

結晶性高分子ポリブテン-1 の融解再結晶過程における
吸発熱曲線の X 線回折データからの再構成
Reconstruction of Calorimetric Curves from X-ray Diffraction Data during the
Melting-Recrystallization Process of Isotactic Poly(1-butene) in Form III

高橋 浩^{1*}, 島田健一郎², 山本雄三², 上原宏樹²
¹群馬大学工学研究科 (荒牧) 〒371-8510 前橋市荒牧 4-2
²群馬大学工学研究科 (桐生) 〒376-8515 桐生市天神町 1-5-1

1 はじめに

ある種の結晶性高分子の融解挙動を示差走査熱量計 (DSC) で調べると、2つ (それ以上の) 吸熱ピークの出現が観察される。このような高分子の複雑な熱挙動の理解には、熱の出入りに伴って起こる構造変化と熱的变化の相関を明らかにすることが不可欠である。本研究[1]では、昇温時に2つの異なる結晶相を経て融解に至る過程の構造変化と熱の関係を明らかにするために、X線データからDSC曲線を再構成する解析方法を確立することを目的とした。

試料には、温水パイプをはじめとして、広く工業材料として利用されているポリブテン-1(PB-1)を選んだ。PB-1は、結晶化条件に応じて幾つかの種類 (I、II、III型) の結晶を形成する。

2 実験

シクロヘキサン溶液から結晶化した III 型結晶のみを含む PB-1 を加熱すると、吸熱・発熱・吸熱プロセスを経て融解する。この融解過程の X 線回折・熱量同時測定を KEK-BL9C において行った。

3 結果および考察

図1に、同時測定で得られた DSC 曲線、小角 X 線回折像、広角 X 線回折像を左から順に横に並べて示した。この図から、小角領域に観察されるラメラ周期の温度依存性は、発熱が観察される温度を境に変化していることが分かる。広角領域では、はじめ III 型に対応する反射が観察され、温度上昇に伴い、

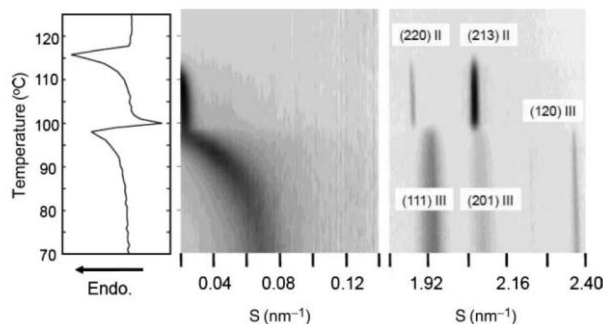


図1 同時測定で得られた PB-1 の DSC 曲線(左)、小角 X 線回折像(中)、および、広角 X 線回折像(右)。

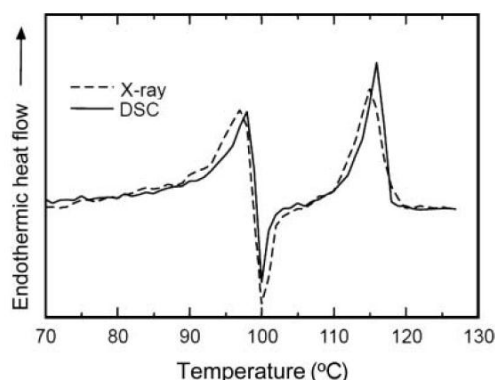


図2 PB-1 の実測 DSC 曲線 (実線) と X 線回折データから再構成した曲線 (破線) の比較。

その反射強度は減少し、代わりに II 型の結晶反射が出現した。X 線回折の結果から、以下の手順で DSC 曲線を再構築した。まず、広角の III 型、II 型、それぞれの X 線反射強度の温度依存性を温度で微分し、2つの曲線を求めた。この2つの曲線を、それぞれの結晶の融解エンタルピーの値を使って規格化し、足し合わせることで、X 線回折データからの再構成 DSC 曲線を得た。この曲線を、実測の DSC 曲線と比較したところ、1度以内の範囲で良い一致を示した (図2)。この解析から、III 型結晶の PB-1 は、昇温時、融解・再結晶を経て、II 型を形成した後に最終的な融解を起こすが、III 型が完全に融解した後に II 型が再結晶するのでなく、2つの現象は、ある程度同時進行することが明らかになった。

謝辞

PF の BL9C 担当スタッフの野村昌治教授、小山篤 前任技師のサポートに感謝する。本研究の一部は NEDO 産業技術研究助成事業の助成によってなされた。

参考文献

[1] H. Takahashi *et al.*, *J. Macromol.Sci.Phys.B* **51** (2012) 338.

* hirotakahashi@gunma-u.ac.jp