研究解説

繊維の微細構造に関する研究の 最近の動向 (1)

動的粘弾性温度特性曲線の解析法*

真 鍋 征 一**
上 出 健 二
中 山 暢 三

1. はじめに

今までの繊維の微細構造についての研究は主として繊維の結晶組織の微細構造に重点がおかれていた。しかし、実際の繊維の加工特性や物性を支配するのは結晶組織だけではなく、むしろ無定形領域の微細構造がそれらのきめ手になる場合が多い。例えば、繊維の構造の経時変化の様子が、延伸、仮燃同時加工法の加工性を左右するし、同時にポリアミド繊維製造時の放縮工程を支配している。繊維の染色性（特にポリエステル繊維など分散染料の）と吸湿性は無定形領域の微細構造と密接な対応があることが知られている。

自動車のタイヤ コードの高速走行時の発熱性などもコードの無定形領域でできる。

さらに、従来、繊維の破断強度やヤング率は結晶部分¹⁾に関連していると考えられてきたが、これらはむしろ層状結晶と結晶との間の領域（いわゆる tie 分子の集団でこれの一部が無定形領域に一致する）の微細構造に原因しているとの見解もいくつかあるくらいである。これらの例からも明らかのように、繊維の性量や加工特性を改良したり、それをコントロールしたりするためには無定形領域の微細構造の詳細を解明しなければならない。

繊維の微細構造の評価方法については多岐にわたるが、

本稿では動的粘弾性の温度特性曲線を利用した無定形領域の微細構造の評価方法について解説する。ただしここで取り扱う微細構造とは結晶構造や無定形構造などで代表される分子鎖の凝集状態の構造を意味するものである。

無定形領域の微細構造に関する研究は、電子顕微鏡あるいはX線（電子線）回折法を利用した方法が最近採用されているが、これらの方法は結晶領域について確立した手法を無定形領域に適用したものである。このような微細構造の評価方法に基因して、最近の無定形領域の微細構造に関する研究は、その領域内の分子鎖の規則性の存在に注目したものが多く、例えば無定形領域内には直径数 $\text{\AA}$ の大きさの球状構造（nodule 構造）が報告され、この領域が規則性をもつ粒状領域（grain domain）と粒界領域（inter grain domain）との2相構造、さらに粒状領域を粒状界面領域（grain boundary domain）と規則性の高い粒状内部の領域とに分離して無定形領域を3相構造で表わす試みがなされている。無定形構造に関する最近の動向は梶山⁶⁾によってまとめられている。

一方分子の熱運動特性から無定形領域の微細構造も検討されている。その結果も無定形領域内分子鎖は結晶類似の規則性をもつと解釈すべきであることが示され、かつこの領域は規則性の異なる2相よりなることが結論されてきた。この2相が前述の無定形構造の2相構造に對

* Recent Progress in a Study of Fine Structure of Fiber (I). Theoretical Analysis of a Dynamic Viscoelasticity - Temperature Curve.

** S. Manabe, K. Kamide, 旭化成工業 繊維加工研究所 繊維物理研究室, C. Nakayama, 旭化成工業 繊維事業本部 長室.

応するかどうかは現在のところ不明である。前者の¹¹⁾相構造の存在が示されたポリマとしてポリ塩化ビニル、ポリスチレン¹²⁾ ポリメチルメタアクリレート¹³⁾等の無定形ポリマがあり、後者の方法で2相構造の存在が示されたポリマとしてポリアクリロニトリル、ナイロン6、ナイロン66¹²⁾などの極性力または水素結合等の強い分子間力を持つポリマがあげられている。

無定形領域の微細構造を定量的に表現する試みは従来種々行なわれてきた。例えば沃素吸着、フェノール吸着、染色法などによってラテラル オータ分布を推定したり、比熱測定、動的粘弾性測定より分子の運動性を推定し、さらに微細構造を評価する研究である。これらの方法は間接的な評価手段であり、特に定量的表現には不十分である。最近福田らおよび著者らは力学的損失正接 $\tan \delta$ - 温度特性曲線において主分散領域に関係した $\tan \delta$ の値について次のような関係を見出した。すなわち $\tan \delta$ の温度特性曲線の主分散域に関係した温度範囲 $T_1 \sim T_2$ で $\tan \delta$ 温度について積分した値 ($\int_{T_1}^{T_2} \tan \delta dT$) と分散染料の染着量との間に比例関係が存在することを示した。これは $\tan \delta$ の積分値とポリマーの染色可能領域とは定量的な相関性が存在することを示しているが、($\int \tan \delta dT$) の値が無定形領域の微細構造のいかなる量を示しているのかは明らかでない。したがって上記の定量的な関係式も単に実験式としての意味をもつにすぎない。繊維の微細構造と染色性とは強い相関性が存在することは経験的に明らかにされてきているが、¹⁶⁾上述の $\tan \delta$ の積分値と染色性との定量的な関係式の存在は $\tan \delta$ - 温度曲線を適当な方法で解析することにより微細構造の定量的な表現を得ることができる可能性を示すものと期待される。

ポリマーの $\tan \delta$ - 温度曲線は微細構造の推測に利用されるのみでなく、化学構造(イオン結合、架橋、共重合ほか)の変化を確認することも可能である。1971年の高化、J. Polymer Sci. (A-2), J. Macromol Sci. (phys), J. Polymer Sci., Kolloid-Zの5つの論文誌に載せられた $\tan \delta$ - 温度曲線を利用した論文の数は29である。ここでは複素弾性率-温度特性のみしか使用していない論文は除外しているので、これらを加えると50以上となる。このように多くの研究に $\tan \delta$ - 温度曲線が使われているが、その大部分は $\tan \delta$ - 温度曲線の定性的な変化のみを問題とし、定量的な解析はほとんどなされていない。この原因は① $\tan \delta$ は粘弾性特性を表わすパラメータにすぎず物理的意味付けはできないので、このようなパラメータ

を用いる解析には多くの仮定が必要であるので定量的な解析を目的とするには $\tan \delta$ の代わりに損失弾性率 E'' を使用の方が良いという一般的に認められた考えと、

② $\tan \delta$ - 温度曲線に関する理論的な研究がなされていない事実、あるいは理論的研究が無意味に近いという考えとの2つが考えられる。

現在繊維の粘弾性測定器として利用されているものは、動的弾性率 E' や E'' よりも $\tan \delta$ の方が実験的に正確に求まる。繊維状物体は断面積の測定が困難なため、試料相互間の比較には $\tan \delta$ - 温度特性曲線の方がより有効である。 $\tan \delta$ は試料の形状の影響を比較的受けにくいという利点を利用し、今後も繊維のみに限らず試料形状の不規則なものについて $\tan \delta$ - 温度曲線は利用されるであろう。

本稿では $\tan \delta$ - 温度曲線の理論的な解析方法を述べ、次稿において本解析法を使用したポリアクリロニトリル(PAN)、およびナイロン66の微細構造、ナイロン66と水との相互作用と微細構造の相関性について述べる。

2. 理 論

2.1 単一緩和系の $\tan \delta$ - 温度曲線

単一緩和のモデルとして図1に示す3要素モデルが適している。この系は単一緩和時間をもち、かつ $\tan \delta$ - 温度曲線でピークを与える最小単位である。(図1の弾性率 E_1 が0の時(マックスウェル要素)ではその $\tan \delta$ - 温度曲線にはピークは存在しない)。図1のモデルで弾性率 E_1 , E_2 , 粘性係数 η_2 および測定角速度 ω を用いて $\tan \delta$ は(1)式で与えられる。なお2個の極端に異なる緩和時間を持つ系では各緩和時間について単一緩和時間を持つ系として取り扱うことができる。たとえば $\tan \delta$ -

図1 単一緩和時間を持つモデル

温度曲線で完全に分離した2個の吸収がみられる場合にはおのおのの吸収について単一緩和時間を持つ系とみなして取り扱っても良い。

$$\tan \delta = \frac{\omega \tau E_2}{(E_1 + E_2)(\omega \tau)^2 + E_1}$$

$$= \frac{\chi E_2}{(E_1 + E_2)\chi^2 + E_1} \dots\dots\dots(1)$$

ただし $\tau = \eta_2 / E_2$ $\chi = \omega \tau$

(1)式に $E_2/E_1 = a_s$ で定義される a_s を用いると(2)式に変形される。

$$\tan \delta = \frac{a_s}{(1 + a_s)\chi^2 + 1} \dots\dots\dots(2)$$

(2)式より $\tan \delta$ のピーク値 ($\equiv \tan \delta_{max}$), $\tan \delta_{max}$ を与える温度 T_{max} (°K) と $\tan \delta$ は(3)式のように表示される。

$$\tan \delta_{max} = \frac{1}{2} a_s \sqrt{1 + a_s}$$

$$T_{max} = \frac{\Delta H_a}{R} \left\{ \frac{1}{2} \ln(1 + a_s) + \ln \omega \tau_{\infty} \right\}$$

$$\tan \delta = 2 \tan \delta_{max} \left\{ \exp \left\{ \left(\frac{\Delta H_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{max}} \right) \right\} \right\} / \left[1 + \exp \left\{ \left(\frac{2\Delta H_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{max}} \right) \right\} \right] \right\} \dots\dots\dots(3)$$

(2)式より(3)式を導く際 τ の温度依存性を表わす式として(4)式のアレニウス型を仮定している。

$$\tau = \tau_{\infty} \exp(\Delta H_a / RT) \dots\dots\dots(4)$$

τ_{∞} は温度 T (°K) が無限大の時にもつ緩和時間(パラメータ) ΔH_a はみかけの活性化エネルギー (kcal/mole) である。図1のモデルの $\tan \delta$ -温度曲線における半価幅 $\Delta T_{1/2(s)}$ は(5)式で与えられる。

$$\Delta T_{1/2(s)} = 5.24 T_{max}^2 / \Delta H_a \dots\dots\dots(5)$$

(1)~(5)式の関係モデル的に示すと図2のように整理される。

$\tan \delta_{max}$, T_{max} , $\Delta T_{1/2(s)}$ の定性的な相関性を表1にまとめて示す。

図中()内の数字は本文中の式番号を意味する。

図2 単一緩和時の関数間の関係

(3)式において測定角速度 ω , パラメータ τ_{∞} , a_s が一定の場合(この場合は同一緩和機構でかつ緩和強度が一定の場合にはほぼ対応する)に, T_{max} は ΔH_a に比例することがわかる。

表1 $\tan \delta_{max}$, T_{max} , $\Delta T_{1/2(s)}$ の変化

変数	$\tan \delta_{max}$	T_{max}	$\Delta T_{1/2(s)}$
a_s	+	+	+
ω	~	+	+
τ_{∞}	~	+	+
ΔH_a	~	+	+(*)

注) +は増加関数 ~は相関性なし

(*) (5)式と(3)式より $\Delta T_{1/2(s)} \propto \Delta H_a$ となる

結晶領域内の分子鎖の運動に基因している結晶吸収(α_c 吸収)について E' のピーク温度 (T_c) と ΔH_a とには(6)式の関係式が報告されている。

図3 各種ポリマの α_c 吸収についての T_{max} と ΔH_a との相関性

図中の数字は $\Delta T_{1/2(s)}$ (°K)

図4 $\Delta T_{1/2(s)}$ の ΔH_a , T_{max} 依存性

表2 各種ポリマーの α_a 、 β_a 吸収の半価幅の計算値(単一緩和時間)と実測値

ポリマー	α_a 吸 収				β_a 吸 収			
	T_{max}	ΔH_a	$\Delta T_{1/2(s)}$	$\Delta T_{1/2}$	T_{max}	ΔH_a	$\Delta T_{1/2, s}$	$\Delta T_{1/2}$
	(°K)	(Kcal/mole)	(°K)	(°K)	(°K)	(Kcal/mole)	(°K)	(°K)
ポリエチレン	265	43	8.5	50~	162	13	10.6	50~75
ポリプロピレン	295	46	10.5	35~	233	14	20.2	110~
ポリブテン-1	290	38	11.5	30~				80
ポリヘンテン-1	294	29	15.8	35~				75
ポリイソブチレン	245	16	20.0					
ポリスチレン	404	129	6.8	14~	350	30	21.4	
ポリメチルアクリレート	306	32	15.3		245			
ポリエチルアクリレート	284	23	18.4		212			
ポリn-ブチルアクリレート	250	18	18.2		205			
ポリメチルメタクリレート	370	57	12.6	25~	340	21	28.8	100~
ポリエチレンテレフタレート	400	67	12.5	20~	220	18	14.1	86.8
ポリ酢酸ビニール	330	40	14.3	45~				
ポリアクリロニトリル	$\begin{cases} 425 \\ 383 \end{cases}$	$\begin{cases} 95 \\ 53 \end{cases}$	$\begin{cases} 9.9 \\ 14.5 \end{cases}$		340	15	40.3	
ナイロン-6	353	96	6.8	55~66	168	9	16.4	60~
トリアセテート	453	77	14.0					
ニトロセルロース(2.7)	413	98	9.1					
ポリ塩化ビニール	380	68	11.1	40~	285	18	23.6	150~
ポリオキシメチレン					215	19	12.7	50~

$$\Delta H_a = 402 T_c - 115\,000 \text{ (cal/mole)} \cdots \cdots (6)$$

図3に各種ポリマの α_a 吸収について T_{max} と ΔH_a との関係を示す。ここでは一部 T_{max} の代りに T_c を採用している。(6)式および図3にみられるように α_s の値を考慮しなくても α_c 、 α_a の両吸収について認められる T_{max} と ΔH_a 、 T_c と ΔH_a との直線的な相関性は(3)式の関係を反映したものと解釈される。

PANの測定周波数110Hzの $\tan \delta$ -温度曲線には425°K(α_1 吸収)と383°K(α_2 吸収)とにピークが見出される。南らによれば α_2 吸収の ΔH_a の方が α_1 吸収の ΔH_a より大きい。この傾向は(3)式の傾向と一致しない。従ってこの場合は α_1 吸収と α_2 吸収とは運動機構が異なる

と解釈すべきである。

しかし著者らおよび岡島らの報告では T_{max} の大きい α_1 吸収の ΔH_a の方が大きいので、これらのデータを利用すれば α_1 と α_2 吸収とは同一運動機構であり、無定形領域の微細構造の変化(たとえば双極子分子間結合の有無によって区別される無定形領域の2相構造あるいは分子凝集状態の差によって区別される2相構造)によって α_1 と α_2 との2つの吸収分離したものと解釈できる。後述するようにPANの無定形領域は2相構造よりなると解釈する方が、染色性と微細構造との相関性をうまく説明できる。

(5)式を使用し実測データを解析する。図4に ΔH_a と

T_{max} との関係を示す。図中の数字は $\Delta T_{1/2}$ である。 α_a 吸収について実測された各種ポリマーの ΔH_a と T_{max} の値を黒丸で示した。同図より α_a 吸収の場合の単一緩和時間で代表される系の固有半価幅は 10°C とみなせる。

ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなどでみられる無定形領域内分子鎖の副分散に関する吸収 (β_a 吸収) の幅広な原因は緩和時間の分布が広いのみでなく β_a 吸収の $\Delta T_{1/2}$ が α_a 吸収の $\Delta T_{1/2}$ より大きいことにもよる。すなわち β_a (21 Kcal/mole) が α_a 吸収の ΔH_a (57 Kcal/mole) の $1/2$ 以下であり β_a 吸収の T_{max} (348°) が α_a 吸収の T_{max} (370°) の $1/2$ 以上であるので(5)式より明らかなように β_a 吸収の $\Delta T_{1/2}$ が α_a 吸収のそれよりも大きい(表1参照)。PANの β_a 吸収が観察しにくい原因は β_a 吸収の強度が小さいばかりでなく、 β_a 吸収の T_{max} が高いため β_a 吸収の $\Delta T_{1/2}$ が大となり α_a 吸収の山に β_a 吸収の山が隠されてしまうためであろう。従来 β_a 吸収が幅広な原因として運動単位が小さいため局所的な不均一さを反映して緩和時間の分布が広くなったためと考えられてきた。²⁰⁾ しかしこの原因として前記の β_a 吸収の $\Delta T_{1/2}$ が α_a 吸収の $\Delta T_{1/2}$ の値より大きいことも加えるべきである。

表2に各種ポリマーの α_a 吸収、 β_a 吸収についてそれぞれの $\Delta T_{1/2}$ と実測の半価幅 $\Delta T_{1/2}$ とを示している。この表で β_a 吸収の $\Delta T_{1/2}$ が α_a 吸収の $\Delta T_{1/2}$ より大きいことが注目される。

図1のモデルよりえられた単一緩和時間をもつ系の $\tan \delta$ -温度曲線には上述以外につきのような特徴がある。これらの特徴は単一緩和時間を持つ図1のモデルを採用するかぎり吸収機構に関係なく成立している。

図中の数字は T_{max} (°K)。 $\Delta H_a = 40 \text{ Kcal/mole}$, $\alpha_a = 0.1$, $\omega = 690.8$ のときの計算結果。

図5 $\tan \delta$ の T 依存性(計算値)

図中の数字は α_a で、 $\Delta H_a = 50 \text{ Kcal/mole}$, $\log \tau_a = -20$ として計算。

図6 $\tan \delta$ の T 依存性

- ① $\log \tan \delta - T$ 曲線は2等辺三角形で近似される(図5参照)。
- ② $\tan \delta_{max}$ の増加とともに T_{max} は高温側へ移動する(図6参照)。

結晶化度 χ_c の変化によって $\tan \delta_{max}$ が変化する。この際無定形領域の微細構造が χ_c に無関係ならば、 α_a 吸収および β_a 吸収の T_{max} は χ_c とともに低温側へ移動するはずである。なぜならば両吸収のいずれの $\tan \delta_{max}$ も χ_c とともに減少し上述の②の場合にあたるからである。実測データは χ_c とともに高温側²¹⁾ (ポリエチレンテレフタレート (PET) の α_a 吸収の場合、または低温側 (PET) の β_a 吸収の場合) へ移動したり、あるいは χ_c とともに一旦低温側へ移動しつぎに高温側 (ポリペンテン-1 の α_a 吸収の場合) へ移動したりしている。 χ_c の増加とともに T_{max} が無定形領域内の微細構造および ΔH_a の変化を含めた意味で無定形領域内分子鎖の運動性に影響しているのか、あるいは結晶相が無定形相を支持相として分散した相になっているからである。²⁴⁾

単一緩和系でえられた上述の傾向は τ の分布をもつ系でも成立している(後述)。

2.2 2個の緩和時間で代表される系

この系の代表例は2成分高分子混合系あるいは2成分共重合体系である。この他結晶性高分子を結晶相と無定形相の2相混合系あるいは結晶相と無定形相との中間相を考える3種混合系と近似する考えもある。これら混合

系において各成分がどのような分散状態にあるかということが重要である。高分子混合系の分散状態と粘弾性挙動との間連は、高柳²⁵および河合らによって提案された力学等価模型によって説明され、ミクロ不均一混合系については真鍋らのモデル計算がある。結晶性高分子についても同様な模型が適用されることが示され、さらに繊維状物についても力学等価模型によって結晶相と無定形相との分散状態が説明されている。²⁾この力学等価模型はひずみの体積分率加成性あるいは応力の体積分率加成性を仮定している。

2 個の緩和時間で代表される系の $\tan \delta$ - 温度曲線に各緩和時間で代表される成分の $\tan \delta$ の寄与がいかなるものであるかを知ることは、 $\tan \delta$ - 温度曲線の定量的な解析には重要である。いま成分1, 2 の $\tan \delta$ をそれぞれ $\tan \delta_1$, $\tan \delta_2$, 体積分率を v_1, v_2 ($v_1 + v_2 = 1$) とすると(7)式の経験式が存在する。

$$\tan \delta = v_1 \tan \delta_1 + v_2 \tan \delta_2 \dots\dots\dots (7)$$

多数個の緩和時間よりなる系では(7)式をさらに一般化した(8)式が採用される。

$$\tan \delta = \sum_{i=1}^N v_i \tan \delta_i \dots\dots\dots (8)$$

ここで添字 i は成分 i を意味し、 N は成分数である。従来(7)または(8)式で解析していたが、しかし成分量 v_i が、各成分の体積分率というよりはむしろ弾性率分率 (V_i) に相当していると解釈すべきことを著者らは明らかにした。ここで V_i は次式で与えられる。

(a)は単純な分散相と支持相とからなる系。(b)は分散相の中にさらに分散相が存在する多層球殻モデル。

図7 2成分系の分散状態のモデル²⁴⁾

$$V_i = \frac{v_i E_{i-2}}{\sum v_i E_{i-2}} \dots\dots\dots (9)$$

E_{i-2} は i 成分の緩和後の弾性率である。

力学等価モデルの詳細な検討が最近なされている。たとえばわずかに架橋したナイロン6について測定中の結晶化度の変化をおさえて $\tan \delta_{\max}$ の結晶化度依存性を検討している。³⁰⁾

また図7のように2成分系の分散状態の複雑なものについても $\tan \delta$ - 温度曲線あるいは膨張係数、ガラス転移温度の計算が行なわれており、近い将来これらの知見が無定形領域の微細構造の定量的評価に応用されるものと考えられる。

2.3 緩和時間の分布をもつ系

緩和時間の分布を表わすために緩和時間の分布関数 $F(\tau)$ を定義する。緩和時間が $\tau \sim \tau + d\tau$ に存在する数を $F(\tau) d\tau$ とすると図8の一般化マックスウェル模型の $\tan \delta$ は(10)式で与えられる。

$$\tan \delta = \left\{ \int_0^\infty (\omega \tau / 1 + \omega^2 \tau^2) F(\tau) d\tau \right\} / \left\{ \int_0^\infty (\omega^2 \tau^2 / 1 + \omega^2 \tau^2) F(\tau) d\tau + a' \right\} \dots\dots (10)$$

ただし $a' = E_0 / E$

ここで $F(\tau)$ の形として $k\tau^{-3/2}$ (ラウス理論³³⁾ , $k\tau$, $k, k\tau$ でかつ $\tau < \tau_{\min}$ および $\tau > \tau_{\max}$ のとき $F(\tau) = 0$ である4種について、計算された $\tan \delta$ = 温度曲線を図9に示す。ただし $F(\tau) = k\tau^{-3/2}$ の場合については図10に示している。計算を行なう際、緩和時間の温度依存性はWLF式に従うものと仮定している。図9、図10より明らかなように、ラウス理論にもとづいた $F(\tau)$ および $F(\tau) = k\tau^{-1}$ を使用した場合、 $\tan \delta$ - 温度曲線にはピークの低温側に肩が存在している。 $\tan \delta$ - 温度曲線の対称性を基礎にして異種吸収を検出する方法は、この肩を異種の吸収機構にみとめる誤った結論を導く恐れがあり、注意が必要である。温度変化に伴って $F(\tau)$ の形

図8 $\tan \delta$ 温度曲線の解析に利用される一般化マックスウェル模型

一点鎖線は $F(\tau) = k\tau^{-1}$ 、二点鎖線は $F(\tau) = k$ 、破線は $F(\tau) = k(\tau - \tau_{mi\ n}) / \{1 - U(\tau - \tau_{mi\ n} - \tau_{ma\ x})\} + (-k)(\tau - \tau_{ma\ x}) / U(\tau - \tau_{mi\ n} - \tau_{ma\ x})$ 、実線は $F(\tau) = k\tau$ についての計算値。 $U(x)$ は単位階段関数で $x < 0$ の時 0, $x \geq 0$ の時 1 となる。横軸は $T - T_g$ に相当する。

図9 種々の $F(\tau)$ をもつ $\tan \delta$ -温度曲線, $B_g = 2$, $a' = 1$, $N = 100$ の場合の計算値

図中の数字は N を示し, $a' = 0.63$, $B_g = 2.0$ の場合の計算値

図10 $\tan \delta$ の T 依存性

が変化するが、定数 k は分布の鋭さを表わすパラメータに相当しているので、 $F(\tau)$ の形の温度依存性は k の温度依存性で代表できる。図11に種々の関数の $F(\tau)$ の k の温度依存性を示す。この図より $\tan \delta$ -温度曲線のピークの低温側に肩を示す $F(\tau)$ は、温度上昇とともにその分布の

図中の関数は $F(\tau)$ の関数形。

図11 k の温度依存性

k が小さくなる。すなわち温度上昇とともに緩和時間の分布は幅広くなっていく。

3. $\tan \delta$ - 温度曲線の解析法

3.1 緩和時間の温度依存性がアレニウス型の場合

すべての吸収について ξ または τ の温度依存性はアレニウス型(1)式で近似される。

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \xi_{\infty} \exp \Delta H_a / RT \\ \tau &= \tau_{\infty} \exp \Delta H_a / RT \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (11)$$

ただし ξ は運動単位に働く粘性力, ξ_{∞} は $T = \infty$ のとき運動単位に働く粘性力に関連して定義される粘性係数 (パラメータ), τ_{∞} は温度 $T = \infty$ の時の緩和時間 (パラメータ) である。 ξ_{∞} の代りに B_{∞} を(12)式で定義する。

$$B_{\infty} = -\ln a_0^2 \xi_{\infty} / 6 \pi^2 k_b \dots\dots\dots (12)$$

ここで a_0 は運動単位 (連続体) の末端間距離, k_b はボルツマン定数である。

緩和時間の分布を与えているマックスウェル要素の数 N , 緩和機構に関係した量 B_{∞} , 緩和に寄与する基本単位の弾性項と緩和後の弾性率の比 a' を定めれば、図8の一般化マックスウェル模型の変数が決定できる。換言すれば $\tan \delta$ - 温度曲線より N, B_{∞}, a' を決定すれば緩和に寄与する分子鎖運動の特性が完全に表現されたことになる。微細構造の特徴として注目する吸収に関連した領域の不均一度は N に反映し、その量は a' / N に反映する。 N, B_{∞}, a' を決定する方法は以下の通りである。ただしこの方法は、ラウス理論が成立する場合にのみ適用さ

れることに注意すべきである。

(1) 文献値, または測定周波数を変化させた実験結果から注目する微細構造に関連した分子運動の見掛けの活性化エネルギー ΔH_a (Kcal / mole) を定める。

(2) 測定周波数110Hzの $\tan \delta$ -温度曲線より T_{max} ($^{\circ}$ K), $\tan \delta_{max}$, $\Delta T_{1/2}$ ($^{\circ}$ K) を決定する。

(3) T_{max} , ΔH_a を利用して(13)式で計算される $\Delta T_{1/2}$ を用いて $\Delta T_{1/2} / \Delta T_{1/2s}$ を計算する。この $\Delta T_{1/2} / \Delta T_{1/2s}$ の値と $\tan \delta_{max}$ の値より図12のグラフから N および a' を求める。

$$\Delta T_{1/2s} = 5.24 T_{max}^2 / \Delta H_a \dots \dots \dots (13)$$

(4) B_{∞} は $T_{max} / \Delta H_a$ を計算し(14)式で求める。

$$B_{\infty} = 52.2 T_{max} / \Delta H_a \dots \dots \dots (14)$$

図12 $\tan \delta_{max}$ および $\Delta T_{1/2} / \Delta T_{1/2s}$ の N と a' 依存性
図中実線は $\tan \delta_{max}$ の等値線, 破線は $\Delta T_{1/2} / \Delta T_{1/2s}$ の等値線

図13 $\Delta T_{1/2s} / \Delta T_{1/2}$ の a' / N 依存性 ($\tan \delta_{max} \leq 0.4$)

図12より $\tan \delta_{max} \leq 0.4$ の時には a' / N のみしか決定できない。この場合はさらに $\tan \delta$ -温度曲線より $\tan \delta$ が $\tan \delta_{max}$ の $1/10$ になる時の2個の温度を求め、これらの温度差 $\Delta T_{1/10}$ を求め、 $\Delta T_{1/2s}$ を計算し、図13の検量線より N を決定する。図12より求めた a' / N の値より a' が求まる。 $\tan \delta_{max} \geq 4$ の時には図12より a' のみ求まる。 N を決定するには $\tan \delta$ -温度曲線より $\tan \delta = 1.0$ になる時の2個の温度を読み取り、この2個の温度の差より N を決定する (図省略)。

3.2 緩和時間の温度依存性がWLF式に従う場合
この場合 ξ および τ は(15)式で表される。

$$\left. \begin{aligned} \log \xi &= \log \xi_g + \frac{-17 (T - T_g)}{51.6 + T - T_g} \\ \log \tau &= \log \tau_g + \frac{-17 (T - T_g)}{51.6 + T - T_g} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (15)$$

ただし ξ_g は $T = T_g$ のときに運動単位に働く粘性力に関連して定義される粘性係数で、 τ_g は $T = T_g$ の時の緩和時間である。 ξ_g の代りに B_g を(16)式で定義する。

$$B_g = \log a_0^2 \xi_g / 6 \pi^2 k_b \dots \dots \dots (16)$$

3.1節と同様に N , 緩和機構に関係した B_{∞} , a' ガラス転移温度 T_g を定めれば図8の一般化マックスウェル模型の変数が決定できる。ただしここで定まる T_g は粘弾性測定より決定される T_g と定義されるべきもので、比容-温度曲線等の他の方法で決定したものと必ずしも一致していないと解釈すべきである。

N , B_g , a' , T_g を決定する詳細なプロセスは省略するが、これらの値は ΔH_a , T_{max} , $\tan \delta_{max}$, $\Delta T_{1/2}$, $\Delta T_{1/10}$ より計算される。

上記の操作によってえられた N , B_{∞} , B_g , a' それぞれが分子論的に意味のある量である。したがって $\tan \delta$ の定量的な解析はこれらの量を数値で表わすことによりほぼ達成されるといい良いであろう。本方法を使用した実測データの解析例は次稿で詳細に説明する。

参考文献

- 1) たとえば日本化学会編; 「化学便覧(改訂2版)」, (丸善) p.934 (1973)
- 2) M. Takayanagi, K. Imada, T. Kajiyama; J. Polymer Sci., **C15**, 263 (1966)
- 3) A. Peterlin; J. Polymer Sci., A-2, **7**, 1151 (1969)
- 4) 上出; 繊維学誌, **26**, 1 (1970)
- 5) たとえば上出, 真鍋; 繊維工学, **25**, 43 (1972)
- 6) 梶山; 高分子, **22**, 258 (1973)
- 7) 真鍋, 高柳; 工化, **73**, 1595 (1970)
- 8) R. D. Andrews, R. M. Kimmel; J. Polymer Sci., **B13**, 167 (1966)
- 9) 上出, 真鍋, 坂本; 繊維学会秋季研究発表会要旨集,

- p. 50 (1971)
- 10) K. Hoashi, R. D. Andrews; J. Polymer Sci., **C38**, 387 (1972)
 - 11) D. M. Gsovich, P. H. Geil; Intern. J. Polymer Mater., **1**, 3 (1971)
 - 12) G. S. Y. Yeh; J. Macromol. Sci., **B 6**, 451 (1972)
 - 13) Th. G. F. Schoon, O. Teichmann; Kolloid - Z., **197**, 45 (1964)
 - 14) 上出, 真鍋, 原; 第11回高分子と水に関する討論会要旨集, p. 9 (1973)
 - 15) 福田, 大森; 織学誌, **27**, 83 (1971)
 - 16) 例えば喜田村; 染色工業, **17**, 15 (1969)
 - 17) 高柳, 南, 根木, 永井; 材料, **14**, 343 (1970)
 - 18) 南, 城, 桜井, 中塚; 第19回高分子討論会要旨集, p. 959 (1970)
 - 19) S. Okajima, M. Ikeda, A. Takeuchi; J. Polymer Sci., A-1, **6**, 1925 (1968)
 - 20) 例えば和田; 日本物理学会編 “高分子の物理。(朝倉), p. 158 (1963)
 - 21) 例えば佐谷, 高柳; 高分子学会編 “レオロジーハンドブック。(丸善), p. 200 および p. 211 (1965)
 - 22) C. D. Armeniades; J. Polymer Sci., A-2, **9**, 1345 (1971)
 - 23) 真鍋, 中村, 植村, 高柳; 工化, **73**, 1587 (1970)
 - 24) R. A. Dickie; J. Appl. Polymer Sci., **17**, 45 (1973)
 - 25) 高柳, 針間, 岩田; 材料, **12**, 389 (1963)
 - 26) K. Fujino, Y. Ogawa, H. Kawai; J. Appl. Polymer Sci., **8**, 2147 (1964)
 - 27) 真鍋, 植村, 高柳; 工化, **70**, 529 (1967)
 - 28) M. Takayanagi; Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ., **23**, 1 (1963)
 - 29) 真鍋, 上出, 中山; 第22回高分子討論会要旨集, P III - 281 (1973)
 - 30) D. Prevorsek, R. H. Butler; Intern. J. Polymeric Mater., **1**, 251 (1972)
 - 31) R. A. Dickie; J. Appl. Polymer Sci., **17**, 45 (1973)
 - 32) S. Manabe, R. Murakami, S. Uemura, M. Takayanagi; Intern. J. Polymeric Mater., **1**, 47 (1972)
 - 33) R. E. Rouse; J. Chem. Phys., **21**, 1272 (1953)
 - 34) J. D. Ferry; “Viscoelastic Properties of Polymers” John Wiley Sons, New York, 1961

記号一覧表

- a' : $a' = E_0 / E$ で定義される弾性率比 (一般化マックスウェル模型)
- a_s : $a_s = E_2 / E_1$ で定義される弾性率比 (図1の模型)
- a_0 : ラウス理論中の運動単位 (セグメント) の末端間距離

- B_R : $B_R = \log a_0^2 \xi_R / 6 \pi^2 k_b$ で定義される定数
- B_∞ : $B_\infty = -\ln a_0^2 \xi_\infty / 6 \pi^2 k_b$ で定義される定数
- E : 一般化マックスウェル模型の弾性率要素の弾性率
- E_0 : 一般化マックスウェル模型の緩和後の弾性率
- E_1 : 図1の模型の弾性率
- E_2 : 図1の模型の弾性率
- E' : 動的弾性率
- E'' : 損失弾性率
- $E_{i(2)}$: 成分 i の緩和後の弾性率
- $F(\tau)$: 緩和時間の分布関数 $\int_{\tau_{min}}^{\tau_{max}} F(\tau) d\tau = N$
- ΔH_a : 見掛けの活性化エネルギー (Kcal/mole)
- k : $F(\tau)$ の規格化条件より定まる定数
- k_b : ボルツマン定数
- N : 成分数, セグメント数, 緩和時間分布を与えるマックスウェル要素の数
- R : ガス定数
- T : 温度 (°K)
- T_c : E'' —温度曲線中, E'' のピークを与える温度 (°K)
- T_g : ガラス転移温度 (°K)
- T_{max} : $\tan \delta_{max}$ を与える温度 (°K)
- $\Delta T_{1/2}$: $\tan \delta$ —温度曲線より定まる $\tan \delta_{max}$ の半幅 (°K)
- $\Delta T_{1/10}$: $\tan \delta$ —温度曲線において $\tan \delta_{max}$ の 1/10 になる時の温度幅 (°K)
- $\Delta T_{1/2(s)}$: 図1のモデルの単一緩和時間よりなる系の $\tan \delta$ —温度曲線より定まる半幅 (°K)
- $\tan \delta$: 力学的損失正接
- $\tan \delta_i$: 成分 i の $\tan \delta$
- $\tan \delta_{max}$: $\tan \delta$ のピーク値
- V_i : 成分 i の弾性率分率 $(= v_i E_{i(2)} / \sum_{i=1}^N v_i E_{i(2)})$
- v_i : 成分 i の体積分率
- α_0 : 無定形領域内の高分子のセグメントのミクロ ブラウン運動に基づく吸収
- α_1 : PANの425°K (110Hz) に認められる吸収
- α_2 : PANの383°K (110Hz) に認められる吸収
- β_0 : 無定形領域内の高分子鎖の局所的な運動に基づく吸収
- χ : $\chi = \omega \tau$
- χ_c : 結晶化度
- η_2 : 図1のモデルの粘性係数
- ω : 測定周波数 (rad/sec)
- τ : 緩和時間
- τ_∞ : $T \rightarrow \infty$ の時の緩和時間 (パラメータ)
- τ_{min} : 一般化マックスウェル模型中の最小緩和時間
- τ_{max} : 一般化マックスウェル模型中の最大緩和時間
- ξ : 運動単位 (セグメント) に働く粘性係数 (ラウス理論)
- ξ_R : $T = T_g$ の時運動単位に働く粘性力に関連して定義される粘性係数
- ξ_∞ : $T \rightarrow \infty$ の時運動単位に働く粘性力に関連して定義される粘性係数