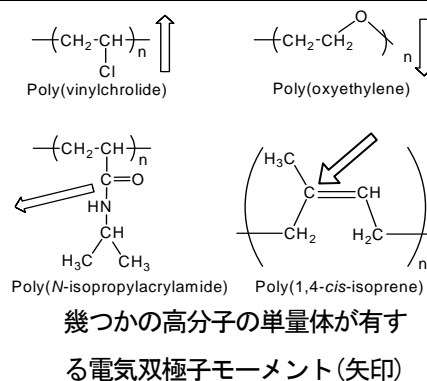


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	2. 高分子の構造と物性
中項目	2-1. 基本物性の評価法
小項目	2-1-4. 電気的特性

概要（200字以内）

単独の高分子は、多くの場合電気伝導性が低い絶縁体であるが、官能基の有する電気双極子モーメントの寄与で分極し誘電緩和を呈する。誘電緩和はセグメントや分子全体の運動と構造についての情報を含み、温度を変えながら測定すればガラス転移が、周波数の関数として観れば、分子運動性を議論できる。一方、高分子溶液の誘電緩和は高分子の運動に加えて、溶媒と高分子の相互作用（溶媒和）の規模やその寿命についての情報も与える。



現状と最前線

高分子を単量体のもつ電気双極子の配列で分類すると、図 1a に示すように三種類に分けられる。A型高分子は Poly(1,4-*cis*-isoprene) などに観られる双極子が主鎖に沿った高分子で、誘電緩和時間と強度は分子全体のダイナミクスと広がりについての情報を与える。B型、C型高分子の誘電緩和は高分子の単量体や官能基或いはセグメント程度のダイナミクスを反映する。また、高分子を溶液にすると溶媒との相互作用を反映した誘電緩和挙動も観察され、高分子のダイナミクス研究に誘電緩和は幅広く用いられている。

数 MHz 程度までの高分子電解質水溶液の誘電緩和挙動は、対イオンが高分子イオンの周りに形成するイオン雲のゆらぎに因るものである。対イオンが電離した高分子主鎖は静電反発によって伸びた形態を取り、主鎖に沿った分子量に依存するイオン雲の遅いゆらぎと、主鎖に垂直方向の分子量に依らない速いゆらぎが誘電緩和として検出される（図 1b 参照）。これらの緩和時間や強度は、高分子電解質や対イオン種の違いに

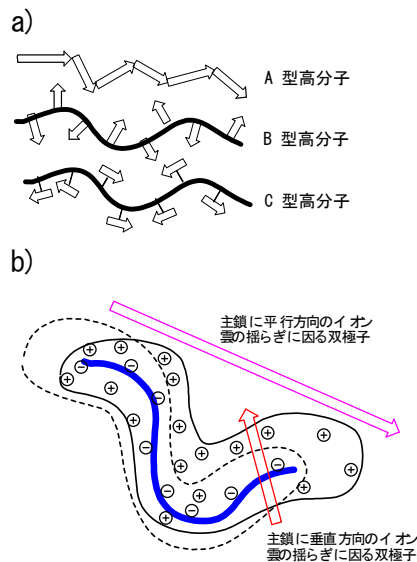


図 1. a) 双極子に依る高分子の分類、
b) イオン雲のゆらぎによる高分子電解質の誘電緩和機構

ほとんど影響されず、誘電緩和に高分子電解質の個性が現われない。

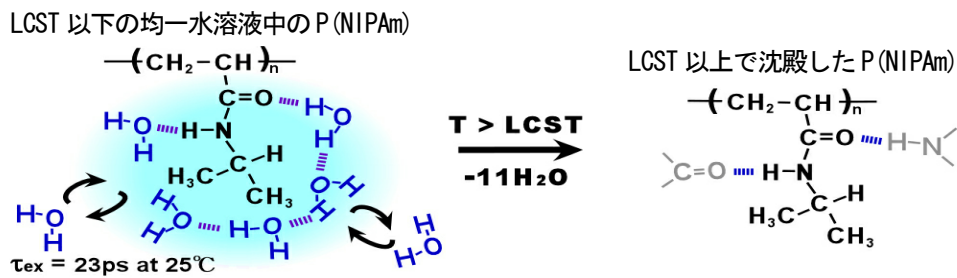


図2. P(NIPAm)水溶液におけるの水和数の温度変化 (模式図)

一方、Poly(oxyethylene) や Poly(*N*-isopropylacrylamide) (P(NIPAm)) などの非イオン性の水溶性高分子は、MHz 程度までの周波数域には誘電緩和をほとんど示さない。MHz ~ 数十 GHz にまで至る高周波誘電緩和測定では、高分子が水に溶けた状態で生じる双極子のゆらぎを伴う運動モードがすべて観察される。最も高周波側に溶媒である自由な水分子の回転緩和が観察され、この緩和強度から高分子の単量体当たりの水和数が求まる。少し低い周波数域には単量体に水和した水分子の脱着が誘電緩和として観察され、官能基の水和寿命が分かる。さらに低い周波数域に、高分子電解質では電解質モノマーと対イオンが形成するイオン対の回転緩和が、非イオン性高分子において官能基が双極子をもつ場合はその回転緩和過程が観測される。

P(NIPAm)の水溶液はほとんど分子量に依らず 32°C の下部臨界相溶温度 (LCST) を示し、それ以上の温度で相分離して白濁する。この P(NIPAm)水溶液について数十 GHz までの誘電緩和測定を温度を変えながら行くと、P(NIPAm)の単量体当たりの水和数の変化が明らかになった。P(NIPAm)に水和する水分子は 20ps 程度の水和寿命を有し、単量体当たりの水和数は分子量に依らず LCST 以下では 11 程度であるが、LCST 以上で急激に減少する (図2参照)。これは LCST で協同的脱水和が起こり、疎水化された P(NIPAm)が相分離するとした考えを強く支持する。

このような、高周波誘電緩和測定法は水和に限らず、溶解した高分子の溶媒和と分子運動について有用な情報を与える強力な研究手段であることが最近再認識されてきた。しかし、数十 GHz におよぶ高周波数域の誘電緩和測定装置は市販されておらず、研究者が (概して高価な) 計測機器を組み合わせて測定システムを構築しているのが現状である。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
100GHz 程度までの超高周波誘電緩和挙動を精密にかつ容易に測定できる装置の開発と普及
高分子の水溶性 (溶解性) に関わる官能基の水和 (溶媒和) 数と寿命の確定
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
分子動力学などの計算手法による高分子試料が示す広帯域誘電緩和スペクトルの完全再現
高分子の水溶性 (溶解性) に関する根本的理解

キーワード

誘電緩和、双極子モーメント、高分子電解質、溶媒和、セグメント

(執筆者：四方 俊幸)