

Title	誘電緩和スペクトロスコピーによる屈曲性高分子のダイナミクスに関する研究
Author(s)	浦川, 理
Citation	大阪大学低温センターだより. 2009, 147, p. 2-8
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/11510">https://hdl.handle.net/11094/11510</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 誘電緩和スペクトロスコピーによる屈曲性高分子のダイナミクスに関する研究

理学研究科 浦川 理 (内線5458)†

## 1. はじめに

屈曲性高分子は鎖状の糸毬のような形態をしており、非常に大きな内部自由度を持つ。そのため、その分子運動に関して言えば、繰り返し単位程度の局所的なものから分子鎖全体の大規模なものまで、非常に広い時空間スケールにわたる運動モードを持つことが特徴である<sup>[1]</sup>。高分子材料の物性は、こうした様々な運動のタイムスケールおよびそれらの階層性と密接に関係しており、基礎的な見地から分子運動特性を評価することが材料開発の分野においても必要不可欠となっている。

こうした広いダイナミックレンジの熱運動あるいは緩和現象を調べるために、古くから行われてきた実験手法として、力学緩和と誘電緩和測定がある<sup>[1-5]</sup>。これらの手法は他の測定法（固体NMR, 中性子 or 光準弾性散乱, 蛍光偏光解消やESR等各種分子プローブを用いた緩和測定等）と比べ、1種類の物理量（誘電率や弾性率）を広い周波数あるいは時間領域にわたって決定できるという点が優れている。特に誘電緩和法については、最近の計測機器の発達により測定可能周波数領域が著しく広がり、再び脚光を浴びようになってきた。現存する誘電緩和測定装置の性能としては、周波数範囲で数 $\mu$  Hz ~ 数百 GHz にわたっており、これだけ広い周波数レンジをカバーする測定法は筆者の知る限り他にはない<sup>[5]</sup>。（当研究室既存の装置でも 1 mHz ~ 20 GHz までの測定が可能である。）本研究ノートでは、非結晶性高分子のダイナミクスを、広い温度および周波数範囲にわたって誘電緩和法により調べた結果について紹介する。

## 2. 誘電緩和測定について

平行平板型の電極間に試料を挟み、任意の周波数  $f$  の交流電場  $E^* = E_0 \exp(i2\pi ft)$  を与えることで電極上に発生する電荷密度  $\sigma^*$  の時間変化を測定する。このとき、 $\sigma^*$  と  $E^*$  の間の比例係数が複素誘電率  $\varepsilon^*$  ( $=\sigma^*/\varepsilon_0 E^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ ) となる。ここで、 $i$  は虚数単位、 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率、 $\varepsilon^*$  の実部（同位相成分） $\varepsilon'$  は動的比誘電率、虚部（逆位相成分） $\varepsilon''$  は動的誘電損失率を表す。複素誘電率は周波数の関数であり、永久双極子  $\mu$  を持つ分子のダイナミクスを反映する。分極  $M$  は単位体積当たりの全ての双極子の和であるので、

$$M(t) \sim \sum \mu(t) \quad (1)$$

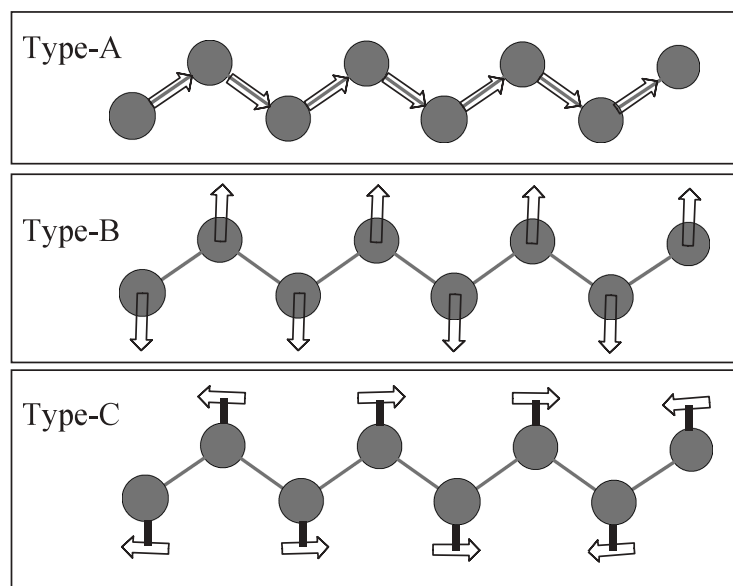
と書ける。そして、 $\varepsilon^*$  は  $M$  の時刻 0 と  $t$  での自己相関関数をフーリエ変換した量として、次式で表すことができる。

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon_\infty - \Delta\varepsilon \int_0^\infty \frac{d}{dt} \left( \frac{\langle M(0) \cdot M(t) \rangle}{\langle M(0) \cdot M(0) \rangle} \right) \exp(-i2\pi f t) dt \quad (2)$$

ここで、 $\varepsilon_\infty$  は高周波誘電率、 $\Delta\varepsilon$  は緩和強度である。これらの式からわかるように、誘電緩和測定は永久双極子の熱運動を、複素誘電率を通して観察する手法である。

### 3. 高分子の誘電緩和と分子運動

測定対象が高分子の場合、双極子が高分子の一次構造中にもどのように配列しているかが、分子運動に関する情報を得る上で重要になる。これに関しては、Stockmayer<sup>[6]</sup> の行った分類が役立つ。彼は高分子の双極子を図 1 に示すように 3 種類に分類した。A型は繰り返し単位の双極子が主鎖に沿って同一方向に配列したもの、B型はそれが垂直方向に配列したもの、C型は回転できる側鎖上に双極子を持つものである。



矢印は繰り返し単位に存在する電気双極子

図 1. 高分子の双極子の分類

A型双極子は、その双極子ベクトルの和が高分子鎖の末端間ベクトルに常に比例するため、末端間ベクトル（高分子の糸毬の直径におおよそ対応する）のゆらぎを反映した誘電緩和が観察される。この緩和過程はノーマルモード緩和と呼ばれている<sup>[3]</sup>。また、その距離スケールは高分子の末端間距離  $r$  に対応し、例えば今回紹介するポリブチレンオキドの場合、分子量  $4.1 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$  および  $8.9 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$  で、 $r$  の平均値はそれぞれ  $4.5 \text{ nm}$  および  $6.6 \text{ nm}$  である<sup>[7]</sup>。A型に分類される高分子の数はそれ程多くはなく、図 2 に示したようにポリイソプレン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド等がある。一方、B型にはほぼ全ての高分子が当てはまる。そして、ガラス転移温度付近で観察される  $\alpha$  緩和（セグメント緩和とも呼ばれる）が、このB型双極子の運動を反映したものとなる。ただし、図 1 に矢印で示した個々のB型双極子は、独立には回転運動できず、繰り返し単位が何個が集まった運動単位（これをセグメントと呼ぶ）を形成すると考えられている。このセグメント緩和の緩和時間は、ガラス転移温度  $T_g$  において10秒から1000秒程度の範囲にあるこ

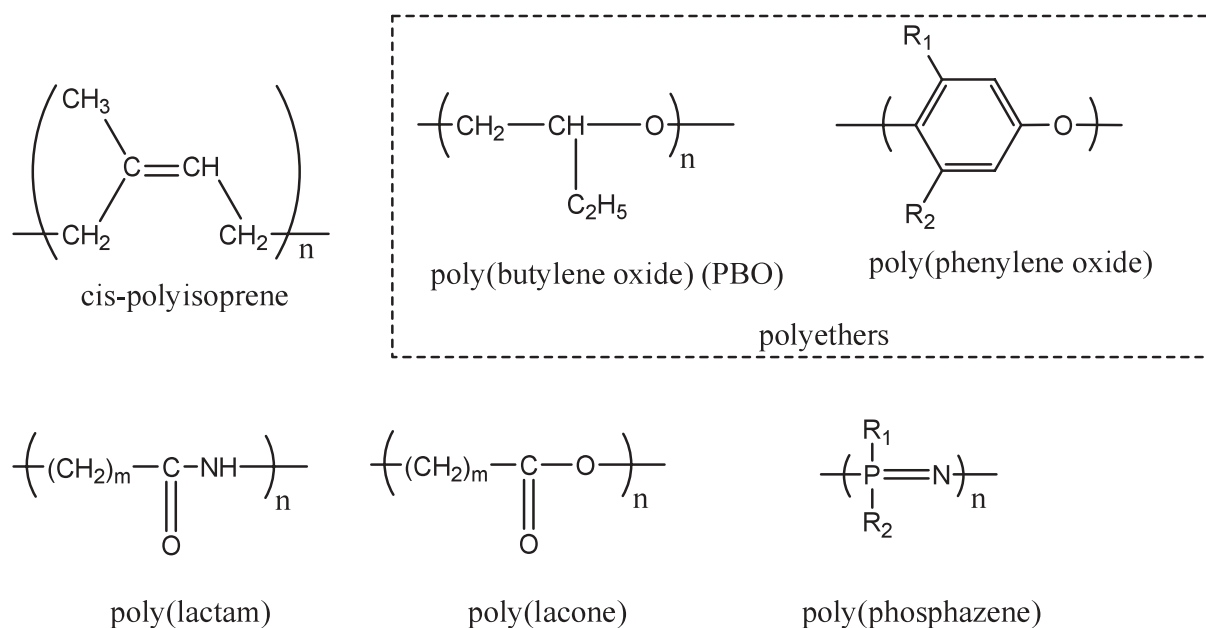


図2. 代表的なA型高分子

とも実験的にわかっている。C型双極子による緩和は、セグメントよりも小さなスケールの運動に由来し、その温度依存性はアレニウス型になることが多い。

#### 4. 研究背景と本研究の目的

前述の3つの緩和過程の中で、B型双極子に由来するセグメントモードが最も解釈が難しく、統一的な理論は未だ存在しない。これは、セグメントの単位とは何か？さらにはガラス転移に特徴的な距離スケールは存在するのか？という根本的な問題がからんでくるためである<sup>[8-12]</sup>。特にガラス転移点近傍では、高分子主鎖骨格の回転ポテンシャルに加えて、分子間の協同運動<sup>[8]</sup>が強く影響すると考えられ、両方の効果を考慮する必要があるため、問題が複雑になるのである。セグメント緩和における運動のサイズが、 $T_g$ 近傍でどのような温度依存性を持つかは、ガラス転移現象の本質に関係する大変興味深い問題であり、現在でも活発な研究が展開されている。

高分子鎖全体の運動であるノーマルモードは、温度変化に対して空間サイズが不変の運動モードとみなすことができる。そのため、この長時間緩和とセグメント緩和の関係をガラス転移点近傍で詳細に調べれば、セグメントの距離スケールについて何らかの情報が得られると期待できる<sup>[13]</sup>。つまり、2つのモードの緩和時間 $\tau_n$ と $\tau_s$ の比が温度変化に対して変化すれば、セグメントサイズに温度依存性があり、さらにそれを定量的に評価できる可能性があるという訳である。言い換えると、ノーマルモードを分子運動のスケールに関する内部基準として用いるという発想である。

実際、分子全体の運動と局所的なセグメント運動の関係については、古くから力学緩和測定を中心に研究が行われており、両運動モードの緩和時間が異なる温度依存性を持つことが実験的に明らかにされている<sup>[14-18]</sup>。また、この違いはガラス転移温度 $T_g$ 近傍において顕著で、セグメントの緩和時間 $\tau_s$ の方が最長緩和時間 $\tau_n$ よりも温度依存性が強くなる。これらはセグメントサイズが温度低下に伴い増大することを示唆する結果である。一方、 $T_g$ よりも十分高い温度では $\tau_s \propto \tau_n$ となる

と古くから信じられているが、実際に両緩和時間の比を、同一試料で十分広い温度範囲で検証した研究例はない。Rolandら<sup>[18]</sup>がポリプロピレン (aPP) について、粘弾性、誘電緩和、光散乱、<sup>13</sup>C NMRのデータを文献より収集し、 $T_g \sim T_g + 120 \text{ K}$ の範囲で $\tau_s$ と $\tau_n$ を比較しているが、それは同一試料での比較ではなく、 $T_g$ の異なる試料のデータも混在している。さらに測定方法の違いによる系統的な誤差も内包している可能性がある。

そこで我々は、誘電緩和法が広い測定周波数窓を持つことを利用し、広い温度範囲で $\tau_s$ と $\tau_n$ の同時測定を行った。同一試料で誘電緩和時間同士の比較ができるので、より厳密な議論が可能であるとの考えに基づいている。高分子試料としては、極性が大きく、高い測定精度が期待できるポリブチレンオキシド (PBO) を選んだ。この試料は、非結晶性で、なおかつA, B型双極子を併せ持つ<sup>[19]</sup>。また、分子量分布の狭い試料を合成できるため、本研究の目的には最適なモデル高分子であると言える。

## 5. 実験

PBOは水素化カリウムを開始剤としてアニオン重合により合成し、さらに末端が水酸基のものとメチル基の2種類を用意した (試料コードでhおよびmとして区別)。重量平均分子量は、 $8.9 \times 10^3$  (PBO-9(h), PBO-9(m)) と  $4.1 \times 10^3$  (PBO-4(h), 水酸基型のみ) であった。

誘電測定には、3種類の装置を測定周波数ごとに組み合わせて用いた。(1) 2.5 mHz ~ 1 kHzの低周波領域は、電流増幅器 (Keithley 428) とFFTアナライザー (Hitachi VC-2420) を組み合わせた自作のインピーダンス解析装置を使用した。その装置構成を図2に示す。(2) 10 Hz ~ 2 MHzの範囲は市販のRLCメーター (QuadoTech 7600) を、(3) 1 MHz ~ 3 GHzの高周波領域は、これも市販のRF-LCRメーター (Agilent 4287A) を用いた。全ての装置を合わせた測定周波数範囲は12桁に及ぶ。

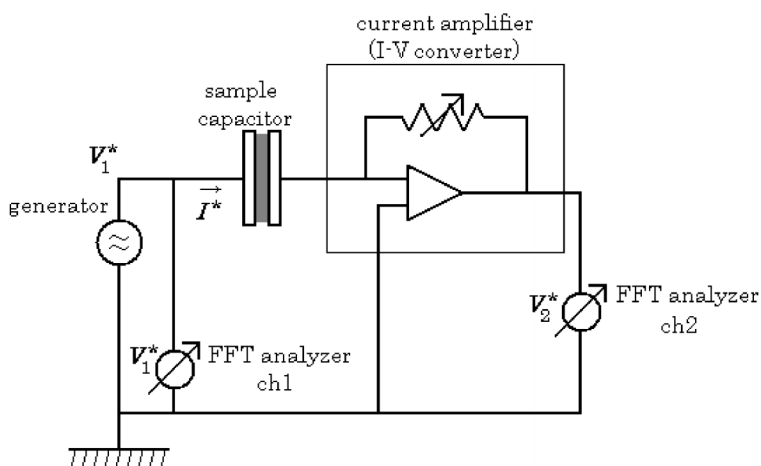


図3. 低周波インピーダンス解析装置のブロック図

## 6. 結果と考察

一例として、図4に種々の温度で測定したPBO-9(h)に関する誘電率 $\epsilon'$ および誘電損失率 $\epsilon''$ の周波数依存性を示す。各温度において2つの損失ピークが見られるが、これらは低周波数側が鎖全体の運動を反映したノーマルモード緩和、高周波数側はセグメント緩和に対応する。このピークの周波数 $f_m$ から、 $\tau = (2\pi f_m)^{-1}$ の関係を用い、緩和時間 $\tau$ を求めた。

図5に3種類の試料に関するノーマルモード緩和時間 $\tau_n$ とセグメント緩和時間 $\tau_s$ の温度依存性を比較する。PBO-9(h)とPBO-9(m)で、若干ではあるがh型 (末端が水酸基)の方が $\tau_n$ ,  $\tau_s$ 共に長

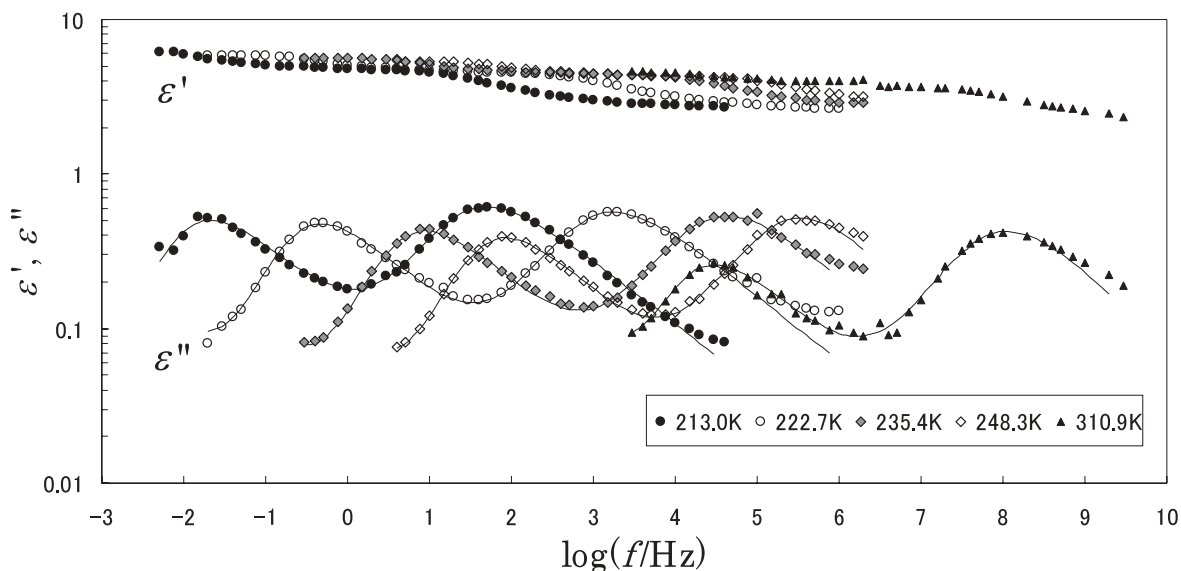


図4. 様々な温度におけるPBO-9(h)の誘電率 $\epsilon'$ と誘電損失率 $\epsilon''$ の周波数依存

くなっている。これは水酸基同士の水素結合が運動を遅延させる効果であると考えられる。

2つの緩和時間の温度依存性の違いを明確にするため、両時間の比をとり、温度に対してプロットしたものを図6に示す。h型とm型を比較すると、 $\tau_n/\tau_s$ 比は、ほぼ同一であることがわかる。また、全ての試料について、 $\tau_n/\tau_s$ の温度依存性は $T < T_g + 30$  Kで温度低下に伴い減少し、 $T_g + 30$  K  $\sim$   $T_g + 120$  Kの範囲ではほぼ一定となることもわかる。この挙動は、Rolandらにより報告されたaPPに関するもの<sup>[18]</sup>と一致しており、彼らの結論に普遍性があることが確認できた。

現時点で緩和時間からセグメントサイズを求めることは、モデル依存になるため行っていないが、温度低下と共にそれが増加することを、 $\tau_n/\tau_s$ 比が $T_g$ 近傍で減少するという結果が示唆している。つまり、図6に模式的に示すように、分子鎖全体のサイズは不変であるが、セグメント単位が低温

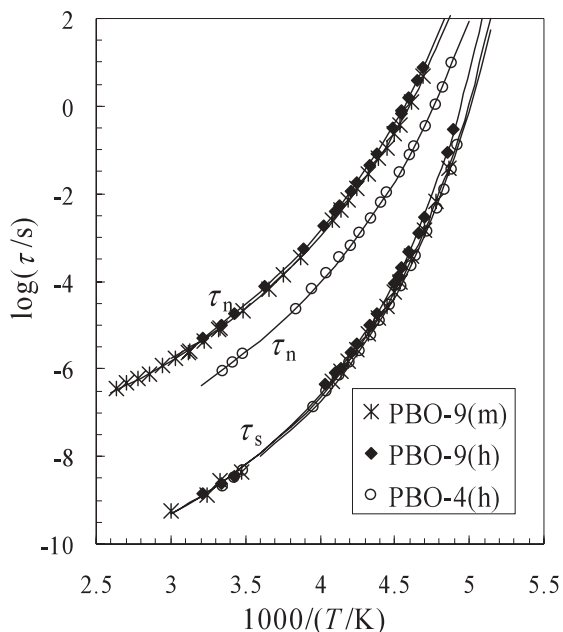


図5. ノーマルモード緩和時間 $\tau_n$ とセグメント緩和時間 $\tau_s$ の温度依存性

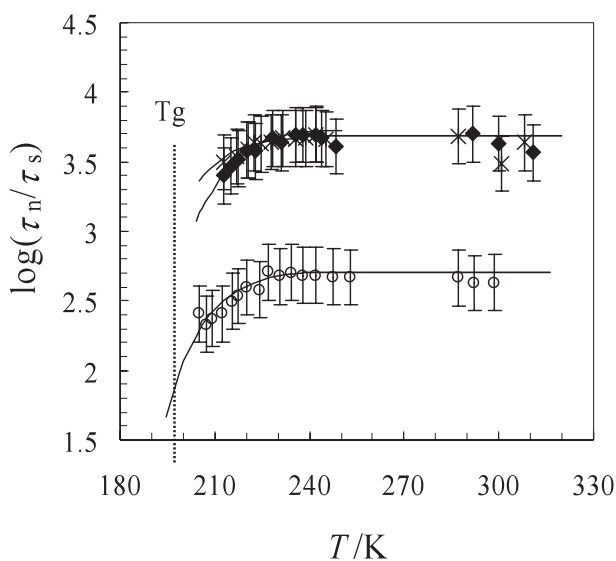


図6.  $\tau_n/\tau_s$ の温度依存性

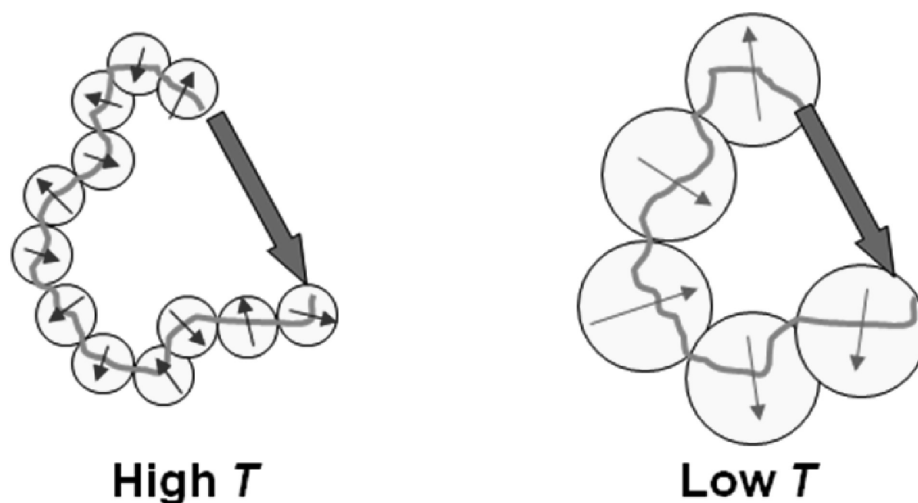


図7. 高分子鎖全体とセグメントサイズの温度変化

で大きくなるといった描像である。分子間での協同運動性の増加が、セグメントサイズを大きくする効果を持つものと考えられる。今後は、さらに低温低周波数の測定を行い、 $\tau_n/\tau_s$  比が減少する  $T_g$  に近い温度領域をより詳しく調べる予定である。

## 7. まとめ

非結晶性の屈曲性高分子であるPBOについて、広い周波数および温度範囲で誘電緩和測定を行い、ノーマルモードとセグメントモードの緩和時間  $\tau_n$  および  $\tau_s$  を決定した。 $\tau_n/\tau_s$  比は、 $T_g + 30\text{ K}$   $\sim T_g + 120\text{ K}$  の範囲では一定となり、2つの緩和モードが同じ温度依存性を持つことがわかった。一方、 $T_g + 30\text{ K}$  以下の低温域では、 $\tau_n/\tau_s$  比が温度低下に伴い減少した。このことは、低温でセグメントサイズが増加することを示唆している。

## 謝辞

本研究は、理学研究科旧足立研究室の山根実氏、足立桂一郎名誉教授、井上研究室の加藤千絵氏、四方俊幸准教授、井上正志教授との共同研究です。紙面を借りて感謝致します。

## 参考文献

- [ 1 ] Ferry J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley & Sons: New York, 1980.
- [ 2 ] McCrum, N. G.; Read, B. E.; Williams, G. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*; John Wiley & Sons: New York, 1967.
- [ 3 ] Adachi, K.; Kotaka, T. *Prog. Polym. Sci.* 1993, 16, 585.
- [ 4 ] Watanabe, H. *Macromol. Rapid. Commun.* 2001, 22, 127.
- [ 5 ] Kremer, F.; Schonhals, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Springer-Verlag: Berlin, 2003.
- [ 6 ] Stockmayer, W. H. *Pure Appl. Chem.* 1967, 15, 539.
- [ 7 ] Matsushita, M.; Fukatsu, M.; Kurata, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1968, 41, 2570.

- [ 8 ] Adam, G.; Gibbs, J. H. *J. Chem. Phys.* 1965, *43*, 139.
- [ 9 ] Angell, C. A.; Ngai, K. L.; McKenna, G. B.; McMillan, P. F.; Martin, S. W. *J. Appl. Phys.* 2000, *88*, 3113.
- [10] Colby, R. H. *Phys. Rev. E* 2000, *61*, 1783.
- [11] Ediger, M. D.; Agnell, C. A.; Nagel, S. R. *J. Phys. Chem.* 1996, *100*, 13200.
- [12] Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H. *Nature* 2001, *410*, 259.
- [13] Hirose, Y.; Urakawa, O.; Adachi, K. *Macromolecules* 2003, *36*, 3699.
- [14] Plazek, D. J. *J. Phys. Chem.* 1965, *69*, 3480.
- [15] Inoue, T.; Onogi, T.; Yao, M-L.; Osaka, K. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1999, *37*, 389.
- [16] Adachi, K.; Hirano, H. *Macromolecules* 1998, *31*, 3958.
- [17] Urakawa, O.; Swallen, S. F.; Ediger, M. D.; von Meerwall, E. D. *Macromolecules* 2004, *37*, 1558.
- [18] Roland, C. M.; Ngai, K. L.; Santangelo, P. G.; Qiu, XH.; Ediger, M. D.; Plazek, D. J. *Macromolecules* 2001, *34*, 6159.
- [19] Yamane, M.; Adachi, K. *Macromolecules* 2005, *38*, 9210.