

# 水平方向の温度勾配下で結晶化させた ポリエチレングリコールの結晶ラメラの自発配向 Spontaneous Orientation of Crystalline Lamellae upon the Directional Crystallization of Poly(ethyleneglycol) under a Temperature Gradient

木村 剛, 佐々木 園, 櫻井 伸一

京工織大院バイオベースマテリアル、〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

## 1 はじめに

温度勾配は温度が場所によって連続的かつ直線的に変化する外場の一種であり、結晶性高分子を温度勾配下で結晶化させると、温度勾配に沿って連続的に結晶化温度の異なる系が成立する。このような系では、等温結晶化とは異なった結晶成長過程や高次構造を有することが期待できる。そこで、当研究室が開発した水平方向に精度よく温度勾配を付与することができる装置<sup>[1]</sup>を用いて、ポリエチレングリコール(PEG)を温度勾配下で結晶化させ、その結晶成長過程の偏光顕微鏡観察を行った。完全に結晶化させた後、結晶ラメラ構造の解析を小角 X 線散乱(SAXS)法によって行った。

## 2 実験

用いた試料は分子量  $2.0 \times 10^4$  (和光純薬)の PEG であり、DSC 測定で求めた融点は  $63.5^\circ\text{C}$  である。この試料を 3.0 mm の間隙中に詰め、この間に直線的な温度勾配を与えた(試料の厚さは 1.0 mm)。まず最初に、左右の温度を融点より十分に高い温度にして試料を完全に融解させた。その後、瞬時に高温側が  $60^\circ\text{C}$ 、低温側が  $40^\circ\text{C}$  になるように試料の左右の温度を再設定し、この状態を 90 分間保持した。この間、偏光顕微鏡観察を行った。最後に、氷水中で急冷した。結晶ラメラの配向状態の解析は高エネルギー加速器研究機構の BL-6A と 9C で 2 次元小角 X 線散乱測定(2d-SAXS)によって行った。具体的には、温度勾配方向に X 線ビーム(ビームの直径は 0.50 mm)の入射位置を 0.12 mm ずつずらせながら室温で測定を行った。

## 3 結果および考察

Fig.1 は低温側から、(a) 0.48 mm, (b) 2.04 mm の位置に X 線ビームを入射して測定した結果である。これらの位置での熱処理(結晶化)温度はそれぞれ、(a)  $43.3^\circ\text{C}$ , (b)  $54.3^\circ\text{C}$  に対応する。 $q$  は散乱ベクトルの大きさであり、 $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$  で定義される。 $\lambda$  は X 線の波長、 $\theta$  は散乱角である。Fig.1(a)(b)で子午線方向付近の 1 つの方向に散乱が集中していることがわかる。この散乱は結晶ラメラの長周期に起因しているため、結晶ラメラが温度勾配方向に配向しているといえる。結晶ラメラの配向傾向を議論するため Fig.1 の結果から配向度と配向角を求めた(Fig.2)。Fig.2 の曲線はビームの広がり考慮して求

めた真の配向係数である。Fig.2 から、結晶化温度が  $50^\circ\text{C}$  以下では、結晶化温度が高温側になるにつれて結晶ラメラがより高度に配向すること、及び、結晶ラメラは温度勾配に対して完全に平行ではないことがわかった。一方、結晶化温度が  $50^\circ\text{C}$  以上では、結晶ラメラが高度に配向しており、配向角はほぼ  $90^\circ$  であること、すなわち結晶ラメラが温度勾配に対して平行に配向していることが明らかになった。Fig.3 は温度勾配を付与してからの経過時間 (a) 120 秒後、(b) 470 秒後、(c) 5400 秒後での偏光顕微鏡(クロスニコル)観察結果である。Fig.3(a) からわかるように、低温側( $40^\circ\text{C}$ )で核形成が起こり、放射状に結晶成長するが、温度勾配方向と垂直な方向への成長はやがて互いに衝突する。これに対して温度勾配に平行方向に成長しているラメラはそのまま成長を遂げることができる。そのため、高温側では温度勾配方向の成長が選択的に支配的になることがわかる。(Fig.3(b)と(c))。このような成長を模式的に図示したものが Fig.3(d)である。矢印は結晶ラメラの成長方向を示している。

## 参考文献

[1] 保田皓是, 山根宗昭, 山西弘樹, 山田康博, 櫻井伸一, 材料, 60, 57 (2011)

\*shin@kit.jp

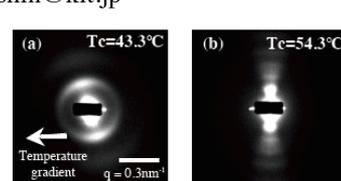


Fig.1 Results of 2d-SAXS measurements for polyethylene glycol crystallized under a horizontal temperature gradient. The position of the incident X-ray beam is (a) 0.48 mm, (b) 2.04 mm from the cooler sidewall, which corresponds to the temperature (a)  $43.3^\circ\text{C}$ , (b)  $54.3^\circ\text{C}$ , respectively.

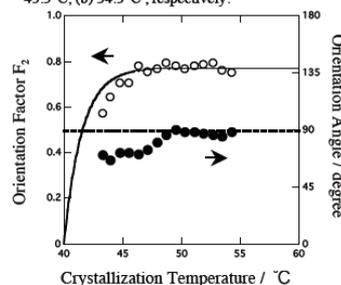


Fig.2 Orientation factor  $F_2$  (○), and the orientation angle (●) as a function of the crystallization temperature. The solid curve indicates the true value of  $F_2$ , which is obtained by deconvolution of the observed values.

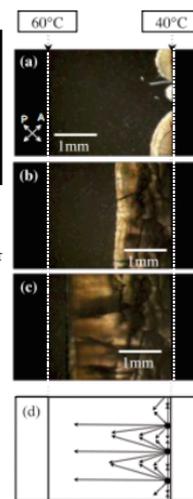


Fig.3 Polarizing optical microscopic images upon the directional crystallization of PEG sample in the horizontal temperature gradient (a) 120 sec, (b) 470 sec, (c) 5400 sec elapsed. (d) Schematic diagram for the growth of crystalline lamellae. Arrows indicate growth direction of the crystalline lamellae.