アイソタクチックポリオクタデセン-1 の粘弾性と結晶転移^{*1}

(昭和 45 年 1 月 31 日 受理)

真鍋 征一^{*2}・高柳 素夫^{*3}

アイソタクチックポリオクタデセン-1 の粘弾性温度特性においては -145°C 付近 (110 Hz) に側鎖自身の局所的ねじれ運動による吸収, および $-40^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に少くとも 4 つの吸収が見いだされる。高温より α_c' , α_c'' , α_a' , α_a'' と名づけ, α_c' と α_c'' は結晶領域内の分子鎖運動によるもので, α_a' は無定形領域, α_a'' はそれに近い非結晶領域の分子鎖運動によるものと考えられる。

溶融物より急冷して得た試料は準結晶状態にあり, この状態は 40°C で Type I へ転移し, その機構は固体-液体-固体転移である。すなわちまず側鎖が Type I の規則性を持ち, その後に主鎖が規則性を持つ。Type I は 63°C 付近から徐々に Type II へ変化し, この変化は Type I の顕著な融解を伴わずに起こり, 主鎖と側鎖は同時に Type II の規則性を持つ。20~ 75°C の温度範囲で Type II 結晶が上記 3 者の結晶型の中で最も熱力学的に安定である。

1 緒 言

Turner-Jones¹⁾ により, アイソタクチックポリオクタデセン-1 (略号 POD) の結晶構造が詳しく検討された。それによると大きくわけて 3 種の結晶型が存在し, それを Type II, Type I, partially ordered form (pof) と名付けている。Type II と Type I 結晶は側鎖のみならず主鎖も結晶格子内に入っており, pof は主として側鎖のみが結晶していると考えられている。これら結晶の側鎖の充てん状態はポリエチレン (PE) 結晶中の主鎖と同種の充てん状態にある。すなわち側鎖が PE 結晶を作るように充てんする。Type II 結晶においては主鎖は 3 回または 4 回のラセンを巻いており, 側鎖はこのラセン軸に対して 49.4° の角度で伸びきっている。Type I 結晶では側鎖は主鎖 (おそらくはラセンを巻いているであろう) の軸に対して直角方向に伸びきっている。そのため主鎖-主鎖間の間隔は Type I 結晶の方が大きい。また pof の特徴は X 線的には $4.2 \text{ \AA}$ に強い反射を与えるのみで主鎖からの反射は見られない。従って側鎖のみが部分的に六方晶的に結晶したものと考えられ, 主鎖は結晶していない。しかし, これら結晶型の転移機構およびその粘弾性挙動については現在まで研究例^{2,3)} はごく少ない。本報告は粘弾性挙動におよぼす化学構造の影響をみる目的で, 長い側鎖を持つポリ- α -オレフィン系列の粘弾性挙動をとりあげその研究の一環としての表記ポリマーについて検討した結果である。POD は主鎖炭素数 2 に対し側鎖炭素数 16 で側鎖自身の運動性が粘弾性挙動に顕著に反映されることが期待される。

2 実 験

2.1 試 料

Clark ら⁴⁾ による Ziegler 系触媒を用い, 立体規則性重合によ

って得たポリマーを, メタノールついでエチルエーテルでそれぞれ 8 時間以上抽出を行ない, 不溶分をアイソタクチック成分として用いた。試料の同定は X 線回折図形の解析により, さらに文献値⁴⁾ との比較により行なった。

溶液からの結晶化の方法は, テトラヒドロフランを溶媒として 0.1% 溶液を 50°C から 20°C まで徐冷し, 一週間 20°C に保って結晶を析出せしめた。この析出物を, ガラスフィルターでろ過し, マット状にする。得られたマトの配向のようすを X 線回折図で検討した結果, 主鎖はマト面に平行に横たわっていることがわかった。この点についての詳細は第 2 報において述べる。この時の結晶型は Type II である。溶媒蒸発法によるフィルムはキシレンを溶媒として 50°C で作製した。結晶は Type II である。各結晶型の代表的作成法を以下に示す。

Type II: (1) 溶融状態より $66\sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で等温結晶化させる。(2) 結晶化温度 20°C 以上の温度で溶液から結晶化させる。(3) 溶融状態より急冷した後, $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で熱処理する。

Type I: (1) 溶融状態より急冷後, $42\sim 55^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で熱処理する。(2) 20°C 以下の結晶化温度で溶液から結晶化させる。ただし, 溶液から Type II, Type I を結晶化させる際の溶媒は, テトラヒドロフラン, キシレン-メタノール混合溶媒, テトラリン, ベンゼン-メタノール混合溶媒を用いた。

pof: 溶融状態より 0°C 以下に急冷する。

2.2 測 定

融点, 結晶転移温度, 結晶転移機構確認のため DTA 測定を行なった。比容-温度曲線はディラトメトリー法によった。加熱速度は $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ である。転移機構確認および結晶型の確認に X 線測定を主として行なった。動的粘弾性測定には東洋測器製 Vibron DDV-II 型を用い, 測定周波数は主として 110 Hz, 昇温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ である。

3 結果および考察

3.1 粘弾性

図 1 に種々の処理を加えた試料の引張り貯蔵弾性率 (E'), 損失弾性率 (E'') の温度依存性を示した。この図より全体の形としては PE に非常によく似ていることがわかる。 E'' -温度曲線に

4) K. J. Clark, A. Turner-Jones, D. J. H. Sandiford, *Chem. and Ind.*, 2010 (1962)。

*1 この報文を「分岐のない側鎖を持つポリ- α -オレフィン系列の粘弾性と結晶転移現象 (第 1 報)」とする。

*2 Seiichi MANABE 現在旭化成繊維研究所: 高槻市八丁噺町。

*3 Motowo TAKAYANAGI 九州大学工学部応用化学教室: 福岡市箱崎。

1) A. Turner-Jones, *Makromol. Chem.*, 75, 1 (1964)。

2) S. Manabe, H. Nakamura, S. Uemura, M. Takayanagi, *Rep. Prog. Polymer. Phys. Japan*, 9, 349 (1966)。

3) D. W. Aubrey, A. Barnatt, *J. Polym. Sci.*, (Part A-2), 6, 241 (1968)。

において -145°C 付近、 $-40^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 付近に吸収が存在する。特に $-40 \sim 30^{\circ}\text{C}$ は非常に幅広い吸収であり、これは、多くの吸収機構が混在しているためである。 -145°C 付近の吸収は PE の -120°C 付近の低温副分散 (β_a) の吸収機構と同一の運動機構、すなわち、PE の場合の主鎖の代りに、POD の場合、側鎖自身が局所的ねじれ運動を行なうためによるものと考えられる。詳しくは第 5 報で報告する。 $-40 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 付近の吸収を詳しく検討するため、試料に種々の処理をほどこし粘弾性測定を行なった。結果を図 2 に示した。ただしこの図は比較のため各試料の E'' 曲線を縦軸にそって移動させてある。この図より少なくとも吸収ピークが 4 個存在することがわかる。この 4 個を高温側より α_c' 、 α_c'' 、 α_a' 、 α_a'' と名付ける。 α_c' 、 α_c'' は結晶化度を増加させる処理をすると (例えば図 2 の急冷試料曲線 2 と溶液結晶化物のマト曲線 4 との比較)、出現するか、またはその強度を増すので、この吸収は結晶領域内分子鎖の運動に基づくものと考えられる。Type II 結晶の α_c' 吸収の見掛けの活性化エネルギー ΔH^* は、 E'' の極大値の周波数 f_m の温度依存性より $R \ln(1/f_m)$

図 1 アイソタクチックポリオクタデセン-1 の引張り貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') の温度特性
曲線 (1) 塊状結晶化物, (2) 溶液結晶化物, (3) 溶媒蒸発法により調製したフィルム 試料調製条件は本文記載。

図 2 種々の処理をした POD 試料の E'' 温度特性
各曲線は縦軸に適量移動している

曲線 1: 溶媒蒸発法により成膜, 2: 急冷試料
3: 45°C で 3 倍延伸, 4: 溶液より析出した結晶のマト
試料調製方法の詳細は本文参照。

$d(1/T)$ の関係から評価すると (図省略), 100 kcal/mol 以上である。 α_c'' 吸収のそれは Type II 結晶の場合が 76 kcal/mol , Type I 結晶の場合では 60 kcal/mol であった。 α_a' 、 α_a'' 吸収は結晶化度を減少させ (図 2 の曲線 2), あるいは無定形領域を分離せしめる処理 (図 2 曲線 1) によって現われることより、この吸収は無定形領域内分子鎖の運動に基づくものである。 α_a'' 吸収の見掛けの活性化エネルギーは約 39 kcal/mol である。続報で詳しく検討するように α_a' は主鎖を含むかなり大きな運動単位の動きによるものであり、 α_a'' 吸収は側鎖自身のミクロブラウン運動の生起によるものと考えられる。 α_a'' は PE の場合の α_a 吸収 (-25°C 付近の吸収) と同様な分子運動によるものであるが、 α_a' に対応する吸収は PE にはみられないことは、第 5 報において側鎖の長さを系統的に変えた場合の結果から結論される。 α_a' が pof を多く含む試料に強く出るので、 α_a' 吸収は pof 独得の不完全結晶部分の分子鎖による運動に伴う吸収とも考えられる。しかしこの領域の分子鎖の運動ならば、PE の組織中にも同様な状態があれば現われてもよいはずであるが、現在までその例はない。それ故 α_a' 吸収は POD の長い側鎖が規則的に主鎖に連なっているという、化学構造の特徴によるものと考えられる。すなわち α_a'' 吸収温度からすでに激しくなった側鎖の熱運動の結果として、それが結合した主鎖をも含む長距離にわたる熱運動が起こったものと考えられる。さらに α_a' が pof に起因するのでないことは、pof がほとんどない Type II, Type I 結晶にも α_a' はかなり大きく存在すること、および第 2 報に報告する結晶性が良好で pof を含まない単結晶マト試料では α_a' はほとんどなくなり、その硝酸処理によりさらにその強度が低下するから明らかである。 α_a' 吸収に寄与する運動は少なくともいわゆる完全無秩序の無定形部分、または分子鎖には結晶的なコンホメーションがみられるにせよ、結晶的な性格を持たない非結晶領域の運動と考えざるを得ない。pof はこれらの領域に比べて規則性が高く、後でディラトメトリー、DTA サーモグラムにより示すが、ポリプロピレンの 50°C で融解するスメチカ晶⁵⁾のように、 40°C 付近で融解するものであり、主分散 α_a' の原因とは考えない。それ故著者等は、 α_a' 吸収としてポリプロピレン (PP) やポリブテン-1 (PB-1) の α_a 吸収と同様の機構に近い主鎖の分子運動 (主鎖のミクロブラウン運動に近い動き) によるもので、そのさい主鎖の周りの側鎖をも含んだ運動によるものとする。ただしその運動単位は PP, PB-1 におけるそれより相当に広範囲にわたると考えてよい。 α_a' の吸収機構に対するこの考えの正当性は第 5 報でさらに検討する。

各結晶型の損失正接 ($\tan \delta$)-温度曲線を図 3 に示した。曲線 1 および 2 は Type II 結晶、曲線 3, 4 はそれぞれ Type I 結晶および pof である。この図で示した温度域にみられる $\tan \delta$ の値は、その温度域から考えて (Type II の融点 75°C , Type I の融点 70°C)、結晶領域内分子鎖の運動によるものと考えられる。この図より明らかなように、Type II 結晶の方が Type I 結晶に比べて $\tan \delta$ は高温側へ移動する。すなわち Type I 結晶の分子鎖は Type II 結晶の分子鎖より低温から動き得ることがわかる。また pof では 45°C 付近より急激な $\tan \delta$ の上昇がみられるが、これは 3・2 節で述べるように pof なる準結晶相の融解に伴う分子運動によるものである。

5) 南 俊輔, 田上順子, 高柳素夫, 工化, 68, 90 (1965)。

図 3 Type I, II, pof 結晶型 POD の $\tan \delta$ 温度特性

曲 線 1: 溶液結晶化物 (Type II 結晶)
 2: 69°C 熱処理物 (Type II 結晶)
 3: 47°C 熱処理物 (Type I 結晶)
 4: 融解物を -76°C に急冷したもの (pof)

3.2 結晶転移現象

3.2.1 Type II, Type I および pof の融解 図 4, 図 5 にそれぞれ各結晶の比容-温度曲線および DTA 曲線を示した。Type II, Type I, pof の融点はそれぞれ 75°C , 70°C , 38°C である。ただし融点として DTA のピーク位置をとる。図 4 における pof の曲線 (曲線 3) をみると融解に基づく急激な体積膨脹を経て 42°C で融解, ひきつづいて急激な体積収縮がみられる。この収縮は pof から他の結晶型への転移に伴う体積収縮である。Type I 結晶の曲線 (曲線 2) は 55°C にわずかに体積の異常膨脹が見いだされる。Type II 結晶の曲線 (曲線 1) は 75°C に融点を与えるのみである。図 5 の DTA 曲線では, pof (曲線 3) は

図 4 Type I, II, pof 結晶型 POD の比容-温度特性

曲 線 1: 69°C での熱処理物 (Type II 結晶)
 2: 47°C での熱処理物 (Type I 結晶)
 3: 融解物を -76°C に急冷 (pof)

図 5 各結晶型 POD の DTA 曲線

曲 線 1: 69°C 熱処理物 (Type II 結晶)
 2: 47°C 熱処理物 (Type I 結晶)
 3: 融解物を -76°C に急冷 (pof)

38°C に pof の融解に基づく吸熱ピーク, さらに結晶化に基づく発熱ピークが 42°C 付近に観察される。これは図 4 の比容-温度曲線の結果とよく一致する。Type I (曲線 2) は 23°C , 38°C , 57°C , 70°C に吸熱ピークがみられる。 38°C のピークは pof の混在によるもの, 70°C は Type I の mp, 23°C のピークは Type II (曲線 3) でも観察されるが, 何によるものか明らかでない。 57°C のピークは Type I のみにみられ, これは比容-温度曲線における 55°C の体積異常に対応するものであろう。

3.2.2 pof より他の結晶型への転移 pof より他の型への 40°C 付近の転移の機構を考えてみる。図 6 に pof についての $\tan \delta$ -温度曲線, DTA, 比容-温度曲線の結果をまとめて示した。この図より pof は 40°C で融解し, ただちに結晶化して他の型へ移ることがわかる。X線測定結果より Type I へ移っていることが確認された。すでに述べたように pof より Type I への転移は固体-液体-固体転移であり, またその温度位置の加熱速度依存性は少なかった。

Type I は X線測定によると $62\sim 65^{\circ}\text{C}$ 付近より徐々に Type II へ転移していく。延伸処理は Type II への転移温度をさらに低温側に移行させる。両結晶間には明確な転移点は存在しない。非常にゆっくりとした加熱速度では, 見掛上転移点を示さず徐々に Type I から Type II に変化する。これらの転移機構をさら

図 6 POD の不完全結晶 pof の $\tan \delta$, 比容-温度特性と DTA

図中, 破線は $\tan \delta$ -温度特性, 実線は DTA 曲線, 黒丸は比容-温度曲線

に詳しくするためディラトメトリー，X線測定を行なった。

ディラトメトリーは以下のような実験方法で行なった。まず， -76°C に急冷した試料をディラトメーターに充てんし， $42.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ に設定した bath 中に急激に入れて，その時の体積の時間的变化を測定する。50 分間測定後直ちに -76°C に急冷し，次に 50°C に設定した bath 中に急激に入れ体積-時間曲線を求め，50 分間測定後直ちに -76°C に急冷する。さらに高温に設定した bath 中にこのディラトメーターを入れ，体積-時間曲線を求める。以上の操作をくり返し 72°C まで測定した後，その試料を急冷し，今度は $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で体積-温度曲線を測定する。結果を図 7，図 8 に示した。図 7 中 45.6°C の曲線は 50.0°C での測定後の試料についてのものであり，これはほとんど体積の時間変化が見られないことを確かめるために，測定したものである。すなわち一度高温で熱処理したものではより低温の温度では体積-時間曲線で大きな変化はみられない。図中黒丸の曲線，すな

図 7 急冷試料 (pof) の各種温度での比容-時間曲線
各曲線は縦軸にそって適当量平行移動している。

図 8 急冷試料および図 7 の試料の比容-温度曲線
図中白丸は図 7 における一定温度の比容の最大値。
黒丸は図 7 における 40 分後の比容。

図 9 熱処理による結晶化度の増加 ($-\Delta v_x$) と階段状温度変化に伴う体積変化率 ($\Delta v/\Delta T$)

わち 54.1°C ， 60.0°C ， 68.0°C を境にして図の曲線群はその形状からみて近似的に四つの領域に分けることができる。この関係は図 8，図 9 でさらに明らかに示される。図 8 は熔融状態より -76°C に急冷した試料 (図 7 の原試料に相当) の比容-温度曲線 (下半黒丸)，および図 7 の 72°C の比容-時間曲線測定終了後の試料を一定昇温速度で測定した比容-温度曲線 (右半黒丸)，および図 7 における各設定温度での比容の最高値 (白丸)，および 40 分における比容の値 (黒丸) を設定温度に対してプロットした曲線の 4 種の曲線を同時に示したものである。図 7 の黒丸の設定温度を図 8 では縦軸に平行な直線で示した。図 8 における黒丸の点の結晶化度の目安として黒丸の比容値と熱処理試料 (右半黒丸) の比容値との差 (Δv_x) をとった。この差 (Δv_x) が小さいほど高い結晶性をもつ。また階段状に温度変化を与えた時の見掛けの膨脹係数を求めた。これら結晶化度の相対値の目安を与える Δv_x (白丸) および見掛けの膨脹係数 ($\Delta v/\Delta T$) を温度に対してプロットした結果 (黒丸) を図 9 に示した。ただしここで見掛けの膨脹係数は次のようにして定義したものである。すなわち，図 10 のように -76°C より T_1 なる温度に試料を設定し 40 分後の比容を v_1 とする。次に設定温度 T_2 における比容の最大値を v_2 とすると見掛けの膨脹係数は $(v_2 - v_1)/(T_2 - T_1)$ で定義される。 $(v_2 - v_1)$ は温度変化 ($T_2 - T_1$) による構造変化なしに体膨脹と， T_1 から T_2 へ温度変化したために生じる構造変化 (結晶化や融解など) にもとづく体膨脹を同時に含んだものである。図 9 は 4 つの領域にお

図 10 図 7 の実験法および図 9 の Δv_x ， $\Delta v/\Delta T$ の定義を示す模型図

けることができ、この境界の温度は図 8 の境界の温度とほぼ一致する。これら 4 つの領域は図 9 の結果より次の特徴をもつことがわかる。領域 I (42~55°C) では階段状温度変化による体膨張は少なく、しかも熱処理による結晶化度の上昇も少ない。領域 II (55~63°C) では階段状温度変化による体膨張はかなり大きく、同時に熱処理による結晶化度の増加は大きい。領域 III (63~68°C) では階段状温度変化に伴う体膨張は大きく熱処理による結晶化度の増加はほとんどみられない。領域 IV (68~72°C) では階段状温度変化に伴う体膨張は大きく、熱処理による結晶化度の増加がみられる。

領域 I, II は pof から Type I への転移温度域であり、この温度域が二つの領域に分れるのは、この転移機構が主として二つの過程から成立しているためと期待される。

表 1 に、X 線測定結果より得られた反射強度の順位を示した。4.22 Å は pof の反射で、4.78 Å は Type I 結晶の側鎖からの反射であり、16 Å, 48 Å は Type I 結晶の主鎖からの反射である。この表より明かなように 42°C ではまず 4.78 Å の反射が強くなる。このことは 42°C で pof が融解後まず側鎖のみが Type I 結晶の充てん状態になることを意味する。続いて 55~60°C の範囲で主として主鎖の Type I 結晶への規則性の増加が起こっていることが 16 Å および 48 Å の反射強度の増加よりわかる。図 9 および表 1 の結果より領域 I ではまず側鎖のみが急激に Type I の結晶をつくろうとするが、主鎖はまだ Type I の規則性をもたず、領域 II において主鎖の規則性の増加が主として起こる。しかし 47°C で 3 日間熱処理すると表 1 で明かなように、主鎖からの反射も生じるが、60°C, 3 分間の短時間熱処理のみでは主鎖からの反射は見いだせない。それ故、領域 I, II の区別は pof より Type I 結晶への転移のさい、側鎖と主鎖との運動性の差から生じたものである。前者の方が後者より低い温度で、またより短い時間内で規則性をもつ。

3.2.3 Type I より Type II への転移 領域 III は Type I 結晶の融解温度域にあたることを考慮すると、領域 III で急激な体膨張が起こること、および熱処理による結晶化度の増加が少ない理由が理解できる。すなわち Type I 結晶の融解による体膨張または Type II 結晶への転移の際の一時的な体膨張が領域 III で起こり、この融解または転移により、一時的な結晶化度の減少がみられたのである。この温度範囲では Type I 結晶の融解後、Type II 結晶への再結晶かまたは Type I 結晶から Type II 結晶への固体間での転移が起こっている。ディラトメトリーの結果は一見前者の機構を支持するように思われるが、Type I の mp より低い 60°C でも長時間処理により Type II へ移る。一方 Type I から Type II への転移は実際に X 線測定結果より確かめられ、この領域では Type I と Type II 結晶とが共存していることがわかった。これらの結果より、領域 III, IV は次のように理解される。すなわち領域 III, IV は主として Type I 結晶より Type II 結晶へ転移する温度範囲に当たる。その転移機構は X 線測定結果によると pof から Type I 結晶の場合と異なり、主鎖、側鎖ともに Type II 結晶の配位および充てん状態へとほぼ同時に転移する。領域 III, IV の違いは Type I 結晶またはその融解物から

表 1 熱処理過程における各種 X 線反射の試料内での強度順位の変化

反射面 間隔 (Å)	融解物を -76°C に 急冷 ≡ A	*(A) (42°C) (3 min) ≡ B	*(A) (42°C) (40 min) ≡ C	*(A) (60°C) (3 min)	*(A) (55°C) (40 min)	*(C) (55°C) (40 min)	*(B) (60°C) (3 min)	*(A) (47°C) (3 min) ≡ D	*(D) (56°C) (10 min)
4.22	1	1	1	1	2	3	3	3	3
4.78	—	2	2	2	1	2	2	2	2
16	—	—	—	—	2	4	4	3	3
48	—	—	—	—	1	1	1	1	1

* 最上段の () は試料名、中段は熱処理温度、下段は熱処理時間を意味する。例えば B 試料は A 試料を 42°C で 3 分間熱処理したものである。また最終列の試料は D 試料 (これは A 試料を 47°C で 3 日間熱処理したものを) を 56°C で 10 分間熱処理したものに相当する。

Type II 結晶への転移速度と Type I 結晶の融解速度との競争によって、見掛上定まったものと考えられる。Type I 結晶から Type II 結晶への転移が比容や DTA 測定に顕著に出てこないのは、主としてその転移速度が加熱速度に比して遅いためと考えられる。

次に、この二つの転移が熱力学的可逆性のある転移かどうか知るため、Type II 結晶を作り以下の実験を行なった。この結晶型のみを有する試料を 70~58°C まで 2°C/day の速度で降温し、58°C で 1 日熱処理しさらに 52°C まで 2°C/min で降温し、52°C で 3 日間熱処理した。これら各過程で X 線写真を取り、その変化の様子をみたが、Type II 結晶のままで変化はみられなかった。すなわち Type II 結晶から Type I 結晶への転移は 20~75°C の範囲では見いだせなかった。これより Type II 結晶が 20~75°C の温度域で最も熱力学的に安定な結晶であることがわかり、Type II 結晶から Type I 結晶、または Type II 結晶から pof への転移はない。同時に Type I 結晶から pof への転移も観察されなかった。以上の転移の関係をまとめて示したのが図 11 である。ただしこの図において quen. は液体状態より -76°C, ま

図 11 結晶型間の転移を示すダイアグラム

図中 *1 は希薄溶液より 10°C 以下で等温結晶化させることを意味する。*2 は 20°C 以上の温度での溶融物の等温結晶化を意味する。

図 12 各種結晶型の自由エネルギー-温度特性の模式図

図中実直線はその温度における安定結晶を示す。

たは -192°C へ急冷することを意味し, *cryst.* は等温結晶化を意味する。Trans. は結晶-結晶間の転移で固体-液体-固体転移および固体-固体転移の区別はしていない。また *liq. I* と *liq. II* の区別は前者が *pof* を融解したさいでいる不安定な液体状態を示し, 後者は Type I 結晶および Type II 結晶の融解によって生じる液体状態を意味している。*liq. II* から Type I 結晶への等温結晶化は, ポリマー自体の融解状態からでは不可能であったが, 溶液から析出させる結晶化 (約 10°C 以下) では Type I 結晶のみを作ることができる。結局 Type I 結晶および *pof* は $20\sim 75^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で熱力学的には準安定状態であり, 従って予

想される自由エネルギーと温度との関係は図 12 で与えられる。この図において破線は不安定構造の自由エネルギー曲線を示し, 太い実線は液体状態の自由エネルギー曲線を示したものである。各 Type に対応する線が融点以外では交叉しない点が注目すべき点である。ただし 20°C 以下では Type I 曲線と Type II 曲線とは交叉する可能性が強い。なぜならば 20°C 以下で溶液より析出せしめた結晶は Type I, II 結晶の混合となり, 5°C 以下では Type I 結晶のみとなるので 20°C 以下の低温では Type I 結晶の方が熱力学的に安定な構造と考えられるからである。

アイソタクチックポリオクタデセン-1 単結晶の構造と粘弾性^{*1,2}

(昭和 45 年 1 月 31 日 受理)

真鍋 征一^{*3}・南 庄 治^{*4}・高柳 素夫^{*5}

アイソタクチックポリオクタデセン-1 (略記号 POD) の単結晶を次の 2 方法によって得ることができた。(1) 0.01% テトラリン溶液を温度範囲 $0\sim 15^{\circ}\text{C}$ における一定温度で等温結晶化させる。(2) 0.01% のメタノール/キシレン混合溶液 (溶媒混合比 1:4) より $1^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ の冷却速度で 55°C より 20°C まで徐冷する。

方法 (2) で得られた結晶は Turner-Jones の命名による Type II 結晶と格子定数がほぼ一致し, その単結晶では側鎖が板状結晶の板面に垂直に立っている。しかもこの単結晶の層厚は単分子層または二分子層よりなっていることがわかった。方法 (1) で得られた結晶も電子線回折図は方法 (2) で得られた単結晶と一致するが, Type III なる六方晶系の結晶も混在していた。これは Turner-Jones により明確な結晶形態をとるものとは考えられていなかった。方法 (1) で得られた単結晶マットの粘弾性挙動を調べた。 α_e'' 吸収が大きく α_a' , α_a'' 吸収もわずかに見いだされた。 α_a' , α_a'' 吸収の生じる原因を, 単結晶側面にある結晶に入らない自由な末端鎖の存在によると考えた。熱処理効果と発煙硝酸処理効果を通して, ポリエチレン単結晶との相違を検討し, POD 中の主鎖の影響が粘弾性挙動に顕著に現われることを示した。

1 緒 言

Turner-Jones¹⁾ はアイソタクチックポリオクタデセン-1 (POD) の Type II 結晶構造について考察した。また第 1 報によって 20°C 以上の溶液より成長させた結晶が Type II 結晶になること, およびその粘弾性挙動を示した。それによると, この試料では, -50°C 以上の温度域において, 結晶内分子鎖の運動による吸収が 2 個, 無定形領域内分子鎖の運動による吸収が少なくとも 2 個観察されることを明らかにした。もし POD の単結晶が得られるならば以下のような興味ある問題が提起される。まずこの特異な化学構造を持つ単結晶の主鎖および側鎖の充てん状態が問題になる。現在まで知られている高分子単結晶では主鎖が結晶の板面に垂直に立っていることが明らかにされているが, POD 単結晶では側鎖が板面に垂直に立つことが期待される。この単結晶で主鎖はどのような配向状態で単結晶中に存在するのか, 主鎖の折れた

たみ構造は存在しているか, 層厚の結晶化温度および熱処理温度に対する依存性はどうかなどがポリエチレン (PE) 単結晶の場合と比較して興味ある問題となる。

次にこの単結晶の粘弾性挙動に関する問題である。粘弾性挙動では先に見いだした α_e' , α_e'' , α_a' , α_a'' 吸収が単結晶ではどのように変化するのか, それぞれの吸収の機構, 化学構造, 結晶構造との結びつき, 粘弾性挙動に対する主鎖の影響が問題になる。 α_e 吸収の挙動は PE 単結晶の場合と比較することにより多くの知見を得ることができよう。著者ら²⁾ は PE 単結晶について α_e 吸収強度およびその温度位置におよぼす層厚の影響について報告した。そこでは温度位置は層厚によってほぼ確定するが, 吸収強度は同一層厚でも等温結晶化で得たものか, 熱処理を受けたものかによってまったく異なる。これを著者等は熱処理による結晶の乱れによるものとみなしたが, 本試料の単結晶の予想される構造を考えると, 熱処理により層厚は変化しないことが期待されるので熱処理効果のうち温度の変化の影響のみを独立にとりだすことが可能であろう。著者等の考えによるならば, 熱処理による層厚の増加に伴って欠陥が生じるので, 層厚の変化を伴わない熱処理では α_e 吸収強度は変化しないはずであり, 当然温度位置も変化しないはずである。

*1 この報文を「分岐のない側鎖をもつポリ- α -オレフィン系列の粘弾性と結晶転移現象 (第 2 報)」とする。

*2 前報 (第 1 報), 真鍋征一, 高柳素夫, 工化, 73, 1572 (1970)。

*3 Seiichi MANABE 現在旭化成繊維研究所: 高槻市八丁畷町。

*4 Shoji MINAMI 現在日本鉱業 (株): 倉敷市水島。

*5 Motowo TAKAYANAGI 九州大学工学部応用化学教室: 福岡市箱崎。

1) A. Turner-Jones, *Makromol. Chem.*, 75, 1 (1964)。

2) M. Takayanagi, T. Matsuo, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B 1 (3), 407 (1967)。