

高分子の結晶化・融解 ～温度ジャンプによる X 線小角散乱と X 線広角回折その場測定～

野崎 浩二

山口大学 大学院創生科学研究科

【緒言】結晶性高分子では、結晶化時には分子鎖が折りたたまれた準安定な状態の板状結晶（ラメラ結晶）が生成し、積層ラメラ構造に代表される高次構造へと発達する。熱処理中に高分子結晶は種々の再組織化を起こし、ラメラ結晶の厚さ（結晶ラメラ厚）が変化することもある。高分子結晶の融点は結晶ラメラ厚に依存する。したがって、結晶化・融解の本質的な理解のためには、結晶化によって形成される高次構造とその後に起こる再組織化による構造変化を分離して調べ、それらと融解挙動との相関を明らかにすることが重要となる。

本研究では、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と結晶ラメラ内の構造秩序化を X 線小角散乱と X 線広角回折のその場測定（*in situ* SAXS, *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。高速昇温によって再組織化を排除することが可能となる。結晶化過程と融解過程との関係を定量的に解析する。

【実験】試料の融解挙動は高速昇温示差走査熱量計（FlashDSC1, Mettler-Toledo）を用い、目的の結晶化温度 T_c で時間 Δt_{iso} 保持後、さまざまな昇温速度 β で DSC 昇温曲線を観測した。等温結晶化温度における *in situ* SAXS と *in situ* WAXD は SAGA-LS の BL-11 で行った。高温融液状態から等温結晶化温度への温度ジャンプは独立に温度制御可能な 3 ステージを備えた温度ジャンプステージを用いて行った。試料の結晶ラメラ厚 l_c は、得られた SAXS プロファイルから結晶-非晶の 2 相積層モデル¹を用いて導出した。

【結果・考察】Fig.1(a)に $T_c = 200^\circ\text{C}$ と $T_c = 220^\circ\text{C}$ で結晶化させたナイロン 9,2 の昇温速度 3000 K/s で測定した融点の結晶化温度保持時間依存性を示す。結晶化温度保持時間 Δt_{iso} が長くなると融点が上昇する。Fig. 1(b) は $T_c = 200^\circ\text{C}$, 220°C で結晶化させたナイロン 9,2 の結晶ラメラ厚の Δt_{iso} 依存性である。等温結晶化温度で保持している間、結晶ラメラ厚はほとんど変化しないことがわかった。高分子結晶において融点と結晶ラメラ厚には以下のような関係が得られる(Gibbs-Thomson 効果)。

$$T_m = T_m^0 - \frac{C}{l_0}, \quad C = \frac{2\sigma_e}{\Delta h_f} T_m^0 \quad (1)$$

ここで T_m^0 は平衡融点、 σ_e はラメラ結晶端面の表面自由エネルギー、 Δh_f は融解エンタルピーである。 C が一定であると考ええると融点は l_c によって変化する。本研究の結果の場合、結晶ラメラ厚が一定であるのに融点は Δt_{iso} とともに増加しており、これを説明するには C に Δt_{iso} 依存性を導入する必要がある。具体的には結晶化後に起こる何らかの再組織化により、融解エンタルピーや表面自由エネルギーが変化し、融点変化をもたらしていると推測される。

1) G. R. Strobl, M. Schneider, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **18**, (1980) 1343.

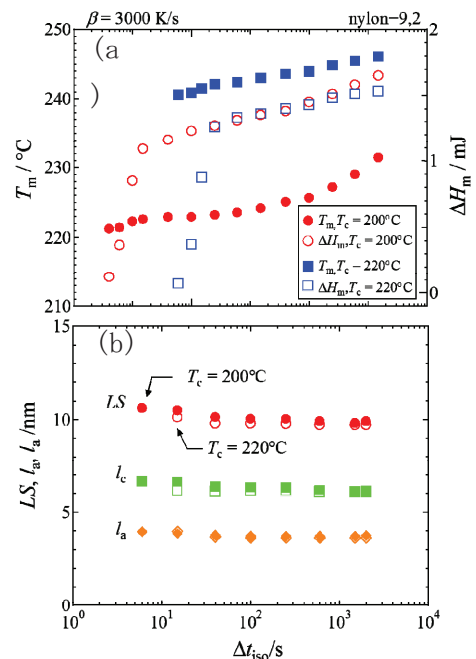


Fig. 1 Semilogarithmic plots of (a): melting point T_m and heat of fusion ΔH_m , and (b): crystalline lamellar thickness l_c , amorphous layer thickness l_a , and long period LS of nylon-9,2 against Δt_{iso} .

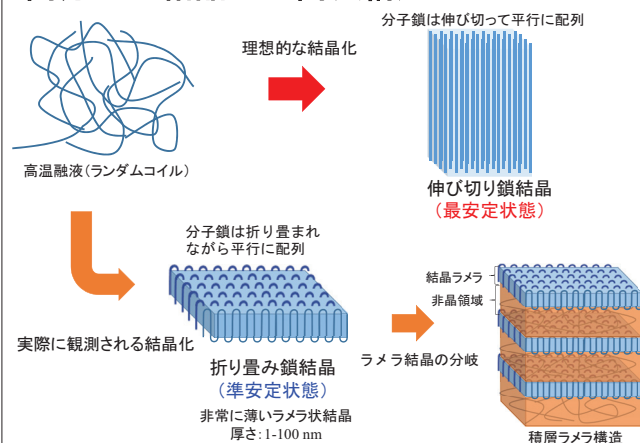
高分子の結晶化・融解

～温度ジャンプによるX線小角散乱と
X線広角回折その場測定～

山口大学 大学院創成科学研究科

野崎 浩二

高分子の結晶化と高次構造



結晶性高分子の物性は高次構造に支配される場合が多い
結晶性高分子の高次構造は主に結晶化過程で決まる

結晶化条件によって物性が異なる

結晶化の基本理解は材料開発には重要

結晶化が完了した高分子結晶

さまざまな再組織化が進行する(後に説明)

材料の物性

例: 耐熱性等に大きく関係する結晶の融解挙動

初期の結晶化
その後の再組織化 } の両方が影響する

それぞれを個々に調べる必要あり

構造形成過程のその場観察が重要

研究の目的

結晶性高分子

ポリエチレン(PE), アイソタクチックポリプロピレン(iPP), ナイロン(PA)
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)

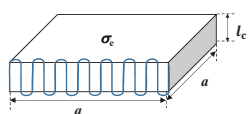
温度ジャンプによりさまざまな温度(過冷却度下)での結晶化を実現し、結晶化中および結晶化後に進行する構造形成をX線小角散乱(SAXS)その場観察とX線広角回折(WAXD)その場観察によって調べる。さらに高速昇温熱分析によって観測した融解挙動との相関を調べる。

高分子結晶に特徴的にみられる現象

高分子結晶の融点の結晶ラメラ厚依存性

高分子結晶は分子鎖方向に薄い板状の結晶

結晶の融点は結晶の厚さに依存する (Gibbs-Thomson effect)



$$T_m(l_c) = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{l_c} \right)$$

$$C = \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m}$$

ΔH_m : 結晶の融解吸熱
 σ_e : 結晶端面の表面自由エネルギー
 l_c : 結晶ラメラ厚
 T_m^0 : 平衡融点

材料の特性値としての高分子結晶の融点

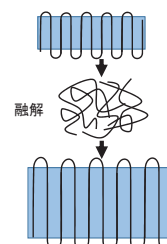
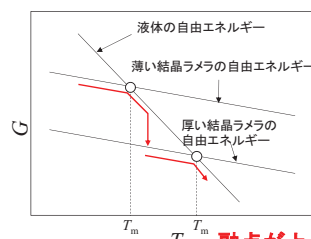
T_m^0 : 平衡融点=無限大の厚さの結晶の融点

高分子結晶の再組織化

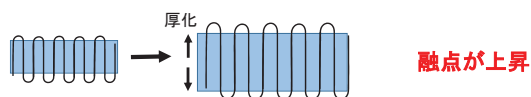
高分子ラメラ結晶は準安定状態であるため昇温中や高温保持中にさまざまな再組織化過程が競合

- ① 融解・再結晶化
 - ② 結晶ラメラの厚化
 - ③ 結晶の再秩序化
- 融解挙動に影響する

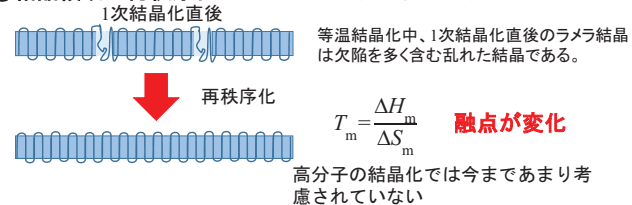
①融解・再結晶化: 薄い結晶ラメラが融解し、厚い結晶に再結晶化



②結晶ラメラの厚化:昇温中に結晶ラメラが厚化



③結晶領域の再秩序化:欠陥の解消,秩序領域の拡張

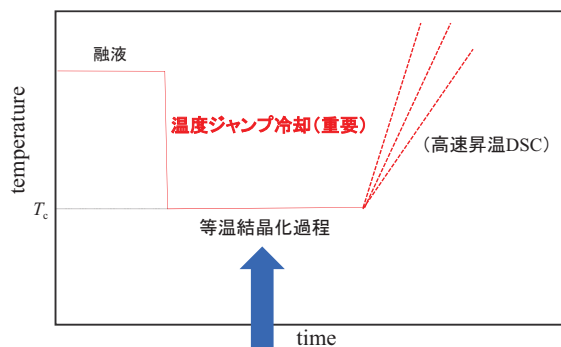


初期の高分子試料の融点を測定するためには

- ①と②を防ぐ ← 高速昇温DSC
③を考慮する

実験

温度ジャンプによって得られる幅広い過冷却度領域で等温結晶化



in-situ SAXSで結晶ラメラ厚の時間変化を観測
in-situ WAXDで結晶領域の再秩序化を観測

in-situ SAXS, *in-situ* WAXD

SAGA-LS BL11

X線エネルギー(波長) 8 keV ($\lambda = 1.55 \text{ \AA}$)

検出器 PILATUS

露光時間 10 s for SAXS, 1-10 s for WAXD

カメラ長 1658 mm for SAXS, 145 mm for WAXD

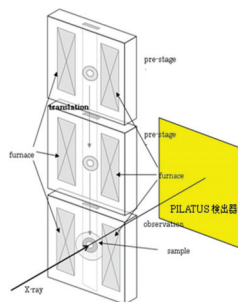
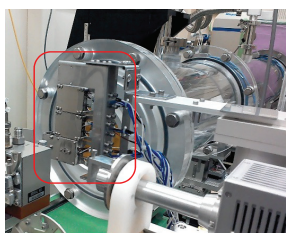
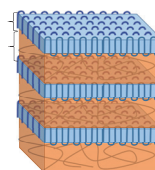
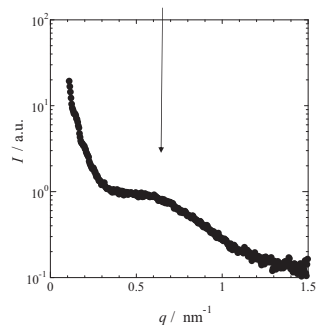


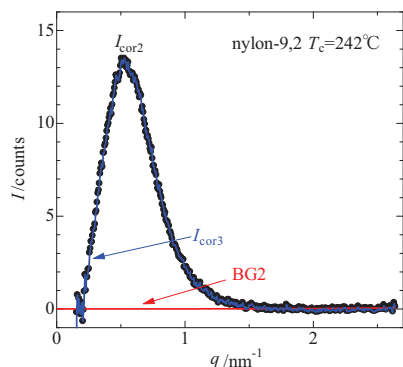
図1 温度ジャンプステージ(3ステージ)

SAXSプロファイル

積層ラメラ構造からの散乱

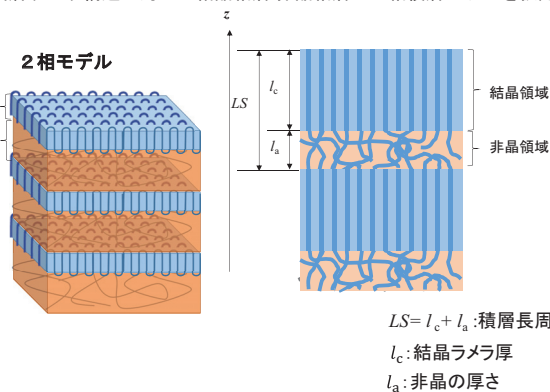


積層ラメラ構造からのみの散乱プロファイルを取り出す



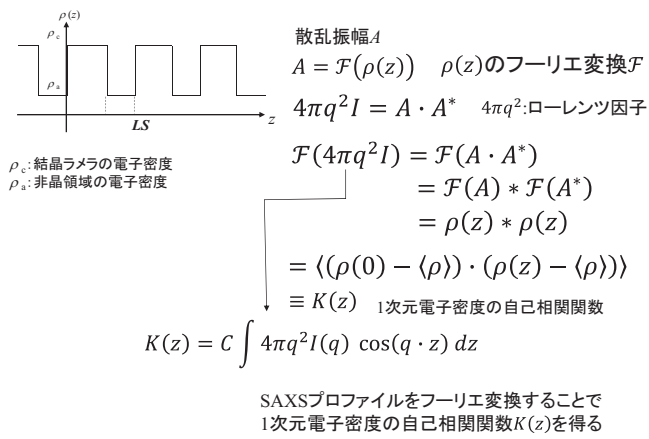
SAXSプロファイルからの結晶ラメラ厚等の導出

積層ラメラ構造に対して結晶相層/非晶相層の2相積層モデルを仮定する

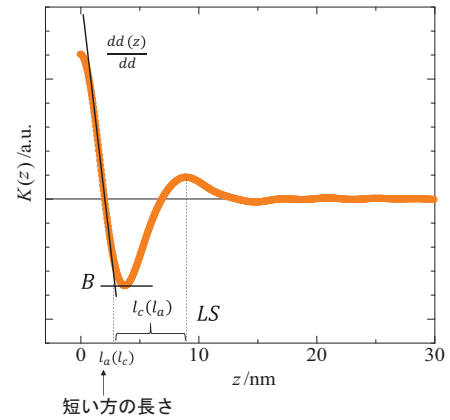


G. R. Strobl, M. Schneider, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed, **18**, (1980)1343.

ラメラ積層方向の1次元電子密度分布 $\rho(z)$

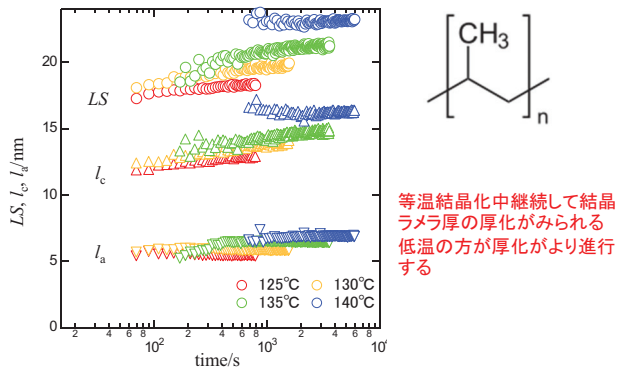


得られる典型的な $K(z)$ プロファイル



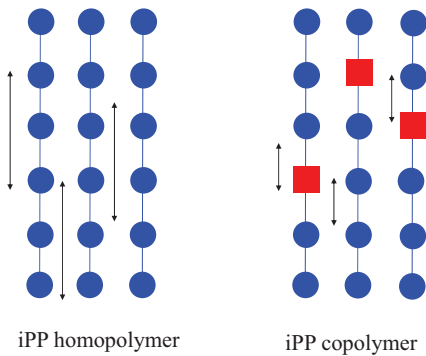
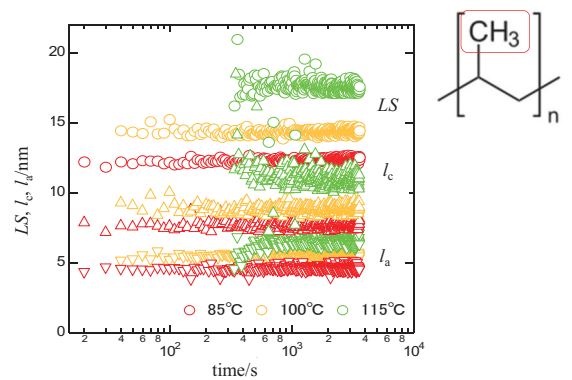
結果例

アイソタクチックポリプロピレン (iPP) ホモポリマー

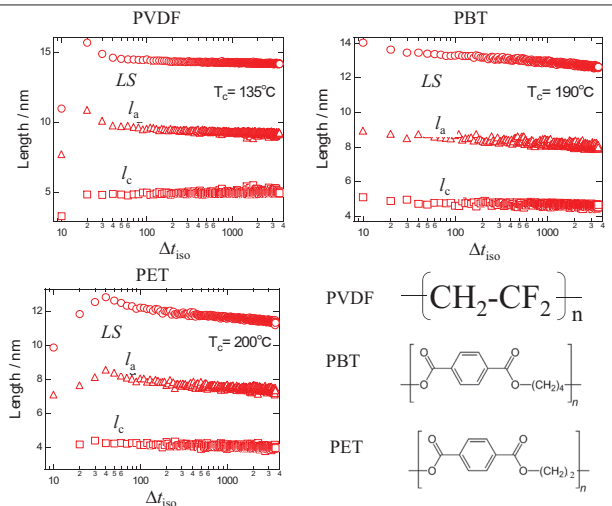


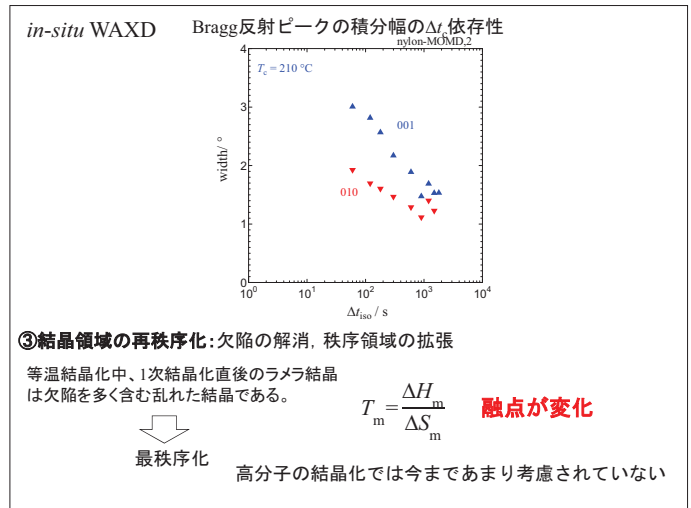
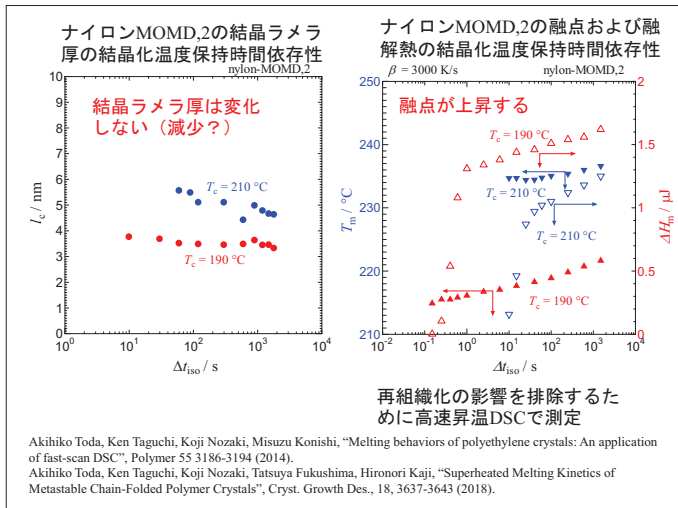
アイソタクチックポリプロピレンエチレンランダムコポリマー

結晶ラメラの厚化はほとんど確認できない



分子の運動性の違い





高分子結晶の結晶化・融解挙動の理解のためには

1. 結晶化条件の精密制御
特に結晶化温度 T_c (過冷却度 ΔT) の制御
融液状態からの**温度ジャンプ**
2. 結晶化中に起きている現象を把握する
その場観察 (時分割測定)
3. 実際に融解する (直前の) 結晶の状態を把握する
再組織化を阻止する、あるいは、再組織化に関する知見を得ておく
その場観察や高速昇温・温度ジャンプ

謝 辞

河本 正秀 博士	九州シンクロトロン光研究センター
瀬戸山 寛之 博士	九州シンクロトロン光研究センター
戸田 昭彦 教授	広島大学大学院総合科学研究科
高野 学 氏	山口大学大学院創生科学研究科博士前期 2年
江角 真 氏	山口大学大学院創生科学研究科博士前期 1年

The experiments using synchrotron radiation were performed at the beamlines BL11 of the SAGA Light Source (Proposal No. 1604027A/BL11 and 1702008A/BL11).

Part of this work was supported by the Grants-in-Aid for Scientific Research – KAKENHI from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan [JP16H04206].