

# 高分子結晶物性の熱挙動

中前勝彦, 西野 孝

(平成元年8月8日受理)

## Thermal Behaviour of Mechanical Properties of Polymer Crystals

Katsuhiko Nakamae, Takashi Nishino

Elastic modulus  $E_1$  of crystalline regions of polymers in the direction parallel to the chain axis and its temperature dependence has been reviewed. Examination of the data so far accumulated led us to success in relating the  $E_1$  value *viz.* the extensivity of a polymer molecule to the molecular conformation in the crystal lattice. Knowledge of the  $E_1$  value is of interest from another point of view. That is in connection with mechanical properties of polymer, because it gives us the maximum value for the specimen modulus of a polymer.  $E_1$  value of many polymers decreased at high temperature, and thermal contraction of chain molecule is also enhanced at same temperature region. Temperature dependence of  $E_1$  value is considered to be due to the molecular motion in the crystalline regions, and a small amount of contracted portions such as kinked chain were incorporated to the chain at high temperature.

### 1. はじめに

近年高性能高分子の開発が強く求められ、その極限物性追求がされている。高分子材料にとって高い弾性率、強度そして耐熱性をもっとも望まれる特性の一つである<sup>1)</sup>。特に、du PontのKevlar, Nomexに代表される剛直鎖高分子からの高強度・高弾性率繊維、耐熱性繊維の開発に刺激されて、近年改めて多くの可撓性高分子、剛直鎖高分子にこのような性能を付与しようとする試みが数多くなされている<sup>1,2)</sup>。ところが高分子は主鎖が共有結合で結ばれている一方、分子鎖間には van der Waals力、水素結合などの二次結合しか働かない等の力学的異方性が極めて大きく、また、微細構造が複雑なことから、物性と構造の関係およびその温度依存性を一義的・総括的に明らかにすることは困難である。そのため、たとえば力学的性質を分子レベル、結晶構造、非晶構造等の微細構造レベル、そして高次構造レベルと各レ

ベルで把握することが必要となってくる。われわれは従来、高分子の力学的性質を分子構造の観点から検討する目的でX線回折法を用いて結晶弾性率を測定してきた<sup>3-8)</sup>。結晶弾性率に関する総説、著書は既にいくつかあるが<sup>9-12)</sup>、ここでは、高分子の極限物性としての結晶弾性率、および耐熱性・耐寒性の観点からその温度依存性について最近得られた、主にわれわれの結果を中心に述べる。

### 2. 高分子の結晶弾性率

分子鎖軸方向の結晶弾性率 $E_1$ の値は分子鎖の骨格構造、ひいては変形機構に依存して、ポリビニルアルコール(PVA)の250 GPaからポリトリメチレンテレフタレート(PTT)の2.6 GPaまでその値が変化する。また逆に $E_1$ の値を測定することにより、分子鎖骨格構造の推定あるいはその高分子固体の弾性率の上限に関する知見を得ることができ、高強度・高弾性率高分子開発の指針を与えることになる。一例としてポリ- $\alpha$ -オレフィン他のらせんポリマーについてFig.1に示した。ポリエチレン(PE)の分子鎖はPVAと同じく結晶内で完全に伸び切った平面ジグザグ構造を有しており、この分子鎖を図中矢印の方向に変形させるためには、結合角を広げ、結合長を伸ばす必要がある。これらの変形は予想されるように極めて起こりにくく、 $E_1$ (235 GPa)はPVAと並

神戸大学工学部工業化学科

：神戸市灘区六甲台町1-1 T 657

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kobe University Rokko, Nada, Kobe 657, Japan.

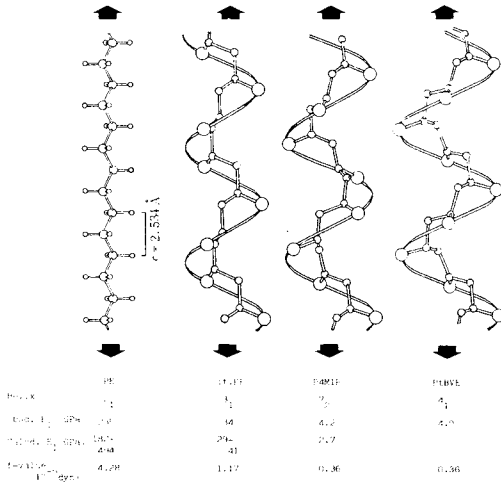


Fig. 1 Chain conformations, types of helix, observed  $E_1$ , calculated  $E_1$  and  $f$ -values of  $\alpha$ -polyolefins etc.

んで可撓性高分子として最大の値となる<sup>3-6)</sup>。可撓性高分子のPEにおいて高強度(6 GPa)・高弾性率(220 GPa)化<sup>1)</sup>が達成され得た源はここにある。結合の伸長(stretching)の力の定数は一般に結合角の変角(bending)のそれに比較して10倍大きい。このため分子鎖の変形が大部分 stretching に依存する剛直鎖高分子ポリ(*p*-フェニレンベンズビスチアゾール)(PBT)、ポリ(*p*-フェニレンベンズビスオキサゾール)(PBO)の $E_1$ 値は大きな値となり、試料弾性率 $Y_1$ としてPEを超え(PBT; 330 GPa, PBO; 480 GPa)、耐熱性も併せ持つ高強度・高弾性率高分子として注目されている<sup>1)</sup>。Fig.1には $E_1$ の計算値も示したが、計算上の仮定および用いる力の定数に依存してPEの場合、182 GPaから494 GPaまでその値が変化している。また、 $f$ -値も併せて示した。 $f$ -値とは、“分子鎖一本を1%伸長するのに要する力”と定義される。 $E_1$ がdimension的に単位断面積当たりの値であり、分子鎖一本の断面積(言い換えれば、単位断面積当たり貫通する分子鎖の本数)の影響を受けるのに対し、 $f$ -値は分子鎖自身の伸びにくさ、剛直性を示す値であり、骨格構造との関連性を議論する場合有用となる。たとえば、 $f$ -値よりアイソタクチックポリ(4-メチル-1-ペンテン)(P4M1P)の分子鎖はPEの12倍伸びやすいとすることができる<sup>14)</sup>。また、Celluloseの $E_1$ 値は134 GPaであり、PEの約57%であるが、これは分子鎖の断面積が大きい(Cellulose; 32 Å<sup>2</sup>, PE; 18.2 Å<sup>2</sup>)のため、 $f$ -値で比較するとPEと同じく $4.27 \times 10^{-5}$  dynである<sup>15)</sup>。PEに比較して、アイ

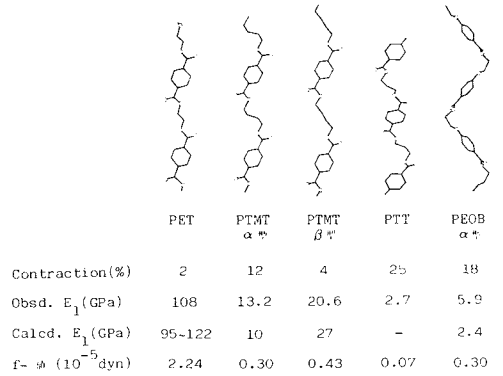


Fig. 2 Chain conformations, contraction from planar zigzag, observed  $E_1$ , calculated  $E_1$  and  $f$ -values of polyesters.

ソタクチックポリプロピレン(*it.* PP), P4M1P, アイソタクチックポリビニル-*tert*-ブチルエーテル(PBtVE)とらせんの巻きがゆるくなるにつれ、 $E_1$ 値は小さくなる。このようにらせんを巻くにつれ $E_1$ 値、 $f$ -値が小さくなるのは、上記変形機構に加えて、力の定数のさらに小さい(stretchingの1/100, bendingの1/10)内部回転(internal rotation)の機構が、分子鎖の変形を支配するようになるためである。

ポリエステル類の $E_1$ 、 $f$ -値についてFig.2に示した。ポリエステル類ではらせんとはならず、大きなジグザグを描き、屈曲することにより完全伸長型から短縮した構造となり、その短縮率の増大に伴って $E_1$ 値は小さくなっている。この場合、ポリエチレンテレフタレート(PET)を除く他のポリマーでは、変形は大部分内部回転によるものとなり、変形の際の力のモーメントの掛かる腕の長さが長くなる(PEでは0.9 Åであるのに比較してPEOB  $\alpha$ 型では6 Å<sup>16)</sup>、PTTでは7.8 Å<sup>17)</sup>ともあいまって $E_1$ が小さくなる。

Fig.3には、各高分子の結晶弾性率と今までに達成された最大の試料弾性率の関係を示した<sup>18)</sup>。図中原点を通り45°の傾きを持った実線上にそのプロットがきた場合、そのポリマーについては高弾性率化が極限まで達成されていることを意味しており、*it.*PPがその場合にあってはまる。しかしながら、*it.*PPでは $E_1$ が低く、 $Y_1$ は低く抑えられている。絹フィブロインの $Y_1$ は $E_1$ 値(23 GPa)に近く、試料物性に結晶物性が大きく反映している<sup>19)</sup>。このことが弾性回復性に優れるなど絹繊維独特の風合いをもたらす理由の一つになっていると考えられる。汎用ポリマーでは水素結合が延伸を阻害する。高分子量のものでできないなどの原因で高弾性率化が達成されて

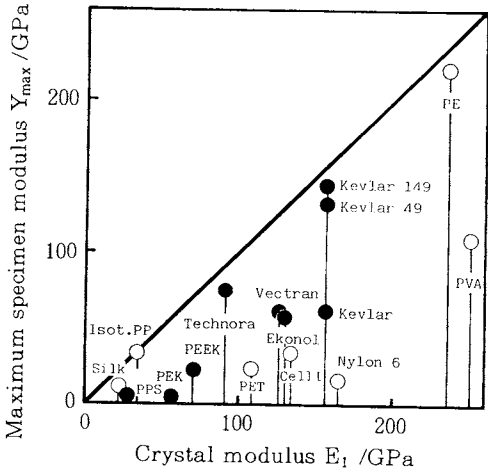


Fig. 3 Relationship between the crystal modulus  $E_1$  and the maximum specimen modulus  $Y_{max}$  already reported for various polymers.

いないケースが多い。現在 PVA を中心に精力的な研究が繰り返されている<sup>1,2)</sup>。Fig. 3 には超耐熱性のスーパーエンジニアリングプラスチックとして最近脚光を浴びている芳香族ポリエーテルケトン類  $(\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{X})_n$  の  $E_1$  値も示した<sup>20)</sup>。これらポリマーは平面ジグザグを有しているが、腕の長さが長く ( $5.1 \text{ \AA}$ )、また、変形の大部分が bending に集中しているため  $E_1$  値は小さくなっている。さらに、PEEK ( $X = \text{O}, \text{O}, \text{CO}$ )、PEK ( $X = \text{O}, \text{CO}$ )、PPS ( $X = \text{S}$ ) は基本的に同じ骨格構造を有しているが、ヘテロ原子の結合角、bending の力の定数に依存して  $E_1$  が変化しており、高強度・高弾性率化には強い結合、硬い結合を含み、そこに力が集中するような分子設計が必要であることを示している。また、これらポリマーは耐熱性の高分子として複合材料のマトリックス樹脂とはなり得るが、PPS では  $E_1$  は高々 28 GPa であり、高弾性率高分子材料にはなり得ないことがわかる。図中黒丸で示した高性能分子においてはたとえば液晶紡糸等により、 $Y_1/E_1$  がいずれも高く、高強度・高弾性率高分子となっている。しかしながら、これらポリマーの  $E_1$  は必ずしも大きい訳ではない。これは耐熱性、剛直性(場合によっては液晶性)を付与するため主鎖にベンゼン環を含み、腕の長さが長くなったこと、およびその長い腕の変形が主に bending に集中しているためである。

さて、結晶弾性率の測定法としては従来、X線回折法、ラマンスペクトル法(縦波音響モードの利用)、中性子散乱法(非干渉性非弾性散乱の利用)等<sup>21)</sup>があるが、こ

では X 線回折法について述べる。X 線回折法による結晶弾性率の測定原理は一般の弾性率を求める場合と基本的には同じであり、高分子の結晶領域に引っ張り応力 ( $\sigma_c$ ) を加え、それに基づく結晶ひずみ ( $\epsilon_c$ ) を求めればよい。しかしながら、高分子の結晶領域の大きさは高々数百  $\text{\AA}$  程度であり、単結晶といえども直接  $\sigma_c \sim \epsilon_c$  を求めることは一般にできない(最近、ポリジアセチレン単結晶についての直接測定が試みられ、 $E_1 = Y_1$  が得られている<sup>22)</sup>。また、われわれも  $\alpha$  線固相重合物について  $E_1$  を測定した<sup>23)</sup>。そこで、 $E_1$  の測定には、繊維状あるいはフィルム状配向試料に引っ張り応力 ( $\sigma$ ) を加え、応力による面間隔の変化を回折ピーク位置の変化として検出し、 $\epsilon_c$  を X 線的に求める方法が行われている。すなわち、この測定を繰り返し  $\sigma_c \sim \epsilon_c$  曲線を求めると、その傾きが結晶弾性率となる。Fig. 4 には Kevlar 類について、子午線反射である (006) 面を用いて測定を行った  $\sigma \sim \epsilon_c$  曲線を示した<sup>24)</sup>。このように、結晶ひずみ  $\epsilon_c$  は直接測定することができるが、結晶領域に掛かる応力  $\sigma_c$  を直接測定することはできない。しかしながら、われわれは試料作製法を変化させ微細構造を大幅に異にする試料について  $E_1$  を測定した結果、いずれの場合にも一致した  $E_1$  値が得られ、試料全体に加えた応力が結晶領域にも均等に掛かっていること、言い換えるならば、応力均等の仮定が成立することを明らかにしてきた。たとえば、PE の場合、高压結晶化試料からゲル紡糸繊維、単結晶マット超延伸物に至るまで  $Y_1$  にして 0.5 GPa から 200 GPa を越える試料について常に  $E_1 = 235 \text{ GPa}$  が得られている<sup>25)</sup>。また、液晶紡糸により得られた Kevlar 類についても Kevlar ( $Y_1 = 62 \text{ GPa}$ ) から Kevlar 149 ( $Y_1 = 144 \text{ GPa}$ ) まで試料弾性率を約 2.3 倍異にする試料いずれについても、Fig. 4 の初期勾配より  $E_1 = 156 \text{ GPa}$  が得られ、応力均

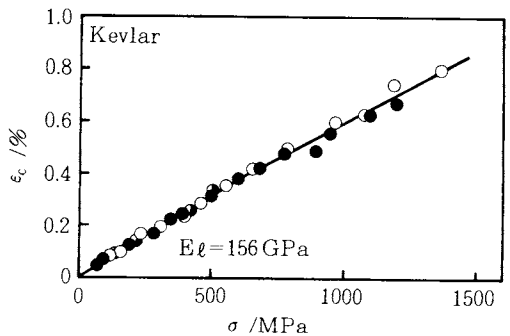


Fig. 4 Stress ( $\sigma$ )-strain ( $\epsilon_c$ ) curves for the (006) plane of poly(p-phenylene terephthalamide), (●); Kevlar 29, (○); Kevlar 49, (●); Kevlar 149.

等の仮定が成立していることは明らかである。

一方、分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率 ( $E_t$ ) からは分子鎖間の凝集エネルギーおよびその異方性に関する知見が得られる。Fig.5にはPE結晶ab面内における $E_t$ の異方性を結晶構造に重ねてプロットした<sup>26)</sup>。Fig.5より $E_t$ の絶対値は分子間の二次結合に基づくことから上で述べてきた $E_1$ に比較して1~2桁小さい値となっている。常温でのPEの $E_t$ はいずれの方向においても約4 GPaとほぼ等方的である(厳密にはb軸方向で若干大きい)。このことは、PE分子鎖間に働くvan der Waalsがほぼ等方的であることを意味している。しかし、

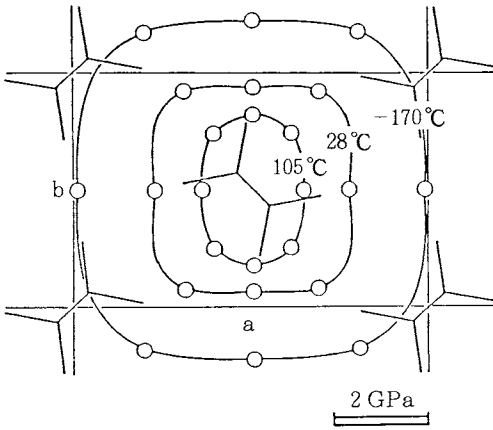


Fig. 5 Anisotropy of crystal modulus  $E_t$  in the ab plane of polyethylene crystal at different temperatures.

温度の上昇に伴いa軸方向に熱膨張し、分子間相互作用の低下から $E_t$ 値も主にa軸方向で大きく低下し、異方性は顕著になっている。一方、-150°Cの低温では $E_t$ 値が増加し、ほぼ等方的に7 GPaとなった。このように $E_t$ 値が極めて大きな温度依存性を有しているのは基本的に分子鎖間相互作用が温度によって鋭敏に変化するためである。弾性定数の温度変化の測定は結晶格子の熱的な性質、特に非調和性を知るうえからも重要でありながら、室温以下で若干の測定が行われている程度であり<sup>27)</sup>、高温側の測定はほとんど行われていない。次項では耐熱性・耐寒性という面から高温・低温下での機械的性質を論じるうえで重要な分子鎖軸方向の結晶弾性率 $E_1$ の温度依存性について述べる。

### 3. 結晶弾性率の温度依存性

高温ならびに低温下でのX線回折のための装置は市販されているが、結晶弾性率測定のためには、試料に一定荷重をかけた状態で回折プロフィールを描かせなければならない。そのため、試料をclumpした引っ張り器をゴニオメーターの上に乗せ、引っ張り器全体を±1°C以内に温度制御できる加熱セル(電気ヒーター法)あるいは冷却セル(液体窒素吹き付け法)を試作し、測定を行った。

Fig.6には、その装置を用いて測定を行った2種類のPEの $E_1$ の温度依存性の結果を示した<sup>25)</sup>。なお、図中の試料は、各々、(a)超高分子量PE ( $M_v = 124.3 \times 10^4$ ) をゲル紡糸することにより得られた高弾性率試料(密度法結晶化度; 85.5%, 試料弾性率; 63.3 GPa, c軸方向の微結晶長; 520 Å), (b)市販高密度PE ( $M_w = 17.92 \times 10^4$ ) を110°C, 35倍延伸し、125°C, 2時間定長下熱処理を行った試料(密度法結晶化度; 86.1%, 試料弾性率; 22.4 GPa, c軸方向の微結晶長; 386 Å)である。常温で235 GPaであった $E_1$ 値は各々(a)約50°C, (b)65°Cに至るまでは一定であったが、それ以上の温度域では大きく低下し、(b)の試料において、97°Cでは160 GPaと常温における値の約70%となった。また図には、子午線反射(002)面の面間隔と温度の関係(●)を併せて示したが、温度の上昇に伴い分子鎖が熱収縮する中、(b)の試料では約65°Cに屈曲点が存在し、この温度を挟んで熱膨張係数が $-9.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ から $-18.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ へと約2倍増加した。面間隔の温度変化に屈曲点が存在することはKellerらによっても報告されており、約65°Cに屈曲点が存在している<sup>28)</sup>。一般に、面間隔の温度変化は結晶内原子の振動の非調和性により生じる。従って、PE分子鎖の結晶内での鎖軸方向への熱振動は面間隔における屈曲点を境としてその様式が変化していると言うことが

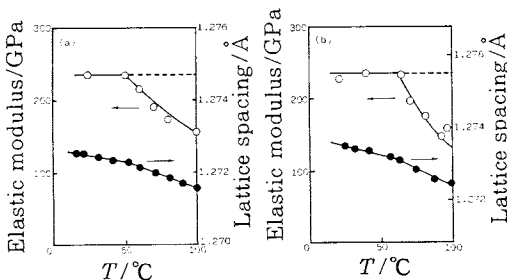
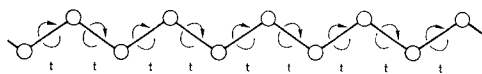


Fig. 6 Effect of temperature on the crystal modulus  $E_1$  (○) and the (002) spacing (●) of two kinds of polyethylene. Solid line indicates the calculated  $E_1$  value based on kinked chain model, and broken line indicates the calculated  $E_1$  value based on homogeneous internal rotation angle model, respectively.

できる。また、面間隔の温度変化における屈曲点は、 $E_1$ の低下し始める温度に対応している。PE結晶内での分子鎖の運動については動的粘弾性<sup>29)</sup>、広幅NMR<sup>30)</sup>等の解析からもその存在が認められ、上記 $E_1$ が低下する温度域以上で $\alpha$ 分散( $\alpha_1$ 分散、 $\alpha_2$ 分散)と呼ばれる結晶内での分子運動が生じることが数多く報告されているが、分子論的機構については必ずしも定説が存在しない。しかしながら、いずれにせよ50°Cないしは65°Cで $E_1$ が急減したことから考え、高温で励起される結晶内での分子運動には鎖軸方向の運動モードが関与しているものと考えられる。

そこで、温度の上昇に伴うc軸長の熱収縮は $E_1$ の低下をもたらすものと考え、高温での $E_1$ の低下についてFig.7に示した2つのモデルを用いて検討を行った<sup>31)</sup>。

1) Homogeneous internal rotation angle model



2) Kinked chain model

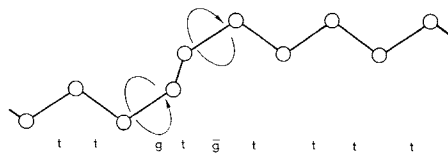


Fig. 7 Schematic representation of 1) Homogeneous internal rotation angle model and 2) Kinked chain model.

第1のモデルでは、高温で分子鎖にねじれが導入され、熱収縮がすべてC-C結合まわりの内部回転角の均一な変化に基づくと仮定した場合の $E_1$ の計算を行った。すなわち、PE本来のstretchingとbendingの変形機構に対して内部回転の機構が加わった場合、前述のようにその力の定数が小さいことから $E_1$ 値を低下させることが期待される。常温における分子鎖の内部回転角( $\tau$ )を180°とした場合(all-trans), 100°Cにおいて $\tau = 174.4^\circ$ となる。計算結果をFig.6中各々破線で示した。第2のモデルでは、トランスコンフォメーションの完全伸長型平面ジグザグ構造に2つのゴーシュコンフォメーション(gt $\bar{g}$ )が導入された場合の $E_1$ を計算した。この場合、Fig.7に示したように、分子鎖は幾らか平行移動した位置にずれ、kinked chainを形成する。Pechholdにより提唱されているこのkinked chainは、エネルギー的な面からも分子鎖に導入されやすいと考えられている<sup>32)</sup>。

ここで、高温での熱収縮を全てkinkによるものと仮定した場合、その含有量は100°Cで0.113 mol%となる。第2のモデルについて $E_1$ を計算した結果をFig.6中各々実線で示した。図より明らかなように、第一のモデルでは温度の上昇に伴う $E_1$ の変化を全く説明することができなかった。一方、第2のモデルにおいてkinkの弾性率を0.35GPaとした場合、(a)、(b)いずれのPEについても $E_1$ の温度依存性を良く再現している。これらのことから、PEの $E_1$ の高温での低下は、温度の上昇に伴う熱振動の増加により分子鎖が均一にねじれたため(むしろこれらの運動も生じていると考えられるが、これらの運動だけでは $E_1$ は変化しない)と考えるよりはむしろ、たとえばkinkのような一部非常に屈曲した部分が分子鎖に少量導入され、この部分の内部回転による変形が生じたためと考えることによってのみ説明できることが明らかになった。このように $E_1$ の温度依存性を測定することにより結晶内分子鎖の運動について知見が得られる。次に同じく結晶内で分子鎖が平面ジグザグ構造を有するPVAについて検討を行った。

Fig.8には立体規則性を異にする2種類のPVAの $E_1$ の温度依存性を示した<sup>33)</sup>。アタクチックPVAの $E_1$ の値は110°Cまでは一定であったが、それ以上の温度域で急激に低下し、180°Cでは167GPaとなった。この際、分子鎖軸方向(020)面の面間隔の温度変化において110°Cに屈曲点が存在した。なお、この場合も図中破線で示したように均一内部回転角のモデルでは説明できず、kinked chain model(図中実線)でPVAの $E_1$ の温度依存性を良く再現することができる。同様の現象はシンジオタクチシティ(diad)(syn.)55.2%のPVAについても観察された。一方、syn.63.0%のPVAの $E_1$ は、常温から150°Cに至るまで一定であった。すなわち、化学的に同種の高分子であっても微細構造を異にした場合、高温で $E_1$ の値が低下する場合と低下しない場合が存在した。この点に関して、奈倉ら<sup>34)</sup>らはIRにおいて、立体規則性の異なるPVA結晶内のOH伸縮振動の波数の温度依存性について検討を行った結果、at.PVAにおいては120°C以上で波数シフトが顕著になり、この温度域以上で熱振動により水素結合が弱まり、非調和的な分子運動が生じるが、一方、syn.(63.0%)のPVAにおいては波数シフトに屈曲点が存在しないことを報告している。これはFig.8の結果に対応している。従って、PVAにおいてシンジオタクチシティの増加は結晶分散の抑制に関与しており、耐熱性を付与するに有効な手段となりうるものと考えられる。また、syn.63.0%のPVAにおいて(020)面の面間隔は単調に低下し、屈曲点は存在しなかった。すなわち、非調和熱振動の様式が温度の上昇に伴って変

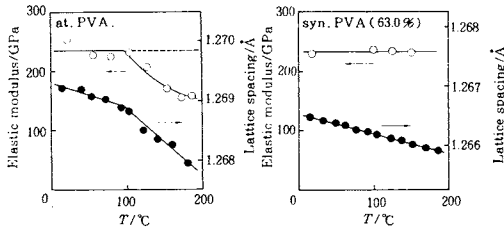


Fig. 8 Effect of temperature on the crystal modulus  $E_1$  (○) and the (020) spacing (●) of atactic and syndiotactic (diad; 63.0%) poly (vinyl alcohol). Solid line indicates the calculated  $E_1$  value based on kinked chain model, and broken line indicates the calculated  $E_1$  value based on homogeneous internal rotation angle model, respectively.

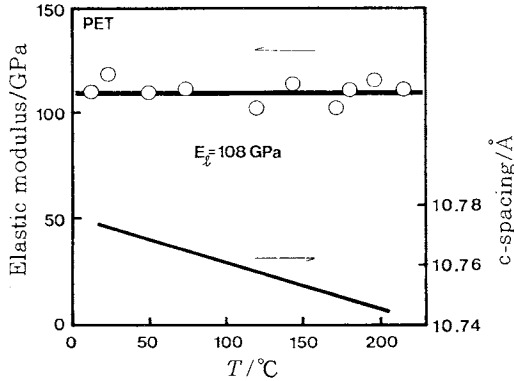


Fig. 9 Effect of temperature on the crystal modulus  $E_1$  (○) and the c-spacing of poly(ethylene terephthalate).

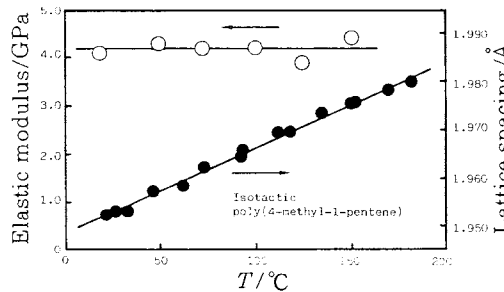


Fig. 10 Effect of temperature on the the crystal modulus  $E_1$  (○) and the (007) spacing (●) of isotactic poly(4-methyl-1-pentene).

化しない場合、 $E_1$ は変化せず、その温度範囲で一定であるものと考えられる。

そこで次に、 $E_1$ が一定である場合についてPET<sup>35)</sup>およびP4M1P<sup>14)</sup>の $E_1$ と温度の関係をFig. 9, Fig. 10に示した。 $E_1$ の値はPET, P4M1Pにおいて各々、108 GPa, 4.2 GPaと大きく異なっており、熱膨張係数もかたや負、かたや正であり、絶対値も一桁異なっているが、面間隔の温度変化において屈曲点が存在せず、 $E_1$ は一定であった。

さて、前述のような kink は必ずしも高温でのみ出現するわけではない。エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVA)の常温での $E_1$ 、繊維周期とビニルアルコール(VA)含有量の関係においても、 $E_1$ はPEとPVAの中間の値とはならず、VA含有量40 mol%で極小値79 GPaとなった。また、繊維周期も40 mol%で最小になり、常温ですでに短縮した構造を有していた。そこでこの短縮を kink によるものと考えた場合、VA含有量40 mol%のEVAで導入される kink 量は1.50 mol%となり、これに基づいた $E_1$ の計算結果は実測値をよく説明できた<sup>36)</sup>。

同様の現象はポリテトラヒドロフラン(PTHF)においても観察され、このポリマーが平面ジグザグ構造を有するにもかかわらず、常温での $E_1$ の値が37 GPaと異常に低い値になる原因を kinked chain model で説明することができた<sup>37)</sup>。

以上、主に伸び切った構造からなる高分子の結晶領域の分子運動を結晶弾性率の温度依存性から検討した。その結果、高温で分子鎖に kink が導入され、この部分の内部回転による変形が生じたため $E_1$ が低下し、同時に鎖軸方向の面間隔の温度変化において屈曲点が生じることを示した。このような高温での $E_1$ の低下は試料の物性にも影響を及ぼすものと考えられる。

Fig. 11, Fig. 12に、各々、ポリエチレンオキシベンゾエート(PEOB)  $\alpha$ 型<sup>16)</sup>、ポリ(*p*-フェニレンテレフタルアミド)(Kevlar 49)<sup>38)</sup>の $E_1$ 、 $Y_1$ および子午線方向の面間隔と温度の関係を示した。常温でPEOB  $\alpha$ 型においては $E_1$  (○) =  $Y_1$  (●)であり、結晶物性が試料物性を直接規定している。さらに、温度の上昇に伴い、(00.10)面の面間隔の温度変化に屈曲点の生じた温度域で $E_1$ が急激に低下している。温度の上昇に伴い試料弾性率も低下しているが、試料物性の温度依存性を考える際、結晶弾性率の温度依存性を抜きにしては考えられないことを示している。常温で156 GPaであったKevlar 49の $E_1$ は約150°Cまでは一定であったが、それ以上の温度域で低下し、348°Cでは119 GPa(常温での値の76%)となった。(006)面の面間隔の熱膨張挙動においても150°Cに屈曲点が存在し、熱膨張係数が $-1.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ か

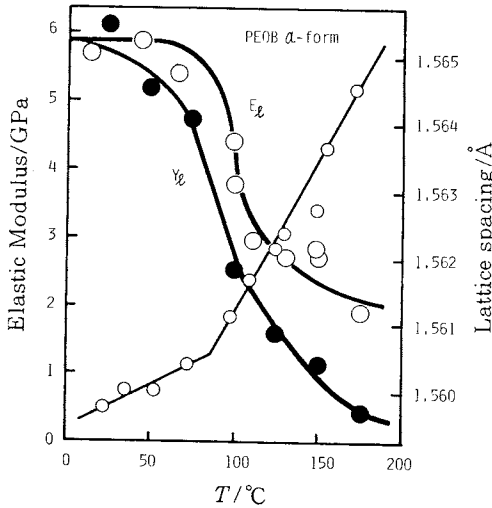


Fig. 11 Effect of temperature on the crystal modulus  $E_1$  (○), specimen modulus  $Y_1$  (●) and the (0010) spacing of poly(ethylene oxybenzoate)  $\alpha$ -form.

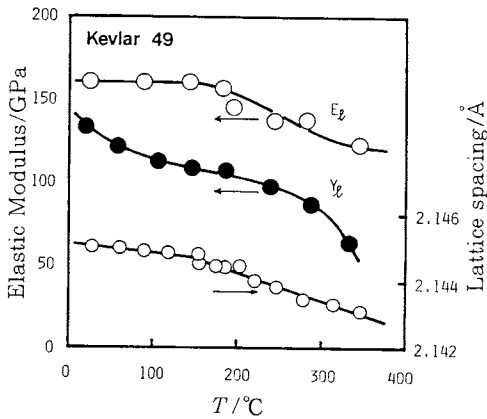


Fig. 12 Effect of temperature on the crystal modulus  $E_1$  (○), specimen modulus  $Y_1$  (●) and the (006) spacing of poly(p-phenylene terephthalamide) (Kevlar 49).

ら  $-4.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  へと約 2.9 倍増加した。この温度域は Frosini<sup>39)</sup>, 原口ら<sup>40)</sup> により報告されている動的粘弾性の  $\beta^*$  分散 (結晶分散) に対応している。一方、各温度における試料の応力-ひずみ曲線より得られた  $Y_1$  (●) は常温で 131 GPa であったが、335 °C においても 63 GPa という高い値を示しており、Kevlar 繊維が耐熱

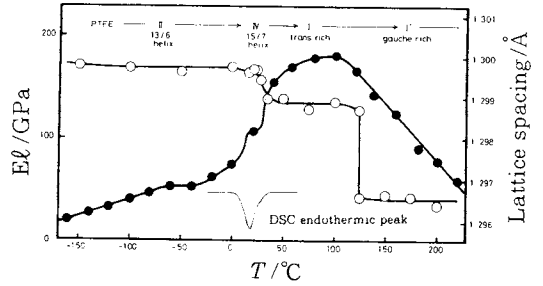


Fig. 13 Effect of temperature on the the crystal modulus  $E_1$  (○) and the lattice spacing for meridional reflection (●) of polytetrafluoroethylene. DSC endothermic peak is also superposed on the figure.

性に優れていることがわかる。また、高温での  $E_1$  の低下は試料物性に大きな影響を及ぼしている。

さて従来、明瞭な結晶転移が報告されている高分子では  $E_1$  の温度依存性はどうなるだろうか。ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、19 °C と 30 °C に結晶の転移点を有しており、Fig. 13 に示したように示差走査熱量計においても明瞭な吸熱が観察される。PTFE 分子鎖は 19 °C 以下では 13/6 らせん構造を有しているが (II 相、ただし最近、この構造については再検討がなされている<sup>41)</sup>), 19 °C ですこしらせんを巻き戻した 15/7 らせんに転移し (IV 相)、30 °C で I 相に転移したのち、温度の上昇に伴い translational な運動が増加し、120 °C で I' 相に転移する<sup>42)</sup>。  $E_1$  の値もこれら相転移に対応し、各々 stepwise に低下した。なかでも 120 °C における  $E_1$  の低下は顕著であり、約 1/4 になった。鎖軸方向の運動性といった観点からは 120 °C の転移が最もドラスチックである。面間隔も対応して 30 °C 以上でトランスコンフォメーションの励起に伴い増加するが、 $E_1$  が低下する I' 相になると分子鎖にゴーシュが導入され大きく熱短縮している。

このような面間隔の大きな熱収縮が  $E_1$  値に直接影響を及ぼす場合について、ナイロン 6 の結果を Fig. 14 に示した<sup>43)</sup>。図中縦軸は  $E_1$  値、横軸は伸び切った平面ジグザグ構造 (繊維周期; 17.46 Å) からの短縮率であり、実線で田代らの計算結果を示した<sup>44)</sup>。ナイロン 6 の分子鎖は Fig. 15 に示したように常熱で熱振動によりアミド基部分が屈曲した構造を有している<sup>45)</sup>。温度の上昇に伴い、アミド基部分の内部回転角の変化により分子鎖はさらに熱収縮し、それに伴って  $E_1$  値は低下した。なお、 $E_1$  の理論計算はアミド基部分の内部回転により短縮した孤立鎖について行われたものであり、計算値は実測値に良く対応していると言えよう。これらのことから、ナイロン 6

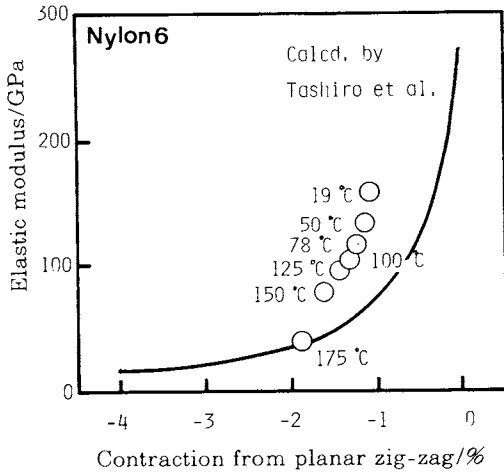


Fig. 14 Relationship between the crystal modulus  $E_1$ , and the contraction from planar zigzag conformation for Nylon 6  $\alpha$ -form,  $\circ$ ; observed  $E_1$ , solid line indicates the calculated  $E_1$  value after Tashiro *et al.*

の場合もメチレン鎖部分のトランスコンフォメーションは保持される一方、アミド基という局所的な分子鎖の屈曲が $E_1$ の低下をもたらしたものと考えられる。また、ナイロン6の $E_1$ は常温で165 GPaと高い値を示し、融点も225°Cと比較的高いが、175°Cでは $E_1 = 40$  GPaと常温での値の1/4以下に低下している。 $E_1$ 値がそのポリマーの弾性率の上限であることに鑑みれば、たとえ常温で $Y_1 = E_1$ の高弾性率化が達成された場合でも弾性率は原理的にFig.14で示したように高温で大きく低下してゆくことがわかる。

#### 4. まとめ

以上、温度依存性を含め、高分子構造と弾性挙動に関して現在までに得られた知見を若干の例をあげ、主に分子鎖軸方向の熱挙動について説明してきた。高分子材料としては分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率 $E_1$ の温度変化についても分子間力、その異方性、鎖の剛直性等から検討する必要がある。また、非晶領域の重要性は言うまでもないが、紙面の都合上これらの結果は割愛せざるをえなかった。文献を参照していただければ幸いである<sup>46,47)</sup>。ここでは、結晶弾性率から見た場合、たとえば高強度・高弾性率高分子であるためには最低次の三つの条件が必要であることを示した。i) 分子鎖の骨格構造としてできるだけ力の方向に対して平行な、直線に近

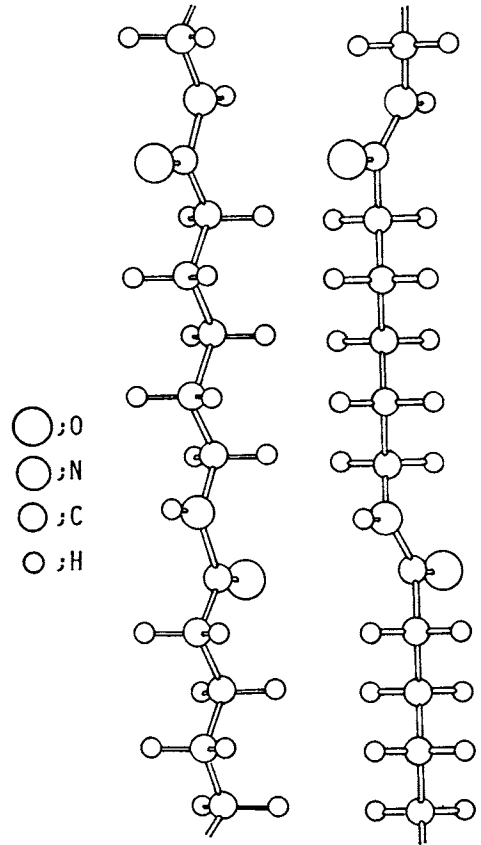


Fig. 15 Chain conformation of Nylon 6  $\alpha$ -form which is distorted slightly by thermal vibration.

い構造であること(腕の長さ)。ii) 分子鎖一本の断面積の小さいこと。iii) 強い結合、硬い結合を有し、結合角の変角や内部回転ではなく、結合長の伸長が分子鎖全体の变形を支配すること。また、 $E_1$ の温度依存性より、高分子結晶内での分子鎖の運動は高温で全体が均一にねじれたり、単に回転したりするだけではなく、むしろたとえばkinkのような一部非常に屈曲した部分が少量導入されるような運動を伴っていると考えられた。ただし、たとえばその際導入されるkinked chainは量にして1/10~数mol%程度にすぎず、面間隔の温度変化にしてわずかであり、測定誤差、感度を含めて他の熱測定でもなかなかその存在を検出できない場合がある。その点、 $E_1$ 値は結晶内分子鎖の運動、ひいてはkinkの存在を鋭敏に反映して大きく変化している。今後、高分子固体の微細構造、特に、非結晶構造を含めた高次構造と力学物性、温度との関係が解明されることを期待すると共に、この



ような結晶弾性率の温度依存性も熱測定の一助になれば幸いである。

文 献

- 1) 功刀利夫, 太田利彦, 矢吹和之, “高強度・高弾性率繊維”(高分子学会編), 共立出版, 東京(1988)
- 2) P.J. Lemstra, R. Kirschbaum, T. Ohta and H. Yasuda, “Development in Oriented Polymers-2” I.M. Ward Ed., Appl. Sci. Pub., London and New Jersey (1987), Chap. 2.
- 3) I. Sakurada, Y. Nukushina and T. Ito, *J. Polym. Sci.* **57**, 651 (1962).
- 4) I. Sakurada, T. Ito and K. Nakamae, *Makromol. Chem.* **75**, 1 (1964).
- 5) I. Sakurada, T. Ito and K. Nakamae, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **42**, 77 (1964).
- 6) I. Sakurada, T. Ito and K. Nakamae, *J. Polym. Sci.* **C15**, 75 (1966).
- 7) I. Sakurada, K. Kaji, K. Nakamae and S. Wadano, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **44**, 168 (1966).
- 8) I. Sakurada and K. Kaji, *Makromol. Chem. Suppl.* **1**, 599 (1975).
- 9) 伊藤泰輔, 高分子, **13**, 30 (1964), 高分子の固体構造 I (高分子実験学 第16巻), 共立出版, 東京(1988), p. 341
- 10) 梶 慶輔, 繊維と工業, **3**, 555 (1970), I. Sakurada and K. Kaji, *J. Polym. Sci.* **C31**, 57 (1970).
- 11) 田所宏行, 繊維学会誌, **34**, P-89 (1978), 田所宏行, 田代孝二, 化学, **37**, 533 (1982), 田代孝二, 海外高分子研究, **32**, 196 (1986), 小林雅通, 高分子, **36**, 346 (1987).
- 12) 中前勝彦, 繊維学会誌, **42**, P-67 (1986).
- 13) I.M. Ward, “Development in Oriented Polymers-1” I.M. Ward Ed., Appl. Sci. Pub. London and New Jersey (1982), Chap. 4
- 14) 中前勝彦, 西野 孝, 高木伸哉, 第34回高分子研究発表会(神戸), p.81 (1988).
- 15) 桜田一郎, 伊藤泰輔, 中前勝彦, 梶 慶輔, 日本化学繊維研究所講演会, **21**, 1 (1964).
- 16) 中前勝彦, 西野 孝, 畑 克彦, 松本恒隆, 高分子論文集, **42**, 361 (1985).
- 17) 中前勝彦, 西野 孝, 畑 克彦, 横山文昭, 松本恒隆, 材料, **35**, 1066 (1986).
- 18) K. Nakamae, T. Nishino, Y. Shimizu and T. Matsumoto, *Polym. J.* **19**, 451 (1987).
- 19) K. Nakamae, T. Nishino, and H. Ohkubo, *Polymer*. **30**, 1243 (1989).
- 20) 中前勝彦, 西野 孝, 多田和弘, 第35回高分子研究発表会(神戸), p.29 (1989).
- 21) 田代孝二, 田所宏行, 高分子の固体構造 I (高分子実験学 第16巻), 共立出版, 東京(1988), p.355.
- 22) C. Galiotis, R.T. Read, P.H. J. Young, I.F. Chalmers and D. Bloor, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **22**, 1589 (1984).
- 23) K. Nakamae, F. Yokoyama, T. Nishino, M. Yoshikawa and T. Matsumoto, *J. Macromol. Sci. Phys.* **B22(4)**, 591 (1983).
- 24) 中前勝彦, 西野 孝, 清水幸夫, 松本恒隆, 高分子論文集, **43**, 575 (1988).
- 25) 中前勝彦, 西野 孝, 大久保 光, *Polym. Prepr. Jpn.* **36**, 1133 (1987).
- 26) 西野 孝, 高木伸哉, 中前勝彦, *Polym. Prepr. Jpn.* **38**, 957 (1989).
- 27) K. Miyasaka, T. Isomoto, H. Koganeya, K. Uehara and K. Ishikawa, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **18**, 1047 (1980).
- 28) Y. Kobayashi, and A. Keller, *Polymer*. **11**, 114 (1970).
- 29) M. Takayanagi and T. Matsuo, *J. Macromol. Sci.* **B1**, 407 (1967).
- 30) F. Horii and R. Kitamaru, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **19**, 109 (1981).
- 31) 中前勝彦, 西野 孝, 高野聖史, 第94回ポバール会記録(1989) p. 33.
- 32) W. Pechhold, *Kolloid-Z.* **189**, 14 (1963).
- 33) 中前勝彦, 西野 孝, 畑 克彦, 松本恒隆, 高分子論文集, **43**, 133 (1986), 中前勝彦, 西野 孝, 大久保 光, 松沢秀二, 山浦和男, 第94回ポバール会記録, p.99 (1988).
- 34) N. Nagura, S. Matsuzawa, K. Yamaura and H. Ishikawa, *Polym. J.* **14**, 69 (1982).
- 35) K. Nakamae, T. Nishino, F. Yokoyama and T. Matsumoto, *J. Macromol. Sci. Phys.* **B27**, 407 (1988).
- 36) 中前勝彦, 西野 孝, 高野聖史, 第94回ポバール会記録(1989) p. 33.
- 37) 西野 孝, 杉橋達也, 中前勝彦, 高分子論文集, **45**, 979 (1988).
- 38) 中前勝彦, 西野 孝, 清水幸夫, 畑 克彦, 松本恒隆, 高分子論文集, **43**, 499 (1986).
- 39) V. Frosini and E. Butta, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **9**, 253 (1971).
- 40) 原口和敏, 梶山千里, 高柳素夫, 繊維学会誌, **33**, T-535 (1977).
- 41) J.J. Weeks, E.S. Clark and R.K. Eby, *Polymer*. **22**, 1480 (1981).
- 42) K. Matsushige, R. Enoshita, T. Ide, N. Yamauchi, S. Taki and T. Takemura, *Japan J. Appl. Phys.* **16**, 681 (1977).

- 43) 中前勝彦, 西野 孝, 畑 克彦, 松本恒隆, 高分子論文集, **44**, 421 (1987).  
 44) K. Tashiro, H. Tadokoro, *Macromolecules* **14**, 781 (1981).  
 45) G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento*, *Suppl.* **1**, 15, 9 (1960).  
 46) 中前勝彦, 西野 孝, 畑 克彦, 松本恒隆, 高分子論文集, **43**, 881 (1986).  
 47) 中前勝彦, 西野 孝, 畑 克彦, 松本恒隆, 高分子論文集, **42**, 211 (1985).

**11th IUPAC  
 Conference on Chemical Thermodynamics  
 August 26 – 31, 1990, Como, Italy**

**Conference address :**

11th ICCT - Prof. S. Carra,  
 Dipartimento di Chimica Fisica Applicata  
 Politecnico di Milano,  
 Via Golgi 39,  
 20133 Milano MI  
 Italy

**Secretariat :**

Prof. A. Schiraldi,  
 DISTAM - Chimica Fisica  
 Università di Milano,  
 Via Celoria 2,  
 20133 Milano MI  
 Italy  
 Phone : +39 (2) 236, 3770 / 4522  
 Fax : +39 (2) 266, 4950