



Title	ゴム状高分子の個々のセグメント揺動と中性子準弾性散乱
Author(s)	井上, 和彦; Inoue, K; 梶, 慶輔 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 109, 29-34
Issue Date	1982-07-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41730
Type	departmental bulletin paper
File Information	109_29-34.pdf



ゴム状高分子の個々のセグメント揺動と 中性子準弾性散乱

井上 和彦 梶 慶輔*
鬼柳 善明 岩佐 浩克

(昭和57年3月31日受理)

Motion of Individual Polymeric Chains and Quasielastic Scattering

K. INOUE, K. KAJI, K. KIYANAGI and H. IWASA

(Received March 31, 1982)

Abstract

The motion of individual chains in polymers was studied by measuring the neutron time-of-flight spectra scattered from chloroprene and extended natural rubber strings. We used a quasielastic scattering spectrometer, LAM, installed in the KENS spallation neutron source at the National Laboratory for High Energy Physics. The observed spectra were composed of a sharp central peak and a broad shoulder part whose characteristics indicated with certainty the migration of kink of chain with the time constant of about 10^{-12} second. Further precise measurements and data treatment are now being conducted, and the results will be reported later.

1. 序 言

中性子準弾性散乱を使って高分子の種々の揺動運動：鎖の拡散運動・個々のセグメントの揺動運動・側鎖の拡散的回転などを調べることができる。液体状高分子鎖の拡散運動については、実験および理論の両面で多くの研究がなされている^{1,5)}これに対して、塊状高分子については、ポリジメチルシロキサンおよびポリエチレンオキサイドやポリイソブチレンに関する Allen 等の研究があるに過ぎない^{6,7)}側鎖の揺動についても、Allen 等による測定があるだけである⁸⁾

高分子鎖の長距離にわたる変形・移動は、鎖の構造と特性に左右されその変形は相隣る個々のセグメントの相対的回転が主要な支配因子である²⁾鎖全体の変形・移動に伴う平均的な重心の並進拡散モードは時定数が長く、その測定には高分解能分光器を必要とする^{1,2,5)}これに対して、個々のセグメントの相互的回転は、はるかに短い時定数の揺動運動である。ゴム状高分子では、架橋の存在のために鎖の長距離移動が制限されるから；並進拡散モードと個々のセグメント揺動モードの分離が簡単になる。また、側鎖を適切な原子と置換することにより；側鎖の揺動モードを分

原子工学科 放射線源工学講座

*京都大学化学研究所

離して、骨格の揺動だけを観測することができる。

我々は、個々のセグメントの揺動運動を確かめ、その特性を調べるために、通常分解能準弾性散乱分光器を用いて、クロロプレンゴムと天然ゴムについて、準弾性散乱スペクトル、散乱ベクトル Q に対する鎖の延伸方向の影響および温度依存性を測った。

2. 実験装置と測定結果

2.1 分光器と試料

中性子準弾性散乱の測定には、高エネルギー物理学研究所・ブースター利用施設・KENS 中性子源に設置されている LAM 分光器を用いた。LAM の概要については既に報告した⁹⁾。試料のクロロプレンゴム(塩素ゴム)については——未架橋のものを約0.25mm厚のシートに成型し、それをアルミ製の円筒に巻きつけて、外径14mm・長さ80mmの試料を作成した。試料温度は、室温(22°C)およびクライオミニ冷凍機(大阪酸素工業k.k.)によりガラス転移点 T_g の上および下の各温度に保たれた。室温の測定は8個の Q 値に対して測定し、低温における測定は散乱角 77° で行った。延伸と散乱ベクトル Q との関係の測定には、市販の輪ゴムを利用した。約6倍に輪ゴムを延伸したものを平面上に1列に揃えて並べ；延伸軸を Q に並行および直角に配置し、散乱角はいずれも 90° であった。

室温における複数の散乱角のデータは、バナジウム試料スペクトルの測定結果を用いて規格化されている。分光器は空気散乱による雑音を避けるための真空容器に収められており；試料はいずれの測定においても、真空中に設置された。

2.2 クロロプレンの準弾性散乱スペクトル

図1と2に、室温におけるクロロプレンの中性子準弾性散乱スペクトルを示す。図1は8個の Q の値に対する全体のスペクトルを示しており；中心部分の弾性散乱によるピークと裾の準弾性散乱による広がりが見られる。図2は代表的な3つの散乱角データについて、裾の部分を引伸ばしてプロットしたものであり、弾性散乱部分と準弾性散乱部分の移り変わりが良くわかる。

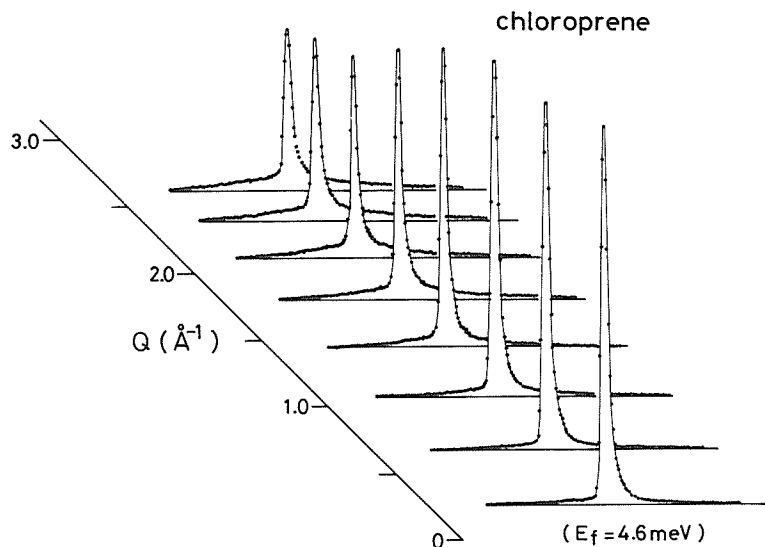
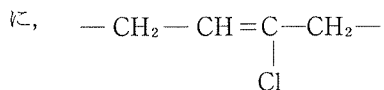


図1 室温におけるクロロプレンの準弾性散乱スペクトル

クロロプレンの構造式は次に示すよう



イソプレンの側鎖のメチル基の代りに塩素を置換した構造を持つが、塩素の断面積は水素に比べてはるかに小さいから；図1または2の裾の準弾性散乱は主鎖の水素の運動——すなわちセグメントの動きを観測していることになる。このセグメントの揺動は T_g より低い温度では停止すると考えられている。図3は T_g より低い温度と高い温度におけるスペクトルを示す。 T_g より低い温度では、裾の準弾性散乱が消失しており； T_g より高い温度では、準弾性散乱が現われている。

2. 3 延伸ゴムの準弾性散乱スペクトル

延伸されたゴムでは、延伸軸 A に沿った方向と、それに直角な方向に対して、セグメントの向きが偏りを示すことが期待される。セグメントの向きに沿った軸のまわりをまわる形でよじれ(kink)が移動するならば；散乱スペクトル Q と A の相対的な向きに応じて、散乱スペクトルに変化が生じるはずである。よじれの移動に際して、水素原子が A のまわりを回転するのならば、 $A \parallel Q$ で

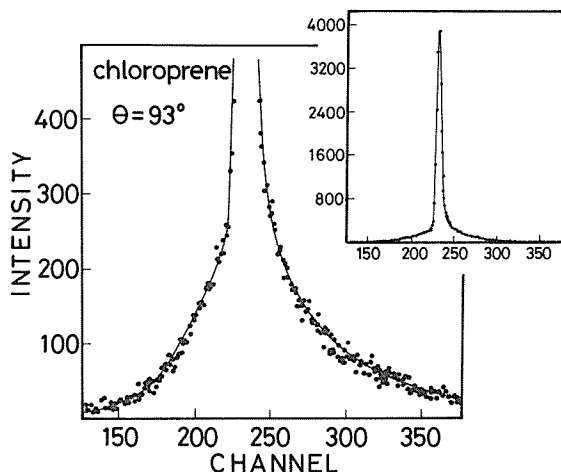


図2 散乱角 93° におけるスペクトルの拡大図

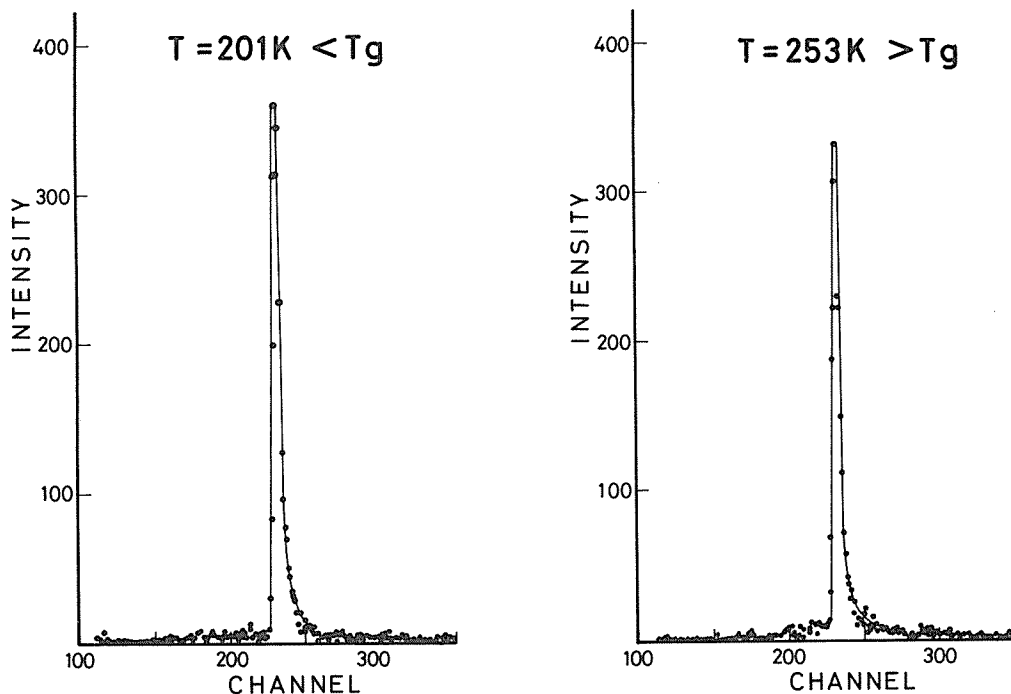


図3 T_g の上下における散乱スペクトルの比較

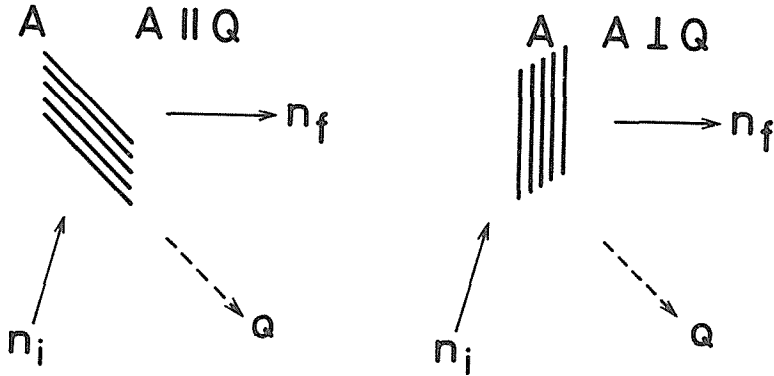


図 4 延伸軸，散乱ベクトルおよび中性子入射・散乱方向の関係

は水素原子の揺動は観測されない。しかし，実際には，セグメントは完全に延伸方向に向いて揃うわけではなく，延伸方向に向いた割合が増加するだけである。したがって， $A // Q$ と $A \perp Q$ の場合のスペクトルを比較した場合に，後者のスペクトルが前者より若干強度を増すことが期待されるにすぎない。図 4 は透過型の散乱における A ， Q と入射および散乱中性子の向きの関係を示す。図 4 では散乱角を 90° としてある。

図 5 は，図 4 に示す条件で測定した，6 倍に延伸した市販輪ゴムの散乱スペクトルの比較を示す。 $A // Q$ と $A \perp Q$ の場合の規格化はモニターカウンターによって行った。

3. セグメントの揺動と散乱モデル

相隣るセグメントが相対的に回転することによって，よじれが移動するモデルを考える。この際の回転はジャンプ的であり， n 個の準平衡点があると仮定する。この場合の 1 つの水素原子に着目した散乱函数は次式で与えられる。

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{n} \left[\{1 + (n-1)j_0(QS)\} \delta(\omega) + (n-1) \{1 - j_0(QS)\} L(\omega, \lambda) \right] \quad (1)$$

ここで， $j_0(x)$ は球 Bessel 函数であり， $L(\omega, \lambda)$ は Lorentz 函数を， S はサイト間距離である。実際には，鎖の構造に応じて，各水素原子のジャンプ距離はその位置によって異なる。また，ジャンプ回転で，常にサイトの相対位置が正確に再現するわけではなく，若干ずれることが期待される。したがって，これらのことを考慮して 1 サイト間距離にはある平均値を用いる必要がある。ここでは，この平均操作を，適当な分布函数を用いて行うことを考える。この分布函数として， $P(S) = S^2 e^{-S/S_0}$ を用いると，散乱函数は次のようになる。

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{n} \left[\left(1 + \frac{n-1}{\{1 + (QS_0/3)^2\}^2} \right) \delta(\omega) + (n-1) \times \left(1 - \frac{1}{\{1 + (QS_0/3)^2\}^2} \right) L(\omega, \lambda) \right] \quad (2)$$

ここで， S_0 は平均のジャンプ距離である。また， n についても，セグメントの構造によって，2 あるいは 3 が考えられるが，鎖の曲がりによって正確に整数にはならない場合も考えられる。そこで， n についても，平均値を用いることが考えられる。 n の値と S_0 の大きさには，当然相関

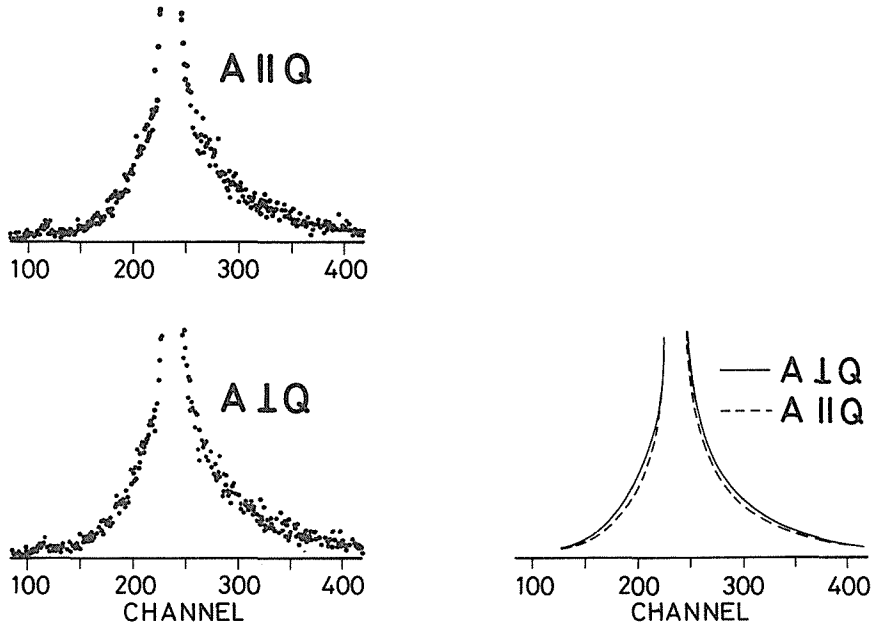


図 5 延伸ゴムの散乱スペクトル

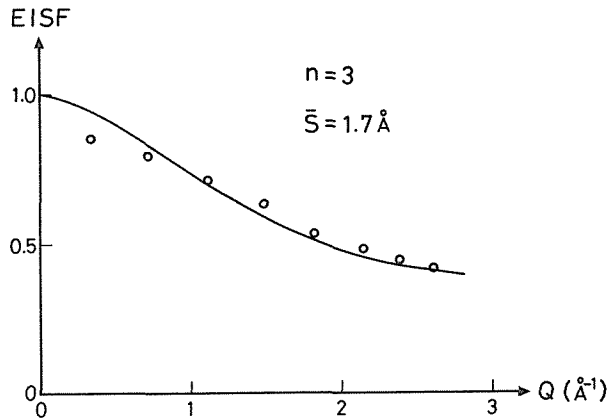


図 6 クロロブレンゴムの EISF

があるはずであるが、ここではこの相関を無視することにする。

図 6 に(2)式のモデルで計算した EISF を示す。測定値は 2.2 章の測定結果から求めたものである。

4. 議論と結言

T_g の上と下の温度では、図 3 からわかるように、局在モードが明らかに励起したり消滅したりしている。また、図 5 の市販ゴムを延伸した結果も、予想と傾向が合っている。したがって、これらの事柄を総合して、我々が観測しているスペクトルの裾の広がり、 T_g の上下で変化するゴム弾性を支配している鎖全体の運動を決定する個々のセグメントの局在的な運動であると判断す

ることができる。

相隣るセグメントが相対的に回転するモデルによる解析は、クロロブレンの EISF の測定結果を適切に説明することができる。また、この際の時定数は 0.9 ピコ秒である。

これらの結果は、ゴム状高分子内におけるよじれ (kink) が極めて速やかに移動するモデルを支持するものである。ここで述べた測定に対して、改良した条件で追試・再現性のチェックを含んだ測定を継続しており、さらに進んだデータ解析の計算を行っており；その詳細を間もなく報告する。

参 考 文 献

- 1) Springer, T.: Springer Tracts in Modern Physics, 64 (1972), Springer-Verlag.
- 2) Higgins, J. S.: in "Structural Studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods," (K. J. Ivin, ed.), p13 (1974), Wiley.
- 3) Wright, C. S.: *ibid.*, p25.
- 4) White, J. W.: *ibid.*, p41.
- 5) Maconnachie, A.: *Polymer*, 19 (1978), p739.
- 6) Allen, G. Brier, P. N. Goodyear, G. Higgins, J. S.: *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 6 (1972) p169.
- 7) Higgins, J. S. Ghosh, R. E. Howells, W. S.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 73 (1977), p40.
- 8) Allen, G. Higgins, J. S.: *Macromolecules*, 10 (1977), p1006.
- 9) 井上和彦, 他: 北大工学部研究報告, 印刷中