

# 結晶性高分子の融解記憶効果

京工織大院工芸 ○橋本 雅人、水口 朋子、藤原 進

## 【緒言】

我々は結晶成長における「融解記憶効果」という現象を継続的に研究しており、今も調べている。これは主に高分子物質において起こる現象で、分子が長いので融液中で動きにくく、それゆえ融液中の高分子が平衡になるには非常に時間がかかり、完全に融けてしまうまで時間がかかることを原因とする。

高分子結晶の融解記憶効果を理解することは、高分子の結晶成長メカニズムを理解するうえで重要である。特に汎用性高分子、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなど、たくさんの高分子について、これらの融解記憶は学術的にも工業的にも非常に興味深く、たくさんの研究者が実験を行ってきたが、実際に個数を数えて熱履歴を調べ、融解記憶について調べた例は少なかった。

そこで本研究では、特に結晶性の汎用性高分子であるアイソタクチックポリスチレン (iPS: 平衡融点 242°C) を用いて実験を行った。iPS は高いガラス転移温度(約 100°C)および著しく遅い結晶成長速度を持っている(最大半径成長速度は 180°C で 14  $\mu$ /mh である)。iPS 球晶の一次核生成速度が 180°C では実質的にゼロなので、180°C の結晶成長で観察された球晶核は融解記憶だけで形成されたものとみなすことができるので実験が行いやすいのである

Figure 1A に iPS の結晶の記憶を完全に消すために 280°C で 15 分融解し、室温に急冷、110°C で 15 分間アニールして(シーディング) 180°C で一時間結晶化した後、245°C で一瞬融解、温度を下げ、1時間再結晶化(a)し、融かす温度を1°C ずつ上げて再結晶化するプロセスを繰り返したものである。融解温度が (a) 245°C、(b) 246°C、(c) 247°C、(d) 248°C に相当する。Figure 1B はその熱履歴を示す。まず、球晶の半径はすべて同じである。また、(a)(b)(c)(d)それぞれ同じ位置に球晶が生成している。そして高い温度で融解するにつれて、数が減少していくのである。

以上のように、融解記憶を示すのであるが、この記憶をもっと詳しく調べるべく、280°C で融解して十分な時間たって、融解記憶の影響をなくした試料に対し、1) ガラス転移温度以下に急冷し、すぐ結晶化温度にあげたもの、2) ガラス転移温度以上の温度に急冷し、一定の時間おいた後結晶化温度にあげたもの、3) ガラス転移温度以下に急冷し、すぐガラス転移温度以上の温度にして一定時間おいたものの3つのシーディングを行ってその一次核の融解記憶について調べた。

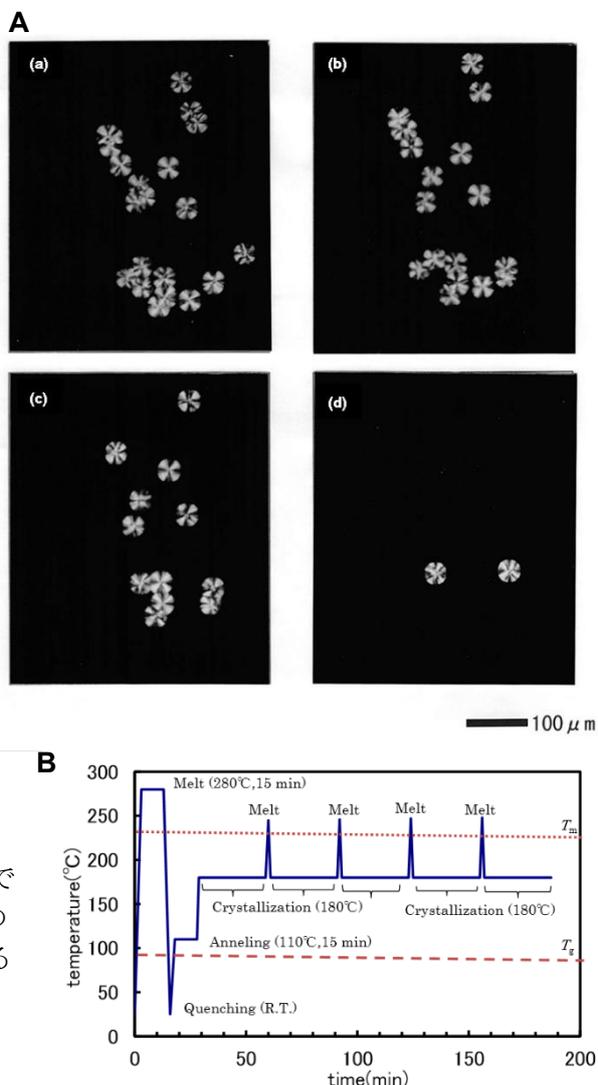


Figure 1 A) Polarized optical micrographs of iPS spherulites recrystallized at 180 °C for 1 hour for each melt temperature: (a) 245 °C, (b) 246 °C, (c) 247 °C and (d) 248 °C. The thermal history is given an iPS sample. B) Thermal history given samples of this experiment.

### [実験]

試料には iPS ( $M_w=55.6 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=1.9$ ) を用いた。二枚のカバーガラスに挟んで、顕微鏡用冷却加熱装置 (LINKAM THM600) の上で  $280^\circ\text{C}$  で 15 分間融解し厚さ約  $10 \mu\text{m}$  として、十分にそれまでの熱履歴を消去した。その後、シーディングとして、1) 室温に急冷、2) シーディング温度に急冷し 15 分アニール、3) 室温に急冷しシーディング温度 ( $110^\circ\text{C}$ ) にあげて 15 分アニールするの3種類の方法で一次核を形成させたのちに、1時間等温結晶化させ球晶を生成、再び融解温度にし、また一時間等温結晶化で球晶を作成というのをくりかした。そうして  $0.156\text{mm}^2$  の面積での球晶の数を偏光顕微鏡で観察し、カメラで撮影したのちに数えた。時間はすべての記憶をいったん消してから時間の総和を積算融解時間とした。

### [結果・考察]

積算融解時間に対して融解後、再結晶化した核の数をプロットした図を Figure 2A に示す。この試料は  $280^\circ\text{C}$  で 15 分融かした後、室温に急冷して、 $110^\circ\text{C}$  にあげて 15 分アニールしたのち  $180^\circ\text{C}$  で結晶化させ Figure 2B のように  $245^\circ\text{C}$  ( $246^\circ\text{C}$ 、 $247^\circ\text{C}$ ) を融解温度として、融解させて球晶の個数の減少を見たものである。数は最初の数として規格化し、数密度としている。初期段階で球晶の数密度は積算融解時間に従って急激に減少し、そののち時間に対し指数的に減少し、0でない漸近値に収束する。この漸近値は融解温度が上がるにつれて減少する。 $244^\circ\text{C}$  以下で融解させた場合はほとんどすべての球晶がまた同じ位置に生成する。 $248^\circ\text{C}$  以上で融解させた場合には融解記憶は残らない。Figure 1A と矛盾するように考えられるが、それは Figure 1A の実験の融解時間が数秒と短すぎるからである。このような複雑な過程をへて、記憶が消えていく様子になるのは、試料を結晶化前に急冷して、 $110^\circ\text{C}$  で 15 分アニールしてできた核だからである。

ここで iPS 試料の見かけの融点 ( $\sim 280^\circ\text{C}$ ) が平衡融点と比べて非常に高い理由を考えてみよう。金谷ら<sup>1)</sup>の iPS の実験によれば、非等方に延伸された秩序構造が iPS で観測され、その融点が  $270^\circ\text{C}$  近傍で消失するという結果がある。これは  $242^\circ\text{C}$  の平衡融点ではなく、 $280^\circ\text{C}$  程度まで上げないと記憶が消えないという我々の結果と似ている。我々の実験では2枚のカバーガラスに挟まれてせん断流が iPS に発生したと考えられる。このせん断流が経験的に非常に長い時間残るので平衡融点  $242^\circ\text{C}$  よりはるかに高い融点になって記憶になったと考えられる。

この融解記憶を使えば、球晶の位置は制御できないが、効果的に球晶の数を制御することができる。

1) Hayashi, Y., Matsuba, G., Zhao, Y., Nishida, K. & Kanaya, T. Precursor of shish-kebab in isotactic polystyrene under shear flow. *Polymer* **50**, 2095–2103 (2009).

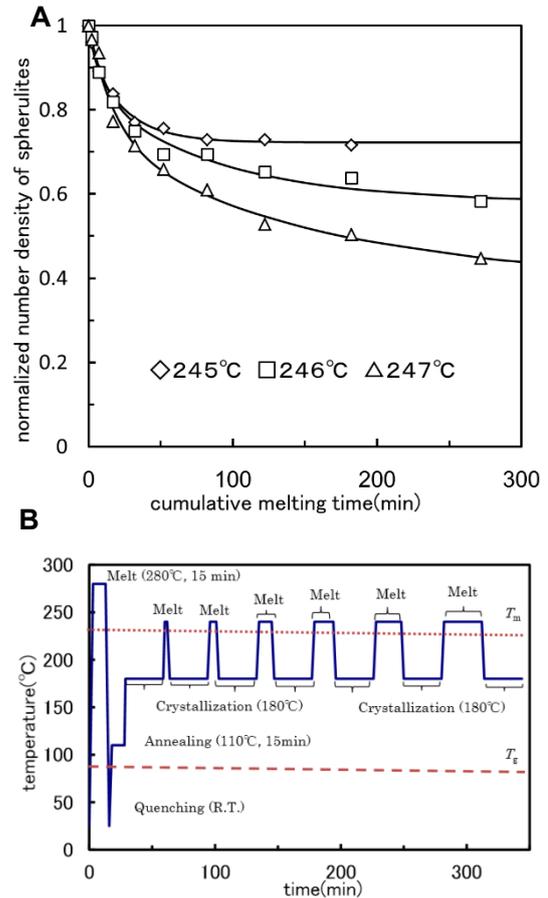


Figure 2 A) Cumulative melting time dependence of the number density of the crystallized spherulites for various melt temperatures (open diamond:  $245^\circ\text{C}$ , open square:  $246^\circ\text{C}$  and open triangle:  $247^\circ\text{C}$ ). Solid curves represent the least squares fit to the sum of two exponential terms with different characteristic times. B) A thermal history given samples of this experiment.