報 文

一般報文

(昭和52年7月17日受理)

圧縮されたポリエチレン単結晶マットの融解挙動

群馬大学工学部 馬場左文朗・山本雄三
斎藤安史・木下茂武

MELTING BEHAVIOR OF COMPRESSED MATS OF POLYETHYLENE SINGLE-CRYSTALS

By Saburo Baba, Yuzo Yamamoto, Yasushi Saito and Shigetake Kinoshita

(Faculty of Engineering, Gumma University, Kiryu City, 376 Japan)

Structural change of Polyethylene single crystal mats by hot pressing was investigated by means of x-ray diffraction and differential scanning calorimetry. X-ray data showed that the deformation of the mat proceeded through the following stages. For a specimen pressed with lower compression ratios (*C.R.*) 1-5.3, the intra-lamellar $\langle 001 \rangle$ slip or the chain tilting developed resulting in a decrease of the lamellar thickness. With higher *C.R.* 5.3-11.7, locally concentrated slips occurred in the mat and blocks of lamellar fragments rotated so as to decrease the angle between the chain axis and the direction of the deformation.

In melting experiments, (1) a remarkable increase of the melting points occurred at higher compression stages (*C.R.* > 5.3), (2) both of minimum half width of melting peak and minimum heat of fusion appeared at intermediate stages (*C.R.* $= 3.0 \sim 5.3$), and (3) superheating effects became obvious at higher compression stages (*C.R.* > 5.3).

These results suggested that the structural and melting behaviors of compressed mats differed from that of drawn mats. The discussion was made on the assumption that a small number of tie-chains in compressed mats mainly existed in the lamellar slip bands.

(Received July 17, 1977)

1. 緒 言

結晶性ポリマーの典型としてポリエチレン(PE)の延伸機構に関して多くの研究がなされてきた^{1,2)}。またその熱的性質に関する研究も多い³⁾。しかし高度に配向した繊維組織に関する報告に比較して、低延伸倍率における変形でみられる微細組織についての研究は少ない^{4,5)}。低延伸倍率のバルクポリエチレンの微細組織は、熱的に不安定であり、熱を加えると元のランダムな配向に復帰する。また実験試料としても、その構造は複雑であって解析が難しい。そこで本研究では、単結晶マットを圧縮

することによって、低延伸倍率の変形に相当する配向組織をつくり、その微細組織を確認しながら、主としてその融解挙動について検討をおこなった。

浅井ら⁶⁾の研究によると、PE単結晶マットを熱プレスすると、折れたたみラメラ晶の集積組織から繊維組織にいたるまでの、比較的一様な構造をもった試料が得られる。圧縮変形の場合には、試料面に垂直な応力が働いて、延伸の場合などに生じるネッキングや局所破壊が起こりにくいので、変形試料は均一な系とみなしうる。圧縮マットは無定形部分が、ラメラの fold 表面およびラメラのブロック化で生じた slip band に主として存在

している構造をとるため、熱的性質におよぼす無定形部分の寄与を考察する目的には好都合である。

2. 試料と実験方法

2.1 試料作成

PE単結晶 マット試料：線状ポリエチレン (Hizex 5000S) の単結晶は 0.05% キシレン 溶液から結晶化温度 75°C で 30 時間等温結晶化させ、ろ過し集積して、溶媒を除いた後試料とした。

圧縮マット試料：得られた厚さ約 0.2 mm の単結晶マットを $18 \times 3 \text{ mm}^2$ の長方形のストリップに切り圧縮に適した厚さに重ねた。圧縮は試料を平行なハードクロムメッキ板のあいだに置き、空気浴中で温度 $T_s = 75^\circ\text{C}$ (結晶化温度と同じ)、圧縮速度 $10 \text{ kg cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ で行った。所定荷重で 10 分間圧縮し、除荷して、室温まで徐冷した。マットの厚さの変化は次式の圧縮比 (略記号 CR) で表示した。すなわち

$$(\text{圧縮比}) = (\text{圧縮前の厚さ}) / (\text{圧縮後の厚さ})$$

2.2 実験方法

X線測定：圧縮マットの配向構造は、広角および小角 X 線回折写真から調べた。広角写真は理学電機製ガイガーフレックスを、小角写真は同社製ロータユニット RU-3 を用いて撮影した。実験条件は、入射ビームコリメーション 0.5° (広角), $0.2 \text{ mm}\phi$ (小角), カメラ半径 3.5 cm (広角), 30 cm (小角) である。また広角 X 線散乱による微結晶サイズ、面間隔、結晶化度の測定には、ロータユニット RU-3 (Cu-K α , Ni filter) と回転試料台とを用いた。出力 45 kV, 80 mA, ダイバージェンス・スリット 0.5° , レシービング・スリット $1/2 \times 1/2 \text{ mm}^2$, 時定数 8 秒の条件で走査した。(110), (200), (020) 方向の微結晶の大きさ D は、それぞれの反射の広がりから Sherrer の式 $\beta = K\lambda / D \cos \theta$ を用いて計算した⁷⁾。 K は Sherrer の定数で 0.94 を採用し、 β は $\beta^2 = B^2 - b^2$ として Warren 補正を行った。ただし B は実測半価幅、 b は装置による幅でシリコンを用い、結晶化度の測定には Aggawal の方法を用いた⁸⁾。

示差走査熱量測定 (DSC)：Perkin Elmer DSC-1 B を用いて、融点および融解熱を測定した。試料重量は約 2 mg とした。温度と融解熱の補正にはインジウムと安息香酸を用いた。加熱速度は通常は $8^\circ\text{C}/\text{mm}$ とした。試料の融点は DSC 曲線のピーク温度から求め、融解熱は融解曲線の面積と試料重量とから決定した。

密度測定：水とメタノールを混合してつくった密度勾配管を用いて、 25°C で測定した。

3. 結果と考察

3.1 圧縮による微細組織の変化

単結晶マットの圧縮比 CR に対する構造変化を、浅井ら⁹⁾ の記号を用いて図 1 に示した。ここで φ_l (長周期の方位角方向の最大強度のある角) はラメラ表面の圧縮方向となす角、 φ_{200} (広角 X 線回折における 200 反射の方位角方向の強度が最大となる角) は単位格子が圧縮方向となす角、 $\theta = \varphi_{200} - \varphi_l$ は近似的にラメラ表面に対する C 軸の tilting angle を表わす。また圧縮比に対する長周期 L の変化を図 2 に、微結晶サイズ D の変化を図 3 に示した。後者は、PE 単結晶のモザイクブロックが圧縮によってさらに小さなブロックに分れるという浅井らの推定を実験的に確認するものである。CR 5.3 以上で、その値は一定となっている。なお単位格子の大きさも、マットの密度も CR 5.3 以上で変化がみとめられなくなり、その段階では試料の面配向の程度が増大する。

以上の結果から、圧縮試料の微細組織は CR 5.3 未満のものと、CR 5.3 以上のものとに分類することができる。浅井らは、それらを変形の第 1、および第 2 段階と呼んでいるが、本報では低圧縮段階および高圧縮段階と呼ぶことにする。低圧縮段階では、ラメラの圧縮による分子鎖の tilting、長周期の減少、 $\langle 001 \rangle$ 方向の分子鎖のスリ

Fig. 1 Changes in azimuthal angles of intensity maximum on small and wide angle x-ray diffraction φ_l , φ_{200} .

Fig. 2 Changes of long period with compression ratio.

Fig. 3 Changes of crystallite sizes D_{hkl} with compression ratio.

ップ、そしてラメラのブロック化が進行している。高圧縮段階はラメラブロックの回転、スリップバンド部分の緊張とその部分からの unfold 化による tie chain の発生、長周期の増加がおこっている段階である。圧縮試料のこのような微細組織の相違が、以下で述べるような熱的挙動の相違となって現われる。

3.2 融解曲線の圧縮比による変化

一定昇温速度 ($8^{\circ}\text{C}/\text{mm}$) で測定した代表的な融解曲線を図 4 に示す。original のものにみられる低温側シ

ルダーは圧縮比の増加に伴って消失し、 $CR 5.3$ 以上では original ($CR=1$) のものにくらべて、ややブロードな単一ピークになる。この融解ピーク曲線の最大値の $1/2$ に対する半価幅は表 1 に示したように、低圧縮段階では圧縮比とともに減少するが、高圧縮段階では逆に広がる。この半価幅の拡大は単結晶マットの延伸物⁹⁾で見られるのと同様であるが、マットの延伸物ほど顕著ではない。また低圧縮段階の半価幅の減少は、バルクの急冷物を延伸したときに見られる¹⁰⁾ほどには激しくはない。低圧縮段階ではラメラのブロック化による結晶サイズの均

Fig. 4 DSC heating curves of the mats at various compression stages.

Table 1. Change in half width of melting peak and peak maximum temperature on DSC heating curves as a function of compression ratio (CR) for polyethylene crystal mats. The melting temperature (T_m) were determined from the peak maximum.

CR	half width ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)
1.0(original)	12.5	128.0
2.6	10.3	128.5
3.3	10.4	128.8
4.5	10.2	128.8
5.3	12.0	129.7
7.6	13.0	130.5
11.5	14.3	131.3
11.7	15.0	131.8

一化が半価幅を減少させ、高圧縮段階ではブロック化した微結晶が側面に tie chain が発生し僅かながら歪んでいることによるものと考えられる。圧縮比にともなう半価幅の変化は、前述の長周期の変化および後述する融解熱の変化とも対応している。

つぎに融点の圧縮比に対する変化は、表 1 のように、低圧縮段階ではほぼ一定のままであり、高圧縮段階に入って圧縮比とともに直線的に増加する。試料を変形した場合の融点の上昇は、バルクポリエチレンを延伸したときにみられる現象であって、その場合長周期も増大する¹⁰⁾。高圧縮段階ではそうになっているが、低圧縮段階ではラメラ面の法線方向の長周期は圧縮比に対して減少し、それにもかかわらず融点は一定で低下しない。これは分子鎖がラメラ面に対して傾いて結晶部分の長さはほとんど変化しないことによる。実際レーザン・ラマン・スペクトル測定から得られた結晶分子鎖の長さ¹¹⁾は図 5 のように変化する。低圧縮段階の始めから終わりまでに約 6 Å 結晶部分の長さが長くなっている。これは〈001〉方向のスリップを起こした際に、メチレン基が約 2 個結晶部分に取りこまれることを示している。しかしこの程度の結晶部分の長さの増加による融点の上昇は、0.2°C ~ 0.7°C の範囲であり、単位格子体積が低圧縮段階で増加することを考慮すれば消失するものである。また高圧縮段階においてはラマン・スペクトルから得られた結晶分子鎖の長さは図にみられるように、ほぼ一定である。この段階の融点の上昇は、長周期の増加というよりは、無定形鎖の緊張によるエントロピーの減少が原因であると推定される⁹⁾。これは後述する superheating 性からも支持され、Peterlin らの方法¹⁰⁾とは異ったアプローチである。

Fig. 5 Raman length of crystalline chain in polyethylene mats as a function of compression ratio.

Fig. 6 Plots of heat of fusion vs. compression ratio.

図 6 に圧縮比に対する融解熱の変化を示した。低圧縮段階において融解熱の減少による極小の谷がある。これは単位格子の大きさが圧縮によって増加したことによるものである。高圧縮段階では単位格子の大きさは変化せず融解熱がわずかに増加している。この増加はバルクの延伸物にみられるような大きな変化ではなく 1.2 cal/g 程度である^{9,10)}。密度と長周期の値を用いて Peterlin らのように¹⁰⁾、融体のエンタルピー H_l と非結晶成分のエンタルピー H_{as} の差を計算すると $(H_l - H_{as})$ の増加は 258 cal/g のように僅少である。この結果は、tie chain の緊張に伴う molecular chain 間の相互作用エネルギーの減少が、バルクの延伸物にくらべて、少ないことを示している。また圧縮試料においては透明度がよくネッキング変形は観測されない。つまり圧縮によるスリップバンド部分の unfolding は延伸の場合ほど大規模ではなく、そこから生じて緊張している tie chain の数が少なく無定形分子鎖間の相互作用が比較的小さいと考えられる。

3.3 昇温速度による融点の変化

各圧縮段階の試料について、昇温速度に対する融点の変化を図 7 に示した。高圧縮段階の試料は、圧縮比が大きいほど昇温速度の依存性の程度が増し superheating が顕著になっている。融点の昇温速度効果は多くの研究者によって詳しく研究されている^{8,12~14)}。昇温速度の増加による融点の高温側へのシフトは、融体状態への結晶単位の変換に要する緩和時間だけでなく、結晶に連結している無定形鎖のエネルギーにも関連する⁹⁾。

前者の因子は、Wunderlich¹³⁾が示したような高圧結晶化による extended chain crystal の場合に有意となる。この場合は結晶の大きさが重要な役割を果たす。しかるに圧縮試料は、各変形段階を通じて、ラメラ面の法線方向で長周期が 97.4 ~ 112.8 Å の範囲にあり、結晶サイズ D_{110} , D_{200} , D_{020} などは superheating が顕著となる段階で 100 ~ 139 Å の大きさである。圧縮試料におけるこ

Fig. 7 Plots of melting temperature vs. heating rate.

の程度の結晶の大きさは、顕著な superheating を起こすほど大きくはないと推定される。実際、結晶の大きさがその原因であるならばオリジナルな未圧縮マットでも superheating が現われる筈であるが、これは現われていない。

このことから観測された有意な superheating は、他の因子である無定形鎖の歪(緊張)の度合とともに tie chain の数が重要な役割をもっている⁹⁾。このような問題は、Fisher その他の研究者によって詳しく検討されている¹⁰⁾。図 7 に示した結果で注目されることは、変形段階が進んでも、昇温速度の遅い 8°C/mm 以下において、わずかながら再結晶化が認められることである。同様な傾向は、融体を急冷したものと徐冷したものととの中間的な試料の実験に現われるが、圧縮試料では superheating がそれらよりも顕著となっている。前項の考察から圧縮試料は、バルク延伸物にくらべて tie chain の数が少ないと推定されたので、この superheating の原因は、スリップバンド部分の分子鎖やそこから生じた tie chain が延伸物よりも高度に緊張していることによるとしてよい。Wunderlich¹⁶⁾ は、PET 繊維について無緊張下および緊張下における融点の昇温速度依存性を研究している。それによると無緊張下の試料は昇温速度が遅いと再結晶をおこす。ところが同じ試料を緊張下で測定すると

昇温速度の増加とともに、はじめは融点が下がりその後顕著な superheating を示し、この挙動はわれわれの PE 圧縮試料とよく似ている。圧縮試料の場合は無緊張の状態の測定であるが、あたかも緊張下と同様な挙動を示すのは、試料内部に無定形鎖の緊張状態が凍結されていることを示す。もし変形組織が、バルクやマットの延伸物のように tie chain が多い構造であれば、昇温速度の遅いところでは再結晶化もおこらない筈である。圧縮試料がわずかながら再結晶をおこすことはバルク延伸物にくらべて tie chain の少ないことに原因があり、また昇温速度の速いところで superheating を示すことは比較的に tie chain の緊張の度合いが高いことに起因していると考えられる。このように緊張した無定形鎖がスリップ部分に集中して発生するような変形をすることが圧縮試料の特徴である。

4. 結 語

圧縮比 (CR) を異にした PE 単結晶マットの構造を、広角および小角 X 線回折法で測定し、その構造変化を DSC 法で調べた融解挙動によって確めた。低圧縮段階 (CR < 5.3) では、ラメラ晶が互いに詰め合い、各ラメラは分子鎖方向にスリップしてブロック化が進行する。高圧縮段階 (CR > 5.3) では、ブロック化した微結晶が回転しスリップ部分の分子鎖が緊張して tie chain が発生する。

圧縮段階による融解挙動の相違は、この構造変化に対応する。すなわち

(1) 融解曲線の半価幅は、低圧縮段階ではブロック化した微結晶サイズの均一化によって減少する。高圧縮段階では、tie chain の緊張による微結晶側面の歪みのために増加する。

(2) 融点は、低圧縮段階ではほぼ一定であって、これは長周期が減少するにもかかわらず結晶内の分子鎖長の変化が僅少であることに起因する。

(3) 高圧縮段階における融点の上昇は、tie chain の緊張による。このことは高圧縮段階では superheating 性が顕著になることから裏付けられる。

(4) 融解熱は、低圧縮から高圧縮に移行するとき単位格子体積の増大による極小値がみられる。高圧縮の融解熱は圧縮比とともに、わずかに増加する。高圧縮で融解熱の増加が少ないことは、緊張している tie chain の数が少ないことを示す。

謝辞：ラーマン・スペクトルの測定および解析をしていただいた長崎大学末松宗雄教授に心から感謝いたします。

文 献

- 1) G. Meinel, N. Morozoff and A. Peterlin: *J. Polymer Sci.*, A-2, **8**, 1723 (1970); 笹野美子, 河合 徹; 繊維誌, **27**, 1 (1971); M. Yamada, K. Miyasaka and K. Ishikawa: *J. Polymer Sci., Phys.*, **11**, 2393 (1973).
 - 2) T. Kajiyama and M. Takayanagi: *J. Macromol. Sci-Phys.*, **B10**(1), 131 (1974).
 - 3) A. Peterlin and G. Meinel: *J. Polymer Sci.*, **B5**, 613 (1967).
 - 4) N. Kasai and M. Kakudo: *J. Polymer Sci.*, A, **2**, 1955 (1964), A. Peterlin and G. Meinel: *Macromol. Chem.*, **142**, 227 (1971).
 - 5) M. Sumita, K. Miyasaka and K. Ishikawa: *J. Polymer Sci., Phys.*, **15**, 837 (1977).
 - 6) Y. Ohde, H. Miyagi and K. Asai: *Japanese J. Appl. Phys.*, **10**, 171 (1971).
 - 7) 角戸, 笹井: 高分子X線回折(丸善) p.248(1968)
 - 8) S.L. Aggawal and G.P. Tilley: *J. Polymer Sci.*, **18**, 17 (1955).
 - 9) M. Maeda, K. Miyasaka and K. Ishikawa: *J. Polymer Sci.*, A-2, **8**, 1865 (1970).
 - 10) A. Peterlin and G. Meinel: *J. Appl. Phys.*, **36**, 3028 (1965).
 - 11) R. F. Shaufele and T. Shimanouchi: *J. Chem. Phys.*, **47**, 3605 (1967).
 - 12) B. Wunderlich: *Polymer*, **5**, 125, 611 (1964).
 - 13) E. Hellmuth and B. Wunderlich: *J. Appl. Phys.*, **36**, 3039 (1965).
 - 14) A. Keller and F. M. Willmouth: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B6**(3), 493 (1972).
 - 15) E. W. Fisher: *Kolloid Z. u. Z. Polymere*, **231**, 458 (1969).
 - 16) A. Miyagi and B. Wunderlich: *J. Polymer Sci.*, A-2, **10**, 1401 (1972).
-