



|                  |   |
|------------------|---|
| Title            | 液体窒素温度で粉碎したポリエチレンの緩和現象  |
| Author(s)        | 穴田, 有一; Anada, Yuichi; 柿崎, 磨恵子 他  |
| Citation         | 北海道大學工學部研究報告, 125, 155-167  |
| Issue Date       | 1985-03-29  |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/41908">https://hdl.handle.net/2115/41908</a> |
| Type             | departmental bulletin paper   |
| File Information | 125_155-168.pdf   |



## 液体窒素温度で粉碎したポリエチレンの緩和現象

穴田 有 一\* 柿崎 磨恵子\*\* 秀島 光夫\*\*

(昭和59年11月30日受理)

### Relaxation Phenomena in Polyethylene Pulverized at Liquid Nitrogen Temperature

Yuichi ANADA, Maeko KAKIZAKI and Teruo HIDESHIMA

(Received November 30, 1984)

#### Abstract

NMR second moment, mobile fraction, Yong's loss modulus and loss permittivity were measured from  $-180^{\circ}\text{C}$  to  $120^{\circ}\text{C}$  for the polyethylene pulverized at liquid nitrogen temperature and kept in air at room temperature for a sufficiently long time. Intrinsic viscosity and melting temperature of this sample were also measured. Change in second moment vs. temperature curve was hardly observed for the  $\gamma_3$ -process in the pulverized sample, and intrinsic viscosity in that sample was also not changed. As the strength of the  $\gamma_3$ -process represented by the change in second moment was related to the number of ciliary chains and intrinsic viscosity was proportional to a power function of molecular weight, it seemed that scission of molecular chains scarcely occurred, if any, in the pulverized sample. On the other hand, the strength of the NMR  $\gamma_2$ - and  $\alpha'$ -processes, which was related to the number of folded chains in the surface layer of lamella, increased.

Corresponding change in the relaxation strength was observed for the mechanical and dielectric relaxations. The DSC thermogram shows that fusion of lamellae in the pulverized sample started from lower temperature than in the unpulverized sample.

#### 1. 序 論

通常最も問題となる高分子物質の破壊原因に対応して考えられる試料処理としては、酸による化学処理、空気中での放射線照射および固体の粉碎のような機械的処理があるが、われわれはこれまでに、これらのうち前二者に対応する発煙硝酸処理および空気中における  $100\text{ Mrad}$  程度の  $\gamma$ -線照射を施したポリエチレン固体の緩和現象の変化について検討してきた<sup>1)~3)</sup>。そして、これらの外部作用を及ぼした試料では、ラメラ晶表面層折りたたみ鎖 (folded chain) などの非結晶分子鎖の酸化切断で生じる末端鎖 (ciliary chain) の運動にもとづく緩和現象が、結晶緩和とともに液体窒素温度以上の温度範囲における物性を支配していることを、広幅核磁気共鳴吸収 (広幅 NMR)、力学緩和、誘電緩和の実験から明らかにしてきた。

本論文は、硝酸処理、空気中での  $\gamma$ -線照射と並んで重要な破壊原因の1つである機械的処理を

\* 現在 苫小牧高専

\*\* 応用物理学科 応用物性学第二講座

施したポリエチレン固体の緩和現象を明らかにすることを目的としている。

液体窒素温度において、ボールミル粉碎、鋸による切断などの方法でポリエチレン固体を破壊するとき、ポリエチレン主鎖が切断されるという実験結果が多くの研究者によって指摘されている<sup>4)5)</sup>。また、相馬らによると、ポリエチレン主鎖の切断部分は酸素と反応しやすい<sup>4)</sup>。もしも、液体窒素温度で粉碎されたポリエチレンに多量の主鎖切断が生じ、これが室温においても残存しているならば、この試料の緩和現象にも硝酸処理または空気中における100Mrad程度の $\gamma$ -線照射を施したときのような変化が生じると考えられる。すなわち、広幅 NMR スペクトルの狭化においては、折りたたみ鎖の運動に関係する  $\gamma_2$ -および  $\alpha'$ -プロセス、ラメラ間無定形分子鎖の運動に関係する  $\gamma_1$ -および  $\beta$ -プロセスが消滅するとともに、末端鎖の運動に関係する  $\gamma_3$ -および  $\beta'$ -プロセスが顕著になることが、液体窒素温度以上の温度範囲で期待され、力学緩和および誘電緩和についても対応する緩和現象の変化が期待されるのである<sup>1)~3)</sup>。

本研究では、液体窒素温度で衝撃法によって粉碎したあと長時間室温に保存したポリエチレンの分子運動と物性を広幅 NMR、力学および誘電測定によって調べ、典型的な酸化劣化試料である硝酸処理ポリエチレンの場合と比較検討するとともに、この試料の固有粘度および融解温度を測定し、分子鎖の切断、ラメラ晶の変形などのマイクロ構造上の変化についても検討する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

線状ポリエチレンSholex 5065ペレットおよびその粉碎試料を用いた。

粉碎器として、“Freezer Mill” (FTEX 社, U. S. A.) を使用し、液体窒素温度で衝撃法によってペレットを粉碎し、粉末化した。粉碎セルは、内径25mm、深さ100mmのスチール製円筒で、内部に直径10mm、長さ60mmの永久磁石化された衝撃棒が挿入されている。1回につき約3gのペレットをセル内に入れ、セルの周囲を液体窒素で満たしたあと、セルを激しく円弧状に運動させて、約5分間衝撃を与えた。なお、粉碎前に、ペレットを入れたセルを粉碎器の液体窒素槽に浸して約5分間予冷した。

こうして得られた粉碎試料を約3年間室温、空気中に放置したのち、一部は80°Cで16時間真空下で熱処理した。

広幅 NMR 測定に使用する試料は、測定用ガラス管に詰め $10^{-3}$ atmまで減圧したのちに封管した。力学および誘電測定に使用する粉碎試料は、室温、空気中で $5 \times 10^8$ dyn/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧成形して得た。力学測定用試料片の寸法は、厚さ0.1cm、幅0.7cm、長さ8.0cmであり、誘電測定用試料片は厚さ0.086cmの円板状である。また、力学および誘電測定に使用する未粉碎試料は、ペレットを熔融状態から室温まで徐冷成形したものをを用いた。

### 2.2 測定

固有粘度は、粉碎および未粉碎試料のデカリン溶液の135°Cにおける粘度をオストワルド粘度計を用いて測定することによって求めた。粘度計の毛管内径は0.5mmで、一定容積の液体が毛管を通過する時間は90秒から150秒の間であった。溶液の濃度は0.09g/100mlから0.46g/100mlの間で調製した。

融解温度の測定には、理学電気(株)製 MJ810DAS 低温型示差走査熱量計 (DSC) を用い、昇温速度10°C/minで融解にともなう吸熱のサーモグラムを測定した。試料の重量は0.005gで、標準側には空(空気)の試料皿を用いた。

広幅 NMR 測定には、日本電子㈱製 JNM-W-40型スペクトロメーターを使用し、 $-160^{\circ}\text{C}$  から  $120^{\circ}\text{C}$  までの温度範囲で、線幅、2次能率および **mobile fraction** を測定した。

力学測定には、両端自由強制たわみ振動共振法<sup>6)</sup>を利用し、 $-180^{\circ}\text{C}$  から  $-50^{\circ}\text{C}$  までの温度範囲で損失弾性率を測定した。共振周波数は、約200Hzである。

誘電測定には、安藤電気㈱製 TR-10C 型誘電体損測定器を使用し、 $-180^{\circ}\text{C}$  から  $90^{\circ}\text{C}$  までの温度範囲で損失誘電率を測定した。

### 3. 実験結果とその検討

#### 3.1 固有粘度とサーモグラム

粉砕試料および未粉砕試料のデカリン溶液について測定した比粘度  $\eta_{sp}$  を図1に示す。溶液の濃度  $C$  に対する  $\eta_{sp}$  の比を濃度0に外挿した値は固有粘度  $[\eta]$  になるが、ここでは、Tung<sup>7)</sup>の方法で濃度に対する外挿を行った。この図から明らかなように、粉砕によって固有粘度はほとんど変化しない。よく知られているように、固有粘度は溶質分子の分子量のべき乗に比例するので、この実験結果は粉砕試料と未粉砕試料の分子量が等しいことを示している。したがって、試料の粉砕によってポリエチレン主鎖が切断されているとしてもごく少量であり、平均分子量に影響を与える程には到らないと考えられる。

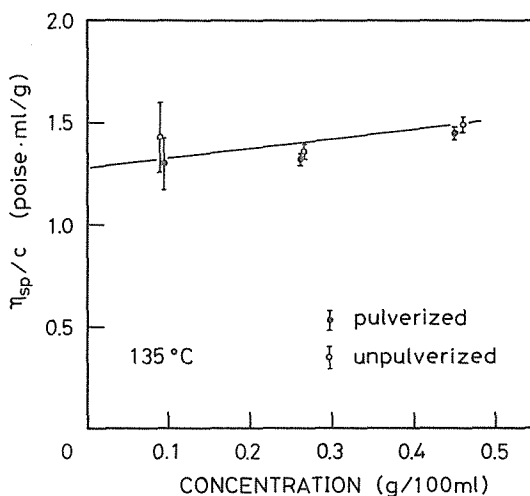


図1 粉砕および未粉砕ポリエチレンの比粘度

図2に料砕試料および未粉砕試料のDSCサーモグラムを示す。高分子系の融解温度をきめる方法については諸説があるが、この図に破線で示したように融解のピークからサーモグラム上で低温へ外挿して得られる融解開始温度  $T_s$  は、試料の重量および昇温速度によらず一定の値になることが知られている<sup>3),8),9)</sup>。図2から明らかなように、融解開始温度  $T_s$  は粉砕後も変化しない。また、サーモグラムの形も変化しないが、融解ピークより高温側のベースラインを低温へ内挿したときのサーモグラム上での交点は、粉砕試料の方が約  $4^{\circ}\text{C}$  低温になる。ポリエチレンの融解温度は、ラメラ晶の分子鎖折りたたみ面に垂直な方向の厚さに対応していること<sup>10)</sup>、ラメラ晶の厚さは粉砕によってほとんど変化しないと考えられる。ただし、粉砕試料のサーモグラムがやや低温から吸熱を示すことは、この試料に薄いラメラ晶が少量存在することを示唆する。

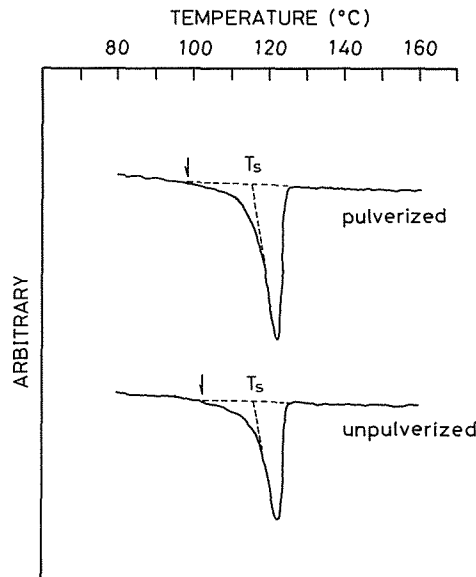


図2 粉碎および未粉碎ポリエチレンのDSCサーモグラム

### 3. 2 広幅核磁気共鳴吸収

80°Cで30時間硝酸処理したポリエチレン (Sholex 6009) の2次能率の温度依存性を未処理試料の測定結果とともに図3に示す<sup>3)</sup>。試料の硝酸処理によって、折りたたみ鎖の運動に関する $\gamma_2$ -および $\alpha'$ -プロセス、さらに無定形鎖の運動に関する $\gamma_1$ -プロセスは消滅するとともに、未処理試料では明瞭には観測されなかった末端鎖の運動に関する $\gamma_3$ -および $\beta'$ -プロセスが現れる。

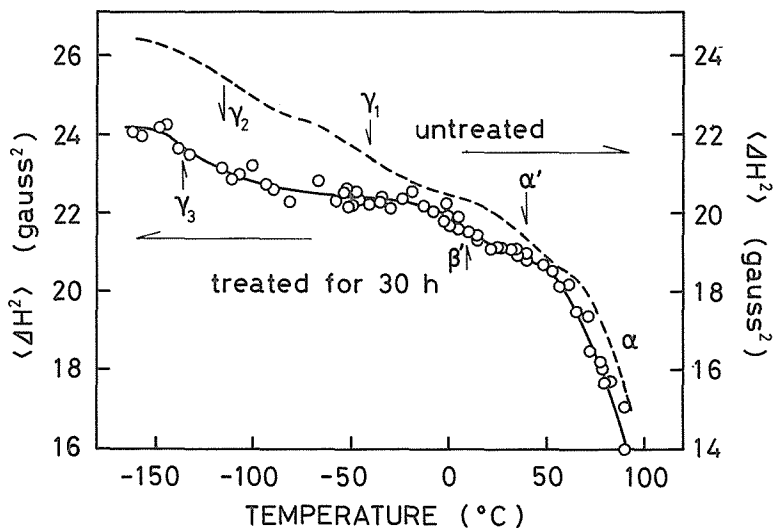


図3 80°Cで30時間硝酸処理したポリエチレンおよび未処理ポリエチレンの2次能率の温度依存性 (参考文献, 3))

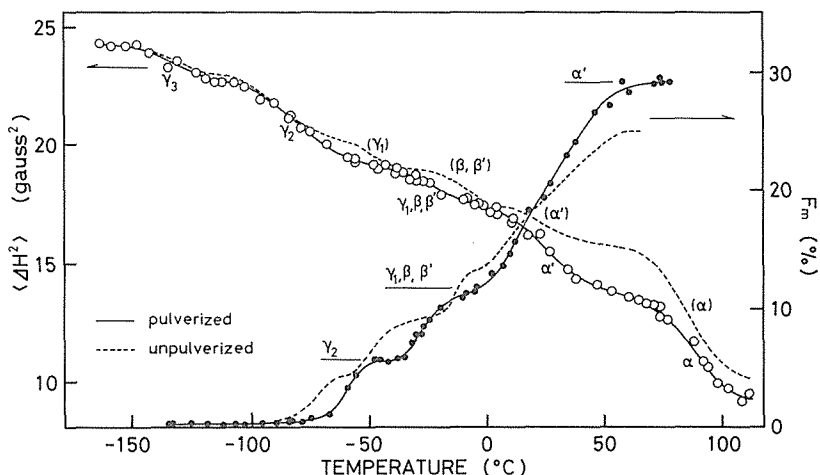


図4 粉碎ポリエチレンおよび未粉碎ポリエチレンの2次能率および mobile fraction の温度依存性

表1 各種ポリエチレンの分岐度

|                          | number of branches (Et/1000 CH <sub>2</sub> ) |
|--------------------------|---|
| Sholex 5065 (pellet)     | 6.1   |
| Sholex 5065 (pulverized) | 6.1   |
| Sholex 6009              | 1.1   |
| Sholex 6050              | 2.0   |

図4には、粉碎試料および未粉碎試料について測定した2次能率および mobile fraction を示す。いずれの試料にも  $\gamma_3$ -プロセスは明瞭に観測されるが、粉碎によってその強度(狭化の落ち幅)は変化しない。図3に示した未処理試料、Sholex 6009には  $\gamma_3$ -プロセスが観測されないにもかかわらず、未粉碎のSholex 5065に  $\gamma_3$ -プロセスが観測されるのは、両試料の分岐度の違いによると考えられる。山田-柿崎-秀島<sup>11)</sup>が行った分岐ポリエチレンの力学緩和の研究によると、分岐度が増加するのにもなって  $\gamma_3$ -緩和の強度が増大する。表1に示したように、Sholex 5065はSholex 6009に比べ約6倍の分岐度をもつ。したがって、折りたたみ鎖の切断をともなう試料処理を施さなくても、 $\gamma_3$ -プロセスが明瞭に観測されたものと考えられる。末端鎖の運動に関する  $\gamma_3$ -プロセスが未粉碎試料に観測されていたとしても、粉碎によって非結晶分子鎖が多量に切断されるならば、 $\gamma_3$ -プロセスの強度は増大するはずである。しかし図4から明らかのように、粉碎による  $\gamma_3$ -プロセスの強度の増大は認められない。しかも、折りたたみ鎖の運動に関する  $\gamma_2$ -および  $\alpha'$ -プロセスは依然として明瞭に観測され、硝酸処理を施したときに消滅することはない。したがって、粉碎試料で折りたたみ鎖の切断が生じているとは考えられない。これは、前節で示した固有粘度の測定結果とも対応する。

未粉碎試料では、 $-20^{\circ}\text{C}$ から $10^{\circ}\text{C}$ にかけて2次能率に階段状の変化が観測されるが、 $\gamma_3$ -プロセスと同様に末端鎖の運動に関する  $\beta'$ -プロセスはこの温度範囲に存在すると考えられる。しかし、この温度域には無定形鎖のミクロブラウン運動に特徴的なNMR吸収スペクトル狭幅成分の狭化<sup>12)</sup>も観測されたので、2次能率の階段状の変化には  $\beta$ -および  $\beta'$ -プロセスの両方が関係して

いると考えられる。粉碎試料では、 $\gamma_1$ - $\beta$ -および $\beta'$ -プロセスに対応する2次能率および **mobile fraction** の変化域は分離して観測されず、これらの温度域で1つの変化域を示す。このように、 $\beta'$ -プロセスは粉碎、未粉碎いずれの試料についても分離して観測されないの、ここに示した実験結果から、 $\beta'$ -プロセスの強度の変化について議論することはできない。むしろ、図4で注目されるのは、粉碎によって $\gamma_2$ -および $\alpha'$ -プロセスに対応する2次能率および **mobile fraction** の変化量が増大していることである。

角館-秀島<sup>12)</sup>によると、**mobile fraction** からポリエチレンの結晶化度を求めるときは $\alpha'$ -プロセスが終了した温度での値を用いなければならない。言いかえれば、この温度における **mobile fraction** が結晶相以外に属する分子鎖の分率すなわち非結晶度になる。粉碎試料および未粉碎試料の非結晶度を表2に示す。誤差を考慮しても粉碎によって非結晶部分は増加していることがわかる。また、この表には $\gamma_2$ -および $\alpha'$ -プロセスに対応する **mobile fraction** および2次能率の変化量も示してあるが、これらのプロセスの **mobile fraction** の変化量が非結晶度に占める割合は、59%から76%に増大している。したがって、粉碎試料における非結晶度の増大は、 $\gamma_2$ -および $\alpha'$ -プロセスのもとになる折りたたみ鎖の増加に起因すると考えられる。

表2 粉碎ポリエチレン、未粉碎ポリエチレンおよび粉碎後80°Cで16時間熱処理したポリエチレンの **mobile fraction** および2次能率の変化

| mobile fraction         | unpulverized              | pulverized | pulverized & annealed (80°C, 16h) | error     |
|-------------------------|---------------------------|------------|-----------------------------------|-----------|
| second moment           | (pellet)                  |            |                                   |           |
| $\gamma_2$              | (%) 3.8                   | 5.0        | 3.5                               | $\pm 0.2$ |
|                         | (gauss <sup>2</sup> ) 5.4 | 7.4        | 5.7                               | $\pm 0.3$ |
| $\alpha'$               | (%) 11.0                  | 17.0       | 10.7                              | $\pm 0.4$ |
|                         | (gauss <sup>2</sup> ) 3.8 | 8.2        | 3.8                               | $\pm 0.3$ |
| $\gamma_2$ & $\alpha'$  | (%) 14.8                  | 22.0       | 14.2                              | $\pm 0.6$ |
|                         | (gauss <sup>2</sup> ) 9.2 | 15.6       | 9.5                               | $\pm 0.6$ |
| non-crystallinity       | (%) 25.0                  | 29.0       | 25.3                              | $\pm 0.4$ |
| fraction of folds       |                           |            |                                   |           |
| in non-crystalline part | 59 (%)                    | 76         | 56                                | $\pm 3$   |

図5 (a), (b)に粉碎、未粉碎および粉碎後熱処理した試料の $\alpha'$ -プロセスに対応する2次能率および **mobile fraction** の比較を示す。粉碎によって2次能率および **mobile fraction** の変化量は増大するが、熱処理を施すと未粉碎試料の変化量に戻る。図6 (a), (b)に $\gamma_2$ -プロセスについての同様な比較を示すが、2次能率および **mobile fraction** の変化量は、粉碎およびその後の熱処理によって $\alpha'$ -プロセスの場合と同様な変化を示す。

粉碎試料および未粉碎試料の $\alpha'$ -プロセスについて求めた基準温度50°Cにおける相関時間スペクトル  $I(\tau)$  を図7に示す。図ではスペクトルの形を比較するために縦軸方向に平行移動し、ピークの値を未粉碎試料のピークにあわせてある。スペクトルの導出には、柿崎-秀島<sup>13)</sup>がNMR $\alpha'$ -プロセスに対応する誘電的 $\alpha$ -緩和について明らかにした緩和地図から得られる活性化エネルギー、25Kcal/mol、を用い、相関時間の温度依存性をArrheniusタイプとしたうえで、次の公式<sup>1)</sup>を用いた。

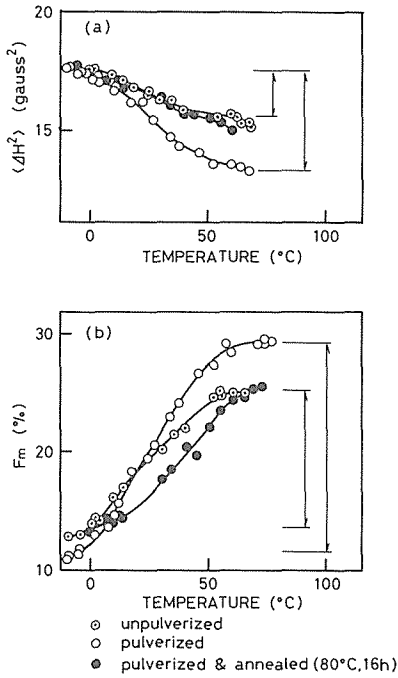


図5 粉碎ポリエチレン、未粉碎ポリエチレンおよび粉碎後80°Cで16時間熱処理したポリエチレンの $\alpha'$ -プロセス (a) 2次能率 (b) mobile fraction

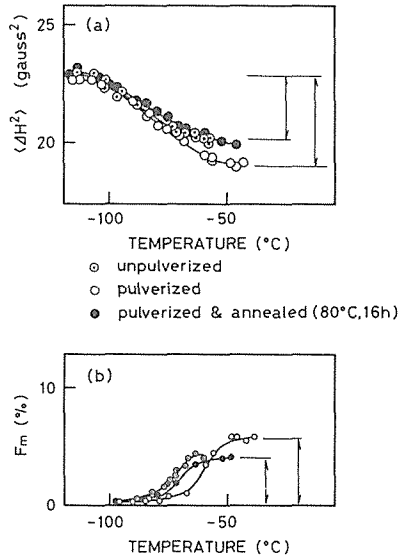


図6 粉碎ポリエチレン、未粉碎ポリエチレンおよび粉碎後80°Cで16時間熱処理したポリエチレンの $\gamma_2$ -プロセス (a) 2次能率 (b) mobile fraction

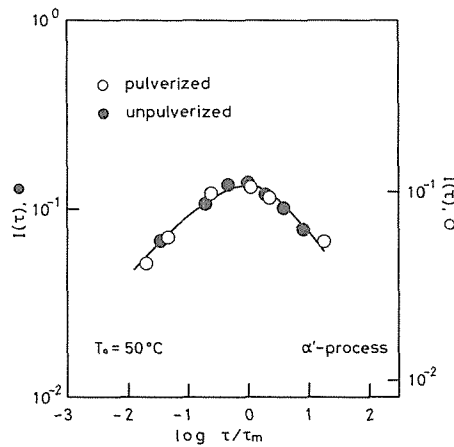


図7 粉碎ポリエチレンと未粉碎ポリエチレンの $\alpha'$ -プロセスのNMR 相関時間スペクトル

$$I(\tau) = \frac{\left(\frac{4\alpha}{\pi}\right)\left(\frac{1}{T_2}\right)^2\left(\frac{d \ln T_2}{d \ln a_T}\right)}{\delta \langle \Delta \omega^2 \rangle} \left| \frac{T_2}{a_T} = \tau \right. \quad (1)$$

ここで、 $\delta \langle \Delta \omega^2 \rangle$ は注目するプロセスの、角周波数単位で表した2次能率の変化量であり、 $T_2$ はスピン-スピン緩和時間である。また、 $a_T$ は力学緩和、誘電緩和に対して導入されたシフトファクターであり、 $\alpha$ は吸収スペクトルの形できまる1のオーダーの定数である。(1)式を実際に計算するときには、次の関係を利用して $T_2$ のかわりに磁場単位で表した2次能率 $\langle \Delta H^2 \rangle$ を用いる。

$$\frac{1}{T_2} = \sqrt{\langle \Delta \omega^2 \rangle} = \gamma \sqrt{\langle \Delta H^2 \rangle} \quad (2)$$

ここで、 $\gamma$ は共鳴核の磁気回転比である。図7から明らかなように、粉碎試料および未粉碎試料の相関時間スペクトルは同じ形をしているので、これらの $\alpha'$ -プロセスが同じ分子運動様式に関係するものであることが確かめられる。

ここまで示した広幅NMRの実験結果に対する説明では、粉碎試料に観測された各狭化プロセスは、その温度域が未粉碎試料に観測された各狭化プロセスと同じであることから、それぞれ同じ分子運動様式に関係するものであると暗黙のうちに仮定していたが、NMR相関時間スペクトルの形の比較によってもこれが妥当な仮定であることが裏づけられたことになる。

以上の考察からわかるように、粉碎試料に対する広幅NMRの実験結果は、試料の粉碎によってラメラ晶表面層の折りたたみ鎖が増加していることを示している。さらに、粉碎によって増加した折りたたみ鎖がその後の熱処理で減少し再びもとに戻ることを、および前節で示したように粉碎によって多量の分子鎖の切断が生じていないことを考慮すると、粉碎試料における折りたたみ鎖の増加は分子鎖の切断をとまなわないラメラ晶の変形によって生じると考えられる。また、粉碎によって融解温度 $T_s$ は変化しないので、ラメラ晶の厚化、薄化などは生じていないと考えられる。

これらの実験結果から粉碎によるマイクロ構造上の変化について以下のような推論が可能である。(1)粉碎時に試料内部に生じる応力によってラメラ晶に折りたたみ面に垂直な“割れ”が生じ、そのさい、ラメラ晶側面に一種のtie moleculeが生じる。(2)本実験で用いた試料は室温に長時間保存してあるので、その間にこのtie moleculeは結晶化するが、結晶化温度が低いのでここで生じるラメラ晶は未粉碎試料におけるラメラ晶に比べてはるかに薄いと考えられる。(3)粉碎試料を80°C程度で熱処理すると、薄いラメラ晶が厚化して未粉碎試料のラメラ晶と同程度の厚さに戻るが、80°C程度の熱処理では粉碎前のラメラ晶が復元されるような変化は起らず、ラメラ晶は依然として“割れ”た状態にある。

粉碎試料のNMR測定は(2)の状態で行ったことになるが、この段階では未粉碎試料よりも折りたたみ鎖は増加している。このモデルでは薄いラメラ晶が80°C程度の熱処理で厚化することから、このラメラ晶の融解温度が約80°Cであると仮定し、折りたたみ鎖の増加量を推定してみる。Illersらが報告している融解温度-ラメラ厚ダイヤグラム<sup>10)</sup>から、融解温度80°Cのラメラ晶coreの厚さを求めると約50Åになる。また、未粉碎試料のラメラ晶は融解温度が116°C(図2)であるから、同じダイヤグラムを用いてラメラ晶coreの厚さを求めると約100Åになる。この場合、未粉碎試料のラメラ晶を構成する分子鎖の直鎖状部分が粉碎によってわずか7%減少して薄いラメラ晶になると、折りたたみ鎖は試料全体で約7%増加し、実測されたmobile fractionの増加量を与えることになる。また、粉碎試料で推定される薄いラメラ晶がこのようにごく少量であるこ

とは、粉碎試料の DSC サーモグラムが数°C 低温から吸熱を示すこと (図 2) とも対応する。

黒川-相馬<sup>15)</sup>は、液体窒素温度でボールミル粉碎したポリエチレンに関する X-線の研究から、粉碎試料では微結晶サイズが減少することを指摘しているが、これはここで仮定したモデルから説明することができる。

### 3.3 力学緩和と誘電緩和

広幅 NMR の検討により、液体窒素温度で行った粉碎の影響は  $\alpha'$ -プロセスおよび  $\gamma_2$ -プロセスに顕著に現われることが明らかになった。本節では、これらに対応する力学緩和と誘電緩和について検討する。山田-柿崎-秀島<sup>16)</sup>によると NMR  $\alpha'$ -プロセスに対応する力学緩和は観測されないの、力学緩和の検討は NMR  $\gamma_2$ -プロセスに対応する力学的  $\gamma_2$ -緩和について行う。

図 8 に粉碎試料と未粉碎試料について測定した損失弾性率の温度依存性を示す。“ $\gamma$ ”-緩和域各緩和ピークの温度範囲を緩和地図<sup>11,12)</sup>から求め図中に示すが、これらの温度範囲と比較すると  $\gamma_1$ -緩和域で損失弾性率は小さくなり、 $\gamma_2$ -緩和域から  $\gamma_3$ -緩和の温度域にかけて損失弾性率は大きくなる。とくに、粉碎試料の損失ピーク温度は  $\gamma_2$ -緩和ピークの温度に一致することから、この実験結果は粉碎によって“ $\gamma$ ”-緩和域で支配的な緩和が  $\gamma_1$ -緩和から  $\gamma_2$ -緩和に変化したことを示唆する。

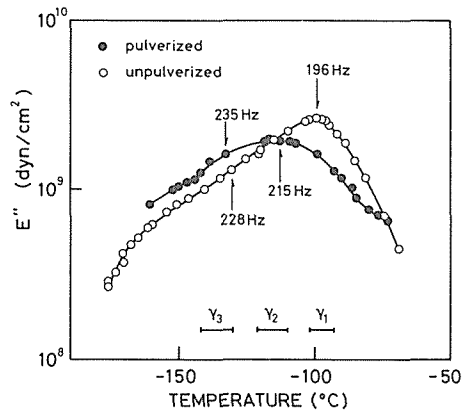


図 8 粉碎ポリエチレンと未粉碎ポリエチレンの“ $\gamma$ ”-緩和域における損失弾性率

粉碎試料の損失弾性率が  $\gamma_2$ -緩和と  $\gamma_3$ -緩和だけの寄与からなるものと仮定して、損失曲線から  $\gamma_2$ -緩和と  $\gamma_3$ -緩和を分離した結果を図 9 に示す。そのさいに、角周波数  $\omega_0$  で観測したときに温度  $T$  の関数として表わされる損失弾性率 (損失ヤング率) を成分緩和の緩和スペクトルの重ね合せで表わす次の公式<sup>2)</sup>を用いた。

$$E''(\omega_0, T) = \sum_{i=2,3} CA_{\gamma_i} h_{\gamma_i}(\tau) \left| \log \tau = -\log \omega_0 - \frac{\Delta H_{\gamma_i}}{2.3R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0\gamma_i}} \right) \right. \quad (3)$$

ここで、 $h_{\gamma_1}(\tau)$  は  $\gamma_1$ -緩和の規格化された緩和スペクトル、 $A_{\gamma_1}$  はその緩和強度、 $C$  は定数である。緩和スペクトルとしてすでに知られているもの<sup>11,11,17)</sup>を用い、これらを定数倍して重ね合わせたものが実測された損失曲線  $E''(\omega_0, T)$  に合うように  $\gamma_1$ -緩和の損失曲線をきめるが、そのさいに活性化エネルギー  $\Delta H_{\gamma_1}$  は  $\gamma_2$ -緩和については  $11 \text{ Kcal/mol}$ <sup>11)</sup>、 $\gamma_3$ -緩和については  $6 \text{ Kcal/mol}$ <sup>11,11)</sup>とした。損失曲線で未知の部分は図に点線で示したように直線を仮定した。 $\gamma_1$ -緩和ピークの温度  $T_{0,\gamma_1}$  には図 8 に示したように約  $\pm 5^\circ\text{C}$  の任意性がある。

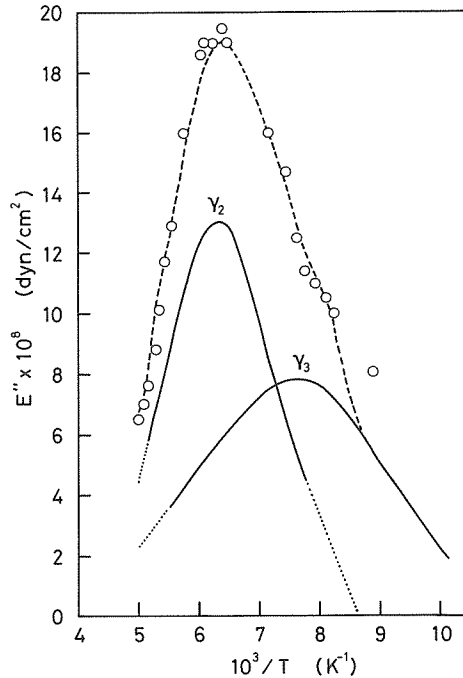


図9 粉碎ポリエチレンの“ $\gamma$ ”緩和域における損失弾性率から求めた  $\gamma_2$ -および  $\gamma_3$ -緩和による損失曲線  
 ○：実測値      ———：  $\gamma_2$ -および  $\gamma_3$ -緩和  
 ————：  $\gamma_2$ および  $\gamma_3$ -緩和の重ね合せ曲線  
 ……：外挿値

図 9 に示したように、(3)式にしたがって合成した損失曲線(破線)は実測されたものと一致することから、粉碎試料の“ $\gamma$ ”緩和域には  $\gamma_2$ -緩和と  $\gamma_3$ -緩和だけが存在するとみなせるとともに、この緩和域では  $\gamma_2$ -緩和が支配的な緩和であることがわかる。したがって、力学緩和においても広幅 NMR の測定結果に対応する変化が生じていると考えられる。

粉碎試料および未粉碎試料について行った損失誘電率の測定結果を図 10 に示す。各試料ともそのままでは損失誘電率が小さく精度のよいデータが得られなかったので、ポリエチレンの誘電緩和の測定でよく行われるように、各試料を空气中で  $\gamma$ -線照射することによって酸化してから測定した。分子運動に影響を与えない程度の極性基を導入するために照射線量を  $2 \text{ Mrad}$  としたが<sup>13)</sup>、未照射の試料でも比較的精度のよいデータが得られる  $100 \text{ kHz}$  で測定した損失曲線を  $2 \text{ Mrad}$  照射粉碎試料と未照射粉碎試料について比較したところ、両者の形はよく一致し、酸化による分

子運動への影響がないことが確認された<sup>3)</sup>。また、同一線量で照射した試料でも導入される極性基の数が同じであるとは限らないので、損失誘電率の絶対値を比較しても意味がない。そこで、図10では $\gamma$ -線による酸化処理を施した粉砕および未粉砕試料の損失曲線を互いに縦方向にずらして形を比較した。また、測定周波数が低いほど“ $\gamma$ ”-緩和域各緩和は分離されて観測されるので、ここでは110Hzで測定した結果を示した。

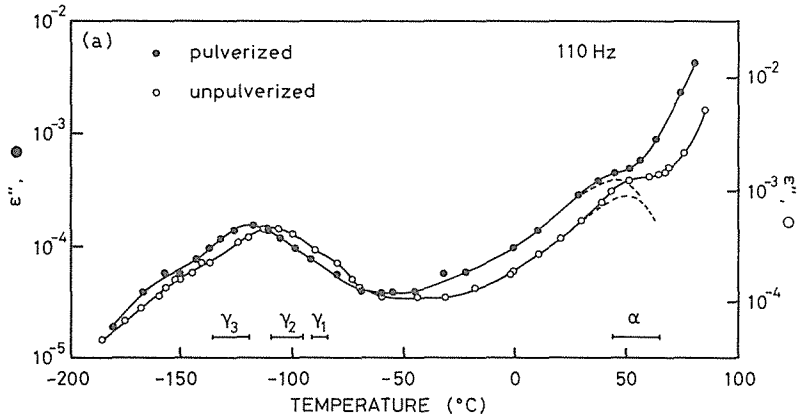


図10 粉砕ポリエチレンと未粉砕ポリエチレンの損失誘電率の温度依存性

図中に示した横線は緩和地図<sup>113)</sup>から求めた対応する周波数での各緩和ピークの温度範囲である。いずれの試料の場合も約60°C以上でイオン伝導の寄与による損失誘電率の増加がみられるが、伝導損失による寄与を差引くと、破線で示したようにNMR $\alpha'$ -プロセスに対応する誘電的 $\alpha$ -緩和ピークの温度範囲に損失極大が現れる。また、“ $\gamma$ ”-緩和域の損失極大は粉砕試料では $\gamma_2$ -緩和から $\gamma_3$ -緩和の温度域にかけて現れ、未粉砕試料では $\gamma_2$ -緩和域に現れる。広幅NMRおよび力学緩和の実験から明らかにされた試料の粉砕が各緩和に及ぼす影響を考慮すると、この実験結果に対して“ $\gamma$ ”-緩和域が低温へ移動したと解釈するよりも、“ $\gamma$ ”-緩和域各緩和の強度比が変化したと解釈した方が妥当であると思われる。

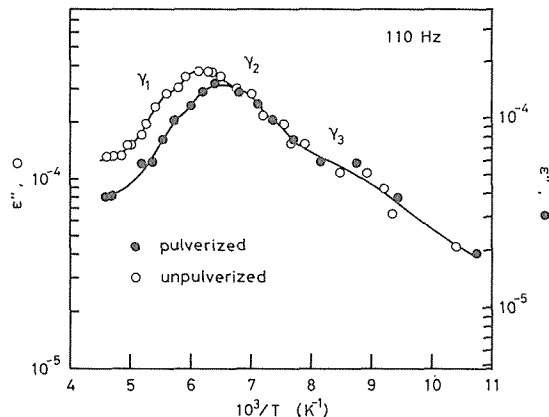


図11 粉砕ポリエチレンと未粉砕ポリエチレンの“ $\gamma$ ”-緩和域における誘電損失曲線の比較

“ $\gamma$ ”-緩和域における損失曲線の形の比較を図11に示す。両試料の損失曲線は縦軸方向に平行移動してある。粉碎試料の損失曲線は比較的 sharp であり、粉碎によって  $\gamma_1$ -緩和の強度が相対的に減少していることがわかる。これは、図10において“ $\gamma$ ”-緩和ピークの高さが同じであるにもかかわらず、 $\gamma_2$ -緩和と同様に折りたたみ鎖の運動に関する誘電的  $\alpha$ -緩和<sup>13),14)</sup>のピーク高さが粉碎試料で増加していることと対応する。したがって、誘電的  $\alpha$ -緩和の実験結果をみても粉碎試料では折りたたみ鎖の運動にもとづく緩和が優勢になっていると考えざるを得ない。

#### 4. 結 論

ポリエチレンを液体窒素温度で粉碎したあと室温に長時間放置した場合、折りたたみ鎖の運動に関する緩和の強度および広幅 NMR 狭化プロセスの強度が増大する。粉碎によって試料の非結晶度は増大するが、その主要な原因は折りたたみ鎖の増加であると考えられる。このような物性およびマイクロ構造上の変化を生じた粉碎試料は適当な条件で熱処理することによってもとに戻る。一方、粉碎によって末端鎖の運動に関する広幅 NMR 狭化プロセスの強度が影響を受けないことおよび固有粘度が変化しないことからわかるように、このような粉碎試料では分子鎖はほとんど切断されていないか、切断されていたとしても物性に影響を及ぼさない程度である。

粉碎後長時間室温に保存した試料ではラメラ晶の“割れ”にともない薄いラメラ晶が少量生成していると仮定すると、この試料で広幅 NMR **mobile fraction** が増加することおよび DSC サーマグラムが数°C 低温から吸熱を示すことを説明できるが、この点については、粉碎直後の試料で **mobile fraction** に増加がみられるのかどうかを確認するなど、さらに検討を加える必要がある。

われわれはこれまでに、通常最も問題となる高分子物質の破壊原因に対応して考えられる硝酸による化学処理および空気中において  $\gamma$ -線照射を施したポリエチレンの緩和現象について検討を加えてきた。そして、これらの外部作用を及ぼした試料では、折りたたみ鎖の運動に関する緩和が消滅するとともに、折りたたみ鎖の酸化切断で増加する末端鎖の運動に関する緩和が非結晶部分の緩和を特徴づけていることを指摘してきた<sup>1)~3)</sup>。ところが、これらの破壊原因と並んで重要な破壊原因の一つであると考えられる機械的処理として、液体窒素温度で粉碎したのち室温で長時間保存した試料では、非結晶分子鎖はほとんど切断されず、折りたたみ鎖の運動に関する緩和プロセスは消滅しないことが明らかになった。むしろ、折りたたみ鎖の運動に関する緩和の強度が増大するなどの、酸化による破壊処理とは全く異なった物性上の変化が現れることがわかった。

#### 謝 辞

本研究を行うにあたり、粉碎試料を御提供下さった、当時の北海道大学理学部教授（現札幌学院大学教授）中川鶴太郎博士にお礼申し上げます。

#### 参 考 文 献

- 1) Y. Anada, M. Kakizaki and T. Hideshima : Jpn. J. Appl. Phys., **23** (1984), 247.
- 2) Y. Anada, M. Kakizaki and T. Hideshima : Jpn. J. Appl. Phys., **23** (1984), 497.
- 3) 穴田有一：博士論文，(1984)，北海道大学。

- 4) J. Sohma and M. Sakaguchi : *Adv. in Polym. Sci.*, **20** (1976), 109.
- 5) T. Kawashima, S. Shimada, H. Kashiwabara and J. Sohma : *Polym. J.*, **5** (1973), 135,
- 6) S. Fukui and T. Hideshima : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16** (1977), 497.
- 7) L. H. Tung : *J. Polym. Sci.*, **24** (1957), 333.
- 8) 中瀬吉昭 : 博士論文, (1977), 北海道大学.
- 9) Y. Nakase, I. Kuriyama, H. Nishijima and A. Odajima : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16** (1977), 1417.
- 10) K. H. Illers and H. Hendus : *Makromol. Chem.*, **113** (1968), 1. ,
- 11) Y. Yamada, M. Kakizaki and T. Hideshima : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982), 352.
- 12) 角館拓郎, 秀島光夫 : 北海道大学工学部研究報告, 74 (1974), 103.
- 13) M. Kakizaki and T. Hideshima : *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B** (8) (1973), 351.
- 14) 角館拓郎 : 博士論文, (1978), 北海道大学.
- 15) N. Kurokawa and J. Sohma : *Polym. J.*, **11**(1979) 559.
- 16) Y. Yamada, M. Kakizaki and T. Hideshima : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(1982), 643.
- 17) S. Fukui and T. Hideshima : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16** (1977), 159.