

ノート

ポリエチレンオキシドの 2次結晶化で生成した結晶の融解挙動

小薮 尚紀, 榊原 亮, 八尾 晴彦, 猿山 靖夫

京都工芸繊維大学 高分子機能工学専攻

(受取日: 2015年12月11日, 受理日: 2015年12月19日)

Melting of the Crystals Produced in the Secondary Crystallization of Poly(ethylene oxide)

Naoki Koyabu, Ryo Sakakibara, Haruhiko Yao, and Yasuo Saruyama

Macromolecular Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology

(Received Dec. 11, 2015; Accepted Dec. 19, 2015)

It is known that crystallization of polymers occurs in two steps. Firstly spherulites composed of thick lamellar crystals grow and secondly thermally less stable crystals appear in the amorphous region surrounding the thick lamella crystals. The first and second steps are called primary and secondary crystallization, respectively. In this study attention was paid to the secondary crystallization process and melting of the less stable crystals. The heat capacity and the small and wide angle X-ray scattering have been measured simultaneously. It was found that the crystals generated in the secondary crystallization took long time to complete melting.

Keywords: secondary crystallization, melting, simultaneous measurement, ac calorimetry, X-ray diffraction.



小薮 尚紀
Naoki Koyabu



榊原 亮
Ryo Sakakibara



八尾 晴彦
Haruhiko Yao
E-mail: hyao@kit.ac.jp



猿山 靖夫
Yasuo Saruyama
E-mail: saruyama@kit.ac.jp

1. はじめに

高分子は分子間の絡み合いのために構造変化が遅く、結晶化においても、速度論的な理由で、厚さ 10 nm 程度の板状結晶が、間にアモルファスを挟みながら積み重なった構造を形成する。高分子の結晶化は、このような積層構造から成る球晶が試料全体を埋める一次結晶化 (primary crystallization) と、比較的厚いアモルファス層の中にさらに結晶が生成する二次結晶化 (secondary crystallization) の2段階で起こることが知られている。¹⁾ 二次結晶化で生成する結晶は一次結晶化物よりも熱的に不安定であり、融点が高い。以下では一次結晶化で生成した結晶を p 結晶、二次結晶化で生成した結晶を s 結晶と呼ぶ。s 結晶の融点は p 結晶よりも低いため、s 結晶の融解は p 結晶に挟まれた拘束条件下での融解になる。本研究では熱容量と X 線回折の同時測定によって、s 結晶の形成と融解挙動を調べた。

2. 実験

試料には poly(ethylene oxide) (PEO) (Aldrich Chemical Co., 分子量 2×10^5) を用いた。粉末試料を真空中 100 °C で熔融プレスし、厚さ約 0.2 mm のフィルムを作成した。フィルムから 5 mm × 10 mm の切片を切り出し、両面にアルミニウムフィルム (厚さ 11 μm) を真空中、100 °C、5 時間の条件で融着した。このアルミニウムフィルムは、温度変調用ヒーターとして用いた。融着後に炉から試料を取り出し、素早く -10°C に冷却した 2 枚のアルミニウム板で挟み、急冷して測定試料とした。

X 線回折はシンクロトロン放射光施設 SPring8 の BL40B2 ビームラインで行い、小角散乱 (SAXS) と広角回折 (WAXD) を同時に測定した。SAXS からは板状結晶とアモルファスの厚さの和の平均値である長周期、WAXD からは分子軸に垂直な方向のパッキングを反映した 120

反射の積分強度を求めた。X線の波長は0.1 nm, カメラ距離は2.2 m (SAXS) および0.11 m (WAXD), 露光時間はSAXSは1 s, WAXDは2 sとした。熱容量はacカロリメトリー法で測定した。温度変調の振幅は0.4 K, 周期は10 sとした。X線の露光を20 s間隔とし, 露光は温度変調が同じ位相のとき, 即ち同じ温度のときに行うようにした。

測定の温度プロフィールは次の通りである。急冷試料を, 室温からアニール温度である55 °Cまで5 K min⁻¹で昇温し, 擬等温条件で300分間アニールを行った後に, 4 K min⁻¹で40 °Cまで冷却して二次結晶化を誘発し, 直ぐに5 K min⁻¹で昇温して冷却前と同じ擬等温条件に戻した。**Fig.1**に示差走査熱量計(DSC)の測定結果と, アニール温度を示す。アニールは融解ピークの初期段階で行っている。

3. 結果と考察

Fig.2にアニール中の温度, 熱容量, 長周期, 120反射の積分強度の, アニール時間依存性を示す。(a)~(d)はアニールの全時間範囲, (e)~(h)は200分から450分の拡大図である。(b), (d), (f), (h)は, アニール開始時刻の値でスケールしている。(e)の2本の破線は, 200分から300分, および330分から450分の結果に, それぞれフィッティングした直線である。冷却・昇温の前後の温度差は0.06 Kであり, 十分に小さかったと言える。(b), (c), (d)の200分から300分および400分から450分のデータに, (b)は2次曲線, (c), (d)は直線をフィッティングして, それらを(b), (c), (d)から差し引いた結果を, それぞれ(f), (g), (h)に示す。これらの図から, 熱容量, 長周期, 積分強度は, 全て300分

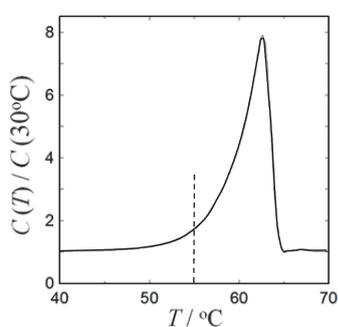


Fig.1 DSC trace of the quenched PEO. The vertical line shows the annealing temperature.

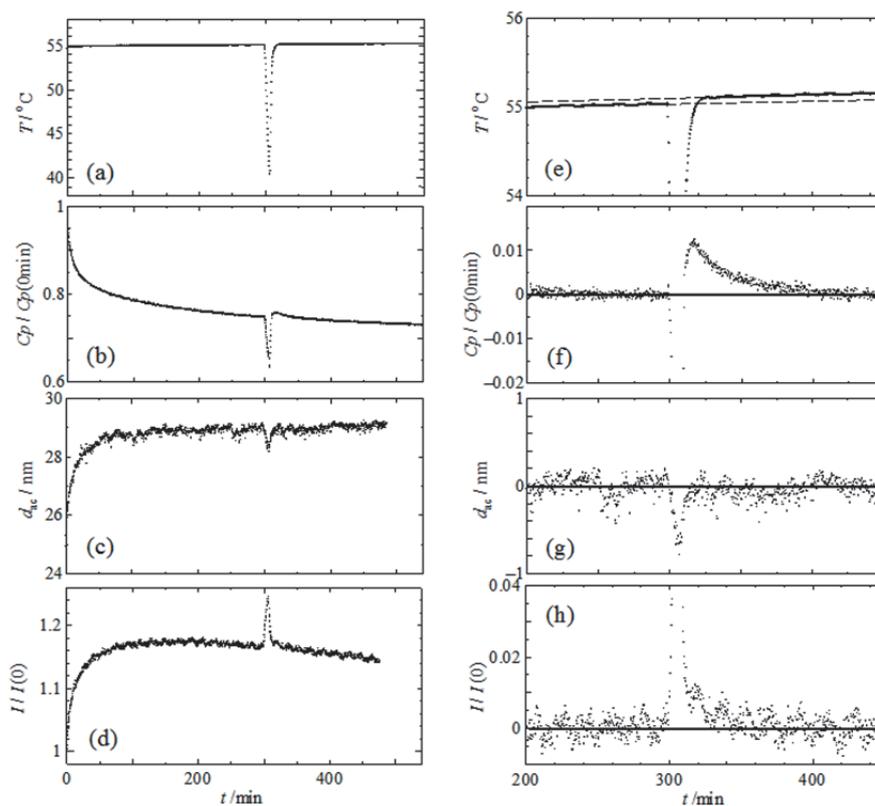


Fig.2 The temperature (T), the heat capacity (C_p), the long period (d_{ac}) and the integrated intensity (I) of 120 reflection of semi-crystalline poly(ethylene oxide) plotted against the annealing time. (a) to (d) show the whole time range of the annealing and (e) to (h) are extension of the time range from 200 min to 450 min.

までの曲線と400分以後の曲線が滑らかにつながり, 冷却・昇温の影響は, 長くても100分程度の時間に限られていたことが分かる。即ち, 冷却・昇温は, 二次結晶化による構造の生成と消滅以外の, p結晶の構造等には, 大きな影響は与えなかったと言える。以下では, 先ず冷却・昇温の影響を除いた全体的な特徴について検討し, その後に冷却・昇温の影響について考察する。

Fig.2(b)の熱容量はアニール開始から300分まで, 顕著に減少している。アニールに伴う熱容量の減少は, 温度変調用差走査熱量計(TM-DSC)による測定でも観測されている。²⁾TM-DSCの結果では, 54.5 °C, 6時間のアニールで約30%減少しており, 今回の測定とほぼ一致している。(c)の長周期はアニール開始後約100分間は顕著に増加しているが, その後は冷却・昇温の時間を除いて, ほぼ一定と見なせる。一方, (d)の積分強度は, 150分付近で最大となった後, 測定の最終時刻までに約2.5%減少している。

今回のアニール温度は, 融解ピークのごく初期に当たるため, p結晶の融解あるいは融解再結晶の影響は小さい。次の現象が主たるアニール効果であると考えられる。(1) s結晶のうちアニール温度以下の融点を持ったものの融解。(2) 結晶の厚化による結晶化度の増加。(3) 結晶の秩序化。ただし, 本研究では温度変調を含む擬等温条件でアニールをしているため, (1)のアニール温度には温度変調振幅程度の不明瞭さがある。しかしながら, ここでの考察では, 「アニール条件で決まるある温度以下の融点をもった結晶が融解する」ということが満たされていけばよいので, 以下ではこの効果は無視する。

長周期は積層方向の単位長さあたりの結晶層の数に反比例するから、これに大きな影響を与えるのは(1)のs結晶の融解であり、長周期の増加はアニール中のs結晶の融解によると解釈できる。アニール温度までの昇温過程で、s結晶の融解が追いつかず、残っていたs結晶がアニール初期に融解したと考えられる。アニール温度に達した時刻以後の長周期の緩和時間は約15分であった。一方、Fig.2(b)の熱容量の減少は、緩和時間約10分と約150分の2成分でよく表される。速い成分の緩和時間は長周期の緩和時間に近く、熱容量の緩和もs結晶の融解に起因すると考えられる。acカロリメトリーでは、s結晶の融解熱が見かけの熱容量として観測されたため、融解過程が熱容量減少として観測されたと理解できる。積分強度は結晶化度を反映する。結晶化度は、s結晶の融解では減少するが、(2)の結晶の厚化では増加する。Fig.2(d)の積分強度の増加は、結晶の厚化による結晶量の増加の方がs結晶の融解による減少を上回っていたことを示している。結晶の厚化が長周期に影響しないのは、厚化分だけアモルファス層が減少したためである。その場合でも結晶とアモルファスの密度差による長周期に変化は存在するはずであるが、それはs結晶の融解の効果よりも十分に小さい。

アニール時間150分以上の領域では、熱容量減少の遅い成分が見えている。この減少は(3)の秩序化によるものと考えられる。一方、積分強度の減少は、s結晶の融解は150分までにほぼ終了していること、(2)(3)は共に積分強度を増加させることから、(1)(2)(3)では説明できない。PEO結晶中の分子はらせん型であるが、分子間相互作用のために一樣らせんからは大きく外れている。³⁾ また、その形態は温度によって変化することが明らかになっている。⁴⁾ このPEO特有の性質により、積分強度の変化は、秩序化によって分子間相互作用の様子が変わり、分子形態が変化したことが原因である可能性が考えられるが、本研究のデータでは判断は難しい。長周期がほぼ一定であることは、(2)(3)は長周期には大きな影響を与えないことから理解できる。

次に300分からの冷却・昇温について考察する。冷却に伴って熱容量と長周期は減少し、積分強度は増加している。二次結晶化過程では新たな結晶が生成する。このことで積分強度の増加は説明される。ここで生成するs結晶が、p結晶のような広く連続した板状結晶であるか否かは明らかではないが、p結晶の折りたたみ面が互いに直接に接して成長することはないことから、s結晶もp結晶との間にはアモルファスを挟んで成長すると考えられる。このため、s結晶の生成はアモルファス層を分割することになり、長周期の減少も説明される。一般に高分子結晶の熱容量は、融点に近づくに従って、分子の非線形振動、分子軸方向のスライディング運動などにより増加する。PEO結晶では、この過剰熱容量は約45℃より高温で無視できない大きさになる。²⁾ アニール温度からの冷却過程では、通常の熱振動による熱容量が減少すると共に、過剰熱容量も減少することになる。一方、過剰熱容量が存在する温度域で二次結晶化が起こると、試料の熱容量を増加させる方向に働く。300分からの冷却過程では、これらの逆方向の影響を持つ現象が同時に起こるが、Fig.2(b)で熱容量が減少していることから、温度低下に伴う熱容量の減少の方が支配的であることが分かる。

冷却後の昇温過程では、熱容量、長周期、積分強度は全て冷却前の値に戻る方向に変化している。ただし、温度は約325分で収束しているが、Fig.2(f)から分かる通り、

熱容量はいったん冷却前の値より大きくなり、その後冷却前の曲線の延長上に収束している。最大値の317分以後に対するフィッティングでは、緩和時間は約20分である。積分強度は、熱容量ほど明瞭ではないが、裾を引いて冷却前のグラフの延長上に収束している。熱容量と同じ時間域でフィッティングすると、緩和時間は約20分で、熱容量とよく一致している。従って、熱容量と積分強度の緩和は、共通の原因によって起こっていると考えられる。長周期はFig.2(g)で、317分から400分の間は負の値が多い傾向があるが、裾を引いているか否かはノイズのために明確な判断はできない。

冷却過程の考察で、二次結晶化が起こっていることは確認できた。昇温過程では、冷却過程で生成したs結晶が融解すると考えられる。その場合、アニール初期と同じことが起こったとすると、アニール温度に戻った後もs結晶がしばらく融解を続け、その間は熱容量と積分強度の減少が起こるはずであるが、実験結果はこの考え方が正しいことを示している。このことから、300分間のアニール後の冷却過程で生じた二次結晶化のs結晶も、溶融状態からの急冷で生じたs結晶と同様に、融解速度が遅いことが明らかになった。アニール初期の結果と異なり、300分からの冷却・昇温の結果では、熱容量だけでなく、積分強度の減少にもs結晶の融解の効果が明瞭に現れた。アニール初期に積分強度の増加の原因となったp結晶の厚化は、150分以後では飽和していると考えられる。従って、昇温中およびその後に更に厚化することはない。そのために、Fig.2(h)ではs結晶の融解による強度減少がはっきりと観測されたと理解できる。

以上のように、s結晶の融解は、その生成が溶融状態からの急冷による場合でも、長時間アニール後の急冷による場合でも、完了までに時間がかかることが明らかになった。s結晶の生成・融解はp結晶の間で起こる。従って、s結晶を形成していた分子は、溶融状態でも強い拘束条件のもとにある。そのことが融解速度にどのような影響を与えるかは明らかではないが、遅い融解の原因であり得ると考えている。

本研究では、熱容量とX線回折の同時測定により、信頼性の高い比較が可能となった。特にアニール時間300分からの冷却・昇温後の、熱容量と積分強度の緩和について、詳細な比較を行うことができた。その結果、s結晶の融解が5 K min⁻¹の昇温には追いつかず、その後の擬等温アニールにおいても緩和時間で20分という遅い融解をしていることが明らかになった。また、熱容量測定に、DSCではなくacカロリメトリーを用いたことにより、擬等温測定が可能になったことも、本研究の大きな特徴である。

本研究の一部は、学術研究助成基金助成金(24540434)の援助により実施した。また、放射光実験は、高輝度光科学研究センター(JASRI)の承認を得て、SPring-8のBL40B2ビームラインで実施した(2011A1398, 2012A1313, 2012B1260)。

文 献

- 1) G. R. Strobl, "The Physics of Polymers", Springer (1997) 4.2, 4.3.
- 2) N. Koyabu, H. Yao, and Y. Saruyama, *Netsu Sokutei* **W39**, 20-22 (2012).
- 3) Y. Takahashi and H. Tadokoro, *Macromolecules* **6**, 672 (1973).
- 4) Y. Saruyama, *Polymer* **24**, 135-140 (1983).