

【技術資料】 ブラウン運動するコロイド粒子の大きさの表現方法 IV： 様々な大きさの定義

概要

高分子の性質を理解するために必要な知識についてシリーズで解説しています。

今回は、高分子をセグメントが連結したモデルで考えた場合のサイズ(大きさ)について、まず、ポリスチレンにモデルを適用した結果を示した後、サイズの多様性を回転半径の分布として示します。

既に何度も示したように、高分子は図1のように幾つかのセグメントが連結した構造でモデル化されます。

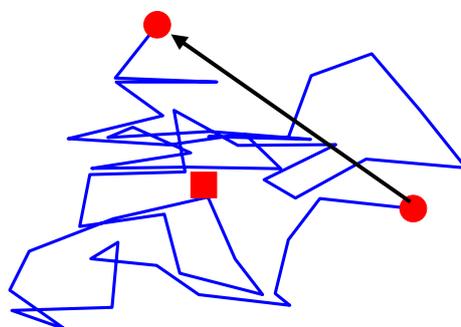
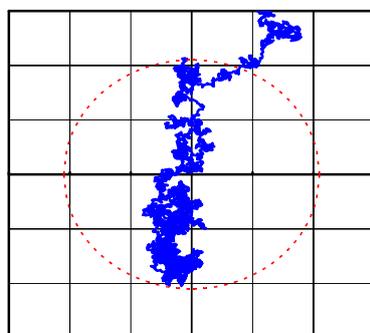


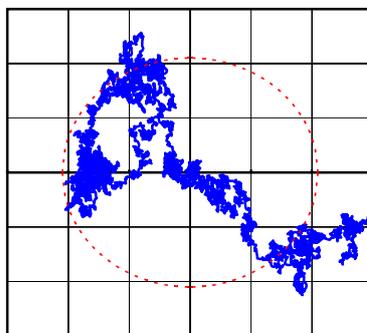
図1 高分子のモデル

大きさ1のセグメントが n 個(今の図では 50 個)連結した鎖を考える。この図では 3 次元での鎖を X-Y 平面に投影した図を示している。●印:末端(始点と終点)、■印:重心、●印同士を結ぶ矢印:末端間距離

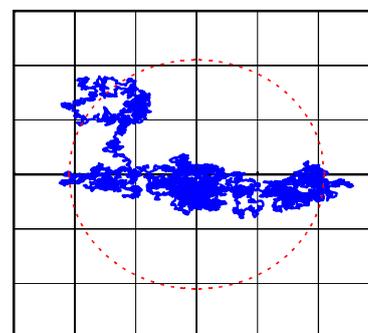
分子量 300 万程度のポリスチレンについて隣接するセグメントが同じ末端を1個共有することのみを条件としたモデルで表現した場合について示します。詳細は省略しますが、概ね 6500 個のセグメントが連結したモデルを考えることができます。このモデルで出現するコンフォメーションの1つについて、x-y 平面、y-z 平面、x-z 平面への投影図を図2に示してみました。



X-Y 平面への投影図



Y-Z 平面への投影図



X-Z 平面への投影図

図2 高分子のセグメント連結モデル

図 2 の青い実線が高分子の投影線で、赤い点線は重心を中心とした半径が回転半径 R_g である球の表面の投影線です。球であれば、どの平面への投影図も円となるはずですが、青い線の投影図は、どの場合も円とはなっていません。楕円と表現した方が正確です。通常、高分子が球であることを仮定しますが、楕円体を考えた方が、より正確であることがわかります。しかし、1 個のパラメーターで楕円体のサイズを正確に表現することはできません。そのため、質量の二次モーメント分布や流体力学的な効果が等価な球を考え、その半径をパラメーターにします。

このようなモデルに対して、セグメントが同じ数であっても、数多くのコンフォメーションが考えられます。そこで、6500 個のセグメントが連結した高分子を考え、ランダムに 1000 個のコンフォメーションを発生させて、次の式

$$(N+1)R_g^2 = \sum_{i=0}^{i=N} |r_i - r_g|^2 \quad (1)$$

で計算した R_g の分布を示したのが図 3 です。ここではセグメントの長さとして、アイソタクチックポリスチレンとシンジオタクチックポリスチレンの平均値 3.58nm を使用して計算してあります。このとき、 R_g の平均値は 115nm となります。隣接するセグメントが同じ末端を 1 個共有することのみを条件としたモデルで表現した場合、末端間距離はセグメントの数の 0.5 乗とセグメントの長さに乗じた値になることを用いて、(1) 式から R_g を計算して得られる値 118nm に近いことがわかります。

図 3 をみると、回転半径の分布が結構広いことがわかります。このような分布が問題にされない点について、たとえば、サイズ排除クロマトグラフィーの検討の中でKreveldeなどは、高分子の重心の拡散時間とセグメントの回転時間の比較から、重心が 10 nm 移動する間にセグメントは 100 回程度回転しているため、平均の R_g でサイズ(大きさ)を記述できると主張しています³⁾。

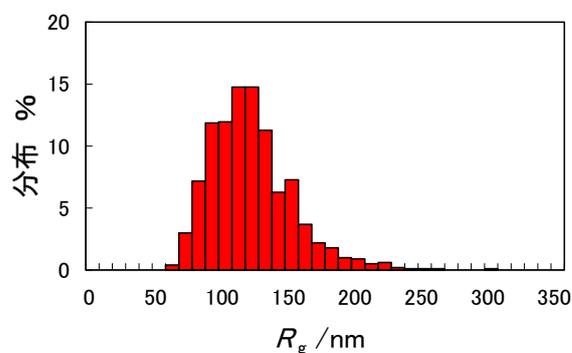


図 3 回転半径の分布

セグメント数 6500 の高分子を 1000 個発生させたときの回転半径の分布。ここではセグメントの長さを 3.58nm として計算してあります。

【参考文献】

- 1) I.Teraoka, "Polymer Solutions", John Wiley, (2002)
- 2) H.Yamakawa, *Ann.Rev.Phys.Chem.*, **35**, 23 (1984)
- 3) M.E van Krevelde, N.van den Hoed, *J.Chromatogr.*, **83**, 111 (1973)