

(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)

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

野崎 浩二¹⁾・戸田 昭彦²⁾・阿部 周文³⁾・高野 学⁴⁾

Koji Nozaki¹⁾, Akihiko Toda²⁾, Norifumi Abe³⁾, Gaku Kohno⁴⁾

1)山口大院創成科学・2)・広島大学院総合科学・3)山口大院理工・4)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) Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University,

4) 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）

アイソタクチックポリプロピレン(iPP ホモポリマー)、propylene-ethylene ランダムコポリマー (iPP コポリマー)、ナイロン 9,2、ナイロン MOMD,2 の 4 種類の結晶性高分子について X 線小角散乱実験を行った。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 X 線小角散乱(SAXS)プロファイルをその場観察した。SAXS プロファイルから等温結晶化中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と iPP コポリマーの場合、温度ジャンプ後の等温結晶化中に結晶ラメラ厚は時間変化せず、ほぼ一定である。一方で、iPP ホモポリマーの場合は、温度ジャンプ後の等温結晶化中に結晶ラメラ厚は時間とともに徐々に厚化する。さらに、さまざまな温度で結晶化させたナイロン 9,2 結晶とナイロン MOMD,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 とナイロン MOMD,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 four polymer crystals, iPP homopolymer, iPP copolymer, 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 from a temperature above the melting point to a temperature just below the melting point. It is cleared that the lamellar thicknesses are constant for measuring time in the case of iPP copolymer, nylon-9,2 and nylon-MOMD,2. While, lamellar thickness of iPP homopolymer continuously increases with time during the isothermal crystallization. The SAXS profiles of nylon-9,2 and nylon-MOMD,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 for two nylon crystals.

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状態の結晶が出現し、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¹。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、I 期では2種類のポリオキサミド結晶について以下の実験を行った。

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。

II期では、I期に完了しなかった実験を含め、iPPの等温結晶化中のSAXSプロファイルの時間変化のその場観察や一定昇温速度で昇温中のSAXSプロファイルのその場観察を行った。II期に行った実験内容を以下に列記する。

(1) iPP結晶

①純粋なiPP（iPPホモポリマー）およびpropylene-ethyleneランダムコポリマー（iPPランダムコポリマー）における等温結晶化中のSAXSプロファイルのその場測定を行い、結晶ラメラ厚の時間変化を調べる。

② $T_c = 120^\circ\text{C}, 150^\circ\text{C}$ で等温結晶化させたiPPホモポリマー試料のSAXSプロファイルのその場測定を行い、積層長周期、結晶ラメラ厚、非晶層厚の温度変化を調べる。

(2) ポリオキサミド結晶

①2種類のポリオキサミド、ナイロン 9,2 とナイロン MOMD,2 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ナイロン 9,2 とナイロン MOMD,2 を、温度ジャンプ法により広い過冷却領域で結晶化させる。得られた試料の結晶ラメラ厚を 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iPPホモポリマー、iPPランダムコポリマー、ナイロン9,2とナイロンMOMD,2とこれらのモノマーのランダム共重合体、iPPを用いた。図1にそれぞれの化学構造を示す。

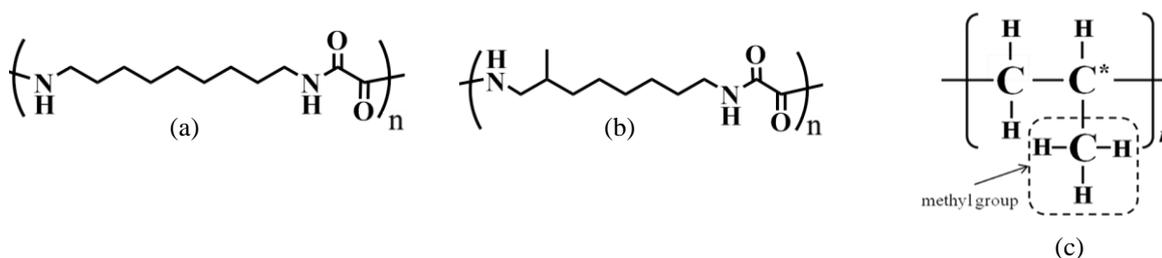


図1 ナイロン 9,2; (a)、ナイロン MOMD,2; (b)、iPP;(c)の化学構造

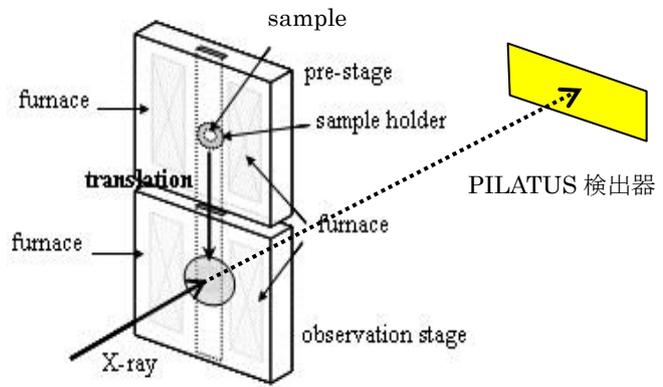
SAXS用の試料は、それぞれの実験に対応した方法で調製後、200 μm の厚さに加工し、16 mm ϕ の2枚の銅板の間に挟んだ。銅板の中心部にはX線入射用の3 mm ϕ の穴があり、穴の部分にはポリイミドフィルムあるいはアルミ箔を貼り、試料が外気に触れないようにした。

(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）は約1800 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。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、基本的に熔融状態の散乱曲線をバックグラウンドとして差し引き、図3に示すような散乱曲線を得た。この散乱曲線は図4の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5のような結晶相と非晶相の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

$$K(z) = \langle (\rho(0) - \langle \rho \rangle) \cdot (\rho(z) - \langle \rho \rangle) \rangle \quad (1)$$

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。

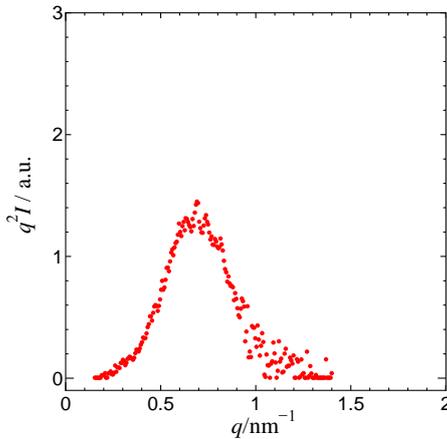


図3 SAXS プロファイルの例

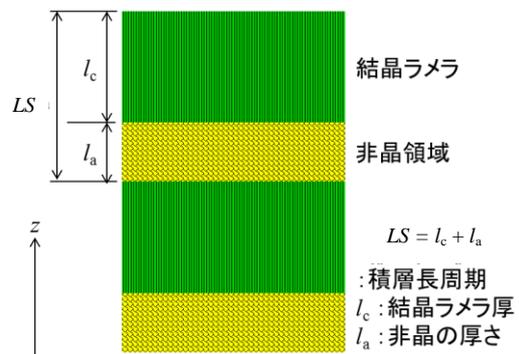


図4 結晶-非晶の積層ラメラ構造の2相モデル

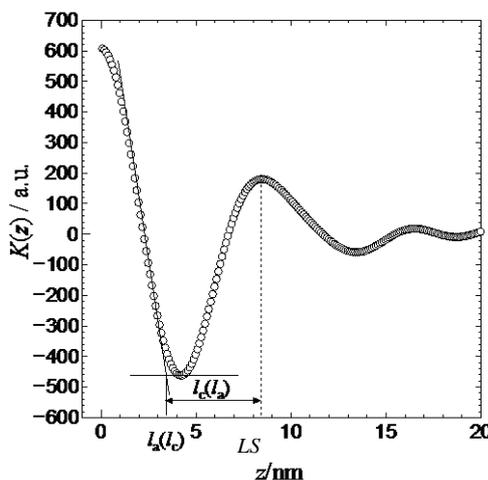
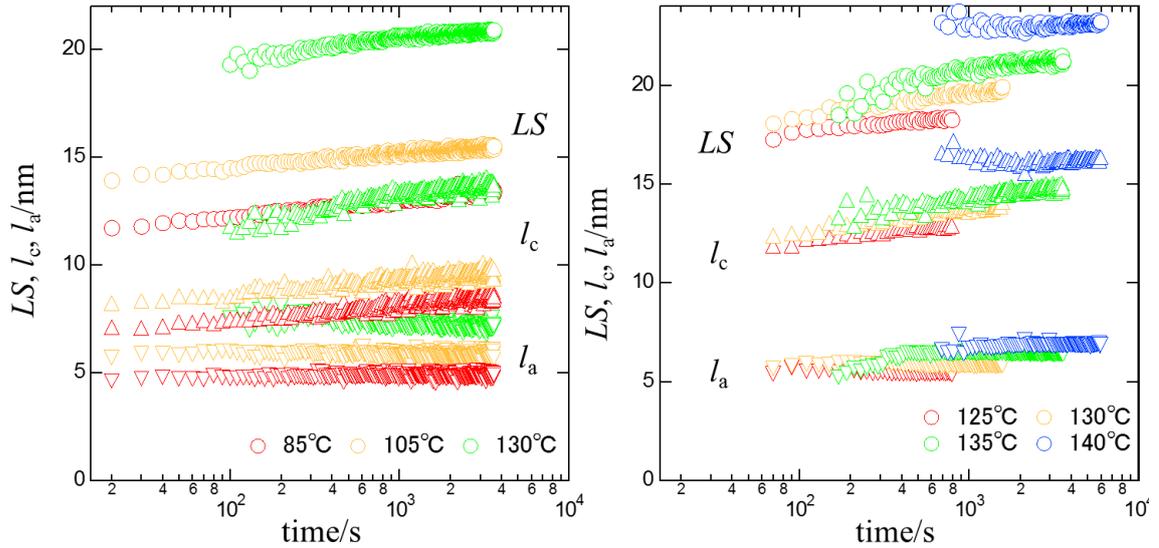


図5 ラメラ積層方向 z の一次元電子密度 $\rho(z)$ の自己相関関数 $K(z)$

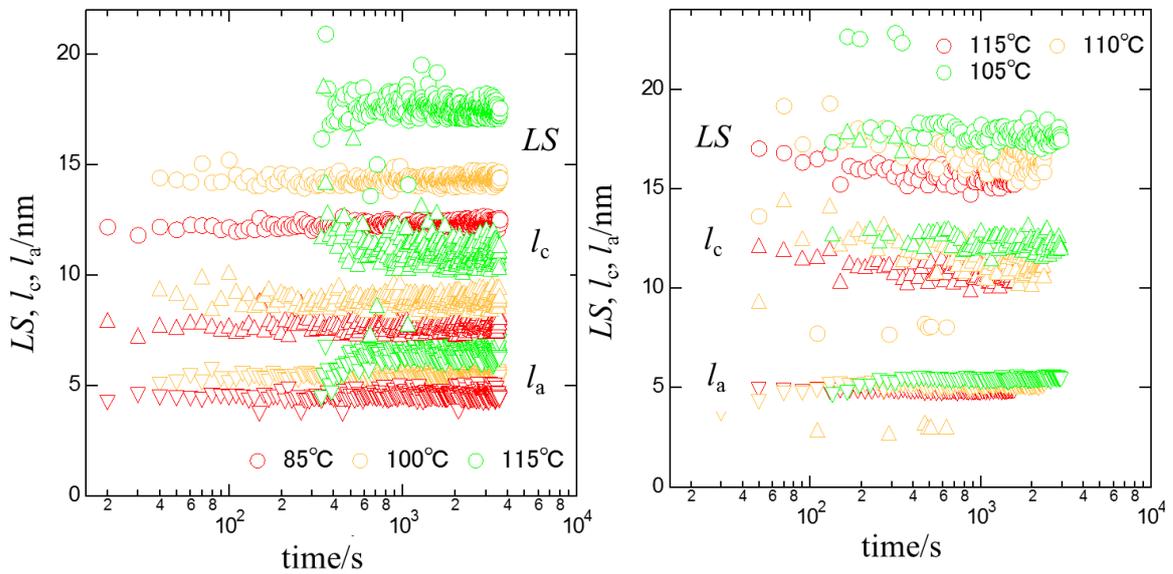
4. 実験結果と考察

(1) iPPホモポリマーとiPPランダムコポリマーの等温結晶化中の結晶ラメラ厚の時間変化

図6はさまざまなiPPホモポリマー(a)とiPPランダムコポリマー(b)を結晶化温度 T_c で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長周期 LS 、結晶ラメラ厚 l_c 、非晶層厚 l_a の時間変化である。ホモポリマーとコポリマーでは、厚化の振る舞いが異なることが分かった。結晶ラメラ厚はホモポリマーでは時間の対数に対する直線的な厚化を示した。このような振る舞いは折り畳み鎖高分子結晶でよく知られている。分子鎖の運動性が低く、厚化しにくいと考えられていた低温結晶化物についても、薄い厚さのための低い安定性のため、同様な厚化を示すことがホモポリマーでは確認された。一方のコポリマーでは厚化過程は確認されなかった。コポリマー内の分子鎖の欠陥により厚化に必要な分子鎖の滑り拡散が抑制されている可能性がある。超高速熱測定により、等温結晶化温度に保持している最中の再組織化は、融点上昇としてホモポリマー、コポリマー双方で確認されている。コポリマーの場合には、厚化ではない、結晶完全性の改善等の再組織化過程が起こっていると思われる。



(a) iPP homopolymer



(b) iPP copolymer

図6 iPPホモポリマー; (a)とiPPランダムコポリマー;(b)をさまざまな結晶化温度で等温結晶化させる過程での積層ラメラ長周期 LS 、結晶ラメラ厚 l_c 、非晶層厚 l_a の時間変化

(2) 等温結晶化後のiPPホモポリマーの積層ラメラ構造の時間変化

図7に $T_c = 120^\circ\text{C}, 150^\circ\text{C}$ で等温結晶化させたiPPホモポリマーのSAXSプロファイルのその場測定から得た積層長周期 LS 、結晶ラメラ厚 l_c 、非晶層厚 l_a の温度変化を示す。 $T_c = 120^\circ\text{C}$ のときは $\alpha 1$ 相結晶、 $T_c = 150^\circ\text{C}$ の場合は $\alpha 2$ 結晶が成長する。両方の試料において、結晶化温度 T_c までは、長周期と結晶ラメラ厚はわずかに増加し、非晶層厚はほぼ一定である。これはiPPホモポリマーの等温結晶化中の結晶ラメラ厚の増加同様、結晶内の分子鎖のすべり拡散によって起こる結晶ラメラ内の再組織化のためであると考えられる。温度が T_c を超えると、長周期、結晶ラメラ厚、非晶層厚すべて急激な増加が開始する。おそらく、薄い融点の低い結晶ラメラの融解と厚い結晶ラメラへの再結晶化で特徴づけられる大規模な再組織化が起こっていると考えられる。

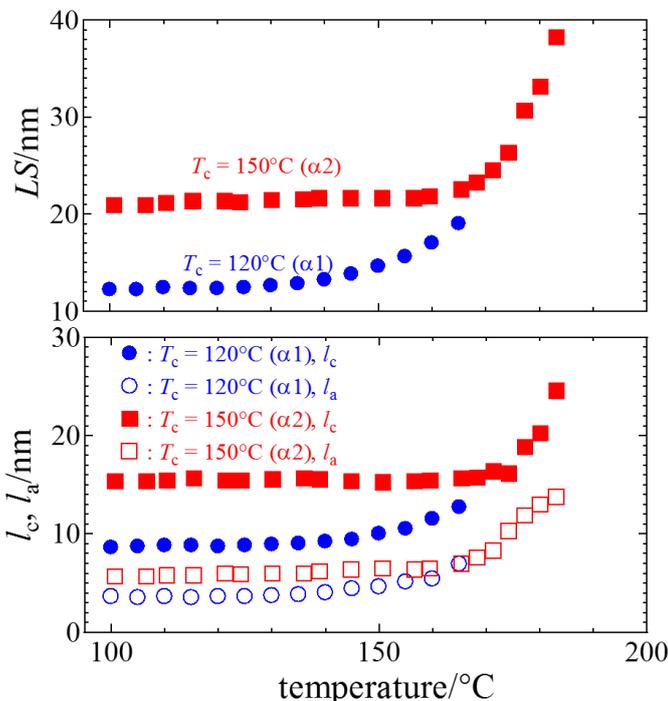


図7 $T_c = 120^\circ\text{C}, 150^\circ\text{C}$ で等温結晶化させたiPPホモポリマーの積層長周期 LS 、結晶ラメラ厚 l_c 、非晶層厚 l_a の温度変化

(3) ナイロン9,2とナイロンMOMD,2の等温結晶化中の結晶ラメラ厚の時間変化

図8はナイロン9,2 ($T_c = 240^\circ\text{C}$)とナイロンMOMD,2 ($T_c = 210^\circ\text{C}$)の等温結晶化中の結晶ラメラ厚 l_c の時間変化である。両方の試料ともに等温結晶化中は結晶ラメラの厚化は起こらない。隣接する分子鎖間に水素結合が存在するナイロン9,2やナイロンMOMD,2は結晶ラメラ内の分子鎖のすべり拡散が起こらないので厚化しないと考えられる。

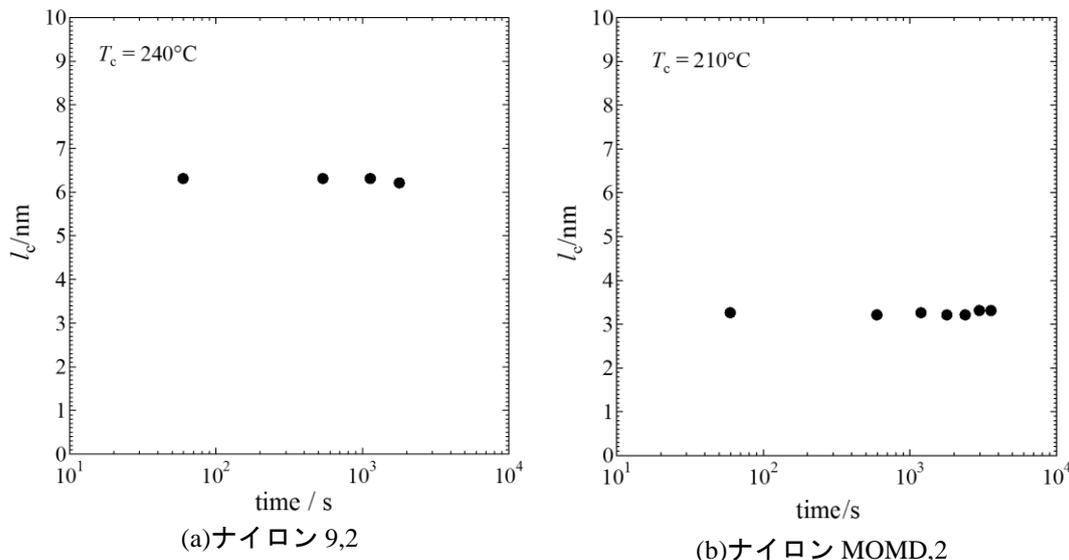


図8 ナイロン9,2とナイロンMOMD,2の等温結晶化中の結晶ラメラ厚の時間変化

(4) 等温結晶化後のナイロン 9,2 とナイロン MOMD,2 の結晶を温度ジャンプで昇温後の結晶ラメラ厚の時間変化

図 9 はナイロン 9,2 を $T_c = 237^\circ\text{C}$ で等温結晶化させた試料とナイロン MOMD,2 を $T_c = 210, 225^\circ\text{C}$ で等温結晶化させた試料を $T_c - 10^\circ\text{C}$ まで温度ジャンプで昇温した後の結晶ラメラ厚の時間変化である。すべての試料において、温度ジャンプ後の結晶ラメラ厚はほぼ一定であった。したがって、ナイロン 9,2 やナイロン MOMD,2 の場合は、温度ジャンプ温度だけの関数で結晶ラメラ厚が決まることが明らかになった。

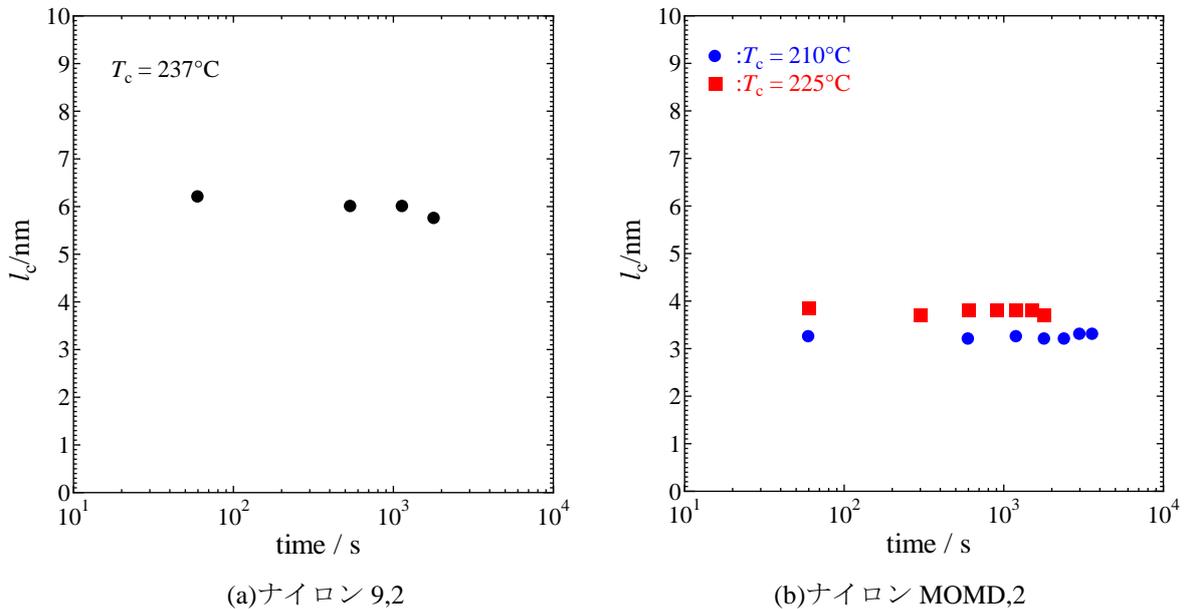


図 9 等温結晶化によって調製したナイロン 9,2 とナイロン MOMD,2 試料を $T_c - 10^\circ\text{C}$ に温度ジャンプで昇温したときの結晶ラメラ厚の時間変化

(5) 温度ジャンプ法により広い過冷却領域で結晶化させて得たナイロン 9,2 とナイロン MOMD,2 の結晶ラメラ厚の結晶化温度 T_c 依存性

図 10 は平衡融点 T_m^0 以上にしたナイロン 9,2 とナイロン MOMD,2 をさまざまな温度（幅広い過冷却温度 $\Delta T \equiv T_m^0 - T_c$ ）に温度ジャンプさせた後に、等温結晶化で得た試料の結晶ラメラ厚の結晶化温度依存性を示す。結晶ラメラ厚は等温結晶化完了後、試料を一旦室温まで降温し、その後 $T_c - 10^\circ\text{C}$ に温度ジャンプで再昇温して測定した。ナイロン 9,2 とナイロン MOMD,2 を同程度の ΔT で結晶化させた場合もナイロン 9,2 の方が結晶ラメラ厚が厚くなった。おそらくナイロン 9,2 のオキサミド結合間の炭化水素は側基がないのに対し、ナイロン MOMD,2 の場合はメチル側基が付加しているため、結晶ラメラ内のすべり拡散が抑制され、等温結晶化中に結晶ラメラが厚くならないと推測される。

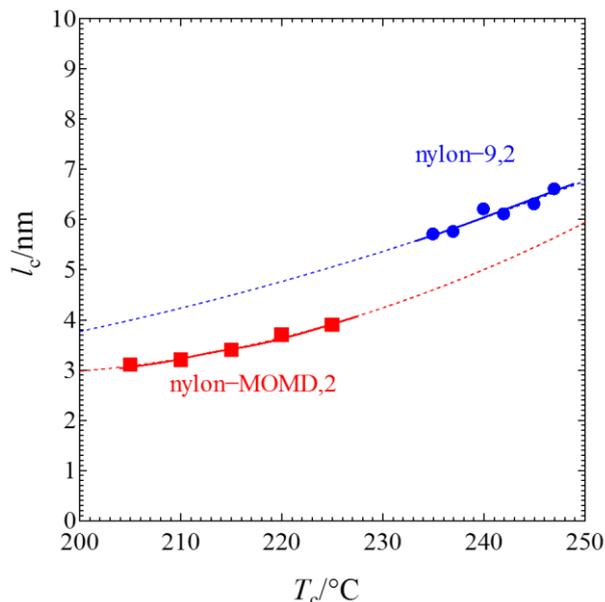


図 10 ナイロン 9,2 とナイロン MOMD,2 の結晶ラメラ厚の結晶化温度依存性

5. 今後の課題

ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリフッ化ビニリデン (P ポリ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)