報 文

一般報文

(昭和 51 年 8 月 9 日受理)

ポリアクリロニトリルの主分散領域における 動的粘弾性吸収機構*

旭化成工業株式会社繊維加工研究所 中山 暢 三 ・ 上 出 健 二
真 鍋 征 一 ・ 坂 本 富 男

ASSIGNMENT OF DYNAMIC VISCOELASTIC ABSORPTIONS OF POLYACRYLONITRILE IN THE MAIN DISPERSION REGION

By Chozo Nakayama, Kenji Kamide, Sei-ichi Manabe and Tomio Sakamoto

(Textile Research Laboratory, Asahi Chemical Industry Company, Ltd.,
Hachchonawate, Takatsuki city, Osaka, Japan)

The molecular mechanism of two kinds of absorption peaks, which were usually observed at 160~170 °C (α_1) and ca. 120 °C (α_2) in the dynamic loss tangent ($\tan \delta$)-temperature curve (100 Hz.) for unoriented polyacrylonitrile (PAN) film, was studied. For this purpose, PAN samples of widely different crystallinity were prepared by using the following methods: (1) radiation-induced polymerization with and without urea-canal complex and conventional free radical polymerization, (2) different kinds of solvent (i.e., N, N'-dimethyl-formamide and 70% nitric acid) in the solvent casting process, (3) solution grown crystal, and (4) heat-treatment. The negative correlations were found between the sum of intensities of both α_1 and α_2 absorptions and the crystallinity. Apparent activation energy of α_1 and α_2 absorptions were determined as 92.1 and 57.5 Kcal/mol, respectively. α_1 and α_2 absorptions were attributed to the micro-Brownian movement of the chain in an amorphous region, suggesting that the fine structures of PAN solid could be reasonably expressed in terms of two amorphous phases and a single crystalline phase.

(Received August 9, 1976)

1. 緒 言

ポリアクリロニトリル(PAN)の力学的、誘電的吸収に関する研究は、今迄に数多く発表されている^{1~10)}。本論文において引用した文献 1~4 では、20~200 °C の温度範囲内の力学的吸収は 1 個で(力学的損失正接($\tan \delta$)のピーク温度 120 °C 付近)あるが、1964 年以降 2 つの

力学的吸収が、160~170 °C 付近および 120 °C 付近において見出されている。ただし、ここでは $\tan \delta$ のピーク温度は、吸収の見掛けの活性化エネルギー $\Delta H_a = 50 \text{ kcal/mol}$ とおき、周波数 100 Hz に換算してある。これらの 2 種類の力学的吸収の発現を説明するために、種々の機構が提案された。それらは大よそ、以下の 3 つのカテゴリに分類できる。

(1) 力学的吸収を高温度側より α_1 , α_2 と名付けると、 α_1 , α_2 ともに無定形相のミクロブラウン運動に関係する。すなわち、 α_1 は側鎖のニトリル基間に働く双極子-双極子相互作用や水素結合が存在する無定形領域の分

*この報文を「ポリアクリロニトリルの無定形領域における微細構造の研究(第 1 報)」[Studies on the Fine Structure of Amorphous Region of Polyacrylonitrile (part 1)]とする。

子運動に密接に関連する。一方、 α_2 は van der Waals 力のような弱い分子間相互作用だけが存在する無定形または非結晶質領域の分子運動を反映する⁶⁻⁷⁾。

(2) α_1 は分子鎖が配向している領域または semi-crystalline 領域における分子運動に原因し、 α_2 は無定形領域の分子運動に基づく^{8,9)}。

(3) α_1 は無定形領域内分子鎖のミクロブラウン運動に、 α_2 は semi-crystalline 領域における主鎖の局所的なねじれ、または主鎖の回りの回転振動(いわゆる β_2 吸収)に原因する¹⁰⁾。

このように、 α_1 、 α_2 の発現機構に関してはまだ定説はない。この主な原因は、過去の研究では(1)成膜時に使用した溶媒(フィルム中に残存する溶媒量および溶媒の種類)の微細構造および分子運動性への影響を無視した。(2)結晶化度と吸収強度との相関性を検討する際、 α_1 と α_2 単独で比較した。さらに(3)無定形領域量に関係した他の物性量と各吸収強度との比較がなされていなかった点にある。そこで本論文では、成膜時に使用する溶媒の種類、およびフィルム内部に残存する溶媒量を変えて、各吸収の強度および温度位置の変化を検討し、またPANのタクティシティ変化、成膜法、熱処理法などにより結晶化度を变化させた際の α_1 、 α_2 それぞれ単独の、あるいは両吸収を分離することなく評価された緩和強度の変化を検討し、吸収の発現機構を明らかにする。

2. 試料の調製

2.1 重合

PANの立体規則性は重合条件によって変化する。そこで、本論文では Table 1 に示す3つの方法を利用し

Table 1 Polymerization conditions of polyacrylonitrile

Polymer	Tacticity (diad) ¹³⁾	Polymerization conditions	$\bar{M}_v$ * $\times 10^{-5}$
U-PAN	75% isotactic 25% syndiotactic	radiation-induced polymerization of an urea-canal complex at -78 °C	1.04
R-PAN	50% isotactic 50% syndiotactic	conventional free-radical polymerization (S-R(40))** at 50 °C	4.16
-PAN	50% isotactic 50% syndiotactic	γ -ray irradiation without urea at -192 °C	0.72

* the viscosity-average molecular weight $\bar{M}_v$ was calculated from the intrinsic viscosity $[\eta]$ in N,N'-dimethylformamide at 20 °C by using¹¹⁾: $[\eta] = 4.66 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.71}$

** suspension polymerization in an aqueous system at 40 °C used redox catalyst (ammonium persulfate and sodium bisulfite) as initiator¹¹⁾

て重合調製した。これらの重合物の分子特性については、すでに上出らによって明らかにされている¹¹⁻¹⁸⁾。試料は未分別のまま利用した。Table 1 第4欄には試料の粘度平均分子量 $\bar{M}_v$ を示す。

2.2 フィルムの調製

PANのN,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液(8wt%)を水銀面上で減圧下(1×10^{-2} mmHg)で40°Cでキャストして薄膜を調製した(Dフィルム)。このようにして得たフィルムは、完全に無配向であることをX線回折実験より確めた。PANの力学分散はフィルム中に残存する微量の溶媒の性質と量によって変化する可能性がある。そこで、PANの70%硝酸水溶液(8wt%濃度)からもフィルムをキャスト法によって調製した(Hフィルム)(温度 50~60°C, 減圧下, 1 week)。

2.3 溶液からの析出結晶

0.15%プロピレンカーボネート溶液を、91°Cで48hr保持して溶液析出結晶を得た¹⁴⁾。この溶液をろ過することによりこの析出結晶をマット状に成型した。

3. 熱処理

溶媒キャスト法で得たフィルム(4 cm $\times$ 2 cm, 厚さ0.25 mm~0.5 mmの矩形)を自由長で以下のように熱処理した。

3.1 湿熱処理

耐圧オートクレーブ(内容積1000 ml)中で水の共存下でフィルムを所定の温度(80, 100, 130および150°C)所定時間熱処理した。これを今後wフィルムと名付ける。

3.2 乾熱処理

窒素ガス雰囲気下において所定温度(150, 180および200°C)で所定時間熱処理し、そのまま冷却した。これをdフィルムと名付ける。本論文では、便宜上試料を(重合条件)(フィルム調製法)(熱処理法)で表示する。例えば、RD_wではR-PANをDMF溶液よりキャストし、これを湿熱処理したフィルムを意味する。nは未処理フィルムを意味する。

4. 測定

フィルム中に残存するDMF量 C_D は、島津製作所製ガスクロマトグラフGC-3HH形を利用して決定された。比重は四塩化炭素-キシレン系(35°C)の密度勾配管によって決定された。動的粘弾性は東洋-ボールドウィン社製 Rheovibron DDV-II B形を利用して、空気雰囲気下110, 35および11 Hzの周波数、昇温速度1°C/minの条件で測定された。

Perkin-Elmer 社製示差走査熱量計DSC-2型を用いてN₂雰囲気下でフィルム試料の比熱(相対値)の温度変

化を室温～165℃にわたって測定した(試料量約10mg, 昇温速度10℃/min)。

結晶の大きさ l はX線回折強度(回折角 $2\theta=5\sim40^\circ$)をScherrerの式[(1)式]に従って解析して評価した。

$$l = \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

ここで、 λ は波長(この場合、1.543Å), θ は回折角, β はradian表示の強度曲線の半値幅である。

X線結晶化度 x_c (%)は回折角 $2\theta=5\sim22^\circ$ のX線回折強度曲線より面積法で求めた。回折角 $2\theta=5\sim35^\circ$ の範囲のデータを使用した場合の x_c は、上述の x_c より約10%大きくなる。本研究で採用した未配向フィルムでは、 l (Å)と x_c との間には(2)式が成立している。

$$x_c = 0.75 l - 9 \quad (2)$$

ただし、 l は(110)または(200)面の回折より評価した値である。

5. 結果と考察

RD_nフィルムおよびRH_nフィルムの貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' の温度依存性をFig.1に示す。 E'' は前者のフィルムでは約80℃, 後者のフィルムでは約120℃において明瞭なピークを持つ。これらのフィルムの結晶化度は低く(それぞれ30%および28%), 無配向フィルムの結晶相が連続相(支持相)を構成するのは困難と考えられ, しかも結晶化度は室温～150℃の温度範囲ではほとんど変化していないから, E' の上述の温度範囲における昇温に伴う顕著な減少(これは連続相内の分子運動に関係していることを示す)を結晶内分子運動に原因させることは出来ない。

Fig.2に, 力学損失正接 $\tan \delta$ の温度依存性(いわゆる $\tan \delta$ 曲線)の例をRD_wフィルム(130℃×30min処理)について示す。ここで, $\tan \delta$ はその定義より試料に負荷された正弦歪の一周周期に熱としていつ散したエネルギーに対する試料中に貯えられる力学的エネルギーの比, すなわち, E''/E' である。室温以上200℃以下の温度範囲で $\tan \delta$ 曲線には3つのピーク(高温側より, α_1 , α_2 および β_a と名付ける)が170℃, 130℃および80℃に見出された。 β_a は定量的に解析できるほどは大きくない。そこで, 本論文において, α_1 および α_2 吸収だけについてそれらの発現機構を検討した。

Fig.3に, 重合条件を変えて調製したPANのDMFキャストフィルム(未処理)の $\tan \delta$ 曲線をしめす。 α_2 吸収強度は試料のアイソタクティシティの増加につれて減少する傾向がある。結晶化度はR-PAN< γ -PAN<U-PANの順序に大きくなるから, α_2 吸収は結晶化度の増加につれて減少するとも解釈できる。南等¹⁰⁾は, この α_2 吸収を結晶領域における分子鎖の主鎖の局所的な

Fig. 1 Temperature dependence of storage modulus E' and loss modulus E'' for RD_n film (closed circle) and RH_n film (open circle): RD_n film is cast from a 8 wt% solution of R-PAN (cf. Table 1) in N,N'-dimethylformamide (DMF) and RH_n film is cast from a 8 wt% solution of R-PAN in 70% nitric acid: E' and E'' are measured at 110 Hz. at a heating rate of 1°C/min by use of Rheovibron DDV II_B.

Fig. 2 Temperature dependence of loss tangent $\tan \delta$ for RD_w (130°C×30min) film: RD_w film is RD_n film annealed in wet state (in water steam) at 130°C for 30 min.

運動に原因させているが, この仮説は α_2 吸収の結晶化度依存性(Fig.3)を説明できない(例えば, R-PANの α_2 はU-PANのそれよりも小さくなるはずであるが, これは事実と反する)。

Fig.3で用いたフィルムの室温～150℃の温度範囲におけるDSC曲線を比較のためにFig.4に示す。Fig.3に見られる $\tan \delta$ 吸収ピーク温度にはほぼ対応した温度域で, DSC曲線に比熱の変化が認められる。DSC曲線のこの種の変化は, いわゆる無定形領域における主分散に関係したものである。転移前後の比熱の変化の様子から, 無定形量はR-PAN>U-PANと評価される。従って,

Fig. 3 Temperature dependence of $\tan \delta$ for PAN films cast from 8 wt% DMF solution: curve 1; R-PAN, curve 2; γ -PAN, curve 3; U-PAN.

Fig. 4 DSC thermograms of films cast from DMF solution: curve 1; R-PAN, curve 2; γ -PAN, curve 3; U-PAN.

$\tan \delta$ 曲線の α_2 吸収は、無定形領域内分子鎖のミクロブラウン運動に原因する。 α_2 吸収温度域で比熱がほぼ階段状に変化する。これより、 α_2 吸収はガラス転移温度(T_g)と同様に、見掛け熱力学的な二次転移温度の性格を持つことがわかる。

異なる溶媒から溶媒蒸発法で成膜された2種類のフィルム(RD_n および RH_n フィルム)の $\tan \delta$ 曲線をFig. 5に示す。これらのフィルムの結晶化度はほぼ同程度(RD_n フィルム: 30%, RH_n フィルム: 28%)である。それにもかかわらず、得られる $\tan \delta$ 曲線は溶媒の性質によって著しく変化する。すなわち、DMF溶液から調製されたフィルム(RD_n)は α_2 吸収だけを持つ。これに対し、硝酸水溶液から調製されたフィルム(RH_n)は非常に大きな α_1 吸収と痕跡程度の α_2 吸収を持つ。 α_1 吸収

Fig. 5 Temperature dependence of $\tan \delta$ for RD_n film (closed circle) and for RH_n film (open circle).

(208°C)は α_2 吸収(108°C)よりも、 $\tan \delta$ のピーク温度で比較して、約100°C高い。結晶化度が同じでも、このように α_1 、 α_2 吸収強度は極端に異なる場合がある。この事実、 α_1 、 α_2 吸収が無定形領域の分子運動に関係する吸収であることを明白に示す。これらのフィルムの無定形領域の微細構造の詳細は次報¹⁰⁾において述べる。今迄、フィルム調製時の溶媒の性質がフィルムの粘弾性的性質に有意に影響することが長い間見過されてきた。硝酸のような貧溶媒*をキャスト溶媒として採用すると、強い相互作用を持つ無定形領域を発生させる傾向がある。逆に、適当な溶媒を選定すれば、 α_1 または α_2 吸収だけを示すようなフィルムを調製できる。

Fig. 6にR-PAN溶液析出結晶マットの E' と $\tan \delta$ の温度依存性を示す。このマットのX線結晶化度は、分子鎖のマット面に垂直な方向への配向のため正確には決定できない。しかし、(2)式により l の値から換算すると、35~45%で本論文で使用した全試料のうち最高である。しかも結晶はleaf-like structureを有し、Hollandら¹⁴⁾の得たものに類似する。溶液析出結晶は α_2 吸収だけを示す。したがって、 α_1 吸収は少なくとも結晶領域の分子運動を反映するものではないと結論される。一方、R-PANの融点 T_m は約320°Cである¹⁷⁾。だから、 α_2 吸収の温度位置(約120°C)はそれを結晶領域の分子運動

*例えば、藤崎-小林¹⁰⁾によれば、重量平均分子量 $\bar{M}_w = 4.02 \times 10^5$ の分別区分(M-21)のDMF(20°C)および60%硝酸水溶液(20°C)における極限粘度数 $[\eta]$ はそれぞれ5.681および4.682であって、前者は後者より21%大きい。

Fig. 6 Temperature dependence of storage modulus E' and $\tan \delta$ for the crystal mats of R-PAN, grown from a 0.15 wt% propylenecarbonate solution at 91°C for 48 hr.

に關係させるにはあまりにも低温すぎる。なお、一般に結晶性高分子において T_m と α_c 吸収(結晶吸収)温度 T_{α_c} との差は 20~50°C 程度¹⁸⁾である。すでに、 α_2 吸収を β_c 吸収とはみなせないことを明らかにした。結局 α_2 吸収はやはり無定形領域のミクロブラウン運動(α_a 吸収)に原因させるべきである。溶液析出結晶を単結晶とみなすことができるポリ α -オレフィン系例の場合でも、溶液析出結晶マットの $\tan \delta$ 曲線は無定形領域のミクロブラウン運動に原因する吸収(α_a)を示す¹⁹⁾。これに対し、R-PAN の析出結晶はタクティシティの低さのために、単結晶よりも結晶の完全度ははるかに低いものである。だから、この結晶マット内部の無定形領域の分子運動が α_2 吸収を発現するのは当然予想できる。

α_1 吸収が無定形領域のミクロブラウン運動に原因して発現するとするもう一つの補足的実験事実は、(1) アクリロニトリルとアクリル酸メチル (AN・MA) 共重合体の $\tan \delta$ 曲線の共重合体組成による変化である。詳細は別報¹⁰⁾で述べるが、AN・MA 共重合体の D フィルム(未処理)の $\tan \delta$ 曲線は α_2 吸収だけを示し、MA 成分の増加、したがって、結晶化度の減少(無定形領域のルーズ化)に伴って、 α_2 吸収のピーク温度はより低温にずれ、吸収強度は増加する。(2) フィルム内部に残存する DMF 量が多くなるほど、 α_2 吸収のピーク温度は低温にずれ、しかも吸収強度は増加する。(3) RD_n フィルムは α_1 吸収を示さないが、熱処理によって α_1 吸収を発現する。すなわち、乾熱処理によって約 150°C に、湿熱処理によって約 160°C に α_1 吸収が発生し、同時に α_2 吸収は吸収強

度を減少させながら約 25°C 高温にずれる。このような傾向は、より高温において、より長時間湿熱処理される場合に、顕著である。

α_1 (RH_n フィルム) および α_2 (RD_n フィルム) 吸収の見掛けの活性化エネルギー ΔH_a は、 $\tan \delta$ 吸収ピーク温度の測定周波数 f 依存性を利用して、(2) 式より求められる。

$$\Delta H_a = -R \alpha \ln f / d(1/T) \quad (2)$$

ここで、 T は絶対温度 (K)、 R は気体定数である。

Fig. 7 に、 α_1 および α_2 吸収に対する $\log f$ 対 $1/T$ プロットを示す。プロットの勾配より、 α_1 および α_2 吸収の ΔH_a として、それぞれ 92.1 および 57.5 kcal/mol が決定された。これらの値は、すでに岡島ら⁹⁾が評価している値(α_1 吸収に対し、95~150 kcal/mol、 α_2 吸収に対し 53 kcal/mol)に、ほぼ一致するが、南らの値¹⁰⁾(α_1 吸収に対し、77.4 kcal/mol、 α_2 吸収に対し 121.6 kcal/mol)とは非常に異なる。

本論文で決定された α_2 吸収の ΔH_a の値からも、 α_2 吸収は無定形領域における分子鎖のミクロブラウン運動に原因して発現することが推測される。更に、著者らが最近提案した $\tan \delta$ -温度曲線の定量的解析理論²⁰⁾に従って、吸収の機構を反映するパラメータ B_{∞} を $\tan \delta$ ピーク温度 $T_{\max}$ と ΔH_a を利用して計算した。この結果、 α_1 吸収に対して 105、 α_2 吸収に対して 72 が得られた。 B_{∞} 値は ΔH_a と $T_{\max}$ との値を考慮した新しいパラメータで、 $T_{\max}$ や ΔH_a にくらべて微細構造の影響を比較的受けにくく、吸収機構の影響を特にうけやすい。これらの値(105 および 72)は、すでに多くの高分子に対して得られている、無定形領域のミクロブラウン運動に基因する吸収(α_a)

Fig. 7 Frequency dependence of reciprocal temperature at $\tan \delta$ peak for RD_n film (open circle) and RH_n film (closed circle).

吸収)に対応する B_{90} の値の、範囲に入る。

$\tan \delta$ の測定過程において、 α_2 吸収から α_1 吸収へ転移する可能性は、 α_1 吸収だけからなる $\tan \delta$ 曲線を持つフィルムの存在によって、完全に否定される。ただし、 α_1 吸収のみからなる試料を、200℃以上の温度で30min以上熱処理すると、 α_1 吸収から α_2 吸収への転移が、一部見られる場合もある。

自由体積理論によれば、 ΔH_a は転移前後(α_1 吸収または α_2 吸収が発現する前後の意味)の体膨張係数の差 $\Delta \alpha$ (α_1 , α_2 とは無関係であることに注意)とそのピーク温度における自由体積分率 $F(T)$ に関係する。すなわち、

$$\Delta H_a = RT^2 \Delta \alpha / F(T) \quad (3)$$

この立場に立てば、 $F(T)$ は α_1 吸収と α_2 吸収との間でほぼ一定とみなしてよいから(両吸収ともに無定形領域内の全鎖のミクロブラウン運動に原因していると考えられるから)、 α_1 と α_2 吸収に対する ΔH_a の差は主として $\Delta \alpha$ にもとづく。すなわち、 α_1 吸収と α_2 吸収との間の吸収に寄与する分子間力の差に原因する。結局、 α_1 吸収領域では α_2 吸収領域よりもより大きな分子間力が働らく(緒言の(1)参照)。

上述のように、 α_1 , α_2 吸収共に無定形領域内分子鎖のミクロブラウン運動に基因して発現する。これら2個のミクロブラウン運動が混在するのは、PAN固体内部の無定形領域が分子間相互作用の異なる2種の相(すなわち分子間力の大きい双極子/双極子相互作用が支配的な相と、小さい分子間相互作用の支配的な相)で構成されているためと考えられる。著者らは下記に詳細に説明するように、 α_1 吸収と α_2 吸収を示すPAN固体は、1相の結晶相と2相の無定形相より構成されていると考えている。この著者らの見解を、従来のPAN固体に対するAndrewsら⁷⁾の見解と比較して説明する。

両者の見解は、(1) PAN固体中に結晶相が存在するか(著者ら)、しないか(Andrewsら)、(2) 無定形領域を2相とみるか(著者ら)、1相とみるか(Andrewsら)の2点で異なる。Fig. 6の溶液結晶化物には明確に単結晶が認められる。また、 RD_n とほぼ同様な方法で得られた試料について融点の報告¹⁷⁾もある。従って、PAN固体中には結晶相が存在すると考えられる。Andrewsらが1相である根拠として採用した試料フィルムの透明性は、④結晶相と無定形相との屈折率差が小さいか、⑤結晶の大きさが小さいか(110または200)面より求めた結晶の大きさは35~60Åのいずれかまたは両者が同時に起っているとすれば説明される。換言すれば、試料の透明性は1相であるための必要条件であるが、十分条件ではない。たとえば、ナイロン66フィルム(X線結晶化度40%)、アクリロニトリル/ブタジエンゴム/スチレンのグラフ

ト共重合体、およびアタクチックポリスチレン/ポリメタクリル酸メチルの混合物のフィルムはいずれも透明であるが、これら固体は2相より構成されている。

一方、PANの無定形領域についての上述の(2)の差は、 α_1 および α_2 吸収を与える分子運動に関係する領域が、相とみなし得る程度の大きさを持つかどうかの見解の差から生じる。すなわち、著者らの見解では2個の吸収(α_1 および α_2 吸収)を与えるためには無定形領域に2個の相が存在しなければならないし、Andrewsらの見解では1相でも2個の吸収を与え得ることになる。

Guggenheim²¹⁾の定義に従えば、相とは均一な(物理的および化学的に)部分を意味する。この部分が熱力学的な対象となり得るためには、多数の構成分子(高分子の場合にはくり返し単位)を含むことが必要である。相として定義でき得る均一領域の大きさが明確にされなければ、PAN内部の無定形領域が1相で構成されているのかあるいは2相かの結論は得られない。Andrewsらは、PAN固体内部には2~3原子間距離の大きさ(数Åのオーダーと考えられる)では不均一性は存在するが、相分離は起り得ないとした。ここで、著者らは α_1 および α_2 吸収に関係する領域の大きさを推定し、無定形領域内部にどの程度の空間的な大きさの不均一性が存在するかを評価する。

α_1 と α_2 吸収の ΔH_a より各吸収を与える分子運動単位の大きさを求める。長鎖炭化水素の粘性流動の単位と ΔH_a との関係²²⁾より外挿すると、 α_1 および α_2 吸収を与える分子運動単位の大きさは、炭素数で表わすと120以上となる。一方、 α_1 吸収は分子間のニトリル基間に働く結合を、 α_2 吸収は van der Waals 結合を、それぞれ切断することがその吸収の活性化過程と考え、分子間結合エネルギーの値より運動単位の大きさを求める。ニトリル基相互間に働く分子間結合のエネルギーを van der Waals 結合のそれ(0.9 kcal/mol)の2倍を近似すると、 α_1 吸収では $92.1 / 0.9 \times 2 \approx 50$ 個、 α_2 吸収では $57.5 / 0.9 \approx 60$ 個の分子間結合を持つ大きさを運動単位にしている。 α_1 , α_2 両吸収を与えるそれぞれの領域の大きさは、当然運動単位の大きさよりも大きくなければならない。

一方、高分子混合系のデータ²³⁾より吸収に関係した領域の大きさを推察する。このデータよりセグメントのミクロブラウン運動に関係した2個の吸収が分離して観察されるためには、各吸収を与える領域は $10^2 \text{Å} \times 10^3 \text{Å} \times 10^3 \text{Å}$ 以上の大きさで分離されていなければならないことがわかる。もしそれ以下の大きさで両領域が混在した場合には、2個の吸収は1個の吸収へと変化する。この領域の大きさは前述の分子運動単位から得られる知見とも矛盾しない。

一個の試料において、 α_1 吸収と α_2 吸収とが分離して観察される事実 (Fig. 2) と、上述の高分子混合系についての実験事実より、各吸収に関係した領域の大きさは $10^3 \text{ \AA} \times 10^3 \text{ \AA} \times 10^3 \text{ \AA}$ 以上の大きさを持つと考えられる。換言すれば、無定形領域をその微細構造の差にもとづいてこの程度の大きさで明瞭に分割し得れば、 α_1 吸収に関係する領域と α_2 吸収に関係する領域とが明瞭に区別出来ることになる。

この程度の大きさの領域は、熱力学の相律の対象とはなり得ないが、コロイド化学で相としてとり扱われる大きさである。従って、領域の大きさのみで判断すると、PANの無定形領域は2相より構成されている可能性がある。2相の存在をさらに確かにするには、2個の吸収の温度域で熱力学量の変化が起っていることを、実験的に見出すことが必要である。Fig. 4 ではすべての D_n フィルムについて α_2 吸収に対応した温度域で比熱の変化が認められた。一方、 RD_n フィルムを 100°C で1時間熱水処理して得られた試料の $\tan \delta$ -温度曲線は Fig. 2 の RD_w ($130^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$) フィルムのそれと類似して、 $20 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲で、 $\tan \delta$ -温度曲線上に α_1 と α_2 吸収の2個の吸収を持つ。この比熱も (80°C と 140°C) において階段状に変化する (データ省略)。このように、2個の力学的吸収の温度域で明確に熱力学量の変化が起っていることがわかる。

以上検討したように、PAN 固体内部には結晶相を認めるのと同じ程度の根拠 (領域の大きさ、および熱力学変数の変化) で2個の無定形相の存在が考えられる。

高分子固体内の無定形領域が2相で構成され得る可能性は、ガラス状態を凍結状態 (すなわち非平衡状態) とみ

なす観点から理論的にも予想されている^{24)~26)}。これらの理論によれば、ガラス状態 (いいかえると、高分子固体内の無定形領域) を熱力学的に表現するには、熱力学的な2変数 (たとえば温度、圧力) の他に内部状態を表現するための変数 (内部変数) が必要である。内部変数の値を異にするガラス状態は、調製条件 (特に熱履歴) を変化させることによって実現される。従って、試料内部に局部的に熱履歴の異なる部分を作製すれば、この試料の無定形領域は内部変数を異にする多数のガラス状態の相より構成されることになる。

上述の Andrews らの見解との対比は、各相内 (結晶、および2個の無定形相) は均一な構造から構成されるとして単純化して示された。しかし、実際は統報で明らかにするように、各相の個々においてもその微細構造は幅広く分布している可能性がある。また、無定形領域も試料調製法により、ある場合は1相 (RD_n , RH_n など)、ある場合は2相 (RD_w) として表現し得る。さらに、成分の異なる2種の固体が固溶体を作って1相を形成する例がある。したがって、無定形領域内の2相への分離が十分でなく、両相の中間状態の構造の特徴を持つ1相で無定形領域が構成され得る可能性も存在する。これらの可能性があるにしても、Andrews らの見解は PAN の固体状態を1相で表現し得るとしたのに対し、著者らの見解では PAN の固体状態は一般には3相 (1個の結晶相と2個の無定形相) で表現され、特別な場合には結晶相と1個の無定形相の組み合わせの2相で表現される点にその見解の特徴がある。

最後に、フィルムの結晶化度と2つ (α_1 と α_2) の吸収強度との相関性を Table 2 にまとめて示す。結晶化度の

Table 2 Effect of crystallinity on the intensity of the viscoelastic absorption

Preparative method of the film	Crystallinity	Intensity of absorption		
		α_2	α_1	$\alpha_1 + \alpha_2$
Isotacticity	+ ^a	— ^b	+ ^c	—
Solution grown crystal as compared with solvent cast film	+	±	±	—
Content of comonomer	—	+	—	+
Temperature and time during dry annealing of RD_n	+	—	±	—
Temperature and time during wet annealing of RD_n	+	—	+	—
Temperature and time in dry and wet annealing of RH_n	+	—	—	—

^a, +; crystallinity or intensity of absorption (α_1 or α_2) increases as the factor indicated increases.

^b, —; crystallinity or intensity of absorption (α_1 or α_2) decreases as the factor indicated increases.

^c, ±; effect of the factor indicated on crystallinity or intensity of absorption is not significant.

増加につれて、 α_1 吸収強度と α_2 吸収強度との和が常に減少する。すなわち、 α_1 吸収と α_2 吸収はともに無定形領域における分子鎖のミクロブラウン運動に原因することが明らかである。このように、PANの場合には緒言の1)で述べた2相モデル(分子間力が大きな相と比較的小さな相)が妥当であることが確かめられた。もしこれらの2相が共存する場合(むしろ一般的には、そうである)には、各相のセグメントのミクロブラウン運動に関係した力学的損失正接のピークが観測されるためには、これらの相が少くとも $10^8 \times 10^8 \times 10^8 \text{ Å}^3$ 内至 $10^8 \times 10^8 \times 10^8 \text{ Å}^3$ の大きさである必要がある。これは一種のミクロ不均一相というべきものである。

6. 総 括

PANの無配向フィルムの $\tan \delta - T$ 曲線に見い出される α_1 と α_2 吸収は、いずれも無定形領域内分子鎖のミクロブラウン運動に原因して発現する。このように一個の分子運動から2個の力学的吸収が発現している。これより微細構造に極端な差のある2種の無定形領域が試料中に存在することが推察された。PANの場合、この2種の領域は相としての性質を持つことが明らかになった。結局PAN固体の微細構造を表現するには1個の結晶相と2個の無定形相から構成されるいわゆる3相説が好適である。何故2個の無定形相がPAN固体中に出現するのかをPANの化学構造の特徴から明らかにすることが今後必要であろう。また2種の無定形相間の転移と従来の熱力学的相転移との相違を明らかにすることも無定形領域の微細構造を明らかにする上で必要である。

文 献

- 1) K. Schmieder, K. Wolf; *Kolloid-Z.*, 134, 149 (1953)
- 2) Y. Ishida, O. Amano, M. Takayanagi; *Kolloid-Z.*, 172, 129 (1960)
- 3) R. Mederith, R. S. Hsu; *J. Polymer Sci.*, 61, 271 (1962)
- 4) Y. Ishida, M. Matsuo, Y. Ueno, M. Takayanagi; *Kolloid-Z.*, 199, 67 (1964)
- 5) R. D. Andrews, R. M. Kimmel; *J. Appl. Phys.*, 35, 3194 (1964)
- 6) R. M. Kimmel, R. D. Andrews; *J. Appl. Phys.*, 36, 3063 (1965)
- 7) R. D. Andrews, R. M. Kimmel; *J. Polymer Sci.*, B13, 167 (1965)
- 8) Y. Kobayashi, S. Okajima, H. Kosuda; *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 2525 (1961)
- 9) S. Okajima, M. Ikeda, A. Takeuchi; *J. Polymer Sci.*, A1, 6, 1925 (1968)
- 10) 南 俊輔, 吉原敏雄, 佐藤 宏; 高分子化学, 29, 109 (1972)
- 11) 上出健二, 小林秀彦, 宮崎幸雄, 中山暢三; 高分子化学, 24, 679 (1967)
- 12) K. Kamide, K. Fujii, H. Kobayashi; *Makromol. Chem.*, 117, 190 (1968)
- 13) K. Kamide, T. Terakawa; *Makromol. Chem.*, 155, 25 (1972)
- 14) V. F. Holland, S. B. Mitchell, W. L. Hunter, P. H. Lindenmeyer; *J. Polymer Sci.*, 62, 145 (1962)
- 15) 中山暢三, 上出健二, 真鍋征一; 織学誌, 33, T-147 (1977)
- 16) 藤崎誼達, 小林秀彦; 高分子化学, 19, 81 (1962)
- 17) W. R. Krigbaum, N. Tokita; *J. Polymer Sci.*, 43, 467 (1960)
- 18) たとえば, 高柳素夫, 南 俊輔, 根木一弥, 永井明彦; 材料, 14, 343 (1965)
- 19) たとえば, 真鍋征一, 南 庄治, 高柳素夫; 工化, 73, 1577 (1970)
- 20) 真鍋征一, 上出健二, 中山暢三; 繊維工学, 27, 156, 328および555 (1974)
- 21) E. A. Guggenheim; "Thermodynamics", North Holland Pub. Comp. Amsterdam (1967)
- 22) W. Kanjmann, H. Eyring; *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 3113 (1940)
- 23) たとえば, M. Matsuo, C. Nozaki, Y. Jyo; *Polymer Eng. & Sci.*, 9, 197 (1969)
- 24) G. Gee; *Polymer*, 7, 177 (1966)
- 25) A. J. Staverman; *Rheol. Acta*, 5, 283 (1966)
- 26) 真鍋征一, 小林信夫, 今田清久, 高柳素夫; 工化, 73, 1557 (1970)