

高分子の分子鎖軸に直角方向の結晶
弾性率に関する実験的研究

1970

梶 慶 輔

高分子の分子鎖軸に直角方向の結晶
弾性率に関する実験的研究

1970

梶 慶 輔

目 次

緒 言	2
第 1 章	高分子の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率の測定方法	6
第 2 章	分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率の測定値におよぼす微細構造の影響	10
第 3 章	ポリエチレン	19
第 4 章	ナイロン 6 (α 型)	28
第 5 章	ナイロン 6 (γ 型)	39
第 6 章	ナイロン 610	47
第 7 章	ポリビニルアルコール	52
第 8 章	ポリエチレンテレフタレートとその共重合物	59
第 9 章	ポリエチレンオキシド	72
第 10 章	ポリ四フッ化エチレン	78
第 11 章	ポリフッ化ビニリデン	84
第 12 章	アイソタクチック・ポリブテン-1	90
第 13 章	アイソタクチック・ポリ-4-メチルペンテン-1	96
第 14 章	アイソタクチック・ポリスチレン	102
第 15 章	ポリイソブチレンオキシド	107
	1 ポリイソブチレンオキシドの結晶構造	107
	2 ポリイソブチレンオキシドの分子鎖軸方向の結晶弾性率	116
	3 ポリイソブチレンオキシドの分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率	121
総 括	125
付 表	種々の高分子の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率	128
後 記	131
謝 辞	132

緒 言

1930年にLondon¹⁾が中性分子間のvan der Waals力を計算して以来、分子間力はいろいろの分野で議論されるようになった。しかしながら、これまではvan der Waals力を直接測定することは不可能であった。ところが、1956年にLifshitz²⁾が2つの固体間の引力をあらわす一般式を提出したため、この値を直接測定しようとする動きが起ってきた。過去10数年の努力の結果、極く最近(1968年)になって、TaborおよびWinterton³⁾は、遂に普通のvan der Waals力の直接測定に成功した。

こういつた時期に当り、分子間力を議論することは大いに意義のあることと考えられる。本研究では、結晶性高分子の分子間力を議論するために、分子間力に基づく結晶弾性率をX線の直接測定した。そして、これらの値を用いて、高分子結晶の分子間力および結晶構造について議論した。

その研究内容を紹介する前に、高分子の分子鎖間力にもとづく結晶弾性率(E_t)の値がどれ位のオーダーになるかを推定してみる。

分子間力は凝集エネルギーに関係しているのでこれから E_t の値を推定できるものと思われる。Tobolsky⁴⁾は面心立方格子をとる分子結晶の体積弾性率(bulk modulus) B を理論的に導いた。すなわち、 $0^\circ K$ における体積弾性率 B_0 は次式で表わされる。

$$B_0 = 8.04 (E_{\text{vap}}^\circ / V^\circ) \quad (1)$$

ただし、 E_{vap}° および V° は $0^\circ K$ におけるモル蒸発エネルギーおよびモル容積である。ところが、この式は温度の高いときでも実験的に成立つことがわかっている。すなわち、一般に、

$$B = 8.04 (E_{\text{vap}} / V) \quad (2)$$

ただし、 E_{vap} および V は所定の温度におけるモル蒸発エネルギーおよびモル容積である。

さらに、桜田⁵⁾はこの(2)式を拡張し、高分子の分子鎖間力にもとづくヤング率 E の大きさの見当を凝集エネルギー密度(cohesive energy density; CED)あるいは溶解度パラメーター(solubility parameter) δ の値から推定する式を導いた。いま、バルク試料のポアソン比を ν とすると、ヤング率(Young's modulus) E と体積弾性率 B の間にはつぎの関係が存在する。

$$B = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (3)$$

ところが、金属類やプラスチックでは $\nu \approx \frac{1}{3}$ である*から、 $B \approx E$ となり

$$E \approx B = 8.04 (E_{\text{vap}} / V) \quad (4)$$

* 石、ガラスなどは $\nu \approx \frac{1}{4}$ 、ゴム状物質あるいは液体では $\nu \approx \frac{1}{2}$ である。

TABLE

Young's Moduli(E) Calculated from the Values of Solubility Parameter or Cohesive Energy Density for Various Polymers

Polymer	Solubility parameter* δ (cal/cm ³) ^{1/2}	CED cal/cm ³	E kg/cm ²
Polyethylene	7.7 ~ 8.35		2.1~2.3×10 ⁴
		48.8**	1.7 × 10 ⁴
		114.9***	3.9 × 10 ⁴
Polypropylene	9.2 ~ 9.4		2.8~3.1×10 ⁴
Polyisobutene	7.1 ~ 8.3		1.7~2.3×10 ⁴
Polystyrene	8.56 ~ 9.85		2.5~3.3×10 ⁴
		10.3	3.6 × 10 ⁴
Polyethylene-terephthalate	10.7		3.9 × 10 ⁴
Polyvinyl alcohol	12.6		5.3 × 10 ⁴
Nylon66	13.6		6.3 × 10 ⁴
Polyacrylonitrile	12.5 ~ 15.4		5.3~8.0×10 ⁴
Polytetrafluoroethylene	6.2		1.3 × 10 ⁴
		35.0**	1.2 × 10 ⁴
		73.6***	2.5 × 10 ⁴
Polyvinylidene chloride	12.2		5.0 × 10 ⁴
Cellulose	15.65		8.2 × 10 ⁴

* H. Burrell, B. Immergut: "Polymer Handbook" pW-362, ed. by J. Brandrup and E. H. Immergut, Interscience (1966); A. V. Tobolsky: "Properties and Structure of Polymers", p66, Wiley (1960)

** Calculated from the value of mole cohesive energy, G. W. Bunn: J. Polymer Sci., 16, 323 (1955)

*** Calculated from the value of mole cohesive energy, R. Hill: "Fibers from Synthetic Polymers", p306 (1953)

が成立つ。また、凝集エネルギー密度 (CED) はモル蒸発エネルギー E_{vap} をモル容積 V で割ったものであり、溶解度パラメーター δ は (CED) の平方根で定義されるから

$$E_{vap}/V = (CED) = \delta^2 \quad (5)$$

となり、結局

$$E \approx 8.04 (CED) = 8.04 \delta^2 \quad (6)$$

がえられる。

つぎに、 E と高分子の鎖軸に対し直角方向の弾性率(E_t)との関係であるが、もし分子鎖間力に異方性のないときには、 $E = E_t$ とおけるが、異方性の存在するときには、 E は種々の方向の E_t 値の平均となる。すなわち、一般には、

$$E \approx \langle E_t \rangle_{av} \quad (7)$$

とおくことができる。

(6)式を用いて、溶解度パラメーター δ あるいは凝集エネルギーの値から計算した種々のポリマーの E の値をTableにまとめて示す。

すなわち、 E の値は、いずれも 10^4 kg/cm^2 のオーダーである。そして、水素結合を有するポリマーでは、それのないものよりも大きな E 値を与えている。さらに、分子鎖間力に異方性の殆んどないポリマーでは、 E の値は本研究で求めた E_t 値と数値までほぼ一致する。このことから、(6)式は高分子の分子鎖間力によるヤング率を推定する半経験式として、非常に有効であると思われる。

E_t 値のその他の理論計算はポリエチレンについてのみ、2, 3行なわれているが、^{6)~8)}この結果も 10^4 kg/cm^2 のオーダーを与えている。

つぎに本論文の内容について概説する。高分子の結晶は大きな力学的異方性を有し、鎖軸方向とそれに対し直角方向では大きく異なる。鎖軸方向の結晶弾性率(E_l)は、すでに、桜田、温品、伊藤、中前⁹⁾によって、X線的に測定され、これらの値が分子鎖形態に関して、 $10^5 \sim 10^6 \text{ kg/cm}^2$ の値を与えることを示した。また、鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率(E_t)の値も桜田、伊藤、中前¹⁰⁾によって、2, 3のポリマーについて測定された。本研究では、これに続いて多くのポリマーの E_t 値を測定し、それらの値を分子鎖間力と結晶構造の立場から系統的に解釈を試みようとした。

第1章では、 E_t の測定方法、第2章では E_t を測定するとき用いた仮定、すなわち、“試料にかけた応力は試料全体に均一にかかる”という仮定を実験的に確かめた。第3章では第2章で見出した“格子の平衡面間隔の拡大による E_t 値の低下”という事実をより明確に確かめた。また、 E_t 値の基準値としてのポリエチレンに対する E_t 値を決定した。第4章から第6章までは、結晶構造のよくわかっているナイロン6やナイロン610を用いて、 E_t 値と分子鎖間力がよく対応すること、すなわち、水素結合方向の E_t ほど大きいことを確かめた。この事実を基礎にして、第7章では E_t の実測値から、ポリビニルアルコールの結晶構造を再検討した。第8章では、ポリエチレンテレフタレート分子鎖間力と共重合成分の分子鎖間力に及ぼす影響を E_t 値から調べた。第9章から第11章までは、分子鎖間の双極子相互作用の影響と結晶構造について、第12章から第14章までは側鎖の影響について、それぞれ調べた。第15章では、しめくりとして、ポリイソブチレンオキシドの結晶構造を完全に決定し、その結晶構造から分子鎖軸方向の結晶弾性率(E_l)および E_t がよく説明できることを示した。

すなわち、本研究では、高分子結晶の分子鎖間力を知る上で、あるいは結晶構造を決定する上で E_t および E_l の実測値が考慮されるべきことを示すのを目的とした。

(1970年2月)

文 献

- 1) F. London : Z. Phys., 63, 245(1930)
- 2) E. M. Lifshitz : Soviet Phys. JETP, 2, 73(1956)
- 3) D. Tabor, R. H. S. Winterton : Proc. Roy. Soc., A, 312, 435(1969)
- 4) A. V. Tobolsky : "Properties and Structure of Polymers" ,
p10(1960), Wiley
- 5) 桜田一郎 : 同志社工学会報, 第9号, 14(1967)
- 6) S. Enomoto, M. A. Sahina : J. Polymer Sci., A, 2, 3523(1964)
- 7) T. Kitagawa, T. Miyazawa : J. Polymer Sci., B, 2, 395(1964)
- 8) A. Odajima, T. Maeda : J. Polymer Sci., C, 15, 55(1966)
- 9) 桜田一郎, 温品恭彦, 伊藤泰輔 : 高化, 19, 285, 292, 300(1962); J. Polymer
Sci., 57, 651(1962) ; 伊藤泰輔 : 京都大学博士論文(1963) ; 桜田一郎,
伊藤泰輔, 中前勝彦 : 高化, 21, 206(1964) ; 桜田一郎, 中前勝彦, 梶慶輔,
和田野 晋 : 高化, 23, 335, 338, 651, 655, 697(1966) ; 26, 561
(1969) ; 中前勝彦 : 京都大学博士論文(1966) ; J. Polymer Sci., C, 15
75(1966)
- 10) 桜田一郎, 伊藤泰輔 : 材料試験, 11, 683(1962) ; 高化, 21, 197, 202(1964)
; 伊藤泰輔 : 京都大学博士論文(1963)

*3) 追加

- D. Tabor, R. H. S. Winterton : Nature, 219, 1120(1968)
D. Tabor : J. Colloid Int. Sci., 31, 364(1969)

第 1 章 高分子の結晶弾性率の測定方法

1. 緒 言

結晶性高分子は多くの微結晶(クリスタリット)と無定形物との複雑な複合体である。このような物質の結晶領域の弾性率を直接測定するためには、結晶領域にかかる応力とそのときの結晶格子の面間隔の変化を知る必要がある。格子面間隔の変化を検出するための最良の方法はX線的方法である。

また、高分子物質では一般に応力緩和が起ることはよく知られている。したがって、格子面間隔の応力による変化を測定するためには、少なくとも測定中は応力を一定に保つ必要がある。すなわち、試料に一定荷重を加えながら、格子面間隔をX線的に測定するための装置が必要である。このような装置は、すでに、桜田、温品、伊藤¹⁾によって作製された。本研究では、すべてこの装置を用いて結晶弾性率を測定した。

したがって、本章では、このX線法による結晶弾性率の測定原理、測定装置および測定方法について概説する。

2. 測定原理

緒言でも述べたように、結晶弾性率を求めるためには、結晶領域にかかる応力(σ)とこの応力による結晶領域のひずみ(ϵ)を知る必要がある。高分子物質は複雑な微細構造を有するので、結晶領域にかかる応力を直接測定することは至難の業である。そこで、この難題を避けるために、“試料に応力を加えた場合、この応力が試料全体に均等にかかる”と仮定した。すなわち、結晶領域にかかる応力は、試料にかけた応力と等しいと置いた。この仮定は、分子鎖軸方向の結晶弾性率(E_{\parallel})を求める場合には有効であることが確かめられており²⁾、分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率(E_{\perp})を求める場合(本研究の主題)には、第2章および第3章でその妥当性を確めた。

つぎに、結晶領域のひずみは、後に示すX線ディフラクトメーターによって検出されるわけであるが、その際、直接測定されるのはある格子面による反射角度 2θ (θ : Bragg角)のシフト量 $\Delta(2\theta)$ 、すなわち、無応力状態の $2\theta_0$ と応力下の 2θ の差である。これから格子面のひずみ率を計算するためには、次式を使えばよい。

$$\epsilon = \frac{\Delta d}{d_0} = -\frac{1}{2} \cot \theta \cdot \Delta(2\theta) \quad (1)$$

ただし、 d_0 は無応力状態の格子面間隔、 Δd は応力による面間隔の変化量である。

上で求めた結晶格子にかかる応力(σ)とその応力による格子ひずみ(ϵ)の値から結晶弾性率(E)を計算するためには、次式が用いられる。

$$\sigma = E \epsilon \quad (2)$$

なお、試料に対する弾性率 (Y) をも同時に測定したが、この場合には試料の伸び率 (ζ) は直接目測によって得られ、 Y は次式から得られる。

$$\sigma = Y\zeta \quad (3)$$

ただし、

$$\zeta = \Delta l / l_0 \quad (l_0: \text{試料原長})$$

定荷重法を用いた場合、試料長は応力によって時間と共に伸びるので荷重後1分の値を採用した。

3. 測定装置

測定装置は、計数管法X線回折装置(島津製GX-1型ディフラクトメーター)、アーム付の回転台および滑車、試料引張器および分銅からなっている。測定時には、Fig. 1に示すように、回転台をゴニオメーターの中心に取付け、その上に試料引張器を固定し、プーリーを通して分銅によって試料に荷重がかけられるように組立てる。Fig. 2は、測定装置を組立てたときの上からみた略図である。このとき回転台は、試料に対するX線の入射角度を変えられるように、G.M.計数管の回転面内で回転することができるようになっている。台の側面には、試料に対するX線の入射角度を知るために、目盛が刻まれている。X線が試料フィルム面に垂直に入射したときの目盛を0としてある。また、Fig. 3は試料引張器の略図である。

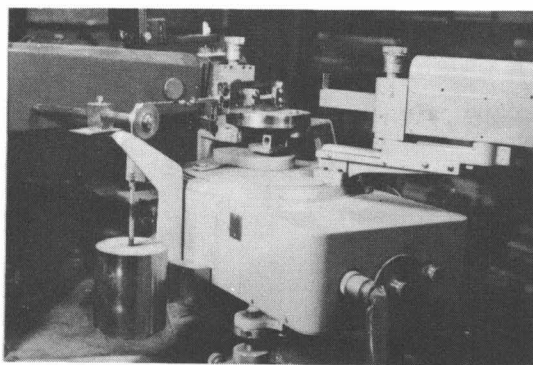


Fig. 1. View of the X-ray diffractometer with stretching device.

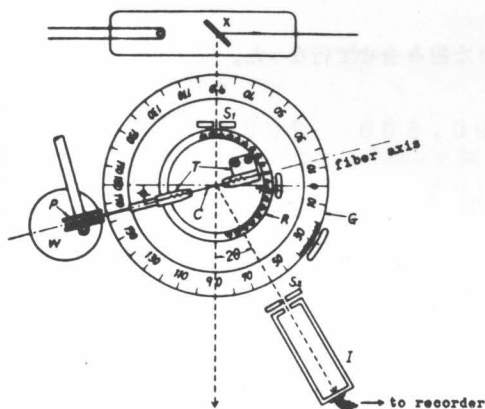


Fig. 2. X-ray diffractometer with stretching device. X: X-ray tube, I: G.M. counter, W: weight, S1, S2: slits, C: specimen, T: stretching clamps, P: Pulley, G: goniometer, R: platform for setting the stretching clamps

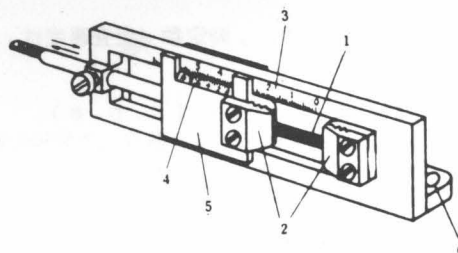


Fig. 3. Stretching device.
(1) specimen (2) clamps (3) rule
(4) vernier (5) sliding part (6) holes for mounting.

4. 測定方法

本研究では、主として、分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率を測定した。したがって、試料としては、すべて配向フィルムを用いた。

まず、配向フィルムを大体、幅5mm（繊維軸方向）、長さ20mm程度の試料片に切り取り、これを繊維軸を垂直にして引張器にマウントする。つぎに、引張器を回転台に固定し、分銅によって、繊維軸に対し垂直方向に応力を加える。この状態で、目的の赤道反射を透過法により走査し、反射を自記記録させる。記録された干渉山の位置を読みとり、無応力状態のときの位置とのずれを求める。この際、X線の入射方向は、一般に、Fig. 4に示すごとく、フィルム面に対し測定格子面のBragg角だけ傾斜させた。したがって、反射は測定格子面が応力方向に対し垂直であるような微結晶から得られる。しかし、二重配向試料などでは、このような位置の反射が得られないときには、反射強度の強くなるようにある角度 φ だけ回転させた。この場合には、測定格子面は、応力に対して垂直でないで面の傾きによる応力の補正を行う必要がある。その補正式は次式で与えられる。

$$\sigma_{\varphi} = \sigma_0 (\cos^2 \varphi - \nu \sin^2 \varphi) \quad (4)$$

ただし、 σ_0 は試料にかかる応力、 ν は試料のポアソン比であり、一般の高分子では $\nu = \frac{1}{3}$ で近似されることが多い。

X線は、Ni口過したCuK α 線の(40kV, 16mA, 線焦点)を使用し、次の条件で走査した。

発散スリット 0.25~0.55°
 受光スリット 0.20mm

また、full scale、時定数、走査速度は、次のような組み合わせで行なった。

full scale (c.p.s)	1,000, 500	200	100
時定数 (sec)	1.25	2.5	5
走査速度(2 $\theta = 1^\circ$ を走査する のに要する時間, min)	8	8, 16	16

試料にかかる応力は、つぎのようにして決定した。まず、試料の重量、密度*および長さから、その

*試料の密度は作製条件によって若干異なるが、この程度は非常に小さく、大きいときでも高々10%である。これは後に述べる弾性率の測定誤差内に入ってしまうのでこの影響は無視できる。

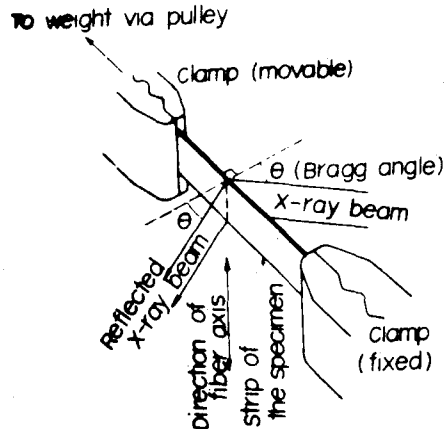


Fig. 4. Relation between the set specimen and the X-ray beam.

断面積を決定し、装置による摩擦損失を補正した分銅の重さを断面積で割ることによって応力を求めた。ただし、応力下では試料の伸びによる断面積の減少が起るので、これによる補正も行なった。

5. 測定精度

結晶弾性率を求める上で、その値に最も大きく影響を及ぼすのは、X線反射の干渉山の位置を決定するときの読み取り誤差である。ピーク位置の読み取りは、かなり精度の良い半価幅中点法を用いたが、この場合でも、誤差は反射角(2θ)にして、 $\pm 0.5' \sim 1'$ である。しかしながら、このような測定点を多くとることにより、精度はかなり高上する。また、応力の大きいところでは反射角の移動量が大きくなり、読み取り誤差の影響が小さくなるので、できる限り大きい応力まで測定した。これまでの多くの測定の結果、結晶弾性率(E_c)の値としての測定誤差は、最大 $\pm 10\%$ の範囲内であることがわかった。

6. 試料中の微結晶の配向度の決定

結晶弾性率(E_c)の測定においては、すべて、配向試料を用いたが、このときの微結晶の配向度の目安を知るために、配向度の実用的標準の値(π)を用いた。この値は、つぎのようにして測定される。すなわち、赤道上の最強反射(都合によっては子午線上の反射)のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線を描き、その曲線の半価幅(H°)から次式によって計算した。³⁾

$$\pi = [(180^\circ - H^\circ) / 180^\circ] \times 100 (\%) \quad (5)$$

7. 総括

結晶性高分子の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率(E_c)の測定原理、測定装置、測定方法および測定精度について述べた。

文 献

- 1) 伊藤 泰輔：“高分子の結晶弾性率に関するX線的研究”，京都大学博士論文（1963）
- 2) 中前 勝彦：“高分子の結晶弾性率と微細構造に関する研究”，京都大学博士論文（1966）
- 3) 呉 祐吉，久保 輝一郎：工化，39，929（1939）；角戸 正夫，河合 弘迪，齊藤 信彦：“高分子の構造と物性” p 81（丸善）（1967）

第2章 分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率の測定値に及ぼす微細構造の影響

1. 緒 言

高分子の結晶領域における引張弾性率を求めるためには、結晶領域にかかる引張応力とそれによる結晶格子の伸びを知る必要がある。第1章において述べたように、結晶格子の伸びはX線ディフラクトメーターを用いることによってかなりの精度で測定することができる。しかしながら、高分子物質は複雑な微細構造を有するため、結晶領域にかかる応力を直接測定することは現在のところ不可能である。それゆえ、結晶弾性率を計算する場合には“応力は試料の全領域にわたって均一にかかっている”と仮定した。すなわち、試料にかかる応力と結晶領域にかかる応力が等しいと仮定して弾性率を計算した。

本章では、分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率を測定する際に、上の“応力均一”の仮定が成立つかどうかを、以下のすべての実験に先立って検討した。すなわち、微結晶の配向度や結晶化度を大きく変化させた種々の試料について実験を行ない、上の仮定を用いて計算した弾性率の値が特定の高分子の各格子面に対して、一定(固有)の値を与えるかどうかを調べた。

2. 試料ならびに実験方法

2・1 試 料

試料としては、結晶化度を大幅にかつ容易に変化させることのできるポリビニルアルコール(PVA)のフィルムを用いた。すなわち、倉敷レイヨンKKから提供されたPVA粉末をイオン交換水で数回洗滌し、これを熱水に溶解して7%溶液とした。この溶液を水銀上に浮かせた縁付のガラス板上に流し込み室温で風乾して原フィルムを作製した。配向度の異なった試料を作製するためには、これらの原フィルムを100℃のシリコン油中で所定の倍率だけ延伸し、210℃のシリコン油中で3分間定長熱処理を行ない、ベンゼンで洗滌して90℃で1時間乾燥した。結晶化度の異なった試料を作製するためには、原フィルムを水膨潤させた後約4倍延伸し、室温で風乾後所定の温度で定長熱処理を行なった。

各試料の密度、密度法結晶化度および微結晶の配向度はつきのようにして決定した。

密 度 ベンゼン-四塩化炭素を用いて30±0.1℃で浮沈法によって測定した。

結晶化度 結晶化度は上で測定した密度の値から次式を用いて計算した。

$$\frac{1}{\rho} = \frac{x}{\rho_c} + \frac{1-x}{\rho_a}$$

ただし、 x は結晶化度、 ρ は試料の密度、 ρ_c 、 ρ_a はそれぞれ結晶および無定形領域の密度であり、 $\rho_c = 1.345 \text{ g/cc}$ 、 $\rho_a = 1.269 \text{ g/cc}$ を用いた¹⁾。

配向度 微結晶の配向度の相対的な変化を示すために配向度の実用的標準 π を用いた²⁾。

$$\pi = [(180^\circ - H^\circ) / 180^\circ] \times 100 \quad (\%)$$

ただし、 H° は赤道上最強の $10\bar{1}$ 反射のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線の半価幅である。

2・2 格子面間隔および弾性率の測定

結晶格子面間隔の値は、ディフラクトメーターでそれらの反射角度(2θ)を測定することによって決定した。反射角度の補正はアルミニウムの(111)面を規準に行なった。使用したX線は $\text{CuK}\alpha$ 線である。実験誤差は 2θ にして $\pm 1'$ である。測定は $20 \pm 1^\circ\text{C}$ で全く同一の条件で行なった。

結晶弾性率および試料の弾性率の測定は第1章で述べた通りである。結晶弾性率の測定に用いた格子面は赤道の最強反射を与える($10\bar{1}$)面であり、その反射角度は試料によって若干異なり $2\theta = 90^\circ 20' \sim 24'$ である。引張応力による反射角度の移動 $\Delta 2\theta = -1'$ に対応する格子の伸びは0.085%である。試料の伸びとしては荷重後1分の値を用いた。測定はすべて室温($20 \pm 1^\circ\text{C}$)、室内湿度($\text{RH } 60 \pm 5\%$)で行なった。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 および 2 に延伸倍率の異なった試料および熱処理温度の異なった試料のX線写真を示す。

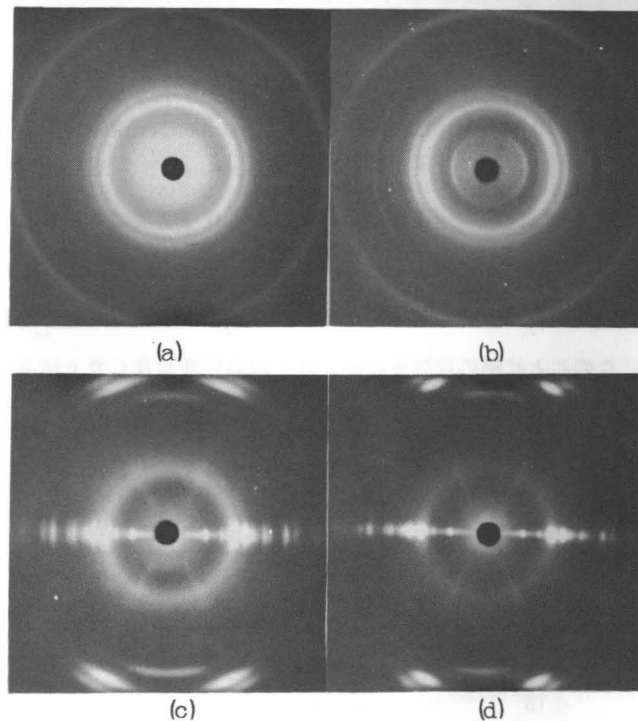


Fig. 1. X-ray diagrams of drawn PVA films. X-ray beam is perpendicular to the chain axis and to the film surface. (a) Undrawn, (b) 1.5 times drawn (c) 3 times drawn, (d) 11 times drawn.

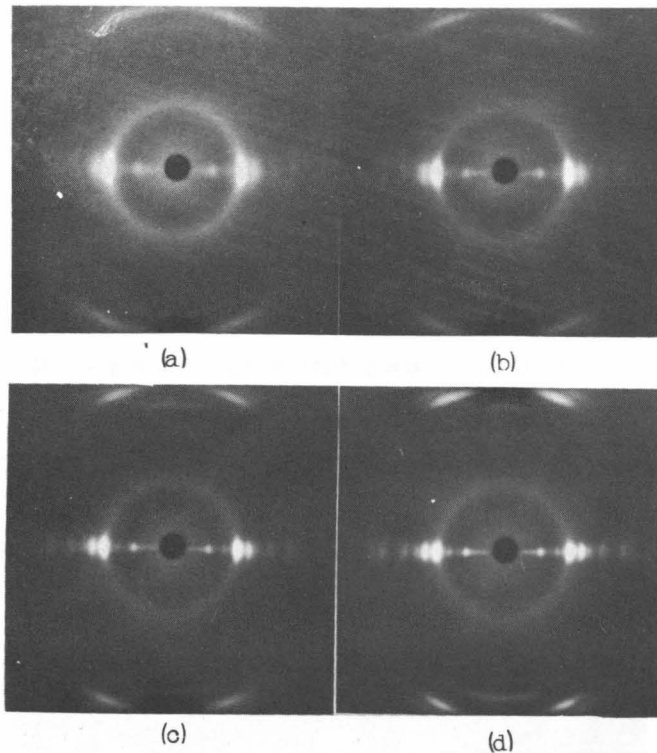


Fig. 2. X-ray diagrams of heat treated PVA films. X-ray beam is perpendicular to the chain axis and to the film surface. (a) No heat treatment, (b) heat-treated at 100 °C, (c) 160 °C, (d) 200 °C.

Fig. 1のDebye-Scherrer環の様子から延伸倍率を変化させることによって微結晶の配向度が大きく変化していることがわかる。すなわち、延伸倍率の高いほど配向度は良くなっている。また、Fig. 2から、熱処理しない試料ではそのX線図はぼやけているが、熱処理温度が高くなるにつれて鮮明になることがわかる。このことは熱処理温度の高いほど結晶化度が良くなり結晶格子もより完全になることを示している。

以上の性質をさらに詳細に調べるためにこれらの試料の諸物性を測定した。その結果をTable 1

Table 1. Effect of Draw-Ratio on Properties of PVA Films.

Draw-ratio	Thickness (mm)	Density (g./cc.)	Degree of crystallinity (%)	Degree of orientation <i>H</i> (%)
1	0.12	1.302	45	0
1.3	0.16	1.303	46	—
1.5	0.15	1.305	49	83
3	0.40	1.307	51	92
6	0.40	1.307	51	93
11	0.35	1.304	47	93

Table 2. Effect of Temperature of Heat Treatment on Properties of PVA Films.

Temperature (°C)	Thickness (mm)	Density (g./cc.)	Degree of crystallinity (%)	Degree of orientation π (%)
25	0.15	1.290	29	90
100	0.15	1.302	45	91
160	0.13	1.309	54	92
200	0.16	1.311	57	93

および2に示す。このうち、延伸倍率と密度との関係をFig.3に示す。すなわち、延伸比の増加と共に最初は密度は増大するが延伸比が4~5の付近で最大となりそれ以上では逆に減少しはじめる。しかしながら、全体の変化量は0.005 g/ccと非常に少ないのでほぼ一定とみなして差支えない。それゆえ、これらの値から計算した結晶化度もほぼ一定と見なせる。また、これらの試料の延伸比と配向度との関係をFig.4に示す。すなわち、微結晶の配向度は延伸初期に急激に変化し、延伸比が2ないし3の所でほとんど完全に配向する。このことはFig.1のX線写真からも明らかである。

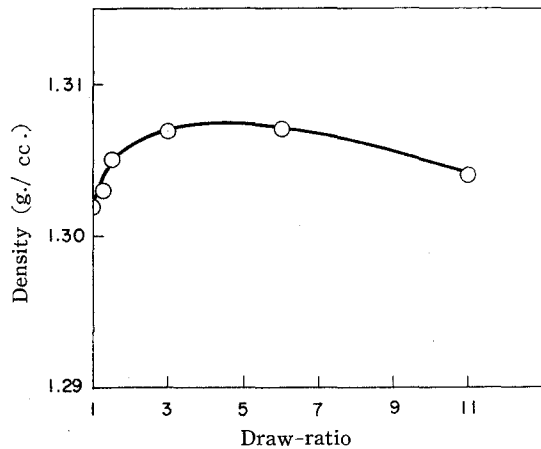


Fig. 3. Draw-ratio dependence of density of PVA film.

つぎに、熱処理温度と密度の関係をFig.5に示す。図より熱処理温度と共に密度はかなり大き

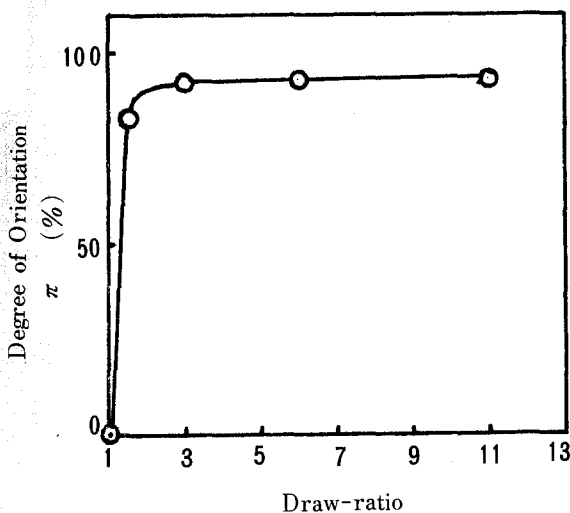


Fig. 4. Effect of draw-ratio of PVA film on degree of orientation π .

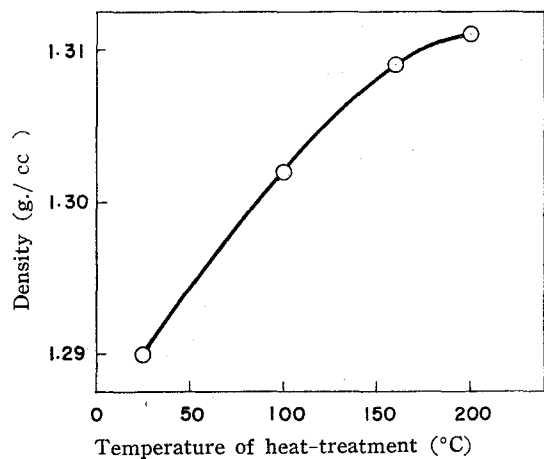


Fig. 5. Effect of temperature of heat-treatment of PVA film on density.

く変化することがわかる。したがって、これらの値から計算した結晶化度も27から57%まで比較的大きく変化している。しかし、微結晶の配向度はほぼ一定である。

以上のPVAフィルム試料について測定した(10 $\bar{1}$)面に対する応力(σ)—ひずみ(ϵ)曲線をFig. 6および7に示す。Fig. 6は延伸比を変化させたときの結果であり、Fig. 7は熱処理温度を変化させたときの結果である。図には、それぞれ代表的な直線が記入してある。実測した各点のこれらの直線からのずれは実験誤差($\epsilon = \pm 0.085\%$)以内にあることがわかる。

Fig. 6 Stress-strain curve for PVA lattice (10 $\bar{1}$) (effect of draw-ratio).

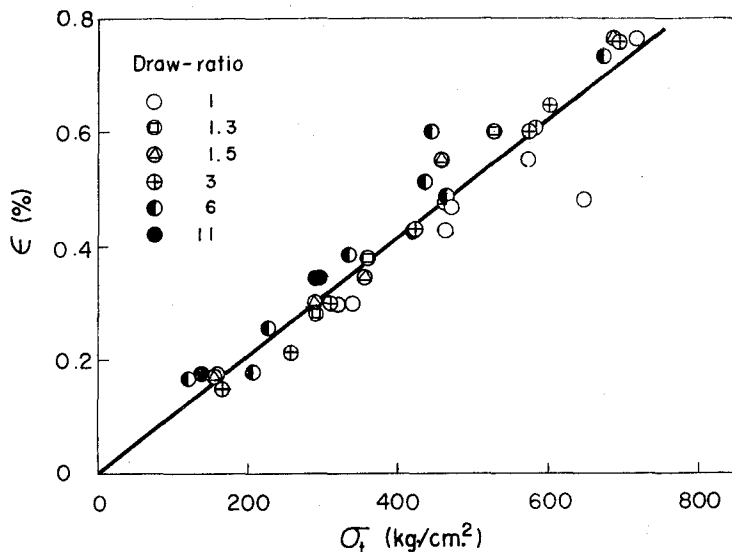
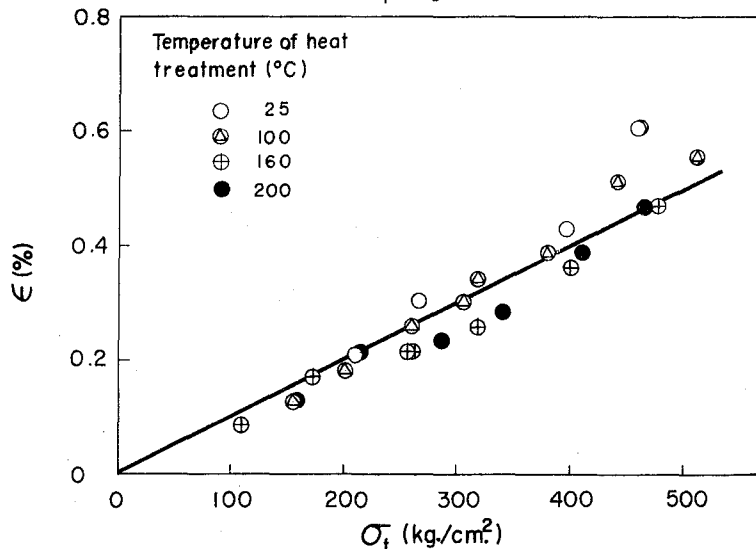


Fig. 7. Stress-strain curve for PVA lattice (10 $\bar{1}$) (effect of temperature of heat treatment).



しかしながら、これらの値は各延伸比および熱処理温度によって若干差が認められるので、これらの関係を別々にプロットしその勾配から(10 $\bar{1}$)面に対する結晶弾性率(E_c)を計算した。また、試料に対する応力(σ)—伸び(ζ)図をも作成し、それらの勾配から試料の弾性率(Y_c)を計算した。これらの結果をTable 3および4にまとめて示す。これらの関係を図示すると、Fig. 8および9が得られる。すなわち、結晶弾性率は延伸比と共に少し低下し熱処理温度と共に増大している。これらの変化

Table 3 Effect of Draw-Ratio on Elastic Moduli of PVA Films.

Draw-ratio	Lattice modulus $E_t(10\bar{1}) \times 10^{-4} (\text{kg./cm.}^2)$	Specimen modulus $Y_t \times 10^{-4} (\text{kg./cm.}^2)$
1	10.8	7.0
1.3	9.8	5.8
1.5	9.9	7.0
3	9.8	4.7
6	9.2	5.7
11	8.5	4.0

Table 4 Effect of Temperature of Heat Treatment on Elastic Moduli of PVA Films.

Temp. of heat treatment ($^{\circ}\text{C}$)	Lattice modulus $E_t(10\bar{1}) \times 10^{-4} (\text{kg./cm.}^2)$	Specimen modulus $Y_t \times 10^{-4} (\text{kg./cm.}^2)$
25	9.2	5.4
100	9.8	5.7
160	10.9	5.9
200	11.0	6.0

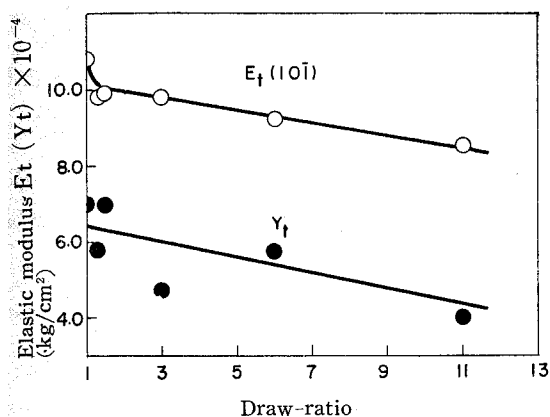


Fig. 8. Elastic modulus of lattice and specimen versus draw-ratio for PVA. o:lattice modulus E_t , ●:specimen modulus Y_t

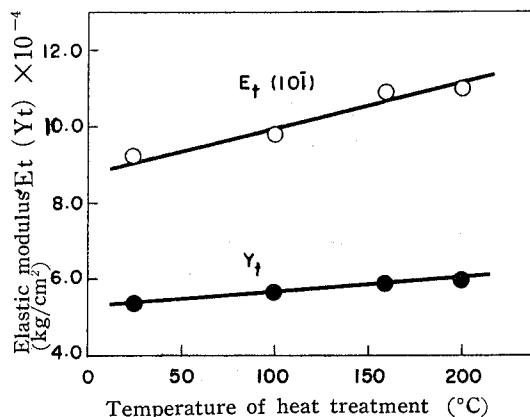


Fig.9. Elastic modulus of lattice and specimen versus temperature of heat treatment for PVA. o:lattice modulus E_t , ●:specimen modulus Y_t .

は実験誤差(各弾性率の値の $\pm 10\%$)の範囲内にはあるが、共に系統的な変化であるからある意味をもっているように思われる。上で述べたように微結晶の配向度は延伸比が2ないし3以上ではほぼ一定の値を示している。それにもかかわらず E_t の値は延伸比が11の所まで低下し続けている。それゆえ、結晶弾性率は微結晶の配向度には直接依存しないものと思われる。さらに、桜田および淵野³⁾は水溶液から得られたPVAフィルムは結晶性のX線図を与えるが、これは熱処理によって著しく鮮明になり、

しかも赤道の格子面間隔が少し短縮することを示した。すなわち、熱処理によって結晶化度は増大し、同時に結晶構造がより緻密になるわけである。これらの事実から判断すれば、結晶弾性率の小さな変化は格子面間隔の微小な変化によるものと考えられる。

それゆえ、つぎに、これらの試料の各格子面間隔を測定した。その結果をTable 5および6に示す。

Table 5 Draw-Ratio and Lattice Spacing of PVA Film at $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Draw-ratio	Lattice spacing (Å)	
	(10 $\bar{1}$)	(200)
1	4.579	3.909
1.3	4.587	3.911
1.5	4.583	3.914
3	4.590	3.917
6	4.587	3.919
11	4.590	3.924

Table 6. Temperature of Heat Treatment and Lattice Spacing of PVA Film at $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Temperature of heat treatment ($^\circ\text{C}$)	Lattice spacing (Å)	
	(10 $\bar{1}$)	(200)
25	4.583	3.943
100	4.583	3.937
160	4.575	3.914
200	4.577	3.917

すなわち、赤道面の格子面間隔は試料の延伸比と共に少し増大し熱処理温度と共に減少している。この様子をFig. 10 および 11 に示す。これらの格子面間隔の変化は、Fig. 8 および 9 の E_t の変化と

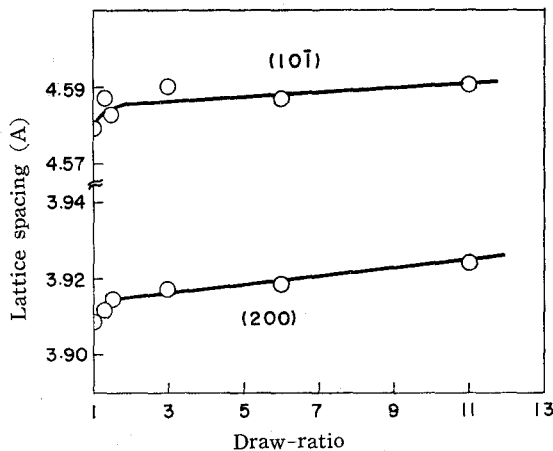


Fig. 10. Effect of draw-ratio of PVA film on lattice spacing.

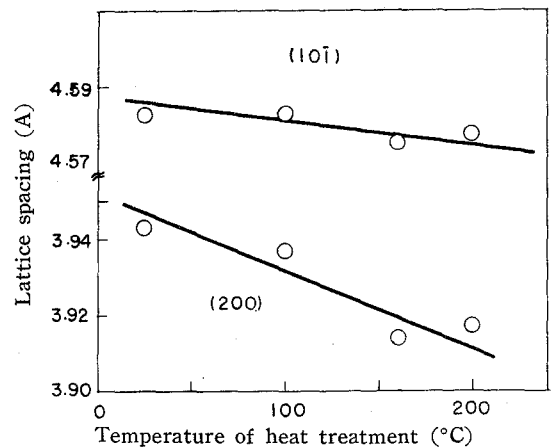


Fig. 11. Effect of temperature of heat treatment of PVA film on lattice spacing.

対応しているように思われる。そこで $(10\bar{1})$ 面に対する E_t の値と $(10\bar{1})$ 面の面間隔との関係をFig. 12にプロットし直した。図より、延伸比の異なった試料についても熱処理温度の異なった試料についても実測点はすべて一直線上にあることがわかる。このことは、結晶弾性率の値が微結晶の配向度や結晶化度には依存せず、格子面間隔のみ依存することを示している。

すなわち、もし結晶格子が試料の作製条件によって乱されなければ、その結晶の分子鎖軸に対し直角方向の弾性率(E_t)は微結晶の配向度や結晶化度には無関係に一定の値を与えるはずであり、したがって E_t の計算のときに用いた“応力均一”の仮定が妥当であることが証明された。

また、試料の作製条件による E_t の変化は比較的小さく($\pm 10\%$ 以内)、特に苛酷な条件下で試料を作製し、結晶を大きく乱さない限り、完全結晶に対する E_t 値に近い値が得られるから、以下の測定においてはすべて通常の条件で作成した配向フィルムを用いて行なった。

4. 総括

高分子結晶の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率を決定するためには、結晶にかかる応力とそれによる格子の伸びを知る必要がある。格子の伸びはX線ディフラクトメーターを用いることによってかなりの精度で決定することができるのに対して、結晶格子にかかる応力は、高分子の複雑な微細構造のために直接求めることはできない。そこで、結晶弾性率を計算するに当っては、“応力は試料全体に均一にかかっている”と仮定したが、この仮定の妥当性を種々の微細構造をもつ、すなわち、微結晶の配向度あるいは結晶化度の異なったポリビニルアルコールフィルムを用いて検討した。その結果、上の仮定を用いて計算した結晶弾性率の値は試料によって少ししか異ならず、しかも、その小さな差は測定格子面間隔の微少な拡がり起因していることが明らかとなった。それゆえ、上の仮定は、十分精確に成立つことがわかった。

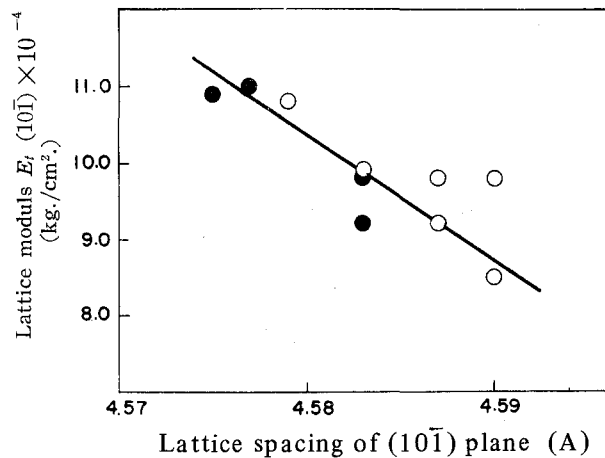


Fig. 12. Relation between lattice spacing and elastic modulus for the $(10\bar{1})$ plane of PVA.
 ○ Specimen with different draw-ratio
 ● Specimen with different temperature of heat treatment.

文

献

- 1) 桜田 一郎, 温品 恭彦, 曾根 康夫: 高化, 12, 506 (1955)
- 2) 吳 祐吉, 久保 輝一郎: 工化, 39, 929 (1939)
- 3) I. Sakurada, K. Fuchino : Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research, Japan, 21, 1077 (1942)

第 3 章 ポリエチレン

1. 緒 言

前章において、格子面間隔の微少な広がりによって分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率の値 (E_c) が実験誤差内ではあるが低下することが見出された。このことをさらに明確にするために種々のポリエチレン試料を用いて格子面間の広がり と分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率の関係を調べた。すなわち、中圧法高密度ポリエチレンではほとんど分岐を有しないのに対して、高圧法低密度ポリエチレンでは多くの分岐を有している。この分岐が短いときには結晶格子中に入ることができ、その結果、結晶格子を乱し格子面間隔は増大する^{1) 2) 3)}。その増大の程度は分岐度の多いほど大きく、われわれの用いた材料のうちで最も分岐度の多いものでは分岐のほとんどないものに比べて面間隔が約 1.2% 増大している。この面間隔の拡大率は前章のポリビニルアルコールの約 0.4% の拡大率に比べて 3 倍も大きいので、これらの試料に対する E_c の変化量は実験誤差を十分越えるものと期待される。

また、ポリエチレンを真空中で放射線照射すると架橋が起り機械的性質が改良されることは良く知られている⁴⁾が、この架橋は結晶領域中においても起り、その結果、格子面間隔が変化する⁵⁾。したがって、 γ 線照射を行なったポリエチレンフィルムについても上と同様の実験を行なった。

最後に、ポリエチレンの分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率の値として、どれをとるべきかを検討した。

2. 試料ならびに実験方法

ポリエチレン試料としては、高密度ポリエチレンである Sholex 6050 (Marlex 50 相当) および低密度ポリエチレンである Sumikathene F101-1 (melt index 0.3) と Sumikathene G806 (melt index 50) を用いた。これらのチップ試料をメルトプレス後急冷して原フィルムを作製し、それらをつぎのような条件で延伸することによって各配向試料を得た。すなわち、Sholex 6050 の場合は、原フィルムを 90°C あるいは室温で 1.3 倍延伸し、100°C で 2 時間定長熱処理を行なった。後者は γ 線照射用試料とした。Sumikathene F101-1 は 90°C で 5 倍延伸し、110°C で 2 時間定長熱処理した。また、Sumikathene G806 は室温で 5 倍延伸し、80°C で 2 時間定長熱処理した。

γ 線照射は、上の 3 種の配向フィルムについて真空中 (10^{-3} mm Hg) で Co^{60} (線量率 7.05×10^4 r/hr) を用いて行なった。総線量は 3.1×10^7 r であった。

各試料の密度は浮沈法 (エタノール-水系 30 ± 0.1°C) で決定した。また、結晶化度は密度から計算した。その際、結晶領域の密度は $\rho_c = 0.997$ g/cc⁶⁾、無定形領域の密度は $\rho_a = 0.855$ g/cc⁷⁾ を用いた。微結晶の配向度は子午線上の 002 反射を用いて前章と同様にして決定した。ポリエチレン

の分岐度およびゲル分率はつきのようにして決定した。

分岐度 ポリエチレンの分岐度と格子面間隔との関係については多くの研究があるが¹⁾²⁾³⁾、それらの研究によると分岐度の増大に伴って赤道上の格子面間隔は増大する。この関係を用いて逆にポリエチレンの分岐度を推定した。本実験では未延伸試料の(110)面および(200)面の面間隔から計算した。

ゲル分率 γ 線照射試料のゲル分率は、試料をp-キシレン中で、Sholex 6050では120°Cで10時間、その他の試料では80°Cで10時間煮沸した後乾燥して重量を測定した。

格子面間隔および弾性率の測定は前章と同様に行なった。測定に用いた格子面は(110)面であり、この面に対する回折角はCuK α に対して $2\theta = 21^\circ 26' \sim 36'$ であった。引張り応力による 2θ の移動 $\Delta 2\theta = -1'$ に対応する格子の伸びは0.007%である。測定は、未照射試料では、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、RH 55 \pm 5%、 γ 線照射試料では、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、RH 60 \pm 5%の室温、室内湿度で行なった。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 に種々のポリエチレンの配向フィルムのX線図を示す。微結晶の配向度はいずれの試料につ

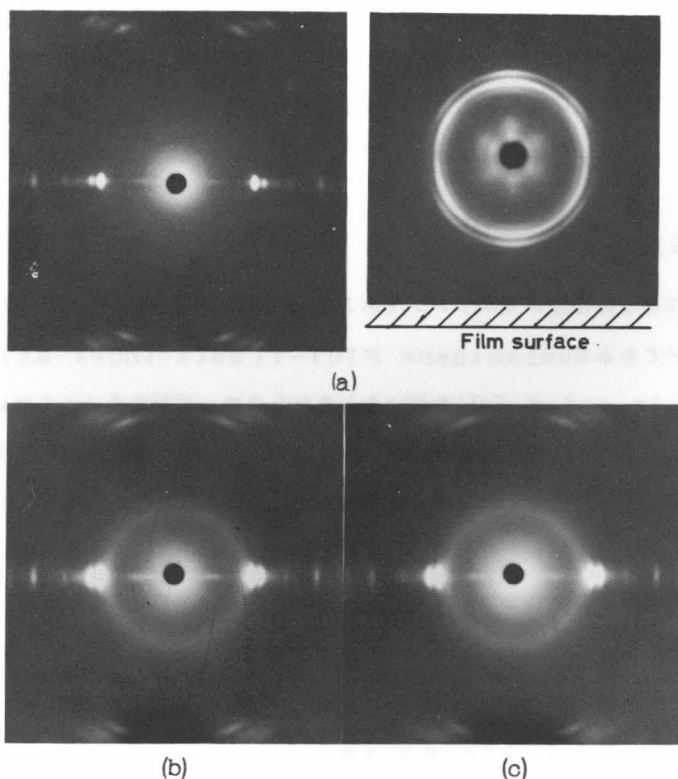


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of polyethylene films. (a) Sholex 6050, normal (left) and edge (right) directions. (b) Sumikathene F101-1, (c) Sumikathene G806, both of them are those for normal direction.

いても良好であるが、特に、Sholex 6050の配向度は高く、しかも(a)の右の写真からわかるように二重配向をとっている。すなわち、この写真に対応する逆格子図形(Fig. 2)から(110)面と

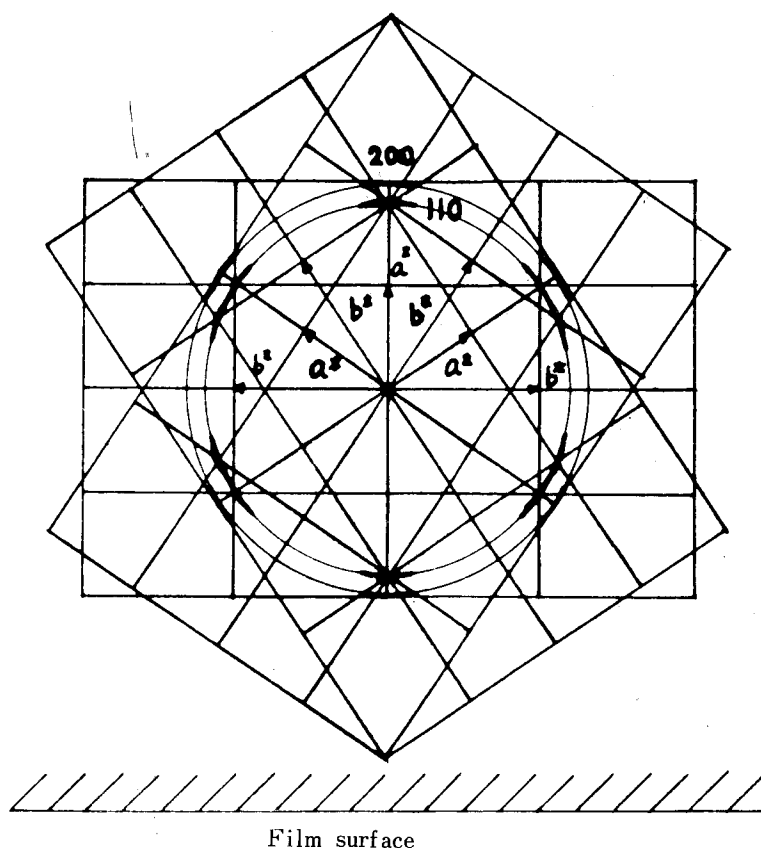


Fig. 2. Equatorial reciprocal lattice of polyethylene for the doubly oriented film corresponding to Fig. 1a (right).

(100)面がフィルム面に平行になっていることがわかる。 γ 線照射試料のX線図は示さなかったが、それらは未照射のものと実際上同じであった。

これらの試料の諸物性をTable 1に示す。表中のHizeX 5000は既報⁸⁾の実験で用いた試料である。表より分岐度の多い試料ほどその密度は小さく、結晶化度も低いことがわかる。微結晶の配向度はX線図からもわかるように非常に良好でほとんど同程度である。また、 γ 線照射によってゲルが60~80%程度生じている。 γ 線照射したSholex 6050の密度は未照射のものに比して小さいが、これは照射による影響ではなく、照射前の密度と一致している。すなわち、このフィルムは乳白色をしており、延伸時にポイドが入ったため密度が小さくなったものと思われる。したがって、この密度には意味がないのでこの試料の結晶化度は計算しなかった。おそらく未照射試料のものと同じと考えられる。

Table 1 Some Properties of Various Polyethylene Films.

Sample	Thickness (mm)	Density (g./cm ³)	Degree of crystallinity (%)	Degree of orientation <i>H</i> (%)	Degree of branching (CH ₃ /1000C)	Gel fraction
Unirradiated						
Sholex 6050	0.04	0.962	78	975	~0	
Hizex 5000*	0.1	0.945	67	972	0~3	
Sumikathene F101-1	0.21	0.924	52	961	~10	
Sumikathene G806	0.14	0.916	47	961	~20	
γ -Ray irradiated						
Sholex 6050	0.05	0.933**	-	979		0.69
Sumikathene F101-1	0.22	0.924	52	956		0.78
Sumikathene G806	0.23	0.916	47	957		0.59

*) Reported previously.⁸⁾ **) Milk-white film (considered to contain much void).

つきに、これら種々のポリエチレン試料の格子面間隔の測定値を Table 2 に示す。表より格子面間

Table 2. Lattice Spacings of Various PE Drawn Films at 20 \pm 1°C.

Sample	(110)	Lattice spacing (Å)	
		(200)	(020)
Unirradiated			
Sholex 6050	4.114(4.114)	3.722	2.461
Hizex 5000	4.123(4.120)	3.728	2.467
Sumikathene F101-1	4.142(4.139)	3.752	2.471
Sumikathene G806	4.158(4.149)	3.759	2.475
γ -Ray irradiated			
Sholex 6050	4.115	3.728	2.465
Sumikathene F101-1	4.147	3.760	2.474
Sumikathene G806	4.154	3.759	2.478

Cf. Numbers in parentheses are the values for undrawn samples.

隔は、Sholex 6050とSumikathene G806 とではかなりの差があることがわかる。すなわち、(110)面の差は約1.2%であり、前章のポリビニルアルコールの約0.4%に比べてかなり大きい変化である。また、(110)面の面間隔でかっこ内に示した値は未延伸熱処理試料に対する値であり、延伸によって極くわずかに面間隔が増大しているようである。この傾向は前章のポリビニルアルコールの場合にはより顕著に見られた。さらに γ 線照射によっても格子面間隔は増大する傾向にあるが、その変化量は極めて僅かであり、いずれも実験誤差内にある。このように γ 線照射による効果が小さいの

は、全照射量が 3.1×10^7 rad と少ないためである。すなわち、格子面間隔が顕著に変化するためには、 10^9 rad 程度の総線量が必要だからである⁵⁾。

未照射試料の(110)面に対する応力(σ)—ひずみ(ϵ)の関係図および試料の応力(σ)—伸び(ζ)図をFig. 3, 4, 5に示す。いずれの場合も測定点は原点を通る一直線上によくのっている。

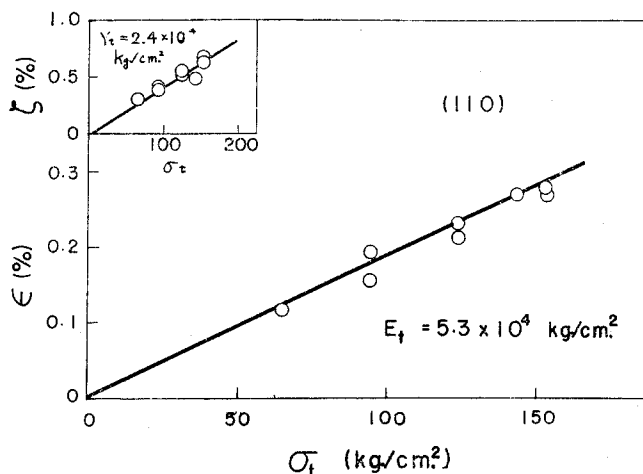


Fig. 3. Stress-strain curves for the lattice and the specimen of high density PE (Sholex 6050).

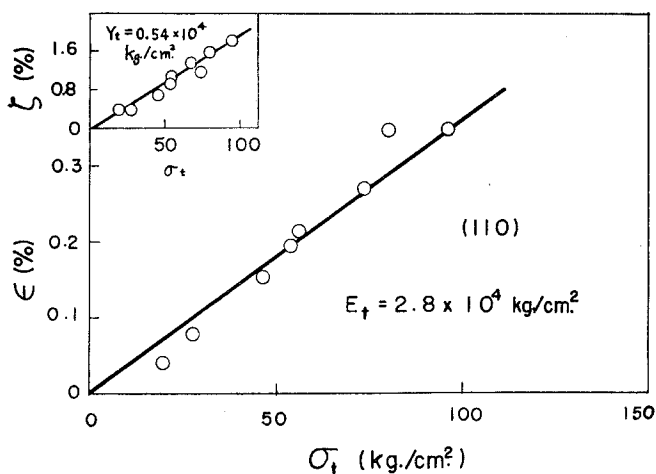


Fig. 4. Stress-strain curves for the lattice and the specimen of low density PE (Sumikathene F101-1; M.I. 0.3).

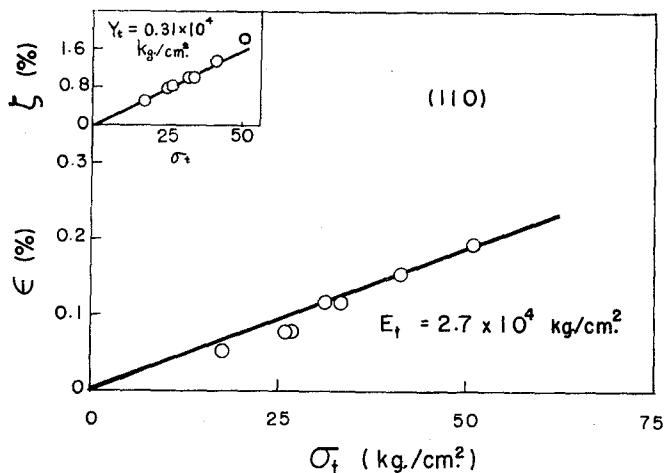


Fig 5 Stress-strain curves for the lattice and the specimen of low density PE (Sumikathene G806; M.I. 50).

これらの直線の勾配から得られた分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) および繊維軸に対し直角方向の試料の弾性率 (Y_t) の値を Table 3 に示す。前述したように, γ 線の照射量が少ないため E_t

Table 3. Elastic Moduli of Various PE Samples (Unirradiated : $25 \pm 2^\circ\text{C}$, irradiated : $20 \pm 1^\circ\text{C}$.)

Sample	Lattice modulus $E_t(110) \times 10^{-4} (\text{kg./cm.}^2)$	Specimen modulus $Y_t \times 10^{-4} (\text{kg./cm.}^2)$
Unirradiated		
Sholex 6050	5.3	2.4
Hizex 5000*	4.3	2.0
Sumikathene F101-1 (M.I. 0.3)	2.8	0.54
Sumikathene G806 (M.I. 50)	2.7	0.31
γ -Ray irradiated		
Sholex 6050	4.6	2.1
Sumikathene F101-1	3.2	0.55
Sumikathene G806	2.3	0.36

*) Reported previously⁸

の値は照射によってほとんど変化していない。したがって, γ 線照射の効果を顕著に知ることはできなかった。しかしながら, この効果は小林および長沢⁹⁾が試料に電子線照射を行なうことによって調べている。

さて, 前章で述べた E_t と格子面間隔の関係を検討するために, Table 3 の結果を測定に用いた格子面の面間隔 (Table 2 参照) に対してプロットした。Fig. 6 はその関係図である。すなわち, 結晶弾性率 (E_t) は格子面間隔の増大と共に減少することがよくわかる。しかも, その変化量は実験誤差

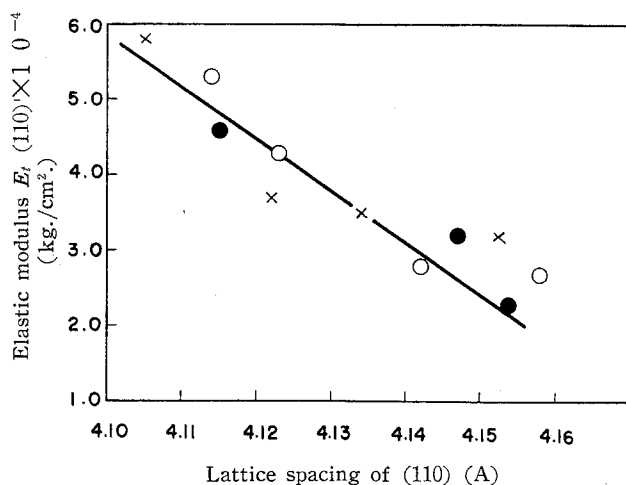


Fig. 6 . Relation between lattice spacing and elastic modulus for (110) of PE.
 ○ unirradiated, ● γ-ray irradiated, × electron irradiated (by Kobayashi *et al.*)

(E_t 値の±10%)に比してはるかに大きく、前章で見出した事実、すなわち、面間隔の増大によって E_t が低下することが確認された。なお、図中の×印は高密度ポリエチレン試料に電子線を照射したときの小林および長沢⁹⁾の結果であり、本実験とよく一致している。

最後に、ポリエチレンの E_t 値としてどの値をとるべきかについて検討する。ポリエチレンの完全結晶の格子定数として、仮に Bunn¹⁰⁾の値をとるとすれば、(110)面の面間隔は、 4.102 \AA であるから、Fig. 6から推定した(110)面に対する E_t 値は $5.8 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ となる。しかしながら、Bunnの格子定数が完全結晶の値であるという保証はない。したがって、分岐がほとんどないと思われる Sholex 6050の実測値をポリエチレンの E_t 値とする方が实际的であろう。したがって、Sholex 6050を試料として、(110)面以外の面、すなわち(200)面についても E_t 値を測定した。その結果を Fig. 7に示す。この応力(σ)—ひずみ(ϵ)直線の勾配から求めた(200)面に

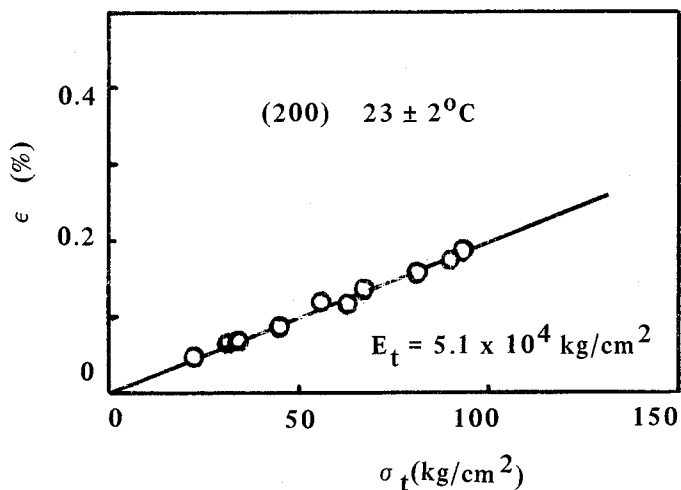


Fig. 7. Stress-strain curve for the (200) plane of high density PE (Sholex 6050)

対する E_t の値は、 $5.1 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) であり、(110) 面に対する値 $5.3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) とほとんど等しい。それゆえ、ポリエチレンでは分子鎖間力にそれほど異方性はないものと思われる。これらの測定結果を既報⁸⁾の値と比較すると、Table 4 が得られる。すなわち、ポ

Table 4. Elastic moduli of high density polyethylenes $-E_t \times 10^{-4} (\text{kg/cm}^2)$.

Lattice plane	Sholex 6050 (0.962 g/cc)	Hizex 5000 * (0.945 g/cc)
(110)	5.3	4.3
(200)	5.1	3.8 +
(020)	—	3.9

*Reported previously⁸⁾ † Modified value

リエチレンの E_t 値としては、異方性がほとんどなく平均として約 $5 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ をとるべきである。しかしながら、以下の章で示すように、他の種々のポリマーの E_t 値と比較する際には、Hizex 5000 の方の実測値、約 $4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ を基準にとる方が便利である。それは、恐らく、他のポリマーでも完全結晶は得にくく、結晶中に若干ひずみを有していることの方が普通だからと思われる。

ポリエチレンの E_t の理論計算については、2, 3の報告がある。すなわち、榎本および朝比奈¹¹⁾ はメタンのLenard-Jonesポテンシャル関数からvan der Waals力に対する力の定数を求め、分子内および分子間にUrey-Bradley型の力場を仮定して全結晶領域のポテンシャル関数を計算して、それからポリエチレンのa軸方向およびb軸方向の E_t 値を求めた。その結果、 $E_a = E_b = 2.1 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2 = 2.1 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ の値を得た。この値はオーダーの点ではわれわれの実測値とよく一致しているが数値は実測値の約半分である。また、彼らは、 E_a と E_b が等しいことから、分子鎖軸間力には大した異方性はないと述べているが、この点に関しては実測結果と一致している。宮沢および北川¹²⁾ は、前と同じ力の定数を用いて、a軸とb軸との変化から簡単に弾性率を計算し、 $E_a = 5.7 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$, $E_b = 2.1 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ の値を得た。さらに、小田島および前田¹³⁾ は、Lenard-Jones型のポテンシャルを用いてBornの理論¹⁴⁾を適用して、弾性率を計算し、 $E_a = 5.13$ (または4.48) $\times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$, $E_b = 8.94$ (または8.95) $\times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$, $E_{110} = 6.91$ (または6.73) $\times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ の値を得た。この E_a の値は実測値とよく一致しているが、 E_b および E_{110} の値は高すぎるようである。

4. 総括

前章で見出した格子面間隔の拡がりによる結晶弾性率の低下の現象を分岐度の異なる種々のポリエチレンを用いてさらに明確に確かめた。

また、ポリエチレンの分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) にはほとんど異方性がなく、その値としては約 $5 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ をとるのが合理的と思われるが、他のポリマーと比較する場合には、 $4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ の値をとる方が便利である。

ポリエチレンの E_t 値の理論計算についても 2, 3 の報告があるが、これらの値はオーダーについては良く一致しているが、数値に関しては、小さすぎたり大きすぎたりで完全な一致は見られない。

文 献

- 1) P.R.Swan: J. Polymer Sci., 56, 409 (1962)
- 2) E.A.Cole and D.R.Holmes: J. Polymer Sci., 46, 245 (1960)
- 3) R.M.Eichorn: J. Polymer Sci., 31, 197 (1958)
- 4) M.Dole: Report of Symposium IX "Chemistry and Physics of Radiation Dosimetry", Army Chemical Center, Maryland p120 (1950)
- 5) W.P.Slichter and E.R.Mandell: J. Phys. Chem., 62, 234 (1958)
- 6) P.Zugenmaier und H.J.Cantow: Kolloid-Z.u.Z. Polymere, 230, 229 (1969) の文献の格子定数から計算した。
- 7) G.Allen, G.Gee, and G.J.Wilson: Polymer, 1, 456 (1960)
- 8) 桜田 一郎, 伊藤 泰輔, 中前 勝彦: 材料試験, 11, 683 (1962)
- 9) K.Kobayashi and T.Nagasawa: The Joint US-Japan Seminar in Polymer Physics, Kyoto, Japan (1965)
- 10) C.W.Bunn: Trans. Faraday Soc., 35, 482 (1939)
- 11) S.Enomoto, M.Asahina: J. Polymer Sci., A, 2, 3523 (1964)
- 12) T.Miyazawa, T.Kitagawa: J. Polymer Sci., B, 2, 395 (1964)
- 13) A.Odajima, T.Maeda: J. Polymer Sci., C, 15, 55 (1966)
- 14) M. Born, K. Huang: "Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford (1956)

第 4 章 ナイロン 6 (α 型)

1. 緒 言

第 2 章および第 3 章で見てきたように、分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) の実測値は、分子鎖軸方向の結晶弾性率 (E_l) と同様に¹⁾ 各高分子の各格子面に固有の値を与えるものと思われる。したがって、以下の章において種々の高分子の E_t を測定し、それらの値と構造との関係を明らかにする。

高分子の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) の値は、結晶中の分子鎖間力に密接に関係するものと考えられる。すなわち、桜田、伊藤、中前の報告によれば、ポリエチレン (PE)²⁾ やポリプロピレン (PP)³⁾ のように構造単位中に極性基を含まず、したがって、分子鎖間に分散力のみが働いているような非極性高分子では、 $3 \sim 4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ の E_t が得られるのに対して、構造単位中に極性基を有し、分子鎖間に水素結合を有するポリビニルアルコール (PVA)²⁾ では、 $9 \sim 11 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ 、双極子-双極子相互作用を有すると考えられるポリオキシメチレン (POM)⁴⁾ では、 $8 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ といずれも高い値が得られた。

それゆえ、もし、結晶中の分子鎖間力の強さに異方性が存在する場合には、その方向によって、 E_t の値は当然異なるはずである。逆に、結晶構造が明白でない場合には、 E_t を測定することにより、結合力の強さの異方性を知ることができ、結晶構造に関する重要な知見が得られる。その意味で結晶構造の良くわかった高分子について、結合力の強さの異方性と E_t との関係を実際に確かめておくことは重要なことである。そこで、結晶構造が明確であって、しかも結合力の強さに明らかな異方性を有するものとして、ナイロン 6 を選び、その種々の方向の E_t を測定した。すなわち、ナイロン 6 の α 型結晶は、一方向にのみ水素結合を有し、それと直角方向では、普通の van der Waals 力で結合している。⁵⁾ また、ナイロン 6 の α 型をヨウ素処理すると γ 型に変わる⁶⁾ が、この際、水素結合方向が変化する。⁷⁾ しかし、その結合は、やはり、一方向のみである。したがって、α 型および γ 型について E_t を測定すれば、各方向の結合力の強さを測定することが可能である。本章では、このうち、α 型についての E_t の測定結果を述べ、次章で、γ 型についての結果を述べる。

2. 試料ならびに実験方法

ナイロン 6 のチップを 220°C でメルトプレスした後、直に急冷して原フィルムとした。この原フィルムを延伸後熱処理して実験用試料とするわけであるが、その際、熱処理時間の短い 1 軸配向試料は、本実験には適さないことがわかった。以下、その原因について、若干詳しく述べる。原フィルムを沸騰水中で約 3 倍延伸し、 150°C で 40 分熱処理した 1 軸配向試料では、延伸軸に対して直角方向に引張

り応力をかけると、二重配向をとるようになる。これは、引張り応力によって、フィルム面に直角方向には圧縮力 $\nu\sigma$ (σ :引張り応力, ν :試料のPoisson比)が働くためと考えられる。この配向現象は、弾性変形と塑性変形の両方によって生じ、引張り応力の大きい程、また、荷重時間の長い程塑性変形量が増大する。すなわち、引張り応力の大きい場合には、除重後もある程度しかもとにもどらない。Fig. 1は、このような引張り応力による二重配向化を示すX線写真である。この荷重下の写真(b)

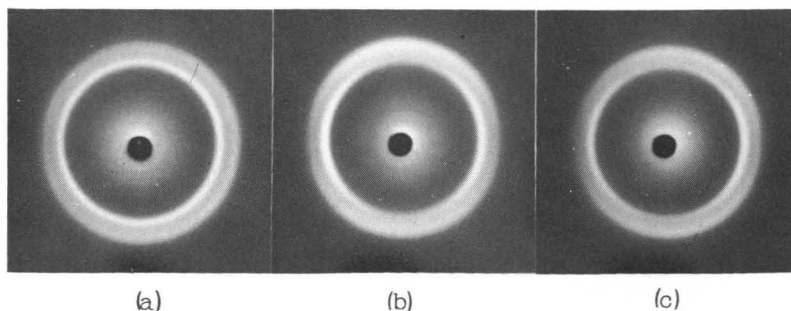


Fig. 1. Change of X-ray diffraction patterns of nylon 6 (α -form) film by the stress perpendicular to the chain axis. X-ray beam parallel to the chain axis. (a) no stress (b) under stress (c) after removing the stress.

は、約 200 kg/cm^2 の応力下で試料を約 2% 伸長させた後固定して撮影したものである。X線の入射方向は、試料フィルム面および鎖軸に平行である。この写真の強い2つの反射のうち、内側の反射は200反射であり、外側の反射は002と202反射の重なったものである。そして、二重配向化は、後に示す逆格子図形 (Fig. 4) からわかるように、単位格子の a 軸が試料フィルム面に平行になるように起る。

さて、このような、1軸配向試料において、試料フィルム面にほぼ垂直な位置にある(200)面および(002)面の与える反射*を、ディフラクトメーターを用いて、チャートに描かすと、Fig. 2の実線の如くなる。図より、200反射と002反射のピーク強度はほぼ等しく、その干渉山はお互いにすそが重なり合っ

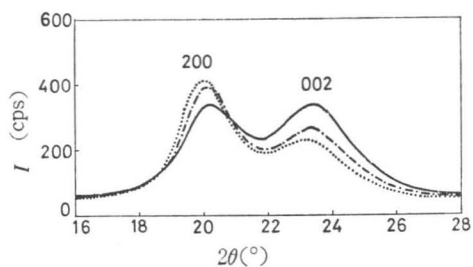


Fig. 2 Change of X-ray diffraction curve of nylon 6 (α -form) film by the stress perpendicular to the chain axis.

- (a) —: no stress,
 (b) ...: under a stress of 145 kg/cm^2 ,
 (c) - · - : after removing the stress.

* 202反射の強度は、後に示す Fig. 3bからわかるように、002反射に比べて相当弱いので本実験では無視する。

ている。この試料に、鎖軸に対し直角方向に応力をかけると、破線のごとく200反射の強度は増大するが、002反射の強度は著しく減少する。この強度変化は、Fig. 1 からわかるように、主として二重配向化による結果である。また、鎖線で示すように、除重によってもその強度はほとんどともどらない。つぎに Fig. 2 の未荷重と除重時の曲線を比較してみると、見掛けのピーク位置は、200反射でも002反射でも 2θ にして約 $4'$ いずれも小さい方にずれていることがわかる。すなわち、応力によらず、干渉山の強度変化のみによっても、お互いの反射の見掛けのピーク位置は変化するわけである。このことは、つぎのようにして説明することができる。実測される干渉山は真の200反射と002反射の重なったものである。したがって、干渉山のピーク位置は、隣りのピークの影響を受けて、お互いに接近する方向にずれる。事実、種々の1軸配向試料のピーク位置を、隣りのピークの影響の少ない、したがって、真のものに近いと考えられる二重配向試料のピーク位置と比較すると、1軸配向試料の反射角度(2θ)の方が、二重配向試料の 2θ よりも、200反射では常に大きく、002反射では常に小さい。このような1軸配向試料が二重配向化すると、200反射の強度は増大し、002反射の強度は減少するので、200反射は002反射による影響が小さくなり、真のピーク位置の方向にもどるが、002反射は200反射による影響が一層大きくなり、ピーク位置は真の位置からさらに離れ、200反射の方向に移動する。その結果、どちらの反射ピーク位置も 2θ の小さい方向にずれるものと考えられる。

このような試料には、応力による見掛けのピーク位置の移動が結晶格子ひずみのみによるとすることはできない。また、強度変化によるピーク位置のずれを去除するためには、2つのピークを分離する必要があるが、この方法には2つある。1つは、X線の発散スリット巾を狭くすることであるが、スリット巾を狭くすると、反射強度が弱くなり、正確なピーク位置の読取りが困難になる。また、もう一つの方法は、重なった2つのピークを図上で分離することであるが、分離の際に入る誤差は、かなり大きく(2θ にして $\pm 5'$)、応力によるピーク位置のずれを上回まる。したがって、このようなピークの分離方法はどちらも用いることができない。そこで、本実験では、2つの干渉山を分離することをせず、引張り応力によって、反射強度が変化しないような試料を作製しようとした。そのためには、最初から、十分二重配向をした試料を用いれば良いことは、直に理解される。しかし、このような試料では、後に示す Fig. 3b および Fig. 4 からわかるように(002)面は引張り応力に対して平行になってしまっているので、この面に対して引張り応力をかけることは不可能である。したがって、二重配向試料では、(200)面による E_g の測定しかできない。そこで、(002)面による測定を行なうためには、1軸配向試料であって、しかも引張り応力によって二重配向化を起さない試料が必要である。このような試料は、高温で長時間熱処理を行なうことによって得られることがわかった。以下本実験で用いたこれら2種類の試料の作製方法とその性質について述べる。

二重配向試料(試料1)：原フィルムを 100°C 熱風炉中で2.1倍延伸し、その後、沸騰水中で、これと直角方向に3.2倍再延伸して、同温で3時間熱処理した。試料フィルムの厚さは、 0.12mm である。

浮沈法（ベンゼン-四塩化炭素系， $30 \pm 0.1^\circ \text{C}$ で測定）による試料の密度は， $1.1499/\text{cc}$ であり，測定時の吸湿量*は4.0%であった。この試料のX線写真を，Fig. 3に示す。X線は，Niろ過したCuK α 線である。(a)は，繊維図形であり，かなり鋭いスポットが見られる。繊維軸は，2回目の

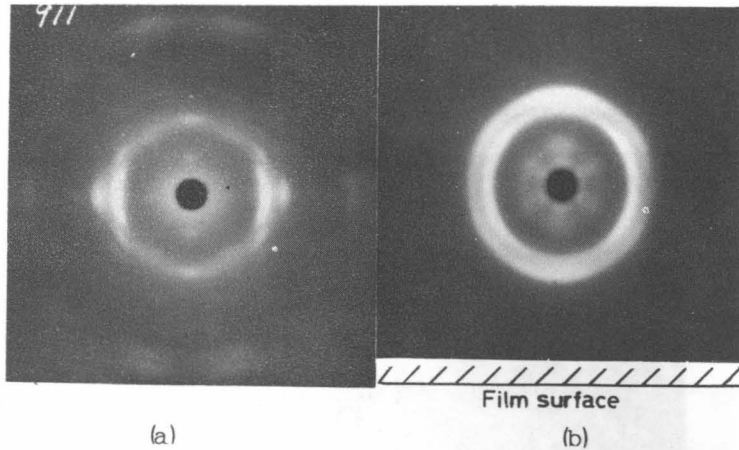


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the doubly oriented film of the α -form of nylon 6 (specimen 1).

延伸方向と一致している。(b)は，X線を繊維軸方向に入射して得た写真であり，この試料がかなり良い二重配向をとっていることがわかる。(a)の繊維図形で002反射の強度が著しく小さいのは，この二重配向のためである。また，(b)に対応する赤道面の逆格子図形をHolmesら⁵⁾の格子定数に従って描くと，Fig. 4のごとくなる。この図からわかるように，二重配向は単位の格子のa軸が試料フィルム面に平行になるように起っている。さらに，Fig. 3bとFig. 4を比較すると1軸配向試料では重なっていた002反射と202反射が，二重配向試料では明白に分離しており，しかも，202反射の強度は，002反射の強度に比べ

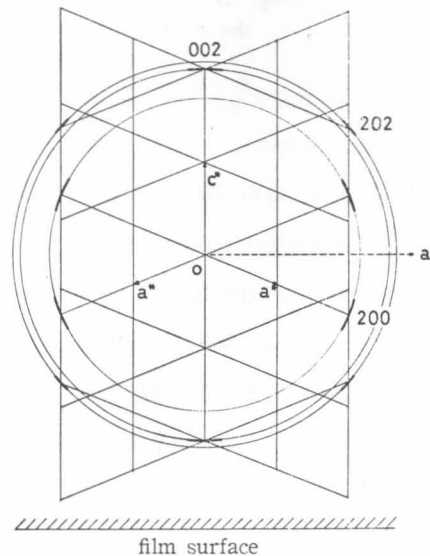


Fig. 4. Equatorial reciprocal lattice of nylon 6 (α -form) for the doubly oriented film corresponding to Fig. 3(b).

* 吸湿量の測定は，試料を 200°C の熱風炉中で24時間加熱乾燥したときの重量減少から求めた。

てかなり小さいことがわかる。したがって、前にも述べたように、002反射の影響を殆んど受けないと思われるので、202反射は今後考えないことにする。

1 軸配向試料（試料2, 3）：原フィルムを沸騰水中で3倍延伸し、150°C熱風炉中で7時間熱処理したもの（試料2）と100°C熱風炉中で6時間熱処理したもの（試料3）を作製した。これらの試料フィルムの厚さは、それぞれ、0.16mmおよび0.14mmである。浮沈法による試料の密度は、それぞれ、1.178および1.153 g/ccであり、測定時の吸湿量は、2.5%および0.1%（五酸化リンによる乾燥状態）であった。Fig. 5に、試料2のX線写真を示す。X線は、Ni透過したCuK α 線

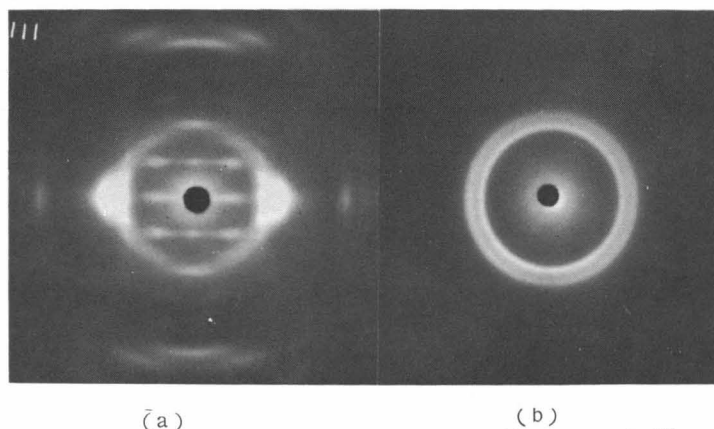


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of uniaxially oriented (film of the α -form of nylon 6 (specimen 2).
 (a) : X-ray beam perpendicular both to the chain axis and to the film surface.
 (b) : X-ray beam parallel to the chain axis.

を用いた。図より、この試料が比較的良好な1軸配向試料であることがわかる。また、この試料に対する子午線上の040反射のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線をFig. 6に示す。この曲線の測定は、繊維軸がG. M. 管の回転する水平面内で動くように、試料フィルムを回転させることによって行なったが、フィルムの傾斜角度が増大すると共に、試料のX線照射体積は増大する。* Fig. 6に示した曲線は、このような照射体積の増大による強度の

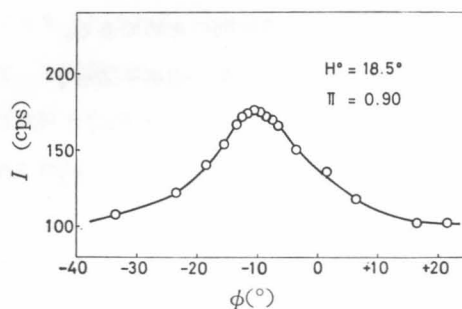


Fig. 6. Distribution curve of the intensity of 040-reflection along the Debye-Scherrer ring for specimen 2.
 ϕ : the angle of inclination, which is zero when the chain axis is perpendicular to the rotation plane of the Geiger counter.

* この体積の増大は試料フィルムの傾斜角を ϕ とすると、 $1/\cos \phi$ の割合で大きくなる。

増大を補正したものである。この曲線の半価巾 ($H^\circ = 18^\circ$) から求めた配向度の実用的標準は、 $\pi = 90\%$ である。試料3についてもほぼ同じ値がえられた。

ナイロン6 (α 型) の結晶構造は、Holmesら⁵⁾によると単斜晶系に属し、その格子定数は、 $a = 9.56 \text{ \AA}$ 、 b (鎖軸) $= 17.24 \text{ \AA}$ 、 $c = 8.01 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 67.5^\circ$ であり、単位胞中を4本の分子鎖が通っている。また、結晶の計算密度は、 $\rho_{\text{calc}} = 1.23 \text{ g/cc}$ である。

E_t の測定に使用できる赤道反射は、200 反射と 002 反射の2つである。試料2に対するこれら2つの反射のプロフィールを、Fig. 7に示す。これらの反射角度は、上記の格子定数を用いると、 $\text{CuK}\alpha$ 線に対してそれぞれ、 $2\theta = 20^\circ 6'$ および $24^\circ 3'$ であり、引張り応力による 2θ の移動、 $\Delta 2\theta = -1'$ に対応する格子ひずみは、それぞれ、 $\epsilon = 0.082\%$ および 0.068% である。

二重配向フィルム (試料1) では、 a 軸が試料フィルム面に平行になるように配向しているため、大部分の微結晶が、その (200) 面が試料フィルム面の法線に対して、 22.5° 傾くように配向している。したがって、 E_t の測定に当っては、引張り応力の方向に対して垂直な (200) 面を用いることができない。それゆえ、実際の測定では、応力方向に対して法線が 25° 傾いた (200) 面を用いた。この場合、面の傾きによる応力の補正を行なう必要がある。この補正係数としては、 $(\cos^2 25^\circ - \nu \sin^2 25^\circ)$ を用いた⁸⁾。ここで、 ν は試料の Poisson 比であり、 $\nu = \frac{1}{3}$ と仮定した。測定は、いずれも室温で行ない。試料3以外は室内湿度 (RH 約 60%) で行なった。試料3では、吸湿の影響を除くため延伸器全体を薄いポリエチレンの袋で包み、中に乾燥剤として五酸化リンを入れて測定した。

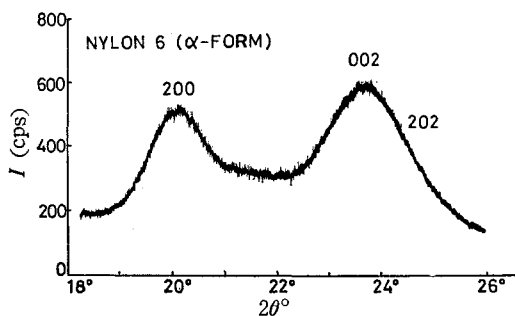


Fig. 7 X-ray diffraction curve of the equatorial reflections for specimen 2.

3. 実験結果と考察

試料1 (二重配向) および試料2, 3 (1軸配向) について測定した各格子面に対する応力 (σ) とひずみ (ϵ) の関係を、Table 1 および 2 に挙げてある。試料1では、測定格子面の傾きによる補正をしていない応力は、 σ' で示されている (前節参照)

Table1. Stress-strain relationship for the(200) plane of the α -form of nylon 6(A doubly oriented film) at $19\pm 1^\circ\text{C}$. $\sigma = \sigma'(\cos^2 25^\circ - \nu \sin^2 25^\circ)$, σ' : stress on the specimen, σ : stress on the (200) plane of which normal makes an angle of 25° with the stress direction, ν : Poisson's ratio of the specimen, taken as $1/3$.

σ' (kg/cm^2)	σ (kg/cm^2)	σ (%)
1 3 4	1 0 2	0.1 2 3
2 1 2	1 6 1	0.2 0 5
2 1 9	1 6 7	0.2 2 5
2 2 0	1 6 7	0.2 4 6
2 3 9	1 8 2	0.2 4 6
2 5 0	1 9 1	0.2 6 2
2 8 7	2 1 9	0.3 1 0
3 2 0	2 4 4	0.3 1 0
3 4 3	2 6 2	0.3 2 8
3 7 5	2 8 5	0.4 1 8
4 0 9	3 1 1	0.4 9 2
4 2 9	3 2 7	0.4 1 0

Table2. Stress-strain relationships for the equatorial lattice planes of the α -form of nylon 6 (Uni-axially oriented films).

Specimen 2 ($20\pm 1^\circ\text{C}$)				Specimen 3 ($27\pm 1^\circ\text{C}$)	
(200)		(002)		(200)	
σ (kg/cm^2)	ϵ (%)	σ (kg/cm^2)	ϵ (%)	σ (kg/cm^2)	ϵ (%)
63	0.082	39	0.091	46	0.041
83	0.123	95	0.204	63	0.082
120	0.164	165	0.340	89	0.123
149	0.205	165	0.374	123	0.164
180	0.246	234	0.530	132	0.205
214	0.492	257	0.612	184	0.287
240	0.451	306	0.578	261	0.492
265	0.451				

Fig. 8は、試料1について(200)面に対して得られた $\sigma - \epsilon$ の関係を図示したものである。測定点は原点を通る一直線上にほぼのっている。直線の勾配から弾性率を求めると、(200)面に対する結晶弾性率は、 $E_t = 7.3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ と得られる。また、同図の左上隅に示した応力と試料の伸び($\sigma - \zeta$)の関係図から、試料1の弾性率は、 $Y_t = 1.3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ であることがわかる。

Fig. 9は、試料2および3(1軸配向)についての(200)面に対する $\sigma - \epsilon$ および試料の $\sigma - \zeta$ 図である。 $\sigma - \epsilon$ 図において、

測定点は応力が約200 kg/cm^2 までは、原点を通る一直線上にあるが、200 kg/cm^2 を越えると各点は、この直線から少しはずれてくる。この理由としては、つぎのように考えられる。一般に試料に引張り応力をかけると、応力方向に試料が伸び、断面積は減少するため、試料のX線照射体積が減少し、干渉山の反射強度は少し低下するのが普通である。しかるに、本試料の200反射のピーク強度は200 kg/cm^2 までは、ほとんど変化しないのに、200 kg/cm^2 以上では強度が少し増大する。したがって、この応力以上では、二重配

向化の影響が現われはじめたものと思われる。さらに、その証拠として、二重配向試料(試料1)では、200 kg/cm^2 以上の応力でも測定点は一直線上にあることが挙げられる。Fig. 9の $\sigma - \epsilon$ の直線の初期勾配から求めた(200)面に対する結晶弾性率は、試料2についても、試料3についても等しく、 $E_t = 7.3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ である。それに対して、 $\sigma - \zeta$ 図から求めた試料の弾性率は、試料2では $Y_t = 1.8 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ であり、試料3では $Y_t = 2.2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ である。

以上のことから、試料の弾性率 Y_t が異なっても、配向状態が異なっても試料の微細構造に無関係に、結晶の弾性率は常に等しく、固有の値をもつことがわかる。

つぎに、試料2(1軸配向)を用いて測定した(002)面に対する $\sigma - \epsilon$ の関係を、Fig. 10に示す。この $\sigma - \epsilon$ 図において、応力が200 kg/cm^2 以上でも測定点が直線から離れないのは、Fig. 2

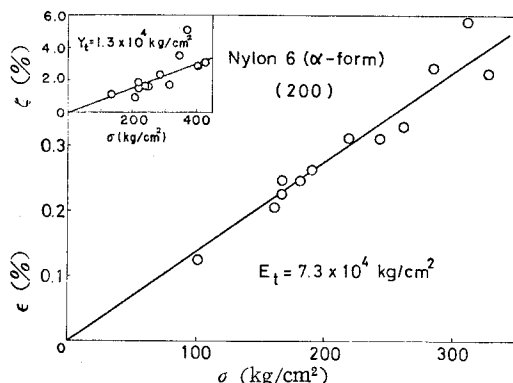


Fig. 8. Stress-strain curve for the (200) plane of nylon 6 (α -form) — specimen 1, doubly oriented film. Stress-elongation for the specimen is shown at the corner of the figure.

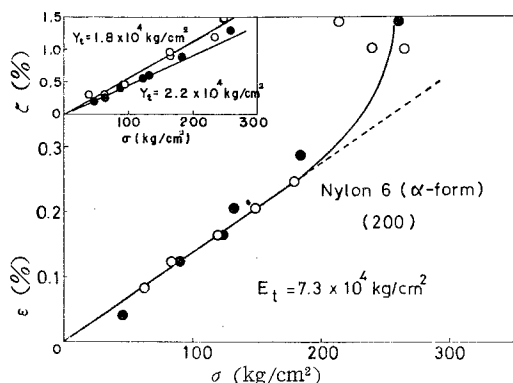


Fig. 9. Stress-strain curve for the (200) plane of nylon 6 (α -form) — specimens 2 and 3, uniaxially oriented films. \circ : Specimen 2, \bullet : Specimen 3. Stress-elongation curves for the specimens are shown at the corner of the figure.

からもわかるように、二重配向化による影響が200反射よりも002反射の方が少し小さいことによる。 $\sigma - \epsilon$ の直線の勾配より求めた(002)面に対する結晶弾性率は、

$$E_t = 4.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 \text{である。}$$

以上の結果から、ナイロン6 (α 型) に対する各格子面の結晶弾性率の値は、つぎのようになる。

Nylon6 (α -form)...

$$(200) : E_t = 7.3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

$$(002) : E_t = 4.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 (20 \pm 1^\circ \text{C})$$

すなわち、(002)面に対する値はポリエチレンの E_t 値(約 $4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$)とほぼ等しいのに対して、(200)面に対する値はそれよりもかなり大きい。したがって、(200)面の法線方向と(002)面の法線方向では、結合力の強さに明らかな異方性がみられる。この結果は、ナイロン6 (α 型)の結晶構造 (Fig. 11)⁵⁾ から合理的に説明することができる。ナイロン6 (α 型)の

分子鎖は、結晶中では、 a 軸方向に水素結合によって結合しており、それと直角方向では水素結合は存在しない。したがって、水素結合方向に近い(200)面の法線方向の E_t 値が、水素結合のない(002)面の法線方向の E_t の値より大きいことは、合理的な結果である。このように、実測された E_t の値から、逆に同一結晶中の結合力の強さの異方性を知ることができる。このことは、 E_t の値が未知の結晶構造を決定する際の有力なデータとなる点で非常に重要な結果である。

また、試料1, 2および3の Y_t を比較してみると、その値は吸湿量の大きい程小さい。そこで、この対応関係を調べるために、種々の吸湿量の Y_t を測定した。その結果をTable 3にあげる。この関係を図示すると、Fig. 12のごとくになり、 Y_t の値は吸湿量の増大に伴ってほぼ直線的に減少することがわかる。この結果および E_t の値が吸湿量によって変化しないことから、吸湿された水分は主としてクリスタリット間にあり、その部分の変形をより容易にする可塑作用を有するものと思われる。

ポリアミドの水の吸収機構については、Puffr⁹⁾によって、詳細に研究されているが、この場合も結晶領域には水が入らないものとしている。最近 Boukal¹⁰⁾は、ナイロン6 (α 型)の無配向試料について、定荷重下のX線写真を撮影しそれらの写真をマイクロフォトメーターを用いて解析することによって分子鎖に直角方向の結晶弾性率(E_t)を測定

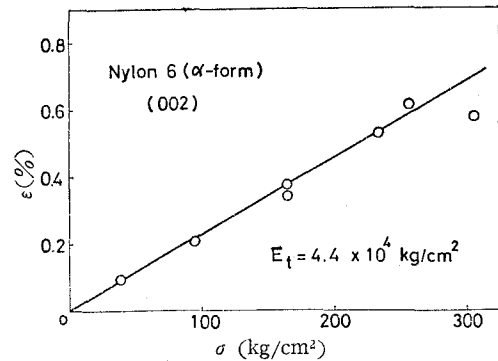


Fig. 10 Stress-strain curve for the (002) plane of nylon 6 (α -form) — specimen 2, uniaxially oriented film.

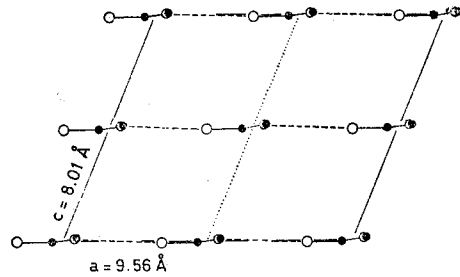


Fig. 11 Crystalline structure of nylon 6 (α -form).
●: C, ○: N, ○: O,
---: hydrogen bond.

Table 3. Specimen moduli (Y_t) of various specimens.

Water content (%)	Density (g/cm^3)	Y_t (kg/cm^2)	Note
0	1.153	2.2×10^4	Specimen 3
2.50	1.178	1.8×10^4	Specimen 2
3.96	1.149	1.3×10^4	Specimen 1
4.47	1.145	1.2×10^4	
5.40	1.140	1.1×10^4	

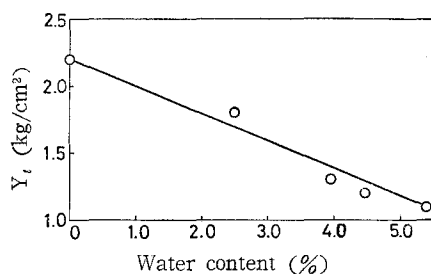


Fig. 12 Specimen modulus-water content relationship for nylon 6 film.

した結果について報告している。それによると、乾燥試料 ($100^\circ C$, 24 時間乾燥) では, $E_t(200) = 6.7 \times 10^4 kg/cm^2$, $E_t(002)(202) = 3.3 \times 10^4 kg/cm^2$, $Y_t = 3.6 \times 10^4 kg/cm^2$ であり, 吸湿試料 (水中で5時間煮沸) では, $E_t(200) = 6.6 \times 10^4 kg/cm^2$, $E_t(002)(202) = 3.2 \times 10^4 kg/cm^2$, $Y_t = 0.9 \times 10^4 kg/cm^2$ である。彼は, これらの結果から, われわれと殆んど同じ結論に達している。すなわち, 試料が吸湿することによって, 結晶弾性率 (E_t) は変化しないのに対して, 試料の弾性率 (Y_t) は大きく低下することから, 水が非晶部分を可塑化する役割を果たしていること, また, 結晶弾性率 (E_t) の値が (200) 面の方が (002)(202) 面より大きいのは, 結晶構造中の水素結合の異方性によることを結論している。しかし, E_t の絶対値についてみると, われわれの実測値よりも, いずれも, 10~20%程度小さい。この両者の差の原因については明白でない¹¹⁾が, ただ, 実験精度については Bouka1 のは, 格子面間隔にして $\pm 0.005A$, われわれのものは, 反射角度にして $\pm 1'$ であるから, 面間隔にして最大 $\pm 0.0035A$ である。それゆえ, われわれの方が若干精度が高い。

4. 総 括

ナイロン6の α 型の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) をX線的に測定し, つぎの結果を

得た。

$$\text{Nylon 6 } (\alpha\text{-form}) \cdots (200) : E_t = 7.3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

$$(002) : E_t = 4.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 \quad (20 \pm 1^\circ\text{C})$$

すなわち、(002)面の E_t 値はポリエチレンの値とほぼ等しく、(200)面の E_t 値は(002)面の値よりもはるかに大きい。この結果は、ナイロン6の α 型結晶の分子鎖間力の異方性と一致している。すなわち、水素結合方向に近い方向の E_t の方が大きい。

文 献

- 1) I. Sakurada, T. Ito : Makromol. Chem., 75, 1 (1964)
- 2) 桜田一郎, 伊藤泰輔, 中前勝彦 : 材料試験, 11, 683 (1962)
- 3) 桜田一郎, 伊藤泰輔, 中前勝彦 : 高化, 21, 197 (1964)
- 4) 桜田一郎, 伊藤泰輔, 中前勝彦 : 高化, 21, 202 (1964)
- 5) D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith : J. Polymer Sci., 17, 159 (1955)
- 6) 上田重幸, 木村富昭 : 高化, 15, 243 (1958)
- 7) 有元平次 : 高化, 19, 205, 212 (1962)
- 8) たとえば, 日本材料学会編, 「X線応力測定法」 p. 3 (1966) (養賢堂)
- 9) R. Puffr, J. Sebens : J. Polymer Sci., C, No.16, 79 (1967)
- 10) I. Boukal : J. Appl. Polymer Sci., 11, 1483 (1967)
- 11) I. Boukal : Private communication.

第 5 章 ナイロン 6 (γ 型)

1. 緒 言

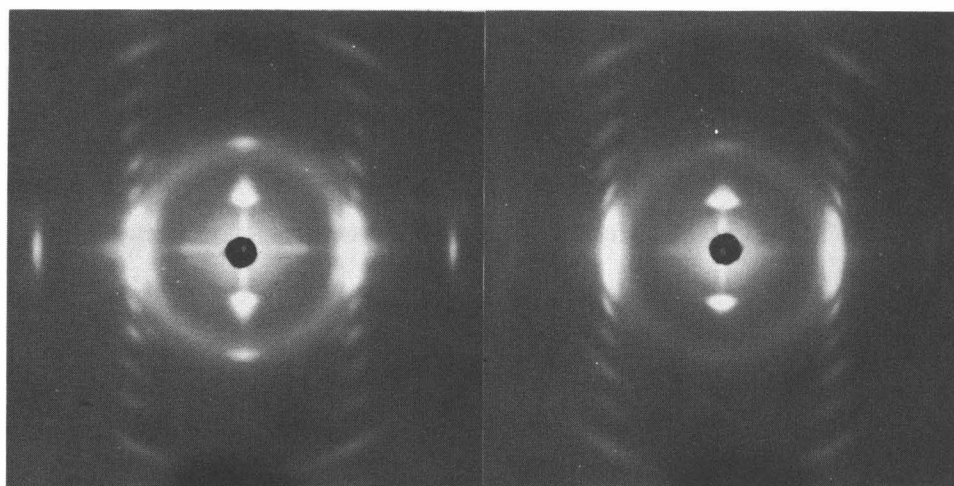
前章においては、ナイロン 6 の α 型について、分子鎖軸に直角方向の結晶弾性率 (E_l) を測定し、結晶構造中の分子鎖間力の異方性に従って、 E_l の値も異なることを示した。すなわち、水素結合のない方向の E_l はポリエチレンのそれとほぼ等しく、水素結合方向に近い方向の E_l はそれよりも相当大きい (約 1.7 倍) ことを確かめた。しかしながら、この場合には、水素結合方向に垂直な格子面による強い反射が得られず、水素結合方向の E_l を測定することができなかった。

ナイロン 6 の α 型をヨウ素処理すると、 γ 型に転移することは良く知られており、¹⁾ その際、水素結合の方向が約 60° 回転し、しかも完全な水素結合を再形成する。^{2)~4)} その結果、水素結合方向に垂直な格子面による反射が現われるので、 α 型では測定できなかった水素結合方向の E_l を測定することが可能である。そこで、本章では、この γ 型を用いて各方向の E_l の測定を行ない、前章の E_l の測定結果と合わせて分子鎖間力の異方性と E_l との対応関係をさらに明確にしようとした。

2. 試料ならびに実験方法

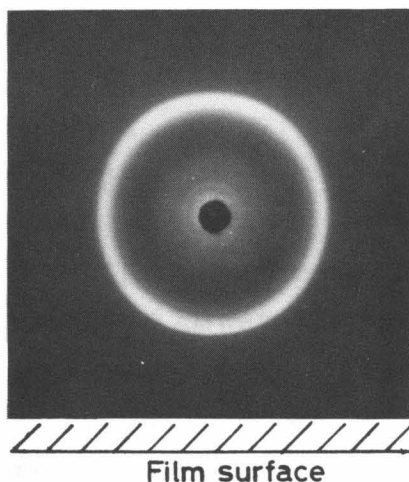
ナイロン 6 の γ 型の 1 軸配向試料では、最強の赤道反射において、2 つの相異なる格子面からの反射がほとんど重なる。これらの反射を分離するためには、試料を二重配向化させる必要がある。そこで、二重配向試料を得るために、まず、 α 型の状態で互いに直角方向に再延伸して二重配向をとらせたフィルムをヨウ素処理して γ 型に変えたが、この場合には、1 軸配向試料が得られた。ところが、 α 型の 1 軸配向フィルムをヨウ素処理すると γ 型の二重配向フィルムが得られることがわかった。このことは、水素結合方向の回転と関係して興味ある事実であるが、本研究ではその詳細は検討しなかった。

つぎに、測定に用いた二重配向フィルムの作製方法ならびにその性質について述べる。ナイロン 6 のチップをメルトプレス法により原フィルムを作製した。この原フィルムを約 100°C の空気浴中で約 2.5 倍延伸し、 150°C で 40 分間熱処理した。さらに、この α 型の 1 軸延伸フィルムを無緊張下でヨウ素処理を行なった。すなわち、 $\text{I}_2 - \text{KI}$ 水溶液 (I_2 39g, KI 44g, 水 300g) に室温で 7 日間浸漬し、その後表面を簡単に水洗し真空乾燥した。このヨウ素吸着フィルムをチオ硫酸ソーダ水溶液に室温で約 3 ヶ月間浸漬しヨウ素脱着を行なった。脱着後のフィルムは十分水洗し真空乾燥した。このようにして得られたヨウ素処理フィルムを定長下で 150°C 、13 時間熱処理を行なって試料フィルムとした。試料フィルムの厚さは 0.22mm である。浮沈法 (ベンゼン-四塩化炭素系、 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定) による試料の密度は 1.14 g/cc であった。この試料の室温における X 線回折写真を Fig. 1 に示す。X 線は、Ni 透過した $\text{CuK}\alpha$ の線である。(a) は X 線を試料フィルムに垂直に入射したときの繊維写真であり、(b) は X 線を試料フィルム面に平行で、かつ延伸軸に垂直に入射したときの



(a)

(b)



Film surface

(c)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the γ -form of nylon 6. (a) X-ray beam perpendicular to the chain axis and to the film surface, (b) x-ray beam perpendicular to the chain axis and parallel to the film surface, (c) x-ray beam parallel to the chain axis.

写真である。また、(c)はX線を試料フィルムの延伸方向に入射したときの写真である。(a)および(b)から本試料が繊維軸方向によく配向した γ 型フィルムであることがわかる。また、(a)と(b)の図形が異なることおよび(c)の図形で左右の方向ではリングが1本であるのに対して上下方向では2本になっていること(写真では明瞭でないが、原版では明確に分離している)から、本試料は二重配向をとっていることがわかる。さらに、(c)に対応する赤道面の逆格子図形を、Bradburyら⁵⁾の格子定数を用いて描くとFig.2のようになる。この図から(010)面および(130)面がフィ

ルム面にほぼ平行になるように
 二重配向していることがわかる。
 また、Fig. 1 aに対する反射
 球は S_B であり、赤道反射とし
 て 110 と 200 が強く生じる
 のに対して、Fig. 1 bに対す
 る反射球は S_A であり 110 と
 020 反射が強く生じることが
 良く理解される。このことをさ
 らに明確にするために、Fig.
 1 a および b に対応する赤道反
 射のプロフィールをディフラク
 トメーター法によって描かせた。
 すなわち、Fig. 3 a は Fig.
 2 の A 方向に、Fig. 3 b
 は B 方向に走査したときの
 赤道反射のプロフィールで
 ある。図より、110 と 020
 および 200 と 130 の反射
 角度は明らかに異なっており、
 (b) では 110 と 020
 および 200 と 130 反射が
 重なってダブルピークを示
 すが、(a) では 110 およ
 び 200 反射のシングルピ
 ークであることが明瞭にわ
 かる。したがって、Fig.
 2 から明らかなように、
 E_t の測定に際しては、試
 料フィルム面に対し垂直な
 (110) 面および (200)
 面を用いれば、他の (020)
 および (130) 面の影響を

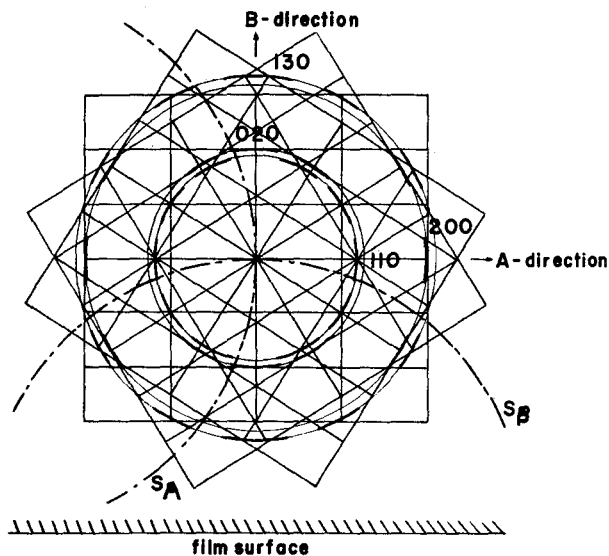


Fig. 2 Equatorial reciprocal lattice for the doubly oriented film of nylon 6 (γ -form) corresponding to Fig. 1 c. S_A , and S_B are spheres of reflection when the incident beams are in the A- and B-directions, respectively.

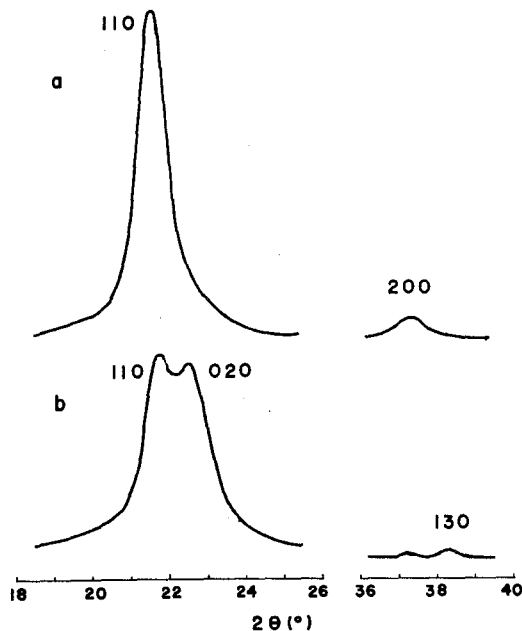


Fig. 3 Diffraction profile of the equatorial reflections of nylon 6 (γ -form). (a) along A-direction and (b) along B-direction of Fig. 2

受けることなく、純粹にそれらの面の E_t を測定することができる。しかし、(020)面は試料フィルム面にはほぼ平行であり、この面に引張り応力をかけることは不可能であるので、この面の E_t を測定することはできない。また、(130)面による反射は弱く、この面の E_t をも測定できなかった。

つきに、本試料の子午線上の002反射のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線をFig.4に示す。この曲線は、試料フィルムの傾斜角度の増大によるX線照射体積の増大の効果を補正したものである。この曲線の半価巾 ($H^\circ=11.5^\circ$)から求めた配向度の実用的標準は、 $\Pi=94\%$ である。

ナイロン6の γ 型の結晶構造に関する報告は、いくつかある^{5)~10)}が、Bradburyら⁵⁾によるものが最も妥当と考えられる。彼らによると単位胞は単斜晶系に属すると思われるが、その形は斜方で表わすことができる。この斜方表示を用いると格子定数は、 $a=4.82\text{ \AA}$ 、 $b=7.82\text{ \AA}$ 、 $c=16.70\text{ \AA}$ (鎖軸)である。単位胞中を通る分子鎖は2本であり、結晶の計算密度は、 $\rho_{calc}=1.194g/cm^3$ である。 E_t の測定に用いた格子面は(110)面と(200)面である。その反射のプロフィールをFig.5およびFig.6に示す。反射角度はCuK α 線に対して、それぞれ、 $2\theta=21^\circ 39'$ および $37^\circ 19'$ であり、引張り応力による 2θ

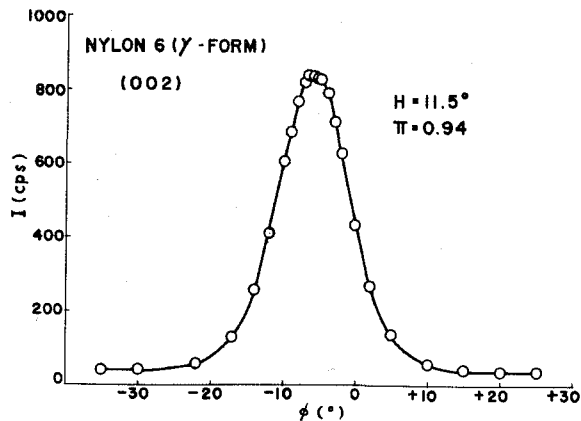


Fig 4 Distribution curve of the intensity of 002-reflection along the Debye-Scherrer ring (γ -form of nylon 6).

ϕ : the angle of inclination, which is zero when the chain axis is perpendicular to the incident beam.

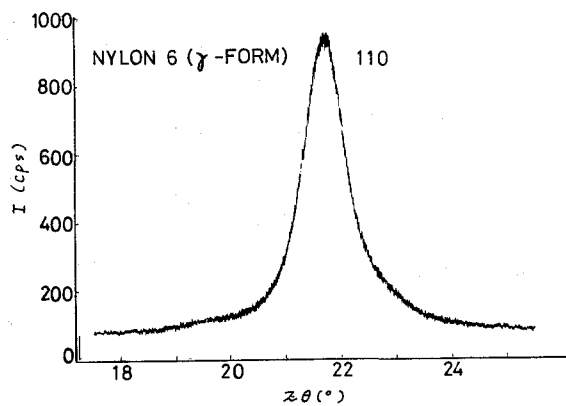


Fig 5

Profile of the 110-reflection of nylon 6 (γ -form).

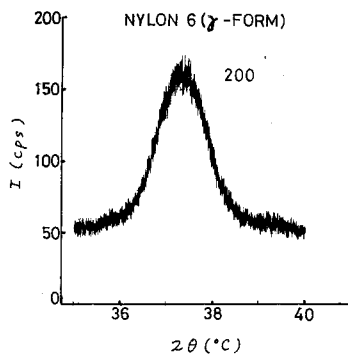


Fig 6 Profile of the 200-reflection of nylon 6 (γ -form).

の移動 $\Delta 2\theta = -1'$ に対応する格子ひずみは、 $\epsilon = 0.076\%$ および 0.043% である。試料の伸び (ζ) は、荷重後1分の値を用いた。

3. 実験結果と考察

(110) および (200) の各格子面について得られた応力 (σ) と格子ひずみ (ϵ) の関係を Table 1 にあげる。これらの $\sigma - \epsilon$ の関係を図示すると、

Table 1 Stress-strain relationships for the equatorial lattice planes of the γ -form of nylon 6 at $24 \pm 1^\circ\text{C}$ for (110) and $20 \pm 1^\circ\text{C}$ for (200) plane.

(110)		(200)	
σ (kg/cm^2)	ϵ (%)	σ (kg/cm^2)	ϵ (%)
20	0.038	52	0.043
38	0.053	83	0.065
49	0.076	105	0.099
55	0.076	138	0.108
73	0.114	141	0.129
77	0.114	156	0.129
91	0.152	196	0.173
106	0.152	200	0.173
109	0.190	208	0.173
112	0.228	230	0.205
135	0.228		
158	0.266		

Fig. 7 および Fig. 8 が得られる。試料にかかる応力は、最大 $230 \text{ kg}/\text{cm}^2$ であり、それ以上では試料が切断する。測定点はいずれの場合も原点を通る一直線上にあり、各直線の勾配から結晶弾性率を求めるとつぎのようになる。

Nylon 6 (γ -form) ...

(110): $E_t = 6.0 \times 10^4 \text{ kg}/\text{cm}^2$
($24 \pm 1^\circ\text{C}$)

(200): $E_t = 11.6 \times 10^4 \text{ kg}/\text{cm}^2$
($20 \pm 1^\circ\text{C}$)

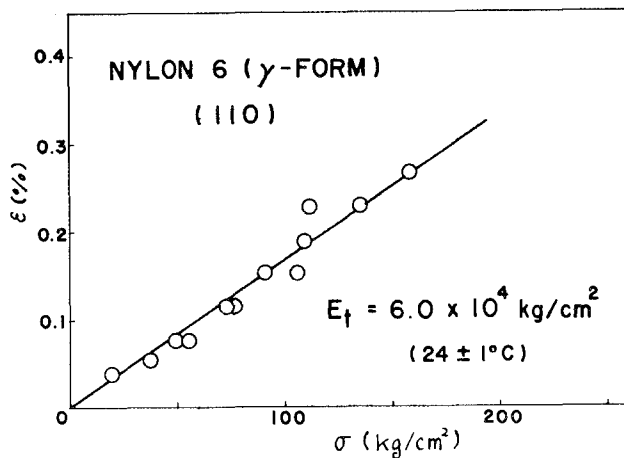


Fig. 7

Stress-strain curve for the (110) plane of nylon 6 (γ -form).

また、Fig. 9に応力と試料の伸び(ϵ)との関係をも示した。 σ - ϵ の直線の勾配から求めた試料の弾性率はいずれの場合も、 $E_t = 2.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ (20 ~ 24°C)である。

ナイロン6の γ 型の結晶構造は、Bradburyら⁵⁾によると結晶学的な単位胞はなく統計的なものしか存在しない。この統計構造を彼らの与えた原子座標を用いて図示するとFig. 10のようになる。この図は(001)面への投影図であり、水素結合は a 軸方向にあって、いわゆる“Pleated Sheet”構造を形成している。そして、これらのシートが b 軸方向に普通の分散力で積重なっている。この結晶構造から考えると、 E_t の測定結果は合理的に説明される。すなわち、(200)面に対する値は、ナイロン6の E_t のうちで最も高いが、これは、(200)面が水素結合方向と垂直であるからであり、また、(110)面に対する E_t が(200)面のそれよりかなり小さいのは、(110)面の法線が水素結合方向に対して約30°ほど傾いているからである。

つぎに、前章で得られたナイロン6の α 型の E_t と本章で得た γ 型の E_t を比較してみよう。

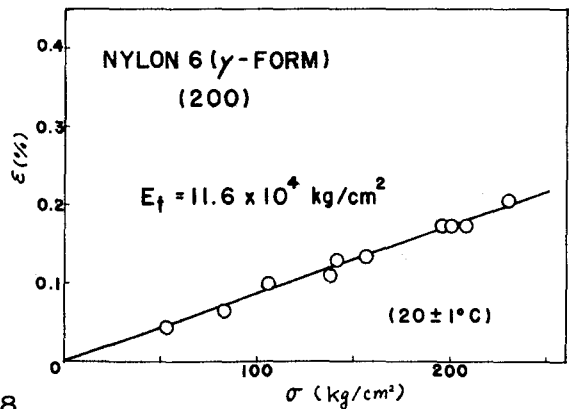


Fig. 8 Stress-strain curve for the (200) plane of nylon 6 (γ -form).

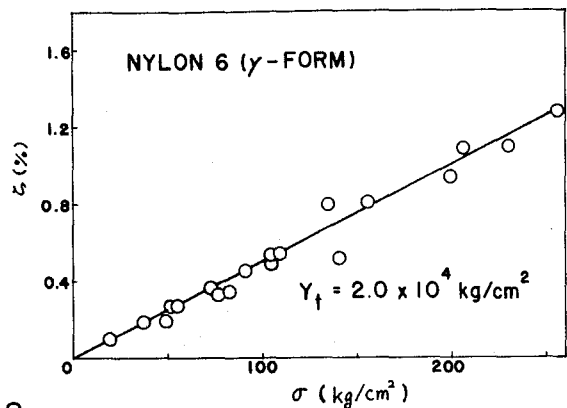


Fig. 9 Stress-elongation curve for the specimen of nylon 6 (γ -form).

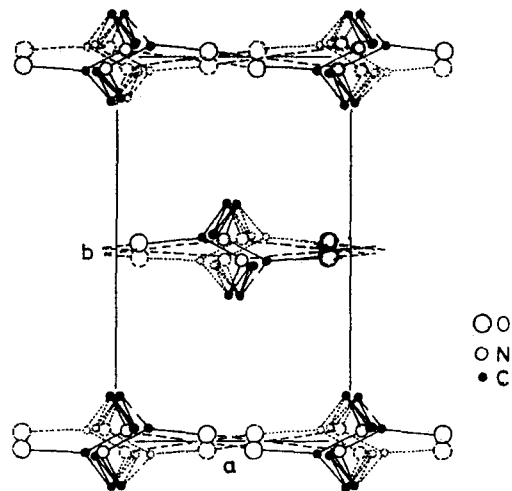


Fig. 10 Crystal structure of the γ -form of nylon 6 (c -projection). --- : hydrogen bond

Table 2は α 型および γ 型の E_t をまとめたものである。真中の欄には測定に用いた格子面の法線と水素結合方向とのなす角(φ)が示してある。これらの面の水素結合方向に対する傾きの様子は、Fig. 11の α 型と γ 型の結晶構造の関係図から1目瞭然に良くわかる。

Table 3の $\varphi - E_t$ の関係を図示すると、Fig. 12が得られる。図中の実線は、つぎの方程式を用いて計算した値である。

$$1/E_t^2 = \cos^2 \varphi / E_0^2 + \sin^2 \varphi / E_{90}^2$$

ただし、 E_0 は水素結合方向、 E_{90} はそれと直角方向、 E_t は水素結合方向と角度 φ をなしているときの E_t の値である。この式は光の屈折率夕円体と同じように弾性率夕円体を仮定して導いたものである。この場合には、 $E_0 = 11 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ および $E_{90} = 4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ として計算を行なった。実測値は、この曲線の傾向によく合致している。

Table 2 E_t -values for the various equatorial planes of nylon 6.

(hkl)	Angle between normal to the lattice plane and the hydrogen bond direction (φ)	E_t (kg/cm^2)
γ -(200)	0°	11.6×10^4
α -(200)	22.5°	7.3×10^4
γ -(110)	31.5°	6.0×10^4
α -(002)	90°	4.4×10^4

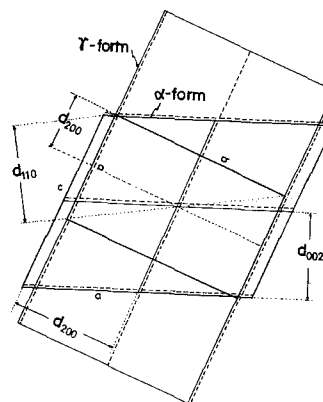


Fig 11 Comparison of crystal structures of α - and γ -forms of nylon 6. --- : hydrogen bond

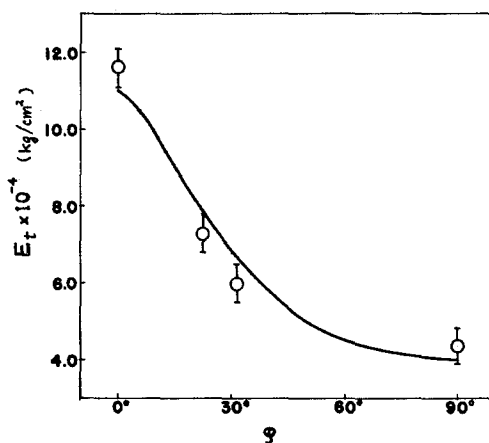


Fig. 12. Relation between E_t -value and the angle (φ) of the normal of lattice plane with the direction of hydrogen bonds. \circ : observed, —: calculated from the equation $1/E_t^2 = \cos^2 \varphi / E_0^2 + \sin^2 \varphi / E_{90}^2$

4. 総 括

ナイロン6の r 型の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率(E_t)をX線的に測定しつぎの結果を得た。

$$\text{Nylon 6} (r\text{-form}) \cdots (110) : E_t = 6.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 (24 \pm 1^\circ\text{C})$$

$$(200) : E_t = 11.6 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 (20 \pm 1^\circ\text{C})$$

Bradburyらによると(200)面は水素結合方向に垂直であり、(110)面はそれより約 30° ほど傾いている。したがって、(200)面に対する E_t 値がNylon6の E_t の中で最も高く、(110)面の E_t がそれよりも小さいことは合理的な結果である。

α 型と r 型の結果を合わせて考えると、 E_t とその面の法線と水素結合方向とのなす角(φ)の間には、ほほ次式が成立つことがわかった。

$$1/E_\varphi^2 = \cos^2\varphi/E_0^2 + \sin^2\varphi/E_{90}^2$$

ただし、 E_0 は水素結合方向、 E_{90} はそれと直角方向、 E_φ は角度 φ をなしているときの E_t 値である。この式は、光の屈折率 n 円体と同じように弾性率 E 円体を仮定して導いたものである。

文 献

- 11) 上田重幸, 木村富昭 : 高化, 15, 243(1958)
- 2) 有元平次 : 高化, 19, 212(1962)
- 3) 太田利彦, 吉崎 修, 長井栄一 : 高化, 20, 225(1963)
- 4) I. Matsubara, J. M. Magill : Polymer, 7, 199(1966)
- 5) E. M. Bradbury, L. Brown, A. Elliot, D. A. D. Parry : Polymer, 6, 465 (1965); E. M. Bradbury, A. Elliot : Polymer, 4, 47(1963)
- 6) 鶴田基弘, 有元平次, 石橋亦史 : 高化, 15, 619(1958)
- 7) Y. Kinoshita : Makromol. Chem., 33, 1(1959)
- 8) 太田利彦, 吉崎 修, 長井栄一 : 高化, 20, 225(1963)
- 9) M. Ogawa, T. Ota, O. Yoshizaki, E. Nagai : J. Polymer Sci., B, 1, 57(1963)
- 10) D. C. Vogelsong : J. Polymer Sci., A, 1, 1055(1963)

第6章 ナイロン6.10

1. 緒言

第4章および第5章においては、ナイロン6の分子鎖軸に直角方向の結晶弾性率の値 (E_t) を種々の方向について測定し、分子鎖間力の異方性と E_t との関係を調べた。その結果、水素結合方向に近い方向の E_t ほど大きくなることが判明した。

ナイロン6.10はナイロン6と非常に良く似た結晶構造をもっており、水素結合は、ナイロン6の場合と同様、一方向のみに形成している。したがって、このようなポリマーについても前章と同じ結果が得られるものと期待される。このことを確かめるためにナイロン6.10の種々の方向の E_t を測定した。

2. 試料ならびに実験方法

ナイロン6.10の作製はCoffmanら¹⁾の方法に準じて行なった。まず、ヘキサメチレンジアミン $[H_2N-(CH_2)_6-NH_2]$ — セバチン酸 $[HOOC-(CH_2)_8-COOH]$ のナイロン塩を無水エタノール中で作成し、ろ別、洗滌、風乾後、減圧封管中で電気炉を用いて $210^\circ C$ 、2時間プレ重合した。生成したプレポリマー中に窒素气流を通し、水および空気を追い出し、続いて1時間程大気圧下で加熱した後、減圧下、 $230 \sim 240^\circ C$ で1時間加熱してナイロン6.10の塊状物を得た。この塊状ポリマーを $230^\circ C$ でメルトプレスして、原フィルムとした。原フィルムを熱風炉中 $100^\circ C$ で3倍延伸した後、沸とう水中で4倍まで延伸し、

$180^\circ C$ の熱風炉中で10時間熱処理した。試料フィルムの厚さは、 0.30mm であった。浮沈法(ベンゼン—四塩化炭素系、 $30^\circ C \pm 0.1^\circ C$ で測定)による試料の密度は 1.094g/cc であった。この試料のX線繊維図形をFig.1に示す。図より、本試料の微結晶の配向度は良いことがわかる。ナイロン6.10の結晶構造はBunnら²⁾によると α 型と β 型の2つの変態を有するが β 型の反射は常に弱く、しかも diffuse であるから、 E_t の測定は α 型についてのみ行なった。彼らによると、 α 型は三斜晶系に属し、その格子定数は、 $a=4.95\text{\AA}$ 、 $b=5.4\text{\AA}$ 、 $c=22.4\text{\AA}$ (鎖軸)、 $\alpha=49^\circ$ 、 $\beta=76.5^\circ$ 、 $\gamma=63.5^\circ$ である。

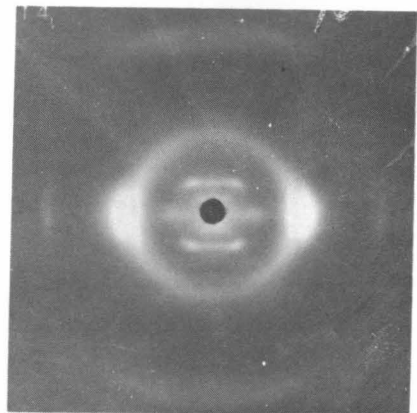


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of nylon 610. X-ray beam is perpendicular to the fiber axis and to the film surface.

E_t の測定に用いた格子面は、Fig. 1のX線図で、最も強い赤道反射を与える(100)面および(010)(110)面であり、CuK α 線に対する反射角度は、 $2\theta = 20^\circ 7'$ および $24^\circ 4'$ である。これらの反射のプロフィールをFig. 2に示す。また、引張り応力による 2θ の移動 $\Delta 2\theta = -1'$ に対応する格子ひずみは $\epsilon = 0.082$ および 0.068% である。

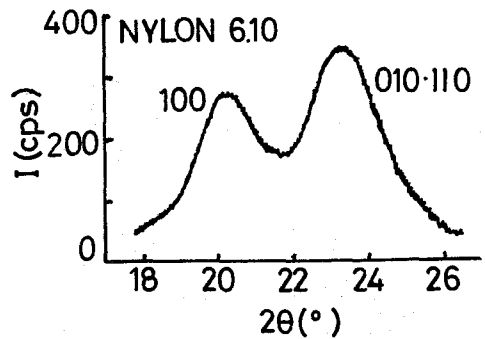


Fig. 2 . X-ray diffraction curve of the equatorial reflections of nylon 610.

3. 実験結果と考察

ナイロン6.10の(100)面および(010)(110)面に対する応力(σ) - ひずみ(ϵ)の関係をTable 1に示す。

Table 1 Stress-Strain relationships for the equatorial lattice planes of nylon 610.

(100) 21 ± 1°C		(010)(110) 20 ± 1°C	
σ (Kg/cm ²)	ϵ (%)	σ (Kg/cm ²)	ϵ (%)
50	0.057	52	0.136
86	0.123	90	0.204
119	0.164	90	0.205
157	0.205	125	0.272
189	0.287	162	0.374
230	0.410	163	0.341
		164	0.374
		198	0.442
		235	0.493
		239	0.477
		319	0.682

これらの関係を図示するとFig. 3および4がえられる。Fig. 3の(100)面に対する $\sigma - \epsilon$ 図では応力が180 kg/cm²以下のときは、測定点は原点を通る一直線上にあるが応力が180 kg/cm²以上になるとこの直線から離れてくる。これは、第4章において述べたナイロン6 (α 型)の(200)面に対する $\sigma - \epsilon$ 曲線と同じ現象であり、やはり試料の応力による二重配向化の影響のためと考えられる。

したがって、このような影響のない、この曲線の初期勾配から求めた(100)面の結晶弾性率の値は $E_t = 7.3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ である。

また、Fig. 4は、(010) + (110)面の $\sigma - \epsilon$ 図であり、その曲線の勾配から求めた結晶弾性率は $E_t = 4.7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ である。また、試料の応力 (σ) - 伸び (ϵ) の関係は、Fig. 3の左上隅に示してあるが、これより、試料の弾性率は、 $Y_t = 2.8 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ である。すなわち、Nylon 6.10 (α -form)

(100) :

$$E_t = 7.3 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2 \\ (22 \pm 1^\circ\text{C})$$

(010)(110) :

$$E_t = 4.7 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2 \\ (20 \pm 1^\circ\text{C})$$

また、

$$Y_t = 2.8 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$$

この結果は、ナイロン6.10 (α 型)の結晶構造から良く説明される。

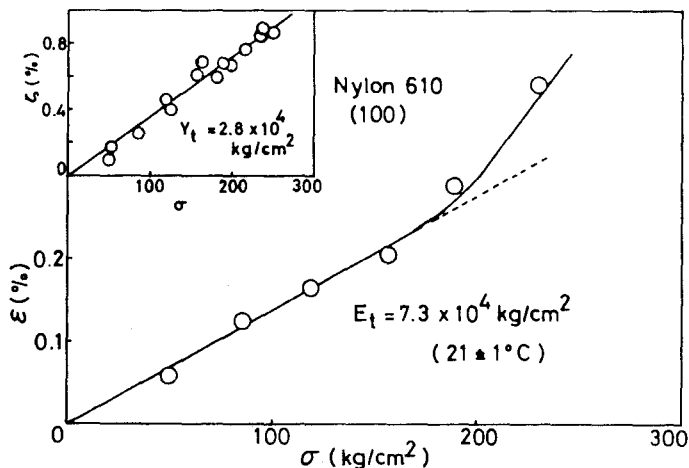


Fig. 3. Stress-strain curve for the (100)plane of nylon 610 at $21 \pm 1^\circ\text{C}$. Stress-elongation curve for the specimen is shown at the corner of the figer.

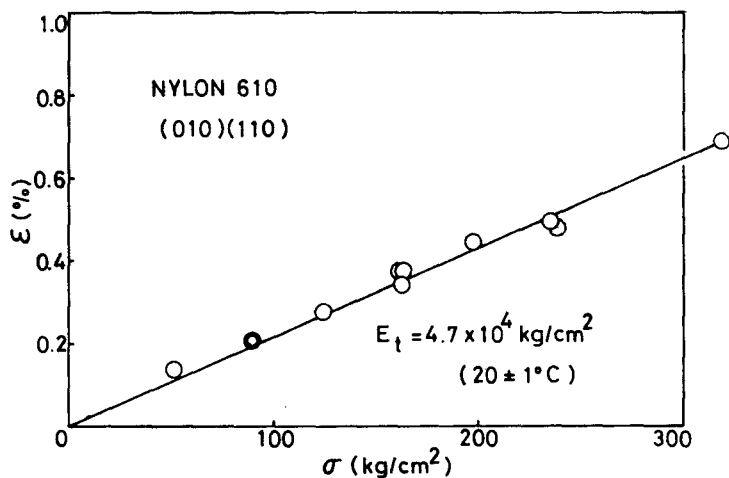


Fig. 4. Stress-strain curve for the (010) (110) planes of nylon 610 at $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Bunn-Garner²⁾によると、その結晶構造は Fig. 5 に示す通りであり、水素結合は〔100〕方向にのみ存在し、それと直角方向には存在しない。

したがって、(010)面の法線は、水素結合に対して垂直である。また、(100)面と(010)面とのなす角は、 66° であるから、(100)面の法線は、水素結合方向に対して $23^\circ 32'$ 傾いている。

さらに、(110)面と(010)面のなす角は、約 50° であるから、(110)面の法線は水素結合方向に対して 40° 傾いている。(100)面の E_t 値はポリエチレンの E_t ($4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) よりもかなり大きい、これは(100)面の法線が水素結合方向に近いからである。また、(010)(110)の E_t がポリエチレンの値に近いがそれより少し大きいのは、(010)面の法線が水素結合方向に対して垂直であり、(110)面の法線が水素結合方向に対して約 40° 傾いているので、(010)(110)の E_t は、これらの2つの格子面に対する E_t の中間の値を与えるためである。

また、第5章の Fig. 12 において、ナイロン6の E_t の値を、格子面の法線と水素結合方向とのなす角 φ に対してプロットすると

$$1/E_\varphi^2 = \cos^2 \varphi / E_0^2 + \sin^2 \varphi / E_{90}^2$$

なる関係が成立したが、この関係はナイロン6.10においても成立つものと思われる。

ただし、この場合には、水素結合密度はナイロン6の場合よりも $\frac{14}{18} = 0.78$ 倍に低下するので、 E_0 (水素結合方向の E_t 値) もそれだけ小さくなるものと思われる。 $E_0 = 9.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$, $E_{90} = 4.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ とすると、 $E_t - \varphi$ の関係は、Fig. 6 のようになる。

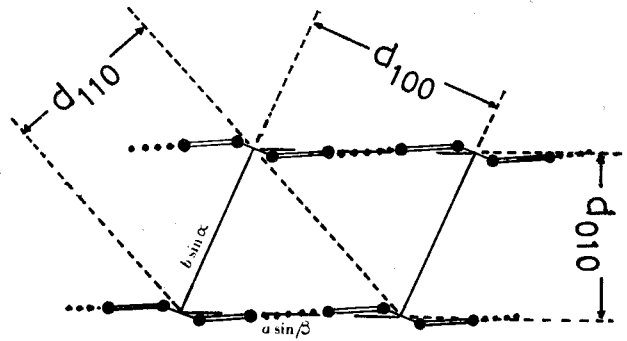


Fig. 5 Crystal structure of nylon 610. projection, : Hydrogen bond.

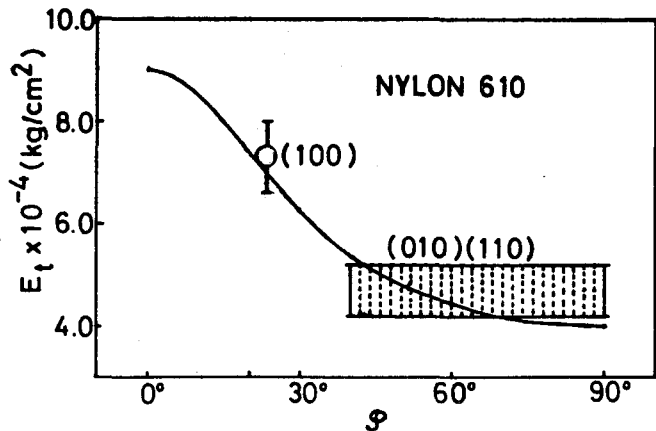


Fig. 6 Relationship between E_t -value and the angle (φ) of the normal of lattice plane with direction of hydrogen bonds for nylon 610. \bigcirc : observed, — : calculated from the equation $1/E_\varphi^2 = \cos^2 \varphi / E_0^2 + \sin^2 \varphi / E_{90}^2$

(100) 面に対する E_t はこの曲線上に良くのっている。(010)(110) 面に対する E_t の値 ($4.7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) は (010) の E_t (推定値 $4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) と (110) の E_t (推定値 $5.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) の中間にあるはずだから極めて合理的な結果である。

4. 総括

ナイロン 6.10 の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率を測定し、次の値を得た。

Nylon 6.10

$$(100) \dots\dots\dots E_t = 7.3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 (21 \pm 1^\circ \text{C})$$

$$(010)(110) \dots\dots E_t = 4.7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 (20 \pm 1^\circ \text{C})$$

(100) 面の E_t 値はポリエチレンの E_t ($4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) よりもかなり大きい、これは (100) 面の法線が水素結合方向に近いからである。また、(010)(110) の E_t がポリエチレンの値に近いがそれより少し大きいのは、(010) 面の法線が水素結合方向に対して垂直であり、(110) 面の法線が水素結合方向に対して約 40° 傾いているので、(010)(110) の E_t はこれら2つの格子面に対する E_t の中間の値を与えるためである。この結果は、第5章において述べた弾性率ダ円体を仮定して導いた式を満足するものと思われる。

文 献

- 1) D. D. Coffman, G. J. Berchet, W. R. Peterson, E. W. Spanagel : J. Polymer Sci., 2, 306(1947)
- 2) C. W. Bunn, E. V. Garner : Proc. Roy. Soc., A, 189, 39(1947)

第7章 ポリビニルアルコール

1. 緒言

第4章から第6章までは、結晶構造のよくわかったナイロンについて、分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) を測定し、分子鎖間力の強い方向、すなわち、水素結合方向に近い方向の E_t ほど高い値を与えることを示した。本章では、この実験事実に基づいて、結晶構造の確定していないポリビニルアルコール (PVA) の種々の方向の E_t 値を測定し、これらの値から、逆に、これまでに提出された PVA の結晶構造の妥当性を検討した。

PVA の E_t 値は、すでに、桜田、伊藤、中前¹⁾ によって報告されているが、これらの値は (200) と $(10\bar{1})$ 面に対するもので、(002) 面に対する E_t は測定されていない。したがって、本章では (002) 面に対する E_t を測定すると共に、(200) および $(10\bar{1})$ 面に対する E_t をも測定しなおした。

また、PVA は水溶性高分子であるが、これを適当に熱処理すると常温の水に不溶性になることはよく知られた事実である。しかし、少くとも熱処理をあまり強くほどこさない試料では、結晶格子中に常温で水が浸入することを、田所ら²⁾³⁾ は推定した。また、宮坂ら⁴⁾ は結晶領域にも水が入り、絶乾時を基準にすると、 a 軸が 0.45% 収縮し、 c 軸が 1.0% 拡大することを X 線カウンター法により調べた。そこで、本章では、この事実を確かめると共に、その結果をも結晶構造の判定の材料とした。

2. 試料ならびに実験

2.1 結晶弾性率 (E_t)

原フィルムの作成は、第2章と同じ方法で行なった。この原フィルムを 100°C のシリコン油中で3倍延伸し、 210°C のシリコン油中で3分間定長熱処理した。その後、ベンゼンで洗滌し、 90°C で1時間乾燥して試料とした。浮沈法 (ベンゼン-四塩化炭素、 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定) による密度は 1.309 g/cc であった。

E_t の測定に用いた格子面は、 $(10\bar{1})$ 、(200)、(002) の3つの面であり、これらの格子面に対する反射角度は、桜田ら⁵⁾ の格子定数を用いると、 $\text{CuK}\alpha$ 線に対して $2\theta = 19^\circ 24'$ 、 $22^\circ 44'$ 、 $32^\circ 25'$ であり、引張応力による 2θ の移動 $\Delta 2\theta = -1'$ に対応する格子ひずみは、それぞれ、 $\epsilon = 0.085$ 、 0.072 、 0.050% である。

2.2 吸湿の影響

乾式紡糸法による5デニールの繊維を 180°C で延伸し、 220°C で熱処理したものを用いた。密度は 1.32 g/cc であった。試料の吸湿量は、 $\text{R. H. } 60 \sim 70\%$ で平均 5.0% であった。この種の実験においては、乾燥時と水膨潤時における試料の変化に注意しなければならない。

したがって、繊維間の配列が悪化しないように注意して針金棒に軽く巻き、両端を押えた。測定に用いた格子面は、赤道反射を与える(100), (001), (10 $\bar{1}$), (200), (002)面と子午線反射を与える(020)面を用いた。干渉山の水膨潤による位置の移動は、 2θ にして、 $\pm 1'$ の精度で読みとることができた。

3. 実験結果

3.1 結晶弾性率 (E_t)

Fig. 1に(10 $\bar{1}$), (200), (002)の各面に対する応力(σ)と格子ひずみ(ϵ)の関係を示す。

実測値はいずれも原点を通る1直線上にのっている。これらの直線の勾配から求めた結晶弾性率は、次の通りである。

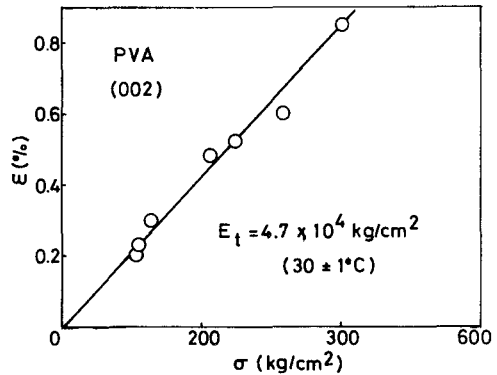
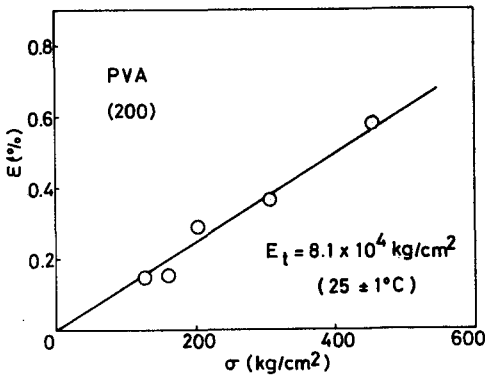
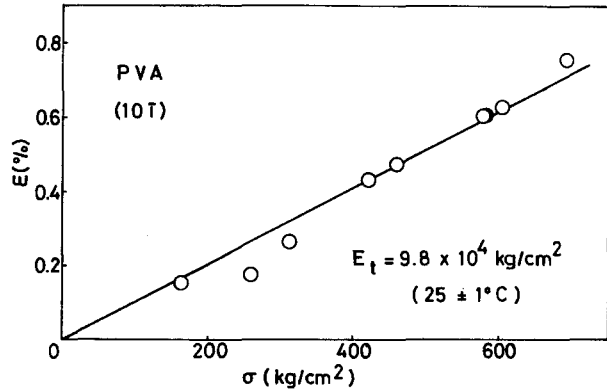


Fig. 1. Stress-strain curves for the equatorial lattice planes of polyvinyl alcohol.

$$\text{PVA : (10}\bar{1}\text{)} \cdots \cdots E_t = 9.8 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

$$(200) \cdots \cdots E_t = 8.1 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

$$(002) \cdots \cdots E_t = 4.7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

(10 $\bar{1}$)および(200)面に対する値は、既報の値と実験誤差($\pm 10\%$)内で等しい。

3.2 吸湿の影響

(10 $\bar{1}$), (200), (002)面についての測定結果をFig. 2に示す。すなわち、(200)面は水

膨潤によってもほとんど変化しないのに対して、(101)面および(002)面は水膨潤と共に面間隔がわずかではあるが拡大し、水を除き風乾するとともにもどる。各面に対する面間隔の最大拡大率をTable 1にまとめて示す。表より、繊維軸(b軸)すなわち、(020)面は水膨潤によって変化しないこと

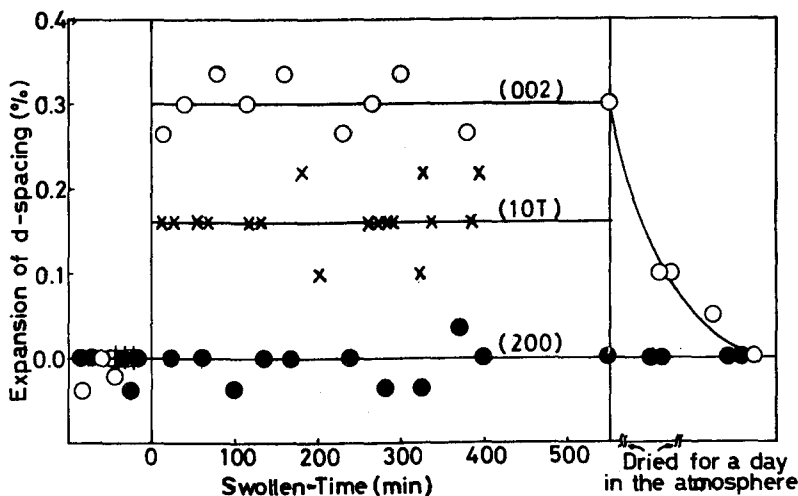


Fig. 2. Expansion of the spacings for the equatorial lattice planes of polyvinyl alcohol crystal by water absorption at $24 \pm 2^\circ\text{C}$.

Table 1 Maximum expansion of the spacings for the equatorial lattice planes of PVA crystal at $24 \pm 2^\circ\text{C}$

Lattice plane	(100)	(200)	(001)	(002)	(101)	(020)
Max. expansion (%)	0	0	0.26	0.30	0.17	0

がわかる。また、赤道面についてみると、(100)(200)面は水膨潤によってほとんど変化しないが、(001)(002)面は水膨潤によって約0.3%拡大する。

4. 考 察

以上の実験事実およびその他の物性からPVAの結晶構造の検討を行なう。

まず、PVAの結晶構造に関する研究を概説する。

1935年にHalleおよびHoffman⁶⁾はPVAのX線繊維写真をとり11コ赤道反射と4コの層線反射の面間隔を測定し、繊維周期が $2.57 \pm 0.02 \text{ \AA}$ であることを見出した。このことから、彼らは、PVAの炭素骨格は平面ジグザグ構造をとり、-OH基はすべて鎖の同一側にある構造—すなわち、現在でいうアイソタクチック構造—を提出した。しかし、その単位胞を決定するには至らなかった。

その後、MarvelおよびGlass⁷⁾は、PVAがhead-to-tail構造をもつことを化学的に確めた。すなわち、PVAが過ヨウ素酸によって酸化されないことから、1,2-グリコール単位はもたないこと、さらに、クロム酸酸化の後アルカリ加水分解すると、アセトンと酢酸を生じることから1,3-

1-グリコール結合をもつこと、などからPVAが1,3-グリコール構造(head-to-tail)であることを結論した。

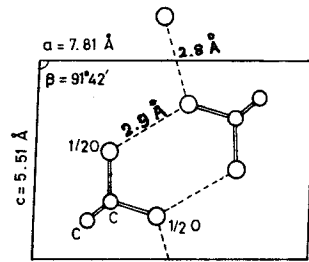
1940年に至って、立入⁸⁾は、PVAの単位胞の決定を行ない、 $a=5.5\text{\AA}$ 、 $b=2.52\text{\AA}$ (繊維軸)、 $c=7.7\text{\AA}$ 、 $\beta=89^\circ$ の単斜晶系に属することを報告した。

同じ頃、Fuller⁹⁾は、繊維周期が $2.52\pm 0.02\text{\AA}$ であることを確めた。

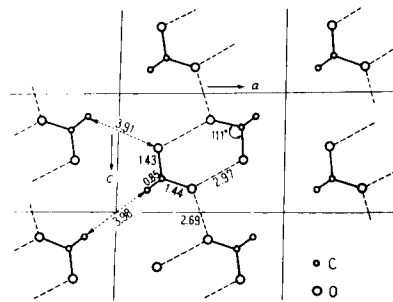
翌年Mooney¹⁰⁾は、詳細な結晶構造解析を行ない、単位胞は擬斜方晶系で、 $a=7.82\text{\AA}$ 、 $b=2.52\text{\AA}$ (繊維軸)、 $c=5.60\text{\AA}$ 、 $\beta=90^\circ$ ； $\rho_{\text{calc}}=1.31\text{g/cc}$ 、 $\rho_{\text{obs.}}=1.293\text{g/cc}$ ；空間群は $C_{2h}^2-P2_1/m$ であることを示した。しかし、この格子定数では $(10\bar{1})$ と (101) 反射が分離しないので不適當である。さらに、彼は、PVAがアイソタクチック構造をもつとして構造決定を行なったが、その反射強度の計算値と実測値との一致は必ずしも良好ではなかった。これは、実際のPVA試料がアタクチックであるのに対して、アイソタクチック構造を仮定したためと思われる。

Bunnはエチレンとビニルアルコールとの共重合体が結晶性であること¹¹⁾から、PVAがこれまで考えられていたようなアイソタクチック構造ではなく、アタクチック構造であることに気づき、これに対する構造決定を行なった¹²⁾(Fig. 3(a))。すなわち、単位胞は単斜晶系に属し、その格子定数は、 $a=7.81\text{\AA}$ 、 $b=2.52\text{\AA}$ (繊維軸)、 $c=5.51\text{\AA}$ 、 $\beta=91^\circ 42'$ で、空間群はMooneyの与えたものと同じである。
(の反射強度)
アタクチック構造を計算する場合、OH基が骨格炭素のジグザク平面の左右に $\frac{1}{2}$ コずつあるとするいわゆる平均構造を仮定している。しかし彼は、反射強度の計算と実測の結果は示していない。

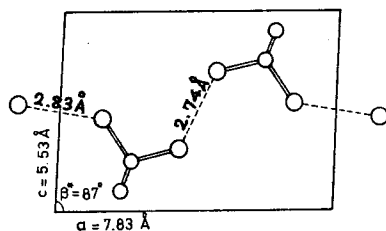
仁田、田口、西牧、関谷¹³⁾はこのBunnのモデルを検討した結果、 $(10\bar{1})$ と (101) 面の反射強度が実測値と逆になることを見出した。すなわち、実測強度は $I_{10\bar{1}} > I_{101}$ であるのに対して、Bunnのモデルでは $I_{10\bar{1}} < I_{101}$ となる。この点を考慮



(a) Bunn (1948)



(b) Nitta, Taguchi, Chatani(1957)



(b) Sakurada, Fuchino, Okada(1957)

Fig. 3. Crystal structure models of polyvinyl alcohol (b-projection).

慮し、仁田、田口、茶谷¹⁴⁾はPVAの詳細な結晶構造解析を行なった(Fig. 3(b))。すなわち、赤道反射の強度をフォトメーターを用いて測定し、この強度をもとにしてフーリエ解析まで行なった。その結果は次の通りである。単位胞は単斜晶系で、その大きさは $a=7.83\text{\AA}$ 、 $b=2.53\text{\AA}$ (繊維軸)、 $c=5.51\text{\AA}$ 、 $\beta=92^\circ 39'$ 、 $\rho_{\text{calc}}=1.34\text{g/cm}^3$ である。

鎖の充てんは、Bunnのモデルと本質的に変わる所がなく、少しずらしただけのものである。しかし、これによって $I_{10\bar{1}} > I_{101}$ となり計算と実測反射強度の一致は非常に良好であると報告している。

これより以前に、桜田、淵野、岡田⁵⁾はPVAの単位胞を決定し、 $a=7.83\text{\AA}$ 、 $b=2.52\text{\AA}$ (繊維軸)、 $c=5.53\text{\AA}$ 、 $\beta=93^\circ$ (原報では $\beta^*=87^\circ$ としているが混乱をさけるため β に書き換えた。)の単斜晶系を与えた。その後、彼らは、その詳しい結晶構造を決定し、Bunnのモデルとは全く異なった構造を提出した¹⁵⁾ (Fig. 3(d))。すなわち、Bunnのモデルでは2本の鎖が向い合って水素結合をとり、さらに、水素結合がc軸方向に連なった構造であるが、桜田らのモデルでは水素結合がa軸方向に連なっている。このモデルに対する反射強度の計算値と実測値との一致も傾向としては比較的よい。そして、 $I_{10\bar{1}} > I_{101}$ の関係も成立している。さらに詳しくみると、反射角の小さい所の反射強度の実測値との一致は仁田らのモデルよりも良好であるが、反射角の大きい所では必ずしも良好でない。

その後、望月¹⁶⁾は、延伸熱処理繊維の赤道反射をディフラクトメーターによって走査し、それらの反射角度から格子定数を決定しつぎの値を得た。ただし、b軸(繊維軸)の長さは(020)反射から求めている。すなわち、 $a=7.805\pm 0.010\text{\AA}$ 、 $b=2.533\pm 0.001\text{\AA}$ (繊維軸)、 $c=5.485\pm 0.007\text{\AA}$ 、 $\beta=92^\circ 10' \pm 20'$ 。さらに、坪井、望月¹⁷⁾はPVAの単結晶の電子線回折図から格子定数を決定し、 $a=7.81\pm 0.02\text{\AA}$ 、 $c=5.43\pm 0.01\text{\AA}$ 、 $\beta=91^\circ 30' \pm 15'$ の単斜格子を与えた。しかし、いずれの報文においても鎖の充てんについてはふれていない。

以上が、PVAの結晶構造に関するこれまでの研究であるが、そのうちで最も信頼性の高いのは、仁田らによって修正されたBunnのモデルと桜田らのモデルの2つである。これらのモデルのどちらが妥当かはX線の強度データのみからでは一長一短で判定を下すことは難しい。(完全アタクチックという仮定が成立つかどうかにも疑問点がある。)したがって、それ以外の物理化学的な性質から判断するのが望ましいものと思われる。

その最も良い判定材料は分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率の値(E_t)である。すなわち、Bunnのモデルと桜田らのモデルでは水素結合の方向が異なるので、それぞれの方向の E_t 値からどちらの方向に水素結合があるかを判定できるからである。前節の測定結果は(200)面が $8.9 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ で(002)面が $4.7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ であって、(002)面の E_t はポリエチレンの E_t に近く、(200)面の E_t はそれよりもはるかに大きい。すなわち、この結果は、a軸方向に水素結合があるとする桜田らのモデルの方が妥当であることを示している。

つぎに、吸湿の結果について検討する。(100)(200)面は水膨潤によってほとんど変化せず、

(001) (002) 面は約0.3%拡大する。いま、水分子が水素結合シートの間に入ると考えると、この結果はやはり、桜田らのモデルの方を指示している。

水素結合の方向を判定するためのもう一つの有力なパラメーターは熱膨脹係数である。Ubbelohde およびその共同研究者達は、ロッシェル塩,¹⁸⁾ p-ニトロアニリン,¹⁹⁾ 蔞酸および α -アセチレン・ジカルボン酸²⁰⁾などの結晶について、あらゆる方向の熱膨脹係数をX線的に測定し、“熱膨脹の最も大きい方向は最も短い水素結合の方向と一致する”ことを確かめた。また、仁田、田口、茶谷²¹⁾はPVAの種々の赤道面の熱膨脹係数を測定し、赤道面における熱膨脹ダイケムを得た。この結果を桜田らの構造モデル中に示すと、Fig. 4のごとくなる。すなわ

ち、熱膨脹係数の最も大きい方向の値は $\alpha_{33} = 103 \times 10^{-6}$ 、最も小さい方向の値は $\alpha_{11} = 34 \times 10^{-6}$ であり、 α_{33} とC軸とのなす角は $\phi = 67^\circ 20'$ である。もし、仁田らによって修正されたBunnのモデルが正しいとすると、短い水素結合はC軸とほぼ 20° 傾いた方向にあるから、 α_{33} もこの方向に近くなければならない。ところが、実際には $\phi = 67^\circ 20'$ であるから、このモデルでは説明がつかない。一方、桜田らのモデルでは、短い水素結合の方向はC軸に対して 155° 傾いているからこれも説明できない。しかしながらこの場合には、長い水素結合と短い水素結合との差は小さい(0.1 \AA)こと、実測強度と計算強度が広角側で良く一致しないことから考えると、この原子座標を少し修正し、水素結合の長さを逆転してやれば正しいモデルが得られるものと思われる。すなわち、もう一方の水素結合の方が短いとするとこの熱膨脹の結果は非常によく説明される。というのは、この水素結合の方向はC軸と 82° の角度をなしており、 α_{33} の方向に近いからである。

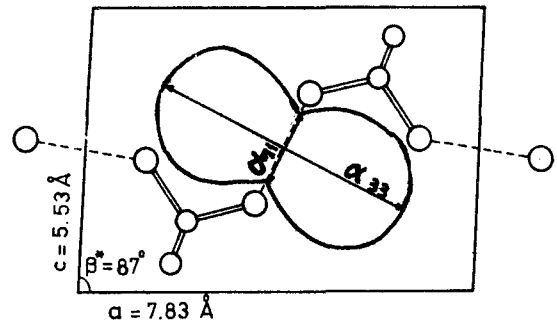


Fig. 4. Thermal expansion of polyvinyl alcohol in (010) plane.

以上の結果から判断すれば、Bunnのモデルよりも桜田らのモデルの方が種々の物性をはるかによく説明することができ、桜田らのモデルの方が妥当と思われる。したがって、今後は桜田らのモデルを若干修正し、X線の実測強度と計算強度を合うようにすることが望ましい。

5. 総括

分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率(E_t)および吸湿による格子面間隔の広がりを測定し、これらの結果および熱膨脹係数の値からポリビニルアルコールの結晶構造を検討した。その結果、Bunnのモデルよりも桜田らのモデルの方が妥当であることを結論した。

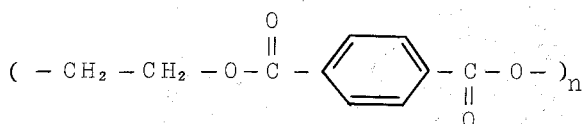
- 1) 桜田一郎, 伊藤泰輔, 中前勝彦 : 材料試験, 11, 683(1962)
- 2) 仁田 勇, 関 集三, 田所宏行 : 高化, 13, 45(1956)
- 3) 田所宏行, 関 集三, 仁田 勇 : 日化, 78, 1070(1957)
- 4) 宮坂啓象, 境 敦史, 石川欣造, 前田弘邦 : 第13回高分子討論会(東京)講演集
p673(1964)
- 5) 桜田一郎, 淵野桂六, 岡田 晃 : 化研報告, 23, 78(1950)
- 6) F. Halle, W. Hoffmann : Naturwiss., 45, 770(1935)
- 7) C. S. Marvel, D.B. Glass : J. Am. Chem. Soc., 60, 1045(1938)
- 8) 立入 明 : 日本化学会年会報告(1940)
- 9) Fuller : Chem. Rev., 26, 143(1940)
- 10) R. C. L. Mooney : J. Am. Chem. Soc., 63, 2828(1941)
- 11) C. W. Bunn, H. S. Peiser : Nature, 159, 161(1947)
- 12) C. W. Bunn : Nature, 161, 929(1948)
- 13) 仁田 勇, 田口稻男, 西牧茂雄, 関谷 全 : 繊維科学研究所年報, 8, 48(1954)
- 14) 仁田 勇, 田口稻男, 茶谷陽三 : 繊維科学研究所年報, 10, 1(1957)
- 15) 岡田 晃 : 博士論文「ポリアミドおよびポリビニルアルコールに関するX線図の研究」
(1957・5)
- 16) 望月隆仁 : 日化, 81, 15(1960)
- 17) K. Tsuboi, T. Mochizuki : J. Polymer Sci., B, 1, 531(1963)
- 18) A. R. Ubbelohde, I. Woodward : Proc. Roy. Soc., A, 185, 448
(1946)
- 19) P. J. A. McKeown, A. R. Ubbelohde, I. Woodward : Acta Cryst., 4,
391(1951)
- 20) K. Gallagher, A. R. Ubbelohde : Acta Cryst., 8, 561(1955)
- 21) 仁田 勇, 田口稻男, 茶谷陽三 : 繊維科学研究所年報 : 9, 16(1956)

第 8 章 ポリエチレンテレフタレート およびその共重合物

1. 緒 言

第 4 章から第 7 章までは、分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) と水素結合の関係について議論し、水素結合方向に近いほどすなわち分子鎖間力の強い方向ほど E_t が高くなることを確かめた。

本章ではこの実験事実を基礎にして、ポリエチレンテレフタレート (PET) の分子鎖間力の強さを評価した。すなわち、PET はその構造式



からわかるように、分子鎖骨格中にエステル基およびベンゼン核を含んだ比較的複雑な構造を有しており、種々の方向の E_t を測定することによってそれらの基の分子鎖間力に及ぼす影響を調べた。

また、PET に少量の第三成分を共重合したときの影響を調べるためにポリエチレンテレフタレート / アジペート (PET / PEA) およびポリエチレンテレフタレート / イソフタレート (PET / PEI) の共重合物についても E_t の測定を行ない、PET 単独の値と比較検討した。

2. 試料ならびに実験方法

PET, PET / PEA および PET / PEI は、東洋レーヨン KK 中央研究所よりチップ状で提供されたものを用いた。¹⁾ PET / PEA および PET / PEI 共重合物は、アジピン酸およびイソフタル酸をそれぞれ 8.3 mol% 含んでいる。これらのチップを 270°C でメルトプレスし、直ちに急冷して原フィルムを作製した。原フィルムの厚さは PET が 0.24 mm, PET / PEA が 0.55 mm, PET / PEI が 0.45 mm であった。

種々の赤道格子面の E_t を測定するためには、1 軸配向フィルムを用いる必要がある。しかるに、PET フィルムは 2 重配向をとりやすく、本実験に用いた PET の原フィルム (厚さ 0.24 mm) では、約 5 倍以上延伸を行なうと 2 重配向をとることがわかった。また、延伸倍率の低い場合には、一定の配向を保ったまま高温で熱処理することはできない。したがって、延伸倍率は約 4 倍程度が適当である。延伸温度は 90°C (共重合物の場合には 80°C) が最適であった。熱処理温度は 200°C 以上でないと良く結晶化せず熱処理時間は長いほど良い。Zachmann ら²⁾ によると、PET の 230°C における結晶化の場合約 20 分でほとんど結晶化し、2 時間でほぼ平衡値に達する。

PET の実験用試料としては、原フィルムを 90°C の熱風炉中で 4 倍延伸し、230°C のシリコン油中で 2 時間熱処理したもの (試料 I) と、75°C の熱風炉中で 6 倍延伸し、190°C のシリコン油中で

5分間熱処理したもの(試料Ⅱ)を用いた。試料フィルムの厚さは、それぞれ、0.080および0.075 mmであった。浮沈法(四塩化炭素-メタノール系、 $30 \pm 0.1^\circ \text{C}$ で測定)による密度は試料Ⅰでは 1.413 g/cc 、試料Ⅱでは 1.389 g/cc であり、これに対応する結晶化度は結晶および非晶の密度を、それぞれ、 $\rho_c = 1.455 \text{ g/cc}$ および $\rho_a = 1.335 \text{ g/cc}$ とする³⁾と、6.73および4.71%になる。試料ⅠおよびⅡのX線写真をFig. 1および2に示す。

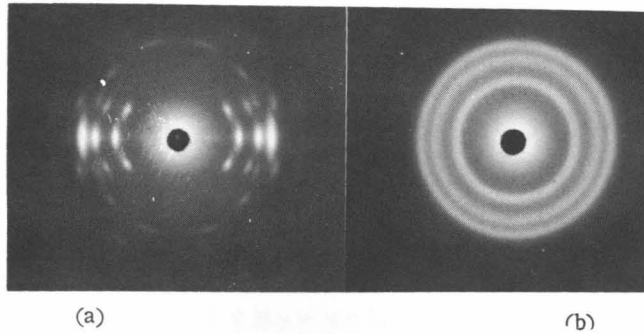


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of polyethylene terephthalate (a uniaxially oriented film, specimen 1).
 (a) : X-ray beam perpendicular both to the chain axis and to the film surface.
 (b) : X-ray beam parallel to the chain axis.

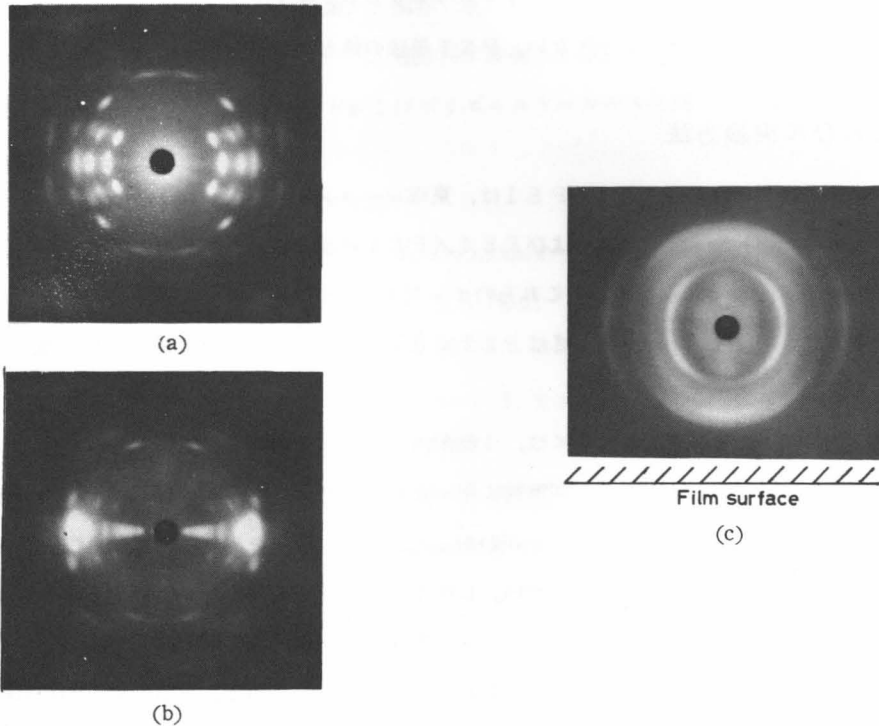


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of polyethylene terephthalate (a doubly oriented film, specimen 2).
 (a) : X-ray beam perpendicular both to the fiber axis and to the film surface.
 (b) : X-ray beam perpendicular to the fiber axis and parallel to the film surface.
 (c) : X-ray beam parallel to the fiber axis.

これらの写真より試料Ⅰは1軸配向を試料Ⅱは2重配向をとっていることがわかる。また、Fig. 2bに対応する赤道面の逆格子図形を描くと、Fig. 3のようになる。図より、試料Ⅱは(100)面が試料フィルム面に平行になるように配向しており、(010)面はフィルムの法線と約30°傾いていることがわかる。Fig. 4は、試料Ⅰの赤道上の010反射のデバイシェラー環に沿った強度分布曲線であり、この曲線の半価巾($H^\circ = 16.5^\circ$)から求めた配向度の実用的標準 π は、91%である。試料Ⅱでは $\pi = 93\%$ ($H^\circ = 13.5^\circ$)であった。PET/PEAの実験用試料としては原フィルムを80°Cの熱風炉中で3.6倍延伸し、200°Cのシリコン油中で2時間熱処理したものを、PET/PEIの場合には80°Cで4倍延伸し、200°Cで3時間熱処理したものを用いた。試料フィルムの厚さはいずれも0.22mmであった。試料の密度は、PET/PEAが1.397、PET/PEIが1.405g/ccであった。Fig. 5にこれらの試料のX線写真を示す。図の写真は、いずれもPET (Fig. 1a)とほと

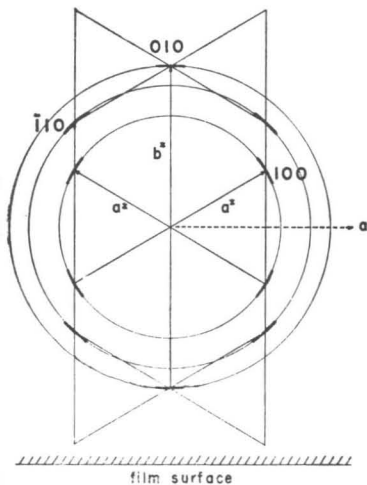


Fig. 3 Equatorial reciprocal lattice of PET for the doubly oriented film, corresponding to Fig. 2c.

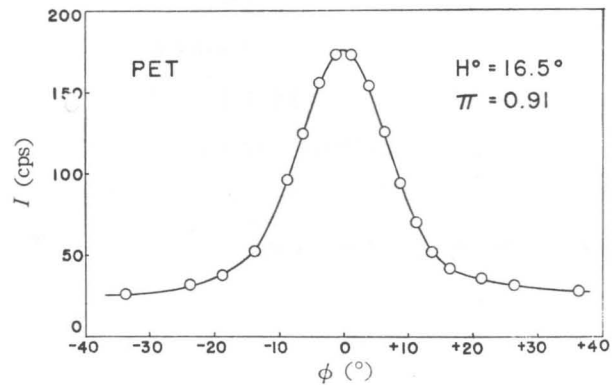
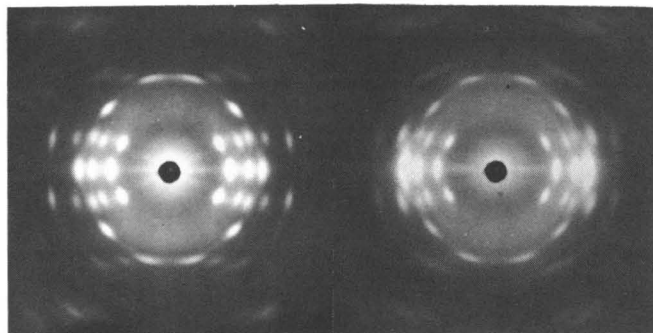


Fig. 4 Distribution curve of the intensity of 010-reflection along the Debye-Scherrer ring for PET (specimen 1).

ϕ : the angle of inclination, which is zero when the fiber axis is perpendicular to the rotation plane of the Geiger counter



(a) PET/PEA copolymer film

(b) PET/PEI copolymer film

Fig. 5 X-ray fiber diffraction patterns of polyethylene terephthalate copolymers.

んど同じであり、微結晶の配向度は良いことがわかる。

PETの結晶構造は、Daubenyら³⁾によると三斜晶系に属し、その格子定数は、 $a=4.56 \text{ \AA}$ 、 $b=5.94 \text{ \AA}$ 、 $c=10.75 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=98.5^\circ$ 、 $\beta=118^\circ$ 、 $\gamma=112^\circ$ である。 E_t の測定に用いた格子面は、赤道上に強い反射を与える(010)($\bar{1}10$)、および(100)面である。これらの面のCuK α 線に対する反射の走査図形を

Fig. 6に示す。反射角度は、それぞれ、 $2\theta=17^\circ 32'$ 、 $22^\circ 32'$ および $25^\circ 42'$ であって、引張り応力による 2θ の移動 $\Delta 2\theta=-1'$ に対応する格子ひずみは、 $\epsilon=0.094$ 、 0.073 および 0.064 である。 E_t の測定に用いた格子面は、PETの試料Ⅱ以外は、すべて引張り方向に垂直な面である。試料Ⅱは、2重配向をとっているため(010)面の測定しかできず、し

かも、この面は試料フィルム面の法線に対して約 3° 傾いているので、面の傾きによる応力の補正を行なう必要がある。この補正係数としては、 $(\cos^2 3^\circ - \nu \sin^2 3^\circ)$ を用いた。ただし、 ν はポアソン比であり、 $\nu=1/3$ と仮定した。

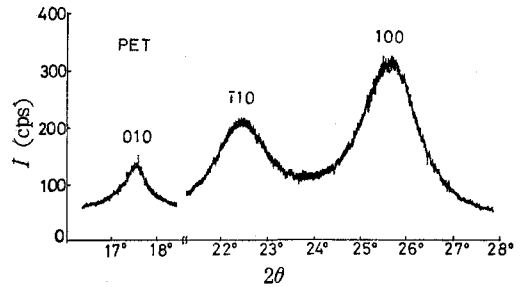


Fig. 6 X-ray diffraction curve of the equatorial reflections of polyethylene terephthalate (specimen 1).

3. 実験結果と考察

3.1 PET

1軸配向試料(試料Ⅰ)について測定した各格子面に対する応力(σ)-ひずみ(ϵ)の関係をTable 1に挙げる。また、2重配向試料(試料Ⅱ)で(010)面について測定した σ - ϵ の関係をTable 2

Table 1. Stress-strain relationships for the equatorial lattice planes of polyethylene terephthalate at $23 \pm 1^\circ \text{C}$ (Specimen 1, a uniaxially oriented film).

(100)		(110)		(010)	
σ (kg/cm ²)	ϵ (%)	σ (kg/cm ²)	ϵ (%)	σ (kg/cm ²)	ϵ (%)
44	0.096	47	0.110	50	0.141
67	0.128	69	0.207	68	0.141
104	0.191	109	0.292	90	0.189
129	0.276	133	0.353	118	0.283
165	0.345	172	0.438	132	0.321
192	0.423	198	0.548	153	0.358
225	0.531	235	0.584	186	0.472
254	0.500			196	0.472
285	0.606				

Table 2. Stress-strain relationships for the (010) plane of polyethylene terephthalate at $27 \pm 1^\circ\text{C}$. (Specimen 2, a doubly oriented film). $\sigma = \sigma' (\cos^2 30^\circ - \nu \sin^2 30^\circ)$, where σ' stress on the specimen, σ : stress on the (010) plane, ν : Poisson's ratio of the specimen, taken as $1/3$.

σ' (kg/cm ²)	σ (kg/cm ²)	ϵ (%)
86	59	0.123
129	88	0.236
136	93	0.255
169	115	0.283
192	131	0.321
241	164	0.377
254	173	0.359
288	196	0.405
329	225	0.472

に示す。この場合には、測定に用いた格子面の法線が応力方向に対して約 30° 傾いているため、格子面にかかる応力としては、この面の傾きによる補正を行なったものを用いた(前節参照)。各格子面に対する $\sigma - \epsilon$ 図を描くと、Fig. 7が得られる。測定点は、いずれも原点を通る一直線上によくのっている。Fig. 7の(010)面に対する $\sigma - \epsilon$ 図では、2重配向試料(試料II)に対する値も同時にプロットしたが、1軸配向試料(試料I)に対する値と良く一致しており、面の傾きによる応力補正の際に用いたポアソン比($\nu = 1/3$)が妥当であることを示している。これらの直線の勾配から求めた E_t の値は、つぎの通りである。

$$\begin{aligned} \text{PET : (100)} \cdots E_t &= 4.7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 \\ (\bar{1}10) \cdots E_t &= 3.8 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 \\ (010) \cdots E_t &= 4.2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 \quad (23 \pm 1^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

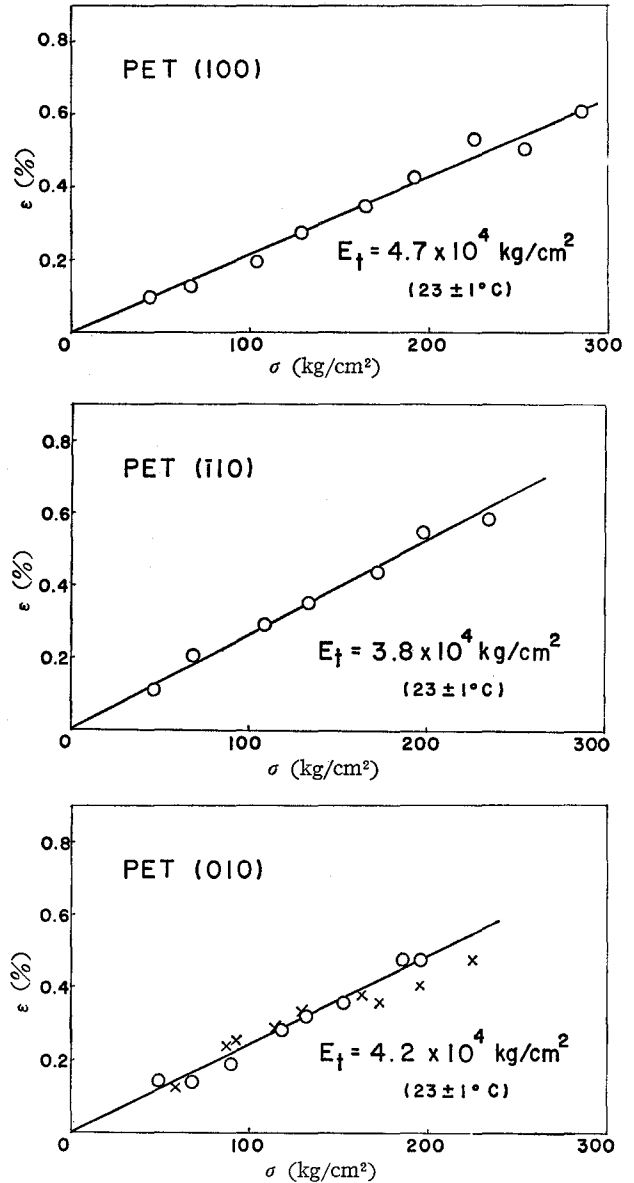


Fig. 7 Stress-strain curves for the equatorial planes of PET

○ : Specimen 1, a uniaxially oriented film
 × : Specimen 2, a doubly oriented film

また、試料に対する応力 (σ) - 伸び (ϵ) の関係を図示すると Fig. 8のごとくなる。この場合には鎖軸方向に応力をかけたときの σ - ϵ 図⁴⁾ のように屈曲点は生じない。これから求めた試料の弾性率は、 $Y_t = 3.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ (試料 I) および $Y_t = 2.3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ (試料 II) である。試料 II の Y_t が試料 I に比べて小さいのは試料 II の熱処理条件が悪いためである。

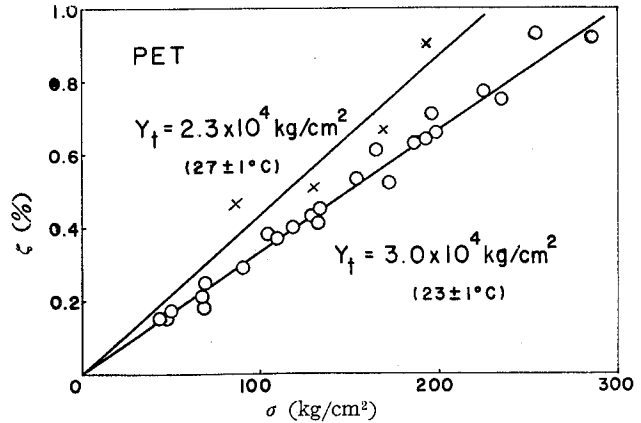
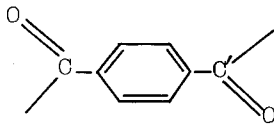


Fig. 8 Stress-elongation curve for the specimen of PET. ○ : Specimen 1, × : Specimen 2

上に得られたPETの E_t 値は、 $3.8 \sim 4.7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ であって、ポリエチレン (PE) の E_t ($3.8 \sim 4.3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) とほぼ同程度である。したがって、PETの分子鎖間には特に強い結合力は働いていないと思われる。DaubenyらはPETの結晶構造を決定した論文³⁾の中で、隣接分子鎖中の原子間距離がすべて普通の van der Waals 距離 (最短のもので、 $C \cdots C = 3.80 \text{ \AA}$ または 3.95 \AA , $O \cdots C = 3.50 \text{ \AA}$) であり、特に短い距離が存在しないことから分子鎖間に特に強い力は働いていないと結論しているが、われわれの E_t の測定結果もこのことを指示している。このように、分子鎖間力に特に強い力が働いていないとすると、PETの融点 (264°C) が他の aliphatic なポリエステル — たとえば、ポリエチレンアジペートでは 52°C — に比べて非常に高く、分子鎖間に強い水素結合を有するナイロン66の融点 (265°C) に匹敵する理由を説明しなければならない。この点に関し、Daubenyらは構造単位中の共役系である



の非屈曲性に基くと述べている。

つぎに、各面について得られた E_t についてもう少し詳細に検討してみる。Fig. 9にPETの結晶構造を示す。C軸投影図には、 E_t の測定に用いた格子面の面間隔の記号が記入してある。図より明らかなように、ベンゼン核は

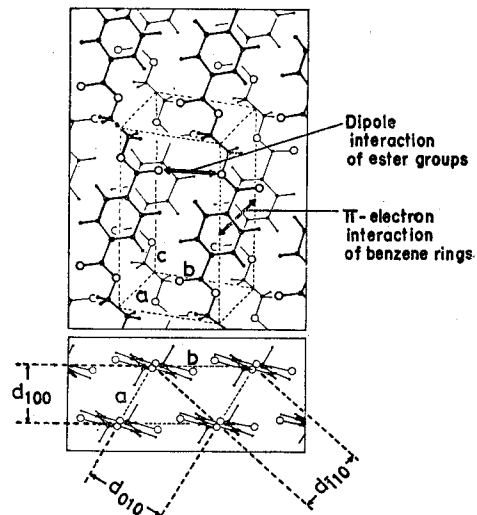


Fig. 9 Crystal structure of PET.

(100)面に平行に重なっており、 a 軸方向にはベンゼン核同志の π 電子相互作用^{3),5)}が、また、 b 軸方向にはエステル基による双極子相互作用⁵⁾が考えられる。(100)面に対する E_f は 4.7×10^4 kg/cm^2 であり、PEの E_f よりも若干高い。したがって、 a 軸方向には恐らく π 電子相互作用が存在するものと思われる。しかし、(010)面に対する E_f は 4.2×10^4 kg/cm^2 であるから、エステル基による双極子相互作用はほとんどないかあっても弱いものと思われる。もっとも(010)面は b 軸と垂直でないから断言できない。

さらに、このような結合力の異方性は、PETの結晶の熱膨脹挙動からも指示される。すなわち、熱膨脹係数は水素結合など強い分子間力が働いている方向の方が大きい⁶⁾が、望月ら⁷⁾の報告によれば、熱膨脹係数の最大の方向は(100)面の法線の方向とほぼ一致しているから、それと垂直な方向の結合力が最も大きいことになり、(100)面の E_f が最も大きいことと良く対応している。

3.2 PET/PEAおよびPET/PEI

PET/PEAおよびPET/PEIの共重合体中のPET成分の E_f の測定を行なった。各格子面に対する応力(σ)—ひずみ(ϵ)の関係をTable 3および4に示す。 σ — ϵ の関係および試料の応力(σ)—伸び(ζ)の関係をFigs. 10~13に図示する。これらの図において測定点はPET単独の場合と同様、いずれも原点を通る一直線上にある。それぞれの直線の勾配から求めた結晶格子および試料の弾性率をTable 5にまとめて挙げる。

Table 3. Stress-strain relationships for the equatorial lattice planes of polyethylene terephthalate/adipate copolymer at $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

(100)		$(\bar{1}10)$		(010)	
σ (kg/cm ²)	ϵ (%)	σ (kg/cm ²)	ϵ (%)	σ (kg/cm ²)	ϵ (%)
56	0.129	57	0.146	71	0.144
97	0.225	107	0.293	93	0.192
134	0.258	137	0.329	120	0.287
717	0.354	196	0.549	170	0.383
213	0.451	216	0.549	185	0.431
257	0.580	285	0.769	219	0.479
291	0.580	297	0.842	269	0.623
337	0.741	375	0.988	277	0.671
				322	0.786
				370	0.881

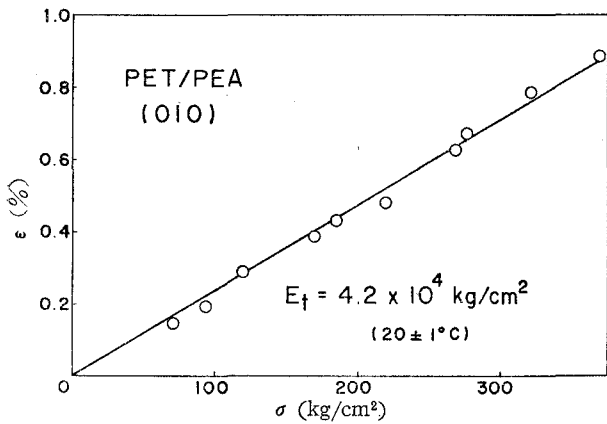
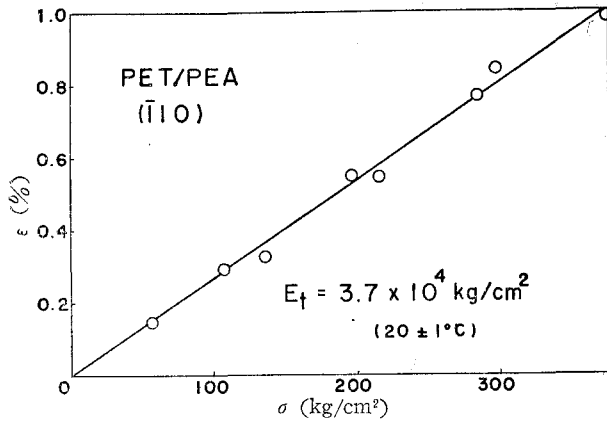
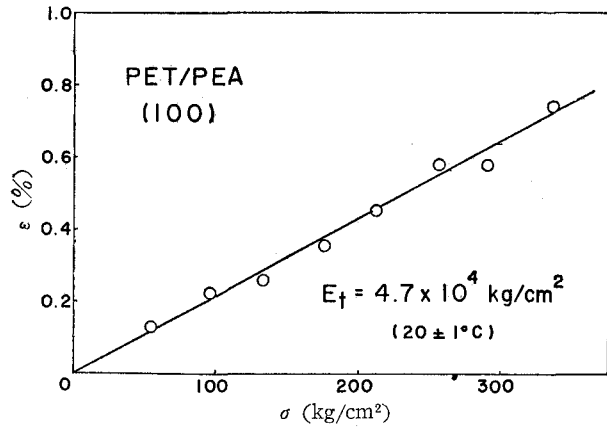


Fig. 10. Stress-strain curves for the equatorial planes of PET/PEA copolymer.

Table 4. Stress-strain relationships for the equatorial lattice planes of polyethylene terephthalate/isophthalate copolymer at $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

(100)		$(\bar{1}10)$		(010)	
σ (kg/cm ²)	ϵ (%)	σ (kg/cm ²)	ϵ (%)	σ (kg/cm ²)	ϵ (%)
58	0.128	64	0.183	63	0.141
97	0.224	108	0.329	106	0.282
137	0.320	152	0.475	150	0.376
177	0.416	197	0.584	193	0.517
217	0.544	241	0.694	237	0.658
258	0.610	286	0.876	281	0.752
		330	0.913	325	0.846
		375	1.059		

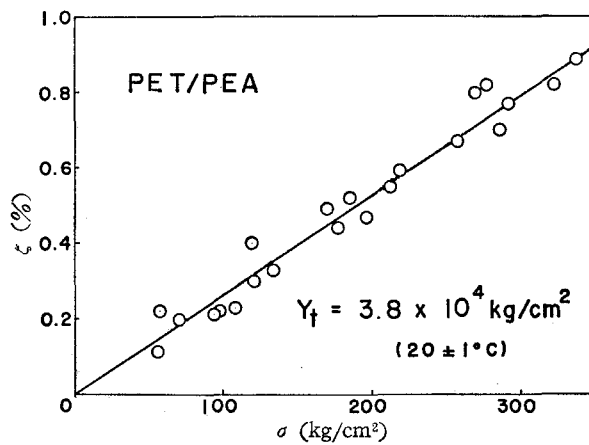


Fig. 11. Stress-elongation curve for the specimen of PET/PEA copolymer.

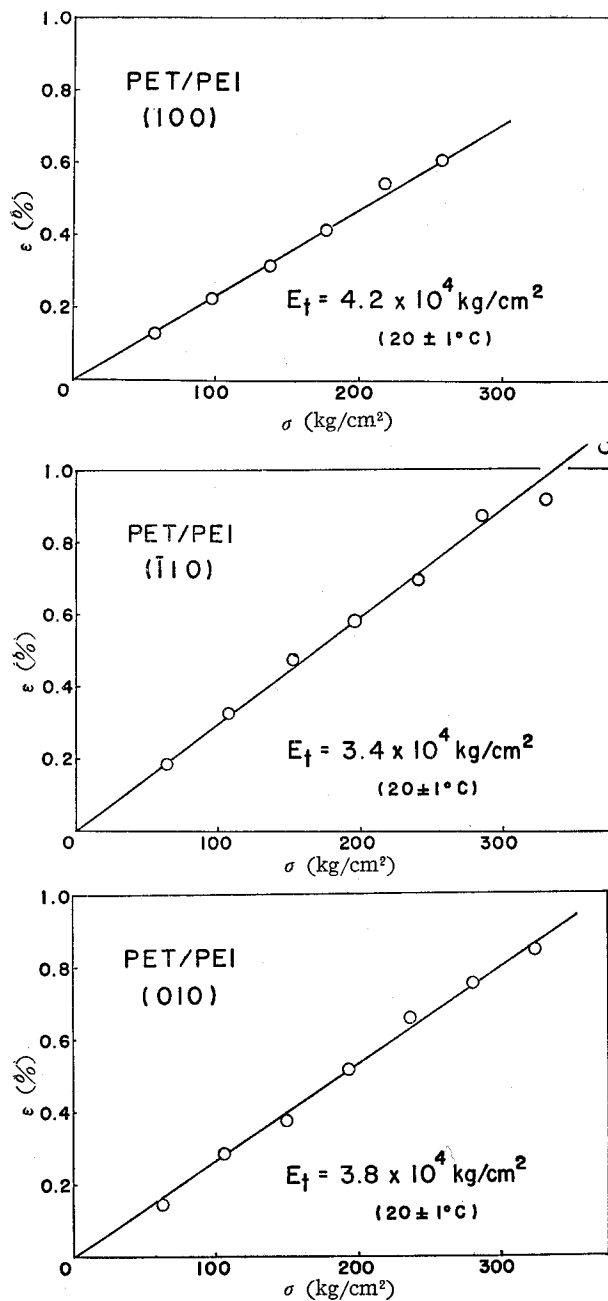


Fig. 12. Stress-strain curves for the equatorial planes of PET/PEI copolymer.

表より明らかなように、PET/PEAに対する E_t は、3つの格子面についてPET単独の場合とほとんど等しいが、PET/PEIでは、いずれの面についても約10%低い値を示している。このことは、第2章および第3章で明らかにした実験事実、すなわち、ポリビニルアルコールおよびポリエチレンの E_t 値は測定格子面の面間隔の微少な広がりと共に低下すること、およびPET/PEIの赤道面の面間隔が共重合成分の割合と共に系統的に変化すると報告⁸⁾から判断すれば、イソフタレート成分はアジベート成分に比べてPETの結晶格子中に入りやすく、そのことによって結晶格子が乱され、PET/PEIの E_t が低下したものと思われる。このように、PEAがPETの格子中に入り難く、PEIが入り易いのは、それらの構造からも十分納得のいくところである。すなわち、下に示すように、

Table 5. Lattice (E_t) and specimen (Y_t) moduli observed for polyethylene terephthalate and its copolymers.

(hkl)	PET	PET/PEA	PET/PEI
(100)	$4.7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$	$4.7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$	$4.2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$
E_t ($\bar{1}10$)	$3.8 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$	$3.7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$	$3.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$
(010)	$4.2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$	$4.2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$	$3.9 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$
Y_t	$3.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$	$3.8 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$	$3.5 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$
E_t/Y_t	1.3~1.6	0.98~1.2	0.97~1.2
Temp. when measured	$23 \pm 1^\circ\text{C}$	$20 \pm 1^\circ\text{C}$	$20 \pm 1^\circ\text{C}$

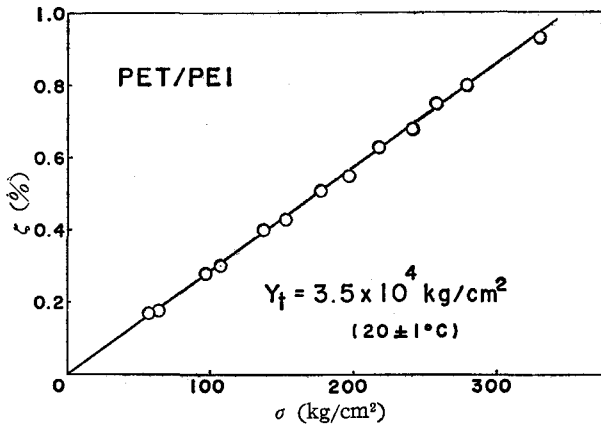
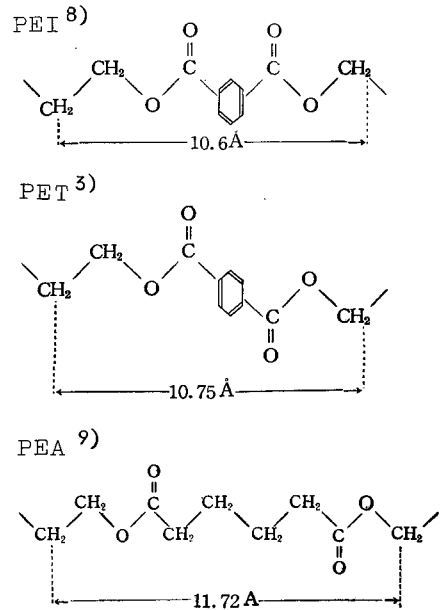


Fig. 13. Stress-elongation curve for the specimen of PET/PEI copolymer.



PETとPEIは非常に良く似た化学構造を有し、しかも構造単位当りの鎖の長さもほとんど等しい。それに反し、PEAはaliphaticなポリエステルであり構造単位当りの長さも上の2つのものより少し大きい。

また、上田¹⁰⁾は、PET/PEAの結晶化曲線がPETとかなり異なるのに対して、PET/PEIでは、PEIの共重合率が0~10%の範囲内でPETとほとんど完全に一致することを認めている。この事実は、PEA成分はPETの結晶格子中により入り難いため結晶化を大きく妨げるが、PEI成分は入り易いため結晶化をほとんど妨げないと考えれば容易に理解される。

なお、Table 5の最後の段には、 E_t/Y_t の比を示したが、これらの値はほとんど1に近く、分子鎖軸に対し直角方向の試料の弾性率が結晶のそれに近いことを示している。

4. 総括

ポリエチレンテレフタレート(PET)およびその共重合物——ポリエチレンテレフタレート/8.3mol%アジベート(PET/PEA)およびポリエチレンテレフタレート/8.3mol%イソフタレート(PET/PEI)——について分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率(E_t)を測定した。その結果、つぎの値を得た。

PET	… (100) : $E_t = 4.7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$
	($\bar{1}10$) : $E_t = 3.8 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$
	(010) : $E_t = 4.2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ (23±1°C)
PET/PEA	… (100) : $E_t = 4.7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$
	($\bar{1}10$) : $E_t = 3.7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$
	(010) : $E_t = 4.2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ (20±1°C)
PET/PEI	… (100) : $E_t = 4.2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$
	($\bar{1}10$) : $E_t = 3.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$
	(010) : $E_t = 3.8 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ (20±1°C)

PETの値はポリエチレンの E_t ($3.8 \sim 4.3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$)とほぼ同程度であり、したがって、PETの分子鎖間には特に強い結合力は働いていない。しかし、(100)面に対する E_t は他の方向に比して若干高い。これは恐らくベンゼン核同志の π 電子相互作用が働いているためと思われる。また、共重合物の E_t 値をPETと比較すると、PET/PEAではほとんど等しいが、PET/PEIではいずれの面についても約10%ほど小さくなっている。このことは、イソフタレート成分はアジベート成分に比べてPETの結晶格子中により入り易いことを示していると思われる。すなわち、PET/PEIの場合には、イソフタレート成分がPETの結晶格子中に入りそれを乱した結果 E_t が低下したものである。

文 献

- 1) 本試料は、下記の10), 11) の文献で用いられた試料の1部と同じものである。
- 2) H. G. Zachmann, G. F. Schmidt : Makromol. Chem., 52, 23(1962)
- 3) R. de P. Daubeny, C.W. Bunn, C. J. Brown : Proc. Roy. Soc.,
A, 226, 531(1954)
- 4) 桜田一郎, 梶 慶輔 : 高化, 26, 817(1969)
- 5) R. Bonart : Kolloid - Z. u. Z. Polymere, 213, 1 (1966)
- 6) J.M. Robertson, A. R. Ubbelohde : Proc. Roy. Soc. A, 170, 222,
241(1939)
P.J.A. Mckeown, A. R. Ubbelohde, I. Woodward : Acta Cryst. 4,
391(1951)
K. Gallagher, A.R. Ubbelohde, I. Woodward : Acta Cryst. 8, 561
(1955)
- 7) 望月隆仁, 赤羽健志 : 第12回高分子研究発表会(神戸)講演要旨集, p49(1966)
- 8) S. Morimoto : "Man-made Fibers : science and technology"
vol. 3, p66, edited by H.F. Mark, S. M. Atlas and E. Cernia
(Interscience Publishers, 1968)
- 9) A. Turner-Jones, C. W. Bunn : Acta Cryst., 15, 105(1962)
- 10) 上田伸夫 : 高化, 22, 1 (1965)
- 11) 上田伸夫, 温品恭彦, 横内 滯 : 高化, 21, 729(1964)

第9章 ポリエチレンオキシド

1. 緒言

桜田、伊藤、中前¹⁾は、一般式 $[-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-]_n$ によって表わされるポリエーテルのうち、 $m=1$ のポリオキシメチレン(POM)の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率(E_t)を測定し、 $8.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ の値を得た。この値はポリエチレンの E_t の約2倍であり、分子鎖間に分散力以外の何か特別な力が働いていることを示している。この原因が、分子鎖骨格中に酸素原子を有することのみによるのか、あるいは、酸素原子の存在と結晶構造(分子鎖の形態とその充てん)の両方が関係するのかを調べるために、本報告では、一般式の $m=2$ に相当するポリエチレンオキシド(PEO)の E_t を測定した。これらの結果から、POMの分子鎖間に働く力を明らかにすると共に、POMおよびPEOの E_t 値を結晶構造の立場から考察を加えた。

2. 試料ならびに実験方法

京都工芸繊維大学の相宅教授のご好意により提供して戴いたPEOを、メルトプレスして、原フィルムとした。これを 60°C の空気浴中で約10倍延伸し、同温で約30分間定長熱処理を行なった。試料フィルムの厚さは、約 0.05 mm である。浮沈法(アセトン-四塩化炭素系、 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定)による試料密度は 1.21 g/cc であった。この際、比重の大きい液体で、PEOの適当な非溶剤が得られなかったので四塩化炭素を用いたが、これは高温においてPEOを溶解させるので、測定はできるだけすばやく行なった。Fig. 1に、この試料のX線図を示す。X線は、Niを透過した $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。図より比較的良好な一軸配向試料であることがわかる。また、この赤道上の最強反射120のDebye-Scherrer環にそった強度分布曲線(Fig. 2)の半価巾($H^\circ = 14.5^\circ$)から求めた配向度の実用的標準は、 $H = 92\%$ である。

PEOの単位胞は、Richard²⁾、Walter-Reding³⁾、Price-Kilb⁴⁾および田所ら⁵⁾によって報告されている。田所らによると、単位胞は、 $a = 8.16 \text{ \AA}$ 、 $b = 1.299 \text{ \AA}$ 、 c (繊維軸) $= 1.930 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 126^\circ 5'$ の単斜晶系に属し、 7_2 らせんをとる分子鎖が単位胞中を4本通っている。結晶の計算密度は $\rho_{\text{calc}} = 1.234 \text{ g/cc}$ である。

E_t の測定に用いた格子面は、赤道方向に最強の反射を与える(120)面である。他の赤道反射については、強度が弱く E_t の測定に用いることができなかった。120反射の走査図形をFig. 3に示す。ピーク位置の反射角度は、 $2\theta = 19^\circ 11'$ であり、田所らの格子定数から求めた値と良く一致する。 $\Delta 2\theta = -1'$ に対応する結晶の格子ひずみは、 $\epsilon = 0.086\%$ である。測定温度は、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ であり、測定湿度は、RH 50~60%であった。

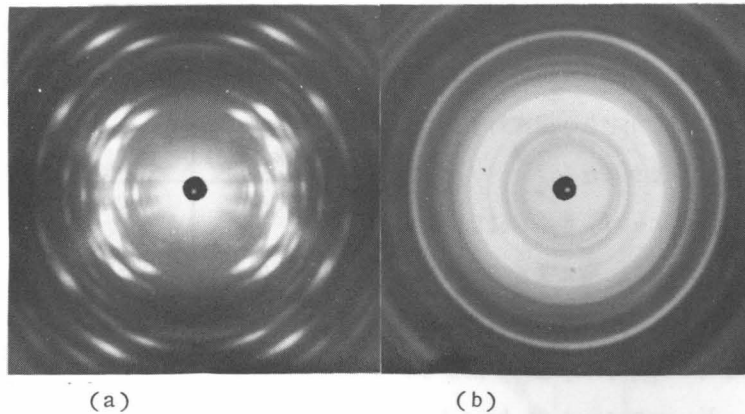


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of polyethylene oxide.

X-ray beams are (a) perpendicular both to the fiber axis and to the specimen film surface, and (b) parallel to the fiber axis.

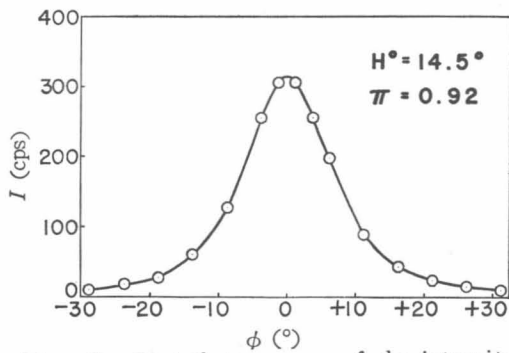


Fig. 2. Distribution curve of the intensity of 120-reflection along the Debye-Scherrer ring. ϕ : the angle of inclination, which is zero when the fiber axis is perpendicular to the rotation plane of the Geiger counter.

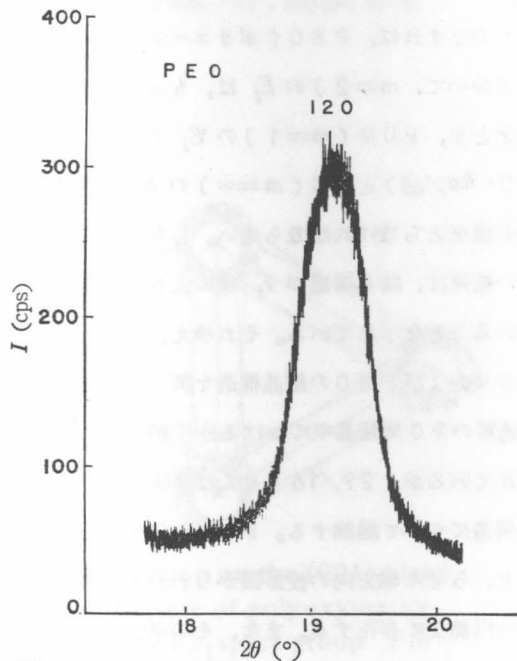


Fig. 3 X-ray diffraction curve for the 120-reflection of polyethylene oxide.

3. 実験結果と考察

PEOの(120)面に対する応力(σ)—ひずみ(ϵ)の関係をTable 1に示す。この関係を図示すると、Fig 4が得られる。測定点は、原点を通る直線上にほぼのっている。この直線の勾配からPEOの(120)面に対する E_t を求めると、つぎのようになる。

PEO : (120) ... $E_t = 4.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$
 (20±1°C) また、荷重後60秒後における試料の伸びから求めた試料の応力(σ)—伸び(ζ)図をもFig. 4に示した。図より試料の弾性率は、 $Y_t = 0.6 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ である。

PEOの E_t 値は、 $4.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ であり、この値は、ポリエチレン(PE)の E_t の値(約 $4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$)とほぼ等しい。もし、 E_t の値が酸素原子の数のみによって左右されるものとするれば、PEO(ポリエーテルの一般式において、 $m=2$)の E_t は、もっと大きな値をとり、POM($m=1$)の E_t ($8.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$)とPE($m=\infty$)の E_t との中間の値をとらなければならない。したがって、この結果は、結晶構造が E_t 値に大きく関係していることを示している。それゆえ、以下、POMおよびPEOの結晶構造を調べてみる。

通常のPOM結晶中における分子鎖は、95らせん^{5)~7)}または29/16⁸⁾らせんをとると報告されているが、29/16らせんは事実上95らせんと同じである⁷⁾から、本研究においては、95らせん構造について議論する。POMの分子構造は、田所ら^{6), 7)}によると、Fig. 5(a)のごとくであり、らせん軸方向の投影図からわかるように、炭素原子と酸素原子はらせん軸を中心軸にもつ、ほぼ同一円筒上に存在する。また、その単位胞は、三方晶系に属し単位胞中を1本の分子鎖が通っている。

Table 1. Stress-strain relationship for (120) of PEO.

20±1°C			
σ (kg/cm ²)	ϵ (%)	σ (kg/cm ²)	ϵ (%)
40	0.08 ₆	81	0.15 ₅
50	0.09 ₅	82	0.19 ₈
70	0.17 ₂	95	0.21 ₅
71	0.15 ₅	96	0.20 ₇
73	0.17 ₂	102	0.25 ₈
76	0.14 ₆	111	0.24 ₁
77	0.16 ₄	115	0.24 ₁
80	0.18 ₁	117	0.25 ₈

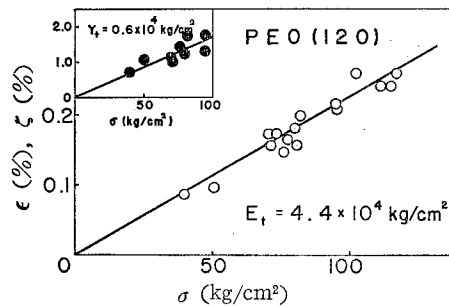


Fig. 4. Stress-strain curve for the(120) plane of polyethylene oxide at 20±1°C. Stress-elongation curve for the specimen is shown at the corner.

しかも、各クリスタリットは、右巻きか左巻きのどちらか種類の鎖からなりたっている⁷⁾から、1個のクリスタリット中の分子鎖はすべて同じ向きである。以上の結果およびその空間群($P3_1$ または $P3_2$)から、鎖の充てん状態を推定すると、Fig. 6 のようになる。この際、鎖のらせん軸は、単位胞の隅に存在する結晶学的らせん軸と一致するが、その軸のまわりの原子位置は空間群からは定まらない。このらせん軸のまわりの原子位置は、つぎのようにして推定した。すなわち、緒言でも述べたように、POMの E_f 値は、PEの E_f 値の約2倍の大きさであるから、分子鎖間には何か特別な力が働いているものと考えられる。POMで考えられる分散力以外の力としては、双極子-双極子相互作用による配向力が存在する。1本の分子鎖内における双極子-双極子相互作用の取扱いは、Read⁹⁾によって行なわれ、POMが平面ジグザグよりらせんを巻く方が安定なのは、この相互作用に基づくことを示しているが、分子鎖間の相互作用については取扱われていない。しかし、Fig. 5 (a)の分子構造から判断すれば、双極子-双極子相互作用は分子鎖間にも存在すると考えられる。このような分子鎖間の相互作用の様子をFig. 7に示す。双極子相互作用が、鎖間で最も多く対称的に動くためには、Fig. 6に示したような原子配置をとらなければならない。図中の細線は、双極子-双極子相互作用を示す。この充てんモデルから考えると、鎖間の双極子相互作用は、かなり密度が高いから、たとえ一つの相互作用が弱くとも、結晶全体について考える

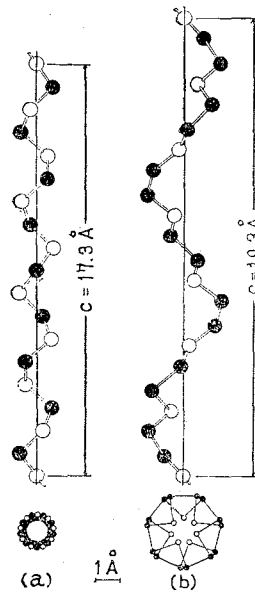


Fig. 5. Skeletal models of (a) polyoxymethylene and (b) polyethylene oxide.

● : methylene group, ○ : oxygen atom.

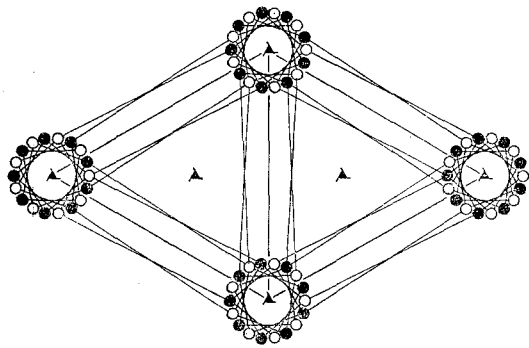


Fig. 6. Projection on the (001) plane of the structure of polyoxymethylene for the $P3_1$ space group. For the $P3_2$ space group, helices are inverse handed, ●:C, ○:O, —:dipole interaction.

とかなり大きな配向力となるはずである。したがって、POMの E_t 値が高いことも合理的に説明される。また、従来POMの分子鎖は2₁らせんのとき、双極子モーメントが交互に逆向きに配列して安定となるはずなのに、9₅らせんの方が安定であることが疑問とされてきた¹⁰⁾。しかし、このような疑問点は、Fig.6の充てんモデルを考えることによって取除くことができる。すなわち、9₅らせんの構造は、分子鎖間の配向力によって安定化されているのである。

つぎに、PEOの結晶構造を調べると、分子鎖は、Fig.5(b)に示したように、ゆるい7₂らせん構造をとり、らせん軸方向の投影図からわかるように、外側に炭素原子の、内側に酸素原子の二重円筒を形成している。⁶⁾ また、Fig.8は、これらの鎖の充てん状態を示す。このc軸投影図は、Frankら¹¹⁾による推定モデルに従って描いたものである。図中の破線は、 E_t の測定に用いた(120)面を示す。これらの構造図からわかるように、PEOでは分子鎖間の配向力はほとんど生じ得ない。それゆえ、酸素原子を有するにもかかわらず、 E_t の値がPEの E_t 値に等しくなることが良く説明される。

以上のことから、高分子結晶の E_t 値は、その化学構造のみならず、結晶構造の影響を大きく受けることがわかる。

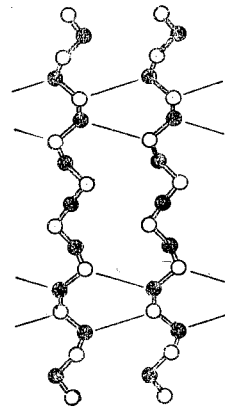


Fig. 7. Dipole interactions between chain molecules of polyoxymethylene.
● : carbon atom, ○ : oxygen atom — : dipole interaction.

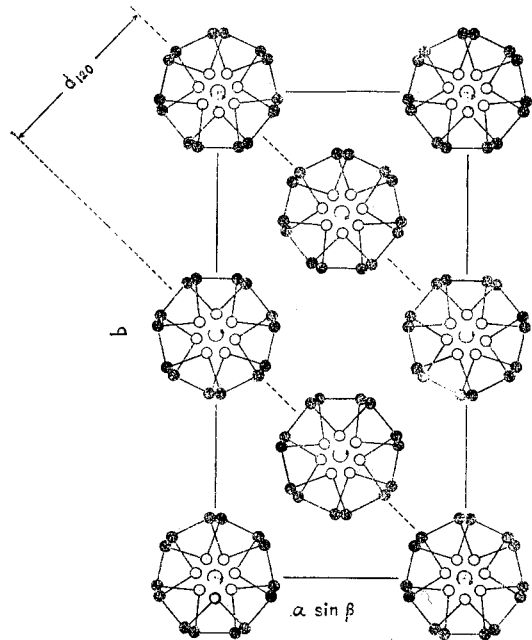


Fig. 8. Projection on the (001) plane of the structure of polyethylene oxide.
● : carbon atom, ○ : oxygen atom.

4. 総 括

ポリエチレンオキシド(PEO)の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率を測定し、つぎの結果を得た。

$$\text{PEO}:(120)\dots E_t = 4.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 (20 \pm 1^\circ\text{C})$$

この値は、ポリエチレンの E_t 値(約 $4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$)とほぼ同じ値であり、桜田、伊藤、中前¹⁾によって報告されたポリオキシメチレン(POM)の E_t 値($8 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$)の約半分である。これらの結果は、その結晶構造から十分理解される。すなわち、POMでは分子鎖間に双極子-双極子相互作用が存在するが、PEOではそのような相互作用はとれない。

文 献

- 1) 桜田一郎, 伊藤泰輔, 中前勝彦 : 高化, 21, 202(1964)
- 2) J.R.Richard : Dissertation Abstracts, 322, 1029(1961)
- 3) E.R.Walter, F.P.Reding : 133rd Natl. Meet. Am. Chem. Soc., 14R(San Francisco, 1958)
- 4) F.P.Price, R.W.Kilb : J. Polymer Sci., 57, 395(1962)
- 5) H.Tadokoro, T.Yasumoto, S.Murahashi, I.Nitta : J. Polymer Sci., 44, 266(1960)
- 6) H.Tadokoro, Y.Chatani, T.Yoshihara, S.Tahara, S.Murahashi : Makromol. Chem., 73, 109(1964)
- 7) T.Uchida, H.Tadokoro : J. Polymer Sci., A-2, 5, 63(1967)
- 8) G.A.Carazzolo : J. Polymer Sci., A, 1, 1573(1963)
- 9) B.E.Read : Trans Faraday Soc., 61, 2140(1965)
- 10) H.Tadokoro, Y.Chatani, M.Kobayashi, T.Yoshihara, S.Murahashi, K.Imada : Repts. Prog. Polymer Phys. Japan, 6, 303(1963); H.Tadokoro, M.Kobayashi, K.Mori, R.Chujo : Repts. Prog. Polymer Phys. Japan, 8, 45(1965)
- 11) F.J.Balt'a Calleja, I.L.Hay, A.Keller : Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 209, 128(1966)

第 10 章 ポリ四フッ化エチレン

1. 緒 言

これまで、C, H, O あるいは N 原子を含む種々の高分子について分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) を測定し、それらの値が分子鎖間力とよく対応することを示した。

本章ではポリエチレン (PE: $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$) の H 原子をすべて F 原子で置換したポリ四フッ化エチレン (PTFE: $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$) の E_t を測定し、分子鎖間力の違いを調べた。

また、PTFE は、常温付近に 2 つの転移点 (19° と 30°C) を有するが、 19°C の転移は、Order-disorder transition といわれている^{1), 3), 4)} のでこの温度の前後で E_t がどのように変化するかは興味深い。すなわち、第 2, 3 章および第 8 章で結晶に乱れが入ると E_t が低下することを確かめたが PTFE の場合にも、このような関係が成立つかどうかを調べるため、 19°C 前後で E_t を測定した。

2. 試料ならびに実験方法

市販のテトロンフィルム (厚さ 0.48mm) を 90°C の熱風炉中で 5 倍に延伸した後 90°C でロールをかけて試料とした。ロールをかけた理由は、はじめの延伸によってフィルム中にボイドが入り白濁するので、このボイドを除くためである。

すなわち、フィルムはロールをかけることによって半透明となり、密度 (浮沈法、エチレンブロマイド-四塩化炭素系、 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定) は 2.015 g/cc から 2.150 g/cc と増大する。この際、試料長は短縮し正味の延伸倍率は 3 倍となった。試料フィルムの厚さは、 0.20mm であった。また、この試料の X 線繊維写真を Fig. 1 に示す。(a) および (b) は、 6°C および 22°C における繊維図であるが、これから明らかに結晶構造が異なっていることがわかる。また、(c) は X 線を繊維軸方向に入射したときの 22°C における写真である。

これに相当する逆格子図形を Fig. 2 に示す。すなわち、(110) 面がフィルム面に平行に 2 重配向していることがわかる。さらに、最強の赤道反射 100 の Debye-Scherrer 環に沿った強度分布曲線 (Fig. 3) の半価巾 ($H^\circ = 18.5^\circ$) から求めた配向度の実用的標準は、 $\Pi = 90\%$ であり、比較的よい配向を示している。

PTFE の結晶構造は比較的古くから研究されている^{1)~5)} が、この結晶は 19° と 30°C に転移点を有し、少くとも 3 つの変態が存在する。変態 I は 19°C 以下で、変態 II は 19° と 30°C との間で、変態 III は 30°C 以上でそれぞれ安定である。

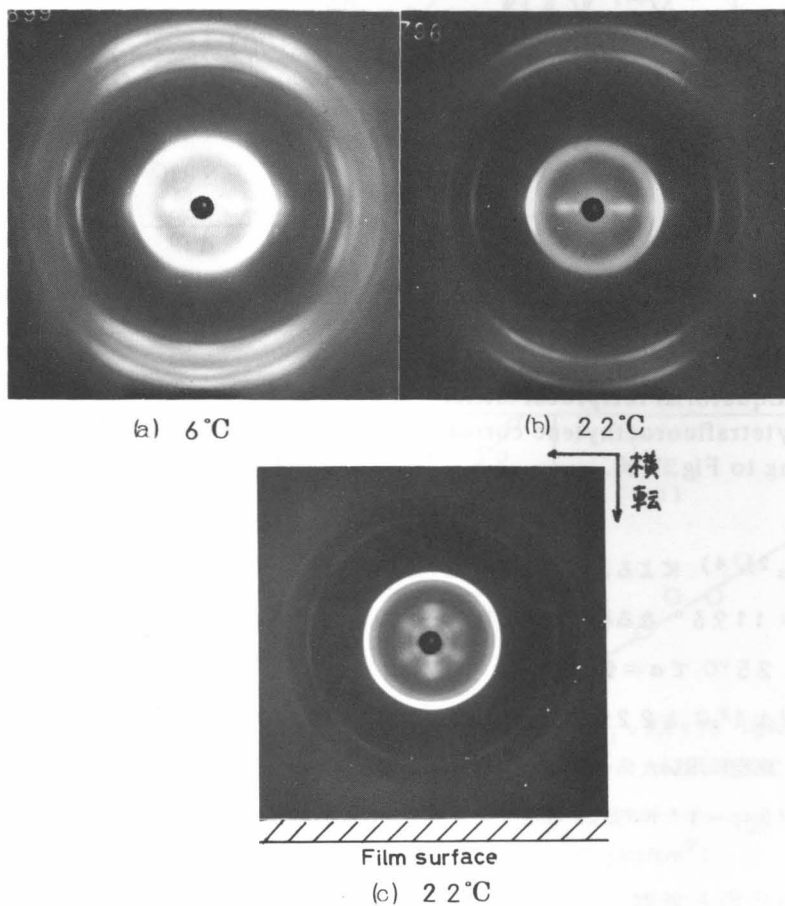


Fig. 1 . X-ray diffraction patterns of polytetrafluoroethylene.

(a) (b) : X-ray beam is perpendicular to the chain axis and to the film surface, (c) : X-ray beam is parallel to the chain axis.

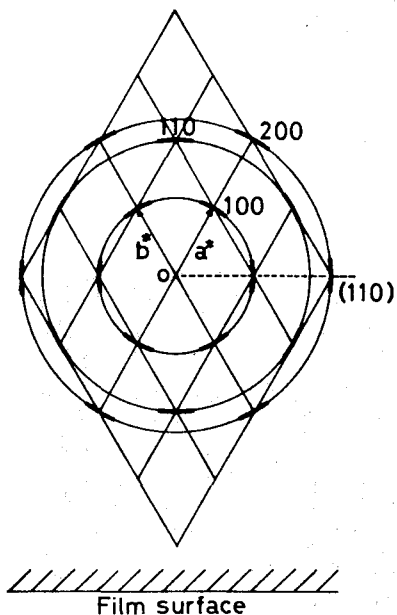


Fig. 2. Equatorial reciprocal lattice of polytetrafluoroethylene corresponding to Fig. 1(c).

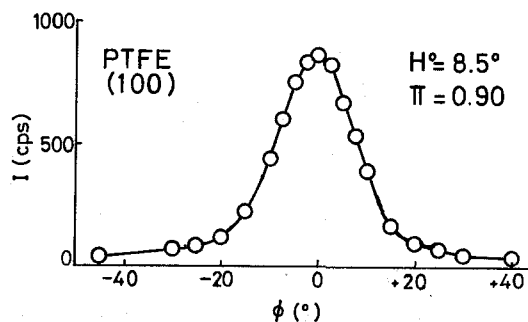


Fig. 3 Distribution curve of the intensity of 100-reflection along Debye-Scherrer ring. ϕ : angle of inclination which is zero on the normal to the fiber axis.

Clarkら^{2), 4)}によると, 変態 I は擬六方晶系に属し, 0°C で $a' = b' = 5.59\text{\AA}$, $c = 16.88\text{\AA}$, $\gamma' = 119.3^\circ$ なる格子定数を有する。鎖は 13_6 らせん構造をとっている。変態 II では六方晶系となり, 25°C で $a = 5.66\text{\AA}$, $c = 19.50\text{\AA}$ である。また, 鎖は 15_7 らせん構造に変化する。 E_t は, $7 \pm 1^\circ\text{C}$ と $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の2つの温度で測定したが, それぞれ変態 I および II の構造をとっている。測定に用いた格子面は (100) 面であり, いずれの温度の場合にも, 引張応力による 2θ の移動 $\Delta 2\theta = -1'$ に対応する格子ひずみは, $\text{CuK}\alpha$ 線に対して, $\epsilon = 0.091\%$ である。

3. 実験結果と考察

Table 1 に PTFE の (100) 面に対する応力 (σ) - ひずみ (ϵ) の関係を示す。これらの関係を図示すると, Fig. 4 のごとくなる。いずれの場合にも測定点は原点を通る一直線上によくのっている。これらの直線の勾配から求めた結晶弾性率の値 (E_t) はつぎの通りである。

PTFE

$$(\text{Mod. I}) \cdots (100)' : E_t = 4.1 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 \quad (7 \pm 1^\circ\text{C})$$

$$(\text{Mod. II}) \cdots (100) : E_t = 3.2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 \quad (22 \pm 0.5^\circ\text{C})$$

すなわち, 7°C における PTFE の E_t は, ポリエチレン (PE) の E_t 値 ($4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) と等しい。このことは, 両者の分子鎖間力がほぼ等しいことを示している。というのは, PE の E_t はこ

Table 1 Stress-strain relationships for the (100) plane of polytetrafluoroethylene

7±1 °C		22±0.5 °C	
σ (kg/cm ²)	ϵ (%)	σ (kg/cm ²)	ϵ (%)
19	0.046	20	0.046
36	0.091	29	0.091
53	0.124	38	0.100
61	0.137	47	0.155
71	0.137	55	0.164
88	0.228	63	0.182
96	0.251	73	0.228
105	0.255	80	0.273
113	0.273	91	0.273
		98	0.319

の温度範囲ではほとんど変化しないと考えられるからである。しかしながら、22 °C における値は、 $E_t = 3.2 \times 10^4$ kg/cm²であり、7 °C における値より明らかに低下している。これは、19 °C における PTFE の転移が、いわゆる、order-disorder transition^{1), 3), 4)} であって、19 °C 以上では結晶に乱れが入るためと思われる。

すなわち、温度が 19 °C 付近になると鎖の torsional oscillation の振巾が急激に増大し、分子構造も 13₆ から 15₇ ラセン構造へと変化するが、このような熱振動による乱れのため E_t が低下したものと思われる。さらに、結晶中に乱れが入ると面間隔は増大する(第 2, 3 章参照)が、(100) 面の面間隔は、0 °C で 4.88 Å、25 °C で 4.90 Å であるから、19 °C 以上では明らかに面間隔が増大している。

つぎに、PE と PTFE の凝集エネルギー密度 (cohesive energy density; CED) について検討する。分子凝集エネルギーの値は著書によって異なり、必ずしも一定の値を与えていない。

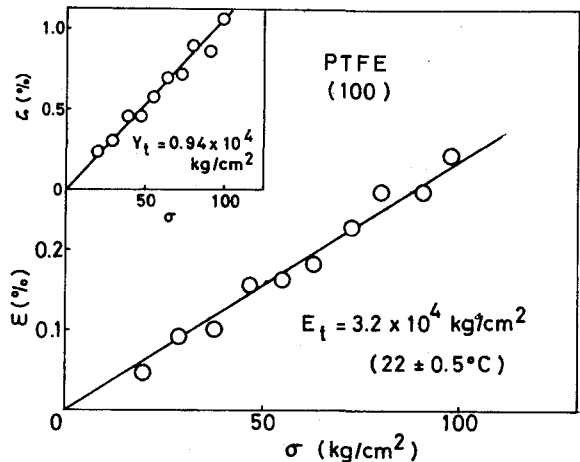
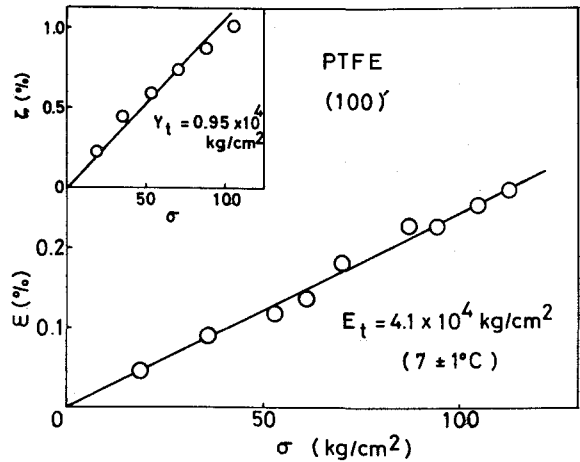


Fig. 4. Stress-strain curves for the (100) plane of polytetrafluoroethylene at 7±1° and 22±0.5°C. Stress-elongation curves for the specimen are shown at the corners of the figures.

すなわち, Mark⁶⁾によれば, $-\text{CH}_2-$ 単位当りの分子凝集エネルギーは 1000 cal/mol , Hill⁷⁾によれば $-\text{CH}_2-$ が 1300 cal/mol , $-\text{CF}_2-$ が 1600 cal/mol , Bunn⁸⁾によれば $-\text{CH}_2-$ が 680 , $-\text{CF}_2-$ が 760 cal/mol である。さらに, CEDは solubility parameter $\delta_p (= (\text{CED})^{1/2})$ として与えられることが多いが, この値は PEで $7.7 \sim 8.35 (\text{cal/cc})^{1/2}$, PTFEで $6.2 (\text{cal/cc})^{1/2}$ である。^{9), 10)} これらの値から計算した CEDの値を Table 2に示す。表よりわかるように, いずれの場合にも PTFEの CEDの方が低いことがわかる。すなわち, E_t

Table 2 Cohesive energy densities of polyethylene and polytetrafluoroethylene (cal/cc).

Polymer	Calculated from mol cohesive energy.			Calculated from solubility parameter. δ_p
	Mark	Hill	Bunn	
PE	72	115	49	59 ~ 70
PTFE	—	74	35	38

の実測値から判断すれば, これらの CEDの値は, いずれの場合にも 19°C 以上の温度における, すなわち, 変態 II (あるいは III) に対する値であると思われる。なお, 緒言において述べた E_t の推定値から判断すれば, Hillの分子凝集エネルギーの値が最も適していると考えられる。

最後に, PTFEの繊維軸に対し直角方向の試料の弾性率 (Y_t) の値を検討する。試料の応力 (σ) - 伸び (ζ) の関係は, Fig. 4の左上隅に図示したが, これらの直線の勾配から Y_t 値を求めると, つぎのようになる。

$$Y_t = 0.95 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2 \quad (7 \pm 1^\circ\text{C})$$

$$= 0.94 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2 \quad (22 \pm 0.5^\circ\text{C})$$

すなわち, この温度範囲内では Y_t の値はほとんど変化していない。また, E_t/Y_t の値は, $3.3 \sim 4.3$ であり, E_t と Y_t との差が他のポリマーに比べて大きいのは PTFEが非常に滑りやすい分子構造をもつ¹⁾ ことと関係していると思われる。

4. 総括

ポリ四フッ化エチレン (PTFE) の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率の値 (E_t) を測定し, つぎの値を得た。

PTFE

$$(\text{Mod. I}) \cdots (100) : E_t = 4.1 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 \quad (7 \pm 1^\circ\text{C})$$

$$(\text{Mod. II}) \cdots (100) : E_t = 3.2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 \quad (22 \pm 0.5^\circ\text{C})$$

7°C における E_t の値はポリエチレン (PE) の E_t ($4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) と等しく, 両者の分子鎖間力はほぼ等しいものと思われる。また, 22°C における値はこれよりも少し低い, これは PTFE が

19°Cにいわゆるorder-disorder transitionを有しており、この乱れのために E_f が低下したものと考えられる。

また、これまでに報告されている分子凝集エネルギーあるいはsolubility parameterの値から計算したPTFEの凝集エネルギー密度(CED)は、いずれもPEよりも低く、したがって、それらの値はPTFEの19°C以上における値と考えられる。

文 献

- 1) C. W. Bunn, H. R. Howells : Nature, 174, 549(1954)
- 2) R. H. H. Pierce, Jr., E. S. Clark, J. F. Witney, W. M. D. Bryant : Abstracts of Papers, 130 th Meeting of Am. Chem. Soc., Atlantic City, N. J., p98(1956)
- 3) A. Klug, R. E. Franklin : Faraday Soc., Discussion, 25, 104 (1958)
- 4) E. S. Clark, L. T. Muus : Z. Kristallogr., 117, 108, 119(1962)
- 5) M. Iwasaki : J. Polymer Sci., A, 1, 1099(1963)
- 6) H. Mark : Ind. Eng. Chem., 34, 1943(1942)
- 7) R. Hill : "Fibers from Synthetic Polymers," p306(1953)
- 8) C. W. Bunn : J. Polymer Sci., 16, 323(1955)
- 9) H. Burrell, B. Immergut : "Polymer Handbook" p. W-364, ed. by J. Brandrup and E. H. Immergut, Interscience Publishers, New York (1966)
- 10) A. V. Tobolsky : "Properties and Structure of Polymers" p. 66, Wiley, New York (1960)

第 1 1 章 ポリフッ化ビニリデン

1. 緒 言

前章では、ポリ四フッ化エチレン (PTFE) の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) を測定し、この値がポリエチレン (PE) の E_t 値とほぼ等しいことから両者の分子鎖間力は同じ程度であると結論した。このことは、上の 2 つのポリマーがその化学構造から考えて、分子鎖間に分散力以外の力が働きえないことから考えても合理的な結果である。

しかしながら、H 原子と F 原子の両方をもつポリマーの場合には、C-H と C-F との間に双極子相互作用が生じると考えられる。したがって、このようなポリマーでは E_t 値は PE あるいは PTFE の E_t 値よりも大きくなるものと予想される。

この予想を確かめるために、PE の半分の H 原子を F 原子で置換したポリフッ化ビニリデン (PVDF, $-(CH_2-CF_2-)_n$) について、種々の方向の E_t 値を測定した。また、これらの値を、その結晶構造の立場からも考察した。

2. 試料ならびに実験方法

PVDF には 2 つの結晶変態 (α 型と β 型) が存在することが知られている。すなわち、延伸試料を 150°C で加熱するとほとんど β 型のみからなる配向試料が得られ、 160°C 以上の温度で熱処理すると α 型の結晶が混在してくる。¹⁾

本実験では、これら 2 種類の配向フィルムを用いた。実験用試料は、クレハ化学工業 KK で作成されたものを用いた。すなわち、未延伸原フィルムを $130\sim 140^\circ\text{C}$ で 5.5 倍延伸した試料 (試料 I) と 150°C で 4 倍延伸し 160°C で約 20 分間熱処理した試料 (試料 II) を用いた。

これらの試料の X 線写真を Fig. 1 に示す。これより、試料 I は實際上 β 型のみであり、試料 II は α

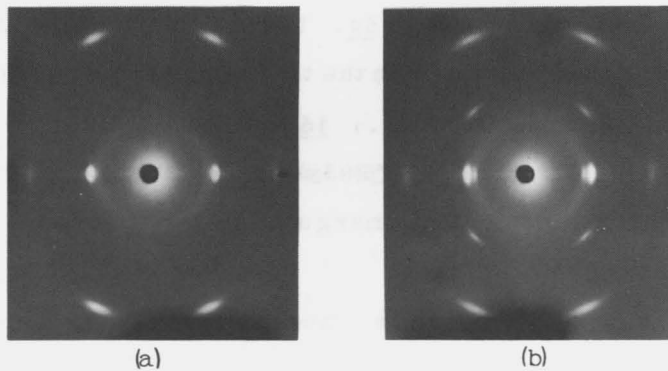


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of polyvinylidene fluoride.
(a) Specimen 1 (β -form), (b) Specimen 2 mixture of α - and β -forms.)

型と β 型が混在していることがわかる。浮沈法（プロモホルム-クロロホルム系， $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定）による試料の密度は，試料Ⅰが 1.81 g/cc ，試料Ⅱが 1.79 g/cc であった。微結晶の配向度の実用的標準の値は試料Ⅰが $\pi = 96\%$ ($H^\circ = 7.4^\circ$)，試料Ⅱが $\pi = 95\%$ ($H^\circ = 9.1^\circ$)である。

PVDFの結晶構造に関する報告はいくつかあるが，^{1)~4)} α 型に対する格子定数はOkudaら⁴⁾の値を用いると，われわれの実測した反射の説明がよくつく。すなわち， α 型（単斜晶系）： $a = 9.64 \text{ \AA}$ ， $b = 4.64 \text{ \AA}$ （鎖軸）， $c = 5.02 \text{ \AA}$ ， $\beta = 91^\circ 5'$ ，結晶密度 1.89 g/cc 。また β 型については，Galperinら¹⁾の格子定数がわれわれの実測値を比較的よく説明している。すなわち， β 型（斜方晶系）： $a = 8.45 \text{ \AA}$ ， $b = 4.88 \text{ \AA}$ ， $c = 2.55 \text{ \AA}$ （鎖軸），結晶密度 2.01 g/cc 。

E_t の測定に用いた格子面は， α 型の(200)面と(301) ($\bar{3}01$)面， β 型の(200) (110)面と(020)面の4つである。 α 型の測定には，試料Ⅱを， β 型の(200) (110)面は試料ⅠとⅡを，(020)面は試料Ⅰを用いた。試料ⅠおよびⅡの赤道反射のプロフィールをFig. 2に示す。すなわち， 21° 付近の反射は β 型の(200)と

(110)が重なったものである。試料Ⅱでは β 型の(200) (110)の上になお少しずれて α 型の(101)と($\bar{1}01$)反射が重なっている。そのためこの反射は非対称であり，小角側にすそを引いている。引張応力による反射角度の移動 $\Delta 2\theta = -1'$ に対応する格子ひずみ(ϵ)は， α -(200)が0.090%， α -(301) ($\bar{3}01$)が0.049%， β -(200) (110)が0.078%， β -(020)が0.044%である。測定はすべて 20°C 前後の室内で行なった。

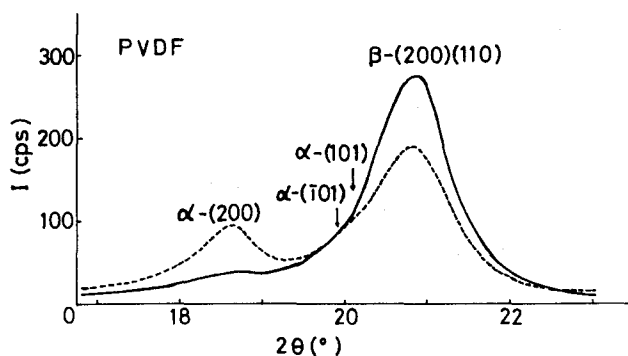


Fig. 2. Profiles of the equatorial reflections of polyvinylidene fluoride. — : Specimen 1 (mixture of α - and β -forms),
— : Specimen 2 (β -form).

3. 実験結果と考察

Table 1, および2にPVDFの α 型および β 型の各格子面に対する応力(σ)と格子ひずみ(ϵ)の関係を示す。これらの関係を図示するとFig. 3および4のごとくになる。これらの実測点は，いずれも原点を通る一直線上によくのっている。直線の勾配より求めた結晶弾性率(E_t)はつぎの通りである。

Table1 Stress-strain relationships for the equatorial lattices of the α -form of polyvinylidene fluoride at $18 \pm 1^\circ\text{C}$

(200)		(301) + ($\bar{3}01$)	
σ (kg/cm ²)	ϵ (%)	σ (kg/cm ²)	ϵ (%)
70	0.181	70	0.098
136	0.269	136	0.162
201	0.364	201	0.245
268	0.478	246	0.348
335	0.592	291	0.392
402	0.781	337	0.470
		385	0.538
		435	0.685
		496	0.734

Table2 Stress-strain relationships for the equatorial lattices of the β -form of polyvinylidene fluoride.

(110)(200) 22 \pm 2 $^\circ$ C				(020) 21 \pm 1 $^\circ$ C	
specimen I		specimen II		specimen I	
σ (kg/cm ²)	ϵ (%)	σ (kg/cm ²)	ϵ (%)	σ (kg/cm ²)	ϵ (%)
79	0.118	92	0.118	108	0.143
150	0.235	160	0.196	179	0.233
188	0.259	223	0.274	209	0.247
221	0.313	272	0.392	283	0.378
293	0.431	334	0.470	311	0.440
374	0.588	388	0.549	394	0.535
449	0.705	459	0.627		

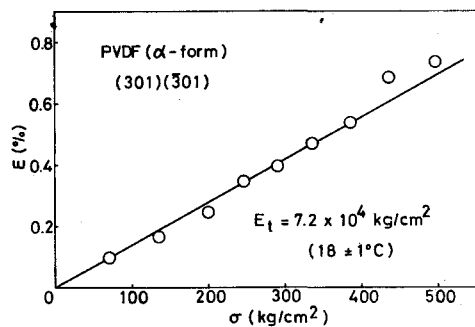
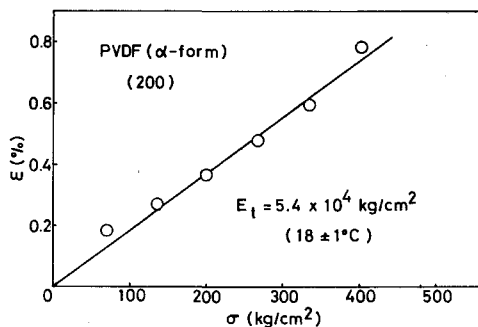


Fig 3. Stress-strain curves for the equatorial lattice planes of the α -form of polyvinylidene fluoride.

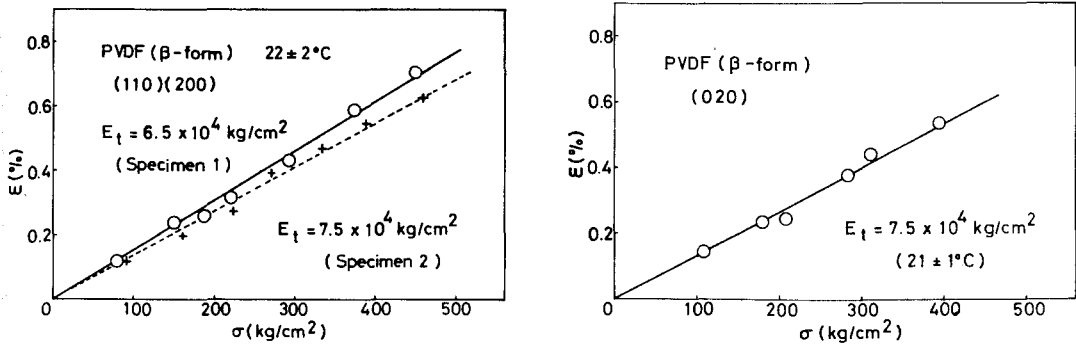


Fig 4. Stress-strain curves for the equatorial lattice planes of the β -form of polyvinylidene fluoride.

PVDF:

α -(200) $E_t = 5.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ ($18 \pm 1^\circ\text{C}$)

α -(301)($\bar{3}01$)... $E_t = 7.2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ ($18 \pm 1^\circ\text{C}$)

β -(110)(200)... $E_t = 6.5 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ ($22 \pm 2^\circ\text{C}$)

β -(020) $E_t = 7.5 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ ($21 \pm 1^\circ\text{C}$)

ただし、 β -(110)(200)の E_t 値は試料 I と試料 II によって異なるが、試料 II は α 型の (101) と ($\bar{1}01$) 反射の影響を受けていると思われるので試料 I の方の値を採用した。上の E_t 値はいずれも PE や PTFE の E_t 値に比べてかなり大きく、C-H と C-F の間に双極子相互作用が働いていることを示している。また α より β の方が大きいのは、この相互作用の密度が β の方が高いからであろう。なお、試料の弾性率は、Fig. 5 に示すように、試料 I と II で等しく $Y_t = 2.5 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ である。

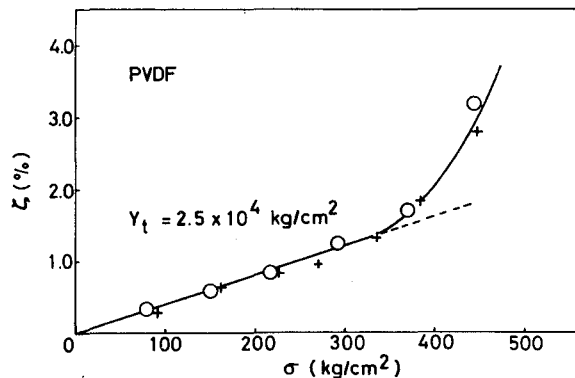


Fig 5. Stress-elongation curve for the specimen of polyvinylidene fluoride.

α 型の結晶構造はまだ決定されていないが、単位胞中の測定格子面を Fig. 6 に示しておく。この図で (301) あるいは $(\bar{3}01)$ 面の法線方向に双極子相互作用を強くとり、 (200) 面の法線方向には小さい構造が考えられるべきである。

β 型は、Lando³⁾によって

結晶構造モデルが提出されている Fig. 6. Equatorial lattice planes of the α -form of polyvinylidene fluoride, used for the measurement of moduli. が、これはつぎの点で問題がある

と思われる。Wilson⁵⁾のNMR測定の結果によると、PVDFは大部分 head-to-tail 結合であるが、5~6%の head-to-head 結合を有している。今、微結晶の鎖軸方向の長さが約100 Åとする⁴⁾と、この長さ当り、2コの head-to-head 結合を有することになる。そうすると、これまで考えていたように F 原子は鎖の片側にのみできるのではなく、主鎖の両側に統計的に等しくでていることになる。この事実および空間群 ($Cmmm$, $C222$, $Cmm2$ あるいは $Cm2m$)¹⁾ を考慮して、 β 型の結晶構造を推定すると、Fig. 7のごとくなる。ただし、この図では、F 原子の立体障害による平面ジグザグからのずれは無視している。したがって、この図では a 軸方向の F...F 距離の方が b 軸方向のそれよりも短い、実際にはこのずれのためほぼ同じ距離になるものと思われる。また、 a 軸

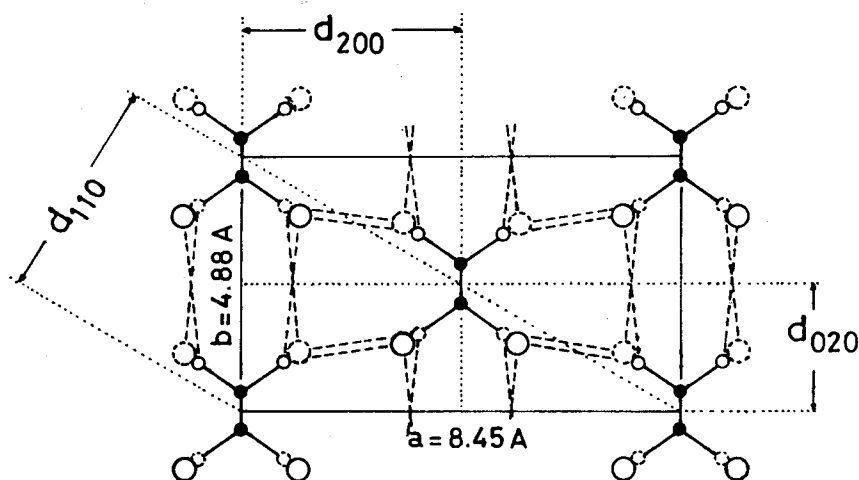
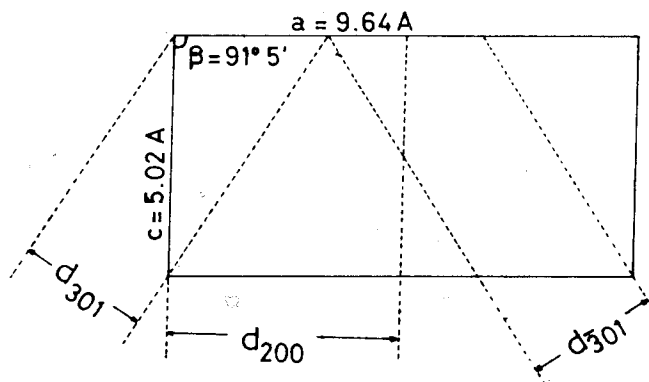


Fig. 7. Simplified model of crystal structure for the β -form of polyvinylidene fluoride. \bigcirc : $\frac{1}{2}$ F, \circ : $\frac{1}{2}$ H, \bullet : C, - - - : dipole-dipole interaction.

方向と b 軸方向の双極子相互作用密度は等しいから、(110)(200) の E_t 値が (020) 面の E_t 値より少し低いのは (110) 面の法線が双極子相互作用の方向に対して大きく傾いているため、この面の E_t 値が小さいためと思われる。

4. 総 括

ポリビニリデンフルオライド (PVDF) の 2 つの結晶変態 (α と β 型) の分子鎖軸に垂直な面内の種々の結晶弾性率 (E_t) を測定し、つぎの結果を得た。

PVDF :

$$\alpha - (200) \dots\dots\dots E_t = 5.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 (18 \pm 1^\circ\text{C})$$

$$\alpha - (301)(\bar{3}01) \dots\dots E_t = 7.2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 (18 \pm 1^\circ\text{C})$$

$$\beta - (110)(201) \dots\dots E_t = 6.5 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 (22 \pm 2^\circ\text{C})$$

$$\beta - (020) \dots\dots\dots E_t = 7.5 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 (21 \pm 1^\circ\text{C})$$

これらの値は、ポリエチレンやポリ四フッ化ビニリデンの E_t 値よりもかなり大きい。これは PVDF では、C-H と C-F との間に双極子相互作用が働くためと考えられる。また、 α より β の方が E_t 値が若干大きいのは、この相互作用密度が β の方が高いからと思われる。さらに、結晶構造モデルから各面に対する E_t 値を考察した。

文 献

- 1) E. L. Galperin, Y. V. Strogalin, M. P. Mlenik : Vysokomol. Soedin., 7, 933(1965)
- 2) N. I. Makarevich, V. N. Nikitin : Vysokomol. Soedin., 7, 1673(1965)
- 3) J. B. Lando, H. G. Olf, A. Peterlin : J. Polymer Sci., A-1, 4, 941 (1966)
- 4) K. Okuda, T. Yoshida, M. Sugita, M. Asahina : J. Polymer Sci., B, 5, 465(1967)
- 5) C. W. Wilson, III, : J. Polymer Sci., A, 1, 1305(1963)

第 1 2 章 アイソタクチック・ポリブテン-1

1. 緒 言

前章までは、分子鎖間に水素結合や双極子-双極子相互作用などの強い力が働くと分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) が増大することを確かめた。

それに対して、分子鎖に側鎖が導入された場合には E_t は低下することが予想される。なぜならば、側鎖の導入によって分子鎖間距離が広げられ、有効な引力中心の数が減少すると考えられるからである。事実、ポリエチレン (PE) の E_t は約 $4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ であるが、メチル側鎖の入ったアイソタクチック・ポリプロピレン (i t-PP)¹⁾ では E_t は約 $3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ と小さくなっている。

本章では、この側鎖の長さの E_t に及ぼす影響をより明確にするために、i t-PP と非常によく似た結晶構造をもち、それよりもさらに長い側鎖をもつアイソタクチック・ポリブテン-1 (i t-PB-1) $[(-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 \text{ CH}_3}{\text{CH}} -)_n]$ の E_t を測定し、i t-PP と比較検討した。

2. 試料ならびに実験方法

i t-PB-1 は東洋曹達工業株式会社から提供されたエーテル不溶物を用いた。試料の作製には次の点を考慮した。

すなわち、i t-PB-1 には少なくとも3つの結晶変態 (変態 I, II, III) が存在する。²⁾ このうち、室温で溶液から作製したものは変態 III となるが、これは $94 \sim 103^\circ\text{C}$ で融解する。変態 II は 90°C 前後から現われ $110 \sim 115^\circ\text{C}$ で融解し、それ以上の温度では変態 I のみとなる。³⁾ なお、変態 I の融点は $126 \sim 134^\circ\text{C}$ (平衡融点は 138°C) である。⁴⁾ 変態 I および III は安定であるが II は不安定で常温に放置すると徐々に変態 I に変化する。この転移は圧力や応力がかかると加速される。³⁾

われわれは、アイソタクチック・ポリプロピレンと結晶構造の非常に良く似た変態 I のみの配向フィルムを得るために、i t-PB-1 の四塩化炭素溶液から得たキャストフィルムを 30°C の空気浴中で4倍延伸し、 110°C の空気浴中で2時間緊張熱処理した。熱処理は緊張下で行なっているためこの温度でも変態 II は消失し変態 I のみの試料が得られた。Fig. 1 にこの試料の X 線繊維写真を示す。こ

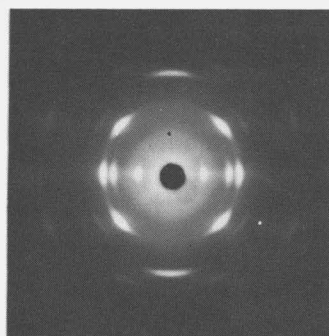


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of isotactic polybutene-1.

れより試料フィルムは変態Ⅰのみで、微結晶の配向度は良好であることがわかる。試料フィルムの厚さは0.06mm, 密度は浮沈法(食塩-水系, $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定)で $0.909\text{g}/\text{cc}$ である。

it-PB-1の結晶構造は変態Ⅰが菱面体晶系で分子鎖は 3_1 らせん⁵⁾構造を, 変態Ⅱは正方晶系で 4_1 らせん⁶⁾または 11_3 らせん⁷⁾構造を, 変態Ⅲは斜方晶系をとる。⁷⁾ Nattaら⁵⁾によると変態Ⅰの格子定数は六方表示を用いると, $a = 17.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$, $c = 6.50 \pm 0.05 \text{ \AA}$ である。結晶領域の計算密度は $\rho_c = 0.95\text{g}/\text{cc}$ であり,⁸⁾ 無定形領域の密度は $\rho_a = 0.87\text{g}/\text{cc}$ である。⁹⁾ これらの値から試料の結晶化度を推定すると約51%になる。

E_t の測定に用いた格子面は変態Ⅰの(110), (300)および(220)の3つの赤道面である。これらの格子面に対する反射のプロフィールをFig. 2に示す。各面の反射角度はCuK α 線に対

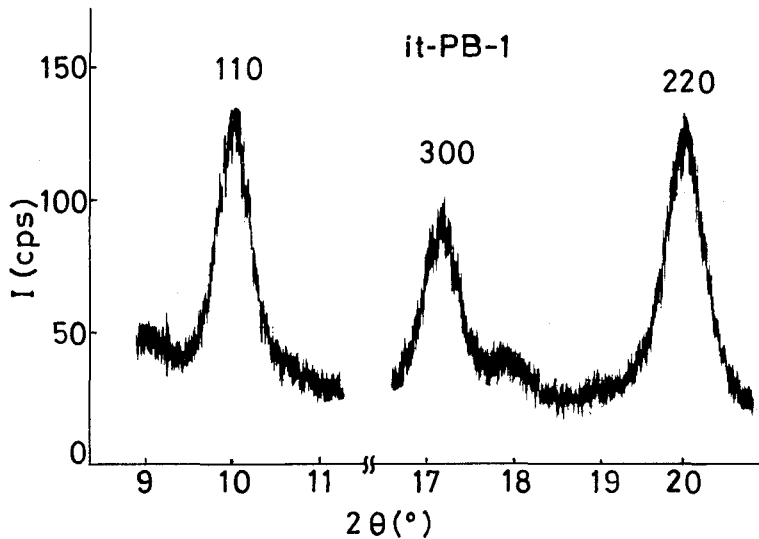


Fig. 2 X-ray diffraction curves of the equatorial reflections of isotactic polybutene-1.

して, それぞれ, $2\theta = 10^\circ 0'$, $17^\circ 20'$ および $20^\circ 0'$ である。引張応力による反射角度の移動 $\Delta 2\theta = -1'$ に対応する各面の格子ひずみは, $\epsilon = 0.166$, 0.095 および 0.083% である。また, 測定はすべて室温($21 \pm 1^\circ\text{C}$), 室内湿度で行なった。

3. 実験結果と考察

it-PB-1(変態Ⅰ)の(110), (300)および(220)面に対する応力(σ)-ひずみ(ϵ)の関係をTable 1に示す。これらの関係および試料に対する応力(σ)-伸び(ζ)の関係を図示すると, Fig. 3, 4のごとくになる。試料の σ - ζ 図では応力が $70\text{kg}/\text{cm}^2$ のところでき大きく屈曲しているが, これはこの応力以上でクリーブが激しくなるためと考えられる。というのは, 試料の伸びが除重後も完全にもどらないからである。それに反して, 結晶格子の σ - ϵ 図では測定点はいずれも原点を通る一直線上によくのっておりこのような屈曲点はみられない。また, 試料は, 応力が約100

Table 1 Stress-strain (σ - ϵ) relationships for the equatorial lattice planes of isotactic polybutene-1 at $21 \pm 1^\circ\text{C}$.

(110)		(300)		(220)	
σ (kg/cm^2)	ϵ (%)	σ (kg/cm^2)	ϵ (%)	σ (kg/cm^2)	ϵ (%)
36	0.166	56	0.285	26	0.083
54	0.249	69	0.332	39	0.190
67	0.332	81	0.417	57	0.289
79	0.415	94	0.475	70	0.330
92	0.498			84	0.413

kg/cm^2 付近で切断した。これらの直線の勾配から求めた各格子面の結晶弾性率 (E_t) および試料の初期弾性率 (Y_t) は、つぎの通りである。

it-PB-1 (変態 I)

(110) :

$$E_t = 2.0 \times 10^4 \text{ kg}/\text{cm}^2$$

(220) :

$$E_t = 2.0 \times 10^4 \text{ kg}/\text{cm}^2$$

(300) :

$$E_t = 2.0 \times 10^4 \text{ kg}/\text{cm}^2$$

$$Y_t = 1.4 \times 10^4 \text{ kg}/\text{cm}^2$$

($21 \pm 1^\circ\text{C}$)

(110)面と(220)面は等価な面であるから、両者の E_t 値が等しいのは当然であり合理的な結果である。また、 E_t/Y_t の比は 1.4 であり結晶と試料の弾性率がかなり近いことを示している。

つぎに、これらの測定結果を結晶構造から考察する。すなわち、it-PB-1 (変態 I) の結晶構造は、Natta ら⁵⁾によると Fig. 5 のごとくであり、この図は、

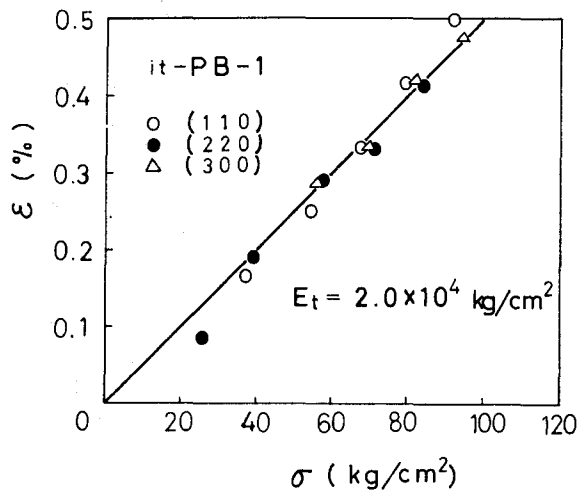


Fig. 3. Stress-strain curves for the equatorial planes of isotactic polybutene-1.

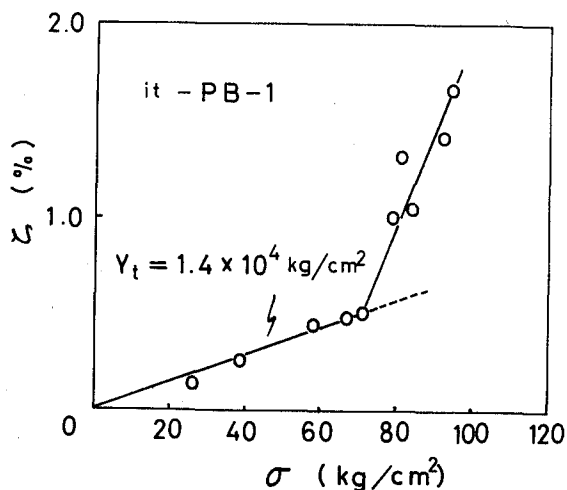


Fig. 4. Stress-elongation curve for the specimen of isotactic polybutene-1.

(001) 面への投影図であって図中の数字は原子の高さを示している。この図からわかるように、(110) 面および(300) 面は異なった向きの面であるが、これらの面に対する E_t が同じ値 $2.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ を与えることから、it-PB-1 では分子鎖間力に異方性はないものと思われる。また、この結果は、鎖軸方向に応力をかけたときの(220) と(300) 面の縮みが等しい¹⁰⁾ ことから指示される。

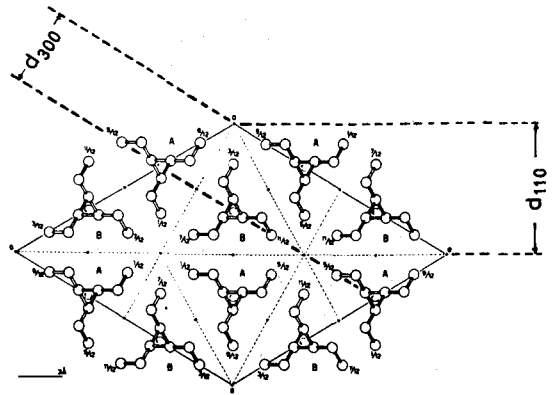


Fig. 5. Projection of the crystal structure of isotactic polybutene-1 on the (001) plane.

つぎに、側鎖の E_t に及ぼす影響を検討する。Table 2 は、側鎖の長さの異なったポリオレフィン

Table 2 Effect of Side Chains on E_t -Values.

PE: polyethylene, it-PP: isotactic polypropylene, it-PB-1: isotactic polybutene-1

Polymer	Lattice plane	$E_t \times 10^{-4} \text{ kg/cm}^2$	$Y_t \times 10^{-4} \text{ kg/cm}^2$	Side group	Density of Crystal g/cc
PE	(110)	4.3	2.0	—	1.00
	(200)	3.8			
	(020)	3.9			
it-PP	(110)	2.9	2.3	-CH ₃	0.936
	(040)	3.2			
it-PB-1	(110)	2.0	1.4	-CH ₂ CH ₃	0.95
	(220)	2.0			
	(300)	2.0			

の E_t の値を示す。ポリエチレン(PE),¹¹⁾ アイソタクチック・ポリプロピレン(it-PP),¹⁾ および it-PB-1 の E_t の値はそれぞれのポリマーでいずれもほぼ等しく、分子鎖間力の異方性は見られない。すなわち、PE では $4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$, it-PP では $3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$, it-PB-1 では、 $2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ で代表することができる。また、PE には側鎖がなく、it-PP ではメチル側鎖、

it-PB-1ではエチル側鎖を有しており、側鎖の長さはこの順に長くなっている。したがって側鎖の長いほど E_t は低くなっていることがわかる。これは、側鎖の長いほど分子鎖間距離が広げられ、そのため単位面積当りの有効な引力中心の数が減少し、単位面積当りの分子鎖間力が低下するためと考えられる。さらに、Fig. 6に示すように、it-PPとit-PB-1とは結晶構造が非常に良く似ているため、 E_t の差が側鎖の長さによることが明白である。また、最後の欄には各ポリマーの結晶の密度を示したが、 E_t 値が必ずしも結晶密度と対応していないことに注意すべきである。

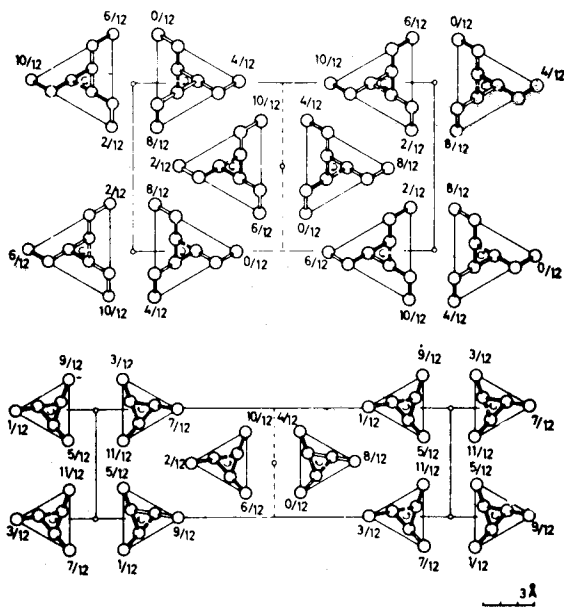


Fig. 6 Comparison between packings of it-PB-1 and of it-PP.

4. 総 括

アイソタクチック・ポリブテン-1 (it-PB-1) の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) をX線的に測定し、つぎの結果を得た。

$$\begin{aligned} \text{it-PB-1: } (110) \dots E_t &= 2.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 \\ (220) \dots E_t &= 2.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 \\ (300) \dots E_t &= 2.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 \quad (21 \pm 1^\circ \text{C}) \end{aligned}$$

(110)と(220)面は等価な面であるから両者の E_t 値が等しいのは合理的な結果である。また、(300)面の E_t もこの(110)および(220)面の E_t と等しいことから、分子鎖間の結合力の異方性はないものと思われる。

つぎに、it-PB-1の E_t 値 ($2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) を他のポリオレフィン、すなわち、ポリエチレン (PE, $E_t = 4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$)、アイソタクチック・ポリプロピレン (it-PP, $E_t = 3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) の E_t 値と比較すると、側鎖の長さが長い程 E_t 値が低いことがわかる。これは、側鎖の長いほど分子鎖間距離が広げられ、鎖間の力が弱められるためと考えられる。

文 献

- 1) 桜田一郎, 伊藤泰輔, 中前勝彦 : 高化, 21, 197(1964)
- 2) F. Danusso : Polymer, 8, 281(1967) C. Geacintov, R.B. Miles, H. J. L. Schuurmans : J. Polymer Sci., C, No. 14, 283(1966)など
- 3) C. Geacintov, R. S. Schotland, R. B. Miles : J. Polymer Sci., C. No. 6, 197(1964)
- 4) F. Danusso, G. Gianotti : Makromol. Chem., 80, 1(1964)
- 5) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi : Makromol. Chem., 21, 240(1956) ; Nuovo Cimento, Suppl., 15, 52(1960)
- 6) G. Natta : Angew. Chem., 68, 393(1956)
- 7) R. L. Miller, V. F. Holland : J. Polymer Sci., C, 2, 519(1964)
- 8) L. Porri, P. Corradini, D. Morero : Rend. Accad. Naz. Lincei (8), 20, 560(1956)
- 9) G. Natta, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio : J. Am. Chem. Soc., 77, 1708(1955)
- 10) 桜田一郎, 中前勝彦, 梶 慶輔, 和田野 晋 : 高化, 23, 696(1966)
- 11) 桜田一郎, 伊藤泰輔, 中前勝彦 : 材料試験, 11, 683(1962) ; 本論文第3章

第 1 3 章 アイソタクチック・ポリ-4- メチルペンテン-1

1. 結 言

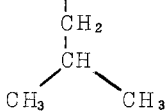
前章では、側鎖の長いものほど分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) の値は低下することを確かめた。すなわち、ポリエチレンの E_t 値は約 $4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ 、アイソタクチック・ポリプロピレン (it-PP) が $3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ 、アイソタクチック・ポリブテン-1 (it-PB-1) が $2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ であり、側鎖の長さはこの順序に長くなっている。これは、側鎖の長いほど分子鎖間距離が増大し、そのため分子鎖間力に寄与する有効な引力中心の数が減少するためと思われる。

したがって、もし、側鎖自身の引力中心の数が多ければ、 E_t 値は逆に増大することが期待される。本章では、このことを確かめるために、it-PB-1 ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$)_n の側鎖 (エチル基) にメチル



基が2こくっついていたアイソタクチック・ポリ-4-メチルペンテン-1 (it-P4MP-1)

($-\text{CH}_2-\text{CH}-$)_n について、 E_t の値を測定し、it-PB-1の値と比較した。



2. 試料ならびに実験方法

it-P4MP-1 は、阪口博士の御好意により提供された高立体規則性のものを用いた。¹⁾ 密度は 0.8303 g/cc 。原フィルムは、このポリマーをメルトプレスすることによって作製した。試料は、原フィルムを 160°C の熱風炉中で約3倍延伸し、同温で数分間熱処理した後、室温まで徐冷した。試料フィルムの厚さは約 0.10 mm であった。浮沈法 (水-メタノール系、 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定) による試料の密度は、 0.8336 g/cc であった。また、赤道上の最強反射 200 による微結晶の配向度の実用的標準の値は、 $\Pi = 7.3\%$ ($H^\circ = 49^\circ$) であり、配向度は少し悪い。

it-P4MP-1 の結晶構造は、Nattaら^{2), 3)}、Frankら⁴⁾ および Litt⁵⁾ によって研究されたが、その格子定数は、Littの値が最もよくわれわれの決定した格子定数とよく一致する。すなわち、Littの値は、 $a = 13.76 \pm 0.07 \text{ \AA}$ の正方晶系であり、結晶の計算密度は 0.832 g/cc である。

われわれは、Littとは別に、P4MP-1の格子定数を検討する目的で、原フィルムを 160°C で6倍延伸した高度配向試料を作製し、そのX線繊維図形 (Fig. 1) から各反射の面間隔を測定した。この場合、標準物質としては石英粉末を用いた。この結果を Table 1および2に示す。

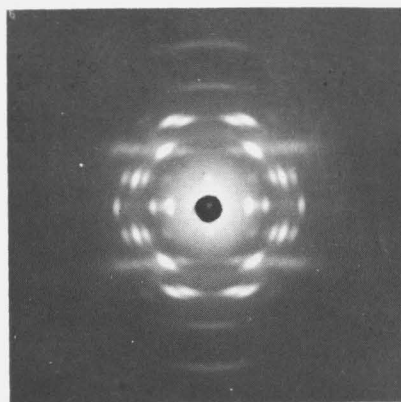


Fig 1 X-ray diffraction pattern of isotactic poly-4-methylpentene-1

Table 1 Equatorial lattice spacings of isotactic poly-4-methyl pentene-1

hkl	Present data		Litt ⁵⁾		Fränk <i>et al</i> ⁴⁾
	d_c (Å)	d_o (Å)	d_c (Å)	d_o (Å)	d_o (Å)
2 0 0	9.265	9.266	9.25	9.25	9.3
2 1 0	8.287	(7.9)			8.35
2 2 0	6.551	6.544	6.54	6.50	6.6
3 2 0	5.139	(5.210)			
4 0 0	4.633	(4.529)	4.63	4.60	4.65
4 1 0	4.494				4.5
4 2 0	4.143	4.151	4.14	4.15	4.15
4 3 0	3.703	3.706	3.70	3.710	3.12?
4 4 0	3.276	3.317	3.270	3.287	3.3
6 0 0	3.089	3.097	3.083	3.084	3.1

Table 2 Lattice spacings for the reflections on the layer lines of isotactic poly-4-methyl pentene-1

hkl	d_c (Å)	d_o (Å)
001	13.76	13.7
211	7.099	7.11 ₂
221	6.021	5.93 ₉
311	5.391	5.36 ₁
321	4.815	4.80 ₉
411	4.272	4.28 ₅
112	6.091	6.09 ₂
212	5.293	5.25 ₅
222	4.744	4.76 ₁
312	4.461	4.46 ₉
322	4.117	4.11 ₆
402	3.843	3.84 ₇
422	3.549	3.57 ₆
432	3.263	3.25 ₃
113	4.329	4.33 ₃
203	4.111	4.09 ₈
313	3.612	3.60 ₄
114	3.327	3.27
204	3.225	
115	2.693	2.66
205	2.638	

すなわち、赤道の(hk0)面の面間隔は、Frankら⁴⁾の電子線回折より求めた値や Litt⁵⁾の実測値と非常によく一致している。これらの値から逆格子図形を描くことによって格子定数を決定した (Fig. 2)。その結果は、

$$a = 18.53 \pm 0.03 \text{ \AA}, \quad c = 13.76 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

の正方晶系であり、結晶の計算密度は 0.828 g/cc であった。この格子定数の a の値は Litt のものより少し小さいが、各面の面間隔の実測値との一致の程度はわれわれの方が若干良好である。また、P4MP-1は結晶領域の密度よりも非晶領域の密度 (0.838 g/cc)⁶⁾の方が高いことで有名であるが、Griffith および Rånby⁶⁾は、ディラトメーターによる測定から結晶領域の密度として、 20°C で $0.828 \pm 0.002 \text{ g/cc}$ の値を与えた。この値は、われわれの格子定数から計算した値と一致する。したがって、本報告では、われわれの決定した格子定数を用いる。

E_t の測定に用いることのできる反射は、赤道上の最強反射200のみであった。200反射の走査図形を Fig. 3に示す。(200)面に対する反射角度は、 $2\theta = 9^\circ 33'$ であり、応力による 2θ の移動 $\Delta 2\theta = -1'$ に対応する格子ひずみは、 $\epsilon = 0.174\%$ である。測定温度は、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ であった。

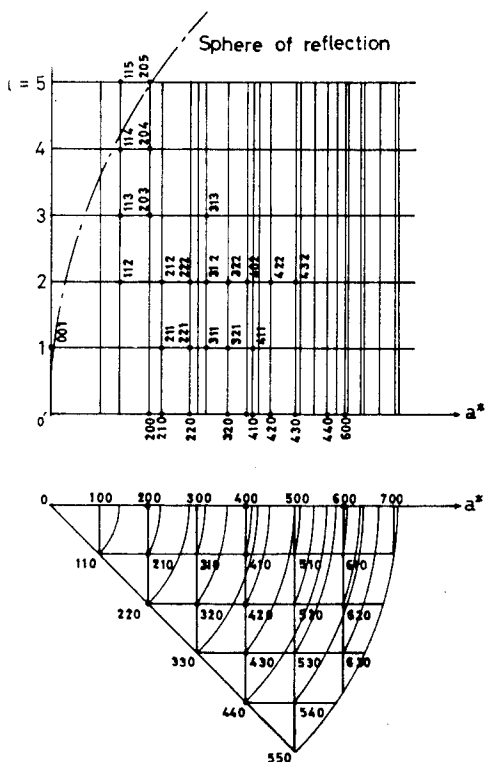


Fig 2 Reciprocal lattice rotation diagram of isotactic poly-4-methylpentene-1

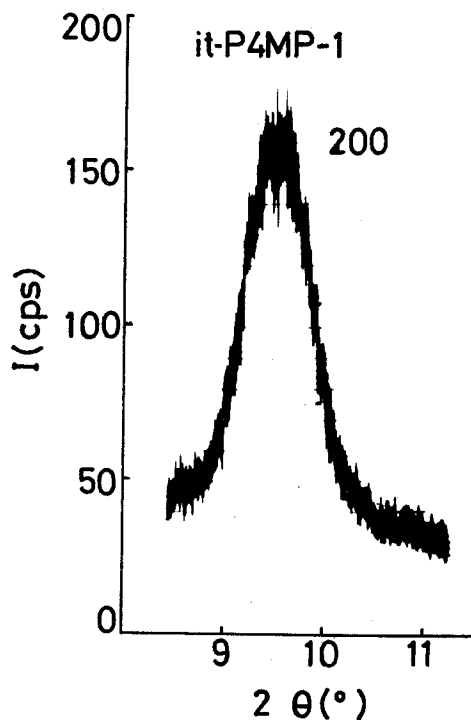


Fig 3 X-ray diffraction curve for the 200-reflection of isotactic poly-4-methylpentene-1

3. 実験結果と考察

Table 3にP4MP-1の(200)面に対する応力(σ)と格子ひずみ(ϵ)との関係を示す。

Table 3 Stress-strain relationship for the(200) plane of isotactic poly-4-methyl pentene-1 at $25 \pm 1^\circ\text{C}$

σ (Kg/cm ²)	ϵ (%)	σ (Kg/cm ²)	ϵ (%)
16	0.047	72	0.240
18	0.044	73	0.200
31	0.084	90	0.305
37	0.131	108	0.412
47	0.188	126	0.423
55	0.157	181	0.607
62	0.235		

この関係を図示すると、Fig. 4のごとくなる。応力は約 180 kg/cm^2 までかけることができた。実測値は原点を通る一直線上によくのっている。この直線の勾配からit-P4MP-1の(200)面に対する

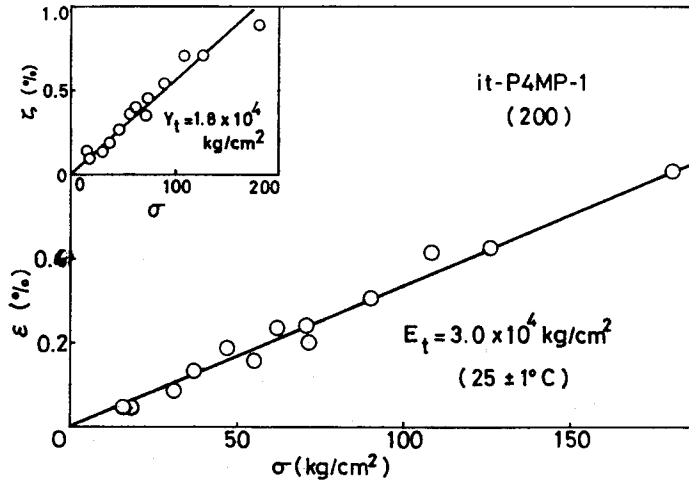


Fig. 4 Stress-strain curve for the (200) plane of isotactic poly-4-methylpentene-1. Stress-elongation curve for the specimen is shown at the corner of the figure.

る E_t 値を求めるとつぎのようになる。

$$\text{it-P4MP-1} \cdots (200) : E_t = 3.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 (25 \pm 1^\circ \text{C})$$

この値はit-PB-1の E_t 値 ($2.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) に比して大きい。その理由はつぎのように考えられる。すなわち、P4MP-1の側鎖(イソブチル基 $-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{matrix} \text{C} \text{H}_3 \\ \text{C} \text{H}_3 \end{matrix}$)は、PB-1の側鎖(エチル基 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)よりも長い、分岐構造を有しているため有効な引力中心の数がかえって増大した結果であると思われる。したがって、 E_t の値すなわち分子鎖間力は、側鎖の長いほど、分岐の少ないほど小さくなると言える。

つぎに、Fig. 4の左上隅に示した試料の応力(σ)と伸び(ζ)の関係を調べる。この場合も実測値は原点を通る一直線上にあり、その勾配から求めた試料の繊維軸に対し直角方向の弾性率(Y_t)の値は、 $Y_t = 1.8 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 (25 \pm 1^\circ \text{C})$ である。この値は結晶弾性率 E_t に近い値である ($E_t / Y_t = 1.7$)。

4. 総括

アイソタクチック・ポリ-4-メチルペンテン-1(it-P4MP-1)の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率(E_t)の値を測定し、つぎの結果を得た。

$$\text{it-P4MP-1} \cdots (200) : E_t = 3.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 (25 \pm 1^\circ \text{C})$$

この値は、前章のアイソタクチック・ポリブテン-1(it-PB-1)の E_t 値 ($2.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) よりも大きい。このことは、P4MP-1の側鎖(イソブチル基)がPB-1の側鎖(エチル基)より

も長いにもかかわらず、分岐構造を有するため逆に有効な引力中心の数が増大した結果であると思われる。

文 献

- 1) 阪口文雄, 辻 和一郎, 北丸竜三 : 高化, 24, 318(1967) の文献の試料Gの分別残査
- 2) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi : Rend. Accad. Naz. Lincei (8) 19, 404(1955)
- 3) G. Natta : Angew. Chemie, 68, 393(1956)
- 4) F. C. Frank, A. Keller, A. O' Connor : Phil. Mag. VIII, 4, 200(1959)
- 5) M. Litt : J. Polymer Sci., A, 1, 2219(1963)
- 6) J. H. Griffith, Rånby : J. Polymer Sci., 44, 369(1960)

第 1 4 章 アイソタクチック・ポリスチレン

1. 緒 言

第 1 2, 1 3 章では, 側鎖の分子鎖間力に及ぼす影響を検討し, 側鎖の長いほど, また, その側鎖の分岐の少ないほど分子鎖間力が低下することを確かめた。

本章では, この側鎖がベンゼン核である場合, 分子鎖間力がどうなるかを検討した。すなわち, 側鎖としてベンゼン核を有するアイソタクチック・ポリスチレン (it-PS, $(-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_5)_n$) を試料とし, その分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) を測定した。



2. 試料ならびに実験方法

it-PS は阪口博士の御好意により提供されたポリマーを用いた。¹⁾ このポリマーを 270°C でメルトプレスし, 直に急冷したものを原フィルム (厚さ 0.20mm) とした。試料は, この原フィルムを 110°C の熱風炉中で約 3.5 倍延伸し, 150°C の熱風炉中で約 4 時間定長熱処理を行なった。浮沈法 (食塩-水系, $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定) による試料の密度は, $1.076\text{g}/\text{cc}$ であった。密度法結晶化度は, 結晶および非晶領域の密度を, それぞれ, $\rho_c = 1.126\text{g}/\text{cc}$ ²⁾, $\rho_a = 1.050\text{g}/\text{cc}$ ¹⁾ とすると, 35.8% になる。本試料の X 線写真を Fig. 1 に示す。ここには示さなかったが, X 線を繊維軸方向に入射してとった写真が環状になることから, この試料は 1 軸配向試料であることがわかる。また, 赤道上の最強反射 220 の Debye-Scherrer 環に沿った強度分布曲線 (Fig. 2) の半価幅 ($H^\circ =$

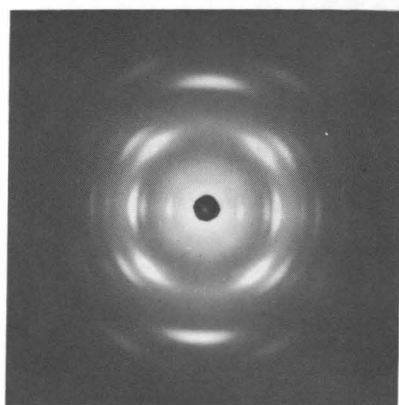


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of isotactic polystyrene.

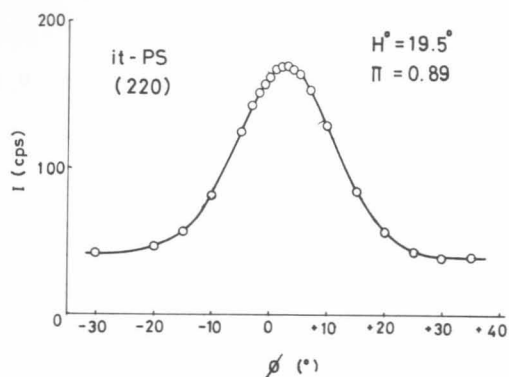


Fig. 2 Distribution curve of the intensity of 220 reflection along the Debye-Scherrer ring. ϕ : the angle of inclination, which is zero when the chain axis is perpendicular to the rotation plane of Geiger counter.

19.5°) から求めた微結晶の配向度の実用的標準は、 $\pi = 89\%$ である。

it-PSの結晶構造は、Nattaら²⁾によると、三方晶系に属し、その格子定数は六方表示を用いると、 $a=b=21.9 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 、 $c=6.65 \pm 0.05 \text{ \AA}$ (鎖軸)である。 E_t の測定の可能な格子面は(220)および(110)面であり、 $\text{CuK}\alpha$ 線に対するこれらの面の反射角度は、それぞれ、 $2\theta = 16^\circ 11'$ および $8^\circ 4'$ である。これらの反射の走査図形を Fig. 3 に示す。応力による反射角 2θ の移動 $\Delta 2\theta = -1'$ に対応する格子ひずみは、 $\epsilon = 0.102\%$ および 0.206% である。

測定は温度 $20 \pm 1^\circ \text{C}$ 、相対湿度 (RH) $55 \pm 5\%$ の室内で行なった。

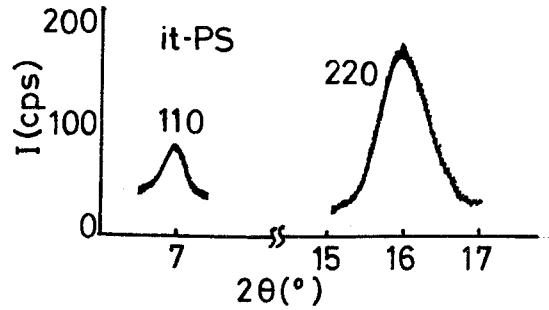


Fig. 3. X-ray diffraction curve of the 110 and 220 reflections of isotactic polystyrene.

3. 実験結果と考察

it-PSの(220)および(110)面について測定した応力(σ)と格子ひずみ(ϵ)の関係を Table 1 にあげる。

Table 1 Stress-strain relationships for the (220) and (110) Planes of isotactic Polystyrene at $20 \pm 1^\circ \text{C}$.

(220)		(110)	
σ (kg/cm^2)	ϵ (%)	σ (kg/cm^2)	ϵ (%)
70	0.133	61	0.144
79	0.188	71	0.206
114	0.256	93	0.206
135	0.375	115	0.309
137	0.307	116	0.309
185	0.464	137	0.309
200	0.474	160	0.412
216	0.583		
221	0.529		
256	0.614		

これらの関係を図示すると、Fig. 4のようになる。試料の強度は作製条件によって異なるが、本試料では応力を約 260 kg/cm^2 までかけることができた。(220)面に対する測定点(○)も(110)面に対する測定点(●)も共に原点を通る同一直線上によくのっている。この直線の勾配から求めた E_t 値はつぎのようである。

$$\text{it-PS} \cdots (220) : E_t = 4.1 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

$$(110) : E_t = 4.1 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 \quad (20 \pm 1^\circ\text{C})$$

(220)面と(110)面は等価な面である (Fig. 5) から、両者の E_t 値が等しいことは合理的

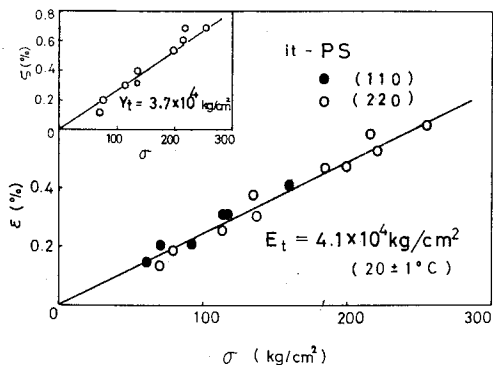


Fig. 4 Stress-strain curve for the (110) and (220) planes of isotactic polystyrene. Stress-elongation curve for the specimen is shown at the corner of the figure.

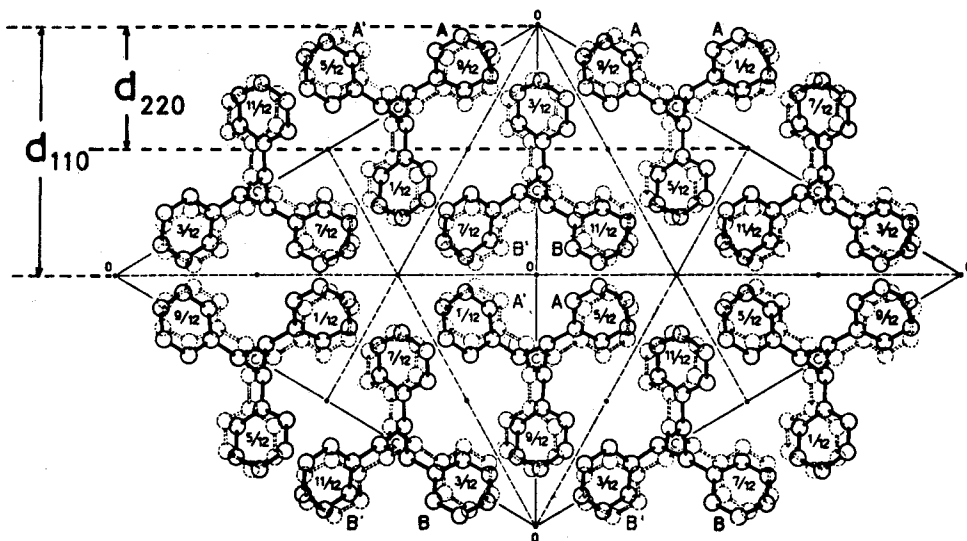


Fig. 5 Projection of isotactic polystyrene structure on the (001) plane.

な結果である。また、この値はポリエチレン(PE)の E_t 値($4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$)に等しく、側鎖にベンゼン核が入っても、分子鎖間力はPEとほとんど変化しないことがわかる。この理由はつぎのように考えられる。i t-ポリプロピレン($3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$)やi t-ポリブテン-1($2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$)の場合(第12章)には、側鎖によって鎖が引離されるため有効な引力中心の数が減少し、分子鎖間力が低下したわけであるが、i t-ポリ-4-メチルペンテン-1($3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$)の場合(第13章)には、側鎖が分岐しているため有効な引力中心の数が増大し、これよりも短い側鎖をもつi t-ポリブテン-1よりも大きな E_t を与えた。し

たがって、i t-PSでは、鎖が側鎖によって引離される効果とベンゼン核のもつ有効な引力中心の数による効果が相殺したため、PEの E_t 値と等しくなったものと考えられる。なお、この場合には、ベンゼン核の効果として、隣接鎖間に存在するベンゼン核同志の π 電子相互作用も関与しているかも知れない。というのは、Fig. 6に示すように、ベンゼン核のメタ位にある炭素原子間のvan der Waals距離は 3.5 \AA であって、²⁾この距離は、普通の分散力のみが働いているときのC

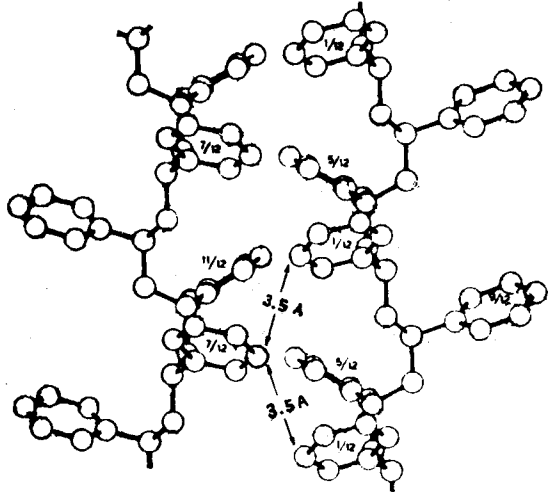


Fig. 6 π -electron interaction between benzene rings of adjacent chains in isotactic polystyrene crystal.

…C = $4.0 \sim 4.2 \text{ \AA}$ よりもかなり短かく、固体ベンゼンの平行面間距離(3.5 \AA)に等しいからである。もっとも、この相互作用の方向は、Fig. 6からもわかるように、鎖軸方向に近いから分子鎖間力に及ぼす効果は小さいかも知れない。

また、Fig. 4の左上隅に試料の応力と伸び(ϵ)の関係を示したが、この場合にも直線性がよく成立している。この勾配から試料の繊維軸に対し直角方向の弾性率(E_t)を求めると、 $Y_t = 3.7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ ($29 \pm 1^\circ \text{C}$)となる。この値は E_t 値と非常に近く($E_t/Y_t = 1.1$)、i t-PSが滑りの少ない固いポリマーであることを示している。このことは、除重後の試料長が殆んど完全に原点までもどることからも指示される。

4. 総括

アイソタクチック・ポリスチレン(i t-PS)の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率(E_t)を測定し、つぎの値を得た。

$$\text{it-PS} : (220) \dots E_t = 4.1 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

$$(110) \dots E_t = 4.1 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 (20 \pm 1^\circ\text{C})$$

この値は、ポリエチレンの E_t 値 ($4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) とほぼ等しく、側鎖にベンゼン核が入っても分子鎖間力はほとんど変化しないことを示している。これは、ベンゼン核自体の有効な引力中心の数が多いためか、ベンゼン核同志の π 電子相互作用にもよると考えられる。

文 献

- 1) 辻 和一郎, 北丸竜三, 阪口文雄 : 高化, 23, 836(1966) の文献の試料番号IPS-6
- 2) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi : Nuovo Cimento Suppl., 15, 68(1960)
- 3) E. G. Cox : Proc. Roy. Soc., A, 135, 491(1932)

第 15 章 ポリイソブチレンオキシド

緒 言

これまでの章で、分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) が分子鎖間力と密接に関係し、結合力の強い方向ほど高い E_t 値が得られることを確めてきた。そしてこの E_t 値は結晶構造を考える上で極めて有用なパラメーターであることも強調してきた。

本章では、このしめくりとして、分子鎖軸方向の結晶弾性率 (E_ℓ) ——この値は主として分子鎖の形態に関係することが、桜田、温品、伊藤、中前^{1)~5)}によって確められてきた——および分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) が結晶構造の正否を判定する上でどれだけ重要であるかを実際に示したい。すなわち、ある結晶構造が提出された場合、そのモデルが E_ℓ および E_t の値を説明しうるものでなければ正しいとはいえない。

この例として結晶構造がまだ決定されていないポリイソブチレンオキシド (PIBO) を用いる。というのは、PIBO はこれまで平面ジグザグ構造をとると仮定されてきた⁶⁾ が、後に示す E_ℓ 値から考えるとこのモデルでは説明できないからである。すなわち、 E_ℓ の実測値は $33 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ であるが、もし、PIBO が平面ジグザグ構造をとるとすると、約 $140 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ とならなければならないからである。

したがって、まず第 1 節でその正確な結晶構造を決定し、第 2 節で E_ℓ の実測値とこの構造モデルによる計算値との比較を、第 3 節で鎖軸に対して垂直な面内での種々の方向の E_t 値を実測し、それらの値と結晶構造との関係を述べる。

第 1 節 ポリイソブチレンオキシドの結晶構造

1.1 緒 言

ポリイソブチレンオキシド (PIBO) の結晶構造は、広野、倉賀野、和才、三枝および古川⁶⁾によってはじめて解析が試みられた。彼らは、X線繊維写真において、赤道上の反射角が 17° 附近 ($\text{CuK}\alpha$ 線に対して) の非常に強い反射が 1 本であるとみなして単位胞を決定し、 $a=6.1\text{\AA}$ 、 $b=9.8\text{\AA}$ 、 $c=7.0\text{\AA}$ (鎖軸) の斜方晶系を与えた。しかしながら、われわれの用いた試料ではこの赤道反射は明らかに 2 つに分離している。したがって、広野らの与えた単位胞は誤りであると考えられる。さらに、彼らは繊維周期の値が 7.0\AA であることから PIBO がほぼ平面ジグザグ鎖であると述べているが、これも、結晶弾性率 (E_ℓ) の値から考えて疑わしい。

また、われわれが PIBO の単位胞を決定したのと同じ頃、相宅、山崎、高木、藤井および増田⁷⁾は、独立に、PIBO の単結晶を作成し、その電子線回折および X 線回折による研究を行なった結果、上記の反射はやはり 2 つに分離していることを確認し、われわれの決定した単位胞と本質的に一致した単位胞

を与えた。すなわち、 $a=5.39\text{\AA}$ 、 $b=10.41\text{\AA}$ 、 $c=7.12\text{\AA}$ (X線回折)あるいは $a=5.36\text{\AA}$ 、 $b=10.4\text{\AA}$ (電子線回折)の斜方晶系であるとした。しかしながら、彼らの格子定数の大きさの精度は余り良くなかった。

したがって、本研究では、PIBOの単位胞の正確な格子定数およびその結晶構造を決定する。

1.2 試料ならびに実験

PIBOは京都工芸繊維大学の相宅省吾教授の御好意により提供されたものを用いた。

これを 200°C でメルトプレスした後、急冷して原フィルムを作成した。無配向試料としては、この原フィルムをそのまま 175°C の熱風炉中で約5分間熱処理したものを用いた。また配向試料は、原フィルムを 175°C の熱風炉中で約5倍延伸した後、同温で4分間熱処理することによって作成した。試料の密度は浮沈法(食塩-水系 $30^{\circ}\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ で測定)で、 $1.040\text{g}/\text{cc}$ であった。X線写真は必要に応じて、平板カメラ(カメラ距離 40.0mm)および円筒カメラ(カメラ距離 50.0mm)を用いて撮影した。標準物質としては、石英粉末を用いた。格子面間隔は、この石英の明瞭な4本の回折リングを基準にすることによって、十分正確に決定することができた。また、繊維周期の決定に際しては、各層線の反射にPolanyiの層線式を適用した。反射強度の測定は、円筒状に切った無配向試料を用いて、Geiger-Müllerカウンター付きのディフラクトメーターで直接測定した。⁸⁾ X線はすべて N_i 超過した $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。

構造因子あるいは強度の計算に際しては、多重度、角度因子(偏光因子およびLorentz因子)、温度因子を考慮した。温度因子は、 $B=8.0\text{\AA}^2$ とした。吸収因子の補正は行なわなかった。原子構造因子はInternational Tables for X-ray Crystallography vol. III (1968)の値を用いた。計算には、京都大学電子計算機KDC-IIを使用した。

1.3 単位胞および空間群の決定

PIBOの展型的なX線繊維写真をFig. 1に示す。この図からわかるように、反射角が 17° 付近の強い赤道反射は明らかに2本に分離している。さらにはっきりさせるために、これらの反射のプロフィールをディフラクトメーターで描かすと、Fig. 2のようになる。この2つの反射の隔りは 2θ にして約 1° である。X線写真およびディフラクトメーターによって求めた格子面間隔から、まず、赤道面のみについて検討すると、0層線面の単位逆格子($a^* b^*$)は広野らの与えた

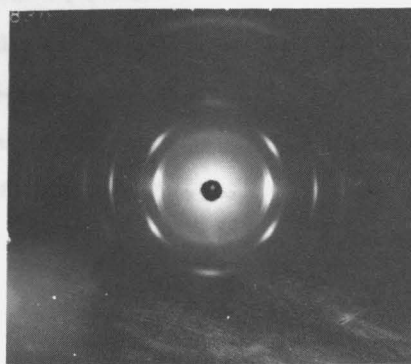


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of polyisobutylene oxide.

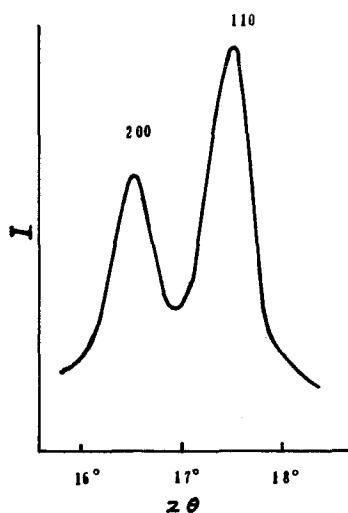


Fig. 2. Profile of the equatorial reflections of polyisobutylene oxide.

ものとは全く異った長方形となる。

この赤道面の逆格子をもとにして、層線反射についても検討を行なった結果、単位胞は斜方晶系に属することが明らかになった。最終的に得られた逆格子図形は Fig. 3のごとくなる。これより単位胞の大きさを求めると、

$a=10.76\text{Å}$, $b=5.76\text{Å}$, $c=7.00\pm 0.03\text{Å}$ となる。単位胞中に4コのモノマー単位が入っていると仮定して計算した結晶の密度は 1.104g/cc であり、実測値 1.040g/cc と良く一致している。*

$h=2n+1$ の($h00$), $k=2n+1$ の($0k0$), $l=2n+1$ の($00l$)反射が系統的に欠けていることから、空間群は $P2_1 2_1 2_1 - D_2^4$ と決定される。この空間群はPIBOと化学構造のよく似たアイソタクチックポリプロピレンオキシド⁹⁾およびポリ-trans-2-ブテンオキシド¹⁰⁾の空間群と一致する。

1.4 分子鎖形態

PIBOの繊維周期の実測値は、 7.00Å であるのに対し完全伸長鎖を仮定したときの計算値は、 7.18Å ($C-C=1.54\text{Å}$, $C-O=1.43\text{Å}$, $\angle OCO=\angle CCO=109^\circ 28'$)であるから、分子鎖は、約2.5%短縮していることになる。

*密度の実測値は、計算値より約10%低いのが普通である。

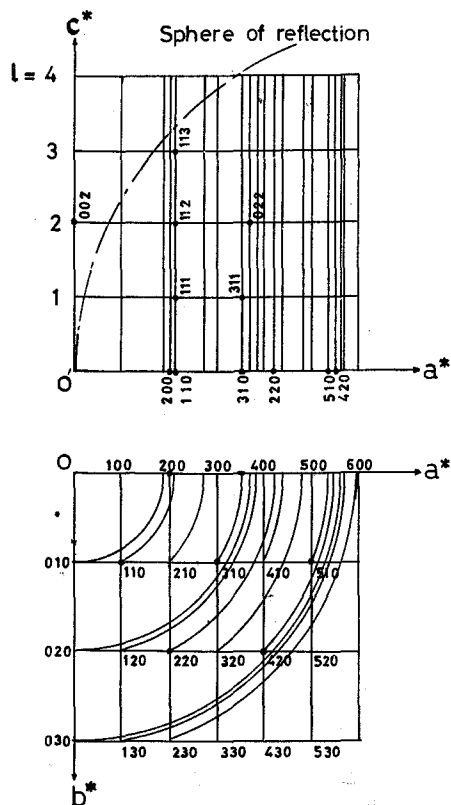


Fig. 3. Reciprocal lattice rotation diagram of polyisobutylene oxide.

さて、一般に分子鎖形態を決定しようとするとき、結合長(r)、結合角(ϕ)および内部回転角(τ)を知る必要がある。いま、結合長としては、 $C-C=1.54 \text{ \AA}$ 、 $C-O=1.43 \text{ \AA}$ 、結合角は、すべて正四面体角($109^\circ 28'$)を用いることにすると、問題は内部回転角ということになる。

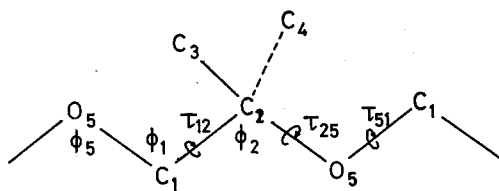


Fig. 4. Bond angles and Internal rotation angles of polyisobutylene oxide.

内部回転角には Fig 4 に示すごとく、 τ_{12} 、 τ_{25} 、 τ_{51} の 3 つがある。しかるに宮沢¹¹⁾ によれば、内

部座標 (r, ϕ, τ) とらせんパラメータ (d, ρ, θ) の間には、つぎの関係が存在する。

$$\begin{aligned} & \pm \cos(\theta/2) \\ & = \cos(+\tau_{12}/2 + \tau_{25}/2 + \tau_{51}/2) \\ & \quad \sin(\phi_1/2) \sin(\phi_2/2) \sin(\phi_5/2) \\ & \quad - \cos(-\tau_{12}/2 + \tau_{25}/2 + \tau_{51}/2) \cos(\phi_1/2) \cos(\phi_2/2) \sin(\phi_5/2) \\ & \quad - \cos(+\tau_{12}/2 - \tau_{25}/2 + \tau_{51}/2) \sin(\phi_1/2) \cos(\phi_2/2) \cos(\phi_5/2) \\ & \quad - \cos(+\tau_{12}/2 + \tau_{25}/2 - \tau_{51}/2) \cos(\phi_1/2) \sin(\phi_2/2) \cos(\phi_5/2) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} & \pm d \sin \theta \\ & = (+r_{12} + r_{25} + r_{51}) \sin(+\tau_{12}/2 + \tau_{25}/2 + \tau_{51}/2) \\ & \quad \sin(\phi_1/2) \sin(\phi_2/2) \sin(\phi_5/2) \\ & \quad - (r_{12} + r_{25} + r_{51}) \sin(-\tau_{12}/2 + \tau_{25}/2 + \tau_{51}/2) \\ & \quad \cos(\phi_1/2) \cos(\phi_2/2) \sin(\phi_5/2) \\ & \quad - (r_{12} - r_{25} + r_{51}) \sin(+\tau_{12}/2 - \tau_{25}/2 + \tau_{51}/2) \\ & \quad \sin(\phi_1/2) \sin(\phi_2/2) \cos(\phi_5/2) \\ & \quad - (r_{12} + r_{25} - r_{51}) \sin(+\tau_{12}/2 + \tau_{25}/2 - \tau_{51}/2) \\ & \quad \cos(\phi_1/2) \cos(\phi_2/2) \cos(\phi_5/2) \end{aligned} \quad (2)$$

ただし、繊維周期が t の m らせんの鎖では、

$$d = t/m, \quad \theta = 2n\pi/m \quad (3)$$

の関係がある。PIBO の繊維周期は、 7.00 \AA であり、分子鎖は、 2_1 らせん構造をとると考えられるから、内部回転角 τ のうち、1 つが定まれば、(1)(2)(3)式より、他の 2 つの内部回転角は計算で求まる。

ところが $C-O$ 結合のまわりの回転は、 $C-C$ 結合のまわりの回転に比べてはるかに起りやすいこと¹²⁾ および PIBO と類似したポリプロピレンオキシド (PPO) ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$)_n の結晶構造において、 τ (OCCO) が 180° のときに、実測強度が良く説明されること⁹⁾ から、PIBO の内部回転角 τ_{12} (OCCO) は 180° と仮定するのが妥当である。 τ_{12} をこのように仮定すると、他の 2

つの内部回転角は(1)(2)(3)式より, $\tau_{25} = 207^\circ$, $\tau_{51} = 153^\circ$ と決定される。

これらの内部座標を用いて, 各骨格炭素原子のらせんパラメーターを求めると, Table1のようになる。

Table1 Internal coordinates and helical parameters of PIBO chain

Internal coordinates	Helical parameters		
C-C	1.54 \AA	d_{12}	1.166 \AA
C-O	1.43 \AA	$d_{25} = d_{51}$	1.167 \AA
$\angle \text{COC}$	} $109^\circ 28'$	$\rho_1 = \rho_2$	0.503 \AA
$\angle \text{CCO}$		ρ_5	0.555 \AA
$\tau_{12} (\text{OCC}'\text{O})$	180°	θ_{12}	180°
$\tau_{25} (\text{CC}'\text{OC})$	153°	θ_{25}	257°
$\tau_{51} (\text{C}'\text{OCC}')$	207°	θ_{51}	103°

つぎに, メチル側鎖のらせんパラメーターを求めよう。Fig. 5に示すごとく, C_2 を原点とし O_5C_2 上に z 軸を, $\triangle \text{O}_5\text{C}_2\text{C}_1$ の面内に x 軸を, それらに垂直に y 軸をもつ座標系を考え, この座標系でメチル基の座標 (x, y, z) を決定する。

つぎに, この座標系の z 軸が, らせん軸と平行になるように座標の回転を行なう。すなわち, まず, z 軸のまわりに角 α , その後, y 軸のまわりに角 β だけ回転させる。このようにして得られた新たな座標系で表わされたメチル基の座標 (X, Y, Z) から, そのらせんパラメーターを求めることができる。ここで, 座標系 (x, y, z) および (X, Y, Z) の間には, つぎの変換式が成立する。

$$\mathbf{X} = A_\beta A_\alpha \mathbf{x} \quad (4)$$

ただし,

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}, \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (5)$$

また, A_α , A_β は, それぞれ, z 軸, y 軸を中心に, 角 α , β だけ座標系を回転させるときの変換マトリクスであり, 次式で表わされる。

$$A_\alpha = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$A_\beta = \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \quad (6)$$

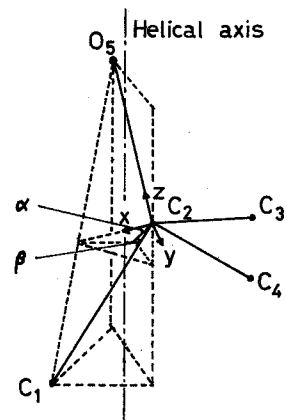


Fig. 5. Determination of helical coordinates of methyl groups.

この結果得られたメチル側鎖のらせんパラメーターをTable 2に示す。

Table 2 Helical parameters of methyl groups of PIBO chain

$d_{13} = 0.286 \text{ \AA}$	$\rho_3 = 1.733 \text{ \AA}$	$\theta_{13} = 304^\circ$
$d_{14} = -0.376 \text{ \AA}$	$\rho_4 = 1.926 \text{ \AA}$	$\theta_{14} = 27^\circ$

Table 1 および 2 のらせんパラメーターを用いて、分子鎖形態を描くと、Fig. 6 のようになる。この分子鎖は、 2_1 らせん軸を有し、非平面ジグザグ構造をとっている。このような形態は蛇行 (sinuous) ジグザグと呼ばれる。

1.5 結晶構造

空間群は、 $P 2_1 2_1 2_1$ であり、分子鎖は 2_1 らせん軸をもつから、分子鎖軸は単位格子中の 2 回らせん軸上になければならない。また、鎖は単位格子中を 2 本貫通しているから、空間群からその向きは互いに逆平行でなければならぬ。しかしながら、この分子鎖の鎖軸のまわりの回転位置および鎖の高さ (原子の z 座標) は空間群からは定まらない。

そこで、まず、

分子鎖の鎖軸のまわりの回転位置を決定するために各位置における赤道反射の構造因子を計算し、実測された赤道反射の構造因子と最もよく合う位置を選んだ。この計算結果を

Fig. 7 に示す。

ここで角 φ は主鎖炭素原子の C_1-C_2

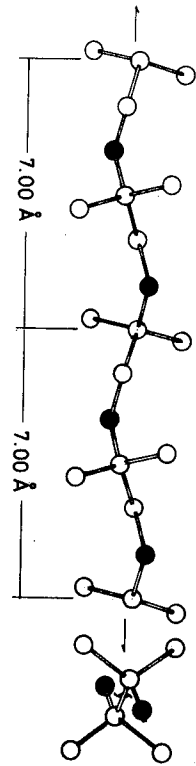


Fig. 6. Chain conformation of polyisobutylene oxide.

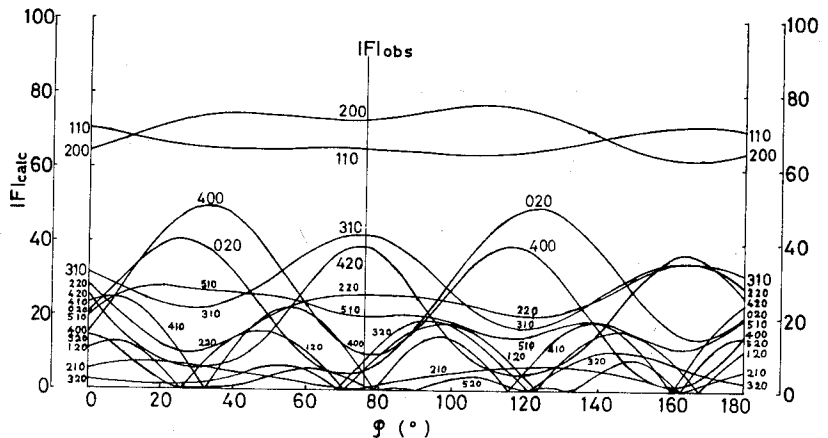


Fig. 7. Variation of structure factors for the equatorial reflections with atomic parameters around the chain axis for polyisobutylene oxide. φ : the angle of the projection line of C_1-C_2 bond on the (001) plane with a -axis.

Table 4 Comparison between calculated and observed intensities

hkℓ	d _c	d _o	I _c × 10 ⁻³	I _o × 10 ⁻³	hkℓ	d _c	d _o	I _c × 10 ⁻³	I _o × 10 ⁻³
200	5.380	5.4	939	930	601	1.737	—	9	—
110	5.078	5.07	1315	1210	521	1.674	—	4	—
210	3.932	—	0	—	611	1.663	—	4	—
310	3.045	3.046	162	177	331	1.645	—	4	—
020	2.880	—	1	—	002	3.500	3.5	42	70
120	2.782	—	2	—	332	3.328	—	3	—
400	2.690	—	3	—	012	2.991	—	9	7
220	2.539	—	37	—	202	2.934	—	0	—
410	2.437	2.541	1	28	112	2.882	2.879	31	13
320	2.246	—	2	—	212	2.614	—	4	—
510	2.016	2.021	11	13	302	2.505	—	0	—
420	1.966	1.972	37	25	312	2.297	2.28	26	49
130	1.890	—	1	—	022	2.224	—	27	—
230	1.808	—	1	—	122	2.178	—	8	—
600	1.793	—	0	—	402	2.133	—	10	—
520	1.724	—	0	—	222	2.055	—	7	7
610	1.712	—	0	—	412	2.000	—	1	—
330	1.693	—	1	—	322	1.890	—	0	—
430	1.563	—	0	—	502	1.833	—	1	—
101	5.868	—	13	>0	512	1.747	—	0	—
011	4.448	—	0	—	422	1.714	—	10	4
201	4.266	—	4	—	032	1.683	—	1	—
111	4.110	4.115	344	360	132	1.663	—	2	—
211	3.428	—	8	—	232	1.607	—	2	—
301	3.192	—	10	—	602	1.596	—	0	—
311	2.792	2.805	69	41	522	1.546	—	1	—
021	2.663	—	1	—	103	2.280	—	1	—
121	2.585	—	1	—	013	2.163	—	0	—
401	2.511	2.50	19	7	203	2.144	—	13	57
221	2.387	2.38	29	>0	113	2.120	2.1	57	—
411	2.302	—	10	—	213	2.007	—	4	—
321	2.138	—	5	—	303	1.956	—	4	—
501	2.057	—	3	—	313	1.852	—	4	—
511	1.937	1.943	31	26	023	1.813	—	17	10
421	1.893	—	11	—	123	1.787	—	0	—
031	1.852	—	0	—	403	1.763	—	0	—
131	1.825	—	10	—	223	1.718	—	28	12
231	1.751	—	3	—	413	1.685	—	3	—

この関係を Fig. 9 に図示した。これより各反射の計算値と実測値が非常によく一致していることがわかる。なお、Table 4 には、格子面間隔の計算値と実測値との比較をも示した。

この結晶構造を Table 3 の原子座標を用いて描くと、Fig. 10 (*b* 軸投影), Fig. 11 (*c* 軸投影), および Fig. 12 (*a* 軸投影) のようになる。Fig. 11 中の数字は原子間の Van der Waals 距離 (Å) を表している。これらの値は、いずれも普通の Van der Waals 距離であり、鎖間に特に強い結合力は働いていない。

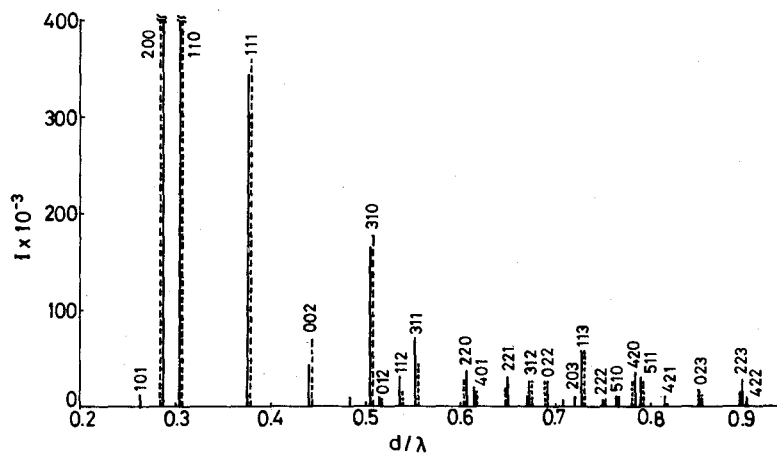


Fig. 9. Comparison between calculated and observed intensities for polyisobutylene oxide. — : calculated, - - - : observed.

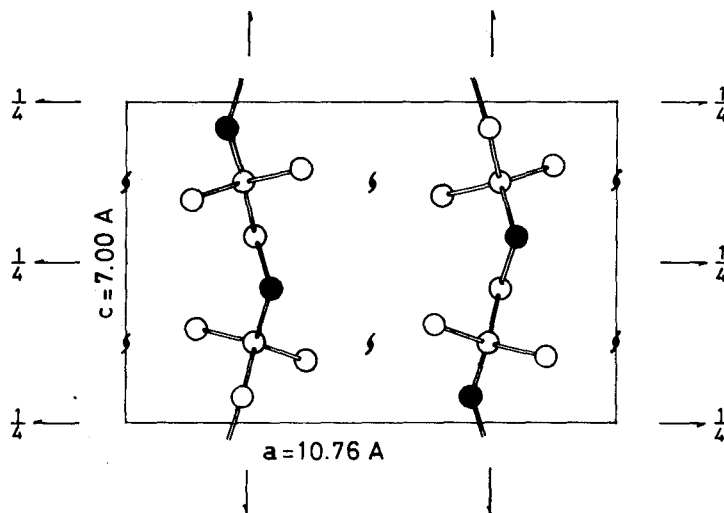


Fig. 10. Projection of the structure of polyisobutylene oxide on the (010) plane. ○ : C, ● : O.

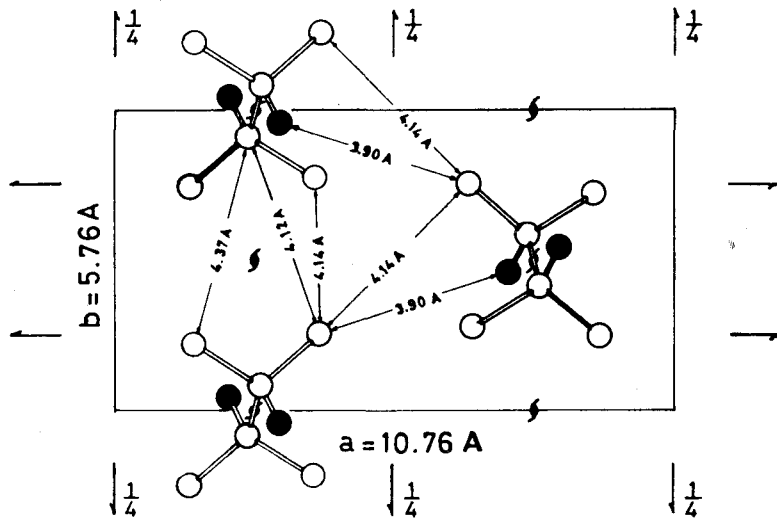


Fig. 11. Projection of the structure of polyisobutylene oxide on the (001) plane. ○:C, ●:O.

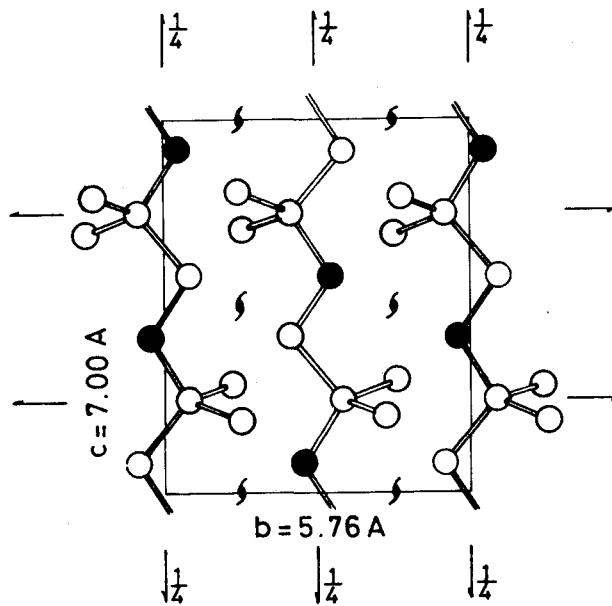


Fig. 12. Projection of the structure of polyisobutylene oxide on the (100) plane. ○:C, ●:O.

第2節 ポリイソブチレンオキシドの分子鎖軸方向の結晶弾性率

本節では第1節で決定した結晶構造を用いて、分子鎖軸方向の結晶弾性率 (E_{ρ}) を理論計算し、その値が実測値と一致するかどうかを検討した。

2.1 E_ρ 値の理論計算

分子鎖軸方向の結晶弾性率 (E_ρ) の理論計算は島内らの方法¹³⁾に従って行なった。構造単位当りの軸長を d 、力 F_d によって起る d の変化量を Δd 、分子鎖1本の占める有効断面積を A とすると、鎖軸方向の結晶弾性率は、次式によって表わすことができる。

$$E_\rho = (F_d/A) / (\Delta d/d) = (d/A) (\Delta d/F_d) \quad (1)$$

また、結合長を r 、結合角を ϕ 、内部回転角を τ とすると、 Δd はつぎのようになる。

$$\Delta d = \Sigma T^r \Delta r + \Sigma T^\phi \Delta \phi + \Sigma T^\tau \Delta \tau \quad (2)$$

ただし、

$$\begin{aligned} T^r &= \partial d / \partial r \\ T^\phi &= \partial d / \partial \phi \\ T^\tau &= \partial d / \partial \tau \end{aligned} \quad (3)$$

つきに、構造単位当りの鎖のポテンシャルを V とすると次式が成立する。

$$\begin{aligned} \partial V / \partial r &= T^r F_d \\ \partial V / \partial \phi &= T^\phi F_d \\ \partial V / \partial \tau &= T^\tau F_d \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、ポテンシャルエネルギー V として、Urey-Bradley 型の力場を仮定すると、

$$V = \underbrace{\frac{1}{2} \Sigma K (\Delta r)^2}_{\text{stretching}} + \underbrace{\frac{1}{2} \Sigma H (\rho \Delta \phi)^2}_{\text{bending}} + \underbrace{\frac{1}{2} \Sigma K^\tau (\rho' \Delta \tau)^2}_{\text{torsion}} + \underbrace{\frac{1}{2} \Sigma F (\Delta q)^2}_{\text{repulsion}} \quad (5)$$

ただし、 K, H, K^τ, F は各項に対する力の定数であり、

$$\begin{aligned} \rho &= (r r')^{1/2} \quad (r, r' : \text{角 } \phi \text{ をなすボンド}) \\ \rho' &= (r_{-1} r_1)^{1/2} \quad (r_{-1}, r_1 : \tau \text{ を考えているボンドの両隣のボンド}) \\ q &= r^2 + r'^2 - 2 r r' \cos \phi \end{aligned} \quad (6)$$

(5) 式の Δq を (6) 式を用いて消去し、(4) 式に代入すると、 $\Delta r/F_d, \Delta \phi/F_d, \Delta \tau/F_d$ に関する連立方程式がえられる。すなわち、

$$\left. \begin{aligned} &K_{i-1,i}^r \Delta r_{i-1,i} + K_{i-1,i;i,i+1}^{r\tau} \Delta r_{i,i+1} \\ &+ K_{i-2,i-1;i-1,i}^{r\tau} \Delta r_{i-2,i-1} + K_{i-1,i;i}^{r\phi} \Delta \phi_i \\ &+ K_{i-1,i;i-1}^{r\phi} \Delta \phi_{i-1} = T_{i-1,i}^r F_d \\ &K_{i-1,i;i}^{r\phi} \Delta r_{i-1,i} + K_{i,i+1;i}^{r\phi} \Delta r_{i,i+1} + K_i^\phi \Delta \phi_i \\ &= T_i^\phi F_d \\ &K_{i-1,i}^\tau \Delta \tau_{i-1,i} = T_{i-1,i}^\tau F_d \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

ただし,

$$\begin{aligned}
 K_{i-1,i}^r &= K_{i-1,i} + S_{i-1,i+1}^2 F_{i-1,i+1} + S_{i-2,i}^{\prime 2} F_{i-2,i} \\
 K_i^\phi &= \rho_i^2 (H_i + t_{i-1,i+1} F_{i-1,i+1}) \\
 K_{i-1,i}^\tau &= \rho_{i-1,i}^2 K_{i-1,i}^\tau \\
 K_{i-1,i;i,i+1}^{rr} &= S_{i-1,i+1} S'_{i-1,i+1} S'_{i-1,i+1} F_{i-1,i+1} \\
 K_{i-1,i;i}^{r\phi} &= S_{i-1,i+1} t_{i-1,i+1} \rho_i F_{i-1,i+1} \\
 K_{i,i+1;i}^{r\phi} &= S'_{i-1,i+1} t_{i-1,i+1} \rho_i F_{i-1,i+1}
 \end{aligned} \tag{8}$$

また

$$\begin{aligned}
 \rho_i &= (r_{i-1,i} r_{i,i+1})^{1/2} \\
 \rho_{i-1,i} &= (r_{i-2,i-1} r_{i,i+1})^{1/2} \\
 S_{i-1,i+1} &= (r_{i-1,i} - r_{i,i+1} \cos \phi_i) / q_{i-1,i+1} \\
 S'_{i-1,i+1} &= (r_{i,i+1} - r_{i-1,i} \cos \phi_i) / q_{i-1,i+1} \\
 t_{i-1,i+1} &= \rho_i \sin \phi_i / q_{i-1,i+1} \\
 q_{i-1,i+1}^2 &= r_{i-1,i}^2 + r_{i,i+1}^2 - 2 r_{i-1,i} r_{i,i+1} \cos \phi_i
 \end{aligned} \tag{9}$$

(7)式を解くことによって、 $\Delta r / F_d$ 、 $\Delta \phi / F_d$ 、 $\Delta \tau / F_d$ が求まり、したがって、(2)式より $\Delta d / F_d$ が求まり、(1)式より $E \rho$ の値を計算することができる。

ポリイソブチレンオキシド (PIBO) は第1節で示した(1)(2)の関係を有する。これより(3)式の値を計算することができる。また、力の定数として、つぎの値¹⁴⁾を用いると、

$$\begin{aligned}
 K_{12} &= 3.03 \text{ md} / \text{\AA} \\
 K_{25} = K_{51} &= 3.13 \text{ md} / \text{\AA} \\
 H_1 = H_2 &= 0.30 \text{ md} / \text{\AA} \\
 H_5 &= 0.54 \text{ md} / \text{\AA} \\
 F_{12} &= 0.40 \text{ md} / \text{\AA} \\
 F_{25} = F_{51} &= 0.46 \text{ md} / \text{\AA} \\
 K_{12}^\tau = K_{25}^\tau = K_{51}^\tau &= 0.05 \text{ md} / \text{\AA}
 \end{aligned}$$

(7)式より

$$\Delta r_{12}/F_d = 0.072 \text{ \AA}/md$$

$$\Delta r_{25}/F_d = \Delta r_{51}/F_d = 0.170 \text{ \AA}/md$$

$$\Delta \phi_1/F_d = \Delta \phi_2/F_d = 1.168 \text{ rad}/md$$

$$\Delta \phi_5/F_d = 0.674 \text{ rad}/md$$

$$\Delta \tau_{12}/F_d = 0$$

$$\Delta \tau_{25}/F_d = \Delta \tau_{51}/F_d = 1.91 \text{ rad}/md$$

これらの値と(3)式の計算値から

$$\Delta d/F_d = 3.807 \text{ \AA}/md$$

分子鎖1本の占める有効断面積は、第1節の格子定数から $A = 30.8 \text{ \AA}^2$ であり、 $d = 3.50 \text{ \AA}$ であるから

$$E_\ell = 29.8 \times 10^{10} \text{ dyne}/\text{cm}^2$$

$$= 30.4 \times 10^4 \text{ kg}/\text{cm}^2$$

2.2 E_ℓ の測定

試料は、京都工芸繊維大学の相宅教授の御好意により提供されたPIBOのモノフィラメントを使用した。この試料の浮沈法(水-メタノール系、 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定)による密度は $0.974 \text{ g}/\text{cc}$ である。

また、子午線上の002反射のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線(Fig. 13)の半価幅($H = 6.4^\circ$)から計算した微結晶の配向度の実用的標準は $\pi = 94\%$ であり、かなり良い配向を示している。

E_ℓ の測定に用いた格子面は(002)面であり、この面による反射のプロフィールをFig. 14に示す。

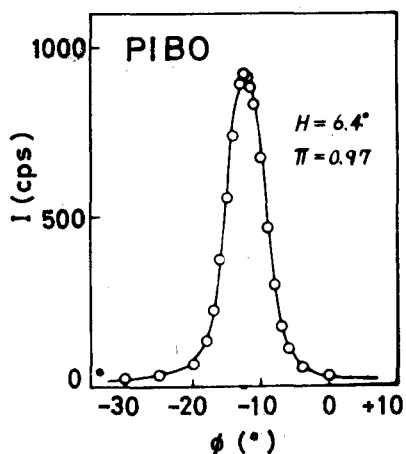


Fig. 13. Intensity distribution curve 002-reflection along the Debye-Scherrer ring for the polyisobutylene oxide.

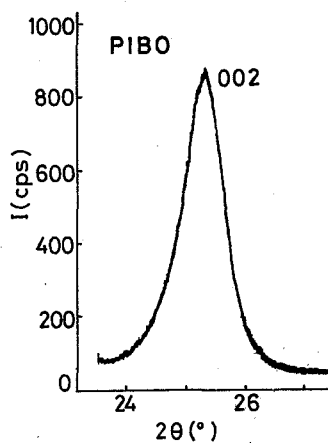


Fig. 14. X-ray diffraction curve of the 002-reflection of polyisobutylene oxide.

Table 5 Stress-strain relationship for the (002) plane of PIBO

σ (kg/cm^2)	ϵ (%)	σ (kg/cm^2)	ϵ (%)
438	1.59	1418	4.44
647	2.32	1523	4.37
765	2.39	1668	4.59
1034	3.20	1928	5.21
1181	3.38	2010	5.25
1260	3.88	2181	5.37

また、反射角 (2θ) は $25^\circ 17'$ であり、引張応力による 2θ の移動 $\Delta 2\theta = -1'$ に対応する格子ひずみは、 $\epsilon = 0.066\%$ である。

Table 5 の (002) 面に対する応力の一ひずみ (ϵ) の関係を示す。この関係を図示すると Fig. 15 のようになる。応力が $1600 kg/cm^2$ 以下では実測点は原点を通す一直線上によくのっているが、応力がそれより大きいときにはこの直線から離れてくる。これは、応力が大きくなると、分銅による装置のきしみが生じるためと思われる。したがって、このような影響の少ない直線の初期勾配から、結晶弾性率を求めるとつぎのようになる。

PIBO : (002)

$$E_l = 33 \times 10^4 kg/cm^2$$

すなわち、この値は、第 1 節で決定した結晶構造を用いて、2.1 で計算した E_l 値 $30.4 kg/cm^2$ と非常によく一致しており、この結晶構造が正しいことを示している。さらに、このことから鎖のわずかな短縮 (2.5%) が E_l 値には大きく影響することがわかる。したがって、鎖の conformation を考える上では、 E_l 値が非常に重要なパラメーターであることを強調しておきたい。

Fig. 15 の左上隅には、試料に対する応力 (σ) と伸び (ζ) の関係をも示してあるが、この曲線の初期勾配から求めた繊維軸方向の試料の弾性率 (Y_l) は、 $Y_l = 3.5 \times 10^4 kg/cm^2$ であり、ちょうど E_l 値の $\frac{1}{10}$ の値である。

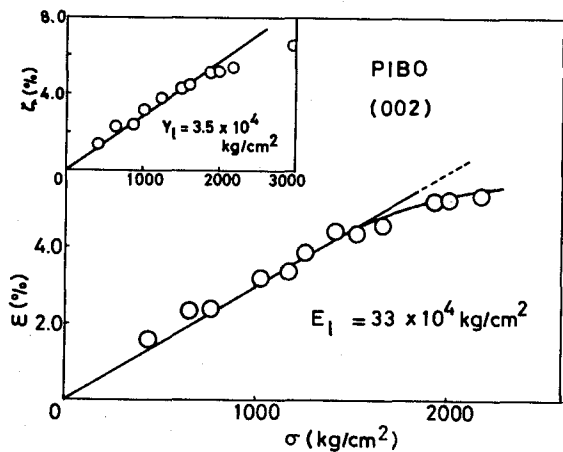


Fig. 15. Stress-strain curve for the 002-reflection of polyisobutylene oxide. The stress-elongation curve for the specimen is shown at the corner of the figure.

第3節 ポリイソブチレンオキシドの分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率

本節では分子鎖軸に対し垂直な面内の種々の方向の結晶弾性率 (E_t) を測定し、それらの値を第1節で決定した結晶構造を用いて考察した。

3.1 試料ならびに実験方法

試料は、第1節と同じものを使用した。赤道上の最強反射110のDebye-Scherrer環に沿った強度分布曲線 (Fig. 16) の半価巾 ($H^\circ = 17^\circ$) から求めた微結晶の配向度の実用的標準の値は、 $\pi = 91\%$ である。

E_t の測定に用いた格子面は、(200), (110) および (310) 面であり、これらの面の反射角は $Cu K\alpha$ 線に対して、 $16^\circ 28'$, $17^\circ 28'$ および $29^\circ 20'$ であり、引張応力による 2θ の移動 $\Delta 2\theta = -1'$ に対応する格子ひずみは、 $\epsilon = 0.104$, 0.095 および 0.056% である。測定は温度

$30 \sim 33^\circ C$, 相対湿度 (R.H) $53 \sim 54\%$ の室内で行なった。

3.2 実験結果ならびに考察

(200), (110) および (310) 面に対する応力 (σ) とひずみ (ϵ) の関係を Table 6 に示す。これ

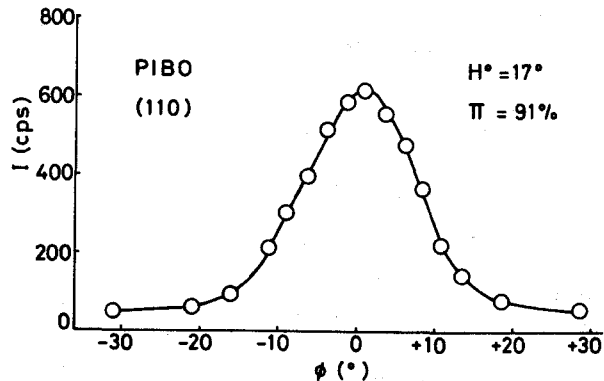


Fig. 16. Intensity distribution curve of the 110-reflection along the Debye-Scherrer ring for polyisobutylene oxide. ϕ : the angle of inclination from the normal to the fiber axis.

Table 6 Stress-strain relationships for the equatorial lattice planes of PIBO

(200)		(110)		(310)	
σ (kg/cm^2)	ϵ (%)	σ (kg/cm^2)	ϵ (%)	σ (kg/cm^2)	ϵ (%)
58	0.155	84	0.200	58	0.122
95	0.279	98	0.232	99	0.222
127	0.342	143	0.401	107	0.233
162	0.414	165	0.485	168	0.400
197	0.518	203	0.536	173	0.389
229	0.673	234	0.735	237	0.555
267	0.725	262	0.805	239	0.583
297	0.828	304	0.908	308	0.833
		323	0.940		

らの関係を図示すると Fig. 17 のごとくになる。実測値はいずれも原点を通る一直線上によくのっている。これらの直線の勾配から求めた E_t 値はつぎのとうりである。

PIBO:

$$(200) \dots E_t = 3.6 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 \\ (31 \pm 1^\circ \text{C})$$

$$(110) \dots E_t = 3.5 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 \\ (32 \pm 1^\circ \text{C})$$

$$(310) \dots E_t = 4.3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2 \\ (30 \pm 1^\circ \text{C})$$

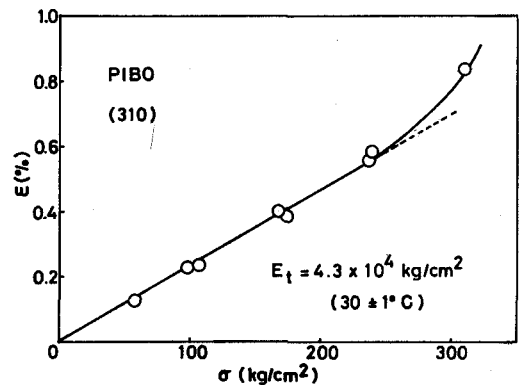
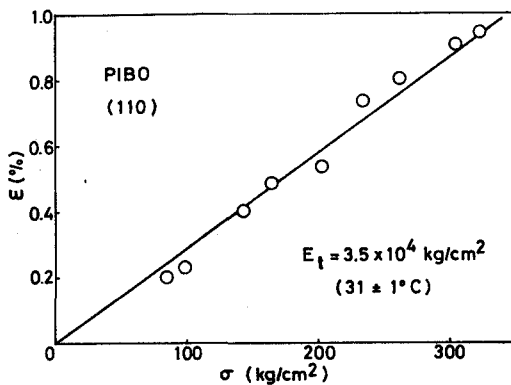
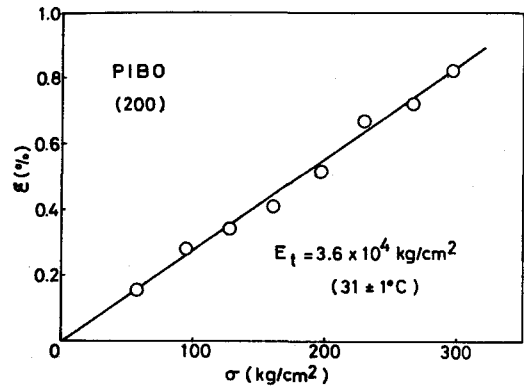


Fig. 17. Stress-strain curves for the equatorial lattice planes of polyisobutylene oxide.

すなわち、(200)および(110)面に対する E_t 値は、ポリエチレン(PE)の E_t 値 ($4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) とアイソタクチックポリプロピレン(iPP)の E_t 値 ($3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) の中間にあるが、これは第1節でも述べたように鎖間に特に強い力は働いておらず、しかも側鎖の密度がiPPより高いことから考えれば非常に合理的な結果である。また、(310)面の値はPEの値とほぼ等しいがこれはつぎのように考えることができる。

第1節で決定したPIBOのC軸投影図上に E_t 値を測定した各格子面を示す(Fig. 18)。

図において、炭素原子と酸素原子が最も接近しているのは C_1 と O_2 (あるいは C_2 と O_1) であり、これらの原子を結ぶ直線が(310)面(あるいは $(\bar{3}\bar{1}0)$ 面)にほぼ垂直になる。したがって、(310)面の E_t が他の面に比して高いのは、これらの原子間に弱い双極子相互作用があるためと思われる。

また、PIBOの試料の繊維軸に対し直角方向の応力(σ)と伸び(ζ)の関係をFig. 19に示す。

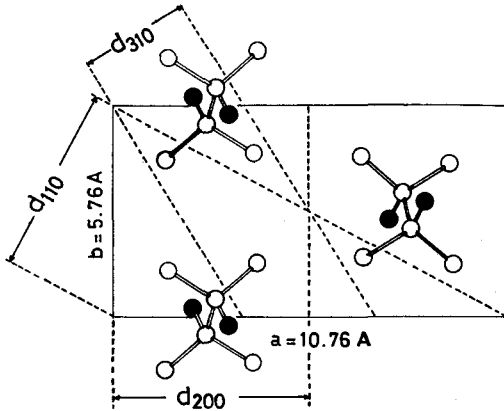


Fig 18. Lattice planes used for the measurements of E_t -values.

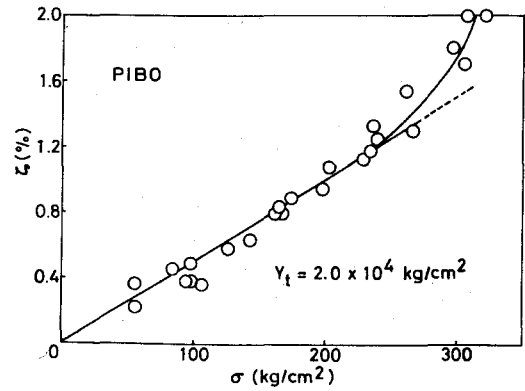


Fig 19. Stress-elongation curve for the specimen of polyisobutylene oxide.

この曲線の初期勾配から求めた繊維軸に対し直角方向の試料の弾性率(Y_t)は $Y_t = 2.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ である。この値は、結晶の E_t 値とかなり近い($E_t/Y_t = 1.8 \sim 2.2$)が、少し差があるのは、PIBOが比較的軟かいポリマーでありすべりやすいためと思われる。

総括

第1節では、ポリイソブチレンオキシド(PIBO)の正確な構造を決定した。第2節では、この構造に対する分子鎖軸方向の結晶弾性率を理論計算し、この値 $E_{t, \text{calc}} = 30.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ が実測値 $E_{t, \text{obs}} = 33 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ と非常によく一致することを確認した。また、第3節では、分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率(E_t)を実測し、つぎの値を得た。

$$(200) : E_t = 3.6 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

$$(110) : E_t = 3.5 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

$$(310) : E_t = 4.3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

これらの値は、第1節で決定した構造をよく説明できる。

文 献

- 1) 桜田一郎, 温品恭彦, 伊藤泰輔, : 高化 19, 285, 292, 300(1962) ;
J. Polymer Sci., 57, 651(1962) ; 高化, 21, 206(1964)
- 2) 伊藤泰輔 : "高分子の結晶弾性率に関するX線的研究" (京都大学博士論文) (1963)
- 3) 桜田一郎, 中前勝彦, 梶 慶輔, 和田野 晋 : 高化, 23, 335, 338, 651,
655, 696(1966) ; 26, 561, 817(1969) ; J. Polymer Sci., C,
15, 75(1966)
- 4) 中前勝彦 : "高分子の結晶弾性率と微細構造に関する研究" (京都大学博士論文) (1966)
- 5) 桜田一郎, 梶 慶輔 : 第18回高分子討論会(東京)講演要旨集第2分冊, p391(1969)
- 6) 広野浩由, 倉賀野守正, 和才 剛, 三枝武夫, 古川淳二 : 日本化学会第18年会(大
阪)講演要旨集, p253(1965)
- 7) 相宅省吾, 山崎 隆, 高木百芳, 藤井雅彦, 増田 豊 : 第17回高分子学会年次大会
(東京)講演要旨集, p459および口頭発表(1968)
- 8) 飯高洋一 : "X線結晶学(下)" p129, 仁田勇監修(丸善)(1961)
- 9) M. Cesari, G. Perego, W. Marconi : Makromol Chem., 94, 194
(1966)
- 10) M. Barlow : J. Polymer Sci , A-2, 4, 121 (1966)
- 11) T. Miyazawa : J. Polymer Sci ., 55, 215(1961)
- 12) C.W Bunn : J. Polymer Sci., 16, 323(1955)
- 13) T. Shimanouchi, M. Asahina, S. Enomoto : J. Polymer Sci., 59,
93, 101, 113(1962)

本研究においては、主として高分子の分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) を X 線的に測定し、それらの値が分子鎖間力と密接に関係していることをまず確かめ、つぎに、この事実を基礎にして、逆に、 E_t の実測値から分子鎖間力に働く力および結晶構造を検討した。

第 1 章においては、高分子の結晶弾性率の X 線ディフラクトメーターによる測定原理、測定装置および測定方法について概説した。

第 2 章では、結晶弾性率を求める場合に用いた“応力の仮定”を実験的に確かめた。すなわち、結晶に応力をかけ、そのときの結晶格子のひずみを X 線ディフラクトメーターを用いて測定することにより E_t 値を直接求めようとしたわけであるが、この際、“応力は平均的に試料全体に均一にかかる”と仮定し、結晶領域の応力は試料の応力に等しいとして E_t 値を計算した。そこでこの仮定の妥当性を確かめるために、種々の微細構造をもつポリビニルアルコールフィルムを用いて実験した。その結果、微結晶の配向度あるいは結晶化度を変化させた試料でも、上の仮定を用いて計算した E_t の値は実験誤差内でしか変化せず、しかも、このわずかな変化は測定格子面の平衡面間隔の微少な広がり起因していることがわかった。

第 3 章では、第 2 章で見出した格子面間隔の広がりとは E_t 値の低下の関係を種々の分岐をもつポリエチレン (PE) についてさらに確かめた。また、種々のポリマーの E_t 値を比較するに当たって、分子鎖間に分散力のみが働いているポリマーの基準として線状 PE を選び、この基準の値として $E_t = 4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ (常温) を採用した。

第 4 章から第 6 章までは、結晶構造のよくわかった Nylon 6 あるいは Nylon 6 10 について分子鎖軸に垂直な面内における種々の方向の E_t 値を測定し、 E_t 値と分子鎖間力が密接に関係していることを実験的に確かめた。すなわちこれらのナイロンでは水素結合を一方向のみにとっているが、水素結合方向の E_t は $1.16 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ であり、水素結合のない方向の E_t 値は $4.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ (PE の E_t 値とほぼ等しい) であって、結合力の強いほど E_t が大きくなることがわかる。さらに、水素結合方向の E_t を E_0 、それと垂直な方向の E_t を E_{90} とすると、水素結合と角 φ をなす方向の E_t は次式で与えられることがわかった。

$$1/E^2\varphi = \cos^2 \varphi / E_0^2 + \sin^2 \varphi / E_{90}^2$$

この式は光の屈折率夕円体を参考にして、弾性率夕円体を仮定して導いた実験式である。

第 7 章では、ポリビニルアルコール (PVA) の種々の方向の E_t 値を測定し、前章までに確かめた E_t と分子鎖間力の関係を基礎にして、PVA の結晶構造を再検討した。その結果、Bunn のモデルよりも桜田らのモデルの方が合理的であることを結論した。このことは、吸湿による格子面間隔の微少

な広がりや、熱膨脹係数の値からも指示される。

第8章ではポリエチレンテレフタレート (PET) について E_f 値を測定し、それらの値がほぼPEの E_f と等しいことから特に強い分子鎖間力はないものと推定した。しかし、ベンゼン核の重なった方向の E_f 値が他の方向の E_f 値より若干大きいことからこの方向には π 電子による相互作用があるものと推定した。また、PETの共重合物 — ポリエチレンテレフタレート/アジペート (PET/PEA) およびポリエチレンテレフタレート/イソフタレート (PET/PEI) — の E_f 値から次のことがらを結論した。すなわち、共重合成分の構造がPETとよく似ているときにはその成分はPETの結晶格子中に入りやすく、そのため結晶格子が乱されて、 E_f すなわち、分子鎖間力が低下するが、共重合成分がPETと非常に異なるときには、その成分はPETの格子中に入り難く、したがって、 E_f すなわち分子鎖間力は変化しない。

第9章では、ポリエチレンオキッド (PEO) の E_f 値を測定し、PEおよびポリオキシメチレン (POM) の E_f 値と比較検討した。すなわち、PEOの E_f 値 ($4.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) はPEの E_f 値とほぼ等しく、POM ($8 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) の約半分である。この結果、PEOでは分子鎖間に特に強い結合が働かず、POMではかなり強い双極子相互作用が働くことを推定し、それを結晶構造の立場から説明した。

第10章では、ポリ四フッ化エチレン (PTFE) の 7° および 22°C における E_f を測定した。 7°C における値は $4.1 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ でPEとほぼ等しく、両者の分子鎖間力は等しいと思われる。しかし、 22°C における値は $E_f = 3.2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ と低下しており、これは 19°C における Order-disorder transition によって結晶格子が乱されたためと思われる。

このことから判断すれば、これまでに報告されたPTFEの凝集エネルギーあるいは Solubility Parameter は 19°C 以上における値であると思われる。

第11章では、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) の α 型および β 型の E_f 値を測定した。これらの値はいずれも、PEやPTFEよりも大きく、このことは分子鎖間に、C-HとC-Fとの間の双極子相互作用があるためと考えられる。さらに、種々の方向の E_f 値をその結晶構造の立場から説明した。

第12章では、分子鎖間力におよぼす側鎖の影響を調べるため、アイソタクチックポリイソブテン-1 (it-PB-1) の E_f 値を測定した。すなわち、PE、ポリプロピレン (PP)、PB-1となるに従って側鎖の長さは長くなるが、 E_f 値は、 $4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ 、 $3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ 、 $2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ と小さくなっている。これは側鎖の長いほど分子鎖間距離が大きくなり、そのため有効な引力中心の数が減少するためと考えられる。

第13章では、前章に続いて、側鎖が分岐した場合の効果を調べた。すなわち、アイソタクチック・ポリ-4-メチルペンテン-1 (it-P4MP-1) の側鎖はit-PB-1よりも長い、末端が分岐しているため有効引力中心の数が逆に増大し、そのためit-PB-1よりもit-P4MP-1の方が大きな E_f 値 ($3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) を与えた。

第14章ではアイソタクチック・ポリスチレン (i t t - P S) の E_t 値を測定し、側鎖がベンゼン核であるときの影響を調べた。その結果、P E とほぼ等しい E_t 値が得られ、ベンゼン核では鎖間隔の増大による効果とベンゼン核の有する有効な引力中心の数の効果が相殺するものと思われる。

これまでの章でみてきたように E_t 値は分子鎖間力、したがって、結晶構造と密接に関係しているの
で、提出された結晶構造はこれらの値を説明するものでなければならない。第15章では、しめくり
として、ポリイソブチレンオキシド (P I B O) の結晶構造を完全に決定し、この構造が P I B O の分子鎖軸方
向の結晶弾性率 (E_l) および分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率 (E_t) の値をよく説明すること
を示した。

最後に、今後、高分子の結晶構造を決定する上であるいは分子鎖形態および分子鎖間力を知る上で
 E_l および E_t 値が考慮されることを切に希望したい。

TABLE

Elastic Moduli of the Crystal Lattices for Various Polymers
in the Direction Perpendicular to the Fiber Axis

	Lattice plane (hkl)	Lattice spacing d (Å)	Lattice modulus $E_t \times 10^{-4}$ (Kg/cm ²)	Specimen modulus $Y_t \times 10^{-4}$ (Kg/cm ²)	Temp. (°C)	E_t/Y_t	Density of Cryst (g/cc)	Ref.
Polyethylene: Hizec 5000	(110)	4.12	4.3				1.0	
	(200)	3.73	3.8	2.0	20	1.9~2.2		1)
	(020)	2.47	3.9					
Sholex 6050	(110)	4.11	5.3	2.4	25	2.1~2.2	1.00	
	(200)	3.72	5.1					
Polypropylene (isotactic)	(110)	6.27	2.9	2.3	28	1.3~1.4	0.936	1)
	(040)	5.25	3.2					
Polybutene - 1 (isotactic)	(110)	8.86	2.0		21			
	(300)	5.12	2.0	1.4	21	1.4	0.95	
	(220)	4.44	2.0		20			
Poly-4-methylpenten-1 (isotactic)	(220)	9.3	3.0	1.8	26	1.7	0.828	
Polystyrene (isotactic)	(110)	10.95	4.1	3.7	20	1.1	1.126	
	(220)	5.48	4.1					

Lattice plane (hkl)	Lattice spacing d (Å)	Lattice modulus $E_t \times 10^{-4}$ (Kg/cm ²)	Lattice modulus $Y_t \times 10^{-4}$ (Kg/cm ²)	Specimen modulus $Y_t \times 10^{-4}$ (Kg/cm ²)	Temp. (°C)	E_t/Y_t	Density of Cryst. ρ_c (g/cc)	Ref.
Polyethylene terephthalate								
(010)	5.06	4.2						
(110)	3.94	3.8	3.0		23	1.3~1.6	1.455	
(100)	3.47	4.7						
Polyvinyl alcohol								
(101)	4.60	9.0			25			
(200)	3.90	8.5*	4.7~7.2		25	1.0~2.0	1.345	1)
(002)	2.75	4.7			20			
Nylon 6 : α - form								
(200)	4.42	7.3		1.3~2.2	21	2.0~3.3	1.23	
(002)	3.70	4.4			19			
γ - form								
(200)	2.41	11.6		2.0	20	5.8	1.194	
(110)	4.10	6.0			24	~3.0		
Nylon 610 : α - form								
(100)	4.41	7.3		2.8	22	1.7~2.6	1.16	
(010) (110)	3.74~3.66	4.7			20			
Polyoxymethylene								
(100)	3.87	8.0		4.8	28	1.7	1.506	
Polyethylene oxide								
(120)	4.63	4.4		0.6	20	7.3	1.234	
Polyisobutylene oxide								
(200)	5.54	3.6			31			
(110)	5.08	3.5		2.0	32	1.8~2.2	1.104	
(310)	3.04	4.3			30			

* Modified value

	Lattice plane (hkl)	Lattice spacing d (Å)	Lattice modulus $E_t \times 10^{-4}$ (kg/cm ²)	Specimen modulus $Y_t \times 10^{-4}$ (kg/cm ²)	Temp. (°C)	E_t/Y_t	Density of Cryst. ρ_c (g/cc)	Ref.
Polytetrafluoroethylene :								
	Mod. I (100)	4.88	4.1	0.95	7	4.3	2.40	
	Mod. II (100)	4.90	3.2	0.94	22	3.4	2.36	
Polyvinylidene fluoride :								
	α - form (200)	4.82	5.4		18		1.89	
	(301) $\bar{3}$ (01)	2.73~2.68	7.2		18	2.2~3.0		
	β - form (110) $\bar{2}$ (00)	4.23	6.5	2.5	22		2.01	
	(020)	2.44	7.5		21			
Polyvinyl-tert-butyl ether								
	(200)	9.42	2.8	2.8	20	1.0	0.978	2)
Poly-3,3-bischloromethyl-1-oxacyclobutane (α)								
	(120)	6.02	3.0	1.2	25	2.5	1.469	2)
Cellulose II								
	(10 $\bar{1}$)	4.43	5.6	3.6	29	1.6	1.583	2)

1) I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae: Zairyoshiken, 11, 683 (1962), Chem. High Polymers, 21, 197, 202 (1964), J. Polymer Sci., C. 15, 75 (1966)

2) I. Sakurada, K. Kaji, K. Nakamae: unpublished data.

後 記

本論文は次の如く発表した。

- 第 2 章 } Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 44, 168 (1966)
- 第 3 章 }
- 第 4 章 高分子化学, 26, 833 (1969)
- 第 5 章 高分子化学, 投稿中 (27, 5月号 (1970) 予定)
- 第 8 章 高分子化学, 26, 823 (1969)
- 第 9 章 高分子化学, 26, 556 (1969)
- 第 10 章 }
- 第 11 章 } の1部 第17回高分子年次大会 (東京) (1968)

全章を総括して

第18回高分子討論会 (東京) (1969)

謝

辞

本研究は、桜田一郎先生の終始御懇篤な御指導のもとに行なわれたものであり、ここに厚く御礼申し上げます。

また、種々御鞭撻を賜りました中島章夫教授、伊勢典夫助教授、京都工芸繊維大学伊藤泰輔助教授、神戸大学松本恒隆教授、中前勝彦助教授の諸先生方に厚く御礼申し上げます。

試料を提供して戴きました京都工芸繊維大学相宅省吾教授ならびに昭和電工KKの阪口文雄博士に感謝致します。

なお、本研究は、和田野晋氏（第8章の1部、第9章）、新宅忠氏（第15章第2節）、志方英三氏（第12、13章）、小川富太郎氏（第6章）および吉岡嘉暁氏（第11章）の御協力を得た。ここに記して御礼申し上げます。

最後に、種々御討論、御厚情をいただいた桜田研究室および中島研究室の諸先輩ならびに学友諸兄に深く感謝申し上げます。