(色材, 55 [11] 818-828. 1982)

高分子の電気双極子モーメント

荒 木 一 男*

1. はじめに

電気双極子モーメント (Electric dipole moment; 単に双極子モーメントという) は、分子構造の研究において重要な測定手段の一つであった。現在では、赤外線吸収スペクトル、X線回折や高分解能核磁気共鳴などの方法が主流をなしている。しかしながら、chemical abstract での dipole moment の項を見ると 1972 年～1976 年の 5 年間で年平均 690 件、最近の 1977～1981 年の 5 年間で年平均 713 件であって、コンスタントに研究が行われていることを示している。このうち高分子に関するものは、年平均 10 件程度であった。高分子の場合、低分子物質にくらべ極端に少ないが、未だに有力な測定手段であることには変らない。ただ、双極子モーメントの測定より得られる情報量が上で述べたような測定手段とくらべ、唯一つの双極子モーメントの値のみを提供するに過ぎないという欠点を有する¹⁾。そのため、実測値と理論値を一致させるようなモデルを選ばねばならず、分子が複雑になるにしたがって、特に研究対象が高分子化合物になるほど、理論値を求めることは容易でない。近年、電子計算機の大形化に伴って分子を構成する原子の座標と結合表だけで非常に信頼性の高い分子シミュレーションが低分子化合物で可能となり立体構造が明確になってきた。したがって双極子モーメントもかなり正確に求められるので、実測値との比較も容易になってきている。この問題の詳細については他の文献を参照されたい²⁻⁴⁾。

ここでは、2 と 3 において双極子モーメントの基礎とその測定方法について、特にわれわれの研究室での直接双極子モーメントの平行成分を求める方法などについて

のべ、4. ビニル化合物の分子鎖の拡がりの統計的計算と同様にして得られる双極子モーメントの特性比の問題、5. ビニルエーテル化合物の酸素ゴーシュ効果、6. われわれの研究室で行われた半可撓性高分子であるセルロースおよびアミロース誘導体の双極子モーメントの特性比と分子鎖の特性比との対応性、7. 共重体の構成成分の Sequence の問題などについて以下にのべる。

2. 双極子モーメントの基礎

一般に電氣的に中性の分子内にも原子核をつくる正の電荷の分布と電子をつくる負の電荷の分布がある。正負の電荷のそれぞれの重心が距離 r をへだてて電荷量 q をもてば、分子の双極子モーメント μ は、

$$\mu = q \cdot r \quad (1)$$

として定義される。このとき r は通常正電荷の重心から負電荷の重心の方向にとるベクトルであるから、 μ も r と同じ向きのベクトルである。電荷は $e = 4.8 \times 10^{-10}$ e. s. u. (1.60×10^{-19} Coulomb) であり、電子間距離は $\text{\AA} = 10^{-8} \text{cm}$ を尺度とするから、 μ の単位は 10^{-18} e. s. u. cm であってこれを Debye 単位という。 D で表わす。これも SI 単位では $1 D = 3.333 \times 10^{-30} \text{Cm}$ である。

二原子分子 AB の双極子モーメントは A-B の結合モーメントそのものであり、原子 A と B の電気陰性度の差によって結合のイオン性が定まり、イオン性と共有結合性の割合によって結合の極性が決定される。表-1 に結合モーメントの値を示した。共有結合のみの構造に対しても双極子モーメントが存在することは Mulliken⁵⁾ によって指摘されている。このようにして双極子モーメントを考えると、次のような共有結合の極性の存在に留意する必要がある。

i) 2 原子の軌道の大きさの相違によっておこる homopolar dipole.

ii) 結合にあずかる軌道の混成の性質によっておこる原子軌道の非対称性、および

iii) 混成による孤立電子対軌道の非対称性に基づく

昭和 57.7.22 受理

Electric Dipole Moments of Polymers

Kazuo ARAKI

* 東京理科大学理学部化学科

東京都新宿区神楽坂 1-3 (〒162)

Table 1. Bond moments in Debye unit¹⁴⁾

Bond	Moment	Bond	Moment	Bond	Moment	Bond	Moment	Bond	Moment
H—As	—0.10	C—O	0.74	As—I	0.78	N→O	4.3	C=C	0.0
I—I	0.36	C—Se	0.8	As—Br	1.27	P→O	2.7	C=N	(0.9)
H—I	0.38	C—S	0.9	As—Cl	1.64	P→S	3.1	C=O	2.3
H—C	0.4	C—I	1.19	As—F	2.03	P→Se	3.2	C=S	2.6
H—S	0.68	C—Br	1.38	S—Cl	0.7	As→O	4.2	N=O	2.0
H—Br	0.78	C—F	1.41	Cl—O	0.7	S→O	2.8	C≡C	0.0
H—Cl	1.08	C—Cl	1.46	I—Br	1.2	Se→O	3.1	C≡N	3.5
H—N	1.31	N—O	(0.3)	I—Cl	1	N→B	3.9	N≡C	3.0
H—O	1.51	N—F	0.17	Br—Cl	0.57	P→B	4.4		
H—F	1.94	P—I	0	Br—F	1.3	O→B	3.6		
C—C	0	P—Br	0.36	Cl—F	0.88	S→B	3.8		
C—N	0.22	P—Cl	0.81	Li—C	1.4	S→C	(5.0)		

Table 2. Group moments in Debye unit¹⁴⁾

Group X	C ₆ H ₅ [—]		CH ₃ [—]		C ₂ H ₅ [—]		Moment angle
	Gas	Sol.	Gas	Sol.	Gas	Sol.	
—CH ₃	0.37	0.4	0		0		
—OCH ₃	1.35	1.25	1.30		1.22		55°
—SCH ₃		1.27		1.40			57°
—NH ₂	1.48	1.53	1.23		1.2	1.38	{100° (aliph.) 142° (arom.)
—I	1.7	1.30	1.64	1.5	1.87	1.8	0°
—Br	1.73	1.54	1.80	1.8	2.01	1.9	0°
—Cl	1.70	1.58	1.87	1.7	2.05	1.8	0°
—F	1.59	1.46	1.81		1.92		0°
—OH	1.4	1.6	1.69	1.66	1.69	1.7	62°
—COOH		1.64	1.73	1.63	1.73	1.68	74°
—COOCH ₃		1.83	1.67	1.75	1.76	1.9	70°
—CHO	(3.1)	2.76	2.72	2.5	2.73	2.5	55°
—COCH ₃	3.00	2.89	2.84	2.74	2.78		57°
—NO ₂	4.31	3.98	3.50	3.1	3.68	3.3	0°
—CN	4.39	4.0	3.94	3.4	4.00	3.57	0°

atomic dipole.

特に分子内電荷移動あるいは、錯体の双極子モーメントの問題を扱う場合には、これらの結合のモーメントに関する量子力学的考察が十分になされねばならない。

多原子分子の双極子モーメントは分子内の結合をもつ双極子モーメントのベクトル和をして求められる。これは、表-1 に表わしている 結合 モーメント (数多くの化合物の双極子モーメントの値から結合に割りふって作られたモーメントを結合モーメント, Bond moment という) の和として求められるが、この方法は、一つの近似

法であるから、諸因子を十分考慮した上で、慎重に行う必要がある⁶⁾。表-2 はグループモーメントを示してあるが、これは、結合を単位とせず原子団を単位にしてあるので、結合モーメントからの加算性の欠点のある程度補ない、また溶媒効果をも幾分考慮されている。この表にないものは、測定条件下での種々の化合物からグループモーメントとして算出するのがよい。

有機化合物の双極子モーメントのデータ集および成書がいくつかあるので、これらを参照されたい⁷⁻¹⁴⁾。

3. 双極子モーメントの測定法

実験的に双極子モーメントを求める方法は、種々あるが気体については成書にゆずるとして、一般に双極子モーメントは溶液で測定されるので、現在最も精度の高いといわれる Halverstadt-Kumler 法¹⁵⁾についてのべる。この方法は、誘電率 ϵ と密度 d が、希薄溶液においては近似的に濃度（重量分率で表わす） w に比例するので、このとき比分極（specific polarizability） $p_{2\infty}$

$$p_{2\infty} = \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} \cdot \frac{1}{d_0} \left\{ 1 + \frac{3\alpha}{(\epsilon_0 - 1)(\epsilon_0 + 2)} - \frac{\beta}{d_0} \right\} \quad (2)$$

ここに、 ϵ_0 と d_0 は用いた溶媒の誘電率および密度であり、 α と β は誘電率 ϵ および密度の濃度に対する傾きである。式 (2) より得られた $p_{2\infty}$ に分子量 M_0 をかけて分子分極（molar polarizability） $P_{2\infty}(=p_{2\infty}M_0)$ を求め、式 (3) より双極子モーメント、 μ を得ることができる。

$$\mu = 0.01281 \sqrt{(P_{2\infty} - 1.05[\text{MR}]_D)T}; \quad (\text{Debye 単位}) \quad (3)$$

この式中の $[\text{MR}]_D$ は分子屈折（molar refractivity）であり、結合屈折の和として求められる。

ところで、双極子モーメントの測定周波数は 1~5 MHz（この周波数で測定された誘電率の値は静電場の値と差が認められない）が使用され、上式からわかるように、ある特定周波数で誘電率 ϵ を精度よく測定すればよい。通常 ϵ の測定には、ヘテロダインビート法が用いられる。ここでは、高分子溶液の測定では、次節で述べるような問題のため、少し変わった方法について述べてみたい。

高分子希薄溶液での誘電分散について前にふれておいたように¹⁶⁾、 10^5 Hz 以下の低周波分散の存在は、高分子鎖にある極性基の成分方向すなわち、平行成分によるものであることが知られている^{17,18)}。このような、双極子モーメントの平行成分を得るためには、従来のような方法でなく、われわれの行ったように誘電分散の始まる周波数を用いなければならない。しかし、前述のようにヘテロダインビート法における周波数は 1 MHz のため、低周波数（著者の場合 1 KHz または 300 Hz）の測定は不能のため精度的に幾分悪いがブリッジ法と併せて行った。詳細は文献¹⁹⁾を参照していただきたい。この方法によれば、静電容量 ΔC と誘電率の関係は、

$$\epsilon_{12} = \epsilon_0 + \text{const}(\Delta C - \Delta C_0) \quad (4)$$

で表わされる。 ΔC_0 は、ブリッジ法で得られる ΔC と濃度との関係における $w \rightarrow 0$ への外挿値である。この換算式 (4) を用いて実際の高分子溶液の ΔC を測定し、

ϵ_{12} を求めることができる。この ϵ_{12} を用いて前述の方法にしたがって求めた μ は、低周波では双極子モーメントの平行成分 $\mu_{||}$ であり、高周波でその垂直成分 $\mu_{\perp}$ に相当する。また $\mu_{||}$ の評価について、あとでのべる Ivin らの方法²⁰⁾があるが分子運動に厳密にセグメント運動が含まれていない場合以外、その適用に問題がある¹⁹⁾。

その他、よく用いられる方法をあげれば、

i) Guggenheim-Smith 法²¹⁾

$$\frac{\mu^2}{Z} = \frac{27kT}{4\pi N_A} \cdot \frac{M_0}{d_0} \left[\frac{\alpha}{(\epsilon_0 + 2)} - \frac{\gamma}{(n_0^2 + 2)} \right] \quad (5)$$

ここに、 α と γ は、溶液の誘電率および溶液の屈折率の 2 乗の濃度に対する傾きを表わす。

ii) Onsager²²⁾

$$\frac{\mu^2}{Z} = \frac{9kT M_0}{4\pi N_A C} \cdot \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})}{C} \cdot \frac{(2\epsilon_0 + \epsilon_{\infty})}{(\epsilon_0 + 2)^2 \epsilon_{\infty}} \quad (6)$$

iii) Guggenheim²¹⁾

$$\frac{\mu^2}{Z} = \frac{9kT M_0}{4\pi N_A C} \left[\frac{(\epsilon_0 - 1)}{(\epsilon_0 + 2)} - \frac{(\epsilon_{\infty} - 1)}{(\epsilon_{\infty} + 2)} \right] \quad (7)$$

などがあるが、一般に高分子溶液では、高い粘性のためピクノメータによる密度測定が困難なため、密度測定を省略できる利点を有する。上記の i)~iii) の方法により双極子モーメントを求めた結果はほぼ同じであるが、これは条件を十分大きく変えて測定、吟味したわけではない²³⁾。

4. ビニル型高分子

ランダムコイル状の鎖状高分子のコンホメーションによる双極子モーメントの適用は非摂動状態の高分子鎖における自乗平均鎖端間距離、 $\langle R_0^2 \rangle$ の取り扱いと同一である。

高分子鎖が n 個の構造単位からできていて各構造単位は、同じ大きさの双極子モーメント μ_0 をもつものとする。主鎖の結合のまわりの内部回転により種々のコンホメーションをとるために、それらのモーメントは、種々の方向をとることになる。分子鎖中の i 番目の構造単位の双極子モーメントを μ_i とすると、分子鎖全体の双極子モーメント m は

$$m = \sum_{i=1}^n \mu_i \quad (8)$$

で与えられる。

高分子鎖は、種々のコンホメーションをとることから統計的平均に意味があり、自乗平均双極子モーメント、 $\langle m^2 \rangle$ をとると

$$\begin{aligned} \langle m^2 \rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^n \mu_i^2 \right\rangle = n\mu_0^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=k} \langle \mu_i \cdot \mu_j \rangle \\ &= n\mu_0^2 + 2\mu_0 \Sigma \langle T_i \cdot T_{i+1} \cdots T_{j-1} \rangle \mu_0 \end{aligned} \quad (9)$$

ここで $T_i, T_{i+1} \dots$ などは, μ_i と μ_j との間の座標変換マトリックスである。この計算に際して遷移確率を入れて分子鎖について統計的平均を求めるには, ボンドのまわりの回転についてのコンホメーションエネルギーによる確率平均を計算しなければならない。実際の計算では, i) 各ボンドの回転が互いに独立であるとするもの, ii) 対ボンドごとに回転が相関するもの, iii) 各ボンドの回転が互いに相関するものなどである。このときの変換マトリックス T_i は,

$$T_i = \begin{bmatrix} \cos \theta_i & \sin \theta_i & 0 \\ \sin \theta_i \cos \phi_i & -\cos \theta_i \cos \phi_i & \sin \phi_i \\ \sin \theta_i \sin \phi_i & -\cos \theta_i \sin \phi_i & -\cos \phi_i \end{bmatrix}$$

で表わされる。原理的には

$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{\int \dots \int \mu_i \cdot \mu_j \exp(-E/kT) d\phi_1 d\phi_2 \dots d\phi_{N-1}}{\int \dots \int \exp(-E/RT) d\phi_1 d\phi_2 \dots d\phi_{N-1}} \quad (10)$$

の計算を行えばよいのであるが, (10)式のなかの E をどのように与えるかが問題となる。実際には, 上述の i) ~ iii) の各場合に対して求められるが, 更に統計的手法も確立されるにいたっている。詳しくは, 成書や文献を参照されたい。^{24~26)}

ここでは, ビニル型ポリマーであるポリ塩化ビニル (poly(vinyl chloride); PVC)²⁷⁾ とポリパラクロロスチレン (poly(*p*-chlorostyrene)^{27,28)}; PPCS) について述べる。これらのポリマーの主鎖は次のように表わされる。

ここで R は Cl または $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ であり, θ_i と ϕ_i は結合 i 番目についての結合角と回転角を表す。このときの T_i は前述の T_i と同一である。

前述のように双極子モーメントは, $\langle R_0^2 \rangle$ の統計的計算と同様であるから, その双極子モーメントの特性比 (以下単に特性比と及ぶ) $\langle \mu^2 \rangle / nm^2$ は, 分子鎖の拡がりの特性比 $\langle R_0^2 \rangle / nl_0^2$ と同じ物理量と考えてよい。双極子モーメントは, 当然その立体化学的配置すなわち立体規則性によって異なるので, 計算はその規則性のとりうる確率, すなわち立体規則度 (Replication probability) P_r をそれぞれ仮定して計算が行われる。

PVC についての特性比は, 重合度 $x=100$ まで, モ

ンテカルロ法によって計算され, その結果は図-1 に示す。 $P_r=1.0$ すなわち isotactic になるに従って特性比は減少し, PVC 鎖において isotactic sequence が syndiotactic sequence より安定なコンホメーションをとることを表わしている。また図-2 には特性比と重合度 x との関係を種々の P_r において図示したもので多くの PVC は, $P_r=0.43^{29~36)}$ である。この図からわかるように, $x=100$ 以上で, x に無関係となる。しかし, 実測値は $0.4 \sim 0.8^{37~39)}$ であって, 計算値 1.10 より著しく小さい。最近の報告においても同様な結論をえている。

Fig. 1. The dependence of the dipole moment ratio $\langle \mu^2 \rangle / nm^2$ on the replication probability (P_r) for poly(vinyl chloride) chains of $x=100^{27)}$.

Fig. 2. The dependence of the dipole moment ratio on the degree of polymerization for poly(vinyl chloride) chains for selected values of $P_r^{27)}$.

Fig. 3. The dependence of the dipole moment ratio on the replication probability for poly(p-chlorostyrene) chain of $x=100^{27}$.

Fig. 4. The dependence of the dipole moment ratio on the degree of polymerization for poly(p-chlorostyrene) chain for selected values of P_r^{27} .

PPCS の同様に求めた結果を図-3 および -4 に示す。図-3 から明らかなように、PPCS は PVC と逆に $P_r=1.0$ になるにしたがって 特性比は大きくなり、syndiotactic sequence ($g^\pm g^\pm$) (tt) ($g^\pm g^\pm$) が isotactic sequence より、より安定なコンホメーションを取ることを表わしている。PPCS は、 $P_r=0.50$ で $x=20$ 以上で、 x に無関係になる。実測された特性比は研究者によって異なり、 $0.53 \sim 0.80^{40 \sim 46}$ が報告されているが、その平均値は 0.68 程度であり、計算値 $P_r=0.2 \sim 0.5$ における $0.80 \sim 0.65$ とよく一致する。また最近の報告⁴⁷⁾によれば、 m の評価を $1.68D$ から $1.90D$ にすることによって特性比が syndiotact の 0.59 から isotact

の 0.78 まで実測値とよい一致を得ることが報告されているが、その根拠は明らかでない。分子鎖の自由回転の場合、特性比は理論値として 0.92 であるから実測値はかなり小さく、多くの高分子は自由回転型でないことを示している。また、温度係数 $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT$ は、PVC の場合、 $P_r=0.43$ で $-1.71 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ であるが実測値はまだ報告されていないようである。一方 PPCS の温度係数は $P_r=0.2 \sim 0.5$ で $-4.04 \sim -2.07 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ であって、この値はベンゼンおよび四塩化炭素中で得られた値とよく一致する⁴⁶⁾。最近のデータ⁴⁸⁾による PPCS のモーメントの温度依存性を図-5 に示した。この結果は $-1.6 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ であって他のデータとよい一致をみた^{27,47)}。

その他に側鎖に自由度のある極性基をもつポリアルキルビニルエーテルの一連の研究があり鎖のエネルギー計算における各種パラメータの妥当な値の範囲内で実測値と計算値はよく一致している⁴⁹⁾。

5. ポリエーテル

ポリエーテルは $-(CH_2)_m-O-_{1/m}$ であらわされる直鎖状の高分子であり、現在までに $m=1 \sim 4$ までの Poly(oxyethylene)(POM)⁵⁰⁻⁵²⁾, Poly(oxyethylene)(POE)^{50,52,53)}, Poly(trimethylene oxide)(POM₃)^{50,54-56)}, や Poly(tetramethylene oxide)(POM₄)⁵⁰⁾ などオリゴマーを含め詳細に研究された。前述のように、いかにエネルギー E を評価するかということであるが阿部は、ポリオキシン鎖は酸素に隣接する C-O 又は C-C 結合に関してゴーンシュ配位* が安定化されるとの観点から、このゴ

* 脚注

Polyoxyethylene (POM) 鎖は次に示すような結合鎖をもつ。

実線で書かれた結合はすべて平面内にある (トランス配位)。いま注目する結合 i の C-O をゴーンシュ回転 (時計の逆方向へ 120° 回転) させれば、 $i+1$ の CH_2 は点線で示されることになる。 $i-2$ の CH_2 を含む平面から上へ 120° の位置にある。更に結合 $i+1$ の O-C を同じ操作をすれば、 $i+2$ の CH_2 は同じく点線で示される位置にある。このような配位をゴーンシュ配位という。また注目する結合を時計方向にゴーンシュ回転することも可能でありこの場合は平面から下へ 120° の位置となる (短い点線)。

Fig. 5. Temperature dependence of the dipole moment for poly(p-chlostyrene) in Cumene⁴⁸⁾.

ーシユ酸素効果による安定化エネルギーを定量的に推定した⁵⁰⁾。このとき、トランス配位を基準としたときのゴーシユ配位のコンホメーシユンエネルギーを計算するとき、

i) このエネルギー-Eを

$$E(\phi) = (E_0/2)(1 - 3 \cos \phi) + \sum_{k < l} [a \exp(b r_{kl}) - c/r_{kl}^6] - \sum d \delta_k \delta_l / r_{kl} \quad (11)$$

ここに、 ϕ はボンドのまわりの回転角度であり r_{kl} は原子 k と l 間の距離である。この第1項は結合に固有の回転ポテンシャル、第2項は Van der Waals 相互作用、第3項はクロン相互作用である。

ii) 非摂動鎖の拡がりや双極子モーメントを立体規則度 P_r などと測定値を最もよく再現するように、統計重率を選んだときのエネルギー値。

この両者のエネルギー差をゴーシユ酸素効果に基づく安定化エネルギーと定義した。このようにして得られた結果を表-3に示す。この表からわかるように ΔE_q は i) より求めたゴーシユ配位のエネルギーを過大評価する傾向にあることを示している。POM 鎖については、得られた値が一部類似した構造である 2-methoxytetra-

Table 3. Conformational energies associated with the typical gauche conformations which involve oxygen atoms⁵⁰⁾

Polymer	Bond	E_σ kcal mol ⁻¹		$\Delta E = \frac{E_\sigma \text{ calcd} - E_\sigma \text{ exptl}}$
		Calcd	Exptl	
POM		-0.3	-1.4	1.1
POE		0.6	-0.4	1.0
POM ₃		-0.1	-0.4	0.3
POM ₄		0	-0.2	0.2

Fig. 6. The dependence of the dipole moment ratio on the replication probability for poly(alkyl vinyl ether)⁴⁹⁾.

Table 4. Dipole moment ratio and their temperature coefficient⁵⁰⁾

Polymer	$\langle \mu^2 \rangle / nm^2$	$[d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT] \times 10^3, K^{-1}$
POM	0.10 ($x=1$) 0.29 ($x=2$) 0.3	6.0 ($x=1$)
POE	0.51 ± 0.02	2.6
POM ₃	0.41 ± 0.01	1.5
POM ₄	0.50	2.7, 1.9

hydrofuran の “Aromatic Effect” と定量的によく対応しているという⁵⁷⁾。図-6 にポリビニルエーテルの立体規則度 P_r と特性比の関係を図示した。また、多くの研究者によって得られた特性比及び温度係数を表-4に示す。これらのデータについては文献 50) を参照されたい。

また、POM 鎖について力場法^{58,59)}を適用したエネルギーを全てのコンホメーシユンにわたって評価することによってよりよい計算値と実測値の一致をみている。これはゴーシユ酸素効果における酸素原子の不對電子による寄与が大きいことによって説明できることがわかった。これが POE になると

となり、POM の

と異なり、酸素同志の反発もあって、単にゴーシユ効果のみでは説明できないようである⁶⁰⁾。

6. 半可撓性高分子

著者の取扱った半可撓性高分子であるセルロースおよ

Table 5. Dipole moments of various polymers

Polymer	$\mu_{\perp}$ (D)	$\mu_{\parallel}$ (D)	μ_{θ} (D)	Solvent
EC*	5.23	2.72	4.47	Dioxane
	4.81	2.43	4.16	Benzene
CA	2.44	1.92	1.51	Dioxane
AA	5.34	2.16	4.88	"
CTC	4.71	1.97	4.28	"
ATC	14.59	3.17	14.24	"

* EC;ethylcellulose,CA;cellulose acetate,
AA;amylose acetate,CTC;cellulose tri-
carbanilate,ATC;amylose tricarbanilate.

びアミロース誘導体¹⁹⁾についてのべてみたい。これらのポリマーは、前にのべた¹⁶⁾ように溶液の誘電分散の低周波分散が KHz の周波数領域にあり、かつ臨界周波数は分子量に依存している。このことは分子鎖にもつ双極子モーメントの主鎖方向に対し平行な成分に起因するものと考えられている。そこで、3 節で述べたような理由から誘電率を低周波領域で測定しなければならない。このようにして得られた双極子モーメントの値を表-5 に示す。この表中での μ_H はヘテロダイナミック法における周波数 (1 MHz) で測定した値である。この μ_H は、モーメントの垂直成分 $\mu_{\perp}$ に相当するものである。特にエチルセルロースについては、古い時代の文献値⁶¹⁾の中には、分子極 P_2 の補外法が適切でないものがあるので、当時のデータを使って補外の計算をしておいてみると表中の μ_H の値にはば一致する。また、モーメントの平行成分 $\mu_{\parallel}$ は、 $\sqrt{\mu_L^2 - \mu_H^2}$ より求めた値である。これらの μ_H の値をもって、これらの高分子のコンホメーションと関係づけるのは適当でないことは明らかである。 $\mu_{\parallel}$ は分子量に依存しないことを示している。

単純に双極子モーメントの値を比較することによって高分子鎖の特性を論ずることは危険であって¹⁶⁾、その特性比で議論すべきである。ところでわれわれの用いている記号と多くの論文に見られる記号とに幾分の違いがあるので特に断っておきたい。われわれの場合、前述のものと対応させると $\langle u^2 \rangle / n = \mu^2$ であり、 $m = \mu_0$ である。更に平行成分は $\mu_{\parallel}$ や $(\mu_0)_{\parallel}$ で表示した。よって特性比 $\langle \mu^2 \rangle / x m^2$ は $\mu_{\parallel}^2 / (\mu_0)_{\parallel}^2$ で表わされる。このようにして特性比を表わすとき、問題は構造単位当たりの双極子モーメント μ_0 の平行成分 $(\mu_0)_{\parallel}$ をいかに求めるかということである。これを求めるために Kratky-Porod⁶²⁾ の持続双極子モーメント (Persistence dipole moment; 実質的な考え方は鎖の持続鎖長 $q^{26)}$ と同一である) の取扱方法より求めた。すなわち、

1. 完全伸長鎖の双極子モーメント M は

$$M = n(\mu_0)_{\parallel} \quad (12)$$

2. 持続双極子モーメント μ_q 又は次の式より求められる。

$$\begin{aligned} \langle m^2 \rangle_{\parallel} &= n \langle \mu^2 \rangle_{\parallel} \\ &= z n (\mu_0)_{\parallel} \mu_q - 2 \mu_q^2 [1 - \exp \{-n(\mu_0)_{\parallel} / \mu_q\}] \end{aligned} \quad (13)$$

このとき μ_q は、最初の構造単位のもーメント μ_i に対する $i \rightarrow \infty$ までのすべてのモーメントの射影を加えたものである。この扱いでは、Poly(vinyl carbazole)⁶³⁾、Poly(alkyl isocyanate)⁶⁴⁾、Cellulose 誘導体^{19,65)} や Amylose 誘導体^{19,66)} の一部に適用されただけである。この方法に対して双極子モーメントの骨格ボンドの方向に平行な成分をとり出して評価するものや⁶⁷⁾、末端間距離と分子量との関係を双極子モーメントの平行成分に当てはめ

$$\begin{aligned} [\eta] &= \Phi \langle R^2 \rangle^{3/2} / M = K M^a \\ \langle R^2 \rangle / n l_0^2 &= \langle \mu^2 \rangle_{\parallel} / n (\mu_0)_{\parallel}^2 \end{aligned}$$

との関係から

$$\begin{aligned} \langle \mu^2 \rangle &= \langle m^2 \rangle / n = \langle \mu_{\perp}^2 \rangle / n + \langle \mu_{\parallel}^2 \rangle / n \\ &= \phi (\mu_0)_{\perp}^2 + \frac{(K/\Phi)^{3/2} M_0^{2(a+1)}}{l_0^2} (\mu_0)_{\parallel}^2 n^{(2a-1)/3} \end{aligned} \quad (14)$$

となることから、分子量の異なる高分子の良溶媒中での測定から $\mu_{\parallel}^2$ と $\mu_{\perp}^2$ を求める方法を示された²⁰⁾。ところで $[\eta]$ は、極限粘度、 $\langle R^2 \rangle$ は自乗平均末端間距離、 n は重合度 M および M_0 は分子量と構造単位当たりの分子量である。しかしながら、著者の用いたセルロースやアミロース誘導体で $\mu_{\parallel}^2$ は、分子量にほとんど依存しないため上の方法の適用には個々の場合に制限があると考えている。この適用は、分子鎖の分子運動が分子全体のみであって、少なくともセグメント運動をとりこんでいない場合のみ可能であると考えている。ところで、式 (13) を用いて $(\mu_0)_{\parallel}$ を評価するにあたって、持続双極子モーメント μ_q は $\mu_q = q(\mu_0)_{\parallel} / l_0$ (q は溶液物性から得られる鎖の持続長であり、 l_0 は構造単位の結合長を表わす) の関係にあるので、この関係と式 (13) より、図-7 と -8 に示すように、最もよく実測値と一致するように $(\mu_0)_{\parallel}$ を選ぶ。この値は、それぞれの高分子については表-7 中の第 2 行に示してある。この値を用いて特性比を求めたところ双極子モーメントの測定は θ 状態でないにもかかわらず、鎖の特性比 $\langle R^2 \rangle_0 / n l_0^2$ とよく対応することがわかった。この特性比を、それぞれのポリマーの比で表わした結果を表-6 に示す。これからわかるように鎖の特性比とよく一致する。

Fig. 7. Plots of reduced electric dipole moment $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}/Z$ against degree of polymerization Z for ethyleellulose in dioxane (○), and in benzene (●). The solid line and dashed line are calculated from Eq. (12) using $(\mu_0)_{//}=1.1$ D, $q=63.7$ Å as persistence length in dioxane, using $(\mu_0)_{//}=1.0$ D, $q=69.0$ Å in benzene, respectively.

Fig. 8. Plots of $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}/Z$ against degree of polymerization Z for cellulose acetate (○) and amylose acetate (●) in dioxane. The solid line and dashed line are calculated from Eq. (12) using $(\mu_0)_{//}=0.45$ D, $\mu_q=8.0$ D for cellulose acetate, and using $(\mu_0)_{//}=1.22$ D, $\mu_q=12.0$ D for amylose acetate, respectively.

モーメントの特性比は鎖の特性比 $\langle R_0^2 \rangle / nl_0^2$ と対応することは前述したが、 l_0 は結合長のためどんな条件においても一定であるに対し、 $(\mu^0)_{//}$ は用いた溶媒や温度により変化することに注意すべきである。このために単純に $\mu^2_{//}$ のみで比較は出来ない。同様にして溶媒効果も特性比を検討することで明確となる。

半可撓性から剛直性高分子にわたる取扱いには分子内配向度 (Intramolecular orientational order) なる尺度を導入する⁶⁴⁾。これは液晶で用いられている秩序パラ

Table 6. Characteristic ratios of dipole moments and their chain dimensions

Characteristic ratio	$\frac{A}{B}$	$\frac{EC}{CA}$	$\frac{CA}{AA}$	$\frac{CTC}{ATC}$
$\frac{[\mu_0^2/(\mu_0)^2]_A}{[\mu_0^2/(\mu_0)^2]_B}$		0.56	0.69	0.88
$\frac{[\langle R_0^2 \rangle / Z l_0^2]_A}{[\langle R_0^2 \rangle / Z l_0^2]_B}$		0.58	0.69	0.90

Table 7. Values of $(\mu_0)_{//}$, μ_q and n_q of various polymers

Polymer	$(\mu_0)_{//}$	μ_q	n_q
EC*	1.00	13.3	13
CA	0.45	8.0	18
AA	1.22	12.0	10
CTC	0.75	15.0	20
ATC	2.33	65.0	28

メータ (Order parameter) の考え方を1つの分子鎖内の各セグメントの配向性に適用したもので

$$Q(x) = \frac{6}{5} [1 - (1 - e^{-x})/x] / \{ [x - 0.5[1 - (1 - e^{-x})/x]] \} \quad (15)$$

であらわす。ここで $x=L/q$ である。 L は wormlike 鎖の長さであり、 q は持続長である。双極子モーメントの測定において、この取扱いを行うには分子セグメントの運動が Rigid であり、電場下において分子の全体運動を併記されている必要がある。

著者の取扱ったセルロースおよびアミロース誘導体も他の高分子と同様に排除体積効果 (Excluded volume effect) は認められなかった¹⁹⁾。

7. 共重体高分子

共重合体高分子の双極子モーメントについては、簡単にふれておきたい。この共重合体は、有極性モノマーからなるメタクリル酸メチルとスチレンのような無極性モノマーからなるものである。このとき、その反応性比や Sequence とを双極子モーメントに関連づけた一連の研究が島らによっていくつか報告されている⁶⁹⁻⁷²⁾。このような共重合体の比分配 $P_{2\infty}$ については、極性成分モノマー A と無極性成分モノマー B の比分配を P_A , P_B とし、それぞれの成分の重量分率を ω_A と ω_B とするとき

$$P_{2\infty} = \omega_A P_A + \omega_B P_B \quad (15)$$

ただし

$$\omega_A + \omega_B = 1$$

で書けるものとする。また、共重合体であるため、その Sequence は A を中心にして AAA, BAB か BAA の

Mole fraction of methyl methacrylate in copolymer.

Fig. 9. Average dipole moment vs. composition of copolymer: (—) theoretical curve from Eq. (16); (○) values obtained at 10°C.; (□) values obtained at 40°C.

3種考えられ、これらの分子分極を P_{AA} , P_{BB} と P_{AB} とし更にそれらの成分の分率を F_{AA} , F_{BB} と F_{AB} とす

ることによって、Aの平均分子分極 P_{av} は

$$P_{av} = P_{AA}F_{AA} + P_{AB}F_{AB} + P_{BB}F_{BB} \quad (16)$$

で表わし、 F_{AA} , F_{AB} , F_{BB} を Sequence の生ずる確率 f_{AB} と関係づけて

$$P_{av} = P_{AA}\bar{f}_{AA}^2 + 2P_{AB}(\bar{f}_{AA} - \bar{f}_{AA}^2) + P_{BB}(1 - 2\bar{f}_{AA} + \bar{f}_{AA}^2) \quad (17)$$

ただし、 f_{AA} は反応性比 $r_1 (=k_{11}/k_{12})$ と A のモル分率 x と関係づけられる。 f_{AA} の平均値 $\bar{f}_{AA}$ は重合率を導入することによって求められる。詳しくは一連の論文⁶⁹⁻⁷²⁾を参照されたい。図-9に Methylmethacrylate-styrene copolymer のモル分率 x と双極子モーメントの関係を示す。計算値と実測値はよく一致していることがわかる。他の共重合体 Methylacrylate-styrene, *p*-chlorostyrene-styrene Acrylate-methyl methacrylate copolymer についても同様な結果を得ている。これらは簡単な生長素反応過程を考察することによって共重合体における構成成分の Sequence と共重合体の性質を関係づけ分子論的に成功した例の一つである。また Propylene-vinyl chloride copolymer を用いて、反応性比をとり入れた回転異性状態理論より双極子モーメントの計算も行われている⁷³⁾。最近の *p*-chlorostyrene (PCS)(A)-styrene (PSt)(B) copolymer の双極子モーメントの

Table 8. Electric dipole moments per repeating unit of polymers in Debye unit⁷⁴⁾

Polymer	Dipole moment and Temp	Model Compound
Polyisobutylene	0.33(25°)	linear hydrocarbon 0D
Poly(vinyl chloride)	1.68(40°), 1.73(60°)	<i>s</i> -C ₄ H ₉ Cl 2.1D
"	1.61(15°), 1.64(30°), 1.66(45°), 1.68(60°)	" "
"	0.87 μD (—)	" "
Poly(vinyl acetate)	1.68(20°), 1.71(20°)	CH ₃ COO- <i>l</i> -C ₄ H ₉ 1.91D
Poly(methyl acrylate)	1.46(20°), 1.49(50°)	(CH ₃) ₂ CH · COOCH ₃ 1.75~9D
Poly(methyl methacrylate)	1.28(15°), 1.31(30°)	(CH ₃) ₃ · C · COOCH ₃ 1.75~9D
"	1.36(10°), 1.41(40°)	" "
"	1.71 ± 0.06(25°)	" "
Polyisobutyl vinyl ether	3.68(25°)	(C ₂ H ₅) ₂ O 1.22D
Polystyrene	0.26(20°), 0.28(20°)	C ₅ H ₆ · CH ₃ 0.4D
Poly(<i>p</i> -chlorostyrene)	1.33(5°), 1.37(20°), 1.40(35°), 1.42(50°)	<i>p</i> -CH ₃ · C ₅ H ₄ Cl 1.95D
"	1.45(30°), 1.46(50°)	" "
Poly(<i>p</i> -bromostyrene)	1.30(20°), 1.34(35°), 1.37(50°)	<i>p</i> -CH ₃ · C ₆ H ₄ Br 1.95D
Poly(<i>p</i> -oxystyrene)	1.28(15°), 1.31(30°), 1.34(45°), 1.37(50°)	
Natural rubber	0.09(25°)	
Chloroprene	0.70(25°)	
Poly(ethylene oxide)	0.12(44°)	
Poly(dimethylsiloxane)	0.70(20°; liq.)	
"	0.88~0.86(25°)	
"	0.69(-40°), 0.69(20°)	

報告によれば⁷⁴⁾, 溶媒に toluene(30°) を用いたときその配列にかかわらず極性モノマーである PCS とほぼ同じ値を示したが cumene (40°C と 50°C) 中では配列が BAB が ABA にくらべ大きかった。このことから toluene 中では同じコンホメーションをもつが選択性溶媒である cumene 中での共重合体は分子内および分子内相互作用によって Pseudo-random coil から Segregated form へと変化していると考えている。

8. おわりに

高分子の双極子モーメントという主題に対して現状は、ここに述べたように双極子モーメントの特性比や温度係数のコンホメーションの関連性についての問題が主題であろう。特性比を求めるにあたっては、モノマーのモーメントの評価には注意を要することはいうまでもない。双極子モーメントから Sequence の問題を反応過程から考察するとき、ごく短い範囲の配列のみしか議論の対象とならない欠点があるが、これを今後どのように解決するかによって発展するものと考ええる。

高分子の双極子モーメントの研究は、はじめのところで述べたように全分野からみるとその報文は非常に少ない。これも双極子モーメントから得られる情報量が他の測定手段と違って唯一であり、かつその理論計算は分子が複雑になるにしたがって容易でないことも原因している。この問題は、大型計算機の利用に伴って解消されつつあることも事実である。双極子モーメントの測定は古典的ともいえるようになったが、すてがたいものであり、低分子の種々の分野では未だに測定されており、今後もより一層の発展を望むものである。固体状態での双極子モーメントについては、今回はすべて割愛させていただいた。最後にいくつかの高分子についての基本体あたりの双極子モーメントの実測値を表-8 にあげておいた⁷⁵⁾。

おわりに、本稿を執筆するにあたり、本学理学部今村喜夫教授に、貴重な御意見と助言をいただき、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 小寺 明: 高分子実験学講座 1, 第 2 章, 4 節, 双極子モーメント, p.184, 共立出版 (1958)
- 2) 大沢映二: 化学, 32, 936 (1977); 化学の領域, 31, 764 (1977)
- 3) N. L. Allinger, and D. Y. Chung: *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6798 (1976)
- 4) N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller, and D. H. Werz: *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1637 (1971)
- 5) R. S. Mulliken: *J. Chem. Phys.*, 3, 573 (1935)
- 6) 今村喜夫, 荒木一男: 高分子実験学 11, 高分子溶液, 4・7 双極子モーメント, p.548, 共立出版 (1982)
- 7) L. G. Wesson: "Table of Electric Dipole Moments", M. I. Press (1948)
- 8) A. L. McClellan: "Tables of Experimental Dipole Moments" W. H. Free & Co. (1963)
- 9) P. J. W. Le Fevre: "Dipole Moments, Their Measurement and Application in Chemistry" Methuen & Co. (1953)
- 10) J. W. Smith: "Electric Dipole Moments", Butterworths Sci., (1955)
- 11) C. P. Smyth: "Technique of Organic Chemistry" Vol. 1, Pt. 2 Chap. 24, Interscience Pub. New York (1949)
- 12) 下沢 隆: 有機化学における物理的方法 7, 誘電率の解釈, 共立出版 (1967)
- 13) M. Davies: "Some Electrical and Optical Aspects of Molecular Behaviour", Pergamon Press, Oxford London (1965)
- 14) C. P. Smyth: "Dielectric Behavior and Structure", McGraw-Hill, New York (1955)
- 15) I. F. Halverstadt and W. D. Kumler: *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2988 (1942)
- 16) 荒木一男: 色材協会誌, 54, 721 (1981)
- 17) W. H. Stockmayer: *Pure Appl. Chem.*, 15, 53 (1967)
- 18) T. W. Bates, K. J. Ivin and G. Williams: *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1964 (1967)
- 19) K. Araki and Y. Imamura: *Makromol. Chem.*, 182, 3109 (1981); *ibid.* 183, 1343 (1982)
- 20) T. W. Bates, K. J. Ivin and G. Williams: *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1976 (1967)
- 21) E. A. Guggenheim: *Trans. Faraday Soc.*, 45, 714 (1949); J. W. Smith: *ibid.*, 46, 394 (1950)
- 22) L. Onsager: *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1486 (1936)
- 23) K. Araki and Y. Imamura: *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan*, 23, 37 (1980)
- 24) M. V. Volkenstein: "Configurational Statics of Polymeric Chains", John Wiley & Sons, New York (1963)
- 25) T. M. Birshtein, and O. B. Ptitsyn: "Conformations of Macromolecules", Interface Pub., New York (1966)
- 26) P. J. Flory: "Statistical Mechanics of Chain Molecules", John Wiley & Sons, Inc., New York (1969); 阿部明廣訳: "鎖状分子の統計力学" 培風館 (1971)
- 27) J. E. Mark: *J. Chem. Phys.*, 56, 451 (1972); *ibid.*, 56, 458 (1972)
- 28) E. Saiz, J. E. Mark and P. J. Flory: *Macromolecules*, 10, 967 (1977)
- 29) S. Satoh: *J. Polym. Sci.*, Pt. A, 2, 5221

- (1964)
- 30) W. C. Tincher: *Makromol. Chem.*, 85, 20 (1965)
 - 31) J. Bargon, K. H. Hellwege and U. Johnson: *Makromol. Chem.*, 95, 187 (1966)
 - 32) S. Enemoto, M. Asahina and S. Satoh: *J. Polym. Sci.*, Pt. A1, 4, 1373 (1966)
 - 33) A. Nakajima, F. Hamada and S. Hayashi: *Makromol. Chem.*, 95, 40 (1966)
 - 34) F. A. Bovey, F. P. Hood, E. W. Anderson and R. L. Kornegay: *J. Phys. Chem.*, 71, 312 (1967)
 - 35) L. Cavalli, G. C. Borsini, G. Carraro and G. Confalonieri: *J. Polym. Sci.*, Pt. A1, 8, 801 (1970)
 - 36) F. Heatley and F. A. Dovey: *Macromolecules*, 2, 241 (1969)
 - 37) Y. Imamura: *J. Chem. Soc. Japan*, 76, 217 (1955)
 - 38) R. J. W. Fevre and K. M. S. Sundaram: *J. Chem. Soc.*, 1494 (1962)
 - 39) A. Kotera, M. Shima, N. Fujisaki and T. Kobayashi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1117 (1962)
 - 40) F. B. Cantera, E. Riand, J. P. Almendro and E. Saiz: *Macromolecules* 14, 138 (1981)
 - 41) H. A. Pohl and H. H. Zaboruky: *J. Phys. Chem.*, 66, 1390 (1962)
 - 42) L. L. Burshtein and T. P. Stepanova: *Polym. Sci. USSR*, 11, 2885 (1969)
 - 43) T. M. Burshtein, L. L. Burshtein and O. B. Ptitsyn: *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 4, 810 (1959)
 - 44) F. H. Smith, L. C. Carrado and R. N. Mork: *Polymer Preprints*, 12, 64 (1971)
 - 45) A. Kotera, K. Suzuki, M. Matsunura, M. Shima and E. Joko: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 750 (1966)
 - 46) P. Debye and F. Bueche: *J. Chem. Phys.*, 19, 589 (1951)
 - 47) B. Baysal, B. A. Lowry, H. Yu and W. H. Stockmayer: "Dielectric Properties of Polymers" Plenum Press, New York (1972)
 - 48) N. Yamaguchi, M. Sato, E. Ogawa and M. Shima: *Polymer*, 22, 1463 (1981)
 - 49) A. Abe: *J. Polym. Sci., Symposium*, 54, 135 (1976); *Macromolecules*, 10, 34 (1977)
 - 50) A. Abe and E. Mark: *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6468 (1976)
 - 51) T. Miyasaka, Y. Kinai and Y. Imamura: *Makromol. Chem.*, 182, 3533 (1981)
 - 52) F. Riande: *J. Polym. Sci.*, 14, 2231 (1976)
 - 53) J. E. Mark and P. J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3702 (1966)
 - 54) J. E. Mark: *J. Polym. Sci.*, Pt. B4, 825 (1966)
 - 55) J. E. Mark and D. S. Chiu: *J. Chem. Phys.*, 66, 190 (1977)
 - 56) A. Abe, T. Hirano and T. Tsuruta: *Macromolecules*, 12, 1092 (1979)
 - 57) A. Abe: *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6468 (1976)
 - 58) N. L. Allinger and D. Y. Chung: *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6798 (1976)
 - 59) N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller and O. H. Werz: *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1637 (1971)
 - 60) 宮坂 平: 私信
 - 61) 桜田一郎, 季 升基: 日本工業化学雑誌, 38, 888 (1935)
 - 62) O. Kratky and G. Porod: *Rec. Trav. Chim.*, 68, 1106 (1949)
 - 63) J. B. Dev, R. Y. Cochhead and A. M. North: *Discussion Faraday Soc.*, 49, 244 (1970)
 - 64) A. J. Bur and D. E. Roberts: *J. Chem. Phys.*, 51, 406 (1969)
 - 65) A. K. Gupta, E. Marchal and W. Bruchard: *Macromolecules*, 8, 843 (1975)
 - 66) A. K. Gupta, E. Marchal, W. Burchard and B. Pfannemüller: *Macromolecules*, 12, 281 (1979)
 - 67) V. N. Tsvetkov, V. E. I. Rjuntsev, I. N. Shtennikova, T. V. Pekers and N. V. Tsvetkova: *Eur. Polym. J.*, 9, 1 (1973)
 - 68) N. V. Tsvetkova: "Liquid Crystalline Order Polymers" Chap. 2, Academic Press, New York (1978)
 - 69) M. Shima: *J. Polym. Sci.*, 56, 213 (1962)
 - 70) M. Shima and A. Kotera: *Makromol. Chem.*, 64, 172 (1963)
 - 71) A. Kotera, K. Sujuki, K. Matsumura, M. Shima and E. Joko: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 750 (1966)
 - 72) A. Kotera, K. Shimomura and M. Shima: *J. Polym. Sci.*, Part-C, 30, 233 (1970)
 - 73) J. E. Mark: *J. Polym. Sci.*, 11, 1375 (1973)
 - 74) M. Shima, N. Yamaguchi, E. Ogawa and H. Sato: 27th International Symp. on Macromolecules, Abstr., 2, (1981)
 - 75) 中島章夫, 細野正夫: 高分子の分子物性(上), 化学同人 (1969)