- 6) 松元孝子, 江原勝夫, 池上 昇, 河合 徹, 前田 弘邦; 織学誌, **25**, 5 (1969)
- 7) 山下祐彦, 物延一男, 小林恵之助; 第23回高分子討論会講演要旨集(1), p.401 (1974)
- 8) P. F. Dismore and W. O. Statton; *J. Polym. Sci. C*, No. 13, 133 (1966)
- 9) 三石幸夫, 池田守男; 高化, **23**, 319 (1966)
- 10) G. Gee, P. N. Hartley, J. B. M. Herbert and H. A. Lanceley; *Polymer*, **1**, 365 (1960)
- 11) R. S. Witte and R. L. Anthony; *J. Appl. Phys.*, **22**, 689 (1951)
- 12) J. D. Ferry and R. A. Stratton; *Kolloid-Z.*, **171**, 107 (1960)
- 13) E. A. DiMarzio; *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **68A**, 611 (1964)
- 14) T. Ishinabe; *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 1029 (1971)

(昭和50年9月29日受理)

fold測定法における問題点*

ユニチカ株式会社中央研究所 田川高司・田淵稔英
鹿島 勝

ON THE PROBLEMS CONCERNING THE METHOD OF EVALUATION OF CHAIN FOLDING*

By Takashi Tagawa, Toshihide Tabuchi and Masaru Kashima

(Research & Development Center, UNITIKA Ltd. 23 Kozakura, Uji City, 611, Japan)

Changes in the processes of drawing and/or annealing of polyethylene films were clearly shown by C_f values as described in the previous reports. However, it was also found some anomaly that the C_f does not depend on lamellar thickness (long period). These results were found in comparison of C_f values of solution grown crystals with those of melt grown crystals. In this report two series of the specimens having different lamellar thickness were prepared. The one was solution grown lamellae crystallized at different temperatures and the other those thickened by annealing at different temperatures. The theoretical relationship between C_f and long period was found in the former but not in the latter. Another anomaly was found in a melt-quenched specimen which has low degree of crystallinity. From these results, it was considered that the anomaly would be attributed to the difference between the fold conformation of the lamellae crystallized from solution and that from melt.

(Received September 29, 1975)

1. 緒 言

前報^{1,2)}では著者らが考案した方法によって、ポリエチレン固体中の fold 量を測定した結果について述べた。そこでは、a 軸配向ポリエチレンインフレーションフィルムを延伸する際の延伸方向、延伸倍率、延伸温度が分子鎖の unfolding に及ぼす影響や、延伸フィルムを熱処理した際の refolding の状態など、一つの出発試料に順次ある種の処理をほどこした一連のサンプルについては、一応 reasonable と思われる結果を得た。しかし、個々のデータについて詳細に調べると、いくつかの測定値に

ついては不可解な問題点のあることもわかってきた。本報ではこれらの問題点を取りまとめ、この測定方法の適用し得る範囲などについて考察を加えたい。

2. 実 験

2.1 試 料

(a) ポリエチレン単結晶：層厚の異なるポリエチレン単結晶試料は Sholex 6009 をキシレンあるいはジフェニールエーテルの 0.1% 溶液から、種々の温度で等温結晶化させることによって得た。得られた結晶は高温浴別して配向マットをつくり、X 線小角散乱測定から常法によってラメラの厚さを求めた。各試料の調整条件を表 1 に示した。

(b) ポリエチレンフィルム：第 2 報で使用した a 軸配

*この報文を「ポリエチレンにおける folding, unfolding について (第 3 報), Chain Folding and Unfolding in Polyethylene (Part 3)」とする。

Table 1. Solution grown crystals having different lamellar thickness.

Sample No.	Crystallizing conditions			
	Solvents	Temp. (°C)	Conc. (%)	Long period (Å)
1	p-Xylene	80	0.1	113
2	p-Xylene	90	0.1	149
3	Diphenyl ether	120	0.5	217

向インフレーション膜を用いた。また必要に応じてこのフィルムをアルミ箔にはさみ、じゅうぶん高温で溶融後水中に投入して結晶性の低いフィルム状試料とした。

(c) 熱処理：上述の単結晶あるいはフィルム試料に関する熱処理は、インストロン社製の引張試験機用加熱炉（熱風循環式）を使用し、所定温度の $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内にコントロールされた窒素ガス雰囲気中で所定時間行なった。

2.2 測定

赤外スペクトルの測定および波形解析の方法は、すべて第2報に準じた。

3. 結果および考察

3.1 単結晶の厚さと C_f 値

希薄溶液から析出させたポリエチレン単結晶の表面は一般に regular fold で覆われていると考えられている。仮に結晶の単位表面積当りの fold の数が同じで、fold の conformation も同一であるとすれば、試料中の fold 量はラメラの層厚の増大に反比例して減少する筈である。図1はキシレンおよびジフェニールエーテルからそれぞれ表1に示した条件で等温結晶化させたポリエチレン単結晶の fold 量 (C_f) を、各試料の小角散乱長周期の逆数に対してプロットしたものである。いま、ラメラの厚さと C_f 値との上述の関係を層厚 113 Å の基準サンプルの点を通して引くと、図1の直線のようになる。層厚 149 Å、217 Å の試料に対する各 plot はこの直線よりやや低い C_f 値を示したが、傾向としてはほぼ上述の関係

Fig. 1 Relation between C_f and lamellar thickness of solution grown polyethylene crystals.

をあらわしているものといえよう。

3.2 単結晶の熱処理による厚化と C_f 値

厚さ 113 Å のラメラからなる基準単結晶の配向マットおよび無配向マットを出発試料とし、これらを同時に順次 $90^\circ \sim 120^\circ\text{C}$ 、各5時間熱処理して、前者は小角散乱長周期によるラメラ厚さの測定に、後者は赤外スペクトルの測定から C_f 値の算出に供した。図2に熱処理温度に対する C_f 値変化の様子を示した。熱処理による長周期の変化があらわれる 95°C 付近の温度から、熱処理温度の上昇にともなって、 C_f 値に顕著な低下が認められる。図1と同様に、 C_f 値を長周期の逆数に対して plot すると図3に示すように大部分の測定点が1本の直線上（破線）に並ぶ。しかし、基準単結晶を出発点として、 C_f 値がラメラの厚さの増加とともに計算どおりに減少するものとすれば、直線は原点を通る実線のようになる筈で、ここで得られた直線関係は屈曲から外れた勾配を示し、図1と同様、 C_f 値はやや低い値に実測されることを示している。

3.3 Bulk 試料と単結晶試料の C_f 値

第2報²⁾の図2および図4で示された未延伸ポリエチレンインフレーション膜の C_f 値はともに 1.0 付近の値を

Fig. 2 C_f vs annealing temperature of single crystals. Fig. 3 Relation between C_f and lamellar thickness of annealed polyethylene single crystals.

示している。これらの試料は a 軸配向で、それぞれ 252, 275 Å の長周期をもつことがわかっていて、いま、前項 3.1, 3.2 で示したような C_f 値とラメラの厚さとの間の関係を考慮するならば、層厚 113 Å の基準単結晶と、ラメラ厚がその 2 倍以上もあると考えられる長周期 250~275 Å の未延伸フィルムがともに同じ C_f 値 1.0 を示すことは不可解である。バルク試料の場合、単結晶と同様にラメラの表面が全て tight な fold で覆われているとは考え難いし、ラメラ表面の irregular fold や試料中の disorder 部分が影響を及ぼしているかも知れないので、この未延伸フィルム (Sholex 6009) を、結晶分子鎖間の sliding が可能で、かつ、ラメラの厚化をあまり生じさせないような比較的低温度 (90°C) で長時間 annealing して、irregular fold の regular 化および disorder 部分を安定化させるための処理をほどこし、 C_f 値に与える影響をみた。結果を図 4 に示した。 C_f 値は約 2 時間の熱処理で 0.8 付近まで低下するが、ここではほぼ平衡に達し、それ以上は減少しない。このようにバルク試料の C_f 値が長周期から予想される値より高くなる傾向は、図 2 および図 5 においても見出される。これから、バルク試料と単結晶試料の C_f 値はラメラ厚さあるいは長周期との間にそれぞれ別個の関係があり、同一には律し得ないことが示唆された。

3.4 非晶部分の C_f 値測定に及ぼす効果

図 5 はじゅうぶん高温で熔融した Sholex 6009 の未延伸フィルムを氷水で急冷して出発試料とし、これを 70~130°C の種々の温度でそれぞれ 24 時間 annealing して得た結果である。この場合、メルトー急冷試料および熱処理があまり効かない 70°C 程度の annealing 試料の C_f 値は意外に大きく、1.6~1.7 の値となる。この値は 80~100°C の比較的低温度の熱処理で急激に低下し、90°C 付近で C_f は 1.0 程度となり、さらに高温で熱処理すると漸次減少して 125°C 付近では 0.5 以下となる。ここで得られた 100°C 以上の熱処理試料に対する C_f 値はほぼ reasonable であるが、メルトー急冷および 70°C 程度の低温熱処理試料にみられる高い値は、試料中の fold の含量をそのまま示しているとは思われない。試料調整の条件からみて、これらの試料中にはかなりの量の disorder 部分が存在するものと想像される。Koenig⁹⁾ による C_f 算出式の誘導の過程では disorder による寄与が消去されているが、その方法によ

て求めた C_f 値にこのような異常な値が得られることは、この式を適用する場合に一つの適用限界の存在することを物語っている。

3.5 配向が C_f 値測定に及ぼす効果

(a) 非晶鎖の緊張による影響： C_f 値測定に用いた赤外バンドは GG, GTG* conformation に帰属されている。上述のように disorder 部分の寄与は C_f 値を算出する式の誘導の際に消去されている筈であるが、實際上、非晶鎖を緊張することによって C_f 値にどの程度の影響

Fig. 4 C_f vs annealing time of the polyethylene film annealed at 90°C.

Fig. 5 C_f vs annealing temperature of the melt-quenched polyethylene films.

Table 2. The effect of stretching molecular chain in amorphous regions upon C_f value.

Sample No.	Conditions of the specimen	Tension	C_f
1	Undrawn polyethylene film (Sholex 6009)	Relaxed	1.03
2	Sample No. 1 drawn to just before start necking	Stretched	1.02
3	Sample No. 1 drawn 7 times to machine direction	Relaxed	0.52
4	Sample No. 3 stretched further 20%	Stretched	0.49
5	Sample No. 1 drawn 10 times to machine direction	Relaxed	0.40
6	Sample No. 5 stretched further 20%	Stretched	0.44

があらわれるかを調べた。すなわち、非晶部分の緊張状態がかなり相違するであろうと思われる表2の各試料の赤外スペクトルから C_f 値を求めたところ、表から明らかとなっており、緊張の有無は C_f 値に対してほとんど影響を及ぼさないことを認めた。

(b) 結晶配向の影響：本研究では赤外スペクトルの測定に未偏光ビームを用いた。この場合、例えばa軸配向未延伸フィルムが延伸によってc軸配向にかわる際のように、ある条件下で結晶が特定の向きに配向すると、赤外吸収強度に配向の影響があらわれ、正確な値が得られなくなる懸念がある。そこで、ビームコンデンサーと試料傾斜装置とを備えた赤外測定装置を用いて、a軸配向未延伸フィルムの膜面を入射ビームに対して垂直な種々の軸のまわりに各45°まで傾けてスペクトルを測定し、結晶配向が C_f 値に与える影響をcheckした。その結果、試供のインフレーション膜程度の結晶配向分布では測定値はいずれも実験誤差内に入り、 C_f 値の測定結果に影響を及ぼさないことを確かめた。

以上の実験結果から、本方法によるfold量評価の問題点を以下のように考察した。

大きいX線長周期をもつ未延伸フィルム試料の C_f 値が、長周期の比較的小さい基準単結晶試料の C_f 値と同レベルである点については適確な説明はできない。ポリエチレンのfold構造の詳細については現在でも不明な点が多いが、M. I. Bank⁹⁾らは溶液から結晶化させた単結晶が(110)foldであるのに対し、メルトから結晶したバルク試料中のラメラは(200)foldが優勢であることを述べている。この説に従えば、同じポリエチレンのtight foldにも2つのタイプが存在することとなり、各foldはそれぞれ異なる分子吸光係数を持つ筈であるから、Koenigの方法に立脚してそれらを区別することなく画一的に扱った第1報の式(3)の誘導には問題があろう。しかしこの点に対する解決は、単結晶やバルク試料中のfold構造がもっと明確にならないかぎり得られそうもない。急冷した未延伸試料における C_f 値が極端に大きくなることや、熱処理によって厚化させた試料での C_f 値の減少が理屈と合致しない点も、それぞれの試料状態におけるfoldのconformationが基準単結晶試料のそれから大きくはずれたために起ったものと考えざるを得ない。

以上はfold構造の相違を問題にしたが、他方、disorder部分の構造について考えると、未延伸低結晶化試料のdisorder部と高延伸高結晶化試料中のそれとは、disorder状態にも相違がある筈で、延伸途上においても延伸倍率の増加とともにdisorder部分の凝集状態、配向状態には変化を生じているものと思われる。従って、

これらの吸光係数を画一的に1つの値として扱うことも理論上問題である。しかし、fold構造やdisorder部分の各々の状態を区別してfold量を算出することは、それらの構造やその分率および対応する分子吸光係数が明らかでない現状では処理するすべがない。従ってKoenigら⁹⁾の導いた方法は理論上の無理をある程度容認して、実際的な実行を可能にしたものとみななければならない。このような観点からこれまでの実験結果をふり返ると、ある出発試料に順次段階的な処理を加えて行なった実験では、いわゆる相対値として比較的reasonableな結果が得られ、構造変化の考察などに有用な知見を与えるが、溶液結晶化と熔融結晶化のように結晶化条件の大幅に異なる試料や、tightなfold構造から著しくへだたったfoldを含むような試料に対してfold量の絶対値を求めることは、この方法においてもかなりの無理があるものと思われる。

4. 結 論

種々の結晶化条件で調整した異なる層厚をもつ単結晶試料、種々の温度で熱処理し、異なる程度に厚化させた単結晶、メルトー急冷した未延伸フィルムに種々の温度の熱処理をほどこした試料についてX線長周期と C_f 値の関係をしらべた。その結果、fold構造のtightな単結晶試料では C_f 値と層厚の間にreasonableな関係がみられるが、厚化した単結晶、メルトー急冷試料などでは、X線長周期から期待される C_f 値と異なり不自然な値となる。この原因はfold量を求める式において、各試料におけるfold構造およびdisorder部分の構造の差異を無視し、画一化して計算したために生じたものと考察した。

付 記：本研究を行なうにあたり終始御懇切な御指導をいただきました京都大学化学研究所小林恵之助教授、片山健一助教授に深謝の意を表します。なお本研究に関する一連の発表は繊維学会年次大会(1970)、高分子討論会(1970, 1971)、高分子年次大会(1973)および繊維学会第7回関西繊維セミナー(1974)で行なった。

文 献

- 1) 田川高司, 田淵総英, 鹿島 勝; 織学誌, **31**, T-482 (1975)
- 2) 田川高司, 田淵総英, 鹿島 勝; 織学誌, **32**, T-67 (1976)
- 3) J.L. Koenig and D.E. Witenhafer, *Makromol. Chem.*, **99**, 193 (1966)
- 4) M.I. Bank and S. Krimm, *J. Polymer Sci.*, A-2, **7**, 1785 (1969)