



高分子の微細構造と弾性挙動に関するX線的研究

西野, 孝

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

1990-03-16

(Date of Publication)

2007-09-05

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙1412

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2001412>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



神戸大学 博士論文

高分子の微細構造と弾性挙動に
関するX線的研究

平成2年1月

西 野 孝

高分子の微細構造と弾性挙動に関するX線的研究

目 次

緒 言	1
第一章 結晶弾性率の測定法	5
第二章 応力均等仮定の実験的証明	10
第三章 微細構造を異にするポリエチレンの結晶弾性率の温度依存性	
第一節 分子鎖軸方向の結晶弾性率	27
第二節 分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率	42
第四章 微細構造を異にするポリビニルアルコールの結晶弾性率の温度依存性	
第一節 アタクチックポリビニルアルコール	59
第二節 シンジオタクチックポリビニルアルコール	68
第三節 エチレンービニルアルコール共重合体	76
第五章 ポリテトラフルオロエチレンの結晶弾性率の温度依存性	
第一節 分子鎖軸方向の結晶弾性率	87
第二節 分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率	94
第六章 立体規則性高分子の結晶弾性率の温度依存性	
第一節 アイソタクチックポリプロピレン	101
第二節 アイソタクチックポリ(4-メチル-1-ペンテン)	115
第七章 ポリエーテルおよびポリチオエーテルの結晶弾性率とその温度依存性	
第一節 ポリオキシメチレン	128
第二節 ポリテトラヒドロフラン	147
第三節 芳香族ポリエーテルケトンおよびポリ(p-フェニレンサルファイド)	158

第八章	ポリアミドの結晶弾性率およびその温度依存性	
第一節	ナイロン 6	179
第二節	ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)	192
第三節	共重合アラミド	204
第四節	絹フィブロイン	216
第九章	ポリエステル of 結晶弾性率およびその温度依存性	
第一節	ポリエチレンテレフタレート	225
第二節	ポリブチレンテレフタレート	234
第三節	ポリトリメチレンテレフタレート	243
第四節	ポリエチレンオキシベンゾエート	252
第五節	液晶性ポリエステル	262
第十章	高分子の非晶弾性率	
第一節	アタクチックポリスチレン	271
第二節	アタクチックポリメタクリル酸メチル	284
総括		292
後記		297
謝辞		299

緒 言

高分子固体の力学的性質，中でも弾性率はその物質の実用上の価値を左右する重要な力学物性として古くから詳細な研究がなされており，弾性率の温度依存性，周波数分散，さらに試料の強伸度曲線の型は高分子固体の特徴をつかむ重要な手掛かりを与えている。しかしながら，天然・合成を問わず高分子鎖の凝集によって形成される実在の結晶性高分子は融点以下の温度において，分子鎖の配列に規則性のある結晶領域と分子鎖の配列の乱れた非晶領域その他からなる複雑な微細構造を有している。したがって，試料全体の弾性挙動を対象とする限り，これは結晶・非晶両相からの寄与に基づき複雑な様相を呈する。この点に関して，結晶領域あるいは非晶領域，各々単独の弾性率を取り上げ，明らかにすることができるならば，高分子固体の微細構造と弾性挙動を解明する上で極めて意義深いものと考えられる。

これらの内，結晶領域の弾性率（結晶弾性率），すなわち，結晶領域の引張り応力による変形挙動は試料に一定の荷重を掛けておき，その時の結晶格子のひずみをX線回折法を用いて測定することにより得られる。結晶弾性率は最初，Meyer, Lotmar¹⁾によりセルロースの計算値が求められた(1935年)のを皮切りに，Dulmage, Contois²⁾により直列モデルの仮定の下にポリエステル類についてX線回折法を用いて実験値が測定され(1958年)，その後，桜田，温品，伊藤，中前，梶らにより広範囲の高分子について実測された³⁾。その結果，分子鎖軸方向の結晶弾性率 (E_c)の値は主として分子鎖の骨格構造，ひいてはその変形機構に依存し，逆に， E_c の値から分子鎖の骨格構造の推定が可能であることが明らかにされた³⁾。

また近年，各種産業用資材，構造材料として高強度・高弾性率の性能が要求される中で高分子材料にこのような性能を付与し，高分子鎖の優れたポテンシャルアピリティーを最高に引き出すための試みが数多く行われている⁴⁾。この際， E_c 値はその高分子固体が獲得しうる弾性率の最高値を示すことから，高弾性率化にあたり到達すべき指標となる³⁾。このような観点より，本論文においても，最近，超高弾性率高分子として注目を集めている各種可撓性並びに剛直性高分子の E_c を測定し，指標値を与えると共に，骨格構造との関連性および高弾性率高分子として具えるべき骨格構造について検討した。

また，高分子材料は近年さまざまな環境下で使用されることから，耐熱性・耐寒性を含め材料物性の温度依存性が重要な問題となっており，この目的のため種々のエンジニアリングプラスチックが開発されている。しかしながら，結晶弾性率に関してその温度依存性は従来，主に低温域で若干の高分子について測定が行われたに留まり，特に，熱振動の非調和性が顕著になる高温域での検討は皆無であった。

この点に鑑み，本論文では低温から高温に渡る広い温度範囲で各種高分子の結晶弾性率

の温度依存性について系統的にX線回折法を用いて測定を行い、結晶内分子鎖の熱運動性について検討を行った。さらに、高分子鎖は主鎖骨格が主にC-C等の共有結合で結ばれているのに対して、分子鎖間にはvan der Waals力や水素結合等の二次結合力しか働いておらず結晶の力学的異方性は顕著である。そこで分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率 (E_c) の温度依存性についても併せて測定を行い、分子鎖間の凝集エネルギーやその異方性の温度変化についても検討を行った。一方、上で述べたように、高分子には非晶領域が存在し、その弾性率に及ぼす影響は大きなものとなる。さらに結晶領域に比較して、非晶領域の弾性率は小さく、実在の高分子においてその弾性挙動は事実上非晶領域に支配されているとあって過言ではない。したがって、高分子固体の微細構造と弾性挙動を解明するうえで次に問題となる非晶領域の弾性率についても本論文で取り上げた。以下、十章に渡って述べる。

第一章では、X線回折法による高分子の結晶弾性率の測定原理ならびに装置、方法、精度について述べた。第二章では、代表的な高分子であり、試料の弾性率にして0.4GPaから208GPaまで微細構造を大幅に変化させた試料を得ることができるポリエチレンを用い、結晶弾性率測定の際に用いた、“試料に加えた応力が結晶領域にも均等に掛かる”という“応力均等の仮定”の妥当性について検討した。第三章では、前章で確証した仮定に基づき、ポリエチレンの結晶弾性率 E_c , E_l の温度依存性について検討した。第四章ではポリビニルアルコールを試料として取り上げ、立体規則性を含め、その微細構造が E_c の温度依存性に及ぼす影響について検討した。また、エチレンとの共重合体であるエチレン-ビニルアルコール共重合体の E_c についても併せて検討した。第五章では、19℃, 30℃に結晶転移を有することが知られているポリテトラフルオロエチレンについて E_c , E_l の温度依存性を測定することにより、結晶内分子鎖の運動性との関連性について検討した。第六章では、立体規則性ポリ α -オレフィンであるアイソタクチック ポリプロピレンおよびアイソタクチック ポリ(4-メチル-1-ペンテン)の結晶弾性率の温度依存性について検討した。第七章では主鎖にエーテル結合、チオエーテル結合を有する高分子の結晶弾性率、およびその温度依存性について検討した。第一節では、ポリオキシメチレンの E_c の温度依存性について検討した。この高分子については、近年の高弾性率化の成果として、従来の E_c 値 53GPaを上回る試料弾性率 (Y_c) 60GPaが得られたことから矛盾が生じ、X線回折法による E_c 値の妥当性について疑問が投げ掛けられている。そこでここでは、前述の Y_c = 60GPaの試料を含め微細構造を異にする試料について検討を行った。また第二節では、結晶内で分子鎖が平面ジグザグ構造を有するにもかかわらず、常温における E_c として55GPaと低い値が報告されているポリテトラヒドロフランの E_c の温度依存性を測定することにより、結晶内分子鎖の運動性について検討した。さらに第三節では、最近開発され、耐熱性高分子として各分野への応用が期待されている二種類の芳香族ポリエーテルケトンおよびポリ(p-フェニレンサルファイド)の E_c , E_l を測定した。第八章では、ポリアミドの結

晶弾性率およびその温度依存性について検討した。第一節では、代表的な脂肪族ポリアミドであるナイロン6について、また、第二節ではやはり代表的な芳香族ポリアミド（アラミド）であり、昨今の高分子の高強度・高弾性率化の先駆となった、一般にKevlarの名で知られるポリ（*p*-フェニレンテレフタルアミド）（PPTA）について各々、 E_1 の温度依存性を検討した。第三節では、PPTAに屈曲性の成分を共重合したアラミドについて E_1 を測定し、共重合成分の主鎖骨格に及ぼす影響について構造、物性の両面から検討した。第四節では、代表的な天然高分子である絹フィブロインの E_1 を測定し、絹繊維の独特の風合いの発現原因を主鎖骨格の立場から論じた。この高分子は結晶領域においてantiparallel pleated sheet構造を有しており、この構造はいわゆる β -構造としてタンパク質の代表的な構造であり、その意味からも興味深い高分子である。第九章では、ポリエステル結晶弾性率およびその温度依存性について検討した。第一節から第三節までのポリエステルは同族体である。第一節では、代表的なポリエステルであるポリエチレンテレフタレート（PET）の、また、第二節では五大エンジニアリングプラスチックの一つとして注目を集めているポリブチレンテレフタレート（PBT）の E_1 の温度依存性を各々検討し、結晶構造の熱安定性の立場より耐熱性について論じた。第三節では、主鎖を構成するメチレン基の数がPETとPBTの間にあるポリトリメチレンテレフタレートの E_1 、 E_2 を測定した。第四節では、常温において E_1 と Y_1 が等しいという特異な物性を有するポリエチレンオキシベンゾエートの E_1 の温度依存性を測定し、試料物性の温度依存性に及ぼす結晶領域の寄与について検討した。第五節では、熔融状態で液晶性を示し、その状態からの紡糸により高強度・高弾性率の性能が付与された液晶性ポリエステルについて E_1 を測定し、現在の Y_1 の到達状況を明らかにしようとした。第十章では、微細構造と弾性挙動を解明する上で重要であり、実在の高分子固体の弾性挙動を多くの場合支配する非晶弾性率についてX線回折法を用いて検討した。第一節では代表的な非晶性高分子であるアタクチックポリスチレン（at. PS）について分子鎖に対して直角方向の非晶弾性率を測定した。これにより、非晶性高分子における弾性力の発現原因、非晶性散漫散乱の帰属を明らかにしようとした。さらに第二節では、アタクチックポリメタクリル酸メチルについても非晶弾性率をX線的に測定し、at. PSとの比較検討を行った。

以上のように、一連の研究は高分子の微細構造と弾性挙動について、結晶構造、非晶構造と各相の弾性率さらにはその温度依存性の観点から検討を加えたものであり、その結果を『高分子の微細構造と弾性挙動に関するX線的研究』という題目のもとにまとめて報告する。

文 献

- 1) K. H. Meyer, and W. Lotmar, *Helv. Chim. Acta*, 19, 68 (1935)
- 2) W. J. Dulmage, and L. E. Contois, *J. Polym. Sci.*, 28, 275 (1958)
- 3) I. Sakurada, Y. Nukushina, and T. Ito, *J. Polym. Sci.*, 57, 651 (1962), I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 42, 77 (1964), I. Sakurada, T. Ito, and K. Nakamae, *Makromol. Chem.*, 75, 1 (1964), I. Sakurada, T. Ito, and K. Nakamae, *J. Polym. Sci.*, C15, 75 (1966), I. Sakurada, and K. Kaji, *J. Polym. Sci.*, C31, 57 (1970), I. Sakurada, and K. Kaji, *Makromol. Chem., Suppl.*, 1, 599 (1975)
- 4) 功刀利夫, 太田利彦, 矢吹和之, “高強度・高弾性率纖維”, 共立出版, 東京, 1988
“Ultra-High Modulus Polymers”, A. Ciferri, and I. M. Ward ed., Appl. Sci. Publishers London, 1979, “Development in Oriented Polymers-2”, I. M. Ward ed., Elsevier Appl. Sci. Publishers, London and New York, 1987

第一章 結晶弾性率の測定法

1. 緒 言

結晶性高分子は固体状態において分子鎖の配列の規則正しい結晶領域、分子鎖の配列の乱れた非晶領域その他からなる複雑な微細構造を有している。このような物質の結晶領域の弾性率(結晶弾性率)の測定法としては従来、X線回折法、ラマンスペクトル法(縦波音響モードの利用)、中性子散乱法(非干渉性非弾性散乱の利用)がある¹⁾。これらの内、本実験ではX線回折法を用いて分子鎖軸方向(E_c)、分子鎖軸に対して直角方向(E_t)の結晶弾性率、非晶弾性率(E_a)、およびそれらの温度依存性を測定した。結晶弾性率の測定法としてはDulmage, Contoisら²⁾の定伸長法と桜田ら³⁻⁹⁾の定荷重法がある。高分子物質は一般に粘弾性体であることから、本実験では測定中の応力緩和を避けるため定荷重法を採用した。X線回折法による結晶弾性率の測定原理は一般の弾性率を求める場合と基本的には同様であり、結晶領域に掛かる応力とそのときの結晶格子のひずみを知る必要がある。以下、測定原理、測定装置、測定方法、および測定精度について順に述べる。

2. 測定原理

上述のようにX線回折法により結晶弾性率を求めるには、結晶領域に掛かる応力(σ_c)とそのときの結晶格子のひずみ(ϵ_c)を知る必要がある。しかしながら、結晶性高分子は複雑な微細構造を有しており、また、高分子の結晶領域の大きさは高々数百Å程度であることから、単結晶といえども直接結晶領域に掛かっている応力を求めることはできない。そこで本論文においては、従来の結晶弾性率測定時と同様^{2, 3-9)}、“結晶領域に掛かる応力 σ_c は試料全体に掛かる応力 σ に等しい”と仮定した。この仮定が妥当であることは従来、さまざまな高分子に対して実験的に確かめられてきたが³⁻⁸⁾、本論文においてもその妥当性を第二章以下において確認した。

次に結晶領域のひずみ ϵ_c は、次項で示す測定装置を用い、無応力状態における面間隔と応力下での面間隔から式(1)を用いて求めた。

$$\epsilon_c = \Delta d/d_c = (d - d_0)/d_0 \quad (1)$$

ただし、 Δd ；応力による面間隔の変化量、 d ；応力下での面間隔、 d_0 ；無応力下での面間隔である。測定に用いた格子面の面法線が繊維軸に平行であるならば、このようにして求めた面間隔のひずみが直接鎖軸方向の結晶領域のひずみを与える。一方、面法線が傾斜した格子面を測定に用いる場合には応力およびひずみに対して補正を行った。その詳細については第六章アイソタクチックポリプロピレンの節で述べる。また、 E_t の測定には各試料赤道反射を用いた。

このようにして求めた σ_0 , ϵ_0 より式(2)を用いて結晶弾性率を算出した。

$$\text{結晶弾性率 } E_l, E_t = \sigma_0 / \epsilon_0 \quad (2)$$

なお、本論文では第三章以下で、 σ_0 , ϵ_0 を各々 σ , ϵ と記した。

具体的には、配向結晶化試料にさまざまな引張り応力 σ を加え、そのときの結晶格子のひずみ ϵ_0 をX線的に測定し、 σ - ϵ_0 曲線を描き、その初期勾配より結晶弾性率を求めた。

3. 測定装置

X線回折測定装置としては、理学電機(株)製RAD-Bシステムを用いた。このシステムはX線発生源として封入型X線管を有し、ラインフォーカスにてディフラクトメーター上の試料にCuK α 線を入射し、回折線をNiフィルターで単色化した後、シンチレーションカウンターで計数した。その後、波高分析器を通して、得られた回折プロフィールをレコーダーあるいはX-Yプロッター上に自記記録させた。なお、X線の発生条件は40kV, 20mAであり、測定条件の設定から測定結果の自記記録まではすべてマイクロコンピュータを通して行った。

結晶弾性率の測定には図1に示した装置を試作し、これをゴニオメーター上に設置して行った。まず、試料を引張り器(図2)に取り付け、これをセルに固定する。次に測定に用いる格子面がBraggの条件を満たすようにセル全体を回転させる。これは子午線反射を用いる場合の E_l の測定、および E_t の測定の場合には対称透過法に対応する。その後、試料に一定荷重を加え、これをロードセル(株)共和電業製LUB-B型)にて検知し、ひずみ測定器(株)共和電業製DMP-601B型)にて増幅したのちレコーダに記録した。一方、一定荷重下で回折プロフィールを描き、無応力下でのそれと比較することにより格子ひずみを測定した。従来、桜田らの用いた装置ではプーリーを通して分銅によって試料に定荷重を加えていたが、この場合、分銅の懸垂により装置全体にひずみが生じ、これがピーク位置の移動をもたらすことがあった³⁻⁹⁾。この点、本論文の装置では、ゴニオメーターに負荷が掛からないようにした。

高温下での測定は、上記測定装置において引張り器の底面および側面に加熱ヒーターを設け、引張り器全体を加熱することにより行った。また、セル下部には冷却水を循環させ、ゴニオメーターに直接熱が加わらないようにした。測定温度の検出はK熱電対を試料から5mm以内に設置して行った。温度の制御は温度制御器(株)千野製作所製)を通して行い、試料周りの温度差が $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内であることを確認した。入射X線および回折X線の窓としてはポリイミドフィルム(Du Pont社製カプトン、厚み50 μm)を用い、場合によってはセル中へN₂ガスを送りこむことができるようにした。この装置を用いることによって室温から350 $^\circ\text{C}$ までの範囲で結晶弾性率の測定を行った。

室温以下の低温での測定は、上記引張り器の底面、上面に液体N₂を満たし、外部で蒸発した液体N₂を吹き付けることにより行った。試料周りはポリエチレン発泡体で囲み、X線の入射および回折はこの発泡体を通して行った。温度の制御は温度制御器を通して、セル

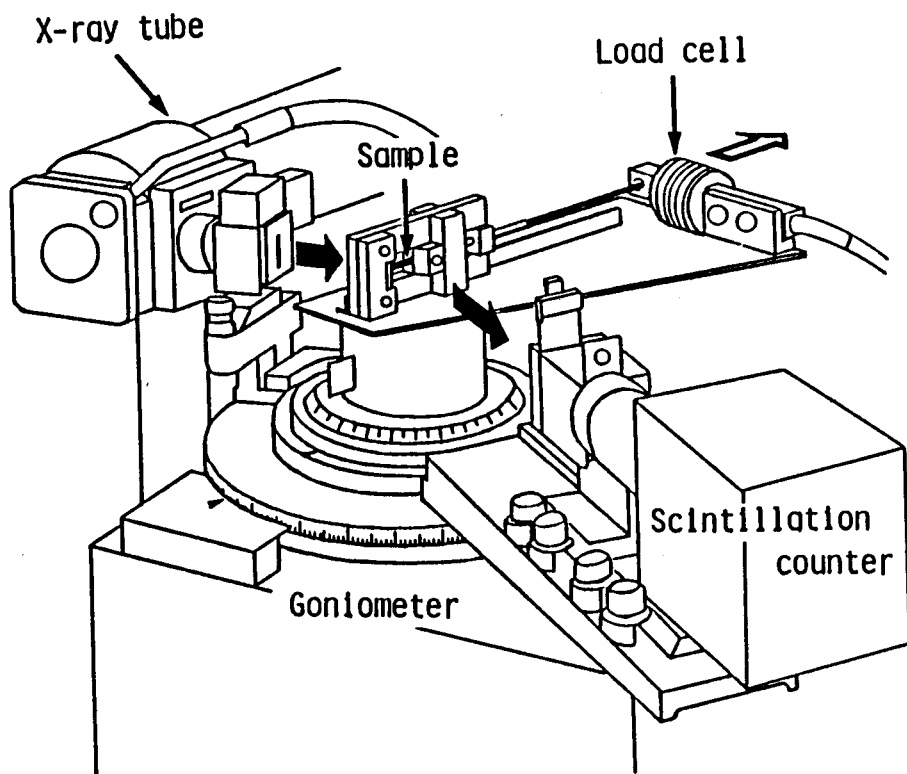


Fig. 1 X-ray diffractometer with stretching device.

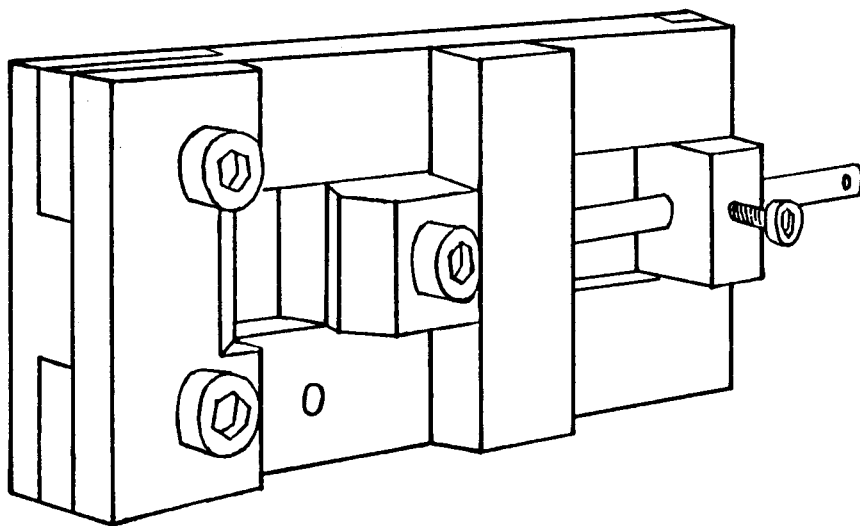


Fig.2 Stretching device.

中の液体 N_2 蒸発量および外部からの液体 N_2 吹き付け量を調節することにより行った。これにより引張り器周りで $\pm 1^\circ C$ 以内の温度制御が可能であり、室温以下 $-170^\circ C$ までの測定を行った。

4. 測定方法

繊維、モノフィラメント、あるいはフィルム状の配向結晶化試料を測定に供した。繊維、モノフィラメントは平行に束ね、互いにたるまぬようにして引張り器にクランプした。E.測定時は幅広の配向試料から矩形を切りだし、繊維軸を垂直にして引張り器にクランプした。試料の断面積としては、 $10^{-1} \sim 10^{-5} cm^2$ 、通常 $10^{-3} cm^2$ で十分な回折強度を得ることができ、試料重量、試料長、密度(浮沈法により求まるのは、正確には $4^\circ C$ の水を基準とした比重であるが、本論文では以下“密度”の表現を取った。)より決定した。回折強度が100cps以下の場合には必要に応じて積算を行った。試料に掛かる応力は、レコーダーに記録された荷重を断面積で除することにより求めた。荷重は実荷重により適時キャリブレーションを行った。Scan Speed; $0.1^\circ/min$, Step Sampling; 0.002° の条件で走査し、通常 1° あたり10cmの幅で回折プロファイルの自記記録を行った。回折プロファイルの例は第二章に示した。測定は荷重下で回折プロファイルを3回描かし、次に除重下で3回、荷重下で3回・・を繰り返し、加える荷重を徐々に増加させて行った。また、一本の $\sigma-\epsilon$ 曲線を得るためには、できるだけ断面積を2倍以上変化させた複数の試料を用いた。

5. 測定精度

結晶弾性率の測定に際して、応力による回折ピーク位置の移動は通常 2θ にして 0.3° 程度までであった。高分子結晶はその微結晶長が小さく、乱れも多いことから、回折プロファイルもブロードになる。その結果、自記記録された回折プロファイルのピーク位置を肉眼で決定し、応力によるピーク移動を測定するにあたっては $\pm 0.5 \sim 1.0/100^\circ$ 程度の読み取り誤差は不可避であった。読み取り方法としてはこのような目視法以外にも半価幅中点法、重心法、二次曲線近似法、Gauss曲線あるいはGauss+Cauchy曲線への回帰などが考えられる。これらの内いくつかの方法は第二章にて試みたが、結果として得られた格子ひずみは目視法と大差ないことを確認した。そこで本論文では主に目視法にてピーク位置の読み取りを行った。ただし、この場合においても上記測定誤差は実際のピーク位置の移動に占める割合が多い。そこで測定誤差をでき得るかぎり小さくするため、多数の測定点を取った。また、応力の大きいところではピーク位置の移動量が大きく、これら誤差の影響が小さくなるので、できる限り大きな応力まで測定を行った。さらに、図3に示したように、同じ格子ひずみであっても 2θ の大きい反射を用いた場合、ピーク位置のシフト量は大きく、測定精度が向上する。そこで等価な反射が存在する場合、より高角度な反射を用いて測定を行った。これまでの多くの測定の結果、結晶弾性率の値として測定誤差は、最大 $\pm$

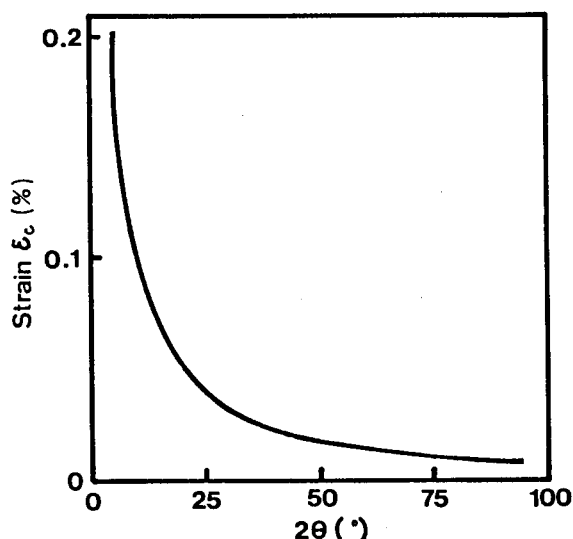


Fig. 3 Relationship between the diffraction angle 2θ and the strain ε_c corresponding to the experimental error of $1/100^\circ$ in determining the peak position of diffraction profile.

10%の範囲内であることが明らかにされている³⁻⁹⁾。

6. 総 括

X線回折法による結晶弾性率およびその温度依存性の測定原理、測定装置、測定方法、および測定精度について述べた。

文 献

- 1) 田代孝二, 田所宏行, “高分子の固体構造I(高分子実験学 第16巻)”, 共立出版, 東京 (1988), p. 355
- 2) W. J. Dulmage, and L. E. Contois, *J. Polym. Sci.*, 28, 275 (1958)
- 3) I. Sakurada, Y. Nukushina, and T. Ito, *J. Polym. Sci.*, 57, 651 (1962)
- 4) I. Sakurada, T. Ito, and K. Nakamae, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 42, 77 (1964)
- 5) I. Sakurada, T. Ito, and K. Nakamae, *Makromol. Chem.*, 75, 1 (1964)
- 6) I. Sakurada, T. Ito, and K. Nakamae, *J. Polym. Sci.*, C15, 75 (1966)
- 7) I. Sakurada, and K. Kaji, *J. Polym. Sci.*, C31, 57 (1970)
- 8) I. Sakurada, and K. Kaji, *Makromol. Chem., Suppl.*, 1, 599 (1975)
- 9) 伊藤泰輔, “高分子の固体構造I(高分子実験学 第16巻)”, 共立出版, 東京 (1988), p. 341

第二章 応力均等仮定の実験的証明¹⁾

1. 緒 言

結晶弾性率の測定原理は、前章で述べたように一般の弾性係数を求める場合と基本的には同様であり、高分子の結晶領域に引張り応力 σ_c を加え、その時の結晶格子のひずみ ε_c をX線的に求め、式(1)を用いて求めることができる。

$$E_l = \sigma_c / \varepsilon_c \quad (1)$$

式(1)において ε_c は応力に基づく面間隔の変化よりX線的に直接求めることができる。しかしながら、一方、結晶領域に掛かる応力 σ_c を直接求めることは現在のところ不可能といって過言ではない。それ故、結晶領域に掛かる応力は実測可能な試料に掛かっている応力と仮定した力学モデルとから計算により求めることになる。その結果、仮定した力学モデルの妥当性は実験結果の評価に直接的な影響を持っている。この点に関して本論文では、従来と同様、“結晶領域に掛かる応力 σ_c は試料に掛かる応力 σ に等しい”，すなわち、“応力均等の仮定”の下、測定を進めた。この仮定は、試料作製法を大幅に変化させ、微細構造を異にする試料について分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_l の値を測定したところ、たとえば、表1に示したようにポリエチレン(PE)について、いずれの試料においても $E_l = 235\text{GPa}$ の値が得られたことからその成立が確認されてきた²⁾。

Table 1 Elastic moduli of Different Specimens of Polyethylene²⁾

Specimen	Density	Crystallinity	E_l	Y_l	E_l / Y_l
	g/cm ³	%	GPa	GPa	
High-tenacity fiber	0.971	84	235	15	16
Film	0.962	78	235	7.0	34
Film, γ -irradiated and drawn	0.961	77	235	4.8	50
Film	0.945	67	225	3.1	74
Monofilament	0.941	64	235	2.4	100
Low Density film, drawn and γ -irradiated	0.924	52	235	0.65	370

しかしながら、近年Wardらは彼らの作製した超延伸ポリエチレン（PE）試料（現在ではゲル紡糸等により延伸倍率400倍以上が可能となり、30倍程度では”超”延伸とは呼称しないが、自然延伸倍率を越えるという意味でここでは当時の彼らの呼び方に従う）について E_1 の値を測定したところ、常温において150GPaと、従来の測定値235GPaに比較して著しく低い値を報告したことから混乱が生じてきた^{3, 4, 5)}。彼らはこの現象について以下のように説明を行っている。すなわち、超延伸試料においては結晶領域の一部がCrystalline Bridgeとして非晶領域と並列になり、この結果、結晶領域に応力が集中し、見掛け上 E_1 が低下するものと考えている。さらに、このような試料においてはモルフォロジ的に結晶領域と結晶領域を結ぶtie moleculeがX線的に結晶として検出され、長周期に比較してc軸方向の微結晶長が大きくなるという逆転現象が生じると報告している（たとえば、延伸倍率15倍の試料について、長周期= 262Å, c軸方向の微結晶長=382Å）⁴⁾。

また、計算値、ラマンスペクトル、中性子非弾性散乱により実測された E_1 値とX線回折法により得られた E_1 値の差を試料中の応力不均一分布に求め、X線回折法による E_1 値は過小見積もりであるとする説⁶⁾、赤外線吸収スペクトル、ラマンスペクトルの応力によるピークシフトを観察することにより、試料中の応力不均一分布を主張する報告^{7, 8)}等、“応力均等の仮定”に関して数々の疑問が提出されるようになった。

本章では、まず応力均等の仮定の成立を再確認する目的で、超延伸法による長周期とc軸方向の微結晶長が逆転する試料、超高弾性率試料、高压結晶化試料、線状低密度試料を含め、各種微細構造を異にするPEについて分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_1 の値を測定した。

2. 実験方法

2. 1 試料

微細構造を異にするPEとして、10種類の試料を測定に供した。

No.1;市販高密度PE（昭和電工㈱製, Sholex 5551Z, $M_n=2.09 \times 10^4$, $M_w=17.92 \times 10^4$ ）を170℃にてメルトプレスし、得られたフィルム（厚み約0.6mm）を原長20mm, 50mm/mmにて110℃, 35倍延伸を行った試料。なお、延伸倍率は予めフィルム表面に付したインクマーカース間距離の延伸前後での変化より求めた。

No.2;No.1の試料をその後、シリコンオイル中125℃, 2時間定長下熱処理を行った試料。

No.3~No.5;試料弾性率の異なる高弾性率繊維（三井石油化学工業㈱製, テクミロン, $M_n=124.3 \times 10^4$ ）であり、超高分子量PE/パラフィンワックスを細孔から押し出し、紡糸を行った後、急冷、延伸を行って得られた繊維と言われている⁹⁾。

No.6;東京理科大学 金元哲夫教授より提供していただいた超高弾性率試料¹⁰⁾。超高分子量PEの単結晶マットを固相共押し出しした後、引張り延伸し、最終的に345倍の超延伸を行った試料。

No.7;高弾性率繊維（東洋紡績㈱製, ダイニーマ）であり、超高分子量PEの準希薄溶液を冷

却し、得られたゲルをプレスし、シート状試料をダイ延伸、後延伸を行って得られた繊維とされている⁹⁾。

No.8;市販線状低密度PE(昭和電工(株)製,108F-2, $M_n=2.68 \times 10^4$, $M_w=13.07 \times 10^4$,エチル分岐17.7ケ/1000CH₂)を室温で5倍延伸し,97℃湯浴中定長下で2時間熱処理を行った試料。

No.9;市販線状低密度PE(昭和電工(株)製,608F-3, $M_n=2.39 \times 10^4$, $M_w=11.75 \times 10^4$,ブチル分岐19.0ケ/1000CH₂)を110℃,15倍延伸し,同温1時間定長下で熱処理を行った試料。

ただし, No.8、No.9の試料の延伸時の原長, 延伸速度はNo.1の条件と同じである。

No.10;Reading大学D.C.Bassett教授より提供していただいた高圧結晶化試料¹¹⁾。市販高密度PE(BP Chemicals製,Rigidex 9)より,低分子量物を37%除去した試料について,8.1~8.75倍冷延伸し,245℃,5.3kbarで熱処理を行った試料。

2. 2 試料弾性率

引張り試験機(株島津製作所製オートグラフSD-100型)を用い,25℃にて原長50mm,引張り速度2mm/minの条件にて試料の応力-ひずみ曲線を得,その初期勾配より試料弾性率(Y_1)を求めた。

2. 3 微結晶長

試料の純粋な積分幅を求めるため,回折プロファイルの実測積分幅にCuK α 線のDoublet($K\alpha_1$, $K\alpha_2$)の補正を行い,次に,装置の広がり補正をガウス型を仮定して式(2)を用いて行った¹²⁾。

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (2)$$

ただし, β ;純粋な積分幅, B ;Doubletの補正を行った後の試料の積分幅, b ;標準物質の積分幅である。各面の面法線方向の微結晶長 D_{hkl} は次のScherrerの式を用いて算出した。

$$D_{(hkl)} = \lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

ただし, λ ;CuK α 線の波長, θ ;(hkl)面のBragg角である。

2. 4 長周期

子午線方向の小角X線回折プロファイルを小角X線回折装置(理学電機(株)製)を用い,試料-カウンター距離300mmにて測定した。空気散乱を補正した後,ピーク位置の 2θ よりBraggの条件を用いて長周期の値を算出した。

2. 5 融点および融解熱量

示差走査熱量計(株第二精工舎製SSC-560S)を用い,昇温速度10/min,試料重量約3mgにて測定を行い,融解曲線のピーク位置より融点を,ピーク面積より融解熱量を求めた。なお,標準物質としてはインジウムを用いた。

2. 6 配向度

微結晶の配向度(Π)は式(4)より求めた。

$$\Pi = (180 - H^\circ)/180 \quad (4)$$

ただし、 H° は(002)反射のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線の半価幅である。

2. 7 密度

試料の密度は浮沈法(トルエン-クロロベンゼン系, 30℃)により求め、結晶化度は式(5)を用いて算出した。

$$1/d = (X_c/d_c) + (1-X_c)/d_a \quad (5)$$

ただし、 d は試料の密度、 d_c 、 d_a はそれぞれ結晶領域、非晶領域の密度であり、 $d_c=1.00 \text{ g/cm}^3$ ¹³⁾、 $d_a=0.855 \text{ g/cm}^3$ ¹⁴⁾を用いた。

2. 8 結晶弾性率

ロードセルを利用した定荷重法にて結晶弾性率 E_c の測定を行った。

面間隔の測定は各PE試料子午線反射である(002)面を用い、対称透過法にてディフラクトメーター(理学電機(株)製RAD-Bシステム)を用いて行った。結晶格子のひずみ率(ϵ_c)は、応力による面間隔の変化より式(6)を用いて求めた。

$$\epsilon_c = \Delta d/d_0 \quad (6)$$

ただし、 Δd ; 応力による面間隔の変化量、 d_0 ; 無応力下での面間隔である。応力による 2θ の移動は主に目視にて行い、一部半価幅中点法等を併用した。この際のピーク位置の読み取り誤差は 2θ にして $\pm 0.5/100^\circ$ 以下であった。これは $\pm 0.000073 \text{ \AA}$ に対応しており、ひずみとしては $\pm 0.0057\%$ になる。なお、 E_c の測定に際しては頂面反射を用いたことから、面間隔のひずみ率が直接鎖軸方向の格子ひずみを与える。その他測定条件は前章に従い、結晶格子の応力-ひずみ曲線の初期勾配より式(1)を用いて E_c を算出した。

3. 結果および考察

3. 1 微細構造を異にするポリエチレンの諸物性値

図1には、本実験で使用した、微細構造を異にするPE10種類のX線繊維図形を示した。図より、いずれの試料においても結晶性は良好であり、No. 8, 9を除き、PEの繊維図形に特有なアモルファスハローを観察することは困難であった。また、いくつかの試料において単斜晶PEの混在が認められた。

表2には、各PE試料の若干の物性値を示した。No. 1においては、試料弾性率が56GPaと通常の分子量のPEとしては比較的高い値を示し、また、 c 軸方向の微結晶長と長周期が逆転した。このことから、No. 1はWardらの試料^{3, 4, 5)}に対応した構造を有しているものと考えられる。一方、この試料を定長下熱処理したNo. 2においては、試料弾性率は1/2以下にまで低下したが、熱処理効果により長周期は増加し、 c 軸方向の微結晶長を越え、Wardらの言う逆転現象はもはや観察されなくなった。また、 a 軸方向および b 軸方向の微結晶長も増大し、 a 軸長および b 軸長が減少し、結晶化度が増大した。これらの現象は熱処理により分子鎖のパッキングが向上したことに対応している。No. 3~No. 5の試料においては、こ

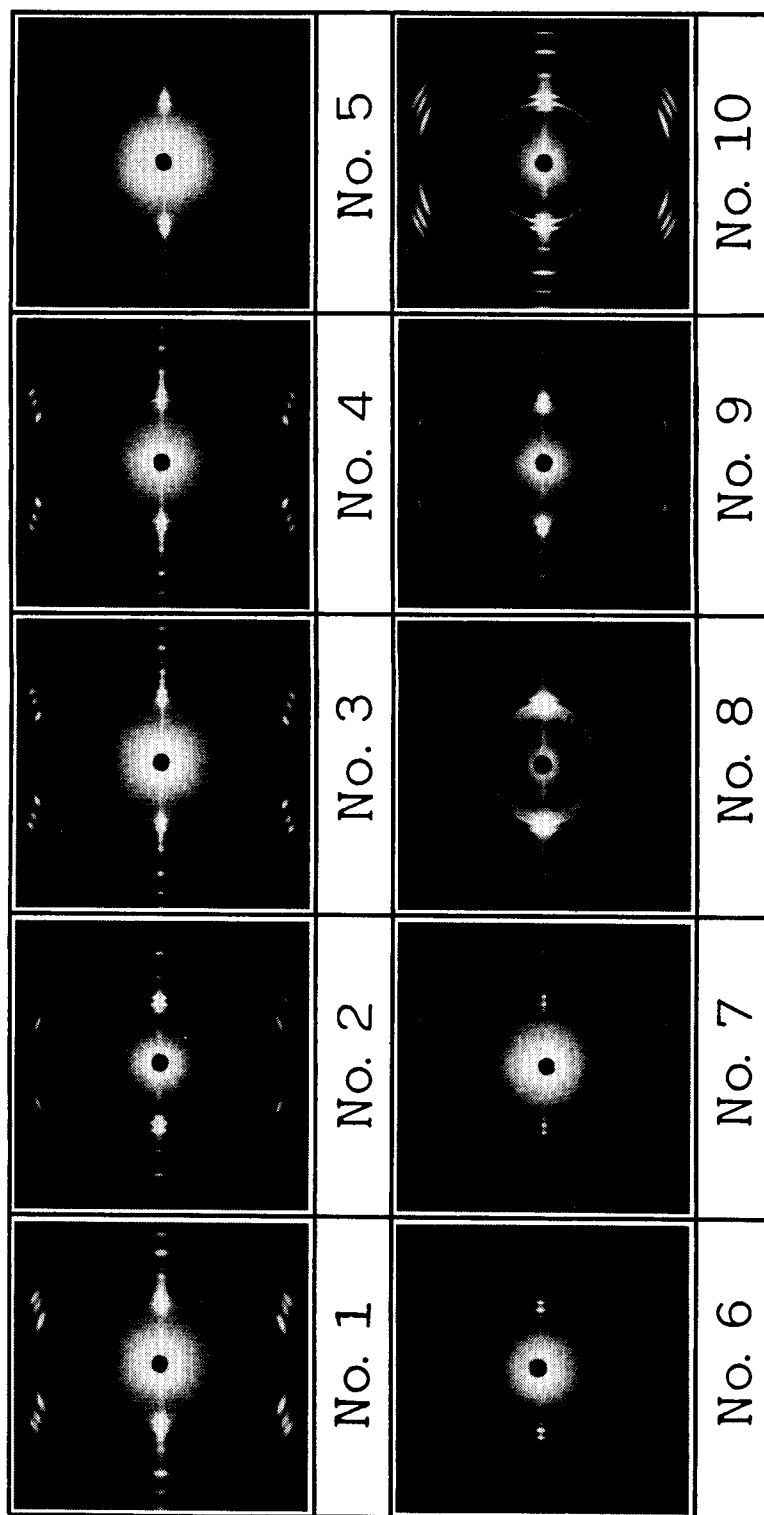


Fig. 1 X-ray fiber photographs of polyethylene with different microstructures.

Table 2 Characteristics of Polyethylene with Different Microstructures

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Specimen Modulus (GPa)	56.3	22.4	63.3	83.9	105.9	207.5	100.2	0.4	4.65	—
Crystallite Size (Å)										
(002)	386	325	520	630	468	927	711	106	161	653
(200)	105	201	92	137	119	172	158	71	79	456
(020)	117	162	101	142	119	178	151	112	110	285
Long Period (Å)	285	369	a	a	a	a	a	183	218	a
Lattice Constant a (Å)	7.46	7.41	7.39	7.39	7.43	7.43	7.41	7.59	7.50	7.41
b (Å)	4.94	4.94	4.94	4.93	4.95	4.94	4.94	4.99	4.95	4.93
Density (g/cm ³)	0.969	0.977	0.976	0.976	0.974	0.991	0.984	0.919	0.924	0.994
Crystallinity (%)	81.1	86.1	85.5	85.5	84.3	94.5	90.2	48.0	51.5	96.4
Melting Point (T _m)	143	142	146	147	143	148	148	123	120	141
Heat of Fusion (cal/g)	60.9	61.8	61.7	57.7	58.9	60.1	56.8	22.5	32.8	—
Degree of Orientation	0.976	0.973	0.988	0.990	0.985	0.994	0.982	0.940	0.981	0.969

a; Non Observed

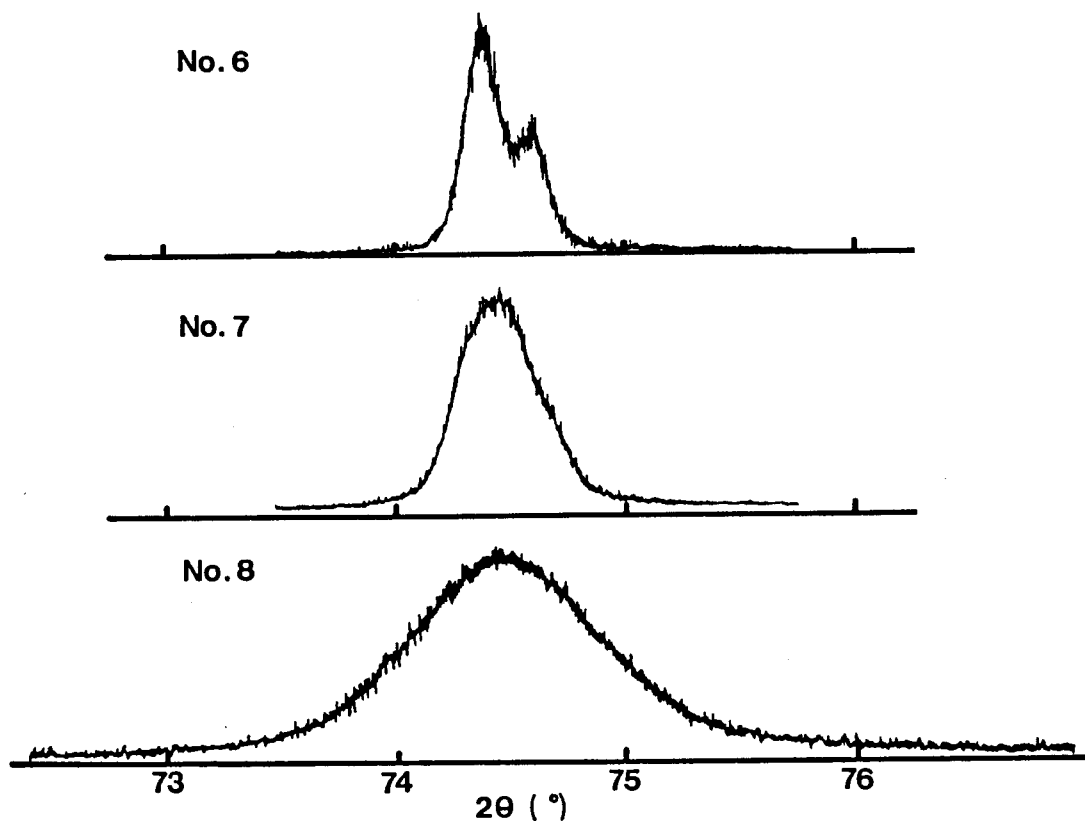


Fig. 2 Diffraction profiles for the (002) plane of polyethylene.

の順に弾性率が上昇し、いずれの試料においてもc軸方向の微結晶長が大きく、長周期は観察されなかった。しかしながら、本実験で検討した範囲内では試料弾性率の上昇に対応して変化する物性値は存在しなかった。No.6の試料は、従来X線回折法を用いて得られた E_f 値(235GPa)に匹敵する試料弾性率(207.5GPa)を有している。しかしながら、a軸長およびb軸長は必ずしも小さくなく、結晶化度も極めて大きい、100%に達している訳ではなかった。

図2には、No.6、No.7およびNo.8の子午線(002)反射の回折プロフィールを示した。No.6のそれはCuK α 線のDoubletに基づくスプリットが観察された。このことは微結晶長が極めて大きいことに対応している。同様の現象はNo.7においても観察されており、CuK α_2 に基づくピークが高角度側にショルダーとして出現している。これらに比較して、No.8のピークはブロードであり、対応して微結晶長も小さいが、いずれの試料においてもc軸長としては $2.547 \pm 0.002 \text{ \AA}$ が得られた。

No.8の試料弾性率0.4GPaは本実験で測定を行った中で最小の値であり、No.6との比にして約500倍弾性率を異にしている。また、結晶化度も低く、No.10に比較して1/2以下である。No.10の高圧結晶化試料は、結晶化度が96.4%と極めて高く、かつ各方向の微結晶長も大きく分子鎖のパッキングも良好である。一方、配向度は低く、また、チャッキングが困難であ

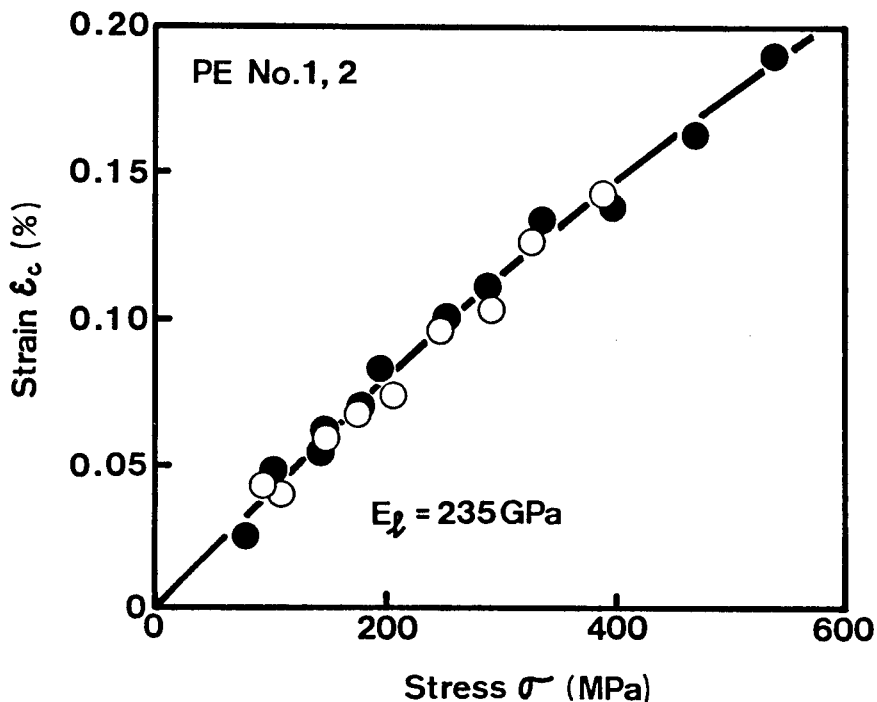


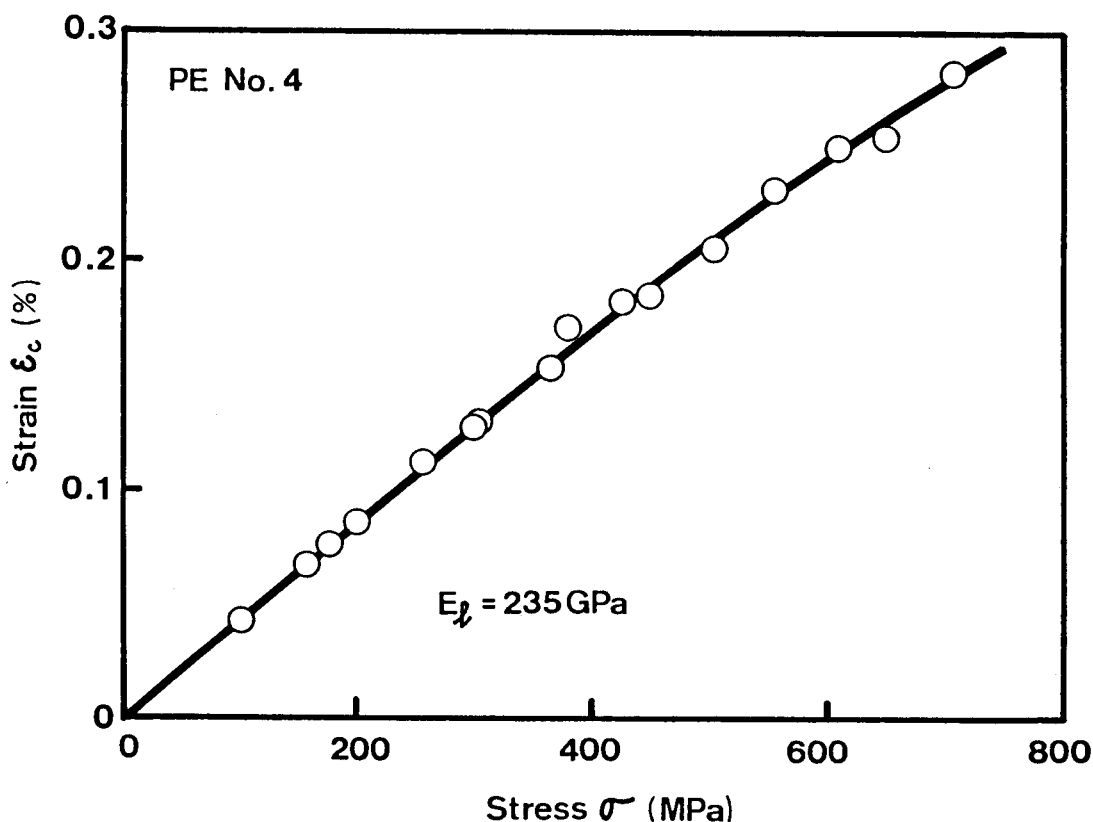
Fig. 3 Stress (σ)-strain (ϵ_c) curves for the (002) plane of polyethylene (●); No.1, and (○); No.2

ったため試料弾性率を定量的に評価することはできなかったが、かなり低い値になることが予想された。

以下、これらの試料を用い、23℃にて E_l の測定を行った。

3. 2 微細構造を異にするポリエチレンの結晶弾性率

図3には、No.1を用いて、PEの分子鎖軸方向に相当する(002)面について測定を行った結晶格子の応力(σ_c)-ひずみ(ε)曲線を●で、また、比較のため延伸後熱処理を行ったNo.2の σ_c - ε 曲線を○で示した。図より明らかなように、いずれの試料における測定点も原点を通る一本の曲線で表すことができた。そこで、この曲線の初期勾配より E_l を求めると、235GPaの値が得られた。この値は従来報告されている値に一致している。このことより長周期とc軸方向の微結晶長の逆転した、Wardらの試料^{3, 4, 5)}に対応するNo.1においても応力均等の仮定が成立していることが明らかである。なお、応力によるピーク位置の移動を図3では目視にて読み取っているが、Wardらはピークの半価幅付近の回折強度変化より評価している。そこで、目視以外に、i)半価幅中点法、ii)Wardらの方法⁴⁾、iii) $2\theta = \frac{\int 2\theta I(\theta) d\theta}{\int I(\theta) d\theta}$ の四種類の方法を用いて応力によるピーク位置の移動を求め



たが、いずれの方法を用いた場合でも $E_l = 235$ GPa が得られた。ポリエチレンの分子鎖は結晶内において完全に伸び切った平面ジグザグ構造を有しており、分子鎖一本の断面積も小さい ($18.2 \text{ \AA}^2$)。また、この分子鎖の伸長は主に結合長の伸長および結合角の変角により生じており、その力の定数が大きいことから、PEの E_l 値は可撓性高分子中最大の値になるものと考えられる¹⁵⁾。さて、図の $\sigma - \epsilon_c$ 曲線は300MPa以上の高応力側で結晶格子のひずみが若干レベルオフする傾向が観察される。そこで次にこの点を含め高弾性率試料について同様検討を行った。

図4には、No.4およびNo.5について測定を行った結晶格子の $\sigma - \epsilon_c$ 曲線を示した。図3において若干レベルオフするかに見えた結晶格子のひずみも応力900MPa程度まで増加した。さらに、図5に示した、No.6の超高弾性率試料の $\sigma - \epsilon_c$ 曲線は応力900MPa、ひずみ0.35%に至るまで原点を通る直線で表すことができた。したがって、従来観察されてきたポリエチレン結晶の格子ひずみの高応力側でのレベルオフは、平面ジグザグ鎖を構成する炭素-炭素結合の伸長あるいは結合角の変角の力の定数が応力により非調和性を帯びたためでなく、高応力による微細構造の変化にその原因を求めるべきであると考えられる。さ

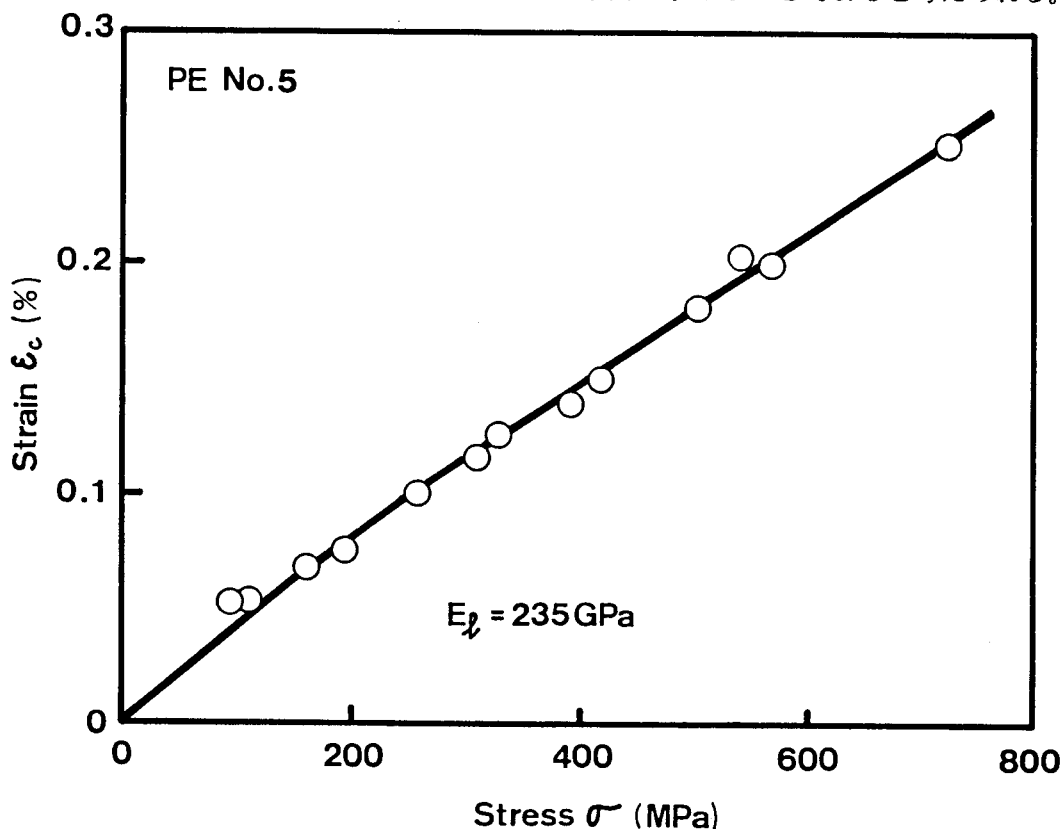


Fig. 4 Stress (σ)-strain (ϵ_c) curves for the (002) plane of polyethylene No.4 and No.5

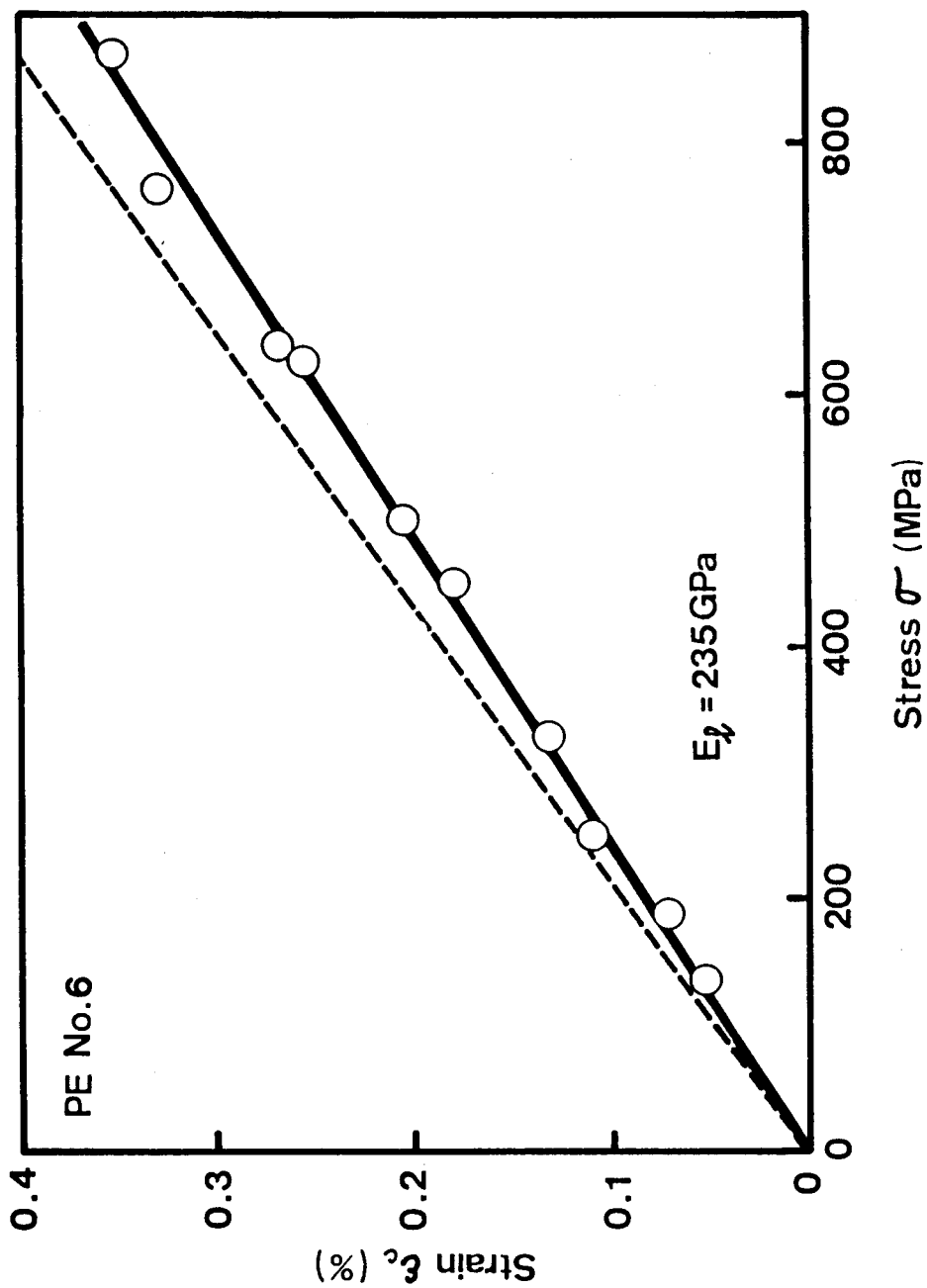


Fig. 5 Stress (σ)-strain (ϵ_c) curves for the (002) plane of polyethylene No.6. Broken line indicates the stress-elongation curve for the whole specimen.

て、図4、5より結晶弾性率 E_c を求めると235GPaの値が得られた。この値は先程来述べてきたPEの E_c 値に等しく、超高弾性率試料においても応力均等の仮定が成立しているものと考えられる。この点に関して、松生らも延伸倍率300倍、常温における試料弾性率200GPa以上の試料について同様の測定を行った結果、得られた結果は幾分低かったが ($E_c = 213 \sim 229$ GPa)、結果的に応力均等の仮定の成立を報告している¹⁶⁾。図5中破線では、No.6の試料の応力-ひずみ曲線を併せて示した。初期勾配より試料弾性率として207.5 GPaが得られ、 E_c 値にほぼ等しい。また、試料の応力-ひずみ曲線もこの範囲では直線であり、その後応力にして1500MPa以上で非線形の挙動が生じ始め、3680MPa (ひずみにして2.29%) で破断した。

図6には、No.7の荷重前、荷重下、および除重後の(002)反射の回折プロフィールを各々示した。回折ピークはCuK α 線のDoubletに基づき高角度側にショルダーを有している。図より、回折ピークの半価幅および強度は低応力域では一定であるが、高応力側で各々変化している。しかしながら、これらは除重後には回復している。回折ピーク位置もまた、応力下では低角度側にシフトしているが、除重後は回復している。そこで次にこれらシフトを目視および次に述べるカーブ分離により見積もった。カーブ分離に当たっては回折プロフィールをガウス型と仮定し、i) CuK α_1 による回折強度はCuK α_2 のその2倍である。ii) CuK α 線のDoubletに基づく各ピークの半価幅は等しい。iii) CuK α 線のDoubletに基づく回折角の差($\Delta 2\theta$)は等しい。として、最小二乗法によりカーブフィッティングを行った。得られた結果を図6中実線で示し、そこから得られる $\sigma - \epsilon_c$ 曲線を図7中●で示した。図より明らかなように、カーブ分離により見積もったひずみは目視によるひずみ(○)に一致し、 E_c 値としてやはり235GPaが得られた。また、 ϵ_c は約400MPa以上でレベルオフしているが、この応力域は回折プロフィールの半価幅が増加し、回折強度の低下が生じ始める応力域に一致している。このことから、格子ひずみのレベルオフには高応力による微細構造の変化が関与しているのではないかと考えられる。

図8には線状低密度PEであるNo.8(●)およびNo.9(○)、さらに高圧結晶化試料(No.10)(●)について測定を行った $\sigma - \epsilon_c$ 曲線を示した。上で示してきた試料に比較して、加え得た応力は小さいが、 ϵ_c は実験誤差($\pm 0.011\%$)以上であり、 $\sigma - \epsilon_c$ 曲線は図中原点を通り235GPaに対応する勾配を有する一本の直線で表すことができた。

表2には、従来ポリエチレンの分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_c に関して報告された値をまとめて示した。表は上から順に、X線回折法により得られた実測 E_c 値、ラマンスペクトル、非弾性中性子散乱、赤外線吸収スペクトルを用いて得られた実測 E_c 値、計算値、および報告されたものの中で試料弾性率が200GPaを越える値を示した。表より、計算値は計算手法、計算上の仮定、および用いる力の定数に依存して160GPaから494GPaに至る値が報告されており、Cristらが、“分光学的に得られた E_c 値は理論的な値ではなく、実験的に得られた力の定数の再構成値にすぎない”と述べている^{3a)} のも無理はない。また、

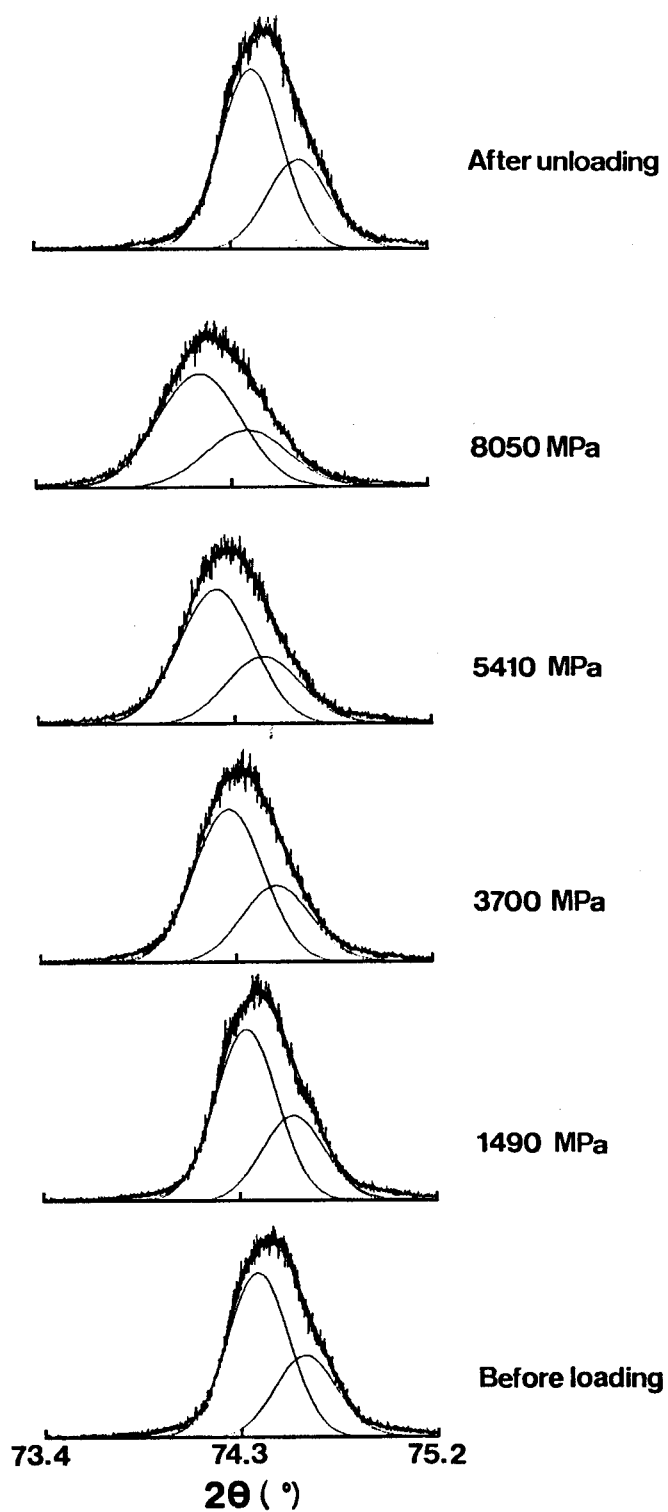


Fig. 6 Diffraction profiles for the (002) plane of polyethylene No.7 before loading, at loading and after unloading. Fitting curves are also superposed on figure

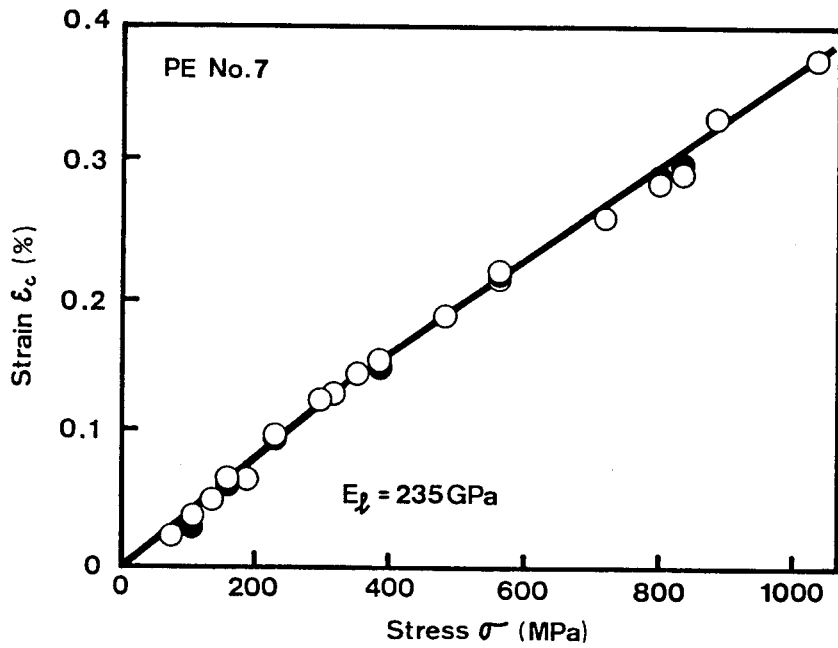


Fig. 7 Stress (σ)-strain (ϵ_c) curves for the (002) plane of polyethylene No.7. Strains are detected by eye ($\circ$) and by curve fitting ($\bullet$), respectively.

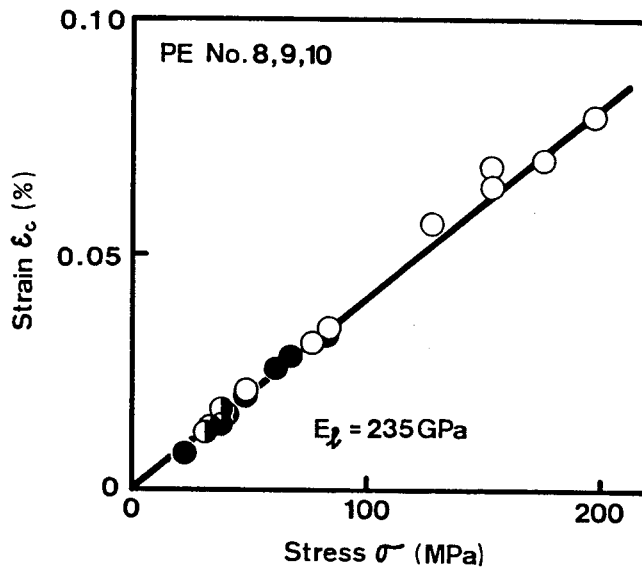


Fig. 8 Stress (σ)- strain (ϵ_c) curves for the (002) plane of polyethylene ($\bullet$); No.8, ($\circ$); No.9, and ($\bullet$); No.10

Table 3 Observed and Calculated E_1 Values of Polyethylene Already Reported

Methods	E_1 GPa	Authors	Years	References
X-ray Diffraction	235 (r.t.)	Sakurada et al.	1962	2
	235 (r.t.)	Sakurada et al.	1964	2
	196 (r.t.)	Miyasaka et al.	1966	17
	255 (-165 °C)	Ward et al.	1978	3
	150 (r.t.)	Ward et al.	1978	3
	266 (r.t.)	Ward et al.	1979	4
	213-229 (r.t.)	Matsuo et al.	1986	16
	235 (r.t.)	In this study		
Raman Scattering	235-254 (-155 °C)	Chapter 3		
	340	Mizushima et al.	1949	18
	358	Schauffele et al.	1967	19
	290	Strobl et al.	1976	20
	281	Kobayashi et al.	1983	21
Neutron Scattering	329	Feldkamp et al.	1968	22
	329	Twisleton et al.	1972	23
Infrared Spectrum	267	Wool et al.	1986	7
Calculated	182	Treloar	1960	24
	340	Shimanouchi et al.	1962	25
	290	Miyazawa	1965	26
	256	Odajima et al.	1966	27
	160	Alfrey	1966	28
	316	Kitagawa	1968	29
	285	Frank	1970	30
	324	Wobser	1970	31
	243	Shiro et al.	1971	32
	297	Boudreaux	1973	33
	221-245	Perepelkin et al.	1974	34
	380	McCullough et al.	1977	35
	316	Tashiro et al.	1978	36
	494	Dewar et al.	1979	37
	405	Crist et al.	1979	38
	420	Brower et al.	1980	39
	345,406	Karpfen	1981	40
	305	Suhai	1983	41
	341	Sorensen et al.	1988	42
Observed	262	Barham et al.	1979	43
	(288, -196 °C)	Barham et al.	1979	43
	220 (r.t.)	Kanamoto et al.	1983	10
	216 (r.t.)	Matsuo et al.	1988	44
	232 (r.t.)	Kunugi et al.	1988	45

ラマンスペクトルのLongitudinal Acoustic Modeを利用して E_1 値を求める方法では当初 340GPa程度の値が報告されていたが、隣接分子鎖間に働く力により振動数が影響され、これらの値は高く見積もられすぎていると考えられている²⁰⁾。その後、孤立鎖について自由端の振動数を用いて現在では281GPaの値が報告されている。しかしながら、ラマンスペクトルによる E_1 値の測定の際、stem長の見積もり、結晶化度、および非晶領域の効果をいかに評価するかの問題については未だ解決されていない。また、中性子散乱法においても現在のところ測定精度上の問題がある。試料の弾性率に関して、近年ポリエチレンの高弾性率化に関する研究が著しく進展し、常温において最高232GPaまでの値が報告されており、PEにおいては高弾性率化の極限が達成されものと考えられる。Barhamらは-196℃、2.5Hzの周波数で動的弾性率を測定した結果、262GPaの値を得、さらにこの値に補正を加えることにより 288 ± 10 GPaの値を報告している⁴³⁾。しかしながら、 E_1 値は常温では235GPaであり、次章で示すように-155℃においても254GPaまでであることから、この補正の妥当性には疑問が残る。ただしこのような試料では動的な測定と静的な測定、言い換えれば、断熱弾性率と等温弾性率の差や、卑近な例では断面積の見積もりの誤差も考慮にいれることが必要と思われる。

4. 総 括

X線回折法を用い、微細構造を異にする十種類のポリエチレンの分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_1 を室温で測定した。その結果、試料弾性率にして0.4GPaから200GPaまで異にするPE試料についていずれの場合も E_1 として235GPaが得られた。このことから、試料に加えた応力は結晶領域にも均等に掛かっていること、言い換えれば、X線回折法による結晶弾性率測定の際の“応力均等の仮定”に対して実験的な支持が与えられたものと考えられる。したがって、応力の不均一分布を論拠とした批判は全くその根拠を失ったことになり、X線回折法により得られた E_1 値がそのポリマーの固有値としての極限物性を示すことが確認された。

文 献

- 1) 西野 孝, 畑 克彦, 中前勝彦, 松本恒隆, 第86回ポバール会記録, p.8 (1985)
- 2) I. Sakurada, K. Nukushina, and T. Ito, *J. Polym. Sci.*, 57, 651 (1962), I. Sakurada, T. Ito, and K. Nakamae, *J. Polym. Sci.*, C15, 75 (1966), I. Sakurada and K. Kaji, *J. Polym. Sci.*, C31, 57 (1970)
- 3) R. N. Britton, R. Jakeways, and I. M. Ward, *J. Mater. Sci.*, 11, 2057 (1976)
- 4) J. Clements, R. Jakeways, and I. M. Ward, *Polymer*, 19, 639 (1978)
- 5) J. Clements, R. Jakeways, I. M. Ward, and G. W. Longman, *Polymer*, 20, 295 (1979)
- 6) B. Fanconi, and J. F. Rabolt, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 23, 1201 (1985)

- 7) R.P.Wool, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 805 (1980)
- 8) G.Wu, K.Tashiro, M.Kobayashi, T.Komatsu, and K.Nakagawa, *Macromolecules*, 22, 758 (1989)
- 9) P.J.Lemstra, R.Kirschbaum, T.Ohta, and H.Yasuda, "Developments in Oriented Polymers-2", I.W.Ward ed., Elsevier Appl.Sci.Pub.Ltd. (1987) London and New York, Chapter 2
- 10) T.Kanamoto, A.Tsuruta, K.Tanaka, M.Takeda, and R.S.Porter, *Polym. J.*, 15, 327 (1983)
- 11) D.C.Bassett, *Proc.Roy.Soc.*, A377, 25, 39, 61 (1981)
- 12) F.W.Jones, *Proc.Roy.Soc.* A166, 16 (1938)
- 13) C.W.Bunn, *Trans.Faraday Soc.*, 35, 482 (1939)
- 14) M.G.Gubler, and A.J.Kovacs, *J.Polym.Sci.*, 34, 551 (1959)
- 15) K.Tashiro, M.Kobayashi, and H.Tadokoro, *Macromolecules*, 10, 413 (1977)
- 16) M.Matsuo, and C.Sawatari, *Macromolecules*, 19, 2036 (1986)
- 17) K.Miyasaka, and K.Makishina, *Kobunshi Kagaku*, 23, 785 (1966)
- 18) S.Mizushima, and T.Shimanouchi, *J.Am.Chem.Soc.*, 71, 1320 (1949)
- 19) R.F.Shauffele, and T.Shimanouchi, *J.Chem.Phys.*, 47, 3605 (1967)
- 20) G.R.Strobl, and R.Eckel, *J.Polym.Sci.Polym.Phys.Ed.*, 14, 913 (1976)
- 21) M.Kobayashi, K.Sakagami, and H.Tadokoro, *J.Chem.Phys.*, 78, 6391 (1983)
- 22) L.A.Feldkamp, G.Venkaterman, and J.S.King, "Neutron Inelastic Scattering" vol.2, Proc.Symp.Copenhagen 1968, IAEA, Vienna, p.159
- 23) J.F.Twisleton, and J.W.White, "Neutron Inelastic Scattering" Proc.Symp. Grenoble 1972, IAEA, Vienna
- 24) L.R.G.Treloar, *Polymer*, 1, 95 (1960)
- 25) T.Shimanouchi, M.Asahina, and S.Enomoto, *J.Polym.Sci.*, 59, 93 (1962)
- 26) T.Miyazawa, *Repts.Progr.Polym.Phys.Jpn.*, 8, 47 (1965)
- 27) A.Odajima, and T.Maeda, *J.Polym.Sci.*, C15, 55 (1966)
- 28) T.Alfrey, "Theoretical Strength of Materials", NAS-NRC Publishers.MAB-221-M (1966)
- 29) T.Kitagawa, Dr.Thesis, Osaka University (1968)
- 30) F.C.Frank, *Proc.Roy.Soc.London, Ser. A*, 319, 127 (1970)
- 31) G.Wobser, and S.Blasenberg, *Kolloid.Z.Z.Polym.* 241, 985 (1970)
- 32) Y.Shiro, and T.Miyazawa, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 44, 2371 (1971)
- 33) D.S.Boudreaux, *J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.*, 11, 1285 (1973)
- 34) K.E.Perepelkin, *Faserforsch. Textiltech.*, 25, 251 (1974)

- 35) R.L.McCullough, A.J.Eisenstein, and D.F.Weikart, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 15,1837 (1977)
- 36) K.Tashiro, M.Kobayashi, and H.Tadokoro, *Macromolecules*, 11,914 (1978)
- 37) M.J.S.Dewar, Y.Yamaguchi, and S.H.Suck, *Chem. Phys.*, 43,145 (1979)
- 38) B.Crist, M.A.Ratner, A.L.Brower, and J.R.Sabin, *J. Appl. Phys.*, 50,6047 (1979)
- 39) A.L.Brower, J.R.Sabin, B.Crist, and M.A.Ratner, *Int. J. Quant. Chem.*, 18,651 (1980)
- 40) A.Karpfen, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 75,238 (1981)
- 41) S.Suhai, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 21,1341 (1983)
- 42) R.A.Sorensen, W.B.Liau, L.Kesner, and R.H.Boyd, *Macromolecules*, 21,200 (1988)
- 43) P.J.Barham, and A.Keller, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 17,591 (1979)
- 44) M.Matsuo, and C.Sawatari, *Macromolecules*, 21,1653 (1988)
- 45) T.Kunugi, S.Oomori, and S.Mikami, *Polymer*, in press.

第三章 微細構造を異にするポリエチレンの結晶弾性率の温度依存性

第一節 分子鎖軸方向の結晶弾性率¹⁾

1. 緒 言

前章では、微細構造を異にするポリエチレン(PE)について分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_1 を測定した結果、いずれの試料についても室温で E_1 として 235 GPa が得られ、X線回折法による結晶弾性率測定の際の、“応力均等の仮定”が成立することを確認した。本節では、前章で取り上げたPE試料の内のいくつかについて、結晶内分子鎖の運動性ならびに高温下・低温下での機械的性質を論じるうえで重要な E_1 の温度依存性を -165℃ から 110℃ の温度範囲で検討した。

2. 試 料

前章で取り上げた試料の内、No. 2～No. 5の試料を E_1 の温度依存性の測定に供した。

3. 結果および考察

3. 1 高温における結晶弾性率の温度依存性

まず、No. 2試料の高温下での結晶弾性率について検討を行った。

図1には、No. 2試料子午線反射である(002)面を用いて測定を行った、各温度における結晶格子の応力(σ)-ひずみ(ϵ)曲線を併せて示した。64℃以下の測定点はすべて原点を通る同一の直線で表すことができた。しかしながら、81℃における測定点は明らかに傾きの異なる直線となった。

図2には σ - ϵ 曲線の勾配より求めた、No. 2試料の E_1 と温度の関係を示した。 E_1 値は常温において前章で示したように 235 GPa であり、65℃までは一定であった。しかしながら、それ以上の温度域において急激に低下し、97℃では 160 GPa と常温における値の約 70% となった。このことは、温度の上昇に伴い結晶格子の熱振動の非調和性が増大し、65℃以上でPE結晶内分子鎖の運動性が激しくなったためであると考えられる。そこで次に、結晶格子の非調和性を反映する物性値として面間隔の熱膨張挙動に注目した。

図3には、No. 2試料について測定を行ったPE結晶(002)面の面間隔と温度の関係を示した。なお、図中○は昇温測定時の、また、●は降温測定時のプロットであるが、可逆的であることがわかる。図より面間隔は温度の上昇に伴い熱収縮した。また、その熱収縮挙動において約 65℃ に屈曲点が存在した。この屈曲点前後での面間隔の熱収縮率 α を求めると、低温側では $-9.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であるのに比較して、高温側では $-18.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と約 2 倍の

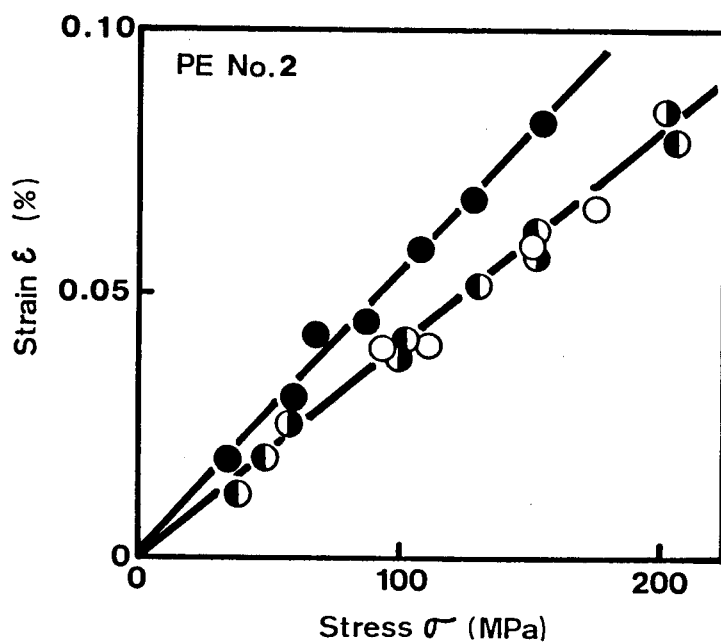


Fig. 1 Stress (σ)- strain (ϵ) curves for the (002) plane of polyethylene No.2 at (○); 22 °C, (◐); 40 °C, (◑); 64 °C, and (●); 81 °C

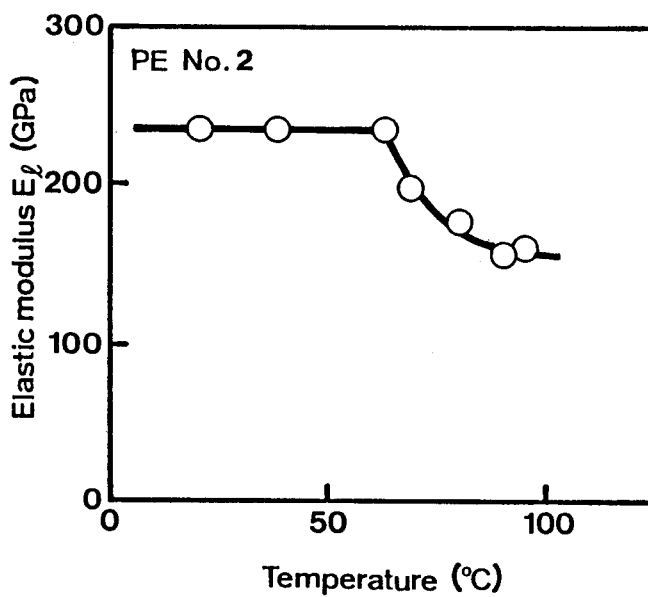


Fig. 2 Relationship between temperature and the elastic modulus E_1 of polyethylene No.2

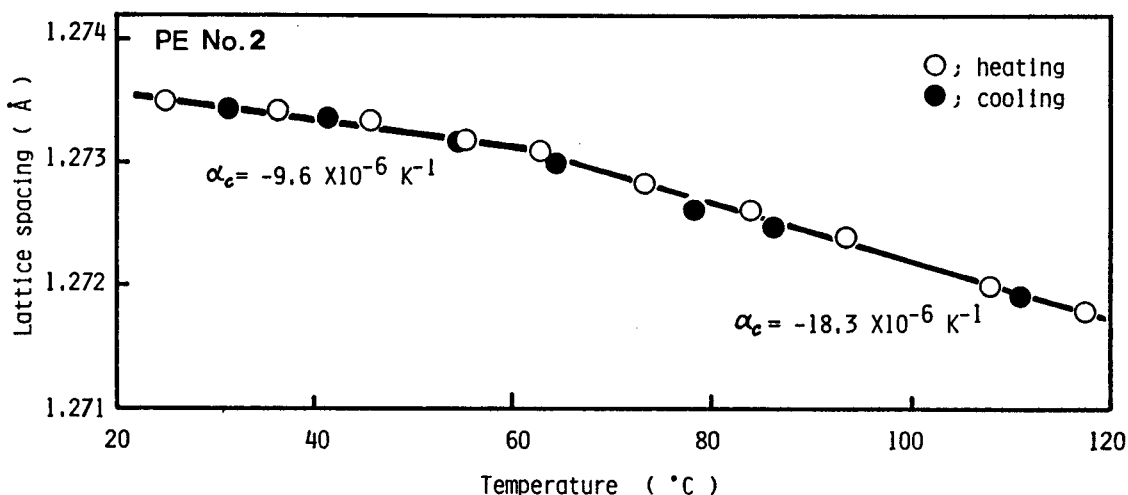
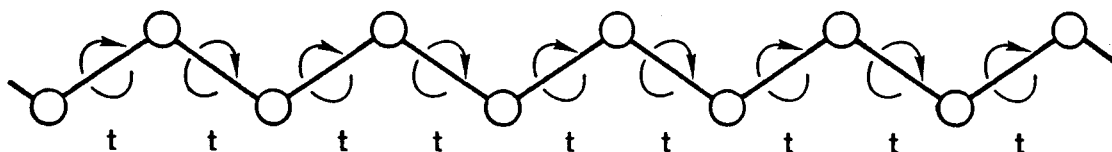


Fig. 3 Effect of temperature on the lattice spacing for the (002) plane of polyethylene No.2

値となった。常温以上におけるPE結晶c軸方向の熱収縮挙動については従来、多数の報告がなされている²⁻⁴⁾。Kobayashiらは単結晶マット延伸物(120℃, 2時間熱処理)について同様の測定を行った結果、(002)面の面間隔の熱収縮挙動において約65℃に屈曲点を見だし、この温度を境にして高温側で α_c の値が1.75倍になることを報告している(20~65℃; $-12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 65~120℃; $-21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)⁴⁾が、これは図3の結果に対応している。一般に、面間隔の温度変化は結晶内原子の熱振動の非調和性により生じる。したがって、PE分子鎖の結晶内での鎖軸方向への熱振動は面間隔における屈曲点を境にしてその様式が変化しているといえることができる。また、この屈曲点は、 E_f の低下し始める温度に対応している。これらの結果より、65℃以上の温度域でNo.2試料結晶内での分子鎖の鎖軸方向への熱振動、言い換えれば、非調和的な格子振動は急激に増加し、これに基づき E_f が低下するものと考えられる。

さてこのようなPE結晶内での分子運動については従来、動的粘弾性⁵⁻⁷⁾、広幅NMR⁸⁻¹⁰⁾等の解析からもその存在が認められ、上記 E_f が低下し、 α_c の変化する温度域以上で α 分散(α_1 , α_2 分散)¹¹⁾と称される結晶内での分子運動が生じることが数多く報告されている。しかしながら、その分子論的機構に関しては必ずしも定説が存在しない。たとえば、岩柳⁸⁾はNMR測定において広幅成分の狭化の磁界に対する異方性から、分子鎖軸まわりの回転を考えているのに対し、Olf, Peterlinら⁹⁾は、分子鎖軸まわりの回転に比較して、分子鎖が180°回転するごとに分子鎖に沿ってメチレン基17分ジャンプするflip-flop motionを仮定することにより α 分散をよく説明できると報告している。一方、Pechholdは結晶内分子鎖にdouble kinked chainを導入し、この生成運動を α 分散の原因と考えている¹²⁾。いずれにせよ、65℃以上で E_f が急減したことから考え、高温で励起される分子運動には、

1) Homogeneous internal rotation angle model



2) Kinked chain model

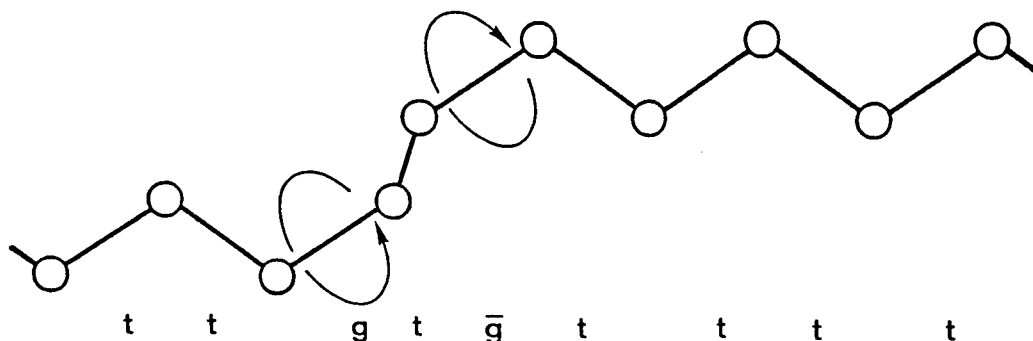


Fig. 4 Schematic representation of (1) Homogeneous internal rotation angle model and (2) Kinked chain model

単に分子鎖軸まわりの回転運動だけでなく何らかの鎖軸方向への運動モードが関与しているものと考えられる。そこで、図3で示したc軸長の熱収縮は E_1 の低下をもたらすものと考え、図4に示した2つのモデルを考えることにより、PEの E_1 の低下原因の検討を行った。

まず、第一のモデルでは、分子鎖にねじれが導入され、図3で示したc軸長の熱収縮がすべてC-C結合まわりの均一な内部回転角の変化に基づくとして仮定した場合の E_1 を計算した。すなわち、PE本来のstretchingとbendingの変形機構に対して内部回転の機構が加わった場合、その力の定数が小さいことから E_1 値を低下させることが期待される。all-trans位置の内部回転角 τ を 180° とした場合、 100°C において $\tau=174.4^\circ$ となる。なお、計算にあたっては、らせんの1モノマー単位当たりの回転角 θ の変化 $\Delta\theta$ を0とする田代ら¹³⁾の方法および $\Delta\theta \neq 0$ とする島内ら¹⁴⁾の方法を用いた。また、C-C結合距離 $=1.54\text{ \AA}$ 、 $\angle\text{CCC}=109.5^\circ$ 、 $\theta=180^\circ$ 、C-C stretchingの力の定数 $=5\text{ mdyn/\AA}$ 、 $\angle\text{CCC}$ bendingの力の定数 $=1.2\text{ mdyn/\AA}$ 、内部回転の力の定数 $=0.09\text{ mdyn/\AA}^2$ とした¹³⁾。

第二のモデルでは、トランスコンフォメーションの連続した完全伸長型平面ジグザグ構造に2つのゴーシュコンフォメーション(gt $\bar{g}$)が導入された場合の E_1 を計算した。この場合、図4に示したように、分子鎖はいくらか平行移動した位置にずれ、kinked chainを形成する。Pechholdにより提唱されているこのkinked chainは、エネルギー的な面からも分子鎖に導入されやすいと考えられている¹²⁾。ここで、高温での熱収縮を全てkinkによる

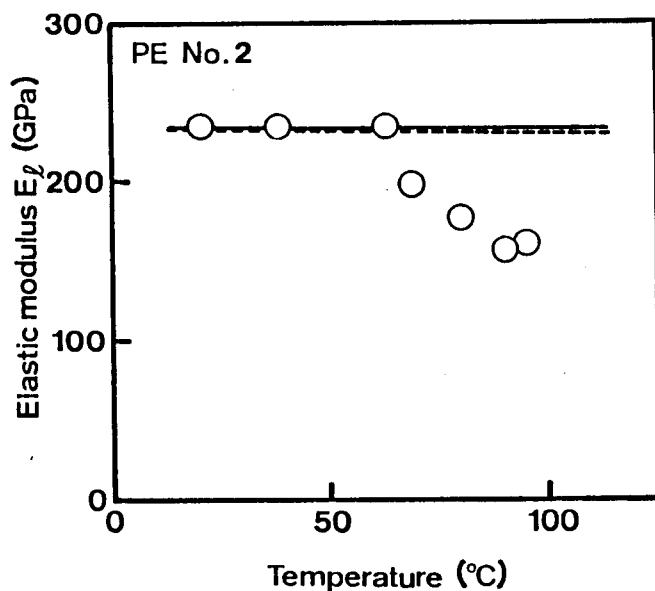


Fig. 5 Relationship between temperature and the elastic modulus E_2 of polyethylene No.2, calcd. based on the homogeneous internal rotation angle model with Tashiro's method (solid line), Shimanouchi's method (broken line)

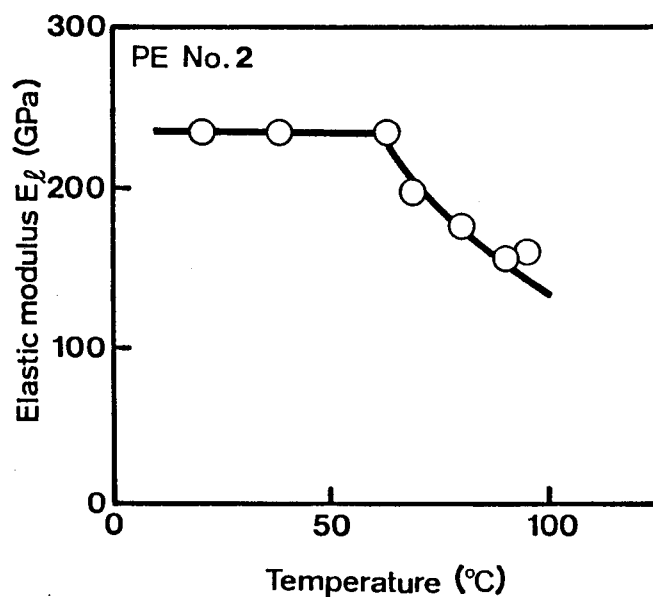


Fig. 6 Relationship between temperature and the elastic modulus E_2 of polyethylene No.2, calcd. based on the kinked chain model

ものとする、その含有量は100℃で0.113mol%となる。さらに、直列モデルを仮定し、式(1)により E_l を計算した。

$$1/E_l = (1-X)/E_l^0 + X/E_{kink} \quad (1)$$

ただし、左辺は各温度における E_l の逆数を示し、 E_l^0 、 E_{kink} は各々、室温の E_l および kink 部分の弾性率を示している。また、 X は kink 含有量である。

第一のモデル、第二のモデルについて E_l の計算を行った結果を図5、6に各々示した。図より明らかなように、第一のモデルでは温度の上昇に伴う E_l の変化を全く説明できなかった。一方、第二のモデルにおいて kink の弾性率を0.35GPaとした場合、 E_l の温度依存性をよく再現している。このことから、No.2のPEの E_l の高温での低下は、温度の上昇に伴う熱振動の増加により分子鎖が均一にねじれたためと考えるよりも、むしろたとえば kink のような一部非常に屈曲した部分が分子鎖に少量導入され、この部分の内部回転による変形が生じたためと考えることによってのみ説明できることが明らかになった。

以上、No.2試料について得られた結果について述べてきたが、次に、No.3試料の E_l の温度依存性を検討した。

図7には、No.3試料(002)面を用いて測定を行った面間隔と温度の関係を示した。面間隔は温度の上昇に伴い熱収縮する中、50℃に屈曲点が存在した。屈曲点前後で熱膨張係数は約2倍になっており、これはNo.2試料に一致している。しかしながら、No.2試料の場合屈曲点は65℃であったのに対し、No.3試料では50℃となった。また、No.3試料の分子鎖軸に対して直角方向(200)面の面間隔と温度の関係においても約55℃に屈曲点が存在し、この温度を挟んで熱膨張係数は $4.6 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ から $5.8 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ へと増大した。これらのことから、No.3のPEでは50℃から結晶内分子鎖の運動性が増大するものと考えられる。

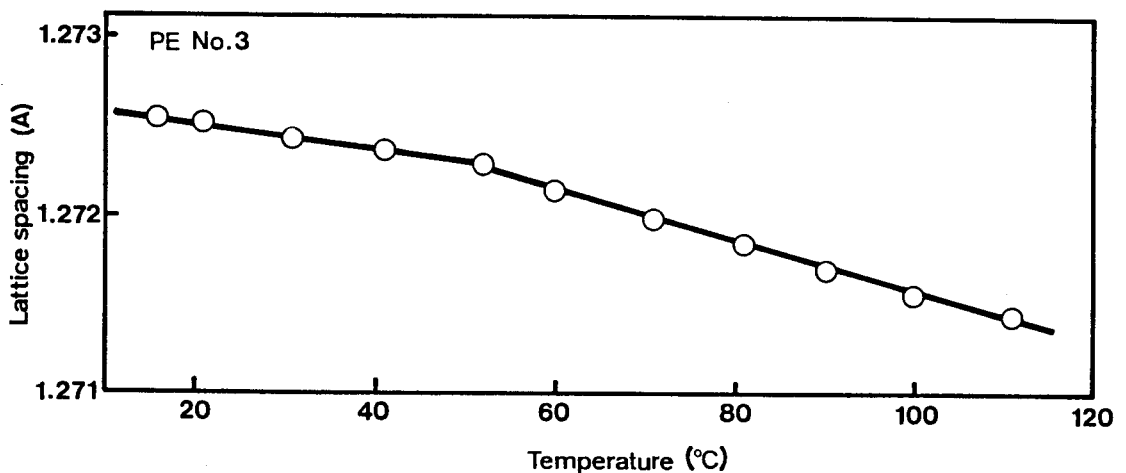


Fig. 7 Effect of temperature on the lattice spacing for the (002) plane of polyethylene No.3

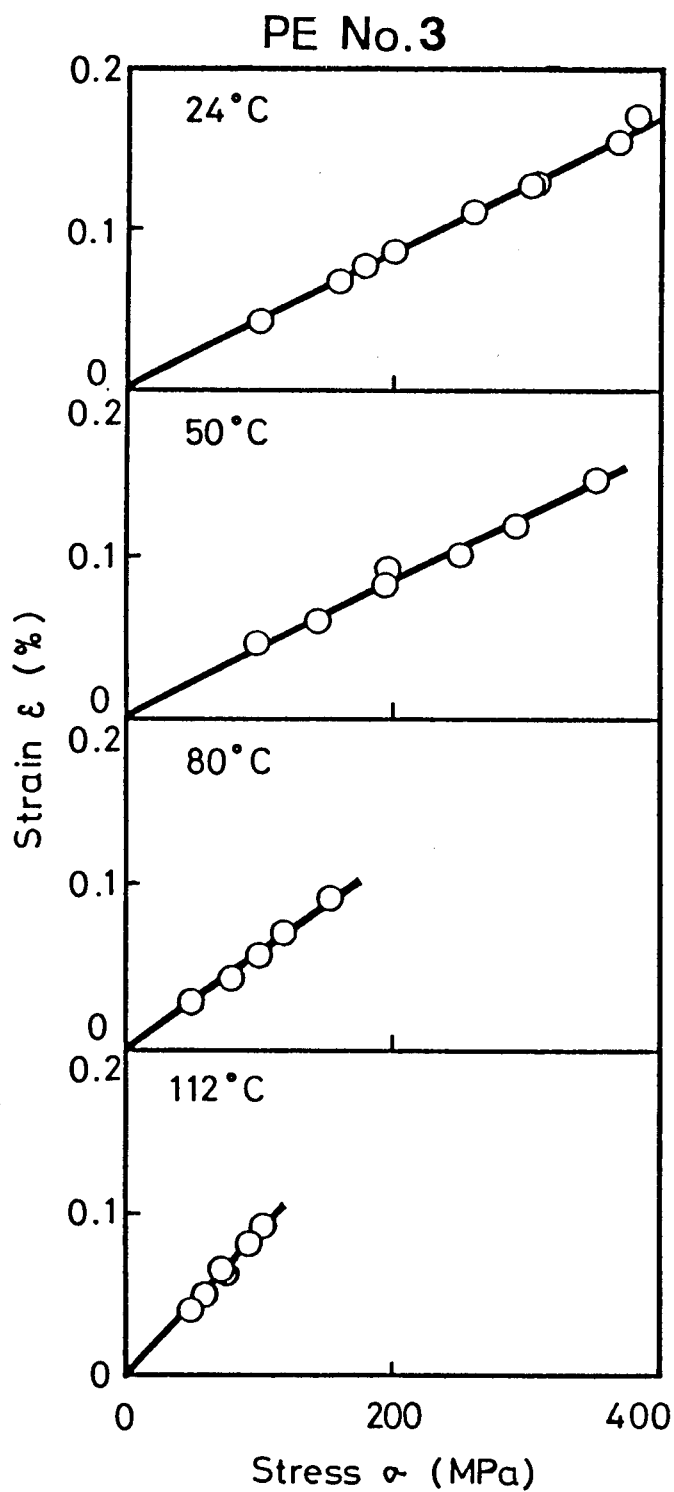


Fig. 8 Stress (σ)- strain (ϵ) curves
for the (002) plane of polyethylene
No.3

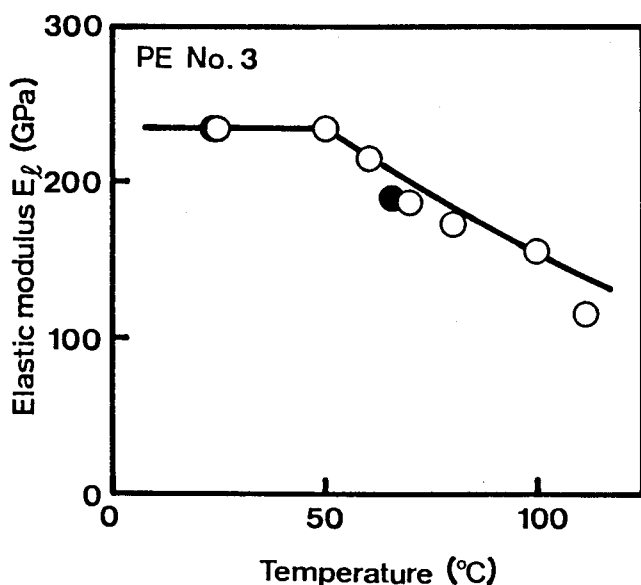


Fig. 9 Relationship between temperature and the elastic modulus E_1 of polyethylene No.3, calcd. based on the kinked chain model, filled circle indicates the E_1 for annealed sample.

図8には、No.3試料子午線反射である(002)面を用いて測定を行った各温度における結晶格子の σ - ϵ 曲線を示した。常温および50℃の σ - ϵ 曲線の傾きは同一であるが、それ以上の温度域で勾配が増加している。このことはNo.3試料の E_1 に温度依存性が存在することを示している。そこで次に σ - ϵ 曲線の勾配から得られる E_1 を温度に対してプロットした。

図9には、No.3試料の E_1 と温度の関係を示した。 E_1 値は50℃付近までは235GPaと一定であるが、この温度域以上で急激に低下している。なお、図中実線ではkinked chain modelを用いて行った計算結果を示した。kink部分の弾性率をNo.2と同じく0.35GPaとして計算を行った結果、 E_1 の低下し始める温度域は異なっているが、No.3試料においても E_1 の温度依存性をよく再現している。したがって、No.3試料の高温での E_1 の低下もまた分子鎖に導入された少量の屈曲部分の内部回転にその原因を求めることができるものと考えられる。

さて、高温で σ - ϵ 曲線の測定を行う際、クリープ等を経て試料の微細構造が変化し、応力の不均一分布が生じた場合、 E_1 が低下する可能性がある。そこで、No.3試料を予め80℃、100MPaで1時間熱処理を行った試料について求めた E_1 値を図9中●で示した。図より、24℃で234GPa、66℃で193GPaが得られた。これらの値はいずれも図9中○の結果に一致しており、高温での E_1 の低下はこのような微細構造の変化に基づくものではないと考

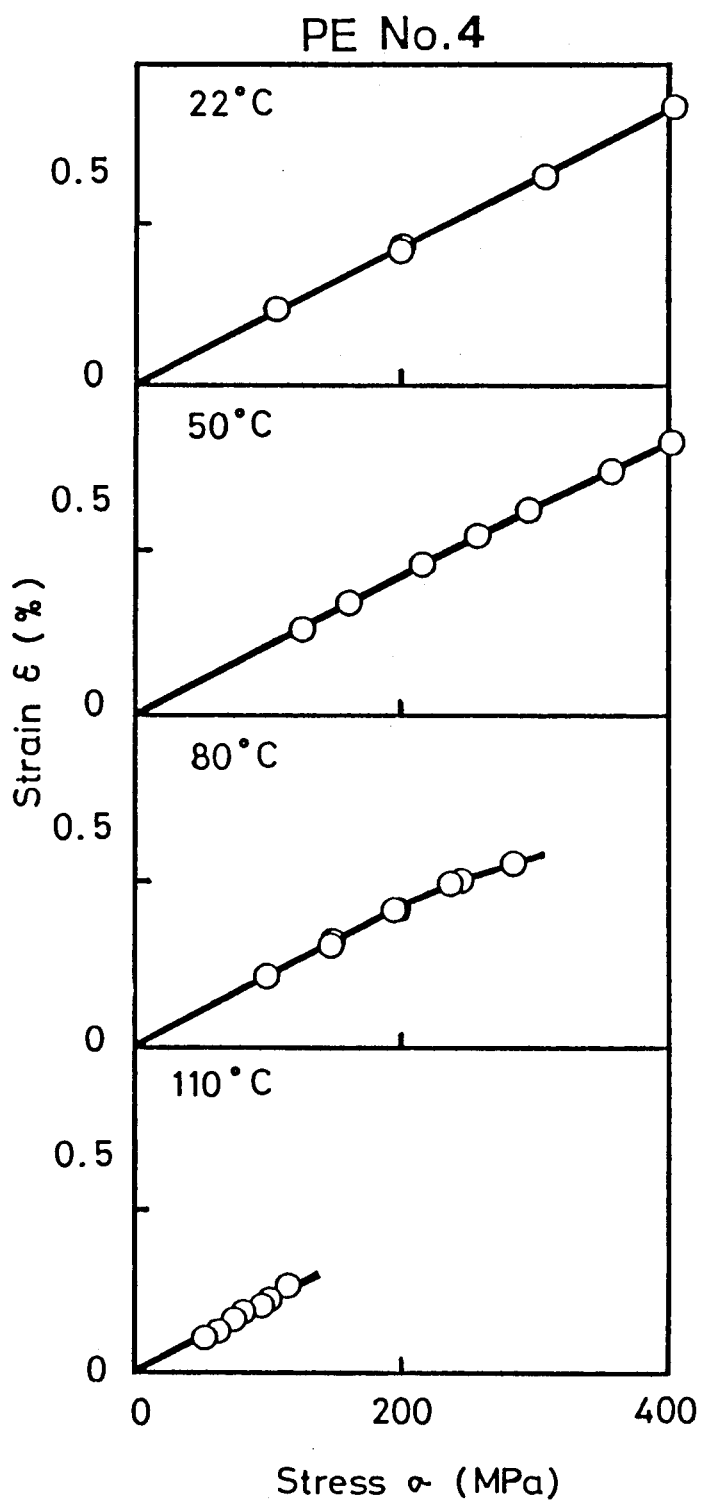


Fig.10 Stress (σ)- strain (ϵ) curves
for the (002) plane of polyethylene
No.4 35

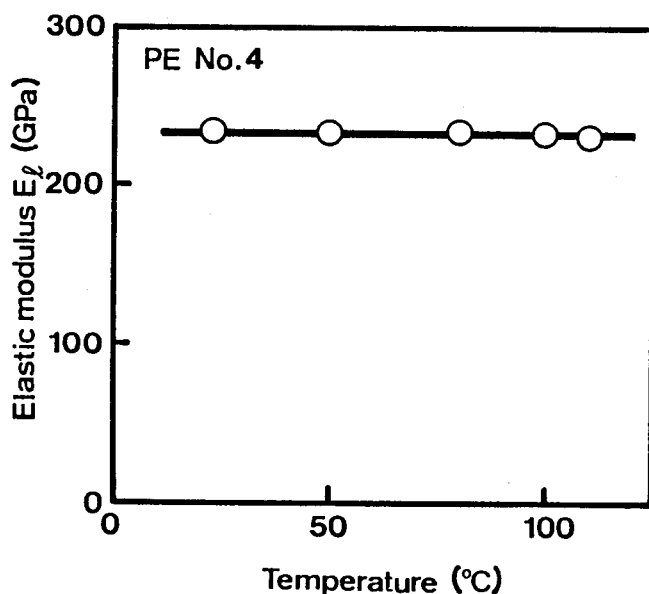


Fig.11 Relationship between temperature and the elastic modulus E_l of polyethylene No.4

えられる。

以上、No.2, No.3試料において E_l 値には温度依存性が有り、面間隔の熱膨張挙動における屈曲点と対応することを示してきた。次に、No.4, No.5試料の E_l の温度依存性について検討を行った。

図10には、No.4試料子午線反射である(002)面を用いて測定を行った各温度における結晶格子の σ - ϵ 曲線を併せて示した。温度の上昇に伴い試料に加え得る最大応力は減少したが、No.2, 3の場合とは異なり、No.4では σ - ϵ 曲線の勾配は常温から110℃まで一定であった。

図11には、No.4試料の E_l と温度の関係を示した。図より明らかなように、 E_l は常温から110℃に至るまで235GPaと一定であった。すなわち、微細構造を異にしたとき、化学的に同種のPEであるにもかかわらず、高温で E_l の低下する場合と低下しない場合が存在した。No.2, No.3試料では E_l の低下する温度域において面間隔の温度変化に屈曲点が存在した。そこで次に、No.4試料の面間隔の熱膨張挙動を検討した。

図12には、No.4試料(002)面の面間隔と温度の関係を示した。面間隔は温度の上昇に伴い単調に減少し、その熱膨張係数 α_c は常温から115℃に至るまで $7.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であった。この値は、No.2, No.3試料の低温側の α_c にほぼ一致している。すなわち、いずれの試料においても50℃、あるいは65℃まではその熱膨張係数がほぼ等しく、鎖軸方向に同じ割合で熱収縮する。しかしながら、No.2, No.3ではその後結晶内分子鎖の運動性の急激な増大を

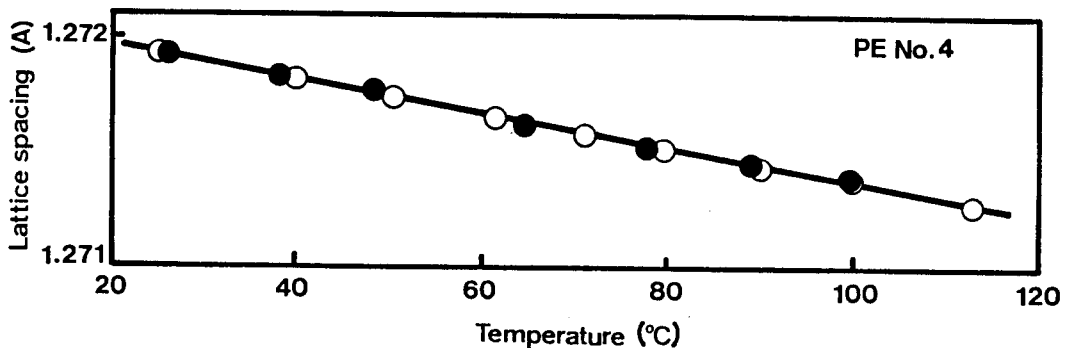


Fig.12 Effect of temperature on the lattice spacing for the (002) plane of polyethylene No.4

反映して熱収縮率が大きくなるのに比較して、No.4試料ではそのままの割合で収縮し続けた。このことは、No.4試料結晶内においては、前述のような E_1 の低下をもたらす分子運動が生じていないことを示している。

図13には、No.5試料の E_1 と温度の関係、および面間隔と温度の関係を併せて示した。No.4と同じく、 E_1 は110℃まで235GPaと一定であり、面間隔も温度の上昇に伴い単調に減少した。このようにPEでは E_1 が高温で低下する試料と低下しない試料が存在したが、前章の表1からは両者の構造パラメーター上の差異は明確ではない。しかしながら、No.4,

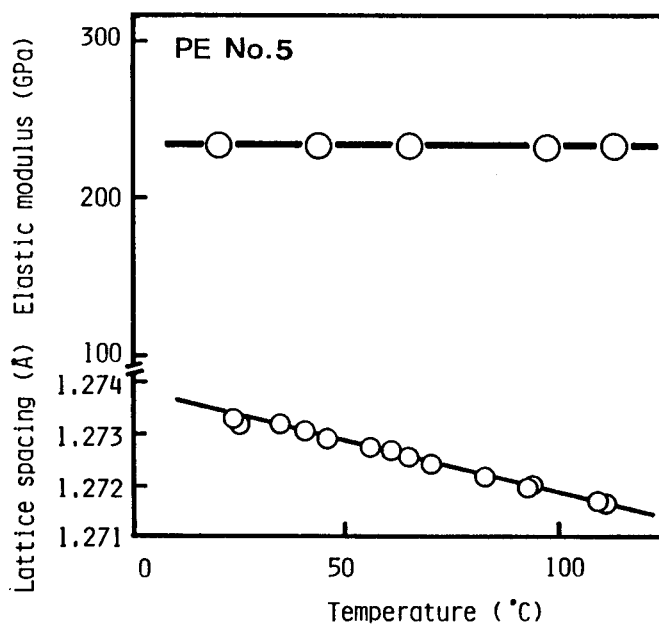


Fig.13 Relationship between temperature and the elastic modulus E_1 , the lattice spacing for the (002) plane of polyethylene No.5

No.5試料は化学的には同種のPEであっても結晶内分子鎖の運動性という観点からは全く異質であり、このことが上述の E_1 の温度依存性の差異になったものと考えられる。

3. 2 低温における結晶弾性率の温度依存性

前項では、高温域での E_1 の温度依存性を検討したが、次に、 -165°C までの低温域での測定を行った。

図14には、No.3試料子午線反射である(002)面を用いて測定を行った(a)常温、および(b) -155°C における結晶格子の σ - ϵ 曲線を示した。また、図中(c)には、伊藤らにより得られたHigh tenacity fiberの室温での σ - ϵ 曲線を併せて示した¹⁵⁾。なお、図の大きさは異なっているが、縦軸ならびに横軸のスケールは(a),(b),(c)で同じである。(b),(c)より、常温においてレベルオフするかに見えた格子ひずみも -155°C の低温では応力1500MPaに至るまで直線的に増加した。また、 -155°C におけるNo.3試料の E_1 として254GPaの値が得られた。小田島らは、 20°C および -196°C における E_1 を各々計算し、いずれの場合も257GPaの値を得ている¹⁶⁾が、この値は図14で得られた結果に対応している。

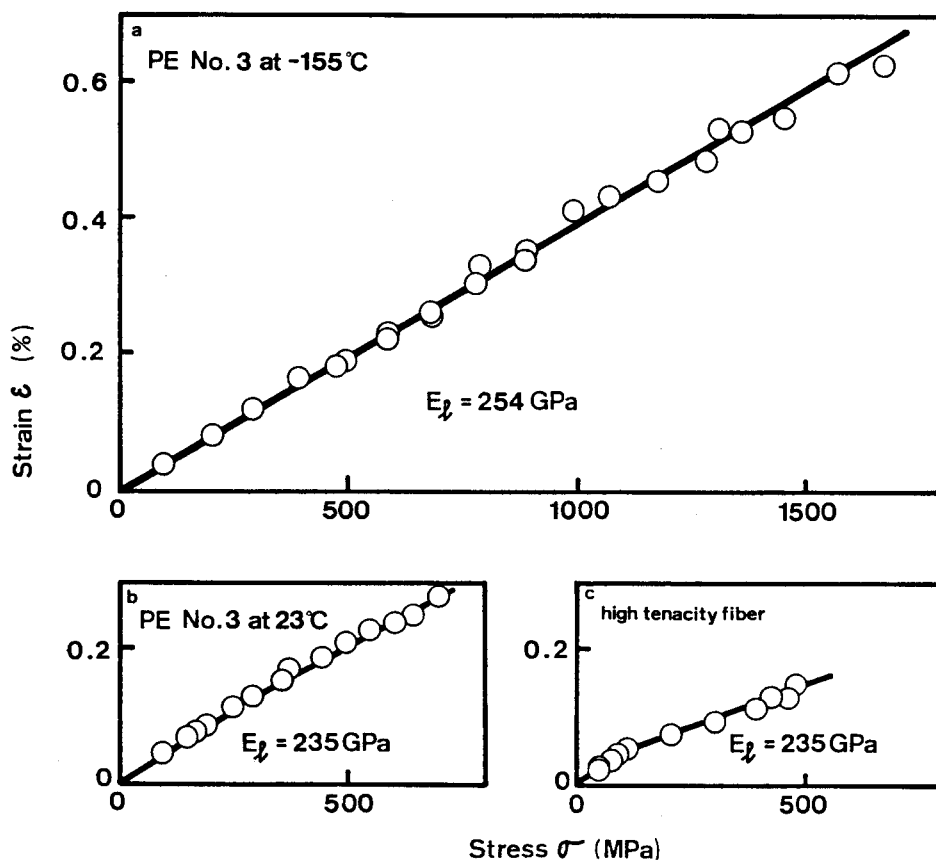


Fig.14 Stress (σ)- strain (ϵ) curves for the (002) plane of polyethylene (a) No.3 at -155°C , (b) No.3 at 23°C , and (c) high tenacity fiber after Ito et al.

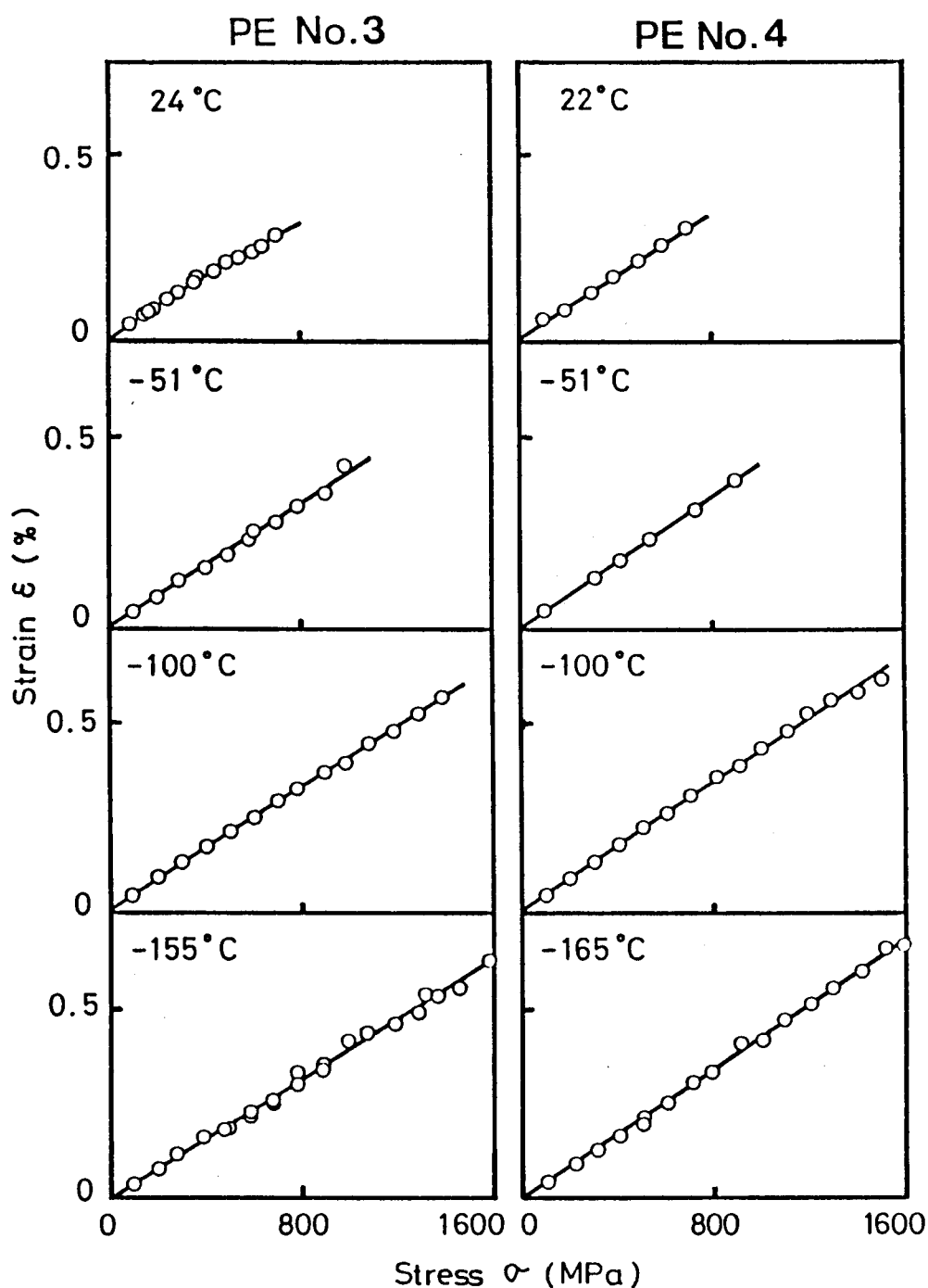


Fig. 15 Stress (σ)- strain (ϵ) curves for the (002) plane of polyethylene No.3 and No.4

図15には、No.3, およびNo.4試料(002)面について室温以下の低温域で測定を行った結晶格子の σ - ϵ 曲線を示した。低温ではいずれの場合も1000MPa以上の応力を付加することができ、 σ - ϵ 曲線は原点を通る直線で表すことができた。

図16には、図15の σ - ϵ 曲線の勾配から得られた E_1 と温度の関係を示した。No.3試料の E_1 は低温で254GPaに増加したのに対して、No.4試料の E_1 は-165℃に至るまで235GPaと一定であった。なお、図中●では、No.2試料の-150℃における E_1 値を示したが、248GPaの値が得られた。したがって、PEの E_1 値は低温においても235GPaから254GPaまでであり、300GPaを越えるような値は得られなかった。

これらの測定においては必ずみ範囲を大きく取れたことから、235GPaと254GPaの差は実験誤差範囲を越え、一応有意の差と考えられる。しかしながら、この差はいわば常温におけるPEとポリビニルアルコールの E_1 の差と同程度であり、低温においても両試料の分子鎖の変形機構は本質的に同一であるものと考えられる。また、PEの動的粘弾性挙動において-120℃~-140℃に力学分散が存在することが知られている¹⁷⁾。この分散は二つ以上の機構の重ね合わせと考えられており、それらの内一つは結晶内部の欠陥に基づくと考えられている。しかしながら、 E_1 値はこの温度範囲で大きな変化を示していないことから、 γ 分散には結晶内での鎖軸方向への運動モードは関与していないものと考えられた。

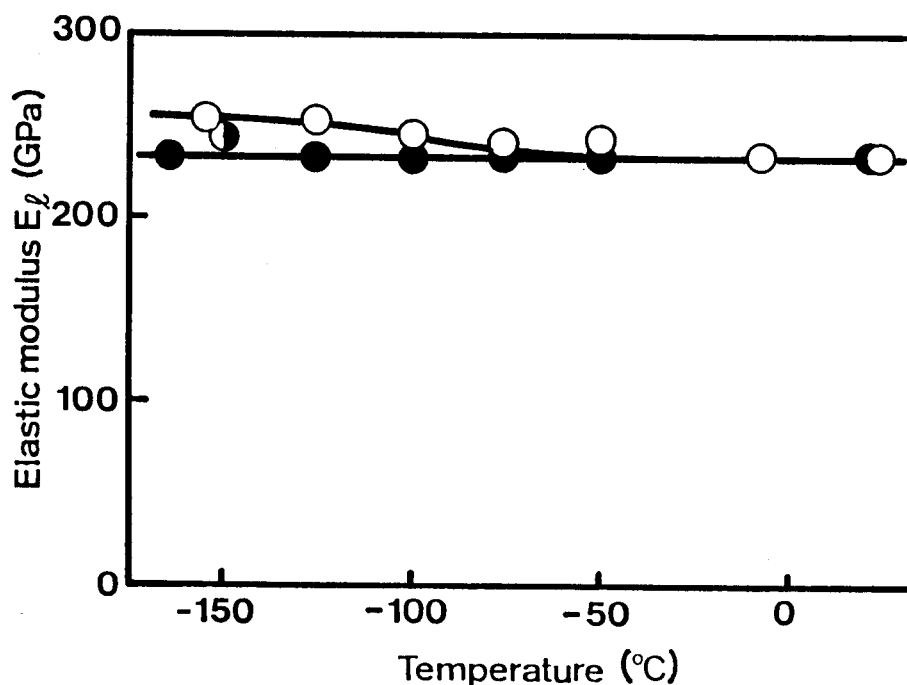


Fig.16 Relationship between temperature and the elastic modulus E_1 of polyethylene (open circle); No.3, (filled circle); No.4, and (half-filled circle); No.2

4. 総 括

ポリエチレンの分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_c の温度依存性を -165°C から 110°C の温度範囲で測定した。その結果、試料により E_c 値が高温で低下する場合と低下しない場合が存在した。この現象には結晶内分子鎖の熱振動が関与しており、分子鎖にたとえばkinkのような一部非常に屈曲した部分が少量導入されたモデルで説明できることが明らかになった。また、結晶内分子鎖の運動性は面間隔の熱膨張挙動に反映され、運動性の変化する場合 α_c は変化し、屈曲した部分が分子鎖に少量導入され、この部分の内部回転による変形が生じたため E_c はその温度域以上で低下するものと考えられた。一方、高温まで面間隔の熱膨張係数が一定であり、熱振動の様式が温度の上昇に伴って変化しない場合、 E_c は変化せず、その温度範囲で一定であるものと考えられた。また、 E_c 値は低温においても 235GPa から 254GPa までであり、分子鎖の変形機構は常温と本質的に同一であるものと考えられた。

文 献

- 1) 中前勝彦, 西野 孝, 大久保 光, 松本恒隆, 第36回高分子討論会, 予稿集, p.2438 (1987)
- 2) P. R. Swan, *J. Polym. Sci.*, 56, 403 (1962)
- 3) G. T. Davis, R. K. Eby, and J. P. Colson, *J. Appl. Phys.*, 41, 4316 (1970)
- 4) Y. Kobayashi, and A. Keller, *Polymer*, 11, 114 (1970)
- 5) M. Takayanagi, and T. Matsuo, *J. Macromol. Sci.*, B1, 407 (1967)
- 6) N. G. McCrum, *Makromol. Chem.*, 34, 50 (1959)
- 7) R. Popli, M. Glotin, L. Manderkern, and R. S. Benson, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 22, 407 (1984)
- 8) S. Iwayanagi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 4, 94 (1965)
- 9) H. Olf, and A. Peterlin, *J. Polym. Sci., A-2*, 8, 753, 771, 791 (1970)
- 10) F. Horii, and R. Kitamaru, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 19, 109 (1981)
- 11) Y. Wada, and K. Tsuge, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1, 64 (1962)
- 12) W. Pechhold, *Kolloid-Z.*, 189, 14 (1963), 228, 1 (1968), 241, 955 (1970)
- 13) K. Tashiro, M. Kobayashi, and T. Tadokoro, *Macromolecules*, 10, 731 (1977)
- 14) T. Shimanouchi, M. Asahina, and S. Enomoto, *J. Polym. Sci.*, 59, 93 (1962)
- 15) I. Sakurada, T. Ito, and K. Nakamae, *Makromol. Chem.*, 75, 1 (1964)
- 16) A. Odajima, and T. Maeda, *J. Polym. Sci.*, 15, 55 (1966)
- 17) K. M. Sinnott, *J. Polym. Sci.*, C14, 141 (1966)

第二節 分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率¹⁾

1. 緒 言

高分子結晶は主鎖方向には共有結合で結ばれている一方、分子鎖間にはvan der Waals力、水素結合等の二次結合力しか働かない等の力学的な異方性は極めて大きい。したがって、分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率 E_c の値は、応力による分子鎖間距離の増大に対応し、この値からは分子鎖間の凝集エネルギーならびにその異方性に関する知見を得ることができる。本節では、分子鎖間にvan der Waals力が働く典型的な高分子としてPEを試料として取り上げ、 -170°C から 110°C の広い温度範囲で E_c の温度依存性を測定した。

2. 実験方法

2. 1 試 料

試料として、市販高密度PE(昭和電工株)製、Sholex 5551Z, $M_n=2.09 \times 10^4$, $M_w=17.92 \times 10^4$)を用いた。上記ペレットを 210°C でメルトプレスし、氷水中へ急冷した後、 95°C 湯浴中で6倍に延伸し、 120°C で1時間緊張下で熱処理を行うことにより E_c 測定用配向・熱処理フィルム(厚み約 0.5mm)を得た。

図1には測定に供したPEフィルムの室温でのX線回折写真を示した。図より明らかなように試料の結晶性ならびに微結晶の配向性は良好である。また、赤道反射よりa軸長、b軸長を求めると、 21°C において各々、 $a=7.42\text{\AA}$, $b=4.94\text{\AA}$ であった。

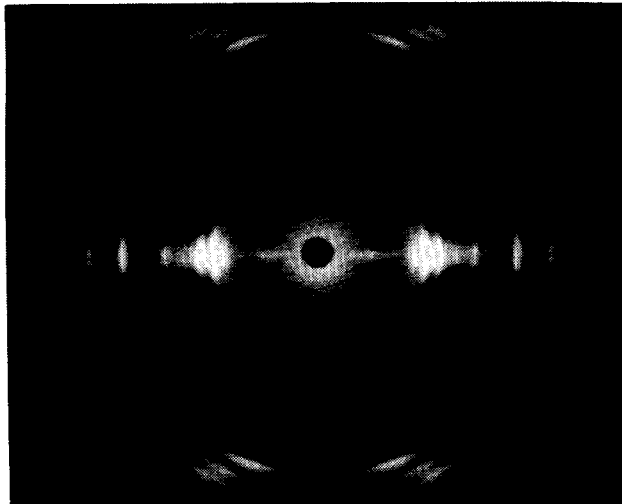


Fig.1. X-ray fiber photograph of polyethylene film.

Table 1 Characteristics of Polyethylene Film

Density	(g/cm ³)	0.956
Crystallinity	(%)	73.0
Crystallite size	(Å)	
(110)		125
(200)		135
(020)		122
(002)		180
Melting Point	(°C)	142
Heat of Fusion	(cal/g)	47.9
Degree of Orientation		0.964

表1には、前章に従って求めた諸物性値を示した。

PEフィルムの延伸軸に対して直角方向の試料弾性率(Y_r)の測定は、 E_r 測定時に荷重後1mmでの試料の伸びをダイヤルゲージで読み取るにより行った。

2. 2 結晶弾性率の測定

図2には、ディフракトメーターを用いて測定を行ったPE試料赤道方向の回折プロフィールを示した。結晶構造より各ピークについて図に示したような指数付けを行うことができた。これら反射の内、本節では比較的回折強度の大きい(110), (200), および(020)反射を用いて各温度で E_r の測定を行った。

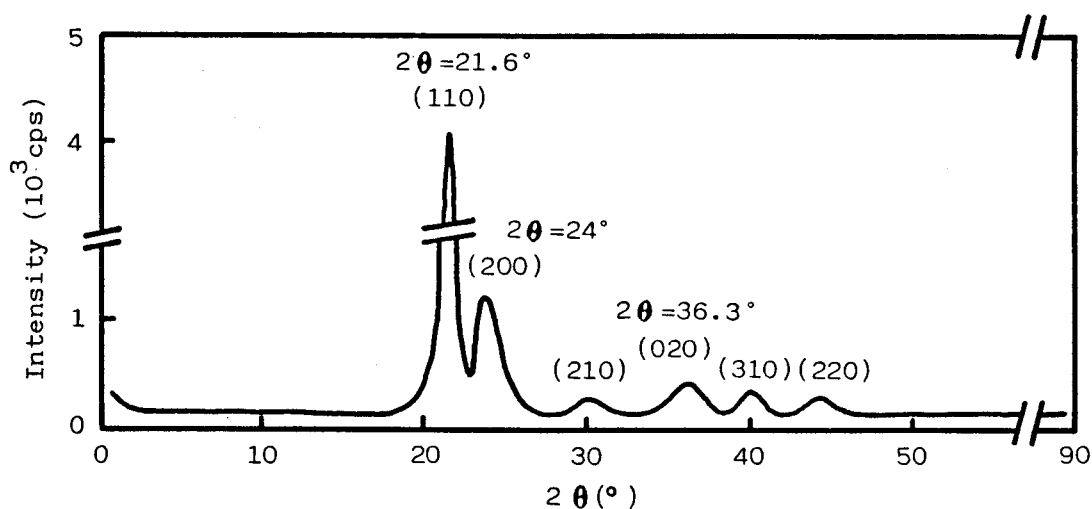


Fig.2. Equatorial diffraction pattern of polyethylene.

E_1 の測定には、上記フィルムより延伸軸に対して直角に幅5mmにて切りだした矩形を用い、定荷重法にて応力均等の仮定の下、第一章に従って測定を行った。

3. 結果および考察

3. 1 高温における結晶弾性率の温度依存性

PE結晶赤道反射に及ぼす温度の影響を明らかにするため、まず面間隔の熱膨張係数について検討を行った。

図3には、PE結晶分子鎖軸に対して直角方向の(110), (200), (020)面の各々の面間隔と温度の関係について示した。各面間隔は温度の上昇に伴い熱膨張した。また、(200)面の面間隔の熱膨張挙動において約65℃付近に屈曲点が存在した。屈曲点前後での面間隔の熱膨張係数 $\alpha_{(200)}$ を求めると、低温側で $\alpha_{(200)} = 19.4 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であるのに比較して、高温側で $\alpha_{(200)} = 27.4 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ となった。前節で示したように(002)面の面間隔の熱膨張挙動においても65℃に屈曲点が存在した。これらのことから、PE結晶内の分子鎖の運動性は65℃を境に変化し、この運動性の変化には分子鎖軸に対して直角方向の運動モードが含まれているものと考えられる。一方、(020)面の面間隔は若干熱膨張した程度であった($\alpha_{(020)} = 1.5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$)。PE結晶の熱膨張挙動に関して同様の結果は既にSwan²⁾, Davis³⁾により報告されており、PE結晶ab面内においてb軸に比較してa軸方向の熱膨張係数の大きいことが観察されている。このことは温度の上昇に伴いPE結晶が六方晶に近づくこと、言い換えれば、c軸まわりの対称性が良くなることを示しており、温度の上昇に伴い励起される分子運動にはc軸まわりの回転運動が含まれていることが示唆される。

次に、PE結晶の結晶系全体に及ぼす温度の影響について検討するため、高温下でのX線回折写真を撮影した。

図4には、PEフィルム各温度でのX線繊維図形を示した。図より、100℃に至るまでX線回折パターンに本質的な変化は認められなかった。また、図3より110℃においてもa軸長とb軸長の比a/bは1.53であり、六方晶に対する値a/b=1.732には達していない。これらのことから、温度の上昇に伴いPE結晶内での分子運動は増加するが、高温においても他の結晶系への転移は生じていないものと考えられる。

以上面間隔の熱膨張挙動より、PE結晶内分子鎖の分子鎖軸に対して直角方向の分子運動が温度の上昇に伴い激しくなり、65℃を境としてその運動モードが変化することを述べてきた。前節で示したように E_1 はこの65℃以上で急減する場合があったが、次に E_1 の温度依存性を測定することにより、高温での格子振動の非調和性が及ぼす影響について検討を行った。

図5には、各々(110), (200), および(020)面を用いて各温度で測定を行った結晶格子の応力(σ)-ひずみ(ϵ)曲線を併せて示した。図より各温度での測定点はいずれも原点を通る直線で表すことができ、この温度ならびに応力範囲では非線形性は認められなかった。

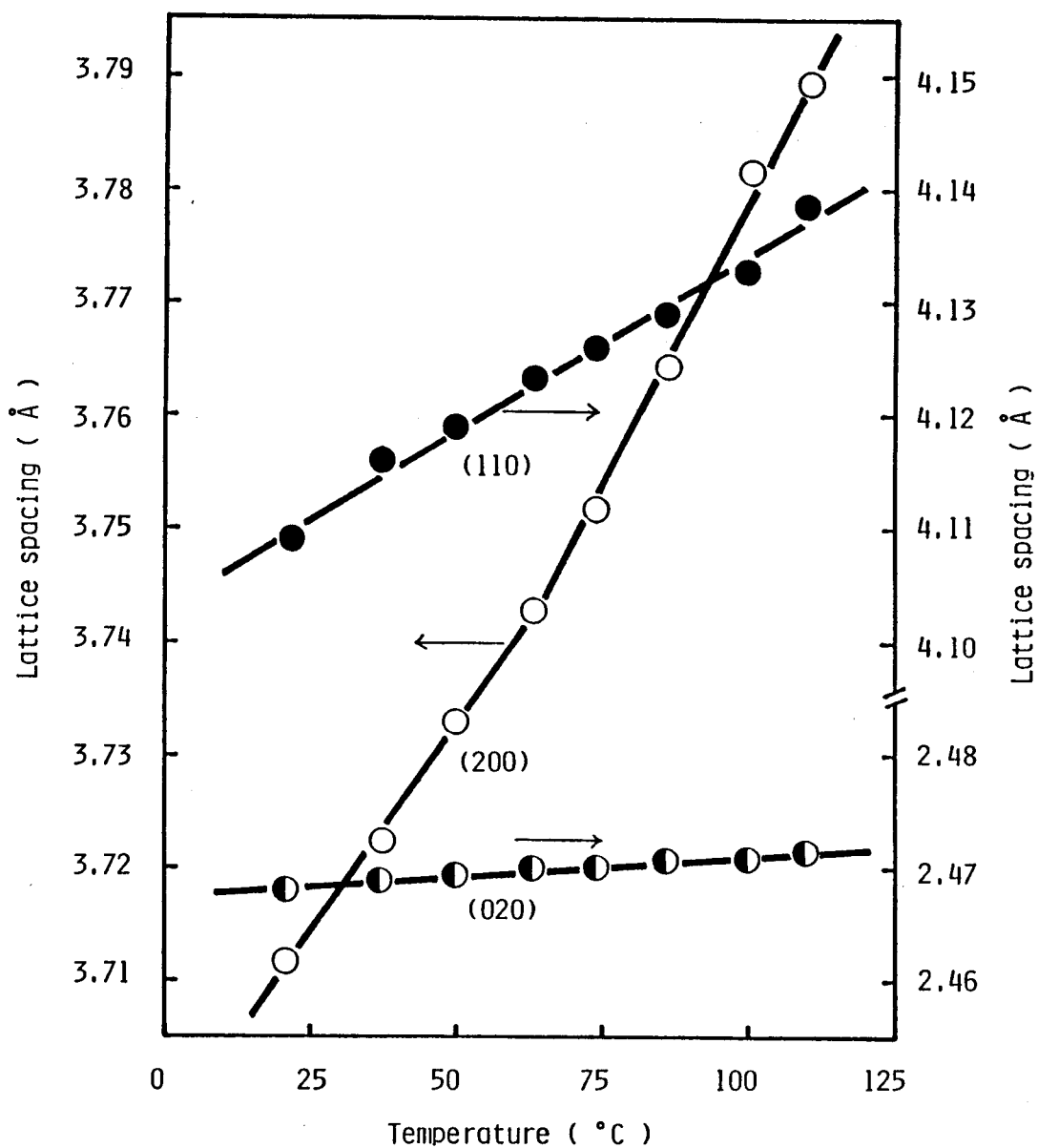


Fig.3. Effect of temperature on the lattice spacings for the equatorial reflection (110), (200) and (020) planes of polyethylene.

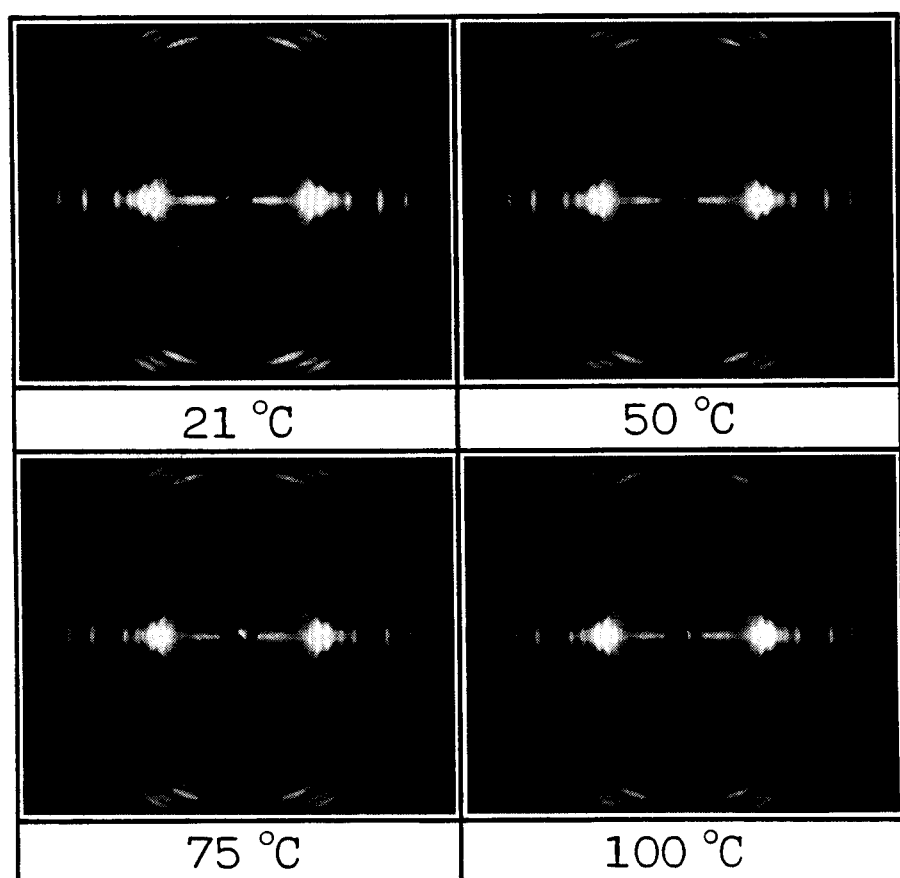


Fig.4. X-ray fiber photographs of polyethylene at different temperatures.

そこで次に各温度での直線の勾配より、各格子面に対する E_i の温度依存性を求めた。

図6には、各々(110), (200), (020)面に対する E_i と温度の関係を示した。いずれの格子面について測定を行った E_i 値も温度の上昇に伴い単調に低下した。また、(200)面の面間隔の熱膨張挙動において観察された屈曲点の E_i に及ぼす影響は現われなかった。このことは、65℃における運動モードの変化は直接 E_i の低下に関与しているのではないことを示唆しているものと考えられる。

さて、高温においてPE結晶内分子鎖の回転運動が激しくなり、単位胞の対称性が増加した場合、これが E_i の低下に直接関与するならば高温において E_i の異方性は減少するものと考えられる。そこで次に、 E_i の異方性に及ぼす温度の影響について検討を行った。

図7には、PE結晶分子鎖軸に対して直角方向ab面内における結晶弾性率 E_i の異方性についてPEの結晶構造に重ねてプロットした。図中、22℃における(200)面に対する E_i 値、言い換えればa軸方向の E_i 値は22℃の曲線上、図の中心をはさむプロットからプロットまでの距離に対応し、3.4GPaである。また、各プロットを結ぶ曲線は次のようにして求めた。

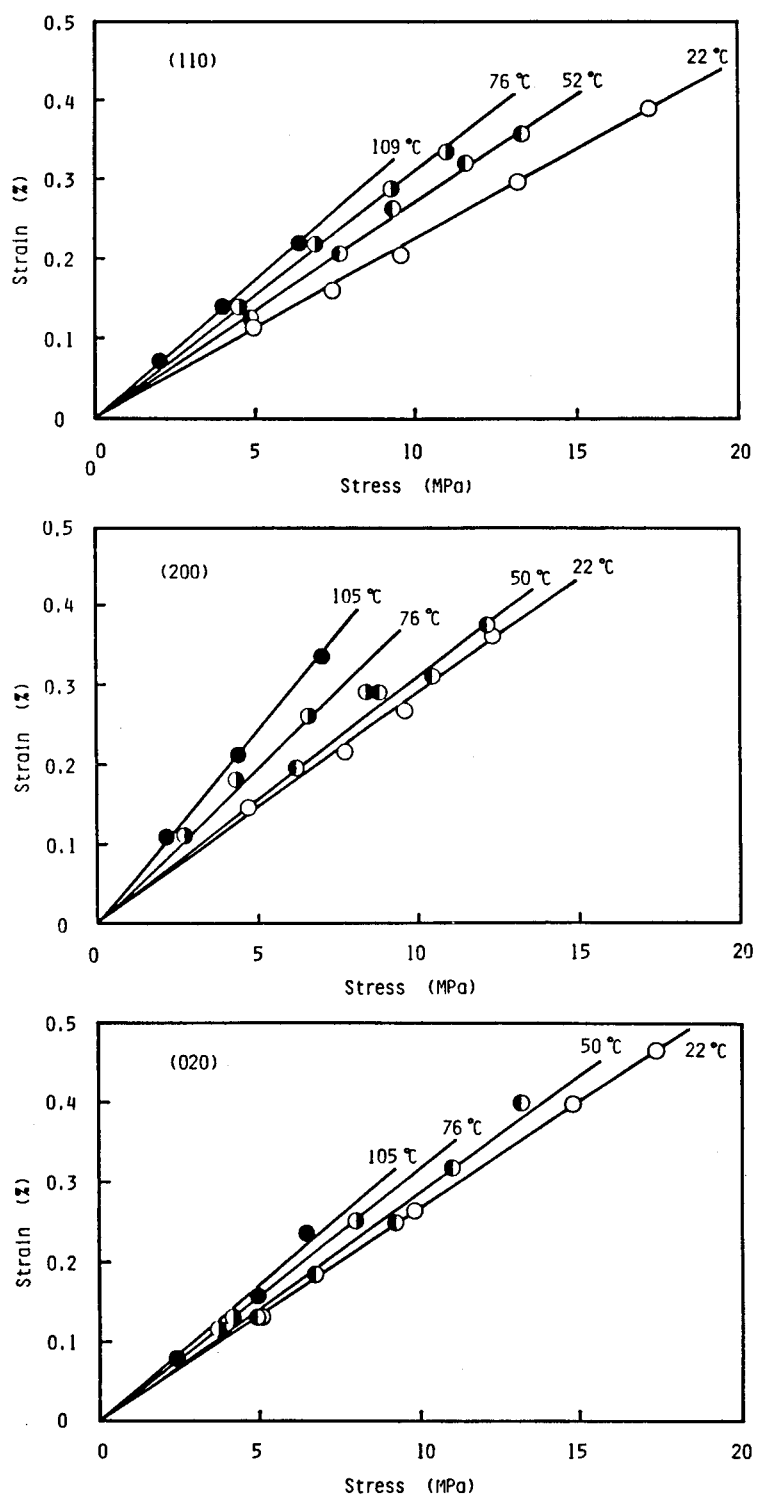


Fig.5. Stress- strain curves for (110), (200) and (020) planes of polyethylene at different temperatures.

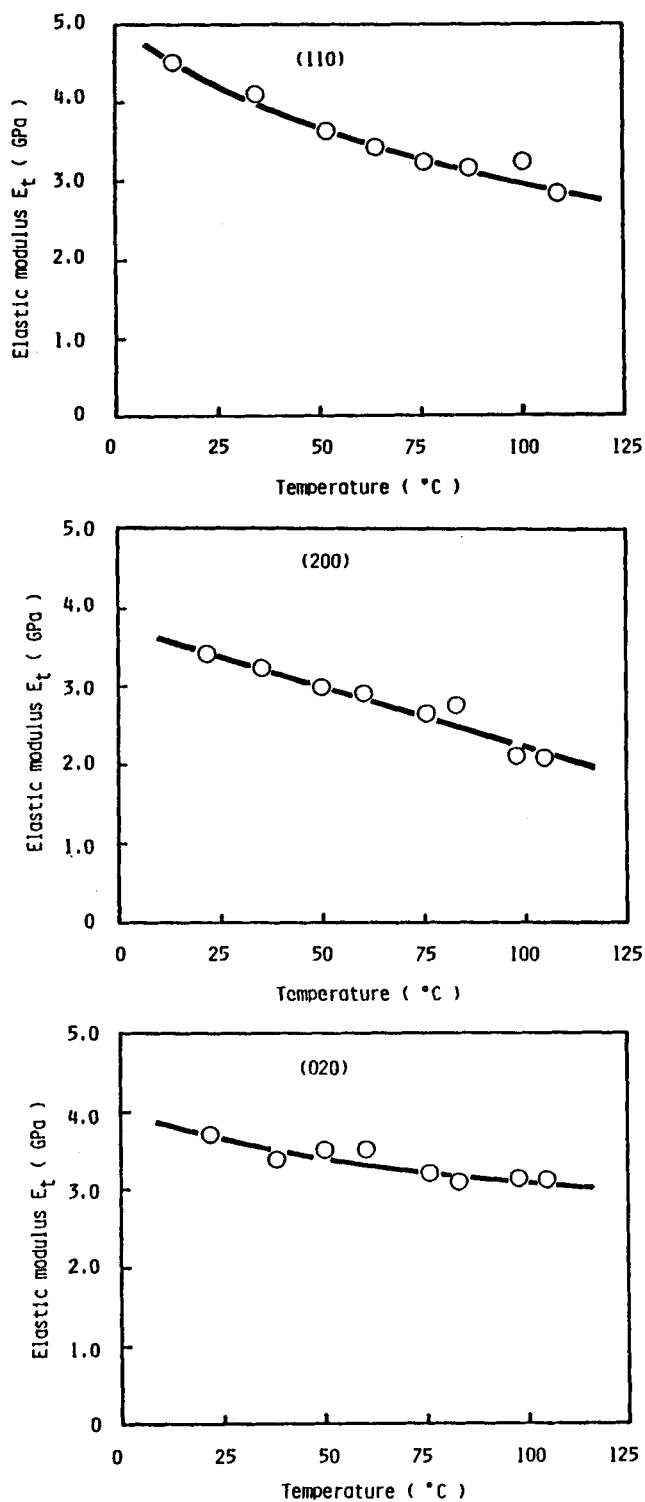


Fig.6. Effect of temperature on the elastic modulus E_t for (110), (200) and (020) planes of polyethylene.

一般に、一軸対称の材料において軸方向(0° 方向)(軸に対して直角方向を 90° とする)から任意の角度 θ 方向の弾性率 E_θ を予想する式として式(1)が知られている⁴⁾。

$$1/E_\theta = (\cos^4 \theta / E_a) + (\sin^4 \theta / E_{90}) + \{ (1/G_{0,90}) - 2(\nu_{0,90}/E_a) \} \sin^2 \theta \cos^2 \theta \quad \dots (1)$$

ただし、 $\nu_{0,90}$ は材料の軸方向に引張り応力を加えた場合のポアソン比である。ここで E_a を(200)面に対する E_t の値($E_{t(200)}$)、 E_{90} を(020)面に対する E_t 値($E_{t(020)}$)とし、 $\nu_{0,90}=1/3$ と仮定すると、(110)面に対する E_t 値($E_{t(110)}$)、および 56.4° を各々、 E_θ 、 θ に代入することにより $G_{0,90}=G_{ab}$ を求めることができる。さらに、各温度での $E_{t(200)}$ 、 $E_{t(020)}$ および G_{ab} より式(1)を用いて、PE結晶ab面内の任意の方向の結晶弾性率 $E_{t(hk0)}$ を算出することができる。

図7より、常温においてPE結晶はab面内で力学的にはほぼ等方的であるが、b軸方向の E_t の値が大きいことが明らかである。この傾向は小田島ら⁵⁾、田代ら⁶⁾の計算結果に対応している。また、温度の上昇に伴いa軸方向の E_t の値は大きく低下したが、b軸方向の E_t の値の低下率は小さく、全体として面内での結晶弾性率の異方性は高温においてより顕著になった。これらのことから、温度の上昇に伴う E_t の低下は高温で激しくなる分子運動により直接影響を受けたのではないと考えられる。

さて、分子運動の増大は付随する現象として面間隔の増大を伴う。したがって、高温では分子運動の間接的な効果として分子鎖間距離が広がり、これに基づき E_t 値が低下す

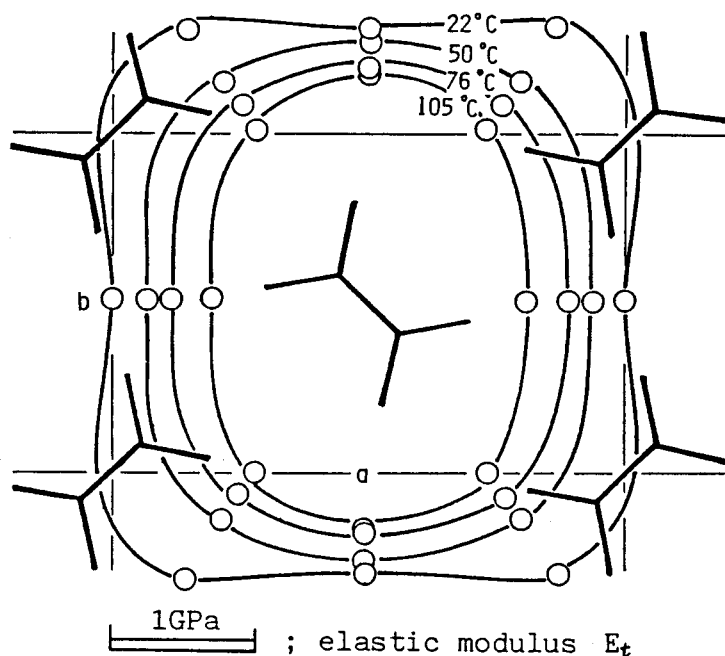


Fig.7. Anisotropy of elastic modulus E_t at different temperatures and thermal expansion coefficient in the ab plane of polyethylene crystal.

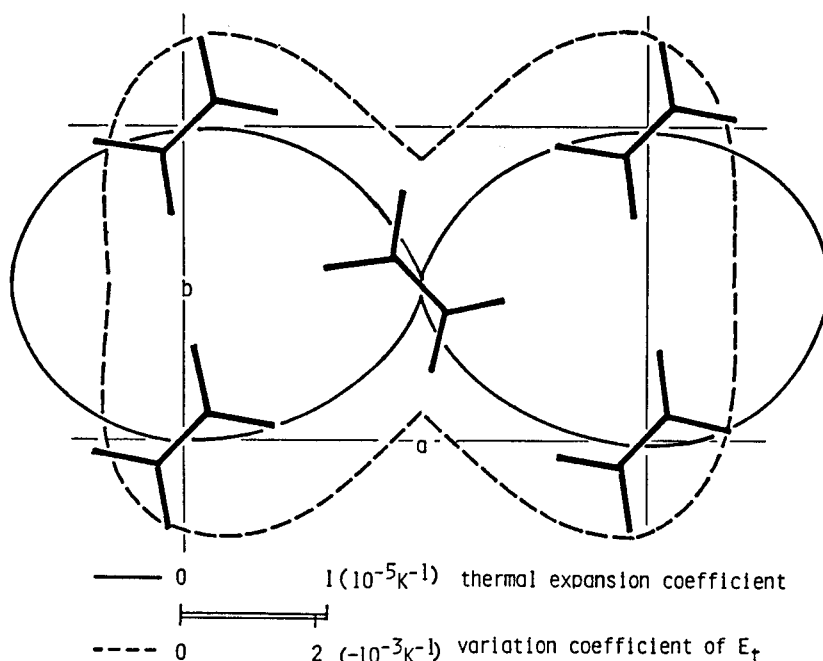


Fig.8. Comparison of variation coefficient of elastic modulus E_t with thermal expansion coefficient in the *ab* plane of polyethylene.

るものと考えられる。そこで次に面間隔の熱膨張挙動と E_t の低下率との関連性に注目した。

図8には、PE結晶 ab 面内の熱膨張係数の異方性を実線で示した。また、図中破線では22℃と105℃の E_t の値を比較することにより求めた E_t の低下率の異方性を示した。熱膨張係数に関しては前項で述べたように a 軸方向で大きく、 b 軸方向で小さい。また、 E_t の低下率も同様に a 軸方向で大きく、 b 軸方向で小さい。これらの結果は両者の異方性の傾向が一致していることを意味している。

従来、 γ 線照射あるいは分岐度を変化させたPE試料について常温で E_t の値の測定を行った結果、面間隔の増大に伴い E_t 値が低下することが明らかにされている^{7,8)}。そこで次に、このような常温での面間隔の増大に基づく E_t の低下と、温度を変化させ、面間隔を増大させた場合の E_t の値を比較、検討した。

図9には、各試料各条件でPE結晶(110)面について測定を行った E_t と面間隔の関係を示した。図より明らかなように、温度を変化させ、熱的に分子運動を増大させた場合の E_t の低下の様相は、常温において結晶に乱れを導入した場合の E_t の低下の様相と同一の曲線で表すことができた。

以上の結果より、常温以上、温度の上昇に伴うPE結晶の E_t の低下はPE結晶内での分子鎖の運動性の増大により直接もたらされたものではなく、温度の上昇に伴い分子鎖間距離が増大し、分子鎖間相互作用が低下したことに基づく現象であると考えられた。

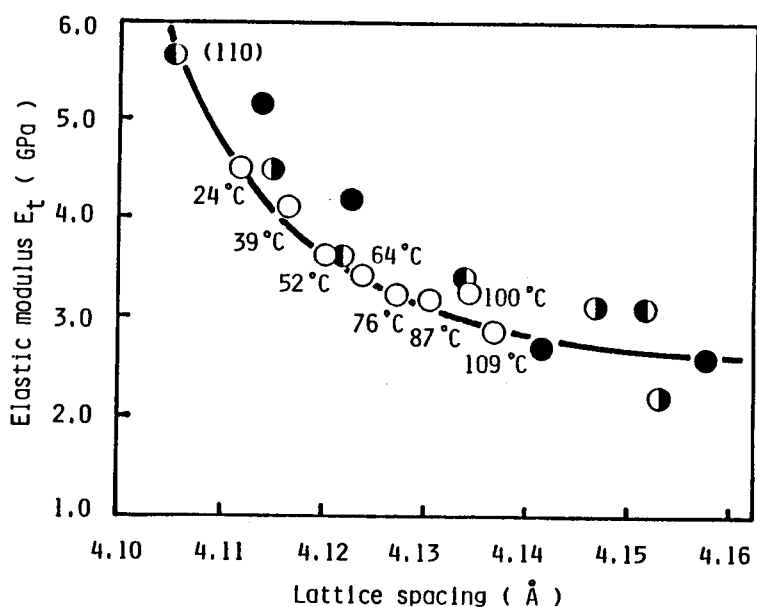


Fig.9. Relationship between the elastic modulus E_t and the lattice spacing for the (110) plane of polyethylene.

○;measured at different temperature
 ●;measured at different temperature
 ◐;electron irradiated, ◑;γ-ray irradiated

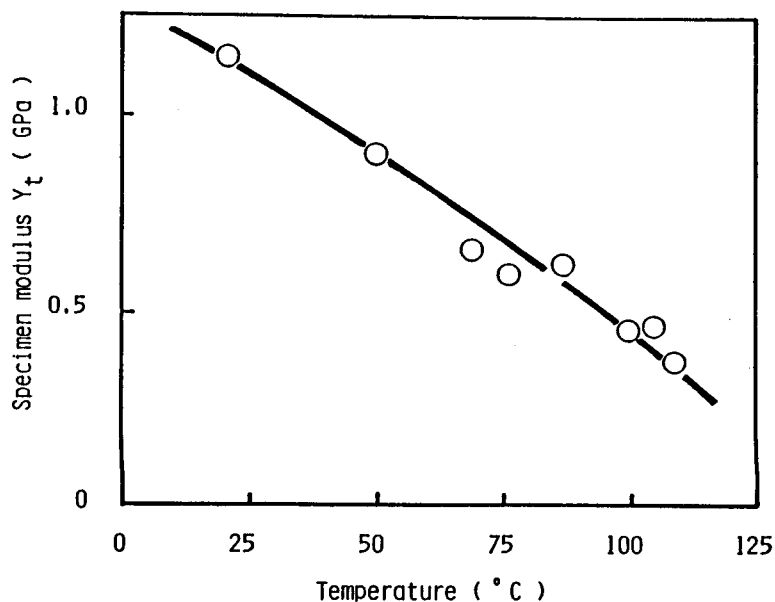


Fig.10. Effect of temperature on the elastic modulus E_t for (110), (200) and (020) planes of polyethylene.

図10には、試料として用いたPEフィルムの延伸軸に対して直角方向の試料弾性率(E_r)と温度の関係を示した。 E_r 値は温度の上昇に伴い直線的に低下した。

3. 2 低温における結晶弾性率の温度依存性

図11には、PE結晶(110), (200), (020)面を用いて測定を行った常温以下各温度における結晶格子の σ - ϵ 曲線を併せて示した。各温度における各測定点は各々、原点を通る直線で表すことができ、いずれの格子面についても温度の低下に伴い直線の勾配は減少し、 E_r 値が増加した。そこで次に E_r を温度に対してプロットした。

図12には、PE結晶(110), (200), (020)面に対する E_r と温度の関係を示した。いずれの格子面に対しても E_r の値は温度の低下に伴い、 -100°C までは緩やかに増加し、それ以下では大きく増加した。その結果、 -170°C においては、 E_r の値として(110), (200), (020)面各々に対して7.9GPa, 7.2GPa, 7.2GPaが得られた。さて、前項で示したように高温域では分子鎖間距離の熱膨張により E_r 値が低下した。そこで次に、低温での面間隔の熱膨張挙動について検討を行った。

図13には、無応力下における各面の面間隔と温度の関係を示した。面間隔は温度の低下に伴い熱収縮する中、 E_r の値が大きく増加した約 -100°C 付近に屈曲点が存在した。すなわち、温度の低下に伴い分子鎖間距離は熱収縮し、特に -100°C の屈曲点以下において分子運動が抑制されると考えられる。したがって、 -100°C までの温度の低下に伴う E_r の増加は、室温以上の高温側と同じく、分子運動の抑制の間接的な効果として分子鎖間距離が熱収縮し、分子鎖間相互作用が増加したためと考えられる。一方、 -100°C 以下では、面間隔の熱膨張挙動における屈曲点で代表される、非調和的な分子運動の抑制の直接の効果として E_r の値が増加したものと考えられる。面間隔の熱膨張挙動において屈曲点の存在する温度域は、動的粘弾性測定における γ 分散温度に対応している。前項で述べたように E_r 値は変化せずほぼ一定であったのに対して、 E_r 値はこの温度域を境としてその温度依存性の様相が変化した。このことから、 γ 分散の機構には結晶領域中の分子運動が関与しており、分子鎖軸に対して直角方向の運動モードが含まれているものと考えられる。

次に、低温域での E_r の異方性について検討を行った。

図14には、常温以下の各温度で測定を行ったPE結晶ab面内における E_r の異方性を示した。ab面内における E_r は温度の低下に伴い増加し、 -170°C の低温ではほぼ等方的となった。

以上、室温以下低温域における E_r 値について述べてきたが、低温での値は熱的に分子運動を減少した場合の分子鎖間凝集エネルギーに対応しており、さまざまなポテンシャルより得られる E_r の計算値と比較・検討することができる。

図15には、ここで得られた結果の内、 -170°C の低温におけるab面内の E_r の異方性を示した。また図中破線および点線では各々、小田島ら⁵⁾、田代ら⁶⁾により得られた常温に

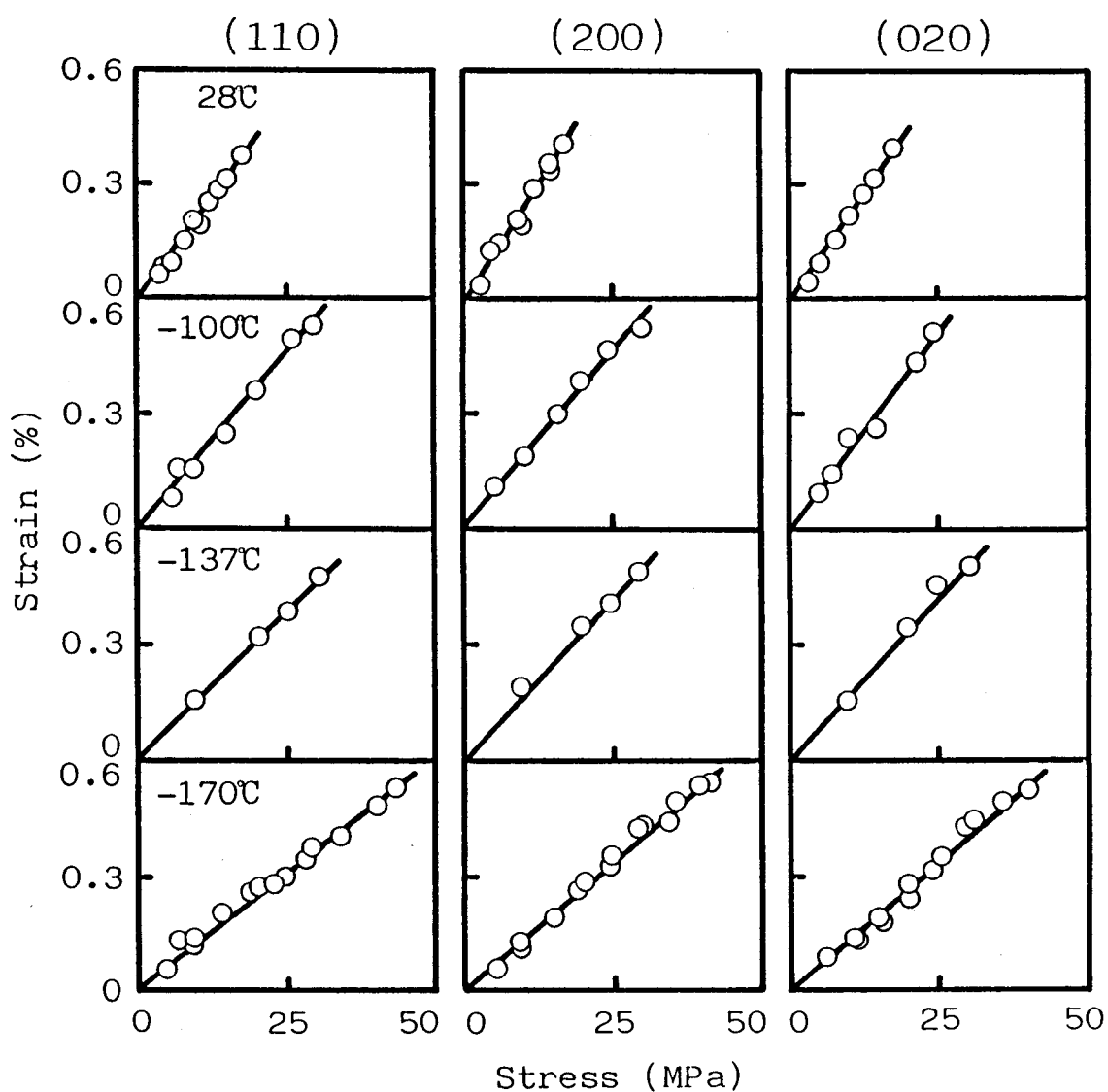


Fig.11. Stress- strain curves for (110), (200) and (020) planes of polyethylene at different temperatures.

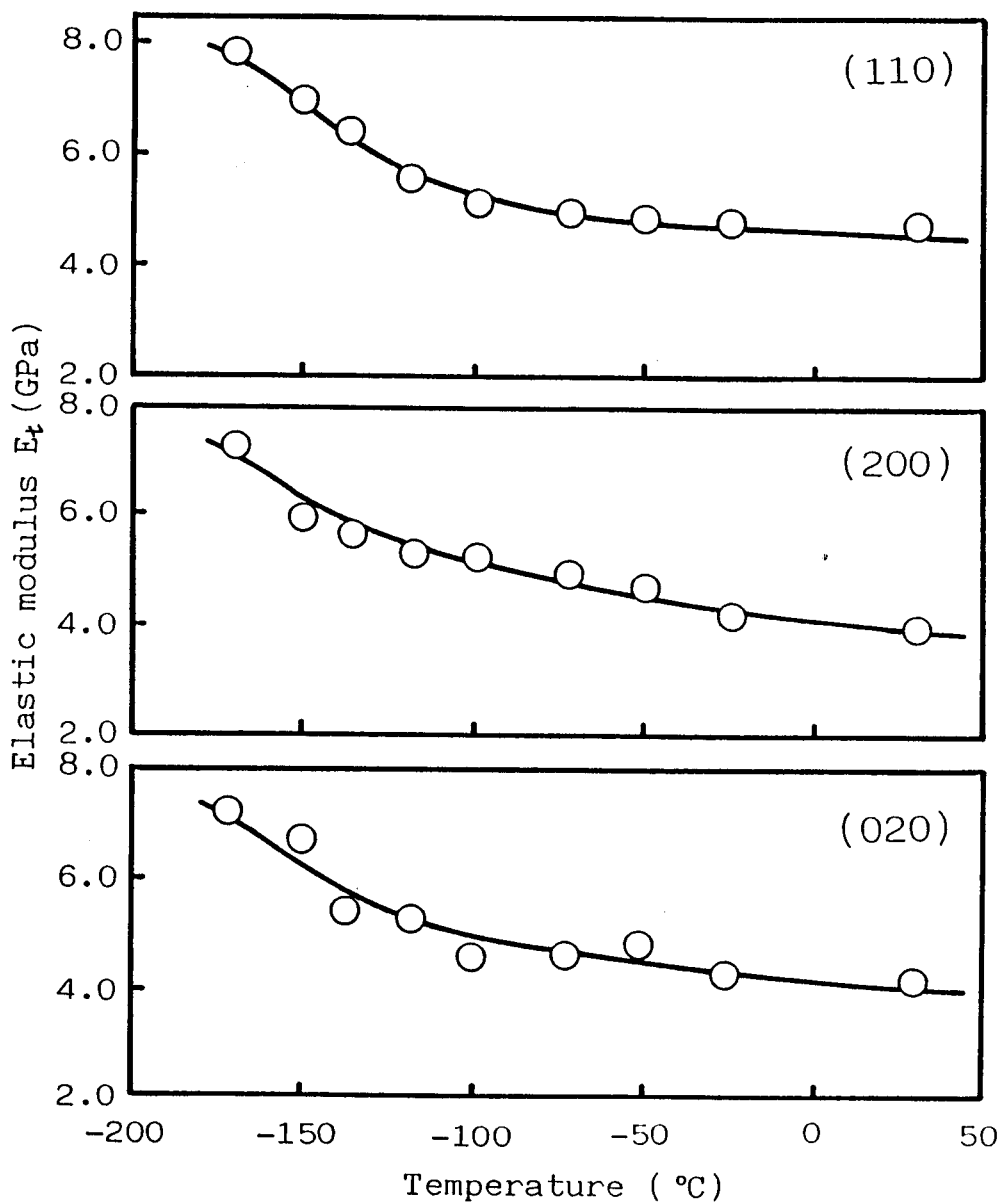


Fig.12. Effect of temperature on the elastic modulus E_t for (110), (200) and (020) planes of polyethylene.

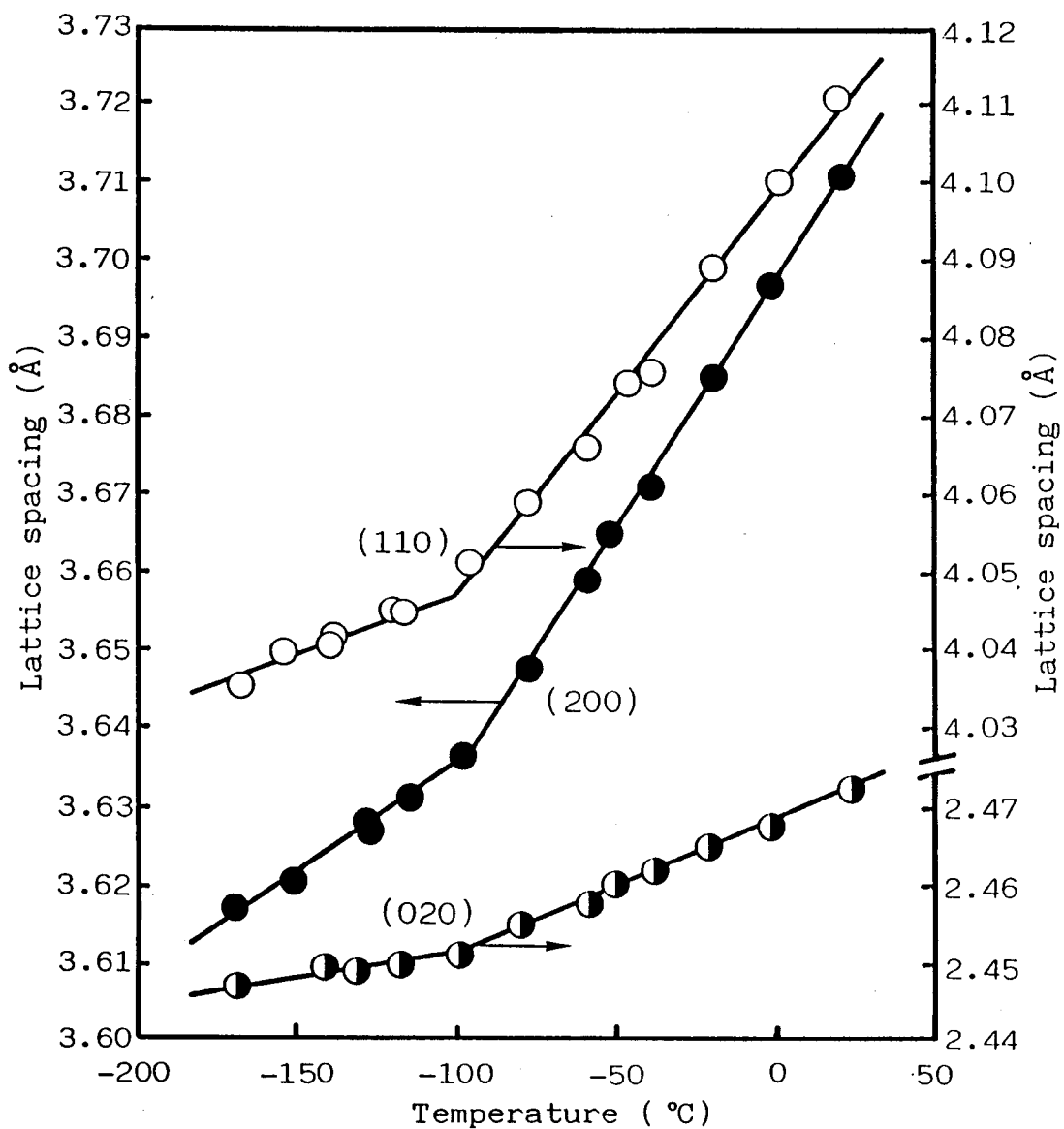


Fig.13. Effect of temperature on the lattice spacings for the equatorial reflection (110), (200) and (020) planes of polyethylene.

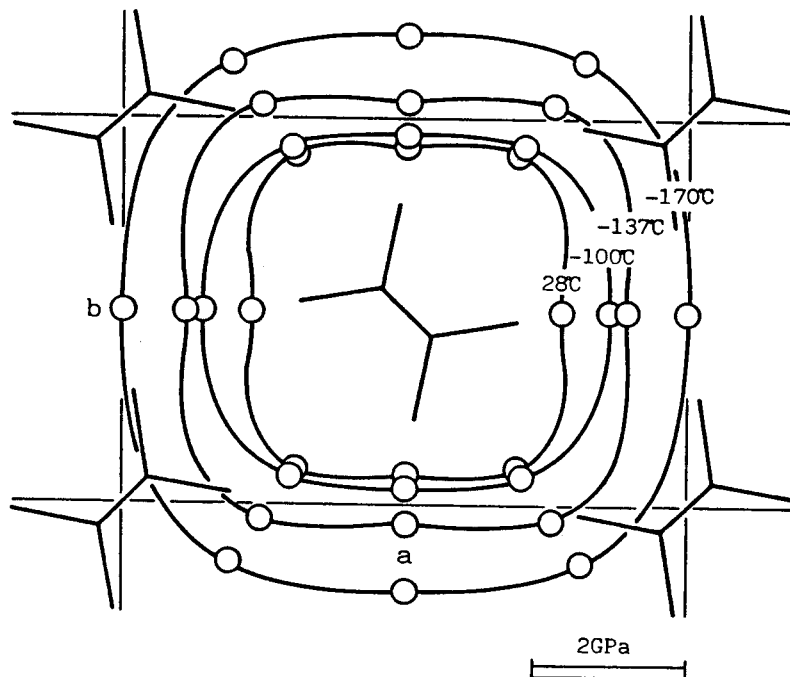


Fig.14. Anisotropy of elastic modulus E_t in the ab plane of polyethylene crystal at different temperatures.

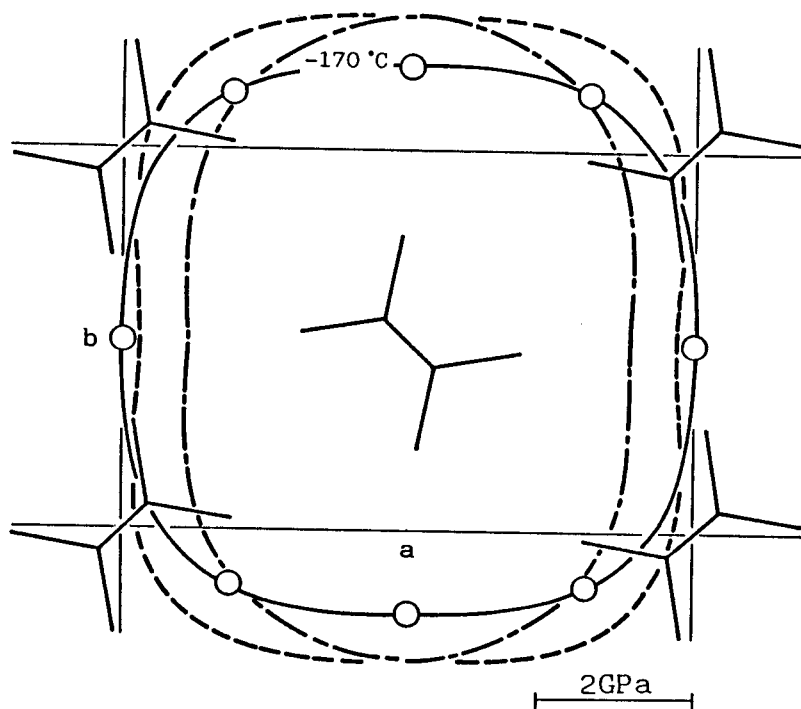


Fig.15. Anisotropy of elastic modulus E_t in the ab plane of polyethylene crystal at $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$.
 -----; calculated by Odajima et al.($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)
 - - - - -; calculated by Tashiro et al.($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

おける E_t の計算値を示した。なお、計算は常温における結晶構造について非調和性を考慮せず行われている。常温の計算値と低温の実測値はよく対応している。このことは常温での実測値が、単に面間隔の増大だけではなく、非調和熱振動の直接の効果によりその値が低下していることを意味している。

図16には、 -173°C における北川らの計算値、および -196°C における小田島らの計算値の異方性を示した。計算値に比較して、 -170°C の実測値はb軸方向に対しては小さい値であるが、a軸方向に対してはよく一致する結果となった。

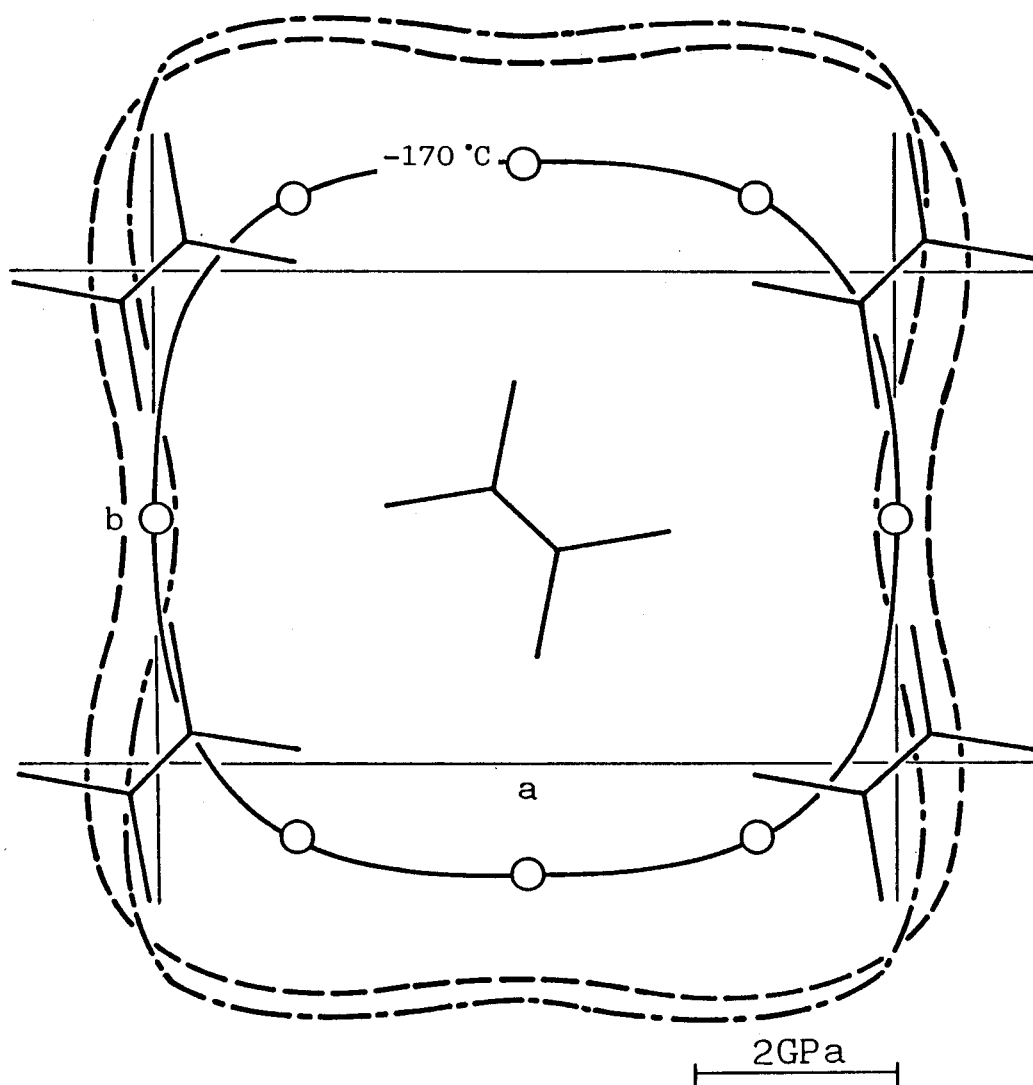


Fig.16. Anisotropy of elastic modulus E_t in the ab plane of polyethylene crystal at -170°C .
 -----; calculated by Kitagawa et al. (-173°C)
 -----; calculated by Odajima et al. (-196°C)

4. 総 括

ポリエチレン(PE)の分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率 E_c の温度依存性を測定した。室温以上で(110), (200), および(020)面の面間隔は温度の上昇に伴い熱膨張し、特に、(200)面の面間隔の熱膨張係数が大きく、約65℃に屈曲点が存在した。一方、各面について測定を行った E_c 値は常温において各々、4.5, 3.4, 3.7GPaであり、a軸方向に比較してb軸方向の E_c 値が若干大きかった。これらの値は温度の上昇に伴い単調に低下し、面間隔の熱膨張挙動におけるような屈曲点は観察されなかった。 E_c の異方性は温度の上昇に伴いより顕著になり、これは面間隔の熱膨張挙動の異方性の傾向と一致した。さらに、熱的に分子運動を増大させた場合の E_c の低下の様相は、常温においてPE結晶に乱れを導入した場合の E_c の低下の様相に対応し、温度の上昇に伴う高温での E_c 値の低下は、分子鎖間距離の熱膨張による分子鎖間相互作用の低下に基づく現象であると考えられた。一方、室温以下低温域において E_c 値は増加し、-170℃において、(110), (200), (020)面に対して各々、7.9GPa, 7.2GPa, 7.2GPaが得られた。面間隔の熱膨張挙動において-100℃に屈曲点が存在し、それ以下の温度で E_c が急増したことから、この温度域での E_c 値の温度依存性は非調和的な分子運動の直接の効果として E_c 値が変化するものと考えられた。また、低温の実測 E_c 値は計算値に良く対応した。

文 献

- 1) 中前勝彦, 西野 孝, 畑 克彦, 松本恒隆, 高分子論文集, 43, 881 (1986)
- 2) P. R. Swan, *J. Polym. Sci.*, 56, 403 (1962)
- 3) G. T. Davis, R. K. Eby, and J. P. Colson, *J. Appl. Phys.*, 41, 4316 (1970)
- 4) L. E. Nielsen, 小野木重治訳, “高分子と複合材料の力学的性質” 化学同人, 京都 (1976), p. 282
- 5) A. Odajima, and T. Maeda, *J. Polym. Sci., C*, 15, 55 (1966)
- 6) K. Tashiro, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, *Macromolecules*, 11, 914 (1978)
- 7) I. Sakurada, K. Kaji, K. Nakamae, and S. Wadano, *Bull. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 44, 168 (1966)
- 8) I. Sakurada, and K. Kaji, *Makromol. Chem., Suppl.*, 1, 599 (1975)
- 9) T. Kitagawa, and T. Miyazawa, *Adv. Polym. Sci.*, 9, 335 (1972)

第四章 微細構造を異にするポリビニルアルコールの結晶弾性率の温度依存性

第一節 アタクチックポリビニルアルコール¹⁾

1. 緒 言

本節で取り上げたアタクチックポリビニルアルコール(at.PVA)は、前章で取り上げたポリエチレン(PE)と同じく結晶内で分子鎖が伸び切った平面ジグザグ構造を有しており、常温における E_r 値が250GPaと可撓性高分子中最大の値を示す²⁾。また、分子鎖間水素結合により融点もPEより100度以上高いことから、耐熱性を併せ持つ高強度・高弾性率高分子としてポテンシャルの高いポリマーである。そこで、本章ではat.PVAの E_r の温度依存性を測定し、結晶内分子鎖の運動性について検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 試 料

E_r 測定用試料としては、市販PVA繊維(ユニチカ(株)製)を緊張下で180℃、30min熱処理を行い作製した。

図1には、試料として用いたat.PVA繊維の室温でのX線繊維図形を示した。図より明らかなように、試料の結晶性ならびに配向性は良好であった。

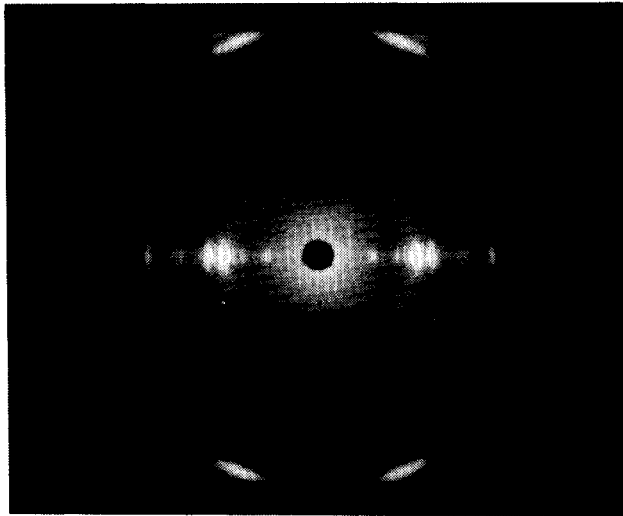


Fig. 1. X-ray fiber photograph of poly(vinyl alcohol) fiber.

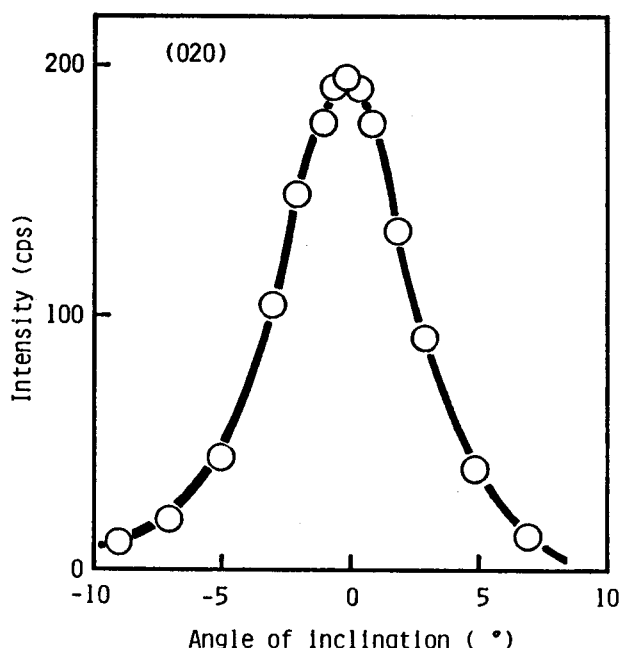


Fig. 2. Diffraction intensity vs. angle of inclination for the (020) plane of poly (vinyl alcohol).

図2には、at.PVA結晶(020)反射(b軸；繊維軸)のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線を示した。この曲線の半価幅(H°)より次式に従って求めた微結晶の配向度(Π)は、 $\Pi = 0.969$ であった。

$$\Pi = (180 - H^\circ)/180$$

試料の密度は浮沈法(ベンゼン-四塩化炭素系, 30℃)により求めた結果, 1.310 g/cm^3 であった。また, 結晶化度(X_c)は次式より算出した結果, 0.55であった。

$$1/d = X_c/d_c + (1-X_c)/d_a$$

ただし, d は試料の密度, d_c , d_a は各々結晶および非晶領域の密度であり, $d_c = 1.345 \text{ g/cm}^3$, $d_a = 1.269 \text{ g/cm}^3$ を用いた³⁾。

試料の融点(T_m)は示差走査熱量計(株式会社精工舎製SSC-560S)を用い、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 試料重量10mgで測定した結果, $T_m = 250^\circ\text{C}$ であった。

試料の長周期は小角X線散乱装置(理学電機(株)製, 試料-カウンター距離; 250mm)を用い、得られたプロファイルから空気散乱を差し引いて得られた曲線の一次の回折ピーク位置にBraggの条件を適用することにより求めた結果, $207\text{\AA}$ であった。

分子鎖軸方向の微結晶長は, (020)反射の回折プロファイルの実測積分幅にCuK α 線のDoubletおよび装置の補正を第二章に準じて行い, Scherrerの式より求めた結果, $128\text{\AA}$ であった。

本実験で使用したat.PVAの立体規則性は赤外線吸収スペクトル法を用い、 915 cm^{-1} と 849 cm^{-1} の吸収ピークの吸光度(各々、 D_{915} 、 D_{849})比より、次式⁴⁾にて測定した結果、シンジオタクチシティー(diad)で45.0%であった。

$$\text{syn.} = 72.4(D_{915}/D_{849})^{0.43}$$

試料の応力-ひずみ曲線は、引張り試験機(株)島津製作所製オートグラフIM-100型)を用い、原長50mm、クロスヘッドスピード50mm/minにて各温度で測定し、その初期勾配より試料弾性率を求めた。

2. 2 結晶弾性率の測定

結晶弾性率の測定は前章までに準じ、応力均等の仮定の下、ロードセルを利用した定荷重法にて行った。at.PVAにおいては以前、水膨潤下あるいはホルマル化を行った試料について、微細構造を異にするにもかかわらず、いずれも同じ E 値(250 GPa)が得られることが確認されている。

面間隔の測定はat.PVA結晶(020)面を用い、ディフラクトメーター(理学電機(株)製RAD-Bシステム)法にて行った。

ひずみ率測定の際問題となるピーク位置の読み取り誤差は、 $\pm 0.5/100^\circ$ 以下であった。これは、面間隔にして $\pm 0.000073\text{ \AA}$ 、ひずみにして $\pm 0.0057\%$ に対応している。

3. 結果および考察

3. 1 面間隔、回折強度に及ぼす温度の影響

初めに、at.PVA結晶(020)面の面間隔に及ぼす温度の影響について検討を行った。

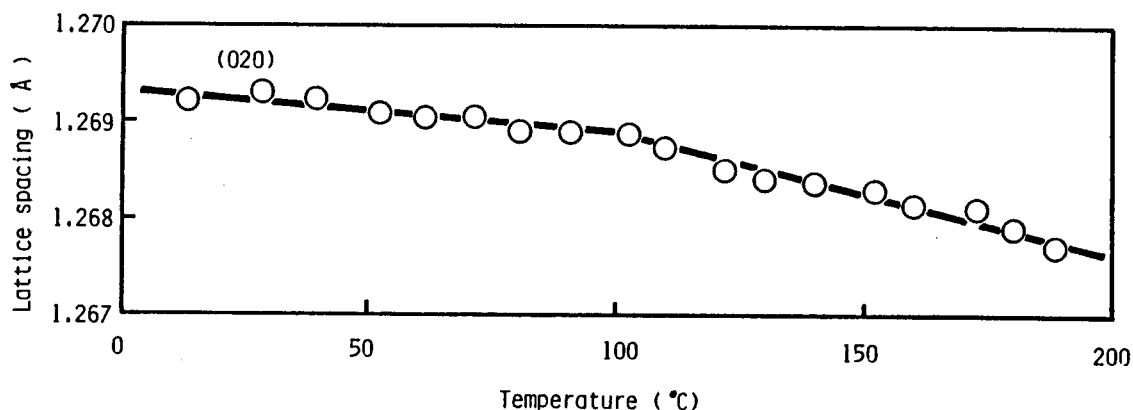


Fig. 3. Effect of temperature on the lattice spacing for the (020) plane of poly(vinyl alcohol).

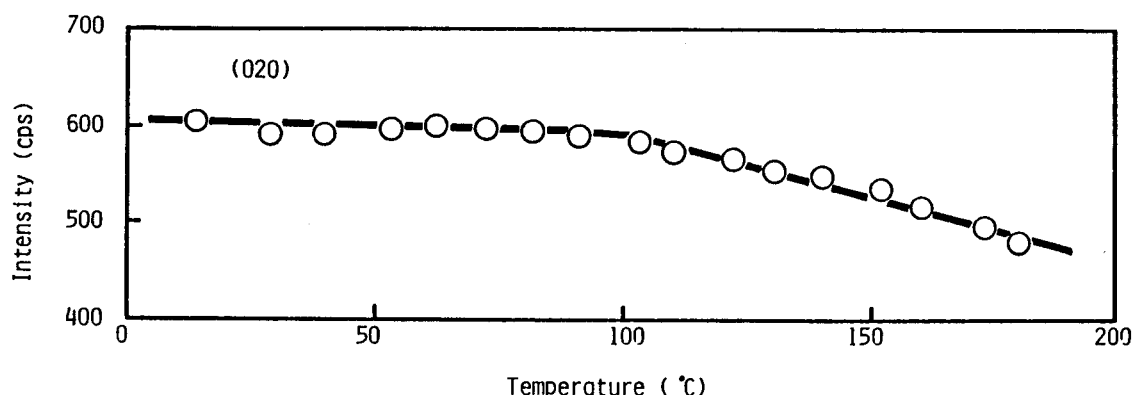


Fig. 4. Effect of temperature on the diffraction intensity for the (020) plane of poly(vinyl alcohol).

図3には、無応力下におけるPVA結晶の分子鎖軸方向(020)面の面間隔と温度の関係を示した。図より、面間隔は温度の上昇に伴い減少し、PVA分子鎖は熱収縮したことがわかる。また、その熱収縮挙動において約110℃に屈曲点が存在した。この屈曲点前後での面間隔の熱収縮係数 $\alpha_{(020)}$ を求めると、常温から約110℃までは $-3.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であるのに対して、110℃以上の高温域では $-9.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ と3倍になった。白樫ら⁵⁾はat.PVA結晶(200)、(001)、および(020)面の面間隔の温度変化において120℃付近に屈曲点が存在することを報告しているが、図3の結果はこれに対応している。

次に、at.PVA結晶(020)面の回折強度に及ぼす温度の影響について検討を行った。

図4には、無応力下におけるat.PVA結晶(020)面の回折強度と温度の関係を示した。(020)面の回折強度の温度変化においても約110℃に屈曲点が存在し、高温側で大きく低下した。一方、回折ピークの半価幅は常温から180℃まで変化しなかった。したがって、図4に示した回折強度の低下は、at.PVA結晶の部分的な融解あるいは乱れの増加に基づくものではなく、温度の上昇に伴い、特に110℃以上の温度で結晶内分子鎖の熱振動が激しくなり、格子面が乱れた結果であると考えられる。また、回折強度の温度変化における屈曲点は、図3の面間隔の温度変化の結果と対応しているものと考えられる。

以上、面間隔および回折強度の温度変化において、110℃に屈曲点が存在し、これ以上の温度域においてat.PVA結晶内分子鎖の熱振動、言い換えるならば非調和格子振動が激しくなるものと考えられる。

そこで次に、このような格子振動における非調和性の急激な増加が、 E_1 の温度変化に及ぼす影響について検討を行った。

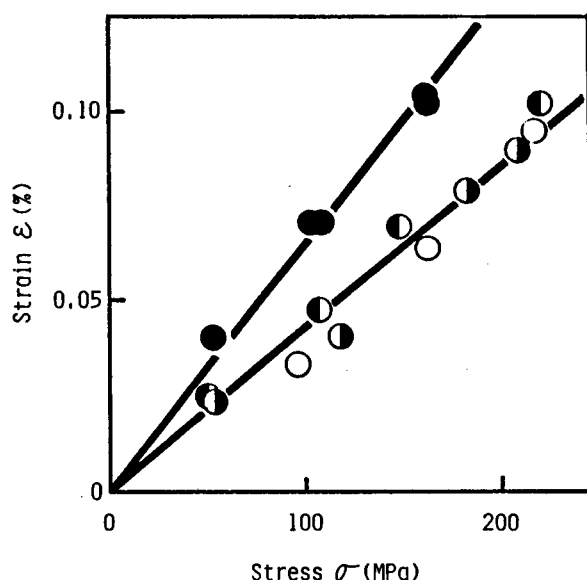


Fig. 5. Stress (σ)– strain (ϵ) curves for the (020) plane of poly (vinyl alcohol) at different temperatures.

○, 26°C; ◐, 55°C; ◑, 101°C; ●, 171°C

3. 2 結晶弾性率の温度依存性

図5には、各温度で測定を行ったat.PVA結晶(020)面に対する応力(σ)-ひずみ(ϵ)曲線を示した。図より明らかなように、101°C以下の全ての測定点は原点を通る同一の直線で表すことができた。しかしながら、171°Cにおける測定点は実験誤差範囲を越え、明らかに傾きの異なる直線となった。

図6には、図5の勾配より求めたat.PVA結晶の E_1 と温度の関係を示した。 E_1 の値は常温から約110°Cまでは既に報告されている値²⁾と実験誤差範囲内で一致し、235GPaと一定であった。しかしながら、前項で示した面間隔、回折強度の温度変化で観察された屈曲点、すなわち約110°C以上の温度域において E_1 値は急激に減少し、180°Cでは167GPaと常温における E_1 値の約70%にまで減少した。なお、図中●では、白樫らにより報告されたat.PVAの E_1 の温度依存性の結果⁶⁾を併せて示したが、両者は全く独立してその測定がなされたにもかかわらず、今回得られた結果に良く対応している。

図7には、本実験で使用したat.PVA試料の各温度でのX線繊維図形を示した。図より明らかなように、温度が上昇しても回折パターンに本質的な変化は認められず、他の結晶系への転移は観察されなかった。このことより、at.PVA結晶は高温においても単斜晶系を維持し、上述の高温での E_1 の低下は結晶系の転移に基づくのではないと考えられる。また、田代ら⁷⁾の計算によると、PVA結晶の E_1 の値は、分子鎖間相互作用を考慮した場合は

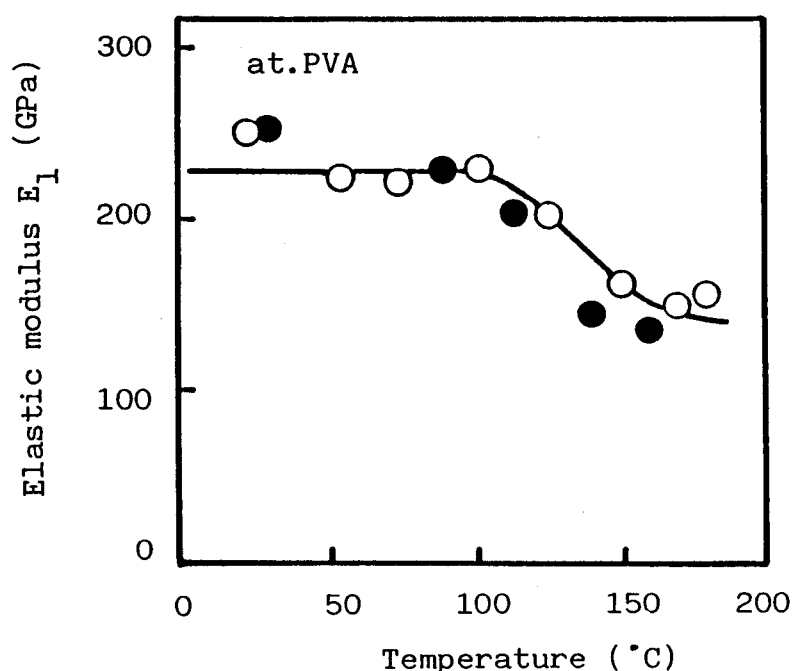


Fig. 6. Effect of temperature on the elastic modulus E_1 for the (020) plane of poly (vinyl alcohol).

287.4GPaであるが、一方、考慮しない場合でも287.2GPaであり、PVAにおいては分子鎖間相互作用の E_1 に及ぼす影響は無視することができると報告されている。したがって、高温での分子鎖間相互作用の低下は、直接高温域での E_1 の低下をもたらすものではないと考えられる。

以上、at. PVAにおいてもPEと同様、面間隔の熱膨張挙動における屈曲点で代表される、非調和格子振動の顕著になる温度域以上で E_1 値が低下することを示してきたが、このようなPVA結晶内での分子運動に関しては従来、さまざまな測定法によりその存在が示唆されてきた。

長井⁸⁾は、赤外線吸収スペクトルにおけるPVAの結晶性バンド(8.7 μ m)と非晶性バンド(9.1 μ m)の相対吸収強度比が120°C付近で急激に変化することを見だし、この温度に達すると結晶内分子鎖のねじれ運動が活発になると報告している。また、矢野⁹⁾はPVA固体の比容-温度曲線が120°C付近で屈曲することを報告し、これらの結果を考え併せ、永井ら¹⁰⁾は動的粘弾性測定における130°Cを中心とする $\tan \delta$ のピークを β 。吸収と名付け、この温度域に達すると、結晶格子の熱膨張の結果、分子間力が低下し、結晶内分子鎖の回転運動の振幅が増加するものと考えられる。さらに、白樫ら⁵⁾は、PVA結晶(200), (001), および(020)面の面間隔の温度変化において120°Cに屈曲点が存在し、これを結晶の二次転移としている。また、彼らはこの転移は結晶内分子鎖のかなり限られた運動に基づき、特に

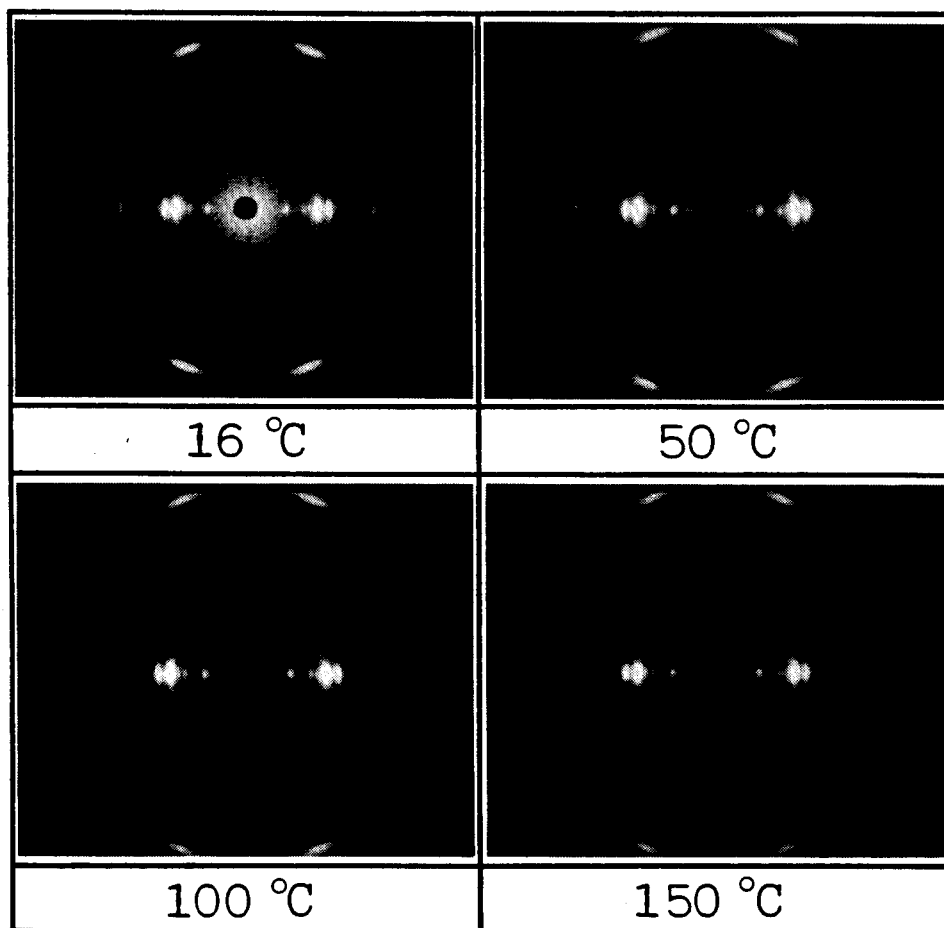


Fig. 7. X-ray fiber photographs of poly(vinyl alcohol) at different temperatures.

b軸の温度変化が小さいことから分子の併進運動ではなく回転運動によって引き起こされると報告している。PVAの示差熱分析においても、Kenneyら¹¹⁾は115~135℃に吸熱ピークが存在することを見だし、PVA結晶の面間隔の温度変化における屈曲点と対応するものであるとしている。このようにさまざまな測定法によりPVA結晶内での分子運動が120℃付近で盛んになることが示されているが、いかなる運動が生じているかに関しては必ずしも定説が存在しない。しかしながら、120℃以上で分子鎖軸方向(020)面の面間隔、回折強度に屈曲点が存在し、 E_1 が低下したことから考え、高温で励起される結晶内での分子運動は単に分子鎖軸に対して直角方向だけとは考え難く、鎖軸方向への運動モードが関与しており、力学的な面より見た場合かなり大きな運動が反映されたものと考えられる。そこで、前章第一節で示したkinkが熱的に励起されることに鑑み、at. PVAの E_1 の温度依存性にもこの考え方を適用した。

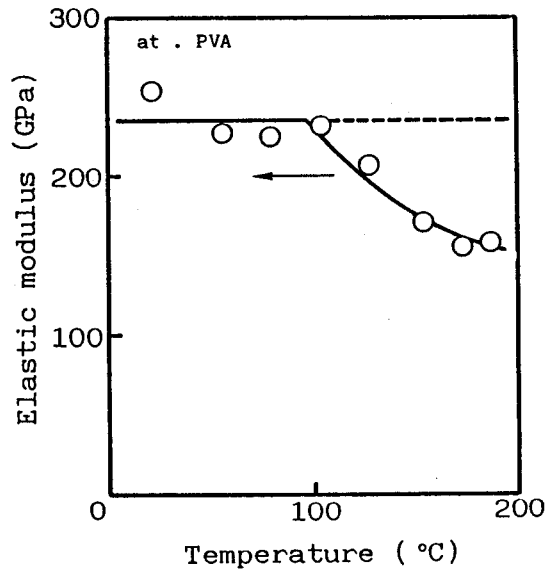


Fig. 8 Effect of temperature on the elastic modulus E_l . Solid line indicates the calculated E_l value at $E_{kink}=0.77\text{GPa}$, and broken line indicates the calculated E_l with homogeneous internal rotation angle model.

面間隔の熱膨張挙動における、屈曲点以上の温度域での熱収縮を、分子鎖にkinkが導入されたためと考えた場合、180℃で導入されるkink量は0.17mol%となる。そこでこのkink量を用い、kinkの弾性率を0.77GPaとした場合の E_l の計算結果を図8に示した。また、図中破線で均一らせんモデルに基づいた計算結果を示した。図より明らかなように、at.PVAの E_l の温度依存性も均一らせんモデルでは説明することができず、kinked chain modelを用いることにより良く再現することができた。したがって、PE、PVAなど伸びきり鎖からなる高分子の結晶弾性率 E_l の温度依存性は、温度の上昇に伴う熱振動の増加により分子鎖が均一にねじれたためと考えるよりもむしろ、たとえばkinkのような、一部非常に屈曲した部分が分子鎖に少量導入され、この部分の内部回転による変形が生じたためと考えることによってのみ説明できることが明らかとなった。

3. 3 試料弾性率に及ぼす温度の影響

図9には、本実験で使用したPVA繊維の試料弾性率(Y_l)に及ぼす温度の影響を示した。 Y_l の値は常温では12.3GPaであったが175℃では1.3GPaとなり、温度の上昇に伴い急激に低下した。また、 E_l の110℃付近での低下の Y_l に及ぼす直接の影響は現われなかった。これは本試料においては E_l に比較して Y_l の値が小さく、試料の変形が大部分非晶領域の変形に対応したためと考えられる。

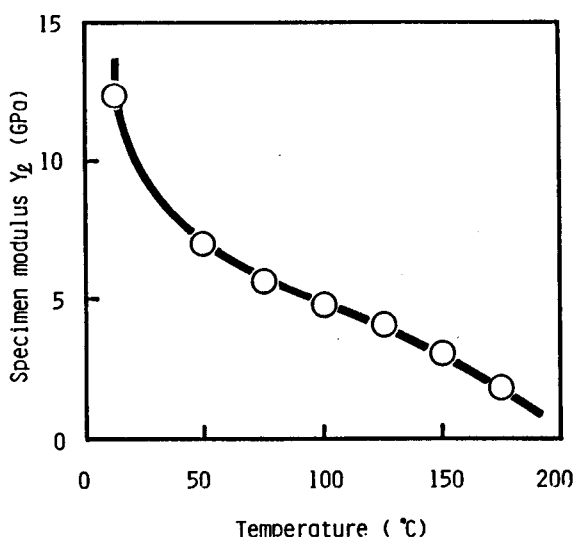


Fig. 9. Effect of temperature on the specimen modulus Y_1 of poly(vinyl alcohol) fiber.

4. 総 括

アタクチックポリビニルアルコールの E_1 の温度依存性を測定した。 E_1 値は常温から 110℃までは 235 GPa と一定であったが、それ以上の温度域で低下し、180℃では 167 GPa となった。分子鎖軸方向の面間隔、回折強度の温度変化においても 110℃に屈曲点が存在し、この温度域を境として高温側で面間隔の熱膨張係数は 3 倍となった。動的粘弾性測定等との対応より、110℃以上での E_1 の低下は結晶内分子鎖の運動性の増大に基づくものと考えられ、kinked chain model を用いて説明することができた。

文 献

- 1) 中前勝彦, 西野 孝, 畑 克彦, 松本恒隆, 高分子論文集, 43, 133 (1986)
- 2) I. Sakurada, T. Ito, and K. Nakamae, *J. Polym. Sci.*, C, 15, 75 (1966)
- 3) 桜田一郎, 温品恭彦, 曾根康夫, 高分子化学, 12, 506 (1955)
- 4) 村橋俊介, 野桜俊一, 鷺見正雄, 結城平明, 畑田耕一, 高分子化学, 23, 605 (1966)
- 5) 白樫 侃, 石川欣造, 宮坂啓象, 高分子化学, 21, 588 (1964)
- 6) 白樫 侃, 石川欣造, 宮坂啓象, 第12回高分子討論会講演要旨集, p. 289 (1963)
- 7) K. Tashiro, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, *Macromolecules*, 10, 731 (1977)
- 8) 長井栄一, “ポリビニルアルコール”, 桜田一郎編, 高分子学会(1955), p. 2451
- 9) 矢野 泰, 物性論研究, 94, 176 (1956)
- 10) 永井明彦, 高柳素夫, 工業化学雑誌, 68, 96 (1965)
- 11) J. F. Kenney, and G. W. Willcockson, *J. Polym. Sci.*, A-1, 4, 679 (1966)

第二節 シンジオタクチックポリビニルアルコール¹⁾

1. 緒 言

前章のポリエチレンの E_g の温度依存性において、化学的に全く同種の高分子であつても微細構造を異にしたとき、試料によって E_g が高温で低下する場合と低下しない場合のあることを見いだした。前節では、アタクチックポリビニルアルコール(at. PVA)の E_g の温度依存性を検討したが、本節では微細構造を異にするPVAとして、たとえば立体規則性を異にするPVAについて、耐熱性、高温下での機械的性質を論じる上で重要な、 E_g の温度依存性を検討した。

2. 実験方法

赤外線吸収スペクトル法により求めたシンジオタクチシティー(diad)が各々55.2%, 63.0%の2種類のPVAフィルム(以下, syn. PVA(55.2%)ならびにsyn. PVA(63.0%)と略称する。)を表1に示した条件で延伸・熱処理を行い、 E_g 測定用試料とした。延伸・熱処理に当たっては比較上、できるだけ両試料の作製条件を同一にしようと試みたが、特に、延伸条件は非常にcriticalであり、シンジオタクチシティーの増加につれ延伸が困難となった。これら高シンジオタクチシティーPVAの合成条件は次の通りである^{2, 3)}。syn. PVA(55.2%);モノマーとしてトリフルオロ酢酸ビニルを用い、60℃にて開始剤としてベンゾイルパーオキサイドを用い、塊状重合を行った。syn. PVA(63.0%);モノマーとしてトリフルオロ酢酸ビニルを用い、溶媒としてペンタンを20vol%加え、-78℃にて2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile)を増感剤とし、108時間紫外線照射重合を行った。得られたポリ(トリフルオロ酢酸ビニル)をジエチレントリアミンでけん化し、重合度1590のPVAを得た。得られPVAを130℃封管中で溶解し、5%水溶液からキャストフィルムを作製した。

Table 1 Conditions of sample preparation for various poly(vinyl alcohol)

	syn. PVA(55.2%)	syn. PVA(63.0%)
Drawing		
temp. (°C)	160	200
(times)	8.0	6.0
Annealing		
temp. (°C)	190	200
time (min)	30	30

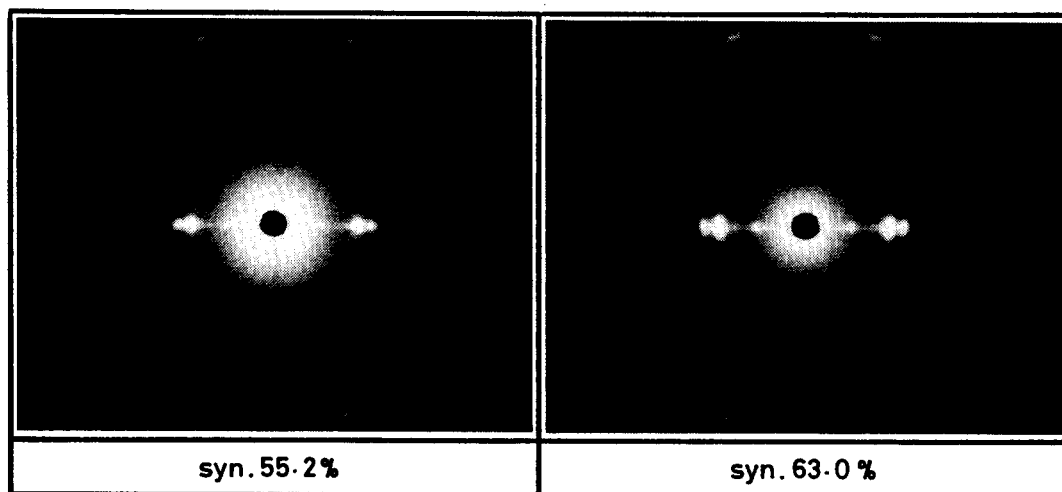


Fig. 1 X-ray fiber photographs of syn.PVA(55.2%) and syn.PVA(63.0%)

Table 2 Characteristics of various poly(vinyl alcohol) with different tacticity

		syn. PVA(55.2%)	syn. PVA(63.0%)
Syndiotacticity	(%)	55.2	63.0
from IR			
Specimen modulus	(GPa)	27.8	17.5
Crystallite size (020)	(Å)	104	86
Density	(g/cm ³)	1.312	1.309
Crystallinity	(%)	57.7	54.6
Melting point	(°C)	242	254
Heat of fusion	(cal/g)	21.1	23.6
Degree of Orientation		0.977	0.964

図1には両試料のX線繊維図形を示した。図よりいずれの試料においても結晶性および微結晶の配向性は良好である。

試料の密度、結晶化度、融点、融解熱量、微結晶長、微結晶の配向度、試料弾性率および結晶弾性率の測定条件は前節に従った。ただし、融点、融解熱量測定の際の試料重量は3mgであり、試料弾性率測定の際の原長は20mm、クロスヘッドスピードは20mm/minとした。

表2には、各試料の諸物性値を示した。syn.PVA(63.0%)の試料弾性率、配向度が低いのは、上で述べたようにこの試料の延伸が困難であり、延伸倍率を大きく取れなかったことに基づくものと考えられる。

3. 結果および考察

3. 1 syn.PVA(55.2%)の結晶弾性率の温度依存性

図2には、syn.PVA(55.2%)結晶(020)面を用い、各温度で測定した結晶格子の応力(σ)—ひずみ(ϵ)曲線を示した。測定温度100℃に至るまでは σ — ϵ 曲線の初期勾配は一定であったが、それ以上の温度域で増加した。このことは、高温で E_l の値が減少していることを示している。そこで次に初期勾配より得られる E_l を温度に対してプロットした。

図3には、syn.PVA(55.2%)の E_l と温度の関係(○)、および前章で示したat.PVAの E_l と温度の関係(●)を併せて示した。syn.PVA(55.2%)の E_l 値は常温において235GPaであり、

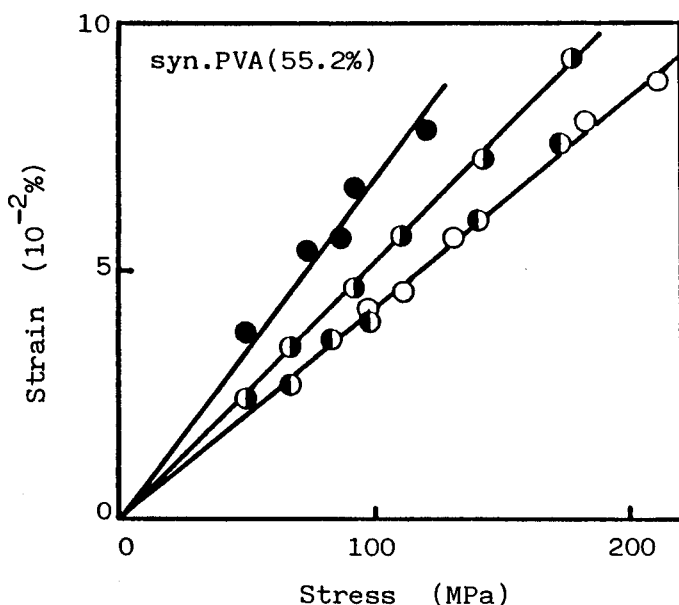


Fig.2 Stress-strain curves for the (020) plane of syn.PVA(55.2) at various temperature. ○; 20 °C, ◐; 99 °C, ○; 126 °C, ●; 150 °C.

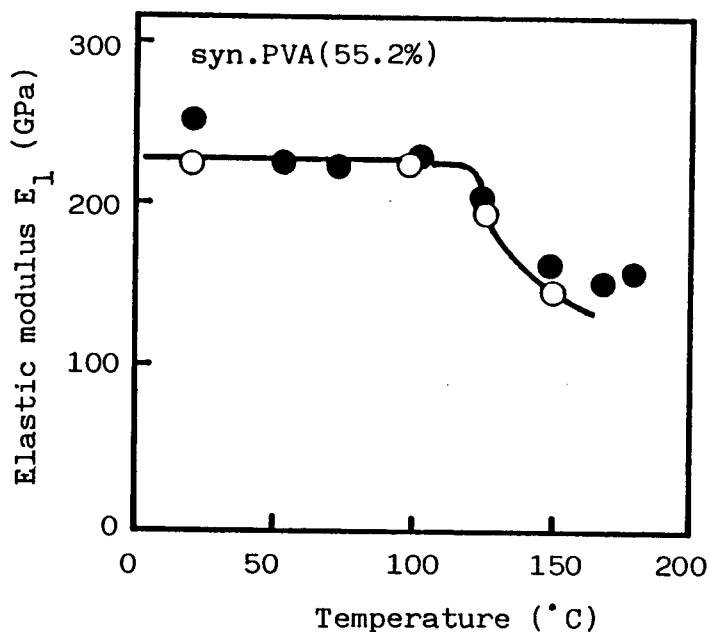


Fig.3 Effect of temperature on the elastic modulus E_1 for the (020) plane of syn.PVA(55.2%).
 ● indicates the results of at.PVA

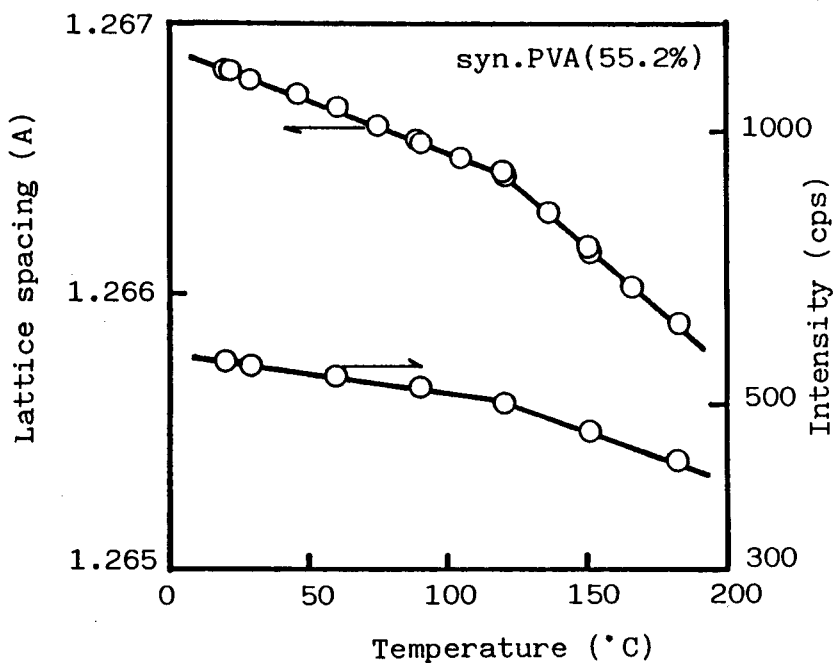


Fig.4 Effect of temperature on the lattice spacing and diffraction intensity for the (020) plane of syn.PVA(55.2%).

100℃以上までは一定であったが120℃以上で急激に増加し、150℃では146GPaになった。また、syn.PVA(55.2%)の E_1 の温度依存性はat.PVAのそれに良く対応している。

図4には、無応力下でのsyn.PVA(55.2%)結晶(020)面の面間隔および回折強度の温度変化を示した。図より、分子鎖は温度の上昇に伴い熱収縮し、その熱収縮挙動において約120℃に屈曲点が存在した。この屈曲点前後での面間隔の熱膨張係数を求めると、常温から約120℃までは $-3.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であるのに比較して、それ以上の温度域で $-9.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ と約2.6倍になった。また、面間隔に対応して、回折強度においても120℃付近に屈曲点が存在している。このことは、温度の上昇に伴い、特に120℃以上の温度で結晶内分子鎖の熱振動が激しくなり、結晶格子が乱れた結果であると考えられる。図4と同様の現象は前節at.PVAにおいても観察され、 E_1 の低下する温度域で面間隔および回折強度に屈曲点が存在した。したがって、syn.PVA(55.2%)における120℃以上での E_1 の急減も結晶内分子鎖の運動性の増大に基づくものと考えられる。

さて、奈倉ら⁴⁾は赤外線吸収スペクトルにおいて、立体規則性の異なるPVA結晶内のOH伸縮振動の波数の温度依存性について検討を行った結果、at.PVAにおいては120℃以上で波数シフトが顕著になり、この温度域以上で熱振動により水素結合が弱まり、非調和的な分子運動が生じるが、一方、syn.PVA(65.0%)においては波数シフトに屈曲点が存在しないことを報告している。したがって、PVAにおいてはシンジオタクチシティーの増大が結晶分散の抑制に繋がるものと考えられる。そこで次に、よりシンジオタクチック分率の多いPVAについて E_1 の温度依存性を検討した。

3. 2 syn.PVA(63.0%)の結晶弾性率の温度依存性

図5には、syn.PVA(63.0%)結晶(020)面を用い、各温度で測定を行った結晶格子の $\sigma - \epsilon$ 曲線を示した。図2の場合と異なり、常温から150℃に至るまでいずれの $\sigma - \epsilon$ 曲線も原点を通る一本の直線で表すことができた。

図6には、図5の直線の勾配より得られた、syn.PVA(63.0%)の E_1 と温度の関係を示した。 E_1 の値は、常温から150℃に至るまで235GPaと一定であった。このように、PVAにおいても微細構造を異にした場合、 E_1 の温度依存性に差異が生じ、高温で E_1 が低下する場合と低下しない場合が存在した。

PVAの E_1 値の理論計算は田代ら⁵⁾によってなされており、前節でも述べたように分子鎖間水素結合の E_1 に及ぼす影響は無視できると報告されているが($E_1 = 287.2 \sim 287.4 \text{GPa}$)一方、分子鎖に沿って分子内水素結合を有するアイソタクチックPVAでは、 E_1 の計算値は323GPaとなり、アイソタクチック連鎖の増大が E_1 の増大をもたらすものと考えている。しかしながら、今回得られたシンジオタクチシティーの変化の範囲内では E_1 値は一定であり、差異は観察されなかった。この点に関しては、低温域での E_1 の測定を含め、立体規則性のより広い範囲での測定が今後必要と考えられる。

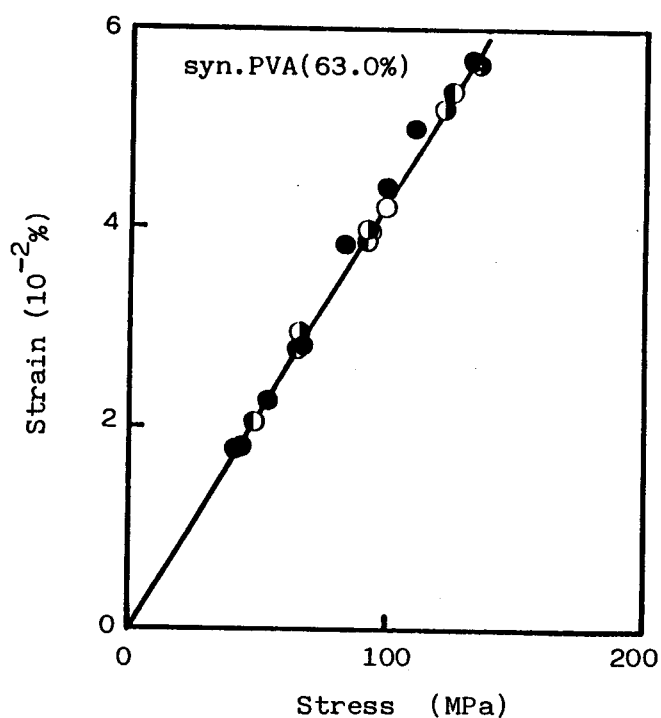


Fig. 5 Stress-strain curves for the (020) plane of syn.PVA(63.0%) at various temperature. $\circ$; 18°C, $\bullet$; 100°C, $\bullet$; 125°C, $\bullet$; 150°C.

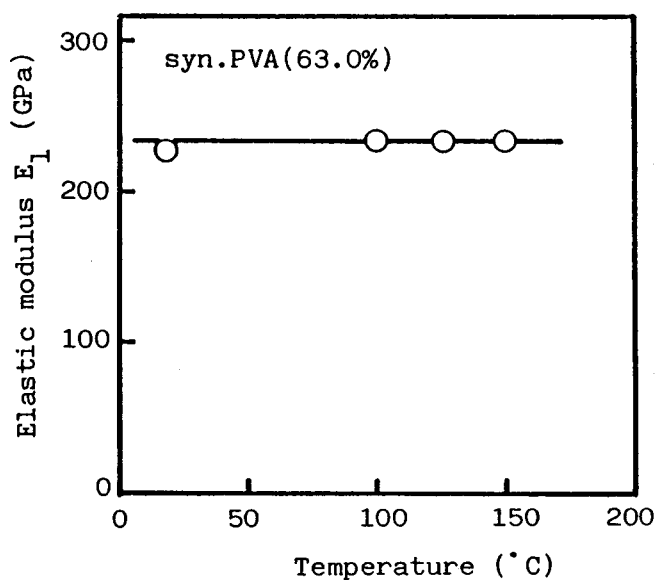


Fig.6 Effect of temperature on the elastic modulus E_1 for the (020) plane of syn.PVA(63.0%).

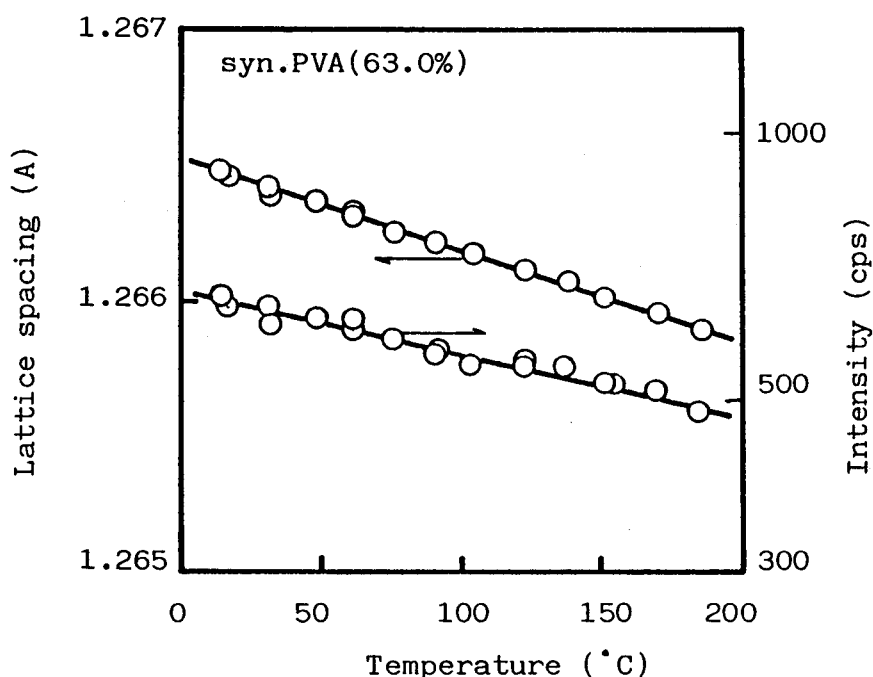


Fig.7 Effect of temperature on the lattice spacing and diffraction intensity for the (020) plane of syn.PVA(63.0%).

さて、前章で示したように、 E_1 が高温に至るまで一定である場合、その温度範囲で面間隔の熱膨張挙動において屈曲点が存在しなかった。そこで次に、図6に示したように E_1 が常温から150℃まで一定であったsyn.PVA(63.0%)についても面間隔の熱膨張挙動について検討を行った。

図7には、無応力下でのsyn.PVA(63.0%)結晶(020)面の面間隔および回折強度の温度変化を示した。図より明らかなように、syn.PVA(55.2%)の場合と異なり、syn.PVA(63.0%)においては面間隔、回折強度が単調に低下し、やはり屈曲点が存在しなかった。また、熱膨張係数は $-3.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であり、syn.PVA(55.2%)の120℃以下の温度域での熱膨張係数($-3.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)にはほぼ等しい値を示した。これらのことから、図3、6で示したように試料の相違により E_1 の温度依存性が異なった現象は結晶内での非調和的な分子運動の急激な増加が関与しており、この運動の抑制されたsyn.PVA(63.0%)では E_1 は高温に至るまで一定であったものと考えられる。

また、syn.PVA(63.0%)の E_1 が高温に至るまで一定であったことから、力学的な面より見た場合、シンジオタクチシティーの増加はPVAに耐熱性を付与するに有効な手段となり得るものと考えられる。

4. 総 括

シンジオタクチックポリビニルアルコールの結晶弾性率 E_1 の温度依存性を測定した。syn. PVA(55.2%)の E_1 の温度依存性の挙動はat. PVAの E_1 のそれに一致し、120℃以上で E_1 値が低下すると共に、(020)反射の面間隔の熱膨張挙動において120℃に屈曲点が存在した。一方、syn. PVA(63.0%)の E_1 値は常温から150℃まで温度依存性を示さず、一定であった。また、面間隔の熱膨張係数も高温に至るまで一定であった。これは、高温で励起される結晶内分子鎖の運動性がシンジオタクチシティーの高いPVAで抑制されたためと考えられた。

文 献

- 1) 中前勝彦, 西野 孝, 大久保 光, 松沢秀二, 山浦和男, 第92回ポパール会記録, p. 99 (1988)
- 2) 伊藤泰輔, 野間央之, 桜田一郎, 高分子化学, 16, 115 (1959)
- 3) S. Matsuzawa, K. Yamaura, H. Noguchi, and H. Hayashi, *Makromol. Chem.*, 165, 217 (1973)
- 4) N. Nagura, S. Matsuzawa, K. Yamaura, and H. Ishikawa, *Polym. J.*, 14, 69 (1982)
- 5) 田代孝二, 海外高分子研究, 32, 196 (1986)

第三節 エチレンービニルアルコール共重合体¹⁾

1. 緒 言

ポリエチレン(PE)とポリビニルアルコール(PVA)の分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_l は、前節までで示してきたように各々、235GPa、250GPaであり、可撓性高分子中最大の値を示すのは、これらポリマーの分子鎖が結晶内において完全に伸び切った平面ジグザグ構造を有するためであることを示してきた。

ところで、エチレンとビニルアルコールのランダム共重合体であるエチレンービニルアルコール共重合体(EVA)の分子鎖も従来、伸び切った平面ジグザグ構造を有すると報告されており^{2, 3)}、従って E_l の値としてもこの骨格構造を反映し、235GPaないしは250GPaの高い値が期待されるはずである。しかしながら、改めてEVAの骨格構造を見なおすと、図1に示したようにその子午線反射のピーク位置はPEおよびPVAに比較して高角度側に位置している。すなわち、EVAの分子鎖は完全に伸び切った平面ジグザグ構造から幾分短縮している。そこで本節では、ビニルアルコール(VA)含有量を種々変化させたEVAについて E_l を測定し、分子鎖の短縮との関連性について検討した。

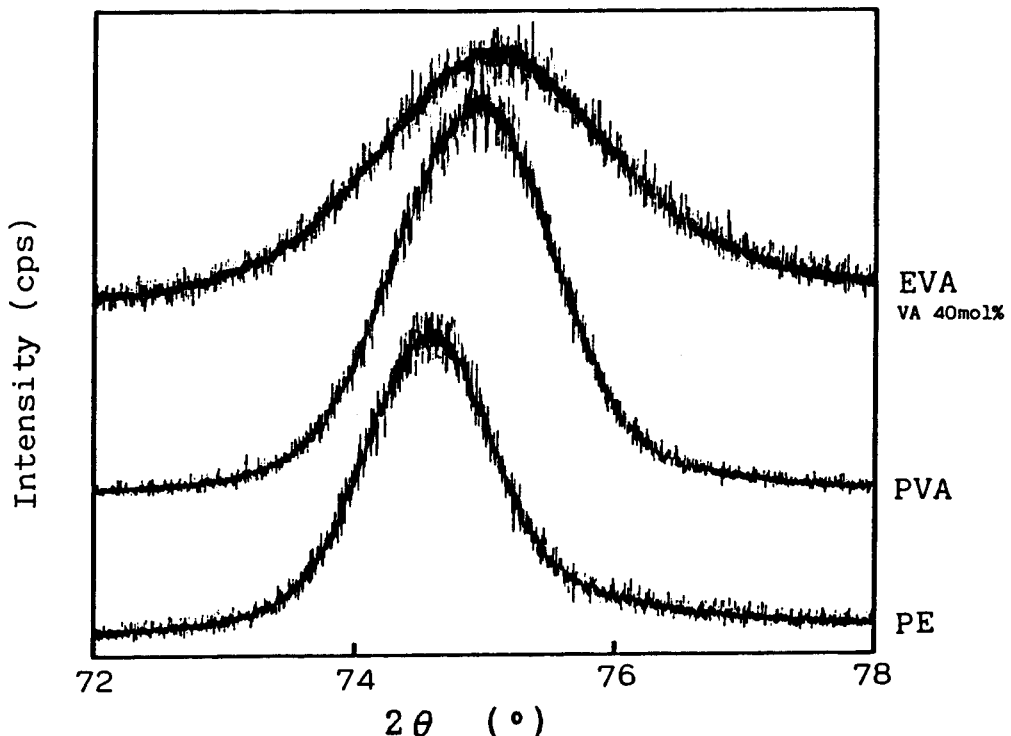


Fig.1. Diffraction profiles for the meridional reflections of polyethylene, polyvinylalcohol, and ethylene-vinylalcohol copolymer.

2. 実験方法

2. 1 試料

EVAとしては、VA含有量0mol%のPEから100mol%のPVAに至るまで10種類の試料を用いた。PVAを除くEVAは所定温度、7.8MPaにてメルトプレスを行い、氷水中で急冷することによりフィルムを作製した。さらにこれらを所定倍率まで延伸した後、2時間定長下で熱処理を行うことにより E_1 測定用試料とした。各試料の作製条件は表1にまとめて示した。この中で、VA含有量に*を付した試料は、それぞれ表1に示した対応するエチレン-酢酸ビニル共重合体を常法により、けん化することによりEVAとした。

2. 2 諸物性値の測定

試料の融点(T_m)は示差走査熱量計(DSC)を用い、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、試料重量5mg~9mgの条件で測定し、融解曲線のピーク温度より求め、同時に、ピーク面積より融解熱量を求めた。なお、標準物質としてはインジウムを用いた。

試料の密度は、浮沈法によりPEではトルエン-クロロベンゼン系、それ以外の試料ではベンゼン-四塩化炭素系で 30°C にて測定した。

試料の弾性率、破断強度、破断伸びは引張り試験機を用い、原長20mm、クロスヘッドスピード $2\text{mm}/\text{min}$ にて 25°C で測定した。

微結晶の配向度(Π)は、各試料の子午線反射($2\theta=74.59^{\circ}\sim 75.17^{\circ}$)のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線の半価幅(H°)を用いて、第二章に準じて求めた。

分子鎖軸方向の微結晶長(D)は、各子午線反射の回折プロフィールよりまず積分幅を求め、ついでバックグラウンド、CuK α 線のDoublet、装置の広がり補正をガウス型を仮定し第二章に準じて行い、Scherrerの式により求めた。

Table 1 Sample preparations of ethylene-vinylalcohol copolymers

VA content (mol%)	0	6.1 *	13.8 *	40.0 *	62.0	73.0	82.0 *	100
Sample Name	108F-2 昭和電工	エバフレックス \$560 三井ポリケミカル	エバフレックス P-3307 三井ポリケミカル	77フレックス DI 日本合成	EP-H101A クラレ	EVOR 日本合成	MZ-1345 昭和薬分子	NH-18 日本合成
Method	170 $^{\circ}\text{C}$ melt press	130 $^{\circ}\text{C}$ melt press	160 $^{\circ}\text{C}$ melt press	200 $^{\circ}\text{C}$ melt press	200 $^{\circ}\text{C}$ melt press	235 $^{\circ}\text{C}$ melt press	— —	キャスト 減圧乾燥
Draw. Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	r. t.	90	90	80	100	100	90	180
Times (-)	5	7	8	4	11	8	5	7
Anncal. Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	97	90	90	100	110	120	150	180
Times (h)	2	2	2	2	2	2	2	0.5

試料の長周期はX線小角散乱装置を用い、小角回折プロフィールについて、実測散乱強度から空気散乱の強度を差し引いて得られた曲線のピーク位置に、Braggの条件を適用することにより求めた。

2. 3 結晶弾性率の測定

結晶弾性率の測定は前章までに準じ、ロードセルを利用した定荷重法にて行った。なお、本報告では測定に子午線反射を用いたことから面間隔のひずみが鎖軸方向の格子ひずみに等しくなり、その結果、結晶格子の応力-ひずみ曲線の勾配から得られる弾性率が直接 E_c を与える。

繊維周期(FIP)は、各子午線反射($2\theta=74.59^\circ\sim75.17^\circ$)より求めた。また、標準物質としてLiF(220)面を用いた。これらの測定の際、最も問題となるピーク位置の読み取り誤差は $\pm 1/100^\circ$ 以下であった。

3. 結果および考察

3. 1 EVAの諸物性値

図2には、各EVA試料のX線繊維図形を示した。図より、PEおよびPVAの繊維図形は鮮明であるが、一方、EVAのそれは散漫であり、結晶領域はかなり乱れた構造になっていることがわかる。また、VA含有量40mol%付近では赤道反射が分離せず、擬六方晶的なパッキングを有しているものと考えられる。

表2には各EVA試料の諸物性値を示した。なお、各試料において実際に結晶領域に取り込まれているVA含有量を最下欄に示したが⁴⁾、バルク量とほぼ対応していることから、以下ではバルク量をパラメーターとして用いた。表より、密度はVA含有量の増大に伴い、OH基が導入されることにより増加した。一方、融点はVA含有量13.8mol%で最低となった。このことは中間組成のEVAの結晶構造に関連していると考えられる。既報において、EVAの結晶はVA含有量12.3mol%付近まではPEと同様に斜方晶系に属し、一方、60.0mol%以上ではPVAと同様に単斜晶系に属するが、その中間領域(約20mol%~60mol%)では擬六方晶系に属することが報告されている^{2, 3, 4)}。このことから、PEからVA含有量13.8mol%までの間で融点が低下するのは、OH基の導入により斜方晶がひずみ、さらには擬六方晶へと移行するために分子鎖のパッキングがルースになったためと考えられる。またVA含有量40.0mol%から融点が上昇するのは、OH基導入の効果により分子鎖間相互作用が増加したためと考えられ、その変化は分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率(E_c)値に良く反映されている⁵⁾。

試料弾性率は0.4から12.6GPaとなり、後に述べる結晶弾性率 E_c に比較して低い値となっていることから、EVA試料の変形は大部分非晶領域の変形に対応しているものと考えられる。また、試料弾性率、破断強度、伸び、配向度、微結晶長、および長周期は試料作製法に依存し、特に延伸倍率に大きく依存した。

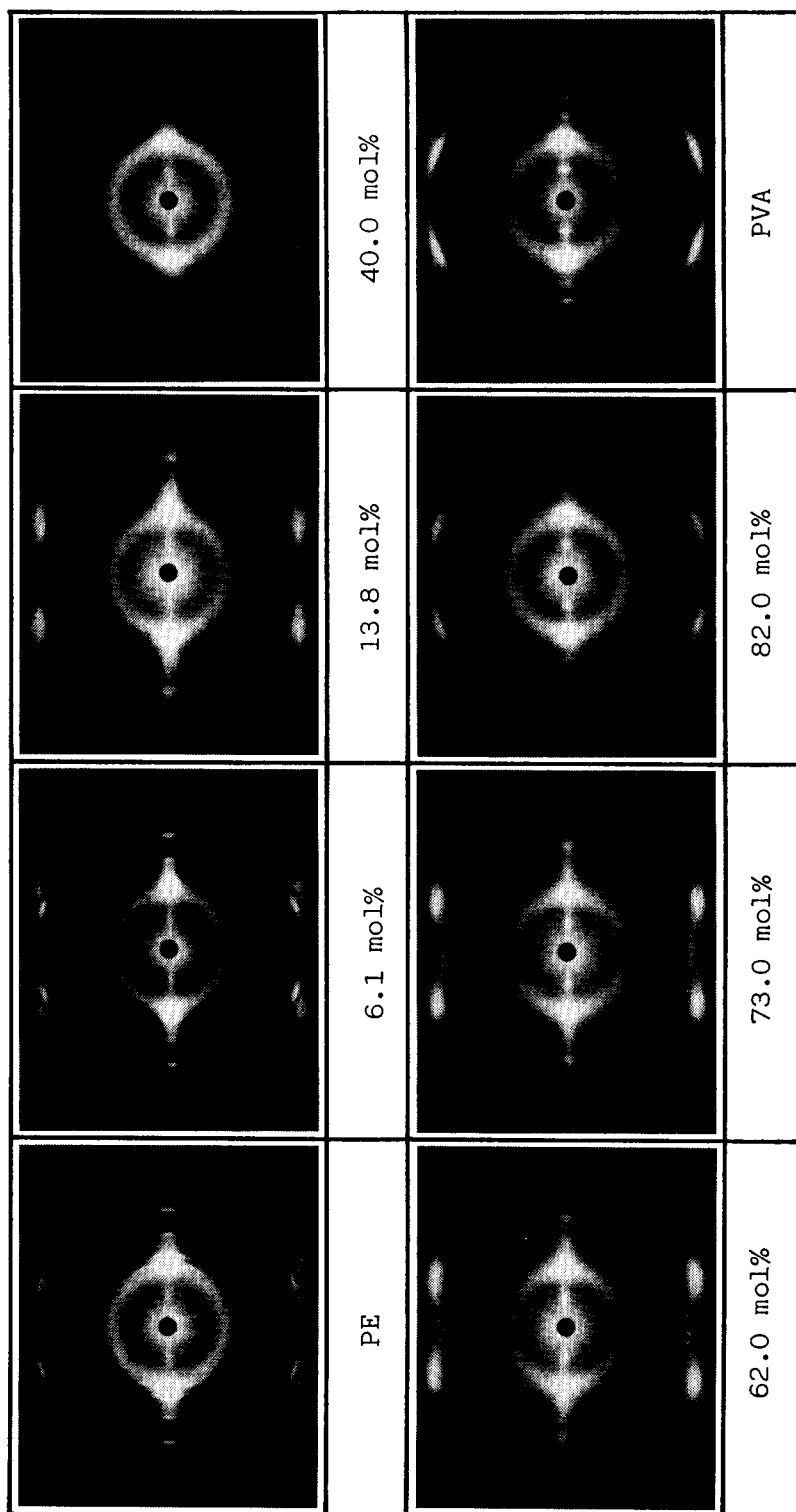


Fig. 2 X-ray fiber photographs of polyethylene, polyvinylalcohol and ethylene-vinylalcohol copolymers.

Table 2 Characterizations of ethylene-vinylalcohol copolymers

VA content	(mol%)	0	6.1	13.8	40.0	62.0	73.0	82.0	100
Density	(g/ cm ³)	0.919	0.945	0.978	1.076	1.162	1.200	1.227	1.302
Melting point	(°C)	123	110	107	141	174	188	205	225
Heat of fusion	(cal/g)	22.5	26.9	19.7	9.84	17.3	17.2	19.8	17.0
Elastic modulus	(GPa)	0.4	1.3	2.6	1.3	8.0	7.1	4.6	12.6
Tensile strength	(MPa)	101	113	180	58	483	358	199	472
Elongation at break	(%)	17.1	17.9	14.4	23.9	10.1	6.96	24.1	10.6
Degree of orientation	(-)	0.94	0.98	0.97	0.93	0.96	0.96	0.93	0.97
Crystallite size	(Å)	106	109	92	51	83	72	53	90
Long period	(Å)	183	177	156	118	143	110	113	161
VA content in crystal	(mol%)	0	4.4	10.8	48.2	69.7	79.6	86.5	100

3. 2 EVAの結晶弾性率

図3には、各EVA試料の子午線反射を用いて測定を行った、25℃における分子鎖軸方向の結晶格子の応力(σ)—ひずみ(ε)曲線をまとめて示した。図より、いずれの試料についても各測定点は原点を通る直線で表すことができ、結晶格子のひずみは可逆的であった。また、VA含有量の増大に伴い初期勾配は増大し、40.0mol%で最大の傾きを示した後、減少した。このことは E_c の値がVA含有量に依存して変化し、特に、40.0mol%で最小値になることを示している。

図4には、これらの直線の勾配より得られた E_c とVA含有量との関係を示した。図より、EVAの E_c 値はPEおよびPVAの中間の値とはならず、40.0mol%で極小値79GPaになる曲線で表すことができた。このことはEVAの分子鎖がPE、PVAに比較して極めて柔らかいことを示している。

図5には、子午線反射より求められた各EVAの繊維周期(FIP)を示した。図より、FIPも40.0mol%付近に極小値をもつ曲線で表すことができた。ここで、本実験において θ の実験誤差は 0.005° (2θ として $\pm 0.01^\circ$)以内とみなせること等を考え併せても、図5に示した変化は実験誤差を越えている。このことから、緒言でも述べたようにEVAの分子鎖はPE、PVAに比較して短縮した構造を有していることが確認された。また、その変化の様相は E_c の変化の様相によく対応した。したがって、 E_c 値が低く分子鎖が柔軟であるのは、EVAの分子鎖がトランスコンフォメーションの連続した完全に伸び切った平面ジグザグ構造ではなく、幾分短縮した構造を有しており、分子鎖の変形に内部回転の寄与が生じたためであると考えられた。

図6の左側には斜方晶系に属するPEの単位胞($a=7.42\text{ \AA}$, $b=4.95\text{ \AA}$, $c(\text{繊維軸})=2.55\text{ \AA}$)の c 軸投影図⁶⁾(図中、●は分子鎖の重心の位置)とその詳細なパッキングの様子を示した。一方、右側には、単斜晶系に属するPVAの単位胞($a=7.83\text{ \AA}$, $b(\text{繊維軸})=2.52\text{ \AA}$, $c=5.53\text{ \AA}$, $\beta=87^\circ$)の b 軸投影図⁷⁾(○で分子鎖の重心の位置)とその詳細なパッキングの様子を同じく示した。なお、PVAの単位胞は桜田らにより報告された単位胞⁷⁾について、PEとの比較のため四隅に分子鎖の重心が位置するように格子を平行移動させてある。さらに、下側には両格子を重ね合わせた様子を示した。図より明らかなように、PEの格子の上にPVAの格子を無理なく重ね合わせることができ、分子鎖の重心の位置もほとんど変化させることなくパッキングできる。しかしながら、パッキングに際しては単位胞中、中央の分子鎖をPEからPVAに至る間約 65° 回転させなければならない。また、EVAにおいてPEの主鎖にOH基が導入されると a 軸が増大することにより立体障害を緩和し、格子は次第に擬六方晶に近付くと報告されている²⁾。したがって、中間組成のEVAにおいて分子鎖は見掛け上円筒に近い形態となり、擬六方晶のパッキングになるものと考えられる。さらに、この回転の際に分子鎖が短縮され、これに基づきEVAの E_c が低下するものと考えられる。そこで次に前章までで示したkinked chain modelを用いて、EVA中間組成における分子鎖の短縮およ

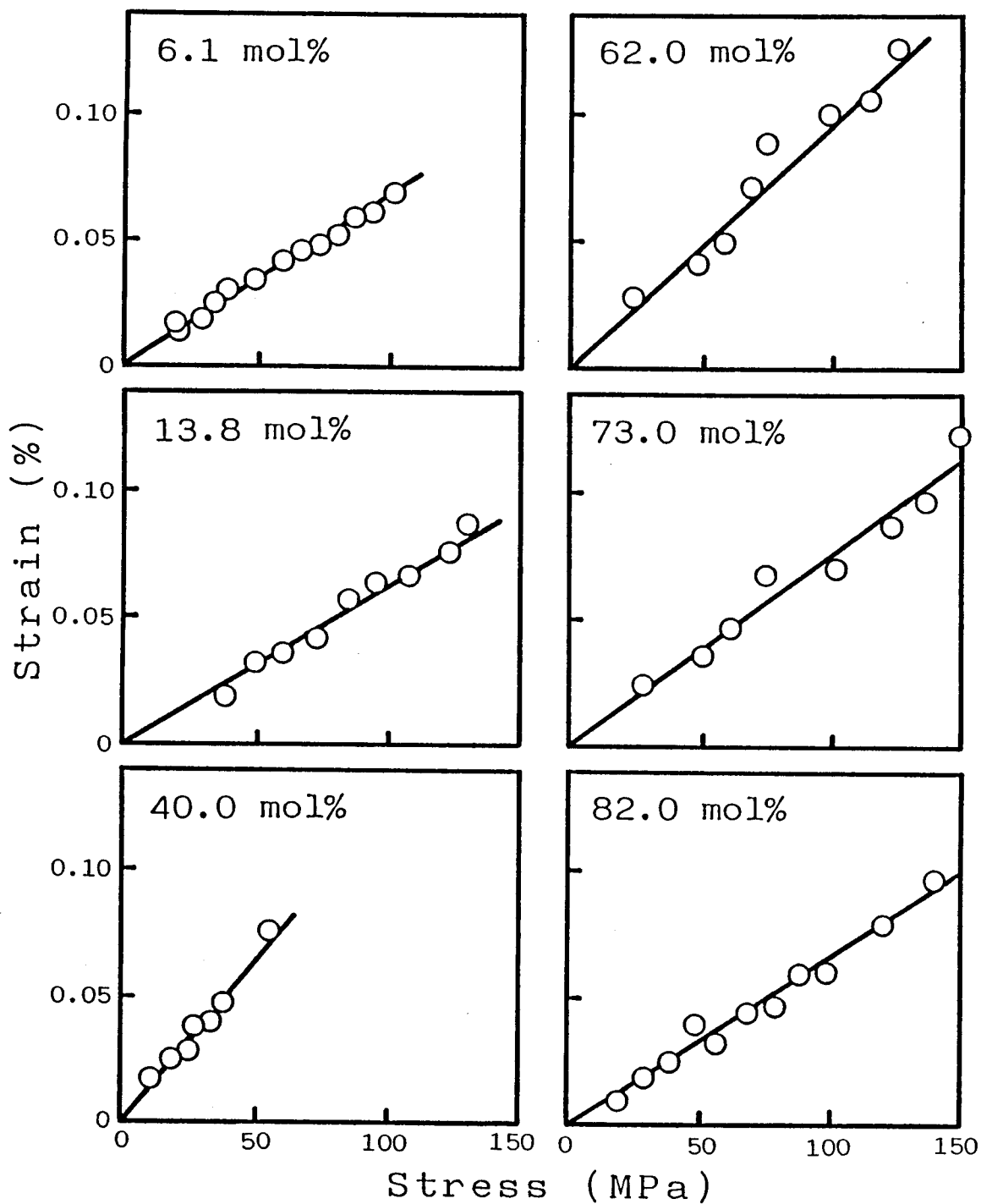


Fig.3. Stress-strain curves for the meridional reflections of ethylene-vinylalcohol copolymers.

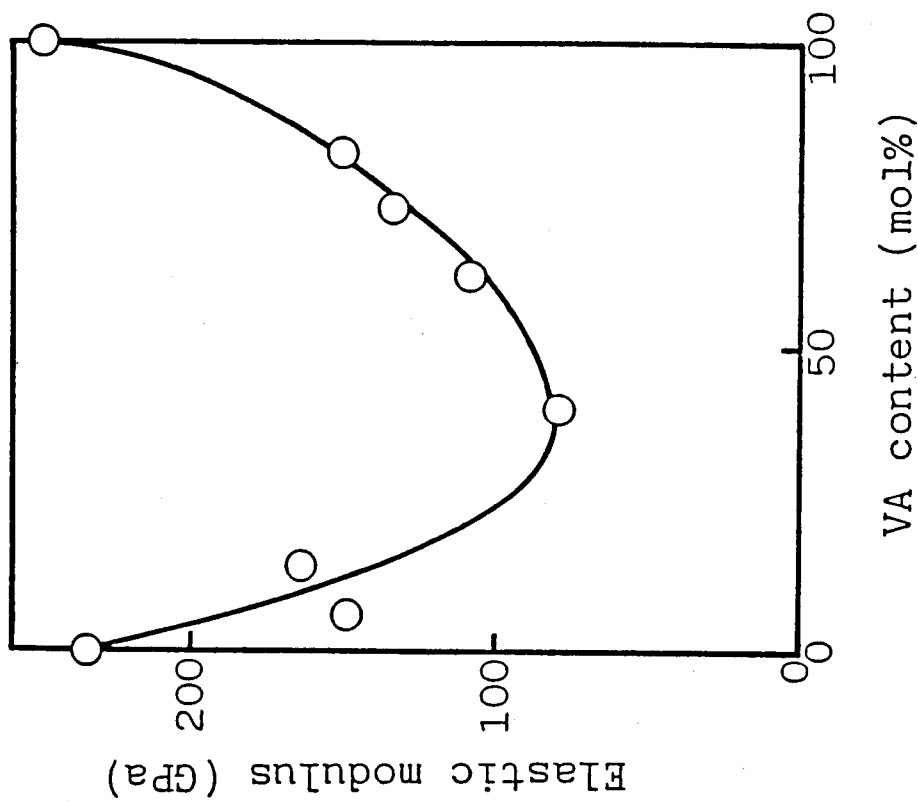


Fig.4. Relationship between the elastic modulus E_t and VA content for ethylene-vinylalcohol copolymers.

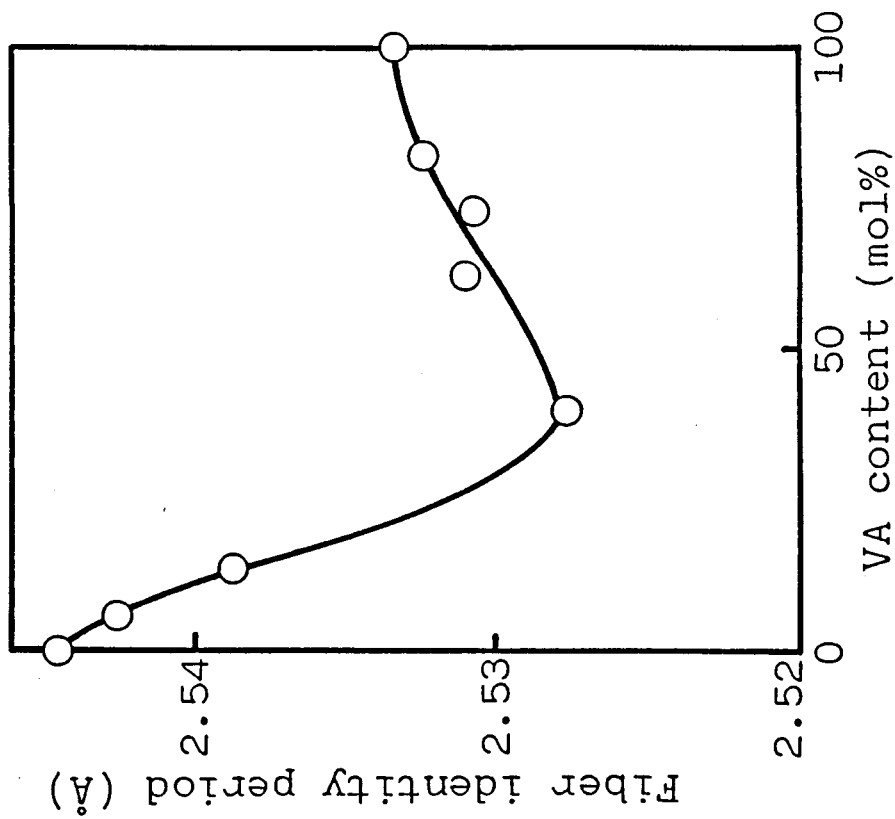


Fig.5. Relationship between the fiber identity period and VA content for ethylene-vinylalcohol copolymers.

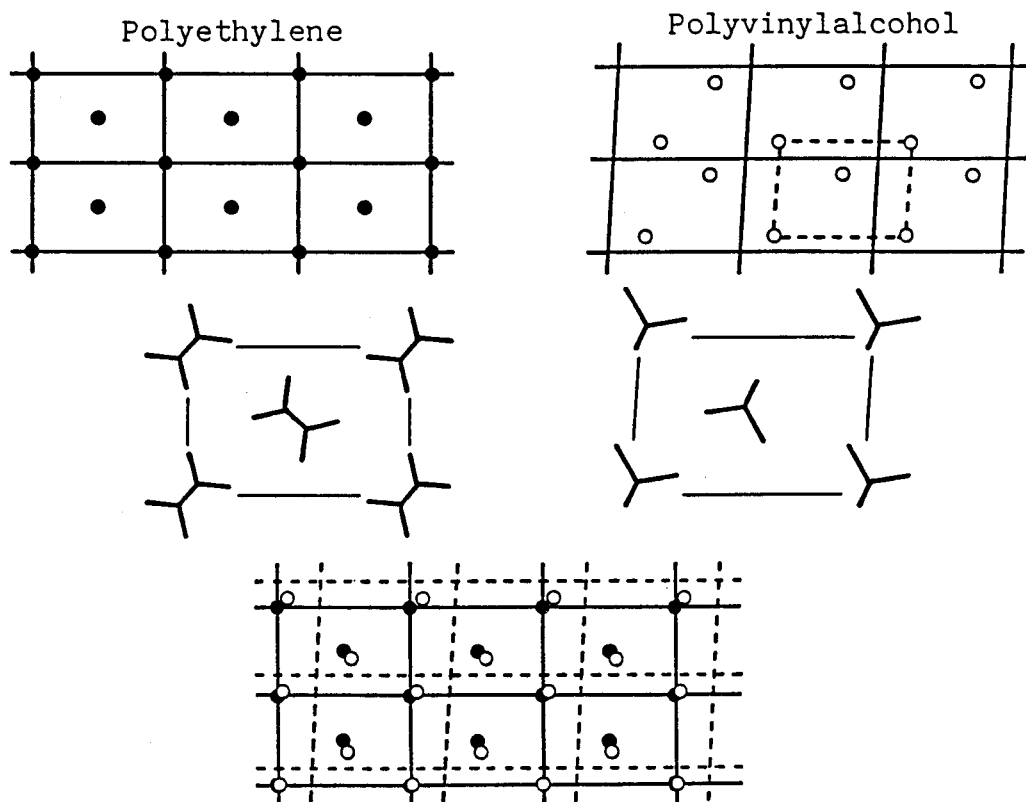


Fig.6. Unit cell of polyethylene and polyvinylalcohol.

び E_1 の低下の原因を検討した。

EVAの分子鎖の短縮が全てkinkによると仮定した場合、その含有量はVA40.0mol%において1.50mol%となる。計算結果を図7に示した。図より明らかなように、均一内部回転角のモデル(図中破線、VA40.0mol%において $\tau=156.8^\circ$ になる)ではVA含有量に伴う E_1 の変化を全く説明することができなかった。一方、kinked chain modelにおいて $E_{kink}=1\sim 3\text{GPa}$ とした場合、VA含有量に伴う E_1 の変化をうまく説明することができ、特に、 $E_{kink}=1.9\text{GPa}$ においてbest fittingが得られた。このことからEVAにおいては中間組成で分子鎖が均一にねじれたと考えるよりもむしろ、たとえばkinkのような、一部非常に屈曲した部分が分子鎖に少量導入され、この部分の内部回転による変形が生じたため E_1 が低下したものと考えられる。そこで次に、このkinkが構造上の乱れにより導入されたのかあるいは熱振動により導入されたのかを検討するため、熱振動が抑制された -150°C の低温域での E_1 の測定を行った。

3. 3 低温におけるEVAの結晶弾性率

図8には、VA含有量62.0mol%の試料について各々、(○)25℃および(●) -150°C にて測定を行った、分子鎖軸方向の結晶格子の $\sigma-\epsilon$ 曲線を示した。図より、温度の低下に伴い初期勾配が減少し、 E_1 の値は108GPaから226GPaにまで増加した。また、繊維周期も常温で

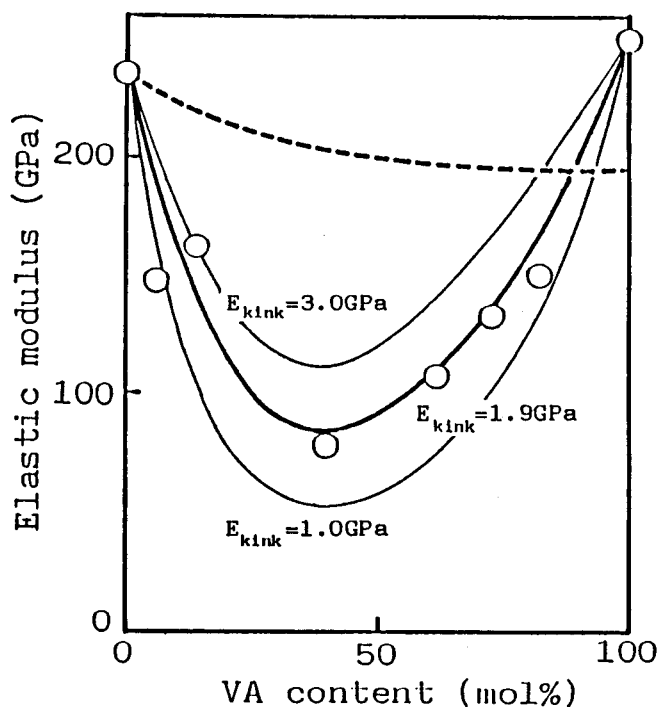


Fig.7. Relationship between the elastic modulus E_t and VA content for ethylene-vinylalcohol copolymers. O; observed E_t , $\square$; calculated E_t with kinked chain model, —; calculated E_t at $E_{kink}=1.9\text{GPa}$, ---; calculated E_t with homogeneous internal rotation angle model.

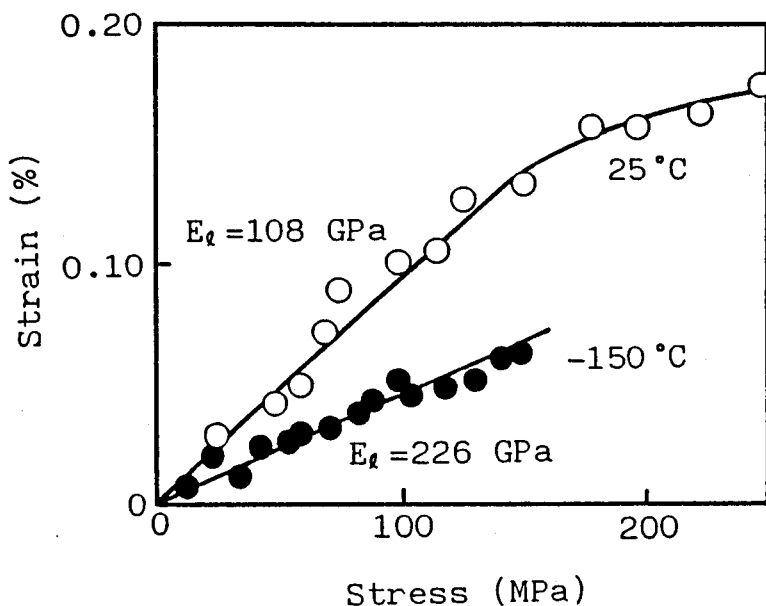


Fig.8. Stress- strain curves for the meridional reflection of ethylene-vinylalcohol copolymer (VA 62.0mol%) both at 25 °C and -150 °C.

2.5311Åであったものが、-150℃では2.5353Åへと増加した。すなわち、-150℃の低温域では分子鎖が伸長し、 E_f 値が増大した。このことから、前項で述べたkinkが熱振動により導入されたことが明らかとなった。

したがって、EVAにおいては常温においてすでに分子鎖が短縮され、熱的に励起されたkinkの導入量の増加に伴い E_f が低下するものと考えられた。

4. 総 括

エチレンービニルアルコール共重合体(EVA)の分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_f を測定した。EVAの E_f 値はポリエチレン(PE)とポリビニルアルコール(PVA)に比較して著しく低い値となった。同時にEVAの繊維周期もPE、PVAに比較して短縮しており、VA含有量に伴う両者の変化の様相は良く対応した。これらの現象は、EVAの分子鎖に常温で既にkinkが導入されたと考えることにより説明できた。また、熱振動が抑制された低温において E_f は増加し、kinkが熱振動により導入されたことが明らかとなった。

文 献

- 1) 中前勝彦, 西野 孝, 高野聖史, 第94回ポバール会記録, p.33 (1989)
- 2) 松本恒隆, 中前勝彦, 小越信昭, 川添正志, 岡 英明, 高分子化学, 28,610 (1971)
- 3) 赤羽健志, 望月隆二, 高分子化学, 28,577 (1971)
- 4) 松本恒隆, 中前勝彦, 岡 英明, 河原井正義, 繊維学会誌, 30,T-391 (1974)
- 5) K.Nakamae, M.Kameyama, and T.Matsumoto, *Polym. Eng. Sci.*, 19,572 (1979)
- 6) C.W.Bunn, *Trans. Faraday Soc.*, 35,482 (1939)
- 7) 桜田一郎, 淵野桂六, 岡田 晃, 化研報告, 23,78 (1950)

第五章 ポリテトラフルオロエチレンの結晶弾性率の温度依存性

第一節 分子鎖軸方向の結晶弾性率¹⁾

1. 緒 言

前章まででは、結晶内で分子鎖が基本的に平面ジグザグ構造を有するポリマーの結晶弾性率およびその温度依存性を検討してきた。本章で取り上げたポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、常圧下19℃と30℃で可逆的な結晶転移を示すことが知られている²⁾。その結果、19℃以下では分子鎖は13/6らせんを取っていたものが、それ以上の温度では、少しらせんを巻き戻した15/7らせんへ形態が変化する。このようにPTFEがらせん構造を有するのは、F···F原子間のvan der Waals半径の和が2.70Åであり、平面ジグザグにおける繊維周期(PEでは、2.534Å)より大きく、原子間の反発があるためである。22℃における E_1 としては既に153GPaの値が測定されており³⁾、15/7らせんに対する計算値として160GPaが報告されている⁴⁾。この実測値に分子鎖一本の断面積を考慮して得られる f -値は 4.24×10^{-5} dynとなり、ポリエチレンの f -値 4.28×10^{-5} dynに一致している。すなわち、PEとPTFEの E_1 値の差は分子鎖一本の断面積の差に基づくものであり、PTFEの静的な意味でのらせんの内部回転角 $\tau=165.8^\circ$ 程度²⁾では E_1 値に影響しないものと考えられた。しかしながら、前章までで示したように温度の上昇に伴い分子運動が盛んになり、動的に一部屈曲した分子鎖が導入された場合、 E_1 値に大きな影響を及ぼした。そこで本節では、PTFEの E_1 の温度依存性を測定することにより、結晶転移を含め結晶内分子鎖の運動性との対応を検討した。

2. 実験方法

E_1 測定用試料としては、PTFE繊維(昭和工業(株)製、東レトヨフロン)を250℃で1.3倍延伸した後、同温で1時間熱処理を行い作製した。

図1には、この試料の16℃におけるX線繊維図形を示した。試料の結晶性ならびに微結晶の配向性は良好である。

試料の密度は、浮沈法(四塩化炭素-テトラブロムエタン系;25℃)により求めた結果、 2.151 g/cm^3 であった。前述のように、PTFEの結晶構造は19℃を境として転移し、 c 軸長も変化する。それに伴って E_1 の測定に用いた $2\theta=72.8^\circ$ 付近の反射の指数も、(0013)から(0015)へ変化する。本節では E_1 の温度依存性を-150℃から200℃の温度範囲で測定を行ったことから、温度変化途中で反射の呼称が変わることになる。そこでここでは上記反射を以後子午線反射とのみ呼称することとした。

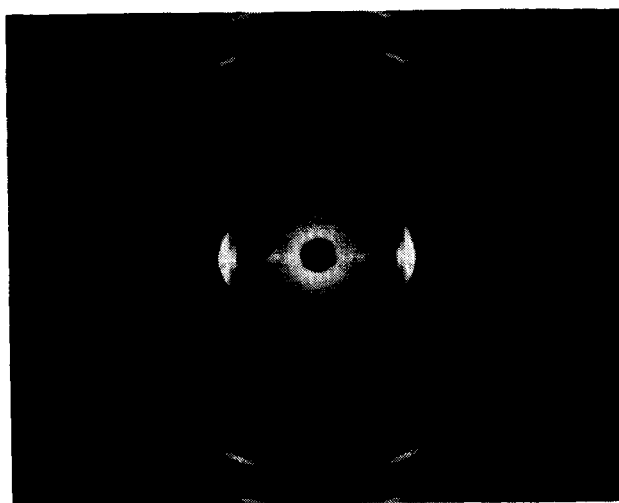


Fig. 1 X-ray fiber photograph of polytetrafluoroethylene at 16°C

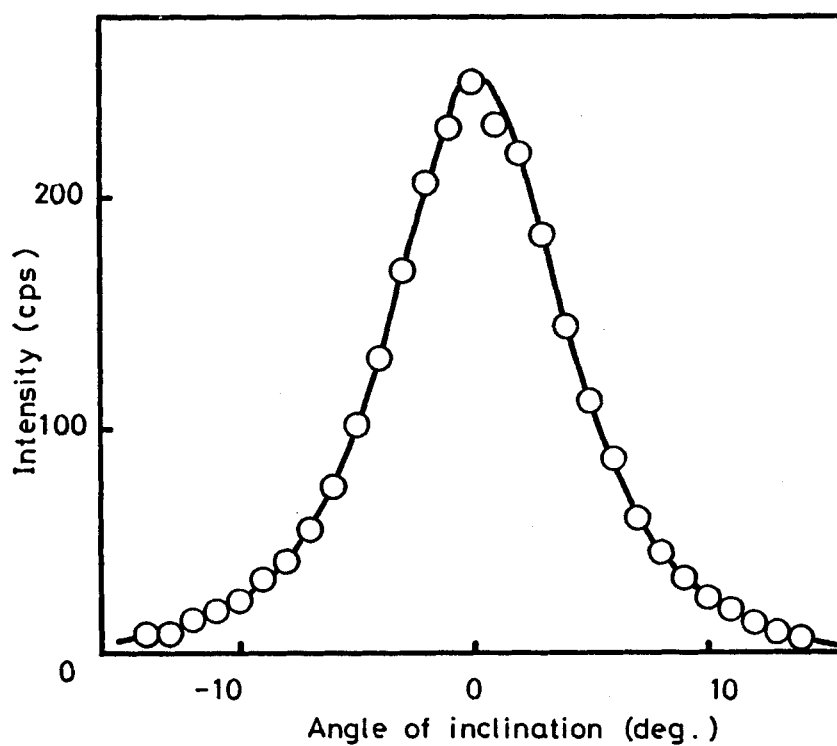


Fig.2 Diffraction intensity vs. the angle of inclination for the meridional reflection of polytetrafluoroethylene

図2には、PTFE結晶子午線反射のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線を示した。この曲線の半価幅より求めた微結晶の配向度は0.953であった。

試料の融点(T_m)、融解熱量(ΔH)は、示差走査熱量計(株式会社精工舎製、SSC-560S)を用い、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、試料重量約6mgで測定した結果、 $T_m=331^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H=5.96\text{ cal/g}$ であった。なお、標準物質としてはスズを用いた。

分子鎖軸方向の微結晶長は、子午線反射の回折プロファイルの実測積分幅についてCuK α 線のDoubletの補正、装置の広がり補正をガウス型を仮定して第二章に準じて行った後、Scherrerの式を適用して求めた結果、 $277\text{ \AA}$ であった。

試料の応力-ひずみ曲線は、引張り試験機(株式会社島津製作所製オートグラフSD-100型)を用い、原長20mm、クロスヘッドスピード 2 mm/min の条件にて各温度で測定し、初期勾配より試料弾性率を求めた。

3. 結果および考察

図3には、PTFE結晶子午線反射を用いて測定を行った、 -150°C から 200°C までの各温度における結晶格子の応力(σ)-ひずみ(ε)曲線を示した。いずれの場合も σ - ε 曲線は原点を通る一本の直線で表すことができたが、温度変化に伴い、特に 125°C を境にして σ - ε 曲線の勾配は大きく変化した。そこで次に E_f を温度に対してプロットした。

図4には、PTFEの E_f と温度の関係を示した。また図5には、PTFE結晶子午線反射の面間隔と温度の関係を示した。図4、5の結果について以下、低温側から順に考察する。

図4より明らかなように、 -150°C から 0°C の間 E_f 値はほぼ一定であり 170 GPa を示した。この値および分子鎖一本の断面積($25.3\text{ \AA}^2$)から計算される f -値は $4.30 \times 10^{-5}\text{ dyn}$ となる。したがって、この温度域でのPTFE分子鎖の変形機構はPEのそれ(f -値にして $4.28 \times 10^{-5}\text{ dyn}$)とほぼ同じであり、内部回転の機構は鎖の伸長にはほとんど関与していないものと考えられる。また、この値は13/6らせんについての前述の島内らの計算値(160 GPa)⁴⁾にほぼ一致している。 19°C 以下の温度域においてPTFEの結晶は従来II型結晶と称され⁵⁾、内部回転角($\tau=163.5^\circ$)が均一な13/6らせん構造を有するとされてきた。近年、電子線回折より13/6らせんよりもわずかにゆるやかならせん($473/219$)が報告されている⁶⁾等を含め、厳密な単位胞自身の決定はまだなされていない。しかしながら、いずれにせよPTFEのこの程度のらせんの内部回転角では E_f 値には影響を及ぼさないものと考えられる。この間、子午線反射の面間隔は熱膨張する中 -60°C 付近に屈曲点が存在した。この温度域では次節で述べるように赤道反射の面間隔の熱膨張係数も変化しており、動的粘弾性測定における γ 分散に対応するものと考えられる⁷⁾。 γ 分散の帰属に関してはさまざまな機構が提唱されているが⁸⁾、結晶の面間隔の温度変化との対応から結晶領域が関与しているものと考えられる。ただし、PEの場合と同様、 E_f はこの温度範囲で変化せず一定であることから、結晶内での鎖軸方向への運動モードは含まれておらず、 γ 分散は E_f 値に影響を及ぼ

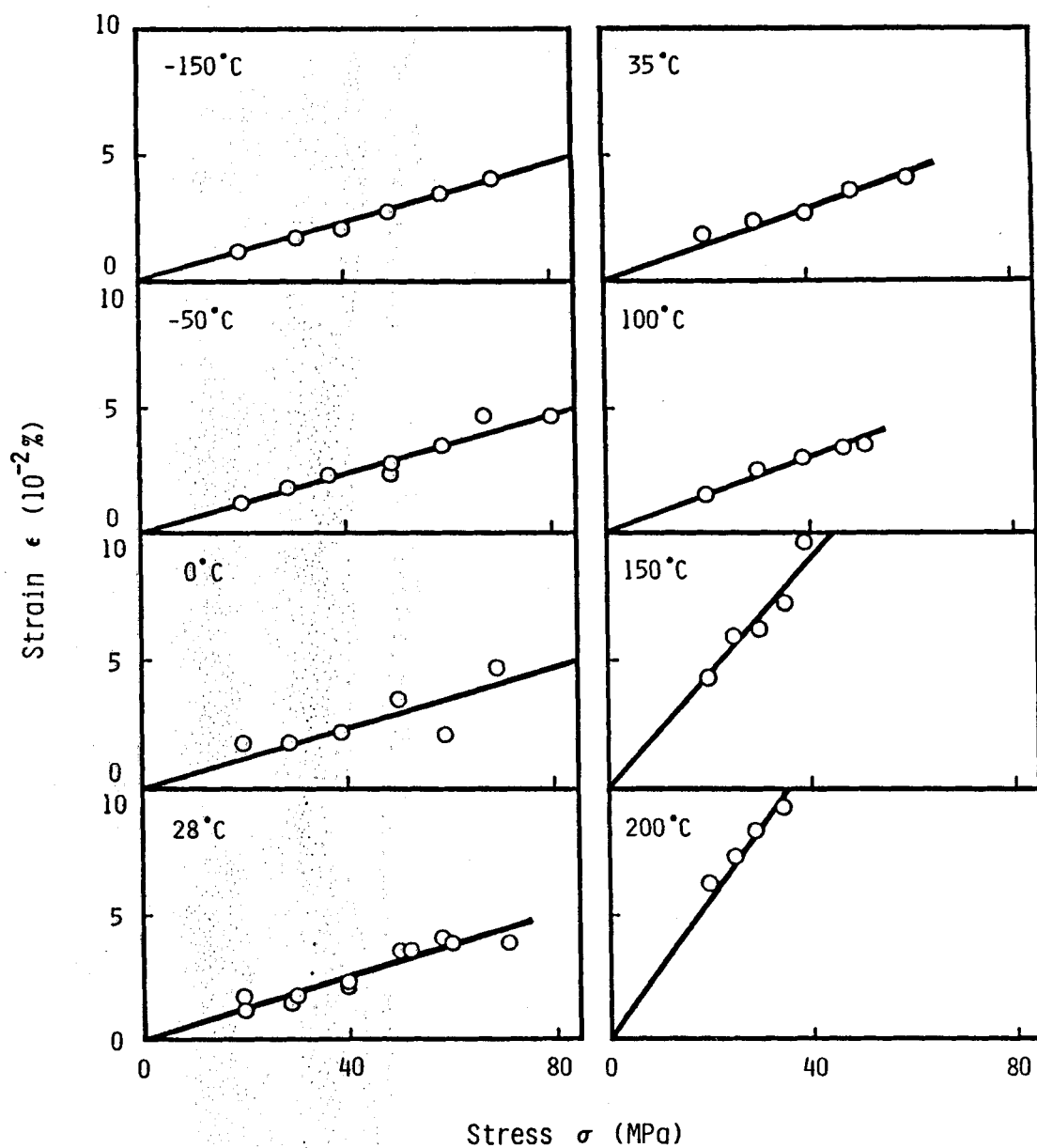


Fig. 3 Stress (σ)-strain (ϵ) curves for the meridional reflection of polytetrafluoroethylene at different temperatures.

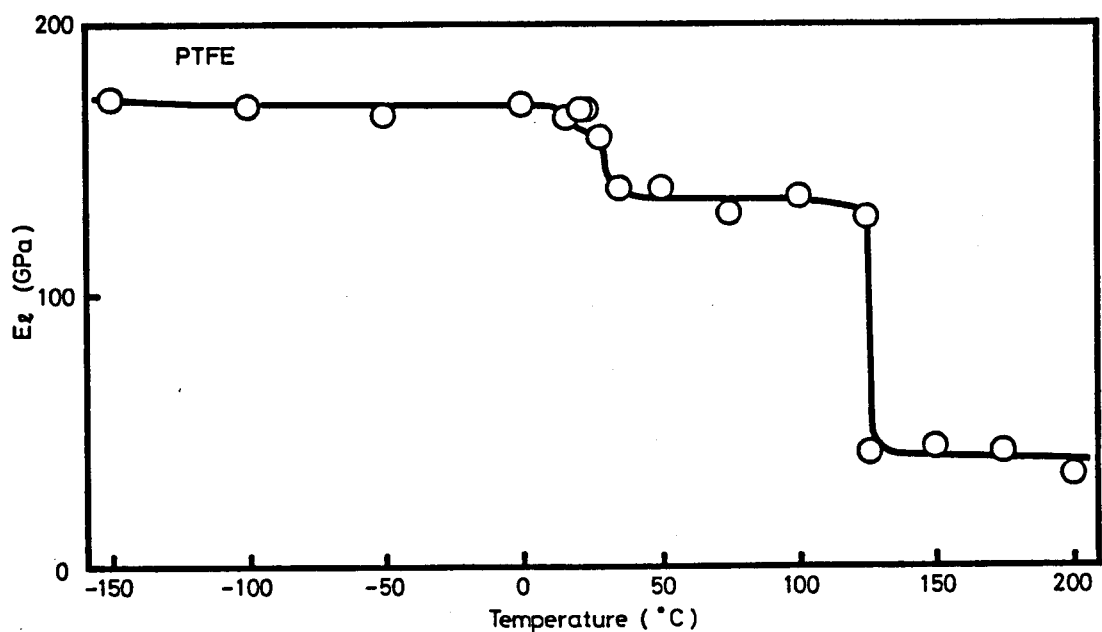


Fig. 4 Relationship between temperature and the elastic modulus E_1 of polytetrafluoroethylene

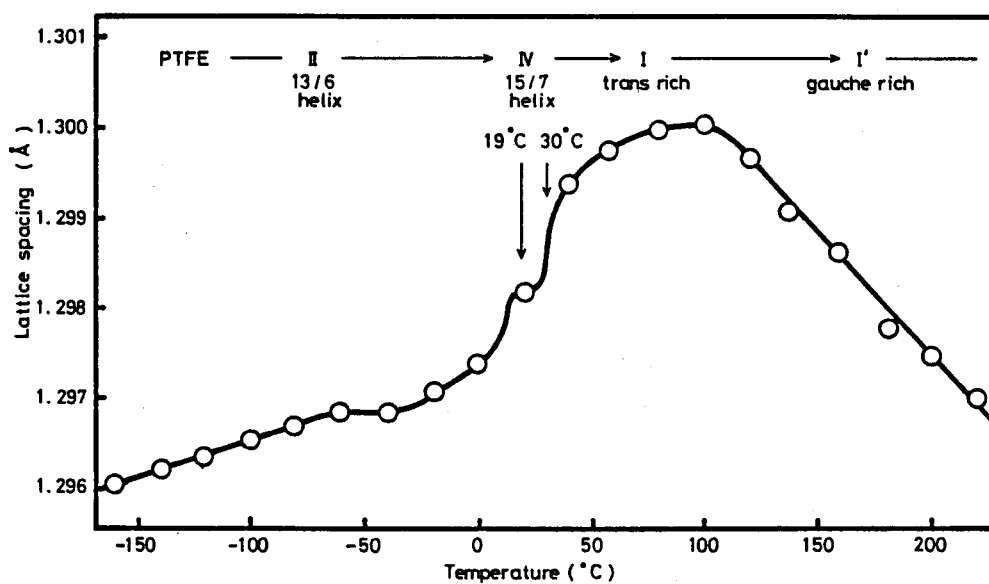


Fig. 5 Effect of temperature on the lattice spacing for the meridional reflection of polytetrafluoroethylene

さないことが明らかとなった。

次に室温付近で E_1 値および面間隔は複雑な変化を示している。前述のように、PTFE 結晶は 19℃ と 30℃ に転移点を有し、19℃ で 13/6 らせんから少しらせんを巻き戻した 15/7 らせんへと転移し、六方晶の、いわゆる IV 型結晶になることが知られている⁷⁾。このように II 型から IV 型への転移により、結晶内分子鎖はわずかながら平面ジグザグ構造へと近づくが、Hyndman ら⁹⁾ が報告しているように、同時に分子鎖の鎖軸まわりの回転運動が激しくなり、分子鎖間距離が増大し、分子鎖一本の断面積は $25.3 \text{ \AA}^2$ から $27.7 \text{ \AA}^2$ へと増加する。28℃ における E_1 は 158 GPa であり、これは 19℃ 以下の E_1 値の 93% に相当し、分子鎖一本の断面積の増加率に等しい。すなわち、19℃ の転移点における E_1 の低下は分子鎖一本の断面積の増加に基づくものであり、分子鎖自身の変形機構の変化によるものではない。言い換えれば、力学的な面から考えた場合、19℃ の結晶転移では PTFE 分子鎖の鎖軸方向への剛直性はそのまま保持される。一方、30℃ 以上で E_1 値は 135 GPa へと低下した。30℃ では、大振幅の回転運動と共に分子鎖の鎖軸方向への並進運動も活発になり、I 型結晶へ転移する。したがって、鎖軸方向への並進運動の励起がコンフォメーション上の欠陥をもたらし、これに基づき E_1 値が低下したものと考えられる。さらに、30℃ 以上で面間隔が増加している。これは、15/7 らせん中にトランスコンフォメーションが導入されたためと考えられている^{10, 11)}。この間、 E_1 値は 135 GPa と一定であるが、125℃ 以上でステップワイズに低下し、42 GPa と室温以下の値の 1/4 になった。これは、I 型から I' 型への転移¹²⁾ に対応している。I' 相では分子鎖はさらに乱れたコンフォメーションを取ることが知られており¹¹⁾、図 5 に示した 100℃ 以上での面間隔の熱収縮は、結晶内分子鎖にゴーシュコンフォメーションが導入されて行くことを示している。ゴーシュコンフォメーションが導入されると分子鎖の変形に力の定数の小さい内部回転の機構が加わり、 E_1 値が急減することは前章までで示してきた通りであり、この I 型から I' 型への転移により、PTFE の分子鎖は極めて柔軟になった。

表 1 には、本節で用いた PTFE 繊維の室温以上各温度での試料の弾性率、破断強度、伸び

Table 1 Specimen modulus, Tensile Strength, and Elongation at brake of polytetrafluoroethylene fiber

		26℃	99℃	208℃
Specimen modulus	(GPa)	0.73	0.68	0.24
Tensile strength	(MPa)	115.6	68.8	41.1
Elongation at brake	(%)	23.0	16.9	15.0

を示した。上述のように E_1 は比較的大きいが、試料の弾性率、強度とも小さな値となった。これはPTFEは通常の溶媒には溶解せず、溶融はするものの溶融粘度が高く、湿式、乾式、溶融紡糸ができず、エマルション紡糸後シンタリングにより繊維を作製しているためと考えられる。

4. 総 括

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の結晶弾性率 E_1 の温度依存性を -150°C から 150°C の温度範囲で測定した。PTFEの E_1 値は -150°C から室温付近まで 170GPa と一定であった。この値は島内らの計算結果に一致しており、13/6らせんを描くが、分子鎖の変形機構はポリエチレンの場合と本質的に同一であった。さらに温度が上昇すると 19°C 、 30°C の結晶転移温度で E_1 は低下し、 125°C に至るまで 135GPa を示した。しかし、この値は 125°C 以上で分子鎖にゴーシュコンフォメーションが導入されることにより大きく低下し、 42GPa となった。PTFEの E_1 は温度に対してステップワイズに変化し、極めて特徴的な温度依存性の様相を呈することが明らかとなった。

文 献

- 1) K. Nakamae, T. Nishino, K. Hata, H. Ohkubo, and T. Matsumoto, 2nd SPSJ International Polymer Conference, Prepr. p. 98, Tokyo (1986)
- 2) C. W. Bunn, and E. R. Howells, *Nature*, 174, 549 (1954)
- 3) I. Sakurada, T. Ito, and K. Nakamae, *J. Polym. Sci., C*, 15, 75 (1966)
- 4) T. Shimanouchi, M. Asahina, and S. Enomoto, *J. Polym. Sci.*, 59, 93 (1962)
- 5) S. Hirakawa, and T. Takemura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 7, 814 (1968), 8, 635 (1969)
- 6) J. J. Weeks, E. S. Clark, and R. K. Eby, *Polymer*, 22, 1480 (1981)
- 7) E. S. Clark, and L. T. Muus, *Z. Krist.*, 117, 119 (1962)
- 8) R. W. Gray, and N. G. McCrum, *J. Polym. Sci., A-2*, 7, 1329 (1969)
- 9) D. Hyndman, and G. F. Origlio, *J. Appl. Phys.*, 31, 1849 (1960)
- 10) P. Corradini, G. Guerra, *Macromolecules*, 10, 1410 (1977)
- 11) T. Yamamoto, and T. Hara, *Polymer*, 23, 521 (1982)
- 12) K. Matsusige, R. Enoshita, T. Ide, N. Yamauchi, S. Taki, and T. Takemura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 16, 681 (1977)

第二節 分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率¹⁾

1. 緒 言

常温における E_c 値は既に梶らにより測定されており, (100) 面について 7℃ において 4.0 GPa, 19℃ の order-disorder 転移点以上の 22℃ において 3.1 GPa の値が報告されている²⁾。また, 第三章第二節ではポリエチレンの E_c の温度依存性を検討し, 低温での γ 分散温度領域以下で E_c 値が急増することを示した。さらに, 前節では PTFE の E_c 値が温度に対してステップワイズに変化することを明らかにした。本節では PTFE の分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率 E_c の温度依存性を測定し, 転移点との対応関係を検討した。

2. 実験方法

E_c 測定用試料としては, PTFE フィルムを 100℃ で 5 倍延伸後, 200℃ で 30 分間熱処理を行い作製した。

図 1 には, このようにして作製した PTFE フィルムの X 線回折写真を示した。図中赤道上に強く現われている (100) 反射を用いて, -100℃ から 50℃ までの温度範囲で E_c の測定を行った。

試料の動的粘弾性測定は直読式粘弾性測定装置(東洋ボールドウィン(株)製レオバイブロン DDC-II-C 型)を用い, -150℃ から 100℃ の温度範囲で, 周波数 110 Hz にて行った。

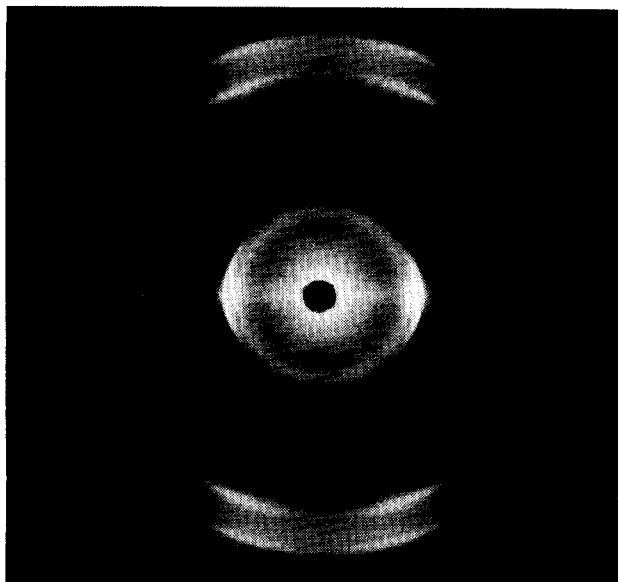


Fig. 1 X-ray fiber photograph of polytetrafluoroethylene for E_c .

3. 結果および考察

図2には、PTFE結晶(100)面を用いて測定を行った結晶格子の応力(σ)-ひずみ(ϵ)曲線を示した。各測定点は各々原点を通る一本の直線で表すことができた。次に、 σ - ϵ 曲線の勾配より各温度における E_t を求めた。

図3には、PTFEの E_t と温度の関係、および無応力下での(100)反射の面間隔と温度の関係を併せて示した。9℃および23℃における E_t 値は各々、4.1GPa、3.4GPaであり、既報値²⁾と一致している。この値は低温では6.0GPaへと増加した。一方、42℃においては2.3GPaにまで低下した。これら E_t 値と面間隔との対応を以下、低温側から順に考察する。

-100℃から常温まで E_t 値は温度の上昇に伴い減少する中、-70℃~-50℃付近に一旦屈曲点を有している。面間隔の温度変化においても同じ温度域にクニックが観察された。

図4には、PTFE試料延伸軸に対して直角方向について測定を行った力学的 $\tan \delta$ および E_t の温度変化を併せて示した。-85℃付近をピークとする分散が観察され、 γ 分散に帰属されている³⁾。前節で示したように、 E_t 値はこの温度領域で変化せず一定であることから、 γ 分散には鎖軸方向の運動モードは含まれていなかった。一方、 E_t 、面間隔の温度変化における屈曲点との対応から考え、 γ 分散には結晶内における分子鎖軸に対して直角

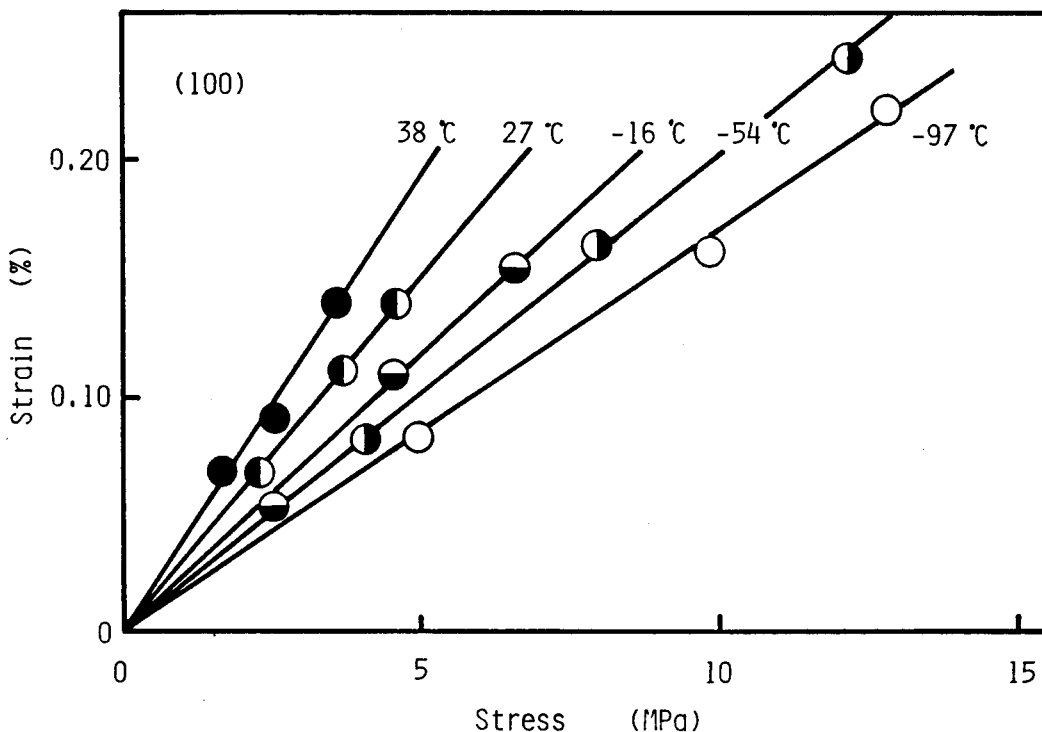


Fig. 2 Stress (σ)-strain (ϵ) curves for the (100) plane of polytetrafluoroethylene at different temperatures

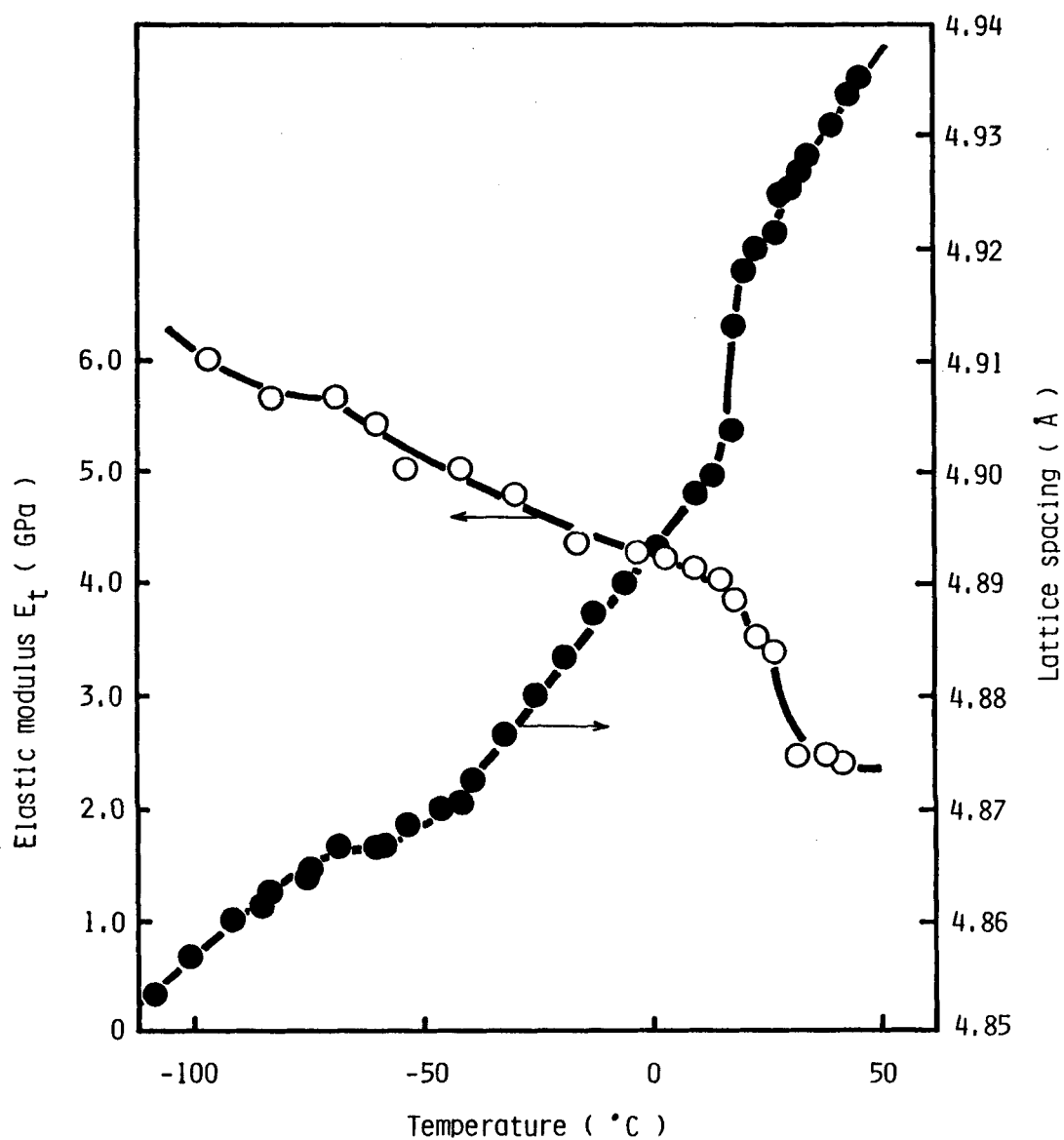


Fig. 3 Relationships between temperature and the elastic modulus E_t (○), and the lattice spacing (●) for the (100) plane of polytetrafluoroethylene

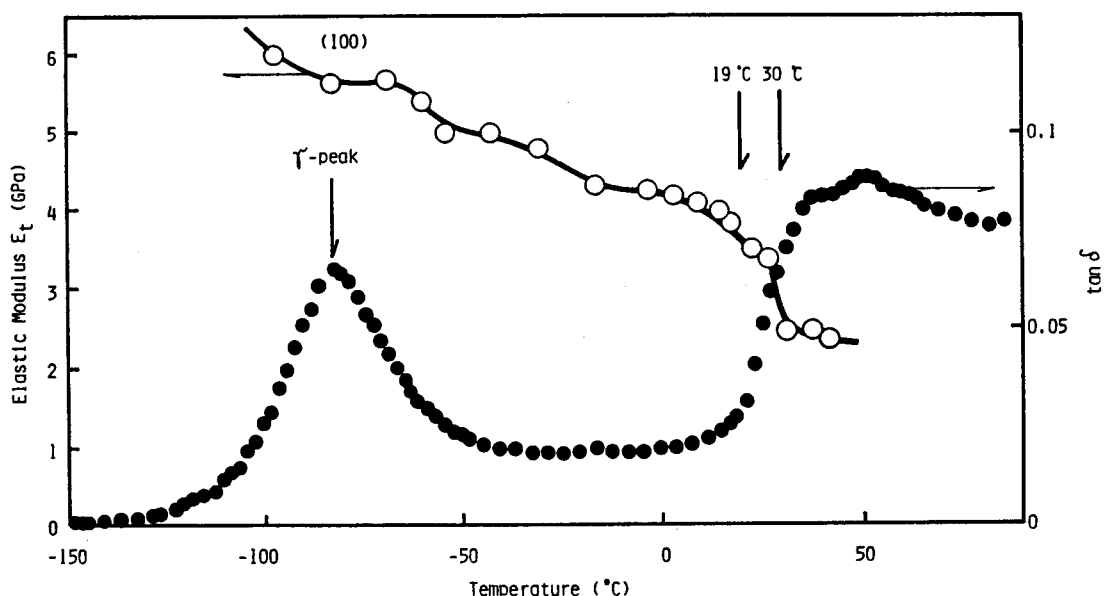


Fig. 4 Relationships between temperature and the elastic modulus E_t (○), and the mechanical $\tan \delta$ of polytetrafluoroethylene

方向の運動モードが関与しており、PEの場合と同様、この直接の影響に基づき E_t 値が低下するものと考えられた。

また、図5には、(100)反射の積分幅の温度変化を示した。図より、温度の低下に伴い積分幅が増大しているが、これは低温で結晶内分子鎖の運動が抑制され、いわゆる熱振動凍結型の乱れが生じていることによるものと考えられる¹⁾。積分幅においても $-70^{\circ}\text{C} \sim -60^{\circ}\text{C}$ 付近で一旦狭化が生じているが、これは凍結されていた分子運動が一部開放されたことに基づくものと考えられ、 E_t の減少に対応している。

次に、図3より常温付近における E_t ならびに面間隔の温度変化を拡大し、図6に示した。19°Cの結晶転移により、面間隔は大きく熱膨張したが、 E_t の減少は緩やかであった。一方、30°Cの結晶転移では、面間隔の増加は緩やかであったが、 E_t は大きく減少した。回折強度、積分幅の温度変化においても19°Cでの変化が顕著である。また、 $\tan \delta$ も急増している。これらの結果を考え併せると、従来言われているように⁵⁾、19°Cにおいて分子鎖軸まわりの回転運動が活発になったため、面間隔が広がり、積分幅が狭化したものと考えられる。さらに、30°C以上において生じる大振幅の回転運動は E_t 値を大きく低下させた。したがって、これら各温度域における E_t の低下は結晶転移の直接の影響を受けたものと考えられる。また、力学的な面から見た場合、 E_t 値には19°Cの転移に比較し

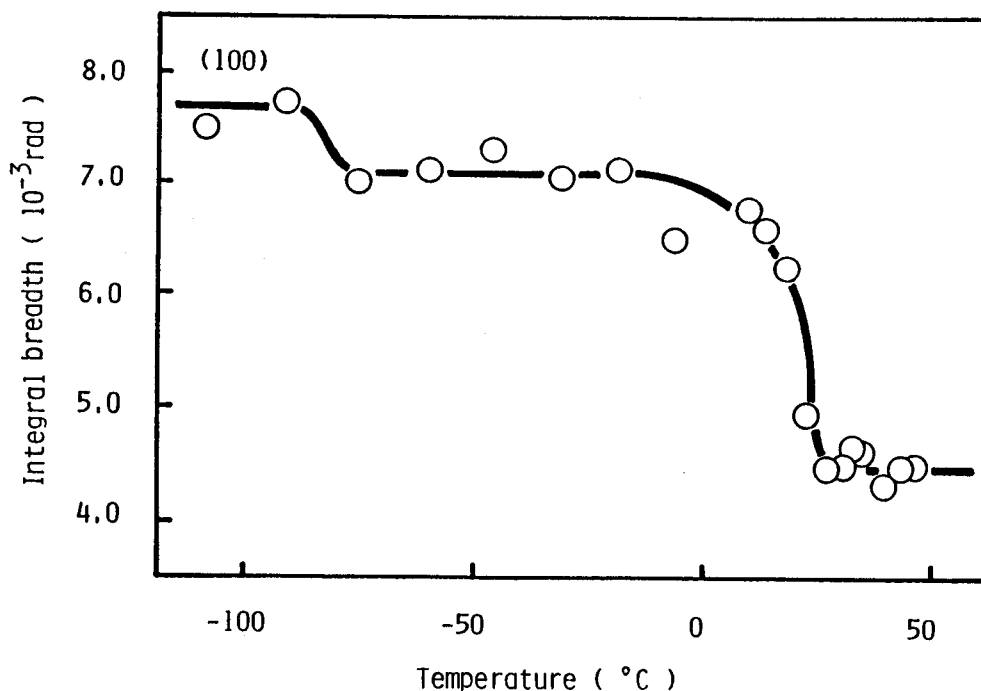


Fig. 5 Effect of temperature on the integral breadth for the (100) plane of polytetrafluoroethylene

て、30℃の転移がより顕著な影響を及ぼすことが明らかとなった。

4. 総 括

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率 E_c の温度依存性を測定した。-100℃から50℃に至るまで温度の上昇に伴い E_c 値が低下する中、-70~-50℃, 19℃, 30℃で大きく低下した。これらの温度域は各々、 γ 分散温度、結晶転移温度に対応しており、面間隔の熱膨張挙動においてもクニックが現われた。また、力学的な面から見た場合、 E_c 値には19℃の転移に比較して、30℃の転移がより顕著な影響を及ぼすことが明らかとなった。

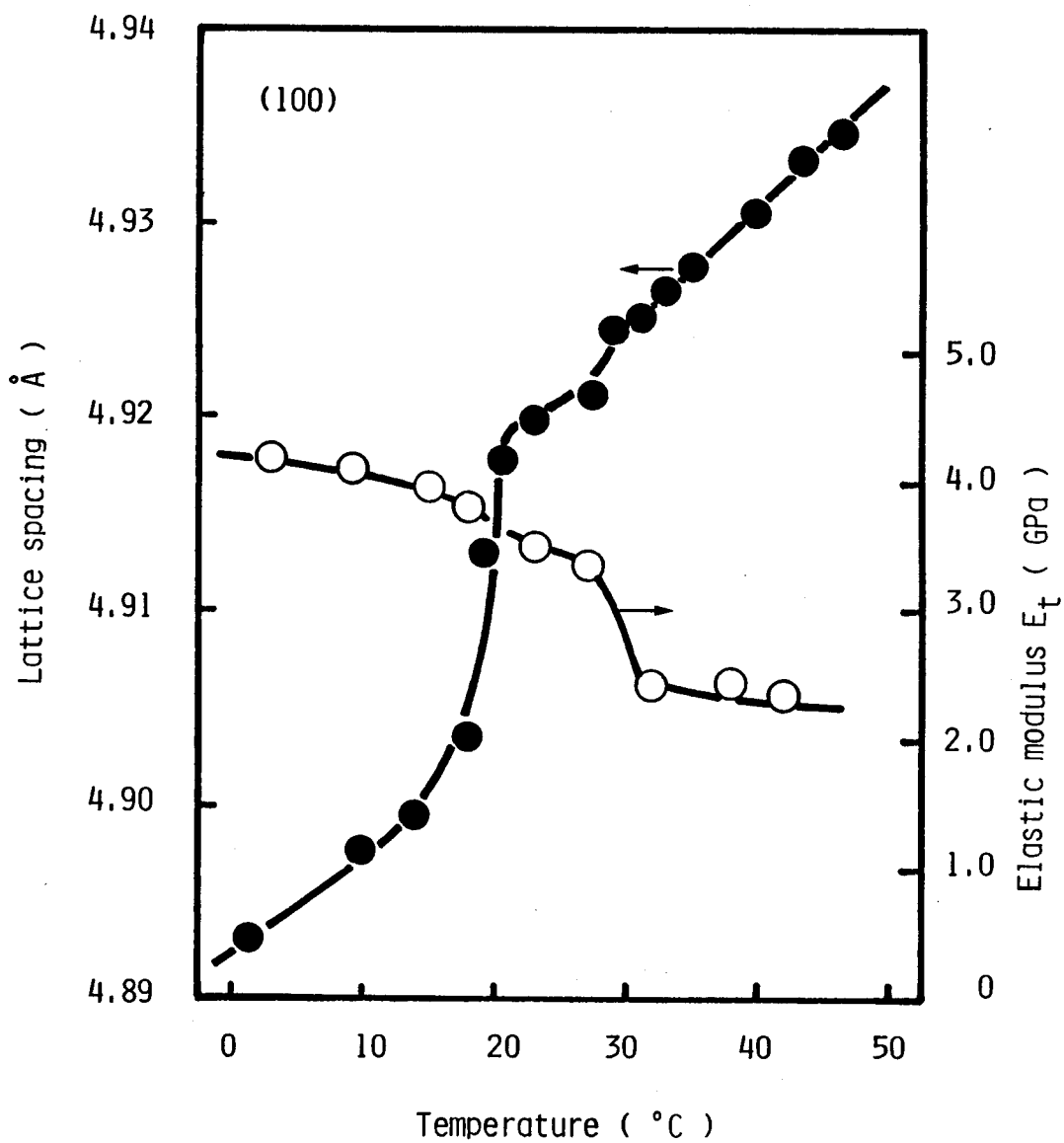


Fig.6 Relationships between temperature and the elastic modulus E_t (○), and the lattice spacing (●) for the (100) plane of polytetrafluoroethylene

文 献

- 1) K.Nakamae, T.Nishino, K.Hata,H.Ohkubo,and T.Matsumoto, 2nd SPSJ International Polymer Conference, Prepr.,p.98,Tokyo (1988)
- 2) I.Sakurada, and K.Kaji,*Makromol.Chem.,Suppl.*,1,599 (1975)
- 3) E.S.Clark, and L.T.Muus,*Z.Krist.*,117,119 (1962)
- 4) 田所宏行,“高分子の構造”, 化学同人, 京都 (1976),p.148
- 5) D.Hyndman, G.F.Origlio,*J.Appl.Phys.*,31,1849 (1960)

第六章 立体規則性高分子の結晶弾性率の温度依存性

第一節 アイソタクチックポリプロピレン¹⁾

1. 緒 言

Ziegler-Natta触媒の発見により合成高分子の立体規則性が制御できるようになり、代表的な立体規則性高分子であるアイソタクチックポリプロピレン(Isot. PP)は汎用ポリマーとして成形性、機械的強度に優れることから広範な用途に使用されている。また、このポリマーは近年の高分子の高弾性率化の成果として、試料弾性率が結晶弾性率にまで到達した数少ないポリマーの一つである^{2, 3)}。

本節では、Isot. PPについて高温下での機械的性質を論じるうえで重要な分子鎖軸方向の結晶弾性率(E_c)と温度の関係および、分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率(E_r)と温度の関係について検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 試 料

E_r 測定用試料としてのIsot. PPフィラメントは、市販ペレット(三菱化成工業(株)製Noblen MA6)を230℃で熔融紡糸し、氷水中で急冷した後、50℃湯浴中で15倍に延伸し、緊張下で150℃、60min熱処理を行い作製した。

図1には試料として用いたIsot. PPフィラメントの室温でのX線繊維図形を示した。図より明らかなように試料の結晶性ならびに微結晶の配向性は良好である。

E_c 測定用試料としてのIsot. PPフィルムは上述の市販ペレットを230℃でメルトプレスし、氷水中で急冷後、100℃空気浴中で6倍延伸し、緊張下で130℃、5min熱処理を行い作製した。

試料の密度は浮沈法(水-エタノール系、30℃)により求め、結晶領域、非晶領域の密度として各々、0.936g/cm³、0.85g/cm³⁴⁾を用い、前章までに準じて結晶化度(X_c)を算出した。

試料の融点は示差走査熱量計(株)第二精工舎製SSC-560S)を用い、昇温速度10℃/minの条件で測定を行い、ピーク温度より求めた。

微結晶の配向度は($\bar{1}13$)反射のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線の半価幅から求めた。

($\bar{1}13$)面の面法線方向の微結晶長は前章までに準じ、Scherrerの式を用いて求め、長周期はX線小角散乱装置(理学電機(株)製、試料-カウンター距離=250mm)を用い、得られたプロファイルから空気散乱を差し引いて得られた曲線の回折ピーク位置にBraggの条件を

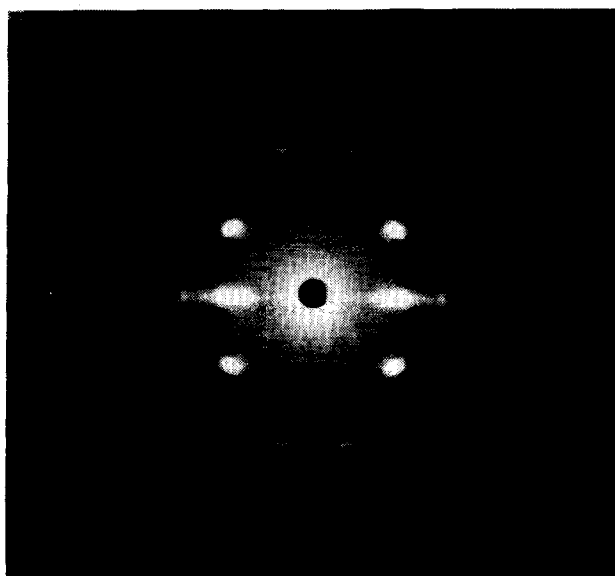


Fig. 1. X-ray fiber photograph of isotactic polypropylene filament.

適用することにより求めた。

表 1 には、試料として用いた Isot. PP フィラメントおよびフィルムの諸物性値を示した。

2. 2 結晶弾性率の測定

Isot. PP の結晶構造は、Natta ら⁵⁾ によれば単斜晶系に属し、その格子定数は $a=6.65 \text{ \AA}$, $b=20.96 \text{ \AA}$, $c(\text{繊維軸})=6.50 \text{ \AA}$, $\beta=99.3^\circ$ である。分子鎖軸方向の結晶弾性率 (E_c) の測定に

Table 1. Properties of isotactic polypropylene

	Isot. PP filament	Isot. PP film
Density (g/cm ³)	0.894	0.892
Crystallinity (%)	53	51
Melting point (°C)	173	169
Degree of orientation	0.97	—
Long period (Å)	155	—
Crystallite size (Å)	98	—

用いた格子面は($\bar{1}13$)面であった。上記格子定数から計算すると、($\bar{1}13$)面の面法線はc軸に対して11.05°傾斜している。このように傾斜した格子面を E_1 の測定に用いる場合には、c軸の傾きによる応力の補正および次のようなひずみの補正を行う必要がある。一般に、単斜晶系(hkl)面について式(1)が成立する⁶⁾。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right] \quad (1)$$

($\bar{1}13$)面の面間隔のひずみを $\Delta d/d$ とすれば、式(1)を偏微分することによりc軸のひずみ($\Delta c/c$)は式(2)で表される。

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{ac^2 \sin^2 \beta}{d^2(9a+3cc \cos \beta)} \cdot \frac{\Delta d}{d} - \frac{c^2+3acc \cos \beta}{9a^2+3acc \cos \beta} \cdot \frac{\Delta a}{a} - \frac{ac^2 \sin^2 \beta}{b^2(9a+3cc \cos \beta)} \cdot \frac{\Delta b}{b} \quad (2)$$

ただし、 $\Delta a/a$ および $\Delta b/b$ は分子鎖軸方向に応力をかけた場合のa軸長およびb軸長の変化率である。また、 β の変化率を直接実験的に求めるのは困難であるので $\Delta \beta = 0$ と仮定した。

式(2)より($\bar{1}13$)面のひずみ($\Delta d/d$)より $\Delta c/c$ を求めるためには、 $\Delta a/a$ および $\Delta b/b$ の2つの補正項が必要であることがわかる。単斜晶系においては式(1)より、(040)面の面間隔 $d_{(040)}$ および(110)面の面間隔 $d_{(110)}$ とa, bとの間には次式が成立する。

$$a = \frac{4d_{(040)}d_{(110)}}{\sin \beta (16d_{(040)}^2 - d_{(110)}^2)^{1/2}}$$

$$b = 4d_{(040)} \quad (3)$$

そこで、分子鎖軸方向に応力をかけた場合の赤道反射、(040)面と(110)面の面間隔の変化より $\Delta a/a$ と $\Delta b/b$ を求め、これらの値を用いることにより、式(1)より各温度での鎖軸方向のひずみ($\Delta c/c$)を求め、 E_1 の温度依存性を測定した。

試料の応力-ひずみ曲線は、引張り試験機(株式会社島津製作所製オートグラフIM-100型)を用い、原長30mm、クロスヘッドスピード50mm/minにて各温度で測定した。

3. 結果および考察

3.1 面間隔に及ぼす温度の影響

初めに、Isot. PPの各格子面の面間隔に及ぼす温度の影響について検討を行った。

図2にはIsot. PPフィラメントを用いて測定を行った、無応力下における($\bar{1}13$)面の面間隔と温度の関係を示した。($\bar{1}13$)面の面間隔は温度の上昇に伴い熱収縮し、約100℃付近に屈曲点が存在した。

赤道反射である(040)面および(110)面の面間隔の温度変化を図3に示した。(040)面、(110)面、いずれの面間隔も温度の上昇に伴い大きく熱膨張した。また、その温度変化においては約110℃付近に屈曲点が存在した。さらに、Isot. PPフィルムを用いて(040)面、

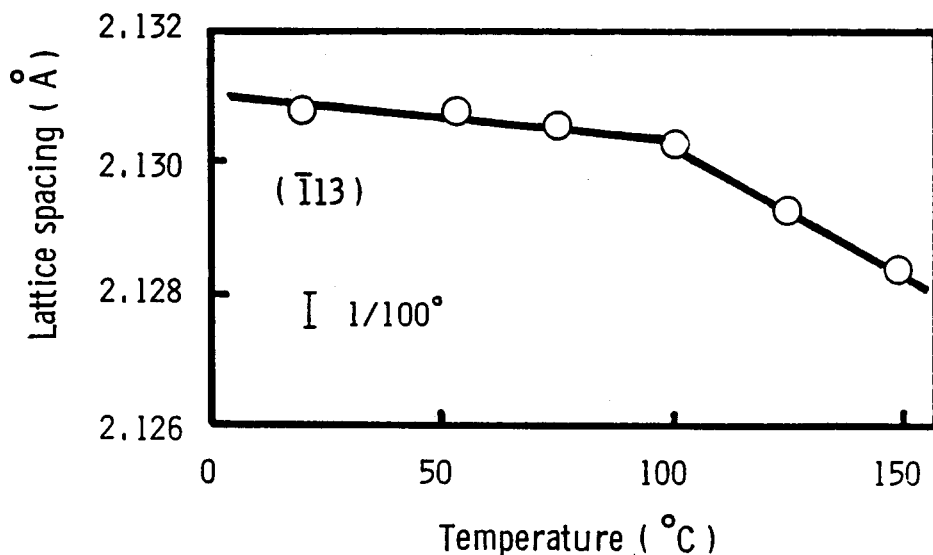


Fig. 2. Effect of temperature on lattice spacing for the $(\bar{1}13)$ plane of isotactic polypropylene.

(110)面の面間隔の温度変化を測定した結果においてもフィラメントの場合と同様な挙動が認められた。

Isot. PPの溶融結晶化物あるいは延伸試料の動的粘弾性は、McCrum⁷⁾, Muus⁸⁾, Sauer⁹⁾, Owen¹⁰⁾ および高柳ら^{11, 12)} により報告されている。それらによれば、10℃付近の低温分散は非晶領域の分子鎖のミクロブラウン運動に基づき、110℃付近の高温分散は結晶領域内部の緩和機構に起因すると報告されている。また、南ら¹³⁾ はIsot. PPの溶融結晶化物の動的粘弾性測定および赤外線吸収スペクトルの温度変化の結果より、結晶分散の機構は結晶内部での分子鎖の緩和であると報告している。本実験において観察されたIsot. PP結晶(040)面、(110)面の面間隔の温度変化における屈曲点の存在は河合らの測定¹⁴⁾ によっても認められており、この屈曲点に相当する温度域と高柳らの動的粘弾性測定における結晶分散温度との対応より、この温度域より高温側では(040)面、(110)面それぞれの面間の相互作用が低下すると報告している。

図4にはIsot. PP結晶 $(\bar{1}13)$ 面、(040)面および(110)面の面間隔の温度変化より式(1)と式(3)を用いて算出したc軸長と温度の関係を示した。図より明らかなようにIsot. PPのc軸長は、温度の上昇に伴い熱収縮した。また、その温度変化において約100℃付近に屈曲点が存在し、この屈曲点前後における熱膨張係数は、100℃までは $-8.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であったのに比較して、それ以上の温度域においては $-23.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ と2.7倍となった。

以上の結果より、Isot. PP結晶においては、約100℃～110℃付近で結晶分散に対応する分子運動、すなわち結晶内分子鎖の運動性が増大し、これは分子鎖軸方向および分子鎖軸に対して直角方向の面間隔に影響を及ぼしているものと考えられる。

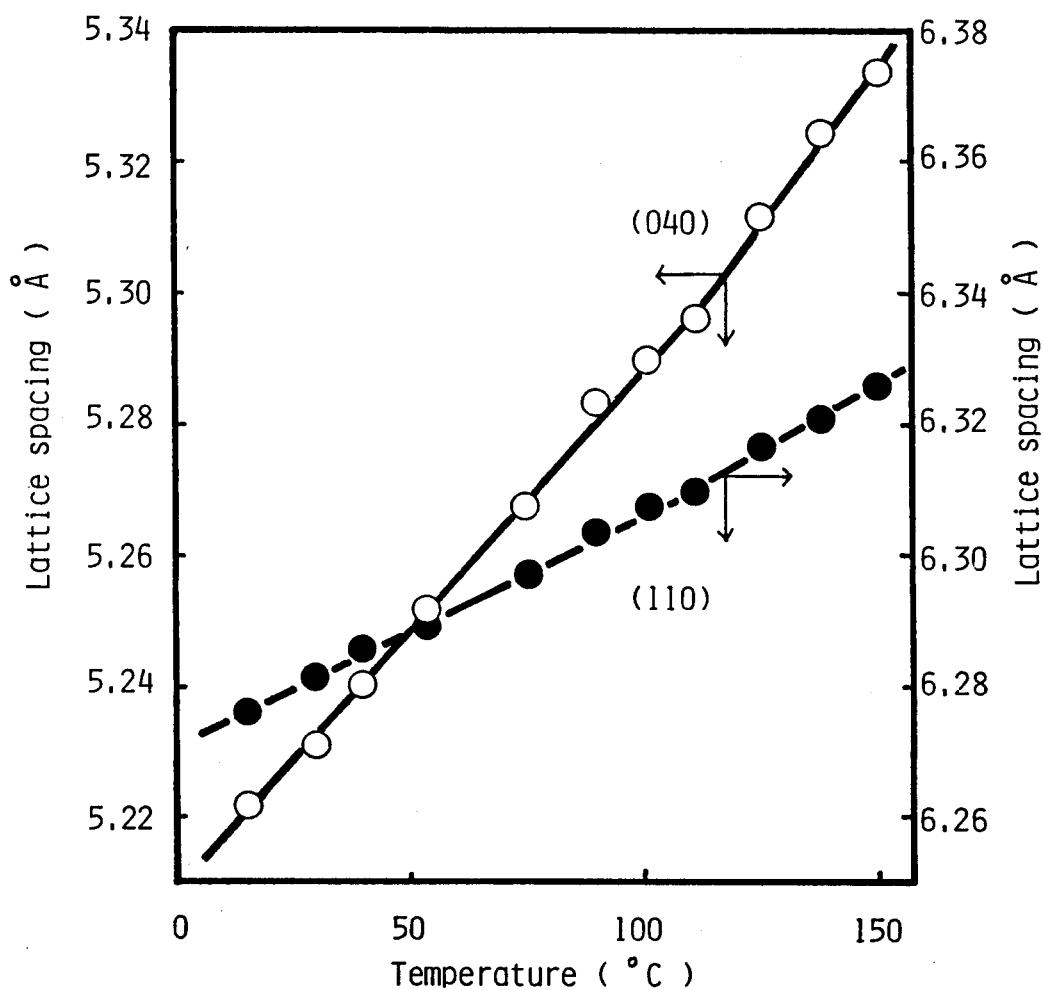


Fig. 3. Effect of temperature on lattice spacings for the equatorial reflections (040), (110) planes of isotactic polypropylene.

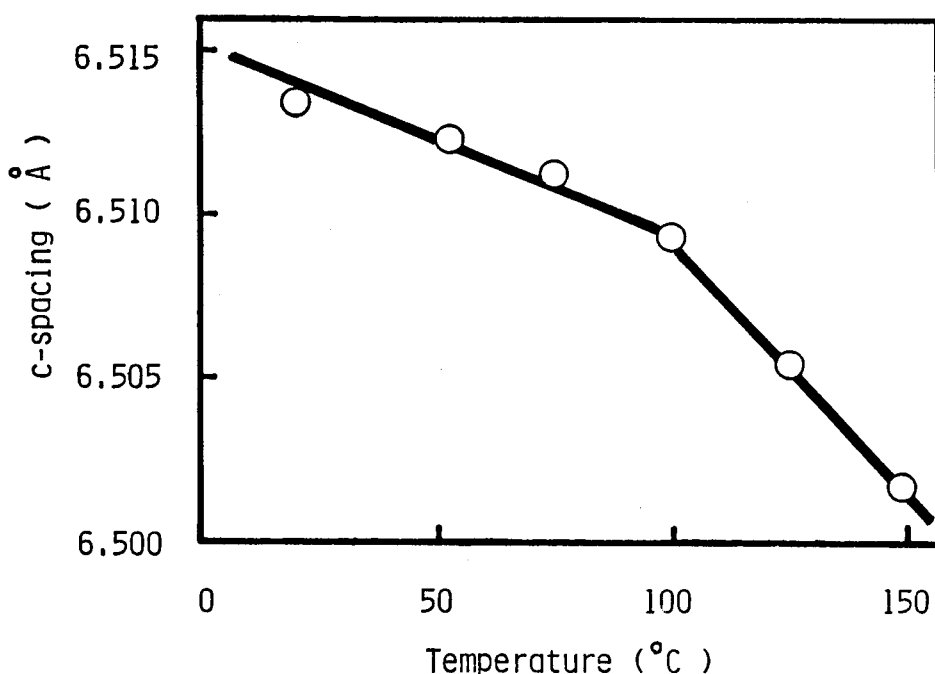


Fig. 4. Effect of temperature on the c-spacing of isotactic polypropylene.

3. 2 回折強度に及ぼす温度の影響

次に、Isot. PP結晶の回折強度に及ぼす温度の影響について検討した。

図5には無応力下でのIsot. PP結晶($\bar{1}13$)面の回折強度に及ぼす温度の影響について示した。回折強度は温度の上昇に伴い減少し、約110°C付近に屈曲点が存在した。また、150°Cまで加熱しても回折ピークの半価幅は変化しなかった。このことから温度の上昇に伴う回折強度の減少はIsot. PP結晶の部分的な融解に基づくものではなく、分子鎖の熱振動が激しくなり、格子面が乱れた結果であると考えられる。また、約110°C付近に屈曲点が存在したことより、その温度以上においてはより一層分子鎖の熱振動が激しくなったものと考えられる。このことは前項で示した面間隔の温度変化に関する結果と対応している。

図6には無応力下でのIsot. PP結晶(040)面の回折強度に及ぼす温度の影響について示した。(040)面の回折強度の温度変化においても、($\bar{1}13$)面の回折強度の温度変化におけるのと同様、約110°C付近に屈曲点が存在した。しかしながら一方、(110)面の回折強度の温度変化においては($\bar{1}13$)面および(040)面に観察された屈曲点は認められず、また温度の上昇に伴う回折強度の低下率もわずかであった。これは、(110)反射が($\bar{1}13$)反射、(040)反射に比較して低角度反射であるため、見掛け上屈曲点が生じず、低下率もわずかであったためと考えられる。以上のように、($\bar{1}13$)面および(040)面の回折強度の温度変化において約

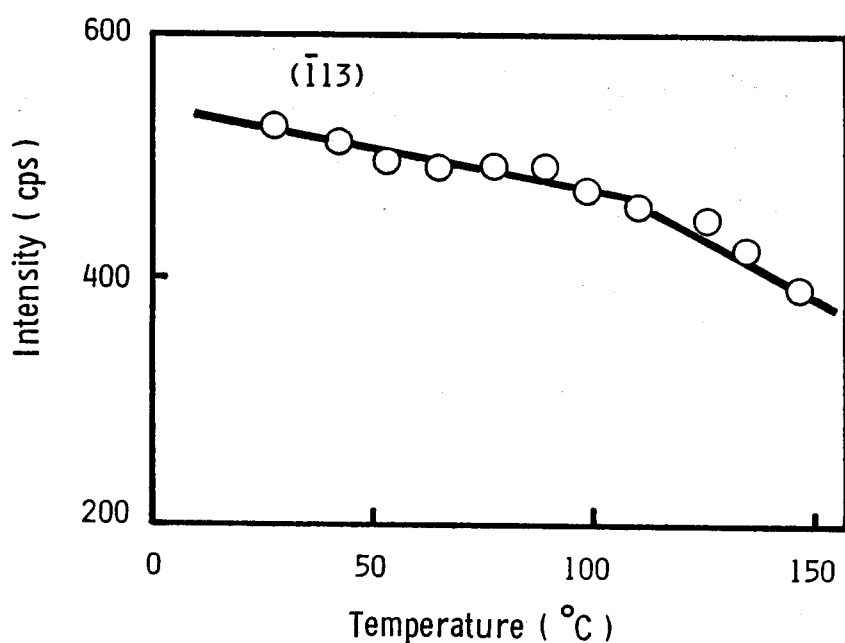


Fig. 5. Effect of temperature on diffraction intensity for the $(\bar{1}13)$ plane of isotactic polypropylene.

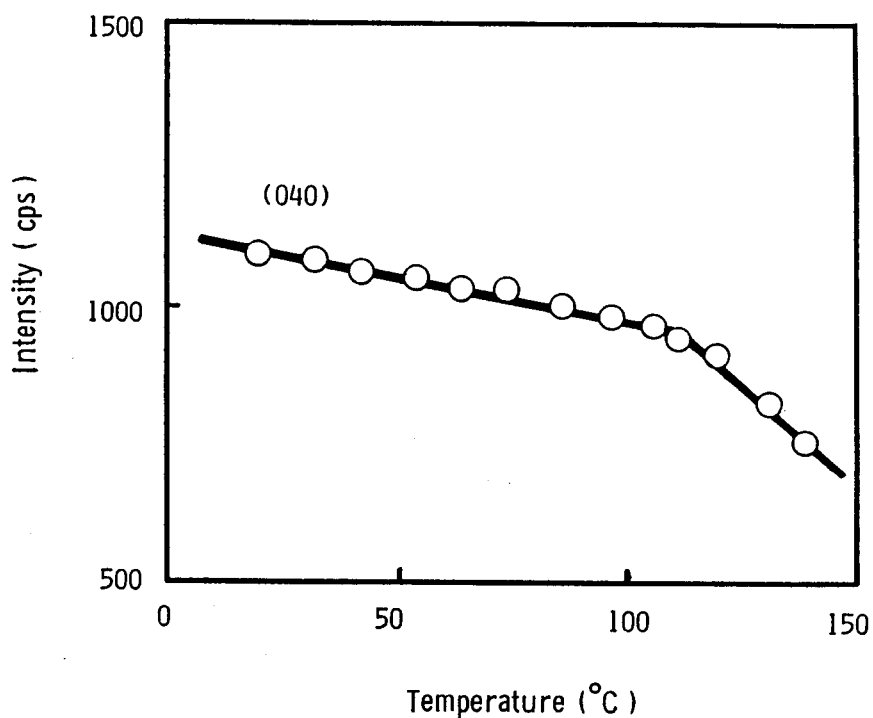


Fig. 6. Effect of temperature on diffraction intensity for the (040) plane of isotactic polypropylene.

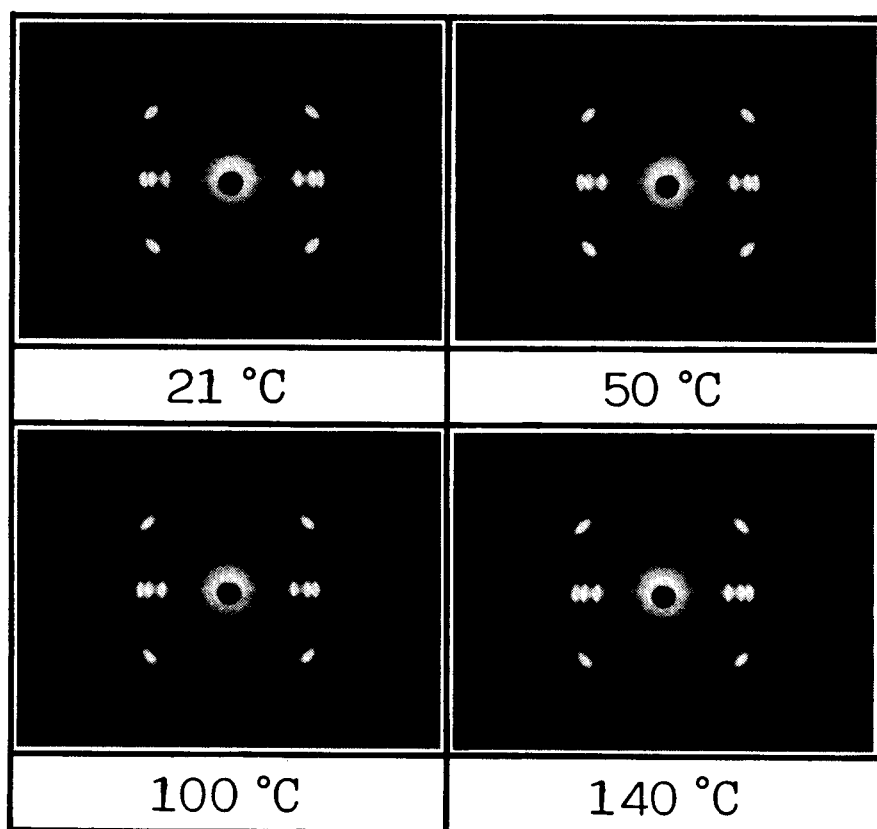


Fig. 7. X-ray fiber photograph of isotactic polypropylene filaments at different temperatures

110℃付近に屈曲点が存在したのは、前項で述べたように Isot. PPの結晶内の分子鎖の運動性が約110℃以上で増大したことに起因するものと考えられる。

次に、Isot. PP結晶の結晶系全体に及ぼす温度の影響について検討した。

図7にはIsot. PPフィラメントの各温度でのX線繊維図形を示した。図より明らかなように、温度が上昇しても他の結晶系への転移は認められず、このことよりIsot. PP結晶は高温においても単斜晶系を維持しているものと考えられる。また、このことは高温においても式(1)～(3)を適用することの妥当性を示唆しているものと考えられる。

3. 3 分子鎖軸方向の結晶弾性率に及ぼす温度の影響

前項までで示してきたように、Isot. PP結晶の面間隔および回折強度の温度変化において、約100℃～110℃付近に屈曲点が存在し、これは結晶内における分子運動の増大に起因するものと考えられた。そこで、この点とIsot. PP結晶の力学物性として結晶弾性率との関連性について次に検討した。

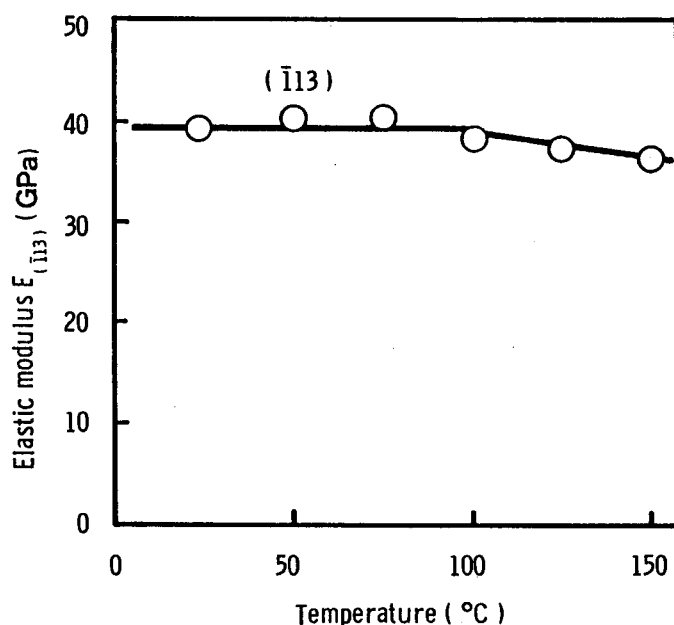


Fig. 8. Effect of temperature on $E_{(113)}$ for the (113) plane of isotactic polypropylene.

図8には、Isot. PP結晶 (113) 面を用いて測定を行った、格子面の傾きの補正を行っていない結晶弾性率($E_{(113)}$)と温度の関係を示した。なお、Isot. PP結晶の各温度における応力-ひずみ曲線の直線性は良好であり、いずれの場合も結晶格子のひずみは可逆的であった。図より明らかなように、 $E_{(113)}$ の値は常温から約100℃までは40GPaと一定であったが、それ以上の温度域においては若干低下した。

2. 2で述べたように、Isot. PP結晶の分子鎖軸方向の結晶弾性率を求めるためには分子鎖軸方向に応力を加えた場合の赤道反射(040)面および(110)面の面間隔の変化率を測定しなければならない。そこで次にこの点に関して検討を行った。

図9には、Isot. PP結晶(040)面と(110)面について、分子鎖軸方向の応力(σ_1)とそれぞれの格子面の面間隔の変化率との比($\sigma_1/\epsilon_{(040)}$, $\sigma_1/\epsilon_{(110)}$)の温度変化を示した。常温における $\sigma_1/\epsilon_{(040)}$ および $\sigma_1/\epsilon_{(110)}$ の値は、それぞれ-34.3GPaと-25.5GPaであり、(040)面の方が(110)面より縮みにくいことを示している。この異方性は、既に報告された¹⁵⁾ように(040)面に対する $E_c(3.1\text{GPa})$ に比較して(110)面に対する $E_c(2.8\text{GPa})$ 値が小さいことに対応しているものと考えられる。また、 $\sigma_1/\epsilon_{(040)}$ および $\sigma_1/\epsilon_{(110)}$ は、常温から約100℃までは一定であったが、それ以上の温度域において大きく低下し、150℃においてはいずれの値も常温における値の1/2以下となった。すなわち、約100℃以上において分子鎖軸方向の応力により赤道方向が縮みやすくなった。

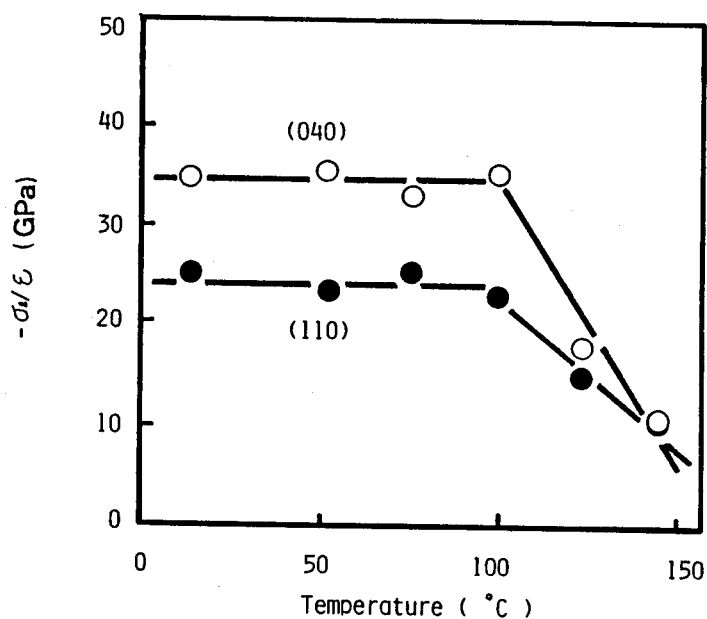


Fig. 9. Effect of temperature on σ_1/ϵ for the (040) and (110) planes of isotactic polypropylene. σ_1 ; stress parallel to chain axis, ϵ ; strain by σ_1

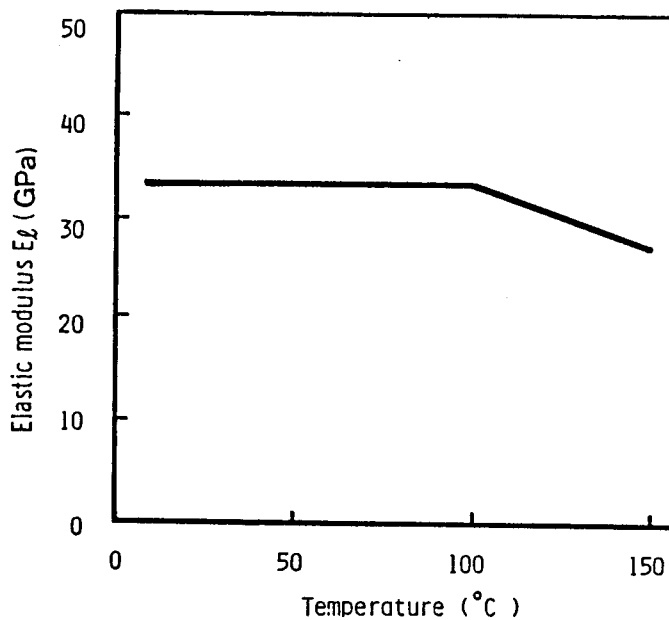


Fig. 10. Effect of temperature on the elastic modulus parallel to the chain axis E_l of isotactic polypropylene.

図10には、図8の $E_1(\bar{\tau}_{13})$ について図9の補正を行った分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_1 に及ぼす温度の影響を示した。常温における E_1 の値は既に報告された値¹⁶⁾と実験誤差範囲内で一致し、33.3GPaであった。この E_1 の値は約100℃付近までは一定であったが、それ以上の温度域においては急激に低下し、150℃では27.8GPaとなった。

以上の結果より、約100℃以上におけるIsot. PP結晶の E_1 の急減は面間隔および回折強度の温度変化との対応より考え、この温度域における結晶分散と対応する分子運動、すなわち結晶内分子鎖の運動性の増大によるものと考えられる。また、100℃付近で E_1 が低下したことは、この温度域でのIsot. PP結晶の格子振動が分子鎖軸方向に影響を及ぼすmodeを含んでいることを示唆するものと考えられる。

次にIsot. PPフィラメントの試料弾性率(Y_1)と温度の関係を図11に示した。図より明らかなように、常温における Y_1 の値は4.7GPaであったが、125℃においては0.66GPaと温度の上昇と共に単調に低下した。

3. 4 分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率に及ぼす温度の影響

図12には、Isot. PP結晶(040)面を用いて測定を行った E_2 と温度の関係について示した。常温での E_2 の値は既に報告された値¹⁵⁾と実験誤差範囲内で一致し、2.9GPaであった

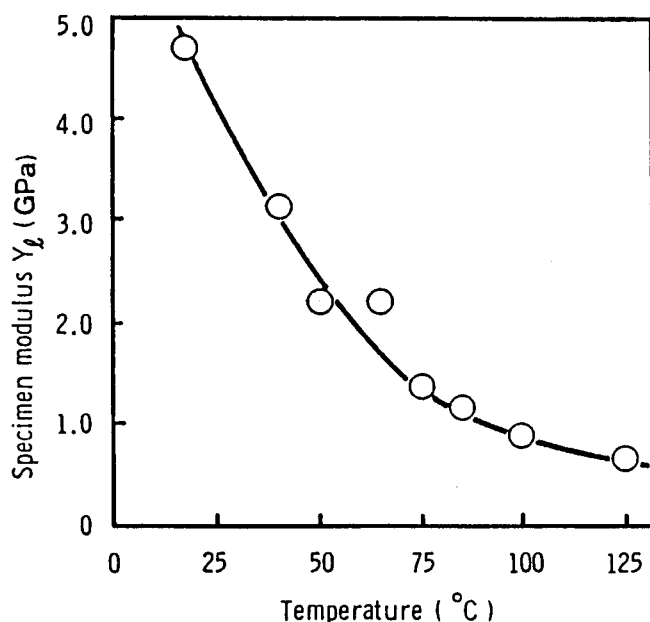


Fig. 11. Effect of temperature on specimen modulus Y_1 of isotactic polypropylene filament.

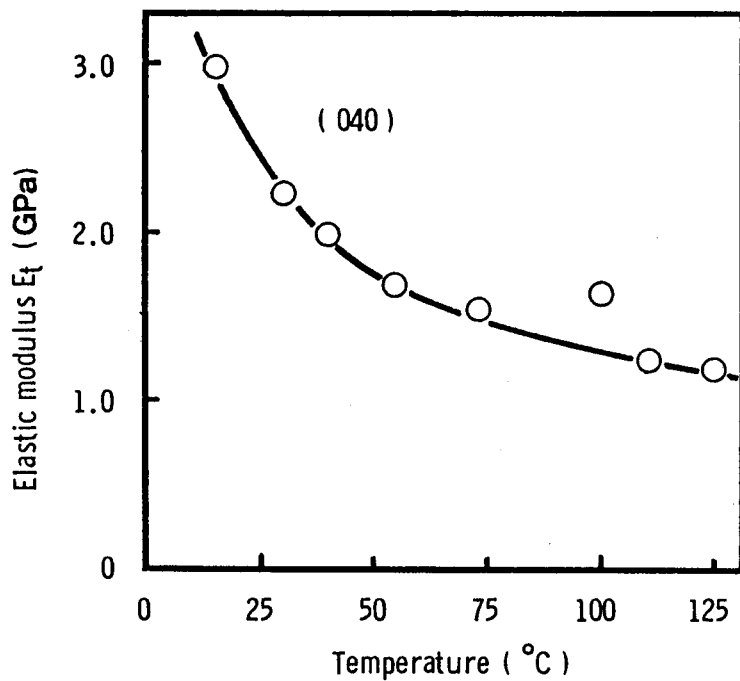


Fig. 12. Effect of temperature on elastic modulus E_t for the (040) plane of isotactic polypropylene.

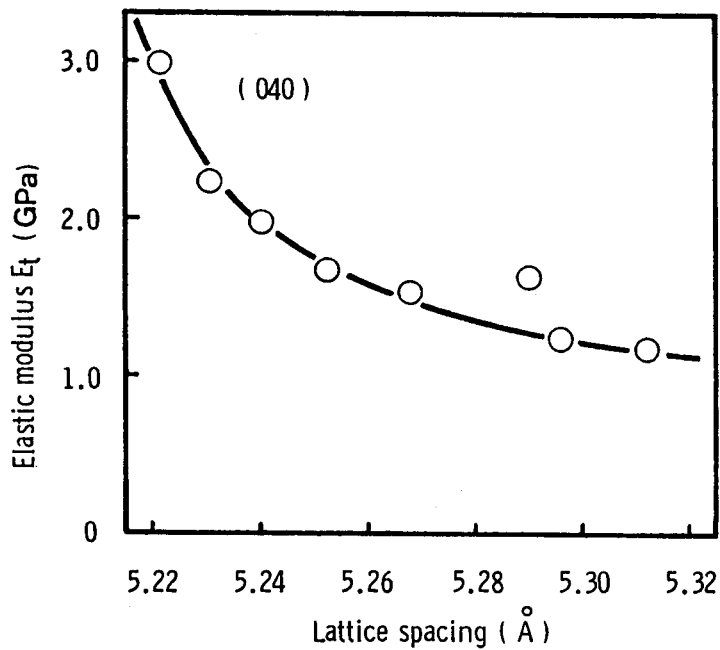


Fig. 13. Relationship between elastic modulus E_t and lattice spacing for the (040) plane of isotactic polypropylene.

が、この値は温度の上昇と共に単調に低下し、125℃では1.1GPaとなった。またこの際、100℃付近における結晶分散の E_c に及ぼす影響は現われなかった。このような温度の上昇に伴う E_c の低下については、定性的に次の2つの考え方がある¹⁷⁾。1) 温度が上昇すると、分子鎖間の格子振動の非調和性が顕著になり、その結果、格子振動は相隣り合う分子鎖間で相関性が失われ(incoherentな格子振動)、 E_c が低下する。2) 1)のために熱膨張が生じ、分子鎖間距離が増大するため E_c が低下する。1)の考え方では、結晶分散温度で incoherentな格子振動がより一層激しくなるため、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレンの γ 分散温度で E_c の低下が生じたように、その温度域で E_c の値は大きく低下するはずである。しかしながら、図1.2より明らかなように、100℃付近における結晶分散の影響は現れなかった。このことは、第三章第二節で示したようにポリエチレンの E_c の値も結晶分散の直接の影響を受けることなく、常温以上で温度の上昇に伴い、面間隔の熱膨張により単調に減少したこと、および種々の条件で作製したポリビニルアルコールおよびポリエチレンの常温における E_c の値が面間隔の増大に伴い低下することに対応している。そこで2)の考え方を検討するため、面間隔と E_c の関連性について次に注目した。

図1.3には、各温度で得られた E_c と無応力下での(040)面の面間隔の関係を示した。図より明らかなように、面間隔が増大するのに伴い E_c の値は単調に低下し、このことは2)の考え方の妥当性を示唆するものと考えられる。すなわち、温度の上昇に伴う E_c の低下は3.1で示したように(040)面の面間隔が熱膨張した結果、Isot. PP結晶内における分子鎖間に働く相互作用が低下したためであると考えられた。

4. 総括

アイソタクチックポリプロピレンの結晶弾性率 E_l , E_c の温度依存性を測定した。 E_l の値は常温から約100℃までは33.3GPaと一定であったが、それ以上の温度域においては急激に減少し、150℃では27.4GPaとなった。これは約100℃～110℃付近に存在する結晶分散と対応する分子運動に基づくものと考えられた。一方、 E_c は温度の上昇に伴い単調に低下した。これは主に面間隔が熱膨張した結果、分子鎖間に働く相互作用が低下したためであると考えられた。

文献

- 1) 中前勝彦, 西野 孝, 畑 克彦, 松本恒隆, 高分子論文集, 42, 241(1985)
- 2) A. Peguy, and R. St. John Manley, *Polym. Commun.*, 25, 39 (1984)
- 3) T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Tanaka, and M. Takeda, *Polym. J.*, 16, 75 (1984)
- 4) P. H. Geil, "Polymer Single Crystals", p. 514, John Wiley & Sons, New York (1963)
- 5) G. Natta and P. Corradini, *Nuovo Cimento, Suppl.*, 15, 40 (1960)
- 6) L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science", John Wiley &

- Sons, New York (1969), p. 423
- 7) N. G. McCrum, *Makromol. Chem.*, 34, 50 (1959)
 - 8) L. T. Muus, N. G. McCrum and F. C. McGrew, *SPE J.*, 15, 368 (1959)
 - 9) J. A. Sauer, R. A. Wall, N. Fuschillo and A. E. Woodward, *J. Appl. Phys.*, 29, 1385 (1958)
 - 10) A. J. Owen and I. M. Ward, *J. Macromol. Sci. -Phys.*, B7, 417 (1973)
 - 11) 高柳素夫, 工業化学雑誌, 63, 1492 (1960)
 - 12) 高柳素夫, 高分子, 10, 289 (1961)
 - 13) 南 俊輔, 田上順子, 高柳素夫, 工業化学雑誌, 68, 90 (1965)
 - 14) 高原弘和, 河合弘迪, 山田哲三, 繊維学会誌, 24, 219 (1968)
 - 15) I. Sakurada, T. Ito and K. Nakamae, *J. Polym. Sci.*, C15, 75 (1966)
 - 16) I. Sakurada and K. Kaji, *J. Polym. Sci.*, C31, 57 (1970)
 - 17) 和田八三久, "実験物理学講座10 力学物性", 共立出版, 東京 (1968), p. 218

第二節 アイソタクチックポリ(4-メチル-1-ペンテン)¹⁾

1. 緒言

結晶性ポリ- α -オレフィンの一つであるアイソタクチックポリ(4-メチル-1-ペンテン) (Isot. P4M1P)- $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$; $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ は、Ziegler-Natta触媒を用いてプロピレンの二量体を重合して得られる立体規則性高分子であり、耐熱性(融点=243℃)、透明性、電気絶縁性、耐薬品性に優れるため各種理化学器具等に広く用いられている。Isot. P4M1Pは、その固体物性においても特異な性状を示すことが知られている²⁾。たとえば、通常の結晶性高分子では結晶化度(X_c)の増加に伴い、密度、 T_g が上昇するが、このポリマーでは非晶領域の密度(0.838g/cm³)³⁾に比較して結晶領域の密度(0.828g/cm³)⁴⁾が小さく、また、 X_c の増加に伴い T_g が低下する($X_c=20\%$; $T_g=25^\circ\text{C}$, $X_c=80\%$; $T_g=16^\circ\text{C}$)²⁾。さらに、Isot. P4M1P結晶の分子鎖軸方向の熱膨張係数は極めて大きいことが知られている⁵⁾。これらはIsot. P4M1Pの分子鎖が7モノマーで2回転という大きならせんを描き、側鎖のかさばりにより結晶内で分子鎖がルースなパッキングを有することに基づくと考えられている。また、Isot. P4M1Pの E_f として従来、(001)面を用いて6.6GPa⁶⁾、応力による赤道方向の縮みから面の傾きを補正することにより(113)面について2.9GPa⁷⁾の値が報告されている。一方、金元ら⁸⁾およびPorterら⁹⁾はIsot. P4M1Pの固相共押出により試料弾性率を3.6GPaにまで上昇させることに成功しているが、この値は上記(113)面について得られた E_f 値を越えている。

本節では、子午線反射であり面の傾きの補正が必要なく、また、高次反射であることから測定精度の高い(007)面を用いてIsot. P4M1Pの E_f の測定を行うと共に、耐熱性の観点からその温度依存性を検討した。

2. 実験方法

2. 1 試料

Isot. P4M1Pとしては、ホモポリマー粉末(三井石油化学工業(株)製、TPX-019)を用い、280℃でメルトプレス後、氷水中へ急冷することによりフィルム状試料を得た。このフィルムより矩形を切り出し、120℃で13倍延伸した後、200℃で1時間熱処理を行い、 E_f 測定用試料を作製した。

図1には、このようにして作製したIsot. P4M1P試料のX線繊維図形を示した。多数の反射が観察され、微結晶の配向性および結晶性は良好である。Isot. P4M1Pに関して、結晶化条件によりI型からVI型までの6種類の結晶変態が存在することが知られている¹⁰⁾。そこで本試料の結晶系を明らかにする目的で各反射の指数付けを行ったところ、一例として赤道反射の逆格子の例を図1の下側に示したが、いずれの反射も全てI型結晶の $a=18.70\text{\AA}$ の正方晶の格子で指数付けすることができた。したがって、本実験で用いた試料はIsot.

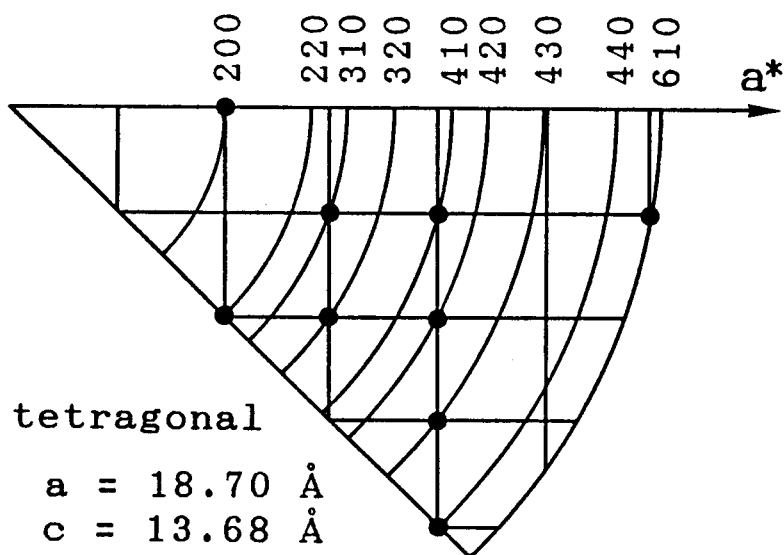
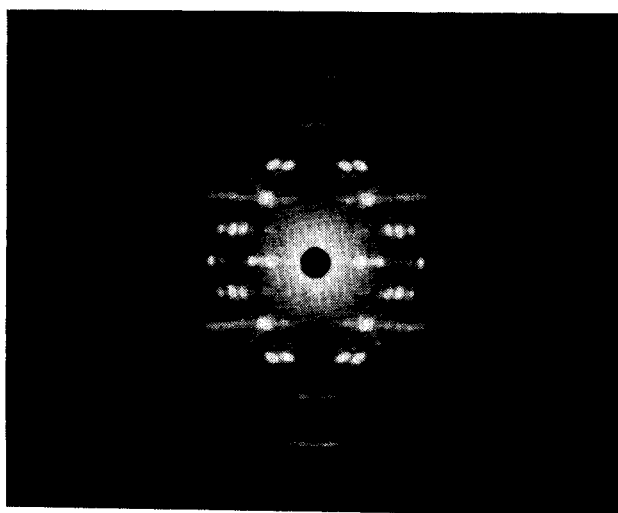


Fig. 1 X-ray fiber photograph and reciprocal lattice rotation diagram of isotactic poly(4-methyl-1-pentene)

P4M1Pとして最も一般的なI型結晶のみが存在し、他の結晶系は混在していなかった。

試料の密度は浮沈法(水-メタノール系, 30℃)により測定した結果, 0.830g/cm³であった。前述したように本試料においても試料の密度は結晶領域の密度(0.828g/cm³)⁴⁾を上回っている。

試料の融点は示差走査熱量計(株式会社精工舎製SSC-560S)を用い, 昇温速度10℃/min, 試料重量3mgにて測定した結果, 243℃であった。融解曲線はシングルピークであり, そのピーク温度を融点とした。また, 融解ピークの面積より融解熱量(ΔH)を求めた結果, ΔH は7.3cal/gであった。なお, Isot. P4M1P完全結晶の融解熱量(ΔH_c)として従来, 12.6cal/gから55.5cal/gまでの値が報告されている^{11, 12)}。

試料の応力-ひずみ曲線は, 引張り試験機(株式会社島津製作所製オートグラフSD-100型)を用い, 原長20mm, クロスヘッドスピード50mm/minの条件にて室温以上の各温度で測定した。なお, 試料の破断強度, 破断伸びは常温において各々, 360MPa, 30%, 150℃において37MPa, 67%であった。

微結晶の配向度は子午線反射である(007)反射のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線の半価幅より求めた結果, 0.963であった。

2. 2 結晶弾性率の測定

図2には, デイフラクトメーターを用いて測定を行ったIsot. P4M1Pの子午線方向の回折プロフィールを示した。5つの子午線反射が観察され, 低角度側より各々図に示したよう

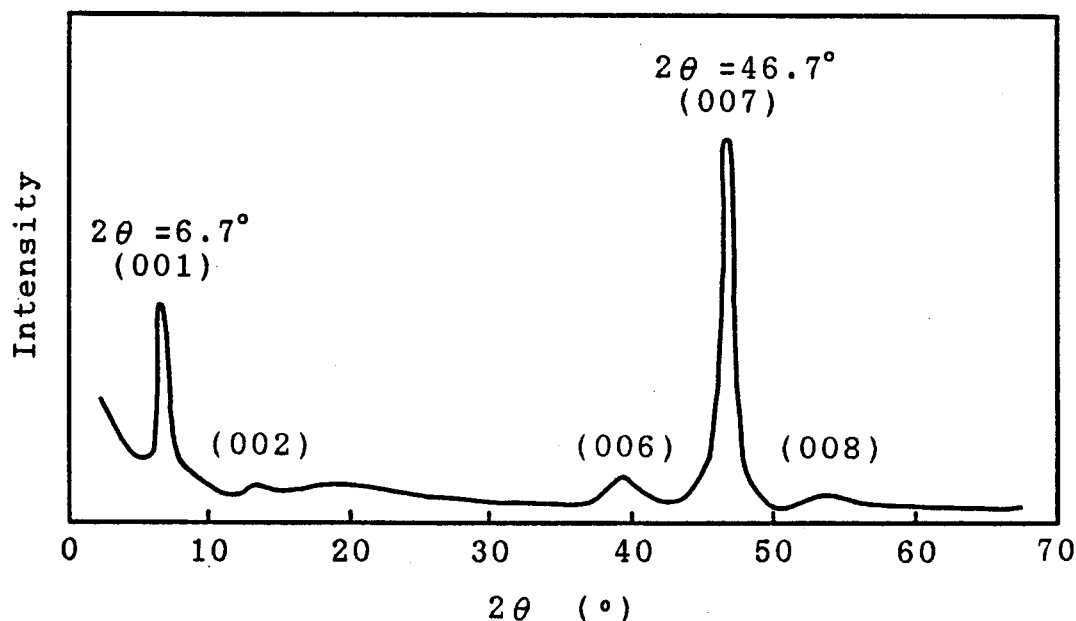


Fig. 2 Meridional diffraction profile of isotactic poly(4-methyl-1-pentene)

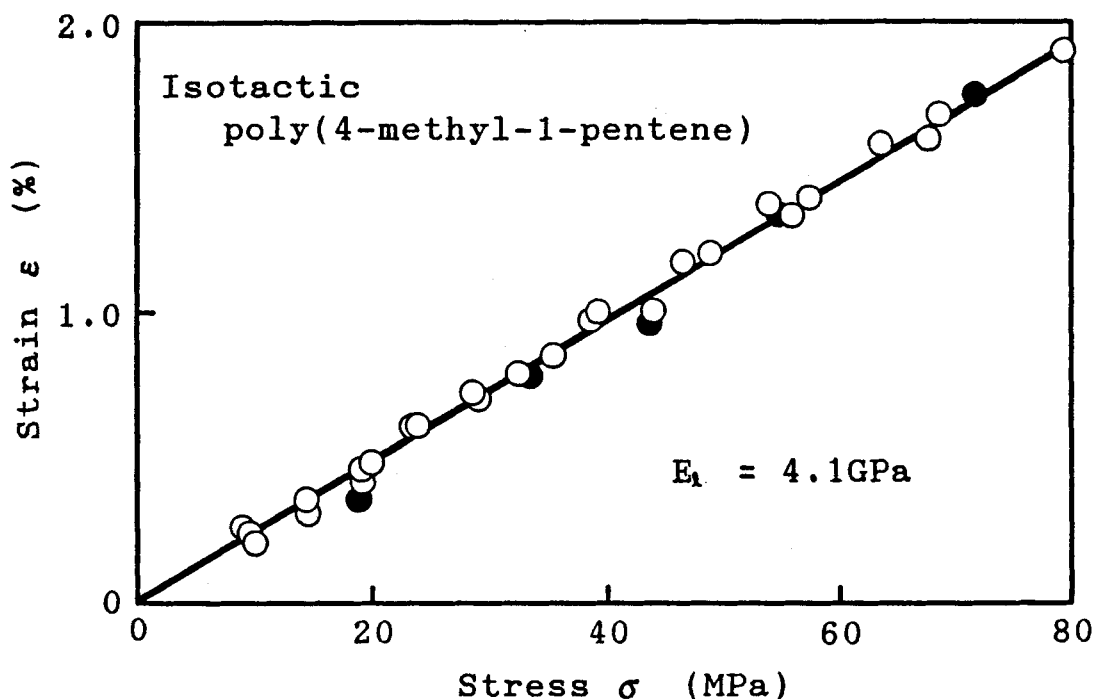


Fig. 3 Stress (σ)-strain (ϵ) curves for the (○)(007), and (●)(001) plane of isotactic poly(4-methyl-1-pentene) at 18°C

に指数付けできた⁴⁾。本研究では以下回折強度の比較的大きい(001)面($2\theta=6.46^\circ$)および(007)面($2\theta=46.47^\circ$)を用いて E_1 の測定を行った。(001)面は以前 E_1 の測定に用いられた格子面であり、読み取り誤差 $\pm 1/100^\circ$ は面間隔にして $\pm 0.021\text{\AA}$ 、格子ひずみにして $\pm 0.15\%$ に対応する。一方、(007)面についてこれらは各々 $\pm 0.00040\text{\AA}$ 、 $\pm 0.020\%$ となり、回折強度が大きいことも考え併せると、(001)面を用いた場合に比較して測定精度は格段に優れていることがわかる。その他測定条件は前章までに従った。

3. 結果および考察

3. 1 常温における結晶弾性率

図3には、Isot.P4M1P結晶(007)面を用いて測定を行った、18°Cにおける結晶格子の応力(σ)-ひずみ(ϵ)曲線を示した。また、図中●では(001)面についての測定結果を併せて示した。各測定点は原点を通る一本の直線で表すことができ、直線の勾配より E_1 の値として4.1GPaが得られた。前述のように、常温における E_1 値として6.6GPa⁶⁾、2.9GPa⁷⁾が報告されている。これらの内2.9GPaの値は、測定に用いた(113)面の面法線が繊維軸に対して 19.4° 傾いており、応力による赤道方向の収縮から面の傾きを補正して得られた値

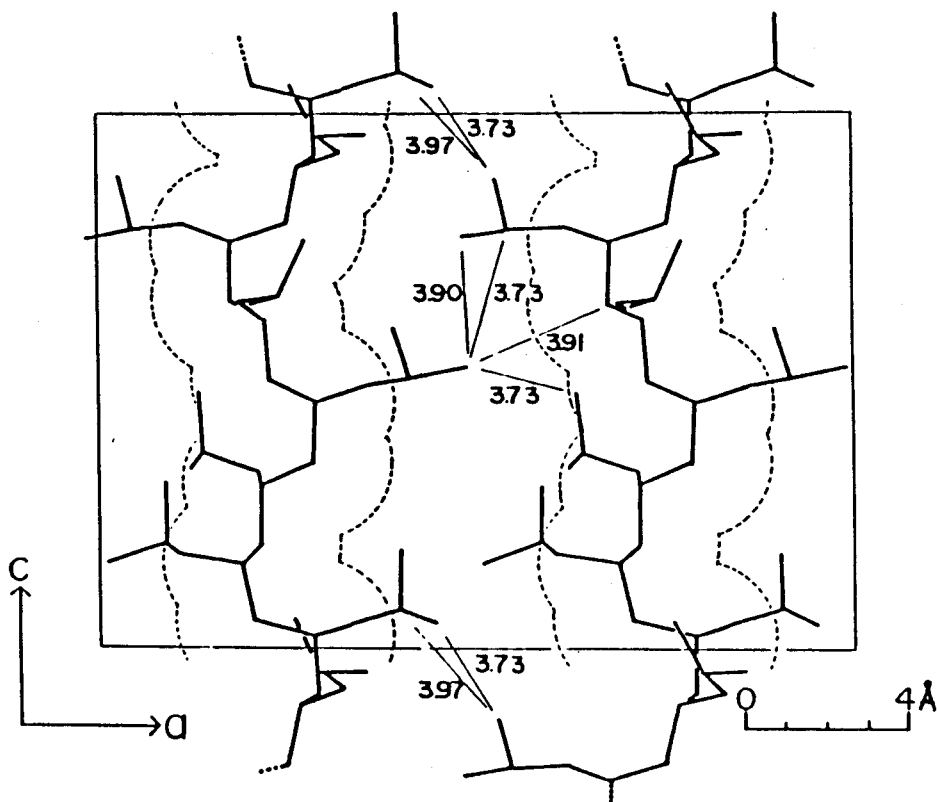


Fig. 4 Schematic representation of the two adjacent helical chains in the crystal viewed along the a axis. Broken lines indicate the van der Waals radii of the methylene and methine groups in the skeletal chain⁴⁾

であり、また、実際に試料の弾性率として3.6GPaとこの E_1 値を越える値が報告されていることから信頼性に乏しいものと考えられる。一方、6.6GPaの値は、 $\sigma - \epsilon$ 曲線等の詳細は明らかではないが、(001)面を用いて得られた結果であり、図3より明らかなように同じ(001)面についての測定点が、(007)面についての結果に一致し、 $E_1 = 4.1\text{GPa}$ の直線で表すことができている。したがって、Isot. P4M1Pの E_1 値としては本実験で得られた4.1 GPaを今後採用すべきであると考えられる。

ここで得られた E_1 値は同じポリ- α -オレフィンであるポリエチレン(PE)の E_1 値(235 GPa)に比較して非常に小さい値である。これは図4に示したように、Isot. P4M1Pの分子鎖が7モノマーで2回転という大きならせんを描き、分子鎖軸方向に短縮した構造を有しているためであると考えられる。そこで次に分子鎖の骨格構造の短縮率の観点から検討を行った。

図5の横軸には、主にポリ- α -オレフィン類について平面ジグザグ構造を仮定した場合の繊維周期に比較した実測繊維周期の短縮率を示した。一方、縦軸には E_1 値に分子鎖一

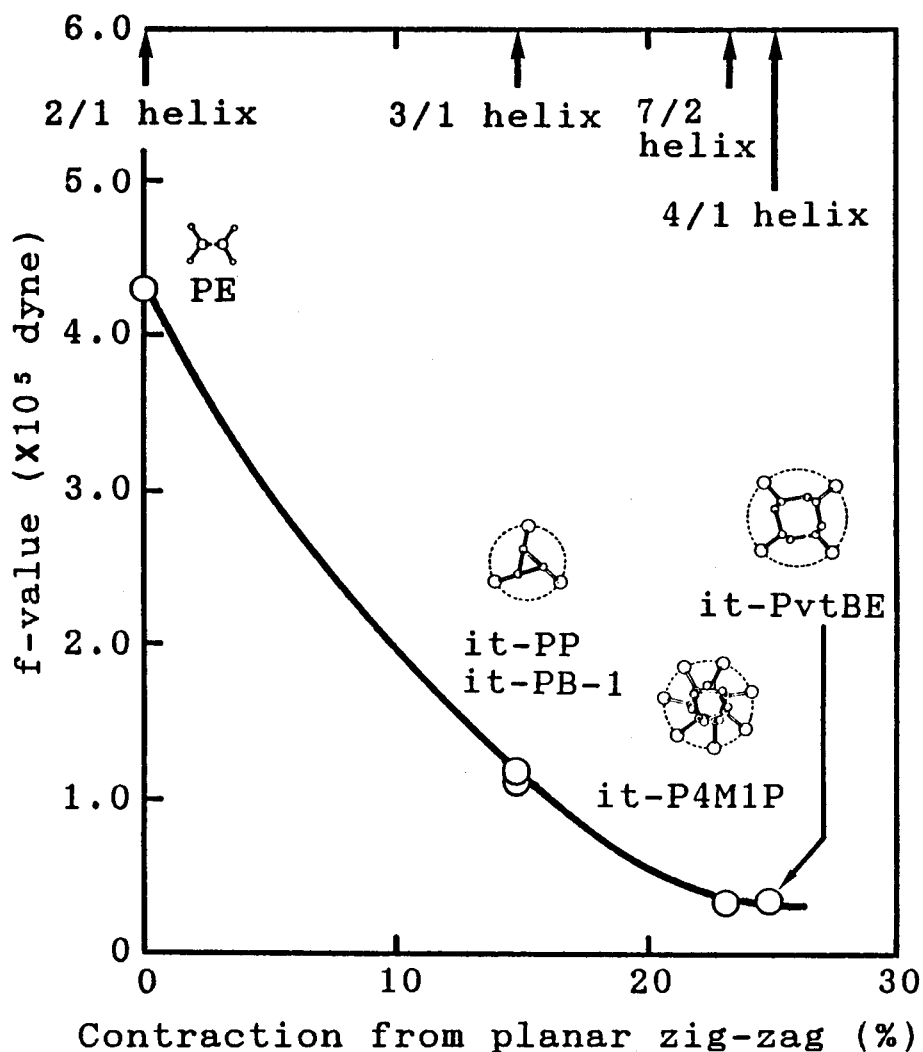


Fig. 5 Relationship between the force required to stretch a polymer chain by 1 % (f -value) and contraction from planar zig-zag conformation for helical polymers

本の断面積を考慮することにより算出した“分子鎖一本を1%伸長するのに要する力” f -値を示し⁶⁾，図中上部には分子鎖のらせん構造を示した。Isot.P4M1Pの f -値は， E_f 値および分子鎖一本の断面積($87.4 \text{ \AA}^2$)から算出した結果， $0.36 \times 10^{-5} \text{ dyn}$ であった。平面ジグザグ構造，すなわち短縮率0%のPEに比較して，分子鎖が大きくならせんを描くにつれ， f -値は大きく低下した。この際，Isot.P4M1Pの分子鎖は7/2らせん構造，言い換えれば3.5/1らせん構造を有し，その短縮率， f -値共に3/1らせん(アイソタクチックポリプロピレン，アイソタクチックポリブテン-1)と，4/1らせん(アイソタクチックポリビニル-tert-ブチル

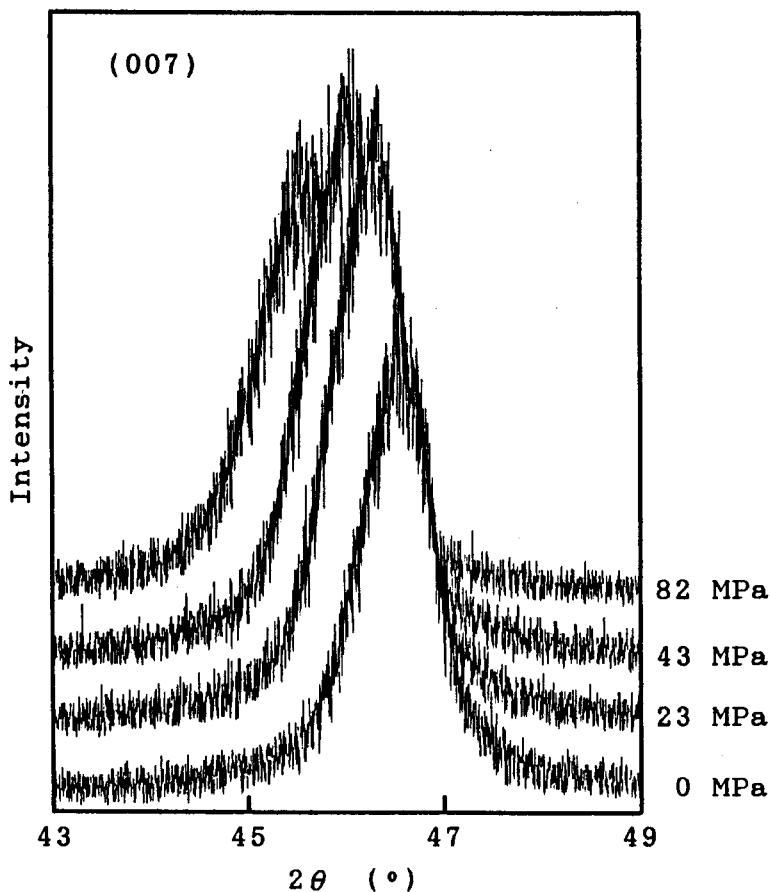


Fig. 6 X-ray diffraction profiles for the (007) plane of isotactic poly(4-methyl-1-pentene) at various stresses

エーテル)の中間に位置した。したがって、Isot.P4M1Pにおいて E_1 が4.1GPaと小さい値を示したのは、分子鎖が短縮した構造を有し、分子鎖の伸長に対して力の定数の小さい内部回転の寄与が増加したためと考えられる。

さて E_1 の測定中、(007)面からの回折ピークの強度が高応力側で低下し、さらに、半価幅が広がる現象が観察された。そこで次にこれらについて検討を行った。

図6には、各応力下での(007)反射の回折プロファイルを示した。応力の増大に伴いピーク位置は低角度側に大きくシフトし(応力82MPaでピーク位置は約 1° シフトする)、分子鎖が伸長されている。回折強度は応力の増大に伴い一旦増加し、その後減少している。これは、微結晶の配向性が鎖軸方向の応力により増大するが、その後、微結晶の破壊が生じたことを示していると考えられる。また、半価幅の増加に関しては次のような分離を試みた。

一般に回折プロファイルの幅は微結晶長が小さいことおよび格子の乱れにより広がる。この内、乱れには第1種の乱れと第2種の乱れが存在することが知られている¹³⁾。そこで前章までに従い、実測積分幅にCuK α 線のDoubletおよび装置の広がりをガウス型を仮定して補正すると、得られる純粋な逆格子空間の積分幅 δS は次式で表される¹³⁾。

$$\text{第1種の乱れの場合 ; } (\delta S)^2 = (1/D^2) + (4e^2m^2/d^2)$$

$$\text{第2種の乱れの場合 ; } (\delta S)^2 = (1/D^2) + (\pi^4m^4g_{II}^4/d^2)$$

ただし、D;微結晶長,m;反射次数,d;繊維周期,e;第1種の乱れ, g_{II} ;第2種の乱れである。すなわち、 $(\delta S)^2$ - m^2 プロットを行って直線関係が得られれば系には第1種の乱れが存在し、一方、 $(\delta S)^2$ - m^4 プロットで直線関係が得られれば第2種の乱れが存在することがわかり、直線の切片および傾きから各々微結晶長および乱れを求めることができる。本実験で用いたIsot.P4M1P試料についてこれらのプロットを行ったところ、無応力下では $(\delta S)^2$ - m^4 プロットで直線関係が得られ、第2の乱れが存在した。しかしながら、応力下での積分幅の広がりはいずれのプロットを用いても直線で表すことはできなかった。そこで応力により励起される乱れが第1種の乱れであることに鑑み、応力の増加に伴う乱れの変化を次式で解析した。

$$(\delta S)^2 = (1/D^2) + (4e^2m^2/d^2) + (\pi^4m^4g_{II}^4/d^2)$$

ただし、 g_{II} は応力下でも変化せず、一定であるとした。

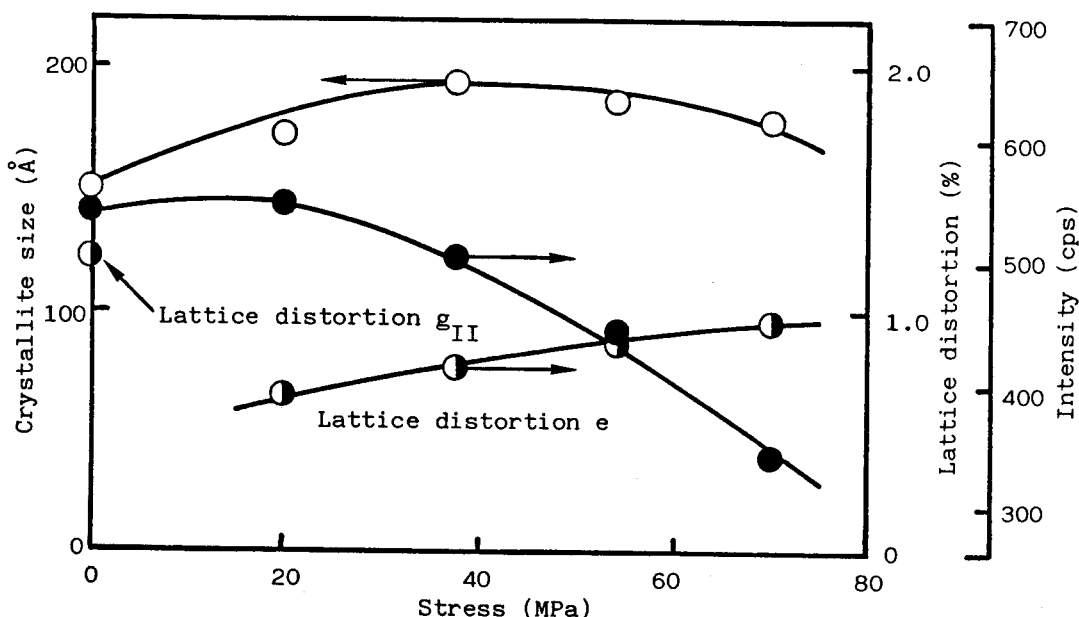


Fig. 7 Effect of stress on (●) diffraction intensity for the (007) plane, (○) crystallite size and (◐) the lattice distortion of isotactic poly(4-methyl-1-pentene)

図7には、応力に伴う回折強度(●), 微結晶長(○), 第1種の乱れ(⦿), 第2種の乱れ(⦿)の変化を示した。微結晶長および回折強度は、約40MPa以上の応力において低下した。また、応力の増加に伴い第一種の乱れは増加した。これらのことから、Isot. P4M1Pの微結晶の破壊および結晶格子の乱れは比較的小さな応力で生じることが明らかとなった。しかしながら、図3に示した σ - ϵ 曲線は約80MPaに至るまで線形であり、Isot. P4M1Pにおいては結晶領域の乱れの増加、微結晶の破壊が生じても分子鎖骨格の基本的な変形機構は変化しないものと考えられた。

3. 2 結晶弾性率の温度依存性

前項で示したように、(001), (007)いずれの子午線反射を用いてもIsot. P4M1Pの常温における E_1 として4.1GPaの値が得られた。そこで、以下の測定においては回折強度が大きく、高角度反射であることから測定精度に優れる(007)面を用いて E_1 の温度依存性を検討した。

図8には、Isot. P4M1P結晶(007)面を用いて測定を行った、常温以上各温度での結晶格子の σ - ϵ 曲線を示した。加え得る応力は温度の上昇に伴い減少したが、各温度各測定点は各々原点を通る一本の直線で表すことができた。また、その初期勾配は高温に至るまで一定であった。

図9には、図8より得られた E_1 値、および試料弾性率 Y_1 値の温度依存性を示した。Isot. P4M1Pの E_1 値は常温から約150℃に至るまで4.2GPaと一定であった。一方、 Y_1 は常温で2.46GPaであったものが、温度の上昇に伴い徐々に減少し、150℃では0.55GPaとなった。Ramby²⁾は、Isot. P4M1P結晶内の分子運動は非晶領域よりもむしろ活発であると報告しているが、図9の結果より少なくとも延伸軸方向に関しては、室温以上で結晶領域に比較して非晶領域の運動性が大きいと言うことができる。Isot. P4M1Pにおいて常温での Y_1/E_1 は0.60であり、他の高分子に比較してかなり大きな値である。さらに従来報告されている最大 Y_1 値(3.6GPa)^{6, 9)}に対しても Y_1/E_1 は0.88である。したがって、Isot. P4M1Pにおいて結晶領域の密度に比較して非晶領域の密度が大きく、分子鎖の充てんが非晶領域でより密であるが、力学的な面より見た場合、結晶領域での分子鎖の配列は規則正しく、 $Y_1/E_1 \leq 1$ の関係は満たされている。

さて、図9より E_1 値が150℃に至るまで一定であったことは、Isot. P4M1P結晶内分子鎖の変形機構が高温においても変化しなかったことを意味している。高柳らはIsot. P4M1Pの動的粘弾性の温度分散において常温以上で三つの力学分散を見だし、50~60℃付近のピークを T_g に対応する α 。分散、100~200℃に渡り180℃付近にピークを示す分散を結晶分散(β 。、 α 。に)帰属している¹⁴⁾。これらの内、 β 。分散の生じる温度域では分子鎖軸まわりの局所的なねじれ運動が生じるとしているが、 E_1 がこの温度範囲で一定であったことからこの運動には鎖軸方向の運動モードは関与していないものと考えられる。

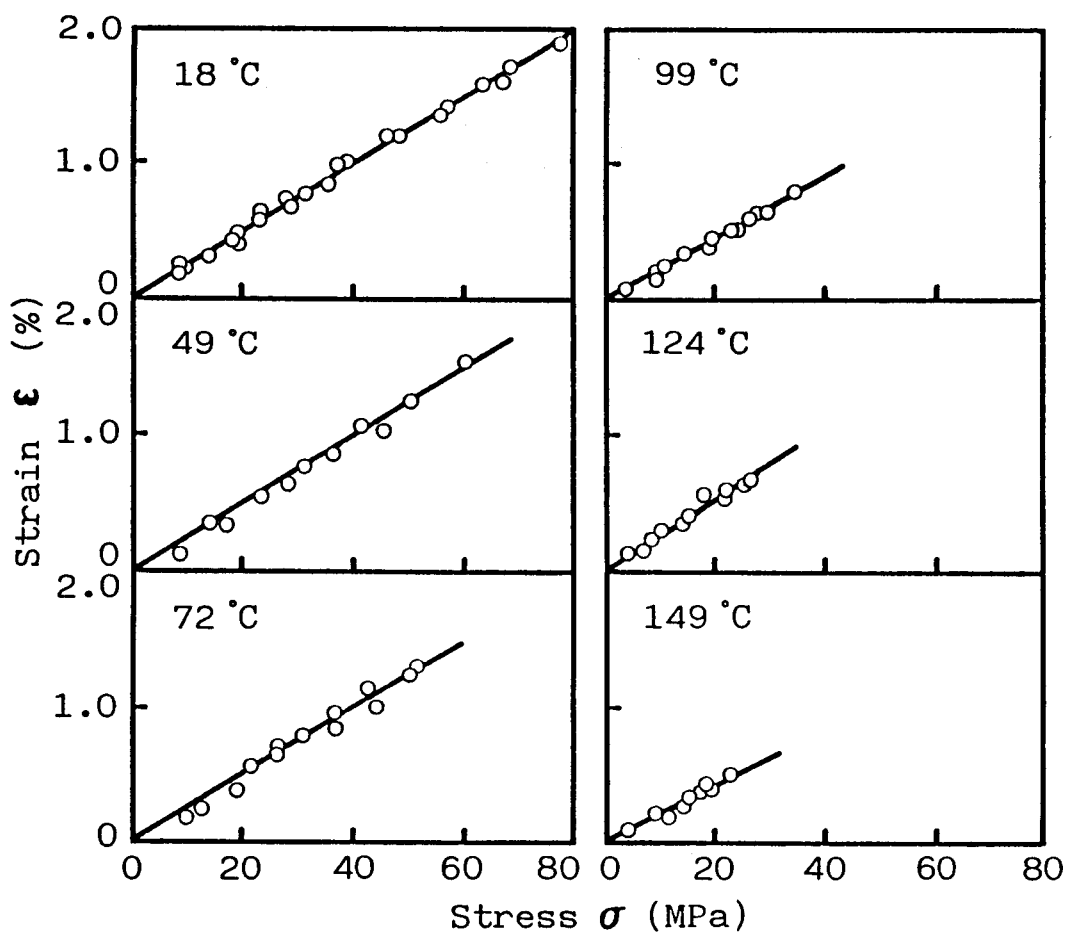


Fig. 8 Stress (σ)-strain (ϵ) curves for the (007) plane of isotactic poly(4-methyl-1-pentene) at different temperatures

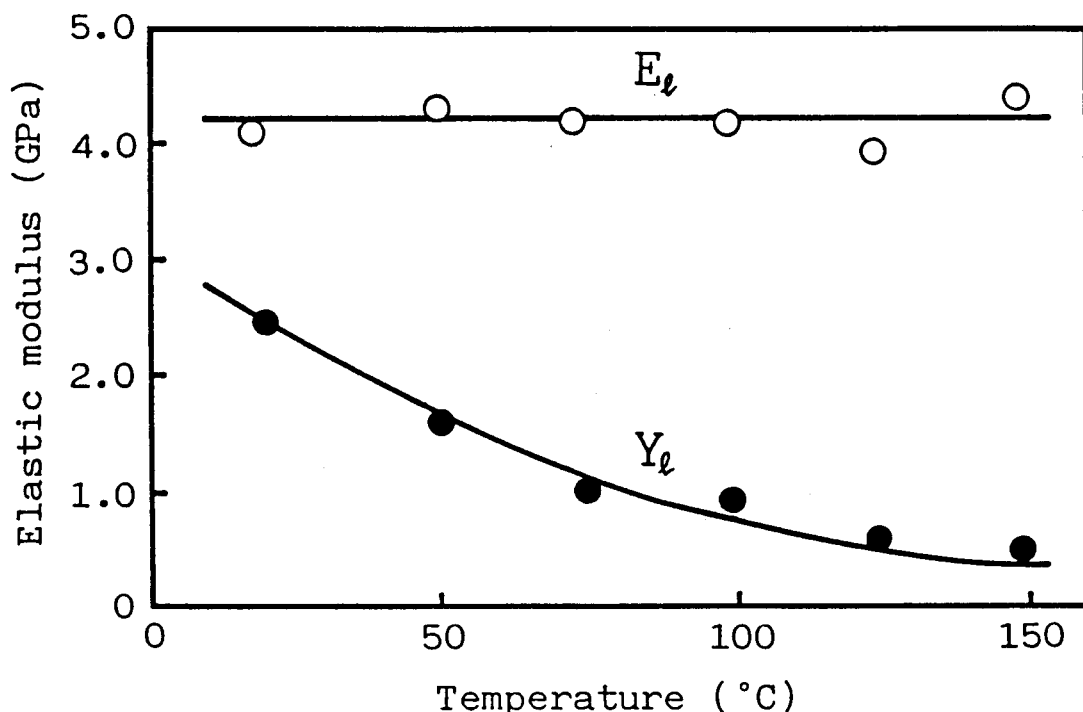


Fig. 9 Relationships between temperature and (○) the elastic modulus E_l for the (007) plane, and (●) the specimen modulus Y_l of isotactic poly(4-methyl-1-pentene)

前章までで E_l が高温まで一定である場合、面間隔の熱膨張係数もその温度範囲で一定であることを示してきた。そこで次に Isot. P4M1P についてもその熱膨張挙動を検討した。

図 10 には、無応力下における Isot. P4M1P 結晶 (007) 面の面間隔 (○)、回折強度 (●) と温度の関係を示した。面間隔は温度の上昇に伴い単調に増加し、屈曲点は存在しなかった。また、その熱膨張係数 α は常温から 190°C の温度範囲において $0.90 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ であった。この値は以前報告された α ($0.85 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$)⁴⁾ にほぼ一致している。しかしながら、本論文で取り上げた他のポリマーの α の値が $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であるのに比較して、Isot. P4M1P の α は 1~2 桁大きな値である。また、回折強度の温度変化においても屈曲点は存在せず単調に低下した。一般に、Debye-Waller 因子で表されるように X 線の回折強度は原子振動の増大に伴い減少する¹⁵⁾。したがって、回折強度の低下は Isot. P4M1P 結晶内分子鎖の熱振動に基づくものと考えられる。これらのことから、温度の上昇に伴い Isot. P4M1P 結晶内分子鎖の熱振動は激しくなり、非調和性を伴いつつ分子鎖は鎖軸方向へ大きく熱膨張してゆくものと考えられる。Isot. P4M1P 結晶内の分子鎖は常温で屈曲した構造を有しており、そのパッキングもルースであることから E_l 値も 4.1 GPa と小さい。さらにその構造は温度

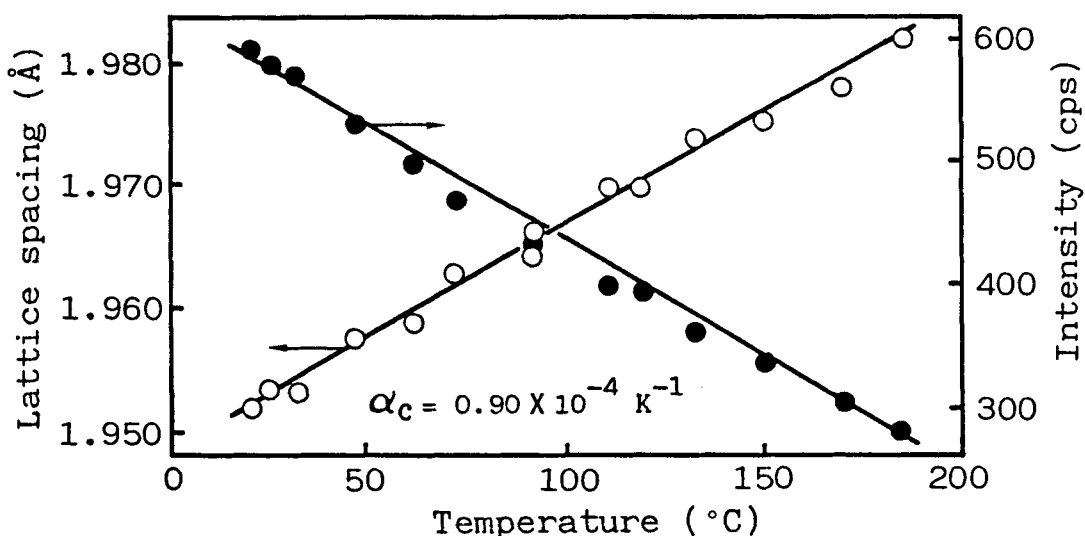


Fig. 10 Relationships between temperature and (○) the lattice spacing, and (●) the diffraction intensity for the (007) plane of isotactic poly(4-methyl-1-pentene)

に伴って大きく変化するが、この際、面間隔、回折強度の温度変化において屈曲点は存在せず、非調和性の急激な変化は観察されなかった。すなわち、分子鎖の熱振動の様式は変化せず、変形機構が影響を受けず一定であったことから、 E_1 は高温に至るまで変化しなかったものと考えられる。

4. 総 括

アイソタクチックポリ(4-メチル-1-ペンテン)(Isot. P4M1P)の結晶弾性率 E_1 の温度依存性を測定した。子午線反射である(001), (007)面を用いて得られた E_1 値は常温において4.1GPaであった。このようにIsot. P4M1Pの E_1 が小さい値を示したのは、結晶内分子鎖が7/2らせんを描く屈曲した構造を有し、伸長に対して力の定数の小さい内部回転の機構が大きく寄与したためであると考えられた。また、応力の増加に伴い第一種の乱れが増加し、回折強度が低下したことから、一部微結晶の破壊が生じたが、応力-ひずみ曲線は直線性を保ち、分子鎖骨格の変形機構は影響を受けなかった。さらに、 E_1 値は150℃に至る

まで一定であった。(007)面の面間隔は顕著に熱膨張し、その熱膨張係数は $0.90 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ であったが、温度変化に屈曲点は存在しなかった。このことは、前章までで示してきたように、高温に至るまで E_1 が一定である場合、面間隔の熱膨張挙動に屈曲点が存在しないという現象に対応している。また、回折強度は、温度の上昇に伴い単調に低下した。これらのことから、温度の上昇に伴いIsot.P4M1P結晶内分子鎖の熱振動が激しくなるが、その様式は変化せず、分子鎖の基本的な変形機構はこの影響を受けなかったものと考えられた。

文 献

- 1) 中前勝彦, 西野 孝, 高木伸哉, 第34回高分子研究発表会(神戸) p.83 (1988)
- 2) B.G.Ranby, 高分子, 13, 197 (1964)
- 3) P.H.Geil, "Polymer Single Crystals", John Wiley & Sons (1963)
- 4) H.Kusanagi, M.Takase, Y.Chatani, and H.Tadokoro, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 16, 131 (1978)
- 5) T.Tanigami, and K.Miyasaka, *Polym. J.*, 18, 35 (1986)
- 6) I.Sakurada, and K.Kaji, *J. Polym. Sci.*, C31, 57 (1970)
- 7) K.Kaji, I.Sakurada, K.Nakamae, T.Shintaku, and E.Shikata, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 52, 308 (1974)
- 8) 板垣善弘, 金元哲夫, 繊維学会昭和62年度年次大会研究発表会, p.21 (1987)
- 9) T.He, and R.S.Porter, *Polymer*, 28, 946 (1987)
- 10) G.Charlet, and G.Delmas, *Polym. Bull.*, 6, 367 (1982)
- 11) T.He, and R.S.Porter, *Polymer*, 28, 1321 (1987)
- 12) G.Charlet, and G.Delmas, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 26, 1111 (1988)
- 13) R.Hosemann, K.Lemm, and W.Wilke, *Mol. Cryst.*, 1, 333 (1967)
- 14) 丹田幸孝, 今田清久, 高柳素夫, 工業化学雑誌, 69, 73 (1972)
- 15) 田所宏行, "高分子の構造", 化学同人 (1976), 京都, p.62

第七章 ポリエーテルおよびポリチオエーテルの結晶弾性率とその温度依存性

第一節 ポリオキシメチレン¹⁾

1. 緒言

ポリオキシメチレン(POM)は、主鎖がメチレン基と酸素から構成されている最も基本的なポリエーテルであり、化学的な安定性等に優れることから、五大エンジニアリングプラスチックの一つとして広範囲で使用されている。この高分子は結晶内で分子鎖が9/5らせん構造を有しており、常温における分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_c 値として53GPaが既に報告されている²⁾。しかしながら、1979年Brewら³⁾により E_c の値が低温域において増加するという報告がなされ、また、 E_c 値がその高分子固体の弾性率の上限を示すにもかかわらず、誘電加熱延伸法という特殊な延伸方法により超延伸を施したポリオキシメチレンの試料弾性率が60GPaと E_c 値を超えるなど矛盾した結果が報告されている⁴⁾。

本節では、微細構造を異にするポリオキシメチレンを用い、常温における E_c の値の再測定を行うと共に、さらに低温から高温までの広い温度範囲での E_c の温度依存性を測定することにより、これら諸問題について検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 試料

微細構造を異にするPOMとして以下の三種類の試料を用いた。

*延伸試料；市販ペレット(Du Pont社製 Delrin100)を220℃、9.8MPaでメルトプレスし、氷水中で急冷した後、140℃で5倍に延伸を行った試料。

*延伸・熱処理試料；市販ペレット(同上)を220℃で熔融紡糸し、氷水中で急冷した後、170℃で14倍に延伸し、緊張下で170℃、1時間熱処理を行った試料。

*MISELA；マイクロ波選択加熱延伸法(MISELA法)にてPOMロッド(旭化成工業(株)製Tenac 5010)を34倍に超延伸を行った、NTT茨城電気通信研究所より提供していただいた試料⁴⁾。

図1には、各試料の常温でのX線繊維図形を示した。図より、試料の結晶性ならびに微結晶の配向性は良好である。また、回折スポットはいずれの試料においても三方晶POMの格子で指数付けすることができ、斜方晶POMは混在していないものと考えられた⁵⁾。

2. 2 諸物性値の測定

試料の融点は示差走査熱量計(株第二精工舎製SSC-560S)を用い、昇温速度10℃/min、試料重量5mgの条件にて測定を行い、融解曲線のピーク温度より求めた。また、ピーク面積より融解熱量(ΔH)を求め、完全結晶の融解熱量(ΔH_c)より式(1)を用いて結晶化度を算出

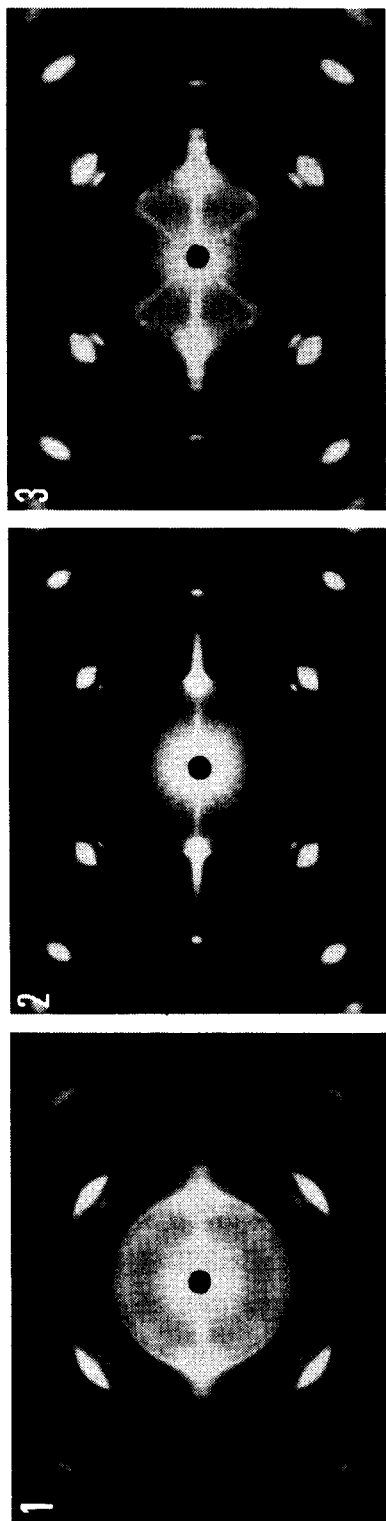


Fig. 1 X-ray fiber photographs of (1) drawn POM, (2) heat drawn & annealed POM, and (3) MISELA at room temperature.

した。

$$X_c = \Delta H / \Delta H_0$$

ただし、 ΔH_0 は完全結晶の融解熱量であり、59cal/gとした⁶⁾。なお、標準物質としてはインジウムを用いた。

微結晶の配向度は、(009)反射のDebye-Scherrer環に沿った強度分布の半価幅より前章までに従って求めた。

分子鎖軸方向の微結晶長 D と乱れ g_{11} は、子午線反射である(009)、(0018)面の2つの格子面からの回折プロファイルの実測積分幅にバックグラウンド、 $\text{CuK}\alpha$ 線のDoublet、装置の広がり補正を行い、乱れとしてパラクリスタルの乱れを仮定し、前章までに従って求めた。分子鎖軸に対して直角方向の微結晶長は、各赤道反射の回折プロファイルの実測積分幅に上と同様の補正を行い、Scherrerの式を適用することにより求めた。

試料の応力-ひずみ曲線は、引張り試験機(株式会社島津製作所製オートグラフSD-100型)を用い、原長10mm、クロスヘッドスピード2mm/minの条件で室温にて測定を行った。

結晶弾性率の測定はPOM三方晶系結晶(009)面を用いて行い、一部、(0018)面も用いた。なお、 $\text{CuK}\alpha$ 線に対する回折角 2θ は各々 47.0° 、 105.9° である。ピーク位置の読み取り誤差は $\pm 1/100^\circ$ であり、これは(009)面の面間隔にして $\pm 0.0039\text{\AA}$ 、ひずみにして $\pm 0.020\%$ に対応している。その他測定条件は前章までに従った。

3. 結果および考察

3. 1 微細構造を異にするポリオキシメチレンの諸物性値

表1には本節で用いた微細構造を異にするPOM試料3種類の諸物性値を示した。表より明らかなように、延伸試料、延伸・熱処理試料、MISELAの順に融点、融解熱量、結晶化度が上昇し、同時に c 軸方向および分子鎖軸に対して直角方向の微結晶長も増大した。また、この順に a 軸長は短く、 c 軸長は長かった。なお、 c 軸長の差は測定に用いた(009)反射の回折角 2θ の差にして 0.288° であり、これは上記誤差を越えている。なお、このことは(0018)面を用いても確認できた。したがって、延伸試料、延伸・熱処理試料、MISELAの順に分子鎖のパッキングは良好になるものと考えられる。さらに、延伸試料、延伸・熱処理試料の試料弾性率 Y_1 が各々、6.4GPa、27GPaであるのに比較して、MISELAのそれは60GPaであり、緒言でも述べたように、従来報告された E_1 値53GPaを超える試料である。しかしながら、延伸倍率、弾性率の大きいMISELAの微結晶の配向性は予想外に低く、このことは図1に示したX線繊維図形からも確認された。

以下、これら3種類のPOMを用い、分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_1 およびその温度依存性について検討を行った。

Table 1 Properties of Three Kinds of Polyoxymethylene

		Drawn POM	Heat Drawn & Annealed POM	MISELA
Melting Point T_m	°C	181	184	186
Heat of Fusion ΔH	cal/g	38.4	49.7	56.0
Crystallinity	%	65.1	84.2	95.0
Degree of Orientation		0.946	0.975	0.971
Crystallite Size				
Chain Direction D	Å	101	161	209
Distortion g_{11}	%	0.66	0.59	0.62
(100)	Å	74	102	184
(110)	Å	88	111	163
Lattice Constant				
a	Å	4.54	4.51	4.45
b	Å	17.29	17.38	17.39
Specimen Modulus Y_i	GPa	6.4	27	60

3. 2 微細構造を異にするポリオキシメチレンの常温における結晶弾性率

図2には、(a)延伸・熱処理試料、(b)MISELAの各々(009)面を用いて測定を行った、25°Cにおける結晶格子の応力(σ)—ひずみ(ϵ)曲線を示した。図よりも、延伸・熱処理試料(a)に関して各測定点は原点を通り、応力約230MPa、ひずみ0.4%に屈曲点を有する2本の直線で表すことができた。この σ — ϵ 曲線の初期勾配より延伸・熱処理試料の常温における E_i 値として52GPaが得られた。この値に分子鎖一本の断面積(17.6 Å^2)を考慮して得られる f -値は $0.92 \times 10^{-5} \text{ dyn}$ となる。また、屈曲点以降の直線の勾配より得られる弾性率を E_i' とすると、この値は29GPaとなる。このようにPOM結晶の σ — ϵ 曲線に屈曲点の生じることは既に伊藤ら⁷⁾により延伸熱処理繊維(密度=1.410g/cm³, 結晶化度=67.0%, 配向度=0.98, 試料弾性率=23GPa, c軸長=17.32Å)について報告されており、図2(a)の結果は以前得られた E_i , E_i' 値(53GPa, 36GPa)および屈曲点の生じる応力(245MPa)共に一致する、再現性の良い結果となった。

図3には、常温、各応力下での延伸・熱処理試料のX線繊維図形を示した。図より、図2(a)の σ — ϵ 曲線の屈曲点前後の応力においても結晶系の転移は観察されなかった。また、大応力域に至るまで結晶格子の歪みは可逆的であり、(009)反射の積分幅は500MPaに

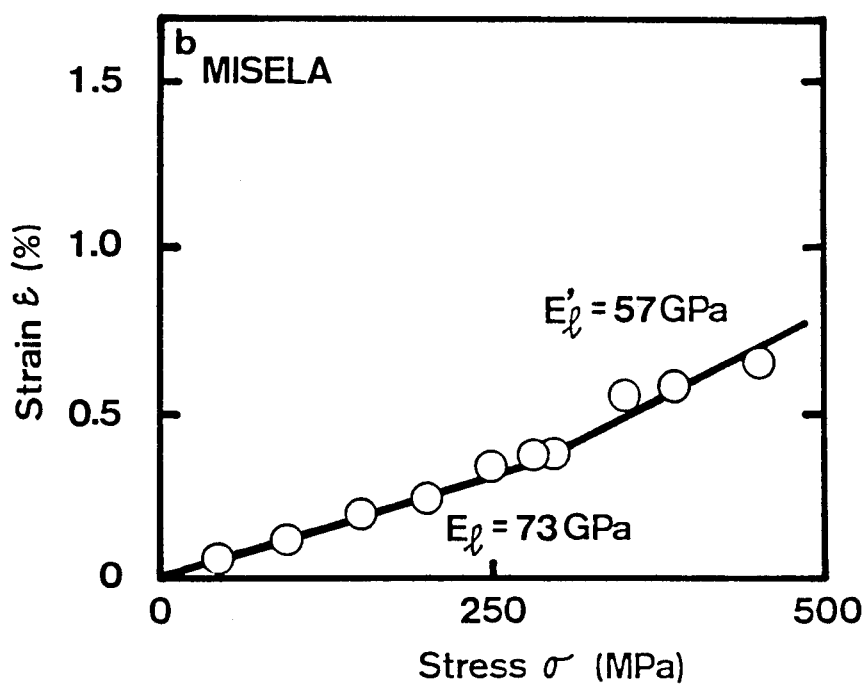
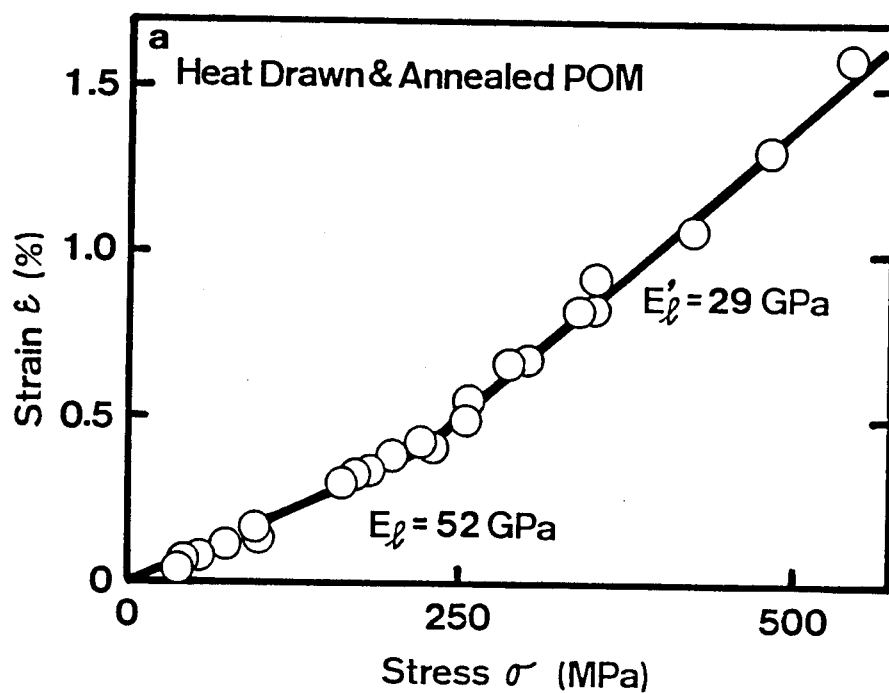


Fig. 2 Stress (σ)- strain (ϵ) curves for the (009) plane of heat drawn & annealed POM, and MISELA at 25°C

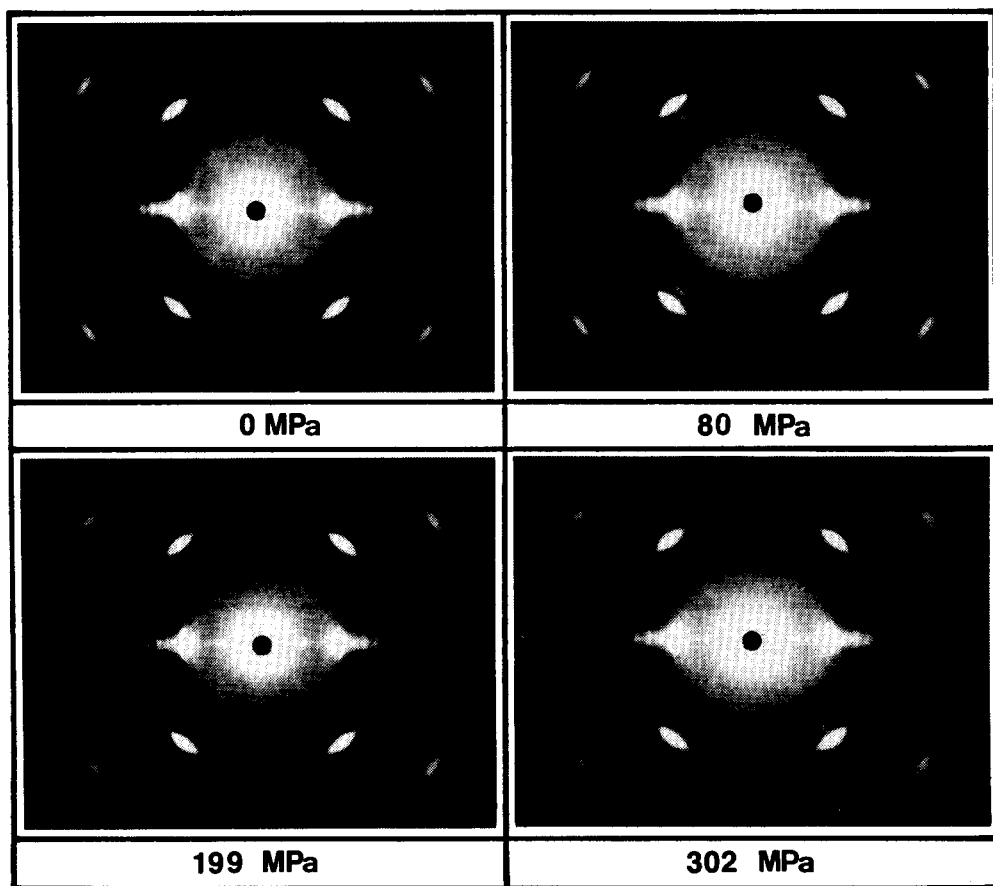


Fig. 3 X-ray fiber photographs of heat drawn & annealed POM under various stresses at 27°C

至るまで一定であった。したがって、屈曲点の存在は引張り応力による非調和性の増大に基づくものと考えられる。

さらに伊藤らは延伸熱処理を行ったフィルム(密度=1.415g/cm³, 試料弾性率=5.9GPa)に関しても E_1 の測定を行い、実験誤差内で一致する値を得ている⁷⁾。

Jungnitzらは最近種々のPOMの E_1 の測定を行った結果、延伸倍率あるいは熱処理の有無に基づく試料のモルフォロジーの変化に依存して、常温における E_1 が変化し、特に、145℃で9.2倍延伸を行った試料については文献8)の図2より36GPaの低い値になることを報告している。また、田代ら⁹⁾はラマンスペクトル、赤外線吸収スペクトルの波数の応力によるシフトが試料により異なり、これが試料内の応力不均一分布に基づくものと考えている。しかしながら、今まで示してきたようにPOMの E_1 として52GPaが得られ、さらに今回、

Table 2 Observed, estimated, and calculated E_1 values of POM

Methods	E_1 in GPa	Temperature	Authors	Years	Reference
Observed					
X-ray Diffraction	53	15-22 °C	Ito et al.	1962	2
	105	-165 °C	Brew et al.	1979	3
	44	20 °C	ibid	1979	3
	51	22 °C	Jungnitz et al.	1986	8
	78	-150 °C	ibid	1986	8
	47	25 °C	Tashiro et al.	1988	9
	52,73	25 °C	In this work		
	85	-150 °C	In this work		
Raman (Longitudinal acoustic mode)	189		Rabolt et al.	1977	10
	146		Runt et al.	1987	11
Inelastic Neutron Scattering	149		White	1976	12
	164		Anderson et al.	1982	13
Estimated					
	100		Iguchi et al.	1982	14
	110		Takeuchi et al.	1984	15
	74	25 °C	Tashiro et al.	1988	9
	104	-150 °C	ibid	1988	9
Calculated					
	150-220		Asahina et al.	1962	16
	72-132		Ito et al.	1963	7
	40		Miyazawa	1965	17
	153		Piseri et al.	1968	18
	95		Sugeta et al.	1970	19
	109		Tashiro et al.	1988	9
	64		Sorensen et al.	1988	20

140℃で5倍に延伸し、熱処理を行わなかった試料についても $E_1=52\text{GPa}$ が得られたことから、X線的に結晶弾性率を測定する際の“応力均等の仮定”はPOMについても成立しているものと考えられる。

次に、図2(b)に示したMISELAの結晶格子の $\sigma - \epsilon$ 曲線においては、延伸・熱処理試料に比較して、屈曲点の生じる応力は約300GPaへと増加し、また初期勾配より E_1 値として73GPa、 E_1' 値として57GPaが得られた。さらに、 f -値も $1.25 \times 10^{-5} \text{dyn}$ となる。MISELAは3.1で述べたように、試料弾性率 Y_1 が60GPaと、従来X線的に求められた E_1 値53GPaを上回ることから、 E_1 値の再評価が求められてきたが、図2(b)よりMISELAの E_1 として73GPaが得られ、 Y_1 を上回ることからこの矛盾点は解消されたものと考えられる。また、

MISELAに関して $Y_1/E_1=0.82$ であり、試料物性への結晶物性の寄与は大きい、結晶化度、微結晶の配向度等も極限まで達しておらず、 Y_1 が E_1 に至らなかったことは妥当であると考えられる。

さて、表2には従来報告された、POMの E_1 に関する理論計算値、実測値、および諸物性値の外挿値より得られた概算値を示した。表より計算値は、計算に用いた仮定および力の定数に依存して40GPaから150GPaの広い範囲にわたる値が報告されている。また、実測値、概算値共、X線的に求められた値を除いて100GPa以上の高い値が得られている。これらのことはPOMの分子鎖の変形機構が複雑であることを物語っており、本研究においても化学的に全く同種のPOMでありながら延伸・熱処理試料とMISELAでは結晶格子の $\sigma-\epsilon$ 曲線の形を異にし、 E_1 値として各々、52GPa、73GPaが得られるという興味ある結果となった。そこで次に、これらの点を明らかにする目的で E_1 の温度依存性を測定することにより、結晶内分子鎖の熱運動という観点から検討を行った。

3. 3 延伸・熱処理ポリオキシメチレンの結晶弾性率の温度依存性

図4には、 -150°C から $+125^{\circ}\text{C}$ に至る各温度で測定を行った延伸・熱処理試料(009)面に対する結晶格子の $\sigma-\epsilon$ 曲線を示した。図より、常温において $\sigma-\epsilon$ 曲線に生じる屈曲点は -100°C 以下の低温および $+110^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で消失し、全体として複雑な挙動を示している。なお、結晶格子のひずみはいずれの場合も可逆的であった。また、 $\sigma-\epsilon$ 曲線の初期勾配は低温域から温度の上昇に伴い徐々に増加し、特に高温では急激に増加した。この結果は E_1 に温度依存性が存在することを示しており、次に初期勾配より得られる E_1 および屈曲点以後の $\sigma-\epsilon$ 曲線の傾きに対応する E_1' を温度に対してプロットした。

図5には、延伸・熱処理試料について得られた E_1 値および E_1' 値の温度依存性を示した。常温において52GPaであった E_1 値は -150°C の低温では84GPaに増加した。しかしながら、温度の上昇に伴い E_1 値は徐々に減少し、 0°C 以上において常温での値に一致し、以後 $+100^{\circ}\text{C}$ に至るまで一定であった。さらに $+100^{\circ}\text{C}$ 以上において、 $\sigma-\epsilon$ 曲線の屈曲点の消失と共に E_1 値は急激に減少し、26GPaとなった。同様の現象は第九章第四節で取り上げたポリエチレンオキシベンゾエート α 型においても観察され、 $\sigma-\epsilon$ 曲線における屈曲点の消失と共に 85°C で E_1 値は6GPaから2GPaへ急減した。

まず、常温以上の E_1 の温度依存性に関して、図6には各温度、無応力下でのX線繊維図形を、また、図7には、分子鎖軸方向の微結晶長 D とパラクリスタルの乱れ g_{11} の温度変化を示した。図6より、応力と同様、温度によっても結晶系の転移は生じていないことが明らかになった。また、常温から 150°C に至るまで D および g_{11} はほぼ一定であった。なお、ここでは2.2で述べたように乱れとしてパラクリスタルの乱れを仮定したが、ミクロストレイン型の乱れを仮定した場合においても本質的に同じ結果が得られる。この結果は、X線的に評価した乱れが圧倒的に熱振動によるとした青木ら²¹⁾の報告に対応している。

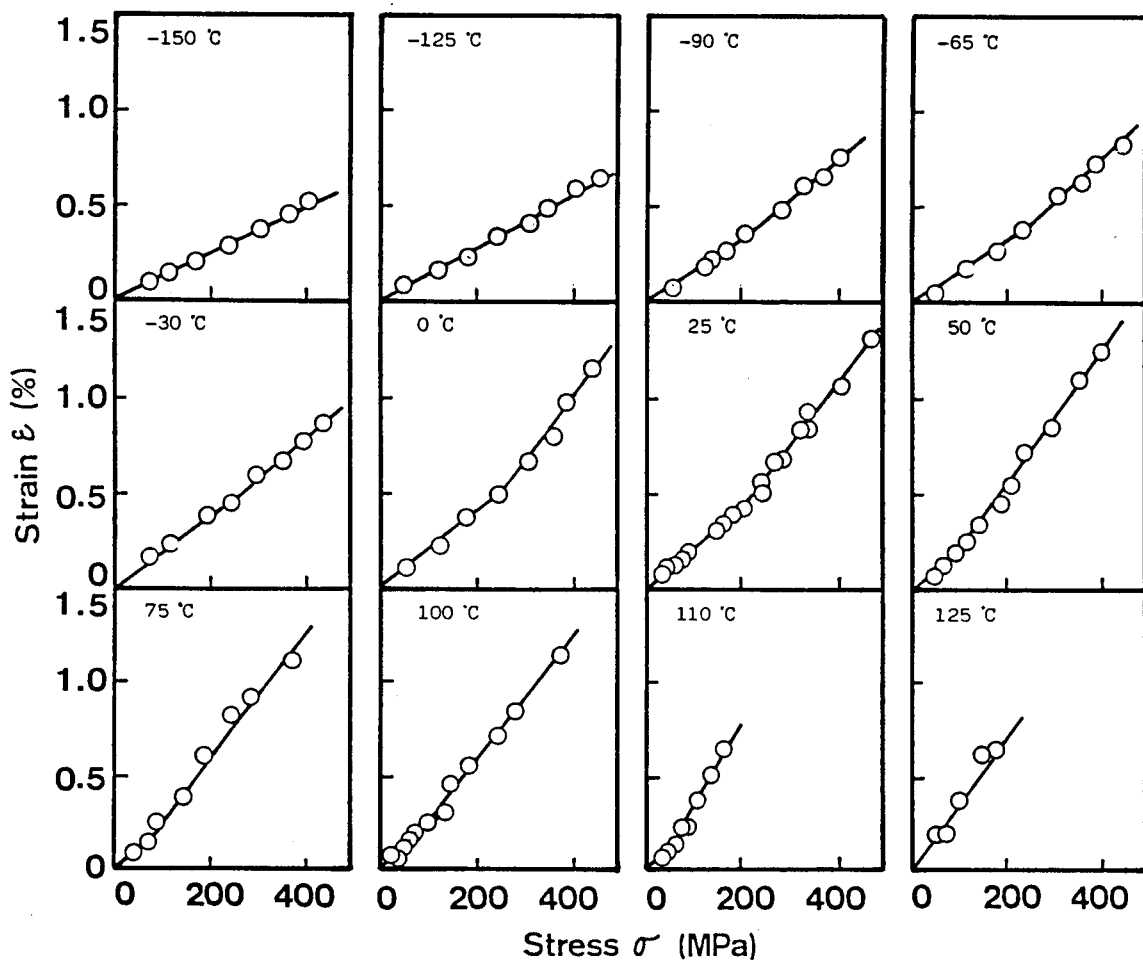


Figure 4 Stress(σ)-strain(ε) curves for the (009) plane of heat drawn & annealed POM at various temperatures.

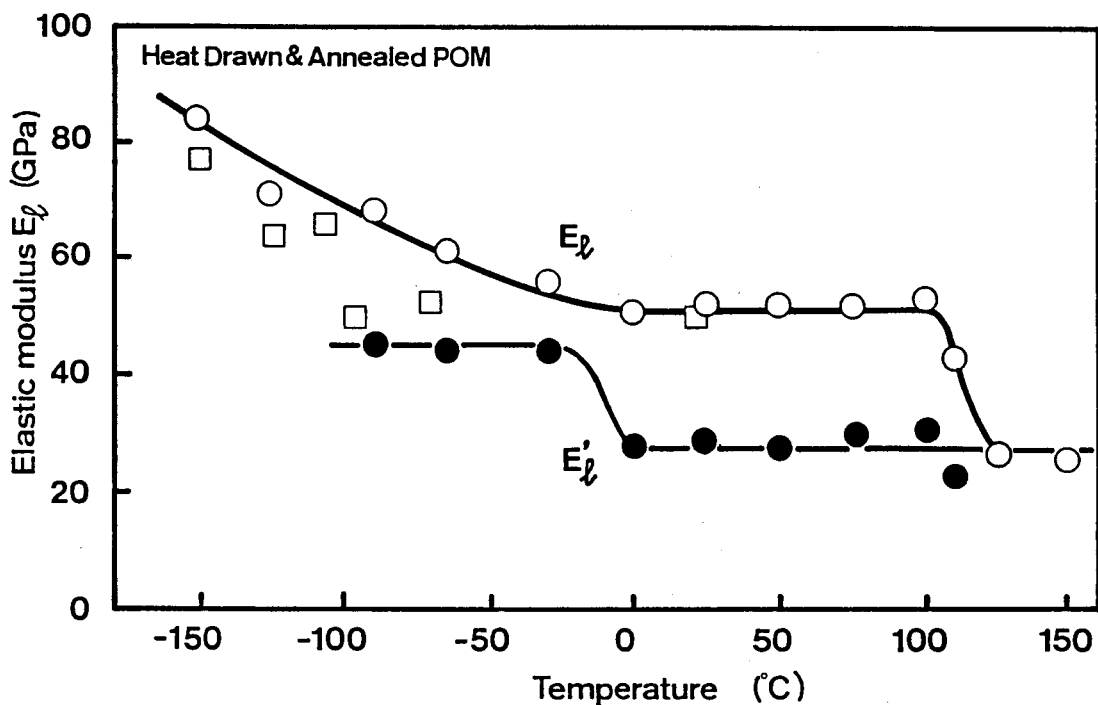


Fig. 5 Relationships between temperature and the elastic modulus E_l , E_l' of heat drawn & annealed POM. Symbol $\square$ indicates the E_l value obtained by Jungnitz et al. (1986)⁸⁾

従って、100°Cにおける E_l の急減は微結晶の部分的な融解、乱れの増加および結晶系の転移に基づくものではないと考えられる。さらに、100°Cにおいては他に動的粘弾性挙動における結晶分散の開始が報告されており^{2,2)}、 E_l の急減を含め、この温度域において結晶内分子鎖の運動性の急激な増大が生じているものと考えられる。また、図中黒丸で表した E_l' の値は-100°C付近から出現し、-30°Cまでは一定であるが、そこで不連続的に低下し、120°C以上で E_l と E_l' の値が一致した。このことは両者において分子鎖の変形機構が一致すること、言い換えれば、常温における大応力下での分子鎖の変形機構と、高温における分子鎖の変形機構が見掛け上一致することを示しているが、詳細に関しては今後検討すべき問題であると考えられる。

また、試料弾性率 Y_l は常温において27GPaであったものが、温度の上昇に伴い連続的に低下し、100°Cにおいて4.4GPaとなった。この間、 E_l は一定である。したがって、この結果は非晶領域の弾性率の低下によるものと考えられる。逆に言えば、非晶領域の弾性率が低下するにもかかわらず、 E_l が一定であることは、試料に加えた応力が結晶領域に均等

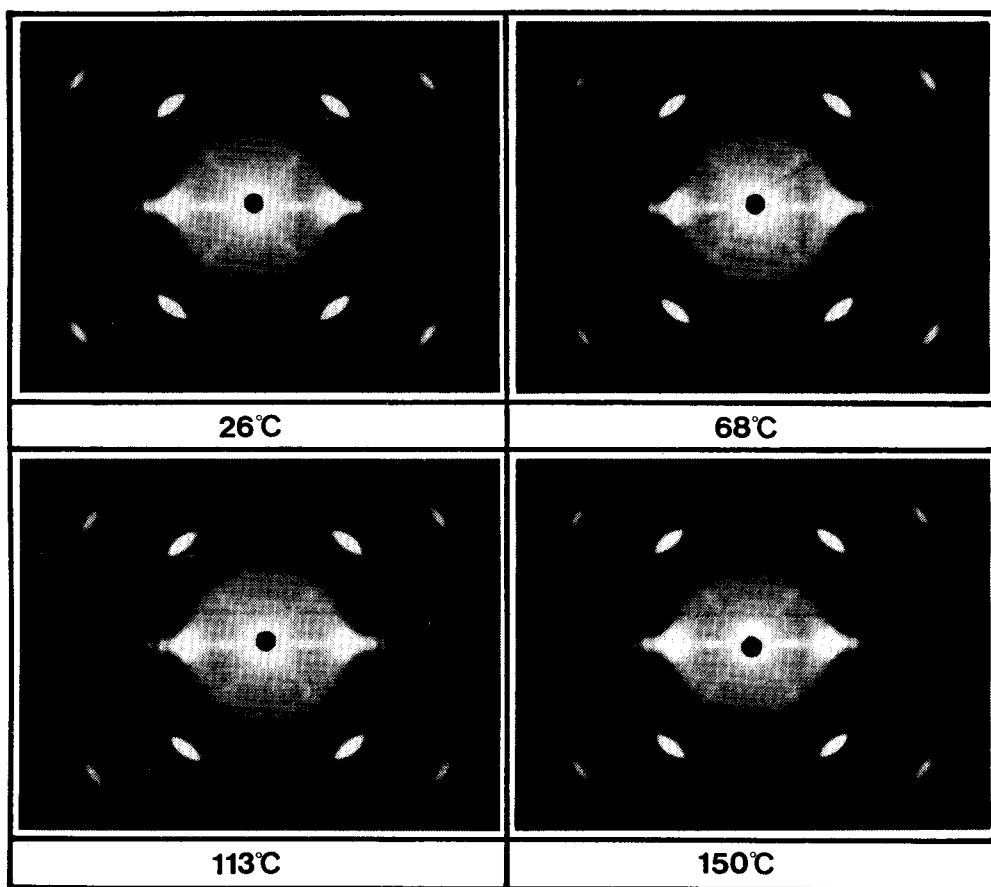


Fig. 6 X-ray fiber photographs of heat drawn & annealed POM at various temperatures

に掛かることを示唆しているものと考えられる。

次に常温以下の E_1 の温度依存性に関して、図5中□でWardらの結果を併せて示した(延伸; 145°C, 20.6倍, 熱処理; 165°C, 24hr)。絶対値は若干異なるものの E_1 値が低温で増加する傾向に関して、今回の結果に良く対応している。

さて、前章までで示してきたように、 E_1 が急激に変化する温度と、その結晶の面間隔の熱膨張係数の変化する、すなわち、結晶内分子鎖の運動性に変化が現われる温度とが良く対応した。そこで、 E_1 が低温から高温に至るまでこのように変化する延伸・熱処理試料について同様、面間隔の熱膨張挙動について検討を行った。

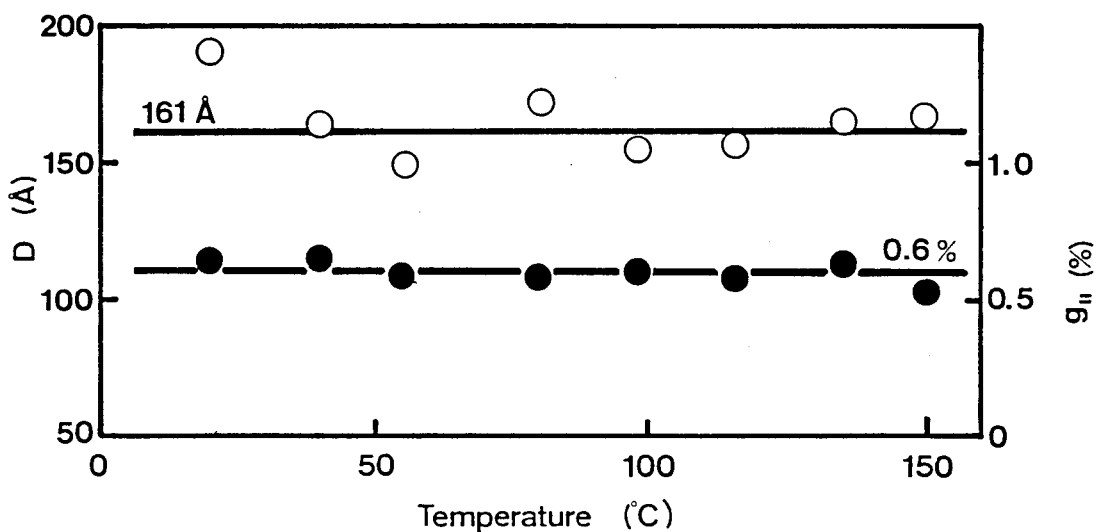


Fig. 7 Relationships between temperature and the crystallite size D , the lattice distortion g_{11} in the direction of chain axis for heat drawn & annealed POM

3. 4 延伸・熱処理ポリオキシメチレンの面間隔と温度の関係

図8には、延伸・熱処理試料の分子鎖軸方向(009)面の面間隔と温度の関係を示した。なお、測定は降温過程で行った。Whiteらは、トリオキサン重合体についてマクロな熱膨張挙動を検討し、低温では分子鎖軸方向の熱膨張係数は負であるが、100K以上では正になると報告している²³⁾。しかしながら、図より(009)面の面間隔は温度の上昇に伴い熱収縮した。同様の現象はChoyらにより報告されている²⁴⁾。また、その熱収縮挙動において、

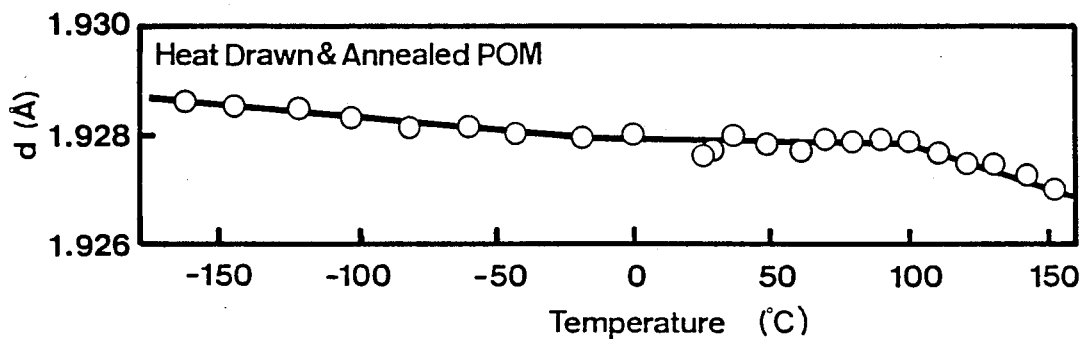


Fig. 8 Relationship between temperature and the lattice spacing d for the (009) plane of heat drawn & annealed POM

-20℃および+100℃に屈曲点が存在し、その前後で熱膨張係数が変化した。このことは、-20℃付近および+100℃付近で結晶内分子鎖の鎖軸方向への運動性に変化が生じていることを示している。そこで、面間隔の熱膨張挙動と E_1 の温度依存性を比較すると、その変化の様相は良く対応している。すなわち、低温側から E_1 が徐々に減少し、一定となる温度域で熱膨張係数が変化し、さらに、+100℃における E_1 の急減と屈曲点が良く対応している。したがって、延伸・熱処理試料における E_1 の温度依存性は結晶内分子鎖の運動性の増大に基づくものであり、熱膨張係数の変化する温度、すなわち、結晶内分子鎖の運動性に変化が生じる温度で E_1 が変化することが明らかになった。

以上、延伸・熱処理試料について得られた結果を報告したが、次に、常温における E_1 値が73GPaと高い値を示すMISELAについて先程と同様、 E_1 の温度依存性を検討した。

3. 5 MISELAの結晶弾性率の温度依存性

図9には、MISELA結晶(009)面について測定を行った各温度での結晶格子の $\sigma - \epsilon$ 曲線を示した。図より、-150℃から-30℃において測定点は原点を通る一本の直線で表すことができたが、0℃~100℃の温度範囲で屈曲点が出現し、さらに110℃以上の高温域で再び屈曲点が消滅した。なお、結晶格子のひずみはこの場合も可逆的であった。そこで次に、 $\sigma - \epsilon$ 曲線の初期勾配および屈曲点後の勾配より求められる結晶弾性率、各々 E_1 、 E_1' を温度に対してプロットした。

図10には、MISELAの E_1 、 E_1' と温度の関係を示した。図より、-150℃において E_1 は86GPaと高い値を示しており、この温度域で延伸・熱処理POMの E_1 値に一致した。さらに、温度の上昇に伴い E_1 は徐々に減少したが、延伸・熱処理POMの E_1 が0℃で一定値52GPaとなったのに比較して、MISELAでは、-60℃以上で常温での値73GPaに一致した。また、100℃以上において E_1 は急減し、52GPaとなった。さらに、 E_1' は0℃付近から出現し、温度の上昇に伴い減少し、100℃以上で E_1 値に一致した。

図11には、Konakaらにより報告された²⁵⁾、同じく33倍に超延伸を行った試料の動的弾性率、 $\tan \delta$ (周波数3.5Hz)を E_1 の温度依存性と併せて示した。彼らは動的弾性率として、-150℃で77GPa、室温で58GPa、100℃で48GPaの値を報告している。動的な測定により得られた弾性率は必ずしも直接 E_1 値と比較することはできないが、これらの値は各々、各温度の E_1 値の90%、80%、67%であり、いずれの温度においても $E_1 > Y_1$ の関係が満たされている。また、-60℃以下では E_1 と動的弾性率の温度依存性の様相は互いに類似している。さらに、100℃における E_1 の急減は $\tan \delta$ の急増に対応しており、この分散は結晶分散に帰属させることができるものと思われる。以上、MISELAについて得られた結果を述べてきたが、延伸・熱処理POMと化学的には同種のポリオキシメチレンであるにもかかわらず、 E_1 の絶対値およびその温度依存性の様相が異なった。そこで次にMISELAについて同様、面間隔の熱膨張挙動の検討を行った。

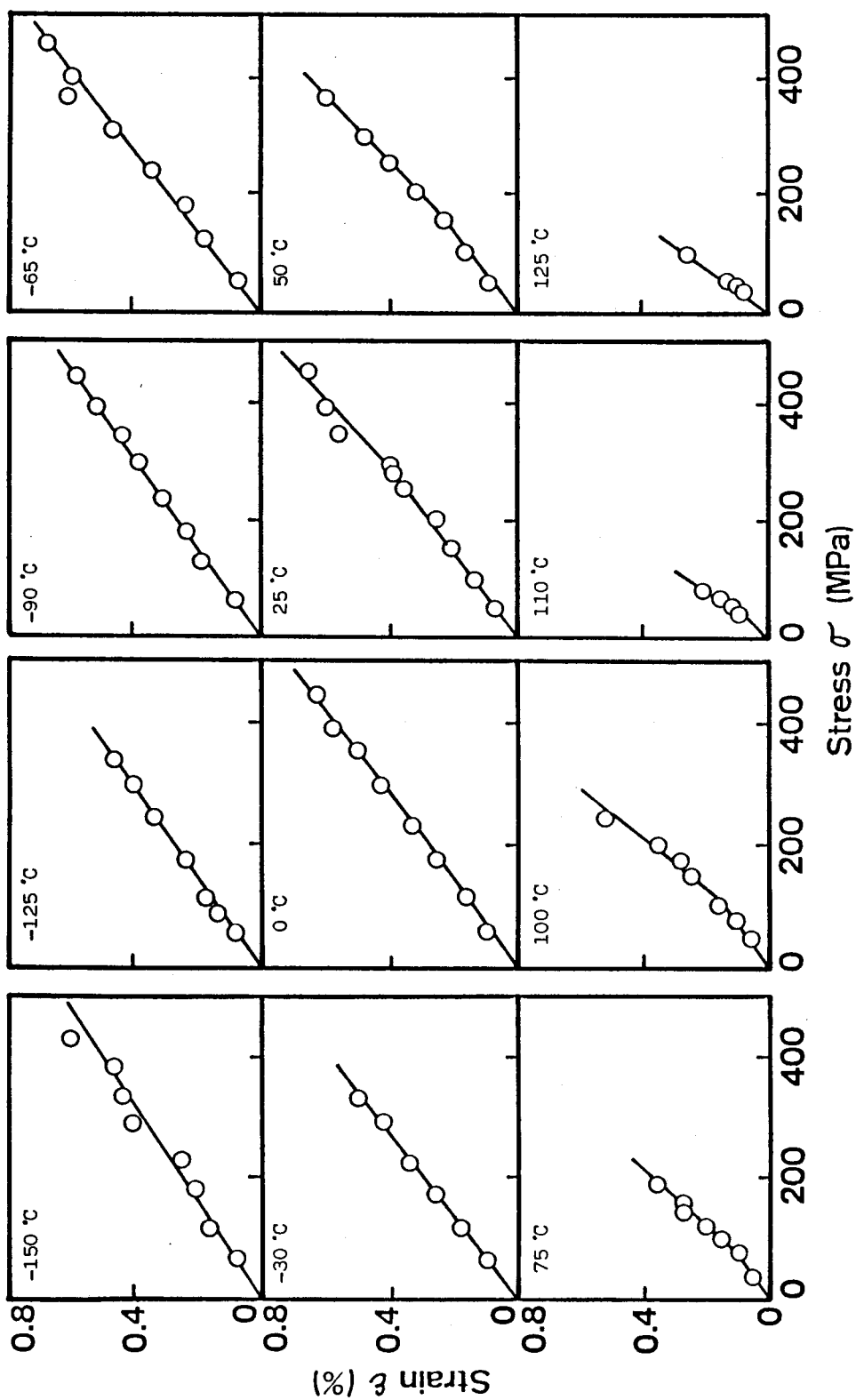


Figure 9 Stress(σ)-strain(ϵ) curves for the (009) plane of MISELA at various temperatures.

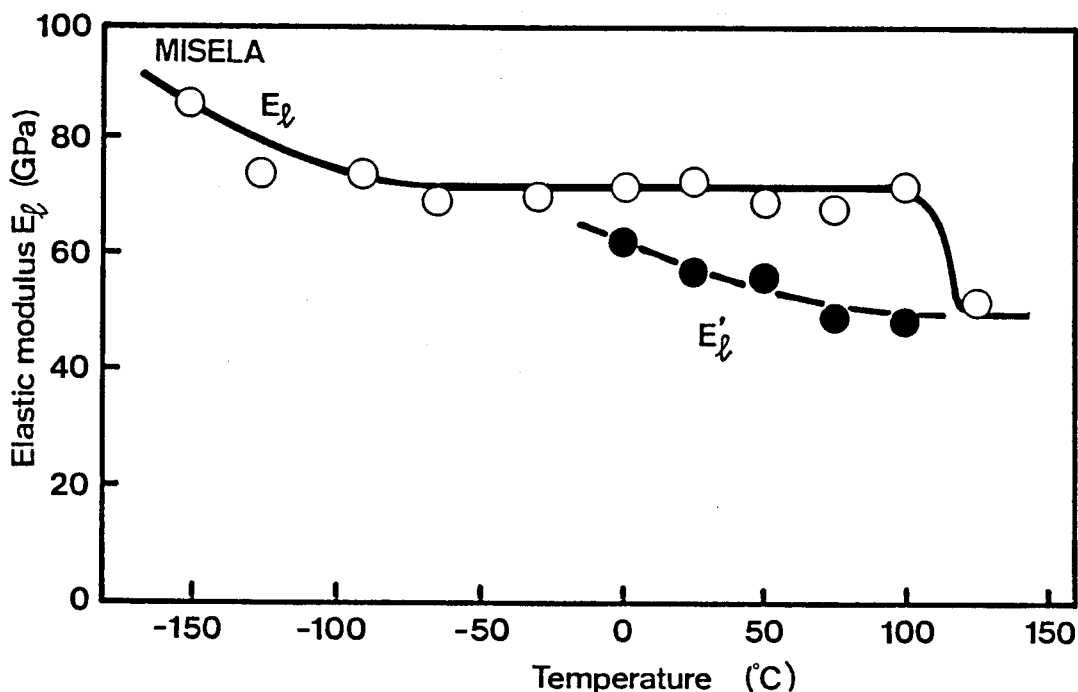


Fig. 10 Relationship between temperature and the elastic modulus E_l , E'_l of MISELA

3. 6 MISELAの面間隔と温度の関係

図 1 2 には、MISELAの分子鎖軸方向(009)面の面間隔と温度の関係を示した。図より、MISELAにおいても温度の上昇に伴い分子鎖が熱収縮する中、 -60°C と $+100^{\circ}\text{C}$ に屈曲点が生じた。この熱膨張係数が変化する温度域は、図 1 0 に示した E_l の変化する温度域に良く対応している。したがって、MISELAにおいても E_l の温度依存性は結晶内分子鎖の運動性の増大に基づくものと考えられた。千葉ら²⁶⁾、柴田ら²⁷⁾はNMRより、結晶内でかなり大振幅の振動が生じていることを示し、これにはらせん軸のまわりの回転だけではなく、内部回転角のねじれに由来するものが含まれていると報告している。これらの内、後者の運動は E_l に大きな影響を及ぼすことが期待され、図 5 および図 1 0 に示した E_l の温度依存性はこのような運動に基づくものと考えられる。いずれにせよ、 E_l 値に温度依存性があり、面間隔の熱収縮挙動に屈曲点があることから、温度により励起される結晶内での分子運動には分子鎖軸に対して直角方向だけではなく、鎖軸方向への運動モードも関与しているものと考えられる。

表 3 には、延伸・熱処理POMおよびMISELAの面間隔の熱膨張係数を示した。表より、試料に依存して熱膨張係数の絶対値およびその変化する温度域が異なり、これが両試料における E_l の温度依存性の差異に反映されているものと考えられる。なお、 α の絶対値は必

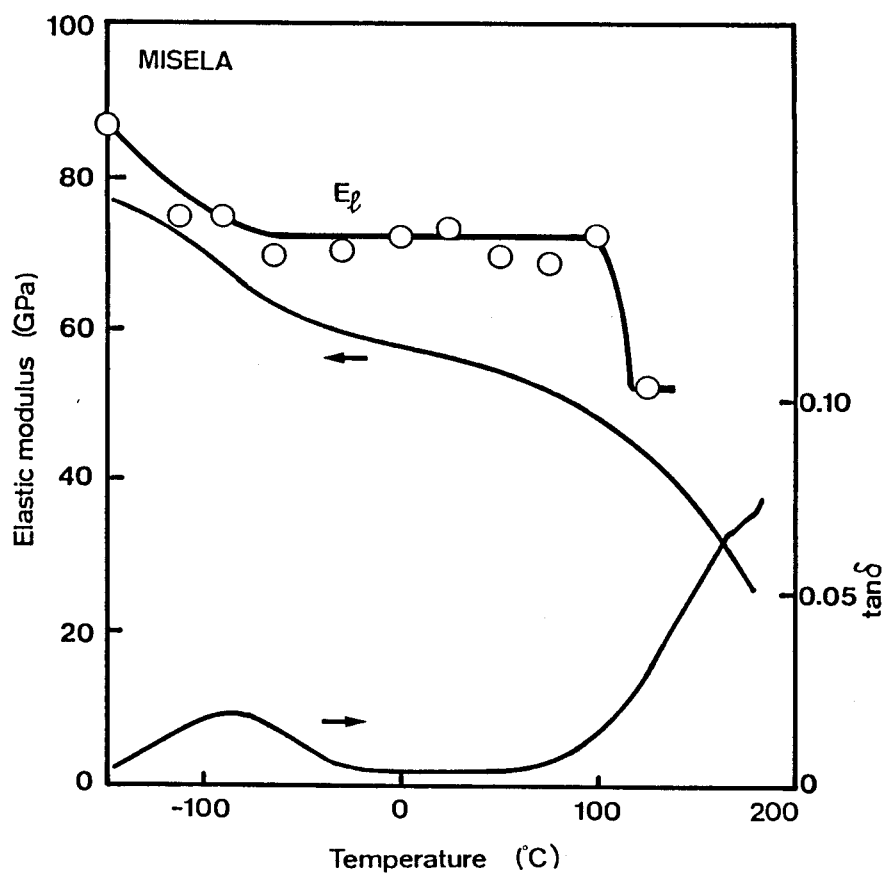


Fig.11 Comparison of temperature dependence of E_l with that of dynamic modulus and $\tan \delta$ of MISELA at 3.5Hz ²⁵⁾

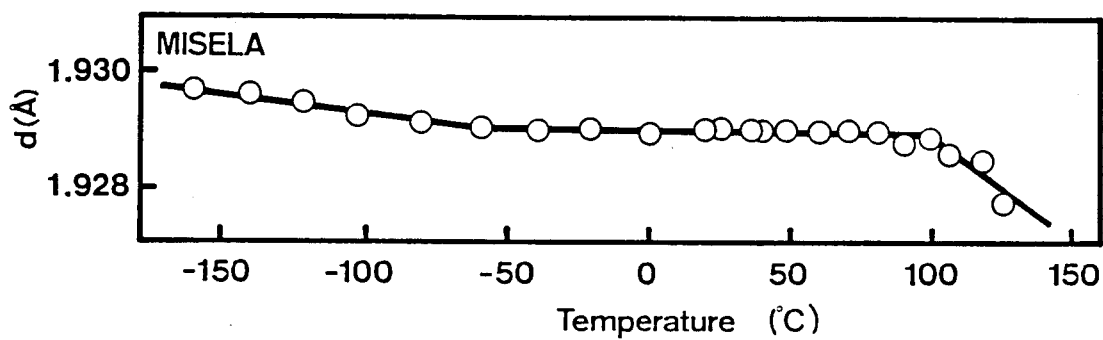


Fig. 12 Relationship between temperature and the lattice spacing for the (009) plane of MISELA

Table 3 Thermal expansion coefficient α_c for the (009)
plane of various POM in $10^{-6}K^{-1}$

Heat Drawn & Annealed POM		MISELA
	-2.4	-3.3
-20 °C		-60 °C
	-0.45	-0.24
100 °C		100 °C
	-7.8	-18.2

ずしも E_1 の大小とは対応していない。たとえば、常温付近では低温よりも分子運動が激しくなると考えられるにもかかわらず、 α_c は小さくなり、 E_1 は低温よりも低下している。これらのことから、 α_c の絶対値をもって E_1 の大小を議論することはできないものと考えられる。しかしながら、 α_c が変化することは、その温度域で結晶内分子鎖の運動性に変化が生じていることを意味しており、また、 α_c の絶対値が異なっていることは、そこで生じている運動になんらかの差異が存在することを示していると考えられる。したがって、延伸・熱処理POMおよびMISELAでは結晶内の分子運動の様相が異なっており、これに基づき、 E_1 の温度依存性が異なってくるものと考えられる。さらには、常温で両試料の E_1 値が相違したことは、一見、試料中の応力不均一に基づく現象のように見えるが、事実上は常温での各結晶内分子鎖の運動性に差異があったため生じた現象であるものと考えられた。

4. 総 括

微細構造を異にするポリオキシメチレン (POM) の結晶弾性率 E_1 の温度依存性を測定した。延伸・熱処理を施したPOM(170°C, 17倍延伸, 170°C, 1時間熱処理, 試料弾性率27GPa)、延伸のみを施したPOM(140°C, 5倍延伸, 試料弾性率6.4GPa)の E_1 値としては常温で52GPaが得られ、以前報告された値に一致した。しかしながら、マイクロ波選択加熱延伸法にて延伸を行った試料(MISELA, 34倍延伸, 試料弾性率60GPa)の E_1 は73GPaとなり、MISELAの試料弾性率、延伸・熱処理POMの E_1 を越えた値となった。延伸・熱処理POMとMISELAの E_1 値は-150°Cの低温では一致し、85GPaとなった。温度の上昇に伴い、延伸・熱処理POMの E_1 は低下し、0°Cで52GPaのプラトー値に達したが、一方、MISELAの E_1 は-60°Cでプラトー値73GPaとなった。さらに、両試料の E_1 値は100°Cで低下した。(009)面の面間隔は温度の上昇に伴い熱収縮する中、延伸・熱処理POMでは0°C, 100°C, MISELAでは-60°C, 100°Cで熱膨張係数が変化した。これは、各試料の E_1 の温度依存性の挙動に一致しており、結晶内分子鎖の運動性の変化する温度域で E_1 値が変化したことを示している。したがって、延

伸・熱処理POMとMISELAでは結晶内における分子鎖の運動性が異なり、これが E_1 の温度依存性の差異になって現われたものと考えられた。また、室温における両試料の E_1 の差も、応力の不均一分布によるものではなく、室温における各々の分子鎖の運動性が異なったことに基づくものと考えられた。

文 献

- 1) K.Nakamae, T.Nishino, Y.Shimizu, and K.Hata, *Polymer*, in press
- 2) I.Sakurada, Y.Nukushina and T.Ito, *J.Polym.Sci.*, 57, 651 (1962)
- 3) B.Brew, J.Clements, G.R.Davies, R.Jakeways and I.M.Ward, *J.Polym.Sci., Polym. Phys. Ed.*, 17, 351 (1979)
- 4) K.Nakagawa, T.Konaka and S.Yamakawa, *Polymer*, 26, 84 (1985)
- 5) T.Uchida, and H.Tadokoro, *J.Polym.Sci., A-2*, 5, 63 (1967)
- 6) T.Korenaga, F.Hamada, and A.Nakajima, *Polym.J.*, 3, 21 (1972)
- 7) 伊藤泰輔, 京都大学博士論文(1963)
- 8) S.Jungnitz, R.Jakeways and I.M.Ward, *Polymer*, 27, 1651 (1986)
- 9) K.Tashiro, G.Wu, and M.Kobayashi, *Polymer*, 29, 1768 (1988), K.Tashiro, *Sen'i Gakkai Prepr.*, 1988, S-96 (1988)
- 10) J.F.Rabolt, and B.Fanconi, *J.Polym.Sci. Polym. Lett. Ed.*, 15, 121 (1977)
- 11) J.Runt, R.F.Wagner, and M.Zimmer, *Macromolecules*, 20, 2531 (1987)
- 12) J.W.White, "Structural Studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods", K.J.Ivin Ed., John Wiley & Sons. Inc. London, p. 41 (1976)
- 13) M.R.Anderson, M.B.M.Harrtman, D.K.Steinman, and J.H.White, *Polymer*, 23, 569 (1982)
- 14) M.Iguchi, T.Suehiro, Y.Watanabe, Y.Nishi, and M.Uryu, *J.Mater.Sci.*, 17, 1632 (1982)
- 15) Y.Takeuchi, F.Yamamoto, and K.Nakagawa, *J.Polym.Sci. Polym. Lett. Ed.*, 22, 159 (1984)
- 16) M.Asahina, and S.Enomoto, *J.Polym.Sci.*, 59, 101 (1962), *ibid.*, 59, 113 (1962)
- 17) T.Miyazawa, *Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, 8, 47 (1965)
- 18) L.Piseri, and G.Zerbi, *J.Chem.Phys.*, 48, 3561 (1968)
- 19) H.Sugeta, and T.Miyazawa, *Polym.J.*, 1, 226 (1970)
- 20) R.A.Sorensen, W.B.Liau, L.Kesner, and R.H.Boyd, *Macromolecules*, 21, 200 (1988)
- 21) Y.Aoki, A.Chiba and M.Kaneko, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, 12, 187 (1969)
- 22) M.Takayanagi, S.Minami, K.Neki and A.Nagai, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, 14, 343 (1965)

- 23) G. K. White, T. F. Smith, and J. A. Birch, *J. Chem. Phys.*, **65**, 554 (1976)
- 24) C. L. Choy, and C. Nakafuku, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys. Ed.*, **26**, 921 (1988)
- 25) T. Konaka, K. Nakagawa, and S. Yamakawa, *Polymer*, **26**, 462 (1985)
- 26) A. Chiba, A. Hasegawa, K. Hikichi, and J. Furuichi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 1777 (1986)
- 27) T. Shibata, and S. Iwayanagi, *Polym. J.*, **10**, 599 (1978)

第二節 ポリテトラヒドロフラン¹⁾

1. 緒 言

本節で取り上げたポリテトラヒドロフラン(PTHF) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ は熱可塑性エラストマーのソフトセグメントとして広く用いられているが、結晶性の高分子であり、常温におけるX線結晶構造解析より分子鎖は結晶内で平面ジグザグ構造を有することが報告されている^{2, 3)}。したがって、PTHFの分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_1 値としてポリエチレン(PE) ($E_1=235\text{GPa}$)、ポリビニルアルコール(PVA) ($E_1=250\text{GPa}$) に匹敵する値が期待されるはずである。しかしながら、PTHFの E_1 を常温で実測すると 54GPa であり、期待される値の $1/4$ 程度の極めて低い値しか報告されていない⁴⁾。このことは E_1 値が分子鎖の骨格構造にのみ依存することから考えた場合、非常に特異な挙動といえることができる。この際、PTHFの融点が 46°C と低いこと、および前章までで示してきたように多くの高分子において E_1 の値が高温で低下することを考え併せれば、常温での E_1 の測定はPTHFに対しては極めて高温での測定に対応している。

本節では、常温以下液体窒素温度までの低温域でPTHFの E_1 の温度依存性を測定し、結晶内分子鎖の運動性の観点から検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 試 薬

モノマーとして用いたテトラヒドロフラン(THF)は市販特級品(和光純薬工業(株)製)を金属ナトリウムで乾燥後、窒素雰囲気下で蒸留精製を行うことにより得た。開始剤としての三フッ化ホウ素ジエチルエーテルは市販一級品を、共触媒としてのエピクロルヒドリンは市販特級品(和光純薬工業(株)製)をそのまま用いた。

2. 2 ポリテトラヒドロフランの合成

工業的にPTHFは、ポリウレタンあるいはポリエステルとのブロック共重合により、熱可塑性エラストマーのソフトセグメントとして使用されるが、その際用いられるPTHFは高々分子量2500までの低分子量ポリマーである。そこで本研究ではまず、 E_1 測定用試料として、高分子量のPTHFの合成を試みた⁵⁾。

THF 150ml, 三フッ化ホウ素ジエチルエーテル 0.06 mol/l, エピクロルヒドリン 0.013 mol/l の組成で 0°C , 30日間カチオン開環重合を行った。希塩酸で重合を停止した後、沈澱したポリマーをメタノールで洗浄し、風乾、減圧乾燥を行った。重合率は52%であった。得られたポリマーの粘度平均分子量(ベンゼン溶液, 30°C)は式(1)を用いて求めた結果、120000であり、

$$[\eta] = 131 \times 10^{-5} M^{0.6} \quad (1)$$

M_w/M_n はゲルパーミエーションクロマトグラム法（ウォーターズ社製モデル6000A，ポリスチレン換算）により，2.0と得られた。なお，生成ポリマーは，赤外線吸収スペクトルおよび後述のX線繊維図形によりPTHFであることを確認した。

2. 3 結晶弾性率測定用試料の作製

2. 2で合成したPTHFを100℃でメルトプレス後，室温まで徐冷し，原フィルムを得た。このフィルムについて，示差走査熱量計（㈱第二精工舎製，SSC-560S）（DSC）を用い，昇温速度5℃/mm，試料重量49mgの条件でガラス転移点(T_g)を測定した結果， $T_g=-104^\circ\text{C}$ であった。原フィルムを30℃で4.5倍に延伸し，室温で一日放置後，定長下で4℃，7日間結晶化処理を行い，結晶弾性率測定用試料を作製した。

図1には，このようにして得られたPTHFのX線繊維図形を示した。図より明らかなように，試料の結晶性は良好である。試料の密度は浮沈法（食塩水，2℃）により求めた結果，1.064 g/cm³であった。ここで結晶領域の密度，非晶領域の密度として各々，1.112g/cm³ ⁶⁾，0.982g/cm³ ⁷⁾を用いると，結晶化度として67%が得られる。

また，DSCを用いて昇温速度10℃/mm，試料重量13mgの条件で熱分析を行った結果，融解ピーク温度は46℃であり，融解熱量は29.3cal/gであった。

試料の長周期はX線小角散乱（試料－カウンター距離370mm）の回折ピーク位置より求めた結果，187Åであった。

分子鎖軸方向の微結晶長は，($\bar{3}110$)反射のX線回折プロフィールに前章までで示した補正を行い，Scherrerの式を用いて算出した結果，63Åであった。

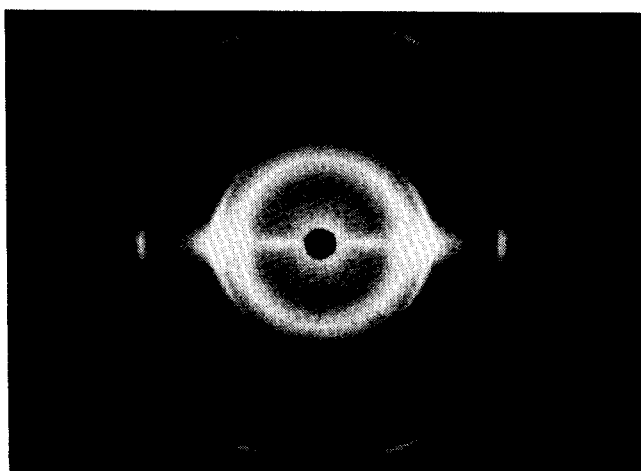


Fig. 1. X-Ray fiber photograph of polytetrahydrofuran.

2. 4 結晶弾性率の測定

PTHFの結晶構造は、小林らによれば⁶⁾単斜晶系に属し、 $a=5.59\text{\AA}$, $b=8.90\text{\AA}$, c (繊維軸) $=12.07\text{\AA}$, $\beta=134.2^\circ$ の単位胞中を平面ジグザグ鎖2本が貫通し、分子鎖一本の断面積は $17.8\text{\AA}^2$ である。分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_l の測定に用いた格子面は $(\bar{3}110)$ 面であり、上記格子定数から計算するとその面法線は c 軸に対して 8.4° 傾いている。このように傾斜した格子面を E_l の測定に用いる場合、厳密には応力およびひずみ率に対して補正を行う必要がある。しかしながらここでは、面の傾きが比較的小さいことからこのような補正は行わず、傾斜角度を回折強度が最大になる位置に固定して E_l の測定を行った。

引張り試験機(株式会社島津製作所製オートグラフSD-100型)を用い、 15°C 、原長 60mm 、クロスヘッドスピード 50mm/min の条件で測定を行った試料の弾性率 Y_l および破断強度は、各々、 0.25GPa 、 78MPa であった。

3. 結果および考察

3. 1 常温における結晶弾性率

図2には、PTHF結晶 $(\bar{3}110)$ 面を用いて測定を行った、 18°C における結晶格子の応力(σ)-ひずみ(ϵ)曲線を示した。若干のばらつきが認められるが、各測定点は原点を通る一本の直線で表すことができ、直線の勾配より 18°C における E_l として 37GPa の値が得られた。

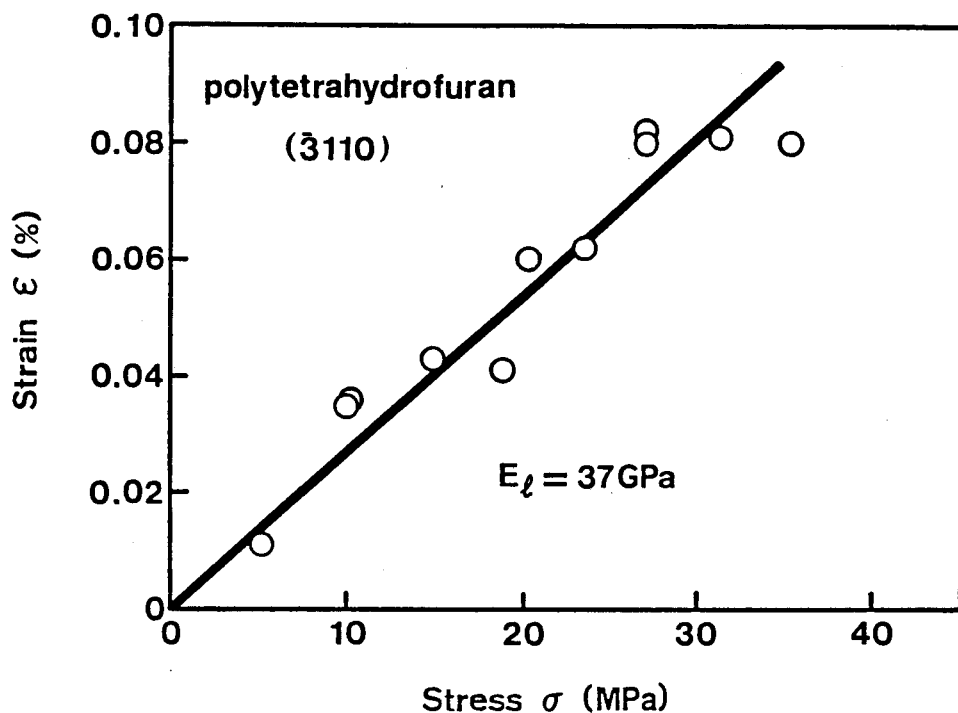


Fig. 2. Stress (σ)-strain (ϵ) curve for the $(\bar{3}110)$ plane of polytetrahydrofuran at 18°C .

PTHFは前述のように常温におけるX線結晶構造解析の結果、結晶領域内で分子鎖は平面ジグザグ構造を有していることが報告されている²⁾。この構造は基本的にはポリエチレン(PE), ポリビニルアルコール(PVA)の骨格構造に等しく、また、PTHF分子鎖一本の断面積($17.8 \text{ \AA}^2$)もPE($18.2 \text{ \AA}^2$), PVA($21.6 \text{ \AA}^2$)に比較して小さい。さらに、このような平面ジグザグ鎖が伸長される場合、分子鎖の変形は結合の伸長および結合角の変角によりもたらされることが知られているが⁹⁾、C-O, $\angle\text{COC}$, $\angle\text{OCC}$ に対する結合伸長、結合角変角の力の定数はC-C, $\angle\text{CCC}$ に対するそれらよりもむしろ大きい⁹⁾。これらの結果を考え併せれば、PTHFの E_r 値はPE, PVAの E_r 値(各々235GPa, 250GPa)に匹敵あるいは凌駕する可能性すらあり、Treloarの方法を用いて得られた E_r の計算値として137GPaが報告されている¹⁰⁾。一方、実測 E_r 値は図2に示したように37GPaであり、この値は以前報告された E_r 値54GPa¹¹⁾に比較して幾分低い値であるが、いずれにしても常温におけるPTHFの E_r 値はPEおよびPVAと同じ骨格構造を有すると考えた場合に期待される E_r 値に比較して極めて低い値であることが確認された。そこで次に、常温以下の低温域での E_r の測定を行った。

3. 2 低温における結晶弾性率

図3には、常温および低温域での結晶格子の $\sigma - \epsilon$ 曲線を併せて示した。図より、低温域においては $\sigma - \epsilon$ 曲線に屈曲点が生じた。この屈曲点は温度の低下に伴い高応力側にシフトしてゆく現象が観察され、低温域において低応力側と高応力側で分子鎖の変形機構が変化した。また、常温に比較して、 $\sigma - \epsilon$ 曲線の初期勾配は温度の低下に伴い減少し、後一定になった。このことは低温域において E_r の値が増加することに対応している。そこで次に、初期勾配より得られる E_r 値および高応力側の傾きに対応する E_r' 値について温度に対してプロットを行った。

図4には、このようにして得られた E_r , E_r' 値と温度の関係を示した。 E_r の値は-135℃以下においては183GPaと一定であるが、それ以上の温度で急激に低下し、常温においては37GPaにまで低下した。なお、分子鎖軸方向の微結晶長は E_r の変化には対応しなかった。したがって、図4の結果は常温付近での微結晶の部分的な融解に基づくものではなく、-135℃以下において抑制されていたPTHFの結晶内分子鎖の運動性がこの温度以上で急激に激しくなったためであると考えられる。言い換えれば、常温での E_r 値として37GPaという低い値が得られたのは、分子運動の激しい状態を反映した結果と考えられる。

図5にはPTHF結晶の $\sigma - \epsilon$ 曲線に現われた屈曲点の生じる応力と温度の関係を示した。図より明らかなように、屈曲点は温度の上昇に伴い低応力側にシフトし、常温において消失した。さらに、図4に示した E_r の温度変化において、常温での E_r 値は低温での $\sigma - \epsilon$ 曲線の屈曲点以後の傾き E_r' にほぼ一致している。このことは、常温における分子鎖の変形機構が低温における屈曲点以後の高応力域での変形機構に見掛け上一致することを示唆

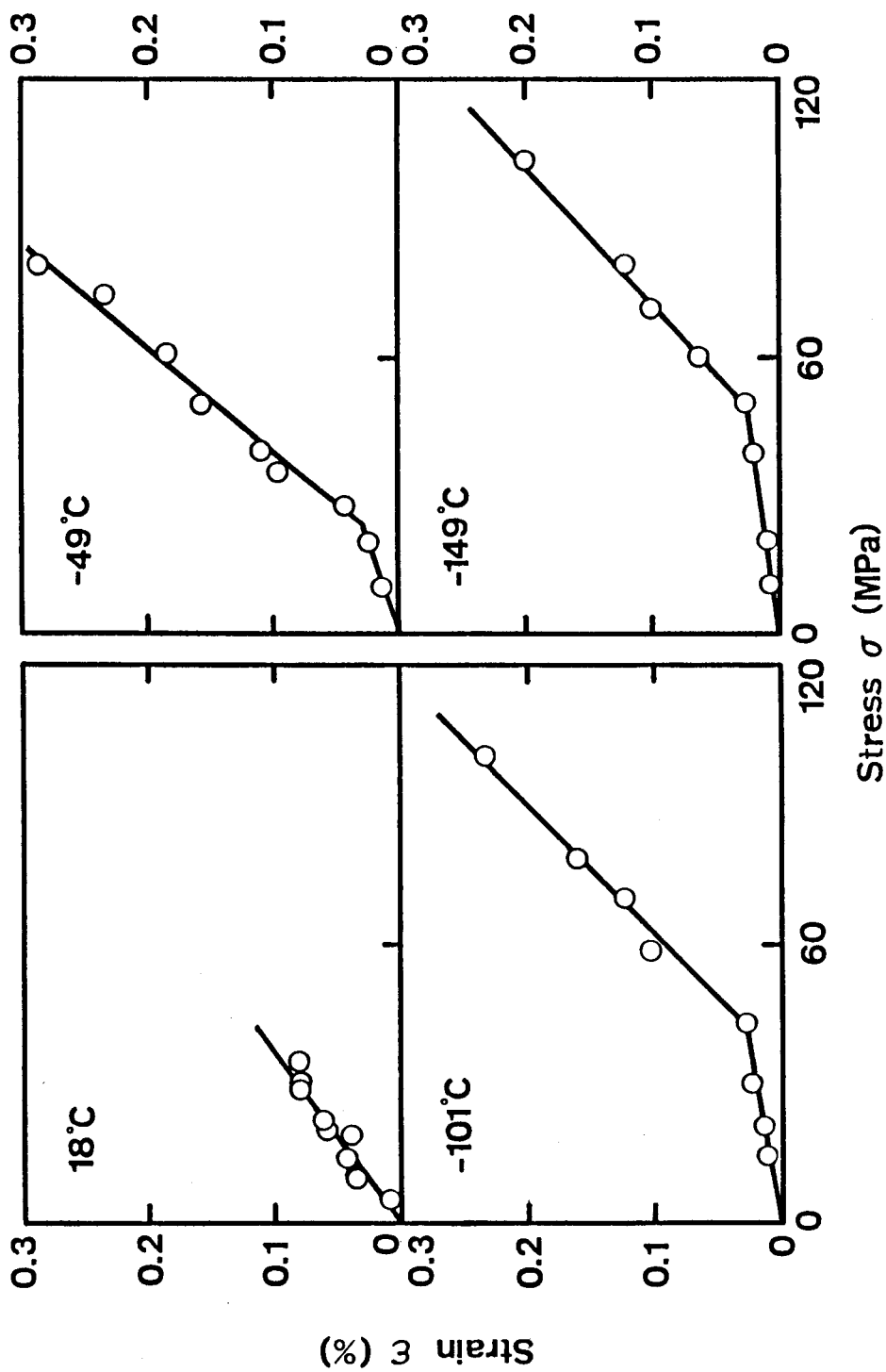


Fig. 3. Stress (σ)-strain (ϵ) curves for the $(\bar{3}110)$ plane of polytetrahydrofuran at different temperatures.

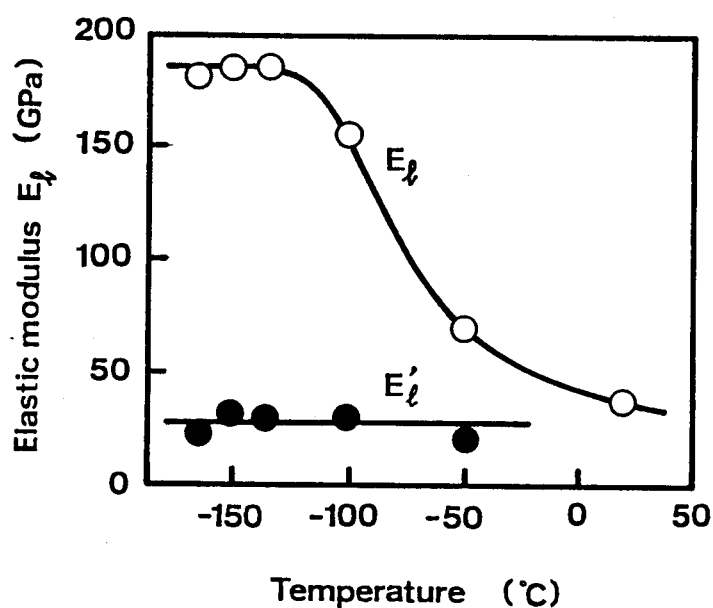


Fig. 4. Effect of temperature on the elastic moduli E_l and E'_l of polytetrahydrofuran.

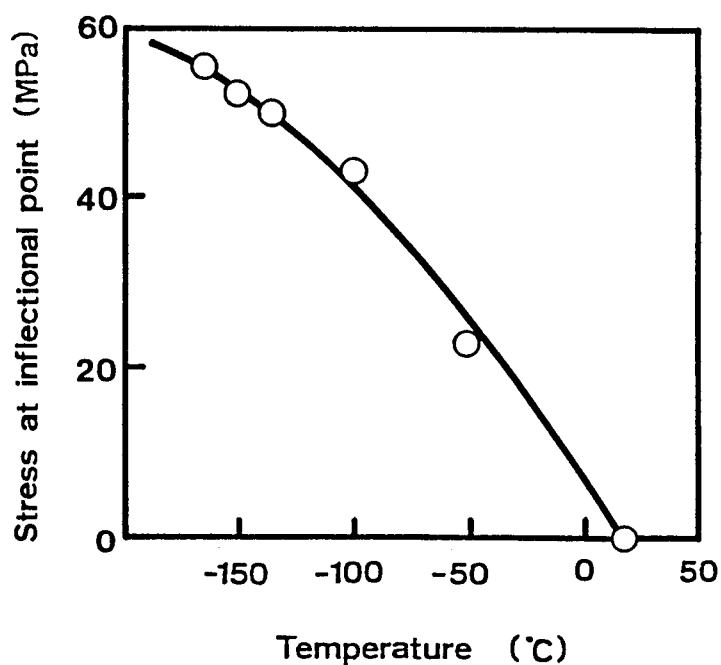


Fig. 5. Effect of temperature on the stress at inflectional point of stress-strain curves for the $(\bar{3}110)$ plane of polytetrahydrofuran.

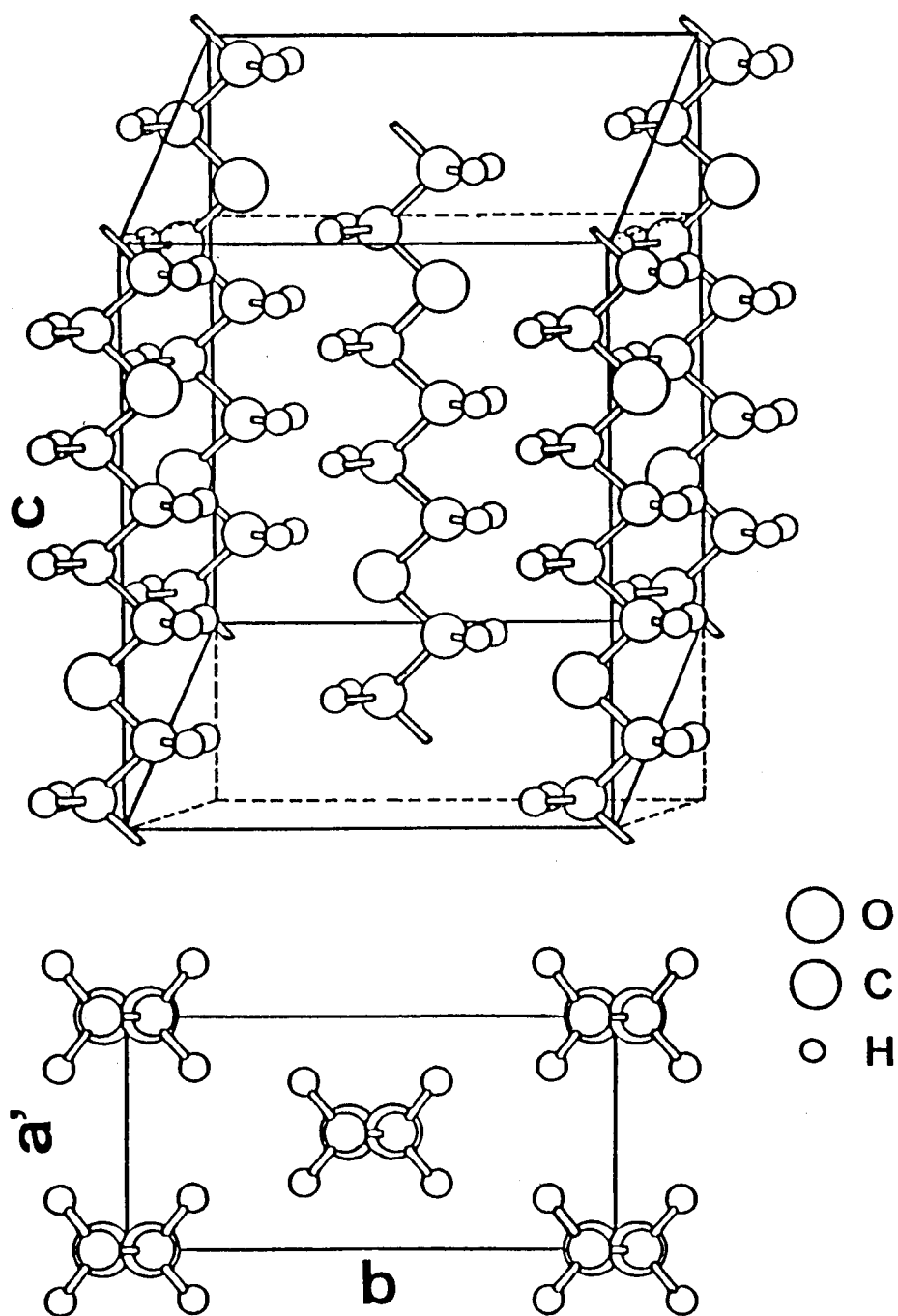


Fig. 6. Crystal structure of polytetrahydrofuran after Imada *et al.*⁶⁾

しているが、詳細に関しては今後の検討が必要である。なお、結晶格子の $\sigma-\epsilon$ 曲線に屈曲点が生じ、この屈曲点が温度の上昇に伴い低応力側にシフトし、ついには消失する現象は、PTHF以外に主鎖にエーテル結合を有する、前節で取り上げたポリオキシメチレン、第九章第四節で取り上げたポリエチレンオキシベンゾエート α 型において観察されており、あるいはエーテル結合を有する高分子に特有の挙動といえることができるものと思われる。

図6には、今田ら²⁾により明らかにされた、PTHFの常温における結晶構造を示した。分子鎖は平面ジグザグ構造を描き、ジグザグ面がb軸に平行にパッキングしているが、上で述べてきたように常温での E_1 値が37GPaと極めて低く、完全に伸び切った平面ジグザグ構造に期待される E_1 値を示さなかった。実際、PTHFの実測繊維周期は12.07Åであり、完全伸長型平面ジグザグ構造に対して計算される繊維周期12.21Å(C-C=1.54Å, C-O=1.43Å, $\angle CCC=\angle COC=\angle OCC=109.47^\circ$)に比較して1.2%短縮している。この点に関して、今田ら²⁾は分子鎖の熱振動による短縮を考え、Casariら³⁾は炭素原子からなる平面ジグザグ型のパラフィン鎖の一部が酸素原子で置換されることにより $\angle COC$, $\angle CCC$ の結合角が相違し、短縮すると考えている。そこで次に、これらの点を明らかにすることを含め、結晶内分子鎖の運動性を鋭敏に反映する面間隔の熱膨張挙動について検討を行った。

3. 3 面間隔に及ぼす温度の影響

図7には、無応力下におけるPTHF結晶($\bar{3}110$)面の面間隔と温度の関係を示した。なお、測定は降温過程で行った。図より、面間隔は温度の上昇に伴い減少した。すなわち、PTHF分子鎖は温度の上昇に伴い熱収縮した。また、その熱収縮挙動において約-120℃に屈曲点が存在した。この屈曲点前後での面間隔の熱膨張係数 $\alpha_{(\bar{3}110)}$ を求めると-120℃以下ではほぼ 0K^{-1} であるのに比較して-120℃以上においては $-2.35 \times 10^{-5}\text{K}^{-1}$ となった。このことは低温で凍結されていたPTHF分子鎖の結晶内での鎖軸方向への熱振動が、屈曲点以上の温度域で急激に増大することを意味している。また、PTHFに関して、図4および図7から明らかのように、面間隔の変化の様相は E_1 の温度依存性に良く対応している。したがって、PTHF結晶において-135℃以上で E_1 の値が低下したのは、この温度域以上で結晶内分子鎖の運動性が急激に増加したためであると考えられる。言い換えれば、-135℃以上で E_1 が急減したことより、PTHF結晶の格子振動の非調和性はこの温度域より顕著になるものと考えられる。そこで次に、PTHFの E_1 の-135℃以上での低下原因を、PE, at. PVAで適用したkinked chain modelを用いて検討した。

図8には、図7の面間隔より得られたkink量を用い、kink部分の弾性率を0.77GPaとした場合の計算結果を示した。図より明らかのように、PTHFの E_1 の温度変化もkinked chain modelでよく説明できた。したがって、PTHFにおいてkinkは常温で既に熱振動により導入されるものと考えられる。

PTHFの動的粘弾性測定において高柳らは20℃, -80℃, -140℃に力学分散を見だし、各

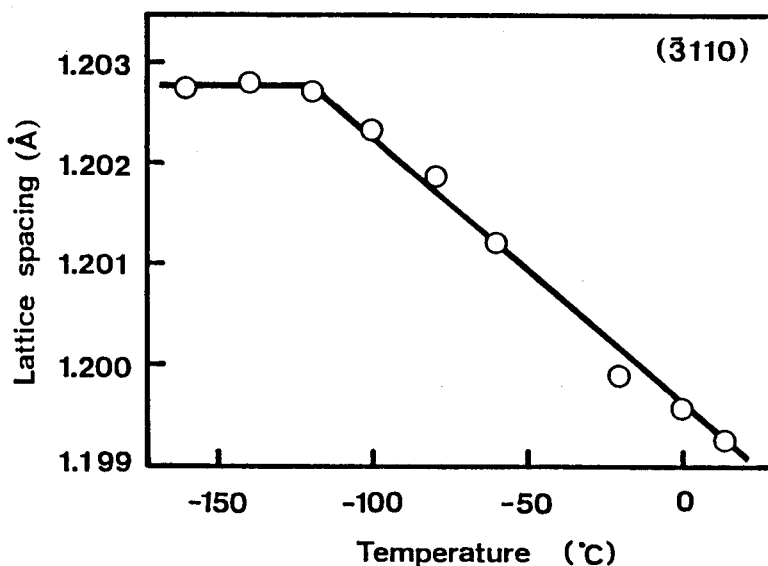


Fig. 7. Effect of temperature on the lattice spacing for the ($\bar{3}110$) plane of polytetrahydrofuran.

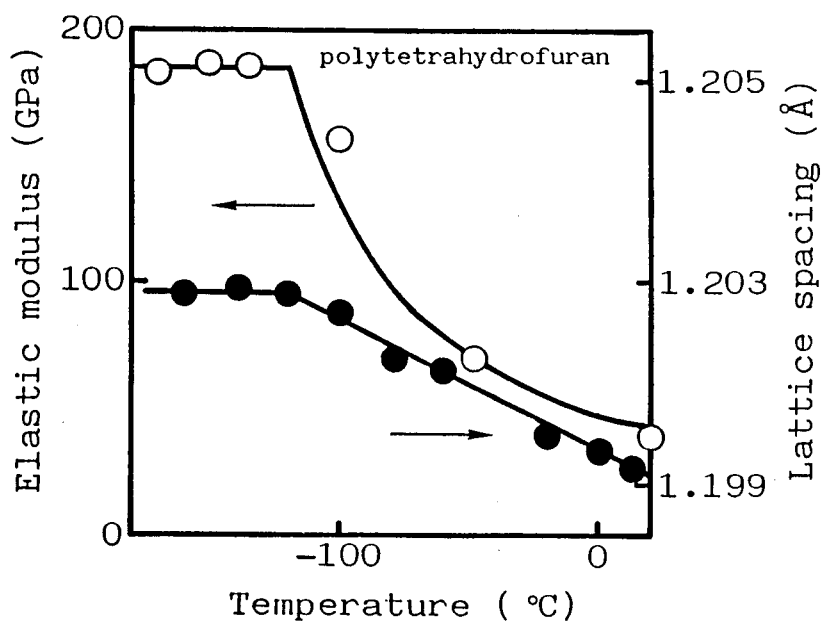


Fig. 8. Effect of temperature on the elastic modulus E_l and the ($\bar{3}110$) spacing of polytetrahydrofuran. Solid line indicates the calculated E_l value at $E_{\text{kink}}=0.77\text{GPa}$.

々高温から α_0 、 α_1 、 β 分散に帰属させている¹¹⁾。しかしながら、 -135°C 以上で E_1 が急減したことから、 β 分散には β 分散とも呼ぶべき結晶領域の寄与も含まれているものと考えられる。

また、図4より E_1 値はPTHFの T_g 以下の温度域で減少し始めており、見掛け上、非晶領域に比較して結晶領域の軟化が低温で起こっている。しかしながら、 E_1 の低下は β 分散に対応しており、 α 分散は 20°C の高温に存在し、 α 分散よりも高温側にあることからこの点の矛盾はないものと考えられる。 β 分散温度域での E_1 の低下はPTHF以外にもPVA、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)において観察されており、いずれも分子鎖軸方向の結晶弾性率が低下していることから、結晶内で励起される分子運動には鎖軸方向への運動モードが関与しているものと考えられる。

さて、常温における分子鎖の短縮の原因は、図7に示したように面間隔が温度の上昇に伴い減少したことから、kinkの形成を伴う熱振動により説明することができるが、 -135°C 以下においても繊維周期は完全伸長型平面ジグザグ構造に対して計算される繊維周期には達していない。このことから、PTHF分子鎖は低温においても完全伸長型とはならず、主鎖にエーテル結合が導入され、その結合角が異なることから分子鎖の直線性からのずれが残っているものと考えられる。したがって、低温での E_1 値が 183GPa までであり、 200GPa を超える値が得られなかったこともこの点に原因があるものと考えられる。

4. 総 括

結晶内で分子鎖が平面ジグザグ構造を有するポリテトラヒドロフラン(PTHF)の結晶弾性率 E_1 の温度依存性を測定した。 $(\bar{3}110)$ 面について測定した E_1 値は -135°C 以下の低温域では 183GPa と一定であったが、それ以上の温度域では急激に低下し、 18°C では 37GPa となった。さらに、 $(\bar{3}110)$ 面の面間隔の温度変化において -120°C に屈曲点が存在し、この温度域以上で分子鎖は熱収縮した。したがって、 -135°C 以上での E_1 の低下は結晶内分子鎖の運動性の増大に基づくものであり、分子鎖は室温で完全に伸び切った構造を有しているのではなく、力学的な面より見た場合、熱振動によりかなりの程度短縮しているものと考えられた。そこで、この短縮をkinkに基づくとした場合、 E_1 の温度依存性をkinked chain modelを用いてよく説明することができた。一方、 -135°C 以下の温度域で熱振動は抑制されるが、この温度域においても主鎖のエーテル結合が他の結合角と異なることから直線からの分子鎖のずれが残るものと考えられた。

文 献

- 1) 西野 孝, 杉橋達也, 中前勝彦, 高分子論文集, 45, 979 (1988)
- 2) K. Imada, T. Miyazawa, Y. Chatani, H. Tadokoro and S. Murahashi, *Makromol. Chem.*, 83, 113 (1965)

- 3) M. Cesari, G. Perego and A. Mazzeri, *Makromol. Chem.*, **83**, 196 (1966)
- 4) 桜田一郎, 中前勝彦, 梶 慶輔, 和田野 晋, 高分子化学, **23**, 655 (1966)
- 5) T. Otsu, K. Goto, S. Aoki and M. Imoto, *Makromol. Chem.*, **71**, 150 (1964)
- 6) S. Kobayashi, K. Murakami, Y. Chatani and H. Tadokoro, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **14**, 591 (1976)
- 7) I. Bowman, D. S. Brown and R. E. Wetton, *Polymer*, **10**, 715 (1969)
- 8) K. Tashiro, M. Kobayashi and H. Tadokoro, *Macromolecules*, **10**, 413 (1977)
- 9) K. Imada, H. Tadokoro, A. Umehara and S. Murahashi, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2807 (1965)
- 10) 中前勝彦, 京都大学博士論文(1966)
- 11) M. Takayanagi, K. Imada and T. Kajiyama, *J. Polym. Sci.*, **C15**, 263 (1966)

第三節 芳香族ポリエーテルケトンおよびポリ(*p*-フェニレンサルファイド)¹⁾

1. 緒 言

ベンゼン環のパラ位を各種官能基で結んだ結晶性高分子、本節で取り上げたポリ(エーテル・エーテル・ケトン) $\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4\right)_n$ (PEEK), ポリ(エーテル・ケトン) $\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4\right)_n$ (PEK), ポリ(*p*-フェニレンサルファイド) $\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}\right)_n$ (PPS)は、熱可塑性樹脂としての加工性の容易さと熱硬化性樹脂を上回る耐熱性、耐薬品性を併せ持つことから、スーパーエンジニアリングプラスチックとして炭素繊維強化複合材料のマトリックス等に利用が広がっている²⁾。

本節では、これらポリマーの結晶領域の物性として分子鎖軸方向および分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率を測定することにより、分子鎖骨格構造、分子鎖間相互作用との対応関係を検討した。

2. 実験方法

2. 1 試 料

PEEK原フィルム(住友化学工業(株)製、厚み150 μm)はX線的に無定形であり、示差走査熱量計(株)第二精工舎SSC-560S;DSC)を用い、昇温速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、試料重量10mgの条件でガラス転移点(T_g)および結晶化温度(T_c)を測定した結果、 $T_g=144^{\circ}\text{C}$ 、 $T_c=176^{\circ}\text{C}$ であった。この原フィルムを170 $^{\circ}\text{C}$ で4倍延伸し、定長下で300 $^{\circ}\text{C}$ 、1時間熱処理を行うことにより、配向熱処理試料を作製した。

PEKとしては、予め4倍1軸延伸された結晶性フィルム(厚み60 μm)を200 $^{\circ}\text{C}$ で1.2倍延伸し、定長下で320 $^{\circ}\text{C}$ 、1時間熱処理を行うことにより配向熱処理試料とした。

PPSとしては、溶融紡糸繊維(東レ(株)製、直径17 μm)を緊張下で250 $^{\circ}\text{C}$ 、1時間熱処理を行うことにより測定に供した。

2. 2 諸物性値の測定

図1には、このようにして作製した各試料のX線繊維図形を示した。図より明らかなように本試料の結晶性ならびに微結晶の配向性は良好である。また、円筒カメラ(カメラ距離34.9mm)を用いて撮影した各スポットの回折位置より逆格子点を求め、最小二乗法を適用することにより各試料の単位胞を決定した。決定に用いた回折点の数はPEEK, PEK, PPSについて各々、23個、30個、26個であった。なお、*c*軸長(繊維軸)はディフラクトメーター(理学電機(株)製RAD-Bシステム)法により、標準物質としてLiFを用いて決定した。

試料の密度は浮沈法(ベンゼン-四塩化炭素系、30 $^{\circ}\text{C}$)により測定し、前章までに準じて結晶密度、非晶密度から結晶化度を算出した^{3, 4, 5)}。

試料の融点、融解熱量はDSCを用い、昇温速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、試料重量10mgにて測定を行っ

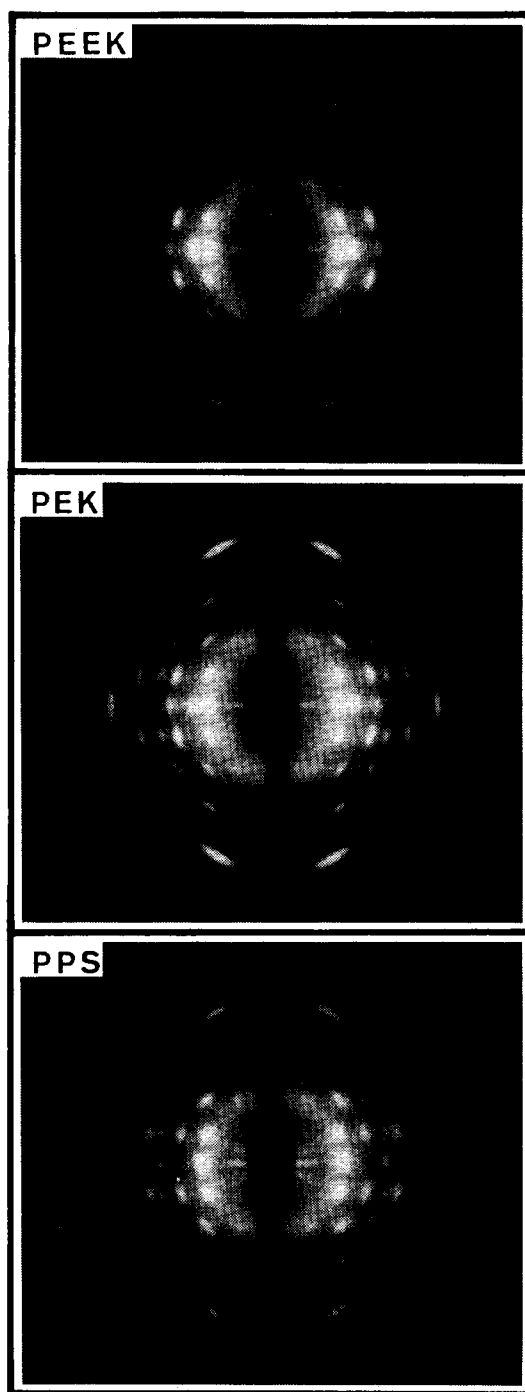


Fig.1. X-ray fiber photographs of poly (ether ether ketone), poly(ether ketone) and poly(p-phenylene sulfide).

た。なお、融解曲線はシングルピークであり、ピーク温度を融点とし、ピーク面積より融解熱量を求めた。

試料の応力-ひずみ曲線は、引張り試験機（株式会社島津製作所オートグラフSD-100型）を用い、PEEKにおいては原長20mm、クロスヘッドスピード50mm/minの条件で、PEKにおいては原長20mm、クロスヘッドスピード2mm/minの条件で、PPSにおいては単繊維について原長100mm、クロスヘッドスピード5mm/minの条件で各々測定し、その初期勾配より試料弾性率を求めた。なお、同時に試料の破断強度、伸度も求めた。

微結晶の配向度は前章までに準じ、各結晶(008)反射のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線の半価幅より決定した。

分子鎖軸方向の微結晶長と乱れを求めるため、PEEKとPEKでは子午線反射である(002)、(006)、(008)面、またPPSでは(004)、(006)、(008)面の各々3つの格子面からの回折プロフィールを対称透過法にて測定した。さらに、バックグラウンドを除去した後の実測積分幅にCuK α 線のDoubletの補正を行い、次に、装置の広がり補正をガウス型を仮定して行い、式(1)により逆格子空間における積分幅 δS を求めた。

$$\delta S = \beta \cos \theta / \lambda \quad (1)$$

ただし、 β ；純粋な積分幅、 θ ；(001)反射のBragg角、 λ ；X線の波長である。

このような回折ピークの幅の広がり、微結晶長と乱れによって決定される。みだれには第1種の乱れと第2種の乱れが考えられるが、予備実験の結果、ここで取り上げたポリマーにはいずれも第2種の乱れが存在することが確認されたことから、式(2)を用いて微結晶長と乱れを求めた⁵⁾。

$$(\delta S)^2 = (1/D^2) + (\pi^4 g_{11}^4 m^4 / d^2) \quad (2)$$

ただし、 D ；分子鎖軸方向の微結晶長、 g_{11} ；パラクリスタル的な乱れ、 d ；繊維周期である。したがって、 $(\delta S)^2 - m^4$ プロットを行い、得られた直線の切片および傾きから各々 D 、 g_{11} を求めた。

また、分子鎖軸に対して直角方向の微結晶長は各試料(200)および(020)面からの回折プロフィールを用いて同様に測定し、Scherrerの式より求めた。

長周期はX線小角散乱装置(理学電機製)を用い、前章までに準じて求めた。

2. 3 結晶弾性率の測定

結晶弾性率の測定は前章までに準じ、ロードセルを利用した定荷重法にて行った。

図2には、各試料子午線方向の回折プロフィールを示した。図よりPEEK、PEKでは(002)、(006)、(008)面、PPSでは(002)、(004)、(006)、(008)面に各々帰属される子午線反射が観察され、これら格子面を用いて分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_c の測定を行った。また、分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率 E_t の測定に用いたのは、図1中赤道上低角度側から順に強く現われている三つの反射であり、格子定数から各々(110)、(200)、(020)反射と指数付けできた。上記測定はすべて23℃で行った。

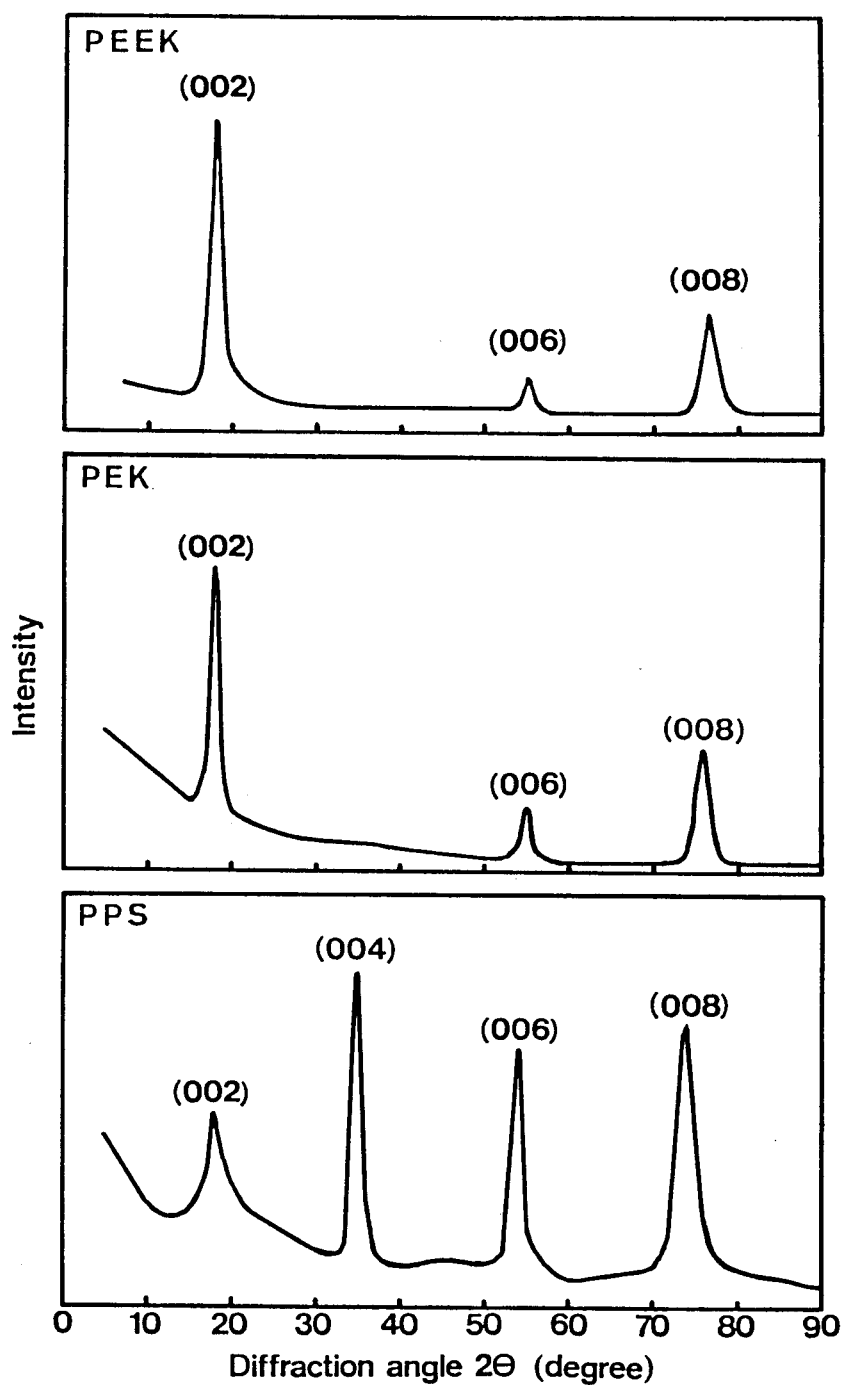


Fig.2. Meridional diffraction patterns of poly(ether ether ketone), poly(ether ketone) and poly p-phenylene sulfide).

3. 結果および考察

3. 1 試料の諸物性値

表1には、PEEK, PEK, PPS各試料の諸物性値を示した。いずれの試料においても耐熱性高分子として高融点であるが、結晶化度、試料弾性率等は通常の高分子と大差なかった。また、分子鎖軸方向の微結晶長は小さく、繊維周期の数倍程度であった。

図1より明らかなように、繊維図形は互いに類似しており、消滅則より空間群Pbcn- D_{2h}^{14} の斜方晶系の単位胞に属し、a軸、b軸、c軸長は近い値となった^{3, 4, 7)}。これらのことから、PEEKおよびPEKではエーテル基とケトン基が区別されずパッキングされているものと考えられる。すなわち、PEEKにおいては結晶学的繰り返し周期は本来2モノマーで約30Åにならなければならない。しかしながら、結晶中エーテルとケトンが区別されていないことから、15Åあるいは30Åに対応する位置に回折が生じず、繊維周期は約10Åとなる。一般に異種高分子は互いに相溶しないが、PEEKとPEKのブレンド物が単一の融解ピークし

Table 1. Characterizations of poly(ether ether ketone), poly(ether ketone) and poly(p-phenylene sulfide).

		P E E K	P E K	P P S
Density	(g/cm ³)	1.303	1.317	1.348
Crystal density	(g/cm ³)	1.382 ³⁾	1.340 ⁴⁾	1.430 ⁴⁾
Amorphous density	(g/cm ³)	1.265 ⁵⁾	1.272 ⁴⁾	1.320 ⁴⁾
Crystallinity	(%)	34	31	27
Melting point	(°C)	348	373	289
Heat of fusion	(cal/g)	9.69	8.62	6.97
Specimen modulus	(GPa)	4.0	5.4	8.7
Elongation at break	(%)	28.2	30.2	20.6
Tensile strength	(MPa)	525	323	639
Degree of orientation	(-)	0.955	0.963	0.965
Cristallite size	a axis (Å)	65	69	46
	b axis	76	50	89
	c axis	67	77	82
Distortion	(%)	-	0.89	1.42
Long period	(Å)	143	136	113
Lattice parameter	a axis (Å)	7.67	7.62	8.52
	b axis	5.91	5.87	5.76
	c axis	10.06	10.03	10.27

か示さず, isomorphicな結晶を形成するのはこのためである¹¹⁾。また, ベンゼン環をつなぐヘテロ原子の結合角もPEEKとPEKではエーテルとケトンを区別することなく126.5°であったが³⁾, PPSでは110.0°と幾分小さな値となった。

3. 2 分子鎖軸方向の結晶弾性率

図3には, 各々PEEK, PEK, PPS結晶(008)面を用いて測定を行った結晶格子の応力(σ)-ひずみ(ϵ)曲線を示した。図より明らかなように, いずれも原点を通る一本の曲線で表すことができ, PEEK, PEK, PPSの順に勾配が増大した。このことは一定応力を加えた際にPEEKに比較してPEK, PPSの順に分子鎖が伸びやすいことを示している。そこで, 初期勾配より E_1 の値を求めるとPEEK, PEK, PPSについて各々, 71GPa, 57GPa, 28GPaが得られた。これらの E_1 値に分子鎖一本の断面積を考慮して得られる“分子鎖一本を1%伸長するのに要する力” f -値は各々, 1.61×10^{-5} dyn, 1.27×10^{-5} dyn, 0.69×10^{-5} dynとなる。これらポリマーはいずれも, 図4にPEEKの構造を示したが, 基本的に同じ骨格構造を有しており, 主鎖中に剛直なベンゼン環を含み, 結晶領域において伸び切った構造を有している。しかしながら, ここで得られた E_1 値は他の剛直鎖高分子, たとえば次章以降で取り上げた芳香族ポリアミド, 芳香族ポリエステルに比較して小さな値である。また, 伸び切った平面ジグザグ構造を有するポリエチレン, ポリビニルアルコールの E_1 値, f -値に比較しても1/3から1/10程度の小さい値である。これは図4の分子鎖骨格構造³⁾より明らかなように平面ジグザグ構造ではあるが, 変形の際の力のモーメントのかかる腕に相当する部分の長さが長いこと(PEでは0.9Åであるのに対して, PEEK, PEKでは5.0Å, PPSでは5.1Å)に基づくものと考えられる。そこで次に, Treloarの方法⁸⁾を用いて E_1 の計算を行った。なお, 計算に際して用いた結合長さ, 結合角およびそれらの力の定数を表2に示した^{3, 8, 9, 10)}。計算の結果, PEEK, PEK, PPSの E_1 として各々, 60GPa, 52GPa, 26GPaが得られた。これらの値はここで得られた E_1 の実測値によく一致している。また, 計算結果より, 分子鎖の伸長には図5に示したように結合角の変角が大部分を占め, 大きく寄与していることが明らかとなった。中でもヘテロ原子の結合角の変角が半数近くを占めている。このbendingの力の定数はエーテル基に比較してケトン基のそれが1/3以下と小さく, したがってケトン含有量の多いPEKの E_1 値がPEEKに比較して小さくなったものと考えられる。さらにPPSではbendingの力の定数が小さく, かつ結合角が小さいことから E_1 値がより一層小さくなったものと考えられる。PPSの場合, ヘテロ原子の結合角が110°とする報告⁷⁾の他に, 103°~107°の値が報告されている¹¹⁾。そこで, 繊維周期を実測値10.27Åに固定し, 結合角を変化させた場合の E_1 の計算結果を表3に示した。結合角を110°とした場合の計算値が実測値に最も近い値となり, 結合角が小さくなった場合, E_1 値はより小さな値となり実測値と掛け離れていった。このことから結合角としては110°付近の値であるものと考えられ, 結合角の相違が E_1 値に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。また,

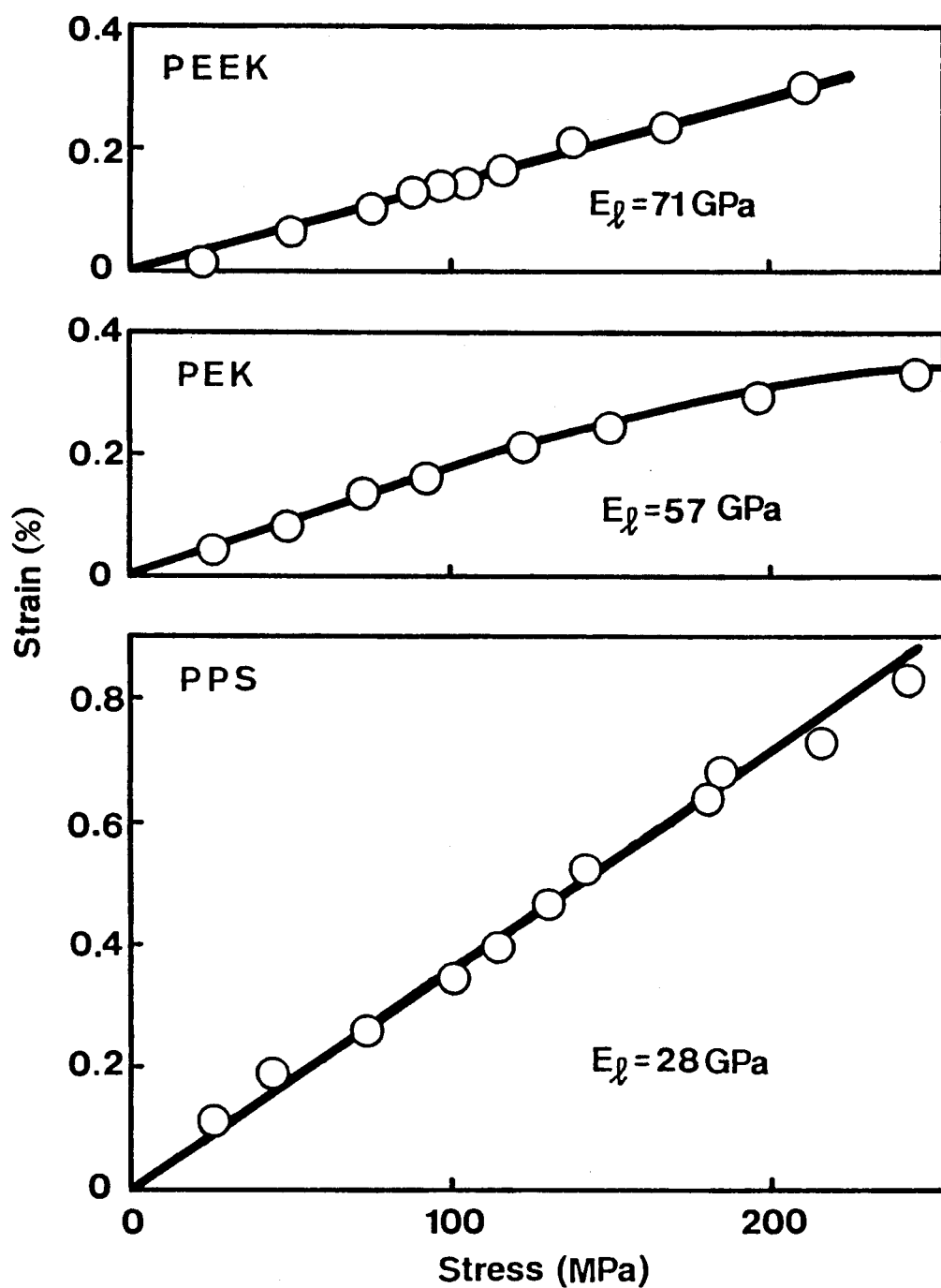


Fig.3. Stress-strain curves for the (008) plane of poly(ether ether ketone), poly(ether ketone) and poly(p-phenylene sulfide).

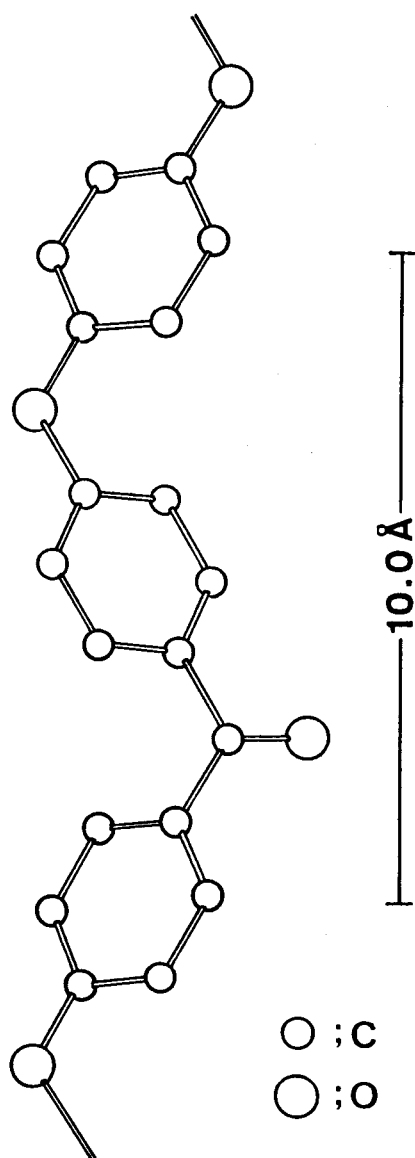
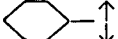


Fig.4. Skeletal structure of poly(ether ether ketone).³⁾

Table 2a. Stretching force constants.

	$r(\text{\AA})$	$k_L \cdot 10^2 \text{ N}\cdot\text{m}$
C - O	1.47 ³⁾	4.54 ⁸⁾
C - C	1.47 ³⁾	3.70 ¹⁰⁾
C - S	1.74	2.43 ¹⁰⁾
C _{aro} - C _{aro}	1.39 ¹⁹⁾	7.62 ⁹⁾

Table 2b. Bending force constants.

	$\psi(\text{degree})$	$k_p \cdot 10^2 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$	$k_\alpha \cdot 10^{-20} \text{ N}\cdot\text{m}\cdot\text{rad}^{-1}$
C - O - C	126.5 ³⁾	0.54 ²⁰⁾	116.7
C - C (O) - C	126.5 ³⁾	0.15 ¹⁰⁾	32.4
C - S - C	110.0 ⁷⁾	0.157 ¹⁰⁾	47.5
C _{aro} - C _{aro} - C _{aro}	-	0.661 ⁹⁾	165.8
	-	1.06 ⁹⁾	252.3

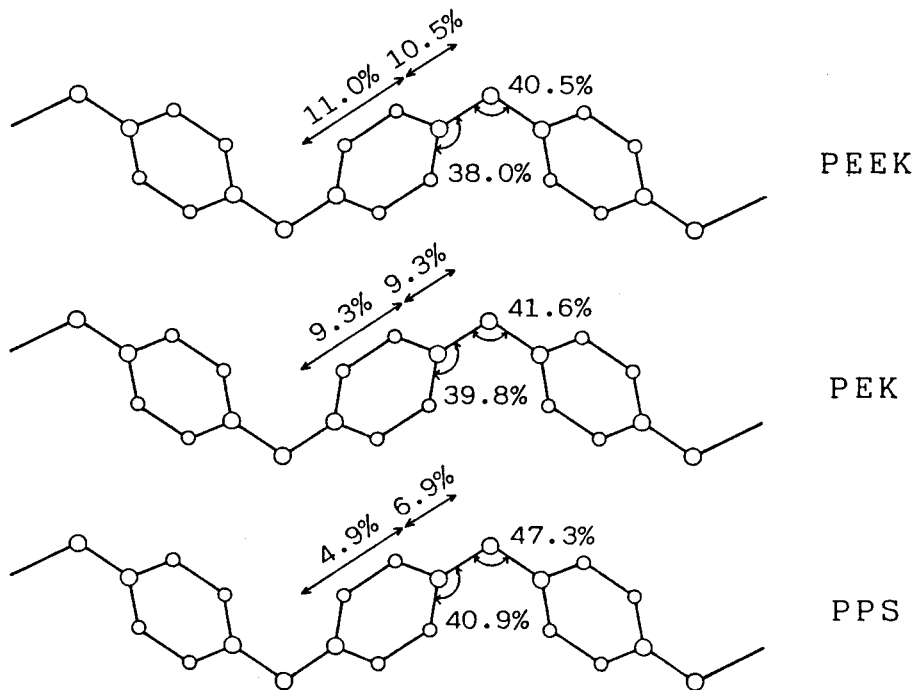


Fig.5. Deformation distribution in each molecule for total tensile strain of 100%.

Table 3. Elastic modulus E_c of poly(p-phenylene sulfide) calculated with changing the bond angle of ph-S-ph.

ψ (degree)	C-S (Å)	E_c (calcd.) (GPa)
103	1.89	24
110	1.74	26
120	1.57	31
126.5	1.48	35

これらポリマーは超耐熱性の高分子として高性能複合材料のマトリックス樹脂とはなり得るが、PPSでは E_c は高々28GPaであり、高弾性率高分子材料にはなり得ないものと考えられる。

ところで、最近WardらはPPSの E_c 値としてX線回折法を用いて38GPa、計算値として43GPaの値を報告している¹²⁾。彼らは測定に(114)面を用い、詳細は不明であるが、得られたひずみに対して面の傾きおよびポアソン比を考慮して補正を行い（結果として、ひずみを0.7倍することになる）、上記 E_c 値を得ている。そこで、本研究においても同様(114)面を用いて結晶格子の $\sigma - \epsilon$ 曲線を求めたところ、初期勾配より E_c として32GPaの値が得られた。ここで、(114)面の面法線と子午線のなす角 28.3° を応力に対して補正すると、 $E_c = 28\text{GPa}$ が得られ、(008)面のそれに一致した。子午線反射が存在するにもかかわらず、Wardらがなぜ傾斜した格子面を用いて E_c の測定を行ったかについては不明であるが、彼らの実験は、測定、特に補正法に問題があるものと考えられる。

以上、(008)面を用いて得られた結果を報告したが、PEEK、PEKの子午線にはそれ以外に等価な反射として(002)、(006)反射が存在し、また、PPSには(002)、(004)、(006)反射が存在する。そこで次に、これら反射を用いて同様の測定を行った。

図6、図7には各々、PEEK、PEK結晶(002)、(006)面を用いて測定を行った結晶格子の $\sigma - \epsilon$ 曲線を示した。また、図8には、PPS結晶について上記以外に(004)面を含めた3つの格子面を用いて得られた $\sigma - \epsilon$ 曲線を示した。いずれも図中破線で図4の(008)面に対する結果を併せて示した。まず、PEEKにおいては(002)面および(006)面に対する $\sigma - \epsilon$ 曲線は(008)面に対する曲線と全く異なった形となり、特に(002)面に対する $\sigma - \epsilon$ 曲線において応力の増大に伴い結晶格子のひずみは0.2%以上で急激に増加し、 $\sigma = 120\text{MPa}$ 以上で応力履歴が観察されるようになり、除重後も回復しない永久ひずみが残留した。

図9には、荷重前、荷重下、除重後のPEEKのX線繊維図形を示した。図中子午線上に比較的強く現われている反射が(002)反射であり、応力により回折位置の変化することを観

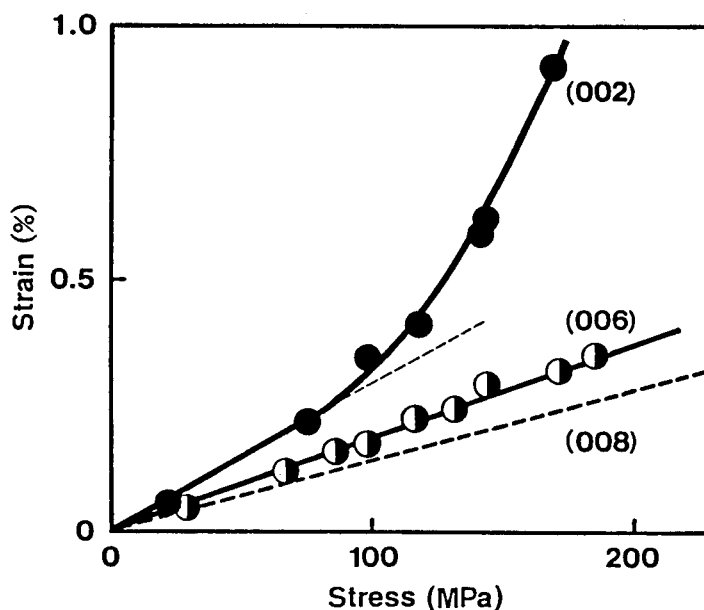


Fig.6. Stress-strain curves for the meridional reflections (●)(002), (◐)(006) planes of poly(ether ether ketone). Broken line, (008), indicates the result of Fig.3.

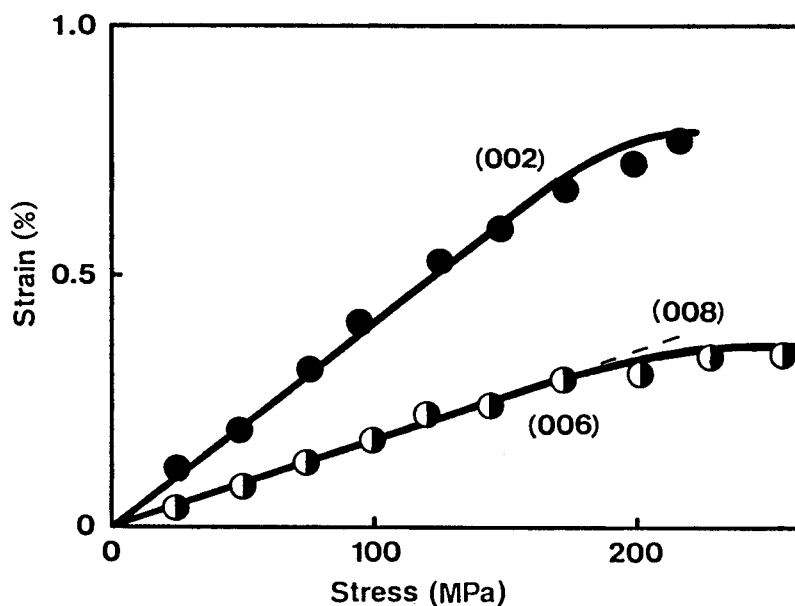


Fig.7. Stress-strain curves for the meridional reflections (●)(002), (◐)(006) planes of poly(ether ketone). Broken line, (008), indicates the result of Fig.3.

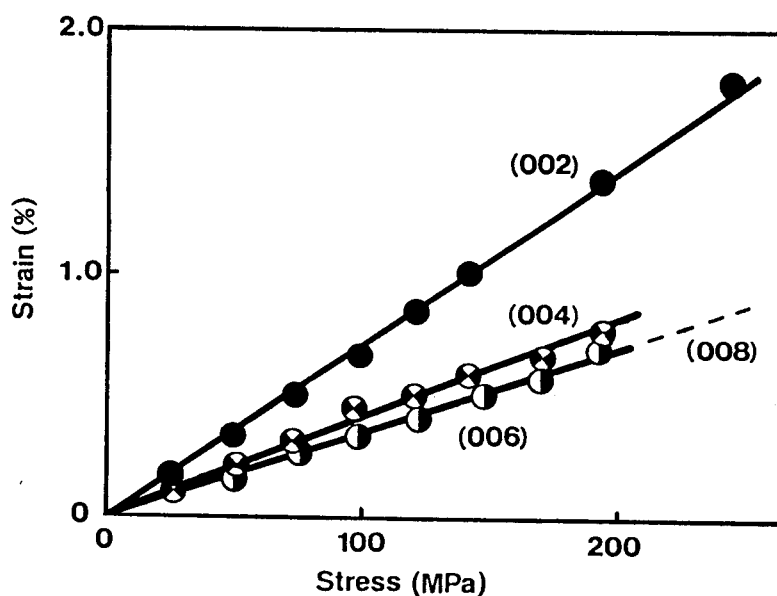


Fig.8. Stress-strain curves for the meridional reflections (●)(002), (⊗)(004), (⊙)(006) planes of poly(p-phenylene sulfide). Broken line, (008), indicates the result of Fig.3.

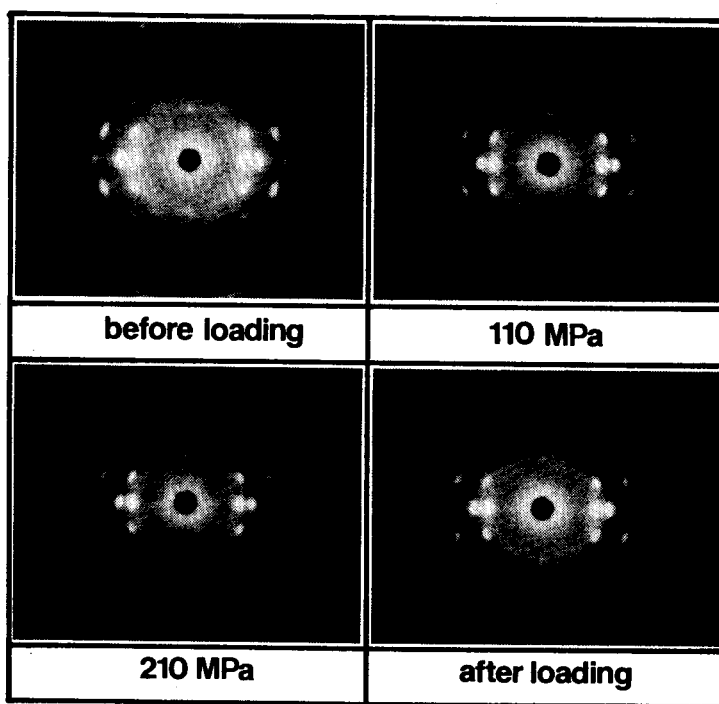


Fig.9. X-ray fiber photographs of poly(ether ether ketone) at different stresses.

Table 4. Elastic modulus E_L of poly(ether ether ketone), poly(ether ketone) and poly(p-phenylene sulfide).

	PEEK	PEK	PPS
E_L (obsd.)(008)	71	57	28
E_L (obsd.)(006)	55	57	29
E_L (obsd.)(004)	*	*	24
E_L (obsd.)(002)	31	25	14

* (004) reflections were not observed for poly(ether ether ketone) and poly(ether ketone).

察したが全体として繊維図形に変化はなく、応力210MPaにおいても回折パターンに本質的な変化は認められなかった。したがって、上述の結果は他の結晶系への転移などに基づくのではないと考えられる。

また、PEK, PPSの(002)面に対する $\sigma - \epsilon$ 曲線も各高分子結晶(008)面に対する曲線と異なった。そこで次にこれらの $\sigma - \epsilon$ 曲線の初期勾配より得られた E_L 値を表4に示した。等価な面であるにもかかわらず E_L は測定に用いた格子面により値が異なる場合があり、応力-ひずみ挙動も大きく相違した。同様の現象はナイロン6 α 型^{13, 14)}、ポリ(p-ベンズアミド)¹⁵⁾においても既に観察されており、たとえばナイロン6 α 型において(040)面(b軸；繊維軸)を用いて E_L の値を測定すると53GPaであるのに対し、(0140)面を用いた場合183GPaとなり、これが応力下での微結晶長の増加に基づく、ラウエ関数の変化によることが明らかにされている^{13, 14)}。したがってこの際、ラウエ関数の補正を行えば(040)面に対する E_L 値は(0140)面のそれに一致する。Warner¹⁶⁾によれば、ナイロン6のように一つの単位胞内の副周期の数(ナイロン6の場合メチレン基の数)がその方向の微結晶中の単位胞の数よりも多く、微結晶の大きさが十分に小さい場合、上の効果により各子午線反射より求めた繊維周期は互いに一致しない。PEEKの化学構造は、 $-(O-\text{C}_6\text{H}_4-O-\text{C}_6\text{H}_4-CO-\text{C}_6\text{H}_4)_n-$ であり、前述のように結晶学的繰り返し距離は約30Å、微結晶長は67Åであることから、副周期(この場合、 $-\text{C}_6\text{H}_4-O-$ または $-\text{C}_6\text{H}_4-CO-$)の数は単位胞の数の約3倍となる。

表5には、PEEK, PEK, PPSの各子午線反射より得られる繊維周期を示した。これら試料の微結晶長は小さく、各面での E_L 値が一致しなかったのに対して、繊維周期も一致しなかった。一方、おおよそ同じ繊維周期を与える格子面を用いると E_L 値も一致している。これらのことから、各面から得られる E_L 値が互いに一致しないのは、応力による微結晶長の増加によりラウエ関数が増加し、それに伴う回折ピーク位置の移動が真の格子ひずみ

Table 5. Fiber identity period of poly(ether ether ketone), poly(ether ketone) and poly(p-phenylene sulfide).

	P E E K	P E K	P P S
(0 0 8)	10.06	10.03	10.28
(0 0 6)	9.94	10.03	10.27
(0 0 4)	*	*	10.27
(0 0 2)	9.84	9.91	10.09

* (004) reflections were not observed for poly(ether ether ketone) and poly(ether ketone).

による移動に加算されたためではないかと考えられる。したがって、PEEK, PEK, PPSの分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_l としては、各子午線反射の内、その繊維周期が最も長く、 E_l 値が計算値と一致した(008)面に対する E_l 値が真の値に近いものと考えられる。

3. 3 分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率

図10, 11, 12には、PEEKの各々(110), (200), (020)面に対する、また、図13,

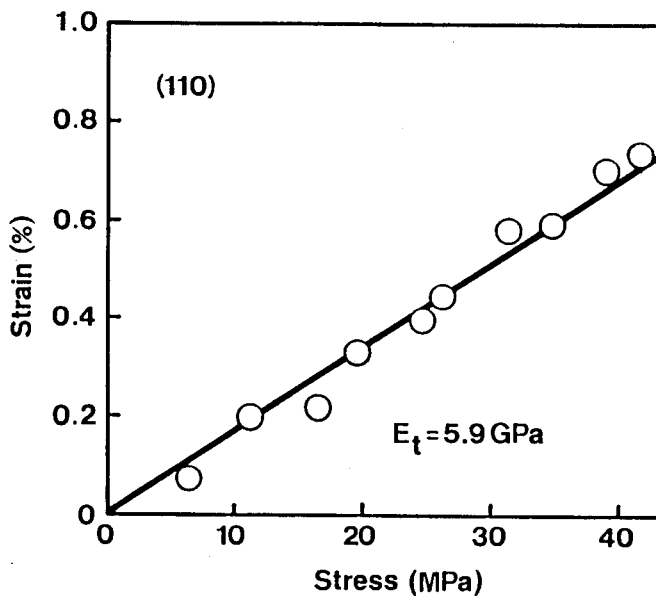


Fig.10. Stress-strain curve for (110) plane of poly(ether ether ketone).

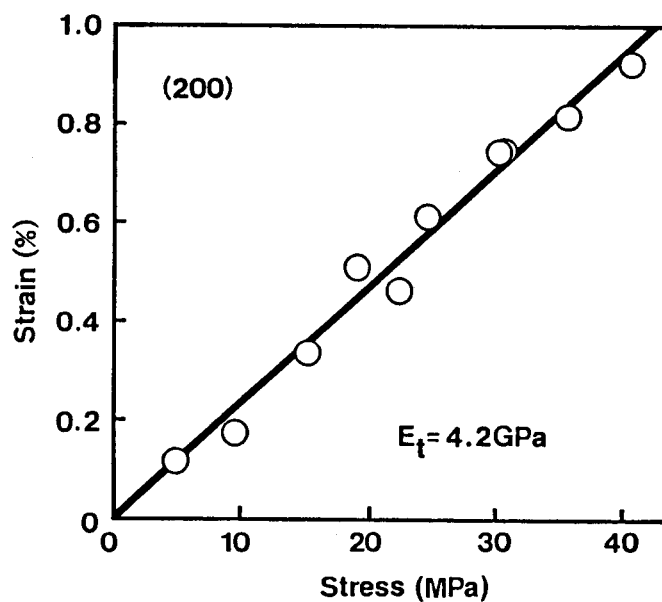


Fig.11. Stress-strain curve for (200) plane of poly(ether ether ketone).

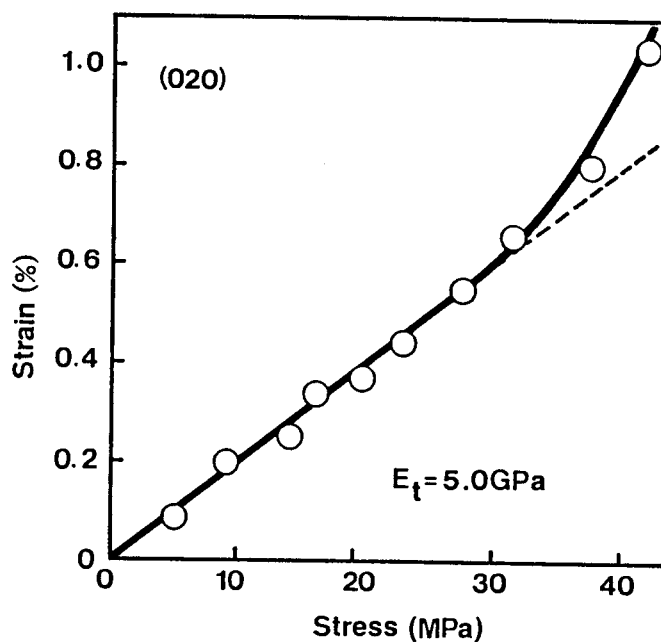


Fig.12. Stress-strain curve for (020) plane of poly(ether ether ketone).

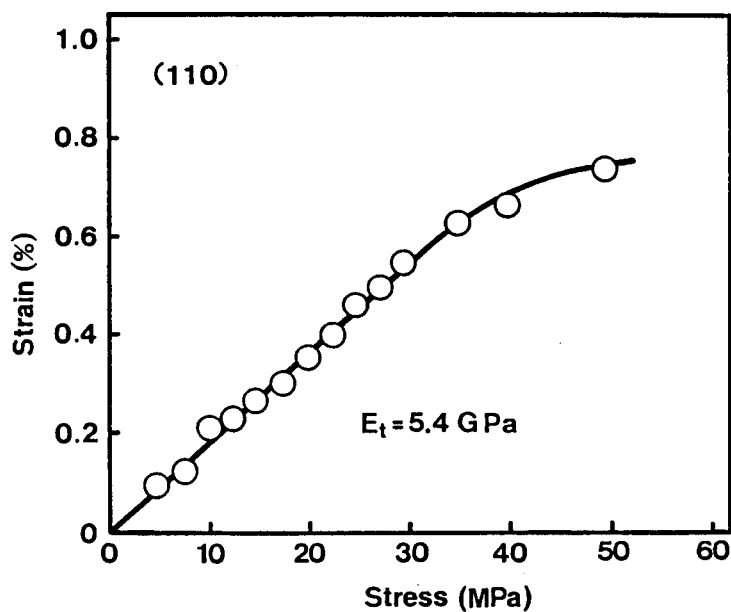


Fig.13. Stress-strain curve for (110) plane of poly(ether ketone).

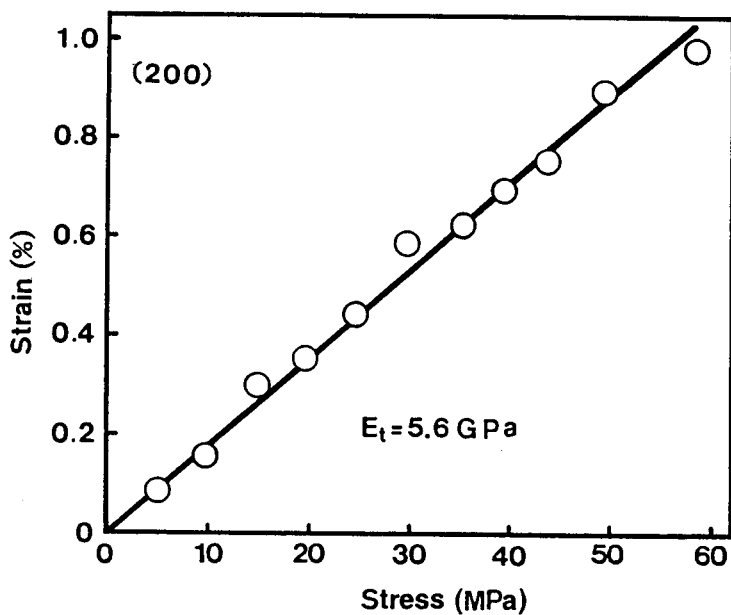


Fig.14. Stress-strain curve for (200) plane of poly(ether ketone).

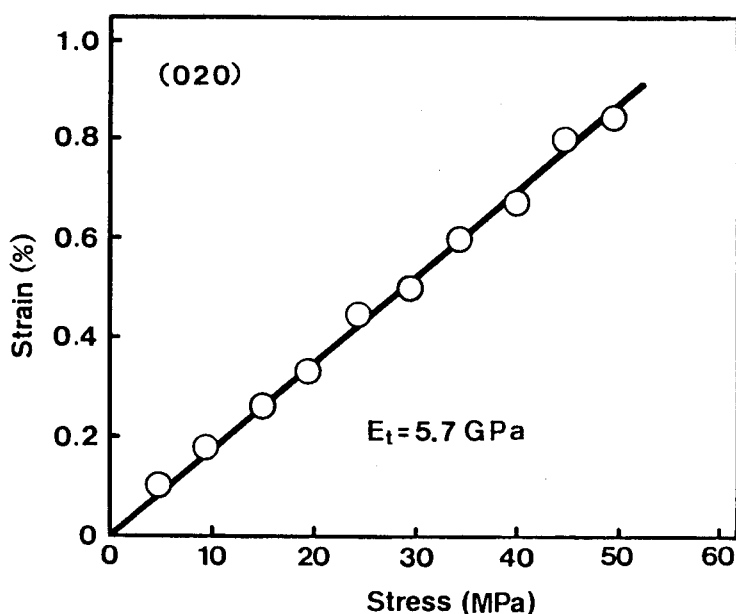


Fig.15. Stress-strain curve for (020) plane of poly(ether ketone).

14, 15には、PEKの各格子面に対する結晶格子の $\sigma - \epsilon$ 曲線を示した。PEEK結晶(020)面、およびPEK結晶(110)面に対する $\sigma - \epsilon$ 曲線では高応力側で直線性からのずれが観察されるが、それ以外の場合、各測定点は各々原点を通る一本の直線で表すことができた。そこでこれら曲線の初期勾配より E_t を求めると、次のようになる。

PEEK	(110): $E_t = 5.9$ GPa	PEK	(110): $E_t = 5.4$ GPa
	(200): $E_t = 4.2$ GPa		(200): $E_t = 5.6$ GPa
	(020): $E_t = 5.0$ GPa		(020): $E_t = 5.7$ GPa

これらポリマーの E_t 値は、前項まで述べてきた E_t に比較して一桁以上小さな値になっている。これは、本質的に高分子が主鎖方向には共有結合で結ばれているが、一方、分子鎖間にはvan der Waals力などの二次結合力しか働いていないに基づいている。また、第三章第二節で示した常温におけるPEの E_t 値(約4GPa)に比較して幾分大きな値であるが、ナイロン6の水素結合方向の E_t 値が10GPaを超えること¹⁷⁾を考え併せた場合、これらポリマーにおいて分子鎖間には特に強い相互作用が働いている訳ではないと言える。さて、各面の面法線方向では分子鎖間凝集エネルギーに若干の異方性が認められる。そこで次に、 E_t の異方性を結晶構造の点より検討した。

図16には、分子鎖軸に対して直角方向のab面内における弾性率の異方性について結晶構造に重ねてプロットした。各プロットを結ぶ曲線は第三章第二節に従って、次式より求

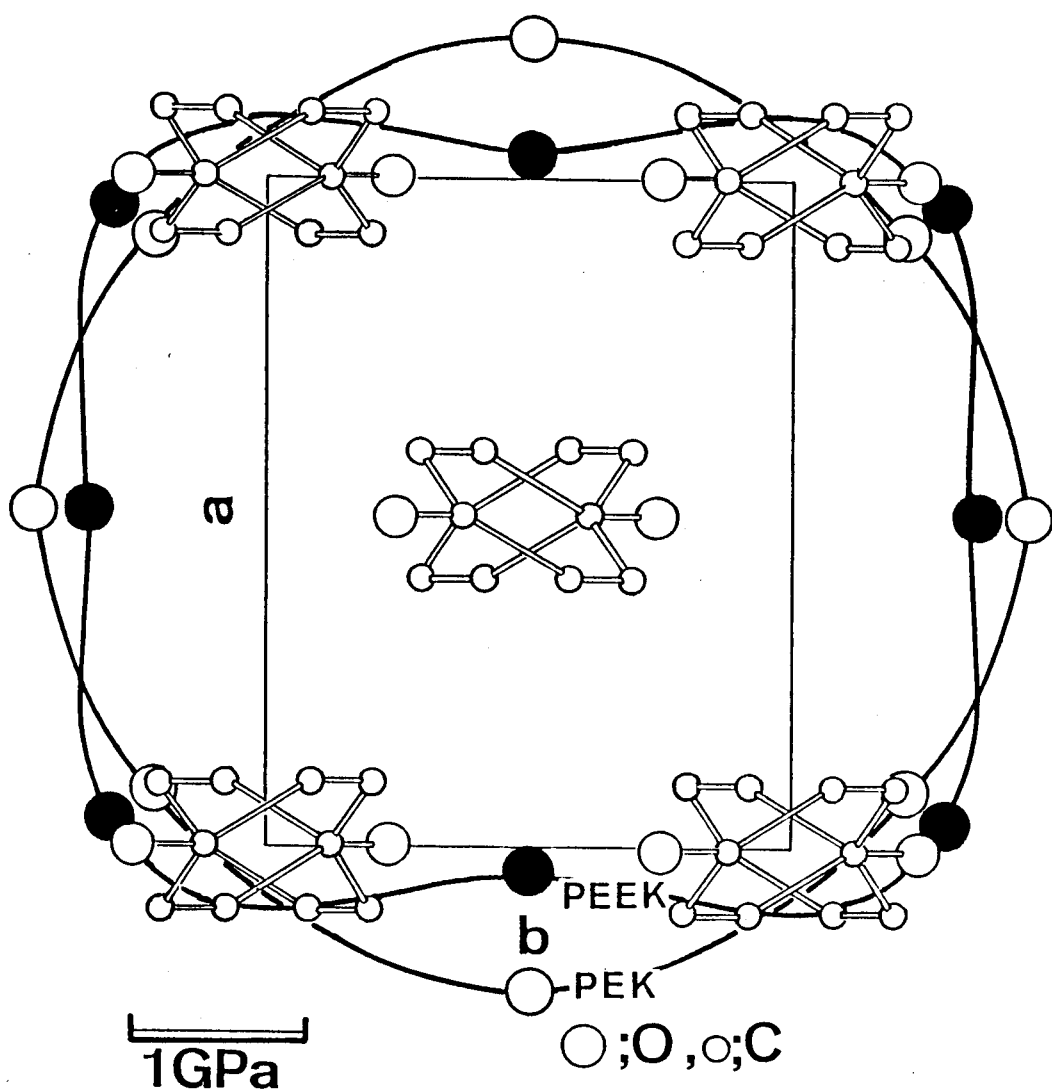


Fig.16. Anisotropies of elastic modulus E_t in the ab plane of poly(ether ether ketone) and poly(ether ketone).

めた。

$$1/E\theta = (\cos^4\theta/E_a) + (\sin^4\theta/E_b) + \{(1/G_{ab}) - 2(\nu_{ab}/E_a)\sin^2\theta\cos^2\theta$$

ただし、 θ ； a 軸からの角度、 $E\theta$ ； θ 方向の弾性率、 E_a 、 E_b は各々(200)面、(020)面に対する E 値であり、 $\nu_{ab} = 1/3$ と仮定した。図より、各ポリマーの閉曲線で囲まれた面積について考えると、この面積は言うなれば各方向の相互作用を積分したものに对应しており、分子鎖間凝集エネルギーの一つの尺度と考えることができる。そこでポリエチレン(PE)¹⁸⁾、PEEK、PEKについて比較すると、この面積比は5.9:10:11となる。一方、ポリマーの融点が融解の際のエントロピーとエントロピーの比で定義され、いずれも平面ジグザグ構造を有していることを考え、これらポリマーの融点(PE;418 K, PEEK;621 K, PEK;646 K)の比を取ると、6.4:10:10.4となり、この比は E_a の面積比に対応している。したがって、PEに比較して芳香族ポリエーテルケトン類の融点が高く超耐熱性の高分子と称され、またPEEKに比較してPEKの融点が約25℃高いのは、このような分子鎖間凝集エネルギーの差にその原因を求めることができるものと考えられる。逆に言えば、これら E 値の測定を通して各ポリマーの分子鎖間凝集エネルギーひいては耐熱性を評価できるものと考えられ、耐熱性高分子合成上有用な知見を与えることが明らかになった。

配向熱処理試料の延伸軸に対して直角方向の試料弾性率(Y_c)は、PEEKで3.1GPa、PEKで3.4GPaであった。これらの値は他のポリマーの値に比較して大きく、また、 Y_c/E_a も各々、0.53~0.74、0.60~0.63と大きな値を示した。これは上述のようにPEEK、PEK結晶がいずれの方向にも比較的大きな E 値を有し、結晶物性が試料物性に反映された結果と考えられる。

4. 総 括

ベンゼン環のパラ位を各種官能基で結んだ結晶性の高分子、ポリ(エーテル・エーテル・ケトン)(PEEK)、ポリ(エーテル・ケトン)(PEK)、およびポリ(*p*-フェニレンサルファイド)(PPS)の結晶弾性率 E_l 、 E_a を測定した。常温においてPEEK、PEK、PPSの(008)面に対する E_l 値として各々、71GPa、57GPa、28GPaが得られた。これらポリマーはいずれも基本的に同じ骨格構造を有しており、主鎖中に剛直なベンゼン環を含み、結晶領域において伸び切った構造を有している。しかしながら、比較的小さな E_l 値を示すのは、平面ジグザグ構造であるが、変形の際の力のモーメントのかかる腕に相当する部分の長さが長いことに基づくと考えられた。また、 E_l の計算を行った結果、PEEK、PEK、PPSに対して各々、60 GPa、52GPa、26GPaと実測値に一致する結果が得られ、分子鎖の伸長には結合角の変角の機構が大きく寄与することが明らかになった。さらに、3種のポリマーの E_l の差は、結合角の変角の力の定数、および結合角の差に基づくものと考えられた。一方、低次の子午線反射を用いて得られる E_l 値はいずれのポリマーにおいても低い値になり、 E_l 値に格子面依存性が存在した。これは応力による微結晶長の増加によりラウエ関数が変化し、それ

に伴う回折ピーク位置の移動が真の格子ひずみによる移動に加算されたためではないかと考えられた。

結晶弾性率 E_c としては次の値が得られた。

PEEK	(110): $E_c = 5.9$ GPa	PEK	(110): $E_c = 5.4$ GPa
	(200): $E_c = 4.2$ GPa		(200): $E_c = 5.6$ GPa
	(020): $E_c = 5.0$ GPa		(020): $E_c = 5.7$ GPa

これらの値は、ポリエチレンの E_c 値(約4GPa)に比較して大きな値であるが、ナイロン6の水素結合方向の E_c 値(10GPa)に比較して小さく、これらポリマーにおいて分子鎖間に特に強い相互作用は働いていないことが明らかになった。また、PEに比較して芳香族ポリエーテルケトン類の融点が高く超耐熱性の高分子と称され、PEEKに比較してPEKの融点が約25℃高いのは、分子鎖間凝集エネルギーの差にその原因を求めることができ、 E_c 値の測定を通して各ポリマーの分子鎖間凝集エネルギーひいては耐熱性を評価できた。

文 献

- 1) PEEKに関して、中前勝彦，西野 孝，松本恒隆，高橋泰洋，繊維学会誌，43，277 (1987)，PEK，PPSに関して，中前勝彦，西野 孝，多田和弘，第35回高分子研究発表会(神戸)，p.29 (1989)
- 2) 片岡俊郎ほか，" エンジニアリングプラスチック"，高分子学会編，共立出版，東京，1987
- 3) 清水二郎，掬谷雄士，大越 豊，高久 明，繊維学会誌，41，T-461 (1985)
- 4) J.E.Harris, and L.M.Robeson, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, B25, 311 (1987)
- 5) P.C.Dawson, and D.J.Blundel, *Polymer*, 21, 577 (1980)
- 6) R.Hosemann, and W.Wilke, *Makromol. Chem.*, 118, 230 (1968)
- 7) B.J.Tabor, E.P.Magre, and J.Boon, *Europ. Polym. J.*, 7, 1127 (1971)
- 8) L.R.G.Treloar, *Polymer*, 1, 95, 279, 290 (1960)
- 9) 清水二郎，掬谷雄士，大越 豊，高久 明，繊維学会誌，43，T-507 (1987)
- 10) 水島三一郎，島内武彦，" 赤外線吸収とラマン効果"，共立全書，東京，1987，p.22
- 11) J.Garbarczyk, *Polym. Comm.*, 27, 335 (1986)
- 12) A.P.Unwin, and I.M.Ward, *Polym. Comm.*, 29, 250 (1988)
- 13) K.Kaji, and I.Sakurada, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 12, 1491 (1974)
- 14) K.Kaji, and I.Sakurada, *Makromol. Chem.*, 179, 209 (1978)
- 15) 梶 慶輔，第66回ポバール会記録，p.113 (1975)
- 16) L.G.Warner, *Monatsh. Chem.*, 79, 86, 279 (1948)
- 17) I.Sakurada, and K.Kaji, *Makromol. Chem., Suppl.*, 1, 599 (1975)
- 18) 中前勝彦，西野 孝，畑 克彦，松本恒隆，高分子論文集，43，881 (1986)

- 19) H. Kakida, Y. Chatani, and H. Tadokoro, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 427 (1976)
- 20) H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara, and S. Murahashi, *Makromol. Chem.*, **73**, 109 (1964)

第八章 ポリアミドの結晶弾性率およびその温度依存性

第一節 ナイロン6¹⁾

1. 緒 言

近年ナイロン6は、衣料用繊維としてのみならず、タイヤコード、五大エンジニアリングプラスチックの一つとして、広範囲かつ苛酷な条件下で使用される場合が多い。このような観点より、高温下での機械的性質を論じる上で、ナイロン6の結晶弾性率の温度依存性を測定することは重要であると考えられる。室温以下の低温域での E_1 に関しては、宮坂ら²⁾、Dadobayevら³⁾により検討されており、温度の低下に伴い E_1 の値が増大することが報告されている。ところで、化学的に同種の高分子であっても、結晶領域内において分子鎖の骨格構造を異にする場合、結晶弾性率の値も大きく相違する。ナイロン6においても α 型の E_1 値は165GPa⁴⁾であるのに比較して γ 型の E_1 値は21GPa⁵⁾であり、この差は分子鎖の骨格構造、ひいてはその変形機構に依存している。

本節では、これらナイロン6結晶の内、 α 型結晶の E_1 の温度依存性について検討を行った。



Fig. 1. X-ray fiber photograph of Nylon 6 α -form at 22°C.

2. 実験方法

2. 1 試料

試料として用いたナイロン6繊維は、市販タイヤコード（東レ製；直径約 $8.5\mu\text{m}$ ）を 180°C で30%延伸後、同温で窒素雰囲気下11時間、緊張下熱処理を行い作製した。

図1には、このようにして得られたナイロン6繊維の室温でのX線繊維図形を示した。図より明らかなように、本試料の結晶系は α 型であり、微結晶の配向度は(0140)反射のDebye-Scherrer環に沿った半価幅から前章までに準じて求めた結果、0.95であった。

試料の密度は浮沈法（ベンゼン—四塩化炭素系、 30°C ）により求めた結果、 $1.151\text{g}/\text{cm}^3$ であった。試料の結晶化度は、結晶および非晶領域の密度を各々、 $1.23\text{g}/\text{cm}^3$ ⁶⁾、 $1.10\text{g}/\text{cm}^3$ ⁷⁾とし、前章までに準じ求めた結果、42%であった。

試料の融点は、示差走査熱量計（第二精工舎製SSC-560S）を用い、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、試料重量14mgの条件で前章までに従い求めた結果、 225°C であった。

2. 2 微結晶長の大きさおよび乱れの測定

分子鎖軸方向の微結晶長および乱れを求めるため、(040)、(0140)反射の回折プロフィールを測定した後、前章までに従い逆格子空間における積分幅 δS を求めた。このようにして得られた δS と反射次数 m の関係より微結晶長および乱れを求めるが、その乱れが第1種の乱れであるのか第2種の乱れであるのかを判定するためには少なくとも次数の異なる3つの反射が必要となる¹⁴⁾。しかしながら、本実験においては $m=4$ および14の二つの反射しか得ることができなかったことから、以下の測定においてはマイクロストレイン型の第1種の乱れが存在すると仮定して解析を行った¹⁵⁾。

系にマイクロストレイン型の乱れが存在する場合、 δS と m の間には式(1)の関係が成立する。

$$(\delta S)^2 = (1/D^2) + (4e^2 m^2)/d^2 \quad (1)$$

ただし、 D ；微結晶長、 e ；マイクロストレイン型の乱れ、 d ；繊維周期である。したがって、 $(\delta S)^2 - m^2$ プロットを行い、直線の切片および勾配から各々、 D と e を求めることができる。

試料の長周期は 20°C にてX線小角散乱装置（試料—カウンター距離300mm）を用い、前章までに準じて求めた結果、 $99\text{\AA}$ であった。

試料の応力—ひずみ曲線は引張り試験機（島津製作所製IM-100型）を用い、原長50mm、クロスヘッドスピード $5\text{mm}/\text{min}$ の条件で測定を行い、初期勾配より各温度での試料弾性率を求めた。

2. 3 結晶弾性率の測定

ナイロン6 α 型結晶の格子定数に関しては数多くの数値が報告されているが^{6, 8, 9)}、Holmesら⁹⁾によれば、単斜晶系に属し、 $a=9.56\text{\AA}$ 、 $b=17.24\text{\AA}$ （繊維軸）、 $c=8.01\text{\AA}$ 、 $\gamma=67.5^\circ$ の単位胞に4本の分子鎖が含まれ、分子鎖一本の断面積は $17.7\text{\AA}^2$ である。また、面法線が鎖軸方向に一致し、回折強度が比較的大きい子午線反射としては、(020)、(040)、(0140)の3つがある。したがって、これら反射のピーク位置の応力による移動より、 E_1 の

値を測定すれば、原則的には互いに一致するはずである。しかしながら、ナイロン6 α 型において(020)、(040)、および(0140)面を用いて E_1 の値を実測すると、各々、24.5GPa、54 GPa、165GPaとなり、 E_1 値は測定格子面依存性を示し、高次の反射ほど大きな値を与えた。なお、本論文においても第七章第三節で取り上げた芳香族ポリエーテルケトン類、ポリ(p-フェニレンサルファイド)で同様の現象を見いだしている。その他同様の現象はナイロン6 β 、ポリ(p-ベンズアミド)においても観察され、詳細が梶らにより検討されている¹⁰⁻¹³⁾。それらによれば、分子鎖軸方向に応力を付加した際の(0k0)面からの回折ピークの移動には、i)応力による真の格子ひずみに対応する移動、およびii)応力により微結晶長が増大し、それに伴いラウエ関数がピーク位置付近で急激に変化したことに基づく移動が含まれている。したがって、真の E_1 の値を求めるためにはii)の影響の無い格子面を用いることが必要となり、また逆にii)の影響を補正することができるならば真の E_1 を得ることができる。この点に関してナイロン6 α 型(0140)面はii)の影響を受けない格子面であり、一方、(040)面を用いて得られる格子ひずみに対してii)の影響を補正すれば、(0140)面のそれに等しくなり、得られる E_1 の値が互いに一致することが明らかにされている。((020)反射は純粋な α 型結晶からの回折ではないと考えられている¹¹⁾。)

したがって、本節においてはナイロン6 α 型結晶(0140)面を用い、各温度で E_1 の測定を行った。

3. 結果および考察

3. 1 回折強度、結晶の乱れに及ぼす温度の影響

まず、ナイロン6 α 型結晶に及ぼす温度の影響を検討するため、回折強度、結晶の乱れの温度変化を測定した。

図2には、無応力下におけるナイロン6 α 型結晶の分子鎖軸方向(0140)面の回折強度と温度の関係を示した。回折強度は温度の上昇に伴い急激に低下し、75℃においては常温の約1/3となった。このことは、ナイロン6 α 型結晶が分子鎖軸方向に関してきわめて温度の影響を受けやすい結晶であることを意味している。また、強度低下は高温域、特に125℃以上においてより一層顕著になった。回折強度の温度変化は一般に、Debye-Waller因子で表されるように、その方向の原子の熱振動の増大に対応し、熱振動が激しくなるにつれ、回折強度の減衰は激しくなる¹⁴⁾。したがって、ナイロン6 α 型結晶内の分子鎖の鎖軸方向への熱振動は温度の上昇に伴い増大し、特に、125℃以上の温度域でより激しくなるものと考えられる。次に、鎖軸方向の結晶の乱れの温度変化について検討を行った。

図3には、各温度における $(\delta S)^2$ -m²プロットを示した。(0140)面の δS は温度の上昇に伴い増加し、直線の勾配が増大した。2. 2で述べたように、このプロットの切片および傾きから各々、各温度における分子鎖軸方向の微結晶長Dおよび結晶の乱れeを求めることができる。得られた結果を図4に示した。図より明らかなように、Dは温度によらず一定で

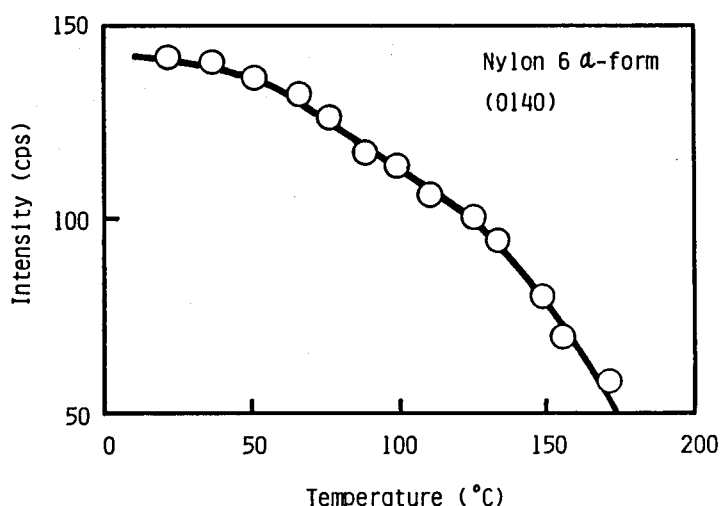


Fig. 2. Effect of temperature on diffraction intensity for the (0140) plane of Nylon 6 α -form.

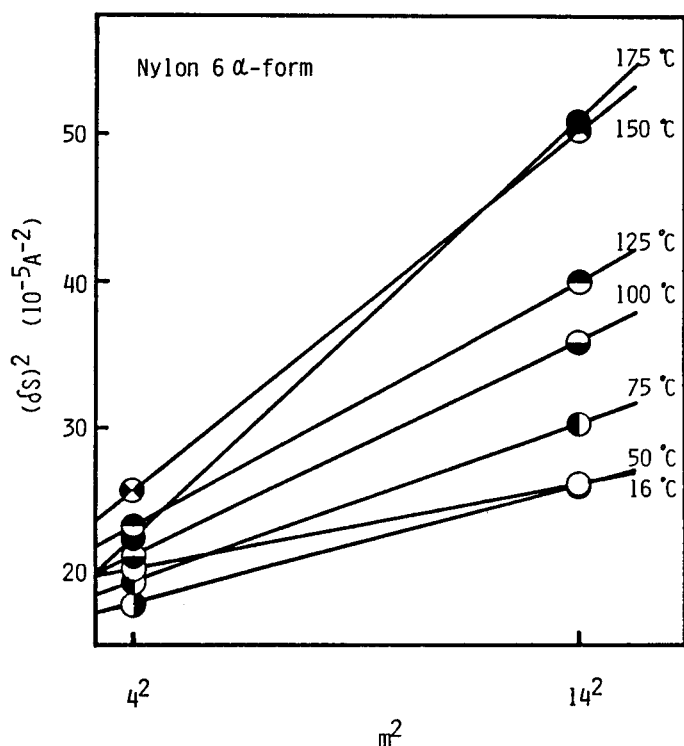


Fig. 3. Relationship between the square of the order of the reflections (m^2) and the square of the integral broadening of the meridional reflections $(\delta S)^2$ for Nylon 6 α -form at different temperatures, O, 16°C; $\bullet$, 50°C; $\bullet$, 75°C; $\bullet$, 100°C; $\bullet$, 125°C; $\bullet$, 150°C; $\bullet$, 175°C.

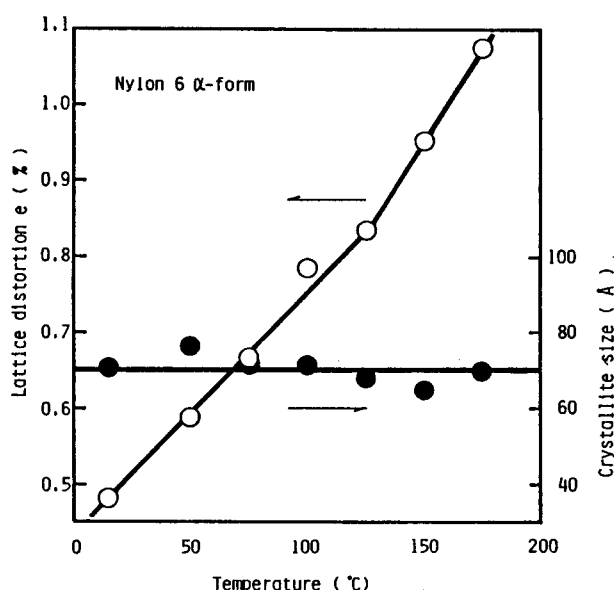


Fig. 4. Effect of temperature on the lattice distortion e by microstrains and the crystallite size in the direction parallel to the chain axis of Nylon 6 α -form.

あり、約70Åであった。このことから、温度の上昇に伴う回折強度の低下は、微結晶の部分的な融解に基づくものではないものと考えられる。一方、結晶の乱れ e は温度の上昇に伴い増大し、約125℃付近に屈曲点が存在した。この結果は図2と対応しており、温度の上昇に伴う分子鎖の熱振動の増大が同時に結晶の乱れをも増大させたものと考えられる。この点に関して、一般に単なる熱振動では回折ピークが広がらないこと¹⁴⁾、第四章で取り上げたポリビニルアルコール等では結晶の乱れに温度依存性が存在しなかったことなどを考え併せると、ナイロン6 α 型において分子鎖軸方向の微結晶の乱れが温度の上昇に伴い増大したことは、分子鎖中のアミド基などの局所的な熱振動が温度の上昇に伴い急増したことを示唆するものと考えられる。

以上、回折強度、結晶の乱れの観点より、ナイロン6 α 型結晶内分子鎖の熱振動が温度の上昇に伴い、特に、125℃以上で増大し、それがアミド基などの局所的な熱振動に基づくことを示してきたが、次に、結晶弾性率 E_c の温度依存性について検討した。

3. 2 結晶弾性率の温度依存性

図5には、各温度で測定したナイロン6 α 型結晶の分子鎖軸方向(0140)面に対する結晶格子の応力(σ)—ひずみ(ϵ)曲線を示した。図より明らかなように、各温度における測定点は各々原点を通る直線で表すことができた。また、いずれの場合も結晶格子のひずみは

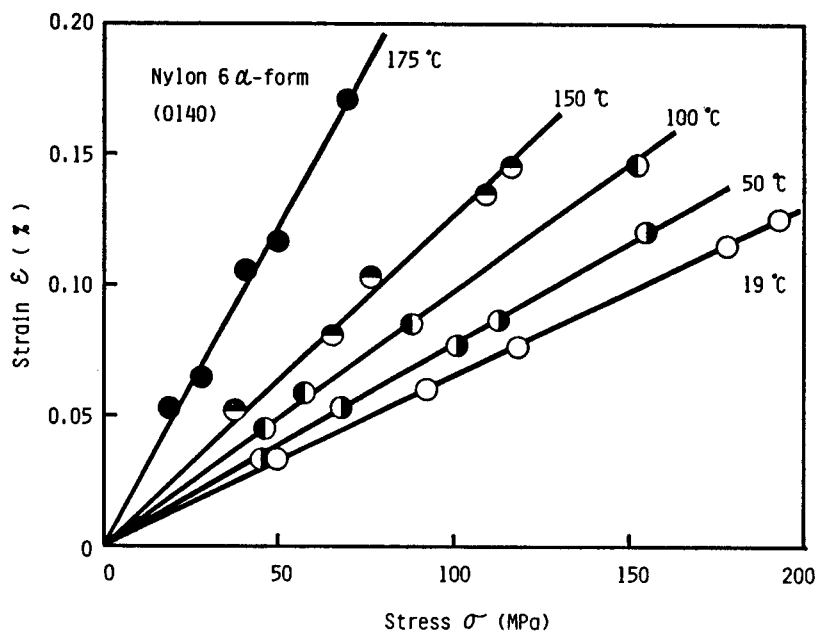


Fig. 5. Stress (σ)-strain (ϵ) curves for the (0140) plane of Nylon 6 α -form at different temperatures, ○, 19°C; ◐, 50°C; ◑, 100°C; ◒, 150°C; ●, 175°C.

可逆的であった。

図6には、図5の σ - ϵ 曲線の勾配より求めたナイロン6 α 型結晶の E_1 と温度の関係を示した。19°Cでの値は既に報告された値と実験誤差範囲内で一致し、157GPaであった。この値に分子鎖一本の断面積を考慮して、“分子鎖一本を1%伸長するのに要する力” f -値を算出すると 2.78×10^{-5} dynとなる。

ナイロン6 α 型の E_1 の値に関して、従来平面ジグザグ構造に対する理論計算値として $244.1\text{GPa}^{16)}$ ～ $311.5\text{GPa}^{17)}$ が報告されているが、これらの値は上記実測 E_1 値に比較してかなり大きな値となっている。また、結晶内において分子鎖が平面ジグザグ構造を有するポリエチレン、ポリビニルアルコールの f -値が各々、 4.28×10^{-5} dyn、 5.40×10^{-5} dynであることに比較すると、ナイロン6 α 型の f -値は小さな値である。これらの現象は従来ナイロン6 α 型の分子鎖が常温においても既に平面ジグザグ構造から幾分短縮している結果と考えられている^{2, 10)}。すなわち、Nattaら¹⁸⁾が提唱したように分子鎖は熱振動のためアミド基の部分が屈曲した構造となる(図7¹⁸⁾)。その結果、繊維周期は平面ジグザグ構造を仮定した場合(17.46Å)に比較して約1.26%短縮し、また、力の定数の小さいアミド基部分の内部回転の機構が分子鎖の変形に寄与し、結晶弾性率の値が低下するものと考えられる。さて、図6より、19°Cにおいて157GPaであった E_1 の値は温度の上昇に伴い大きく低下し、175°Cにおいては40GPaと常温における値の約1/4となった。同様に f -値も175°Cに

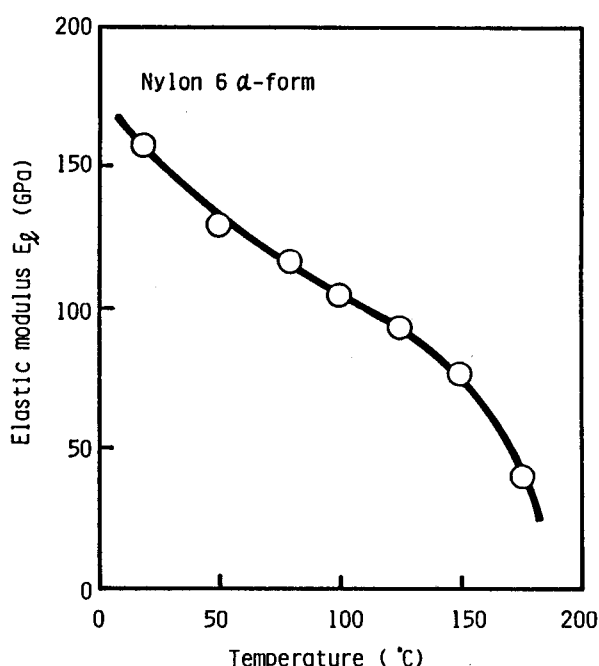


Fig. 6. Effect of temperature on the elastic modulus E_1 for the (0140) plane of Nylon 6 α -form.

において $0.76 \times 10^{-5} \text{ dyn}$ となった。また、 E_1 の温度変化において約 125°C 付近に屈曲点が存在し、それ以上の温度域でより一層急激に低下した。前章までで取り上げてきたポリマーではいずれも、面間隔の熱膨張挙動における屈曲点で代表される非調和格子振動の顕著になる温度域以上で E_1 の値が低下した。すなわち、温度の上昇に伴う E_1 の低下は高温で励起される結晶内分子鎖の運動性の急激な変化、言い換えれば、非調和格子振動の様式の変化に基づくものと考えられた。しかしながら、図6より明らかなようにナイロン6 α 型はこの範疇に入らず、常温から 175°C の温度範囲で E_1 の値は連続的に低下した。

図8には、本実験で使用したナイロン6試料の各温度におけるX線繊維図形を示した。温度の上昇に伴い(200)反射と(002)反射が接近し、結晶系が擬六方晶に近づくことを確認したが、回折パターンに本質的な変化は認められず、他の結晶型は出現しなかった¹⁹⁾。したがって、上述の E_1 の低下は他の結晶型の出現によるものではないと考えられる。

ところで近年、高分子材料から高強度・高弾性率の性能を引き出そうとする研究が盛んに行われている。その結果、剛直鎖高分子であるポリ(*p*-フェニレンベンゾビスチアゾール)、ポリ(*p*-フェニレンベンゾビスオキサゾール)、芳香族ポリアミド類、芳香族ポリエステル類あるいは可撓性高分子であるポリエチレンなどにおいて 100 GPa を遥かに超える試料弾性率が報告されている²⁰⁾ 中で、汎用合成高分子であるナイロン6に関しても極限物性の追求が数多くなされている。しかしながら、主としてナイロン6の分子量が低

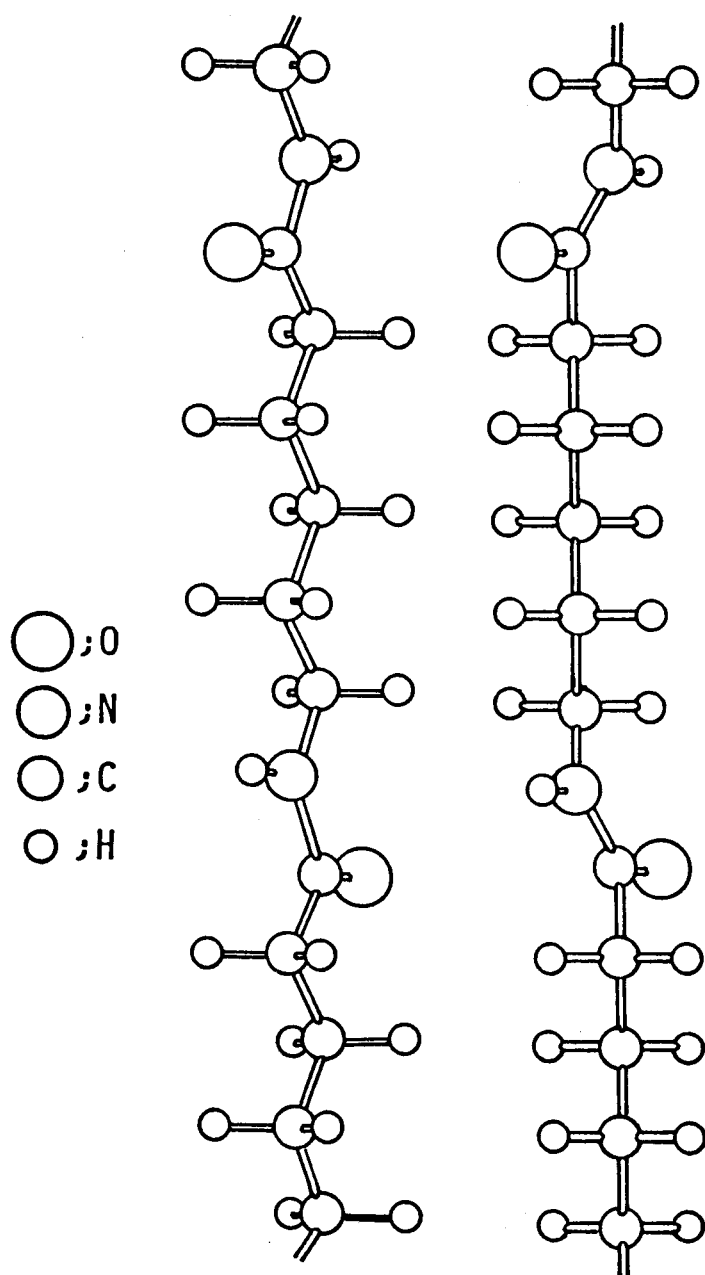


Fig. 7. Conformation of nylon 6 molecule distorted slightly by thermal vibration.¹⁸⁾

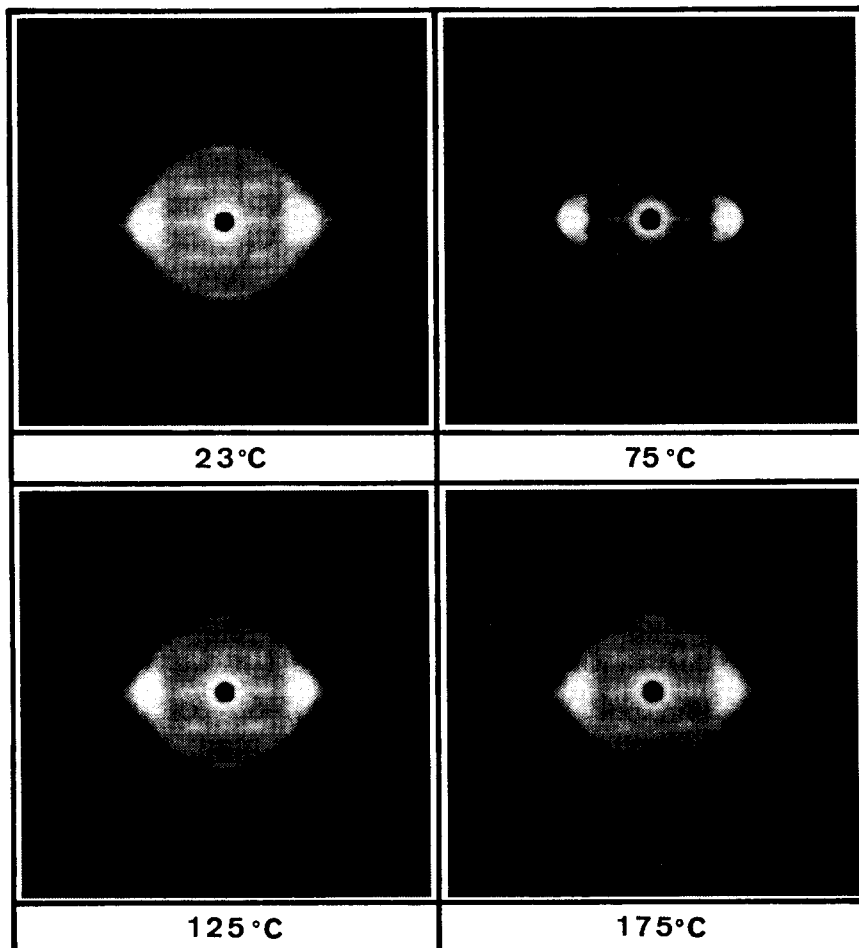


Fig. 8. X-ray fiber photographs of Nylon 6 α -form at different temperatures.

いことと分子間水素結合の存在により，現在までに達成された試料弾性率は常温で高々17 GPa程度であり²¹⁾， E_1 値の11%程度にすぎない。この点に関して， E_1 はその高分子固体の弾性率の上限を与えることを考えれば，ナイロン6において試料弾性率が E_1 の値にまで達し，常温における Y_1 の値として157GPaの高弾性率化がなされた場合においても，図6より明らかなように，100℃以上では試料弾性率の値として100GPaを超えることはできないものと考えられる。

以上，ナイロン6 α 型の E_1 の値が温度の上昇に伴い連続的に低下することを示してきたが，前述のように常温においてもアミド基の熱収縮による屈曲に基づき E_1 値が低下するのならば，高温でのより大きな熱収縮は更に E_1 値を低下させるものと考えられる。そ

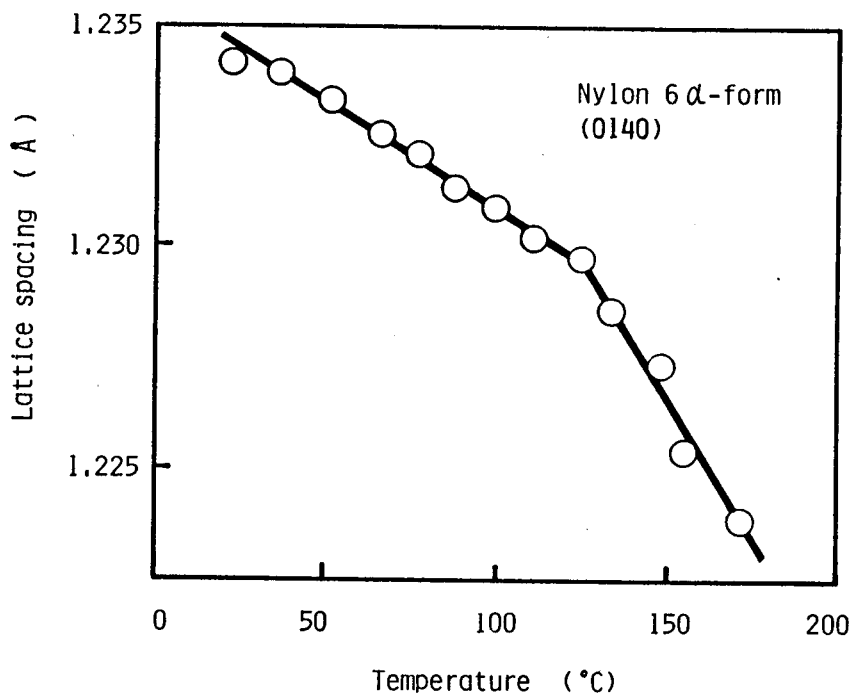


Fig. 9. Effect of temperature on the lattice spacing for the (0140) plane of Nylon 6 α -form.

ここで次に面間隔の熱膨張挙動について検討を行った。

3. 3 面間隔に及ぼす温度の影響

図9には、無応力下におけるナイロン6 α 型結晶の分子鎖軸方向(0140)面の面間隔と温度の関係を示した。図より面間隔は温度の上昇に伴い減少した。すなわち、ナイロン6 α 型の分子鎖は温度の上昇に伴い熱収縮した。またその熱収縮挙動において約125℃に屈曲点が存在した。この屈曲点前後での面間隔の熱膨張係数 $\alpha_{(0140)}$ を求めると、常温から約125℃までは $-3.93 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であるのに比較して、125℃以上の高温域においては $-10.3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ となり、 $\alpha_{(0140)}$ の値として約2.6倍になった。従って、図6において125℃以上で E_1 の値がより一層大きく低下した現象は、従来と同様、この温度以上で非調和格子振動が顕著になり、結晶内分子鎖の運動性が急激に増大したためであると考えられる。しかしながら、前述のようにこれだけでは温度の上昇に伴う E_1 の連続的な低下を説明することができない。そこで分子鎖軸方向の熱膨張係数 α の値に注目すると、ナイロン6 α 型の α の値は、我々が従来 E_1 の温度依存性の測定を行ってきたポリマーの α の値に比較して極めて大きな値といえることができる。たとえば、結晶内において分子鎖が平面ジグザグ構造を有するポリエチレン($\alpha = -9.6 \times 10^{-6} \sim -18.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)、アタクチックポリビニルアルコール($\alpha = -3.3 \times 10^{-6} \sim -9.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)、ポリ(*p*-フェニレンテレフタルアミド)($\alpha =$

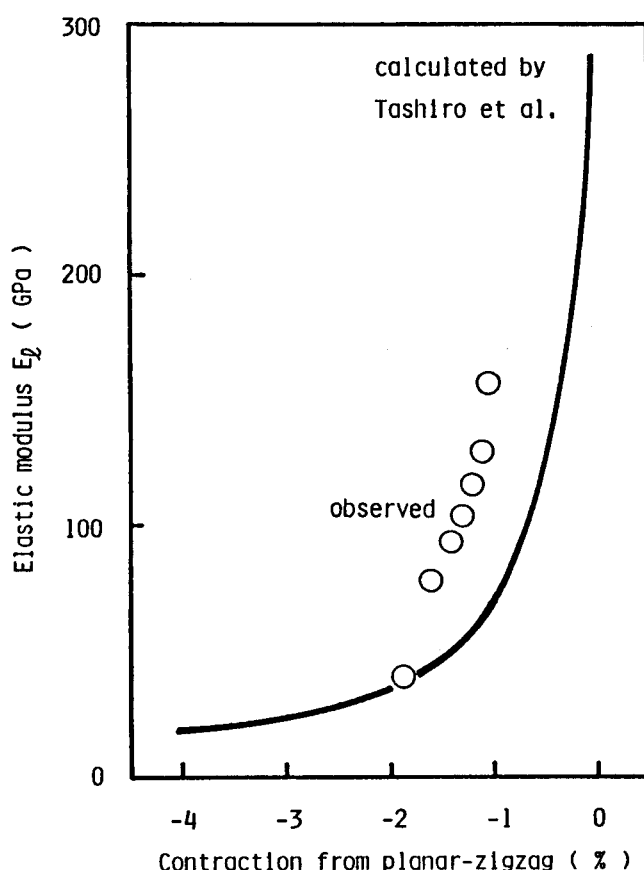


Fig. 10. Relationship between the elastic modulus E_1 and the contraction of the fiber period from the planar-zigzag conformation of nylon 6, O, observed; —, calculated by Tashiro *et al.*¹⁷⁾

$-1.4 \times 10^{-6} \sim -4.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)の α の値,あるいはらせん構造を有するアイソタクチックポリプロピレンの α の値($\alpha = -8.6 \times 10^{-6} \sim -23.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)等と比較して,数倍から数十倍大きく,むしろ,絶対値は分子鎖軸に対して直角方向の面間隔の熱膨張係数のオーダーに近い。そこで分子鎖の熱収縮と E_1 の低下について次のようなプロットを行った。

図10の横軸には,平面ジグザグ構造を仮定した場合の繊維周期(17.46Å)⁶⁾に対する実測繊維周期の短縮率を示し,縦軸には分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_1 値を示した。図中○は各温度におけるナイロン6 α 型の実測 E_1 値であり,実線は田代ら¹⁷⁾の理論計算値である。なお, E_1 の理論計算はアミド基部分の内部回転により分子鎖が短縮したと仮定した場合の孤立鎖について行われている¹⁷⁾。図より明らかなように,温度の上昇に伴う分子鎖の熱収縮は E_1 を大きく低下させ,この際,理論値の変化の様相と実測値のそれとは良く対応している。このことから,温度の上昇に伴う E_1 の連続的な低下は,熱振動によ

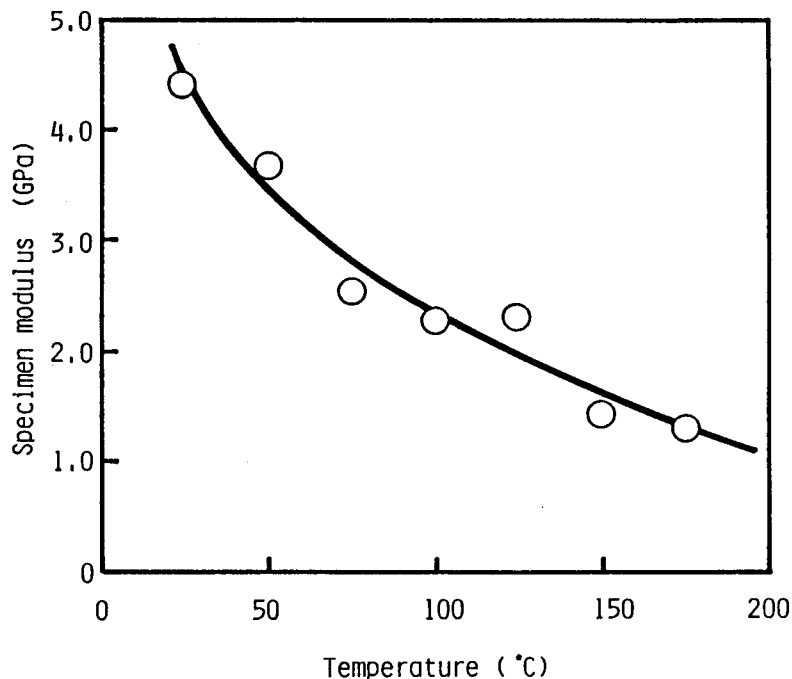


Fig. 11. Effect of temperature on the specimen modulus Y_1 of Nylon 6 fiber.

リアミド基部分が屈曲した構造となり、力の定数の小さい内部回転の機構が分子鎖の変形に寄与した結果であると考えられる。また逆にこの結果は、温度の上昇に伴う分子鎖の熱収縮が主にアミド基部分の屈曲に基づくとするNattaら¹⁸⁾の説を裏付けるものと考えられる。

3. 4 試料弾性率に及ぼす温度の影響

図11には、本実験で使用したナイロン6繊維の試料弾性率 (Y_1) と温度の関係を示した。常温において4.4GPaであった Y_1 の値は温度の上昇に伴い1.3GPaまで低下した。本試料においては E_1 に比較して Y_1 の値が非常に小さく、試料の変形が大部分非晶領域の変形に対応したため E_1 の低下は Y_1 の低下に直接影響を与えなかったものと考えられる。

4. 総 括

ナイロン6の結晶弾性率 E_1 の温度依存性を測定した。(0140)面を用いて得られた E_1 値は常温において157GPaであったが、温度の上昇に伴い連続的に低下し、175℃においては40GPaとなった。特に、125℃以上で E_1 の低下が著しく、同じ温度域で(0140)面からの回折強度の低下が顕著になり、結晶の乱れも増大した。これらの結果は、125℃以上で結晶内分子鎖の運動性が急激に増大したことに基づくものと考えられた。また、(0140)面の

面間隔は温度の上昇に伴い大きく減少し、その熱膨張係数は常温から125℃までは $-3.93 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であったのに対し、125℃以上では $-10.3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ となった。これら面間隔の減少は、ナイロン6分子鎖中アミド基部分が熱振動により屈曲した構造となったためと考えられ、力の定数の小さい内部回転の機構が分子鎖の変形に寄与した結果、温度の上昇に伴い E_1 が低下したものと考えられた。

文 献

- 1) 中前勝彦, 西野 孝, 畑 克彦, 松本恒隆, 高分子論文集, 44, 421 (1987)
- 2) K. Miyasaka, T. Isomoto, H. Koganeya, K. Uehara, and K. Ishikawa, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 18, 1047 (1980)
- 3) G. Dadobayev, K. Ismonkulov, and A. I. Slutsker, *Polym. Sci. U. S. S. R.*, 25, 42 (1983)
- 4) I. Sakurada, and K. Kaji, *J. Polym. Sci.*, C31, 57 (1970)
- 5) I. Sakurada, T. Ito, and K. Nakamae, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 44, 168 (1966)
- 6) D. R. Holmes, C. W. Bunn, and D. J. Smith, *J. Polym. Sci.*, 17, 159 (1955)
- 7) P. H. Geil, "Polymer Single Crystals", John Wiley & Sons, New York, N. Y. (1963), p. 514
- 8) J. P. Parker and, and P. H. Lindenmeyer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 821 (1977)
- 9) V. Malta, G. Cojazzi, A. Fichera, D. Ajo, and R. Zannetti, *Eur. Polym. J.*, 15, 765 (1979)
- 10) K. Kaji, and I. Sakurada, *Makromol. Chem.* 179, 209 (1978)
- 11) K. Kaji, and I. Sakurada, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 12, 1491 (1974)
- 12) K. Kaji, *Makromol. Chem.*, 175, 311 (1974)
- 13) K. Kaji, and K. Katayama, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 62, 208 (1984)
- 14) 田所宏行, "高分子の構造", 化学同人, 京都 (1976), p. 148
- 15) N. S. Murthy, *J. Polym. Sci.*, 24, 549 (1986)
- 16) T. R. Monley, and C. G. Martin, *Polymer*, 14, 632 (1973)
- 17) K. Tashiro, and T. Tadokoro, *Macromolecules*, 14, 781 (1981)
- 18) G. Natta, and P. Corradini, *Nuovo Cimento, Suppl.*, 1, 15, 9 (1960)
- 19) T. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 15, 2295 (1976)
- 20) 伊藤泰輔, 高分子, 34, 890 (1985)
- 21) 功刀利夫, 繊維学会誌, 38, P-257 (1982)

第二節 ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)¹⁾

1. 緒 言

ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)(PPTA)は物理的・化学的性質に優れ、近年の高強度・高弾性率高分子開発の先駆となった芳香族ポリアミドであり、耐熱性も併せ持つ繊維として広範囲で使用されている²⁾。その際、PPTA分子鎖自身の剛直性と共に、液晶紡糸により得られるPPTA繊維において分子鎖が伸び切った構造を取ることからこれらの特性が発現されるものと考えられており、結果として結晶物性がマクロな試料物性に直接反映している^{3, 4)}。

本節では、結晶内でのPPTA分子鎖の運動性を明らかにするため、 E_1 の温度依存性を測定し、試料物性との比較検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 試 料

E_1 の温度依存性の測定には、PPTA繊維としてKevlar 49繊維(Du Pont社製；直径13 μ m)を用いた。

図1には試料として用いたPPTA繊維の室温での繊維図形を示した。図より明らかなように、試料の結晶性ならびに微結晶の配向性は良好である。

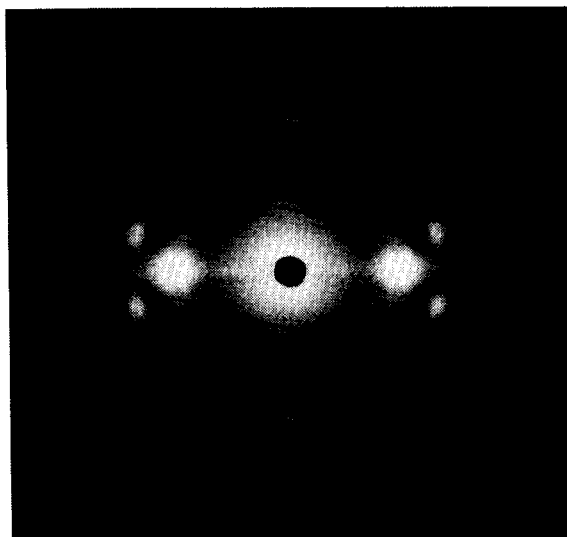


Fig. 1. X-ray fiber photograph of poly(*p*-phenylene terephthalamide).

試料の密度は浮沈法（ベンゼン—四塩化炭素系，30℃）により求めた結果，1.453 g/cm³であった。

2. 2 分子鎖軸方向の微結晶長と乱れ

PPTA繊維の分子鎖軸方向の微結晶長 D とバラクリスタル的な乱れ g_{11} を求めるため，子午線反射である(002)，(004)，(006)面の三つの格子面からの回折プロファイルをディフラクトメーターを用い，対称透過法にて測定した。その後，バックグラウンド，CuK α 線のDoublet，装置の広がり(補正を前章までに準じて行い，逆格子空間における広がり (δS) と反射次数 m の間に $(\delta S)^2 \sim m^4$ プロットを行うことにより D と g_{11} を求めた。

図2にはPPTA繊維について常温で得られた $(\delta S)^2 \sim m^4$ プロットを示した。各測定点の間には直線関係が得られており，PPTA繊維の常温での分子鎖軸方向の乱れはバラクリスタル的な乱れで説明できるものと考えられる。また，直線の切片および傾きより各々 D ， g_{11} として230 Å，1.9%の値が得られた。剛直鎖からなるPPTA繊維がバラクリスタル的な微細構造を有していることは従来多く報告されているが^{3, 5, 6)}，図2の結果はこれらに対応している。さらに，ここで得られた D の値はDobbrの値（文献6のTable 2より， $D=229$ Åが得られる）に一致し，また， g_{11} の値も各々，Northoltら(1.7%)⁶⁾，矢吹ら(1.99%)³⁾の値にほぼ一致している。

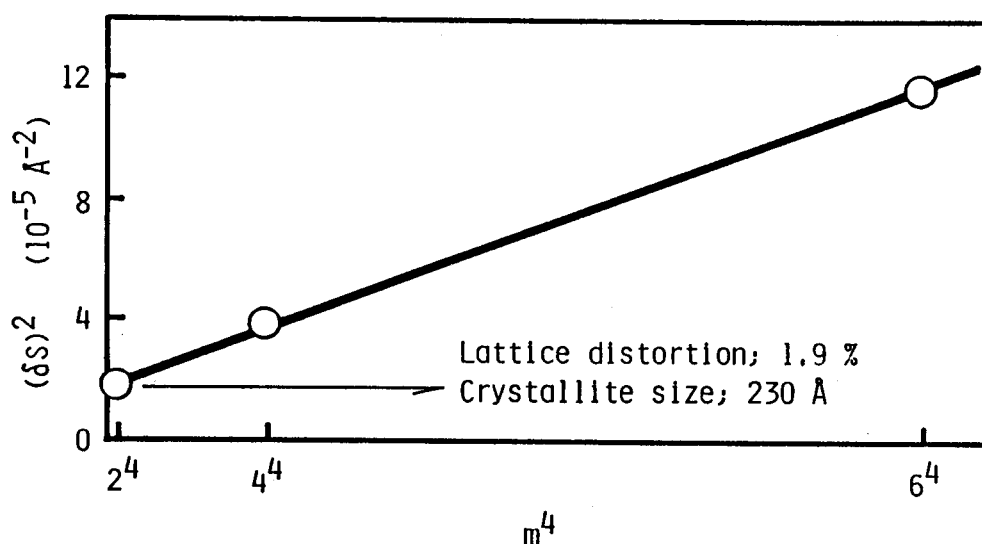


Fig. 2. Relationship between the fourth power of the order of the reflections (m^4) and the square of the integral broadening of the meridional reflections $(\delta S)^2$ for poly(*p*-phenylene terephthalamide) at room temperature.

2. 3 結晶弾性率の測定

PPTAの結晶構造は長谷川ら⁷⁾によれば単斜晶系に属し、 $a=7.80\text{\AA}$, $b=5.19\text{\AA}$, $c=12.9\text{\AA}$ (繊維軸), $\gamma=90^\circ$ の単位胞に二本の分子鎖が含まれ、分子鎖一本の断面積は $20.2\text{\AA}^2$ である。また、面法線が鎖軸方向に一致する子午線反射としては低角度側より(002)($2\theta=13.73^\circ$), (004)($2\theta=27.66^\circ$), (006)($2\theta=42.02^\circ$)の三つがある。そこで、結晶弾性率 E_c の測定はPPTA結晶これら(002), (004), (006)面について行った。

試料の応力-ひずみ曲線は引張り試験機(株式会社島津製作所製オートグラフSD-100型)を用い、単繊維について原長150mm, クロスヘッドスピード5mm/minの条件で測定し、各温度での応力-ひずみ曲線の初期勾配より試料弾性率 Y_c を求めた。

3. 結果および考察

3. 1 分子鎖軸方向の結晶弾性率の温度依存性

図3には、PPTA結晶(002), (004)および(006)面を用いて測定した、常温における分子鎖軸方向の結晶格子の応力-ひずみ曲線を示した。図の直線の勾配より E_c の値として156GPaが得られた。この値に分子鎖一本の断面積を考慮して、“分子鎖一本を1%伸長するのに要する力” f -値を算出すると $3.16 \times 10^{-5}\text{dyn}$ となる。また、次数を異にする三つの子午線反

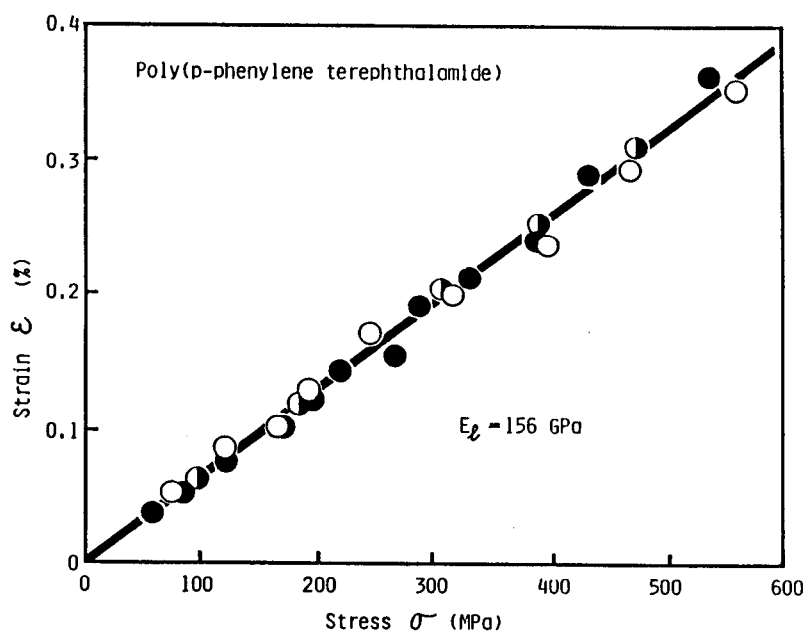


Fig. 3. Stress (σ)-strain (ϵ) curve for the meridional reflections of poly(*p*-phenylene terephthalamide) at room temperature: (○), (002) plane; (●), (004) plane; (○), (006) plane.

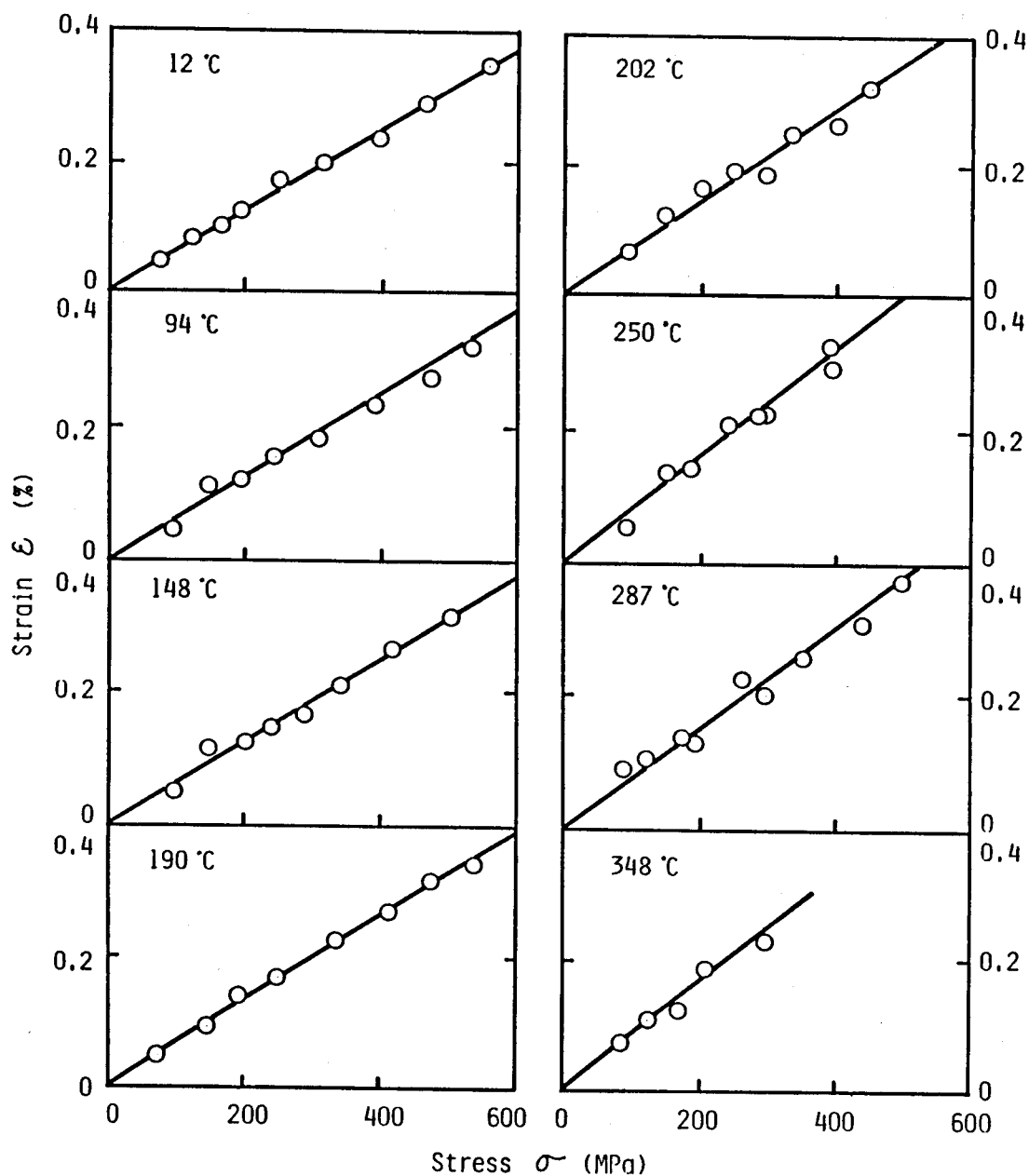


Fig. 4. Stress (σ)-strain (ϵ) curves for the (006) plane of poly(*p*-phenylene terephthalamide) at different temperatures.

射より得られた E_l の値が一致した。さらに、いずれの格子面からの回折プロフィールも左右対称であった。これらのことは前節で述べたナイロン6 α 型において観察される、

“応力による微結晶長の増大によりラウエ関数に変化し、それに基づき回折ピーク位置が変化する” という現象⁸⁾ が、PPTAにおいては生じていないことを意味している。したがって、以下の E_l の温度依存性の測定においては回折強度が強く、最も高角度反射であり測定精度が高い(006)面を用いた。

図4には、PPTA結晶(006)面について測定を行った各温度での結晶格子の応力-ひずみ曲線を示した。いずれの場合も結晶格子のひずみは可逆的であった。また、結晶弾性率の測定に際しては、第一章で述べたように回折プロフィールを描かず間定荷重下で試料を保持しなければならないことを考えれば、348℃の高温においても300MPa以上の高応力を付加することができたことは、PPTA繊維が高温においても高い実用強度を有していることを意味している。しかしながら、高温で応力-ひずみ曲線の勾配が増加しており、このことは E_l の低下を意味している。そこで次に、図5にはPPTA結晶の E_l と温度の関係を示した。図より、 E_l の値は常温から約150℃までは156GPaと一定であった。しかしながら、150℃以上で E_l の値は急激に低下し、348℃では $E_l=119\text{GPa}$ となり常温における E_l の値の約76%となった。同様に f 値も150℃以上で低下し、348℃では $2.51 \times 10^{-5}\text{dyn}$ となった。この点に関して、井伊らも温度の上昇に伴うPPTA結晶の E_l の低下を観察しており、357℃におい

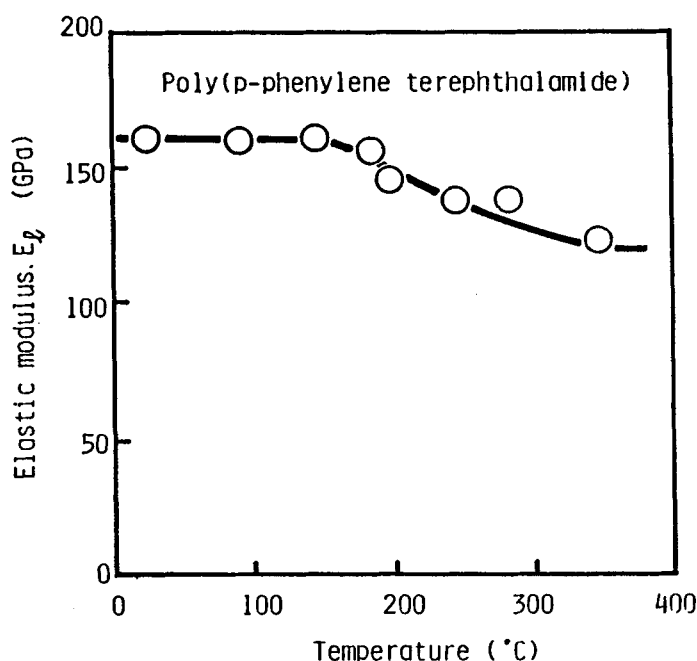


Fig. 5. Effect of temperature on the elastic modulus E_l of poly(*p*-phenylene terephthalamide).

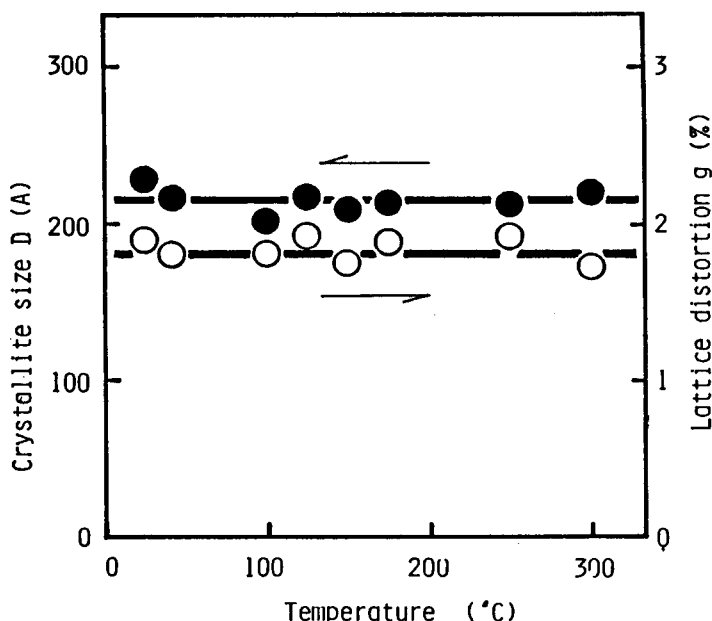


Fig. 6. Effect of temperature on the crystallite size D (●) and the lattice distortion g (○) in the direction of fiber axis for poly(*p*-phenylene terephthalamide).

て $E_f=127\text{GPa}$ となることを報告している。

図6には、各温度における $(\delta S)^2\text{-m}^4$ プロットの切片および傾きから求めた、分子鎖軸方向の微結晶長および結晶格子の乱れの温度変化を示した。なお、各温度における $(\delta S)^2\text{-m}^4$ プロットの直線性は図2と同様良好であった。したがって、高温においてもPPTA結晶にはバラクリスタルの乱れが存在するものと考えられる。しかしながら、図6より明らかなように、常温から300℃の温度範囲においてバラクリスタルの乱れ g_{11} は1.84%で一定であった。この点、前節で示したナイロン6 α 型の結晶の乱れが温度の上昇と共に増加し、 E_f の値が連続的に低下したのとは対称的である。また、その原因がナイロン6 α 型においては温度の上昇に伴うアミド基の屈曲に基づいたのに対して、同じアミド基を有する高分子であってもPPTAでは全く挙動が異なっている点非常に興味深い。さらに、分子鎖軸方向の微結晶長も変化せず、214Åと一定であった。これらのことから、PPTAにおける150℃以上の E_f の急減はバラクリスタル的な乱れの増加あるいはPPTA結晶の部分的な融解に基づくのではないものと考えられる。

以上、PPTAの E_f の値が150℃付近から急激に減少することを示してきたが、次にこの原因を明らかにすることを目的として、面間隔の熱膨張挙動について検討を行った。

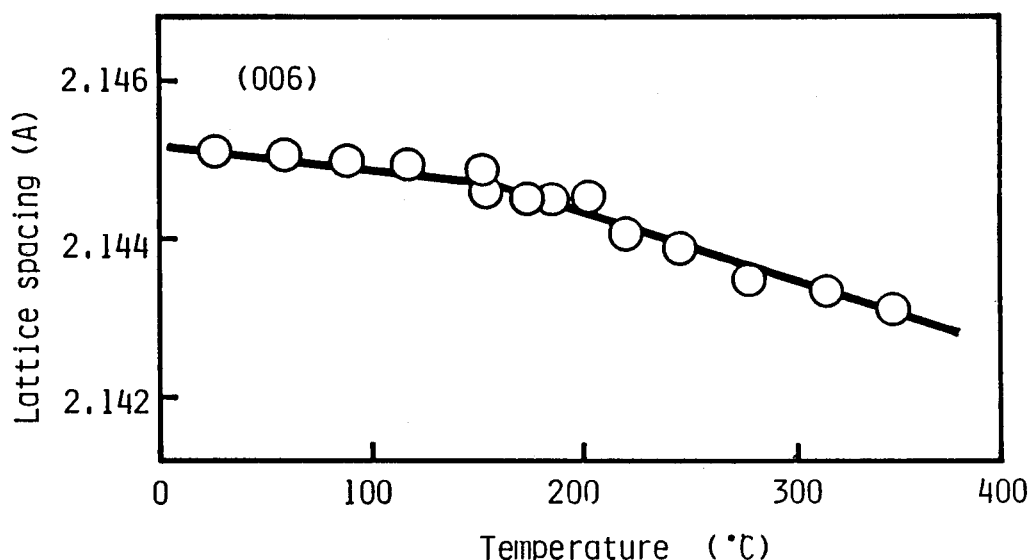


Fig. 7. Effect of temperature on the lattice spacing for the (006) plane of poly(*p*-phenylene terephthalamide).

3. 3 面間隔に及ぼす温度の影響

図7には無応力下におけるPPTA結晶の分子鎖軸方向(006)面の面間隔と温度の関係を示した。なお、測定は昇温後の冷却過程で行った。図より、常温から350℃の範囲において面間隔は温度の上昇に伴い減少した。すなわち、PPTA分子鎖は温度の上昇に伴い熱収縮した。また、その熱収縮挙動において約150℃に屈曲点が存在した。この屈曲点前後での面間隔の熱膨張係数を求めると、常温から約150℃までは $-1.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であるのに比較して、150℃以上の高温域では $-4.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ となり、 $\alpha_{(006)}$ の値として約2.9倍になった。このことは、150℃以上の温度域においてPPTA分子鎖の結晶内での鎖軸方向への熱振動、言い換えるならば、非調和格子振動が急激に増加することを意味している。

また、Frosiniら⁹⁾および原口ら¹⁰⁾はPPTA繊維の動的粘弾性測定において150℃付近より立ち上がる力学分散を見いだし、これを β^* 緩和と名付けた。さらに、原口ら¹⁰⁾はこの緩和過程が結晶領域内の分子鎖熱運動に関係していると結論付けている。この温度は図7に示した面間隔の熱膨張挙動における屈曲点の温度に対応しており、この結果からもPPTA結晶内の分子鎖の熱振動は150℃以上で急激に増加するものと考えられる。

これらのことから、PPTA結晶においても150℃以上で E_1 の値が低下したのは、この温度域以上で結晶内分子鎖の運動性が急激に増加したためと考えられる。また逆に、150℃以上で E_1 が急減したことよりPPTA結晶の格子振動の非調和性はこの温度域より顕著になる

ものと考えられる。

図8には、PPTA結晶分子鎖軸に対して直角方向の(110)面、(200)面の面間隔と温度の関係を示した。図よりいずれの面間隔も温度の上昇に伴い増加した。すなわち、(006)面と対称的にPPTA結晶内の分子鎖間距離は温度の上昇に伴い熱膨張した。この点に関して同様の測定は原口ら¹⁰⁾、井伊ら¹¹⁾によっても行われており、温度の上昇に伴う面間隔の増大が観察されている。さらに、面間隔の熱膨張挙動において150℃付近に屈曲点が存在した。

表1には、この屈曲点前後での面間隔の熱膨張係数($\alpha_{\theta\theta}$)の値を示した。150℃を境としていずれの格子面を用いて測定した $\alpha_{\theta\theta}$ の値も約1.4倍となった。この結果は、150℃以上におけるPPTA結晶の非調和性の増大が分子鎖軸に対して直角方向の面間隔の熱膨張挙動にも反映された結果と考えられる。

以上、面間隔の熱膨張挙動との対応より、150℃以上におけるPPTA結晶の E_1 の急減はこの温度域以上で生じる結晶内分子鎖の運動性の急激な増大に基づくものと考えられる。また、150℃以上で分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_1 が大きく低下したことより、高温で励起される結晶内での分子運動には分子鎖軸に対して直角方向だけでなく、鎖軸方向への運動モードも関与していると考えられる。

3. 4 試料弾性率に及ぼす温度の影響

前項までで、PPTAの結晶弾性率の温度依存性について検討してきたが、一方、PPTA繊維は緒言でも述べたように試料弾性率が大きく、また、耐熱性が優れていることに大きな特徴を有している。そこで次に、これらの点ならびに高温での E_1 の低下が試料物性に及ぼす影響を検討するため、常温から350℃の温度範囲でPPTA繊維の応力-ひずみ曲線を求めた。

図9には、Kevlar49単繊維を用いて測定した、常温における試料の応力-ひずみ曲線を示した。図より高ひずみ領域において応力-ひずみ曲線の傾きの大きくなる、いわゆるStress hardening現象が観察された。また、初期勾配より試料弾性率 Y_1 を求めると131GPaの値が得られた。この値は常温における E_1 の値(156GPa)の約84%であり、 Y_1 への E_1 の寄与は極めて大きい。これはPPTA分子鎖自身の剛直性と相まって、液晶紡糸により得られたPPTA繊維では分子鎖が折り畳まれることなく、結晶領域のみならず非晶領域においても伸び切った構造を有しているためと考えられている^{3, 4)}。しかしながら、PPTA繊維においては、フィブリルが繊維軸に対して一定の角度を持ってジグザグ状に配向したpleated sheet構造となることが知られている⁶⁾。このことから、Northoltら¹²⁾は、PPTA繊維の初期変形機構にはこれらフィブリルの繊維軸方向への配向が含まれていると報告している。したがって、前述のように試料の応力-ひずみ曲線が大変形領域でstress hardeningの様相を呈しているのはフィブリルが繊維軸に配向し、その後、分子鎖自身の変形がより顕著に反映されたためと考えられる。そこで、応力-ひずみ曲線の後半の傾きより Y_1' を求める

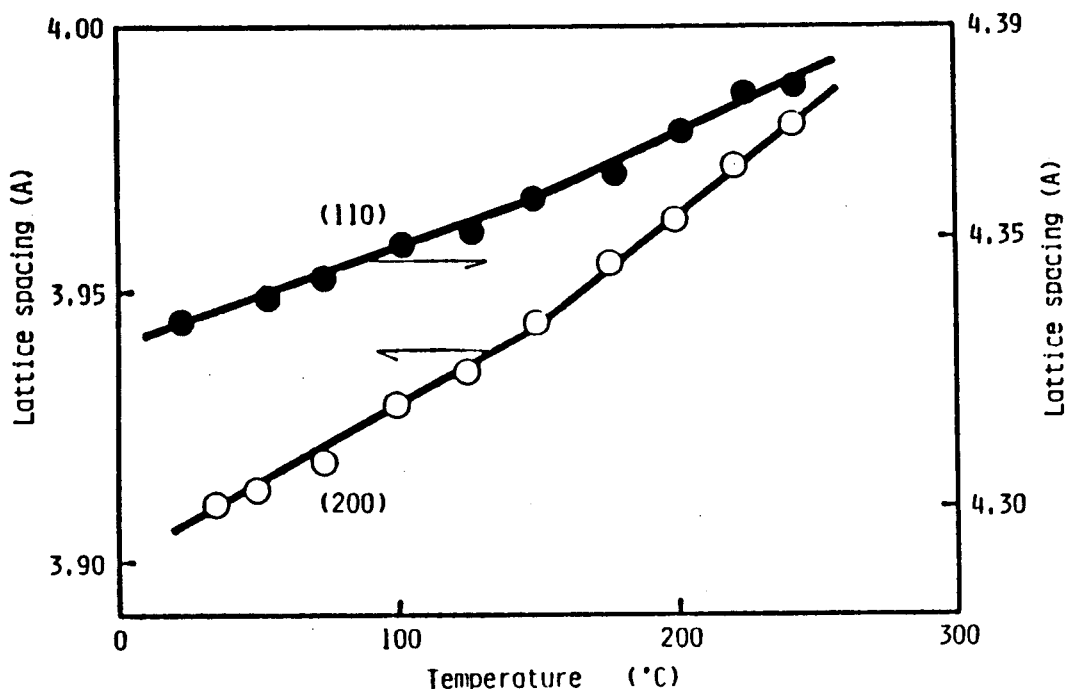


Fig. 8. Effect of temperature on the lattice spacings for the equatorial reflections of (200) and (110) planes of poly(*p*-phenylene terephthalamide).

Table 1. Thermal expansion coefficient for equatorial reflections (200), (110) planes of poly(*p*-phenylene terephthalamide)

<i>(hkl)</i>	Thermal expansion coefficient, 10^{-5} K^{-1}	
	below 150°C	over 150°C
(200)	6.7	9.2
(110)	4.2	5.7

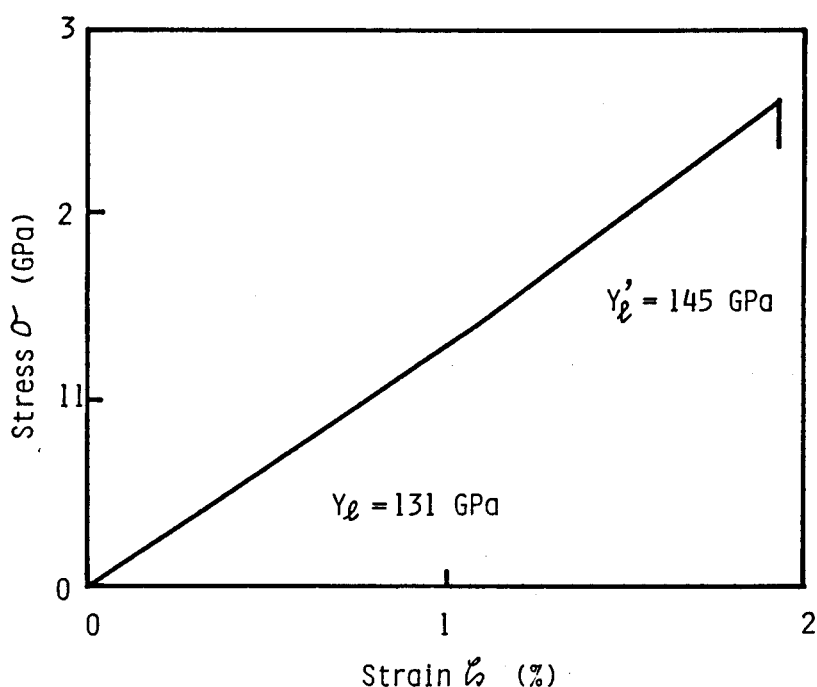


Fig. 9. Stress (σ)-strain (ζ) curve for the specimen of poly(*p*-phenylene terephthalamide).

と145GPaの値が得られた。この値は E_1 の値の約93%, また, 次節で述べるように結晶領域の応力-ひずみ曲線の後半の傾きより得られる E'_1 (186GPa) の値の78%という極めて大きい値である。これらのことから, 試料の応力-ひずみ曲線の後半の傾きは分子鎖自身の伸長を大きく反映していると考えられる。次にこれら Y_1 , Y'_1 の温度変化について検討した。

図10には, 各温度における試料の応力-ひずみ曲線より得られた Y_1 (●), Y'_1 (○) の温度変化について示した。また図には比較のため図5の E_1 の温度変化の結果 (○) も併せて示した。なお, 250℃以上の温度においては, stress hardeningの現象が生じるまでに試料が破断し, Y'_1 の値を求めることができなかった。図より, 常温において131GPaであった Y_1 の値は温度の上昇に伴い E_1 よりも幾分大きく低下した。しかしながら, 335℃においても Y_1 は63GPaという高い値を示しており, PPTA繊維が耐熱性に優れることが明らかである。一方, Y'_1 の値は常温から約150℃までは142GPaで一定であり, それ以上の温度域において低下した。この際, Y'_1 の温度依存性は E_1 のそれに対応している。これらのことから, PPTAにおいて高温での E_1 の低下は試料の変形挙動, 特に大変形領域のマクロな試料物性に大きな影響を及ぼしていることが明らかになった。

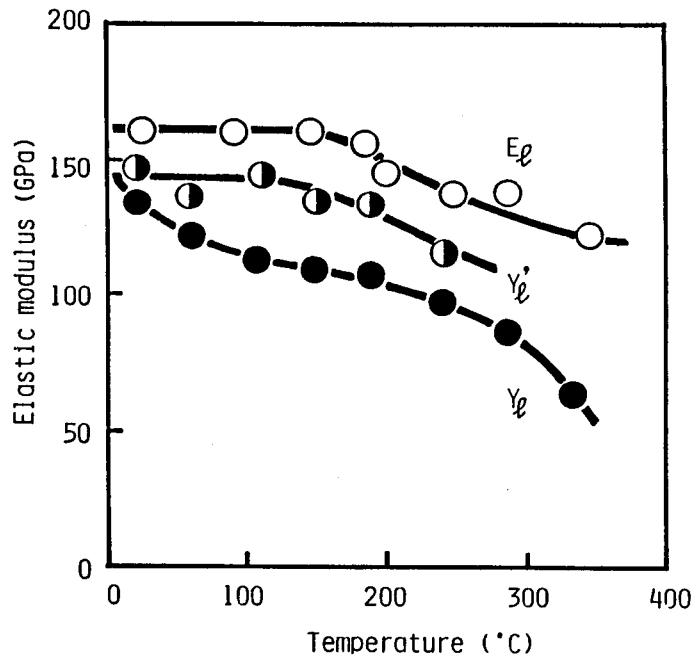


Fig. 10. Effect of temperature on the specimen modulus Y_l , Y_l' and the elastic modulus E_l of poly(*p*-phenylene terephthalamide).

4. 総 括

ポリ(*p*-フェニレンテレフタルアミド)の結晶弾性率 E_l の温度依存性を測定した。(002), (004)および(006)面について測定を行った E_l 値は常温において156GPaであり, 150℃までは一定であった。しかしながら, 150℃以上の温度域で急激に低下し, 348℃では119GPaとなった。分子鎖軸方向(006)面の面間隔の温度変化において150℃に屈曲点が存在し, この温度域を境として高温側で面間隔の熱膨張係数は $-1.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ から $-4.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ へと約2.9倍になった。また, 分子鎖軸に対して直角方向の面間隔の熱膨張係数においても150℃に屈曲点が存在した。これらの結果および動的粘弾性挙動における結晶分散ピークとの対応より, 150℃以上での E_l の低下はこの温度以上で生じる結晶内分子鎖の運動性の増大, すなわち, 非調和格子振動の増大に基づくものと考えられた。一方, 高温での E_l の低下は試料弾性率の温度依存性にも大きな影響を及ぼし, 特に大変形領域のマクロな試料物性を直接規定していることが明らかになった。

文 献

- 1) 中前勝彦, 西野 孝, 清水幸夫, 畑 克彦, 松本恒隆, 高分子論文集, 43, 499 (1986)
- 2) W.B. Black, *J. Macromol. Sci.*, A7, 3 (1973)

- 3) 矢吹和之, 伊藤 弘, 太田利彦, 繊維学会誌, 32, T-55 (1976)
- 4) K. Tashiro, M. Kobayashi and H. Tadokoro, *Macromolecules*, 10, 413 (1977)
- 5) M. G. Northolt and J. J. Van Aartsen, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 58, 283 (1977)
- 6) M. G. Dobb, D. J. Johnson and B. P. Saville, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 58, 237 (1977)
- 7) 長谷川隆平, 茶谷陽三, 田所宏行, 日本結晶学会予稿集, 大阪(1973), p. 21
- 8) K. Kaji and I. Sakurada, *Makromol. Chem.*, 179, 209 (1978)
- 9) V. Frosini and E. Butta, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 9, 253 (1971)
- 10) 原口和敏, 梶山千里, 高柳素夫, 繊維学会誌, 33, T-535 (1977)
- 11) T. Ii, K. Tashiro, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, *Macromolecules*, 20, 347 (1987)
- 12) M. G. Northolt and R. v. d. Hout, *Polymer*, 26, 310 (1985)

第三節 共重合アラミドの結晶弾性率¹⁾

1. 緒 言

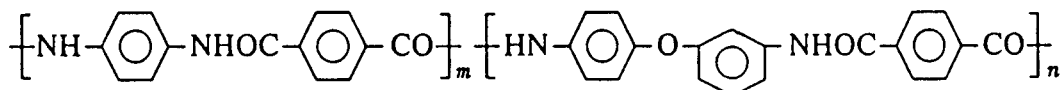
前節では代表的な芳香族ポリアミド（アラミド）であるポリ（p-フェニレンテレフタルアミド）（PPTA）の結晶弾性率の温度依存性について検討したが²⁾，本節ではこれに第三成分を共重合することにより耐疲労性，耐酸性・耐アルカリ性等種々の物性の改良がなされた共重合アラミドHM-50を試料として取り上げた。この高分子は，PPTAが硫酸を溶媒とする液晶紡糸により繊維化されるのに対して，有機溶媒に可溶となることから，等方的な重合溶媒から直接紡糸・延伸・熱処理を経て繊維にすることができる³⁾。

本節ではこの共重合アラミドに加えて，試料弾性率が前節で取り上げたKevlar 49を上回るKevlar 149⁴⁾の分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_c の測定を行い，主鎖骨格への第三成分の導入が結晶および試料物性に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 試 料

共重合アラミドとして，次式で表される繊維（帝人(株)製 テクノーラ，開発名HM-50，）（以下，HM-50と略称する）を用いた。



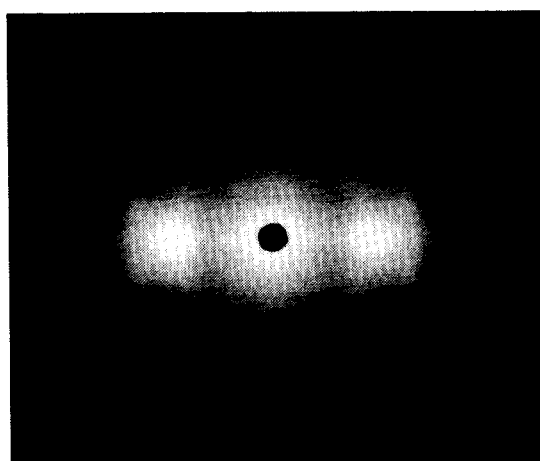
ただし，(mの平均)=(nの平均)である。また，アラミド繊維PPTAとして，超高弾性率タイプであるKevlar 149⁴⁾も測定に供した。

図1には，各々，HM-50，Kevlar 149のX線繊維図形を示した。図より，Kevlar149の繊維図形において各スポットは明瞭に観察され，結晶性ならびに微結晶の配向性は良好である。一方，HM-50において子午線反射は高次のものまで観察できるが，赤道反射はDiffuseであり，全体として散漫な繊維図形になっている。このことから，HM-50は結晶領域内においてラテラル方向の分子鎖のパッキングが悪く，また，子午線反射がストリークを引いていることから鎖軸方向へもかなりの乱れが存在するものと考えられる。

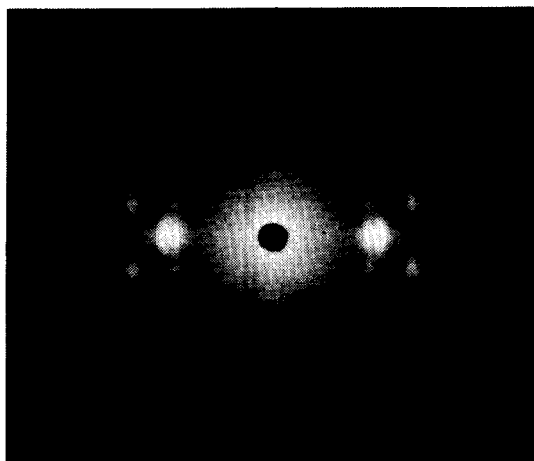
HM-50の微結晶の配向度(Π)は前章までに準じ， $2\theta=42.2^\circ$ にピークを有する子午線反射のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線の半価幅より求めた結果，0.926であった。

試料の密度は浮沈法（ベンゼン-四塩化炭素系，30℃）により求めた結果，HM-50について1.407g/cm³，Kevlar 149について1.481g/cm³であった。Kevlar 149の密度はKevlar49の密度(1.453g/cm³)に比較して約19%大きく，また，結晶密度1.50g/cm³に近いことから結晶化度もかなり増大しているものと考えられる。

分子鎖軸方向の微結晶長Dを求めるため，HM-50については $2\theta=42.2^\circ$ にピークを有する子



HM-50



Kevlar 149

Fig. 1. X-Ray fiber photographs of HM-50 and Kevlar 149.

午線反射の回折プロフィールをディフラクトメーターを用いて測定した。また、Kevlar 149については(002), (004), (006)面からの三つの子午線反射を用いた。これら反射の積分幅に対して前節までに準じた補正を行い、HM-50についてはScherrerの式を用いて D を求め、Kevlar 149についてはHosemannプロットを行うことにより D およびパラクリスタル的な乱れ g_{11} を求めた。

2. 2 試料弾性率の測定

試料の応力-ひずみ曲線は引張り試験機(俣島津製作所製オートグラフ SD-100型)を用い、単繊維(HM-50; $12.7\mu\text{m}$; Kevlar 149; $11.0\mu\text{m}$)について原長150mm, クロスヘッドスピード5mm/minの条件で測定し、その初期勾配より試料弾性率(E_1)を求めた。

3. 結果および考察

3. 1 Kevlar 149の結晶弾性率

図2には、ディフラクトメーターを用いて測定した、Kevlar 149の子午線方向のX線回折プロフィールを示した。図より比較的回折強度の強い三つの子午線反射が観察され、結晶構造⁵⁾から各々低角度側より(002), (004), (006)面からの回折と指数付けできた。前項で取り上げたKevlar 49において E_1 の値を測定したところ、これら三つの格子面に対して一致した E_1 の値156GPaを得ることができたことから、Kevlar 149では反射強度が強く、最も高角度反射であり測定精度が高い(006)面を用いて E_1 の測定を行った。

図3には、Kevlar 149の(006)面を用いて測定を行った結晶格子の応力(σ)-ひずみ(ϵ)曲線(●)を示した。また比較のため、Kevlar 49, Kevlar 29の各々(006)面についての

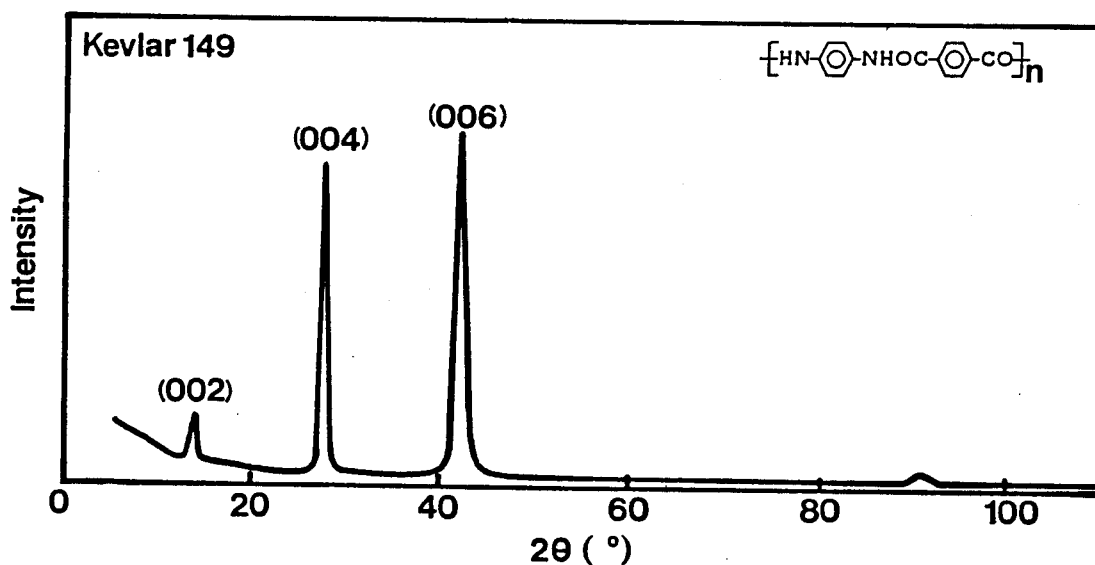


Fig. 2. Meridional X-ray diffraction profile of Kevlar 149.

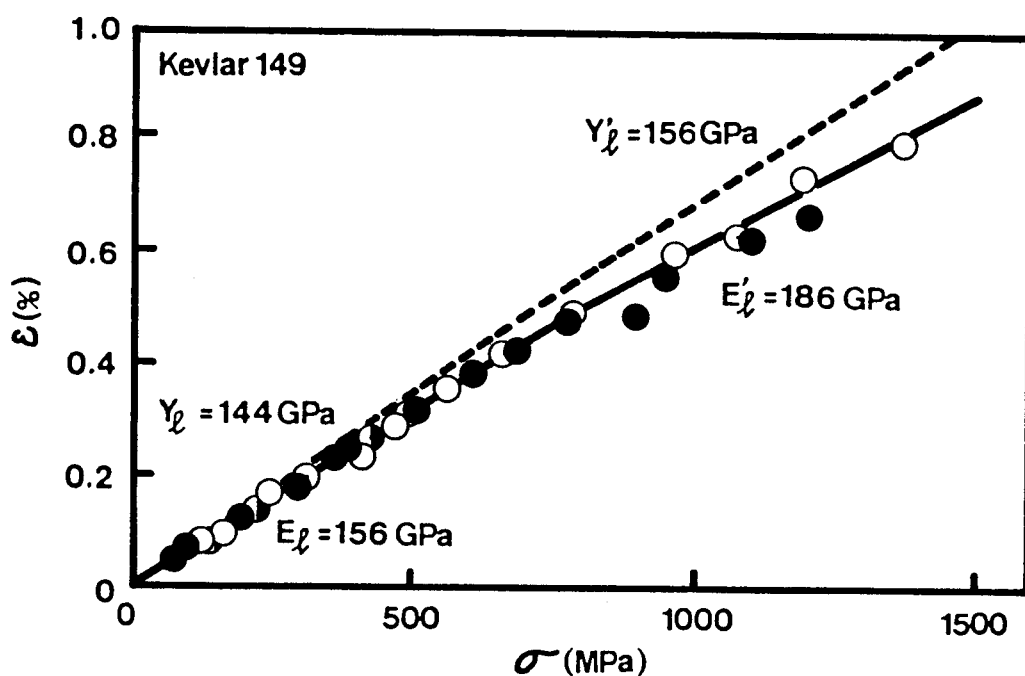


Fig. 3. Stress(σ)–strain(ϵ) curves for the (006) plane of (●) Kevlar 149 and (○) Kevlar 49. Broken line indicates the stress–strain curve of the specimen of Kevlar 149.

Table 1 Observed and calculated values of the elastic modulus E_1 of poly(*p*-phenylene terephthalamide) reported in literature

Authours	Method	Lattice plane for E_1 measurement	E_1 in GPa	Reference
Present work	CL	(002), (004), (006)	156	2
Kaji et al.	CL	(004), (006)	153	6
Slutsker et al.	CL	(006)	182	7
Yabuki et al.	CE	(004), (006)	120	8
Northolt et al.	CE	(004), (006)	112	9
Ii et al.	CL	(004)	168	10
Fielding-Russell et al.	Calcd.		200	11
Perepelkin et al.	Calcd.		232	12
Northolt et al.	Calcd.		160-220	9
Tashiro et al.	Calcd.		182	13

測定結果 (●, ○), および Kevlar 149 の試料の応力-ひずみ曲線 (破線) も併せて示した。図より, Kevlar 149 の測定点は Kevlar 49, Kevlar 29 のそれに一致し, 初期勾配より E_1 の値として同様 156 GPa が得られた。

PPTA の E_1 の値に関しては従来, 多くの実測および理論計算が試みられている。表 1 には, 既に報告された X 線法による実測値および理論計算値を示した。表中, 定伸長法により測定された矢吹ら⁸⁾, Northolt ら⁹⁾ の実測値を除き, 他の実測値との一致は良好であるが, 中において堀らの実測値 (153 GPa)⁶⁾ はここで得られた E_1 値に (156 GPa) に極めて良い一致を示している。彼らは測定に Kevlar 繊維を用いており, その試料弾性率 Y_1 は 62 GPa であると報告している。Kevlar 149 繊維の Y_1 = 144 GPa であり, Kevlar から Kevlar 29, Kevlar 49 (131 GPa), さらに Kevlar 149 に至るまで, 試料弾性率を約 2.3 倍異にする試料について E_1 が一致したことから, 液晶紡糸により得られ, 特殊なモルフォロジーを有するアラミド繊維に対しても応力均等の仮定は成立しているものと考えられる。

さて図 3 より, Kevlar 149 の試料の応力-ひずみ曲線は結晶格子のそれに極めて近く, 試料弾性率 Y_1 も初期で 144 GPa の高い値が得られたが, この試料においても $E_1 > Y_1$ の関係が保たれていることは明らかである。また, 試料のひずみが大応力域でレベルオフする傾向が観察されるが, この際, 結晶格子のひずみも応力 700 MPa 以上でレベルオフしている。このことから, 前節図 9, 10 で述べた大変形域での試料の Stress hardening の挙動には

結晶格子のレベルオフも関与しているものと考えられ、Kevlar 149において試料物性に結晶物性が大きく反映することが明らかとなった。大応力域での応力-ひずみ曲線の傾きより、結晶領域では $E_1' = 186 \text{ GPa}$ 、試料では $Y_1' = 156 \text{ GPa}$ の弾性率の値が得られた。

3. 2 HM-50の結晶弾性率

図4には、共重合アラミドであるHM-50の子午線方向のX線回折プロフィールを示した。低角度側から $2\theta = 14.7^\circ, 19.0^\circ, 27.0^\circ, 29.7^\circ, 42.2^\circ, 60.6^\circ, 91.5^\circ$ に反射が観察され、 $2\theta = 29.7^\circ$ の反射はサブピークになっている。この様相は図2で示したKevlar 149の回折プロフィールとは全く異なっている。また、これらの内、 $2\theta = 14.7^\circ, 27.0^\circ, 29.7^\circ, 42.2^\circ$ の四つの反射に関しては子午線反射であることを確認できたが、 2θ から Bragg の条件を用いて求められる面間隔は互いに整数倍の関係を満たしておらず、共重合アラミドにおける子午線方向の分子鎖の周期性が複雑であることを物語っている。次に、四つの子午線反射を用いて共重合アラミドの E_1 の測定を行った。

図5には、HM-50の各子午線反射を用いて測定を行った結晶格子の σ - ϵ 曲線を示した。図より $2\theta = 14.7^\circ, 27.0^\circ, 42.2^\circ$ の三つのメインピークを用いて得られた測定点は互いに一致し、応力にして 1200 MPa に至るまで原点を通る一本の直線で表すことができた。また、直線の勾配より E_1 の値として 91 GPa が得られた。しかしながら、 $2\theta = 29.7^\circ$ のサブピークから得られた結果は、これらとは明らかに傾きの異なる直線で表され、 E_1 としても 74 GPa と低い値になった。このように、三つのメインピークを用いた場合とサブピークでは E_1 の値を異にし、さらに前述のように各子午線反射の面間隔が互いに整数倍の関係を満たさないことを考え併せると、共重合アラミドにおける子午線方向の分子鎖の周期性、言い換えるならば、結晶中のモノマー残基の配列が重要であるものと考えられる。この点に関して、一般に高分子の結晶構造解析においては、各回折スポットの位置および強度より、単位胞、空間群、単位胞中の原子の配列が求められ¹⁴⁾、得られる骨格構造と E_1 の対応関係について議論することができる。しかしながら、図1で示したようにHM-50のX線繊維図形は不鮮明であり、観測される回折スポットの数も少ないことから、通常的手段では解析が困難となることが予想される。そこでここでは、Blackwellら¹⁵⁻¹⁷⁾が、同じく非周期的な子午線反射を与える全芳香族ポリエステルについて適用したPoint Modelを用いることにより共重合アラミドの子午線方向の回折プロフィール、ひいては結晶中のモノマー残基の配列について検討を行った。

3. 3 HM-50の子午線方向のX線回折プロフィール

Blackwellらにより提唱されたPoint Model法とは、主鎖を構成するモノマー残基を各々点で表し、各分子鎖をこの点列とみなし、点列からのX線の散乱波の干渉を式(2)を用いて計算することにより回折プロフィールを再現する方法である¹⁵⁻¹⁷⁾。

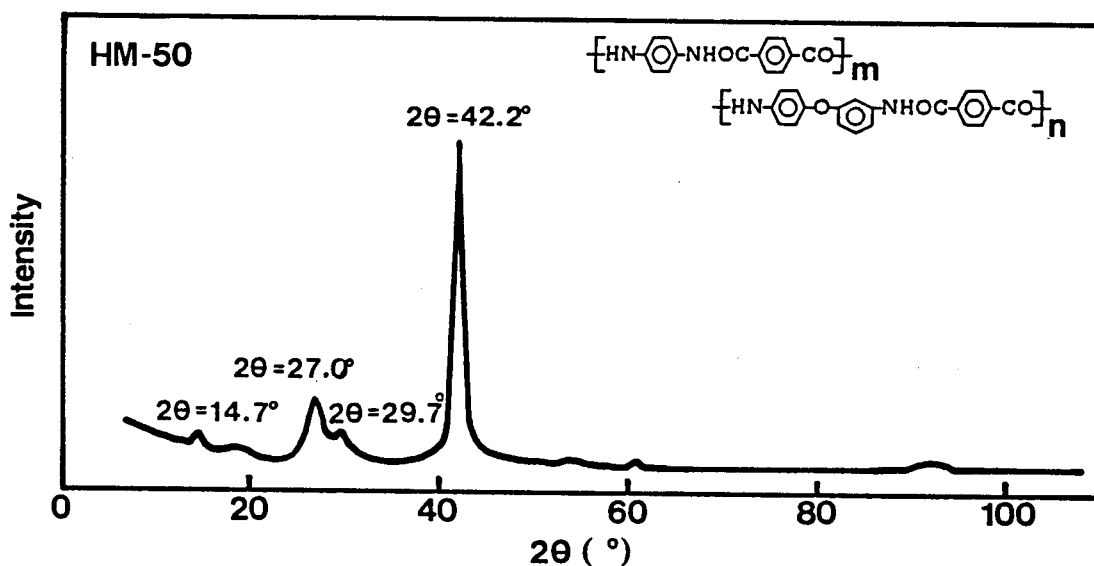


Fig. 4. Meridional X-ray diffraction profile of HM-50.

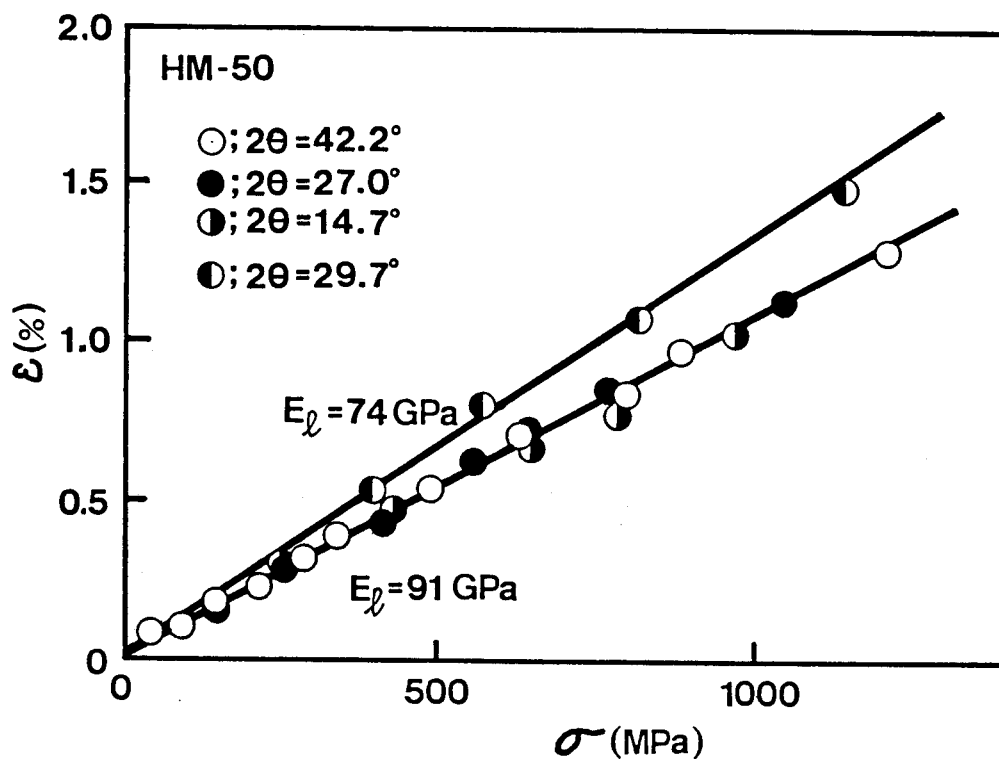
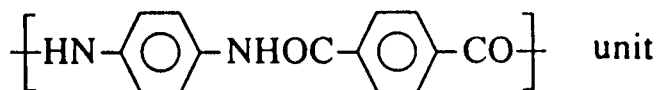


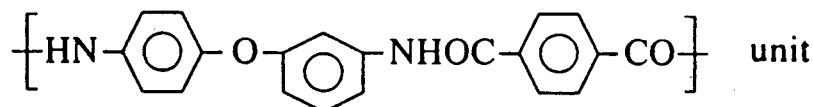
Fig. 5. Stress(σ)–strain(ϵ) curves for the meridional reflections of HM-50.

$$F^2(Z) = (1/n) \left\{ \sum_{A=1}^N \left(\sum_{j=1}^N \exp(2\pi i Z z_j) \right)^2 \right\} \quad (2)$$

ただし、 Z ; 逆格子空間における座標、 $F^2(Z)$; Z におけるX線散乱波の干渉強度、 n ; 分子鎖の本数、 N ; 一分子鎖中のモノマー残基の数、 z_j ; N ポイント中の j 番めのポイントの座標である。また、 $2\theta = 42.2^\circ$ の子午線反射より得られた分子鎖軸方向の微結晶長が86Åであったことを考慮し、 $N=12$ とした。さらに、共重合アラミドにおける



(PPTA unit)



(ether unit)

の割合が平均値として1:1であることから $n=64$ とした。

Point Model法においてはモノマー残基を点で代表させていることから、式(2)には各Point中での原子の配列および原子散乱因子を示す項は導入されていない。したがって、回折プロファイルの強度について議論することはできないが、回折ピークの出現位置に関する知見を得ることができる。この際、各Point間の距離、すなわち、モノマー残基の長さが重要になるが、これらは各々、図6に示したように、テレフタル酸残基; 6.42Å,

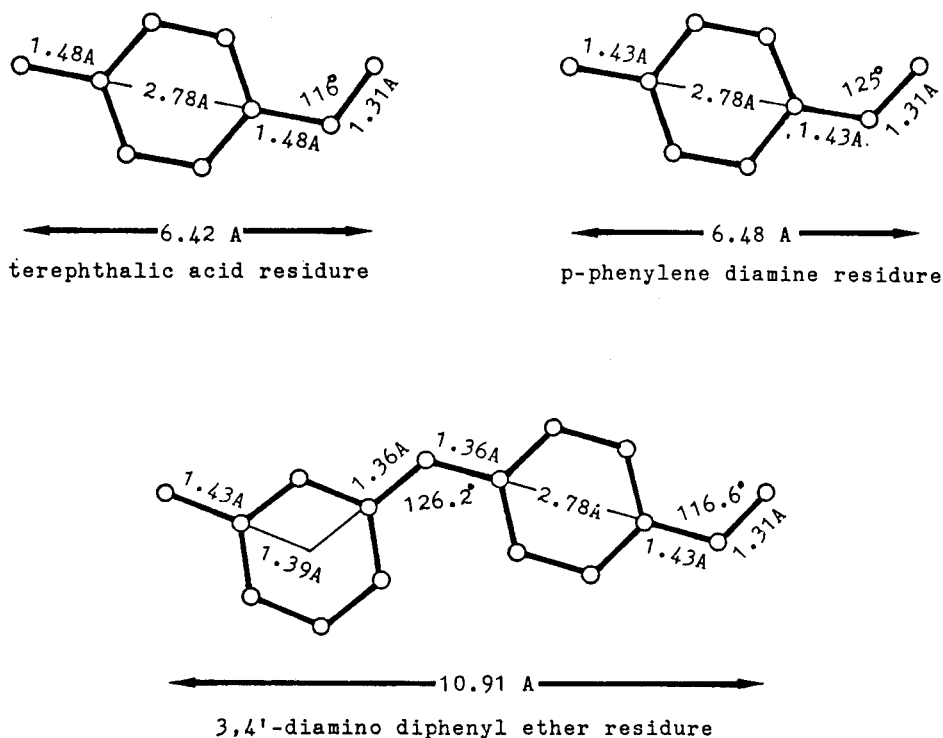


Fig. 6. Monomer residue length of terephthalic acid, *p*-phenylene diamine, and 3,4'-diaminodiphenylether.

p-フェニレンジアミン残基；6.48Å，3,4'-ジアミノジフェニルエーテル残基；10.91Åとした。テレフタル酸残基とp-フェニレンジアミン残基の長さは，PPTA結晶の値を参考にした⁵⁾。また，3,4'-ジアミノジフェニルエーテル残基の長さの決定にあたっては，ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)およびポリ(p-フェニレンオキサイド)結晶における結合角，結合長を参考にし，フェニル環に±30°の内部回転を持たせ，残基が鎖軸に平行に配列するように結合角を変化させた。

図7には，これらのモノマー残基の長さを用い，Point Model法により得られた計算結果を示した。図中(d)は，テレフタル酸残基とp-フェニレンジアミン残基が交互に配列したPPTA unit単独の場合の計算結果である。図より三つのピークが観察されるが，これらの位置は各々，図2に示したKevlar 149の(002)，(004)，(006)面からの回折ピークの位置に一致している。したがって，前述のようにPoint Model法においては回折強度について議論できないが，回折ピークの位置に関して実測のプロフィールを良く再現しているものと考えられる。

さて，図7(b)，(c)は，HM-50の構成成分であるPPTA unitとether unitがランダムに配列した場合(b)，および交互に配列した場合(c)の計算結果である。図より，両unitが交互に配列した場合に比較して，ランダムに配列した場合の方が，図7(a)に示した実測の回折プロフィールにおける三つのメインピークおよび一つのサブピークを良く再現しているように思われる。この点に関して最近，Blackwellらも¹⁸⁾ HM-50へのPoint Modelの適用を試み，両unitが完全にランダムに配列しているとした場合の計算結果で実測の回折プロフィールが説明できるとしている。

また，図7(e)に示したether unit単独の場合の計算結果および図7(d)の計算結果を，実測の回折プロフィールと比較すると，実測における $2\theta=14.7^\circ, 27.0^\circ, 42.2^\circ$ の三つのメインピークの回折位置付近にはether unit, PPTA unitいずれのピークも出現しているのに対して， $2\theta=29.7^\circ$ のサブピークの位置にはPPTA unit由来のピークは存在せず，ether unit由来のピークのみが存在している。したがって，三つのメインピークはether unitおよびPPTA unit両者の寄与を含んでいるのに対し，サブピークは共重合体中のether unitのみからの寄与に基づくものと考えられる。さらにこれらのことから考え，三つのメインピークから得た E_1 値91GPaはether unitとPPTA unitの両者の寄与を含む共重合アラミド全体の E_1 値に対応し，一方，サブピークから得られた E_1 値74GPaはether unit単独の E_1 値に対応するものと考えられる。この点に関して，田代ら¹⁹⁾もHM-50に比較してether unitの E_1 が低いことを報告している。

ここで，共重合アラミドHM-50の構成成分であるether unitとPPTA unitの間に力学的に直列モデルが成立しているとする，HM-50全体の $E_1=91$ GPa，およびPPTA unitの $E_1=$ Kevlar 149の $E_1=156$ GPaを用いることにより，ether unitの E_1 の値を計算することができる。その結果，71GPaが得られ，この値は $2\theta=29.7^\circ$ のサブピークを用いて実測された E_1

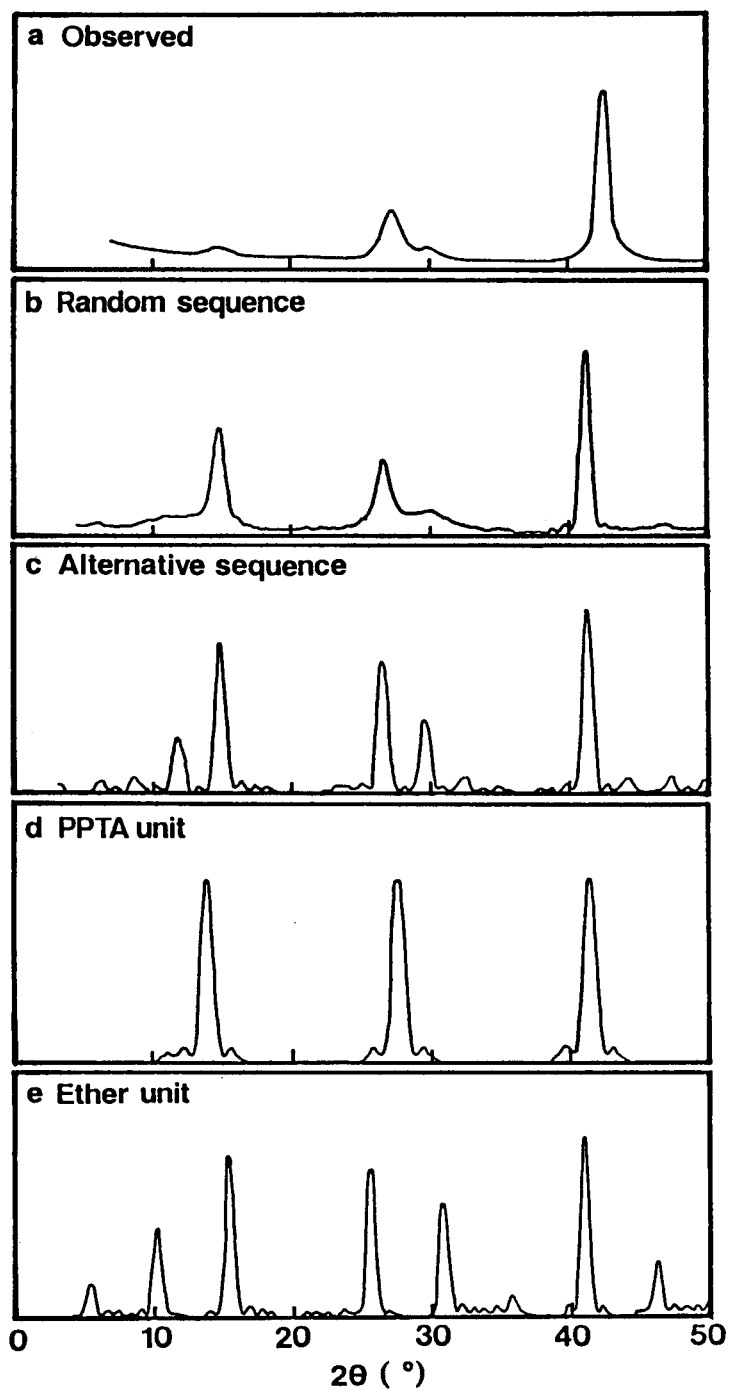


Fig. 7. (a) Observed and calculated meridional X-ray diffraction profiles for (b) random sequence, (c) alternative sequence of HM-50 and those for (d) PPTA unit, (e) ether unit.

値74GPaに一致している。このことから、共重合アラミドにおけるether unitの E_1 は、サブピークを用いて実測されたように74GPaであり、PPTA unitとの間に力学的に直列モデルが成立しているものと考えられる。

3. 4 HM-50とKevlar 149の結晶弾性率の比較

前項までで、Kevlar 149およびHM-50各々の結晶弾性率について検討を行ってきたが、次に、主鎖骨格への共重合成分の導入が結晶および試料に及ぼす影響について検討するため両アラミド繊維の比較を行った。

表2には、Kevlar 49, Kevlar 149, HM-50, およびether unitの密度(d_4^{30}), 分子鎖軸方向の微結晶長(D), バラクリスタル的な乱れ(g_{11}), E_1 , E_1' , 分子鎖一本の断面積(S), “分子鎖一本を1%伸長するのに要する力” f -値, 試料弾性率(Y_1), 試料の応力-ひずみ曲線の大応力域の傾きから求められる弾性率(Y_1'), 試料弾性率への結晶弾性率の寄与を表す Y_1/E_1 値を示した。

ここで、HM-50の分子鎖一本の断面積は、Kevlarの赤道反射を参考にして、HM-50の赤道最強反射をカーブ分離し、低角度側($2\theta=20.2^\circ$)および高角度側($2\theta=22.2^\circ$)の反射を各々、(110), (200)面からの回折と仮定することにより求めた。

表よりまず結晶弾性率に関して、Kevlar 49およびKevlar 149において E_1 の値は等しく156GPaと得られた。この値に分子鎖一本の断面積を考慮して得られる f -値は 3.16×10^{-5} dynとなる。また、HM-50の E_1 値および f -値は各々91GPa, 1.91×10^{-5} dynとなり、Kevlarよりも小さな値を示している。これらの値は他の汎用高分子、たとえばポリエチレン ($E_1=235$ GPa, f -値= 5.40×10^{-5} dyn), ポリビニルアルコール ($E_1=250$ GPa, f -値= 5.40×10^{-5} dyn), セルロースI型 ($E_1=127$ GPa, f -値= 4.20×10^{-5} dyn)等に比較して必ずしも大きな値ではない。これは、芳香族ポリアミドにおいて分子鎖の変形が大部分結合角の変形によって生じ

Table 1. Various properties of Kevlar 49, Kevlar 149, HM-50, and ether unit

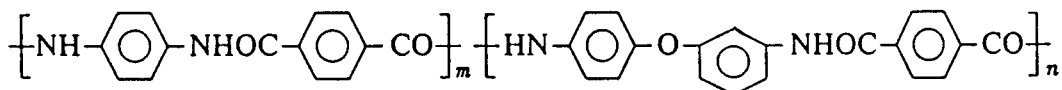
		Kevlar 49	Kevlar 149	HM-50	Ether unit
d_4^{30}	(g/cm ³)	1.453	1.481	1.407	
D	(Å)	214	205	86	
g_{11}	(%)	1.84	1.59	—	
E_1	(GPa)	156	156	91	74
					Calcd. 71
E_1'	(GPa)	186	186	91	
S	(Å ²)	20.2	20.2	21.0	
f	(10^{-5} dyn)	3.16	3.16	1.91	
Y_1	(GPa)	131	144	75	
Y_1'	(GPa)	145	156	75	
Y_1/E_1	—	0.84	0.92	0.82	

ており¹³⁾、この際、ベンゼン環の存在により、力のモーメントのかかる腕に相当する部分の長さが幾分長くなることに基づいているものと考えられる。また、HM-50においては、耐疲労性、耐薬品性などの物性の改良のため、分子鎖に柔軟なエーテル結合およびメタ位の結合を含むether unit ($E_1=74\text{GPa}$)が導入されたことにより、分子鎖の直線性が低下し、 E_1 値が小さくなったものと考えられる。

次に、試料弾性率 Y_1 に関して、いずれの試料においても前述のように $E_1 > Y_1$ 、 $E_1' > Y_1'$ の関係が成立していることは明らかである。また、Kevlar 49の Y_1 が131GPaであるのに対してKevlar 149の Y_1 は144GPaに増加した。この際、分子鎖軸方向の微結晶長Dはほぼ等しいのに対して、パラクリスタル的な乱れ g_{11} はKevlar 149の方が小さくなっている。この結果は Y_1 がDには依存せず、 g_{11} の減少に伴って直線的に増大するとしたBartonの報告²⁰⁾に対応している。HM-50の Y_1 はKevlar類に比較して小さな値を示しているが、これはHM-50の E_1 が本質的にKevlarよりも小さく、91GPaであることに基づいている。また、Kevlar 49、Kevlar 149において結晶格子のひずみが大応力域でレベルオフし、 E_1 値が増加したが、この結果は試料弾性率にも影響を及ぼし、 Y_1 に比較して Y_1' 値が増加するstress hardeningの現象が生じる一方、HM-50の結晶格子の応力-ひずみ曲線は大応力に至るまで直線的で、試料弾性率は Y_1 、 Y_1' 共に75GPaであった。

これら芳香族ポリアミドは、 E_1 が必ずしも大きな値ではなく、微結晶の配向度、完全さ、分子鎖のパッキングが良くないにもかかわらず、いずれも Y_1 は大きな値を示しており、高弾性率高分子の範疇に入る。特に、 Y_1/E_1 値はいずれのポリマーにおいても80%以上の高い値を示している。このことは、分子鎖が芳香環を主体とした剛直な構造を取り、結晶領域のみならず非晶領域においてもかなり伸び切った構造を有していることに基づくものと考えられ、芳香族ポリアミドにおいて試料物性への結晶物性の寄与が極めて大きいことが明らかになった。

4. 総 括



で表される共重合アラミド(HM-50)およびポリ(p-フェニレンテレフタルミド)(Kevlar149)の結晶弾性率 E_1 を測定した。Kevlar 149の E_1 値は156GPaであり、前節で取り上げたKevlar、Kevlar 29、Kevlar 49の E_1 値に一致した。一方、HM-50について $2\theta=14.7^\circ, 27.0^\circ, 42.2^\circ$ の三つの子午線反射を用いて得られた E_1 値は互いに一致し、91GPaであるのに対し、 $2\theta=29.7^\circ$ の子午線反射を用いて得られた E_1 値は74GPaであった。この現象についてPoint Modelを用いて検討を行った結果、前者が共重合体結晶全体の E_1 値を表しているのに対して、後者がHM-50中の共重合成分の E_1 値を表しているものと考えられた。試料弾性率はKevlar 149で144GPa、HM-50で75GPaであり、これら芳香族ポリアミドにおいて試料物性へ

の結晶物性の基与が極めて大きいことが明らかになった。

文 献

- 1) 中前勝彦, 西野 孝, 清水幸夫, 松本恒隆, 高分子論文集, 45, 573 (1988)
- 2) 中前勝彦, 西野 孝, 清水幸夫, 畑 克彦, 松本恒隆, 高分子論文集, 43, 499 (1986)
- 3) S. Ozawa, Prepr. SPSJ 2nd International Polymer Conference, Tokyo (1986), p. 37
- 4) 酒井 紘, 87/1高分子可能性講座, 講演要旨集, 東京 (1987), p. 37
- 5) 長谷川隆平, 茶谷陽三, 田所宏行, 日本結晶学会予稿集, 大阪(1973), p. 21
- 6) 梶 慶輔, 桜田一郎, 第21回高分子研究発表会 (神戸), p. 56 (1975)
- 7) L. I. Slutsker, Z. Y. Chereiskii, L. Y. Utevsii, V. N. Kuz'min, V. D. Kalmykova, T. S. Sokolova, A. V. Volokhina and G. I. Kudryavtsev, *Polym. Sci. USSR*, 17, 1808 (1975)
- 8) 矢吹和之, 伊藤 弘, 太田利彦, 繊維学会誌, 32, T-55 (1976)
- 9) M. G. Northolt and J. J. Van Aartsen, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 58, 283 (1977)
- 10) T. Ii, K. Tashiro, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, *Macromolecules*, 20, 347 (1987)
- 11) G. S. Fielding-Russell, *Tex. Res. J.*, 41, 861 (1971)
- 12) K. E. Perepelkin and Z. Y. Chereiskii, Prepr., International Symposium on Man-Made Fibers, Kalinin, USSR, 1, (1974), p. 142
- 13) K. Tashiro, M. Kobayashi and H. Tadokoro, *Macromolecules*, 10, 413 (1977)
- 14) 田所宏行, "高分子の構造", 化学同人, 京都(1976), p. 39
- 15) J. Blackwell and G. A. Gutierrez, *Polymer*, 23, 671 (1982)
- 16) G. A. Gutierrez, R. A. Chivers, J. Blackwell, J. B. Stamatoff and H. Yoon, *Polymer*, 24, 937 (1983)
- 17) J. Blackwell, R. A. Chivers, G. A. Gutierrez and A. Biswas, *J. Macromol. Sci. -Phys.*, B24, 39 (1985-1986)
- 18) J. Blackwell, R. A. Cageao and A. Biswas, *Macromolecules*, 20, 667 (1987)
- 19) 田代孝二, 第9回レビュー講演会, 講演要旨集, 京都 (1986), p. 50
- 20) R. Barton, Jr., *J. Macromol. Sci. -Phys.*, B24, 119 (1985-1986)

第四節 絹フィブロイン¹⁾

1. 緒 言

絹フィブロインは最も重要な繊維状ポリペプチドの一つである。絹繊維の歴史はおよそ6000年前の中国にまで遡ることができる。合成繊維が出現した今日においても衣料用繊維として重要な位置を示めるのみならず、生体親和性にすぐれ、酵素の固定化用担体等としても有用であることが報告されている^{2, 3)}。天然繊維としての絹繊維の独特の風合いは他の合成繊維の追隨を許さないものがあり、美しい光沢などの特長と共にフレキシブルでかつ弾性回復性に優れる等その力学物性の面から特異な高分子とすることができる。絹フィブロイン(*Bombyx mori*)の結晶領域はグリシン、アラニン、セリンのアミノ酸残基(存在比3:2:1)から構成されており⁴⁾、その分子鎖はアミノ酸一残基ごとに折れ曲がった大きなジグザグを描き、完全に伸び切った構造から5.6%短縮している⁵⁾。また、このようなコンフォメーションを有する隣接分子鎖が水素結合で結ばれ、いわゆるanti-parallel chain plated sheets 構造を形成している。この構造はタンパク質の最も典型的な構造の一つである。

本節では、絹フィブロインの分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_l を測定し、 β シート構造の力学物性を明らかにすると共に絹フィブロインの上記力学特性を結晶構造の面から検討した。

2. 実験方法

2. 1 試 料

原試料としては国産の家蚕(*Bombyx mori*)生糸を用いた。このような家蚕の吐糸した状態の生糸においてはセリシンがフィブロインを被覆している。そこでセリシンを除く目的で、0.5%のMarseilles Soapおよび0.5%の Na_2CO_3 水溶液で30min精練を行った後、イオン交換水で洗浄し、風乾を行った。得られた絹フィブロインをその後、200℃で1時間、定長下熱処理を行い、デシケーター中で保存したものを E_l 測定用試料とした。

試料の密度は浮沈法(ベンゼン-四塩化炭素系、30℃)により測定を行った結果、1.375 g/cm³であった。

分子鎖軸方向の微結晶長および乱れを求めるため、子午線反射である(002)、(006)面からの回折プロフィールに前章までに従い、 $\text{CuK}\alpha$ 線のDoubletの補正および装置の補正を行い、逆格子空間での積分幅 δS を求めた。後述のように子午線反射としては(002)、(006)反射の2つの反射しか観察されなかったことから、系にはパラクリスタル的な乱れが存在すると仮定して、微結晶長 D および乱れ g_{11} を求めた。

試料の応力-ひずみ曲線は引張り試験機(株)島津製作所オートグラフSD-100型)を用い、

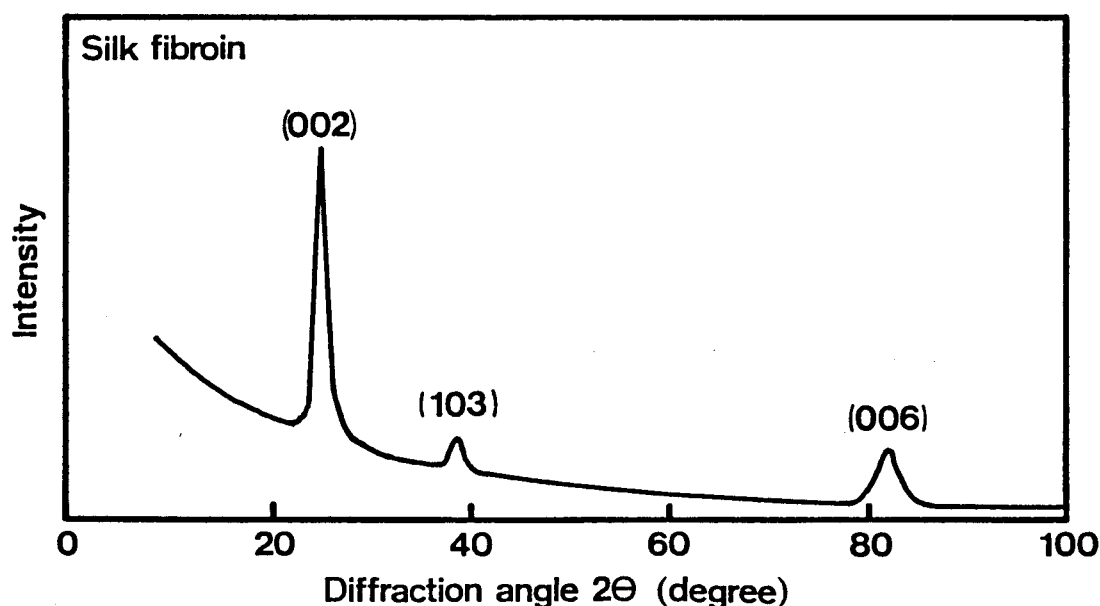


Figure 1 Meridional diffraction pattern of silk fibroin

原長30mm, クロスヘッドスピード3mm/min, 25℃, 60%RHの条件にて測定を行った。

2. 2 結晶弾性率の測定

結晶弾性率の測定は前章までに準じ, ロードセルを利用した定荷重法にて行った。

図1には, ディフラクトメーター(理学電機㈱製, RAD-Bシステム)を用い, 対称透過法により測定を行った絹フィブロインの子午線方向の回折プロファイルを示した。図より $2\theta = 25.4^\circ, 39.7^\circ$ および 83.2° に三つの反射が観察された。Marshら⁵⁾によれば絹フィブロイン(*Bombyx mori*)II型結晶(silk II)は単斜晶系に属し, 格子定数として $a=9.44\text{Å}$, $b=9.20\text{Å}$, $c=6.97\pm0.03\text{Å}$ (繊維軸), $\gamma=90^\circ$ の単位胞に2本の分子鎖が含まれている。そこでこれらの値を用いると, $2\theta = 25.4^\circ$ および 83.2° のピークは各々(002), (006)面からの反射に帰属することができる。また, $2\theta = 39.7^\circ$ のピークは上記格子定数および面法線の子午線からの傾斜角(13.9°)より(103)反射と指数付けすることができた。また, セリン残基からの反射が低角度側に生じるとする報告⁴⁾もあるが, 今回の試料においては観察されなかった。そこで, 本実験においては(002), (006), 二つの子午線反射を E_1 の測定に用いた。

3. 結果および考察

3. 1 絹フィブロインの結晶弾性率

図2には, 絹フィブロインII型結晶, 子午線方向(002)反射のDebye-Scherrer環に沿った, 無応力下(○)および応力100MPa下(●)における回折強度分布曲線を示した。図の曲線の半価幅(H°)より次式を用いて得られる微結晶の配向度(Π)は無応力下, 応力下いずれの

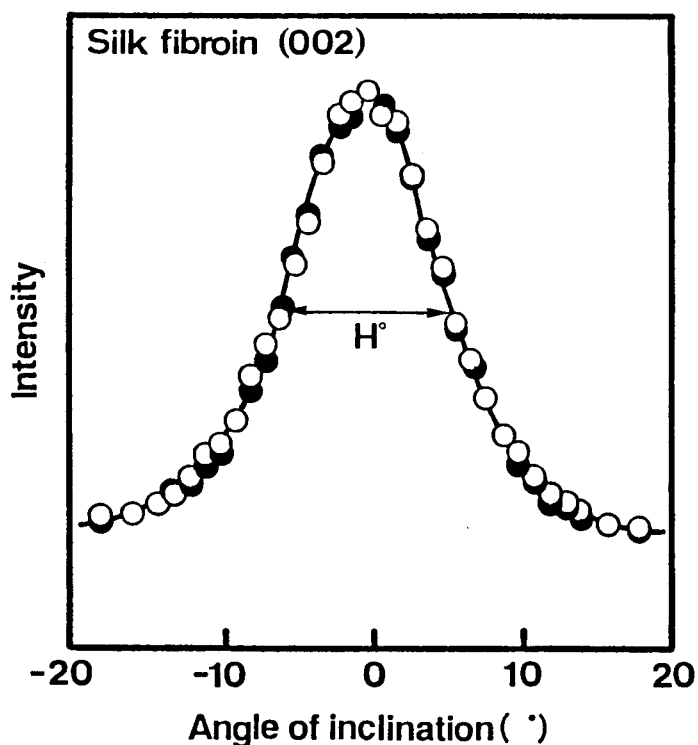


Figure 2 Diffraction intensity vs. the angle of inclination for the (002) plane of silk fibroin. At 0 (○) and 100 MPa (●)

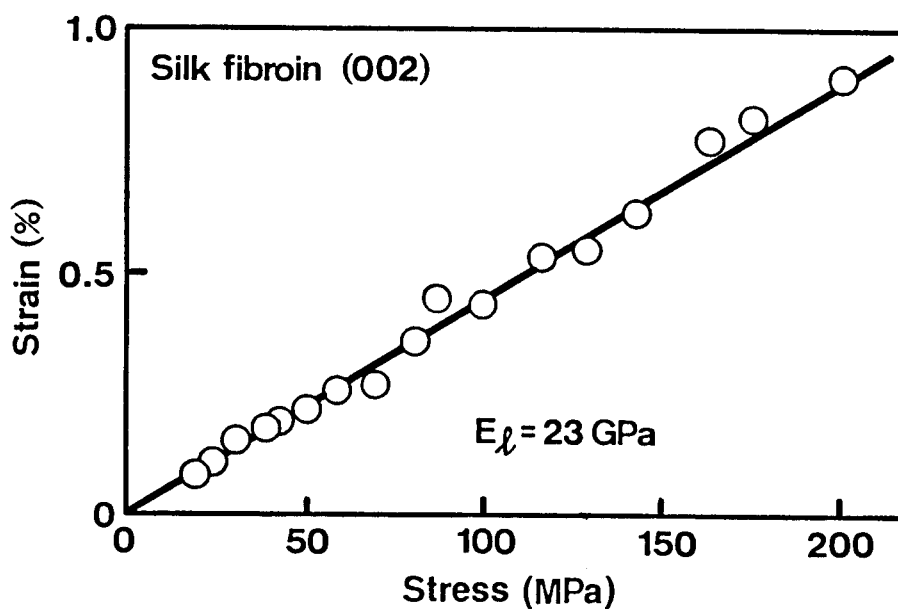


Figure 3 Stress-strain curve for the (002) plane of silk fibroin

場合においても0.94であった。

$$\Pi = (180 - H^\circ) / 180$$

また、回折強度も応力により変化しなかった。これらのことは100MPaの応力範囲において微結晶の配向性は変化せず、破壊が生じていないことを示している。次に、この格子面を用いて絹フィブロインの E_1 の測定を行った。

図3には、silk II結晶(002)面を用いて測定を行った結晶格子の応力(σ)—ひずみ(ε)曲線を示した。図より、各測定点は原点を通る一本の直線で表すことができ、その勾配より E_1 を求めると、23GPaの値が得られた。また、 E_1 値に分子鎖一本の断面積($21.7 \text{ \AA}^2$)を考慮することにより得られる、”分子鎖一本を1%伸長するのに要する力” f -値は $0.50 \times 10^{-5} \text{ dyn}$ となる。これらの値は、結晶内で分子鎖が平面ジグザグ構造を有するポリエチレン、ポリビニルアルコールの E_1 値、 f -値の1/10程度の低い値である。そこで次に、分子鎖骨格構造の面よりこの点について検討を行った。

図4には、Marshら⁵⁾により提唱されているsilk IIの分子鎖骨格構造を示した。前述のように、分子鎖はアミノ酸残基ごとに折れ曲がった大きなジグザグを描いており、伸び切った平面ジグザグ構造に比較して5.6%短縮している。したがって、絹フィブロインの E_1 値として23GPaと低い値が得られたのは、分子鎖が短縮した構造を有しており、その変形には力の定数の小さい内部回転の機構が大きく寄与しているためであると考えられる。

骨格構造に注目すると、図中(ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)で示したようにsilk IIの内部回転角は($\phi_1, \phi_2, \phi_3 = -142^\circ, 180^\circ, 145^\circ$)であり、これは化学的には別種の高分子であるが、ポリイソブチレンオキサイド(PIBO)の内部回転角⁶⁾($\phi_1, \phi_2, \phi_3 = -153^\circ, 180^\circ, 153^\circ$)に類似している。PIBOの E_1 値としては実測値29GPa、計算値29.3GPaが報告されており⁷⁾、絹フィブロインの E_1 値(23GPa)に類似している。すなわち、絹フィブロインとPIBOは化学的には全く異なる高分子であるが、骨格構造が互いに類似しており、似通った E_1 値になった。これは従来示されてきたように、 E_1 値は分子鎖の骨格構造、ひいては変形機構にのみ依存し、強い分子鎖間相互作用、側鎖等にはほとんど影響されないことに対応していると考えられる。

silk IIの E_1 値としては飯塚により、Treloarの方法⁹⁾を用いて160GPaの値が報告されている⁸⁾。この値は実測値に比較して非常に大きい。これはTreloarの計算方法では分子鎖の変形に内部回転の寄与が考慮されていないためであり、逆に言えば、silk IIの実測 E_1 値、 f -値が低いことは、分子鎖が短縮した構造を有しており、その変形には力の定数の小さい内部回転の機構が大きく寄与していることを示唆していると考えられる。

結晶学的に等価な格子面を用いた場合、前章までで示したPEEK、PEK、PPSおよびナイロン6を除き、一般にいずれのポリマーにおいても反射次数にかかわらず一致した E_1 値が得られている。そこで次に、絹フィブロインについて(006)面を用いてこの点を確認した。

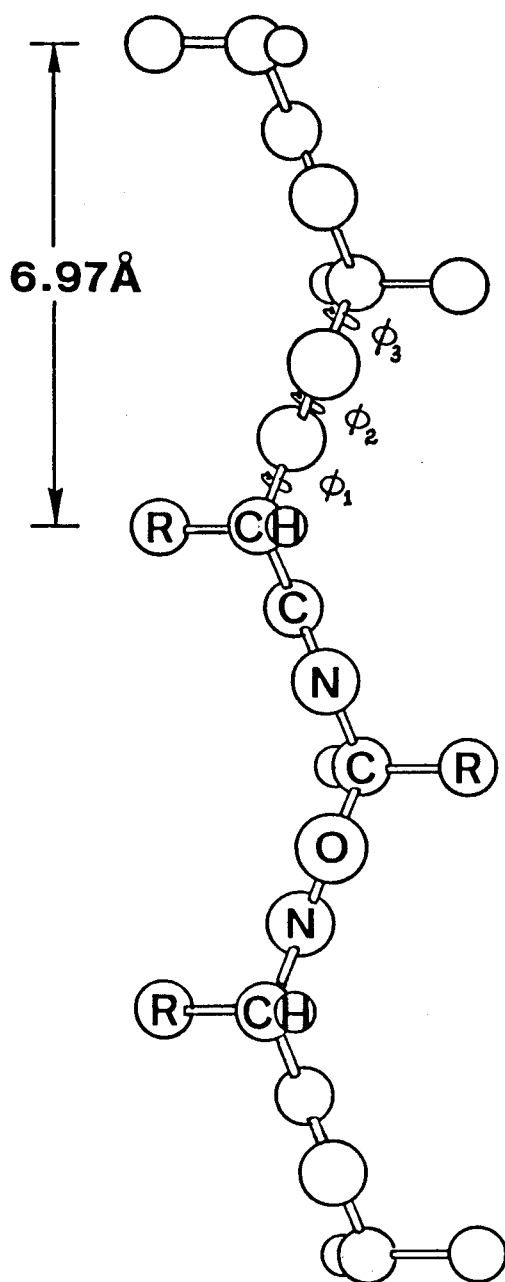


Figure 4 Molecular structure of silk fibroin II after Marsh *et al.*⁵

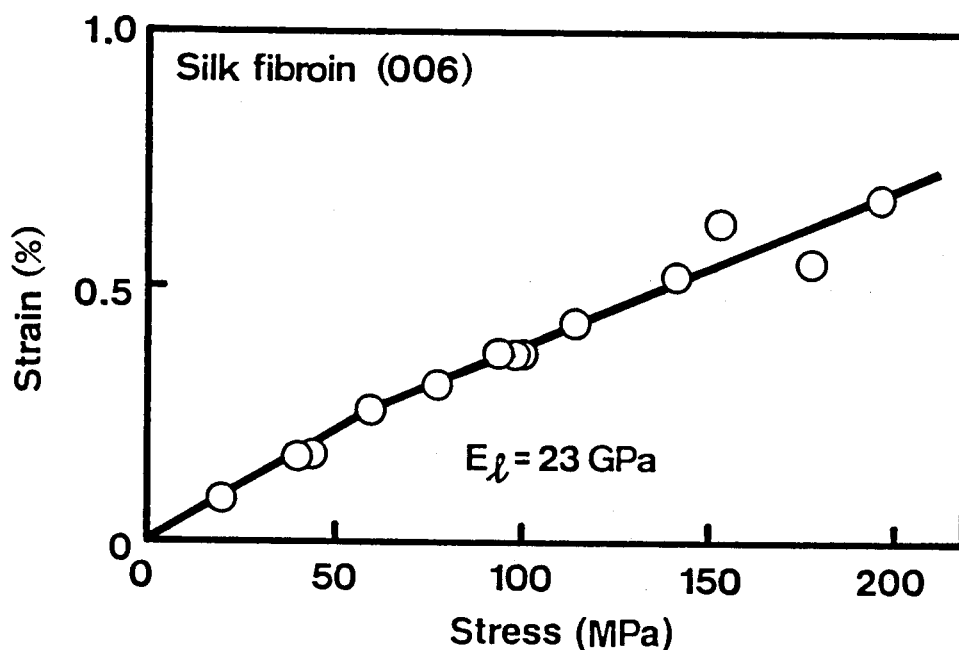


Figure 5 Stress-strain curve for the (006) plane of silk fibroin

図5には、silk II結晶(006)面を用いて測定を行った結晶格子の σ - ϵ 曲線を示した。格子ひずみ ϵ が100MPa以上の高応力側でレベルオフする現象が観察されるが、 ϵ はいずれの場合も可逆的であった。また、初期勾配より、(002)面を用いた場合と同じく、 $E_l = 23\text{GPa}$ が得られた。

表1には、荷重前、応力下(200MPa)、および除重後の絹フィブロインの微結晶長 D 、パラクリスタルの乱れ g_{11} を示した。荷重前の無応力下では $D=106\text{\AA}$ 、 $g_{11}=1.7\%$ であったが、

Table 1 Effect of applied tensile stress on the crystallite size and lattice distortion in the direction parallel to the chain axis of silk fibroin

Stress (MPa)	Crystallite size ($\text{\AA}$)	Lattice distortion (%)
Before loading	106	1.7
200	89	1.9
After unloading	108	1.7

応力下で D は減少し、 g_{11} は増加した。さらに、除重によりこれらの値は元の値に回復している。このような応力下での微結晶の破壊あるいは乱れの増加は図5に示した高応力域での ε のレベルオフの一つの原因として考えられるが、詳細に関しては今後検討すべき問題と考えられる。また、(002)面、(006)面を用いて得られた E_1 値が互いに一致したことから、本試料において微結晶長は十分大きく、表1に示した応力による微結晶長の変化はラウエ因子の変化、ひいてはその変化に基づく回折位置の変化をもたらしていないものと考えられる。

3. 2 試料弾性率と繰り返し試験

図6には、本実験で用いた絹フィブロイン試料の応力(σ)—ひずみ(ζ)曲線を示した。初期勾配より試料弾性率 Y_1 として10GPaが得られ、破断伸び、強度は各々、330MPa、8.9%であった。Kevlar等の高性能繊維を除いて、一般の合成繊維において Y_1 と E_1 の比、(Y_1/E_1)値は30%程度までであるのに比較して、絹フィブロインにおいては43.5%と高い値である。このことは、絹フィブロインの非晶領域の分子鎖の形態が幾分伸長した状態にあることを示している。この点に関して、絹フィブロインの小角X線散乱パターンにピークが生じないことから、非晶領域の秩序性が高いものと考えられる。

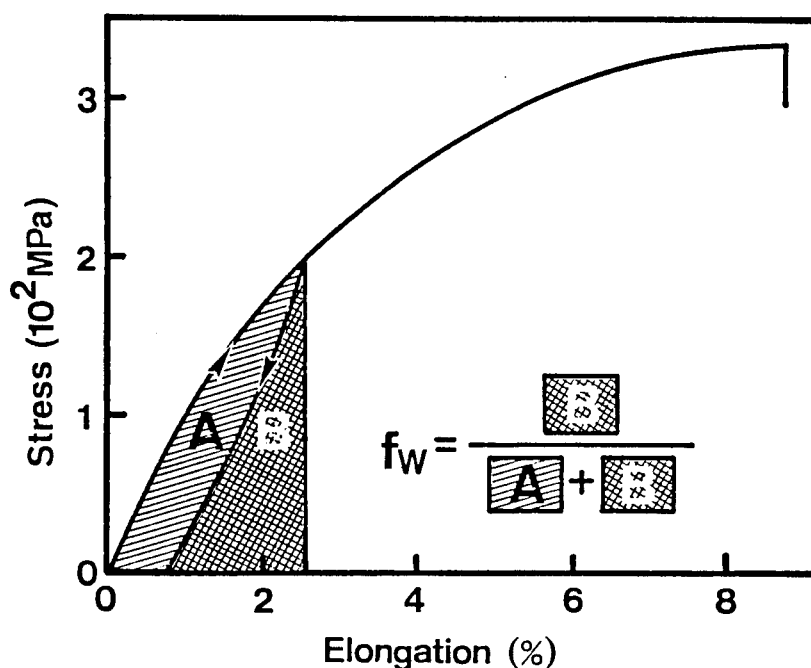


Figure 6 Stress—elongation curve for the specimen of silk fibroin and schematic recovery curve. f_w denotes the elasticity of elongation work

飯塚らは、周波数170Hzにて動的粘弾性を測定し、繊維径の減少と共に弾性率および結晶化度が上昇することを報告している⁶⁾。ここで、繊維径を0に外挿すると弾性率として187 g/denが得られる。密度を1.37 g/cm³と仮定すると、この値は22.6GPaになり、 E_1 値(23 GPa)に非常に近い値になる。このように絹フィブロイン試料の弾性挙動は結晶領域のそれに近いが、このことはまた、弾性回復性に優れるなどの特性をももたらすものと考えられる。そこで弾性回復性に関して次のような実験を行った。

一般に、応力-ひずみ曲線の下面積は変形に要するエネルギーに対応している。そこで図6に示したように伸長時の応力を破断強度の60%である200MPaに固定し、伸長時の面積(図中、 S_A+S_B)と回復時の面積(図中、 S_B)の比、すなわち伸長仕事の弾性度($f_w=S_B/(S_A+S_B)$)をもって弾性回復性のパラメーターとした。さらにこの応力範囲で繰り返し試験を行い、各回の試料弾性率($\circ$)、 $f_w(\bullet)$ を繰り返し数に対してプロットを行い、得られた結果を図7に示した。絹フィブロインの初期弾性率 Y_1 は10GPaであり、この値は繰り返しに伴い増加し、5回以後12GPaで一定となった。絹フィブロインにおいては破断直前まで伸長しても微結晶の配向度は変化しないことが報告されている⁷⁾。したがって、上記 Y_1 の増加は繰り返し中の延伸効果により非晶領域の分子鎖が伸長されたためと考えられる。さらに、 f_w も繰り返し5回以後、ほぼ1となった。このことは絹フィブロインの弾性回復性

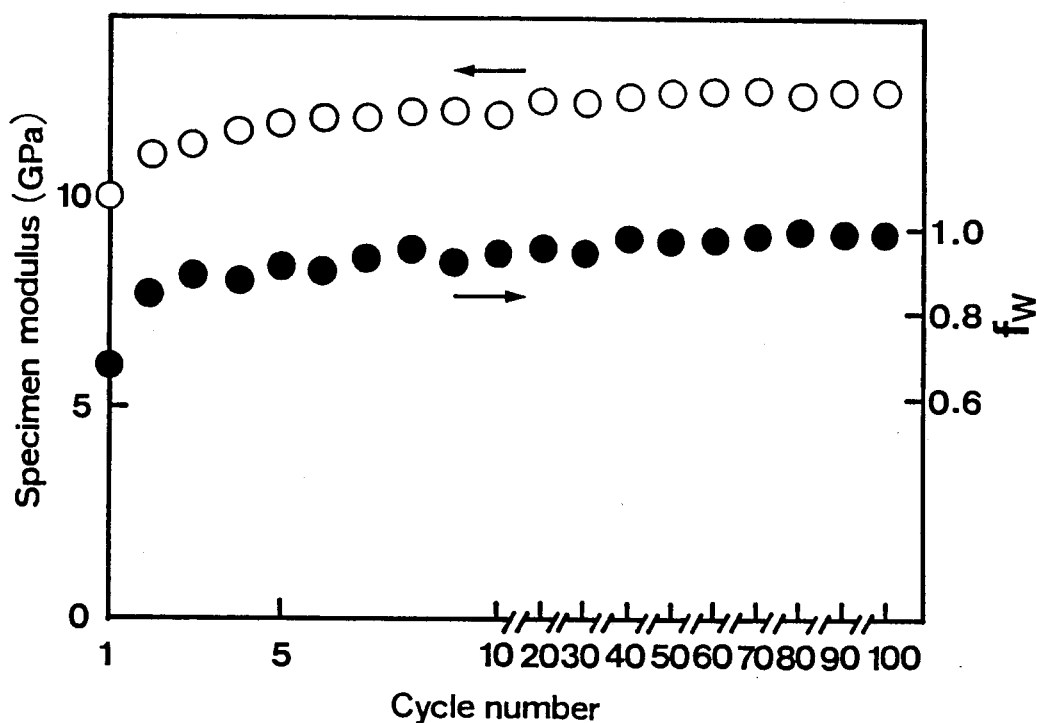


Figure 7 Relationship between recycle test number and ($\circ$) specimen modulus, ($\bullet$) f_w of silk fibroin

がほぼ完全であることを示している。これらのことから、絹フィブロインの力学物性に結晶領域の物性が大きく寄与しており、このことがフレキシブルで弾性回復性に優れるという特異な力学物性を与えるものと考えられる。

4. 総 括

絹フィブロイン(*Bombyx mori*)II型(silk II)の結晶弾性率 E_c を測定した。(002)面、(006)面(繊維軸=c軸)を用いて得られた E_c は互いに一致し、23GPaの値が得られた。小さな E_c 値となったのは、silk IIの分子鎖が平面ジグザグ構造に比較して5.6%短縮した構造を有しており、鎖の伸長が、力の定数の小さい内部回転の機構により生じたためと考えられた。試料弾性率は10GPaであり、この値は E_c 値の43.5%に対応した。伸長仕事の弾性度は繰り返し数5回以降ほぼ1となった。これらのことは、試料のマクロな変形に結晶領域の弾性変形が反映された結果と考えられた。

文 献

- 1) K. Nakamae, T. Nishino, and H. Ohkubo, *Polymer*, 30, 1243 (1989)
- 2) A. Kuzuhara, T. Asakura, R. Tomoda, and T. Matsunaga, *J. Biotechnol.*, 5, 199 (1987)
- 3) E. Iizuka, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 41, 163 (1985)
- 4) K. H. Meyer, M. Fuld, and O. Klemm, *Helv. Chim. Acta*, 23, 1441 (1940)
- 5) R. E. Marsh, R. B. Corey, and L. Pauling, *Biochim. Biophys. Acta*, 16, 1 (1955)
- 6) K. Kaji, and I. Sakurada, *Makromol. Chem.*, 148, 261 (1971)
- 7) K. Kaji, T. Shintaku, K. Nakamae, and I. Sakurada, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 12, 1457 (1974)
- 8) E. Iizuka, *Biorheology*, 3, 1 (1965)
- 9) L. R. G. Treloar, *Polymer*, 1, 95, 279, 290 (1960)

第九章 ポリエステルの結晶弾性率およびその温度依存性

第一節 ポリエチレンテレフタレート¹⁾

1. 緒 言

ポリエチレンテレフタレート(PET)は代表的なポリエステルであり、繊維としてのみならずフィルム、ボトル、エンジニアリングプラスチック等として広範な用途、環境で使用されている。本節ではPETの分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_l の温度依存性について検討した。また最近、WardらはPETの E_l を測定し、試料により E_l 値が異なることから応力均一の仮定に疑問を投げ掛けている²⁾。そこで本節ではこの点を含め検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 試 料

E_l 測定用試料としては、240℃、2時間定長下熱処理を行ったPETモノフィラメント(帝人製、直径=0.4mm)を使用した。粘度平均分子量は o -クロロフェノール溶液、25℃における極限粘度数 $[\eta]=0.612$ から求めた結果³⁾、19900であった。

図1には、熱処理を施したPETのX線繊維図形を示した。図より微結晶の配向性ならびに結晶性は良好である。

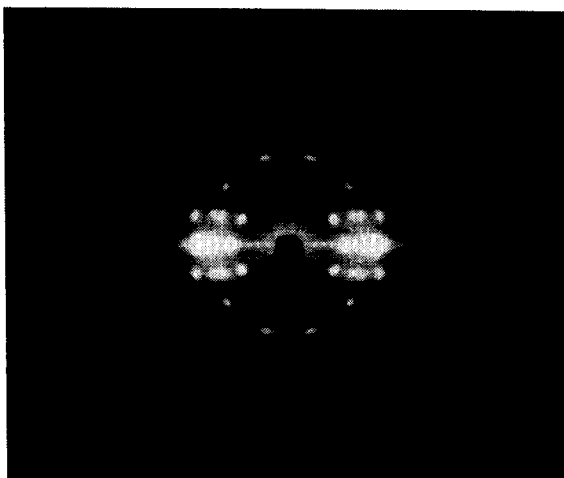


FIG. 1. X-ray fiber photograph of heat-treated poly(ethylene terephthalate).

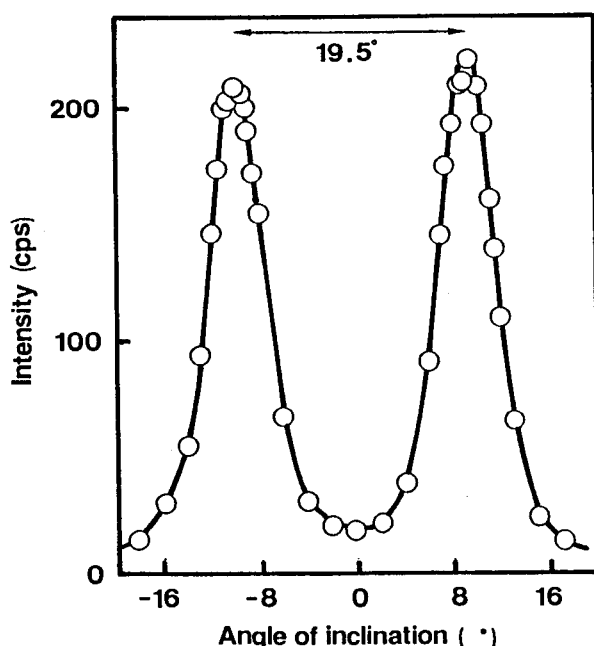


FIG. 2. Diffraction intensity versus the angle of inclination for the $(\bar{1}05)$ plane of poly(ethylene terephthalate).

試料の密度は浮沈法(ベンゼン-四塩化炭素系, 30℃)により求めた結果, 1.399 g/cm³であった。結晶密度, 非晶密度を各々1.455 g/cm³⁴⁾, 1.355 g/cm³⁵⁾と仮定すると, 結晶化度は55%となる。

PET結晶は三斜晶系に属し, $a=4.56\text{Å}$, $b=5.94\text{Å}$, $c=10.75\text{Å}$, $\alpha=98.5^\circ$, $\beta=118^\circ$, $\gamma=112^\circ$ の単位胞に1本の分子鎖が含まれている⁴⁾。 E_1 の測定に用いた格子面は $(\bar{1}05)$ 面であり, その回折角は 42.67° であった。

図2には, $(\bar{1}05)$ 反射のDebye-Scherrer環に沿った回折強度分布曲線を示した。図中2つのピークの隔たりより, $(\bar{1}05)$ 面の面法線は繊維軸に対して 9.75° 傾いていることがわかる。これは上記結晶構造から予想される傾斜に一致している。このことは, PETでしばしば観察されるtilting, すなわち, c 軸が延伸軸から傾いて配向する現象が本PETでは生じていないことを意味している。図2のピークの半価幅より微結晶の配向度は0.97と得られた。

試料の融点は示差走査熱量計(株式会社精工舎製SSC-560S)を用い, 昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で測定を行った結果, 265°C であった。

$(\bar{1}03)$, $(\bar{1}05)$ 反射の回折プロフィールにCuK α 線のDoubletおよび装置の広がり補正を行い, 乱れとしてパラクリスタル的な乱れを仮定することにより解析を行った結果, 微結晶長 D および乱れ g_{11} として各々, $D=97\text{Å}$, $g_{11}=1.09\%$ が得られた。

長周期は、小角X線散乱装置(理学電機製)を用い、得られたプロフィールから空気散乱を差し引いて得られた曲線のピーク位置にBraggの条件を適用することにより求めた結果、142Åであった。

2. 2 結晶弾性率の測定

PET結晶は三斜晶系に属し子午線反射が存在しないことから、前述のように($\bar{1}05$)反射を用いて E_l の測定を行った。また、ピーク位置の読み取り誤差は $\pm 1/100^\circ$ であり、これは面間隔にして $\pm 0.00047\text{\AA}$ 、ひずみにして $\pm 0.022\%$ に対応している。このように傾斜した格子面を用いて測定を行う場合には、厳密にはc軸の傾きによる応力およびひずみの補正を行う必要がある。しかしながら、これらの補正効果は小さいことから従来と同様⁴⁾このような補正は行わなかった。なお、測定にあたっては、試料の傾斜角度を 80.25° (図2のピーク位置)に固定して行った。

試料の応力-ひずみ曲線は、引張り試験機(株式会社島津製作所製オートグラフIM-100型)を用い、原長20mm、クロスヘッドスピード5/minの条件にて各温度で測定し、その初期勾配より試料弾性率を求めた。

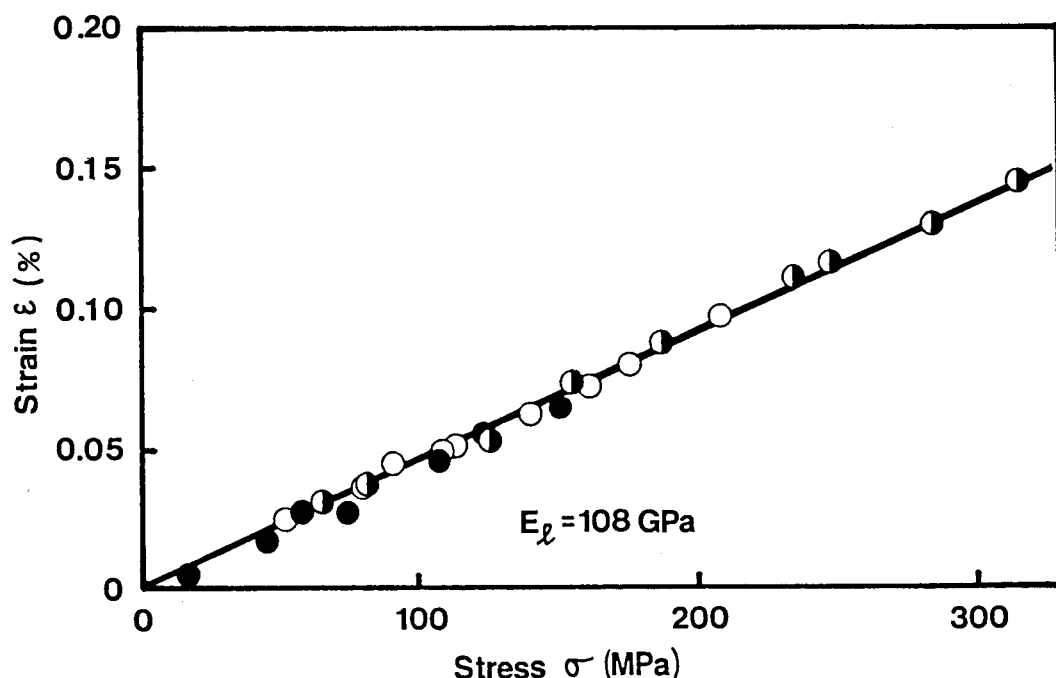


FIG. 3. Stress (σ)-strain (ϵ) curves for the ($\bar{1}05$) plane of (○) poly(ethylene terephthalate) used in this study, (◐) poly(ethylene terephthalate), and (●) copoly(ethylene terephthalate/isophthalate) (8.3 mol%) at room temperature.

3. 結果および考察

3. 1 常温における結晶弾性率

常温におけるPETの E_1 値の再現性を検討するため、まず常温での測定を行った。

図3には、微細構造を異にするPET試料($\bar{1}05$)面を用いて測定を行った、17°Cにおける結晶格子の応力(σ)-ひずみ(ϵ)曲線を示した。図中○は本実験の試料についての結果であり、●、●は各々、PET(密度=1.410 g/cm³, 試料弾性率=18.6GPa), PET/8.3mol%イソフタレート共重合体(密度=1.405 g/cm³, 試料弾性率=9.8GPa)についての結果である⁶⁾。図より明らかなように、全ての測定点は実験誤差範囲内で一致し、応力300MPaに至るまで原点を通る一本の直線で表すことができ、その勾配より E_1 値として108GPaが得られた。このよ

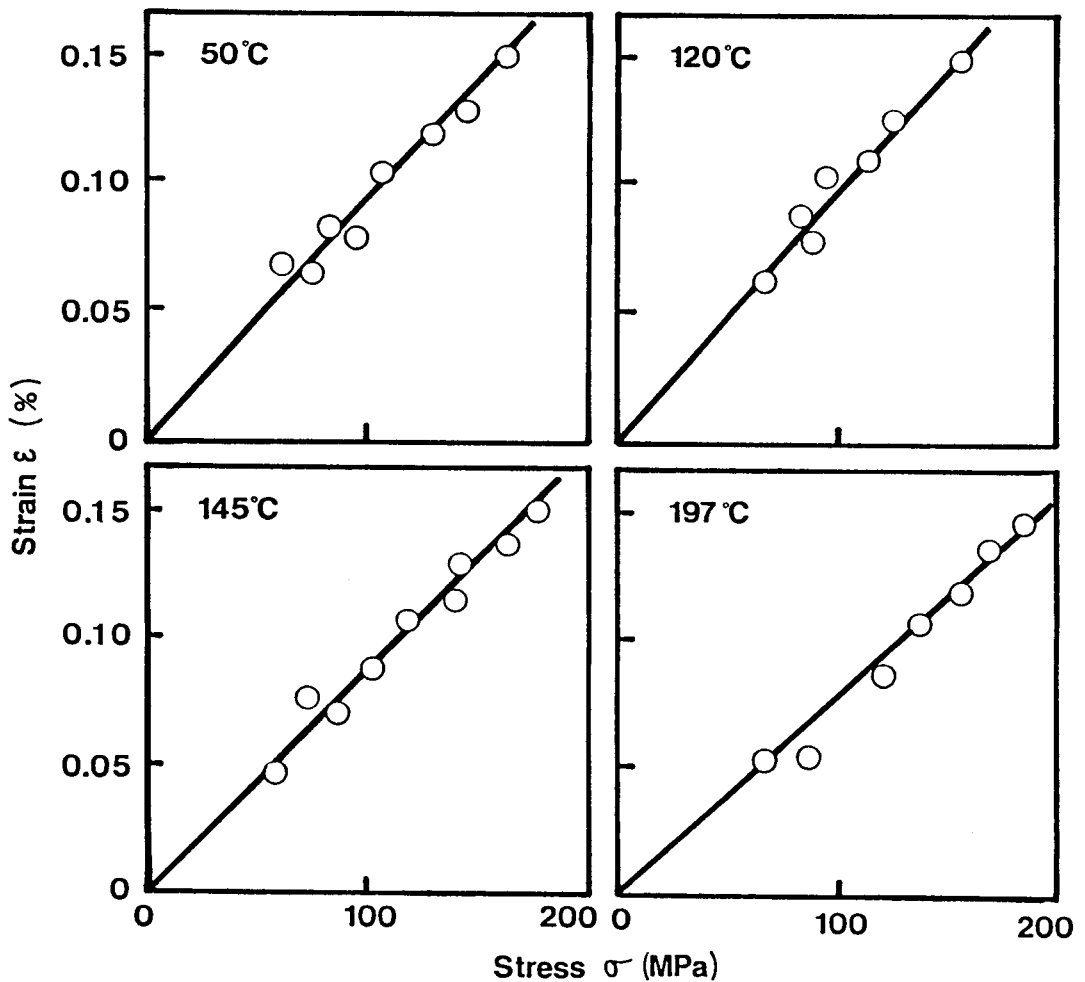


FIG. 4. Stress (σ)-strain (ϵ) curves for the ($\bar{1}05$) plane of poly(ethylene terephthalate) at different temperatures.

うに微細構造を異にするこれらPETの E_1 値が一致したことから、PETにおいても応力均等の仮定は成立しているものと考えられる。この E_1 値は計算値(95GPa⁷⁾, 122GPa⁸⁾, 146GPa⁹⁾)にほぼ一致している。また、分子鎖一本を1%伸長するのに要する力 f 値は、 E_1 値および分子鎖一本の断面積(20.4Å²)より 2.24×10^{-5} dynであった。

次に、常温以上での E_1 について検討した。

3. 2 結晶弾性率の温度依存性

図4には、常温以上各温度で測定を行ったPET結晶($\bar{1}05$)面についての σ - ϵ 曲線を示した。いずれの σ - ϵ 曲線も原点を通る直線で表すことができ、結晶格子のひずみは可逆的であった。

図5には、図4の σ - ϵ 曲線の勾配より得られた E_1 値と温度の関係を示した。 E_1 値は常温から215℃まで108GPaであり、実験誤差($\pm 10\%$)範囲内で一定であった。また、 D_{g11} はこの温度範囲で一定であった。これらのことは、微結晶の部分的な融解あるいは乱れの増加が200℃までの温度範囲で生じていないことを意味している。

前章までで示したように、高温で E_1 が低下しない場合、その温度範囲で鎖軸方向の面間隔の熱膨張係数 α_c は一定であり、一方、高温で E_1 が低下する場合、同じ温度域で α_c が変化することを示してきた。そこで次に、 E_1 が高温に至るまで一定であったPETについ

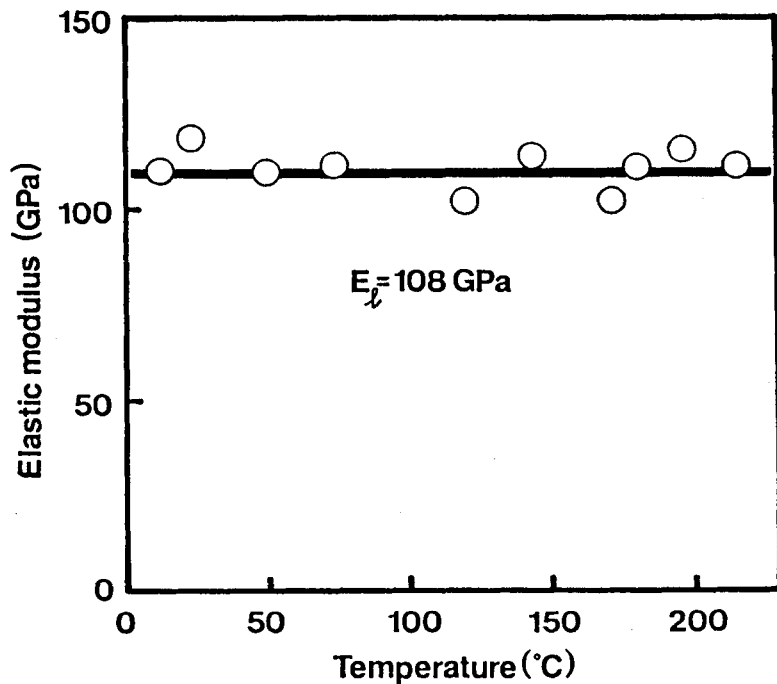


FIG. 5. Relationship between temperature and the elastic modulus E_1 of poly(ethylene terephthalate).

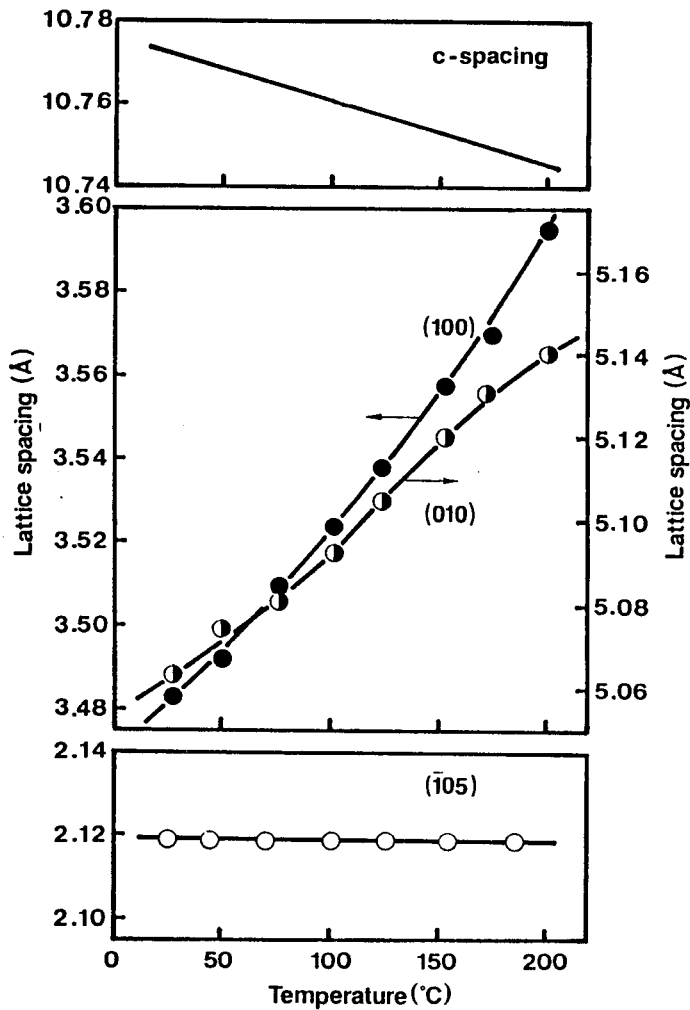


FIG. 6. Effect of temperature on the lattice spacing for the (100), (010), ($\bar{1}05$) plane and c-spacing of poly(ethylene terephthalate).

ても面間隔の熱膨張挙動について検討した。

図6には、無応力下におけるPET結晶($\bar{1}05$), (100), および(010)面の面間隔と温度の関係を示した。前述のように($\bar{1}05$)面の面法線は繊維軸から 9.75° 傾斜している。そこで、次式を用いて面の傾きを補正することにより求めたc軸長を図6中一番上に示した。

$$\Delta c/c_0 = 0.951 (\Delta d/d_0) + 0.0490 (\Delta a/a_0)$$

ただし、 c_0, d_0, a_0 は各々、常温におけるc軸長、($\bar{1}05$)面の面間隔、a軸長であり、 $\Delta c, \Delta d, \Delta a$ は各々の温度変化である。

図より、(100), (010)面の面間隔は温度の上昇に伴い顕著に熱膨張したが、($\bar{1}05$)面の面

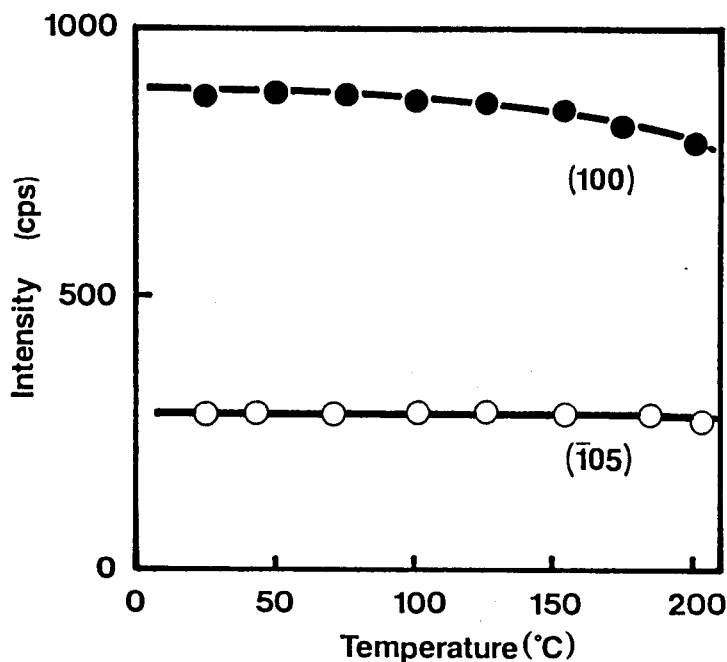


FIG. 7. Effect of temperature on the diffraction intensity for the (100) and ($\bar{1}05$) plane of poly(ethylene terephthalate).

間隔は25℃から200℃まで一定であった。このように各方向の熱膨張挙動に異方性が大きいのは、本質的に高分子の鎖軸方向が共有結合で結ばれているのに対して、分子鎖間には van der Waals力、 π 電子相互作用等の二次結合力が働いているためである。また、c軸長は温度の上昇に伴い減少した。このことはPETの分子鎖が温度の上昇に伴い熱収縮していることを意味しており、熱膨張係数 α_c は $-1.4 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ となる。しかしながら、 α_c は200℃まで一定であり、面間隔の熱膨張挙動において屈曲点は存在しなかった。このことは α_c の符号は逆であり、 α_c 、 E_1 の絶対値も大きく異なっているが、第六章第二節で取り上げたアイソタクチックポリ(4-メチル-1-ペンテン)の α_c 、 E_1 いずれもが高温まで一定であったことに対応している。したがって、PETにおいても α_c が一定であることから、結晶内分子鎖の運動性の様式は200℃までの温度範囲で変化せず、 E_1 が一定であったものと考えられる。

図7には、(100)、および($\bar{1}05$)反射の回折強度に及ぼす温度の影響を示した。(100)反射の回折強度は温度の上昇に伴い減少した。X線の回折強度は原子振動の増大に伴い減少するが、($\bar{1}05$)反射のそれは200℃まで一定であった。広幅NMRより堀井らは、次節で取り上げるポリブチレンテレフタラートの四つのメチレン基は高温で容易に回転するが、一方、PETの二つのメチレン基は高温においても回転しにくいことを報告している¹¹⁾。これらのことから考え、PETの骨格構造は熱に対して安定であるものと考えられる。

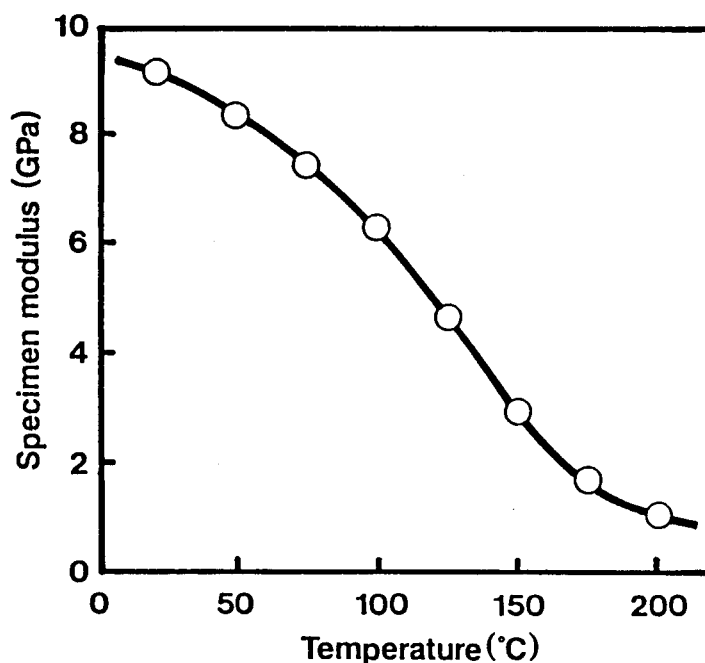


FIG. 8. Relationship between temperature and specimen modulus Y_1 of poly(ethylene terephthalate).

PETの分子鎖はO-CH₂結合部分の内部回転により、常温において完全に伸び切った骨格構造から2%短縮している。しかしながら、田代らの計算に基づけば、この内部回転は分子鎖の伸長にほとんど寄与せず、C-C結合の伸長および結合角の変角が主に寄与する。図5に示したように、PETの E_1 が215℃まで一定であったことから、共有結合の伸長および結合角の変角の力の定数は本実験で行った温度かつ応力範囲では変化しなかったものと考えられる。

図8には、マクロな試料弾性率(Y_1)と温度の関係を示した。 Y_1 値は25℃で8.9GPaであったが、温度の上昇に伴い低下し、200℃では1.2GPaにまで低下した。 E_1 は215℃に至るまで変化しなかったにもかかわらず、 Y_1 がこのような低下したのは、非晶領域の弾性率が高温において低下したためであると考えられる。Wardらは、特に試料のtiltingが大きい場合、 E_1 値がモルフォロジーを反映して小さくなる現象を報告しており、これを応力不均一の立場から検討している。この際、Wardらが言うように非晶領域の一部が結晶領域と力学的に並列であるならば、非晶領域の弾性率が高温で低下した場合、結晶領域への応力の集中が生じ、温度の上昇に伴い見掛け上、 E_1 は低下するものと考えられる。しかしながら高温に至るまで E_1 が108GPaと一定であり、また、tiltingを示さない試料を本実験で用いていることから、応力均等の仮定は成立しているものと考えられた。

4. 総 括

ポリエチレンテレフタレート(PET)の結晶弾性率 E_c の温度依存性を測定した。鎖軸方向の熱膨張係数は25℃から200℃まで一定であり、それと対応して E_c 値も215℃まで108GPaと一定であった。このことは、PETにおいては E_c の低下をもたらすような分子運動が結晶内で生じず、各結合の力の定数が高温、高応力に至るまで一定であったことを意味している。試料全体の弾性率は高温で低下したにもかかわらず、結晶弾性率が高温に至るまで一定であったことから、力学的な面から見た場合、本実験で用いたPETにおいても応力均等の仮定が成立しているものと考えられた。

文 献

- 1) K. Nakamae, T. Nishino, F. Yokoyama, and T. Matsumoto, *J. Macromol. Sci. -Phys.*, B27, 407 (1988)
- 2) T. Thistlethwaite, R. Jakeways, and I. M. Ward, *Polymer*, 29, 61 (1988)
- 3) M. Iwama, and K. Kamada, "Polymer Handbook" 2nd Ed., J. Brandrup Ed., IV-25, John Wiley & Sons, New York (1975)
- 4) R. de P. Daubeny, C. W. Bunn, and C. J. Brown, *Proc. Roy. Soc.*, A226, 531 (1954)
- 5) E. L. Ringwald, and E. L. Lawton, "Polymer Handbook" 2nd Ed., J. Brandrup Ed., V-72, John Wiley & Sons, New York (1975)
- 6) 桜田一郎, 梶 慶輔, 高分子化学, 26, 817 (1969)
- 7) K. Tashiro, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, *Macromolecules*, 10, 413 (1977)
- 8) L. R. G. Treloar, *Polymer*, 1, 279 (1960)
- 9) W. J. Lyons, *J. Appl. Phys.*, 29, 1429 (1958)
- 10) I. Sakurada, and K. Kaji, *Makromol. Chem. Suppl.*, 1, 599 (1975)
- 11) F. Horii, A. Hirai, K. Murayama, R. Kitamaru, and T. Suzuki, *Macromolecules*, 16, 273 (1983)

第二節 ポリブチレンテレフタレート¹⁾

1. 緒 言

芳香族ポリエステルの中でポリブチレンテレフタレート(PBT)は力学的特性に優れ、結晶化速度が速いことから、前節で取り上げたポリエチレンテレフタレート(PET)と並び、五大エンジニアリングプラスチックの一つとして、近年使用量が急増している高分子である²⁾。また、PBTは合成高分子中極めて珍しく、応力により α 型からより伸びた β 型へ可逆的に結晶転移を起こし、その際のエネルギーが衝撃エネルギーを吸収することから耐衝撃性を有するポリマーとして注目を集めている^{3, 4)}。本節では、高温下での機械的性質を論じるうえで重要である、PBTの分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_c の温度依存性を測定し、試料物性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

2. 1 試 料

試料として用いたPBTフィラメントは、市販ペレット(三菱化成工業(株)製ノバドゥール5010)を250℃で熔融紡糸し、氷水中で急冷した後、60℃で4倍に延伸し、緊張下で200℃、60min熱処理を行い作製した。

図1には、このようにして作製した試料のX線繊維図形を示した。図より本試料は α 型のパターンを示し、結晶性は良好である。微結晶の配向度は前章までに準じ、 $(\bar{1}04)$ 反射

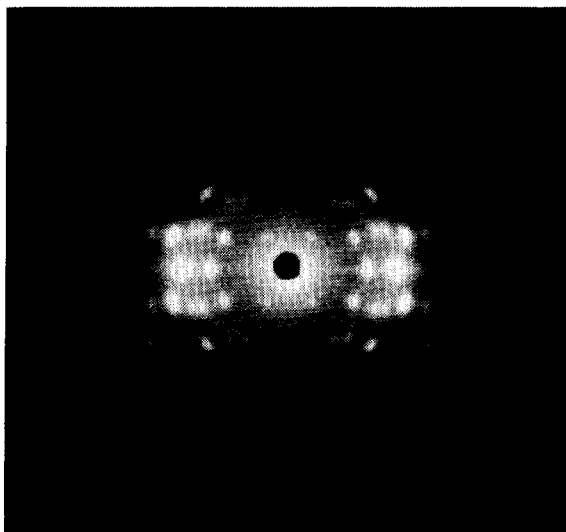


Fig. 1. X-ray fiber photograph of α -form poly(butylene terephthalate).

のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線の半価幅より求めた結果、0.95であった。

試料の密度は浮沈法（ベンゼン－四塩化炭素系、30℃）で求めた結果、1.341g/cm³であった。

試料の融点は示差走査熱量計（株式会社精工舎製SSC-560S）を用い、昇温速度10℃/minの条件で測定した結果、232℃であった。

2. 2 結晶弾性率の測定

PBT α 型結晶は三斜晶系に属し、 $a=4.83\text{\AA}$, $b=5.94\text{\AA}$, $c=11.59\text{\AA}$, $\alpha=99.7^\circ$, $\beta=115.2^\circ$, $\gamma=110.8^\circ$ の単位胞中に一本の分子鎖が含まれている⁵⁾。

E_1 の測定はPBT α 型結晶($\bar{1}04$)面を用い、前章までに準じて行った。 $(\bar{1}04)$ 反射は上記格子定数に従えば、 $2\theta=31.57^\circ$ にその回折が出現し、面法線と子午線のなす角（傾斜角）は 11.8° である。そこで E_1 の測定に際しては、傾斜角度を回折強度が最大となる位置、 78.2° に固定して行った。また、傾斜角が小さいことから前節と同様、面の傾きによる応力およびひずみの補正は行わなかった。

試料の応力－ひずみ曲線は、引張り試験機（株式会社島津製作所製オートグラフIM-100型）を用い、原長40mm、クロスヘッドスピード50mm/minにて各々の温度で測定した。

3. 結果および考察

3. 1 回折強度に及ぼす温度および応力の影響

まず、測定に用いたPBT α 型結晶($\bar{1}04$)面の回折強度に及ぼす温度および応力の影響について検討した。

図2には、無応力下でのPBT α 型結晶($\bar{1}04$)面の回折強度に及ぼす温度の影響について示した。回折強度は温度の上昇と共に低下した。また、150℃まで加熱しても回折ピークの半価幅は変化せず、 β 型結晶の($\bar{1}04$)反射に基づく回折ピーク($2\theta=28.25^\circ$)は現われなかった。これらのことから、温度の上昇に伴う回折強度の低下は α 型結晶の部分的な融解および β 型結晶への転移によるものではなく、温度の上昇に伴い結晶内分子鎖の熱振動が激しくなり、格子面が乱れた結果であると考えられる。このことは、温度因子について、単なる熱振動は格子面をばく然とさせる効果を持つため回折強度を減少させるが、回折線の幅を広くするものではないことに対応していると考えられる⁶⁾。

図3には、PBT α 型結晶($\bar{1}04$)面の回折強度に及ぼす応力の影響を各測定温度ごとに示した。測定温度50℃では回折強度は応力30MPaまで一定であった。しかしながら、温度の上昇と共にこのプラトー領域は減少し、測定温度125℃では応力10MPaで回折強度が低下し始めた。これは、温度の上昇に伴い α 型から β 型への転移に要する応力が減少したためであると考えられる。この点に関して、田代ら³⁾も温度の上昇に伴い α 型から β 型への転移に要する応力が減少すると報告しているが、図3の結果はこれに対応している。

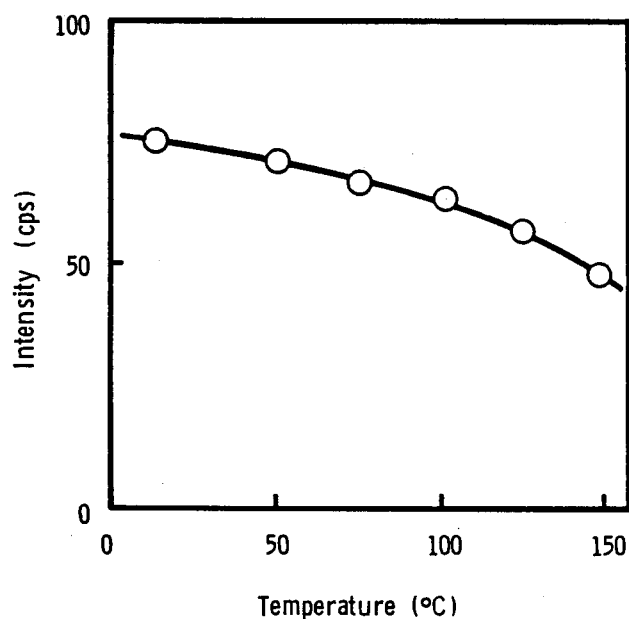


Fig. 2. Effect of temperature on diffraction intensity for the ($\bar{1}04$) plane of α -form poly (butylene terephthalate).

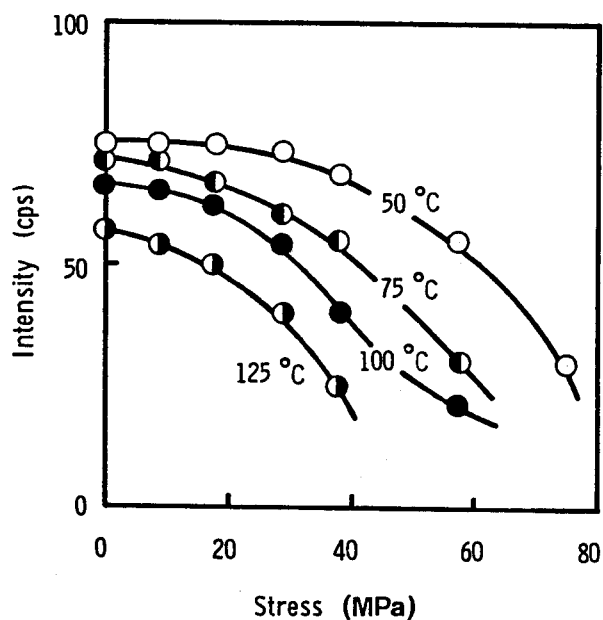


Fig. 3. Effect of stress on diffraction intensity for the ($\bar{1}04$) plane of α -form poly(butylene terephthalate).

3. 2 面間隔に及ぼす温度の影響

図4には、 E_i の算出の基準となる無応力下でのPBT α 型結晶($\bar{1}04$)面の面間隔に及ぼす温度の影響を示した。面間隔は温度の上昇に伴い、熱膨張により増大した。さらに70℃付近には屈曲点が存在した。この屈曲点の前後での面間隔の熱膨張係数を求めると、低温側では $4.0 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であるのに比較して、高温側では $11.7 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ となり約3倍となった。すなわち、この温度域を境とし高温側でPBT α 型が分子鎖軸方向に熱膨張しやすくなった。ただし、 α 型から β 型への転移の際の分子鎖の伸長は約12%であることからこの格子定数の変化はあくまで α 型の熱膨張である。さて、前節までで示してきたように、PETを含め多くの高分子結晶は温度の上昇に伴い分子鎖軸が熱収縮するが、第六章第二節で取り上げたアイソタクチックポリ(4-メチル-1-ペンテン)のように分子鎖が結晶内で大きく短縮した構造を有している場合には熱膨張も観察された。PBT α 型の場合、図5⁵⁾に示したように、骨格構造中4つのメチレン基は屈曲した構造を有しており、完全に伸び切った平面ジグザグ構造に比較して分子鎖は12%短縮している。従って図4の結果は、温度の上昇に伴い、特に、屈曲点以上の温度域で非調和熱振動が激しくなり、屈曲したメチレン基が内部回転により伸長されたためであると考えられる。このことは、屈曲点に相当する温度域付近でメチレン基の運動性が高まるとする広幅NMRの解析結果⁷⁾からも支持される。さらに、メチレン基の内部回転は分子鎖軸に対して直角方向の面間隔の増大を伴うものと考えられる。

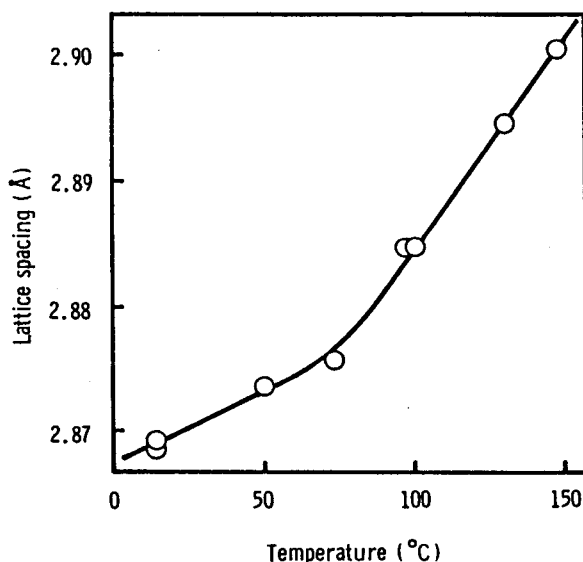


Fig. 4. Effect of temperature on lattice spacing for the ($\bar{1}04$) plane of α -form poly(butylene terephthalate).

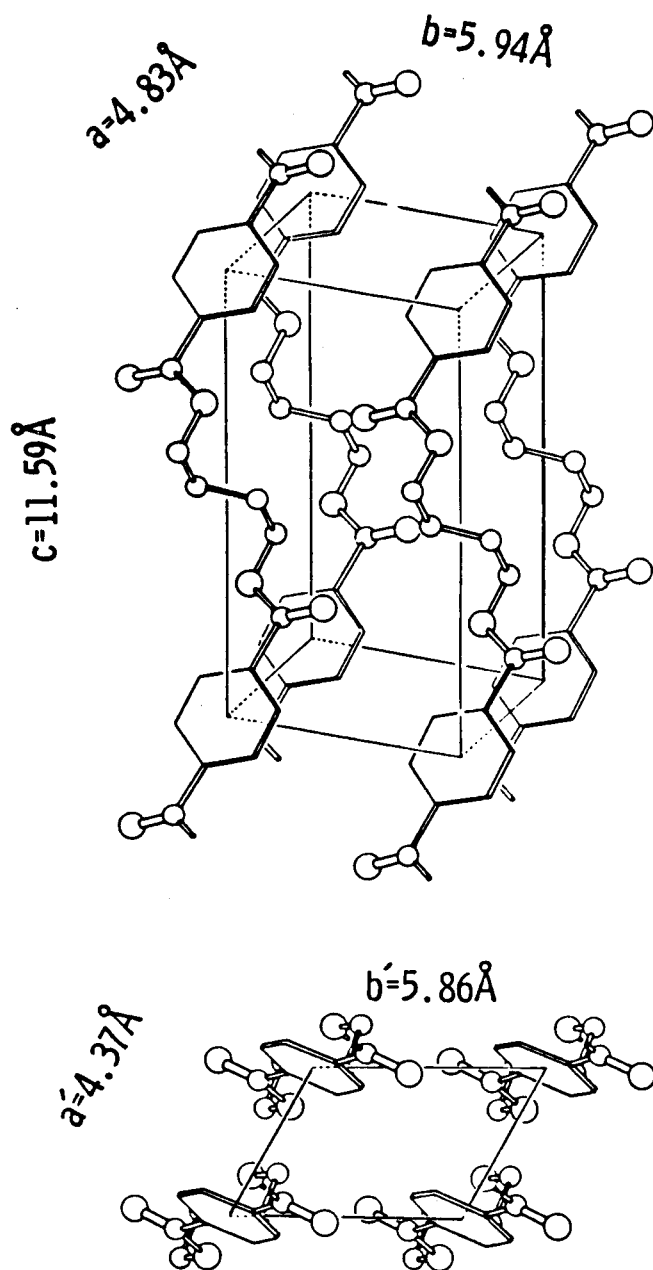


Fig. 5. Arrangement of molecules in crystal of the α -form poly(butylene terephthalate).⁵⁾ above: projection normal to the (010) plane below: projection along c axis.

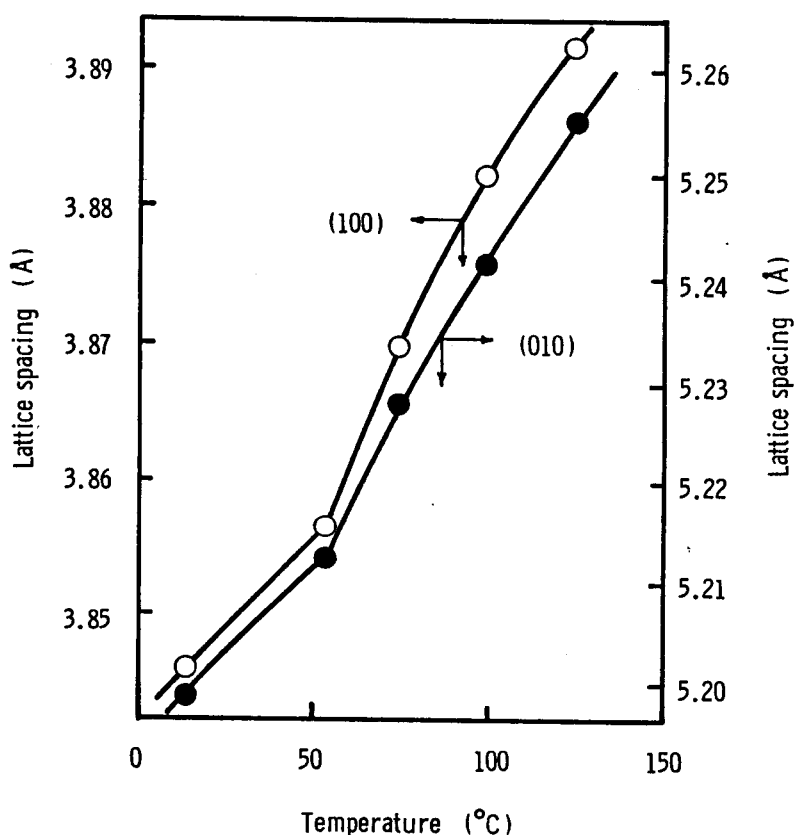


Fig. 6. Effect of temperature on lattice spacing for the equatorial reflection (100) and (010) planes of α -form poly(butylene terephthalate).

図6には、PBT α 型(100)面および(010)面の面間隔に及ぼす温度の影響を示した。面間隔は温度の上昇に伴い増大し、図4で示した屈曲点に相当する温度域で熱膨張係数が変化した。図4、図6の結果より屈曲点の前後での単位胞の体積熱膨張係数を求めると、低温側に比較して高温側では約2倍となる。また、これら熱膨張係数は他の高分子結晶に比較して極めて大きな値である。したがって、PBT α 型結晶は温度の影響を受けやすい結晶であり、特に、高温では非調和熱振動が極めて激しい状態にあるといえる。そこで次に、PBT α 型の結晶弾性率の温度依存性について検討を行った。

3. 3 結晶弾性率の温度依存性

図7には、PBT α 型結晶($\bar{1}04$)面を用いて測定を行った E_1 と温度の関係を示した。常温での E_1 の値は既に報告されたように13GPaである⁸⁾。しかしながら、前項の図4、図6に示した屈曲点に相当する温度域以上では E_1 は大きく低下し、130℃では4.8GPaと常温での

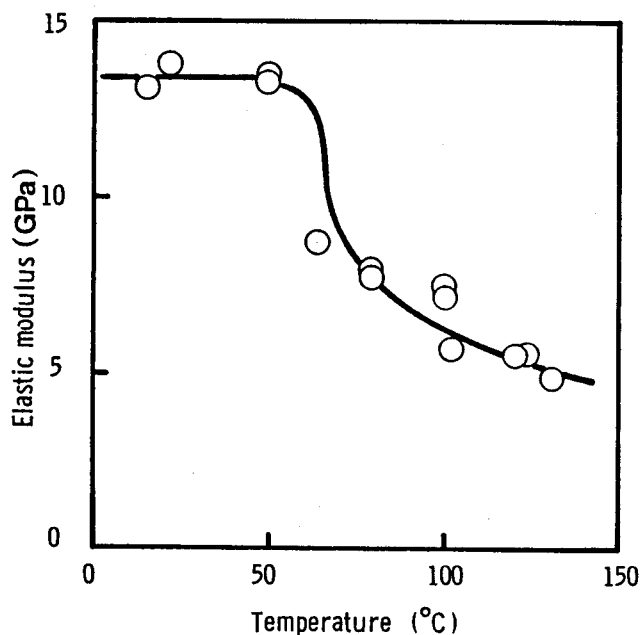


Fig. 7. Effect of temperature on elastic modulus for the ($\bar{1}04$) plane of α -form poly(butylene terephthalate).

値の40%程度となった。このことは言い換えれば、高温では分子鎖の伸長がより小さな応力で可能となったことを意味している。常温、応力によるPBT α 型の分子鎖の変形は大部分メチレン基の内部回転により生じることが明らかにされている⁵⁾。したがって、前項で示した屈曲点以上の温度域で内部回転が熱的に励起された場合、変形機構も当然影響を受け、PBT α 型の分子鎖が応力により分子鎖軸方向へ急激に伸びやすくなり、 E_1 が低下したものと考えられる。

3. 4 試料物性に及ぼす温度の影響

前項で示したような温度の上昇に伴うPBT α 型の E_1 の低下は試料物性にも大きな影響を及ぼすものと考えられる。そこで次に高温下での試料の変形挙動について検討した。

図8には、本実験で使用したPBT試料の応力-ひずみ曲線を各温度ごとに示した。常温では α 型から β 型への結晶転移に伴うプラトー領域が試料の変形挙動にも明瞭に現われている³⁾。また、温度の上昇に伴いこのプラトー領域の現われる応力が減少した。このことは、 α 型から β 型への転移に要するエネルギーが減少することを示唆しており、図3の結果に対応している。さらに、測定温度が E_1 の急減する温度を挟んで50°Cから100°Cへ上昇した場合、試料の初期弾性率は約60%低下した。これは E_1 の低下率に等しく、結晶物性がマクロな試料物性に反映した結果であると考えられる。

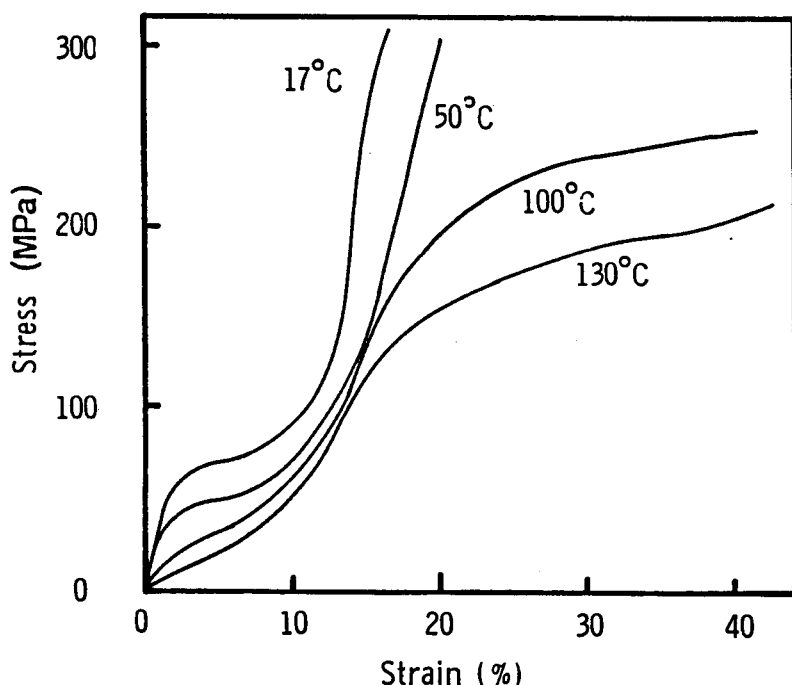


Fig. 8. Stress-strain curves of poly(butylene terephthalate) at different temperatures.

4. 総 括

ポリブチレンテレフタレート(PBT) α 型の結晶弾性率 E_c の温度依存性を測定した。 E_c 値は常温では13GPaであったが、70℃付近では急激に低下し、130℃では4.8GPaとなった。これは、PBT α 型分子鎖骨格構造中メチレン基の内部回転が温度の上昇に伴い起こりやすくなった結果であると考えられ、(104), (100), (010)面の面間隔の熱膨張挙動における屈曲点に対応した。また、高温での E_c の低下は試料物性に大きな影響を与えることが示唆された。

文 献

- 1) 西野 孝, 横山文昭, 中前勝彦, 松本恒隆, 高分子論文集, 40, 357 (1983)
- 2) 柳 正名, プラスチックエージ, 28(6), 110 (1982), 柳瀬行正, 工業材料, 25(6), 44 (1978)
- 3) K. Tashiro, Y. Nakai, M. Kobayashi and T. Tadokoro, *Macromolecules*, 13, 137 (1980)
- 4) I. M. Ward, M. A. Wilding and H. Brody, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 13, 799 (1975), *ibid*, 14, 263 (1976)
- 5) M. Yokouchi, Y. Sakakibara, Y. Chatani, H. Tadokoro, T. Tanaka, K. Yoda, *Macro-*

molecules, 9, 266 (1976)

- 6) B. D. Cullity, 松村源太郎訳, " X線回折要論", p.131, アグネ, 東京 (1961)
- 7) F. Horii, A. Hirai, R. Kitamaru, T. Suzuki and Y. Takegami, *Polym. Prepr. Jpn.*, 28, 374 (1979)
- 8) K. Nakamae, M. Kameyama, M. Yoshikawa and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 20, 319 (1982)

第三節 ポリトリメチレンテレフタレート¹⁾

1. 緒 言

本節で試料として取り上げたポリトリメチレンテレフタレート($\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)_n (PTT)は主鎖を構成するメチレン基の数が3個であり、化学構造上、前節までで取り上げたポリエチレンテレフタレート(PET)とポリブチレンテレフタレート(PBT)の中間に位置している。ここでは、このPTTについて分子鎖軸方向(E_1)ならびに分子鎖軸に対して直角方向(E_2)の結晶弾性率を測定し、それらの値と試料弾性率、PET、PBTの E_1 、 E_2 との比較検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 試料

試料として用いたPTTは、テレフタル酸ジメチルとトリメチレングリコールより、触媒として酢酸カルシウムおよび三酸化アンチモンを用い、加熱重縮合により合成した²⁾。得られたポリマーを四塩化エタン/フェノールの等重量混合溶媒に溶解させ、30℃にて粘度測定を行った結果、極限粘度数 $[\eta]=0.642$ であった。また、250℃にて熔融させた後、氷水中へ急冷した試料について示差走査熱量計(例第二精工舎SSC-560S)(DSC)を用い、昇温速度5℃/min、試料重量50mgの条件でガラス転移点(T_g)および結晶化温度(T_c)を測定した結果、 $T_g=40^\circ\text{C}$ 、 $T_c=62^\circ\text{C}$ であった。さらにこの急冷試料はX線的に無定形であり、浮沈法(ベンゼン-四塩化炭素系、30℃)により密度を求めた結果、 $1.313\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

2. 2 E_1 、 E_2 測定用試料

E_1 測定用試料としてのPTTフィラメントは、上記試料を250℃で熔融紡糸し、氷水中で急冷した後、60℃で4倍に延伸し、緊張下で200℃、30min熱処理を行い作製した(フィラメント直径約200 μm)。

図1には、このようにして得られたPTTフィラメントのX線繊維図形を示した。図より明らかなように本試料の結晶性ならびに配向性は良好である。また、DSCを用い、昇温速度5℃/min、試料重量10mgの条件で融点(T_m)および融解熱量(ΔH)を求めた結果、 $T_m=231^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H=15.4\text{cal}/\text{g}$ であった。ただし、測定に際してはSnを標準物質として使用した。

配向結晶化試料の密度は上記と同様、浮沈法で求めた結果、 $1.346\text{g}/\text{cm}^3$ が得られた。ここで、結晶密度 $d_c=1.431\text{g}/\text{cm}^3$ ³⁾を用い、非晶の密度として前項で得た $1.313\text{g}/\text{cm}^3$ の値を仮定し、前章までに準じて結晶化度を算出すると、30%となった。

2. 1で得た試料を250℃でメルトプレスし、氷水中で急冷した後、60℃、1min熱処理を行うことにより、 E_2 測定用配向フィルムを得た。

PTTの結晶構造は、高瀬ら³⁾によれば三斜晶系に属し、 $a=4.58\text{\AA}$ 、 $b=6.22\text{\AA}$ 、 c (繊維軸)=

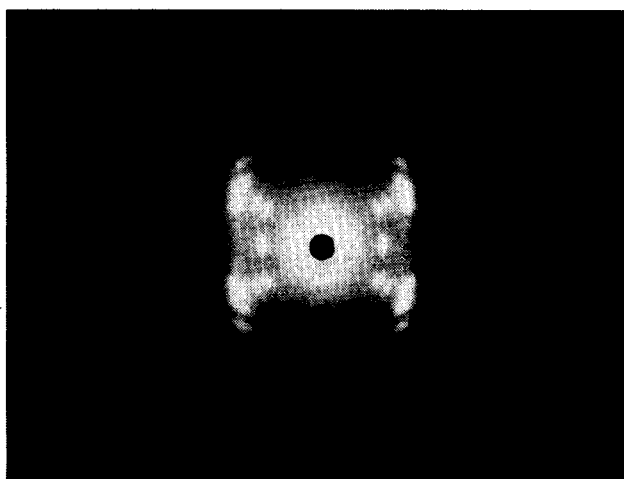


Fig. 1. X-ray fiber photograph of polytrimethylene terephthalate.

18.12 Å, $\alpha=4.58^\circ$, $\beta=89.4^\circ$, $\gamma=111.0^\circ$ である。 E_1 の測定に用いた格子面は、図1中第二層線の子午線上に強く現われている(002)面である。上記の格子定数から計算すると、(002)面の面法線は繊維軸に対して 7.2° 傾斜している。したがって、このように傾斜した格子面を E_1 の測定に用いる場合には、厳密には面の傾きによる応力の補正およびひずみの補正が必要である。しかしながら、一般にPTTはtiltingの現象を示すことが知られており³⁾、本試料においても見掛け上(002)面の面法線は延伸軸と一致した。また、面の傾きが小さいことから、前節までと同様これらの補正は行わなかった。

E_1 の測定に用いた格子面は、図1中赤道上最強の反射を与えている(010)面である。

試料の応力-ひずみ曲線は、引張り試験機(株式会社島津製作所製オートグラフSD-100型)を用い、原長10mm、クロスヘッドスピード1mm/minの条件で測定を行った。

3. 結果および考察

3. 1 分子鎖軸方向の結晶弾性率

図2には、PTT結晶(002)面について測定を行った結晶格子の応力(σ)-ひずみ(ϵ)曲線を示した。図より各測定点は原点を通る1本の直線で表すことができ、直線の勾配より E_1 の値として2.59GPaの値が得られた。なお、Jakewaysら⁴⁾も定伸長法を用いてであるが、応力によるPTT結晶格子のひずみを測定しており、文献4)の図4(b)および図7(a)をプロットし直すと、 $E_1=2.54$ GPaとなり、今回得られたのとはほぼ同じ値を得ている。

さて、ここで得られたPTTの $E_1=2.59$ GPaは、従来測定されたさまざまな高分子の E_1 値としては最小の値である。そこで次にこの点に関して結晶構造の点から検討を行った。

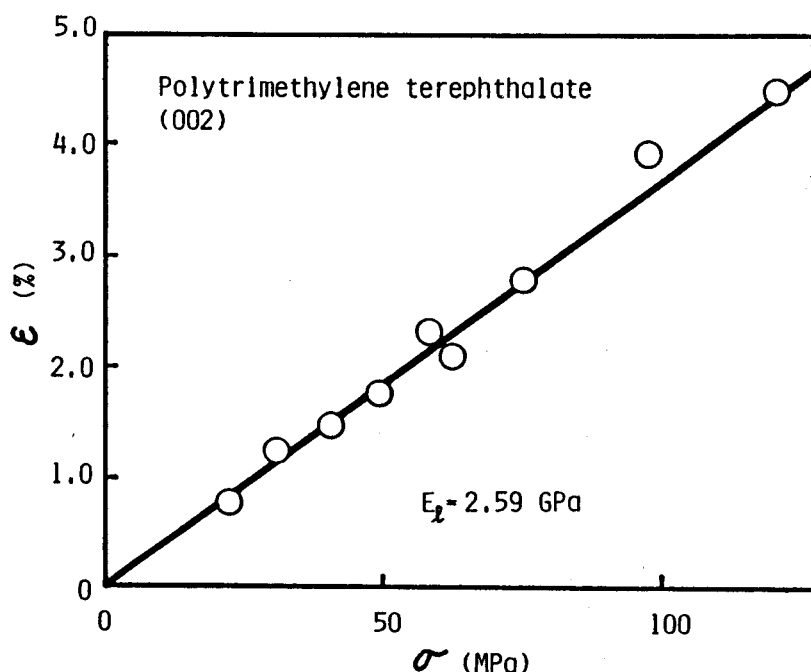


Fig. 2. Stress (σ)-strain (ϵ) curve for the (002) plane of polytrimethylene terephthalate.

図3には、高瀬ら³⁾により明らかにされたPTTの結晶構造を示した。図より明らかなように、PTTは2モノマー単位で繊維周期を構成しているが、分子鎖全体として腕の長さの長い大きなジグザグを描き、平面ジグザグ構造を仮定した場合の繊維周期(24.16Å)に比較して実測繊維周期(18.12Å)の割合が75%と極めて短縮した構造を有している。したがって、図2で示したように E_1 として2.59GPaと小さな値が得られたのは、結晶内においてPTT分子鎖が屈曲した構造を有しているためと考えられる。

図4の横軸にはポリエチレンおよび芳香族ポリエステル類について、平面ジグザグ構造を仮定した場合の繊維周期に比較した実測繊維周期の短縮率を示した。一方、縦軸には E_1 の値に分子鎖一本の断面積を考慮することにより算出した“分子鎖一本を1%伸長するのに要する力”(以下、 f -値と呼称する)を示した^{5, 6, 7)}。芳香族ポリエステル類について、結晶内での分子鎖の屈曲により f -値は大きく低下し、PTTにおいて f -値は $0.07 \times 10^{-5} \text{ dyn}$ となった。この値はポリエチレンの1/60、ポリエチレンテレフタラートの1/30という極めて小さな値である。図4中、ポリエチレンオキシベンゾエート(PEOB) α 型は結晶内において分子鎖がゆったりとした大きなジグザグを描いていることが知られている⁸⁾。田代ら⁹⁾はPEOB α 型の E_1 の理論計算を行い、伸長に伴う変形はもっぱら内部回転により生じ、さらに変形の際の力のモーメントのかかる腕に相当する部分の長さが長いこと(PEでは0.9Åであるのに対して、PEOB α 型では6Å)とあいまって、 E_1 の値が小さい(5.9GPa)

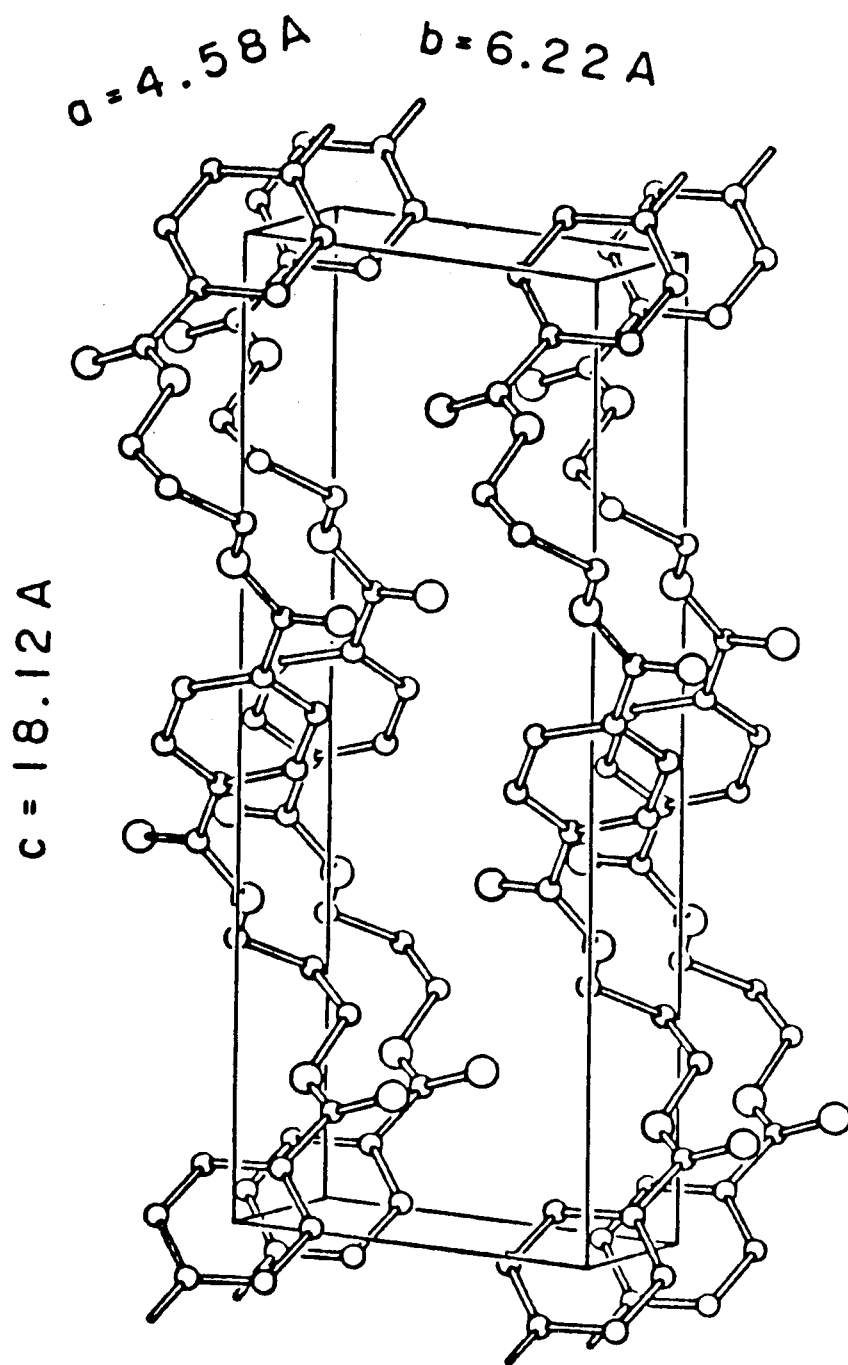


Fig. 3. Crystal structure of poly(trimethylene terephthalate after Takase *et al.* (1977)³⁾.

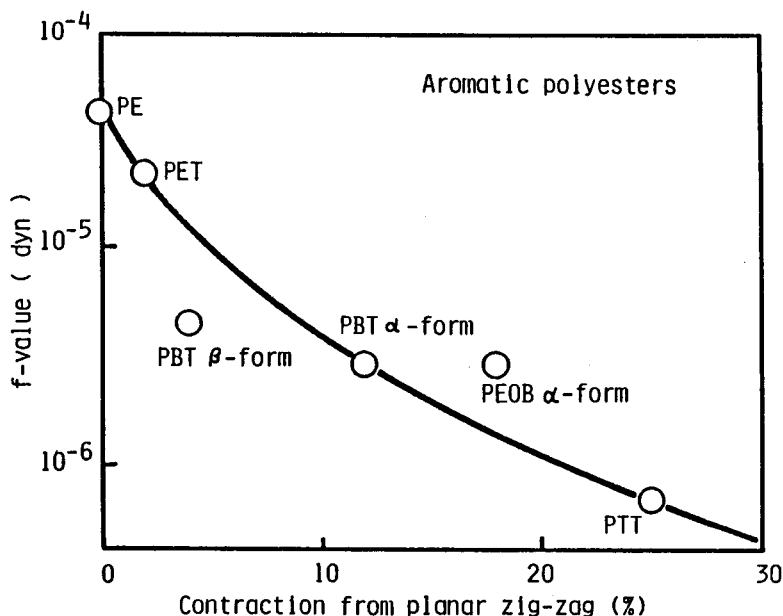


Fig. 4. Relationship between the force required to stretch a polymer chain by 1% (f -value) and contraction from planar zig-zag conformation for aromatic polyesters.

ものと考えている。また、ポリブチレンテレフタレートは前節で述べたように応力により α 型からより伸びた β 型へ可逆的に結晶転移し、この際の変形はほとんどメチレン基部分の内部回転により生じることが明らかにされている¹⁰⁾。PTTにおいては結晶構造より、腕に相当する部分の長さは約7.8ÅとPEOB α 型よりも長く、また、メチレン基部分に二つのゴーシュ型のコンフォメーションが導入されている。したがってこれらのことから、PTTの E_1 が2.59GPaと小さな値を示したのは、結晶内において分子鎖が屈曲した構造を有しており、変形の際の力のモーメントのかかる腕が長く、変形が屈曲したメチレン基部分の、力の定数の小さい内部回転により生じたためであると考えられる。

以上、PTTの E_1 について得られた結果を報告したが、次に試料全体の変形挙動について検討を行った。

図5には、試料全体の応力-ひずみ曲線を示した。また比較のため、図中破線で図3の結晶格子の応力-ひずみ曲線を併せて示した。図より、応力にして約60MPa、ひずみにして約2.2%に至るまで結晶格子の変形と試料全体の変形が一致した。したがって、PTTは変形の初期において結晶領域と非晶領域が類似した機構で変形しているものと考えられる。また、応力ひずみ曲線の初期勾配 Y_1 は E_1 と同じく2.59GPaであった。 E_1 値はその高分子固体の弾性率の上限であることから、原理的に Y_1 値は E_1 値を超えることは考えられない。そこで次に、どの程度の延伸倍率で Y_1 が E_1 の値に達するかについて検討を行った。

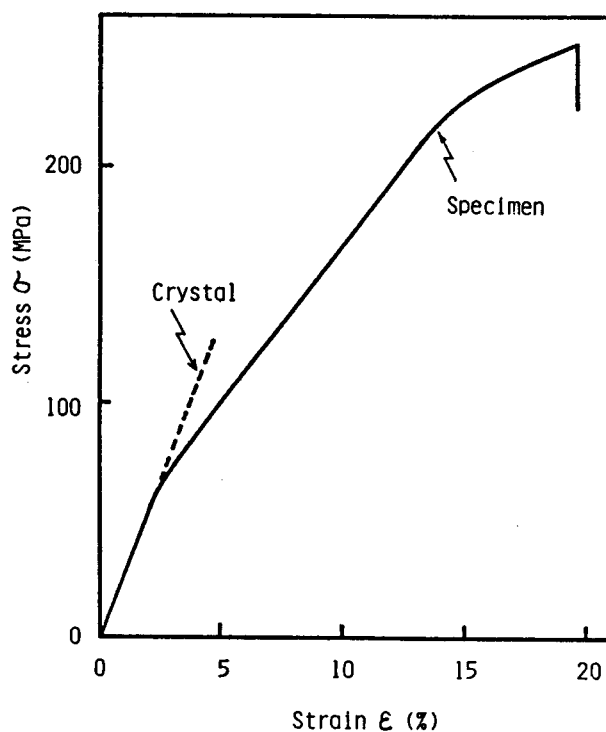


Fig. 5. Comparison between stress (σ)-strain (ϵ) curves for crystal and specimen of polytrimethylene terephthalate.

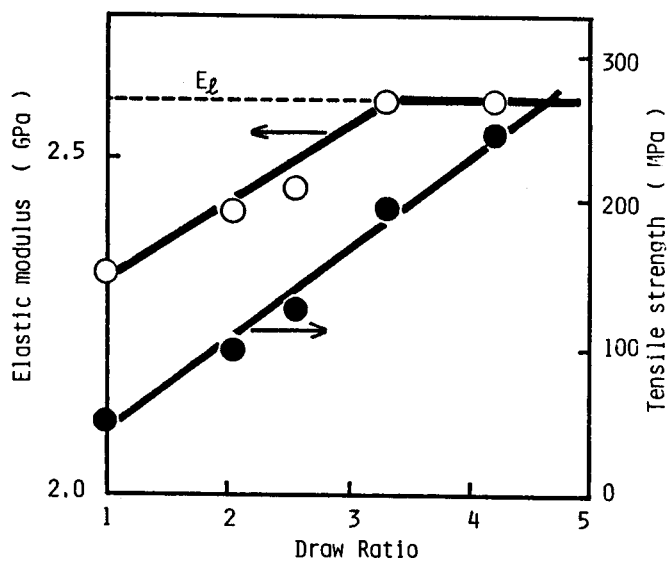


Fig. 6. Effects of draw ratio on the elastic modulus (○) and the tensile strength (●) for polytrimethylene terephthalate.

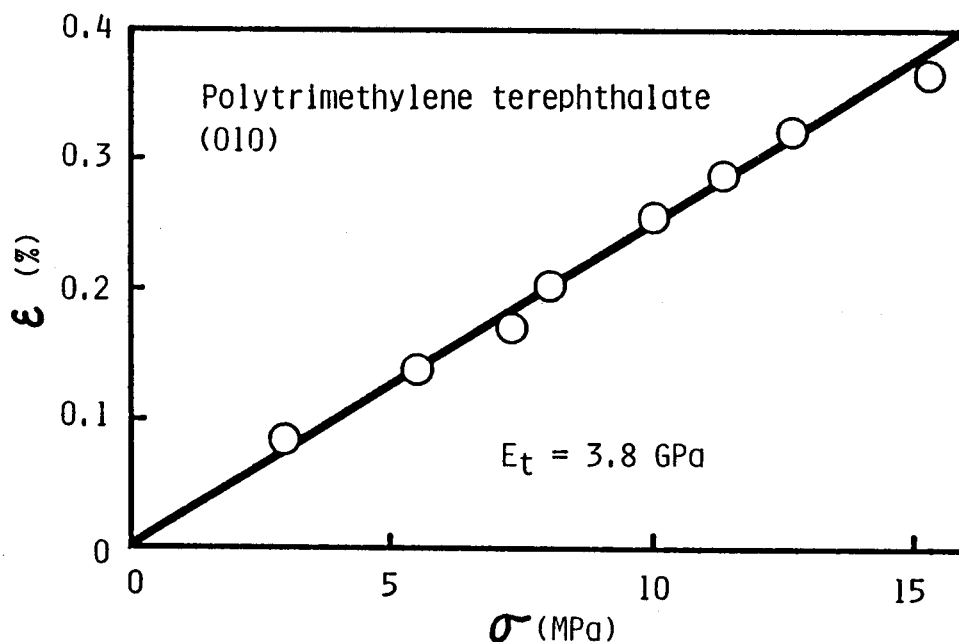


Fig. 7. Stress (σ)-strain (ϵ) curve for the (010) plane of polytrimethylene terephthalate.

図6には、所定倍率まで延伸した試料の弾性率および引張強度の値を示した。引張強度は延伸倍率の増大に伴い単調に増加したが、一方、弾性率は延伸倍率3.3倍程度で $Y_1 = E_1$ となり、それ以上では一定の値となった。

3. 2 分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率

図7には、PTT結晶の分子鎖軸に対して直角方向について(010)面を用いて測定を行った結晶格子の $\sigma - \epsilon$ 曲線を示した。図の直線の勾配より E_t の値として3.8GPaが得られた。前項で得られた E_1 値が2.59GPaであるのに比較して、このポリマーにおいては E_1 と E_t の値が逆転した。言い換えるならば、PTTは分子鎖をひずませるのに要する力よりも、分子鎖間距離をひずませるのに要する力のほうが大きいという従来知られていない特徴を有するポリマーである。

次にこの E_1 の値に関して、同じ芳香族ポリエステル類であるが、主鎖を構成するメチレン基の数の異なるPET, PBTの E_t 値との比較検討を行った。

表1には、PET, PTT, PBTについて測定を行った E_t 値、結晶密度、および融点を示した^{11, 12)}。PET, PTT, PBTと主鎖を構成するメチレン基の数が增大するに伴い、 E_t 、結晶密度はこの順で低下した。表中(010)面について測定を行った E_t の値は結晶構造より、いずれのポリマーにおいてもおよそエステル基に基づく双極子相互作用に対応している。

Table 1 Elastic modulus E_r , crystal density, and melting point for PET, PTT, and PBT α -form

Number of methylene groups	Polymer	E_r	Crystal density	Melting point
		GPa	g/cm ³	°C
2	PET	(010) 4.1	1.455	265
		(110) 3.7		
		(100) 4.6		
3	PTT	(010) 3.8	1.429	231
4	PBT α -form	(010) 2.2	1.404	232
		(100) 2.4		

このことから、(010)面に対して直角方向には双極子相互作用が働いており、メチレン基数の増大に伴いこの相互作用が低下するものと考えられる。また、分子鎖軸に対して直角方向の試料弾性率は1.2GPaであった。

4. 総 括

ポリトリメチレンテレフタレート (PTT) の結晶弾性率 E_r , E_c を測定した。 E_r 値としては2.59GPaが得られ、従来測定された E_r 値としては最小の値であった。この結果は、結晶領域においてPTT分子鎖が屈曲した構造を有することから理解でき、PTT分子鎖を伸長する際の変形は大部分、力の定数の小さい内部回転により生じるものと考えられた。また、試料弾性率は延伸倍率と共に増大し、3.3倍以上の試料において E_r 値に一致した。

一方、 E_c 値は3.8GPaであり、 E_r 値を上回った。PTTは分子鎖をひずませるのに要する力よりも、分子鎖間距離をひずませるのに要する力のほうが大きいという従来知られていない特徴を有するポリマーであった。

文 献

- 1) 中前勝彦, 西野 孝, 畑 克彦, 横山文昭, 松本恒隆, 材料, 35, 106 (1986)
- 2) 試料は三菱化成工業株式会社のご好意による。ここに厚く感謝いたします。
- 3) 高瀬 実, 東畑好秀, 茶谷陽三, 田所宏行, 平林拓治, Polym. Prepr. Jpn., 26, 427 (1977)

- 4) R. Jakeways, I.M. Ward, M.A. Wilding, I.H. Hall, I.J. Desborough and M.G. Pass, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 13, 799 (1975)
- 5) I. Sakurada, T. Ito and K. Nakamae, *J. Polym. Sci.*, C-15, 57 (1966)
- 6) I. Sakurada and K. Kaji, *J. Polym. Sci.*, C-31, 57 (1970)
- 7) K. Nakamae, M. Kameyama, M. Yoshikawa and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20, 319 (1982)
- 8) H. Kusanagi, H. Tadokoro, Y. Chatani and K. Suehiro, *Macromolecules*, 10, 405 (1977)
- 9) K. Tashiro, M. Kobayashi and H. Tadokoro, *Macromolecules*, 10, 413 (1977)
- 10) M. Yokouchi, Y. Sakakibara, Y. Chatani, H. Tadokoro, T. Tanaka and K. Yoda, *Macromolecules*, 9, 266 (1976)
- 11) I. Sakurada and K. Kaji, *Makromol. Chem., Suppl.*, 1, 599 (1975)
- 12) K. Nakamae, M. Kameyama, M. Yoshikawa and T. Matsumoto, *Sen'i Gakkaishi*, 36, T-33 (1980)

第四節 ポリエチレンオキシベンゾエート¹⁾

1. 緒 言

分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_c と試料弾性率 Y_c の比, (Y_c/E_c) は結晶領域と非晶領域における弾性挙動の相違を表す尺度となり, 前節で取り上げたポリトリメチレンテレフタレート等を除き, 一般に多くのポリマーにおいて1よりもかなり小さく, 試料の作製条件により大幅に値が変化することが知られている。たとえば, 第2章で取り上げたポリエチレンにおいて(Y_c/E_c)値は0.002から0.88まで変化する。しかるに, ポリエチレンテレフタレート(PET)の化学的繰返し単位の内エステル結合の一つをエーテル結合で置換した芳香族ポリエステルエーテルであるポリエチレンオキシベンゾエート $\rightarrow(0-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2)_n$ (PEOB) α 型では常温での E_c と試料弾性率が共に5.9GPaと等しい値になるという興味ある結果が得られている²⁾。このことは, PEOBにおいて変形の初期に結晶領域と非晶領域が類似した機構で変形し, 試料の弾性挙動に対して結晶領域の弾性率が大きな影響を及ぼしていることを示している。そこで本節ではPEOB α 型の E_c の温度依存性を測定し, 試料弾性率と比較, 検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 試 料

PEOBには α 型結晶と, より引き伸ばされた分子鎖からなる β 型結晶の二種類の結晶型の存在が知られている³⁾。これら二つの結晶型の内, α 型結晶は試料を無緊張下弛緩した状態で熱処理を行った場合に得られ²⁾, 繊維周期が15.60Åと, 平面ジグザグ構造を仮定したときの計算値19.11Åの82%であり, 極めて短縮した構造を有している⁴⁾。本実験で試料として用いたPEOB繊維は, 市販繊維(ユニチカ(株)製)を180℃, 60min弛緩熱処理を行ったものである。

図1には, このようにして得られたPEOB繊維のX線繊維図形を示した。図より明らかに本試料は α 型結晶のみからなり, 結晶性ならびに微結晶の配向性は良好である。

試料の密度は浮沈法(ベンゼン-四塩化炭素系, 30℃)により求めた結果, 1.348 g/cm³であった。結晶領域および非晶領域の密度を各々, 1.40g/cm³⁴⁾, 1.30g/cm³⁵⁾とし, 前章までに従い, 結晶化度を求めると45%となる。

試料の融点は, 示差走査熱量計(第二精工舎製SSC-560S)を用い, 前章までに従い昇温速度10℃/minで測定を行った結果, 223℃であった。

図2には, PEOB α 型の繊維軸に対して入射X線を傾斜させた場合の(002)面の回折強度の変化を示した。この曲線の半価幅から求めた配向度は0.94であった。

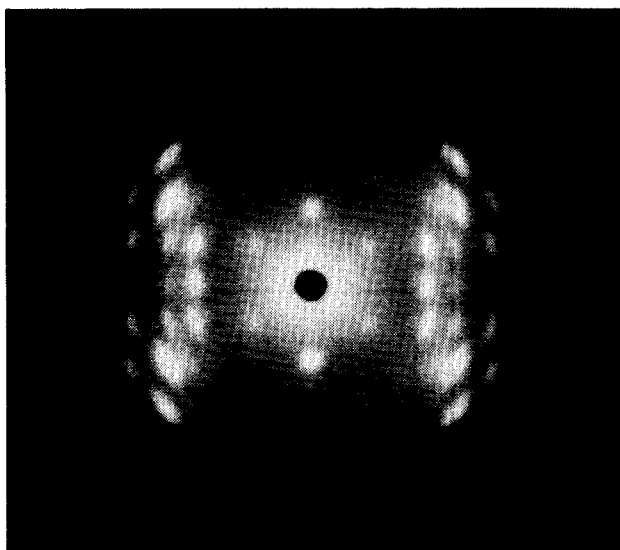


Fig. 1. X-ray fiber photograph of α -form poly(ethylene oxybenzoate).

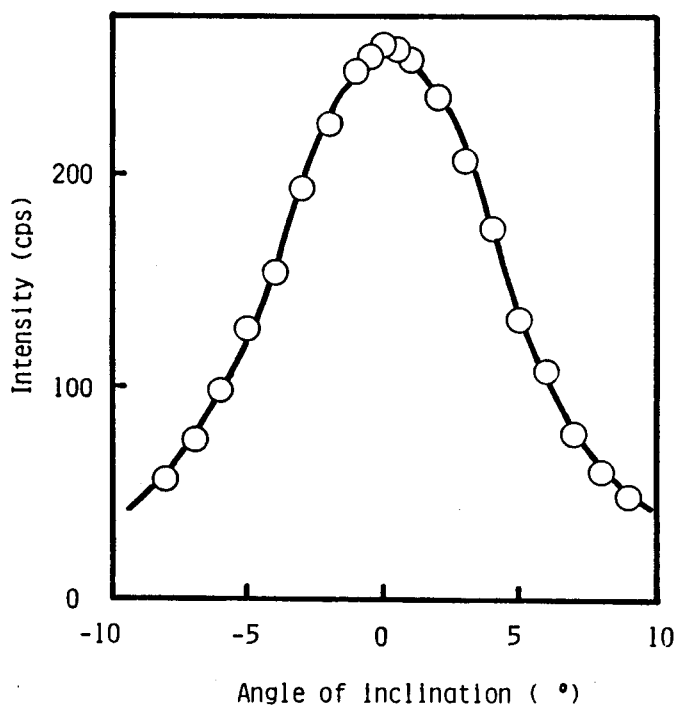


Fig. 2. Diffraction intensity vs. the angle of inclination for the (002) plane of α -form poly(ethylene oxybenzoate).

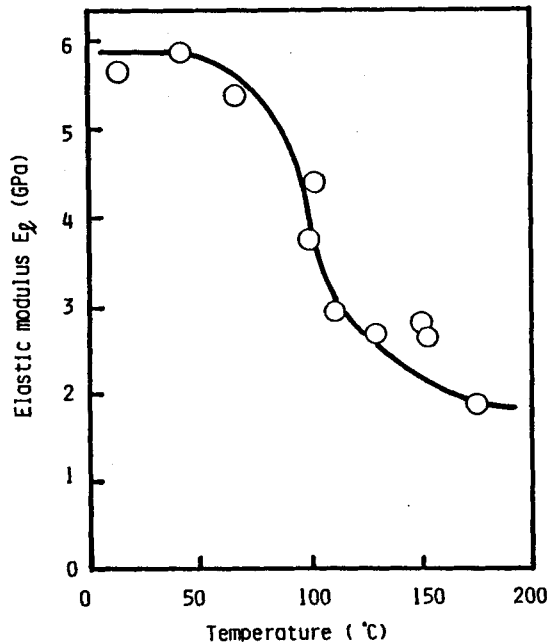


Fig. 3. Effect of temperature on the elastic modulus E_1 for the (002) plane of α -form poly(ethylene oxybenzoate).

2. 2 結晶弾性率の測定

E_1 の測定にはPEOB α 型結晶子午線反射である(002)面($2\theta=11.34^\circ$)を用い、前章までに従って行った。ピーク位置の読み取り誤差は $\pm 1/100^\circ$ であり、これは面間隔にして $\pm 0.0069\text{\AA}$ 、ひずみにして $\pm 0.088\%$ に対応している。

試料の応力-ひずみ曲線は、引張り試験機(株式会社津製作所製オートグラフIM-100型)を用い、原長40mm、クロスヘッドスピード50mm/minの条件で測定を行い、初期勾配より各温度での試料弾性率を得た。

3. 結果および考察

3. 1 結晶弾性率の温度依存性

図3には、PEOB α 型結晶子午線反射である(002)面について測定を行った分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_1 と温度の関係を示した。常温での E_1 値は既に報告されたように5.9GPaであった²⁾。この値はポリエチレンの E_1 値の1/40、PETのその1/20という極めて小さな値である。このようにPEOB α 型の E_1 値が小さいのは、図4に示したように結晶領域において分子鎖がゆったりとした大きなジグザグを描き、完全伸長型に比較して極めて短縮した構造を有しているためであると考えられている。すなわち、この分子鎖を伸長する際の変形は大部分、力の定数の小さい内部回転により生じ、さらに変形の際の力のモーメントの

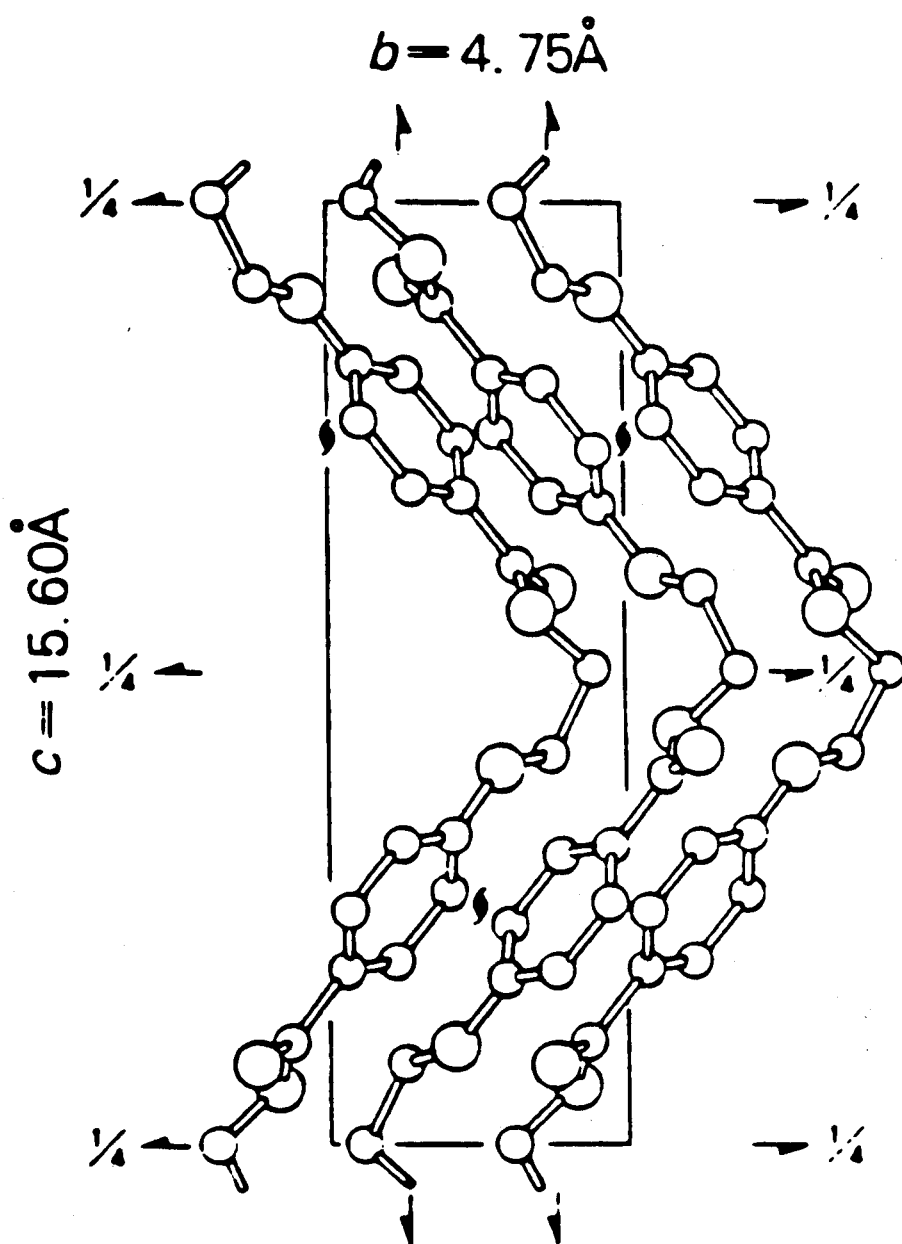


Fig. 4. Crystal structure of α -form poly(ethylene oxybenzoate).⁴⁾

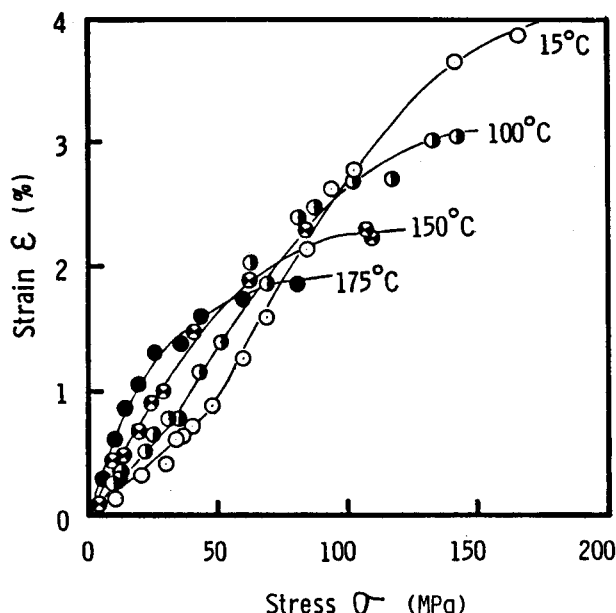


Fig. 5. Stress-strain curve for (002) plane of α -form poly(ethylene oxybenzoate) at various temperatures: (○), 15°C; (◐), 100°C; (⊗), 150°C, (●), 175°C.

かかる腕に相当する部分の長さが長いこと（ポリエチレンでは0.9Åであるのに対して、PEOB α 型では6Å）とあいまって、 E_1 値が小さいものと考えられる⁵⁾。さらに、図より測定温度を上昇させると E_1 の値は90℃付近で急激に低下し、175℃では1.96GPaと常温での値の1/3にまで低下した。この結果は、高温においてPEOB α 型の分子鎖が分子鎖軸方向へ急激に伸びやすくなることを示している。このような高温での E_1 の急減を詳細に検討するため、次に、結晶格子の応力-ひずみ曲線に注目した。

図5には、PEOB α 型結晶(002)面について測定を行った各温度における結晶格子の応力(σ)-ひずみ(ϵ)曲線を示した。15℃における σ - ϵ 曲線の形は既に報告されているように屈曲点を有するS字カーブであった。しかしながら、測定温度100℃において、この屈曲点は低応力、低ひずみ側にシフトし、さらに、175℃において σ - ϵ 曲線の形は常温でのそれとまったく異なった形となった。このように、 σ - ϵ 曲線の形が温度と共に変化したことは、温度の上昇に伴い分子鎖の変形機構に変化が生じていることを示唆しているものと考えられる。

図6には各温度、各応力下でのX線繊維図形を示した。図より、温度の上昇および応力によりスポットが若干シフトすることを観察した。しかしながら、130℃、84.3MPaにおいてもX線パターンに本質的な変化は認められず、温度および応力による β 型への転移は観察されなかった。このことから、高温での E_1 の低下および σ - ϵ 曲線の形の変化は、 α

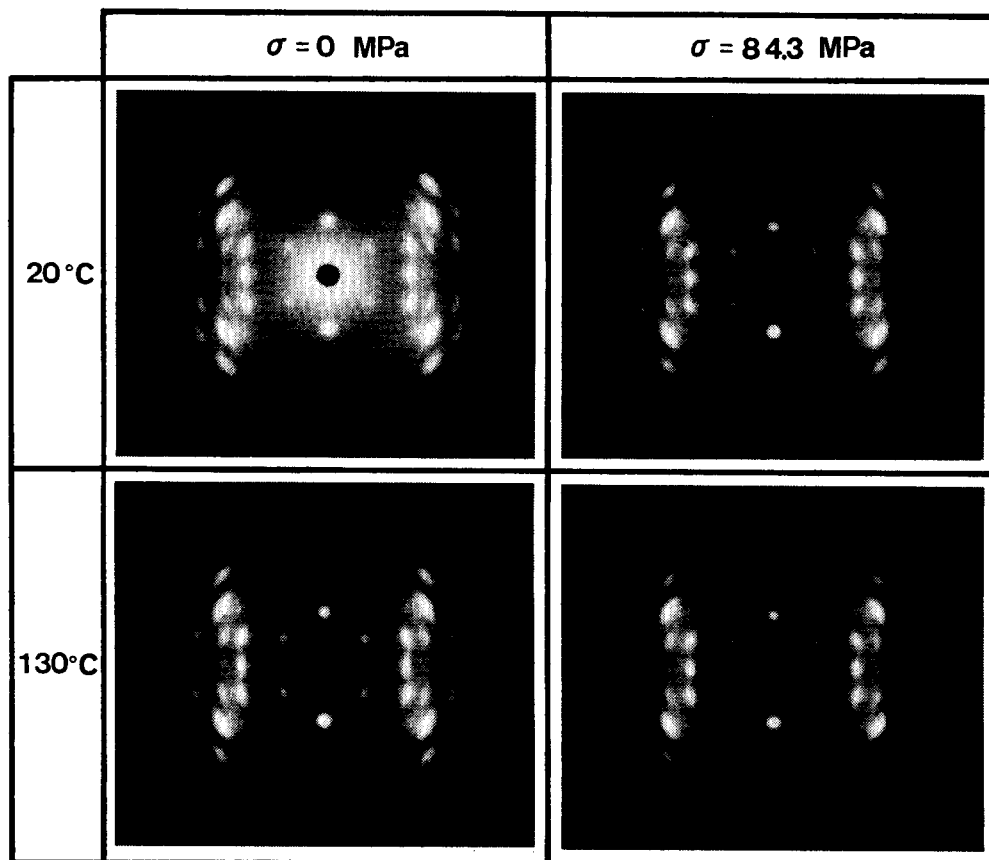


Fig. 6. Effect of temperature and stress on the X-ray diffraction patterns of α -form poly (ethylene oxybenzoate).

型から β 型への結晶転移および β 型の共存により生じたものではないと考えられる。

3. 2 面間隔の及ぼす温度の影響

前項で述べたように、高温域での E_1 の低下が分子鎖の変形機構の変化に基づくものであるとすると、温度の上昇に伴い分子鎖骨格構造に変化が生じ、これが面間隔の熱膨張挙動に変化を及ぼすものと考えられる。そこで次に、分子鎖軸方向の面間隔の熱膨張挙動について検討を行った。

図7には、無応力下でのPEOB α 型結晶分子鎖軸方向(00.10)面の面間隔に及ぼす温度の影響を示した。面間隔は温度の上昇に伴い、熱膨張により増大した。さらに、85°C付近には屈曲点が存在した。この屈曲点前後での面間隔の熱膨張係数を求めると、低温側では

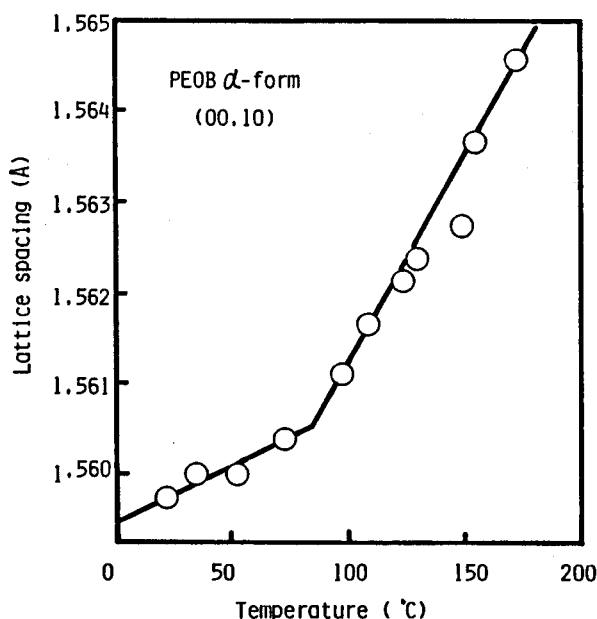


Fig. 7. Effect of temperature on lattice spacing for the (00.10) plane of α -form poly(ethylene oxybenzoate).

$0.8 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であるのに対して、高温側では $2.9 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ となり約3倍となった。一般に、同じ化学構造を有する高分子であっても結晶領域における分子鎖の骨格構造を異にした場合、 E_1 の値も大きく相違することがセルロース⁶⁾、ナイロン6⁷⁾、ポリブチレンテレフタレート⁸⁾等において既に明らかにされている。さらに、前章までで示してきたように、分子鎖軸方向の面間隔の微小変化は E_1 値を大きく変化させることを明らかにしてきた。そのため、このPEOB α 型においても分子鎖骨格構造の熱振動が85°Cを境として高温側と低温側で変化し、それに伴い分子鎖の変形機構に変化が生じ、その結果、高温側で E_1 の値が低下したものと考えられる。

さて、本研究で取り上げたPEOB α 型のように E_1 が極めて小さな値をとるポリマーにおいては E_1 の値と分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率(E_c)の値のオーダーが一致してくる。たとえば、PEOB α 型では常温において(200)面について測定した $E_c=1.4 \text{GPa}$ である⁹⁾。この場合には E_1 の値に対して分子鎖間の凝集エネルギーの効果は無視し得なくなるものと考えられる^{5, 7)}。そのため、高温において分子鎖間の相互作用が弱くなると E_1 の値が低下することが考えられる。そこで次に、分子鎖軸に対して直角方向の面間隔の熱膨張挙動について検討を行った。

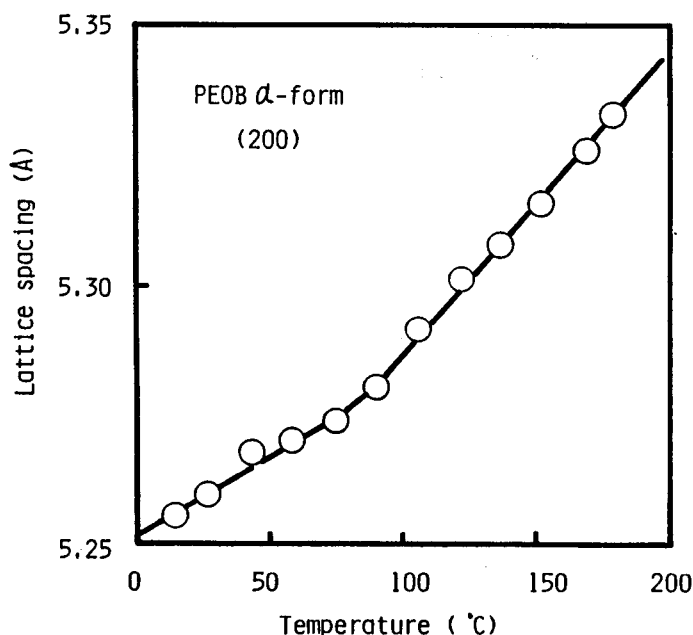


Fig. 8. Effect of temperature on lattice spacing for the (200) plane of α -form poly(ethylene oxybenzoate).

図8には、PEOB α 型結晶分子鎖軸に対して直角方向(200)面の面間隔と温度の関係を示した。(200)面の面間隔は温度の上昇に伴い増大した。さらに、85℃付近には屈曲点が存在した。この屈曲点前後での面間隔の熱膨張係数を求めると低温側では $5.7 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であるのに対して、高温側では $11.3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ となり、約2倍となった。すなわち、 E_1 の温度依存性の結果と考え併せると、この屈曲点を境として高温側で分子鎖間の相互作用は急激に低下するものと考えられる。

田代らの計算結果によれば、分子鎖間の相互作用を考慮に入れない場合、PEOB α 型の孤立分子鎖を一本引き伸ばす際の結晶弾性率の値は2.4GPaである⁵⁾。図3に示したように E_1 の値は90℃付近から急激に低下し、175℃においては1.96GPaとなり上述の計算値に近づくことから、高温での E_1 の低下、ひいては分子鎖変形機構の高温領域での変化には分子鎖間の相互作用の低下も関与しているのではないかと考えられる。

以上示してきたように、85℃以上の温度でPEOB α 型の分子鎖骨格構造の熱振動が変化しこの際、分子鎖間の相互作用の低下とあいまって、応力による分子鎖の変形機構に変化が生じ、その結果として高温で E_1 が低下したものと考えられる。

3. 3 試料弾性率に及ぼす温度の影響

前項までに示したような温度の上昇に伴うPEOB α 型の E_1 の低下は試料全体の弾性率に

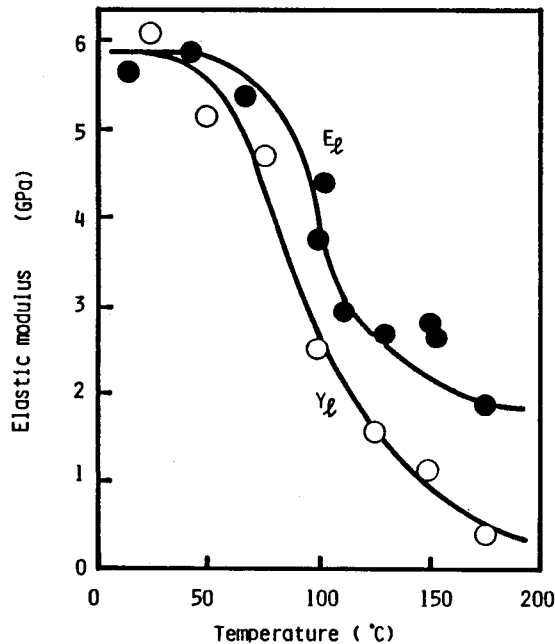


Fig. 9. Effect of temperature on specimen modulus Y_1 (○), and elastic modulus E_1 (●) for the (002) plane of α -form poly(ethylene oxybenzoate).

も大きな影響を及ぼすものと考えられる。そこで次にこの点について検討を行った。

図9には、PEOBの試料全体の弾性率 (Y_1) と温度の関係を○で示した。また比較のため E_1 と温度の関係を●で併せて示した。常温において Y_1 の値は6.1GPaであり、実験誤差範囲内で E_1 の値に一致した。しかしながら、温度の上昇に伴い Y_1 の値は大きく低下し、175℃では0.4GPaとなった。さらに図より、この際 E_1 の高温での低下が Y_1 の低下に直接大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。

4. 総 括

ポリエチレンオキシベンゾエート (PEOB) α 型の結晶弾性率 E_1 の温度依存性を測定した。 E_1 値は常温では5.9GPaであったが、90℃付近で急激に低下し、175℃では1.96GPaとなった。分子鎖軸方向の面間隔の熱膨張挙動を検討した結果、85℃以上で急激に熱膨張し、さらに、応力-ひずみ曲線の形が温度の上昇に伴い変化することから、高温域での E_1 の低下は分子鎖変形機構の変化に基づくものであると考えられる。また、分子鎖軸に対して直角方向の面間隔も85℃以上で熱膨張が顕著になることから、分子鎖間の相互作用の低下も E_1 の低下に寄与しているものと考えられた。さらに、高温域での E_1 の低下は試料弾性率の温度変化に直接大きな影響を及ぼしていることが明らかになった。

文 献

- 1) 中前勝彦, 西野 孝, 畑 克彦, 松本恒隆, 高分子論文集, 42, 361 (1985)
- 2) 桜田一郎, 中前勝彦, 梶 慶輔, 和田野 基, 高分子化学, 26, 561 (1969)
- 3) 是松幹雄, 栗山捨三, 日本化学会誌, 81, 852 (1960)
- 4) H. Kusanagi, H. Tadokoro, Y. Chatani and K. Suehiro, *Macromolecules*, 10, 405 (1977)
- 5) K. Tashiro, M. Kobayashi and H. Tadokoro, *Macromolecules*, 10, 413 (1977)
- 6) I. Sakurada, T. Ito and K. Nakamae, *Makromol. Chem.*, 75, 1 (1964)
- 7) I. Sakurada and K. Kaji, *J. Polym. Sci.*, C31, 57 (1970)
- 8) K. Nakamae, M. Kameyama, M. Yoshikawa and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20, 319 (1982)
- 9) 中前勝彦, 吉川元洋, 松本恒隆, 未発表

第五節 液晶性ポリエステル¹⁾

1. 緒 言

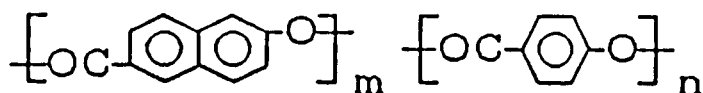
近年高分子の高性能化に伴い、高強度・高弾性率高分子材料の開発が盛んに行われている。本節で取り上げた高分子は、高温で液晶性を示すポリエステルであり、液晶状態から紡糸することにより分子鎖の配向がそのまま固定され、その後熱処理を行うことにより高強度・高弾性率高分子となる。本節では、代表的な液晶性芳香族ポリエステルの結晶弾性率を測定することにより分子鎖骨格構造との関連性、および試料弾性率との比について検討した。

2. 実験方法

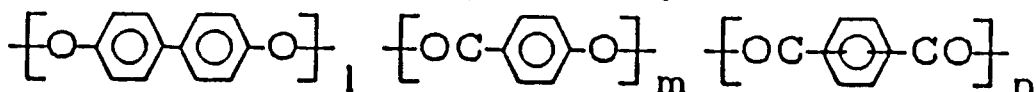
2. 1 試 料

次の2種類の市販繊維をそのまま測定に供した。

*バクトラン (株)クラレ製, 繊維径 $23.6\mu\text{m}$); *p*-アセトキシ安息香酸(HBA), アセトキシナフトエ酸(HNA)から重縮合により合成されたポリマーであり, その組成比は73:27とされている²⁾。



*エコノール (住友化学工業(株)製, 繊維径 $17.4\mu\text{m}$); *p*-アセトキシ安息香酸, *p,p'*-ジアセトキシビフェニール, テレフタル酸, イソフタル酸から重縮合により合成されたポリマーであり, その組成比は10:5:4:1とされている²⁾。



試料の密度は、浮沈法(ベンゼン-四塩化炭素系, 30°C)により求めた。

試料の配向度は各試料子午線反射のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線の半価幅より前章までに従って求めた。

試料の融点は、示差走査熱量計(第二精工舎(株)製SSC-560S)を用い、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 試料重量約 10mg の条件で測定を行い、ピーク温度より求めた。

試料の応力-ひずみ曲線は、引張り試験機(株)島津製作所製オートグラフSD-100型)を用い、単繊維について原長 150mm , クロスヘッドスピード $5\text{mm}/\text{min}$ の条件で測定し、応力-ひずみ曲線の初期勾配より試料弾性率を求めた。なお、試料の断面積は繊維径を光学顕微鏡で読み取ることにより求めた。

2. 2 結晶弾性率の測定

結晶弾性率の測定は前章までに従い、ロードセルを利用した定荷重法にて、後に述べる

Table 1 Properties of Vectran, and Ekonol

		Vectran	Ekonol
Melting Point	(°C)	329	365
Density	(g/cm ³)	1.346	1.395
Degree of orientation		0.961	0.912

子午線反射を用いて行った。

3. 結果および考察

3. 1 液晶性ポリエステルの諸物性値

表1には、ベクトランおよびエコノール繊維の諸物性値を示した。HBAホモポリマー(ポリ(*p*-オキシベンゾエート);PHB)は不溶不融の高分子であり、液晶状態での成形性を付与するため、ベクトランではナフタレン環の非直線性、パッキング不整を、エコノールではイソフタル酸の非直線性を利用することにより融点の低下がはかられている³⁾。その結果、融点はベクトランおよびエコノールに対して各々、329℃、365℃となっている。また、同様の理由により、密度もPHBホモポリマー(1.52g/cm³)に比較して低下している。いずれも高弾性率繊維であるが、微結晶の配向度は本論文で取り上げた他のポリマーに比較して必ずしも良い訳ではなかった。

図1には、各試料のX線繊維図形を示した。繊維図形は散漫であり、かろうじて結晶性

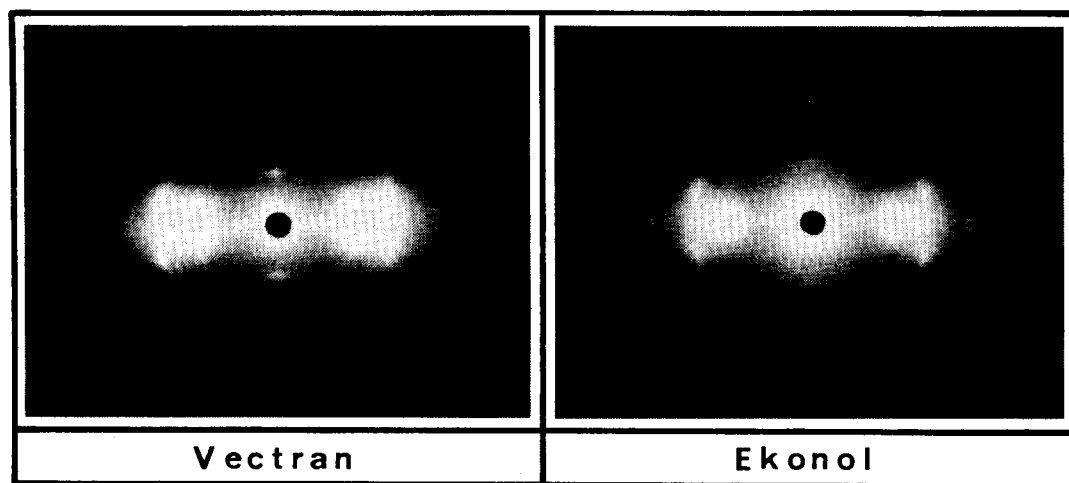


Fig. 1 X-ray fiber photographs of Vectran, and Ekonol

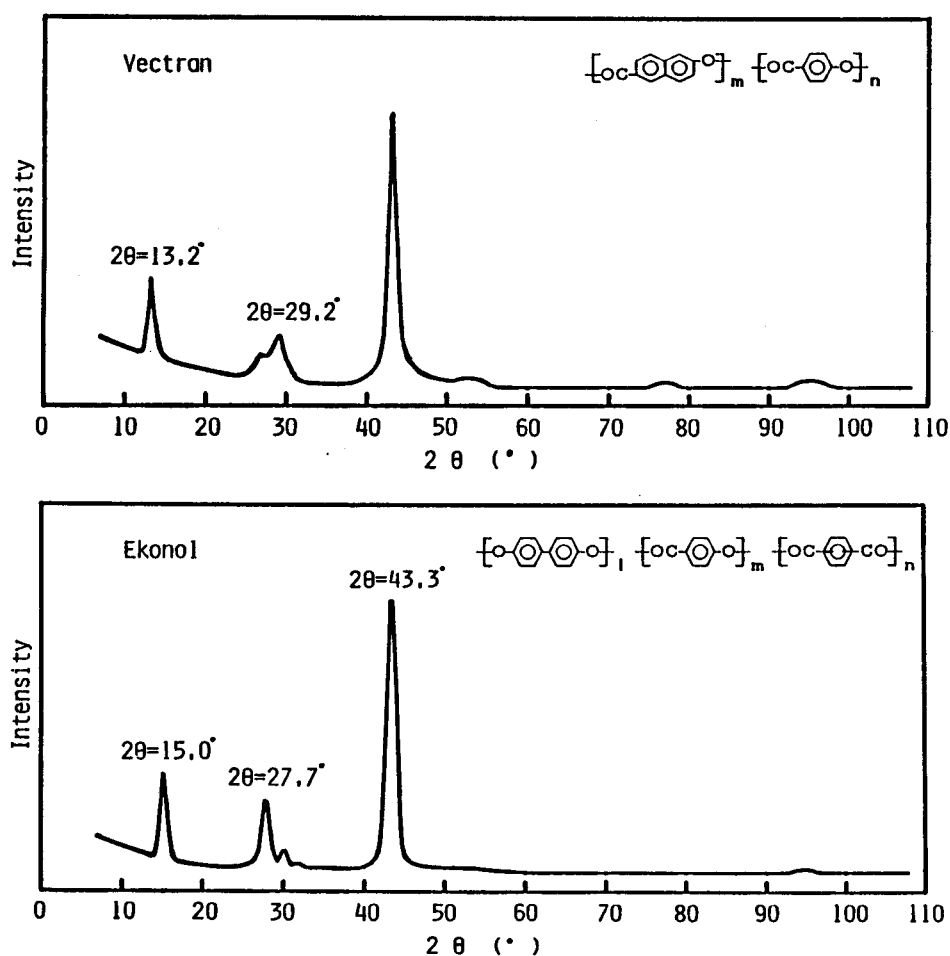


Fig. 2 Meridional diffraction patterns of Vectran, and Ekonol

と判断できる程度のものである。中において分子鎖の周期性に相当する子午線反射は高次のものまで観察されるのに対して、分子鎖の充てん状態に対応する赤道反射は数個(場合によっては1個)が観察されるにすぎない。さらに層線がストリークを引いており、これらの結果より、剛直鎖高分子は結晶領域内において分子鎖相互間に分子鎖軸方向のずれによる乱れが存在し、ラテラル方向にも分子鎖のパッキングの規則性が悪いものと考えられる。

図2には、ディフラクトメーター(理学電機㈱製RAD-Bシステム)を用いて測定を行った各試料の子午線方向の回折プロファイルを示した。いずれの試料においても多数ピークが出現しているが、各反射の面間隔に指数をあてはめても互いに整数倍の関係を満たさず、 $2\theta = 27^\circ$ 付近の反射の低角度側あるいは高角度側にサブピークが存在した。そこで本実験では、図2中 2θ の値を付した反射を用いて E_1 の測定を行った。なお、これら反射については子午線反射であることを確認したが、ベクトラン結晶 $2\theta = 43.4^\circ$ の最強ピーク

はDebye-Scherrer環に沿った強度分布より子午線から約4°傾斜していることを確認した。

Blackwellらはベクトランの子午線反射について、第八章第三節共重合アラミドで取り上げたpoint modelを用いて検討を行っている^{4, 5)}。その結果、両成分の配列がランダムであり、実測プロファイルがpoint modelを用いてよく再現できることを報告している。そこで本論文においてもHBA/HNA = 73/27としてpoint modelを用いて検討を行った結果、 $2\theta=13.2^\circ$, 29.2° のピーク位置には両モノマー成分由来のピークが存在するのに対して、 $2\theta=26.9^\circ$ のサブピークの回折位置付近にはHNA由来のピークのみしか存在しないことが明らかとなった。したがって、 $2\theta=13.2^\circ$, 29.2° のピークからはベクトラン全体の E_1 値が得られ、このサブピークを用いると共重合体中HNA残基単独の E_1 値を求めることができるものと考えられる。

3. 2 液晶性ポリエステルの結晶弾性率

まず、ベクトランについて得られた結果を述べる。

図3には、ベクトランの子午線反射 $2\theta=13.2^\circ$, 29.2° を用いて測定を行った分子鎖軸方向の結晶格子の応力(σ)-ひずみ(ϵ)曲線を示した。また、図中破線で試料全体の応力-ひずみ曲線を示した。各測定点はいずれも応力にして1100MPa以上まで原点を通る一本の直線で表すことができ、勾配より E_1 として126GPaの値が得られた。

図4には、 $2\theta=26.9^\circ$ のサブピークを用いて測定を行った σ - ϵ 曲線を示した。この場合も測定点は原点を通る一本の直線で表すことができたが、勾配より得られる E_1 値は99GPaとなった。

これらの結果を、point modelからの帰属と比較すると、図3で得られた $E_1=126$ GPaはHBA残基、HNA残基両者の寄与を含んでおり、ベクトラン全体の E_1 値を示しているのに対して、図4でサブピークから得られた $E_1=99$ GPaはHNA残基単独の E_1 に対応するものと考えられる。そこで、ベクトラン繊維中でのHBA残基とHNA残基との間に力学的に直列モデルが成立するとすると、HBA残基の E_1 値として140GPaが得られる。田代らはPHBの E_1 の計算を行い、ベンゼン環を貫くvirtual bondの内部回転角 τ がcis, trans, torsion(トランス位置の内部回転角 τ を 180° とした場合、 $\tau=75^\circ$)の場合について、各々137.1, 204.0, 156.8GPaの値を得ている⁶⁾。ここで得られた E_1 値はcisからtorsionの計算値に近く、ベクトラン中においてHBA残基はベンゼン環とエステル基間で幾分ねじれた構造を有しているものと考えられる。これらのことから、ベクトランの E_1 値は126GPa、ベクトランにおけるHNA、HBA残基の E_1 は各々、99, 140GPaであり、これら残基の間には力学的に直列モデルが成立しているも考えられる。Wardらは、最近ベクトランと同じ組成の繊維について E_1 を測定し、室温で 105 ± 9 GPaの値を得ている⁷⁾。この値はここで得られた E_1 値(126GPa)に比較して幾分低い値であるが、ほぼ対応した値とみなすことができる。ただし、これは $2\theta=43.4^\circ$ のピークを用いて得られた値であり、上述のようにこの反射は子午線反射ではなく、彼ら

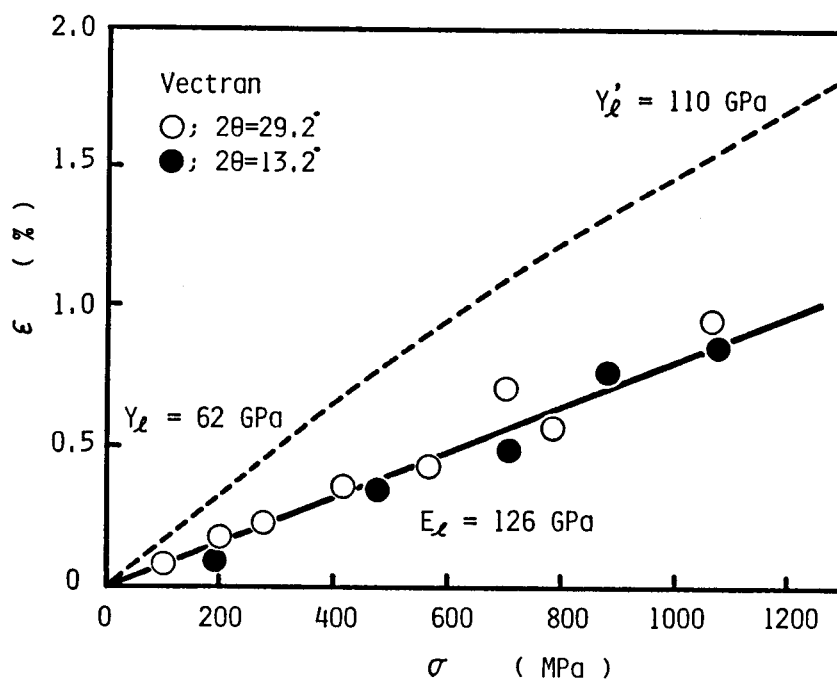


Fig. 3 Stress σ - strain ϵ curves for the meridional reflections ($2\theta=13.2^\circ$, 29.2°) of Vectran. Broken line indicates the stress-strain curve of the specimen

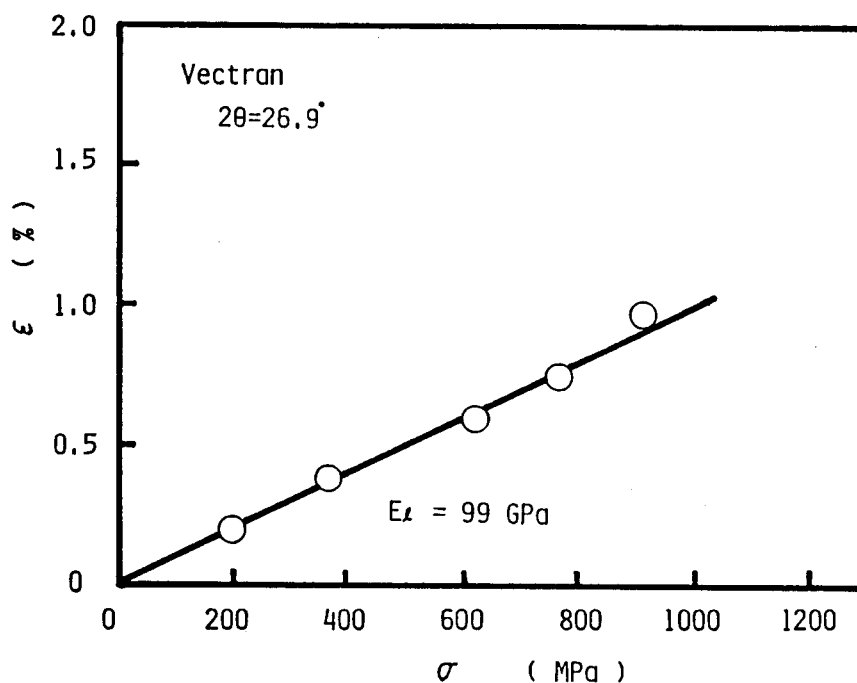


Fig. 4 Stress σ - strain ϵ curve for the meridional reflection ($2\theta=26.9^\circ$) of Vectran

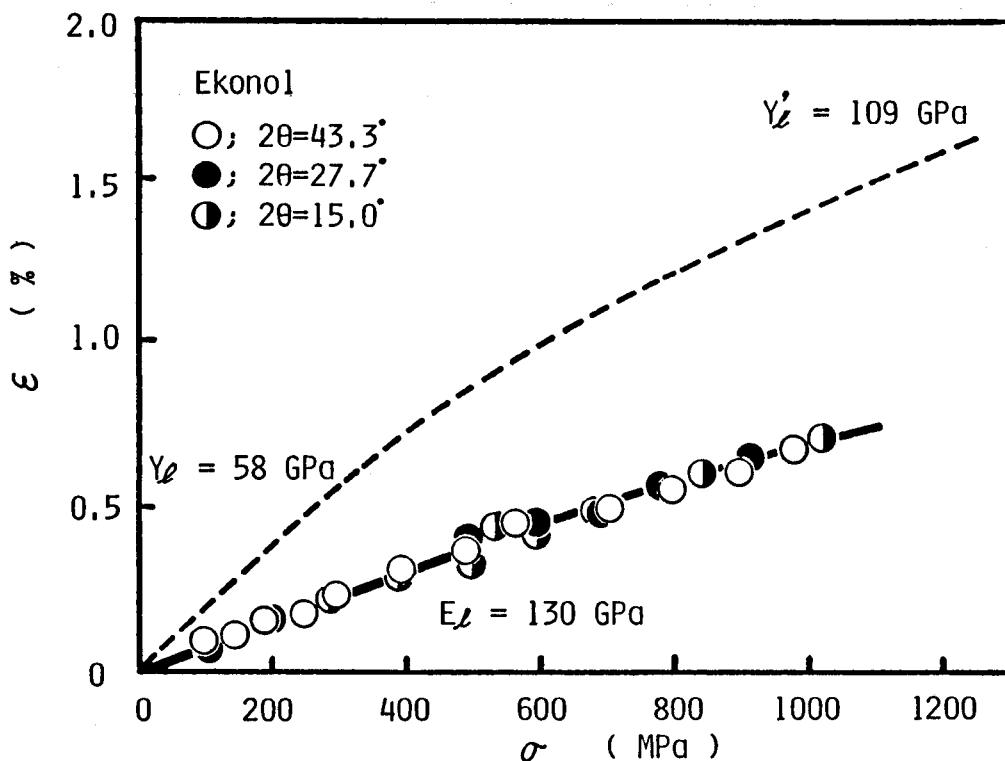


Fig. 5 Stress σ -strain ϵ curves for the meridional reflections ($2\theta=15.0^\circ, 27.7^\circ, 43.3^\circ$) of Ekonol. Broken line indicates the stress-strain curve of the specimen

の値の妥当性には疑問が残るものと考えられる。

次に、エコノールについて検討を行った。

図5には、エコノールの子午線反射 $2\theta=15.0^\circ, 27.7^\circ, 43.3^\circ$ を用いて測定を行った分子鎖軸方向の結晶格子の σ - ϵ 曲線を示した。また、図中破線で試料全体の応力-ひずみ曲線を示した。各測定点はいずれも一致し、勾配より E_L として130GPaの値が得られた。このことより、各反射への各残基の寄与は等しいものと考えられる。

3. 3 結晶弾性率と試料弾性率の比較

表2には、ペクトラン、エコノールの E_L 、分子鎖一本の断面積、“分子鎖一本を1%伸長するのに要する力” f -値、試料弾性率 Y_L 、試料の応力-ひずみ曲線の大応力下での傾きに対応する Y_L' 、および Y_L/E_L を示した。なお、分子鎖一本の断面積は、分子鎖のパッキングを六方晶と仮定し、最強の赤道反射を(100)反射、単位胞を分子鎖2本が貫通すると

Table 2 Mechanical properties of Vectran, and Ekonol

		Vectran	Ekonol
E_1	GPa	126	130
Cross-sectional area of one molecule	$\text{\AA}^2$	19.4	20.2
Force required to stretch a molecule (f -value)	10^{-5}dyn	3.04	2.90
Specimen modulus Y_1	GPa	62	58
Specimen modulus Y_1'	GPa	110	109
Y_1'/E_1		0.49	0.45

Y_1 , Y_1' means the specimen modulus at the initial, and at large strain region of stress-strain curve, respectively.

して求めた。試料弾性率は高強度・高弾性率高分子として高い値を示している。また、図3, 5より試料の応力-ひずみ曲線は高応力側でレベルオフし、いわゆるstress hardeningの様相を呈している。その結果、 Y_1' はいずれの試料においてもさらに高い値となり、 Y_1'/E_1 は80%以上となった。このことは、液晶性ポリエステルにおいて結晶領域の力学物性は試料の変形挙動に大きな影響を及ぼしており、特に、大応力域のマクロな試料物性を直接規定しているものと考えられる。

図6の横軸には、従来報告されているいくつかの高分子の E_1 値を示した。一方、縦軸には各高分子について従来報告されている最大弾性率の値を示した。図中原点を通り45°の傾きを持った実線上にそのプロットがきた場合、そのポリマーについては高弾性率化が極限まで達成まで達成されていることを意味しており、アイソタクチックポリプロピレンがその場合に当てはまる。ポリエチレンでは E_1 が大きく、第二章で示したように200GPaを越える高弾性率化が達成されている。汎用高分子では水素結合が延伸を阻害する、高分子量のポリマーができない等の原因で未だ高弾性率化が達成されていないケースが多い。それに比較して、Kevlarを含め本節で取り上げた高性能繊維では上述のように高弾性率化の達成度は高い。しかしながら一方、これらポリマーの E_1 , f -値は他の高分子に比較して必ずしも大きな値ではない。これは、前述のように液晶状態での成形性を付与するため、ベクトランではナフタレン環、エコノールではイソフタル酸を導入することにより、分子鎖の直線性が犠牲にされ、パッキングの不整が生じているためである。しかしながら、さらに基本的には主鎖にエステル基が導入された場合、結合角の関係から芳香環を貫くvirtual bondが繊維軸から傾き、結果として変形の際の力のモーメントの掛かる腕に相当する部分の長さが長くなることにより E_1 が小さくなったものと考えられる。

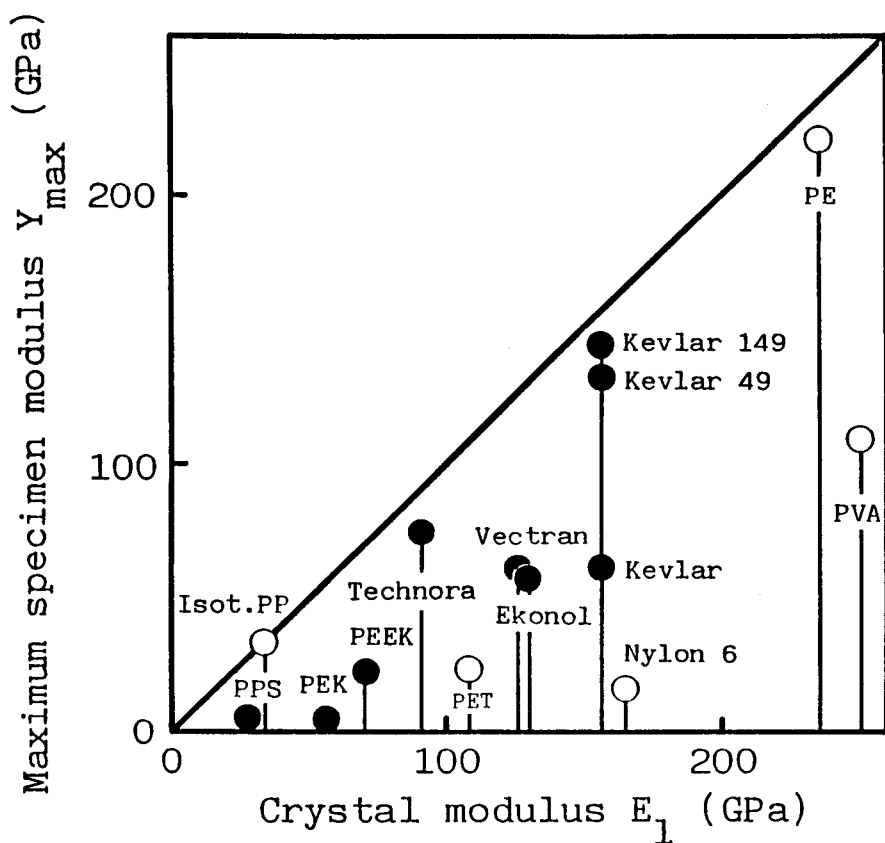
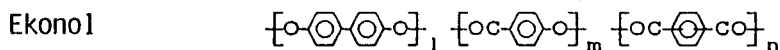
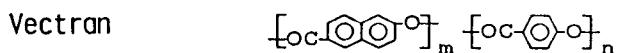


Fig. 6 Relationship between the crystal modulus E_1 and the maximum specimen modulus Y_{max} already reported for various polymers

4. 総 括

高強度・高弾性率の性能を有し、次の構造を有する液晶性ポリエステルであるベクトラン、およびエコノールの結晶弾性率 E_1 を測定した。



E_1 値としてまず、ベクトラン全体としては126GPaが得られた。また、ベクトラン中アセトキシナフトエ酸残基、p-アセトキシ安息香酸残基の E_1 値として各々、99,140GPaが得られた。一方、エコノール全体の E_1 値としては130GPaが得られた。これらポリマーの E_1 は他の高分子に比較して必ずしも大きな値ではない。これは、液晶状態での成形性を付与するため、ベクトランではナフタレン環、エコノールではイソフタル酸を導入することにより、分子鎖の直線性が犠牲にされ、パッキングの不整が生じているためであると考えら

れた。さらに基本的には主鎖にエステル基が導入された場合、結合角の関係から芳香環を貫くvirtual bondが繊維軸から傾き、結果として変形の際の力のモーメントの掛かる腕に相当する部分の長さが長くなることにより E_1 が小さくなったものと考えられた。また、これら液晶性ポリエステルにおいて結晶領域の力学物性は試料の変形挙動に大きな影響を及ぼしており、特に、大応力域のマクロな試料物性を直接規定しているものと考えられた。

文 献

- 1) K. Nakamae, T. Nishino, Y. Shimizu, and T. Matsumoto, *Polym. J.*, 19, 451 (1987)
- 2) 矢吹和之, "高強度・高弾性率繊維" 高分子学会編, 共立出版, 東京 (1988), p. 89.
- 3) W. J. Jackson, and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 14, 2043 (1976)
- 4) G. A. Gutierrez, R. A. Chivers, J. Blackwell, J. B. Stamatoff, and H. Yoon, *Polymer*, 24, 937 (1983)
- 5) R. Chivers, J. Blackwell, and G. A. Gutierrez, *Polymer*, 25, 435 (1984)
- 6) 田代孝二, 小林雅通, 第36回高分子学会年次大会予稿集, 36, 1135 (1987)
- 7) M. J. Troughton, A. P. Unwin, G. R. Davies, and I. M. Ward, *Polymer*, 29, 1389 (1988)

第十章 高分子の非晶弾性率

第一節 アタクチックポリスチレン¹⁾

1. 緒言

前章まででは高分子の結晶領域に注目し、結晶弾性率およびその温度依存性について検討を行ってきた。ところが一般に高分子物質は結晶化度が低く、結晶領域以外に非晶領域が存在する。非晶領域において分子鎖はたるんだ構造を取るため弾性率は小さく、実在の高分子材料の弾性挙動は大部分非晶領域に支配される場合が多い^{2, 3)}。したがって、高分子固体の微細構造と弾性挙動を解明する上で次に問題となるのは非晶領域のみの弾性率である。この目的のため、本章では非晶性高分子について、X線的にハローとして現われる散乱の応力によるシフトより非晶領域の弾性率の測定を試みた。

本節では典型的な非晶性高分子であるアタクチックポリスチレン(at. PS)を試料として選び、分子鎖間の凝集エネルギーに対応する非晶弾性率を測定した。

2. 実験方法

2. 1 試料

試料として用いたat. PSは、市販ペレット(旭ダウ(株)製、スタイロン679)を溶解再沈殿(ベンゼン-メタノール)法で精製したものである。精製試料の粘度平均分子量 M_v はベンゼン溶液、20℃の極限粘度数 $[\eta]=0.749$ より式(1)⁴⁾を用いて算出した結果、167700であった。

$$[\eta] = 6.3 \times 10^{-5} M_v^{0.78} \quad (1)$$

一般に、非晶性高分子の諸物性は試料の熱履歴の相違により大きく変化することが知られている。そこで、熱履歴の異なる4種類の試料を作製した。試料作製のschemeを図1に示した。

すなわち、at. PSをガラス転移温度より十分高温であり、熔融状態と考えられる170℃、98MPaでメルトプレスを行った。その後、除圧し、0.55℃/minの速度で常温まで徐冷を行い徐冷試料を得た。また、メルトプレス後、氷水中へ急冷することにより急冷試料を得、さらに急冷後60℃あるいは120℃で24時間熱処理を行うことにより各々60℃熱処理試料、120℃熱処理試料を得た。以下これら4種類のat. PSを用いて非晶弾性率の測定を行った。

図2には、これらat. PSの示差走査熱量計(DSC)のサーモグラムを示した。測定は昇温速度10℃/min、試料重量15mgにて行った。急冷試料においてはガラス転移点は明瞭なピークとならず、徐冷試料に比較して約5℃低温から徐々に吸熱を開始するベースラインの段差

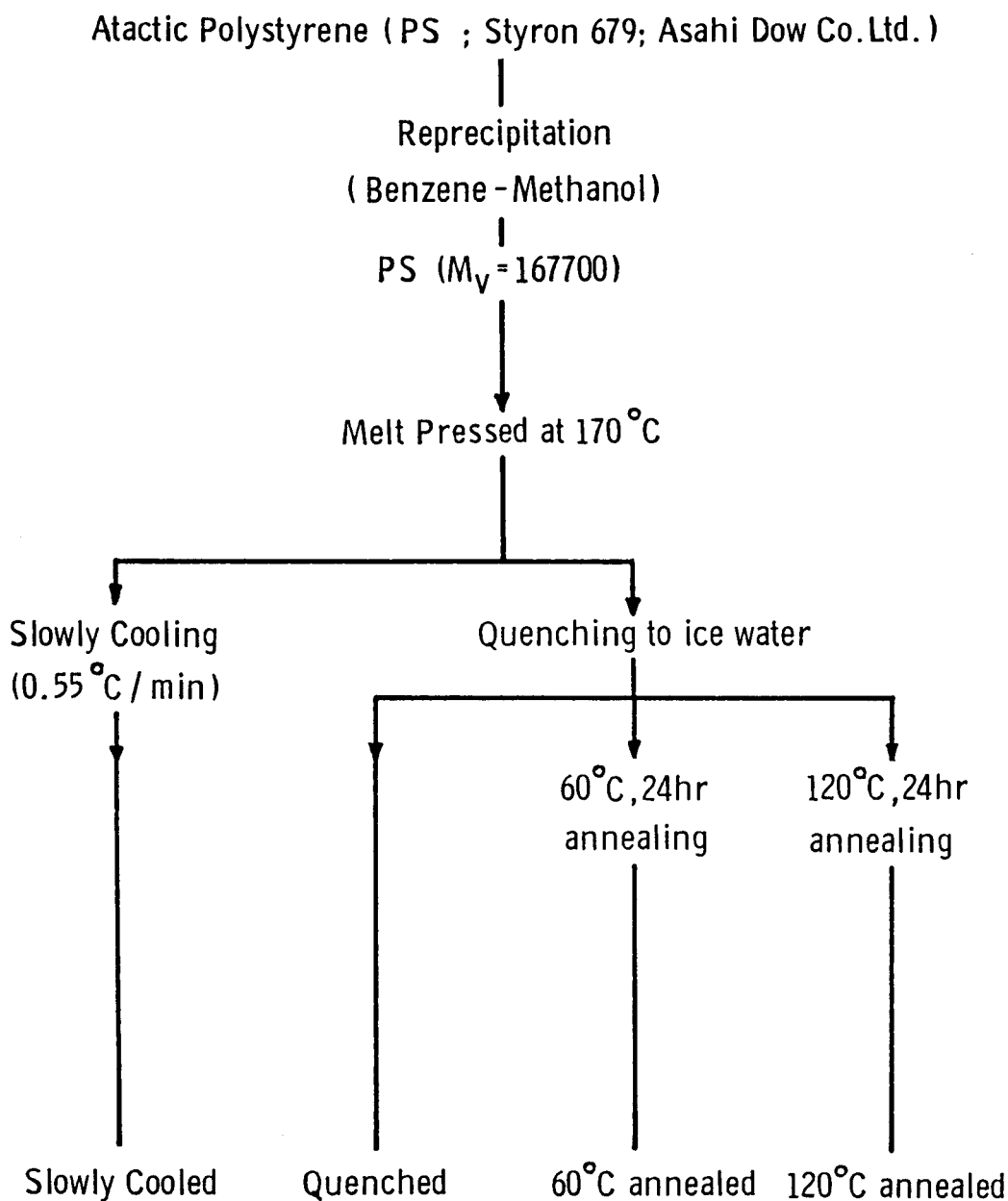


Fig. 1. Schematic diagram of sample preparation.

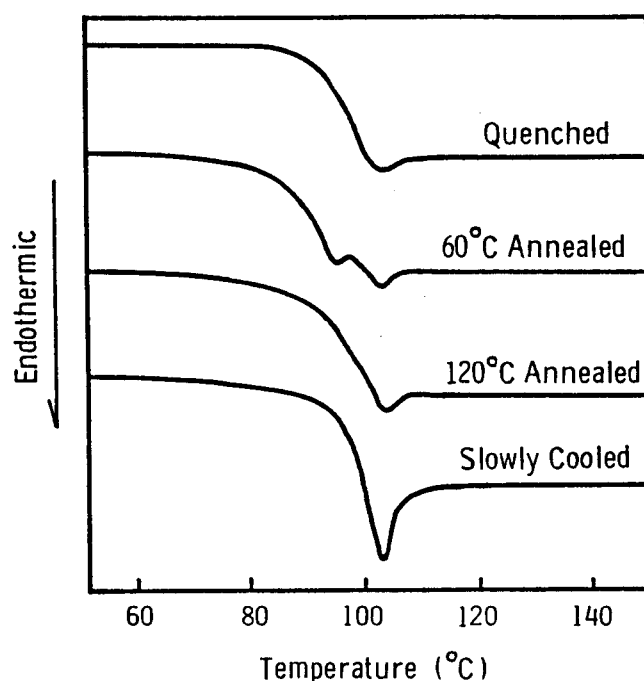


Fig. 2. DSC thermograms of atactic polystyrene with various thermal histories

として観察されるにしかすぎなかった。徐冷試料ではガラス転移点は急冷試料に比較して高温側にシフトし、明瞭なピークとなり吸熱量も大きくなった。畠山ら⁵⁾、Wunderlichら⁶⁾も既に現象的に同様の結果を得ている。これらの結果より試料の熱履歴の相違によりガラス転移点に対応する吸熱ピークの形状は大きく変化し、熱的な面より見た場合、試料の構造、物性が変化していることが明らかである。

2. 2 非晶弾性率の測定

図3には、徐冷試料のX線写真を示した。at. PSはX線的に見た場合、非晶性物質に特有の散漫ハローを与えた。

図4には、ディフラクトメーターを用いて測定を行った徐冷試料の散乱パターンを示した。図中、 $2\theta = 9.5^\circ$ および 19.3° に2つの比較的強い散漫ハローが観察された(以下、 $2\theta = 9.5^\circ$ のハローを内側のハロー、 19.3° のハローを外側のハローと略称する)。これら2つのハローの帰属、characterizationについては梶ら⁷⁾が詳細に検討を行っている。

Katzら⁸⁾は、液体のスチレンモノマーでは外側のハローに相当するハローが1つしか観察されないが、at. PSではそれ以外に内側のハローが生じることを見いだした。また、Williamsら⁹⁾は、at. PSを延伸することにより内側のハローが赤道上に配向し、外側のハローが子午線上に配向することを見いだした。さらに、桜田ら¹⁰⁾、Kilianら¹¹⁾はハローのBragg間隔および強度の温度変下を検討した結果、内側のハローのBragg間隔は T_g 以上で

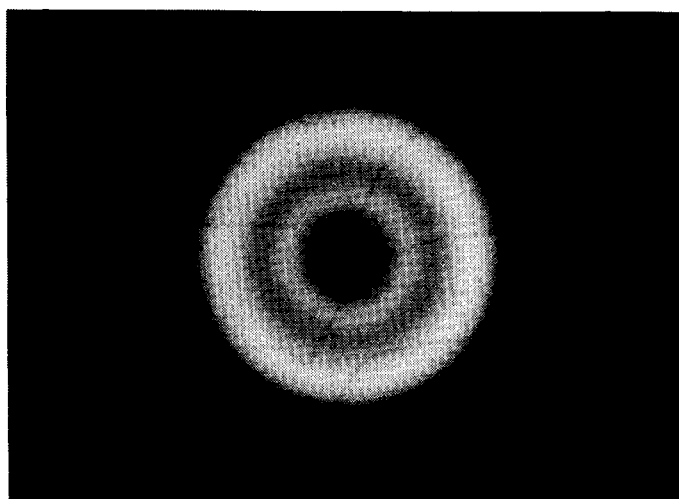


Fig. 3. X-ray photograph of slowly cooled atactic polystyrene.

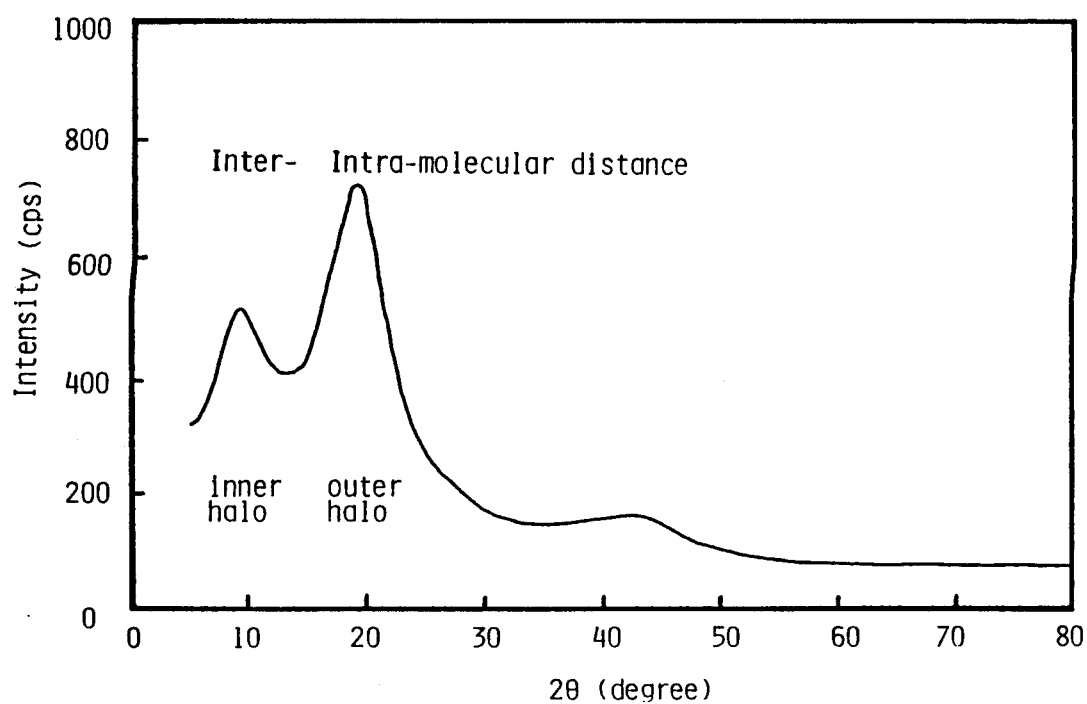


Fig. 4. Diffraction pattern of slowly cooled atactic polystyrene

温度の上昇に伴い増大し、強度はあまり変化しないのに対して、外側のハローのBragg間隔は温度に無関係にほぼ一定であり、強度は温度の上昇に伴い低下することを明らかにした。これらのことから、内側のハローは分子鎖間の距離に対応し、一方、外側のハローは分子鎖内干渉に帰属されるものと考えられる。

以上のことより、各々のハローの極大位置の応力による移動を測定すれば、そのハローに帰属される距離の変化を求めることができるものと考えられる。たとえば内側のハローの極大位置の応力による移動からは分子鎖間距離の広がり、すなわち、分子鎖間の凝集エネルギーに対応する弾性率の値が得られるものと考えられる。

さて、主要な非晶ハローの極大位置に対応する回折角 2θ より原子団の再近接距離を求めるためには一般に式(2)が適用できる。

$$2(r/K)\sin\theta = \lambda \quad (2)$$

ただし、 λ はX線の波長、 r は原子団の再近接距離の大きさの程度を示し、内側のハローのBragg角からは分子鎖間に対応する距離を求めることができる。 K は分子鎖のパッキング等に依存する定数で通常1.1~1.2である。ここで、測定中応力により分子鎖の再配列等が起こらず K が定数であるとすると、応力によるハローのピーク位置の移動より、ひずみ(ε)は式(3)を用いて算出できる。

$$\varepsilon = (r' - r_0)/r_0 = (\sin\theta_0 - \sin\theta')/\sin\theta' \quad (3)$$

ただし、 r_0, r' は各々無応力下および応力下での再近接距離であり、 θ_0, θ' も各々対応するハローの無応力下、応力下でのピーク位置の回折角である。

結晶からの回折とは異なり、アモルファスハローは極めてブロードである。そのため、ひずみの測定の際、ピーク位置の読み取りには $\pm 1/100^\circ$ 程度の誤差が不可避であった。結果的に見て、非晶ハローのピーク位置の応力による移動は、本実験で行った応力範囲では高々 $6/100^\circ$ 程度の微小な値である。上述の測定誤差は実際のハローの移動量に対して大きな割合を占めており、このような誤差が結果に大きな影響を及ぼさないようにするため、多数の測定点をとることにより平均的な意味で動かぬ事実をつかむようにした。

一方、実際に、たとえば内側のハローを用いて測定を行った場合、分子鎖間に掛かる応力を直接測定することは困難である。そこで本実験では前章までと同様、応力均等の仮定の下測定を行った。

この仮定を用いれば、試料に加えた応力 σ およびX線的に求めた ε より式(4)を用いて非晶弾性率 E_a を求めることができる。

$$E_a = \sigma / \varepsilon \quad (4)$$

測定は前章までと同様、試料フィルムを引張り器に取り付けゴニオメーター上に設置し、ロードセルを用いた定荷重法にて行った。なお、各応力における測定はいずれも virgin sampleを用い、応力下で試料に発生するクレーズの存在の有無を肉眼で観察した。また、いずれの場合も測定温度は $10 \pm 1^\circ\text{C}$ であった。

試料全体の弾性率は引張り試験機(㈱島津製作所製オートグラフIM-100型)を用い、原長50mm、クロスヘッドスピード2mm/minの条件で測定を行い、初期勾配より求めた。

3. 結果および考察

3. 1 分子鎖間の凝集エネルギーに対応する非晶弾性率

前項で述べたように $2\theta=9.5^\circ$ の内側のハローは分子鎖間の距離に対応し、応力によるこのハローのピーク位置の移動からは分子鎖間距離の変化、すなわち分子鎖間の凝集エネルギーに対応する弾性率の値が得られるものと考えられる。そこでまず、内側のハローのピーク位置の応力による移動が時間的にどのような変化を示すかについて検討を行った。

図5には、メルトプレス後徐冷して作製したat.PSの内側のハローを用いて測定を行った分子鎖間距離の荷重-除重によるひずみの時間変化を○で示した。また、マイクロメーターを用いて同時に測定を行った試料全体の荷重-除重によるひずみの時間変化を●で示した。図より明らかなように、X線的に求めた分子鎖間距離は応力を加えると直ちにひずみ、その後定応力下では6時間までひずみは実験誤差範囲内で一定であった。さらに、応力を除くとひずみは直ちに0となり、分子鎖間距離の応力による変形は、理想的な弾性挙動を示した。

一方、試料全体の变形挙動にもクリープはほとんど観察されず、弾性的であった。これ

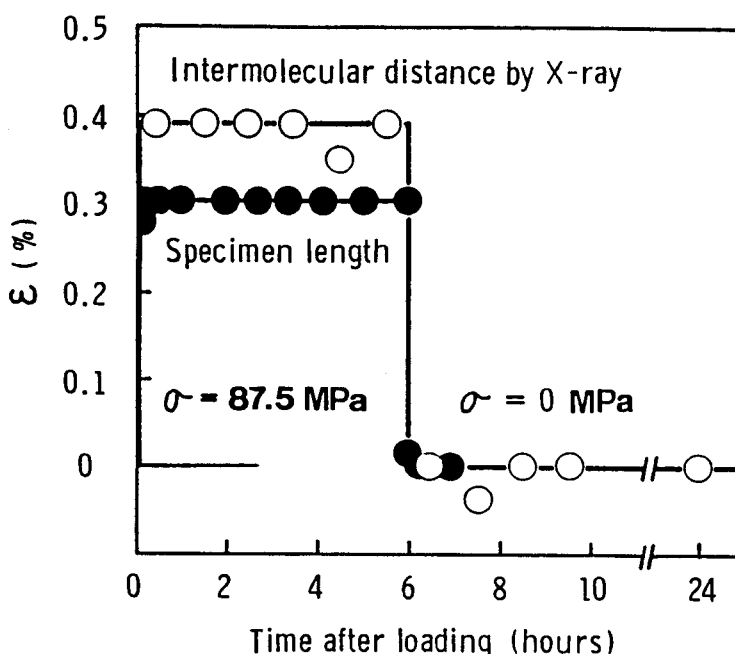


Fig. 5. Strain of intermolecular distance (○) measured by X-ray diffraction and specimen length (●) vs time under a constant stress

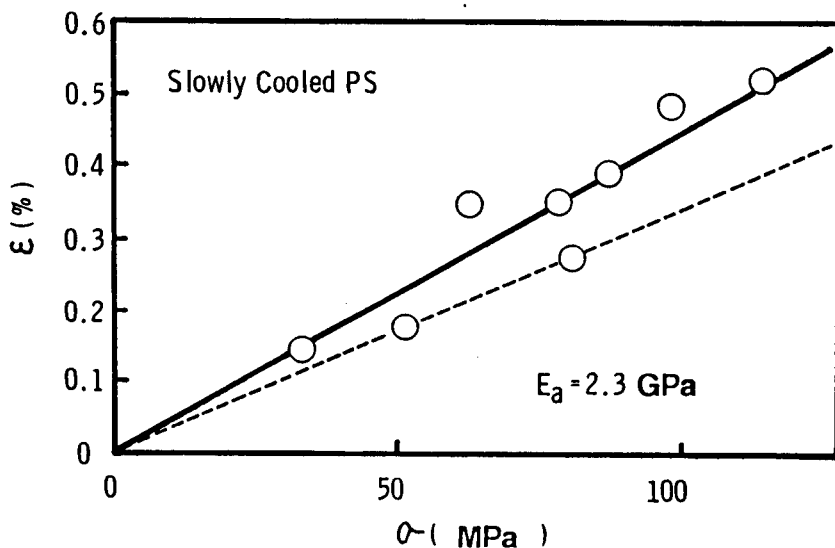


Fig. 6. Stress (σ)-strain (ϵ) curve of intermolecular distance for atactic polystyrene melt pressed at 170°C, followed by slow cooling (0.55°C/min), Broken line indicates the stress-strain curve of the specimen.

は測定温度が10°Cと T_g のかなり下の温度であり、ひずみも0.3%と小さかったためと考えられる。また、この結果より、この程度の微小ひずみ領域では分子鎖の再配列は顕著には生じていないものと考えられ、前項で述べた式(3)適用の妥当性が確認された。

図6には、徐冷試料内側のハローを用いて測定を行った分子鎖間距離の応力(σ)-ひずみ(ϵ)曲線を示した。また、図中破線は引張り試験機を用いて測定を行った試料全体の応力-ひずみ曲線である。各測定点は原点を通る一本の直線(図中実線)で表すことができ、直線の勾配より非晶弾性率 E_a として2.3GPaの値が得られた。なお、この際、各測定点におけるX線的なひずみは弾性的であった。また、試料の応力-ひずみ曲線も20MPa以上の応力(ひずみにして0.65%)に至るまで非線形性は観察されなかった。

次に、熱履歴の異なる各試料について同様の測定を行った。

図7には、急冷試料、60°C熱処理試料、120°C熱処理試料各々の内側のハローを用いて測定を行った分子鎖間距離の σ - ϵ 曲線を示した。いずれの試料においても各測定点は各々図に示した原点を通る1本の直線で表すことができ、その勾配より各試料の E_a を求めることができた。

表1には、このようにして求めた各試料の非晶弾性率 E_a と密度の値を示した。急冷試料から徐冷試料に至るまで表に示した順番で密度は増大し、それに対応してX線的に求めた E_a の値も1.9GPaから2.3GPaへと増加した。さらにこの順番は図2に示したDSCカーブの

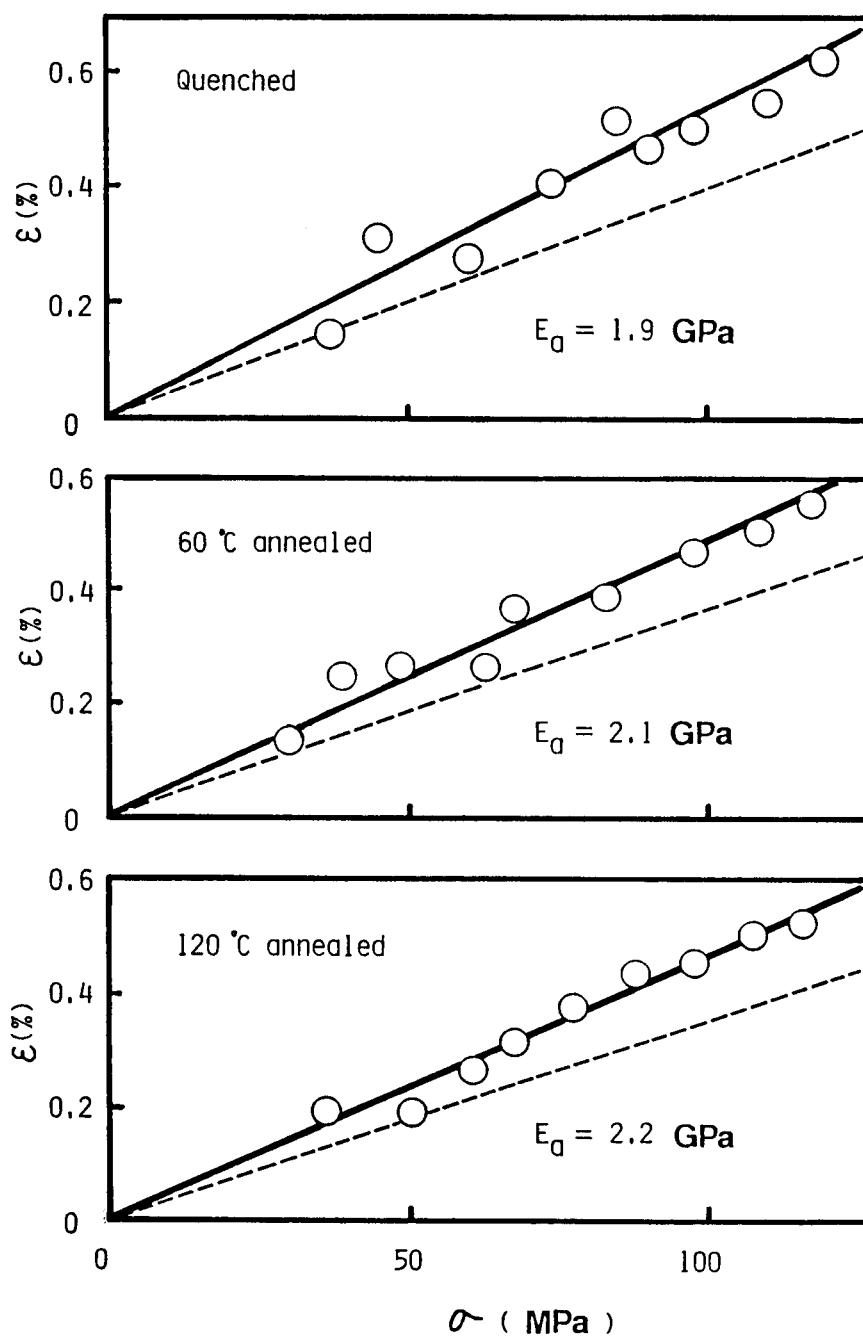


Fig. 7. Stress (σ)-strain (ϵ) curves of intermolecular distance for atactic polystyrene with various thermal histories.

Broken line indicates the stress-strain curve of the specimen.

Table 1 Elastic modulus E_s determined by X-ray diffraction and density of atactic polystyrene with various thermal histories

Sample	E_s	Density
	GPa	g/cm ³
Quenched	1.9	1.0443
60°C annealed	2.1	1.0447
120°C annealed	2.2	1.0448
Slowly cooled	2.3	1.0453

吸熱ピークの増大の順序に一致している。これらのことから、各試料の E_s の値が異なったのは、分子鎖のパッキングの相違に基づくものと考えた。すなわち、密度の大きな徐冷試料においては分子鎖のパッキングが密であり、分子鎖間相互作用が強く、その結果、 E_s は 2.3 GPa と大きな値になったものと考えられる。一方、密度の小さい急冷試料では分子鎖のパッキングが悪く、分子鎖間に十分な相互作用が働かなかったため、 E_s は小さな値になったものと考えられる。

以上、X 線的に求めた分子鎖間の凝集エネルギーに対応する弾性率の値が 1.9 から 2.3 GPa までであり、分子鎖のパッキングに依存することを示してきた。次に、これらの値が凝集エネルギー密度をどの程度反映したものであるかについて検討を行った。

Tobolsky¹²⁾、桜田¹³⁾ は面心立方格子をとる分子結晶の 0K における体積弾性率とモル蒸発エネルギーの間の関係について理論的な考察を行った。その結果、ヤング率 (E) と溶解度パラメーター (δ) の間に式 (5) が成立することを見いだした。

$$E = 8.04 \delta^2 \quad (5)$$

式 (5) に at. PS の δ の値¹⁴⁾、 $8.5 \sim 10.3 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ を代入するとヤング率として 2.4 ~ 3.5 GPa の値が得られる。すなわち、 E の値は GPa のオーダーである。本研究で実験的に得られた E_s の値は 1.9 ~ 2.3 GPa であり、式 (5) は高分子の分子間凝集エネルギーによるヤング率を推定する式として非常に有効であると思われる。言い換えれば、本実験で得られた E_s の値は分子鎖間凝集エネルギー密度を反映しものと考えることができる。

次に、結晶領域に比較して非晶領域では分子鎖のパッキングが悪くなることにより弾性率がどの程度低下するかについて検討を行った。

非極性原子間の相互作用を表すポテンシャル関数として、式 (6) で表される Lennard-Jones 型のポテンシャル関数が一般に広く用いられている¹⁵⁾。

$$U = U(r) = Ar^{-n} - Br^{-m} \quad (6)$$

ただし、 r は原子間距離を表し、 A, B は定数である。さらに式(6)の右辺第一項は原子間に働く斥力を、また、第二項はvan der Waals力を示しており、 m は通常6である。ここで、i) $(\partial U / \partial r)_{r=r_0} = 0$ 、およびii)ポテンシャル関数 U と弾性率 E の間に $E = 1/r \cdot (\partial^2 U / \partial r^2)$ の関係があることから式(7)が得られる。

$$E = (nK/r) \{ (n-1)(r_0/r)^{(n-2)} - (m-1)(r_0/r)^{(m-2)} \} \quad (7)$$

ただし、 $K = Ar_0^{-n}$ である。

また、結晶領域において分子鎖のパッキングが最も密であることから、結晶領域での分子鎖間距離 r_c において弾性率は分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率(E_c)に等しいとすると式(7)を用いて E_c は式(8)のように書ける。

$$E_c = (nK/r_c)(n-m) \quad (8)$$

さらに、式(7)と式(8)の比をとることにより式(9)が得られる。

$$E/E_c = \{1/(n-m)\} \{ (n-1)(r_0/r)^{(n-1)} - (m-1)(r_0/r)^{(m-1)} \} \quad (9)$$

ここで、分子鎖間距離 r を分子容 V で置き換え($V=kr^3$)、また、 V は密度 ρ の逆数であることから最終的には式(10)を得ることができる。

$$E/E_c = \{1/(n-m)\} \{ (n-1)(\rho/\rho_0)^{(n-1)/3} - (m-1)(\rho/\rho_0)^{(m-1)/3} \} \quad (10)$$

$\rho_0 = 1.13 \text{ g/cm}^3$ ¹⁶⁾という密度を持つアイソタクチックポリスチレン(Isot. PS)の E_c の値は4.0GPaであることが既に報告されている¹⁷⁾。これらの値を用い、式(10)に代入すると、結晶領域に比較して非晶領域では密度が低下することにより弾性率がどの程度低下するかについて算出することができる。

図8には、反発項の n として9, 12, 15を用いた際の計算結果を示した。図中●は表1に示した実測値である。本実験で使用したat. PSの密度範囲では弾性率は2GPaのオーダーとなり、仮定から考えれば計算値と実測値の一致は良好である。

3. 2 非晶弾性率と試料弾性率の比較

ガラス状態の非晶性高分子を伸長した際の変形のメカニズムとしては、i)分子鎖間の凝集エネルギーに基づく変形、ii)共有結合の伸長、結合角の変角、iii)主鎖セグメントの配向に基づく変形などが考えられるが、これらの内いずれが優先的に生じるかに関しては未だに定説が存在しない。

たとえば、Bowdenの計算¹⁸⁾によれば、ii)の内部回転の機構が優先であるが、一方、Hawardら^{19, 20)}は体積圧縮率から求められる弾性率が全くi)の分子間力に基づくものと述べている。また、Hongら²¹⁾は応力-複屈折の結果よりi), iii)の機構が主であることを報告している。

さらに、Windleら²²⁾はポリメタクリル酸メチルについて $2\theta = 13^\circ$ のアモルファスハロー(分子鎖間干渉に対応する²³⁾)の応力によるシフトを測定し、試料を10%ひずませた場合、

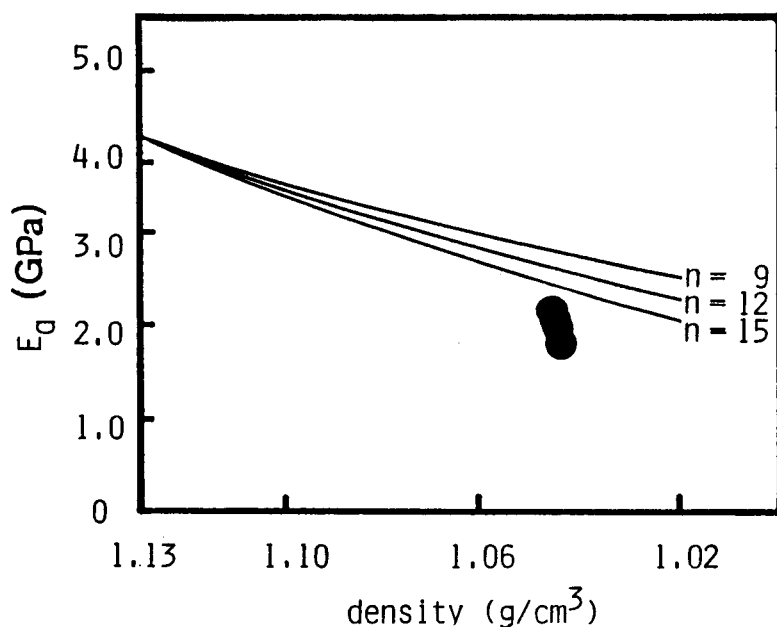


Fig. 8. Relationship between theoretical elastic modulus (solid line) and observed elastic modulus (●) vs density of atactic polystyrene.

X線のなみずみは1.7%にすぎないことを報告している。また、Boukal²⁴⁾はビスフェノールA型ポリカーボネートについてわれわれと同様の実験を行い、 E_c 値として3.3GPaを得ている。彼はこの値が試料弾性率(1.78GPa)より大きいことから、アモルファス領域に対して2相構造を考え、これらの内、比較的秩序性の高い領域の弾性率が E_c の値に反映されたものと考えている。

そこで次に、これらの点を検討するため、 E_c と試料全体の弾性率の関係について検討した。

表2には、X線回折法により測定した E_c の値および引張り試験機を用いて測定した試料全体の弾性率(Y_c)の値を示した。 Y_c の値としては2.5~2.9GPaが得られた。また、急冷試料から徐冷試料に至るまで、表に示した Y_c の増加の様子は E_c の増加の様子によく対応しており、at. PSの試料弾性率は分子鎖のパッキング状態に依存するものと考えられる。しかしながら、いずれの試料においても E_c の値に比較して Y_c の方が大きな値を示している。この原因について次のように考えた。

本実験で使用しているような無配向の非晶性高分子の弾性率 E_c は、一般に分子鎖軸に対して直角方向の弾性率($E_{\perp}$)の寄与と分子鎖軸方向の弾性率($E_{\parallel}$)の寄与に基づいている²⁵⁾。その結果、これらの弾性率の間には式(12)が成立することが経験的に知られている²⁶⁾。

Table 2 Elastic modulus E_a determined by X-ray diffraction and specimen modulus Y_a of atactic polystyrene with different thermal histories

Sample	E_a	Y_a
	GPa	GPa
Quenched	1.9	2.5
60°C annealed	2.1	2.7
120°C annealed	2.2	2.8
Slowly cooled	2.3	2.9

$$3/E = 2/E_{\perp} + 1/E_{\parallel} \quad (12)$$

このことから、試料全体の弾性率 $Y_a (= E_a)$ の値が E_a よりも大きいのは、分子鎖軸方向の弾性率 (E) の寄与に基づくものと考えられる。

4. 総 括

典型的な非晶性高分子であるアタクチックポリスチレン (at. PS) を試料として取り上げ、X線回折における非晶ハローのピーク位置の 応力による移動から非晶弾性率の測定を行い、以下の結果を得た。熱履歴の異なる4種類の試料について、分子鎖間の凝集エネルギーに対応する非晶弾性率 (E_a) として 1.9~2.3 GPa の値が得られた。示差走査熱量計サーモグラム、密度、結晶弾性率、との関係を検討した結果、これらの値が分子鎖のパッキングの点から説明できることが明らかになった。また、試料全体の弾性率は分子鎖間の凝集エネルギーと分子鎖骨格構造の変化に対応しているものと考えられた。

文 献

- 1) 中前勝彦, 西野 孝, 畑 克彦, 松本恒隆, 高分子論文集, 42, 211 (1985)
- 2) A.V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", Wiley, N.Y., New York (1960)
- 3) L.E. Nielsen, 小野木重治訳, "高分子と複合材料の力学的性質", 化学同人, 京都 (1976)
- 4) M. Kurata, Y. Tsunashima, M. Iwama, and K. Kamada, "Polymer Handbook", IV-17, J. Brandrup, and E.H. Immergut ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, N.Y., (1975)
- 5) 金網久明, 畠山立子, "高分子物性と分子構造", 化学同人, 京都 (1973), p. 41.

- 6) B. Wunderlich, and D. M. Bodily, *J. Polym. Sci.*, C, 6, 137 (1967), *J. Appl. Phys.*, 35, 95 (1964)
- 7) 梶 慶輔, 桜田一郎, 第62回ポパーレ会記録, p. 97 (1973), *Polym. Prepr. Jpn.*, 22, III-205 (1973)
- 7) J. R. Katzs, J. Selman, and L. Heyne, *Z. Physik. Chem.*, 125, 321 (1927)
- 8) J. L. Williams, H. J. Karam, K. J. Cleeremann, and H. W. Rinn, *J. Polym. Sci.*, 8, 345 (1952)
- 9) 桜田一郎, 淵野桂六, 理研イ報, 20, 883 (1941), *Inst. Phys. Chem. Res.*, 39, 78 (1941)
- 10) H. G. Kilian, and K. Boueke, *J. Polym. Sci.*, 58, 311 (1962)
- 11) A. V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", Wiley, N. Y., New York (1960), p. 10
- 12) 桜田一郎, 同志社工学会報, 9, 14 (1967)
- 13) H. Burrell, "Polymer Handbook", IV-337, J. Brandrup, and E. H. Immergut, ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, N. Y., (1975)
- 14) 田所宏行, "高分子の構造", 化学同人, 京都(1976), p. 354
- 15) G. Natta, and P. Corradini, *Makromol. Chem.*, 16, 77 (1955)
- 16) I. Sakurada, and K. Kaji, *Makromol. Chem., Suppl.*, 1, 599 (1975)
- 17) P. B. Bowden, *Polymer*, 9, 449 (1968)
- 18) R. N. Haward, *J. Polym. Sci.*, A-2, 7, 219 (1969)
- 19) R. N. Haward, and J. R. MacCallum, *Polymer*, 12, 189 (1971)
- 20) S. D. Hong, S. Y. Chung, R. F. Fedors, and J. Moacanin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 21, 1647 (1983)
- 21) M. Pick, R. Lovell, and A. H. Windle, *Nature*, 281, 658 (1979)
- 22) A. Colebrooke, and A. H. Windle, *J. Macromol. Sci., Phys.*, B12, 373 (1976)
- 23) I. Boukal, *Eur. Polym. J.*, 6, 17 (1970)
- 24) L. E. Nielsen, 小野木重治訳, "高分子と複合材料の力学的性質", 化学同人, 京都 (1976)
- 25) J. Hennig, *Kolloid-Z., Z. Polymere*, 200, 46 (1964), *J. Polym. Sci.*, C16, 2751 (1967)

第二節 アタクチックポリメタクリル酸メチル¹⁾

1. 緒 言

前節では、アタクチックポリスチレンを試料として取り上げ、分子鎖に対して直角方向の非晶弾性率(E_a)をX線回折法を用いて測定した。本節では、有機ガラス、最近では光ファイバー材料として広く用いられているアタクチックポリメタクリル酸メチル(at. PMMA)を試料として取り上げ、 E_a を測定した。

2. 実験方法

2. 1 試 料

試料として用いたat. PMMAは、市販ペレット(三菱レーヨン(株)アクリペットVH)を溶解再沈殿(アセトン-メタノール系)法で精製したものである。精製試料の粘度平均分子量(M_v)はベンゼン溶液、30℃での極限粘度数 $[\eta]=0.438$ より式(1)²⁾を用いて算出した結果、 $M_v=146000$ であった。

$$[\eta] = 5.2 \times 10^{-5} M_v^{0.76} \quad (1)$$

この試料を200℃、9.8MPaにてメルトプレスを行った後、除圧し、0.6℃/minの速度で常温まで徐冷を行いフィルム状試料を作製した。なお、フィルム厚は約0.6mmであった。

図1には、このようにして作製したat. PMMA試料のX線写真を示した。at. PMMAはX線的に見た場合、非晶質物質に特有な散漫ハローを与えた。ただし、at. PSでは最強ハローの内側にさらにハローが観察されたのに比較して、at. PMMAでは同じ非晶質ハローでも様相が異なっていることがわかる。

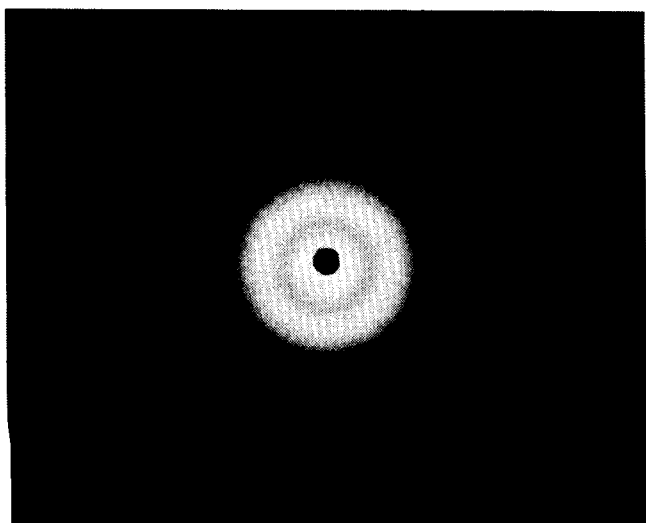


Fig. 1 X-ray photograph of atactic polymethyl methacrylate

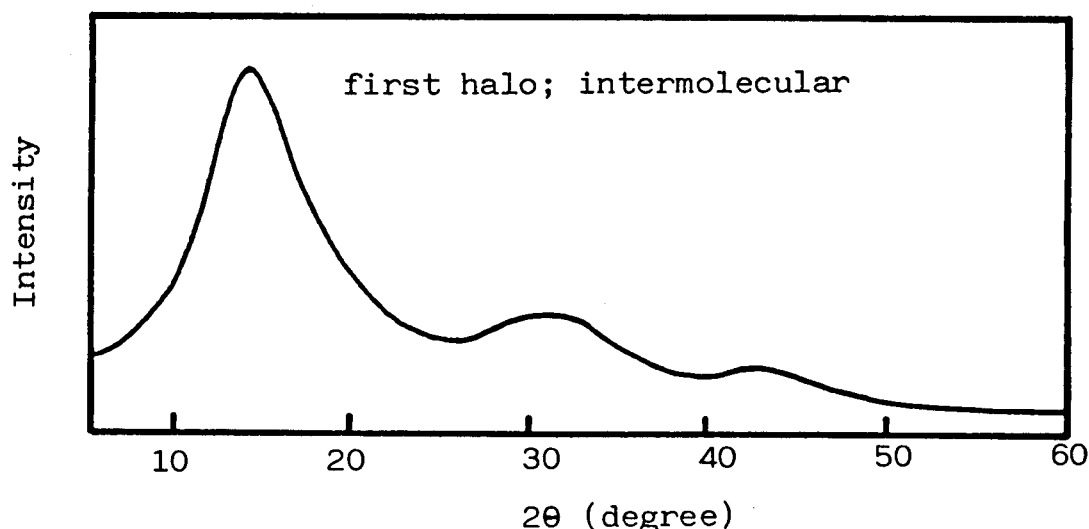


Fig. 2 X-ray diffraction profile of atactic polymethyl methacrylate

試料の立体規則性は核磁気共鳴装置(Bruker社製, 250MHz)を用い, 75℃, 5w/v% CDCl_3 溶液についてメチル基の積分ピーク面積より求めた結果, S:H:I = 57:38:5であった。

試料の密度は, 浮沈法(NaBr水溶液, 30℃)により求めた結果, 1.190 g/cm³であった。

ガラス転移点は, 示差走査熱量計(DSC; 株式会社精工舎製SSC-560S)を用い, 昇温速度10℃/min, 試料重量15mgで測定を行い, 吸熱部の外挿開始温度より求めた結果, 115℃であった。

試料の応力-ひずみ曲線は, 引張り試験機(株式会社島津製作所製オートグラフSD-100型)を用い, 原長50mm, クロスヘッドスピード2mm/minで測定した。その結果, 引っ張り強度は73 MPa, 破断ひずみは5.0%であった。

2. 2 非晶弾性率の測定

図2には, ディフракトメーターを用いて測定を行ったat. PMMAの散乱パターンを示した。図中, 回折角の増大に伴いその強度が減少する三つのハローが観察された。これらの内, 一番低角度側 $2\theta = 13.8^\circ$ に観察される強いハローは従来, 延伸により赤道方向へ配向し, その主成分が分子鎖間干渉に基づくものと報告されている^{3, 4)}。そこでこの点をより明確にするため, ハローのピーク位置の温度変化を次に検討した。

図3には, 最強ハローのピーク位置の 2θ , および対応するBragg距離と温度の関係を示した。Bragg距離は温度の上昇に伴い広がる中, 115℃に屈曲点を有している。屈曲点前後での熱膨張係数を求めると, 低温側では $3.8 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であるのに比較して高温側では $8.9 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ となった。この屈曲点の温度は, DSCを用いて得られた前述のTgに対応しており, 最強ハローは主に分子間干渉を反映したものであることを示している。そこで本節では,

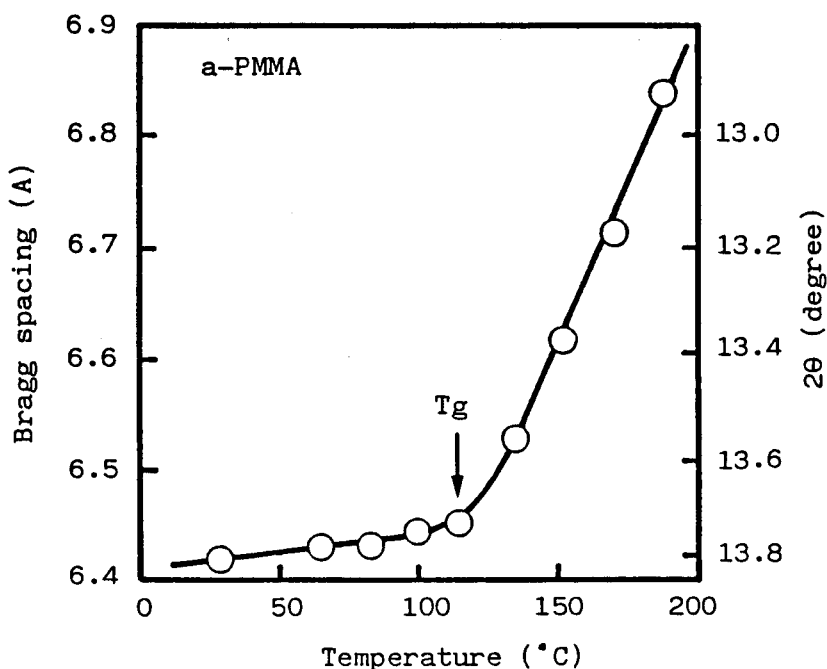


Fig. 3 Effect of temperature on the peak position of the first halo from atactic polymethyl methacrylate

このハローを用いて前項に準じ、分子間凝集エネルギーに対応する非晶弾性率を求めた。なお、 $\pm 1/100^\circ$ の読み取り誤差は、ひずみにして $\pm 0.07\%$ に対応する。

3. 結果および考察

3. 1 無配向試料の非晶弾性率

図4には、無応力下、および一例として197MPaの応力下での散乱プロフィールを示した。図よりハローのピーク位置は応力により低角度側にシフトしており、応力により分子間距離が広がっていることを意味している。そこで次に各応力下でのハローのシフトからひずみを求め、応力に対してプロットした。

図5には、このようにして求めたat. PMMAの最強ハローの応力(σ)-ひずみ(ϵ)曲線を示した。図中破線では試料全体の応力-ひずみ曲線を示した。試料全体の応力-ひずみ曲線は非線形であり、初期勾配より試料弾性率として2.8GPaが得られた。一方、ハローのそれは40MPaまで線形であり、原点を通る直線で表すことができた。そこで勾配より非晶弾性率 E_c を求めると3.1GPaが得られた。Windleらも同様の測定を行い、応力によるat. PMMAのハローの低角度側への移動を観察している⁵⁾。しかしながら、彼らの結果では試料を10%ひずませた場合、分子間距離の広がりには1.7%にすぎないことを報告している。高ひずみ領域

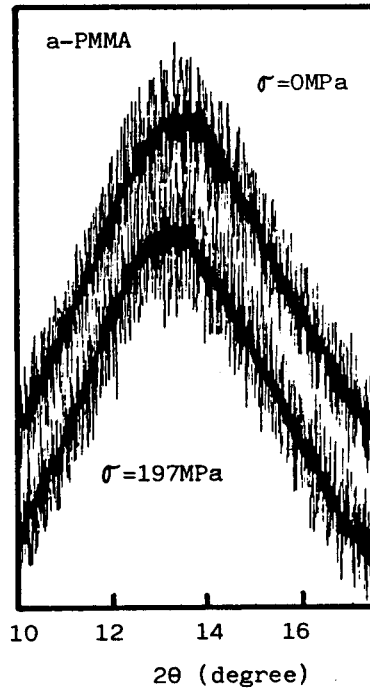


Fig. 4 Diffraction profile of the first halo of atactic polymethyl methacrylate, upper; 0 MPa (before loading), lower; 197 MPa

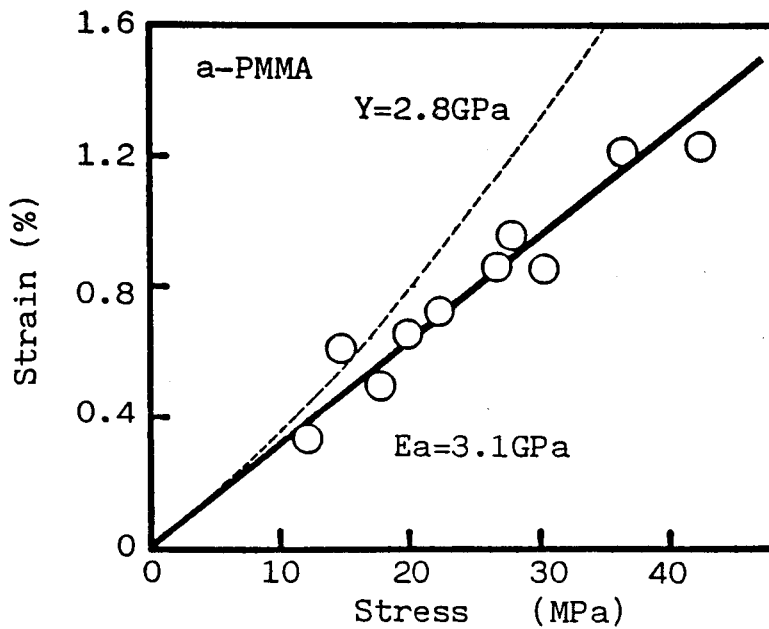


Fig. 5 Stress-strain curve for the amorphous halo of atactic polymethyl methacrylate. Broken line indicates the stress-strain curve of the specimen

では分子間距離の広がりが増える可能性があり、彼等の差異の原因の詳細は明らかではないが、本節で取り上げたひずみ範囲が1.2%までであるのに対し、彼らの測定範囲が2%~12%であることが関連しているものと思われる。さて、ハローと試料の応力-ひずみ曲線は低応力域では互いに似かよっている。このことはat. PMMAの変形初期はほとんどaffin変形で記述されることを意味しており、応力による試料の伸びは、すなわち、分子間距離の広がりに等しいと言える。しかしながら、 E_c 値は試料弾性率よりも大きな値となっている。at. PMMAの非晶領域が均一であり、最強ハローが全ての分子間干渉を反映しているならば、試料の変形には分子鎖骨格の変形も含まれるはずであるから、 E_c 値は試料弾性率に等しいか、むしろ小さくしなければならない。そこで次にこの点を検討するため、配向試料を用いて測定を行った。

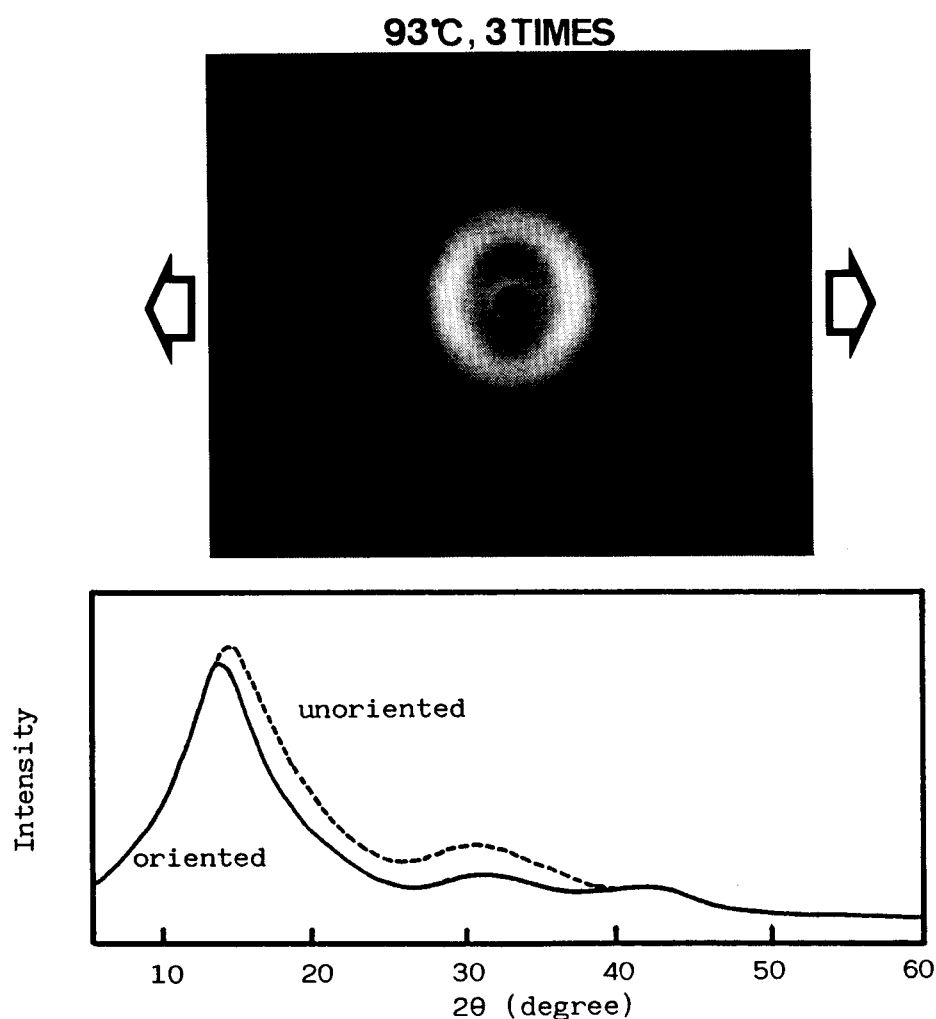


Fig. 6 X-ray photograph and equatorial diffraction profile of oriented atactic polymethyl methacrylate. Broken line indicates that of unoriented one

3. 2 配向試料の非晶弾性率

配向at. PMMAを作製するため、無配向試料を原長25mm、延伸速度50mm/mmの条件で 93 ± 1 ℃湯浴中で3倍に延伸した後、急冷した。なお、延伸温度はcriticalであり、91℃では1.5倍で破断し、また、95℃では緩和が激しく、延伸倍率を大きくしても配向に結び付かなかった。

図6には、配向at. PMMAのX線写真、および赤道方向の散乱パターンを示した。写真より最強ハローが赤道に配向していることがわかる。また、破線は無配向試料の散乱パターンであるが、配向によりピーク位置は低角度側にシフトしている。最強ハローの帰属に関しては従来、その大部分は分子間干渉に基づくが純粋なものではなく、一部、特に高角度側の成分はoff-equatorialであることが報告されている³⁾。そこで配向フィルムから延伸軸に直角に矩形を切りだし、図中矢印の方向に応力を付加することにより E_a の測定を行った。

図7には、配向at. PMMA最強ハローについて得られた応力-ひずみ曲線を示した。曲線の初期勾配より E_a として2.8GPaの値が得られた。高応力側で非線形性が観察されるが、これは試料がクレージングにより一部破壊され、応力集中が生じたためであると考えられる。

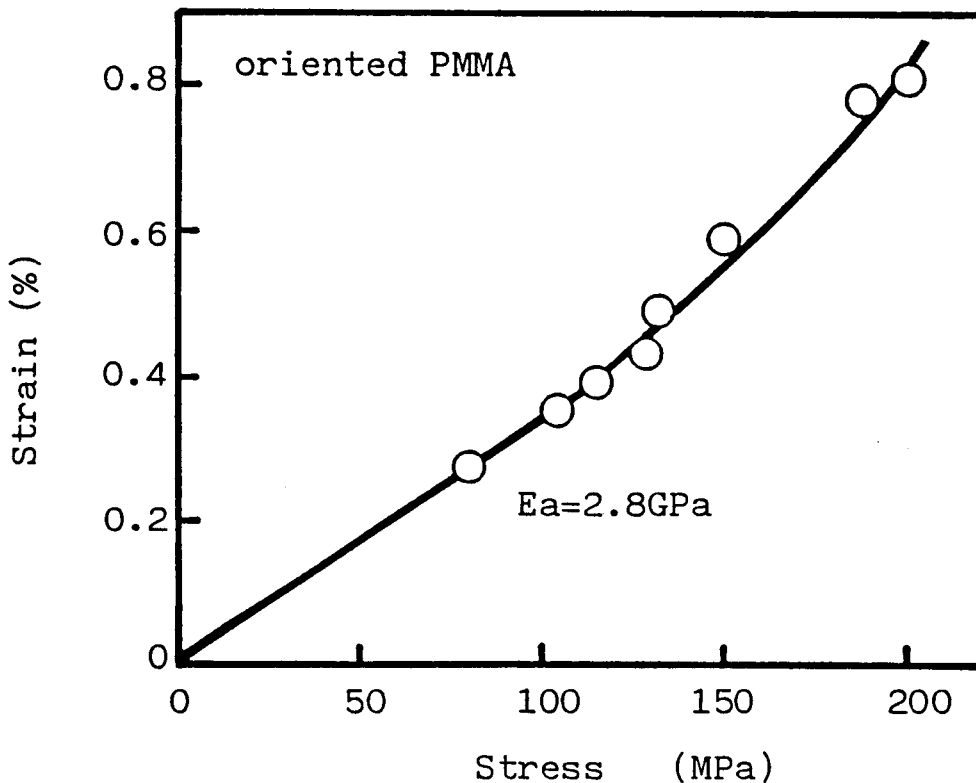


Fig. 7 Stress-strain curve for the first halo of oriented atactic polymethyl methacrylate

Table 1 Properties of unoriented, and oriented polymethyl methacrylate

		Unoriented	Oriented
Amorphous modulus E_a	GPa	3.1	2.8
Specimen modulus	GPa	2.8	1.4
Density	g/cm ³	1.189	1.191
Glass transition temperature Tg	°C	115	118

表1には、無配向at.PMMAおよび配向at.PMMAの若干の物性値を示した。配向at.PMMAでは密度が増加し、Tgが上昇した。このことは分子鎖のパッキングがより密になっていることを意味している。一方、非晶弾性率 E_a は小さな値となっている。これは無配向at.PMMAの最強ハローに含まれていたoff-equatorialな成分が、配向試料では赤道方向からほぼ消失し、純粋な分子間干渉になったためではないかと考えられる。前節で示したように、非晶弾性率は溶解度パラメーターから予想することができ、式(2)を用いて得られる非晶弾性率は2.7GPa～3.1GPaとなる。

$$E_a = 8.04 \delta^2 \quad (2)$$

ただし、 δ は溶解度パラメーターであり、 $9.0\text{--}9.53(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ ⁶⁾を用いた。この E_a 値は実測 E_a 値に一致している。したがって、配向at.PMMAの E_a 値2.8GPaは分子間の凝集エネルギーを反映した値であるものと考えられる。また、at.PMMAの試料弾性率はほぼ分子間の凝集エネルギーによって支配されており、試料の変形は分子鎖間距離の変化に対応することが明らかになった。

4. 総 括

アタクチックポリメタクリル酸メチル(at.PMMA)の最強ハローを用いて、X線的に非晶弾性率 E_a の測定を行った。無配向試料について E_a 値として3.1GPaが得られた。この値は試料弾性率(2.8GPa)に比較して大きな値であり、最強ハローは分子間干渉だけに帰属されるのではないものと考えられた。一方、延伸試料(93℃、3倍)の赤道方向に配向したハローを用いて得られた E_a 値は2.8GPaであり、分子間の凝集エネルギーを反映した値であるものと考えられた。また、at.PMMAの試料弾性率はほぼ分子間の凝集エネルギーによって支配されており、試料の変形は分子鎖間距離の変化に対応することが明らかになった。

文 献

- 1) T. Nishino, K. Nakamae, and T. Matsumoto, IUPAC, 32nd International Symposium on Macromolecules, Prepr., p. 263, Kyoto (1988)
- 2) M. Kurata, Y. Tsunashima, M. Iwama, and K. Kamada, "Polymer Handbook", IV-12, J. Brandrup, and E. H. Immergut, Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y. (1975)
- 3) A. Colebrooke, and A. H. Windle, *J. Macromol. Sci., -Phys.*, B12, 373 (1976)
- 4) R. Lovell, and A. H. Windle, *Polymer*, 22, 175 (1981)
- 5) M. Pick, R. Lovell, and A. H. Windle, *Nature*, 281, 658 (1979)
- 6) H. Burrell, "Polymer Handbook", IV-357, J. Brandrup, and E. H. Immergut Ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, N. Y., (1975)

総 括

本研究においては、高分子固体の微細構造と弾性挙動およびその温度依存性に関してX線回折法を用いて検討を行い、十章に渡って述べた。

第一章においては、X線ディフラクトメーターを用いた、定荷重法による高分子の結晶弾性率の測定原理、装置、方法、誤差について概説した。

第二章においては、結晶弾性率測定の際に用いた、“試料に加えた応力が結晶領域にも均等に掛かる”という“応力均等の仮定”の妥当性について、ポリエチレン(PE)を試料として検討した。試料の弾性率にして0.4GPaから207.5GPaまで微細構造を大幅に異にする十種類のPEについて分子鎖軸方向の結晶弾性率 E_c の値を測定した結果、いずれの試料についても235GPaが得られ、上記仮定に対しての有力な実験的支持が得られた。またその際、ピーク位置の読み取り方法についても検討を行い、いずれの手法を用いても物性定数として固有の E_c 値を与えることを確認した。なお、応力均等の仮定の成立については以下、アイソタクチックポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)、ポリエチレンテレフタレートにおいても確認した。

第三章第一節においては、第二章で取り上げた微細構造を異にするPEの内、幾つかの試料について E_c の温度依存性について検討した。その結果、試料により E_c 値が高温で低下する場合と低下しない場合が存在した。 E_c の低下には結晶内分子鎖の熱振動が関与しており、分子鎖にkinkのような一部非常に屈曲した部分(たとえば、all-transの分子鎖中のgauche-trans-gaucheのコンフォメーション)が少量導入され、この部分の内部回転による変形が生じるモデル(kinked chain model)で説明できることが明らかになった。また、結晶内分子鎖の運動性は面間隔の熱膨張挙動に反映され、運動性の変化する温度域で熱膨張係数が変化した。一方、高温まで熱膨張係数が一定であり、熱振動の様式が変化しない場合、 E_c はその温度範囲で一定であった。この現象は本論文を通して必ず観察され、高温で面間隔の熱膨張係数が変化する場合、 E_c 値は同じ温度域において低下した。一方、高温に至るまで E_c が一定である場合(高シンジオタクチックポリビニルアルコール、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリエチレンテレフタレート)、熱膨張係数が正であるか負であるかにかかわらず、面間隔の熱膨張挙動に屈曲点が存在しないことを見出した。さらに、本節ではPEの E_c 値は-165℃においても235GPaから254GPaまでであることを示した。第二節においては、PEの分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率 E_t の温度依存性を-170℃から+110℃の温度範囲で検討した。 E_t 値は温度の上昇に伴い単調に低下し、分子鎖間距離の熱膨張によるvan der Waals相互作用の低下に基づく現象であると考えられた。低温域においては-100℃以下で E_t が急増し、常温で約4GPaであった E_t 値は、-170℃では約7GPaとなった。また、低温での実測 E_t 値は計算値によく対応することを示した。

第四章第一節においては、PEと同じく結晶内で分子鎖が平面ジグザグ構造を有するアタクチックポリビニルアルコールの E_1 の温度依存性を検討した。 E_1 値は常温から約110℃までは235GPaと一定であったが、それ以上の温度域で低下した。PEと同じく、 E_1 の低下する温度域において子午線反射の面間隔の熱膨張係数、回折強度が変化し、高温での E_1 の低下はkinked chain modelを用いて説明することができた。第二節においては、シンジオタクチックポリビニルアルコールの E_1 の温度依存性を測定した。シンジオタクチシティー(syn.)55.2%の試料の E_1 の温度依存性はアタクチック試料に一致したが、syn.63.0%試料の E_1 は高温に至るまで一定であった。これは、高温で励起される結晶内分子鎖の運動性がsyn.の高いポリビニルアルコール(PVA)では抑制されたためであり、syn.の増加はPVAに耐熱性を付与するに有効な手段となり得るものと考えられた。第三節においては、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVA)の E_1 を測定した。EVAの分子鎖は平面ジグザグ構造を有すると報告されてきたが、詳細には繊維周期が短縮した構造を有しており、 E_1 値もPEとPVAに比較して著しく低い値となることを明らかにした。これらの現象は熱的に励起されたkinkが導入されたことによるものと考えられ、逆に、熱振動が抑制された低温において E_1 値は増加し、分子鎖は伸長された。

第五章においては、19℃、30℃で結晶転移を示すポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の E_1 、 E_2 の温度依存性を検討した。 E_1 値は-150℃から室温付近までは170GPaであり、分子鎖の変形機構は基本的にPEと同一であった。温度が上昇すると上記結晶転移温度で E_1 値は低下し、さらに、125℃以上で分子鎖にgaucheが導入されることにより42GPaへとstepwiseに大きく低下した。 E_2 値は-70℃~-50℃、19℃、30℃で大きく低下し、各々、 γ 分散、結晶分散温度に対応した。

第六章においては、立体規則性高分子であり、結晶内で分子鎖が各々、3/1らせん、7/2らせん構造を有するアイソタクチックポリプロピレン(Isot. PP)、アイソタクチックポリ(4-メチル-1-ペンテン)(Isot. P4M1P)の結晶弾性率の温度依存性を検討した。Isot. PPの E_1 は常温から約100℃までは33.3GPaであったが、それ以上の温度域において急激に低下した。この際、温度の上昇に伴い分子鎖が熱収縮する中、 E_1 値が低下する100℃に屈曲点が存在した。また、温度の上昇に伴い分子鎖間距離が熱膨張した結果、分子間相互作用が低下し E_2 値は低下した。一方、第二節で取り上げたIsot. P4M1Pの E_1 値としては従来、2.9GPaから6.6GPaまでの値が報告されてきたが、本論文において(001)、(007)面を用いることにより常温で4.1GPaであることを明らかにした。また、150℃に至るまで E_1 値は一定であった。この際、面間隔は顕著に熱膨張したが、上述のように温度変化に屈曲点が存在せず、結晶内分子鎖の熱振動の様式が変化しない場合、その温度範囲で E_1 は変化しないという本論文を通して観察された現象を確認した。

第七章第一節においては、結晶内で分子鎖が9/5らせんを描くポリオキシメチレン(POM)の E_1 の温度依存性について検討を行った。POMの E_1 値としては53GPaが既に報告されてい

たが、この E_1 値を越える試料弾性率 (60 GPa) が報告され矛盾が生じていた。そこでこの点について検討を行った結果、延伸 POM および延伸・熱処理 POM では E_1 値として 52 GPa が得られ既報と一致したが、試料弾性率が 60 GPa となる試料について E_1 値は 73 GPa となり、化学的に同じ POM に対して常温で 2 種類の E_1 値が生じることを見出した。 E_1 の温度変化を併せて検討した結果、 -150°C の低温域では両試料の E_1 値が一致し、85 GPa であったが、温度の上昇に伴う両試料の結晶内における分子鎖の運動性が異なり、 E_1 の温度依存性に差異が生じた。したがって、両試料の E_1 の差は常温における各々の分子鎖の運動性が異なったことに基づくものと考えられた。第二節においては、平面ジグザグ構造を有するにもかかわらず、従来常温で著しく低い E_1 値 (54 GPa) が報告されてきた、ポリテトラヒドロフラン (PTHF) の E_1 の温度依存性を検討した。その結果、PTHF の E_1 は -135°C 以下において 183 GPa へと増加し、その温度依存性はやはり kinked chain model で説明することができ、PTHF 分子鎖には常温で既に熱振動により kink が導入されていることが明らかとなった。第三節においては、芳香族ポリエーテル・ケトン (PEK)、ポリエーテル・エーテル・ケトン (PEEK)、ポリ (*p*-フェニレンサルファイド) (PPS) の結晶弾性率を測定した。その結果、PEEK, PEK, PPS について E_1 として各々、71 GPa, 57 GPa, 28 GPa が得られた。これらポリマーはいずれも基本的に同じ骨格構造を有しており、主鎖中に剛直なベンゼン環を含み、結晶領域において伸び切った構造であるにもかかわらず、 E_1 値が比較的小さいのは、変形の際の力のモーメントのかかる腕に相当する部分が長いことに基づくと考えられ、計算値は実測 E_1 値によく一致した。また、分子鎖の伸長には結合角の変角の機構が大きく寄与し、3 種のポリマーの E_1 の差はその力の定数および結合角の差に基づくものと考えられた。 E_1 値としてはいずれの方向に対しても 5 GPa 程度の比較的大きな値が得られたが、分子鎖間には特に強い相互作用は働いていないことが示された。また、 E_1 値の測定を通して各ポリマーの分子鎖間凝集エネルギーひいては耐熱性を評価できることが明らかとなった。

第八章第一節においては、代表的な脂肪族ポリアミドであるナイロン 6 の E_1 の温度依存性を検討した。 E_1 値は温度の上昇に伴い連続的に低下し、 175°C においては 40 GPa となった。これはナイロン 6 分子鎖中アミド基部分が熱振動により屈曲した構造となったためと考えられ、力の定数の小さい内部回転の機構が分子鎖の変形に寄与した結果であると考えられた。第二節においては代表的な芳香族ポリアミドであるポリ (*p*-フェニレンテレフタルアミド) (PPTA) の E_1 の温度依存性を検討した。常温で 156 GPa であった PPTA の E_1 値は 150°C 以上で低下し、 348°C では 119 GPa となった。分子鎖軸方向および分子鎖軸に対して直角方向の面間隔の熱膨張係数も 150°C で変化し、動的粘弾性挙動における結晶分散 β^* との対応から、 E_1 の低下は 150°C 以上で生じる結晶内分子鎖の非調和的な分子鎖の運動性の増大に基づくものと考えられた。第三節においては、柔軟成分を共重合した芳香族ポリアミドの E_1 値を測定した。その結果、エーテル結合およびメタ位の結合を含む共重合体全体

の E_1 としては91GPaとPPTAに比較して小さな値が得られた。また、Point Modelを用いることにより柔軟成分の E_1 値としては74GPaが得られた。第四節においては、代表的な天然高分子である絹フィブロインの E_1 を測定した。絹フィブロイン(*Bombyx mori*)は、タンパク質として最も典型的な β シート構造を有しており、(002)、(006)面に対する E_1 値としては23GPaが得られた。このように小さな E_1 値となったのは絹フィブロインの分子鎖が平面ジグザグ構造に比較して5.6%短縮した構造を有しており、鎖の伸長が、力の定数の小さい内部回転により生じたためであると考えられた。また、絹フィブロインにおいては試料物性への結晶物性への寄与が大きく、これが弾性回復性に優れるなどの特性を生む一因であることが明らかとなった。

第九章第一節から第三節ではポリエステル同族体であり、主鎖を構成するメチレン基の数が2~4までのポリマーの E_1 およびその温度依存性を検討した。ポリエチレンテレフタレート(PET)の E_1 は常温から215℃まで108GPaと一定であり、繊維周期も単調に減少した。一方、ポリブチレンテレフタレート(PBT)の E_1 は常温で13GPaであったものが、70℃付近で急激に低下し、面間隔も著しく熱膨張した。両者の E_1 の温度依存性の差は分子鎖骨格構造の熱安定性から合理的に説明することができた。ポリトリメチレンテレフタレートにおいては、 E_1 (2.59GPa)値よりも E_2 (3.8GPa)値が大きく、分子鎖をひずませるのに要する力よりも、分子鎖間距離をひずませるのに要する力の方が大きいという従来知られていない特徴を有する高分子であることを明らかにした。第四節においては、常温で E_1 と試料弾性率が等しいポリエチレンオキシベンゾエートの E_1 の温度依存性を検討した。常温で5.9GPaであった E_1 値は90℃付近で急激に低下し、175℃では1.96GPaとなった。分子鎖軸方向および分子鎖軸に対して直角方向の熱膨張係数も85℃以上で急激に熱膨張し、分子鎖変形機構の変化、分子鎖間相互作用の低下が高温での E_1 の低下に寄与しているものと考えられた。さらに、高温での E_1 の低下は試料弾性率の温度変化に直接大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。第五節においては、液晶性ポリエステルの E_1 を測定した。試料としては高強度・高弾性率の性能を有しており、試料弾性率への結晶弾性率の寄与は極めて大きかったが、得られた E_1 値は比較的小さかった。これは液晶状態での成形性を付与するため、ナフタレン環、イソフタル酸などを共重合することにより、分子鎖に非直線性が導入されたためであると考えられた。さらに基本的には主鎖にエステル基が導入された場合、結合角の関係から芳香環を貫くvirtual bondが繊維軸から傾き、結果として変形の際の力のモーメントの掛かる腕に相当する部分の長さが長くなることにより E_1 値が小さくなったものと考えられた。

第十章においては、非晶性の高分子についてX線的にハローとして現われる散乱の応力によるシフトより非晶領域の弾性率の測定を試みた。第一節においては、アタクチックポリスチレンの非晶弾性率を測定した。その結果、熱履歴の異なる4種類の試料に対して、分子鎖間凝集エネルギーに対応する非晶弾性率として1.9~2.3GPaの値が得られ、これら

の値が分子鎖のパッキングの点から説明できることを明らかにした。また、試料全体の弾性率は分子鎖間凝集エネルギーと分子鎖骨格構造の変化に対応しているものと考えられた。第二節においては、アタクチックポリメタクリル酸メチルの非晶弾性率を測定した。無配向試料については3.1GPaの値が得られ、これが試料弾性率(2.8GPa)を上回ることから測定に用いたハローは分子鎖間干渉だけに帰属されるのではないものと考えられた。一方、配向試料について赤道方向に配向したハローを用いて得られた非晶弾性率(2.8GPa)は分子鎖間凝集エネルギーを反映した値であった。また、試料弾性率はほぼ分子鎖間の凝集エネルギーによって支配されており、試料の変形は分子鎖間距離の変化に対応することが明らかとなった。

後 記

本論文は次の如く発表した。

- 第二章 第86回ポパーン会記録, 8頁 (1985)
(J. Macromol. Sci. -Phys. 投稿中)

第三章

- 第一節 第36回高分子討論会 (東京, 1987)
(J. Macromol. Sci. -Phys. 投稿準備中)
第二節 高分子論文集, 43巻, 881頁 (1986)

第四章

- 第一節 高分子論文集, 43巻, 133頁 (1986)
第二節 第92回ポパーン会記録, 99頁 (1988)
(Polymer 投稿準備中)
第三節 第94回ポパーン会記録, 33頁 (1989)
(Polymer 投稿準備中)

- 第五章 2nd SPSJ International Polymer Conference (Tokyo, 1986)
(Polymer 投稿準備中)

第六章

- 第一節 高分子論文集, 42巻, 241頁 (1985)
第二節 第34回高分子研究発表会(神戸) (神戸, 1988)
(J. Macromol. Sci. -Phys. 投稿準備中)

第七章

- 第一節 Polymer, 印刷中
第二節 高分子論文集, 45巻, 979頁 (1988)
第三節 繊維学会誌, 43巻, 277頁 (1987)
第35回高分子研究発表会(神戸) (神戸, 1989)

第八章

- 第一節 高分子論文集, 44巻, 421頁 (1987)
- 第二節 高分子論文集, 43巻, 499頁 (1986)
- 第三節 高分子論文集, 45巻, 573頁 (1988)
- 第四節 Polymer, 30巻, 1243頁 (1989)

第九章

- 第一節 J. Macromol. Sci. -Phys., B27巻, 407頁 (1988)
- 第二節 高分子論文集, 40巻, 357頁 (1983)
- 第三節 材料, 35巻, 106頁 (1986)
- 第四節 高分子論文集, 42巻, 361頁 (1985)
- 第五節 Polym. J., 19巻, 451頁 (1987)

第十章

- 第一節 高分子論文集, 42巻, 211頁 (1985)
- 第二節 IUPAC, International Symposium on Macromolecules (Kyoto, 1988)
(Polymer 投稿準備中)

全章を総括して, 総説として

Polymer News, 14巻, 179頁 (1989)

熱測定, 印刷中

謝 辞

本研究は、神戸大学教授中前勝彦先生の終始御懇篤な御指導のもとに行われたものであり、ここに心から感謝いたします。

本研究に際し、種々、御指導、御鞭撻を賜りました神戸大学名誉教授松本恒隆先生、ならびに終始多大の御教示を賜りました神戸大学助教授大久保政芳先生に深く感謝いたします。

また、望外な励ましをいただきました京都工芸繊維大学教授伊藤泰輔先生、京都大学化学研究所教授梶 慶輔先生、大阪大学講師高橋泰洋先生に深く感謝いたします。

なお、本研究は特に、横山文昭氏、畑 克彦氏、清水幸夫氏、大久保 光氏、高木伸哉氏、杉橋達也氏、多田和弘氏、高野聖史氏の協力を得ました。ここに厚く御礼申し上げます。

最後に、種々御討論、御厚情いただきました松本研究室、中前研究室的諸先輩ならびに諸兄諸姉に深く感謝いたします。

(1990年 1月)