

(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(I)

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

野崎 浩二<sup>1)</sup>・阿部 周文<sup>2)</sup>  
Koji Nozaki<sup>1)</sup>, Norifumi Abe<sup>2)</sup>

1)山口大院創成科学・2)山口大院理工学

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

2) Graduate School of Science and Engineering, 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（トライアルユースを除く）。
- ※ 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）

新規ナイロン材料として期待される 2 種類のポリオキサミド、ナイロン 9,2 とナイロン MOMD,2 の X 線小角散乱実験を行った。試料を融点直下の高温へ温度ジャンプし、その後の X 線小角散乱(SAXS)プロファイルをその場観察した。SAXS プロファイルから昇温後の結晶ラメラ厚の時間変化を調べた。2 種類のポリオキサミド結晶の結晶ラメラ厚は、温度ジャンプ後時間変化せず、ほぼ一定であることがわかった。さらに、さまざまな温度で結晶化させたナイロン 9,2 結晶を用い、高温への温度ジャンプ時の SAXS プロファイルのその場観察を行った。ナイロン 9,2 は結晶化温度上昇に伴い、結晶ラメラ厚が増加することがわかった。

### (English)

*In-situ* small-angle x-ray scattering (SAXS) observations of two kinds of polyoxamides, nylon-9,2 and nylon-MOMD,2, 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 after temperature-jump to a temperature just below the melting point. It is cleared that the lamellar thickness is constant for measuring time. The SAXS profiles of nylon-9,2 crystals prepared at various crystallization temperatures were also measured after temperature-jump to high temperatures. With an increase in crystallization temperature, the crystalline lamellar thickness increases.

## 2. 背景と目的

結晶性高分子の物性は、結晶構造や高次構造に支配される。結晶性高分子では、特殊な場合を除き、結晶化直後は分子が折りたたまれた準安定な態の結晶が出現し、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融解前の準安定状態に依存する。特に高次構造は融解過程を強く支配する。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。

著者らは、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<sup>1</sup>。本先端創生利用 (長期タイプ) 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小角 X 線散乱その場測定 (*in situ* SAXS) 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。

上記の目的のもと、今回の実験は2種類のポリオキサミド結晶について以下の目的で行った。

- ①試料を融点直下の高温域に温度ジャンプさせた後に起こる再組織化現象を *in situ* SAXS によって観測する。
- ②温度ジャンプ法により広い過冷却領域で結晶化して得た試料の結晶ラメラ厚を、*in situ* SAXS によって得た SAXS プロファイルから導出する。

### 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2種類のオキサミド、ナイロン9,2とナイロンMOMD,2を用いた。図1にそれぞれの化学構造を示す。

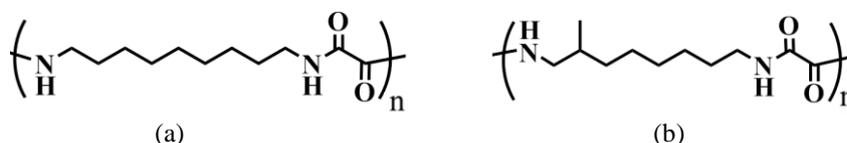


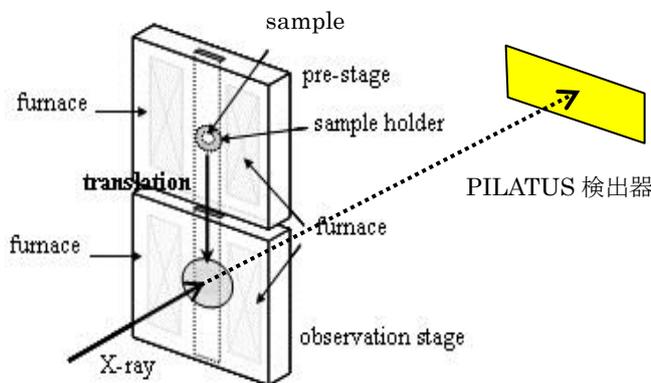
図1 ナイロン 9,2; (a)とナイロン MOMD,2; (b)の化学構造

SAXS用の試料は、ガラス管内に詰めて真空脱気し、約280°Cで5分間融解させた後、目的の結晶化温度 $T_c$ に温度制御したオイルバス内に入れ、24 h等温結晶化させて得た。200  $\mu\text{m}$ の厚さの試料を16 mm $\phi$ の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 mm $\phi$ の穴があり、穴の部分にはポリイミドフィルムが貼られ、試料が外気に触れないようにされている。

#### (2) X線小角散乱

SAXS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。X線小角散乱測定レイアウトを図2に示す。試料から検出器までの距離 (カメラ長) 1180 mmであり、間には真空パスを設置した。

試料温度は図2に示された温度ジャンプステージで制御した。この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2つのステージを持ち、下側のステージ内の試料にはX線入射用と散乱X線観測用の窓がある。



Temperature jump type hot stage

図2 温度ジャンプ式ホットステージを用いた X線小角散乱測定レイアウト

#### (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。図3に種々のバックグラウンドを除去しローレンツ補正をした後の SAXS プロファイル (以下、補正済み SAXS プロファイル) の例を示す。本研究における試料内部には通常の結晶性高分子同様、結晶ラメラと非晶領域が付き重なった積層ラメラ構造が形成していると考えられる。図3の SAXS プロファイルは図4の積層ラメラ構造によるものと推測し、積層ラメラ構造に対して図5のような結晶相と非晶相の2相モデル<sup>2</sup>を仮定する。ここで、非晶の厚さを $l_a$ 、結晶ラメラ厚を $l_c$ 、長周期 $L_{ca} (= l_a + l_c)$ 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3の SAXS プロファイルから得られた  $K(z)$  を図5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  $L_{ca}$  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。本研究で測定した試料の場合、広角 X 線回折測定の結果、高温で結晶化させたナイロン 9,2 のみ結晶化度が 50% 以上であり、それ以外は結晶化度が 50% 未満であった。よって前者は  $l_a < l_c$  とし、それ以外は  $l_a > l_c$  として解析した。

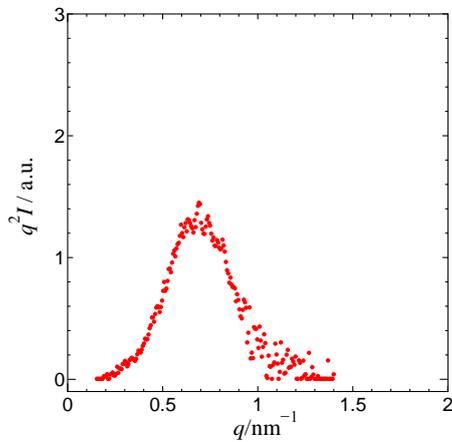


図3 SAXS プロファイルの例

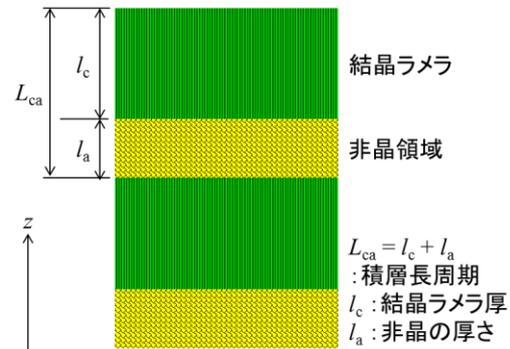


図4 結晶-非晶の積層ラメラ構造の2相モデル

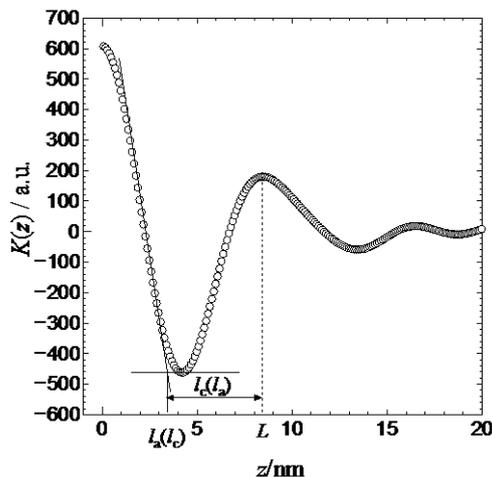


図5 ラメラ積層方向  $z$  の一次元電子密度  $\rho(z)$  の自己相関関数  $K(z)$

#### 4. 実験結果と考察

図6に結晶化温度  $T_c = 210^\circ\text{C}$  で結晶化させたナイロン MOMD,2 試料を用い、 $100^\circ\text{C}$  以下の温度から  $T = 200^\circ\text{C}$  ( $T_c - 10$ ) に温度ジャンプさせた後の試料の SAXS プロファイル (補正済み) の時間発展を示す。SAXS プロファイルは温度ジャンプ直後から観測時間範囲内でほとんど変化していないように見える。図7は SAXS プロファイルから得られた温度ジャンプ後の積層ラメラ長周期  $L$  と結晶ラメラ厚  $l_c$  の時間変化である。長周期と結晶ラメラ厚は時間変化せずほぼ一定である。同様の結果は、異なる結晶化温度  $T_c$  で結晶化させたナイロン MOMD,2 とナイロン 9,2 でも確認された。以上の結果より、ナイロン 9,2 とナイロン MOMD,2 の場合、結晶化後の昇温によって再組織化がほとんど進行しないことがわかる。この事実から、結晶化中の結晶ラメラの厚化もほとんど起きないと期待される。

図8はさまざまな結晶化温度  $T_c$  で結晶化させたナイロン 9,2 試料を、 $100^\circ\text{C}$  以下の温度から  $T_c - 10^\circ\text{C}$  の温度まで温度ジャンプさせた後の結晶ラメラ厚の  $T_c$  依存性である。結晶化温度上昇に伴って結晶ラメラ厚と積層長周期は増加する。この現象は、通常、結晶性高分子共通に見られる現象である。今後は、同じ試料の融点を高速昇温示差走査熱量計分析 (高速昇温 DSC) で測定し、結晶ラメラ厚と融点の関係 (Gibbs-Thomson plot) からナイロン 9,2 の平衡融点を決定する。

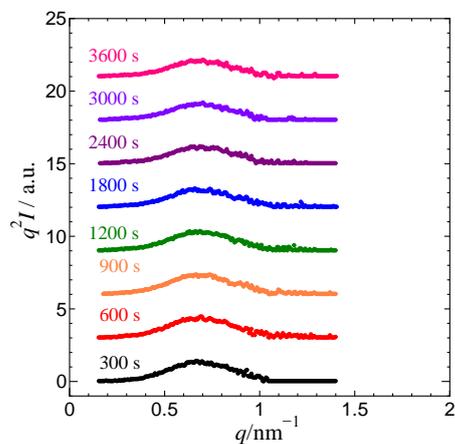


図 6  $T_c = 210^\circ\text{C}$  で結晶化させたナイロン MOMD,2 を、 $100^\circ\text{C}$  以下の温度から  $T = 200^\circ\text{C}$  ( $T_c - 10$ ) に温度ジャンプさせた後の補正済み SAXS プロファイルの時間発展

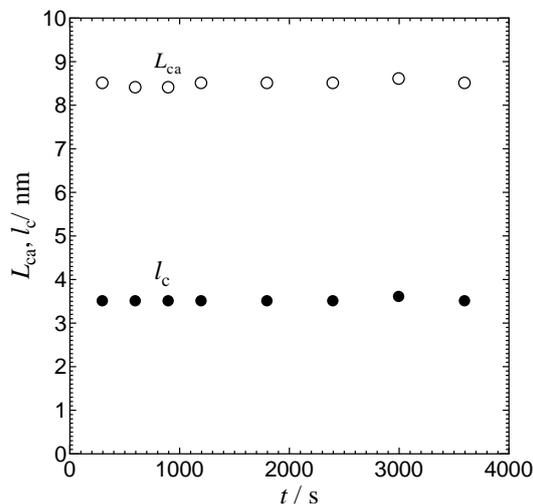


図 7  $T_c = 210^\circ\text{C}$  で結晶化させたナイロン MOMD,2 を、 $100^\circ\text{C}$  以下の温度から  $T = 200^\circ\text{C}$  ( $T_c - 10$ ) に温度ジャンプさせた後の積層ラメラ構造の長周期  $L_{ca}$  と結晶ラメラ厚  $l_c$  の時間変化

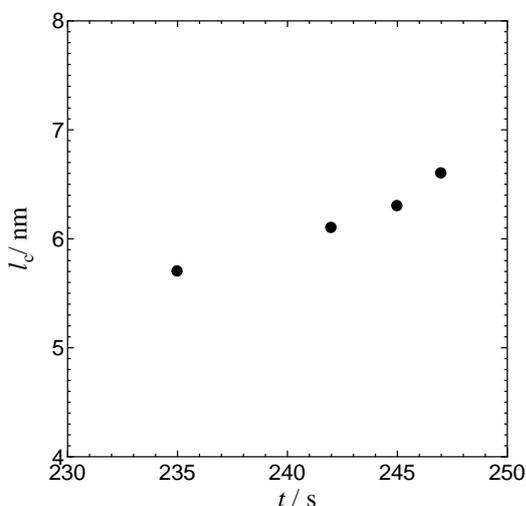


図 8 さまざまな結晶化温度  $T_c$  で結晶化させたナイロン 9,2 試料を、 $100^\circ\text{C}$  以下の温度から  $T_c - 10^\circ\text{C}$  の温度まで温度ジャンプさせた後の結晶ラメラ厚の  $T_c$  依存性

## 5. 今後の課題

ポリオキサミドについては、結晶化中の結晶ラメラ厚の時間変化を観測する。ナイロン 9,2 については、高速昇温 DSC で融点を測定し平衡融点を決定する。同様の実験を他の結晶性高分子について実施する。

## 6. 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 and M. Schneider, J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed. 18,1343 (1980).

## 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

**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（2016年度実施課題は2018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：2019年3月）