



Title	線状ポリエチレンの α および γ 緩和域における分子運動とNMR
Author(s)	角館, 拓郎; Kakudate, Takuo; 秀島, 光夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 74, 103-114
Issue Date	1975-03-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41266
Type	departmental bulletin paper
File Information	74_103-114.pdf



線状ポリエチレンの α および γ 緩和域 における分子運動とNMR

角館拓郎* 秀島光夫*
(昭和49年7月31日受理)

NMR Study on Molecular Motions in α - and γ -Relaxation Regions of Linear Polyethylene

Takuo KAKUDATE Teruo HIDESHIMA
(Received July 31, 1974)

Abstract

Broad line NMR behavior of linear polyethylene single crystals which were annealed at 120°C for various periods of time was observed from -160 to 100°C.

The mobile fraction obtained by the straight line decomposition changed stepwise with the temperature in three ranges associated with α -, β - and γ - loss bands. In the γ -loss band, two molecular processes, referred to as γ_1 and γ_2 , were found in two step-like changes in the second moment of the total absorption spectrum (and also in those in the mobile fraction in the case of the high molecular weight sample).

From the correlative changes of the magnitude among the above-mentioned four molecular processes in the course of annealing it was revealed that the γ_1 - and γ_2 -processes were related to the β - and α -processes, respectively. It was suggested that two non-crystalline regions existed and in each of these regions there were two modes of molecular motion which may correspond to the micro-Brownian motion and the local mode motion of amorphous polymers.

In the latter half of this paper a comparative study of the three line decomposition methods, i.e. straight line decomposition, symmetrical decomposition and decomposition as proposed by Bergmann-Nawotki, was made.

1. 緒 言

ポリエチレン (PE) を含む多くの結晶性高分子物質には、力学的、誘電的な測定等により、一般に高温側から α , β , γ と呼ばれている3つの緩和域が観測されている。このうち α , γ 緩和については、2個以上の緩和が重なったいわゆる多重緩和であることが近年指摘され、これらの性質に関して力学、誘電測定の間からはまだ充分とは言えないまでも相当の知見が得られてきている¹⁾。しかしながら NMR 特性にこれらの多重性がどのように反映するのかという問題についてはほとんど研究が為されておらず、ただ PE 単結晶における α 緩和の多重性を NMR により観測

* 応用物理学科応用物性学第二講座

したことになると思われる柿崎ら²⁾の比較的高温域における実験報告があるのみである。それで、本研究においては、彼らの研究では cover されていない低温域にまで測定温度範囲を広げ、NMR 特性の面から γ 緩和の多重性に関する知見を深めることを主目的として、PE 単結晶の広幅 NMR による実験を行った。

PE 単結晶を約 110°C 以上の高温で熱処理すると微結晶の厚化や融解、再結晶化などの非可逆的な構造変化が起こり、これが力学的および誘電的に観測される γ 緩和や α 緩和の多重構造にも非可逆的な変化を生ぜしめることが知られている。従ってこのような熱処理効果を利用して、NMR の観測から γ 緩和、 α 緩和を構成する各成分緩和や β 緩和に寄与する分子運動の間に存在する何らかの関係を見出すことができると期待される。このような目的のため本研究では熱処理時間を種々に変えて各緩和に寄与する分子運動に起こる変化の様子を追跡することを試みた。

一方、PE の広幅 NMR スペクトルは 3 成分から成る多重構造をもつことが知られてきている^{3),4)}。従って PE の各緩和の多重構造は、このスペクトルの多重構造との関係において検討されなければならないが、多重スペクトルを分離、解析する方法が重要な問題となる。現在用いられている代表的なスペクトル分離の方法としては、mobile fraction の分離の仕方に着目して分類すると、直線分離法⁵⁾、対称分離法⁶⁾、Bergmann 法^{4),7)~9)} の 3 種を挙げることができるが、現状では各研究者によりこのうちの 1 つが恣意的に用いられ、このことが分子運動に関する解釈に食違いを引起こす原因の 1 つになっていると考えられる。それ故、本研究においてはこの 3 種の分離法を同一試料に対して適用し、各々の解析結果を比較検討することにより、分子運動研究の立場から見た場合の各方法の間の関係やそれらの長所短所を明らかにすることを試みた。

2. 実験方法

2.1 試料及び装置

試料は線状ポリエチレン Sholex 6009 ($M_w \approx 150,000$) の 0.1 wt % tetralin 溶液から、滴下法で等温結晶化させた単結晶集合体である。結晶化温度は 90°C であり、この温度で約 1 カ月間熟成後、室温において filtering を行った。さらに残留溶媒を除くため、ベンゼン及び CCl_4 で充分洗浄し 60~70°C で数週間真空乾燥した。

このようにして得られた粉末状の単結晶を直径約 1 cm のガラス管に詰め、真空 ($\approx 10^{-3}$ Torr.) に引いて封管した。これを 120°C に regulate された oil bath 中でいろいろな時間熱処理し、処理後液体窒素の中に漬けて急冷した。熱処理時間は 3, 7, 15, 30, 100 分の 5 種類であり、各処理試料毎に -160~100°C の温度範囲にわたって広幅 NMR による測定を行った。

装置は日本電子(株)の JNM-W-40 型で、共鳴周波数は 40 MHz, 検出には Anderson bridge を用いた。

2.2 スペクトルの解析法

結晶性高分子の広幅 NMR スペクトルに対して通常用いられている 3 種類の分離法のうち、直線分離法、対称分離法は、その名前が示すとおり、微分スペクトル上で原点を通る直線を引くことにより、また outer part を対称に折返すことによってスペクトルを 2 つの部分に分離する方法である。このようにして分離された inner part の全スペクトルに対する強度比 (微分スペクトルを積分して得られるスペクトルの面積比) は mobile fraction と呼ばれている。これら 2 つの方法では吸収線の幅 (line width) はスペクトルの最大傾斜点間 (微分スペクトルのピーク間) の幅を用いるのが普通で、2 つの成分が重なっている場合には微分スペクトルにおける対応ピーク間の幅でそれぞれの成分の吸収幅を計量することになる。また 2 次モーメントとしては上述の

分割線で分離した各成分について計算することもあるが、多くの場合はスペクトル全体について計算したもので議論している。それは上述の分離法がかなり便宜的であるため、各成分個々については余り詳細な議論をしても意味がない場合が多いからである。従ってこれら2つの方法の差異は主として mobile fraction のとり方にある。

これらに対して Bergmann 法はスペクトルが静止、束縛回転、自由回転の3種の運動状態にあるプロトンに対応した広幅成分 (y_b)、中間幅成分 (y_m)、狭幅成分 (y_s) の3つの基本スペクトルの合成から成ると仮定して理論スペクトル (y) を構成し、これを実測スペクトル (Y) に best fit させることによって3成分を決定する方法である。PEのように試料がメチレン基 ($-\text{CH}_2-$) のみの集合とみなせる場合には各基本スペクトルを等しい規格化因子で規格化し、理論スペクトルを

$$y(x) = a_b y_b(x, \beta_b) + a_m y_m(x, \beta_m) + a_s y_s(x, \beta_s) \quad (1)$$

とする。ここで a_b, a_m, a_s 及び $\beta_b, \beta_m, \beta_s$ はそれぞれ広幅、中間幅、狭幅成分の分率、及び線幅を表わすパラメーターで

$$a_b + a_m + a_s = 1 \quad (2)$$

である。次にサンプル点を $x_i (i=1, 2, \dots, n)$ 、分光器の増幅度を表わすパラメーターを A として理論スペクトルの実測スペクトルに対する自乗誤差を

$$\Phi = \sum_{i=1}^n \left\{ Y(x_i) - A \cdot y(x_i) \right\}^2 \quad (3)$$

とする。(2)の条件のもとに(1)を(3)に代入して Φ が最小になるように最適なパラメーターの組を決定する訳であるが、 Φ がパラメーターに関して非線型な関数となるため、iteration により逐次 Φ を最小化していかなければならない。このような非線型最適化問題に関しては多くの数学的手法が考案されているが、本研究では Marquardt らの方法¹⁰⁾ によるアルゴリズムを用いてプログラムを作製し、北大計算センターの FACOM 230-60 大型計算機により解析を行った。1つのスペクトルを解析するには普通 20~30 回の iteration を必要とし、所要時間は 30~50 sec. であった。なお各成分の基本スペクトルとしては次のようなモデルを採用した。

y_b ; PE 単結晶硝酸処理試料の充分低温 (-170°C) における実測スペクトル

y_m ; 2-プロトン系に対して Pake¹¹⁾ が導出した理論曲線

y_s ; ローレンツ曲線

Bergmann 法と先の2方法とは、もし NMR スペクトルの多重性(プロトンの運動様式の高多様性)がプロトン(従ってその担体としての分子)の集合状態の高多様性にそのまま対応するのであれば、すなわちスペクトルの各成分がプロトンの所在である各“相”に1対1に対応するのであれば、前者は3相モデル、後者は2相モデルということになるので全く異なる立場に立つことになる。事実スペクトルの多重性に対しては従来しばしば explicit または implicit にこれを系の“多相性”に帰する解析が行われてきたのである。

しかし Bergmann 自身も認めているように、温度の広い範囲においては彼らの3成分を3種類の“相”に対応させることはできない。また一方、他の2方法においても微分スペクトルに明らかに3つのピークが認められる場合には、これを用いて3種の吸収幅を定義し、一方 mobile fraction としてはいかなる温度においても一貫して見かけ上の2成分に分離、すなわち広幅成分以外を mobile fraction と定義する解析が可能である。そして後述するように広い温度域での NMR 挙動を扱う限り、このように定義した mobile fraction の値は各温度域に特徴的な緩和の

発現 (凍結) に応じて段階的に増加 (減少) し、それぞれの緩和に寄与するプロトンの分率に関する知見を与える。またこれらの段階的变化は、幅に見出された各成分や2次モーメントの狭化に対応している。従って、このような方法と Bergmann 法との差は“相”の数の差ではなくて、運動成分を分離する仕方の差にすぎないことになる。

3. 実験結果とその検討

3.1 γ -プロセスの多重性

図1は種々の NMR パラメーターの温度変化を示した代表的な例で、120°C で3分間熱処理した場合についてのものである。ここで mobile fraction は直線分離法によって求め、また2次モーメントは吸収曲線全体に対して計算した値である。

PE 単結晶の NMR スペクトルは一般に3成分から成ると考えられてきている^{3),4)}。図1から明らかなように、今回の実験においても高温側で線幅の異なる3つの成分が観測された。このうち広幅成分は約80°C から急激な狭化を始めるが、これは結晶内分子の incoherent な lattice motion によるものであると考えられている¹²⁾。また狭幅成分は-20°C から狭化を起している。中間幅成分は広幅、狭幅両成分の重畳によって覆いかくされ、よく分離して観測され難いが、両成分の splitting が最も大きくなる温度域、すなわち狭幅成分の狭化は終わっているが広幅成分はまだ狭化を起ささない40~70°C のごく狭い温度域において、その狭化過程の一部が観測されている。これら中間幅、狭幅成分の狭化をそれぞれ α , β と名付けることにする。

mobile fraction は温度とともに階段状に変化しており、 α -, β -狭化に対応した増大域の高温側に2つの plateau (平坦部) が見られる。以上の結果は柿崎らが PE 単結晶 (0.1 wt % xylene 溶液から混合法により70°C で結晶化) 試料を用いて行った -60~100°C の温度範囲にわたる NMR の測定結果と定性的によく一致している。

次に2次モーメントについてみると、これも温度とともに階段状に変化している。このうち80°C 付近から始まる2次モーメントの急激な減少は広幅成分の狭化によるものである。また-10~80°C での約2 gauss² の落ちは先の α -狭化と β -狭化の2つのプロセスによるものであると考えられるが、mobile fraction に見られたように α と β とで2段階に変化するような微細構造は見出されない。

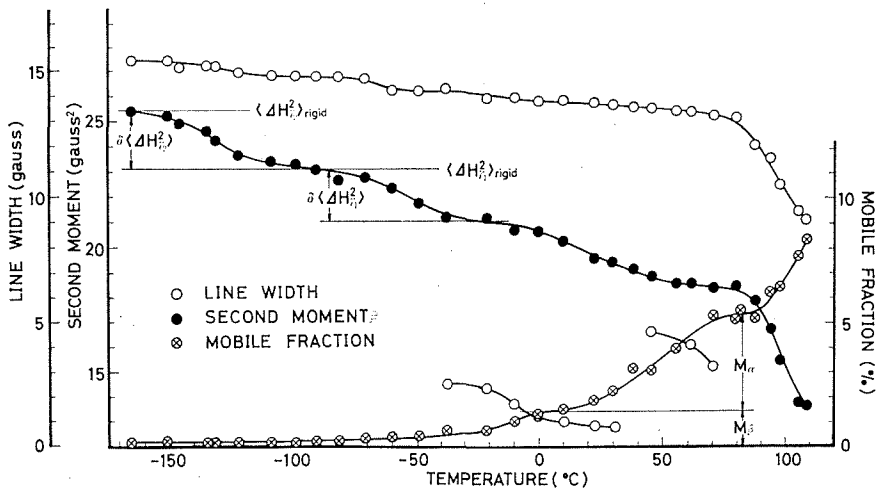


図1 PE 単結晶 (120°C で3分間熱処理) の広幅 NMR 諸特性量の温度変化

さてこれらの低温側において2次モーメントにはなおはっきりとした2段階の減少域が存在することがわかる。これは今回の実験によって初めて確認された事実であり、熱処理時間の異なる他の試料においても同様に観測され、再現性は非常によい。従ってこの低温域において、上述のものとは異なった何らかの2種類の分子運動が存在すると考えることができる。この2次モーメントに見られる低温域での2段階の狭化を高温側からそれぞれ γ_1, γ_2 と名付けることにする。mobile fraction もこれらに対応した2段階の温度変化をしているようであるが、絶対値が小さいのではっきりしたことは言えない。しかし、次節で触れるようにPE単結晶よりもかなり結晶化度の小さな試料では、これがはっきりと観測される場合がある(図7参照)。

Olf-Peterlin⁶⁾もPE単結晶を含む様々な morphology, 結晶化度をもった線状PE試料のNMR測定を行い、2次モーメントが -120°C 付近から減少することを見出し、これを γ -プロセスと名付けている。彼らはこの γ -プロセスが単結晶を硝酸処理した試料や extended chain crystals では観測されないことから、結晶表面 fold 部分の分子運動によるものであると考えているが、彼らの解釈についての是非は次節のNMRスペクトルの分離法に関する研究との関連において議論することにする。

図1は3分間熱処理した場合のものであるが、熱処理時間をさらに増した場合も定性的な様相はほとんど変わらない。しかし熱処理によって試料のミクロな構造が処理時間とともに非可逆的に変化していくことを反映して上述した種々の狭化の相対的な強度や温度域には変化が見られる。それらの変化の中でも特に興味深いのは、 γ_1, γ_2 の強度と α, β の強度の間に相関関係が見出されることである。図2はそのことを示したものであるが、 γ_1, γ_2 の強度としては2次モーメントの減少分 $\delta\langle\Delta H_{\gamma_1}^2\rangle, \delta\langle\Delta H_{\gamma_2}^2\rangle$ を、また α, β の強度としては mobile fraction の plateau 値 M_α, M_β を用いた(図1参照)。この図から γ_1 は β と、また γ_2 は α と相関関係を保ちながら処理時間とともにその強度を増減させていることがわかる。このことから、 $\gamma_1(\gamma_2)$ は $\beta(\alpha)$ と同じ“相”に属する分子運動由来し、運動の様式が互いに異なっているものであると解釈するのが妥当と思われる。

今回の実験データだけではこれらがどのような“相”のどのような様式の分子運動によるものであるかという問題にこれ以上立入って考察することは困難であるが、高温側の α, β に関しては先に述べた柿崎らのより進んだ研究²⁾があるので、これを参考にしながら議論を続けることにする。彼らはPE単結晶に CCl_4 を添加した試料と単結晶のC軸配向試料のNMR測定を行い、次のような結果を得た。

(a) 溶媒添加により α, β -狭化域は約 45° 低温側へ移動するのに対し、広幅成分の狭化域は溶媒の影響を受けない。その際 mobile fraction curve もほぼ同じ温度だけ全体として低温側へ平行移動する。

(b) mobile fraction の plateau 値のうち、 M_α には磁場方向に対する著しい異方性が存在するが、 M_β にはほとんどそれが認められない。彼らは(a)の事実から、 α, β はともに溶媒が拡散できる結晶以外の領域に属する分子運動によるものであること、また(b)の事実から、 α -狭化を起こす中間幅成分は非晶域の中でもある程度異方性をもった部分(結晶相と無定形相の中間的な相と

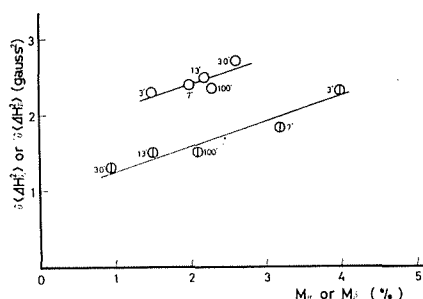


図2 2次モーメントの狭化強度と mobile fraction の plateau 値との相関関係
図中の数字は熱処理時間(分)を示す

○ $\delta\langle\Delta H_{\gamma_1}^2\rangle$ 対 M_β
⊙ $\delta\langle\Delta H_{\gamma_2}^2\rangle$ 対 M_α

いう意味での“中間相”), β -狭化を起こす狭幅成分は異方性のない, より液体的な性質をもった部分 (いわゆる“無定形相”) に対応するものであろうと解釈している。

この解釈が妥当なものであるとすれば, 今回の実験で見出された γ_1 は β と同じ無定形相, γ_2 は α と同じ中間相の分子運動によるものであると考えられる。特に無定形相に由来する β と γ_1 の関係は, 従来無定形高分子物質において観測されている主分散と副分散に対応するもので, 無定形主鎖のミクロブラウン運動とその local mode motion による狭化であると考えるのが妥当であろう。中間相に由来する α と γ_2 の関係もこれと同様なものであると思われる。

以上の解釈の妥当性を判断する1つの手掛りとして, 次に γ_1 と γ_2 の活性化エネルギーを NMR 的に求めることを試みた。我々が見出した γ_1, γ_2 の狭化の中心位置は, 図1からわかるようにそれぞれ約 -60°C , -130°C にあるが, 周知のごとくこれは約 10^4 Hz での測定に対応する。この周波数は被測定物質に固有のもので, 我々が制御することはできないが, 緩和地図を作るためには, 力学や誘電測定で行われているように周波数をいろいろ変えた測定を行う必要がある。幸い, Crist-Peterlin¹³⁾ が, 最近 PE 単結晶を含む様々な morphology, 結晶化度をもった線状 PE の T_1 (スピン-格子緩和時間) 測定を行い, 37 MHz で -25°C 付近に γ -プロセスによると思われる T_1 minimum を観測している。それによると as-grown の PE 単結晶の場合には -13°C 付近に $(T_1)_{\min}$ が現われるが, これを高温で充分熱処理すると他の溶融結晶化試料などと同様, -25°C に観測されるようになる。これは γ に多重性があるとする我々の立場からすれば, γ_1, γ_2 -プロセスの相対的な強度が両方で極端に異なり, as-grown の単結晶では γ_2 の強度が, 熱処理した試料では逆に γ_1 の強度が圧倒的に大きいためであると解釈することができる。すなわち 37 MHz では, γ_1, γ_2 の現れる温度位置がそれぞれ -25°C , -13°C になると考えられ, これを我々のデータと組み合わせることによって作製した緩和地図が図3である。これらの直線の傾きから γ_1, γ_2 の活性化エネルギーはそれぞれ約 21 kcal/mol, 6 kcal/mol となる。緩和地図上での両直線の位置, 高周波域で両者が交叉する様子, また γ_1, γ_2 の活性化エネルギーの大小関係など, 誘電²⁾ や力学測定¹⁴⁾ から得られている結果と定性的によく一致している。

次に, γ_1 が無定形主鎖の local mode motion による狭化であると考えて不合理でないかどうか岡野理論¹⁵⁾ を用いて検証を行ってみた。彼の理論によれば, ポリメチレン鎖 $(-\text{CH}_2-)_n$ の局所平衡状態近傍でのねじれ振動を nearest neighbor 近似で取扱うと, local mode motion による狭化の強度は静止状態と運動状態における 2次モーメントの比として次のように与えられる。

$$\frac{\langle \Delta H_{\gamma_1}^2 \rangle}{\langle \Delta H_{\gamma_1}^2 \rangle_{\text{rigid}}} = 1 - ST \quad (1)$$

$$S \equiv \frac{6kX_a}{\sqrt{4f_i + g_i}g_i} \simeq \frac{6kX_a}{\sqrt{4f_i}g_i} \quad (2)$$

ここで f_i, g_i はそれぞれ各メチレン基の回転に対する分子内, 及び分子間の平均の力の定数, X_a は試料内の全プロトンのうち, この local mode motion に参加するプロトンの割合を表わす。また k はボルツマン定数, T は絶対温度である。 $\langle \Delta H_{\gamma_1}^2 \rangle_{\text{rigid}}$ として γ_2 -狭化が終わった後の 2次モーメントの定常値 23.2 gauss² (図1参照) を用い, (1) の plotting を行うと, γ_1 -狭化域の高温側

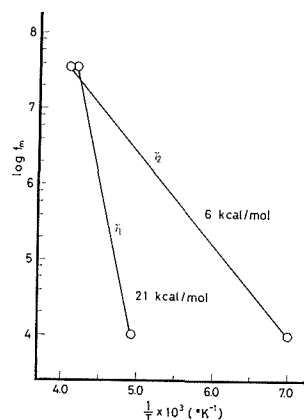


図3 γ_1 -及び γ_2 -プロセスに対する緩和地図

に見られる plateau 部分に引いた接線の勾配は, $S \approx 3.8 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ となる。 X_α は先に行った考察から M_β に対応すると考えられるので, $X_\alpha \approx M_\beta \approx 0.014$ として (2) 式から

$$\sqrt{4f_1g_1} \approx 3.1 \times 10^{-14} \text{ erg} \quad (3)$$

が得られる。一方, PE の結晶内部で平面ジグザグ状の分子を分子軸のまわりに回転させるときの分子内のねじれに対する力の定数を f , 分子間のそれを g' とすれば, $f' \approx 1.1 \times 10^{-12} \text{ erg}$, $g' \approx 1.66 \times 10^{-13} \text{ erg}$ と計算されているので¹⁵⁾, 結晶内の回転運動に対しては

$$\sqrt{4f'g'} \approx 2.5 \times 10^{-13} \text{ erg} \quad (4)$$

となる。従って (3) の値は, これが無定形部分の平均の力の定数であることを考えれば (4) と比べほぼ妥当なものと言えよう。すなわち, γ_1 -狭化を無定形主鎖の local mode motion によるとした我々の解釈は, 理論的にも無理のないものであることが裏づけられたことになると思われる。

3.2 スペクトルの分離法と分子運動

図 4 は直線分離法と対称分離法によって求めた mobile fraction の温度変化を比較した図である。試料は, 図 1 と同じで, 3 分間熱処理した場合のものであるが, 処理時間の異なる他の試料についても定性的な様相は図 4 と同様である。この図からわかるように, 対称分離法は直線分離法に比べて少なくとも PE を対象とする限り, 次の 2 点で劣っていると言うことができる。

(1) 測定誤差が大きい。

これは対称分離法による mobile fraction が微分スペクトル上での outer part の対称線の位置に非常に敏感であること, 及びその位置の選び方にかかなりの幅があることが主な原因であると思われる。

(2) 温度に対する mobile fraction の階段状の変化を利用して各種の分子運動を検出する手段としては感度が悪

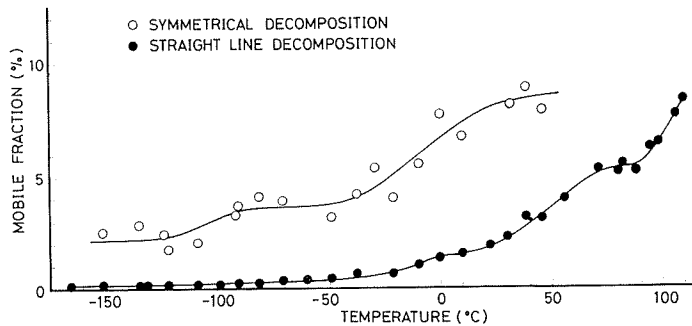


図 4 対称分離法と直線分離法による mobile fraction の温度変化の比較

い。特に直線分離法で検出できた α -、 β -狭化に対応する mobile fraction の 2 段階のステップが分離して観測できない。これは (1) もその原因の 1 つであろうが, 対称分離法では各温度で常に狭幅成分に中間幅成分を相当含んだものを mobile fraction として分離してしまい, 温度変化を利用して両成分を識別する機能が本質的に欠けているためであると考えられる。このことは低温域での γ_1, γ_2 に対しても言えるように思われる。

前節でも触れたように, Olf-Peterlin⁶⁾ は folds を含まない PE 単結晶の硝酸処理試料と extended chain crystals を除く種々の線状 PE 試料において, -120°C から 2 次モーメントが急激に減少することを見出し (γ -プロセス), これが結晶表面 folds ないしはラメラ間の非晶域における分子運動によるものであると解釈している。その論拠となっているのは, 種々の試料の $-196 \sim 20^\circ\text{C}$ までの 2 次モーメントの減少分 $\delta \langle I H^2 \rangle$ が 20°C における密度測定から求めた各試料の無定形度 (non-crystalline mass fraction) ないしは 20°C における mobile fraction に正比例するという実験事実である。ここで注意すべきことは, 彼らを用いた mobile fraction は対称分離法によるものであること, 及び彼らの主張する γ -プロセスは -120°C から始まって 20°C もしくは広幅

成分の狭化(結晶内分子運動)が始まる直前の温度にまでおよぶ2次モーメントの減少に対応するものであるという2つの点である。

図5は、熱処理時間の異なる種々の試料に対して彼らと同様の plotting を行ってみた図であるが、20°Cにおける mobile fraction として対称分離法による値を用いた場合には確かに $\delta\langle JH^2\rangle$ はこれに正比例して彼らと同じ結果が得られる。ところが直線分離法によって求めた mobile fraction に対して同様の plot を行うと勾配は負になってしまい、彼らとは逆傾向の結果を与える。すなわち mobile fraction が増せば $\delta\langle JH^2\rangle$ の強度は減少することになる。このパラドックスを説明するためには、彼らの主張する γ -プロセスの中には少なくとも2つ以上のプロセスが重畳しており、その中の支配的なプロセスの強度は20°Cにおける直線分離法による mobile fraction とは逆傾向の変

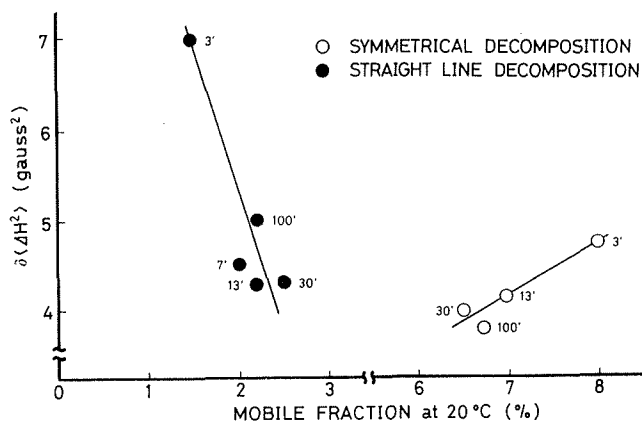


図5 2次モーメントの狭化強度と対称分離法または直線分離法による mobile fraction の20°Cにおける値との関係。図中の数字は熱処理時間(分)を示す

化を示すと考えざるを得ない。このことは前節で述べた我々の立場からすれば極めて合理的に説明することができる。すなわち Olf らの言う γ -プロセスの中には、今回の研究で我々が見出した γ_1 と γ_2 の他に β や α (20°C までを γ -プロセスとすれば α は除外される) による2次モーメントの減少が含まれているのである。また直線分離法による20°Cでの mobile fraction とは、 M_β (図1参照)、すなわち狭幅成分の分量にはほぼ一致する値である。図2からわかるように、この M_β は熱処理時間に対して中間幅成分の分量 M_α とは常に逆傾向の変化を示し、その変化の程度は後者の方が圧倒的に大きい。従って γ -プロセスによる2次モーメントの落ち $\delta\langle JH^2\rangle$ の熱処理時間による変化の傾向を支配しているのは中間幅成分の分子運動、その中でも特に低温側の γ_2 -プロセスによる2次モーメントの落ち $\delta\langle JH^2_2\rangle$ であると考えられ、これは明らかに M_β とは逆向きの変化を示す。このようにして図5の plotting に見られた負の勾配は、先に述べた我々の分子運動研究の結果をもとに容易に解明される。さらに対称分離法では Olf らと同じ結果が得られたのは、図4からも明らかなように、この方法による20°Cでの mobile fraction 中には狭幅成分の他に中間幅成分も含まれているために他ならない。

以上の考察から、広幅成分の急激な狭化(結晶内分子運動)が始まる以前の低温域における NMR 挙動(特に -120°C から始まる2次モーメントに見られる狭化と対称分離法による mobile fraction の増大)を単一の非晶領域の一種の分子運動によるものとする Olf-Peterlin の解釈は、先の直線分離法による結果と異なり、この温度域で2種類の“非晶相”に由来する4種の分子運動があるとする最近の力学緩和、誘電緩和の結果と対応せず、分子運動の多様性を見逃した非常に rough なものと言わざるを得ない。彼らがその実験データ内で自己無撞着な解釈ができ得たのは狭幅、中間幅成分の識別機能に劣る対称分離法を用いて両成分を込みにした物理量同志の比較検討を行っていたためであると思われる。このことは密度から2相モデルを仮定して算出した量である無定形度についても言えることである。

分子運動の多様性を検知する手段として直線分離法が対称分離法よりも優れた方法であることが少なくとも PE に関してはほぼ判明したと考えられるので、次に Bergmann 法との比較研究を行った結果を報告する。解析に用いた試料は、図 1 の場合と同じで 120°C 、3 分間熱処理した PE 単結晶である。

Bergmann 法では当然のことながら、各成分の基本スペクトルとしてどのような shape を用いるのが適切かというモデルの選択が最も重要な問題となる。特に広幅成分は理論的に shape を導出することが現段階では不可能と考えられるので、Bergmann らのように低温での実測スペクトルを用いざるを得ないが、この場合もどのような試料のスペクトルを選ぶべきかが問題となる。そこで次の 3 種の試料の低温におけるスペクトルを広幅成分のモデルとして用い、解析結果を比較してみた。

- 高結晶化度 (96%) PE 単結晶試料
- PE 単結晶の硝酸処理試料
- extended chain crystal 試料

但し a) は Bergmann ら⁴⁾、b), c) は Olf ら⁶⁾ の論文から借用したものである。分離された各種パラメーターのうちで最も違いの大きかった量は広幅成分の分率 a_b で、a), b), c) の場合それぞれ 77%, 89%, 87% であった (測定温度 38°C)。 a_b は試料の結晶化度と考えられる量であり、b), c) の場合には従来報告されている文献値に近くほぼ妥当な値と思われるのに対し、a) の場合はこれらより 10% も小さな値になっている。また理論スペクトルと実測スペクトルの fitting も、b), c) ではともに $\phi \approx 80$ で良好なのに比べ、a) では $\phi \approx 190$ とあまり良くない。この様な傾向は測定温度が 38°C 以外の場合についてもほぼ同様である。従って広幅成分のモデルとしては Bergmann らの採用した a) よりも、b) 或いは c) の方がより適当であると考えられる。b), c) についてはどちらもほぼ同様の結果を与えるので、本研究においては b)、すなわち PE 単結晶の硝酸処理試料の低温 (-170°C) における shape を広幅成分のモデルとして採用した。

図 6 はこの様にして Bergmann 法により決定された各成分の分率と線幅を表わすパラメーター、及び自乗偏差 ϕ の温度変化を示したものである。広幅成分の分率 a_b は、解析を行った範囲内では約 90% と一定であるが、 -100°C 以下の低温になるにつれほぼ 100% に近づくことが予想される (図 6 からわかるようにこのような低温域では ϕ が非常に大きくなり分離結果に信頼がおけなくなるので解析は行っていない)。換言すれば、中間幅成分が -100°C 以下の低温から出現して、温度の上昇とともに徐々に増大していくことになる。この中間幅成分の分率 a_m は -50°C 付近で極大に達し、以後わずかに減少していくが、そのとき狭幅成分が

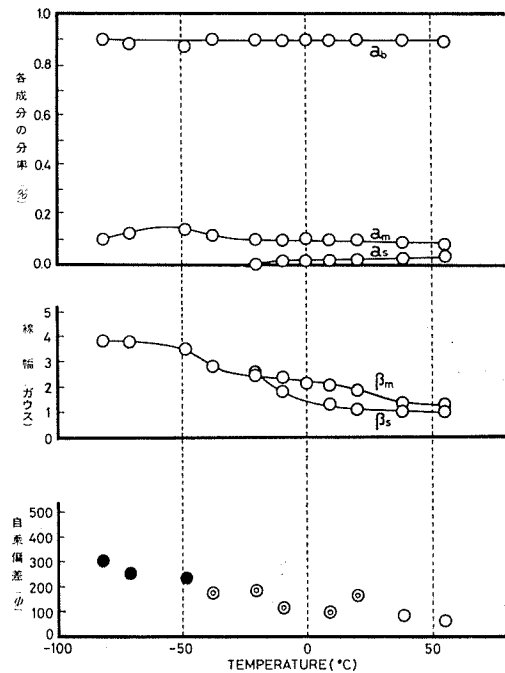


図 6 PE 単結晶 (120°C で 3 分間熱処理) の Bergmann-パラメーターの温度変化

- a_b を固定して解析
- y_s を無視して解析

-20°C 近辺から出現して次第にその分率 a_s を増大させていくことがわかる。この場合 a_s の増加分はほぼ a_m の減少分に相当している。

以上の解析結果は Bergmann らの得た結果とほとんど同様である。彼らは広幅成分の一部が中間幅成分に移行するプロセスを γ 、中間幅成分の一部が狭幅成分に移行するプロセスを β と名付け、これらがそれぞれ誘電や力学測定において観測される γ -緩和、 β -緩和に対応するものであると解釈している。さらに彼らは、室温以上の高温においても a_m が完全に a_s に移行せず、ある飽和値に達してしまう事実から、結晶表面非晶領域に束縛回転から自由回転に移行できる無定形相と、移行できずに高温でなお束縛回転を行う境界相の2つの相が存在すると考えている。

ところで、我々の解析ではさらに中間幅成分の線幅 β_m が -70°C 付近と 20°C 付近から始まる2段階の狭化を示すことが見出された(図6)。前者は先に我々が2次モーメントの減少として観測した γ_1 、後者は直線分離法によって求めた mobile fraction の増加 α の始まる温度域によく一致している。また Bergmann らが γ 、 β -プロセスと名付けた中間幅、狭幅成分の出現する温度域は、それぞれ我々の見出した γ_1 、 β のそれに対応している。この様に Bergmann 法によっても、前節で我々が直線分離法による mobile fraction (と2次モーメント) の階段状の温度変化として観測した α 、 β 、 γ_1 、 γ_2 とよく対応した温度域において、各種パラメーターの温度変化に特異な変化が見出される。さらに温度域がよく対応するばかりでなく、それらのパラメーターの特異な温度変化が意味する内容も、先に我々が α 、 β 、 γ_1 、 γ_2 に対して解釈したのと同様の分子運動によるとして説明することが可能である。すなわち、Bergmann らの主張する γ -プロセスには“相”の違いにより γ_1 、 γ_2 と多重性が存在し、高温で無定形相が β -プロセス、すなわち自由回転(ミクロブラウン運動)へと移行するように、境界相(中間相)も高温では束縛回転からより自由度の高い分子運動、すなわち α -プロセスへと移行すると解釈するのが適切と思われる。またこの様に解釈することにより、Bergmann 法と直線分離法は定性的によく対応のつく結果を与えることになり、多様な分子運動を検知する手段として両方法は共に有効なものであるといえることができる。

しかし Bergmann らは、彼らの3成分分離によって得られる広幅成分の分率 a_b が他の物性(例えば密度)の測定から得られる結晶化度とよく一致するのに対して、直線分離法によって求められる結晶化度(1-mobile fraction)は中間幅成分を無視しているためこれらに比べて大きすぎる値となってしまうとして後者を批判している。ここで注意しなければならない点は、従来行われてきたような直線分離法によって試料の結晶化度を求め得るといふ考え方の根底には、結晶性高分子の広幅 NMR スペクトルは線幅の異なる2成分から成り、そのうち幅の広い成分は結晶相、幅の狭い成分は無定形相のプロトンによるものであるという2つの仮定が暗黙のうちに為されているということである。この様な考え方に立脚して直線分離法をとらえる限り、確かに Bergmann らの批判は当を得ていると言えよう。

ところでこれらの仮定を一切とり払い、NMR スペクトル本来の意味するところに戻って考え直せば、スペクトルが幅の異なる何成分から成ろうとも、各成分は幅の狭いものほどより mobile であるという運動性の違いしか意味しないのであり、直線分離法で用いる直線とはこれら運動性の異なる各成分を見かけ上の2成分に仕分けする境界線にすぎないのである。直線分離法によって求められる mobile fraction が本来この様に自由度の大きい曖昧な物理量であるため、これを他の物性と関連づけて議論しようとすれば勢い前述の様な仮定を explicit に或いは implicit に行って運動性の違いを“相”の違いに帰する方向へと進まざるを得なかったことは当然と思われるが、他の物性との一致が定性的なものにすぎなかったこともまた当然と言える。ところが、この mobile fraction を広い温度範囲にわたって測定すると、その温度変化にいくつもの steps

が観測される。このような mobile fraction のダイナミックな温度特性を説明するためには、従来の“2相モデル”に密着したスペクトル解釈は捨てなければならず、前述したスペクトル本来の意味に立戻って考えることが肝要である。すなわち一般にスペクトルが3成分或いはそれ以上の成分から成る場合でも、温度を上げることによって次々にそれらの成分が狭化し、その狭化の程度に応じてそれらの成分の一部ないしは全体が直線の境界を越えて inner part に段階的に繰込まれていくことになり、結局は mobile fraction の段階的な温度変化として各種の分子運動が観測されることになる。前節ではまさにこのような立場から直線分離法を利用することにより、見かけ上の2成分分離ではありながら、3成分から成るスペクトルを広い温度範囲にわたって解析し、多様な分子運動を分離して観測することができたのである。さらに見非常に解析的な Bergmann 法についても、広い温度域での NMR 挙動を取扱う見地からすれば、各種パラメータの温度変化の正常というよりむしろ異常な変化として背後にある複雑な分子運動がとらえられるのであり、彼らの仮定した理論スペクトルは直線分離法で用いる直線と同じように人工的なものであると考えざるを得ない。換言すれば Bergmann 法では、rigid, hindered mobile, micro-Brownian mobile な各プロトンによる3成分を仕分けしようとして、直線の代りに variable なパラメータをもった3つの曲線を基準線として導入したにすぎないと解釈される。従って、種々の分子運動を検出するのに1本の直線を引くだけでよい直線分離法の方が自然かつ簡便であり、より人工的で解析に複雑な手続きを必要とする Bergmann 法よりも適切な方法と言えよう。

最後に、直線分離法による mobile fraction が非常に顕著な階段状の温度変化を示す例として、高分子量 (M_w は 10^6 の order) 線状 PE (AC 1220) の測定結果を図7に示した。PE 単結晶に比べて結晶化度がかなり小さい (X線結晶化度は約70%) ため mobile fraction は大きく、特に図1では絶対値が小さくてよく観測できなかった低温域における γ_2, γ_1 に対応すると考えられる mobile fraction の2段階の変化が、それぞれ -100°C 以下から -70°C までのステップ、 -70°C から -25°C までのステップとしてはっきり見出されるのが特徴的である。さらに高温側のステップは β, α に対応するものであると考えられるが、その高温側にもう1つのステップが観測されている。興味深いことはこの最後のステップ (α_x と名付けることにする) まで入れると mobile fraction は約30% となり、X線結晶化度との対応がよくつくということである。またこの試料を Bergmann 法で解析すると室温では

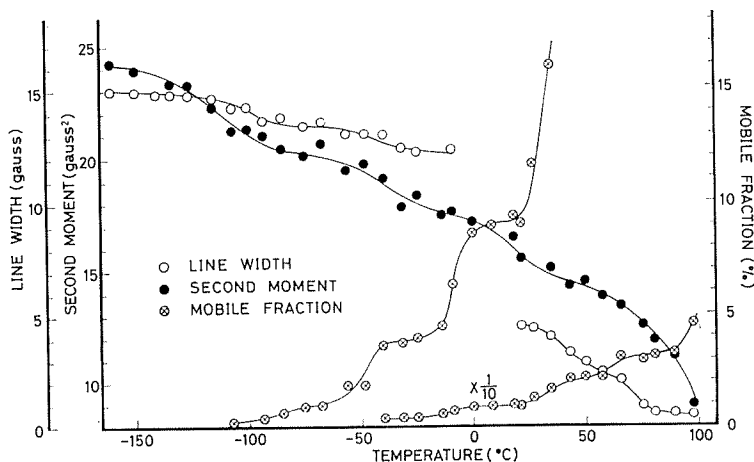


図7 高分子量線状 PE の NMR 諸特性量の温度変化

$$a_b \simeq 0.73, \quad a_m \simeq 0.20, \quad a_s \simeq 0.07$$

となり、これも前二者とほぼ等しい結晶化度を与える。さらに a_s は直線分離法による $M_\beta \simeq 0.08$ にほぼ等しく、 a_m も $M_\alpha \simeq 0.12$ に α_x のステップの大きさ $M_{\alpha_x} \simeq 0.10$ を加えた値とよく一致する。この様に α の高温側にあるステップ α_x を中間幅成分に加えると、直線分離法と Bergmann 法とでほぼ等しい結晶化度が得られるばかりでなく、中間相と無定形相の分率も分離法のちがいにもかかわらず定量的によく一致するようになることは非常に興味深い事実である。しかしこの α_x なるステップが、これまで観測された分子運動とは別種の新しい分子運動の存在によるものなのか、或いは単に分離法自体に内在した trivial な原因に基づくものなのか現段階では判断できない。今後の研究によりこの点を明らかにしていくことが2つの分離法の定量的な比較研究にとって重要であるばかりでなく、 α 緩和の多重性に関する知見を NMR の面からさらに深めていく上でも大切なことと考えられる。

参 考 文 献

- 1) N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams: Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids (1967), John Wiley and Sons.
- 2) M. Kakizaki and T. Hideshima: J. Macromol. Sci-Phys., **B 8** (1973), 367.
- 3) E. W. Fischer and A. Peterlin: Makromol. Chem., **74** (1964), 1.
- 4) K. Bergmann and K. Nawotki: Kolloid-Z. Z. Polym., **219** (1967), 132.
- 5) C. W. Wilson and G. E. Pake: J. Polym. Sci., **10** (1953), 503.
- 6) H. G. Olf and A. Peterlin: Kolloid-Z. Z. Polym., **215** (1967), 97.
- 7) K. Bergmann: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **74** (1970), 912.
- 8) K. Bergmann and K. Nawotki: Kolloid-Z. Z. Polym., **250** (1972), 1094.
- 9) K. Bergmann: Kolloid-Z. Z. Polym., **251** (1973), 962.
- 10) D. W. Marquardt, J. Soc. Industr. Appl. Math., **11** (1963), 431.
- 11) G. E. Pake: J. Chem. Phys. **16** (1948), 327.
- 12) S. Iwayanagi and I. Miura: Japan J. Appl. Phys., **4** (1965), 94.
- 13) B. Crist and A. Peterlin: J. Polym. Sci., **7** (1969), 1165.
- 14) S. Fukui and T. Hideshima: to be published.
- 15) 岡野光治: 理研報告, **40** (1964), 273.