

2つの異なる結晶相を経て融解する高分子の熱融解曲線の X線回折データによる再構築

Reconstruction of Calorimetric Curves from X-ray Diffraction Data during the Melting-Recrystallization Process of Polymers

高橋 浩¹、島田健一郎^{1*}、山本雄三¹、上原宏樹¹

¹ 群馬大院工 * (株)クレハ(現所属)

【背景・目的】 高分子の複雑な熱挙動の理解には、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。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つ吸熱ピークの出現がしばしば観察される。これは融解・再結晶化過程であると解釈されてきているが、直接的に、構造変化と熱の放出・吸収の関係を詳細に比較した報告は数少ない。特に、融解後、別の結晶相が再結晶する系において(半)定量的に比較した研究は、我々が知る限りでは皆無である。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。

測定試料には、温水パイプをはじめとして、広く工業材料として使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)の結晶になる。

【実験方法】 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PB-1のX線回折・熱量同時測定をBL9Cにおいて行い、データを解析した。

【結果及び考察】 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た。広角領域には、はじめIII型に対応する反射のみが観察された。温度上昇に伴い、III型の反射強度は減少し、代わりにII型の結晶反射が現れた。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、実際の測定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。この比較解析の結果は、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はなく、2つの現象は、昇温時、同時進行することを示した。