

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号:2003028A

BL番号:11

(様式第5号)

連続昇温および温度ジャンプによる高分子結晶の再組織化と結晶 化のX線小角散乱とX線広角回折その場観察(Ⅱ)

In situ SAXS and WAXD observations of the structural change during the reorganization and crystallization of crystalline polymers on continuous heating and temperature-jump processes (II).

野崎 浩二¹⁾・稲垣 美沙子¹⁾・矢野 航季¹⁾・三好 崇太²⁾ NOZAKI Koji¹⁾, INAGAKI Misako¹⁾, YANO Koki¹⁾, and MIYOSHI Takahiro²⁾

1)山口大院創成科学・2)山口大理

1)Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University 2)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)

定速昇温・等温熱処理過程で進行するアイソタクチックポリプロピレン(iPP)の球晶 試料とノジュール試料のα1→α2 相転移を広角 X 線回折その場観測で調べた。その結 果、10°C/minの定速昇温の場合、球晶試料では融点直下で本格的な部分融解が開始し、 そのタイミングで相転移が進行し始めることが明らかになった。相転移は融点直下の 狭い温度域でのみ観測される。一方、ノジュール試料では、融点よりも 20°C 以下の低 温領域から小規模な部分融解・再結晶化が進行し始め、それに伴い相転移も低温領域 で開始し、幅広い熱処理温度で観測される。

(English)

The $\alpha 1$ to $\alpha 2$ phase transitions of the spherulite and nodular crystals of isotactic polypropylene (iPP) proceeding during constant-rate heating and successive isothermal annealing were investigated by *in situ* WAXD. It cleared that the spherulite crystals begin major melting at a temperature just below the melting point and the phase transition is observed in a narrow temperature region for heating rate of 10°C/min. While, in the sample of the nodular crystals, the small partial melting and recrystallization proceeds above a temperature about 20°C below the melting temperature, and the phase transition is observed in the wide temperature region.

2. 背景と目的

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、昇温すると結晶の厚化、結晶領域の再秩序化、融解・再結晶化等のさまざまな再組織化過程が 競合し、物性に影響を与える。高分子フィルムや高分子繊維等を作製する特殊な条件下で結晶化した 場合においても、結晶化後には何らかの再組織化が進行する。したがって、結晶性高分子の再組織化 過程の理解は基礎科学的に重要であることに加え、産業応用上も重要である。 高分子結晶の再組織化過程は初期の高次構造にも強く支配される。初期の高次構造は結晶化過程に よって形成される。したがって、結晶性高分子の物性の本質的な理解のためには、結晶化過程とその 後の昇温時に競合する種々の再組織化過程をその場観察し、それらと物性との間の相関を理解するこ とが必要となる。その場合、競合する複数の再組織化過程を分離して観測することが必要である。特 に、融解・再結晶化は、たくさんの結晶の一部の融解(部分融解)とその後の再結晶化が逐次的に起 こる現象であり、ある温度範囲で連続的に観測される。これらを可能な限り分離して観測するために は、高速昇温、温度ジャンプ、等温保持等の様々な温度変化過程を組み合わせる手法が有効である。

著者らは、2017年度までの先端創生利用(長期タイプ)^{1,2}において、アイソタクチックポリプロピレン(iPP)等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)により、また、結晶領域の再秩序化についてX線広角回折その場測定(*in situ* WAXD)により調べてきた。さらに、別の高速 昇温熱測定により融解過程を観測し、高次構造と融解過程との関係を解析してきた^{3,4}。その際に、iPP 結晶においては一次相転移の進行に昇温中の再組織化が関係するという興味ある実験結果が得られた。

本課題では、まずは iPP 結晶の結晶化後の再組織化過程と一次相転移の関係について調べることを 目的とする。温度ジャンプ法や定速昇温法によってさまざまな熱処理過程を実現し、その際に起きる 再組織化と相転移進行を *in situ* WAXD で観測し、再組織化過程と相転移の関係を調べ、相転移進行 のメカニズムを明らかにする。その後は、他の結晶性高分子の再組織化過程と一次相転移に展開する。

iPP は融液からの降温によって結晶化する場合、α相に結晶化する。iPP のα相には分子の配列の秩序性の違いによりα1 相とα2 相の存在が確認されている。比較的低温で結晶化する場合は配列秩序の低い方のα1 相に、高温で結晶化する場合は配列秩序の高いα2 相に結晶化する。低温でα1 相に結晶化した iPP 結晶は、その後、昇温するとα2 相に一次相転移することが知られている⁵。過去の我々の研究により、iPP のα1→α2 相転移は、昇温中に進行する高分子結晶の典型的な再組織化過程の一つである融解・再結晶によって進行することが推測される実験結果を得ている。

高分子結晶の一次相転移に関しては結晶化を中心に多くの研究が行われてきた。その結果、金属や 低分子等の他の物質系の一次相転移と同等に説明できる部分と、長く繋がった巨大な分子という高分 子の特性から生じる高分子固有の現象として理解される部分の両方がある。結晶化以外の他の一次相 転移進行についても他の物質系と統一的に説明できる部分と、高分子の特殊性を考慮しなければ説明 できない部分があることが予想される。iPP のα1→α2 相転移は融解・再結晶化によって進行するとす れば、融解・再結晶化による相転移進行は高分子結晶が長く繋がっているという特性に起源を発する 現象であると考えられ、高分子結晶に特有な一次相転移進行として興味がもたれる。

前述したように、iPP の α 1→ α 2 相転移進行を理解するためには、結晶の厚化、融解・再結晶化等の 複数の再組織化過程を分離し、それぞれをある程度制御した状況で相転移進行を観測する必要があ る。特に融解・再結晶化によって相転移が進行するのであれば、融解と再結晶化のそれぞれの過程も 可能な限り分離できるような状況で相転移進行を観測できれば研究の目的を達成するための有力な 手法となる。そこで、本研究では、高速昇温、等温保持、温度ジャンプなどの温度制御を組み合わせ て、通常は競合する再組織化過程を可能な限り分離し、各過程での相転移と再組織化過程による構造 変化を *in situ* WAXD と *in situ* SAXS によってその場観察する。得られた結果から相転移進行のメカニ ズムの詳細を明らかにする。

高分子の結晶化の研究に関しては、中間状態を経由した2ステージの相転移による結晶化の進行が 予想されたり、実際に実験的に明らかにされたりするいくつかの例が見られる。その際に、強度の強 い光源を用いた種々のその場観察が効果的に活用されている。本研究も複数のステージで進行する高 分子結晶の相転移研究の一例であり、結晶化をはじめとした高分子結晶の一次相転移の研究として興味がもたれる。

I 期では、定速昇温・等温熱処理過程で進行する iPP 結晶のα1→α2 相転移を *in situ* WAXD で調べた。その結果、等温熱処理温度までの一定速度での昇温過程でα1 相結晶の部分融解が進行し(部分 融解ステージ)、その後の等温過程でα2 相への再結晶化が進行すること(再結晶化ステージ)が確認 された。部分融解ステージと再結晶化ステージを分離して観測することに成功し iPP のα1→α2 相転移が部分融解・再結晶化によって進行する実験結果を示すことができた。

II 期では定速昇温・等温熱処理過程を利用してさまざまな熱処理温度 T_a での相転移進行を in situ WAXD と in situ SAXS で観測し、相転移進行と再組織化の関係を定量的に解析する。 in situ SAXS の 結果による高次構造解析については、III 期の実験結果と併せて報告する。

3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

試料には重量平均分子量*M*w = 240,000、分子量分布*M*w/*M*n = 4.4、立体規則性[*mmmm*] =0.978のiPP を用いた。初期試料は融液から結晶化させた球晶で構成される試料(球晶試料)と融液から急冷し て得たメソフェーズを熱処理することによって得られるノジュール構造によって構成される試料 (ノジュール試料)の2種類を準備した。ノジュール試料は微小結晶子と非晶領域が連なった構造で あり、同一分子鎖がいくつかの微小な結晶子と非晶領域を貫通していると考えられている。ここで は、120℃で結晶化させた球晶試料とメソフェーズを120℃で熱処理して得たノジュール試料を初期 試料として用いた。球晶試料およびノジュール試料の両方とも初期状態ではα1相である。

初期試料をFig. 1に示すホットステージを用いて、Fig. 2のように一定の昇温速度 β = 10°C/minで目的の等温熱処理温度(球晶試料: T_a =153–164°C, ノジュール試料: T_a =143–164°C)まで昇温し、その後 T_a で等温維持する等温熱処理過程を実現し、*in situ* WAXDでその過程中の構造変化を観測した。*in situ* WAXDはSAGA-LSのBL11で行った。X線のエネルギーは8.0 keV、カメラ等は約80mm、検出器にはPILATUSを用いた。得られた2次元WAXD像を円環平均してI=2 θ のデータに変換した。



Temperature-jump type hot stage

Fig.1 温度ジャンプステージ

本来は2つのステージを用いた温度ジャンプ機能を有するが、今回の実験に おいては温度ジャンプ機能は使用せず観察側のステージのみ使用した。



Fig.2 等温熱処理過程における温度変化

4. 実験結果と考察

(1) iPP のa1 相とa2 相の WAXD プロファイル

iPP の α 1 相と α 2 相の結晶内での分子配列は類似しており、両方ともに単位格子は単斜晶系で格子 定数もほぼ同じである。したがって、WAXD プロファイルで観測される Bragg 反射のピークもほぼ 同じ散乱角となる。それぞれの空間群は分子配列の秩序性の違いを反映して α 1 相は C2/c、 α 2 相は P2₁/c である。

Fig. 3 は 8.0 keV の X 線 (λ =1.55 Å) で測定した iPP の α 1 相と α 2 相の典型的な WAXD プロファイ ルである。結晶性の相違により Bragg 反射ピークの幅に違いがあるが、Bragg 反射ピークの位置には 大きな違いはない。決定的な違いは C 底心の消滅則に相当する h + k = odd の Bragg 反射の有無であ り、 α 2 相には $\overline{1}$ 61、 $\overline{2}$ 31反射が観測されるが α 1 相には観測されない。以降、両者の区別はこの Bragg 反射の有無で判断する。さらに、 α 2 相の分率は $\overline{1}$ 61、 $\overline{2}$ 31の相対強度によって判断できる。分率を定 量的に導出する際にはこの反射の積分強度と他の反射の積分強度、および、構造因子を用いて導出す る。



(2) 一定昇温中の結晶化度χ,α1相の結晶化度χα1,相の結晶化度χα2の温度変化

Fig.4に定速昇温中のWAXD プロファイルの温度変化を示す。球晶試料の場合、1°C/min (Fig.4(a)) での昇温中の150.0°C でa2 相に固有の231,161反射が出現し、 α 1→ α 2 相転移の進行が確認される。 10°C/min (Fig.4(b))) と 25°C/min (Fig.4(c)) のときは α 2 相は出現せず、 α 1 相のまま融解する。一方、 ノジュール試料の場合は1°C/min (Fig.4(d)) での昇温中の144.0°C と 10°C/min (Fig.4(e)) での昇温 中の150.0°C (あるいはそれ以下の温度) で α 2 相が出現し、相転移の進行が確認される。25°C/min (Fig. 4(f)) のときは α 1 相のまま融解する。ノジュール試料の場合、昇温速度が 10°C/min と速い場合でも 相転移が進行し、さらに低い温度で相転移が開始することが明らかになった。相転移が融解・再結晶 化で進行すると考え、ノジュール試料の方が低い温度から融解・再結晶化が進行すること、さらに再 結晶化速度が速く 10°C/min でも再結晶化に必要な時間が確保されるとすれば、これらの実験事実は 説明される。



Fig. 5 に初期試料として球晶試料を用いた場合 (Fig.5(a)) とノジュール試料を用いた場合 (Fig. 5(b)) の定速昇温中の全結晶化度 χ_{α} 、 $\alpha 1$ 相の結晶化度 $\chi_{\alpha 1}$ 、 $\alpha 2$ 相の結晶化度 $\chi_{\alpha 2}$ の温度変化を示す。全結晶 化度は Bragg 反射ピークの積分強度和と非晶領域からの散乱強度の比から求めた。結晶相における $\alpha 2$ 相の分率 $W_{\alpha 2}$ は、 $\alpha 2$ 相に固有の $\overline{2}$ 31, $\overline{1}$ 61反射と 110 反射の積分強度比と構造因子比から導出した。 $\alpha 2$ 相の結晶化度は χ_{α} と $W_{\alpha 2}$ の積とし、 $\chi_{\alpha 1} + \chi_{\alpha 2} = \chi_{\alpha}$ とした。

1℃/min のとき、球晶試料(Fig, 5(a))では全結晶化度が 155℃ 付近まで緩やかに減少し、その後急激 に減少する。α2 相の結晶化度χα2 の温度変化は 150℃ 付近で相転移が開始することを示しており、相 転移開始は本格的な融解の開始と概ね一致している。ノジュール試料(Fig. 5(b))では 145℃ 付近まで 結晶化度が増加し、その後減少に転じ 155℃ 付近から急激に減少する。145℃ までの結晶化度の増加 はノジュール構造内のメソフェーズ領域が結晶化したためと考えられる。α2 相の結晶化度χα2 の温度 変化では 144℃ 付近で相転移の開始が確認され、結晶化度が最大から減少し始める温度と一致する。 1℃/min の昇温速度では球晶試料の場合もノジュール試料の場合の両方で 171℃ 付近で試料は完全に 融解する。

10°C/min のとき、ノジュール試料(Fig. 5(b))は球晶試料(Fig. 5(a))と比較して結晶化度の減少の傾き が緩やかになっている。これはノジュール試料の場合、10°C/min でも部分融解後に再結晶化が進行す るためであると考えられる。ノジュール試料の場合は再結晶化速度が速いと考えれば、10°C/min でも 再結晶化に必要な時間が確保され、再結晶化が進行することが予想される。ノジュール試料の場合の 再結晶化速度が速い理由は現時点では不明である。ノジュール試料は 10°C/min でも 150°C で相転移 の開始が確認される。この結果からもα1→α2 相転移が融解・再結晶化によって進行していることが 示唆される。以上のように、初期の高次構造の異なる試料では、一定速度で昇温中の再組織化の挙動 が異なり、相転移挙動にも影響を与える。昇温速度 10°C/min では、球晶試料とノジュール試料の両 方の場合、166°C 付近で試料は完全に融解する。

25℃/min では、球晶試料の場合は 171℃ 付近、ノジュール試料の場合は 169℃ 付近で試料はα1 相のまま完全に融解する。両試料とも 25℃/min の方が 10℃/min よりも試料が完全に融解する温度が高い。これは速い昇温による過熱現象のためと考えられる。



Fig. 6 は iPP 球晶試料を 10°C/min で定速昇温後に $T_a = 164^{\circ}$ C で等温熱処理したときの WAXD プロ ファイルの変化である。昇温中はすべての Bragg 反射ピークの強度が減少し、等温熱処理過程に入っ てから Bragg 反射強度が増加することがわかる。すなわち、融解・再結晶化の進行が確認される。こ のとき、等温熱処理過程に入ってから α 2 相に固有の $\overline{2}$ 31, $\overline{1}$ 61反射が出現している。つまり、再結晶化 過程では主に α 2 相に結晶化している。以上の観測事実は、iPP の α 1→ α 2 相転移が α 1 相の融解と α 2 相への再結晶化によって進行することを示している。



Fig. 6 初期試料に iPP の球晶試料を用いた場合の定速昇温・等温熱処理過程 ($T_a = 164^{\circ}$ C) における WAXD プロファイルの変化

Fig. 7 は Fig. 6 の定速昇温・等温熱処理過程における WAXD プロファイルの変化から導出した全結 晶化度 χ_{α} 、 α 1 相の結晶化度 $\chi_{\alpha1}$ 、 α 2 相の結晶化度 $\chi_{\alpha2}$ の変化である。昇温過程では結晶化度が連続的 に低下する。特に後半で急激な結晶化度の低下が見られる。すなわち、昇温過程では融解が進行し、 155°C を超えた温度から融解が著しく進行する。その後、等温過程に入ってから結晶化度の増加が見 られる。すなわち再結晶化が進行する。このとき、再結晶化においてはほぼ α 2 相へのみの結晶化が 進行する。Fig. 7 でも iPP の α 1→ α 2 相転移が α 1 相の融解と α 2 相への再結晶化によって進行してい ることがわかる。さらに、定速昇温中は主に融解が進行し、等温熱処理に入ってからは主に再結晶化 が進行する。定速昇温・等温熱処理過程によって融解ステージと再結晶化ステージを分離してその場 観察できることも明らかになった。

Fig.8 に定速昇温・等温熱処理過程前半の定速昇温中(10°C/min)の球晶試料の結晶化度の温度変化 を示す。球晶試料の定速昇温中の各等温熱処理温度 *T*aのデータは一つのマスターカーブに乗っており、昇温過程での結晶化度変化の再現性が確認できる。



Fig.9 は昇温・等温熱処理過程後半の等温熱処理過程での球晶試料の全結晶化度 χ_{α} , α 1 相の結晶化 度 $\chi_{\alpha 1}$, α 2 相の結晶化度 $\chi_{\alpha 2}$ の時間変化を示している。 T_{a} 到達時の結晶化度(t = 0 s)は T_{a} が高いほど低 くなっており、 α 2 相の最終的な再結晶化度は T_{a} が高いほど高くなっている。 $T_{a} = 153^{\circ}$ のときには α 2 相への相転移は確認されない。すべての熱処理温度において再結晶化は 3000 s 以内に概ね完了す る。



Fig. 9 iPP 球晶試料の定速昇温・等温熱処理過程(10°C/min)における等温熱処 理中の全結晶化度 χ_{α} , α 1 相の結晶化度 $\chi_{\alpha1}$, α 2 相の結晶化度 $\chi_{\alpha2}$ の時間変化

Fig. 10 に iPP ノジュール試料を各等温熱処理温度 T_a で昇温・等温熱処理したときの昇温過程での 全結晶化度 χ_c の温度変化を示す。 $T_a = 146~164^\circ$ C では結晶化度の変化は途中までは一つの線に乗って いる。10°C/min の昇温過程における結晶化度の変化の再現性が確認される。しかし、それぞれの T_a に おいて T_a に到達する約 2°C 下から結晶化度のわずかな増加がみられる。 $T_a = 144^\circ$ C のときは 138°C 付 近で結晶化度が増加し、その後、他の温度と同様に T_a に到達する約 2°C 下からさらに結晶化度が増 加する。この増加は本質的なものではなく、温度調節器の制御上の問題によるものと考えられる。実 際は 10°C/min では T_a (到達温度) の 6°C 下 (温度調節器での設定温度が低いほどこの値は大きくな るような PID 設定となっている可能性がある)で昇温速度が低下し始めた可能性がある。もともと 138°C 付近は結晶化度の低下が緩やかな領域であり、昇温速度 1°C/min の場合は結晶化度が増加する 温度領域ある。この温度領域で昇温にブレーキがかかるため、残存するメソフェーズの結晶化によっ て結晶化度が増加する、あるいは、再組織化が著しく(速く)進行するため結晶化度が増加すると推 測される。

Fig. 11 は iPP ノジュール試料の昇温・等温熱処理過程後半の等温熱処理過程における全結晶化度 χ_c , α 1 相の結晶化度 $\chi_{\alpha 1}$, α 2 相の結晶化度 $\chi_{\alpha 2}$ の時間変化を示している。球晶試料 (Fig.9)同様、 / ジュール試料でも等温熱処理温度 T_a 到達時の結晶化度は T_a が高いほど低くなっている。さらに、 T_a が高いほど α 2 相の最終的な再結晶化度が高くなっている。球晶試料では $T_a = 153^{\circ}$ C のときには α 2 相 への相転移は確認できないが、 ノジュール試料では $T_a = 153^{\circ}$ C 以下でも α 2 相への相転移が確認できる。つまり、 ノジュール試料の方が相転移の開始温度が低いことがわかった。球晶試料同様、 ノジュール試料でもすべての熱処理温度において再結晶化は 3000 s 以内に概ね完了する。



Fig. 10 iPP ノジュール試料の定速昇温・等温熱処理過程 (10°C/min)における定速昇温中の全結晶化度_んの温度変化



球晶試料、及び、ノジュール試料の定速昇温・等温熱処理過程における融解・再結晶化の進行と α 1 → α 2 相転移進行を定量的に解析するために初期部分融解量 Δ_{χ} ^{pm}、再結晶化量 Δ_{χ} ^{crecry}、 α 1 相への再結 晶化量 Δ_{χ} ^{a1recry}、 α 2 相への再結晶化量 Δ_{χ} ^{a2recry}を Fig. 12 のように定義する。初期部分融解量は基準と なる温度(120°C)から等温熱処理温度 T_a に至るまでの昇温過程、すなわち、融解ステージにおいて 減少した結晶分率である。再結晶化量は T_a に到達後の等温熱処理過程、すなわち、再結晶化ステー ジにおいて増加した結晶分率である。



Fig. 12 初期部分融解量 $\Delta_{\chi c}^{\text{pm}}$ 、再結晶化量 $\Delta_{\chi c}^{\text{recry}}$ 、 α 1 相への再結晶化量 $\Delta_{\chi \alpha 1}^{\text{recry}}$ 、 α 2 相への再結晶化量 $\Delta_{\chi \alpha 2}^{\text{recry}}$

Fig. 13 に球晶試料とノジュール試料の定速昇温・等温熱処理過程における初期部分融解量 $\Delta \chi_e^{pm}$ 、 再結晶化量 $\Delta \chi_e^{recry}$ 、α1 相への再結晶化量 $\Delta \chi_{\alpha 1}^{recry}$ 、α2 相への再結晶化量 $\Delta \chi_{\alpha 2}^{recry}$ の等温熱処理温度 T_a 依存性を示す。球晶試料の初期部分融解量は T_a 上昇とともに増加する。特に 158℃ 以上で急激に増 加し始める。10℃/min の昇温では球晶試料の本格的な融解が 158℃ 付近で開始することが確認され る。再結晶化量は T_a 上昇とともに単調に増加する。初期部分融解量が多いほど、その後の再結晶化 量も増加するが、 T_a が高くなると再結晶化量の増加は鈍くなる。おそらく、試料の分子量分布のため、 高温で結晶化駆動力の低下する低分子量成分が結晶化しなくなるためと考えられる。

再結晶化量の内、 α 1 相への再結晶量は T_a 上昇とともに減少し、それに替わって 155°C で α 2 相への 再結晶化が確認され、 T_a 上昇とともに再結晶化量は増加する。つまり、 $T_a < 155°C$ では α 1→ α 2 相転 移は観測されず、 $T_a \ge 155°C$ の温度では T_a が高いほど α 1→ α 2 相転移は多く進行する。以上のように、 球晶試料の場合、10°C/min での定速昇温・等温熱処理過程では融点直下の狭い温度範囲でのみ α 1→ α 2 相転移が進行すること明らかになった。

Fig. 14 に次式で計算した再結晶化量に占める α 2 相の分率 $W_{\alpha 2}^{recry}$ の T_a 依存性を示す。(T_a の高い領域ではデータのバラつきが見られるが、これは、分率導出に用いる α 1 相への再結晶量 $\Delta \chi_{\alpha 1}^{recry}$ が小さいため、誤差が大きくなることになる。)

$$W_{\alpha 2}^{\text{recry}} = \frac{\Delta \chi_{\alpha 2}^{\text{recry}}}{\Delta \chi_{\alpha 1}^{\text{recry}} + \Delta \chi_{\alpha 2}^{\text{recry}}}$$

特に本格的な融解が開始する 158℃ では再結晶化はほとんどα2 相への再結晶化となり、相転移が著 しく進行していることを示している。 Fig. 13 からわかるように、ノジュール試料の場合、初期部分融解量は T_a が上昇すると増加するが、 その増加挙動は球晶試料とは大きく異なる。 $T_a \ge 143^{\circ}$ C において T_a が上昇すると初期部分融解量は 160 °C 付近までは概ね直線的に増加する。さらに初期部分融解量、及び、初期部分融解量の初期結晶 化度に占める割合ともにノジュール試料の方が球晶試料よりも小さい。おそらく、ノジュール試料で は 10°C/min の昇温で低い温度から融解・再結晶化を繰り返しながら再組織化が進行していると考え られる。

ノジュール試料では、143°C 以上ですでに α 2 相への再結晶化が確認される(Fig. 13)。すなわち、 α 1 → α 2 相転移の開始温度が球晶試料と比較して低い。10°C/min での定速昇温・等温熱処理過程におけ るノジュール試料の α 1→ α 2 相転移の進行は、球晶試料と比較すると 10°C 以上低い温度域から幅広い 温度域で確認される。このように、球晶とノジュールという初期の高次構造の違いが、融解・再結晶 化の進行に違いをもたらし、その結果、 α 1→ α 2 相転移の進行に影響した結果であると考えられる。

ノジュール試料の再結晶化における α 2 分率(Fig. 14)は T_a の上昇に伴って単調に増加する。この挙動は、等温結晶化過程における α 2 相分率の等温結晶化温度依存性に類似している。球晶試料の場合は 155°C 以上で α 2 相分率が急激に増加するが、これは、再結晶化が部分融解に続いて逐次的に進行するためであり、部分融解が起きないと再結晶化が進行しないので、本格的な融解が起きない 155°C よりも低い温度では α 2 相分率は 0 となる。再結晶化過程における α 1 相と α 2 相の共結晶化は、等温結晶化における共結晶化とともに大きく興味がもたれるので、今後の課題の一つである。



Fig. 13 球晶試料とノジュール試料の定速昇温・等温熱処理過程における初期部分融解量 $\Delta \chi^{pm}$ 、再結晶化量 $\Delta \chi^{recry}$ 、 $\alpha 1$ 相への再結晶化量 $\Delta \chi_{\alpha 1}^{recry}$ 、 $\alpha 2$ 相への再結晶化量 $\Delta \chi_{\alpha 2}^{recry}$ の等 温熱処理温度 T_a 依存性

5. 今後の課題

Ⅰ期の実験において、等温熱処理過程では iPP のα1→α2 相転移が昇温中のα1 相結晶の部分融解と その後の等温過程でのα2 相への再結晶化によって進行していることを示す実験結果を得た。これは 一定昇温と等温保持過程を活用し、部分融解ステージと再結晶化ステージを分離して観測することに 成功したため明らかにできた。Ⅱ期では、高次構造の異なる2種類の試料、球晶試料とノジュール試 料を初期試料とし、さまざまな等温熱処理温度 T_a で定速昇温・熱処理過程での in situ WAXD 測定を 行い、 $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移の進行について定量的に調べて考察した。球晶試料の場合は融点直下の狭い温 度範囲でのみ相転移が進行するが、ノジュール試料では低温領域から幅広い温度範囲で相転移の進行 が確認された。これは、両試料の融解・再結晶化の進行の違いによるものであることが推測された。 今後は、球晶試料、ノジュール試料それぞれの初期の高次構造を制御し、 $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移の進行につ いて in situ WAXD 観測する。さらに、II 期で実施した in situ SAXS 観測の結果に加え、新たに in situ SAXS 観測を行い、相転移進行中の再組織化、特に、融解・再結晶化における高次構造変化を直接調 べ、相転移進行との相関を考察する。さらには、部分融解ステージの進行温度と再結晶ステージの進 行する温度を異なる温度とした実験を行う。



Fig. 14 球晶試料とノジュール試料の定速昇温・等温熱処理過程における再結晶化量に占め $a\alpha 2$ 相の分率 $W_{\alpha 2}^{recry}$ の T_a 依存性

6. 参考文献

1. 野崎浩二、et al、 Saga-LS 2016 年度 先端創生利用(長期タイプ)課題 1604027A

2. 野崎浩二、et al、 Saga-LS 2017 年度 先端創生利用(長期タイプ)課題 1702008A

3. Akihiko Toda, Ken Taguchi, Koji Nozaki, Tetsuya Fukushima, and Hironori Kaji, "Superheated melting kinetics of metastable chain-folded polymer crystals", accepted in Cryst. Growth Des. (2018).

4. Akihiko Toda、 Ken Taguchi、 Gaku Kono and Koji Nozaki、 "Crystallization and melting behaviors of poly(vinylidene fluoride) examined by fast-scan calorimetry: Hoffman-Weeks、 Gibbs-Thomson and thermal Gibbs-Thomson plots"、 Polymer 169、 11-20 (2019).

5. 例えば Masahiro Naiki*、 Tetsuyoshi Kikkawa、 Yasuaki Endo、 Koji Nozaki、 Takashi Yamamoto、 and Tetsuhiko Hara、 "Crystal Ordering of a Phase of Isotactic Polypropylene"、 Polymer 42、 5471-5477 (2001).

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) アイソタクチックポリプロピレン、相転移、その場観測

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。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)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。

論文(査読付)発表の報告
(報告時期: 2023 年 3 月)