(昭和60年2月5日受理)

ポリエチレン単結晶マットの熱処理に伴う 微細構造変化と分散染料染着性の関係

山形大学工学部 米竹孝一郎・増子 徹
青砥浩一・真島正樹

EQUILIBRIUM SORPTION OF DISPERSE DYE BY ANNEALED POLYETHYLENE SINGLE CRYSTAL MATS

By Koichiro Yonetake, Toru Masuko, Koichi Aoto*
and Masaki Majima

(Faculty of Engineering, Yamagata University,
Yonezawa-shi, Yamagata-ken, 992 Japan)

Polyethylene (PE) single crystals prepared from 0.01 wt% solution of PE in xylene were sedimented to form mats. These mats were annealed at various temperatures ranging from 70~120°C, and then were dyed at 80°C with C.I. Disperse Yellow 7 (Y-7) or p-aminoazobenzene. The equilibrium sorption (M_0), density, long period, and crystallinity (C_v) obtained for these single crystal mats increased with an increase in annealing temperature (T_a). These values increased rapidly over $T_a = 110^\circ\text{C}$ ($C_v = 0.858$). The change in M_0 was analyzed in terms of the mosaic-block dyeing model by use of above fine structural data. It was suggested that M_0 was governed by the sorption in the amorphous side region (M_s) located between crystalline cores parallel to the molecular chain axis, and the sorption in the end amorphous region (M_e) located between lamellar surfaces was very small. From the view point of paracrystal model proposed by Hosemann, the amorphous side region corresponds to a grain boundary of microparacrystals. Hence, this region is rich in tie chains having trans type conformation. The difference between M_s and M_e is attributable to the fraction of tie molecules on which a long rod-like molecule, Y-7, is easily absorbed; few tie molecules exist in the end region of a single crystal mat. The conformation of tie chains in side region probably becomes more extended by the thickening of lamellae during annealing. This leads to the increase in M_0 with increasing C_v .

(Received February 5, 1985)

1. 緒 言

結晶性高分子に対するモザイクブロック構造モデル(MB)は、最初Hosemannら¹⁾によりポリエチレン(PE)単結晶内に存在するとして提案された。彼らは単結晶ラメラ内で分子鎖がらせん転位などの格子不整を生じさせることによって、結晶が一辺約300Åのマイクロパラクリスタル(mPC)に分割されるとした。Takayanagiら²⁾

は、このMB構造モデルを利用して、PE単結晶マットの動的粘弾性における結晶分散はmPC間の境界領域内で生じた分子鎖のすべり変形に基づく現象と説明している。この考えは、延伸配向されたバルク試料の粘弾性変化に対しても適用され、成果を収めた³⁾。

著者らは、MB構造を基として結晶性高分子に対する分散染料の平衡染着量がラメラ晶のfold部分(amorphous end領域)による吸着と、mPC間境界部分(amorphous side領域)による吸着に分割されると仮定した。この考えを熱処理PEフィルム⁴⁾、熱処理ポリプロピレン(PP)フィルム⁵⁾、溶剤処理PPフィルム⁶⁾、延伸PPフィルム⁷⁾の平衡染着量変化を説明する際に用

*現在の所属：ポリプラスチックス株式会社，静岡県富士市

Present Address: Polyplastics Co., Ltd., Fuji-shi, Shizuoka-ken, 416

いて、結晶化度の増加に伴う染着量増加現象は side 領域による染着量増加に強く依存すると解釈した。

本研究では、上記バルク試料よりも一層構造特性化を行ない易い PE 単結晶マットを用い、それによる分散染料平衡吸着量に対し MB 染色モデルが適用可能か否かを調べて、結晶性高分子の染着性についての基礎的知見を得ることを目的とする。著者らの知る限りにおいては、単結晶マットを染色した結果が報告された例は見当たらない。

2. 実 験

2.1 試 料

高密度 PE ペレット(チッソ株式会社製: M850)を用いた。

重量平均分子量および分子量分布はそれぞれ $\bar{M}_w = 5.9 \times 10^4$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 5.0$ である。

2.2 PE 単結晶 マットの作製

上記の PE ペレットをキシレン中で沸騰溶解させ 0.01 wt% の濃度の希薄溶液を作製し、それを室温まで放冷して単結晶を析出させた。析出した単結晶のけん濁液をコック付きのガラスロートに入れコックを閉じたまま 24 時間静置した後、コックを徐々に開き単結晶が水平に積層するよう 24 時間かけてろ過した。得られた単結晶のゲル状たい積物の上に研磨した真ちゅう板を静かに乗せ、その上に約 500 g の重りを 1 個ずつ乗せてゆき合計 1500 g (90 g/cm²) とした。この荷重をかけたまま 24 時間放置した後、真空乾燥器中にて 50℃ で 24 時間乾燥した。乾燥した単結晶マットをアセトン中で洗浄し、真空乾燥器中にて 50℃ で恒量に達するまで乾燥した。以上の方法により、厚さ 150 μm、直径 4.5 cm の単結晶マットを得た。亀裂がなく、厚さむらの少ない(±5 μm)箇所を選び供試料とした。

上記試料をアルミ箔で包み、熱風循環式恒温槽に入れ、所定温度(70~120℃)で空気中にて 24 時間熱処理した。

2.3 電子顕微鏡による観察

2.3.1 透過型電子顕微鏡(TEM)による観察

日本電子製 JEM-200A を使用し、100 kV の加速電圧にて検鏡および制限視野電子線回折を行なった。

2.3.2 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

日立製作所製 S-415 型走査型電子顕微鏡を使用し、加速電圧 15 kV にて単結晶マットの表面および断面を観察した。断面の観察には、単結晶マットを液体窒素中に入れ十分冷却した後、液体窒素中で割った試料を用いた。

2.4 PE 単結晶 マットの染色

染料は C. I. Disperse Yellow 7(Y-7)と *p*-Amino-

azobenzene (PAAB) を水-エタノール(1:1)混合溶媒および水から再結晶させて精製したものをを用いた。それぞれの染浴は、Y-7 は 40 mg、PAAB は 250 mg を 2500 ml の純水に非イオン系界面活性剤 Neugen HC (第一工業製薬) 1 g と共に加えて、80℃ にて加温溶解させることにより調製した。上記の染浴に、種々の温度で熱処理した単結晶マットを浸漬し(浴比 1:10000)、80℃ にて平衡染着量に達するまで 55 日間染色した。染色後、試料を染浴より取り出し、純水およびメタノールで洗浄してから乾燥した。それぞれの染色試料を 120℃ のモノクロルベンゼンに溶解し室温に戻した後、ガラスろ紙でろ過しポリマーをろ別して得た染料溶液について、分光光度計(島津 UV240)を用いて比色定量することにより染着量を求めた。

2.5 密度測定

密度(ρ)は染色した試料について、水/*n*-プロパノール系密度勾配管を用いて 25℃ で測定した。

2.6 X 線回折

理学電機社製 RAD-rA 型 X 線回折装置および位置敏感形比例計数管(PSPC)システムを使用した。Ni でろ波した CuK α 線を用い、50 kV、200 mA の出力で測定した。測定はいずれも染色した試料について行なった。

2.6.1 広角 X 線回折(WAXD)

広角 X 線写真は平板カメラを用いて、カメラ半径 55.5 cm で撮影した。

又、広角 X 線回折強度曲線より結晶散乱および非晶散乱の積分強度を求め、Fischer ら⁸⁾の式を用いて X 線法結晶化度(C_x)を算出した。更に、体積結晶化度(C_v)を $C_v = (\rho/\rho_c) C_x$ の関係式より求めた(ρ_c は結晶の密度で $\rho_c = 0.9923$ g/cm³ を用いた)⁹⁾。

微結晶サイズと第 2 種の格子の乱れ度を Hosemann-Wilke の方法^{1,10)}により求めた。 (hkl) 面の回折強度分布のプロファイルがガウス型と仮定すると、その広がりとも面間隔の相対的ゆらぎの間に次式のような関係が成立する。

$$(\delta_s)_0^2 = (\delta_s)_c^2 + (\delta_s)_{II}^2 \\ = 1/\bar{L}_{hkl}^2 + (\pi \cdot g_{II})^4 m^4 / d_{hkl}^2 \quad (1)$$

$$(\delta_s)_0 = \beta \cos \theta / \lambda \quad (2)$$

ここで $(\delta_s)_0$ は試料の (hkl) 面に関する回折強度曲線の積分幅であり、 $(\delta_s)_c$ はそのうちの結晶の大きさによる広がりを表わし、 $(\delta_s)_{II}$ は面間隔のゆらぎ(第 2 種の乱れ)による広がりを表わす。 $\bar{L}_{hkl}$ は (hkl) 面に垂直な方向の微結晶の広がり、 g_{II} は第 2 種の乱れのパラメータ、 m は反射次数である。 β は試料の回折強度曲線の積分幅で、ヘキサメチレンテトラミンの反射の積分幅を用いて装置による広がりを補正した値である。

ここではPE単結晶マットについて(110), (200), (330)面の回折強度曲線を測定し, Hosemann-Wilke プロット $[(\delta_s)_0 - m^4]^{1/10}$ を行ない, その直後の切片と傾きより(1)式をもちいて $\bar{L}_{hkl}$ と g_{II} の値を算出した。

2.6.2 小角X線回折(SAXS)

幅約1.5mmの短冊形に切ったPE単結晶マット1枚にマットの膜面に平行にX線を入射して測定した。

小角X線写真は第1, 第2スリットとも0.2mmのピンホールスリットを使用し, カメラ半径440mmにて, 50kV, 200mAの出力で約2時間照射することにより撮影した。散乱像の最大強度点間距離を測定し, 長周期(L_p)を算出した。

小角X線散乱強度曲線はPSPCを用いて測定した。第1, 第2スリットとも0.2mmのピンホールスリットを用い, 有効長50mmのプロープを使用し, 50kV, 200mAの出力で60~100秒の計数時間で測定した。1次の散乱ピークの位置より L_p を求めた。

3. 結果と考察

3.1 PE単結晶および単結晶マットの熱処理に伴う微細構造変化

本研究において得られたPE単結晶は一辺は約0.5 μ mであって, ほとんど同一サイズであった。これらについて得られた電子線回折像は鮮明で, 斜方晶系の結晶構造を確認した。図1(a)はPE単結晶マットの断面のSEM写真である。ラメラが重なってマットの膜面に沿って積層している様子が観察される。更に, この断面に垂直にX線を入射して撮影したWAXD(図1(b))およびSAXS写真(図1(c))より判断すると, WAXD像は繊維図形を示しており, C軸がマットの膜面に対しほぼ垂直に配向していることが認められ, またSAXS像は2次反射まで観察される層線状散乱を示すことより, ラメラは平均的に膜面にはほぼ平行に積層していると推察される。

単結晶マットの密度は熱処理温度の上昇とともに単調に増加する傾向が認められ, これらの値は0.969~0.978の間にあり, これまでに他の研究者^{8,11)}が測定した単結晶マットの値にほぼ近い値が得られた。

図2に熱処理に伴う C_v および L_p の変化をあわせて示した。 C_v は熱処理温度にともなって増加し, 110℃から急激に増加する傾向がある。熱処理温度の上昇に伴い L_p も増加し, 同様に110℃以上になると急激に増加す

Fig. 1 (a) Scanning electron micrograph showing the edge of a PE single crystal mat; (b) WAXD pattern; (c) SAXS pattern. The directions of the incident X-rays are parallel to the surface of the PE single crystal mat.

る。この L_p の増加傾向はStattonら¹²⁾およびFischerら¹³⁾の結果とほぼ一致している。PE単結晶における熱処理に伴う L_p の増加はラメラの厚化によると一般に解釈されている。

図3には C_v に対する L_p と $\bar{L}_{110}$ の変化を示した。 L_p は初めはほとんど変化しないが $C_v=0.858$ ($T_a=110^\circ\text{C}$)を超えると単調に増加する傾向が認められる。 $\bar{L}_{110}$ は C_v の増加に伴い初めからわずかに増加するが, L_p ほど大きな変化は認められない。このような結果より, 熱処理に伴う C_v の増加, 特に $C_v=0.858$ 以上の増加は主にラメラの厚化に因るものと推察される。

熱処理に伴うSAXS強度曲線とSAXS像の変化を図4に示した。低い熱処理温度領域においては, SAXS強度曲線に2次および3次の散乱が認められることからラメラの子午線方向の周期性が良好であると判断できる。この高次の散乱は熱処理温度の上昇とともにしだいに消失し115℃以上の高温域ではほとんど認められない。このような結果より, 熱処理温度が高くなるとラメラの子

Fig. 2 Volume crystallinity (C_v) and long period (L_p) plotted against annealing temperatures. Open and closed circles denote C_v and L_p , respectively.

午線方向の周期性が乱れてくるものと推定される。一方、SAXS写真において低温域では層状の散乱像を示すが、110℃以上になると散漫な点状散乱となり、115℃を越すとしだいに明瞭な点状散乱に変化するようである。従って、90℃から110℃までの間で微結晶はC軸に垂直方向に生長することが示唆される。

図5に熱処理を行なった単結晶のTEM写真を示した。 T_a が低い領域では、edgeのシャープなひし形の単結晶が観察されるが、 $T_a=115$ ℃付近より単結晶に細孔が観察され、さらに T_a が高くなると細孔が全体に広がり、1個の孔も大きくなっている。このような細孔が形成するのは、ラメラが厚化する際に、周囲の分子鎖を取り込むためであると一般に考えられているが、本研究においてもこの孔のあく現象が認められる熱処理温度領域は、 L_p の値が急激に増加する領域と一致していることが確認された。

以上の結果をもとに、図6に熱処理過程におけるPE単結晶マットの微細構造変化を模式的に表わしてみた。 $T_a=110$ ℃までは、結晶化度、長周期、C軸に垂直方向の微結晶の広がりあまり大きな変化はなく、ラメラ積層の子午線方向の周期性も比較的保たれている。110～115℃では、ラメラの厚化が起り、結晶化度が増加し始め、ラメラ積層の子午線方向の周期性に乱れが現われてくる。115℃以上になるとラメラが急激に厚化し、結

Fig. 3 Long period (L_p) and crystalline size ($\bar{L}_{110}$) plotted against volume crystallinity. Open and closed circles denote L_p and $\bar{L}_{110}$, respectively.

Fig. 4 The SAXS intensity curves and patterns for PE single crystal mats annealed at various temperatures.

Fig. 5 Transmission electron micrographs for annealed PE single crystals: (a) annealed at 80°C; (b) annealed at 119°C.

Fig. 6 The schematic representations of crystalline lamellae in the annealed PE single crystal mats.

晶化度も大きく増加する。更に、このラメラの厚化のために空孔が生じ、ラメラ積層の子午線方向の周期性が一層乱れてくる。

3.2 PE 単結晶マットへの分散染料の染色

図7にPE単結晶マットに対する分散染料(Y-7)の染色速度曲線を示した。熱処理温度 110°Cと 119°Cの試料についての結果であるが、いずれも染色時間 50 日程度で十分に平衡に達している。

Fig. 7 Changes in dye uptakes (Y-7) at 80°C against the reduced time. Open and closed circles denote the PE single crystal mats annealed at 119°C and 110°C, respectively.

種々の温度で熱処理した PE 単結晶 マットにおける Y-7 と PAAB の平衡染色量の変化を図 8 に示した。Y-7, PAAB とも 110°C を超えると急激に増加する傾向を示し、特に Y-7 の場合その増加は著しい。図中に点線で示したのは熱処理 PE フィルム系⁴⁾における結果である。フィルムの染色量は単結晶マットの 4~5 倍あるが、Y-7 の場合 120°C 付近になると単結晶マット M_0 の値の方が高くなるという結果が得られた。バルク試料に比べれば、単結晶マットは結晶化度が非常に高いので、単結晶マットの M_0 はバルクフィルムの M_0 より小さくなるものと考えられるが、単結晶マットにおける 120°C 付近の M_0 の異常な増加現象より、染料吸着には単純な非晶の量的な比較だけでは解決できない問題があることが示唆される。

この M_0 の変化を C_v に対してプロットしたのが図 9 である。 C_v の増加に伴い M_0 は明らかに増加する傾向が認められる。このような傾向はこれまでに著者らが熱処理 PE フィルム系⁴⁾や熱処理 PP フィルム系⁵⁾、溶剤処理 PP フィルム系⁶⁾などバルクの系において得た結果と類似している。特に PE 単結晶マットの場合には、前項で示した結晶化度および長周期が大きく変化する $T_a = 110^\circ\text{C}$ ($C_v = 0.858$) 以上で M_0 の値も急激に増加していると

Fig. 8 Equilibrium dye uptakes of Y-7 and PAAB by PE single crystal mats plotted against annealing temperatures.

The symbols indicated are as follows:

(○) for Y-7; (●) for PAAB.

The dotted (----) and broken (— —) lines are the curves for equilibrium dye uptakes of Y-7 and PAAB by annealed PE films, respectively.

のように微細構造因子の変化と明瞭な対応があることから、熱処理に伴う微細構造変化と平衡染着量の変化の間には強い相関があると推定される。

Y-7の M_o がPAABの M_o に比較して大きいという傾向は、バルクの系において得られた傾向⁴⁾と類似しているが、その差はバルク試料においては低温領域で10%高温領域で30%程度であるのに対し、PE単結晶マツの場合には低温領域ですでに約2倍程度の違いがある。

3.3 MB染着モデルによる解析

MB染着モデルについては前報⁴⁾で詳しく述べてあるが、いわゆるポリマー中の非晶領域を微結晶coreの底面すなわちfold領域(end領域)と微結晶coreの側面の非晶領域(side領域)の2種に分け両者の染着性について解析を行なう内容を持つ。この染色モデルでは、平衡染着量 M_o をside領域による染着量(M_s)とend領域による染着量(M_e)に分割し、下記のように定義する。

$$M_o = M_s + M_e \\ = (K_s \cdot V_s / V_b + K_e \cdot V_e / V_b) \cdot c / \rho \quad (3)$$

ここで V_s , V_e はsideおよびend領域の体積、 V_b は

Fig. 9 Equilibrium dye uptakes of Y-7 and PAAB plotted against volume crystallinity.

The symbols are the same as those of Fig. 8.

1個のMBの体積、 K_s , K_e はそれぞれの領域の染着効率、 c は染着濃度である。(3)式は微細構造パラメータを用いて次のように表わされる。

$$M_o = C_v^2 \cdot (2+p) p (1+p)^2 L_p \cdot m_s \cdot c \\ + [1 - (1+p)^2 C_v] K_e \cdot c \quad (4)$$

$$p = h / l_s \quad (5)$$

ここで m_s は $K_s = l_c \cdot m_s$ の式で定義される微細構造に依存しない定数である。また、 h はside領域の厚さであり、 l_s はC軸に垂直方向の微結晶coreのサイズである。本研究で用いたPE単結晶マツの場合には、 $l_s \cong \bar{L}_{110}$ と近似した。

更に、(4)式は次のように表わすことができる。

$$\eta = \xi \cdot m_s \cdot c + K_e \cdot c \quad (6)$$

$$\eta = M_o \cdot \rho / [1 - (1+p)^2 C_v]$$

$$\xi = C_v^2 (2+p) p (1+p)^2 L_p / [1 - (1+p)^2 C_v]$$

(6)式の η と ξ の間に直線関係が成立すれば、その傾き $m_s \cdot c$ と切片 $K_e \cdot c$ が得られ、それによって M_s と M_e を算出することができる。

そこで前項に示した微細構造パラメータ値を上式に代入して η と ξ の値を求め図10にプロットした。Y-7, PAAB系とも η - ξ の間には良好な直線関係があり、従ってPE単結晶マツ系においてもMB染着モデルの適

Fig. 10 Test plots based on Fig. (6). The line was drawn by the least square fitting to the data of each dyeing system. The marks indicated are as follows: (○) for Y-7 ($p=0.04$); (●) for Y-7 ($p=0.048$); (△) for PAAB ($p=0.04$); (▲) for PAAB ($p=0.048$).

用が可能である。

ここで、(7)式で定義される p の値は、バルク試料において 0.1 と仮定してきた^{4~7)}。それに対して、本研究で使った PE 単結晶マットにおいては 0.04 という値を仮定した。その根拠は次のような考えに基づいている。まず side 領域層厚 h ((7)式)に Y-7 のような染料(幅約 6 Å: ベンゼン環の幅に相当)¹⁴⁾が入り込みうる最低のスペースを考慮すると $h > 6 \text{ Å}$ となる。次に、MB 染色モデルにおいて、end 領域の厚さ l_a は $l_a = L_p [1 - (1+p)^2 C_v]$ で表わされる。単結晶マットはバルク試料とは異なりラメラ間には tie 分子は極めてわずかであり、ほとんどが fold 部分よりなっていると考えられる。従って、単結晶マットのラメラ間非晶の厚さはバルクと比べるとかなり小さいと推察される。この非晶層厚の最低値として、fold の安定したコンホメーションと推定されている regular sharp fold¹⁵⁾ の fold 部分の高さ(約 2.5 Å)の倍に見積った値約 5 Å を考えると、 $l_a > 5 \text{ Å}$ となる。このような条件に C_v 、 L_p および l_s の実測値を入れて検討すると、 p のとりうる値の範囲は $0.028 < p < 0.055$ という結果が得られた。本研究ではこの条件を満たす値として上記推定値の中間の値である $p=0.04$ を採用した。

それぞれの直線は図中の黒印のプロットを除いた全てのプロットを用いて、最小自乗法により求めた回帰直線である。この黒印で示したプロットは $T_a = 117^\circ\text{C}$ の試料であり、 $p=0.048$ と p の値をわずかに変えることによって直線に乗るようにした。しかし、 M_0 が急激に増加する結晶化度の高い試料については p を上記の範囲内で変えても直線より著しくはずれた。

この直線の傾きと切片を求めて MB 染色モデルの解析に従って、 M_s と M_e を算出した。図 11, 12 に PAAB

Fig. 11 Equilibrium dye uptake of PAAB vs. volume crystallinity. Open circle indicates experimental points and the solid line through these points is theoretical curve for total sorption (M_0) determined by (4). The dotted (---) and broken (---) lines are theoretical curves for the sorptions by the side region (M_s) and by the end region (M_e), respectively.

Fig. 12 Equilibrium dye uptake of Y-7 vs. volume crystallinity. The symbol and lines are the same as those of Fig. 11.

とY-7の各々の系における M_s と M_e の変化を示した。両者の場合とも M_e に比べ M_s は極めて大きい。 C_v とともに M_s は増加するが、 M_e はわずかながら減少する傾向を示しており、 M_0 はほぼ M_s によって支配されていることがわかる。 M_0 にしろ M_s の割合は、Y-7の方がPAABより若干高い。熱処理PEフィルム系においても同様の傾向が得られており¹⁾、これはY-7の方がPAABよりside領域へ染着しやすいことを示唆するものである。以上の結果より、 M_0 の増加傾向はside領域の染着性が向上することに起因すると推定される。

sideおよびend領域の非晶体積の C_v に対する変化について図13に示した。side領域の体積分率(V_s/V_b)はほとんど変化が見られず、 $C_v=0.873$ 以上でわずかに増加する程度である。end領域の体積分率(V_e/V_b)は C_v とともに減少傾向が等められた。 M_e の変化はこの V_e/V_b の変化に対応しており、 C_v の増加とともに M_e が減少するのはend領域の体積が減少するためと考えられる。一方、 M_s の変化は V_s/V_b の変化には対応しない。

Fig. 13 Volume fractions of the side and end regions plotted against volume crystallinity. The symbols are: (○) for the volume fraction of total amorphous region (V_s+V_e)/ V_b ; (●) for the volume fraction of side region V_s/V_b ; (●) for the volume fraction of the end region V_e/V_b .

次に、side領域の幅である h の変化を図14に示した。 h は8~10Åの間の値をとっており、ほとんど変化が認められない。以上のことからside領域の染着量増加には非晶領域の体積以外に要因があることが示唆され、それが両領域における染着性の違いを引き起こすものと推定される。

図15には C_v に対するsideとend領域の染着効率の

Fig. 14 The thickness of the side region as a function of volume crystallinity.

Fig. 15 Change in the ratio of K_s/K_e for two disperse dyes as functions of volume crystallinity. Symbols indicated are as follows: (○) for Y-7; (●) for PAAB.

比 K_s/K_e の変化を示した。PAAB、Y-7系とも、この比は C_v とともに増加する傾向がある。全温度領域において、Y-7のほうがPAABより高い値を示しており、従ってY-7の方がside領域に染着しやすいと判断される。更に、熱処理PEフィルム系¹⁾における K_s/K_e の値と比較すると両者ともPE単結晶マットのほうが高い値が得られた。このような結果からPE単結晶マットに

においても、 K_s が染着量を増加させる重要な因子であることが示唆された。

以上のような結果はこれまでに著者らがバルク試料において得た結果⁴⁻⁷⁾と類似している。バルク試料においてはこれまで次のような推論をしてきた。1) 分散染料のように非極性ファンデルワールス力によって、高分子鎖と物理的に結合する染料の場合には、染料は分子鎖へより接近する必要があるため、比較的伸びたコンホメーションをとる確率の高い tie 分子が有効な染着サイトになり、棒状の分子形状を持つ分散染料ほどこの傾向が大きくなる。2) C_v の増加に伴う M_0 の増加はラメラの厚化に伴い side 領域に伸びたコンホメーションをとる tie 分子の分率が増え、 M_s が増加することに因る。

ラメラの積層集合体である PE 単結晶マットにおいて、side と end 領域の間の微細構造的な違いのひとつは tie 分子が end 領域にはほとんどないことである。PE 単結晶マットにおいて、 M_s と M_e の差が非常に大きく、特に Y-7 のような棒状の分散染料が end 領域には明らかに染着しにくいという傾向が得られたということは、上述の推定を支持するものである。更に、 M_s が $C_v = 0.858$ を越すと急激に増加する傾向が、ラメラが厚化する傾向とほぼ一致しているという結果は重ねて上述の推論を裏付ける事になる。

一方、 $T_a = 117^\circ\text{C}$ 以上の M_0 が急激に増加する領域は、MB 染着モデルで解析することは不可能であった。バルク試料の Y-7 染着量よりも高くなるような領域においては、かなり大きな構造変化が生じていると推察される。これは、熱処理に伴って単結晶全体に細孔が形成される現象と関係があると思われるが、そのような状態に本モデルを適用することは危険である。

3.4 PE 単結晶 マットにおける side 領域について

PE 単結晶 マットにおいて、その微結晶ラメラは図 16 に模式的に示すように MB 化していると考えられる。また、Hosemann¹⁾ はパラクリスタル理論による解析から、PE 単結晶は複数の mPC によって構成されていると推論した。そこでこのパラクリスタルモデルとの対応について検討すると、図 16 に示すように、1 個の MB の中の微結晶コアが mPC に相当し、end 領域はラメラの fold 部分に、side 領域は mPC 間の境界に対応すると考えられる。この境界はらせん転位による twist boundary であり、格子欠陥であると考えられている¹⁾。MB 染着モデルによる解析結果から得られた side 領域の幅 ℓ は図 14 で示したように $8 \sim 10 \text{ \AA}$ であり、この値は (110) 面の面間隔である $4.114 \text{ \AA}$ の約 2 倍に相当している。この side 領域が格子欠陥部であるとすれば、こ

Fig. 16 The schematic representations of mosaic block dyeing model and paracrystalline model.¹⁾

Fig. 17 Change in g_{II} as a function of annealing temperatures.

の領域に存在する非晶分子鎖は比較的伸びた trans タイプのコンホメーションをとっていることは想像に難くない。即ち、Y-7 のような棒状の分散染料が吸着しやすい分子形態をとっていると判断できる。

又、PE 単結晶を熱処理すると格子欠陥が増加すると

とが、これまでに Slichter¹⁶⁾ の NMR, Holland¹⁷⁾ のモアレ図形の研究などにより明らかにされている。本研究の試料について Hosemann-Wilke の方法により (110) 面の面間隔のゆらぎ g_H を求めた結果、図 17 に示すように、 g_H は熱処理温度の上昇と共にわずかに増加する傾向が認められる。このことより熱処理温度が高くなるとラメラの (110) 面に垂直方向の結晶格子の乱れが大きくなることが示唆される。微結晶の乱れの大きい試料では染料分子が side 領域に吸着する確率が高くなり、染色量が増加するものと推定される。

4. 結 論

(1) PE 単結晶マッター分散染料系においても MB 染色モデルの適用が可能であり、side 領域の染色量が end 領域に比べて著しく大きいことが明らかになった。その差は Y-7 のような棒状の形態をとる染料分子ほど大きくなる傾向がある。

(2) PE 単結晶マットの end 領域には tie 分子がほとんど存在しないと考えられることから、side と end 領域の間の染色性の差は、比較的伸びたコンホメーションをとり得て、Y-7 のような染料分子が接近しやすいと予測される tie 分子に起因すると推察される。

(3) MB 染色モデルにおける side 領域は、パラクリスタルモデルにおける mPC 間境界と対応づけることが可能であり、その境界に存在すると考えられる比較的伸びたコンホメーションをとる PE 分子鎖に棒状の分散染料分子が吸着しやすいと推定される。

(4) 結晶化度の増加に伴う平衡染色量の増加は、ラメラの厚化および微結晶の乱れにより side 領域に伸びたコンホメーションをとる非晶分子鎖の分率が増加することに起因すると考えられる。

以上の結果はこれまでのバルクポリマーにおける推論を支持するものである。

付 記：本研究を進めるにあたり御協力をいただいた山形大学工学部技官井上みよ子、佐々木一男両氏に感謝します。本研究は繊維学会昭和 59 年度年次大会研究発

表会(昭和 59 年 5 月 12 日、東京)で発表した。

文 献

- 1) R. Hosemann, W. Wilke and F. J. Baltá Calleja, *Acta Crystallogr.*, Sect. A, **21**, 118 (1966)
- 2) M. Takayanagi and T. Matsuo, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B1 (3)**, 407 (1976)
- 3) 山田憲二, 高柳素夫, 高分子論文集, **32**, 724 (1975)
- 4) T. Masuko, S. Hasegawa, K. Yonetake and M. Karasawa, *Makromol. Chem.*, **182**, 2049 (1981)
- 5) K. Yonetake, T. Masuko, T. Simanuki and M. Karasawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3049 (1983)
- 6) K. Yonetake, T. Masuko, K. Takahashi and M. Karasawa, *SEN-I GAKKAISHI*, **40**, 294 (1984)
- 7) K. Yonetake, K. Nagamatsu and T. Masuko, to appear in *J. Appl. Polym. Sci.*
- 8) E. W. Fischer, R. Lorenz, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **189**, 97 (1963)
- 9) Dannusso, G. Moraglio, W. Ghiglia, L. Motta and G. Talamini, *Chim. Ind. (Milan)*, **41**, 748 (1959)
- 10) H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", 2nd Ed., Wiley, New York 1974, Chap. 9, p. 656
- 11) F. Hamada, B. Wunderlich, T. Sumida, S. Hayashi and A. Nakajima, *J. Phys. Chem.*, **72**, 178 (1968)
- 12) W. O. Statton and P. H. Geil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 357 (1960)
- 13) E. W. Fischer and G. F. Schmidt, *Angew. Chem.*, **74**, 551 (1962)
- 14) T. Masuko, M. Sato and M. Karasawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1431 (1978)
- 15) A. Keller, *Polymer*, **3**, 393 (1962)
- 16) W. P. Slichter, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1865 (1960)
- 17) V. F. Holland, *J. Appl. Phys.*, **35**, 3235 (1964)