

論文

DSC-XRD ならびに DSC-FTIR による 高分子結晶配向関数の温度変化

山田 武, 渡部貴文, 吉田博久

(受取日: 2003 年 4 月 10 日, 受理日: 2003 年 8 月 6 日)

Temperature Change of Orientation Function of Polymer Crystals Evaluated by the Simultaneous DSC-XRD and DSC-FTIR Methods

Takeshi Yamada, Takafumi Watanabe, and Hirohisa Yoshida

(Received April 10, 2003; Accepted August 6, 2003)

Temperature changes of orientation functions for uniaxial drawn polypropylene (iPP) were evaluated by the simultaneous DSC-XRD and DSC-FTIR methods. In order to evaluate the orientation function with high time resolution, two-dimensional CCD detector and MCT detector were used for XRD and FTIR measurements, respectively. The crystallographic and conformational orientation functions of crystal c-axis were obtained from two-dimensional XRD profiles and polarized FTIR spectra, respectively. The uniaxial drawn polypropylene showed the melting peak with a shoulder at lower temperature side. The crystallographic orientation function of c-axis decreased and the conformational orientation function of c-axis increased at temperature below the melting. This fact suggested that the melt-recrystallization was brought into the re-organization of drawn iPP.

1. はじめに

結晶性高分子には、長い分子鎖のエントロピー効果により準安定状態が存在することが知られている。それゆえ、結晶性高分子を加熱すると様々な準安定状態に変化し、自由エネルギーは不連続に変化する。この現象は結晶性高分子の冷結晶化や再組織化として知られている。¹⁻³⁾

冷結晶化は非晶状態から結晶状態への相転移であるのに対して、再組織化は分子の再配向や再配列が起こる現象である。再組織化は非晶、結晶の両領域で起こる複雑な現象であるため、明かな理解が得られていない。

結晶性高分子の融解時のエントロピー変化 (ΔS) は、配置、コンホメーション、配向それぞれのエントロピー変化

の和として表すことができる。⁴⁾

$$\Delta S = \Delta S_{\text{pos}} + \Delta S_{\text{or}} + \Delta S_{\text{conf}} \quad (1)$$

この時、 ΔS_{pos} は配置のエントロピー変化、 ΔS_{conf} はコンホメーションのエントロピー変化、 ΔS_{or} は配向のエントロピー変化を表す。これら三つの秩序は融点近傍の温度域で劇的な変化をすることが観測されている。⁵⁾

我々は様々な高分子の冷結晶化や融解の相転移を DSC と X 線回折 (DSC-XRD) 同時測定、DSC とフーリエ変換赤外吸収スペクトル (DSC-FTIR) 同時測定を用いて報告してきた。⁶⁻¹⁰⁾ DSC-XRD 同時測定と DSC-FTIR 同時測定はそれぞれ ΔS_{pos} 、 ΔS_{conf} を直接測定することが可能である。しかしながら、 ΔS_{or} を測定する方法は報告されていない。従

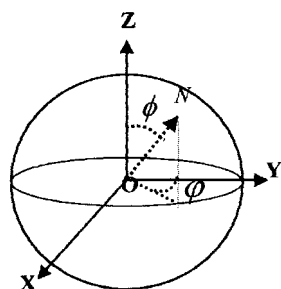


Fig.1 The coordinate system defining the orientation of crystal and molecule in terms of the angles ϕ and φ .

来から分子配向を評価するには、結晶配向にはラウエカメラあるいは円筒カメラによる測定が、分子鎖配向には偏光IRを用いた赤外二色性測定が用いられてきた。本研究では、 ΔS_{or} を評価する目的で開発した二次元CCDを検出器とするXRD (CCDXRD)と偏光FTIR (PFTIR)を用いたDSC-CCDXRD同時測定とDSC-PFTIR同時測定による高分子の配向関数の温度変化を測定した結果を報告する。

2. 理論的取り扱い

2.1 X線回折による配向関数の決定

結晶の配向状態は、単位球におけるベクトル分布によって説明することが出来る (Fig.1)。任意のベクトルONを考え、ONがZ軸となす角を ϕ 、ONのXY平面への射影がなす角を φ とする。一軸配向 (一軸円筒対称配向) では ϕ の分布がランダムであって、ベクトルONの分布がZ軸に対する角 ϕ の分布のみで記述できる。¹¹⁾

今、Z軸を延伸方向とする一軸配向の結晶を考える。原点Oにある結晶が、単位体積あたりN個の方向ベクトルを持つとすると、方向ベクトルと単位球との交点はN個になる。立体角 $d\phi d\varphi$ の中に存在する方向ベクトルの数を dN 、立体角 $d\phi d\varphi$ で表される微少面積を dA 、球表面での単位面積当りの表面密度を $N(\phi, \varphi)$ とすると、

$$dN = N(\phi, \varphi) dA = N(\phi, \varphi) \sin \phi d\phi d\varphi \quad (2)$$

(2)式を全球表面で積分すると

$$N = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} N(\phi, \varphi) \sin \phi d\phi d\varphi \quad (3)$$

等方性試料ではベクトル球面と交点の分布は均等で選択性がない。従って $N(\phi, \varphi) = N_0$ となり、

$$N = 4\pi N_0 \quad (4)$$

となる。一軸配向の場合は φ 方向には分子配向はランダムであるが、 ϕ 方向にはランダムでなく ϕ と共に変化する。即

ち、 ϕ 方向の分布だけを考えればよいので

$$N = 2\pi \int_0^\pi N(\phi) \sin \phi d\phi \quad (5)$$

となる。

配向係数 ($\overline{\cos^2 \phi}$) は次式で表される。

$$\overline{\cos^2 \phi} = \frac{\int_0^\pi N(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^\pi N(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (6)$$

配向関数 (f_ϕ) は配向係数を用いて次式で表される。

$$f_\phi = \frac{3\overline{\cos^2 \phi} - 1}{2} \quad (7)$$

完全にZ軸に平行に配向している場合は $f_\phi = 1$ 、完全にZ軸に垂直に配向している場合は $f_\phi = -0.5$ 、ランダム配向では $f_\phi = 0$ となる。

2.2 FTIRによる配向関数の決定

結晶性高分子の赤外吸収には、分子間相互作用による結晶性バンドが存在する。赤道方向から偏光赤外線を入射したとき、偏光赤外線に対する吸収による遷移モーメント ($\mathbf{M}$) は、Fig.1のX, Y, Z軸に対する単位ベクトルを $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ とすると、

$$\mathbf{M} = (\sin \phi \sin \varphi) \mathbf{i} + (\sin \phi \cos \varphi) \mathbf{j} + (\cos \phi) \mathbf{k} \quad (8)$$

となる。¹²⁾

延伸軸に対して平行な偏光赤外線の単位体積当りの吸光度を $(a_c^\circ)_{//}$ とし、垂直な偏光赤外線に対する単位体積当りの吸光度を $(a_c^\circ)_\perp$ とすると、それぞれ以下の式で表される。¹²⁾

$$(a_c^\circ)_{//} = K_c \cos^2 \phi \quad (9)$$

$$(a_c^\circ)_\perp = K_c \sin^2 \phi \cos^2 \varphi \quad (10)$$

この時、 K_c は比例定数である。もし、一軸配向であれば $\cos^2 \varphi = 1/2$ である。これより(9)式は

$$(a_c^\circ)_\perp = K_c (1 - \cos^2 \phi) / 2 \quad (11)$$

となる。

(9)式、(10)式を配向関数 (f_ϕ) を用いて書き換えると次のようになる。

$$(a_c^\circ)_{//} = K_c (2f_\phi + 1) / 3 \quad (12)$$

$$(a_c^\circ)_\perp = K_c (1 - f_\phi) / 3 \quad (13)$$

二色比は $(D_c^\circ) = (a_c^\circ)_\perp / (a_c^\circ)_{//}$ で与えられるので、偏光赤外吸収スペクトル測定から得られる配向関数 (f_ϕ) は

$$f_\phi = \frac{1 - D_c^\circ}{2D_c^\circ + 1} \quad (14)$$

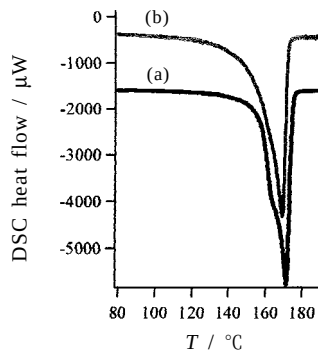


Fig.2 DSC heating curves of (a) uniaxial drawn iPP and (b) undrawn iPP.

となる。

3. 実験

3.1 試料

試料としてアイソタクチックポリプロピレン (iPP) (General Science Corp., USA) を200℃でプレスし、室温まで徐冷したフィルムを未延伸試料として用いた。未延伸フィルム (5 mm×50 mm) を室温で一軸延伸 (延伸比; 4.5) したものを一軸延伸試料とした。

3.2 DSC 測定

DSCはセイコーインスツルメント製DSC-200を利用した。一軸延伸iPPと未延伸iPPの測定を行った。試料重量は約5 mgとした。走査速度は5℃ min⁻¹として、温度範囲は50℃から200℃とした。

3.3 DSC-XRD 同時測定

DSC-XRD 同時測定はCCD検出器を備えたマックスサイエンス製M06XCE XRD装置 (管電圧: 50 kV, 管電流: 24 mA, グラファイトモノクロメーター使用, CuKα線, 波長: 0.15405 nm) に同時測定用DSC¹³⁾を設置して行った。

測定は一軸延伸ならびに未延伸iPPフィルムをアルミホイルに包んだものを同時測定用試料容器¹³⁾に入れて行った。試料重量は約5 mgであった。同時測定DSCの温度範囲は50℃から200℃とし、昇温速度は2℃ min⁻¹で測定した。XRDの時間分解能は60秒で角度分解能は0.01°である。

3.4 DSC-FTIR 同時測定

DSC-FTIR 同時測定は日本分光製FTIR620に同時測定用DSCを設置して行った。偏光子を入射光側に設置し、検出器はMCTを用いた。

測定は一軸延伸iPPフィルムを厚さ0.1 mmのKBrディスクに挟んで同時測定用試料容器¹³⁾に入れて行った。FTIRスペクトルの波数分解能は2 cm⁻¹で、時間分解能は50秒とした。この時、偏光子を1スペクトル測定ごとに一軸延伸

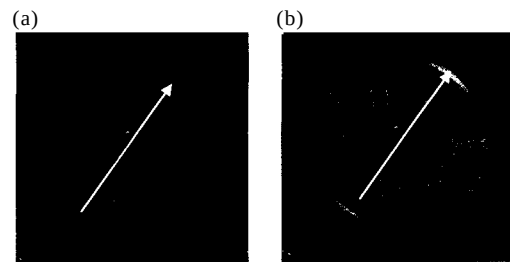


Fig.3 Two dimensional XRD profiles of (a) uniaxial drawn and (b) undrawn iPP. The insert arrow shows stretching direction.

iPPフィルムの延伸方向に対して0°と90°に交互に回転させて、垂直偏光スペクトルと平行偏光スペクトルを交互に測定した。同時測定DSCの温度範囲は50℃から200℃で、昇温速度は2℃ min⁻¹で測定した。

4. 結果と考察

4.1 DSC

測定により得られたDSC曲線をFig.2に示した。一軸延伸iPP (Fig.2(a)) では、160℃付近にショルダーを持つ融解ピークが観察され複雑な融解挙動を示すのに対し、未延伸iPP (Fig.2(b)) では単一の融解ピークであった。一軸延伸iPPと未延伸iPPの融解エンタルピーはそれぞれ136 J g⁻¹, 144 J g⁻¹であった。iPPの標準融解エンタルピーが164.9 J g⁻¹¹⁴⁾であるので、結晶化度は一軸延伸iPPで83%, 未延伸iPPで87%となり延伸による結晶化 (配向結晶化) は起こっていないと考えられる。すなわち、試料間のDSC曲線形状の差は結晶の配向によるものと予想される。

4.2 DSC-XRD 同時測定

測定により得られた二次元XRDプロファイルを図3に示した。Fig.3(a)は一軸延伸iPPであり、Fig.3(b)は未延伸iPPである。一軸延伸iPPより得られた二次元XRDプロファイル (Fig.2(a)) には、延伸方向に対して垂直方向に三つのアーク状の回折ピークが観察された。これらのピークは内側からそれぞれiPPの単斜晶¹⁵⁾由来の(110), (040), (130)面に帰属される。未延伸iPPより得られた二次元XRDプロファイル (Fig.2(b)) には四つの等方性散乱ピークが観測された。これらもそれぞれ内側からiPPの単斜晶に対応した(110), (040), (130), (060)面に帰属される。

二次元XRDプロファイルから得られる延伸軸に対して垂直方向と水平方向の一次元XRDプロファイルと、(110)面と(130)面の方位角に対する強度プロットをFig.4に示した。

延伸軸に対して垂直方向の一次元プロファイル (Fig.4(a)) からは(020), (110), (040), (130)面に対応する四つのピークが確認できたが、水平方向のプロット (Fig.4(b)) か

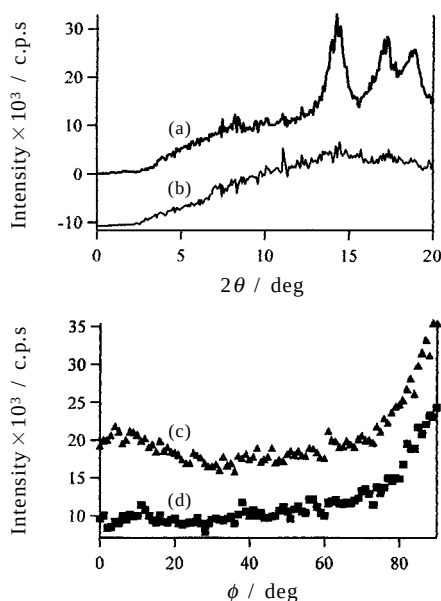


Fig.4 One-dimensional XRD profiles (a) perpendicular and (b) parallel to the drawn direction and the azimuthal intensity profiles of the (c) (110) and (d) (130) planes obtained from two-dimensional XRD profile shown in Fig.3(a).

らは明確なピークは確認できなかった。また、(110)面ならびに(130)面の方位角に対する強度プロット (**Fig.4(c)**, **Fig.4(d)**) では $\phi = 90^\circ$ にピークが観測された。

iPP では (00k) 面の回折がないので、c 軸配向を直接評価することができない。そこで、c 軸に対する傾斜角が明確な面の配向係数を用いて c 軸の配向係数を求めなくてはならない。**Fig.4(c)**ならびに**Fig.4(d)**から c 軸の配向係数を以下の式¹⁶⁾を用いて計算した。

$$\cos^2\phi_c = \frac{1 - \frac{(1 - 2\sin^2\theta_2)\cos^2\phi_1 - (1 - 2\sin^2\theta_1)\cos^2\phi_2}{\sin^2\theta_1 - \sin^2\theta_2}}{1} \quad (15)$$

ここで、 $\cos^2\phi_1$ と $\cos^2\phi_2$ は (6) 式から求める (110) 面ならびに (130) 面の配向係数、 θ_1 、 θ_2 は (110) 面、(130) 面のそれぞれが b 軸となす角である。iPP の結晶構造¹⁵⁾ (単斜晶系、 $a = 0.665$ nm、 $b = 2.069$ nm、 $c = 0.650$ nm、 $\beta = 99.3^\circ$) から θ_1 、 θ_2 はそれぞれ 72.5° 、 46.7° となった。

(15) 式から c 軸の配向係数を求め、さらに (7) 式より c 軸の配向関数 (f_c) を計算し、同時測定により得られた DSC 曲線と重ねてプロットしたものを **Fig.5** に示した。同時測定で得られた DSC 曲線には 163°C と 168°C に融解のピークが観測された。c 軸の配向関数 f_c (a) は融解開始直前までほぼ

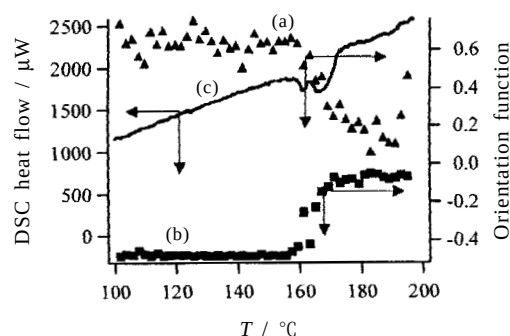


Fig.5 Temperature change of the crystallographic orientation function of the c-axis, f_c (a) and the b-axis, f_b (b) overlapped on DSC curve (c) for drawn iPP obtained by the simultaneous DSC-XRD at 2°C min^{-1} .

一定 ($f_c = 0.6$) であったことから再結晶化や結晶の再配列は起こっていないことがわかった。c 軸の配向関数 f_c は融解開始温度の 157°C から減少が始まり、 163°C で 1/2 程度まで減少し、高温側の融解ピーク温度以上で 0 に漸近する傾向を示した。融解温度以上では回折ピーク強度が急激に減少するため、散乱曲線のゆらぎが大きくなり正確な配向関数の評価は困難になる。

また、b 軸の配向係数を (040) 面の強度を用いて (6) 式より求め、さらに (7) 式から得られた b 軸の配向関数 (f_b) を **Fig.5** 中に (b) として示した。 f_b が負の値になったことから b 軸に対して垂直に配向していることが確認された。これは一軸延伸の方向は c 軸方向であり、c 軸は b 軸に対して垂直の関係にあるためである。従って b 軸の配向関数も c 軸の配向関数の変化と同様に低温側の融解と同時に変化することが予想される。**Fig.5** 中の f_b (b) は DSC の低温側のピークで増加し (垂直配向なので b 軸の配向度は減少し) 始め、高温側のピーク温度以上で 0 に近づくことが確認され、c 軸の配向関数の変化と一致した。

4.3 DSC-FTIR 同時測定

一軸延伸した iPP の DSC-FTIR 同時測定により得られた三次元 IR スペクトルを **Fig.6** に示した。三次元 IR スペクトルは横軸に温度、縦軸に波数を取り、吸光度を等高線で示した。IR スペクトルは交互に垂直偏光と平行偏光で測定されているため、等高線が込み合っているバンドは二色性の大きなバンドに相当する。**Fig.6** より強い平行二色性を示す 4 種類のバンドが 840 、 975 、 995 、 1165 cm^{-1} に観測された。非晶性バンドの 975 cm^{-1} と 1165 cm^{-1} のバンドは融解温度以上でも観察され、融解温度以下でも温度上昇と共に低波数側へシフト (約 5 cm^{-1}) することがわかった。そ

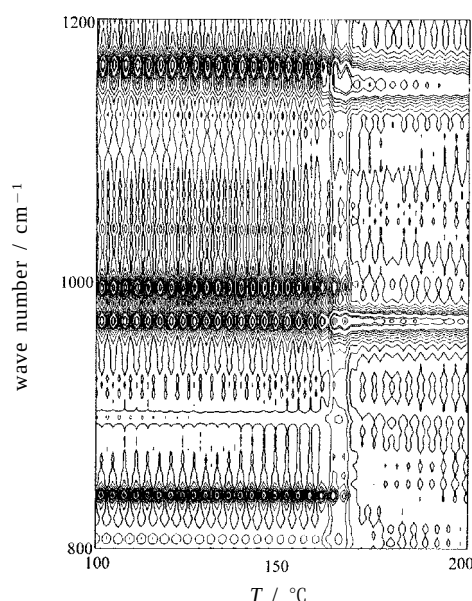


Fig.6 Three-dimensional polarized IR spectra of uniaxial drawn iPP obtained by the simultaneous DSC-FTIR measurement during heating at $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ shown in the wave number - temperature plane. The counter line shows the absorbance of spectra. IR spectra were measured by rotating the polarizer at 0 and 90° alternately every 50 sec.

れに対して、結晶性バンドは融解温度までほとんどシフトせず、融解温度以上では観測されなくなる。

結晶性バンドの 840 cm^{-1} はC-Cの伸縮振動と CH_3 の横揺れ振動、 995 cm^{-1} は CH_3 の横揺れ振動に対応するバンド¹⁷⁾である。iPPは結晶中ではトランスとゴーシュの回転配置が交互に繰り返す3回らせん（繊維周期： 0.65 nm ）コンホメーションをとる。¹⁸⁾したがって 995 cm^{-1} の遷移モーメントはらせんコンホメーションの分子軸ならびに結晶c軸に平行であることから 995 cm^{-1} の二色比を求め、らせんコンホメーションの延伸方向に対する配向関数(f_h)を計算した。

配向関数は(14)式を用いて計算し、得られた配向関数をDSC曲線に重ねたものを**Fig.7**に示した。同時測定で得られたDSCでは 168°C にブロードなピークが観測され、微分DSCシグナルからこのピークは 163°C に肩を持つことが分かった。それぞれのピーク温度は**Fig.5**に示したDSC-XRDで観測された温度に対応することが確認された。 f_h は融解開始温度直前で徐々に増加する傾向を示した。この温度域では結晶c軸の配向関数 f_c (**Fig.5**)はほとんど変化しておらず、FTIRから求めたらせんコンホメーションの配向関数

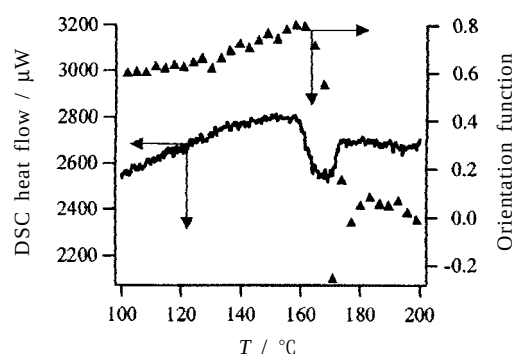


Fig.7 Temperature change of the orientation function of c-axis of helical conformation, f_h overlapped with DSC curve for drawn iPP at $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

f_h の増加は結晶の配向によるものではなく、結晶中の分子鎖のc軸方向への配向によるものである。同一結晶内では結晶格子点に存在する分子鎖の配向が結晶の配向変化なしに増加することは考えにくい。ギブスエネルギーの大きな準安定結晶（微結晶）が融解し、その分子がより安定な結晶に取り込まれ、 f_c の変化なしに f_h の増加が生じたと考えられる。このことより、融解開始直前の温度域における一軸延伸iPPの再組織化のメカニズムとして融解再結晶化が起こっていると考えられる。この融解再結晶化は、 f_h の温度変化から 125°C 付近から開始し低温側の融解ピーク温度である 163°C 付近まで続くと考えられる。 150°C 以下の温度領域では融解再結晶化はDSC曲線には明確に観測されていないが、これは融解吸熱と結晶化発熱が拮抗しているためと予想される。また、 163°C から赤外二色比から求めた配向関数が減少することから、この温度が融解温度であると判断できる。

結晶の配向関数がDSCで観測される低温側のピークで減少し始める (**Fig.5**) のに対して、コンホメーションの配向はDSCの低温側のピーク付近では増大し、その後減少すること (**Fig.7**) から、結晶の配向の温度依存性とコンホメーションの配向の温度依存性は異なることが明らかになった。即ち、結晶の配向度が減少し、コンホメーションの配向が増加したことから結晶の融解と再結晶化が起こっていると考えられる。

一方で高温側の吸熱ピーク温度でiPPは完全な融解状態になる。このピークでコンホメーションの配向が0に近づいたことからコンホメーションの配向は主に分子間相互作用によって支配されることが明らかになった。

4. 結論

一軸延伸したiPPの配向関数の温度変化をDSC-XRD同

時測定, DSC-FTIR 同時測定の二つの測定法で測定することに成功した。二次元XRDから測定した結晶のc軸ならびにb軸の配向関数(f_c , f_b)と結晶性吸収バンドの二色比から評価したらせんコンホメーションの配向関数(f_h)は異なる温度依存性を示した。このことからiPP結晶の再組織化は、結晶の再配向ではなく融解・再結晶化による分子の再配列によって起こることが明らかになった。

文 献

- 1) B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, Academic Press (1990).
- 2) V. Mathot, *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Hanser (1994).
- 3) T. Hatakeyama and F. X. Quinn, *Thermal Analysis*, John Wiley & Sons (1994).
- 4) A. R. Ubbelohde, *The Molten State of Matter, Melting and Crystal Structure*, John Wiley & Sons (1978).
- 5) H. Yoshida, *Thermochimica Acta* **267**, 239 (1995).
- 6) H. Yoshida, *J. Therm. Anal.* **49**, 101 (1997).
- 7) H. Yoshida, *J. Therm. Anal. Calorimetry* **55**, 679 (1999).
- 8) H. Yoshida, H. Houshito, K. Mashiko, K. Masaka, and S. Nakamura, *J. Therm. Anal. Calorimetry* **64**, 456 (2001).
- 9) H. Yoshida, G. Z. Zhang, T. Kitamura, and T. Kawai, *J. Therm. Anal. Calorimetry* **64**, 577 (2001).
- 10) G. Z. Zhang, T. Kitamura, H. Yoshida, and T. Kawai, *J. Therm. Anal. Calorimetry* **69**, 939 (2002).
- 11) P. H. Hermans and P. Platzek, *Kolloid-Z.* **88**, 68 (1939).
- 12) 高原弘和, 河合弘迪, *繊維学会誌* **21**, S177 (1965).
- 13) H. Yoshida, R. Kinoshita, and Y. Teramoto, *Thermochimica Acta* **264**, 173 (1995).
- 14) B. Wunderlich, *Polym. Eng. Sci.* **18**, 431 (1978).
- 15) G. Natta and P. Corradini, *Nuovo Cimento. Suppl.* **15**, 40 (1950).
- 16) S. Hoshino, J. Powers, D. G. Legrand, H. Kawai, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci.* **58**, 185 (1962).
- 17) 宮沢辰雄, 井出口良子, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37**, 1065 (1964).
- 18) T. Miyazawa, *J. Polym. Sci.* **55**, 216 (1961).

要 旨

一軸延伸ポリプロピレンの結晶配向関数の温度変化をDSC-XRDで、らせんコンホメーションの配向関数をDSC-FTIR 同時測定によって評価した。配向関数を高時間分解能

で検出するため、XRDは二次元CCD検出器でFTIRは偏光子とMCT検出器を用いた。XRDから結晶c軸ならびにb軸の配向関数を評価し、赤外二色比かららせんコンホメーションの分子軸に対応する配向関数を求め、各配向関数の温度変化を同時測定で得られたDSC曲線と比較した。一軸延伸ポリプロピレンは低温側にショルダーを持つ融解ピークを示した。XRDから求めた結晶c軸配向関数は低温側のショルダーから急激な減少を示したのに対し、赤外から求めた配向関数は同じ温度領域で増加した。このことから一軸延伸ポリプロピレンの再組織化過程は融解再結晶化によってより安定な結晶を形成することを示唆している。

山田武 Takeshi Yamada
東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻, Dept. of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan Univ., TEL. 0426-77-2846, FAX. 0426-77-2821, e-mail: yamada-takeshi@c.metro-u.ac.jp
研究テーマ：相転移における構造ゆらぎ解析
趣味：コンピューター

渡部貴文 Takafumi Watanabe
東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻, Dept. of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan Univ., TEL. 0426-77-2846, FAX. 0426-77-2821, e-mail: wata7be@ecom.metro-u.ac.jp
研究テーマ：自己組織化重合の物理化学的解析
趣味：推理小説

吉田博久 Hirohisa Yoshida
東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻, Dept. of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan Univ., TEL. 0426-77-2844, FAX. 0426-77-2821, e-mail: yoshida-hirohisa@c.metro-u.ac.jp
研究テーマ：高分子物理化学
趣味：水泳, サイクリング, 歩くこと