

(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 (Ⅲ)

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 (III).

野崎 浩二¹⁾・稲垣 美沙子¹⁾・三好 崇太²⁾
NOZAKI Koji¹⁾, INAGAKI Misako¹⁾, 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・温度ジャンプによる急冷・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)の球晶試料の $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移を広角 X 線回折その場観測(*in situ* WAXD)で調べた。部分融解温度 164°C まで 10°C/min の定速昇温し、その後さまざまな再結晶化温度に温度ジャンプで急冷し、その後の再結晶化過程での WAXD プロファイルをその場観測した。その結果、すべての再結晶化温度で、 α_1 相の部分融解と α_2 相の結晶化が観測され、 $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移の進行が確認された。このとき、生成する結晶の α_2 相分率はすべての再結晶化温度でほぼ一定となった。 α_2 相分率は部分融解温度のみで決まると推測される。

(English)

The α_1 to α_2 phase transitions of the spherulites of isotactic polypropylene (iPP) proceeding during constant-rate heating, temperature-jump quench, and successive isothermal annealing were investigated by *in situ* WAXD. The samples were heated to a partial melting temperature, and were quenched to various recrystallization temperatures just after the achievement of the heating. *In situ* WAXD measurements were made during the isothermal process at respective recrystallization temperatures. It cleared that the partial melting of the α_1 -form crystals and the recrystallization into the α_2 -form crystals were observed, and as a result, the α_1 to α_2 phase transition was confirmed. The α_2 fractions of the crystals generated during the recrystallization process were almost constant for all recrystallization temperatures. This means that the α_2 fraction of the recrystallized crystals depends on the partial melting temperature.

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）¹²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 $\alpha 1$ 相と $\alpha 2$ 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 $\alpha 1$ 相に、高温で結晶化する場合は配列秩序の高い $\alpha 2$ 相に結晶化する。低温で $\alpha 1$ 相に結晶化した iPP 結晶は、その後、昇温すると $\alpha 2$ 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 $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 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 $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 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もたれる。

前述したように、iPP の $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 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をもたれる。

I期では、定速昇温・等温熱処理過程で進行する iPP 結晶の $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 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 α_1 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 α_2 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 $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 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した。定速昇温・等温熱処理過程では、部分融解に続く再結晶化の時間が十分に確保されることにより、 α_2 相への再結晶化が多く進行することによって相転移進行が促進することがわかった。 $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移進行は α_2 相への再結晶化過程によって制御されると推測される。その際に、初期試料の高次構造によって相転移の進行が異なることも明らかになった。

III期では、再結晶化過程をより詳細に調べるために、部分融解過程後の再結晶化温度を温度ジャンプ法によって制御する。同一の温度での部分融解の後、再結晶化過程の温度をさまざまに変化させ、そのときの再結晶化挙動を *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）

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 120°C で等温結晶化した球晶で構成される試料（球晶試料）を準備した。球晶試料は初期状態では α_1 相である。

Fig. 1のように一定の昇温速度 $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ で目的の部分融解温度 T_{aU} ($T_{aU} = 160 - 166^\circ\text{C}$)まで昇温し、その後再結晶化温度 T_{aL} ($T_{aL} < T_{aU}$)に温度ジャンプし、その後等温維持（定速昇温・温度ジャンプ・等温熱処理過程）する再結晶化過程

を実現し、*in situ* WAXDで構造変化を観測した。以上の熱処理は初期試料をFig. 2に示す2ステージタイプの温度ジャンプステージを用いて実現した。試料を上側のステージ内で部分融解温度 T_{aU} まで定速昇温し、 T_{aU} に到達後すぐに再結晶化温度 T_{aL} に温度制御した下側のステージ内に試料を落とすことによって温度ジャンプを実現した。*in situ* WAXDはSAGA-LSのBL11で行った。X線のエネルギーは 8.0 keV 、カメラ長は約 80 mm 、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 $I - 2\theta$ のデータに変換した。

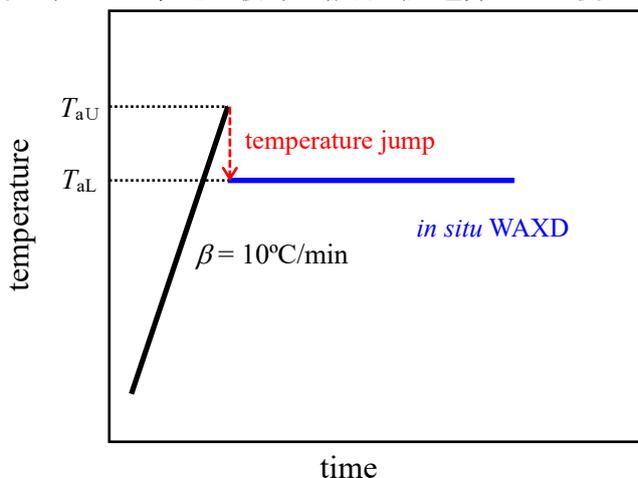
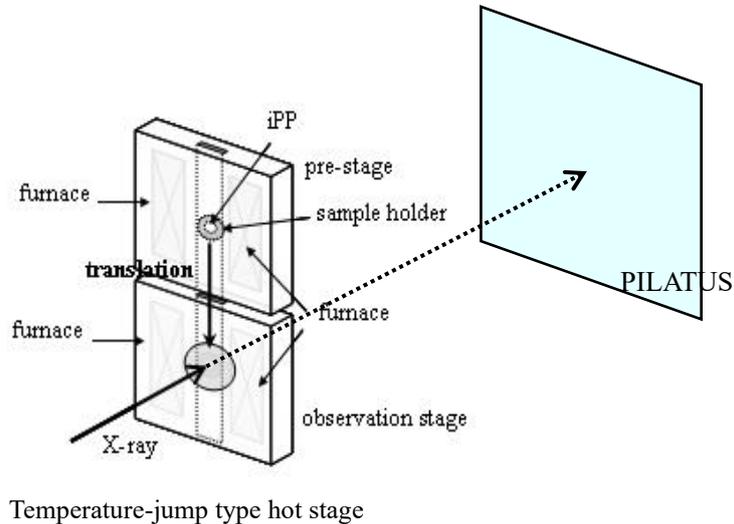


Fig. 1 試料の熱処理過程



Temperature-jump type hot stage

Fig. 2 2ステージタイプ温度ジャンプステージ

2つのステージを独立に温度制御し、試料をその間で瞬時に移動させることで温度ジャンプを実現する。

4. 実験結果と考察

(1) iPP の $\alpha 1$ 相と $\alpha 2$ 相のWAXDプロファイル

iPP の $\alpha 1$ 相と $\alpha 2$ 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 $\alpha 1$ 相は $C2/c$ 、 $\alpha 2$ 相は $P2_1/c$ である。

Fig. 3 は 8.0 keV の X 線 ($\lambda = 1.55 \text{ \AA}$) で測定した iPP の $\alpha 1$ 相と $\alpha 2$ 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 $h + k = \text{odd}$ の Bragg 反射の有無であり、 $\alpha 2$ 相には $\bar{1}61$ 、 $\bar{2}31$ 反射が観測されるが $\alpha 1$ 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、 $\alpha 2$ 相の分率は $\bar{1}61$ 、 $\bar{2}31$ 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。

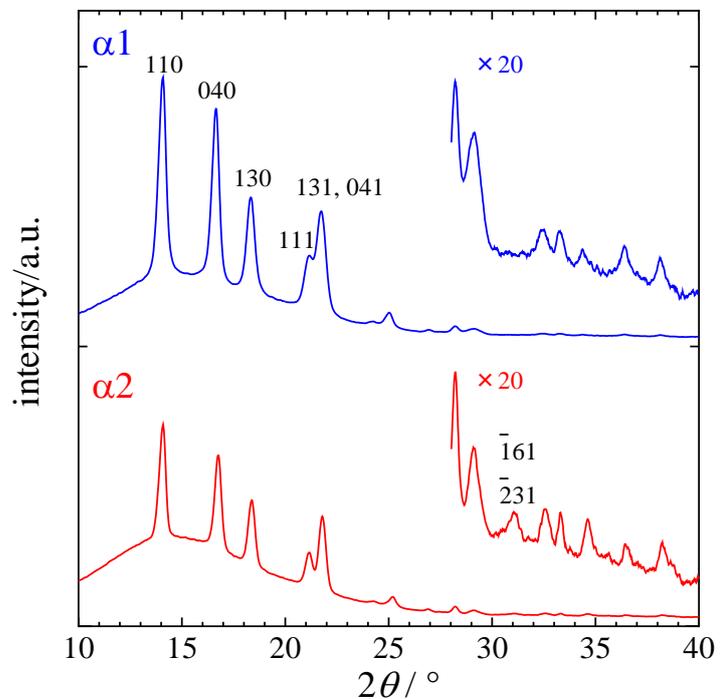


Fig. 3 iPP の $\alpha 1$ 相と $\alpha 2$ 相のWAXDプロファイル(8.0 keV)

(2) 定速昇温・温度ジャンプ・等温熱処理過程における WAXD プロファイルのその場観測

Fig. 4(a), (b)は iPP 球晶試料を初期試料とし、部分融解温度 $T_{aU} = 164^\circ\text{C}$ まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温後、温度ジャンプで再結晶化温度 $T_{aL} = 160^\circ\text{C}$ まで急冷した後の等温熱処理過程における WAXD プロファイルの時間変化である。短時間の時間変化(Fig. 4(a))の方では、温度ジャンプ後の 5 s 後から Bragg 反射強度が増加し始める。その後、Bragg 反射強度は長時間にわたって増加し続ける。再結晶化の進行が確認される。それに同期し、 $2\theta = 31.2^\circ$ 付近の α_2 相に特有の $\bar{1}61, \bar{2}31$ Bragg 反射が 25 s には出現し、その後、強度が増加する。再結晶化が主に α_2 相への結晶化であることを示している。以上の結果、 α_1 相の融解と α_2 相への再結晶化という形で $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移が進行することが確認される。

Fig. 5(a), (b)は WAXD プロファイルの時間変化から導出した全結晶化度 χ_c の時間変化(Fig. 5(a))と α_1 相の結晶化度 χ_{α_1} と α_2 相の結晶化度 χ_{α_2} の時間変化(Fig. 5(b))である。 χ_{α_1} と χ_{α_2} は WAXD プロファイルから得られる α_2 相

の分率 W_{α_2} を用いて導出した。昇温前の 120°C では 40%程度であった全結晶化度 χ_c は部分融解温度 $T_{aU} = 164^\circ\text{C}$ を到達後の T_{aL} への温度ジャンプ後は、一旦 10%程度まで全結晶化度が低下する。つまり部分融解が起きる。その後、再び全結晶化度 30%以上まで再結晶化で増加する。そのとき、再結晶化温度が高いほど最終的な結晶化度が低い。すべての再結晶化温度において 1000 s 程度で全結晶化度は増加がゆるやかになるが、その後も僅かではあるがゆるやかに増加し続ける。再結晶化速度は再結晶化温度が低いほど速い傾向である。

Fig. 5(b)で示されるように α_1 相の結晶化度 χ_{α_1} は、等温熱処理中に 5%-10%程度増加するが温度ジャンプ後 500 s までにほぼ一定となる。その場合、 $T_{aL} = 164^\circ\text{C}$ 以外はほぼ同じ増加曲線となる。一方

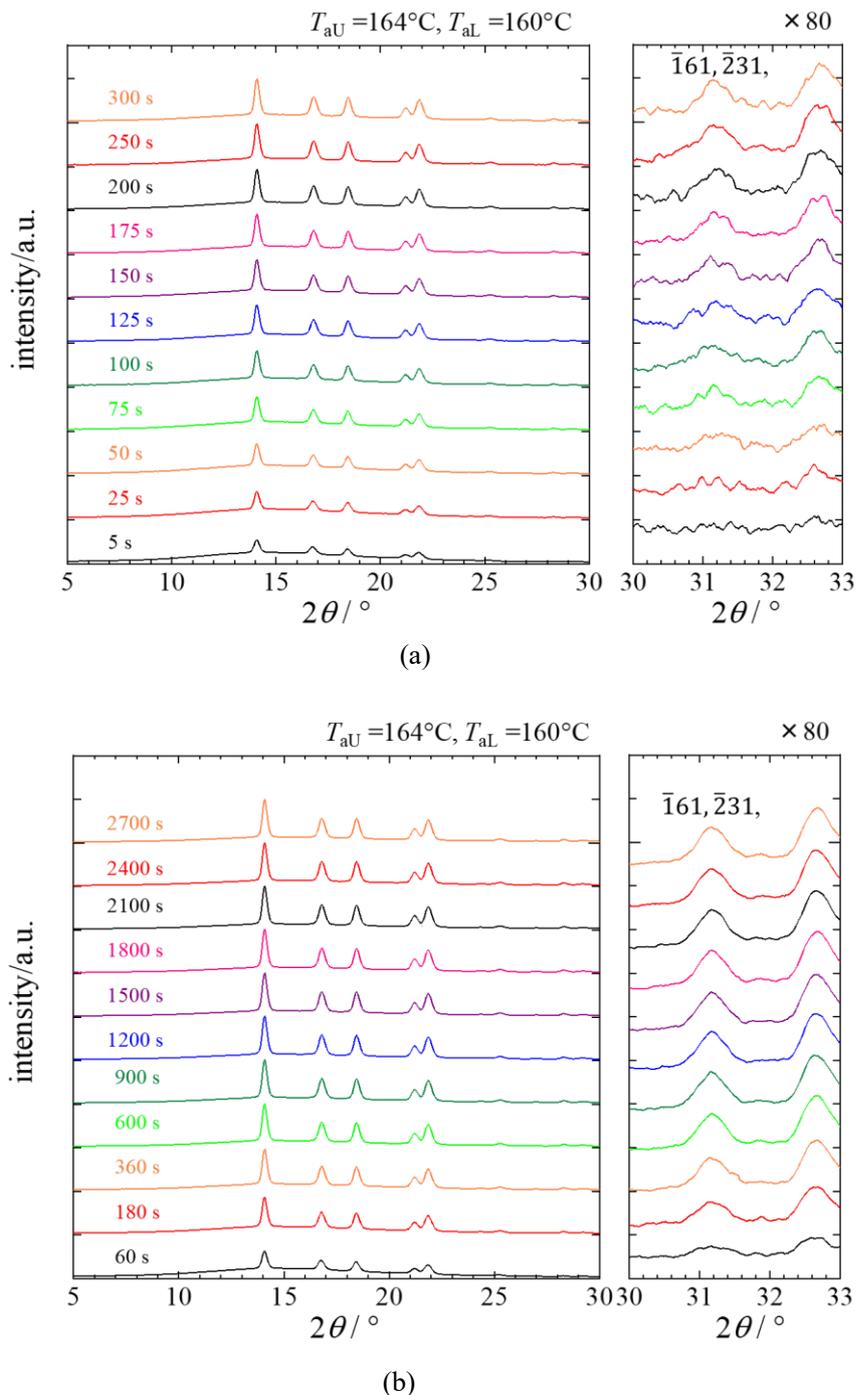


Fig. 4 iPP 球晶試料の $T_{aU} = 164^\circ\text{C} - T_{aL} = 160^\circ\text{C}$ での定速昇温・温度ジャンプ・等温熱処理過程における等温熱処理中の WAXD プロファイルの (a): 短時間温度変化と (b): 長時間温度変化

で α_2 相の結晶化度 χ_{α_2} も温度ジャンプ後の等温熱処理過程で増加し、観測した2700sまでもゆるやかに増加し続ける。増加量は T_{aL} が低い方が多い。 α_1 相の結晶化度の増加は短時間で完了するのに対し、 α_2 相の結晶化度の増加はゆるやかではあるが長時間継続する結果は、 α_2 相の再結晶化速度が α_1 相の再結晶化速度よりも遅いと考えれば説明できる。結晶化速度に違いが生じる理由は現時点では不明である。また、別に推測される理由でも説明はできる。一旦、 α_1 相に再結晶化した後の α_1 相が熱処理中にさらに安定な α_2 相に相転移しているという説明である。準安定な α_1 相から再安定な α_2 相に相転移することは自然であるが、これまでのほとんどの実験ではこの相転移は融解・再結晶化で進行する結果を示している。つまり、液相を媒介した相転移である。 α_1 相結晶から直接 α_2 相に相転移が進行している可能性のある結果はとても興味もたれる。

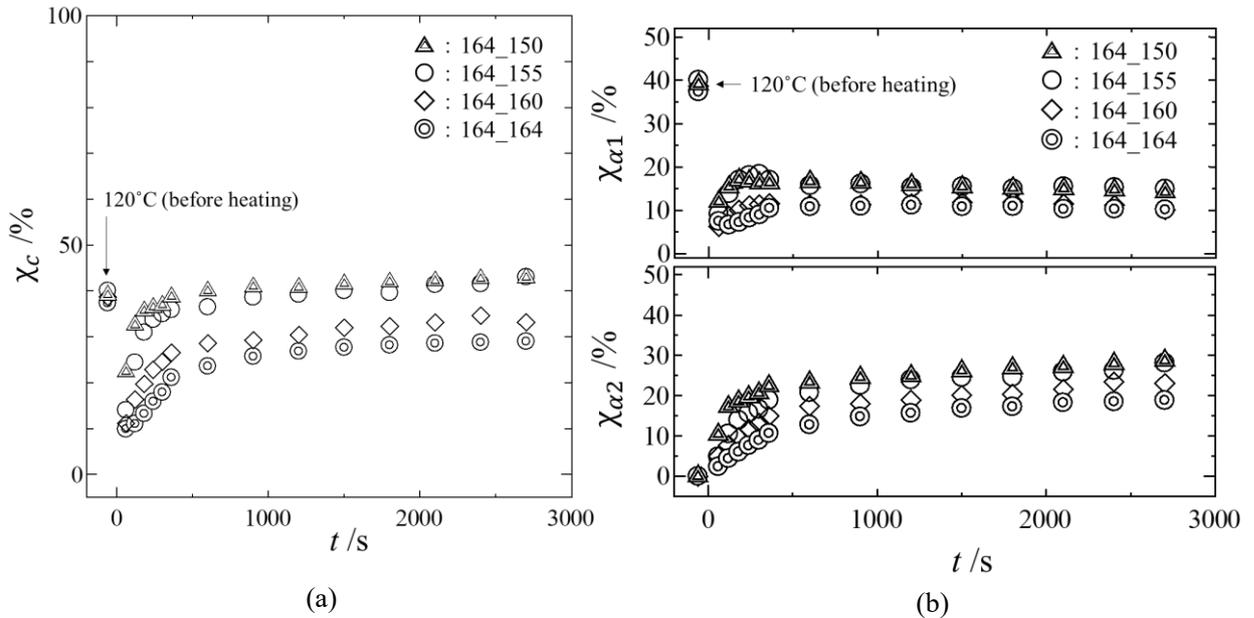


Fig. 5 iPP 球晶試料の定速昇温・温度ジャンプ・等温熱処理過程における(a): 全結晶化度 χ_c と(b): α_1 相の結晶化度 χ_{α_1} と α_2 相の結晶化度 χ_{α_2} の時間変化

本実験では再結晶化挙動の詳細を調べることが目的である。そのため、Fig. 6で示されるように、再結晶化を特徴づけるパラメータを設定する。部分融解量 $\Delta\chi_c^{pm}$ は結晶化度の昇温前(120°C)からの温度ジャンプ直後の減少量である。温度ジャンプ後から等温熱処理中の全結晶化度 χ_c 、 α_1 相の結晶化度 χ_{α_1} 、 α_2 相の結晶化度 χ_{α_2} の増加量をそれぞれ再結晶化量 $\Delta\chi_c^{recry}$ 、 $\Delta\chi_{\alpha_1}^{recry}$ 、 $\Delta\chi_{\alpha_2}^{recry}$ と定義する。

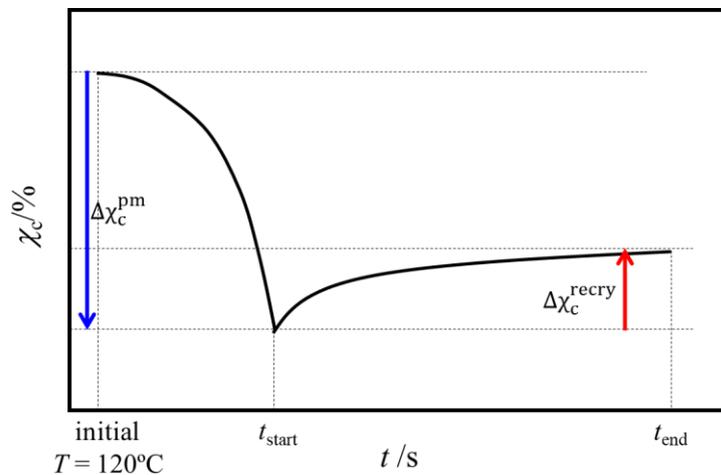


Fig. 6 部分融解量 $\Delta\chi_c^{pm}$ と再結晶化量 $\Delta\chi_c^{recry}$ 、 $\Delta\chi_{\alpha_1}^{recry}$ 、 $\Delta\chi_{\alpha_2}^{recry}$ の定義

Fig.7(a), (b)に部分融解量 $\Delta\chi_c^{pm}$ と再結晶化量 $\Delta\chi_c^{recry}$, (Fig. 7(a))、 α_1 相と α_2 相の再結晶化量 $\Delta\chi_{\alpha_1}^{recry}$, $\Delta\chi_{\alpha_2}^{recry}$ の再結晶化温度 T_{aL} 依存性を示す。部分融解量は T_{aL} が低いほど少なくなっている。しかし、これは本質的な結果ではない。II 期の実験報告でも記載したが、本来、部分融解量は部分融解温度 T_{aU} (図は $T_{aU} = 164^\circ\text{C}$ で一定) だけに依存すると予想される。本実験での部分融解量の定義は昇温前の 120°C のときの結晶化度と温度ジャンプ後の最初に観測した結晶化度の差である。再結晶化温度 T_{aL} が低いほど再結晶化速度が速いので、この定義では T_{aU} が低い方が、部分融解量が少なくなる傾向にある。

一方、再結晶化量は部分融解量が多いほど多く、再結晶化温度が高い方が少なくなることが予想され、Fig. 7(a)の T_{aL} 依存性はその両方の効果が複合した結果と考えられる。その結果、再結晶化量の T_{aL} 依存性はゆるやかな山型となっている。 α_1 相と α_2 相の再結晶化量の T_{aL} 依存性(Fig. 7(b))は両者の絶対値こそ違いますが、変化は同様になっている。

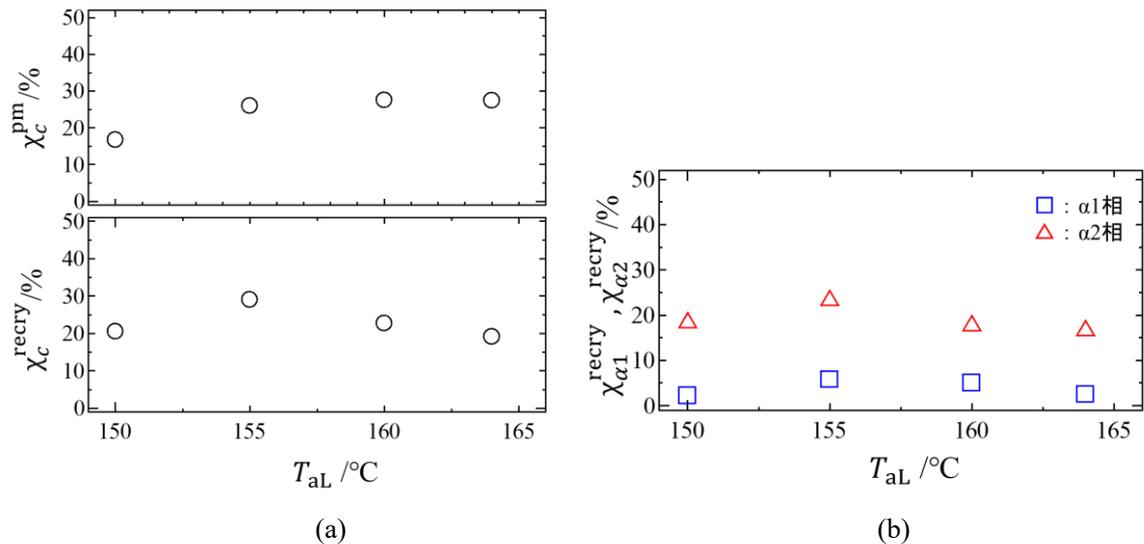


Fig. 7 iPP 球晶試料の定速昇温・温度ジャンプ・等温熱処理過程における(a): 部分融解量 $\Delta\chi_c^{pm}$ と再結晶化量 $\Delta\chi_c^{recry}$,および(b): α_1 相と α_2 相の再結晶化量 $\Delta\chi_{\alpha_1}^{recry}$, $\Delta\chi_{\alpha_2}^{recry}$ の再結晶化温度 T_{aL} 依存性

Fig. 8は再結晶化した結晶の α_2 相分率 $\Delta W_{\alpha_2}^{recry}$ の再結晶化温度 T_{aL} 依存性を示している。ここで、 $\Delta W_{\alpha_2}^{recry} \equiv \Delta\chi_{\alpha_2}^{recry} / (\Delta\chi_{\alpha_1}^{recry} + \Delta\chi_{\alpha_2}^{recry})$ である。今回行った実験である定速昇温・温度ジャンプ・等温熱処理過程の場合は $\Delta W_{\alpha_2}^{recry}$ は T_{aL} 依存性がほとんどなく概ね一定であった。一方でII期の実験報告に示した定速昇温・等温熱処理過程 ($T_a = T_{aU} = T_{aL}$ の場合と同じ過程) では、 T_a が高いほど $\Delta W_{\alpha_2}^{recry}$ が大きい。両者を比較すると $\Delta W_{\alpha_2}^{recry}$ がは部分融解温度($T_a = T_{aU}$)で決定されているように見える。とても興味深い結果である。現在のところその理由については不明である。

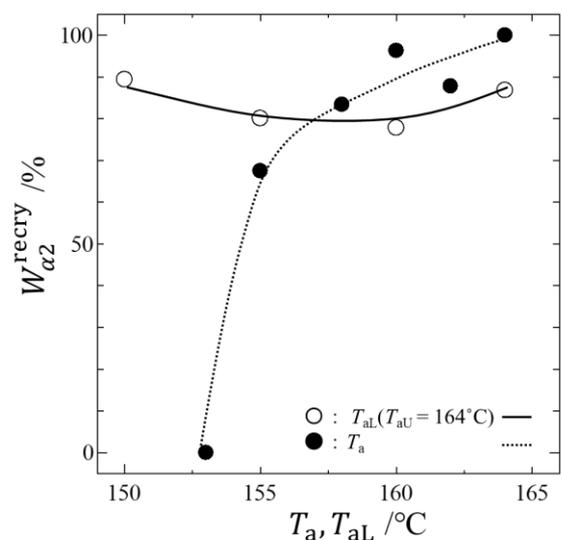


Fig. 8 iPP 球晶試料の定速昇温・温度ジャンプ・等温熱処理過程における再結晶化した結晶の α_2 相分率 $\Delta W_{\alpha_2}^{recry}$ の再結晶化温度 T_{aL} 依存性

5. 今後の課題

今後は異なる部分融解温度で定速昇温・温度ジャンプ・等温熱処理過程における再結晶化の振る舞いを調べ、再結晶化後の α_1 相結晶の α_2 相への相転移進行の有無、再結晶化する結晶の α_2 分率の部分融解温度依存性について調べる。

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 α 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。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2023年3月）