結晶性高分子の粘弾性——とくにポリエチレンについて

高 柳 素 夫^{*1}

1 結晶性高分子の粘弾性の特徴と研究方法

無定形高分子の粘弾性の説明は、とりわけガラス-ゴム転移域について分子論が成功しているように、孤立ガウス鎖が一様に塗布された媒質中を一定のセグメント摩擦係数により粘性抵抗をうけつつ運動するというモデルが妥当する。

これに対し結晶性高分子の組織は、分子運動の単位、あるいはその協同的運動の範囲より大きい寸法をもつ結晶領域が無定形領域と共存するのであるから、二相または多相混合系の粘弾性の問題となる。このような系の粘弾性を記述するには、(1) 各成分相（二相模型をとれば結晶相と非晶相）の粘弾性と、(2) 各成分の分率（結晶化度 X が二相模型では相当するパラメータとなる）、および、(3) 各相の寄与を評価するための分散状態（結晶組織）を知る必要がある。

非結晶相の粘弾性は、無定形高分子の挙動にかなり近いものと考えられるが、この領域の分子鎖のミクロブラウン運動は結晶領域からの拘束を程度の差はあれ受けるわけで、結晶相中の非晶相を切り出して測定できる性質のものではない点に定量的記述の難しさがある。

結晶相の粘弾性の複雑な因子の一つは分子軸方向とそれに垂直な方向とに著しい力学的異方性をもつことである。分光学的データから評価した分子軸方向の弾性率が 10^{12} dyne/cm² のオーダーであるのに対し、van der Waals 力による分子軸に垂直方向の弾性率はその 1/100 のオーダーである。その結果、応力方向に対する結晶の配向の影響はきわめて重大である。

高分子結晶の応力-歪の関係を記述するには、斜方晶形対称をもつ固体では 9 個の独立した弾性率、あるいはコンプライアンステンソルの成分を知る必要がある。100 Å 厚程度のラメラの集合体については、平均して準立方体と見なす場合があるが、繊維、フィルム等の粘弾性には、配向状態は重要な支配的因子である。

結晶相の粘弾性を支配する別の因子として、結晶ラメラの幾何形体がある。結晶内の分子鎖の熱運動は、結晶ラメラがきわめて薄い場合、運動モードの一部は結晶空間の制約を受ける結果、ラメラの粘弾性がラメラ厚の影響を受ける。この問題を検討するには単結晶マットが適当である。

結晶相の粘弾性を支配する第三の因子は、結晶欠陥の存在である。熱処理により、あるいは変形により結晶に欠陥が増加することは、二枚の重なった単結晶の電子顕微鏡 (EM) による散乱コントラスト像に現われる。これらの欠陥は、低温において、結晶相がかたい純弾性的な状態に移行した場合にその影響が著しい。結晶欠陥の粘弾性への影響についての理論的な説明はその緒についた処であり、金属の場合の転位論の応用に相当する分野が低温において問題となるであろう。

なお純結晶相の粘弾性の評価は、単結晶マットによる以外に、

ポリテトラオキシサンの固相重合物、あるいはポリエチレンの高圧下の溶融結晶化による伸長し切った分子鎖から成る結晶などについての測定が有用な知見を与える¹⁾。

最初に挙げた結晶性高分子の粘弾性を記述するための第二と第三の条件、すなわち成分相の分率と分散状態は応力の伝達機構を通じて、力学分散の緩和強度に影響してくる。この問題を論理的に処理することによって、始めて複雑な組織をもつ結晶性高分子の粘弾性を定量的に記述し得るはずである。

ここでは、やむを得ない場合を除き線状ポリエチレンに焦点をしばり、上記の問題点を構造論、形態学あるいは分子運動論の立場と関係づけながら紹介する。各種ポリマーについて各論的に記述することは、限られた紙面でなし得ない。また前回の総説¹⁾との重複は極力避け、各種ポリマーについては別の総説²⁾を参照されたい。

2 ポリエチレン単結晶マットの結晶分散

2.1 as-grown 単結晶マットの α 分散域の粘弾性

ポリエチレン (PE) の溶融結晶化物は球晶組織からなり、球晶は半径方向に b 軸を配向した約 100 Å 厚のラメラから成る。希薄溶液から生成した単結晶は球晶ラメラに相当するから、ラメラの粘弾性挙動を知ることは、結晶組織中の結晶相の粘弾性を知る上に意味がある。等温結晶化により生成した単結晶（以下 as-grown 単結晶とよぶ）は高度に規則性が良いので、表面を除けば、理想的結晶に近い。図 6 (a) は分別試料について得られた EM 写真であるが、高度の規則性がモアレ図形からわかる。無定形高分子に見られる線形粘弾性関数の間の諸関係が結晶相について成立するかどうかを確かめることは、bulk の粘弾性を理解する上に基本的な問題である。

著者ら³⁾は単結晶を約 0.1 mm 厚に累積したマットの表面に平行な方向の引張りの応力緩和測定を 10~120°C の α 分散を中心とする温度域で行ない、合成緩和曲線と重ね合わせによる緩和スペクトルの作製、これを用いて動的複素弾性率の計算を行ない、その結果と同一試料についての動的測定の結果との比較を行なった。

図 1 は分子量 15000 の分別 PE を、80°C (T_x) で 0.05% キシレン溶液から得た単結晶のマット（長周期 129 Å）の応力緩和曲線で、次に述べる非線形性を補正したものである。図 2 は 16°C を基準温度とし $\log t$ 軸にそい緩和弾性率 $E(t)$ を移動させて得た合成緩和曲線である。これから図 3 の緩和スペクトル $H_1(\tau)$ が得られる。用いた関係式は

$$H_1(\tau) = -[dE(t)/d\ln(t/a_T)]_{t=\tau} \quad (1)$$

である。この際の換算係数 a_T の $1/T$ に対する関係から、46 kcal/mol の活性化エネルギーが得られる。これを用いて各温度における 110 Hz での引張り貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' とを (2), (3) 式により計算すると、図 4 の実線となる。

^{*1} Motowo TAKAYANAGI 九州大学工学部：福岡市筥崎町。

図 1 80°C で結晶化した PE 単結晶マットの各種温度における緩和弾性率 $E(t)$ の緩和曲線
PE の分子量 15000

図 2 16°C を基準とした PE 単結晶マットの緩和弾性率 $E(t)$ の合成緩和曲線

図 3 2 種の PE 単結晶マットの 16°C における緩和スペクトル

$$E' \simeq \int_{\ln(1/\omega)}^{\infty} H(\tau) d \ln \tau + c \quad (2)$$

$$E'' \simeq (\pi/2) H(\tau) |_{\tau=1/\omega} \quad (3)$$

一方 110 Hz で行なった動的測定の結果 (黒丸) と比較すると、結晶化温度 80°C 以下の温度で特に良い一致が得られる。すなわち単結晶マットは線形粘弾性体として扱うことが可能である。

図 4 PE 単結晶マット ($T_x=80^\circ\text{C}$, $M_v=15000$) の 110 Hz における E' と E'' の測定値 (黒丸) と合成緩和曲線からの計算値 (実線)

2.2 非線形性

単結晶マットの場合に、無定形高分子に見られるような粘弾性関数間の換算結果の良好な一致が得られるためには、非線形性の補正がどうしても必要であり、結晶性高分子の線形性成立に必要なといわれる歪量 0.3% 以内においてさえ、すでに応力緩和から換算した動的粘弾性値は直接測定した値と一致しない。

真鍋ら³⁾の到達した最終的な非線形性の補正式は、(4) 式で表わされる。 ϵ_0 を初期歪として、

$$\frac{\log[E(t_0)/E(t_1)]}{\lim_{t \rightarrow 0} \log[E(t_0)/E(t_1)]} = 1 + R(t_0, t_1) \epsilon_0 \quad (4)$$

R は非線形性の尺度と見てよい。 $R=0$ であれば全く線形である。(4) 式左辺の量を ϵ_0 に対して用いる利点は、0.3% 以下の ϵ からくる誤差が相殺される点にある。 $t_0=2$ 秒、 $t_1=100$ 秒の場合について、(4) 式左辺の量を ϵ_0 に対してプロットした結果を図 5 に示す。この結果から低温になるほど非線形性の程度が大きく、約 80°C 以上の温度で結晶がいわゆる粘弾性状態に移行すると始めて線形性の範囲が 0.3% 以上に及ぶことがわかる。この結晶の状態の温度による変化、すなわち弾性体からいわゆる粘弾性体への移行を理解することは、変形機構を理解する上に重要であるし、延伸、固体押し出しなどの工学的問題にも密接に関係する。

図 5 基準化緩和弾性率比の伸長歪 (ϵ) 依存性
 E_2/E_{100} は $t=2$ および 100 秒における $E(t)$ の比

(a)

(b)

図 6 PE 単結晶の変形 ($\epsilon=2\%$) によるモアレ図形の変化, 尺度は μ

(a) 未変形試料, $M_n=10600$ 分別物, 0.01% 四塩化エチレン溶液より 70°C で結晶化。

(b) ポリエステルフィルム上, 室温, 2% 延伸したもの, 制限視野電子回折図は双晶発生を示す。

図 6 は 80°C で結晶化した二枚の重畳した PE 単結晶の散乱コントラスト像で, (a) 図は変形前のモアレ図形を示し, 規則性の高い単結晶である。この試料をポリエステルフィルム上で 20°C 2% 伸長した結果が (b) 図である。電子線回折図は双晶の存在を示し, モアレ縞は渦巻き状に乱れている。この図形は, (110) 面に平行にせん断力が加わり, 局所的に双晶化が起こり, これを重ねることにより, 光学的に渦巻き状図形を合成することができる⁴⁾。モアレ縞の乱れは不可逆的であり, 非線形性の原因と考えて良いであろう。二次元球晶を作り, ラメラの生長方向に伸長した場合に EM 観察によれば伸長方向に直角にミクロクレークが発生することも非線形性の原因として見逃がすわけには行かない。

他方, 結晶吸収温度 80°C 近傍よりも高い温度では, 線形性の範囲が拡がることは繰り返し述べるように結晶全体がいわゆる粘弾の状態に移行したためである。

岩柳⁵⁾によると広幅 NMR の広幅成分がこの温度領域で狭化を起こす。このことは結晶内部の分子鎖の熱運動が一様に増加した結果によることの有力な証明である。

2.3 結晶の幾何学的因子の α_c 分散への影響

前節まで述べてきた as-grown 単結晶には, 結晶内にモアレ縞から検出できる欠陥はきわめて少なく, ラメラ厚 (X 線長周期, L) の α_c 分散への影響を検討するのに適当な試料である。 L は結晶化温度により変えることができる。PE 単結晶の結晶化温度 (T_x) を 33°C から 85°C に増すと L は $94\text{ \AA}$ から $167\text{ \AA}$ に増し, E'' の極大を示す温度は 40°C (110 Hz) より 80°C へと系統的に移行する (図 7)。同時に, α_c 吸収強度は L とともに増加する (図 8 の白丸)。図 3 は, 応力緩和から評価した標準温度

図 7 PE 単結晶およびその A, B 熱処理物の結晶吸収 (α_c) 温度と X 線長周期 L の関係

n -パラフィンと PE の融点 T_m とその計算曲線 (破線), および融解吸収 α_f と L の関係も併記

図 8 PE 単結晶の未処理物 (白丸) と A, B 二系列の単結晶熱処理物 (半黒丸) における α_c 吸収極大値 E''_{max} と長周期 L との関係

$T_g=16^\circ\text{C}$ における緩和スペクトル $H_1(\tau)$ で, 破線は $L=87\text{ \AA}$, 実線は $L=129\text{ \AA}$ の as-grown 単結晶である。 L の増加が $H_1(\tau)$ の極大値を長時間側に移動させ, かつスペクトル強度を増大する。図 7, 8 の動的測定の結果を応力緩和から評価した $H_1(\tau)$ を用いて再び確認したことになる。なお動的測定は未分別 PE, 応力緩和測定は分別 PE について行なっている。

n -パラフィン結晶については Illers^{7,8)} は N (パラフィン炭素原子数) とともに α_c 吸収の極大の温度が高温側に移り, さらに $\log N$ 対 T_{max} 直線関係の延長上に as-grown 単結晶のデータがくることを示した。柘植⁹⁾ は超音波の減衰とせん断弾性率測定からパラフィン分子が長くなると吸収極大位置が高温に移動し, かつその強度を増すことを示した。従って as-grown 単結晶に関する限り, PE の粘弾性挙動は n -パラフィン結晶に近いと言える。

2.4 熱処理単結晶の α_c 分散-結晶欠陥の影響 (I)

ポリエチレンの as-grown 単結晶は結晶化温度より高くなると融点以下でも厚化を起こし, L は $400\text{ \AA}$ にも達する。as-grown 単結晶の熱処理温度を高め, L を大にすると, 試料によって異なるが, 急速に α_c 吸収強度を減少する。一方, α_c 吸収の温度位置 ($T(\alpha_c)$) のみは, as-grown 単結晶の場合に連続する変化を示す。 $T(\alpha_c)$ の上昇は α_c 吸収の平均緩和時間の増加に対応する。 L が増加するとともに, 結晶内分子鎖のねじれ振動の低次モードの振幅は大きくなり, それだけ緩和時間が増加するであろう。

図 9 (a) 80°C で結晶化した PE 単結晶の電子顕微鏡散乱コントラスト像, (b) 同じ視野において (a) 図の試料を 85°C で撮影したもの

図 10 分別 PE の as-grown 単結晶マット (曲線 1) と熱処理マット (曲線 2, 3) の 16°C における緩和スペクトル。PE の分子量 15000

他方, α_c 吸収の強度が結晶内分子鎖の運動に由来する限り, L の増加とともに増加すべきであるのに, かえって減少する理由として著者は厚化した単結晶のラメラ内に結晶欠陥が導入されたためであるという仮説を提出した。欠陥の内容は, 厚化に伴う面欠陥の導入あるいはモザイク化である^{1,2,6}。二重に重なった単結晶の EM 散乱コントラスト像について熱処理によるモアレ図形の変化を観察すると, 刃状転位の増殖が著しい¹⁰。80°C で結晶した単結晶の 85°C における同視野における図形の乱れを図 9 に示す¹¹。

マットに構造的変化の生じたことを示す他の現象は, 動的粘弾性測定で as-grown 単結晶マットで単一であった α_c 吸収の低温側にさらに新しい α_c' 吸収が熱処理により現れることである (図 25 参照)。 α_c 吸収の活性化エネルギーが 42 kcal/mol であったのに対し, α_c' 吸収のそれは 25 kcal/mol である⁶。このため α_c 分散温度域での応力緩和曲線については, 重ね合わせが困難となり as-grown 単結晶の場合の図 2 に示すような滑らかな合成曲線は得られない。形式的にも不完全な合成曲線から評価した緩和スペクトル $H_1(\tau)$ は図 10 の曲線 2, 3 のようになり, 3 つの極大値を持つ曲線となる。この中, 中央の極大が as-grown 単結晶の E'' の山に相当し, 短時間側の山が上述の分散曲線の α_c' に相当する。 α_c' 吸収については溶融結晶化物の α 分散の節で改めてとり上げる。

2.5 α_c 分散の機構

2.5.1 分子論 結晶吸収 (α_c) は最初, PE 溶融結晶化物について Schmieder, Wolf¹² により測定された物性であり, 著者¹³は α_c の温度位置が格子定数 a の熱膨張の屈曲点に対応する

ことから, 無定形高分子が T_g においてガラス状態からゴム状態に移転するように, 結晶も弾性体より $T(\alpha_c)$ 付近で粘弾性状態に移転することをその吸収機構として考えた。これは現象の直観的な解釈であるが, その後単結晶についてもこの対応がラメラ厚の関数としてよく成立することがわかった¹⁴。

ちょうど, 無定形高分子のガラス-ゴム転移域について Rouse あるいは Bueche の分子論があるように, 前説まで述べた実験事実を説明するための分子論が提出されている。

基礎となった結晶内分子鎖の熱運動については, 分光学的な調和振動に関する限り粘性の介入する余地はないが, Peterlin^{16,17}が単結晶の折りたたみ構造の発生を説明するために導入した理論があり, 岡野¹⁸はこれを結晶緩和理論の基礎として用いた。 α_c 分散温度域では結晶内の一本の分子鎖の周囲は各分子鎖の熱運動の連成により一体的にぬりつぶされた結晶場と見なせる結果, ラメラ厚に相当する一分子鎖については, その分子軸のまわりの諸種の振動モードから成るねじれ運動と, 分子軸の方向に沿う諸種のモードの縦振動とを考えることができる。これらの振動モードのうち協同的に動く主鎖原子の数の多い低次の振動は振幅も大きく, その場合の摩擦が粘性として働く。弾性はもちろんかたい主価結合で結ばれた分子鎖のねじれ, または縦振動からくる。

ラメラ厚が N 個の主鎖原子数から成り, f' をねじれに対する力の定数として, G_U を緩和前の G_R を緩和終了後の弾性率とすると, 両者の関係は岡野¹⁸によるとねじれ振動による緩和については (5) 式となる。

$$\frac{G_R}{G_U} \approx \exp\left\{-\frac{NkT}{5f'}\right\} \quad (5)$$

(5) 式によれば α_c 分散の緩和強度 $\Delta G = G_U - G_R$ は, N が大なるほど大きくなる。他方現象論から

$$\begin{aligned} \Delta G = G_U - G_R &= \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G''(\omega) d \ln \omega \\ &\approx \frac{2 \Delta H^*}{\pi R} \int G''(1/T) d(1/T) \propto \Delta H^* G''_{\max} \end{aligned} \quad (6)$$

となるから, as-grown 単結晶に関する限り, 図 8 の傾向, すなわち L とともに $E''_{\max}$ の増加することは, この理論から定性的に理解できる。

また, 図 7 のように N (または L) とともに α_c の位置が高温側に移行する関係は, N とともに低次の振幅はいっそう大きくなり, 緩和時間が長くなることを意味し, 岡野¹⁸によれば最大緩和時間は N^2 に比例する。図 3, 7 の結果は理論の方向と一致する。

2.5.2 結晶内分子運動の実験的検証 α_c 分散の主因となる分子運動を別の物性測定から検討することは重要である¹⁹。

岩柳⁵は単結晶マットの α_c 分散温度域での NMR の広幅成分の温度変化を調べ, 分子軸と磁場方向とを一致させた場合には, 線幅の狭化はほとんど観測されないが, 垂直にした場合には狭化が起こることから, 分子軸の周りの回転ないし振動が起こるとした。狭化温度はラメラ厚とともに増加することも上記の α_c 分散の理論の方向と一致する。

X線回折論に基づく分子運動の研究は, 最近増加しつつあるが, X線的手法により結晶分散域における分子鎖の熱運動について得られた著者らの最近の知見を述べる¹⁴。

図 11 PE 単結晶 ($T_x=49.5^\circ\text{C}$) の格子定数 a および (200), (210), (121) 面の回折強度 (相対値) の温度による変化

破線は調和振動を仮定した時の計算値

PE 単結晶の a 軸の熱膨張曲線は、図 11 に示すように -20°C 付近 (T_1), 80°C 付近 (T_2), 110°C 付近 (T_3) の温度近傍で A, B, C, D の 4 温度域に区分される。ラメラ厚の異なる PE 単結晶について、 α_c 吸収の位置を対応させてみると、吸収極大の温度は T_2 に相当し、 α_c 吸収の範囲は B, C 両領域にわたる。

各反射につき、X 線回折強度の温度による減衰を測定してみると^{20,21)}図 11 の結果となるが、これを宮沢ら²²⁾の調和近似に従って計算してみると、 T_1 以上でのより大きな減衰の結果を説明できず、明らかに結晶吸収極大温度 (T_2) より低温側からすでに非調和振動の寄与が大きくなっていることがわかる。

分子軸 (c 軸) に直角な単位胞断面 (ac 面) の形状を二つの対角線のなす角 ϕ で代表し、低温での 67.7° の角度が温度とともに変化する様子を図 12 に示す。比較のために n -パラフィンについての Müller²³⁾ の例を挙げると、後者では融点より下で、 $\phi=60^\circ$ の六方晶構造への回転転移が見られる。一方 PE 単結晶では類似の傾向を B, C 両温度域で示し、明らかにラメラ内分子鎖の分子軸の周りの回転の傾向を示すのであるが、表面ループの存在がこの種の完全な回転 (六方晶形への転移) を許さないと見なせば、分子鎖内の大きなねじれ振動の生起は認めて良いであろう。

現に、和田ら²⁴⁾は Kirkwood の取り扱いに準じ、分子鎖の周りの回転によるゆらぎの分布密度を考慮して結晶の自由エネルギーを表わし、熱平衡時における格子定数を計算した。その結果は

図 12 PE 単結晶と n -パラフィン²³⁾ における単位胞の両対角線のなす角 ϕ の温度変化

PE 単結晶の結晶化温度 $T_x=49.5^\circ\text{C}$

図 11 の A, B 両領域までの a, b 軸の熱膨張を説明しているが、さらに高温の C, D 両領域の異常 a 軸膨張は説明できていない。また実測された温度因子 B について、振動の等方性を仮定した場合の $B=5^{25)}$ 、異方性を考慮した場合の $B_{aa}\approx B_{bb}\approx 8$ は和田らの分子論近似を用いて著者らが計算した値 0.35 よりはるかに大きい。

そこで α_c 吸収温度の高温側 (T_2 以上) の C, D 両領域における結晶の異常熱膨張を説明するには、結晶内に欠陥を発生するさらに大規模の回転運動の生起を推論せざるを得ない。McMahon ら²⁶⁾の PE 結晶内での分子軸の回転によるポテンシャルの計算結果は、従来の I 型から比較的低いポテンシャル障壁をへだてた図 13 の II 型の存在を示している。この II 型がある割合で C, D 温度領域になった場合、結晶格子中に含まれると仮定すると、各回折点の相対的強度の温度による変化を I 型のみによるものよりかはるかによく説明する²⁰⁾。

図 13 PE 結晶における分子軸の回転角度 θ によるメチレン基当たりのポテンシャルエネルギーの変化 (McMahon 他²⁶⁾)

この説明によると C 領域で単結晶を熱処理したものの格子定数 a は、室温に冷却した場合には、C 領域で導入された II 型による欠陥構造が可逆的に消滅し得ずに残留し、as-grown 単結晶のそれより必ず膨張していることが説明できる。領域 D においては単結晶の急速な厚化が起こり、これが D 領域における a 軸の熱膨張係数を低下させる原因となるが、II 型による欠陥の存在の影響は室温に戻せば再び現われる。Eby ら²⁷⁾の報告はこれらの熱履歴の結果を室温の格子定数について見ているものである。

II 型は I 型の分子軸のねじれ振動のモードに相当するものであり、それ以上の高次の各種モードが分子軸の周りに生起していることはほぼ確実である。I 型と II 型の間のポテンシャル障壁の存在は粘性の発現を意味する。従って結晶吸収をこれらの分子運動に帰せしめることは妥当である。無定形高分子の場合に見られるような定量的記述の完成が残された問題である。

2.6 α_c 分散に関する他の見解

Sinnott²⁸⁾は一つの as-grown 単結晶マットを出発試料とし、順次熱処理温度を高めてラメラ厚を高めた試料系列について、ねじり振動法によりせん断弾性率 G^* を求めた。 α_c 分散強度を $\int G'' d(1/T)$ から評価し、 L の逆数に対しプロットした結果図 14 に示す正勾配の直線関係を得た。

図 14 PE の熱処理単結晶の α 吸収面積とラメラ厚逆数の関係 (Sinnott²⁸⁾)

図 14 の $1/L=0$ における縦軸の値を差し引いた α 吸収の残分を単結晶ラメラの表面部分に由来するものとすれば、 $1/L$ に比例するはずである。これより Sinnott は α 分散の L に依存する成分は単結晶表面のループの再配置によるという仮説を提出した。

Sinnott の機構によれば、著者らの得た as-grown 単結晶マットで L とともに α 吸収強度が増加するという結果⁹⁾ (図 8 参照) は説明できない。Sinnott 説に従いあえて説明すれば、as-grown 単結晶表面のループの粗さが、熱処理によりきつくなり平滑化し、その機構が減少することになる。しかしゆるいループならば T_g に対応する $\alpha_s(\beta)$ 分散を与えること (後述), NMR スペクトルの広幅成分の狭化が α 分散域で起こること、すなわち力学損失の原因は結晶相中に局在化した機構によるのではないことなどが反論として挙げられる。著者らは熱処理単結晶に見られる L による α 強度の低下の原因を、ラメラ内の結晶欠陥導入の結果として説明した^{1,2,6)}。図 11 の C 領域での熱処理では、結晶内分子鎖の熱運動が分子鎖側面方向への拡散を許すには不充分であるという観点から、熱処理のモザイク化による面欠陥の導入により、 α 吸収の原因となる結晶相の有効分率の低下を来す結果、 α 吸収が減少するという仮説を提出した。この模型によれば $L^{1/2}$ に対し α 強度は直線的に減少する。モザイク化に対する他の構造的、物性的検討結果については、さらに 3・2 節で述べる。

Hoffmann ら²⁹⁾ は 3 種の α 緩和機構を考えている。A. 結晶表面のループが 2 種の安定位置をもち、その転移が起こるためには結晶内の分子鎖を分子軸方向に移動するのに活性化自由エネルギーを必要とする。その際結晶内分子鎖は剛体と仮定すると L とともに $\log \tau$ の増加する結果が得られる。B. n -パラフィンおよび高圧結晶化 PE では二つの平衡位置間の転移が、剛体的に見た分子軸の回転または分子軸方向の移動について考えられる。 L が充分に大きくなると一体的変化が困難となり、ねじれによる部分的回転が起こり、 $T_{max}(\alpha_s)$ は極限值に近づく。C. 表面ループがゆるく、その部分だけでコンフォーメーション変化が容易な場合にはループの部分からくる分散と、それと無関係な結晶内部に関する分散との 2 種が存在する。これが図 14 の Sinnott らの結果²⁸⁾ に現われている L 依存性であるとする。Pechhold ら³⁰⁾ は二重キンク対運動 (Doppelkinken-paaren) と称する分子鎖のねじれ欠陥の存在を仮定している。

α 分散は結晶のガラス転移に相当するという著者らの初期の

見方、およびそれ以後の岡野らに発する結晶内分子振動論による分散理論はわが国における結晶吸収のとらえ方を無定形高分子あるいは液晶近似というべき特徴的な方向に導き、これらがコンフォーメーションの問題に結びつけようとする欧米研究者の見解とともすれば異なることに気づく。

3 ポリエチレン単結晶マットの γ 分散

3・1 as-grown 単結晶マットの γ 分散*2——結晶欠陥の影響 (II)

PE の as-grown 単結晶マットの γ 吸収は 110 Hz で -130°C 付近に現われる。同じ試料の α 吸収がラメラ厚とともに増大し高温測に移行するのに対して γ 吸収は著者らの測定結果^{1,2,6,31)} では実験誤差内で変化が見られない。Sinnott²⁸⁾ がラメラ厚とともに γ 分散強度が若干増加するという結果を示しているのは、 α 分散でも述べたように、熱処理試料に関するものであって、as-grown 試料の系列とははっきり区別すべきものである。

最近、著者ら³²⁾ は PE 単結晶マットの α , γ 両吸収に対する分子量の影響を PE 分別物を用いて検討した。表 1 に使用した試料の分子量 M_n と X 線長周期 L の値を挙げる。単結晶は 0.05% キシレン溶液から 80°C で調製し、 L は M_n にほとんど影響をう

表 1

試料番号	M_n	X 線長周期 L (Å)	$E''_{\max}(\alpha_c)$ (dyne/cm ²)	$E''_{\max}(\gamma)$ (dyne/cm ²)
1	23,300	136	14.8×10^8	2.05×10^8
2	175,000	141	13.2 "	2.27 "
3	105,000	138	11.1 "	2.75 "
4	43,600	138	9.8 "	3.60 "
5	8,890	142	8.3 "	$(3.80 + d)^* //$

* 高温測に余分の吸収をもつのでこれを d として加算する。

図 15 分子量の異なる分別 PE の単結晶の E' と E'' の温度依存性

番号	分子量	長周期(Å)
1	233,000	136
2	175,000	141
3	105,000	138
4	43,600	138
5	8,890	142

*2 著者は従来この吸収を β_s 吸収と呼んできた。結晶吸収を α_c 、非晶域の T_g に対応する主分散を α_s とよび、 α_c と -130°C 吸収とが結晶化度に対し強度が逆に変化することから非晶の性格をもつとして -130°C 吸収を β_s とよび、ポリマー間で機構的に対応する吸収を同一文字で表わしてきたが、PE については高温側より形式的に α , β , γ とよぶ例が多いので、混乱を避ける意味で γ 分散とここでは呼ぶことにする。

けない。

図 15 にはこれらの試料の E' , E'' の温度特性 (110 Hz) を示す。分子量が小さくなるほど α_c 分散強度は低下し, r 分散強度は増加する。表 1 よりラメラ厚はほとんど試料間で相違がないから, 分散強度に影響を与えるのは分子鎖末端による。分子鎖全長にわたる運動モードは凍結領域にあることから考えられない。

最近 Keller ら³³⁾は PE の一枚の単結晶について, 分子鎖末端の 90% は結晶相より突出し, この部分 (hair) が単結晶の非晶領域の大部分を占めると報告している。著者らの r 分散機構に関する概念によれば^{1,2,6)}, セグメント拡散が凍結された非結晶領域と, 結晶内部との両者からの寄与が r 分散に含まれる。Keller³³⁾の単結晶構造を仮定すると, 非結晶領域からの r 分散への寄与は a を定数として a/M で表わしてよい。

次に図 15 の r 分散には, 単結晶表面のループ部分によるものと²⁹⁾, 測定器 (Vibron DDV-II) から来る一定の背景値を含むが, これらはラメラ厚が等しいことから M によらない定数値 c をもつ。

結晶内の欠陥部による貢献を b/M^a とおき, 図 15 の全 r 分散の面積 $\int G'' d(1/T)$, あるいは $E''_{\max}(r)$ ((6) 式参照) を M の関数として表わすと,

$$E''_{\max}(r) = a/M + b/M^a + c \quad (7)$$

表 1 の試料 5 を除外したデータに (7) 式を適用すると,

$$E''_{\max}(r) = 4.6 \times 10^{12}/M + 4.8 \times 10^9/M^{1/3} + 1.2 \times 10^8 \quad (8)$$

(単位: dyne/cm²)

結晶欠陥による r 分散の分子量依存性が $M^{-1/3}$ に比例する関係を説明するために, 分子鎖末端の影響をとり入れた和田³⁴⁾の r 分散に対する転位理論による式を用いてみる。

Statton ら³⁵⁾により, 図 16 (a) の白丸で示した分子鎖末端間に, 破線で示したらせん転位が発生する。和田³⁴⁾によるとこの転位線は図 16 (a) と (b) との間に, 分子軸方向の力に対し Peierls ポテンシャル ΔH^* の活性化エネルギーの山をもち, 両構造の間に平衡定数 K で往復があるとすると, r 分散の基準化緩和強度 $r = (G_U - G_R)/G_U$ は (8) 式となる。

$$r = \frac{G_U}{kT} \frac{(\Delta V)^2}{V} \cdot \frac{K}{(1+K)^2} \quad (8)$$

ここで G はせん断弾性率, V は転位当たりの有効体積, ΔV は転位が運動するときの掃く体積である。 ΔH^* は, 0°K の降伏応力 τ_p を用いて

$$\Delta H^* = \tau_p \cdot lbc \quad (9)$$

ただし l は転位の長さ, b は Burgers ベクトルの大きさ, c は c 軸の長さである。

図 16 結晶内部の分子鎖末端 (○印) により生ずるらせん転位 (破線). (a) と (b) の構造の間に平衡関係を仮定する。

(8), (9) 式から結晶内らせん転位による $E''_{\max}$ の分子量依存性を求める。結晶内の平均分子末端間距離 l は, f を結晶内に含まれる分子鎖末端の割合 (Keller によれば 0.1), ρ を密度, N_A を Avogadro 数として, $l = V^{1/3} = (M/2f\rho N_A)^{1/3}$ となるから, (8) 式では $r \propto M^{-1/3}$, (9) 式では $\Delta H^* \propto M^{1/3}$ となる。(6) 式にこれらの関係を用いると

$$E''_{\max}(r-c) = r/\Delta H^* \propto M^{-2/3} \quad (10)$$

となる。ただし $E''_{\max}(r-c)$ は結晶相内の r 分散への寄与を意味する。和田の理論から導かれる (10) 式の関係は実験結果からの $M^{-1/3}$ と一致しないが, この差は, (9) 式の ΔH^* の表式に別の見解を導入することにより改善できる。

すなわち, 図 16 の (a) より (b) への変化は, 分子末端間の距離が増大した場合に予想されるように, 実は臨界成長核に相当するキンク対の発生とその反発による両側への波及による機構をとるはずで, Seeger³⁷⁾によれば (11) 式がむしろ妥当と思われる³⁶⁾。

$$\Delta H^* = (2cb/\pi)(2G\tau_p cb/5\pi)^{1/2}\{1 + \log(16\tau_p/\pi\sigma)\} \quad (11)$$

τ_p は Peierls 力である。(11) 式には M の依存性が入らぬから, (10) 式の関係は (12) 式となる。

$$E''_{\max}(r-c) \propto M^{-1/3} \quad (12)$$

ここでとくに, (10) 式あるいは (12) 式のみでは図 15 の分子量依存性を説明できないことを付言する。

3.2 熱処理した単結晶マットの r 分散

as-grown 単結晶の場合と, これを熱処理した試料では, 結晶緩和 (α_c) の挙動がまったく相違することを述べたが, r 分散についてもこの点に注意しておかねばならない。

Sinnott²⁸⁾は r 分散強度の熱処理温度による変化を系統的に測定し, NMR 吸収の可動分率 (mobile fraction) の増加より r 分散強度 $\int G'' d(1/T)$ が直線的に増加する関係を示した。Illers⁸⁾

図 17 PE 単結晶マットの未処理と熱処理物の r 分散域におけるせん断損失弾性率 G'' の温度依存性 (Illers⁸⁾)

曲 線	熱処理温度(°C)
1	20
2	90
3	130
4	136.5

はこの点をより精密に測定し、図 17 に示す結果を得ている。すなわち熱処理単結晶、ないし熔融結晶 PE には次の 3 種の緩和機構がある。

$$T_{\max}(\gamma_I) \simeq -110^\circ\text{C}$$

$$T_{\max}(\gamma_{II}) \simeq -135^\circ\text{C}$$

$$T_{\max}(\gamma_{III}) \simeq -160 \text{ ないし } -170^\circ\text{C}$$

図 17 によれば as-grown 単結晶 ($L=112 \text{ \AA}$)、および 90°C 熱処理物 ($L=113 \text{ \AA}$) では γ_{II} と γ_{III} 吸収のみであり、 110°C 以上で熱処理すると、始めて γ_I 吸収が現われる。 γ_I は結晶化度、選択的膨潤、架橋、塩素化の影響を受けることから、 γ_I をラメラ間非晶域に帰属した。他方、NMR の可動分率についても異論があり、Bergmann ら³⁸⁾による PE の NMR スペクトルの厳密な解析法に従えば、Wilson, Pake³⁹⁾による便宜法と異なり、狭幅 (a_s)、中間幅 (a_m)、広幅 (a_b) の 3 成分への分離を可能にした。表 2 に Bergmann ら³⁸⁾の解析結果を示す。

表 2 PE 試料の NMR 成分の解析結果 (Bergmann³⁸⁾)

熱処理温度 ($^\circ\text{C}$)	広幅分率 a_b	中間幅分率 a_m	狭幅分率 a_s
as-grown 単結晶	0.86	0.12	0.02
100	0.86	0.12	0.02
120	0.86	0.07	0.07
125	0.84	0.03	0.13
130	0.85	0.04	0.11
熔融結晶化物	0.86	0.04	0.10

Illers⁸⁾は表 2 の狭幅成分分率 (a_s) が 110°C 以上の熱処理で急増することから、図 17 と比較し、 γ_I がこれに依存すると考え、束縛回転を γ_I の損失の機構とした。

γ_{III} は γ_I に影響した処理のいずれにも関係せず、結晶内部によるものとする。Illers の解析に基づけば、Sinnott²⁸⁾が γ 吸収に転位論的機構を示唆し、和田³⁴⁾がこれを表式化したのは、この γ_{III} に関するものと見るべきであろう。

γ_{II} はミクロブラウン運動が不可能な拘束の大きい分子鎖部分に関するもので、表 2 の a_m が対応する。 a_b はつねに熱的または密度法による結晶化度に一致することを Bergmann ら³⁸⁾は示している。

表 2 の結果に対応する Bergmann ら³⁸⁾の 3 相模型を、その NMR スペクトルの解析例とともに図 18 に示す。

Illers⁸⁾の見解は、5・3 に述べる著者の結晶組織を A, A', C の 3 相構造とみる見解と共通する処があるが、異なる点は、結晶化度 X を Illers⁸⁾と Bergmann³⁸⁾とは広幅分率 a_b に一致せしめ、著者はミクロブラウン運動の不可能な中間領域 A' を X に含むと

図 18 PE の広幅 NMR の三成分 (s, m, b) 解析例と三相模型 (Bergmann ら³⁸⁾)

図 19 熱処理した PE 単結晶の配向マットの広幅 NMR における広幅、および狭幅成分の線幅の角度依存性 (室温)

角度は分子軸と静磁場のなす角

図 20 PE の as-grown 単結晶と熱処理単結晶における広幅 NMR の狭幅成分分率の $1/L$ 依存性

みる点である。

著者の見解では、図 18 の界面域に相当する拘束された分子の運動性は、結晶相内にも存在する可能性がある。すなわち図 9 などの EM 散乱コントラスト像による熱処理単結晶の観察からも明らかに、熱処理により刃状転位が多発し、ラメラ内分子鎖の結晶場は局所的に弱められ、この部分の分子運動は、分子軸周りのねじれ振動のうち緩和時間の短い高次モードは許されよう。

楠本ら⁴⁰⁾の熱処理単結晶マットの狭幅成分の異方性に関する測定結果は、図 19 に示すように狭幅成分の線幅が広幅成分と同じ異方性を示す。このことはラメラ内において、分子軸はラメラ面に垂直に配向しながら、この中に結晶場の拘束の弱い分子鎖部分が存在することを示唆する。また、狭幅成分の分率 (可動分率) は図 20 に示すように、as-grown 単結晶の場合には $1/L$ に対し直線関係を示し、原点を指向する。これは狭幅成分の機構が as-grown 単結晶の表面の部分に起因することを意味する。しかるに、熱処理試料の場合には、層厚無限大 ($1/L=0$) において可動部分が 4~5% の有限値を示す。この

図 21 as-grown 単結晶の熱処理による構造変化模型

ことは狭幅成分に関係する領域が結晶内部にあり、かつ図 19 について述べたように配向していることになる。従って、著者らの結論としては、EM の結果とも併せて、熱処理 PE 単結晶の構造として図 21 のモザイク模型に示したような、結晶欠陥の存在を、従来のラメラ表面のみを問題にする表面モデルと区別して提案する⁴⁰⁾。

単結晶の熱処理はまた界面におけるループをきつくすることが、4 章に述べる *trans*-1,4-ポリブタジエンの場合に証明された。表 2 の中間幅分率 a_m も L の増大の影響はあるにせよ、明らかに 110°C 以上の熱処理で減少している。これはループがきつくなった結果と考えてよい。

ミクロブラウン運動を凍結された無定形領域の分子鎖が r_I 吸収を与える機構としては、誘電 r 分散についての山藤⁴²⁾の理論、岡野⁴³⁾の理論におけるように、主鎖のねじれ運動を考慮することができる。結晶分散と異なる点は、非晶領域の低密度に応じてポテンシャル場の拘束力のきわめて弱いことにある。分散に拡りをもつことも各種の振動モードのあることを示唆する。

Illers⁹⁾の主鎖結合の束縛回転によるとする見解は、低分子化合物においては分子の拡散(主分散)とは別種の分散機構として考えられ、ポリマー側鎖はこの種の分散を示す。しかし側鎖ではなく主鎖については、結合の回転は必然的に分子鎖の一部の拡散を伴い、ミクロブラウン運動につながる。Schatzki⁴⁴⁾のクランクシャフト機構、Pechhold ら⁴⁵⁾の分子のキンク模型はセグメント拡散運動の特殊な場合と見ることができる。これらはすべて主分散(α_a または β)の機構として考慮すべき内容である。低分子化合物に比較して、高分子化合物の T_g が一般に高い理由もすべてこの点にある。

4 単結晶マットの主分散 (α_a または β)

高密度 PE の単結晶は結晶性が高いため、主鎖のコンフォメーションの変化による、いわゆるミクロブラウン運動可能な分子鎖がないため、図 15 の分散曲線には T_g に相当する主分散が検出できない。そこで、ここでは同じ単結晶マットではあるが主分散を与えるような分子鎖を含む *trans*-1,4-ポリブタジエン (PBD)^{1,2,41)} の例を挙げて主分散の性格を具体的に示そう。

図 22 *trans*-1,4-ポリブタジエンの主分散 (α_a) に対応する $\tan \delta$ ピークと熱処理温度の関係

PBD は 0.05% ベンゼン溶液より 18°C で薄片状の電子回折図から構造を証明できる明確な単結晶を与える。マットの $\tan \delta$ 曲線には図 22 に示すように -10°C 付近 (110 Hz) に T_g に対応する主分散が顕著に現われる。この場合の単結晶の構造は X 線長周期 100 Å, X 線回折の回折線幅から評価した結晶領域の厚さ 72 Å, 密度法による結晶化度 74%, NMR スペクトルの狭幅成分に関する可動分率 24% で、これらの数値は相互によく対応し、ゆるいループが単結晶表面に上下 15 Å 厚平均で存在することを示す。次にこの単結晶を結晶の回転転移の起こる 55°C の上、例えば 57°C で熱処理すると図 22 に示すように主分散は直ちに消失する。この時の長周期は 160 Å, NMR 法による結晶化度は 91% で、狭幅成分は大幅に縮小する。すなわち、ゆるやかな単結晶表面のループは熱処理により緊張収縮し、主分散を与えるに必要なコンフォメーション変化は不可能となり、主分散は消失する。この例から、30 Å 程度のループは主分散を出現させるのに充分であることを示す。

このゆるいループによる主分散は、52 Mrad の真空中 γ 線照射によっても、結晶には影響を与えることなく選択的に大幅に減少する⁴⁶⁾、また臭素化によっても消失する。これはゆるいループの二重結合が臭素化することによってコンフォメーション変化がエネルギー的に困難になる結果である⁴⁷⁾。

以上の結果から結論できることは、主分散の出現に必要な条件は、分子鎖の部分的コンフォメーション変化により、少なくとも主鎖分子の一部が空間配置を変えることである。無定形高分子の場合と異なる点は、問題の分子鎖が各種の程度に結晶ラメラにより束縛を受けることにある。

結晶性高分子の主分散については、過去において多数の報告があるので、ここでは単結晶を用いることにより、その発現の条件が具体的にわかる例を挙げた。

5 PE 熔融結晶化物の力学分散

5.1 二次元球晶ラメラの変形

熔融状態からの結晶化物は球晶組織からなり、各球晶は、ラメラが重なり合って、PE では b 軸方向を半径方向に向けねじれながら成長している。ラメラ間には非晶領域の分子鎖が緊張または弛緩した状態で介在した模型が形態学的にも妥当する。

このような複雑な結晶組織の粘弾性を理解するためには、関与する各相の緩和過程の特性に加えて、その緩和機構の発動に必要な各相の空間的な構成を理解しておく必要がある。

図 23⁴⁸⁾は高密度 PE の薄膜を熔融再結晶化して得た二次元球

図 23 溶融結晶化した PE ラメラの 20% 延伸物の電子顕微鏡写真

Pt-Pd 蒸着後, 60°C, 空气中, 矢印方向へ延伸したもの。ラメラ成長方向と伸長方向による区別: 左半分は V 領域, 右半分上部が H 領域。尺度は μ

晶を, 結晶分散のそれ程著しくない 60°C において, 矢印の方向に 20% 延伸した場合の変形挙動の様子を示したものである。左半分 (V 領域) はラメラの成長方向 (b 軸方向) が矢印と平行であり, 右半分の上部 (H 領域) はラメラの成長方向が矢印と直角である。あらかじめ金属を薄く蒸着してあるために, 延伸により変形した部分は白く見わけられる。H と V 領域とは球晶を構成するラメラの配置の極端な二つの場合があって, 両者の相違を検討すれば三次元球晶の変形の特徴を推定できる。

V 領域では延伸方向に直角にミクロクレズが発生し, クレーズ域が拡がり, クラックとなる。クレーズ状態では繊維が多数ラメラから引き出されている。クレーズは 80°C を越すとその発生数が減少する。これらクレーズの発生の他にラメラ自体の塑性変形も図 6 について示したように同時に起こっているはずである。

他方, H 領域では, クレーズの発生によらず, ラメラの周縁に沿う一様に露出した白い領域からラメラ間の迂りが起きていることがわかる。ラメラ間の非晶領域による変形がこの迂りを容易にした主な理由と考えられる。この場合のラメラには矢印方向に小さい亀裂がある。これは 60°C でのラメラ自体の伸長方向への変形に伴いそれに直角方向に収縮が起こったためであろう。

以上の結果は EM による観察を容易にするため大変形の例を示したが, 0.3% 以下で行なわれる粘弾性測定においても, 程度の差はあれ同種の変形が起こり, V, H 両領域での変形が組み合わされて現われる。三次元球晶では, H 領域でのラメラの回転が配向関数の検討などから指摘されている。温度の影響も V と H における応力の分担を変える因子である。非晶領域の分子運動性は室温以下で, 低温になる程, H 領域のラメラの迂りを困難とし, 応力亀裂などもこのような条件下で起こる。他方, 結晶吸収温度以上では, H 領域が伸びて, 球晶はわらじ型になることなども報告されている⁴⁹⁻⁵¹⁾。

5.2 PE 溶融結晶化物の α 分散

PE 溶融結晶化物に結晶分散があることは, Schmieder, Wolf¹²⁾により早くより見出されていた。和田ら⁵²⁾は分散地図 ($\log f_m$ 対 $1/T$) 上で α 分散の低温側に活性化エネルギーのより低い α' 分散の存在を始めて指摘した。しかし Illers⁸⁾の分散地図に見られるように, α 分散については一般に報告者によりデータの相違がある。これは α 分散が結晶組織の相違, すなわち試料作製時の履

歴に敏感な性格を示すものである。

例えば McCrum ら⁵³⁾は急冷により表面層に直角方向に配向したラメラの層をつくり, これを腐蝕により除去した試料では, 高温側の α_{II} (α') 吸収に相当する $\tan \delta$ は大幅に除去され, 低温側の α_{III} が残る。しかるに Illers⁸⁾の入念な追試の結果では, McCrum らの結果は再現しなかった。Illers は, 従って, McCrum らのラメラ配向の影響については疑問を示している。溶融結晶化物における結晶組織の影響が α 分散に特に敏感であることの一例となろう。

さて中保, Markovitz, Plazek⁵⁴⁾は高密度 PE の溶融結晶化物の α 分散域における粘弾性挙動に Boltzmann の重畳原理から導かれる線形粘弾性関数の諸関係を適用し得るかどうか, 温度-時間の換算則を無定形高分子の場合と同様に適用できるか否かを検討する目的で, セン断クリープコンプライアンス $J(t)$ と動的測定結果から計算した $J'(\omega)$, $J''(\omega)$ の $\omega=10^{-6} \sim 10^2 \text{ sec}^{-1}$, $-30 \sim 80^\circ\text{C}$ にわたる値を求めた。低温側から重ね合わせを行ない, 活性化エネルギー 28 kcal/mol の緩和機構 I と, 加成性を仮定して残ったコンプライアンス曲線から活性化エネルギー 46 kcal/mol の緩和機構 II を分離し, さらにそのままでは換算できない III 機構が残ることを示した。これらの解析過程はきわめて厳密なものであり, それまでに行なわれた, あるいはそれ以後に報告されたいくつかの応力緩和測定例の中でもっとも信頼性の高いものといえる。

岩柳ら⁵⁵⁾は主として中保ら⁵⁴⁾の 2 種の緩和機構 I, II に対応する α_1 と α_2 分散を考察し, α_1 にラメラ間りの機構を提案したが, 最近これをさらに α_2 と β との相関においてより詳しく検討している⁵⁶⁾。

図 24 には, 中保ら⁵⁴⁾のデータを中心として, 岩柳ら⁵⁶⁾が作製した分散地図をここで更に簡略化して示す。

岩柳ら⁵⁶⁾は, α_1 がラメラ間りによるとし, α_2 がラメラ結晶領域の結晶緩和機構, β を無定形領域の緩和とし, 溶融結晶化物の α 分散としては, α_1 分散がもっとも支配的なものとする。岩柳ら⁵⁶⁾は β , α_1 , α_2 の 3 種の緩和機構を表わすパラメータ 6

図 24 岩柳ら⁵⁶⁾の PE の分散地図を簡略化したもの (直線と破線)

I, II は中保ら⁵⁴⁾のデータから計算した G'' 極大位置。破線は岩柳らによる PE 単結晶の分散位置。白丸は岩柳らの分散地図に著者ら³³⁾の as-grown 単結晶マツ ($T_z=80^\circ\text{C}$, $M_w=15000$ 分別物, $L=129\text{\AA}$) の $H_1(r)$ から計算した $E''_{\max}$ 温度位置を aT の温度依存性を用いてプロットしたもの。

個の Voigt 模型を構成してこれら相互の関係を説明している。元来3緩和時間模型であるから、3種の分散をもつ分散曲線を構成できるわけであるが、これらの各力学要素をとくに構造と対応せしめている点が具体的である。

中保ら⁵⁴⁾の評価した α_2 分散の活性化エネルギー 46 kcal/mol は、著者ら⁹⁾の as-grown 単結晶 マットの 46 kcal/mol (図 24 の白丸) と完全に一致する点からみて、 α_2 分散を結晶自体からくるとすることに同意見である。

α_1 分散については、5・1 に述べた形態学的知見と対応させた場合、ラメラ間迂りは、ラメラ間の非晶域分子鎖の変形によるものであり、これに伴う機構は主分散 (β) に他ならない。図 18 の Bergmann の 3 相模型のように、無定形相と結晶相の界面に中間域を考えるとすれば、いわゆる非結晶鎖がない結晶化度の高い場合に始めて α_1 分散が発動されることになる。

α_1 分散の中保ら⁵⁴⁾による活性化エネルギーは 28 kcal/mol であり、著者ら⁹⁾が単結晶 マットを熱処理して α_c 吸収の低温側に見出した α_c' 吸収の活性化エネルギーの 25 kcal/mol とよく一致することは興味深い (図 25)。この構造は溶融結晶化物と粘弾性挙動において同じものと思われる。岩柳ら⁵⁶⁾の機構によると、as-grown 単結晶 マットを熱処理することにより、マット間に新たな変形機構が発生したことによる。

3・2 で熱処理単結晶の γ 分散について検討したとまったく同様に、 α_c' (または α_1) についても損失の原因をラメラ表面とせず、ラメラ内部に考えることもできる。例えば結晶面間の迂りであり、2・2 非線形性の項で変形双晶が室温で 2~3% の変形でも結晶全域に生成することを示したが、これは (110) 面に平行なせん断力の結果であった。熱処理により刃状転位等の欠陥が多数導入されたラメラにせん断力が加われば、ラメラ厚に依存して、この種の迂りが起こることも考えられる。図 25 に著者らの α_c' に関する測定例を示す。

PE の溶融結晶化物のうちで、きわめて特徴的な試料は Wun-

図 25 PE 単結晶 マットの未処理物 ($T_g=40.5^\circ\text{C}$) の α_c 吸収と、その熱処理による α_c' 吸収の出現と熱処理温度による移動

測定周波数 11 Hz

derlich⁵⁷⁾の見出した高圧下で結晶させた高密度 PE で、EM 下で組織を調べると、場所によりラメラ厚は μ のオーダーにおよぶものもある。このような試料の α_c 吸収はきわめて大きく、5350 気圧下、238°C、50 時間結晶化させた試料の $E''_{\max}(\alpha_c)$ は 2×10^9 dyne/cm² におよび、as-grown 単結晶の系列に入る¹⁾。高圧下の結晶化により、ラメラ内の欠陥が除去されることが、結晶吸収を大ならしめたものと理解される。単結晶熱処理物ではラメラ厚の増加はかえって吸収強度を減少させて行くからである。

5・3 PE 溶融結晶化物の γ 分散

著者ら⁵⁸⁾はポリエチレンテレフタレート (PET) の α_a 吸収強度を結晶化度 100% に外挿すると、ほぼ消失するのに対し、110 Hz で -50°C 付近の β_a 吸収 (PE の γ 分散に対応し、著者の記号に従えば β_a) は、結晶化度 100% に外挿しても消失しない。そこで 100% 無定形試料に外挿したときの α , β 吸収の強度を $(E''_{\max})_\alpha$, $(E''_{\max})_\beta$ として、A, A', C の 3 相を次式により評価する。

$$A = (E''_{\max})_\alpha / (E''_{\max})_{\alpha'} \quad (13)$$

$$A' = (E''_{\max})_\beta / (E''_{\max})_{\beta'} - A \quad (14)$$

$$C = 1 - A - A' \quad (15)$$

すなわち β (PE で γ に相当する) 吸収はミクロブラウン運動の可能な凍結した A 領域からと、ミクロブラウン運動不可能ではあるが、分子鎖のねじれ運動は可能な A' 領域とから成ると見るわけである。C 領域はこれら両熱運動と無関係な領域で完全結晶とする。他方密度法、または X 線法により結晶化度 χ を求めて見ると、

$$\left. \begin{aligned} \chi &\equiv A' + C \\ 1 - \chi &\equiv A \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

なる結果が実験的に得られた⁵⁹⁾。

同様な考え方を、ポリ-4-メチル-1-ペンテンの -150°C 付近の β_{sc} 吸収について適用した処、やはり (16) 式の関係が近似的に成立することを認めた⁵⁹⁾。

A, A', C の球晶組織との対応は、A をラメラ間非晶領域とし、A' 領域は例えば密度的には結晶相に入るが、粘弾的損失を生ずるのは、結晶欠陥領域に属する分子鎖が熱運動を起こしやすいためであり、従ってラメラ内に A' 領域を考えた。

この考え方に従えば、PE 溶融結晶化物の γ 分散も、ミクロブラウン運動凍結の非結晶相と結晶ラメラの寄与を含むはずである。単結晶熱処理物の γ 分散について Illers⁹⁾は γ_I , γ_{II} , γ_{III} のうち高温側 -110°C の γ_I 分散が非晶域に関係し、とくに 135°C 熱処理物で γ_I の増大を認めた。溶融結晶化物の系列では、分散面積 $\int G'' d(1/T)$ は $1/L$ と正勾配の直線関係をなし、それらの値は単結晶の場合より全般的に高い。

Gray, McCrum⁶⁰⁾は結晶化度 100% へのせん断弾性率 G の外挿法についてより厳密な検討を行ない、PE の γ 分散の緩和強度が 100% 結晶化度でなお残ることを示した。 -180°C から -60°C の間で γ 分散に関して非晶域の凍結弾性率 $G_{IU} = 1.0 \times 10^{10}$ dyne/cm² は、 $G_{IR} = 0.23 G_{IU}$ まで緩和し、結晶域の凍結弾性率 $G_{2U} = 5.0 \times 10^{10}$ dyne/cm² は $G_{2R} = 0.78 G_{2U}$ まで緩和するという評価を行なった。

ここで述べたいずれの結果からも塊状結晶化物の γ 分散には、凍結非結晶域からの寄与が、結晶の内部からくるものに加算されて現われると結論して良い。

6 結晶性高分子の結晶化度と緩和強度

この章の問題は、塊状結晶化物の粘弾性の定量的記述に関するものである。

結晶相 (C) と非晶相 (A) の両相の組み合わせられた 2 相混合系として結晶性高分子の粘弾性を記述する試みは、プラスチック・ゴムについて適用してよく成立する力学模型の方法⁶¹⁾を結晶性高分子に用いて、定性的に $\alpha(\alpha_c)$ と $\beta(\alpha_a)$ との吸収の強度に対する結晶化度 χ の影響の相補的關係を表わすことができた⁶²⁾。

図 26 (a) は、ラメラの集合体としての結晶相を近似的に準等方性と見なし、結晶化度 (χ) の高い高密度 PE では、この相中に非晶領域が分散していると見なす。これをさらに並列度 λ と直列度 φ 、および非晶相の容積分率 $\lambda\varphi$ とする力学的に等価に働く模型にかき換える。非晶領域が多いほど α の分率は多くなり、非晶領域の影響は大きくなる (図 b)。この模型によれば、結晶吸収強度は、 χ がきわめて高ければ、並列結合に近いが、結晶吸収強度は必ずしも χ に比例するとは限らない。 $\chi=0.4\sim0.6$ のポリクロトリフルオルエチレンにおいては 100°C の $\beta(\alpha_a)$ 緩和強度は χ の増加によりかえって増加すること⁶³⁾も、結晶組織によってはパラメータの選択により著者の模型から説明できぬわけではない。

図 26 結晶性高分子の組織模型と力学模型

結晶化度、(a) 約 90%、(b) 約 50%。黒色部分を非結晶領域とする。

図 26 の模型により、実際の結晶性高分子の挙動は AC 並列系と AC 直列系の挙動の中間に現われることになる。前者では各成分の性質の容積ないし重量加成性となる。なお図 26 の模型に変形時の C と A との Poisson 比の相違の影響を考慮することは、模型の近似性から見て問題にしない。

図 26 のような組織に対し、McCrum ら⁶³⁾は、Hill⁶⁴⁾、Hashin, Shtrikman⁶⁵⁾が導いた任意形状の準等方的、準均一な 2 相よりなる弾性固体であれば成立する線形弾性率の存在範囲の式 (HSH 式) を、PE の r 分散に対し適用している。この存在範囲式は上記の AC 並列、直列の限界よりも存在範囲をより狭めるという利点がある。

2 相のせん断弾性率を G_1 , G_2 とし、 $G_1 < G_2$ とする。容積分率を v_1 , v_2 とすると HSH 式は

$$G_1 + \frac{1}{\frac{1}{G_2 - G_1} + \frac{6(K_1 + 2G_1)v_1}{5G_1(3K_1 + 4G_1)}} \leq G \leq G_2 + \frac{1}{\frac{1}{G_1 - G_2} + \frac{6(K_2 + 2G_2)v_2}{5G_2(3K_2 + 4G_2)}} \quad (17)$$

図 27 成分 1, 2 からなる 2 相混合系のせん断弾性率 G の組成依存性 (Gray, McCrum⁶³⁾による)

$G_2/G_1=5$: 並列、直列は 1 と 2 の結合様式 : HSH (上限, 下限) は Hashin-Shtrikman⁶⁵⁾の混合系 G の値の存在範囲を与える式によるもの、太線は $\log G$ の容積加成性を仮定した場合、点線は Paul 式 (文献 63) 参照) による。

ただし K は体積弾性率である。

図 27 は AC 並列、直列力学模型と、HSH の上、下限とを組成 v_2 に対し、 $G_2/G_1=5$ の例について $\log G$ 対 v_2 の関係を示したものである。そこで McCrum ら⁶³⁾は、 G を複素動的弾性率 G^* におきかえ、HSH の存在範囲に入る経験式として $\log G^*$ の加成性を採用した。すなわち、

$$\log G^* = v_1 \log G_1^* + v_2 \log G_2^* \quad (18)$$

$G^* = G' + iG''$ を (18) 式に代入し $(G''/G')^2$ 以上の項を無視すると、

$$\log G' \cong v_1 \log G_1' + v_2 \log G_2' \quad (19)$$

かつ

$$\tan \delta \cong v_1 \tan \delta_1 + v_2 \tan \delta_2 \quad (20)$$

が得られる。これらの関係は、McCrum ら⁶³⁾により $v_2=1.0$ 、すなわち、結晶化度 100% に PE の r 分散強度 $\Delta G = G_U - G_R$ または $\tan \delta$ を外挿するのに用いられた。

(17) 式が成立する物理的条件を満足する限り、今後、分散に対する結晶、非晶領域の貢献の割合を評価するのに便利であろう。

しかしながら配向高分子については、これらの結果をそのまま用いることはできない。この場合には著者^{1,2,66)}あるいは Ward の数多くの報文⁶⁷⁾等を参照されたい。

本総説の目的は結晶性高分子の粘弾性に関するものであるが、これを材料学の基礎において理解しようとする時に問題となる点を、ポリエチレンの例についてやや詳しく述べた。他の結晶性高分子、例えばポリオキシメチレンなどについても同種の研究が展開されている。各ポリマーについて各論的に紹介することは本報文の目的でなかったため、例えば Woodward ら⁶⁸⁾その他の総説²⁾を参照されたい。

このほか力学分散に対する圧力効果は、温度の代りに圧力をパラメータとすることにより、各分散の関係する相が結晶的か、非晶的であるかの識別に有効であること、液体ヘリウム温度にいた

る極低温域での分散などは、新しい問題として取り上げたいと思ったが、ここではとくにポリエチレンについて述べたため割愛した。

一文 献一

- 1) 高柳素夫, 化学と工業, 20, 880 (1967).
- 2) M. Takayanagi, *Pure and Applied Chemistry*, 15, 555 (1967) (Butterworths, London).
- 3) S. Manabe, A. Sakoda, A. Katada, M. Takayanagi, *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, 28, 279 (1969); *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B 4 (1), 161 (1970).
- 4) M. Niinomi, M. Takayanagi, *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, 12, 235 (1969).
- 5) S. Iwayanagi, I. Miura, *Japan. J. Appl. Phys.*, 4, 94 (1965).
- 6) M. Takayanagi, T. Matsuo, *J. Macromol. Sci.-Phys.* B 1 (3), 407 (1967).
- 7) K.-H. Illers, *Rheol. Acta*, 3, 185, 194 (1964).
- 8) K.-H. Illers, *Kolloid-Z.*, 231, 622 (1969).
- 9) K. Tsuge, *Japanese J. Appl. Phys.*, 3, 588 (1964).
- 10) K. Abe, M. Niinomi, M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci.-Phys.* B 4 (1), 87 (1970).
- 11) M. Niinomi, M. Takayanagi, *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, 12, 231 (1969).
- 12) K. Schmieder, K. Wolf, *Kolloid-Z.* 134, 157 (1953).
- 13) M. Takayanagi, T. Aramaki, M. Yoshino, K. Hoashi, *J. Polym. Sci.*, 46, 531 (1960).
- 14) K. Iohara, K. Imada, M. Takayanagi, *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, 12, 183 (1969).
- 15) J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley, New York, 1960.
- 16) A. Peterlin, E. W. Fischer, *Z. Phys.*, 159, 272 (1961).
- 17) A. Peterlin, E. W. Fischer, C. Reinhold, *J. Chem. Phys.*, 37, 1403 (1962).
- 18) 岡野光治, 理研報告, 40, 295 (1964).
- 19) 引地邦男, 高分子, 16, 913 (1967).
- 20) 今田清久, 庵原耕一, 高柳素夫, 第 18 回高分子討論会予稿集, p. 577, 1969.
- 21) Y. Aoki, A. Chiba, M. Kaneko, *J. Phys. Soc. Japan*, 27, 1579 (1969).
- 22) T. Kitagawa, T. Miyazawa, *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, 11, 219 (1968).
- 23) A. Müller, *Proc. Roy. Soc.*, A 127, 417 (1930); A 138, 514 (1932).
- 24) R. Hayakawa, Y. Wada, *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, 11, 215 (1968).
- 25) D. W. Bunn, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 482 (1939).
- 26) P. E. McMahon, R. L. McCullough, A. A. Schlegel, *J. Appl. Phys.*, 38, 4123 (1967).
- 27) G. T. Davis, R. K. Eby, G. M. Martin, *J. Appl. Phys.*, 39, 4973 (1968).
- 28) K. M. Sinnott, *J. Appl. Phys.*, 37, 3385 (1966); *J. Polymer Sci.*, C 14, 141 (1966).
- 29) J. D. Hoffman, G. Williams, E. Passaglia, *J. Polymer Sci.*, C 14, 173 (1966).
- 30) W. Pechhold, S. Blasenbrey, S. Woerner, *Kolloid-Z.* 189, 14 (1963).
- 31) M. Takayanagi, K. Imada, A. Nagai, T. Tatsumi, T. Matsuo, *J. Polym. Sci.*, C 16, 867 (1967).
- 32) 名郷訓也, 高柳素夫, 日本化学会年会講演, 1964. 4 月.
- 33) A. Keller, D. J. Priest, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B 2(3), 479 (1968).
- 34) 和田八三久, 高分子結晶の物性と欠陥, 理研シンポジウム, 1969. 12 月.
- 35) P. Predecki, W. O. Statton, *J. Appl. Phys.*, 37, 4053 (1966).
- 36) 新海正浩, 高柳素夫, 未発表.
- 37) A. Seeger, *Phil. Mag.*, 1, 651 (1956).
- 38) (a) K. Bergmann, K. Nowotki, *Kolloid-Z.*, 219, 132 (1967); (b) *Kolloid-Z.*, 231, 650 (1969).
- 39) C. W. Wilson, G. E. Pake, *J. Polymer Sci.*, 10, 503 (1953).
- 40) 高柳素夫, 日化年会特別講演, 1969. 4 月.
- 41) T. Tatsumi, T. Fukushima, K. Imada, M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B 1 (3), 459 (1967).
- 42) K. Yamafuji, *Kolloid-Z.* 195, 111 (1964).
- 43) K. Okano, *Solid State Physics*, 14, 387 (1963) (Seitz, Turnboul 編).
- 44) T. F. Schatzki, *Polymer Preprints*, 6, 646 (1965).
- 45) W. Pechhold, S. Blasenbrey, S. Woerner, *Kolloid-Z.*, 189, 14 (1963).
- 46) T. Mori, K. Imada, M. Takayanagi, *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, 11, 307 (1968).
- 47) 森 武利, 高柳素夫, 未発表.
- 48) 藤本徳樹, 高柳素夫, 未発表.
- 49) A. Keller, I. L. Hay, *Kolloid-Z.*, 204, 43 (1965).
- 50) K. Kobayashi, T. Nagasawa, *J. Polymer Sci.*, C 15, 163 (1966).
- 51) 木下茂武, 馬越 淳, 繊維学会誌, 23, 189 (1967).
- 52) Y. Wada, K. Tsuge, *Japanese J. Appl. Phys.* 1, 64 (1962).
- 53) N. G. McCrum, E. L. Morris, *Proc. Roy. Soc. A* 292, 506 (1966).
- 54) H. Nakayasu, M. Markovitz, D. J. Plazek, *Trans. Soc. Rheology*, 5, 261 (1961).
- 55) S. Iwayanagi et al, *Solid State Physics* (Seitz, Turnboul 編, Academic Press, New York, 1963) Vol. 14, p. 458.
- 56) S. Iwayanagi, H. Nakane, "Role of the Lamellar Boundary in the Relaxation of Crystalline Polymers", 岩柳 preprint.
- 57) P. H. Geil, F. R. Anderson, B. Wunderlich, T. Arakawa, *J. Polymer Sci.* 2, 3707 (1964).
- 58) M. Takayanagi, M. Yoshino, S. Minami, *J. Polymer Sci.*, 61, S 7 (1962).
- 59) M. Takayanagi, N. Kawasaki, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B 1 (4), 741 (1967).
- 60) R. W. Gray, N. G. McCrum, *J. Polym. Sci.*, A-2, 7, 1329 (1969).
- 61) M. Takayanagi, H. Harima, Y. Iwata, *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, 23, 1 (1963); 材料, 12, 389 (1963).
- 62) M. Takayanagi, S. Uemura, S. Minami, *J. Polymer Sci.*, C 5, 113 (1964).
- 63) R. W. Gray, N. G. McCrum, *J. Polymer Sci.*, B, 4, 639 (1966).
- 64) R. Hill, *J. Mech. Phys. Solids*, 11, 351 (1963).
- 65) Z. Hashin, S. Shtrikman, *J. Mech. Phys. Solids*, 11, 127 (1963).
- 66) M. Takayanagi, K. Imada, T. Kajiya, *J. Polymer Sci.*, C, (15), 213 (1966).
- 67) 例えば V. B. Gupta, I. M. Ward, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B 2 (1), 89 (1968) 他多数.
- 68) A. E. Woodward, *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Vol. 2, p. 637, Interscience, 1965 (D. Fox 他編), Addendum to Vol. 2, p. 927.