

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 :

5.3 実験結果と考察

5.3.1 高圧結晶化試料の融解挙動に対する分子量効果

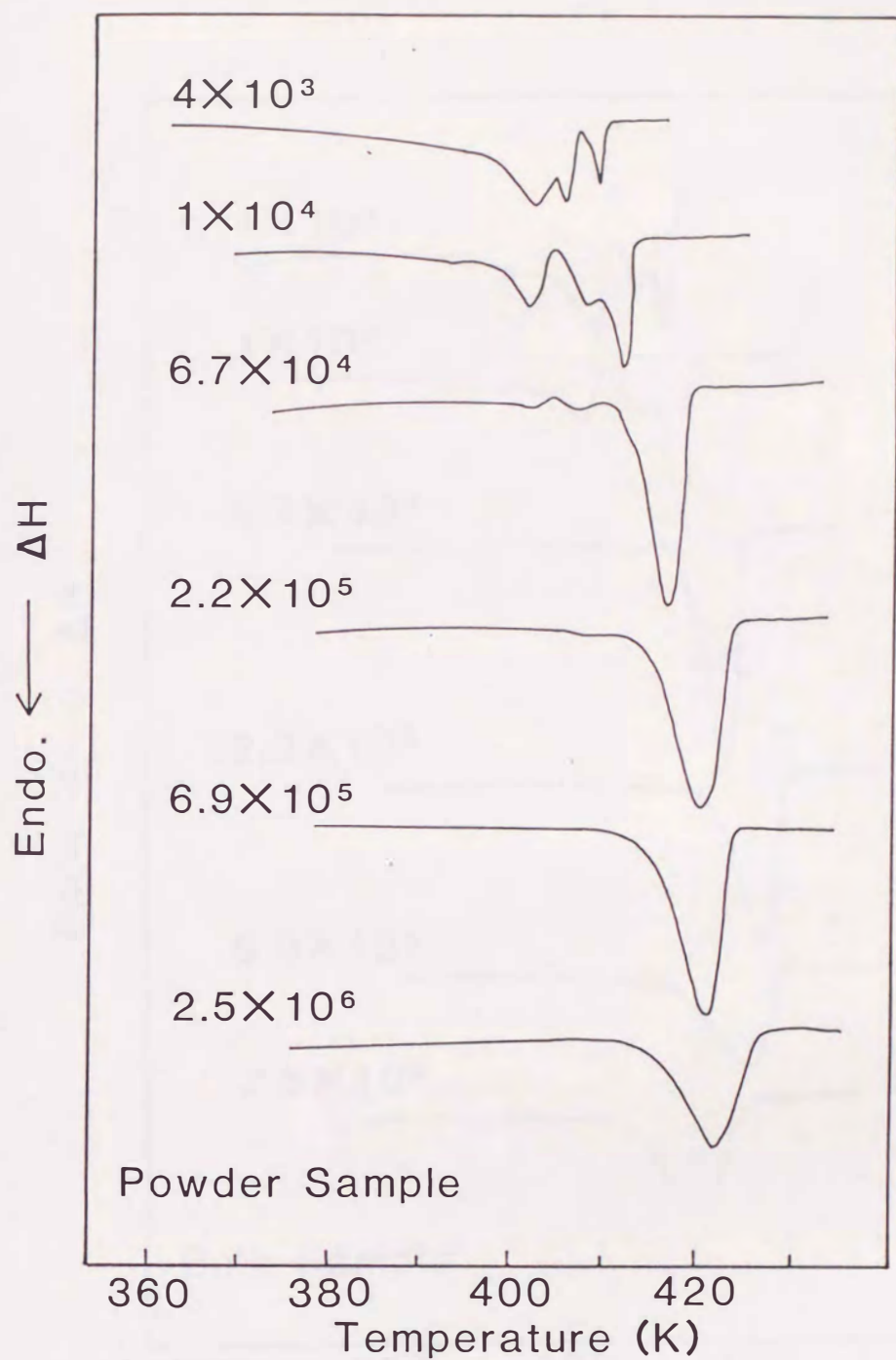
図5-1に、590MPaの圧力下で高圧結晶化した試料のDSC融解曲線を示す。(a)は重合粉末試料を高圧結晶化した試料*に関するもの、また(b)は常圧下で融解結晶化して調製したバルク試料を高圧結晶化した試料**に関するものである。粉末試料、バルク試料とも、分子量が 6.7×10^4 以下の試料のDSC融解曲線には3つの吸熱ピークが認められるが、もっとも高温側のピークは高圧結晶化により成長したECCの融解によるものである。また分子量が 2.2×10^5 以上の試料のDSC融解曲線に認められる単一の吸熱ピークも、やはりECCの融解によるものである。なお分子量が 6.7×10^4 以下の試料における他のピークの帰属については明かでない。

表5-2は、図5-1のDSC融解曲線における吸熱ピーク(分子量が 6.7×10^4 以下の試料では、高温側ピーク)のピーク温度(T_p)と潜熱(ΔH)の値を表わしている。また図5-2、3は、これら T_p (ECCの融点)と ΔH (ECCの融解熱)の分子量変化を示している。●は粉末試料に関するものであり、○はバルク試料に関するものである。

図5-2から明らかのように、粉末試料、バルク試料とも 10^5 以下の低分子量-中間分子量域でECCの融点は分子量と共に、その

* 以後これを粉末試料と称する。

**以後これをバルク試料と称する。

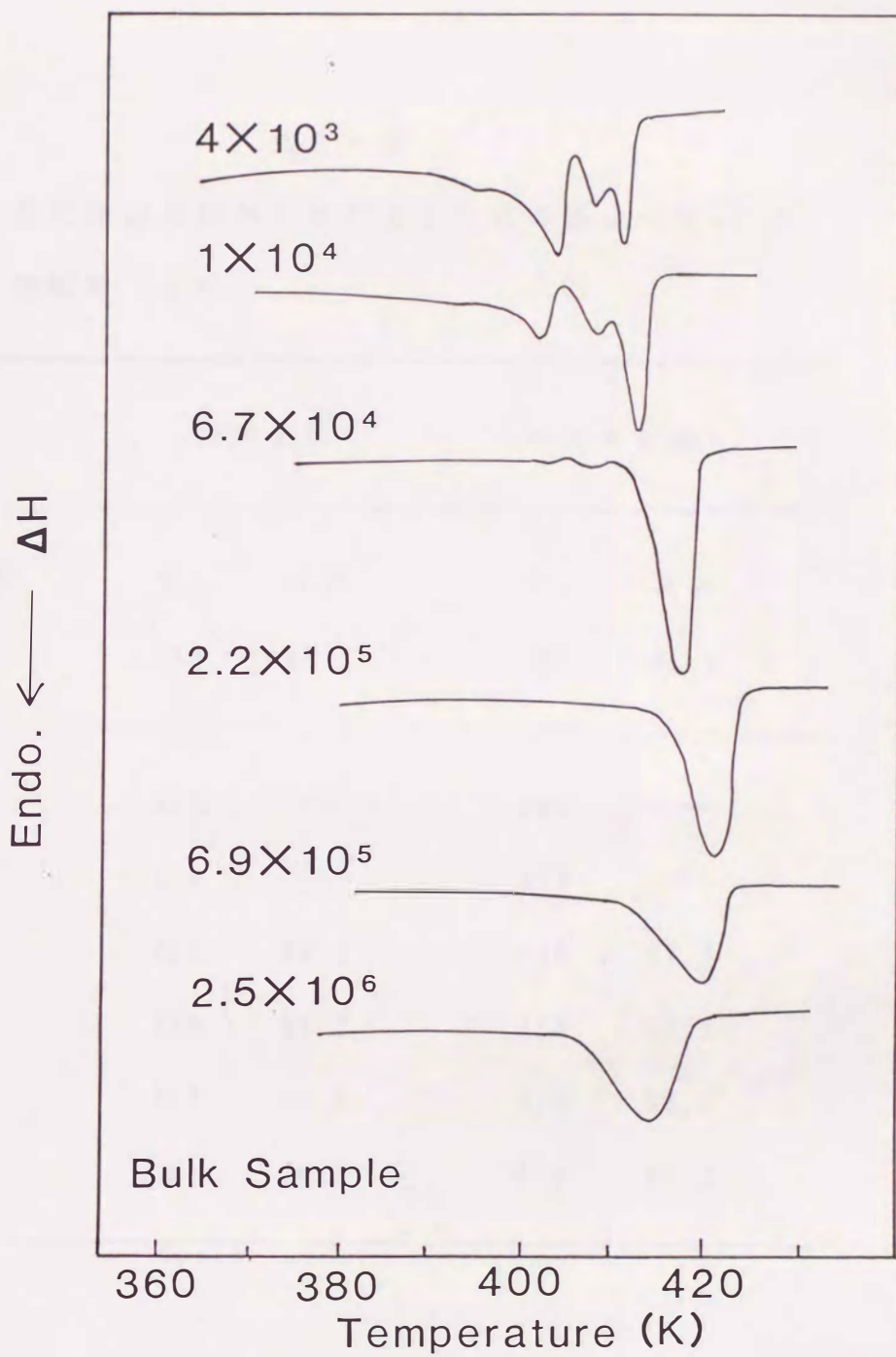


(a)

図 5 - 1

590MPaの圧力下で高圧結晶化した試料のDSC融解曲線
 (昇温速度 4Kmin^{-1})。

(a) 粉末試料, (b) バルク試料。



(b)

表 5 - 2

高圧結晶化試料における E C C の融点 (T_p) と
融解熱 (ΔH)。

試料	粉末試料		バルク試料	
	T_p (K)	ΔH (cal g ⁻¹)	T_p (K)	ΔH (cal g ⁻¹)
1	408	—	408	—
2	410	—	410	—
3	415	66.4	415	67.5
4	419	63.3	419	59.9
5	419	60.5	418	56.1
6	421	54.0	415	49.1

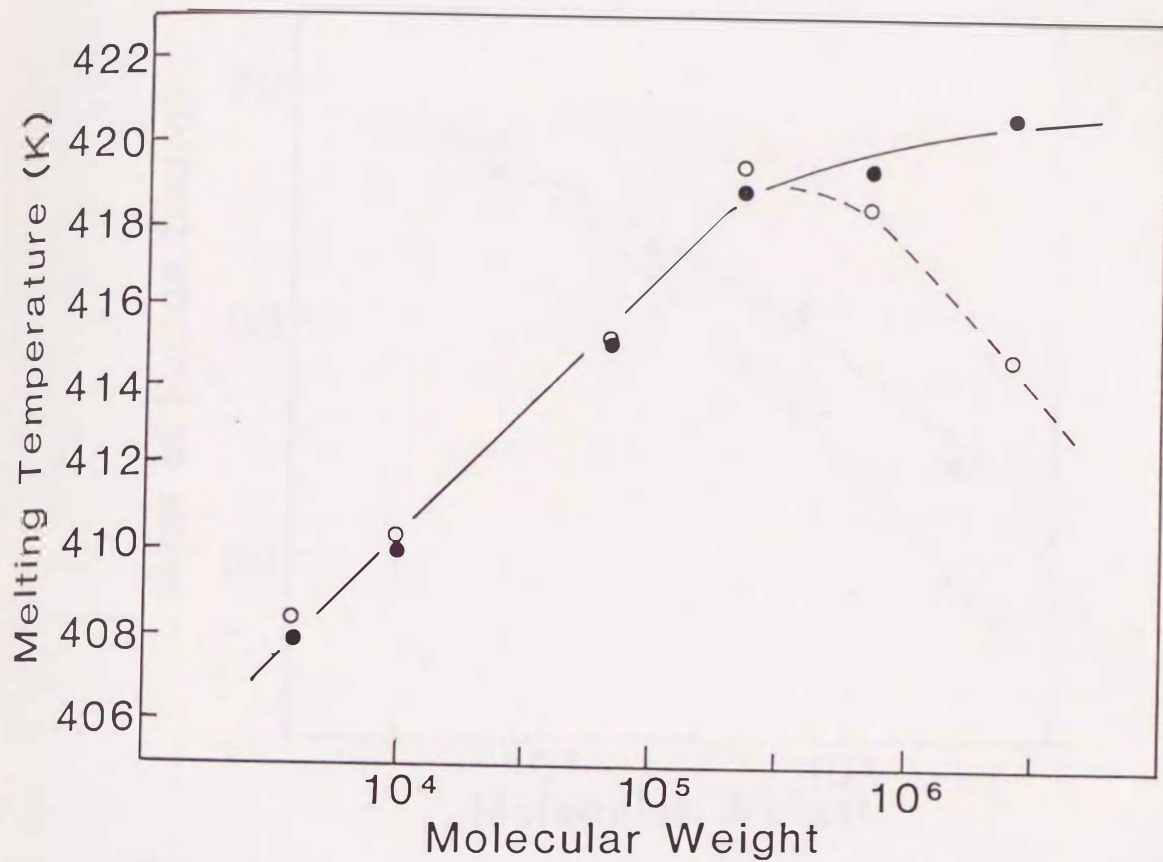


図 5 - 2

590MPaの圧力下で高圧結晶化した試料におけるECCの融点(T_p)の分子量変化。

●は粉末試料、○はバルク試料に関するものである。

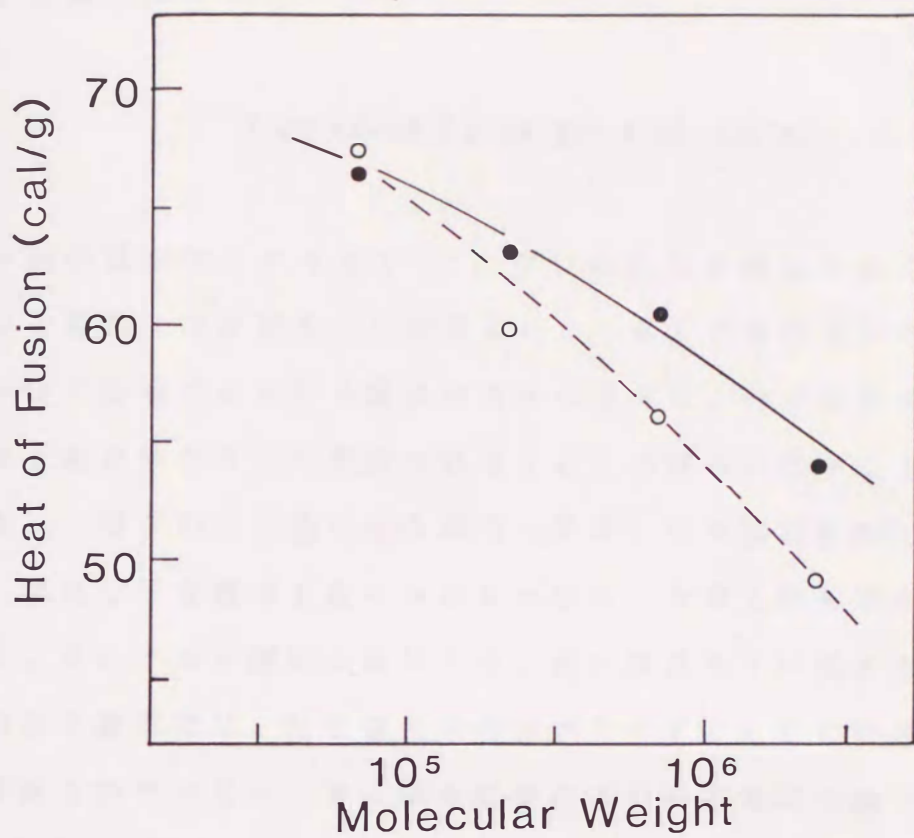


図 5 - 3

590MPaの圧力下で高圧結晶化した試料におけるECCの融解熱(ΔH)の分子量変化。

●は粉末試料、○はバルク試料に関するものである。

対数に対し直線的に上昇している。結晶の融点 (T_m) と厚み (l) との間には

$$T_m = 414.2 [1 - (6.27/l)] \pm 0.8K$$

の関係式が知られており⁷⁰⁾、厚い結晶ほど融点が高くなる。この分子量域では伸びきった分子鎖により ECC が形成されるので、この分子量域でみられる融点の大きな上昇は、分子鎖長の増加により分子鎖が伸びきって形成される ECC の厚みが増すことが原因である。一方この分子量による融点上昇は、粉末試料において高分子量 - 超高分子量域でも認められるものの、その上昇率はかなり減少する。またバルク試料においては、逆に融点降下が起きる。即ち、この分子量域では、分子鎖長の増加がそのまま ECC の厚みの増加に反映されていない。また粉末試料のこの分子量域の融点は 418K を越え、PE 結晶の平衡融点 415K⁷⁰⁾ より高い温度となるが、これは分子鎖の絡み合いのために起きる superheating の効果によるものである。

ECC の融解熱 ΔH の分子量変化を示す図 5-3 では、 ΔH が分子量の対数に対し直線的に減少している。粉末試料よりバルク試料の方が、 ΔH の減少率が大きい。超高分子量域の PE の ΔH は、PE の理想結晶の融解熱 (約 70 cal/g⁷⁰⁾) よりかなり小さく、その原因として結晶化度が低いこと、または結晶内部に多くの欠陥を含むことが考えられる。超高分子量 PE は、その長い分子鎖長のため分子鎖に多くの絡み合いをもつことが知られているが、これらの絡み合いが高圧結晶化の際に簡単に解けずに、ECC の結晶成長を妨げ

ている。

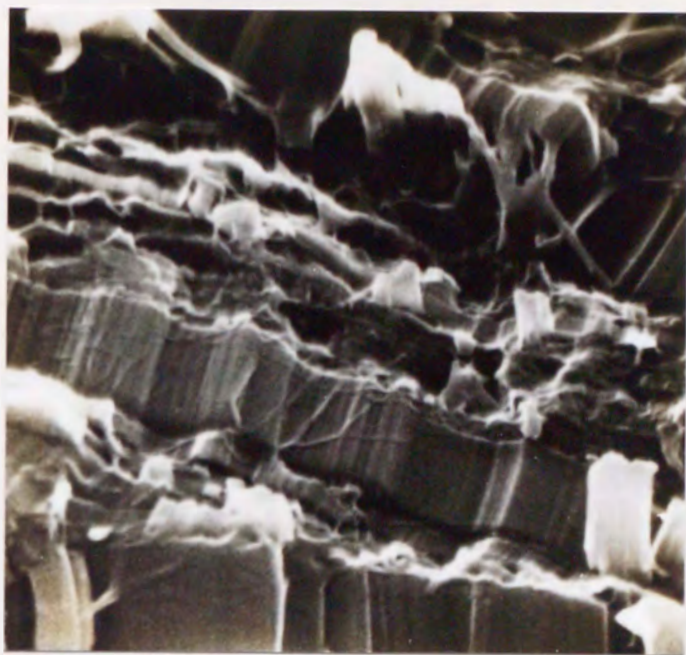
超高分子量域では、バルク試料の融点が粉末試料より低く融解熱も少ないことから、バルク試料のECCは粉末試料より薄いか、または内部により多くの欠陥を含んでおり、さらに結晶化度も低い。粉末試料の初期試料よりバルク試料の初期試料の方がより多くの絡み合いをもつとされており⁴⁹⁾、こうした初期試料の構造の違いが、高い溶融粘度を有する超高分子量PEの高圧結晶化に大きく影響するものと思われる。

5. 3. 2 高圧結晶化試料の形態に対する分子量効果

図5-4に中間分子量PE(分子量 6.7×10^4)の高圧結晶化試料(粉末試料)のSEMによる破断面写真を示す。厚みがほぼ一定で数 μm にも達する大きなECCが成長している。

図5-5に高分子量PE(分子量 2.2×10^5)の高圧結晶化試料(粉末試料)の破断面写真を示す。中間分子量PEと同じく巨大なECCが成長し高次構造も類似しているものの、ECC表面やその間にフィブリルが幾分多く見受けられる。なおECCのバンド間の隙間は試料の破断時に生じたものである。

さらに分子量が増し 6.9×10^5 の高分子量PEでは、その高圧結晶化試料の高次構造は図5-6のようになる。(a)は粉末試料の、また(b)はバルク試料の破断面写真である。図5-4、5と異なりECCバンドの外形はかなり不規則になり、またフィブリルも著しくその数が増える。一部フィブリルがバンド内に取り込まれ、フィ



———— 1 μ m

図 5 - 4

中間分子量 P E (分子量 6.7×10^4) の高圧結晶化試料 (粉末試料) の S E M による破断面写真。



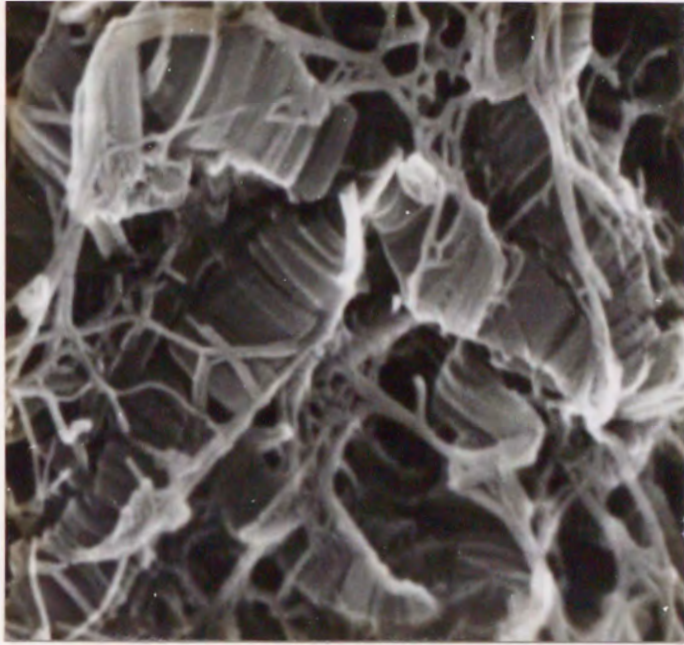
— 1 μ m

図 5 - 5

高分子量 P E (分子量 2.2×10^5) の高圧結晶化試料 (粉末試料) の破断面写真。

ブリルの境界がバンドの縦縞となっている。

図5-7に超高分子量PE（分子量 2.5×10^6 ）の高圧結晶化試料の破断面写真を示す。（a）は粉末試料の、また（b）はバルク試料の破断面写真である。図から明らかなように、厚みが $1 \mu\text{m}$ よりかなり薄く不規則なECCが成長し、その表面をかなりの数のフィブリルが覆っている。ECCバンドもフィブリルから形成されているように見えることから、安庭等はこのバンドをフィブリル状バンドと呼び、初期試料に存在するフィブリル状の構造が高圧結晶化過程でも壊れることがなく、結晶化時に平行配列してできたものと推測している⁵⁰⁾。なお粉末試料に比べバルク試料の方がECCの数も少なく、より不整な破断面を示しているが、このことは初期試料の違いによる融点や融解熱の違い（図5-2、3）と関連しているものと思われる。



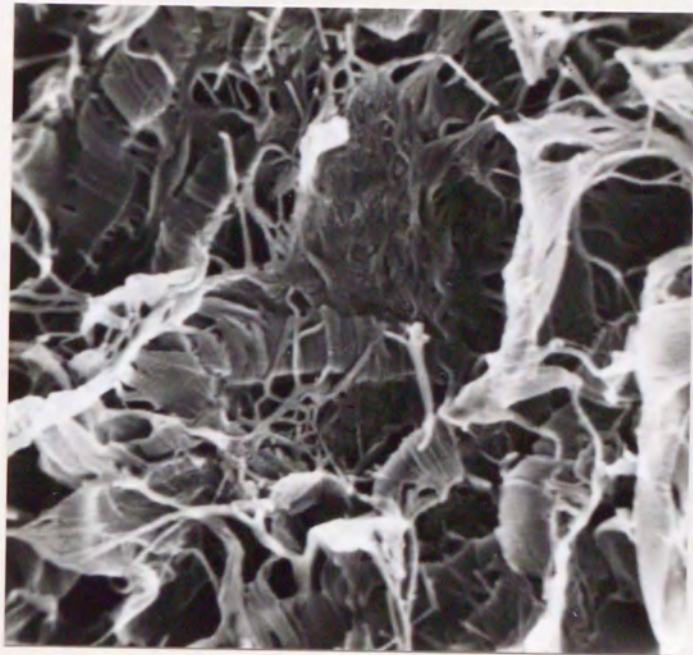
— 1 μ m

(a)

図 5 - 6

高分子量 P E (分子量 6.9×10^5) の高圧結晶化試料の破断面写真。

(a) 粉末試料, (b) バルク試料。



— 1 μ m

(b)



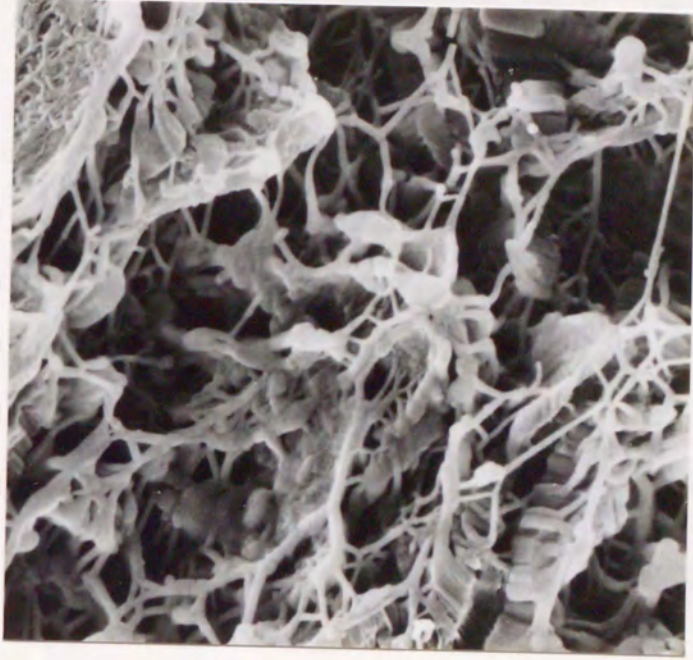
———— 1 μ m

(a)

図 5 - 7

超高分子量 P E (分子量 2.5×10^6) の高圧結晶化試料の破断面写真。

(a) 粉末試料, (b) バルク試料。



— 1 μ m

(b)

5. 4 結 論

低分子量から超高分子量に至る数種のPE試料を高圧結晶化し、その高次構造をDSC、SEM観察により調べ、高圧結晶化試料の高次構造の分子量による変化について検討した。その結果、 2.2×10^5 以下の分子量域では、PEの高圧結晶化により欠陥が少なく分子鎖が十分に伸びきったECCが成長するが、それ以上の高分子量から超高分子量域では、分子量の増加と共に、より多くの欠陥を含む不規則で小さなECCしか成長しなくなることが明かとなった。この分子量域のPEには多くの絡み合いが含まれており、これが高圧結晶化時の分子鎖の配列を妨げ、ECCの成長を起さにくくしているものと考えられる。

第 6 章 P T F E オ リ ゴ マ ー の 相 図

6. 1 緒 言

本章より、本論文でもう 1 つの研究対象としたポリテトラフルオロエチレン (P T F E) オリゴマーの高圧下相転移に関する研究結果について記す。

図 6 - 1 に 横軸を圧力、縦軸を温度にとった P T F E の相図を示す。P T F E は常圧下において 292K (19°C) と 303K (30°C) の 2 つの室温域の温度で相転移 (結晶 - 結晶転移) * を起こすことが知られている。この 2 つの相転移により P T F E の固相は 3 つの固相に分割されるが、Clark と Muus^{5,6)} は X 線測定によりこの 3 つの固相の結晶構造を詳しく研究し、結晶系および分子鎖のコンフォメーションは低温側から、固相 II では三斜晶、13/6 螺旋、固相 IV では六方晶、15/7 螺旋、そして固相 I では擬六方晶で動的乱れをもつ不規則なコンフォメーションであることを明かにした。一方、高圧下においては固相 IV が消失し、代わって固相 III が現われる。この固相 III では、中福等^{6,3)} により、P T F E は P E と同じ斜方晶の結晶系と 2/1 螺旋のコンフォメーションをとることが示された。

ところで、P T F E オリゴマーの相転移については、基礎的情報

*本章ではこれ以後、相転移という用語を、特に結晶 - 結晶転移に対して用いている。

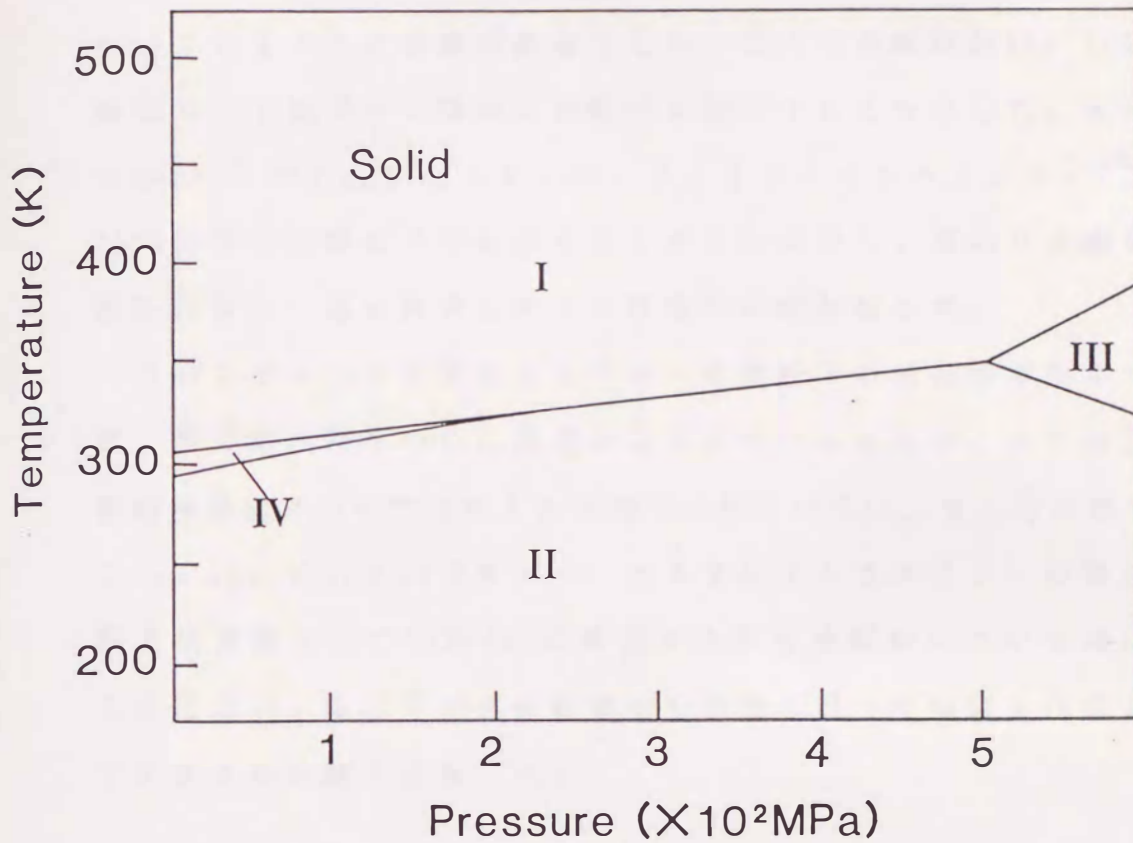


図 6 - 1

P T F E の相図。

各相の結晶系および分子鎖のコンフォメーションは次の通りである。

固相 I ---- 擬六方晶，動的に乱れたコンフォメーション

固相 II ---- 三斜晶，13/6螺旋

固相 III ---- 斜方晶，2/1螺旋（平面ジグザグ）

固相 IV ---- 六方晶，15/7螺旋

を得る上で理想的な単分散試料を中心に、常圧下の相転移挙動に関する数例の研究報告がなされている¹³⁻¹⁸⁾。その中で Starkweather¹⁵⁾は、4つの試料 $C_{12}F_{26}$ 、 $C_{16}F_{34}$ 、 $C_{20}F_{42}$ 、 $C_{24}F_{50}$ について DSC による熱分析を行ない、これらの試料が 150-220K の低温域で、1個ないし複数の相転移を起こすことを示した。また Schwicker¹⁶⁾は $C_{20}F_{42}$ (n-パーフルオロエイコサン) が、146K と 200K の2つの温度で相転移を起こすことを示し、詳細な X線構造解析を行ない、各相転移に伴う構造変化を明かにした。

このように、PTFEオリゴマーの常圧下の相転移挙動については、単分散試料を中心に研究がなされているものの、未だ高圧下の相転移挙動についてはほとんど調べられていない。そこで本章では、 $C_{20}F_{42}$ 、 $C_{24}F_{50}$ (n-パーフルオロテトラコサン) の単分散試料と炭素数にして 100-400 に相当する多分散試料について高圧 DTA を行ない、高圧下の相転移挙動を詳細に調べて相図を作成し、PTFE との比較を行なった。

6. 2 実験方法

6. 2. 1 試料

炭素数20及び24の単分散試料 $C_{20}F_{42}$ 、 $C_{24}F_{50}$ は Aldrich Chemical社から購入し、炭素数100-400に相当する多分散試料 (L-P T F E) (分子量約5000-20000) は和光純薬工業社から購入した。

$C_{20}F_{42}$ については、水素炎イオン化検出器 (F I D) を備えたガスクロマトグラフィー分析器による純度分析を行なったが、如何なる不純物も検出されなかった。

L-P T F E の分子量 (M W) は、P T F E ワックスの数平均分子量を推算する際に使われるBrady⁷¹⁾の式

$$M W = 200 / [685(1/T_m - 1/600)]$$

に基づいて、L-P T F E の融点 ($T_m=579-595K$) から見積もった。

各試料とも原試料を常圧で融解、徐冷結晶化して調製し、測定試料とした。

6. 2. 2 実験装置

図6-2に高圧D T Aのために作製した高圧装置の断面図を示す。装置は200K以下の低温でも高圧に耐えられるよう、2%のベリリウム

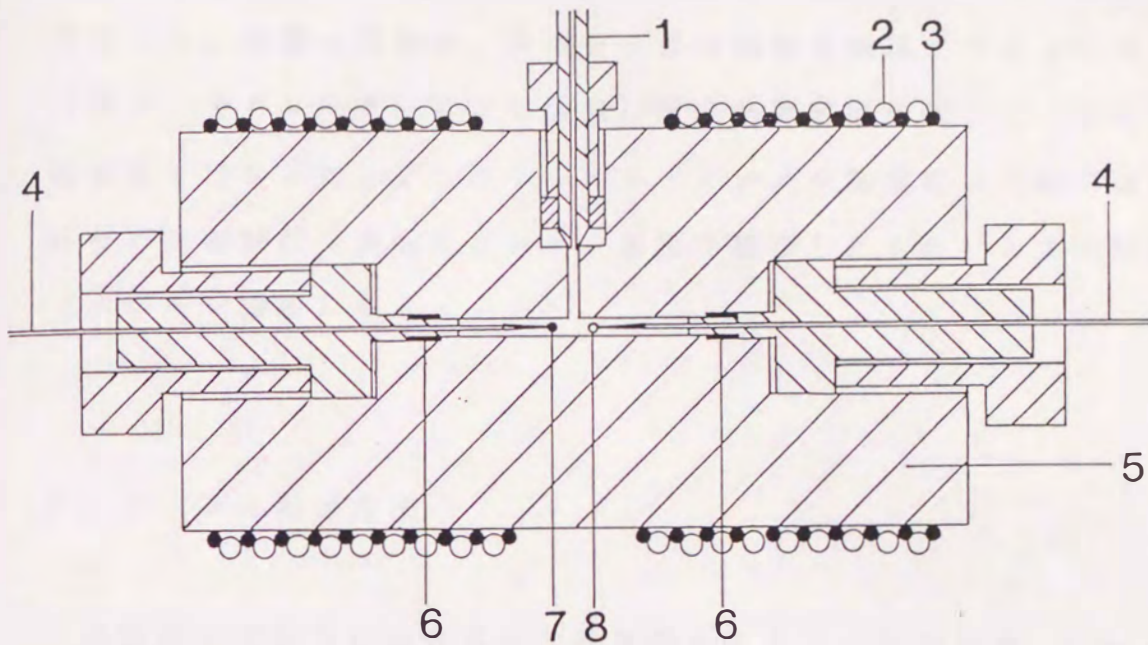


図 6 - 2

高圧 D T A 装置 (断面図)。

- 1, 高圧パイプ; 2, 冷却管; 3, シースヒータ; 4, アルメルクロメルシース熱電対; 5, 高圧容器; 6, 銅製シール; 7, 試料; 8, 参照試料。

を含有するベリリウム銅で作製した。また圧力媒体として低粘度シリコンオイル（信越化学工業社，KF-96L-1CS，1cSt）を用い、その油圧（静水圧）をBourdonゲージ（Heise社）により $\pm 1\text{MPa}$ の精度で測定した。装置の冷却は、冷却管に液体窒素を循環することにより行ない、またヒーターによる加熱は温度制御装置を用いて一定の昇温速度で行なった。2つのアルメル-クロメル熱電対の先端にはそれぞれ測定試料（表面をエポキシ樹脂で被覆したもの）と参照試料（エポキシ樹脂）をセットした。

6. 2. 3 測定方法

各試料の常圧下における相転移挙動をDSC（理学電機，Thermo flex）により調べた（昇温速度 5Kmin^{-1} ）。

また図6-2の高圧DTA装置を用いて各試料の高圧下における相転移挙動を約600MPaの圧力下まで調べた。測定は、まず装置全体を相転移が予想される温度より20-30K程低い温度に安定させた後、目的の圧力まで加圧し、その圧力下で一定の昇温速度（ 5Kmin^{-1} ）で温度を上昇させて行なった。

6. 3 実験結果と考察

6. 3. 1 常圧下における相転移挙動

図6-3に $C_{20}F_{42}$ 、 $C_{24}F_{50}$ およびL-PTFEの固相温度域でのDSC曲線を示す。 $C_{20}F_{42}$ のDSC曲線は、この試料が150Kと201Kの2つの温度で相転移を起こすことを示している。転移温度および2つの吸熱ピークの大きさの比はSchwickertの報告したものとほぼ同じで¹⁶⁾、Schwickertが示した構造変化が各相転移で起きているものと思われる。一方、 $C_{24}F_{50}$ は218Kと223Kの2つの温度で相転移を起こし、またL-PTFEは292Kと303Kで相転移を起こす。L-PTFEの2つの相転移の温度はPTFEと同じである。

6. 3. 2 オリゴマーの相図およびPTFEとの比較

図6-4に各圧力下における $C_{20}F_{42}$ のDTA曲線を示す。後で示すようにDTA曲線の吸熱ピークのピーク温度から転移点を定め*、その結果をまとめた相図には5つの転移曲線(Tr1-Tr5)が存在する。DTA曲線の吸熱ピークにつけられた記号Tr1-Tr5は、そのピークの転移点が帰属する相図上の転移曲線を示している。

(a)の0.1MPaのDTA曲線に現われる吸熱ピークの相転移

* DTA曲線において、最も明確に定まるのはピーク温度であり、しかも再現性が良いことから、この温度を転移点とした。

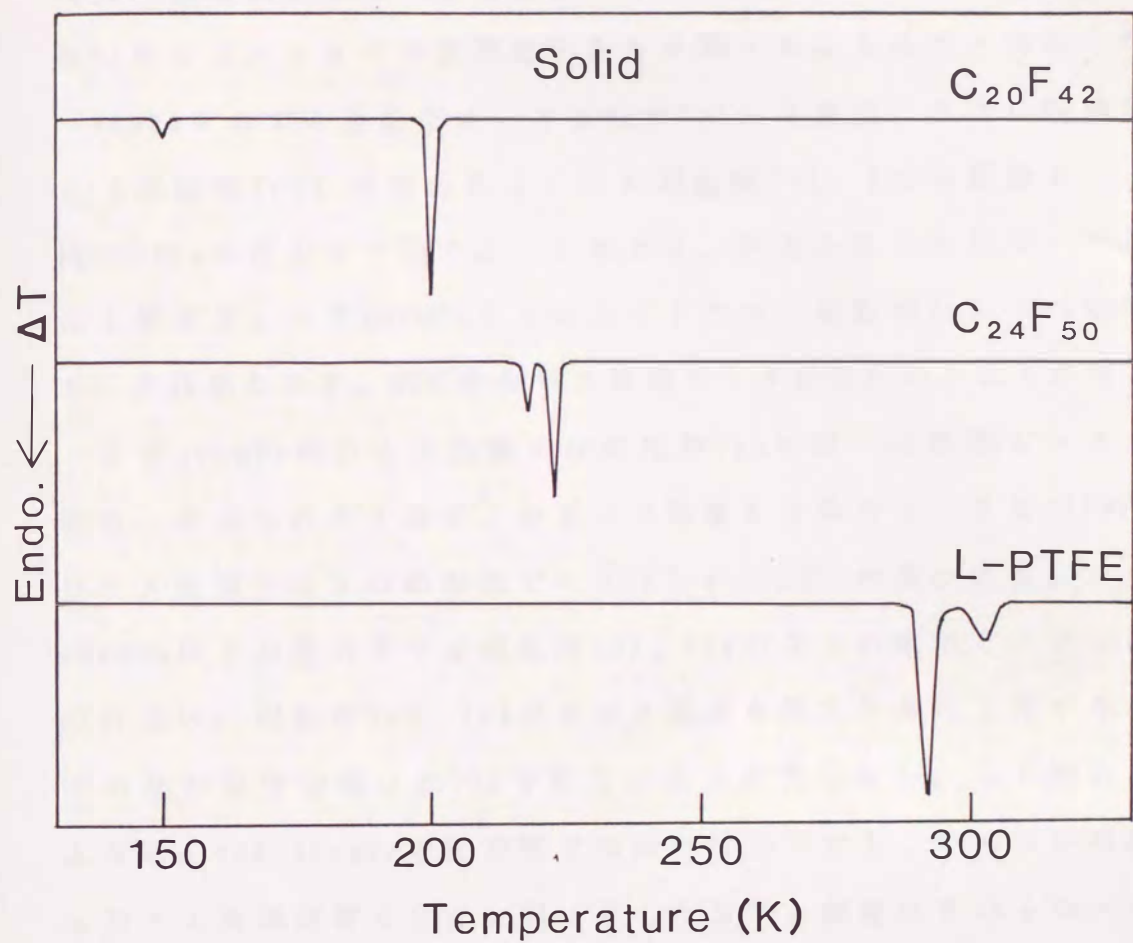


図 6 - 3

$C_{20}F_{42}$ 、 $C_{24}F_{50}$ および L - P T F E (分子量約 5000-20000) の D S C 曲線 (昇温速度: $5Kmin^{-1}$)。

(Tr1) は、D S C 曲線 (図 6 - 3) の 201K の相転移と同じである。150K の低温側相転移の圧力変化については、低温で圧力媒体として用いたシリコンオイルが固化するため調べることはできなかった。

99MPa の D T A 曲線ではこの相転移 Tr1 の高温側に小さな吸熱ピーク (相転移 Tr2) が現われる。この相転移 Tr1、Tr2 の吸熱ピークは約 300MPa の圧力まで同じように現われ、圧力と共にそのピーク温度は上昇する。一方 300MPa 以上の圧力下では、相転移 Tr1、Tr2 の吸熱ピークは現われず、別の相転移の吸熱ピークが現われるようになる。

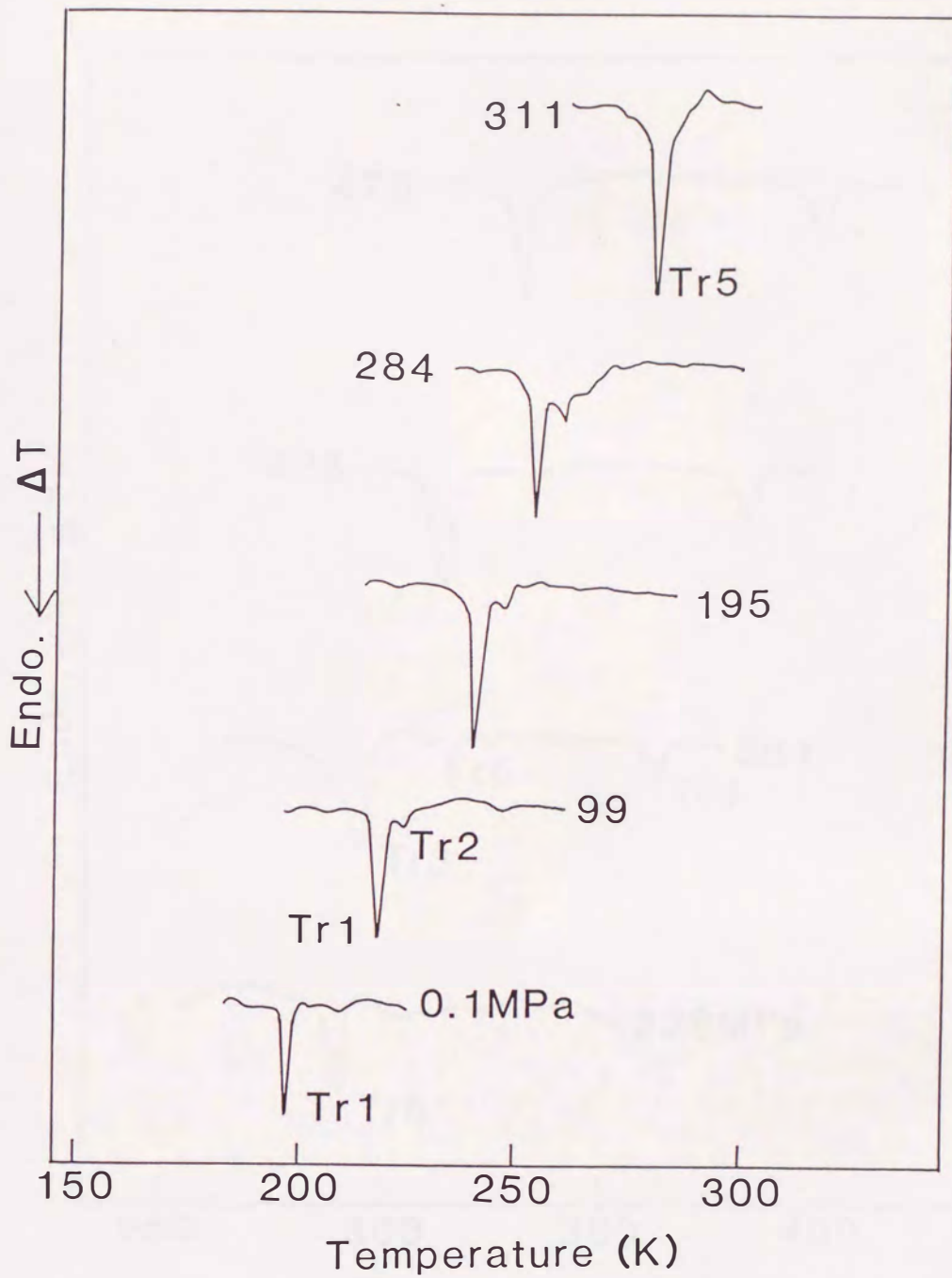
まず 311MPa の D T A 曲線には相転移 Tr5 の単一の吸熱ピークが現われ、やはり圧力と共にこのピーク温度も上昇する。また 381MPa の D T A 曲線には 3 つの吸熱ピーク (Tr3 - Tr5) が現われる。そして 400MPa 以上の圧力下では相転移 Tr3、Tr4 の 2 つの吸熱ピークしか現われない。相転移 Tr3、Tr4 のピーク温度も圧力と共に上昇するが、その間の温度間隔は約 70K で圧力により変化しない。なお次に示すように、300-400MPa の圧力域では同じ圧力下でも、いくつかの異なる D T A 曲線が得られた。図に示した D T A 曲線はそれらの一例にすぎない。

図 6 - 5 は高圧 D T A の結果から作成した $C_{20}F_{42}$ の相図である。● は ■ は転移点を、▲ は融点を表わす。図から明かなように、昇温過程における相転移の挙動は圧力により著しく変化する。これを大きくまとめると次のようになる。

① 300MPa 以下の圧力域

この圧力域では、Tr1、Tr2 の 2 つの連続した相転移 (→Tr1→Tr2→) が起きる。

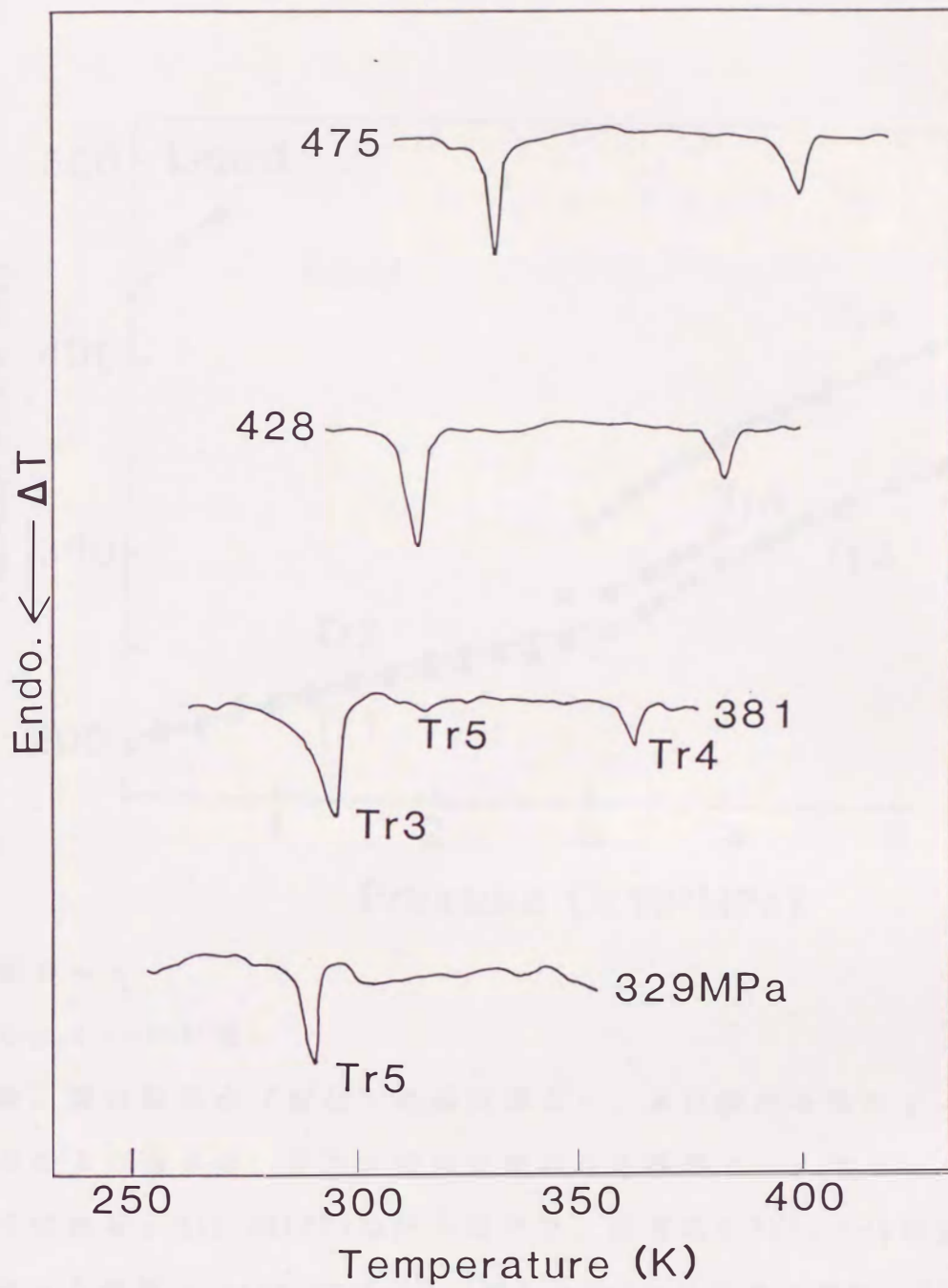
② 300-400MPa の圧力域



(a)

図 6 - 4

高圧下における $C_{20}F_{42}$ の D T A 曲線 (昇温速度: $5Kmin^{-1}$)。



(b)

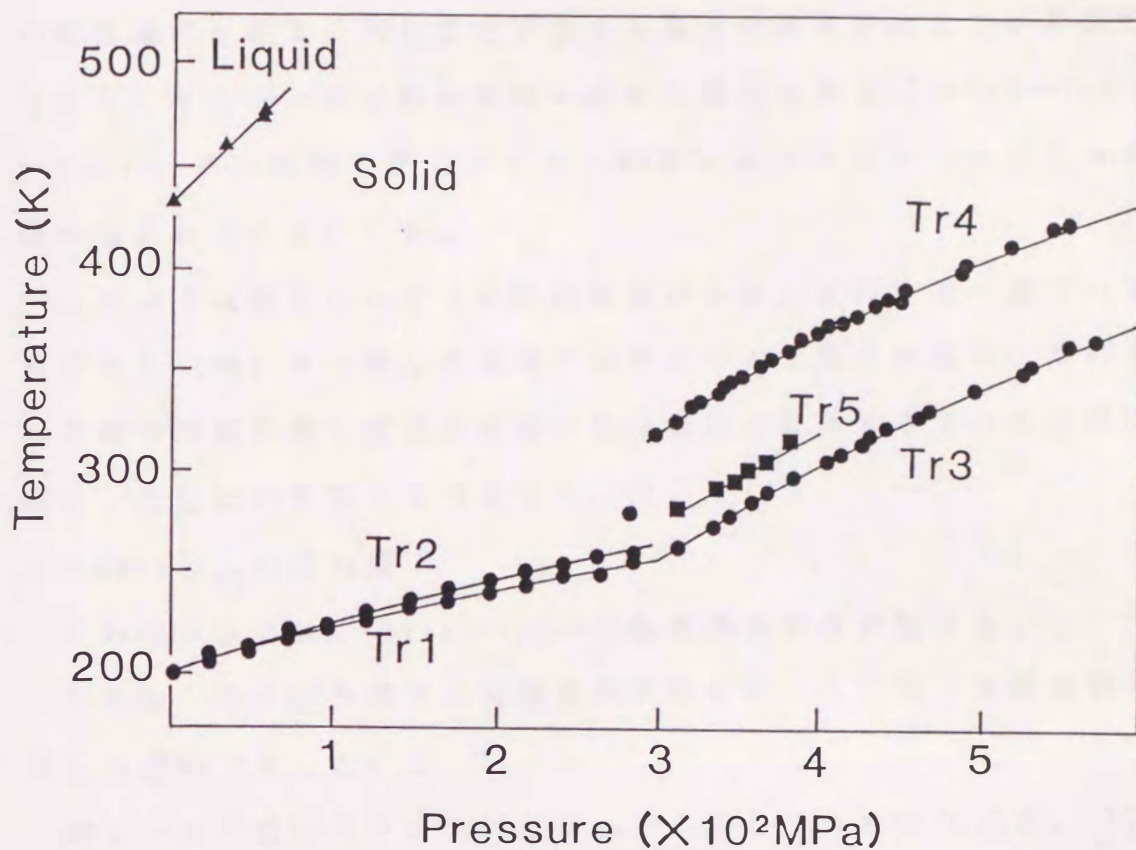


図 6 - 5

$C_{20}F_{42}$ の相図。

●、■は転移点（結晶-結晶転移点）、▲は融点を表わす。各転移点および融点は、D T A 曲線に現われる吸熱ピークのピーク温度から定めた。300-400MPaの圧力域では、基本的にTr3、Tr4が連続して起きる過程（→Tr3→Tr4→）（●）とTr5のみ起きる過程（→Tr5→）（■）の2つの転移過程がある。

基本的には相転移 Tr_3 、 Tr_4 が連続して起きる過程 ($\rightarrow Tr_3 \rightarrow Tr_4 \rightarrow$) (●) と相転移 Tr_5 のみ起きる過程 ($\rightarrow Tr_5 \rightarrow$) (■) の2つの転移過程がある。同じ圧力下でもどちらの過程が起きるか不確定であり、また2つの過程が同時に起きる場合もある ($\rightarrow Tr_3 \rightarrow Tr_5 \rightarrow Tr_4 \rightarrow$)。それ故同じ圧力下でも、測定によって異なったD T A曲線が現われることになる。

このように独立した2つの転移過程があり、また片方の過程の潜熱が大きい時、もう片方の過程の潜熱が小さくなる事実は、それぞれの転移過程を経て高温側固相の結晶構造に変化する2つの結晶変態が、低温域に存在する可能性を示唆している。

③ 400MPa以上の圧力域

この圧力域では、 $\rightarrow Tr_3 \rightarrow Tr_4 \rightarrow$ の転移過程のみが起きる。

なお①・③の圧力域では相転移の再現性がよく、昇・降温過程に対し可逆的であった。

図6-6に各圧力下における $C_{24}F_{50}$ のD T A曲線を示す。195MPaの2つの相転移 Tr_1 、 Tr_2 は、D S C曲線(図6-3)にみられた2つの相転移と同じものである。一方、377MPaのD T A曲線には相転移 Tr_5 の単一の吸熱ピークが、また453MPaでは Tr_3 、 Tr_4 の2つの吸熱ピークがみられる。

図6-7は $C_{24}F_{50}$ の相図である。基本的には図6-5に示した $C_{20}F_{42}$ の相図と類似している。 $C_{24}F_{50}$ の場合、300-400MPaの圧力域で昇温過程における相転移挙動が大きく変化する。また350-390MPaの圧力域では、 $C_{20}F_{42}$ と同じように $\rightarrow Tr_3 \rightarrow Tr_4 \rightarrow$ (●) と $\rightarrow Tr_5 \rightarrow$ (■) の2つの独立した転移過程が起きる。

図6-8に多分散試料L-P T F EのD T A曲線を示す。2つの

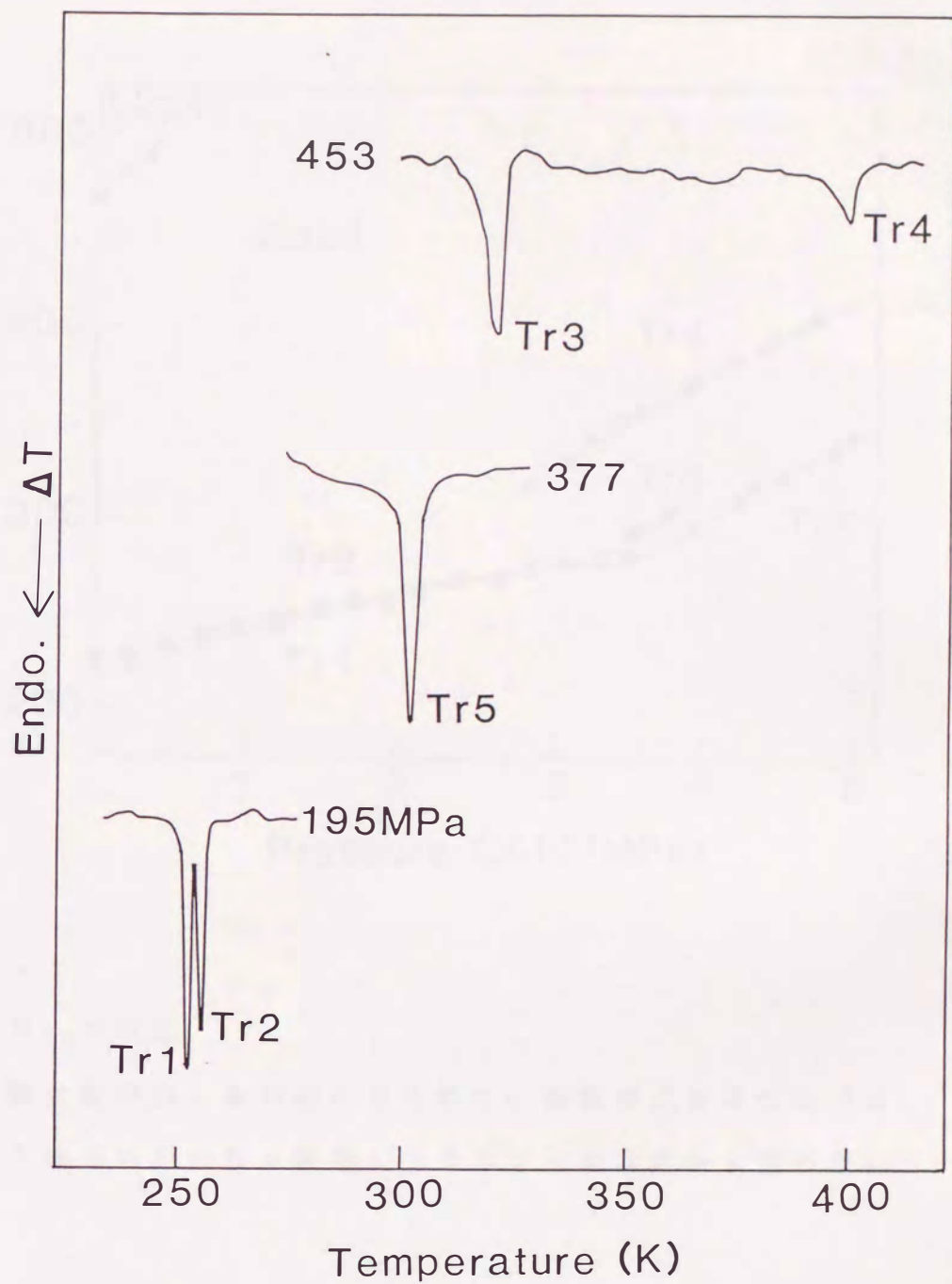


図 6 - 6

高圧下における $C_{24}F_{50}$ の D T A 曲線 (昇温速度 $5Kmin^{-1}$)。

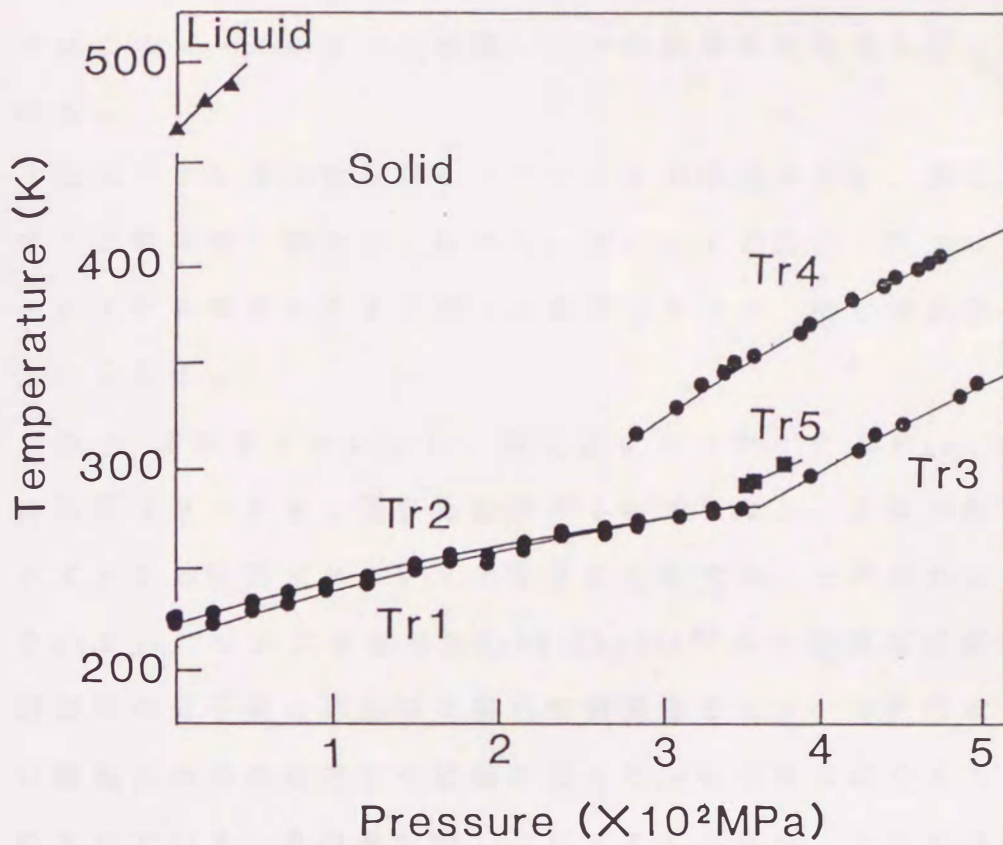


図 6 - 7

C₂₄F₅₀の相図。

●、■は転移点、▲は融点を表わす。各転移点および融点は、D T A 曲線に現われる吸熱ピークのピーク温度から定めた。

相転移 Tr_1 、 Tr_2 の吸熱ピークは約200MPaで単一の吸熱ピークにまとめ、約500MPa迄この単一のピークが現われる。そして500MPa以上ではこのピークが2つに分離し、その間の温度間隔も圧力と共に広がる。

図6-9に多分散試料L-PTFEの相図を示す。図6-1のPTFEの相図と完全に一致する。即ち全ての温度・圧力においてL-PTFEはPTFEと同じ結晶構造をとり、同じ相転移を起こすことになる。

以上 高圧DTAにより、単分散オリゴマー $C_{20}F_{42}$ 、 $C_{24}F_{50}$ の相図はPTFEと異なる特異なものであり、一方多分散試料L-PTFEの相図はPTFEと完全に一致することが明かとなった。 $C_{20}F_{42}$ についてなされたSchwickert¹⁶⁾のX線測定の結果、単分散試料の分子鎖は結晶中で周期的層構造をとり、また温度上昇に伴い鎖軸方向の並進運動や鎖軸の周りの回転運動が起きることが明かにされている。多分散試料L-PTFEの場合、その分子鎖長の幅広い分布のため、結晶中に規則正しい分子鎖の周期的層構造は存在せず、また長い分子鎖長のため、分子鎖全体の並進運動や回転運動は不可能と考えられる。こうした条件はPTFEと同じであり、それ故PTFEと同じ機構のコンフォメーション変化に起因する相転移を起こすものと考えられる。

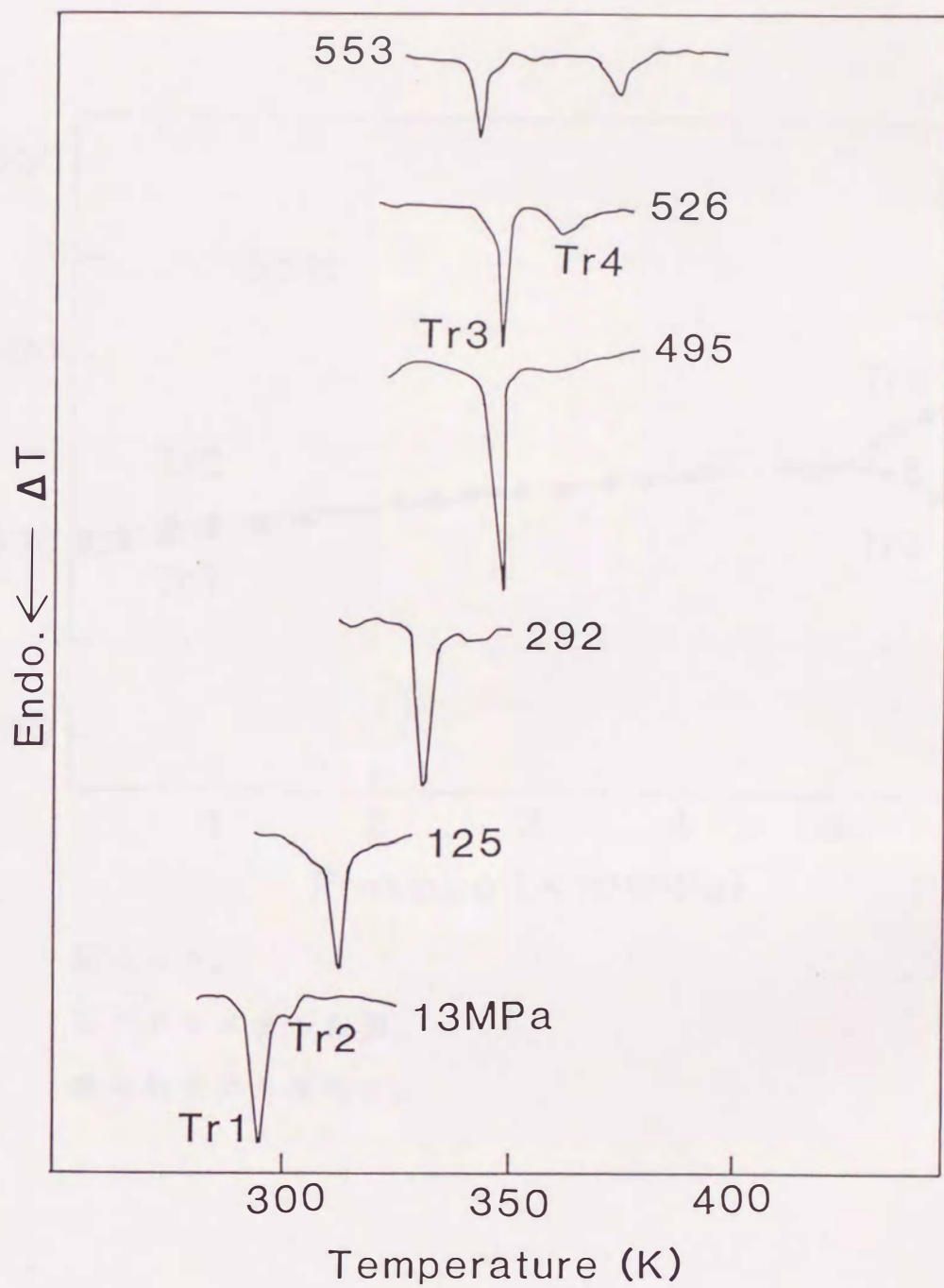


図 6 - 8

高圧下における L - P T F E の D T A 曲線 (昇温速度: 5Kmin^{-1})。

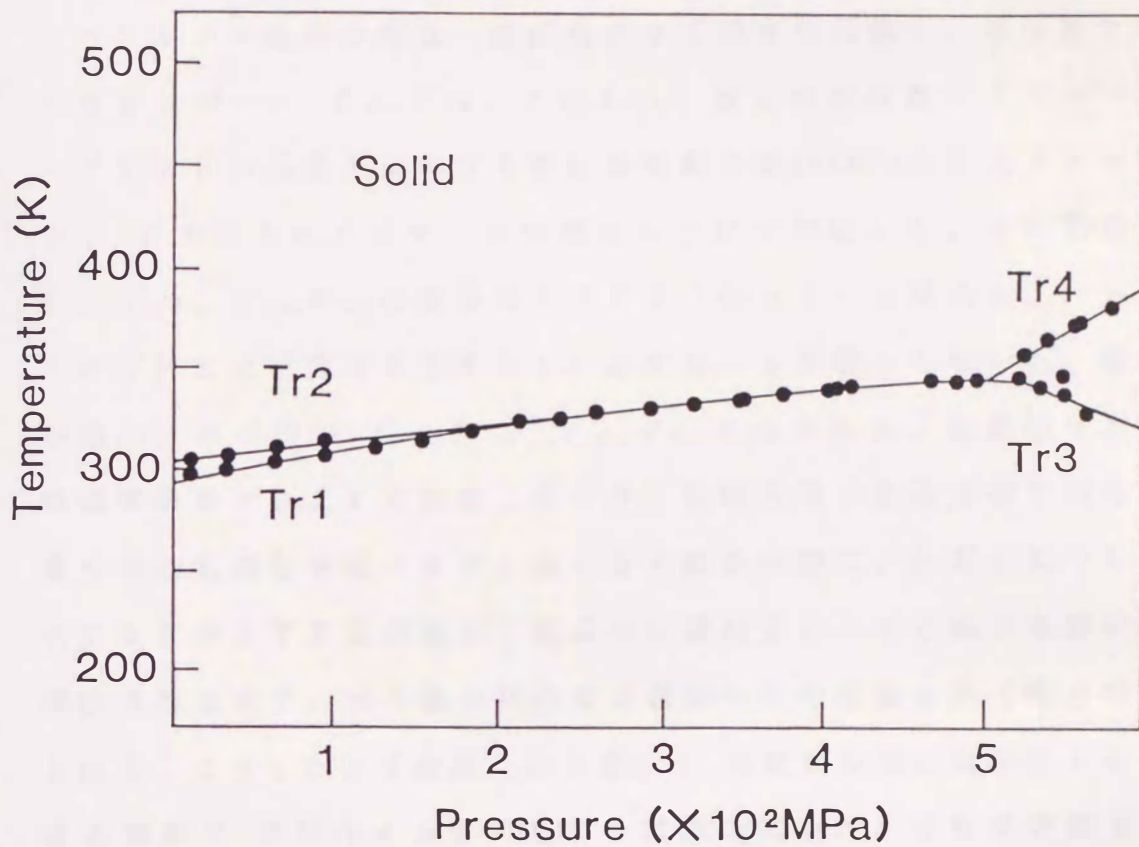


図 6 - 9

L - P T F E の相図。

● は転移点を表わす。

6. 4 結 論

ベリリウム銅製の低温・高圧用 D T A 装置を作製し、単分散 P T F E オリゴマー $C_{20}F_{42}$ 、 $C_{24}F_{50}$ 、および多分散オリゴマー L - P T F E の高圧下における相転移挙動を約 600MPa の圧力下まで調べ、P T F E オリゴマーの相図をはじめて作成した。その結果、 $C_{20}F_{42}$ 、 $C_{24}F_{50}$ の相図は P T F E (高分子) と異なり、一方 L - P T F E の相図は P T F E と一致することが明かとなった。鎖長が揃い、かつ短い $C_{20}F_{42}$ 、 $C_{24}F_{50}$ の分子鎖は、結晶中で周期的層構造をとり、また温度上昇に伴い鎖軸方向の並進運動や鎖軸の周りの回転運動を起こすが、長い分子鎖長の幅広い分布をもつ L - P T F E や P T F E の場合、結晶中に規則正しい分子鎖の周期的層構造は存在せず、分子鎖全体の並進運動や回転運動は不可能と考えられる。こうした分子鎖長(分子量)や分散性の違いに起因する、結晶構造や活性化する動的乱れの種類の違いが、相転移挙動および相図の違いに反映しているものと考えられる。

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

前章では、PTFEオリゴマーの単分散試料 $C_{20}F_{42}$ 、 $C_{24}F_{50}$ および多分散試料 L-PTFE について高圧 DTA を行ない、高圧下における相転移挙動を調べて相図を作成した。

本章では高圧 DTA により、PTFE と異なる相図をもつことが明かとなり、しかも常圧下でその結晶構造が詳細に調べられている $C_{20}F_{42}$ について、高圧下相転移に伴う比容変化 (Δv) を測定し、高圧 DTA のデータと併せて、高圧下相転移に伴うエンタルピー変化量 (ΔH)、エントロピー変化量 (ΔS) などの基本的熱力学的諸量を評価した。そしてその結果を基に、昇温過程において高圧下相転移で活性化する動的乱れについて検討した。

7. 2 実験方法

7. 2. 1 実験装置

図7-1に、本研究で比容変化の測定に使用した高圧装置の原理図を示す。ベローズセルには試料とシリコンオイル（東芝，TSF451-10、10cSt）が封入されている。温度、圧力変化による、この試料とシリコンオイルの体積変化がベローズセルの縦方向の変位に変換され、この変位を金属線を通して差動トランスで検出し、セル内の体積変化を測定する仕組みになっている。ベローズセルの周りも同じシリコンオイルで満たされており、その圧力をマンガン圧力計により $\pm 1\text{MPa}$ の精度で測定した。また試料の温度は、セルの近くに設置したアルメルクロメル熱電対により測定した。

$\text{C}_{20}\text{F}_{42}$ の試料は、一度常圧で融解結晶化した試料を融点（437K）近く真空中で熱処理し、結晶内部の空孔に含まれる空気を取り除いた。この際結晶内部の空孔と結晶外部を繋ぐ経路が形成された。この試料をシリコンオイルとよく馴染ませて、空孔内をシリコンオイルで満たした後、シリコンオイルと共にベローズセルの内部に封入した。

7. 2. 2 測定方法

図7-2に $\text{C}_{20}\text{F}_{42}$ の相図を示す。点線1、2は、 $\text{C}_{20}\text{F}_{42}$ の比容変化を測定した等温圧縮過程と等圧昇温過程の経路（一部）を

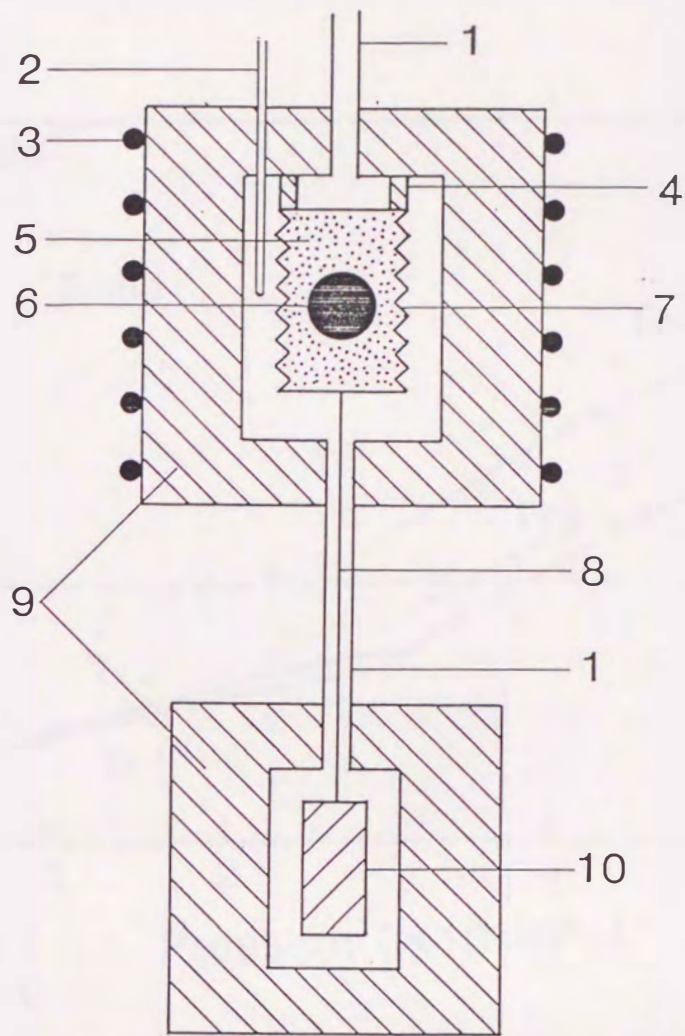


図 7 - 1

比容変化の測定に使用した高圧装置の原理図。

- 1, 高圧パイプ ; 2, アルメルクロメルシース熱電対 ;
- 3, シースヒータ ; 4, 支持部 ; 5, シリコンオイル ;
- 6, 試料 ; 7, ベローズセル ; 8, 金属線 ; 9, 高圧容器 ;
- 10, 差動トランス。

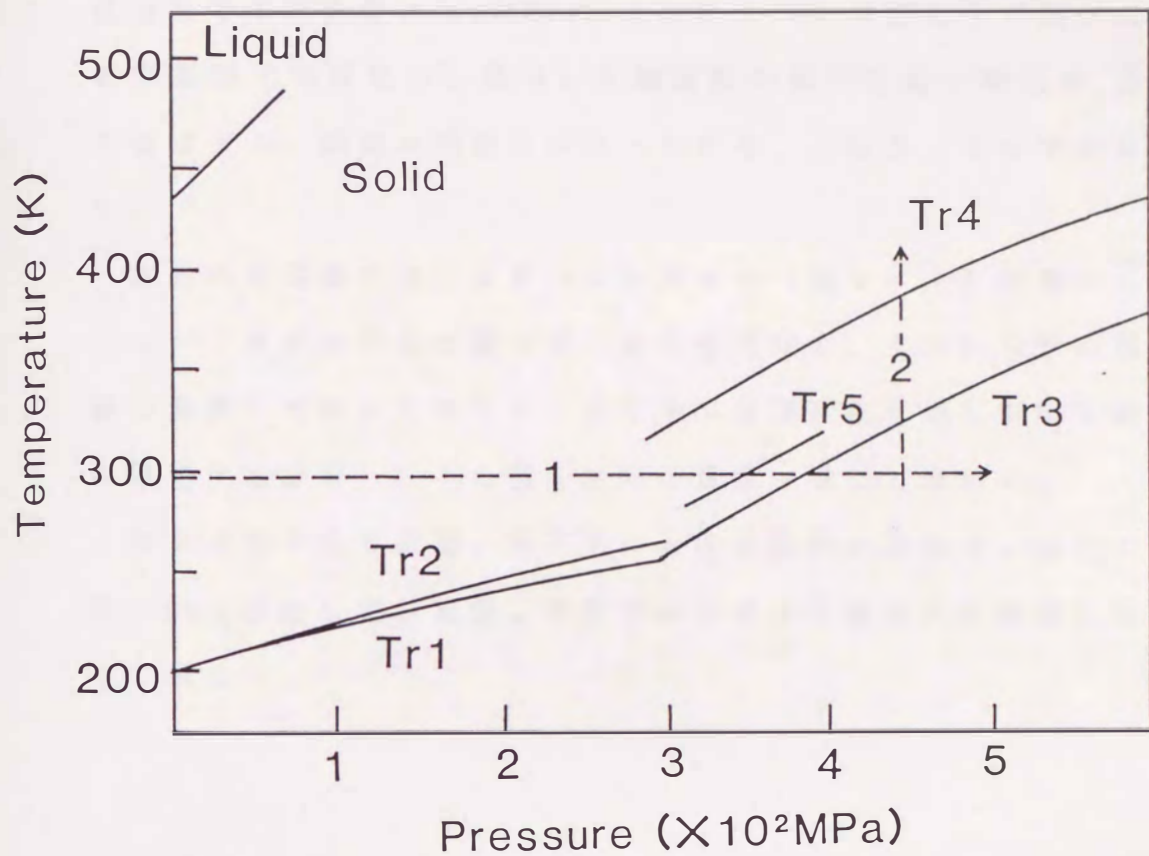


図 7 - 2

高圧 D T A の結果に基づいて決定した C₂₀F₄₂ の相図。

点線 1、2 は比容変化を調べた経路 (一部) を示す。

示す。等温圧縮過程での比容変化は室温（296K）で調べ、等圧昇温過程での比容変化は300MPa以上のいくつかの圧力下で調べた。なお室温以下の測定は、使用した鋼鉄製の高圧容器の耐圧が低温域では低下し、破壊の可能性があったため、行なうことができなかった。

試料の比容変化は、まずペローズセル（図7-1）内部の試料とシリコンオイルの全体積の圧力変化を測定し、それから予め同じ過程で測定しておいたシリコンオイルの体積変化を差し引いて試料の体積変化を計算し、その値を試料の質量で除して求めた。

なお基準となる室温、常圧下における試料の比容は、試料の純度を100%と仮定して、室温、常圧下におけるX線測定の結果から計算して求めた。

7. 3 実験結果と考察

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

図7-3に、296Kの等温圧縮過程（図7-2，経路1）における $C_{20}F_{42}$ の比容の圧力変化を示す。今回用いた装置では、圧力による連続的な比容変化を測定することはできないため、20MPaの圧力間隔で測定した。296K、常圧下での比容は $0.4752\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ で、圧縮率は $2.125 \times 10^{-10}\text{Pa}^{-1}$ である。

比容の圧力変化の曲線は、約200MPaと250MPaの2つの圧力で折れ曲がりの点をもっている。この比容曲線の折れ曲がりには、比容の圧力に対する微係数が不連続的に変化することを示し、これらの圧力でEhrenfestの定義による2次転移が起きる可能性を示唆している。これらの2次転移は、潜熱を伴わないため高圧DTAでは検出できず、高圧DTAの結果から作成された相図（図7-2）には示されていない。なお次の章で結果を記す高圧X線の測定では、より明確にこれらの2次転移が検出されている。

さらに圧力が増し、相転移 Tr_3 が起きることが予想される380MPa（図7-2の相転移 Tr_3 の転移曲線と経路1の交点）で、比容は不連続的に減少している。一方、相転移 Tr_5 が起きることが予想される344MPaでは、比容曲線に如何なる変化も認められない。繰り返し測定しても結果は同じであり、経路1に沿った圧縮過程では相転移 Tr_5 は起きないと結論できる。

図7-4に、450MPaの等圧昇温過程（図7-2，経路2）における $C_{20}F_{42}$ の比容の温度変化を示す。この測定は 1Kmin^{-1} 以下の遅

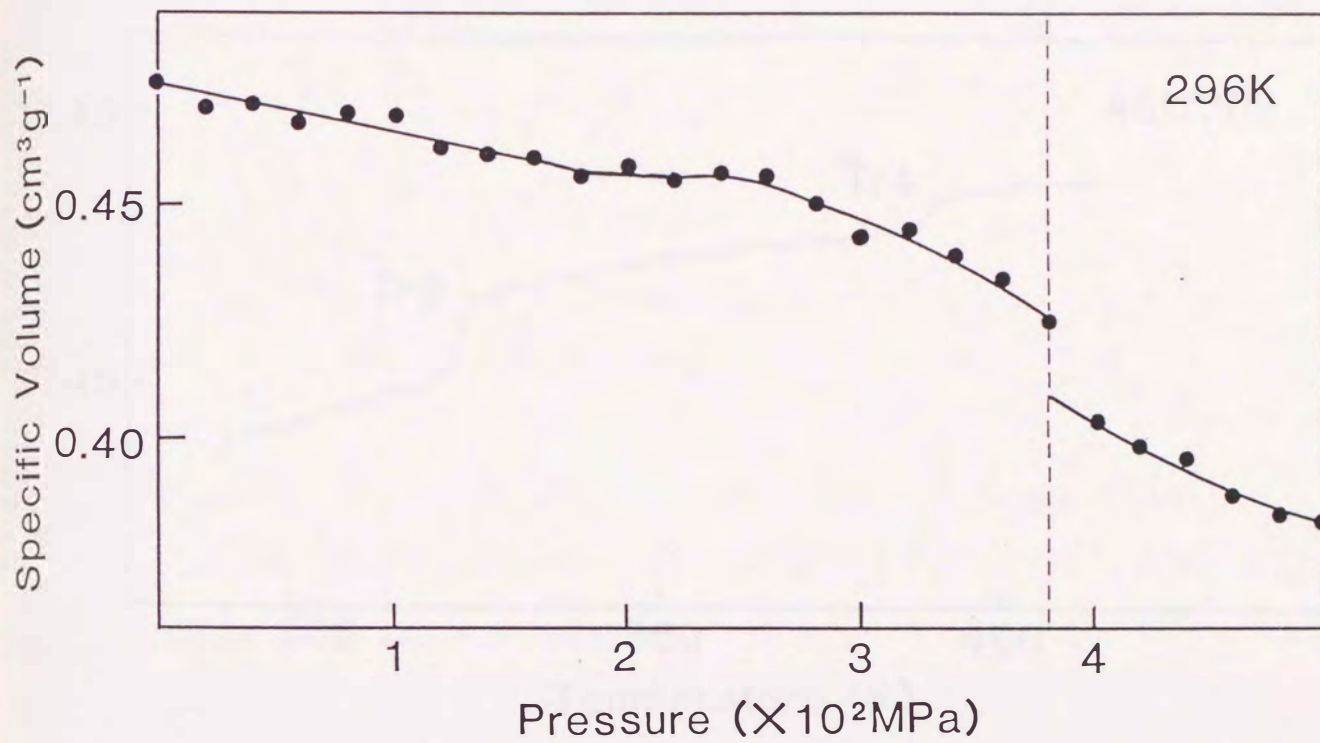


図 7 - 3

経路 1 (図 7 - 2) の圧縮過程 (296K) における $C_{20}F_{42}$ の
比容変化。

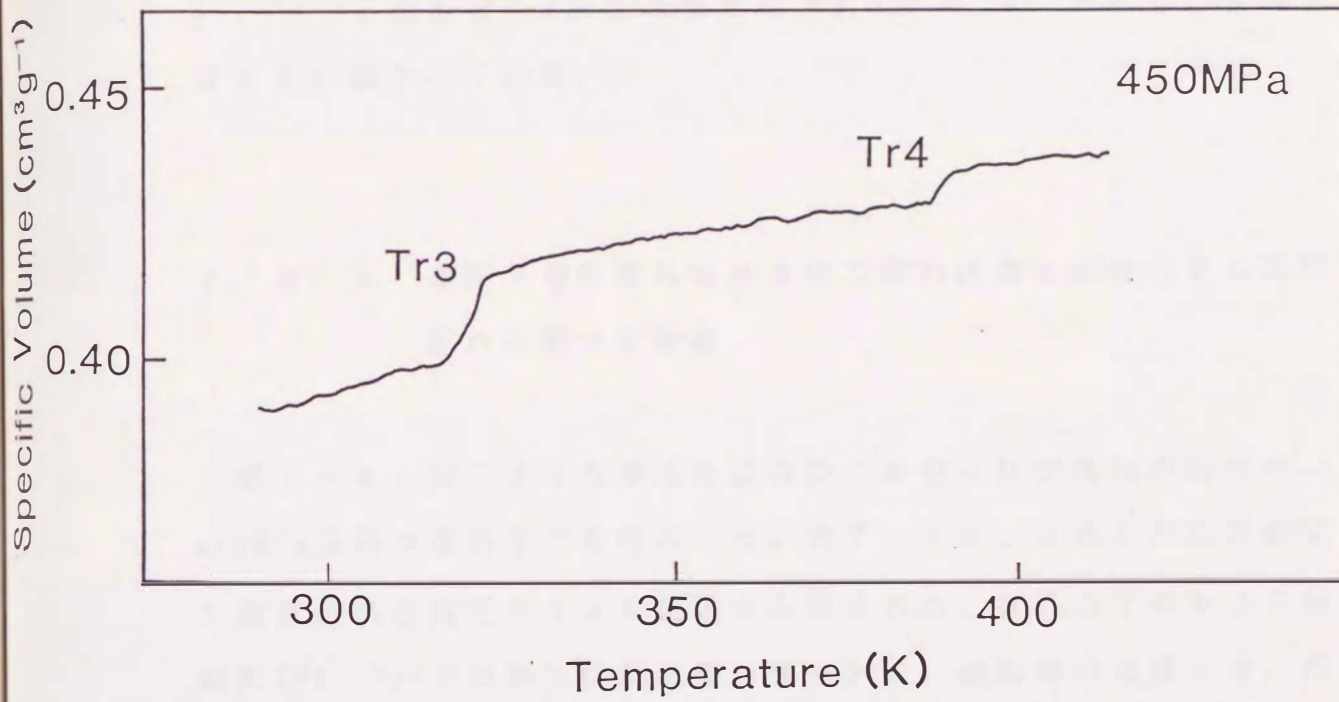


図 7 - 4

経路 2 (図 7 - 2) の等圧昇温過程 (450MPa) における C₂₀F₄₂ の比容変化。

い昇温速度で行なった。比容は温度と共に増加し、相転移 T_{r3} 、 T_{r4} の温度で不連続的に増加する。相転移 T_{r3} における比容変化は、相転移 T_{r4} における比容変化よりも大きい。体膨張係数は、相転移 T_{r3} 以下の温度域で $9.22 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 、相転移 T_{r3} 、 T_{r4} の間の温度域で $4.83 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 、相転移 T_{r4} 以上の温度域で $3.50 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ であり、温度上昇と共に減少している。

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考察

図7-4と同じような等圧昇温過程における比容変化の測定を、450MPa以外の圧力下でも行なった。表7-1に、これらの比容変化の測定結果と高圧DTAの結果から得られた、各圧力下における相転移 T_{r3} 、 T_{r4} での熱力学的諸量の値を示す。相転移の温度 T は、昇温過程での相転移に伴う比容変化の最終温度から決定した*。また dT/dP の値は、図7-2の相図におけ転移曲線の接線の傾きから求めた。そして等圧昇温過程での相転移に伴う ΔH (1molの分子あたりのエンタルピー変化量)と ΔS (1molの分子あたりのエントロピー変化量)は、 T 、 dT/dP および Δv の値から、Clausius-Clapeyronの関係式

*この温度を転移点としたのは、第6章で転移点として定めたDTA曲線のピーク温度に対応するためである。

表 7 - 1

C₂₀F₄₂ の高圧下相転移 Tr3、Tr4 における
熱力学的諸量。

Tr3

P	T	dT/dP	Δv	ΔH	ΔS	ΔS _c
MPa	K	X 10 ⁻⁷ KPa ⁻¹	X 10 ⁻² cm ³ g ⁻¹	kJmol ⁻¹	JK ⁻¹ mol ⁻¹	JK ⁻¹ mol ⁻¹
425	314	4.11	1.190	9.42	30.1	1.51
450	324	3.98	1.183	9.98	30.8	1.54
500	343	3.71	1.270	12.18	35.5	1.78

Tr4

P	T	dT/dP	Δv	ΔH	ΔS	ΔS _c
MPa	K	X 10 ⁻⁷ KPa ⁻¹	X 10 ⁻² cm ³ g ⁻¹	kJmol ⁻¹	JK ⁻¹ mol ⁻¹	JK ⁻¹ mol ⁻¹
290	317	5.40	0.317	1.93	6.1	0.31
300	323	5.29	0.350	2.21	6.9	0.35
320	333	5.09	0.476	3.23	9.7	0.49
350	348	4.79	0.492	3.71	10.7	0.54
400	371	4.29	0.580	5.20	14.0	0.70
450	391	3.78	0.577	6.19	15.8	0.79
500	408	3.28	0.571	7.38	18.1	0.91

$$dT/dP = T \Delta v / \Delta H = \Delta v / \Delta S$$

に基づいて、計算により求めた。また ΔS_c は、末端基がエントロピー変化量に他の構造単位と同じ寄与をすると仮定して

$$\Delta S_c = \Delta S / 20$$

から計算した、構造単位 (CF_2) 1molあたりのエントロピー変化量である。表から明かなように Δv 、 ΔH 、 ΔS (または ΔS_c) 全て、相転移 Tr_3 での値が相転移 Tr_4 での値より大きい。なお、300-400MPaの圧力域で高圧下相転移 Tr_4 に伴う Δv の値が圧力と共に増加するが、この結果は圧力によりこの量が減少するという一般的現象に反している。前章ではこの圧力域で不確定な DTA 曲線が得られたが、このことは転移する前の構造が不安定なものであることを示している。また次章の X線測定の結果により、 Tr_3 の低温側に PTFE の固相 III と類似の結晶構造をとる高圧相が存在することが明かとなるが、300-400MPaの圧力域で比容変化の測定を開始した温度は、この高圧相を含むいくつかの相の境界点に近く、このことが転移前の構造が不安定になる原因と考えられる。このような構造の不安定さに起因する転移過程の不確定さにより、相転移 Tr_4 に伴う Δv の圧力による増加という矛盾する結果が得られたのであろう。また相転移 Tr_3 に伴う Δv の値も 500MPa のところで増加しているが、この増加分については現段階で説明することができず、測定誤差による可能性も考えられる。

ところで Wunderlich は、相転移で活性化する結晶中の分子鎖の動

的乱れを、位置的、方向的、そして形態（コンフォメーション）的な3つの機構に分類し、各機構の動的乱れは、物質の種類によらずそれぞれ特有のエントロピー変化量を伴うことを示した⁷⁰⁾。そしてこのことは、類似の分子および結晶構造をとる物質の相転移で起きる同じ機構の動的乱れは、同程度のエントロピー変化量を伴うことを示している。そこで我々は、 $C_{20}F_{42}$ と同じような分子構造と形態をとり、同じ機構の動的乱れを起こすと考えられる n -アルカンを参考に、表7-1のエントロピー変化量 (ΔS_c) から、相転移 Tr_3 、 Tr_4 で活性化する動的乱れについての推測を行なった。

よく知られているように、ある範囲の炭素数の n -アルカンは、融解前に、分子鎖が鎖軸の周りに回転する回転相（柔粘性結晶）へ転移する⁷⁴⁾。またこの回転相への相転移以前に別の相転移が起き、 180° -rotational jumpと、それに鎖軸方向への並進運動が加わった flip-flop screw jump の動的乱れが $C_{33}H_{66}$ (n -トリトリアコンタン) において活性化することが Strobl 等により明かにされている⁷²⁾。また近年これらの動的乱れを起こす相転移は、他の奇数の炭素原子からなる n -アルカンにおいても起きることが高見沢等により示されている⁷³⁾。

回転相への相転移については、その転移温度 T とエンタルピー変化量 ΔH が多くの n -アルカンについてまとめられており⁷⁴⁾、これらの値から我々は

$$\Delta S = \Delta H / T$$

$$\Delta S_c = \Delta S / n$$

の関係式に基づいて、回転相への相転移に伴うエントロピー変化量を見積もった。その結果、奇数、偶数の炭素原子からなる n -アルカンのどちらも、それぞれ ΔH と ΔS は n (炭素数) と共に増加するが、 ΔS_c は n に依存せず一定で、奇数 n -アルカンに対しては $2.2-3.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、また偶数 n -アルカンに対しては $3.7-4.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の値となることが明かとなった。なお奇数 n -アルカンについては、高見沢等の詳細な熱分析の結果も同程度の値を与えており⁷³⁾、また彼等は、 180° -rotational jump や flip-flop screw jump が活性化する際のエントロピー変化量は、回転相への相転移に伴うエントロピー変化量よりはるかに小さいことを示している。

表 7-1 に示したように、 $\text{C}_{20}\text{F}_{42}$ の相転移 Tr3 に伴う ΔS_c は、 $400-500 \text{ MPa}$ の圧力域で $1.5-1.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、奇数 n -アルカンの回転相への相転移に伴う ΔS_c より幾分小さい。また同じ圧力域で、相転移 Tr4 に伴う ΔS_c ($0.7-0.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) は、相転移 Tr3 の値の約半分である。そして相転移 Tr3、Tr4 の ΔS_c の合計 ($2.2-2.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) は、奇数 n -アルカンの値とほぼ等しくなる。これらの事実から、ある程度の分子鎖の回転運動が相転移 Tr3 で活性化し、さらに相転移 Tr4 でその回転運動がより激しくなるものと推測される。なお次章の高圧 X 線測定の結果も、このエントロピー変化量に基づいて行なった、動的乱れに関する推測を支持している。

7. 4 結 論

ペロ－ズセル型の高圧下体積測定装置を用いて、 $C_{20}F_{42}$ の圧縮および昇温過程における比容変化の測定を行ない、 $C_{20}F_{42}$ の高圧下における圧縮・体膨張率、および高圧下相転移に伴う比容・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評価した。その結果、高圧下相転移 Tr_3 、 Tr_4 において、それぞれ $\Delta S_c = 1.5-1.8 JK^{-1}mol^{-1}$ 、 $0.7-0.9 JK^{-1}mol^{-1}$ のエントロピー変化量が伴うことが明かとなり、 n -アルカンとの類推から、これらの相転移で分子鎖の鎖軸の周りの回転運動が活性化することが推測された。

なお一般によく用いられるBridgmanのピストン変位法と比べ、ペロ－ズセルを使用した今回の測定法では試料に等方的な圧力を加えることができる。それ故、 $C_{20}F_{42}$ のような特定方向に作用する力に対し配向の起きやすい鎖状分子結晶においても、信頼性の高い測定結果を得ることができた。

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

第 6、7 章では、熱分析や比容変化の測定など熱力学的観点から行なった PTFE オリゴマーの高圧下相転移に関する研究結果について記した。本章ではこれらの研究で示された相転移について、その機構を構造的な面から調べるために行なった高圧 X 線測定の結果について記す。

測定は、前章と同じく、常圧下の構造が詳細に調べられている $C_{20}F_{42}$ について行なった。Schwickert¹⁶⁾ により明らかにされている $C_{20}F_{42}$ の構造とは次のようなものである。

$C_{20}F_{42}$ は 146K と 200K の 2 つの温度で相転移を起こし、固相が温度により 3 つの相に分かれる。146K より低温側の固相では単斜晶、146K と 200K の間の中間の固相ではおそらく単斜晶、200K より高温側の固相では菱面体晶の結晶系をとり、分子鎖のコンフォメーションは全ての固相で 15/7 螺旋となり温度により変化しない。また中間の固相では分子鎖の鎖軸方向の並進運動が活性化し、高温側の固相では鎖軸の周りの回転運動が活性化している。

本章では、この $C_{20}F_{42}$ の等温圧縮過程における X 線回折図形の圧力変化を測定し、圧力による分子鎖のラテラルパッキング（鎖軸に垂直方向の分子鎖のパッキング）と長周期（結晶中のラメラ層構造の周期）の変化を調べ、高圧下相転移に伴う構造変化について検

討した。また前章の比容変化の測定により2次転移が起きることが示唆されたが、この2次の転移点についても詳細な測定を行なった。

8. 2 実 験 方 法

8. 2. 1 実 験 装 置

図 8 - 1 に高圧 X 線測定のために作製した高圧装置の断面図を示す。試料セルは X 線に対し吸収係数が小さく、回折線の角度位置が測定試料のものと重ならないベリリウムで作製した。圧力媒体はシリコンオイル（信越化学工業社，KF-96L-10CS，10cSt）を用い、その油圧を Bourdon ゲージにより測定した。装置の冷却は、低温窒素ガスを装置に吹き付けて行ない、加熱はヒーターにより行なった。また試料温度は、試料セルの近くに埋め込んだアルメルクロメル熱電対により測定した。

試料セルには、直径 1mm の円筒形に成形した粉末試料をセットした。この試料にコリメータから X 線を照射し、回折線をシンチレーション計数管で検出した。

8. 2. 2 測 定 方 法

単分散試料 $C_{20}F_{42}$ の粉末試料について、室温、常圧における X 線回折図形をディフラクトメータにより測定し（使用 X 線；Cu K α 線）、その結果を基に格子定数を計算した。

また $C_{20}F_{42}$ の高圧下の各相転移に伴う構造変化を調べるために、図 8 - 1 の装置を用いて高圧 X 線測定を行なった（X 線発生装置は理学電機社製の Rotaflex RU-200（60kV，200mA）を用いた）。試

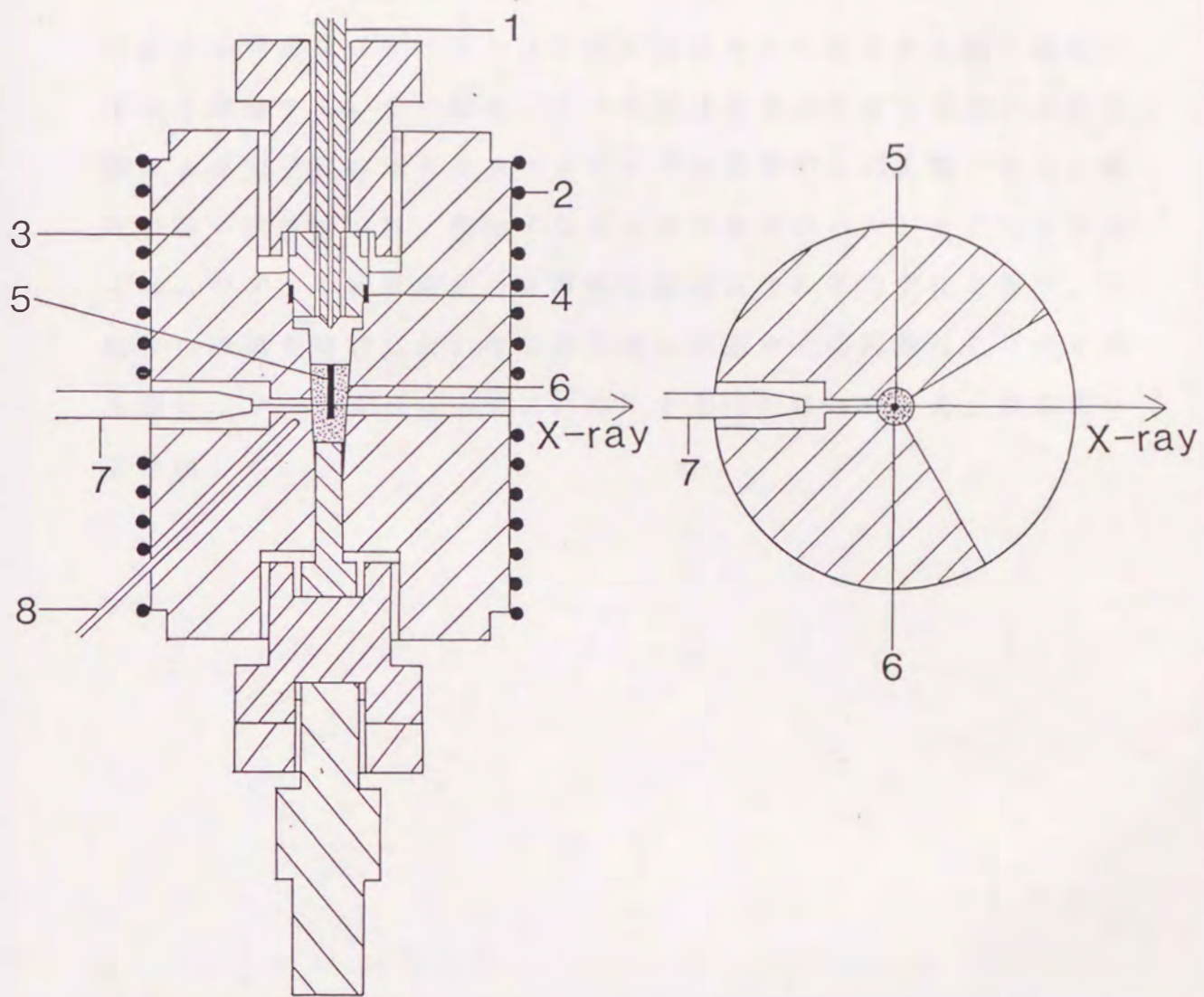


図 8 - 1

高圧 X 線装置 (断面図)。

- 1, 高圧パイプ ; 2, シースヒータ ; 3, 高圧容器 ;
 4, 銅製シール ; 5, 試料 ; 6, ベリリウム製試料セル ;
 7, ピンホールコリメータ, 8 ; アルメルークロメル
 シース熱電対。

料からの回折線は、ベリリウム製の試料セルを通過する間に強度が著しく減衰する。その結果、ラメラ層構造の長周期に対応する回折線および分子鎖のラテラルパッキングに対応する回折線の2つの強度の強い回折線以外、検出することができなかった。そこで本研究ではこの2つの回折線につき等温圧縮過程での圧力変化を調べ、相転移の機構を検討した。なお長周期に対応する回折線はCuK α 線を用い、ラテラルパッキングに対応する回折線はMoK α 線を用いて検出した。

8.3 実験結果と考察

8.3.1 室温、常圧下におけるX線回折図形

図8-2にディフракトメータで測定した $C_{20}F_{42}$ 粉末試料の、室温(296K)、常圧下における回折図形を示す。使用X線はCuK α 線である。 $2\theta = 3.04^\circ$ の回折線1は長周期を与え、また $2\theta = 17.92^\circ$ の最も強度の強い回折線2は分子鎖のラテラルパッキングに関する情報を与える。Schwickert¹⁶⁾によると、室温、常圧下における結晶系は菱面体晶であり、これに六方晶単位格子を採用しその格子定数を図の回折線のデータから計算すると、

$$a = b = 5.71\text{\AA}, \quad c = 87.15\text{\AA}, \quad \gamma = 120^\circ$$

となる。このとき回折線1と2は、それぞれ(003)と(100)の面間隔に対応する。この結晶構造では、分子鎖は鎖軸の周りに回転し六方対称のパッキングをとるが、このパッキングに回折線2の単一ピークが対応している。また長周期に対応する回折線1の指数(003)は、3つのラメラ層が重なって鎖軸方向の結晶軸cが形成されることを示している。

8.3.2 圧縮過程における構造変化

図8-3は $C_{20}F_{42}$ の相図である。実線は転移および融解曲線を

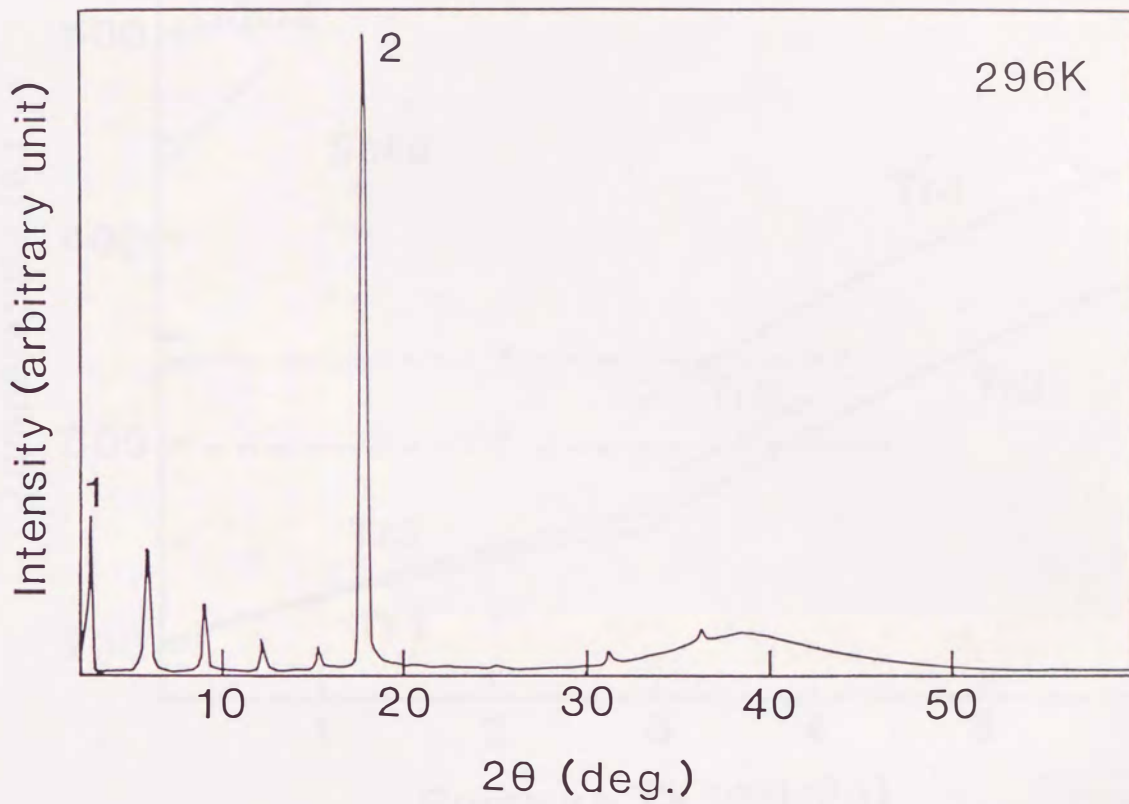


図 8 - 2

室温（296K）、常圧下における C₂₀F₄₂ の X 線回折図形。

Ni フィルタを通した Cu K α 線を用いた。回折線 1 は長周期（結晶内部のラメラ層構造の周期）、回折線 2 は分子鎖のラテラルパッキング（鎖軸に垂直方向の分子鎖のパッキング）に対応している。

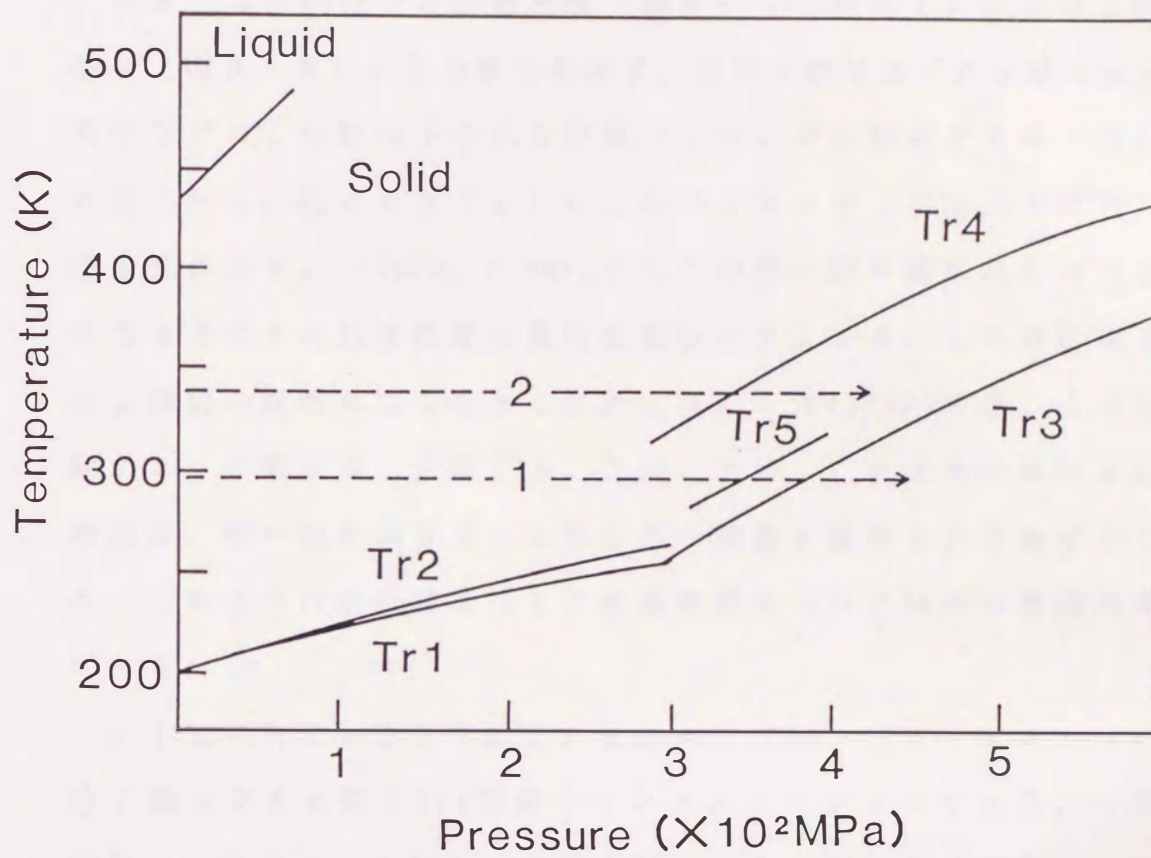


図 8 - 3

高圧 D T A の結果に基づいて決定した $C_{20}F_{42}$ の相図。

実線は転移 (Tr1-Tr5) および融解曲線を表わし、点線 (経路 1、2) は X 線回折図形の圧力変化を調べた等温圧縮過程の経路 (一部) を示している。

表わし、点線で示した経路 1、2 は実際に X 線回折図形の圧力変化を調べた等温圧縮過程の経路（一部）を示している。

図 8 - 4 に 296K での圧縮過程（図 8 - 3、経路 1）における回折線 2（図 8 - 2）の圧力変化を示す。使用 X 線は $M\alpha$ 線である。常圧下では、回転分子の六方対称パッキングに対応する単一回折線が現われる。図 8 - 5（a）にこのパッキング（平面六方格子）を模式的に示す。177MPa、343MPa でもこの単一回折線が現われるが、圧力と共にその角度位置は高角度側にシフトする。これは圧縮より分子鎖間の距離が短くなることによる。一方 437MPa では、この回折線が 2 つの回折線に分離する。このことは、この圧力における結晶構造が、単一回折線を与える低圧側の構造と異なることを示している。この 2 つの回折線を与える結晶構造については次の考察が可能である。

よく知られているように、PE のオリゴマー（ n -アルカン）の分子鎖は PE と同じ 2/1 螺旋のコンフォメーションをとり、一部の偶数 n -アルカンを除いて PE と同じ斜方の副格子（矩形パッキング）をとっている。また $C_{20}F_{42}$ も常圧下で PTFE の固相 IV（図 6 - 1）と同じように 15/7 螺旋のコンフォメーションと六方対称パッキングをとっている。このように高分子と同じ構造単位からなるオリゴマーは、類似の条件下で高分子と同じ分子鎖のコンフォメーションとパッキングをとる傾向がある。もしこの傾向が、 $C_{20}F_{42}$ の高圧下の構造にも成り立つならば、 $C_{20}F_{42}$ が高圧下で PTFE の高圧相（固相 III）と同じ図 8 - 5（b）に示すような 2/1 螺旋のコンフォメーションと矩形パッキング（平面直交格子）⁶³⁾をとることになる。437MPa の $C_{20}F_{42}$ の構造と PTFE の高圧相の関係を確定する

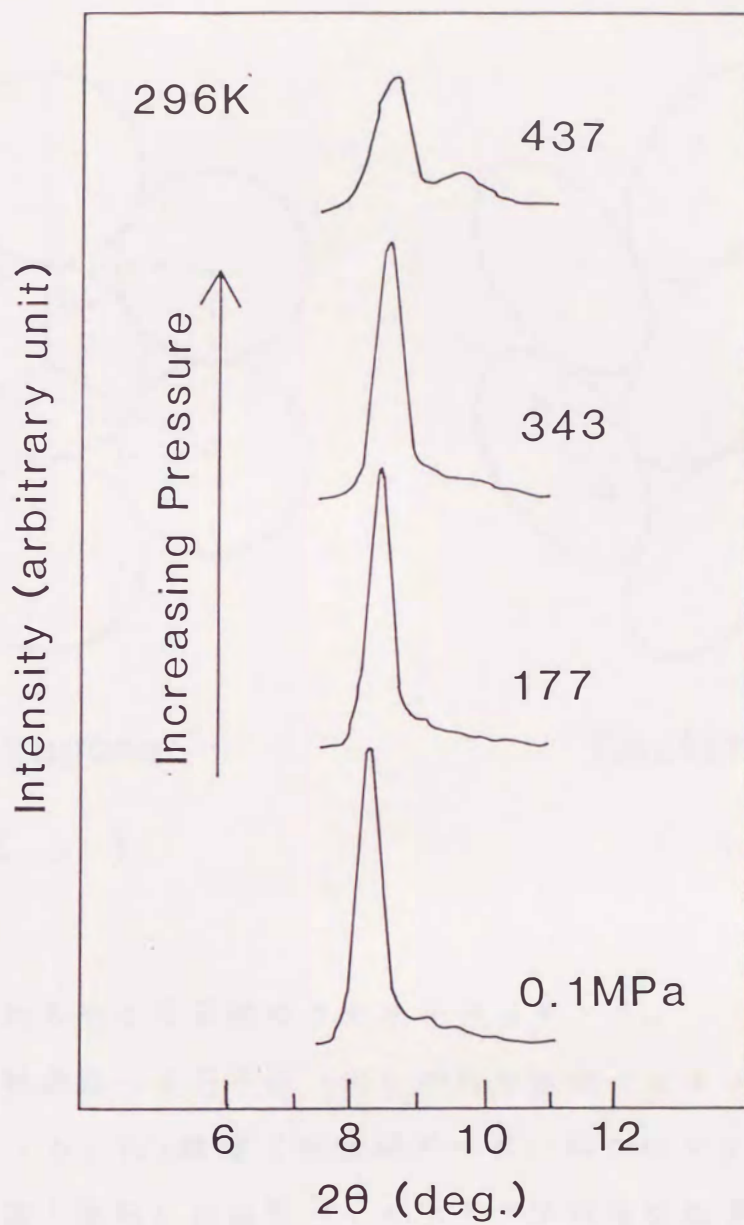
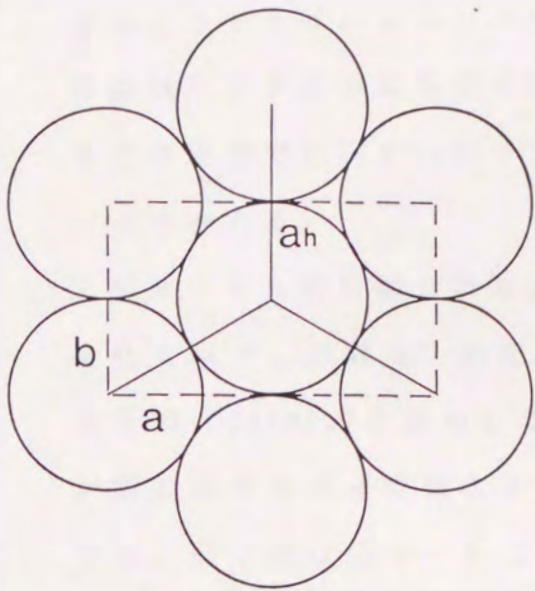


図 8 - 4

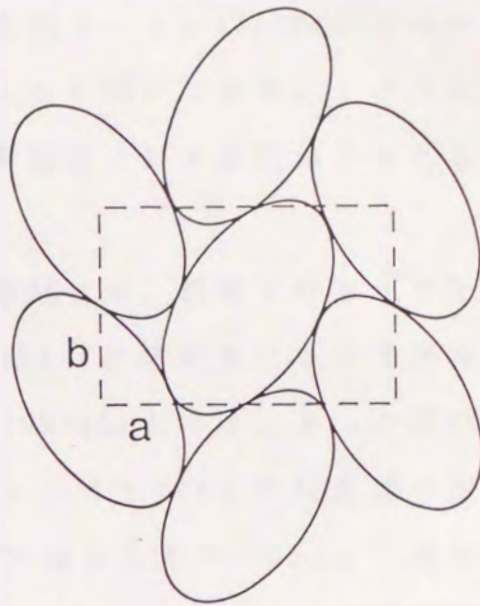
図 8 - 1 の高圧 X 線装置により測定した、経路 1 (図 8 - 3) の圧縮過程 (296K) における回折線 2 (図 8 - 2) の圧力変化。

Zr フィルタを通した Mo K α 線を用いた。



Hexagonal

(a)



Rectangular

(b)

図 8 - 5

鎖軸方向からみた分子鎖のラテラルパッキング。

(a) 回転運動する分子鎖 (円) の六方対称パッキング (平面六方格子) , (b) 2/1螺旋 (平面ジグザグ) のコンフォメーションをとる分子鎖 (楕円) の矩形パッキング (平面直交格子) 。両図の点線は直交格子 (格子定数 a 、 b) を表わしている。

ためには、それらの完全な回折図形の比較が必要である。しかしながら、ラテラルパッキングに対応する図8-4の437MPaの2つの回折線はPTFEの高圧相の場合とまったく同じであり、このことからこの圧力で $C_{20}F_{42}$ がPTFEの高圧相と同じ直交格子をとることが示される。

図8-6に回折線2に対応する面間隔 d の、経路1における圧力変化を示す。点線は、相図から相転移 Tr_3 が起きることが予想される圧力(380MPa)を表わしている。380MPa以上では、2つの回折線が現われるため d の値も2つになる。つまり Tr_3 より低圧側の固相では、分子鎖は図8-5(a)の六方格子をとり、 Tr_3 より高圧側の固相では図8-5(b)の直交格子をとる。このことは相図において、 Tr_3 の転移曲線より低温側に直交格子をとる固相が存在することを示している。もちろんこの固相では分子鎖の自由な回転運動は起きていない。それゆえ前章のエントロピー変化量の議論からも示されたように、等圧昇温過程において相転移 Tr_3 で分子鎖の鎖軸の周りの回転運動が活性化することになる。

さらに面間隔 d の曲線は、約200MPaおよび300MPaの圧力で折れ曲がり点をもつ。即ち面間隔 d の圧力に対する微係数は、これらの圧力で不連続に変化し、2次転移が起きることになる。比容変化の測定結果も、この圧縮過程において約200MPaおよび250MPaの圧力で2次転移が起きることを示した。低圧側の転移点の圧力(200MPa)は両方の測定で同じであるが、高圧側の転移点の圧力は両方の測定で異なっている。これは、2次転移点の決定に対し、比容変化測定の精度が充分でないことが原因と思われる。

なお経路1は344MPaで Tr_5 の転移曲線と交差しているが(図8-

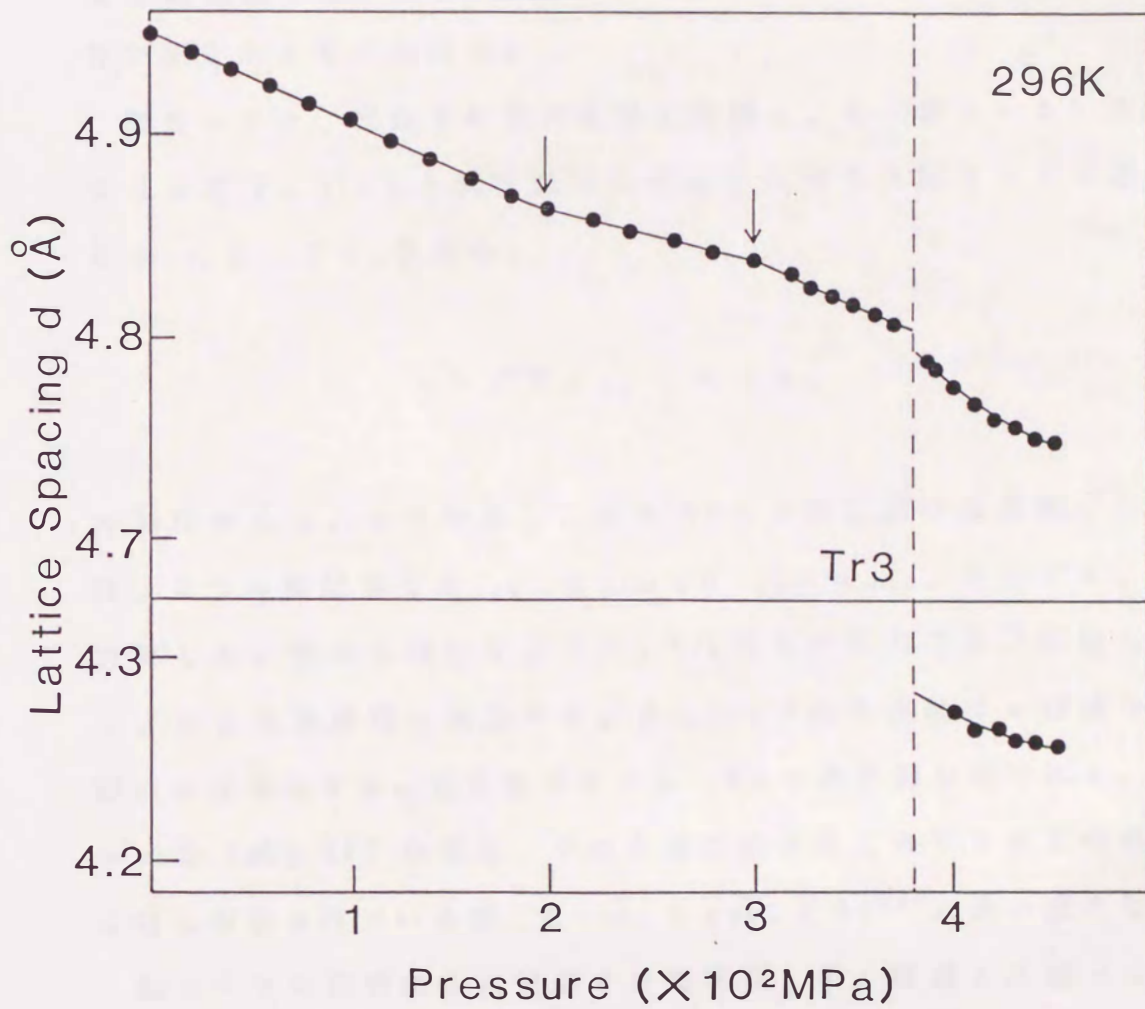


図 8 - 6

経路 1 の圧縮過程における回折線 2 に対応する面間隔 d の圧力変化。
 点線は、相図 (図 8 - 3) から相転移 $Tr3$ が起きることが予想される
 圧力 (380MPa) を表わしている。

3)、Tr5に対応する変化は図8-6に認められない。即ちこの等温圧縮過程では、Tr5の相転移は起きていない。このことは比容変化の測定からも示された。

図8-7に、経路1における格子定数 a 、 b (図8-5)の圧力変化を示す。Tr3より低圧側の六方格子の相では図8-6の面間隔を d_{100} として a_h を求め、

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

の関係から a 、 b を計算し、またTr3より高圧側の直交格子の相では、2つの面間隔を d_{110} 、 d_{200} ($d_{110} > d_{200}$)として a 、 b を計算した。図から明かなように、Tr3以外の圧力では、圧縮により a 、 b とも連続的に減少する。またTr3では不連続に a は減少し、逆に b は増加する。直交格子をとるTr3より高圧側の相での a 、 b 、 a/b (約1.49)の値は、やはり直交格子をとるPTFEの高圧相に対し報告されている値、 8.73\AA 、 5.69\AA 、 $1.53^{63)}$ に近い値となる。

図8-8に回折線1に対応する長周期 L の、経路1に沿った圧力変化を示す。データにばらつきがあるため、図に示した曲線は確定的なものではない。傾向として、150-200MPaの圧力域と、Tr3が起きる380MPaで L の大きな減少が認められる。150-200MPaの減少は、図8-6で認められた200MPa近傍の2次転移によるものと考えられる。なおこれら1次(Tr3)および2次の相転移で L が減少する原因として、分子鎖の回転または並進運動などの動的乱れが抑制されることによるラメラ間のボイド層の厚みの減少と、分子鎖のラメラ面に対するtilting⁷²⁾の2つの可能性が考えられる。

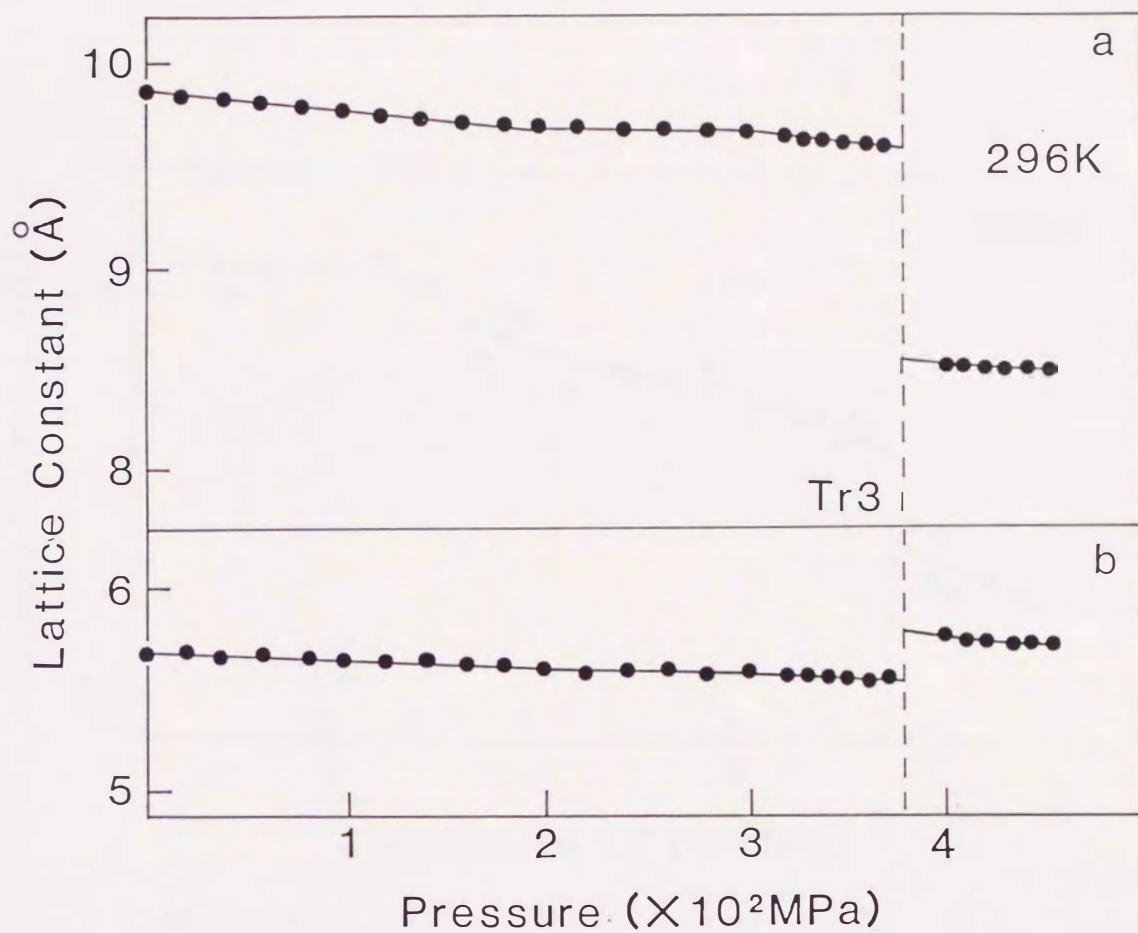


図 8 - 7

経路 1 の圧縮過程における直交格子 (図 8 - 5) の格子定数 a 、 b の圧力変化。

格子定数 a 、 b は図 8 - 6 の面間隔 d の値から計算された。

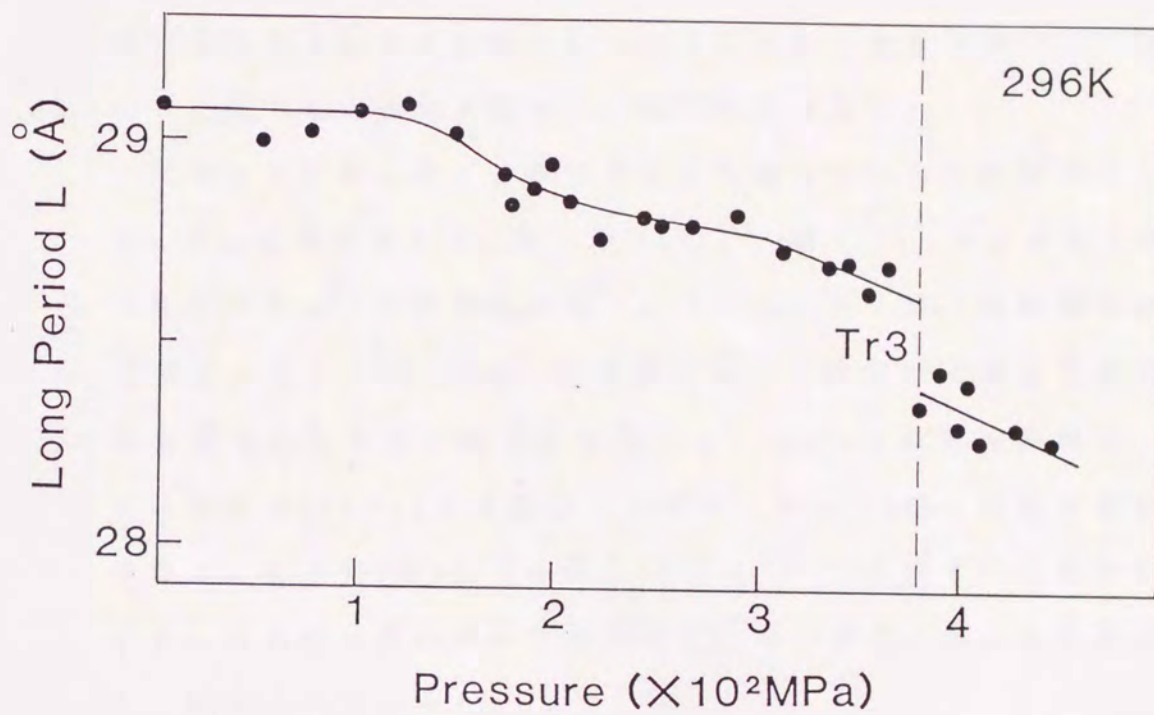


図 8 - 8

経路 1 の圧縮過程における長周期 L の圧力変化。

図 8 - 9 に 340K の圧縮過程 (図 8 - 3, 経路 2) における面間隔 d 及び長周期 L の圧力変化を示す。点線は、相図から相転移 Tr_4 が起きることが予想される圧力 (330MPa) を表わしている。 d 、 L と Tr_4 で不連続に減少するが、それ以外の圧力で、図 8 - 6、8 に認められたような d 曲線の折れ曲がりや L の大きな減少は認められない。即ちこの圧縮過程で 2 次転移は起きない。

図 8 - 10 は、高圧 X 線測定により検出された 2 次転移点を含む $C_{20}F_{42}$ の相図である。● (Tr_1-Tr_4)、■ (Tr_5) および ▲ (融点) は高圧 DTA (等圧昇温過程) から得られた 1 次の転移点を表わし (図 6 - 5)、○ (Tr_6) 及び ● は高圧 X 線測定 (等温圧縮過程) から得られた 2 次の転移点を表わす。 Tr_6 の 2 次転移曲線は、常圧下における Tr_1, Tr_2 の共通の 1 次転移点から Tr_4 の 1 次転移曲線まで伸びる。即ち 300MPa 以下の圧力域で Tr_2 と Tr_6 に囲まれた固相が存在する。なお ● で表わされた 2 次転移点は、室温における圧縮過程以外、検出されなかった。

図 8 - 11 に、この $C_{20}F_{42}$ の相図と PTFE の相図の比較を示す。PTFE の相図は、松重等の詳細な X 線測定や NMR 測定により新たに加えられた転移曲線 (点線)、および固相 I、III の共存領域とされる部分 (斜線部分) を含んでいる⁶⁵⁾。松重等によると、固相 I における分子鎖のコンフォメーションの動的乱れは温度上昇と共に大きくなり、点線で表わされた曲線より高温側 (固相 I') では、鎖軸の周りの激しい振動により分子鎖の周期的な振れが完全に解け、平均して 2/1 螺旋 (平面ジグザグ) のコンフォメーションとなる。現段階では推測にすぎないが、 $C_{20}F_{42}$ の 1 次転移 Tr_4 や 2 次転移 Tr_6 でも 同じようにコンフォメーションの動的乱れに関連

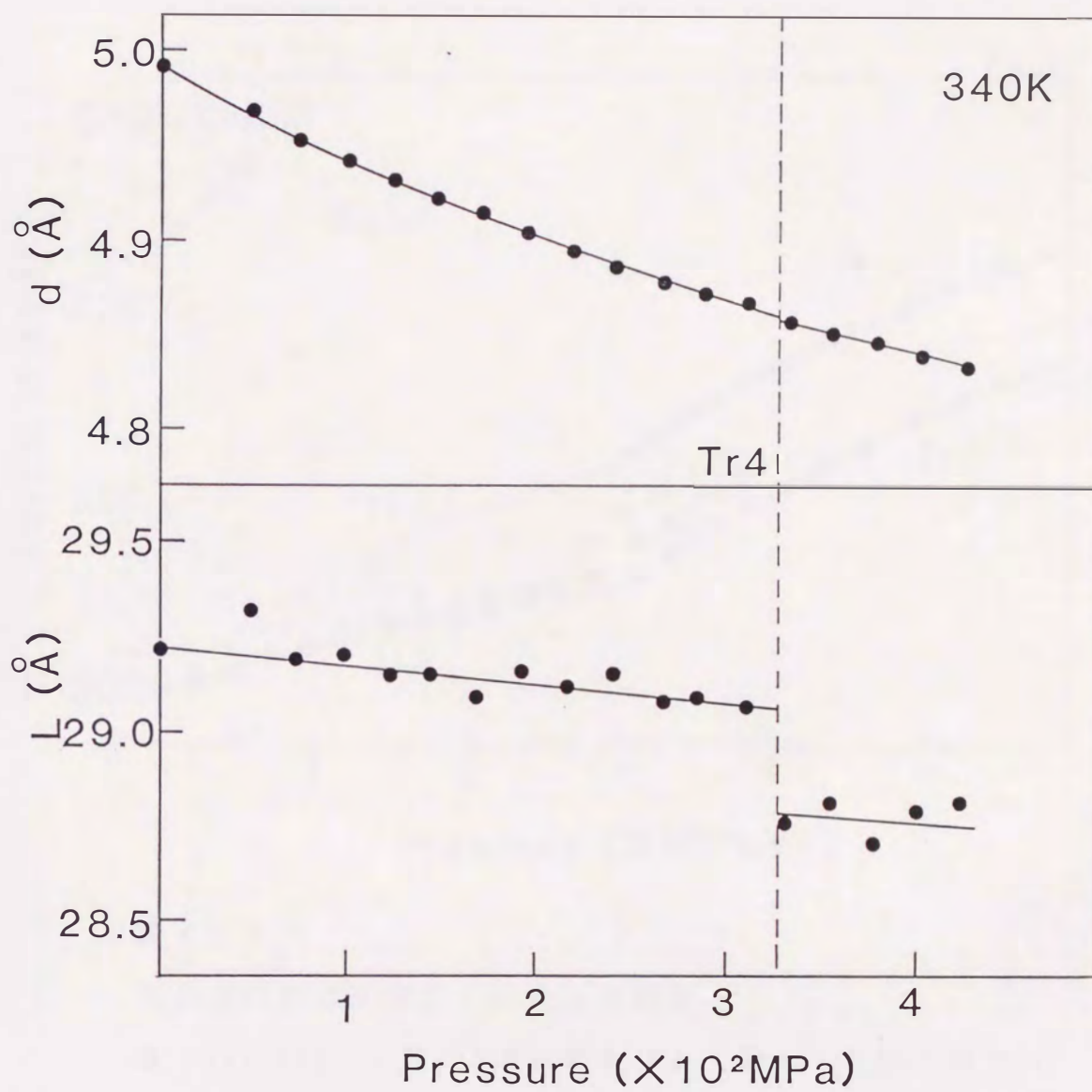


図 8 - 9

経路 2 (図 8 - 3) の圧縮過程 (340K) における面間隔 d 及び長周期 L の圧力変化。

点線は、相転移 Tr_4 が起きることが予想される圧力 (330MPa) を表わしている。

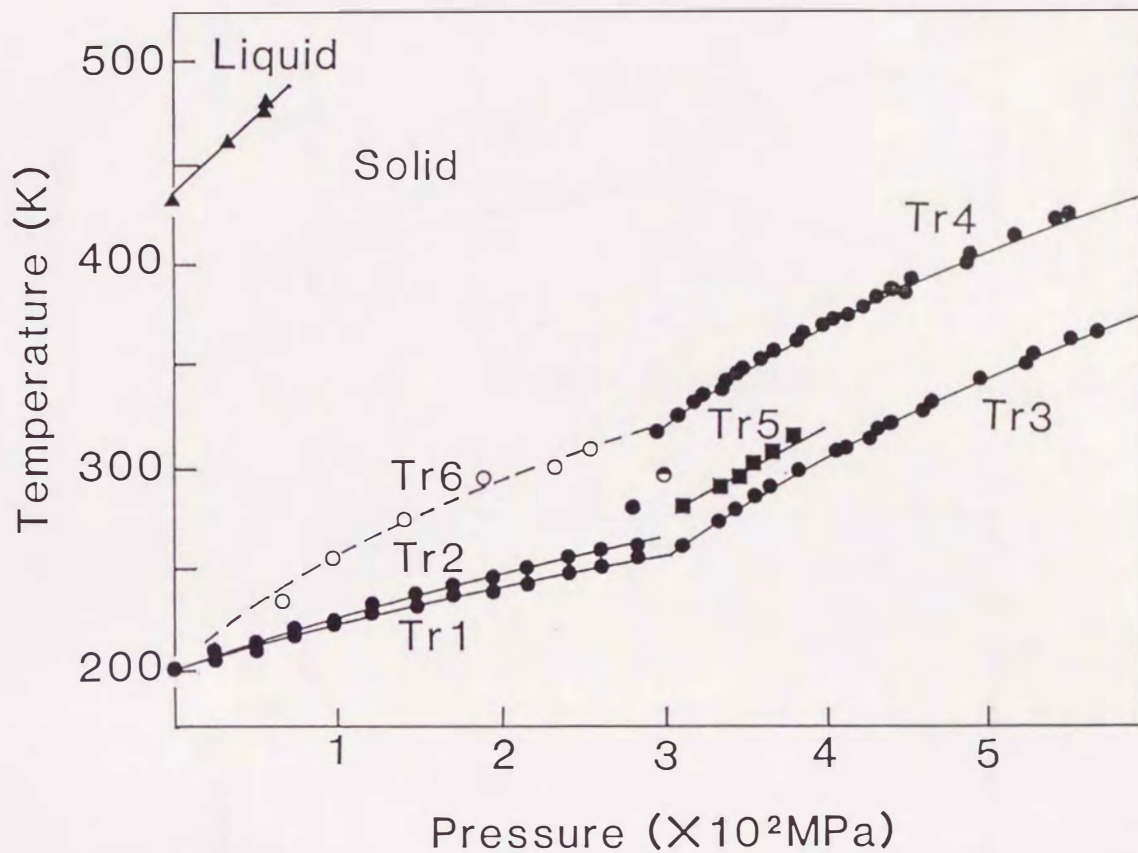


図 8 - 1 0

2 次 の 転 移 点 を 含 む $C_{20}F_{42}$ の 相 図 。

● (Tr1-Tr4)、■ (Tr5) および ▲ (融点) は 高 圧 D T A (等 圧 昇 温 過 程) から 得 ら れ た 1 次 の 転 移 点 を 表 わ し、○ (Tr6) 及 び ○ は 高 圧 X 線 測 定 (等 温 圧 縮 過 程) から 得 ら れ た 2 次 の 転 移 点 を 表 わ す。

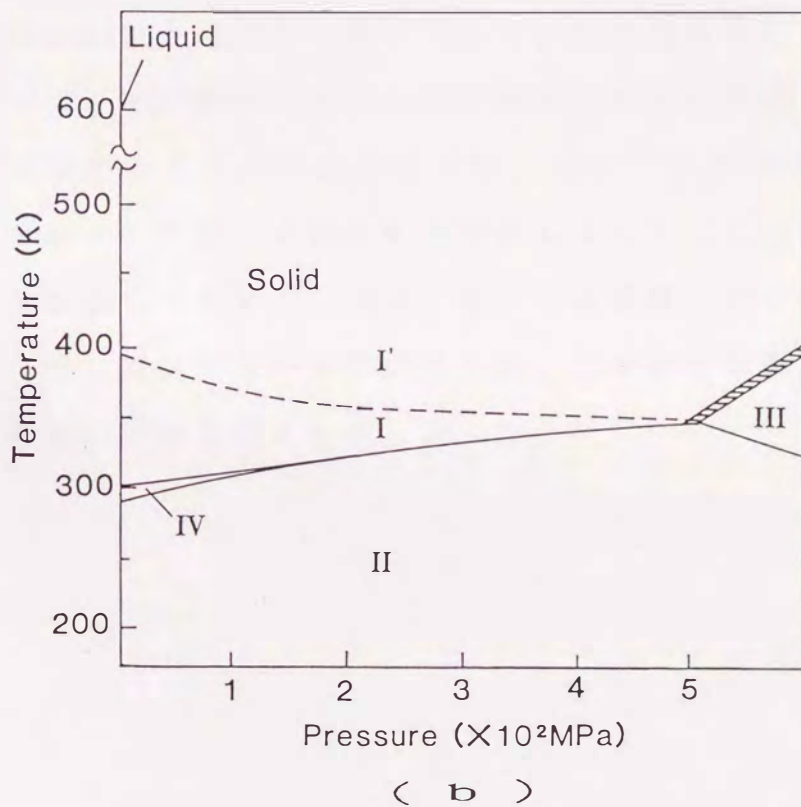
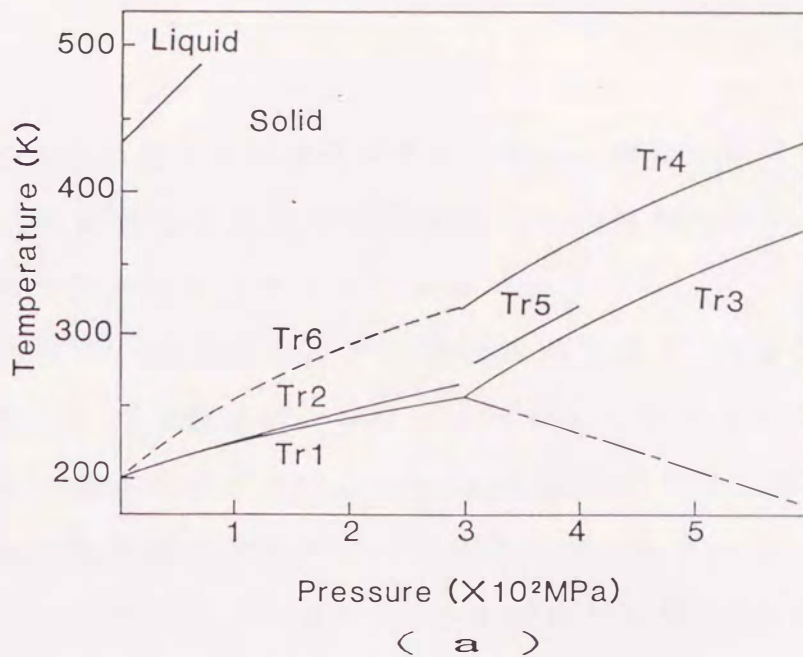


図 8 - 1 1

$C_{20}F_{42}$ と P T F E の相図の比較。

(a) $C_{20}F_{42}$, (b) P T F E。P T F E の相図は、詳細な X 線測定や N M R 測定により新たに加えられた転移曲線 (点線)、および固相 I、III の共存領域とされる部分 (斜線部分) を含んでいる⁶⁵⁾。 $C_{20}F_{42}$ の相図の一点鎖線は、存在が推測される未確認の転移曲線である。

した構造変化が起きる可能性が考えられる。今後この可能性も含め、 $C_{20}F_{42}$ の各相転移に伴う構造変化について明らかにするためにより詳細な研究を行なうことが必要であろう。

ところで $C_{20}F_{42}$ において、今回の測定によりTr3の転移曲線より低温側に、2/1螺旋のコンフォメーションをもち平面直交格子をとる固相の存在が示された。一方Schwickert¹⁶⁾は、分子鎖がTr1の転移曲線の低温側の固相で15/7螺旋のコンフォメーションをとることを明かにしている。つまりTr1の低温側の固相とTr3の低温側の固相の構造が異なることになり、この2つの相を分離する別の転移(1次転移)曲線の存在が考えられる。この低温高圧域の転移曲線については、圧力媒体の固化や高圧装置の耐圧の限界から、今回の測定では調べることができなかった。しかしながらTr3の低温側の固相の構造がPTFEの固相Ⅲと類似していることから、この未確認の転移曲線もPTFEと同様、図の一点鎖線で示したように低温高圧側に伸びているものと推測される。この転移曲線についても今後より詳細な研究が望まれる。

8. 4 結 論

ベリリウム製の試料セルを備えた 高圧 X 線測定装置を作製し、 $C_{20}F_{42}$ の高圧下相転移に伴う構造変化を高圧 X 線測定により調べた。その結果、300MPa以下の低圧域で 2 次転移が起きること、そして300MPa以上の高圧域で P T F E の高圧相（固相Ⅲ）と類似の構造を有する高圧相が存在することを示した。 $C_{20}F_{42}$ を室温で圧縮した場合、380MPaでこの高圧相に転移する。この相転移により結晶は、分子鎖の回転運動により分子鎖間のすべりが起きやすく柔粘性を有する状態から、回転運動が起きずにより高い弾性率を有する状態に変化する。この比較的低い圧力で起こる結晶状態の変化は、炭素数20前後のオリゴマーが混在する試料を高圧下で使用する場合、重要な影響を及ぼすものと思われる。

本論文では、さまざまな角度から 超高分子量 P E および P T F E オリゴマーの高圧下相転移に関する研究を行ない、相図や高圧下相転移の機構について明かにし、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検討した。以下 第 2 章から第 8 章に記した研究結果を総括する。

第 2 章では、超高分子量 P E を超延伸して造られた高強度・高弾性率の超延伸 P E 繊維について、拘束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、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、以下の点を明かにした。

1. 拘束しない超延伸 P E 繊維は、通常の E C C の融点（約 418K）でほとんど融解するが、強く拘束した超延伸 P E 繊維の場合、この温度より 10-15K ほど高い温度で 2 つの吸熱ピークを示して融解する。即ち、物理的な拘束により僅かながら耐熱性が向上する。
2. 拘束繊維の D S C 融解曲線に現われた 2 つの吸熱ピークは低温側から、擬六方晶相への相転移と擬六方晶相の融解に帰属される。即ち、拘束した超延伸 P E 繊維は融解前に擬六方晶相へ転移する。さらに物理的な拘束により融点が高くなり擬六方晶相への相転移が誘起される機構について superheating の立場から熱力学的に考察した。

第 3 章では、高圧下における拘束した超延伸 P E 繊維の融解過程を高圧 D T A により調べ、擬六方晶相の温度域の圧力変化を示す相

図を作成した。また高圧結晶化して調製したバルク試料の相図も作成し、拘束繊維の相図と比較検討した。そして以下の点を明かにした。

1. 圧力により擬六方晶相への転移温度およびその融解温度は著しく上昇し、擬六方晶相の温度域も広くなる。
2. バルク試料の高圧相（擬六方晶構造）の領域は、拘束繊維の擬六方晶相の領域に完全に含まれ、2つの相への転移温度はほぼ等しい。即ち拘束繊維の擬六方晶相は高圧相と同じものである。

また、高圧相の出現する機構も第2章と同じ方法でsuperheatingの立場から熱力学的に考察した。

第4章では、熱分析により超高分子量PEとTCの2成分系試料の融解過程を調べ、超高分子量PEの融解挙動に及ぼすTC混合の影響を検討し、以下の点を明かにした。

1. 常圧下では、TC混合により超高分子量PEの融点降下が起こるが、高圧下では分子鎖の間隔が狭くなり、TCの拡散性が減少するためにこの傾向は弱くなる。
2. PEの重量分率が0.4以下の試料では高圧相への転移が起きず、0.3-0.4以下の試料では高圧結晶化によるECCの成長が起きない。即ち、TCの溶媒効果により高圧相が現われにくくなり、また高圧結晶化の際のECCの成長も起きにくくなる。

第5章では、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、走査型電子顕微鏡観察により調べ、高圧結晶化試料の高次構造の分子量による変化について検討した。その結果、分子量数十万の高分子量から数百万の超高分子量域のPEでは、分子鎖間の多くの絡み合いが高圧結晶化の際に簡単

に解けず、E C Cの結晶成長を妨げるため、分子量の増加と共に欠陥を多く含む不規則で小さなE C Cしか成長しなくなることが明らかとなった。

第6章では、炭素数20、24の単分散P T F Eオリゴマー $C_{20}F_{42}$ 、 $C_{24}F_{50}$ 、および炭素数にして100-400に相当する多分散オリゴマーの高圧下における相転移挙動を高圧D T Aにより詳細に調べ、これ迄知られていないP T F Eオリゴマーの相図をはじめて作成し、P T F Eの相図と比較検討した。その結果多分散オリゴマーの相図はP T F Eと同じであるが、 $C_{20}F_{42}$ 、 $C_{24}F_{50}$ の相図はP T F Eと異なる特異なものであることが明らかとなった。

第7章では、高圧D T Aの結果、P T F Eとまったく異なる相図を示すことが明らかとなった $C_{20}F_{42}$ について、高圧下相転移に伴う比容変化(Δv)を測定し、高圧下相転移におけるエンタルピー変化量(ΔH)やエントロピー変化量(ΔS)など基本的な熱力学的諸量を評価した。そして構造単位1molあたりのエントロピー変化量(ΔS_c)を、 n -アルカンの値と比較し、分子鎖の鎖軸の周りの回転運動が高圧下相転移で活性化することを示した。また2次の相転移が起きる可能性も示唆した。

第8章では、 $C_{20}F_{42}$ の高圧下相転移に伴う構造変化を高圧X線測定により調べ、以下の点を明かにした。

1. 300MPa以上の高圧域でP T F Eの固相Ⅲと類似の結晶構造をとる高圧相が存在する。
2. 300MPa以下の低圧域で、2次の相転移が起きる。

なおこの2次の転移点を含む $C_{20}F_{42}$ の相図も示した。

最後に、一般に結晶性の鎖状有機分子の場合、低分子量から超高分子量へと分子量が増加するにつれ、非晶部分や分子鎖の絡み合い、そして結晶内部の欠陥が増加する。また結晶構造や活性化する分子鎖の動的乱れの種類も変化する。こうした要因の分子量変化の影響が、高圧下相転移および相図にも反映され、分子量による大きな違いとなって現われることが、本論文の研究で明確に示された。

謝 辞

本研究を行なうにあたり多大の御指導ならびに御批判、御討論を頂きました九州大学工学部 松重和美教授に厚く感謝の意を表します。

また 論文作成にあたり御指導、御検討頂きました九州大学工学部 高見澤楸一郎教授、梶山千里教授、および船津和守教授、そして本研究の最初から常に多くの御指導と励ましをして下さいました福岡大学理学部 安庭宗久教授に深く感謝致します。

また 超高分子量ポリエチレン-テトラコンタン2成分系試料の融解挙動に関する研究で 共同研究をさせて頂きました高知大学教育学部 中福千壽教授、高圧X線測定装置の作製において その技術を御教示して頂きました九州大学工学部 堀内俊寿博士、高圧下比容測定の方法を御指導下さいました九州大学工学部 瀧正二氏、そして超延伸ポリエチレン繊維試料を提供して頂きました三井石油化学工業(株) 八木和雄氏に 厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) A. J. Pennings and A. Zwijnenburg, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 17, 1011 (1979).
- 2) P. Smith and P. J. Lemstra, J. Mater. Sci., 15, 505 (1980).
- 3) J. de Boer, H. J. van den Berg, and A. J. Pennings, Polymer, 25, 513 (1984).
- 4) K. Furuhashi, T. Yokokawa, and K. Miyasaka, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 22, 133 (1984).
- 5) P. J. Lemstra and R. Kirschbaum, Polymer, 26, 1372 (1985).
- 6) C. L. Choy and W. P. Leung, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 23, 1759 (1985).
- 7) M. Matsuo, C. Sawatari, M. Iida, and M. Yoneda, Polym. J., 17, 1197 (1985).
- 8) M. Matsuo, J. Soc. Rheol., Jpn., 13, 4 (1985).
- 9) C. Sawatari, T. Okumura, and M. Matsuo, Polym. J., 18, 741 (1986).
- 10) M. Matsuo, C. Sawatari, and T. Nakano, Polym. J., 18, 759 (1986).
- 11) M. Matsuo and C. Sawatari, Macromolecules, 19, 2028 (1986).
- 12) N. A. J. M. van Aerle and P. J. Lemstra, Polym. J., 20, 131 (1988).
- 13) C. W. Bunn and E. R. Howells, Nature, 174, 549 (1954).
- 14) M. Campos-Vallette, M. Rey-Lafon, and R. Lagnier, Chem. Phys. Lett., 89, 189 (1982).

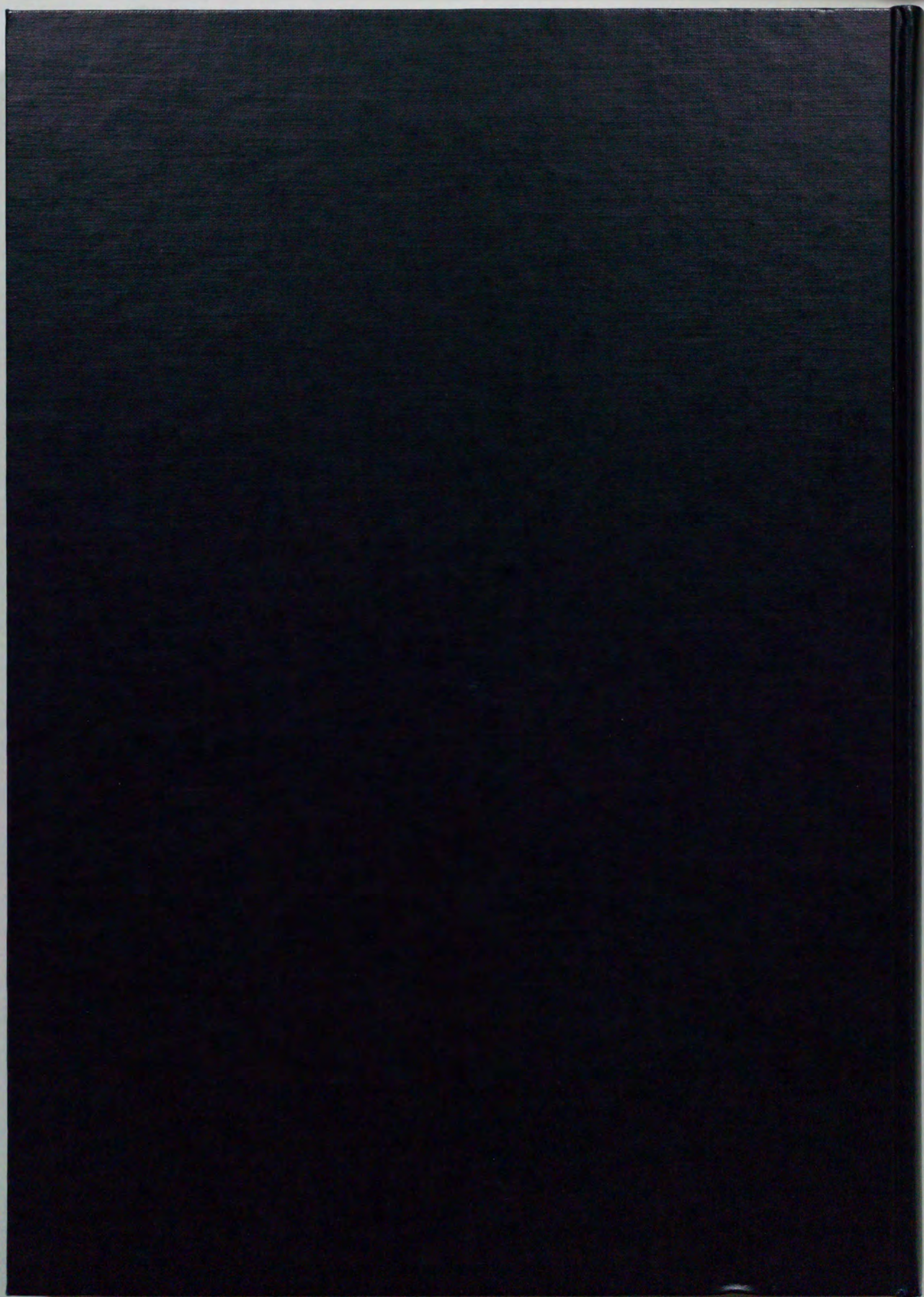
- 15) H. W. Starkweather, Jr., *Macromolecules*, 19, 1131 (1986).
- 16) H. Schwickert, G. Strobl, and M. Kimmig, *J. Chem. Phys.*, 95, 2800 (1991).
- 17) G. Strobl, B. Stuhn, H. Schwickert, and C. Ritter, *J. Chem. Phys.*, 95, 2807 (1991).
- 18) T. Albrecht, R. Jaeger, W. Petry, R. Steiner, G. Strobl, and B. Stuhn, *J. Chem. Phys.*, 95, 2817 (1991).
- 19) B. Wunderlich and T. Arakawa, *J. Polym. Sci.*, Part A, 2, 3697 (1964).
- 20) P. H. Geil, F. R. Anderson, B. Wunderlich, and T. Arakawa, *J. Polym. Sci.*, Part A-2, 7, 3707 (1964).
- 21) T. Davidson and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.*, Part A-2, 7, 377 (1969).
- 22) B. Wunderlich and T. Davidson, *J. Polym. Sci.*, Part A-2, 7, 2043 (1969).
- 23) T. Davidson and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.*, Part A-2, 7, 2051 (1969).
- 24) R. B. Prime, B. Wunderlich, and L. Mellillo, *J. Polym. Sci.*, Part A-2, 7, 2091 (1969).
- 25) C. L. Gruner, B. Wunderlich, and R. C. Bopp, *J. Polym. Sci.*, Part A-2, 7, 2099 (1969).
- 26) D. V. Rees and D. C. Bassett, *Nature*, 219, 368 (1968).
- 27) D. V. Rees and D. C. Bassett, *J. Polym. Sci.*, Part C, 7, 273 (1969).
- 28) D. C. Bassett and B. Turner, *Nature (Phys. Sci.)*, 240, 146 (1972).

- 29) D. C. Bassett, B. A. Khalifa, and B. Turner, *Nature (Phys. Sci.)*, 239, 106 (1972).
- 30) D. C. Bassett and B. Turner, *Phil. Mag.*, 29, 925 (1974).
- 31) D. C. Bassett, S. Block, and G. J. Piermarini, *J. Appl. Phys.*, 45, 4146 (1974).
- 32) A. S. Vaughan, G. Ungar, D. C. Bassett, and A. Keller, *Polymer*, 26, 726 (1985).
- 33) M. Yasuniwa, C. Nakafuku, and T. Takemura, *Polym. J.*, 4, 526 (1973).
- 34) M. Yasuniwa and T. Takemura, *Polymer*, 15, 661 (1974).
- 35) M. Yasuniwa, R. Enoshita, and T. Takemura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 15, 1421 (1976).
- 36) K. Nagata, K. Tagashira, S. Taki, and T. Takemura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19, 985 (1980).
- 37) H. Tanaka and T. Takemura, *Polym. J.*, 12, 355 (1980).
- 38) Y. Maeda and H. Kanetsuna, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 12, 2551 (1974).
- 39) Y. Maeda and H. Kanetsuna, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 13, 637 (1975).
- 40) T. Yamamoto, H. Miyaji, and K. Asai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 16, 1891 (1977).
- 41) T. Yamamoto, *J. Macromol. Sci., D16(4)*, 487 (1979).
- 42) K. Asai, *Polymer*, 23, 391 (1982).
- 43) T. Asahi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 22, 175 (1984).
- 44) S. Miyashita, T. Asahi, H. Miyaji, and K. Asai,

- Polymer, 26, 1791 (1985).
- 45) K. Takamizawa, Y. Urabe, A. Ohno, and T. Takemura, Abstracts of Papers, SPSJ 22nd Symposium, Tokyo, November 8, 1973, p1-447.
- 46) M. Yasuniwa, M. Yamaguchi, A. Nakamura, and S. Tsubakihara, Polym. J., 22, 411 (1990).
- 47) H. H. Hoehn, R. C. Ferguson, and R. R. Hebert, Polym. Eng. Sci., 18, 457 (1978).
- 48) R. C. Ferguson and H. H. Hoehn, Polym. Eng. Sci., 18, 466 (1978).
- 49) M. Yasuniwa, K. Haraguchi, C. Nakafuku, and S. Hirakawa, Polym. J., 17, 1209 (1985).
- 50) M. Yasuniwa and C. Nakafuku, Polym. J., 19, 805 (1987).
- 51) M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, and C. Nakafuku, Polym. J., 20, 1075 (1988).
- 52) P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci., 76, 71 (1948).
- 53) C. E. Weir, J. Research Natl. Bur. Standards, 46, 207 (1951).
- 54) C. E. Weir, J. Research Natl. Bur. Standards, 50, 95 (1953).
- 55) R. I. Beecroft and C. A. Swenson, J. Appl. Phys., 30, 1793 (1959).
- 56) E. S. Clark and L. T. Muus, Z. Krist., 117, 119 (1962).
- 57) R. G. Brown, J. Chem. Phys., 40, 2900 (1964).
- 58) G. M. Martin and R. K. Eby, J. Research Natl. Bur. Standards, 72A, 467 (1968).
- 59) H. D. Flack, J. Polym. Sci., Part A-2, 10, 1799

- (1972).
- 60) S. Hirakawa and T. Takemura, Jpn. J. Appl. Phys., 7, 814 (1968).
- 61) S. Hirakawa and T. Takemura, Jpn. J. Appl. Phys., 8, 635 (1969).
- 62) C. Nakafuku, S. Taki, and T. Takemura, Polymer, 14, 558 (1973).
- 63) C. Nakafuku and T. Takemura, Jpn. J. Appl. Phys., 14, 599 (1975).
- 64) K. Matsushige, S. Hirakawa, and T. Takemura, Mem. Fac. Eng. Kyusyu Univ. 32, 153 (1972).
- 65) K. Matsushige, R. Enoshita, T. Ide, N. Yamauchi, S. Taki, and T. Takemura, Jpn. J. Appl. Phys., 16, 681 (1977).
- 66) M. F. Nicol, J. M. Wiget, and C. K. Wu, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 1087 (1980).
- 67) N. Hiramatsu and S. Hirakawa, Polym. J., 12, 105 (1980).
- 68) C. Nakafuku, M. Yasuniwa, and S. Tsubakihara, Polym. J., 22, 110 (1990).
- 69) Y. Miyamoto, C. Nakafuku, and T. Takemura, Polym. J., 3, 122 (1972).
- 70) B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Vol. 3, Academic Press, New York, N.Y., 1980, Chapter 8.
- 71) J. D. Brady, U. S. Patent 3 067 262 (Dec. 4, 1962).
- 72) G. R. Strobl, J. Polym. Sci., Polym. Symp. Ed., 59, 121 (1977).
- 73) K. Takamizawa, Netsu Sokutei, 16(3), 112 (1989).

74) M. G. Broadhurst, J. Research Natl. Bur.
Standards, Sect. A, 66, 241 (1962).



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

