

高分子溶液中における高分子の双極子モーメントと溶媒の誘電率との関係

宮良政彦, 中野慎也, 山本航, 上島匡博, 井本大蔵, 喜多理王, 新屋敷直木,
八木原晋

〒 259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1

東海大学 理学部 物理学科

E-mail: naoki-ko@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

(2011 年 9 月 20 日受付; 2011 年 12 月 5 日受理)

Relation between Electric Dipole Moment of Polymer and Permittivity of Solvent in Polymer Solution

by

Masahiko MIYARA, Shinya NAKANO, Wataru YAMAMOTO, Masahiro
UESHIMA, Daizou IMOTO, Rio KITA, Naoki SHINYASHIKI, Shin YAGIHARA

Department of Physics, Tokai University,

4-1-1 KitaKaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292, Japan

E-mail: naoki-ko@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

(Received on Sept. 20, 2011; accepted on Dec. 5, 2011)

Abstract

Dielectric relaxation of poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) caused by the segmental motion was obtained in solution with various solvents. The solvents were chloro-

宮良政彦, 中野慎也, 山本航, 上島匡博, 井本大蔵, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋

form, water, mono-hydroxyl alcohols and glycerol with dielectric constants ranging between 5 and 78. Dielectric measurements were performed in the frequency range of 20 Hz to 20 GHz at 25 °C. Two relaxation processes at frequencies higher than 10 MHz is the primary process of solvent molecules, and that at frequencies lower than 10 MHz is attributed to the local chain motion of PVP. Although the magnitude of the dipole moment of the repeat unit of PVP in vacuum is constant, 3.53 Debye, dielectric relaxation strength of PVP varies with solvent. We found principle that the magnitudes of the effective dipole moment of the repeat unit of PVP obtained using the Kirkwood-Fröhlich equation are determined simply by the permittivity of solvents.

1 研究背景

従来、溶液中の高分子鎖分子運動の誘電分光法による観測は、無極性溶媒を用いた高分子溶液について行われてきた。無極性溶媒中では高分子鎖の局所的な分子運動が誘電緩和として観測されるが、溶媒分子の運動は誘電的に不活性なため捉えることができない。そのため、溶液中の高分子鎖分子運動と溶媒分子の運動の関係は長い間、推測の域を脱し得なかった。近年の我々は、水をはじめとして水素結合性液体を溶媒とする高分子溶液で、ともに極性を持つ溶媒分子および高分子の分子運動に起因する誘電緩和を同時に観測し、これらの緩和時間および緩和時間分布について詳細な議論を行ってきた [1-18]。本研究で用いた poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) は半結晶性の合成高分子で、室温付近の溶液中で柔軟なランダムコイル状の高分子であり、水 [1-13], アルコール [14,15], エチレングリコールオリゴマー [16,17], クロロホルム [18] などの様々な種類の液体と混ぜることができる。我々はこれまで様々な溶媒を用いた PVP 溶液の誘電緩和現象を、25 °C, 周波数領域 20 Hz-20 GHz で観測してきた [15]。そして、すべての PVP 溶液で 2 つの緩和が観測された。一つは 100 MHz よりも高い周波数域で観測される溶媒分子の双極子モーメントの回転拡散運動に起因する緩和である。この緩和は純粋な溶媒で観測されることから、溶媒分子の双極子モーメントの回転拡散運動に起因することは明らかであるが、この緩和の強度や緩和時間は溶媒分子の構造や水素結合などの分子間相互作用の影響を受けて形成される溶媒の局所的な動的構造を反映したものである。さらに 10 MHz よりも低い周波数で PVP 高分子鎖の局所的な構造揺らぎによる緩和が観測された [15,17,18]。PVP アルコール溶液で観測されるアルコールの緩和は、PVP の存在によって緩和時間が変化し、緩和の広がりも大きくなる。この緩和時間や緩和時間分布の変化は、PVP とアルコールが分子レベルで混ざり合い、PVP とアルコールとの間には水素結合や排除体積効果などの分子間相互作用の影響が存在することを意味する。これ

ら高分子溶液では、高分子と低分子量分子が共存するが、高分子と低分子量分子の分子運動の緩和時間に3桁以上の違いがあることが明らかになった[15,17,18]。

このように、PVP溶液で観測された2つの緩和の緩和時間および緩和の形と溶媒の構造との関係について議論してきたが、高分子鎖の誘電緩和の緩和強度と双極子モーメントの関係については、まだ議論を行っていない。そこで本研究では、PVP水溶液と様々なアルコール溶液の複素誘電率について、溶媒分子の構造がPVP鎖緩和の緩和強度と双極子モーメントに与える影響を調べた。これらのPVP溶液は、溶媒の誘電率が約5から78と非常に広範囲にあるため、溶媒の誘電率とPVP緩和の緩和強度とPVP繰り返し単位 of 双極子モーメントの大きさとの関係を調べるために最適な系である。PVP繰り返し単位は永久双極子モーメントを持ち、その大きさは真空中で3.53 Debyeである[18]。本研究の目的は、溶媒ごとのPVP繰り返し単位の実効双極子モーメントを求め、それが溶媒の構造から受ける影響を調べることである。

2 実験方法

本研究で用いたPVPは、重量平均分子量約40,000のもので、Sigma-Aldrich社から購入した。測定に用いた溶媒は、1価のアルコール(methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, 1-decanol)と3価のアルコールのglycerol、さらにchloroformとwaterである。1価のアルコールのうち、1-nonanolはSigma-Aldrich社から購入し、それ以外はWaco Pure Chemical Industriesから購入した。glycerolとchloroformはWaco Pure Chemical Industriesから購入した。純水は、MILLIPORE Simplicity UVで精製した比抵抗が $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ のものを使用した。PVPの粉末試料は精製を行わず、シリカゲルまたは P_2O_5 の入ったデシケーター内の乾燥空気中で水分量4%、相対湿度2%以下の状態で保存していたものを用いた。そして、すべての溶媒でPVP濃度5-50 wt%に調製した。

誘電率測定は、25℃、周波数領域20 Hz-20 GHzで行った。誘電率測定には以下の手法や装置を用いた。各装置は測定可能周波数領域が限られており、各装置での測定の結果を合わせて、広い周波数範囲における誘電率の周波数依存性を観測した。

100 MHz-20 GHzの周波数域はtime domain reflectometry(TDR)法(Hewlett-Packard 54124T)、1 MHz-1.8 GHzはimpedance/material analyzer(IMA) (Hewlett-Packard 4291A)、40 Hz-110 MHzはprecision impedance analyzer(IA) (Agilent Technologies 4294A)、20 Hz-1 MHzはLCR meter (Hewlett-Packard 4284A)である。TDR法の誘電率測定では、電気長0.16 mmで電気容量 $1.35 \times 10^{-2} \text{ pF}$ の平らな同軸ケーブルの端をプローブとして使用した。IMAの誘電率測定では電気容量0.20 pFの同軸円筒型のセルを、IAとLCR meterの誘電率測定では電気容量0.24 pFの同軸円筒型のセルを使用した。

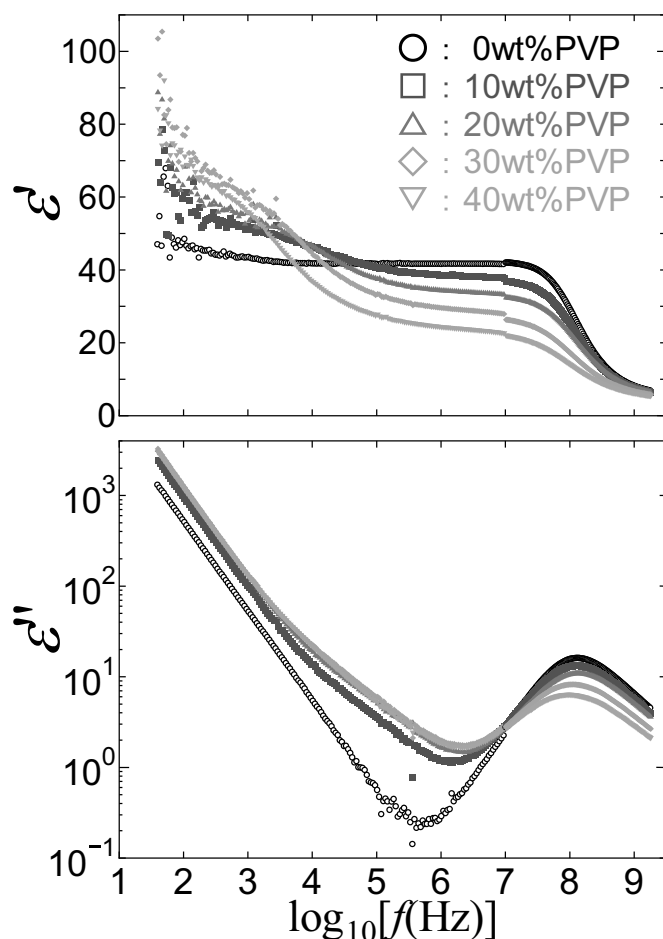


図 1: 様々な PVP 濃度の PVP/glycerol 溶液の 25 °C における誘電率 ϵ' と誘電損失 ϵ'' 。(プロットは PVP 濃度別にそれぞれ, $\bigcirc$, 0 wt% (pure 1-heptanol); $\blacksquare$, 10 wt%; $\triangle$, 20 wt%; $\diamond$, 30 wt%; ∇ , 40 wt%; and $\blacktriangleright$, 50 wt%を表している。)

3 結果および考察

図 1 に, 様々な PVP 濃度の PVP/glycerol 溶液の 25 °C における誘電率 (ϵ') と誘電損失 (ϵ'') を示す。高周波側の緩和 (h-緩和) の損失ピークは 10 MHz から 1 GHz の周波数領域で観測された。この緩和の強度は PVP 濃度を増加させると小さくなり, 損失ピークの形は広くなる。一方,

高分子溶液中における高分子の双極子モーメントと溶媒の誘電率との関係

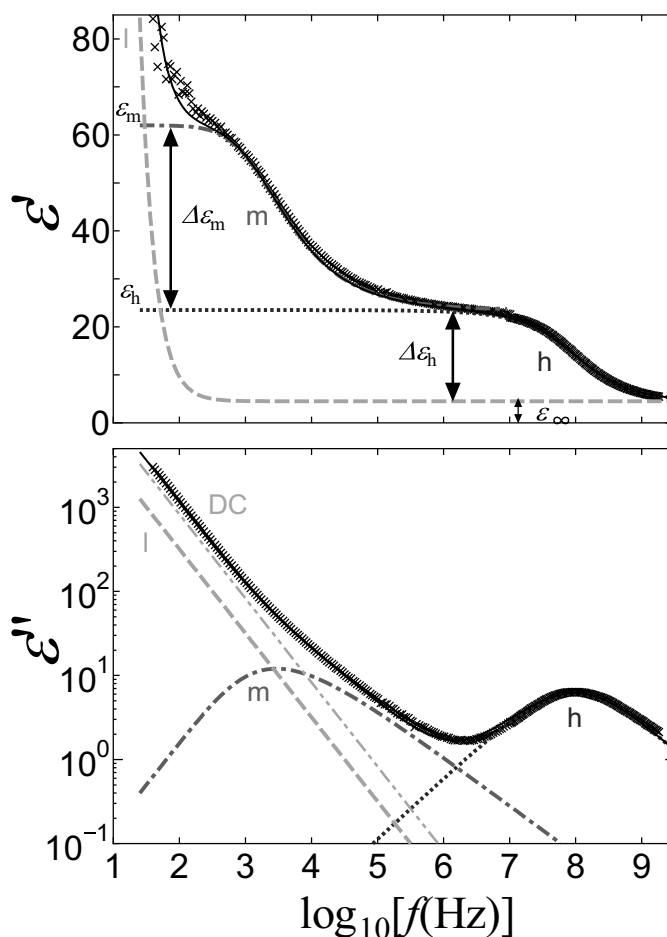


図 2: 40 %PVP/glycerol 溶液の誘電率 ϵ' と誘電損失 ϵ'' 。(曲線は、(1) 式によるカーブフィットによって得られたものである。)

100 Hz から 100 kHz の周波数領域に別の緩和過程 (m-緩和) が観測された。10 kHz よりも低い周波数領域での誘電損失の値は、低周波になるに従い増加した。これらの緩和を特徴づけるために、カーブフィットを行った。様々な濃度における PVP 溶液の誘電率と誘電損失は、以下の (1) 式に示すように 3 つの緩和と直流電気伝導 (dc) の寄与の単純な和で記述することができた [15]。

宮良政彦, 中野慎也, 山本航, 上島匡博, 井本大蔵, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋

$$\begin{aligned}\varepsilon^*(\omega) = & \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_h}{\left\{1 + \left(j\omega\tau_h^{\text{HN}}\right)^{\beta_h}\right\}^{\alpha_h}} + \Delta\varepsilon_m \int_0^\infty \left(-\frac{d\Phi_m}{dt}\right) \exp(-j\omega t) dt \\ & + \frac{\Delta\varepsilon_l}{1 + (j\omega\tau_l)^{\beta_l}} - j\frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega}\end{aligned}\quad (1)$$

ただし

$$\Phi_m = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_m^K}\right)^{\beta_K}\right]$$

ここで, ω は角周波数, t は時間, j は $j^2 = -1$ で与えられる虚数単位, ε_0 は真空中の誘電率, ε_∞ は高周波限界の誘電率, $\Delta\varepsilon$ は緩和強度, τ は緩和時間, α と β はそれぞれ緩和の非対称および対称な広がりを表すパラメーター ($0 < \alpha, \beta \leq 1$), β_K は Kohlrausch-Williams-Watts(KWW) 関数 [19,20] の非対称な広がりを表すパラメーター, σ は電気伝導度である。下付きの h, m, l は, それぞれ高周波数, 中間の周波数, 低周波数における緩和を示している。下付きの HN と K は, それぞれ Havriliak-Negami(HN) の式 [21] と KWW 関数を表している。h-process, m-process, l-process は, それぞれ Havriliak-Negami の式, KWW 関数, Cole-Cole の式 [22] によって記述できた。純粋なアルコールで観測される h-緩和のほとんどが Debye 型の広がりを持たない緩和, あるいは Davidson-Cole 型の非対称な緩和関数で表すことができるが, PVP 濃度の増加とともにこの緩和の低周波側が広がる。そのため, 全てのアルコール溶液の全ての濃度における h-緩和の広がりを表す共通のパラメーターを得るために HN の式を仮定した。一方, m-緩和は非対称な広がりを持っているが, 緩和の低周波側もいくらか広がりを持つ。しかし多くの溶液では, 緩和の低周波側の広がり電極分極や直流電気伝導成分の存在により, 正確には得られない。そのため, 1つの広がり表すパラメーターで低周波側の広がり高周波側のより大きな広がりを記述できる KWW 関数の緩和を仮定した。

図 2 に, (1) 式によって得られた曲線と 40 %PVP/glycerol 溶液の誘電率と誘電損失を示す。l-緩和の誘電損失ピークは, 低周波側の測定範囲外に存在し, その高周波側の裾のみが観測された。したがって, l-緩和の緩和パラメーターは正確に決められなかった。m-緩和と h-緩和の緩和パラメーターを正確に得るために, l-緩和の誘電損失のピーク周波数を低周波側の測定範囲外にあると仮定し, 緩和強度と緩和の広がりパラメーターを与えた。誘電率の低周波側は l-緩和を仮定する事により記述できたが, 誘電損失の低周波側を記述するために直流電気伝導成分の寄与が必要であった。l-緩和は電極分極である。これらの特徴は, 測定された全ての PVP 溶液で共通である。

図 3 に, h-緩和と m-緩和の誘電緩和強度 ($\Delta\varepsilon_h$ と $\Delta\varepsilon_m$) の PVP 濃度 C_{PVP} に対するプロットを示す。h-緩和は純粋な溶媒で観測され, $\Delta\varepsilon_h$ は PVP 濃度増加に伴い減少する。この $\Delta\varepsilon_h$ の減少は, 主に溶媒分子の密度が減少することが原因で, h-緩和は溶媒分子の双極子モーメントの

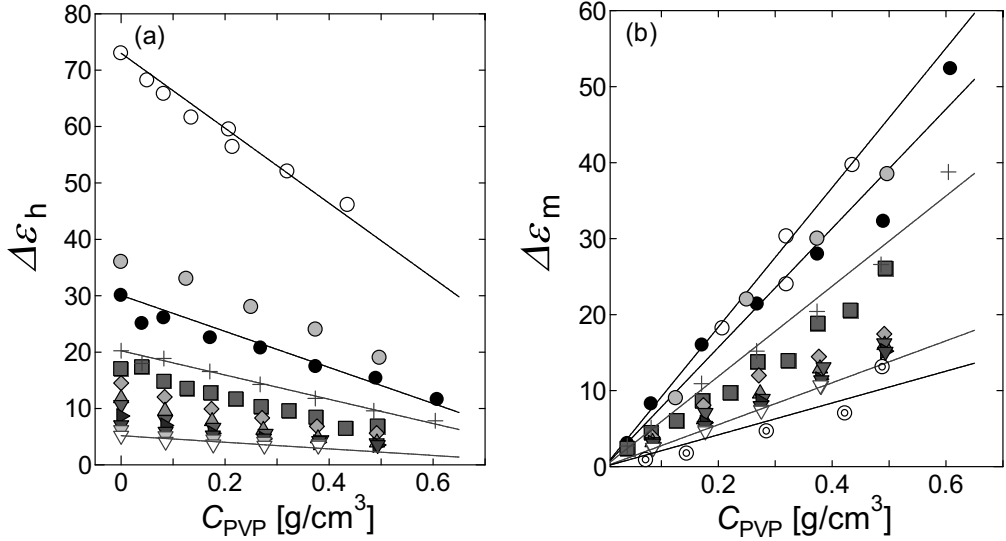


図 3: (a) h-緩和の誘電緩和強度 $\Delta\epsilon_h$ の PVP 濃度 C_{PVP} に対するプロット, (b) m-緩和の誘電緩和強度 $\Delta\epsilon_m$ の PVP 濃度 C_{PVP} に対するプロット。(プロットは溶媒別にそれぞれ, ○, water; ●, methanol; +, ethanol; ■, 1-propanol; ◆, 1-butanol; ▲, 1-pentanol; ▼, 1-hexanol; ►, 1-heptanol; ▼, 1-octanol; ▼, 1-nonanol; ▼, 1-decanol; ●, glycerol; ⊙, chloroform を表している。)

回転運動に起因すると考えられる。m-緩和は純粋な溶媒では観測されず, $\Delta\epsilon_m$ は PVP 濃度の増加に伴い増加する。 $\Delta\epsilon_m$ は PVP 濃度だけでなく溶媒によっても異なり, $\Delta\epsilon_h$ が大きい溶液ほど $\Delta\epsilon_m$ が大きいことが分かった。これにより, m-緩和の高周波側の誘電率に起因する内部電場が m-緩和の強度に影響を及ぼすことが予想できる。

PVP 繰り返し単位の実効双極子モーメントの大きさを求めるために, Kirkwood-Fröhlich の式 [23-30] を導入した。Kirkwood-Fröhlich の式は, 以下の (2) 式である。

$$\Delta\epsilon_m = \frac{3\epsilon_m}{2\epsilon_m + \epsilon_h} \left(\frac{\epsilon_h + 2}{3} \right)^2 \frac{N}{3\epsilon_0 k_B T} \mu_0^2 g \quad (2)$$

ここで $\epsilon_h = \Delta\epsilon_h + \epsilon_\infty$ は, 図 2 に示した m-緩和の高周波側の誘電率, $\epsilon_m = \Delta\epsilon_m + \Delta\epsilon_h + \epsilon_\infty$ は, m-緩和の低周波側の誘電率を表している。 k_B はボルツマン定数, T は絶対温度, N は単位体積中の PVP 繰り返し単位の数, μ_0 は Chem Office によって求めた真空中の PVP 繰り返し単位の実効双極子モーメントの大きさ, g は双極子の相互作用によって決まる最近接分子間の構造因子 (Kirkwood g-factor) である。

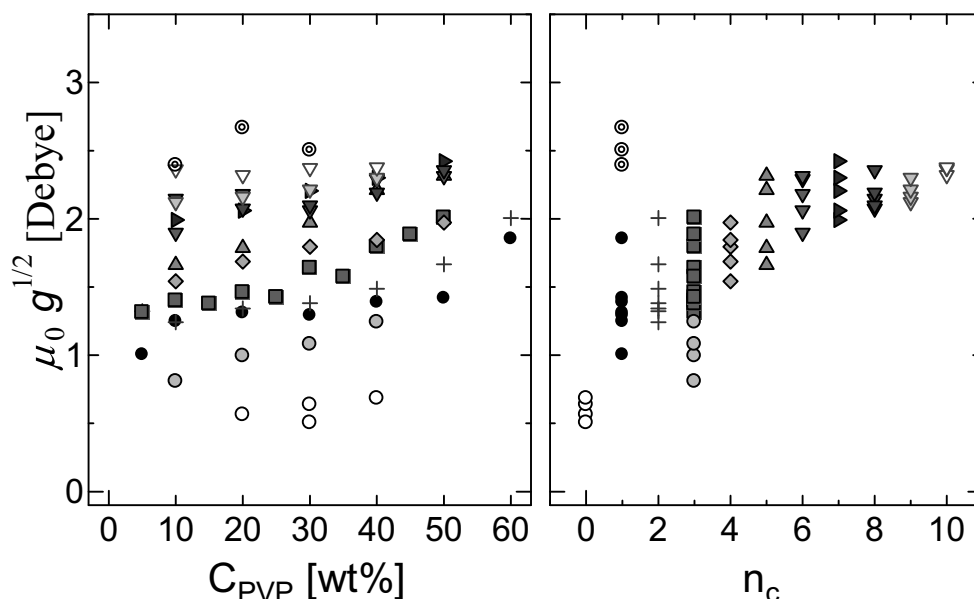


図 4: 様々な溶媒における PVP 繰り返し単位の実効双極子モーメント $\mu_0\sqrt{g}$ の PVP 濃度 C_{PVP} および溶媒分子の炭素数 n_c に対するプロット。(プロットは溶媒別にそれぞれ, ○, water; ●, methanol; +, ethanol; ■, 1-propanol; ◆, 1-butanol; ▲, 1-pentanol; ▼, 1-hexanol; ▷, 1-heptanol; ▼, 1-octanol; ▼, 1-nonanol; ▼, 1-decanol; ⊙, glycerol; ⊗, chloroform を表している。)

様々な物質において, 双極子モーメントの大きさと緩和強度の関係は, 構造因子 g -factor を用いることで容易に局所構造を議論できるため, これまで Kirkwood-Fröhlich の式は非常に広く使用されてきた [23-30]。高分子鎖の運動に起因する緩和に関して, 実効双極子モーメントは主に溶液中の高分子鎖に起因する緩和に対して算出され議論が行われてきた。しかし, 従来議論されてきた高分子溶液では, 溶媒が無極性か, または溶媒が緩和を示す場合でも非常に強度が弱いものであった。この場合, 高分子の緩和の高周波側の誘電率はほとんど 2~3 程度の狭い範囲であった。誘電率が大きい溶媒における高分子の緩和の観測例は, 従来ほとんどなく, さらに 5 から 78 の極めて広範囲な高周波側誘電率での系統的な高分子の緩和強度と双極子モーメントの議論は皆無である。

図 4 に, 様々な溶媒における PVP 繰り返し単位の実効双極子モーメント $\mu_0\sqrt{g}$ の PVP 濃度 C_{PVP} および溶媒分子の炭素数 n_c に対するプロットを示す。各溶媒における実効双極子モーメントの大きさは, (2) 式を用いて m -緩和の緩和強度から算出した。PVP 側鎖の構造は内部自由度

高分子溶液中における高分子の双極子モーメントと溶媒の誘電率との関係

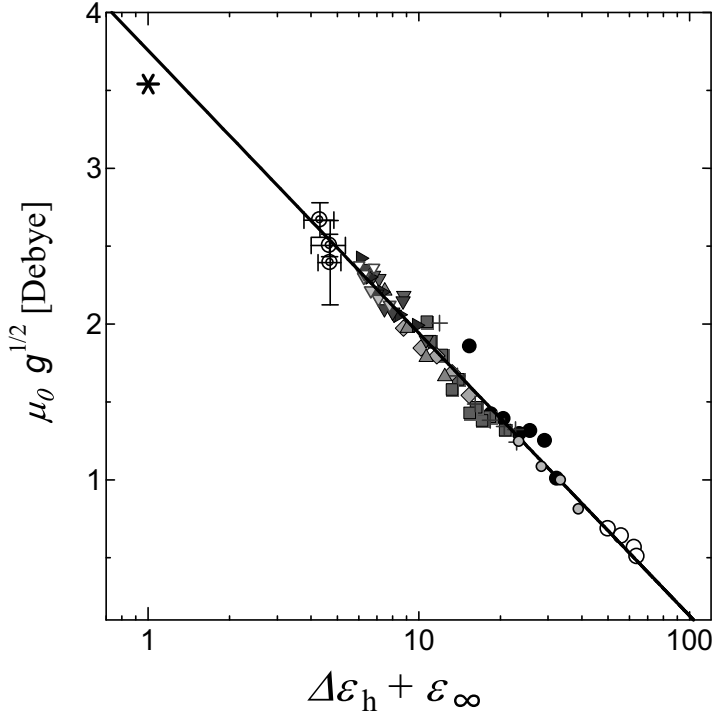


図 5: 実効双極子モーメント $\mu_0\sqrt{g}$ の高周波側の誘電率 $\varepsilon_h = \Delta\varepsilon_h + \varepsilon_\infty$ の対数に対するプロット。(プロットは溶媒別にそれぞれ, ○, water; ●, methanol; +, ethanol; ■, 1-propanol; ◆, 1-butanol; ▲, 1-pentanol; ▼, 1-hexanol; ▷, 1-heptanol; ▼, 1-octanol; ▼, 1-nonanol; ▼, 1-decanol; ⊙, glycerol; ⊗, chloroform を表している。また*は, 真空中の PVP 繰り返し単位の双極子モーメントの大きさを表している。)

がないため, 真空中での PVP 繰り返し単位の双極子モーメントの大きさは 3.53 Debye という固有の値である。しかし実験から得られた溶液中の PVP 繰り返し単位の実効双極子モーメントの大きさは, 全て 3.53 Debye よりも小さい値となり, 溶媒や濃度, 炭素数によって値が異なった。同一の溶媒を用いた PVP 溶液の多くは, C_{PVP} の増加とともに実効双極子モーメント $\mu_0\sqrt{g}$ が増加するが, 溶媒の種類による $\mu_0\sqrt{g}$ の値の違いの方が濃度の影響よりも大きい。そこで溶媒の種類による影響を調べるため, $\mu_0\sqrt{g}$ を n_c に対してプロットすると n_c の増加とともに $\mu_0\sqrt{g}$ は増加するが, 濃度によっても $\mu_0\sqrt{g}$ の値が異なる。これらの結果は, C_{PVP} および n_c の両方が $\mu_0\sqrt{g}$ の値に影響を与えているということを意味している。このことから溶媒分子の構造が, PVP 繰り返し単位の実効双極子モーメントに影響を与えていると考えられる。

宮良政彦, 中野慎也, 山本航, 上島匡博, 井本大蔵, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋

図5に、実効双極子モーメント $\mu_0\sqrt{g}$ の高周波側の誘電率 $\varepsilon_h = \Delta\varepsilon_h + \varepsilon_\infty$ の対数に対するプロットを示す。全てのプロットは、一本の直線上にのり、 $\varepsilon_h = 1$ における $\mu_0\sqrt{g}$ の外挿値は、量子化学計算により求めた真空中の双極子モーメントに相当する値 (*のプロット) とよく一致した。この図から明らかなように、 $\mu_0\sqrt{g}$ の大きさが高周波側の誘電率 $\Delta\varepsilon_h + \varepsilon_\infty$ のみで決定されていることが分かる。そこで図4で見られた C_{PVP} および n_c の依存性は、 C_{PVP} および n_c の変化に伴う $\Delta\varepsilon_h + \varepsilon_\infty$ の違いによるものであると解釈することができる。図5のプロットから最小二乗法によって、以下の (3) 式が得られた。

$$\mu_0\sqrt{g} = A\log_{10}(\varepsilon_h) + B \quad (3)$$

ここで切片 $B = 3.76$ Debye は、真空中での PVP の繰り返し単位当たりの双極子モーメントの大きさ $\mu_0 = 3.53$ Debye とほとんど同じ値である。 $A = -1.81$ Debye は、図4のプロットの直線の傾きであり、 μ_0 のおよそ半分の値である。このように解釈すると (3) 式は以下の (4) 式で表される。

$$\sqrt{g} = 1 - \frac{\log_{10}(\varepsilon_h)}{2} \quad (4)$$

全ての実効双極子モーメントの ε_h に対するプロットが一直線上に乗るということは、式 (4) の通り g -factor が高周波側の誘電率によって一義的に決定されるということの意味している。この解釈としては、高分子鎖の双極子モーメントの揺らぎが起こる場合、その周りの媒質の双極子モーメントは高分子鎖の双極子モーメントからの電場により高分子鎖の双極子モーメントの向きと逆向きに、つまり高分子鎖の分極率を小さくするように溶媒の緩和時間程度の短い時間で分極する。この高分子鎖周辺の高分子鎖の双極子モーメントの影響による溶媒の分極の大きさが高周波側の誘電率で決まり、このように分極した媒質の中で高分子鎖上の双極子モーメントが溶媒に比べ時間をかけて揺らぎ、分極する。そのため緩和強度から得られた実効双極子モーメントの大きさと真空中の双極子モーメントの大きさの差異が、高周波側の誘電率が大きくなるほど大きくなると考えられる。

一般的に、Onsager の式を用いて実験で得られた緩和強度から双極子モーメントの大きさを求めると、この双極子モーメントの大きさと真空中の双極子モーメントの大きさが一致しない場合が多い。このとき、双極子モーメントの周りに近接して存在する他の双極子モーメントの平均的な局所的構造によって、この不一致がもたらされると考えて Kirkwood の g -factor が導入された。多くの研究者が g -factor を利用してきたのは、 g -factor の導入によって実験で得た緩和強度と真空中の双極子モーメントの差異を説明することが可能となり、かつ実験データから物質の局所的構造を議論できるという点で非常に有用なためである。 g -factor によってさまざまな解釈が導かれ、多くの研究結果が存在するが、Kirkwood の g -factor という考え自身は仮説であり、 g -factor その

ものが実験事実によって証明されているわけではない。今回得られた高周波側の誘電率だけで実効双極子モーメント、つまり g の値が決まるという実験事実を踏まえると、 g -factor に該当する項が近接分子の双極子の局所的構造だけで決定されるのではなく、媒質の分極率の影響も含んでいるという考えを導入する必要があることを意味している。あるいは、この論文では Onsager の式で得られる双極子モーメントと真空中の双極子モーメントとの差異を実効双極子モーメントとして g -factor に含めて議論したが、Onsager の式で得られる双極子モーメントと真空中の双極子モーメントとの差異が媒質の分極により一義的に決定されることから、今回 g -factor に含めた影響を、従来の Onsager の内部電場に追加することを検討する必要があると考えることもできる。

本論文で報告した実験データのように、十分に混ざり合っている 2 成分混合系で、溶媒と溶質の 2 つの緩和が別々に同時に観測され、さらに一種類の溶質を用いて広い範囲の誘電率の溶媒を用いた溶液で、システムティックに緩和強度のデータが得られた例はほとんどない。そのため、低周波側で観測された溶質に起因する緩和の g -factor のシステムティックな高周波側の誘電率に対する依存性は見出されていなかったと考えられる。今後、緩和強度、実効双極子モーメントの大きさ、および溶媒の誘電率の関係を、PVP 溶液に限らず他の高分子や溶媒でも成り立つかどうかを調べていく必要がある。さらに、理論的な解釈の付与やコンピューターシミュレーションによるこれらの関係の解明が期待される。

謝辞

本研究は東海大学プロジェクト研究「水構造プロジェクト」として、また一部科学技術振興機構研究成果展開事業・先端計測分析技術プログラムの支援を得て遂行された。関係各位に深謝する。

参考文献

- [1] N. Shinyashiki, N. Asaka, S. Mashimo and Shin Yagihara, J. Chem. Phys. **93**, 760-764 (1990).
- [2] N. Miura, N. Shinyashiki and S. Mashimo, J. Chem. Phys. **97**, 8722-8726 (1992).
- [3] N. Shinyashiki, Y. Matsumura, N. Miura, S. Yagihara and S. Mashimo, J. Phys. Chem. **98** (51), 13612-13615 (1994).
- [4] N. Shinyashiki, S. Yagihara, I. Arita, S. Mashimo, J. Phys. Chem. B **102** (17), 3249-3251 (1998).
- [5] N. Shinyashiki and S. Yagihara, J. Phys. Chem. B **103** (21), 4481-4484 (1999).
- [6] U. Kaatz, Adv. Mol. Relax. Process. **7**, 71-85 (1975).
- [7] U. Kaatz, O. Gottmann, R. Podbielski, R. Pottel, U. Terveer, J. Phys. Chem. **82** (1), 112-120 (1978).
- [8] B. Y. Zaslavsky, L. M. Miheeva, M. N. Rodnikova, G. V. Spivak, V. S. Harkin, A. U.

宮良政彦, 中野慎也, 山本航, 上島匡博, 井本大藏, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋

- Mahmudov, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **85**, 2857-2865 (1989).
- [9] E. Dachwitz, Z. Naturforsch. A **45**, 126 (1990).
- [10] S. S. N. Murthy, J. Phys. Chem. B **104** (29), 6955-6962 (2000).
- [11] M. Tyagi and S. S. Murthy, Carbohydr. Res. **341** (5), 650-662 (2006).
- [12] S. K. Jain and G. P. Johari, J. Phys. Chem. **92**, 5851-5854 (1988).
- [13] S. Cervený, A. Alegria and J. Colmenero, J Chem Phys **128** (4), 044901-044907 (2008).
- [14] N. Asaka, N. Shinyashiki, T. Umehara, S. Mashimo, J. Chem. Phys. **93** (11), 8273-8275 (1990).
- [15] N. Shinyashiki, D. Imoto and S. Yagihara, J Phys Chem B **111** (9), 2181-2187 (2007).
- [16] M. Stockhausen and M. Abd-EL-Rehim, Z. Naturforsch. A **49**, 1229 (1994).
- [17] N. Shinyashiki, R. J. Sengwa, S. Tsubotani, H. Nakamura, S. Sudo, and S. Yagihara, J. Phys. Chem. A, **110**, 4953-4957 (2006).
- [18] N. Shinyasiki, Anna Spanoudaki, Wataru Yamamoto, Eri Nambu, Kaoru Yoneda, Apostolos Kyritsis, Polycarpus Pissis, Rio Kita, and Shin Yagihara, Macromolecules, **44**, 2140-2148 (2011).
- [19] Kohlrausch, R. Prog. Ann. Phys. **91**, 179(1854).
- [20] Williams, G.; Watts, D. C. Trans. Faraday Soc. **66**, 80(1971).
- [21] S. Havriliak, S. Negami, Polymer **8**, 161(1967).
- [22] K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys. **9**, 341(1941).
- [23] N. E. Hill et al., Dielectric Properties and Molecular Behaviour (The Van Nostrand Series in Physical Chemistry, London, New York, Van Nostrand Reinhold, 1969).
- [24] N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams, in Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids (John Wiley & Sons, London, 1967), pp. 57-101.
- [25] A. Schönhal, in A Broadband Dielectric Spectroscopy, edited by F. Kremer and A. Schönhal (Springer, 2003), pp. 225-293.
- [26] M. Yada, M. Nakazawa, O. Urakawa, Y. Morishima and K. Adachi, Macromolecules **33** (9), 3368-3374 (2000).
- [27] K. Adachi, I. Fujihara and Y. Ishida, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **13**, 2155-2171 (1975).
- [28] R. Diaz-Calleja and E. Riande, in Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials: Fundamentals and Applications edited by J. P. Runt and J. J. Fitzgerald (American Chemical Society, Washington, DC, 1997), pp. 139-173.
- [29] J. P. Runt, in Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials: Fundamentals and Applications, edited by J. P. Runt and J. J. Fitzgerald (American Chemical Society, Washington, DC, 1997), pp. 283-302.
- [30] L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1486-1493 (1936).