

(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 II (III)

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

野崎 浩二¹⁾・戸田 昭彦²⁾・关 鑫超²⁾・高野 学¹⁾・江角 真

Koji Nozaki, Akihiko Toda, Xinchao Guan, Gaku Kono, and Makoto Ezumi

1)山口大院創成科学・2)・広島大学院総合科学

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

2) Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima 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結果公報で公表）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、ナイロン12,2、ナイロンMOND,2、ポリエチレンテレフタレート(PET)、低密度ポリエチレン(LLDPE)の5種類の結晶性高分子についてX線小角散乱その場観察 (*in situ* SAXS) およびX線広角回折その場観察 (*in situ* WAXD) 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, WAXDプロファイルとその場観察した。今期はこれまでに測定していなかった温度での測定データを追加した。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。以前の結果同様、3種のナイロンとPETの場合、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にはわずかな減少が見られた。一方でLLDPEの場合、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増加した。等温結晶化温度保持中のWAXDプロファイルの経時変化では、Bragg反射ピークの半値幅の減少が確認された。等温結晶化温度保持中に結晶領域内の再秩序化が進行していることが確認された。

(English)

In situ small-angle x-ray scattering (*in situ* SAXS) and wide-angle x-ray diffraction (*in situ* WAXD) observations of nylon-9,2, nylon-12,2, nylon, MOMD,2, polyethyleneterephthalate (PET), and linear low-density polyethylene (LLDPE) were made. Time dependences of the SAXS profiles of the samples were collected and crystalline lamellar thickness vs time of respective samples were obtained from SAXS profiles at a few isothermal crystallization temperatures after temperature-jump from a temperature above the melting point. The lamellar thicknesses show slight decrease during the isothermal state for three nylons and PET. While for LLDPE The lamellar thickness increases with time. Time dependences of the WAXD profiles of the sample were also measured and peak widths of Bragg reflections vs time of respective samples were obtained at a few isothermal crystallization temperatures after temperature-jump from a temperature above the melting point. The peak widths of Bragg reflections decrease vs time. The structure of the crystalline region of the samples are reordering during the isothermal state.

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、昇温すると融解課程に再結晶化・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III期の実験では、再組織化と融解挙動の関係について明らかにするためにナイロン9,2、ナイロン12,2、ナイロンMOMD,2、ポリエチレンテレフタレート（PET）、低密度ポリエチレン（LLDPE）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線小角散乱その場観察（*in situ* SAXS）とX線広角回折その場観察（*in situ* WAXD）で調べた。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

（1）試料

試料にはナイロン9,2、ナイロン12,2、ナイロンMOMD,2（以上、宇部興産）、PET（Scientific Polymer Products）、LLDPE（Aldrich）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線小角散乱とX線広角回折その場観察

In situ SAXS実験および*in situ* WAXD実験はSAGA-LSのBL-11で行った。8 keVのX線を用い、PILATUS検出器を用いた。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では約1600 mmであり、間には真空パスを設置した。30-60 min間の等温結晶化温度保持中に、10 sごとの時分割測定を行った。WAXDのカメラ長は136 mmであり、30-60 min間の等温結晶化温度保持中に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

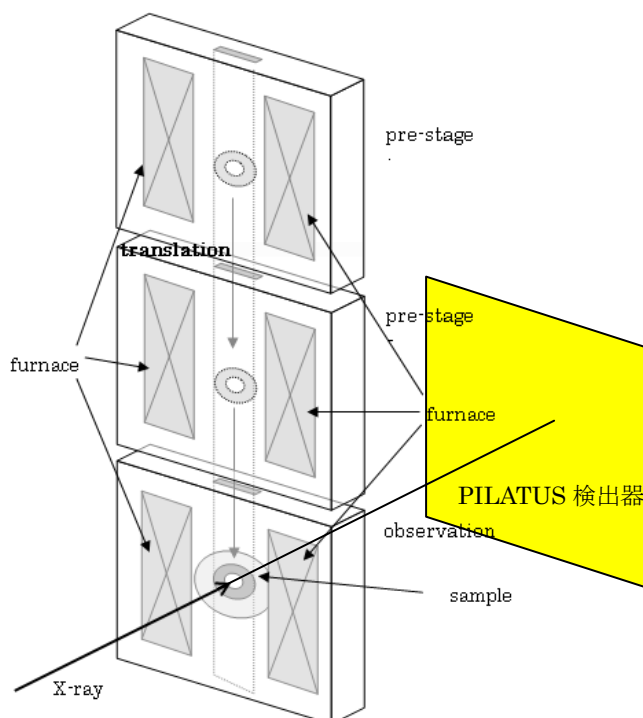


図1 温度ジャンプステージ（3ステージ）

現する。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。

(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

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

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。

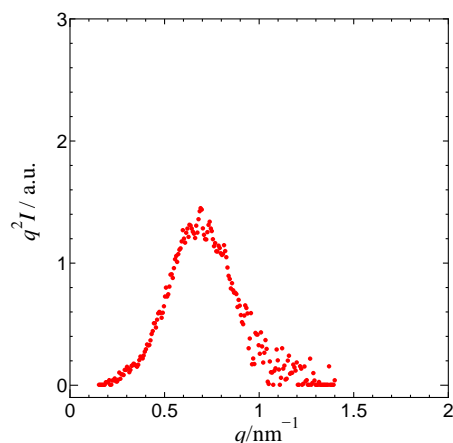


図 2 SAXS プロファイルの例

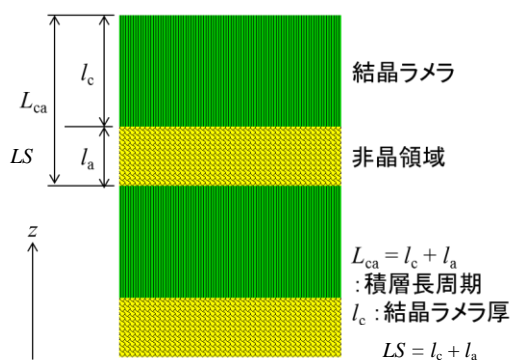


図 3 結晶-非晶の積層ラメラ構造の 2 相モデル

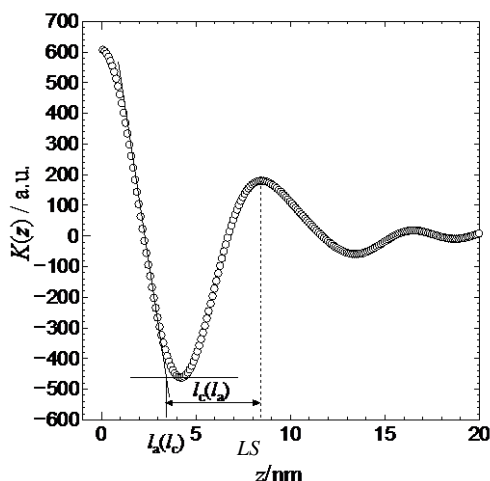


図 4 ラメラ積層方向 z の一次元電子密度 $\rho(z)$ の自己相関関数 $K(z)$

4. 実験結果と考察

図 5 にナイロン 12,2 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における結晶ラメラ厚 l_c の時間発展の結果を示す。ただし、SAXS プロファイルから決定

される厚さのうち、薄い方の厚さを結晶ラメラ厚とした。10 s ごとに 30 min かけて行ったその場測定において、図中の $T_c = 200, 205^\circ\text{C}$ では、測定初期の 100 s 程度の中に 1 次結晶化が完了しており、図に示された変化はその後の 2 次結晶化時におけるものである。結晶ラメラ厚は、薄くなる向きへ変化している。より薄い結晶が 2 次結晶化として形成された結果であると思われる。低過冷却度下である高温での結晶化時にその傾向が顕著となった。これはナイロン 9,2、ナイロン MOMD,2、PET の場合でも同様の結果となった。

図 6 に LLDPE について、 $T_c = 90^\circ\text{C}$ での等温結晶化中に 1 h 間その場測定した SAXS プロファイルから得た積層ラメラ構造の結晶ラメラ厚 l_c の時間発展の結果を示す。LLDPE の場合は、結晶ラメラ厚の変化は大きく、厚くなる向きへの変化が見られた。LLDPE では結晶内での高分子鎖の運動性が高く、2 次結晶化時に厚化したものと考えられる。しかし、以前の測定した $T_c = 95, 105^\circ\text{C}$ の場合と比較すると増加率は小さかった。運動性が増す高温で厚化がより顕著となる傾向にある。

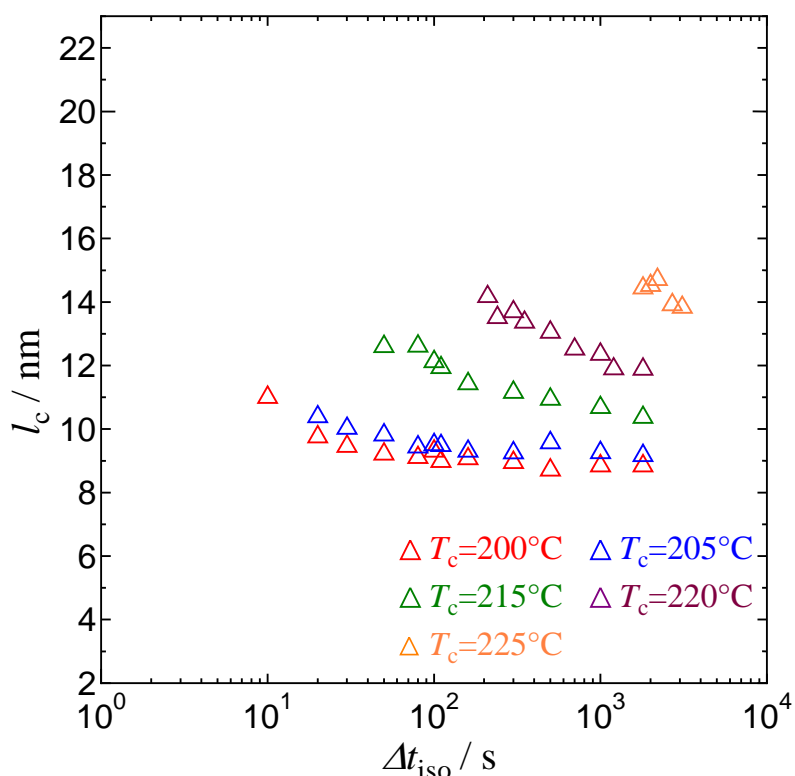


図5 ナイロン 12,2 の等温結晶化温度保持中の結晶ラメラ厚 l_c の時間発展とその結晶化温度依存性

図 7 はナイロン 9,2 とナイロン MOMD,2 の等温結晶化保持時間中にその場測定した WAXD プロファイルに観測される Bragg 反射のピーク幅 (積分幅) の時間発展である。示したすべての Bragg 反射においてピーク幅は時間経過とともに狭くなっている。他の結晶化温度 T_c においても同様の結果が得られた。これは結晶領域内の構造の再秩序化 (再組織化) が進行していることを意味する。本結果の限りでは、もともと初期結晶の乱れが大きいと考えられるナイロン MOMD,2 の秩序化が顕著であることがわかった。

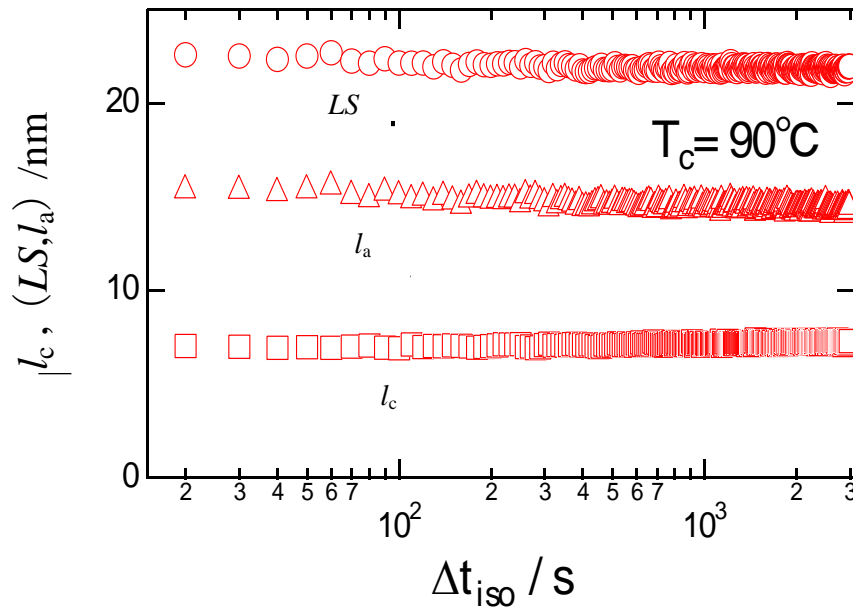


図6 LLDPE の $T_c = 90^\circ\text{C}$ での等温結晶化温度保持中における結晶ラメラ厚 l_c (積層ラメラ長周期 LS 、非晶厚 l_a) の時間発展とその結晶化温度依存性

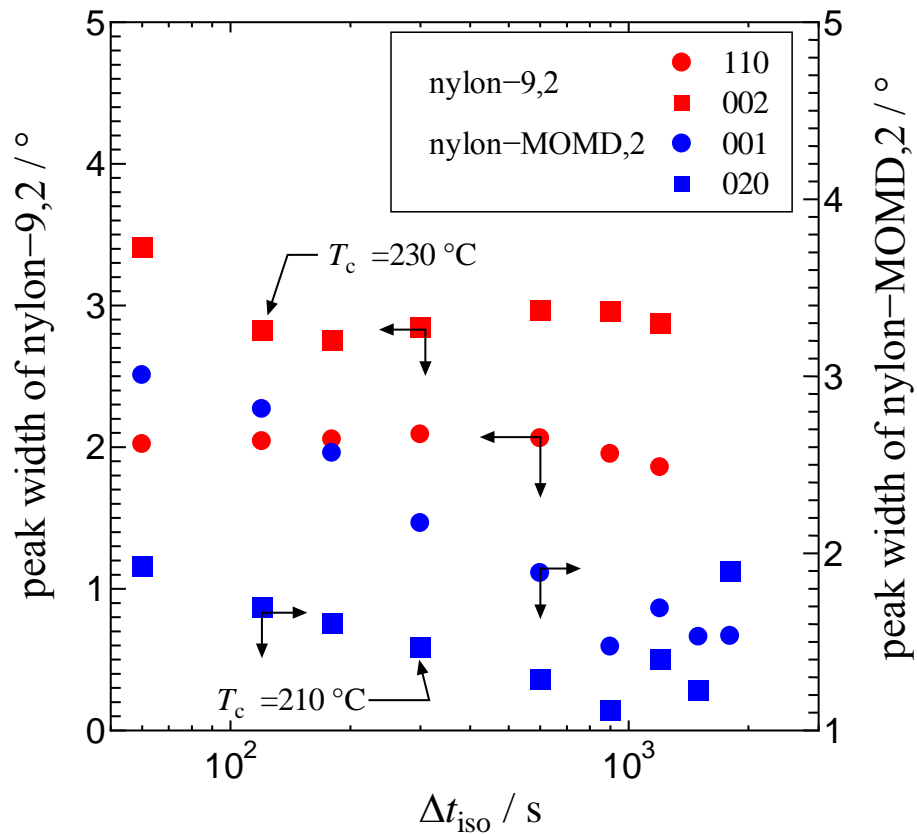


図7 ナイロン9,2 ($T_c = 230^\circ\text{C}$) とナイロン MOMD,2 ($T_c = 210^\circ\text{C}$) の等温結晶化温度保持中における Bragg 反射のピー幅の時間変化

5. 今後の課題

本実験では、高分子によって2次結晶化中の結晶ラメラ厚の変化の振る舞いが異なることがわかった。また、2次結晶化中に結晶領域での再秩序化が進行することもわかった。今後は各高分子結晶の

特性（分子の化学構造や分子の運動性等）との関連性について明らかにしていく。さらには一次結晶化完了後に起こる二次結晶化の結果が結晶の融解挙動に及ぼす影響について明らかにしたい。

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.

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、PET、LLDPE、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）