高分子の誘電スペクトルに対する架橋ならびに ブレンドの効果*

石田陽一** 山藤 馨** 島田晃二** 高柳素夫**

Effect of Cross-Linking and Blending on the Dielectric Relaxation Time Spectrum

by

Yōichi ISHIDA, Kaoru YAMAFUJI, Kōji SHIMADA and Motowo TAKAYANAGI
(Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

The relaxation time spectrum of the α_a -absorption of the semi-crystalline polymer is broader than that of the amorphous high polymer, which seems not to have been so satisfactorily explained by many theoretical attempts made so far. The assumptions of these theoretical attempts seem not to be supported by the experimental evidence. We, therefore, attempted to find out experimentally the main cause of this phenomenon.

Three possibilities might be considered for the main causes of this phenomenon. The first possibility is the characteristic features of the molecular chain of the semi-crystalline polymer, e.g., the regularity or stiffness of the molecular chain. The second is the network-like structure of the molecular chains in the amorphous part of the semi-crystalline polymer due to the existence of the crystallites. The third is the alteration of the values of the frictional coefficients and the force constants of the molecular chains in the amorphous part owing to the existence of the crystalline part.

The first possibility is, however, not so effective in this phenomenon because the amorphous polyethylene terephthalate, for example, shows the dielectric α_a -absorption curve nearly as sharp as that of the usual amorphous polymer. In order to test the second possibility, the molecular chains of polychloroprene were cross-linked by the γ -ray. As a method for testing the third possibility, the effect of blending was investigated. Since polychloroprene and polyvinyl chloride are considered to be nearly amorphous and their glass transition temperatures are far apart from each other, they were respectively adopted as the testing samples. As the segmental micro-Brownian motions of polyvinyl chloride are frozen at the temperature where the α_a -absorption of polychloroprene is observed, the frozen chains of polyvinyl chloride are expected to serve as a crystalline-like part to the molecular chains of polychloroprene.

The α_a -absorption of polychloroprene was measured with a mutual inductance bridge.

As the result of the dielectric observations, the shape of the α_a -absorption of polychloroprene became considerably broader by the blending of polyvinyl chloride although it became not so broad by the cross-linking. We could, therefore, conclude that the first and the second possibilities seem not to be so effective for broadening of the shape of α_a -absorption. The third possibility may, therefore, give a proper model for explanation of this phenomenon. Further investigations, however, will be necessary in order to establish a more detailed model for explaining this phenomenon.

(Received Jan. 24, 1963)

1. 緒 言

結晶性高分子において結晶化度を増大していくと種々の影響が観測されるが、無定形領域に由来する誘電

的 α_a 吸収の緩和時間分布がしだいに幅広くなっていることは、その最も著しい特徴の一つであるように思われる。このような事実は誘電性測定のみならず、粘弾性測定においてもよく知られている。この現象を理論的に説明しようとする試みは、おもに粘弾性の面に

* 原稿受付 昭和38年1月24日

** 九州大学工学部

おいていくつが行なわれてきた。このような試みは、結晶性高分子が結晶領域と無定形領域からなるというモデルを基礎としており、結晶領域の存在が無定形領域の分子鎖になんかの影響を及ぼし、そのために無定形領域の分子緩和に基づく α_a 吸収の緩和時間分布が変化するのであるという考えかたの上に立っている。たとえば、竹村は微結晶の存在その他の原因によって無定形領域の分子鎖は複雑な網目構造を有するものになると考え、これに対する緩和時間スペクトルがゆるやかになる可能性を示した。三宅は無定形領域の分子鎖セグメント間に働くエントロピー的弾性力は結晶領域の存在によって非等方的になると仮定して、緩和時間スペクトルのこう配がゆるやかになる可能性を示した。また、近久は結晶領域の存在によって分子鎖の摩擦係数の値が分子鎖の運動モードによって違ってくるという仮定の下に、緩和時間スペクトルがゆるやかになる可能性を示した。

このように理論的には緩和時間スペクトルを適当にゆるやかにするには種々の仮定の下に可能ではあるが、これらの仮定の妥当性が実験的に検証されないが、この問題は解決されたとはいえない。したがって理論的解明に先だち、いかなるモデルを採用するのが妥当であるかを検討することが必要になる。この検討には種々の困難を伴うことが予想されるが、誘電性の面から、その手がかりを得るために本実験を行なった。

2. 実験方法

結晶性高分子の α_a 吸収緩和時間スペクトルがゆるやかである原因を実験的に検討する際に、まず結晶性高分子であるという化学構造上の特性（たとえば、分子鎖が規則的な構造を持つとか、stiffであるとかいうことなど）が、結晶領域が存在することよりもむしろおもな原因でなかろうかということが問題となる。このことは結晶性高分子を無定形にできないが、厳密には検証できない。しかし幸いなことには二、三の結晶性高分子についてはこれらを急冷することによりX線的には無定形の試料を得ることができる。これらの誘電的 α_a 吸収の緩和時間スペクトルは、無定形高分子において見られると同様に鋭い形を示す。このことは結晶性高分子の化学構造上の特性が緩和時間スペクトルに及ぼす影響はあまり重要でないことを示しているものと思われる。

次に(a)結晶性高分子における微結晶の存在に基づく無定形領域における網目構造の形成が原因であるという立場と、(b)結晶領域の存在そのものが無定形領域の分子鎖の摩擦係数や力の定数などに影響を及ぼし、これがスペクトルのこう配をゆるやかにするという立場が考えられる。ここでは(a)、(b)いずれが結晶性

高分子の α_a 吸収の緩和時間スペクトルのこう配をゆるやかにするのに効果的であるかを調べよう。

まず(a)の可能性を実験的に調べるためには、無定形高分子の α_a 吸収が架橋によりどのような変化を受けるかを観測するのが一つの方法であろう。ここでは(b)の可能性を検討するために、Polychloroprene (PCP) を用いるので、比較的便宜上同じ PCP について Co 60 により、室温で γ 線照射を行なったものについて測定した。PCP は厳密には無定形高分子ではないがその結晶性はきわめて低い。次に(b)の可能性を検討するには、結晶領域が無定形領域の分子鎖に及ぼす影響を具体的に知る必要がある。それには無定形高分子に結晶領域とよく似た作用を及ぼすと期待される種々の物質を混入して α_a 吸収曲線の形がいかに変化するかを調べるのが一つの方法であろう。混入する物質の性質はかなり自由に選択できるので、このようなモデル実験は結晶領域と無定形領域との相互作用の仕方についてある程度の知見を与えるものと期待できる。その手始めとして、著者らはブレンドによる α_a 吸収曲線の変化を調べることにした。ここでは PCP にブレンドするポリマーとして Polyvinyl chloride (PVC) を選んだ。その理由は PVC も PCP と同様に結晶性はきわめて低いことならびに、これらの T_g は 150°C 程度はなれており、PCP の α_a 吸収が観測されるような温度では PVC の分子鎖セグメントは凍結状態にあり、したがって PVC の占める領域が PCP の領域に及ぼす影響は、結晶領域が無定形領域の分子鎖に及ぼす影響にある程度類似しているものと期待できることによる。

これらの試料の誘電特性は相互誘導ブリッジにより 10 c/s から 10⁶ c/s にわたって種々の温度において測定した。

なお、緩和時間の分布を比較するには、緩和時間スペクトルが一般に用いられるが、ここでは規格化した α_a 吸収曲線そのものを用いることにする。この理由は、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、実際には測定点の精度と密度の限界上せいぜい一次近似の緩和時間スペクトルが求められるにすぎず、しかも誘電吸収の場合のように比較的狭い幅をもつ緩和時間分布の場合には、測定結果から求められる一次近似の緩和時間スペクトルは真の緩和時間スペクトルとは、はなはだしく異なる場合があるので、むしろ測定された吸収曲線自体を使って議論するほうが簡単でもあり、当を得た方法であるように思われるからである。

3. 測定結果

PCP について測定した α_a 吸収曲線を Fig. 1 に示す。温度が上昇すると、吸収極大の位置は高周波側に

移動する。この温度域ではその吸収曲線の形は温度によりほとんど変化しない。このことは Fig. 2 に、 $\epsilon''_{\max}$ で規格化した曲線が大体同一の曲線の上に載ることにより示される。したがって、この温度域では温度による吸収曲線の変化は大して考慮しないでよいことになる。同様なことは架橋ならびにブレンド試料の測定結果についてもいえることである。

Fig. 1 The α_a -absorption curves of polychloroprene

Fig. 2 The superposition of the normalized α_a -absorption curves for polychloroprene

Fig. 3 The α_a -absorption curves of γ -ray irradiated polychloroprene (10 Mr)

架橋 PCP の測定結果の一例を Fig. 3 に示した。架橋が進むと、よく知られているように $\epsilon''_{\max}$ の位置は高温低周波側に移行する。しかしながら吸収曲線の形自体には、種々照射量を変えた試料について測定を行なったが、現在の照射量 (10 メガレントゲン) 以下ではあまり顕著な変化は認められなかった (Fig. 5 参照)。これ以上の照射量では試料の顕著な分解をひき起こすので、現在の実験目的を検討するための試料として適当でないと考えられる。

一方、ブレンドした場合には、溶媒蒸発法で作った試料についての測定結果の一例を Fig. 4 に示す。架橋した場合と異なり Fig. 5 に示すように、かなりの変化が認められる。この場合、ブレンド試料についてそれぞれの吸収の大きさを求めると、混合比から期待される値、すなわち PCP 自体の ($\epsilon_0 - \epsilon_\infty$) に試料中の PCP の混合比を乗じた値と測定値が近似的に一致する。したがって観測される誘電吸収に寄与しているのは PCP のみである。吸収曲線の変化のしかたは Polyethylene terephthalate (PET) の α_a 吸収の結晶

Fig. 4 The α_a -absorption curves of a blend-polymer (PCP: PVC=2:8)

Fig. 5 The effect of cross-linking and blending (of polyvinyl chloride) upon the shape of the dielectric α_a -absorption curve of polychloroprene

化度の増大に伴う変化のしかた (Fig. 6) とよく似ている。PET においては, 結晶化度の変化に基づく吸収曲線の変化は低周波側において著しいという特徴があるが, ブレンドの場合もそれほどではないが同様な傾向が認められる。

このようにブレンドのほうが, この実験の範囲では架橋した場合よりも効果的に吸収曲線をゆるやかにするように思われる。しかも (b) の立場からは結晶領域と無定形領域の界面における相互作用が重要な因子になることが期待される。実際, PCP と PVC の混合が密で, したがって接触面積が大きいと期待される溶

媒蒸発によるブレンドのほうが機械的ブレンド試料よりもゆるやかな吸収曲線を与えた (Fig. 5 参照)。

これらのことから, 著者らは無定形領域の内部の状態が変化する (a) の架橋点モデルよりも, むしろ結晶領域と無定形領域の接触の様子が問題になる (b) の立場を採用するのが妥当であるように思われる。

4. む す び

この実験の結果は, 結晶領域が無定形領域に接触することが無定形領域の分子鎖の摩擦係数や力の定数などに影響を及ぼし, その結果 α_a 吸収の緩和時間分布関数がゆるやかになるという立場を一応支持するようと思われる。しかしながらその影響のしかたを他の測定手段により具体的に確めることは, この実験の定量化とともに今後に残された研究課題であろう。

参 考 文 献

- 1) Y. Ishida, K. Yamafuji, H. Itô and M. Takayanagi, *Kolloid Z.u.Z. Polymer*, **184**, 97 (1962)
- 2) 竹村哲男, 材料試験, **8**, 66, 301 (1959)
- 3) 三宅彰, Repts. Liberal Art's Fac. Shizuoka Univ. (Nat. Sci.), **2**, 39 (1958)
- 4) 近久芳昭, 材料試験, **8**, 66, 297 (1959)
- 5) 高柳素夫, 石田陽一, 山藤馨, 伊藤秀男, 松尾正人, 材料試験, **11**, 104, 330 (1962)
- 6) たとえば, K.A. Wolf, *Z. Electrochem.*, **65**, 604 (1951)

Fig. 6 The crystallinity-dependence of the normalized α_a -absorption curve for polyethylene terephthalate. λ_c is the degree of crystallinity

(375 頁より)

128. Birefringent Techniques in Two-Dimensional Flow, D.C. Bogue and F.N. Peebles, 317-323
129. Measurement of Dynamic Birefringence of a Thin Fluid Layer of Oscillatory Shear, George B. Thurston and John L. Schrag, 325-348
130. Some Generalizations of Linear Viscoelastic Stress-Deformation Relationships, Hershel Markovitz, 349-359
131. Large Longitudinal Retarded Elastic Deformation of Rubberlike Network Polymers, Herbert Leaderman, 361-382

(Abstracts of Additional Papers Presented at the Society of Rheology Meeting, October 30-November 1, 1961)

132. The Flow of Dilute Suspensions through Cylindrical Tubes, H.L. Goldsmith and S.G. Mason, 383
133. Two-Dimensional Rheology and Its Application to Cereal Protein Monolayers, Nicholas W. Tschoegl, 384
134. Stress Relaxation and Dynamic Mechanical Properties of Stretched Natural Rubber, Edwin R. Fitzgerald, Anthony J. Bur, and Edward A. Metzbow, 384-385
135. Correlation of Static and Dynamic Measurements Using Flow Birefringence, S.J. Gill, 385
136. Elastic Effects in the Extrusion of Polymer Solutions, D.L. McIntosh, 386

(408 頁へ)