



## ポリフッ化ビニリデン溶液の光散乱

|       |                                                                                 |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------|
| メタデータ | 言語: jpn                                                                         |
|       | 出版者: 室蘭工業大学                                                                     |
|       | 公開日: 2014-03-04                                                                 |
|       | キーワード (Ja):                                                                     |
|       | キーワード (En):                                                                     |
|       | 作成者: 山中, 厚                                                                      |
| URL   | メールアドレス:                                                                        |
|       | 所属:                                                                             |
| URL   | <a href="http://hdl.handle.net/10258/1097">http://hdl.handle.net/10258/1097</a> |

# ポリフッ化ビニリデン溶液の光散乱

山 中 厚

## Light Scattering from Solution of Polyvinyliden Fluoride

Atsushi YAMANAKA

### Abstract

In this paper, the author tried to determine the weight average molecular weight ( $M_w$ ), the second Virial coefficient ( $A_2$ ) and radius of gyration  $\langle S \rangle$  for polyvinyliden fluoride in N, N-dimethylacetamide as solvent by means of Zimm method. This experiment has been done at temperatures of 18 (°C) and 20 (°C). The light source used is He-Ne Laser (1 mw). The results gained with respect to the above physical quantities are as follows :  $M_{w18.0^\circ\text{C}} = M_{w20.0^\circ\text{C}} = 1.2 \times 10^5$  (g/mol),  $A_{218.0^\circ\text{C}} = 1.96 \times 10^{-4}$  ( $1 \cdot \text{g}^{-2}$ ),  $A_{220.0^\circ\text{C}} = 0.67 \times 10^{-4}$  ( $1 \cdot \text{g}^{-2}$ ),  $\langle S \rangle_{18.0^\circ\text{C}} = 1.2 \times 10^3$  (Å),  $\langle S \rangle_{20.0^\circ\text{C}} = 0.75 \times 10^3$  (Å). The concentration of solution used range from  $7.0$  ( $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) to  $35.0$  ( $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

### ま え が き

光散乱の現象は Tyndall 現象として古くから知られているが Rayleigh そして Mie 等により理論的研究がなされた。次に Debye により高分子分野への応用のために理論的發展が行なわれ光散乱による有力な測定手段が確立された。この方法を用いて種々の高分子溶液における溶質の分子量、ビリアル係数及びその慣性半径などが求められてきた、特にこの手法により測定できる重量平均分子量の測定領域は  $10^4 \sim 10^7$  (g/mol) 程度であることが知られている。ポリフッ化ビニリデン (PVDF) は固体においても強誘電性を示し、応用上も大変興味深いポリマーである、この樹脂は高度の結晶性高分子であり幾つかの変態が存在する、又その共存の比率により物性の値も異なる<sup>(1)</sup>、又各変態における物性の違いが単独な PVDF 分子鎖の分子特性を調べることによりある程度の演繹的な説明が可能かどうかを試みることも興味あることである、その為に第一段階として著者はこの高分子の希薄溶液中での挙動を調べることによりその特性を得ておく必要があると考えた。したがって本報告の目的は N, N-ジメチルアセトアミドを溶媒とする PVDF 溶液の上記した三つの物理量を光散乱法により導出することにある。

### 理 論

分子に光（電磁波）をあてることにより分子を分極させ二次波を発生させることが可能とな

る、この二次波の強度を測定して分子の状態を決定するところの物理量をその強度より算定することができる。今、強度  $I_0$  なる非偏光を入射したとき入射方向に対し角度  $\theta^\circ$  方向の散乱光の強さを  $I$  とすると次式が成立することが知られている<sup>(2)</sup>。

$$\frac{I}{I_0} = \frac{8\pi^2 (1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4 r^2} (\Delta \alpha)^2 \quad (1)$$

$\lambda$  ; 入射光の波長                       $r$  ; 分子から観測点までの距離

$\Delta \alpha$  ; 溶質と溶媒の分極率の差

この式は一個の分子による散乱によるものであるが、溶質の数密度  $N/V$  の希薄溶液 ( $N$  は体積  $V$  の溶液中の溶質分子の数) に対しては“ゆらぎ”を考慮すると次の式が得られる。

$$\frac{I}{I_0} = \frac{2\pi^2 n^2 (\partial n / \partial c)^2 V (\delta c)^2}{r^2 \lambda^4 N} (1 + \cos^2 \theta) \quad (2)$$

$n$  ; 溶液の屈折率                       $\delta c$  ; 単位体積中の溶質濃度の“ゆらぎ”

更に熱力学的考察により次の展開式が導かれる<sup>(2)</sup>,

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \left( -\frac{1}{M_w} + 2A_2c + \dots \right) \quad (3)$$

$$\text{但し, } K = \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda^4 N_A} \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \quad R_\theta = \frac{I r^2}{I_0 (1 + \cos^2 \theta)} \quad (\text{Rayleigh 比})$$

$\lambda$  ; 入射光の波長,                       $N_A$  = アボガドロ数,                       $c$  ; 溶質濃度

$M_w$  ; 重量平均分子量                       $A_2$  ; 第2ビリアル係数 (分子間相互作用の強さの尺度)

しかしこの式は粒子 (この場合分子) の大きさが波長に比べて十分小さい時成立するが高分子の様な巨大分子では一個の分子内に二個以上の散乱中心が存在し、それからの二次波の干渉を考慮しなければならない、したがって波長に比べて小さい互いに独立な分子を考えたときの散乱強度との比であるところの構造因子  $P(\theta)$  を導入しなければならない。したがって更に次式が考えられる、即ちこれは (3) 式で  $C \rightarrow 0$  における  $Kc/R_\theta$  の  $\theta$  依存性を示す式と云える。

$$R_\theta = KP(\theta) M_w c \quad (4)$$

この式において  $P(\theta)$  は分子の形状に関係した関数であり特に  $\theta \rightarrow 0$  において分子の慣性半径の二乗平均 (高分子の場合“ひろがり”)  $\langle S^2 \rangle$  の尺度となり次の式が成立すること理論的に導出されている。

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} P(\theta) = \frac{1}{1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle S^2 \rangle \sin^2 \theta / 2} \quad (5)$$

したがって  $\theta$  の小さい領域においては (3), (4), (5) の式から次式を得ることができる

$$\begin{aligned} \frac{Kc}{R_\theta} &= \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2 c + \dots\dots\dots (6) \\ &= \frac{1}{M_w} \left( 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle S^2 \rangle \sin^2 \theta/2 + \dots\dots\dots \right) + 2A_2 c + \dots\dots\dots \end{aligned}$$

本実験においてこの(6)式の左辺  $Kc/R_\theta$  の値と  $(\sin^2 \theta/2 + \mu c)$  との特性曲線を描き（但し  $\mu$  は任意定数であり本実験では  $\mu=10$  とした）そして次に  $Kc/R_\theta$  の外挿値が描く特性曲線の  $c \rightarrow 0, \theta \rightarrow 0$  としたときの傾斜及び切片の値より溶液中の溶質の分子量（この実験では重量平均分子量）、第2ビリアル係数、慣性半径の値などを算定することができる、このことは(6)式より明らかである。ここで注意しなければならないことは入射光の幅と散乱方向との幾何学的考察により体積補正值として  $Kc/R_\theta$  に  $\sin \theta$  を乗じておく必要がある<sup>(3)</sup>。

### 実験装置と測定方法

Rayleigh 散乱強度の測定法には種々ある本実験ではフォトンカウンターを用いて散乱強度を測定する方法を用いた。ブロック図を Fig-1 で示す。

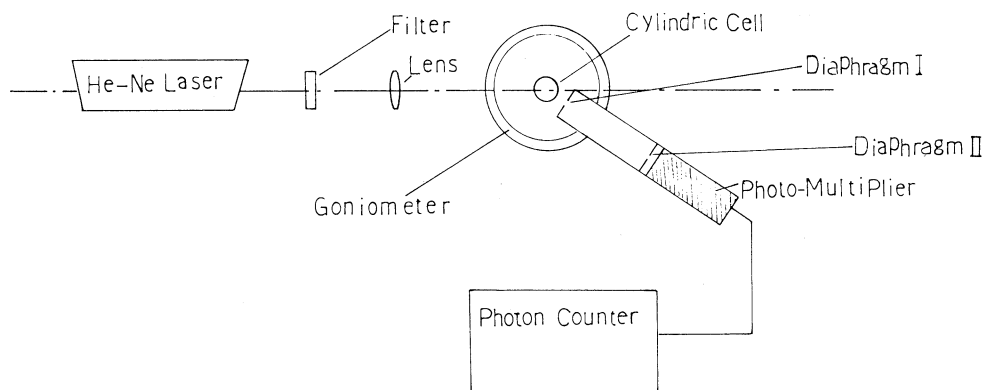


Fig. 1

ここでセルとして円筒形を用い、又ピンホール I, II は、共に直径  $10^{-2}$  (cm) を使用し、両者間の距離は干渉条件を満たす様にセットされている、検知器としてはフォトカウンティング用フォトマル 649 (浜松テレビ) を使用した。又溶液の屈折率の測定の為に、小数点下 4 桁まで測定可能な屈折計を用いた。光源としては  $6328 \text{ \AA}$  の出力 1 (mw) レーザーを使用した更に入射強度が強すぎるので透過率 30% のフィルターをセットした。試料の作成にあたってはフィルム状の PVDF (フッ化ビニリデン) を試験管中の溶媒 N, N-ジメチルアセトアミドに入れ溶媒の沸点以下の温度で加熱溶解し、次に室温までに下げた後に測定を行なった、尚カウントされた計測値から溶媒のみで行なった散乱強度のカウント数を差し引いて溶質による散乱強度の測

定値とし且その値を用いて計算を行なった、次に測定後ただちに溶液の少量を採り散乱測定の時点での同じ温度において屈折率の測定を行なった、これ等の測定値を前記した数式へ代入し計算を行ない Zimm の提案した方式により特性曲線を描いた。又この測定装置の装置定数は理想値  $8.51 \times 10^{-6}$  に対して校正を行なった<sup>(4)</sup>。

### 実験結果と考察

本実験において測定した試料溶液の濃度範囲は  $7.0 \sim 35.0$  ( $\text{mg/cc}$ ) 程度とした、何故ならばこの PVDF 溶液においてはそれ以下の濃度での散乱光は大変弱くバックグラウンドのカウント数のバラつきの内に含まれ測定不能であった、次に溶液濃度と屈折率との関係は Fig-2 で示される、この曲線から  $\partial n / \partial c$  は  $0.18$  ( $\text{cc/g}$ ) と計算された。次に  $Kc/R_0$  の  $\sin^2 \theta / 2 + \mu c$  に対する特性曲線 (グラフを見易くする関係上  $\mu = 10$  とした) を求める為に各々の溶液濃度に対して Zimm のプロットを行なったその結果は Fig-3, Fig-4, で示される、この両者と式 (6) に基づいて  $c = 0$  における曲線の縦軸の切片における値の逆数とその点での勾配より

各々重量平均分子量及び慣性半径が求められる更に  $\theta = 0^\circ$  の曲線の  $c = 0$  にあける勾配より第 2 ビリアル係数が求められる、それぞれの値は図中の余白に示されている、この結果より使用した溶液の濃度範囲と温度条件下では分子量の変化はみられない即ち会合は起っていない様である又 Fig-3, と Fig-4, を比較すると  $T = 18^\circ\text{C}$  の場合、分子の慣性半径と第 2 ビリアル係

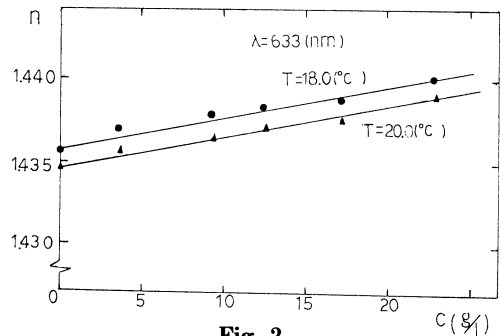


Fig. 2

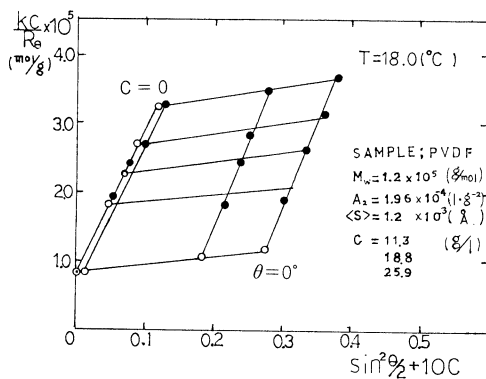


Fig. 3

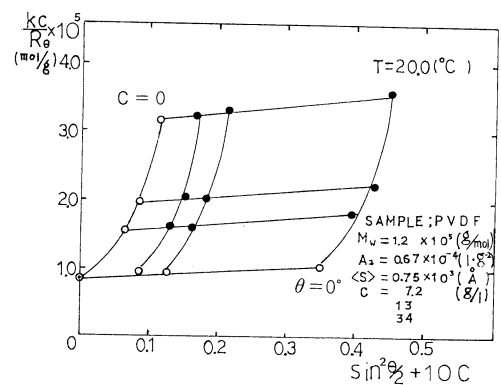


Fig. 4

数共に  $T=20^{\circ}\text{C}$  のときのそれよりも大きい、これはこの温度領域の近くでは温度が低い程分子の慣性半径  $\langle S \rangle$  (分子の広がり) が大きく且つ第2ビリアル係数 (分子間の相互作用) が大きいといえる更に  $P(\theta)$  が  $\sin^2 \theta/2$  に対して直線的な場合は分子はコイル状であり又上向きに凹なる曲線のときは球形とみなせることが理論的に知られている<sup>(5)</sup>, したがって Fig-4 は  $T=20^{\circ}\text{C}$  における分子の形が  $T=18^{\circ}\text{C}$  に比べてコイル状から球形になっていることを示している。尚, ここで問題になることは高い方の温度において, 溶質の広がりが低い温度の時に比べて小さくなっている, 即ち  $\langle S \rangle_{20.0^{\circ}\text{C}}$  が  $\langle S \rangle_{18.0^{\circ}\text{C}}$  より小さくなる現象である。この事は温度の上昇に伴ない高分子鎖のミクロブラウン運動が活発になり, 鎖状高分子の広がりが大きくなるという予想と逆の現象である, 更にこの試料溶液を作成する際, 加熱することにより溶質が溶解した, この事は吸熱反応により溶解度が大きくなった事であり, 即ち溶質 PVDF は吸熱により広がり大きくなると考えることができる, しかし先の現象はこの考えと矛盾する様な事柄である。この事は PVDF 分子の特異性によるものと考えられる, 即ちこの分子の C-F 結合は非常にイオン性の強い結合であり高い双極子モーメントを有している<sup>(6)</sup> という事実と溶媒 N, N-ジメチルカセトアミドが強塩基性であるということが複雑に関与している結果と考えられる。この報告では応用面においても興味深い特性を有しているポリフッ化ビニリデン (PVDF) の分子特性の知見を得るためにその溶液を対照に光散乱法による実験を行ない液中での溶質の三つ物理量 (重量平均分子量, 第2ビリアル係数, 慣性半径) を求めることにあった, 又本実験において温度が  $18.0^{\circ}\text{C}$  と  $20.0^{\circ}\text{C}$  の二点に限られているが更に多くの温度で実験を行なうことにより溶質分子の特性をより明確にすることが可能であると同時に理論的考察も容易になると思われるがその事は今後の課題としたい。この実験で用いた PVDF は呉羽化学の市販品 KF ポリマー [数平均分子量:  $(5.3 \sim 5.8) \times 10^4$  (g/mol)] である。

謝 辞: 比の度, 加納久雄教授 (前図書館長) そして松村信男助教授 (物理学研究室) には報告の提示に当っての不行届に対し何かと御配慮を下され非常に恐縮している次第です, 更に小松藤男教授 (工業化学科) からは御専門の立場から何かと御教示を賜りお陰様で新たな論点を見い出すことができ, 又応用物性科の藤原欲文教授, 中川一夫助教授からは実験の不備に関して手厳しい御指摘があり更に同科の佐々木直樹教官には何かと相談に依じて載き謝意を表しますとともに物理学研究室の諸先生方にも何かとお世話になり感謝申し上げます。以上の様な訳で諸先生方には大変御迷惑且つお世話になり申し訳なく思うと同時に深甚なる感謝を申し上げます次第です。

(昭和 59 年 5 月 19 日 受理)

参 考 文 献

- (1) ふつ素樹脂 プラスチック材料講座〔6〕 p.218～223 (日刊工業新聞社)
- (2) 中島章夫, 細野正夫 高分子の物性 (上) p.239～260
- (3) 鐸木啓三, 斉藤隆英 高分子化学 p.71 (裳華房)
- (4) E・R・Pike, W・R・M, pomeroy, and J. M. Vaughn J. chem. phys, 62, 3188 (1975)
- (5) 斉藤信彦, 高分子物理学 (裳華房) p.189～192
- (6) 化学と工業 22 巻 第 6 号 p.179～182

(昭和 59 年 2 月 4 日 (土), 高分子学会北海道支部研究発表会へ発表済み)