

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550245

研究課題名(和文) 高分子結晶融解キネティクス

研究課題名(英文) Melting Kinetics of Polymer Crystals

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) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：結晶性高分子材料の耐熱性を決定する融解についての測定・解析手法を確立するため、融解キネティクスにアプローチした。高性能化・高機能化が期待される汎用結晶性高分子のアイソタクティック・ポリプロピレンとポリエチレンについて、融解途中の再組織化の影響を取り除くため、1万 /秒までの超高速昇温法による熱測定法を取り入れ、定量的なキネティクス評価に基づく、平衡融点決定法の提案とその実証を行うことができた。

研究成果の概要(英文)：We have made an approach to the melting kinetics of polymer crystals in order to establish the measurement and analysis methods of the crystal melting, which determines the heat resistance of crystalline polymeric materials. In particular, we have examined isotactic polypropylene and polyethylene, which are required further improvements of the properties and functionalities. In order to remove the influence of re-organization on melting, we have examined the melting behaviors by means of ultra-fast-heating thermal analysis up to 10,000K/s. Based on the quantitative evaluation of the melting kinetics, we have successfully proposed the determination method of the equilibrium melting point and experimentally confirmed the applicability.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子 結晶 融解 キネティクス

## 1. 研究開始当初の背景

結晶性高分子は折り畳まれた分子鎖によるラメラ微結晶の積層構造をその特徴的な構造とする。溶融体からの結晶化により、ラメラ晶は球晶と呼ばれる集合体を形成する。球晶の融解は、サブ  $\mu\text{m}$  スケールの個々の微結晶の融解として起こる。このため融解は、顕微鏡等による直接観察には向かない現象とされてきた。

融解温度領域における高分子結晶の構造変化に関する知見は、高分子材料の構造制御、特に耐熱性向上を図る上で非常に重要である。従来から多用されてきた手法は、熱測定等による全結晶化度変化の測定であり、最も一般的な手法である定速昇温による DSC 法で見られる融解過程は、数十 $^{\circ}\text{C}$ にも及ぶ広い融解域に渡り、準安定なラメラ微結晶の再結晶化・再組織化が並行して起こる非常に複雑な過程であることが知られている。

代表者は、定速昇温 DSC 法および 1990 年代に開発された温度変調(T-M)DSC 法により、十分熱処理を行った安定な高分子結晶に関して、その融解過程の研究を行ってきた。その結果、融解速度が強い過加熱度依存性をもつことが明らかになった (Toda et al., *Polymer*, 2002, 43, 1667-1679)。これは、過加熱なしに瞬時に完了すると考えられてきた融解現象について、常識を覆す発見であった。また、従来困難とされてきた顕微鏡法による結晶融解過程の観察にも成功し、高分子結晶に特徴的な強い過加熱度依存性をもつ融解キネティクスを肯定的に確認した(Toda et al., *Macromolecules*, 2008, 41, 120-127)。

一方、熱測定法に関して、近年の微細加工技術の進展により、マイクロチップを用いた極微試料による 10,000 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  程度までの超高速昇温が可能となった新たな熱測定法が開発され、高分子結晶融解過程研究の進展が期待される状況にあった。

今回対象とする高分子であるアイソタクティック・ポリプロピレンやポリエチレンは、安価で成形しやすい汎用結晶性高分子材料であり、特に高性能高分子材料としても多方面への展開可能性が期待されている材料である。

## 2. 研究の目的

上記背景のもと、本研究では、高分子結晶に特徴的な強い過加熱度依存性をもつ融解機構を解明し、その測定・解析手法を確立することを目的とした。特に近年、高性能化・高機能化が期待されている汎用結晶性高分子材料であるアイソタクティック・ポリプロピレンやポリエチレンの融解温度領域でのキネティクスを含む動的過程を明らかにする。

アイソタクティック・ポリプロピレン結晶の熱的安定性は、分子自身のタクティシティや分子量により大きく影響される。また、いくつかの結晶多形が存在し、耐熱特性も異なるが、再結晶化・再組織化に阻まれて、融解

の詳細な過程は未解明のままである。本研究では、タクティシティ、分子量の調整されたアイソタクティック・ポリプロピレンや、より単純な構造をもつ結晶性高分子であるポリエチレンについて検討を行い、高分子結晶融解キネティクスの違いを明らかにし、さらには準安定状態にある高分子結晶の平衡融点を決定する手法の確立を目指す。

## 3. 研究の方法

nm スケールの周期で分子鎖が折り畳まれ、板状に結晶化する高分子では、結晶厚さや分子量、タクティシティの分布に依存する Gibbs-Thomson 効果による融点降下のため、融解温度が幅広い温度域をもち、さらに板状微結晶の準安定性のため、融解を計測する目的で昇温している途中にも再結晶化・再組織化が並行して起こり、非常に複雑な現象となる。これまで、再結晶化・再組織化を押さえる方法として架橋などの工夫もなされてきたが、多くの研究では十分に熱処理された安定な結晶の融解過程のみが定量的な研究の対象であった。本研究では、マイクロチップを用いた極微試料により、10,000 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  程度まで超高速昇温することで、再結晶化・再組織化の時間的猶予を与えることなく、結晶化温度で形成された結晶を、そのままの状態で融かし、その結晶の融点を決定することを試みた。得られた融点は純粋に過加熱による効果のみで高温側にシフトすることになる。過加熱によるシフト量の昇温速度依存性は、代表者が従来から提案している融解キネティクスモデルによる以下の表式により定量的な評価が可能である。

$$T_{\text{peak}} = T_M + A\beta^z \quad (0 < z \leq 0.5) \quad (1)$$

ここで、 $T_{\text{peak}}$  は実測される融解ピーク温度、 $\beta$  は昇温速度、 $A$  と  $z$  はフィッティングパラメータであり、指数  $z$  は 0.5 以下となる。さらに  $T_M$  は昇温速度ゼロでの融解ピーク温度である。このモデルに基づき、昇温速度ゼロへと融解ピーク温度を外挿することで、過加熱度ゼロの状態での折り畳み鎖結晶 (すなわち結晶化温度で形成された結晶) の平衡融点が決定できることになる。このようにして得られた折り畳み鎖結晶の平衡融点  $T_M$  を結晶化温度  $T_c$  に対して (Hoffman-Weeks) プロット

$$T_M = (1/\gamma)T_c + [1 - (1/\gamma)]T_M^0 \quad (2)$$

することにより、伸びきり鎖結晶 (熱力学的に最安定な高分子結晶) の平衡融点  $T_M^0$  を決定できることになる。ただし、 $\gamma$  は結晶の臨界厚さからの厚化率因子 (定数) である。一方、伸びきり鎖結晶の平衡融点  $T_M^0$  は、折りたたみ鎖結晶の平衡融点  $T_M$  とその結晶厚さ  $d_c$  との相関をみる Gibbs-Thomson プロット

$$T_M = T_M^0 [1 - (2\sigma_e / \Delta h_f)(1/d_c)] \quad (3)$$

を行うことでも、 $d_c \rightarrow \infty$  へと外挿することで決定できることが知られている。ただし、 $\sigma_e$  は折り畳み部分の表面自由エネルギー、 $\Delta h_f$

は融解熱である。そこで、小角X線散乱法を用いて決定したラメラ厚を用い、Gibbs-Thomson, Hoffman-Weeks の両手法で得られた平衡融点を比較検討した。さらに、Gibbs-Thomson 法では、(3)式の  $d_c$  依存性から  $\sigma_e$  の決定も可能となる。 $\sigma_e$  は、結晶成長速度  $V$  の解析

$$V \propto \eta_T^{-1} \exp[-(2b\sigma_e T_M^0 / k_B \Delta h_f)(1/T\Delta T)] \quad (4)$$

からも評価可能である。ただし、 $\eta_T^{-1}$  は粘度の温度依存性の逆数、 $b$  は結晶単位システムの厚さ、 $\sigma$  は結晶側面の表面自由エネルギー、 $k_B$  は Boltzmann 定数、 $\Delta T$  は過冷度である。そこで、両手法により得られた  $\sigma_e$  の比較検討も行った。

#### 4. 研究成果

(1) アイソタクティック・ポリプロピレンにおける融解キネティクス、平衡融点決定：再結晶化・再組織化の評価、Hoffman-Weeks 法

従来法熱測定 (DSC) では、定速昇温速度は 200°C/分程度までに制限されていた。超高速昇温法により、従来法 DSC では見られなかった新たな融解ピークがより低温側に出現し、高速になるほど大きく発達することが確認された。同時に従来法で見られていた融解ピークは高速になるほど小さくなり消滅した。この結果から、従来法で見られた高温側ピークは元々の結晶が昇温時の (融解-再結晶化を含む) 再組織化を経た後に融解したものであり、超高速昇温法で見られる低温側の新たな融解ピークが元々の結晶の融解ピークであることが明らかになった。このように超高速昇温により再組織化の効果を抑えることに成功し、結晶化温度で形成されたそのままの結晶の融点が測定可能となった。

得られた2種類の融点ピークについて、(1)式に基づく融解キネティクス解析を行ったところ、昇温時の再組織化を経た後に融解した場合の指数  $\beta$  は 0.23 程度となり、十分熱処理をした安定な結晶の指数と良く一致した。一方、元々の結晶の融解時の指数は 0.5 程度となり、結晶のでき方によって指数、すなわち融解キネティクスが質的に異なることが初めて明らかになった。また、Hoffman-Weeks プロットは、 $\beta \rightarrow 0$  へと外挿された  $T_M$  を用いることにより、超高速法、従来法での昇温条件によらないマスターカーブとして整理できた。

(2) ポリエチレンにおける融解キネティクス、平衡融点決定：Hoffman-Weeks 法、Gibbs-Thomson 法、表面自由エネルギー

アイソタクティック・ポリプロピレンの融解では、再組織化による複数ピークの出現により、その解釈が複雑になった。そこで、より単純な構造をもつポリエチレンにおける融解過程を検討した。ポリエチレンの場合、従来法、超高速法共に融解ピークは1つであった。しかし、より安定性の低い低温結晶化

物では、両手法共に定速昇温で再組織化による融点上昇が確認された。従来法では安定性の高い高温結晶化物、超高速法では高速昇温で得られた融点ピークについて融解キネティクス解析を行った。その結果、アイソタクティック・ポリプロピレンと同様に結晶化条件による指数  $\beta$  の系統的な変化が確認され、不安定な低温結晶化物が活性化障壁をもたずに速やかに融解することがポリエチレンでも確認された。 $\beta \rightarrow 0$  へと外挿された  $T_M$  を用いた Hoffman-Weeks プロットは、(2)式から期待される直線に載り、厚化率因子  $\gamma$  が定数であることが見いだされた。直線の外挿値として  $T_M^0$  が 140°C 程度と決定され、伸びきり鎖結晶融点の文献値との良い一致が見られた。また、X線小角散乱法により決定された結晶厚さ  $d_c$  との相関をみる Gibbs-Thomson プロットによる  $T_M^0$  とも良く一致した。従来、Hoffman-Weeks プロットは  $T_M^0$  の簡便な決定法として多用されてきたが、再組織化による融点上昇のため、その信頼性は低いものとされてきた。本研究により、再組織化の時間的猶予を与えない超高速昇温を用いれば、再組織化の影響を免れた融点が決定できることが初めて示された。

厚化率因子  $\gamma$  は 2 に近い値となり、臨界厚さからちょうど 2 倍化された結晶が得られていることを意味している。ポリエチレンにおける結晶厚さの 2 倍化は長時間アニールにおいて従来から知られていた現象だが、本研究により 2 倍化が低温結晶化時にも非常に短時間で完了していることが初めて見いだされた。臨界厚さの 2 倍は、1 次核の厚さに相当し、1 次核、すなわち基盤の厚さまでは速やかに厚化していくことが示唆された。

融点  $T_M$  の Gibbs-Thomson プロット (melting line) と結晶化温度のプロット (crystallization line) との比較を行ったところ、2つの直線は、 $1/d_c \rightarrow 0$  ( $y$  切片) で交わることが示された。これは、今回用いたホモポリマーであるポリエチレンでは、結晶化時の構造が中間相ではなく結晶の融点で決められていることを意味している。

Gibbs-Thomson プロットの勾配から(3)式に基づき、折り畳み部分の表面自由エネルギー  $\sigma_e$  が決定できる。 $\sigma_e$  は結晶成長速度からも(4)式から決定できる。そこで両者の比較を行うため、多段温度ジャンプ高温ステージを用いた光学顕微鏡法によるその場観察を行い、結晶成長速度を決定した。両手法を用いて決定された  $\sigma_e$  は分子鎖の傾斜を考慮することによりよく一致し、高分子結晶化の標準モデルである Lauritzen-Hoffman モデルの有効性が確認できた。複数の異なる手法により平衡融点、表面自由エネルギーが同一の高分子物質について同時に精密に決定された例は極めて稀であり、本研究の独自性を示すことができた。

以上のアイソタクティック・ポリプロピレン、ポリエチレンにおける融解現象の検討で

示されたように、超高速昇温法を用いることによる再組織化の抑制によって、本研究の目的である結晶性高分子材料の結晶融解現象の精密測定とその定量的な評価・解析が行えることを明瞭に示すことができた。また、加えて、超高分子量ポリエチレンにおける融解挙動に関する国際共同研究も行った。これらの成果については国際会議での発表や海外の学術誌で公開することができた。さらには、超高速昇温法の解析の基礎となる、熱伝導遅れの評価も行っている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. A. Toda, K. Taguchi, K. Nozaki, M. Konishi, “Melting behaviors of polyethylene crystals: an application of fast-scan DSC”, 2014, *Polymer*, 印刷中 査読有.

2. A. Toda, M. Konishi, “An Evaluation of Thermal Lags of Fast-Scan Microchip DSC with Polymer Film Samples”, 2014, *Thermochim. Acta*, 印刷中 査読有.

3. 戸田昭彦, “熱測定による状態遷移過程のキネティクス解析手法の開発”, 2014, 熱測定, **41**, 10-16 査読有.

4. A. Toda, K. Taguchi, K. Sato, K. Nozaki, M. Maruyama, K. Tagashira, M. Konishi, “Melting kinetics of it-polypropylene crystals over wide heating rates”, 2013, *J. Therm. Anal. Calor.*, **113**, 1231-1237 DOI: 10.1007/s10973-012-2914-1 査読有.

5. A. Pandey, A. Toda, S. Rastogi, “Influence of amorphous component on melting of semi-crystalline polymers”, 2011, *Macromolecules*, **44**, 8042-8055, DOI: 10.1021/ma201797k 査読有.

[学会発表] (計 19 件)

1. A. Toda, K. Taguchi, K. Nozaki, M. Maruyama, K. Tagashira, M. Konishi  
Melting of polymer crystals  
The 11th International Symposium on Polymer Physics (招待講演)  
南京市 (中国)  
2014 年 06 月 08 日～2014 年 06 月 12 日 (発表確定)

2. A. Toda  
Melting kinetics of polymer crystals  
The 247th ACS National Meeting (招待講演)  
Dallas, USA  
2014 年 03 月 17 日

#### 3. 戸田昭彦

熱測定による結晶化・融解・相転移キネティクス解析  
物質構造解析研究会第 6 回討論会 (招待講演)  
山口大学 (山口市)  
2014 年 02 月 28 日

#### 4. 戸田昭彦

熱測定による状態遷移過程のキネティクス解析手法の開発  
第 49 回熱測定討論会 (招待講演)  
千葉工業大学津田沼キャンパス (習志野市)  
2013 年 10 月 31 日

5. 戸田昭彦, 田口健, 野崎浩二, 小西美鈴  
広範囲昇温速度によるポリエチレン結晶の融解キネティクス  
第 49 回熱測定討論会  
千葉工業大学津田沼キャンパス (習志野市)  
2013 年 10 月 31 日

6. 古島圭智, 高橋秀明, 石切山一彦, 戸田昭彦  
超高速走査 DSC によるナイロン 6 の融解挙動  
第 49 回熱測定討論会  
千葉工業大学津田沼キャンパス (習志野市)  
2013 年 10 月 31 日

7. A. Toda, K. Taguchi, K. Nozaki, M. Maruyama, K. Tagashira, M. Konishi  
Melting Kinetics of Polymer Crystals over wide heating rates  
The 5th International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials (招待講演)  
横浜情報文化センター (横浜市)  
2013 年 10 月 28 日

8. 戸田昭彦, 田口健, 安藤太貴, 前田祐欣, 野崎浩二, 丸山真範, 田頭克春, 小西美鈴  
高分子結晶の融液結晶化過程と融解  
第 62 回高分子討論会  
金沢大学角間キャンパス (金沢市)  
2013 年 09 月 11 日

9. 戸田昭彦, 田口健, 野崎浩二, 小西美鈴  
広範囲昇温速度によるポリエチレン結晶の融解キネティクス  
第 62 回高分子討論会  
金沢大学角間キャンパス (金沢市)  
2013 年 09 月 11 日

10. A. Toda, T. Ando, K. Taguchi, T. Yoshida, Y. Maeda, K. Nozaki, M. Maruyama, K. Tagashira, M. Konishi  
Melting Kinetics of iPP Crystals over Wide Heating Rates  
International Discussion Meeting on Polymer

Crystallization (IDMPC2013) in Kyoto, Japan,  
from June 30th to July 4th, 2013.  
コープイン京都 (京都市)  
2013年07月02日

11. Y. Maeda, K. Nozaki, A. Toda, M. Maruyama, K. Tagashira, T. Yamamoto  
Alpha1-Alpha2 Phase Transitions of Isotactic Polypropylene Crystals  
International Discussion Meeting on Polymer Crystallization (IDMPC2013) in Kyoto, Japan, from June 30th to July 4th, 2013.  
コープイン京都 (京都市)  
2013年07月02日

12. 戸田昭彦, 田口健, 吉田隆寛, 前田祐欣, 野崎浩二, 丸山真範, 田頭克春, 小西美鈴  
広範囲昇温速度による高分子結晶の融解キネティクス  
第62回高分子学会年次大会  
国立京都国際会館 (京都市)  
2013年05月30日

13. 前田祐欣, 野崎浩二, 戸田昭彦, 丸山真範, 田頭克春, 山本隆  
アイソタクチックポリプロピレン結晶の $\alpha 1$ - $\alpha 2$ 相転移: 最組織化の影響  
第62回高分子学会年次大会  
国立京都国際会館 (京都市)  
2013年05月29日

14. 戸田昭彦, 田口健, 吉田隆寛, 前田祐欣, 野崎浩二, 丸山真範, 田頭克春, 小西美鈴  
広範囲昇温速度によるポリプロピレン結晶の融解キネティクス  
第42回結晶成長国内会議  
2012年11月10日  
福岡市

15. 戸田昭彦, 田口健, 吉田隆寛, 前田祐欣, 野崎浩二, 丸山真範, 田頭克春, 小西美鈴  
広範囲昇温速度によるポリプロピレン結晶の融解キネティクス  
第61回高分子討論会  
2012年09月19日  
名古屋市

16. 前田祐欣, 野崎浩二, 戸田昭彦, 丸山真範, 田頭克春, 吉田隆寛, 山本隆  
アイソタクチックポリプロピレン結晶の $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移  
第61回高分子討論会  
2012年09月19日  
名古屋市

17. A. Toda, K. Taguchi, K. Sato, K. Nozaki, M. Maruyama, K. Tagashira, M. Konishi  
Melting Kinetics of Polymer Crystals over Wide Heating Rates  
The 15th International Congress on Thermal

Analysis and Calorimetry  
2012年08月24日  
Osaka, Japan

18. 佐藤香野, 野崎浩二, 戸田昭彦, 丸山真範, 田頭克春, 前田祐欣, 山本隆  
アイソタクチックポリプロピレンの $\alpha 1$ 相と $\alpha 2$ 相の秩序構造形成 IV  
第61回高分子学会年次大会  
2012年05月30日~2012年05月30日  
横浜市

19. 佐藤香野, 野崎浩二, 戸田昭彦, 田頭克春, 山本隆  
アイソタクチックポリプロピレンの $\alpha 1$ 相と $\alpha 2$ 相の秩序構造形成 III  
第60回高分子討論会  
岡山大学  
2011年09月29日

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

戸田 昭彦 (TODA AKIHIKO)  
広島大学・大学院総合科学研究科・教授  
研究者番号: 70201655