



Title	Dielectric Study on Dynamics and Conformation of Flexible Polymers
Author(s)	浦川, 理
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3075004">https://doi.org/10.11501/3075004</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	浦川	理
博士の専攻分野の名称	博士(理学)	
学位記番号	第11235号	
学位授与年月日	平成6年3月25日	
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子学専攻	
学位論文名	Dielectric Study on Dynamics and Conformation of Flexible Polymers (屈曲性高分子のダイナミックスと形態に関する誘電的研究)	
論文審査委員	(主査) 教授 小高 忠男	
	(副査) 教授 小林 雅通 教授 蒲池 幹治 助教授 則末 尚志 助教授 足立桂一郎	

### 論文内容の要旨

高分子の誘電緩和と分子運動の関係は、モノマー単位の双極子ベクトルの主鎖骨格への配置の仕方に強く依存する。双極子が主鎖に沿って平行かつ同一方向に配列したものをA型高分子と呼び、双極子ベクトルの総和  $P$  と末端間ベクトル  $r$  の間に比例関係  $P = \mu r$  ( $\mu$  は単位コントナー長当たりの双極子能率) が成立するので、A型鎖の誘電測定から鎖の大規模な分子運動及び広がり(自乗平均末端間距離  $\langle r^2 \rangle$ )に関する情報が得られる。著者らは典型的なA型高分子である *cis*-polyisoprene (PI) 等を誘電プローブとして用い、希薄溶液からバルク状態までの測定を行い、高分子鎖の形態とダイナミックスに関する議論を行った。

まず自乗平均末端間距離  $\langle r^2 \rangle$  の絶対値決定の為、単位コントナー長当たりの双極子能率  $\mu$  を計算することを試みた。実験的に誘電測定からA型鎖の自乗平均末端間双極子能率  $\langle p^2 \rangle$  が決定でき、 $\langle r^2 \rangle = \langle P^2 \rangle / \mu^2$  として  $\langle r^2 \rangle$  が決まる。*ab-initio* 法(分子軌道計算法の一種)で高分子のモノマー単位の双極子ベクトル  $p$  を計算し、Floryの回転異性体モデルを用い  $\mu = \langle (\sum_i p_i) \cdot r / r^2 \rangle$  の形の平均値として  $\mu$  を決定した。PIとpoly( $\epsilon$ -caprolactone)の希薄溶液系において、誘電測定と光散乱および極限粘度測定から決定した広がりのデータを用いて  $\mu$  値を決め、計算値と比較した結果 25% の範囲内で一致した。

準希薄溶液系における誘電緩和強度の濃度依存性を調べ、スケーリング理論との比較から  $\mu$  の濃度変化はほぼ無視できる程度であると結論した。一般に準希薄溶液中では高分子鎖の局所的なコンホーメーションは希薄溶液中のそれとほぼ同じであり、 $\mu$  が鎖の局所で決るとすると妥当な結論であろう。

以上述べた高分子鎖の形態に関する研究と同時にダイナミックスの研究を同一系に関して行った。希薄溶液中における誘電緩和時間  $\tau_{1,0}$  ( $\cong$  最長緩和時間) は溶媒及び高分子の種類によらず  $\tau_{1,0} \cong 1.4 \eta_s [\eta] M_w / RT$  という式で整理する事が出来、準希薄溶液における緩和時間  $\tau_1$  の濃度依存性は  $C [\eta] < 10$  で  $\tau_1 = \tau_{1,0} \exp (A' C [\eta])$  という関数で近似できた。一方緩和モード分布を反映する誘電損失  $\epsilon''$  曲線の形は、希薄でバネ-ビードモデルに良く合い、 $C$  の増加と共にプロードになった。モード分布を更に詳しく調べるため、双極子が鎖の中央で反転したPIの誘電測定を行った。中央反転鎖の  $\epsilon''$  から二番目のモードの緩和時間  $\tau_2$  を決定できる。 $\tau_2$  の濃度依存性は  $\tau_1$  のそれより若干弱く、モード間隔  $\tau_2 / \tau_1$  が 3~4 程度変化することが分かった。

更に詳細な分子運動を調べるため、分子量が約4.8万で、双極子が鎖の任意の場所で反転した一連のPI試料を合成しその誘電測定から反転場所の関数として  $\epsilon''$  を決定した。得られたデータの解析から局所相関関数  $C(n, t; m)$  (=

$(1/b^2) \langle u(n,t) \cdot u(m,O) \rangle$ ;  $n, m$  は鎖のセグメントのコントナーに沿って付けた番号,  $t$  は時間,  $b$  はセグメントの大きさ,  $u$  は鎖の接線ベクトルを表す。) の固有関数  $f_p(n)$  ( $p=1-3$ ) を決定し, それが希薄溶液中ではバネ-ビードモデルの予言どおりサイン関数となったが, バルク系ではサインからずれることを見いだした。これは  $\varepsilon''$  曲線のブロードニングと直接対応しており, 媒体の粘弾性効果を考慮したモデルで説明出来た。

### 論文審査の結果の要旨

双極子が主鎖に沿って同一方向に並んでいる屈曲性高分子鎖の誘電緩和過程（ノーマルモード過程）から末端間ベクトルのゆらぎおよび自乗平均末端間距離に関する情報が得られる。本研究では, そのような性質を持つポリイソブレンをプローブとし, その希薄溶液, 準希薄溶液およびポリブタデエンとのブレンド系等について誘電ノーマルモード過程を実験的, 理論的に詳しく調べた。また, 双極子能率が適当な位置で反転したポリイソブレン鎖を用いて基準座標および末端間ベクトルのゆらぎに関する固有函数を実験的に決定した。これらの成果は, 従来ほとんど実験結果の得られていなかった高分子鎖のダイナミックスの基本問題に関する貴重な成果であり, 博士（理学）の学位論文として十二分の価値のあるものと認める。