結晶性高分子の緩和機構*

竹 村 哲 男**

Relaxation Mechanism of Crystalline Polymers

by

Tetuo TAKEMURA

(Kyushu University, Fukuoka)

The relaxation time spectrum of crystalline polymers for α transition was obtained by the use of reduced variables $\log E_r = \log E + \log T_0/T - \log A/(1-A) + \log A_0/(1-A_0)$ and $\log t_r = \log t + \log T_0/T - (\epsilon'/k)(1/T - 1/T_0)$. Where E is Young's modulus, t is time, T is temperature, A is crystallinity, ϵ'/k is the quantity related to the activation energy of viscosity and (T_0, A_0) is the standard (T, A) .

The difference of relaxation time spectrum between amorphous and crystalline polymers is caused by the irregularity of the network structure which is formed by crystalline regions in polymer. The effect of this irregularity to the relaxation time spectrum of crystalline polymers was estimated by perturbation method. The relaxation time of crystalline polymer is given by $1/\tau = \sum_{s=0}^k C_s P^{2s}$ ($p=1, 2, \dots, N$), where N is the number of segments of a polymer molecule. This relaxation time spectrum is modified from the one of amorphous polymers at the region for short relaxation time.

(Received Jan. 12, 1959)

1. ま え が き

高分子の力学的緩和機構について明らかな知識が得られているのは、無定形高分子の α 分散の機構についてのみである。これは鎖状高分子内の「セグメント」の種々な緩和の機構として説明される。この定量的な説明は、ねばい媒質のなかにある抵抗球をばねで連結した模型、いわゆる、Rouse 模型により簡単にすることができる。この模型による緩和時間分布 ϕ は緩和時間 τ の $-1/2$ 乗に比例し、実験とよい一致を示す。しかしながら、無定型高分子のほかの緩和機構、たとえば、 α よりも低温、高周波側にあらわれる緩和時間の小さい β 分散に関しては、その機構についてはまったく知られていない。

結晶性高分子においても、無定形高分子にあらわれる α, β の機構が、結晶性高分子内の微結晶および分子間の相互作用のために少しく変形されるであろうけれども、同様に起るであろうと考えられる。しかしながら、無定形高分子においても明らかにされてない β 機構については、これを結晶性高分子において取扱うことはできない。したがって、知られている緩和機構の変形で説明できるのは結晶性高分子の α 機構に対す

る部分である。

結晶性高分子の力学的緩和時間分布は、本邦において種々の物質について、動的測定および拡張された Ferry の換算則を用いた静的測定により求められているが、いずれも β 分散に相当する部分に関してであり、 α 分散の緩和時間分布に関する実験の結果はほとんどない。これは結晶性高分子においては α 分散は比較的高温において起り、ここでは温度とともに結晶化度が変化することに原因している。したがって、ここでは単純な換算則は適用できず、一定温度における（一定の結晶化度）長時間の測定または広い範囲の周波数に対する実験が行われなければならない。しかしながら、このような測定は非常に困難であるから、結晶化度を「パラメーター」とする換算則の導出が必要である。このような換算則が得られれば、特別の実験的困難に直面することなく、長い範囲にわたる α 分散の緩和時間分布が得られるわけである。

このようにして得られた結晶性高分子の α 分散の緩和時間分布が、無定形高分子のそれとどのように異なっているか。異なる原因はどのような事態にもとづくものかということは非常に興味のあることである。しかしながら、上に述べたように、 α 分散に関する緩和時間分布を求める実験はきわめて少い現状で、ここで

* 原稿受付 昭和34年1月12日

** 九州大学工学部（現在は久留米工業短期大学）

調べることのできるのは Polyethylene に関するもののみである。

2. 結晶化度の変化に対する換算則

結晶性高分子においては、一つの分子は結晶領域と無定形部分を貫ぬいている (Fig. 1 (a)). この無定形部分はガラス温度以上ではゴム弾性を示す。しかしながら結晶領域間の無定形部分はまったく自由ではなく、他の分子との相互作用のために一時的な結合も各所に存在するはずである。この体系に外力が働くと、この結合は他分子をひきずり、また、この結合がきれて新しい結合が生じるであろう。このありさまを Fig. 1 (b) の模型により考える。ここに E_1 , E_2 はそれぞれ結晶部分、無定形部分のヤング率、 l_1^0 , l_2^0 はそれぞれの自然長、 θ_0 は無定形部分のなす角度の半分、 η は粘性係数である。また、 L_0 はこの単位 の自然長である。

いま、 $\Delta L = L - L_0$ の引きのばしが外力 F によりなされたたすると、力の釣合の式は、

$$\left. \begin{aligned} F &= E(\Delta L/L_0) = E_1(\Delta l_1/l_1^0) = E_2(\Delta l_2/l_2^0) \sin \theta \\ d(l_2 \cos \theta)/dt &= -(2E_2/\eta)(\Delta l_2/l_2^0) \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

で与えられる。ここに E は体系のヤング率、 $\Delta l_1 = l_1 - l_1^0$, $\Delta l_2 = l_2 - l_2^0$ である。

いま、 $\Delta L =$ (一定)として(1)式より近似的に、

$$\begin{aligned} E &= E_2 \frac{(l_1^0 + 2l_2^0 \sin^2 \theta_0) \sin^2 \theta_0}{2l_2^0 \left(1 + \frac{E_2 l_1^0}{E_1 2l_2^0} \sin^2 \theta_0\right)} \\ &\exp \left\{ -\frac{2E_2}{\eta l_2^0} \frac{(1 - \sin^2 \theta_0)}{2 \left(1 + \frac{E_2 l_1^0}{E_1 2l_2^0} \sin^2 \theta_0\right)} t \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

が得られる。 l_1^0 と l_2^0 とは結晶化度 A と次のような関係がある。

$$l_1^0/2l_2^0 = hA/(1-A)$$

ここに、 h は比例定数。 $E_1 \gg E_2$, A が相当大きいことなどに注意して(2)式を近似的に

$$E = E_2 \sin^2 \theta_0 \frac{h}{\sin \theta_0} \frac{A}{1-A} \exp \left(-\frac{E_2}{\eta l_2^0} t \right) \quad (3)$$

とすることができる。

(3)式より、 E_2 が温度 T に比例することから、

Fig. 1 Model of relaxation mechanism for crystalline polymer

$$\begin{aligned} \log E_r &= \log E + \log T_0/T - \log \frac{A}{1-A} + \log \frac{A_0}{1-A_0} \\ \log t_r &= \log t + \log T_0/T - \frac{E'}{k} (1/T - 1/T_0) \end{aligned} \quad (4)$$

なる換算量を用いれば、任意の温度 T , 任意の結晶化度 A における力学的量を、標準の温度 T_0 , 標準の結晶化度 A_0 における値になおすことができる。ここに E' は粘性の活性化エネルギー、 k は Boltzman の定数である。したがって、 T , A の多くの実験を(4)式により T_0 , A_0 の長時間にわたる力学的量のものに代えられる。

3. Polyethylene の緩和時間分布

(4)式による換算則を用いて、Marlex 50 の応力緩和の実験結果を整理すると、Fig. 2, 3 のようになる。Fig. 2 は $\log t$, $\log E$ 軸に沿っての移動を各温度の応力緩和曲線に行って得られた合成応力緩和曲線で、 T_0 , A_0 は -51.5°C における値である。Fig. 3 はその移動量より(4)式を用いて結晶化度(実線は A の実験値)、

Fig. 2 Master stress relaxation curve for Marlex 50

Fig. 3 Activation energy and crystallinity for Marlex 50

Fig. 4 Relaxation time spectrum for Marlex 50

粘性の活性化エネルギーを求めたものである。Fig. 2より緩和時間分布 (Fig. 4) が得られる。

Marlex 50 以外の Polyethylene についても緩和時間分布が得られている。

これらの緩和時間分布より、Polyethylene のそれは無定形高分子のものとよく似ていることがわかる。しかしながら、無定形高分子の α 分散の緩和時間分布に比べ少しゆるやかになっていることがわかる。

4. 結晶性高分子の緩和時間分布

結晶性高分子の α 分散の緩和時間分布が無定形高分子の分布に比べ少し変るのは、分子間相互作用のためである。この相互作用のため微結晶が生じ、また、無定形部分にも他分子との結合が生じる。したがって、結晶性高分子においては無定形高分子の α 分散の機構の説明に用いた Rouse 模型は、そのまま用いることが不可能で、複雑な Network 構造をもつ Rouse 模型を用いなければならない。Network 構造のために緩和時間分布がどのような変形を受けるかを調べるために、Fig. 5 のような規則正しい簡単な Network 構造を考える。これは異なる分子に属するセグメント同志が結合して作られた規則正しい 2 次元的 Network である。簡単な計算からわかるように、このような体系では緩和時間分布は単純な Rouse 模型のものとまったく同じである。

微結晶の存在は Network を多次元的なものにする。すなわち、相異なる分子の n 個のセグメントの結合により作られる規則正しい Network は、 n 次元的な network である。しかしながら、この場合も同様な計算で Rouse 模型の緩和時間分布と同型の分布が得られることがわかる。

以上の考察より、簡単な Rouse 模型(無定形高分子に用いた)の緩和時間分布よりはるかは、Network の不規則さに原因するであろうことが想像される。しかしながら、このような考察には微結晶の特殊性が導入されていない。すなわち、上に述べた Network

Fig. 5 Network structure. Points and circles indicate submolecules and their junctions, respectively. Straight lines indicate polymer molecules

は単に Rouse 模型の抵抗球を n 個集めて結び目を作って構成されたものである。したがって、結晶領域の弾性が入っていない。結晶領域の弾性を考えればどのようなものかを1個の分子について考えておく。

Fig. 6 のような Rouse 模型を考える。無定形部分のセグメントの易動度を B 、ばね定数を C 、結晶部分のそれをおのおの B' 、 C' とする。これを連続体近似で近似すると、Fig. 6(b) のようにねばい媒質中にある図のような弦の運動と同じになる。この体系の運動の式は

$$\left. \begin{aligned} \dot{X}(n) &= -\kappa X(n) + B'C(\partial X_n / \partial x)|_{x=na} \\ &\quad - \partial X_{n-1} / \partial x|_{x=na} \\ \dot{X}_n(x) &= BC \partial^2 X_n / \partial x^2 \\ X_{n-1}(na) &= X(n) = X_n(na) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

で与えられる。ここに $\kappa = 2(B'C' - B'C)$ である。 $X(n)$ は n 番目の結晶部分の相対変位、 $X_n(n)$ は n 番目の無定形部分の初めから x 番目のセグメントの相対変位に相当する。(5)式より得られる緩和時間 $\tau = 1/ABC$ は

$$\left. \begin{aligned} 2(\cos Aa - 1) - \frac{A^2 B/B' - \kappa'}{A} \sin Aa &= -4 \sin^2(p/2N) \\ \sin Aa &= 0, \quad (p = 1, 2, \dots, N) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

で与えられる。ここに $\kappa' = \kappa/B'C$ で、 N はセグメントの数である。

(6)式によって与えられる緩和時間分布は、結晶領域のない場合の分布が結晶領域の存在により多くの部分に分けられるけれども、その平均の分布は、無定形高分子に用いられる Rouse 模型のそれと同型である。

したがって、結晶性高分子の緩和時間分布の無定形高分子のそれよりはるかは、結晶部分を考えない規則正しい多次元 Network の緩和時間分布が、その Network の不規則性により受ける変形として考察することができる。この規則性よりはるかはの影響を一つ

Fig. 6 Modified Rouse model. Large springs correspond to crystalline region of a molecule

の分子について考えると、 i 番目のセグメントに注目すれば Network の (不規則な Network) — (規則正しい Network) をあらわす i, j 間の結合が生じる。この i, j 間の結合は i, j 間の距離に関係するものであるから、この体系の力の釣り合の式の x 成分は相対座標 $x_{i+1} - x_i = X_i$ を用いて、

$$\dot{X}_i = \sum_{s=-k}^k a_s X_{i+s} \quad (7)$$

であらわされる。ここに k は不規則性の摂動のおよぶ範囲をあらわす。

(7) 式を連質体の式に近似すれば、

$$\dot{X} = b_k (\partial^{2k} X / \partial x^{2k}) + b_{k-1} (\partial^{2(k-1)} X / \partial x^{2(k-1)}) + \dots + b_0 X \quad (8)$$

であらわされる。

(8) 式より緩和時間は

$$1/\tau = C_k p^{2k} + C_{k-1} p^{2(k-1)} + \dots + C_1 p^2 + C_0 \quad (9)$$

$$(p=1, 2, \dots, N)$$

であらわされる。

Rouse 模型、規則正しい Network の緩和時間は

$$1/\tau = C_0 p^2 \quad (10)$$

であらわされるから、Network の不規則性は (10) より得られる緩和時間分布を変形する。不規則度があま

り大きくないとすれば大きい k に対する係数 C_k, C_0 は小さい。したがって、不規則性は短時間の緩和時間分布をかえる。いま、

$$1/\tau = C_3 p^6 + C_2 p^4 + C_1 p^2$$

とすれば、緩和時間分布は短時間側で $\tau^{-1/6}$ に比例し、長時間側で $\tau^{-1/3}$ に比例することになる。

5. む す び

結晶性高分子の α 分散の緩和時間分布を求め、無定形高分子のそれとの差が Network の不規則性にもとづくものであり、その不規則性により短時間側の緩和時間分布が変形されることを示した。結晶性高分子の α 分散の緩和時間分布は実験的に求められているものが少く、この方面の実験結果の集積がのぞましい。

参 考 文 献

- 1) 竹村, 物性論研究, 102, 95 (1956)
- 2) 永松, 吉富, 竹村, 工化, 61, 1419 (1958)
- 3) K. Nagamatsu, T. Takemura, T. Yoshitomi, J. Polym. Sci., 33, 515 (1958)
- 4) T. Takemura, J. Polym. Sci., 印刷中
- 5) A.V. Tobolsky, O.N.R. Technical Report RLT-19, (1956)
- 6) R.L. Collins, J. Polym. Sci., 27, 75 (1958)
- 7) T. Takemura, J. Polym. Sci., 28, 185 (1958)
- 8) T. Takemura, Reports on Progress in High Polymer Physics in Japan (1958)

(22頁より)

16. Statistics and Time Dependence of Mechanical Breakdown in Fibers, B.D. Coleman, 968-983
17. Time Dependence of Mechanical Breakdown in Bundles of Fibers. IV. Infinite Ideal Bundle under Oscillating Loads, B.D. Coleman, 1091-1099
18. Tensile Strength of Plastics: Effects of Flows and Chain Relaxation, F. Bueche, 1231-1234
19. Mechanical Behavior of a Polymer at Temperatures through the Glass Transition Temperature, J.R. Stevens, D.G. Ivey, 1390-1394
20. Free Volume Approach to Polystyrene Melt Viscosity, M.L. Williams, 1395-1398
21. Stress-Strain Equation for Rubber in Tension, W.E. Claxton, 1398-1406
22. Measurement of the Isothermal Volume Dilation Accompanying the Unilateral Extension of Rubber, F.G. Hewitt, R.L. Anthony, 1411-1414
23. Dynamic Mechanical Behavior of Irradiated Polyethylene, C.W. Deeley, J.A. Sauer, A.E. Woodward, 1415-1421
24. Theoretical Values of the Dynamic Stretch Moduli of Fiber-Forming Polymers, W.J. Lyons, 1429-1433
25. Apparatus for the Measurement of Shear Modulus and Internal Friction between 4.2 and 100°K, K.M. Sinnott, 1433-1437
26. Dynamic Mechanical Properties of Polyvinyl Stearate at Audio-Frequencies, E.R. Fitzgerald, 1442-1450
27. Viscoelastic Properties of Concentrated Solutions of Polyvinyl Alcohol, S. Onogi, I. Hamana, H. Hirai, 1503-1510
28. Chain Entanglement and Non-Newtonian Flow (LTE), E.B. Bagley, D.C. West, 1511-1512
29. Fracture of Non-Newtonian Fluids at High Shear Stresses, A.B. Metzner, 1577-1580
30. Friction Factors for Axial Non-Newtonian Annular Flow, W.R. Wilcox, 1599-1600

(40頁へつづく)