九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

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6.7X10⁴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2.2X 10⁵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6.7X10⁴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 D S C 融解曲線における吸熱ピーク(分 子量が 6.7 X10⁴以下の試料では、高温側ピーク)のピーク温度(T_P) と潜熱(Δ H)の値を表わしている。また図 5 - 2、3 は、これら T_P(E C C の融点)と Δ H (E C C 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、〇はバルク試料に関 するものである。

図 5 - 2 から明らかなように、粉末試料、バルク試料とも10⁵以下の低分子量-中間分子量域で E C C 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。

- 74 -



(昇温速度4Kmin⁻¹)。

(a)粉末試料, (b)バルク試料。



表 5	-	2
-----	---	---

高圧結晶化試料におけるECCの融点(Tp)と

融解熱(△H)。

	粉末試料		バルク試料	
試 料	Тр	ΔН	T p	ΔH
	(K)	(cal g ⁻¹)	(K)	$(cal g^{-1})$
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

- 77 -



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(TP)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 E C C の融解熱

(Δ H) 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(Tm)と厚み(1) との間には

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

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 一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。

E C C の融解熱Δ H の分子量変化を示す図 5 - 3 では、Δ H 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、Δ H の減少率が大きい。超高分子量域の P E のΔ H は、 P E の理想結晶の融解熱(約70cal/g⁷⁰⁹)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 P E 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

- 80 -

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 P E (分子量 6.7 X 10⁴)の高圧結晶化試料 (粉末試料)の S E M による破断面写真を示す。厚みがほぼ一定で 数μ m にも達する大きな E C C が成長している。

図 5 - 5 に高分子量 P E (分子量 2.2X10⁵)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 P E と同じく巨大な E C C が成長し高次構造も類似しているものの、 E C C 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 E C C 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6.9X10⁵の高分子量 P E 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 E C C 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 X 10⁴)の高圧結晶化試料(粉末試料)の S E M による破断面写真。



-1μm

図 5 - 5

高分子量 P E (分子量2.2X10⁵)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 P E (分子量 2.5 X10⁶)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 μ m より かなり薄く不規則な E C C 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。 E C C 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 E C C 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。

- 84 -



— 1 μ m

(a)

図 5 - 6

高分子量 P E (分子量 6.9 X 10⁵)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。

- 85 -





(a)

図 5 - 7

超高分子量 P E (分子量2.5X10⁶)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。



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、 2.2X 10⁵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 子鎖が充分に伸びきった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 EE結晶化時の分子鎖の配列を妨げ、ECCの成長を起きにくくして いるものと考えられる。

第6章 PTFEオリゴマ-

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(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Muus⁵⁶⁾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 II が現われる。この固相 II では、 中福等⁶³⁾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、PTFE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。



PTFE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

- 91 —

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 Starkweath er¹⁵⁾は、4つの試料C₁₂F₂₆、C₁₆F₃₄、C₂₀F₄₂、C₂₄F₅₀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Schw ickert¹⁶⁾はC₂₀F₄₂(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DT A 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、P TFEとの比較を行なった。

- 92 -

6.2 実験方法

6.2.1 試料

炭素数20及び24の単分散試料 C₂₀F₄₂、 C₂₄F₅₀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 - PTFE)(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(MW)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-PTFEの融点 (Tm=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DTA装置(断面図)。

高圧パイプ;2,冷却管;3,シースヒータ;4,アルメルークロメルシース熱電対;5,高圧容器;6,銅製シール;7,試料;
 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±1MPa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つのアルメルー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 D T A 装置を用いて各試料の高圧下における 相転移挙動を約600 MPa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20-30 K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 (5 Kmin⁻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 2 o F 4 2、 C 2 4 F 5 o お よ び L - P T F E の 固相温度域 での D S C 曲線を示す。 C 2 o F 4 2 の D S C 曲線は、この試料が150K と 201 K 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 2 4 F 5 o は 218 K と 223 K の 2 つの温度 で相転移を起こし、また L - P T F E は 292 K と 303 K で相転移を起こ す。 L - P T F E の 2 つの相転移の温度は P T F E 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 D T A 曲線を示す。 後 で示すように D T A 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。 D T A 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

* D T A 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、DSC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DTA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DTA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 DTA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DTA曲線が得られた。図に示したDTA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。

①300MPa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。

②300-400MPa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)



Pressure (X10²MPa)

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、DTA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Tr3、Tr4が連続して起きる過程 (→Tr3 →Tr4 →) (●) と 相転移Tr5のみ起きる過程 (→Tr5→) (■) 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 (→Tr3→Tr5→ Tr4→)。それ故同じ圧力下でも、測定によって異なったDTA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。

③400MPa以上の圧力域

この圧力域では、→Tr3→Tr4→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 5 の D T A 曲線を示す。 195 MPaの 2 つの相転移Tr1、Tr2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Tr5の単一の吸熱ピークが、また453MPaではTr3、Tr4の 2 つ の吸熱ピークがみられる。

図 6 - 7 は C 2 4 F 5 0 の相図である。基本的には図 6 - 5 に示した C 2 0 F 4 2 の相図と類似している。 C 2 4 F 5 0 の場合、 300-400 MP a 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 3 5 0 - 3 9 0 MP a の圧力域では、 C 2 0 F 4 2 と同じように→Tr 3→Tr 4→ (●) と-> Tr 5-> (■) 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-PTFEのDTA曲線を示す。2つの



図 6 - 6

高圧下における C 2 4 F 5 0 の D T A 曲線 (昇温速度 5 Km i n⁻¹)。



図 6 - 7

C 24 F 50の相図。

●、■は転移点、▲は融点を表わす。各転移点および融点は、
 DTA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Tr1、Tr2の吸熱ピークは約200MPaで単一の吸熱ピークにまとまり、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 - P T F E の相図を示す。図 6 - 1 の P T F E 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 - P T F E は P T F E 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 D T A により、単分散オリゴマ - 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り、一方多分散試料 L -P T F E の相図は P T F E 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 - P T F E 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 P T F E と同じであり、そ れ故 P T F E 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-PTFEのDTA曲線(昇温速度:5Kmin⁻¹)。



●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 ー 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 ベ、 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 ー 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 ー 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C20F42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C20F42、C24F50 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 C20F42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、その圧力をマンガニン圧力計 により±1MPaの精度で測定した。また試料の温度は、セルの近くに 設置したアルメルークロメル熱電対により測定した。

C 20 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 C 20 F 42 の 相図を示す。 点線 1 、 2 は、 C 20 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。

 高圧パイプ;2,アルメルークロメルシース熱電対;
 ,シースヒータ;4,支持部;5,シリコンオイル;
 ,試料;7,ベローズセル;8、金属線;9,高圧容器;
 ,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 C 20 F 42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、まずベローズセル(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0.4752cm³g⁻¹で、圧縮率 は2.125X10⁻¹⁰Pa⁻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Tr3が起きることが予想される380MPa (図7-2の相転移Tr3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Tr5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 Tr5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





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Tr3、Tr4 の温度で不連続的に増加する。相転移Tr3における比容変化は、相 転移Tr4における比容変化よりも大きい。体膨張係数は、相転移Tr3 以下の温度域で9.22X10⁻⁴K⁻¹、相転移Tr3、Tr4の間の温度域で4.83 X10⁻⁴K⁻¹、相転移Tr4以上の温度域で3.50X10⁻⁴K⁻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 D T A の結果から得られた、各圧力下における相 転移Tr3、Tr4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 d T /d P 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 Δ H (1molの分子 あたりのエンタルピー変化量) と Δ S (1molの分子あたりのエント ロピー変化量) は、T、dT/dP および Δ v 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DT A曲線のピーク温度に対応するためである。

・表7-1

C 20 F 42の高圧下相転移 Tr3、Tr4 における

熱力学的諸量。

Tr 3

P MPa	T K	d T∕d P X 1 0 ⁻⁷ K P a ⁻¹	Δ v X 1 0 ⁻² c m ³ g ⁻¹	Δ H k J m o 1 ⁻¹	Δ S	ΔSc JK ⁻¹ mol ⁻¹
4 5 0	324	3.98	1.183	9.98	30.8	1.54
500	343	3.71	1. 270	12.18	35.5	1.78

Tr4

Р	Т	d T / d P	Δv	ΔН	ΔS	ΔSc
MPa	K	X 1 0 ⁻⁷ KP a ⁻¹	X 1 0 ⁻² c m ³ g ⁻¹	k J m o 1 ⁻¹	J K ⁻¹ m o 1 ⁻¹	J K ⁻¹ m o 1 ⁻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
4 5 0	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 Δ S c は、末端基がエントロ ビー変化量に他の構造単位と同じ寄与をすると仮定して

Δ S_c = Δ S / 2 0

から計算した、構造単位(CF2)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△v、△H、△S(または△Sc) 全て、相転移Tr3での値が相転移Tr4での値より大きい。なお、300-400MPaの圧力域で高圧下相転移Tr4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、Tr3の低温側に 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 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Tr4に伴う △ v 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Tr3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^{?0)}。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、C20F42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(ΔSc)から、相転 移Tr3、Tr4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ーアルカンは、 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C₃₃H₆₆(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 Δ H 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

 $\Delta S = \Delta H / T$ $\Delta S_{c} = \Delta S / n$

- 1 2 0 -

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 ー 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、ΔScはnに依存せず一定で、奇数 n ー アルカンに対しては 2.2-3.3JK⁻¹mol⁻¹、また偶数 n ー アルカンに対しては 3.7-4.1JK⁻¹ mol⁻¹の値となることが明かとなった。 なお奇数 n ー 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、 C 2o F 42の相転移Tr3に伴う Δ S cは、 400-500MPaの圧力域で 1.5-1.8JK⁻¹mol⁻¹であり、 奇数 n - アルカ ンの回転相への相転移に伴う Δ S cより幾分小さい。また同じ圧力 域で、相転移Tr4に伴う Δ S c (0.7-0.9JK⁻¹mol⁻¹) は、相転移Tr3 の値の約半分である。 そして相転移Tr3、Tr4の Δ S c の合計 (2.2-2.7JK⁻¹mol⁻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

ベローズセル型の高圧下体積測定装置を用いて、C20F42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、C20F42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Tr3、Tr4において、それぞれ ΔSc=1.5-1.8JK⁻¹mol⁻¹、0.7-0.9JK⁻¹mol⁻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、ベ ロー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、C20F42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

- 123 -

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。

- 124 -

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ークロメル 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 2 o F 4 2 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; C u 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CuKa線 を用い、ラテラルパッキングに対応する回折線はMoKa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 にディフラク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 C u K a 線である。 2 θ = 3.04°の回折線 1 は長周期を与え、 また 2 θ = 17.92°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、

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

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



🛛 8 - 2

室温(296K)、常圧下における C 20 F 42の X 線回折図形。
N i フィルタを通した C u 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。



🛛 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 o K α 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 - 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 。 177 M P a 、 34 3 M P a で も こ の 単 - 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 4 37 M P a 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 - 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C20F42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、C20F42の高 圧下の構造にも成り立つならば、C20F42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C20F42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。 Ζ r フィルタを通した M ο 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C20F42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Tr3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Tr3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、Tr3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、Tr3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Tr3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Tr5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 bを求め、

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

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d₁₁₀、d₂₀₀(d₁₁₀>d₂₀₀)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、8.73Å、5.69Å、1.53⁶³⁾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 3 4 0 K 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 (330 MP a)を表わしている。 d、 L と も 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 - 1 0 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。●(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 (図 6 - 5)、〇(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。Tr6の 2 次転移曲線は、常圧 下におけるTr1、Tr2の共通の 1 次転移点からTr4の 1 次転移曲線まで 伸びる。即ち300MPa以下の圧力域でTr2とTr6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 - 1 1 に、この C 20 F 42の相図と P T F E の相図の比較を示 す。 P T F E の相図は、松重等の詳細な 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⁾。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捩れが完全 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Tr4や 2 次転移Tr6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Tr4が起きることが予想される圧力(330MPa)を 表わしている。



Pressure (X10²MPa)

🖾 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DTA<(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。



(a)



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 0 P T F E の相図は、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 、 II 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。

- 1 4 2 -

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 Tr 3 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 Tr 1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 Tr 1の低温側の固相と Tr 3 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 Tr 3 の低温側の 固相の構造が P T F E 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 P T F E 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。
第 9 章

総括

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。

 拘束しない超延伸PE繊維は、通常のECCの融点(約418K) でほとんど融解するが、強く拘束した超延伸PE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。
 拘束繊維のDSC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PE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 P E と T C の 2 成分系試料 の融解過程を調べ、超高分子量 P E の融解挙動に及ぼす T C 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の融点降下が起き 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。

P E 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 E C C の成長が起きない。即ち、T C 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 E C C 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 E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かとなった。

第6章では、炭素数20、24の単分散PTFEオリゴマーC20F42、 C24F50、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DTAにより詳細に調べ、こ れ迄知られていないPTFEオリゴマーの相図をはじめて作成し、 PTFE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PTFEと同じであるが、C20F42、C24F50の相図はPTFE と異なる特異なものであることが明かとなった。

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 (Δ v) を測定し、高圧下相転移におけるエンタルピー 変化量 (Δ H) やエントロピー変化量 (Δ S) など基本的な熱力学 的諸量を評価した。そして構造単位1mo1あたりのエントロピー変化 量 (Δ S 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、C20F42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. 300 MPa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С20F42の相図も示した。

- 147 -

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 高見澤橄一郎教授、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ーテトラコンタン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

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

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

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

Polymer, <u>26</u>, 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., <u>22</u>, 411 (1990).
- 47) H.H.Hoehn, R.C.Ferguson, and R.R.Hebert, Polym. Eng. Sci., <u>18</u>, 457 (1978).
- 48) R. C. Ferguson and H. H. Hoehn, Polym. Eng. Sci., <u>18</u>, 466 (1978).
- M. Yasuniwa, K. Haraguchi, C. Nakafuku, and
 S. Hirakawa, Polym. J., <u>17</u>, 1209 (1985).
- 50) M.Yasuniwa and C.Nakafuku, Polym. J., <u>19</u>, 805 (1987).
- 51) M.Yasuniwa, S.Tsubakihara, and C.Nakafuku, Polym. J., <u>20</u>, 1075 (1988).
- 52) P.W.Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci., <u>76</u>, 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., <u>30</u>, 1793 (1959).
- 56) E.S.Clark and L.T.Muus, Z. Krist., <u>117</u>, 119 (1962).
- 57) R.G.Brown, J. Chem. Phys., <u>40</u>, 2900 (1964).
- 58) G.M.Martin and R.K.Eby, J. Research Natl. Bur. Standards, <u>72A</u>, 467 (1968).
- 59) H.D.Flack, J. Polym. Sci., Part A-2, <u>10</u>, 1799

(1972).

- 60) S.Hirakawa and T.Takemura, Jpn. J. Appl. Phys., <u>7</u>, 814 (1968).
- 61) S.Hirakawa and T.Takemura, Jpn. J. Appl. Phys., <u>8</u>, 635 (1969).
- 62) C. Nakafuku, S. Taki, and T. Takemura, Polymer, <u>14</u>, 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. <u>32</u>, 153 (1972).
- 65) K. Matsushige, R. Enoshita, T. Ide, N. Yamauchi, S. Taki, and T. Takemura, Jpn. J. Appl. Phys., <u>16</u>, 681 (1977).
- 66) M.F.Nicol, J.M.Wiget, and C.K.Wu, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., <u>18</u>, 1087 (1980).
- 67) N.Hiramatsu and S.Hirakawa, Polym. J., <u>12</u>, 105 (1980).
- 68) C. Nakafuku, M. Yasuniwa, and S. Tsubakihara, Polym. J., <u>22</u>, 110 (1990).
- 69) Y. Miyamoto, C. Nakafuku, and T. Takemura, Polym. J., <u>3</u>, 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, <u>16(3)</u>, 112 (1989).

- 154 -

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



