



ポリフッ化ビニリデンの延伸時における応力と複屈折率との関係

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 山中, 厚 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3708

ポリフッ化ビニリデンの延伸時における 応力と複屈折率との関係

山 中 厚

The correlation of the birefringence and strain
for the elongated polyviniliden fluoride with elongation

Atsushi Yamanaka

Abstract

In this report, the author tries to investigate the variation of poly vinyliden fluoride molecule structure with elongation.

The birefringence for the poly (Viniliden fluoride) molecule was measured by means of Senarmont optical system at several elongation ratios and at constant temperature 80°C and 115°C. These results were compared with the stress-strain relation studied at the same condition. The experimental results show that the material used is crystalline polymer and contain the spherulite.

ま え が き

高分子物質の構造を決定するために、又それと物理的性質との関係を知る上で種々の測定方法がある現在では化学的手段に加えてX線、電子線を用いての測定、光学的方法その他NMR、ESRなど最新の技術による方法等々、目的に応じて盛んに利用されている。その中で分子の配向度を調べる為に光学的手段の一つとして複屈折による測定法がある。又X線回折の手法を併用することにより定量的にはっきりとした結果を得ることができる。したがって延伸率に対する複屈折の測定のみでは分子の配向挙動の概略を推察する程度である。本実験ではポリフッ化ビニリデン(PVdF)を試料とした。使用したPVdFは呉羽化学製 #1000である。このポリマーは結晶性高分子であることが知られている。一般に結晶性高分子は結晶部分と非晶部分からなっている、したがって試料の応力-歪曲線には両者の特性が現われることが予期される。今回は試料の延伸に対する複屈折の特性、及び応力-歪特性曲線を求め、次に両者の特性曲線を対比させながら、延伸に伴って分子の構造に如何なる変化が生じているか、又その原因について考察して、この試料の分子の組織構造の大まかな推定を行なうことを目的とした。

原 理

複屈折測定の原因を説明するために、Fig-1で示される最も簡単な光学系を考える⁽¹⁾。今、直交偏光子 P_1 、 P_2 の間に試料の軸が P_1 の軸に対して ϕ° なる様に設置しておく、偏光子 P_1 を通過した O P_1 方向に振動する平面偏光を $A \sin \omega t$ とし、試料 T を通過したときに δ なる位相差が生じたとすると、

$$\sigma_1 \text{方向の振幅}; \xi = A \cos \phi \sin \omega t$$

$$\sigma_1 \text{方向の振幅}; \eta = A \sin \phi \sin (\omega t - \delta)$$

P_2 を通過後の合成波は

$$\begin{aligned} & A \cos \phi \sin \phi \sin \omega t - A \sin \phi \cos \phi \sin (\omega t - \delta) \\ & = A \sin 2\phi \sin \frac{\delta}{2} \cos (\omega t - \frac{\delta}{2}) \end{aligned}$$

したがって、出てくる光の強度 I は、 $I = A^2 \sin^2 \phi \sin^2 \frac{\delta}{2}$ と表わされる、故に I の強さは δ と共に変化し、 $\delta = 2n\pi$ ($n=0,1,2,\dots$) で $I=0$ 、 $\delta = (2n+1)\pi$ で $I=\max$ となる。 $I=0$ なるときの δ の次数 N を読むことにより δ を知ることができる。今、試料の厚さを d 、 σ_1 方向の屈折率を n_1 、 σ_2 方向の屈折率を n_2 とすると主屈折率の差、複屈折 Δn は次式で与えられる。

$$\Delta n = \frac{N\lambda}{d} \left(= \frac{\delta\lambda}{2\pi d} \right) \tag{1}$$

N ; 次数 d ; 試料の厚さ λ ; 光源の波長 $\Delta n; |n_1 - n_2|$

上述した理論に基づいて複屈折を測定する。

実験装置と測定方法

本実験の測定において、Fig-2で示されるセナルモン光学系を用いた。 P_1 と P_2 を直交偏光子として T および Q の軸は P_1 の軸に対して 45° 及び 0° の方向にする、今、視野を暗黒とするまでの P_2 軸の P_{20} 軸からの回転角を θ° とすると次数 N は $n + 1/2 - \theta^\circ / 180$ で与えられる。実際の実験は

Fig-3のブロック線図で行なった。
(注)
 最初に炉内の試料に一定の荷重を印加しておき、炉を所定の温度に調整する。
 試料はその温度において荷重に応じた

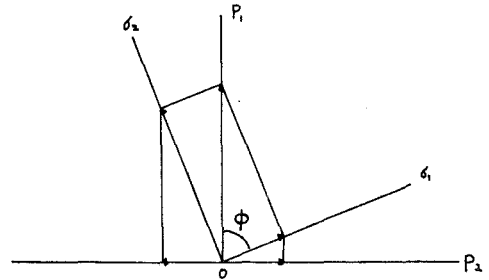
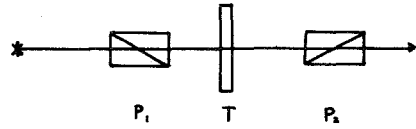
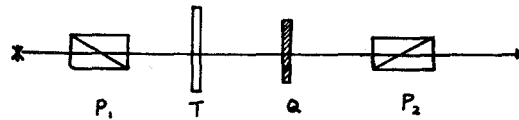
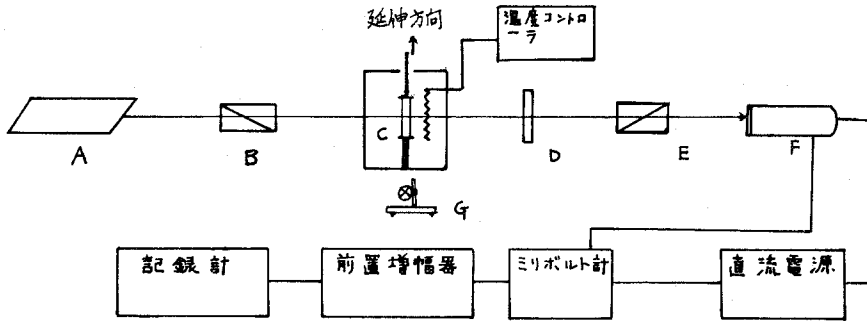


Fig-1



P_1 ; 偏光子 P_2 ; 検光子 T ; 試料
 Q ; $\lambda/4$ 波長板

Fig-2



A;光源(レーザー, 6328Å) B;偏光子 C;試料 D;¼波長板
E;検光子 F;検出器 G;読取り顕微鏡

Fig-3

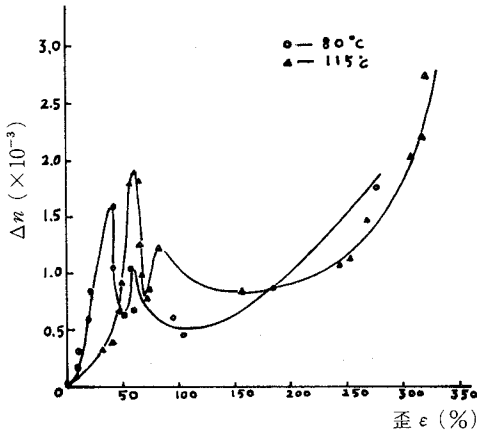


Fig-4

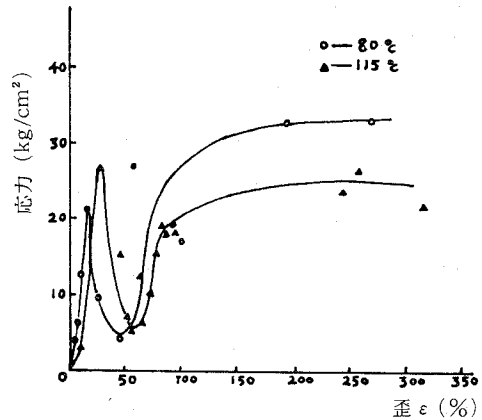


Fig-5

伸びを示す、その時の伸長の値を測定し、読取り顕微鏡により厚さ d を測定した。同時に複屈折率 Δn は(1)式より算出した。この場合の次数は位相差 δ に依存する光の強さを電圧の強さに変換をして、記録計に描かせ、電圧がある値を有するとき、電圧が0なる様に検光子を θ° 回転させることにより決定した。延伸率に対する応力および複屈折 Δn との特性曲線はFig-4, Fig-5で示される。(註) P_{20} はTの挿入前の視野暗黒の P_2 の主軸の位置。

実験結果と考察

試験片はペレット状のPVdFを200°C近くの温度で熔融圧縮し、シート状にして温度が50°C程度になるまで放置しておき、次に水冷により室温まで急に降温させた。したがって試料は半焼入されたものになった。その後、適当に成型した。形状は試験片がクランプされる部分を除くと、縦20.0(mm)、幅10.0(mm)、厚さ1.00(mm)程度の短形状のものである。これ

を炉内にセットして平面偏光を入射して複屈折を測定する。最初に Fig-5 で示された応力-歪曲線に関し考察して $\epsilon=15$ (%) のところで降伏点が現われ、115 (°C) では $\epsilon=30$ (%) 近くが降伏点に相当している。次に 115 (°C) で降伏応力は 80 (°C) におけるそれよりも値が大きいが、このことは微結晶と微結晶の間に介在する非晶部分の分子鎖間の分子間力が温度上昇により小さくなり、同時に、エントロピー弾性が増加したためと思われる。降伏点より最初の降伏点までの急激な降下曲線は伸びによる結晶の崩壊から分子鎖の折りたたみ構造からの解きほぐし完了までの構造変化を表わし、更に延伸すると応力が急に上り、次第に 300%まで緩かに増加する。この後者の現象は非晶質な物質、例えば天然ゴム、ステレオブロック、あるいはアタクチックな、結晶を形成することができない立体規則性を有するポリマーに見られる応力-歪特性曲線と考えることができる。次に Fig-4 の場合を考えてみると、温度 80 (°C) において延伸に対する複屈折の増加は延伸を開始してから歪が 30 (%) になるまで続く、この現象を Fig-5 の特性と対比をすると歪 (ϵ) が 30 (%) に致るまで 15 (%) 時点で応力は降伏点に達し、次に 40 (%) まで単調に減少している。その間、複屈折には何の変化もなく単張に増加してゆくこれは分子の配向も延伸に伴って増大していることである。しかし $\epsilon=40$ (%) で複屈折率が急にある極小値まで減小する、又応力もその時点で極小値を有する、この現象の解釈として $\epsilon=30$ (%) までは微結晶の配向と非晶質部分の配向の進展によるものと考えられる。しかし ϵ が 30 ~ 40 (%) における複屈折率及び応力の低下はどのような原因によるものであろうか。一つの解釈として分子鎖の折りたたみ構造からの解きほぐしが始まって、 $\epsilon=40$ (%) のところで完了したとする考え方である。二番目の解釈として試料のネッキング現象による応力低下とする考え方であるが、これが正しいとすれば複屈折の急な変化が説明できない。したがって前者の解釈が妥当と考えられる。故に $PVdF$ が単なる多結晶質物質であるならば歪みが 30 (%) に致るまで Δn に対応する増加を示すはずである。しかし実際その様にはなっていない、したがって Fig-5 での降伏点は $PVdF$ の微結晶同志の堅密な構造崩壊に対応していると考えられる⁽²⁾、故に高結晶性高分子にみられる様な球晶の存在が推察される。又この応力-歪特性曲線はアイソタクシティー構造を有するポリプロピレン、高密度ポリエチレンのそれに型が類似している。このことは高度に結晶化された高分子であると同時に、アイソタクチックな立体構造をもつ高分子であることが判る。以上の説明により使用した $PVdF$ において Fig-4, Fig-5 の特性曲線より次の様な予測ができる。使用した $PVdF$ は単結晶の集合組織を有すること、理由として応力-歪特性曲線において鋭い極大点となる降伏点が存在するという見解に基づく。又複屈折-歪曲線と応力-歪曲線を対比させてみたときに前者の特性曲線において最初の極大点における歪の値と後者の降伏点における歪率の値とは一致しない、この事は凝集力の異なる結晶の崩壊によるものと考えられる。一般的に球晶は板状晶の集合より成り、板状晶間の結合力は弱いと云われている。しかし球晶が形成されるための核となる部分はかなり粘度の高い高分子

鎖の結合が生じていると考えられている⁽³⁾，したがって降伏点はこの核の部分の破壊を意味すると考えられる。以上の様な考えに基づいて，使用した試料PVdFは球晶を有しているということが推定される。

あ と が き

一般に結晶性高分子の結晶は分子鎖の折りたたみ構造を有する板状晶，あるいは球晶として存在することは電子顕微鏡によって確かめられている。PVdFも例外ではない。また結晶化度，非晶度などではX線解析により定量的に決定することができる。本実験においては応力一歪，複屈折一歪特性の二者のデータよりPVdFの結晶の凝集力の定量的，又定性的な情報がどの程度得られるかを試みた。その結果，定量的な判断は極めて難かしい又定性的な結論としては使用したポリマーPVdFは結晶性高分子であり，降伏点における歪率と複屈折率の最初下降点における歪率との差により球晶が存在していることの推論が可能であるということである。尚，試料の結晶化度を決定し，応力特性と対比させることにより定量的な情報が得られると考えられるが，今回は前述した結論を報告するに留まった。最後に本実験において物理研究室の諸先生方には実験装置を使用するに当り寛大に配慮して下さいましたことに感謝の意を表します。

(昭和 55 年 5 月 24 日受理)

参 考 文 献

- (1) 高分子の物性 (II)，高分子実験学講座 4 (共立出版)
- (2) 高分子の固体物性，和田八三久 (培風館)
- (3) 高分子の物性 (化学同人) ，