

(様式第 5 号)

定速昇温および温度ジャンプを組み合わせることによる高分子結晶の再組織化と相転移現象の X 線小角散乱と X 線広角回折その場観測
(I)

In situ SAXS and WAXD observations of structural changes during reorganizations and phase transitions of crystalline polymers on constant rate heating and temperature-jump processes (I).

野崎 浩二¹⁾・稲垣 美沙子¹⁾・大亀 洋輔¹⁾・三好 崇太¹⁾

NOZAKI Koji¹⁾, INAGAKI Misako¹⁾, OOKAME Yosuke¹⁾, MIYOSHI Takahiro¹⁾

1)山口大院創成科学

1) Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, 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：結論を含めてください）

アイソタクチックポリブレン(iPP)結晶について、定速昇温・等温熱処理過程における昇温速度の再組織化への影響を X 線広角回折その場観測(*in situ* WAXD)で調べた。昇温中は融解が進行し、その振る舞いは昇温速度によって異なる。昇温速度が遅い場合(1,10°C/min)では部分融解となる。到達温度(164°C)で結晶の残存量は 1°C/min の方が多い。昇温後の等温過程では、再結晶化が進行する。再結晶化は 10°C/min の方が多く進行する。昇温後の結晶の残存状態によって再結晶化が支配されている。昇温速度が速い場合(25°C/min)は昇温中に結晶が完全に融解し、等温過程では再結晶化は起きない。

定速昇温過程、定速昇温・等温熱処理過程での高分子結晶の結晶ラメラ厚の変化の昇温速度依存性を X 線小角散乱その場観測 (*in situ* SAXS) で調べ、*in situ* WAXD で観測した融解挙動と比較した。昇温速度が遅いほど融解直前に到達する結晶ラメラ厚が厚くなり、融解温度が高いこととよく一致した。定速昇温・等温熱処理過程における再結晶化過程では、昇温後に残存する結晶のラメラ厚と同じ厚さをもつ結晶が成長することが明らかとなった。

(English)

Influence of the heating rate on the reorganization of the polymer crystals during the heating and successive isothermal (heating/isothermal) process were investigated by means of *in situ* WAXD. The crystal melting behavior proceeding upon heating depends on the heating rate. In the case of lower heating rate (for example 1 and 10°C/min), the partial melting was observed; a certain number of the crystals remained at the target temperature (164°C). The amount of the remaining crystals at 164°C for 1°C/min was larger than 10°C/min. On the isothermal process after the heating, the recrystallization was observed. The recrystallization was more significant for 10°C/min than 1°C/min. The remaining condition of the crystal just after the heating is considered to control the recrystallization. In the case of higher heating rate (25°C/min), the crystals completely melted upon heating; the

recrystallization was not observed upon isothermal process after the heating

The variation of the crystalline lamellar thickness upon heating process and heating/isothermal process were measured by *in situ* SAXS. The results were compared to the melting behavior observed by *in situ* WAXD. At low heating rate, the crystalline lamellar thickness achieved finally just before the melting was thick. This result is consistent with the melting behavior. It cleared that the crystals with same thickness as that of the remaining crystals just after the heating grow in the recrystallization upon the isothermal process.

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、昇温中は結晶の厚化、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する。結晶性高分子の再組織化や相転移は基礎科学的に興味をもたれることに加え、製造プロセスや耐熱性に関連して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。したがって、再組織化過程の本質的な理解のためには、結晶化時に形成される初期高次構造を把握し、その後の再組織化過程をその場観測することが必要となる。

申請者らは、2017 年度までの先端創生利用（長期タイプ）^{1,2}において、いくつか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³。

2020 年度からは、定速昇温と等温熱処理を組み合わせた新たな実験方法によって、結晶性高分子であるアイソタクチックポリプロピレン（iPP）結晶の $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移が、高分子の再組織化の一つの過程である融解・再結晶化によって進行することをその場測定から明らかにし、現在、他の過程を含む再組織化が相転移に及ぼす影響について調べている⁴。

高分子結晶の昇温中は結晶の厚化や融解・再結晶化などの複数の再組織化過程が競合する。さらに、融解・再結晶化は融解と再結晶化は逐次的に進行すること、および、高分子結晶の厚さの分布によって融解開始温度にも分布が生じることから、融解再結晶化はある温度幅の範囲で進行する。再組織化と相転移進行を理解するためには、競合する複数の再組織化を制御しながらその場観測することが必要である。

2020 年度の先端創生利用（長期タイプ）⁴では、iPP 結晶について、ある昇温速度（典型的には 10°C/min）での定速昇温と等温熱処理を組み合わせる方法により、昇温中には主に融解のみを進行させ、等温熱処理では主に再結晶を進行させることに成功した。その過程における *in situ* WAXD で iPP の $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移が融解・再結晶化によって進行することを直接確認できた⁵。

2021 年度は、温度ジャンプステージ（2 ステージタイプと 3 ステージタイプ）を用い、定速昇降温、温度ジャンプ昇降温、等温熱処理を組み合わせることで、さまざまな熱処理過程を実現し、高分子結晶で進行する再組織化と iPP 結晶の相転移進行を WAXD と SAXS でその場観測し、再組織化と相転移進行の定量的な関係を得ることを目的とする。さらに、他の高分子結晶についても同様の熱処理過程における再組織化のその場観測を行い、高分子結晶の再組織化の実態を探る。

2021 年度 I 期は、iPP 結晶について、定速昇温・等温熱処理過程における昇温速度の再組織化への

影響を *in situ* WAXD で調べる。また、定速昇温中の高分子結晶の結晶ラメラ厚の変化の昇温速度依存性を *in situ* SAXS で調べ、*in situ* WAXD で観測した融解挙動と比較する。さらに、定速昇温・等温熱処理過程における結晶ラメラ厚の変化を *in situ* SAXS で調べ、*in situ* WAXD で観測した融解・再結晶化挙動と比較する。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

（1）試料

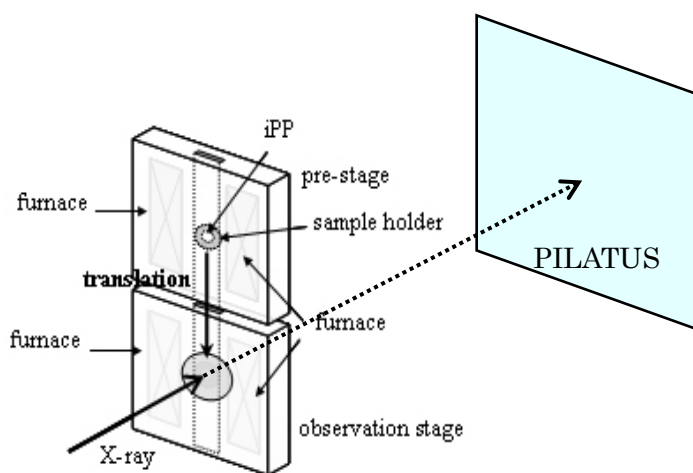
試料には重量平均分子量 $M_w = 240,000$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 4.4$ 、立体規則性 $[mmmm] = 0.978$ のiPPを用いた。初期試料は融液から 120°C で等温結晶化した。この条件では積層ラメラ構造からなる球晶モルフォロジーを持つ試料（球晶試料）となる。球晶試料は初期状態では $\alpha 1$ 相である。

（2）熱処理

熱処理はFig. 1に示す2ステージタイプのX線散乱実験用の観察窓のある下側のステージで行った。今回行った熱処理は定速昇温、及び、定速昇温・等温熱処理である。定速昇温・等温熱処理はFig. 2のように一定の昇温速度 $\beta [^\circ\text{C}/\text{min}]$ で目的の部分融解温度 T_{pm} まで昇温し、その後、再結晶化温度 T_{rc} ($T_{pm} = T_{rc}$) で等温保持する過程である。

（3）*in situ* WAXD及び*in situ* SAXS

in situ WAXD及び*in situ* SAXS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WAXDでは約 80 mm 、SAXSでは約 2500 mm 、検出器にはPILATUSを用いた。典型的な露光時間は 5s , 10s , 60s とした。得られた2次元WAXD像を円環平均して $I - 2\theta$ あるいは $I - q$ のデータに変換した。



Temperature-jump type hot stage

Fig. 1 2ステージタイプ温度ジャンプステージ

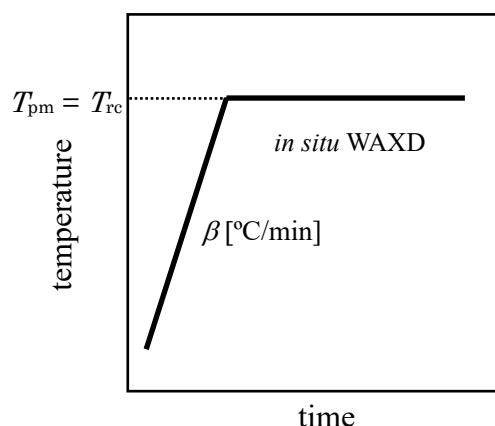


Fig. 2 定速昇温・等温熱処理過程

（4）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

観測したSAXSプロファイルから高分子結晶に特有な積層ラメラ構造の長周期や結晶ラメラ厚を導出した。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、Fig. 3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Fig. 4のような結晶相と非晶相の2相モデルを仮定する⁶。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

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

で関係付けられる。Fig. 3 の SAXS プロファイルから得られた $K(z)$ を Fig. 5 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、積層ラメラ構造における結晶ラメラの厚さ l_c と非晶の厚さ l_a のうち短い方の厚さに相当する。

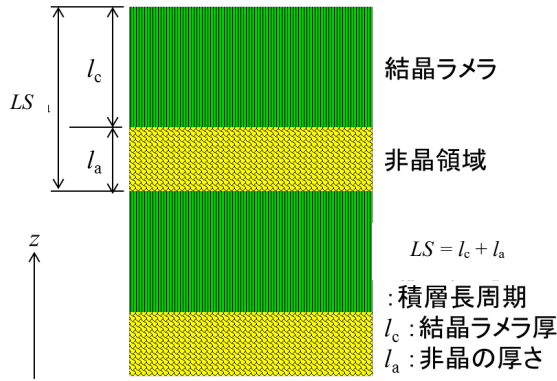


Fig. 4 結晶-非晶の積層ラメラ構造の 2 相モデル

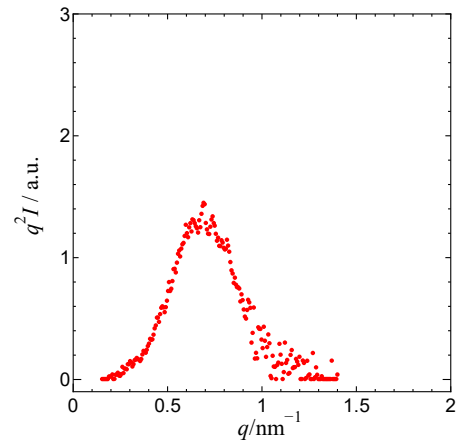


Fig. 3 SAXS プロファイルの例

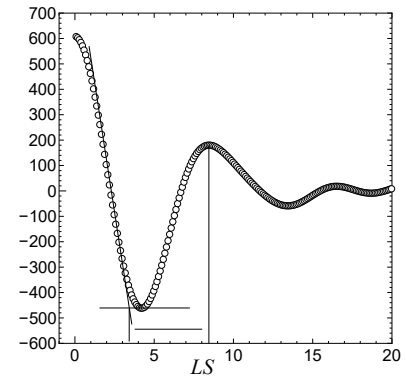


Fig. 5 ラメラ積層方向 z の一次元電子密度 $\rho(z)$ の自己相関関数 $K(z)$

4. 実験結果と考察

(1) iPP の定速昇温・等温熱処理過程における昇温速度の再組織化への影響

iPP の定速昇温・等温熱処理過程 (Fig. 2) における昇温速度 β の再組織化への影響を調べた。著者らは 2020 年度に $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ の定速昇温・等温熱処理過程においては、昇温中には部分融解が、等温過程では再結晶化過程が進行することを明らかにした。つまり、定速昇温・等温処理過程では、高分子結晶の典型的な再組織化過程である融解・再結晶化のそれぞれの過程が分離して観測される。

Fig. 6(a)-(c) はそれぞれ $\beta = 1, 10, 25^\circ\text{C}/\text{min}$ で $T_{\text{pm}} = 164^\circ\text{C}$ まで定速昇温し、その後、 $T_{\text{rc}} (= T_{\text{pm}}) = 164^\circ\text{C}$ で等温熱処理したときにその場観測した WAXD プロファイルの変化を示す。 $\beta = 1^\circ\text{C}/\text{min}$ (Fig. 6(a)) 及び $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (Fig. 6(b)) のときは昇温中に融解が進行するが、 $T_{\text{pm}} = 164^\circ\text{C}$ に到達した時点では Bragg 反射はわずかに観測される。試料は完全に融解するのではなく、残存する結晶が存在していることを示している。残存する結晶は $\beta = 1^\circ\text{C}/\text{min}$ の方が多い。昇温速度が遅い場合は、昇温中に結晶ラメラの厚化や融解・再結晶化が進行し、結晶の一部が融点の高い結晶のへと変化しているためであると推測される。

$T_{\text{rc}} = 164^\circ\text{C}$ での等温過程に入ると Bragg 反射ピークの強度が増加する。再結晶化の進行が確認される。このとき、 $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ の方が $\beta = 1^\circ\text{C}/\text{min}$ よりも再結晶化の進行が顕著である。再結晶化が再結晶化温度のみならず、 $T_{\text{rc}} (= T_{\text{pm}})$ に到達した時点での結晶の残存状態に影響されていると考えられる。

$\beta = 25^\circ\text{C}/\text{min}$ (Fig. 6(c)) のときは、 T_{pm} 到達時点では Bragg 反射ピークは消滅する。結晶が完全に融解したことを示している。図には示していないが、 $\beta = 25^\circ\text{C}/\text{min}$ では、等温熱処理過程後に再結晶化は観測されないことも明らかになった。昇温速度が著しく速い場合は、昇温中の結晶の再組織化の進行が抑制され、結晶の融点は初期結晶から変化せず、 T_{pm} においてはすべての結晶が融解すると考えられる。

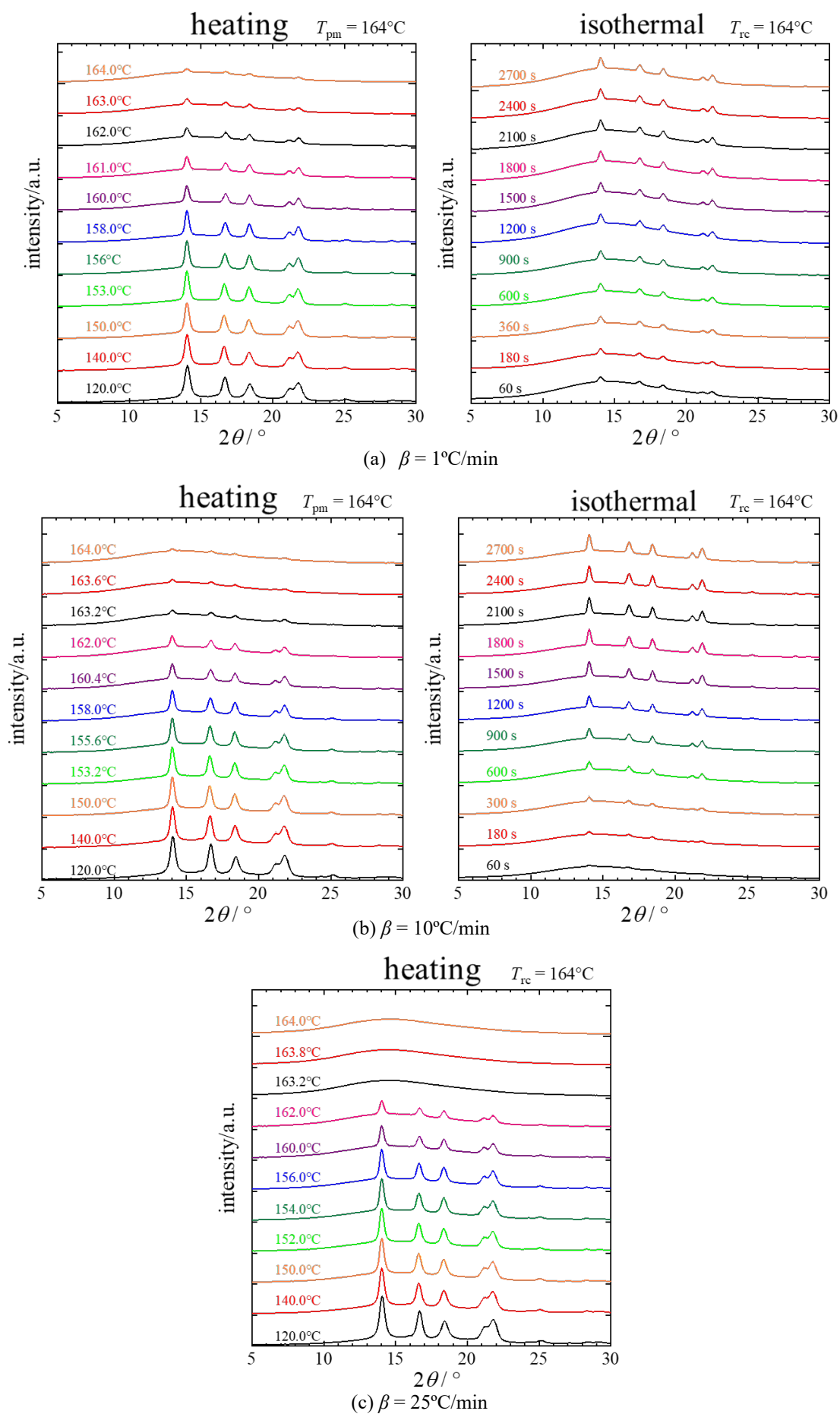


Fig. 6 iPP 初期試料を $T_{\text{pm}} = 164^\circ\text{C}$ まで昇温速度(a): $\beta = 1^\circ\text{C/min}$, (b): $\beta = 10^\circ\text{C/min}$, (c): $\beta = 25^\circ\text{C/min}$ で定速昇温し、その後、 $T_{\text{re}} (= T_{\text{pm}}) = 164^\circ\text{C}$ で等温熱処理したときの WAXD プロファイル

(2) 定速昇温中の高分子結晶の結晶ラメラ厚の変化の昇温速度依存性

定速昇温中の積層ラメラ構造変化を *in situ* SAXS で観測した。Fig. 7 は 1°C/min で定速昇温中のバックグラウンド除去後の SAXS プロファイルの温度変化である。観測されるピークは積層ラメラ構造によるものである。温度上昇に伴ってピーク位置は低散乱ベクトル(q)側に移動し、ピーク強度は増加した後に減少に転じる。ピーク位置の移動は積層ラメラ構造の長周期の増加によるものである。ピーク強度の増加は、結晶領域と非晶領域の密度差増大によるものであり、高温側のピーク強度の低下は結晶化度の低下(融解)によるものである。

Fig. 8 は Fig. 7 の SAXS プロファイルから式(2)を用いて導出した 1°C/min で定速昇温中の積層ラメラ構造の 1 次元電子密度の自己相関関数 $K(z)$ (式(2)で定義)の温度変化である。 $K(z)$ の形状から積層ラメラ構造のパラメータである長周期 LS 、結晶ラメラ厚 l_c 、非晶層の厚さ l_a を導出した。Fig. 9 は昇温速度 1, 10, 20°C/min で定速昇温中の LS , l_c , l_a の変化である。すべての昇温速度で結晶ラメラ厚 l_c は温度上昇とともに増加し、温度が高いほど増加率も増大する。融解直前が結晶ラメラ厚の増加が最も顕著である。高分子結晶の再組織化による結晶ラメラ厚の変化は融解直前が最もよく進行することを示している。さらに、すべての昇温速度での LS , l_c , l_a は融解直前の 160°C 程度までは同じ値となっている。融解直前的高温領域では、1°C/min では最も高温まで SAXS プロファイルのピークが観測される。10°C/min, 20°C/min よりも融解温度が高いことによると考えられる。参考までに 2020 年に行った定速昇温時の *in situ* WAXD から得た結晶化度の温度変化を Fig. 10 に示す。1°C/min の場合が最も融解温度が高く、10°C/min が最も低い。25°C/min の場合は過熱のために融解温度が 10°C/min よりも高く観測される。これらの振る舞いは今回の SAXS の結果(Fig. 9)とよく一致する。(今回の SAXS の温度変化の最も速い昇温速度は 20°C/min であるので 25°C/min の結晶化度の変化との直接の比較はできない)。

Fig. 9 では融解直前の結晶ラメラ厚は 1°C/min のとき最も厚い 30 nm まで増加している。10°C/min では融解直前の結晶ラメラ厚は 36 nm、20°C/min の場合は 33 nm である。高分子結晶の融点が結晶ラメラ厚が厚いほど高くなることを考慮すると、1°C/min の場合の融解温度が高いのは再組織化がよく進行し、厚い結晶へと変化しているからであると推測される。融解温度は 10°C/min よりも 20°C/min の方が高いが結晶ラメラ厚は 10°C/min の方が厚い。20°C/min の場合は過熱のため融解温度が高く観測されているという推測をよく支持する結果である。

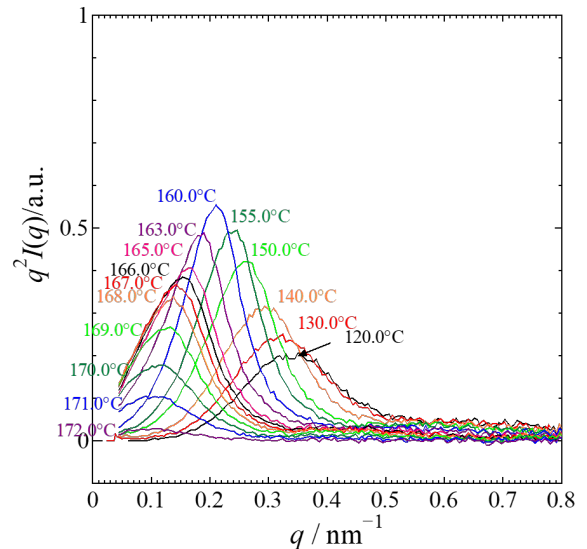


Fig. 7 iPP 初期試料を 1°C/min で定速昇温中の SAXS プロファイルの温度変化

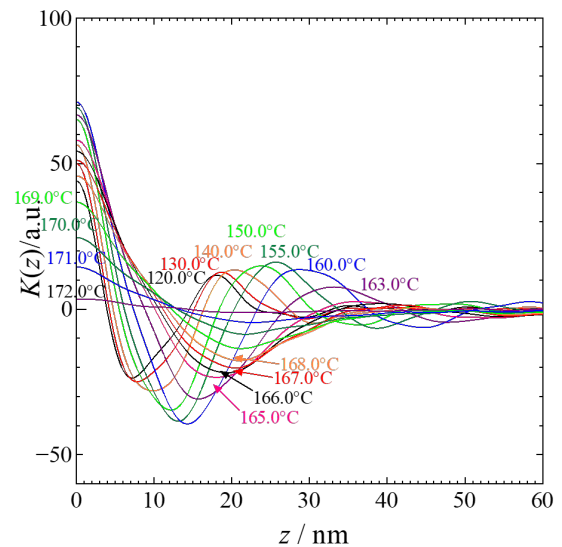


Fig. 8 iPP 初期試料を 1°C/min で定速昇温中の積層ラメラ構造の 1 次元電子密度分布の自己相関関数 $K(z)$ の温度変化

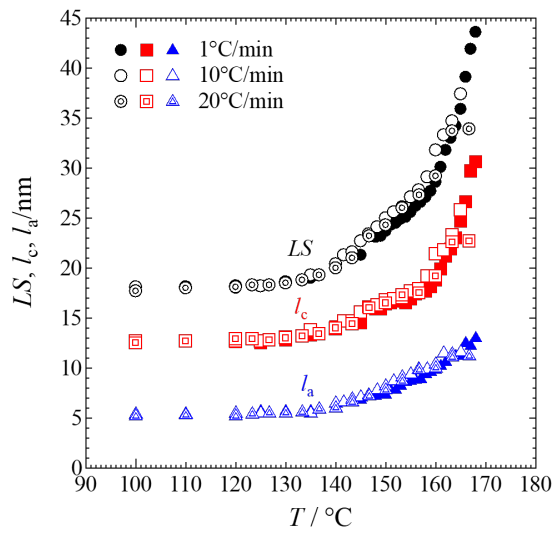


Fig. 9 iPP 初期試料を 1, 10, 20°C/min で定速昇温中の積層ラメラ構造長周期 LS 、結晶ラメラ厚 l_c 、非晶層厚 l_a の変化

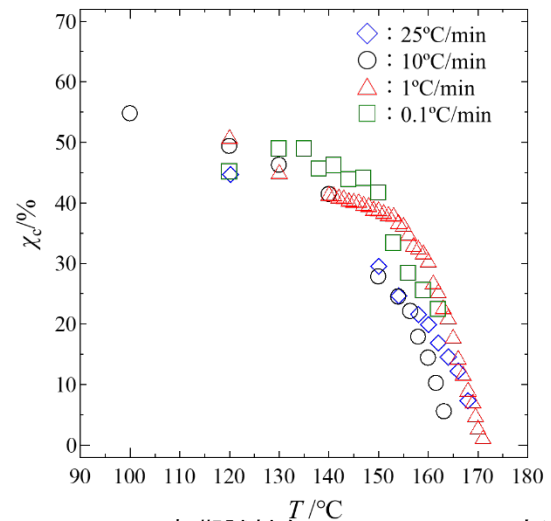


Fig. 10 iPP 初期試料を 0.1~25°C/min で定速昇温中の結晶化度 χ_c の変化

(3) 定速昇温・等温熱処理過程における結晶ラメラ厚の変化

Fig. 11 は 10°C/min で $T_{pm}=164^\circ\text{C}$ まで昇温後、そのまま $T_{rc}=164^\circ\text{C}$ で等温熱処理したときの SAXS プロファイルの変化から導出した LS , l_c , l_a の変化である。定速昇温同様に温度上昇とともに結晶ラメラ厚 l_c は上昇し、その増加は 160°C 付近から顕著になる。164°C での等温過程に入ってから、結晶ラメラ厚は 35 nm 程度で一定である。参考までに 2020 年に測定した同じ定速昇温・等温熱処理過程における結晶化度（全結晶化度 χ_c 、 $\alpha 1$ 相の結晶化度 $\chi_{\alpha 1}$ 、 $\alpha 2$ 相の結晶化度 $\chi_{\alpha 2}$ ）の変化を Fig. 12 に示す。この結果から、昇温中は部分融解が進行し、等温過程に入ってから再結晶化が進行していることが明らかになっている。さらに、定速昇温・等温熱処理過程で高分子の典型的な再組織化過程の一つである融解・再結晶化が部分融解過程と再結晶化過程に分離して観測できることもわかっている。Fig. 11 の結晶ラメラ厚の変化と Fig. 12 の結晶化度の変化に注目すると等温過程中の再結晶化では、昇温中の部分融解過程で残存した最も厚い結晶と同程度の厚さをもつ結晶が生成していることが明らかになった。

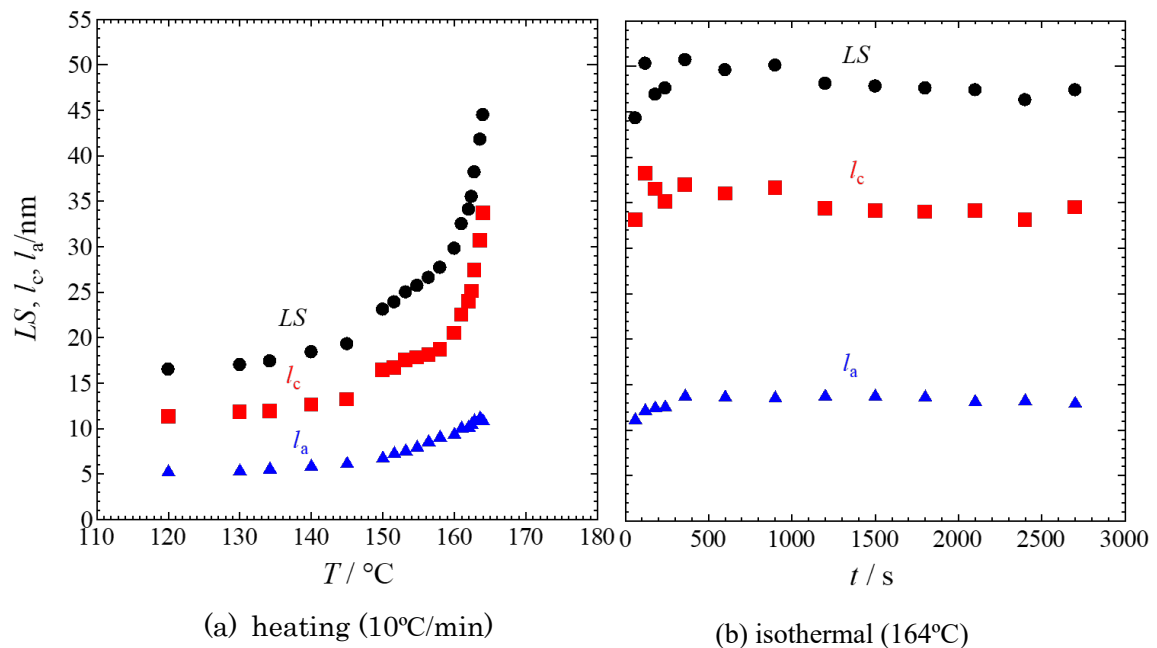


Fig. 11 iPP 初期試料を 10°C/min で $T_{pm}=164^\circ\text{C}$ まで定速昇温し;(a)、その後 $T_{rc}=164^\circ\text{C}$ で等温熱処理をしたとき;(b)の積層ラメラ構造長周期 LS 、結晶ラメラ厚 l_c 、非晶層厚 l_a の変化

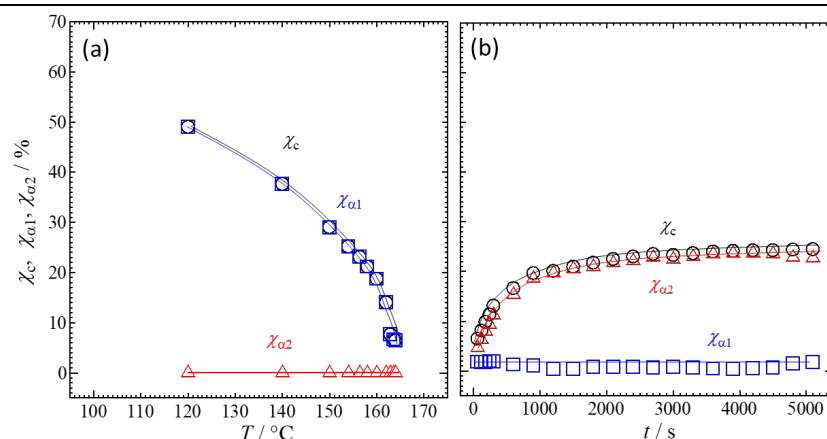


Fig. 12 iPP 初期試料を 10°C/min で $T_{pm} = 164^{\circ}\text{C}$ まで定速昇温し;(a)、その後 $T_{re} = 164^{\circ}\text{C}$ で等温熱処理をしたとき;(b)の結晶化度の変化

5. 今後の課題

調製条件の異なる初期試料を用い、初期の高次構造のその後の再組織化への影響を調べる。定速昇温・温度ジャンプ・等温熱処理過程を用い、部分融解温度と再結晶化温度を変えた場合の再組織化の進行についての観測点数を増やす。

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, 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).
4. 野崎浩二, et al, Saga-LS 2020 年度 先端創生利用 (長期タイプ) 課題 2003028A.
5. 稲垣美沙子, 三好 崇太, 野崎 浩二, 山田 浩司, 「アイソタクチックポリプロピレンの $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移進行に及ぼす再組織化の影響: 融解・再結晶化が支配する相転移進行」, Polymer Preprints, Japan Vol. 70, No. 2 (2021 オンライン) 1G12.
6. 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)

アイソタクチックポリプロピレン、再組織化、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。~~

② 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 年 月)
 ② 研究成果公報の原稿提出 (提出時期: 年 月)