

Title	融解状態からの低温結晶化過程におけるポリエチレンの構造変化 : 赤外およびシンクロトロン放射 小角X線産卵の温度ジャンプ時間分解測定データに基づいて
Author(s)	田代, 孝二
Citation	大阪大学低温センターだより. 95 P.6-P.11
Issue Date	1996-07
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/11523
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

融解状態からの等温結晶化過程におけるポリエチレンの構造変化：赤外およびシンクロトロン放射小角X線散乱の温度ジャンプ時間分解測定データに基づいて

理学研究科 田代孝二 (内線5455)

E-mail: ktashiro@chem.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

スーパーマーケットでもらうポリ袋。あれはポリエチレン ($-\text{C}_2\text{H}_4-$)_nを熔融加工したものである。あの、なんの変哲もないポリエチレン袋の中(といっても買った商品のことではなく、ポリエチレンの中である)は、しかしながら、極めて複雑に結晶相、非晶相が集まり、高次組織を形成している。例えば、ポリエチレンをカバーガラスにのせ、メルトさせた後(融点は大体130℃)、室温までゆっくり冷却する。こうして得た試料を直交ニコル下の光学顕微鏡で見ると、図1のように、十字軍のシンボルマーク(マルテーゼクロス)に似たパターンを持つきれいな球形の集合組織が見られる。これを球晶という。球晶の中では薄い板状微結晶であるラメラが中心点から放射状に積み重なっており、その間を非晶状態の鎖が取り囲んでいる。ラメラは板面の法線方向と板面内とで屈折率が異なり、この光学的異方性のためにマルテーゼクロスが観察される。一枚のラメラの中は図2に示すように、平面ジグザグ形の分子鎖が100~200Åの長さでまっすぐに伸び(これをステム、茎という)、互いに平行充填されて、結晶格子を形作る。ラメラ表面は分子鎖の折れたたみのために一般には乱れている。すなわち一本の分子鎖の軌跡をたどると、まっすぐな分子鎖セグメントは一度ラメラ外に出、折れまがり、再び元の(あるいは他の)ラメラへ入り込む。これを折れたたみ現象という。この折れたたみ部分の構造については未だに明確なことはわかっていない。まっすぐな分子鎖セグメントであるステム同士は、ポリエチレンの場合、図2(b)に示したように、いわゆる斜方晶型のherringboneタイプの充填構造をとる。図2(a)を眺めたとき、何故にこのようなラメラ構造が形成されるのか、現象論的な議論あるいは分子動力学を含めたミクロスコピックな議論が現在も高分子物理の最も基本的な重要な問題のひとつとなされている。

熔融状態の分子鎖がランダムコイルの形をとることは中性子散乱実験を含む数多くのデータから明らかにされているが、では、どのような経過をたどって、このコイル状の分子鎖がラメラ構造へと変わっていくのか?頭の中で想像することは決して難しくはなく、ぐにゃぐにゃの分子鎖が次第に、部分的にまっすぐに伸び、互いに集合していくというイメージが浮かび上がる。しかし、このもっともらしい構造変化モデルが果たして正しいのであろうか?また、どれぐらいの速さで、そのような変化が起こるのか?実験的な証明はほとんどなされてこなかった。我々は高速時間分解測定可能な赤外および小角X線散乱装置を使って、この問題にチャレンジした。

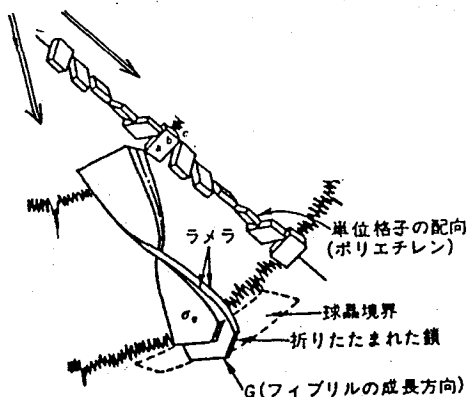
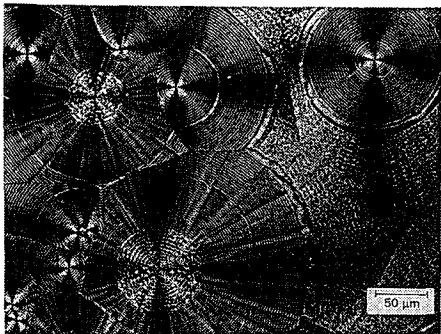


図1 ポリエチレン球晶の顕微鏡写真とラメラの配列模式図

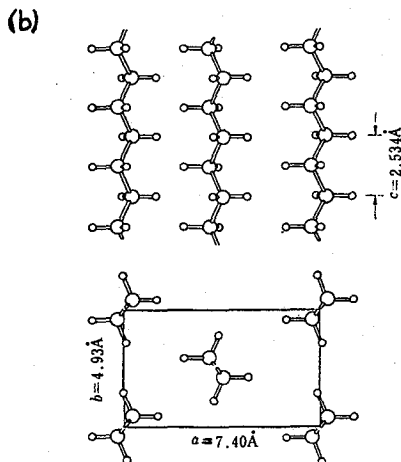
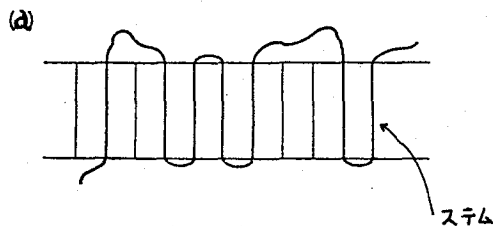


図2 (a)ラメラ中での分子鎖の充填模式図、(b)ポリエチレン結晶構造

2. 温度ジャンプ

実験は、熔融状態から所定の結晶化温度(T_c)まで試料温度を瞬間に変え、この一定の T_c において時間とともに起こる結晶化挙動を追跡していく、いわゆる温度ジャンプ法に基づいて行うことにした。この実験で最も大事な点は、いかに素早く温度をジャンプさせるか、そして、いかに安定に結晶化温度を保つか、また、いかに高速にしかもS/N比を上げてデータを集めるか、にあった。顕微鏡用の加熱セルなどを用いて、冷たい窒素ガスを急速にセル全体に導入し冷却を起こさせる方法があるが、試料部分の温度の降下は極めて遅く実用にならない。論文でよく見かける手法に、融点(mp)以上の温度 $T_1 (>mp)$ に加熱した熱浴の中にあらかじめ試料を保っておき、ある瞬間に温度 T_c の熱浴の中に試料を急速移動させる方法がある。我々も初めはそれを試みた。試料および試料ホルダーの熱容量が限りなく0に近いものであるならば、この方法により原理的には温度は瞬間的に T_1 から T_c へ変わるはずである。実際に試料の中に熱電対を埋め込み、試料温度の時間経過をたどってみるとexponential的に、つまり初めは速く、しかしそれ以降はゆっくりと下がっていき、とても「温度ジャンプ」と言えたものではない。試料の量、面積をできるだけ小さくすることによって、この温度降下はある程度は速くなる

が、それとても信号強度が弱くなりS/N比が下がるなどデータ測定上の制約がある。そこで、我々は、試料に軽く空気を吹き付け試料表面の熱を強制的に奪うことを行った。その結果、図3に示すように、極めて速く(600-1200 °C/分)温度を降下させることができるようになった。しかも、ジャンプ後の試料と熱浴との接触をできる限りよくするようにし、また熱浴のサイズを十分に大きくとった。こうすることにより、ジャンプ後の試料温度はおよそ0.2 °C程度の揺らぎで一定に保つことができた。

実際には、温度ジャンプ用赤外セルとX線散乱用のセルをこしらえた^{1,2)}。赤外用は図4(a)に示すように、試料を張り付けた金属ホルダーを上方のヒーターに接触させておき、ある瞬間に、電磁リレーを利用して下の金属板(Tc)まで試料ホルダーをジャンプさせる。このジャンプの間に軽く空気を吹き付けてやる。下のヒーター板にはマグネットを埋め込んであり、ジャンプした金属ホルダーはしっかりと板に束縛固定され、十分な安定性でもって一定温度に保持される。赤外測定では試料はおよそ10ミクロン程度の厚さで良く、しかも顕微鏡式の赤外分光器を利用することで、試料の大きさをサブミリサイズまで小さくできる。従って試料全体への熱伝導時間も極めて短く、シャープな温度変化を行うことができる。X線散乱測定用セルを図4(b)に示す。上方の円筒型ヒーターで融解させられた試料は、モーター駆動によって高速度で下の熱浴中に飛び込む。その途中の一定位置で一瞬間、試料ホルダーをストップさせ、圧縮空気を吹き付け、試料の強制冷却をおこない、次の瞬間に下に移動させる。試料内部の温度はXYレコーダーでモニターする。特に、こ

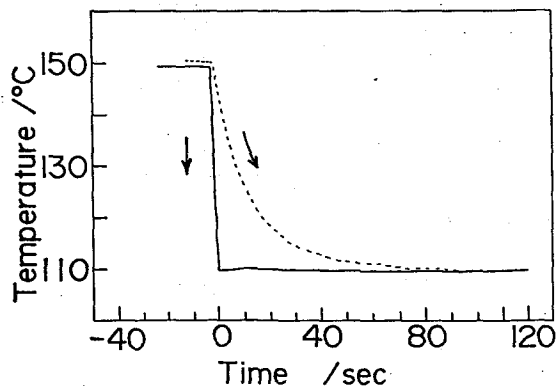


図3 温度ジャンプの様子。実線：空気の吹き付けあり、破線：吹き付けなし^{1,2)}

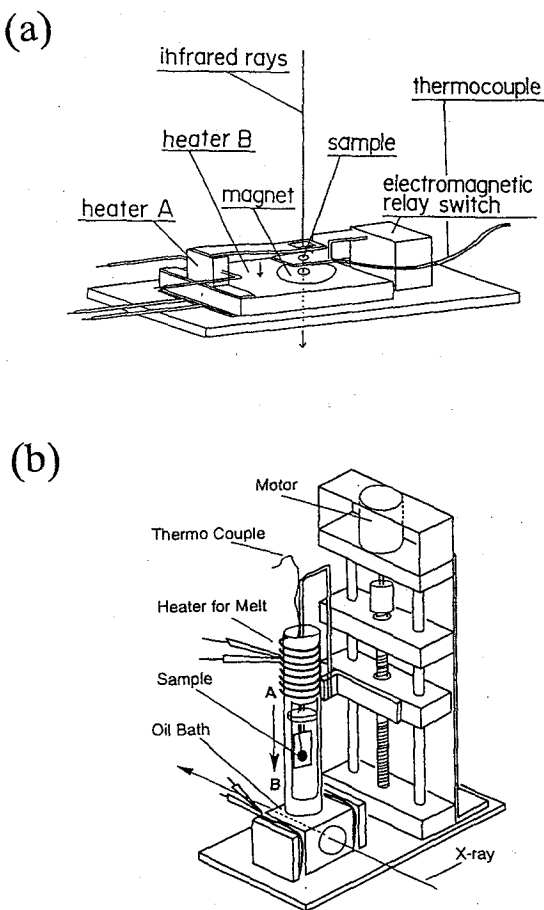


図4 温度ジャンプ用セル。(a)赤外測定用、(b)X線散乱測定用^{1,2)}

のX線用のジャンプセルはリモートコントロールによって稼働するようにしてある。というのも、実験は強力X線源としてシンクロトロン放射光を利用して行ったため、試料近辺には立ち入ることができないからである。赤外、X線いずれの測定も上記のように600—1200℃/分の速さの温度ジャンプができる。つまり、等温結晶化という一つの現象を、振動分光法とX線散乱法というまったく異なった視点から、ほぼ同程度のタイムスケールで眺めることが可能になったわけである。

赤外スペクトルの測定には高速スキャンフーリエ変換型分光器 (BioRad FTS60A/896) を用い、分解能 2 cm^{-1} 、約5秒間隔の時間分解測定を行った。また小角X線散乱測定は高エネルギー研究所フォトンファクトリーのビームライン10C酵素回折計の装置を使い、やはり5秒程度の間隔で測定を行った。

3. 赤外と小角X線散乱データの比較

図5はこうして測定した赤外バンド強度の時間変化を示したもので、各成分を波形分離し、面積強度をプロットしてある。ジャンプにおける過冷却度 (平衡融点—結晶化温度) は 5°C であった。先に我々はポリエチレンの秩序 (斜方晶) — 無秩序 (六方晶)

結晶相転移における分子鎖形態の変化を赤外、ラマン、X線散乱測定に基づいて検討し、分子鎖は完全平面ジグザグ形態から、トランスとゴーシュの統計的に入り組んだ乱れた形態 (Conformationally-disordered chains、CONDIS相) へ変化することを実験的に証明した³⁾。その場合、赤外およびラマンスペクトルにおいて、無秩序形態に特有なバンドを同定することができた。図5を眺めると、熔融状態からのジャンプの直後、これらのバンド (1352 、 1368 、 719 cm^{-1}) が出現、強度を増し、その後しばらくしてから、その強度の減少と規則的な斜方晶特有バンド (728 cm^{-1}) の出現、強度増加が見られる。さらに時間がたつと、斜方晶バンドの強度はより強くなっていった。すなわち等温結晶化過程においては、熔融状態のランダムコイル (トランス、ゴーシュの統計構造) が、まず、乱れた

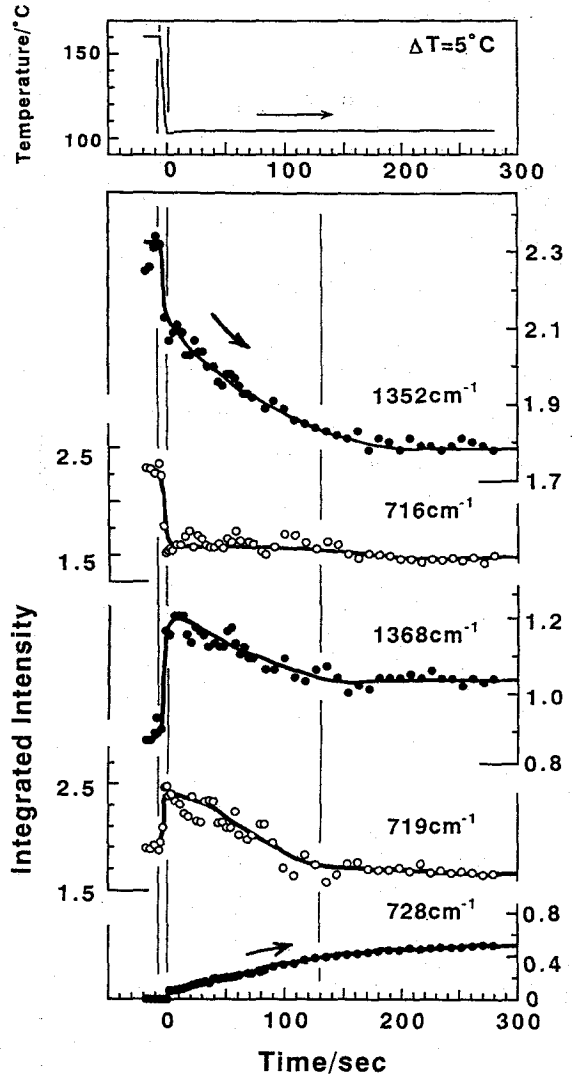


図5 ポリエチレンの等温結晶化過程における赤外バンド強度の時間依存性⁴⁾

トランス形態に姿を変え、さらに時間がたつとより規則的なトランス型ジグザグ分子鎖に変化していくことが読み取れる。図6は、この赤外データを小角X線散乱データと比較したもので、後者については測定角度全範囲についての強度の積分値（いわゆるインバリエント）をプロットしてある⁴⁾。このインバリエントは結晶化度の低い範囲では結晶化度に比例する。上で述べたCONDIS鎖が出現してくる時間範囲ではインバリエントは0であるが、CONDIS鎖が消失しはじめ規則的な分子鎖形態に変わっていく時点頃からおもむろに増加していく。すなわち、先に述べたように、メルトのランダムコイルから乱れたトランス鎖が生じ、それが規則化していくのではあるが、これは限られた小さい範囲（例えばクラスター）でしか起こっていない。このクラスターは時間が経つとともにより大きなドメインへと成長していき、その時点でどうにかX線で検知できるようになったと考えることができる。図7にこの構造変化の概念図を示した。こうして成長した微結晶は間に非晶部分を抱えているが、時間がさらに経つと、この非晶部分で（既存のラメラを核発生の基盤として）2次結晶化が起こり、よりスケールの大きな球晶へ成長していくと考えられる。

以上、述べてきたように、ポリエチレンの結晶化は、乱れたトランス型形態をもったセグメントの発生とそれに続いて起こる無秩序形態から秩序形態への変化を経由して次第に相として大きく成長していく機構が考えられる。この機構は初めに述べたように、極めて自然な（ある意味では常識的な）描像ではあ

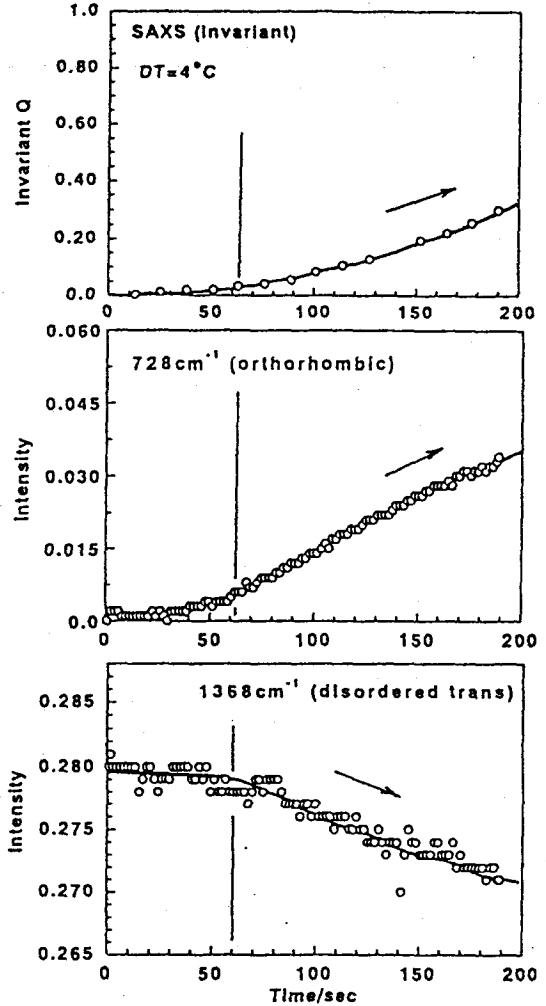


図6 ポリエチレンの等温結晶化過程における赤外バンド強度と小角X線散乱強度の時間依存性比較

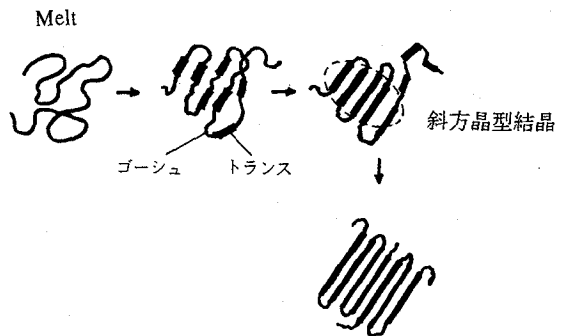


図7 ポリエチレンの結晶化初期過程の模式図

るが、しかし、この何でもないイメージが、これまで実験的にきっちり証明されてこなかったことに、むしろ著者は意外性を感じている。

参考文献

- 1) K.Tashiro, M. Izuchi, F.Kaneuchi, C.Jin, M.Kobayashi, and R.S.Stein, *Macromolecules*, **27**,1240(1994).
- 2) K.Tashiro, K.Imanishi, Y.Izumi, M.Kobyashi, K.Kobayashi, M.Satoh, and R.S.Stein, *Macromolecules*, **28**,8477(1995).
- 3) K.Tashiro, S.Sasaki, M.Kobayashi, *Macromolecules*, to be published.
- 4) K.Tashiro, S.Sasaki, M.Kobayashi, Y.Izumi, and K.Kobayashi, *Macromolecules*, to be published.