報 文

一般報文

(昭和49年4月24日受理)

キシレン処理によるポリエチレン
単結晶マットの厚化現象群馬大学工学部 町田 守久・山本 雄三
斉藤 安史・木下 茂武SOME EXPERIMENTS IN THE THICKENING PROCESS OF
POLYETHYLENE CRYSTAL MATS TREATED IN XYLENE

By Morihisa Machida, Yuzo Yamamoto, Yasushi Saito and Shigetake Kinoshita

(Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu-City, Japan)

The morphological changes of polymer crystals during isothermal annealing are usually observed in the medium of air. Single crystal mats of polyethylene (unfractionated) used here were annealed isothermally in xylene for various times. The treated samples were quenched in 0°C methanol and dried in vacuo at room temperature.

The observations of weight loss, long period, molecular orientation and melting point for dried samples were compared with those of the mats annealed directly in air, as a function of treating temperature T_a and time-interval t_a . The main results obtained are as follows;

(1) At the temperature below $T_a = 90^\circ\text{C}$, the weight losses of dried samples were not detectable, where the long spacings of the samples also remained unchanged on the small-angle X-ray pattern like that of untreated original one. It was assumed that xylene acted only as swelling agent for polyethylene at considerably low temperatures.

(2) Upon increasing the temperature higher than $T_a = 92^\circ\text{C}$, the weight losses of dried samples became more noticeable, at the approach of $T_a = 100^\circ\text{C}$ loss-isotherms levelled off after few minutes. In these stages the dissolved polymers recrystallized rapidly at the surfaces of the remaining crystals. It was interesting to note that the small-angle diffraction patterns of the samples treated at $T_a = 92^\circ\text{C}$ ($t_a = 10$ min.) or $T_a = 95^\circ\text{C}$ ($t_a = 1$ min.) showed coexisting of two long periods corresponding to the initial and the increased new thicknesses.

(3) At the temperature between $T_a = 92^\circ\text{C}$ ($t_a < 600$ min.) and 100°C (< 10 min.), the characteristic phenomena on WAXS patterns for the dried samples were that the orientations remained unchanged, and those on DSC thermograms were that the single sharp melting peaks were preserved during the fusion of samples.

(Received April 24, 1974)

1. 緒 言

熱処理による高分子結晶の厚化現象については、二つの機構が提唱されている。一つは結晶状態をほぼ保ち、分子全体の運動により“すべり拡散”をおこし、厚化核を形成し厚化してゆくとする平井ら¹⁾、Peterlin²⁾など

のZweiphasige Neukristallisation説であり、もう一つは、より薄い部分がまず融解し、まだ融解していない部分を核として再結晶し、そのさいより厚い結晶に成長するとする河合³⁾らのEinphasige Rekristallisation説である。しかし実際の厚化には、このような機構が部分的に関与する現象なども知られていて¹⁸⁾、まだ

確定した統一的な結論が出ていないのが現状である。厚化現象は分子鎖の折れたため、高分子の結晶化などの基本的問題にかかわる重要な性質を有していると思われる。

この熱処理は、空気中のdry状態で行われるのが普通であるが、もし適当な媒質中に浮かしてwet状態で実施すれば、dryのときの融解に対して、膨潤、溶解、分解などの作用がおこることが期待される^{4,8,13~15}。これらの処理中に束縛から解放されrelaxした分子鎖は、処理時間や温度などで規定される一層安定な状態を占めるような仕方で再配列するのであろう¹⁷。wet処理では直接その状態における観測が望ましいが、処理試料を冷却、洗浄、乾燥してdry状態にして間接的に処理経過を測定することも多い。

本報では、未分別ポリエチレン(PE)単結晶マットを用いて、従来から報告されている厚化特性を再確認しながら、特に空気中熱処理とキシレン処理した乾燥物とでそれぞれのラメラ層厚の変化にどのような差異があるかを検討した。熱処理媒質としてキシレン液を用いたのは、今回のように空気中の融解挙動に対して溶解挙動を較べるばあい、PEが溶け易いこと、また再結晶化による長周期のデータが得られやすいことなどである。結果的には、空気中処理とキシレン処理とでは、層厚の変化に伴う配向の変化や融解ピークの形など形態的に2.3の相違が認められた。この差異は、キシレン中では部分溶解と再結晶がおこなわれ、空気中熱処理では部分融解、再結晶が生じているとすれば、見かけ上の現象とも解釈できるものであった。以下それらについて、実験事実を主として報告する。

2. 試料の作製と実験方法

2.1 単結晶マットの作製

未分別ポリエチレンHizex 5000 Sを用い、単結晶は0.05%キシレン希薄溶液から等温析出させた。結晶化温度は77~77.8℃と80~83℃の二種類である。以後それぞれを $T_c=77+$ 、 $T_c=80+$ 試料と呼ぶ。結晶化時間はいずれも30時間である。結晶化温度で吸引口過してマットを作製した。マットの厚さは $T_c=77+$ 試料で平均0.19 mm、 $T_c=80+$ 試料では平均0.24 mmであった。作製したマットは紙紙とガラス板に挟み軽いプレス状態で真空乾燥と40℃温度下での乾燥とを重量変化のなくなるまで繰返した。

X線小角測定による長周期は $T_c=77+$ 試料では115 Å、 $T_c=80+$ 試料では120 Åであった。(以後、この $T_c=77+$ 試料、 $T_c=80+$ 試料の未熱処理物を都合でOriginalと呼ぶことにする。)

2.2 熱処理操作

(1) 空気中の熱処理と急冷

単結晶マットを $8 \times 10 \text{ mm}^2$ の短冊形に切り、アルミ箔に包み所定の温度に保った(精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$)エチレングライコール中で熱処理した。アルミ箔に包むさい、試料が熱処理中に外気にふれることのない様十分注意した。所定時間熱処理後ただちに氷水中に入れて急冷した。

(2) キシレン液中の熱処理、急冷と乾燥

所定の温度にセットした400 ccキシレン中でおこなった。熱処理中に溶けてたポリマーの付着を避けるため、92℃から60分以上に処理したものはその度に新しいキシレンと取替えた。未処理試料の重さは平均して0.011 gである。所定時間熱処理後とり出し、冷却後メチルアルコールに約10時間浸漬、それから真空乾燥した。重量損失は精度0.1 mgまでの秤量で求めた。(以後、この試料を単にキシレン処理試料と呼ぶ。)

(3) 昇温、降温による熱処理

Original試料約3 mgを後述のDSC測定器にセットし、 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温、所定の温度に達したならばholdして所定時間熱処理した後、 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温した。室温まで下げたのち、再び $8^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した。この全経過をサーモグラムに記録した。

2.3 X線回折測定

小角X線回折には、理学電機製ローターフレックスを用いた。スリット系は第一スリット0.5 mm ϕ 、第2スリット0.2 mm ϕ のピンホールで主におこなった。カメラ長は300 mmである。

広角X線回折測定は、理学電機製ガイガーフレックスで回折写真をえ、同社製ローターフレックスで回折強度を記録した。

2.4 DSC測定

Perkin-Elmer DSC-1B型を用い、昇温速度は $8^\circ\text{C}/\text{min}$ である。温度補正には安息香酸とインジュームの融点を用いた。融解熱は安息香酸(融解熱33.9 cal/g)を標準物質として算定した。融点は融解ピーク温度をとった。

2.5 シリコンオイル処理

92℃以上でキシレン液中熱処理した乾燥試料は、小角X線回折像が空孔によると思われる中心散漫散乱によって、層厚による回折像がおおわれていて、長周期が測定できなくなる。このため次のようなシリコンオイル処理を行った。

キシレン処理試料を室温で約5時間真空状態に保ったのち、そのままの状態でシリコンオイルに浸す。このばあい膨潤効果が無視できることは、シリコンオイル処理をしなくても長周期の求まる90℃-60分、95℃-30分、1分で熱処理したものと、これをシリコンオイル処理し

てから求めた値とを比較して確かめた¹⁸⁾。

3. 実験結果

3.1 キシレン処理による長周期の変化

処理温度と時間変化に伴う小角回折像を図1に示す。すべてマット面に平行な edge 方向からのものである。写真には $T_c = 77^\circ$ + 試料をのせたが $T_c = 80^\circ$ + 試料も同様な傾向であった。93℃からはシリコンオイル処理したもののである。100℃-10分はシリコン処理していない。

小角回折写真から算定して、60分熱処理での温度による長周期変化を図2に、また各温度における長周期の時間的変化を図3に示した。参考のために、同じ試料に

ついて、空气中で熱処理したばあいえられる長周期変化を図4、図5に掲げた。

これらの実験結果で注目すべき点をあげると次のとおりである。(1)キシレン処理では92℃~93℃付近で突如として長周期の増大が始まる。それ以下の温度ではほとんど長周期の増大はみられない。(2)この長周期の増大は不連続的であって、空气中熱処理のばあいの厚化と挙動が異なっている。(3)時間的にも長周期は不連続的に増大して以後ほとんど変化しない。これも空气中熱処理によるもの(図5)とはやや異なっている。(4)キシレン処理の初期では、小角回折像の92℃-10分、95℃-1分のものにみられるようにOriginal層厚の部分と熱

Fig. 1 Small-angle diffraction patterns of PE crystal mats, annealed in xylene for times (t_a) 1 to 600 min at temperature ranges (T_a) 87–100 °C.

Fig. 2 Lamellar thickness of PE crystal mats annealed in xylene as a function of temperature. (●) $T_c = 77^\circ$ + sample, (○) $T_c = 80^\circ$ + sample.

Fig. 3 Lamellar thickness of PE crystal mats annealed in xylene as a function of time. (—△—) 92 °C, (—▲—) 93 °C, (—○—) 95 °C, (—●—) 97 °C.

Fig. 4 Lamellar thickness of PE crystal mats annealed in air as a function of temperature.
(●) $T_c=77+$ sample, (○) $T_c=80+$ sample.

Fig. 5 Lamellar thickness of PE crystal mats annealed in air as a function of time. (—△—) 125°C, (—□—) 127°C, (—○—) 128°C, (—●—) 130°C.

処理による層厚の増大部分に相当する長周期とが共存している。この共存状態のより大きな長周期は、この時間でほぼ時間の変化を終っている。(5)長周期の増大の速さは処理温度に幾分依存している。すなわち92°Cでは10分でもまだ共存状態にあり、95°Cでは1分で共存状態で、3分では完了している。これは92°Cでは95°Cよりも部分溶解の速度が遅いことに起因するのであろう。

3.2 配向の変化

空气中処理では127°C以上の高温域になると広角X線回折像にはマット面に対して結晶分子鎖が傾いて、 a 軸配向ないしrow structureなどの特殊配向を示すような変化が現れる⁶⁾。われわれの実験では(200), (110)の強度分布の比較から a 軸配向が主であって、結晶 c 軸がマット面の垂線となす傾角 χ_c の値は表1のように変化することが知られた。

しかるにキシレン中の熱処理乾燥物においては、部分溶解が限度に達する100°C-10分以下のいずれの温度に

Table 1 Change of the tilt angle χ_c with the heat treatment in air (temperature T_a , time t_a) of PE crystal mats (crystallized at T_c).

T_c (°C)	T_a (°C)	t_a (min)	χ_c (deg.)
80+	128	60	59.4
		600	64.4
77+	128	60	46.5
		600	52.8

においても広角X線回折像にはOriginalパターンとほぼ同様で特殊配向が見られなかった。したがってキシレン処理のばあいの配向はOriginal試料の配向をそのまま保持するものと考えられる。

3.3 キシレン中熱処理による重量損失

キシレン中ではポリマーが溶解し、マットの重量損失には、ポリマーの溶出と再結晶化物の量とが反映する。60分キシレン中熱処理での重量損失の温度化および各温度における重量損失の時間変化を図6, 図7に示した。温度変化をみると、90°C付近から重量損失が始っている。長周期増大の現れる92°C~93°Cでは15~20%の損失があり、この温度では溶解がかなり大きいと思われる。時間の変化は、各温度とも長周期(層厚)増大が完了する10分あたりまで急激に損失が増大し、その後はゆるやかになって60分を過ぎてからは300分、600分たつて

Fig. 6 Weight loss of PE crystal mats on annealing in xylene as a function of temperature.

(●) $T_c=77+$ sample, (○) $T_c=80+$ sample.

Fig. 7 Weight loss of PE crystal mats on annealing in xylene as a function of time. (—△—) 92°C, (—▲—) 93°C, (—○—) 95°C, (—●—) 97°C.

もほとんど変化しなくなる。これは再結晶化によると思われる。

77+試料に比べて80+試料の損失は温度に対して数%のおくれが認められる。

3.4 処理による融解曲線, 融解熱, 融点などの変化

(1) DSC融解曲線

キシレン中熱処理乾燥物でえられるサーモグラフを, 処理温度別, 処理時間別に画いて図8に示した。重量損失のほとんどない90℃までのサーモグラフはOriginal試料にみられる三つの融解ピークの痕跡を残している。重量損失が10数%で溶解が進んでいると考えられる92℃付近から単一ピークとなる。シャープな単一ピークは98℃まで続き, 100℃ではバルクと同じ融解曲線になっている。

時間的にみると, 処理温度95℃のばあい, 1分ではOriginal試料と同じ低温側ピーク領域を残している。10分でそれが消滅してシャープな単一高温側ピークとなり, 以後このピーク温度は600分たっても変わらない。

図には77+試料のばあいを示したが, 80+試料のサーモグラムもほとんど同様に経過する。ただOriginal試料では三つの融解ピークのうち中央領域が高温領域より大きくなっている点が相違する。しかし処理温度92℃以上, 時間10分以内に逆転して, その後は高温側単一ピークが形成される。

いずれにしても, サーモグラムが鋭い単一ピークとなることはキシレン処理の特徴である。空気中熱処理のばあいは, 融解ポリマーが再結晶化を完了しない分だけ冷

Fig. 8 DSC thermograms of PE crystal mats annealed in xylene for different temperature and for various times.

却時に固化することによってサーモグラムには二重ピークを形成する¹⁶⁾。

(2) 融解熱

サーモグラムから求められた融解熱は, 60分処理のものについての温度変化が図9のように, また処理時間に対する変化が図10のようになる。時間に関しては, 短時間で一度融解熱が減少し再び増大する。この傾向は

Fig. 9 Heat of fusion of PE crystal mats annealed in xylene as a function of annealing temperature. (●) $T_c=77+$, (○) $80+$.

Fig. 10 Heat of fusion of PE crystal mats annealed in xylene as a function of annealing time.

Fig. 11 Heat of fusion of PE crystal mats annealed in air as a function of annealing temperature. (●) $T_c=77+$, (○) $T_c=80+$.

空気中の熱処理 (図 12) でもみられる。キシレン処理における融解熱の温度依存性は、温度とともに多少増加している程度である。空気中熱処理のばあい (図 11) のように、配向変化を伴う高温域で融解熱が減少するという明白な現象はキシレン処理試料では認められない。

(3) 融点

キシレン処理による融点の変化は、60 分処理での各温度に対するもの、各温度での時間によるものを示すと、

Fig. 12 Heat of fusion of PE crystal mats annealed in air as a function of annealing time.

Fig. 13 Plot of melting temperatures of PE crystal mats annealed in xylene as a function of temperature. (●) $T_c=77^\circ$, (○) $T_c=80^\circ$.

Fig. 14 Plot of melting temperatures of PE crystal mats annealed in xylene as a function of time.

Fig. 15 Plot of melting temperatures of PE crystal mats annealed in air as a function of temperature. (○●) $T_c=77^\circ$, (△▲) $T_c=80^\circ$.

Fig. 16 Plot of melting temperatures of PE crystal mats annealed in air as a function of time.

それぞれ図 13, 図 14 のとおりである。温度変化では 93°C までほとんど変わりがなく、95°C から上がり始める。時間的には高温になるほどその上昇が顕著になっている。空気中熱処理のばあい (図 15, 図 16) に高温域で特徴的となる、時間的に上昇する高融点と時間的に低下する低融点との両者の存在という現象¹⁾は見られなかった。

3.5 表面エネルギー ($T_m - l^{-1}$ 関係)

キシレン処理した PE 単結晶 マットの乾燥物について、サーモグラムの融点 T_m とその長周期 l の逆数から図 17 に示すような $T_m - l^{-1}$ 関係がえられる。測定可能範囲が狭いため多少無理ではあるが、直線関係があると思われるので Hoffman-Weeks 式を適用してみる。すなわち

Fig. 17 Plot of the melting temperature (T_m) against reciprocal of the long period (l) for PE crystal mats annealed in xylene.
(a) $T_c = 77+$, (b) $T_c = 80+$.

Table 2 Estimates of T_m^0 , a_e for PE crystal mats annealed in xylene.

T_c (°C)	T_a (°C)	T_m^0 (°C)	a_e (erg/cm ²)
77 +	77~98	141.8	92
80 +		137.8	57

$T_m = T_m^0 (1 - 2a_e / \Delta h_f l)$ で近似する。 T_m 観測点 T_m^0 平衡融点, Δh_f 融解熱, a_e 表面エネルギー, l ラメラ厚である。

$l = \infty$ に外挿してえられる T_m^0 の値と, $\Delta h_f = 2.8 \times 10^9$ erg/cm³ において^{6,8)} 求めた a_e の値を表 2 に示した。この程度の値は, Huseby, Bair⁸⁾ がキシレン溶媒の存在下で求めた $T_a^0 = 113.7 \pm 1.2^\circ\text{C}$, $a_e = 93 \pm 8$ erg/cm² および溶媒のないばあいの $T_m^0 = 145.8 \pm 1^\circ\text{C}$, $a_e = 89 \pm 5$ erg/cm² の値と較べて, ほぼ妥当なものである。

ここで比較のために, 溶媒のない空气中熱処理によってえられる $T_m - l^{-1}$ 関係を図 18 に示した。われわれの試料のばあい, 処理温度 123°C 付近を境にして高温側, 低温側で異なった傾きをもった直線を生じている。それぞれの直線が Hoffman - Weeks 式に従うと仮定し, T_m^0 , a_e の値を求めると表 3 のようになる。低温域の T_m^0 の値は通常の平衡融点にくらべて低くなっているが, 高温域の

Fig. 18 Plot of the melting temperature (T_m) against reciprocal of the long period (l) for PE crystal mats annealed in air.
(closed) $T_c = 77+$, (open) $T_c = 80+$.

Table 3 Estimates of T_m^0 , a_e for PE crystal mats annealed in air.

T_c (°C)	T_a (°C)	T_m^0 (°C)	a_e (erg/cm ²)
77 +	~123	130.1	14.2
	125~128	143.9	135.9
80 +	~121	135.6	36.3
	125~128	144.9	127.8

それはほぼ近い。また a_e の値は通常の $30 \sim 180$ erg/cm² にくらべて⁶⁾, 低温域ではかなり低く, 高温域では高い方である。

キシレン処理試料の表面エネルギーが空气中熱処理の低温側, 高温側処理域でえられる値の中間値をもつことが注意される。

4. 実験結果の考察

4.1 キシレン処理における層厚の変化

キシレン中の熱処理については, 平井ら¹⁾ はキシレン飽和溶液中で熱処理しても空气中熱処理と同じような厚化反応が起こると報告している。そしてキシレン中では 80°C でおおよそ空气中の 120°C におけると同じ速度で厚化が進むとしている。

また Holland¹⁾ は希薄溶液から単結晶を析出し, このサスペンションをゆっくり heating して, そのモロロジー変化を電子顕微鏡で調べて, heating で結晶端の部分溶解が生じ溶解ポリマーは再結晶して更に heating すると緑だけ結晶のまま残り, 内側が溶解している “picture-frame” 結晶を観察している。そしてキシレン処理では, 未溶解結晶を便宜上の核として再結晶が生じ

るのであって、平井らがいうような空气中熱処理におけると同じく creep up によってある厚さから他の厚さに結晶層が増大するとする見解には同意していない。

われわれの実験は、単結晶 マットによる測定であるが、キシレン中の熱処理は Holland と同じように pure の溶媒あるいは希薄溶液中で行われている。長周期(層厚)の変化は図 2, 図 3 で示したように 90℃~92℃まで Original の層厚のままであり、92℃~93℃で突如 160 Å~175 Å の値に増大し、この温度では図 6, 図 7 に見られるように重量損失が 15~20% とかなり多くなる。これは図 9, 図 10 の融解熱の変化を併せ考えることによりキシレン処理中にマット内では部分溶解が生じ溶解ポリマーが再結晶しているとみてよいであろう。試みにキシレン希薄溶液から等温結晶化で成長するポリエチレン単結晶の厚さを、従来の報告から調べてみると、表 4 のとおりである。これらの値は本実験でえられる図 2 の値にほぼ匹敵している。

Table 4 Lamellar thickness (l) of PE crystals grown from dilute solution in xylene.

T_c (°C)	l (Å)	Ref
90	145	8)
	141	9)
	142	10)
	154±1	11)
92.5	172±1	11)
95	178	8), 12)
100	275	10)

なお注目すべきことは、Original 層厚部分とキシレン処理で増大した層厚部分が、小角 X 線回折像に鮮明に現われるほどの共存状態があって、この状態あるいは増大完了までは重量損失が比較的多くて、完了後は長周期(層厚)の変化がなくなると共に重量変化もほとんどみられなくなることである。そしてその際、分子鎖の配向はほぼもとのままを保持している。以上の事実、キシレン液中の熱処理においては Original 結晶の弱い部分からまたは結晶の端部分から溶解を始め、重量損失にあずからない溶解部分が、残存している結晶の配向と揃って、その温度で規定される層厚で再結晶する、という機構で説明される。これは Holland が電子顕微鏡観察からえた結論にほぼ一致するものである。

4.2 空气中熱処理における厚化過程との現象的な差異

空气中の熱処理では、キシレン液中におけるような溶解による重量損失はおこらない。このばあい溶解に相当する現象はポリマーの融解である。融解ポリマーは熱処理中その温度と時間で定まる分量だけ再結晶化する。再

結晶しない融解状態で残っている分は、試料を急冷する時に、一度に結晶するであろう。

われわれの試料についていえば、処理温度 $T_a=118^\circ\text{C}$ までは長周期が 150~160 Å であり、そのサーモグラムには Original 試料にみられる三つの融点ピークの痕跡が残っていて、ほぼ初めの形態が保持されている。広角 X 線回折像でも分子鎖の配向は変っていない。この温度域では融解が少く、大部分がすぐ結晶化してしまうものと思われる。 $T_a=121^\circ\text{C}$ 付近ではサーモグラムは高温寄りには単一融点ピークをもったものとなる。 $T_a=123^\circ\text{C}$ 付近からは、その融点を図 15 に示したように、低温側ピーク領域が出てきて、 $T_a=128^\circ\text{C}$ まで高温側ピーク領域と二つの領域をもったサーモグラムとなる。このとき長周期は図 4 で見たように急激に増大し、分子鎖も 3.2 項で述べたような特殊配向をする。

熱処理温度 $T_a=123^\circ\text{C}$ ~ 128°C の段階では、再結晶部分と融解部分とが共存状態にある。融解部分は試料の急冷によって結晶物となるであろう。サーモグラムの低温側ピーク領域の形成が、この急冷結晶物に因するという見解は前田ら⁴⁾の述べているところであり、われわれも同様な手法でこれを確かめた。

$T_a=130^\circ\text{C}$ ではサーモグラムは単一ピークを示すが、これは $T_a=128^\circ\text{C}$ までの低温側ピーク領域が 100% になったものと考えることができる。そこでサーモグラムのこの領域の全体に対する比率をとって、処理温度 T_a 、処理時間 t_a に対して画けば、熱処理中その時点で残存する融解ポリマー量の目安となる。図 19 にこれを示す。ただし低温側ピーク領域の分離は、その裾で切線をひいてベースラインまで外挿しておこなった。この図で縦軸が 100% と曲線との間隔は、処理時間に対して、融解したものが再結晶化する分率を表わしている。 T_a が高くなっても時間 t_a が経過すれば再結晶化の量は増えてゆく。このばあい先に図 16 で示したように低温側ピーク領域の融点が時間的に減少していることは、分別結晶化が行われていることを思わせる。また仮に空气中の融解ポリ

Fig. 19 Plot of the ratio of ΔH_f with lower melting temperature and total ΔH_f of PE crystal mats annealed in air as a function of annealing time.

マーがキシレン中では溶出するとすれば図 19 の曲線を積分したものは、キシレン中熱処理のばあいの重量損失 (図 7) に関連づけられるであろう。キシレン中でも分子量の小さいものが先に溶出してしまつて、再結晶化は分別的におこなわれると考えられる。なお先に 3.2 項で述べた空气中熱処理の厚化に伴う特殊配向は、この再結晶化の過程で形成される。この際、配向を保持した未融解部分の存在を必要とするようである。未融解部分を何らかの支持物として特殊配向が形成されることは、128°C-60 分熱処理したものを冷却後再び 125°C-60 分処理すると、広角回折像が直接 125°C で熱処理したものにほぼ戻ること、また低温から逐次 60 分づつの熱処理と急冷を繰返して最後に $T_g=128^\circ\text{C}$ としたものは配向が Original 試料と同程度であるし、 $T_g=130^\circ\text{C}$ のものは直接 128°C で熱処理したものと同様な配向となる、などからも推定される。

キシレン中の溶解分子鎖にくらべて、空气中的融解分子鎖は束縛状態にあって運動の自由度が少いため、このような形態的な差を生じるのであろう。

5. 結 論

未分別ポリエチレンを用い、キシレン希薄溶液から単結晶マツトをつくり、乾燥後にキシレン液中で所定の温度、時間で熱処理をおこなった。処理の終了時点で急冷し乾燥した試料について、キシレン処理によって生じる層厚の増大を考察した。実験結果の主なものはおりのとおりであった。

1) 重量損失は処理温度 90°C 付近から始まり、それまでは長周期は変化しない。長周期の増大があらわれる 92°C-93°C では重量損失が 10-20% となる。そのばあい時間的には重量損失も 10 分以内で大部分が決まり、60 分以後は 600 分経ってもほとんど変わらない。

2) 90°C-10 分また 95°C-1 分処理試料の小角回折像に、未処理時の層厚と処理によって増大した層厚に相当する二つの長周期が併存して現われる。

3) 空气中熱処理試料の広角回折像でみられる分子鎖の特殊配向は、キシレン処理のばあいは現われず配向は変化しない。

4) 融解サーモグラムは、急冷後のものであるにもかかわらず、92°C 以上処理試料でシャープな単一ピーク領域のみである。ピーク温度と長周期の $T_m - l^{-1}$ 関係からえられる表面エネルギー σ_e の値は、92-57 erg/cm² の程度である。

以上の結果は、異った処理温度・時間の試料に対して

処理終了時に施す急冷・乾燥操作が異った影響を与えないとすれば、キシレン液中の Wet な状態での熱処理に伴う層厚の増大を反映した現象と考えてよい。この際、層厚はほぼ一段階で増大し、その処理温度で規定される厚さになっていることからみて、キシレン処理による層厚の増大は溶媒の存在下でのポリマーの溶解-再結晶化の過程によるであろうことが推論された。なおキシレン中の溶解-再結晶化は、空气中熱処理における融解-再結晶化の機構とも類似しているように思われる。空气中のばあいは、キシレン溶媒が存在しないことによって、再結晶における特殊配向⁷⁾ など、現象的には違った形態があらわれるのであろう。

なお未融解部分に creep-up が起こるかどうかなどの一層詳細な検討については、膨潤と溶解とが区別できるような媒質中での測定、また PE を結晶化させる程度が異ったキシレン以外の溶媒などを用いた実験を行った上で改めて行う必要があると考える。

文 献

- 1) 平井西夫, 光畑照久, 山下祐彦; 高化, 18, 33 (1961)
- 2) A. Peterlin; *J. Polymer Sci., Part-B 1*, 279 (1963)
- 3) T. Kawai; *Kolloid-Z., u. Z. Polymere*, 201, 104 (1965)
- 4) V. F. Holland; *J. Appl. Phys.*, 35, 59 (1964)
- 5) M. Maeda, K. Miyasaka and K. Ishikawa; *J. Polymer Sci. Part A-2*, 8, 1865 (1970)
- 6) F.J. Baltá Colleja, O.C. Bassett and A. Keller; *Polymer*, 4, 296 (1963)
- 7) 河合 徹; 高分子, 15, 898 (1966)
- 8) T.W. Huseby and H.E. Bair; *J. Appl. Phys.*, 34, 4969 (1968)
- 9) K. Ishikawa, K. Miyasaka and M. Maeda; *J. Polymer Sci. Part A-2*, 7, 2029 (1969)
- 10) A. Peterlin; *Makromol. Chem.*, 74, 107 (1964)
- 11) L. Mandelkern, R.K. Sharpe and J.F. Jackson; *Macromolecules*, 3, 454 (1970)
- 12) P.J. Roe and H.E. Bair; *Macromolecules*, 3, 454 (1970)
- 13) Y. Udagawa and A. Keller; *J. Polymer Sci. A-2*, 9, 437 (1971)
- 14) E. Evgüz and L. Mandelkern; *Polymer letter*, 10, 631
- 15) A. Nakajima, S. Hayashi and N. Nishimura; *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 229, 107 (1967)
- 16) E.W. Fisher and G. Hinrichsen; *ibid*, 247, 858 (1971)
- 17) I.C. Sanchez, J.P. Colson and R.K. Eby; *J. Appl. Phys.*, 44, 4332 (1973)
- 18) M. Takayanagi, F. Nagatoshi; 九州大学工学部紀要, 24, 33 (1965), 高柳; 高分子科学の展望, 1970, p. 207.