

Derivation of KWW Relaxation Function for Polymer Solutions

落合 萌、小倉 浩、小棹 理子、山崎 義武^A

ソニー学園 湘北短期大学 電子情報学科、九州工大 機械システム教室^A

1. 序論

希薄溶液中の高分子の誘電緩和関数を解析的に求めた。多くの高分子希薄溶液について誘電緩和測定が行われている。高分子の分子運動を調べる有効な手段で、とくにビニル型高分子の誘電緩和スペクトルは、分子鎖のコンフォメーション転移を直接反映する情報が得られる、などの理由による。共通したいくつかの実験結果のうち、理論的根拠に乏しいものがある：

a) 誘電吸収スペクトルの形が低周波数側で鋭く、高周波数領域でブロードな非対称になり、b) 高分子の種類、分子量、溶媒、温度によらず常に同一のマスター・プロットで表わすことができる、などがそれである。

本報告では、緩和の素過程にクランクシャフト運動を仮定し、これに確率過程論を援用することによって誘電緩和関数を解析的に求める手法を提供する。

2. 緩和過程のモデル

上述の a)、b) が普遍的にいえるであろうことを示唆しているのが第1図である。¹⁾ マスタープロットの形が高分子の種類によらず同一となることは、希薄溶液中の緩和の機構が共通であろうと思わせるに十分である。non-Debye 型の緩和スペクトルは、経験的に得られた Kohlraush-Williams-Watts 型の誘電緩和関数 (KWW関数)、

$$\Phi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\beta} \right]$$

から、そのレスポンス関数の重ね合わせとして

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = \int_0^{\infty} \left[- \frac{d\Phi}{dt} \right] \exp(-i\omega t) dt$$

で与えられる。作業は誘電緩和関数 $\Phi(t)$ を理論的に求めることに帰着する。

第2図は緩和の素過程を表すクランクシャフト運動のモデルで同一直線上に位置する2つのボンドの回りに複数のモノマ単位が回転する。²⁾ 回転する原子は $i+1 \sim i+n$ の n 個で、回転に伴い $i-1$ 番目と

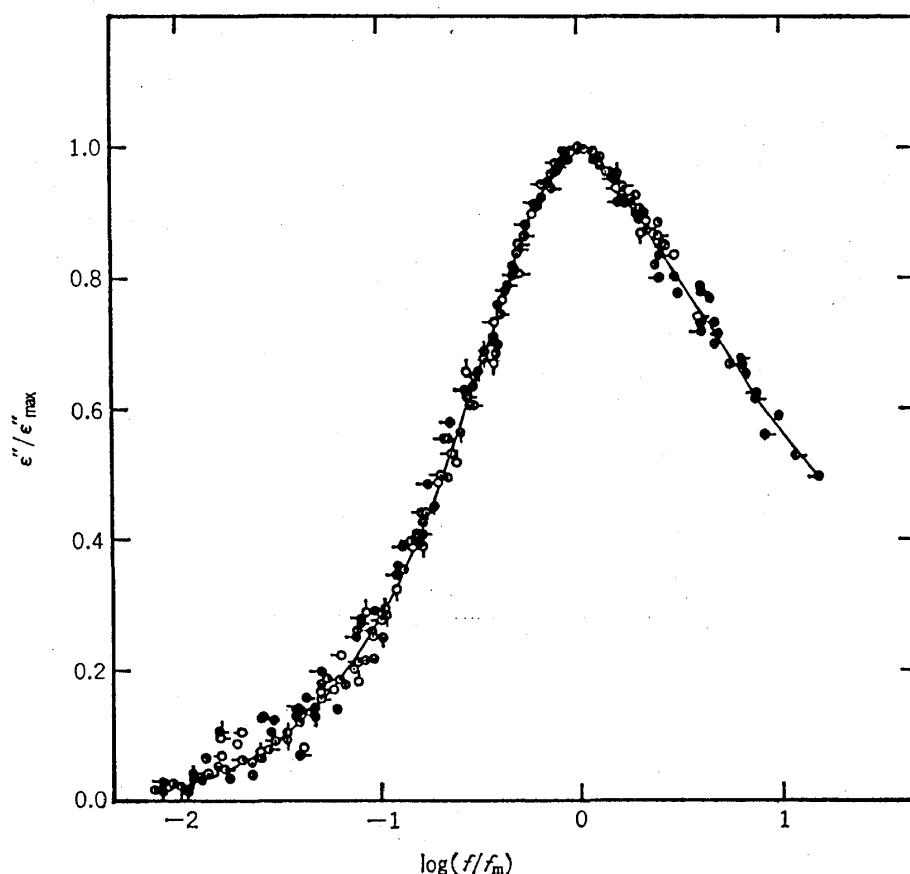


FIG. 1. Master plots of $\epsilon''/\epsilon''_{\max}$ against $\log(f/f_m)$ for each polymer solution: $\bigcirc$, PVC in dioxane, $\bar{M}_n=0.63 \times 10^4$, 0.82%, 23°, 35°, 40°C; $\bigcirc$ —, $\bar{M}_n=1.3 \times 10^4$, 1.50%, 20°, 30°C; $-\bigcirc$, $\bar{M}_n=2.5 \times 10^4$, 1.77%, 23°, 30°, 40°C; $\bigcirc$, $\bar{M}_n=4.4 \times 10^4$, 1.79%, 20°, 40°, 60°C; $\bigcirc$, $\bar{M}_n=16 \times 10^4$, 1.07%, 30°, 40°C; $\bullet$, PpCS in toluene, $\bar{M}_w=8.6 \times 10^4$, 5%, -23°, 0°, 23°, 40°, 60°C; $\bullet$, $\bar{M}_w=47 \times 10^4$, 4.95%, 23°, 40°, 60°C; $\bullet$, PpCS in dioxane, $\bar{M}_w=8.6 \times 10^4$, 2.09%, 30°, 40°, 55°C; $\bigcirc$ —, PpBS in toluene, 2.20%, 24°, 40°, 60°C; $\bigcirc$ —, PpBS in dioxane, 2.17%, 24°, 35°, 50°C; $\odot$, PVAc in toluene, $\bar{M}_n=0.79 \times 10^4$, 5%, 0°, 23°C; $\odot$ —, $\bar{M}_n=0.97 \times 10^4$, 5%, -13°, 0°, 23°C; $-\odot$, $\bar{M}_n=3.04 \times 10^4$, 5%, 0°, 10°, 23°, 35°C; $\odot$, $\bar{M}_n=10.97 \times 10^4$, 5%, 23°C; $\odot$, $\bar{M}_n=16.34 \times 10^4$, 5%, 23°C; $\ominus$, PVAc in dioxane, $\bar{M}_n=0.97 \times 10^4$, 4.33%, 15°, 30°, 37°C; $\ominus$, PVAc in carbon tetrachloride, $\bar{M}_n=0.97 \times 10^4$, 2.05%, 23°, 35°, 50°C.

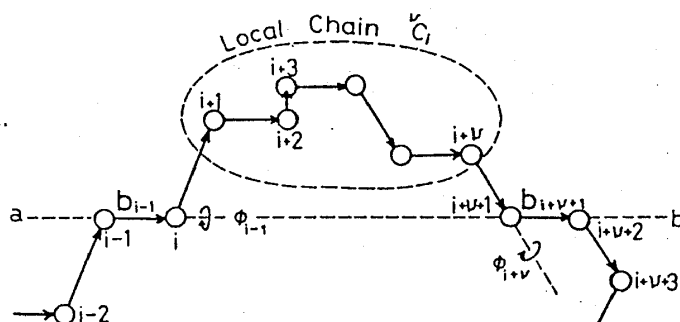


FIG. 2. Geometry of the local chain v_{Ci} .

$i+n+1$ 番目のボンドの内部回転角 ψ_{i-1} と ψ_{i+n+1} のみがその値を変える。このように n 個の原子が回転する運動を mode- n のクランクシャフト運動と呼ぶ。クランクシャフト運動は、分子鎖のとりうる局所コンフォメーションがある特定の条件を満たしたときにはじめて可能になる。mode- n の運動が可能な局所コンフォメーションを記述するには $\psi_{i-1} \sim \psi_{i+n+1}$ の $n+3$ 個の内部回転角を指定すればよい。運動が可能な n の最低値は 4 であり、また排除体積効果を取り入れれば偶数値をとることも知られている。²⁾

分子鎖の誘電緩和関数 $\Phi(t)$ は、さまざまな mode のクランクシャフト運動がそれぞれ単一緩和であるとして、

$$\Phi(t) = \frac{\sum_{n=4, \text{even}}^{\infty} w_n \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right)}{\sum_{n=4, \text{even}}^{\infty} w_n}$$

と書く。ここで、 τ_n は mode- n のクランクシャフト運動に関する平均緩和時間、 w_n は mode- n の運動が $\Phi(t)$ に寄与する割合を表す。問題は w_n, τ_n の関数形を定め和を計算することである。

3. w_n の関数形

w_n は n で定められたすべての局所コンフォメーションのうちで mode- n のクランクシャフト運動を可能にするコンフォメーション N_n を見出す確率だったから、ボンドの内部回転角をトランス T と 2 つのゴーシュ $G, \bar{G}$ の 3 状態に限定すれば、

$$w_n = \frac{\sum_{j=1}^{N_n} \exp\left(-\frac{n_{T,j}E_T + n_{G,j}E_G}{kT}\right)}{Z_n}$$

で与えられる。 $n_{T,j}, n_{G,j}$ はそれぞれ j 番目のコンフォメーションの含む T および $G + \bar{G}$ の数、 E_T は T 状態の、 $E_G = E_{\bar{G}}$ は G または $\bar{G}$ 状態のときのポテンシャル・エネルギーの値である。 Z_n は分配関数で

$$Z_n = \left\{ \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) + 2 \exp\left(-\frac{E_G}{kT}\right) \right\}^{n+3}$$

で与えられる。3 回回転対称ポテンシャルを仮定すれば

$$w_n = \frac{N_n}{3^{n+3}}$$

がいえ、 N_n のうち等価なものを除いて

$$\frac{N_n}{A} \equiv ab^n, \quad \lambda \equiv \frac{3}{b}$$

とおけば

$$w_n = w_0 \left(\frac{1}{\lambda} \right)^n$$

が得られる。

4. τ_n の n 依存性

ダイナミックスを確率過程で書き、反応速度論で得られた考え方を適用する：

mode- n のクランクシャフト運動を記述する Langevin 方程式は

$$I_n \frac{d^2 \psi}{dt^2} = -\zeta_n \frac{d\psi}{dt} - \frac{aU}{a\psi} + X(t)$$

で与えられる。 I_n, ζ_n はそれぞれ mode- n のクランクシャフト運動に関する慣性モーメント、回転運動にかかわるまさつ係数で、 U は内部回転角 ψ についてのポテンシャル、 $X(t)$ は熱揺動力である。高まさつの条件 $\zeta_n^2 \gg I_n \gamma$ を仮定すると、

$$\tau_n = \left(\frac{2\pi\zeta_n}{\gamma} \right) \exp \left(\frac{E^*}{kT} \right)$$

が得られる。関係式 $\zeta_n \sim \zeta \bar{r}^2 n$ 、ただし、 $\bar{r}$ は回転単位と回転軸との平均距離である、と Stokes 則 $\zeta = 6\pi a \eta$ を用いて

$$\tau_n = \frac{12\pi^2 a \eta \bar{r}^2}{\gamma} \left[\exp \left(\frac{E^*}{kT} \right) \right]^n$$

を得る。

ここで分子鎖を構成する原子、たとえば炭素原子間の距離 ($\sim 1.54 \text{ \AA}$) および回転単位の平均半径 ($a \sim 3 \text{ \AA}$) を考えれば、各回転単位は空間的に重なり合っていると考えるべきで、 τ_n の n 依存性は低くなり、パラメタ μ を用いて τ_n は

$$\tau_n = \tau_0 n^\mu \quad (0 < \mu \leq 1)$$

のように書いてもよいであろう。

5. KWW 関数と緩和時の分布

w_n, τ_n について得られた結果を用い、誘電緩和関数 $\Phi(t)$ は

$$\Phi(t) = \frac{\sum_{n=4, \text{even}}^{\infty} \left(\frac{1}{\lambda}\right)^n \exp\left(-\frac{t}{\tau_0 n^\mu}\right)}{\sum_{n=4, \text{even}}^{\infty} \left(\frac{1}{\lambda}\right)^n}$$

と書ける。和を計算するために、変数変換を2度くりかえす。まず、和を積分に書き換え、つぎの変換で複素積分を実行するにあたって t が大きいときに鞍点法の考え方を適用し

$$\Phi(t) \sim \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta + \frac{\beta}{2} \ln t \right]$$

を得る。ここで

$$\begin{aligned} \beta &\equiv \frac{1}{\mu + 1} \\ \tau &\equiv \tau_0 \left(\frac{\mu}{\ln \lambda} \right)^\mu (1 + \mu)^{-(1/\beta)} \end{aligned}$$

と置いた。十分大きな t について KWW 関数

$$\Phi(t) \sim \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right]$$

がいえることがわかった。 μ は緩和時間に分布があることを教えてくれるパラメタで、 $\mu = 0$ では分子の構造が無視でき、Debye 型の緩和をみせることがわかる。 $\frac{\beta}{2} \ln t$ については別に評価を行う。

参考文献

- 1) S. Mashimo and A. Chiba, Polymer Journal 5 (1973) 41.
- 2) K. Iwata, J. Chem. Phys. 58 (1973) 4184.