

## 高分子結晶の再組織化と相転移進行のその場観測

野崎 浩二・稲垣 美沙子・三好 崇太  
山口大学大学院創成科学研究科（理学部）

高分子結晶では結晶化後の熱処理過程において種々の再組織化が進行する。著者らは、高分子結晶の典型的な再組織化過程である融解・再結晶化が関与する高分子結晶の相転移の進行を广角 X 線回折その場観測(*in situ* WAXD)し、再組織化と相転移進行の関係を調べている。

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)は融液状態からは低温で $\alpha_1$ 相、高温では $\alpha_2$ 相に結晶化する。 $\alpha_1$ 相結晶は昇温すると $\alpha_2$ 相に相転移する( $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移)。この相転移は融解・再結晶化によって進行すると推測される実験事実が過去に示されている<sup>1</sup>。Fig.1は融液から結晶化温度 $T_c = 120^\circ\text{C}$ で結晶化させた iPP 試料を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の定速で昇温し、昇温中の温度 $164^\circ\text{C}$ で昇温を停止し、その温度で等温保持した定速昇温・等温熱処理過程における全結晶化度 $\chi_c$ 、 $\alpha_1$ 相の結晶化度 $\chi_{\alpha_1}$ 、 $\alpha_2$ 相の結晶化度 $\chi_{\alpha_2}$ の変化である<sup>2</sup>。この実験結果は2020年度にBL11で実施した*in situ* WAXDによって得た。昇温中は $\alpha_1$ 相結晶の融解が進行し、等温過程では主に $\alpha_2$ 相の再結晶化が進行する。つまり、 $\alpha_1$ 相の融解と $\alpha_2$ 相の再結晶化という形で $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移が進行する。定速昇温・等温熱処理過程では、定速昇温をある温度で停止することによって再結晶化に必要な時間が確保され、融解過程と再結晶化過程が分離できる。

本課題では、定速昇温、温度ジャンプ、等温熱処理を組み合わせた熱処理を行い、 $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移を*in situ* WAXDで観測し、融解過程、再結晶化過程と相転移進行の関係を詳細に調べた。熱処理過程は個々に温度制御できる上下に並んだ2つ（あるいは3つ）の縦型ステージを搭載する温度ジャンプステージを使用して行った。上方ステージから X 線散乱実験が可能な下方ステージに試料を落とすことで、温度ジャンプが実現できる。Fig. 2に示すような定速昇温・等温熱処理過程（下方ステージで実施）と定速昇温（上方ステージ）・温度ジャンプ・等温熱処理過程（下方ステージ）における WAXD プロファイル BL11 でその場観察した。成果報告会ではその結果についての詳細を報告する。

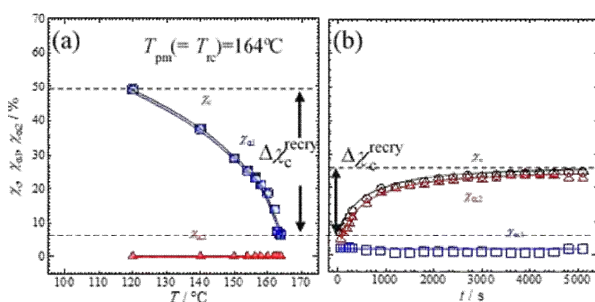


Fig.1 Variations of the total crystallinity  $\chi_c$ , the crystallinity of the  $\alpha_1$ -form crystal  $\chi_{\alpha_1}$ , and that of  $\alpha_2$ -form crystal  $\chi_{\alpha_2}$  during the heating; (a) and the successive isothermal process at  $T_{pm} = 164^\circ\text{C}$ ; (b).

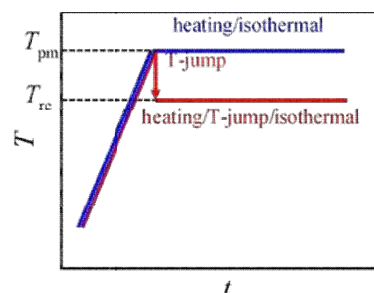


Fig. 2 Temperature protocols in the heating/isothermal process and the heating/T-jump/isothermal process.

1. M. Naiki, et al., Polymer 42, 5471-5477(2000).
2. M. Inagaki, T. Miyoshi, and K. Nozaki, Polymer Preprints, Japan Vol. 70, No. 1 (2021) 1Pa021.

# 高分子結晶の再組織化と相転移進行のその場観測

山口大学 大学院 創成科学研究科 (理学部)  
野崎 浩二・稲垣 美沙子・三好 崇太

## 研究背景

## 高分子結晶の再組織化

結晶化完了後の高分子結晶ではさまざまな再組織化過程が競合して進行する

進行する再組織化を把握し、それをさまざまな場面で考慮する必要がある

- ・融解挙動等、諸物性に関する基礎科学的な研究
- ・プラスチックの応用分野における物性制御←「再組織化」の利用

再組織化の「その場観測」は有効な手段

2016年・2017年 先端創生利用 (長期タイプ)

広島大学 戸田昭彦教授との共同研究

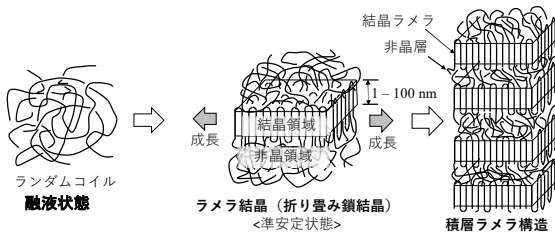
シンクロトロン放射光を用いた高分子の結晶化中・結晶化後に進行する再組織化のその場観測

+  
超高速熱測定を用いた結晶化後の高分子結晶の融解の観測

高分子の結晶化と融解の関係を説明する新しい考え方を示すことができた

「長期タイプ」を活用して系統的なその場観測実験ができたことが成果につながった

## 高分子の結晶化



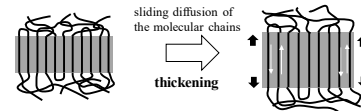
### 高分子結晶の融点 $T_m$ の結晶ラメラ厚 $l_c$ 依存性

結晶ラメラ厚が厚いほど融点は高くなる

## 高分子結晶の典型的な再組織化過程

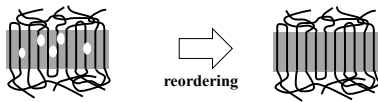
- ① 結晶ラメラの厚化
- ② 結晶領域の再秩序化
- ③ 融解・再結晶化

### ① 結晶ラメラの厚化



### ② 結晶領域内の再秩序化

結晶領域内の欠陥等の排除



### ③ 融解・再結晶化

融点の低い薄い結晶ラメラが融解し、融点の高い厚い結晶に再結晶化



高温で顕著に進行

再組織化が進行すると融点が上昇 ⇒ 融解挙動に影響

### 過去の研究

結晶性高分子の相転移現象が再組織化に影響される実験事実を得た

2020年度・2021年度 先端創生利用 (長期タイプ)

「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」

*in situ* WAXD

*in situ* SAXS

### 融解・再結晶化

### 高分子結晶の相転移の進行

再組織化と相転移進行の関係を明らかにする

現在までは

アイソタクチックポリプロピレン(iPP)の相転移を対象

### アイソタクチックポリプロピレン(iPP)

iPPは結晶状態で3/1らせん構造

らせんの巻き方向 分子軸に投影したメチル基の結合の向き  
 右巻き(Right) 左巻き(Left) 上向き(Up) 下向き(Down)

#### 4つの状態

LU LD RU RD

iPPは結晶化条件の違いで異なる結晶相に結晶化  
 結晶多形現象 ( $\alpha$ 相,  $\beta$ 相,  $\gamma$ 相, etc)

静置融液から結晶化すると $\alpha$ 相 ( $\alpha_1$ 相,  $\alpha_2$ 相) に結晶化する  
 結晶化温度 低温:  $\alpha_1$ 相 高温:  $\alpha_2$ 相 中間温度:  $\alpha_1 + \alpha_2$

### iPPの $\alpha_1$ 相と $\alpha_2$ 相の結晶構造

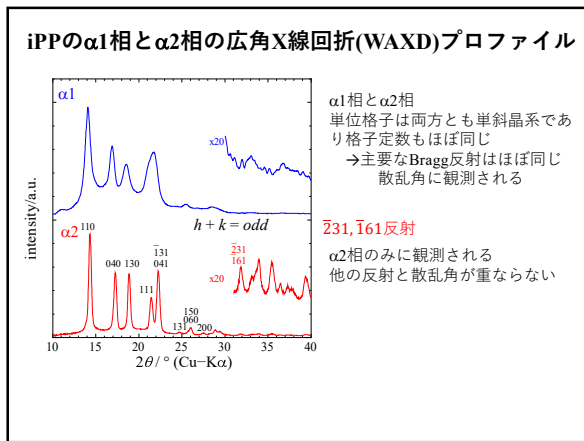
$\alpha_1$	monoclinic	$a = 6.65 \text{ \AA}$ $b = 20.80 \text{ \AA}$ $c = 6.5 \text{ \AA}$ , $\beta = 98.67^\circ$
$\alpha_2$	monoclinic	$a = 6.65 \text{ \AA}$ $b = 20.73 \text{ \AA}$ $c = 6.5 \text{ \AA}$ , $\beta = 98.67^\circ$

$\alpha_1$  (space group:  $C2/c$ )  
up/down arrangement: disorder

$\alpha_2$  (space group:  $P2_1/c$ )  
up/down arrangement: order

らせんの巻き方向の配列秩序  
 $\alpha_1$ と $\alpha_2$ : 同じ秩序あり  
 $b$ 軸方向にLとRが向かい合わせに交互に配列

メチル側鎖の結合方向の配列秩序  
 $\alpha_1$ : なし  $\alpha_2$ 相: あり



### WAXDプロファイルからの結晶化度と $\alpha_2$ 分率の導出

全体の結晶化度 $\chi_c$

$$\chi_c = \frac{I_{\text{crystal}}}{I_{\text{crystal}} + I_{\text{amorphous}}}$$

$I_{\text{crystal}}$ : 結晶の各Bragg反射ピークの積分強度の和  
 $I_{\text{amorphous}}$ : 非晶の散乱ピークの積分強度

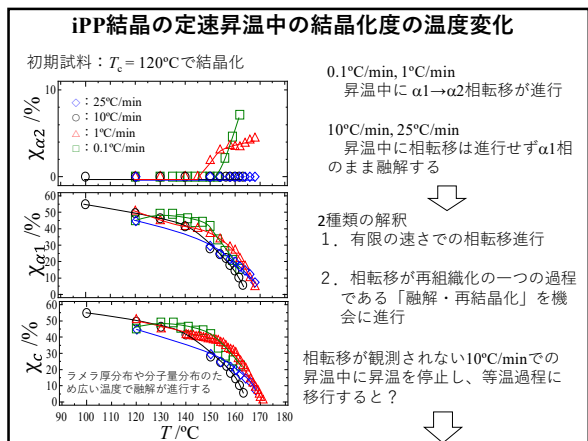
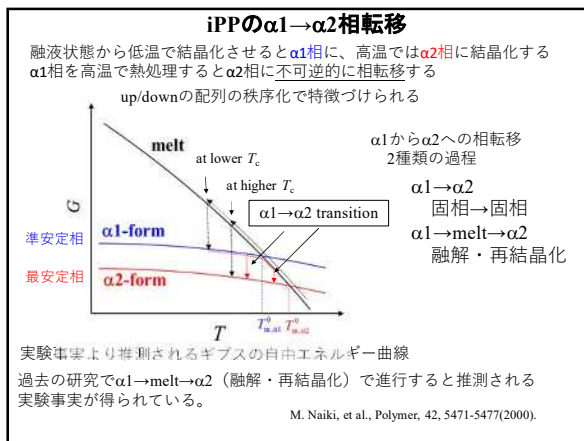
$I_{\text{crystal}} = I(110) + I(040) + I(130) + I(111) + I(\bar{1}31) + I(041)$

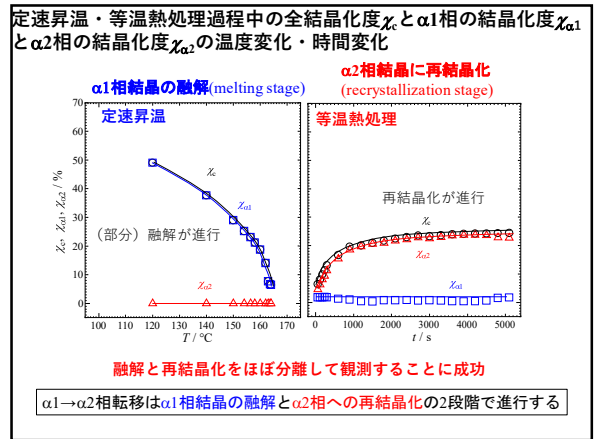
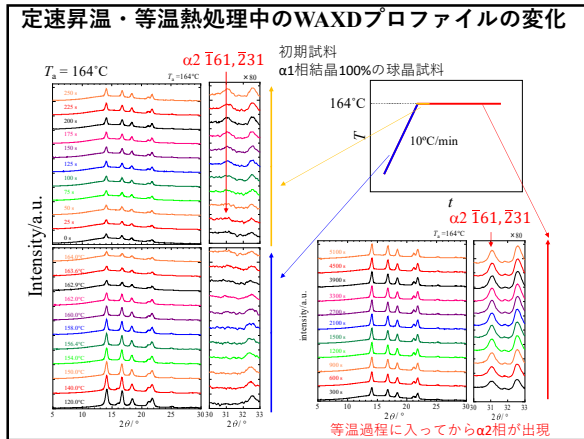
結晶中の $\alpha_2$ 相の分率 $W_{\alpha_2}$

$$W_{\alpha_2} = \frac{4|F_{110}|^2}{4|F_{231}|^2 + 4|F_{\bar{1}61}|^2} \frac{I_{\text{obs}}(\bar{2}31 + \bar{1}61)}{I_{\text{obs}}(110)}$$

$I_{\text{obs}}$ : 実測積分反射強度  
 $F_{hkl}; hkl$ の結晶構造因子  
 $\alpha_1$ 相と $\alpha_2$ 相の結晶構造の原子座標を用いて計算  
 M. Hikosaka and T. Seto, Polymer J., 5, 111 (1973)

$\alpha_1$ 相の結晶化度 $\chi_{\alpha_1}$ ,  $\alpha_2$ 相の結晶化度 $\chi_{\alpha_2}$

$$\chi_{\alpha_2} = \chi_c \times W_{\alpha_2} \quad \chi_{\alpha_1} = \chi_c - \chi_{\alpha_2}$$




$\alpha_1$ 相結晶を熱処理することによる $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移の進行は高分子結晶の典型的な再組織化過程の一つである「融解・再結晶化」に支配されると推測される

**目的**

定速昇温、温度ジャンプ、等温熱処理を組み合わせた熱処理を行い、 $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移を广角X線回折その場観測 (*in situ* WAXD) 法で観測し、融解過程、再結晶化過程と相転移進行の関係を詳細に調べる

**実験**

**初期試料( $\alpha_1$ 相試料) の調製**

iPP : 重量平均分子量 $M_w = 240,000$   
 分子量分布 $M_w/M_n = 4.4$   
 $[mmmm] = 97.8\%$

積層ラメラ構造からなる $\alpha_1$ 相のみの初期試料が生成

**熱処理中の广角X線回折その場観測(*in situ* WAXD)**

SAGA-LS BL11  
 X-ray: 8.0 keV  
 2D detector: PILATUS  
 camera length: ~80 mm  
 exposure time: 5 s, 60 s

2ステージタイプ温度ジャンプステージ

**熱処理過程**

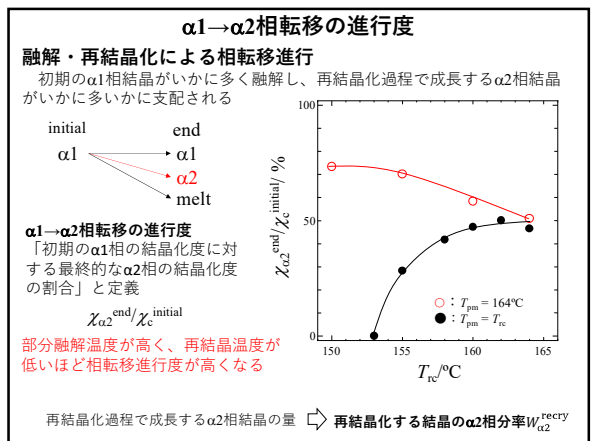
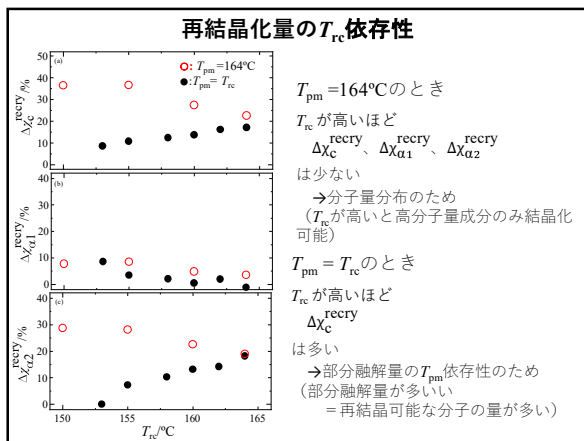
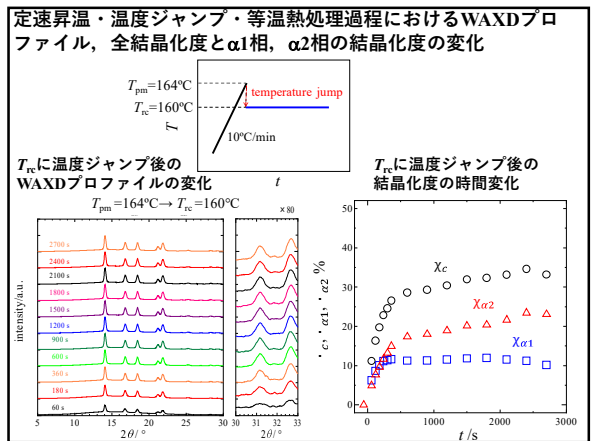
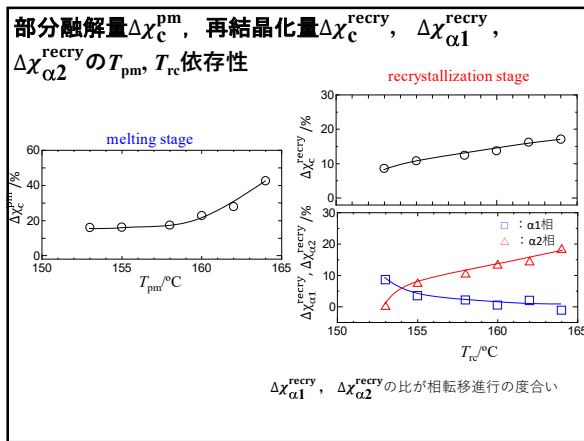
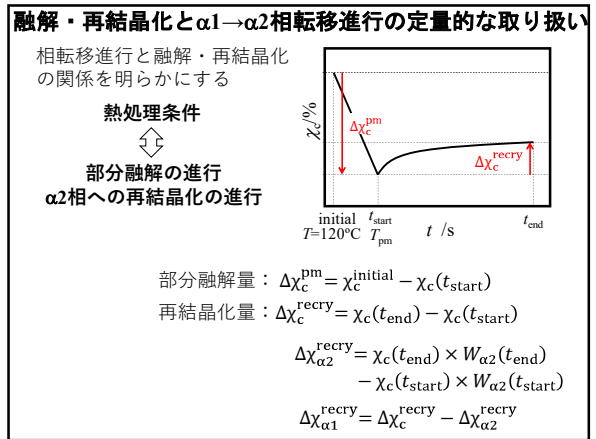
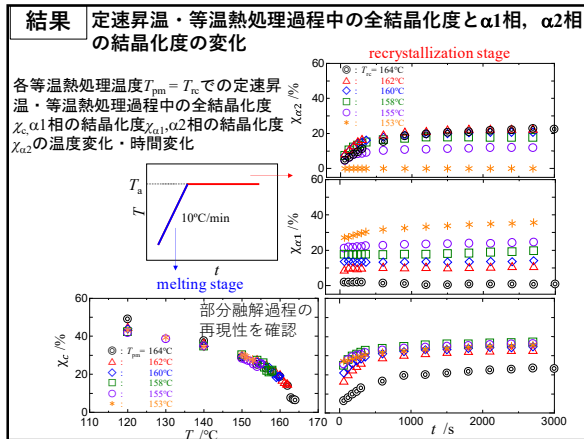
「定速昇温」、「温度ジャンプ」、「等温熱処理」を組み合わせる

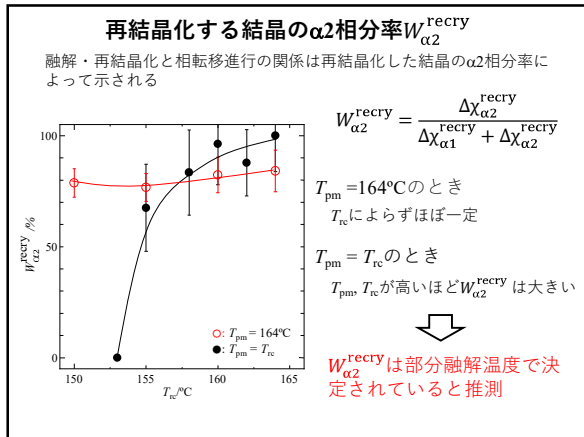
定速昇温: 部分融解・・・定速昇温の到達温度「部分融解温度:  $T_{pm}$ 」  
 等温熱処理: 再結晶化・・・等温熱処理温度「再結晶化温度:  $T_{rc}$ 」

**定速昇温・等温熱処理過程**      **定速昇温・温度ジャンプ・等温熱処理過程**

部分融解温度 $T_{pm} =$ 再結晶化温度 $T_{rc}$       部分融解温度 $T_{pm} \neq$ 再結晶化温度 $T_{rc}$

下方ステージのみを使用      定速昇温: 上方ステージ  
 等温熱処理: 下方ステージ      「再結晶化」を幅広い温度で実現可能





### 考察

#### 実験事実

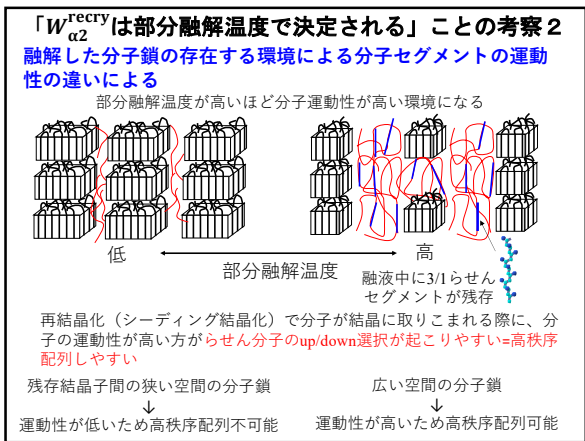
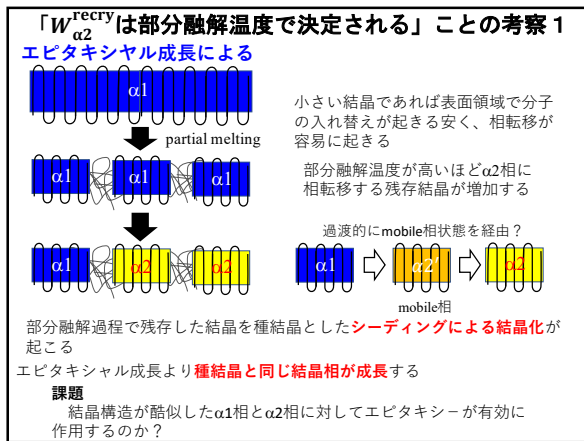
熱処理時のiPPの $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移は主に融解・再結晶化によって進行している  
**再結晶化する結晶の $\alpha_2$ 相分率 $W_{\alpha_2}^{\text{recry}}$ は部分融解温度で決定される**

#### 部分融解温度

→ 部分融解後のiPP結晶の状態を決定  
 → 再結晶化する結晶相を支配  
 部分融解後に残存する結晶の状態

	$T_{\text{pm}}$ が低い	$T_{\text{pm}}$ が高い
残存する結晶領域	多い	少ない
残存する結晶子サイズ	大きい	小さい

部分融解後に進行する再結晶化は残存する結晶を種結晶とするシーディングによる結晶化である



### 結論

- iPPの $\alpha_1$ 相結晶を熱処理することによって観測される $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移は、 $\alpha_1$ 相結晶の融解と $\alpha_2$ 相結晶への再結晶化によって進行することを**広角X線回折その場観測によって**確認できた。
- $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移の進行度は再結晶化する結晶の $\alpha_2$ 相分率 $W_{\alpha_2}^{\text{recry}}$ が支配し、 $\alpha_2$ 相分率 $W_{\alpha_2}^{\text{recry}}$ は部分融解温度 $T_{\text{pm}}$ に依存することが**広角X線回折その場観測により**明らかになった。
- $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移進行は昇温中の部分融解過程後の状態、および、その状態からの再結晶化過程におけるシーディング結晶化に制御されていると推測される。

### 謝辞

**河本 正秀 博士** 九州シンクロトン光研究センター

**三小田 瑞月 氏** 山口大学大学院創成科学研究科  
**矢野 航季 氏** 山口大学大学院創成科学研究科  
**大亀 洋輔 氏** 山口大学大学院創成科学研究科

**山田 浩司 博士** 東洋紡株式会社  
**船城 健一 氏** 東洋紡株式会社  
**今井 徹 氏** 東洋紡株式会社