

(様式第5号)

温度ジャンプによる高分子結晶化・融解時の構造変化その場観察(III)

In-situ observation of structural change during the crystallization and melting of polymers
by temperature-jump process.

野崎 浩二¹⁾・戸田 昭彦²⁾・阿部 周文³⁾・高野 学⁴⁾

Koji Nozaki¹⁾, Akihiko Toda²⁾, Norifumi Abe³⁾, Gaku Kohno⁴⁾

1)山口大院創成科学・2)・広島大学院総合科学・3)山口大院理工・4)山口大理

1) Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University,

2) Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University,

3) Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University,

4) Faculty of Science, Yamaguchi University.

- ※1 先端創生利用(長期タイプ)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です(トライアルユースを除く)。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)の3種類の結晶性高分子についてX線小角散乱実験を行った。試料温度を融点以上の温度から、融点以下の温度にジャンプさせ、その後のX線小角散乱(SAXS)プロファイルをその場観察した。SAXSプロファイルから等温結晶化中の結晶ラメラ厚の時間変化を調べた。これらの高分子は結晶化度が5割に満たず、結晶厚は非晶部の厚さよりも薄いという特徴がある。温度ジャンプ後の等温結晶化中に結晶ラメラ厚は時間変化せず、ほぼ一定で保たれていた。

(English)

In-situ small-angle x-ray scattering (SAXS) observations of three polymer crystals, PVDF, PBT and PET were made. Time dependences of the SAXS profiles of the samples were collected and crystalline lamellar thickness vs time of each sample was obtained from SAXS profiles after temperature-jump from a temperature above the melting point. It has been observed that the lamellar thicknesses are kept constant during the isothermal state for all three polymers. The behavior is in contrast with previously examined polymer, iPP.

2. 背景と目的

結晶性高分子の物性は、結晶構造や高次構造に支配される。結晶性高分子では、特殊な場合を除き、結晶化直後は分子が折りたたまれた準安定な状態の結晶が出現し、その後、昇温すると再結晶化・再組織化過程が競合する。そのため、高分子結晶の融解過程の本質的な理解は進んでいない。結晶性高分子の融解過程は基礎科学的に重要であることに加え、耐熱性や製造プロセスに関連して産業応用上も重要である。

高分子結晶の融解過程は融解前の準安定状態に依存する。特に高次構造は融解過程を強く支配する。例えば、高分子結晶の融点はラメラ結晶の厚さ(結晶ラメラ厚)に依存する。したがって、融解過程の本質的な理解のためには、競合する再結晶化・再組織化過程を考慮した融解過程観測と解析が必要

となる。

著者らは、今までにアイソタクチックポリプロピレン (iPP) 結晶の融解過程は、結晶化温度とその後の昇温過程に大きく依存することを明らかにしてきた¹。本先端創生利用 (長期タイプ) では、種々の結晶性高分子について、温度ジャンプ法により広い過冷却領域での結晶化を実現し、結晶化中の結晶ラメラ厚の変化を小角 X 線散乱その場測定 (*in situ* SAXS) によって調べる。その後、別の高速昇温熱測定により融解過程を観測する。高次構造と融解過程との関係を定量的に解析することを目指す。

上記の目的のもと、I期では2種類のポリオキサミド結晶、II期では、加えてiPPおよびそのコポリマーの等温結晶化中のSAXSプロファイルの時間変化のその場観察や一定昇温速度で昇温中のSAXSプロファイルのその場観察を以下のように行った。

①試料を融点直下の高温域に温度ジャンプさせた後に起こる再組織化現象を *in situ* SAXS によって観測する。

②温度ジャンプ法により広い過冷却領域で結晶化して得た試料の結晶ラメラ厚を、*in situ* SAXS によって得た SAXS プロファイルから導出する。

III期では、新たにPVDF, PBT, PETの等温結晶化中のSAXSプロファイルの時間変化のその場観察を行った。III期に行った実験とその解析は以下の通りである。

①試料を融点以上の高温で融解させた後、結晶化温度に温度ジャンプし、等温結晶化させた。等温結晶化時の SAXS プロファイルを 10 秒間隔でその場測定した。結晶化温度は 10°C 刻みでそれぞれ数点測定した。

②得られた SAXS プロファイルから、フーリエ変換によりラメラ構造の自己相関関数を求め、結晶の厚さの時間変化の有無を確認した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

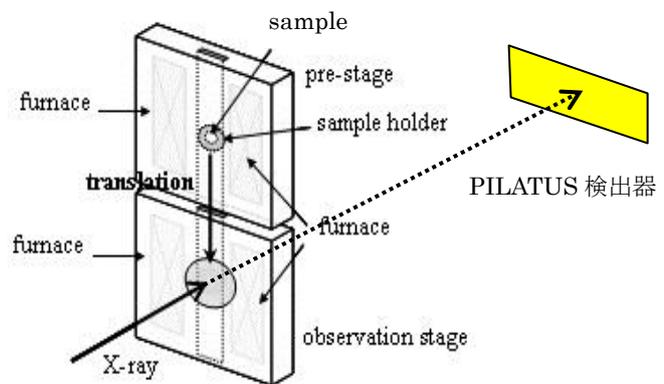
(1) 試料

試料にはPVDF, PBT, PETを用い、200 μmの厚さに調製後、2枚の銅板の間に挟んだ。銅板の中心部にはX線入射用の3 mmφの穴があり、穴の部分にはポリイミドフィルムあるいはアルミ箔を貼り、試料が外気に触れないようにした。

(2) X線小角散乱

SAXS実験はSAGA-LSのBL-11で行った。SAXS像は8 keVのX線を用い、PILATUS検出器に記録した。X線小角散乱測定レイアウトの概略図を図1に示す。試料から検出器までの距離 (カメラ長) は約1600 mmであり、間には真空パスを設置した。

試料温度は図1に示されたような温度ジャンプステージで制御した。温度ジャンプステージはそれぞれ独立して温度制御可能な3つのステージを持ち、下側のステージ内の試料にはX線入射・散乱用の窓がある。



Temperature jump type hot stage

図1 温度ジャンプ式ホットステージを用いた X線小角散乱測定レイアウト

(3) 結晶相-非晶相2相モデルによる SAXS プロファイルからの結晶ラメラ厚の導出

結晶ラメラ厚は SAXS プロファイルから導出した。SAXS の散乱パターンから、円環平均により1次元散乱曲線を得た後、基本的に熔融状態の散乱曲線をバックグラウンドとして差し引き、図2に示すような散乱曲線を得た。この散乱曲線は積層ラメラ構造からの散乱曲線と考え、積層ラメラ構造に対して図3のような結晶相と非晶相の2相モデルを仮定する²。ここで、非晶層厚を l_a 、結晶ラメラ厚を l_c 、長周期 $LS (= l_a + l_c)$ とする。ラメラの積層方向の一次元電子密度分布を $\rho(z)$ とし、その自己相関関数 $K(z)$ を

$$K(z) \equiv \langle (\rho(0) - \langle \rho \rangle) \cdot (\rho(z) - \langle \rho \rangle) \rangle \quad (1)$$

と定義する。このとき、自己相関関数 $K(z)$ は、小角散乱強度 $I(q)$ とはフーリエ変換

$$K(z) = C \int 4\pi^2 I(q) \cos(qz) dq \quad (2)$$

で関係付けられる。図2の SAXS プロファイルから得られた $K(z)$ を図4に示す。 $K(z)$ の第1ピーク位置が積層ラメラ構造の長周期 L_{ca} に相当する。 z の小さい領域の減少を直線近似し、その直線とベ

一スラインとの交点の z の値は、 $l_a > l_c$ (結晶化度 $X_c < 50\%$) のときは l_c 、 $l_a < l_c$ ($X_c > 50\%$) のときは l_a となる。

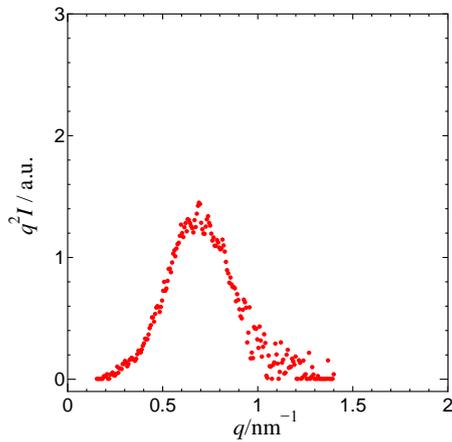


図2 SAXS プロファイルの例

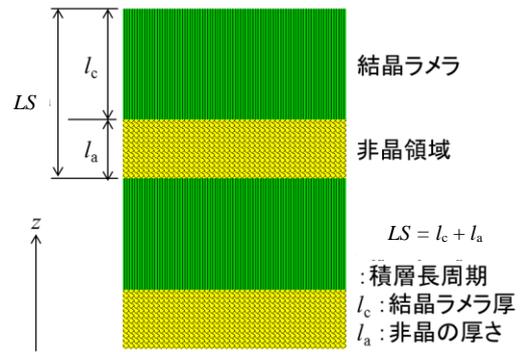


図3 結晶-非晶の積層ラメラ構造の2相モデル

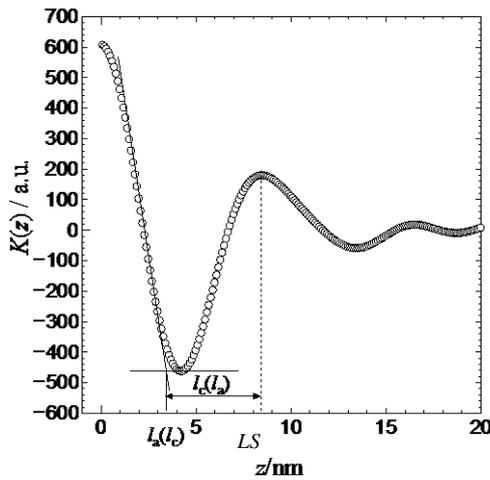


図4 ラメラ積層方向 z の一次元電子密度 $\rho(z)$ の自己相関関数 $K(z)$

4. 実験結果と考察

図5-7にポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)の3種類の結晶性高分子について、等温結晶化中にその場測定したSAXSプロファイルから得た積層ラメラ構造の長周期 L 、非晶厚 d_a 、結晶厚 d_c の時間発展の結果を示す。これらの高分子では、結晶化度が5割に満たず、結晶厚は非晶部の厚さよりも薄いという特徴がある。図中の結晶化温度では、これらの高分子は少なくとも数十秒程度の測定時間のごく初期に1次結晶化を完了し、試料は球晶で埋められた状態となっている。結晶厚は、等温放置時間中に時間変化せず、ほぼ一定に保たれていた。高分子鎖の運動性が低く滑り拡散が抑制されているため、等温結晶化後に厚化しにくいものと考えられる。同様な条件下で経過時間の対数に対して直線的な厚化を示すことがII期の測定で確認されたアイソタクティックポリプロピレン(iPP)と対照的な振舞いであった。また、非晶部の厚さは経過時間とともに短くなる傾向が全ての高分子で確認された。2次結晶化によるラメラ間の新たな結晶化の進行によるものと思われる。

一方、我々の行っている超高速熱測定により、1次結晶化完了後の等温保持の最中に、結晶の融点が経過時間の対数に対して直線的な上昇を示すことが、iPP, PVDF, PBTなど多くの高分子で確認されている。iPPでは結晶の厚化がその主な原因と考えることができるが、今回の高分子の場合、厚化しないため、むしろ結晶完全性の改善等の再組織化により融点が増加するものと考えられる。同様な振舞いは結晶内に欠陥を含むことで厚化しにくいと考えられるiPPのコポリマーでもII期の測定で確認されている。

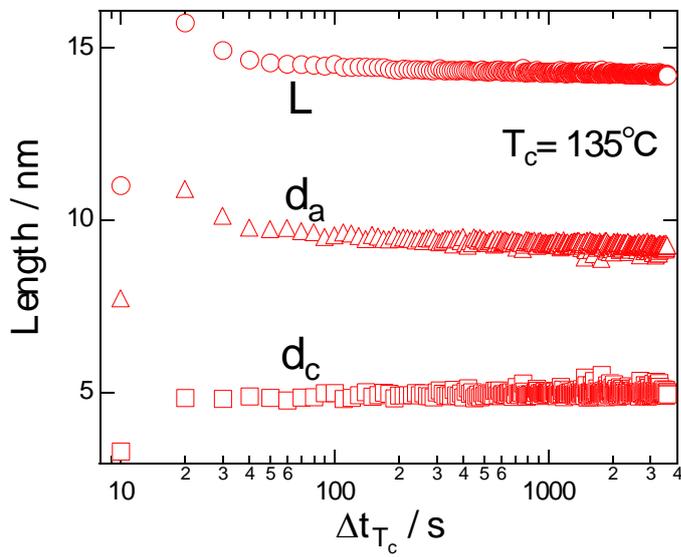


図5 PVDFの135°Cでの等温結晶化過程における長周期 L 、非晶厚 d_a 、結晶厚 d_c の時間発展。

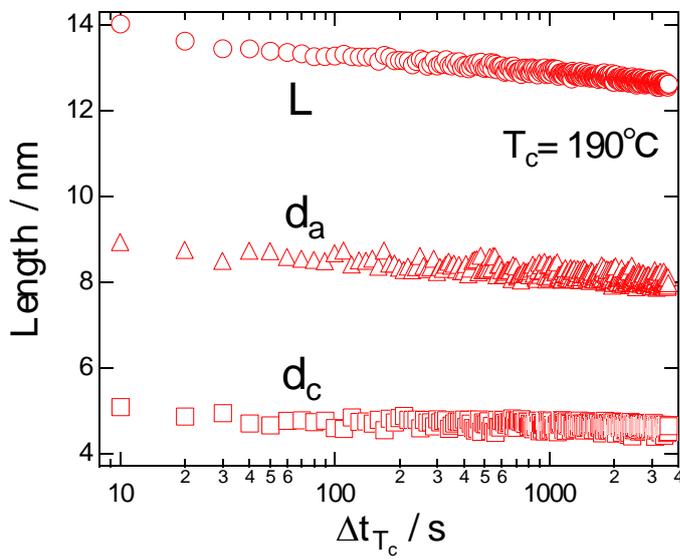


図6 PBTの190°Cでの等温結晶化過程における長周期 L 、非晶厚 d_a 、結晶厚 d_c の時間発展。

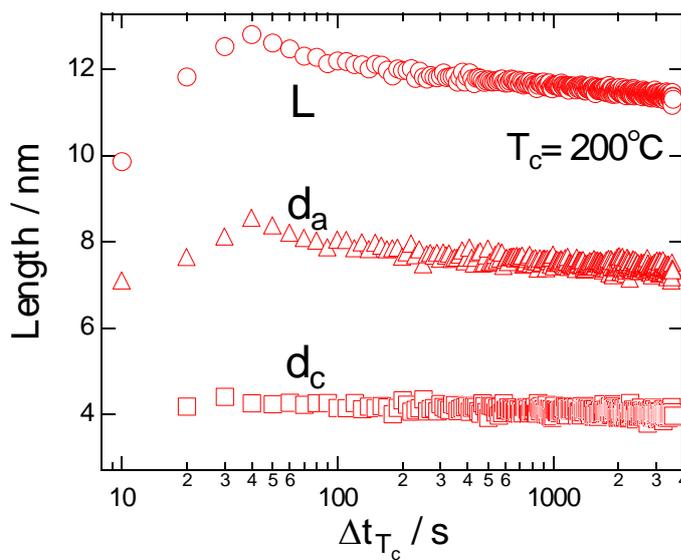


図7 PETの200°Cでの等温結晶化過程における長周期 L 、非晶厚 d_a 、結晶厚 d_c の時間発展。

5. 今後の課題

これまでの測定で、結晶性高分子には、等温結晶化時に厚化するもの（iPP ホモポリマー）としないもの（iPP コポリマー、PVDF, PBT, PET）があることを確認した。III 期では特に結晶厚の方が非晶厚よりも薄い高分子について検証を行ったことになる。今後は、（iPP と同様の PB1 などポリオレフィン系を含む）他の高分子における振舞いを確認するために、同様の実験を実施する。

6. 参考文献

1. Akihiko Toda, Ken Taguchi, Kano Sato, Koji Nozaki, Masanori Maruyama, Katsuharu Tagashira, and Misuzu Konishi, “Melting Kinetics of it-Polypropylene Crystals over Wide Heating Rates”, J Therm Anal Calorim. 113, 1231–1237 (2013).
2. G. R. Strobl and M. Schneider, J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed. 18,1343 (1980).

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

X 線小角散乱その場観察、結晶性高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2016年度実施課題は2018年度末が期限となります）。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2019年3月）