

# ポリエチレン球晶の光学的性質と 内部構造について

末 房 清  
杉 山 巍

## On the Optical Behavior and the Internal Structure of Polyethylene Spherulites

Kiyoshi Suefusa and Takashi Sugiyama

### Abstract

It is well known that the polyethylene spherulites are classed as negatively birefringent. However, the spherulites with positive birefringence were obtained under the special conditions in our previous reports. When we observe these spherulites, they exhibit the interesting patterns in optical behavior.

This paper describes more detailed studies and some suggestive models about the internal structure of these positive spherulites from above-stated experiments and observations.

### 1. 緒 言

Staudinger による高分子説の提出以後、高分子物質の内部分子配列は Gerngross らのふさ状ミセル構造がその物性を誠に美事に説明して支配的概念として受け入れられていた。分子量が 10,000 を超える高分子物質が単結晶として生成するという事は、このような状況下には考え得られないことであった。

したがって、Keller らがこの姿を電子顕微鏡下に捉えた<sup>1)</sup>ことは脅威的かつ画期的な事柄となった。以来高分子結晶学とも言えるこの分野に関する研究は急速な進展を見るに至った。

一方、Bunn らは単結晶発見以前、高分子を結晶化させると、偏光顕微鏡下に球晶と呼ぶ結晶構造の生成することを発見していた<sup>2)</sup>。一般に結晶性の高分子を融液から結晶化させると球晶構造と言われる結晶組織をとるのである。したがって球晶構造の追求は高分子物性の解明にとって重要な意味を有することになる。Keller らによる単結晶発見に始まる多くの知見は球晶構造の解明にとっても有力な手がかりとなっ

た。以来、この問題に関係する幾多の論議が展開されて来た。しかしなお未解決の問題も少なくない。その一つは光学的正負の問題である。

ポリエチレンについてはその光学性は負であるとされてい

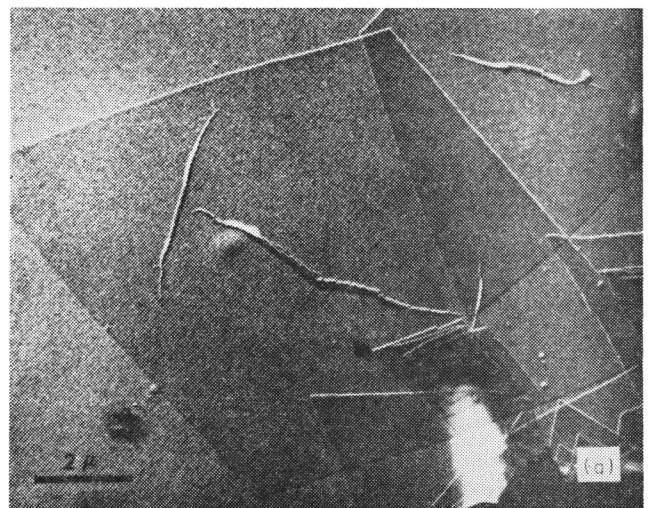


Fig. 1. Electron micrograph of polyethylene single crystals from a tetrachloroethylene solution. (Reneker and Geil<sup>3)</sup>)

る。筆者らはこの物質が特殊条件下で結晶化した場合、光学的に正となることを認めた<sup>3)4)</sup>が、本報はこれらに関するより詳細な事情と内部構造に関する考察を試みたものである。

## 2. 理 論

ポリエチレンを希薄溶液から結晶化させると、単結晶が生成する。Fig. 1はこの結晶の電子顕微鏡写真である。この結晶は厚さ約100 Åの薄いひし形をしている。Fig. 2はこの結

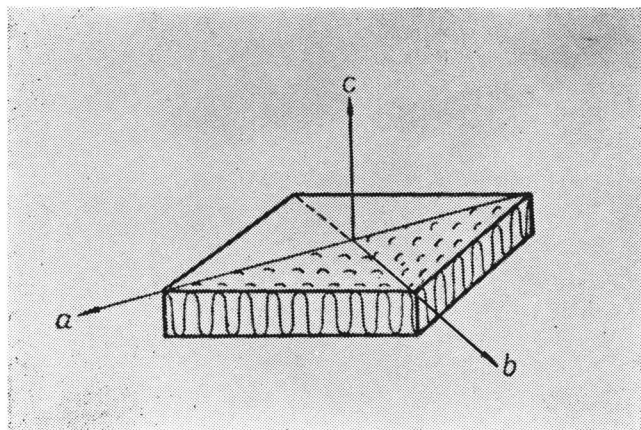


Fig. 2. Schematic diagram of polyethylene single crystal.

晶の模式図である。ポリエチレンの線状の長い分子は層板面に垂直にならび、層板表面の位置で、分子は鋭く折りたたまれた折りたたみ構造 (fold 構造) をしている。結晶軸はひし形の長い対角線方向に a 軸、短い対角線方向に b 軸、分子鎖の方向 (層板面垂直方向) に c 軸をとる。Fig. 1 の大きい結晶の右下側に見える小結晶の重なりはらせん転移にもとづく結晶生長である。

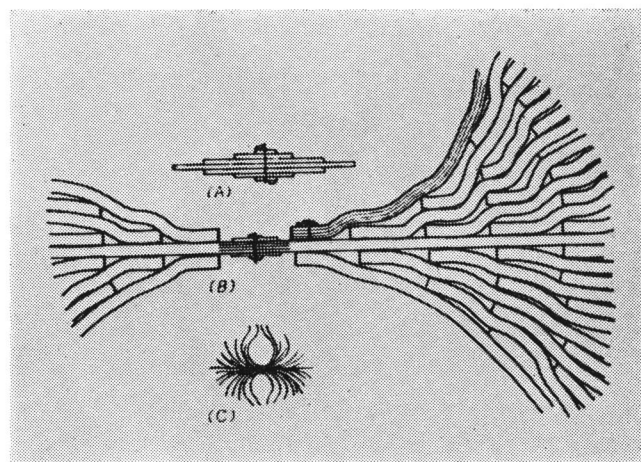


Fig. 3. Schematic diagrams of the spherulite showing its nucleation process. (Hirai<sup>6)</sup>)

融液からの結晶は、このような単結晶における層板状の結晶 (ラメラ) が結晶核を中心として周囲に放射状に生長して

ゆく。この生長過程は、らせん転移あるいはエピタキシーをとめないながら、ラメラの重なり合った球晶構造に生長する。Fig. 3 はそのような球晶の生長機構を示している。ポリエチレンの場合、このラメラ生長方向は単結晶 b 軸方向に相

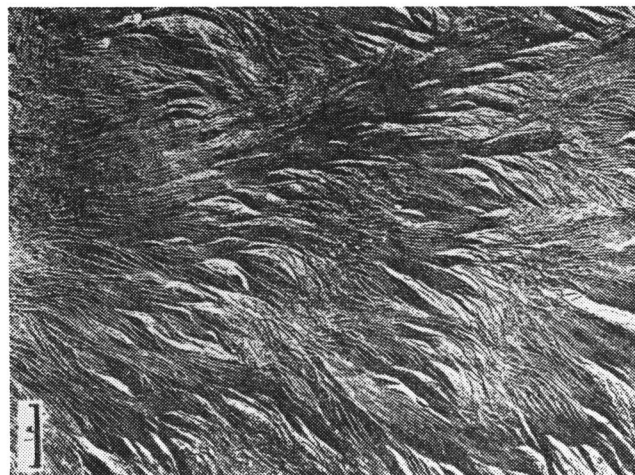


Fig. 4. Electron micrograph (surface replica) of a polyethylene spherulite. (Kobayashi<sup>7)</sup>)

当し、かつラメラ表面のひずみのためにラメラ自体が生長方向にプロペラのようによじれ (twist) ながら進む。Fig. 4 はポリエチレン球晶表面の電子顕微鏡写真であるが、写真左辺部に球晶中心が存在し、次第に右方に生長している球晶の部分写真と考えれば、よくそのような事情が汲みとれるであら

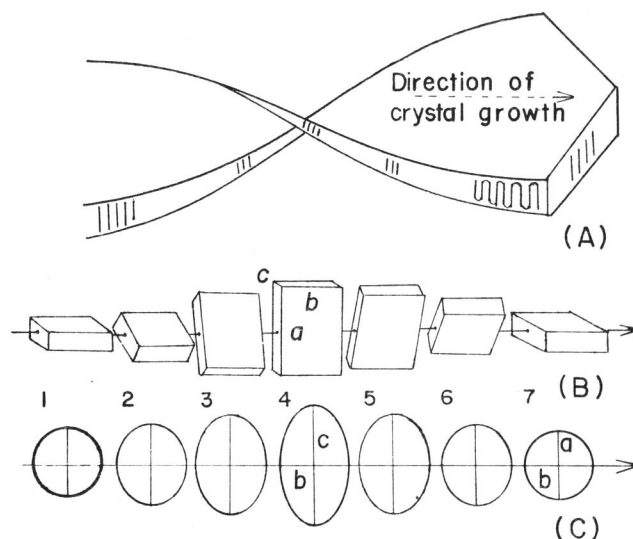


Fig. 5. Schematic diagram of lamellar twist and its optical behavior. (A) Lamellar twist. (B) Rotation of the crystal unit cell corresponding to the lamellar twist. (C) Horizontal intersections of the indicatrix due to the lamellar twist.

う。Fig 5 は一枚のラメラが結晶生長と共によじれること (A)、そして同時にその内部単位格子が回転していること

(B), さらにそれと対応してその光学的性質の重要な因子となる屈折率ダ円体が回転するときの水平断面(顕微鏡光軸垂直断面)が変化してゆく状況を示す(C)。

ポリエチレン球晶の屈折率ダ円体はa軸とb軸方向にほぼ等しく、c軸方向が大きい。そのため屈折率ダ円体はaを短径とし、cを長径とするダ円のc軸のまわりの回転体である。すなわちこの屈折率ダ円体は光学的に一軸である。ポリエチレン球晶が光学的に負であると言うのは、(C)図における屈折率ダ円体水平断面の中心から半径方向(成長方向)の長さ、中心から接線方向(成長方向垂直)までの長さを比較して前者が後者より小さい値をとっていると言うことである。したがって2~6の間は負であり、1, 7の位置においては両者が等しい真円であり、ダ円体光軸と顕微鏡光軸は一致する。このような一致点では顕微鏡像は暗視野となり、消光位と呼ぶ。ポリエチレン球晶をフィルム面内に生長させた場合、水平方向に生長するラメラはそのよじれと共に消光位が周期的にあらわれ、同心円状のリング模様となる。これがポリエチレンの消光リングである。

### 3. 実験と結果

#### 3.1. 球晶の作製と光学的正負

ポリエチレン試料としては結晶化度の高い Marlex-50 を用いた。この試料小片を二枚のスライドガラスにはさみ、Fig. 6 に示す装置で球晶を作った。パイプはガラス管で、加

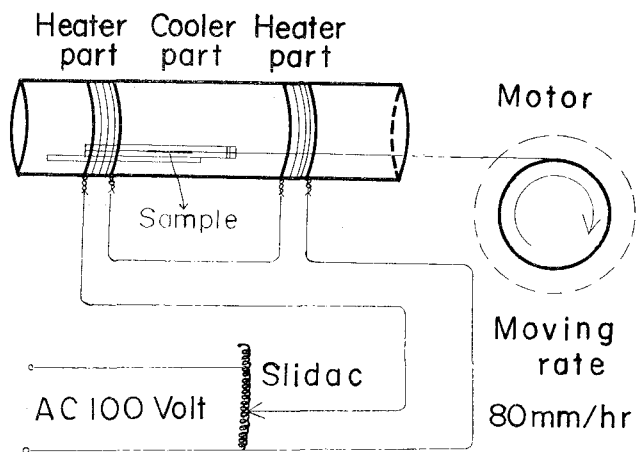


Fig. 6. Apparatus for crystallization.

熱部はニクロム線を巻いてある。試料を加熱部中心で融解し、シンクロナスマーターで移動する。冷却部で結晶化した試料を取り出し生成した球晶を偏光顕微鏡によって調べた。

球晶の光学的正負を決定する方法は次の手段によった。一般には球晶に Fig. 7 に示すように十字形の暗部があらわれ、これは二枚の直交する偏光板の方向と対応しており、マ

ルターゼクロスと呼ばれる。このような図形を示している偏

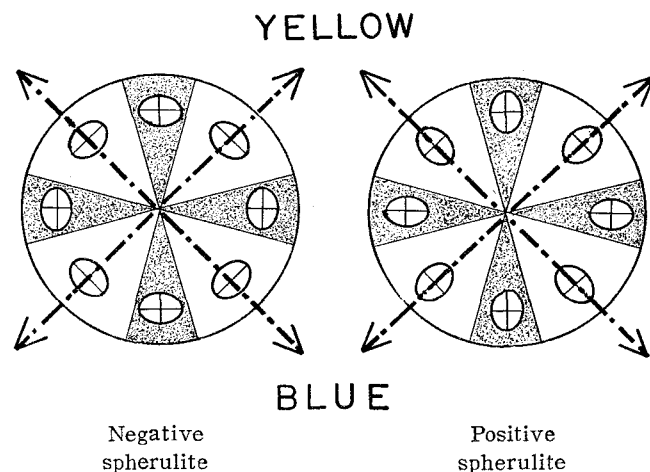


Fig. 7. Schematic patterns of two different types of spherulite between the crossed polaroids with gypsum plate.

光顕微鏡の内部に検板を挿入すると、図の鎖線で示すような着色図形があらわれる。たとえば負の球晶とはマルターゼクロスによって区切られる1/4扇形部の左下と右上が黄色、左上と右下が青色に着色される。正の球晶においてはこの着色図形の部位が逆になる。なおこの着色図形の色彩関係はステージを回転して、試料を水平面内に回転させても変わらない。図中の小ダ円は屈折率ダ円体の水平断面を示す。

#### 3.2. O<sub>2</sub> の効果

Keith, Lanceley は球晶の作製時におけるO<sub>2</sub>の効果について述べている<sup>8)9)</sup>。本実験においてもO<sub>2</sub>効果が正負の別なく球晶サイズを大きくすることがわかった。したがって一部試料はフィルム状にしたものを高温溶融状態で空气中に曝露してから球晶を作った。

#### 3.3. 正球晶の生成しやすい条件

Fig. 6 で示した装置で球晶を作る場合、正球晶の生成しやすい条件は次のようなものであった。

- i) 試料の移動速度が比較的大きいこと。
- ii) 試料フィルム面に垂直方向の温度勾配が大であること。
- iii) 試料の移動方向への温度勾配が大きいこと。

これら三条件のうち i), iii) は熱伝導を考慮すると ii) の条件を一層強める結果となり、試料垂直方向の温度勾配が、正球晶の生成に大きく寄与しているものと思われる。

#### 3.4. 偏光顕微鏡による観察と結果

正の球晶の出来やすさについては前節に述べたが、多くの球晶生成資料は正負共存している。Fig. 8 は本実験中に得ら

れた試料内部に観察される一般の負の球晶である。球晶サイ

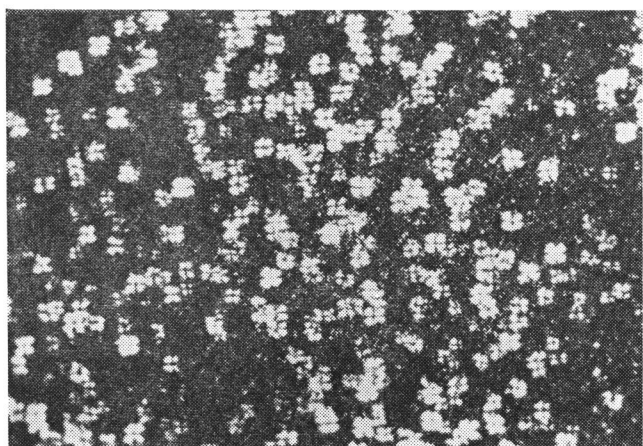


Fig. 8. Micrograph of polyethylene spherulites (negative) between crossed polaroids.

ズが小さく、消光リングも明瞭でない。なおこのような球晶は、スライドガラスにポリエチレンをはさみバーナーで加熱融解して室温に放置しても得られる。ところで着目すべき正球晶に関する特徴は次のようなものであった。

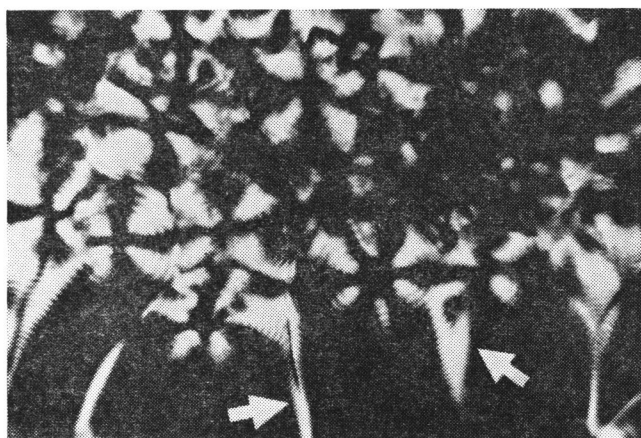


Fig. 9. Micrograph of polyethylene spherulites between crossed polaroids.

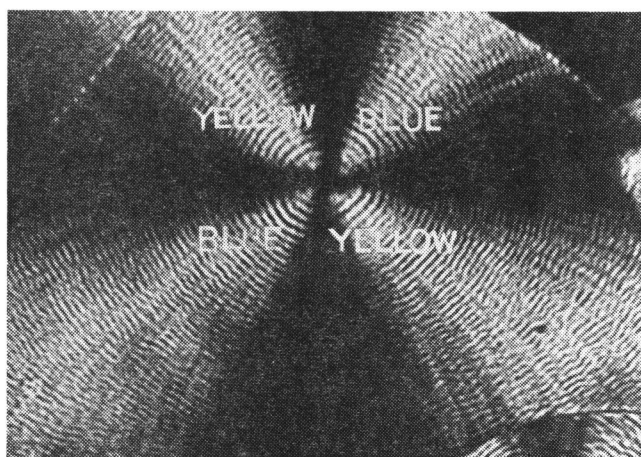


Fig. 10. Positive spherulite of polyethylene observed between crossed polaroids with gypsum plate.

- i) 正の球晶の生成する位置は一般に試料フィルムの周辺部に多く、中心に近い部分には負の球晶の存在することはあっても正のものは観察されなかった。Fig. 9 はそのような状況を示しており、先の色彩図形で正負を区別すると写真下部（フィルム周辺）に正、中間部に正負の区別の明瞭でない球晶、上端部に負の球晶が存在する。
- ii) 正の球晶はすべてその中心の小部分は色彩が周辺部と異り負の色彩図形を示す。大部分の周辺部は正の色彩を呈しているが、中心と周辺との中間は正負の区別がつかない。Fig. 10 はそのような着色図形の白黒写真である。
- iii) 正の球晶と観察される球晶を倍率を高めて詳細に観察すると、消光リングの周期と一致して負の色彩の細く薄い縞模様を観察される。Fig. 10 の色彩図形ではこのような状況が観察される。

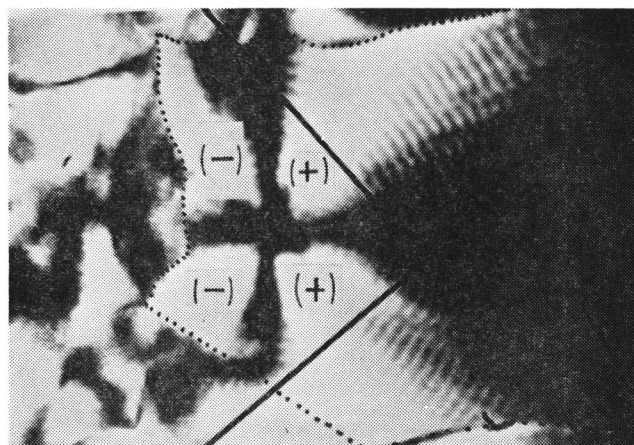


Fig. 11. Peculiar spherulite grown near the edge of the sample film.

- iv) 試料フィルムの周辺部に生長した球晶においては、球晶中心から試料フィルムの周辺部に向って生長した方向に正を、中心部に向って生長した部分に負を示す球晶の生成することが見られる。(Fig. 11)
- v) 隣接する二球晶の境界は負の球晶においては明瞭な双曲線によって区切られるが、正の球晶においては境界の不明瞭なものも多く、かつその部位が光学的な干渉を起していることがある。Fig. 9 矢印はこれを示す。
- vi) Fig. 12 は負の球晶であるが、矢印付近のセクター(中心から半径方向へ伸びている巾の狭い扇形、この部分では消光リングが連続した一様の形態に見える)はこの部分で大きく彎曲している。
- vii) 消光リング間の間隔は球晶の中心部分で広く周辺に至るにしたがって狭くなる。

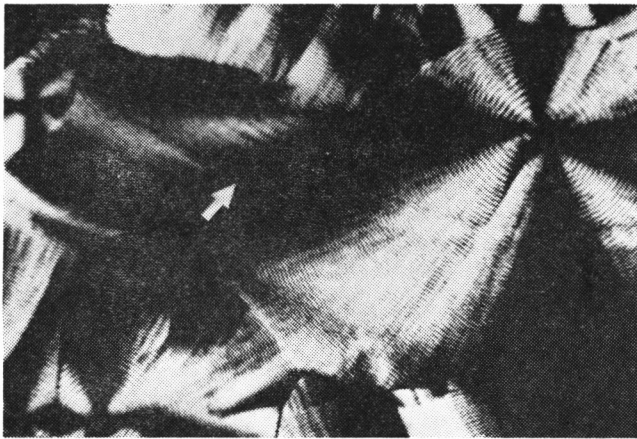


Fig. 12. Negative spherulite of polyethylene.

#### 4. 考 察

##### 4.1. 正球晶と内部分子配列

ポリエチレンの球晶が光学的に正を示すという事実は、なんらかの形で分子鎖が顕微鏡光軸に対して、球晶の半径方向に傾斜しているということである。分子鎖のこのような配列は次の二つの場合において可能となる。すなわち、分子鎖自体が直接ラメラに対し傾斜しているか、あるいはラメラによって構成されるフィブリルが水平方向に対して傾斜して生長するかである。

##### 4.2. 分子鎖の傾斜

Price は球晶の半径方向に分子鎖が傾斜した場合について推論を行っている<sup>10)</sup>。この論文の中で Price 自身が述べているように、球晶のX線解析にもとづく実験事実は半径方向と分子鎖とは直交していることを実証している。しかしながらこのようなX線回折図形は完全なスポットとならず、分子鎖配向がある程度の傾斜はゆるされることを示している。たとえばラメラ分子鎖間は直角でも、よじれ軸より隔った位置ではコイル状となり、分子鎖は傾斜を示すことになる。

##### 4.3. フィブリルの傾斜

ポリエチレンを含めて、球晶の偏光顕微鏡像に関する理論的解析は事実とよく一致することが知られている<sup>11)12)</sup>。Keith, Padden らによると球晶核は試料面の低温側に生成して $3^{\circ}\sim 10^{\circ}$ の傾きをもって生長し、試料フィルム周辺部においては、接触する空気間隙によって、温度勾配の試料フィルム面への垂直成分は一層増大され、 $10^{\circ}\sim 15^{\circ}$ の値をとるものとしている<sup>13)</sup>。本実験の条件下では温度勾配垂直方向成分は一層増大され、 $30^{\circ}$ を越える値をとっているものと思われる<sup>14)</sup>。しかもその傾斜角は一定でなく、最初水平方向に生長した球晶核は温度勾配によって次第に成長方向の変更を強制

され急激な傾斜角をとるようになる (Fig. 13)。正球晶のすべてがその中心部において負の球晶模様を示し、またFig. 11にみられるように同一球晶内部においても正の部分と負の部

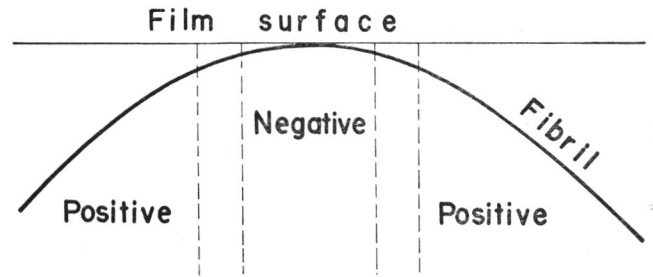


Fig. 13. Diagram of the positive spherulite in vertical section.

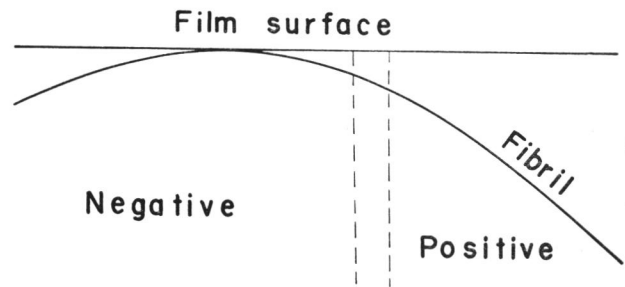


Fig. 14. Diagram of the spherulite shown in Figure 11 in vertical section.

分の共存するのはそのためである。Fig. 11 の写真左部が試料フィルム中心方向であり、右辺が周辺に近い。Fig. 14はこの球晶の断面を示す。Fig. 12における球晶セクターすなわちフィブリルの彎曲は矢印の位置で大きく水平面内に彎曲しているが、同様のことが垂直面内に起ると考えても支障はないであろう。このようなフィブリル傾斜を考慮すればFig. 9における矢印の位置は二球晶の重なりによる光学的干渉にもとづくものであろう。この場合考慮しておくべきことは、Fig. 13, Fig. 14は一枚のラメラあるいは一本のフィブリルの表現であるが、事実われわれの実験においてもこのような球晶の生成部分にX線を照射すると鮮鋭な Debye 図形を示す。したがって、その結晶化度は相当大きくこれらの垂直断面図は試料フィルムの内部において丁度フレネルレンズの傾斜方向が入り込んだようにベクトル的方位を表現していると考えればよい。フィブリルはそのような方向に配向し、ラメラはその内部に、それを構成して協調的に重なり合う。それは水平方向にもまた垂直方向にもこのような配列をとる。したがってラメラ生長の速度に対して、らせん転移あるいはエピタキシーの速度も相当程度の大きさを持つと言えよう。このようなラメラの重なりによるよじれピッチの様相

は、よじれ軸周辺の水平方向にも、また垂直方向にも次第に異なる位相をとりつつ球晶内部に充填される。

4.4. 温度勾配

温度勾配管を用いた実験には藤原の配向結晶化法<sup>15)</sup>がある。この方法は試料の移動方向のみに温度勾配を持たせることによって、結晶生長の方向をミクロの段階においてその方向に配向させるものである。本実験における装置においては、3.3.に述べた事実から考えても、マクロな領域においては移動方向温度勾配に結晶生長は依存しているが、球晶サイズ程度のミクロな領域における温度勾配は影響を与えていない。等方的な球晶の生成することはそのような事実にもとづくであろう。したがって、このような温度勾配の球晶サイズ領域においてはほぼ等温であり、下面からの加熱の強く効いた垂直温度勾配が大きく影響したものと考えられよう。消光リングの間隔が外側に到る程狭くなるということは正球晶の場合ラメラ傾斜が外側程急であることから説明されるが Fig. 12に見られるように負の場合にも観察されることは、そのような事実を説明しているものと考えられる。すなわち Keller らによると消光リング間隔は結晶化温度に依存し高温で広く低温で狭いのである<sup>16)</sup>。

4.5. 光学的性質の検討

先に述べたように分子鎖の生長方向への傾斜は一般に認められていない。したがってファイブリルがフィルム面に傾斜し、それを構成しているラメラがよじれている (Fig. 15) も

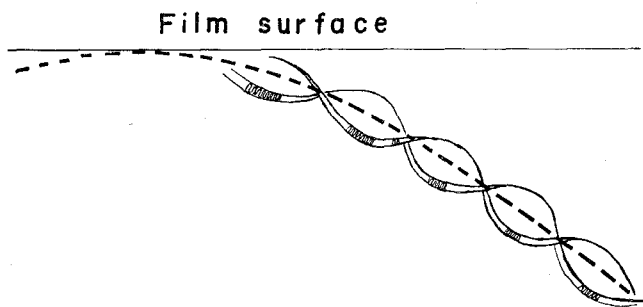


Fig. 15. Schematic diagram of single lamella in the positive spherulite.

のとしてその光学的性質を考慮する場合、単純モデルとして Fig. 16 に示すように一枚のみのラメラが軸のまわりによじれる場合の光学性を考慮するのが都合が良い。(A) はラメラのよじれ (半周期)、(B) はそれにもなる屈折率ダ円体である。(C) は (B) のダ円体に対応する水平断面である。この図を Fig. 5 と比較した場合、その断面が半径方向により長い位置のあることがわかる。すなわち、そのような点は光学的に正を示す位置なのである。半径方向屈折率  $\eta_r$  と接

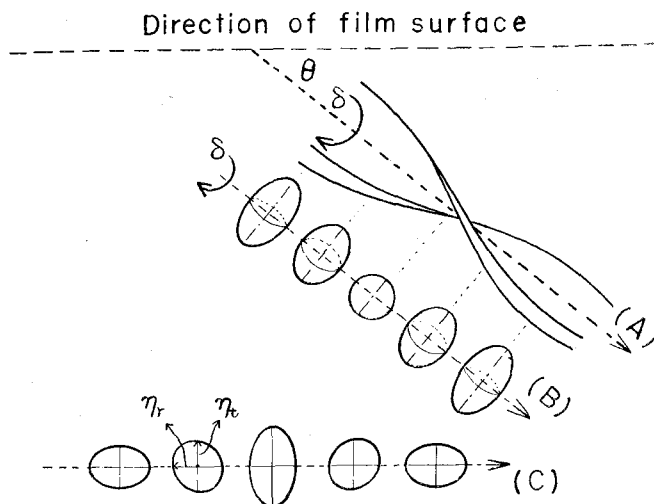


Fig. 16. Schematic diagram of lamellar twist and its optical behavior. (A) Lamellar twist. (B) Rotation of the indicatrix due to the lamellar twist. (C) Intersections of the indicatrix in horizontal plane.

線方向屈折率  $\eta_t$  を比較して、 $\eta_r > \eta_t$  ならば正、 $\eta_r < \eta_t$  ならば負である。 $\eta_r, \eta_t$  の値はよじれ角  $\delta$  と傾斜角  $\theta$  によってきまる。ポリエチレン結晶の屈折率ダ円体は前述のように  $a \approx b$  で  $c$  が長い。

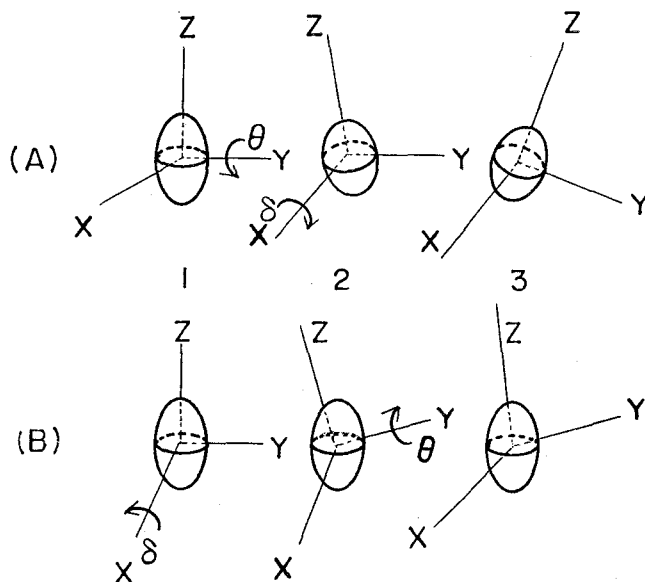


Fig. 17. Diagram of transformation of coordinates system.

いまこのような屈折率ダ円体について、Fig. 17 (A) のような座標を考えれば、このダ円体は X 方向 (生長方向) と Y 方向に  $a$  の値を持ち、Z 方向の値が  $c$  である。このようなダ円体の方程式は次式であらわされる。

$$\frac{x^2 + y^2}{a^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \tag{1}$$

Fig. 17 (A) 1 における図は紙面の向う側から  $X$  方向に  $b$  軸を向けて生長するラメラの水平な位置に対応するダ円体である。ラメラの生長方向がフィルム面方向より  $\theta$  だけ傾斜したとすれば、(1) 式を保つダ円体座標系は  $Y$  軸のまわりに  $\theta$  だけ回転したものとなる。さらにラメラが  $\delta$  だけよじれるとダ円体は (A) 2 の位置の  $X$  軸のまわりに  $\delta$  だけ回転する。

このようなダ円体の方位の変動を固定した座標系の側から表現するには、球晶半径方向と、接線方向と試料面垂直方向にそれぞれ、 $X, Y, Z$  軸をとれば、そのラメラ上の任意の点の屈折率ダ円体が表現されよう。そのような操作は (A) の 1 → 3 への変動を (B) におけるように 1 のダ円体を固定して、座標系のみまずよじれ角  $\delta$  だけ (A) の場合と逆方向に回転し、さらにそれを  $Y$  軸のまわりに矢印のまわりに傾斜角  $\theta$  だけ回転するという二回の座標変換を実施すればよい。すなわち

$$\frac{(x \cos \theta - z \sin \theta)^2 + \{y \cos \delta + (z \cos \theta + x \sin \theta) \sin \delta\}^2}{a^2} + \frac{\{z \cos \theta + x \sin \theta\} \cos \delta + y \sin \delta)^2}{c^2} = 1 \quad (2)$$

したがって、このダ円体が光学的性質に影響する水平断面は  $z=0$  とおいて、

$$\frac{x^2 \cos^2 \theta + (y \cos \delta - x \sin \theta \sin \delta)^2}{a^2} + \frac{\{x \sin \theta \cos \delta + y \sin \delta\}^2}{c^2} = 1 \quad (3)$$

半径方向の屈折率 ( $\eta_r$ ) が最大となる点は、(3) 式に  $y=0, \delta=0$  を代入して

$$\eta_r = x = ac / (a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{\frac{1}{2}}$$

となる。これは Price が分子傾斜のみ考慮した場合の最大半径方向屈折率の式<sup>10)</sup> と一致する。分子傾斜でも、ファイブリング傾斜でも  $\delta=0$  の位置では  $\eta_r$  は一致する訳である。この式に Bunn の与えた  $n_{\perp}=1.512=a, n_{\parallel}=1.556=c$  を代入して、 $\theta$  を  $35^\circ$  とすれば、 $x$  の値は次第に  $n_{\perp}$  と  $n_{\parallel}$  の平均に近ずき始める。ラメラの重なりによる光学的複屈折はより複雑な取扱いを要求するであろうが、前述の実験事実<sup>14)</sup> と共にこの附近が正負の目安であろう。一枚のみのラメラがファイブリング軸のまわりによじれる場合の式は (3) により表現されるが、このとき球晶の正負を論ずる値、すなわち球晶の接線方向の屈折率を半径方向の屈折率で割った値  $R$  は  $\delta$  の変動によって次式のように計算されよう。

$$R^2 = \frac{\eta_{\perp}^2}{\eta_{\parallel}^2} = \frac{c^2 \cos^2 \theta + (c^2 \sin^2 \delta + a^2 \cos^2 \delta) \sin^2 \theta}{a^2 \sin^2 \delta + c^2 \cos^2 \delta} \quad (4)$$

ここに  $R^2 < 1$  ならば正、 $R^2 > 1$  ならば負である。もしファイブリング傾斜とともに、分子鎖の半径方向傾斜を考慮すると考えれば、(4) 式を導いたと類似した方法によって次式を得る。

$$R^2 = \frac{c^2 (\cos \theta \cos \varphi - \cos \delta \sin \theta \sin \varphi)^2 + c^2 \sin^2 \delta \sin^2 \theta}{c^2 \cos^2 \delta + c^2 \sin^2 \delta \sin^2 \varphi} + \frac{a^2 (\cos \delta \sin \theta \cos \varphi + \cos \theta \sin \varphi)^2}{a^2 \sin^2 \delta \cos^2 \varphi} \quad (5)$$

ここに  $\varphi$  は分子傾斜角である。分子傾斜のないときすなわち  $\varphi=0$  なら (5) 式は (4) 式となる。したがって (5) 式は分子傾斜、ファイブリング傾斜、よじれ角による一般式である。Price は分子傾斜の半径方向への傾斜角のみによって理論的推定を行った。ここでは光学的正の球晶がファイブリング傾斜から生成すること、すなわち Keith, Padden らの考察から球晶の正負を論じた。(4) (5) 式は共に分子傾斜が著しくない限りにおいて、 $\delta$  の変動にもなって球晶内部半径方向に正負交替の起ることを説明しており、これはまた実験事実 3.4. iii) と一致している。

付記：本報の内容については岡山大学工学部物延一男教授の指導と検討を仰いだ。ここに厚く感謝の意を表す。なお本報記載上いろいろ御教示を賜った関係各位に深謝する。

## 文 献

- 1) A. Keller: *Phil. Mag.*, **2**, 1171 (1957).
- 2) C. W. Bunn, T. C. Alock: *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 317 (1945).
- 3) 末房 清・藤原裕男・物延一男: 日本化学会第19年会, (1966) 東京.
- 4) 末房 清・物延一男: *高化*, **24**, 448 (1967).
- 5) D. H. Reneker, P. H. Geil: *J. Appl. Phys.*, **31**, 1916 (1960).
- 6) 平井西夫: 「高分子の物理学」高分子学会編, 75, (1963).
- 7) 小林恵之助: 「高分子の物性」化学同人, 203 (1962).
- 8) H. D. Keith: *J. Polymer Sci.*, **2**, 4339 (1964).
- 9) H. A. Lanceley: *Polymer*, **6**, 15 (1965).
- 10) F. P. Price: *J. Polymer Sci.*, **37**, 71 (1959).
- 11) F. P. Price: *J. Polymer Sci.*, **39**, 139 (1959).
- 12) H. D. Keith, F. J. Padden: *J. Polymer Sci.*, **39**, 101 (1959).
- 13) H. D. Keith, F. J. Padden: *J. Polymer Sci.*, **39**, 123 (1959).
- 14) 小林恵之助の確認実験: ポリエチレン球晶 (負) をユニバーサルステージを用いて傾斜すると、約  $30^\circ$  以上で傾斜方向に

正となる。

- 15) Y. Fujiwara, T. Seto and K. Tanaka: Rep. Progr.  
Polymer Phys. Japan, **6**, 285 (1963).
- 16) A. Keller: J. Polymer Sci., **39**, 151 (1959).

(昭和42年10月11日受理)