

(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 II (I)

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

野崎 浩二¹⁾・戸田 昭彦²⁾・高野 学¹⁾・江角 真³⁾

Koji Nozaki, Akihiko Toda, Gaku Kohno, and Makoto Esumi

1)山口大院創成科学・2)・広島大学院総合科学・3)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) 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(トライアル利用を除く)。
- ※ 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)

ナイロン9,2とナイロンMOMD,2の結晶性高分子についてX線小角散乱(SAXS)その場観察実験を行った。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SAXSプロファイルとその場観察した。SAXSプロファイルから等温結晶化温度保持中の試料の結晶ラメラ厚の時間変化を調べた。温度ジャンプ後の等温結晶化温度保持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。

ナイロン 9,2、ナイロン MOMD,2 およびポリフッ化ビニリデン (PVDF) について X線広角回折(WAXD)その場観察実験を行った。SAXS の場合と同様、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 WAXD プロファイルとその場観察した。WAXD プロファイルから等温結晶化温度保持中のブラッグ反射ピーク半値幅の時間変化を調べた。温度ジャンプ後の等温結晶化温度保持中にブラッグ反射半値幅が時間ともに狭くなった。結晶ラメラ内の構造の秩序化が進行していることがわかった。

(English)

In-situ small-angle x-ray scattering (SAXS) observations of two nylon crystals, nylon-9,2 and nylon-MOMD,2 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 at an isothermal crystallization temperature 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 two nylons. *In-situ* wide-angle x-ray diffraction (WAXD) observations of three polymer crystals, nylon-9,2, nylon-MOMD,2 and PVDF were also made. Time dependences of the WAXD profiles of the samples were collected and FWHM of Bragg reflection peaks vs time of each sample was obtained from WAXD profiles at an isothermal crystallization temperature after temperature-jump from a temperature above the melting point. It has been observed that the FWHMs decrease with time during the isothermal state for three crystals; it clears that the structural ordering in the crystalline lamella proceeds.

2. 背景と目的

結晶性高分子の物性は、高次構造に大きく支配される。結晶性高分子では、通常、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する。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初期の高次構造に強く支配される。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。

申請者らは、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。本実験課題では、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X線小角散乱その場測定（*in situ* SAXS）によって調べる。さらに、結晶ラメラ内の構造の変化をX線広角回折その場測定（*in situ* WAXD）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。

平成29年度I期の実験では、いくつかの結晶性高分子材料について、さまざまな過冷却度での結晶化中および結晶化完了後に進行する再組織化をX線広角回折その場観察（*in situ* WAXD）とX線小角散乱その場観察（*in situ* SAXS）で調べ、再組織化と融解挙動の関係について明らかにする。本報告書では、典型的な測定結果として、PVDFおよびナイロンMOMD,2の結果について報告する。

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、ナイロン9,2およびナイロンMOMD,2を用いた。試料を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)とX線広角回折(WAXD)その場観察

SAXS実験およびWAXD実験はSAGA-LSのBL-11で行った。SAXS像およびWAXD像は8 keVのX線を用い、PILATUS検出器に記録した。SAXSとWAXDの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SAXSは約1600 mmであり、間には真空パスを設置した。WAXDのカメラ長は137.5 mmとした。30-60 min間の等温結晶化温度保持中に、SAXSは10 sごと、WAXDは1 sごとの時分割測定を行った。

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、そのステージ間で試料が高速移動することによって温度ジャンプが実現する。下側のステージ内の試料にはX線入

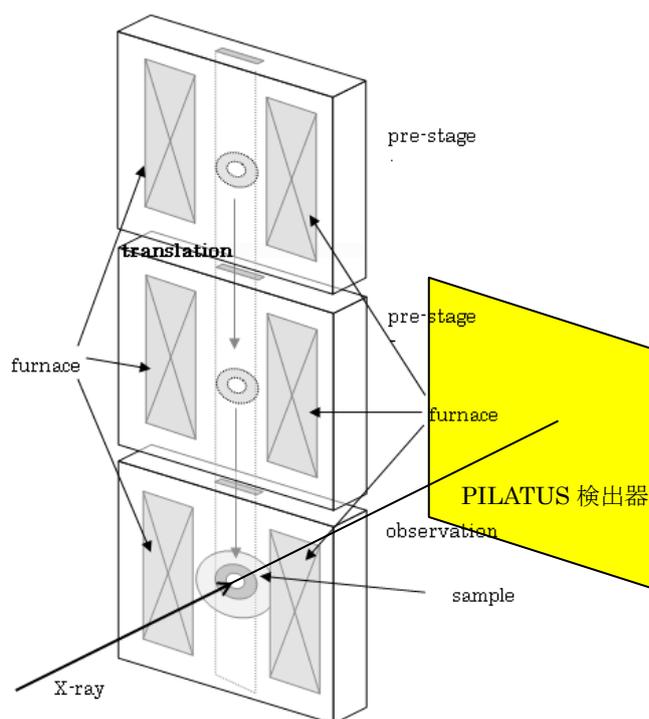


図1 温度ジャンプステージ（3ステージ）

射・散乱用の窓がある。

(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、バックグラウンドを差し引き、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 LS に相当する。 z の小さい領域の減少を直線近似し、その直線とベー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。

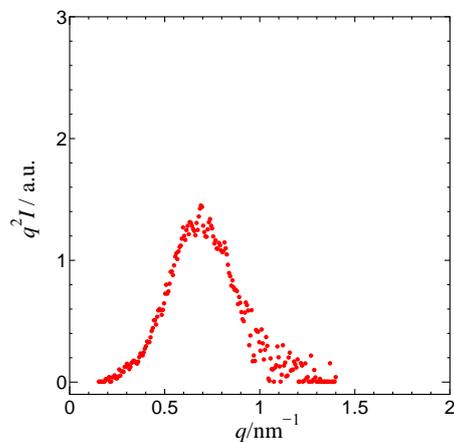


図 2 SAXS プロファイルの例

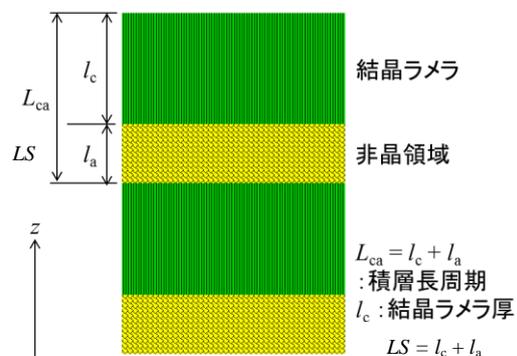


図 3 結晶-非晶の積層ラメラ構造の 2 相モデル

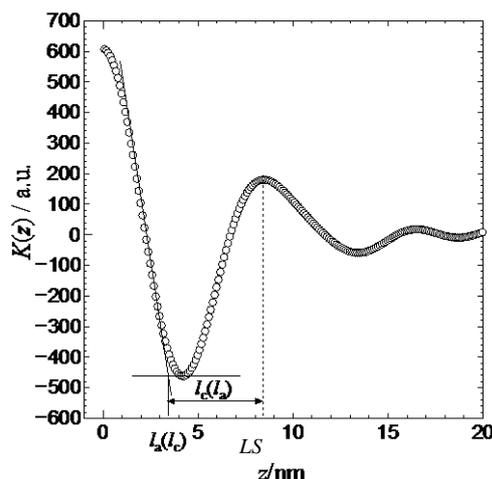


図 4 ラメラ積層方向 z の一次元電子密度 $\rho(z)$ の自己相関関数 $K(z)$

4. 実験結果と考察

図 5 は PVDF の等温結晶化温度に ($T_c = 135^\circ\text{C}$) 保持中の *in situ* WAXD 測定から求めた 021 反射と 110 反射のブラッグ反射ピーク半値幅(FWHM)の時間 (Δt_{iso}) 依存性である。PVDF は、 $T_c = 135^\circ\text{C}$ では結晶

化は 40 s 程度で完了する。時間経過に伴って長時間 021 反射の FWHM が減少している。すなわち、結晶化完了後も結晶領域内の構造の秩序化によって特徴づけられる再組織化が進行していると考えられる。

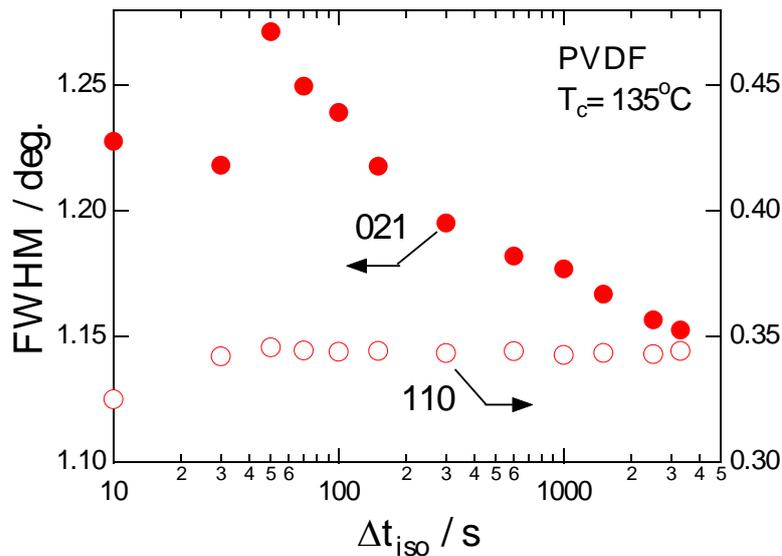


図 5 等温結晶化温度($T_c = 135^\circ\text{C}$)に保持中の PVDF の 021 反射と 110 反射の半値幅の時間変化

図 6 はナイロン MOMD,2 の等温結晶化温度に($T_c = 200^\circ\text{C}$)保持中の *in situ* WAXD 測定から得た 020 反射と 110 反射の FWHM の時間(Δt_{iso})依存性である。ナイロン MOMD,2 は、 $T_c = 200^\circ\text{C}$ では 10 s 以内に結晶化は完了する。020 反射の FWHM は時間とともに小さくなっている。PVDF と同様、結晶化完了後も、結晶領域内の構造の秩序化が進行していると考えられる。

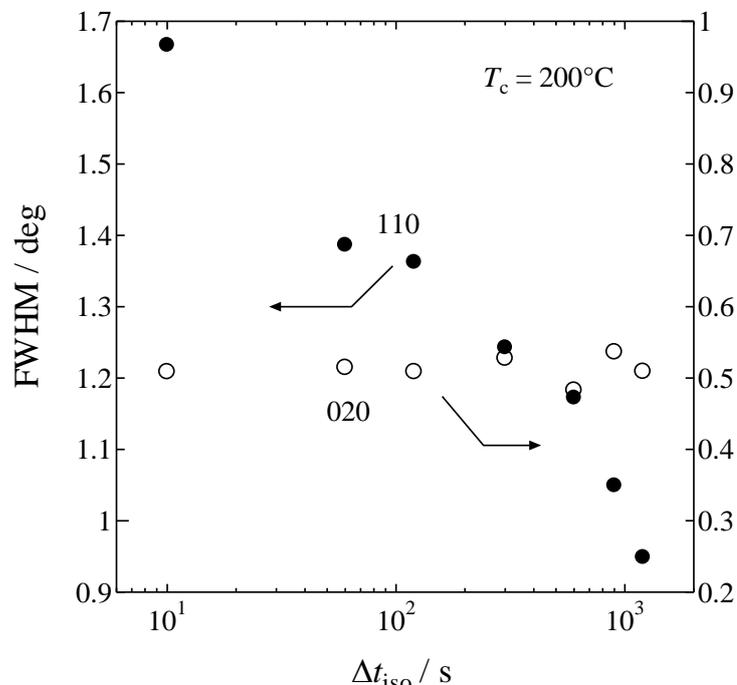


図 6 ナイロン MOMD,2 の等温結晶化温度に($T_c = 200^\circ\text{C}$)保持中の 020 反射と 110 反射の半値幅の時間(Δt_{iso})依存性

図 7 は 2016 年度 III 期に SAGA-LS BL-11 で測定した PVDF の等温結晶化温度($T_c = 135^\circ\text{C}$)保持中の積層ラメラ長周期 LS 、結晶ラメラ厚 l_c 、非晶層厚(l_a)の時間(Δt_{iso})依存性である。等温結晶化温度に保

持中は結晶ラメラ厚の増加は見られない。結晶ラメラ厚化の特徴づけられる再組織化の進行は認められない。

図8はナイロン MOMD,2 の等温結晶化温度($T_c = 190^\circ\text{C}$)保持中の積層ラメラ長周期 LS , 結晶ラメラ厚 l_c , 非晶層厚(l_a)の時間(Δt_{iso})依存性である。PVDF の場合と同様、結晶ラメラの厚化は見られない。

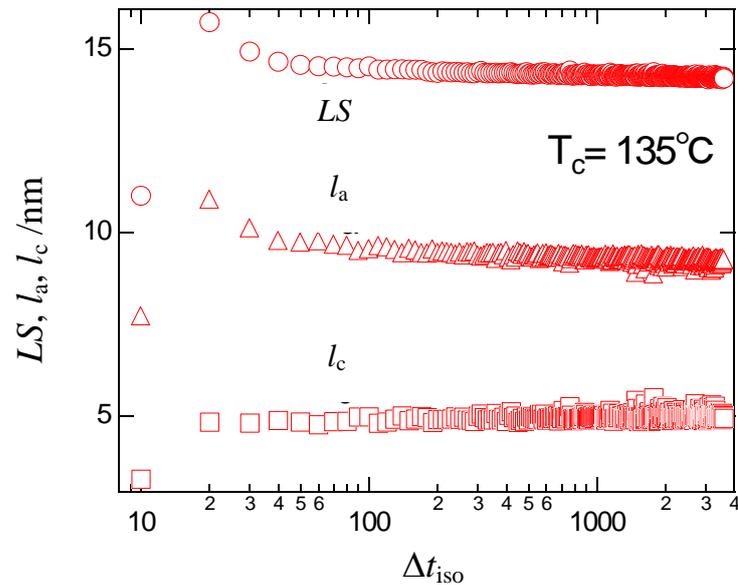


図7 PVDF の等温結晶化温度($T_c = 135^\circ\text{C}$)保持中の積層ラメラ長周期 LS , 結晶ラメラ厚 l_c , 非晶層厚(l_a)の時間(Δt_{iso})依存性

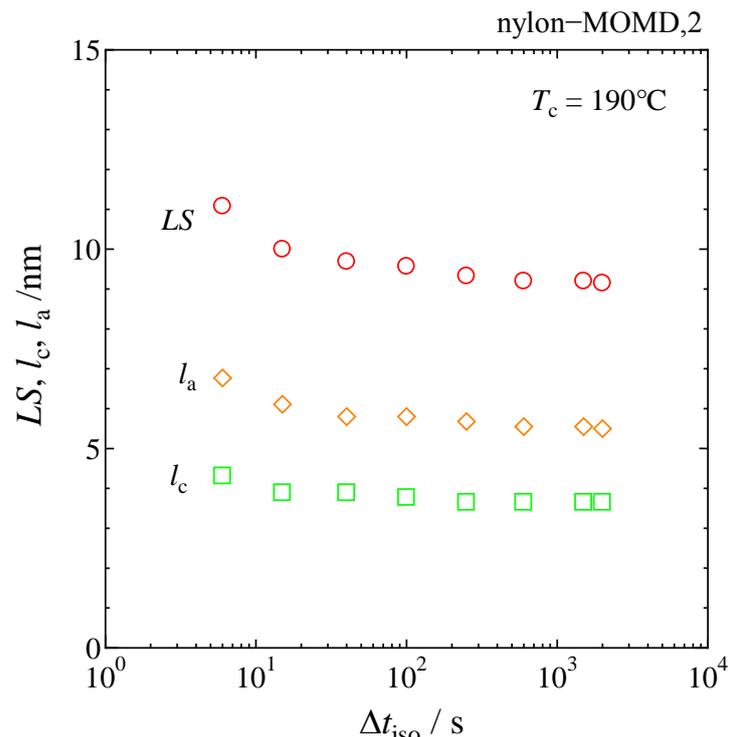


図8 ナイロン MOMD,2 の等温結晶化温度($T_c = 190^\circ\text{C}$)保持中の積層ラメラ長周期 LS , 結晶ラメラ厚 l_c , 非晶層厚(l_a)の時間(Δt_{iso})依存性

高速昇温熱分析によって PVDF とナイロン MOMD,2 の等温結晶化温度保持時間と融解温度の関係を調べた結果、両方の融解温度は保持時間とともに上昇することが明らかになっている^{3,4}。通常、結晶性高分子の融解温度の上昇については、結晶ラメラ厚の厚化によるものとして取扱いが多い。しかし、本実験での PVDF とナイロン MOMD,2 の場合、結晶ラメラ厚の厚化ではなく、別の再組織

化過程である“結晶ラメラ内の構造の秩序化”によって融解温度が上昇していることが明らかになった。

5. 今後の課題

本実験では、今までに考えられていた結晶ラメラの厚化以外の結晶の再組織化過程（結晶ラメラ内の構造の秩序化）が結晶の融解挙動に及ぼす影響について明らかにした。一方、結晶ラメラの厚化による融点の上昇が見られる高分子結晶もある。今後は、他の高分子結晶について、結晶化や再組織化が融解挙動に及ぼす関係を明らかにし、各高分子結晶の特徴との関係を整理する。

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, M. Schneider, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 18, (1980) 1343.
3. Akihiko Toda, Ken Taguchi, Koji Nozaki, and Gaku Kohno, *Polymer Preprints, Japan Vol. 66, No.2*, 2I07 (2017).
4. Gaku Kohno, Koji Nozaki, Akihiko Toda, and Tomoyuki Nalagawa, *Polymer Preprints, Japan Vol. 66, No.2*, 1Pa055 (2017).

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、X線広角回折その場観察、結晶性高分子、PVDF、ナイロン

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（2017年度実施課題は2019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：2020年3月）