

# 単分散ポリエチレンの融液からの等温結晶化現象の熱分析およびX線回折法による解析

上出 健二\*, 香川 健二\*, 真鍋 征一\*

(昭和51年11月18日受理)

## Analysis of Isothermal Crystallization Phenomena of Monodisperse Polyethylene Melt by Calorimetry and X-ray Diffraction Method

Kenji Kamide, Kenji Kagawa, and Sei-ichi Manabe

Isothermal crystallization phenomena are studied by DSC and the X-ray diffraction method. The theoretical background of measuring the crystallinity, of the polymer during isothermal crystallization, by the X-ray diffraction method is presented. The monodisperse polyethylene fractions, which are prepared by a successive solution fractionation run, are employed. It is strongly suggested by comparing the results obtained by DSC and the X-ray method that in the former method the role of secondary crystallization can never be overlooked and the change in the exponent  $n$  with the extent of crystallization, observed in DSC method, is not due to the molecular weight fractionation during crystallization.

### 1. 緒 言

等温結晶化現象は通常ディラトメトリー、透過光、熱分析法などを利用して研究されてきた<sup>1)</sup>。上述の方法では一次結晶化だけを全体から分離、定量化できない。これに対し、X線回折法を利用すれば、3~5 nm以上の大きさの結晶だけを結晶内部の完全度の変化と分離して定量化できる可能性がある。本ノートでは、単分散ポリエチレンを用いて、DSCによる熱分析法との対比においてX線回折法による等温結晶化現象の解析の可能性を検討した。

### 2. 理 論

#### 2.1 熱分析法

上出、藤井<sup>1)</sup>によって与えられた(1)式を利用する

$$1-a = \frac{\int_{t=0}^t \frac{d\Delta H(t)}{dt} dt}{\int_{t=0}^{t_e} \frac{d\Delta H(t)}{dt} dt} \quad (1)$$

ここで、 $a$ は未結晶化分率、 $d\Delta H(t)/dt$ は時刻 $t$ における発熱速度、 $t_e$ は結晶化終了時刻である。 $a$ の $t$ 依

存性は一般に Avrami の式

$$a = \exp -k t^n \quad (2)$$

で表現できる。

#### 2.2 X線回折法

X線光学密度の等しい同一質量 $m$ の試料(結晶領域の質量を $m_c$ および $m'_c$ 、非晶領域の質量を $m_a$ および $m'_a$ 、無配向)に一定強度の単色X線を入射させて得られる全散乱強度(非干渉性は除く)はそれぞれ、結晶領域に原因する $I_c(\theta)$ と非晶領域に原因する $I_a(\theta)$ とに分離される。すなわち、

$$m'_c = k'_c \int I_c(\theta) \cdot d\theta \quad (3)$$

$$m'_a = k'_a \int I_a(\theta) \cdot d\theta \quad (4)$$

ここで、 $\theta$ はBragg角、 $k'_c$ 、 $k'_a$ は比例定数である。

(3)、(4)式で定まる結晶化度を面積法による結晶化度 $x_{c,a} = m'_c / (m'_c + m'_a)$ とする。また、(3)、(4)式は結晶および非晶のハロー強度のピーク値 $I_c(\theta_c)$ 、 $I_a(\theta_a)$ で表現することもできる。

$$m_c = k_c I_c(\theta_c) \quad (5)$$

$$m_a = k_a I_a(\theta_a) \quad (6)$$

(5)式および $a$ の定義より

$$1-a = \frac{I_c(\theta_c, t) - I_a(\theta_c, t)}{I_c(\theta_c, \infty) - I_a(\theta_c, \infty)} \quad (7)$$

ここで、 $I_c(\theta_c, t)$ は $t$ における試料の散乱強度である。もし、近似的に、 $I_a(\theta_c, t) \approx I_a(\theta_c, \infty) \approx 0$ とみなせるならば、(7)式は、

\* 旭化成工業(株)繊維加工研究所：〒569 高槻市八丁畷町11-7

Textile Research Laboratory, Asahi Chemical Ind. Co. Ltd, Hacchonawate 11-7, Takatsuki, Osaka 569

$$1 - a = \frac{I_0(\theta_c, t) - I_0(\theta_c, 0)}{I_0(\theta_c, \infty) - I_0(\theta_c, 0)} \quad (8)$$

と簡単になる。ここで、下つきの添字  $\theta$  は実測される散乱強度を意味する。 $I_c(\theta_a) = 0$  および (8) 式が成立しているならば、(5)、(6) 式より定まる結晶化度  $x_{c,h}$  ( $= m_c / (m_c + m_a)$ ) は、Hermans-Weidinger<sup>3)</sup> によって提案された結晶化度と完全に一致する。

### 3. 実験

旭化成製高密度ポリエチレン (PE) サンテック S-360 を単純逐次分別溶解法<sup>4)</sup> を利用して分別した。Table 1 に試料の重量平均分子量  $\bar{M}_w$ 、数平均分子量  $\bar{M}_n$  を示す。

Table 1 Molecular characteristics of polyethylene samples used

Sample No.	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
2-3	2.30	1.22	1.89
2-7	6.03	5.23	1.15
1-23	9.76	6.11	1.60
1-25-2	21.4	11.2	1.91

熱分析は、Perkin-Elmer 社製 DSC-II 型を使用した。乾燥試料 2mg を  $N_2$  が雰開気下で 190°C、10min 加熱融解後 320°C/min の速度で所定の結晶化温度  $T_c$  (115~122°C) まで冷却し、以後  $T_c$  に保持した。

X線回折法は、PE の (110) 面の回折ピークを  $\theta_c$  として採用した。X線発生装置 Rigaku RU-200P/L を用い、Ratemeter 法で  $I(\theta_{110}, t)$  を記録した。試料を 190°C、10min 融解後、所定の  $T_c$  まで冷却し、試料が所定の  $T_c$  に達する時刻を結晶化開始時刻 ( $t = 0$ ) とした<sup>5)</sup>。Fig. 1 に本ノートで試作した試料セルユニットの概念図を示す。

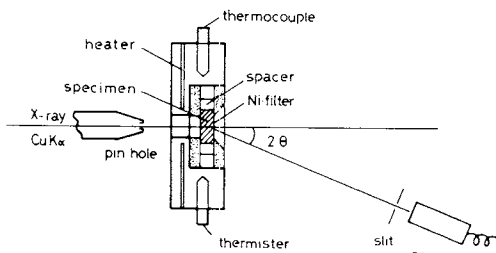


Fig. 1 Geometry of the polymer cell unit and X-ray apparatus

### 4. 結果と考察

#### 4.1 X線解析法の 2, 3 の問題

2. で明らかにしたように、X線回折法はいくつかの仮定や近似を前提とする。 $x_{c,a} = x_{c,h}$  が成立すれば (8)

式が利用できる。そこでまず、この仮定の妥当性について検討した。 $x_{c,a}$  は Krimm-Tobolsky<sup>6)</sup> の方法で決定された。Fig. 2 に  $x_{c,a}$  と  $x_{c,h}$  との相関性を示す。これより  $x_{c,a} = x_{c,h}$  が実験誤差の範囲で成り立つことが確認された。さらに  $\theta_{110}$  は  $T_c = 110 \sim 120^\circ C$  の範囲では、ほぼ一定であることを確認した。

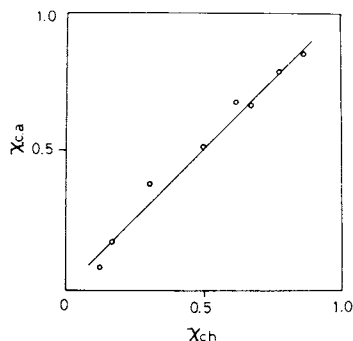


Fig. 2 Relationships between the degree of crystallinity  $x_{c,a}$  determined by area method according to the method of Krimm & Tobolsky<sup>6)</sup> and  $x_{c,h}$  determined by height method according to that of Hermans & Weidinger<sup>3)</sup>

#### 4.2 等温結晶化曲線

$\bar{M}_w = 21.4 \times 10^4$  の単分散 PE の等温結晶化曲線を、Fig. 3(a), (b) に示す。定性的には両法ともに類似の

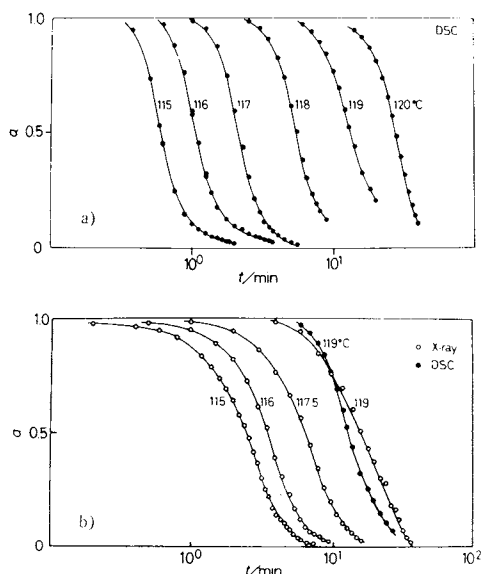


Fig. 3 Isothermal crystallization curves for a polyethylene sample 1-25-2 ( $\bar{M}_w = 21.4 \times 10^4$ ) by DSC (a) and X-ray (b): The crystallization temperature  $T_c$  is indicated on curve. Closed circles in Fig. 3(b) are the data by DSC at  $T_c = 119^\circ C$

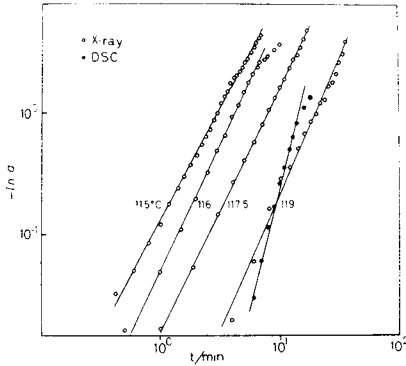


Fig. 4 Avrami plot of a polyethylene sample 1-25-2 calculated from Fig. 3: ● ; from Fig. 3(a), ○ ; from Fig. 3(b)

逆S字型の結晶化曲線を与える。また、Avrami plot を Fig. 4 に示す。熱分析法では  $n = 3 \sim 4$ 、X線回折法では  $n = 2 \sim 3$  が得られた。このように、測定手段によって  $n$  の絶対値はかなり変動する。熱分析の Avrami plot は直線よりむしろ曲線で近似され、 $a$  の減少につれて  $n$  が低

下する(データ省略)。単分散試料でも  $n$  が経時的に低下する実験事実は、分別結晶化の可能性<sup>7)</sup>を否定する。X線回折法の  $n$  は  $a \leq 0.2$  の範囲でほぼ一定とみなし得る。この事実も分別結晶化の可能性を否定する。熱分析法で認められた  $n$  の経時的減少は、2次結晶化の混在に原因すると解釈される。また、同じ過冷度では、DSC法およびX線回折法いずれも分子量の大なる方が結晶化速度が遅い(データ省略)。これは、結晶化機構に拡散の寄与があることを示す。

文 献

- 1) 例えば, 上出健二, 藤井清, 高分子化学 **25**, 155 (1968)
- 2) 仁田勇, “X線結晶学”, 丸善(1959)
- 3) P. H. Hermans, A. Weidinger, *Makromol. Chem.* **44-46**, 24 (1961)
- 4) 例えば, 上出健二, 高分子論文集 **31**, 147(1974)
- 5) 上出健二, 稲本義彦, 大野邦夫, 高分子化学 **22**, 597(1965)
- 6) S. Krimm, A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.* **7**, 57 (1951)
- 7) K. Kamide, T. Ogata, *Makromol. Chem.* **168**, 195 (1973)

〈新刊図書〉

酸化物の熱物理的性質

エル・イエ・クルジジャンフスキー, ゼ・ユ・シュテルン著, 日・ソ通信社, 1973

この便覧には種々の酸化物の広い温度域にわたる物理的, 熱力学的性質が集録されている。純度, 熱処理条件などキャラクターゼーションが行われた試料について,

融点, 結晶構造, 密度, 光学的性質, 電気的性質, 磁化率などの物理的性質, 熱容量, エンタルピー, エントロピー, ヘルムホルツエネルギーなどの熱力学的諸性質が集められている。また, 超伝導状態への転移温度や, 他物質との反応性に関するデータも含まれていて, 便覧に汎用性をもたせている。この分野の研究者にとって貴重な便覧であろう。