HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	NMRによるPolyethylene-Butadienグラフト共重合体の分子運動の研究
Author(s)	相馬, 純吉; Sohma, Junkichi; 柏原, 久二 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 465-472
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40749
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_465-472.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

NMR による Polyethylene-Butadien グラフト共重合体の分子運動の研究

相馬純吉* 柏原久二*
松尾 博** 石川敢三*

NMR Study on Molecular Motion in Polyethylene-Butadiene Graft Copolymer

Junkichi SOHMA* Hisatsugu KASHIWABARA* Hiroshi MATSUO**
and Kanzo ISHIKAWA*

Abstract

Broad line NMR spectra were observed from the polyethylene-butadiene graft copolymer which had been cured with dicumylperoxide (DCP). These results were compared with those from the non-cured polyethylene as well as the cured polyethelene. It was found through the comparison that butadiene changed the line shape of NMR pattern and the temperature variation of the line width. The effect of the graft to the narrow component of NMR pattern was found to make the line width broader. In contrast to the narrow component, broad component of the NMR pattern became slightly narrower by the graft. The origins of these changes of NMR pattern by the graft were discussed in the connection of the mobility of the polymer molecules in the amorphous part and crystalline part of the polyethylene-butadiene graft copolymer.

I. 序　　論

Polyethylene は，電媒損失が小さく，成形加工も容易であり，原価も安い等の優れた特長を有するので，電線の絶縁被覆物として最近盛んに用いられている。上述の様な特長がある反面，強度が十分でなく，融点及び軟化点が低く，大気，日光曝露等の条件下では劣化し易い等の欠点をも有する。一層優れた絶縁物となるためには，これらの欠点が改良されることが望ましい。若し，curing によって分子間に架橋を作ることが出来るならば，cured polyethylene の機械的強度は増加し，又，軟化温度も上昇することは予想される。しかし，構造上，二重結合を有しない polyethylene に化学的手段で架橋を作ることは必ずしも容易ではない。そこで，二

* Department of Chemical Process Engineering.
** Ibaraki Annex of Electrical Communication Laboratory, Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation.
日本電信電話公社，電気通信研究所，茨城支所。

重結合を有する butadiene と polyethylene とのグラフト共重合物を作り，このグラフト共重合物を cure すれば，butadiene の二重結合により架橋の効果が上ることが予想される。

この様にして，グラフト polyethylene-butadiene copolymer で架橋が生じたならば，高分子の分子運動に当然影響を及ぼす筈である。よく知られている様に，高分子の分子運動は NMR (核磁気共鳴) によって，敏感に検知される。従って，上記の copolymer を cure した試料について NMR の線幅の変化を観測すれば，グラフト及び curing の分子運動に対する知見を得ることが出来る。又，こうした知見は，グラフト共重合物の材料としての特性及びその改良への方向づけを考察する際の基礎知識となるものであり，として重要な意味を持っている。

II. 実 験 方 法

II-1. 試　　料

試料は，幹ポリマーであるpolyethylene を butadiene ガス中で同時照射する，気流同時照射法によって調製した。照射は，電々公社電気通信研究所茨城支所のコバルト照射装置を用いた。この材料の調製の詳細は別報[1] にゆずる。

幹ポリマーとして使用した polyethylene は sumikathene である。curing agent としては，dicumyl peroxide (DCP) を用いた。NMR を測定した試料は，Sm-D-8, Sm-B-24, Sm-B-17, Sm-B-27 で夫々グラフトパーセントは，0, 4, 7, 12 であり，curing は 4 試料とも同一条件で行なった。即ち，4 重量パーセントの DCP を混ぜ，150°C で 30 分加熱して cure した。Curing 操作完了後は，DCP を抽出し，各試料から余分の DCP を除去した。上記 4 試料と比較のため，グラフトも，cure もしていない sumikathen (Sm-1) についても NMR の測定を行なった。

II-2. 実 験 装 置

NMR の測定は，水素原子核を対象とし，装置は日本電子 KK 製 Broad line NMR spectrometer を用いた。試料の温度変化は冷却又は加熱した気流を吹きつけて，試料の温度を変化させた。即ち，冷却の場合は，液体窒素の蒸発速度を加減することにより，試料の温度を室温より −150°C 迄容易に変化させることが出来た。試料の温度は熱電対によって直接測定した。

III. 実 験 結 果

III-1. NMR 吸収図形

0°C における NMR 吸収図形を Fig. 1 に示した。図中に点線で示した様に，この吸収図形は，吸収線幅の広い成分と狭い成分と二つの部分に分けられる。但し，狭い成分の吸収線の形は Lorentz 型と仮定してある。NMR 吸収図形の幅の広い成分は，高分子の結晶部分に相当し分子運動が活潑でない部分からの寄与によるものであり，一方，幅の狭い成分は，比較的運動の自由な無定形部分からの寄与によるものであることが知られている[2]。又，この幅の狭い部分の見掛けの強度は，cure も graft もしていない Sm-1 が一番大きく，グラフトはしていない

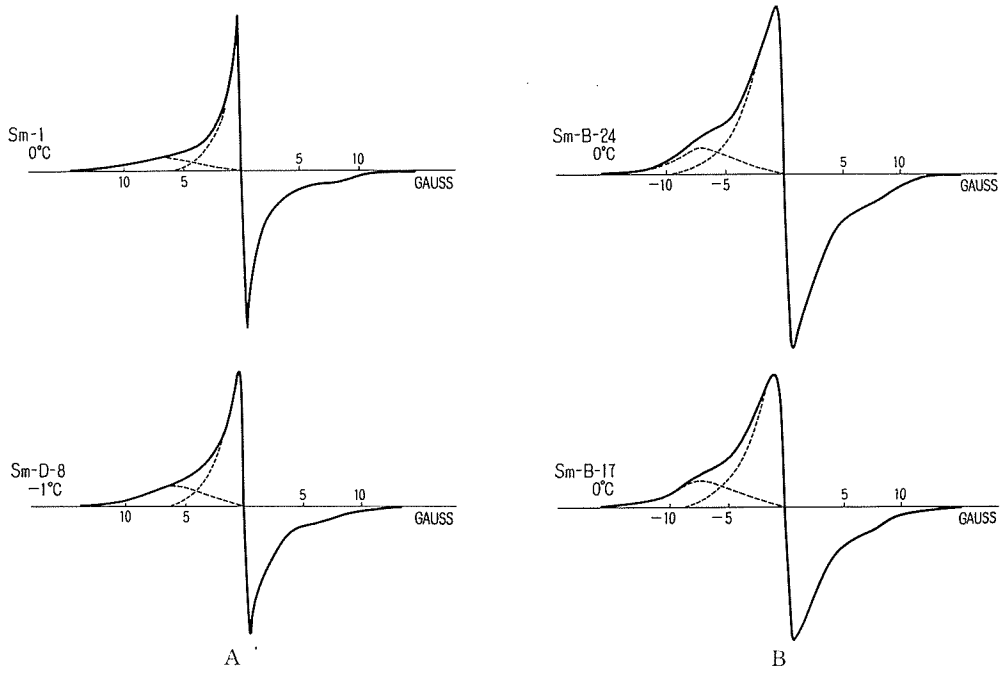

Fig. 1. A～C NMR absorption patterns at 0°C except for Sm D-8.

が，curing を受けた試料 Sm-13-13 がこれに次ぎ，graft の程度が大きい程，この強度は小さくなる傾向が見られる。0°C 以上で観測された吸収図形は，どの試料についても吸収線幅の広い成分と狭い成分とに明瞭に分離される。

低温で観測した吸収図形を Fig. 2 に示した。この図で示される様に，低温では，NMR 吸収図形はどの試料についても，幅の広い成分と狭い成分とに分離することは出来ない。しかもこの吸収図形は幅の狭い部分が消えて，幅広い部分のみが生き残った形になっており，吸収線の勾配の最大最小は明瞭に表われている。

両者の中間の温度で観測した吸収図形を Fig. 3 に示した。この吸収図形はいずれも，はっきりした peak を示さない。これは，吸収線の幅の狭い部分の線幅が次第に大きくなり，幅の広い部分と同じ位の強度となり，両者が融合した形になっているためである。この場合には，吸収線幅への影響は明らかに残存しているが，幅の広い成分と狭い成分とをはっきりと分離することは困難である。Fig. 3 の一部に点線で両者を分離して示してあるが，図から分る様に，分離の際に相当の任意性が入ってくる。

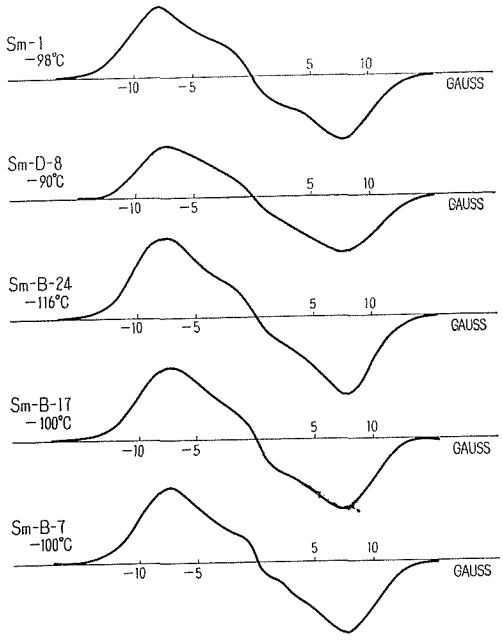

Fig. 2. NMR absorption patterns at lower temperature.

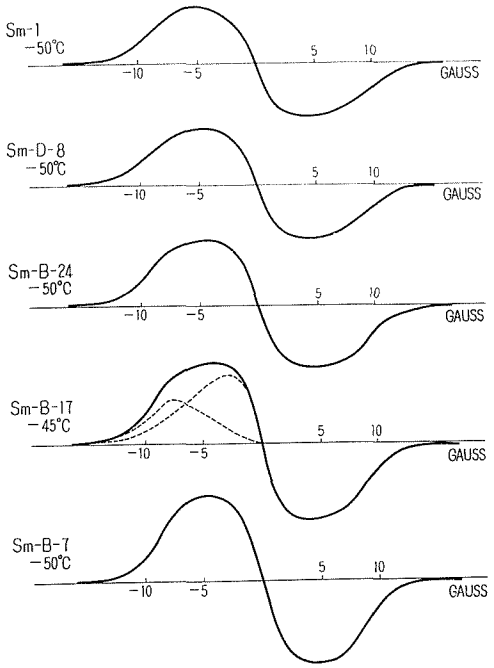

Fig. 3. NMR absorption patterns at −50°C except for Sm B-17.

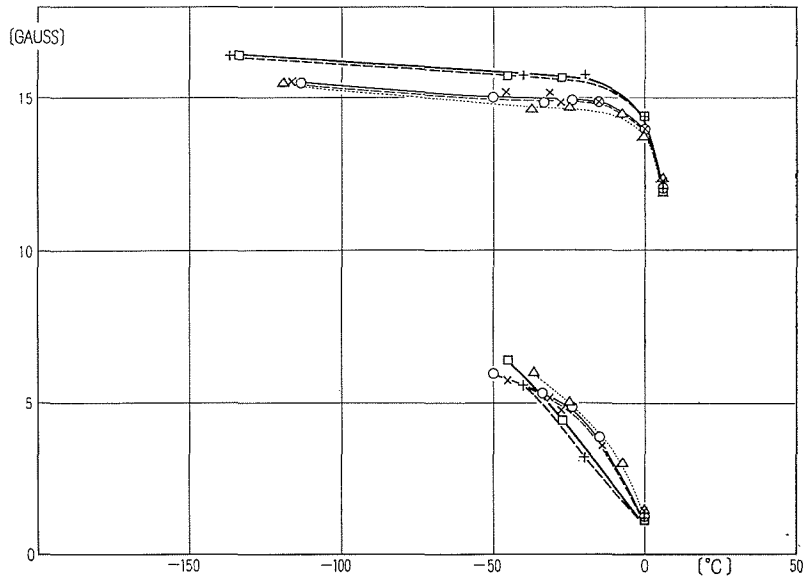

Fig. 4. Temperature variation of NMR ine width

+…Sm-1 □…Sm-D-8 △…Sm-B-7
×…Sm-B-1 ○…Sm-B-14

III-2. 吸収線幅の温度変化

前述の Fig. 1, 2, 3 の吸収図形から予想される様に，NMR 吸収線幅は，温度によって変化する。又，この吸収線幅は，幅の広い部分と狭い部分とに分離されるので，その各々について，吸収線幅の温度変化を示したのが Fig. 4 である。

但し，吸収線幅は，吸収線の勾配の最大，最小間の間隔で表わしてある。Fig. 2 から分る様に，十分低温になると，吸収線の狭い成分は，幅の広い成分に重畳してしまう。即ち，狭い成分の吸収線幅は，低温では，広い成分の線幅程度になっている筈である。しかし，その途中の −50°C 近傍では，Fig. 3 に示される様に，狭い成分と広い成分との分離に任意性が入り，従って，狭い成分の線幅の値の誤差は大きくなる。この為に，−50°C 以下では，狭い成分の温度変化を定量的に求めることは困難となるので，−50°C 以下の線幅は図には示さない。しかし，定性的には，温度が低くなるにつれて，この幅の狭い成分の線幅も次第に広くなって，終には幅の広い成分の線幅程度になってしまうことが予想される。又，0°C 以上の温度については，線幅の広い成分は次第に幅が狭くなっていく傾向が見られる。幅の狭い成分も 0°C 以上では更に線幅が狭くなると思われるが，modulation broadening のため，線幅の信頼出来る値が得られなかった。従って，0°C 以上の温度については，幅の狭い成分の線幅は図には表わさなかった。

Fig. 4 でわかる様に，狭い成分，広い成分，いずれについても，グラフトしていない試料 (Sm-1, Sm-D-8)，とグラフトした試料 (Sm-B-24, Sm-B-17, Sm-B-7) とは明瞭に区別され，夫々が一つのグループをつくる。Sm-D-8 は curing を受けてはいるが，curing を受けていない試料 Sm-1 と殆んど同じ挙動を示す。又，グラフト試料のグループでは，グラフト率は 4% から 12% 迄変化しているが，このグラフト率による変化は殆んどなく，三試料とも殆んど同じ変化をする。即ち，NMR の線幅に関しては，グラフトの影響は明瞭に認められるが，グラフト率，curing の影響は，この実験の範囲内では認められなかった。

更に，興味あることは，幅の広い成分はグラフトによって線幅が狭くなるが，幅の狭い成分の線幅は，幅の広い成分に対する影響と反対にグラフトによって，幅が広くなることである。

この事実は，グラフトは幅の狭い成分幅の広い成分，夫々に影響を与えるが，その効果は寧ろ逆であることを示している。

IV. 考　　察

前述した様に，NMR の線幅の変化は高分子の分子運動の反映である。又，前節に述べた様に，polyethylene を DCP で curing したのみでは，NMR の線幅に殆んど変化ない。このことは polyethylene に於いては curing のみでは高分子の分子運動は大きな影響を受けないことを意味している。

一方，polyethylene を butadien でグラフトさせ，更にこれを DCP で cure することによ

って，NMR の線幅は明瞭な変化を受ける。このことはグラフト及び curing によって高分子の分子運動が影響を受けることを示している。

又，よく知られている様に，NMR 吸収図形の幅の狭い成分は，分子運動が十分早い速度で起こっている部分に対応している。換言すれば，この成分は高分子の無定形部分の運動の反映である。又，分子運動が速くなる程，局所磁場の平均化が進み，線幅は狭くなる。Fig. 4 から分る様に，一定温度では，グラフト共重合物で curing を受けたものの幅の狭い成分の線幅は，グラフトしていない polyethylene の線幅よりも，常に大きい。このことは，butadiene polyethylene 共重合物を DCP で cure した高分子の分子運動が阻害されていることを，意味している。幅の狭い成分の原因となっている高分子は十分速い速度で運動している。この様にかなり自由に運動している高分子の間に架橋が出来たと仮定すれば，架橋した高分子の運動は束縛を受けるので，運動の自由度が減少し，その分子運動は当然不活潑になる。従って，NMR 線幅が，グラフト及び curing によって，幅広くなったということは polyethylene の無定形部分に架橋が生じたためと考えられる。

一方，NMR 吸収図形の幅の広い成分は，グラフト及び curing によって，吸収線幅が減少することが Fig. 4 からわかる。このことは，上述の幅の狭い成分に対するグラフトの影響と逆であり，一見理解し難いことの様に見える。しかし，この現象も以下の様に考えれば理解される。即ち，NMR 吸収図形の幅の広い成分は，運動の束縛された高分子からの寄与である。結晶部分又は分子運動が凍結された部分に存在する高分子の NMR 吸収線がこの幅の広い成分になっている。若し，こうした結晶部分に butadiene のグラフトが起ったとすれば，polyethylene に butadiene の枝分かれが生ずるため，polyethylene の結晶構造は乱され，free volume はグラフトによってかえって増加するものと思われる。free volume が増加すれば，分子運動は容易となることはよく知られている[3]。従って，グラフト及び curing によって，幅の広い成分の線幅の減少することは，この操作によって結晶構造が乱れ，free volume が増加して，高分子の凍結した分子運動が若干解放された為と考えられる。

上述の様に，グラフト及び curing が，幅の広い成分と，幅の狭い成分とに反対の効果を及ぼすことが観測されたが，ゴムを加硫した際に，これと同じ様な現象を生ずることが，Gutowsky 等によって報告されている[4]。しかし，彼等はその原因について何も述べていない。

Fig. 4 から明らかな様に，グラフトしていない polyethylene を DCP で cure しただけでは，高分子の分子運動が殆んど影響を受けないことが分る。従って，DCP による curing だけでは，高分子の無定形部分，結晶部分を問わず，架橋が殆んど起っていないと云える。このことは，架橋の効率を増すために，二重結合を含む butadiene を polyethylene にグラフトさせたはじめの予測が正しかったことを意味している。

又，NMR 吸収線幅の変化によって，高分子の無定形部分ばかりでなく，結晶部分にもグラフトの影響が同じ程度に現われることが確認されたが，このことはグラフトは無定形部分ば

かりに起こるのでは，NMR の観測で結晶部分と見做される部分にも等しく起こることを意味している。しかし，polyethylene の完全な結晶をしている部分から，グラフト反応が進むことは考え難い。こうしたことは一見矛盾している様に見えるが，著者の一人がかねて主張している様に[5]，polyethylene の結晶部分中にある準結晶状態の領域に捕捉されたラジカルがあり，このラジカルからグラフト反応が進むと考えれば，結晶部分中に，グラフトによる枝分れ分子がかなり出来るであろうとする NMR の結論とも一致する。

polyethylene に butadiene をグラフト共重合させることにより，運動の容易な無定形部分の分子運動は束縛されることは，上述の実験結果及び考察によって明らかになった。この無定形部分の分子運動が阻害されることは，高分子材料の軟化温度の高められる可能性を示唆している。一方，結晶部分の高分子の分子運動は，このグラフト共重合物では若干自由になっていることも，同じくこの実験結果及び考察によって確かめられた。この結晶部分の分子運動の束縛がとけることは，低温における高分子材料の脆性が減少させ得ることを暗示している。従って，polyethylene に butadiene をグラフト共重合させ，これを DCP によって cure させることにより，polyethylene の性質を改良しようとする試みは，この NMR による分子運動の考察から有望であると思われる。

V. 結　　論

1) polyethylene に butadiene をグラフト共重合させ，それを更に DCP で cure させた場合，NMR の吸収図形，温度変化にはっきりとした差異が見出された。

2) グラフトさせず，DCP で cure させたのみでは影響は見出されなかった。従って，二重結合を持った butadiene をグラフトさせたことが NMR の線幅の変化の原因となっている。

3) polyethylene-butadiene のグラフト共重合物の NMR 吸収図形は，高温では幅の広い成分と幅の狭い成分とに明瞭に分離された。

4) NMR 吸収線幅の温度変化は，幅の広い成分，幅の狭い成分，両者ともグラフトによる影響が明らかに見出された。

5) 幅の狭い成分は，このグラフト及び，curing の操作によって，幅が広くなった。

6) 上述の事実は，グラフト及び curing の操作によって，polyethylene の無定形部分に架橋が生じ，その部分における分子運動が阻害されたことを意味している。

7) 幅の広い成分は，同じグラフト及び curing の操作によって，幅が狭くなることが見出された。

8) このことは，グラフト及び curing によって，polyethylene の結晶部分の分子運動が若干自由になったことを意味し，これはグラフトによって，結晶部分の free volume が増加したためと思われる。

9) polyethylene の結晶部分にグラフト反応する可能性について，放射線によってこの部

分に生ずる遊離基生成との関係を考察した。

10) polyethylene に butadiene をグラフト重合させ，これを DCP によって cure させることによって，polyethylene の物性が改良させる可能性のあることを，分子運動の面から予想される。

謝　　辞

本研究の一部は日本電信電話公社，電気通信研究所委託研究費によって行なった。ここに深く謝意を表する。

参 考 文 献

1) 門永政雄・旧橋　幸・小野道雄：　電々公社電気通信研究所，研究実用化報告第 12 巻，第 11 号 (1963).
2) 例えば，C. W. Wilson and G. E. Pake：　J. Polym. Sci. **10**, 503 (1953).
3) 例えば，N. Saito, K. Okano, S. Iwayanagi and T. Hideshima：　Molecular Motion in Solid State Polymers.　Seitz, Turbull 編, Solid State Physics **64** (1963), Academic Press.
4) H. S. Gutowsky, A. Saika, M. Takada and D. E. Woessner：　J. Chem. Phys. **27**, 534 (1957).
5) H. Kashiwabara：　Japan. J. Appl. Phys. **2**, 523 (1963).