

## 鎖状有機分子の高圧下相転移に関する研究

椿原, 晋介

<https://doi.org/10.11501/3065614>

---

出版情報 : 九州大学, 1992, 博士 (工学), 論文博士  
バージョン :  
権利関係 :

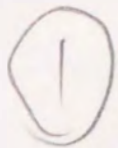




鎖状有機分子の高圧下  
相転移に関する研究

椿 原 晋 介





鎖状有機分子の高圧下  
相転移に関する研究

平成 4 年 1 1 月

椿 原 晋 介

## 目 次

第 1 章	序 論	
1 . 1	本 研 究 の 目 的 と 背 景	1
1 . 2	本 論 文 の 構 成	9
第 2 章	拘 束 し た 超 延 伸 ポ リ エ チ レ ン 繊 維 の 融 解 挙 動	
2 . 1	緒 言	11
2 . 2	実 験 方 法	13
2 . 2 . 1	試 料	13
2 . 2 . 2	測 定 方 法	13
2 . 3	実 験 結 果 と 考 察	17
2 . 3 . 1	拘 束 繊 維 の 融 解 挙 動	17
2 . 3 . 2	拘 束 繊 維 の 融 解 過 程 に お け る 構 造 変 化	20
2 . 3 . 3	擬 六 方 晶 相 へ の 転 移 機 構	28
2 . 4	結 論	32
第 3 章	高 圧 下 に お け る 拘 束 し た 超 延 伸 ポ リ エ チ レ ン 繊 維 の 融 解 挙 動	
3 . 1	緒 言	33
3 . 2	実 験 方 法	35
3 . 2 . 1	試 料	35
3 . 2 . 2	測 定 方 法	35
3 . 3	実 験 結 果 と 考 察	37
3 . 3 . 1	拘 束 繊 維 の 相 図	37
3 . 3 . 2	拘 束 繊 維 の 擬 六 方 晶 相 と 高 圧 相 の 比 較	42
3 . 4	結 論	47



第4章 高圧下における超高分子量ポリエチレン-  
テトラコンタン2成分系の融解挙動

4.1	緒言	48
4.2	実験方法	50
4.2.1	試料	50
4.2.2	測定方法	50
4.3	実験結果と考察	52
4.3.1	常圧下における融解挙動	52
4.3.2	高圧下における融解挙動	52
4.3.3	超高分子量PEの高圧相への相転移に 及ぼすTC混合の影響	59
4.3.4	超高分子量PEの高圧結晶化に及ぼす TC混合の影響	64
4.4	結論	68

第5章 高圧結晶化したポリエチレンの高次構造に対する  
分子量効果

5.1	緒言	69
5.2	実験方法	71
5.2.1	試料	71
5.2.2	高圧結晶化の方法	71
5.2.3	測定方法	73
5.3	実験結果と考察	74
5.3.1	高圧結晶化試料の融解挙動に対する分子量 効果	74
5.3.2	高圧結晶化試料の形態に対する分子量効果	81
5.4	結論	89

## 第6章 P T F E オリゴマーの相図

6. 1	緒言	90
6. 2	実験方法	93
6. 2. 1	試料	93
6. 2. 2	実験装置	93
6. 2. 3	測定方法	95
6. 3	実験結果と考察	96
6. 3. 1	常圧下における相転移挙動	96
6. 3. 2	オリゴマーの相図および P T F E との比較	96
6. 4	結論	108

## 第7章 高圧下相転移における $C_{20}F_{42}$ の熱力学的諸量

7. 1	緒言	109
7. 2	実験方法	110
7. 2. 1	実験装置	110
7. 2. 2	測定方法	110
7. 3	実験結果と考察	114
7. 3. 1	等温圧縮過程および等圧昇温過程における比容変化	114
7. 3. 2	高圧下相転移における熱力学的諸量と活性化する動的乱れに関する研究	117
7. 4	結論	122

## 第8章 高圧下相転移における $C_{20}F_{42}$ の構造変化

8. 1	緒言	123
8. 2	実験方法	125
8. 2. 1	実験装置	125
8. 2. 2	測定方法	125



8. 3	実験結果と考察	128
8. 3. 1	室温、常圧下における X 線回折図形	128
8. 3. 2	圧縮過程における構造変化	128
8. 4	結論	144
第 9 章	総括	145
	謝辞	149
	参考文献	150

## 第 1 章

## 序 論

### 1. 1 本研究の目的と背景

本論文は近年開発された結晶性の鎖状有機分子（超高分子量ポリエチレンおよびポリテトラフルオロエチレンオリゴマー）における高圧下相転移についての実験的研究に関するものである。

近年、新素材として高性能を有する高分子材料の研究開発が盛んに行なわれ、高強度、高耐熱性、その他の高性能を有する多くの樹脂や繊維が開発された。そしてこの流れの中で、既存の高分子の分子量を大きく変えることにより優れた性能を発現させ、新しい材料を開発する試みもなされてきた。例えば、汎用樹脂のポリエチレン（PE）においては、分子鎖を長くし超高分子量化することにより、2-7GPaの高強度と100GPa以上の高弾性率を有する超延伸PE繊維が開発された。表1-1に記した各種高強度・高弾性率繊維の強度、弾性率、比重の比較は、特に超延伸PE繊維が大きな $\sigma/\rho$ 、 $E/\rho$ の値をもち、軽量・高強度材として高い性能を有していることを示している。また他方では、優れた耐熱性や耐薬品性、電気特性などを有する代表的フッ素樹脂ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を低分子量化することによりPTFEオリゴマー（低重合体）が開発されて、潤滑・離型用配合剤やワックスなど幅広い用途に使用されるようになった。

ところで一般に、鎖状分子の結晶は温度変化により融解や結晶-結晶転移を起こし、構造が変化する。結晶の融解は材料の耐熱



表 1 - 1

各種高強度・高弾性率繊維の強度 ( $\sigma$ )、弾性率 ( $E$ )、比重 ( $\rho$ )

材料	$\sigma$ (GPa)	$E$ (GPa)	$\rho$ ( $\times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ )	$\sigma / \rho$ ( $\times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ )	$E / \rho$ ( $\times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ )
スチール繊維	2.8	200	7.8	0.35	25.6
Al 合金繊維	0.6	71	2.7	0.22	26.3
Ti 合金繊維	1.2	106	4.5	0.26	23.6
ボロン繊維	3.5	400	2.6	1.34	153.8
アルミナ繊維	2.5	250	4.0	0.62	62.5
SiC 繊維	2.9	196	2.6	1.11	75.4
ガラス繊維	2.1	73	2.5	0.84	29.2
炭素繊維	2.4	392	1.8	1.33	217.8
ケブラー繊維	3.0	132	1.5	2.00	88.0
PBT 繊維	2.4	250	1.6	1.50	156.3
超延伸 PE 繊維	6.2	232	1.0	6.20	232.0

性の限界となり、また結晶－結晶転移に伴う構造変化は、力学物性や電気物性などさまざまな材料の固体物性を変化させ、その性能に大きな影響を与える。それ故、超高分子量PEやPTFEオリゴマーについても、融解や結晶－結晶転移および転移に伴う構造や物性変化に関する詳細な研究がなされている。超高分子量PEの場合、繊維およびバルク試料（塊状試料）を対象に、熱分析やX線測定、粘弾性測定などの手法を用いて、さまざまな角度から融解挙動が調べられ<sup>1-12)</sup>、PTFEオリゴマーの場合、基礎的情報を得る上で理想的な単分散試料を対象に、温度変化による結晶－結晶転移とそれに伴う構造変化についての研究が報告されている<sup>13-18)</sup>。

また、材料の物性変化の原因となる相転移を誘起する要因として、温度以外に圧力というもう一つの重要な外的要因の影響がある。一般に鎖状分子の結晶は、分子鎖の骨格を形成している共有結合のため鎖軸方向には高い弾性率を持つものの、鎖軸間は分散力や水素結合など比較的弱い力によって結合しており、鎖軸に垂直方向の弾性率は小さい。それゆえ金属や他の結晶性の材料に比べ著しい圧力効果を示し、1GPa以下の比較的低い圧力で構造、物性に質的变化を生じることが多い。この圧力変化に関する基礎的な知識は、これらの有機材料を高圧下で使用する場合に重要となるため、高分子をはじめ既存の材料について古くから研究が行われてきた。中でも特に興味深い相転移挙動を示す高分子PE、PTFEに関する研究は有名である<sup>19-26)</sup>。

高分子のモデル物質であるPEについては、Wunderlichがバルク試料の高圧結晶化により、通常みられる折りたたみ鎖結晶（図1-1(a)）とは異なり、伸びきった分子鎖からなる厚み数 $\mu\text{m}$ の



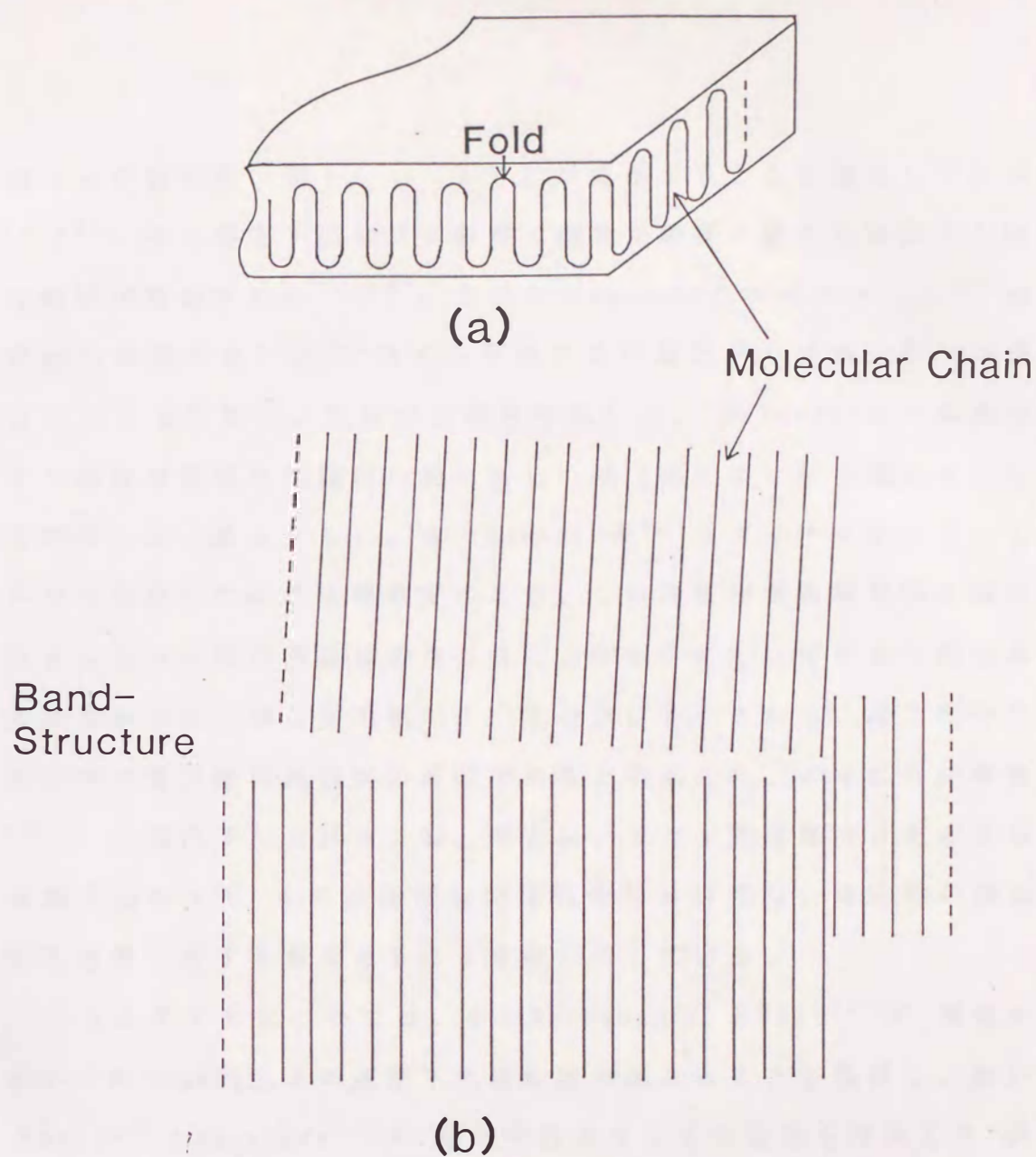


図 1 - 1

高分子の 2 つの異なる結晶および分子鎖の形態。

(a) 折りたたみ鎖結晶 (folded chain crystal), (b) 伸びきり鎖結晶 (extended chain crystal)。折りたたみ鎖結晶は、分子鎖が結晶表面で折りたたまれた構造をとる 厚み  $100\text{\AA}$  程度の板状晶で、高分子結晶の基本様式である。固体中では この結晶が重なって、球晶と呼ばれる高次構造を形成している。また伸びきり鎖結晶は、折りたたみのない伸びきった分子鎖が配列した構造をとり、厚みが数  $\mu\text{m}$  に達するものもある。図に示されるように伸びきり鎖結晶は固体中で帯状構造 (バンド構造) を形成している。PE の場合、約  $300\text{MPa}$  以上の高圧下で結晶化すると 伸びきり鎖結晶が成長する。

伸びきり鎖結晶（図1-1（b））が成長することを発見して以来<sup>19-25）</sup>、その高圧下における融解・結晶化機構に関する数多くの研究結果が報告された<sup>19-46）</sup>。その中でBassettの研究グループ<sup>28）</sup>と竹村の研究グループ<sup>33）</sup>はそれぞれPEの高圧下示差熱分析（高圧DTA）を行ない、PEの相図を作成して、約300MPa以上の高圧下で通常の固相と熔融相の間に新しい相（高圧相）が出現することを報告した（図1-2）。またBassett等<sup>31）</sup>はダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧X線測定により、この高圧相が鎖軸方向に規則性をもたない擬六方晶構造をとることを明かにし、伸びきり鎖結晶の成長する圧力域と高圧相の圧力域が重なることから、高圧相の存在が伸びきり鎖結晶成長の原因であると指摘した。さらに竹村等は<sup>35-37）</sup>、高圧下におけるX線、超音波、ラマン測定等のさまざまな実験手段によりこの高圧相の物理的性質を研究し、高圧相が液晶的な性質を有する相であることを明かにしている。

一方PTFEについては、まずBridgman<sup>52）</sup>とWeir<sup>53）</sup>が室温において約500MPa以上の高圧下で相転移が起きることを発見し、続いてWeir<sup>54）</sup>とBeecroft<sup>55）</sup>がそれぞれPTFEの相図を作成して高圧相（固相Ⅲ）の存在を示した（図1-3）。また竹村の研究グループ<sup>60-65）</sup>は、高圧相がPE結晶の斜方晶構造と同じ結晶構造を取り、分子鎖が密にパッキングした密度の高い相であることを明かにしている。

このようにPEとPTFEの高圧下相転移についてはこれ迄詳細に研究されているが、近年開発された超高分子量PEやPTFEオリゴマーについては、一部の研究<sup>47-51）</sup>があるものの、未だ十分に調べられていないのが現状である。相転移挙動は、分子量の違いに



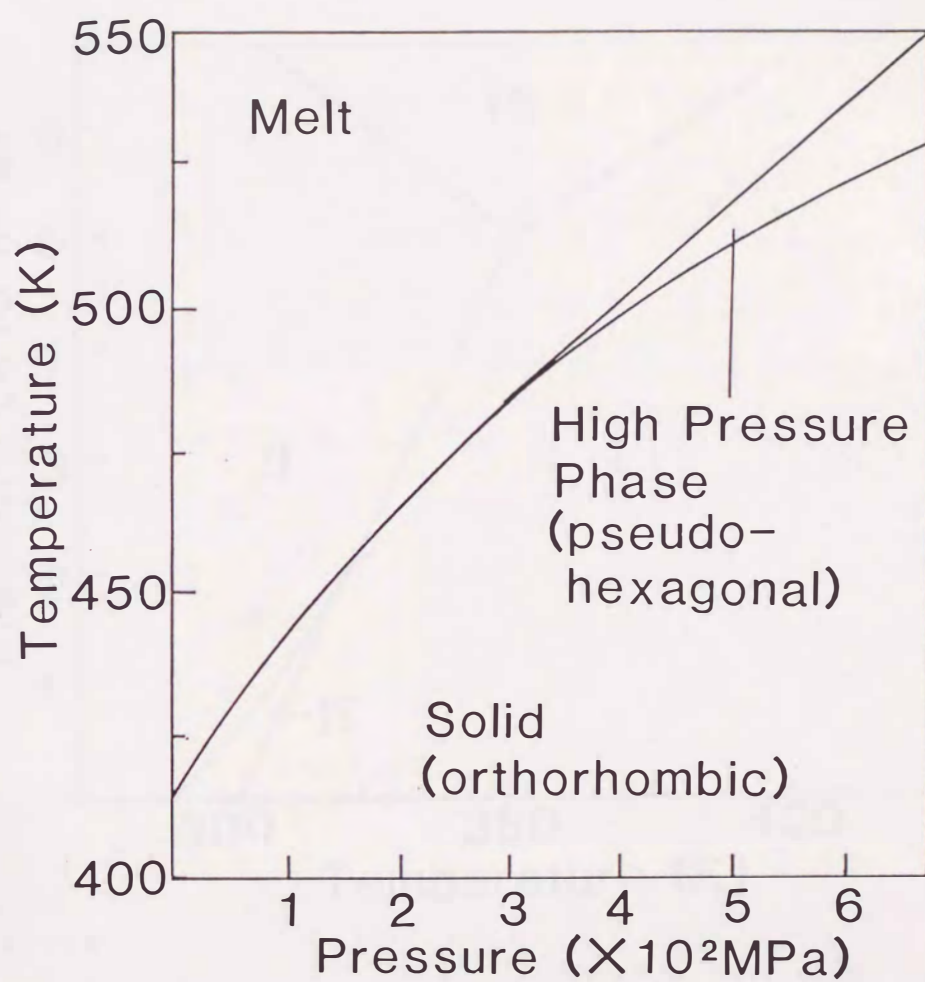


図 1 - 2

P E の相図。

約 300 MPa 以上の高圧下で、固相（斜方晶構造）と熔融相の間に液晶的な性質を有する高圧相（擬六方晶構造）が現われる。

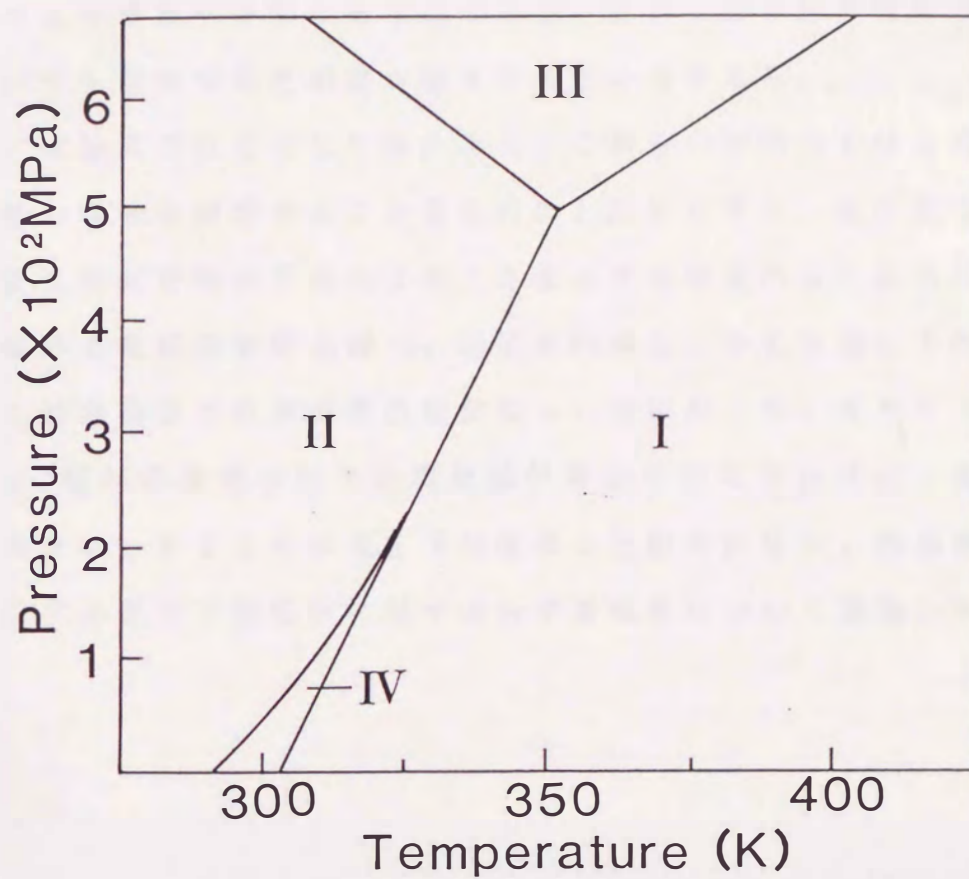


図 1 - 3

P T F E の相図。

固相の温度、圧力域のみ示している。約500MPa以上の高圧下で  
P E の斜方晶構造と同じ結晶構造をとる高圧相（固相Ⅲ）が現  
われる。



より大きく変化することが予想され、またその知見を得ることは鎖状分子結晶の相転移に関する基礎研究の面からも、そして工業的応用上も重要な課題であることから、これら分子量の異なる材料についても詳細な高圧測定が望まれるところである。

本論文ではこうした観点から、これらの材料における高圧下相転移の機構を解明することを目的に、高圧 D T A、高圧比容測定、高圧 X 線測定等の手法により、さまざまな角度からこれらの高圧下における相転移挙動を調べ、相図を作成し、さらに高圧下相転移に伴う結晶構造や高次構造の変化について検討した。またその結果を基に相転移機構に関する現象論的考察を行なうと共に、通常分子量の P E、P T F E の高圧下相転移と比較を行ない、結晶性鎖状有機分子の高圧下相転移に対する分子量効果について議論した。

## 1. 2 本論文の構成

第1章（本章）は本論文の序論である。

第2章では、超高分子量PEを超延伸することにより造られた超延伸PE繊維について、拘束下における融解過程を示差走査熱量分析（DSC）およびX線測定（写真法・ディフラクトメータ法）により調べ、さらに拘束繊維の融解過程で起きる擬六方晶相への相転移の機構について superheating の立場から熱力学的に考察する。

第3章では、拘束した超延伸PE繊維の高圧下における融解過程を高圧DTAにより調べ、常圧下で確認された擬六方晶相の温度域の圧力変化を示す相図を作成し、拘束繊維の擬六方晶相とPEバルク試料の高圧相との関係を検討する。

第4章では、超高分子量PEとPEオリゴマー（ $n$ -アルカン）の1つであるテトラコンタン（ $C_{40}H_{82}$ ）の2成分系について、高圧下における融解過程を高圧DTAにより調べ、各圧力下における各成分の融点の重量分率変化を示す相図を作成し、超高分子量PEバルク試料の高圧下における融解、結晶化および相転移挙動に及ぼす $n$ -アルカン混合の影響について検討する。

第5章では、低分子量から超高分子量まで分子量の異なる数種のPEバルク試料の高圧結晶化を行ない、走査型電子顕微鏡観察およびDSC測定により高圧結晶化試料の高次構造を調べ、高圧結晶化で成長するECCについて結晶形態の分子量変化を検討する。

第6章では、パーフルオロエイコサン（ $C_{20}F_{42}$ ）、パーフルオロテトラコサン（ $C_{24}F_{50}$ ）のPTFEオリゴマー単分散試料と炭素数にして100-400に相当する多分散のオリゴマー試料について、



その高圧下における相転移挙動を高圧 D T A により調べて 相図を作成し、P T F E の相図と比較検討する。

第 7 章では、第 6 章の高圧 D T A の結果、高圧下において特異な相転移挙動を示すことが明かとなる  $C_{20}F_{42}$  について、圧力、温度による比容変化の測定を行ない、高圧下における圧縮・体膨張率や高圧下相転移に伴うエンタルピー、エントロピー変化量など基本的熱力学的諸量を示し、 $n$ -アルカンの場合との比較から 高圧下相転移で活性化する動的乱れについて議論する。

第 8 章では、 $C_{20}F_{42}$  について高圧 X 線測定を行ない、高圧下相転移に伴う構造変化について議論し、2 次の転移点を含む  $C_{20}F_{42}$  の相図を示す。

最後に第 9 章では、各章の結論をまとめた総括を記す。

## 第 2 章 拘束した超延伸ポリ エチレン繊維の融解 挙動

### 2. 1 緒 言

超高分子量 P E から造られる超延伸 P E 繊維は、分子鎖が高度に一方向に配向しているため室温で 2-7 GPa の高強度と 100 GPa 以上の高弾性率を有するが、繊維を構成する結晶自体の融点が低いので耐熱性が悪く、高温での使用が困難である。それ故、耐熱性を向上させる指針を得ることが重要な課題となっている。

ところで結晶性高分子の場合、微結晶と非晶が混在し、共通の分子鎖によりそれらが互いに連結するという特異な構造をとり、融解時に superheating を起こしやすい。また結晶中の分子鎖の熱運動によるコンフォメーションの乱れを抑制する強い拘束力が作用すると、この現象は顕著になる。従って何らかの手段により、超延伸 P E 繊維に熱収縮を抑える効果的な拘束力を作用させ、結晶中の分子鎖の熱運動によるコンフォメーションの乱れを抑えれば、superheating により結晶の融点が上昇し、繊維の耐熱性が向上する可能性がある。

こうした観点から本章では、融点を上昇させることが期待できるいくつかの熱収縮を抑える物理的な拘束力を超延伸 P E 繊維に与え、この特殊な条件下での融解過程を D S C、X 線測定などの手法により詳細に調べて、これら物理的な拘束効果が P E 繊維の融解挙動に



及ぼす影響について検討した。またこれらの拘束手段により、融解前に擬六方晶相\*への相転移が誘起されることが明かとなるが、その転移機構に関する熱力学的な考察も行なった。

---

\*この相では、分子鎖は六方対称のラテラルパッキングをとるものの、鎖軸方向には周期的規則性がなく3次元的な六方晶ではないため、本論文では特にこの用語を用いている。

## 2. 2 実験方法

### 2. 2. 1 試料

本研究では、超延伸PE繊維（UDPF）試料として分子量の異なる次の2種の市販繊維を用いた。

UDPF - 1    Allied Signal社製    Spectra 900

分子量    約 $2 \times 10^6$

UDPF - 2    三井石油化学工業社製    Tekmilon NA310

分子量    約 $7 \times 10^5$

### 2. 2. 2 測定方法

#### ① DSC

超延伸PE繊維において、熱収縮を抑える拘束力が結晶の融解挙動に及ぼす影響を調べるために、UDPF - 1、2をそれぞれ表2-1の5つのタイプの試料（A - E）に調製し、その融解過程をDSC（理学電機社, Thermoflex）により調べた。昇温速度は $4 \text{Kmin}^{-1}$ である。

なお繊維の熱収縮は、繊維の長さにも影響され、繊維が長い程熱収縮は起きにくく、拘束力は増大する。それ故試料A - Dでは、AからDの順に熱収縮を抑える拘束力は弱くなる。



表 2 - 1

D S C 測定のための試料。

---

試料 A	P T F E ロッドに 強く巻き付けて 拘束した 長さ 20mm の超延伸 P E 繊維試料
B	P T F E ロッドに 弱く巻き付けて 拘束した 長さ 20mm の超延伸 P E 繊維試料
C	特に外部からの拘束はしない 長さ 5mm の超延 伸 P E 繊維試料
D	特に外部からの拘束はしない 長さ 1mm の超延 伸 P E 繊維試料
E	超延伸 P E 繊維を 融解結晶化して 調製した バルク試料

---

## ② X 線 測 定

拘束した U D P F - 1、2 について融解過程における構造変化を X 線測定により調べた。X 線発生装置は理学電機社製の Rotaflex RU-200 (60kV, 200mA) である。図 2 - 1 に X 線測定に用いた繊維試料の加熱装置を示す。繊維試料は熱収縮を抑えるためにエポキシ樹脂に包埋し、試料ホルダーに固定した。この加熱装置に固定された拘束繊維に Z r フィルターを通した M o K  $\alpha$  線を繊維方向 (分子鎖方向) に垂直に照射し X 線繊維写真を撮影した。またディフракトメータにより、主要回折線を含む赤道上の回折図形 ( $8.5^\circ < 2\theta < 12^\circ$ ) の温度変化も測定した。

なお拘束繊維の温度は、X 線照射点から 1mm 離れた場所の温度をアルメル-クロメル熱電対により測定して求めた。



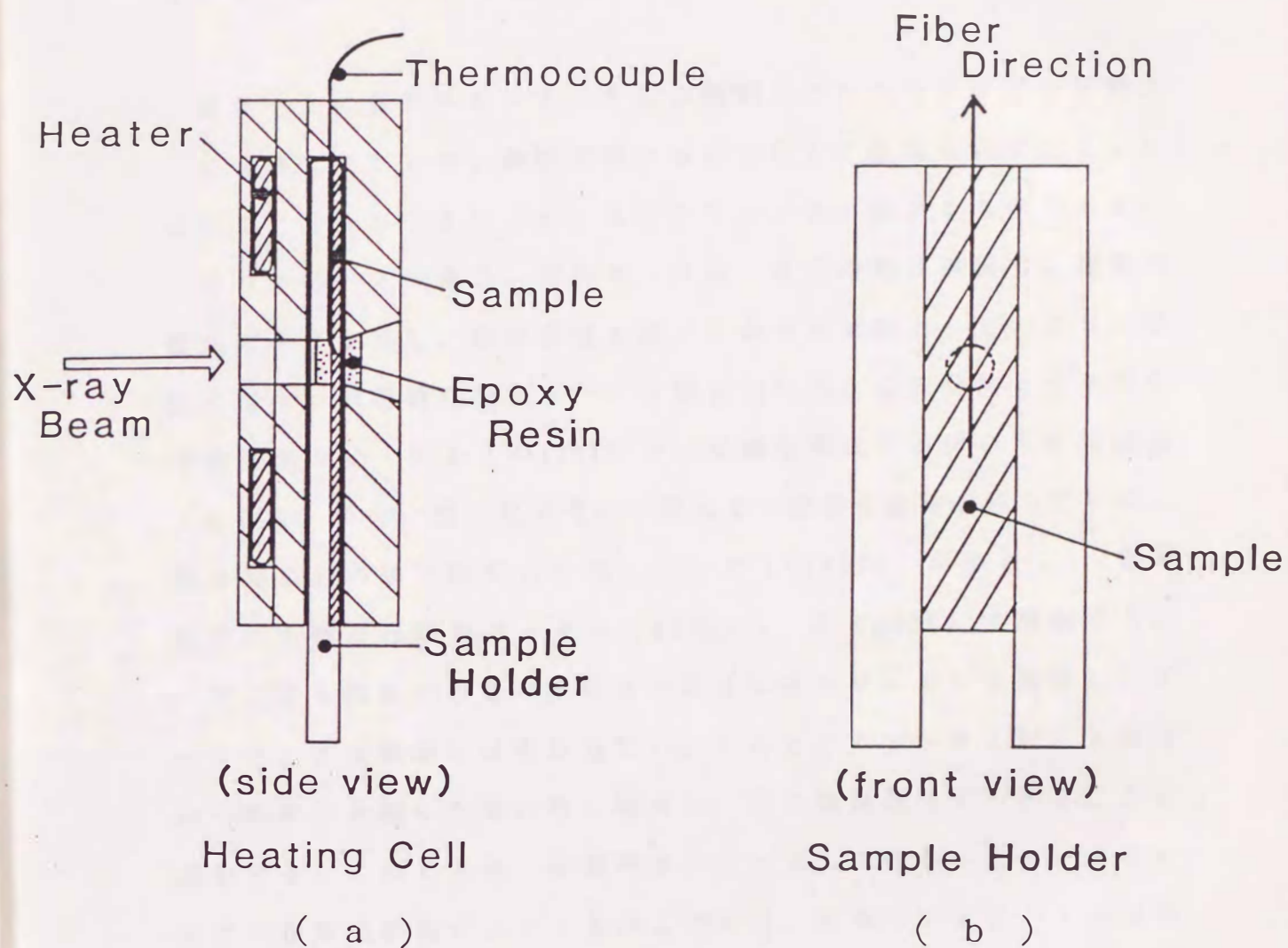


図 2 - 1

拘束繊維の結晶構造の温度変化を調べるための

( a ) 加熱セルと ( b ) 試料ホルダー。

## 2. 3 実験結果と考察

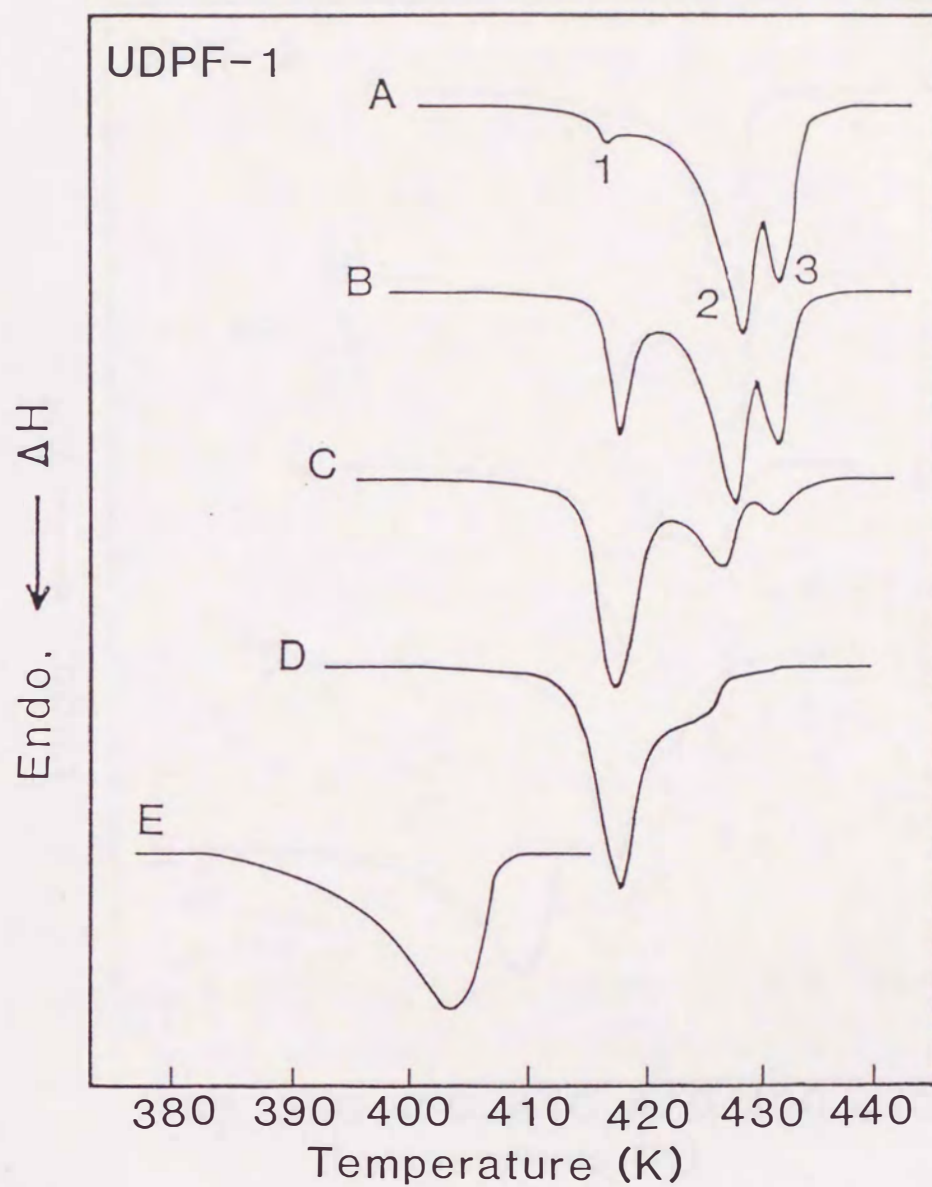
### 2. 3. 1 拘束繊維の融解挙動

図 2-2 に U D P F-1、2 から調製した 5 つのタイプの試料 A-E (表 2-1) の、融解過程における D S C 曲線を示す。(a) は U D P F-1、また (b) は U D P F-2 に関するものである。

U D P F-1 の場合、試料 A-D の D S C 曲線は複雑で、複数の吸熱ピークを示し、融解温度も高い。中でも試料 A-C の D S C 曲線には 3 つの明瞭な吸熱ピークが認められる。この吸熱ピークの中で低温側のピーク 1 (約 418K) は、繊維を構成する伸びきり鎖結晶 (E C C) の内、特に拘束力の作用しない部分の融解を示している。最も拘束力の強い試料 A では、ピーク 1 (417K) が小さく、繊維結晶の大部分は吸熱ピーク 2 (428K)、3 (432K) で融解する。一方、最も拘束力の弱い試料 D では大部分がピーク 1 で融解し、ピーク 2、3 は明確には現われない。全体としてピーク 1 は、A から D へ拘束力が弱くなるに伴い増大し、逆に高温側のピーク 2、3 が減少する。このことは、拘束効果がピーク 1 に代わってピーク 2、3 での融解を誘起することを示している。なお U D P F-1 から作製したバルク試料 E の D S C 曲線には、単一の吸熱ピーク (ピーク温度 404K) しか現われない。これは繊維を融解結晶化した際に生成した、厚みの薄い折りたたみ鎖結晶 (F C C) の融解によるものである。

U D P F-2 の場合も全体の傾向は、U D P F-1 と同じである。相違点として U D P F-2 の場合、高温側のピーク 3 が、U D P F



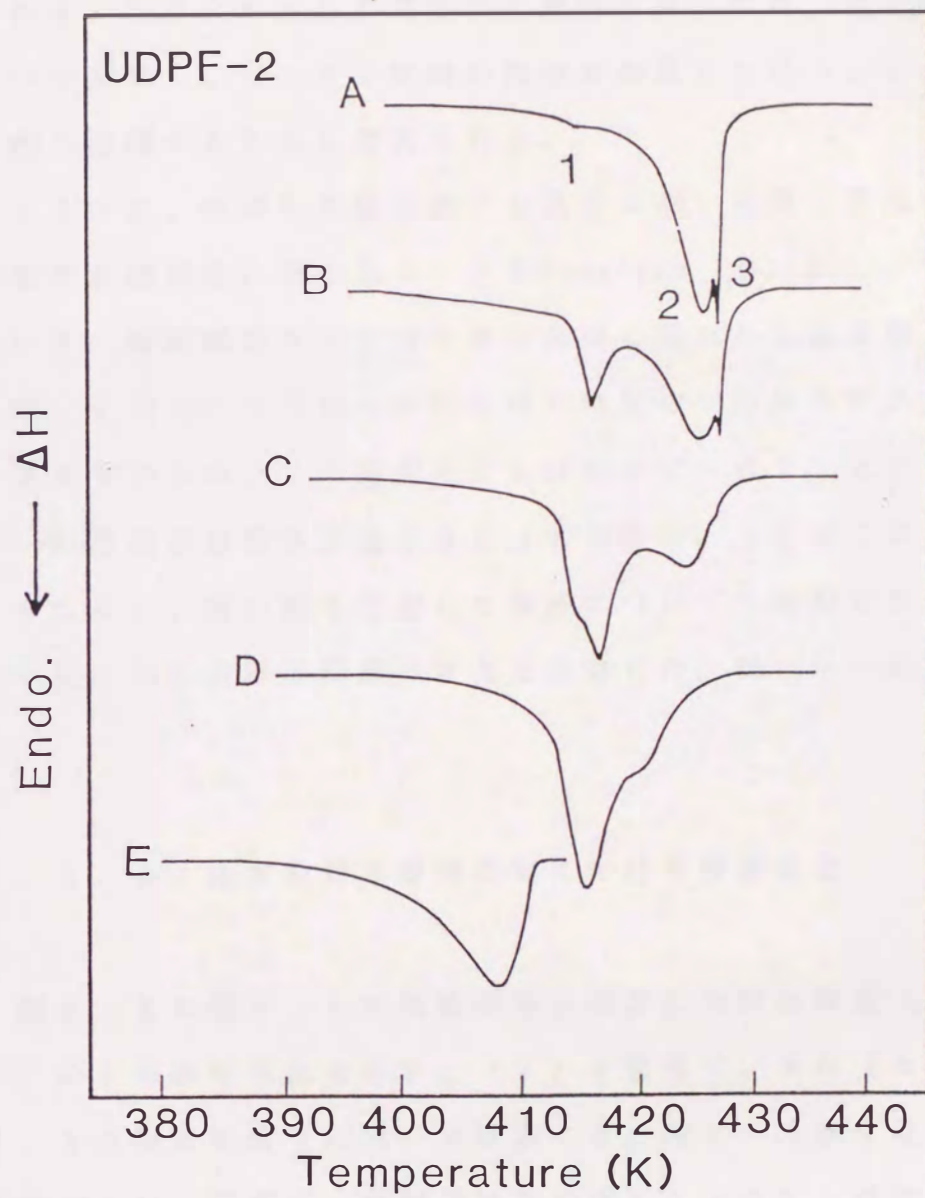


( a )

図 2 - 2

UDPF-1、2 から調製した 5 つの試料 A - E (表 2 - 1) の DSC 融解曲線 (昇温速度  $4\text{Kmin}^{-1}$ )。

(a) UDPF-1, (b) UDPF-2。



( b )



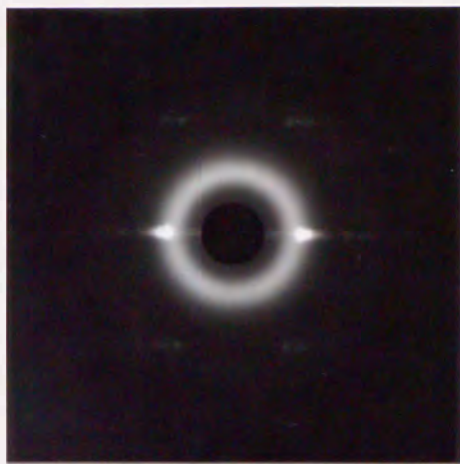
— 1 より鋭く、ピーク 2、3 の温度間隔が狭いことが挙げられる。これは、U D P F — 2 の方が分子量が小さいため、分子鎖間の絡み合いが少なく、ピーク 2 以降の構造を高温まで保つことができずに一度に融解するためと考えられる。

ところで、拘束した超延伸 P E 繊維において擬六方晶構造をとる中間相が融解前に現われることを Pennings<sup>1)</sup> や Lemstra<sup>12)</sup> が指摘している。繊維試料 A — C の D S C 曲線に現われる高温側ピーク 2、3 が、それぞれ中間相への相転移と中間相の融解に対応する可能性が考えられるが、この推測が正しければピーク 2、3 の間の温度域で、結晶構造は擬六方晶となるはずである。そこでこの点を明らかにするために、特に強く拘束した繊維について X 線測定を行ない、融解過程における結晶構造の変化を追跡した。次にその結果を記す。

### 2. 3. 2 拘束繊維の融解過程における構造変化

図 2 — 3 に図 2 — 1 の加熱装置に固定した拘束繊維 (U D P F — 1) の X 線繊維写真を示す。(a) は室温で、また (b) はピーク 2、3 の間の温度 (429K) で撮影した。両方の写真に見られるリング状のハロー図形は、繊維試料を包埋したエポキシ樹脂 (非晶質) による散乱である。室温での写真は P E の斜方晶構造を示している。また 429K の写真には赤道線上の 2 つの強度の強い回折斑点しか見られず、結晶はこの温度で鎖軸方向に規則性をもたない擬六方晶の構造となる。

図 2 — 4 に融解過程で測定した、拘束繊維 (U D P F — 1、2)



( a )



( b )

図 2 - 3

拘束繊維 ( U D P F - 1 ) の X 線繊維写真。

( a ) 斜方晶構造 ( 室温 ), ( b ) 擬六方晶構造 ( 429K ) 。写真は図 2 - 1 の装置とラウエカメラを用いて撮影した ( 露出時間, 24 分 ) 。両方の写真にみられるリング状のハロー図形は、繊維試料を包埋したエポキシ樹脂 ( 非晶質 ) による散乱である。



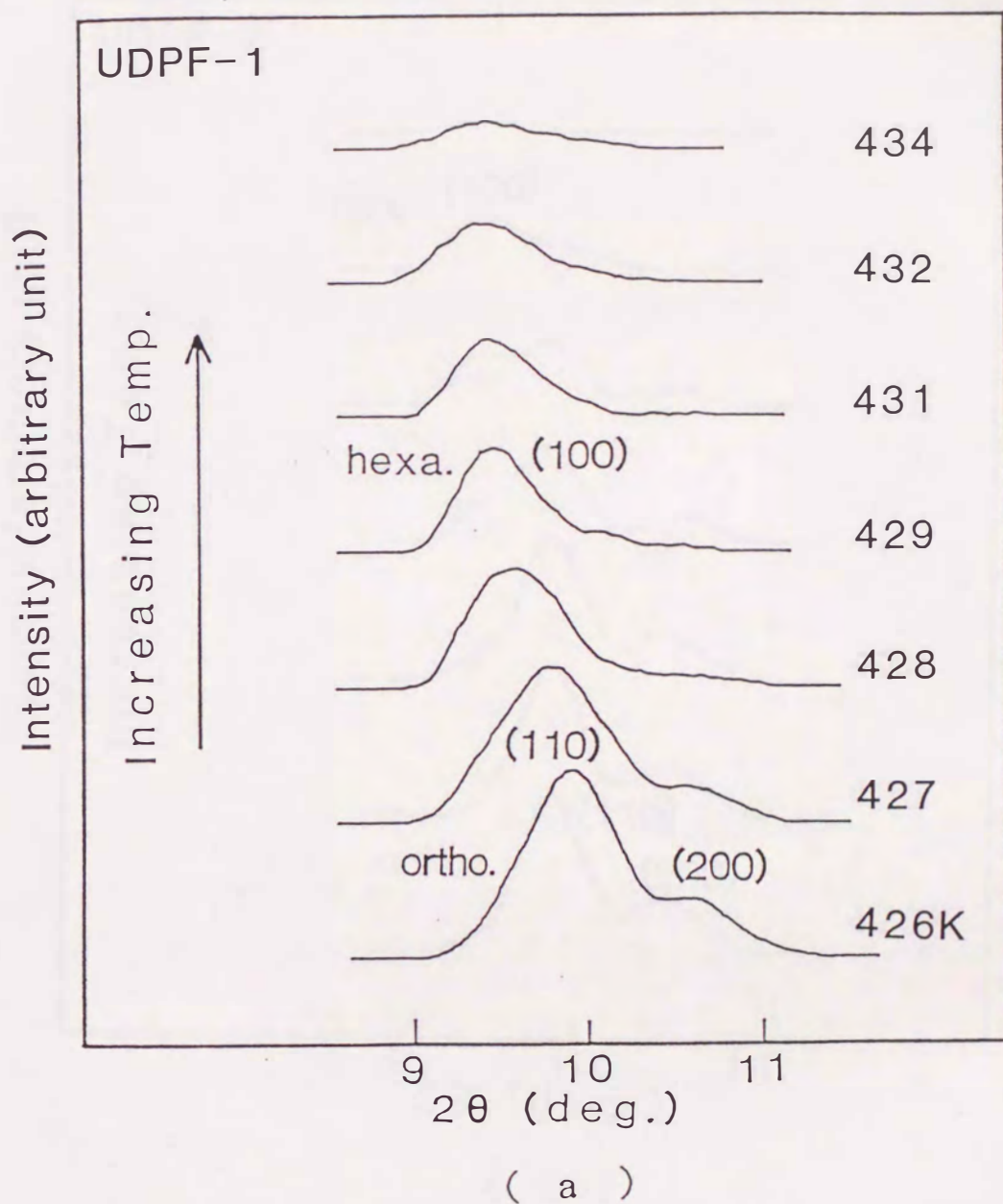
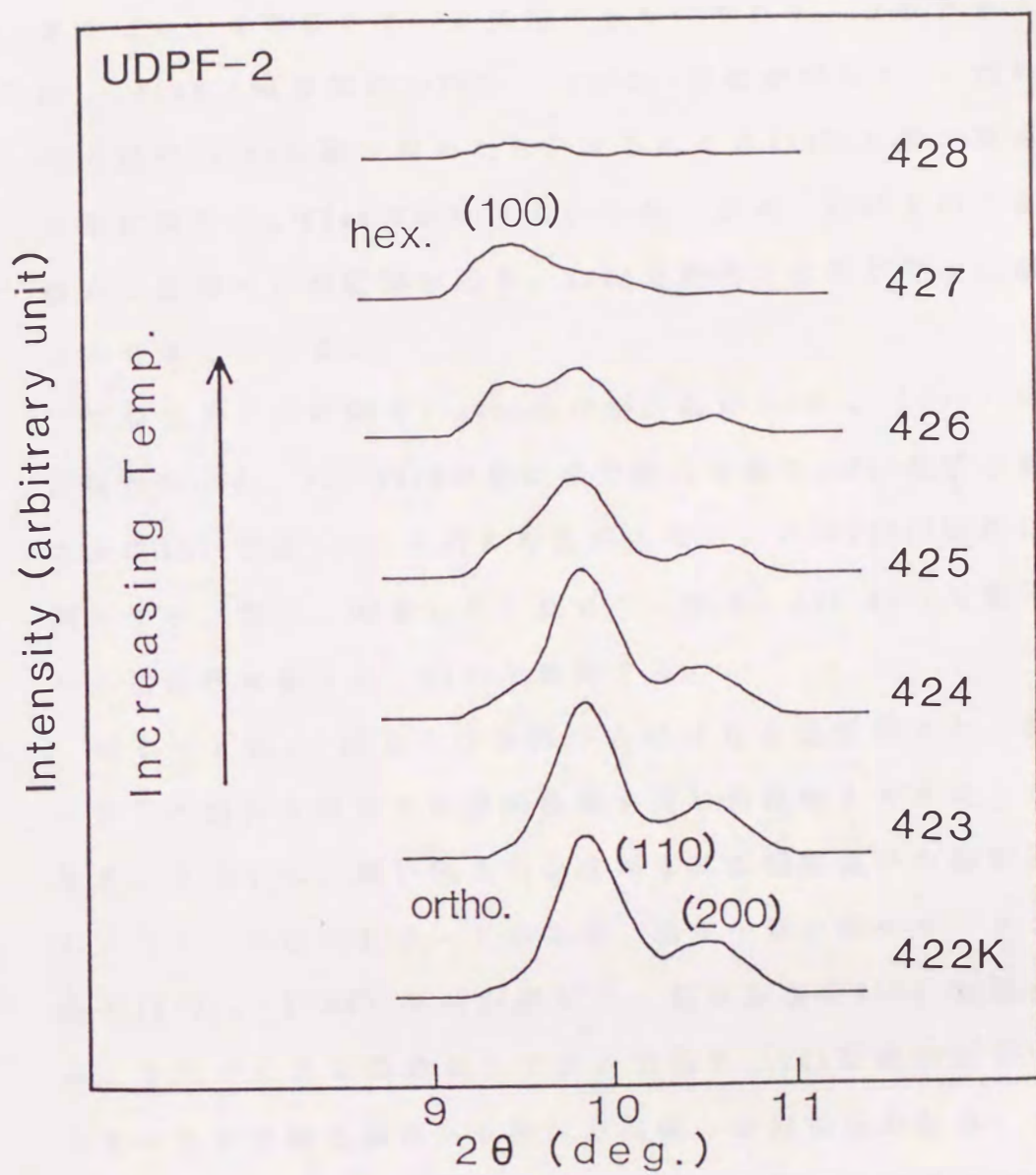


図 2 - 4

拘束繊維の融解過程における X 線回折図形（赤道線）の温度変化。

( a ) U D P F - 1 , ( b ) U D P F - 2 。



( b )

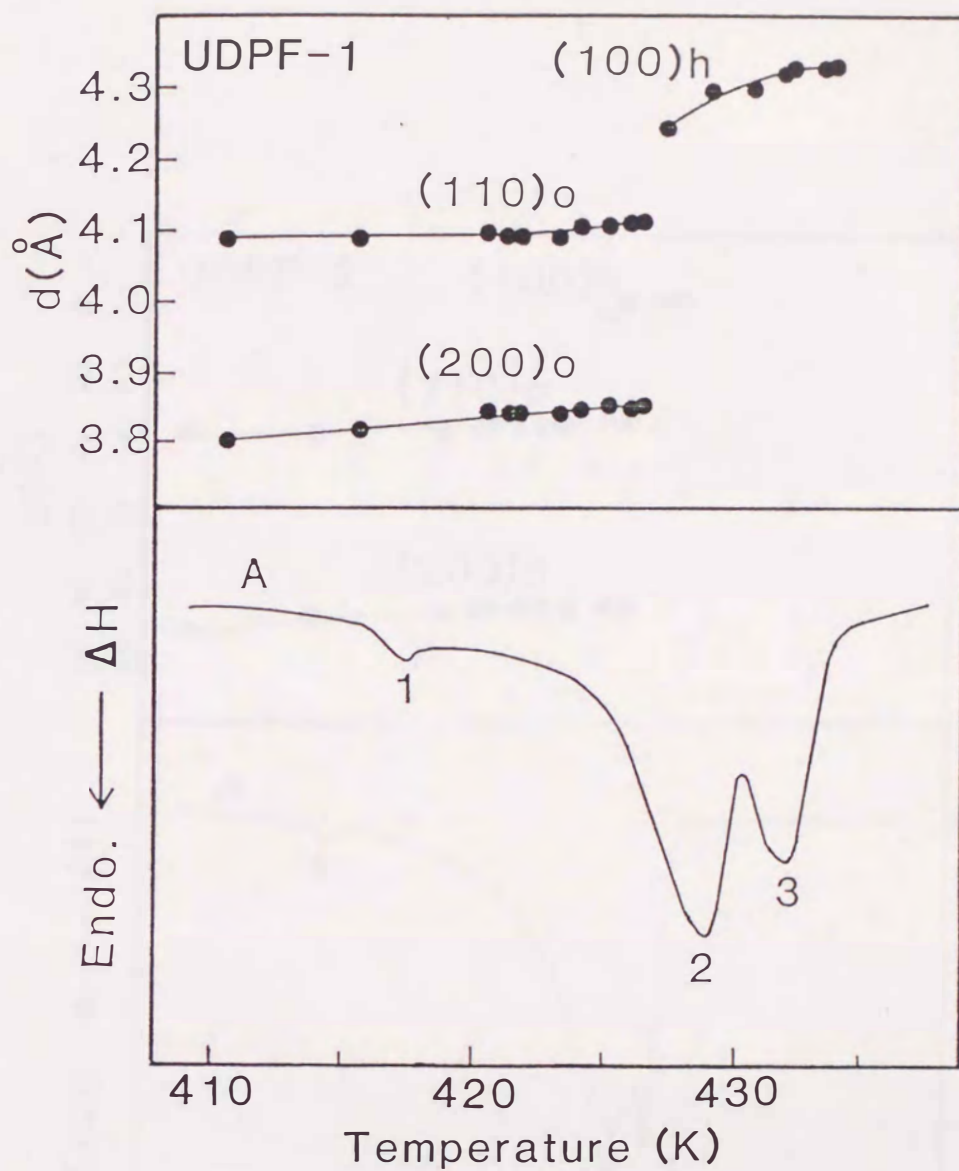


の赤道線上の回折図形の温度変化を示す。(a)はUDPF-1、また(b)はUDPF-2に関するものである。UDPF-1の場合、428Kで斜方晶の(110)、(200)反射が消失し、代わって擬六方晶の(100)反射が現われる。さらにこの(100)反射の強度は温度と共に減少し、434Kで消失する。このことは、428Kで斜方晶相から擬六方晶相への相転移が起き、434Kで擬六方晶相が完全に融解することを示している。

UDPF-2の場合、424K迄は斜方晶の(110)、(200)反射のみが現われるが、425-426Kの温度域で擬六方晶の(100)反射が混在し、さらに427Kでは(100)反射のみ認められる。この(100)反射は428Kで消失する。即ち、拘束したUDPF-2は、425-426Kで擬六方晶相への相転移を起こし、428Kで融解する。

図2-5は、以上の回折線から得られる面間隔 $d$ と、図2-2に示した試料AのDSC融解曲線を同じ温度軸上で比較したものである。どちらも、強い拘束力を作用させた繊維試料の融解過程を示す。(a)のUDPF-1の場合、温度上昇と共にピーク2で斜方晶の(110)、(200)反射が消失し、擬六方晶の(100)反射が現われる。またピーク3の終わりで擬六方晶の(100)反射が消失する。即ちピーク2で斜方晶相から擬六方晶相への相転移が起き、ピーク3で擬六方晶相が融解する。(b)のUDPF-2の場合も同様に、ピーク2が相転移に、またピーク3が融解に対応する。これらの結果から先にDSC曲線のピーク2、3の帰属について行なった推測が正しいことが証明された。

図2-6に図2-5の面間隔のデータから計算した格子定数の温度変化を示す。擬六方晶(格子定数 $a_h$ )については次の式より斜



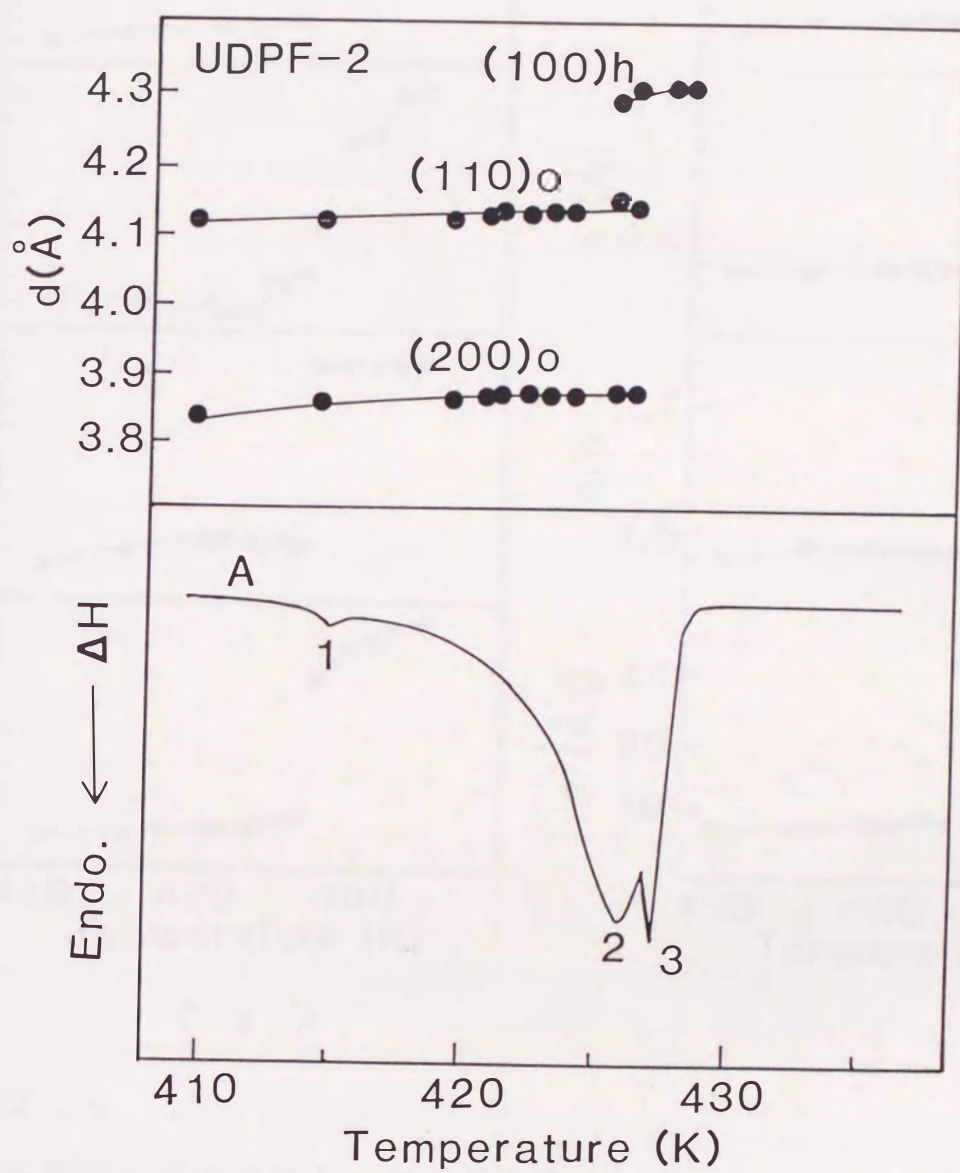
( a )

図 2 - 5

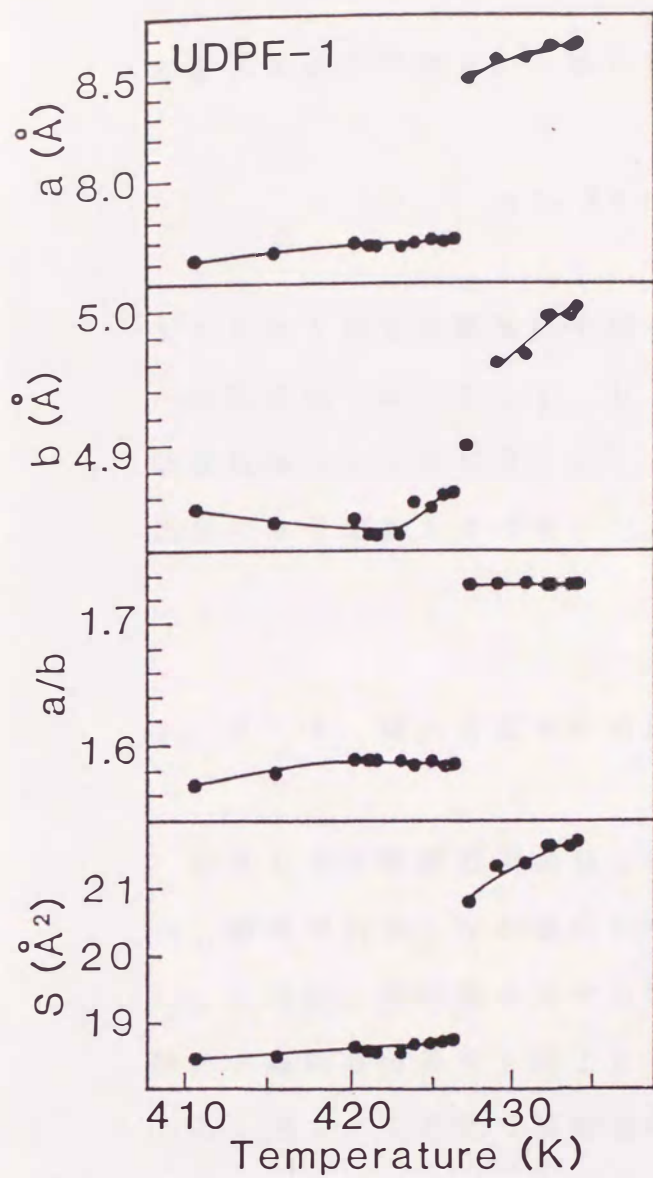
拘束繊維の融解過程における面間隔  $d$  の温度変化と D S C 融解曲線。

( a ) U D P F - 1 , ( b ) U D P F - 2 。添字 o は斜方晶、h は擬六方晶の面間隔であることを示している。D S C 融解曲線は図 2 - 2 の試料 A の曲線と同じである。

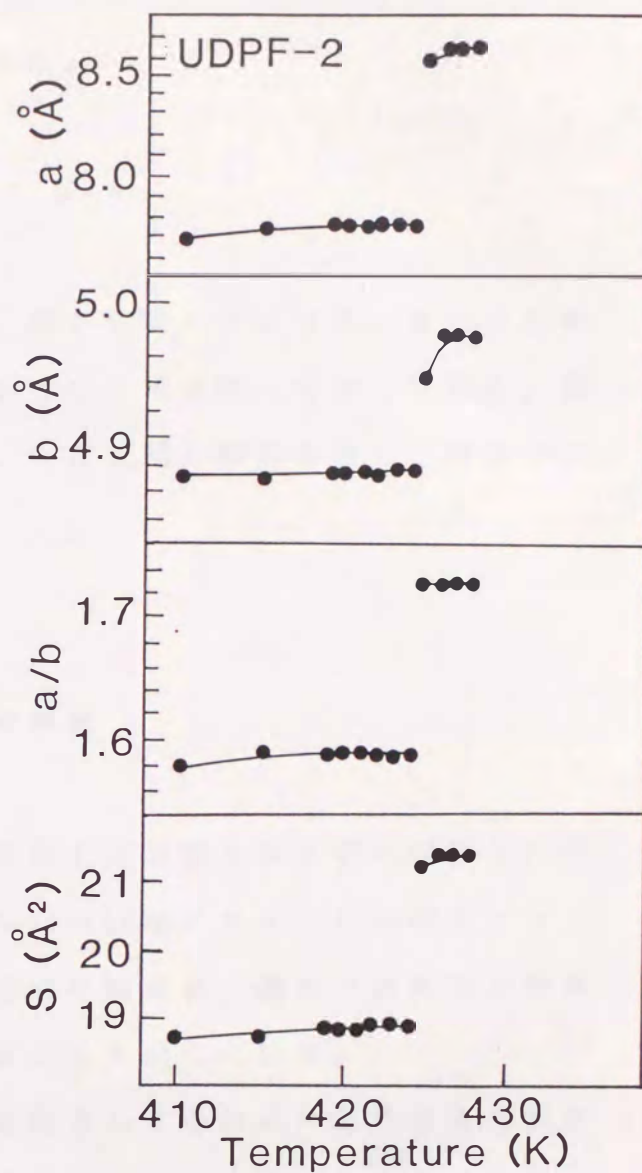




( b )



( a )



( b )

図 2 - 6

拘束繊維の融解過程における斜方格子の格子定数  $a$ 、 $b$ 、 $a/b$ 、 $S$  の温度変化。

( a ) UDPF - 1, ( b ) UDPF - 2。格子定数は図 2 - 5 の面間隔のデータから計算された。



方格子の格子定数  $a$ 、 $b$  を計算した。

$$a = \sqrt{3} a_h, \quad b = a_h$$

また  $S$  は 1 分子の断面積を表す。図から明かなように、擬六方晶相への転移点で  $a$ 、 $b$ 、 $a/b$ 、 $S$  ともに不連続に増加している。転移点は違うものの  $UDPF-1$ 、 $2$  とも同じ傾向を示し、対応する各相の格子定数もほぼ等しい。

### 2. 3. 3 擬六方晶相への転移機構

$DS C$  と X 線測定の結果、超延伸  $PE$  繊維を特に強く拘束した場合、融点が拘束しない繊維に比べ  $10-15K$  高くなることが明かとなった。これは、熱収縮に対する物理的な拘束が、僅かではあるが超延伸  $PE$  繊維の耐熱性を向上させることを示している。

ところで、このような物理的な拘束による融点の上昇は実用面からみて重要であるが、通常現われない擬六方晶相への転移が誘起される現象も、鎖状分子結晶の相転移の機構を研究する上で大変興味深い。この擬六方晶相への転移機構については熱力学的観点から次のような考察が可能である。

図 2-7 は  $PE$  繊維の結晶域における Gibbs の自由エネルギー  $G$  の温度変化を表わしている。 $o$  は斜方晶相、 $h$  は擬六方晶相、また  $m$  は融液相に対するものである。

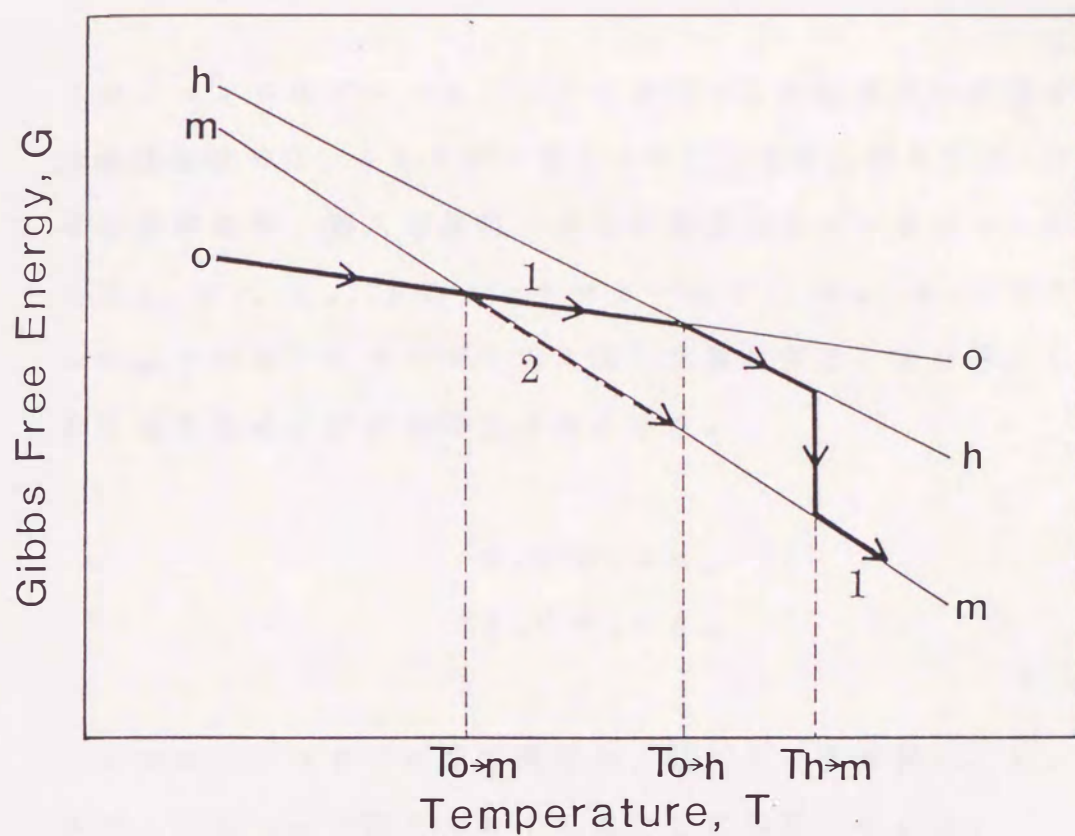


図 2 - 7

P E 繊維の結晶域における Gibbs の自由エネルギー  $G$  の温度変化（概念図）。

$o$  は斜方晶相、 $h$  は擬六方晶相、また  $m$  は融液相に対するものである。 $T_{o \rightarrow m}$  は斜方晶相の融点、 $T_{o \rightarrow h}$  は斜方晶相から擬六方晶相への転移点、そして  $T_{h \rightarrow m}$  は擬六方晶相の融点を示している。また経路 1（実線）は強く拘束された P E 繊維の融解過程を、また経路 2（点線）は特に拘束されない繊維の融解過程を表わしている。



$$G = H - TS$$

( $H$ , エンタルピー;  $S$ , エントロピー) の関係式が成立するが、対象温度域で  $H$ 、 $S$  をほぼ一定とみなし、直線近似を行なっている。なお斜方晶相、擬六方晶相、および融液相のエンタルピーをそれぞれ  $H_o$ 、 $H_h$ 、 $H_m$ 、またエントロピーを  $S_o$ 、 $S_h$ 、 $S_m$  とすると、 $o \rightarrow h \rightarrow m$  の順にエネルギー的に高い状態に移り、また系の乱れも大きくなるため、次の不等式が成立する。

$$H_o < H_h < H_m$$

$$S_o < S_h < S_m$$

ここでエントロピーの間の関係は、図における直線  $o$ 、 $h$ 、 $m$  の傾きが  $o \rightarrow h \rightarrow m$  の順に大きくなることに対応している。

ところで  $PE$  繊維が融解する場合、その拘束条件により異なる経路をたどり融解する。例えば図に示した経路 1 (実線) は強く拘束した  $PE$  繊維の融解過程を、また経路 2 (点線) は特に拘束しない  $PE$  繊維の融解過程を表わしている。拘束した繊維の場合 (経路 1)、superheating の効果により斜方晶相の融点  $T_{o \rightarrow m}$  を過ぎても斜方晶の構造が保持され直線  $o$  の上を進むが、転移点  $T_{o \rightarrow h}$  で擬六方晶へ構造が変化し直線  $h$  に移る。このとき

$$\Delta H_{o \rightarrow h} = H_h - H_o = T_{o \rightarrow h} (S_h - S_o)$$

の潜熱を伴う。さらに温度が上昇し熱収縮力に拘束力が抗しきれな

くなる温度  $T_{h \rightarrow m}$  で擬六方晶相が熱収縮とともに融解し、直線  $m$  に移る。このとき

$$\Delta H_{h \rightarrow m} = H_m - H_h$$

の熱量を吸収する。一方拘束しない繊維の場合（経路 2）、superheating の効果が弱いために融点  $T_{o \rightarrow m}$  で斜方晶相が融解して熱収縮を起こし、直線  $m$  に移る。このときの潜熱は

$$\Delta H_{o \rightarrow m} = H_m - H_o = T_{o \rightarrow m} (S_m - S_o)$$

である。実際の拘束繊維内には、それぞれ経路 1、2 を経て融解するところの強い拘束力を受ける結晶と拘束力を受けない結晶が混在するため、図 2-2 の DSC 曲線にみられるように潜熱  $\Delta H_{o \rightarrow m}$ （ピーク 1）、 $\Delta H_{o \rightarrow h}$ （ピーク 2）、 $\Delta H_{h \rightarrow m}$ （ピーク 3）による 3 つの吸熱ピークが現われることになる。



## 2. 4 結 論

拘束した超延伸 P E 繊維 (U D P F - 1、2) の融解過程を D S C、X 線測定により調べ、物理的な拘束効果が超延伸 P E 繊維の融解挙動に与える影響について検討した。その結果、超延伸 P E 繊維を強く拘束した場合、拘束しない繊維に比べて融点が高くなり、さらに融解前に擬六方晶相への相転移が誘起されることが明かとなった。また熱力学的な考察を行ない、superheating の立場から相転移の機構について説明した。

ところで今回 繊維に対し、外部から特に応力を作用させていないため、superheating の温度域において繊維に作用する拘束力は熱収縮力に平衡な力となる。この力を測定し、さらに非晶域の効果を分離できれば、結晶に作用する拘束力を求めることができる。また外部から繊維に応力を作用させ拘束力を強めれば、より高い温度で相転移を起こし繊維の耐熱性が向上する可能性も考えられる。このように拘束力を定量化し、拘束力の効果をより詳細に検討すれば新たな知見を得ることができるであろう。また今回 P E 繊維を対象に研究を行なったが、他の屈曲性高分子からなる高強度繊維でも、P E 繊維の場合と同じような機構で中間相が現われる可能性があり、拘束下における融解挙動の研究が望まれる。

### 第 3 章 高 圧 下 に お け る 拘 束 し た 超 延 伸 ポ リ エ チ レ ン 繊 維 の 融 解 挙 動

#### 3 . 1 緒 言

前章では、物理的な拘束手段により超延伸 P E 繊維の融点が上昇し、また融解前に擬六方晶相への転移が誘起されることを示して、superheating の立場から、それらの機構に関する熱力学的考察を行なった。

ところで、特殊な拘束をしない P E バルク試料においても、300 MPa 以上の高圧下で擬六方晶構造をとる高圧相が融解前に現われることはよく知られている<sup>26-37)</sup>。竹村等は<sup>35-37)</sup>、この高圧相が液晶的な性質を有する相であることを明かにして、分子鎖間の絡み合いが高圧相の出現に重要な役割を果たしているとの見解を示し、また高見沢等<sup>45)</sup>は低分子量 P E の高圧 D T A を行ない、絡み合いの少ない数千の分子量の P E では高圧相が現われないことを報告した。さらに山本等<sup>40, 41)</sup>は、X 線測定の結果から高圧相では分子鎖のコンフォメーションの動的乱れ（分子鎖の回転運動）が起きていることを指摘している。

この P E バルク試料の高圧相と拘束繊維にみられる擬六方晶相の関係が如何なるものか興味あるところであるが、実験の困難さもありこれ迄調べられていない。本章ではこの点を明かにするために、拘束繊維について高圧 D T A を行ない、その高圧下における融解過



程を詳細に調べて、擬六方晶相の温度域の圧力変化を示す相図を作成し、バルク試料の相図との比較検討を行なった。

### 3. 2 実 験 方 法

#### 3. 2. 1 試 料

超延伸 P E 繊維試料として、前章と同じ U D P F - 1、2 の 2 種の市販繊維を用いた。また、昭和電工社から提供された分子量  $2.2 \times 10^5$  の高密度 P E バルク試料も測定試料とした。なおこのバルク試料は、測定前に 500 MPa の圧力下で高圧結晶化して調製したものを用いた。

#### 3. 2. 2 測定方法

拘束した超延伸 P E 繊維の高圧下における融解過程を調べるために、拘束した U D P F - 1、2 について 600 MPa の圧力まで高圧 D T A を行なった。また拘束繊維とバルク試料の相図を比較するために、高圧結晶化した分子量  $2.2 \times 10^5$  のバルク試料についても高圧 D T A を行なった。

測定は内熱式高圧 D T A 装置<sup>67)</sup>を用いて行なった。圧力媒体はシリコンオイル（信越化学工業，KF-96L-10CS，10cSt）を用い、その圧力を Bourdon ゲージ（Heise 社）により  $\pm 1$  MPa の精度で測定した。装置の加熱は温度制御装置を用いて一定の昇温速度（ $5 \text{ K min}^{-1}$ ）で行なった。繊維試料は、熱収縮を抑えるためにアルメルークロメル熱電対の先端に強く巻き付けて拘束し、エポキシ樹脂で被覆した。またバルク試料も熱電対の先端に取り付け、やはりエポキシ樹脂で



被覆した。なお参照試料にもエポキシ樹脂を用いた。

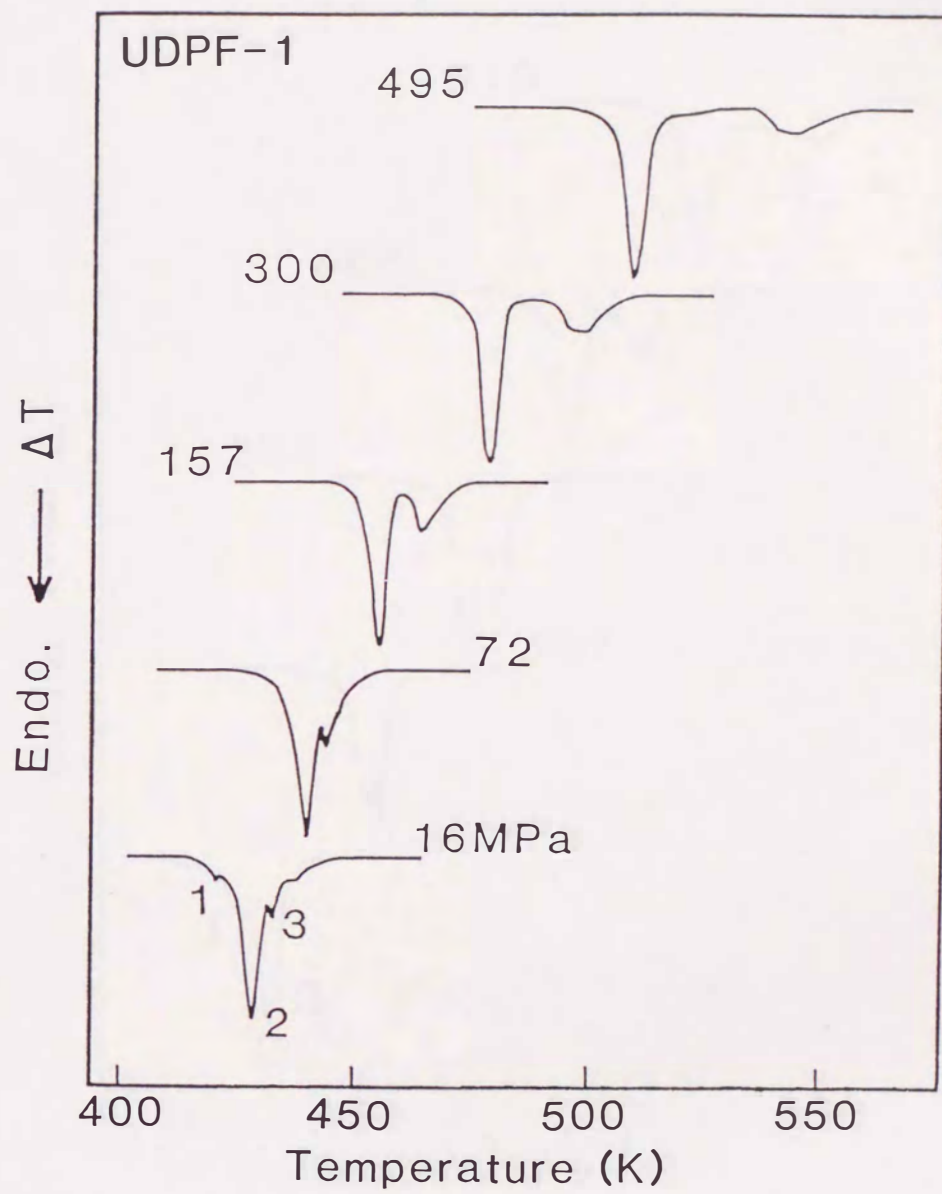
### 3. 3 実験結果と考察

#### 3. 3. 1 拘束繊維の相図

図3-1に各圧力下における拘束繊維試料のDTA融解曲線を示す。(a)のUDPF-1の場合、最も低い圧力(16MPa)でのDTA曲線の形が、図2-2(a)の試料AのDSC曲線(常圧)の形と異なっている。これは2つの測定における繊維試料の拘束手段が異なることが原因である。このDTA曲線におけるピーク2は、やはり斜方晶相から擬六方晶相への転移に対応し、ピーク3は擬六方晶相の融解に対応している。圧力と共にこのピーク2、3の温度は高くなり、その温度間隔は広くなる。(b)のUDPF-2の場合も全体的な傾向はUDPF-1と同じである。

図3-2は拘束繊維試料の高圧DTAの結果をまとめた相図である。●は斜方晶相から擬六方晶相への転移点を示し、○は擬六方晶相の融点を示す。これらの温度は、DTA融解曲線に現われる吸熱ピークのピーク温度から求めた。UDPF-1、2ともに、擬六方晶相への転移点および融点は、圧力により著しく上昇し、また擬六方晶相の温度域も広くなる。UDPF-1、2の間の違いは、擬六方晶相の温度域の違いにのみ現われる。このように、高圧下では分子鎖の熱運動が抑制されるため、繊維の使用温度の上限を与える擬六方晶相への転移点が著しく上昇し、また擬六方晶の構造も広い温度範囲で保持される。



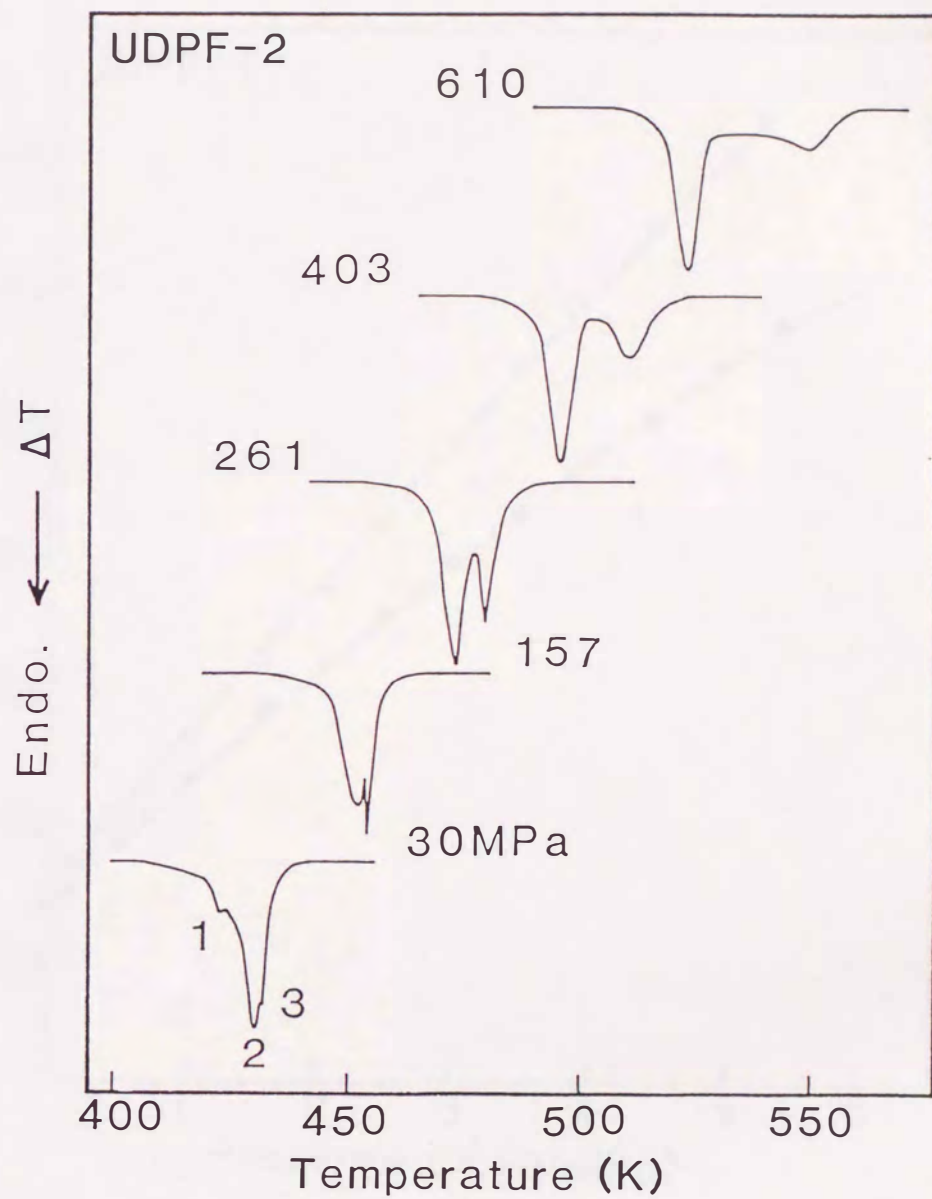


( a )

図 3 - 1

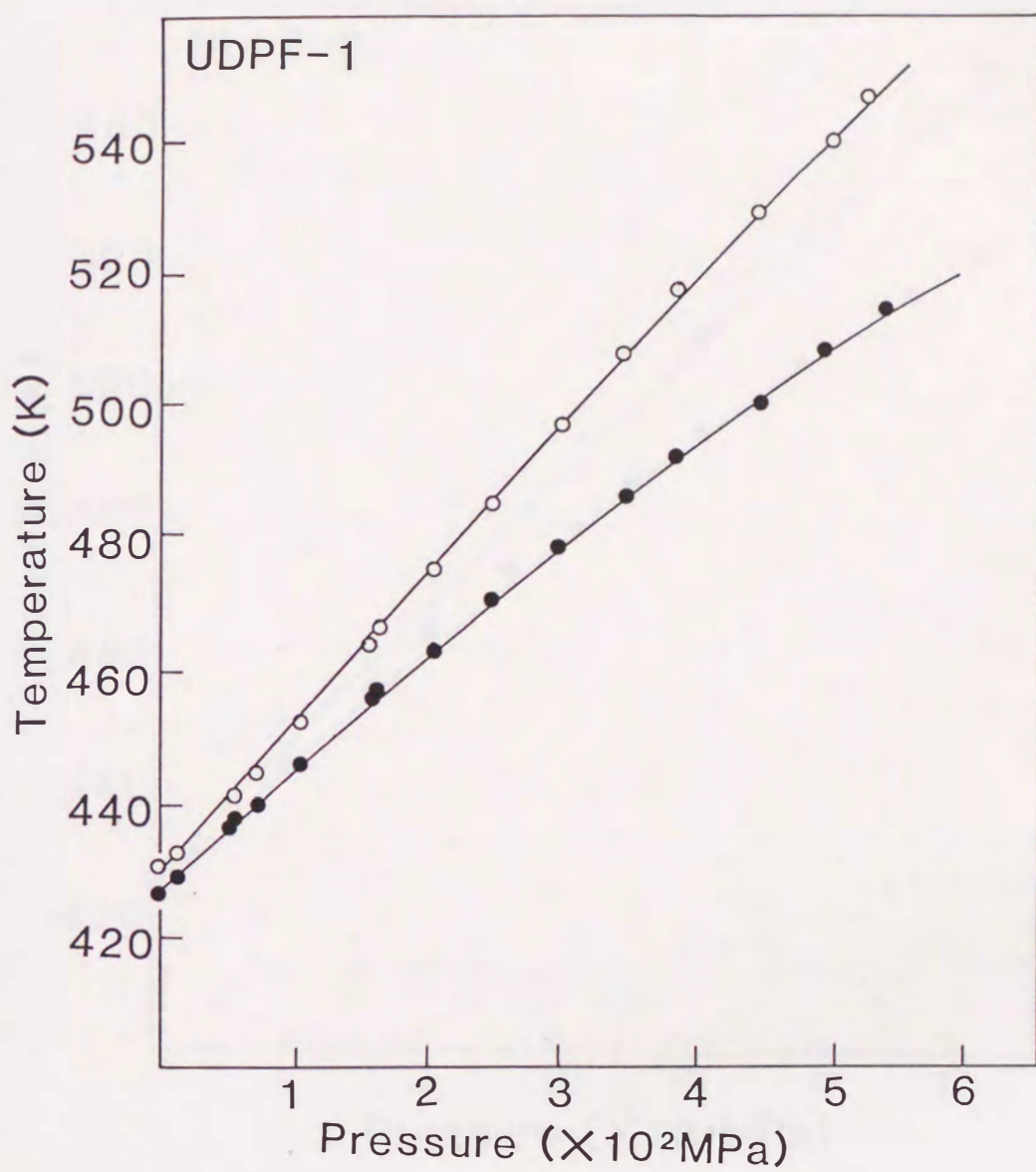
高圧下における拘束繊維の D T A 融解曲線。(昇温速度  $5\text{Kmin}^{-1}$ )。

( a ) U D P F - 1 , ( b ) U D P F - 2 。



( b )



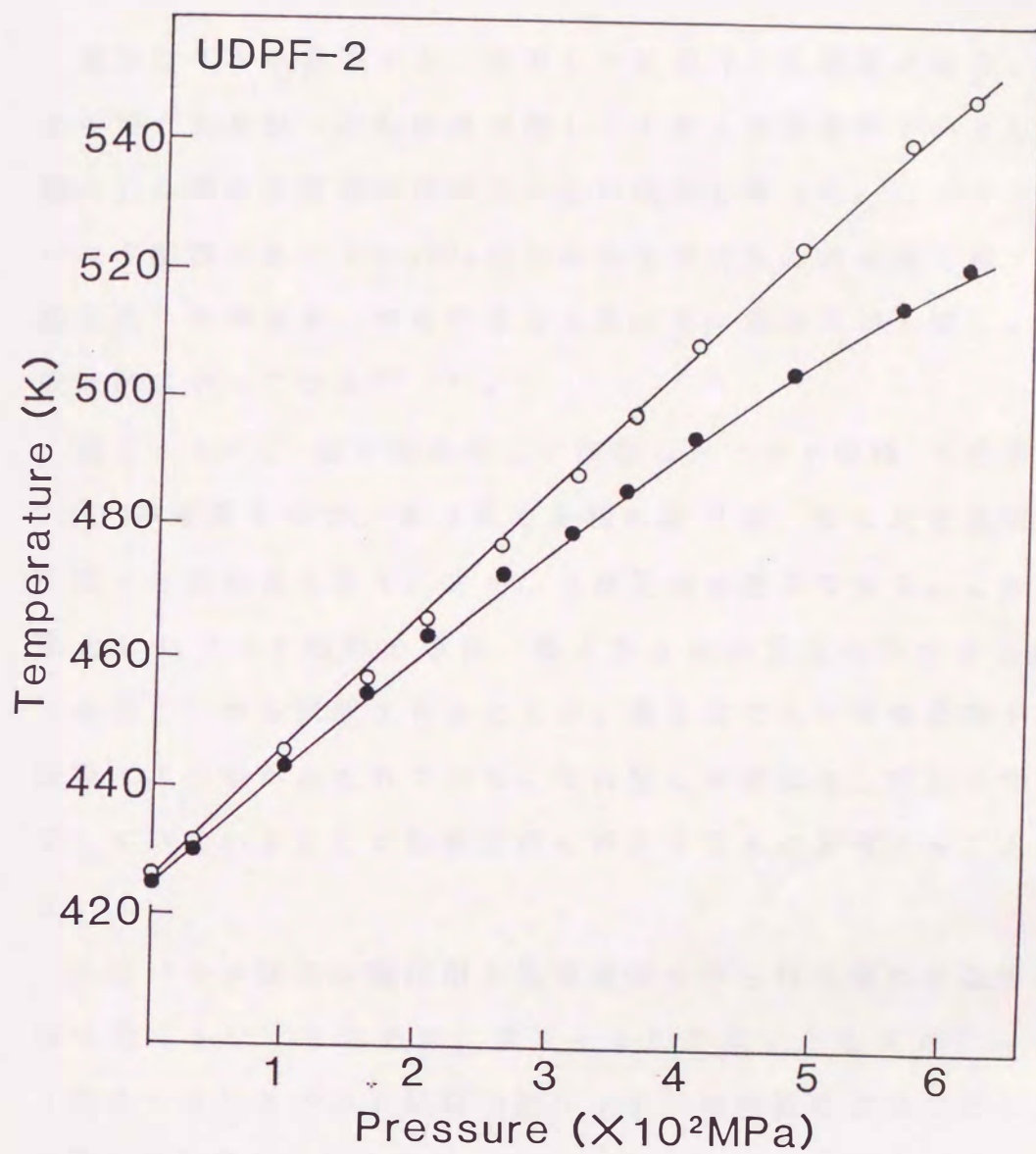


( a )

図 3 - 2

拘束繊維の相図。

( a ) U D P F - 1 , ( b ) U D P F - 2 。 ● は斜方晶相から擬六方晶相への転移点、○は擬六方晶相の融点を表わす。これらの温度は、D T A 融解曲線に現われる吸熱ピークのピーク温度から定めた。



( b )



### 3. 3. 2 拘束繊維の擬六方晶相と高圧相の比較

高圧 D T A の結果から、拘束した超延伸 P E 繊維の場合、圧力により擬六方晶相への転移点が著しく上昇して耐熱性が向上し、また擬六方晶相の温度域が広がることが明かとなった。ところで、P E バルク試料において 300 MPa 以上の高圧下で現われる高圧相（擬六方晶構造）の場合も、やはり圧力と共にその転移点が上昇し、その温度域が広がっている<sup>28, 33)</sup>。

図 3-3 に、高圧結晶化して調製したバルク試料（分子量  $2.2 \times 10^5$ ）の相図を示す。▲は斜方晶相の融点を、●は斜方晶相から高圧相への転移点を示す。また○は高圧相の融点である。この高圧結晶化したバルク試料の場合、厚さ数  $\mu\text{m}$  の巨大な伸びきり鎖結晶（E C C）から構成されることが、第 5 章で示す走査型電子顕微鏡観察により明かにされている。それ故この相図は、特別な拘束処理をしていない E C C の融解過程に対応するものと考えられる。

このバルク試料の高圧相と拘束繊維にみられる擬六方晶相との関係を明らかにするために、図 3-4 に拘束した U D P F - 1、2（図 3-2）とバルク試料（図 3-3）の相図を重ねて示した。この図では拘束した U D P F - 1、2 およびバルク試料をそれぞれ I、II、III の記号で表わしている。バルク試料（III）の場合、特別な拘束処理をしていないため熱収縮に対する拘束力は最も弱い。一方拘束繊維においては、U D P F - 1（I）（分子量約  $2 \times 10^6$ ）の方が U D P F - 2（II）（分子量約  $7 \times 10^5$ ）より分子量が高く、分子鎖間の絡み合いが多い。この分子鎖間の絡み合いは、融解過程におい

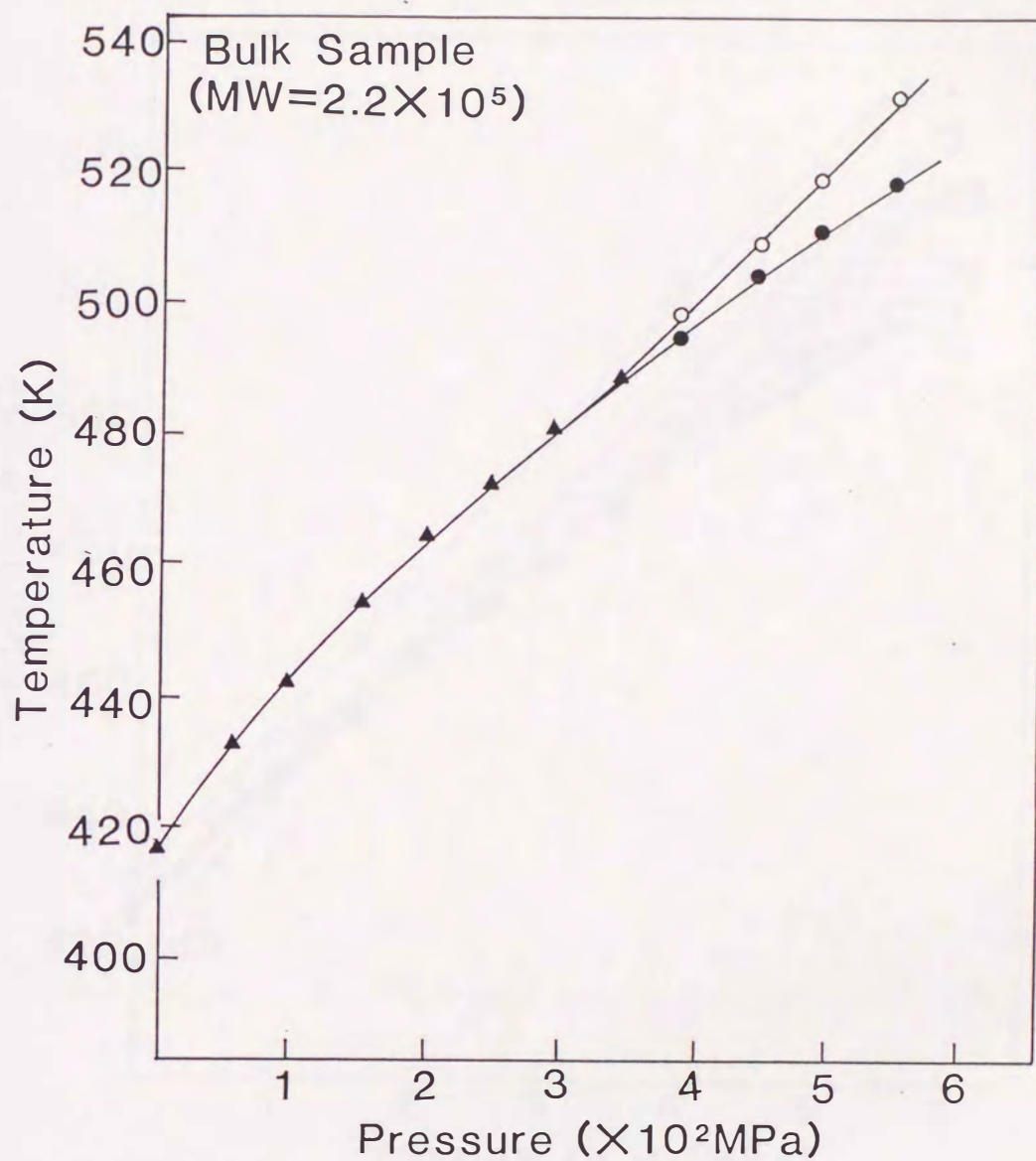


図 3 - 3

高压結晶化して調製したPEバルク試料（分子量 $2.2 \times 10^5$ ）の相図。

▲は斜方晶相の融点、●は斜方晶相から高压相への転移点、そして○は高压相の融点を表わす。これらの温度は、DTA融解曲線に現われる吸熱ピークのピーク温度から定めた。



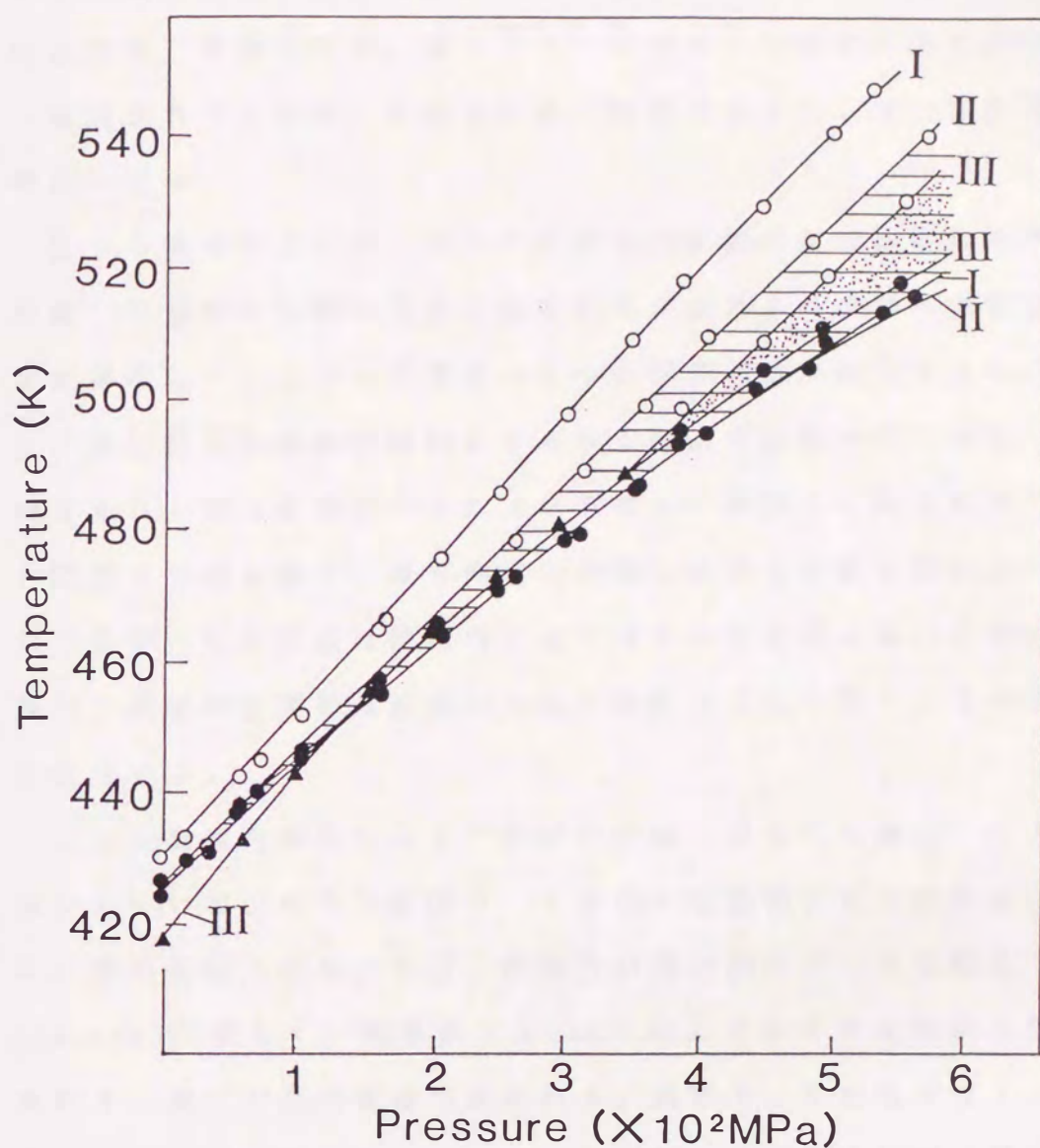
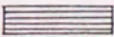



図 3 - 4

拘束繊維とバルク試料の相図。

I は U D P F - 1、II は U D P F - 2、そして III は高圧結晶化して調製した P E バルク試料（分子量  $2.2 \times 10^5$ ）の相図を示す。全ての試料が E C C から構成されている。  は試料 II の、  は試料 III の擬六方晶相（高圧相）の温度、圧力域を示す。

て結晶中の分子鎖の熱運動によるコンフォメーションの乱れを抑制する作用があり、結果的に試料Ⅰの方が試料Ⅱより拘束力（または拘束効果）が強くなる。従ってⅠ－Ⅲの3つの試料は全てECCから構成されるものの、それらに働く拘束力はⅠからⅢへ順次弱くなるといえる。

図から明かなように、バルク試料の高圧相の領域は拘束繊維試料の擬六方晶相の領域に完全に含まれる。また2つの相への転移温度はほぼ等しい。これらの事実と2つの相の構造が同じであることから、高圧相と拘束繊維試料にみられる擬六方晶相は同一のものと結論できる。擬六方晶相（または高圧相）の融点は、最も拘束力の強い試料Ⅰで最も高く、最も拘束力の弱い試料Ⅲで最も低い。一方擬六方晶相への転移点は拘束力によりほとんど変化しない。その結果擬六方晶相の温度域は拘束力の強い試料ほど広くなり、その構造は安定化する。

これら拘束力が異なる3つの試料の擬六方晶相の温度、圧力域の違いについて、もう一度図2-7を用いて説明すると次のようになる。即ち常圧下においては、拘束力の強い試料Ⅰ、Ⅱの場合 superheating が著しく、転移点 ( $T_{o \rightarrow n}$ ) 以上の温度でも結晶の形態が壊れず、擬六方晶の構造が現われる。試料Ⅰ、Ⅱの間ではⅠの方がⅡより拘束力が強いいため、より高い温度まで擬六方晶相が保持され融点 ( $T_{n \rightarrow m}$ ) が高くなる。一方拘束力の弱い試料Ⅲの場合 superheating が起きにくく、斜方晶の融点 ( $T_{o \rightarrow m}$ ) を過ぎるとすぐに結晶の形態が壊れ融液状態となる。

ところで高分子試料に圧力を加えると、結晶の融点 ( $T_{o \rightarrow m}$ ) および転移点 ( $T_{o \rightarrow n}$ ) が上昇し、同時に結晶中の分子鎖の熱運動に



よるコンフォメーションの乱れが抑制され superheating が起きやすくなる。このことは、結晶に対する拘束力が強くなることと同じ効果をもたらす。従って試料Ⅰ、Ⅱの場合、この効果が圧力の増加と共に強まり、superheating の温度域も広がって  $T_{o \rightarrow h}$  と  $T_{h \rightarrow m}$  の温度差も広くなる。しかし試料Ⅲの場合、圧力による拘束効果は強まるものの、約300MPa以下の圧力下では  $T_{o \rightarrow h}$  以下の温度で結晶の形態が壊れ、擬六方晶相が現われる前に融解する。このバルク試料Ⅲにおいて、superheating により  $T_{o \rightarrow h}$  以上の温度でも結晶の形態が壊れず、擬六方晶相、即ち高圧相が現われるのは300MPa以上の高圧下においてのみである。

### 3. 4 結 論

拘束した超延伸 P E 繊維 (U D P F - 1、2) の高圧下における融解過程を内熱式高圧 D T A 装置を用いて調べ、擬六方晶相の温度域の圧力変化を示す相図を作成した。またバルク試料 (分子量  $2.2 \times 10^5$ ) の相図も作成し、拘束繊維の相図と比較検討した。その結果、拘束繊維に現われる擬六方晶相と高圧相とが同じものであることが明かとなった。また高圧相の出現する機構を superheating の立場から説明することができた。なお通常分子量のバルク試料でも 300 MPa 以上の高圧下で、高圧相へ転移できるほど著しい superheating が起き得るのは、竹村等<sup>37)</sup>が指摘したように、高圧下で分子鎖間の絡み合いが有効に拘束力を作用させるためと考えられる。また高見沢等<sup>45)</sup>が報告したように数千の分子量の P E で高圧相が現われない事実も、分子鎖間の絡み合いの数が少ないことが原因と解釈できる。

ところで擬六方晶相 (高圧相) の融点の場合、転移点と異なり superheating の効果が大きい程その温度は高くなる。相図に示されたように、圧力と共に擬六方晶相の温度域は広くなるが、このことは転移点よりも圧力の superheating 効果に起因する融点の上昇率が大きいことによるもので、圧力誘起の superheating 効果の大きさを示すものである。また転移点の上昇率が圧力と共に減少するのに対し、融点の上昇率は変化していないことから、この傾向は今回測定していない 600 MPa 以上の高圧域においても続き、擬六方晶相はより広い温度範囲で安定した相となるであろう。



## 第 4 章 高 圧 下 に お け る 超 高 分 子 量 ポ リ エ チ レ ン — テ ト ラ コ ン タ ン 2 成 分 系 の 融 解 挙 動

### 4 . 1 緒 言

前章では、超高分子量 P E から作製された超延伸繊維について、その物理的な拘束下における融解過程を、高圧下において詳細に調べ、拘束力により誘起される擬六方晶相の温度域の圧力変化を示す相図を作成した。一方、同じ超高分子量 P E でも、繊維試料とは異なる形態をとるバルク試料については、その相図が既に報告されており<sup>4,9)</sup>、基本的に分子量数万の中間分子量 P E と同じような相図を示すことが明かにされている。

ところで以前 我々は、中間分子量 P E （分子量  $6.7 \times 10^4$ ）と、その低重合体（オリゴマー）である n - アルカンの 2 成分系試料（常圧下で 2 つ成分を目的の重量分率で混合し、融解結晶化して調製したバルク試料）について、500MPa 迄の各圧力下における、それぞれの成分の融点の重量分率変化を示す相図を作成し、高圧下における P E バルク試料の融解挙動に及ぼす n - アルカン混合の影響を調べた<sup>6,8)</sup>。そして 500MPa の高圧下でも常圧下と同じように、n - アルカンの混合により P E の融点降下が起きることを明かにした。

一方、分子量の大きく異なる超高分子量 P E の場合、高圧下での

融解挙動に及ぼす  $n$ -アルカン混合の影響は、中間分子量 PE とは異なる可能性も考えられるが、高圧下における超高分子量 PE と  $n$ -アルカンの 2 成分系試料の融解過程は未だ調べられておらず、その影響の仔細については明かでない。それ故、この 2 成分系試料についても詳細な高圧測定が望まれるところである。

こうした観点から本章では、超高分子量 PE と  $n$ -アルカンの中で特に炭素数 40 のテトラコンタン (TC) ( $C_{40}H_{82}$ )\* との 2 成分系試料について、その高圧下における融解過程を高圧 DTA により調べ、高圧下における超高分子量 PE の融解挙動に及ぼす  $n$ -アルカン混合の影響について調べた。また PE の高圧結晶化により ECC が成長することが知られているが、この ECC の結晶成長に対する  $n$ -アルカン混合の影響についても検討した。

---

\*本章では、 $n$ -アルカンの回転相への相転移が 2 成分系試料の融解挙動に及ぼす複雑な影響を除去するため、回転相転移を起こさない TC を選択した。



## 4. 2 実験方法

### 4. 2. 1 試料

超高分子量PE試料として、三井石油化学工業社から提供されたHizex 240M（分子量 $1.9 \times 10^6$ ）を用いた。TCは東京化学工業社から購入した。

目的の重量分率で混合した超高分子量PEとTCを、内径1.8mmのガラス管に封入し、恒温油槽の中に入れて融解させ、463Kで10分間融液状態に保った後、 $1.2 \text{Kmin}^{-1}$ の降温速度で室温迄下げて結晶化させ、高圧DTA用の試料とした。

### 4. 2. 2 測定方法

超高分子量PEとTCの2成分系試料の常圧下における融解過程をDSC（理学電機社, Thermoflex）により調べた。昇温速度は $5 \text{Kmin}^{-1}$ である。

また外熱式高圧DTA装置<sup>69)</sup>を用いて、2成分系試料の高圧下における融解過程を調べた。高圧DTAの試料は、4. 2. 1で述べた方法で調製した試料から小片を切り出し、アルミ箔で被覆した後、DTA装置のアルメルクロメル熱電対の先端に固定した。そして、目的の圧力まで加圧し、その圧力に5分間保持してから、 $6 \text{Kmin}^{-1}$ の昇温速度で装置全体を加熱し、DTA融解曲線を記録した。なお参照試料としてエポキシ樹脂を使用した。

さらに高圧 D T A 装置を用いて、4. 2. 1 で調製した試料を 500MPa の圧力下で高圧結晶化し、その融解過程も D S C により調べた。



### 4. 3 実験結果と考察

#### 4. 3. 1 常圧下における融解挙動

図4-1に超高分子量PEとTCの2成分系試料の常圧下におけるDSC融解曲線を示す。 $W(PE)$ はPEの重量分率を表わす。 $W(PE)=1.0$ の試料のDSC曲線には、FCCの融解による単一ピーク(406K)が現われる。PEの重量分率が減少すると共にこのピークは小さくなり、そのピーク温度も低温側にシフトする。これらDSC曲線のピーク温度から得られた、各成分の融点の重量分率変化を示す相図が図4-2である。PEの融点は、PEの重量分率の減少と共に降下するが、TCの融点は変化しない。PEの融点降下は、融解したTCのPE結晶に対する溶媒効果による。

#### 4. 3. 2 高圧下における融解挙動

図4-3は(a)  $W(PE)=1.0$ および(b)  $W(PE)=0.4$ の2つの異なる重量分率の試料について、そのPEの融解温度域におけるDTA融解曲線の圧力変化を示している。 $W(PE)=1.0$ の純粋な超高分子量PEの場合、FCCの単一の融解ピークが約300MPaの圧力下まで現われ、圧力と共に高温側にシフトするが、300MPa以上では2つまたは3つの吸熱ピークに分離する。500MPaのDTA曲線に現われる3つの吸熱ピークの内、低温側のピーク1(506K)はFCCの融解によるもの、中間のピーク2(511K)は斜方晶相から高圧相への相転

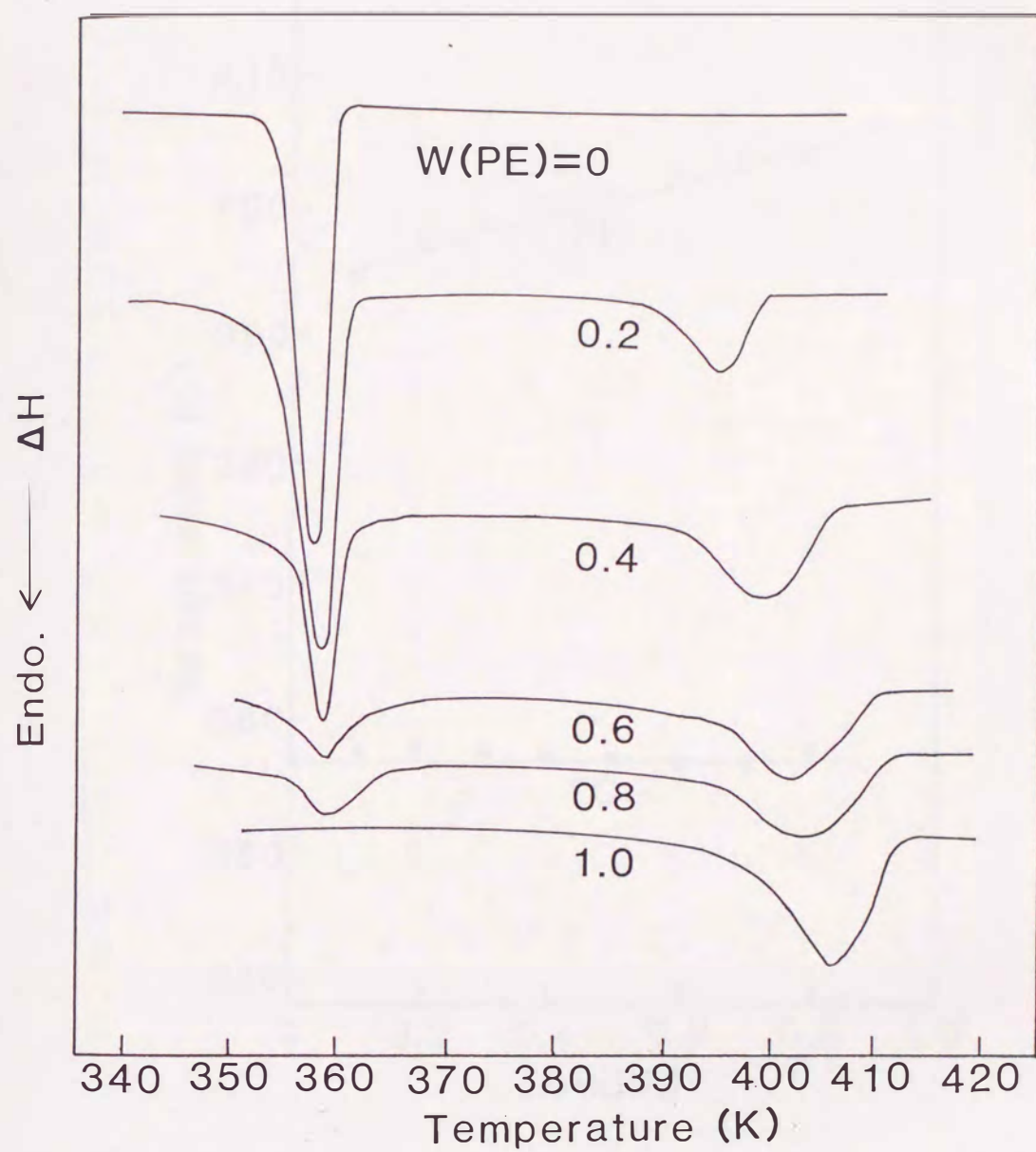


図 4 - 1

超高分子量PE-TC2成分系試料の常圧下におけるDSC融解曲線（昇温速度 $5\text{Kmin}^{-1}$ ）。

$W(\text{PE})$ はPEの重量分率を表わす。



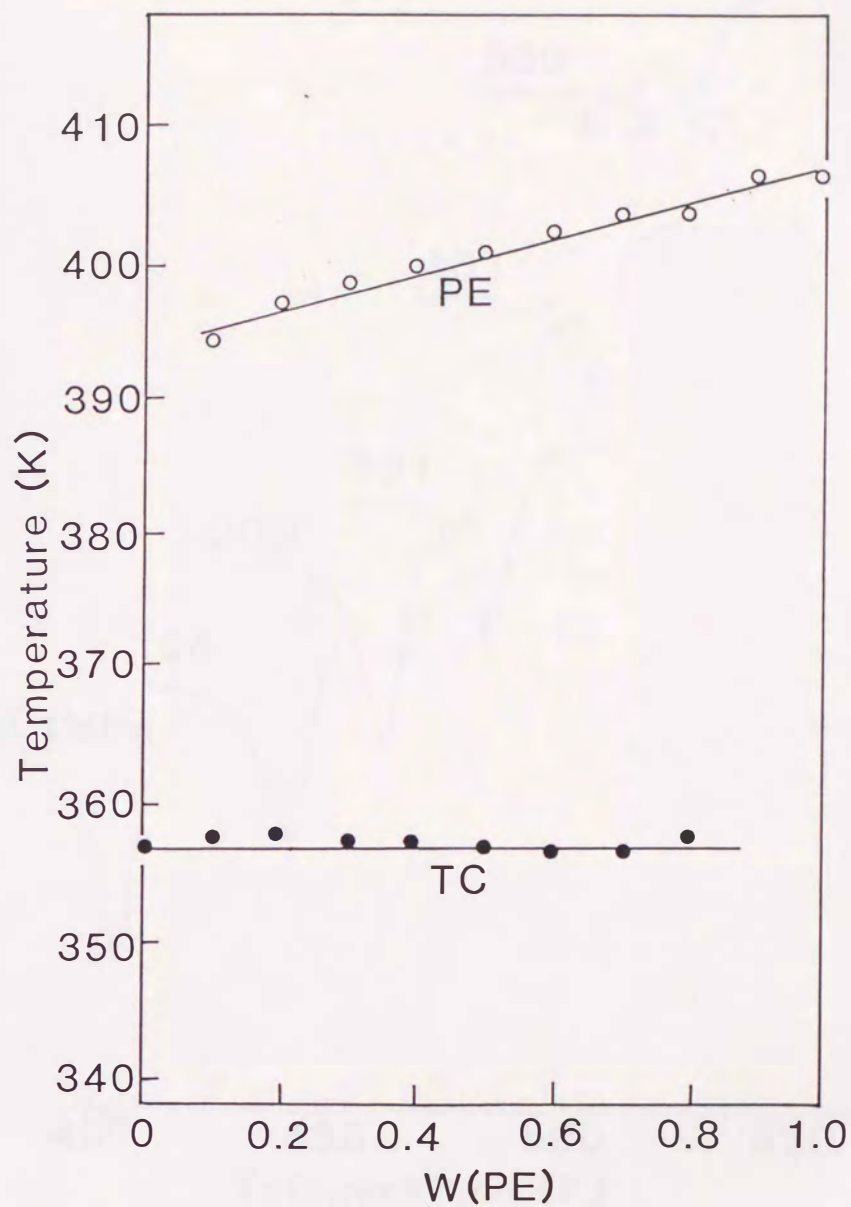
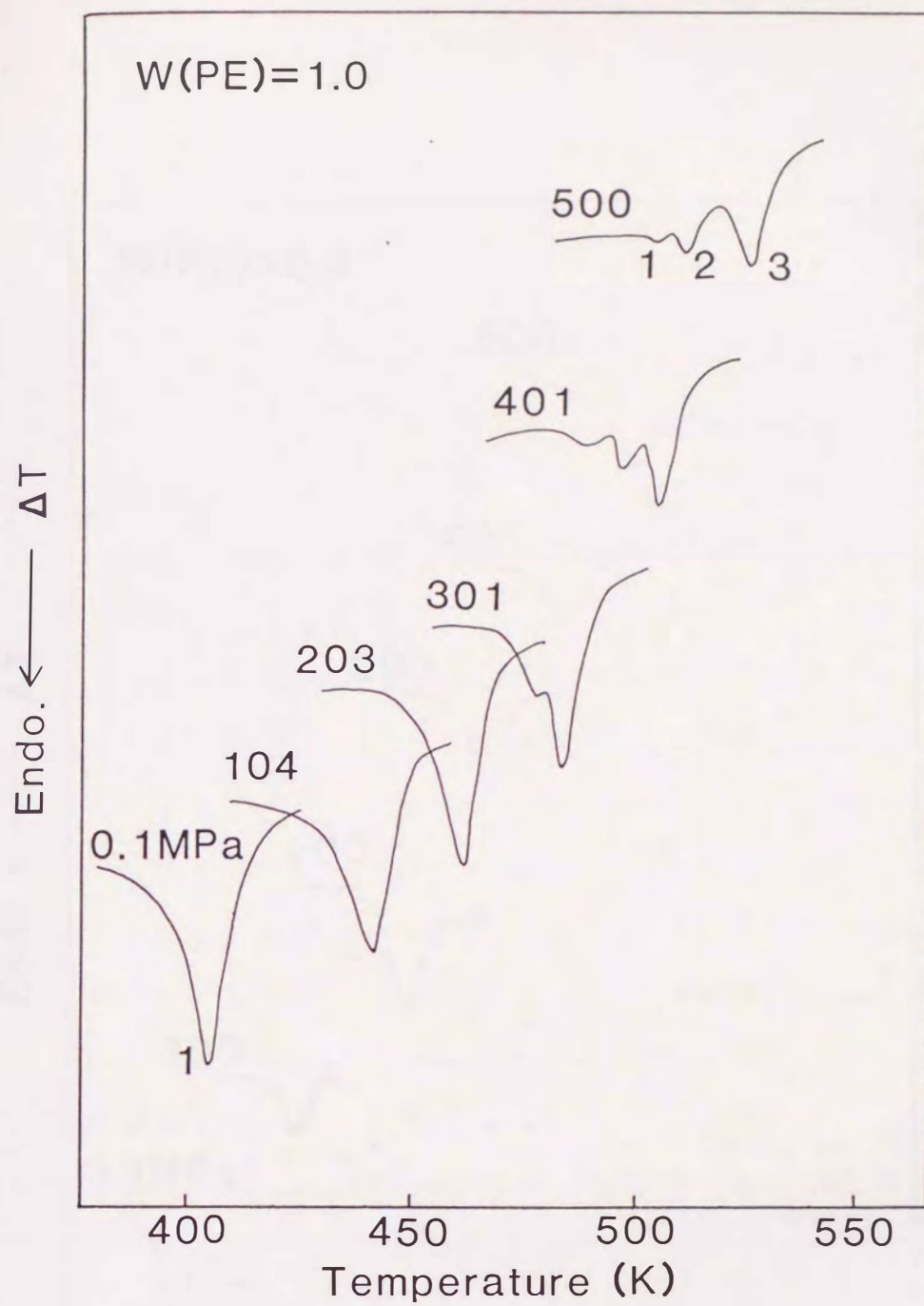


図 4 - 2

常圧下における 2 成分系試料の融点の重量分率変化を示す相図。

○は P E、●は T C の融点を示す。各融点は D S C 融解曲線の吸熱ピークのピーク温度から定めた。



( a )

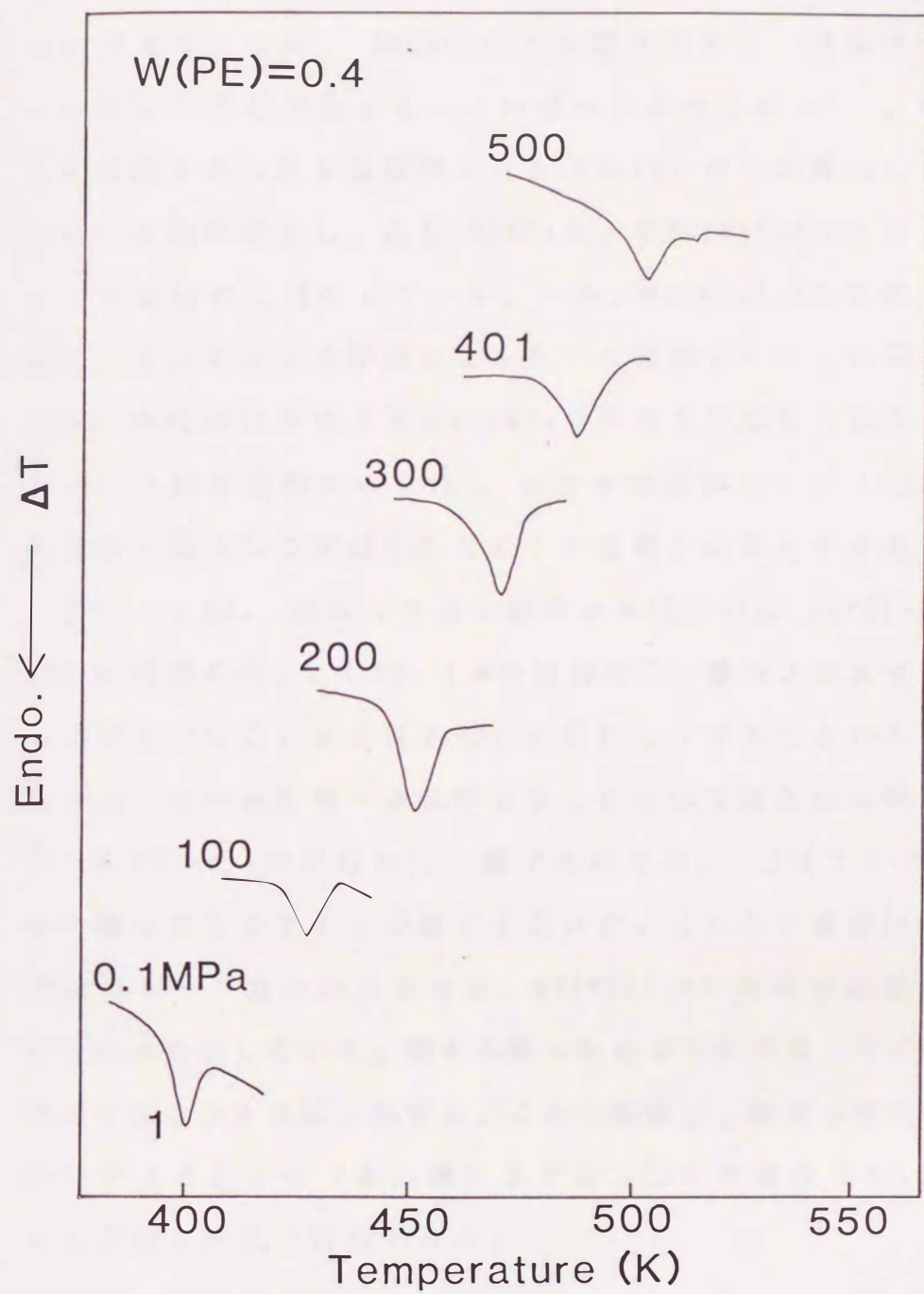
図 4 - 3

高圧下における 2 成分系試料の D T A 融解曲線

( 昇温速度  $6\text{Kmin}^{-1}$  )。

( a )  $W(\text{PE})=1.0$ , ( b )  $W(\text{PE})=0.4$ 。P E の融解温度域のみ示している。





( b )

移によるもの、また高温側ピーク3 (526K) は高圧相の融解によるものである。なお、300MPa以上の高圧下では、融解する前にFCCの著しい厚化が起きることが明かにされており<sup>46)</sup>、301MPaのDTA曲線にみられる高温側ピーク(484K)はこの厚化した結晶(ECC)の融解を示し、また401MPaおよび500MPaのピーク2はこのECCの相転移に対応している。一方、W(PE)=0.4の2成分系試料の場合、主にFCCの融解による単一の吸熱ピークしか現われず、高圧相への転移は少なくとも500MPaの圧力まで認められない。500MPaのDTA融解曲線にみられる小さな高温側ピーク(514K)は、昇温過程で厚化して生成したECCの融解によるものである。

図4-4は、高圧DTAの結果から得られたW(PE)=1.0と0.4の試料の相図を示す。W(PE)=1.0の相図は○、●および▲で表わされ、▲はPEのFCCまたはFCCが厚化してできたECCの融点を、●はECCの高圧相への転移点を、また○は高圧相の融点を示す。またW(PE)=0.4の相図は□、■で表わされ、□はTCの融点を、また■はPEのFCCの融点を表わす。これらの温度はDTA融解曲線のピーク温度から定めた。W(PE)=1.0の相図の斜線部分は高圧相の領域を示している。図から明らかなようにPE、TCの転移点、融点とも圧力と共に上昇する。これら転移点、融点の圧力変化の内、特にPEのFCC(▲, ■)とTC(□)の融点( $T_m$ )の圧力変化は次の2次式で近似できる。

$$T_m = A + B P - C P^2$$

ここでPは圧力を表わす。他の重量分率の試料についても同じ関係



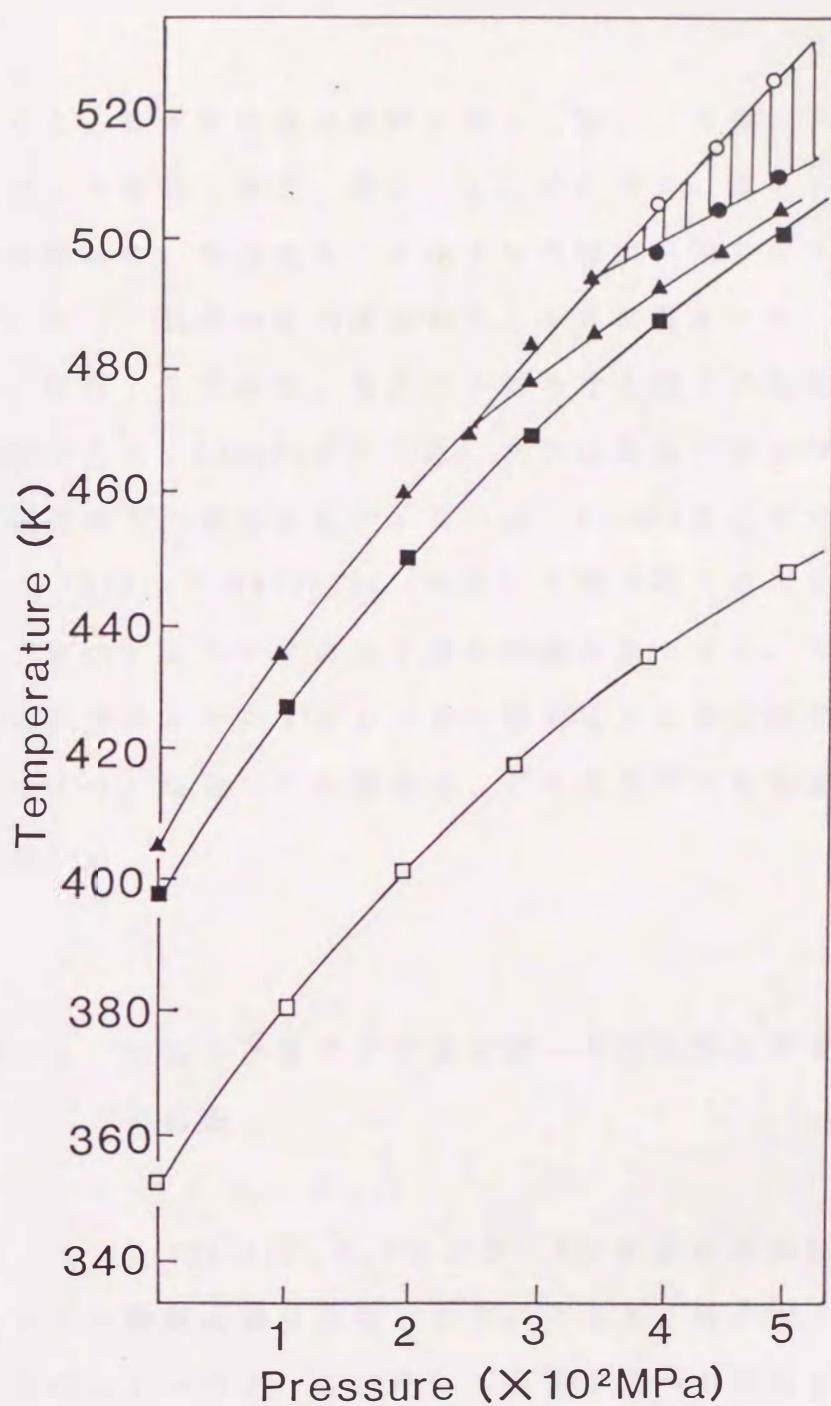


図 4 - 4

高圧 D T A の結果から得られた  $W(PE)=1.0$  と  $0.4$  の試料の相図。

$W(PE)=1.0$  (○、●、▲)、 $W(PE)=0.4$  (□、■)。  $W(PE)=0.4$  の試料の □ は T C の融点、■ は P E の F C C の融点を示す。これらの温度は D T A 融解曲線の吸熱ピークのピーク温度から定めた。

が成立する。各重量分率の試料に対し、最小二乗法により求めた係数  $A$ 、 $B$ 、 $C$  をまとめて、表 4-1、2 に示す。表 4-1 は  $PE$  の  $FC C$  の融点に、また表 4-2 は  $TC$  の融点に関するものである。

図 4-5 は、融点の圧力変化を与える式に表 4-1、2 の係数を代入し、計算して求めた、各圧力下における融点の重量分率変化を示す相図である。300MPa の圧力迄、 $PE$  の重量分率の減少に伴う  $FC C$  の融点降下の割合は変化しないが、400MPa ではその割合は小さくなり、500MPa では  $W(PE)=0.1$  を除いて融点降下が起きなくなる。これは、圧力により  $PE$  の分子鎖の間隔が狭くなり、また  $TC$  の拡散性が減少することにより  $FC C$  に対する  $TC$  の溶媒効果が弱くなるためである。なお  $TC$  の融点は、どの圧力下でも重量分率により変化しない。

#### 4. 3. 3 超高分子量 $PE$ の高圧相への相転移に及ぼす $TC$ 混合の影響

図 4-6 は  $W(PE)=0.4$ 、 $0.7$  および  $1.0$  の 2 成分系試料の 500MPa における  $DTA$  融解曲線を比較したものである。既に記したように、 $DTA$  曲線のピーク 2、3 はそれぞれ高圧相への相転移と高圧相の融解に対応する。 $W(PE)=0.7$  の試料のピーク 2、3 の温度間隔、即ち高圧相の温度域は、 $W(PE)=1.0$  の試料に比べ狭くなっている。そして  $W(PE)=0.4$  の試料では高圧相の温度域は消失する。実際、高圧相が確認されたのは、 $PE$  が  $W(PE)=0.5$  以上の重量分率をもつ試料についてのみであった。 $W(PE)=0.4$  以下の重量分率の試料の場合、



表 4 - 1

超高分子量 P E - T C 2 成分系試料における P E 結晶

( F C C ) の融点の圧力変化を示す式

$$T_m = A + B P - C P^2$$

の係数 A 、 B 、 C の値。W ( P E ) は P E の重量分率を示す。

	A	B	C
W ( P E )	( K )	( $\times 10^{-7} \text{ K P a}^{-1}$ )	( $\times 10^{-10} \text{ K P a}^{-2}$ )
1.0	406	3.09	2.29
0.9	404	3.10	2.23
0.8	405	3.10	2.29
0.7	402	3.06	2.10
0.6	403	3.07	2.06
0.5	403	3.11	2.19
0.4	401	2.84	1.57
0.3	400	3.02	1.83
0.2	400	2.83	1.47
0.1	398	2.74	1.40

表 4 - 2

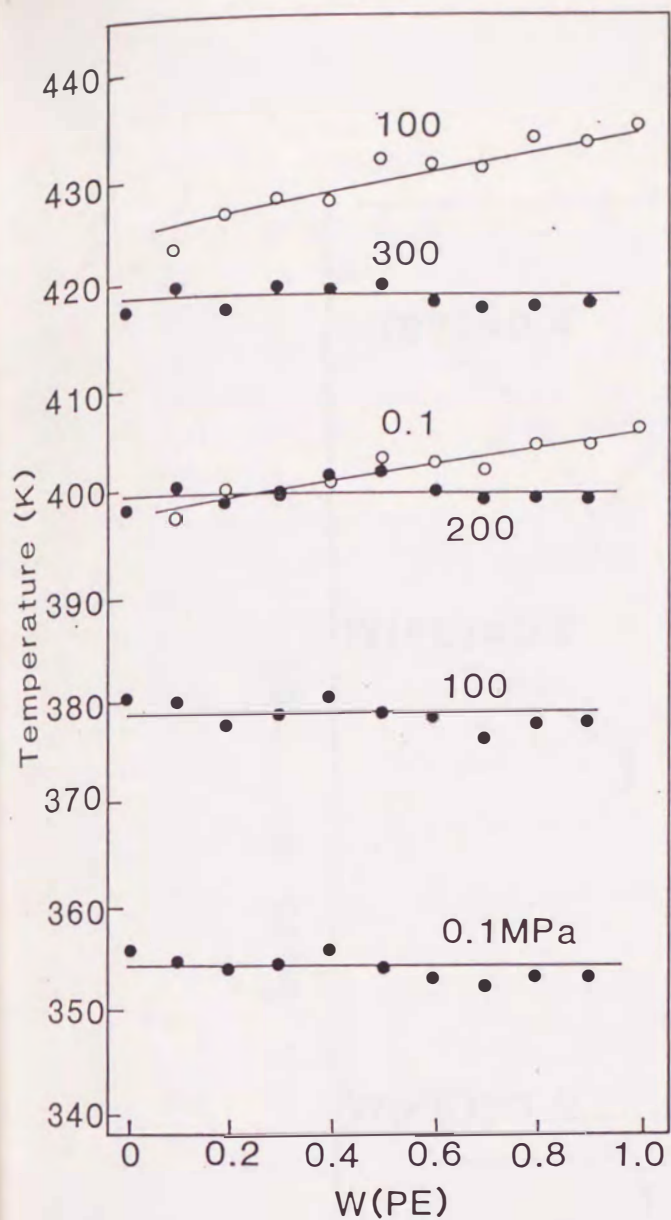
超高分子量 P E - T C 2 成分系試料における T C の  
融点の圧力変化を示す式

$$T_m = A + B P - C P^2$$

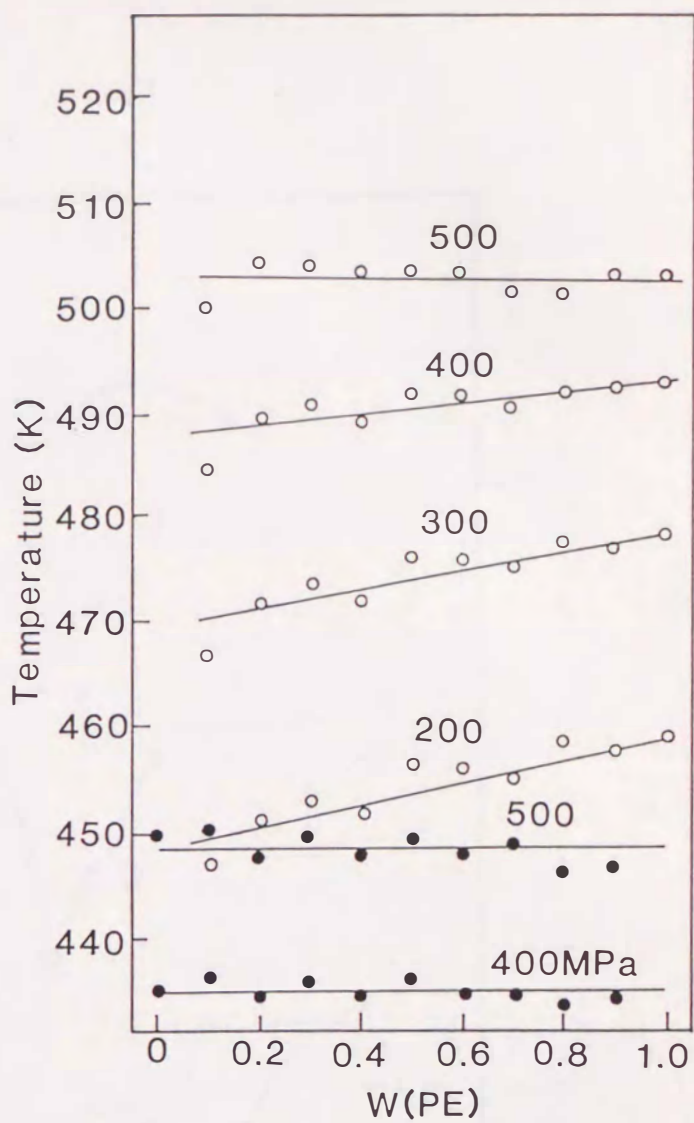
の係数 A、B、C の値。W(PE) は P E の重量分率を示す。

	A	B	C
W(PE)	(K)	( $\times 10^{-7} \text{KPa}^{-1}$ )	( $\times 10^{-16} \text{KPa}^{-2}$ )
1.0	—	—	—
0.9	353	2.56	1.38
0.8	353	2.57	1.43
0.7	353	2.53	1.21
0.6	353	2.64	1.58
0.5	355	2.65	1.50
0.4	356	2.47	1.27
0.3	354	2.54	1.26
0.2	354	2.49	1.22
0.1	355	2.58	1.36
0.0	357	2.53	1.20





( a )



( b )

図 4 - 5

各圧力下における 2 成分系試料の融点の重量分率変化を示す相図。

融点は式

$$T_m = A + B P - C P^2$$

に表 4 - 1、2 の係数を代入し、計算して求めた。

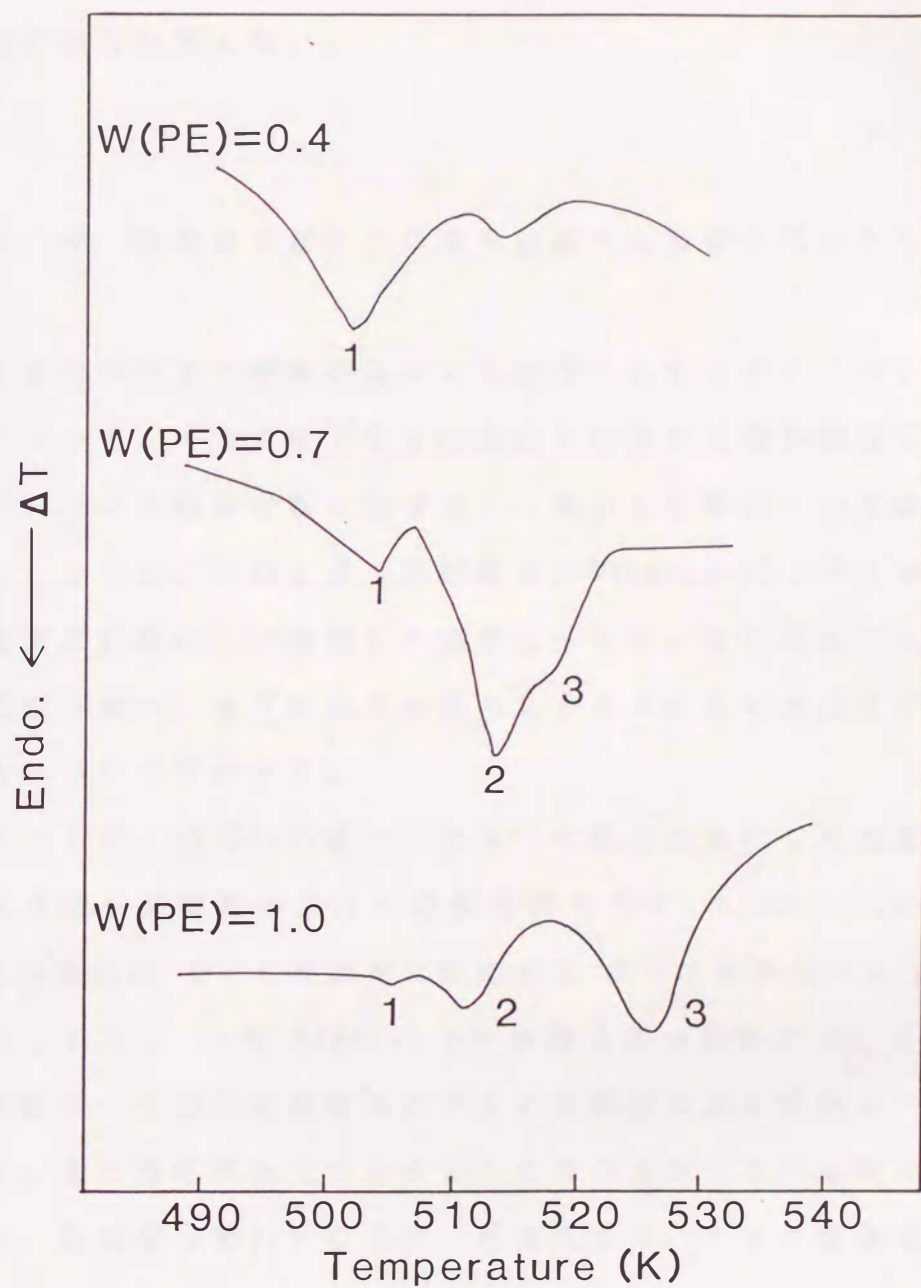


図 4 - 6

500MPaの圧力下における $W(PE)=0.4$ 、 $0.7$ および $1.0$ の2成分系試料のDTA融解曲線(昇温速度 $6Kmin^{-1}$ )。

PEの融解温度域のみ示している。



T C の溶媒効果により高圧相に転移することなく P E の結晶は融解し、高圧相は出現しない。

#### 4. 3. 4 超高分子量 P E の高圧結晶化に及ぼす T C 混合の影響

これまで常圧下で融解結晶化して調製した P E と T C の 2 成分系試料について、その常圧下および高圧下における融解過程を調べ、P E の F C C の融解挙動に及ぼす T C 混合の影響について検討してきた。ここでは、この 2 成分系試料を、500MPa の圧力下においても一度高圧結晶化して調製した試料について、その常圧下における融解過程を調べ、高圧結晶化の際の E C C の成長に及ぼす T C 混合の影響について検討する。

図 4-7 に、500MPa の圧力下において高圧結晶化した重量分率の異なる 2 成分系試料の D S C 融解曲線を示す。W(P E)=1.0 の試料の D S C 曲線には E C C の融解に対応する単一の吸熱ピーク (417K) が認められる。一方 W(P E)=0.8 の重量分率の試料には、この E C C の融解ピーク以外に低温側に F C C の融解による吸熱ピークが現われる。即ち高圧結晶化による E C C の成長が T C の影響により阻害され、結晶厚の薄い F C C が一部成長する。P E の重量分率の減少に伴い、E C C の融解ピーク温度は低温側にシフトし、そのピークの大きさも小さくなり、W(P E)=0.2 の試料では完全に消失する。逆に F C C の融解ピークは、E C C の融解ピークが小さくなると共に大きくなる。このように P E の重量分率が減少すると E C C が成長できなくなり、代わって F C C が成長する。これは、T C の影響

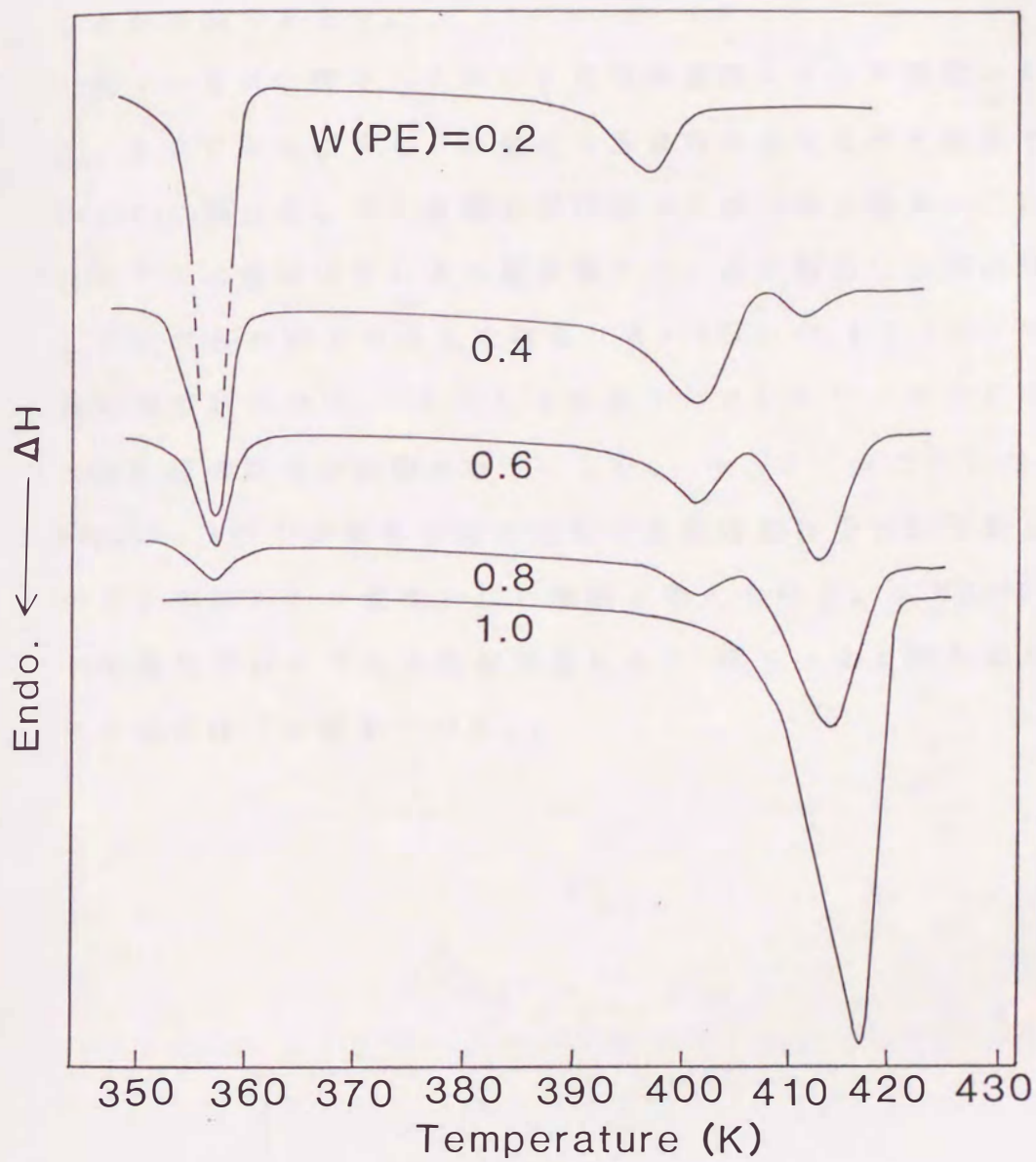


図 4 - 7

500MPaの圧力下で高圧結晶化して調製した重量分率の異なる  
2成分系試料のDSC融解曲線（昇温速度 $5\text{Kmin}^{-1}$ ）。



により E C C の成長に必要とされている高圧相が現われにくくなる  
ことが原因であろう。

図 4 - 8 は、図 4 - 7 の D S C 融解曲線のピーク温度から得られ  
た、E C C および F C C の融点の重量分率変化を示す相図である。  
E C C の融点は、P E 重量分率の減少に伴い低くなる。この原因と  
して T C の溶媒効果による融点降下と、高圧結晶化の際成長する E  
C C の厚みの減少が考えられる。また  $W(PE)=0.3-0.4$  以下の P E 重  
量分率の試料では、E C C は成長はしていない。E C C の成長に  
は高圧相の関与が指摘されているが、4.3.3 で示したように  
 $W(PE)=0.4$  以下の重量分率の試料では高圧相は現われておらず、こ  
のことが E C C が成長しない原因と考えられる。なお  $W(PE)=0.4$  以  
下の試料では、T C の溶媒効果により 図 4 - 2 と同じように F C  
C の融点降下が起きている。

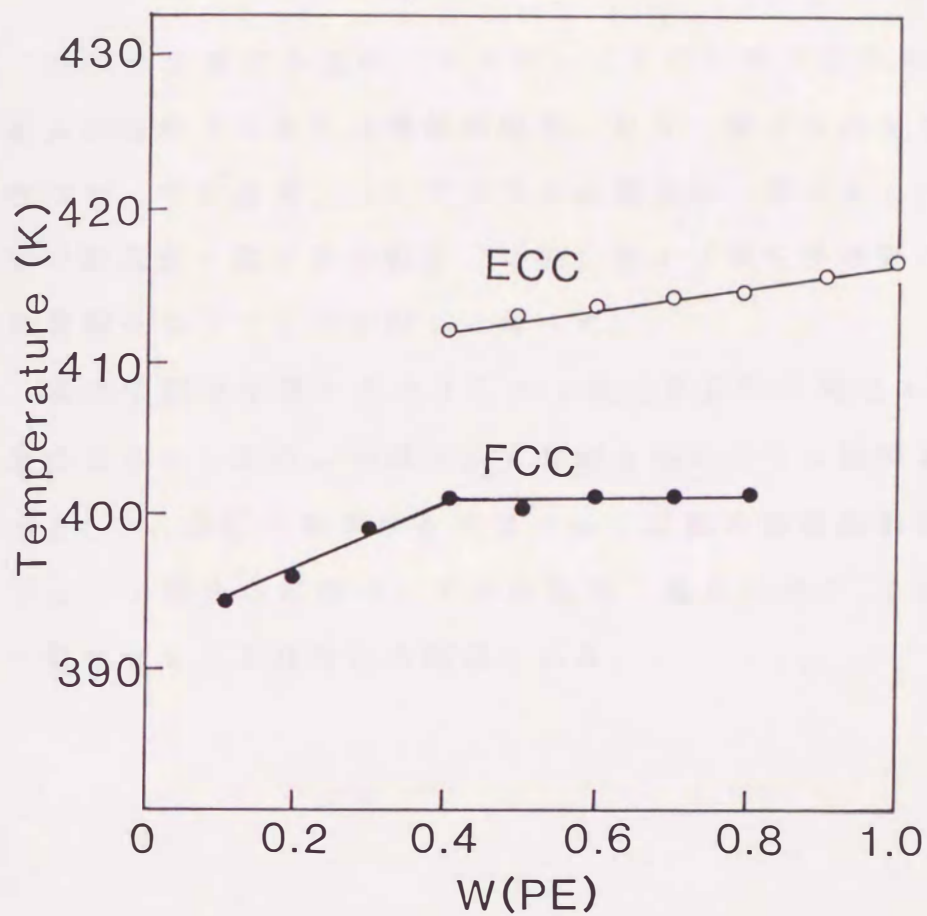


図 4 - 8

500MPaの圧力下で高圧結晶化して調製した重量分率の異なる2成分系試料の、常圧下におけるECCおよびFCCの融点の重量分率変化を示す相図。



#### 4. 4 結 論

超高分子量 P E と n - アルカン ( T C ) の 2 成分系試料の 常圧 および 高圧下における融解過程を、D S C および 高圧 D T A により調べた。その結果、n - アルカンの混合は、常圧および高圧下において超高分子量 P E の融解、結晶化および相転移挙動にかなり大きな影響を及ぼすことが明かとなった。

なお中間分子量 P E と T C の 2 成分系試料の場合も 幾つかの相違点はあるものの、全体として今回と同じような融解挙動を示しており<sup>68)</sup>、高圧下における P E バルク試料の融解挙動に及ぼす n - アルカン混合の影響は、P E の超分子量化により その傾向が大きく変化することはないと結論される。

## 第 5 章 高圧結晶化したポリエチレンの高次構造に対する分子量効果

### 5. 1 緒 言

第 3、4 章では、超高分子量 P E の繊維、バルクおよびオリゴマー（ $n$ -アルカン）との 2 成分系試料を対象に、その高圧下における融解挙動と高圧相への相転移に関する研究結果について記した。

ところで、中間分子量 P E を 300 MPa 以上の高圧下で高圧相を通して融解結晶化（高圧結晶化）すると、厚みが  $1\ \mu\text{m}$  以上にも達する E C C（伸びきり鎖結晶）が成長することが知られている<sup>19-25)</sup>。また超高分子量 P E についても、高圧結晶化による E C C の成長に関していくつかの研究報告があり<sup>47, 48, 50, 51)</sup>、その中で高圧結晶化試料の破断面の電子顕微鏡観察により、Hoehn 等は不規則な形状の E C C が絡み合った複雑な網状構造が形成されることを報告し<sup>47, 48)</sup>、また安庭等はフィブリルが平行配列することにより、中間分子量 P E とは異なった機構で E C C が成長することを報告している<sup>50)</sup>。

このように、超高分子量 P E の高圧結晶化試料は、中間分子量 P E とはかなり異なる高次構造をとる。一方、中間分子量から超高分子量へ分子量が増加すると共に、徐々に高次構造が変化するものと思われるが、その変化の仔細についてはこれ迄調べられていない。高次構造の変化は高圧結晶化試料の力学物性にも大きく影響するた



め、分子量による変化についても詳細な研究が必要とされる。

本章では、こうした観点から、低分子量から超高分子量へ至る数種のPE試料を高圧結晶化し、その高次構造をDSC、走査型電子顕微鏡（SEM）観察により詳細に調べ、高圧結晶化試料における高次構造の分子量変化について検討した。

## 5. 2 実 験 方 法

### 5. 2. 1 試 料

測定試料として、表 5 - 1 に示す 6 つの分子量の異なる未分別の高密度 P E 試料を用いた。これらの試料の内、1 - 3 は三井石油化学工業社から、また 4 - 6 は昭和電工社から提供された重合粉末試料である。分子量は粘度平均分子量を表わしている。ここでは試料 1 を低分子量 P E、試料 2、3 を中間分子量 P E、試料 4、5 を高分子量 P E、そして試料 6 を超高分子量 P E として、分子量の違いにより 4 つのグループに分類する。

### 5. 2. 2 高圧結晶化の方法

表 5 - 1 の重合粉末試料、およびこれらを常圧下で一度融解徐冷結晶化して調製したバルク試料を直径 1.2mm の円筒形に成形し、それらをエポキシ樹脂で被覆した。そして繊維試料の高圧 D T A に使用した内熱式高圧 D T A 装置を用いて、590MPa の圧力下で高圧結晶化した。

高圧結晶化は、まず 590MPa の圧力まで加圧し、 $5\text{Kmin}^{-1}$  の一定の昇温速度で、各試料の融点より 10K 程高い温度まで加熱して融解させ、その温度に 2 分間保持した後、 $2\text{Kmin}^{-1}$  の降温速度で室温近くまで冷却して行なった。



表 5 - 1

測定試料の粘度平均分子量。

試料	分子量	分子量域
1	$4 \times 10^3$	低分子量
2	$1 \times 10^4$	中間分子量
3	$6.7 \times 10^4$	中間分子量
4	$2.2 \times 10^5$	高分子量
5	$6.9 \times 10^5$	高分子量
6	$2.5 \times 10^6$	超高分子量

### 5. 2. 3 測定方法

高圧結晶化試料の常圧下における融解過程を D S C (理学電機社製, Thermoflex) により調べ (昇温速度  $4\text{Kmin}^{-1}$ )、結晶の大きさや結晶化度について評価した。

また高圧結晶化試料を液体窒素中で破断し、その破断面に金を蒸着して、高倍率の S E M (日立 S-430 および S-800) で観察し、高圧結晶化試料の高次構造を調べた。