

ディラトメーターによるポリクロロプレンの 結晶化挙動の観察

高 木 利 治
橋 本 勉
松 木 忠 司
川 崎 信 弘

Observation of Crystallization Process of Polychloroprene by Means of Dilatometric Method

Toshiharu Takagi
Tsutomu Hashimoto
Tadashi Matsuki
Nobuhiro Kawasaki

The crystallization behavior of a commercial crystalline polychloroprene (adhesive grade) was investigated by dilatometric method. Its crystallization process was explained by using Mandelkern's ΔT^{-2} theory, and its equilibrium melting point was found to be 59°C . This value was in good agreement with the value of $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$ which was obtained from the Lauritzen-Hoffman's extrapolation. The product of the interfacial energy $\sigma_e \sigma_s^2$ in Mandelkern's ΔT^{-2} theory was $50.6 \text{ erg}^3/\text{cm}^6$.

1. 緒 言

フリーラジカル乳化重合によって得られるポリクロロプレンは種々の割合の異性体単位を含み、その組成は重合温度によって支配され、重合温度が低いほど結晶する単位——1,4 トランス単位——が増すことが知られている¹⁾。今回の実験に供した試料は市販品ポリクロロプレ（接着剤グレード）であり、 0°C にて十分に結晶させたものは、D T A法²⁾によれば、およそ30余%の結晶性を示した。

高分子物質の塊状物の結晶化挙動の研究は、ディラトメーターおよび光学顕微鏡等を用いて数多くの高分子についてなされており、また Leo Mandelkern の著書³⁾にそれらの成果が収められている。しかし、ポリクロロプレンの結晶化に関する速度論的考察は、A. N. Gent⁴⁾の報告があるのみのものである。今回は、ポリクロロプレンを結晶性高分子の系列に入れ、その結晶に関する基礎的データを取得する目的で実験を行なった。

一般に塊状物の結晶化速度は球晶の核発生速度と成長速度とから説明される。しかし、ポリクロロプレンは極度に熱履歴を反映するため⁵⁾、光学的方法による核発生と成長とを観察することができなかったので、ディラトメーター法により成長速度を測定した。データを半減時間 $t_{1/2}$ で整理した結果、Mandelkern らの ΔT^{-2} 則に従って結晶化が進むことがわかった。その際に用いた平衡融点は 59°C であり、これは Lauritzen-Hoffman⁶⁾ の方法により結晶化温度の異なる試料の各融点を用いて外挿法により求めた値の $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$ と良い一致を示した。さらに ΔT^{-2} 則より界面自由エネルギー $\sigma_e \sigma_s^2$ を算出した結果 $50.6 \text{ erg}^3/\text{cm}^6$ となり、一般のポリマーの結晶の値と比べて、一応妥当な値であろうと考えられた。また結晶化速度の温度依存性をみると、およそ -3°C で最高結晶化速度をとることがわかった。結晶化速度最高温度 T_1 ($273 - 3 = 270^{\circ}\text{K}$) と融点 T_m^0 ($273 + 59 = 332^{\circ}\text{K}$) の比は 0.813 となり、他のポリマーにおいても見られる一般的数値であった。

2. 実験方法

[1] 試料の調整

市販品ポリクロロブレン（接着剤グレード）の 100 g を 1 l のベンゼンに溶解したのち、メタノールでポリマーを析出させ、タルクやメタノール可溶物を除去した。ポリマーの回収率はおよそ90%であった。精製したポリマーを再びベンゼンに溶解し、溶媒蒸発法により室温にて窒素ガス気流中で製膜した試料を 3 g 取り、ディラトメーターに封じ込んで実験に用いた。ベンゼン希薄溶液から求めた粘度平均分子量 \bar{M}_v は 59万であった。

[2] ディラトメーターの測定

ポリマーはディラトメーターを15分間沸騰水に浸漬して融解したのち、ディラトメーターを $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 以内に制御されている恒温槽に直ちに移した。ディラトメーターの水銀柱の高さを適当な時間の間隔をおいて読み取った。まだ結晶化していない分率 a は次の式から計算される。

$$a = (h_t - h_\infty) / (h_0 - h_\infty) \quad (1)$$

h_0, h_∞, h_t は各々、結晶化過程の最初、最後、および

時間 t における水銀中の高さである。今回の実験での試料量では $h_0 - h_\infty \approx 9\text{cm}$ であった。

3. 結果

Fig. 1 は種々の温度における融体からの等温結晶化時間と $(h_t - h_\infty) / (h_0 - h_\infty)$ との関係を表わしたものである。結晶化が準平衡状態に達したのちも、非常に遅い速度で結晶化が相当長時間にわたって存続している。結晶化は終始連続的で、各々の等温曲線について識別可能な急な変化や不連続性は観察されない。図に見られる逆S字型の等温曲線はこれまで研究された全ての単独重合体に共通のものである。35.0°C で結晶化させたものは、他の温度で結晶化させた等温曲線に見られるような時間軸に沿っての移動による重ね合わせ性が見られない。この点に関しては後ほど言及する。

Fig. 2 は Fig. 1 のデータを次の Avrami 式に従って

$$\ln a = -kt^n \quad (2)$$

プロットしたものである。その勾配は $3 < n < 4$ の値を示し、結晶化は球晶 like な過程であると推定される。

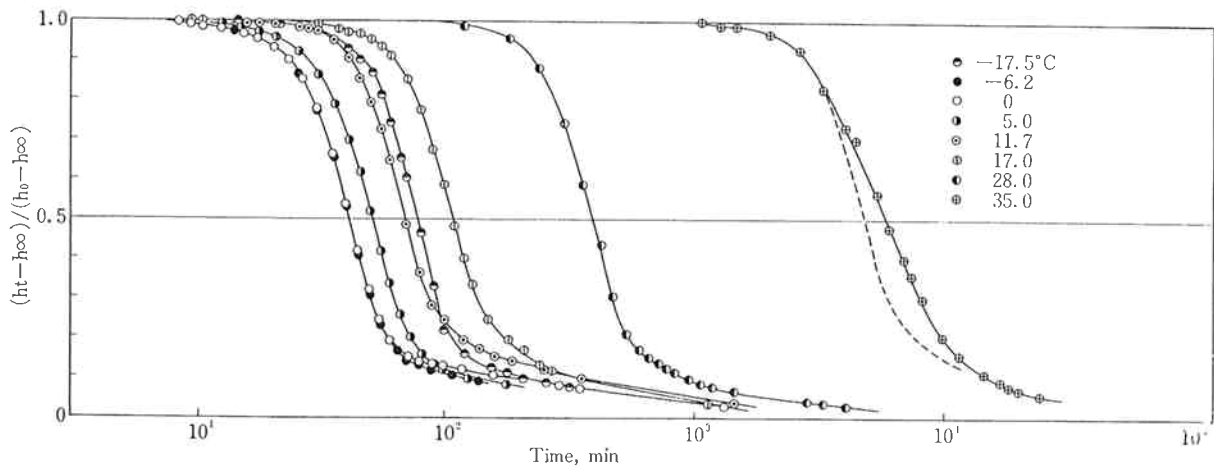


Fig. 1 Plot of quantity $(h_t - h_\infty) / (h_0 - h_\infty)$ against $\log t$ for polychloroprene at indicated temperature.

Fig. 3 は 結晶化速度の温度依存性を見るために結晶化速度を全体積変化の半減期間の逆数で表わしたものである。そして、その最高結晶化速度を示す温度はおよそ -3°C である。

Fig. 4 - (a) は異なった 4 つの温度で結晶化させた試料につき、各々の温度から $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温させて得たディラトメーター曲線図である。Fig. 4 - (b) は (a) より求めた融点 T_m と結晶化温度 T_c との関係をプロットしたものである。Lauritzen-Hoffman⁶⁾ による次式に従って、外挿法から平衡融点 T_m^0 を求めると $60 \pm 1^\circ\text{C}$

なる値が得られた。

$$T_m = (T_c + T_m^0) / 2 \quad (3)$$

4. 考察

現在までに高分子の結晶化、特に球晶の成長速度式には、二つの代表的式が提出されている。その一つ、高柳⁷⁾ は成長の律速段階は球晶の表面に生ずる表面二次核の発生速度であるとして、次式を導いた。

$$\ln G = \ln G_0 - E_D / (RT) - C_1 T_m^0 / (\Delta T \cdot T) \quad (4)$$

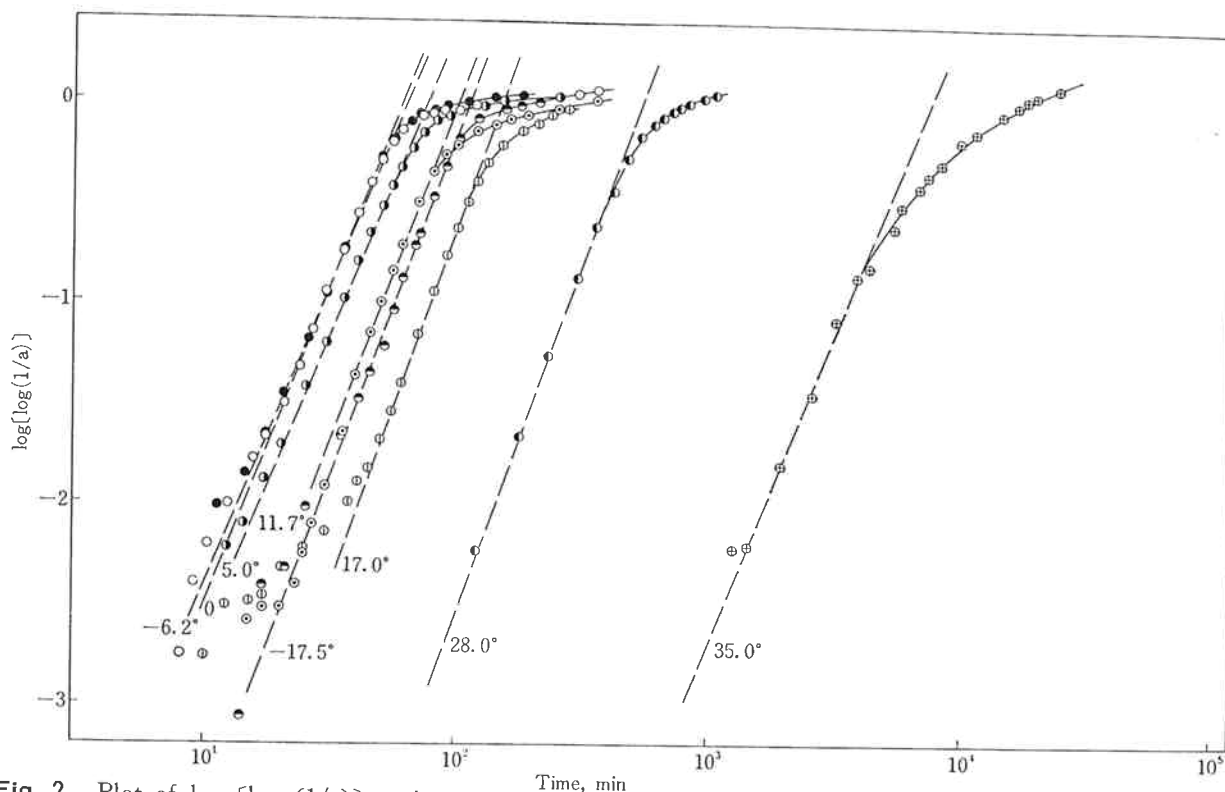


Fig. 2 Plot of $\log [\log (1/a)]$ against $\log t$ for polychloroprene

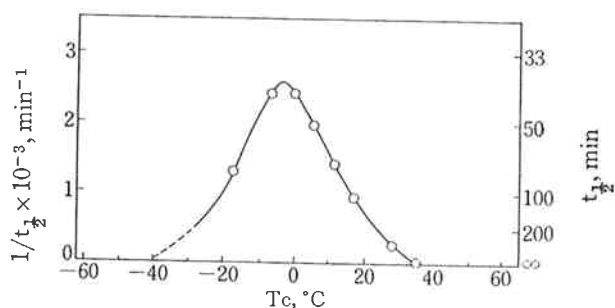
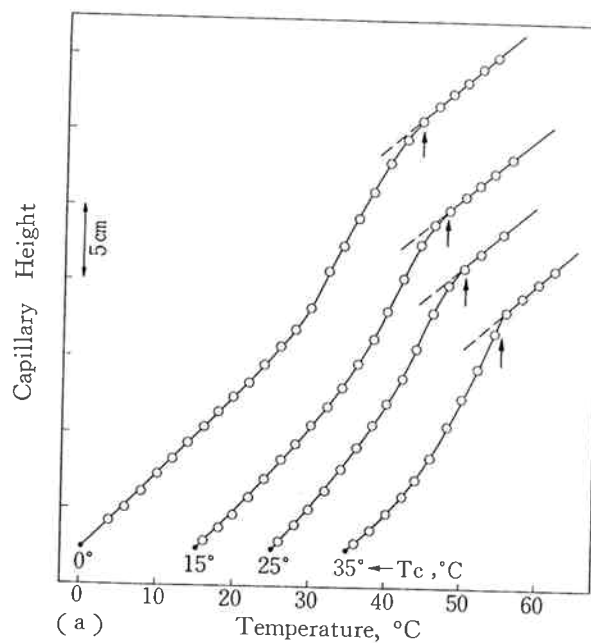
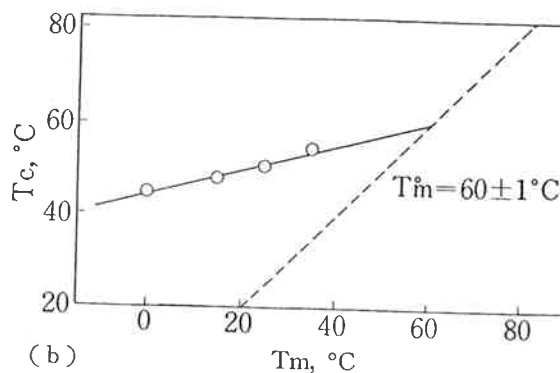


Fig. 3 Plot of the rate of crystallization of polychloroprene over an extended temperature range. The rate plotted is the reciprocal of the time required for one-half the total meniscus height change.



(a)



(b)

Fig. 4 (a), Plots of capillary height against temperature for polychloroprene crystallized at indicated temperature. Heating rate is $1^\circ\text{C}/\text{min}$. (b) Plot of crystal melting temperature T_m against crystallization temperature T_c . Equilibrium melting temperature T_m^0 which is derived from the Lauritzen-Hoffman's extrapolation is $60 \pm 1^\circ\text{C}$

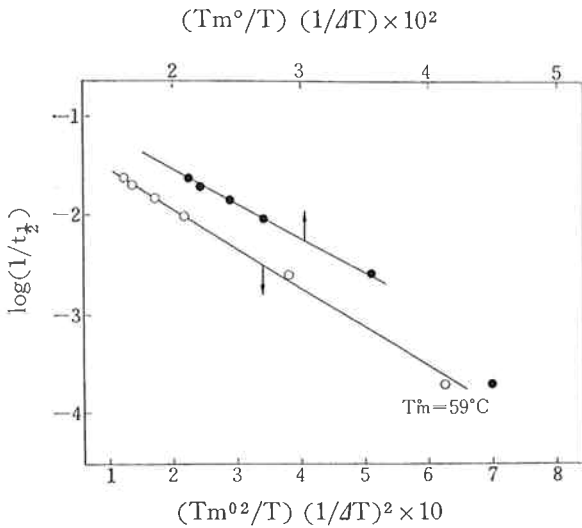


Fig. 5 Plot of $\log(1/t_{1/2})$ against $(T_m^{0^2}/T)(1/\Delta T)^2$ (open circles) and against $(T_m^0/T)(1/\Delta T)$ (solid circles) for poly chloroprene, using $T_m^0 = 59^\circ\text{C}$.

$$C_1 = (\pi l \sigma^2 / \Delta h_v) (N_A / R)$$

ここで G : 球晶の成長速度, E_D : 拡散エネルギー, l : 表面二次核を円板と仮定した場合のその円板の厚さ, σ : 核とまわりの融体との界面自由エネルギー, Δh_v : 構成単位面積あたりの融解熱, T_m^0 : 融点, T : 結晶化温度, $\Delta T = T_m^0 - T$ とする。

これは一般に ΔT^{-1} 則と呼ばれ, 多くの実験データがこれで整理されることが実証されている。

また一つ, Mandelkern³⁾ は, 律速段階を微結晶の表面に堆積するような形の二次核ではなく, あくまで三次元的性格の核と考えて次式を導いた。

$$\ln G = \ln G_0 - nE_D / (RT) - [1 + (n-1)\bar{a}]KT_m^0 / [T(\Delta T)^2] \quad (5)$$

ここで $K = 8\pi\sigma_e\sigma_s^2 / (k\Delta h_v^2)$, ただし σ_e, σ_s : 各々二次核の end surface と side surface の界面自由エネルギーであり, \bar{a} は二次核と一次核の生成の臨界自由エネルギーの比である。この Mandelkern らの式は ΔT^{-2} 則と呼ばれ, やはり ΔT^{-1} 則と同様, 多くの実験データの裏づけがある。

両者の理論についての明快な実証は現在までなされておらず, 全ての実験データはどちらかの式を用いて整理されているにすぎない。筆者らは, 速度定数を全過程の 1/2 を完了する時間 $t_{1/2}$ で (4) と (5) 式を書き直した次式

$$\ln(1/t_{1/2}) = (\ln G_0 - \ln \ln 2) - E_D / (RT) - C_1 T_m^0 / (T\Delta T) \quad (4')$$

$$\ln(1/t_{1/2}) = (\ln G_0 - \ln \ln 2) / n - E_D / (RT) - [1 + (n-1)\bar{a}]KT_m^0 / [nT(\Delta T)^2] \quad (5')$$

に従い, 縦軸を $\log(1/t_{1/2})$ に取り, 横軸を $1/(T\Delta T)$

T), $1/(T\Delta T^2)$ として Fig. 5 を得た。この図の作成にあたっては, 拡散エネルギーの項 $E_D / (RT)$ の変化は計算によれば, 0°C 以上, 35°C 以下の Fig. 5 では, 非常に小さいので無視した。 35.0°C という融点に近くなったところでの等温結晶化曲線 (Fig. 1 を参照) は時間軸に沿っての移動による重ね合わせ性がない。これは用いたポリマーが共重合物かあるいはその性格をもつ立体不規則性ホモポリマーか, または DTA によればこの温度で転移が観測される²⁾ ことから別の結晶形で結晶しているかの何れかによるものと思われる。 Fig. 5 によれば— 35.0°C の等温曲線を除けば — ΔT^{-1} 則, ΔT^{-2} 則のいずれとも判定し難いが, あえて 35.0°C のデータを用いればほぼ ΔT^{-2} 則に従うと結論した。その際に用いた平衡融点が 59°C であった。また, (5)' により $n = 3$, $\bar{a} = 1$ として決定された界面自由エネルギーの積 $\sigma_e\sigma_s^2$ は $50.6 \text{ erg}^3/\text{cm}^6$ となり, 他のポリマーに比較して非合理的値ではないと考えた。 ($\sigma_e\sigma_s^2$ を求めるときに用いた結晶の融解のエンタルピー Δh_v は著者らが Mochel¹⁾ のデータを再検討して得た値 1600 cal/mol を用いた) このように限定されて得た界面自由エネルギーは, 不純物により促進される核生成および二次核生成が一次のそれより遅くなる可能性を無視しているため, 算出した界面自由エネルギーの積の値は真の値に等しくても, 大きくなることはないと考えられる。

用いた試料のポリクロロブレンは異性体単位を含んでいると考えられるので, 結晶学的に完全な格子をつくっているとは考えられず, あくまでこの接着剤グレードの物性値であることは言うまでもない。

最後に, 今回の実験で得たクロロブレンの結晶に関する物性値を, 文献から得た天然ゴムのデータと並べて表示しておく。

Table 1

Polymer	Method	$t_{1/2}^*$ (hrs)	$\sigma_e\sigma_s^2$ (erg^3/cm^6)	T_m^0 ($^\circ\text{C}$)	T_1 ($^\circ\text{C}$)	T_1/T_m^0 ($^\circ\text{K}/^\circ\text{K}$)
Polychloroprene	$t_{1/2}$	0.8	50.6	59	-3	0.813
Natural Rubber	G	2.5	27	30	-24	0.83

* half time at the temperature of maximum crystallization.

文 献

1) J. T. Maynard, W. E. Mochel; *J. Polymer Sci.*, **XIII**, 235-250 (1954).

- 2) 高木, 橋本, 松木, 川崎; “東洋曹達研究報告”,
12, No. 2, 94, (1968).
- 3) Leo Mandelkern; “Crystallization of Polymers”,
McGraw-Hill Inc., U. S. (1964).
- 4) A. N. Gent; in preparation.
- 5) 松木, 川崎; “第17回高分子年次大会 25 A 26”,
(1968).
- 6) J. I. Lauritzen, J. D. Hoffman; *J. Res. NBS*,
64A, 73, (1960).
- 7) M. Takayanagi; “*Mem. Fac. Eng., Kyushu Univ.*”, 16 (3): 111, (1957).
- 8) L. A. Wood, N. Bekkedahl; *J. Appl. Phys.*, 17,
362, (1946).
A. N. Gent; *J. Polymer Sci.*, 18, 321, (1955).
G. M. Martin, L. Mandelkern; *J. Appl. Phys.*, 34,
2312, (1963).