固体鎖状高分子の誘電吸収の形について*

高柳素夫** 石田陽一** 山藤 馨** 伊藤秀男** 松尾正人**

Shape of Dielectric Absorption Curves in Solid Linear High Polymers

by

Motowo TAKAYANAGI, Yōichi ISHIDA, Kaoru YAMAFUJI,

Hideo ITŌ and Masato MATSUO

(Department of Applied Chemistry, Kyushu University, Fukuoka)

Two sorts of dielectric absorption coming from the amorphous part are observed in each of the usual solid linear high polymers. The absorption of the high temperature (low frequency) side is called the α_a -absorption and that of the low temperature (high frequency) side the β_a -absorption.

The shapes of the α_a - and β_a -absorptions are discussed both in experimental and theoretical ways with respect to the dependences of the width and the asymmetry of the absorption curves upon the degree of crystallinity and the chemical structure. Cole-Cole's parameter $\bar{\beta}$ and the parameter of the sech-law $\bar{\alpha}$ are adopted in this paper for representing the characteristic features of the shape of the dielectric absorption curve semi-quantitatively. The shape of the α_a -absorption is discussed at much higher temperatures than T_g and the shape of the β_a -absorption at much lower temperatures than T_g , because the shape of the absorption curve scarcely changes with temperature at these respective temperature ranges.

The observed results are as follows : ($\alpha.1$) Cole-Cole's parameter $\bar{\beta}$ for the α_a -absorption curve of the typical amorphous polymer takes the value of 0.7~0.8, where $\bar{\beta}$ becomes a little smaller with the increase of the steric effect, at least for the polymers which have resemble chemical structures. The $\bar{\beta}$ of the polymer which seems to lie between the amorphous and the crystalline polymer (such as PVC and PAN) takes the value of 0.5~0.6. The value of $\bar{\beta}$ decreases with the increase of the degree of crystallinity in the typical crystalline polymer and tends to the value of 0.2~0.3. ($\alpha.2$) The α_a -absorption curve shows a little asymmetrical shape if it is plotted in logarithm of the frequency scale. The higher frequency side of the absorption curve is a little gentler than the lower frequency side for the amorphous polymer. With the increase of the degree of crystallinity, the α_a -absorption curve becomes symmetric and, finally, the lower frequency side becomes gentler. ($\beta.1$) The $\bar{\beta}$ of the β_a -absorption curve takes the value of 0.2~0.4 irrespectively with the degree of crystallinity and with the chemical structure. ($\beta.2$) The shape of the β_a -absorption is relatively symmetrical excepting the cases of aromatic polyesters.

The theoretical expressions of the shapes of the α_a - and β_a -absorptions are derived. The calculation is made on the basis of the following mechanisms; that is, the α_a -absorption is due to the segmental micro-Brownian motions of the main chains in the amorphous part and the β_a -absorption is due to the local motions of the main chains in the amorphous part such as the local distortions of the chains in the frozen state. The agreements between the theory and the observations are satisfactory.

(Received Jan. 29, 1962)

1. 緒 論

固体鎖状高分子について誘電性あるいは粘弾性の測定を行なうと、一般に2種類あるいは3種類の吸収が見いだされることはすでに明らかにされており、これらは高温側から α 吸収、 β 吸収、 γ 吸収と呼ばれてい

る。しかしこれらの呼称は分子機構と関連なしに、単に出現の順序に従ったものであり、混乱を招くことが多い。そこで著者は無定形領域分子鎖のミクロブラウン運動に基づく吸収を α_a (a は無定形領域を意味す)と呼び、これを基準にとり、以下低温側に β , γ などと呼ぶことを提案している。これは α_a 吸収が無定形高分子については最もよく理解されており、かつ結

* 原稿受付 昭和37年1月29日

** 九州大学工学部

晶性高分子についても、その判定が比較的容易であることによる。ポリエチレン、ポリプロピレンなどの結晶性のきわめて高い高分子においては α_a より高温側に結晶領域に由来する吸収が見いだされ、これを著者は α_c と呼んでいる。また α_a 吸収より低温側に無定形領域の分子鎖のきわめて局所的動きに基づく吸収が存在し、これを著者らは β_a 吸収と呼んでいる。したがってたとえばポリエチレンの場合には、一般の呼称による α が α_c に、また β が α_a に、そうして γ が β_a に対応することになる。ナイロン、ポリウレタンなどの水素結合を有する高分子では3種類の吸収が粘弾性ならびに誘電性の測定において見いだされているが、そのうち中間に位置する吸収は吸湿水分に由来するものであり、乾燥試料では α_a と β_a に対応する吸収のみが存在する。その他、ビニル重合体や、ポリエステルなど多くの高分子においては、 α_a と β_a に対応する吸収のみが見いだされている例がほとんどのようである。本論文においては誘電性の面から、これらの α_a 吸収ならびに β_a 吸収のみを議論の対象にすることにする。

誘電性の測定においては、最近測定器の進歩により、吸収曲線の全貌を単一の装置により容易に測定することが可能となった。これは粘弾性の測定に比べて、誘電性の測定のすぐれている点である。吸収曲線を規定するおもな因子として、その幅と対称性があげられるが、従来の研究は主としてその幅のみを対象としている。そこで、本論文においては、 α_a 吸収および β_a 吸収について、誘電吸収曲線の形が、化学構造および微細構造にいかにか依存するかを、その幅のみならず対称性の面からも実験的ならびに理論的に検討することを試みた。

2. 測定結果の整理法について

粘弾的ならびに誘電的緩和の測定結果を理論と比較する場合に最も一般性がある方法と信じられているものは緩和時間スペクトルによる方法である。誘電緩和の場合には、遅延時間スペクトルと呼ぶべきものを慣習上、緩和時間スペクトルと呼んでいるのであるが、それは次式で定義される。

$$\frac{\epsilon^*(i\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L_s(\ln \tau)}{1 + i\omega\tau} d(\ln \tau) \quad (1)$$

ここでは ω は外電場の角周波数、 τ は緩和時間である。(1)式は Stieltjes—Hilbert 逆変換を用いて

$$L_s(\ln \tau) = \frac{1}{\pi} \text{imaginary part of} \left[\frac{\epsilon^*(e^{-i\pi} \tau^{-1}) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \right] \quad (2)$$

と書くこともできる。測定結果から緩和時間スペクトルを実際に求めるのは原理的には可能であるが、実際には測定点の密度と精度の限界上、信頼できるのはせいぜい一次近似的緩和時間スペクトル $L_s^{(1)}(\ln \tau)$ にすぎ

ない。一次近似的緩和時間スペクトルは複素誘電率の実部 ϵ' の測定曲線から次のように微分によって求められる。

$$L_s^{(1)}(\ln \tau) = \left\{ -\omega \frac{d}{d\omega} \left[\frac{\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \right] \right\}_{\omega = \tau^{-1}} \quad (3)$$

誘電吸収の場合のように比較的狭い幅をもつ吸収の場合には(2)式と(3)式とははなはだしく異なった曲線を与えることがありうるので(Fig. 8 参照)、一次近似的緩和時間スペクトル自体はなんら特別の物理的意味を持たないこともありうる。したがってわざわざ精度の悪い微分操作を施してまで、測定データから(3)式の形の緩和時間スペクトルを求めても意味がないように思われる。むしろ測定される $\epsilon' \text{ vs. } \log f$ 曲線あるいは $\epsilon'' \text{ vs. } \log f$ 曲線を理論と比較するほうが簡単であり、当を得た方法であるように思われる。

著者らが議論の対象とする吸収曲線の測定データの整理を行なう場合、測定曲線の特徴を数量的に表わすパラメーターを採用することが望ましい。しかし、上に述べた理由により実験的に求めた近似的な緩和時間スペクトルのこの配が誘電吸収の場合には物理的にあまり意味を持たないものである以上、粘弾性の場合に用いられるような緩和時間スペクトルのこの配に匹敵する量は現在のところ見あたらない。(粘弾性の場合には吸収曲線の幅は十分に広いので、緩和時間スペクトルの平均のこの配は、たとえ一次近似で求められたものにしろ、実際の緩和時間スペクトルのこの配にかなり近いものと思われる)。

したがって著者らは便宜的な方法にすぎず、物理的に意味を持ったものとは思われないのであるが、これまで誘電的測定データの整理に用いられてきた実験的近似式を測定データの整理の際には借用することにし、理論と測定結果の比較の際には吸収曲線自体を用いることにしよう。

これまで主として用いられてきた実験的近似式は3種類あり、それぞれ次の式で示される。

$$\text{sech 則}^{3)**} : \frac{\epsilon^*(i\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau_m)^\alpha} \quad (4)$$

$$\text{Cole-Cole 則}^{4)} : \frac{\epsilon^*(i\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau_m)^\beta} \quad (5)$$

$$\text{Lemniscate 則}^{5)} : \frac{\epsilon^*(i\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{(1 + i\omega\tau_m)^{\gamma/2}} \quad (6)$$

これらはそれぞれ次の緩和時間スペクトルを持つ。

$$L_s(\ln \tau) = \frac{\bar{\alpha}}{\pi} \frac{\cos(\bar{\alpha}\pi/2) \cosh\{\bar{\alpha} \ln(\tau/\tau_m)\}}{\sinh^2\{\bar{\alpha} \ln(\tau/\tau_m)\} + \cos^2(\bar{\alpha}\pi/2)} \quad (4')$$

* ポリクロヘキシルメタアクリレートなどにおいては β_a 吸収よりさらに低温に γ_a 吸収が存在することが知られているし、またポリテトラフルオロエチレンにおいては3種類以上の吸収が見いだされているが、このような例は現在のところではまだ数少ないようである

** Sech 則はその虚部のみが正しい意味を持つにすぎないが、ここでは形式の統一上この表式を選んだ

$$L_c(\ln \tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \beta \pi}{\cosh \{\beta \ln(\tau/\tau_m)\} + \cos \beta \pi} \quad (5)'$$

$$L_i(\ln \tau) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau^{\frac{1}{2}} \sin(\frac{1}{2} \tan^{-1} \tau_m / \tau)}{(\tau^2 + \tau_m^2)^{3/2}} \quad (6)'$$

ここで $\tau_m = 1/\omega_m$ は吸収曲線 $\varepsilon''(\omega)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ が極大になる角周波数に対応する緩和時間である。

(4)式および(5)式で表わされる吸収曲線を $\ln(\omega/\omega_m)$ に対してプロットすると対称な形を与えるが、測定される誘電吸収の形は一般の場合は必ずしも完全に対称ではない。(6)式の吸収曲線を $\ln(\omega/\omega_m)$ に対してプロットすると高周波側がややゆるやかな非対称性を与えるが、これも無定形高分子の α_a 吸収の場合を除いては測定データとは、必ずしも一致しない。

しかしながら誘電吸収の非対称度はあまり大きくない場合がかなり多いので、近似的には Cole-Cole 則の $\bar{\beta}$ および $\ln L_c(\ln \tau)$ vs. $\ln \tau$ 曲線の平均のこう配 $\bar{g}$ を決定できる。この場合 $\bar{g}$ は緩和時間分布曲線のゆるやかさをきわめてあらわし近似で表わすパラメーターとなり、粘弾性緩和の場合の遅延時間スペクトルのこう配と比較すれば、誘電緩和と粘弾性緩和の相違を認識する上にある程度役立つ量であるように思われる。さらにまた、著者らは吸収曲線の極大点の低周波側と高周波側で別々に sech 則を適用し、パラメーター $\bar{\alpha}_L$ (低周波側)ならびに $\bar{\alpha}_H$ (高周波側)を定め、 $\bar{\alpha}_L$ と $\bar{\alpha}_H$ の大小関係により吸収曲線の非対称度を数量的に表わすことにした。以上述べてきたような方法により吸収曲線の特徴を記述することはできるが、しかし必ずしも満足できる方法でないことは注意しておく必要があろう。

3. 測定結果に基づく吸収曲線の特徴

α_a 吸収も β_a 吸収もその形は温度によって変化する。 α_a 吸収の形はガラス転移域では温度の上昇とともにその幅が狭くなる傾向を示し、 β_a 吸収についても同様なことがいえる。しかしながら α_a 吸収の形は T_g より充分高温域で、一方 β_a 吸収の形は T_g より充分低温域で温度によりほとんど変化しないことが測定結果を調べてみるとわかる。⁶⁾したがって α_a 吸収もしくは β_a 吸収の形がほとんど変化しない温度域において種々の物質における誘電吸収の形を比較することにより、温度に無関係に吸収の形の結晶化度依存性もしくは化学構造依存性についての知識を整理することができる。以下に示す測定結果および議論は、この意味で α_a 吸収については T_g より充分高温域の β_a 吸収については T_g より充分低温域のものに限ることにする。なお、Table 1 に数種の高分子の $\bar{\beta}$, $\bar{g}$, $\bar{\alpha}_L$ ならびに $\bar{\alpha}_H$ の値が示される。

(I) α_a 吸収

各温度における ε'' vs. $\log f$ 曲線を $\varepsilon''_{\max}$ の値で規

格化したものにつき重ね合わせを行なうと、たとえば Fig. 1 に示されるように重ね合わせが成立する。しかしながら、Ferry の重ね合わせは無定形高分子においてさえ無条件に成立するわけではなく、他の種類の吸収の寄与がない場合にのみ成立するのである。³⁾たとえば Fig. 2 に polymethyl acrylate の α_a 吸収の測定結果が示されているが、 β_a 吸収の寄与がない低周波側では重ね合わせが可能であり、 β_a 吸収の寄与が含まれている高周波側で重ね合わせが成立しない。 β_a 吸収のほうが α_a 吸収より shift factor が小さく、したがって温度の上昇とともに α_a 吸収は β_a 吸収に接近することになり、 α_a 吸収に対する β_a 吸収の寄与は増大する傾向にあるので、Fig. 2 の結果は当然期待される

Table 1 Values of $\bar{\beta}$, $\bar{g}$, $\bar{\alpha}_L$ and $\bar{\alpha}_H$

		Amorphous			Inter-mediate	Semi-crystalline	
		PVAc	PVBz	PEI	PVC	PET ($\lambda c=0.5$)	PEOB ($\lambda c=0.4$)
α	$\bar{\beta}$	0.8 ₂	0.7 ₉	0.7 ₉	0.5	0.2~0.3	0.2~0.3
	$\bar{g}$	1.3	1.1	1.1	0.5	0.1	0.1
	$\bar{\alpha}_L$	0.78	0.66	0.66	0.32	0.13	0.16
	$\bar{\alpha}_H$	0.54	0.47	0.47	0.34	0.17	0.20
β	$\bar{\beta}$	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3
	$\bar{g}$	0.3 ₅	0.3 ₅	0.2	0.3	0.2	0.2
	$\bar{\alpha}_L$	0.29	0.31	0.25	0.21	0.23	0.24
	$\bar{\alpha}_H$	0.28	0.28	0.18	0.23	0.17	0.19

PVAc: Polyvinyl acetate
PVBz: Polyvinyl benzoate
PEI: Polyethylene isophthalate
PVC: Polyvinyl chloride
PET: Polyethylene terephthalate
PEOB: Polyparaethylene oxybenzoate

Fig. 1 The superposition of the normalized α_a -absorption curves in PVAc and PVBz and the comparison between the observation and the theoretical curves calculated by Eq. (7). The dotted line corresponds to the case of $x_a=5$ in Eq. (7) and the solid line corresponds to the case of $x_a=20$ in Eq. (7)

ところである。このような事実は広い周波数域にわたる測定を実施することにより、はじめて明らかとなるが、非晶性、結晶性を問わず見いだされる実験事実である。したがってやむをえず狭い周波数範囲の測定結果に基づき広い周波数範囲にわたる master curve を作製する際には、共存する他の吸収からの寄与を十分に注意しなければならない。

以下に測定された α_a 吸収の形の特徴をあげてみると、

(1) 非晶性高分子においては Table 1 にあげた以外のものについても β の値は $0.7 \sim 0.8$ の間に大体存在し、同一系列の高分子について比較すると、bulky な側鎖を有するもののほうが小さい β の値を示す。すなわち ϵ'' vs. $\log f$ 曲線の幅が広い (Fig. 1 参照)。また ϵ'' vs. $\log f$ 曲線の形は高周波側の傾斜のほうが低周波側の傾斜よりゆるやかである。いいかえると、sech 則のパラメーターの値は高周波側で定めた値 ($\bar{\alpha}_H$) のほうが低周波側で定めた値 ($\bar{\alpha}_L$) より小さい。

(2) Polyvinyl chloride (PVC) や polyacrylonitrile (PAN) などの典型的非晶性高分子と典型的 β 結晶性高分子の中間の性格を示す高分子においては β の値は $0.5 \sim 0.6$ であり、また ϵ'' vs. $\log f$ 曲線の形は比較的対称な形を示す (Fig. 3 参照)。

(3) 結晶性高分子の急冷により得られた無定形試料は β の値は $0.6 \sim 0.7$ であるが、結晶化度が增大するとともに急激に減少して、充分に結晶化した試料では β の値は $0.2 \sim 0.3$ 程度になる。また ϵ'' vs. f 曲線の形は無定形試料において非晶性高分子の場合と同様に高周波側がややゆるやかな傾斜を示すが、中程度の結晶化度を示す試料では PVC, PAN などの場合と同様に対称がよくなり、結晶化度が充分高くなると逆に

低周波側の傾斜がゆるくなる (Fig. 3 の PET (結晶化度 0.5) 参照)。すなわち結晶化度の増加とともに $\bar{\alpha}_L > \bar{\alpha}_H \rightarrow \bar{\alpha}_L \approx \bar{\alpha}_H \rightarrow \bar{\alpha}_L < \bar{\alpha}_H$ の経過をたどる。Polyethylene terephthalate (PET), polyparaethylene oxybenzoate (PEOB) の場合について、結晶化度に対する $\bar{\alpha}_L$ および $\bar{\alpha}_H$ の変化を図示すると Fig. 4 のようになる。結晶化度の初期の変化が $\bar{\alpha}_L$ および $\bar{\alpha}_H$ に顕著な影響を与え、それ以後の変化はこれに比べてゆるやかである。また $\bar{\alpha}_L$ と $\bar{\alpha}_H$ では $\bar{\alpha}_L$ のほうが結晶化度の初期の変化に鋭敏である。

β の値が非晶性高分子においては化学構造の変化とともに、たかだか $0.7 \sim 0.8$ の間程度の変化しか示さないのに対し、結晶性高分子においては結晶化度の変化とともに $0.2 \sim 0.7$ の間の変化を示す。また、 $\bar{\alpha}_L$ と $\bar{\alpha}_H$ の大小関係も主として結晶化度に依存する。したがって α_a 吸収曲線の幅および対称性はいくぶん化学構造によっても左右されるが、主として結晶化度に依存するという実験的結論が得られる。

(II) β_a 吸収

Fig. 3 The comparison among the normalized α_a -absorption curves

Fig. 2 The superposition of the normalized α_a -absorption curves in PMA

Fig. 4 The Dependences of $\bar{\alpha}_L$ and $\bar{\alpha}_H$ upon the degree of crystallinity in PET and PEOB

β_a 吸収の T_g より充分に低い温度域における ϵ'' vs. $\log f$ 曲線を $\epsilon''_{\max}$ で規格化したものにつき重ね合わせを行なうと、たとえば Fig. 5 に示すように、大体において重ね合わせが可能である。このことは非晶性高分子のみならず、結晶性高分子においても一般に成立する。これは T_g より充分低温では α_a 吸収は充分低周波側に移動し、しかも小さくなっているため β_a 吸収への寄与がほとんどないことにもよるのである。

β_a 吸収の β の値は $0.2 \sim 0.4$ の間にあり、非晶性高分子において同一系列の高分子を比較する場合、 α_a 吸収に比べて、さらに化学構造依存性は小さいように思われる (Fig. 5 参照)。また結晶性高分子における結晶化度依存性も、たとえば Fig. 6 に示される程度であり、 α_a 吸収の場合よりはるかに小さい。芳香族ポリエステルの β_a 吸収の ϵ'' vs. $\log f$ 曲線は非対称であ

Fig. 5 The superposition of the normalized β_a -absorption curves in PVAc and PVBz in glassy state. The comparison between the observation and the theoretical curve calculated on the assumption of $A^\beta = A'^\beta$ in Eq. (8)

Fig. 6 The dependence of the β_a -absorption curve upon the degree of crystallinity in PET. The comparison between the observed data and the theoretical curve calculated under the assumption of $A'^\beta = 2A^\beta$ in Eq. (8)

るが (Fig. 6 参照)、一般には結晶性、非晶性によらず比較的良好な対称性を示す。

4. 理論と測定結果の比較

固体極性高分子の α_a および β_a 吸収に対して簡単な計算を行なった結果、次の式が得られた。

$$\left[\frac{\epsilon''(i\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \right]_\alpha = \int \frac{L_\alpha(\ln \tau_\alpha) d(\ln \tau_\alpha)}{\sqrt{(1+i\omega\tau_\alpha x_\alpha)(1+i\omega\tau_\alpha x_\alpha^{-1})}} \quad (7)$$

$$\left[\frac{\epsilon''(i\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \right]_\beta = \int \frac{(1+i\omega\tau_\beta x_\beta)^{(3)} L_\beta(\ln \tau_\beta) d(\ln \tau_\beta)}{\sqrt{(1+i\omega\tau_\beta x_\beta)^{(1)} (1+i\omega\tau_\beta x_\beta)^{(2)} (1+i\omega\tau_\beta x_\beta)^{(4)} (1+i\omega\tau_\beta x_\beta)^{(5)}}} \quad (8)$$

ただし

$$\left. \begin{aligned} \tau_\alpha &\cong \zeta^\alpha [(4A^\alpha + B^\alpha + C^\alpha)(B^\alpha + C^\alpha)]^{-1/4} \\ &\quad \times [(4A^\alpha + B^\alpha + C^\alpha)(B^\alpha + C^\alpha)]^{1/2} + 4D^\alpha]^{-1/2} \\ x_\alpha &\cong [\{ (4A^\alpha + B^\alpha + C^\alpha)(B^\alpha + C^\alpha) \}^{1/2} + 4D^\alpha]^{1/2} \\ &\quad / [(4A^\alpha + B^\alpha + C^\alpha)(B^\alpha + C^\alpha)]^{1/4} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

および

$$\left. \begin{aligned} \tau_\beta &\cong \zeta^\beta [(2A^\beta + 2A'^\beta + B^\beta + C^\beta)(B^\beta + C^\beta)]^{-1/2} \\ x_\beta &\cong [(2A^\beta + 2A'^\beta + B^\beta + C^\beta)(B^\beta + C^\beta)]^{1/2} \\ &\quad / (2A^\beta + 2A'^\beta + B^\beta + C^\beta) \\ x_\beta &\cong [\quad \quad \quad]^{1/2} \\ &\quad / (2A'^\beta + B^\beta + C^\beta) \\ x_\beta &\cong [\quad \quad \quad]^{1/2} \\ &\quad / (A^\beta + A'^\beta + B^\beta + C^\beta) \\ x_\beta &\cong [\quad \quad \quad]^{1/2} \\ &\quad / (2A^\beta + B^\beta + C^\beta) \\ x_\beta &\cong [\quad \quad \quad]^{1/2} \\ &\quad / (B^\beta + C^\beta) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

である。

これらの式は α_a 吸収は主鎖セグメントのミクロブラウン運動に基づき、 β_a 吸収は T_g 以下で主鎖セグメントのミクロブラウン運動が凍結している状態における主鎖セグメント内の局所的なねじれ運動などに基づくものとして計算されている。計算は主鎖の構成単位程度の大きさのものを運動単位に選び、それに対する平均的な運動方程式を解くという方法で行なわれた。簡単のために、運動単位あたりの合成双極子を単に双極子と呼ぶことにすれば、 ζ は双極子の回転摩擦係数であり、 A は鎖内の、 B は鎖間の隣接双極子から受ける弾性力の定数である。 C は双極子のつり合いの方向への弾性復元力の定数であり、 D はエントロピー弾性力の定数である。大体の値は

$$\left. \begin{aligned} 4A^\alpha + B^\alpha + C^\alpha &\leq kT_g, \quad 4D^\alpha \sim kT \\ 2A^\beta &\sim 5\text{eV}, \quad B^\beta + C^\beta \sim kT_g \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

の程度である。この際、 α_a 吸収に対するこれらの定数の値はセグメント内にわたって平均された量であるが、 β_a 吸収に対するこれらの値はそうではない。し

たがって、たとえばある双極子の主鎖に沿った両側の要素が異なったものであれば、それぞれが双極子に及ぼす弾力的な復元力の定数は異なってくるはずである。(10)式内では、このことを考慮に入れて、 A^β と A'^β の二つの量が現われている。もちろん、双極子の主鎖に沿った両側の要素が等しければ $A^\beta = A'^\beta$ である。 $L(\ln \tau)$ は双極子が受ける回転摩擦係数の値の分布に基づく吸収曲線の広がりを表わす量であって、無定形領域中の双極子密度の不均一性に由来するものである。

(7)式および $A^\beta = A'^\beta$ としたときの(8)式中には、通常現われる Debye factor $(1+i\omega\tau)^{-1}$ の代わりに $[(1+i\omega\tau x)(1+i\omega\tau x^{-1})]^{-1/2}$ が現われている。鎖でつながっているために生ずる復元力 (A^α , D^α および A^β , A'^β) が零に近づいた極限においては $x \rightarrow 1$ となって上の因子は Debye factor に近づく。すなわち鎖でつながっている効果と、隣接鎖間の相互作用を上での式では考慮した形になっている。また、結晶化の影響は無定形領域中の密度の不均一性に由来する双極子の回転摩擦係数の値の分布 ($L(\ln \tau)$) という形で含まれている。

(I) 非晶性高分子の α_a 吸収の形

α_a 吸収は主鎖セグメントのミクロブラウン運動に基づくものと考えられているが、 T_g より充分高温では主鎖セグメントのミクロブラウン運動は活発なのでセグメント内にわたって平均された各双極子が受ける回転摩擦係数もほぼ等しい値をもつと考えてよいであろう。したがって近似的に

$$L_a(\ln \tau) \cong \delta(\tau_a - \tau_a^0); T \gg T_g \quad (12)$$

と仮定することができよう。また、 x_a は物質により異なるが、(9), (11)式より大体 $1 < x_a < 30$ 程度の範囲にあることがわかる。一般に x_a の値の変化に伴う(7)式の吸収曲線の変化は比較的小さくであって、これは非晶性高分子における α_a 吸収の非対称性がさほど大きくないことに対応する。Fig. 1 には $x_a = 5$ の曲線を PVAc, $x_a = 20$ の曲線を PVBz の測定曲線とそれぞれ比較してある。非晶性高分子の α_a 吸収の実測された幅の程度は Kirkwood¹³⁾らの計算によって得られたものと大体一致するが、かれらの結果では高周波側がややゆるやかな非対称をもつことは得られていない。Fig. 7 は Kirkwood らの結果であるが、測定とはむしろ逆の非対称性が得られている。

なお Fig. 8 には(12)式を代入した際に(7)式から得られる緩和時間スペクトル $L_e(\ln \tau)$ と、その一次近似の $L_a(\ln \tau)$ とが比較されている。白点は PVA の実測結果より求めた $L_a(\ln \tau)$ であって理論と実測とよく一致するにもかかわらず、 $L_e(\ln \tau)$ と $L_a(\ln \tau)$ の間には大きな相違がみられる。

(II) 結晶性高分子の α_a 吸収の形

最初に無定形試料について考える。結晶性高分子の

Fig. 7 Comparison between the α_a -absorption curve of PVAc and the theoretical curve by Hammarle-Kirkwood (J. Chem. Phys., 23, 1743 (1955))

Fig. 8 Comparison between the theoretical curve and the observation for the 1st approximated relaxation time spectrum $L_a^{(1)}(\ln \tau)$. The circles are calculated from the observed data of PVAc by Eq. (3) and the solid curve is the theoretical curve of $L_e(\ln \tau)$ calculated by Eqs. (3), (7) and (12). The dotted curve is the theoretical relaxation time spectrum $L_a(\ln \tau)$ calculated by Eqs. (2), (7) and (12)

Fig. 9 Comparison between the normalized α_a -absorption curve in the amorphous sample of PET and the theoretical curve calculated by Eq. (7)

無定形試料は溶融状態より急冷することにより調製される。したがってX線的には無定形とはいっても、純粋な非晶性のそれと異なり、結晶組織に近い部分があちこちに散在しているものと推定され、(12)式の近似はもはや成立しない。現在の理論では $L_a(\ln \tau_a)$ の分子論的表式は得られていないが、無定形試料においては双極子密度の局部的ばらつきは平均値のまわりに対称な分布をしているものと推定されるので、そのように仮定するならば、 $L_a(\ln \tau)$ は $\ln(\tau/\tau_m)$ に対して対称な分布を示すものとして導かれる。誘電吸収曲線が対称な場合には Cole の曲線によく乗るので、 $L_a(\ln \tau_a)$ を Cole の分布関数(5)'式で近似的に置き替えることにする。Fig. 9 には PET の無定形試料に対して $\beta = 0.65$, $x_a = 20$ の理論曲線が比較されている。 x_a の値は PVBz もしくは PEI に対して決めた値を用い、 β の値は低周波側実測値と大体一致するように選ばれている。低周波側でパラメーター β を定めたにもかかわらず、(7)式より計算された理論曲線は図に示されるように高周波側においても実測値と良い一致を示している。

結晶化度を十分に上げると逆に低周波側の傾斜がゆるやかになる傾向を示すが、これは結晶化度の増大に伴い、無定形部分の双極子の一部が拘束を受けるために、回転摩擦係数の値の大きい部分が占める割合が増大し、 $L(\ln \tau)$ が低周波側でややゆるやかな分布をもつようになることを考慮すれば、定性的には理解できる。しかしながら $L(\ln \tau)$ の分子論的表式は得られていないので、それ以上の説明は将来の課題として残される。

(III) 非晶性高分子の β_a 吸収の形

非晶性高分子の β_a 吸収に対する β の値は $0.2 \sim 0.4$ であり、対称性は芳香族ポリエステルの場合を除けばかなり良いが、詳細にみると高周波側がややゆるやかな非対称性を示す。 x_β の値は $A'^\beta = A^\beta$ の場合には(10)式より $x_\beta \cong \sqrt{300}$, $x_\beta = 1/x_\beta^{(1)}$ となる。Fig. 5 には PVAc と PVBz に対する(8)式の理論曲線が実測値と比較されている。 $L_\beta(\ln \tau_\beta)$ としては前と同様に Cole の分布関数を選び、 $\beta = 0.37$ の値はやはり低周波側が実測曲線と一致するように定められた。

PEI の場合には構造式からわかるように主鎖中に含まれるフェニレン基の立体障害のため $A^\beta \cong A'^\beta$ となり、(8)式の理論曲線は高周波の傾斜のほうがゆるやかな非対称性を示し、実験結果をよく説明する。Fig. 6 には $A'^\beta = 2A^\beta$ と選んだ場合の理論曲線が示されている(PET の実測値と比較されているが、これは β_a 吸収の形に関しては結晶化度の影響が小さく、かつ PEI と PET の β 吸収曲線の形の間に大した差異がみとめられないことによる)。

(IV) 結晶性高分子の β_a 吸収の形

β_a 吸収の形は結晶化度が増大しても、 α_a 吸収にみられるような著しい相違は観測されない(Fig. 6 参照)。これは β_a 吸収が、局所的な緩和に基づくことによるのであろう。しかしながら、 β_a 吸収が十分に幅広いため、形の変化の度合が見掛上では、それほど顕著に現われないということも考慮されねばならぬように思われる。

本研究の進行にあたり、数々の有益な御助言をいただいた九州大学工学部電子工学教室の入江教授ならびに、装置の製作にあたり、種々便宜をはかっていただいた生産機械教室の上野教授に深く感謝する。また、種々の試料を提供していただいたかたがたに対し厚く感謝する。

参 考 文 献

- 1) 高柳素夫, 高分子, **10**, 289 (1961)
- 2) K.H. Illers, Makromol. Chem., **38**, 168 (1960)
- 3) R.M. Fuoss and J.G. Kirkwood, J. Am. Chem. Soc., **63**, 385 (1941)
- 4) K.S. Cole and R.H. Cole, J. Chem. Phys., **9**, 341 (1941)
- 5) D.W. Davidson and R.H. Cole, J. Chem. Phys., **18**, 1417 (1950); **19**, 1484 (1951)
- 6) K. Yamafuji and Y. Ishida, Kolloid Z., **175**, 27 (1961)
- 7) Y. Ishida, Kolloid Z., **174**, 124 (1961)
- 8) Y. Ishida and K. Yamafuji, Kolloid Z., **177**, 97 (1961)
- 9) Y. Ishida, Kolloid Z., **168**, 29 (1960)
- 10) Y. Ishida, O. Amano and M. Takayanagi, **172**, 129 (1960)
- 11) 山藤馨, 物性論研究, 3 集, 9 巻, 111 (1961)
- 12) K. Yamafuji and Y. Ishida, Kolloid Z., (in press)
- 13) W.G. Hammarle and J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys., **23**, 1743 (1955)