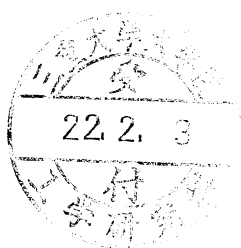


側鎖型液晶性高分子の溶液挙動

平成 21 年度 修士論文



三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

有機素材化学研究室

西谷 理恵子

目次

第1章 緒言	1
第2章 実験	3
2-1 試料	3
2-1-1 ChBH の合成	3
2-1-1-1 試料及び試薬	3
2-1-1-2 手順	5
2-1-2 ChMLH の合成	7
2-1-2-1 試料及び試薬	7
2-1-2-2 合成手順	7
2-1-3 PChMLH の重合	9
2-1-3-1 試料及び試薬	9
2-1-3-2 重合手順	9
2-1-4 PChMLH の沈殿分別	10
2-1-4-1 試料および試薬	10
2-1-4-2 沈殿分別	10
2-2 ゲルパーミッションクロマトグラフィー (GPC) 測定	12
2-2-1 試料および試薬	12
2-2-2 試料の調製	13
2-2-3 測定条件	13
2-3 示差屈折率測定	13
2-3-1 装置の原理	14
2-3-2 試料および試薬	15

2-3-3	測定条件	16
2-3-4	装置定数の決定	16
2-3-5	PS トルエン溶液の dn/dc 測定	16
2-3-6	PChMLH ベンゼン溶液の dn/dc 測定	17
2-4	静的光散乱測定	17
2-4-1	静的光散乱の理論	18
2-4-1-1	気体分子からの散乱	18
2-4-1-2	溶液からの散乱	21
2-4-1-3	高分子溶液からの散乱	24
2-4-2	試料および試薬	25
2-4-3	装置	25
2-4-4	測定準備	26
2-4-5	測定方法	28
2-4-6	測定条件	29
2-4-7	データの解析	32
2-4-7-1	Rayleigh 比の算出	32
2-4-7-2	データの取り扱い	33
2-4-7-3	平方根型 Zimm プロット	33
2-4-7-4	データ解析ソフトを使った場合	34
2-4-8	PS トルエン溶液の静的光散乱測定	36
2-4-9	PChMLH シクロヘキサン溶液の静的光散乱測定	36
第3章	結果と考察	37
3-1	GPC 測定	37
3-2	示差屈折率測定	41

3-2-1 示差屈折計の装置定数	41
3-2-2 PS トルエン溶液の dn/dc	44
3-2-3 PChMLH シクロヘキサン溶液の dn/dc	45
3-3 静的光散乱測定	46
3-3-1 PS トルエン溶液の静的光散乱測定.....	46
3-3-2 PChMLH シクロヘキサン溶液の静的光散乱測定.....	48
3-4 PChMLH シクロヘキサン溶液の静的光散乱のまとめ.....	59
第4章 総括及び今後の展望.....	65
参考文献.....	66
謝辞.....	67

第1章 緒言

低分子液晶が100年以上前に Reinizer¹⁾と Lehmann²⁾により発見されて以来、液晶性分子は多くの発見改良をへて、現在、ディスプレイ用表示材料や構造用材料などとして、私たちの生活に非常に身近なものとなっている。近年では、液晶性分子のさらなる機能性の向上のために、高分子内に液晶性を示すメソゲンが多数存在するいわゆる『液晶性高分子』が注目されている³⁾。一般的に高分子化に伴い、弾性および粘性が増加するため、液晶中の構造欠陥を減少させる効果があるとともに、得られた液晶材料に十分な強度、耐衝撃性を与えることが指摘される。また、熱的な性質においても、分子量の増大とともに結晶化は抑制され、液晶 - 等方転移温度は上昇する傾向により、液晶相を示す温度範囲が高分子化により広がる場合が多い。さらに、高分子はガラス転移温度が比較的高く、流動性のある液晶をガラス状態として凍結することができる。このような理由から、液晶性高分子に関する研究は盛んに行われているが、その大半は転移温度や光学的性質、液晶状態での分子形態に関するものであり、溶液状態で液晶相を示すサーモトロピック液晶においても、液晶相転移付近の濃度での研究が主である。

本研究では、コレステリック液晶を示すメソゲン基が高分子の側鎖に位置する側鎖型液晶性高分子であるポリコレステリル6-メタクリロイロオキシヘキサノエイト (PChMLH) を合成し、試料とした。メソゲン基が側鎖に位置することにより、主鎖に位置するものと比べ、メソゲン基は比較的高い流動性を示す。この試料を使用し、希薄溶液、準希薄溶液での研究を行うことにより、液晶状態での構造へとつなげることを目標とした。合成した PChMLH は分子量分別を行うことにより、比較的分布の狭い PChMLH を得ることができた。これを使用し、基礎的な物理量である、重量平均分子量 (M_w)、回転半径 (R_g)、

第2 ビリアル係数 (A_2) の分子量依存性を静的光散乱法により調査した。

第2章 実験

2-1 試料

試料には、コレステリック液晶を示すコレステリル基が側鎖に位置し、比較的高い流動性を示すと考えられる高分子である、ポリコレステリル 6-メタクロイロオキシヘキサノエイト (PChMLH) を使用した。この合成は Scheme 1 に示す3段階の反応で得られ、3段階目はフリーラジカル重合を用いた⁴⁾。そのため、分子量が異なり比較的分布に狭い試料を得るために、得られた PChMLH は沈殿分別法による分子量分別を行った。

2-1-1 ChBH の合成

2-1-1-1 試料及び試薬

コレステロール (東京化成工業株式会社製)

エタノール (ナカライテスク株式会社製)

ジクロロメタン (和光純薬工業株式会社製)

6-ブロモヘキサノイルクロリド (東京化成株式会社製)

トリエチルアミン (TEA) (和光純薬工業株式会社製)

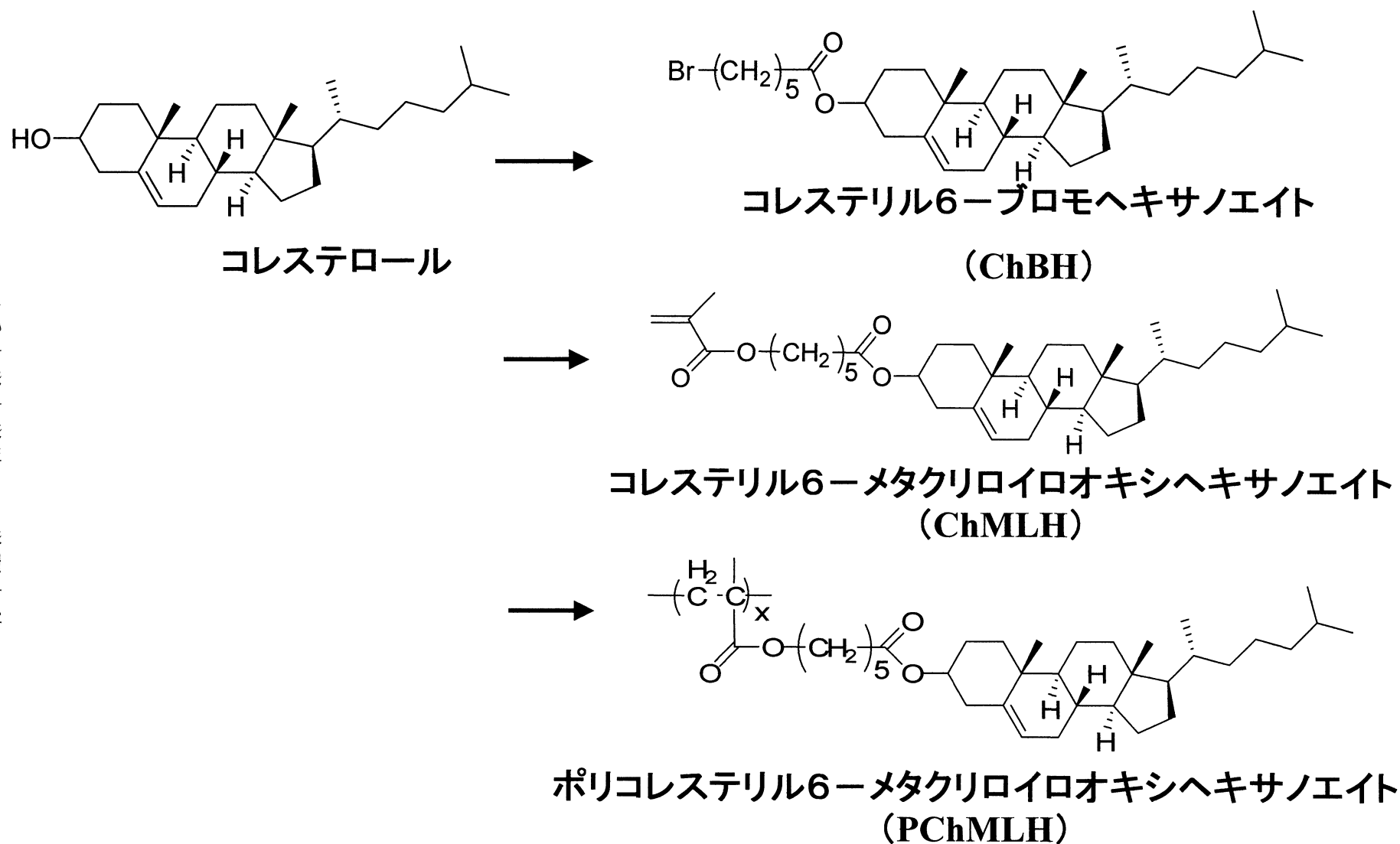
炭酸水素ナトリウム (ナカライテスク株式会社製)

脱イオン水

無水硫酸マグネシウム (ナカライテスク株式会社製)

12 モリブド (VI) りん酸 n 水和物 (ナカライテスク株式会社製)

精製用シリカ (ナカライテスク株式会社製)



Scheme 1.合成プロセス

2-1-1-2 手順

- 1) コレステロール 100 g を多量のエタノールに加熱溶解させ、室温に戻した後冷蔵庫内にて一晩静置した。ヌッチェを用いて吸引濾過することにより再結晶したコレステロールを回収した。その後、真空乾燥を行い完全にエタノールを取り除いた。
- 2) テフロン製スターラーチップの入った三ツロフラスコに再結晶したコレステロール 15.44 g (40 mmol) を入れ 2.5 時間窒素置換を行った後、メスシリندرで量り取ったジクロロメタン 100 ml、6-ブロモヘキサノイルクロリド 10.22 g (48 mmol) を加え 1 時間攪拌した。その後、氷浴中で攪拌しながらシリンジを用いてゆっくりと TEA 7.0 ml (50 mmol) を滴下し、室温に戻してから 16 時間攪拌した。
- 3) 反応を止め、分液ロートを用いて炭酸水素ナトリウム飽和水溶液 70 ml で洗浄を 3 回行った。次に、脱イオン水 100 ml で洗浄を 1 回行った。
- 4) 有機相に残在する水を取り除くために、無水硫酸マグネシウム 15 g を加え 3 時間攪拌した。
- 5) 自然濾過を行い、硫酸マグネシウムを取り除いた。溶媒回収装置（ヤマト科学株式会社）を取り付けたロータリーエバポレーターで溶媒であるジクロロメタンを減圧留去し、粗生成物を得た。
- 6) 少量の粗生成物をジクロロメタンに溶解させ、薄層クロマトグラフィー

を行うことにより ChBH 以外のものが含まれていないかを確認した。薄層クロマトグラフィーは展開液をジクロロメタンとし、12 モリブド (VI) リン酸 n 水和物をエタノールに溶解させ 2% とした試験薬に浸すことにより試料成分の可視化を行った。

7) 薄層クロマトグラフィーにより、粗生成物には ChBH 以外の物質も含まれていることがわかったため、粗生成物をジクロロメタンに溶解させカラムクロマトグラフィーを行うことにより ChBH 成分を分取した。充てん剤にはシリカゲルを用い、展開液にはジクロロメタンを使用した。

8) ジクロロメタンを減圧留去した後、真空乾燥でジクロロメタンを完全に取り除き ChBH 7.01 g (収率 68%) を得た。構造は¹H NMR より確認した。

¹H NMR δ (ppm), in CDCl₃

2.15~2.35 (t, 2H)

3.42~3.60 (t, 2H)

4.53~4.70 (q, 1H)

5.30~5.42 (d, 1H)

2-1-2 ChMLH の合成

2-1-2-1 試料及び試薬

ChBH

メタクリル酸（和光純薬工業株式会社製）

炭酸水素カリウム（ナカライテスク株式会社製）

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール（和光純薬工業株式会社製）

N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）（ナカライテスク株式会社製）

脱イオン水

ジクロロメタン（和光純薬工業株式会社製）

水酸化ナトリウム（ナカライテスク株式会社製）

無水硫酸マグネシウム（ナカライテスク株式会社製）

12 モリブド（VI）りん酸 *n* 水和物（ナカライテスク株式会社製）

精製用シリカ（ナカライテスク株式会社製）

エタノール（ナカライテスク株式会社製）

2-1-2-2 合成手順

1) テフロン製スターラーチップの入った三ツロフラスコにメタクリル酸 1.72 g (20 mmol) を入れ 1 時間窒素置換を行った後、炭酸水素カリウム 2.0 g (20 mmol) を加え攪拌したが、スターラーの回転が止まったため DMF 50 ml 加え 25 分間攪拌した。

2) ChBH 10.14 g (18 mmol)、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール 0.22 g (1.0 mmol)、DMF 100 ml を順に加えた後、100℃に加熱することにより反応を開始させ、16 時間攪拌した。

3) 氷冷により反応を止め、ジクロロメタン 50 ml で抽出を 3 回行った後、脱イオン水 100 ml、5 %水酸化ナトリウム水溶液 100 ml、脱イオン水 100 ml の順でそれぞれ洗浄を 2 回ずつ行った。

4) 有機相に残在する水を取り除くために、無水硫酸マグネシウム 30 g を加え 2 時間攪拌した。

5) 硫酸マグネシウムを取り除いた後に、エバポレーターで溶媒であるジクロロメタンを減圧留去し、粗生成物を得た。

6) 粗生成物をジクロロメタンに溶解させカラムクロマトグラフィーを行うことにより精製した。充てん剤にはシリカゲルを用い、展開液にはジクロロメタンを使用した。

7) ジクロロメタンを減圧留去した後エタノールに加熱溶解させ、室温に冷ましてから冷蔵庫で一晩静置した。吸引濾過により回収後真空乾燥でエタノールを完全に取り除き ChMLH 22.51 g (収率 75%) を得た。構造は¹H NMR により確認した。

¹H NMR δ (ppm), in CDCl₃

2.25~2.35 (t, 2H)

4.10~4.19 (t, 1H)

5.50~5.57 (s, 2H)

6.07~6.10 (s, 2H)

2-1-3 PChMLH の重合

2-1-3-1 試料及び試薬

ChMLH

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) (ナカライテスク株式会社製)

メタノール (ナカライテスク株式会社製)

ベンゼン (ナカライテスク株式会社製)

2-1-3-2 重合手順

- 1) AIBN 1.0 g を 50 ml エレンマイヤーに量り取り、メタノール 20 ml を加え水浴内で攪拌したが溶解しなかったため、26℃に加熱し室温に放冷後冷蔵庫内にて一晩静置した。ヌッチェを用いて吸引濾過することにより再結晶した AIBN を回収した。その後、真空乾燥を行い完全にメタノールを取り除いた。ベンゼンは精製を行わずそのまま使用した。
- 2) 200 ml ビーカーに ChMLH 14.44 g を量り取り、ベンゼン 160 ml を加え溶解させた。200 ml 三ツロフラスコに移し換え、バブリングをしながら回転数 220 rpm で攪拌することにより 1 時間窒素置換を行った。
- 3) バブリングを少し弱め 60℃まで加熱し、100 ml ビーカー中で AIBN 0.07 g をベンゼン 7 ml に溶解させた後、シリンジを用いて 5 ml を滴下した。
- 4) 24.5 時間後、加熱を止め氷浴で冷却することにより重合を止めた。
- 5) テフロン製スターラーチップを入れた 3 l ビーカーにメタノール 1.75 l を入

れ攪拌し、そこへゆっくりと滴下していった。滴下終了後、スターラーを止め一晩静置した。

- 6) ヌッチェを用いた吸引乾燥後、真空乾燥でメタノールを完全に取り除くことで PChMLH 10.71 g (収率 74%) を得た。

2-1-4 PChMLH の沈殿分別

2-1-4-1 試料および試薬

PChMLH

ベンゼン (ナカライテスク株式会社製)

エタノール (ナカライテスク株式会社製)

2-1-4-2 沈殿分別

- 1) 200 ml ビーカーに PChMLH 8.0 g を量り取り、ベンゼン 200 ml に溶解させた。恒温槽内に固定したナシ型分別フラスコに移し入れ、更にベンゼンを 800 ml 加え攪拌した。
- 2) 恒温槽を 20℃ にセットし、メスビュレットを用いてエタノールを滴下し、プロペラが見えなくなったところで滴下を止め、溶液が透明になるまで温度を上げた。その後 20℃ まで温度を下げ、攪拌を止めて一晩静置した。
- 3) 二相に分離した上相を、テフロンチューブとシリンジを用いてサイホンの原理で別のナシ型分別フラスコに移し入れた。

4) 下相はメタノールに滴下することで沈殿精製を行った後、ヌッチェを用いた吸引濾過により回収し、真空乾燥によりメタノールを完全に取り除いた。

5) 上相に対しては、2)～3)の操作を繰り返した。表 2-1-1 に沈殿分別に使用したエタノールの滴下量と、真空乾燥後に得られた収量を示す。F12 では記載のエタノール量では相分離が起きなかったため、ナシ型分別フラスコの容量の都合上沈殿分別を終了した。

表 2-1-1 エタノール滴下量と PChMLH 収量

Fraction.No.	エタノール滴下量 [ml]	収量 [g]
F1	443.3	0.0482
F2	20.0	0.5569
F3	32.0	1.0850
F4	22.7	0.8630
F5	29.3	0.6940
F6	37.2	0.6790
F7	48.8	0.7411
F8	27.4	0.2391
F9	60.0	0.4010
F10	61.8	0.3297
F11	152.8	0.6485
F12	350.0	————

F1 は特に収量が少なく、ゴミなどを含んでいる可能性も高かったため、F2～F11 までの各フラクションと未分別の original の凍結乾燥を行い、測定に使用した。

2-2 ゲルパーミッションクロマトグラフィー (GPC) 測定

分子量分布の測定において、分子量の絶対値を必要としない場合、GPC 測定が広く用いられる。これは、一定の実験条件のもとで観測結果から導く相対測定法であり、分布に関する一応の結果が短時間で得られるのが特徴である。本研究では、測定装置高速 GPC 装置 HLC-8220GPC1 (東ソー株式会社製) を用い、標準物質を PS とし分子量分布、分子量の測定を行った。

2-2-1 試料および試薬

PChMLH original, F2～F11

テトラヒドロフラン (THF) (和光純薬工業株式会社製)

ポリスチレン (PS) A-1000 ($M_w=1.05\times 10^3$) (東ソー社製)

A-2500 ($M_w=2.63\times 10^3$) (東ソー社製)

A-5000 ($M_w=5.97\times 10^3$) (東ソー社製)

F-2 ($M_w=1.81\times 10^4$) (東ソー社製)

F-4 ($M_w=3.79\times 10^4$) (東ソー社製)

F-20 ($M_w=1.90\times 10^5$) (東ソー社製)

F-40 ($M_w=3.55\times 10^5$) (東ソー社製)

F128 ($M_w=1.09\times 10^6$) (東ソー社製)

2-2-2 試料の調製

1) 標準物質の調製

標準物質には PS を使用した。分子量の異なる PS 4 種 (A-1000, A5000, F-4, F-40) をそれぞれ 2.00 mg をバイアル瓶に量り取り、THF 10 ml を加え溶解させた。同様に、別のバイアル瓶に PS (A-2500, F-2, F-20, F-128) をそれぞれ 2.00 mg 量り取り、THF 10 ml を加え溶解させた。高分子である PS を十分に溶解させるため、テフロンテープでシーリングした後チャック付きポリ袋に入れ、一晩以上静置してから測定を行った。

2) PChMLH 溶液の調製

PChMLH は測定用セルに 1.00 mg を直接量り取り、孔径 0.45 μm Millex-FH フィルターユニットで濾過した THF をセルの 3 分の 2 まで加え、溶解させた。フィルターユニットは、溶媒で洗浄した後に使用した。高分子である PChMLH を十分に溶解させるため、一晩以上静置してから測定を行った。

2-2-3 測定条件

測定カラムは TSK-GEL SUPER HzM-M を使い、溶離液には THF を使用した。流量は 0.2 ml/min で行い、注入量は標準物質、PChMLH 溶液共に 20 μl で測定した。測定温度は全て 40.0°C で行い、検出は示差屈折計で行った。

2-3 示差屈折率測定

示差屈折率 (dn/dc) は光学定数 K の算出に不可欠であるため、静的光散乱を行う際に必要な値となる。高感度示差屈折計 DRM-1020 (大塚電子社製) を用

いて測定を行った。

2-3-1 装置の原理

示差屈折率はブライスセル（図 2-3-1）を用いて求められる。ある波長の光線がセル面に垂直に入射した場合、光は溶媒で満たされたセル内を仕切る板までまっすぐ進み、サンプル側に入射すると屈折する。このとき、サンプル側に溶媒を満たした時の検出器の測定位置とサンプル溶液を満たした時の測定位置の変位を測定して屈折率変位 Δn を式 (2.3.1) から求める。

$$\Delta n = 9.33 \times 10^{-5} \times F \times x \quad (2.3.1)$$

$$x = ([\text{溶媒のmeasure value}] - [\text{溶液のmeasure value}]) \quad (2.3.2)$$

9.33×10^{-5} は理想定数、 F は理想定数からのずれを表す装置定数である。希薄溶液では、 dn/dc は近似的に一定とみなすことができるため、 $\Delta d/\Delta c$ と表すことができる。よって示差屈折率 dn/dc は

$$\frac{dn}{dc} = \frac{9.33 \times 10^{-5} \times F \times x}{\Delta c} \quad (2.3.3)$$

となり、濃度増分と屈折率増分のプロットの傾きより dn/dc が決定出来る。

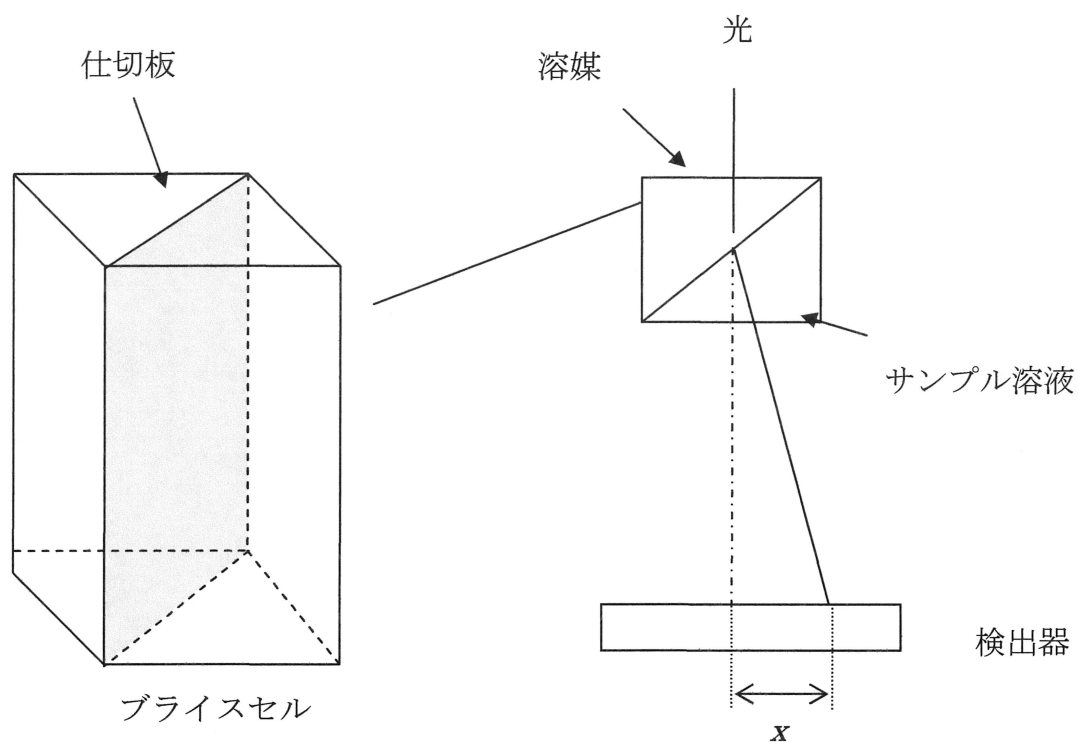


図 2-3 示差屈折計の光学系モデル図

2-3-2 試料および試薬

PChMLH original

シクロヘキサン (ナカライテスク株式会社製)

塩化カリウム (KCl) (MERCK 社製)

脱イオン水

PS F-40 ($M_w=3.55 \times 10^5$) (東ソー社製)

トルエン (ナカライテスク株式会社製)

2-3-3 測定条件

測定温度は循環式恒温水槽を用いて、 $25.0^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ となるように調節した。測定温度は示差屈折計とアッペ屈折計が同じ循環式恒温水槽の循環水を使用するため、アッペ屈折計に付随しているサーミスタ温度計を使用した。入射光波長は、干渉フィルターにより 633 nm で行った。この波長は後述する静的光散乱実験で使用するレーザー光と同じ波長である。

2-3-4 装置定数の決定

装置定数の決定は KCl 水溶液を用いて行った。KCl は真空乾燥により十分乾燥させ使用し、脱イオン水を用い、 $1.00, 2.00, 3.00, 4.00 \text{ g}/100\text{gH}_2\text{O}$ の 4 つの濃度の KCl 水溶液を調製した。KCl 水溶液および脱イオン水は 2 ml シリンジを用い、孔径 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ Millex-FV フィルターユニットで濾過し装置に注入した。フィルターユニットは、溶媒で洗浄した後に使用した。KCl 水溶液および脱イオン水は注入後、セル内で温度を安定させるために 3 分以上待機し、測定を開始した。得られた測定値 (measure value) から式 (2.3.1) で Δn_{exp} を算出し、式 (2.3.4) より Δn_{calcd} を求めた。

$$\Delta n_{calcd} \times 10^6 = -0.84 + 1353.97 - 19.49c^2 + 0.658c^3 \quad (2.3.4)$$

n_{exp} を横軸に、 Δn_{calcd} を縦軸にプロットし、傾きより装置定数を決定した。

2-3-5 PS トルエン溶液の dn/dc 測定

PS トルエン溶液の文献値を比較し、この装置での測定の精確さを確認した。PS は F-40 ($M_w = 3.55 \times 10^5$) を用い、 $0.94, 2.01, 2.93, 3.79 \text{ mg/ml}$ の 4 つの濃度を調製した。溶分子である PS を十分に溶解させるために、溶液調製後恒温

槽内で一晩静置し、測定を行った。サンプル溶液およびトルエンは孔径 0.45 μm Millex-FH フィルターユニットで濾過し、シリンジを用いて装置に注入した。フィルターユニットは、溶媒で洗浄した後に使用した。トルエンのセルからの蒸発による影響を防ぐため、溶媒とサンプル溶液は測定毎に入れ換えた。注入後、セル内で温度を安定させるために 3 分間以上待機し、測定を開始した。得られた測定値 (measure value) と式 (2.3.1)、(2.3.2) より縦軸に Δn 、横軸に溶液濃度 $c(\text{mg/ml})$ をプロットし、傾きより dn/dc を決定した。

2-3-6 PChMLH ベンゼン溶液の dn/dc 測定

PChMLH は original を使用し、1.10, 2.20, 2.83, 4.22 mg/ml の 4 つの濃度を調製した。高分子である PChMLH を十分に溶解させるために、溶液調製後恒温槽内で一晩静置し、測定を行った。測定方法は PS トルエン溶液と同様の方法で行った。

2-4 静的光散乱測定

分子量測定は、高分子の物性評価において重要であるが、より簡単に行えるという理由から粘度測定、GPC などがよく用いられる。しかし、これらの測定から求まる分子量は相対分子量であるため、基準となる分子量の値が文献値などから必要となる。つまり、本研究のように新規の試料を調製した場合、絶対分子量を求める手段として静的光散乱は欠かすことのできないものであるといえる。

本研究では、連続角度光散乱光度計を用いて、高分子溶液の静的光散乱測定を行い、重量平均分子量 (M_w)、回転半径 (R_g) および第 2 ビリアル係数 (A_2)

を測定した。

2-4-1 静的光散乱の理論

2-4-1-1 気体分子からの散乱

散乱体積 V に N 個の等方性の小さな同一の散乱粒子（気体分子）が含まれるとする。ここへ振幅 A_0 、振動数 ω_0 の垂直偏光単波長レーザー光（真空中の波長 λ ）が y 軸に沿って入射され（入射光の波長ベクトル k_0 ）偏光面は yz に平行であるとする。その入射光の電場 E は、

$$E = A_0 \exp[-i(\omega_0 - k_0 \cdot r)] \quad (2.4.1)$$

である。散乱光は波動ベクトル k_s の方向で距離 L 離れた受光部で検出される（ θ は散乱角）。ここで r を基準粒子の位置ベクトルとする。ここで散乱ベクトルは、

$$q = k_0 - k_s \quad (2.4.2)$$

$$= \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin(\theta/2) \quad (2.4.3)$$

と定義される。

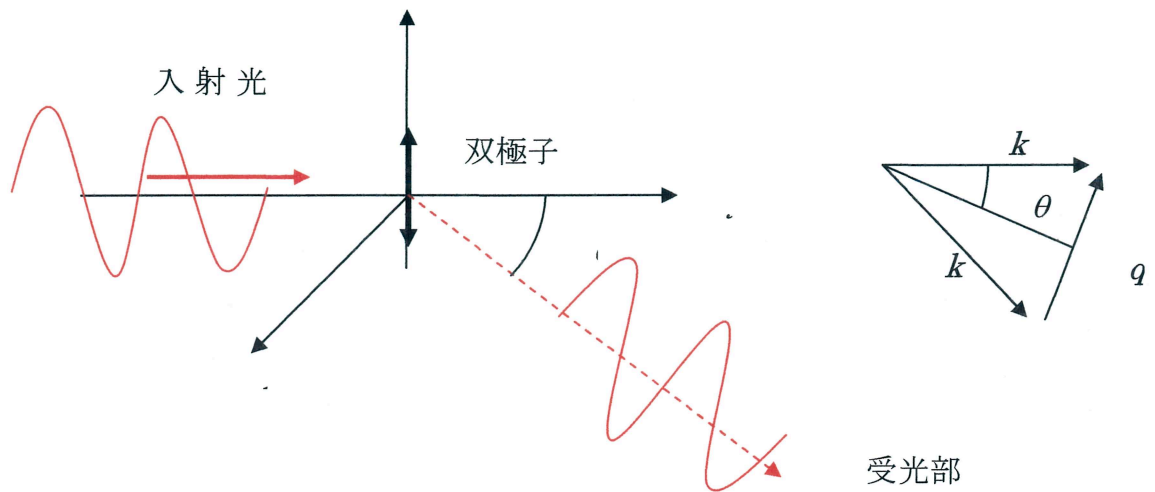


図 2-4-1 光の散乱と散乱ベクトル

一つの散乱粒子が電場 E を受けると、その粒子には双極子 P が誘起される。

$$p = \alpha E \quad (2.4.4)$$

ここで α は分極率である。平面 xy 上では入射光は同位相であるが、一般に基準粒子より r_j 離れた j 番目の粒子は異なった位相の振動双極子を誘起されている。その結果、異なった粒子から散乱された光は光路差に基づく位相差をもって受光部に入ることになる。散乱角度一定では、時間 t に受光部に入る総和の散乱光の電場 E_s は、

$$E_s = \sum_{j=1}^N E_j = \sum A_j(t) \exp[iq \cdot r_j(t)] \exp(-i\omega_0 t) \exp(ik_s \cdot L) \quad (2.4.5)$$

となる。このとき、散乱体の体積 V 中の散乱粒子濃度は十分希薄であり、散乱光がさらに別の粒子に当たることによって生ずる多重散乱の影響は無視できるとしている。

散乱光強度 I_s は受光部に入る散乱光の電場の時間平均として次式で表される。

$$I_s = \langle E_s^* \cdot E_s \rangle \quad (2.4.6)$$

ここで E_s^* は複素共役である。十分希薄であって、 N 個の小さな粒子が互いに位置も運動も相関をもたないとすれば式 (2.4.6) は簡単になって次のように表せる。

$$I_s = \langle \sum A_j A_j^* \rangle = NA^2 \quad (2.4.7)$$

A は双極子 P と関係づけられ最終的に次のようになる。

$$A = \frac{\omega^2 \alpha A_0 \sin \phi_z}{c^2 L} \quad (2.4.8)$$

ここで ϕ_z は一般に散乱波動ベクトル \mathbf{k}_s と入射光の電場方向 z との間の角度であり、 c は光速を表わす。入射光強度と散乱光強度の比は、

$$\frac{I_s}{NI_0} = \frac{A^2}{A_0^2} = \frac{\omega^4 \alpha^2 \sin^2 \phi_z}{c^4 L^2} = \frac{16\pi^4 \alpha^2 \sin^2 \phi_z}{\lambda_0^4 L^2} \quad (2.4.9)$$

同様に水平偏光が y 軸にそって入射された場合は、

$$\frac{I_s}{NI_0} = \frac{16\pi^4 \alpha^2 \sin^2 \phi_x}{\lambda_0^4 L^2} \quad (2.4.10)$$

ここで ϕ_x は \mathbf{k}_s と入射光の電場方向 x となす角度である。自然光が入射された場合は式 (2.9) と (2.10) から次の Rayleigh の式を得る。

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{8\pi^4}{\lambda_0^4 L^2} (1 + \cos^2 \theta) \sum_i N_i \alpha_i^2 \quad (2.4.11)$$

ここで N_i は i 種の分子数、 α_i は i 種分子の分極率である。

2-4-1-2 溶液からの散乱

溶媒と一種類の溶質からなる希薄溶液の散乱式を求める。式 (2.4.11) は均一な溶液からは全く散乱が起こらないことを示している。すなわち、散乱光が干渉にによって互いに消光するような一組の散乱体積要素の組み合わせを V の中から必ず見つけだすことができる。結局、溶液から観測される光はただ溶液濃度のゆらぎによるものだけとなる。

溶液の体積 V を $(\lambda_0/n)^3 \gg \Psi \gg v_m$ の条件のもとに、 N 個の等しい体積 Ψ の体積要素に分割する。 v_m は一つの散乱粒子の体積であり、 N_i は平均の分極率 $\Delta\alpha_i$ だけ異なった分極率をもつ体積要素の数とする ($\sum N_i = N$)。各体積要素の過剰分極率 $\Delta\alpha_i$ に相関がなく、言い換えれば、各体積要素中の濃度ゆらぎが独立であると仮定すれば、式 (2.4.11) は次のように変換される。

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{8\pi^4}{\lambda_0^4 L^2} (1 + \cos^2 \theta) \sum_i N_i (\Delta\alpha_i)^2 \quad (2.4.12)$$

ここで $\Delta\alpha_i = (\partial\alpha/\partial c) \Delta c_i$ とすれば、 $\sum_i N_i (\Delta\alpha_i)^2$ は次のように表される。

$$\sum_i N_i (\Delta\alpha_i)^2 = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial c} \right)^2 \sum_i N_i \Delta c_i^2 = N \left(\frac{\partial\alpha}{\partial c} \right)^2 \langle \Delta c^2 \rangle \quad (2.4.13)$$

一方、分極率 α と溶液の屈折率 n との間には次の関係がある。

$$n^2 - 1 = 4\pi\alpha N \quad (2.4.14)$$

これを微分して、

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial c} \right) = \left(\frac{n}{2\pi N} \right) \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right) \quad (2.4.15)$$

次に体積要素の濃度の平均自乗偏差 $\langle \Delta c^2 \rangle$ を求めなければならない。 i 番目の体積要素 Ψ_i の濃度を Δc だけ変化させるための自発的脱混合の仕事 ΔA_i を求める。

$$\Delta A_i = \int \Delta G d\psi \quad (2.4.16)$$

ΔG は単位体積当たりの Gibbs の自由エネルギー変化で、積分は体積要素 ψ_i にわたって行なう。 ΔG を Δc で展開して、

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial c} \right)_{T,P} (\Delta c) + \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right)_{T,P} (\Delta c)^2 + \dots \quad (2.4.17)$$

式 (2.4.16) にこれを代入すると、

$$\Delta A_i = \left(\frac{\partial G}{\partial c} \right) \psi_i (\Delta c)_i + \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right) \psi_i (\Delta c^2)_i + \dots \quad (2.4.18)$$

また Smoluchowski のゆらぎの式によれば、脱混合の仕事は 1 自由度あたりの熱エネルギー等しくなる。

$$\langle \Delta A \rangle = \frac{kT}{2} \quad (2.4.19)$$

ここで k はボルツマン定数である。式 (2.18) と (2.19) をもちいて、

$$\langle \Delta A \rangle = \left(\frac{\partial G}{\partial c} \right) \psi \langle \Delta c \rangle + \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right) \psi \langle \Delta c^2 \rangle + \dots \quad (2.4.20)$$

ここで $\langle \Delta c \rangle = 0$ であるから、第 2 項が残って次式となる。

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right) \psi \langle \Delta c^2 \rangle = kT \quad (2.4.21)$$

熱力学の関係を利用して、

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right)_{P,T,c \rightarrow 0} = - \left(\frac{1}{c} \right) \frac{\partial (\mu_1 / \bar{v}_1)}{\partial c} \quad (2.4.22)$$

ここで μ_1 は化学ポテンシャル、 \bar{v}_1 は濃度 c における溶媒の部分モル体積である。 $c \rightarrow 0$ の極限では式 (2.4.21) は浸透圧 Π と関係づけられて、

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right)_{P,T,c \rightarrow 0} = \left(\frac{1}{c} \right) \left(\frac{\partial \Pi}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (2.4.23)$$

式 (2.4.12) , (2.4.13) , (2.4.15) , (2.4.21) , (2.4.23) より Einstein の式を導くことができる。

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{2\pi n^2}{\lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial} \right) \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{L^2} \frac{ckT}{(\partial \Pi / \partial c)_{c \rightarrow 0}} \quad (2.4.24)$$

ここで、入射光が自然光であれば濃度ゆらぎによる過剰散乱に関する Rayleigh 比（あるいは還元散乱強度） R_θ と光学定数 K を次のように定義する。

$$R_\theta = \frac{I_s L^2}{I_0 (1 + \cos \theta)} \quad (2.4.25)$$

$$K = \frac{2\pi^2 n^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \quad (2.4.26)$$

従って、式(2.4.24)は、

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M} \quad (2.4.27)$$

となり、また垂直偏光が入射されたときは式 (2.4.26) は書き換えられて、

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \quad (2.4.28)$$

となる。 R は気体定数である。浸透圧のビリアル展開を利用すると式 (2.4.27) は、

$$\frac{\Pi}{c} = RT \left(\frac{1}{M} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right) \quad (2.4.29)$$

散乱光強度の濃度依存性より分子間相互作用のパラメータである第 2 ビリアル係数 A_2 が求められる。

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \quad (2.4.30)$$

2-4-1-3 高分子溶液からの散乱

高分子鎖のひろがりが大きくなると、同一高分子鎖が多数の散乱体積要素に分割されて、散乱点は互いに相関をもち、同一高分子鎖上からの散乱光の間に干渉を考えなければならない。高分子鎖のコンフォメーションを $t=0$ で空間に固定し、式 (2.4.5) , (2.4.6) を利用して散乱光強度 I_s は次式から求められる。

$$I_s = A^2 \left\langle \sum_{j=1}^N \exp[iq \cdot r_j(0)] \sum_{l=1}^N \exp[-iq \cdot r_l(0)] \right\rangle = A^2 \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \exp\{-iq \cdot [r_l(0) - r_j(0)]\} \right\rangle \quad (2.4.31)$$

ここで散乱干渉因子 $P(\theta)$ を次のように定義する。

$$P(\theta) = \frac{\text{干渉のある場合の散乱光強度}}{\text{干渉のない場合の散乱光強度}} = \frac{I(\theta)}{I} \quad (2.4.32)$$

分子の広がりが非常に小さく ($\lambda/20$ より小さいとき) 分子内の干渉のないときは式 (2.4.31) の $q \cdot (r_l - r_j) \cong 0$ であり、 $\sum \sum 1 = N^2$ となるから、 I は N^2 に比例することになる。干渉のある場合は $r_{jl} = r_j - r_l$ として式 (2.4.31) を計算すると $P(\theta)$ は次のようになる。

$$P(\theta) = \frac{1}{N^2} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \langle \cos(q \cdot r_{jl}) \rangle \quad (2.4.33)$$

ベクトル q と r_{jl} の間の角度を β とすれば、 $q \cdot r_{jl} = qr_{jl} \cos \beta$ となり、

$$\langle \cos(q \cdot r_{jl}) \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos(qr_{jl} \cos \beta) \sin \beta d\beta}{\int_0^\pi \sin \beta d\beta} = \frac{\sin qr_{jl}}{qr_{jl}} \quad (2.4.34)$$

Debye の式 (2.4.35) を得る。

$$P(\theta) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{\sin qr_{jl}}{qr_{jl}} \quad (2.4.35)$$

式 (2.4.35) は入射光が自然光であっても、偏光であっても成立する。 qr_{jl} の値が十分小さいときには、 $\sin qr_{jl}$ は展開できて、分子の形に無関係に

$$\sin qr_{jl} = qr_{jl} - \frac{1}{6}(qr_{jl})^3 + \dots \quad (2.4.36)$$

となるから、式 (2.4.35) を展開形で表わせば、

$$\begin{aligned} P(\theta) &= \frac{1}{N^2} \sum \sum \left\{ 1 - \frac{(qr_{jl})^2}{6} + \dots \right\} \\ &= 1 - \frac{q^2}{6} \frac{1}{N^2} \sum \sum r_{jl}^2 + \dots \\ &= 1 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2 + \dots \quad (2.4.37) \end{aligned}$$

ここで R_g^2 は平均自乗回転半径にあたる。式 (2.4.30) は散乱干渉因子を考慮した形で書き直すと、

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{MP(\theta)} + A_2c + A_3c^2 + \dots \quad (2.4.38)$$

これより、散乱光強度の角度依存性の初期勾配より溶液中の高分子の平均自乗回転半径が求められる。

2-4-2 試料および試薬

PChMLH original, F2～11

シクロヘキサン (ナカライテスク株式会社製)

PS F-40 (Mw=3.55×10⁵) (東ソー社製)

トルエン (ナカライテスク株式会社製)

2-4-3 装置

装置は筒井和典氏により作成された連続角度光散乱光度計を使用した。この

連続角度光散乱光度計の概略図は図 2-4-3 に示した。装置の説明、操作方法是この後記載するが、より詳しい装置の説明、操作方法については、1999 年修了 筒井和典 の博士論文⁵⁾、2008 年修了 中山雄太 の修士論文⁶⁾に記載されている。

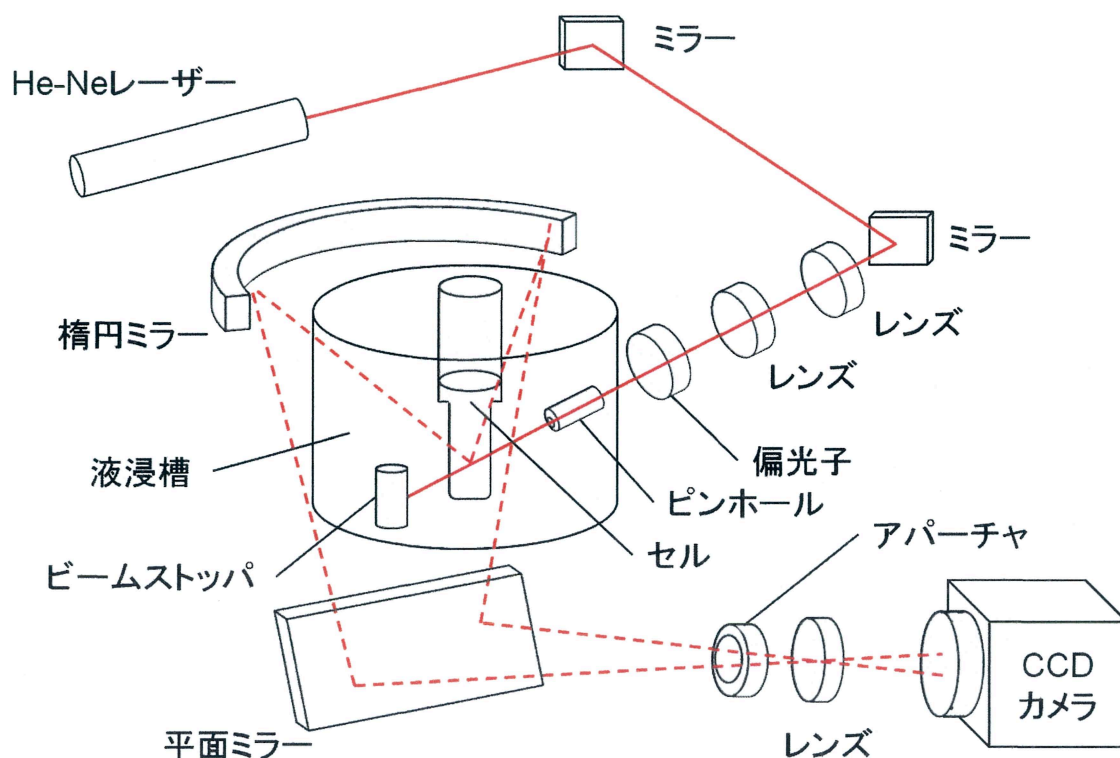


図 2-4-3 連続角度光散乱光度計の概略図

2-4-4 測定準備

1) 温度設定

測定開始 2 ～ 3 時間前にエアコンと循環式恒温水槽のスイッチを入れ、測定温度が $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ になるように調節した。

2) 光源 (レーザー光)

光源には、He-Ne レーザー ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) を用いた。測定開始 30 分前にスイッチを入れ、レーザー光が安定してから測定を行った。

3) 検出器 (CCD カメラ)

検出器には、CCD カメラ (検出用) を使用した。これは、冷却素子によって高感度に設定される。レーザー光と同様に測定開始 30 分前にスイッチを入れ測定を行った。

4) セル

試料セルには、レーザー光が入射するセルの下部に光学研磨が施された $\phi 21$ のパイレックスセルを用いた。セル表面での輝きや迷光を除去するために、セル自身はガラスの屈折率と近い屈折率を有するトルエンの液浸槽中に浸した。セルの汚れを最小にするため、液浸槽に浸す前にキムワイプ等でセル表面の汚れをふき取り使用した。セルは溶媒によって分けて使用されているが、シクロヘキサンとトルエンでは同じセルを使用した。

5) 液浸槽

液浸槽内のトルエンは循環ポンプとフィルターを用いたシステムで濾過した。濾過は測定前に 30 分～1 時間行った。

6) PS トルエン溶液の調製

PS トルエン溶液は、バイアル瓶に直接 PS を量り取り、そこに孔径 $0.45\mu\text{m}$ Millex-FH フィルターユニットでトルエンを濾過し加えた。濃度は 1.04, 3.12, 3.07, 3.84 mg/ml の 4 つの濃度を調製した。高分子である PS を十分に溶解さ

せるため、テフロンテープでシーリングした後チャック付きポリ袋に入れ、恒温槽内で一晚以上静置してから測定を行った。測定直前に、バイアル瓶の重さを再度測定し、より正確な濃度を算出した。

7) PChMLH シクロヘキサン溶液の調製

PChMLH シクロヘキサン溶液の調製は、stock solution 法により調製した。測定濃度は4つ以上調製し、最も濃いものを母液とし、これを希釈することで他の濃度は調製した。母液はエレンマイヤーに直接 PChMLH を量り取り、そこに孔径 0.45 μm Millex-FH フィルターユニットでシクロヘキサンを濾過し加えた。高分子である PChMLH を十分に溶解させるため、テフロンテープでシーリングした後チャック付きポリ袋に入れ、恒温槽内で一晚以上静置した。希釈はより正確な濃度で測定できるように測定直前に行い、バイアル瓶に直接母液を量り取り、そこに孔径 0.45 μm Millex-FH フィルターユニットでシクロヘキサンを濾過し加えた。バイアル瓶からシクロヘキサンが揮発するのを防ぐため、テフロンテープでシーリングした後チャック付きポリ袋に入れ保存した。

2-4-5 測定方法

1) 測定ソフトの起動

Callas meas を起動させる。メニューバーから **Measure ment** → **Setting** を選択すると、**Analysis Condition** 画面が現れる。ここで散乱光検出、データ保存に関する条件設定を行う。

2) 露光時間

Exposure Time で露光時間を設定 (0.1~10 秒) する。本研究では、全てのサンプル、濃度において、露光時間 0.5 秒で測定を行った。

3) ND フィルター

ND Filter(%)に使用した ND フィルターの減光率を選択し **Shutter** をクリックする。本研究では、ND フィルターを使用せずに測定を行ったため、全て 100 に設定し測定を行った。

4) 散乱光強度の確認

Intensity Check をクリックし、散乱光強度の様子を観察する。画面右に CCD カメラに取り込まれた散乱画像と座標変換された散乱曲線が表示される。散乱曲線から、異常な散乱の有無を確認すると共に、散乱光強度の角度依存性を確認する。低角度で強い散乱が見られた場合は、まずセル表面の傷による可能性が考えられるため、セルを回転させ強い散乱が見られない位置を探し測定を行った。

散乱光強度は検出角によって散乱体積が異なるため、検出器に入る光量が異なる。また、CCD カメラ素子も 1 個 1 個それぞれの感度が異なる。散乱曲線はこれらを考慮しておらず散乱角によって強度の誤差が大きい。これらの影響を考慮し、トルエンから一定の散乱光強度を得るため、測定後の散乱曲線は、素子補正され保存される。

5) 測定試料の選択

[Measurement item]で測定対称を選択する。それぞれセルに注入した試料に対し、○**Calibration** (トルエン)、○**Solvent** (溶媒)、○**Sample** を選択する。**Sample** を選択したときは試料の濃度を **Concentration** に入力する。**[Background correction]**は、
○ **None** を選択した。

6) 散乱光の検出条件

[Measurement Control]で積算回数、測定間隔などの条件を設定する。
Repetition は繰り返し回数、Accumulation は積算回数、repet. Interval・acc.Interval はそれぞれの測定間隔である。通常、本研究では Repetition 1, Accumulation 3 に設定した。

7) データの取り込み条件

[Date selection]で測定して得られた散乱曲線を平均して取り込む ○Average か、その中の最小のものを取り込む ○Min かを選択する。本研究では、測定中にごみの影響などが起こりうるので ○Min に設定して測定を行った。

[Calculation Range]は取り込むデータの範囲を設定する。本研究では、散乱角度 10° ～ 170° の範囲の散乱光強度を取り込むように設定した。

[File-in]では、測定後のデータ保存を自動で行う ○Auto に設定した。

8) 光軸の確認

試料を測定する前に、レーザー光が試料セルに対してまっすぐに入射しているか、光軸の確認を行った。光軸の確認には、液浸槽に使われているトルエンを用いて行いった。トルエンを孔径 $0.45\mu\text{m}$ Millex-FH フィルターユニットで濾過しセルに注入し、散乱光強度を測定した。低分子液体自身も散乱を起こすが、均一系のため得られる散乱光強度は角度によらず一定のはずである。確認は、種種の角度の散乱光強度 I_{θ} と 90° の散乱光強度 I_{90} との相対誤差 $(I_{\theta} - I_{90}) / I_{90}$ をとり、散乱角 20° ～ 150° の範囲で $\pm 2 \sim 5\%$ 以内となるかで判断した。

誤差が大きい場合は、光軸の設定をし直した。

9) slope 補正

光軸の設定を変更するためにレーザー光を動かした場合、必ず slope 補正を行う必要がある。以下にその方法を述べる。

Callas meas を起動させる。メニューバーから **Measure ment** → **Setting** → **Instrumental Constant** を選択する。画面左下にある Flat-field correction から **FF_factor** を選択する。この場合、全角度にかかる補正が 1 となる。この状態で露光時間 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 1.5(, 2.0)秒でのトルエンの測定を行い、縦軸に散乱光強度、横軸に露光時間をプロットすることで、散乱角による強度の誤差が求められる。

10) slope 補正後の測定

Callas meas を起動させる。メニューバーから **Measure ment** → **Setting** → **Instrumental Constant** を選択する。画面左下にある Flat-field correction から slope 補正により作成したファイルを選択する。

2-4-6 測定条件

1) 測定の順序

試料の測定は、トルエン（光軸確認）→溶媒→試料→試料→…→トルエン（光軸確認）の順で行った。測定の前後に光軸の確認を行うことで、測定中に光軸のズレが無い事を確認した。

2) 測定温度

液浸槽内の温度を熱電対を用いて測定し、それを測定温度とした。熱電対を入れたまま測定を行うと、散乱角 90° 付近に強い散乱光が生じてしまうため、

測定中は熱電対を抜いた。したがって、測定温度は測定前後に測り、安定していることを確認した。

2-4-7 データの解析

2-4-7-1 Rayleigh 比の算出

得られた測定データの解析は式 (2.4.38) を基に行う。得られたパラメータが式の中に含まれた形に式 (2.4.38) を次のように書きなおすと

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{Mw} \cdot \frac{1}{P(\theta)} + A_2c + \dots \quad (2.4.39)$$

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{R_g^2}{3} \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right)^2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) + \dots \quad (2.4.40)$$

となり、こちらが与えるパラメータは K 、 c 、 R_θ 、 θ の 4 つである。 c は調製した高分子溶液の濃度 (mg/ml)、 θ は散乱角、 K は光学定数であり溶媒の屈折率、入射光波長、高分子溶液の示差屈折率増分を含む定数である。残りの Rayleigh 比 R_θ はあらかじめ Rayleigh 比がわかっている物質の散乱光強度と、測定する物質の散乱光強度の比から求めた。

R_θ の基準としてトルエン 25°C の $R_{\text{toluene}} = 1.359 \times 10^{-5} \text{ 1/cm}$ を用いた。これを用いて溶媒の Rayleigh 比 $R_{\theta, \text{solvent}}$ は

$$R_{\theta, \text{solvent}} = R_{\text{toluene}} \left(\frac{I_{\theta, \text{solvent}}}{I_{90^\circ, \text{toluene}}} \right) \left(\frac{n_{\text{solvent}}}{n_{\text{toluene}}} \right)^2 \quad (2.4.41)$$

となる。ここで、 $I_{90^\circ, \text{toluene}}$ 、 $I_{\theta, \text{solvent}}$ はそれぞれ散乱角 90° でのトルエン、散乱角 θ からの溶媒からの散乱光強度である。 n_{toluene} 、 n_{solvent} はそれぞれトルエンと溶媒の屈折率である。

一方、溶液の Rayleigh 比 $R_{\theta, \text{solution}}$ は溶液の散乱光強度 $I_{\theta, \text{solution}}$ と溶媒の散乱光強度 $I_{\theta, \text{solvent}}$ の差より求めることができる。

$$R_{\theta, \text{solution}} = R_{\text{solvent}} \left(\frac{I_{\theta, \text{solution}} - I_{\theta, \text{solvent}}}{I_{90^\circ, \text{solvent}}} \right) \quad (2.4.42)$$

2-4-7-2 データの取り扱い

高分子濃度と散乱角の関数として得た KcR_θ のデータから、 M_W を求めるには $\theta=0$ と $c=0$ への KcR_θ の二重外挿を行う必要がある。その方法には KcR_θ を c および $\sin^2(\theta/2)$ に対してプロットする線型プロットと、 $(KcR_\theta)^{1/2}$ を c および $\sin^2(\theta/2)$ に対してプロットする平方根型プロット (Berry plot) がある。理論的には、いずれのプロットを用いても結果に大差はない。しかし、実際には測定できる角度、濃度に限界があるため用いるプロットによってかなり異なった結果が得られる。本研究ではたいていの高分子+溶媒系に対して正確な値を与え、1つのグラフ上で M_W , R_g , A_2 を決定できる平方根型 Zimm プロットを用いて解析を行った。

2-4-7-3 平方根型 Zimm プロット

本研究で用いた平方根型 Zimm プロットは、縦軸に $(KcR_\theta)^{1/2}$ を、横軸に $\sin^2(\theta/2) + 50c$ をとりプロットする (c の単位は mg/mL)。 c にかかる係数はプロットが見やすいように任意で選んでよい。次に各物性値の決定法を記述する。

1) 第二ビリアル係数 A_2 および重量平均分子量 M_W の決定

第二ビリアル係数 A_2 は $\sin^2(\theta/2)$ の角度ゼロへの外挿値 $(KcR_\theta)^{1/2}$ から算出する。 $(KcR_\theta)^{1/2}$ は次の式で表される。

$$\left(\frac{Kc}{R_0}\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{Mw}\right)^{1/2} + \frac{A_2}{Mw^{1/2}}c + \dots \quad (2.4.43)$$

したがって、 $(KcR_0)^{1/2}$ の c に対するプロットの切片より $Mw^{1/2}$ が、切片と傾きからは A_2 を決定することができる。

2) 回転半径 R_g および重量平均分子量 Mw の決定

回転半径 R_g は各 θ ごとに外挿して得られる無限希釈状態での $(KcR_0)^{1/2}$ の値 $(KcR_0)^{1/2}_{c=0}$ から算出される。 $(KcR_0)^{1/2}_{c=0}$ は次の式で表される。

$$\left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{Mw}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{P(\theta)}\right)^{1/2} \quad (2.4.44)$$

$$\left(\frac{1}{Mw}\right)^{1/2} \left[1 + \frac{R_g}{6} \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \dots \right] \quad (2.4.45)$$

したがって、 $(KcR_0)^{1/2}_{c=0}$ の $\sin^2(\theta/2)$ に対するプロットの切片より再び $Mw^{1/2}$ が、切片と傾きからは R_g を決定することができる。

2-4-7-4 データ解析ソフトを使った場合

以上のようなデータ処理は **Calls_analysis** (大塚電子) を用いて簡単に行える。

1) 解析ソフトの起動

まず、**Calls analysis** を立ち上げる。**Analysis** → **Start** をクリックすると解析に必要な測定データの入力画面が現れる。

2) トルエンと溶媒の測定データの入力

[Calibration data] 中の **File** にトルエンのデータを入力する。データは[...]をクリックすると、フォルダが参照できるのでそこから選択する。**Rayleigh ratio**, **Refractive Index** にそれぞれトルエンの Rayleigh 比と屈折率を入力する。溶媒のデータも同じように[Solvent data] に入力する。

3) 試料の測定データと dn/dc の入力

Group of sample file (画面上の表) に試料の測定データを入力する。**Details** をクリックするとフォルダが参照でき、そこから測定データを選択して開くをクリックすると、試料の測定データが画面上に表示される。測定データのファイル名、濃度、測定日時などが表示されるので確認する。なお、濃度だけはこの画面でも修正可能である。表の上の空欄に濃度を入力し **on** をクリックすると修正される。また、表の行を選択し **cut** をクリックすると選択したファイルが削除される。

dn/dc に測定試料の示差屈折率を入力する。

4) 解析条件の設定

[Analysis Method] で解析条件を設定する。プロットの型は○ **Zimm square-root plot** を選択し、その近似の次数 [Approximation order] はいずれも 1 を選択し、[Angle range for calcuration] と [Angle range for display] はともに Start 30、End 150 (解析角度 30° ~ 150°) に設定した。

5) 解析と解析結果

Analysis start をクリックすると解析が行われ、結果が別ウインドウに **Graph**, **Result date**, **Source date** の 3 つが表示される。解析結果はプリントアウトすることが可能だが、データとして取り出すことができないので注意する。

2-4-8 PS トルエン溶液の静的光散乱測定

トルエンおよび調製した PS トルエン溶液は、孔径 0.45 μm Millex-FH フィルターユニットで濾過しセルに注入した。注入の際のゴミの混入を抑えるため、セルの壁を伝わせるように注入した。測定は散乱光が安定してから開始した。溶液を入れ替える際には、セルは取り出さず 2 回のとも洗いによりセルを洗浄した。

2-4-9 PChMLH シクロヘキサン溶液の静的光散乱測定

シクロヘキサンおよび調製した PChMLH シクロヘキサン溶液は、PS トルエン溶液と同様に孔径 0.45 μm Millex-FH フィルターユニットで濾過しセルに注入した。測定は散乱光が安定してから開始した

第3章 結果と考察

3-1 GPC 測定

PChMLH original, F2-F11 の GPC 測定結果を図 3-3-1, 2 に示す。original に比べ、分別後の PChMLH ではより単分散になっていることが見てとれる。また、フラクション数の増加とともに流出時間が遅くなっていることから、分子量分別できていることがわかった。さらに、測定から得られた PChMLH の M_n , M_w および M_w/M_n を表 3-3-1 に示す。未分別の PChMLH original は $M_w/M_n=1.80$ であるのに対し、分別を行った PChMLH は $M_w/M_n=1.06-1.16$ と比較的単分散であることがこちらからも確認できた。以上の結果から、分子量分別でき、光散乱測定に適した分布の狭い試料を得ることが出来たと判断した。

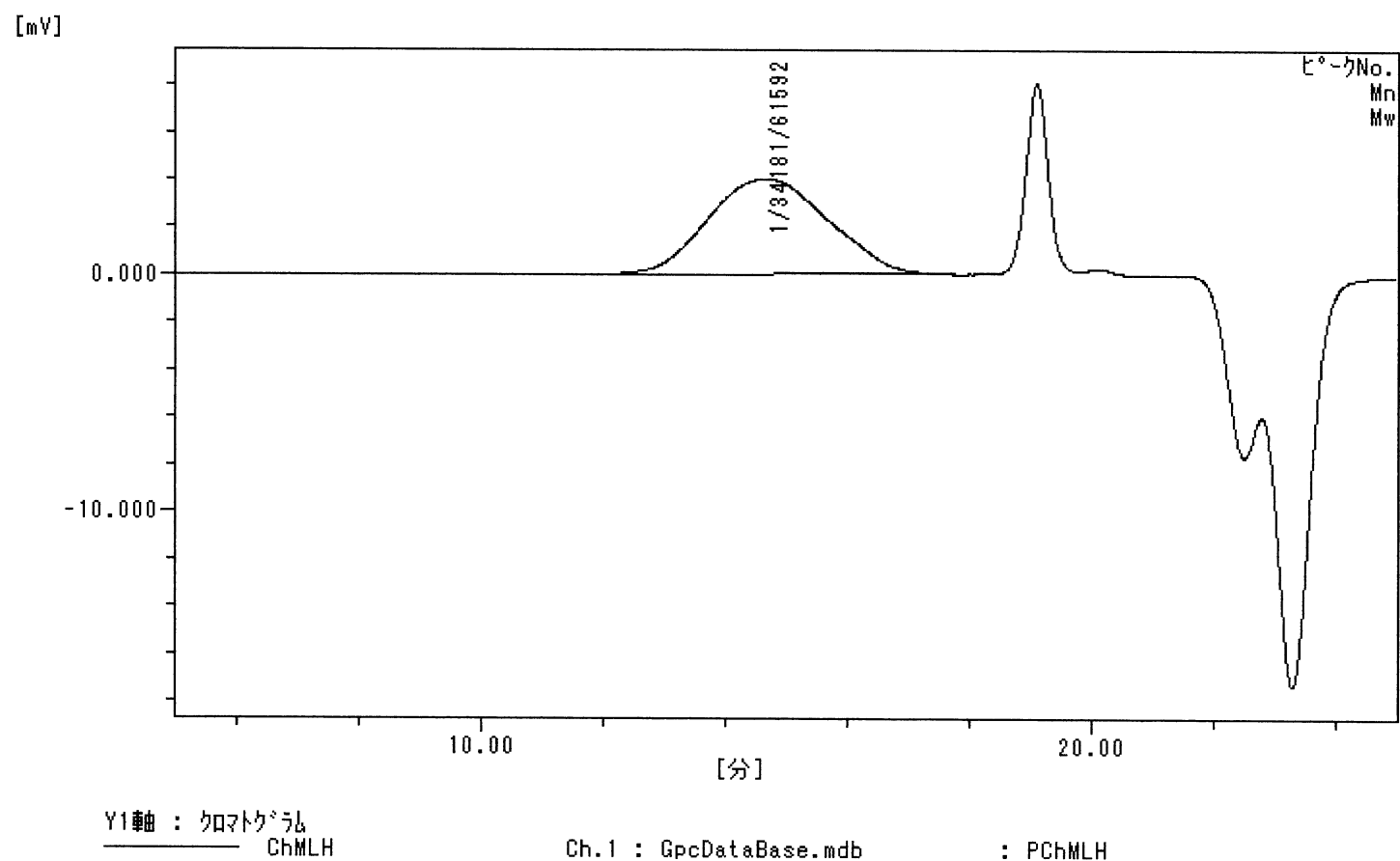


図 3-3-1 PChMLH originalのGPC測定結果

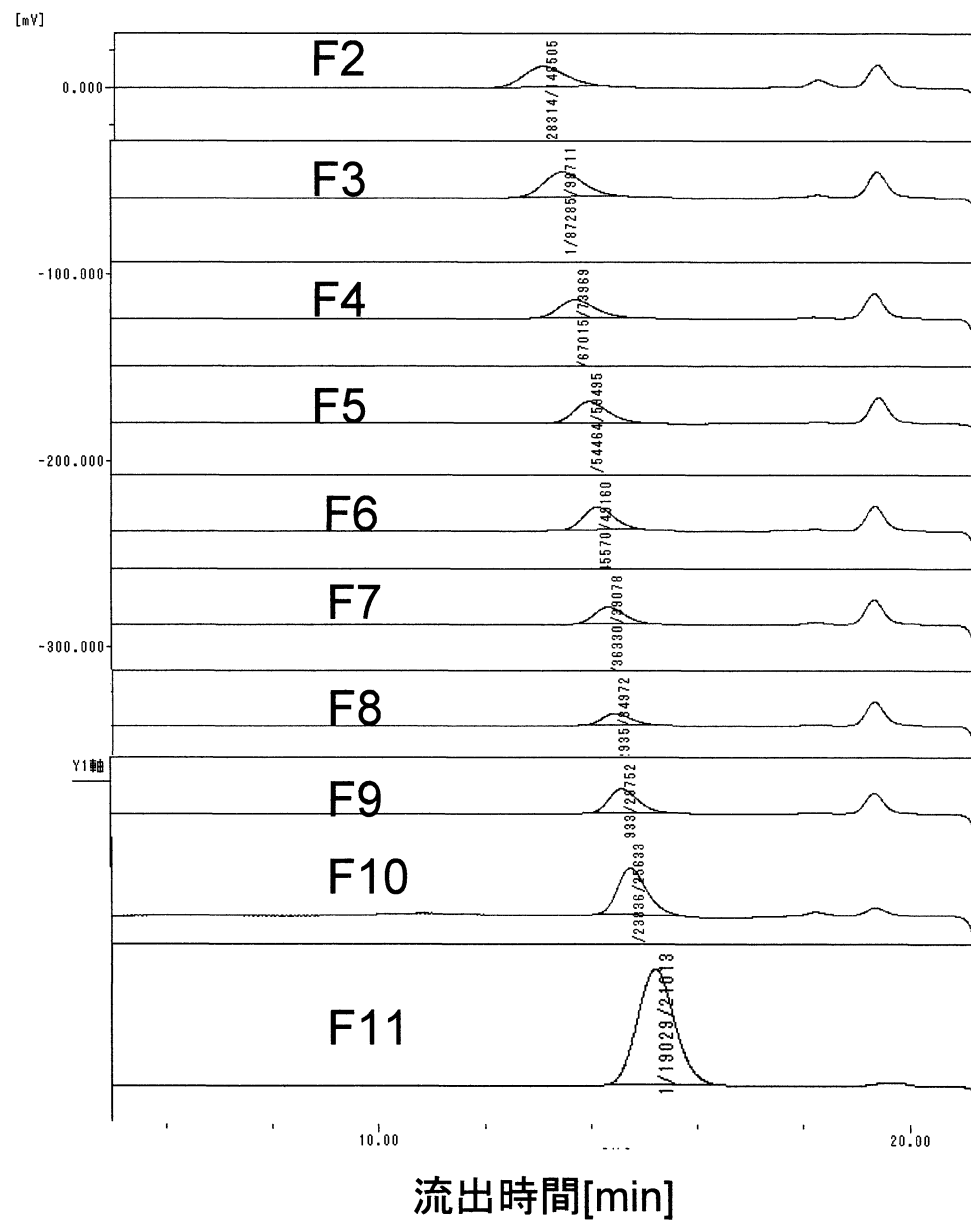


図 3-3-2 PChMLH各フラクションのGPC測定結果

表 3-1-1 GPC 測定から得られた PChMLH の Mn, Mw および Mw/Mn

サンプル	Mn ($\times 10^4$)	Mw ($\times 10^4$)	Mw/Mn
F2	12.8	14.9	1.16
F3	8.73	9.87	1.13
F4	6.70	7.40	1.10
F5	5.45	5.95	1.09
F6	4.56	4.92	1.08
F7	3.63	3.91	1.08
F8	3.50	3.71	1.06
F9	2.79	2.98	1.07
F10	2.38	2.56	1.08
F11	1.90	2.10	1.10
original	3.41	6.16	1.80

3-2 示差屈折率測定

3-2-1 示差屈折計の装置定数

表 3-2-1, 2 に示す KCl 水溶液の濃度増加による屈折率の増加量の文献値 Δn_{calcd} を測定結果 Δn_{exp} に対しプロット (図 3-2-1, 2) し、その傾きより装置定数を決定した。傾きは線形近似曲線より算出した。

それぞれのプロットの傾きより、装置定数 F は 0.9602, 0.9572 と求められた。これらの平均値である 0.9591 を装置定数として、以降の高分子+溶媒系の dn/dc を算出した。

表 3-2-1 25℃の KCl 水溶液における Δn_{calcd} と Δn_{exp}

濃度[g/100g H ₂ O]	Δn_{calcd}	Δn_{exp}
1.00	0.00133	0.00140
2.00	0.00263	0.00274
3.01	0.00392	0.00408
4.00	0.00514	0.00536

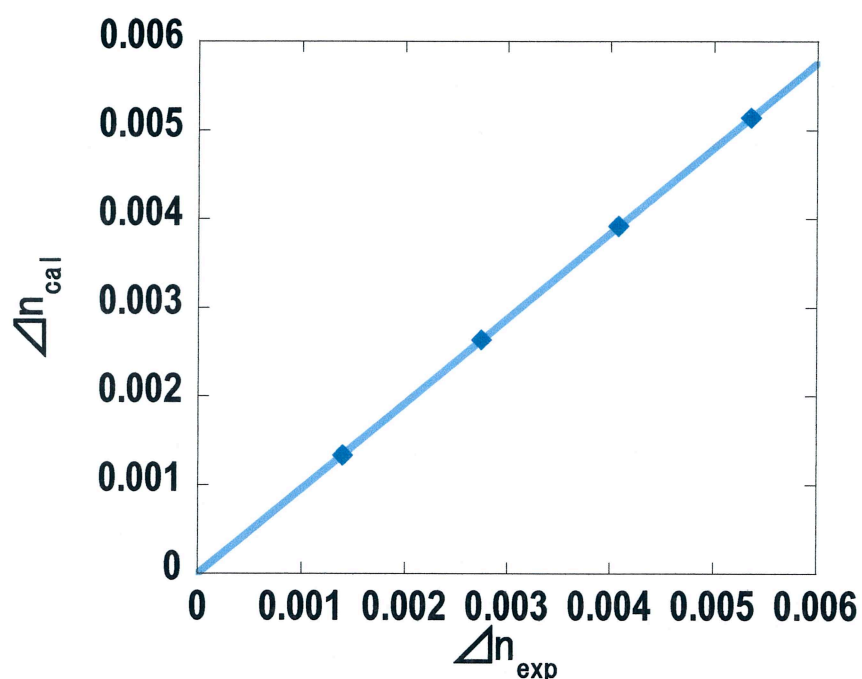


図 3-2-1 25℃における Δn_{calcd} 対 Δn_{exp} のプロット (1)

表 3-2-2 25℃の KCl 水溶液における Δn_{calcd} と Δn_{exp}

濃度[g/100g H ₂ O]	Δn_{calcd}	Δn_{exp}
1.01	0.00135	0.00141
2.02	0.00266	0.00278
3.04	0.00396	0.00413
4.01	0.00516	0.00539

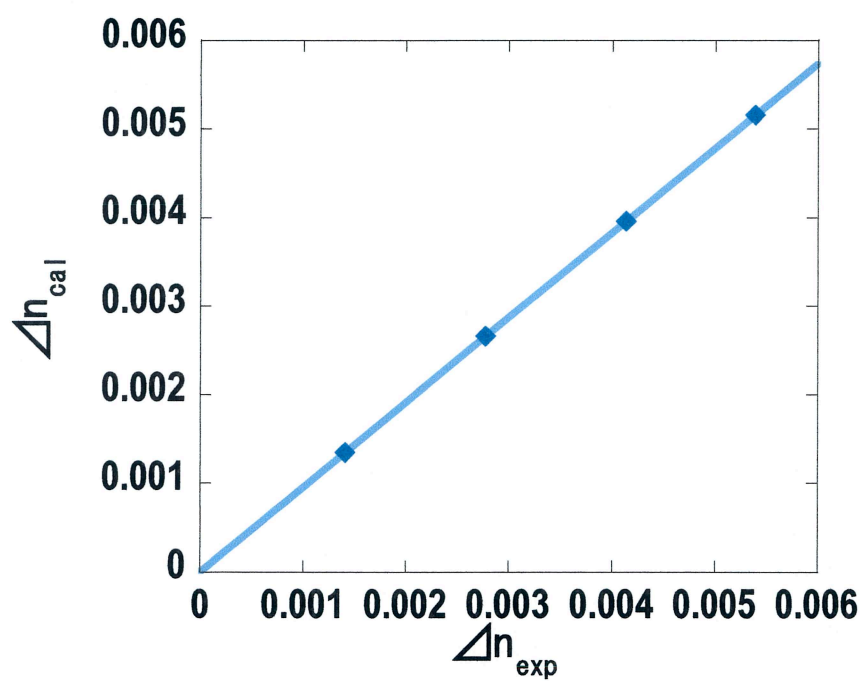


図 3-2-2 25℃における Δn_{calcd} 対 Δn_{exp} のプロット (2)

3-2-2 PS トルエン溶液の dn/dc

25℃において測定した PS トルエン溶液の屈折率増分 dn と濃度 c [mg/ml] のプロットを図 3-2-3 に、傾きより求めた dn/dc を表 3-2-3 に示す。

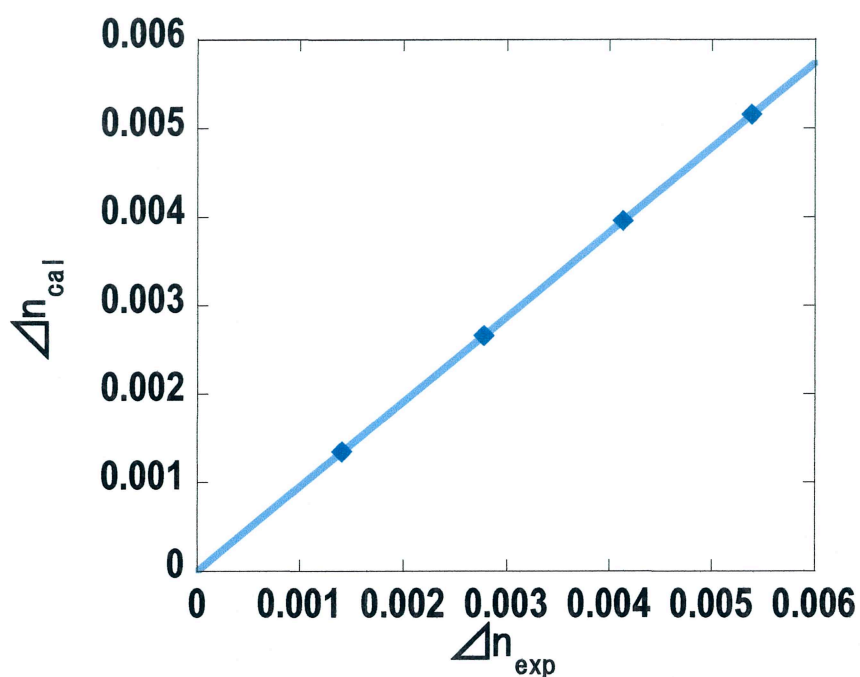


図 3-2-3 25℃における PS トルエン溶液の dn/dc

表 3-2-3 25℃における PS トルエン溶液の dn/dc [mg/ml]

測定結果	文献値
0.106	0.107

測定結果と文献値は、ほぼ一致した。これより、この装置で測定した dn/dc

は妥当な値であると判断した。

3-2-3 PChMLH シクロヘキサン溶液の dn/dc

25℃において測定した PChMLH シクロヘキサン溶液の屈折率増加分 dn と濃度 $c[\text{mg/ml}]$ のプロットを図 3-2-4 に示す。また、その傾きから得られた dn/dc の値を表 3-1-5 に示した。

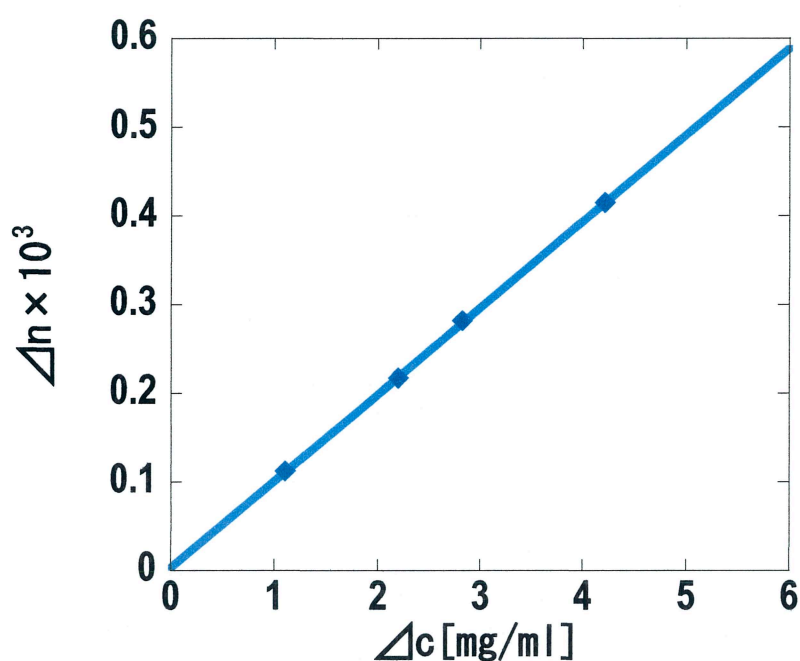


図 3-2-4 25℃における PChMLH シクロヘキサン溶液の dn/dc

表 3-2-4 25℃における PChMLH シクロヘキサン溶液の $dn/dc[\text{mg/ml}]$

$dn/dc [\text{mg/ml}]$
0.09775

dn/dc は低分子では分子量の増加とともに値が増加する傾向にあるが、高分子では、分子量の依存性がないものとされている。そのため、本研究では種々の分子量が混在している **original** のサンプルを測定に使用し、これを得られた dn/dc として光散乱に使用した。

3-3 静的光散乱測定

3-3-1 PS トルエン溶液の静的光散乱測定

PS トルエン溶液の静的光散乱測定は第2章で記述した通りに行った。PS トルエン溶液の測定結果である平方根型 **Zimm** プロットを図 3-3-1 に示す。解析結果である M_w , R_g , A_2 は、それぞれ $\theta = 0$ と $c = 0$ の傾きと共通した切片から決定した。濃度は質量から密度を用いて換算しており、実際の濃度は測定・データ処理後に得られた M_w , R_g , A_2 とともに、表 3-3-1 に示す。

TSK standard POLYSTYRENE に表記された M_w は 3.55×10^5 であり、今回の測定値 3.32×10^5 とほぼ一致した。これより、本研究で行った静的光散乱から得られた物性値が信頼できるものと判断した。

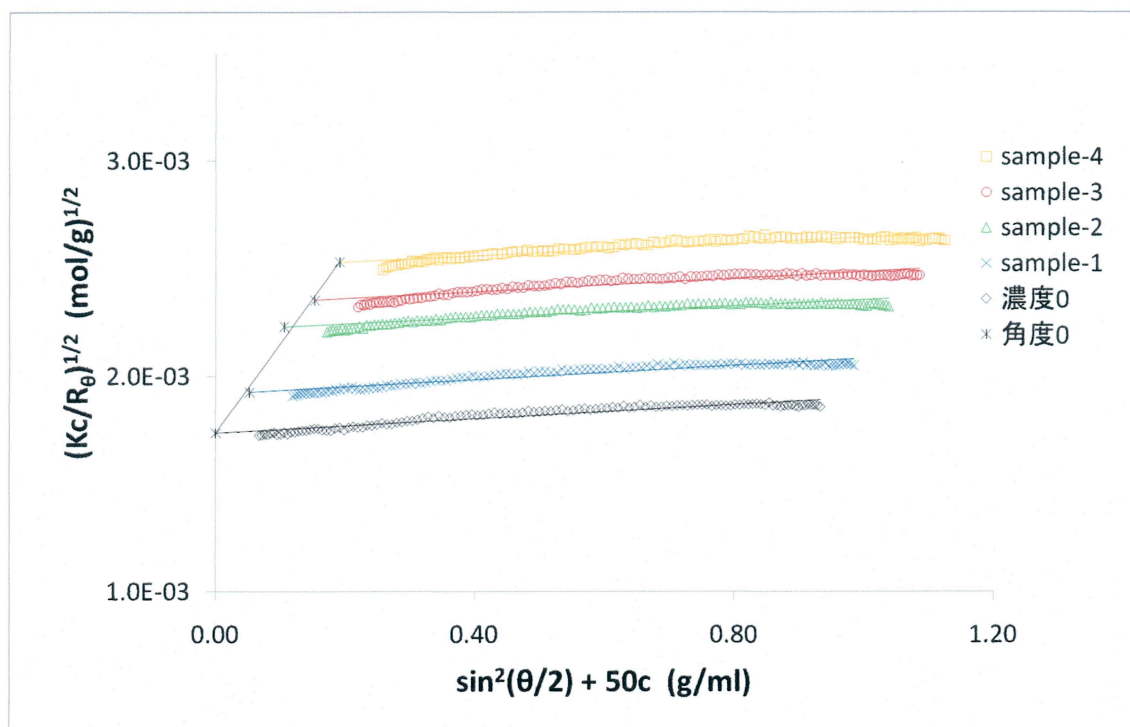


図 3-3-1 25℃における PS トルエン溶液の平方根型 Zimm プロット

表 3-3-1 サンプル濃度および 25℃における PS トルエン溶液の M_w , R_g , A_2

Sample-1	0.97 mg/ml
Sample-2	2.00 mg/ml
Sample-3	2.88 mg/ml
Sample-4	3.94 mg/ml
M_w	3.32×10^5
R_g	25.55 nm
A_2	$3.61 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol/g}^2$

3-3-2 PChMLH シクロヘキサン溶液の静的光散乱測定

PS トルエン溶液で確認した基本的な操作に基づき、PChMLH シクロヘキサン溶液の静的光散乱測定を行った。試料の濃度は、1.0, 2.0, 3.0, 4.0 [mg/ml] の他に、必要に応じて 5.0, 6.0, 7.0 [mg/ml] の濃度をさらに調製し、測定を行った。

平方根型 Zimm プロットには 4 つの濃度を用いて解析を行っているが、これは測定値として最も妥当と判断できるものを選出した。

F4 では、4.0 mg/ml 以上の濃度で適切な散乱光強度が得られなかったため、濃度 1.01, 2.15, 3.33 mg/ml で得られた散乱光を用いて解析を行った。その際、通常使用した Excel 解析では 4 つの濃度以外での解析が不可能だったため、大塚電子社製の解析ソフト Calls analysis により 3 つの濃度から解析を行った。

また、F2-F7, F9-F11 においても、低角度に大きく歪みが生じた場合には、解析角度を 30° よりさらに高角度に設定した。

図 3-3-2～11 および表 3-3-2～11 に、PChMLH original, F2～7 および 9～11 の測定結果を示した。

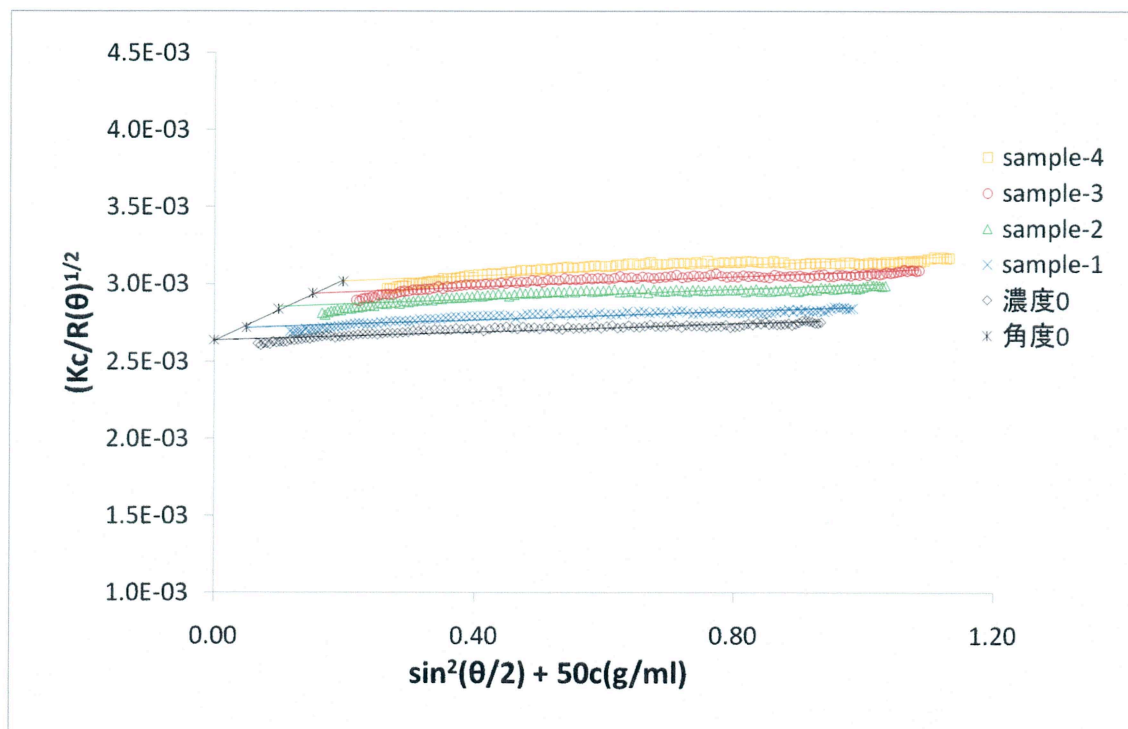


図 3-3-2 25℃における PChMLH original シクロヘキサン溶液の
平方根型 Zimm プロット

表 3-3-2 サンプル濃度および 25℃における
PChMLH original シクロヘキサン溶液の M_w , R_g , A_2

Sample-1	0.99 mg/ml
Sample-2	1.97 mg/ml
Sample-3	3.01 mg/ml
Sample-4	3.95 mg/ml
M_w	1.44×10^5
R_g	19.42 nm
A_2	$2.60 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{mol/g}^2$

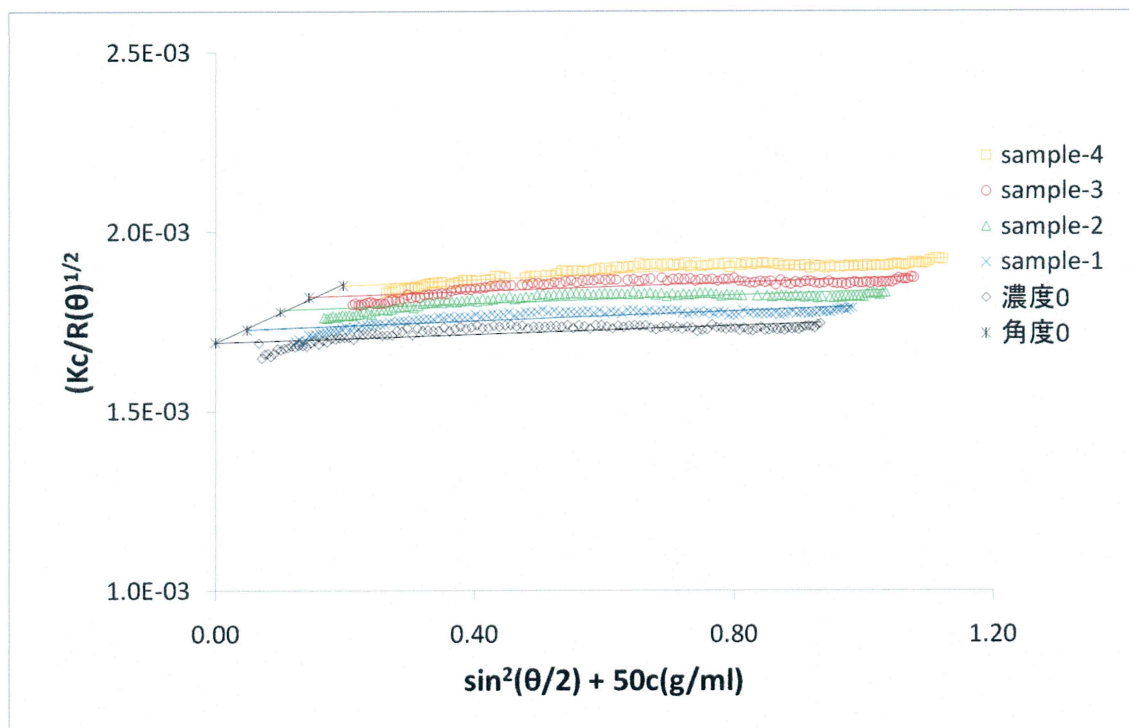


図 3-3-3 25℃における PChMLH F2 シクロヘキサン溶液の
平方根型 Zimm プロット

表 3-3-3 サンプル濃度および 25℃における
PChMLH F2 シクロヘキサン溶液の M_w , R_g , A_2

Sample-1	0.97 mg/ml
Sample-2	2.00 mg/ml
Sample-3	2.88 mg/ml
Sample-4	3.94 mg/ml
M_w	3.49×10^5
R_g	16.04nm
A_2	$7.27 \times 10^{-5} \text{ cm}^3\text{mol/g}^2$

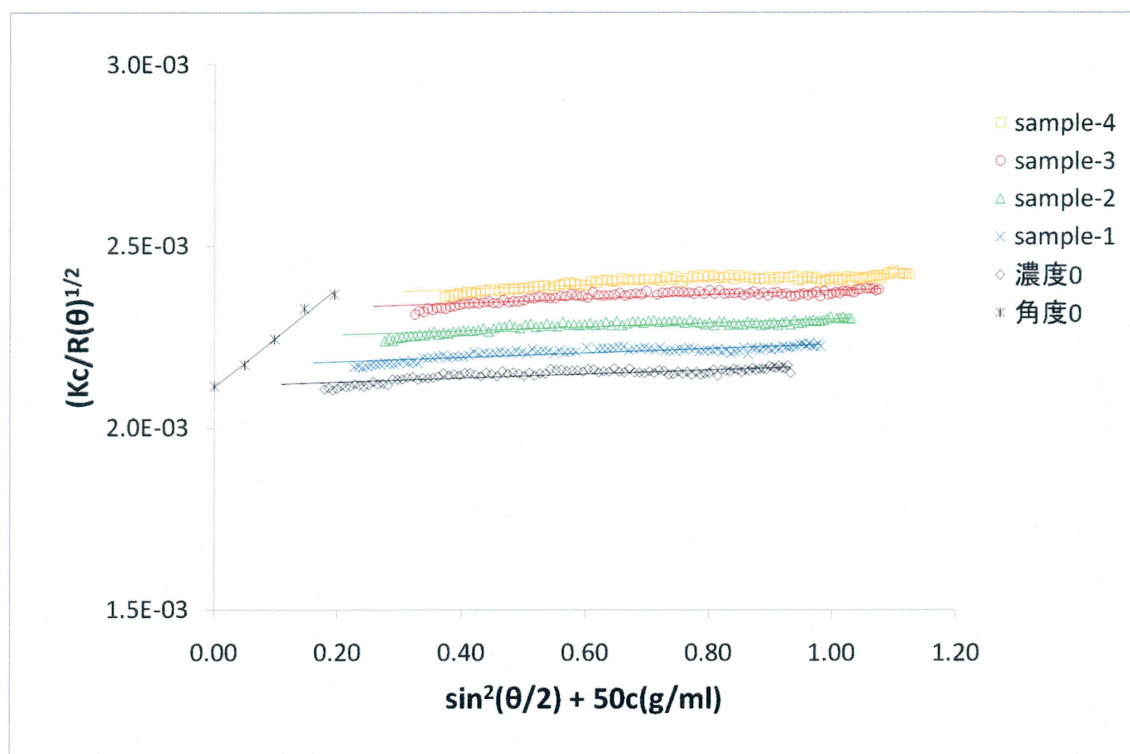


図 3-3-4 25℃における PChMLH F3 シクロヘキサン溶液の
平方根型 Zimm error プロット

表 3-3-4 サンプル濃度および 25℃における
PChMLH F3 シクロヘキサン溶液の M_w , R_g , A_2

Sample-1	0.98 mg/ml
Sample-2	1.95 mg/ml
Sample-3	2.93 mg/ml
Sample-4	3.90 mg/ml
M_w	2.24×10^5
R_g	14.13 nm
A_2	$1.43 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{mol/g}^2$

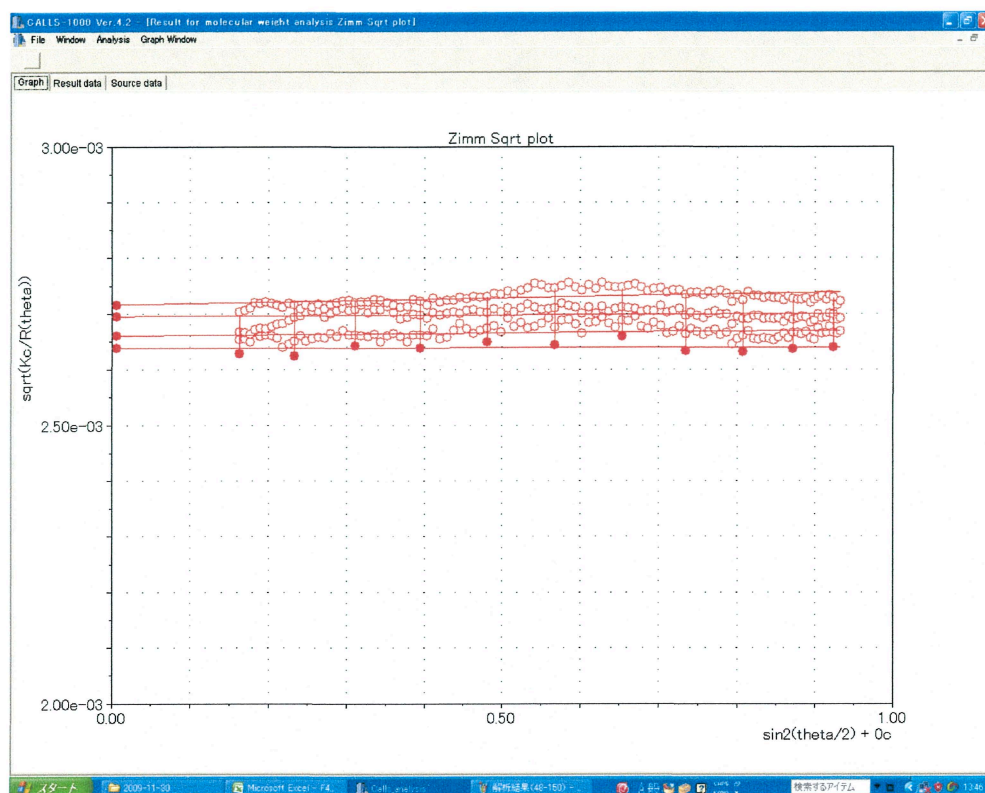


図 3-3-5 25℃における PChMLH F4 シクロヘキサン溶液の
平方根型 Zimm プロット

表 3-3-5 サンプル濃度および 25℃における
PChMLH F4 シクロヘキサン溶液の M_w , R_g , A_2

Sample-1	1.01 mg/ml
Sample-2	2.15 mg/ml
Sample-3	3.33 mg/ml
M_w	1.44×10^4
R_g	15.14 nm
A_2	$6.34 \times 10^{-5} \text{ cm}^3\text{mol/g}^2$

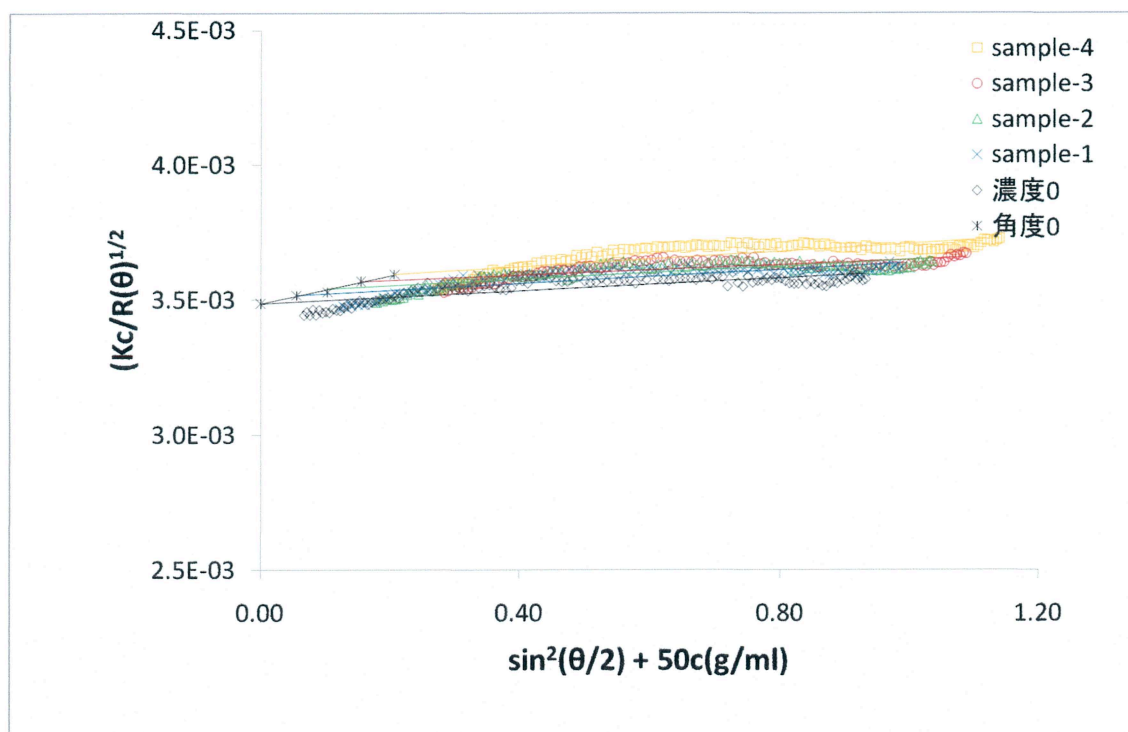


図 3-3-6 25℃における PChMLH F5 シクロヘキサン溶液の
平方根型 Zimm プロット

表 3-3-6 サンプル濃度および 25℃における
PChMLH F5 シクロヘキサン溶液の M_w , R_g , A_2

Sample-1	1.10 mg/ml
Sample-2	2.06 mg/ml
Sample-3	3.10 mg/ml
Sample-4	4.13 mg/ml
M_w	8.22×10^4
R_g	15.90 nm
A_2	$9.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^3\text{mol/g}^2$

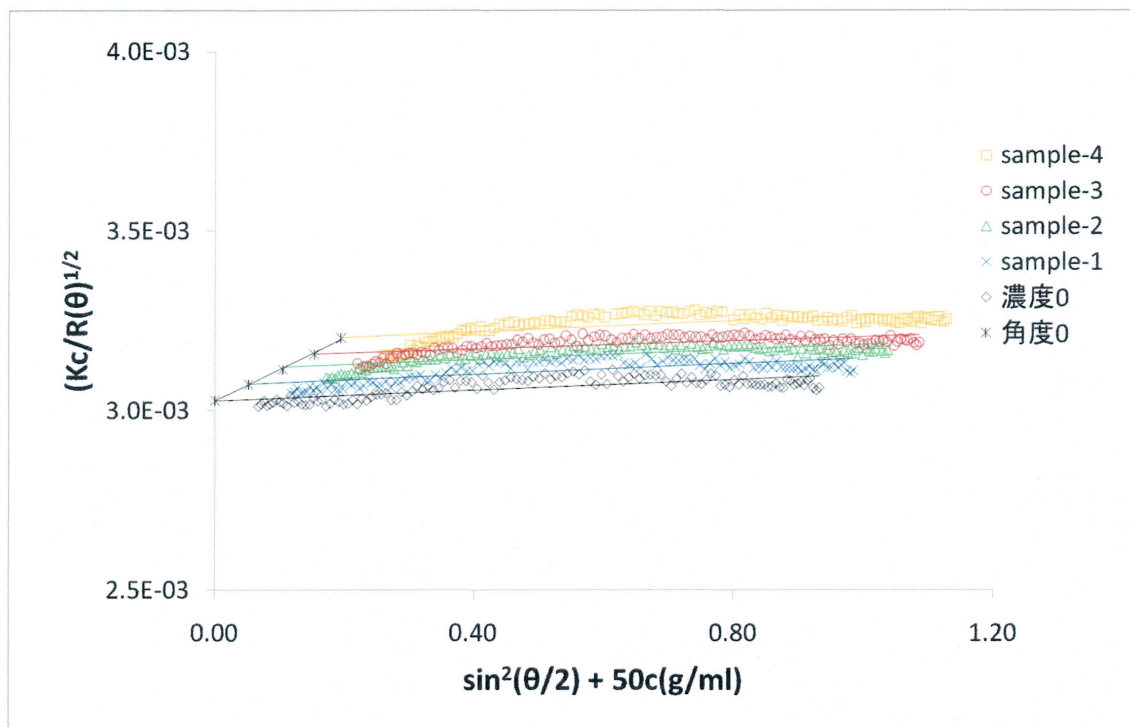


図 3-3-7 25℃における PChMLH F6 シクロヘキサン溶液の
平方根型 Zimm プロット

表 3-3-7 サンプル濃度および 25℃における
PChMLH F6 シクロヘキサン溶液の M_w , R_g , A_2

Sample-1	1.04 mg/ml
Sample-2	2.11 mg/ml
Sample-3	3.08 mg/ml
Sample-4	3.92 mg/ml
M_w	1.09×10^5
R_g	13.55 nm
A_2	$1.32 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{mol/g}^2$

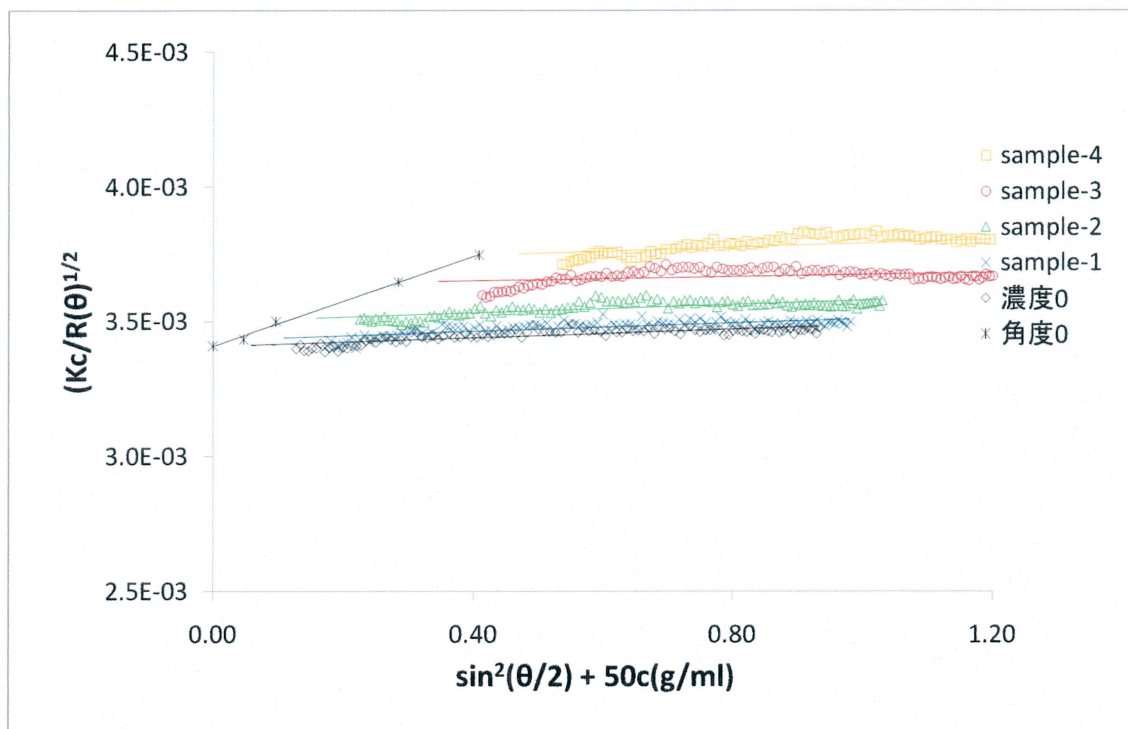


図 3-3-8 25℃における PChMLH F7 シクロヘキサン溶液の
平方根型 Zimm プロット

表 3-3-8 サンプル濃度および 25℃における

PChMLH F7 シクロヘキサン溶液の M_w , R_g , A_2

Sample-1	0.95 mg/ml
Sample-2	1.94 mg/ml
Sample-3	5.69 mg/ml
Sample-4	8.16 mg/ml
M_w	8.59×10^4
R_g	13.00 nm
A_2	$1.42 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{mol/g}^2$

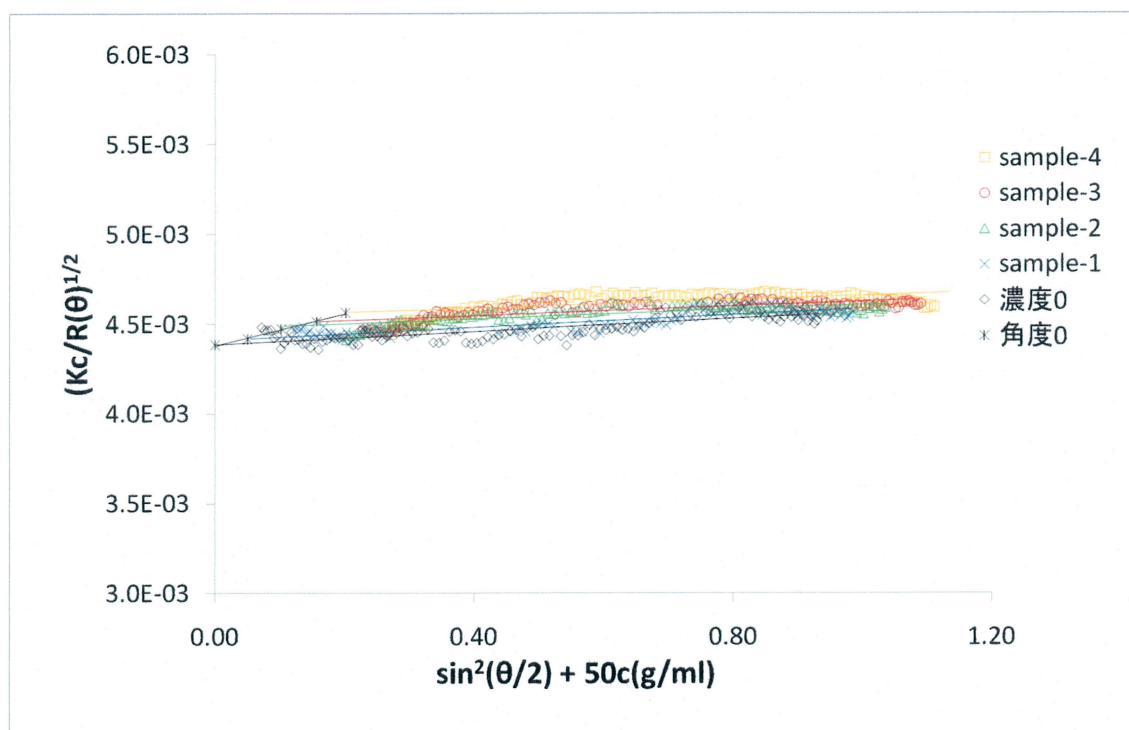


図 3-3-9 25℃における PChMLH F9 シクロヘキサン溶液の
平方根型 Zimm プロット

表 3-3-9 サンプル濃度および 25℃における
PChMLH F9 シクロヘキサン溶液の M_w , R_g , A_2

Sample-1	1.00 mg/ml
Sample-2	2.03 mg/ml
Sample-3	3.12 mg/ml
Sample-4	4.02 mg/ml
M_w	5.16×10^4
R_g	16.29 nm
A_2	$1.78 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{mol/g}^2$

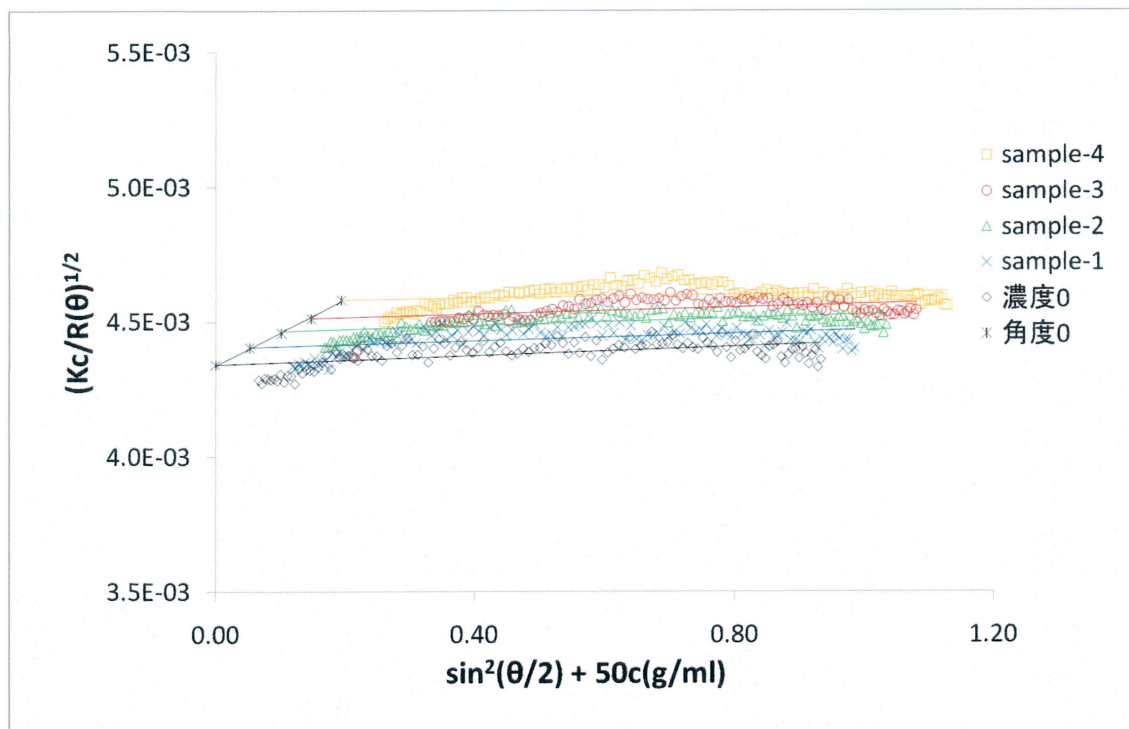


図 3-3-10 25℃における PChMLH F10 シクロヘキサン溶液の
平方根型 Zimm プロット

表 3-3-10 サンプル濃度および 25℃における

PChMLH F10 シクロヘキサン溶液の M_w , R_g , A_2

Sample-1	1.05 mg/ml
Sample-2	2.04 mg/ml
Sample-3	2.96 mg/ml
Sample-4	3.90 mg/ml
M_w	5.31×10^4
R_g	12.20 nm
A_2	$2.62 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{mol/g}^2$

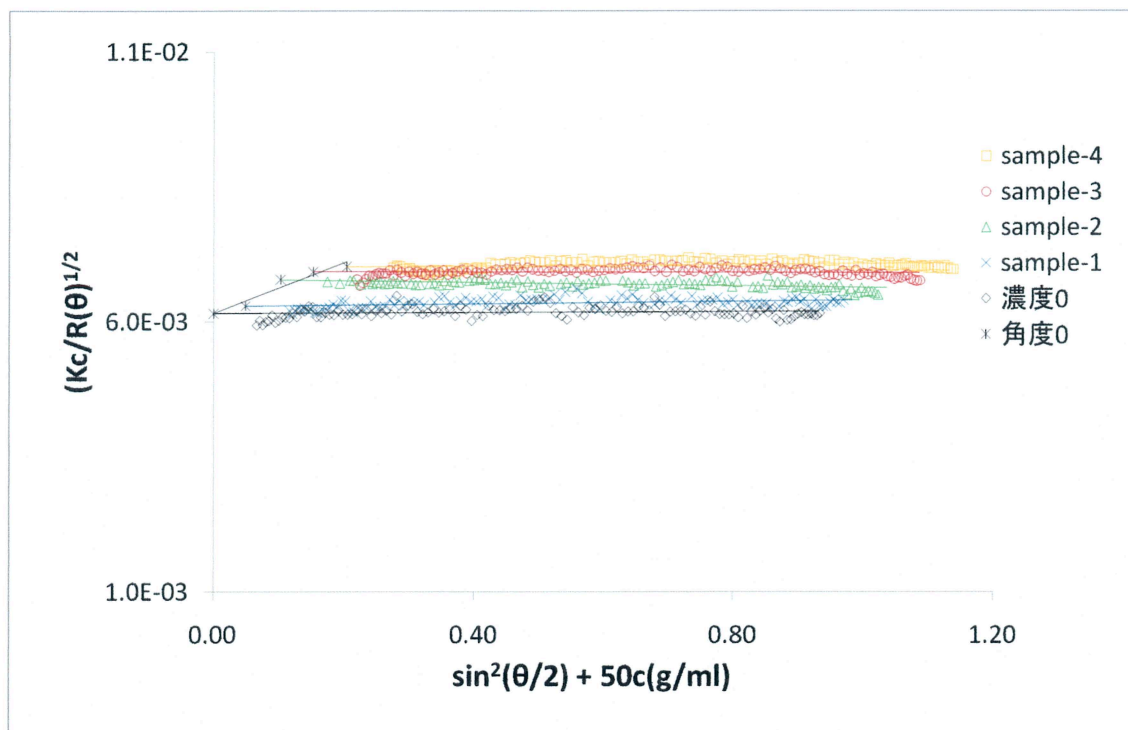


図 3-3-11 25℃における PChMLH F11 シクロヘキサン溶液の
平方根型 Zimm プロット

表 3-3-11 サンプル濃度および 25℃における

PChMLH F11 シクロヘキサン溶液の M_w , R_g , A_2

Sample-1	0.99 mg/ml
Sample-2	2.07 mg/ml
Sample-3	3.07 mg/ml
Sample-4	4.10 mg/ml
M_w	2.64×10^4
R_g	7.56 nm
A_2	$1.43 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{mol/g}^2$

3-4 PChMLH シクロヘキサン溶液の静的光散乱のまとめ

静的光散乱により得られた PChMLHF2～F7, F9～F11, original の M_w , R_g および A_2 をまとめて表 3-4-1 示す。また、今回測定した結果から、シクロヘキサン溶液中での PChMLH の回転半径と第 2 ビリアル係数の分子量依存性を図 3-4-1, 2 と図 3-4-5, 6 にそれぞれ示す。

表 3-4-1 25℃における PChMLH シクロヘキサン溶液の M_w , R_g および A_2

サンプル	M_w ($\times 10^4$)	R_g (nm)	A_2 ($\times 10^{-4}$) ($\text{cm}^3\text{mol/g}^2$)
F2	34.9	16.04	0.727
F3	22.4	14.13	1.43
F4	14.4	15.14	0.634
F5	8.22	15.90	0.905
F6	10.9	13.55	1.34
F7	8.59	13.00	1.42
F9	5.16	16.29	1.78
F10	5.31	12.20	2.62
F11	2.64	7.56	14.3
Original	14.4	19.42	2.60

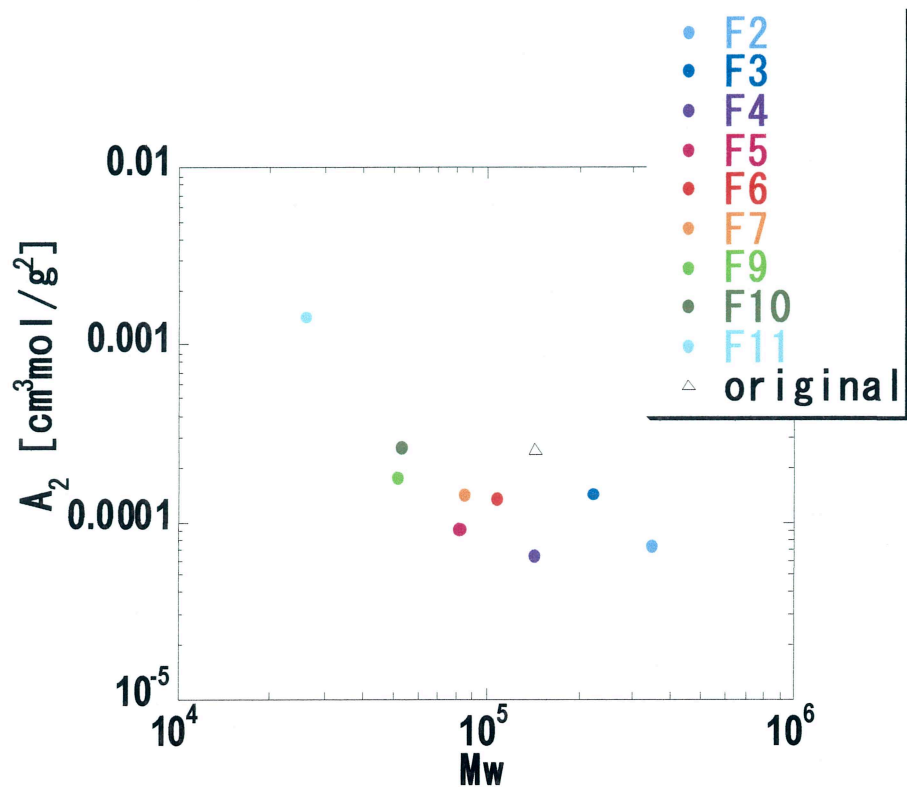


図 3-4-1 25°Cにおける PChMLH シクロヘキサン溶液の A_2 分子量依存性 (1)

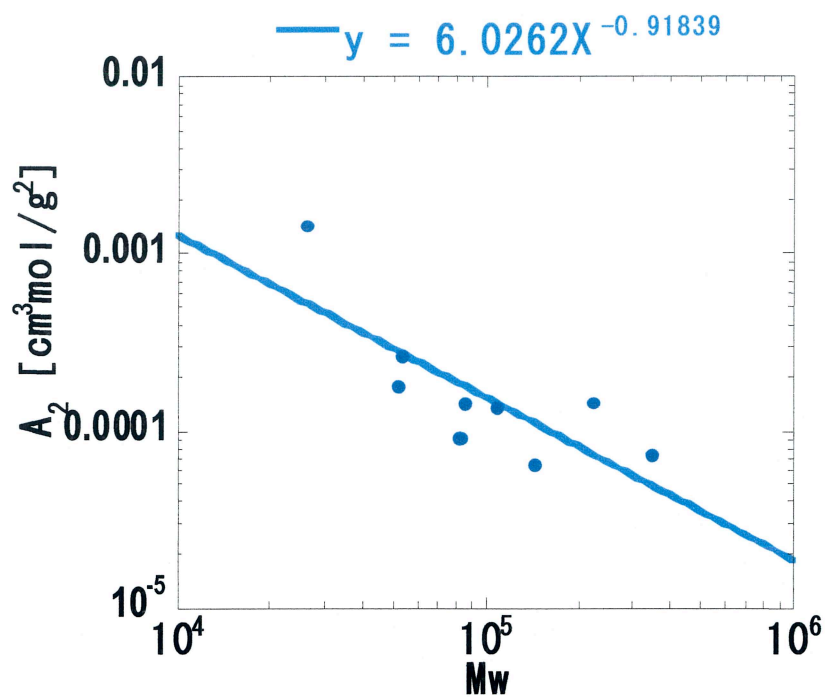


図 3-4-2 25°Cにおける PChMLH シクロヘキサン溶液の A_2 分子量依存性 (2)

図 3-4-1 から、第二ビリアル係数は、分子量の増加とともに減少していることがみてとれる。図 3-4-2 から、第 2 ビリアル係数の分子量依存性は式 (3.4.1) で表される。

$$A_2 = 6.0262 M_w^{-0.91839} \quad (3.4.1)$$

高分子が溶液中でランダムコイル状態をとる場合、高分子希薄溶液の散乱測定から得られる第 2 ビリアル係数と分子量の関係は、広範囲な分子量範囲において式 (3.4.2) を満たすことが外林と Ueberreiter により報告されている^{7, 8)}。

$$A_2 = \frac{K_a}{M^{0.5}} + K_b \quad (3.4.2)$$

式 (3.4.2) は、ポリメタクリル酸メチルーアセトン系での実験により、ほぼ満足的に実験結果を説明することが確認されている (図 3-4-5)⁹⁾。

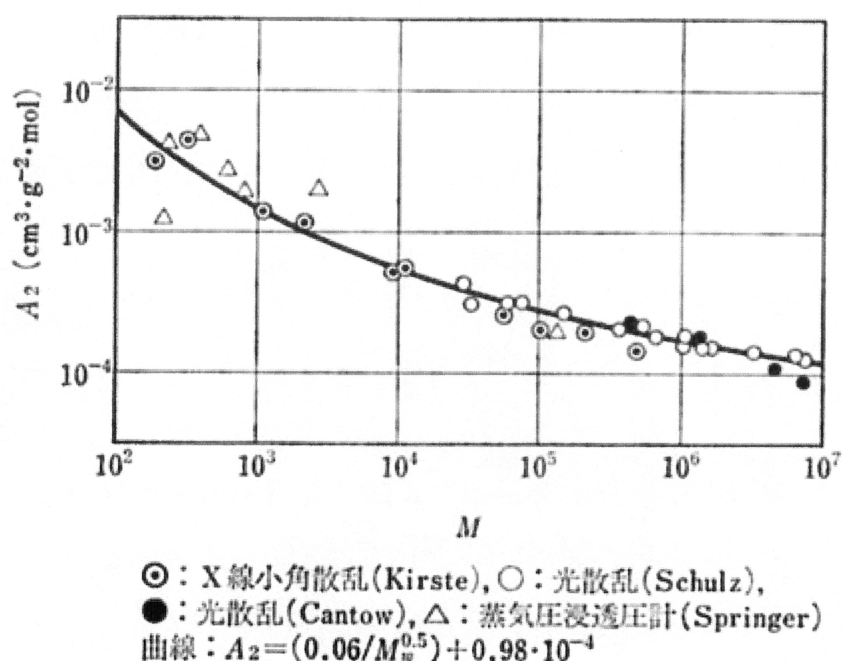


図 3-4-3 散乱測定から得られた第 2 ビリアル係数と分子量依存性

以上のことから、広範な分子量領域では M_w と A_2 のプロットの傾きは約 -0.5 であるといえる。しかしながら、低分子量領域での傾きは、これよりも更に小さい値をとることが図 3-4-5 からみとれる。

そこで、今回の測定結果を低分子量領域と高分子量領域での二つの領域に分け、傾きを算出した（図 3-4-4）。低分子量領域では式 (3.4.3) で、高分子量領域では式 (3.4.4) とそれぞれ表される。

$$A_2 = 2853500 M_w^{-2.1235} \quad (3.4.3)$$

$$A_2 = 0.026074 M_w^{-0.46082} \quad (3.4.4)$$

低分子量領域では傾きが -2.12 であり、高分子量領域では -0.46 であることがわかった。ここから、高分子量領域では、式 (3.4.2) を満たしているといえる。また、全分子量領域での傾向も、比較的 図 3-4-3 に類似していた。

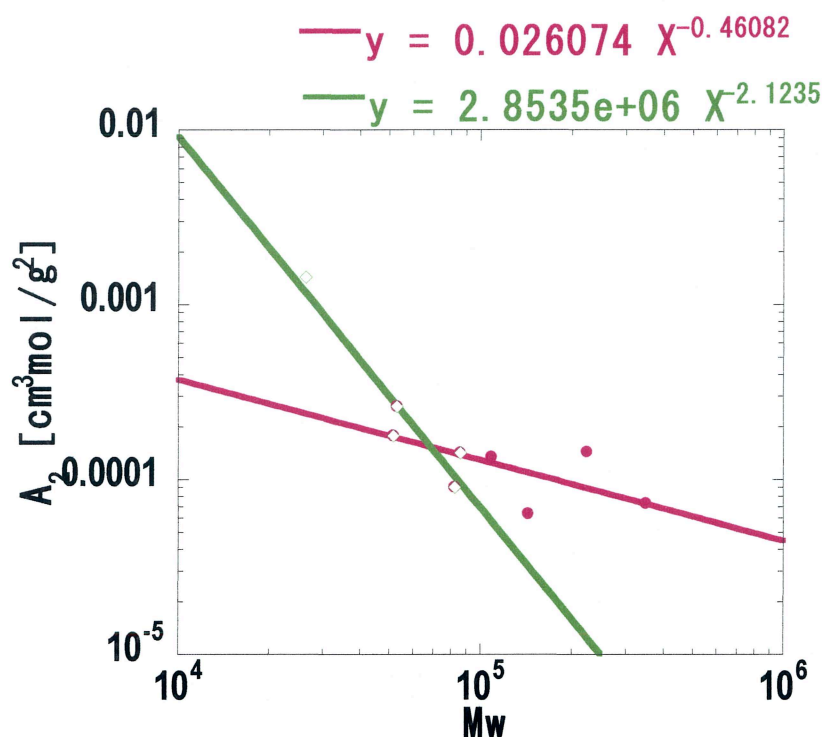


図 3-4-4 25°Cにおける PChMLH シクロヘキサン溶液の A_2 分子量依存性 (3)

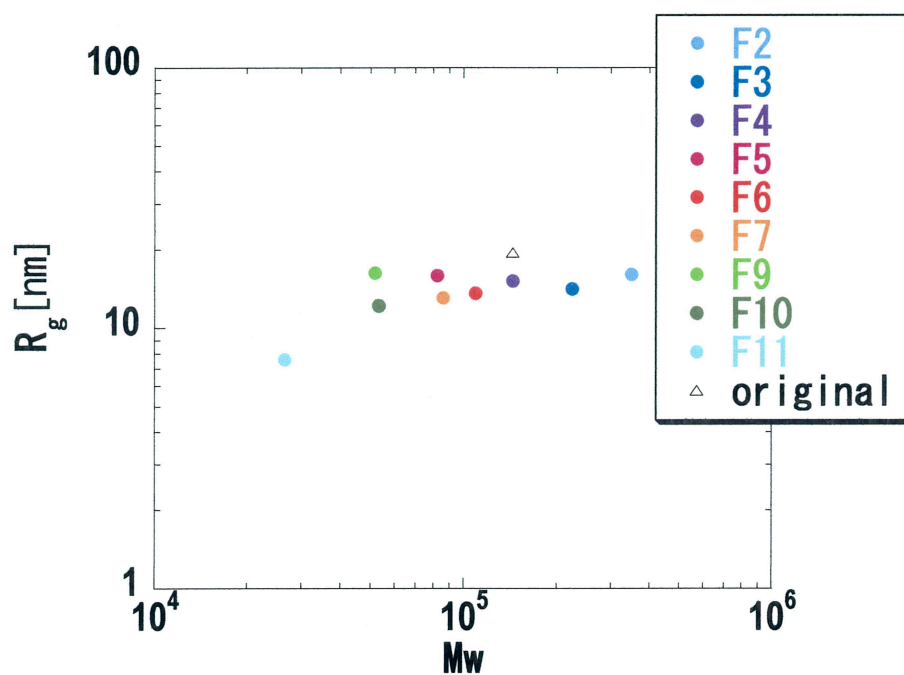


図 3-4-5 25°Cにおける PChMLH シクロヘキサン溶液の R_g 分子量依存性 (1)

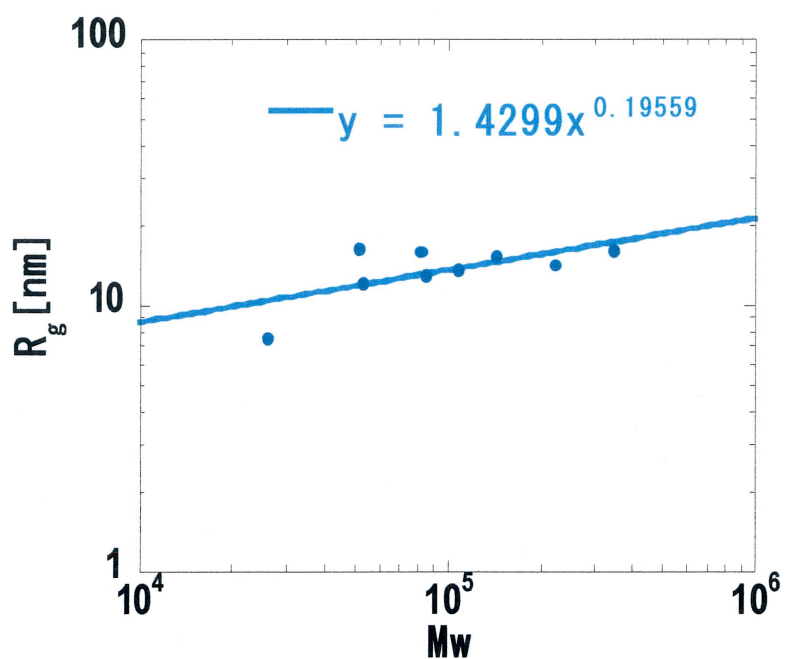


図 3-4-6 25°Cにおける PChMLH シクロヘキサン溶液の R_g 分子量依存性 (2)

一方、回転半径では分子量にほとんど依存しなかった。図 3-4-6 から、回転半径の分子量依存性は、

$$R_g = 1.4299Mw^{0.19559} \quad (3.4.5)$$

と得られた。

高分子鎖の広がり ν は重合度 n の関数として式 (3.4.6) と表すことができ、

$$R_g = Kn^\nu \quad (3.4.6)$$

ν は排除体積パラメータである。一般的に、両溶媒中の高分子では $\nu = 0.6$ であり、理想鎖では $\nu = 0.5$ をとる。今回の測定では、式 (3.4.5) から $\nu = 0.19559$ であり、どちらの値にもあてはまらなかった。

しかしながら、測定範囲が $Mw=2.64-34.9 \times 10^4$ と分子量範囲が狭く、低分子量領域であることが考えられるので、今後更なる高分子量の PChMLH を合成し、調査していくことが必要である。

第4章 総括及び今後の展望

コレステリック液晶性分子である **ChMLH** をフリーラジカル法により重合することで、コレステリック液晶性分子をメソゲン基とした、側鎖型液晶性高分子が得られた。さらに、沈殿分別法により分子量分別を行うことで、比較的分子量分布の狭い、**PChMLH** を得ることができた。

PChMLH シクロヘキサン溶液に対し静的光散乱測定を行うことにより、絶対分子量を決定した。平方根型 **Zimm** プロットにより解析を行い、第2ビリアル係数、回転半径の分子量依存性を調査した。第2ビリアル係数は分子量の増加とともに減少し、一般的な高分子希薄溶液中での傾向を示したが、回転半径の変化はほとんどみられなかった。これに関しては、今回測定に使用した分子量より、分子量の高い **PChMLH** での測定を行っていく必要があるとともに、溶離液にシクロヘキサンを用いた **GPC** 測定、粘度測定、動的光散乱測定を行うことで、流体力学的な考察も可能となると考えられる。

また、今後の展望として、光学的性質や転移点の変化等の分子量依存性を調査することでより詳しいコレステリック液晶相についての調査に繋がるのではないかと期待する。

参考文献

- 1) Reinitzer, F.: *Monatsh. Chem.* 9(1888).421
- 2) Lehmann, O.: *Z. Phys. Chem.* 4(1889).462
- 3) 豊田中央研究所 R&D レビュー vol.28 No.4(1993.12)
- 4) Takanari Yamaguti, Takatoshi Hayashi and Naotake Nakamura,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters Vol.5(1), pp.23-28
- 5) 筒井和典 1999 年度 博士論文
- 6) 中山雄太 2008 年度 修士論文
- 7) H.Sotobayasi, K.Ueberreiter, *Z.Elektrochem.*, 66, 838(1962)
- 8) H.Sotobayasi, K.Ueberreiter, *J.Polym.Sci.*, A2, 1257(1964)
- 9) 高分子溶液 共立出版株式会社 (1982)
- 10) 高分子実験の基礎 共立出版株式会社 (1994)

謝辞

本研究を進めるにあたりご指導いただきました、川口正美教授、鳥飼直哉准教授、野村伸志助教に厚く御礼申し上げます。また、山本みどり技官には研究だけでなく生活面でも支えていただき、非常に感謝しています。

研究室での生活において、魅力的・個性的な先輩方、同輩、後輩に恵まれ、研究だけでなくいろいろな面で非常に刺激的な毎日を送ることができました。ありがとう。

最後に、私の生活を支えてくださった友人、家族に深く感謝し、この修士論文を締めさせていただきます。