



Title	ポリエチレン結晶の骨格振動のラマンスペクトルについて
Author(s)	末松, 宗雄
Citation	長崎大学教育学部自然科学研究報告. vol.27, p.1-8; 1976
Issue Date	1976-02-29
URL	http://hdl.handle.net/10069/32810
Right	

This document is downloaded at: 2018-08-19T02:39:18Z

ポリエチレン結晶の骨格振動のラマンスペクトルについて

長崎大学教育学部 末松宗雄

Raman Frequencies of Skeletal Modes Vibration
on Polyethylene Crystal

Muneo SUEMATSU

Faculty of Education, Nagasaki University, Nagasaki 852

Abstract

The present paper reports the Raman Spectra of skeletal modes of vibration of the Polyethylene crystal under the several crystallization temperature.

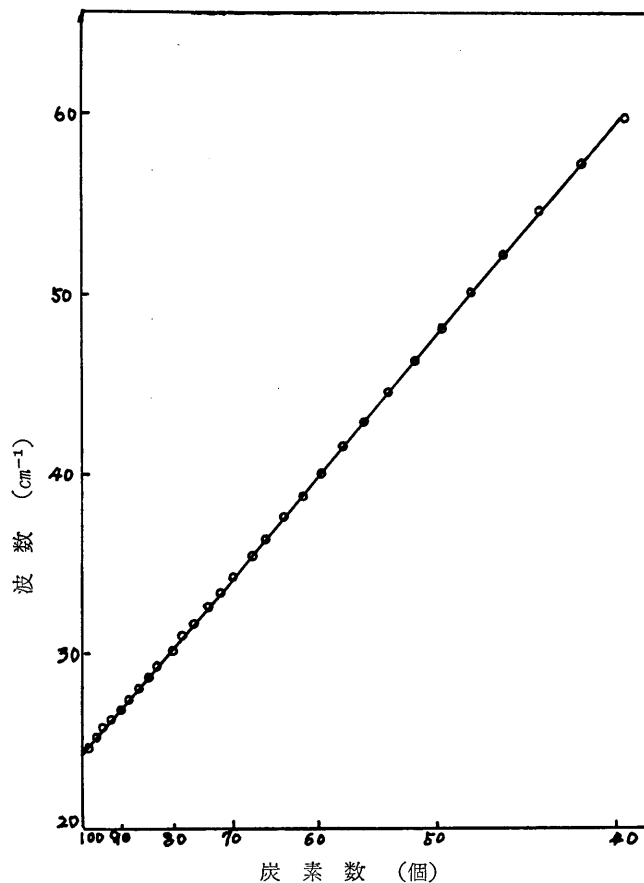
For the various type polyethylene crystal, the minimum frequency of the Raman Spectra of the deformation vibration was between 37 cm^{-1} and 38.5 cm^{-1} at the several Crystallization temperature.

1. 緒 言

固体 n-パラフィンの中には直線状に分子鎖が延びたものがあり、この直線状分子鎖が棒状の骨格振動をすることは良く知られている¹⁾。このような直線状分子鎖の骨格振動の縦波の振動周波数と直線状分子鎖の炭素数は第1図のようになり、直線状分子鎖の炭素数と縦波、横波の振動周波数は第1表のようになる²⁾。

ポリエチレンはエチレン単量体が10,000個程度重合した重合体である。ポリエチレンが固体となる場合は長さ6,000 Å程度の長大な高子は折畳まれて結晶化する¹⁾。ポリエチレンの濃度約0.1~0.05%程度のキシレン溶液から結晶化した資料は結晶化温度30°C程度では約90 Åから結晶化温度90°Cで150 Å程度の大きへ単結晶層厚が増大する³⁾。

ここでは濃度0.1~0.05%程度のポリエチレンキシレン溶液から結晶したポリエチレン結晶の骨格振動の縦波のラマンスペクトルは結晶化温度とポリエチレンの種類に関係なく38~37 cm^{-1} であり、したがって直線状ポリエチレンセグメントの長さは80~83 Åとなることを報告する。



第1図 直線状ポリエチレンセグメントの炭素数と骨格変角振動の波数

第 1 表

直線状ポリエチレンセグメントの骨格振動の振動数と直線状セグメントの長さ

炭素数 個	分子鎖の 長さ Å	骨 格 振 動 数		炭素数 個	分子鎖の 長さ Å	骨 格 振 動 数	
		変角振動数 cm ⁻¹	変形振動数 cm ⁻¹			変角振動数 cm ⁻¹	変形振動数 cm ⁻¹
62	78.55	38.4	884.17	82	103.89	29.5	884.18
64	81.09	37.7	884.17	84	106.43	28.7	884.18
66	83.62	36.6	884.17	86	108.96	28.1	884.18
68	86.16	35.5	884.18	88	111.50	27.4	884.18
70	88.69	34.5	884.18	90	114.03	26.8	884.18
72	91.22	33.5	884.18	92	116.56	26.3	884.18
74	93.76	32.5	884.18	94	119.10	25.7	884.19
76	96.30	31.8	884.18	96	121.63	25.2	884.19
78	98.83	30.9	884.18	98	124.17	24.6	884.19
80	101.36	30.2	884.18	100	125.70	24.2	884.19

2. n-パラフィンの骨格振動

n-パラフィンの骨格振動の周波数は若干の方法で求められているが,^{4) 5) 6)}ここではn-cetane までは実測性と極めてよく一致している水島, 島内²⁾の公式で計算した。骨格振動の縦波の振動周波数と直線状分子鎖の炭素数の関係は第1図に示し, また縦波及び横波の振動周波数と直線状セグメントの炭素数の関係は第1表の通りである。

3. 実験方法

3.1. 試料

資料は三井化ハイゼックス5000 S, 三菱油化ユカロン k-5105, 昭和油化シヨレックス6050 のキシレン溶液から作った結晶マットおよび, 三井化ハイゼックスを熔融紡糸したガットを110°Cで5倍に延伸した資料を用いた。資料は第2表の通りである。

第 2 表
資料の処理条件

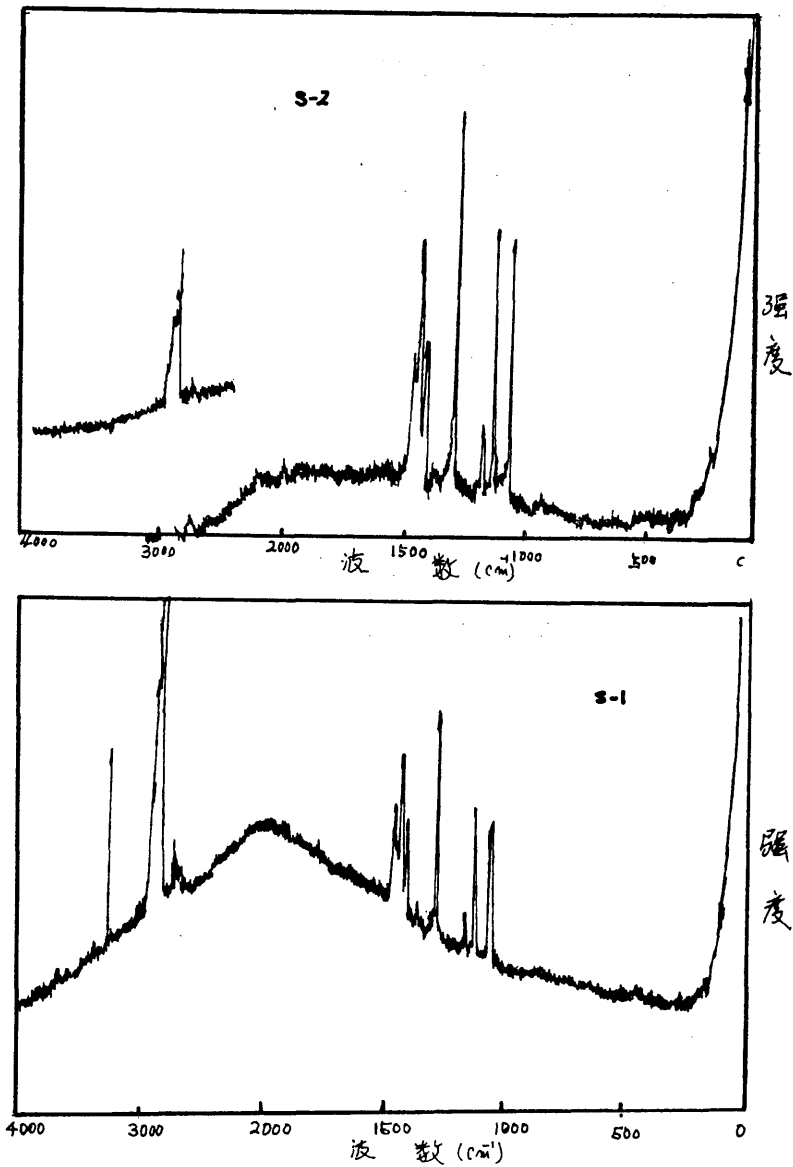
資料記号	資料名	結晶化温度 °C	結晶時間 時	結晶溶液 濃度 %	処理条件
S-1	シヨレックス	80	30	0.077	
S-2	6050	50	30	0.065	
PC-1	ユカロン	30	40	0.3	
PC-2	K-5105	40	40	0.15	
PC-3		50	30	0.04	
K-1	ハイゼックス	70	30	0.03	
K-2	5000 S	77	30	0.05	
K-3		80	30	0.05	
P-19	ハイゼックス				110°Cにて5倍延伸
P-20					110°Cにて5倍延伸25°Cへ冷却後110°Cにて熱処理

3.2. 測定装置

ラマンスペクトルの測定は日本電子製JRS-SIB Laser Raman Spectrophotometerを用いた。

4. 実験結果

昭和油化シヨレックス6050のラマンスペクトルは第2, 3図となる。第2図では1000 cm^{-1}



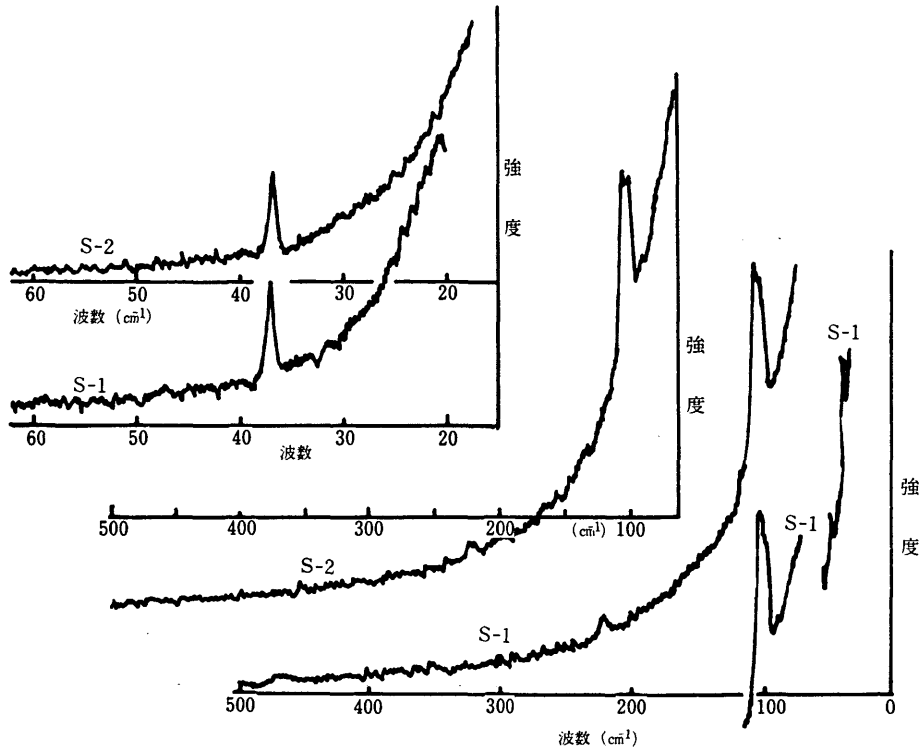
第 2 図 ポリエチレン結晶マットのラマンスペクトル (シヨレックス6050)

から 3000cm^{-1} の間に強いスペクトルが約10本あるが、第1表から明らかなように骨格振動の周波数は 1000cm^{-1} 以下であるからこの部分のスペクトルは骨格振動のものではない。

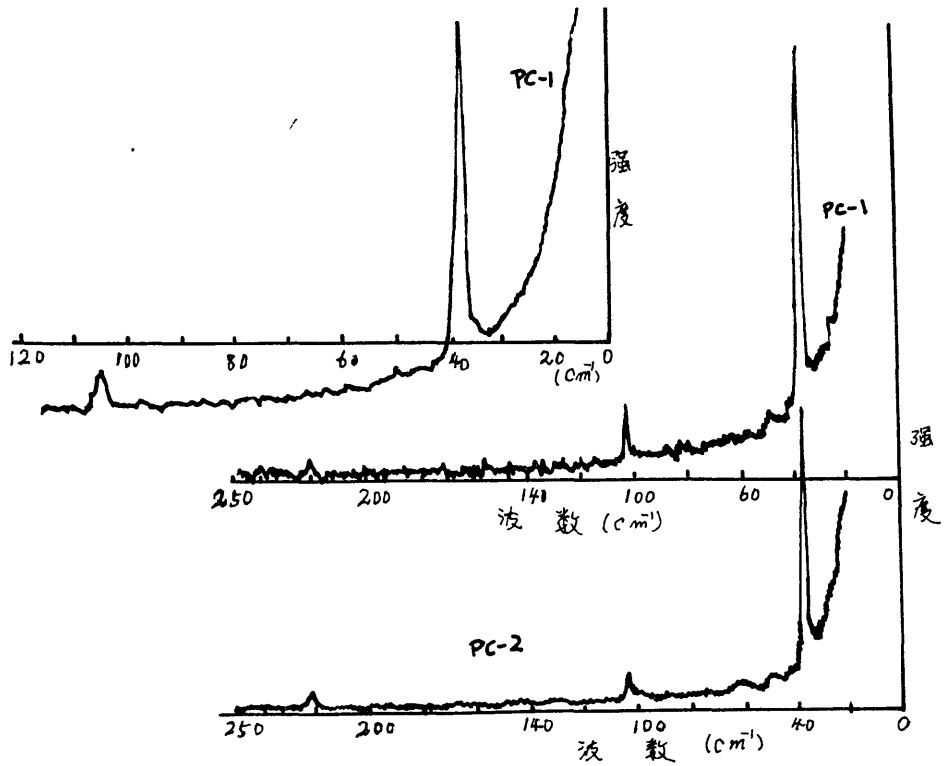
骨格横振動の周波数は第2表から約 884cm^{-1} であるが、第2図ではS-2の曲的に約 920cm^{-1} に微弱なスペクトルがある。

第3図においては 37cm^{-1} 、 104cm^{-1} と 221cm^{-1} に強いラマンスペクトルがある。特に 37cm^{-1} は最小波数であって強いスペクトルである。S-1は結晶化温度 80°C 、S-2は結晶化温度 50°C の資料であるが、出現した最少波数のスペクトルは波数 $37.0\sim 37.25\text{cm}^{-1}$ である。

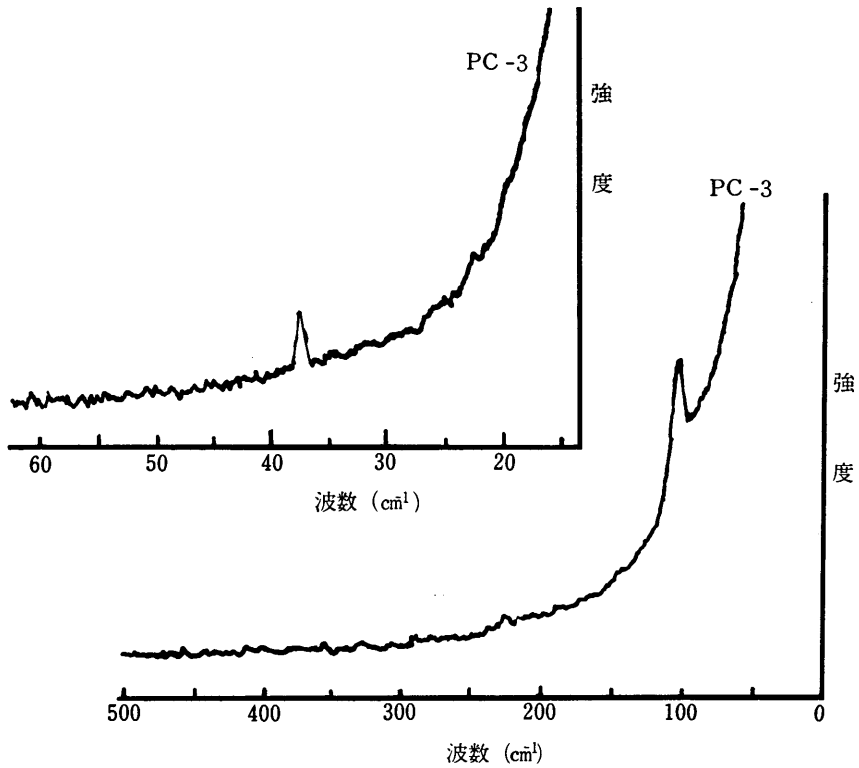
三菱油化ユカロンK-5105の資料のラマンスペクトルは第4、5図である。第4図のPC-1は



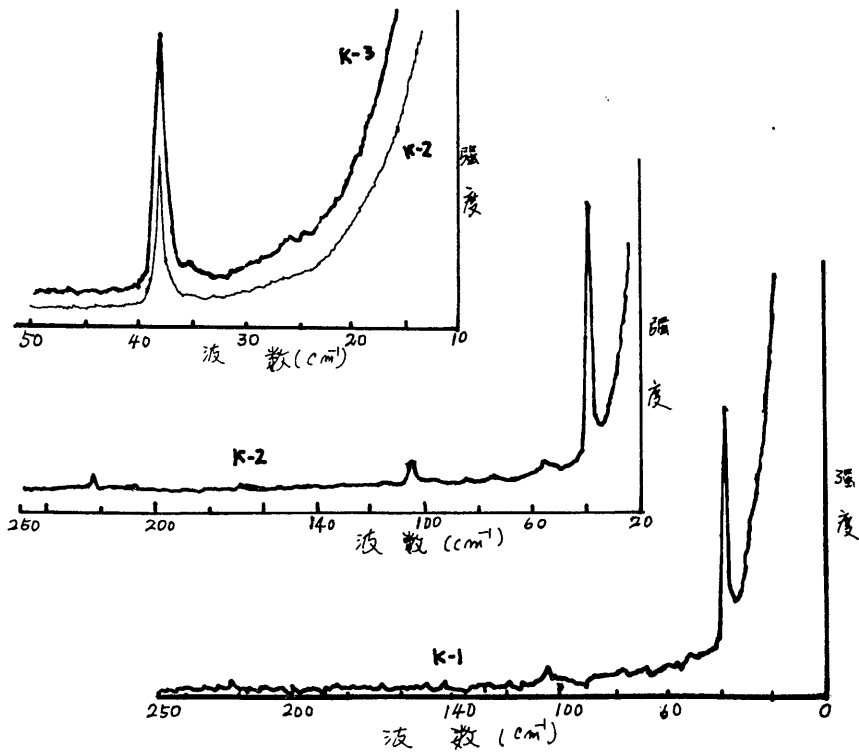
第 3 図 ポリエチレン (シヨレックス6050) の結晶マットの骨格変角振動のラマンスペクトル



第 4 図 PC-1 を PC-2 の最小骨格変角振動のラマンスペクトル (K-5105)



第 5 図 ポリエチレン K-5105 の結晶マット骨格変角振動のラマンスペクトル (結晶化温度50°C)

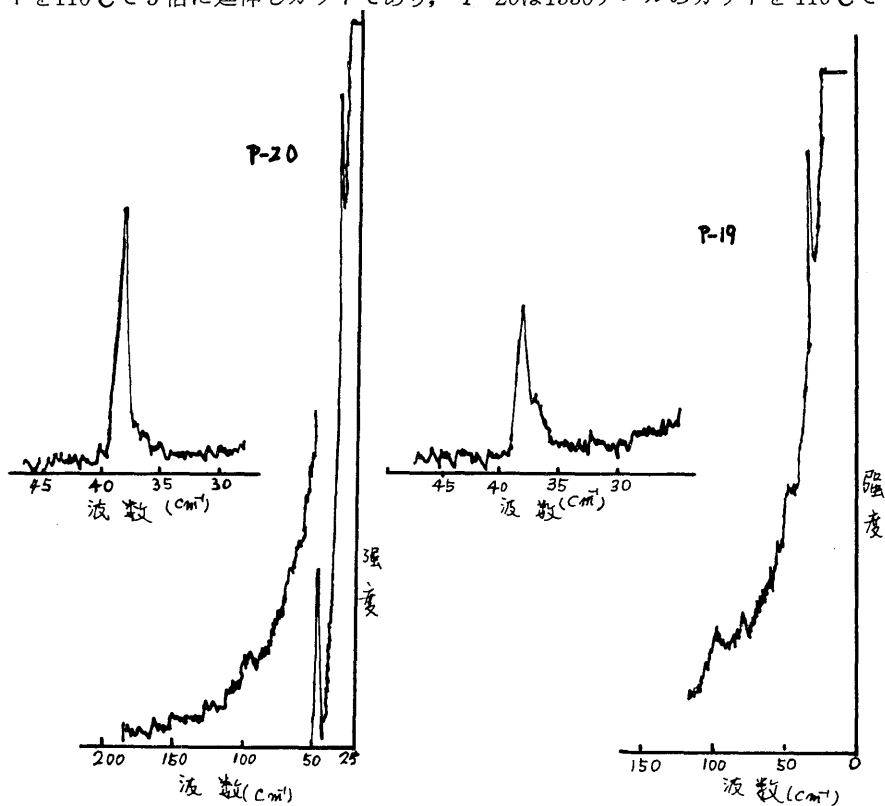


第 6 図 ポリエチレン結晶マットの骨格変角振動のラマンスペクトル (三井化, ハイゼックス5000S)

結晶化温度30°Cまた PC-2 は結晶化温度は40°C, 第5図の資料PC-3 は結晶化温度50°Cであるが, 何れの曲線においても 37.2~38.25 cm^{-1} に最少波数の強いスペクトルがあり, 104 cm^{-1} と 221 cm^{-1} に弱いラマンスペクトルがある。

三井化ハイゼックス5000Sのラマンスペクトルは第6図である。資料K-1, K-2, K-3 はそれぞれ結晶化温度は70°C, 77°C, 80°Cの資料であるがここでは38.2~39 cm^{-1} に強いラマンスペクトルがあり, 104 cm^{-1} と221 cm^{-1} にもスペクトルがある。

三井油化ハイゼックスガットのラマンスペクトルは第7図である。資料 P-19は1550デニルのガットを110°Cで5倍に延伸しガットであり, P-20は1550デニルのガットを110°Cで5倍へ



第7図 ポリエチレンガットの結晶部分における直線状ポリエチレンセグメントの最少波数のラマンスペクトル(ハイゼックス)5倍延伸

延伸した後25°Cまで冷却したものを110°Cにて熱処理した資料である。P-19とP-20は37.8 cm^{-1} に強いラマンスペクトルがあり, 100 cm^{-1} あたりに弱いスペクトルがある。また37.5 cm^{-1} のスペクトルはP-19よりP-20の方がシャープな曲線となっている。これらのスペクトルの最少波数は第3表のようになる。

第 3 表

骨格振動数(最小変角振動数と変形振動数)

資料	S-1	S-2	PC-1	PC-2	PC-3	K-1	K-2	K-3	P-19	P-20
振動のモード										
最小変角振動数 cm^{-1}	37.2	37.0	37.8	38.25	37.2	39	38.2	38.2	37.8	37.9
変形振動数 cm^{-1}	/	920	905	950	/	970	/	/	905	875

5. 結 言

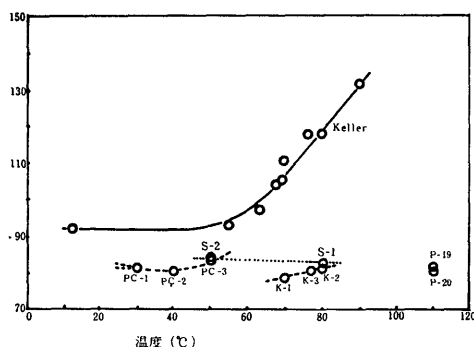
ポリエチレン Marlex 50 の Xylene 溶液からの結晶マットは Keller³⁾ 等の X線小角散乱法によって、結晶化温度を30°Cから90°C程度まで昇温すると単結晶層厚は90Åから150Å程度まで厚くなることが報告されている。

本報告では Marlex 50 に相等するシヨレックス6050の Xylene 溶液から結晶化温度50°Cおよび80°Cの資料において最小な骨格変角振動のラマンスペクトルは $37.2\text{cm}^{-1}\sim 37\text{cm}^{-1}$ となりほとんど変化しない。結晶化温度80°Cの試料S-1の振動数 37.2cm^{-1} から直線状ポリエチレンセグメントの長さを第1表から求めると81.7Å, 結晶化温度50°Cの資料S-2の振動数 37cm^{-1} からは直線状ポリエチレンセグメントの長さは82.0Åとなる。この値は Keller 等の値に比べかなり小さい値である。

ユカロンK-5105, ハイゼックス 5000 S等の資料の場合もシヨレックス 6050と同様に結晶化温度を30°Cから80°Cまで変化させても最小波数のラマンスペクトルは 37.2cm^{-1} となる。

またハイゼックスを熔融紡糸したガットを110°Cで5倍延伸した資料においても最少波数のラマンスペクトルは 37.8cm^{-1} の波数である。

このようにラマンスペクトルから求めたポリエチレンの結晶部分の直線状ポリエチレンセグメントの長さは第8図のようになり、結晶化温度にほとんど関係なく80~83Åである。



第8図 結晶化温度による単結晶の層厚およびラマンスペクトルから求めた直線状セグメントの長さの変化。

したがってラマンスペクトルから求めたポリエチレン単結晶層の直線状ポリエチレンセグメントの長さ X線小角散乱法から求めた単結晶の層厚との差は30°C~80°Cの結晶化温度の範囲で10~50Å程度となりかなり大きい。これは Niegisch^{7), 3), 8), 9)}等が報告しているようにポリエチレン単結晶は中空ピラミット型構造をして居り、X線小角散乱による単結晶層厚は中空ピラミット構造の周期であり、ラマンスペクトルから求めた直線状ポリエチレンセグメントの長さはポリエチレン単結晶におけるポリエチレンが折畳まれた折畳部分の直線状セグメントの長

さを表わしていると考えることができよう。

本報告は昭和49年10月繊維学会昭和49年秋季研究発表会(岐阜市)において口頭発表した。

本研究に貴重なる資料を頂いた群馬大学工学部木下茂武教授および Laser Raman Spectrophotometer の使用に特別な配慮を頂きました当学部化学教室浜田圭之助教授、森下治史助手に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) A. Keller; Phil. Mag. 2, 1171(1957).
- 2) 水島三一郎, 島内武彦; J. Am. Chem. Soc., 71, 1320(1949).
- 3) A. Keller, A. O'Connor; Discussions, Farady Soc., 114(1958).
- 4) Kirkwood; J. Chem. Phys., 7, 506(1939).
- 5) Thomas and Whitcoml; Phys. Rev., 56, 383(1939).
- 6) Barriol; J. Phys. rad., 10, 215(1939).
- 7) W. D. Niegisch; J. Polymer Sci., 40, 263(1959).
- 8) W. D. Niegisch, P. R. Swan; J. Appl. Phys., 31, 1906 (1960).
- 9) D. H. Reneker, P. H. Geil; J. Appl. Phys., 31, 1916(1960).