高分子材料の構造欠陥と物性*

和田 八三久**

Effect of Structural Defects on Physical Properties of Polymeric Materials

by

Yasaku WADA

(Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

1 は し が き

高分子は構造単位といわれる低分子程度の大きさの単位からできている。ポリエチレンでいえば、この単位は $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ であり、ポリプロピレンでいえば、 $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)$ である。したがって固体の高分子材料といわれるものもこの単位の集合である。この単位が材料全体にわたって規則正しく整然と並んでいれば、これは高分子の単結晶ということになるが、現実の高分子材料は決してそうではない。われわれは高分子の単結晶を作ることができるが、これは通常、数百ミクロンといった程度の大きさのものである。しかもこの単結晶の中でさえ多くの構造欠陥がある。半導体の Silicon ではほとんど転位のない大きな単結晶ができるが、高分子材料ではこのようなことはまだ遠い夢である。

しかし、現実の材料がこのような多くの欠陥を持っている以上、われわれはこういう欠陥がなぜできるのか、欠陥が材料の性質にどんな影響をおよぼしているかを考えなくてはならない。現在、われわれが高分子材料を用いるとき、この欠陥の多いことを逆に利用している場合も多い。

2 高分子の一本の分子鎖の欠陥

高分子の固体は、液体や溶液から分子が凝集してできるが、液体や溶液中で構造単位は決してばらばらにあるのではなく、一本の鎖状分子として一次的につながっている。このつながりは無限でなく有限で、重合度という数でその長さが表わされる。したがって分子が集まる時、このつながりはどうしても一緒に引きづりこまれるから、一つの分子の中に分子構造上の欠陥があると、どうしてもそれは固体の中の欠陥となる。

低分子や金属などでは不純物分子があると結晶化の際にこれを折出してしまうことができるが、高分子ではこれができない。これが高分子材料に欠陥が多い最大の理由である。

次に高分子鎖一本の中にある欠陥の代表的なものをあげよう。

(1) 分枝： ポリエチレン (PE と略す) を重合すると、分子は決して一本につながらずにところどころに短かい分枝や長い分枝ができる。これは重合機構に関係するもので、重合法によって枝のつき方が多いもの、あまりないものなどいろいろになる。分枝の多い PE と少ない PE ではその物性は非常に違う。

短分枝 不規則な長分枝 星形高分子 くし型高分子
図1 高分子の分枝

(2) 立体規則性： たとえばポリプロピレン (PP と略す) を例にとると、分子を引き伸ばした時、 $(-\text{CH}_3)$ の出方がどのようになるかが問題である。一番規則的なのは、 $-\text{CH}_3$ が全部同じ方向につく場合で isotactic (it) という。もう一つ規則的なのは、 $-\text{CH}_3$ がたがいちがいにいく場合で, syndiotactic (st) という。 $-\text{CH}_3$ がランダムにつく場合を atactic (at) という。これらの差も重合の条件によるもので, it, st, at の PP では、同じ PP という名前でも全く別の物質といってもよい。一つの分子の中に it の部分と st の部分とが混在することも多い。二重結合をもつ高分子では, trans, cis という立体規則性もある。一般に立体規則性のよい高分子は固体になる時、結晶するのが普通で

* 原稿受理 昭和46年9月11日

** 東京大学工学部 東京都文京区本郷

図2 ポリプロピレンの立体規則性

ある。昔、高分子というとゴムをその代表として結晶化しない無定形物を頭に浮かべたが、これは分子中の欠陥、特に立体規則性が悪いためである。

(3) 異種結合：ポリスチレン ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$) のように、構造単位に左右(頭尾)の区別のあるものでは、頭-尾-頭-尾……と結合するのが通常であるが、重合法によっては-尾-頭-頭-尾……という結合もできる。これを頭頭(head-to-head)結合という。この例のように正規の位置でなく重合が起こることを一般に異種結合と呼んでいる。

(4) 共重合体：高分子のモノマー中に他の低分子が混在しているとそれが重合のときに分子の中にとりこまれて重合してしまうことがある。ポリスチレンを空气中で重合すると、空气中の酸素がとり込まれて($\cdots\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-\cdots$) といった酸素結合ができる。

(5) 分子鎖端：高分子の重合度は有限であるから、一つの分子には必ず二つの鎖端がある。この鎖端は重合の開始、終了時の反応によって色々の基がついており、その意味で活性をもっていることも多い。固体になった時もこの鎖端は重要な役目をする。

さて、このような分子鎖の欠陥の他に、高分子材料には、残留触媒その他多くの不純物が混じっているし、酸化防止剤、安定剤など色々のものを人工的に混ぜる。この小文では、これらの分子の欠陥ないし不純物が固体の高分子材料の中でどんな役割を演ずるか、そのわずかの例を解説してみたいと思う。

3 高分子結晶の生長と刃状転位

PE の稀薄溶液を 90°C くらいに冷却すると、かなりの速さで単結晶が析出する。この単結晶は板状で分子は結晶の表面に垂直、側面に平行にならび、おりたたまれて結晶の中に入っている。新しい分子は PE の場合には、結晶側面 (110) 面に付着して結晶は大きくなっていく。Bulk の試料で多結晶ができる場合はもちろん単結晶ができる場合と全く同じではないが大すじ

図3 ポリエチレン斜方晶の(a)単位格子、(b)ひし型板状晶を折りたたみ表面からみた図、(c)板状晶の生長過程

図4 高分子結晶の表面

図5 結晶の生長過程で余分に挿入された (110) 面

は似ているものと考えられている。

結晶生長中、1枚の (110) 面(分子面)には多くの分子が折りたたまれて入る。この時分子の鎖端は結晶表面に届かず、結晶の中に入ることもあろうし、鎖端が少し余って結晶の表面からとび出すこともあろう。しかしだいたい、何本かの分子がうまくつながって1枚の分子面を作るのが普通である。この分子面中には多くの分子のつなぎ目がある。

しかし結晶生長時にこのようにうまく分子面が完成せず、分子面が途中までできた時、次の分子面がこれ

図6 ポリエチレン結晶中に余分に挿入された(110)面(矢印)と、それに伴う積層欠陥(ハッチ部分)(Holland)

に重なってしまうこともある。そうすると、不完全な分子面は結晶の途中で切れ、ここが刃状転位になる。PE の場合、単位格子中に(110)面には2本の分子(分子のジグザグ平面が違う)が入っているから、この刃状転位は Burgers vector が $(a/2, b/2, nc)$ ($n=0, \pm 1, \dots$) の部分転位になる。したがってこの刃状転位を境界とする積層欠陥ができる(図6)。

このような刃状転位は、高分子結晶が1枚1枚の分子面の重なりでできていくために結晶生長時にできるもので、電子顕微鏡観察によってその存在が確認されている³⁾。

PE の結晶を 110°C 以上に加熱すると、板状晶の厚さが増大していく。これは厚い結晶の方が表面が小さく全体のエネルギーは小さいからと考えられている。この時、分子鎖はそれに平行な方向に運動し、一つの分子面でなかでうまく分子がつながっていたところも、分子が左右に離れることになる。そうすると刃状転位の対ができる。厚化が進行するにつれて、この対はお互いに離れていく。この時の転位の運動は、転位線と Burgers vector の作る面(すべり面)にだいたい直角の方向(分子面の方向)である。このような転位の運動を上昇(climb)運動と呼んでいる。このようにして PE の結晶を熱処理をすると刃状転位の数は急激に増大する。このことも電子顕微鏡で観測されている³⁾。

さて、一般に転位はすべり面の方向にすべることができるが、この刃状転位の場合はどうであろうか。一本の分子が折りたたまれてできている分子面とすべり面とはだいたい直交しているから、刃状転位はすべることはいできない。したがってこの種の刃状転位は結晶の塑性変形には直接には寄与しないであろう。一般に高分子のように構造単位が一方に共有結合でつながれている結晶では、転位のすべり得る方向は、分子軸に平行の方向に限られている。さらに表面での折りたたみを考えると、上述の刃状転位の例のように、そのすべる方向はさらに限定される。

4 分子鎖端とらせん転位

次に分子の鎖端が作る欠陥を考えてみよう。結晶ができる時に鎖端がどのようになるか、種々の研究があ

図7 結晶中の鎖端による空孔と、空孔を埋めるように弯曲した分子(破線)

上は3層の分子面を描いたもの、下の点線は分子面を示し、実線は転位線を示す

図8 二つの鎖端のまわりの弯曲によるらせん転位

る。もちろん、結晶化の条件によって異なるが、鎖端の大部分は結晶外に析出されて、結晶粒間の非晶域を作る。これを hair molecule といっている。残りは結晶の中に入る⁴⁾。

結晶の中に鎖端が入ると、図7が示すように、鎖端から結晶表面まで空孔ができる。分子と分子の間には引力が働いているから、この空孔の両側の分子は引き合って弯曲しようとするが、弯曲すると分子内のエネルギーが大きくなる。どちらが安定であるかは、空孔の長さ Z の大小による。計算によると Z がある値 Z_c より大きいと、まわりの分子が弯曲して、らせん転位ができる。結晶中には鎖端がところどころにあるから(たとえば、分子量 10^5 の PE で全鎖端の10%が結晶中にあるとすれば、鎖端間平均距離は $40 \text{ \AA}$ 程度)、結晶中にらせん転位の網目ができる。結晶粒間の非晶域も、非常に密にかつ不規則に転位が集合した構造といってもよいかもしれない。

さて、このようならせん転位は、結晶にずり応力が加わると、分子軸に平行の方向にすべり、結晶を分子軸に直角にずらす。もちろんこのような塑性変形が起こるためには、始めから結晶中にあるらせん転位だけでなく、これをもとにして次々に新しい転位が増殖されなくてはならない。この増殖の機構としては、通常の金属と同じ Frank-Read 機構⁶⁾が考えられている。

PE の塑性変形を議論する時に、非晶域の粘弾性流

動と同時に、結晶粒の塑性変形が重要である⁷⁾。後者としては、上述のらせん転位の他に、分子軸に平行な転位線をもつらせん転位 (図9(1)) が重要で、これの分子軸に直角のすべりにより、結晶は分子軸に平行にずれる。これを結晶の tilting⁸⁾ といっている。河合らの流動光学的研究によると、PE の球晶の塑性変形にはこの tilting が先ず起こり、その後球晶は破壊されていく (図10)。

さて、再び鎖端によるらせん転位の話にもどる。この転位は両端の鎖端にあるジョグ (短い刃状転位) によってピン止めされているので、この点を固定点として熱的に振動している。低温では、この振幅は小さく、パイエルスポテンシャルを越えての1構造単位程度であろう。外部から応力に加わると、このポテンシャルの形が変わるから、熱振動の変位分布が変わる。しかしこれには緩和時間を要する。PE など結晶性高分子には低温に γ 過程といわれる粘弾性緩和がある。これは二つの別の機構の重なりであり、一つは結晶内の欠陥によるもの、他は結晶粒間の非晶域によるものであ

ることが、色々の実験で知られている (図11)。前者の原因になっている欠陥として、上述のらせん転位の熱振動を考えると、その緩和強度は転位セグメント (ピン止め点間の部分) の数や長さで決まり、活性化エネルギーはパイエルスポテンシャルそのものになる。われわれの簡単な計算によると、理論と実験の一致は満足すべきものがある⁵⁾。

すなわち図12のように、長さ l の転位の距離 c だけのジャンプを考えると、緩和強度は次式で与えられる。

$$4G = \frac{G(\infty)G(0)}{3kT} N(\Delta v)^2 \frac{K}{(1+K)^2} \quad (1)$$

$4G$ は周波数無限大のときの弾性率 $G(\infty)$ と、周波数零のときの弾性率 $G(0)$ との差で、 k はボルツマン

定数, T は絶対温度, N は単位体積中の有効な転位の数, $\Delta v = bcl$ (b はバーカースペクトル), K は二つの状態の間の平衡定数で, 二つの状態の間の自由エネルギー差を ΔG° として $K = \exp(-\Delta G^\circ)$. また活性化エネルギー ΔH はパイエルス応力 τ_p を用いて

$$\Delta H = \tau_p \Delta v \quad (2)$$

分子量 10^5 程度の PE で $l = 40 \text{ \AA}$ であり, ΔG° の値は ΔG の温度変化から見積られる. τ_p の値は降伏応力の 0°K への外挿値より $5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ となる. これらの値から ΔG , ΔH を計算すると実測とほぼ一致する.

しかし, この他にも γ 緩和に寄与する欠陥としては, 分子の kink⁹⁾, 鎖端から結晶表面までの空孔¹⁰⁾の拡散などが提案されている.

5 ポリスチレンの酸素結合と誘電性

ポリスチレン ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$) は弱い極性を持っているが, その誘電損は低く, よい電気の絶縁体として知られている. しかし市販のポリスチレンの誘電損を低温まで測定すると, 図13に示すように, 100°K 近傍にかなり強い誘電緩和現象を認める. この緩和 (γ' 緩和と呼ぶことにしよう) は, スチレンを空气中

- アタクチックポリスチレン (ラジカル重合)
- イソタクチックポリスチレン (Ziegler 媒触)
- ◐ アタクチックポリスチレン (単分散試料, イオン重合)
- アタクチックポリ-p-フロロスチレン

図13 各種のポリスチレンの誘電損 (110 Hz)

破線はもとの試料, ●は280°Cで0.5時間熱分解したもの, ○は280°Cで3.5時間熱分解したもの

図14 熱分解したポリスチレンの誘電率 ϵ' と誘電損 ϵ'' (10 kHz)

でラジカル重合したものだけにみられ, イオン重合したもの, Ziegler 触媒で作った isotactic のポリスチレンにはみられない. ラジカル重合中, 空気との接触をよくしてやると, この緩和は非常に大きくなる. また試料を, 280°C ぐらいで加熱すると, 熱分解を起こし, 熱分解後の試料ではこの緩和は消えてしまう (図14). これらのことから γ' 緩和はポリスチレン中の酸素結合によるものではないかという推定が生まれる.

一般に低温の誘電緩和は, 極性をもった基が2つ (あるいはそれ以上) の平衡位置の間を熱運動をしている時起こる. 電場が加わると, この運動に対するポテンシャルが変化し, 2つの状態への分布が変化するが, これにある緩和時間を要する. このようなモデルでは, 緩和強度 $\Delta\epsilon$ (周波数が充分低い時と充分高い時との誘電率の差) は次式で書ける.

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi N\mu^2}{3kT} f \frac{K}{(1+K)^2} \quad (3)$$

ここに N は単位体積中の極性基の数, μ は2つの状態での基の双極子モーメントのベクトル差, k はボルツマン定数, T は絶対温度, f は基に直接加わる電場が試料全体への平均電場と少し異なることを補正する無次元の1の程度の数, K は二つの状態の間の平衡定数で, ΔG° を二つの状態の間の自由エネルギーの差として, $K = \exp(-\Delta G^\circ/kT)$.

この式を用いると, γ' 緩和が酸素結合によるものとすれば, μ の値が推定され, また $\Delta\epsilon$ の温度変化から K の値も推定できるから, N を求めることができる. 市販のポリスチレンで N は200 モノマー単位あたり1個となる.

このように, 3に述べた γ 緩和もそうであったが, 低温の緩和現象は, 材料の小さな欠陥部分での熱運動を反映し, それから欠陥の量についての情報を得ることができる. 鉄中の溶解している窒素の場合, これを化学的に分析する良い方法がないが, スネークピークと呼ばれる窒素の拡散による内部摩擦があるために, これを測定して窒素の量がわかる. ポリスチレンの中の酸素も似たような事情である.

6 高分子フィルムの圧電性

高分子のフィルムやシートを引っばったり曲げたりすると, フィルムの両面につけた電極間に電圧が生ずることは, 木材, 筋や毛髪などせん状たん白質をならべたフィルム, DNA をならべたフィルムなど, 生体高分子について観測されてきた. このような場合, 分子の配向方向に 45° に引っばった時, この圧電性は最も強い. 同種の圧電性は合成高分子フィルムでも, セルロース誘導体の延伸物, ポリペプチドの延伸物などにもみられる. この圧電性は水晶やロッシェル塩の圧電性と同様に, 物質を構成する原子 (イオン) が, 物質

図15 高分子フィルムの伸びひずみに対する圧電性

図中の数字は伸びの方向と試料の延伸方向とのなす角度(室温)

図16 ポリフッ化ビニリデンフィルム(2.1倍ロール延伸)に伸びひずみを与えたときの圧電性、たて軸は生ずる電圧に試料の容量をかけたもの

をひずませた時に必ずしも巨視的変位と一緒に変位せず、これと少し異なった変位をする(内部ひずみという)ためである。

これに対して、ポリエチレン、ポリスチレンなどを始めとして、全ての高分子フィルムが、未延伸物でも圧電性を示すことが知られてきた¹³⁾。これらの物質を延伸すると、圧電性も異方性を示すが、木材などと異なって延伸軸に平行に引張った時が、最も圧電性が強い(図16)。このような圧電性は、必ずしも物質本来の性質ではなく、物質中に色々な原因で含まれている実電荷や、物質中の永久分極が一様でないための分極電荷によって生ずる。これらの電荷は、物質をひずませた時、巨視的変位と一緒に変位するが(もしそうでなければ、そうでない変位部分は内部ひずみによる本来の圧電性に寄与する。その部分は差し引いて考える)、この巨視的変位がフィルム中で一様でないか、あるいはフィルムの誘電率のひずみによる変化(電ひずみ効果)¹⁴⁾が場所によって不均一の場合に起こる。

このような圧電性は、物質本来の性質でないから、逆に物質の構造をうまく不均一にし、かつうまく実電荷を埋めこんでやると、非常に大きな圧電性物質を作ることにも可能になる。このような圧電性の一般式は早

川によれば次のようになる¹⁴⁾。ただし物質は弾性的に不均一であるが誘電的には均一としよう。図15のように座標軸をとって

$$V = -\frac{Q+Q_s}{C_0[1-(1+k)\bar{u}]} - \frac{4\pi(1+k)}{\epsilon_0} \times \int_{-l_0/2}^{l_0/2} dz[u(z)-\bar{u}] \int_{-l_0/2}^z \rho_0(z) dz \quad (4)$$

ここに Q は下の電極上の実電荷、 Q_s は物質中の無ひずみ時の電荷分布 $\rho_0(z)$ によって定まる量で

$$Q_s = \frac{A}{l_0} \int_{-l_0/2}^{l_0/2} dz \int_{-l_0/2}^z \rho_0(z) dz \quad (5)$$

l_0 は無ひずみ時のフィルムの厚さ、 A は同じく電極面積、 C_0 は同じく容量、 ϵ_0 は無ひずみ時の誘電率、 u は局所局所の z 方向の伸びひずみで、 $\bar{u}$ はその試料全体の平均値、 k は誘電率のひずみによる変化率で電歪定数と呼ばれる。

$$k = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial \epsilon}{\partial u} \quad (6)$$

通常の測定では、無ひずみ($u=0$, $\bar{u}=0$)のとき $V=0$ とするから、このとき $Q=-Q_s$ となる。その後開数端子として $Q=-Q_s=\text{const}$ に保ってひずみを与えると、(4)式の第1項は常に零である。第2項は、もし試料が弾性体として均一で、いたるところで $u=\bar{u}$ ならば、圧電性はあらわれない。 $u \neq \bar{u}$ の部分の $\int_{-l_0/2}^z \rho_0(z) dz$ の値が、圧電性に寄与する。もし、電極を短絡して電流を測るときは、 $V=0$ の条件での $I=dQ/dt$ を求めればよい。

このように圧電性には試料の不均一性のほかに、試料中にどのように電荷 ρ_0 が分布しているかが重要である。高分子フィルム中の電荷は高分子中の各種の欠陥の部分に trap されているもので、導電性の研究が、これらの電荷の運動についての知識を与えてくれるのに対して、圧電性はこれらの帯電した欠陥の静的な分布についての知識を与えてくれる。

7 結 言

以上、高分子中の欠陥と、機械的、電気的物性との相関について、最近著者の研究室で興味をもった二、三の例を述べたが、欠陥に敏感な物性はその他に、熱伝導、NMR 吸収スペクトル、X線や光などの散乱回析、赤外吸収などきわめて多い。われわれはこれらの測定手段と理論的考察とを両立させて、高分子という複雑な材料の究明に努力しなければならない。

(昭和46年5月20日 日本材料学会第20期通常総会講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 和田八三久, 固体物性, **6**, 75 (1971) (高分子の転位についての総説)
- 2) Geil, P.H., "Polymer Single Crystals," Chap 5.2 and 6 (1963) John Wiley, New York

- 3) Lindenmeyer, P. H., J. Polym. Sci., **C 15**, 109 (1966) ;
Holland, V. F., J. Appl. Phys., **35**, 3235 (1964).
- 4) Keller, A., and D. J. Priest, Polymer Lett., **8**, 13 (1970).
- 5) Matsui, M., R. Masui, and Y. Wada, Polymer Journ., **2**, 134 (1971).
- 6) Predecki, P., and W. O. Statton, J. Appl. Phys., **38**, 4140 (1967).
- 7) Wada, Y., and A. Nakayama, J. Polym. Sci., **15**, 183 (1971).
- 8) 小田 隆, 河合弘雄, 高分子, **18**, 851 (1969).
- 9) Scherr, H., W. Pechhold, and S. Blasenbrey, Kolloid-Z., **238**, 396 (1970).
- 10) Hoffman, J. D., G. Williams, and E. Passaglia, J. Polym. Sci., **C14**, 173 (1966).
- 11) Yano, O., and Y. Wada, J. Polym. Sci., A-2, **9**, 669 (1971).
- 12) 深田栄一, 材料, **4**, 244 (1967).
- 13) Furukawa, T., Y. Uematsu, K. Asakawa, and Y. Wada, J. Appl. Polym. Sci., **12**, 2675 (1968).
- 14) Hayakawa, R., and Y. Wada, Rep. Progr. Polym. Phys. Japan, **14**, 467 (1971).