

超高速熱測定装置と SAXS を用いた結晶性高分子に関する様々なプロット

広島大院総合科 戸田昭彦

超高速熱測定装置を用いることで広い結晶化温度領域で作成した高分子結晶について、超高速熱測定 (FSC) と SAXS を用いた Hoffman-Weeks, Gibbs-Thomson, Thermal Gibbs-Thomson プロットにより、結晶性高分子の重要な物性量である平衡融点, 厚化率, 折り畳み表面自由エネルギーを決定できることを示す。

(1) 高分子微結晶の融解については昇温速度依存性を解析する。実測される過加熱度 ΔT_{shift} は昇温速度 β の 0.5 乗以下の冪乗依存性を示すことが明らかになっていた。そこで、融解を結晶化度 ϕ_c の減少過程と捉え、その速度係数が過加熱度 ΔT に依存する一次の速度式を前提とし、定速昇温 $\Delta T = \beta \Delta t$ 下での融解ピークの高温側へのシフト量 ΔT_{shift} を評価しうる以下の微結晶融解モデルを提案し、 ΔT_{shift} の冪乗の昇温速度依存性が融解速度の過加熱度 ΔT に対する冪乗依存性によって決定されることを示した。

$$\dot{\phi}_c = -a(\Delta T)^y \phi_c \Rightarrow \phi_c \propto \exp[-(\Delta t/\tau_c)^{y+1}] \text{ with } \tau_c \propto \beta^{-y/(y+1)}$$

$$\Delta T_{\text{shift}} = \beta \tau_c \propto \beta^z \text{ with } z = 1/(y+1)$$

超高速昇温法でもこのモデルを前提とし、冪指数 z を調整パラメータとして昇温速度依存性を評価し、昇温速度ゼロで周りの溶融体と平衡にある折り畳み鎖結晶の融点 T_M を決定する。

(2) 高速温度ジャンプセルおよび超高速熱測定用チップセンサーを用いた温度ジャンプによる等温結晶化を広い過冷却度範囲で行い、SAXS プロファイル $I(s)$ を測定し、高分子折り畳み鎖結晶の高次構造 (ラメラ結晶の厚さ d_c) を決定する。決定法としては、ラメラ結晶の 1 次元積層構造を前提とした 1 次元自己相関関数 $K(z)$ による解析 (Strobl らによる方法) を用いる。

$$K(z) = \int_{-\infty}^{\infty} 2\pi s^2 I(s) e^{2\pi i s z} ds$$

高速温度ジャンプセルでは結晶化のその場測定を行う。加えてミリ秒程度で結晶化が完了する高過冷却下での試料作成には超高速熱測定用チップセンサーを用いる。

(3) 折り畳み鎖結晶の融点 T_M , ラメラ結晶厚 d_c と、結晶化温度 T_c との相関を見ることで、高分子結晶の熱力学的な平衡融点 (伸びきり鎖結晶の融点) T_M^0 , 溶融結晶化時のラメラ厚化係数 γ , 高分子鎖折り畳み面の界面自由エネルギー σ_e を以下の手法により決定する。

$$\text{Hoffman-Weeks 法 } T_M - T_M^0 = (T_c - T_M^0)/\gamma$$

$$\text{Gibbs-Thomson 法 } T_M - T_M^0 = -C/d_c \quad (\text{融解線}) \quad C = 2\sigma_e T_M^0/\Delta h_f$$

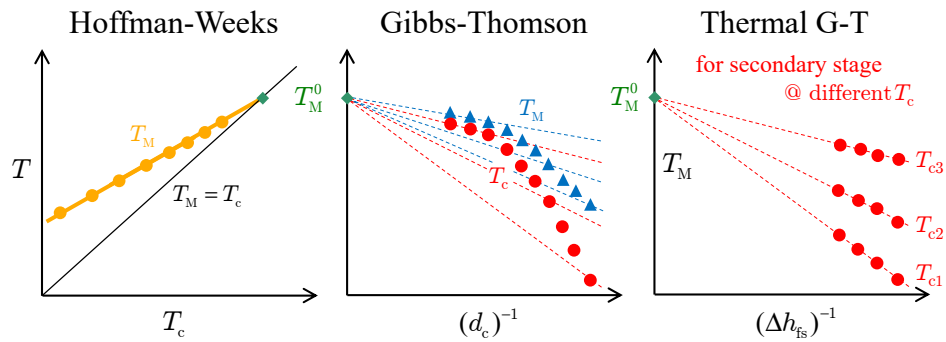
$$\text{Gibbs-Thomson 法 } T_c - T_M^0 = -\gamma C/d_c \quad (\text{結晶化線})$$

ただし、 Δh_f は融解熱であり文献値を用いる。

(4) 球晶成長 (1 次結晶化) 時の高分子結晶は (折り畳み鎖結晶化に伴う nm スケールの薄いラメラとして結晶化していることから) 準安定な状態にあり、1 次結晶化完了後の等温保持時に更なる結晶化 (2 次結晶化) がラメラの厚化や結晶完全性の向上により進行することが従来から知られている。2 次結晶化に伴い、融点 T_M と融解熱 Δh_f は共に上昇するが、Gibbs-Thomson 式から、2 次結晶化の際の T_M と Δh_f は以下の関係を満たすことが示される。

$$\text{Thermal Gibbs-Thomson 法 } T_M - T_M^0 = -C'/\Delta h_f \text{ with } C' = 2\sigma_e T_M^0/L$$

ただし、 L は結晶-非晶積層構造の長周期を表す。そこで、 T_M と Δh_f の変化の相関を見ることで、従来法と同様に、平衡融点 T_M^0 を決定できる。熱測定法のみで得られる T_M と Δh_f を用いる手法であることから Thermal Gibbs-Thomson 法と名付けた。また、SAXS で決められる長周期 L を用いれば、傾き C' から σ_e も決まる。



ポリエチレンとポリフッ化ビニリデンについて、3つの手法で得られたプロットの概略を上図に示す。先ず Hoffman-Weeks プロットは広い温度範囲で直線に乗り、この直線ともう一つの直線との交点が T_M^0 を与える。また、この直線の傾きから決まる厚化係数 γ は 2 弱となり、ラメラ結晶厚は 2 倍までは結晶化直後の短時間でも容易に厚化しうることが示唆される。一方、Gibbs-Thomson プロットが同様に直線に乗れば、y-切片は T_M^0 に相当するが、どちらの高分子でも広い温度範囲では曲線となることが確認された。この変化はプロットの傾斜を決める $C = 2\sigma_e T_M^0 / \Delta h_f$ が T_c により変化すること、具体的には σ_e の T_c 依存性として説明できる。そのような依存性は、結晶厚の温度依存性に関して Hoffman により古くから提案されていたが Gibbs-Thomson プロットでは考慮されていなかった。最後の Thermal Gibbs-Thomson プロットは各等温下の 2 次結晶化で直線に乗り、y-切片から求まる T_M^0 は Hoffman-Weeks, Gibbs-Thomson プロットの結果と良く一致する。また直線の傾斜の T_c 依存性は $C' = 2\sigma_e T_M^0 / L$ 内の σ_e の T_c 依存性として説明でき、 C と C' から求まる σ_e (の T_c 依存性) はよく一致する。以上のように、 T_M^0 , $\sigma_e(T_c)$, 共に各プロットの結果は整合している。

文献)

A. Toda, K. Taguchi, K. Nozaki, "Gibbs-Thomson, Thermal Gibbs-Thomson and Hoffman-Weeks plots of polyethylene crystals examined by fast-scan calorimetry and small-angle X-ray scattering", 2019, *Cryst. Growth Des.*, **19**, 2493.

A. Toda, K. Taguchi, G. Kono, K. Nozaki, "Crystallization and melting behaviors of poly(vinylidene fluoride) examined by fast-scan calorimetry: Hoffman-Weeks, Gibbs-Thomson and thermal Gibbs-Thomson plots", 2019, *Polymer*, **169**, 11.