

ポリエチレンオキシドの双極子モーメント

山口 則子・佐藤 真理

(Received December 22, 1992)

I. 序 論

高分子化合物の溶液中でのコンホメーション (conformation) の研究には、双極子モーメント法が有力な手掛かりを与える。高分子鎖がその各構造単位に極性基を持つ場合、鎖の双極子モーメントは各モーメントのベクトル和であるから、測定より求まる二乗平均双極子モーメントは、分子鎖のすべてのコンホメーションについての統計的平均量となる。

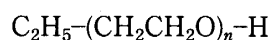
分子は、分子内の結合軸の回りの回転熱運動に伴うポテンシャルエネルギーを最低にするように内部回転状態をとり、それによって分子のコンホメーションが決まるが、低分子化合物のような簡単な分子の場合には、内部回転状態はよく研究されている。低分子化合物で解明されたこの内部回転状態を高分子鎖の繰返し単位に適用して、高分子鎖のコンホメーションの統計計算をする回転異性状態近似法が展開されて¹⁾、高分子鎖の末端間距離や双極子モーメントなどが計算で求められるようになった。同時に、これらコンホメーションについての実験的研究はさらに重要なものとなった。コンホメーションに関する測定は主として光散乱法により求まる鎖末端間距離について行なわれていたが、最近になって、双極子モーメント μ の決定に必要な誘電率の測定装置として高精度のブリッジが入手可能となり、 μ の測定精度が著しく向上した。著者らは、この装置を用いて、種々の高分子化合物あるいは低分子化合物について測定を行ない報告したが²⁻⁴⁾、成果の一つは、双極子モーメントの溶媒依存性についてである³⁾。これは従来の測定装置では精度が充分でなかったため結論しがたかった点であった。著者らの得た結果は、 μ の値は測定に用いた溶媒の誘電率に依存し、溶媒の誘電率が大きいほど μ が小さくなり、また、この傾向は高分子化合物ばかりでなく、低分子化合物においてもみられることであった。従って、この双極子モーメントの溶媒依存性は、排除体積効果によるものではないと結論された。

双極子モーメントは鎖末端間距離と異なり、排除体積効果の影響を受けないというのが多くの理論の結論であり⁵⁻⁸⁾、このことは双極子モーメント法の大きな利点と考えられていた。高分子鎖の繰返し単位の化学構造になんらかの対称要素がある場合は、 $\langle \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\mu} \rangle_0 = 0$ となり、双極子モーメントは排除体積効果の影響を受けないというのが、永井らの理論⁷⁾である。ここで、 \mathbf{r} と $\boldsymbol{\mu}$ は鎖末端間距離ベクトルおよび分子の双極子モーメントベクトルである。しかし、ごく最近、Mattice ら⁹⁾は、回転異性状態モデルを用いて Monte Carlo 計算を行ない、 $\langle \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\mu} \rangle_0 = 0$ の条件がある場合でも、排除体積効果のパラメーター α_μ が 1 とならないことを示し、次いで、Mansfield¹⁰⁾ は、高分子鎖に非ガウス性を導入した理論を提出し、Mattice らの結果は鎖の非ガウス性によるもので、高分子鎖がガウス鎖でない場合は双極子モーメントは排除体積効果にある程度依存すると報告している。

ここでは、ポリエチレンオキシドのコンホメーションおよび双極子モーメントの排除体積効果の影響を実験的に調べることを目的として、種々の分子量のポリエチレンオキシドについて、ベンゼン溶液中で双極子モーメントを測定し、その温度依存性および分子量依存性について検討したので報告する。

II. 実 験

試料のポリエチレンオキシド (PEO) は東ソー社製の GPC 用標準試料であり、片末端に水酸基を持つ次のような構造である。



試料の分子量 M_w および分子量分布 M_w/M_n は Table 1 に示したが、分子量範囲が 4.6～86 万の 6 種で、いずれもリビングアニオン重合により合成された分子量分布が狭い試料である。

溶媒のベンゼンは molecular sieve 4A を乾燥剤として、精留を 2 回行なって用いたが、2 回目の精留は測定の直前に行なうよう留意した。

試料溶液の誘電率は高精度の General Radio 社製 GR1620 型 Capacitance Bridge に三端子白金電極セルを組み合わせた装置を用い、周波数 10 kHz, 温度範囲 25～55°C で測定した。

溶液の密度は容量約 10 ml のメスフラスコ型毛細管比重計を用いて測定した。溶液の濃度は重量分率で 0.05～0.20 の範囲である。

III. 結 果 と 考 察

無極性溶媒を用いて、極性物質の希薄溶液の誘電率の測定から、双極子モーメントを求める方法は、Debye の理論¹¹⁾に基づいている。試料溶液の濃度を w , 溶液の誘電率 ϵ_{12} , 密度 ρ_{12} とすると、溶液の比分子極 p_{12} は

$$p_{12} = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \cdot \frac{1}{\rho_{12}} = (1-w)p_1 + wp_2 \quad (1)$$

$$p_1 = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_1}, \quad p_2 = \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_2}$$

ここで、添字 1, 2 および 12 はそれぞれ溶媒, 液質, 溶液に関する量であることを示す。溶質の比分子極 p_2 は $w \rightarrow 0$ に外挿して求めるが、ここでは、式 (1) から直接の外挿ではなく、Halverstadt-Kumler¹²⁾ の次式を用いた。

$$p_2 = p_1 \left\{ 1 + \frac{3\alpha}{(\epsilon_1 - 1)(\epsilon_1 + 2)} - \frac{\beta}{\rho_1} \right\} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{d(\epsilon_{12} - \epsilon_1)}{dw}, \quad \beta = \frac{d(\rho_{12} - \rho_1)}{dw}$$

高分子の構造単位 of 分子量を M とすると、構造単位当たりの分子分極 P_2 は、 $P_2 = p_2 M$

となる。分子分極 P_2 は (3) 式が示すとおり、双極子の配向による配向分極 P_0 、分子内の電子分極 P_E および原子分極 P_A の和であり、Debye の理論によると、 P_2 は式 (4) で表わせる。

$$P_2 = P_0 + P_E + P_A \quad (3)$$

$$P_2 = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (4)$$

ここで、 α は分極率、 k は Boltzmann 定数、 N は Avogadro 定数、 T は絶対温度である。(4) 式において、

$$P_E + P_A = \frac{4\pi N}{3} \alpha, \quad P_0 = \frac{4\pi N}{9kT} \mu^2$$

従って、双極子モーメント μ^2 は

$$\mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N} \{P_2 - (P_E + P_A)\}$$

であるが、電子および原子分極は実験的に求めることは困難であり、通常は、

$$P_E + P_A = [MR]_D \quad (6)$$

の関係に従って、 D 線に対する分子屈折 $[MR]_D$ の値で近似している。この近似を用いると、双極子モーメントは、次式となる。

$$\mu^2 = (9kT/4\pi N) \{P_2 - [MR]_D\}$$

$$\mu = 0.01281 \sqrt{(P_2 - [MR]_D) \cdot T}$$

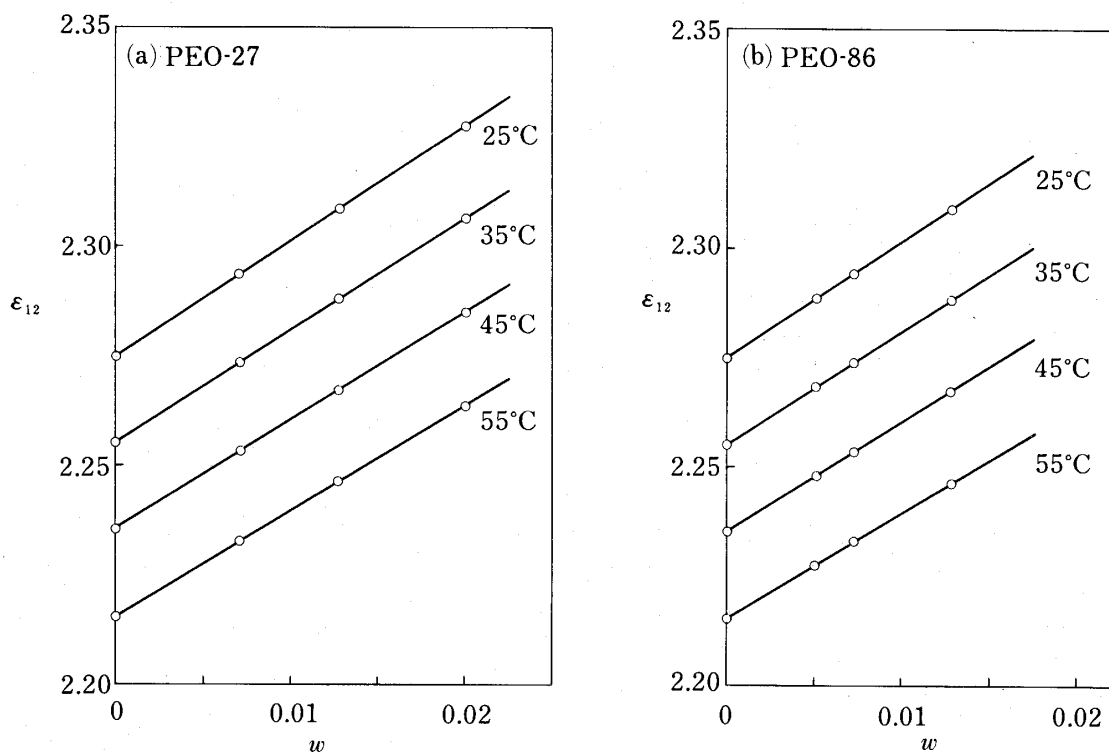


Fig. 1. Plots of ϵ_{12} versus w for poly(ethylene oxide) ((a) PEO-27 and (b) PEO-86) in benzene at the temperature indicated. ϵ_{12} ; dielectric constant of polymer solution, w ; weight fraction of polymer in the solution.

誘電率および密度の測定結果の一例は Figs. 1, 2 にそれぞれ試料溶液の誘電率 ϵ_{12} および密度 ρ_{12} を濃度 (重量分率) w に対してプロットして示した。いずれもよい直線関係が得られている。 $\alpha = d(\epsilon_{12} - \epsilon_1)/dw$ および $\beta = d(\rho_{12} - \rho_1)/dw$ の値はこれら測定値から最小二乗法により求めたが、図中の各直線の勾配がそれぞれその値を示している。Table 2 には

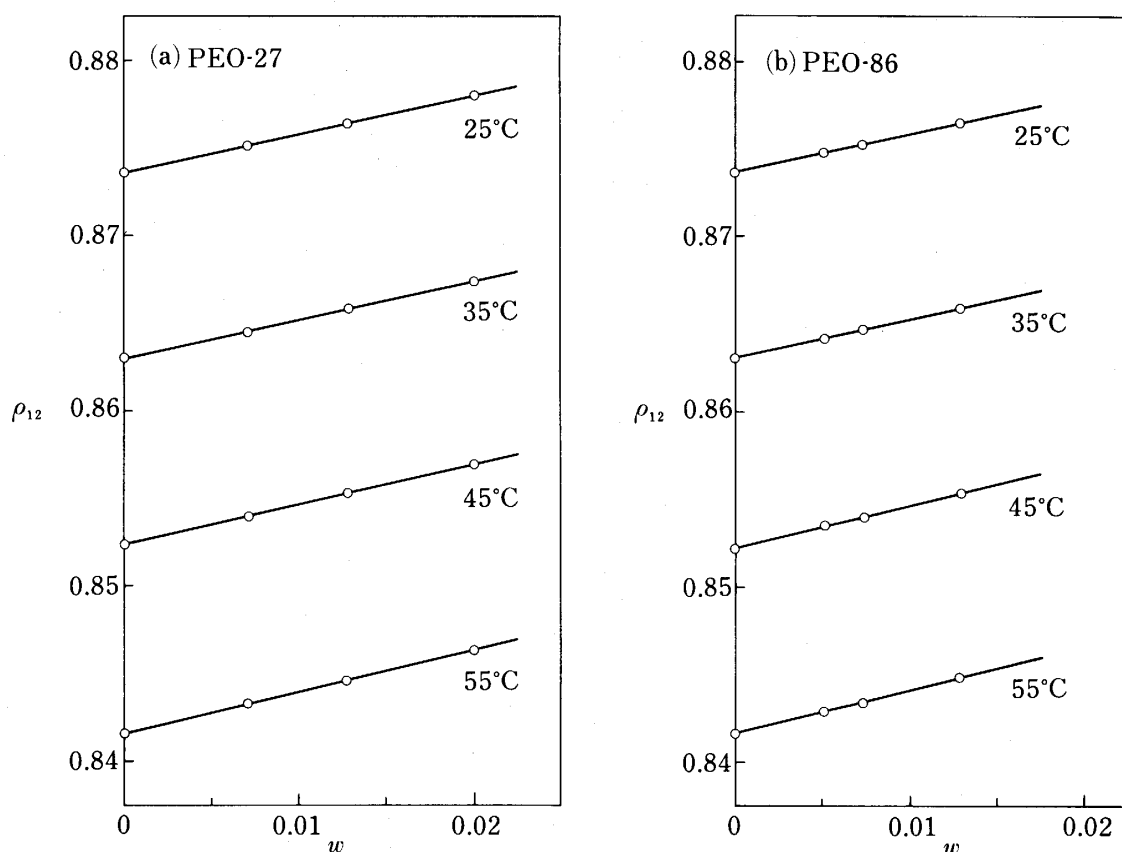


Fig. 2. Plots of ρ_{12} versus w for poly(ethylene oxide) ((a) PEO-27 and (b) PEO-86) in benzene solution at the temperature indicated. ρ_{12} ; density of polymer solution.

Table 2. Summary of experimental data and results of the dipole moments for poly(ethylene oxide) samples in benzene.

PEO-5

Temp. (°C)	α	β	p_2	P_2	μ (debye)
25	2.7599	0.22234	0.77308	34.056	1.060 ₉
30	2.7136	0.22558	0.76830	33.846	1.064 ₉
35	2.6673	0.22882	0.76338	33.629	1.068 ₅
40	2.6210	0.23206	0.75833	33.407	1.071 ₈
45	2.5753	0.23530	0.75324	33.183	1.074 ₉
50	2.5288	0.23854	0.74788	32.946	1.077 ₅
55	2.4821	0.24178	0.74231	32.701	1.079 ₇

Table 2. (Continued)

PEO-10

Temp. (°C)	α	β	p_2	P_2	μ (debye)
25	2.7325	0.20464	0.77485	34.135	1.062 ₇
30	2.6857	0.20995	0.76915	33.884	1.065 ₈
35	2.6389	0.21526	0.76331	33.626	1.068 ₄
40	2.5921	0.22056	0.75731	33.362	1.070 ₇
45	2.5453	0.22587	0.75115	33.091	1.072 ₇
50	2.4985	0.23118	0.74484	32.813	1.074 ₂
55	2.4517	0.23649	0.73837	32.527	1.075 ₄

PEO-17

Temp. (°C)	α	β	p_2	P_2	μ (debye)
25	2.7071	0.24801	0.75314	33.178	1.040 ₅
30	2.6652	0.24489	0.75151	33.106	1.047 ₄
35	2.6233	0.24176	0.74981	33.031	1.054 ₂
40	2.5814	0.23864	0.74801	32.952	1.060 ₉
45	2.5394	0.23552	0.74612	32.869	1.067 ₃
50	2.4975	0.23239	0.74415	32.782	1.073 ₅
55	2.4556	0.22927	0.74208	32.691	1.079 ₅

PEO-27

Temp. (°C)	α	β	p_2	P_2	μ (debye)
25	2.6356	0.22034	0.75051	33.062	1.037 ₇
30	2.6015	0.22379	0.74767	32.937	1.043 ₄
35	2.5673	0.22724	0.74474	32.808	1.048 ₉
40	2.5332	0.23068	0.74172	32.675	1.054 ₁
45	2.4991	0.23413	0.73860	32.538	1.059 ₁
50	2.4649	0.23757	0.73540	32.396	1.063 ₉
55	2.4308	0.24102	0.73209	32.251	1.068 ₄

PEO-57

Temp. (°C)	α	β	p_2	P_2	μ (debye)
25	2.6642	0.22658	0.75345	33.192	1.040 ₈
30	2.6283	0.22743	0.75136	33.100	1.047 ₃
35	2.5923	0.22829	0.74919	33.004	1.053 ₆
40	2.5563	0.22914	0.74694	32.905	1.059 ₇
45	2.5204	0.23000	0.74460	32.802	1.065 ₆
50	2.4844	0.23085	0.74217	32.695	1.071 ₃
55	2.4485	0.23171	0.73966	32.584	1.076 ₈

Table 2. (Continued)

PEO-86					
Temp. (°C)	α	β	p_2	P_2	μ (debye)
25	2.6566	0.21957	0.75476	33.249	1.042 ₁
30	2.6210	0.22415	0.75123	33.094	1.047 ₂
35	2.5853	0.22873	0.74760	32.943	1.051 ₉
40	2.5497	0.23331	0.74387	32.770	1.056 ₄
45	2.5140	0.23788	0.74003	32.601	1.060 ₇
50	2.4784	0.24247	0.73609	32.427	1.064 ₆
55	2.4427	0.24704	0.73203	32.248	1.068 ₄

$\alpha = d(\epsilon_{12} - \epsilon_1)/dw$, $\beta = (\rho_{12} - \rho_1)/dw$, p_2 : specific polarization of the polymer, P_2 : molecular polarization for a structural unit in the polymer.

α , β の値および比分極 p_2 , 分子分極 P_2 , 双極子モーメント μ の値を示した。なお, 分子屈折は原子屈折の和として求め, $[MR]_D = 11.065 \text{ ml}$ を用いた。

Fig. 3 は各試料について得られた双極子モーメント μ を温度 T に対してプロットしたものである。25°C における μ は高分子量側の PEO-17 から PEO-86 の 4 試料では $\mu = 1.038 \sim 1.042D$ (D; debye unit) と互いに近い値が得られているが, 分子量が低い PEO-5 と PEO-10 の μ は 1.061D および 1.063D とやや大きい値である。この傾向は測定した温度範囲全体に見られるが, 高温側では分子量による μ 値のひらきは小さい。 μ はいずれの試料とも温度の上昇と共にほぼ直線的に増加している。しかし, その勾配は試料ごとに異なり, 分子量による一定の傾向は見られない。温度係数 $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT$ は最小は $0.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (PEO-5), 最大は $2.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (PEO-17) であり, 平均すると $1.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ と計算される。

Poly(oxyethylene) glycol (POEG) $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x-\text{H}$ の双極子モーメントについては, 古くは Marchal, Benoit¹³⁾ ら, 最近では Riande¹⁴⁾ などの報告がある¹⁵⁻¹⁸⁾。また, 末端が diether の poly(oxyethylene) diether (POEE) $\text{RO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x-\text{R}$ については, Marchal ら¹³⁾ および小寺ら¹⁹⁾ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$), また Khanarian, Tonelli¹⁸⁾ ($\text{R}=\text{CH}_3$) による測定がある。測定に用いられている試料の分子量は, 繰返し単位の数 x が 1~数十と低分子量のものが殆どで, 分子量が大きいものは POEG 試料の $x=227^{13)}, 317^{18)}$ が最高であり, 分子量にして 1 万程度である。また, 双極子モーメントの算出には二通りの方法が用いられており, 一つは, 誘電率と密度の測定から求める先に記した標準的な方法^{15, 19)}であるが, 多くは誘電率と屈折率を測定して Guggenheim-Smith の式から算出する方法^{13, 14, 16-18)}がとられている。

ここで用いたポリエチレンオキシド試料は片末端がエーテル, 他端は水酸基であって, 前述の POEG, POEE のいずれのタイプとも末端の構造が異なっている。従って, ここで得た結果を比較するには多少検討を要するが, 少なくとも分子量が大きければ末端の影響は小さいと考えられる。POEG タイプのみ重合度の大きい試料についての測定値があるが μ は 1.15D (重合度 $x=176$, benzene, 25°C)¹⁶⁾, 1.07D ($x=227$, benzene, 20°C)¹³⁾, 1.10D ($x=317$, CCl_4 , 25°C)¹⁸⁾ などである。いずれも Guggenheim-Smith の方法で決定されてい

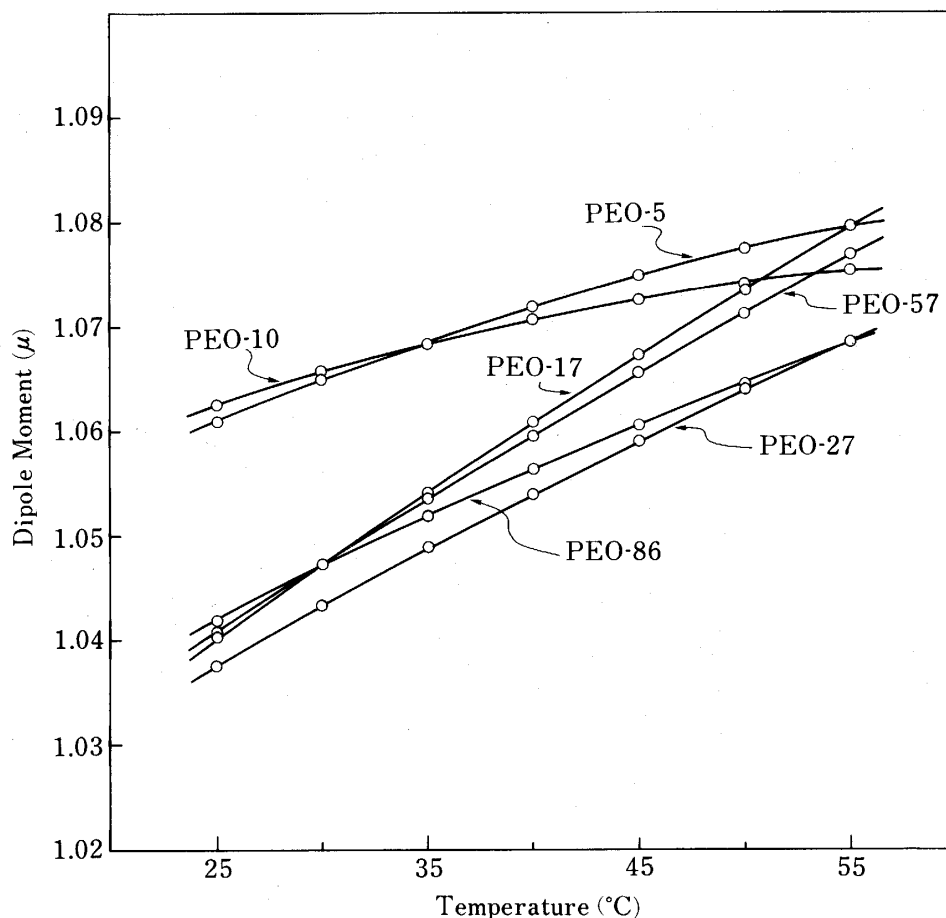


Fig. 3. Temperature dependence of the dipole moments for poly(ethylene oxide) measured in benzene solution.

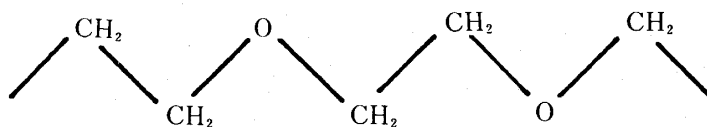


Fig. 4. Poly(ethylene oxide) chain shown in its all-trans conformation.

る。C-O および O-H の結合モーメントを $m_{C-O}=1.07D$, $m_{O-H}=1.7D$ として末端 OH 基の影響を見積もると、重合度 $x=176$ の場合、 μ 値の小数点三桁目の値に影響を与える計算になるが、重合度がこの程度であれば μ 値への末端基の影響は大きくない。本測定で用いた試料の分子量は十分大きく、末端の影響はないと見なせるが、結果はこれら文献値よりやや小さい値である。しかし、測定および算出の方法が異なることを考えれば、かなり近い結果が得られていると言えるであろう。

ポリエチレンオキシド鎖 (Fig. 4) について回転異性状態近似 (RIS モデル) による双極子モーメント比 $\langle \mu^2 \rangle / nm^2$ (n ; 構造単位の数, m ; 構造単位に相当する低分子化合物の双

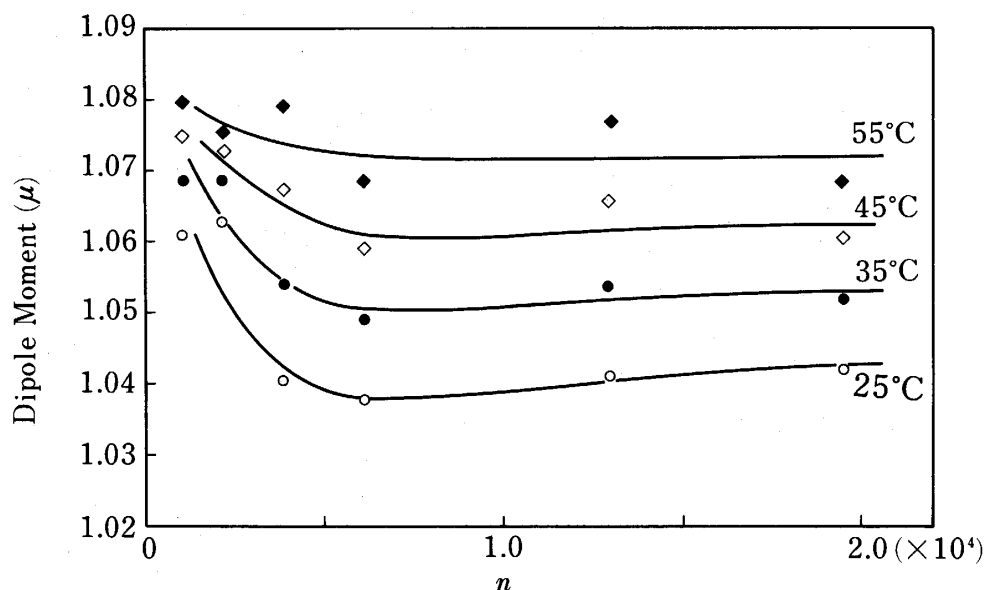


Fig. 5. The dipole moment of poly(ethylene oxide) shown as a function of the number of structural units n at the temperature indicated.

極子モーメント) および温度係数 $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT$ の計算は Abe, Mark, Flory による詳細な研究報告がある。この計算においては、主鎖の内部回転状態 (gauche 状態における内部回転角 ϕ_g)、および conformational energy (trans 状態に対する gauche 状態のエネルギー E_g) の値を知ることがまず重要となるが、Abe らは PEO の構造単位に相当する低分子化合物について semiempirical conformation energy 法による計算、 ^1H および ^{13}C NMR などの測定結果から内部回転角 ϕ_g および conformational energy E_g を定めている。それによると、 $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--O}$ の内部回転状態は、C-C bond では三つ結合が離れた $\text{O}\cdots\text{O}$ の相互作用のため trans より gauche 状態が安定であり、C-O または O-C bond では $\text{CH}_2\cdots\text{CH}_2$ の相互作用のため gauche より trans 状態が安定である。C-O bond の E_g と ϕ_g の値の取り方は μ の値に大きく影響し、 $\phi_g(\text{C-O}) = \pm 110^\circ$, $E_g(\text{C-O}) = 0.90 \text{ kcal/mol}$ (set A) では $\langle \mu^2 \rangle / nm^2 = 0.49$, $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT = 2.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ であるが、非摂動鎖長など他の測定量との合致も考慮して、 $\phi_g(\text{C-O}) = \pm 100^\circ$, $E_g(\text{C-O}) = 0.8 \text{ kcal/mol}$ (set B) とすると $\langle \mu^2 \rangle / nm^2 = 0.35$, $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT = 3.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ である。

本測定の実極子モーメント比は m を結合モーメントの和として $m^2 = 1.07 \times 2$ を用いると、 $\langle \mu^2 \rangle / nm^2 = 0.47 \sim 0.49$ (25°C) であり、前者 (set A) の計算結果により近いが、温度係数 $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT = 0.8 \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ と得られ、これは計算結果よりやや小さい。既報の温度係数は POEE の $2.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ($x=4$, benzene, 25, 50°C)¹⁹, POEG では $2.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ($M_w=4260$, benzene, 20~60°C)¹⁷, $1.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ($M_w=4000$, benzene, 20~60°C)¹⁴ などであり、計算結果は測定値よりやや大きいようである。PEO 鎖の μ は C-C bond の内部回転状態にあまり影響を受けないが、C-O, O-C の状態には強く依存し、RIS モデル計算によると、trans から gauche 状態に変わると、 μ 値は大きくなる。温度係数が正と測定されたことは、温度の上昇と共に trans から gauche 状態へと熱運動による内部回転の転移

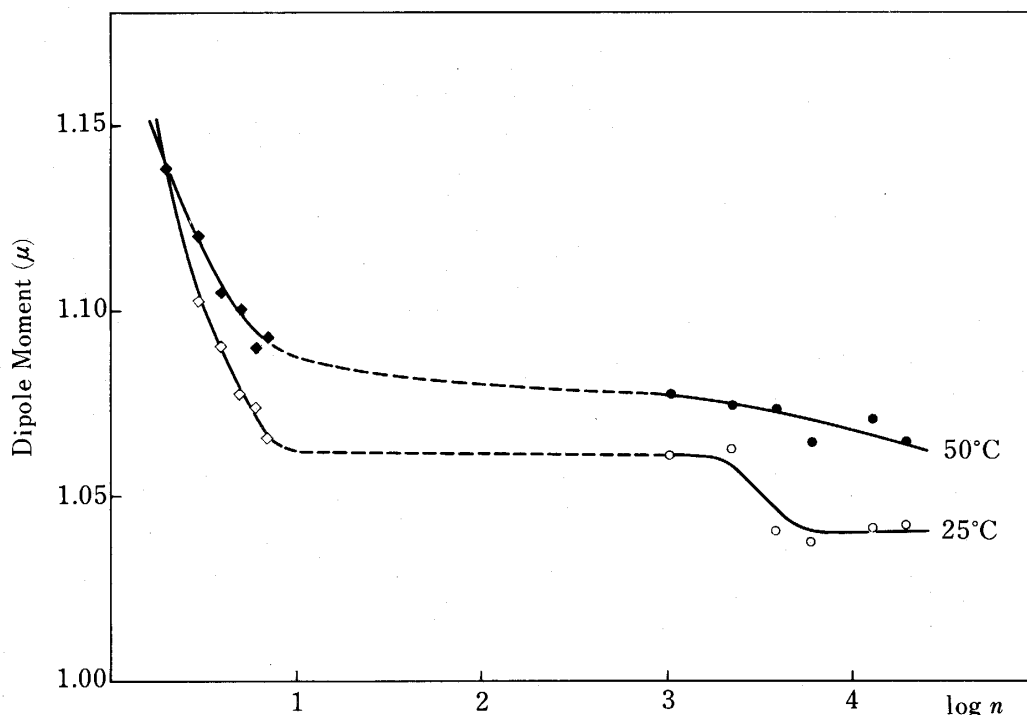


Fig. 6. The dipole moments of poly(ethylene oxide) shown as a function of $\log n$ at 25 and 50°C. ○, ●; this study, ◇, ◆; Kotera *et al.*¹⁹⁾

が起こることと説明される。

Fig. 5 には 25~55°C における μ を構造単位の数 n に対して plot した。また、Fig. 6 には 25 および 50°C での μ を $\log n$ に対して plot したが、図中の○、●は今回の実測値であり、◇、◆は小寺らの poly(oxyethylene) diethylether のベンゼン溶液の測定結果である。ベンゼンは PEO に対して良溶媒であるが、PEO は $\langle r \cdot \mu \rangle_0 = 0$ の条件が当てはまる鎖の構造を持つから、従来の理論によれば排除体積効果はないことになる。 μ がある分子量以上では一定値になることが排除体積効果がないことの実験的証明になると考えるが、ポリジメチルシロキサン (PDMS) のシクロヘキサン溶液では Liao, Mark²³⁾ また最近では、吉崎、山川ら²⁴⁾ により μ の分子量依存性が検討され、測定結果は多少ばらついていて μ と分子量との相関はないと結論されている。

ここで得られた結果は、PDMS の例よりかなり拡大されたスケールで描かれていることもあるが、Figs. 4, 5 が示すとおり、試料の分子量が数万以上でも μ 値が分子量に対して一定値であるとは言いがたい。25°C では μ 値に 2% ほどの違いがある。高温ではそれよりは小さいが 50°C で 1% 程度の差がある。この程度の小さい差は誤差の範囲内と、これまで結論されていたと思われるが、しかし、全体的に低分子量試料の μ 値は、高分子量試料より大きく得られている。 μ の算出に用いた α は Table 2 に示されているが、その値は分子量が大きくなると共に小さくなり、25°C においては PEO-5 の $\alpha = 2.760$ 、PEO-86 では 2.657 である。分子量によって α が変わることは、 μ が分子量に対して一定でないことの原因と思われる。一方、 β の μ 値への寄与は α に比べて大きくはないが、その温度依

存性が Table 2 に見られるようにすべての試料で一定した傾向にないことは μ の温度係数の大きさに影響を与えていると思われる。

以上結論として、ポリエチレンオキシドの分子量が 5 万～86 万の 6 試料について双極子モーメントをベンゼン溶液、25～55℃ の温度範囲で測定した結果、双極子モーメント比 $\langle\mu^2\rangle/nm^2=0.47\sim0.49$ (25℃), 温度係数 $d\ln\langle\mu^2\rangle/dT=0.8\sim2.5\times10^{-3}\text{ K}^{-1}$ の値を得た。 μ の値は測定されたどの温度でも試料 6 種に対して一定値とはならず、1～2% の小さい差ではあるが、分子量の低い試料で大きい μ 値が得られた。 μ に排除体積効果がないことを結論するには β 値の再検討、 α 値への PEO 試料の purity の影響など検討する必要があると思われる。

本研究は、平成 3, 4 年度文部省科学研究費助成金 #03650731 を受けて行なわれた。

References

- 1) P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience Publishers, New York, 1969.
- 2) N. Yamaguchi, M. Sato and M. Shima, Polym. J., **20**, 97 (1988).
- 3) M. Sato, N. Yamaguchi and M. Shima, *ibid.*, **23**, 73 (1991).
- 4) M. Shima, N. Yamaguchi and M. Sato, Makromol. Chem., **192**, 531 (1991).
- 5) J. Marchal and H. Benoit, J. Polym. Sci., **23**, 223 (1957).
- 6) W. H. Stockmayer, Pure Appl. Chem., **15**, 539 (1967).
- 7) K. Nagai and T. Ishikawa, Polym. J., **2**, 416 (1971).
- 8) M. Doi, Polym. J., **3**, 252 (1972).
- 9) W. L. Mattice and D. K. Carpenter, Macromolecules, **17**, 625 (1984), W. L. Mattice, D. K. Carpenter, M. D. Barkley, and N. R. Kestner, Macromolecules, **18**, 2236 (1985).
- 10) M. L. Mansfield, Macromolecules, **19**, 1427 (1986).
- 11) P. Debye, "Polar Molecules, Chemical catalog", New York (1929).
- 12) I. F. Halverstadt and W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2988 (1942).
- 13) J. Marchal and H. Benoit, J. Chim. Phys., **52**, 818 (1955).
- 14) E. Riande, J. Polym. Sci., **14**, 2231 (1976).
- 15) T. Uchida, Y. Kurita, N. Koizumi and M. Kubo, J. Polym. Sci., **21**, 313 (1956).
- 16) C. Rossi and V. Magnasco, J. Polym. Sci., **58**, 977 (1962).
- 17) K. Bak, G. Elefante and J. E. Mark, J. Phys. Chem., **71**, 4007 (1967).
- 18) G. Khanarian and A. E. Tonelli, Macromolecules, **15**, 145 (1982).
- 19) A. Kotera, K. Suzuki, K. Matsumura, T. Nakano, T. Oyama and U. Kambayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 797 (1962).
- 20) J. E. Mark and P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3702 (1966).
- 21) A. Abe and J. E. Mark, J. Am. Chem. Soc., **98**, 6468 (1976).
- 22) A. Abe, K. Tasaki and J. E. Mark, Polym. J., **17**, 88 (1985).
- 23) S. C. Liao and J. E. Mark, J. Chem. Phys., **59**, 3825 (1973).
- 24) T. Yamada, T. Yoshizaki and H. Yamakawa, Polymer Preprints, Japan, **39**, 4022 (1990), **40**, 4462 (1991), **41**, 1394 (1992).

Dipole Moments of Poly(ethylene oxide)

Noriko YAMAGUCHI and Mari SATO

Synopsis

The dipole moments of six samples of poly(ethylene oxide) with different molecular weights were determined from dielectric constant and density measurements performed on their dilute benzene solutions over the temperature range from 25 to 55°C.

The values of average dipole moment per repeat unit, μ , at 25°C were 1.061D ($M_w=4.6 \times 10^4$), 1.063D ($M_w=9.5 \times 10^4$), 1.041D ($M_w=17 \times 10^4$), 1.038D ($M_w=27 \times 10^4$), 1.041D ($M_w=57 \times 10^4$) and 1.042D ($M_w=86 \times 10^4$) (D; debye unit, M_w ; weight average molecular weight). Different values for μ were obtained, even if the differences remained within a few per cent. The reason for this difference was discussed.

The dipole moment ratio was calculated as $\langle \mu^2 \rangle / nm^2 = 0.47-0.49$ (25°C) and temperature coefficient averaged for six polymer samples was $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT = 1.7 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$.