Rheological Properties of Stiff-Chain Polymer Solutions

Takahiro SATO

*Department of Macromolecular Science, Osaka University,
1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan*

Translational and rotational diffusion coefficients as well as the zero-shear viscosity of stiff-chain polymers in dilute through concentrated solutions were formulated on the basis of the fuzzy cylinder model. To test the validity of the theory, the results formulated were compared with zero-shear viscosities and mutual diffusion coefficients measured using well-characterized samples of various stiff polymers [schizophyllan, xanthan, poly (*n*-hexyl isocyanate), and cellulose tris(phenyl carbamate)] as functions of the polymer concentration and molecular weight. Agreements between theory and experiment were satisfactory for stiff polymer samples having the Kuhn-segment number less than ca. 20. The dielectric dispersion of a type-A stiff polymer, poly (*n*-hexyl isocyanate), and dynamic electric birefringence of poly (γ -benzyl L-glutamate) in solution were also favorably compared with the fuzzy cylinder model theory near the rod limit.

Key Words: Stiff-chain polymer / Fuzzy cylinder model / Zero-shear viscosity / Mutual diffusion coefficient / Dielectric dispersion

剛直性高分子溶液のレオロジー的性質に関する研究

佐藤 尚弘*

(原稿受理: 1999年9月16日)

1. はじめに

生体系にはDNAや繊維状タンパク質・ウイルス等の棒状形態をとる高分子・高分子集合体が多く存在し、また合成高分子の中にもケブラー等の超強力繊維や耐熱性の高分子に剛直な形態をとるものが多い。これらの高分子の濃厚溶液は非常に高い粘性を呈し、またその濃厚溶液はある臨界濃度以上で液晶相を形成し、その液晶溶液には特異なレオロジー的性質があるなど屈曲性高分子には見られない特徴がある。

このような特徴によりこれまでに数多くの剛直性高分子溶液のレオロジー研究がなされてきた。歴史的な研究としては、(1) 剛直性高分子の希薄溶液の動的粘弾性研究¹⁾、(2) 剛直性高分子の濃厚溶液の液晶相の形成に伴う粘度変化²⁾、(3) 液晶状態の剛直性高分子溶液の流動・流動光学挙動の研究³⁾などが挙げられよう。

言うまでもなく、剛直性高分子の平均的な分子形態および形態変化のダイナミクスは、屈曲性高分子のそれらとは異なっている。上述の剛直性高分子溶液系に特徴的なレオロジー特性も突き詰めれば、この分子の持つ形態・形態変化の個性を反映した結果であると考えられる。我々がこれまでにやってきた剛直性高分子溶液の動的性質に関する一連の研

究^{4,5)}の主目的は、同系のレオロジー特性を分子論に基づき定量的に理解したいという点にあった。

剛直性高分子溶液系が呈するレオロジー特性を理解するには、(1) 高分子全体の並進・回転運動性、(2) 高分子鎖の内部運動、(3) 高分子間のネマチック相互作用、(4) 液晶状態での流動に伴う配向歪み・欠陥、(5) 配向歪み・欠陥に起因する応力等多数の問題を考慮する必要がある。我々はその中でも最も基礎的な問題である、高分子全体の並進・回転の運動性に注目して研究を行ってきた。

本論文では、剛直性高分子溶液系のダイナミクスに関する基礎的な分子理論について説明し、その基礎理論の検証を主な目的とした実験例を紹介する。そしてこれらの理論と実験を比較することにより、剛直性高分子溶液系のダイナミクス特性がどの程度定量的に理解できているかを示す。

2. 基礎理論^{4,5)}

2.1 ファジー円筒モデル

以下では高分子の内部運動は議論しないこととし、各高分子鎖を分子形態に関して平均化した粗視化モデルを用いてそのダイナミクスについて考察する。Fig.1に示すように、1本の高分子鎖に属すセグメントをある時間にわたって平均化すると、鎖の末端間軸の周りに円筒対称に分布するだろう。

* 大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻・科学技術振興事業団CREST
〒560-0043 豊中市待兼山町1-1

Fig.1 Wormlike chain and the fuzzy cylinder model.

そこで、各高分子鎖を円筒対称のセグメント分布で置き換え、以下これを「ファジー円筒」と呼ぶ。

これまでの希薄溶液研究より、剛直性高分子の分子形態を記述するのに「みみず鎖円筒」が最も適切なモデルであることが知られている⁶⁾。このモデル鎖は、持続長 q （鎖の剛直性を表す）と全長 L （あるいは $N \cdot L/2q$ で定義されるKuhnの統計セグメント数）および円筒直径 d によって特徴づけられ、それらの特性パラメータは希薄溶液物性から決定できる。これに対しファジー円筒はFig.1に示すように有効な長さ L_e と有効な直径 d_e によって特徴づけられる。今この L_e と d_e をみみず鎖円筒の自乗平均末端間距離 R^2 、末端間軸と鎖の中点間の自乗平均距離 H^2 、および d を用いて

$$L_e \equiv \langle R^2 \rangle^{1/2}, \quad d_e \equiv \left(\langle H^2 \rangle + d^2 \right)^{1/2} \quad (1)$$

で定義する。ここで、 R^2 と H^2 はみみず鎖パラメータ q と N より計算できる⁴⁾。したがって、ファジー円筒モデルはみみず鎖パラメータを用いて一義的に定義される。

2.2 拡散係数

溶液中でのファジー円筒の並進・回転運動性は、縦方向と横方向の並進（自己）拡散および回転拡散に対する3種類の拡散係数 $D_{||}$ 、 D 、および D_r によって規定される。有限濃度の溶液中でのこれらの拡散係数は、分子内・分子間の流体力学的相互作用と分子間の衝突による相互作用（からみ合い相互作用）によって支配されている。

無限希釈状態での分子内流体力学的相互作用のみが働いているときの剛直性高分子の並進・回転拡散係数は流体力学を使って計算されている。高分子濃度が増加すると高分子間の流体力学的相互作用が重要になるが、剛直性高分子溶液に関してこの相互作用を正確に計算できる理論は現在のところ存在しない。ただし棒状高分子溶液の分子間流体力学的相互作用は、屈曲性高分子溶液に対するそれよりもずっと弱いことが理論的に示されているので、我々はこの相互作用を濃度の一次の項まで考慮することにし、

$$\hat{D}_{X0}^{-1} = D_{X0}^{-1} (1 + K_X [\eta] c) \quad (X = ||, \perp, r) \quad (2)$$

と表す⁵⁾。ここで、 D_{X0} と D_{X0} はそれぞれ無限希釈状態での D_X と分子間流体力学的相互作用を受けた D_X 、 K_X は分子間流体力学的相互作用の強さを表す係数、 $[\eta]$ は固有粘度、そして c は高分子の質量濃度を表す； K_X は未知パラメータである。

有限濃度でファジー円筒同士が衝突しながら拡散する場合の D と D_r はGreen関数法によって定式化される。この方法は元々EdwardsとEvans^{7a)}および寺岡と早川^{7b)}によって棒状分子の拡散係数を計算するのに用いられた方法である。自由空間での拡散現象は通常の拡散方程式によって記述されるが、もしも有限濃度で拡散粒子が他の粒子と衝突しながら拡散する場合には、通常の拡散方程式に衝突に起因する摂動項が加わる。この摂動項を含む拡散方程式に対するGreen関数を計算し、それから衝突の影響を受けた有効な D と D_r を求めるというのがGreen関数法の骨子である。

ある着目するファジー円筒が横方向に並進運動するとき、Fig.2に示すようにファジー円筒の両底面と接する平面で挟まれた層状領域内にある他のファジー円筒と衝突する可能性がある。この領域内にあるファジー円筒部分を一方の平面に投影すると、3次元空間中でのファジー円筒の横方向の並進拡散運動は、2次元平面上でファジー円筒の底面がリボン状の障害物（障害円筒の投影）と衝突しながら並進拡散する運動と等価である（Fig.2aの下図参照）。

この2次元拡散問題をGreen関数法によって取り扱うと、次式を得る。

$$\frac{D_{\perp}}{\hat{D}_{\perp 0}} = \left(1 + \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \rho_B b \tau^{3/2} \hat{D}_{\perp 0}^{1/2} \right)^{-2} \quad (3)$$

右辺において、 ρ_B は拡散平面の単位面積当たり、単位時間当たり存在するリボン状障害物の数、 b と τ はそれぞれ、リボ

Fig.2 Schematic diagram of the transverse and rotational diffusion of a fuzzy cylinder.

ン状障害物の平均の長さ寿命を表す．また， ρ_B ， b ， τ をファジー円筒に関係する量で書き下すと

$$\frac{D_{\perp}}{\hat{D}_{\perp 0}} = \left[1 + (\beta_{\perp}/2)^{-1/2} L_e^3 c' f_{\perp}(d_e/L_e) \left(\frac{\hat{D}_{\perp 0}}{\hat{D}_{\parallel}} \right)^{1/2} \right]^{-2} \quad (4)$$

が得られる．ここで， β は数係数， c' はファジー円筒の数濃度，そして f は

$$f_{\perp}(x) = \left(1 + \frac{1}{3} Cx \right) (1 + Cx) \quad (5)$$

で定義される量で， C は0から1までの間をとるパラメータである．寺岡⁹⁾は，棒状分子系についてシミュレーションを行い $\beta = 561$ という値を得た．式(4)中に $D_{\parallel}$ が現われるのは，リボン状障害物が拡散平面から消失するのが，障害円筒あるいは着目円筒が主に縦方向に並進拡散して，2枚の平面で挟まれた領域から障害円筒が抜け出したときであり， $\tau = L_e/D_{\parallel}$ という関係が成り立つからである．

ファジー円筒の回転拡散問題についても，Fig.2bに示すように，斜線を付けた円がリボン状の障害物と衝突しながら球面上を並進拡散する問題と等価であることを利用して，Green関数法より次式が得られる．

$$\frac{D_r}{\hat{D}_{r0}} = \left[1 + (6\beta_r)^{-1/2} L_e^4 c' f_r(d_e/L_e) \left(\frac{\hat{D}_{r0}}{\hat{D}_{\parallel}} \right)^{1/2} \right]^{-2} \quad (6)$$

ここで， β_r はやはり数係数で，寺岡ら⁹⁾の棒状分子に対するシミュレーションの結果より $\beta_r = 1350$ が得られており， f_r は

$$f_r(x) = (1 + Cx)^3 \left(1 - \frac{1}{5} Cx \right) \quad (7)$$

で与えられる．これまでの研究より，パラメータ C は経験的に次式で表わされる^{4b)}．

$$C = \frac{1}{2} \{ \tanh[(N-4)/4] + 1 \} \quad (8)$$

剛直性高分子の縦方向の拡散も分子間の衝突によって遅延化するが，その衝突は横方向と回転の拡散と違いセグメント分布のわずかな揺らぎにより回避される可能性がある．そのような効果をGreen関数法の定式化に組み入れることが困難なために， $D_{\parallel}$ については空孔理論により定式化を行った．空孔理論は元々CohenとTurnbull¹⁰⁾によって液体中の自己拡散係数および粘度の定式化に用いられた．

この理論では，縦方向の拡散は着目高分子の前方に他の高分子が存在しないある臨界の大きさ以上の空孔が空いた時のみに起こると仮定する．すると $D_{\parallel}$ は臨界以上の空孔が出現する確率に比例し，

$$D_{\parallel}/\hat{D}_{\parallel 0} = \exp(-V_{ex}^* c') \quad (9)$$

なる式が得られる．ここで， V_{ex}^* は臨界空孔と障害分子との排除体積で，臨界空孔をファジー円筒と相似な形であると仮定すると，両者の相似比 λ^* を用いて

$$V_{ex}^* = F(\lambda^* L_e, \lambda^* d_e; L, d) \quad (10)$$

と表される．ただし，

$$F(L_1, d_1; L_2, d_2) \equiv \frac{\pi}{4} \left[L_1 L_2 (d_1 + d_2) + (L_1 d_1^2 + L_2 d_2^2) + \frac{1}{2} (L_1 d_2^2 + L_2 d_1^2) + \frac{\pi}{2} (L_1 + L_2) d_1 d_2 + \frac{\pi}{4} (d_1 + d_2) d_1 d_2 \right]$$

である．式(10)中の λ^* は未知パラメータとして残されている．なお，Green関数法によって定式化された D と D_r の式中には $D_{\parallel}$ が含まれており，従って3種類の拡散係数のいずれにも λ^* が未知パラメータとして含まれている．

2.3 ゼロずり粘度

剛直性高分子のレオロジー的性質を議論するには，同系の応力 σ の表式が必要である．土井¹¹⁾は流動している棒状分子溶液に対して，Kirkwood¹²⁾の一般理論を利用して，次式を得た．

$$\sigma = \sigma^{(S)} + \sigma^{(V)} + \sigma^{(E)} \quad (11)$$

ここで， $\sigma^{(S)}$ ， $\sigma^{(V)}$ ， $\sigma^{(E)}$ はそれぞれ，溶媒に起因する粘性応力，溶媒と棒状分子との間の摩擦に起因する粘性応力，および流動に伴う棒状分子の配向エントロピーの損失に起因する弾性応力である．一般の高分子の場合でも，流動に伴う高分子の形態エントロピー損失に起因する弾性応力が重要でないときには，この式が適用できる．

式(11)を利用してゼロずり粘度 η_0 を求めると，

$$\eta_0 = \eta^{(S)} + (4\gamma^{-1} - 3\chi^2) \frac{c' k_B T}{30 \hat{D}_{r0}} + \chi^2 \frac{c' k_B T}{10 D_r} \quad (12)$$

が得られる．ここで， $\eta^{(S)}$ は溶媒の粘性係数， γ と χ はある流体力学的パラメータ， c' は高分子の数濃度，そして $k_B T$ はBoltzmann定数と絶対温度の積を表わす．濃度が高くなると式(12)中の第3項目が圧倒的に大きくなる．すなわち，濃厚溶液の η_0 は高分子の回転拡散係数と関係している．

3．実験による理論の検証

3.1 試料の調製と特性化

剛直性高分子には難溶性のものが多く，たとえ溶媒が存在

しても、高濃度では会合体を形成しやすく、しばしばゲル化する。また剛直性高分子の試料は分子量分別や分子特性解析が困難な場合が多い。このような実験上の問題が、同系の基礎的物性の定量的な議論を困難にしていた。

我々は、高い溶解性を有するいくつかの剛直性高分子/溶媒系を選び、各高分子試料とも分子量分別した分布の狭い試料を調製して動的物性の研究に用いた¹³⁻²¹⁾。また理論との比較の際に必要な各々の試料の分子特性は希薄溶液研究により決定した。Table 1には、我々および他の研究者によって決定された種々の剛直性高分子に対するみず鎖円筒のパラメータ q と d の値を掲げる。以下では、この表にある剛直性の異なる高分子に対する動的濃厚溶液物性について、実験と理論の比較を行う。

Table 1. Characteristic parameters of various stiff polymers

Polymer	Solvent	q/nm	d/nm	λ^*
schizophyllan	water (25°C)	200	2.6	0.13
PBLG	DMF (25°C)	150	1.7	0.05
xanthan	0.1M NaCl (25°C)	120	2.2	0.11
PHIC	toluene (25°C)	37	1.6	0.03
	n-hexane (40°C)	37	1.8	0.03
	DCM (20°C)	21	1.6	0.03
CTC	THF (25°C)	10.5	2.0	0.05

PBLG : poly (γ -benzyl L-glutamate) ; DMF : dimethylformamide ;

PHIC : poly (n -hexyl isocyanate) ; DCM : dichloromethane ;

CTC : cellulose tris (phenyl carbamate) ;

THF : tetrahydrofuran

3.2 ゼロずり粘度

剛直性高分子溶液のゼロずり粘度 η_0 は低濃度でも極めて高く、かつその濃度・分子量依存性も非常に強いことが知られている。Fig.3には、食品や工業製品に対する増粘剤として知られているザンサン（キサンタンガム；2重らせん多糖）の塩水溶液に対する η_0 の濃度 c 依存性を示す¹³⁾。高分子量（ N の大きい）試料では1%以下のわずかな添加によって塩水溶液の粘度が100万倍にも達しており、またその濃度依存性は高濃度側で非常に急激である（ c の6~7乗に比例）。またいずれの試料のデータ点も下に凸の曲線に従い、屈曲性高分子溶液系に見られるような冪乗則は成立しない。またFig.4に示すように、同系の η_0 の分子量依存性にも冪乗則は成立せず、またからみ合った屈曲性高分子系の分子量依存性よりもずっと強い（図中の傾き3.4の線分を参照）。

ザンサンと比べると剛直性の低いポリ（ n -ヘキシルイソシアナート）（PHIC）のトルエン溶液についての η_0 対 c の両対数プロットをFig.5に示す^{14, 21)}。この系の場合には N が20以上の高分子量試料のデータ点はかなり広い範囲で冪乗則に従っているように見える。また分子量依存性にも冪乗則が認められ、屈曲性高分子溶液の粘度挙動に類似している。ただし分子量依存性の冪指数は4程度で、屈曲性高分子に対する

Fig.3 Concentration dependence of the zero-shear viscosity of aqueous solutions of xanthan.

Fig.4 Molecular weight dependence of the zero-shear viscosity of aqueous solutions of xanthan.

指数 (3.4) よりもまだ少し大きい。

PHICは溶媒によって鎖の剛直性が変化することが知られている。Fig.6には、分子量が 1.4×10^5 のPHIC試料のトルエン、ヘキサン、ジクロロメタン（DCM）溶液の η_0 を比較してある²¹⁾。Table 1から分かるように、 q の値が等しいトルエンとヘキサン系については、測定全濃度範囲で η_0 は等しいが、 q 値の小さいDCM系の η_0 は、他に比べて増加のはじめは緩や

Fig.5 Concentration dependence of the zero-shear viscosity of toluene solutions of poly (*n*-hexyl isocyanate).

Fig.7 Comparison of relative viscosities of solutions of various stiff-chain polymers with the contour length of ca. 200 nm.

Fig.6 Solvent dependence of the relative viscosity of poly (*n*-hexyl isocyanate) solutions.

かで、高濃度側でより急激になっている。また、Fig.7には鎖の全長 L がいずれも約200nmのシゾフィラン、ザンサン、PHICおよびセルローストリス（フェニルカルバメート）（CTC）試料の各溶液粘度を高分子のモル濃度 c/M （ M は分子量）に対してプロットしてある¹⁹⁾。 η_0 の初期の増加はやはり q 値の大きい高分子系の方が急激である。ただし、CTCの高濃度側での η_0 の増加は著しく、より剛直なPHICの溶液の η_0 を追い抜いている。

以上の剛直性高分子溶液の η_0 の実験結果をファジー円筒モデル理論と比較する。 η_0 の理論値は式(6),(9),(12)より計算されるが、それらの式に含まれるパラメータはほとんどが、既に決定済みのみみず鎖パラメータおよび各試料の分

子量から計算できる。ただ式(2)中の k'_r と式(10)中の λ^* のみが未知パラメータとして残されている。この内、 k'_r は実測のHuggins係数より見積もり⁵⁾、 λ^* は実験と理論が最も良く一致するように決めた。

Table 1の最後の欄に示した値を用いると、Fig.3, 5, 6, および7中の実線と一点鎖線で示した理論線が得られる。まず、Fig.3のザンサン水溶液の場合には全ての測定試料（ $N \leq 11.6$ ）について、理論と実験の一致は良好である。これに対して、Fig.5に示したPHICのトルエン溶液の粘度データは N が10未満の試料については理論（実線）とよく一致しているが、高分子量の2試料については理論とのずれが認められ、全ての分子量のデータと一致させることのできる λ^* は存在しなかった。同様な理論と実験とのずれはPHICのDCM溶液（ $N \geq 39$ ）においても認められた¹⁶⁾。また、CTCのTHF溶液については測定を行った分子量範囲（ $N \leq 16.5$ ）で粘度データと理論の一致は良好であった¹⁹⁾。尚、Fig.5中の破線は分子間の流体力学的相互作用を無視した場合の理論線であり、この相互作用が重要となるのは $N = 0.21$ および8.8以上のときである。

Fig.6と7で、 q の小さい高分子溶液系が高濃度側で η_0 が急激に大きくなっているのは、分子間の流体力学的相互作用が強い（すなわち k'_r が大きい）ためである。分子間流体力学的相互作用は、 q の小さい高分子溶液系ほど強い傾向にあり、MuthukumarとEdwards²²⁾の有効媒質理論の予言と一致している。

3.3 並進拡散係数

ゼロすり粘度と並んで、高分子溶液系の最も基本的なダイナミクス量は、並進の拡散係数である。屈曲性高分子の濃厚系においても、レプテーション理論の検証には、主にこの両方の実験結果が用いられてきた²³⁾。高分子の濃厚溶液に対して動的散乱測定を行うことにより、（並進の）相互拡散係数 D_m が求められる。土井ら²⁴⁾の提案した動的平均場理論を用いると、この D_m は拡散係数 $D_{||}$ と $D_{\perp}$ 、および浸透圧縮率の逆数 $\partial\Pi/\partial c$ を用いて次式のように表される。

$$D_m = \frac{1}{3}(D_{||} + 2D_{\perp}) \frac{\partial \Pi}{\partial c} \frac{M}{RT} (1 - \bar{v}c) \quad (13)$$

ここで、 R は気体定数、 $\bar{v}$ は高分子の部分比容である。上式中の $\partial \Pi / \partial c$ は静的光散乱より見積もることができるので、実測の D_m はファジー円筒モデル理論から計算される $D_{||} + D_{\perp}$ と直接比較できる。

Fig.8には、PHICのDCM溶液に対する動的光散乱測定より得られた D_m を $D_0 (\partial \Pi / \partial c) (M/RT) (1 - \bar{v}c)$ (D_0 は無限希釈状態での拡散係数)で割った量の濃度依存性を示す²¹⁾。濃度増加に伴う縦軸の量の減少は、からみ合い相互作用と分子間流体力学的相互作用によるPHIC鎖の並進自己拡散の遅延化を反映している。

自己拡散係数 $[\frac{1}{3}(D_{||} + 2D_{\perp})]$ の理論値は、式(4)と(9)より計算できる。分子間流体力学的相互作用の強さを表すパラメータ $k'_{||}$ と k' がともに k'_r と等しいと仮定すると、前節の η_0 の計算で用いたパラメータ以外に新たなパラメータは存在しない。Fig.8中の実線は、 η_0 の実験と理論の比較の際と同じパラメータを用いて計算した理論線で、実験データ点と良く一致している。すなわち、ファジー円筒モデル理論は、この系の粘度と拡散係数を首尾一貫して説明している。同図中の破線は、分子間流体力学的相互作用を無視したとき(すなわち $k'_{||} = k' = 0$ のとき)の、 $N = 2.3$ と26の試料に対する理論値を示している。高濃度での実線と破線のずれは大きく、並進拡散係数には分子間流体力学的相互作用の影響が強いことが分かる。

Fig.8 Concentration dependence of the “self-diffusion coefficient” of poly (*n*-hexyl isocyanate) in dichloromethane.

Fig.9には、CTCのTHF溶液について得られた $D_m / (\partial \Pi / \partial c) (M/RT)$ の濃度依存性を理論と比較した結果を示してある²⁰⁾。ただし λ^* には粘度に用いた値と同じ0.05を用いたが、 $k'_{||} (= k')$ には粘度で用いたHuggins係数から見積もった値(k'_r)ではなく、各試料ともそれよりも少し大きい値を用いた。すると理論線は、 N が50以下のデータ点をほぼ再現している。

Fig.9 Concentration dependence of the “self-diffusion coefficient” of cellulose tris (phenyl carbamate) in tetrahydrofuran.

前節でも述べたように、分子間流体力学的相互作用は q が小さいほど強くなる傾向にある。したがって、 $k'_{||} = k' = k'_r$ という近似の誤差が、PHIC溶液よりもCTC溶液の方が顕著に拡散係数に反映されたと考えられる。

3.4 誘電分散

高分子の分子鎖方向に永久双極子能率を持つ、いわゆるA型高分子は、高分子鎖末端間ベクトル R に比例する双極子ベクトルを有し、その溶液中での誘電分散挙動には、 R の時間ゆらぎが反映される。PHICはこのA型の半屈曲性高分子であり、その濃厚溶液中での高分子ダイナミクスを調べるのに、誘電分散は有効であると考えられる。いまPHICの分子量が十分小さく、鎖の屈曲性の効果は無視できれば、 R の時間ゆらぎはPHIC鎖の回転拡散に由来することになり、誘電分散測定より、回転拡散係数の情報が得られるはずである。

分子量 M が 2.9×10^4 と 10.2×10^4 のPHIC2試料のトルエン溶液に対する誘電分散曲線をFig.10に示す¹⁵⁾。図中、 ϵ' は過剰誘電率、 ϵ'' は過剰誘電損失率、 ϵ は誘電緩和強度、 f と f_c はそれぞれ周波数と ϵ'' のピーク周波数を表す。PHIC鎖の屈曲性の効果が無視できれば、誘電分散はDebyeの理論に従うはずである。図中の実線はこのDebyeの理論に基づいて計算した理論線で、低分子量のPHICについては、いずれの濃度のデータ点もこの理論線に近いが、高分子量のPHICに対する実験データは理論の予言よりも少し広い分散を呈している。これは $M = 10.2 \times 10^4$ のPHICの誘電分散挙動には、鎖の屈曲性の効果が現れていることを示している。

分子量の異なるPHIC5試料のトルエン溶液に対する誘電緩和時間 $\tau_D (= 1/2\pi f_c)$ の濃度依存性をFig.11に示す¹⁵⁾。ただし、横軸の X は式(6)右辺の第2項目の量で、この量を計算するのに必要なパラメータはPHIC-トルエン系の粘度の実験と理論とを比較する際に用いた値と同じである(Fig.5参照)。図中の実線は式(6)を用いて計算した理論線である。 N が0.31のデータ点はこの理論線によくしたがっているが、 N の増大にともなって高濃度側での実験と理論のずれが顕著になっている。これは、やはりPHIC鎖の屈曲性の効果で、 τ_D

がPHIC鎖の回転拡散係数のみでは表わされなくなることを反映していると考えられる。

Fig.10 Dielectric dispersion curves for poly (*n*-hexyl isocyanate) in toluene.

Fig.11 Concentration dependence of the dielectric relaxation time for poly (*n*-hexyl isocyanate) in toluene.

3.5 動的電気複屈折

棒状に近い高分子の溶液中での回転拡散係数は、誘電分散以外にも、偏光解消動的散乱法²⁵⁾や動的電気複屈折法²⁶⁾

によって求められる。Fig.12には森ら²⁶⁾によって動的電気複屈折法によって測定された*m*-クレゾール中での比較的低分子量のポリ(γ-ベンジル L-グルタメート)(PBLG)の D_r の濃度依存性が見られている。横軸には、Fig.11と同様に X を用いた。この X 中に含まれている λ^* として0.05を用いると、実線で示したファジー円筒モデル理論(式(6))は、実験データ点とほぼ一致させることができる。なお、同じパラメータで同系の η_0 の実験結果もほぼ説明できることがわかっている^{4b)}。

Fig.12 Concentration dependence of the rotational diffusion coefficient obtained by dynamic electric birefringence.

4. 結 論

我々の提案したファジー円筒モデルに基づくダイナミクス理論を、剛直性高分子溶液についての種々の実験結果と比較し、以下の結論を得た。

(1) N が20程度以下の剛直性高分子の溶液粘度および並進拡散係数はファジー円筒モデルを用いた理論によって首尾一貫して記述できることが分かった。それ以上の N を持つ溶液の粘度において理論と実験の不一致が認められ、ファジー円筒モデルの適用限界が示された。(Fig.9において、 $N = 50$ のCTCに対する拡散係数データが理論と一致するように見え、並進拡散係数の方がファジー円筒モデル理論の適用範囲が広いように見えるが、これについては他の系についてさらに検討する必要がある。)

(2) 誘電分散挙動には高分子鎖の屈曲性の効果が顕著に現れ、ファジー円筒モデル理論の適用できる N は1以下である。

(3) ファジー円筒モデル理論に含まれる、高分子の縦方向の並進拡散係数に関するパラメータ λ^* は、Table 1に示すように種々の剛直性高分子に対して、0.03から0.13までの値をとる。この λ^* とみみず鎖パラメータとの関係については、Table 1の結果だけでははっきりとした結論を出すことはできない。今後さらに検討する必要がある。

謝 辞

以上述べた一連の研究で常に御指導いただいた寺本明夫先生, および共同研究者であった高田育, 大島淳行, 工藤博幸, 藤山友道, 濱田光晴, および兼松孝之の各氏に感謝いたします.

参 考 文 献

- 1) Ferry JD, “*Viscoelastic Properties of Polymers*”, (1980), John Wiley & Sons, New York.
- 2) Hermans J Jr, *J Colloid Sci*, **17**, 638 (1962).
- 3) Larson RG, “*Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*”, (1988), Butterworths, Boston.
- 4) (a) Sato T, Takada Y, Teramoto A, *Macromolecules*, **24**, 6220 (1991); (b) Sato T, Teramoto A, *Adv Polym Sci*, **126**, 85 (1996).
- 5) Sato T, Ohshima A, Teramoto A, *Macromolecules*, **31**, 3094 (1998).
- 6) Yamakawa H, “*Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions*”, (1997), Springer, Berlin & Heidelberg.
- 7) (a) Edwards SF, Evans KE, *J Chem Soc Faraday Trans 2*, **78**, 113 (1982); (b) Teraoka I, Hayakawa R, *J Chem Phys*, **89**, 6989 (1988); **91**, 2643 (1989).
- 8) Teraoka I, Ph D Thesis, University of Tokyo, 1988.
- 9) Teraoka I, Ookubo N, Hayakawa R, *Phys Rev Lett*, **55**, 2712 (1985).
- 10) Cohen MH, Turnbull D, *J Chem Phys*, **31**, 1164 (1959).
- 11) Doi M, *J Chem Phys*, **79**, 5080 (1983).
- 12) Kirkwood JG, *Recl Trav Chim Pays-Bas*, **68**, 649 (1949).
- 13) Takada Y, Sato T, Teramoto A, *Macromolecules*, **24**, 6215 (1991).
- 14) 大島淳行, 工藤博幸, 佐藤尚弘, 寺本明夫, 日本レオロジー学会誌, **22**, 111 (1994).
- 15) 浅野昌史, 楠岡裕幸, 大島淳行, 佐藤尚弘, 寺本明夫, 日本レオロジー学会誌, **22**, 117 (1994).
- 16) Ohshima A, Sato T, Teramoto A, *Macromolecules*, **28**, 6095 (1995).
- 17) Sato T, Ohshima A, Teramoto A, *Macromolecules*, **27**, 1477 (1994).
- 18) Fujiyama T, Sato T, Teramoto A, *Acta Polymerica*, **46**, 445 (1995).
- 19) 濱田光晴, 修士論文, 大阪大学 (1998).
- 20) 兼松孝之, 修士論文, 大阪大学 (1999).
- 21) Ohshima A, Yamagata A, Sato T, Teramoto A, *Macromolecules*, in press.
- 22) Muthumumar M, Edwards SF, *Macromolecules*, **16**, 1475 (1983).
- 23) Doi M, Edwards SF, “*The Theory of Polymer Dynamics*,” (1986) Clarendon Press, Oxford.
- 24) Doi M, Shimada T, Okano K, *J Chem Phys*, **88**, 4070 (1988).
- 25) (a) Zero KM, Pecora R, *Macromolecules*, **15**, 87 (1982); (b) Kubota K, Chu B, *Biopolymers*, **22**, 1461 (1983).
- 26) Mori Y, Ookubo N, Hayakawa R, Wada Y, *J Polym Sci: Polym Phys Ed*, **20**, 2111 (1982).