

令和元年5月23日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04206

研究課題名(和文)超高速熱測定と温度ジャンプによる高分子結晶化・融解の非平衡・平衡熱物性

研究課題名(英文)Nonequilibrium and equilibrium thermal properties of polymer crystallization and melting examined by ultra-fast scan calorimetry and temperature jump

研究代表者

戸田 昭彦(Toda, Akihiko)

広島大学・総合科学研究科・教授

研究者番号：70201655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、チップカロリメトリーによる超高速熱測定法(FSC)と他の手法(主に小角X線散乱解析 SAXS)を相関させ、結晶化と融解の非平衡物性を明らかにし、融点等の平衡・非平衡物性量の決定手法を確立した。結晶性高分子材料は折り畳み鎖による結晶厚とその融点で特徴付けられる。結晶厚は温度ジャンプ試料のSAXSにより、結晶融点は融解キネティクスモデルに基づきFSCで決定した。両者の結晶化温度依存性の解析法として、Hoffman-Weeks、Gibbs-Thomson法に加え、新たにThermal Gibbs-Thomson法を提案し、3手法の整合性を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子の折り畳み鎖結晶化により本質的に避けることのできない準安定性を伴う結晶性高分子材料について、近年急速に進展している超高速熱測定法をX線小角散乱法を主とする他の手法と併用することで、その平衡・非平衡物性量評価手法の確立を行った。超高速熱測定法では、成形加工時に相当する急冷条件下で作成した結晶の融解過程を準安定な微細組織が安定構造へと再組織化や再結晶化する時間的猶予を与えずに計測できる。温度ジャンプにより同じ急冷条件下で作成した結晶の高次構造をX線小角散乱法で計測し、両者を相関させることで、平衡融点、界面自由エネルギー、ラメラ厚化係数など、結晶性高分子材料を特徴づける物性値を決定した。

研究成果の概要(英文)：Utilizing fast-scan chip calorimetry (FSC) combined with other techniques, mainly small-angle X-ray scattering (SAXS), non-equilibrium crystallization and melting behaviors of polymer crystals have been examined. Chain-folded polymer crystals are characterized by the crystalline lamellar thickness with chain folding and their melting points in equilibrium with surrounding melt. The thickness is determined by SAXS, and the melting point is determined by FSC on the basis of the modeling of melting kinetics proposed by the authors. By correlating those data with isothermal crystallization temperature, the Hoffman-Weeks, Gibbs-Thomson plots are constructed and utilized for the determination of the equilibrium melting point of chain-extended polymer crystals. As a new independent method, we have proposed an analysis method based on a Thermal Gibbs-Thomson plot in terms of the secondary stage of crystallization.

研究分野：高分子物理

キーワード：結晶性高分子 結晶化 融解 超高速熱測定法 X線小角散乱法

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

結晶性高分子材料の成形加工は、通常、急冷下で行われ、形成された結晶は高分子鎖が折り畳まれた準安定な状態にある。従来法による熱測定では、高々毎分数百°C程度の昇温速度しか実現できず、その耐熱特性を評価する上で重要となる融解過程の測定については、加工時に形成された準安定な微細組織が安定な状態へと再組織化あるいは再結晶化した後の融解しか見ることができていなかった。このような背景の下、近年の微細加工技術の進展により、チップセンサー上での毎秒数千°C程度の超高速昇温・降温によるナノグラムオーダーの微小試料の定量的な熱測定が可能となった。この手法により、降温についても成形加工時の急冷条件を凌駕することができ、成形加工時と同様な熱・温度条件下での測定が実現できることとなった。超高速熱測定を用いた研究は、世界的にも急速に進展してきており、定量的な活用法の確立が待たれていた。基礎学術の観点からも、得られる折り畳み鎖結晶の準安定性のために、結晶性高分子に関する全ての熱力学的研究の基礎となるべき伸びきり鎖結晶の平衡融点が、実は未だに非常に限られた高分子（例えば最も単純な分子構造をもつポリエチレン）でのみ決定されているに過ぎない、という現状があった。平衡融点の決定には、超高速熱測定による折り畳み鎖結晶の融点の決定だけでは不十分であり、高分子の折り畳み鎖ラメラ結晶が形成する高次構造（ラメラの厚さ）の決定も同時に必要とされる。短時間で結晶化が完了する急冷結晶化物において、結晶ラメラ厚を決定するためには、急冷温度ジャンプ時の小角散乱法による測定・解析が重要となる。そこで、熱測定法、散乱法等の組み合わせによる研究手法の確立が待たれていた。

我々は熱測定法に加え、散乱・回折法、顕微鏡法による結晶化と融解のキネティクス研究をこれまで長年に渡り行ってきた。熱測定法による融解キネティクス解析については独自の新たな手法を提案していた。また従来困難とされてきた融解過程の顕微鏡法による直接観察にも成功し、折り畳み鎖高分子結晶の融解過程が再結晶化や再組織化過程と競合関係にあることで他の物質では見られない非常にユニークな過程であることを明らかにしてきた。

2. 研究の目的

本研究では、近年進展の著しい超高速熱測定法と、X線小角散乱法や顕微鏡法を用いた高次構造解析を組み合わせることで、高分子結晶化・融解の非平衡キネティクスを定量的に解析できる手法を確立し、これまで解析が困難であった高過冷却下で作成した安定性の低い低温結晶化物の融点など、平衡・非平衡物性の評価に必要とされる物性量決定の標準手法を確立するため、以下を目的とする。

(1) 成形加工条件を含む広い結晶化温度領域で作成した高分子結晶について、超高速熱測定装置による超高速昇温下での融解キネティクスを明らかにする。超高速昇温により再結晶化・再組織化が抑制され、過加熱下での純粋な融解キネティクスの計測・解析が可能となる。また超高速降温により、ミリ秒オーダーで結晶化が完了する高過冷却下での安定性の低い結晶試料作成を行うことが可能となる。

(2) 高速温度ジャンプが可能な温度セルを開発し、高過冷却下での結晶化直後の高次構造をX線小角散乱によるその場測定で明らかにする。

(3) 超高速熱測定装置チップセンサー上で10ms程度の温度ジャンプ後に等温結晶化を行い、上の温度ジャンプセルでは到達不可能な高過冷却下で作成した結晶について、X線小角散乱により、その高次構造（結晶ラメラ厚）を決定する。

(4) これらの手法により得られる結果を組み合わせることで、高分子結晶の平衡融点、すなわち伸びきり鎖結晶融点、を含む結晶性高分子材料の平衡・非平衡物性値を決定する手法を確立する。

3. 研究の方法

(1) 超高速熱測定装置を用いることで成形加工条件を含む広い結晶化温度領域で作成した高分子結晶について、以下の手法に基づく超高速熱測定法により、融解キネティクスを計測・解析し、昇温速度ゼロでの折り畳み鎖結晶の平衡融点を決定する。

高分子微結晶の融解キネティクスについて昇温速度依存性を解析する。従来法では毎分数百°C程度の昇温速度に限られていたため、これまで研究は対象試料が再結晶化・再組織化を無視できる程度に安定な高温結晶化物や高温アニール物に限られていたが、その解析結果では、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我々は提案し、 ΔT_{shift} の 0.5 乗以下 ($z < 1/2$) の冪乗での昇温速度依存性が、融解速度の過加熱度 ΔT に対する 1 乗以上の依存性 ($y > 1$) によって決定されることを示していた。

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

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

なお、厚く量の多い試料では、熱遅れによるシフトも考慮する必要があるが、冪指数 z を実効的な指数と捉えることで、その影響も含めて評価することができる。

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熔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。高過冷却下で形成された安定性の低い折り畳み鎖微結晶でも同様の昇温速度依存性となるのかどうかも含めて検討する。

(2) 高速温度ジャンプセルおよび超高速熱測定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、小角 X 線散乱プロファイル $I_{\text{abs}}(s)$ 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。

$$K(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} 2\pi s^2 I_{\text{abs}}(s) e^{2\pi i s \cdot z} ds$$

また、X 線広角回折により結晶の完全性を評価する。その際には以下の Scherrer の式を用いて回折ピークの半値幅 β_{WAXD} から微結晶サイズ D_{WAXD} を評価する。

$$D_{\text{WAXD}} = 0.9\lambda / \beta_{\text{WAXD}} \cos \theta$$

高速温度ジャンプセルでは結晶化のその場測定を行い、ラボ測定に加え、放射光施設 (九州シンクロトロン光研究センター) を用いた短時間測定を行う。チップセンサーは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 (すなわち伸びきり鎖結晶の融点) T_M^0 、熔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。

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

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

$$\text{Gibbs-Thomson 法 (結晶化温度) } T_c - T_M^0 = -\gamma C/d_c \text{ with } C = 2\sigma_e T_M^0 / \Delta h_f$$

ただし、 Δh_f は融解熱を表す。

(4) 超高速熱測定装置チップセンサー上での等温結晶化を光学顕微鏡法により直接観察することで微結晶集合体である球晶成長速度の実測を行う。また、電子顕微鏡法による高次構造観察も行う。

(5) 以上の手法により得られる結果の整合性を検証し、高分子結晶の平衡融点、すなわち伸びきり鎖結晶融点、ラメラ厚化係数、高分子鎖折り畳み面の界面自由エネルギーなど、結晶性高分子材料の平衡・非平衡物性値を決定する手法を確立する。

4. 研究成果

超高速熱測定法と、温度ジャンプにより作成した試料の高次構造解析とを併用し、高分子の結晶化と融解の平衡・非平衡物性についての定量的な解析を行った。以下に特筆する成果を記す。

(1) 超高速チップ熱測定装置で、広い温度領域で結晶化させた高分子結晶の融解について、上記の手法により、そのキネティクスを計測・解析し、折り畳み鎖結晶の平衡融点の決定法を確立した。本研究での超高速温度ジャンプにより高過冷却下で作成した安定性の低いポリエチレン結晶では、融解キネティクスの指標が $z \sim 1$, $y \sim 0$ となることが明らかになった。これは、過加熱状態になった瞬間に融解速度が上限値に達したことを意味し、極限の融解機構を高分子系で見いだしたことに相当する。

(2) 温度ジャンプホットステージを用いた従来法による急冷試料作成法に加えて、超高速熱測定装置のチップセンサー上での 10ms 程度の温度ジャンプにより、深い過冷却度域で結晶化させることで、高分子鎖の折り畳み周期と結晶の安定性を系統的に大きく変化させた試料を作成することに成功した。検討した高分子は以下の通りである：高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレンホモポリマー、プロピレンとエチレンのランダムコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミド 9,2, ポリアミド MOMD, 2, ポリエチレンテレフタレート。得られた試料について、X 線小角散乱、広角回折、顕微鏡法により、ラメラ結晶厚等の高次構造、結晶内の乱れ、等温結晶化時の結晶化速度の決定などの解析を行うことができた。特に、チップセンサー上の微小試料でも、X 線小角散乱の自己相関関数による解析により、ラメラ厚など積層構造長の決定が可能であることを示すことができた。また、その場測定の結果、ラメラ結晶厚や結晶の完全性は、等温保持時間の対数に依存して、より安定な状態へと変化していくことが確認された。さらに、結晶化速度の T_c 依存性が広い過冷却度範囲で議論可能となった。

(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 との相関を見る従来法である Gibbs-Thomson 法や Hoffman-Weeks 法に加え、新たな手法として以下の Thermal Gibbs-Thomson 法を提案し、有力な手法であることをポリフッ化ビニリデンとポリエチレンについて証明した。

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 次結晶化後の T_c での等温保持時にも更なる結晶化 (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

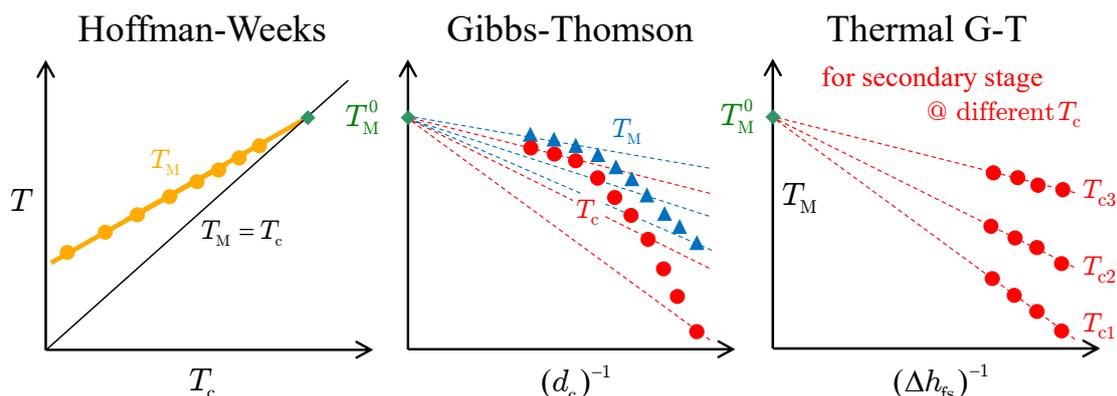
ら知られていた。このとき、Gibbs-Thomson 法から、以下の関係が得られる。

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

ただし、 L は結晶-非晶積層構造の長周期を表す。そこで、2次結晶化に伴う融点 T_M と結晶完全性の向上による融解熱 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 を決定できる新たな解析法となる。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、X線小角散乱法で得られる長周期 L を用いれば、傾き C' から σ_e も決まる。

ポリフッ化ビニリデンとポリエチレンで実証された3つの手法で用いられるプロットの概略を下図に示す。まず 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倍までに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た。一方、Gibbs-Thomson プロットが同様に直線に乗れば、y-切片が 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 が T_c に依存するとして説明できる。そのような依存性は、他の種類の測定では提案されていたが Gibbs-Thomson プロットでは全く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での2次結晶化で直線に乗り、y-切片から求まる T_M^0 は従来法の結果と良く一致した。また直線の傾斜の T_c 依存性は Gibbs-Thomson プロットと同様に $C' = 2\sigma_e T_M^0/L$ 内の σ_e の T_c 依存性として説明できた。以上の結果について、 T_M^0 、 T_c に依存する σ_e 、共に3つのプロットの結果が整合していることを示すことができた。

(4) 以上のように、我々が新たに提案した Thermal Gibbs-Thomson 法を含むこれらの手法により得られる結果を組み合わせることで、高分子結晶の平衡融点、すなわち伸びり鎖結晶融点、ラメラ厚化係数、高分子鎖折り畳み面の界面自由エネルギーなど、結晶性高分子材料の平衡・非平衡物性値を決定する手法を確立することができた。



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

① [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", *Crystal Growth & Design*, **19**, 2019, 2493-2502. 査読有

DOI: 10.1021/acs.cgd.9b00209

② [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", *Polymer*, **169**, 2019, 11-20. 査読有

DOI: 10.1016/j.polymer.2019.02.017

③ [A. Toda, K. Taguchi, K. Nozaki](#), "Fast limiting behavior of the melting kinetics of polyethylene crystals examined by fast-scan calorimetry", *Thermochimica Acta*, in press. 査読有

④ [Y. Furushima C. Schick, A. Toda](#), "Crystallization, recrystallization, and melting of polymer crystals on heating and cooling examined with fast scanning calorimetry", *Polymer Crystallization*, **1**, 2018, e10005 (1-10). 査読有

DOI: 10.1002/pcr2.10005

⑤ [古島圭智, 戸田昭彦](#), 高速カロリメトリーを用いた高分子結晶の融解挙動の解析, *熱測定*, **45**, 2018, 106-111. 査読有

- ⑥ [A. Toda](#), [K. Taguchi](#), [K. Nozaki](#), T. Fukushima, H. Kaji, "Superheated Melting Kinetics of Metastable Chain-Folded Polymer Crystals", *Crystal Growth & Design*, **18**, 2018, 3637-3643. 査読有
DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00416
- ⑦ [A. Toda](#), R. Yamamura, [K. Taguchi](#), T. Fukushima, H. Kaji, "Kinetics of "melting" of sucrose crystals", *Crystal Growth & Design*, **18**, 2018, 2602-2608. 査読有
DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00234
- ⑧ Y. Furushima, B. Yang, [A. Toda](#), C. Schick, "Comment on "Re-exploring the double-melting behavior of semirigid-chain polymers with an in-situ combination of synchrotron nanofocus X-ray scattering and nanocalorimetry" by Ivanov et al. [Euro Polym J 81 (2016) 598-606]", *Euro. Polym. J.*, **94**, 2017, 511-516. 査読有
DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.05.006
- ⑨ Y. Furushima, S. Kumazawa, H. Umetsu, [A. Toda](#), E. Zhuravlev, A. Wurm, C. Schick, "Crystallization kinetics of poly(butylene terephthalate) and its talc composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 2017, 44739 (1-11). 査読有
DOI: 10.1002/app.44739
- ⑩ Y. Furushima, S. Kumazawa, H. Umetsu, [A. Toda](#), E. Zhuravlev C. Schick, "Melting and recrystallization kinetics of poly(butylene terephthalate)", *Polymer*, **109**, 2017, 307-314. 査読有
DOI: 10.1016/j.polymer.2016.12.053

[学会発表] (計 12 件)

- ① [A. Toda](#), "Utilizing fast-scan calorimetry on polymer crystallization and melting with Gibbs-Thomson, Hoffman-Weeks, and Thermal Gibbs-Thomson plots", 2018 MRS Fall Meeting (招待講演) (国際学会 USA)
- ② [A. Toda](#), "Crystallization & Melting of Polymers Examined by Fast-scan DSC & SAX", 2018 Workshop on Advanced Thermal Analysis (招待講演) (国際学会 China)
- ③ [A. Toda](#), "Fast-scanning calorimetry on the crystallization and melting of polymer crystals", Joint Meeting of the International Conference on Chemical Thermodynamics 2018 & 73th North American Calorimetry Conference (招待講演) (国際学会 USA)
- ④ [A. Toda](#), [K. Taguchi](#), [K. Nozaki](#), "Crystallization and melting of chain-folded polymer crystals examined by fast-scan calorimetry", 13th International Symposium of Polymer Physics, 2018 (招待講演) (国際学会 China)
- ⑤ [野崎浩二](#), "高分子の結晶化・融解挙動に関する研究における構造形成のその場観察の必要", 第 32 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム企画講演『九州・山口から発信する放射光の利用』2019 (招待講演) (福岡)
- ⑥ [戸田昭彦](#), "超高速 DSC でみる高分子結晶の融解", 高分子加工技術研究会 第 87 回例会 2017 (招待講演) (東京)
- ⑦ [戸田昭彦](#), "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", 日本物理学会 2017 年秋季大会 2017 (招待講演) (岩手)
- ⑧ [戸田昭彦](#), "高分子結晶の融解機構", 第 65 回高分子学会年次大会 2016 (招待講演) (神戸)
- ⑨ [A. Toda](#), "Melting kinetics of polymer crystals examined by fast-scan DSC", International Workshop on Advanced Thermal Analysis, 2016 (招待講演) (国際学会 China)
- ⑩ [A. Toda](#), Plenary Lecture of NATAS Award in Thermal Analysis "Melting Kinetics of Polymer Crystals Examined by Fast-Scan DSC", International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry Congress 2016 (招待講演) (国際学会 USA)
- ⑪ [A. Toda](#), "Modeling of Melting Kinetics Examined by Differential Scanning Calorimetry", Joint Meeting of The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis and The Calorimetry Conference 2016 (招待講演) (国際学会 USA)

⑫ A. Toda, "Melting kinetics of polymer crystals", 14th Lahnwitzseminar on Calorimetry 2016 (招待講演) (国際学会 Germany)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：田口 健

ローマ字氏名：(TAGUCHI, ken)

所属研究機関名：広島大学

部局名：大学院総合科学研究科

職名：准教授

研究者番号 (8桁)：60346046

(2) 研究分担者

研究分担者氏名：野崎 浩二

ローマ字氏名：(NOZAKI, koji)

所属研究機関名：山口大学

部局名：大学院創成科学研究科

職名：教授

研究者番号 (8桁)：80253136