数種の高分子物質の動的複屈折の周波数依存性*

山田 亮** 林 千雄*** 小野木重治****

Dynamic Birefringence of High Polymers.

III Frequency Dependence of Dynamic Birefringence of Several High Polymers

by

Ryo YAMADA, Chikatsu HAYASHI

(Nippon Rayon Co., Ltd., Uji, Kyoto)

and Shigeharu ONOGI

(Dept. of Polymer Chem., Kyoto University, Kyoto)

The complex strain-optical coefficient K^* , complex stress-optical coefficient M^* , complex modulus of elasticity E^* and the corresponding loss tangent of phase angles between the stress, strain and birefringence have been measured for several high polymers in the frequency range from 0.001 to 10 cycles per second. Frequency and temperature dependences of the dynamic optical properties of vulcanized Hevea rubber are very similar to those of the dynamic mechanical properties. On the other hand, the dynamic optical properties of polyethylene and polypropylene show remarkable dispersions in the above frequency range. The dynamic optical behavior of these three materials are very typical and are quite different from each other. The differences have been explained by considering different frequency dependences of three kinds of deformation mechanism, namely, orientation of molecules in amorphous region, deformation of spherulites, and orientation of crystals.

(Received Oct. 24, 1963)

1 緒 言

高分子物質の dynamic strain-optical coefficient が試料を強制振動させる周波数によって著しく変化するものであることが始めて Onogi, Keedy および Stein¹⁾ によって発表されて以来、ポリオレフィン、シリコンゴム、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートなどの動的複屈折の周波数および温度依存性が研究されてきた。^{2)~5)} ポリエチレンの場合には、周波数 1 サイクル/秒付近に動的複屈折の顕著な分散が起こるが、^{1)~3)} このような明りょうな分散は動的粘弾性においては観察されない。⁵⁾ その他の物質について最近 LeGrand は動的複屈折と動的粘弾性との比較を若干試み、ある場合には両者に類似性が存在し、またある場合には両者が全く異なった挙動をすることを報告している。このような動的複屈折と動的粘弾性との比較は、前者が

後者より構造と物性との関係についてより新しい知見を与え得ると考えられているだけに、きわめて興味深い。また前報に述べたように、⁶⁾⁷⁾ ゴム、ポリエチレンおよびポリプロピレンでは応力、ひずみおよび複屈折の位相関係がそれぞれ非常に異なり、これら物質の動的複屈折の周波数依存性にも大きい差異のあることが予想される。このような意味で、本報においては上記 3 種の試料を含めた数種の高分子について動的複屈折の主として周波数依存性を測定し、その結果を同時に測定した動的粘弾性の結果と比較しながら考察する。

2 実 験

2.1 試料

本研究に使用した試料は加硫天然ゴム、高圧法ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン 6 およびポリエステルである。

加硫ゴムは pale crepe 100部に対し、架橋剤 (tert. butyl perbenzoate) 3 部、酸化防止剤 (2, 6-di-tert.-butyl cresol) 0.5部を添加し、140°C で 30分間加硫し、厚さ 0.45mm の薄膜に仕上げたものを使用した。

* 本報を「高分子物質の動的複屈折に関する研究 (第 3 報)」とする。
原稿受理 昭和 38 年 10 月 24 日

** 日本レイヨン (株) 総合研究所 宇治市小椋

*** 正員 日本レイヨン (株) 総合研究所 宇治市小椋

**** 正員 京都大学工学部高分子化学教室 京都市左京区吉田本町

Table I. The length and conditions of vibration of sample films

Specimen	Length (cm)	Initial strain (%)	Amplitude (%)	Values at vibrating center of	
				Stress (kg/cm ²)	Birefringence
Hevea Rubber	6	10	3	1.55	1.63×10^{-4}
Polyethylene	6	5	1	54.9	3.38×10^{-8}
Polypropylene	6	6.6	0.8	68.5	3.42×10^{-4}
Nylon 6	10	4	0.5	164	6.46×10^{-4}
Polyester	15	2	0.2	215	3.96×10^{-8}

高圧法ポリエチレンは市販ペレット (Sumikathen F204) からインフレーション法でつくった厚さ 0.2 mm のフィルムを用いた。ポリプロピレン (Avisun 1014) およびナイロン 6 は市販ペレットから T ダイ法でつくった厚さ 0.35 mm および 0.073 mm のフィルムを使用した。ポリエステルはパラオキシ安息香酸成分 10 mole% を含むポリエチレンテレフタレート共重合物で、T ダイ法によって厚さ 0.073 mm のフィルムにした。

2・2 実験の装置と方法

実験に使用した装置と方法はすでに第 1 報に報告したのと同じである。測定結果として得られるリサージュ図形を第 2 報に述べたように解析し、複素弾性率 E^* , complex strain-optical coefficient K^* , complex stress-optical coefficient M^* , $\tan \delta$, $\tan \alpha$ を決定した。

使用した試料フィルムの長さ、試験前に試料に与えた静ひずみ (振動の中心における), 振幅および振動中心における応力と複屈折の値は Table I に示すとおりである。

3 結 果

加硫ゴムの貯蔵弾性率 (storage modulus) E' , 損失弾性率 E'' および損失正切 $\tan \delta$ の周波数依存性を Fig. 1 に示す。この図から明らかなように, E' , E'' , $\tan \delta$ はいずれも周波数とともにわずかながら増大する。Fig. 2 には同じく加硫ゴムの K^* の実数部 K' , 虚数部 K'' および損失正切 $\tan \alpha$ を, Fig. 3 には M^* の実数部 M' , 虚数部 M'' および損失正切 $\tan \beta$ の周波数依存性を示す。これらの量はいずれも周波数を高くしてもほとんど変化しないか、わずかに増大または減少するだけで, Fig. 1 の粘弾性の周波数依存性と特に変わった点はない。

E' , E'' , $\tan \delta$ の温度依存性は Fig. 4 に示すとおりで, 約 -20°C 以下の温度で急激に増大し, すでにガラス転移の領域にはいりつつあることがわかる。これと全く同様に, K' , K'' , $\tan \alpha$ も Fig. 5 に示すように低温において急激に増大し, E' などの挙動と全く

Fig. 1. E' , E'' and $\tan \delta$ vs. $\log \nu$ curves for vulcanized Hevea rubber Fig. 2. K' , K'' and $\tan \alpha$ vs. $\log \nu$ curves for vulcanized Hevea rubber

類似している。すなわち, ゴムの動的複屈折は, その周波数依存性においても, 温度依存性においても, 動的粘弾性とよく類似していると結論できる。

ポリエチレンの E' , E'' および $\tan \delta$ の周波数依存性は Fig. 6 に示すとおりで, 約 0.1 サイクル付近に小さい分散が存在する。Faucher⁸⁾ が低密度ポリエチレン DYNH に対して決定した緩和スペクトルは, 10 秒付近にかすかなピークの存在することを示しているが, 上の約 0.1 サイクル付近の分散はこのピークと

Fig. 3. M' , M'' and $\tan \beta$ vs. $\log \nu$ curves for vulcanized Hevea rubber

Fig. 5. K' , K'' and $\tan \alpha$ vs. temperature curves for vulcanized Hevea rubber

Fig. 4. E' , E'' and $\tan \delta$ vs. temperature curves for vulcanized Hevea rubber

Fig. 6. E' , E'' and $\tan \delta$ vs. $\log \nu$ curves for low-density polyethylene

同一の分散でないかと推察される。 K' , K'' および $\tan \alpha$ の周波数依存性は Fig. 7 に示すとおりで、0.1 サイクル付近に明りょうな分散が認められる。 K' の分散はすでに Onogi, Keedy, Stein¹⁾ によって報告されたが、これに対応して K'' および $\tan \delta$ はきわめて明りょうなピークを示し、彼らの理論および前報に報

告した理論の要請と、実験結果とが全く一致することが始めて実証された。 K'' および $\tan \alpha$ のピークの位置は上述の $\tan \delta$ のピークとほとんど同じであるから、恐らく二つの分散は同一の分子変形機構に帰せられるものであろう。 M' , M'' および $\tan \beta$ の周波

Fig. 7. K' , K'' and $\tan \alpha$ vs. $\log \nu$ curves for low-density polyethylene

Fig. 9. E' , E'' and $\tan \delta$ vs. $\log \nu$ curves for polypropylene

Fig. 8. M' , M'' and $\tan \beta$ vs. $\log \nu$ curves for low-density polyethylene

Fig. 10. K' , K'' and $\tan \alpha$ vs. $\log \nu$ curves for polypropylene

数依存性は Fig. 8 に示すとおりで、 K'' および $\tan \alpha$ の分散に対応した分散がやはり明白に認められる。

ポリプロピレンの E' , E'' および $\tan \delta$ の周波数依存性は Fig. 9 に示すとおりで、低周波領域と高周

波領域とに二つの分散が存在するものようである。一方、 K' , K'' および $\tan \alpha$ の周波数依存性は Fig. 10 に示されている。前報にも述べたように、ポリプロピレンは変形量の小さい範囲で振動実験を行なうと、負

の K' を示し、その絶対値は周波数が高くなるにつれて増大し、10サイクル付近で極限値に達する傾向を示している。 K' が負であり、しかもその絶対値が周波数とともに増大する点は、上述のポリエチレンの場合と全く逆である。また、ポリプロピレンの分散の一つはポリエチレンのそれよりかなり低周波側に存在するものである。このようなポリエチレンとポリプロピレンの動的複屈折にみられる比較的低周波における分散は、結晶の変形あるいは配向と密接に関連していると考えられるが、二つの物質の間には大きい差異がある。この点については、あとで再び詳細に考察を進める。

Fig. 11 にはポリプロピレンの M^* および $\tan \beta$ の周波数依存性を示した。これらの分散は高周波側で起っている。

Fig. 12 にはポリエステルおよびナイロン6の K' の周波数依存性を今までに述べてきた3種の試料と比較して示した。本実験におけるような低い周波数領域においては、ポリエステルおよびナイロン6の E' は周波数とともにほとんど変化しないか、わずかに増大するだけであるが、ポリエステルの K' は周波数とともにわずかに増大し、ナイロン6の K' はかなり顕著に増大する。この点においては、ナイロン6の挙動はポリプロピレンと類似している。

Fig. 11. M' , M'' and $\tan \beta$ vs. $\log \nu$ curves for polypropylene

Fig. 12. K' vs. $\log \nu$ curves for polyester, nylon 6, polyethylene, polypropylene, and Hevea rubber

4 考 察

以上の結果および第2報の結果を総合すると、高分子物質の動的複屈折の周波数依存性と損失正切とは次の三つの典型的な型が存在することがわかる。

(1) ゴムにみられるように K' が正で、周波数による変化が非常に少ない（周波数とともにわずかに増大する）。しかも応力と複屈折とがほとんど同じ位相をもち、 $\tan \beta$ の値が極端に小さい。

(2) ポリエチレンにみられるように、 K' が本実験の測定周波数領域 ($\nu = 10^{-2} \sim 10$) において顕著な分散を示し、周波数が高くなると著しく低下する。分散領域で $\tan \alpha$ はピークを示すが、 $\tan \beta$ が最も大きい値をもつ。換言すれば、複屈折の位相は応力およびひずみより大きく遅れる。

(3) ポリプロピレンにみられるように、 K' が負で、非常に低い周波数で分散を示し、その絶対値は周波数とともに増大する。複屈折の位相は応力のそれより少し遅れるだけであるが、ひずみの位相は応力および複屈折の両者よりかなり大きく遅れる。

以下、これらの三つの型について分子変形機構との関係を論じよう。

本研究における周波数依存性の測定はすべて30℃において行なわれた。ゴムは30℃において明らかにゴム領域にあり、非常に高い周波数においてのみガラス転移を起こす。すなわち、ゴム状態にある分子は測定周波数領域において理想弾性体に近い粘弾性挙動を示し、弾性率は周波数とともにわずかに増大するだけで、ほとんど一定とみなしてもよい。緩和時間は実験のタイムスケール ($1/\omega$) に比べてはるかに長く、無限大と考えてよい（遅延時間は $1/\omega$ に比べて非常に短かく0と考えてよい）。複屈折はこのような分子の引張り

Fig. 13. Anticipated frequency dependence of K' for typical three high polymers

方向への配列だけによって起こり、これまた周波数とともにほとんど変化しない。分子の変形は弾性変形に近いために、応力とひずみとの位相角は小さいが、応力と複屈折との位相角も小さい。

一方、ポリエチレンの複屈折には上の無定形分子の配列のほか、結晶の配列が寄与しているものと考えられ、周波数の増大に伴う複屈折あるいは K' の低下は、結晶化度が高く、また結晶が大きいほど著しい。 K' 全体のうち、無定形分子による寄与は小さく、かつ周波数とほとんど無関係であるのに反し、結晶の配列による寄与は大きく、周波数が高くなると結晶が外部からの振動に追従して配列することが不可能であるためにこの寄与がなくなり、 K' が周波数とともに低下するものと説明される。結晶配列の機構に対応する緩和時間は無定形分子の配列のそれに比べて著しく短く、1~10秒付近と考えられる。すなわち、本研究における測定周波数範囲がちょうど分散領域に相当し、応力と複屈折との位相角は非常に大きくなる。

ポリプロピレンの負の strain-optical coefficient を説明するためには、別の機構を考慮しなければならない。最近、Sasaguri, Hoshino および Stein は球晶の変形に基づく複屈折がポリオレフィンの場合に負になることを発表した。球晶の変形という機構は、無定形分子の変形と同様に弾性的であって、緩和時間は実験のタイムスケールに比べて著しく長く、測定周波数領域において周波数とほとんど無関係な複屈折を与え、

Fig. 14. A comparison of the distribution function of relaxation times for polyethylene and polypropylene

応力と複屈折との位相角も非常に小さいと考えられる。このような球晶の変形はもちろんポリエチレンにおいても起こっているはずであるが、その寄与は結晶配列の寄与に比べて非常に小さく、ポリプロピレンにおいては両者の関係が逆になっているものと考えられる。

以上をまとめると、高分子物質の複屈折 Δ は、形態複屈折を無視しても、無定形分子の配列による寄与 (Δ_A)、球晶の変形による寄与 (Δ_D) および結晶の再配列による寄与 (Δ_O) の三者から成る。すなわち、

$$\Delta = \Delta_A + \Delta_D + \Delta_O$$

本実験の周波数領域においては、ゴム、ポリエチレンおよびポリプロピレンの K' の周波数依存性が次のような図によって模式的に表わされる (Fig. 13)。ただし、 K'_A , K'_D および K'_O は、それぞれ Δ_A , Δ_D および Δ_O に対応する dynamic strain-optical coefficient であって、

$$K' = K'_A + K'_D + K'_O$$

の関係が成立する。

上のよう考えると、ポリプロピレンにおいても K' に周波数依存性を与えるのは結晶の配列が主で、もし K' から緩和時間の分布関数を決定すれば、それは結晶の配列の複屈折への寄与の大きさを表わすことになる。ポリプロピレンの K' の分散はポリエチレンのそれより低周波側に存在するから、緩和時間の分布関数は長時間側で大きい強度を示すべきである。Fig. 14 は Fig. 10 に示した K' の曲線から決定した分布関数を低密度ポリエチレンのそれと比較したものであるが、両者の差はかなり顕著である。

参考文献

- 1) Onogi, S., D.A. Keedy, and R.S. Stein, J. Polym. Sci., **50**, S15 (1961).
- 2) Stein, R.S., S. Onogi, and D.A. Keedy, *ibid.*, **57**, 801 (1962).
- 3) Stein, R.S., S. Onogi, K. Sasaguri, and D.A. Keedy, J. Appl. Phys., **34**, 80 (1963).
- 4) LeGrand, D.G., and P.F. Erhardt, Trans. Soc. Rheology, **6**, 301 (1962).

- 5) LeGrand, D.G., G.E. Report No. 62-RL-(3185C) (1962).
- 6) 山田 亮, 高分子化学, **20**, 97 (1963).
- 7) 山田 亮, 林 千雄, 小野木重治, 材料, **12**, 812 (1963).
- 8) Faucher, J.A., Trans. Soc. Rheology, **3**, 81 (1959).

- 9) Sasaguri, K., and R.S. Stein, Paper Presented at the 1963 March Meeting of the American Physical Society, St. Louis, Missouri, March 25-28 (1963).

(91頁より)

複屈折皮膜における Fringe Multiplication と厚さ効果

(Fringe Multiplication and Thickness Effects in Birefringent Coating)

By E.E. Day, A.S. Kobayashi and G.N. Larson.
Experimental Mechanics. Vol. **3**, No. 4, pp. 115~121 (1962)

複屈折皮膜法のひずみ解析に fringe-Multiplication 法を用いる可能性について研究した。光弾性偏光器は half silvered mirror を用いて反射的に排列した。試験は単軸引張試片 (断面 $2.92'' \times 0.25''$) は中央部に円孔 (孔直径 $1.48''$) をもち、試片周囲の四面に Budd Co. 製の厚さ $0.120''$ の皮膜が接着されている。皮膜表面より微少距離だけ離れた位置に fringe Multiplication mirror がおかれている。この mirror で光弾性の縞感度の増加を行なうが、本実験では 6~7 倍に高めた。また実験結果に Duffy の厚さ効果によるひずみこう配の補正と曲面による補正を適用して実験結果の精度を高め、実験値と Howland の理論値との比較検討をして、両者がよく一致することを証明している。

なお fringe Multiplication の検討で, Multiplication mirror の使用に対し, 複屈折皮膜の反射表面の品質と皮膜測定領域の平滑性に大きく精度が依存することを示している。

(高橋 徹)

複屈折皮膜の厚さの影響

(Effects of the Thickness of Birefringent Coatings)

By J. Duffy. Experimental Mechanics, Vol. **2**, No. 3, pp. 74~82 (1961)

複屈折皮膜法は金属および不透明物体の未知なる表面ひずみを測定し、評価するのに強力な実験法である。ひずみの被測定物である金属表面にひずみこう配または曲面の場合の数学的に導かれた補正法によって、表面ひずみのより正しい値を決定した。補正因子は 2 つにわかれ、金属表面に著しいひずみこう配をもつひずみこう配補正因子と、もう一つ曲面の表面の曲面補正因子とがある。かれはフーリエ級数を用いて皮膜中のひずみ分布を求め、両補正因子と関係つけた。ひずみこう配補正因子 F はひずみの波長入が皮膜厚さ k に関係して、ひずみ波長の長いほど、または皮膜が薄いほど精度がよくなり、一方光弾性感度の関係から皮膜のあまり薄い場合は精度の低下することを述べている。

光弾性効果との関係式を得た。

$$N = 2 \left(Fk \frac{\partial u_0}{\partial x} + G W_0 \right) / C$$

ここで N ; 縞次数, F ; ひずみこう配の補正因子, G ; 曲面の補正因子, C ; ひずみ光学係数, k ; 皮膜厚さ, $\frac{\partial u_0}{\partial x}$; 内部表面 (被測定物の表面) のひずみこう配, W_0 ; 曲面の垂直方向の変位 (横ひずみの振幅)。

前述のフーリエ級数の計算から、これら F と G はポアソン比の各値によって、 λ/k (λ ; ひずみこう配の波長) との関係によって決定され、曲線がえがかれる。

(高橋 徹)