静的・動的挙動の両方が測定可能なため、高分子構造解析の主要な手法となっている。

光散乱の基礎理論は、Rayleigh (1871 年) に始まる希薄系コロイド溶液等における理論と、Einstein (1910 年) による低分子液体からの光散乱現象を屈折率のゆらぎと関連付ける理論の 2 系統が存在した。その後、1944 年に Debye が高分子希薄系溶液における光散乱現象を高分子特性解析に応用することを提案することで高分子溶液への応用が始まった。その際、データ解析の基礎理論としてはこの 2 種類の理論が併用されることとなった。

高分子溶液の光散乱測定には大きく分けて 2 種類の測定法がある。1 つは主に希薄系で行われる散乱光強度の散乱角度及び高分子濃度依存性を測定する方法であり、静的光散乱測定 (Static Light Scattering : SLS) と呼ばれる。もう 1 つは散乱光強度の時間変化を測定する方法で動的光散乱測定 (Dynamic Light Scattering : DLS) と呼ばれる。この二つの測定法はそれぞれ測定できる物理量が異なり、かつ分子構造解析に必要な不可欠な物理量を測定できるため、同時に行われることもある。

本章では、静的光散乱・動的光散乱の理論及び測定方法を述べ、どのように分子構造解析に利用されているのかを解説する。

2.2.1 静的光散乱理論

静的光散乱を議論するに当たって、いくつか必要な物理量を定義しよう。

入射光と散乱光の進行方向の単位ベクトルをそれぞれ k_i 、 k_f で表わし、この k_i 、 k_f で決まる平面を散乱面と定義する。この k_i 、 k_f のなす角を 2θ とおき、

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} (k_f - k_i), \quad q = |q| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (2.2)$$

を散乱ベクトルと定義する。

入射光と散乱光の電場の振動方向の単位ベクトルをそれぞれ e_i 、 e_f によって表わす。通常的光散乱実験では、 e_i 、 e_f は散乱面に対して垂直であるか (それぞれ v または V で表わす) 水平であるか (それぞれ h または H で表わす) のみを考える。現在では、光散乱実験においてはほとんどの場合、入射光は垂直偏光 (v) である。この場合に散乱光も垂直偏光 (V) の場合を等方散乱、水平偏光 (H) を含む場合を異方性散乱とする。

一般的に散乱測定においては散乱強度を用いて解析を行うが、散乱強度は入射光強度及び散乱体積に比例し、かつ試料と検出器との距離の二乗に反比例するため、異なる測定系の結果を比較

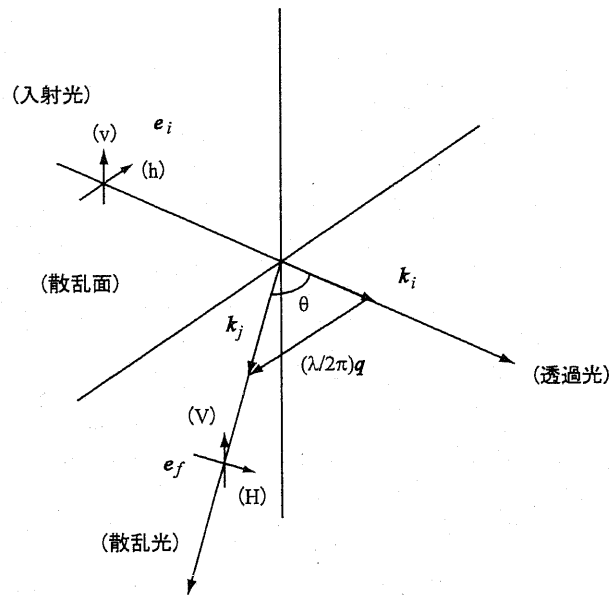


図 2.4: 散乱の幾何学

することが困難である。そのため静的光散乱においては、これらの物理量に依存しないレイリー比 (Rayleigh ratio) と呼ばれる量によって解析を行う。

$$R_\theta = \frac{r^2 I_\theta}{V I_0} \quad (2.3)$$

ただしこの式は V 偏光のときのみ成り立ち、入射光が無偏光の場合は

$$R_\theta = \frac{r^2 I_\theta}{V I_0 (1 + \cos^2 \theta)} \quad (2.4)$$

となることが知られている。以下の議論では、V 偏光のときのみを考えることにする。

希薄な小粒子系

高分子系からの光散乱現象の理論の前に、まず散乱体が光の波長と比較して極めて小さく、かつ他の散乱体との相互作用がほとんど無い系を考えよう。この場合、溶液のレイリー比から溶媒のレイリー比を除いたもの (即ち高分子からのみのレイリー比) ΔR_θ は以下のような式で表される。

$$\Delta R_\theta = \alpha^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n}{V} \right) \quad (2.5)$$

ここで、 α は散乱体の分極率、 λ は真空中での入射光の波長、 n は散乱体積 V 内の散乱体の数である。また分極率 α について以下のような関係が成り立つことが知られている。

$$\alpha = \frac{\tilde{n}M}{2\pi N_A} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right) \quad (2.6)$$

ただし、 \tilde{n} は溶液の屈折率、 M はモル質量、 N_A はアボガドロ数、 c は散乱体の質量濃度、 $\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}$ は示差屈折率と呼ばれる屈折率の濃度増分である。(2.6) 式を (2.5) 式に代入すると

$$\Delta R_\theta = KcM \quad (2.7)$$

ここで K は光学定数と呼ばれ、以下のような式で定義される。

$$K \equiv \left(\frac{4\pi^2 \tilde{n}^2}{N_A \lambda^4} \right) \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right) \quad (2.8)$$

(2.8) 式より光散乱実験から散乱体のモル質量が求められることが分かる。

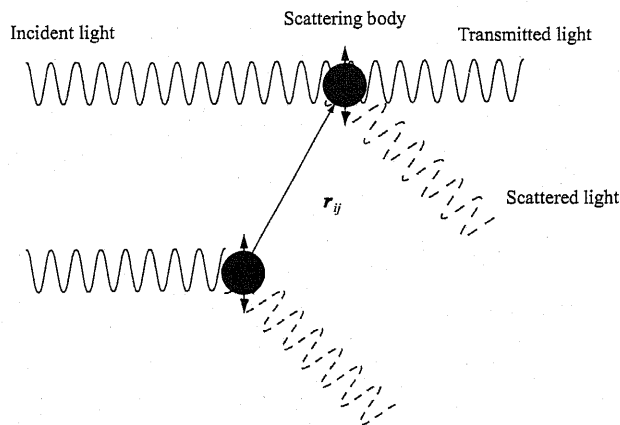


図 2.5: 粒子からの散乱

単分散高分子の希薄系

次に単分散高分子系について考えよう。単分散とは高分子の繰り返し単位数が完全に同じ場合のことである。さらに、以下の議論ではどの繰り返し単位も同じものであるという仮定（即ち単独重合体であるという仮定）のもとで議論を行う。

一般に高分子の散乱を考える場合、高分子内の異なる部分からの散乱光の干渉を考慮する必要がある（図 2.6）。

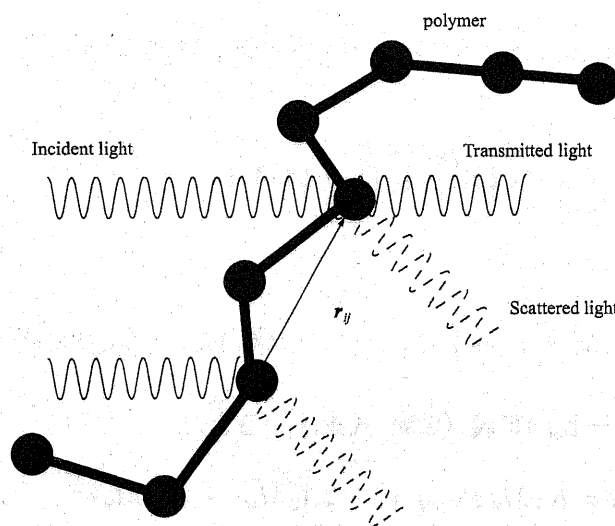


図 2.6: 高分子からの散乱

この干渉効果を考えるために、高分子をいくつかのセグメントに分割して考えよう。

高分子を N 個のセグメントに分割しよう。このセグメントをそれぞれ大きさ 0 の質点と考え、第 j 番目のセグメントの位置を \mathbf{r}_j とする。第 j 番目からの散乱電場を $E_{sj}(q)$ 、高分子から角度 θ において検出される散乱電場の和を $E_s(\theta)$ とすると、

$$E_s(\theta) = \sum_{j=1}^N E_{sj}(q) \propto \Delta\alpha \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)(q) \quad (2.9)$$

ただし、 $\Delta\alpha$ は分極率の平衡状態からの揺らぎを表している。

この散乱角度における散乱光強度を $i_N(q)$ とすると

$$i_N(q) = \langle |E_s(q) E_s^*(q)| \rangle = \langle |E_s(0) E_s^*(0)| \rangle \frac{S(q)}{N^2} \quad (2.10)$$

となる。ここで、 $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均を表し、 $S(q)$ は静的構造因子 (Scattering Factor) と呼ばれ、以下のような式で定義される。

$$S(q) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{jk}) \rangle \quad (2.11)$$

静的構造因子を用いて以下のような粒子散乱関数が定義される。

$$P_N(q) \equiv \frac{S(q)}{S(0)} = \frac{S(q)}{N^2} \quad (2.12)$$

さて、Einstein によれば希薄系における屈折率の揺らぎは以下のような式で与えられる。

$$\langle \Delta\alpha^2 \rangle \propto \left(\tilde{n} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)^2 RTc \left(\frac{\partial \Pi}{\partial c} \right)^{-1} \quad (2.13)$$

ここで Π は浸透圧であり、しばしば以下のようなビリアル展開した式が用いられる。

$$\frac{\partial \Pi}{\partial c} = RT \frac{1}{M_w} (1 + 2A_2 M_w c + 3A_3 M_w c^2 + \dots) \quad (2.14)$$

ここで R は気体定数、 M_w は高分子の重量平均分子量と呼ばれる量であり、単分散高分子の場合は数平均分子量と一致する。(2.14) 式を (2.13) 式に代入すると

$$\langle \Delta\alpha^2 \rangle \propto c M_w \left(\tilde{n} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)^2 (1 + 2A_2 M_w c + 3A_3 M_w c^2 + \dots)^{-1} \quad (2.15)$$

が得られる。これと (2.10) 式より

$$i_N(q) \propto c M_w \left(\tilde{n} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)^2 P_N(q) (1 + 2A_2 M_w c + 3A_3 M_w c^2 + \dots)^{-1} \quad (2.16)$$

となる。この式とレイリー比の定義 (2.3) 式を用いると、

$$\Delta R_\theta = K c M_w P_N(q) (1 + 2A_2 M_w c + 3A_3 M_w c^2 + \dots)^{-1} \quad (2.17)$$

すなわち、

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w P_N(q)} (1 + 2A_2 M_w c + 3A_3 M_w c^2 + \dots) \quad (2.18)$$

が成り立つ。この式が通常高分子希薄系において用いられる式である。

粒子散乱関数

前節の (2.18) 式より、レイリー比の q 依存性 (即ち散乱角度依存性) を調べることで粒子形状関数 $P_N(q)$ が、 c 依存性を調べることで第2、第3ビリアル係数 A_2 、 A_3 などを求めることができることが分かった。このうち、高分子の分子形状を調べる上で最も興味深いのは分子形状関数 $P_N(q)$ である。

単分散高分子の $P_N(q)$ については幾つかの式が提案されている。代表的なものを表 2.2 に示す [10]。

表 2.2: 粒子形状関数の例

モデル	$P_N(q)$	パラメーター	提案者
球	$\left[\frac{3}{X^3} (\sin X - X \cos X) \right]^2$	$X = rq, r = \text{半径}$	Rayleigh
棒 (厚み無し)	$\frac{2}{X} \left[\int_0^X \frac{\sin t}{t} dt \right] - \left(\frac{\sin \frac{X}{2}}{\frac{X}{2}} \right)^2$	$X = lq, l = \text{棒の長さ}$	Neugebauer
円盤 (厚み無し)	$\frac{2}{X^2} \left[1 - \frac{J_1(2X)}{X} \right]$	$X = rq, r = \text{半径}$ $J_1(X)$: Bessel 関数	Kratky and Porod
ガウス鎖	$\frac{2}{X^2} (e^{-X} - 1 + X)$	$X = \langle S^2 \rangle q^2$ $\langle S^2 \rangle = \text{回転半径}$	Debye

しかし光散乱測定においては、 $P_N(q)$ を用いてフィッティングすることはほとんど無い。この理由は後述 (2.2.3 節参照) するが、実際の光散乱実験の解析においては

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} q \ll 1 \quad (2.19)$$

と仮定した上で、 $P_N(q)$ を次のように近似する場合はほとんどである。

$$\left(\frac{1}{P_N(q)} \right)^{-1} = 1 + \frac{1}{3} \langle S^2 \rangle q^2 + \dots \quad (2.20)$$

ここで、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は高分子の回転半径である。この近似においては、(2.19) 式を仮定したのみであり、特に高分子の形態についての仮定をしていない。そのため高分子希薄溶液においては高分子の形態によらず成り立つ。

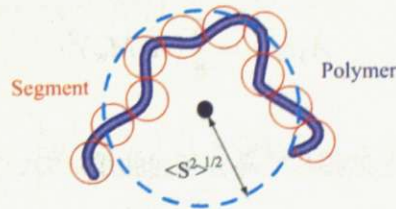


図 2.7: 高分子の回転半径

光散乱測定において用いる光源の波長は 100 nm ~ 1000 nm 程度であるため、高分子の回転半径 $\langle S^2 \rangle$ が 10 nm ~ 500 nm 程度までの場合は (2.20) 式を用いて解析を行う場合が多い。

解析方法

静的光散乱測定の解析方法としては主に (1) Zimm Plot[20]、(2) Berry Plot[21] 及び Guinier Plot[22] の 3 種類がある。前の 2 つの解析法を行うには (2.19) 式を (2.18) 式に代入した式

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} \langle S^2 \rangle q^2 + \dots \right) (1 + 2A_2 M_w c + 3A_3 M_w c^2 + \dots) \quad (2.21)$$

を基本に解析を行い、Guinier Plot の解析は (2.18) 式を用いる。また、測定はどの場合も (1) 複数の濃度のサンプルを、(2) 角度を変えて (即ち q を変えて) 行う。

Zimm Plot Zimm Plot とは高分子の排除体積効果がそれほど大きくない系、すなわち第 3 ビリアル係数以降の項を無視できる系についての解析を行う方法である。このとき、(2.21) 式は次のように近似できる。

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} \langle S^2 \rangle q^2 + 2A_2 M_w c \right) \quad (2.22)$$

この式で角度極限 (即ち $q \rightarrow 0$) 及び濃度極限 (即ち $c \rightarrow 0$) を取った式

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} (1 + 2A_2 M_w c) \quad (2.23)$$

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} \langle S^2 \rangle q^2 \right) \quad (2.24)$$

を用いて解析を行う。

(Kc/R_θ) 対 c をプロットするとその切片が重量平均分子量 M_w 、傾きから第 2 ビリアル係数 A_2 が求まり、 (Kc/R_θ) 対 q^2 をプロットすれば切片から同じく重量平均分子量 M_w 、傾きから回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ を求めることができる。

Zimm Plot は簡便な方法であるが、実際に測定結果をプロットしてみるとグラフが直線に乗らない場合が多い。これは高分子の排除体積効果が無視できないためであり、そのような場合は次に述べる Berry Plot を用いる。

Berry Plot Berry Plot とは Zimm Plot よりも排除体積効果が大きい系の解析方法であり、第 3 ビリアル係数までを考慮して解析を行う。

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} \langle S^2 \rangle q^2 + 2A_2 M_w c + 3A_3 M_w c^2 \right) \quad (2.25)$$

Carpenter 等によれば剛体球については第 3 ビリアル係数は

$$A_3 M_w = \frac{5}{8} (A_2 M_w)^2 \quad (2.26)$$

となる [10]。

Stockmayer と Casassa はこれを拡張して高分子屈曲鎖については g を定数として、

$$A_3 M_w = g (A_2 M_w)^2 \quad (2.27)$$

となることを実験的に示した [10]。これを (2.25) 式に代入すると

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{1}{3} \langle S^2 \rangle q^2 + A_2 M_w c + A_2^2 M_w^2 c^2 + \left(g - \frac{1}{3} \right) A_2^2 M_w^2 c^2 \right] \quad (2.28)$$

となるので、この式の両辺の平方根をとると

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{M_w^{1/2}} \left[1 + \frac{1}{3} \langle S^2 \rangle q^2 + A_2 M_w c + A_2^2 M_w^2 c^2 + \left(g - \frac{1}{3}\right) A_2^2 M_w^2 c^2\right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.29)$$

となる。

この式で濃度極限（即ち $c \rightarrow 0$ ）をとると、

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{M_w^{1/2}} \left(1 + \frac{1}{6} \langle S^2 \rangle q^2\right) \quad (2.30)$$

であり、角度極限（即ち $q \rightarrow 0$ ）を考えると

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{M_w^{1/2}} \left[\left(1 + A_2 M_w c\right)^2 + \left(g - \frac{1}{3}\right) A_2^2 M_w^2 c^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.31)$$

となるので、右辺を展開すると

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{M_w^{1/2}} \left[1 + A_2 M_w^{\frac{1}{2}} c + \frac{3}{2} \left(g - \frac{1}{3}\right) A_2^2 M_w^{\frac{3}{2}} c^2\right] \quad (2.32)$$

となる。低濃度領域では左辺第 3 項を無視できるので、(2.33) 式は

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{M_w^{1/2}} \left(1 + A_2 M_w^{\frac{1}{2}} c\right) \quad (2.33)$$

とることが分かる。

$(Kc/\Delta R_\theta)^{\frac{1}{2}}$ 対 q^2 、 $(Kc/\Delta R_\theta)^{\frac{1}{2}}$ 対 c をプロットすれば、(2.30) 式及び (2.33) 式より、Zimm Plot のときと同じように重量平均分子量 M_w 、第 2 ビリアル係数 A_2 、回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ を求めることができる。

Guinier Plot Guinier Plot は高分子の形態が均一な球であると仮定した解析法であり、主にグロビュール状態の場合を対象に行われる。この場合、粒子散乱関数 $P_N(q)$ は

$$P_N(q) = \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 \langle S^2 \rangle\right) \quad (2.34)$$

となることが知られている。この式を (2.18) 式に代入すると

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 \langle S^2 \rangle\right)} \left(1 + 2A_2 M_w c + 3A_3 M_w c^2 + \dots\right) \quad (2.35)$$

となる。この式の逆数をとると

$$\frac{\Delta R_\theta}{Kc} = M_w \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 \langle S^2 \rangle\right) \left(1 + 2A_2 M_w c + 3A_3 M_w c^2 + \dots\right)^{-1} \quad (2.36)$$

であるから、この両辺の対数をとって

$$\ln \frac{\Delta R_\theta}{Kc} = \ln M_w - \frac{1}{3} q^2 \langle S^2 \rangle - \ln \left(1 + 2A_2 M_w c + 3A_3 M_w c^2 + \dots\right) \quad (2.37)$$

(2.37) 式において濃度極限（即ち $c \rightarrow 0$ ）をとることで

$$\ln \frac{\Delta R_\theta}{Kc} = \ln M_w - \frac{1}{3} q^2 \langle S^2 \rangle \quad (2.38)$$

となり、角度極限（即ち $q \rightarrow 0$ ）をとり、均一球なので排除体積効果は小さいと考えて第3ビリアル係数以降を0とすると

$$\ln \frac{\Delta R_\theta}{Kc} = \ln M_w - \ln(1 + 2A_2 M_w c) \quad (2.39)$$

(2.38) 式及び (2.39) 式を用いれば、 $\ln(\Delta R_\theta/Kc)$ 対 c 、 $\ln(\Delta R_\theta/Kc)$ 対 q をそれぞれプロットすることで、重量平均分子量 M_w 、第2ビリアル係数 A_2 、回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ を求めることができる。

希薄系共重合体

前節までは単独重合体（Homopolymer）を考えてきた。しかし本研究で用いるポリロタキサンはポリエチレングリコールとシクロデキストリンからなる超分子であり、その構造は仮想的に共重合体（Copolymer）と同じように取り扱えることが予想される。ここで、まず共重合体の光散乱について考える。

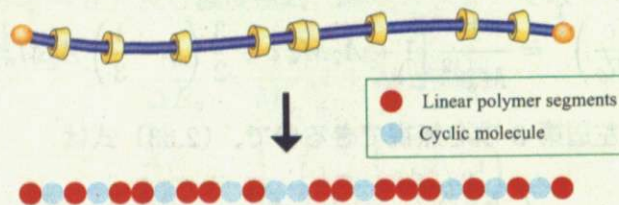


図 2.8: ポリロタキサンの共重合体としての取り扱い

共重合体における散乱理論も基本は前節までに述べた単独重合体の場合と同じである [22]。異なる点は各セグメントの散乱能の評価の方法、即ち分極率の評価法である。溶液と溶媒の屈折率はほとんど同じなので、分極率の定義 (2.6) 式より示差屈折率のみを改めて評価しなおせばよい。共重合体を構成するモノマー単位をそれぞれ A、B とし、その重量分率をそれぞれ f_A 、 f_B としよう。この時、示差屈折率測定で得られる見かけの示差屈折率 $\partial \tilde{n}/\partial c$ は

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} = f_A \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)_A + f_B \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right)_B \quad (2.40)$$

となる。ただし、 $(\partial \tilde{n}/\partial c)_A$ 、 $(\partial \tilde{n}/\partial c)_B$ はそれぞれモノマー A、B の単独共重合体の示差屈折率である。この分極率の変化によって変わるのは重量平均分子量及び粒子散乱関数（即ち $\langle S^2 \rangle$ ）である。

この結果、見かけの分子量 M_{app} 、見かけの回転半径 $\langle S^2 \rangle_{app}$ はそれぞれ

$$M_{app} = M_w + 2P\nu + Q\nu^2 \quad (2.41)$$

$$\nu \equiv \frac{(\partial \tilde{n}/\partial c)_A - (\partial \tilde{n}/\partial c)_B}{(\partial \tilde{n}/\partial c)} \quad (2.42)$$

$$P \equiv \sum_s M_s w_s (f_{A,s} - f_A) \quad (2.43)$$

$$Q \equiv \sum_s M_s w_s (f_{A,s} - f_A)^2 \quad (2.44)$$

$$\langle S^2 \rangle_{\text{app}} = \tilde{f}_A \langle S^2 \rangle_A + \tilde{f}_B \langle S^2 \rangle_B + \tilde{f}_A \tilde{f}_B \langle r_{AB}^2 \rangle \quad (2.45)$$

$$\tilde{f}_A \equiv f_A \frac{(\partial \tilde{n} / \partial c)_A}{(\partial \tilde{n} / \partial c)} \quad (2.46)$$

$$\tilde{f}_B \equiv f_B \frac{(\partial \tilde{n} / \partial c)_B}{(\partial \tilde{n} / \partial c)} \quad (2.47)$$

となる。ただし $f_{i,s}$ は成分 s の i モノマーの重量分率 ($i = A, B$)、 $\langle r_{AB}^2 \rangle$ は鎖中の AB モノマー単位間の重心間距離である。

以上の式を用いて測定結果の解析を行う。

2.2.2 動的光散乱理論

動的光散乱法とは散乱光強度の時間依存性を測定することで散乱体の揺らぎの情報を得る手法である。この手法では、散乱光強度の時間変化のみを測定しているため、揺らぎの情報の分解能は入射光波長に依存しない。そのため、入射光波長よりもはるかに小さい粒子などからの揺らぎを測定することが可能である。一般的には、現在の動的光散乱測定系では 3 nm から 500 nm 程度までの揺らぎの情報を得ることができるとされている。

動的光散乱は溶液中の粒子や高分子の大きさの決定やゲルの内部構造の推定などに利用されているが、本節では希薄粒子系及び希薄高分子系の動的光散乱理論の説明を行う [23]。

時間相関関数

散乱電場の振幅を $E(\mathbf{q}, t)$ としたとき、散乱振幅の時間-時間相関関数 $G^{(1)}(t)$ は

$$\begin{aligned} G^{(1)}(t) &\equiv \langle E(\mathbf{q}, t') E^*(\mathbf{q}, t' + t) \rangle \\ &= \left\langle \sum_j^N a_j \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t')] \sum_m^N a_m \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m(t' + t)] \right\rangle \\ &= \sum_j^N \langle a_j a_j^* \rangle \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \delta \mathbf{r}_j(t)] \rangle \end{aligned} \quad (2.48)$$

と定義される。

散乱体粒子が互いに相互作用をもたない場合、すなわちブラウン運動をする場合において、粒子の分布関数 $W(\delta \mathbf{r}, t)$ は拡散方程式

$$\frac{\partial W(\delta \mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 W(\delta \mathbf{r}, t) \quad (2.49)$$

を満たす。ただし、 D は粒子の拡散係数である。(2.49) 式を解くと

$$W(\delta \mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left[-\frac{\delta \mathbf{r}^2}{4Dt}\right] \quad (2.50)$$

となる。(2.50) 式を (2.49) 式に代入すると

$$\begin{aligned} \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \delta \mathbf{r}_j(t)] \rangle &= \int \exp[i\mathbf{q} \cdot \delta \mathbf{r}_j(t)] W(\delta \mathbf{r}, t) d\delta \mathbf{r} \\ &= \exp[-Dq^2 t] \end{aligned} \quad (2.51)$$

であるから、散乱振幅の時間-時間相関関数は

$$\begin{aligned} G^{(1)}(t) &= N |a|^2 \exp[-Dq^2 t] \\ &= \langle I \rangle \exp[-Dq^2 t] \\ &= G^{(1)}(0) \exp[-Dq^2 t] \end{aligned} \quad (2.52)$$

となることが分かる。

Siegert の関係式

前節では散乱振幅の時間-時間相関関数を求めたが、実際に測定可能な物理量は散乱強度の時間-時間相関関数 $G^{(2)}(t)$ である。

$$\begin{aligned} G^{(2)}(t) &\equiv \langle I(\mathbf{q}, t') I(\mathbf{q}, t' + t) \rangle \\ &= \langle I(\mathbf{q}, 0) I(\mathbf{q}, t) \rangle \\ &= \langle E(\mathbf{q}, 0) E^*(\mathbf{q}, 0) E(\mathbf{q}, t) E^*(\mathbf{q}, t) \rangle \end{aligned} \quad (2.53)$$

$G^{(2)}(t)$ を評価可能な物理量 $G^{(1)}(t)$ と結びつける式が Siegert の関係式である。

$\langle E(\mathbf{q}, 0) E^*(\mathbf{q}, t) \rangle$ は複素ガウス変数であるため奇数次のモーメントは 0 となり、かつ共役でない 2 次のモーメントの積も 0 となるので、(2.53) 式は

$$\begin{aligned} G^{(2)}(t) &= \langle E(\mathbf{q}, 0) E^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \langle E(\mathbf{q}, t) E^*(\mathbf{q}, t) \rangle + \langle E(\mathbf{q}, 0) E^*(\mathbf{q}, t) \rangle \langle E(\mathbf{q}, 0) E^*(\mathbf{q}, t) \rangle \\ &= |G^{(1)}(0)|^2 + |G^{(1)}(t)|^2 \\ &= |G^{(1)}(0)|^2 (1 + |g^{(1)}(t)|^2) \end{aligned} \quad (2.54)$$

となる。ここで

$$\begin{aligned} g^{(1)}(t) &\equiv \frac{G^{(1)}(t)}{G^{(1)}(0)} \\ &= \exp[-Dq^2 t] \end{aligned} \quad (2.55)$$

であり、

$$\begin{aligned} g^{(2)}(t) &\equiv \frac{\langle I(\mathbf{q}, 0) I(\mathbf{q}, t) \rangle}{\langle I(\mathbf{q}, 0) \rangle^2} \\ &= \frac{G^{(2)}(t)}{|G^{(1)}(0)|^2} \end{aligned} \quad (2.56)$$

と定義すると Siegert の関係式

$$g^{(2)}(t) = 1 + |g^{(1)}(t)|^2 \quad (2.57)$$

を導くことができる。(2.52) 式及び Siegert の関係式 (2.57) 式を用いて動的散乱の解析を行うことができる。

希薄粒子系の解析

単分散の場合 単分散粒子が分散している希薄系溶液においては

$$g^{(1)}(t) = \exp(-\Gamma t) \quad (2.58)$$

となる。ただし Γ は緩和速度であり

$$\Gamma = Dq^2 \quad (2.59)$$

で与えられる。(2.55) 式を Siegert の関係式 (2.57) 式に代入すると、

$$g^{(2)}(t) - 1 = \beta \exp[-2Dq^2 t] \quad (2.60)$$

となるので、(2.59) 式、(2.60) 式を用いると緩和速度 Γ は

$$\Gamma = -\lim_{t \rightarrow 0} \left[\frac{\partial \ln \sqrt{(g^{(2)}(t) - 1) / \beta}}{\partial t} \right] \quad (2.61)$$

となる。この式から、 $\sqrt{(g^{(2)}(t) - 1) / \beta}$ 対 t のプロットの傾きをとることで緩和速度及び拡散係数の評価が可能となる。この拡散係数を Einstein-Stokes の関係式

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (2.62)$$

に代入することで流体力学的半径 R_h を求めることができる。ただし、 η は溶媒の粘度である。

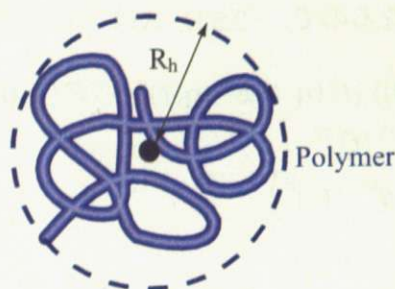


図 2.9: 高分子の流体力学的半径

多分散の場合 粒子の粒径にばらつきがある場合、 $g^{(1)}(t)$ は粒径分布関数 $G(\Gamma)$ を用いて

$$g^{(1)}(t) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma t) d\Gamma \quad (2.63)$$

で表す。一般に $G(\Gamma)$ は未知なので様々な方法（キュムラント法、ヒストグラム法、逆ラプラス変換法など）を用いて解析を行う。

キュムラント法とは $\ln g^{(1)}(t)$ をキュムラント展開した際の係数をフィッティングにより求めることで、平均粒径や粒子の分散などを評価する方法である。まず $g^{(1)}(t)$ を Γ についてモーメント展開した式

$$g^{(1)}(t) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\langle \Gamma^m \rangle}{m!} (-t)^m \quad (2.64)$$

と $g^{(1)}(t)$ ではなく $\ln g^{(1)}(t)$ をキュムラント展開した式

$$\ln g^{(1)}(t) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{K_m}{m!} (-t)^m \quad (2.65)$$

の係数を比較を比較すると

$$K_1 = \langle \Gamma \rangle \quad (2.66)$$

$$K_2 = \langle \Gamma^2 \rangle - \langle \Gamma \rangle^2 \quad (2.67)$$

などとなるため、 K_1 から平均粒径、 K_2 から粒子の分散を見積もることができる。

ヒストグラム法とは $G(\Gamma)$ を有限個のヒストグラムに分割して $g^{(1)}(t)$ を近似する方法である。

逆ラプラス変換法とは粒径分布関数 $G(\Gamma)$ が $g^{(2)}(t) - 1$ の逆ラプラス変換であることを利用して、粒径分布関数を求める方法である。逆ラプラス変換には、最小の平均二乗残差に対し正則条件と呼ばれる付加条件を課すことで得られる CONTIN がよく用いられる。

希薄高分子系の解析

希薄高分子系においても希薄粒子系と同じように取り扱うことができる。しかし、一般に高分子は分子量分布をもつので多分散系としなければならない上に、高分子鎖の熱運動などによる高分子鎖形状の変化について考慮する必要がある。Burchard らによると、この形状変化の効果を考慮すると (2.59) 式は

$$\Gamma = D_{\text{app}}(q, c) q^2 \quad (2.68)$$

となる。ただし、

$$D_{\text{app}}(q, c) = D_0 (1 + k_d) (1 + CR_g^2 q^2) \quad (2.69)$$

であり、 D_0 は高分子鎖の重心の拡散係数、 k_d は第 2 ビリアル係数に依存する値、 C は定数、 R_g は回転半径であり、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ と同じである。

$qR_g < 2$ の場合は高分子鎖の内部構造を見ることになるため、みかけの拡散係数が q 依存性をもってしまふ。しかし、本研究のように数 10 nm 程度の大きさの高分子鎖を考える場合はこの影響を考えなくてもよい。すなわち、(2.69) 式は

$$D_{\text{app}}(c) = D_0 (1 + k_d) \quad (2.70)$$

となる。

よって、高分子希薄系においては、複数の角度における緩和時間 Γ をキュムラント解析法や逆ラプラス変換法などから決定し、(2.68) 式から様々な濃度における拡散係数 $D_{\text{app}}(c)$ を求めた後に、(2.69) 式を利用して高分子の拡散係数 D_0 を求めることになる。

2.2.3 光散乱法による高分子構造解析

前節までに光散乱測定においてどのような量が求まるかを解説した。本節では光散乱測定で求めた量を用いてどのように高分子の形状を議論するかを述べる。

分子形状関数

一般的に、各種散乱測定において高分子の形状を決定するのに最も利用されている手法が分子形状関数のフィッティングであり、X線散乱測定や中性子散乱測定においてはこの手法を用いることが多い。しかし、光散乱測定においてはこの手法が用いられる場合は非常に少ない。これは光散乱特有の条件、即ち他の散乱手法と比較して q 値が著しく小さいため（およそ 1000 分の 1 程度）、分子形状関数がほとんど変化しない領域しか測定することができず、分子量分散の影響を大きく受けるためである。実際、図 2.10 に示すように、ガウス鎖においても分子量分散 M_w/M_n が大きくなると、分子形状関数の逆数 $P(\theta)^{-1}$ は高角度領域で下方に移行し、特に最確分布 ($M_w/M_n = 2$) においては全領域で直線となることが知られている [24]。

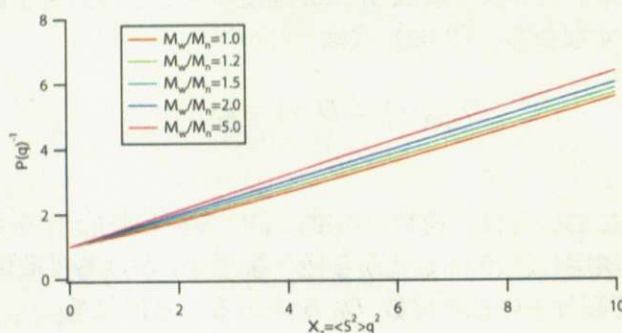


図 2.10: 分子形状関数 $P(\theta)$ の分子量依存性

このため分子形状関数でフィッティングを行うと、僅かに分子量分散性をもつだけで、分子形状が実際とはまったく異なる結果になる。そのため、通常光散乱においては分子形状関数のフィッティングを行い分子形状を決定することはない。また、分子形状関数を用いることが必要な準希薄系の構造解析も光散乱法ではほとんど行われていない。数少ない例としてタバコモザイクウイルスの研究 [25] があるが、この例は (1) 分子形状が剛体棒であるため、分子形状関数がフィッティングしやすいこと、(2) 分子量分散が非常に小さいこと、(3) 中性子による散乱実験との比較を行い一致することを示していること、などの理由があるため、光散乱で分子形状関数をフィッティングするのはあくまで例外的である。

このような理由から、光散乱実験では (2.20) 式を用いて回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ を用いて形状を議論することが多い。

2.2.4 光散乱解析の指針

前節で述べたように光散乱において高分子の形状を議論する場合、持続長 ρ を用いる場合が多い。しかし持続長には排除体積効果を考慮していないという欠点がある一方で、 ρ についても最近 (1.19) 式が成立しない系が存在することが報告されている [26]。このため本研究においては、より適切に高分子の形状を評価するために持続長と ρ の両方を用いて解析を行った。

2.3 測定装置及び測定手法

光散乱測定結果を解析するにあたって、静的光散乱測定には溶媒の屈折率及び溶質と溶媒の示差屈折率差が、動的光散乱測定においては溶媒の粘度が必要である。本研究においてはこれらの値も測定を行った。

2.3.1 光散乱装置

装置概要

光散乱測定には He-Ne レーザー（出力 35 mW、波長 632.8 nm）を光源とする動的/静的光散乱装置 ALV-5000E（ALV-GmbH）を用いた。装置の概略図を図 2.11 に示す。測定中の試料の温度調節には水循環恒温槽（Thermo Haake）を用いた。

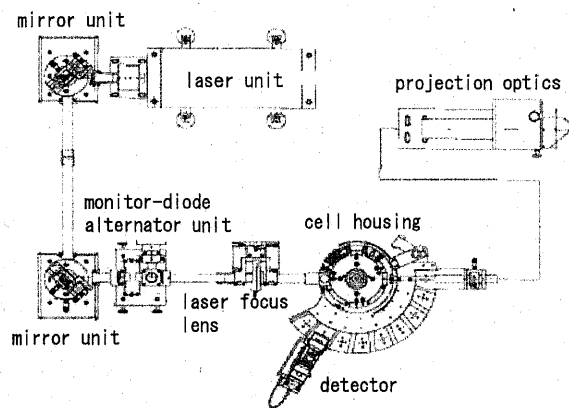


図 2.11: 光散乱装置の概略図

レイリー比の決定

(2.3) 式において散乱体積 V は 90° における散乱体積を V_{90} としたとき

$$V = \frac{V_{90}}{\sin \theta} \quad (2.71)$$

であり、溶液の屈折率 n による散乱体積の補正も含めると、(2.3) 式は次のようになる。

$$R_\theta = \frac{r^2}{V_{90}} \frac{I_\theta}{I_0} n^2 \sin \theta \quad (2.72)$$

ここで r 、 V は測定系固有の定数である。測定装置の散乱光強度の実測値への変換効率を A 、入射光強度の測定強度への変換効率を B とすると、散乱測定においては、測定散乱強度 $\tilde{I}_\theta = AI_\theta$ 、測定入射光強度 $\tilde{I}_0 = BI_0$ を測定するので、(2.72) 式を次のように変換する。

$$R_\theta = \frac{r^2 A}{V_{90} B} \frac{\tilde{I}_\theta}{\tilde{I}_0} n^2 \sin \theta \quad (2.73)$$

このうち、 $r^2 A/V_{90} B$ は測定系固有の値であるので (2.73) 式は次のようになる。

$$R_{\theta} = \phi \frac{\tilde{I}_{\theta}}{I_0} n^2 \sin \theta \quad (2.74)$$

ただし、 ϕ は装置定数と呼ばれる値で各測定系固有の値である。この式を用いることでレイリー比を求めることができる。

装置定数の決定

(2.73) 式において装置定数 ϕ を決定するために、Hugin らによって報告されているトルエンの 90° におけるレイリー比を利用する [32]。

$$R_{90^\circ} = 14.1 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1} \quad (2.75)$$

装置定数は室温や測定条件によって $\pm 10\%$ 程度変わるので、トルエンの入れ替えを行うなど測定条件が変化したときには再測定する必要がある。

測定条件

本研究では特に述べない限り測定は 25°C で行い、試料の光学精製は $0.20\mu\text{m}$ の PTFE フィルターを用いて行った。

2.3.2 屈折計

屈折率測定はアッベ (Abbe) の屈折計を用いて行った。アッベの屈折計とは光の全反射現象を応用して溶液の屈折率を測定するものである。

まず、図 2.12 のように屈折率が既知の半球状プリズムとプレートの間に、屈折率を測定したい溶液をはさむ (プリズムの屈折率 > 液体の屈折率)。この状態で図の左下側から光を入れ、右側から反射光を顕微鏡で観察すると、ちょうど臨界角に対応するところで (b) のような明暗の境目が観察される。この方法の測定精度は高く、適当な校正および温度制御を行えば屈折率を小数点 4 桁目まで決定することもできる。本研究ではデジタルアッベ屈折計 DR-A1 (株式会社アタゴ) を用いた。

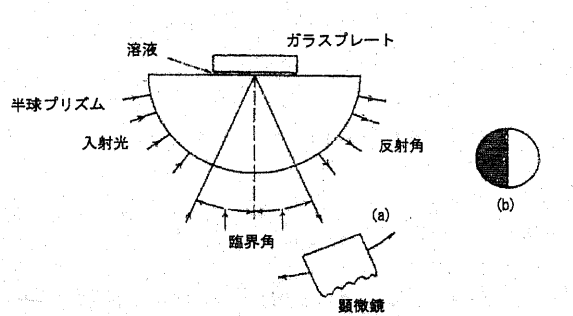


図 2.12: アッベ屈折計の原理

2.3.3 示差屈折計

示差屈折率とは溶液の屈折率の溶質濃度増分のことである。そのため溶液の溶質濃度を変えながら屈折率を測定し、屈折率と溶質濃度でプロットすれば求まる。しかし溶質濃度の増加による溶液の屈折率増加は非常に微小なため、前述のアップ屈折計では測定ができない。この微小な屈折率増加を測定するのが示差屈折計である。その原理を図 2.13 に示す。

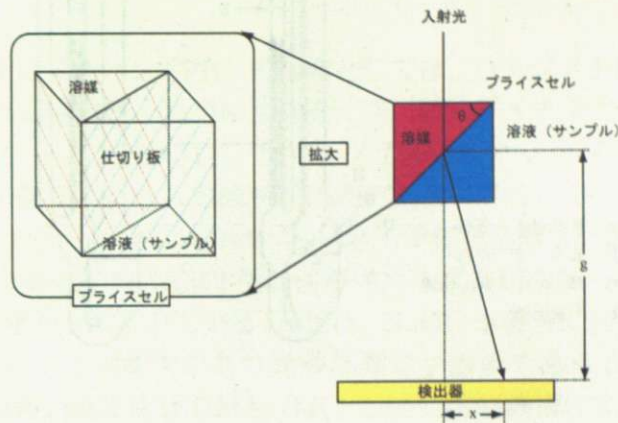


図 2.13: 示差屈折率計の原理

溶液と溶媒の屈折率差により入射光が図 2.13 の仕切り板で屈折するため、光は屈折率差が無い場合と比べて x だけずれた点で検出される。この距離と屈折率差 Δn の関係は次のようになる。

$$\Delta n = f_0 f_1 x \quad (2.76)$$

ただし f_0 は理想定数と呼ばれる値であり、 g はセルと測定点の距離、 f_1 は測定値の理想定数からのずれ（セル仕切り角度のずれやセル窓の歪など）である。 f_0 は次のように表される。

$$f_0 = \frac{e}{g \tan \theta} \quad (2.77)$$

ここで e は検出器の素子間の距離である。

一般的に示差屈折計を利用することで、非常に精度良く屈折率増分が測定できる。本研究では示差屈折率測定に DRM-1021（大塚電子）を用いた。なお、測定温度はすべて 25°C であり、溶質濃度は光散乱測定と同じ濃度で行った。

2.3.4 粘度計

粘度測定はウベローデ型粘度計を用いて行った。ウベローデ型粘度計の概略図を図 2.14 に示す。この方法で測定できるのは動粘度 ν であり、これを動的散乱での解析に必要な絶対粘度 μ に変換するためには、溶液の密度 ρ を用いて

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (2.78)$$

と表せることを利用する。

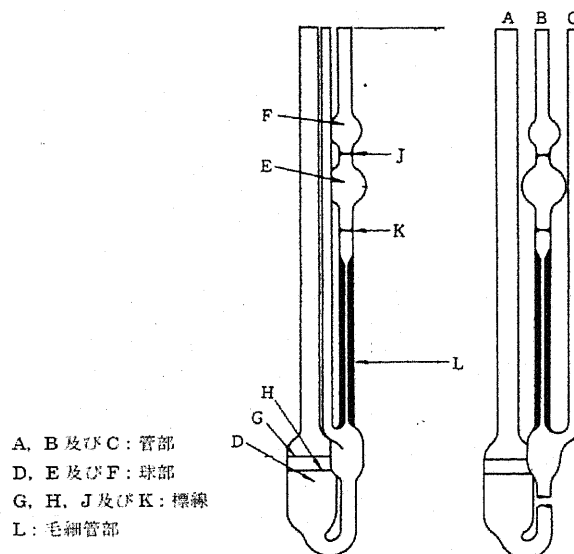


図 2.14: ウベローデ型粘度計の概略図

測定法

試料を泡が入らないように注意しながら A 管に入れ、粘度計を垂直にしたとき試料の液面が球部 D の標線中 G と H の間にくるようにする。この粘度計を別に規定する温度 ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) の恒温水槽中に B 管の球部 F が水中に没するまで入れ、垂直に固定し、試料が規定温度になるまで約 20 分間放置する。C 管を指で閉じ、B 管から静かに試料を吸い上げ、液面が球部 F のほぼ中心に達したとき、C 管の管口を開き、直ちに B 管の管口を閉じる。毛細管の最下端の試料が流下したとき、B 管の管口を開き、液面が標線 J から標線 K まで流下するに要する時間 t (秒) を測定し、次式により動粘度 (ν) を求める。

$$\nu = kt \quad (2.79)$$

ただし、 k は、粘度計の定数であり、あらかじめ蒸留水又は粘度のわかっている標準液を用いて同様に操作して定めておく。このときの温度は、試料の測定時の温度と異なっても差し支えない。

今回、 25°C における水の絶対粘度 $\nu = 0.891\text{cP}$ 及び密度 $\rho = 0.997\text{g/cm}^3$ を用いて粘度計の定数 k を求めると

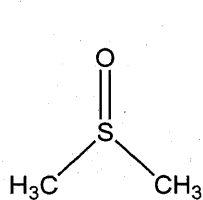
$$k = 5.68 \times 10^{-3} \quad (2.80)$$

であった。本実験においてはこの値を用いて動粘度を求めた。

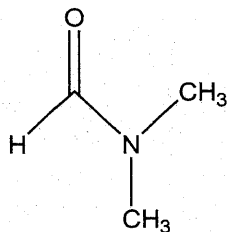
第3章 結果と考察

現在知られているポリロタキサン (PR) の溶媒としては、(1) ジメチルスルホキシド (DMSO) [5]、(2) 水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 水溶液) [5]、(3) ジメチルアセトアミド/塩化リチウム (DMAc/LiCl) [16]、(4) イオン液体 [17]、(5) N-メチルモルホリン-N-オキシド (NMMO) 水溶液 [18]、(6) チオシアン酸カルシウム水溶液 ($\text{Ca}(\text{SCN})_2$ 水溶液) [18] などがある。今回我々は、ジメチルホルムアミド/塩化リチウム (DMF/LiCl) も PR を溶解させることを見出した。

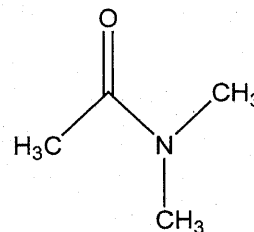
本研究では新規溶媒である DMF/LiCl 及び溶解メカニズムが DMF/LiCl に近いと考えられる DMAc/LiCl、さらに従来から知られている DMSO、NaOH 水溶液について光散乱測定を行った。イオン液体は PR が分解する可能性があり光散乱測定が困難であること、NMMO 水溶液及び $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ 水溶液は DMF/LiCl 及び DMAc/LiCl と同じ溶解機構によって PR を溶解させると考えられるため、今回は測定を行わなかった。



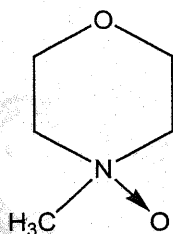
dimethyl sulfoxide (DMSO)



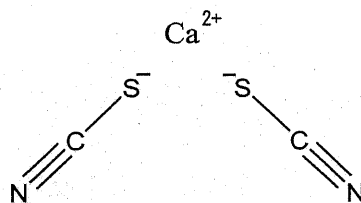
N,N-dimethylformamide (DMF)



N,N-dimethylacetamide (DMAc)



N-methylmorpholine N-oxide (NMMO)



Calcium Thiocyanate ($\text{Ca}(\text{SCN})_2$)

図 3.1: 現在知られている PR の溶媒

3.1 DMAc/LiCl 溶液

本実験では、PR を DMAc/LiCl に溶解し、PR 濃度が 0.3 ~ 1.5 mg/ml の範囲で測定を行った。PR の溶解メカニズムを考えるにあたっては、一般に他の水素結合性高分子の例が参考になる。代表的な水素結合性高分子であるセルロースの場合、McCormick 等の研究 [28] によれば、セルロースと DMAc 及び LiCl は図 3.2 のようにセルロースの水酸基の一部と Cl^- イオン、DMAc と Li^+ が錯体を形成し、水素結合を切断していると考えられている。これは PR の場合も同様であろう。すなわち図 3.3 のように、CD 中の水酸基と Cl^- イオン、DMAc と Li^+ が錯体を形成することで水素結合を切断して、PR が溶解していると考えられる。

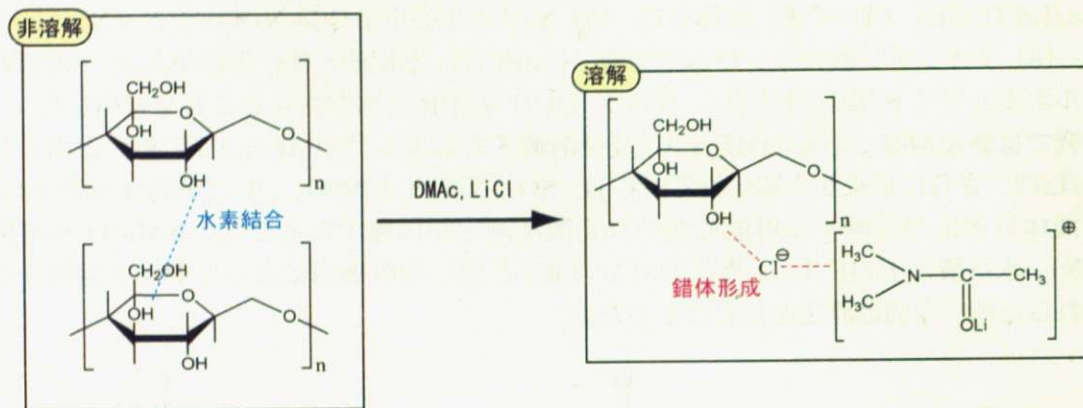


図 3.2: DMAc/LiCl 中でのセルロースの溶解機構

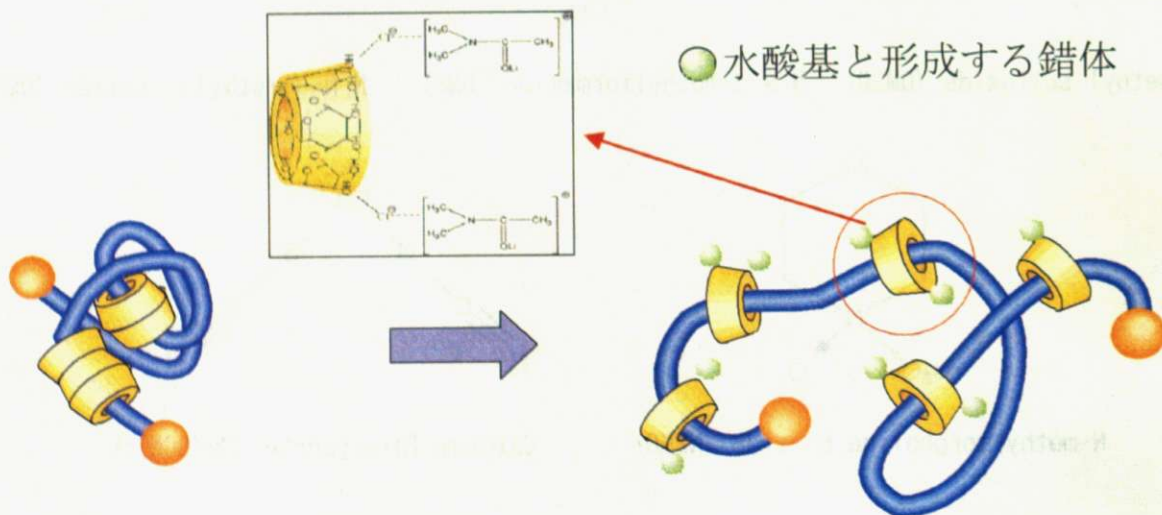


図 3.3: CD と DMAc 分子、 Cl^- イオン、 Li^+ が形成すると考えられる錯体

DMAc/LiCl (2 wt %) 溶媒の屈折率、PR に対する示差屈折率及び粘度は表 3.1、図 3.4 のようになった。

これを利用して PR-DMAc/LiCl の静的光散乱及び動的光散乱を行ったところ、結果はそれぞれ図 3.5、3.6 となり、これを式 (2.30)、(2.33)、(2.70) を利用して解析した結果、各パラメータは表 3.2 のような結果が得られた。

表 3.1: DMAc/LiCl の屈折率、示差屈折率及び粘度

n_0	$\partial n / \partial c$ [ml/g]	η [cP]
1.4452	0.0959	1.73

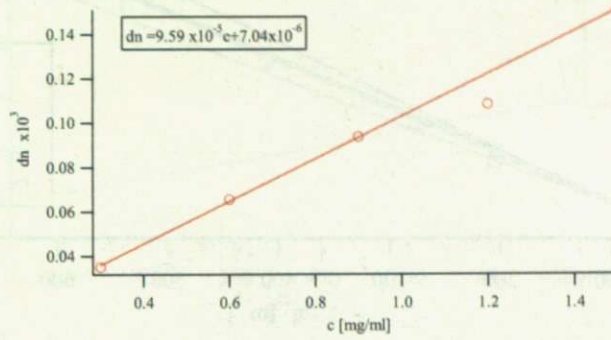


図 3.4: PR-DMAc/LiCl 溶液の示差屈折率測定

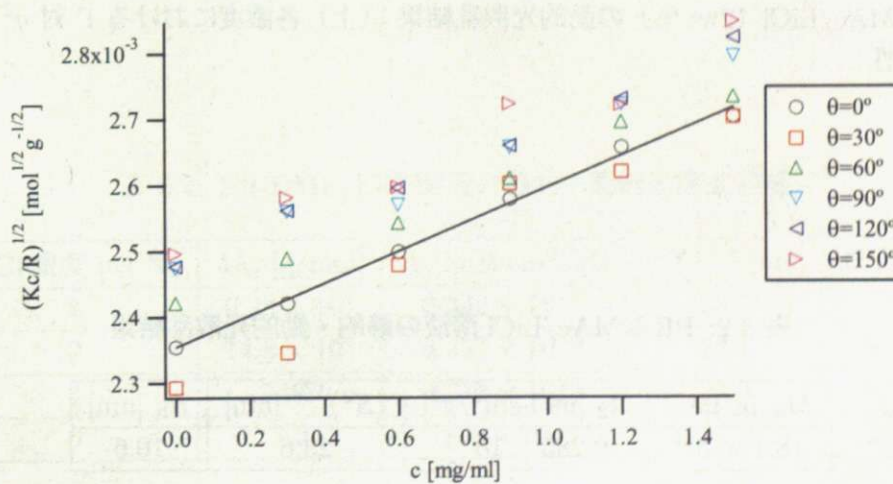
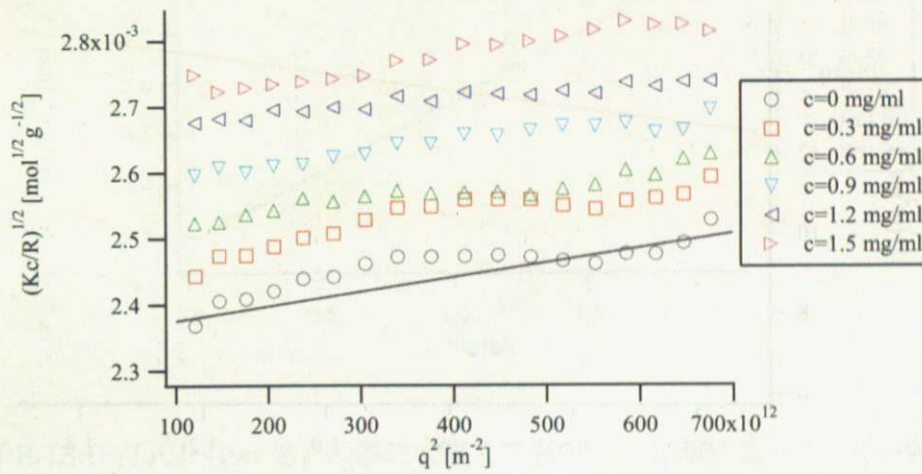


図 3.5: PR-DMAc/LiCl (2wt %) の静的光散乱結果：(上) q 依存性 (下) PR 濃度依存性

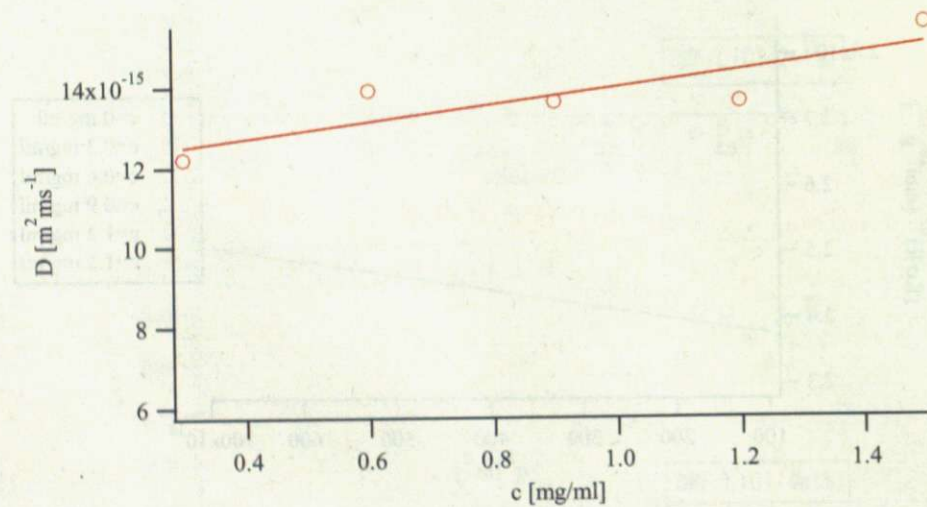
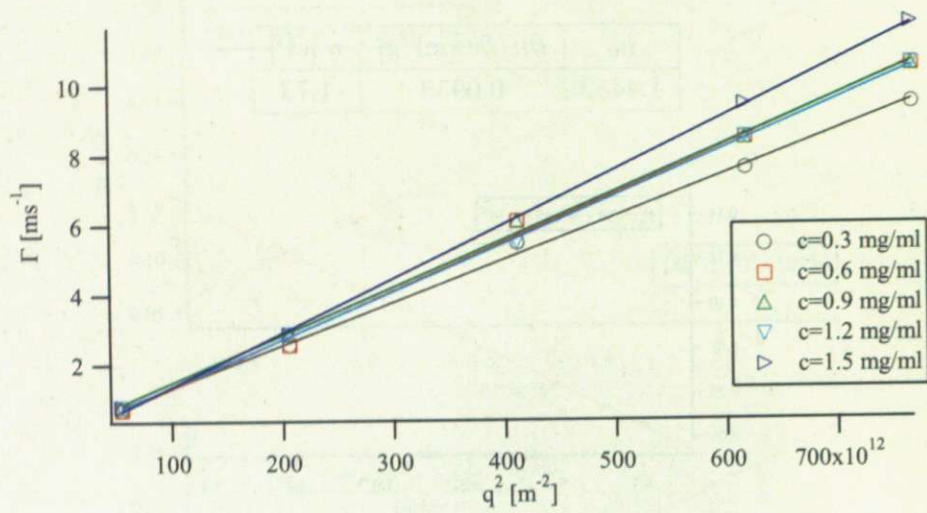


図 3.6: PR-DMAc/LiCl (2wt %) の動的散乱結果：(上) 各濃度における Γ 対 q^2 (下) 拡散係数の濃度依存性

表 3.2: PR-DMAc/LiCl 溶液の静的・動的散乱結果

M_w [g/mol]	A_2 [$mol \cdot cm^3/g^2$]	$\langle S^2 \rangle^{1/2}$ [nm]	R_h [nm]
18.1×10^4	0.285×10^{-3}	23.6	10.6

3.2 DMF/LiCl 溶液

本実験では、PR を DMF/LiCl に溶解し、PR 濃度が 0.3 ~ 2.1 mg/ml の範囲で測定を行った。Nakamura などの研究 [29] によれば LiCl は DMAc の他にも DMF や DMSO 等とも同じように錯体を形成する。そのため、DMAc/LiCl が PR 中の CD と錯体形成により溶解するのならば、DMF/LiCl も同じく PR を溶解させると考えられる。これを確認するために DMF/LiCl の塩濃度を変えて PR が溶解するかを目視により確認した。PR の重量濃度を 5 wt % にして塩濃度を変化させたところ、図 3.7 の様に塩濃度が 1 wt % 以上の場合 PR は溶解するが、それ未満の場合は溶解しなかった。LiCl の DMF への溶解量は室温で 8 wt % 強であるため、本実験では LiCl の量を 1 wt % ~ 6 wt % の間で変化させて、LiCl が PR の分子形状に与える影響を調べた。



図 3.7: PR の DMF/LiCl への溶解性の確認

DMF/LiCl 溶媒の屈折率、PR に対する示差屈折率及び粘度は表 3.3、図 3.8 のようになった。ただし、回転半径及び第 2 ピリアル係数は示差屈折率が不明でも求まるため、LiCl が 4wt % 及び 6wt % の場合の示差屈折率は求めなかった。

表 3.3: DMF/LiCl の屈折率、示差屈折率及び粘度

LiCl 濃度 [wt %]	n_0	$\partial n/\partial c$ [ml/g]	η [cP]
1	1.4339	0.104	1.04
2	1.4390	0.107	1.52
4	1.4442	0.110	2.01
6	1.4491	0.113	2.58

この結果と、各塩濃度での PR-DMF/LiCl 溶液の静的光散乱結果 (図 3.9、3.11、3.13、3.15) 及び動的光散乱結果 (図 3.10、3.12、3.14、3.16) を解析した結果が表 3.4 となる。

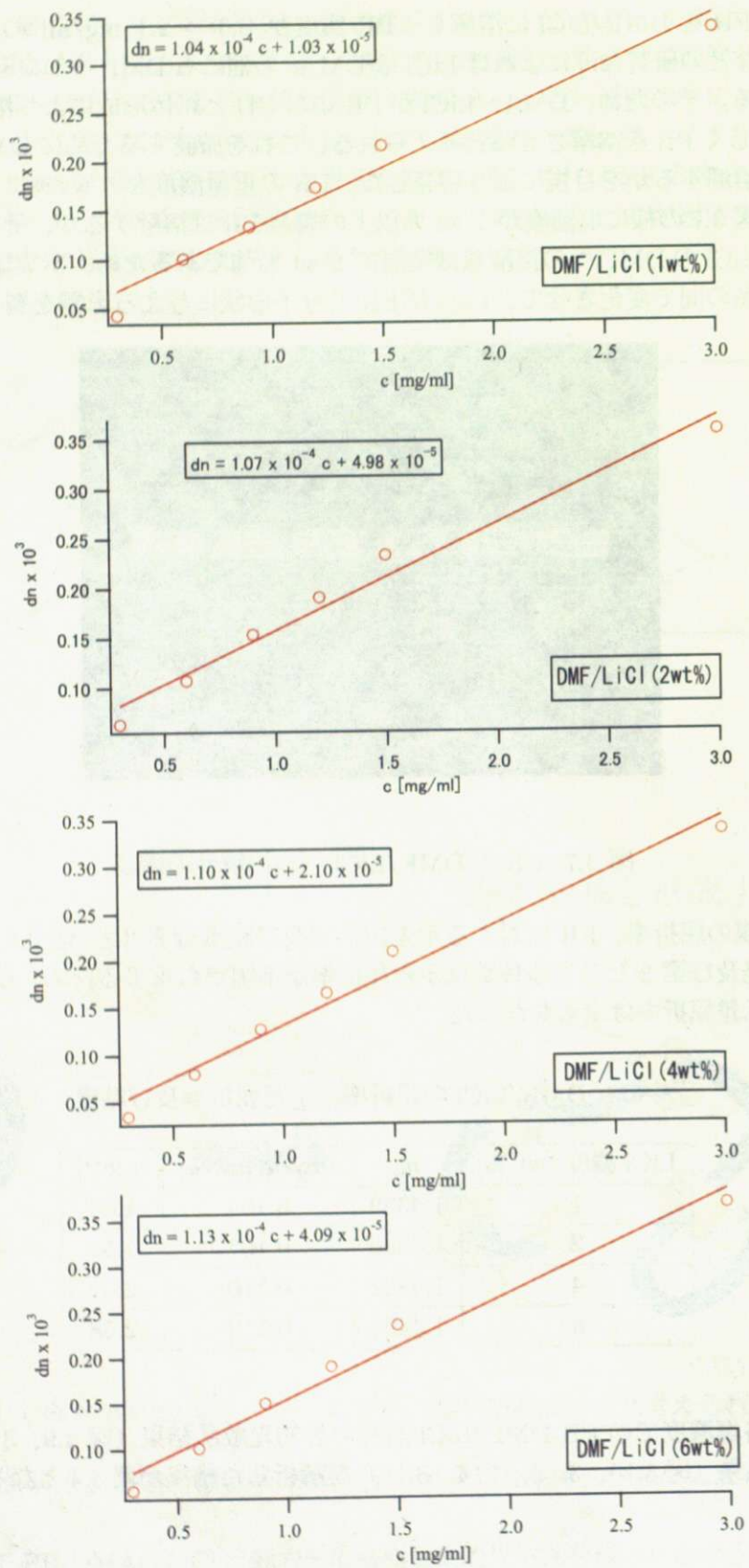


図 3.8: PR-DMF/LiCl の示差屈折率

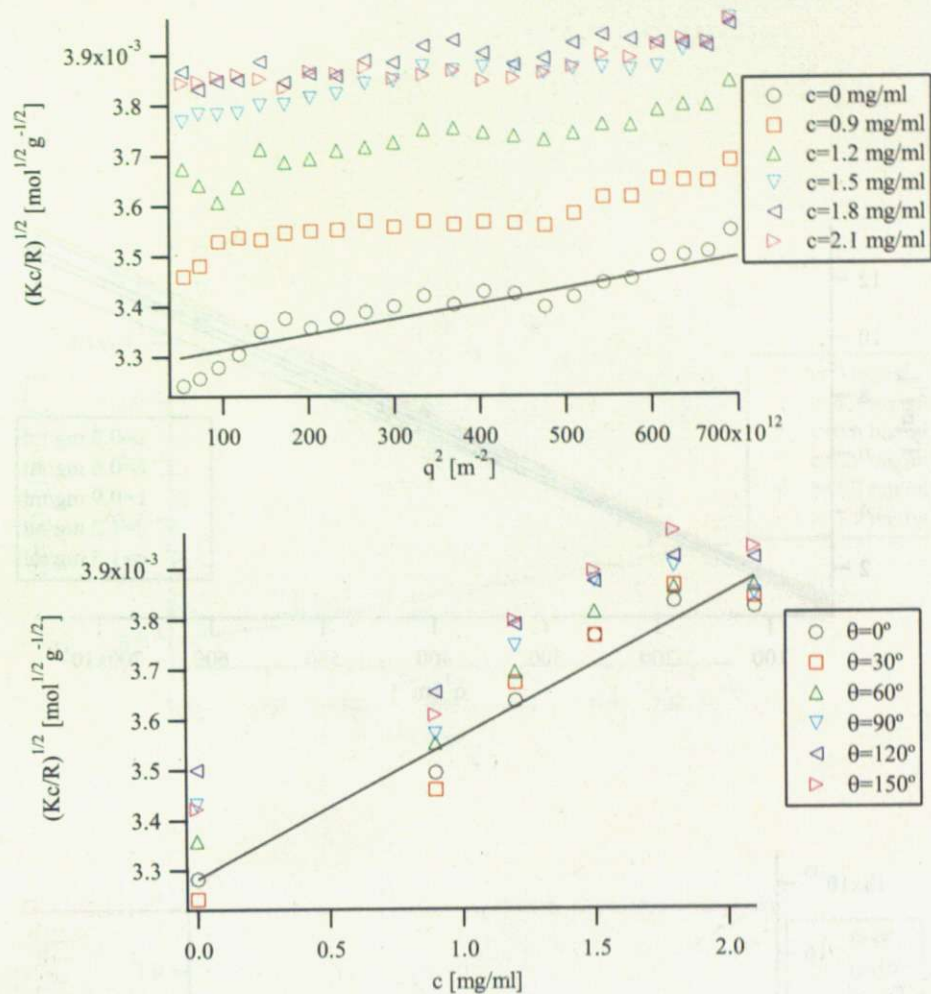


図 3.9: PR-DMF/LiCl (1wt %) の静的光散乱結果：(上) q 依存性 (下) PR 濃度依存性

表 3.4: PR-DMF/LiCl 溶液の静的・動的光散乱結果

LiCl 濃度 [wt %]	M_w [g/mol]	A_2 [mol \cdot cm 3 /g 2]	$\langle S^2 \rangle^{1/2}$ [nm]	R_h [nm]
1	9.28×10^4	0.342×10^{-3}	23.7	12.2
2	14.8×10^4	0.427×10^{-3}	24.1	8.32
4	11.2	0.675×10^{-3}	24.3	9.30
6	7.2	1.18×10^{-3}	24.4	10.7

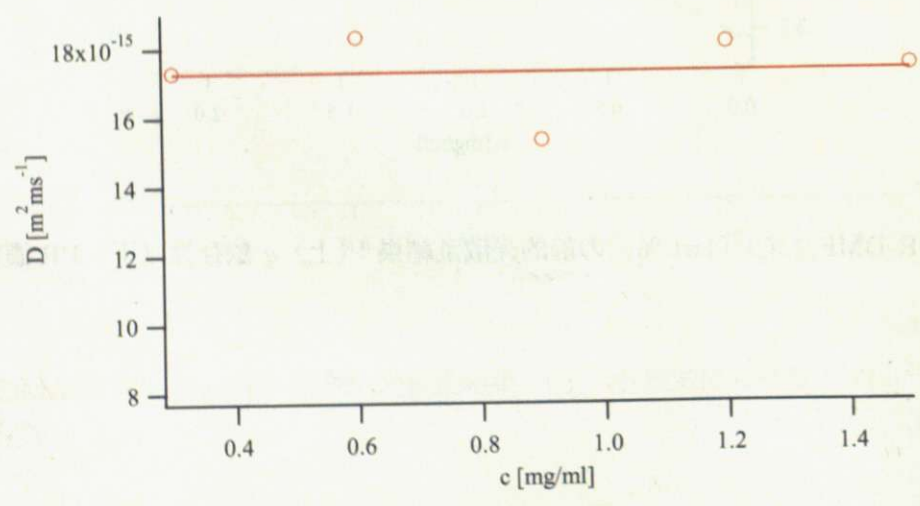
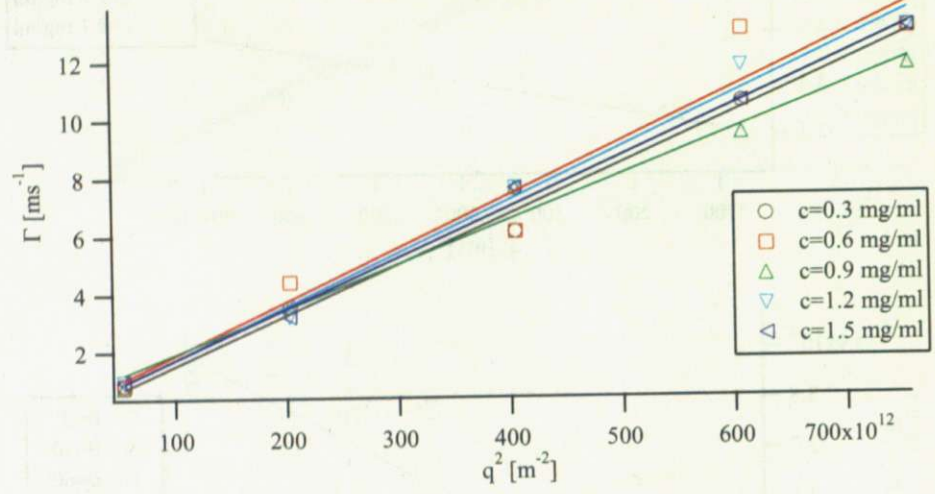


図 3.10: PR-DMF/LiCl (1wt %) の動的光散乱結果：(上) 各濃度における Γ 対 q^2 (下) 拡散係数の濃度依存性

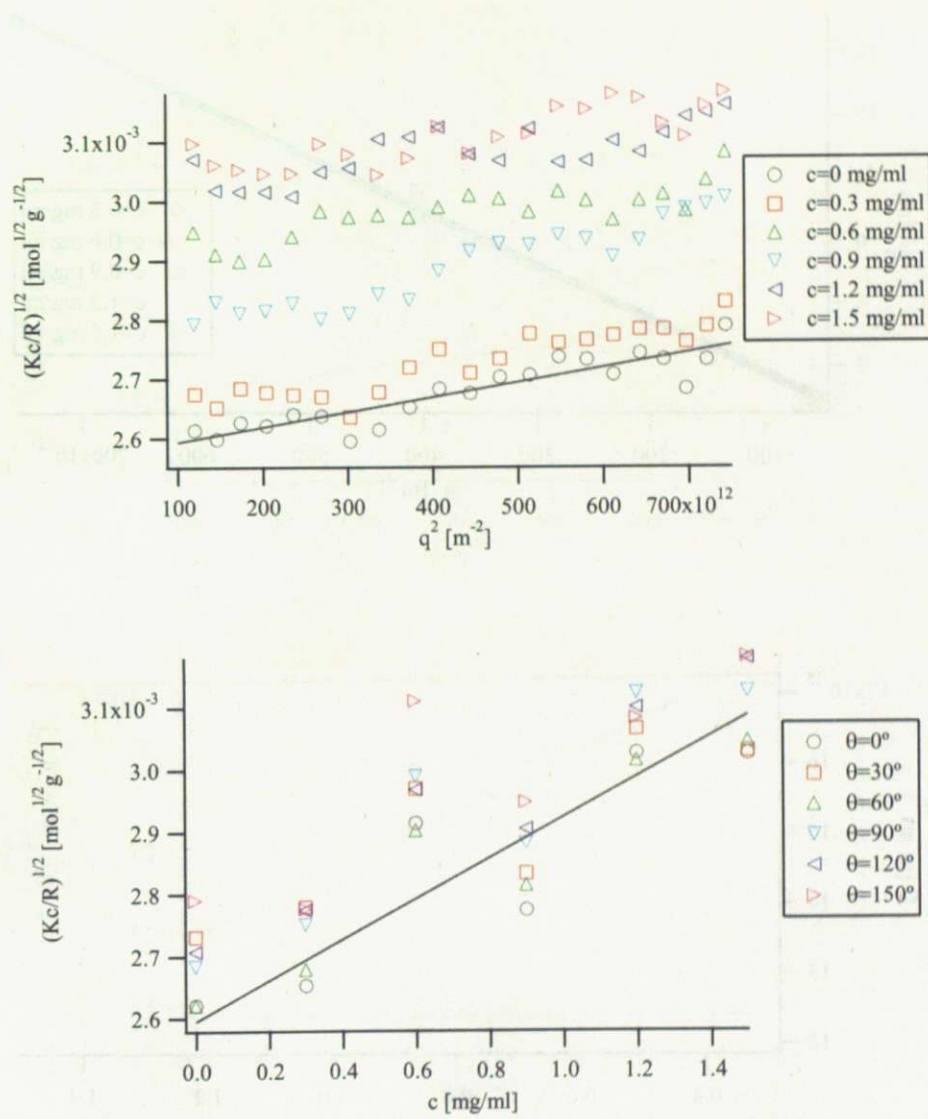


図 3.11: PR-DMF/LiCl (2wt %) の静的光散乱結果：(上) q 依存性 (下) PR 濃度依存性

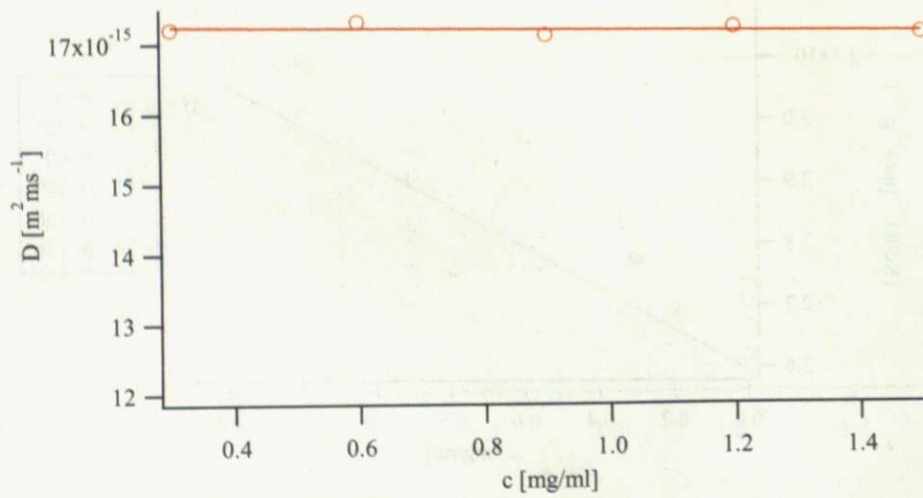
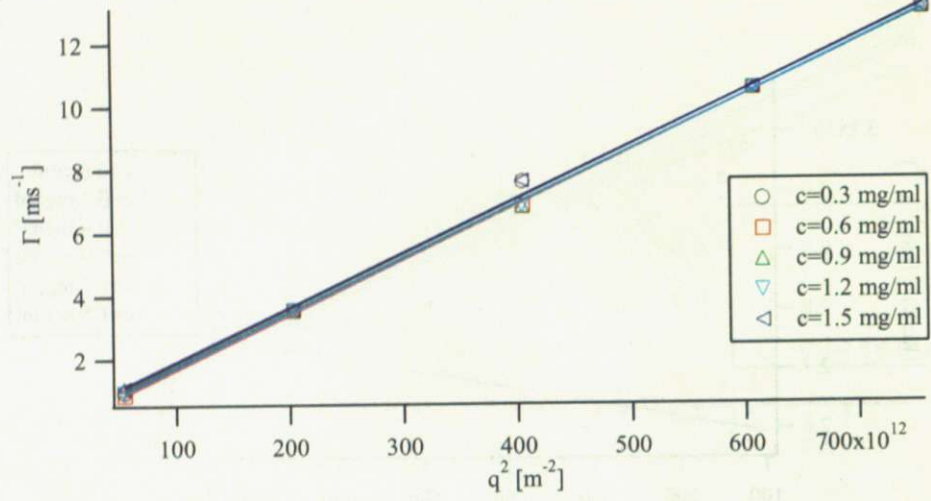


図 3.12: PR-DMF/LiCl (2wt %) の動的光散乱結果：(上) 各濃度における Γ 対 q^2 (下) 拡散係数の濃度依存性

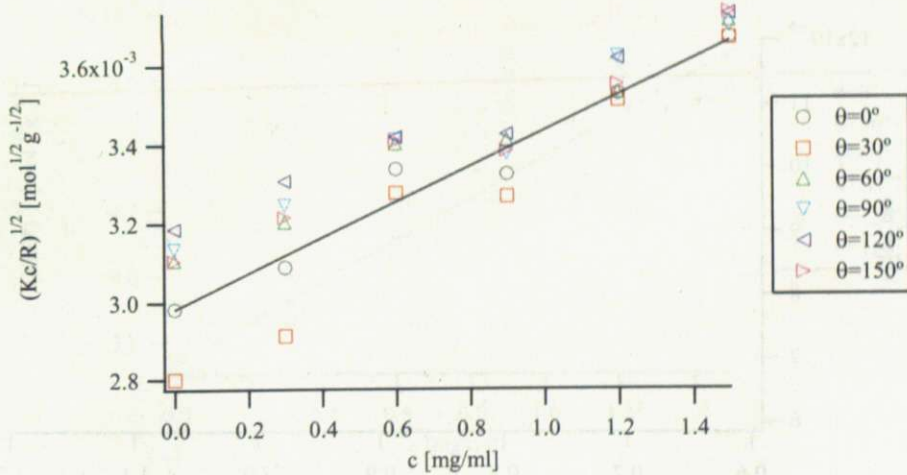
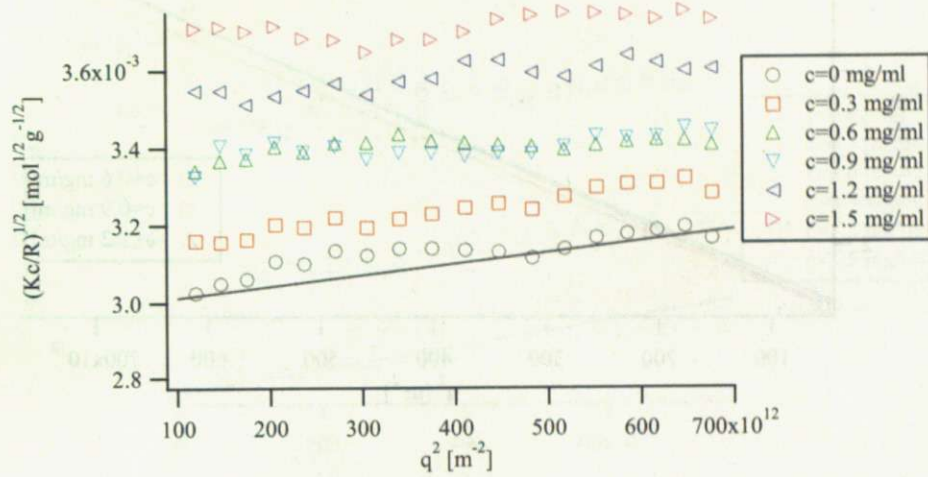


図 3.13: PR-DMF/LiCl (4wt %) の静的光散乱結果：(上) q 依存性 (下) PR 濃度依存性

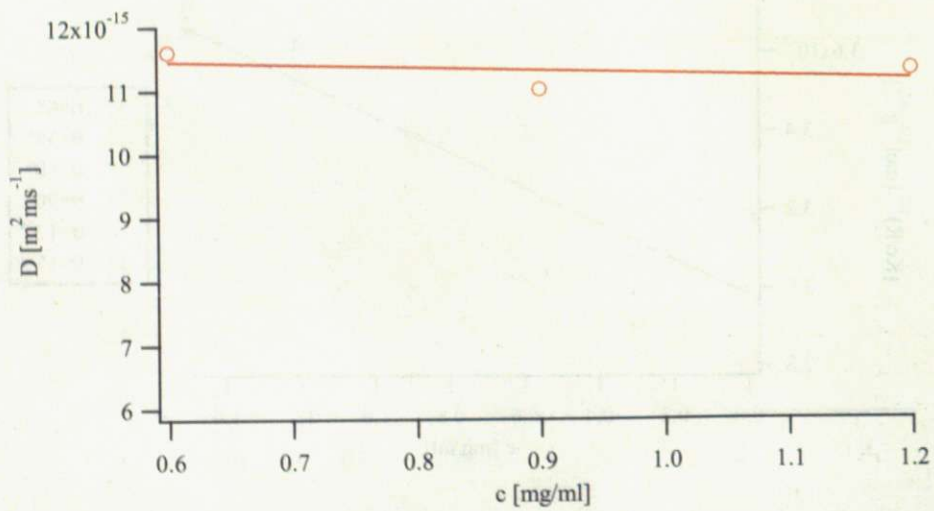
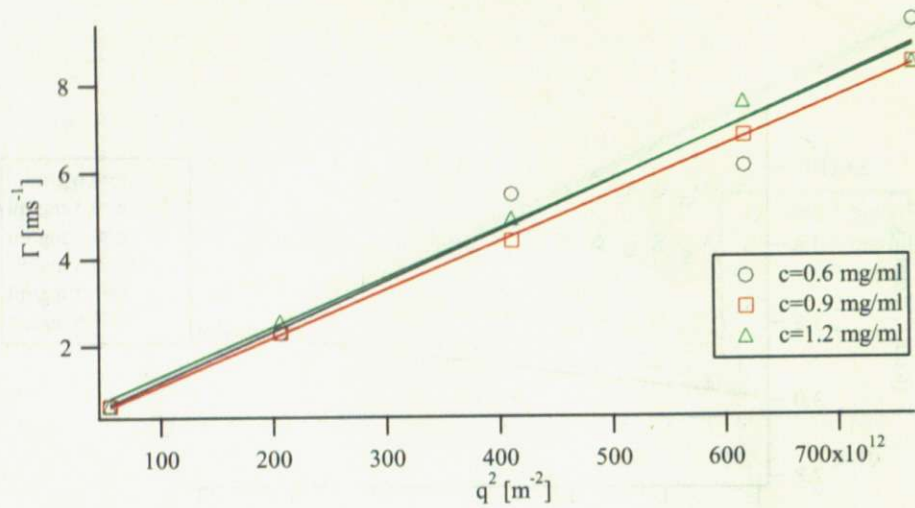


図 3.14: PR-DMF/LiCl (4wt %) の動的光散乱結果：(上) 各濃度における Γ 対 q^2 (下) 拡散係数の濃度依存性

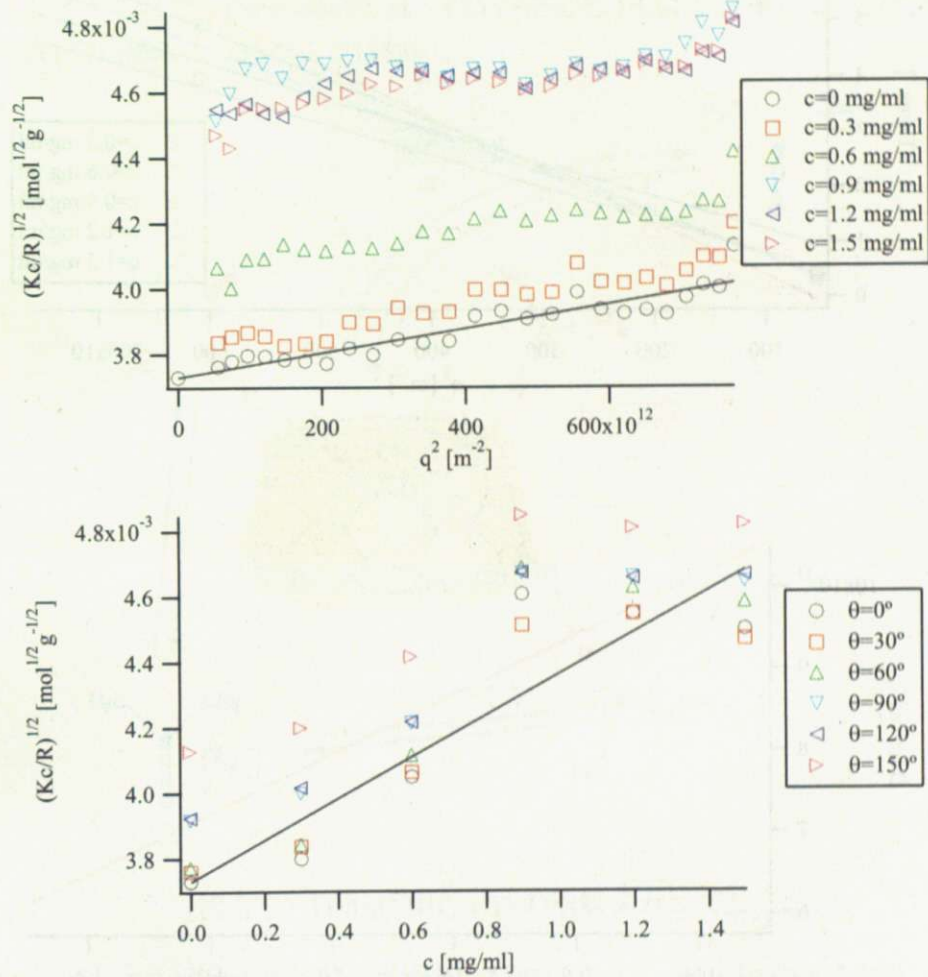


図 3.15: PR-DMF/LiCl (6wt %) の静的光散乱結果：(上) q 依存性 (下) PR 濃度依存性

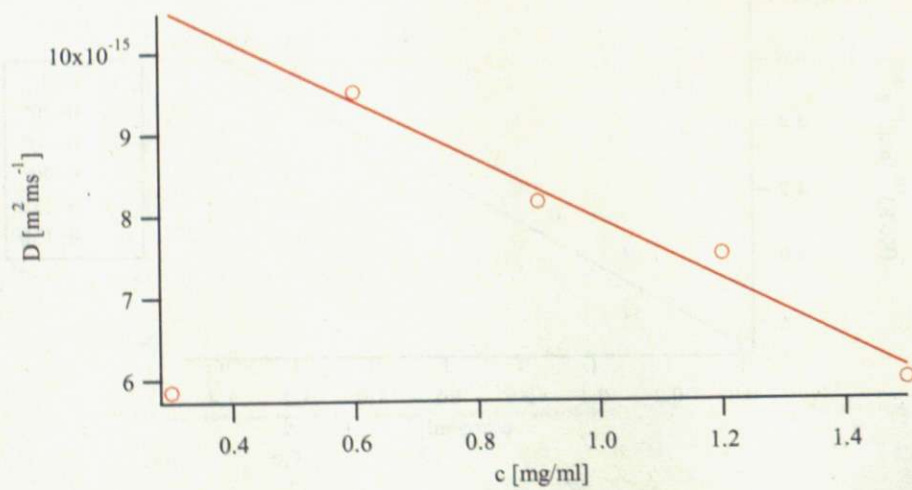
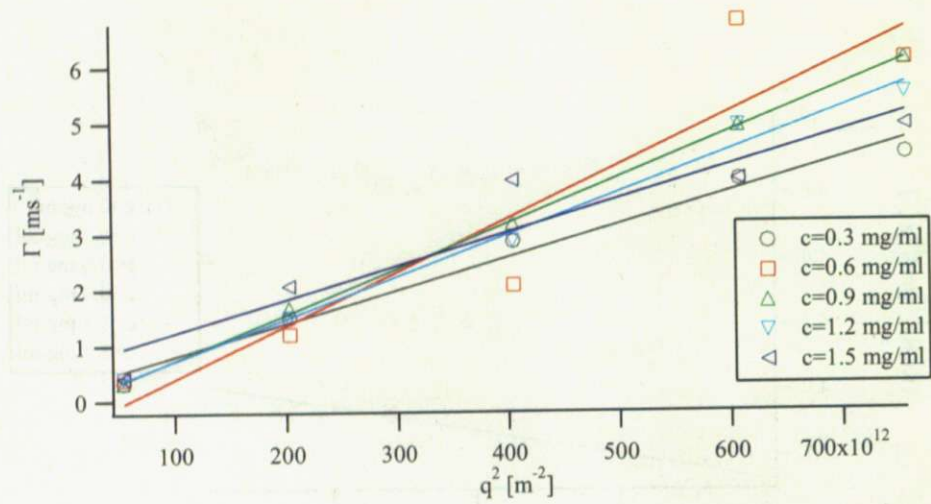


図 3.16: PR-DMF/LiCl (6wt %) の動的光散乱結果：(上) 各濃度における Γ 対 q^2 (下) 拡散係数の濃度依存性

3.3 DMSO

本実験では、PR を DMSO に溶解し、PR 濃度が 1.0 ~ 5.0 mg/ml の範囲で測定を行った。DMSO 中の PR の溶解メカニズムについての研究は報告例がないが、DMSO 中における CD の溶解メカニズムについての研究は Harada 等によって行われている [30]。彼らの研究によって、DMSO 中では図 3.17 のように、CD の水酸基と DMSO が溶媒和を起し水素結合を切断することが明らかにされた。CD と溶媒和を起す DMSO の数は、 α -CD では 19 ~ 20 個、 β -CD では 23 ~ 24 個、 γ -CD では 26 ~ 27 個であり、水酸基の数よりもそれぞれ 1 ~ 2 個多い。これは DMSO が CD 中の水酸基全てに溶媒和する他に、CD 内部に包接しているためだと考えられる。これより DMSO 中の PR は、PR 中の CD の水酸基が DMSO と溶媒和を起すことで水素結合を切断し、PR が溶解していると考えられる。PR の場合には、CD 内部には PEG が包接しているため、当然ながら DMSO が CD の内部に入り込むことは無い。

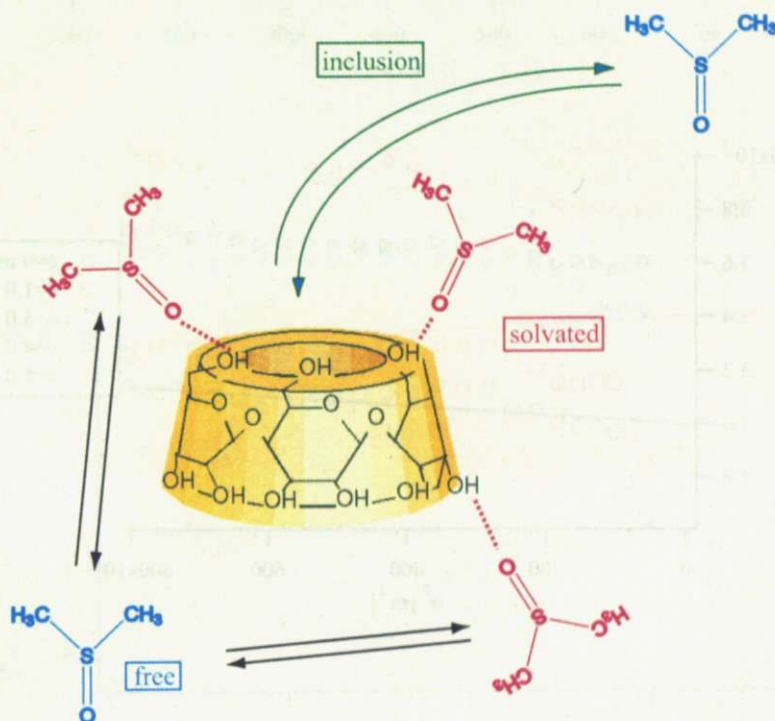


図 3.17: DMSO 中の CD の溶解メカニズム

DMSO の屈折率、PR に対する示差屈折率及び粘度は表 3.5、図 3.18 のようになった。

表 3.5: DMSO の屈折率、示差屈折率及び粘度

n_0	$\partial n / \partial c$ [ml/g]	η [cP]
1.4764	0.0584	2.00

この結果から、静的光散乱と動的光散乱の結果は図 3.19 及び図 3.20 のようになり、これを解析した結果が表 3.6 のようになった。

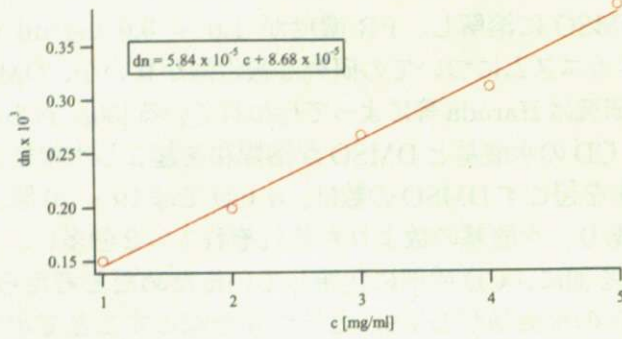


図 3.18: PR-DMSO の示差屈折率

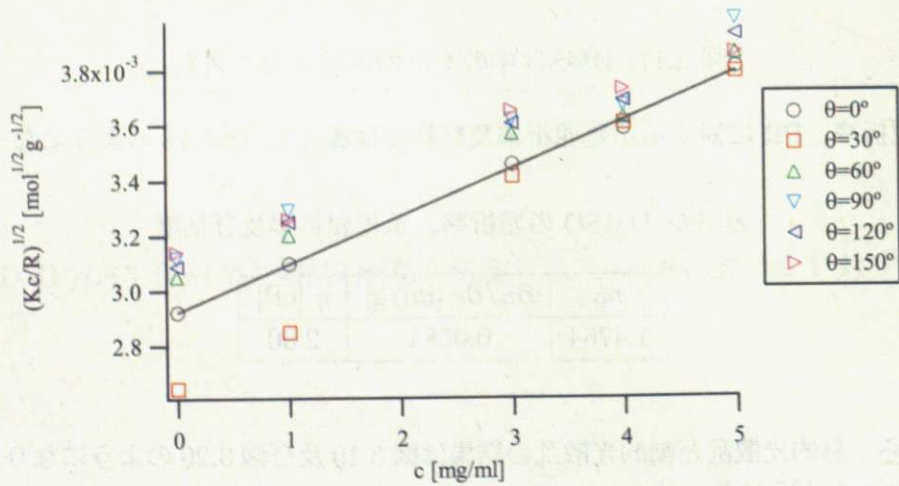
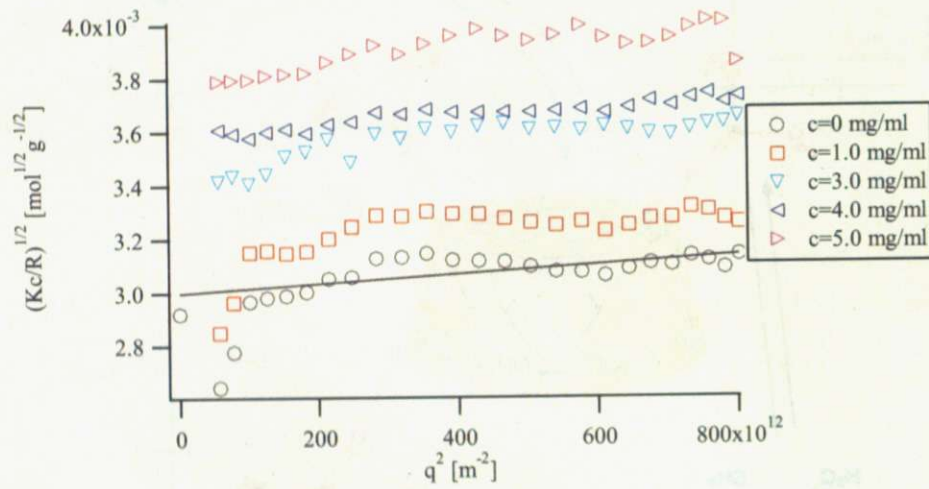


図 3.19: PR-DMSO の静的光散乱結果 : (上) q 依存性 (下) PR 濃度依存性

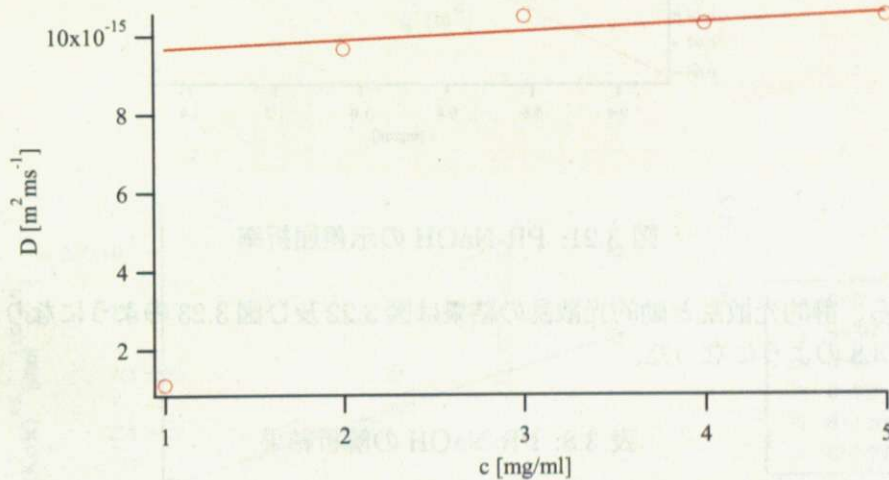
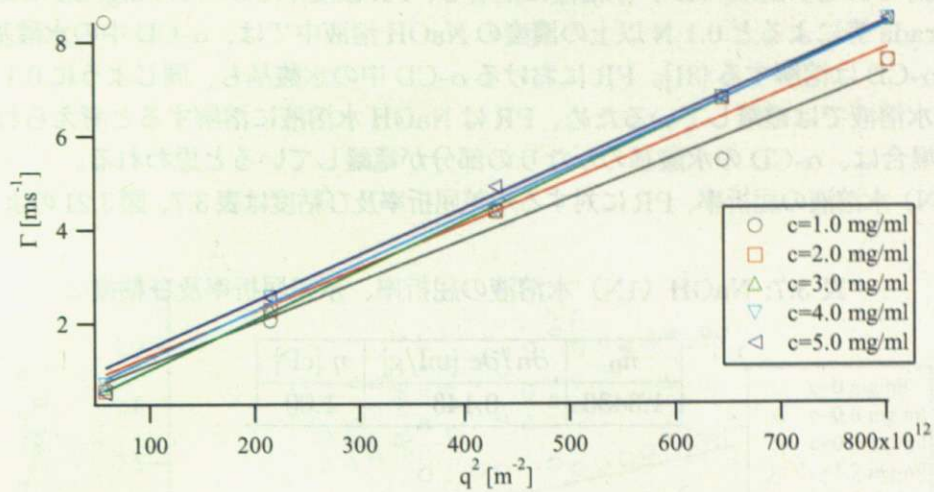


図 3.20: PR-DMSO の動的散乱結果：(上) 各濃度における Γ 対 q^2 (下) 拡散係数の濃度依存性

表 3.6: PR-DMSO の解析結果

M_w [g/mol]	A_2 [mol·cm ³ /g ²]	$\langle S^2 \rangle^{1/2}$ [nm]	R_h [nm]
10.9×10^4	0.254×10^{-3}	18.7	10.4

3.4 NaOH

本実験では、PRをNaOH (1N) 水溶液に溶解し、PR濃度が0.3 ~ 1.5 mg/mlの範囲で測定を行った。Harada等によると0.1 N以上の濃度のNaOH溶液中では、 α -CD中の水酸基が50%程度電離して α -CDは溶解する[31]。PRにおける α -CD中の水酸基も、同じように0.1 N以上の濃度のNaOH水溶液では電離しているため、PRはNaOH水溶液に溶解すると考えられる。特に濃度が1 Nの場合は、 α -CDの水酸基のかなりの部分が電離していると思われる。

NaOH (1N) 水溶液の屈折率、PRに対する示差屈折率及び粘度は表3.7、図3.21のようになった。

表 3.7: NaOH (1N) 水溶液の屈折率、示差屈折率及び粘度

n_0	$\partial n / \partial c$ [ml/g]	η [cP]
1.3433	0.143	1.00

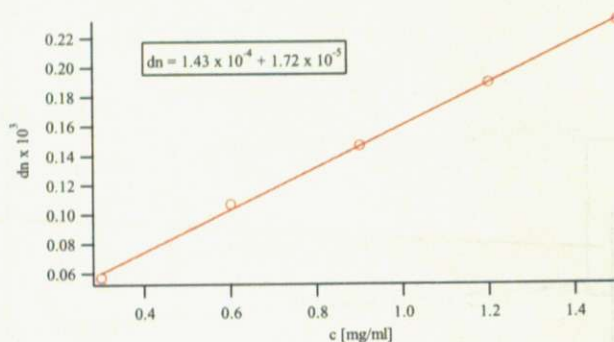


図 3.21: PR-NaOH の示差屈折率

この結果から、静的光散乱と動的光散乱の結果は図3.22及び図3.23のようになり、これを解析した結果が表3.8のようになった。

表 3.8: PR-NaOH の解析結果

M_w [g/mol]	A_2 [mol·cm ³ /g ²]	$\langle S^2 \rangle^{1/2}$ [nm]	R_h [nm]
10.9×10^4	0.254×10^{-3}	18.7	10.4

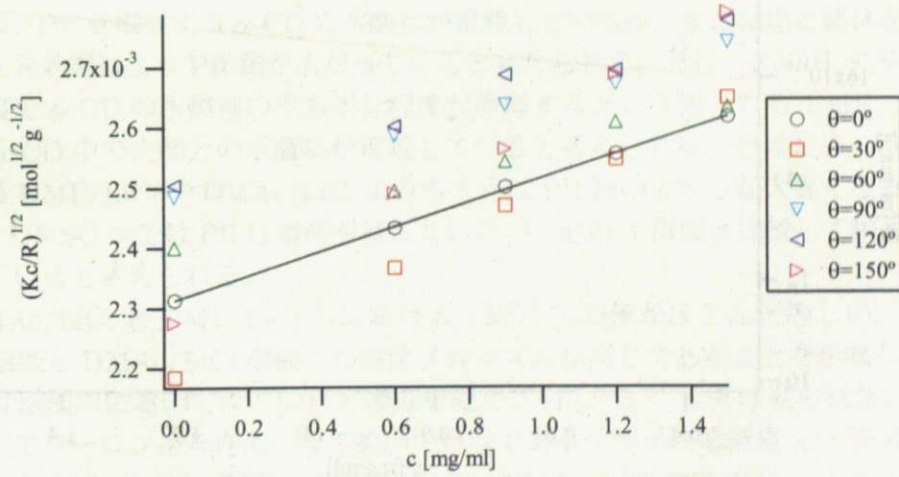
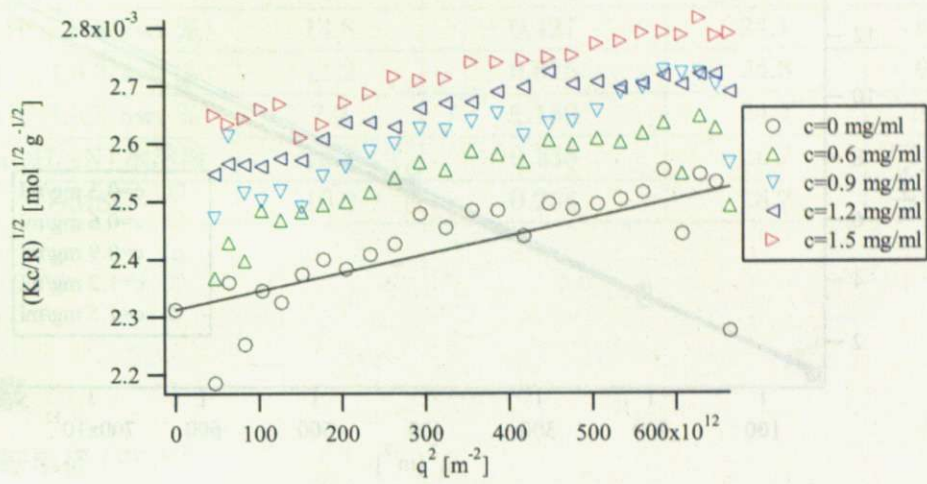


図 3.22: PR-NaOH の静的光散乱結果：(上) q 依存性 (下) PR 濃度依存性

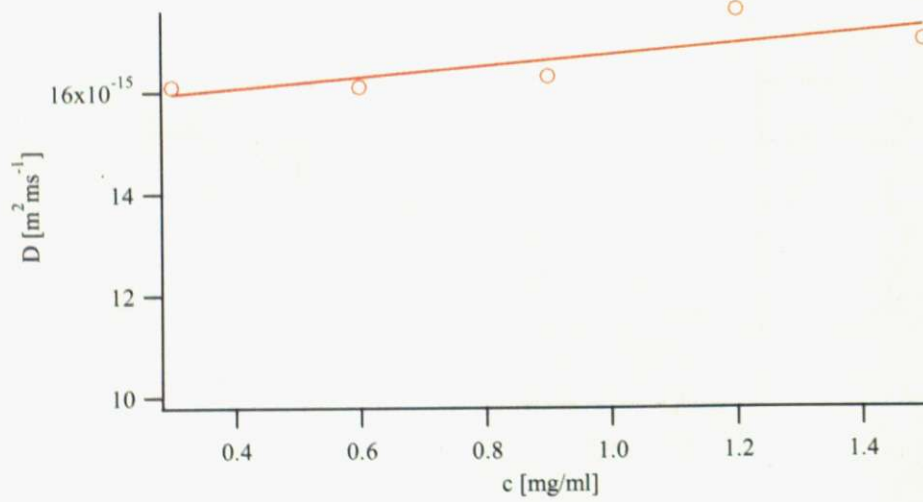
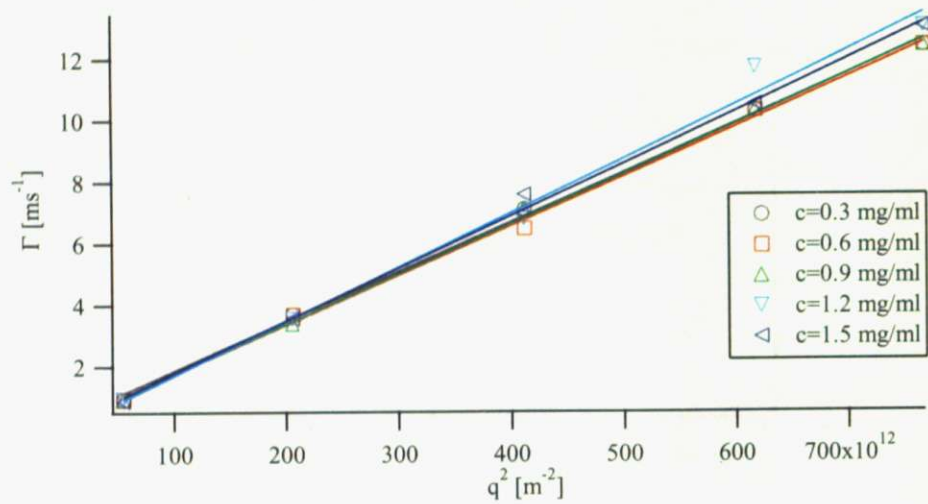


図 3.23: PR-NaOH の動的光散乱結果：(上) 各濃度における Γ 対 q^2 (下) 拡散係数の濃度依存性

3.5 まとめ

PR の各溶媒中における静的・動的散乱の結果をまとめると表 3.9 のようになる。

表 3.9: 各溶媒中における PR の静的・動的散乱結果

溶媒	M_w [g/mol]	A_2 [mol·cm ³ /g ²]	$\langle S^2 \rangle^{1/2}$ [nm]	R_h [nm]
DMAc/LiCl(2wt %)	18.1	0.285	23.6	10.6
DMF/LiCl(1wt %)	9.28	0.342	23.7	12.2
DMF/LiCl(2wt %)	14.8	0.427	24.1	8.3
DMF/LiCl(4wt %)	11.2	0.675	24.3	9.3
DMF/LiCl(6wt %)	7.2	1.182	24.4	10.7
NaOH(1N) 水溶液	18.7	0.235	28.7	13.9
DMSO	10.9	0.254	18.7	10.4

3.6 考察

3.6.1 回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$

まず、溶媒の種類により回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ の値に顕著な差が観測された。最も $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ が大きいのが NaOH (1M) 水溶液中であり、DMF/LiCl や DMAc/LiCl 溶媒中ではそれよりも小さくなり、DMSO 中ではさらに広がり小さくなっている。NaOH (1M) 水溶液や DMF/LiCl、DMAc/LiCl 中においては、PR を構成する α -CD の水酸基が電離しているか、または塩と錯体を形成しているため、電荷反発効果により PR 鎖が広がっていると考えられる。特に、NaOH 水溶液中では、0.1 N 程度の濃度で α -CD の水酸基のうち半分程度が電離するという報告もあり [31]、1 M 水溶液中においては α -CD 中の大部分の水酸基が電離していると考えられる。そのため、溶液中で錯体形成をしている DMF/LiCl や DMAc/LiCl よりもさらに PR 鎖の広がりが大きくなっていると思われる。一方、DMSO 中では PR は電荷を持たないので、他の 3 溶媒と比較して相対的に広がりが小さくなっていると考えられる。

また、DMAc/LiCl と DMF/LiCl 中における $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ の値がほとんど等しい。これは PR の DMF/LiCl 溶液と DMAc/LiCl 溶液への溶解メカニズムが同じであることを示唆している。

DMF/LiCl 溶液中においては、LiCl の濃度を変えても $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ に差は見られない。これは、高分子電解質中でクーロン相互作用の及ぶ範囲の目安であるデバイの遮蔽長 κ^{-1} を考えると理解できる。すなわち、式 (1.15) を用いて DMF/LiCl、DMAc/LiCl 溶液中の κ^{-1} を計算すると、表 3.10 のようになる。この値は 1 nm 以下であるため、ほとんどクーロン相互作用は遮蔽されていると考えられる。つまり、直感的には、LiCl 濃度を増加に伴い α -CD の水酸基と DMF (または DMAc) 分子と Li⁺ イオン、Cl⁻ イオンの形成する錯体数が増加するためクーロン反発相互作用は大きくなり、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ が大きくなると考えられるが、実際にはほとんどクーロン相互作用が遮蔽されているため、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は LiCl 濃度の影響を受けない。

ρ パラメータ

各溶媒中における PR の ρ の値を表 3.11 に示す。DMAc/LiCl 溶液や DMF/LiCl 溶液、NaOH 水溶液中では ρ の値は概ね 2 を上回る。 $\rho > 2$ の場合、一般的に高分子鎖はある程度の剛直性を

表 3.10: DMF/LiCl 中でのデバイの遮蔽長 κ^{-1}

LiCl 濃度	κ^{-1} nm
1wt %	0.43
2wt %	0.31
4wt %	0.22
6wt %	0.18

持つとされているため、これらの溶媒中では PR はある程度の剛直性を持つと思われる。これは、DMAc/LiCl 溶液や DMF/LiCl 溶液、NaOH 水溶液中では PR は電荷を帯びているために、高分子イオン間のクーロン斥力によって高分子鎖がやや剛直になったと考えられる。すなわち、このときは PR 鎖は半屈曲性鎖とみなしてよい。一方で、DMSO 中においては ρ は 1.8 程度である。この場合に他の溶媒よりも ρ が小さいのは、DMSO 中ではクーロン相互作用が働かないので PR 鎖の広がりが相対的に小さくなったためだと考えられる。この値は良溶媒中の屈曲鎖の値 $\rho = 1.7$ よりやや大きい程度であり、半屈曲性鎖としての評価が適切だと考えられる。

また、特に DMF/LiCl 溶液中での値に注目すると、1 wt % のときを除き ρ は LiCl 濃度に反比例していることが分かる。これは、LiCl 濃度の増加に伴い PR 鎖と形成する錯体数が増加し PR 鎖の運動性が低下したため、PR 鎖の流体力学的半径 R_h が増加し、結果として ρ が減少したと考えられる。すなわち、この ρ の減少は LiCl 濃度の増加と共に錯体形成数が増加していることを意味している。LiCl 濃度が 1 wt % のときは、PR が溶解する下限濃度であるため、他と若干ずれたと考えられる。

表 3.11: 各溶媒中における PR の ρ

溶媒	$\langle S^2 \rangle^{1/2}$ [nm]	R_h [nm]	ρ
DMAc/LiCl (2 wt %)	23.6	10.6	2.2
DMF/LiCl (1 wt %)	23.7	12.2	1.9
DMF/LiCl (2 wt %)	24.1	8.3	2.9
DMF/LiCl (4 wt %)	24.3	9.3	2.6
DMF/LiCl (6 wt %)	24.4	10.7	2.3
NaOH (1N)	28.7	10.4	2.1
DMSO	18.7	10.4	1.8

持続長

持続長 l_p は、高分子鎖固有の値 $l_{p,i}$ と、静電的な相互作用による見かけの持続長 $l_{p,e}$ に分けられる。 $l_{p,i}$ は、高分子が電荷を帯びない DMSO 溶液中の値から見積もることができる。しかし、式 (1.15) を用いてデバイの遮蔽長を計算すると $\kappa^{-1} \approx 1$ nm であり、連続体近似が成り立たないため式 (1.15) は利用できない。そのため、 $l_{p,e}$ の適切な評価を行うことができない。そのため、本研究においては全ての力の影響を考慮した持続長 l_p のみを考えることにする。

これらをまとめた結果を表 3.12 に示す。ただし、PR の持続長を求めるにあたってはみみず鎖モデル (KP 鎖モデル) を用いた。

表 3.12: 各溶媒中における PR の持続長

溶媒	l_p [nm]
DMAc/LiCl(2wt %)	6.44
DMF/LiCl(1wt %)	6.5
DMF/LiCl(2wt %)	6.73
DMF/LiCl(4wt %)	6.85
DMF/LiCl(6wt %)	6.92
NaOH(1M) 水溶液	9.87
DMSO	3.94

DMF/LiCl 溶液中においては、LiCl 濃度によらずほとんど持続長は一定である。これは前述のように、錯体同士のクーロン相互作用がほとんど遮蔽されているためだと考えられる。

DMAc/LiCl 中における PR の持続長は DMF/LiCl 中の持続長と等しい。これは溶解機構が錯体形成と同じであるため、PR 鎖の形態も同一になったためだと考えられる。

一方で、DMSO 中における PR の持続長は 3.94 nm である。これは α -CD の軸方向の長さ (0.70 nm) よりもはるかに長い。PR の剛直性の主因が α -CD 周辺で PEG 鎖が屈曲できないためであるならば、持続長はせいぜい 1 nm 程度であると考えられる。もちろん、持続長の計算に排除体積を考慮しないモデルであるみみず鎖モデルを利用しているため、真の持続長より大きく評価している可能性が高いが、その影響だけではこのような大きな持続長を説明できない。これを理解するためには、 α -CD の可動性を考えると良い。すなわち、実際には α -CD が PR の軸上で動くため、 α -CD の大きさよりも広い範囲で PEG 鎖が屈曲できなくなる。本研究で用いた PR 鎖は、全長約 278 nm、包接率約 28 % であるから、 α -CD が占める長さはおよそ 78 nm であり、単純に見積もって約 200 nm は α -CD が動くことが可能である。すなわち、1 個の α -CD につき、平均で約 3 nm 程度可動である (α -CD の軸方向の長さが 0.70 nm、可動可能な距離が約 2 nm)。すなわち PR の剛直性は、 α -CD が包接したことによって α -CD の部分が剛直になったことだけでなく、 α -CD が PEG 鎖上を運動することにより、見かけの剛直な部分が増加したためでもあると考えられる。

3.6.2 示差屈折率の誤差の評価

静的光散乱測定時において、最も重要なのは溶液の示差屈折率 $\partial n/\partial c$ である。光学定数 K が $(\partial n/\partial c)^2$ に比例するため、重量平均分子量 M_w は $(\partial n/\partial c)^2$ に反比例する。そのため、式 (2.23)、式 (2.33) から、第 2 ビリアル係数は示差屈折率の 4 乗に比例することが分かる。一方で、式 (2.30) より、回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は示差屈折率に依存しないことも分かる。そのため回転半径のみで議論を行う場合は、一般に示差屈折率を求める必要はない。

重量平均分子量や第 2 ビリアル係数はそれぞれ示差屈折率の 2 乗、4 乗に比例するため、示差屈折率に誤差を含む場合、その値が真の値から大きくずれる。そのため、静的光散乱測定には示差屈折率の適切な評価が必要不可欠であるが、測定高分子や溶媒の種類によっては「正しい」示差屈折率の評価が困難であることが知られている。

- 塩溶媒系においては、図 3.24 のように高分子近傍で塩濃度が高い領域が存在し、さらにその周辺部で塩濃度が低くなるため、入射光が多重散乱を起こすため、示差屈折率が大きくずれることが知られている [32]。

- 図2.8のように、共重合体は単独重合体とは違った評価を行う必要がある(式(2.40)～(2.47)参考)。

後者はブロックポリマーのときに顕著に現れるが、本研究のようにランダムコポリマーとみなせる場合はあまり重要ではないと考えられる。しかし前者の効果は無視できない。特に本研究においては、DMSO以外の溶媒は全て塩系溶媒であるため、この影響は非常に大きくなる。さらにDMSOは塩系溶媒ではないが、DMSOに対するPEGの散乱能が非常に小さいため、後者の影響が非常に大きくなると考えられる。このことを考慮し、以下の第2ビリアル係数及び重量平均分子量の値は大きな誤差を含むものとして考えることにする。

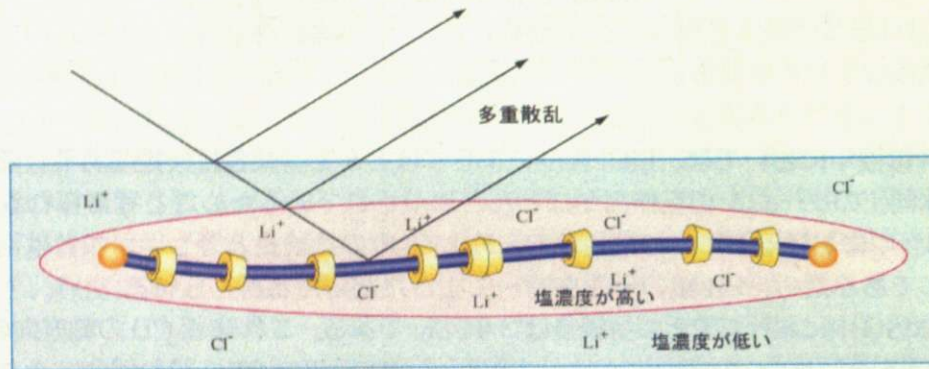


図 3.24: 塩系溶媒における光散乱

第2ビリアル係数 A_2

本研究においては、DMSO 溶液を除いて全て塩系溶媒であるため、厳密な第2ビリアル係数 A_2 の評価は困難である。そのため、本節では A_2 の傾向のみを評価する。

第2ビリアル係数 A_2 において最も特徴的なのが DMF/LiCl 溶液中の結果である。図 3.25 から、LiCl 濃度の増加に伴い A_2 も増加していることが分かる。これは前節で述べたように、LiCl 濃度の増加によって錯体形成の数が増加するため、PR の溶解性が向上した結果だと考えられる。

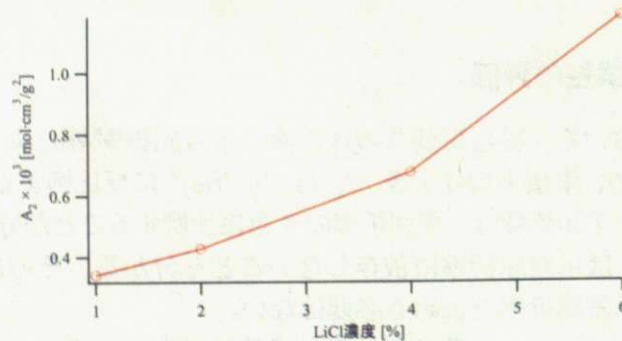


図 3.25: DMF/LiCl 溶液中における PR の第2ビリアル係数 A_2 の LiCl 濃度依存性

他の溶媒での A_2 の考察は困難である。

重量平均分子量 M_w

重量平均分子量 M_w は溶媒ごとに大きく異なる結果が出た。同じ PR を用いて実験を行っているため、 M_w は本来同じでなければならない。しかし、前述した示差屈折率の誤差により大きな差が出てしまったと考えられる。

第4章 結論

本研究では、これまでほとんど研究が行われていなかった希薄系ポリロタキサン (PR) 溶液の物性測定を、光散乱測定法によって行った。本研究で用いた PR は、 α -シクロデキストリン (α -CD) のポリエチレングリコール (PEG) に対する包接率が 28 % 前後しかないため、PR の形態は周囲の環境によって大きく変化すること推測される。そのため、PR の溶媒の種類を変えながら、PR の形態の依存性を調べた。

PR の溶液中の回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は、NaOH (1N) 水溶液中で最も大きく、次いで DMF/LiCl 溶液中及び DMAc/LiCl 溶液中、最も小さかったのが DMSO 溶液中であった。これは、 α -CD の水酸基が電離することによるクーロン相互作用の影響で、PR 鎖が広がったことが原因だと考えられる。特に、NaOH (1N) 水溶液中では PR を構成する α -CD の水酸基の多くが電離しているため、DMF/LiCl や DMAc/LiCl 溶液中よりも $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ が大きくなっている。DMF/LiCl 溶液と DMAc/LiCl 溶液中では、PR の溶解機構が同じであるため、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ の値も同じになったと考えられる。DMSO 溶液中では PR は電離しないため、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ が他の溶媒中と比較して小さくなった。

PR 鎖の ρ の値から、PR 鎖は本研究で用いた溶媒中においては半屈曲性鎖とみなせることが分かった。また、DMF/LiCl 溶液中においては LiCl 濃度の増加に伴い錯体形成数が増加することが分かった。

DMSO 中では α -CD は電離しないため、その持続長は Θ 条件下における場合に近くなると考えられる。しかし、みみず鎖モデルを用いて解析を行った結果、持続長が約 4 nm となった。これは、 α -CD が PEG 鎖上を運動することにより PR 鎖の剛直性が増していることを示唆している。

第 2 ビリアル係数 A_2 については、DMF/LiCl 溶液中において LiCl 濃度を変えた場合、LiCl 濃度の増加に伴い A_2 も増加する傾向があることが分かった。これは LiCl 濃度が増加すると、PR との錯体形成数が増えることを意味している。

重量平均分子量 M_w は溶媒の種類によって大きく異なる結果が出た。これは、塩系溶媒は多成分系の散乱を考慮する必要があること、及び PR を共重合体とみなすと示差屈折率が測定値からずれるため適切な補正が必要であること、などのためだと考えられる。

今まで、PR の溶媒への溶解メカニズムや溶媒との相互作用はあまり研究されてこなかった。そのため PR 一本鎖の議論のみならず、準希薄溶液中やゲル中の PR を議論する際に、PR と溶媒との相互作用を正しく考慮することができなかった。本研究の結果により、今後はゲルなどにおいても PR と溶媒との相互作用や PR 鎖の形態を評価することが可能になった。今後、これらの系についても、より精密な解析を行うことが期待される。

謝辞

本研究を行うに当たり、伊藤耕三教授には研究方針から実験結果の解釈、または論文作成にいたるまで多くのご指導をいただきました。深く感謝の意を表します。

信州大学の荒木潤助教には、合成法をはじめとして様々な指導や研究生活のアドバイスを戴きました。深く感謝申し上げます。

酒井康博助教には研究生生活を行う上での環境を整えていただき、また論文作成からコンピュータに関する事など親切にご指導いただきました。深く感謝申し上げます。

最後に伊藤研究室の方々をはじめ、私を支えてくださった全ての方々から心から感謝申し上げます。私がこうして研究を進めることが出来たのも皆様のおかげです。この場を借りて深くお礼申し上げます。感謝の言葉とさせていただきます。

参考文献

- [1] 堀越弘毅：「極限微生物」、講談社 (1988)
- [2] 上野昭彦、戸田不二緒編：「シクロデキストリン：基礎と応用」、産業図書 (1995).
- [3] A. Harada and M. Kamachi, *Macromolecules*, **23**, 2821 (1990).
- [4] A. Harada, J. Li and M. Kamachi, *Macromolecules*, **27**, 4538 (1994).
- [5] Y. Okumura and K. Ito, *Advanced Materials*, **13**, 485 (2001).
- [6] Y. Shinohara, K. Kayashima, Y. Okumura, C. Zhao, K. Ito, and Y. Amemiya, *Macromolecules*, **39**, 7386 (2006).
- [7] T. Karino, Y. Okumura, C. Zhao, T. Kataoka, K. Ito, and M. Shibayama, *Macromolecules*, **38**, 6161 (2005).
- [8] H. Yamakawa, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions*, Springer (1997).
- [9] N. Ookubo, Y. Hirai, K. Ito, and R. Hayakawa, *Macromolecules*, **22**, 1359 (1989).
- [10] W. Burchard, *Advances in Polymer Science*, **48**, 1 (1983).
- [11] G. Fleury, G. Schlatter, C. Brochon, C. Travelet, A. Lapp, P. Lindner, and G. Hadziioannou, *Macromolecules*, **40**, 535 (2007).
- [12] K. Ito, *Polymer Journal*, **39**, 489 (2007).
- [13] T. Karino, Y. Okumura, K. Ito, and M. Shibayama, *Macromolecules*, **37**, 6177 (2004).
- [14] G. Fleury, C. Brochon, G. Schlatter, G. Bonnet, A. Lapp, and G. Hadziioannou, *Soft Matter*, **1**, 378 (2005).
- [15] N. Jarroux, P. Guegan, H. Cheradame, and L. Auvray, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 23816 (2005).
- [16] J. Araki and K. Ito, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **44**, 532 (2006).
- [17] S. Samitsu, J. Araki, and K. Ito, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **44**, 1985 (2006).
- [18] J. Araki, T. Kataoka, and K. Ito, *Journal of Applied Polymer Science*, **105**, 2265 (2007).
- [19] J. Araki, C. Zhao, and K. Ito, *Macromolecules*, **38**, 7524 (2005).
- [20] B. H. Zimm, *Journal of Chemical Physics*, **16**, 1099 (1948).

- [21] G. C. Berry, *Journal of Chemical Physics*, **44**, 4550 (1966).
- [22] 佐藤尚弘：LS アドバンス 静的光散乱法 -その基礎と応用-, 大塚電子 (2003).
- [23] 柴山充弘：第 12 回散乱研究会テキスト、大塚電子 (2000).
- [24] 高分子学会編：新高分子実験学 1 「高分子実験の基礎」分子特性解析、共立出版 (1994).
- [25] E. E. Maier, R. Krause, M. Deggelmann, M. Hagenbichle, and R. Weber, *Macromolecules*, **25**, 1125 (1992).
- [26] B. Dunweg, D. Reith, M. Steinhauser, and K. Kremer, *Journal of Chemical Physics*, **914** (2002).
- [27] M. B. Hugin, S. J. O'Donoue, and M. A. Radwan, *European Polymer Journal*, **25**, 543 (1989).
- [28] C. L. McCormick, P. A. Callais, and B. H. Hutchinson, *Macromolecules*, **18**, 2394 (1985).
- [29] T. Nakamura, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, **48**, 1447 (1975).
- [30] T. Shikata, R. Takahashi, T. Onji, Y. Satokawa, and A. Harada, *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 18112 (2006).
- [31] A. Harada, J. Li, T. Nakamitsu, and M. Kamachi, *Journal of Organic Chemistry*, **58**, 7524 (1993).
- [32] A. Dupont, and G. Harrison, *Carbohydrate Polymers*, **58**, 233 (2004).