

(4) 高分子結晶の高温X線小角散乱

野崎浩二、中川知之、権藤将史

山口大学大学院理工学研究科

1. はじめに

多くの結晶性高分子では、熔融状態から結晶化させると結晶ラメラと非晶層が交互に積層した積層ラメラ構造が形成する。ラメラ積層の平均長周期や材料の平均結晶ラメラ厚を測定する標準的な手法として X 線小角散乱 (SAXS) がある。結晶性高分子の融点は結晶ラメラ厚に依存する。さらに、結晶性高分子の特性を表す代表的な物理量であり結晶成長等の議論に必要となる平衡融点の決定にも、結晶ラメラ厚が必要となる。したがって、結晶性高分子の基礎研究や材料開発にとって、結晶ラメラ厚測定は必要不可欠である。

高分子の結晶ラメラ厚 l は、分子量等の試料特性以外に、結晶化温度やその後の熱処理過程に依存する。したがって、SAXS 等で測定した結晶ラメラ厚値を用いる際には、得られたラメラ厚がどの時点での値であるかを強く意識しておく必要がある。例えば、示差走査熱量計分析(DSC)等で融点を測定するとき、実際に得られる融点は、融解する直前の結晶ラメラ厚を持った結晶の融点である。したがって、高分子結晶の平衡融点(厚さ無限大の結晶の融点)を決定する方法である Gibbs-Thomson plot (融点 vs. l^{-1}) を作る際の結晶ラメラ厚は実際の融点測定時に融解している結晶に対応している必要がある。一方、結晶ラメラ厚の結晶化温度依存性を評価する場合、ある温度で等温結晶化した結晶のラメラ厚は、その後の熱処理によって変化する可能性がある。特に結晶化温度が低く結晶ラメラ厚が比較的薄い場合、その後の熱処理によって結晶ラメラは速い速度で厚くなる。したがって、結晶化温度において、結晶化直後に結晶ラメラ厚をその場測定する必要がある。このように、高分子の結晶ラメラ厚はその目的に適した測定条件で測定する必要がある。

ここでは、ナイロン X,2 に分類される 2 つのポリオキサミド、ポリノナメチレンオキサミド (ナイロン 9,2) とポリ 2-メチル-1,8-オクタメチレンオキサミド

(ナイロン MOMD-2) の結晶ラメラ厚を高温 X 線小角散乱により評価し、結晶ラメラ厚の結晶化温度依存性を求めた。両方のポリオキサミドはオキサミド基に挟まれたアルキル鎖の炭素数は 9 であり、ナイロン 9,2 は直鎖アルキル鎖であるのに対して、ナイロン MOMD-2 はオキサミド基の β 位にメチル基が付加している。両者とも結晶性高分子であり、その結晶構造や結晶多形現象が明らかにされている。¹⁾³⁾

ある温度で等温結晶化した高分子結晶は、一旦、室温に冷却後再び結晶化温度付近まで昇温すると、結晶ラメラ厚が厚くなる場合がある。ここで扱う 2 つのナイロンも、別の測定によりその傾向を確認している。したがって、高温小角散乱測定に要する時間をなるべく短くする必要があり、SOR のような強い X 線と感度のよい検出器が必要となる。

2. 実験

2-1 試料の調製

ナイロン 9,2 とナイロン MOMD-2 は蓚酸ジブチルからトルエン溶液中で合成したプレポリマーを熔融重合することにより得た。ナイロン 9,2 は結晶化温度 $T_c = 230, 232, 237, 239^\circ\text{C}$ で、ナイロン MOMD-2 は $T_c = 208, 212, 220, 224^\circ\text{C}$ で等温結晶化し、厚さ 200 μm の試料を調製した。

2-2 高温 X 線小角散乱

SAXS は SAGA-LS の BL-11 で行った。厚さ 200 μm 試料 2 枚を重ね、図 1 に示すような銅製の試料ホルダにセットした。試料表面はポリイミドフィルムで覆われており、試料が直接外気に触れないようにされている。試料ホルダを図 2 に示すような試料高温ステージ内に設置し温度を制御した。

SAXS 像を 8.0 keV の X 線を用い、露光時間 5 min で 2 次元検出器 PILATUS に記録した。測定は室温と

結晶化温度よりも 5°C 低い温度 ($T_c - 5^{\circ}\text{C}$) で行った。その後、SAXS 像を画像処理し、 $I(q) - q$ ($q \equiv 4\pi/\sin\theta$) の形の SAXS プロファイルを得た。

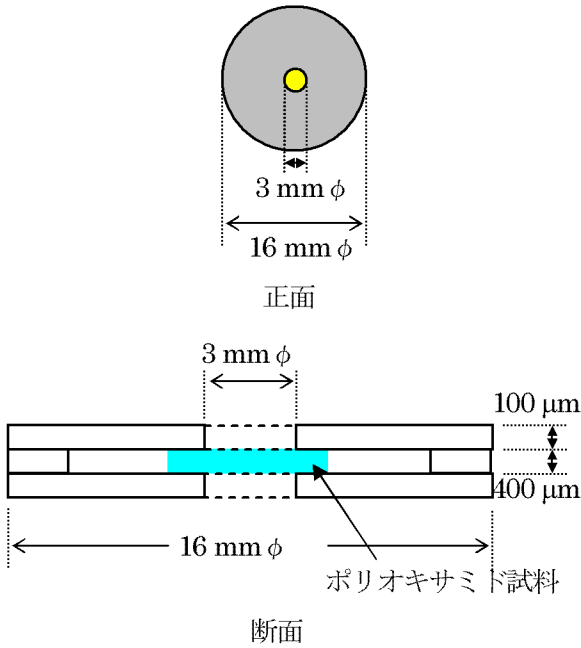


図1 高温ステージ用銅製試料ホルダ

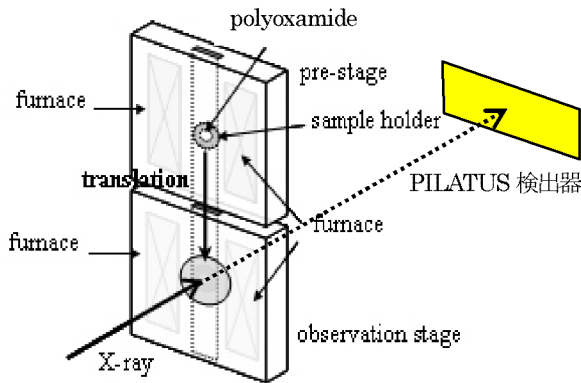


図2 高温ステージを用いた X 線小角散乱測定レイアウト

得られた SAXS プロファイルを用い、積層ラメラ構造に対して結晶-非晶 2 相モデルを適用するいわゆる Strobl らが提案した方法⁴⁾で結晶ラメラ厚を得た。この方法では、SAXS プロファイル $q^2 I(q)$ をフーリエ変換することによってラメラ積層方向 (z) の一次元電子密度分布 $\rho(z)$ の自己相関関数を求め、2 相モデルから得られる自己相関関数 $K(z) \equiv \langle (\rho(0) - \langle \rho \rangle)(\rho(z) - \langle \rho \rangle) \rangle$ のプロファイルと比較することで 2 相モデルにおける構造パラメータ (長周期、結晶ラメラ厚等) を得る。

3. 結果と考察

図 3 に $T_c = 237^{\circ}\text{C}$ で結晶化したナイロン 9,2 の SAXS プロファイルを示す。232 $^{\circ}\text{C}$ で測定した SAXS プロファイルに加え、室温で測定した SAXS プロファイルと比較のため示した。 $q < 0.18 \text{ nm}^{-1}$ の散乱ベクトル領域はビームストップによる測定不能領域である。232 $^{\circ}\text{C}$ で測定した SAXS プロファイルには $q = 0.6 \text{ nm}^{-1}$ 付近に明確なピークが見られる。これは積層ラメラ構造の長周期に相当する散乱ピークであると考えられる。一方、同じ試料であっても室温で測定した SAXS プロファイルでは、散乱ピーク ($q \sim 0.8 \text{ nm}^{-1}$) は非常に小さい。さらに、低散乱拡散側から伸びるバックグラウンドが大きい。これは、等温結晶化後室温までの冷却過程で、結晶ラメラ間の非晶層やそれ以外の非晶領域に微結晶が生じたり、非晶層に薄い結晶ラメラが新たに生じたり、非晶領域に微結晶が生じたりしたためと考えられる。積層ラメラ構造の長周期に対する小角散乱ピークの強度は、結晶ラメラ層と非晶領域相の電子密度分布に依存する。非晶層に 2 次結晶化によって生じた薄い結晶ラメラのため、非晶層の電子密度が見かけ上増加したためと考えられる。新たな結晶ラメラが生じると、2 相モデルでは積層ラメラ構造が厳密には再現できなくなり、求めた構造パラメータの信頼性は低くなる。

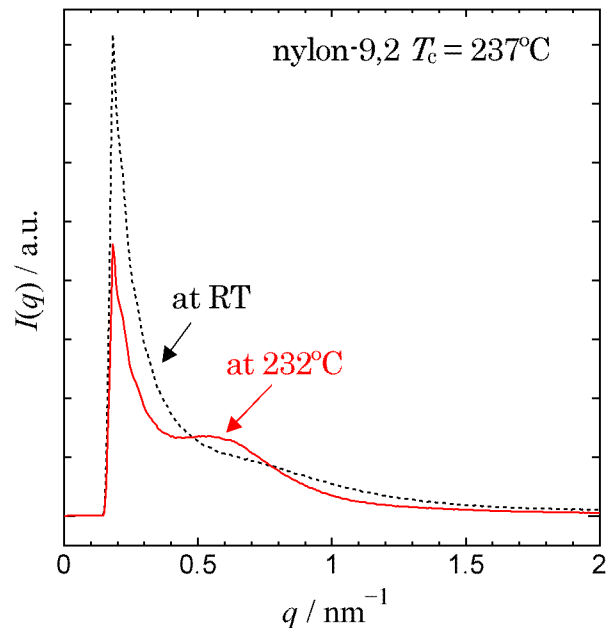


図3 $T_c = 237^{\circ}\text{C}$ で結晶化したナイロン 9,2 の SAXS プロファイル。点線は室温で測定したものの、実線は 232 $^{\circ}\text{C}$ に昇温して測定したものの。

図4は $T_c = 237^\circ\text{C}$ で結晶化したナイロン9,2のバックグラウンドを差し引いた後の SAXS プロファイルである。232°C で測定したものに比べ、室温で測定した SAXS の散乱ピーク強度は著しく小さい。このプロファイルをフーリエ変換して得られた1次元電子密度の自己相関関数 $K(z)$ を図5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。 $z = 0$ nm からの $K(z)$ の減少域を直線近似し、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 $\chi_c < 50\%$) のときは l_c 、 $l_a < l_c$ ($\chi_c > 50\%$) のときは l_a となる。ここで測定した試料の場合、別に行った広角 X 線回折測定の結果、結晶化度は50%以上であった。したがって $l_a < l_c$ とした。この実験結果から $T_c = 237^\circ\text{C}$ で結晶化したナイロン9,2の室温における結晶ラメラ厚は $l_c = 4.1$ nm、232°C における結晶ラメラ厚は $l_c = 5.8$ nm となった。このように同じ結晶化温度で得られた試料でも、その後、室温で測定した結晶ラメラ厚と結晶化温度付近まで昇温して測定したラメラ厚は異なる。したがって、DSC 等で測定される融点は、少なくとも室温で測定されるラメラ厚を持つ結晶の融点とは異なることが推測される。

図6はさまざまな結晶化温度で結晶化したナイロン9,2とナイロンMOMD-2の結晶ラメラ厚の結晶化温度依存性である。すべてのラメラ厚は結晶化温度の5°C低い温度に昇温して測定した。メチル側鎖のないナイロン9,2に比べ、メチル側鎖を持つナイロンMOMD-2の方が結晶ラメラ厚が薄く、結晶化温度依存性も小さい。メチル側鎖が結晶化時の結晶ラメラの厚化を起りにくくしていると考えられる。

4. まとめ

以上のようにナイロン9,2とナイロンMOMD-2の結晶ラメラ厚の結晶化温度依存性をSORを用いた高温SAXSで測定した。室温での結晶ラメラ厚の測定値とは大きく異なることがわかった。高分子結晶の場合、昇温時にはさまざまな再組織化が起こる。したがって、実際の融点は、融解直前の結晶ラメラ厚に支配されるはずである。Gibbs-Thomsonプロット等で平衡融点を決定する際には、この事実を強く意識をしておく必要がある。

再組織化が進行するような高温条件下でSAXSプロファイルを測定する場合、測定時間はなるべく短い方が正確なデータを得ることができる。このように、結晶性高分子の高温SAXS測定では、SOR等の強いX線源とPILATUSのような感度の高い検出器を用いた短時間の測定や時分割測定が重要となる。今後は、ナイロン9,2およびナイロンMOMD-2をさらに広い温度域で結晶化させ、ラメラ厚を測定するとともに、拘束昇温DSCで融点測定を行い、Gibbs-Thomsonプロットを作り、平衡融点を決定する。

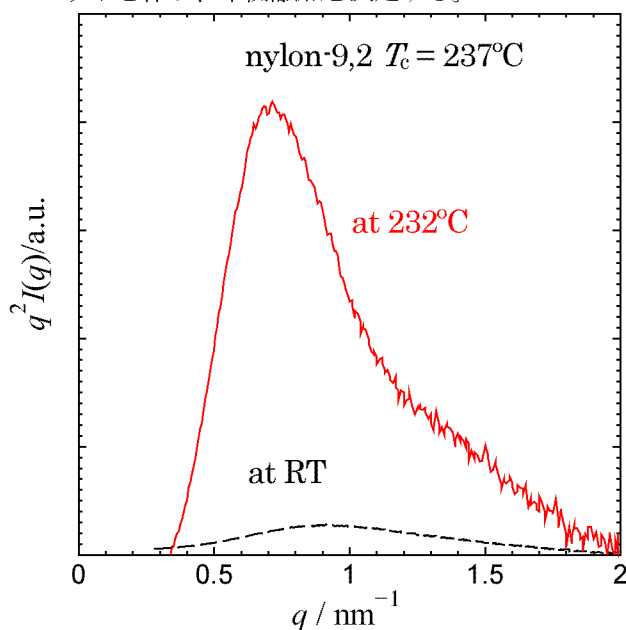


図4 $T_c = 237^\circ\text{C}$ で結晶化したナイロン9,2のバックグラウンドを差し引いた後SAXSプロファイル。

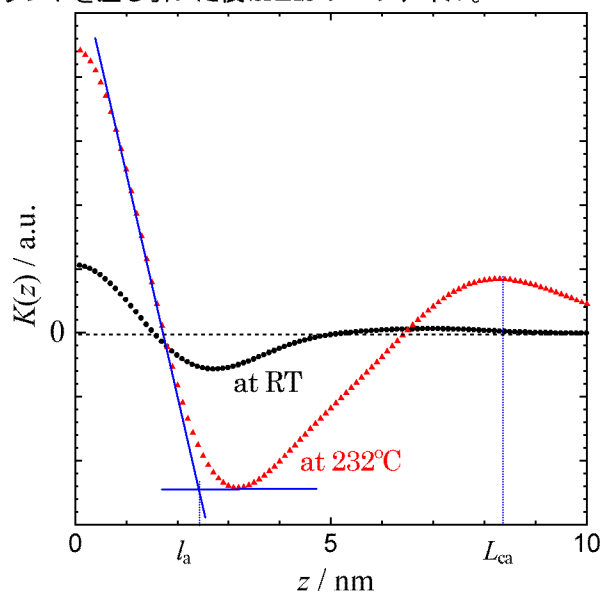


図5 $T_c = 237^\circ\text{C}$ で結晶化したナイロン9,2のSAXSプロファイルから得られた1次元電子密度 $\rho(z)$ の自己相関関数 $K(z)$ 。●は室温で、▲は232°Cに昇温して測定したものに对应している。 l_a は積層ラメラ構造の非晶層の厚さ、 L_{ca} は積層長周期を示す。

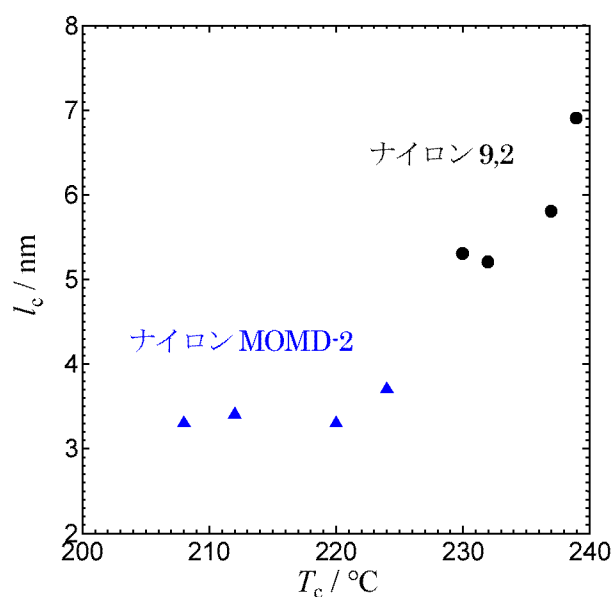


図6 ナイロン9,2のとナイロンMOMD-2の結晶ラメラ厚 l_c の結晶化温度 T_c 依存性。結晶化終了後に結晶化温度の5°C低い温度まで昇温して測定した。

参考文献

- [1] L. Franco, J. A. Subirana, and J. Puiggali, “Structure and Morphology of Odd Polyoxamides [Nylon 9,2]. A New Example of Hydrogen-Bonding Interactions in Two Different Directions”, *Macromolecules*, **1** 1998, **31**(12), 3912–3924 (1998).
- [2] T. Nakagawa, S. Maeda, K. Nozaki, and T. Yamamoto, “Crystal structure of an aliphatic polyoxamide containing methyl side-groups: Poly(2-methyl-1,8-octamethyleneoxamide)”, *Polymer*, **55**, 2254–2261 (2014).
- [3] T. Nakagawa, K. Nozaki, S. Maeda, and T. Yamamoto, “Polymorphism of poly(nonamethyleneoxamide) crystal”, *Polymer*, **57**, 99–104 (2015).
- [4] G. R. Strobl, M. Schneider, “Direct Evaluation of the Electron Density Correlation Function of Partially Crystalline Polymers”, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **182**, 1343–1259 (1980).