論文

Dielectric Normal Mode Process in Solutions of *cis*-Polyisoprene

by

Keiichiro ADACHI and Tadao KOTAKA

*Department of Macromolecular Science, Faculty of Science,
Osaka University, Toyonaka, Osaka 560*

The “dielectric normal mode process”, dielectric relaxation due to fluctuation of the end-to-end vector of flexible polymer chains, was investigated for solutions of *cis*-polyisoprene in two good solvents, benzene and toluene, and in a θ solvent, dioxane. The width of the distribution of the relaxation time increased with increasing concentration C . This behavior was explained based on the tube model by considering three kinds of motions of the chain: (i) orientation of the parts of the chain ends having a size of molecular weight between entanglements M_e , (ii) stretching of the chain in a tube, and (iii) chain disengagement from tube or reptation motion. The relaxation time τ_n for the normal mode process also increased with increasing C . In the semidilute range of $0.02 < C < 0.2$ g/cm³, the C dependence of τ_n conformed to the dynamic scaling law by de Gennes. In the C range above 0.2, τ_n increased steeply with C on account partly of the increase in the friction constant ζ for the molecular motion and partly of the entanglement effect. We reduced the values of τ_n to those for the iso-friction-constant state ($\tau_n\zeta$), assuming a linear relation between the relaxation time τ_s for the segmental motion and ζ . The $\tau_n\zeta$ thus obtained was proportional to $C^{1.3}$ in the semidilute range and satisfactorily compared with the dynamic scaling theory based on the free draining model.

シスポリイソプレン溶液の誘電的規準モード過程

足立 桂一郎・小高 忠男*

(原稿受理: 1985年1月9日)

1. 緒言

主鎖に平行な双極子能率の成分を持つ屈曲性高分子では、末端間距離ベクトルのゆらぎに基づく誘電緩和が観測される。このような大規模な運動は一般に種々の波長の規準モード (normal mode) の和として記述されるので、このような誘電緩和を“規準モード過程”と呼ぶことにする。例えば希薄系では Rouse-Zimm 理論^{1), 2)}, 濃厚系では de Gennes³⁾ および Doi-Edwards⁴⁾ の管模

型理論に現れる normal mode がそれに対応している。規準モード過程の研究は Stockmayer ら^{5)~9)} によって始められたが、今までに報告されているデータ^{7)~16)} は我々の行った *cis*-polyisoprene (*cis*-PI) についての研究^{10)~12)} を除くと、すべて Rouse-Zimm 理論で説明されるような分子間からみ合いのない系であり、Stockmayer⁵⁾ により約20年前に示唆された規準モード過程に対するからみ合い効果は、興味深い未知の問題として残されていた。最近、我々は *cis*-PI のバルク試料およびベンゼン濃厚溶液について誘電測定を行い、濃厚系の規準モード過程が Rouse-Zimm

* 大阪大学理学部高分子学科 〒560 豊中市待兼山1の1

理論と全く異なった挙動を示すことを見いだした。例えば *cis*-PI の規準モード過程の緩和時間 τ_n は、臨界分子量 $M_c (=1 \times 10^4)$ 以下では Rouse 理論に従う挙動を示すが、 M_c 以上では分子量 M の 3.7 乗に比例した。また、その絶対値は Nemoto ら^{17),18)} の報告した力学的最長緩和時間と M_c 以上の領域ではほぼ一致した。一方、*cis*-PI のベンゼン濃厚溶液では準希薄領域における τ_n の濃度依存性が de Gennes の動的スケール理論^{19),20)} で説明できた。

最近、レオロジーにおけるからみ合い効果に対する管模型理論の妥当性について、実験、理論の両面から詳しく検討が行われている^{21),22)}。誘電的データはこのようなかからみ合い効果の分子理論を実験的に検証する一つの手段を与えると期待される。本研究では *cis*-PI について、その良溶媒であるベンゼンおよびトルエン、貧溶媒であるジオキサンを溶媒として広い濃度領域で誘電測定を行い管模型理論と比較した。二つの問題点が挙げられる。一つは誘電緩和スペクトルの濃度依存性であり、もう一つは緩和時間 τ_n の濃度依存性と動的スケール理論の比較である。しかし、高濃度域の τ_n の濃度依存性を理論と比較するためには、分子運動に対する摩擦係数の濃度依存性を見積もる必要がある。最近、我々はバルクポリマーについて、局所的なセグメント運動の緩和時間 τ_s がセグメント当たりの摩擦係数 ζ に比例することを示した²³⁾。そこで、本研究ではこの比例関係が溶液に対しても成立つと仮定し、 τ_s の濃度依存性から ζ の濃度依存性を推定し、等摩擦係数状態における τ_n の濃度依存性を理論と比較することにした。

2. 理 論

主鎖方向に双極子が配列している屈曲性高分子鎖の分極ベクトル $\mathbf{p}_n$ は、Fig. 1 に示すように、常に末端間距離ベクトル $\mathbf{r}$ に比例する。その比例係数を μ とすると、次式が成り立つ。

$$\mathbf{p}_n(t) = \mu \mathbf{r}(t) \quad (1)$$

ここに t は時間を表す。また、各モノマーユニットの長さを b 、モノマー当たりの双極子能率の主鎖方向成分を μ_1 とすれば、 $\mu = \mu_1/b$ と与えられる。

一般に複素誘電率 $\epsilon^* (= \epsilon' - i\epsilon'')$ は、分子当たりの分極 $P(t)$ の自己相関関数 $\phi(t)$ を用いて、次式のように表現される²⁴⁾。

$$\phi(t) = \frac{\langle \mathbf{P}(0) \cdot \mathbf{P}(t) \rangle}{\langle P^2 \rangle} \quad (2)$$

Fig. 1. Correlation of electric polarization $\mathbf{p}_n$ and end-to-end vector $\mathbf{r}$ for a chain having "parallel dipoles".

$$\frac{\epsilon^*(\omega)}{\Delta\epsilon} = \int_0^\infty \left(-\frac{d\phi(t)}{dt} \right) e^{-i\omega t} dt \quad (3)$$

ここに $\langle \rangle$ は統計平均、 ω は角周波数、 $\Delta\epsilon$ は誘電緩和強度を示す。規準モード過程に基づく複素誘電率 $\epsilon_n^*(\omega)$ (添字 n は規準モード過程を示す) は、上述の一般式と式(1)から次式のように与えられる。

$$\frac{\epsilon_n^*(\omega)}{\Delta\epsilon_n} = \frac{1}{\langle r^2 \rangle} \int_0^\infty \left\{ -\frac{d}{dt} \langle \mathbf{r}(0) \cdot \mathbf{r}(t) \rangle \right\} e^{-i\omega t} dt \quad (4)$$

すなわち、 $\epsilon_n^*(\omega)$ は $\mathbf{r}(t)$ の相関関数の時間微分をフーリエ変換したものに等しい。また本研究では触れないが、 $\Delta\epsilon$ は $\langle r^2 \rangle$ に比例するので、誘電測定によって高分子鎖の動的性質だけでなく広がりに関する知見も同時に得ることが出来る。

式(4)はモデルの如何にかかわらず成立する一般式であるが、実験結果を解析するためには、適当な分子モデルを用いて相関関数を規準モードに分解する必要がある。希薄溶液ではよく知られているように、パネ-ビードモデル (Rouse-Zimm 理論) が用いられ、素抜けモデル (Rouse 理論) では次式のように与えられる。

$$\langle \mathbf{r}(0) \cdot \mathbf{r}(t) \rangle = \frac{8\langle r^2 \rangle}{\pi^2} \sum_{p, \text{odd}} \left(\frac{1}{p^2} \right) \exp \left(-\frac{p^2 t}{\tau_R} \right) \quad (5)$$

ここに p は奇数の自然数であり、規準モードの番号を示す。また、 τ_R は最長緩和時間 (第一モードの緩和時間) であり、分子量 M 、極限粘度数 $[\eta]$ および溶液粘度 η_s を用いて次式のように与えられる²⁾。

$$\tau_R = 12M\eta_s[\eta]/(\pi^2 RT) \quad (6)$$

一方、分子鎖が互いにかからみ合った濃厚系における $\mathbf{r}(t)$ の相関関数は、管模型理論^{3),4)} によれば次式のように与えられる。

$$\langle \mathbf{r}(0) \cdot \mathbf{r}(t) \rangle = \frac{8\langle r^2 \rangle}{\pi^2} \sum_{p, \text{odd}} \left(\frac{1}{p^2} \right) \exp \left(-\frac{p^2 t}{\tau_d} \right) \quad (7)$$

$$\tau_d = L^2/D \quad (8)$$

ここに L は管軸に沿って測った管の長さ、 D は管軸に沿って分子鎖が移動するときの拡散係数である。式(7)は Doi-Edwards によって指摘されたように式(5)と全く同じ形を持つ。したがって、パネ-ビードモデルまたは管模型を採用すれば、 $\epsilon^*(\omega)$ は濃度によらず次式で与えられる。

$$\frac{\epsilon_n^*(\omega)}{\Delta\epsilon_n} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{p, \text{odd}} \frac{1}{p^2 (1 + i\omega\tau_p)} \quad (9)$$

ここに τ_1 は τ_R または τ_d に等しく、 $\tau_p = \tau_1/p^2$ と定義される。Fig. 2 の曲線 1 は、 $\tau_1 = 1$ 秒として計算した式(9)の予言する損失曲線を示す。図から明らかなように、規準モード過程の損失極大周波数を f_{mn} とすると、 $(2\pi f_{mn})^{-1}$ はよい近似で τ_1 に等しい。また、各モードの強度は $1/p^2$ に比例するので、緩和強度に対する高次のモードの寄与は $p=1$ のモードの寄与に比べて非常に小さく、 $p \geq 9$ のモードの寄与の総和は全体の 5.1% に過ぎない。Fig. 2 に見られるように、極大周波数より充分高周波側で ϵ'' は $\omega^{-0.5}$ に、低周波側では ω に比例する。

Doi-Edwards 理論⁴⁾ によれば、からみ合い点間距離を a 、からみ合い点間分子量を M_e とすると、管の長さ L は aM/M_e に等しい。de Gennes^{19),20)} は a が静的スケール理論における相関距離 (遮蔽距離) ξ に等しいと仮定して τ_d の濃度依存性を予言した。スケール理論では、二乗平均末端間距離 $\langle r^2 \rangle$ の濃度依存性を説明するために、blob と呼ばれる直径 ξ の球形領域を考

Fig. 2 Comparison of the theoretical dielectric loss curves and experimental data (circles) for 51.2 wt% solutions of *cis*-polyisoprene (PI-102) in toluene. 1; the loss curve predicted by the bead-spring model and the tube theory (Eq. 9), 2; the loss curve for 51.2% solution calculated based on the three-mode model (Eqs. 16~21) by assuming each mode has a single relaxation time, 3; the loss curve for 51.2 wt% solution from the three-mode model by assuming each mode has the relaxation spectrum given by Eq. 9.

える。Blob 内では希薄溶液と同じ排除体積効果が作用し、blob の外側では排除体積効果は遮蔽されているので、 ξ は次式で与えられる。

$$\xi = R_F (C^*/C)^{\nu/(3\nu-1)} \quad (10)$$

ここに R_F は希薄溶液中の慣性半径、 C^* は希薄および準希薄溶液の境界濃度、 ν は R_F の分子量依存性を示す指数 ($R_F \propto M^\nu$) である。 $a = \xi$ を仮定すると、 τ_d の濃度依存性は式(8)より次式で与えられる。

$$\tau_d = (R_F^2/D)(C/C^*)^{2(1-\nu)/(3\nu-1)} \quad (11)$$

ここで、 D の C 依存性が問題となる。Blob 内を溶媒が自由に通過できる素抜けモデルでは、 D はセグメント数と溶媒粘度に逆比例し、濃度には依存しないので、 τ_d は次式で与えられる。

$$\tau_d \propto \eta_s (C/C^*)^{2(1-\nu)/(3\nu-1)} \quad (12)$$

一方、de Gennes の非素抜けモデルでは、blob 内を溶媒分子が自由に通過できないと仮定するので、blob の並進運動に対する摩擦抵抗は直径 ξ の剛体球に対する抵抗 (ストークスの式) で与えられ、分子全体で L/ξ 個の blob があることを考慮すると、

$$\frac{1}{D} = \left(\frac{6\pi\eta_s R_F}{k_B T} \right) \left(\frac{C}{C^*} \right)^{(1-\nu)/(3\nu-1)} \quad (13)$$

したがって、 τ_d の C 依存性は次式で与えられる。

$$\tau_d \propto \eta_s (C/C^*)^{3(1-\nu)/(3\nu-1)} \quad (14)$$

このように de Gennes のモデルでは素抜け、非素抜けモデル共に溶媒粘度 η_s に比例している。しかし、実際の系ではセグメントの受ける抵抗は、 η_s よりむしろ高分子の寄与も含めた局所的粘度に比例すると予想されるので、後述するように摩擦係数の濃度依存性を補正する必要がある。

3. 実験

cis-PI の合成および characterization の詳細は既に報告した^{10),11)}。

Fig. 3. Temperature dependence of dielectric constant ϵ' and loss factor ϵ'' for 34 wt% solution of *cis*-polyisoprene (PI-102) in toluene.

本研究では、重量平均分子量 $M_w = 102 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.18$ の *cis*-PI (PI-102) を用い、溶媒として CaH_2 で乾燥した後真空蒸留したベンゼン (Bz), トルエン (Tol) およびジオキサン (Diox) を用いた。誘電測定の方法および装置についても既に報告した^{10)~12)}。

4. 結果および考察

4.1 誘電的性質の概観

Fig. 3 は 34.2wt% のトルエン溶液における誘電損失率の温度依存性を示す。図に示すように、少なくとも四つの誘電損失ピークが認められる。主鎖に平行な双極子能率の成分を持たないビニルポリマーのトルエン溶液における誘電緩和過程の帰属^{26), 27)}を参考にすると、 α_1 , β および γ ピークはそれぞれセグメント運動による主分散、溶媒の回転運動、およびガラス状態における局所モード過程に帰属される。一方、 α_1 過程は、ビニルポリマー溶液には見られない誘電緩和過程であり、セグメントモードより高温に観測されるので、規準モード過程に帰属できると考えられる。 β および γ 過程は本研究の目的とは直接関係しないので別の機会に議論する。

Fig. 4 は、トルエン溶液の 298 K における損失率 ϵ'' を濃度 C (g/cm^3) で割った値の周波数依存性を示す。バルク試料については、既に報告した 320 K のデータを 298 K に換算してプロットした。Fig. 4 に見られるように、損失極大周波数 f_m は濃度の増加と共に低周波側へ移動し、バルク試料の規準モード過程のピーク位置に近づく。すなわち、この結果も溶液で観測されるこれらの損失ピーク (α_1 過程) が規準モード過程に帰属されるを示す。バルク試料では 100 MHz 付近にセグメント運動 (α_1 過程) が観測されるが、溶液ではベンゼン溶液について既に報告したように¹²⁾, 100 MHz より高周波域にセグメントモードの損失ピークが移動し、本研究における周波数範囲では 298 K でセグメントモード過程の損失極大は観測されなかった。ジオキサン溶液についても同様の結果が得られた。

4.2 誘電緩和スペクトル

Fig. 2 の白丸印のプロットは 51.2wt% トルエン溶液 (298 K) の損失率曲線の形を示す。この実測値を式(9)の理論値と比較する

Fig. 4. Frequency dependence of dielectric loss factor ϵ'' at 298 K divided by concentration $C(\text{g}/\text{cm}^3)$ for solutions of *cis*-polyisoprene (PI-102) in toluene.

と、実測の緩和時間分布はピークより高周波側で理論より広がっている。この不一致は力学緩和でも見られ、Doi-Edwards⁴⁾ 理論の妥当性を疑う根拠の一つとされている²¹⁾。また Fig. 4 の損失率曲線を見ると、損失ピークの半値幅、すなわち緩和時間分布は、濃度の増加と共に増加している。我々はこのような挙動を説明するために管模型を用い、分子鎖は管の中で誘電的に活性な 3 種類の異なった運動様式を持つと考えた¹¹⁾。すなわち、(i)分子鎖の両末端におけるからみ合い点間分子量 M_e 程度の部分の運動、(ii)管内での分子鎖の伸縮、(iii)管からの分子鎖の脱出による末端間ベクトルの再配向、である。以下ではこのモデルを 3 モードモデルと呼ぶことにする。

まず、これらのモードの緩和時間を考える。(i)のモードは、末端から M_e の部分に束縛点 (slip link) がある場合の末端部分の回転運動と見ることが出来るので、この運動の緩和時間 τ_e は、分子量 $2M_e$ のランダムコイルが分子全体として回転するときの緩和時間に等しいと考えることが出来、近似的に分子量 $2M_e$ の鎖の Rouse の最長緩和時間 $\tau_R(M_e)$ に等しいと見ることが出来る。

$$\tau_e = \tau_R(2M_e) = 4\tau_R(M_e) \quad (6)$$

次に(ii)のモードの緩和時間を考える。長さ L の 1 本の鎖のからみ合い点の数を $N = M/M_e$ とすると、Doiによれば primitive chain の長さは熱平衡状態で $L/\sqrt{N}$ 程度揺らいでいる。このモードの緩和時間 τ_{eq} は、Rouse の最長緩和時間 $\tau_R(M)$ (式(6)) に等しい。また、(iii)のモードの緩和時間は式(8)で与えられる。 a と $\tau_R(M_e)$ を用いて、これらの緩和時間を書き直すと次式となる。

$$\tau_{eq} = N^2 \tau_R(M_e) \quad (7)$$

$$\tau_d = N^3 \tau_R(M_e) \quad (8)$$

なお、Doi²⁸⁾によれば、 N が比較的小さいとき、 τ_d は鎖長揺らぎのために近似的に N の 3.4 乗に比例する。したがって、式(8)の N^3 は $N^{3.4}$ とした方が妥当であろう。しかし、ここでは簡単のため式(8)のように置く。

次に、以上のモードの相対的な強度が問題となる。まず(i)、(ii)および(iii)の緩和強度 $\Delta\epsilon$ への寄与の総和は、1 分子当たり $\langle r^2 \rangle$ に比例するので、近似的に M に比例する。厳密にはスケーリング理論を用いて $\Delta\epsilon = M^{2\nu} f(C, \nu)$ の形に書くべきであるが、良溶媒を用いた希薄溶液でも $\Delta\epsilon \propto M^{1.2}$ であり、以下ではあまり精密な議論は行わないので、緩和強度が分子量に比例すると仮定した。このように考えると、(i)の寄与 $\Delta\epsilon_e$ は全体の $2M_e/M$ となることがわかる。

$$\Delta\epsilon_e = 2\Delta\epsilon/N \quad (9)$$

次に(ii)の寄与を推定するために、鎖長揺らぎ ΔL による $\langle r^2 \rangle$ の変化を考える。今 $\Delta L = na$ と置くと、Doiによれば n/N は $1/\sqrt{N}$ に等しい²⁸⁾。 r^2 の揺らぎは na^2 に等しく、また $\langle r^2 \rangle$ は Na^2 に等しいので、(ii)の寄与は全緩和強度の $1/\sqrt{N}$ に等しいと予想される。しかし、式(9)で示される末端間部分は、既に緩和している ($\tau_e \ll \tau_{eq}$) ので残りの $\Delta\epsilon(1 - 2/N)$ の中の $1/\sqrt{N}$ が(ii)の寄与に対応すると考えられる。すなわち、(ii)の強度 $\Delta\epsilon_{eq}$ は

$$\Delta\epsilon_{eq} = \frac{\Delta\epsilon}{\sqrt{N}} \left(1 - \frac{2}{N}\right) \quad (10)$$

(iii)の寄与 $\Delta\epsilon_d$ は残りのすべてであるので、 $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon_e - \Delta\epsilon_{eq}$ より

$$\Delta\epsilon_d = \Delta\epsilon \left(1 - \frac{1}{\sqrt{N}}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \quad (11)$$

以上で緩和スペクトルが計算されたことになり、 $N=M/M_e$ の濃度依存性を仮定すればスペクトルの濃度変化が計算できる。

M_e は濃厚溶液では C^{-1} に比例する²⁹⁾。一方Doi³⁰⁾によれば、 θ 状態における a は濃度の複雑な関数として与えられ、近似的に $a \propto C^{-1}$ 、すなわち $M_e \propto C^{-2}$ を予想する。また de Gennes²⁰⁾の理論によれば、準希薄域では良溶媒中で $M_e \propto C^{-1.5}$ と予想される。これらの式からもスペクトルが計算できるが、以下では簡単のため $M_e \propto C^{-1}$ と仮定して計算を行った。ただし、21.5, 34.2および51.2%トルエン溶液の N は、それぞれ4.17, 6.85および10.3となった。Fig. 5にスペクトルの計算例と、このスペクトルに基づいて計算した損失曲線を示す。実線は各モードがDebye型であるとして計算した結果であり、51.2wt%溶液では(i), (ii)および(iii)の各モードが式(9)に従うと仮定した場合の計算結果も鎖線で示した。また、この計算結果と実測の損失曲線との比較を、Fig. 2にそれぞれ鎖線2および一点鎖線3で示した。理論曲線は微細構造を持つが、実測結果はこのような微細構造を持たない。しかし、定性的には緩和時間分布を大ざっぱに説明できる。なお、 $M_e \propto C^{-2}$ とすると一致はやや悪くなるが、準希薄域で $M_e \propto C^{-1.5}$ を用いても $M_e \propto C^{-1}$ と置いた結果とほとんど差が認められない。

計算したスペクトルに微細構造が現れる原因は、モデルの単純化によると考えられる。特に緩和周波数の高い(i)のモードによる ϵ'' が突出している点が不一致として目立っている。しかし(i)のモードを考慮しないと、実測の損失曲線が高周波側に広くすそを引いている結果が説明できない。モデルでは末端部分のサイズを一定としたが、実際には末端域のサイズに分布があるはずである。決して正確に M_e の部分にslip link⁴⁾があるわけではないので、

Fig. 5. Dielectric relaxation spectra of the solutions predicted by the three-mode model (Eqs. 16~21) and the corresponding loss curve calculated by assuming each mode has a single relaxation time (solid line) and that calculated by assuming each mode has a relaxation spectrum given by Eq. 9 (dashed line).

(i)は広い緩和時間分布を持つと予想される。また(ii)と(iii)は互いに独立ではなく、両者の交叉項が存在するかも知れない。このような相互作用はそれぞれのモードの緩和時間分布を広げるであろう。したがって、このような詳細な点を考慮すれば、3モードモデルで計算したスペクトルはならされた形となり、実測値に近い形になると予想される。

4.3 緩和時間の濃度依存性

規準モード過程の損失極大周波数を f_{mn} とし、その緩和時間を $\tau_n = 1/(2\pi f_{mn})$ で定義する。Fig. 6はcis-PI溶液の τ_n の濃度依存性を示す。図に示すようにベンゼン溶液とトルエン溶液の τ_n はほぼ一致するので、これらの溶媒はほぼ同等の溶媒力を持つと見なすことが出来る。一方、貧溶媒であるジオキサン中での τ_n は、トルエン溶液と明らかに異なった挙動を示している。ジオキサン溶液では τ_n の測定値が測定精度よりも大きく変動している。この原因は試料調製時に微量の水分が混入したために、分子鎖の広がりが増したためではないかと推察される。

実測結果と理論式(2), (4)を比較するために C^* を計算すると、トルエンおよびベンゼン溶液では $C^* = 0.007 \text{ g/cm}^3$ 、ジオキサン溶液では 0.028 g/cm^3 となった。Fig. 6の矢印B, Cは、それぞれベンゼン溶液についてRouse(素抜けモデル)およびZimm(非素抜け)理論で計算した最長緩和時間を示す。濃度が 0.02 g/cm^3 以下の濃度域では、 τ_n はこれらの理論値と一致し孤立鎖の挙動を示すことがわかる。濃度が 0.02 以上では τ_n は濃度と共に増加し、からみ合い効果が見られる。トルエンおよびベンゼンは

Fig. 6. Concentration dependence of the relaxation time τ_n for the normal mode process in solutions of cis-polyisoprene (PI-102) in benzene (○), toluene (●), and dioxane (▲).

良溶媒であるので、 $\nu=3/5$ を式(2), (4)に代入すると、準希薄領域における濃度依存性は素抜けモデルでは $\tau_n \propto C$, 非素抜けモデルでは $\tau_n \propto C^{1.5}$ が予言される。Fig. 6 で $C=0.03$ から $C=0.20$ までの領域における実測結果は $\tau_n \propto C^{1.8}$ となった。この指数は非素抜けモデルの予言する指数よりやや大きい。しかし、管模型で鎖長の揺らぎを考慮すると、非素抜けモデルでは $\tau_n \propto C^{2.0}$ が予言される^{31), 32)}。実測値はこのモデルに近い挙動を示すことが結論される。

一方ジオキサン溶液では、 τ_n の濃度依存性はベンゼン溶液より大きく、Fig. 6 の直線を τ_n の濃度依存性と見ると $\tau_n \propto C^{3.0}$ となった。この結果は非素抜けモデルによる de Gennes の式(4)が θ 溶媒 ($\nu=1/2$) について予言する挙動と一致している。このように準希薄領域では良溶媒、貧溶媒系共に非素抜けモデルで説明できる。

既に指摘したように、分子鎖の運動に対する摩擦係数は溶媒粘度 η_s だけでなく濃度に依存すると考えた方が妥当である。そこで τ_n の実験結果を以下のような方法で摩擦因子 $\zeta(C, T)$ と構造因子 $F(C, M)$ に分解した。よく行われているように次式を仮定する³³⁾

$$\tau_n = \zeta(C, T) F(C, M) \quad (23)$$

$\zeta(C, T)$ は通常移動因子から求められるが、ここでは大規模な分子運動の素過程がセグメント運動（ミクロブラウン運動）であると仮定し、分子量に依存しないセグメント運動（Fig. 3 における α_n 過程）の緩和時間 $\tau_s(C, T)$ が $\zeta(C, T)$ に比例するとして異なった濃度の τ_n の比を推定した。現段階ではこの方法はあくまで作業仮説であるが、多くのバルク高分子について分子量 M_c の

試料の τ_n と、同じ試料の同温度における τ_s の比がほぼ一定の値をとることから、妥当な仮説と思われる²³⁾。

Fig. 7 にトルエン溶液におけるセグメントモード (α_n) 過程の損失極大周波数 f_{ms} の Arrhenius プロットを示した。なお他の溶媒を用いた溶液では、溶媒の結晶化のため f_{ms} は測定できなかった。298 K における τ_s の濃度変化を推定するため、セグメントモードについて成り立つことがよく知られている Vogel-Tamman の式を用いて Arrhenius プロットを外挿し、298 K の f_{ms} を推定した^{34), 35)}。

$$\log f_{ms} = A - \frac{B}{T - T_0} \quad (24)$$

ここに A, B, T_0 はパラメーターである。Fig. 7 の実線は式(24)を示し、用いたパラメーターの値を Table I に示す。このように推定した 298 K の $\log f_{ms}$ について、バルク状態と溶液の差 $\Delta \log f_{ms} = (\Delta \log \tau_s)$ を濃度に対してプロットすると、Fig. 8 のようになった。Fig. 7 に示すように低濃度の溶液についての f_{ms} の外挿には任意性が大きく、信頼性の高い $\Delta \log \tau_s$ の値が決定できないので、別の方法で希薄溶液の $\Delta \log \tau_s$ を推定した。すなわち、バルク状態における τ_n の分子量依存性を示すグラフで、Rouse の理論に従う M_c 以下の τ_n 対 M プロットを高分子量側

Table I. Parameters of the Vogel-Tamman equation (Eq. 24) for solutions of *cis*-polyisoprene (PI-102) in toluene.

$w^a)$	A	B	T_0
0.215	14.00	720.0	85.0
0.342	13.66	754.3	87.5
0.512	12.43	513.0	117.5
0.724	11.86	488.3	140.0
1.000	11.40	445.0	175.0

a) Weight fraction of PI-102.

Fig. 7. Arrhenius plot of the loss maximum frequency f_{ms} for the segmental mode process in toluene solutions of *cis*-polyisoprene (PI-102).

Fig. 8. Difference of the logarithm of the relaxation time τ_s for the segmental mode process between *cis*-polyisoprene in bulk and solutions in toluene at 298 K.

に外挿すると、ここで用いた分子量10.2万の試料の τ_R が推定でき、Fig. 6の矢印Aで示した値となる。この値と希薄溶液における τ_R (Fig. 6の矢印B)を比べると、両者の差は希薄溶液とバルク試料の $\log \zeta$ の差に等しいと見ることが出来る。すなわちAとBの差は、Fig. 8に点線で示したように希薄領域の $\Delta \log \tau_s$ に等しい。この点線を通るように各濃度の $\Delta \log \tau_s$ を滑らかな曲線で結びその濃度依存性を推定した。

Fig. 9にベンゼンおよびトルエン溶液について、 $\log \tau_n$ から $\Delta \log \tau_s$ を差し引いた値をプロットした。上述の仮説が正しいとすれば、バルク状態と同じ摩擦係数の溶液の緩和時間 $\tau_{nc}(=F(M, T))$ が推定されたことになる。Fig. 9では τ_{nc} の濃度依存性が希薄領域I($C < 0.02$)、準希薄領域II($0.02 < C < 0.2$)および濃厚領域III($0.2 < C$)の、三つの濃度域に分けられる。領域IIでは τ_{nc} は C の1.3乗に比例した。この濃度依存性はFig. 6に示した τ_n の濃度依存性より弱く、素抜け理論の予言する濃度依存性に近い。この差が分子論的に見てどのような因子によるかという問題は興味深い。

ここで $\tau_{nc} = L^2/D_c$ と置き、等摩擦係数状態の拡散係数 D_c を定義する。式(11)で $\nu = 3/5$ を代入すると L^2 は C に比例し、鎖長揺らぎを考慮すると L^2 は $C^{1.5}$ に比例する。上に述べたように実験的に決定した τ_{nc} が L^2 の C 依存性に近いことから、 D_c は C に依存しないと見ることが出来、 τ_{nc} は素抜けモデルで説明できる。この結果はde Gennesの非素抜けモデルと矛盾している。すなわち、モデルでは D はblobのサイズに依存するので明らかに構造因子を含み、 D_c は C に依存するはずである。この矛盾を解決するためには、blob表面に作用する流体力学的抵抗をセグメント当たりの摩擦係数に換算する方法が問題となる。ここでは実験結果が τ_n は非素抜けモデルで、 τ_{nc} は素抜けモデルで説明できるこ

とを示すにとどめ、詳細な検討は更に精密な実験を行った後、試みることにする。

5. 結 論

1) *cis*-PI溶液のベンゼンおよびトルエンにおける規準モード過程の誘電緩和時間の分布は、濃度 C と共に広がる。この挙動は溶液のからみ合い点間分子量 M_e がバルク状態の M_e の $1/C$ に等しいと仮定し、管模型に基づく3モードモデルを用いると半定量的に説明できる。

2) *cis*-PI溶液の準希薄領域における規準モード過程の緩和時間 τ_n の濃度依存性は、de Gennesの動的スケーリング理論における非素抜けモデルに一致した。

3) セグメントモード過程の緩和時間 τ_s がセグメント当たりの摩擦係数 ζ に比例すると仮定して、ベンゼンおよびトルエン溶液における規準モード過程の等摩擦係数状態の緩和時間 τ_{nc} を推定した。 τ_{nc} は準希薄領域($0.02 < C < 0.2$)では濃度 C の1.3乗に比例し、de Gennesの動的スケーリング理論の素抜けモデルに一致した。一方、濃厚域($0.2 > C$)では、 τ_{nc} は C の1乗に比例した。

〔謝 辞〕 本研究は大阪大学高分子研究所の補助のもとに行われた。

(昭和59年9月28日第33回高分子討論会にて発表)

文 献

- 1) Rouse, P.E., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953).
- 2) Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, **24**, 269 (1956).
- 3) de Gennes, P.-G., *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
- 4) Doi, M., and S.F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **74**, 1789, 1802, 1808 (1978).
- 5) Stockmayer, W.H., *Pure Appl. Chem.*, **15**, 539 (1967).
- 6) Stockmayer, W.H., and M.E. Baur, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3485 (1964).
- 7) Baur, M.E., and W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **43**, 4319 (1965).
- 8) Stockmayer, W.H., and J.J. Burke, *Macromolecules*, **2**, 647 (1969).
- 9) Jones, A.A., W.H. Stockmayer, and R.J. Molinari, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, No. **54**, 227 (1976).
- 10) Adachi, K., and T. Kotaka, *Macromolecules*, **17**, 120 (1984).
- 11) idem, *ibid.*, **18**, 466 (1985).
- 12) Adachi, K., H. Okazaki, and T. Kotaka, *Macromolecules* in press.
- 13) Adachi, K., and T. Kotaka, *Macromolecules*, **16**, 1936 (1983).
- 14) North, A.M., and P.J. Phillips, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 3235 (1968).
- 15) Mashimo, S., S. Yagihara, and A. Chiba, *Macromolecules*, **17**, 630 (1984).
- 16) Hirose, M., N. Yamakawa, K. Araki, and Y. Imamura, *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **20**, 117 (1976).

Fig. 9. Concentration dependence of the dielectric relaxation time for the normal mode process reduced to the state where the friction constant for motions is the same as that in the bulk state.

- 17) Nemoto, N. M. Moriwaki, H. Odani, and M. Kurata, *Macromolecules*, **4**, 215 (1971).
- 18) Nemoto, N, H. Odani, M. Kurata, *Macromolecules*, **5**, 531 (1972).
- 19) de Gennes, P.-G., "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press : Ithaca (1979).
- 20) de Gennes, P.-G., *Macromolecules*, **9**, 587, 594 (1976).
- 21) Graessley, W.W., *Adv. Polym. Sci.*, **47**, 67 (1982).
- 22) Einaga, Y., and H. Fujita, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **12**, 136, 142, 147 (1984).
- 23) 足立桂一郎, 小高忠男, 第32回レオロジー討論会講演要旨集, P.9 (1984).
- 24) Cole, R.H., *J. Chem. Phys.*, **42**, 637 (1975).
- 25) Daoud, M., and G. Jannink, *J. Phys. (Paris)*, **37**, 973 (1976).
- 26) Adachi, K., I. Fujihara, and Y. Ishida, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 2155 (1975).
- 27) Adachi, K., and T. Kotaka, *Polym. J.*, **13**, 687 (1981).
- 28) Doi, M., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 667 (1983).
- 29) Ferry, J.D., "Viscoelastic Properties of Polymers, 2nd Ed." : Wiley ; New York (1970).
- 30) Doi, M., *J. Phys. A : Math. Gen.*, **8**, 959 (1975).
- 31) Jamieson, A.M., and D. Telford, *Macromolecules*, **15**, 1329 (1982).
- 32) Takahashi, M., and T. Masuda, *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **27**, 145 (1984).
- 33) Fox, T.G., and V.R. Allen, *J. Chem. Phys.*, **41**, 344 (1964).
- 34) Vogel, H., *Z. Phys.*, **22**, 645 (1921).
- 35) Tamman, G., and W. Hesse, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **156**, 245 (1926).