

超高速熱測定とX線小角散乱でみる高分子の結晶化と融解キネティクス

広島大院総合科学¹・山口大院創成科学² ○戸田昭彦¹・田口健¹・野崎浩二²・高野学²

高分子の結晶化と融解の振舞いについて超高速熱測定とX線小角散乱(SAXS)のその場測定による研究を進めている。最安定となる伸びきり鎖結晶に比して準安定な、折り畳み鎖によるラメラ晶として結晶化することで、高分子結晶の昇温時の振舞いには以下の特徴がある。1) 伸びきり鎖結晶の平衡融点 T_m^0 より低い温度で融ける。2) 融解後に、より安定な(厚い)結晶へと再結晶化することがある。3) 融解前に、より安定な(厚い)結晶へと再組織化することもある。折り畳み鎖結晶(FCC)の融点 T_M から、結晶性高分子の最も重要な熱力学量である平衡融点 T_m^0 を決定することになるが、2), 3) のような副次的な過程により、融解過程の解釈は複雑となる。そこで、高速昇温することで、これらの副次的な過程に時間的猶予を与えず、元々の結晶の融解を測定することを試みている。このとき、高速昇温による融解キネティクスの過加熱が生じ、融解ピークは高温側にシフトする。このシフト量の定量的な評価を目的として、結晶化度 ϕ の昇温時の時間発展を、以下のような、指数 y で特徴づけられる過加熱度 ΔT 依存性を示す速度係数をもつ1次の速度式で考察する。広い融解温度域をもつ高分子結晶の融点は、主に融解ピーク温度 T_{peak} で議論されるが、この速度式に基づけば、融解ピーク温度は、指数 $y \geq 1$ で決められる指数 $z \leq 1/2$ で特徴づけられる昇温速度 β 依存性をもつことが示され、実測される昇温速度依存性によく対応する。

$$\dot{\phi} = -a(\Delta T)^y \phi \quad \text{with } y \geq 1 \qquad T_{peak} = T_M + A\beta^z \quad \text{with } z = 1/(y+1) \leq 1/2$$

そこで、融解ピーク温度 T_{peak} の β 依存性を上式でフィッティングすることで、 y 切片として T_M を決定する。 T_M は昇温速度ゼロでの FCC の融点であり、周りの溶融体と"平衡"にあるときの FCC の融点という意味で、zero entropy production (ZEP) 融点と呼ばれることもある。 T_M を用いて、以下の二つのプロットで T_m^0 が推定される。1) T_M を結晶化温度 T_c に対してプロットする Hoffman-Weeks (H-W) plot での直線 $T_M = T_c$ との交点、2) T_M を結晶厚 d_c の逆数に対してプロットする Gibbs-Thomson (G-T) plot での伸びきり鎖結晶の融点に相当する y 切片:

$$\text{H-W plot} \quad T_M - T_M^0 = a(T_c - T_M^0) \qquad \text{G-T plot (Melting line)} \quad T_M = T_M^0 - C/d_c$$

H-W プロットは熱測定データのみで行える。G-T プロットに必要な結晶厚は SAXS データから決める。溶融体からの結晶化では、臨界厚さ d_c^* の定数 γ 倍の厚化 $d_c = \gamma d_c^*$ が短時間で起こることが多い。この関係を前提とすることで、上式に相当する以下の熱力学的関係式が得られる。

$$\text{融解線 (G-T plot)} \quad T_M = T_M^0 - \frac{C}{d_c} \qquad \text{with } T_M^0 = \frac{\Delta h_f}{\Delta s_f} \qquad C = \frac{2\sigma_e T_M^0}{\Delta h_f} = \frac{2\sigma_e}{\Delta s_f}$$

$$\text{結晶化線} \quad T_c = T_M^0 - \gamma \frac{C}{d_c} \qquad \text{H-W plot} \quad T_M - T_M^0 = \frac{1}{\gamma}(T_c - T_M^0)$$

このようにして決められた T_M の H-W plot は、広い温度範囲にわたり直線に乗り、得られた T_M^0 は G-T plot による値とよく一致することが以下のようにポリエチレンで確認された(図1-3)。

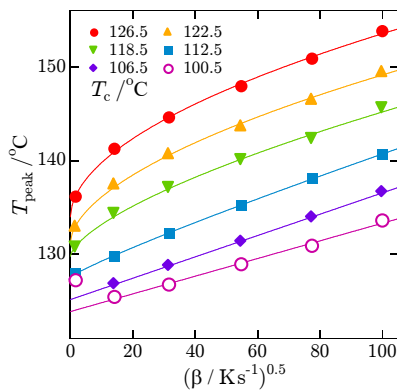


図1 PEの T_{peak} の β 依存性

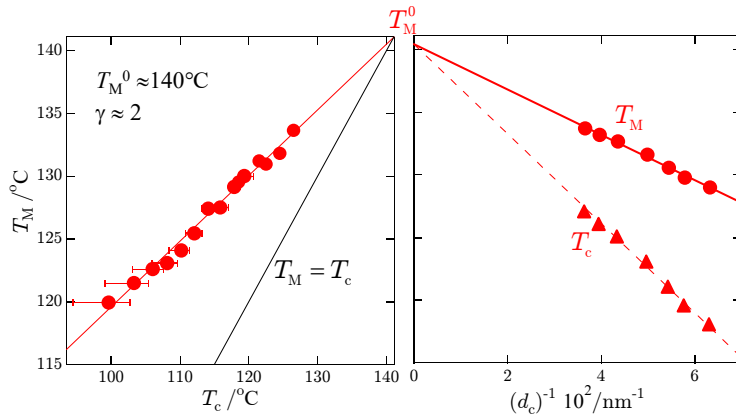


図2 PEのH-Wプロット

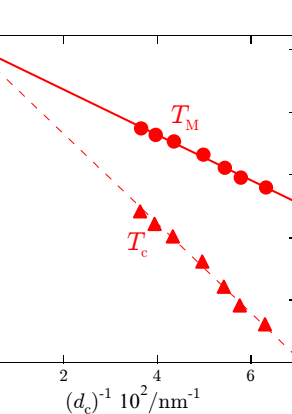


図3 PEのG-Tプロット

図4のPVDF (KF1000)では、図5のH-W plotの直線性は広い温度範囲で確認され、 $T_M^0=200^\circ\text{C}$ 程度と見積もられた。一方、図6の融解線(G-T plot)と結晶化線はどちらも曲線となった。我々は、等温結晶化時の経時変化による再組織化の影響を他の高分子で以前に報告したが、PVDFでも以下の変化が確認された。1) 等温下の二次結晶化により、融点がlog t 的に上昇した。2) その際、ラメラ厚 d_c には殆ど変化が見られなかった一方で、WAXDピーク半値幅から見積もられる微結晶サイズ D にはlog t 的な増大が確認された。なお、WAXDにより α 相の結晶化であることも確認した。以上の結果から以下の結晶化過程が推論される。1) H-W plotの直線性から、結晶化温度に依らず、結晶化直後に速やかに臨界厚さ d_c^* の定数 γ 倍の厚化が進む。PVDFでは $\gamma=1.6$ 程度であった。2) この際に形成された結晶は欠陥を多く含む乱れた結晶であり、等温下の二次結晶化により再組織化がlog t 的に進む。なお、図5のH-W plotには1次結晶化完了直後のラメラ結晶の平衡融点 T_M を用いている。3) 結晶化温度の低下と共に等温結晶化物の完全性は低下し、 Δh_f と Δs_f が減少する。このとき上式内の $C = 2\sigma_e T_M^0 / \Delta h_f = 2\sigma_e / \Delta s_f$ に基づけば、図7のように、融解線、結晶化線の傾き C 、 γC は結晶化温度の低下と共に急になり、結果的に図6の融解線や結晶化線のデータ点間の直線性は失われる。以上の考察では、係数 C が結晶化温度 T_c や結晶化時間 Δt と共に変化することを前提としている。係数 C 内の各係数は結晶成長キネティクスを表式にも表れるので、結晶成長キネティクスとの整合性を確認することに意義がある。熱測定データを併用することで、数桁にわたる範囲で結晶成長速度の過冷却度依存性を定量的に評価し、係数 C の T_c 依存性を検討できる。解析の結果、係数 C や結晶成長キネティクスを決める、折り畳み面と側面の表面自由エネルギー σ_e と σ が $T_M^0=200^\circ\text{C}$ のときに妥当な値となることが確認された。

<参考文献> A. Toda, R. Androsch, C. Schick, "Feature article: Insights into polymer crystallization and melting from fast scanning chip calorimetry" 2016, *Polymer*, **91**, 239-263.

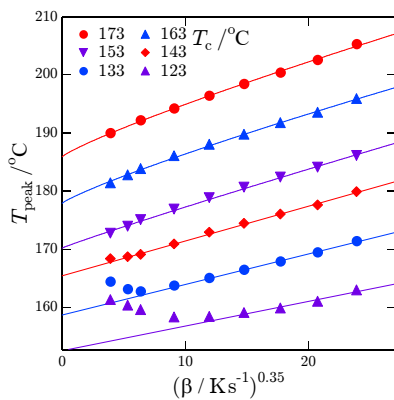


図4 PVDFの T_{peak} の β 依存性

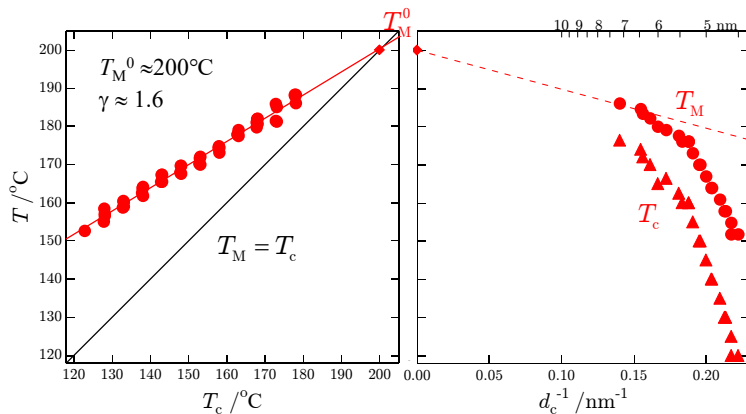


図5 PVDFのH-Wプロット

図6 PVDFのG-Tプロット

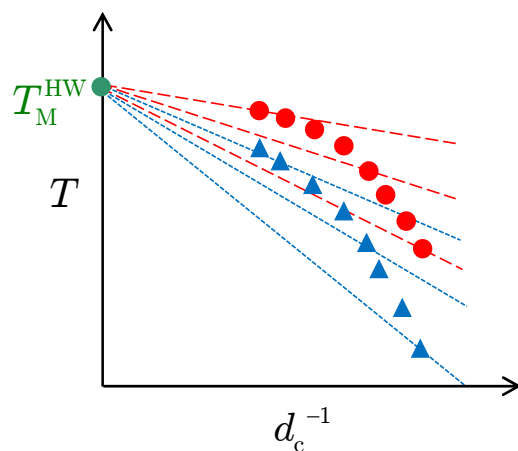


図7 PVDFの T_{peak} の β 依存性