

(様式第5号)

温度ジャンプによる高分子結晶化・融解時の構造変化その場観察 II (II)

In-situ observation of structural change during the crystallization and melting of polymers by temperature-jump process II. (II)

野崎 浩二¹⁾・戸田 昭彦²⁾・关 鑫超²⁾・高野 学¹⁾・江角 真³⁾

Koji Nozaki, Akihiko Toda, Xinchao Guan, Gaku Kohno, and Makoto Esumi

1)山口大院創成科学・2)・広島大学院総合科学・3)山口大理

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

2) Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University,

3) 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）

ナイロン12,2、ポリエチレンテレフタレート(PET)、低密度ポリエチレン(LLDPE)の3種類の結晶性高分子についてX線小角散乱(SAXS)その場観察実験を行った。試料温度を融点以上の温度から、融点以下の温度にジャンプさせ、その後のSAXSプロファイルをその場観察した。SAXSプロファイルから等温結晶化温度保持中の試料の結晶ラメラ厚の時間変化を調べた。ナイロン12,2とPETの温度ジャンプ後の等温結晶化温度保持中に結晶ラメラ厚にはわずかな減少が見られた。一方でLLDPEの場合、温度ジャンプ後の等温結晶化温度保持中に結晶ラメラ厚は増加した。同様の挙動は同じポリオレフィン高分子であるアイソタクチックポリプロピレン(iPP homopolymer)でも観測された。

(English)

In-situ small-angle x-ray scattering (SAXS) observations of nylon-12,2, polyethyleneterephthalate (PET), and linear low-density polyethylene (LLDPE) were made. Time dependences of the SAXS profiles of the samples were collected and crystalline lamellar thickness vs time of each sample was obtained from SAXS profiles at an isothermal crystallization temperature after temperature-jump from a temperature above the melting point. The lamellar thicknesses show slight decrease during the isothermal state for nylon-12,2 and PET. While for LLDPE The lamellar thickness increases with time as well as isotactic polypropylene samples (iPP homopolymer).

2. 背景と目的

結晶性高分子の物性は、高次構造に大きく支配される。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、昇温すると再結晶化・再組織化過程が競合する。そのため、高分子結晶の融解過程の本質的な理解は進んでいない。結晶性高分子の融解過

程は基礎科学的に重要であることに加え、耐熱性や製造プロセスに関連して産業応用上も重要である。

高分子結晶の融解過程は初期の高次構造に強く支配される。例えば、高分子結晶の融点はラメラ結晶の厚さ（結晶ラメラ厚）に依存する。したがって、融解過程の本質的な理解のためには、競合する再結晶化・再組織化過程を考慮した融解過程観測と解析が必要となる。

申請者らは、今までにアイソタクチックポリプロピレン（iPP）結晶の融解過程は、結晶化温度とその後の昇温過程に大きく依存することを明らかにしてきた¹。本実験課題では、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をX線小角散乱その場測定（*in situ* SAXS）によって調べる。さらに、結晶ラメラ内の構造の変化をX線広角回折その場測定（*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。高次構造と融解過程との関係を定量的に解析することを目指す。

平成29年度II期の実験では、再組織化と融解挙動の関係について明らかにするためにポリエチレンテレフタレート（PET）、低密度ポリエチレン（LLDPE）、ナイロン12,2について、さまざまな過冷却度での結晶化中および結晶化完了後に進行する再組織化をX線小角散乱その場観察（*in situ* SAXS）で調べた。

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PET（Scientific Polymer Products）、LLDPE（Aldrich）、ナイロン12,2を用いた。試料を200 μmの厚さに調製後、2枚の銅板の間に挟んだ。銅板の中心部にはX線入射用の3 mmφの穴があり、穴の部分にはポリイミドフィルムあるいはアルミ箔を貼り、試料が外気に触れないようにした。

（2）X線小角散乱（SAXS）とX線広角回折（WAXD）その場観察

SAXS実験およびWAXD実験はSAGA-LSのBL-11で行った。SAXS像は8 keVのX線を用い、PILATUS検出器に記録した。SAXSのレイアウトの概略図を図1に示す。試料から検出器までの距離（カメラ長）はSAXSは約1600 mmであり、間には真空パスを設置した。30-60 min間の等温結晶化温度保持中に、10 sごとの時分割測定を行った。

試料温度は図1に示されたような温度ジャンプステージで制御した。温度ジャンプステージはそれぞれ独立して温度制御可能な3つのステージを持ち、そのステージ間を試料が高速移動することによって温度ジャンプが実現する。下側のステージ内の試料にはX線入射・散乱用の窓がある。

（3）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

結晶ラメラ厚はSAXSプロファイルから導出した。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、図2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図3のような結晶相と非晶相

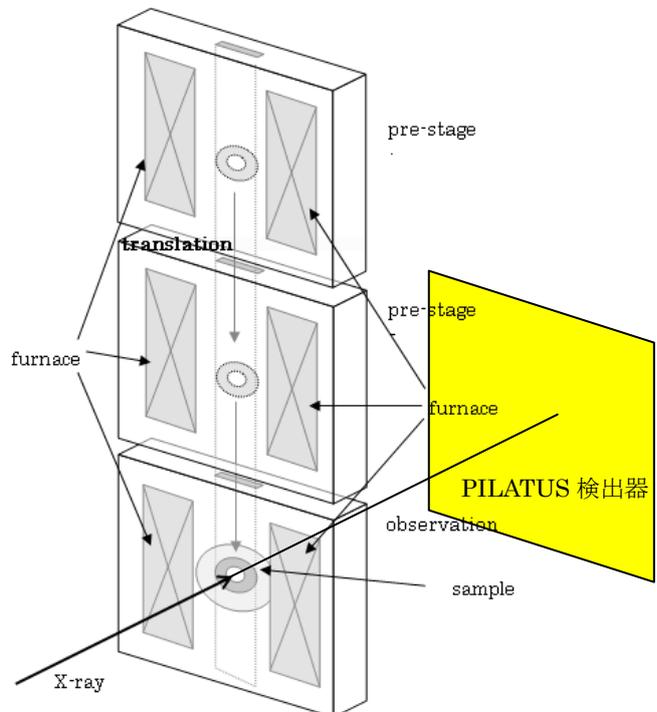


図1 温度ジャンプステージ（3ステージ）

の2相モデルを仮定する²。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。図2のSAXSプロファイルから得られた $K(z)$ を図4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 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、 $l_a > l_c$ (結晶化度 $X_c < 50\%$)のときは l_c 、 $l_a < l_c$ ($X_c > 50\%$)のときは l_a となる。

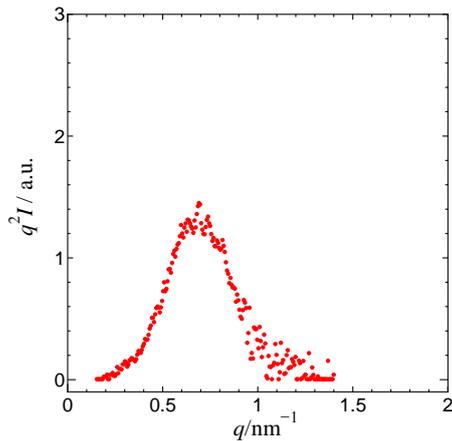


図2 SAXS プロファイルの例

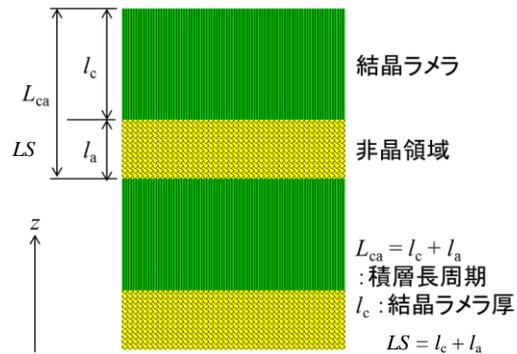


図3 結晶-非晶の積層ラメラ構造の2相モデル

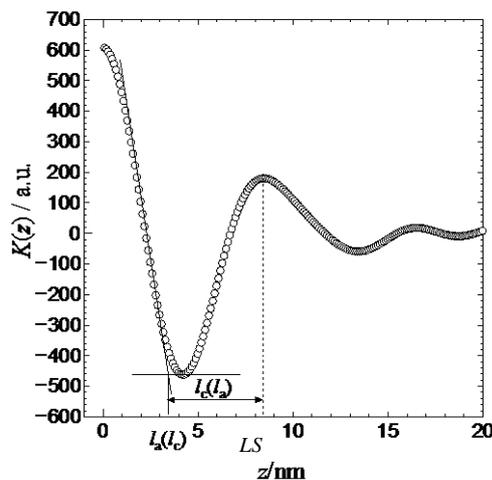


図4 ラメラ積層方向 z の一次元電子密度 $\rho(z)$ の自己相関関数 $K(z)$

4. 実験結果と考察

図5と6にPETとLLDPEについて、等温結晶化中にその場測定したSAXSプロファイルから得た積層ラメラ構造の結晶ラメラ厚 l_c の時間発展の結果を示す。ただし、SAXSプロファイルから決定される厚さのうち、薄い方の厚さを結晶ラメラ厚とした。10sごとに1時間かけて行ったその場測定において、図中の各結晶化温度では、測定初期の100s程度の中に1次結晶化が完了しており、図に示された変化はその後の2次結晶化時におけるものである。まずPETの場合(図5)、結晶ラメラ厚の変化は小さいが、薄くなる向きへの変化が見られた。より薄い結晶が2次結晶化として形成された結果であると思われる。低過冷却度下である高温での結晶化時にその傾向が顕著となった。一方LLDPE

では (図 6)、結晶ラメラ厚の変化は大きく、厚くなる向きへの変化が見られた。ポリエチレンでは結晶内での高分子鎖の運動性が高く、2次結晶化時に厚化したものと考えられる。運動性が増す高温で厚化がより顕著となる傾向も見られた。なお、どちらの場合にも、非晶部の厚さは経過時間とともに短くなる傾向が確認された。それぞれについて、PET では長周期も短くなっており非晶相内における新たな結晶の形成、LLDPE では長周期はほとんど変化せず結晶厚化に伴う非晶相の薄化、が原因であると思われる。なお、LLDPE については、長周期が 30 nm 程度となり、今回の測定条件よりも小角域での測定が必要であることが確認された。

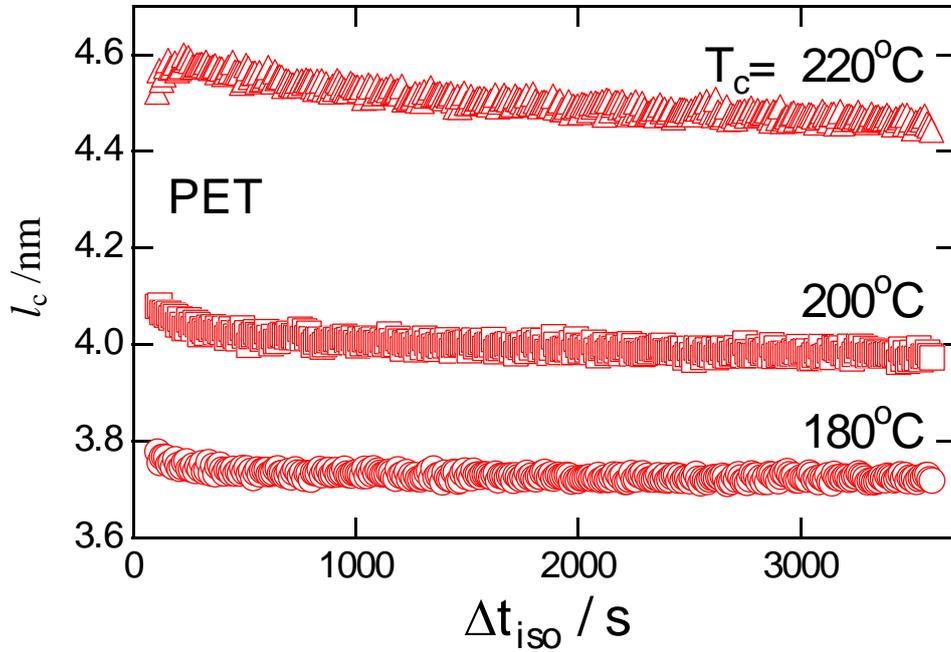


図 5 PET の等温結晶化過程における結晶ラメラ厚 l_c の時間発展とその結晶化温度依存性

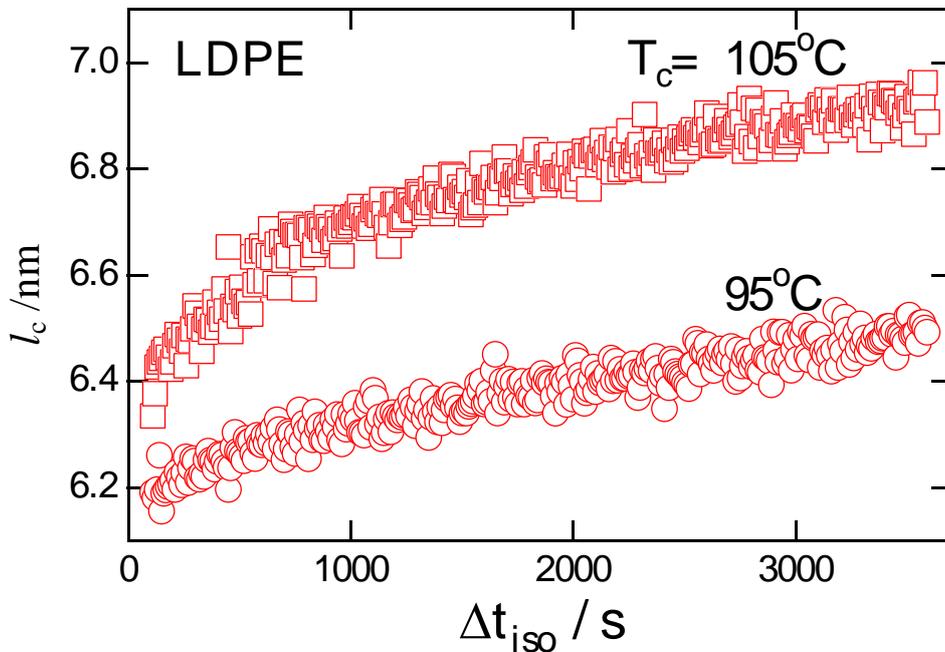


図 6 LLDPE の等温結晶化過程における結晶ラメラ厚 l_c の時間発展とその結晶化温度依存性

図7ナイロン 12,2 の等温結晶化中にその場測定した SAXS プロファイルから得た結晶ラメラ厚 l_c の時間発展の結果を示す。ここでは別に測定したナイロン 12,2 の結晶化度が 50%以上となることを加味し、SAXS プロファイルから決定される厚さのうち、厚い方の厚さを結晶ラメラ厚とした。各プロットは各結晶化温度の一次結晶化が完了する時間($T_c=205^\circ\text{C}$: ~20 s, $T_c=210^\circ\text{C}$: ~20 s, $T_c=215^\circ\text{C}$: ~50 s, $T_c=225^\circ\text{C}$: ~200 s)よりも後から表示しており、図に示された変化はその後の 2 次結晶化時におけるものである。結晶厚は PET の場合と同様、薄くなる向きへの変化が見られた。より薄い結晶が 2 次結晶化として形成された結果であると思われる。PET と同様に低過冷却度下である高温での結晶化時にその傾向が顕著となった。ナイロン 12,2 も PET と同様に長周期も短くなっており非晶相内における新たな結晶の形成が原因であると思われる。ナイロン 12,2 が LLDPE や iPP のようなポリオレフィン系の結晶性高分子のように等温結晶化中あるいは一次結晶化後の 2 次結晶化中に結晶ラメラが厚化しないのは、ナイロン結晶中の分子間に存在する水素結合の影響があるものと思われる。

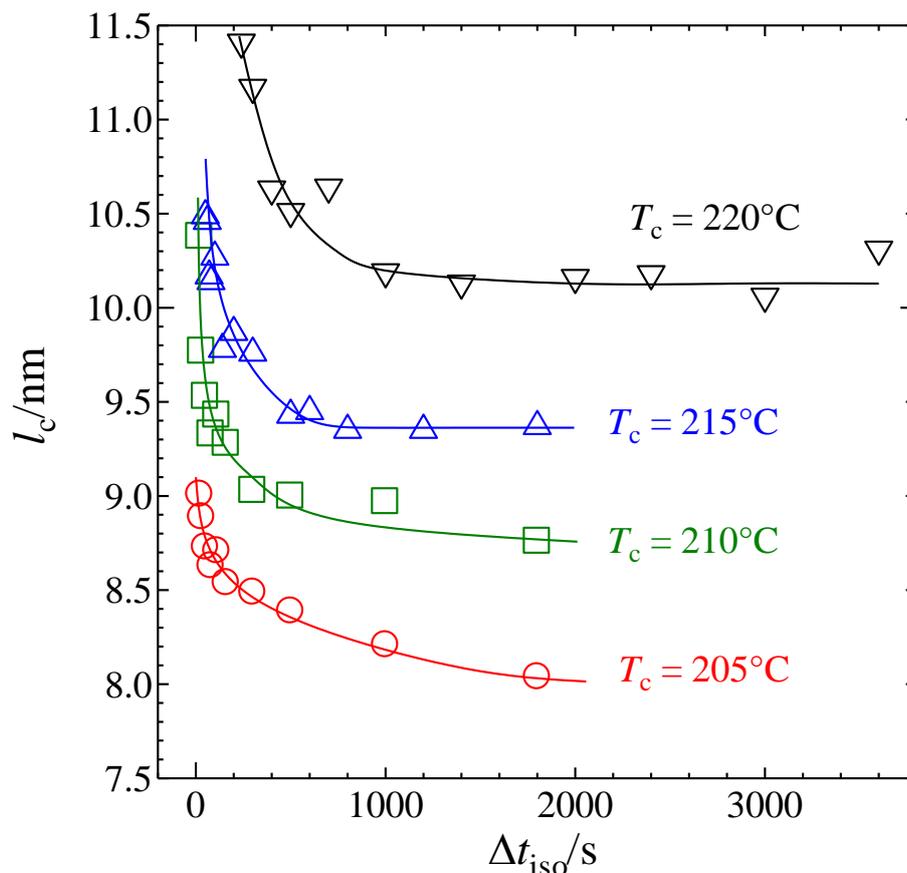


図7ナイロン 12,2 の等温結晶化過程における結晶厚 l_c の時間発展とその結晶化温度依存性

5. 今後の課題

本実験では、高分子によって 2 次結晶化中の結晶ラメラ厚の変化の振る舞いが異なることがわかった。今後は各高分子結晶の特性（分子の化学構造や分子の運動性等）との関連性について明らかにしていく。さらには一次結晶化完了後に起こる二次結晶化の結果が結晶の融解挙動に及ぼす影響について明らかにしたい。

参考文献

1. Akihiko Toda, Ken Taguchi, Kano Sato, Koji Nozaki, Masanori Maruyama, Katsuharu Tagashira, and Misuzu Konishi, "Melting Kinetics of *it*-Polypropylene Crystals over Wide Heating Rates", J Therm Anal Calorim. 113, 1231–1237 (2013).
2. 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）

X線小角散乱その場観察、結晶性高分子、PET、LLDPE、ナイロン

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（2017年度実施課題は2019年度末が期限となります）。

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：2020年3月）