

# 直鎖高密度ポリエチレン準濃厚溶液の 急冷ゲルの融解に伴う熱的挙動

三井和博・岡部 勝

Thermal Behavior during Fusion of Linear High Density Polyethylene  
Gel Quenched from Moderately Concentrated Solution

Kazuhiro MITSUI and Masaru OKABE

## Abstract

The fusion process of linear high density polyethylene (LHDPE)-decalin gel prepared by cooling a hot solution at various rates was investigated detailedly as a function of cooling rate of the solution by a differential thermal analysis (DTA). A heating DTA curve of a rapidly cooled gel showed two endothermic peaks, while a single peak was observed for a slowly cooled gel. In the DTA curves of rapidly cooled gels, the high-temperature peak became larger when the gel was prepared at higher cooling-rate. Such behavior indicates that both a structurally stable (crystalline) component and a quasi-stable one were formed in the gel through rapid cooling. In order to elucidate the fusion process of rapidly cooled gel, the heating DTA curve observed for the gel was decomposed into above-mentioned components using a Quasi-Voigt function, assuming that the stable component in the gel melts accompanying a single endothermic peak same as the slowly cooled gel, while the quasi-stable component at first reorganizes to the stable one accompanying an exothermic peak and then melts with an endothermic peak. Synthesis of curves estimated for two components was in good agreement with the DTA curve observed for the gel and thus the decomposition was well carried out, suggesting that the fusion process of rapidly cooled gel included three kinds of thermal behaviors, *i.e.*, melting of structurally stable component (crystallites), reorganization of quasi-stable component, and melting of the reorganized component.

## 1. 緒 言

一般によく知られている寒天やゼラチンなどの高分子ゲルのゲル化は、高分子鎖による3次元網目構造の形成が高分子間の分子間力によって起こるもので、ポリビニルアルコールゲルなどもこれに属する。この種のゲルの特徴は比較的柔らかく、弾力性があり、またゾル-ゲル転移が熱可逆的になることである。これに対し、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体ゲルなどのように網目構造の形成が高分子間の共有結合による場合は堅く、丈夫で、ゾル-ゲル転移は非可逆的になる<sup>1)</sup>。

また、結晶性の高いポリエチレンやポリプロピレンなどもデカリンやキシレンなどの有機溶媒に高温で溶解させて冷却すると熱可逆的なゲルを形成するが、こ

の場合はポリマーの結晶化とゲル化とが重複するため、ゲル化の機構やゲルの構造が複雑なものになる<sup>2)</sup>。

著者らはこれまで直鎖低密度ポリエチレンおよび直鎖高密度ポリエチレンが有機溶媒中で作るゲルの構造や形態について詳細に調べ、特に直鎖低密度ポリエチレンの溶液ではゲル化に結晶同士のぶつかり合いが関与するマクロ的な要因と、微結晶が関与して網目構造を形成するミクロ的な要因の2種類があることを明らかにしてきた<sup>3)</sup>。また熱分析の結果、この2種の結晶の融解に伴うと考えられる2つの吸熱ピークが観察されることを明らかにした。これに対し、直鎖高密度ポリエチレン溶液のゲル化は主としてマクロ的な要因、すなわち結晶同士の接触に起因すると考えられ、熱分析の結果でも結晶の融解に伴って観察される吸熱ピークは1本のみであった。しかしながら、この溶液を急冷して作成したゲル(急冷ゲル)には2つの吸熱ピーク

が観察されるため、著者らはいくつかの実験を行って、この原因が熱溶液の急冷過程で十分結晶化の進行した安定な結晶成分とほとんど結晶化していないか、あるいは結晶化が不十分な準安定な成分とが形成されるためであることを報告した<sup>4)</sup>。このような現象はゲル化速度とゲル化機構との関係を調べる上で重要であると考えられ、さらに詳細な検討が必要であると思われる。

本研究では直鎖高密度ポリエチレンの急冷ゲルにおいて、このような吸熱ピークが分離する過程をゲル化速度（すなわち溶液の冷却速度）を変えて作成したゲルの示差熱分析によって調べ、得られた吸熱ピークの形状を再現するようなゲルの融解挙動のモデルを推定した。さらにこの結果から、ゲルの融解過程に関与する安定な結晶成分と準安定な成分との存在比を推算した。

## 2. 実験方法

実験に使用した試料は昭和電工(株)より提供された直鎖高密度ポリエチレン(LHDPE)で、これをキシレンおよびメタノールを用いて精製したものである。また、溶媒には硫酸洗浄法により精製したデカリンを使用した。試料および溶媒の精製方法ならびにゲルの生成方法の詳細については、すでに報告した著者らの文献を参照されたい<sup>2-4)</sup>。なお本実験に使用したLHDPE-デカリン系ゲルの濃度は4 g, 5 g および 6 g/100 cm<sup>3</sup>である。

本実験ではゲルを作る時の冷却履歴に対するゲルの融解挙動の影響を調べるために、速い冷却速度を得ることが可能なセイコー電子工業(株)の示差熱分析装置SSC5000, TG/DTA300を使用した。この装置の通常の最大冷却速度は360 K付近で、およそ0.073 Ks<sup>-1</sup>程度であるが、電気炉およびファーンラスチューブを着脱させることにより、それ以上の冷却速度を得ることができる。本装置では電気炉を400 K付近で取り除いた場合、冷却速度はおよそ0.13 Ks<sup>-1</sup>、電気炉を除きファーンラスチューブを強制空冷した場合はおよそ0.3 Ks<sup>-1</sup>であった。また電気炉とファーンラスチューブを同時に取り除いた場合、冷却速度はおよそ0.62 Ks<sup>-1</sup>、さらにファーンラスチューブを除いた上に強制空冷を行った場合はおよそ1.33 Ks<sup>-1</sup>であった。本実験では、0.017 Ks<sup>-1</sup>からこの1.33 Ks<sup>-1</sup>までの7種類の冷却速度で作成したゲルと水中急冷して作成したゲルの示差熱分析を行った。

示差熱分析はLHDPE-デカリン系ゲル(6 g/100 cm<sup>3</sup>)の0.2~0.3 mgをアルミ製密封容器に詰め、装置内で403 Kまで加熱、保持して一旦ゲルを溶解させ、0.017 Ks<sup>-1</sup>の速度で徐冷して再びゲル化させた後、0.083 Ks<sup>-1</sup>の昇温速度で行った。このような測定を同一ゲルを用い、ゲルを作る時の冷却速度を順次上げて繰り返して行った。なお繰り返し測定の際、アルミ製容器内の溶媒が蒸発していないことをその重量変化から確かめた。またゲルの融解に与える昇温速度の影響を調べるため、0.67 Ks<sup>-1</sup>の冷却速度で作成した急冷ゲル(5 g/100 cm<sup>3</sup>)を用い、0.05~0.17 Ks<sup>-1</sup>の3種類の昇温速度で示差熱分析を行った。いずれの測定においても中性体としてはアルミナ粉末を用いた。

## 3. 実験結果

### 3.1 徐冷ゲルと急冷ゲルのDTA曲線の相違

Fig. 1は403 Kから徐冷および急冷して作成した

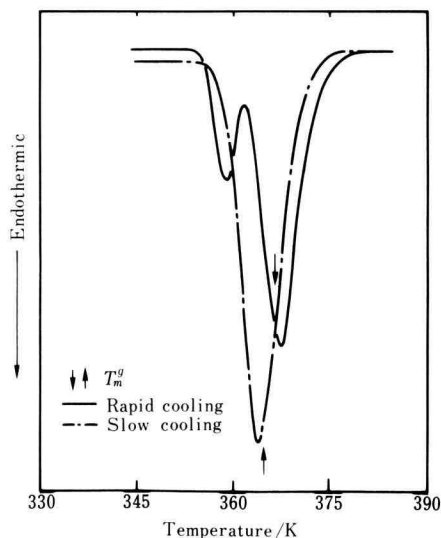


Fig. 1. Comparison of heating DTA curves observed for rapidly and slowly cooled gels with the same concentration (6 g/100 cm<sup>3</sup>): heating rate, 0.083 Ks<sup>-1</sup>; sample, LHDPE; solvent, decalin; solid line, rapidly cooled gel; dotted line, slowly cooled gel. The arrows beside the curves indicate gel-melting temperatures  $T_m^g$  for each gel, which were determined by the falling-ball method.<sup>4)</sup>

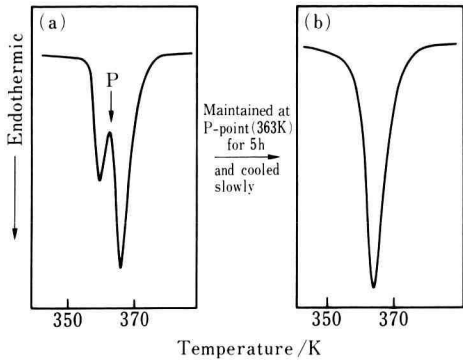


Fig. 2. Effect of heat treatment on thermal behavior for fusion of a rapidly cooled gel (LHDPE - decalin gel at  $4 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ ): (a), heating DTA curve of the rapidly cooled gel prepared by quenching a hot solution in cold water; (b), heating DTA curve of gel prepared by maintaining the rapidly cooled gel at the temperature of P-point ( $363 \text{ K}$ ) for 5 h (see Fig. 2(a)) and moreover cooling slowly till  $25^\circ\text{C}$ . The low-temperature peak shown in Fig. 2(a) disappears.

LHDPE-デカリン系ゲル ( $6 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ ) の示差熱分析 (DTA) 曲線で、昇温速度は  $0.083 \text{ Ks}^{-1}$  である。この図の 1 点鎖線で示した徐冷ゲルでは、1 つの吸熱ピークのみが観察されるのに対し、実線で示した急冷ゲルでは明らかに 2 つの吸熱ピークが認められる。また図中には落球法により求めたゲル-ゾル転移温度<sup>4)</sup> を矢印で記してあるが、この温度は徐冷ゲルではピーク点よりやや高温側、また急冷ゲルでは高温側のピーク点よりやや低温側に位置していることがわかる。

すでに前節で述べたように徐冷ゲルの吸熱ピークがポリエチレンの結晶の融解に伴うものであることから、一見したところでは急冷ゲルの 2 つのピークも多結晶性などによる 2 つの結晶成分の融解に起因するようと思われる。しかしながら、Fig. 2 に示すように急冷ゲル (LHDPE,  $4 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ ) を矢印の温度、すなわち 2 つのピークの谷の温度 (=  $363 \text{ K}$ ) で 5 時間保持した後、徐冷して得たゲルを再び示差熱分析すると最初の低温側の吸熱ピークは消失する。これは、急冷ゲルの DTA 曲線に現れる最初の吸熱ピークが安定な成分ではなく、平衡状態では存在しえない成分であることを示しており、2 つの吸熱ピークが多結晶性に起因したものであると考えるのは妥当でない。

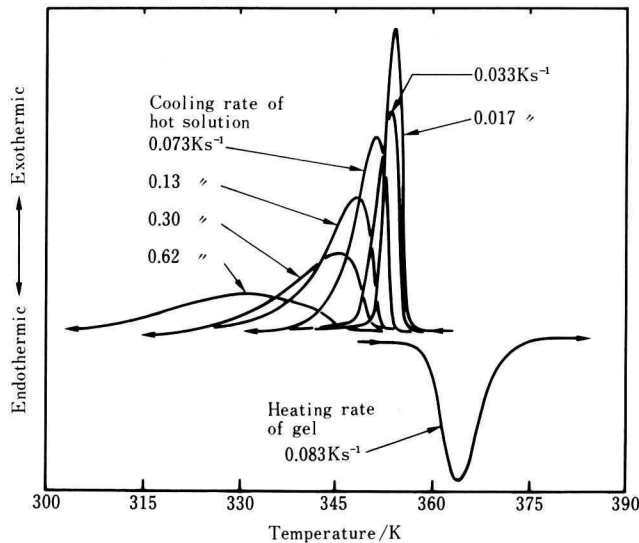


Fig. 3. Cooling DTA curves observed for crystallization (gelation) of LHDPE from solution with a concentration of  $6 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$  and heating DTA curve of gel prepared by cooling a hot solution at  $0.017 \text{ Ks}^{-1}$ . Thermal hysteresis is clearly observed between the crystallization and fusion.

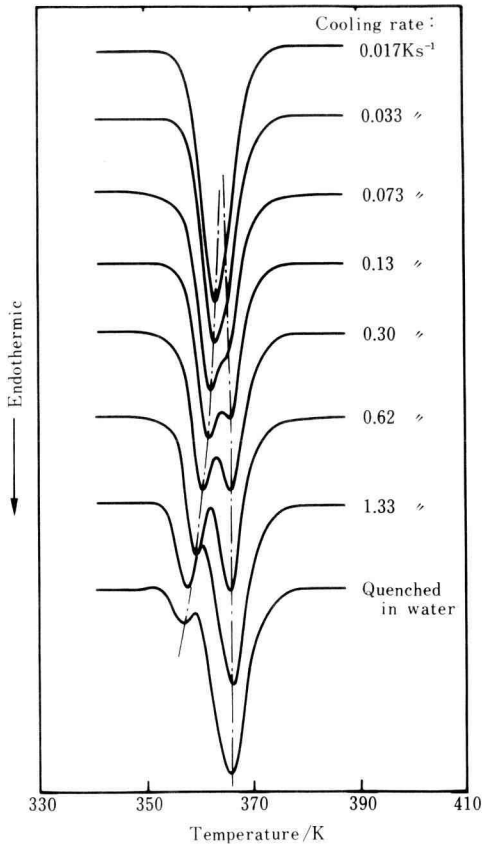


Fig. 4. Heating DTA curves of LHDPE - decalin gels ( $6 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ ) prepared by cooling a hot solution at various rates (see Fig. 3). Each DTA curve was measured using the gel prepared at each cooling rate shown in Fig. 3. Two dotted lines show the shift of each peak temperature.

### 3.2 ゲル化速度とゲル-ゾル転移に伴う熱的挙動

急冷ゲルの融解に伴って2つの吸熱ピークが現れる原因を明らかにするため、ゲル化速度、すなわち熱溶液の冷却速度に伴う熱的挙動の変化とゲルの融解に伴う熱的挙動の変化とを示差熱分析により調べた。その結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

Fig. 3 の縦軸は上側を発熱、下側を吸熱にとってあり、また各ピークの大きさは冷却速度で規格化してある。図中には  $0.017 \sim 0.62 \text{ Ks}^{-1}$  までの種々の速度で冷却した際、ゲル化（溶液からのポリマーの結晶化）に

伴って観察される発熱ピークと、 $0.017 \text{ Ks}^{-1}$  の速度で溶液を冷却してゲル化させたものを  $0.083 \text{ Ks}^{-1}$  の速度で昇温した際、ゲルの融解に付随して観察された吸熱ピークが示してある。明らかに発熱ピークと吸熱ピークとはヒステリシスが認められ、冷却速度が大きいほどこのヒステリシスは大きくなる。これはゲル化の要因となるポリエチレンの結晶化が著しく遅れるためである。また、結晶化の遅れに伴ってピーク全体が低温側へと拡がる傾向のあることがわかる。示差熱分析では結晶化に伴う発熱量の定量的な評価を行うことは困難であるが、少なくとも溶液の冷却速度の増加とともにピークの面積が減少する傾向があるように思われる。このことは、冷却速度が速いほど十分な結晶化が困難となり、結晶化されずに残る分子鎖の存在を示唆するものと考えられる。

Fig. 4 は Fig. 3 に示した種々の冷却速度で作成したゲルならびに水中に急冷して作成したゲルを  $0.083 \text{ Ks}^{-1}$  の速度で加熱、融解した場合の DTA 曲線である。この図を見ると、溶液を  $0.017 \text{ Ks}^{-1}$  の速度で徐冷して得たゲルでは1つの吸熱ピークであったものが、冷却速度を増すにつれて2つの吸熱ピークに分離していく過程がわかる。このピークの分離は高温側のピークが大きく、低温側のピークが小さくなるように生じ、分離の間隔は冷却速度が増すにつれて大きくなる。また、高温側のピークは冷却速度の増加と共に高温側へシフトする傾向をもつが、その変化はわずかであるのに対し、低温側のピークは低温側へ大きくシフトする傾向がある。こうした挙動を多結晶性による影響として説明すると、冷却速度を増すほど、より高温で融解する安定な結晶成分が増加することになり、急冷ゲルの2つの吸熱ピークは急冷操作によって、より安定な結晶成分が形成されたため生じたことになる。このことは溶液の冷却速度が速いほど結晶化度が低下するという一般的な挙動と矛盾するばかりでなく<sup>5)</sup>、最初の低温側のピークが非平衡なピークであるという Fig. 2 の実験事実と反している。従って、急冷ゲルの融解に伴う2つの吸熱ピークの出現が2つの安定な結晶成分の融解に付随したものであるとは考え難い。むしろ Fig. 3 で予想されるように、熱溶液の急冷操作によって結晶化の進んだ安定な成分の他に、ほとんど結晶化していないか、あるいは局部的に結晶化していてもそれらが合体組織化されていない準安定な成分が形成されたためと考えるべきであろう。

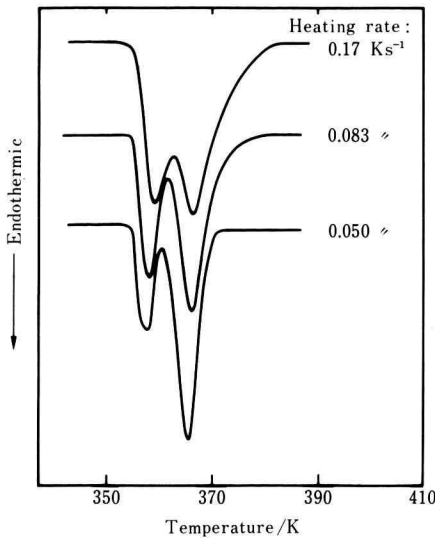


Fig. 5. Effect of heating rate on DTA curve of a rapidly cooled gel (LHDPE - decalin gel, 5 g/100 cm<sup>3</sup>) prepared at a cooling rate of 0.67 Ks<sup>-1</sup>.

### 3.3 急冷ゲルの融解に及ぼす昇温速度の影響

Fig. 5はLHDPEの熱溶液を0.67 Ks<sup>-1</sup>の冷却速度で作成した急冷ゲル(5 g/100 cm<sup>3</sup>)を種々の昇温速度で加熱、融解した場合のDTA曲線である。2つのピークの分離はいずれの昇温速度でも明瞭であり、昇温速度の増加に伴う吸熱ピーク(高温側への)シフトもそれほど大きくない。一般に多結晶性が原因となってピークが分離する場合、昇温速度が増大するにつれ低温側のピークは高温側のピークに重なって1つのピークになることが知られている<sup>6)</sup>。また、この図の低温側のピークの強度と高温側のピークの強度との間の相対的な大きさの変化に注目すると、昇温速度が増加するにつれ低温側のピークが大きくなる傾向のあることがわかる。しかし結晶が融解する場合、昇温速度が速いと融解がその速度についていけなくなるため、ピーク全体が高温側へずれ込んでくることはあるが、2つの結晶の存在比が同じである以上、低温側の吸熱ピークのみが昇温速度の増加とともに大きくなることは考え難い。むしろこのような変化は、Fig. 4の0.13~0.62 Ks<sup>-1</sup>のDTA曲線の変化に類似したものと見るべきであろう。すなわち、昇温速度が速いほどすでに述べた準安定な成分が再組織化できなくなるため、

見掛け上ちょうどFig. 4の安定な結晶成分の存在比が増大したことに対応すると考えられる。

## 4. 考 察

### 4.1 安定な結晶成分と準安定な成分の熱的挙動

すでに述べたように、急冷ゲルのDTA曲線に現れる2つの加熱ピークが安定な結晶成分と準安定な成分の存在に起因しているとするならば、これらのピークはこの2つの成分の加熱、昇温に伴う熱的挙動の重ね合わせの結果として生じたと考えなければならない。このような考えが妥当であるか否かを調べるため、まずそれぞれの成分単体での熱的挙動を調べる必要がある。

2つの成分のうち安定な結晶成分については、加熱によって結晶の融解に伴う吸熱ピークが現れるはずであり、その熱的挙動がFig. 1に示した徐冷ゲルのDTA曲線と類似したものになることは容易に推察できる。これに対し準安定な成分については現在のところ、この成分だけを実験的に取り出すことが困難なため理論的に推定する以外に、ピークの形状を厳密に規定することはできない。しかしながら、直鎖高密度ポリエチレンは結晶性の高いポリマーであることから、少なくとも準安定な成分は加熱に伴って再組織化を開始し、より安定な結晶成分になると考えられる。したがってこの成分の加熱に伴う熱的挙動は、最初準安定な成分から安定な結晶成分への再組織化に伴う発熱が生じた後、再組織化した結晶成分の融解に伴う吸熱が続いて生じると考えられる。また実測された急冷ゲルのDTA曲線はFig. 4のように2つの吸熱ピークをもつ比較的単純な曲線となることから判断すれば、準安定な成分の発熱と再組織化した成分の吸熱は極めて接近したものであり、しかも連続的に起こることが予想される。

以上の推論を基にして昇温に伴う2つの成分の熱的挙動に対するDTA曲線のモデルを作り、その合成した結果がFig. 4に示した実測のDTA曲線の変化を再現できるか否かによって、この考え方の妥当性を検討することができる。

### 4.2 2つの成分のDTA曲線とその合成結果

2つの成分に対するDTA曲線として最も単純なモデルをFig. 6に示す。実線が安定な結晶成分に対するもので、一点鎖線が準安定な成分に対するものである。

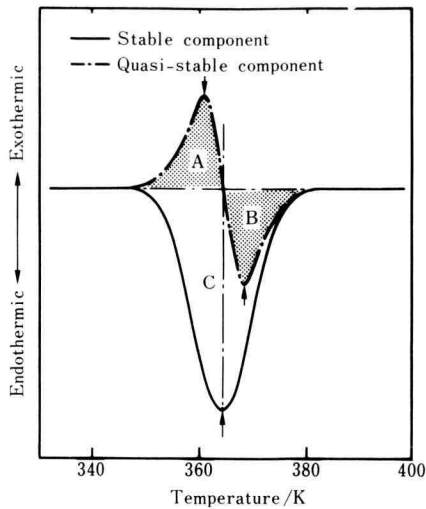


Fig. 6. The first model for heating DTA curves of stable (crystalline) and quasi-stable components in a rapidly cooled gel. A, B, and C indicate the area of each curve. The arrows show the peak temperature of each curve. In this model, the peak temperature of curve A is lower than that of C. The stable component in the gel melts accompanying a single endothermic peak (C), while the quasi-stable component at first reorganizes to the stable one accompanying an exothermic peak (A) and then melts with an endothermic peak (B).

安定な結晶成分に対する曲線は、Fig. 1 に示した徐冷ゲルの DTA 曲線をモデル化したものであり、準安定な成分については 2 つの曲線 A (再組織化に伴う発熱曲線) と B (再組織化した成分の融解に伴う吸熱曲線) が点対称になるように作ったものである。また図中の記号 A, B, C はそれぞれピークの面積を表している。このモデルの場合はもちろん面積 A および B は互いに等しい。

熱溶液の急冷操作によって安定な結晶成分のほかに準安定な成分が形成されると考えた場合、Fig. 4 に示した冷却履歴に対する DTA 曲線の変化は、ゲル中に生成する安定な結晶成分と準安定な成分の存在比がそれぞれの冷却速度に依存して異なってくるためと見るべきであろう。すなわち、冷却速度が増加するにつれて準安定な成分の量が增大したためと考えられる。

Fig. 7 は Fig. 6 に示した 2 つの曲線の合成結果を 3 種類の異なる存在比に対して求めたものである。ま

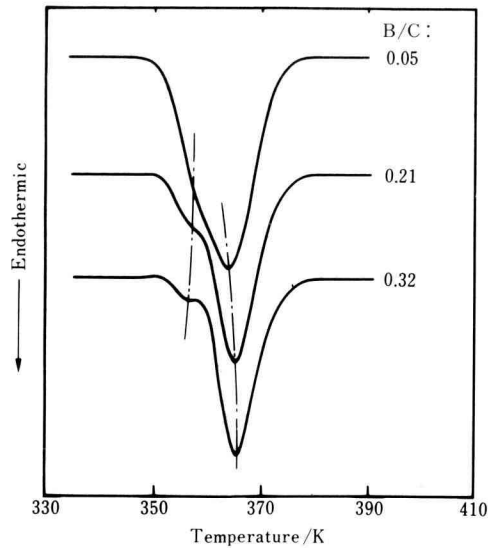


Fig. 7. Heating DTA curves estimated by the first model shown in Fig. 6. This model, however, does not reproduce any observed curve shown in Fig. 4.

た準安定な成分が昇温中にすべて再組織化して結晶化すると仮定した場合、その後の結晶の融解による吸熱量と安定な結晶成分の融解による吸熱量との比が存在比となるため、ここではピーク面積の比(B/C)を存在比を表すパラメーターとした。この図では、 $B/C=0.32$  の曲線が Fig. 4 の水中急冷したゲルの DTA 曲線を比較的よく再現している以外、著しく異なっていることがわかる。特に、Fig. 4 の  $0.033\text{Ks}^{-1}$  の速度で冷却して得たゲルの DTA 曲線は主ピークの高温側に肩が現れるのに対し、Fig. 7 で推定した  $B/C=0.05$  の曲線では主ピークの低温側に肩が現れている。この原因は主として各ピークの位置関係にあると考えられ、特に準安定な成分のモデルに対して改善が必要である。

本実験では  $0.083\text{Ks}^{-1}$  の昇温速度で熱分析を行っているが、この速度では準安定な成分の再組織化が遅れ、ピークが全体的に高温側へずれてくると考えられる。この点を考慮して作った 2 番目のモデルが Fig. 8 である。準安定な成分の発熱ピークは吸熱ピークよりブロードで、そのピーク点は高温側へ偏り、安定な結晶成分のピーク点と一致するようにしてある。

Fig. 9 は Fig. 8 に示した DTA 曲線を 3 種類の異なる存在比(B/C)で合成した結果である。Fig. 7 に比べ吸熱ピークの形状はいくぶん Fig. 4 の実験結果に近

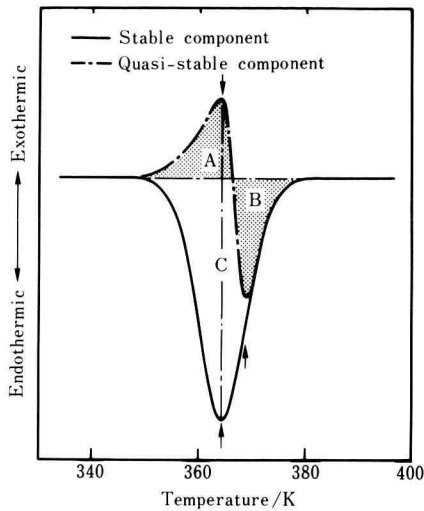


Fig. 8. The second model for heating DTA curves of stable and quasi-stable components. In this model, the peak temperatures of A and C are equal each other.

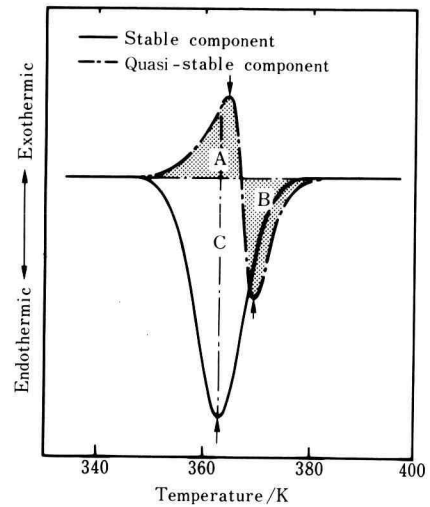


Fig. 10. The third model for heating DTA curves of stable and quasi-stable components. In this model, the peak temperature of curve A is higher than that of C and moreover the area of curve B is slightly larger than that of A.

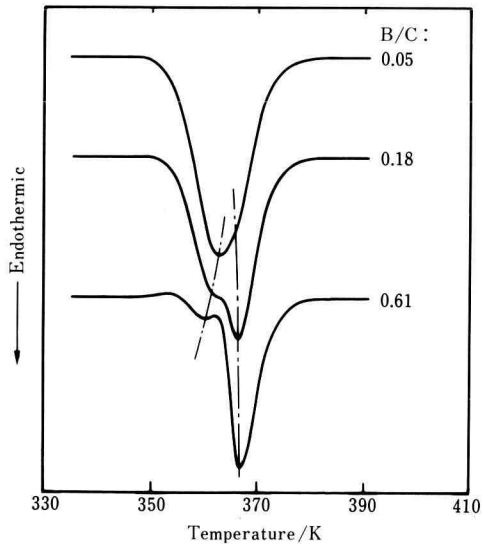


Fig. 9. Heating DTA curves estimated by the second model shown in Fig. 8. This model can reproduce comparatively observed curves shown in Fig. 4.

くなっており、特に  $B/C=0.05$  の曲線では Fig. 4 に示した  $0.033 \text{ Ks}^{-1}$  の DTA 曲線と同様に主ピークの高温側に肩が生じていることがわかる。

そこでさらに、準安定な成分の発熱および吸熱ピーク全体を高温側へシフトさせることによって3番目のモデルを作り、Fig. 7やFig. 9と同様なピークの合成を行った。Fig. 10が3番目のモデルにおける各成分のDTA曲線であり、Fig. 11がその合成結果である。準安定な成分は実際には高分子が局部的に結晶化しているか、あるいは凝集して存在していると考えられるので、Fig. 10の発熱面積(A)と吸熱面積(B)の大きさを若干  $A < B$  となるようにしてある。

明らかに Fig. 11の結果は、Fig. 4の  $0.033 \text{ Ks}^{-1}$  の冷却速度で作成したゲルから水中急冷して作成したゲルまでのDTA曲線の変化を再現しているといえる。すなわち、 $B/C=0.06$  では高温側にわずかに肩を持つ吸熱ピークであったものが、準安定な成分の増加(つまり、 $B/C$ の値が大きくなる)とともに2つの吸熱ピークに分離し、高温側の吸熱ピークが大きく、低温側の吸熱ピークが小さくなっていく傾向が見られる。また一点鎖線で示したピーク点のシフトもFig. 4と類似した傾向を示しており、2つの成分の存在比の変化に

よって Fig. 4 と同じ変化を生じることがわかる。このことは、冷却速度の増加によって準安定な成分が増大するという著者らの考え方が妥当であることを証明するものである。

#### 4.3 実験結果とのより正確な一致へ

前節で述べたように Fig. 10 に示したモデル 3 は、定性的には Fig. 4 の実験結果を十分に説明するものであるが、Fig. 11 と Fig. 4 を厳密に比較すると、若干食い違いのあることがわかる。その 1 つは Fig. 11 の低温側のピークが準安定な成分の増加によっても Fig. 4 の場合ほど低温側にシフトしないことであり、もう 1 つはピークの幅が存在比によってそれほど大きく変化しないことである。

その原因は、モデル 3 では各成分の熱的挙動が存在比に関係なく一定としてあり、また各々熱的挙動は存在比に関係なく独立に振る舞えるとしているためである。そこで、実験結果との一致をさらに高めるのに必要な因子を調べるため、冷却速度に対する Fig. 4 の吸熱ピークの半値幅の変化とモデル 3 の合成から求められるピークの半値幅の変化とを比較した。その結果を

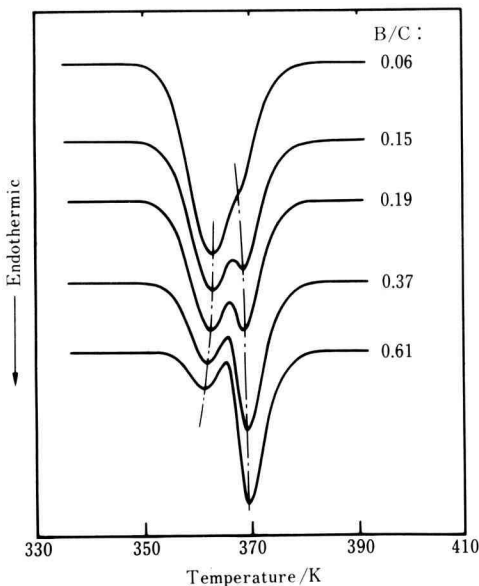


Fig. 11. Heating DTA curves estimated by the third model shown in Fig. 10. This model can reproduce observed curves shown in Fig. 4, but the best-fit can not be carried out.

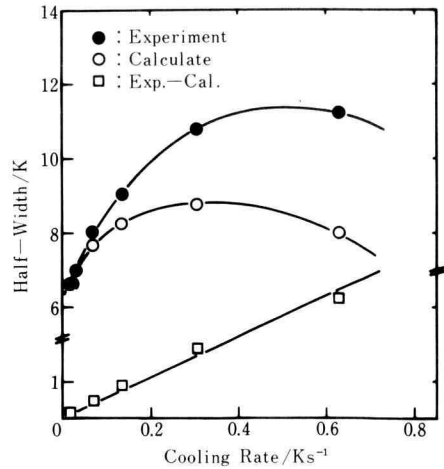


Fig. 12. Change in half-width of endothermic peak by experiments and calculations with increasing cooling rate. Solid and open circles are for the experiments and for the calculations, respectively. The difference between experiments and calculations is shown by the open rectangle.

Fig. 12 に示す。ここでは、冷却速度を半値幅の測定が可能な  $0.017 \text{ Ks}^{-1} \sim 0.62 \text{ Ks}^{-1}$  までとし、計算から求めた各ピークの冷却速度は Fig. 11 の各ピークの形状と対応する Fig. 4 の DTA 曲線の冷却速度とした。さらにこのピークに対するモデルは、安定な結晶成分のみの場合のピークの半値幅が  $0.017 \text{ Ks}^{-1}$  の吸熱ピークの幅と同じになるようにして求めた。

Fig. 12 を見ると、冷却速度が遅い場合は実験結果 (●印) と計算結果 (○印) は比較的良好に一致しているが、冷却速度が増大するとともに両者の半値幅は大きく異なってくるのがわかる。しかも両者の間の差をプロットすると、図中の □印で記したようにほぼ直線的に増加する傾向がある。このことは半値幅の広がりがある吸熱ピークが吸熱ピークの分離ばかりでなく、各成分の熱的挙動に依存したものであることを示唆している。しかもこのピークの広がり、冷却速度の増加に対して直線的に増加することがわかる。このように冷却速度が速いほどピークの幅が広がる原因としては、安定な結晶成分の結晶化度が低下する、種々の結晶化度を持つ微結晶が形成される、準安定な成分はその量が多いほど低温で結晶化するなどいろいろ考えられるが、現在のところまだ明らかではない。いずれにしても各成分の熱的挙動の変化がその存在比に依存する場合、モデル



として作るべき DTA 曲線の形状も連続的に変化できるものでなければならない。

#### 4.4 疑似ヴォイト関数を用いたピークの発生とその合成結果

モデルとするピークの形状に自由性をもたせる場合、ピークを適当な関数で近似して作る必要がある。また逆に、このようなピークを関数で近似して作ることができれば、重なって測定されるピークを正確に再現するような最適パラメーターを見出すことによって、これを分離することが出来る。

X線回折の分野ではこれと同様な目的でプロフィールフィッティング法が古くから利用されており<sup>7)</sup>、その回折線のプロフィールをピアソン VII 関数<sup>8)</sup>やヴォイト関数<sup>9)</sup>などで近似することが多い。特に、ヴォイト関数はピークの位置、幅、形状などを広く変えることができるため、非常に有用である。ここでは、このヴォイト関数の近似である疑似ヴォイト関数  $V_X(T)^{10)}$  を用い、各成分の加熱に対して予想される DTA 曲線を作成する。この関数を用いて各成分に対するピークプロフィール関数、 $P_S(T)$ 、 $P_Q(T)$  を表すと以下の式のようになる。

$$P_S(T) = -V_S(T) \dots\dots\dots(1)$$

$$P_Q(T) = V_{Q1}(T) - V_{Q2}(T) \dots\dots\dots(2)$$

$$V_X(T) = -\eta_X(2/\pi W_X)[1 + 4(T - T_{XP})^2] + (\eta_X - 1)(2/W_X)\sqrt{(\ln 2)/\pi} \exp[-4 \ln 2(T - T_{XP})^2/W_X^2] \dots\dots\dots(3)$$

ここに、 $P_S(T)$ 、 $P_Q(T)$  はそれぞれ安定な結晶成分および準安定な成分に対するピークプロフィール関数； $T$  = 温度； $T_{XP}$  = 各ピークのピーク温度 ( $S$ ；安定な結晶成分の吸熱ピーク、 $Q1$ ；準安定な成分の発熱ピーク、 $Q2$ ；準安定な成分の吸熱ピーク)； $W_X$  = 各ピークの半値幅； $\eta_X$  = ローレンツ関数とガウス関数の混合比を表すパラメーター。

またこの関数は、 $\int V_S(T)dT=1$ 、 $\int V_{Q1}(T)dT=1$ 、 $\int V_{Q2}(T)dT=1$  となるように規格化してある。

疑似ヴォイト関数は基本的にはローレンツ関数とガウス関数を重ね合わせたもので、その混合比  $\eta_X$  を 1 つのパラメーターとすることでピークの立ち上がりの形状を変えることができる。ここでは、各  $\eta_S$ 、 $\eta_{Q1}$ 、 $\eta_{Q2}$  をそれぞれ 0.1 とした。またこのほかのパラメーター

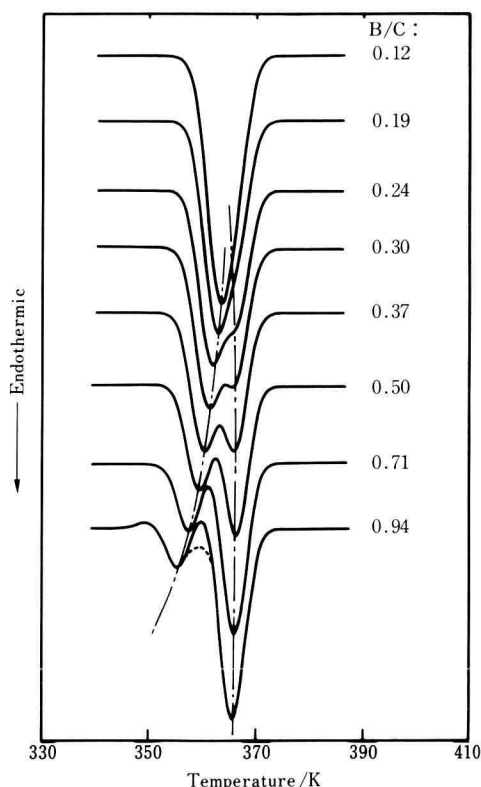


Fig. 13. Heating DTA curves estimated by the third model shown in Fig. 10, using a Quasi-Voit function. The estimated curves are in good agreement with the observed curves shown in Fig. 4.

として 1 つのピークにつき  $W_X$ 、 $T_{XP}$  ( $X=S, Q1, Q2$ ) の 2 つがあるため、全体としては結局 9 つのパラメーターを変えてフィッティングさせる必要がある。

ここでは (1) 式および (2) 式により作成した DTA 曲線を特に示さないが、ほぼ Fig. 10 と同様な曲線を容易に得ることが出来る。現在のところ実験結果と厳密に一致するようなパラメーターの最適値を見出しはしていないが、このプロフィール関数を用いることによって Fig. 4 に示した実測の DTA 曲線を非常によく再現することができる。その結果を Fig. 13 に示す。ただし、この図の各ピークは Fig. 4 の各急冷速度に対応すると推定される存在比、 $B/C$  に対して求めたものである。Fig. 11 の場合と同様に、安定な結晶成分と準安定な成分の存在比の変化によって、1 つの吸熱ピークから 2 つの吸熱ピークへと分離する過程が見事に再現

されている。またここではさらに、一点鎖線で示したピークの位置の変化が Fig. 4 の実験結果と非常によく一致していることがわかる。すなわち、高温側のピークの位置は余り大きく変化しないが、低温側のピークの位置は準安定な成分の増加とともに大きく低温側へとシフトすることがわかる。このためピークの幅は  $B/C=0.06$  のときは狭く、 $B/C$  が大きくなるほど広がっており、全体的な挙動は Fig. 11 よりも正確に Fig. 4 の実験結果を再現しているといえる。これは Fig. 12 で述べたように、各成分の熱的挙動に伴うピークの幅の増加を考慮しているためである。すなわち、安定な結晶成分の存在割合  $R$  によって各ピークの幅および位置を以下の式で変化させているためである。

$$T_{XP} = T_{XP0} - A \times (R^{-a} - 1) \dots\dots\dots(4)$$

$$W_X = W_{X0} \times R^{-b} \dots\dots\dots(5)$$

ここに、 $T_{XP0}$  = 各ピーク温度の初期値 ( $X=S, Q1, Q2$ );  $W_{X0}$  = 各ピークの半値幅の初期値;  $R$  = 安定な結晶成分の存在割合;  $A, a, b$  = 任意定数で、フィッティングパラメーター。

ここでは、すべてのピークモデルに対して  $A$  および  $b$  をそれぞれ 0.1, 0.4 程度にとり、また  $a$  に対しては  $X=S$  および  $Q1$  で 1.7,  $X=Q2$  で 0.4 にとってあるが、この式やこうした数値には全く物理的な意味はなく、ピークの形状を実験結果と一致させるための単なる便宜的な手法であるにすぎない。特に各ピークのシフトについては、ピークの半値幅を増加させることでかえってピークの分離が悪くなるため、新たに導入したピークフィッティングのための操作である。

このように実験結果とのより正確な一致を試みようとすると、安定な結晶成分と準安定な成分との存在比だけでなく、さらに複雑な操作を加えなければならないことになる。こうした操作がどの程度妥当なものであるかについては、さらに詳細な検討が必要となるが、実験結果とのよい一致から判断して一応評価できるものとするならば、以下の重要な結論を得ることができる。

(1) Fig. 4 に見られる 2 つの吸熱ピークは見掛け上のものであって、すでに述べたような安定な結晶成分と準安定な成分の熱的挙動を合成した結果として生ずる。

(2) 冷却速度が速いほどピーク全体がブロード、且つ低温側へシフトする傾向をもつ。

また、Fig. 4 と Fig. 13 との比較から急冷速度の存在

比に与える影響を調べると、水中急冷した場合でもその半分以上が安定な結晶成分となることがわかる。このことはデカリン中での LHDPE の結晶化の速度がかなり速いことを意味すると考えられる。

最後に、2 つの成分のうちの準安定な成分がどのような形でゲル中に存在しているかについては、現在のところまだわかっていない。この点については、今後電子顕微鏡観察などによって、冷却速度の変化によるゲル中の LHDPE 結晶の形態の変化から検討する必要があると思われる。

## 5. 結 論

直鎖高密度ポリエチレン-デカリン系ゲル (6 g/100 cm<sup>3</sup>) の融解に与えるゲル化速度 (溶液の冷却速度) の影響を示差熱分析により調べ、得られた吸熱ピークの形状を再現するような熱的挙動のモデルを推定した結果、以下の結論を得た。

(1) 徐冷ゲルの示差熱分析では、ゲルの融解とともに 1 つの吸熱ピークが現れるのに対し、急冷ゲルでは 2 つの吸熱ピークが現れる。

(2) 2 つの吸熱ピークは冷却速度が速いほど分離が明瞭になり、低温側のピークが小さく、高温側のピークが大きくなる。

(3) このような吸熱ピークの挙動は、溶液の急冷過程で十分結晶化の進行した安定な結晶成分と結晶化の不十分な準安定な成分が形成されるためとして説明することができる。

(4) これらの 2 つの成分に対する昇温 DTA 曲線を疑似一ヴォイト関数を用いて近似することにより、吸熱ピークが 2 つに分離する過程を各 DTA 曲線の重ね合わせとして再現することができる。

(5) ゲル化速度 (溶液の冷却速度) はゲル中に生成する安定な結晶成分と準安定な成分の存在比に影響を与え、冷却速度が速いほど多くの準安定な成分が形成される。しかし、水中急冷のような極めて速い冷却速度でも準安定な成分の存在比は半以下にとどまる。

## 謝 辞

この研究を進めるにあたり、ご便宜を図ってくださった一般科の持田教授に心から感謝するとともに、研究費の一部に 63 年度学術研究費ならびに平成元年度文部省科学研究費補助金を充當使用したので、ここ

に記して謝意を表す。またこの研究に協力を惜しまなかった工業化学工学科宇梶研究室の森下 一君ならびに野中公嗣君に感謝の意を表す。

### 参 考 文 献

- 1) 例えば, 「高分子ゲル」, 高分子学会(高分子ゲル研究会), 1987.
- 2) M. Okabe, M. Isayama and H. Matsuda, *Polym. J.*, 17 (No. 2), 369 (1985).
- 3) M. Okabe, K. Mitsui, F. Sasai and H. Matsuda, *Polym. J.*, 21 (No. 4), 313 (1989).
- 4) 岡部 勝, 三井和博, 松田英臣, 高分子論文集(高分子ゲル特集号), 46 (No. 11), 681 (1989).
- 5) 例えば, 「熱分析の基礎と応用」, 日本熱測定学会編, 科学技術社, 東京 (1985).
- 6) 渡瀬峰尾, 西成勝好, 第1回高分子ゲル研究討論会予稿集, 高分子学会(高分子ゲル研究会), p. 21 (1988).
- 7) 虎谷英穂, 日本金属学会会報, 28 (No. 3), 189 (1989).
- 8) R.A. Young and D.B. Wiles, *J. Appl. Cryst.*, 15, 430 (1982).
- 9) M.M. Hall, Jr. V.G. Veeraraghavan, H. Rubin and P.G. Winchell, *J. Appl. Cryst.*, 10, 66 (1977).
- 10) G.K. Wertheim, M.A. Butler, K.W. West and D.N.E. Buchanan, *Rev. Sci. Instrum.*, 45, 1369 (1974).