

## ポリエチレンの球晶構造について

末房 清\*・杉山 巍\*\*

(昭和45年9月30日受理)

## On the Structure of Polyethylene Spherulites

Kiyoshi SUEFUSA and Takashi SUGIYAMA

(Received September 30, 1970)

It is generally accepted that the growth of the spherulitic structure is the characteristic of the manner in which high polymers crystallize from the melt, but the readily identifiable spherulites of polyethylene with large size as a rule do not grow in sample films by using the common crystallization method.

However, the pre-heating treatment of the polymer near to the decomposition temperature prepares the growth of the large and readily identifiable spherulites.

This paper is described about these spherulites of polyethylene which are crystallized after pre-heating treatment, particularly on the spherulitic structures and the crystallization conditions.

## 1 緒 言

多くの結晶性高分子を熔融状態から結晶化させると、光学顕微鏡オーダーの球晶組織を示す。一方電子顕微鏡による観察の結果では、この球晶構造が多くのラメラ集積物より構成されることが明確にされている。

しかしながら、光学顕微鏡による観察の結果と、電子顕微鏡による観察の結果との関連性については、未解決の問題が山積している。本研究の試料であるポリエチレンの場合は、一般に球晶サイズが著しく小さく、試料フィルム中でこれら微細球晶が重なり合い、その光学顕微鏡像は不明瞭である。本研究はこのような隘路を排除する目的で、ポリエチレン試料をあらかじめ分解温度近くの高温で熱処理し、巨大な球晶を作り、その特異な形態と構造について調べ、合せて結晶化条件との関連性の考察を行なった。

## 2 実 験

ポリエチレン試料としては Marlex-50 を用いた。その小片をスライドガラス上に載せ、さらにその上にカバーガラスをかぶせて、バーナー上で直接加熱する。ポリエチレンが分解温度近くになると、熔融した試料は急激に粘度が低下し、カバーガラスのほぼ全域に広がり、試料は非常に

薄くなり、二次元球晶の素地としての理想的なフィルムを生成する。

このようにした試料を加熱炉で適当な温度に保ち、等温結晶化法と除冷法を用いて結晶化させた。

また一方同様の高温加熱試料を、温度勾配を有する加熱炉中を毎分 0.05mm~2.0mm の速度で移動させて、配向結晶化試料<sup>6)</sup>を作り、偏光顕微鏡を用いて形態の観察をするとともに、X線回折法によってその内部構造を調べた。

高温熱処理の温度は試料が微量で測定が困難であるが、アルメル・クロメル熱電対の測定の結果は 460°C~490°C の値を示した。

また高温熱処理にともなう分子量低下に検討を加えるため、ウベローデ粘度計を用い、テトラリンを溶媒とし、120°Cにおける粘度を測定して分子量を求めた。

## 3 結 果

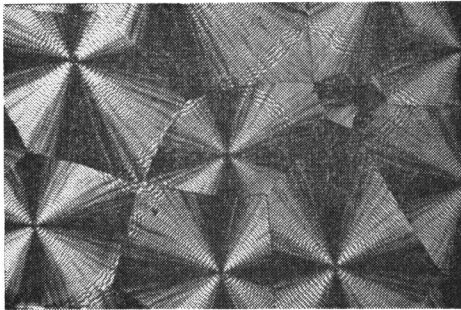
まずこのような熱処理をした試料の偏光顕微鏡像から示す。その形態は熱処理および結晶化の条件によって異なる。Fig.1は高温熱処理試料を室温に取り出し、急速な冷却によって生成した球晶である。従来一般的に示される球晶の形態をしており、消光リングが明瞭に、かつ規則正しく配列している。この球晶の大きさは、ほぼ 0.3mm 程度である。

Fig.2は約 120°C で等温結晶化したものである。球晶

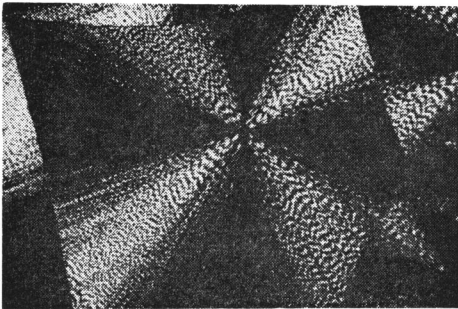
\* 岡山県立津山工業高等学校 工業化学科

\*\* 津山工業高等専門学校 化学教室

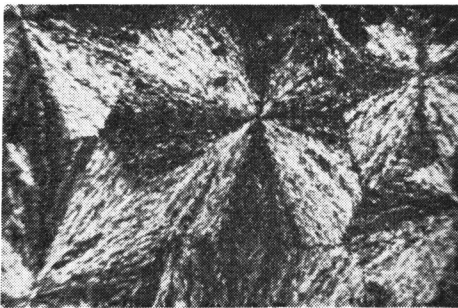
サイズが大きくなるばかりでなく、消光リングの間隔もまた広くなり、その規則性も乱れ、荒い縞模様を示すようになる。



**Fig.1** Micrograph of polyethylene spherulites crystallized by rapid cooling at room temperature.



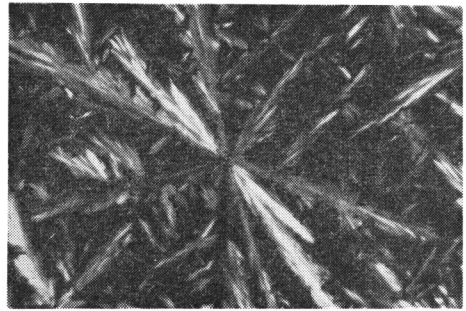
**Fig.2** Micrograph of polyethylene spherulites crystallized at 120°C.



**Fig.3** Micrograph of polyethylene spherulites crystallized at 122°C.

さらに高温で結晶化させた試料は Fig.3 に示すように既に消光リングは消失し、球晶の形態も鮮明さを欠く。しかし、偏光顕微鏡に鋭敏色検板を挿入して観察される着色図形は、図に示す白黒写真に比較し球晶境界その他は明瞭であり、その光学的性質は負である。特に巨大な球晶は Fig.3 または Fig.2 のタイプのものに多く、その直径は 10mm に達するものが生成し、顕微鏡視野内に一球晶がお

さまらない。



**Fig.4** Micrograph of polyethylene spherulite grown in the same sample as shown in Fig.3.

Fig.4 は球晶の形態が分岐のある dendrite 状に生長した結晶で熱処理が激しく、結晶化温度が高い場合に生長するが、同一試料の中に、Fig.3, Fig.4, および次に示す Fig.5 が共存することがある。この場合、Fig.5 のような dendrite 状の球晶は試料フィルムの周辺部に多く観察される。



**Fig.5** Micrograph of polyethylene spherulites grown near the edge of the same sample as shown in Fig.3.

Fig.5 は Fig.4 に似た dendrite 状の球晶の部分を示すが、その形態はより直線的で、その分岐方向は規則正しく、また平行に生長していることが観察される。この分岐の角度は回転ステージの読みから 55°~60° の値をとるものが多い。また Fig.4 および Fig.5 の球晶は、その生長方向に光学的に負であり一般の球晶の半位方向の光学性と一致する。

このようにして高温熱処理した試料は、結晶化の条件によって Fig.2 ~ Fig.5 のように一般の球晶と異なる形態を示すが、このような球晶を生長した試料を、150°C ぐらいの温度に再溶融し、70°C の温水中に急冷すると、球晶形態は普通の一般的な形態のものに戻る。Fig.6 にこれを示す。球晶のサイズは大きなもので直径が 0.1mm 程度である。しかし消光リング模様は明瞭でなく、特に球晶周辺

部で判然としない点は、むしろ低密度ポリエチレンの球晶の pattern に類似している<sup>9)</sup>。

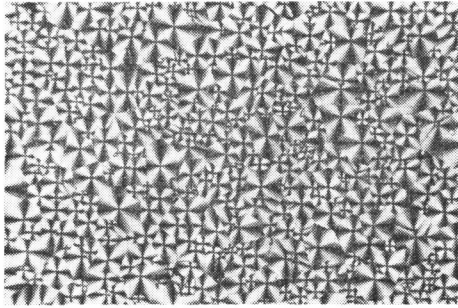


Fig.6 Micrograph of polyethylene spherulites prepared by quenching in water at 70°C after melting the sample which contains the dendritic spherulites as shown in Fig.4 and Fig.5.

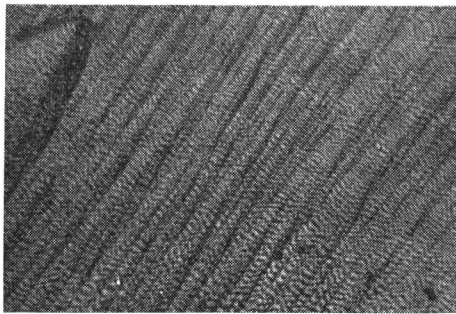


Fig.7 Micrograph of oriented spherulite of polyethylene.

Fig.7 は熱処理試料を温度勾配をつけた加熱炉中を移動させて作った配向結晶の偏光顕微鏡写真である。球晶半径方向に相当するフィブリルが平行に配列し、かつラメラのよじれにもとづく消光リングが<sup>2)</sup>、それと直交して縞模様を示す。その光学的性質もまたフィブリル方向に負である。

一方、このような配向試料をX線回折用試料として、やや厚目に作り、これにX線を照射した解析図形がFig.8である。X線照射方向は試料フィルム面に垂直、b軸は水平である。この回折図形に格子定数をあてはめ、構造解析を行なうと、図の一番内側の強い回折リングが(110)その次の隣接する強い回折リングが(200)、その外側に弱い回折リングがあって、さらにその外側の赤道向に強度の強い弧状の(020)がある。このことは明らかにフィブリル方向がb軸である配向結晶となっていることが知られ、これは一般のポリエチレン球晶の半径方向とも構造的に一致していることを示す。しかしながら、その配向の様式は、sharp

な spot とならず弧状となり、巨視的には未だ配向が不充分であることを示している。

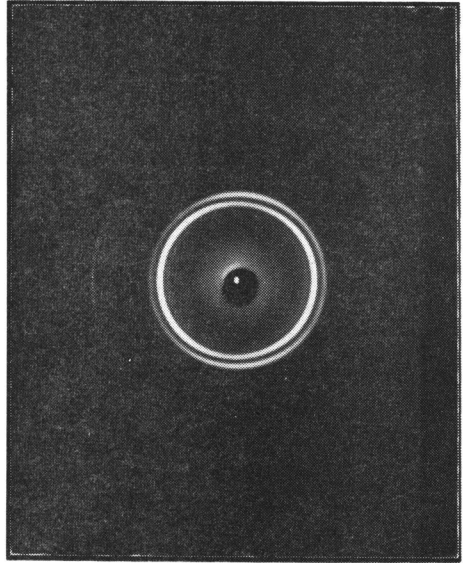


Fig.8 X-ray diffraction pattern of oriented spherulites of polyethylene.

## 4 考 察

### 4.1 球晶のサイズ

Lanceley は球晶サイズを大きくする一因として、球晶生成時における空気中のO<sub>2</sub>の影響をあげ<sup>1)</sup>、真空中とO<sub>2</sub>存在下での球晶サイズの変化を調べている。またKeithは球晶の形態が試料フィルム周辺で変化するのは、結晶化時における恒温槽中のoilによって試料の粘度低下が起こることによると指摘している<sup>3)</sup>。またBanksらは球晶作製にあたって、試料の熔融温度は融点よりも充分高くとるべき必要性を述べている<sup>4),5)</sup>。

いずれにしても球晶生成の過程は①核生成 ②生成核の生長(球晶の生長)③生長する球晶の隣接球晶との衝突、の過程を経て完結する。したがって球晶サイズの巨大化を決定づける本質的な因子は、核生成速度に比べて、球晶の生長速度が大きくなることにある。

### 4.2 高温熱処理

ポリエチレン試料を高温熱処理することによって熔融試料は著しく粘度低下を起こし、試料フィルムは極端に薄くなり、顕微鏡観察像は鮮明となる。

球晶作製処理過程で一般に用いる方法として、融点附近の熔融状態からの結晶化では、熔融中試料内に含まれる微細構造が解きほぐされることなく残存し、この状態から結晶化させても大きな球晶は生成しない。高温熱処理が、球晶の巨大化にとって有利であることの一つは次のように考

えられる。すなわち、高温になると分子運動が活発化し、試料中の微細結晶構造をこわし、分子の配列はランダムとなり、そこから結晶化が起こるために結果として単位時間に単位体積中に生成する核の数が減少することによるものと考えられる。

さらに急激な粘度低下の起こる原因としては、Lanceleyが検討を加えた分子量低下の問題が考えられる。テトラリンによる希薄粘液の粘度測定の結果は Duch, Küchler の式

$$[\eta]_{\text{テトラリン}}^{120^\circ\text{C}} = KM_w^\alpha \quad K=2.36 \quad \alpha=0.78$$

を用いて計算し、 $M_w=8.32 \times 10^3$  が与えられた。Marlex-50の分子量が  $6 \times 10^4$  程度であることから考えると、分子量の低下は相当著しいものとなっている。しかし粘度測定による分子量の値  $M_v$  は量平均分子量  $M_w$  に近い値であるにしても、広い分子量分布の平均値であることからすれば、高温熱処理試料は平均的には分子量分布は低分子側に移動しながらも、高分子量分子の残存するより広い分布を持つものと推察される。

このように粘度の低下した試料では分子拡散速度はより大きくなり、この試料中で分子量の大きなものより結晶化が始まり、球晶末端部に至るにつれて低分子量分子が結晶化する。したがって球晶の巨大化は分子量低下にもとづく高分子量分子の減少が核生成密度を低下させることにも一因があるものと思われる。

#### 4.3 球晶の形態

球晶の形態は、同一熱処理試料については結晶化温度に依存するが、さらに熱処理の条件も球晶の形態に大きく影響する。同一結晶化温度により生成した球晶については、熱処理温度が高く処理時間の長い程、球晶の消光リングはあらくなり、遂には完全に消失し、そして更に低粘度試料中で生長する球晶の分岐のある dendrite 状の形態となって生長する。

#### 4.4 配向結晶化

ポリエチレンの配向結晶化試料は、高温熱処理をしない試料については、ポリエチレン球晶の生長速度<sup>6),7)</sup>が遅いために、その作製に困難を伴う。温度勾配加熱炉中の移動速度は、試料の結晶化速度に見合う値である必要があるが、たとえば Heber の実測<sup>6)</sup>によると、その最大結晶化速度は  $10\mu/s$  である。この値は  $0.6\text{mm}/\text{min}$  に相当するから、

実験に述べた移動速度  $0.05 \sim 2.0\text{mm}/\text{min}$  で配向結晶化速度の増加していることを示す。

配向結晶化試料の X線回折図は b 軸配向を示すが、その配向規則性は相当の乱れを示すことが認められるが、これは X線ビームオーダー (径  $1\text{mm}$ ) の巨視的な配向が不充分なためであり、微視的には Fig.7 に示すような規則性のよい配向を示す。

## 5 総括

ポリエチレンを分解温度に近い高温で熱処理した試料は、これを結晶化した場合次のような事柄が判明した。

- i) 球晶サイズが著しく巨大となり、かつ球晶の作製は容易となる。また、その光学顕微鏡像は鮮明である。
- ii) 生成する球晶の形態は、熱処理および結晶化条件によって異なる。
- iii) その配向結晶化試料の X線回折は b 軸配向を示し、ポリエチレン一般球晶のフィブリル配列と同一構造を有する。

付記：本研究の概要は第18回高分子学会年次大会 (昭和44年5月・京都) で発表した。なお、本研究の指導と検討を仰いだ岡山大学工学部物延一男教授に厚く感謝の意を表す。

## 文 献

- 1) H. A. Lanceley; *Polymer*, **6**, (1965) 15
- 2) 末房清, 杉山巍; 津山高専紀要, **1-5**, (1967) 373
- 3) H. D. Keith; *J. Polymer Sci.*, Part A, **2**, (1964) 4339
- 4) W. Banks and others; *Polymer*, **4**, (1963) 163
- 5) H. D. Keith; *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, vol. 1, (1963) 515, Interscience Publishers
- 6) I. Heber; *J. Polymer Sci.*, Part A, **2**, (1964) 1291
- 7) P. H. Lindenmeyer, V. F. Holland; *J. Appl. Phys.*, **35**, (1964) 55
- 8) Y. Fujiwara and others; *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, **6**, (1963) 285
- 9) H. Geil; *Polymer Single Crystals*, (1963) 224, Interscience Publishers