

1. ポリエチレンの高圧相について

朝 日 孝 尚

ポリエチレンは常温、常圧下では斜方晶相が安定であるが、高温、高圧下では六方晶相（高圧相）が安定になる。この高圧相は分子鎖には多くの乱れを含むが、分子鎖どうしの side packing は規則性を保っている様な構造を持っている。高圧相は分子量に依存し、分子量が約一万以下では出なくなると言われてきた。一方、分子量が極端に小さい n-paraffin では常圧、融点直下で相転移が起こるがその構造や圧力依存性はポリエチレンと異なり、圧力をかけると高温相が消える傾向を示す。さて最近、分子量が数千のポリエチレンでも発煙硝酸によってラメラ表面を処理すると高圧相が出、ポリエチレンと同様の相図を示すことがわかった。硝酸処理によって分子鎖は約 180 Å 位に短く切られるため、ポリエチレンの高圧相と n-paraffin の高温相を結ぶ手がかりの一つとして期待される。そこで X 線回折と高圧 DTA を用いて硝酸処理物と未処理のポリエチレンの高圧相を比較し、次のことがわかった。

- (1) 分子鎖内の乱れは、X 線回折に散漫散乱として表われるが、その位置、巾は硝酸処理物とポリエチレンでほぼ同じである。
- (2) 高圧 DTA をとると、ポリエチレンでは斜方晶相→六方晶相→液相という二つの相転移に対応して二つの吸熱ピークが観測されるが硝酸処理物では一つしか観測されない。

この二つから硝酸処理物の高圧相は未処理のポリエチレンのそれと少なくともエネルギー的に異ったレベルにあるのではないかと予測されるが、X 線によっては構造の差を見出せない程度である。

発煙硝酸処理以外の表面処理として Br 化したものについても同様の実験を行なったが、高圧相出現の条件はラメラ表面の状態、分子量依存、その他幾つかの要因が存在し、今まで見落されていた要因もあるようでさらに精密な実験を必要とすることがわかった。