解 説

ポリテトラフルオロエチレン結晶の温度・圧力相図と 転移点周辺の熱容量 - 高圧 ac カロリメーターによる研究 --

猿山 靖夫, 盛脇 荘太郎, 和田 将大, 八尾 晴彦

京都工芸繊維大学 高分子機能工学部門

(受取日:2017年1月21日,受理日:2017年2月20日)

Temperature-Pressure Phase Diagram and the Heat Capacity around the Phase Transitions of Polytetrafluoroethylene Crystal — A Study with a High Pressure ac Calorimeter —

Yasuo Saruyama, Sotaro Moriwaki, Masahiro Wada, and Haruhiko Yao

Macromolecular Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology

(Received Jan. 21, 2017; Accepted Feb. 20, 2017)

The heat capacity of polytetrafluoroethylene (PTFE) crystal around the phase transition temperatures have been measured with a new type of high pressure ac calorimeter developed in the authors' laboratory. A temperature-pressure phase diagram was proposed. The phase II undergoes the phase transitions on the heating process to the phase IV (0.1 - ca. 200 MPa), the phase I (ca. 200 - ca. 400 MPa), the phase I' (ca. 400 - ca. 500 MPa) and the phase III (higher than ca 500MPa). At pressures lower than 200 MPa the phase IV further changes to the phase I. Based on the temperature dependence of the heat capacity the phase transitions from the phase II to the phase IV, I and I' were attributed to the order-disorder type. The structure of the phase diagram suggested that the phase I and the phase I and phase I' in the middle of the region of the phase I. The temperature dependence of the heat capacity around the phase I and phase I' in the middle of the region of the phase I. The temperature dependence of the heat capacity around the phase III was discussed in comparison with the high pressure phase of polyethylene.

Keywords: polytetrafluoroethylene, high pressure ac calorimeter, heat capacity, phase diagram.



猿山 靖夫 Yasuo Saruyama E-mail: saruyama@kit.ac.jp



盛脇 荘太郎 Sotaro Moriwaki



和田 将大 Masahiro Wada

八尾 晴彦 Haruhiko Yao E-mail: hyao@kit.ac.jp

ポリテトラフルオロエレン (PTFE) は、化学的安定性、 高い融点、小さい摩擦係数など、実用材料として優れた長 所を持つことで知られているが、その結晶は基礎研究の見 地からも興味深い特徴を持っている。PTFE 結晶の研究は 1950 年代から行われ、熱測定、¹⁴⁾ X線回折、⁵⁾ コンピュー ター・シミュレーション^{6,7)} などにより、相変化と結晶構 造が詳細に調べられてきた。PTFE は CF₂の連鎖という単 純な分子構造であり、結晶中ではらせん型分子が互いに平 行に、六方格子あるいはそれに近い格子を組んで並んでい る。常圧下では約 19 ℃と約 30 ℃を境として、低温側から II 相、IV 相、および I 相と呼ばれる結晶構造をとる。II 相 では 3 次元秩序構造が形成されている。一方 IV 相と I 相で は、分子の配置はらせん軸まわりの回転の乱れを含んでい る。IV 相では微小角度の乱れであるが、I 相では自由回転 で近似できるような、大きな角度の乱れになっている。

長い分子の結晶で、分子配置が長軸回りの回転乱れを含 む構造は、*n*-アルカンに代表される長鎖状分子の結晶では よく知られており、回転相と総称されている。^{8,9} *n*-アル カンの結晶では分子の長さと温度によって様々な回転相が あるが、それらは融点直下の狭い温度範囲に存在する。一 方、PTFEの IV 相と I 相は回転相に似た構造乱れを含んで いるが、結晶の融点は 300 ℃を越える高温であり、回転相 類似の相が非常に広い温度範囲で存在している。高分子結 晶は分子軸方向には共有結合でつながり、それと垂直な方 向には非結合原子間力がはたらいているという、強い異方 性を持つことが特徴である。PTFE の構造相転移と「回転 相」の安定性は、異方性が強い結晶の問題として興味深い 研究対象である。

高分子結晶に対する圧力効果の研究は、1960年代に高圧 下の結晶化でポリエチレン(PE)の伸びきり鎖結晶が生成 することが見出され、それに関連して高圧下に新たな相が あることが発見されて急速に発展した。¹⁰⁻¹²⁾最終的には伸 びきり鎖結晶は高分子一般の現象ではないことが明らかに なったが、多くの種類の高分子に対して圧力効果の研究が 行われた。PTFE 結晶では高圧下に見出された新たな相(III 相)を含めた温度・圧力相図が、松重らにより示差熱分析 (DTA)、X線回折、超音波測定、NMR などの結果に基づ き提案された(Fig.1)。¹³⁾しかし、吸熱ピークの形の詳細

を調べるまでには至っておらず,常圧で見出されたよう な,²⁴⁾ 相転移温度近傍での熱容量の特徴的な振る舞いにつ いては明らかになっていない。以下では,2節で常圧にお



Fig.1 Phase diagram of PTFE crystal presented by Matsushige *et al.*¹³⁾



Fig.2 Temperature dependence of the heat capacity of PTFE at 0.1 MPa measured with ac calorimeter.²⁾



Fig.3 Comparison between the curves measured with acc (A) and DSC (B). $^{2)}$

ける PTFE 結晶の構造と相転移に関するこれまでの研究に ついて述べた後,3節以降で著者らの研究室で開発した高 圧 ac カロリメーターを用いた研究について解説する。¹⁴⁾

常圧における結晶構造と相転移

PTFE の II 相では, 分子はらせん 6 回転の中に CF₂が 13 個含まれた、13/6らせんの分子形態をとっている。右巻き と左巻きのらせんは互いに鏡映対称の関係にある。II 相で は右巻きと左巻きが1:1の割合で秩序を持って並んでいる。 一方, IV相とI相では分子形態は15/7らせんになっており, 1個の結晶は右あるいは左巻きの1種類のらせんのみから 成っている。15) この II 相と IV, I 相のらせんの巻き方の違 いは、相転移の起こり方にも影響を与えている。Fig.2 に、 以前に著者らが行った常圧における ac カロリメトリー(acc) の結果を示す。2)昇温と降温の結果を比べると、II-IV 転移 の方が IV-I 転移よりも大きな過冷却をしていることが分か る。これは II-IV 転移でおこるらせんの巻き方の反転が原 因になっていると考えられる。しかしながら、空間的余裕 の無い結晶の中でらせんの反転がどのようにして起こるの かは、モデルの提案はあるものの、16)未だに十分な理解に は至っていない。

示差走査熱量計 (DSC) による測定は多くの研究者によって行われており,相転移の吸熱ピークは II-IV 転移の方が IV-I 転移よりも著しく大きいことが知られていた。しかしながら, Fig.2 ではピークの大小関係が逆になっている。 acc では潜熱の寄与が小さく,熱容量の変化が直接に見えたためであると考えられる。このことを確認するため,accと DSC の昇温過程の測定結果を Fig.3 に示す。双方の曲線が0℃,27℃,60℃で一致するように,acc の曲線にスケールと直線のバックグラウンドによる補正をしている。

粗い比較ではあるが、潜熱の寄与が小さいことは見て取れ る。以下の考察は、Fig.2 では潜熱の寄与は無視できるとし て述べる。Fig.2の昇温過程で、II相内では直線Aの温度に 向かって熱容量が増加し、A と A'の間で減少している。こ の温度依存性は、次のようなモデルで理解できる。II 相内 で温度が上昇し、II-IV 転移に近づくと、分子の微小回転の エントロピーが顕著に増加して熱容量が大きくなる。相転 移が始まると、熱容量は II 相の値から IV 相の値に、相転 移の進行に伴って変化してゆく。このとき, IV 相では微小 回転のエントロピーは飽和に近く、熱容量への寄与は小さ いとすれば、熱容量の減少が理解できる。即ち、直線 A の 近傍におけるピークは、潜熱によるピークではなく、相転 移の前駆現象による熱容量の増加と、相転移に伴う熱容量 の減少に起因する、いわば見かけのピークである。IV 相内 で直線Bに向かって熱容量が増加し,BB'間で減少してい ることは、上記の「微小回転のエントロピー」を「大きな 角度の回転のエントロピー」と置き換えれば、理解できる。

3. 高圧 ac カロリメーター

従来,高圧下の高分子物性の研究に用いられた熱測定装置は,多くの場合に常圧用のDTAと基本的に同じ構造の検 出部を使用していたため,直径が20mmを超えるサイズの 試料室を持つ高圧装置であった。しかしながら,検出部に 取り付けられたヒーターの出力には限りがある一方で,検 出部は非常に大きな熱容量を持つ圧力容器とオイルに囲ま れていた。これらが試料の温度制御を難しくするという問 題があった。本稿の研究では,著者らの研究室で開発した, 新規な構造の高圧 ac カロリメーターを用いた。装置の詳細 は文献14)で報告したが,以下で概要を述べる。

圧力発生には油圧式を用いた。装置の試料室および検出 部をの構成を Fig.4 に示す。圧媒輸送用のトランスファー チューブを試料室として用い,このチューブに電流を流し て温度変調用のヒーターとした。トランスファーチューブ の圧媒を通すの穴(直径 0.635 mm)に,PTFE フィルム (Nichias Corp., No. 9001)から 0.3 mm × 0.3 mm × 235 mm の糸状に切り出した試料を,圧媒と共に挿入した。この構 造により,従来の高圧 DTA 装置よりも検出部および周囲の 熱容量を格段に小さくすることができた。また,円筒状の 穴を直接に囲っているヒーターで加熱するため,温度の内 部緩和時間(試料内の温度分布の緩和時間)が短くなり, 試料および圧媒内部の温度を,素早く且つ一様性を保ちな がら変えられるという長所もある。このことは ac カロリメ トリーでは特に重要である。さらに,直径に比べて長さが 十分に長いため,熱系が幾何学的に単純になったことも,



Fig.4 Schematic diagram of an high pressure ac calorimeter.¹⁴⁾

Arbitrary waveform generator

測定信号の安定性に寄与していると考えられる。0.1 MPa で測定した熱容量の温度依存性を Fig.5 に示す。熱容量の 大部分はトランスファーチューブと圧媒の寄与であり,試 料の寄与は全体の 1/150 程度であるが,信号の安定性は良 好であり,相転移温度近傍の熱容量の特徴が明瞭に観測さ れた。

4. 高圧下における熱容量の温度依存性

測定は圧力と平均温度(温度変調の中心温度)を一定に 保った状態で行い、測定終了後に平均温度を変化させると いう手順で進めた。圧力は 0.1 MPa から 580 MPa, 階段的 な昇温を直線で近似したときの昇温速度は 0.025~0.05 K min⁻¹, 温度変調振幅は約60 mK, 周波数は0.033 Hz とした。 この周波数では試料の速度論的効果は小さいことが、常圧 の測定で報告されているため、4)本研究では試料の熱容量 は実数であるとして解析している。圧力は圧媒などの体積 膨張により温度と共に変化するが,変化幅は90Kの温度変 化で 9.1 MPa 程度の増加と見積もられた。以下で示すデー タでは,このための補正はしていない。Fig.6 および Fig.7 に, それぞれ 0.1 MPa から 320 MPa および 320 MPa から 580 MPa における,熱容量の温度依存性を示す。熱容量曲線の 形を見やすくするため、相転移温度域の両側を結ぶ直線の バックグラウンドを引いてある。また 520 MPa と 540 MPa の曲線は、重複を避けるため上方に移動してある。0.1 MPa の結果は、Fig.2の昇温測定の結果とよく似た特徴を示して いる。Fig.8 に Fig.6 および Fig.7 のピーク位置および段差 中心から作成した温度圧力相図を示す。II-IV, IV-I, II-I (II-I' を含む), II-III, III-Iの転移線は, Fig.1の松重らによる相 図とよく合っている。一方,領域 I と領域 I'の境界線の一 致はよくない。後述のように、松重らによる境界線は主と して X 線回折の結果に基づいて引かれており、用いたデー タの違いが原因として考えられる。

200 MPa 未満の圧力では, Fig.6 から分かるように, II-IV 転移および, IV-I 転移の二つの相転移に伴う熱容量の異常 が見られる。高圧下では DSC データが無いため, acc と DSC の比較による潜熱の寄与の評価は出来ないが, (1)II-IV 転移 ではピークの低温側で熱容量が 10 K 以上の温度に亘って, 大きく且つ滑らかに立ち上がっている, (2)高温側では 5K より狭い温度範囲で熱容量が急激に減少している, (3)その 後に折れ曲がって緩やかな温度依存性を示す, (4)再び速や かに減少する, といった 0.1 MPa と類似の特徴が見られる。 従って, (1)は II 相の熱容量の増加, (2)は II-IV 転移, (3) は IV 相の熱容量, (4)は IV-I 転移, と解釈するのが妥当で ある。この解釈に従うと, II-IV 転移および IV-I 転移共に,



Fig.5 An example of measured C_p data at 0.1 MPa which contains the heat capacity of the cell and kerosene as well as PTFE sample.¹⁴



Fig.6 Temperature dependence of the heat capacity of PTFE from 0.1 to 320 MPa. Pressure of each curve is shown in the graph.¹⁴⁾

0.1 MPa と同様に、低温相よりも高温相の方が熱容量が小さいことが分かる。一方、0.1 MPa では(3)で温度上昇と共に熱容量が増加しているのに対し、高圧下では減少しているという違いがある。

200 MPa から 500 MPa までの範囲(Fig.6, Fig.7)では, IV 相は消失し、II 相からの相転移としては II-I 転移および II-I'転移が観測された。これらの相転移に伴う熱容量は、 ピークの低温側ではピーク温度より 10 K 以上低温から顕 著に立ち上がり、ピークを過ぎると5K以下の温度域で大 きく減少するという、II-IV 転移と共通な特徴が見られる。 以上より、200 MPaを境として相転移の数が減るが、熱容 量の振る舞いは,200 MPaから500 MPaの相転移と200 MPa 以下の二つの相転移は、共通の特徴を持っていることが分 かる。2節で述べたエントロピーの増加と飽和という観点 から考えると、次のように整理できる。200 MPa 未満では 分子の微小回転と大きな角度の回転が自由度として独立性 が強かったために、それらの効果が二つの相転移として観 測されたが、圧力の増加に伴って二つの自由度の独立性が 弱まり、200 MPa以上では一つの相転移に融合した。高圧 下で IV 相の熱容量が温度上昇と共に減少したことは, 大 きな角度の回転のエントロピーが, IV 相に入った段階で既 に飽和に近くなっていたことを示唆している。

I-I'境界の付近では、320 MPa の曲線に見られるように、 温度上昇と共に緩やかに低下してきた熱容量が急激に減少 している。この温度依存性は100 MPaおよび150 MPaのIV-I 転移と似ており、急激な減少の温度幅も同程度である。こ れらの類似はI-I'境界が相転移である可能性を示している。 以下では、相転移であると仮定して、I-I'境界についての考 察を述べる。

Fig.6 で II-I 境界と II-I'境界の傾きは, II 相, I 相, I 相, I 相, C 相 の 三 相 共存点で非常に近い値になっている。
Clausius-Clapeyronの式から、3 相共存点のごく近くの II-I 共存点と II-I'共存点では、ΔH/ΔV の値が互いに近いことが分かる。

② Fig.7 の 320 MPa と 400 MPa の結果を比較すると,相転移近傍の熱容量の振る舞いは II-I 転移と II-I' 転移で互いによく似ている。転移熱の寄与は不明ではあるが,この結果は接近した II-I 共存点と II-I'共存点で,I相と I'相のエンタルピーが近い値であることを示唆している。

 ③ ①②から、II-I 共存点の I 相の体積と、II-I'共存点の I' 相の体積も、互いに近い値であることになる。



Fig.7 Temperature dependence of the heat capacity of PTFE from 400 to 580 MPa. Pressure of each curve is shown in the graph. $^{14)}$

以上より,I相とΓ相は三相共存点近傍では相転移で隔てら れているが、熱力学的によく似た相であると言える。圧力 の低下と共に二相の差が小さくなり、約 300 MPaで連続的 な変化になったと考えることができる。

Fig.1 の I-I'境界は, X 線回折の結果に基づき, 分子形態 がらせんから連続的に変化して平面ジグザグに到達する位 置として描かれている。¹³⁾ この曲線は III 相が現れる圧力 のすぐ下から 0.1 MPa まで延びている。異なる実験法によ る結果であると共に,本研究では試料が無配向であったの に対し, Fig.1 では延伸試料が用いられたことも,結果が一 致しない原因として考えられる。

500 MPa 以上では III 相が出現するが, II-III 転移および III-I 転移に伴う熱容量変化は,500 MPa 以下の相転移とは 大きく異なっている。500 MPa 以下では II 相の熱容量が相 転移に近づくと大きく増加しているのに対し,II-III 転移で はそれが見られない。III-I 転移については,転移の温度幅 が広いことが松重らにより指摘されたが¹³,本研究でも同 じ傾向が見られた。

高分子の高圧研究のきっかけになった PE にも高圧相(以下では六方晶と呼ぶ)が存在するが,PE の六方晶は 300 MPa以上で通常の斜方晶結晶と液体の間に入り込む形で存在しており,斜方晶と六方晶の共存線の傾きは正である。即ち,低温相である斜方晶よりも高温相である六方晶の方が体積が大きい。高温相の方がエントロピーが高く,分子



Fig.8 Phase diagram based on the data of Figs. 6 and 7.¹⁴⁾

形態が乱れ,従って体積が大きいというのは自然な変化で ある。一方, PTFE の II-III 転移線の傾きは負であるから, 低温相である II 相よりも,高温相である III 相の方が体積 が小さい。II-III 相転移では,エントロピー増→分子形態の 乱れ→体積増という「自然な変化」にはなっていない。高 温相の方が体積が小さい物質としては,水が代表的である が,PTFE には水素結合のような強い相互作用はない。そ のような系で,エントロピー増→分子形態の乱れ→体積増 が起こらないのは,エントロピー増→分子形態の乱れ→体積増 が起こらないのは,エントロピー増→分子形態の乱れと, 分子形態の乱れ→体積増の何れが成り立っていないのか, 興味ある問題である。

5. まとめ

著者らの研究室で開発した高圧 ac カロリメーターを用 いて, PTFE 結晶の固相転移温度近傍で熱容量測定を行っ た結果について述べた。500 MPa 以下で II 相を低温相とす る転移は、回転自由度と分子形態に関する、秩序・無秩序 型の転移として理解することができる。これらの転移に共 通した特徴は、無秩序化することによるエントロピー増に 上限があることで、そのために低温相よりも高温相の熱容 量が小さくなっている。I-I'境界は相転移である可能性があ るが, I相とI'相は互いによく似た相であり, 圧力低下によ って相境界が消失している可能性がある。500 MPa 以上の 相転移は、500 MPa以下とは大きく異なっている。特に II-III 転移は、PEの斜方晶から高圧相への転移とも異なる特徴が あることを指摘した。はじめに述べたように、PTFE は単 純な分子構造でありながら、いろいろなタイプの相転移を 持つ興味深い物質である。熱容量測定は、貴重な情報を与 える有用な研究法である。

文 献

- 1) M. P. Marx and M Dole, J. Am. Chem. Soc. 77, 4771-4774 (1955).
- M. Futatsugi, T. Fukuzono, and Y. Saruyama, *Polym* Comm. 30, 22–24 (1989).
- E. Château, J.-L. Garden, O. Bourgeois, and J. Chaussy, *Appl. Phys. Lett.* 86, 151913 (2005), DOI: 10.1063/ 1.1905813.
- 4) J.-L. Garden, J. Richard, H. Guillou, and O. Bourgeois, *Thermochim. Acta*, 461, 122–136 (2007).
- 5) E. S. Clark and L. T.Muus, Z. Krist. 117, 119-127 (1962).
- 6) T. Yamamoto, J. Polym. Sci. part B, Polymer Physics 23, 771-786 (1985); DOI: 10.1002/pol.1985.180230412.
- T. Yamamoto and T Hara, *Polymer* 27, 986-992 (1986) DOI:10.1016/0032-3861(86)90061-3.
- E.B.Shirota and D.M.Singer, J. Chem. Phys. 101, 10873 (1994); DOI: 10.1063/1.467837.
- D. Mondieig, F. Rajabalee, V. Metivaud, H. A. J. Oonk, and M. A. Cuevas-Diarte 16, 786 (2004); DOI: 10.1021/ cm031169p.
- B. Wunderlich and T. Arakawa, J. Polym. Sci. Part A 2, 3697-3706 (1964); DOI: 10.1002/pol.1964.100020828.
- P. H. Geil, F. R. Anderson, B. Wunderlich, and T. Arakawa, J. Polym. Sci. Part A 2, 3707-3720 (1964); DOI: 10.1002/pol.1964.100020829.
- D. C. Bassett and B. Turner, "On the phenomenology of chain-extended crystallization in polyethylene", Phil. Mag. 29, 925-956 (1974).
- 13) K. Matsushige, R. Enoshita, T. Ide, N. Yamauchi, S. Taki, and T. Takemura, *Jpn J. Appl. Phys.* 16, 681-687 (1977).
- 14) S. Moriwaki, M. Wada, Y. Saruyama and H. Yao, J. Therm. Anal. Cal. 113, 1645–1650 (2013); DOI: 10.1007/s10973-013-3194-0.

- 15) E. S. Clark, Polymer 40, 4659-4665 (1999).
- 16) M. Kimmig, G. Strobl, and B. Stühn, *Macromolecules*. 27, 2481–2495 (1994); DOI: 10.1021/ma00087a017.