

高圧・高温下に於ける高分子のその場研究

九州大学工学部・竹村 哲男*

Direct Observation of Transition and Transformation Processes of Polymers under High Pressure

Tetsuo TAKEMURA

Department of Applied Science, Faculty of Engineering,
Kyushu University, Fukuoka 812, Japan

A PSPC (position sensitive proportional counter) X-ray system was employed to directly observe the phase transition process of polyethylene and phase transformation process of poly (vinylidene fluoride) at high pressure and high temperature. X-ray diffraction measurements performed with a heating rate of 5°C/min. have revealed the detail of DTA thermograms in polymers under high pressure.

1. はじめに

昭和51、52年度に“高静水圧下の高分子の転移過程の研究”で文部省科学研究費をいただき理学電機製のPSPC X線システムを設置することが出来、従来間接的にしか結論を下すしかなかった事柄について“見てきた事”の云える様になったことは誠に満足の至りである。

我々が成功したいいくつかの研究例を紹介する前に、いくつかの予備知識を持っていたかなければならない。後で述べる例の1つはポリエチレンである。ポリエチレンの化学構造は $(-CH_2-)_n$ で、結晶の分子形態は平面ジグザグである。ファンデルワールスポテンシャルよりトランスの位置が一番安定であるからである。したがって分子鎖の垂直な断面はほぼだ円であり、分子の充填はだ円柱をたばねた様に斜方晶系をとる。しかしながら非常に分子鎖の長い高分子がのびきったまま結晶を作るとは普通不可能で、通常の結晶は約100Åの長さでおれまがった枝状のものになる。融液からの結晶はこのような枝状晶のたばが中心よりぬじれながら発達した球晶をとる。これらの枝状晶の厚みはある分布を持ち、結晶しきれない部分は無定形部分として残っている。結晶の厚さが大いほど、その融点も高く、このことが高分子の融解が相当の温度巾にわたって起る理由である。又、枝状晶の厚さは熱処理により、その厚さを増す。これは高温での鎖まわりの熱運動の振巾が大きくなり、鎖間の分子場がならされ、鎖の鎖方向の運動も比較的容易になり、おれ

まがり部分のエネルギーを解消しようとするためである。このインコヒーレントな分子運動の起る温度の圧力依存性は約10°C/1000気圧で、一方融点の圧力依存性は20°C/1000気圧であるので、圧力の増加と共に融点に近い温度でのインコヒーレントな分子鎖の運動は活発になる。このために高圧高温下では枝状晶の厚さの増加が急速に起こることになる。このこと即ち高圧高温下の熱処理ならびに高圧下の結晶化により、のびきり結晶を作ることができる。こののびきり結晶はその破断面をEMで見ると、数μmのバンド構造を取っている。このようなのびきり結晶は高分子の引っぱり強度向上に役立つものと考えられ多くの研究者により成生条件がしらべられた。しかしながら4～5年前までは、それらの研究は高圧下での適当な測定手段を持たないブラックボックス的なものであった。その後いくつかの高圧下での物性測定法が開発され、その成生条件が間接的に明かになった。精度のよい高圧下のマイクロDTAは高圧下の融解・結晶化の過程をしらべる有力な手段である。これらの研究により3000気圧以上での過程は単純なものではなく、2つの発熱過程を経て融解し、2つの発熱過程を経て結晶化することが明かになった。勿論高分子でその易動度は小さく融解・結晶化温度にはヒステシスがあるが、可逆的な高圧相の存在がクローズアップされたわけである。この高圧相の構造はダイヤモンドアンビルによる写真法、ベリリウム窓を持つ高圧容器によるシンチレーションカウンタ法によりX線回折図形が得られ、C軸(分子鎖方向)にみだれのある六方晶系であることがわかった。3000気圧以上の高圧下で斜方晶の結晶が融解する前に何故このような六

*九州大学教授

方晶を経るか云う理由については、高压下におけるのびきり鎖のからみ合い又はくびれが拘束点となり分子運動のはげしい六方晶が残存するものと想像される。しかしながらDTAに現われる吸熱・発熱ピークと構造変化との対応をつけるためには、DTAにおける昇温・降温速度と同じ時間尺度でのX線構造変化の追求が必要となる。この要求に答える一つの装置が、PSPCシステムである。結果は例1に示す。

もう一つの例はポリ弗化ビニリデンである。その化学構造は $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$ で CF_2 に大きな極性を持つ。合成された高分子を完全に引きのばした時、 F_2 が一方側に完全にならんでおれば結晶性は良いのであるが、合成時の命令の不完全さの故にある部分は F_2 が他方にならぶ。このために分子場の規則性がやぶれ、結晶化度は50%程度である。このことは結晶の回折像のシャープさを欠くことになる。通常の結晶の分子形態は CF_2 が交互に左右に向いた 2_1 らせんを取り、単位格子あたりの双極子モーメントは相殺されている。この型の結晶をII型結晶あるいは α 型結晶と云う。適当な温度でこのII型結晶を延伸すると、 CF_2 が一方側にそろった分子形態を持つI型あるいは β 型結晶の分率が増えてくる。その詳細をPSPCシステムを用いて追うことができるが、主題とはずれるので、ここでは例としてあげない。I型結晶は単位格子についても大きな双極子モーメントを持つ。分子の充填はI型は斜方晶系でII型は単斜晶系である。I型の分子形態はその大きな半径のために、その双極子等は分子鎖を含む同一平面上にはなく、交互に少しよじれて斥力を緩和している。したがって分子鎖方向に張力を加えると単位格子についての双極子モーメントは大きくなろうとする。この物質の圧電性の起因については色々な説があるが、上にのべたことが一つの原因であることは確かで、圧電性の向上に対する指針としてI型結晶の量を如何にして増すかと云う問題が提示される。一方I型結晶を作る別の方法として高压結晶化の方法が報告されている。それでは、どのような压力下で、どのような温度で、どのようにしてI型結晶を作られるのであろうか？この問題に解答を与えるのは高压下の転移熱の測定とそれに並行した構造の測定である。ここに高压下のPSPCシステムの有用性がある。昇温過程中の相転換の詳細を例2とする。この相転換は多分に時間尺度に依存するものであり、昇温速度0の極限即ち熱処理による相転換を例3にあげる。

2. 装置とデモンストレーション

Fig. 1に高压DTA装置を示す。本実験で用いた装置はこの改良型で、プラグに2本のシース熱電対を封入した平行型であるが、原理的にはFig. 1と同じで、九大紛争時に他教室の工作室を借用して製作し、他教室の研究室を借用しはじめて高压下の精密な熱測定に成功した思い出深い装置である。この装置は3個の熱電対のプラグ

を有し、1個は試料、他の1個がレファレンス、他の1個は予備である。その特徴は開放型のシース熱電対の使用であり、高压容器内でシース管から開放された熱電対の素線の接合部に融解した約1mgの試料がつけられ、媒体の攻撃をふせぐためにエポキシ樹脂で保護されている。この装置の発展は我々の教室の高見沢助教授によってなされ、高压下の定量DTAに発展している。商品化の第1号機が理学電機により作られ、8月にはお乳母つきでマサチューセッツ大学に嫁入りの予定と聞いている。

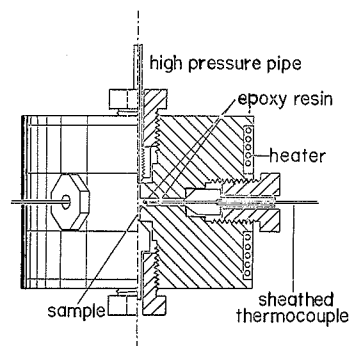


Fig. 1 The apparatus of micro differential thermal analysis under high pressure.

高压下のX線回折装置としてダイヤモンドアンビルがある。これは2つのダイヤモンドのアンビルの間に金属のガスケットを入れ、ガスケットの中央にあげられた小さい孔に压力媒体と試料を入れて加圧し、一方のダイヤモンド面よりX線を入射し、他方のアレビル面よりの回折パターンを写真法により求める方法である。ダイヤモンドを用いるので超高压が得られる反面、試料を入れるガスケットの孔は $\frac{1}{10}$ mm程度で、試料の量が少なく回折強度をかせぐことが出来ない。又軸合せ等細心の注意が必要である。又圧力の校正は試料と共に入れた標準物質の格子間隔の測定によりなされる。これに反してFig. 2に示したベリリウム窓を持つ高静水圧容器は、ベリリウムの内径が1.2mmで約1mmの径の試料(長さ約1cm)を入れることができるので、回折強度をかせぐ点、圧力の校正はマンガニンゲージで得られる点操作が非常に簡単である。又開口角が充分大きいので広い角度の回折をとることができる。図に示す如く外径6mm(内径1.2mm)のスピンドル状のベリリウム筒がテーパの合った上下の高压容器により4本の柱でおされ、媒体をシールしている。上下の容器が38°の開口角を上下に持つ繊維図形用の装置も作られている。この装置は周囲に巻かれたシースヒーターにより温度が制御され、圧力は上方の高压パイプより増圧器より出る高静水圧が加えられる。試料の下方の熱電対により温度が検知される。この装置をゴニオの中央につけ、検知部の腕を延長した台の上にPSPCプローブが置かれる。プローブによる回折線の位置、強度の情報はMCAにたくわえられ適当な表示装置に示される。オシロスコ

ープ上には温度、時間の表示をLEDにより与えている。マンガンゲージの出力を利用すれば圧力の表示をもすることができる。短時間カウントを行うためにMCAの出力部分に適当なフィルターを入れてある。線源はロータフレックスRU-200PLよりのCuK α でNiフィルターにより単色化してある。

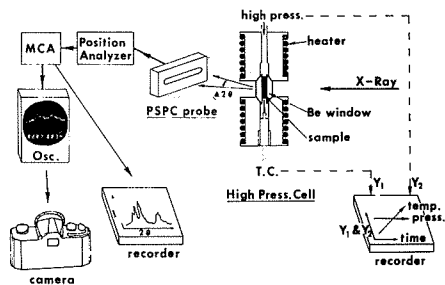


Fig. 2 A schematic diagram of the high pressure and high temperature X-ray diffraction measuring system with a PSPC X-ray probe.

ガスはCH₄10%混合のArで、ガス圧1.4気圧のガスフロー形式である。(現在のプローブのマイラー窓は最高ガス圧2.3気圧である。)デモンストレーションとしてFig. 3にポリエチレンの回折図を示す。この場合特にグラファイトモノクロメータで単色化し、電圧電流はそれぞれ42kV、60mAを用いている。(i)はプローブを $2\theta=20^\circ$ に固定、試料プローブ間距離20cmである。カウント時間は1.02秒であるが、(110)、(200)の回折像は充分満足すべきものである。モノクロメータをはずせば、 $\frac{1}{3}$ の時間でも充分である。(ii)はプローブを $2\theta=35^\circ$ に固定した場合の回折図で、カウント時間は52秒である。広角側の弱い回折線をも充分に識別できる。この試料は高压容器に入れない場合であるが、高压容器に入れた場合はベリリウム窓の吸収のために強度が約 $\frac{1}{10}$ におちる。したがってカウント時間は約10倍必要となる。しかし、とにかく高压下で10秒の程度の時間で回折像が得られることは高压下の転移あるいは転換過程を追うのに有力な武器であると云える。ポリエチレン単結晶の積層膜で、その単結晶の厚さをはかるためには小角散乱を行う必要がある。高压下での測定に要するカウント時間は現在の所約2~300秒である。厚さの時間変化を追うためには、これを $\frac{1}{10}$ 以下にする必要がある。ガス圧の増加、ガスの種類の変更にともなうプローブ系の改造が必要である。

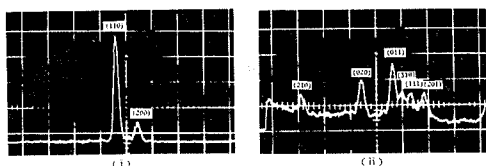


Fig. 3 Diffraction patterns of Polyethylene.
(i) shows the diffraction pattern near $2\theta = 20^\circ$. The counting time is 1.02 sec..
(ii) shows the diffraction pattern near $2\theta = 35^\circ$. The counting time is 52 sec..

3. 例1.ポリエチレンの融解過程

ポリエチレンの高压下での融解過程が複雑で興味あることは1節で述べた。マイクロDTAで求めた複雑な吸熱ピークと構造変化とを対応させるために、DTAと同じ時間尺度のX線の研究が必要である。DTAとX線の同一試料による同時測定が望ましいのであるが、現在の所別個の測定になる。しかしどちらも $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の同じ昇温速度での実験を行う。試料は低分子量のものをカットした $M_w=70,000$ のSholexを常圧結晶化したものを出発試料とした。したがって出発試料は約100Åの厚さの層状結晶の集合体である。5,000気圧の圧力下でのDTA、X線回折図の結果をFig. 4に示す。この図の見方であるが、右側はDTA曲線であるが、曲線中太線の先端が左側の回折図形をとった温度になり、それが右端に表示されている。即ち $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で太線の先端は昇温する。その時々々の回折図形が左側であるので左右を対で時々刻々変化するムービーの1コマと考えていただきたい。

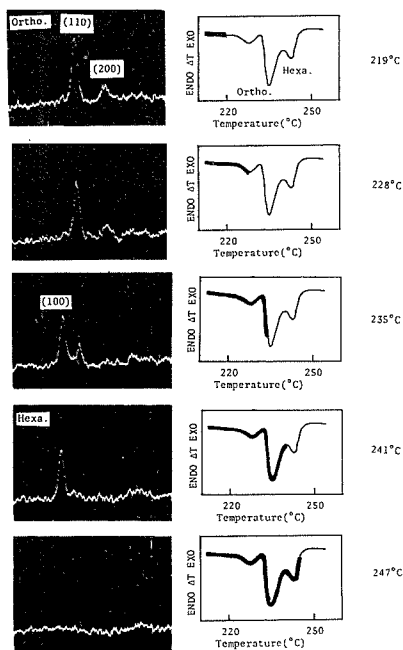


Fig. 4 Melting process of Folded-chain Crystal of Polyethylene under 5 kb by DTA thermogram and corresponding X-ray diffraction pattern with the same heating rate ($5^\circ\text{C}/\text{mini.}$). The end of bold line in DTA thermogram of right hand side shows the temperature taken diffraction pattern of left hand side.

3,000気圧以下の圧力下の融解DTA曲線は、この時間尺度の下では図の一番低温の吸熱ピークに相当する単一曲線を示して融解する。しかしながら圧力の増加にともない層状結晶の厚さが増加するために、のびり結晶に近いものができる。図の1コマ、2コマに見るように、最初のDTAピークは出発点の層状結晶の一部の融解ではあるが、その後も大部分は斜方晶を保ったままである。

ここで直接測定が欠けている部分は層状結晶の厚みの増加の測定が無いことである。2節にのべた様な改造による小角散乱の回折図の時間的追従が必要である。第2のDTA吸熱ピークにさしかかる3コマ目の回折図形には斜方晶の(110)ピークの減少と同時に六方晶の(100)ピークの出現、増大が見られる。したがってこの2番目のDTAピークは斜方晶より六方晶への相転移の転移熱をあらわすことになる。第3のピークを越えると5コマ目の回折図に見るように結晶の像は消え無定形のハローのみとなる。したがってこのピークは六方晶の融解熱に相当することになる。5°C/分で融解状態より降温する場合の結晶化過程においても同様なことが見られ、六方晶は可逆的なものであることがわかる。

4. 例2.ポリ弗化ビニリデンの融解過程

試料は $M_w=70,000$ のK-F polymer(呉羽化学)である。3,000気圧以下の圧力下のDTA融解曲線は単純なII型結晶の融解を示し、結晶化曲線も単純なII型結晶の結晶化を示す。しかしながら3,000気圧以上の圧力下では、融解曲線も結晶化曲線も複雑な様相を示す。

Fig. 5に3,500気圧の圧力下における常圧結晶化のII型試料のDTA融解曲線と、その昇温過程に対応する回折図形を示す。2コマ目まではII型結晶の回折図形を示している。3コマ目で最初のDTA吸熱ピークに達するとII型結晶の回折強度は弱まり、わずかにI型の(110)、(200)ピークがわずかに見られるようになる。4コマ目ではII型のピークは消失し、I型のピークの強度が増してくる。このことは第1のDTAピークはII型の融解によるものであり、I型結晶の結晶化をへて第2の吸熱ピークでI型結晶の融解が起ることを示している。結晶化過程においてはI型の結晶が先ず生長し、次にわずかにII型結晶が生成することがわかる。即ち高压結晶化後常圧常温に取り出した試料は大部分がI型の結晶であることがわかる。さらに高压になるとDTA融解曲線はさらに複雑になる。

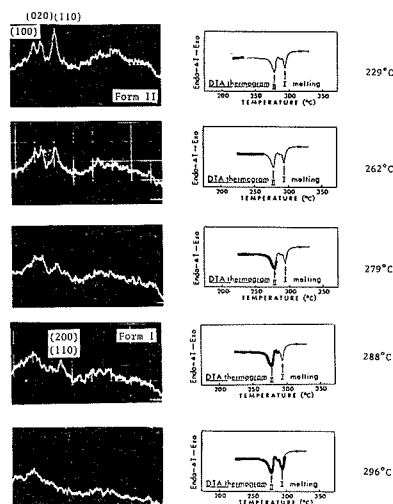


Fig. 5 Melting process of Poly(vinylidene fluoride) under 3.5 kb by DTA thermogram and corresponding X-ray diffraction pattern with the same heating rate (5°C/mini.). The end of bold line in DTA thermogram of right hand side shows the temperature taken diffraction pattern of left hand side.

Fig. 6は4,000気圧におけるII型常圧結晶化物のDTA融解曲線とそれに対応する回折図形のコマの一部を示す。3コマ目でII型の融解温度を越すと無定形の回折像にわずかにI型の(110)ピークが生じ、4コマ目に見るようにDTAには発熱ピークがあらわれると共にI型の回折強度が増大する。5コマ目に見るごとくDTAの第2のピークをすぎるとI型の回折ピークはほとんど無くなるが、わずかに(110)のピークが残っている。6コマ目でDTAの第3のピークを越すと、回折図形は無定形相を示すことになる。2番目のDTAピークが第5図の2番目のピーク即ちI型おりたたみ結晶に対応することより、3番目のピークはI型ののびきり結晶の融解に対応するものと考えられる。しかしI型のおりたたみ結晶、のびきり結晶の判定は広角の回折像からは区別できないので、この判定は今の所直接の証明は得られない。これの間接的な証明は高压結晶化物の常圧における融解温度ならびに光学顕微鏡、EMによる観測よりなされる。

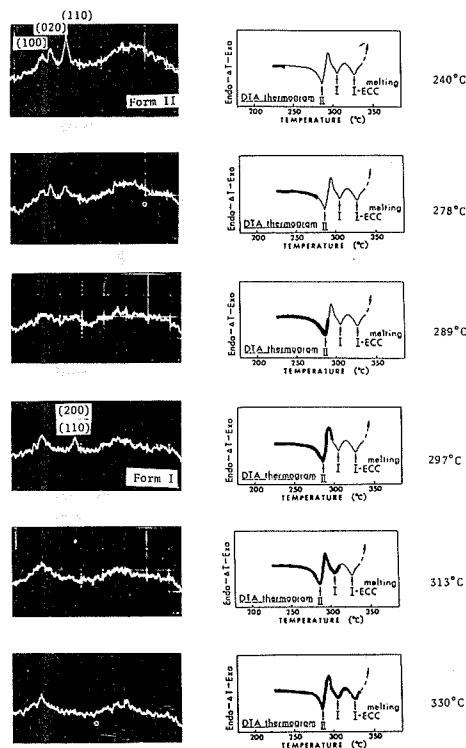


Fig. 6 Melting process of Poly(vinylidene fluoride) under 4 kb by DTA thermogram and corresponding X-ray diffraction pattern with the same heating rate (5°C/mini.).

5. 例3.ポリ弗化ビニリデンの熱処理による相転換

4 節の例は $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度の時間尺度での融解過程であつたが、この過程は測定の時間尺度の変更により異ってくる。即ち高压下の安定結晶は I 型結晶である。したがって昇温速度が充分おそいなら、比較的低温の II 型結晶が解けない温度でも II 型より I 型への転換が起るはずである。これをたしかめる為に熱処理による II $\rightarrow$ I 転換を見たのが Fig. 7 である。これは $4,000$ 気圧の压力下で常圧結晶化の II 型試料を、この压力下での融点より少し下の温度 278°C におき、時間と共に回折図形がどのように変化するかを見たものである。3 分後には矢じりして示す如く II 型の像の中に I 型のピークがあらわれ始める。I 型の量は時間と共に増大し、II 型の量は減少して行く様子が明らかである。

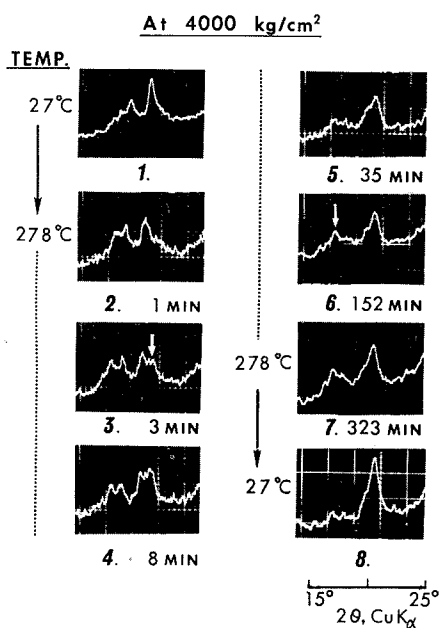


Fig. 7 The X-ray diffraction patterns observed at 4000 kg/cm^2 and at different annealing times (no. 2 to no. 7). No. 1 shows the X-ray diffraction patterns of a starting sample observed at 4000 kg/cm^2 and room temperature. No. 8 shows the X-ray diffraction pattern of the sample annealed for 6 hours at 4000 kg/cm^2 and 278°C , which was observed at 4000 kg/cm^2 and room temperature.

この压力下で色々の温度における熱処理の時間効果を X 線を用いて測定し、II 型の量 (N_2) の時間変化を示したのが Fig. 8 である。熱処理温度が低いと II $\rightarrow$ I 転換の速度もおそい。これを単一緩和と考えると II $\rightarrow$ I 転換の緩和時間を各温度で求めることができる。Fig. 9 に緩和時間 τ の温度依存性を示す。緩和時間の対数は絶対温度の逆数と線型の関係にあり、活性化エネルギーは約 30 kcal/mol であることがわかる。

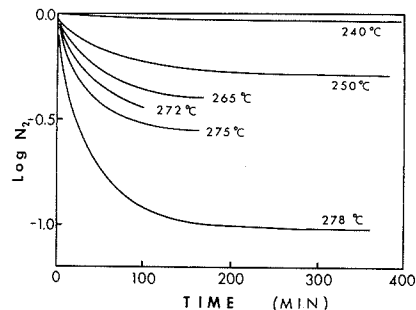


Fig. 8 Time dependence of N_2 , a content of Form II structure in the sample, during the annealing processes at 4000 kg/cm^2 and at the temperatures of $240, 250, 265, 272, 275$ and 278°C .

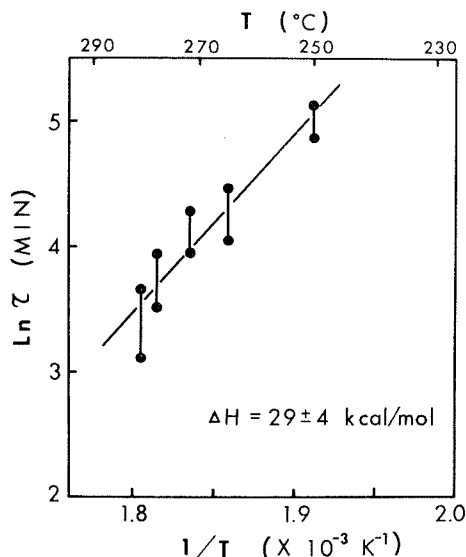


Fig. 9 Temperature dependence of the relaxation time, τ , for a crystal transformation from Form II structure to Form I structure at 4000 kg/cm^2 .

6. おわりに

2 つの高分子について高压下での微細構造の変化、可逆的な高压相の生成、非可逆な構造変化の直接測定が P SPC X 線システムの利用により可能であり、この方法が強力な測定手段であることを示した。昨年は多くの海外の研究者の訪問を受けたが、デモンストレーションに対して異口同音に強力な手段であること、そのうちに設置したいとの発言があつた。

なおここにあげたポリ弗化ビニリデンの高压処理による圧電性の向上は通常の方法による処理のものの約 3~4 倍になることが示されている。

本研究ノートは、永田、松重、竹村：九大工学集報 50、(1977)、681、松重、永田、竹村：Japan J. appl. phys. 17、(1978)467、松重、竹村：J. Polymer Sci. Phys. 16、(1978)921 をもとにして気転な気持ちで書いたものである。