繊維および繊維高分子材料の無定形領域における 分子運動に原因する力学的損失正接 ($\tan \delta$) 温度 曲線の解析

(第3報) Rouse 理論およびTobolsky & Aklonis 理論が成立する系

旭化成工業 繊維加工研究所	真	鍋	征	一
"	上	出	健	二 (会員)
"	中	山	暢	三

Analysis of Dynamic Loss Tangent($\tan \delta$)-Temperature Curve Relating to Molecular Motion of Polymer Chain in Amorphous Region of Fiber and Fiber-Forming Polymeric Materials.

Part 3 : Viscoelastic Bodies Having Viscoelastic Properties
Represented by Rouse or Tobolsky & Aklonis Theory.

Sei-ichi Manabe, Kenji Kamide and Chozo Nakayama,

*Textile Research Laboratory, Asahi Chemical Industry Company, Ltd.,
Hacchonawate 11-7, Takatsuki-shi, Osaka.*

Abstract

An attempt has been made to establish the procedure for analyzing the dynamic loss tangent($\tan \delta$)-temperature (T) curve in the T range of dynamic absorption (α_a) associated with microbrownian movement of polymer chains in amorphous regions. The distribution function of relaxation time τ , derived from the Rouse or Tobolsky and Aklonis theory, is substituted into the theoretical equation of $\tan \delta$ for the generalized Maxwell model. The temperature dependence of τ is approximated by either WLF or Arrhenius type equation. For the WLF equation, $\tan \delta$ - T curve is numerically calculated by the ratio of elastic modulus before and after relaxation α , the number of segments composing a polymer chain N , glass transition temperature T_g , τ at T_g (τ_g). For the Arrhenius type equation, $\tan \delta$ - T curve is numerically calculated by the apparent activation energy ΔH_a , τ at the reference temperature (τ_s), α , and N . The ratio of the half value width $\Delta T_{1/2}$ of $\tan \delta$ - T curve for this system and to that for the system consisting of a single relaxation time ($\Delta T_{1/2(s)}$) and the peak value of $\tan \delta$, $(\tan \delta)_{\max}$ can be determined only by α and N . The $\tan \delta$ - T curves calculated by the WLF are almost same as those calculated by the Arrhenius type equations for a given combination of ΔH_a at the peak temperature of $\tan \delta$ - T curve, $T_{\max}$ and at T_g (τ_g). Based upon the above-mentioned numerical calculations, a method is established to estimate α , N , τ_s from the experimental values of $(\tan \delta)_{\max}$, $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$, $T_{\max}$ and ΔH_a .

(Received August 28, 1976)

摘 要

目 的 無定形領域内部の高分子鎖セグメントのミクロブラウン運動に原因する力学的吸収 (α_a 吸収) の定量的な解析法を確立する。

結 果 Rouse 理論および Tobolsky & Aklonis 理論において導かれた緩和時間 τ の分布関数を, 一般化 Maxwell 模型についての $\tan \delta$ の理論式に代入した。 τ の温度依存性を WLF 型とアレニウス型との 2 種で近似した。弾性率比 a , 分子鎖を構成するセグメント数 N , ガラス転移温度 T_g , T_g における緩和時間 τ_g をそれぞれ変数として WLF 型の場合の $\tan \delta$ -温度 (T) 曲線を数値計算した。 a , N , 見掛けの活性化エネルギー ΔH_a , 基準温度 T_s における τ に $\exp(-\Delta H_a/RT)$ を乗じた値 τ_s , を変数として, アレニウス型の場合の $\tan \delta$ - T 曲線を数値計算した。 その結果, (1) T_g だけが異なる (a , N , τ_g は同一) いくつかの系に対して数値計算された $\tan \delta$ - T 曲線群を, $\tan \delta$ -($T-T_g$) 曲線へ換算しなおせば, これらの曲線群はすべて同一の曲線となった(WLF 型)。 (2) $\tan \delta$ - T 曲線の半価幅 $\Delta T_{1/2}$ と単一緩和時間で構成される系の $\tan \delta$ - T 曲線の半価幅 $\Delta T_{1/2(s)}$ との比, $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$, および $\tan \delta$ のピーク値 $(\tan \delta)_{\max}$ は, いずれも a と N だけで決定された (WLF 型, アレニウス型)。 これらの a , N 依存性は下記の 3 種に分類された, (a) $\tan \delta$ - T 曲線の 2 個の特性値 ($\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ と $(\tan \delta)_{\max}$ はともに a だけに依存し, N に依存しない (たとえば, $N \geq 100$ の範囲で $(\tan \delta)_{\max} \geq 4$ のとき), (b) 上記の特性値はそれぞれ a と N との両方に依存する ($N \geq 100$ の範囲で $0.5 \leq (\tan \delta)_{\max} < 4$ のとき), (c) a と N との組合わせで定まる一つの変数, たとえば $(a \cdot N)$ のみに依存する ($N \geq 100$ の範囲で $(\tan \delta)_{\max} < 0.5$ のとき)。 (3) WLF 型とアレニウス型の $T_{\max}$ における ΔH_a がともに等しく T_g における τ もともに等しいならば, WLF 型およびアレニウス型で計算された $\tan \delta$ - T 曲線は, ほぼ同一の $\tan \delta$ - T 曲線の特性値を持つ。 (4), (2) と (3) の知見を利用して $(\tan \delta)_{\max}$, $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$, $T_{\max}$, ΔH_a の実測値より, a , N , τ_g (および τ_s) を定める方法を確立した。
(昭和51年 8 月28日受理)

1. 緒 言

第 2 報¹⁾において種々の緩和時間分布 $F_\tau(\tau)$ を持つ系の $\tan \delta$ - 温度 (T) 曲線の色およびそれを支配する特性値を系統的に考察した。それによると, 実在の結晶性高分子の無定形領域内部における高分子鎖セグメントのミクロブラウン運動に原因する力学的吸収 (α_a 吸収) が発現する温度域の $\tan \delta$ - T 実験曲線は, たとえ $F_\tau(\tau)$ を大幅に変化させたとしても, それから計算される $\tan \delta$ - T 理論曲線と大きくずれる。特に, $\tan \delta$ - T 曲線の半価幅 $\Delta T_{1/2}$ は実験値と理論値で大きく異なる。一方無定形高分子の α_a 吸収の温度範囲における $\tan \delta$ - T 実測曲線はその低温側の肩の存在を除くと,

$$F_\tau(\tau) = k_n \cdot \tau^{n'} \dots\dots\dots (1)$$

の表示で n' が $-2 \sim 0$ の場合の理論計算曲線とほぼ一致する。

ところで, $n' = -1.5$ は孤立鎖の粘弾性分子理論である Rouse 理論²⁾ (R 理論) において導かれた。また, 弾性要素としてエネルギー弾性を考える Tobolsky & Aklonis の理論³⁾ (T&A 理論) の場合も $n' = -1.5$ となる。これらの理論はほぼ無定形高分子のガラス転移温度 T_g 以上における粘弾性挙動を説明できることが確かめられている⁴⁾。

これらの理論を利用して, 本論文では無定形高分子の $\tan \delta$ - T 曲線より α_a 吸収に寄与するセグメント数 N , および緩和前後の弾性率の比 a , さらにガラス転移温度 T_g における緩和時間 τ_g を定める方法を示す。このようにして評価された N , a , τ_g から他の粘弾性的特性は直ちに計算できる。

図 1 計算で採用した一般化 Maxwell 模型¹⁾

2. 理 論

図 1 に一般化 Maxwell 模型を示す。この模型に, R 理論と T&A 理論を利用できるように, Maxwell 要素の数 N をセグメント数に等しくしてある。前報¹⁾と同様に, 緩和時間が $\tau \sim \tau + d\tau$ に存在する Maxwell 要素の数を $F_\tau(\tau)d\tau$ と書く。ここで, $F_\tau(\tau)$ は緩和時間の分布関数である。

2.1 Rouse 理論および Tobolsky & Aklonis 理論を適用した場合の $\tan \delta$ の理論式

図 1 において系を構成している Maxwell 要素の緩和時間の分布は R 理論あるいは T&A 理論で記述されると仮定する。これらの理論は, (1) 試料内部の分子鎖間に働く分子間力 (これは分子鎖の充てん状態に依存すると考えられる) はすべて同一である (一体化モデル), (2) 各セグメントは 1 個の弾性ばねと考える, (3) 高分子鎖の運動は連結した ばねの連成振動で表示され, この振

数分布により緩和時間 τ の分布が生じる, などの仮定 (いわゆる粘性媒体中の孤立鎖の連成振動の仮定) を採用した。これらの理論に基づいて, そのまま無修正で (既報¹⁾の $a=\infty$ に対応するので) 計算された $\tan \delta$ - T 曲線はピークを示さない。 $\tan \delta$ - T 曲線がピークを持つためには, 図 1 のモデルに示されるように弾性要素 E_0 を並列に加える必要がある。

R 理論²⁾によると, N 個のセグメントで構成される 1 本の高分子鎖の緩和時間 τ の数は N 個ある。このうち, P 番目の τ を τ_p と書くと, τ_p は (2) 式で与えられる。

$$\tau_p = a_0^2 N^2 \xi_0 / 6 \pi^2 p^2 kT \quad (2)$$

ここで, p は 1, 2, ..., N の整数値 (τ_l は最大緩和時間で, 前報¹⁾の τ_u , τ_N は最小緩和時間で前報¹⁾の τ_l に相当する), a_0 は運動単位 (セグメント) の末端間の 2 乗平均距離, ξ_0 は運動単位に働く粘性力に関連して定義される粘性係数, k はボルツマン定数, T は絶対温度である。

$N \gg 1$ の場合には, (1) 式で与えられる集合, τ_1 , τ_2 , ..., τ_N の分布状態は連続分布関数 $F_\tau(\tau)$ で表現できる。すなわち,

$$F_\tau(\tau) = d(N-P)/d\tau_p = (1/2)(a_0 N / \pi) (\xi_0 / 6 kT)^{1/2} \tau^{-3/2} \quad (3)$$

前報¹⁾で定義した関数 (1) 式と R 理論 (後述するように T&A 理論でも同様) の (2) 式または (3) 式とを比較すると, (1) 式の $n' = -1.5$ となり, それに対応する定数 $k_{-3/2}$ は (4) 式で与えられる。

$$k_{-3/2} = (N/2\pi)(\xi_0 a_0^2 / 6 kT)^{1/2} \quad (4)$$

なお, 最大および最小緩和時間 τ_u および τ_l は (2) 式より直ちに求められて, それぞれ

$$\tau_u = a_0^2 N^2 \xi_0 / 6 \pi^2 kT \quad (5)$$

$$\tau_l = a_0^2 \xi_0 / 6 \pi^2 kT \quad (6)$$

となる。 τ_u と τ_l の間には一般に

$$\tau_u = N \tau_l \quad (7)$$

が成立する¹⁾。(5) 式と (6) 式を (7) 式に代入すると, $r = 2$ が得られる。

$n' = -3/2$ の場合の $\tan \delta$ の理論式は前報¹⁾において, すでに与えられており (8) 式のように書ける。

$$\tan \delta = A_{-3/2} / B_{-3/2} \quad (8)$$

$$A_{-3/2} = \ln \{ (1 + \sqrt{2 \omega N \tau_l} + \omega N \tau_l) (1 - \sqrt{2 \omega \tau_l} + \omega \tau_l) / (1 - \sqrt{2 \omega N \tau_l} + \omega N \tau_l) (1 + \sqrt{2 \omega \tau_l} + \omega \tau_l) \} + 2 \{ \tan^{-1} (1 + \sqrt{2 \omega N \tau_l}) - \tan^{-1} (1 + \sqrt{2 \omega \tau_l}) + \tan^{-1} (\sqrt{2 \omega N \tau_l} - 1) - \tan^{-1} (\sqrt{2 \omega \tau_l} - 1) \} \quad (9)$$

$$B_{-3/2} = \ln \{ (1 - \sqrt{2 \omega N \tau_l} + \omega N \tau_l) (1 + \sqrt{2 \omega \tau_l} + \omega \tau_l) / (1 + \sqrt{2 \omega N \tau_l} + \omega N \tau_l) (1 - \sqrt{2 \omega \tau_l} + \omega \tau_l) \} + 2 \{ \tan^{-1} (1 + \sqrt{2 \omega N \tau_l}) - \tan^{-1} (1 + \sqrt{2 \omega \tau_l}) + \tan^{-1} (\sqrt{2 \omega N \tau_l} - 1) - \tan^{-1} (\sqrt{2 \omega \tau_l} - 1) \} + 2 \sqrt{2} / (\sqrt{\omega} \cdot k_{-3/2} a) \quad (10)$$

T&A 理論を適用して得られる $\tan \delta$ の理論式は (3) ~ (6) 式で項 $3 kT / a_0^2$ を内部回転やねじれ振動の際の弾性率 ε に置換したものに相当する。すなわち (3), (4), (6) 式の代りに, T&A 理論では (11) ~ (13) 式が成立する。

$$F_\tau(\tau) = N / 2 \sqrt{6 \pi} (\xi_0 / 2 \varepsilon)^{1/2} \tau^{-3/2} = (N / 4 \sqrt{3 \pi}) (\xi_0 / \varepsilon)^{1/2} \tau^{-3/2} \quad (11)$$

$$k_{-3/2} = (N/2\pi)(\xi_0/2\varepsilon)^{1/2} \quad (12)$$

$$\tau_l = (\xi_0/2\pi^2\varepsilon) \quad (13)$$

2.2 緩和時間の温度依存性

(8) 式に N , τ , a , ω の具体的な数値を代入して求めた $\tan \delta$ - τ_l 曲線を $\tan \delta$ - T 曲線に換算するためには, あらかじめ τ_l (6) 式の温度依存性を知らなくてはならない。 τ_l の温度依存性は (2) 式の粘性係数 ξ_0 の温度依存性を通じて発現する。本論文では, ξ_0 の温度依存性^{注)}は WLF 型 (緩和時間の温度依存性が WLF 式⁴⁾にしたがうという意味で WLF 型) とアレニウス型との 2 種で表現できると仮定する。以下, 単に WLF 型およびアレニウス型と表示されているのは緩和時間の温度依存性が WLF 型およびアレニウス型にしたがうことを意味する。

まず, R 理論の場合について τ_l の温度依存性を表わす式を導出する。WLF 型で, 温度 T における τ_l を $\tau_l(T)$, T_g における τ_l を $\tau_l(T_g)$ と書くと, (6) 式より直ちに (14) 式が得られる。

$$\log \frac{\tau_l(T)}{\tau_l(T_g)} = \frac{C_1 g (T - T_g)}{C_2 g + (T - T_g)} \quad (14)$$

一方, $\tau_l(T_g) \equiv \tau_g$ は (6) 式に $T = T_g$ を代入すれば (15) 式で与えられる。

$$\tau_g = (a_0^2 \xi_0) T_g / 6 \pi^2 k T_g \quad (15)$$

$\tau_l(T)$ を単に τ_l と書き (14) 式を書き直すと (16) 式が得られる。ただし, $(a_0^2 \xi_0) T_g$ は温度 T_g における $(a_0^2 \xi_0)$ の値である。

$$\log \tau_l = \log \tau_g + \frac{C_1 g (T - T_g)}{C_2 g + (T - T_g)} \quad (16)$$

アレニウス型の場合 (17) 式が導かれる。

$$\ln \tau_l = \ln \tau_g + \Delta H_a / RT \quad (17)$$

ここで、

$$\tau_s = \{(\alpha_0^2 \xi_0) \tau_g / 6 \pi^2 k T_s\} \exp(-\Delta H_a / RT) \cdots (18)$$

τ_s 値は基準温度 T_g における緩和時間に $\exp(-\Delta H_a / RT)$ を乗じた値に等しい (次元は時間). $T_g \rightarrow \infty$ とすると, τ_s は第1報⁴⁾の τ_∞ となる. 基準温度として T_g を選定した場合, その時の τ_s (τ_{sg} と表示) と τ_g との間に次式の関係がある.

$$\tau_{sg} = \tau_g \exp(-\Delta H_a / RT_g) \cdots (19)$$

τ_t の温度依存性を WLF 型およびアレニウス型で表現したとき, T&A理論では(20)~(23)式が成立する.

$$\log \tau_t = \log \tau_g + C_1 \theta / \{C_2 \theta + (T - T_g)\} \cdots (20)$$

$$\tau_g = (\xi_0 / 2 \pi^2 \epsilon) \tau_g \cdots (21)$$

$$\ln \tau_t = \ln \tau_s + \Delta H_a / RT \cdots (22)$$

$$\tau_s = (\xi_0 / 2 \pi^2 \epsilon) \tau_s \exp(-\Delta H_a / RT_s) \cdots (23)$$

基準温度として T_g を選定した場合には, R理論の際と同様に(19)式が成立する.

なお, 単一緩和時間で構成される系の $\tan \delta$ - T 曲線の半価幅 $\Delta T_{1/2}$ は第1報⁵⁾にしたがって(24)式で与えられる.

$$\Delta T_{1/2} = 5.24 \times 10^{-3} T_{\max}^2 / \Delta H_a \cdots (24)$$

2.3 力学的緩和強度

図1のモデルでは力学的緩和強度 (ΔE) は, その定義より EN に等しい. ΔE を求めるには E と N とを定めなくてはならない. (8)式より明らかなように $\tan \delta$ - T 曲線には E 依存性は存在しない. したがって, ΔE を $\tan \delta$ - T 曲線より原理的には決定できない. しかし, 以下に述べるような特殊な場合には $\tan \delta$ - T 曲線より aN を決定すれば ΔE を決定できる. (a) 緩和前の弾性率が, いくつかの試料間で共通のある値をとり ($E(N+1/a) = C_1$ が一定), 緩和後の弾性率が試料によって変化することが明らかな場合 (例, 結晶化度だけ変化した未配向物など) には, ΔE の定義より(25)式が成立する.

$$\Delta E = C_1 (1 + 1/aN)^{-1} = C_1 f_e \cdots (25)$$

ここで

$$f_e = aN / (1 + aN) \cdots (26)$$

(b) 緩和後の弾性率がいくつかの試料間にまたがって共通のある値 (C_2) をとり, 緩和前の弾性率が試料によって変化していることが明らかな場合 (例, 結晶化度だけ変化した未配向物など) には, ΔE は(25)'式で与えられ

る.

$$\Delta E = C_2 aN = C_2 f_e / (1 - f_e) \cdots (25)'$$

したがって, (25)と(25)'式より C_1 あるいは C_2 が定められていれば, ΔE は aN から計算できる.

3. 計算の実施

数値計算は小型電子計算機 (Olivetti 社製 P652) で実施された. WLF 型の場合には (8)式と(16)式とを組合わせて $\tan \delta$ - T 曲線を数値計算し, アレニウス型の場合には, (8)式と(17)式とを組合わせて $\tan \delta$ - T 曲線を数値計算した. WLF 型では, a , N , $\log \tau_g$ を変化させ, アレニウス型では a , N , $\log \tau_s$, ΔH_a を変化させて $\tan \delta$ - T 曲線を計算した. R理論とT&A理論とでは τ_g と τ_s の物理的意味が異なるだけで, $\tan \delta$ - T 曲線を与える式は同一である. したがって, $\tan \delta$ - T 曲線の計算値には R理論とT&A理論との区別はしていない.

図2 $\Delta T_{\max}$ ($=T_{\max}-T_g$), $\Delta T_{1/2}$, $(\tan \delta)_{\max}$ の T_g 依存性:

- (実線); $a=1.6$, $N=100$, $\log \tau_g=2.5(\text{sec})$ の場合の $\Delta T_{\max}$,
- ▲ (実線); $a=1.6$, $N=100$, $\log \tau_g=2.5(\text{sec})$ の場合の $\Delta T_{1/2}$
- (破線); $a=1.6$, $N=100$, $\log \tau_g=0.5(\text{sec})$ の場合の $\Delta T_{\max}$
- △ (破線); $a=1.6$, $N=100$, $\log \tau_g=-0.5(\text{sec})$ の場合の $\Delta T_{1/2}$
- (実線); $a=1.6$, $N=100$, $\log \tau_g=2.5(\text{sec})$ (■) および $\log \tau_g=2.5(\text{sec})$ (□) の $(\tan \delta)_{\max}$

4. 実験結果および考察

4.1 τ の温度依存性が WLF 型で表わされる場合

図2に $(T_{\max}-T_g)$ ($=\Delta T_{\max}$), $\tan \delta$ - T 曲線の半価幅 $\Delta T_{1/2}$, および $(\tan \delta)_{\max}$ の T_g 依存性を示す. ただ

し、ここで、 $a=1.6$, $N=100$, $\log \tau_g=2.5(\text{sec})$ (実線) および $\log \tau_g=-0.5(\text{sec})$ (破線) とおいた、 $\Delta T_{\max}$ および $\Delta T_{1/2}$ は T_g の上昇とともに極めてわずかに減少する。 $(\tan \delta)_{\max}$ は T_g 依存性および $\log \tau_g$ 依存性を持たない。したがって、上述の諸特性値の T_g 依存性はほとんど無視できるので、以降の計算結果は $T_g=300(\text{K})$ のもののみについて示した。また、既報¹⁾ で明らかにしたように、種々の $F_r(\tau)$ で表現される系の $\tan \delta$ - T 曲線は、WLF 型の場合には $\tan \delta$ -($T-T_g$) 曲線として整理できる。そこで、本報の R 理論あるいは T&A 理論から得られる $\tan \delta$ の温度依存性については、 $\tan \delta$ - T 曲線の代りに $\tan \delta$ -($T-T_g$) 曲線を採用した。

図3 $\log \tan \delta$ -($T-T_g$) 曲線の a 依存性 (WLF 型)
: 図中の数字は a , $N=100$, $\log \tau_g=-0.5$
(sec)

図3に $\tan \delta$ -($T-T_g$) 曲線の a 依存性を示す ($N=100$, $\log \tau_g=-0.5(\text{sec})$). a の増加とともに $T_{\max}$ は高温側へ移行し、 $(\tan \delta)_{\max}$ は増加する。 $(\tan \delta)_{\max} > 1$ ($a > 1.6$ の場合に対応) になると、 $T_{\max}$ より低温側に $\tan \delta$ の肩が $\tan \delta$ - T 曲線上に現われる。一方、 $(\tan \delta)_{\max} < 1$ のとき、ピークより高温側にわずかに $\tan \delta$ の肩が観察される。この肩の $\tan \delta$ の値は、 a の増加とともに大きくなる。 $a > 1.6$ となるとこの肩は $\tan \delta$ のピークへ移行する。また、 $\tan \delta$ - T 曲線の半価幅 $\Delta T_{1/2}$ は $a \approx 1.0$ で最大値を示す ($a=1.0$ の曲線は図では省略)。

$a=\infty$ (図1のモデルで $E_0=0$) となると、 $(\tan \delta)_{\max}$ は無限大となり、 $\tan \delta$ - T 曲線上には $\tan \delta$ のピークは出現しない。しかし、この場合でさえ、 $\tan \delta \approx 1$ のところで $\tan \delta$ - T 曲線上に肩が観察される (図省略)。

なおここで、最小緩和時間 τ_l の T_g における緩和時間である τ_g と系の T_g における平均の緩和時間 $\bar{\tau}_g$ との関係を示す。 $\bar{\tau}_g$ は (27) 式で定義される。

$$\bar{\tau}_g = \frac{\int_{\tau_l}^{\tau_u} (\tau F_r(\tau))_{T_g} d\tau}{\int_{\tau_l}^{\tau_u} (F_r(\tau))_{T_g} d\tau} \quad (27)$$

(27) 式の $F_r(\tau)$ に (11) 式を代入すれば直ちに (28) 式が導かれる。

$$\bar{\tau}_g = N \tau_g \quad (28)$$

ただし、 $(\tau F_r(\tau))_{T_g}$ および $(F_r(\tau))_{T_g}$ は $T=T_g$ のときの $\tau F_r(\tau)$ および $F_r(\tau)$ の値である。(28) 式を利用すると、 τ_g より $\bar{\tau}_g$ を計算できる。図3の計算は $\log \tau_g=1.5(\text{sec})$ の場合の計算ともいい換えることができる。

a を 1.6×10^{-2} , 7.41×10^{-1} , 1.6 , 1.6×10 とそれぞれ一定にし、 N を $2 \sim 10^5$ にわたり変化させて計算した $\tan \delta$ -($T-T_g$) 曲線を図4(a)~(d)に示す ($\log \tau_g=-0.5(\text{sec})$) a の値によって $\tan \delta$ -($T-T_g$) 曲線は異なる N 依存性を示す。すなわち、(1) $a \ll 1$ のとき、 N が $10 \sim 10^4$ の範囲で変動すると、 $(\tan \delta)_{\max}$ は $4.5 \times 10^{-2} \sim 8.8 \times 10^{-1}$ にわたって変化する。この N の変化に対応して、 $T_{\max}$ はわずかに (約 8 deg) 高温側へ移行する。(図4(a)参照)。この際、 $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ は $1.54 \sim 4.16$ へ変化する。すなわち、 N の増加に伴って $(\tan \delta)_{\max}$ は急激に増加するが、 $T_{\max}$ の変化は小さい。(2) $a \approx 1$ のとき、 $(\tan \delta)_{\max}$ は N の値に無関係ではほぼ一定 (約 1.0) である。 N の上述の変化に伴い、 $T_{\max}$ は約 55 deg 高温側へ移行し、 $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ は約 2.0 だけ増加する (図4(b)と(c)参照)。(3) $a \gg 1$ のとき、 $(\tan \delta)_{\max}$ および $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ は N 依存性をほとんど示さない。 $T_{\max}$ のみが N の $10 \sim 10^3$ の変化に伴い高温側へ大きく (約 35 deg) 移動する (図4(d)参照)。

図5に $\tan \delta$ -($T-T_g$) 曲線の $\log \tau_g$ 依存性を示す ($a=1.6$, $N=100$)。 $\log \tau_g$ の増加とともに $T_{\max}$ は高温側へ移動する。しかし $(\tan \delta)_{\max}$ と $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ は、 $\log \tau_g$ にほとんど依存せず一定である。

図2~図5より、 $(\tan \delta)_{\max}$ および $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ の両者は a と N のみで決定され T_g と τ_g には依存しないと結論される。図6に $(\tan \delta)_{\max}$ (実線) と $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ (破線) の a と N 依存性を両者それぞれの等高線図で示す。この図で $N \geq 100$ の領域に注目する。図4の場合に対応して、図6における $(\tan \delta)_{\max}$ と $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ の a と N に対する依存性は $(\tan \delta)_{\max}$ の値によって異なる (ただし図4の場合は a の値

図4 $\log \tan \delta - (T - T_g)$ 曲線の N 依存性 (WLF 型 :

図中の数字は N)

(a) ; $a = 1.6 \times 10^{-2}$, $\log \tau_g = -0.5(\text{sec})$,

(b) ; $a = 7.41 \times 10^{-1}$, $\log \tau_g = -0.5(\text{sec})$,

(c) ; $a = 1.6$, $\log \tau_g = -0.5(\text{sec})$,

(d) ; $a = 16$, $\log \tau_g = -0.5(\text{sec})$,

図5 $\log \tan \delta - (T - T_g)$ 曲線の τ_g 依存性
: 図中の数字は $\log \tau_g(\text{sec})$, $a=1.6$, $N=100$

図6 $(\tan \delta)_{\max}$ と $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ の a , N 依存性を示す等高線図 (WLF型):
実線; $(\tan \delta)_{\max}$,
破線; $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$,
図中の数字は $(\tan \delta)_{\max}$ および $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ の値

によって分類した). すなわち(1) $(\tan \delta)_{\max} \geq 4$ のとき, $(\tan \delta)_{\max}$ と $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ とはいずれも a のみに依存し, N には依存しない. $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ は a 依存性を持つがほとんど1に近い. (2) $0.5 \leq (\tan \delta)_{\max} < 4$ のとき, $(\tan \delta)_{\max}$ と $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ とは, a と N との両者に強く依存する. (3) $(\tan \delta)_{\max}$ と $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ は a と N との組合わせで定

まる一つの変数 (たとえば a/N や aN など) のみに依存する. いいかえると, $(\tan \delta)_{\max}$ (または $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$) が定まれば, ただちにそれに対応した一つの a/N (a と N とで定まる変数の例として) が定まる. この際, $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ (または $(\tan \delta)_{\max}$) の値から決定された a/N の値と上記 $(\tan \delta)_{\max}$ (または $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$) より評価された a/N とは完全に一致する. N を一定にすると $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ は上記分類(2)の領域で $a \approx 0.5$ において最大値 (N の値に依存する) を示す.

4.2 τ の温度依存性がアレニウス型で表わされる場合

この場合, ΔH_a は温度に関係なく一定である. 図7に $\tan \delta - T$ 曲線におよぼす ΔH_a の影響を示す ($a=1.6$, $N=100$, $\ln \tau_s = -105(\text{sec})$). $\ln \tau_s$ を一定にした条件で ΔH_a を変化した場合, 必然的に $T_{\max}$ も変化する (既報⁵⁾ の τ_{∞} と $T_{\max}$ の関係式

$$T_{\max} = -\frac{\Delta H_a}{R} \left\{ \frac{1}{2} \ln(1+a_s) + \ln \omega \tau_{\infty} \right\} \dots (9)^{5)}$$

温度

図7 $\log \tan \delta - T$ 曲線の ΔH_a 依存性 (アレニウス型):

図中の数字は $\Delta H_a(\text{kcal/mol})$,

実線: $a=1.6$, $N=100$, $\ln \tau_s = -105(\text{sec})$, 各曲線は温度軸に沿って適当量平行移動している. $\Delta H_a=75, 50, 30, 20 \text{ kcal/mol}$ のとき $T_{\max}$ はそれぞれ414, 278, 118, 111Kである.

破線: $\Delta H_a=10, 20, 30 \text{ kcal/mol}$ の場合に $T_{\max}$ がほぼ等しくなるように (それぞれ107, 111, 125K) 選んだ $\ln \tau_s$ を採用して計算した $\log \tan \delta - T$ 曲線, $\ln \tau_s$ はそれぞれ-55, -105, -155(sec) である.

および本報の図7参照 (a_s は単一緩和時間で構成される系の a)。そこで、 $T_{\max}$ として、ほぼ同一なある共通の値を示す $\tan \delta$ - T 曲線の一组を与える $\ln \tau_s$ と ΔH_a との組合せを採用した場合の結果 (破線) も同時に図7に示す。 ΔH_a の増加とともに $T_{\max}$ は高温側へ移行する。またこの際 $\Delta T_{1/2}$ は大きくなる。しかし、 $(\tan \delta)_{\max}$ は ΔH_a に依存せず、ほぼ一定値を示す。上述のように、 $\Delta T_{1/2}$ は ΔH_a 依存性を示すが、 $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ はほとんど ΔH_a 依存性を示さない。たとえば、 ΔH_a を $0 \sim 75$ (kcal/mol) にわたって変化させても図7の $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ の値は $2.90 \sim 3.10$ の範囲でわずかに変化するのみである。

一方、図7の曲線の中で、 $T_{\max}$ がほぼ等しくなるように定めた $\ln \tau_s$ と ΔH_a との組合せ (破線) の3種の曲線では ΔH_a の増加に伴い $\Delta T_{1/2}$ は減少する。しかし、これらの3種の $\tan \delta$ - T 曲線の $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ は約3.0で一定である。図7に示すすべての $\tan \delta$ - T 曲線 (a , N が共通で $\ln \tau_s$ と ΔH_a が異なる) の $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ はほぼ3.0である。したがって、 ΔH_a の変化に伴う $\Delta T_{1/2}$ の変化は、 ΔH_a の変化による $\Delta T_{1/2(s)}$ (すなわち $T_{\max}^2/\Delta H_a$) の変化によって完全に説明される。

図7においても図3の場合と同様に、 $\tan \delta \sim 1.0$ の値のところで、 $T_{\max}$ より低温側に $\tan \delta$ の肩が観察される。 τ の温度依存性が WLF 型およびアレニウス型のいずれの場合にも、この肩は出現する。既報¹⁾ で明らかにしたように、この肩は $F_r(\tau)$ がある特定の関数形をとる場合に現われる。それ故、図7あるいは図3などで認められた $\tan \delta$ の肩は、R理論およびT&A理論で得

られる緩和時間の分布関数の形の特徴を反映して出現したものと解釈される。

図8に $\log \tan \delta$ - T 曲線の a 依存性を示す ($N=100$, $\ln \tau_s = -81$ (sec), $\Delta H_a = 50$ (kcal/mol))。 a の増加とともに $(\tan \delta)_{\max}$ は増加し、 $T_{\max}$ は高温側へ移行する。図3の場合と同様に、 $(\tan \delta)_{\max} > 1$ (すなわち、 $N=100$ の場合は $a > 1.6$) を満足する $\tan \delta$ - T 曲線については、 $T_{\max}$ より低温側に $\tan \delta$ の肩が認められ

図8 $\log \tan \delta$ - T 曲線の a 依存性 (アレニウス型) :

図中の数字は a , $N=100$, $\ln \tau_s = -81$ (sec), $\Delta H_a = 50$ (kcal/mol)

図9 $\log \tan \delta$ - T 曲線の N 依存性 (アレニウス型: 図中の数字は N)

(a) ; $a = 1.6 \times 10^{-2}$, $\Delta H_a = 40$ (kcal/mol), $\ln \tau_s = -81$ (sec)

(b) ; $a = 1.6$, $\Delta H_a = 40$ (kcal/mol), $\ln \tau_s = -81$ (sec)

(c) ; $a = 1.6 \times 10^2$, $\Delta H_a = 40$ (kcal/mol), $\ln \tau_s = -81$ (sec)

る。一方, $(\tan \delta)_{\max} < 1$ のときの $\tan \delta$ - T 曲線でも $T_{\max}$ より高温側にわずかに $\tan \delta$ の肩が観察される(たとえば $a=0.16$ のときの $\tan \delta$ - T 曲線の380(K)付近の $\tan \delta$ の肩)。この肩は a の増加にしたがって $(\tan \delta)_{\max} > 1$ の際の $\tan \delta$ のピークへと変化する。 $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ は図6の場合と同様に $a \approx 0.5$ において最大値 (N 依存性を持つ)を持つ。

図9(a)~(c)に $\log \tan \delta$ - T 曲線の N 依存性を示す ($\Delta H_a = 40$ (kcal/mol), $\ln \tau_s = -81$ (sec))。図9の(a), (b), (c) では a の値をそれぞれ 1.6×10^{-2} , 1.6 , 1.6×10^2 とした。この図で認められる $\tan \delta$ - T 曲線の N 依存性は、図4の $\tan \delta$ -($T-T_g$) 曲線の N 依存性とはほぼ一致する。図4の結果の解釈の際採用された3種の分類は、図9の結果にも当てはめ得る。すなわち、図9の(a)は分類(1), (b)は分類(2), (c)は分類(3)へそれぞれ類別される。

$\ln \tau_s$ を変化させると, $\tan \delta$ - T 曲線の特徴値 ($(\tan \delta)_{\max}$, $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$, $T_{\max}$) の中で $T_{\max}$ だけが顕著に変化する。たとえば, $a=1.6$, $N=100$, $\Delta H_a=50$ (kcal/mol) とおいて, $\ln \tau_s$ を $-55 \sim 205$ (sec) の範囲で変化された場合, $(\tan \delta)_{\max}$ および $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ はそれぞれ 1.13 および 3.22 で一定であるのに対し, $T_{\max}$ は 560(K)~132(K) にわたり変化する。4.1のWLF型の場合と同様に, $(\tan \delta)_{\max}$ と $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ とは N と a との両者のみで決定され, ΔH_a や $\ln \tau_s$ には依存しない。

$(\tan \delta)_{\max}$ (実線) と $\Delta T_{1/2(s)}$ (破線) の a , N 依存性を図10にこれらの等高線図で示す。この図は4.1の図6に対応する。 $(\tan \delta)_{\max}$ の N と a の依存性は図6のそれと完全に一致する。しかし, $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ の N と a 依存性は図6のそれとわずかに異なる。

4.3 WLF型とアレニウス型との関係

図6と図10とを比較すると明らかなように, $(\tan \delta)_{\max}$ については, 前述のように WLF 型とアレニウス型の両者は完全に同一値を与える。また図4と図9との比較より, $\tan \delta$ - T 曲線の形についても, 同一の N と a とで比較すると定性的には両者と一致する。たとえば $T_{\max}$ より低温側に $\tan \delta$ の肩が出現するときの a , N の値は, 両者で同一である。

第1報⁴⁾の結果を利用し, 下記2条件, すなわち(1) $T_{\max}$ における ΔH_a が WLF 型とアレニウス型とで同一である, (2) τ_{sg} と τ_g との間で(17)式が成立する(すなわち T_g における緩和時間が両者で等しい), を満足する (τ_g と T_g) と (τ_s と ΔH_a) との組合せを選ぶ。この組合せの例として, $\log \tau_g = -0.5$ (sec), $T_g = 300$ (K) で $T_{\max} - T_g = 33.5$ (K) の WLF 型と $\ln \tau_s = -105$ (sec), $\Delta H_a = 60$ (kcal/mol) のアレニウス型の

図10 $(\tan \delta)_{\max}$ と $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ の a , N 依存性 (アレニウス型):

実線; $(\tan \delta)_{\max}$, 破線; $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$

組合せがある。この組合せにしたがい, また a と N とは共通の値 ($a=1.6$, $N=100$) を採用して計算された, WLF 型とアレニウス型の場合の, $\tan \delta$ - T 曲線を図11に示す。この図より, $(\tan \delta)_{\max}$, $T_{\max}$, $\Delta T_{1/2}$ はいずれも WLF 型 (実線) とアレニウス型 (破線) とで同一の値を示す。しかし, 両者の $\tan \delta$ - T 曲線は完全に同一ではない。たとえば, この曲線において $T_{\max}$ より高温側では, 温度上昇に伴う $\tan \delta$ 値の減少は, アレニウス型の方が大きい。一方, $T_{\max}$ より低温側では, 温度上昇に伴う $\tan \delta$ 値の増加は WLF 型の方が大きい。これらの差は, $T_{\max}$ より高温側では WLF 型の ΔH_a の方がアレニウス型のそれより小さく, $T_{\max}$ より低温側ではその逆の関係になっているために生じたものと解釈される。

以上の結果より, もし上述の(1)と(2)の条件が満足されていれば, 緩和時間の温度依存性を示す式として WLF 型とアレニウス型のどちらを採用しても, 両者で計算された $\tan \delta$ - T 曲線はほぼ一致する。したがって実測の $\tan \delta$ - T 曲線より粘弾性分子理論 (R 理論および T&A 理論) の特性値 N , a , τ_g (あるいは τ_s) を定める際に, 以下の条件を加えれば WLF 型がアレニウス型に関係なくこれらの特性値は一義的に定まる。すなわち(3) ΔH_a の値として $T=T_{\max}$ における値を採用し(4) $(\tan \delta)_{\max}$, $\Delta T_{1/2(s)}$ の a , N 依存性は図10 (アレニウス型) で表わされる, (5), (17)式および(29)式が同時に満足されている。

$$\Delta H_a = 2.303 RC_1 C_2 T_{\max}^2 / (C_2 T_{\max} + T_g)^2 \quad \dots\dots\dots (29)$$

図11 WLF 型およびアレニウス型で計算した

log tan δ - T 曲線:実線・WLF 型, $a=1.6$, $N=100$, $T_g=300$ (K),log $\tau_g=-0.5$ (sec)破線: アレニウス型, $a=1.6$, $N=100$, $\Delta H_a=60$ (kcal/mol), $\ln \tau_g=-105$ (sec).

ここで, (29)式は(1)の条件を数式化したものである。この式は $\Delta H_a=Rd \ln a_T/d(1/T)$ の式中へ WLF 式で与えられる $\ln a_T$ を代入することによって導出される。ただし, a_T は温度-時間換算の際の移動因子である。

上記の条件(4)を採用した理由は, 以下に述べる解析手法を各種の吸収(たとえば前述の α_a 吸収や主鎖の局所的なねじれ振動による吸収 β_a 吸収など)へ適用できるようにするためである。もちろん, α_a 吸収以外の吸収の場合は WLF 型を考える必要がないので, この場合には上記条件(5)は考慮しなくてよい。

4.4 tan δ - T 曲線よりの N , a , $\ln \tau_s$ (log τ_g および T_g) の決定方法

tan δ - T 曲線および $T_{\max}$ における ΔH_a の実測データが与えられていると仮定する。これらのデータより $\ln \tau_s$, N , a を決定する過程の流れ図を図12に示す。

注) * $\Delta T_r = \Delta T_{1/2} / \Delta T_{1/2}(s)$ 図12 無定形高分子の tan δ - T 曲線の解析プロセス

$\ln \tau_s$ は(30)式で与えられる。ただし, ΔH_a は(kcal/mol), $T_{\max}$ は(K)表示である。

$$-\ln \tau_s = 552 \times \Delta H_a / T_{\max} + 6 \quad (30)$$

(30)式は理論式を数値計算して得られた近似式である。

$\Delta T_{1/2}(s)$ は(24)式で, ΔT_r はその定義式(31)式でそれぞれ与えられる。

$$\Delta T_r = \Delta T_{1/2} / \Delta T_{1/2}(s) \quad (31)$$

a と N は ΔT_r と $(\tan \delta)_{\max}$ の値より, 図11の2種の等高線を求め, これらの等高線の交点を読み取ることにより決定される。 τ_s 値はさらに(18), (23)式により分子論的な特性値 $(a_0^2 \xi_0) \tau_g$ (R理論)へ, あるいは $(\xi_0/\epsilon) \tau_g$ (T&A理論)へ換算される。前述のように, N はR理論とT&A理論のどちらの理論においても分子鎖1本当りのセグメント数に当る。 a はその定義より $3kT/a_0^2 E_0$ (R理論)あるいは ϵ/E_0 (T&A理論)に等しい。

4.5 解析例

本解析方法ではR理論またはT&A理論の成立が重要な仮定である。両理論の少なくともどちらかが成立することが実験的に確かめられているのは, 前述のように緩和スペクトルの勾配の絶対値 $|d \ln H/d \ln \tau|$ が大きい無定形高分子についてである。表1に無定形高分子の無配向フィルムの tan δ - T 曲線に本解析法を適用して得られた a , N , $\ln \tau_s$ をまとめて示す。

表1 無定形高分子の a , N , $\ln \tau_s$

無定形高分子	$T_{\max}$ (K)	ΔH_a (kcal/mol)	$\Delta T_{1/2}$ (deg)	$(\tan \delta)_{\max}$	a	N	$\ln \tau_s$ (sec)
ポリスチレン	404	129	16	1.8	3.5	100	-170
ポリメタクリル酸メチル	370	57	28	1.9	3.9	105	-86
ポリ酢酸ビニル	330	40	45	2.0	5.0	1100	-69
ポリ塩化ビニル	380	68	45	1.3	1.2	630	-99

既報¹⁾で示したように、結晶性高分子の α_a 吸収の $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$ の値は、2.5~10程度である。この値は R 理論 (または T&A 理論) で計算される値 ($N=100$ のとき、1.0~3.0) より大きすぎる。もし、この実測値、たとえば 7.0 を R 理論および T&A 理論で説明しようとする、 N の値は 10^5 以上にならなければならない。この値は通常の高分子の平均重合度 (約 3 000 以下) から計算される分子鎖 1 本当りのセグメント数 ($N=100$) にくらべて明らかに大きすぎる。既報¹⁾で明らかにしたように、この実測値と計算値との不一致は、結晶性高分子の無定形領域が ΔH_a の異なる要素の混合体から構成されているため生じたものと解釈される。もしそうであるならば、理論的にも R 理論および T&A 理論が成立しえない。すなわち、結晶性高分子の α_a 吸収には本解析法は適用できないことになる。

5. 結 語

R 理論あるいは T&A 理論が成立する系の $\tan \delta$ - T 曲線を計算し、その曲線の特徴を詳細に検討した。この計算結果を利用し、無定形高分子の α_a 吸収の $\tan \delta$ - T 曲線より、分子論的なパラメータ (a , N , $\ln \tau_s$ (または $\ln \tau_g$)) を定める解析方法を確立した。しかし、こ

の解析方法は、結晶性高分子の α_a 吸収には適用できない。結晶性高分子の $\tan \delta$ - T 曲線 (特に $\Delta T_{1/2}/\Delta T_{1/2(s)}$) を説明し得る新しい理論を今後確立することが必要である。

注

(6) 式の $a^2_0/6\pi^2kT$ と (13) 式の ε の温度依存性はいずれも ξ_0 のそれにくらべて小さいのでこれらは定数と近似できる。この場合、 ξ_0 の温度依存性と τ_i の温度依存性は同一であると近似できる。

引用文献

- 1) 真鍋征一, 上出健二, 中山暢三; 繊維誌, **3**, T55 (1977)
- 2) P.E. Rouse; J.Chem. Phys., **21**, 1272 (1953)
- 3) A.V. Tobolsky, J.J. Aklonis; J.Phys.Chem., **68**, 1970 (1964)
- 4) たとえば J.D. Ferry; Viscoelastic Properties of High Polymers, Chapter 10, 1962, New York, John Wiley & Sons
- 5) 真鍋征一, 上出健二, 中山暢三; 繊維誌, **3**, T45 (1977)
- 6) 真鍋征一, 上出健二, 中山暢三, 小林茂子; 繊維誌, 印刷中。