



Title	ポリエチレンの $\gamma$ 緩和に対する硝酸処理効果
Author(s)	福井, 司臣; Fukui, Shiomi; 秀島, 光夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 74, 95-101
Issue Date	1975-03-05
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41260">https://hdl.handle.net/2115/41260</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	74_95-102.pdf



## ポリエチレンの $\gamma$ 緩和に対する硝酸処理効果

福井司臣\* 秀島光夫\*

(昭和49年7月31日受理)

### Effect of Nitric Acid Treatment on $\gamma$ Relaxation of Polyethylene

Shiomi FUKUI, Teruo HIDESHIMA

(Received July 31, 1974)

#### Abstract

In order to examine the effect of fuming nitric acid treatment on the magnitude of the  $\gamma$ -relaxation in polyethylene, the temperature dependence of mechanical loss tangent was measured in the samples of polyethylene treated with fuming nitric acid at 80°C for various periods of time.

As-polymerized powder of high molecular weight linear polyethylene AC-1220 and single crystals of Sholex-6009 precipitated from 0.1% xylene solution were used as the samples and embedded in polystyrene, which was dynamically inert in the temperature region where  $\gamma$ -relaxation occurred. Loss tangent was obtained from the half width of resonance occurring in bending vibration of such a composite system.

Of the component relaxations  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  and  $\gamma_3$  constituting the  $\gamma$ -relaxation of polyethylene, the magnitudes of  $\gamma_1$  and  $\gamma_2$  relaxations were found to decrease, while that of  $\gamma_3$ -relaxation was found to increase, as the treatment time increased. These results suggest that the three relaxations are all related to the motion of molecules existing on the lamellar surfaces and/or in the interlamellar amorphous regions, since all relaxations were affected by the treatment. Especially  $\gamma_3$ -relaxation appears to be caused by the motion of cilia on the lamellar surfaces which increase by means of scission of folds in the course of the nitric acid treatment.

#### §1 緒 論

多くの結晶性高分子物質においては、1 Hz 程度の周波数で複素弾性率の温度変化を測定すると、液体窒素温度からドライアイス温度までの間に一つの顕著な緩和域が現われることが知られている。その典型的な例はポリエチレン (PE) の場合であって、線状 PE では 1 Hz で -120°C 付近にこの緩和が現われ、慣習的命名法によって  $\gamma$  緩和と呼ばれている<sup>1)</sup>。この緩和の機構については多くの説が提出されているが、当初は無定形部分の分子運動によるとする説<sup>2)~5)</sup>と、結晶部分のそれによるとする説<sup>6)</sup>が対立していた。しかしその後力学緩和ならびに酸化 PE の誘電緩和の研究から、この緩和が単一のものではなく、異なった機構による緩和が少なくとも二つ重なっていると考えられるようになった。そしてこれ等二つの緩和がそれぞれ無定形部分および

\* 応用物理学科

結晶部分の分子運動によるものであるとする説<sup>7)~9)</sup>、(これは先に述べた二つの考え方の統一である。)と二つとも無定形部分の分子運動によるとする説<sup>10),11)</sup>が提出された。

このように $\gamma$ 緩和の多重構造は力学緩和および誘電緩和によって研究されてきたのであるが、一方この緩和に寄与する分子運動は核磁気共鳴 (NMR) を用いて研究されてきた。そして Peterlin 等<sup>12)</sup>は、PE 単結晶を 80°C で 20 時間発煙硝酸で処理すると、 $\gamma$ 緩和に相当する 2 次モーメントの狭化が消滅することを報告している。彼等はこのことから、PE の  $\gamma$ 緩和はラメラ表面にある分子の折れたたみ部分や、分子末端等の無定形部分の分子運動によるものとしている。彼等の研究では  $\gamma$ 緩和の多重構造は認識されておらず、 $\gamma$ 緩和を全体として一つの緩和と見て議論する立場に立っている。しかし硝酸処理が、まず主としてラメラ表面やラメラ間に存在する無定形部分ないし準無定形部分を除去する効果をもつとされていることを<sup>13),14)</sup>考慮すると、この結果は  $\gamma$ 緩和を構成する二つの成分緩和がいずれもこのような分子部分の運動によるとする説を支持するものである。

これに対して、最近 Shen-Cirlin<sup>15)</sup>は Peterlin 等と同じ条件で発煙硝酸で処理した PE 単結晶粉末をポリスチレンで固めた系について、内部摩擦 (損失正切) の温度変化を調べた。ポリスチレンは液体窒素温度から室温までの温度域で、PE よりはるかに損失正切が小さいので、そこに現われる損失は主としてポリスチレン中に分散された PE 粉末によるものと考えることができる。Shen-Cirlin が得た結果を要約すると、(1) PE 単結晶を 80°C で 20 時間硝酸処理しても  $\gamma$ 緩和は存在し、しかも二つのロスピークからなる多重構造を示している。(2) 硝酸処理した試料を 125°C 以上で熱処理すると、二つのロスピークのうち低温側のものは消滅する。しかし高温側のピークの温度は熱処理温度によらず一定である。彼等は(1)に対しては硝酸処理によってラメラ表面やラメラ間の無定形部分がとり除かれても  $\gamma$ 緩和が存在することの証拠と解釈している。これは Peterlin 等の NMR による研究結果と逆の結果であるばかりでなく、 $\gamma$ 緩和域にはラメラ内部の分子運動にもとづくと思われる 2 種類の緩和が重なっているということになりそうである。また(2)については Sinnott<sup>6)</sup>の実験結果、すなわち熱処理温度を 100°C から 133°C にするとピーク温度が約 20°上昇する事実とは異なる結果であるが、その理由是不明であると述べている。

Shen-Cirlin の解釈が正しいか否かは、今後 PE ないしそれに類似した高分子の  $\gamma$ 緩和の分子的機構を考察する上で、重要な意味をもつと見られるので、詳細な吟味が必要である。そこで彼等の実験を検討すると次のような疑問点がある。(i) 80°C で 20 時間硝酸処理を行なっているが、処理中に局所的な温度上昇によってラメラが厚化した恐れはないか? Illers<sup>10)</sup>によれば PE 単結晶を 110°C 以上で熱処理すると、未処理試料における  $\gamma$ ピークのほかに、それより 10°ないし 20°高温側に新しいロスピークが生ずる。そしてこのピークは処理時間が長いほど絶対値が大きくなる。同様の傾向は Sinnott のデータにも明瞭に認められる。Shen-Cirlin の(1)の損失曲線は、このような熱処理をした場合に非常によく似ている。またもし熱処理効果によるものとすれば、前述の彼等の結果(2)は、硝酸処理中に局所的な高温で熱処理されてしまったために生じた新しいピークを見ているものとして説明できる。新しいピークが充分発達すれば、低温側の初めから存在した方のピークは目立たなくなるし、硝酸処理中の不測の熱処理が充分高温で行なわれていたとすれば、後の熱処理の効果は実際上温度によらなくなるからである。(ii) 種々の試料について損失正切のピーク温度や形だけを問題とし、その絶対値の増減をとり上げていないが、これを考慮する必要があるのではないか? とくに硝酸処理時間を変えたときの損失正切の大きさの変化を調べることは、 $\gamma$ 緩和を構成する各成分緩和が、果して硝酸処理の影響を受けていないかどうかを判定する重要な手がかりとなる筈である。(iii) さらに最近では PE の  $\gamma$ 緩和は二つ

でなく三つの成分緩和を含むとされているが<sup>10),11)</sup>, この第3番目の緩和は硝酸処理によってどのような影響を受けるのかが明かでない。

以上のような観点から、本研究においては、Shen-Cirlinの実験に対する再検討を含めて、硝酸処理時間の $\gamma$ 緩和に及ぼす影響を詳細に検討することを目的として、種々の線状PEを80°Cで種々の時間硝酸処理した試料について、力学的損失正切の温度変化の実験を行なった。

## §2 実験装置と試料

実験方法としては、よく知られている両端自由強制たわみ振動共振法を利用した。装置はHeijboer等<sup>16)</sup>が用いたものとほとんど同じである。はり状の試験片両端に微小鉄片を接着し、それぞれ鉄心入コイルと対向せしめる。一方のコイルを通じて種々の周波数の電流を流して試験片に強制振動を起こさせ、他方のコイルを用いて試験片の振動を検出する。このようにして得られる共振曲線から、共振周波数と半値幅を求める。本研究で用いた試験片はほとんどポリスチレンとPE粉末との混合系であるから、共振曲線からただちにPEの複素弾性率を計算することはできないので、半値幅から混合系としての損失正切を求めるのにとどめた。試験片の寸法はすべて長さ7cm、幅1cm、厚さ1mmに統一した。測定温度は-18°Cから0°Cまでである。共振周波数は測定温度に応じて500Hzから1KHzの範囲で変化したが、その変化の様子は試料によってあまり変わらない。温度制御は装置全体をガラス容器に入れ、これをドライアイスと液体窒素を充した恒温槽中に浸すことによって行なった。測定は最低温度から始めて、温度を上昇させながら行なった。温度上昇レートは約0.18°C/min.である。測定開始前に試料の温度を室温から最低温度まで下げるプロセスは急冷になるが、その条件は各試料について同等である。

試料は次の6種類を用いた。

i) 発煙硝酸で処理したAC-1220粉末とPSとの混合系。

線状PE AC-1220 ( $\bar{M}_w=2.96 \times 10^6$ )のground powder (X線結晶化度70%)を80°Cで3, 15, 72時間発煙硝酸処理した3種類の試料を作った。AC-1220を用いたのは、分子量が大きい試料の方が無定形部分が多く、硝酸処理効果が顕著に現われることが期待されたのと、処理に好都合な粉末状のものが得られたからである。処理した粉末は蒸溜水とアセトンでよく洗滌し、充分真空乾燥させる。このような粉末とスチレンモノマーを混ぜてスラリー状にしたものを70°Cで4日間加熱し、スチレンを重合固化させて試験片を作った。スチレンは重合防止剤をとり除き、initiatorとして少量のBPOを添加した。でき上がった試験片におけるPEの重量分率は処理時間3, 15, 72時間のものに対してそれぞれ0.50, 0.45, 0.45である。また比較のため未処理粉末0.48を含む試験片を作った。

ii) Sholex 6009単結晶累積膜を刻んだ粉末とPSとの混合系。

線状PE Sholex 6009 ( $\bar{M}_w=1.5 \times 10^5$ )の0.1%キシレン溶液を沸点から室温まで徐冷させながら単結晶を析出させた後濾過し、溶媒をアセトンで置換した。さらにこれを濾過して、アセトンが落ち切らないうちに1kgの錘をゼリー状の単結晶累積膜上に乗せ、そのまま室内に放置して乾燥させた後、さらに真空中で充分長時間乾燥させた。このようにしてできた累積膜をかみそりの刃で刻んで粉末にしたものをスチレンモノマーに浸し、34°Cで13日間および50°Cで1日間加熱してスチレンを重合させた。PEの重量分率は0.58である。わざわざ累積膜を作ったのは、従来多くの実験が累積膜を用いて行なわれているので、それ等との比較のためである。

iii)  $\gamma$ 線照射で架橋したSholex 6009単結晶粉末とPSとの混合系。

前述の試料(ii)と同じ条件で単結晶を作った。濾過によってアセトンを充分落してから、室

温常圧で5日間放置乾燥させ、つづいて65°Cで20日間、78°Cで1日間、80°Cで20日間真空乾燥させた。乾燥した粉末をガラス管に真空封入し、Co<sup>60</sup>のγ線を10 Mrad照射してラメラ表面に架橋を作らせた。この程度の照射量ではラメラ構造の破壊による結晶化度の変化は認められないとされている。架橋した粉末をスチレンモノマーに浸し、52°Cで16日間加熱してスチレンを重合させた。PEの重量分率は0.14である。ラメラ表面に架橋を作ったのは、硝酸処理の際に局所的溫度上昇があっても厚化し難くするためである。

iv) 架橋した Sholex 6009 単結晶粉末を硝酸処理したものと PS との混合系。

前述の試料 (iii) を 80°C で 20 時間発煙硝酸で処理した。処理後蒸留水、アセトンでよく洗滌してから充分真空乾燥させた。乾燥した粉末をスチレンモノマーに浸し、52°Cで5日間加熱してスチレンを重合させた。PEの重量分率は0.22である。この試料では処理中に不測の局所的溫度上昇が生じたとしても、ラメラの厚化は起こり難いので、ラメラ表面の浸蝕だけが生ずるものと期待される。

v) Sholex 6009 の熔融成型試料。

Sholex 6009 のペレットを5分かけて室温から160°Cまで加熱しながら加圧して行き、100 kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えながら160°Cに5分間保つ。その後150 kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えながら約3分かけて160°Cから室温まで水冷で溫度を下げる。

vi) スチレンモノマーのみを重合させた試料。

約50°Cで重合させた板状試料を充分長時間その溫度で真空乾燥させて、未反応のモノマーをとり除いた。

### §3 実験結果とその検討

Fig. 1 に試料 (v), (vi) の PE とポリスチレンに対する損失正切の溫度変化を示した。これは混合系ではないので、損失の値はそれぞれの物質に固有の値である。この溫度範囲でポリスチレ

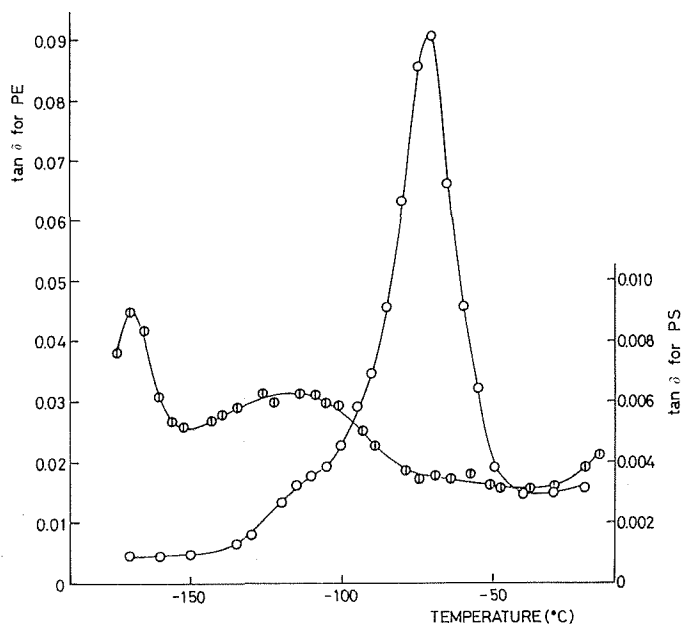


Fig. 1. Sholex-6009 およびポリスチレンの損失正切の溫度変化  
○: Sholex-6009, ⊙: ポリスチレン。Sholex-6009 に対する縦軸の値はポリスチレンの場合の5倍

ンの損失正切は PE のそれに比べて小さく、かつその温度変化もまた比較的小さいことがわかる。PE には  $-70^{\circ}\text{C}$  付近に顕著なピークと、 $-110^{\circ}\text{C}$  付近にこのピークに対する肩つきとしての緩和域が認められる。この両者を含む全体がいわゆる  $\gamma$  緩和であって、この図は  $\gamma$  緩和が少なくとも二つの成分からなることを明瞭に示している。大きいピークを  $\gamma_1$  緩和、肩つきの方を  $\gamma_2$  緩和と呼ぶことにする<sup>10), 11)</sup>。以下問題にするのは、これ等 2 成分およびここでは明瞭でないが  $\gamma_2$  より低温側にあるとされている  $\gamma_3$  緩和に対する硝酸処理の影響である。AC-1220 の熔融成型物は作り難いので、それについてのデータはないが、Sholex 6009 と大きな差はないものと思われる。

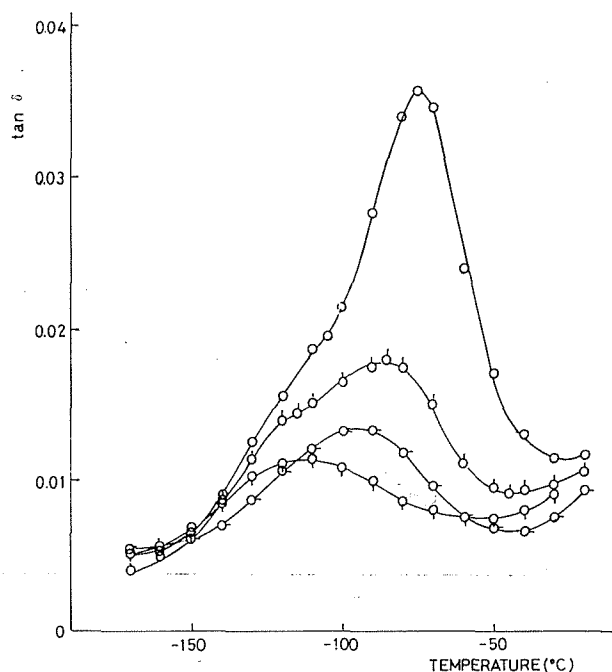


Fig. 2.  $80^{\circ}\text{C}$  で硝酸処理した AC-1220 粉末とポリスチレンとの混合系の損失正切の温度変化

○: 未処理試料, □: 3 時間処理試料  
△: 15 時間処理試料, ◇: 72 時間処理試料

Fig. 2 には AC-1220 粉末とポリスチレンとの混合系についての結果を示した。PE の重量分率は各試料でほぼ等しいので、損失正切の絶対値にも意味があると考えられる。硝酸処理していない試料の損失正切の形は Fig. 1 の Sholex 6009 の場合によく似ており、 $\gamma_1, \gamma_2$  の二つの緩和が明瞭に認められる。硝酸処理を行なうと、処理時間の増加とともにピークは減少し、ピーク温度は次第に低温へ移って行くように見える。しかし処理時間 3 時間のものとの二つとを比較するとわかるように、これは  $\gamma_1$  ピークが減少して、主たるピークの内容が  $\gamma_1$  から  $\gamma_2$  へ変って行くためと見ることができる。この場合  $\gamma_2$  もまた減少しているのかどうか問題であるが、それはこの図からは判断できない。

Fig. 3 では Fig. 2 の 15 時間処理と 72 時間処理の試料に対する損失正切を単結晶累積膜の損失正切と対比してある。PE 単結晶では  $110^{\circ}\text{C}$  以上で熱処理しないかぎり、 $\gamma_1$  は認められず、主たるピークは  $\gamma_2$  緩和であることが知られている。また低温側に肩つきとしての  $\gamma$  緩和を構成する第 3 の成分である  $\gamma_3$  緩和が認められることがある。図では  $-120^{\circ}\text{C}$  付近にわずかに肩つきとして  $\gamma_3$  緩和が認められる。この図で見ると、硝酸処理の進行につれて、 $\gamma_1$  のみならず  $\gamma_2$  も強度が減少して行くことがわかる。そしてピークがさらに低温へ移って行くことから見て、主たるピークの内容が  $\gamma_2$  から  $\gamma_3$  へ変って行くものと考えられる。さらに注目すべきことは  $\gamma_3$  緩和の強度が、硝酸処理の進行につれて増加して行くことと見られることである。

上述の傾向は単結晶試料を硝酸処理した場合に一層顕著に認められる。このことを示したのが Fig. 4 である。 $\gamma$  線照射によってラメラ表面に架橋したと見られる試料の損失正切の形は、Fig. 3 の累積膜の場合によく似ている。これを  $80^{\circ}\text{C}$  で 20 時間硝酸処理すると、 $\gamma_3$  緩和の位置に幅広いピークが生じるが、これは Fig. 3 と同じく  $\gamma_2$  が消滅して  $\gamma_3$  が増大したものと解すること

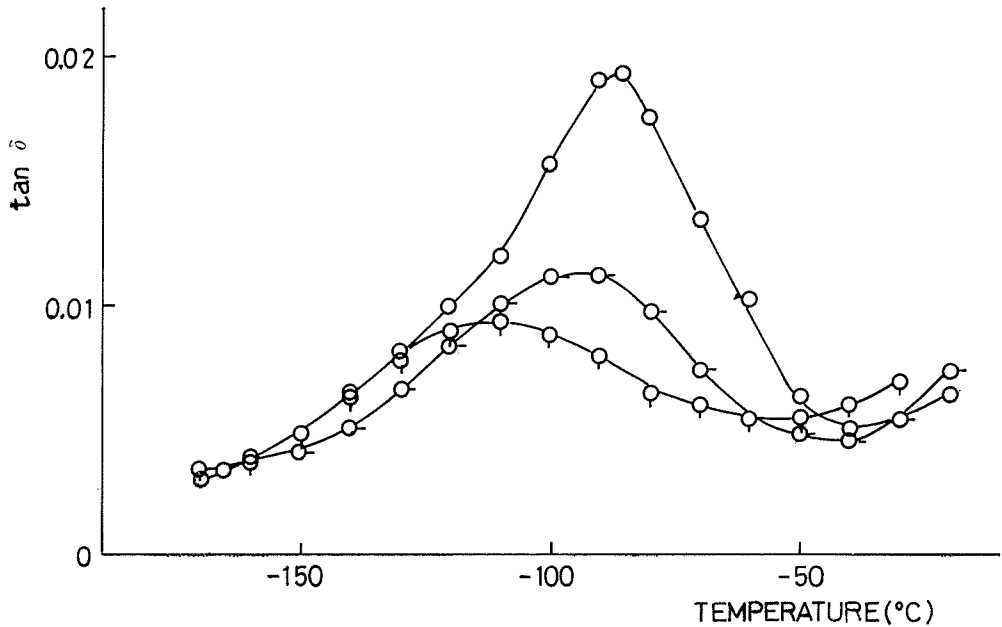


Fig. 3. Sholex-6009 単結晶累積膜とポリスチレンとの混合系の損失正切と、Fig. 2 の 15 時間および 72 時間処理試料との対比

○: Sholex-6009 単結晶累積膜粉末。□, ○: Fig. 2 と同じデータ

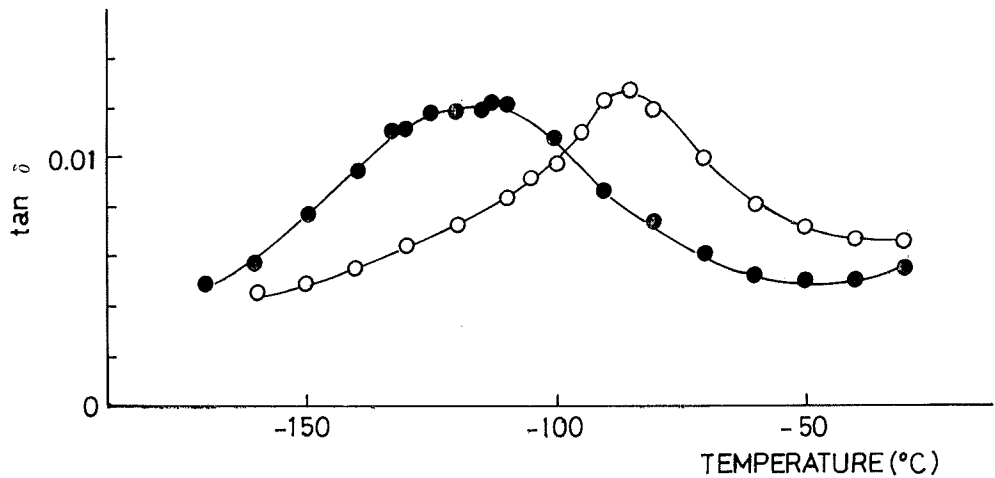


Fig. 4. Sholex-6009 単結晶被照射試料と、それを硝酸処理したものの損失正切の温度変化。いずれもポリスチレンとの混合系

○: Sholex-6009 単結晶を  $\gamma$  線で  $10^7$  rad 照射した試料  
●: 上記の試料を  $80^\circ\text{C}$  で 20 時間硝酸処理したもの

ができる。なおこの場合には Shen-Cirlin の報告にあるような硝酸処理後の多重構造は認められず、また処理後のピークの見かけ上の移動は、彼等のいうように高温側へシフトするのではなくて、低温側へシフトすることになる。

以上の結果から見ると、熔融成型試料、単結晶試料のいずれの場合でも、硝酸処理を行なっ

た後においても、たしかに“ $\gamma$ 緩和”が存在している。この意味では Shen-Cirlin の報告の通りである。しかしこのことは $\gamma$ 緩和が硝酸処理の影響を受けなかったことを意味するものではない。処理時間が増加するにつれて、 $\gamma_1$ 緩和、つづいて $\gamma_2$ 緩和が次第に大きさを減ずるとともに $\gamma_3$ 緩和は次第に大きさを増して行くという変化が生ずる。すなわち $\gamma$ 緩和を構成する各成分緩和ごとに、硝酸処理効果の現われ方が異なるのである。

PE 単結晶を発煙硝酸で処理すると、まずラメラの外側にある分子の折りたたみ部分、分子末端による hair の部分、ラメラ間の tie molecule、その他の無定形ないし準無定形部分が侵されて除去されて行き、その後で次第に侵蝕がラメラ内部へ進むことが知られている<sup>13)</sup>。この際試料に特別の処理をしなければ、硝酸による侵蝕の進行速度は初めは大きい、時間とともに減少して行くことが報告されている<sup>14)</sup>。18°C では 20 時間くらいで進行速度は非常に小さくなるが、このくらいの時間でラメラ表面の折りたたみ部分はほとんど全部切断されて hair となり、そこにカルボン酸が生ずるとい報告<sup>17)</sup>がある。

我々の実験結果によると、 $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$ 緩和はいずれも緩和強度が処理時間の初期において急激に減少するのであるから、ともにラメラ表面ないしラメラ間に存在する分子部分の運動に関係する緩和と解することができる。AC-1220 においては、単結晶に比べて硝酸処理効果の発現に時間がかかるようであるが、これは試料中への硝酸の浸透のしやすさの差異によるものと思われる。また $\gamma_3$ 緩和は硝酸処理の進行とともに緩和強度が増大することから見て、ラメラ表面に生じる hair の運動に関係する緩和と考えるのが妥当と思われる。

ここでは各緩和の分子的機構についてはこれ以上立ち入らないが、これ等の結果は先に報告した酸化 PE の誘電緩和の研究から得られた結果と<sup>11)</sup>よく対応して、それを裏づけるとともに、 $\gamma_3$ 緩和の分子的機構に関して新しい手がかりを与えるものと思われる。また Shen-Cirlin の実験においては、やはり硝酸処理に際して、局所的な温度上昇によるラメラの厚化が生じていた疑いが強いと思われる。

## 文 献

- 1) N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams: *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, (1967), John Wiley and Sons.
- 2) K. Schmieder and K. Wolf: *Kolloid-Z.*, 134, (1953), 149.
- 3) D. E. Kline, J. A. Sauer and A. E. Woodward: *J. Polym. Sci.* 22, (1956), 455.
- 4) D. H. Willbourn: *Trans. Farad. Soc.*, 54 (1958) 717.
- 5) W. Pechhold, S. Blasenbrey and S. Woerner: *Kolloid-Z. u. Z. Polym.*, 189. (1963), 14.
- 6) K. M. Sinnott: *J. Appl. Phys.*, 37 (1966), 3385.
- 7) J. D. Hoffmann, G. Williams and E. Passaglia: *J. Polym. Sci.*, C 14 (1966), 173.
- 8) R. W. Gray and N. G. McCrum: *J. Polym. Sci.*, (A-2) 7 (1969), 1329.
- 9) M. Matsui, R. Masui and Y. Wada: *Polymer J.*, 2 (1971), 134.
- 10) K. H. Illers: *Kolloid-Z. u. Z. Polym.*, 231 (1969), 622.
- 11) M. Kakizaki and T. Hideshima: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B 8 (3-4) (1973), 367.
- 12) H. G. Olf and A. Peterlin: *Kolloid-Z. u. Z. Polym.*, 215 (1967), 97.
- 13) A. Peterlin and G. Meinel: *Polymer Letters*, 3 (1965), 1059.
- 14) A. Keller and Y. Udagawa: *J. Polym. Sci.*, A-2, 9 (1971), 1973.
- 15) M. Shen and E. H. Cirlin: *J. Macromol. Sci.-Phys.* B 4 (4) (1970), 947.
- 16) J. Heijboer; P. Dekking and A. J. Stavermann: *Proc. Second Int. Congr. Rheology* (1953), p. 123 Oxford.
- 17) 高松俊昭, 古永捷慶: *理化学研究所報告*, 44 (1968), 224.