論文

Dynamics of a Semiflexible Polymer Poly(*n*-hexyl isocyanate)
in Isotropic Solution. 2. Dielectric DispersionMasafumi ASANO, Hiroyuki KUSUOKA, Atsuyuki OHSHIMA, Takahiro SATO,
and Akio TERAMOTO*Department of Macromolecular Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560*

Dielectric dispersion were measured for a semiflexible polymer, poly (*n*-hexyl isocyanate) (PHIC), in dilute through concentrated, isotropic solutions. Since PHIC has a dipole moment parallel to the chain contour, its dielectric dispersion reflects the fluctuation of the end-to-end vector of the polymer. For lower molecular weight PHIC samples with rodlike nature (the Kuhn statistical segment number $N \leq 0.53$), the dispersion for the permittivity ϵ' and the loss factor ϵ'' almost obeyed the simple Debye relation irrespective of the polymer concentration c , and the c dependence of the dielectric relaxation time τ_D was favorably compared with the fuzzy cylinder model theory. On the other hand, for higher molecular weight PHIC samples ($N \geq 0.69$), the dispersion curves for ϵ' and ϵ'' deviated from the Debye relation and the c dependence of τ_D did not agree with the prediction of the fuzzy cylinder model theory. These disagreements may ascribe to the chain flexibility effect for the higher molecular weight samples.

Key words : Semiflexible Polymer / Poly (*n*-hexyl isocyanate) / Dielectric Dispersion / Concentrated Solution / Debye Dispersion

半屈曲性高分子 ポリ(*n*-ヘキシル イソシアナート)の
等方溶液中でのダイナミックス 2. 誘電分散

浅野 昌史*・楠岡 裕幸*・大島 淳行*・佐藤 尚弘*・寺本 明夫*

(原稿受理:1993年10月6日)

1. 緒 言

高分子の分子鎖軸方向に永久双極子能率の成分を持ついわゆる A 型高分子は高分子末端間ベクトル $\mathbf{R}$ に比例する双極子ベクトルを持ち、その高分子の溶液あるいはバルク中での誘電分散挙動は $\mathbf{R}$ の時間ゆらぎを反映することが知られている (4 節参照)¹⁾。例えば屈曲性高分子で A 型高分子であるポリイソブレンの濃厚溶液およびバルク中での誘電分散は足立ら^{2)~4)}によって調べられ、 $\mathbf{R}$ の時間ゆらぎを反映する (ノーマルモード過程と呼ばれる) 誘電緩和時間が粘弾性的最長緩和時間とよく対応する分子量依存性を持つことが示された。すなわち A 型高分子の誘電分散挙動

は高分子の全体的なダイナミックスを反映する。

ポリ(*n*-ヘキシル イソシアナート)(PHIC)分子はこれまでの希薄溶液の研究より^{5)~7)}、溶液中においても局所的にはらせんに近い規則的な分子形態をとっていることが知られている (PHIC が溶液中でらせん構造をとっていることに対する最も直接的な証拠は重水素置換により光学活性化された PHIC が持つ強い旋光性である⁷⁾)。このらせん構造は PHIC 主鎖中のアミド結合回りの回転ポテンシャルと側鎖と主鎖間の立体反発の競合の結果であるとされている⁸⁾。この規則的ならせん構造のため、PHIC は分子鎖軸(らせん軸)方向に永久双極子成分を持つ。また同じ理由により PHIC 鎖は剛直性を有する。ただし溶液中でこのらせん構造はゆらいであり、PHIC は半屈曲性鎖として存在する。トルエン中での PHIC の持続長は 37nm である⁹⁾。

*大阪大学理学部 〒560 豊中市待兼山町 1-1

半屈曲性高分子でかつ A 型高分子という特徴を有する PHIC の希薄溶液中での誘電分散挙動については既に高田ら⁹⁾によって詳細な研究がなされており、無限希釈状態における誘電緩和強度および緩和時間についてはみみず鎖モデルを用いた理論によって定量的に記述されることが示された。これに対して同系の濃厚溶液に関する誘電分散研究としては Moscicki ら¹⁰⁾の仕事があるが、彼らは分子量分布の広い PHIC 試料を用いており、定量的な解析を行うことは困難であった。本研究では分子量分布の十分狭い PHIC 分別試料を用いて、希薄から濃厚までの広い濃度範囲のトルエン等方溶液中での誘電分散挙動を調べ、溶液中での PHIC 分子のダイナミクスに関する知見を得ることを目的とした。

2. 実験

誘電分散測定に用いた試料は前報¹¹⁾と同じ重合・分別操作を行って得た分子量が 10.2 万以下の比較的低分子量の 7 試料で、

Table I. PHIC samples used for dielectric dispersion.

sample	$M_v/10^4$	N	M_w/M_n
F2	1.7	0.31	1.02
P-3	1.9	0.35	1.02
F3	2.9	0.53	1.02
O-2	3.8	0.69	1.02
F4	4.0	0.73	1.05
F5	5.1	0.93	1.04
F10	10.2	1.86	1.03

Table I に示すような分子特性を持っている。ここで M_v は粘度平均分子量、 N は Kuhn 統計セグメント数である。 N が 1 より十分小さい試料は棒状形態に近いが、1 に近い試料は多少の屈曲性を有する。また GPC 測定より求めた M_w/M_n の値はいずれも 1.05 以下であり、分子量分布は相当狭いことがわかる。

誘電分散測定は変成器ブリッジ(Ando, TR-1C)を用いて周波数 30Hz~600kHz の範囲にわたって行った。PHIC 溶液と溶媒であるトルエンに対する測定値の差から過剰誘電率 $\Delta\epsilon'$ と過剰誘電損失率 $\Delta\epsilon''$ を求めた。測定はすべて 25°C で行った。

3. 結果

3・1 誘電分散曲線

Fig. 1 に高分子試料 F10 のトルエン溶液に対する $\Delta\epsilon'$ と $\Delta\epsilon''$ の分散曲線を示す。測定周波数 f の領域内で $\Delta\epsilon''$ の曲線は末端間ベクトルのゆらぎと関係すると思われる単一のピークを持ち、濃度の増加に伴ってピーク位置は低周波数側へ移動している。また $\Delta\epsilon'$ は高周波側で 0 に漸近しており、セグメント運動を反映するような別の分散は存在しないように見える。これは PHIC 分子が規則的ならせん構造をとっており、分子軸と直角な方向の(1ピッチ当りの)永久双極子能率成分が 0 となっているためであろう。他の PHIC 試料についても同様な誘電分散曲線が得られた。

3・2 誘電緩和時間および緩和強度

誘電損失曲線のピーク周波数 f_c より求められる誘電緩和時間 $\tau_D (=1/2\pi f_c)$ の濃度依存性を Fig. 2 に示す。高分子質量濃度 c が

Fig. 1 Dielectric dispersion curves for the PHIC sample F10 in toluene at different polymer concentrations.

増加するに従い、 τ_D は低濃度側では緩やかに、高濃度側では急激に増加している。図中の縦線で示したネマチック相が出現し始める濃度近傍における τ_D 対 c の両対数プロットの勾配は低分子量試料ほど急になっている。例えば試料 F3 では勾配は約 2、試料 F5 では約 1.5、試料 F10 では約 1.2 であった。これは前報のゼロより粘度の高分子濃度依存性とは異なった挙動である(前報¹¹⁾ Fig. 1 参照)。

Cole-Cole プロットより求めた誘電緩和強度の濃度増分 $\Delta\epsilon/c$ は、Fig. 3 に示すようにいずれの試料についても高分子濃度の増加に伴ってわずかに減少している。PHIC 分子はその剛直性のため、誘電測定を行った分子量範囲では良溶液中でも分子内排除体積効果は働かない^{5), 6)}。したがって屈曲性高分子-良溶媒系で起こることが知られている排除体積効果の濃度増加による遮蔽¹²⁾は PHIC 溶液の場合には起こらず、平均末端間距離は高分子濃度には依存しないと考えられる。したがって $\Delta\epsilon/c$ の濃度依存性は局所電場の変化あるいは隣接した PHIC 分子の双極子能率間の交差相関に帰着されるべきである。しかしながらその依存性は弱く、溶液中での PHIC の分子間相互作用は誘電的性質にはあまり重要な因子でないことを示唆している。

3・3 誘電緩和スペクトル

Fig. 4 には試料 F3 と F10 について、異なる濃度における誘電率および誘電損失率の周波数依存性を比較してある。ただし縦軸と横軸はそれぞれ誘電緩和強度 $\Delta\epsilon$ と $\Delta\epsilon''$ のピーク位置 f_c を使って還元してある。この図より両 PHIC 試料についても分散曲線の形は高分子濃度にはほとんど依存しないことがわかる。この性質は他の試料でも同じであった。

また同図中の実線は単一の誘電緩和モードを持つ系に対する

Fig. 2 Polymer concentration dependence of the dielectric relaxation time τ_D of PHIC in toluene at 25°C.

Fig. 3 Polymer concentration dependence of the dielectric relaxation strength increment $\Delta\epsilon/c$ of PHIC in toluene.

Debye の分散曲線である。低分子量試料 F3 のデータ点はこの理論曲線にはほぼ従っているが、高分子量試料 F10 のデータ点と理論曲線との間にはかなりのずれが認められる。Fig. 5 に示した Cole-Cole プロットにおいても、F10 に対するプロットは F3 についてのプロットと比較すると Debye 分散から予想される直径 1 の半円よりかなり歪んでいる。ここでは示さないが、Cole-Cole プ

Fig. 4 Reduced permittivity $\Delta\epsilon'/\Delta\epsilon$ and the reduced loss $\Delta\epsilon''/\Delta\epsilon$ plotted against the logarithm of the reduced frequency f/f_c for the two PHIC samples F3 and F10.

ロットは PHIC 試料の分子量の増加とともに次第に半円から歪んでくる。

4. 考 察

4・1 理論的背景

4・1・1 誘電分散式¹³⁾

いま n 個の同種の A 型高分子を含む溶液を考える。この高分子の各モノマーは分子鎖軸と平行な双極子能率成分を持つので、高分子全体では末端間ベクトルの定数倍に等しい双極子能率を有する。 i 番目の高分子の末端間ベクトルおよびそれと平行な双極子能率を $\mathbf{R}_i$, $\mathbf{p}_i$ とすると、溶液全体の双極子能率 $\mathbf{M}$ は

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_i \propto \sum_{i=1}^n \mathbf{R}_i \quad (1)$$

で与えられる (Fig. 1 に示したように PHIC の分散曲線には副分散は全く観測されなかったため、PHIC の分子鎖と垂直な双極子能率成分は無視する)。

誘電緩和において重要な量は双極子能率 $\mathbf{M}$ の時間相関関数

$$\Phi(t) = \frac{\langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle}{\langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle} \quad (2)$$

であり ($\langle \dots \rangle$ は集団平均を表す)、局所電場の効果が無視できるとすれば、 $\Phi(t)$ は過剰複素誘電率 $\Delta\epsilon^*(i\omega) = \Delta\epsilon' - i\Delta\epsilon''$ と

Fig. 5 Cole-Cole plot for the two samples same as in Fig. 4.

Fourier-Laplace 変換で結び付けられる:

$$\frac{\Delta\epsilon^*(i\omega)}{\Delta\epsilon} = 1 - i\omega \int \Phi(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (3)$$

ここで ω は角周波数 ($=2\pi f$) である。式(1)を式(2)へ代入すると

$$\Phi(t) = \frac{n\langle \mathbf{p}_1(0) \cdot \mathbf{p}_1(t) \rangle + n(n-1)\langle \mathbf{p}_1(0) \cdot \mathbf{p}_2(t) \rangle}{n\langle \mathbf{p}_1(0) \cdot \mathbf{p}_1(0) \rangle + n(n-1)\langle \mathbf{p}_1(0) \cdot \mathbf{p}_2(0) \rangle} \quad (4)$$

と書ける。ここで右辺分子の第1項と第2項はそれぞれ $\mathbf{p}$ に関する自己相関関数と分子間の交差相関関数である。

高分子濃度が十分薄い溶液の場合には式(4)右辺の分子分母それぞれの第2項目は第1項目に対して無視でき、式(1)で示した $\mathbf{p}$ と $\mathbf{R}$ の比例関係より相関関数は

$$\Phi(t) = \Phi_R(t) = \frac{\langle \mathbf{R}(0) \cdot \mathbf{R}(t) \rangle}{\langle R(0)^2 \rangle} \quad (5)$$

で表せる。さらに末端間ベクトルは時間と共にその絶対値と方向

を変化させ得るので

$$\Phi_R(t) = \frac{\langle R(0)R(t)\mathbf{a}(0) \cdot \mathbf{a}(t) \rangle}{\langle R(0)^2 \rangle} \quad (6)$$

と書ける。ここで R と $\mathbf{a}$ はそれぞれ $\mathbf{R}$ の絶対値およびそれと平行な単位ベクトルを表す。

これに対して高分子濃度が高くなると、一般には式(4)中の分子間交差相関も考慮しなければならない。しかしながら Fig. 3 に示したように誘電率濃度増分 $\Delta\epsilon/c$ の濃度依存性が弱いことおよび Fig. 4 に示した還元誘電分散曲線にほとんど濃度依存性がないことより、本研究で測定した濃度範囲において交差相関項は自己相関項に比べて小さいことが示唆される。そこで以下の議論では第1近似として式(4)中の交差相関項は無視することにする。この近似の下では有限濃度でも双極子能率の時間相関関数は

$$\Phi(t) \cong \Phi_R(t) \quad (7)$$

で与えられる。

4・1・2 棒状高分子の場合

高分子が棒状の場合には $\mathbf{R}$ の絶対値は一定であるので、式(6)の $\Phi_R(t)$ は高分子の配向相関のみを含み、棒状分子の回転拡散係数を D_r とすると

$$\Phi_R(t) = \exp(-2D_r t) \quad (8)$$

と書ける。これを式(3)へ代入すると Debye 型の誘電緩和の式

$$\frac{\Delta\epsilon^*(i\omega)}{\Delta\epsilon} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_D} \quad (9)$$

が得られる。ここで τ_D は誘電緩和時間で、回転拡散係数 D_r と

$$\tau_D = \frac{1}{2D_r} \quad (10)$$

によって関係づけられる。

4・1・3 半屈曲性高分子の場合

高分子に屈曲性がある場合には、 $\Phi_R(t)$ は配向相関だけではなく $\mathbf{R}$ の絶対値の時間相関も含むようになり (式(6)参照), 単純な関数型では表せなくなる。 $\mathbf{R}$ の絶対値の時間変化は高分子の内部運動によって起こるもので、したがって τ_D は D_r だけでなく高分子の内部運動を特徴づける時定数にも依存するはずである。

吉崎と山川⁽⁴⁾は鎖の経路と平行な双極子能率を持つ離散みみず鎖モデルに対する希薄溶液中での誘電分散曲線を計算した。彼らの得た誘電分散曲線は Debye の式では表せず、また誘電損失曲線のピーク位置より求めた τ_{D0} (無限希釈状態での τ_D) は N が大きくなるに従い、同じ経路長を持つ棒状高分子に対するそれより短くなっている。彼らはみみず鎖と棒状分子の τ_{D0} の違いを Kuhn セグメント数 N と鎖の太さ d の関数として、ある経験式によって与えている。

半屈曲性高分子の有限濃度における誘電分散曲線を計算した例は現在までのところまだない。半屈曲性高分子の内部運動に及ぼすからみみず鎖を考慮する適当な理論がないためである。

4・2 実験と理論の比較

まず希薄溶液に対する τ_D を濃度ゼロに外挿して得た誘電緩和時間 τ_{D0} を上述の吉崎・山川理論⁽⁴⁾と比較する。Fig. 6 に示すように本研究で得た τ_{D0} の結果は、高田ら⁽⁹⁾のそれと同様に図中に示したパラメータを持つみみず鎖モデルに対する吉崎・山川の理論曲線によく従っている。用いたみみず鎖パラメータは極限粘度

のデータより得たそれら⁶⁾とよく一致している。またこの図より低分子量試料の τ_{D0} は剛体棒に対する吉崎・山川の理論値¹⁴⁾ (図中の破線) に近いが、高分子量試料の τ_{D0} は剛体棒の理論値よりかなり下にずれており、分子の屈曲性が τ_{D0} に反映されていることを示している。

Fig. 4 および Fig. 5 で示したように、低分子量試料 F3 の誘電分散曲線はいずれの濃度においても Debye 分散にはほぼ従っているのに対し、高分子量試料 F10 の分散曲線はそれからかなりずれている。4・1・2 節で述べたが、棒状の A 型高分子については Debye 分散が期待されることより、この結果も低分子量試料 F3 がほぼ棒状の高分子として振舞っていることを示している。これに対して高分子量試料 F10 が Debye 分散に従わない原因は、主に分子の屈曲性に帰着できる。

式(10)に示したように、棒状 A 型高分子の誘電緩和時間 τ_D は分子の回転拡散係数 D_r と関係づけられる。前報¹¹⁾で述べたように

Fig. 6 Comparison of experimental dielectric relaxation time τ_{D0} at infinite dilution for PHIC with the Yoshizaki-Yamakawa theory¹⁴⁾. Filled and unfilled circles, experimental data obtained from the present study and by Takada et al.⁹⁾, respectively; solid and dashed curves, the Yoshizaki-Yamakawa equations for the wormlike cylinder and the straight rod, respectively.

半屈曲性高分子 (棒状高分子を含む) に対する有限濃度の溶液中での D_r はファジー円筒模型理論¹⁵⁾より

$$\frac{D_r}{D_{r0}} = (1 + \beta^{-1/2} X)^{-2} \quad (11)$$

と書ける。ただし D_{r0} は無限希釈状態での D_r , β は比例係数 (= 1350), そして X は前報の式(8)で定義される量である (詳細は前報参照)。そこで式(10)と(11)より計算される τ_D の濃度依存性を Fig. 2 に示した実験結果と比較してみることにする。

前報の Fig. 6 と全く同様に、 X 中に含まれる未知パラメータ λ^* と d_c をそれぞれ 0.03 と 0 と選んで X を計算し、 τ_D/τ_{D0} を X に対してプロットすると Fig. 7 が得られる。棒状高分子と見なせる低分子量 (すなわち N の小さな) 3 試料に対するデータ点は式(10)と(11)より得られる理論線によく従っており、前報で得られたゼロ粘度の結果とよく対応している。

これに対してより高分子量の試料についてのデータ点は理論線より下にずれている。この結果は前報の同じ系のゼロ粘度粘度データが同一の分子量範囲でファジー円筒模型理論によってうまく説明されたのとは対照的である。このずれの原因としては、屈曲性を持った A 型高分子の誘電緩和は高分子全体の回転緩和だけではなく高分子の内部運動にも依存し、したがって N が 1 に近い高分子量試料については τ_D と D_r との関係式(10)が成立しなくなったことが考えられる。3・3 節で述べたように高分子量試料の誘電緩和スペクトルは Debye 型には従わず、分子全体の回転運動以外の運動モードがこれらの試料に対する誘電緩和に反映されているのは明らかである (ゼロ粘度粘度の場合には高分子の内部運動の寄与は重要ではない¹⁵⁾)。

以上を要約すると、比較的低分子量の PHIC 試料 ($N \leq 0.53$) の希薄から濃厚等方領域にわたるトルエン溶液中における誘電分散

Fig. 7 Comparison of experimental dielectric relaxation time τ_D at finite concentrations for PHIC with the fuzzy cylinder model theory. Symbols, experimental data; solid curve, fuzzy cylinder model theory with the parameters listed in Table II of the preceding paper¹¹⁾.

挙動は棒状の A 型高分子に対する誘電理論とファジー円筒模型理論を組み合わせることによってうまく説明される。これに対してより高分子量の PHIC 試料に対する誘電緩和時間および緩和スペクトルの挙動には分子の内部運動の効果が反映されている。そのため、これら高分子量 PHIC の誘電緩和挙動を説明するには、ファジー円筒模型理論では不十分である。ただし現在のところ有限の高分子濃度における半屈曲性高分子の誘電分散挙動に及ぼす高分子の内部運動の効果を適切に考慮した理論は存在しない。

文 献

- 1) Stockmayer WH, *Pure Appl Chem*, **15**, 539 (1967).
- 2) Adachi K, Kotaka T, *Macromolecules*, **17**, 120 (1984).
- 3) Adachi K, Kotaka T, *Macromolecules*, **18**, 466 (1985).
- 4) Adachi K, Okazaki H, Kotaka T, *Macromolecules*, **18**, 1687 (1985).
- 5) Murakami H, Norisuye T, Fujita H, *Macromolecules*, **13**, 345 (1980).
- 6) Itou T, Chikiri H, Teramoto A, Aharoni SM, *Polym J*, **20**, 143 (1988).
- 7) Green MM, Andreola C, Munoz B, Reidy M, *J Am Chem Soc*, **110**, 4063 (1988); Lifson S, Andreola C, Peterson NC, Green MM, *J Am Chem Soc*, **111**, 8850 (1989).
- 8) Lifson S, Felder CE, Green MM, *Macromolecules*, **25**, 4142 (1992).
- 9) Takada S, Itou T, Chikiri H, Einaga Y, Teramoto A, *Macromolecules*, **22**, 973 (1989).
- 10) Moscicki JK, Williams G, Aharoni SM, *Macromolecules*, **15**, 642 (1982).
- 11) 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).
- 12) de Gennes PG, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ Press, Ithaca, New York (1979).
- 13) Williams G, *Chem Rev*, **72**, 55 (1972).
- 14) Yoshizaki T, Yamakawa H, *J Chem Phys*, **81**, 982 (1984).
- 15) Sato T, Takada Y, Teramoto A, *Macromolecules*, **24**, 6220 (1991).