高分子の粘弾性と誘電性・核磁気共鳴との関係*

三宅 彰**

The Relation of Viscoelasticity to Dielectricity and NMR in Polymers

by

Akira MIYAKE

(Department of Physics, Faculty of Liberal Arts and Science
Shizuoka University, Shizuoka)

A few subjects on the relation of viscoelastic behavior of polymers to their dielectric and NMR behavior are discussed. The validity of temperature-time reduction rule is doubtful except for α -dispersion region of the amorphous polymers. The complicated relaxation mechanisms in polymers require the distributions of relaxation times, connected with the correlation function $\langle F(t)F(0) \rangle_{av}$ of respective quantities F , which vary according as viscoelasticity, dielectricity or NMR is concerned, and respective spectra are so different in shape but are reflecting parts of the same molecular motion. The box shape of correlation time spectrum for PIB is the only spectrum known at present in NMR. The activation energies obtained from NMR data are often much smaller than those obtained from viscoelastic and dielectric data. As NMR data are corresponding to the temperature dependence data under constant frequency in viscoelastic and dielectric measurements, the neglect of correlation time distribution in NMR causes the underestimation of activation energy. We can show the apparent activation energies of viscoelasticity and dielectricity recalculated from the temperature dependence data only, assuming a single relaxation time, are much nearer to those of NMR, which are illustrated for PMMA, PIB and PTFMCE. If the temperature reduction rule is invalid, not only the shape of the correlation time spectrum but also its temperature variation play a rôle, so far as the temperature-dependent behavior is concerned.

(Received Jan. 6, 1960)

1. 問題点の所在

高分子の粘弾性・誘電性・核磁気共鳴はいずれも高分子内の緩和機構を反映するものであるが、それらの間の対応関係についてはいろいろの問題がある。

まず、測定の time scale の違いによる対応のずれを指摘しなければならないが、無定形高分子の α 分散のように粘弾性・誘電性で温度・時間換算則の成り立つことが確かめられているときには、このずれを check することは容易であるが、換算則の成り立たない場合には定量的な対応関係を求めることが困難である。事実結晶性高分子について、また無定形高分子でも α 以外の分散に対して換算則が成立するかどうかは疑わしい点が多い。

つぎに高分子のように自由度が大きくて複雑な体系では $\alpha \cdot \beta \cdot \gamma$ などのように緩和機構が数個の分散領域となって現われるだけでなく、その各緩和機構が単一の緩和時間によってでなく緩和時間分布によって特徴

づけられるという問題がある。緩和時間のスペクトルの形がかなりの精度をもって論ぜられるのは、現在のところ無定形高分子の粘弾性・誘電性における α 分散¹⁾に対してと、一部の結晶性高分子の粘弾性²⁾に関してとに限られているが、最近 Nolle & Billings は共鳴角周波数 ω を変えて polyisobutylene の核磁気共鳴の T_1 を測定し、 $\omega = 2 \sim 40$ Mc の測定範囲では

$$\log T_1 \cong \text{const.} + \log \omega \quad (1)$$

の結果を得ているから、これを

$$\left. \begin{aligned} 1/T_1 &= \text{const.} \{J(\omega) + 4J(2\omega)\} \\ J(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} I(\tau_c) d\ln \tau_c \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

によって解析すれば、相関時間スペクトル $I(\tau_c)$ として箱型の分布をもつことになる。

一般論からいえば、粘弾性・誘電性・核磁気共鳴における緩和時間または相関時間のスペクトル $I(\tau_c)$ はいずれも高分子鎖の形態に関するある量 F の相関関数 $\langle F(t)F(0) \rangle_{av}$ に

$$\langle F(t)F(0) \rangle_{av} = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\tau_c) \exp(-|t|/\tau_c) d\ln \tau_c \quad (3)$$

* 原稿受付 昭和35年1月6日

** 静岡大学文学部

で関係づけられている。ただし、粘弾性では F が高分子鎖の変形に比例する量、誘電性では全電気分極に比例する量、核磁気共鳴では核磁気相互作用に比例する量であるという違いがあり、この違いがそれぞれのスペクトルの形を特徴づけているのであるが、分子運動としては共通のものを反映しているのだと考えることができる。

2. 見かけの活性化エネルギー

ところで温度依存性を考察するときには、無定形高分子の α 分散におけるように温度・時間換算則が成立してそのシフト因子がWLFの式⁶⁾で表わされるものでは、見かけの活性化エネルギーが大幅な温度依存を示して一定の値とはならないけれども、通常は緩和時間または相関時間 τ_c に Arrhenius の式

$$\tau_c = (\tau_c)_0 \exp(E/RT) \quad (4)$$

を適用して活性化エネルギーの値 E を求めることができる。この際粘弾性と誘電性とは得られた値の一致がいちじるしいのに、核磁気共鳴では小さな値の得られる例が多い。Table 1 には polymethyl methacrylate の、Table 2 には分岐 polyethylene の、Table 3 には polytrifluoromonoethylen の活性化エネルギーの値を示してある。

Table 1 Activation energies of polymethyl methacrylate (kcal/mole)

	Mechanical ⁷⁾	Dielectric ⁹⁾	NMR ¹¹⁾
α	~100 (35)	~110 (30)	27
β	29 (10)	23 (8)	18
γ	—	—	3.1

Figures within the brackets are those values recalculated from the temperature variation data to be compared with the values for NMR

Table 2 Activation energies of branched polyethylene (kcal/mole)

	Mechanical ¹²⁾	Dielectric ¹⁵⁾	NMR ¹⁴⁾
α	40	60	
β	30	55	7.4
γ	9	13	1.4

Table 3 Activation energies of polytrifluoromonoethylen (kcal/mole)

	Mechanical ¹⁶⁾	Dielectric ¹⁰⁾	NMR ¹⁷⁾
α	(~20)	94.2 (16)	5.2
β	(~5)	12.1 (5)	1.6

Figures within the brackets are those values recalculated from the temperature variation data to be compared with the values for NMR

核磁気共鳴では吸収幅 ΔH の温度変化から

$$(\Delta H)^2 = B^2 + (A^2 - B^2) \frac{2}{\pi} \tan^{-1}(\alpha \gamma \tau_c \Delta H) \quad (5)$$

と(4)式を用いて E の値を算出するのが通例である。ただし、 A および B は narrowing より低温および高温での ΔH の値を、 α は1の程度の数、 γ は共鳴核の gyromagnetic ratio を表わす。これは粘弾性・誘電性についていえば周波数一定での温度特性だけから単一の緩和時間を仮定して活性化エネルギーを求めることに相当する。粘弾性・誘電性での活性化エネルギーは損失が極大となる周波数の温度によるずれに対して(4)式を利用して E の値を算出するのであるから、緩和時間に分布のあるときにはその E の値は平均の緩和時間、すなわちもっとも寄与の大きい緩和時間の活性化エネルギーという意味をもつのであるが、核磁気共鳴では相関時間に分布があればその E の値はまったく見かけの⁸⁾ものになってしまって過小評価される。Nolle & Billings は相関時間に分布を考えると核磁気共鳴の E の値が小さくなることを実際に示した。そこでこの点の補正をすれば、核磁気共鳴から得られる E の値を粘弾性・誘電性で得られている E の値にだいたい一致させる可能性がある訳であるが、核磁気共鳴の相関時間スペクトルの形が知られている例は1.に述べたのを除いてほとんどないので、逆に粘弾性・誘電性のデータを核磁気共鳴におけるのと同様に処理する。すなわち周波数一定での温度特性だけから単一緩和時間を仮定して E を求めるという手続きを行なえば、粘弾性・誘電性における E の値を核磁気共鳴で得られている E の値に近づけることが可能になる。¹⁸⁾

すでに小田島が polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, polymethyl acrylate などの誘電性のデータ¹⁸⁾について試みているが、polymethyl methacrylate について Fig. 1 の粘弾性 G'' のデータ⁸⁾から、また同図中の誘電性 $\tan \delta$ のデータ¹⁹⁾からこのようにして

Fig. 1 Dynamic shear modulus and dielectric loss factor vs. temperature for polymethyl methacrylate⁸⁾¹⁹⁾

得た E の値を Table 1 中に括弧をつけて表わしてある。Fig. 2 は polymethyl methacrylate の核磁気共鳴の吸収幅のデーターである。¹¹⁾²⁰⁾ Table 1 にみられるとおり、 τ 分散は核磁気共鳴だけに観測されて粘弾性・誘電性には明瞭に現われていないのであるが、これは CH_3 基の C_3 回転に起因する緩和と思われるので、主鎖の運動を伴わないこと、また双極子モーメントに変化を生じないことから粘弾性・誘電性に現われない理由が了解される。たほうて陽子間の核磁気相互作用は大いに運動の影響を受けるので、核磁気共鳴にはこの運動の緩和が観測されるのである。

polyisobutylene についても Fig. 3 の粘弾性中の J' のデーターから同様にして 8.1 kcal/mole の値が得られるが、核磁気共鳴の $T_2 \approx 1/\gamma^2 \Delta H$ のデーターの各領域を解析して得た E の値、および T_1 の漸近線

$$1/T_1 \approx \text{const.} \cdot \tau_c \quad \text{at high temperatures} \quad (6)$$

Fig. 2 NMR line width vs. temperature for polymethyl methacrylate¹¹⁾²⁰⁾

Fig. 3 Dynamic shear compliance and loss factor vs. temperature for polyisobutylene²¹⁾

の傾斜から求めた E の値を Fig. 4 中に括弧をつけて示してある。²²⁾

以上に述べた事情は結晶性高分子の無定形領域における緩和現象であると理解されている諸分散についても同様であって、McCrum²³⁾によれば polytetrafluoroethylene の粘弾性の 176°K 分散の活性化エネルギーは 12.9 kcal/mole であるが、もし単一の緩和時間を仮定すれば 5.7 kcal/mole となり、核磁気共鳴で T_1 から Wilson & Pake²⁴⁾ の得た 6.4 kcal/mole の値に比較される。ただし Wilson & Pake²⁵⁾ の T_2 から得た値が 3.4 kcal/mole (Fig. 5)、西岡の値が 3.3 kcal/mole であること、および高温でも $T_1 \gg T_2$ であることなどは、 T_1 と T_2 とに主として寄与する緩和機構が違っている可能性を示唆する。小田島の注意したような相関時間の分布による影響という表現では、温度・時間換算則の成り立つときのように(4)式の主として $(\tau_c)_0$ を通じての分布 (E がだいたい共通)だけを考えてよい場合は別として、異なった E をもつ相関時間を考えなければならぬときには適切でない。つまり相関時間スペクトルの形は温度の関数でもあり、核磁気共鳴では温度による変化を観測するのが普通であるから、スペクトルの形だけでなく、その温度依存性も問題となるためである。

Table 3 中の括弧内の値は、Fig. 6 の polytrifluoromonochloroethylene に対する力学的損失と誘電損失の温度特性から求めた見かけの活性化エネルギーで、Fig. 7 の核磁気共鳴の吸収幅の温度変化から求めた値に近くなっている。¹⁶⁾¹⁷⁾

3. 結 語

諸分散の緩和機構がいかなる分子運動に対応するの

Fig. 4 NMR T_1 and T_2 vs. $1/T$ for polyisobutylene. Figures within the brackets denote the apparent activation energies in kcal/mole²²⁾²⁶⁾

Fig. 5 NMR T_1 and T_2 vs. $1/T$ for polytetrafluoroethylene. A and C denote amorphous and crystalline parts, respectively. Figures within the brackets denote the apparent activation energies in kcal/mole

Fig. 6 Mechanical and dielectric loss vs. temperature for polytrifluoromonochloroethylene¹⁵⁾¹⁶⁾

Fig. 7 NMR line width vs. temperature for polytrifluoromonochloroethylene⁷⁾

かは未解決の問題といつてよい現状ではあるが、この問題の解決への手がかりとして、活性化エネルギーの値を調べることは一つの目安を与えると考えてよい。核磁気共鳴から得られた活性化エネルギーの値は見かけ上のものにすぎないけれども、上述のような比較をすれば粘弾性・誘電性との対応関係をより明らかにすることができるからである。

Powles & Luszczynski²²⁾ が polyisobutylene の核磁気共鳴の T_1 , T_2 のデータ (Fig. 4) を解析するのに、高温で二つの緩和機構が寄与しているとし、それらを粘弾性・誘電性の α 分散と β 分散とに assignment しているのは疑問であつて、むしろ粘弾性の緩和スペクトルのくさび型と箱型の部分とに対応させるのが妥当と思われることを付言しよう。

参考文献

- 1) 岩柳茂夫, 小田島辰, 相馬純吉, 高分子, **7**, 47 (1958)
- 2) 永松一夫, 竹村哲男, 吉富達也, 高分子, **6**, 527 (1957)
- 3) A.W. Nolle and J.J. Billings, J. Chem. Phys., **39**, 84 (1959)
- 4) A. Miyake, J. Polymer Sci., **28**, 476 (1958)
- 5) A. Miyake, Progr. Theor. Phys. Suppl., No. 10, 56 (1959)
- 6) M.L. Williams, R.F. Landel and J.D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3701 (1955)
- 7) J. Heijboer, Kolloid Z., **148**, 36 (1956)
- 8) S. Iwayanagi and T. Hideshima, J. Phys. Soc. Japan, **8**, 368 (1953)
- 9) 中島達二, 斎藤省吾, 石川栄一, 電気試験所集報, **21**, 802 (1957)
- 10) L. de Brouckere and G. Offergeld, J. Polymer Sci., **30**, 105 (1958)
- 11) J.G. Powles, J. Polymer Sci., **22**, 79 (1956)
- 12) Y. Wada, J. Phys. Soc. Japan, **13**, 1408 (1958)
- 13) W.G. Oakes and D.W. Robinson, J. Polymer Sci., **14**, 505 (1954)
- 14) W.P. Slichter and E.R. Mandell, J. Phys. Chem., **62**, 334 (1958)
- 15) K. Schmieder and K. Wolf, Kolloid-Z., **134**, 149 (1953)
- 16) T. Nakajima and S. Saito, J. Polymer Sci., **31**, 423 (1958)
- 17) A. Nishioka, J. Polymer Sci., **37**, 163 (1959)
- 18) A. Odajima, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, **2**, 122 (1959)
- 19) K. Deutsch, E.A.W. Hoff and W. Reddish, J. Polymer Sci., **13**, 565 (1954)
- 20) A. Odajima, J. Sohna and M. Koike, J. Chem. Phys., **23**, 1959 (1955)
- 21) E.R. Fitzgerald, L.D. Grandine and J.D. Ferry, J. Appl. Phys., **24**, 650 (1953)
- 22) J.G. Powles and K. Luszczynski, Physica, **25**, 455 (1959)
- 23) N.G. McCrum, J. Polymer Sci., **34**, 355 (1959)
- 24) C.W. Wilson, III and G.E. Pake, J. Chem. Phys., **27**, 115 (1957)
- 25) 西岡篤夫, 電気通信研究所成果報告, 889号 (1956)
- 26) 竹田政民, 私信