

(様式第5号)

ナイロンの温度ジャンプによる結晶化とその後の Brill 転移や融解  
における高次構造変化その場観察

In-situ observations of structural changes during the crystallization by  
temperature-jump process, and successive Brill transition and melting of nylons.

野崎 浩二・高野 学・江角 真

Koji Nozaki, Gaku Kono, and Makoto Ezumi

山口大学院創成科学

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結果公報で公表〕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）

3種類の脂肪族ポリアミド（ナイロン：PA）、PA-MOMD,2, PX(85/15), PA-12,2について温度ジャンプ後の等温結晶化中、および、その後の高次構造変化、特に積層ラメラ構造における結晶ラメラ厚と非晶層厚の時間変化と温度変化を X 線小角散乱その場観察によって調べた。これらの PA はすべて等温結晶化中に結晶ラメラ厚の厚化を示さなかった。さらに PA-MOMD,2 は等温結晶化後の最初の昇温では結晶ラメラ厚が著しく増加し、降温後の2回目の昇温では結晶ラメラ厚の増加は小さくなった。前者は再組織化、後者は熱膨張によるものと考えられる。PA-12,2 は等温結晶化温度が増加すると結晶ラメラ厚は増加した。

### (English)

We have measured the time evolution and temperature dependences of thicknesses of the crystalline lamella and amorphous layer in the stacked-lamellar structure of three polyamides, PA-MOMD,2, PX(85/15), and PA-12,2, during the isothermal crystallization just after the temperature-jump by *in situ* small-angle X-ray scattering (*in situ* SAXS). Temperature variation of the stacked-lamellar structure of PA-MOMD,2 after the completion of the isothermal crystallization has been also investigated. In the case of all these PA crystals, the crystalline lamellar thicknesses are nearly constant during isothermal crystallization as well as other PA crystals. On the first heating after the completion of the isothermal crystallization of PA-MOMD,2, the crystalline lamellar thickness shows large increase. While, on the second heating, the increase in the crystalline lamellar thickness is small. The former is considered to be due to the reorganization of the stacked lamellar structure. The latter is thermal expansion of the crystal. The crystalline lamella thickness of PA-12,2 increases with rising of crystallization temperature.

## 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、昨年度までの先端創生利用（長期タイプ）において、アイソタクチックポリプロピレン（iPP）、ポリエチレン（PE）、ポリアミド（ナイロン：PA）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチルテレフタレート（PBT）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、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小角X線散乱その場測定（*in situ* SAXS）によって調べてきた。さらに、その後、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<sup>1</sup>。

本実験では、上記を別の結晶性高分子に展開し、温度ジャンプ後、あるいはその後の温度変化に対する高次構造変化、特に積層ラメラ構造における結晶ラメラ厚と非晶層厚の変化を *in situ* SAXS によって調べる。ここではまず、脂肪族ポリアミド（＝ナイロン）（PA）である PA-MOMD,2 の等温結晶化直後からの温度変化における高次構造変化について報告する。つぎに、PA-9,2 (n 体) と PA-MOMD,2 (i 体) の各モノマーの組成 85:15 の共重合体（PX(85/15)）の温度ジャンプ後の等温結晶化温度保持中の高次構造の時間変化について報告する。さらに、PA-12,2 について、温度ジャンプ後の等温結晶化によって得られる結晶の結晶ラメラ厚の結晶化温度依存性と別の高速昇温熱測定によって得られた融点および Brill 転移温度を比較する。Brill 相転移はナイロンに存在する特徴的な相転移現象であり、ある種のナイロン結晶の融点直下で観測される。PA-12,2 は Brill 転移を起こすことを報告者らはすでに明らかにしている。

### 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3種類の脂肪族ポリアミド（＝ナイロン）（PA）であるPA-MOMD,2, PA-12,2, PA-9,2 (n 体) とPA-MOMD,2 (i 体) の各モノマーの組成85:15の共重合体（PX(85/15)）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線小角散乱とX線広角回折その場観察

*In situ* SAXS実験および*in situ* WAXD実験はSAGA-LSのBL-11で行った。8 keVのX線を用い、PILATUS検出器を用いた。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では約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。WAXDのカメラ長は136 mmであり、30-60 min間の等温結晶化温度保持中に1 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

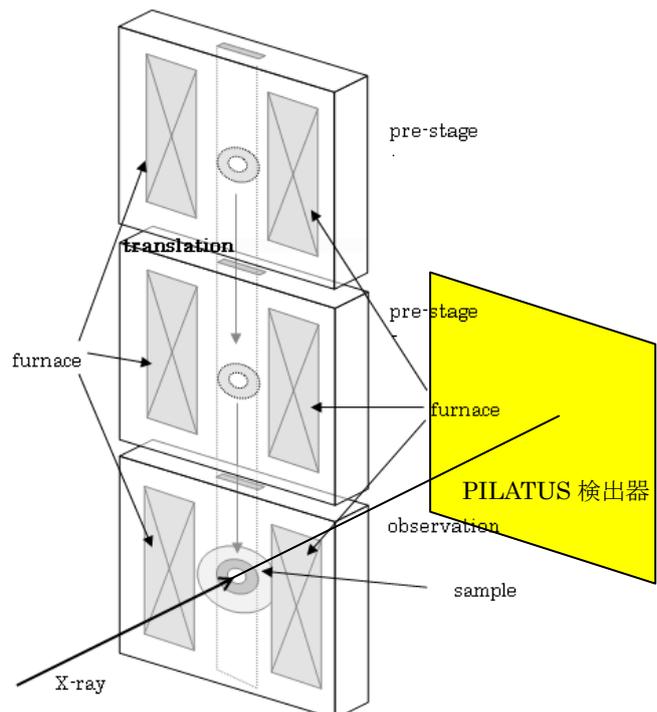


図1 温度ジャンプステージ（3ステージ）

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の 2 相モデルを仮定する<sup>2</sup>。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

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

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。

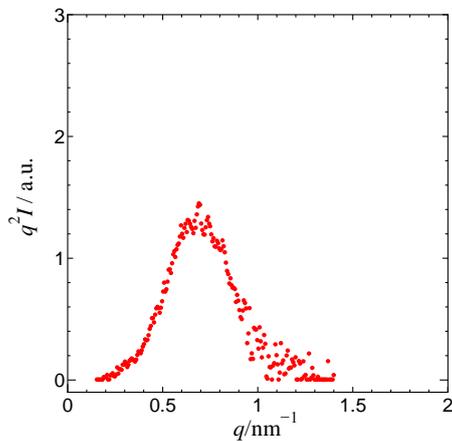


図 2 SAXS プロファイルの例

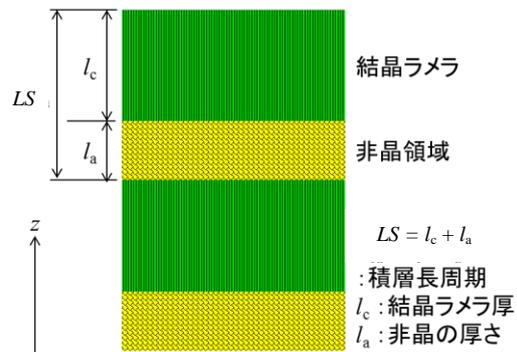


図 3 結晶-非晶の積層ラメラ構造の 2 相モデル

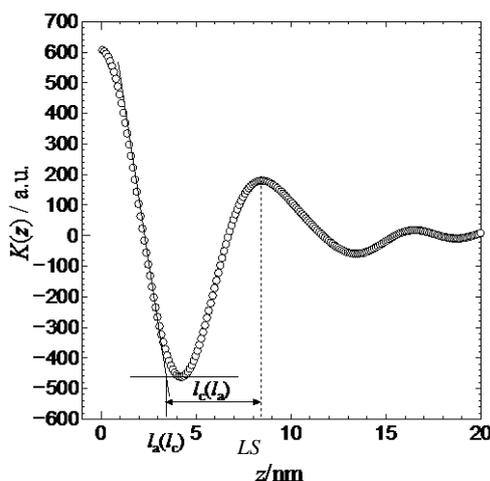


図 4 ラメラ積層方向  $z$  の一次元電子密度  $\rho(z)$  の自己相関関数  $K(z)$

## 4. 実験結果と考察

図 5 に PA-MOMD,2 を  $T_c = 190^\circ\text{C}$  で等温結晶化後に  $220^\circ\text{C}$  まで昇温し、再び  $190^\circ\text{C}$  まで降温し、その後さらに  $215^\circ\text{C}$  まで再昇温したときの積層ラメラ構造における結晶ラメラ  $l_c$  と非晶層の厚さ  $l_a$

の温度変化を示す。等温結晶化後の昇温過程では、結晶ラメラ厚と非晶層厚は大きく増加する。これは高分子結晶に特徴的な再組織化に伴う変化である。一方、昇温後の降温過程では $l_c$ と $l_a$ は緩やかに減少し、その後の再組織化過程でも降温課程の変化と可逆的に緩やかに増加する。熱収縮と熱膨張による変化であると考えられる。

図6はPX(85/15)の $T_c = 200^\circ\text{C}$ での結晶ラメラ厚の等温結晶温度保持時間 $\Delta t_{\text{iso}}$ 依存性である。結晶ラメラ厚は時間に対して変化していない。これは他のPAと同様の結果である。結晶ラメラ厚の絶対値はPA-9,2よりも小さい。コモノマー導入によって一次結晶化時の結晶ラメラ厚の厚化が抑制された結果と推測される。

図7(a)はPA\_12,2の結晶ラメラ厚の結晶化温度依存性である。●は温度ジャンプステージを用いた等温結晶化中のその場測定の結果、○は比較のために行ったオイルバスで等温結晶後の試料を一端冷却した後、再び等温結晶化温度の $5^\circ\text{C}$ 下まで昇温して測定したオフライン測定の結果である。温度ジャンプによるその場観察の方が精度のよいデータを得ることができ、その場測定の有効性が再確認された。図7(b)は我々が高速昇温熱分析を用いて測定したPA-12,2の融点と Brill 転移温度の結晶化温度依存性である。固相転移である Brill 転移温度が結晶化温度に依存することがすでに明らかになっていたが、この結晶化温度依存性は結晶ラメラ厚の結晶化温度依存性に関係している可能性が示唆される。

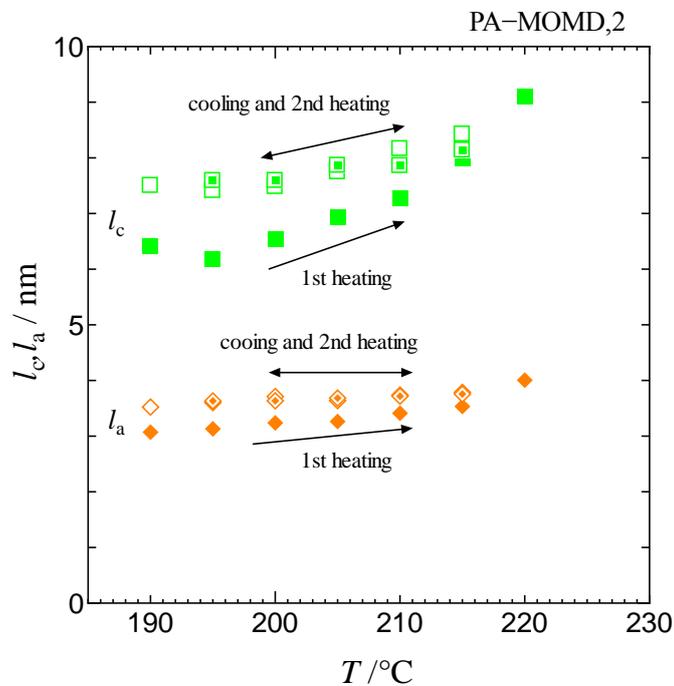


図5 PA-MOMD,2を $T_c = 190^\circ\text{C}$ で等温結晶化後に $220^\circ\text{C}$ まで昇温し、再び $190^\circ\text{C}$ まで降温し、その後さらに $215^\circ\text{C}$ まで再昇温したときの積層ラメラ構造における結晶ラメラ $l_c$ と非晶層の厚さ $l_a$ の温度変化

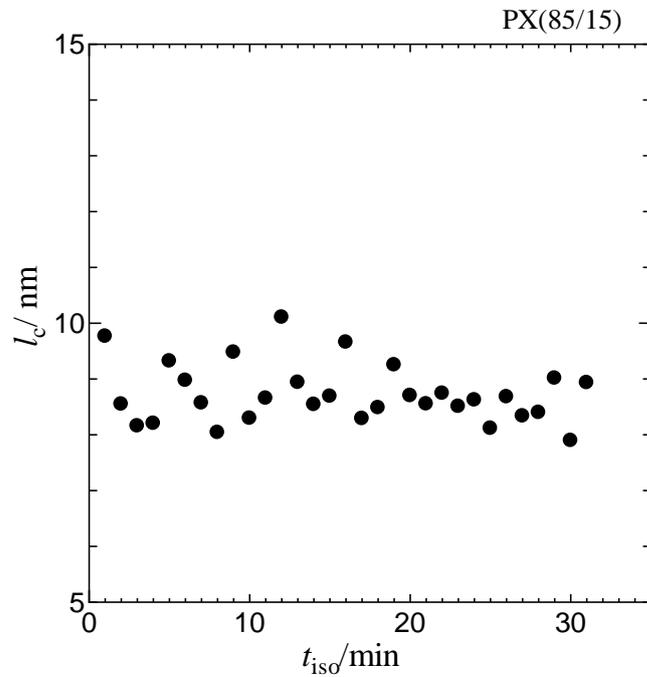


図6 PX(85/15)の  $T_c = 200^\circ\text{C}$  での結晶ラメラ厚の等温結晶温度保持時間  $\Delta t_{\text{iso}}$  依存性

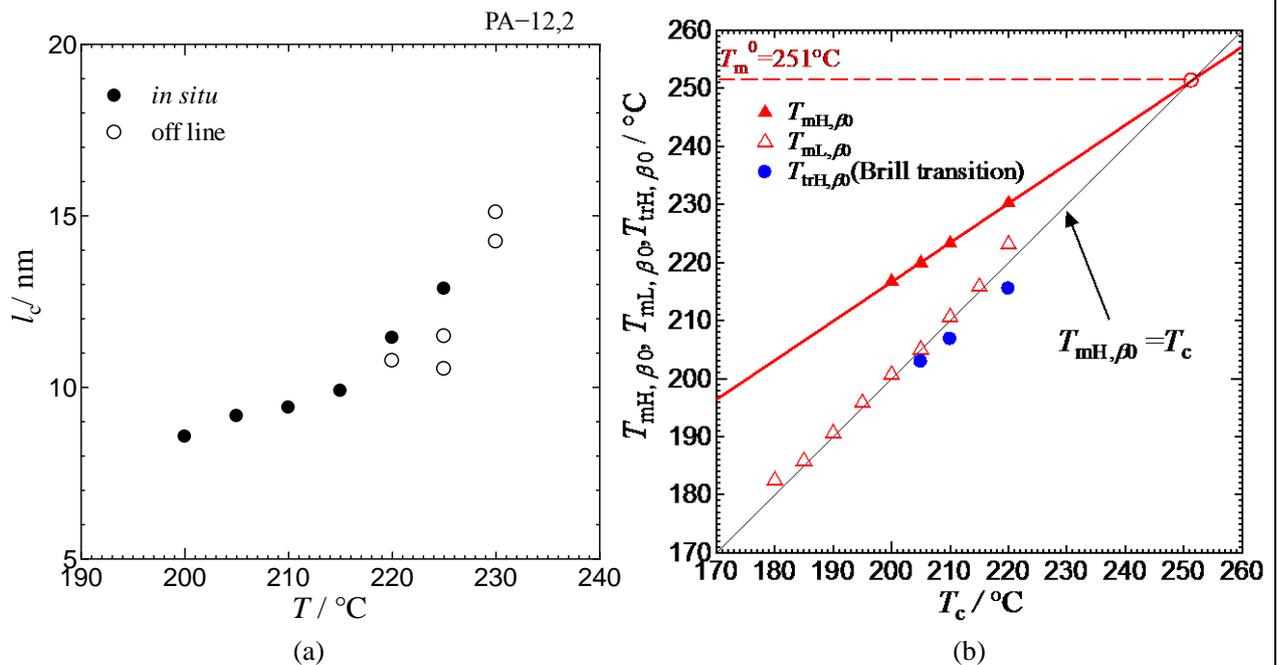


図7 PA\_12,2 の結晶ラメラ厚(a)と融点と Brill 転移温度(b)の結晶化温度依存性の結晶化温度依存性

## 5. 今後の課題

この3年間で予定していた実験は無事完了させることができた。今後は、PA-9,2 (n 体) と PA-MOMD,2 (i 体) の各モノマーの共重合体 PX(n/i)の結晶ラメラ厚の結晶化温度依存性をさまざまな組成(n/i)で調べ、融点の組成依存性との関係を明らかにする。

## 6. 参考文献

1. Akihiko Toda, Ken Taguchi, Koji Nozaki, Tatsuya Fukushima, Hironori Kaji “Superheated Melting Kinetics of Metastable Chain-Folded Polymer Crystals”, Cryst. Growth Des., 18, 3637-3643 (2018).
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、ナイロン、ポリオキサミド

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（2018年度実施課題は2020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：2021年3月）