その場観測法による繊維・フィルム中の高次構造形成過程に関する研究

In Situ Observation of Structure Formation in Fibers and Films

西 田 幸 次

1. はじめに

繊維やフィルムの内部には、様々な階層で高次構造が存在する。従来から、それらの精密な構造評価が繊維やフィルムの機能性の発現機構を知る上で科学的にも工業的にも重要な研究となってきたことは言うまでもない。成形加工終了後のみならず成形加工中の高次構造形成過程に立ち入って構造を評価することができれば、より多彩で有用な高次構造構築へのヒントが得られるものと期待される。結晶化、相分離、緩和などの構造変化の進行速度が遅く、かつ、急冷などにより構造変化を止めることが可能な場合には、成形加工中に適度な時間間隔で試料片をつまみ取りし、成形加工用の装置外で構造を評価することで、高次構造形成過程を追跡することが可能となる。簡便な方法ではあるが適用可能な対象は自ずと限定される。現実の繊維やフィルムの製造現場で材料がさらされているような流動、延伸、急冷、急加熱、浸漬処理などの条件下では構造変化の進行速度は速く、構造変化を止めることができない場合が多い。このような場合に重要となるのが文字通り、その場観測法である。

その場観測法を高次構造形成過程の研究に適用するに際して、観測手段(測定装置)の種類とは別に、試料環境の制御に関して次のような二つの立場が考えられる。一つは、実際の紡糸や製膜などの成形加工機(あるいはそれらの小型機)と観測手段とを組み合わせる研究の進め方である。この場合、まさに現実の成形加工過程で起こりつつあることをそのまま観測するわけであるから、その場観測法の理想型であるといえる。しかし、成形加工機が大型である場合が多く、もともと成形加工過程を観測するような構造にはなっていないので、それを可能とするには技術的に難易度の高いその場観測法である。一方、成形加工過程で試料が経験する流動、延伸、急冷といった高次構造の制御因子の中から一つないしは少数を抽出してパラメーター走査す

ることができるようにデザインされた試料環境制御の専用機を用いる研究の進め方がある。成形加工機を用いる場合のような高次構造形成過程の全体像を総合的に観測することは苦手となることもあるが、高次構造形成過程の主要因や目的に応じた最適化条件探索のためのパラメーター走査に適している。ここでは仮に、前者を「総合的その場観測法」、後者を「要素抽出型その場観測法」と呼ぶことにする。どちらから攻めるかは興味の対象に大きく依存するが、筆者の立場は要素抽出型その場観測法と言うことになる。どちらの手法がまさると言うものではなく、最終的に有益な高次構造制御にまで発展させるには車の両輪であり、また、互いに情報をフィードバックさせながら研究は発展してゆくものであろう。筆者らの研究グループでは剪断流動、ならびに、温度ジャンプ法を用いて繊維・フィルムに係る高次構造形成過程の研究を行ってきた。本稿では、これらのうち、その場観測法をサポートする温度ジャンプ型の試料温度制御装置の開発と、材料面からはアイソタクチックポリプロピレンのメゾ相形成過程を中心に紹介したい。

2. 温度ジャンプ型の試料温度制御装置の開発

ある試料環境制御機能を持った専用機へのニーズが高ければ市販機が登場する。それらを用いれば少なくとも実際の成形加工機を用いるよりは技術的にも予算的にも研究に着手し易い場合が多い。著者らの研究グループでも流動場からの結晶化の研究で、リンカム社の市販機である CSS-450 型剪断加熱装置にずいぶんお世話になってきた¹⁻³⁾。この装置は試料に与える温度と剪断条件をパラメーターとして走査しながら顕微鏡等の光学的観測や窓材を工夫することで X 線散乱にも用いることができるという多機能ぶりである。決して安価とは言えないが「流動場での結晶化」というテーマの重要性の証であろうか、この装置は国内外でかなり普及している。このようなメカ的に複雑な市販機が存在する一方で、温度を単純に速く変化させる装置に関しては、筆者が温度ジャンプ法を始めた頃には市販品が見あたらなかった。研究者個人レベルでは目的に応じて個々に工夫されていたものと察するが、「温度ジャンプとそれに続く等温過程」という最も基本的な試料環境制御機能を持った装置の市販品が無いことは意外であった。筆者の恩師である梶慶輔京都大学名誉教授の「スピノーダル分解的

KOJI NISHIDA

京都大学化学研究所 准教授 博士(工学)
〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄
Tel: 0774-38-3141 Fax: 0774-38-3146
E-mail: knishida@scl.kyoto-u.ac.jp
〈専門〉高分子電解質、高分子の結晶化、
研究用装置開発
〈趣味〉お祭り見物、スキー

な結晶化過程を視覚的に観察したい」という強い要請が、温度ジャンプ装置の開発のきっかけであった。所期の目的での研究は本誌の梶らの総説⁴⁾やその引用文献をご参照ください。以下に温度ジャンプ装置の概要を述べる。

従来市販されてきた試料温度を制御する装置は、数十℃/min 程度の一定の速度で加熱/冷却させ、所定の温度に精度よく保持するといった機能を持ったものが主流であった。これを用いることで、構造形成が比較的ゆっくりとおこる場合の等温過程や示差走査熱量測定(DSC)で行われるがごとくの等速度の加熱/冷却過程での光学的観測が可能となり、高次構造形成に関して得られる情報も多い。しかし、このタイプの装置では、繊維やフィルムの製造工程で高分子材料が経験するような急冷や急加熱(1000~10000℃/min)過程を再現することは難しく、結晶化速度の速い試料に対する深い過冷却状態での等温結晶化の観測や相分離の進行速度が速いスピノダル分解領域における混合系の観測などには対応しきれない場合が多い。スロープ状の温度変化ではなく階段状に近い形で試料の温度を変化させるには、あらかじめ温度の異なる熱浴を2つ用意しておき第一の熱浴から第二の熱浴へと試料を移動させる方法がすぐに思いつく。試料を熱処理する際にしばしば用いられる一般的な方法である。これに類した温度過程を光学的観測装置の試料ステージ上で再現することができれば目的を達することができる。例えば、熱浴に代えて観測窓を備えた金属製のヒートブロックを複数個用意し、それらの上を試料保持用の薄いガラス(測定装置の種類に応じてアルミ箔やカプトンフィルムなどに変更)にサンドイッチされた試料をスムーズにスライドさせる機構を作ればよい。その際の一般的な注意点は以下になる。1) 試料自身および試料を保持するガラスの熱容量を極力小さくする。2) 試料を保持したガラスとヒートブロックとの熱接触を良くする。3) 各ヒートブロック間でZ軸方向の高さ誤差を極力小さくする。図1は、このような考えに基づいて開発された温度ジャンプ型の試料温度制御装置である^{5,6)}。現在、リンカム社代理店のジャパンハイテック社よりLK-300型として入手できる。

図2は、我々の試作機を用いて220℃ から40℃ へ急冷させた場合の実測値である。保持ガラスを含む試料の熱容量に対してヒートブロックの熱容量が十分に大きいという

図1 温度ジャンプ型の試料温度制御装置 LK-300 型の外観

仮定が成り立てば、(1)式のような緩和型の理論式で試料の冷却挙動を現すことができる。

$$T(t) = (T_1 - T_2) \exp(-t / \tau_{\text{cool}}) + T_2 \quad (1)$$

ここで、 T_1 は急冷開始前の温度、 T_2 は目標の温度、 $T(t)$ は急冷開始から t 秒後の温度、 τ_{cool} は冷却に関する特性時間である。フィッティングから、この場合の τ_{cool} は約 0.45 秒と見積もられる。また、(1)式を微分して $t=0$ を代入することで、約 $-20000^\circ\text{C}/\text{min}$ という冷却の初期勾配が得られる。ここに示した τ_{cool} の値は目安であり、実際には保持ガラスの熱容量や試料とヒートブロックとの熱接触の良否などの条件に依存するので、詳細な温度変化過程の条件が必要な場合にはあらかじめ実測により τ_{cool} の値を求めておく必要がある。幸い、温度ジャンプの幅($T_1 - T_2$)を変化させても τ_{cool} の値はほとんど変化しない。

図2 温度ジャンプ型の試料温度制御装置を用いて急冷させた際の時間対温度曲線の例

観測したい現象の特性時間($\tau_{\text{characteristic}}$)、例えば、結晶化における誘導期(早い時間のデータにこだわらなければ半結晶化時間でもよい)に対して τ_{cool} の値が十分に小さいと考えられる場合には((2)式)、得たい情報に関して理想に近い等温実験を行うことが可能となる。

$$\tau_{\text{cool}} \ll \tau_{\text{characteristic}} \quad (2)$$

例えば、ポリ乳酸の結晶化の場合には、深い過冷却温度に至るまで(2)式を余裕で満足するので、広い温度範囲にわたり球晶成長速度を求めることができる⁷⁾。奥居先生らのグループでは、結晶化速度が速いポリプロピレンに対して、 α 型と β 型の球晶成長速度の違いを見分けるという巧妙な実験にも応用されている⁸⁾。

3. アイソタクチックポリプロピレンのメゾ相形成過程

温度ジャンプ型の試料温度制御装置の基本的な用途は上で述べた等温過程でのその場観察であるが、測定装置側の感度と時間分割性能が高ければ、1000~10000℃/min と

いった急冷過程中的のその場観測も可能である。アイソタクチックポリプロピレン(iPP)を熔融状態から氷水(0℃)を用いて急冷すると、メゾ相が形成する。iPPのメゾ相は工業的にスメチカ晶として知られるに重要な材料である。iPPを熔融状態から冷却させてメゾ相を形成させるには、冷却速度が数千℃/minといわれており⁹⁾、その形成過程のその場観測は、研究の題材として好適である。iPPのメゾ相は、無定形の構造を持つアタクチックポリプロピレンやiPPの溶融物と同様に巨視的には透明であるが、広角X線回折(WAXD)では明らかに異なった構造を示す。結晶化したiPPが多数の鋭い回折ピークを与え、また、無定形のPPが一の広幅のピーク(アモルファスハロー)を与えるのに対して、iPPのメゾ相は二つの広幅のピークを与えることを特徴とする¹⁰⁾。構造形成の前後で巨視的に透明でありながらWAXDによる構造が異なる2つの状態間の構造形成過程が如何なるものであるかは大変興味深い。しかも、通常感覚からすると一瞬といえるほどの間に起こる現象であり技術的にもチャレンジングな研究課題である。

3.1 急冷過程の光学顕微鏡によるその場観察

図3は、温度ジャンプ型の試料温度制御装置を用いて溶融状態のiPPを200℃から10℃へ急冷させた際の光学顕微鏡像の時間発展である。本装置内での10℃への冷却は、結晶化を完全に阻止してメゾ相のみを発生させるには若干温和な条件である。ある意味では失敗例であるが、結晶化とメゾ化とが全く異なるモルホロジーとして光学顕微鏡スケールで観察されることがよくわかる例である(結晶化を完全に阻止したメゾ化過程の例は次節のWAXDによる観測で示す)。1コマ目は冷却開始から0.5秒後の70℃付近を通過中の写真であるが、空間的に離散的に位置する球状のドメインが観察される。これは結晶化速度の速い温度領域を通過中に発生を阻止しきれなかった球晶と考えられる。また、サイズにも大小の分布があることから、それらの球晶の核は時間的にも散発的に発生したことを示している。2コマ目は冷却開始から0.75秒後の35℃付近を通過中の写真であるが、同時多発的なミクロンスケールでの激しい揺らぎが観察される。iPPがメゾ化する瞬間を捉えたものと考えているが、これが本当にメゾ化に由来するものであるかどうかは次節のWAXDによるその場観測で示される。ある構造が、あるいは、その構造への転移の様式が均一であるか不均一であるかをいうのは難しい問題である。揺らぎが観察されていることからそのスケールでは不均一な構造を示したともいえるが、球晶サイズのような大きなスケールから比較すると均一な構造と捉えることができる。3コマ目は冷却開始から1.0秒後の25℃付近を通過中の写真であるが、球晶が発生したと考えられる領域を除き透明である。すなわち、透明な溶融状態から透明なメゾ相に転移する間にはミクロンスケールでの激しい揺らぎを経ていることになる。

図3 アイソタクチックポリプロピレンの溶融状態からの急冷過程中的の光学顕微鏡写真、左から順に急冷開始後0.5秒(約70℃)、0.75秒(約35℃)、1.0秒(約25℃)

3.2 急冷過程の高速時分割X線回折によるその場観測

前節では、光学顕微鏡を用いてiPPの急冷過程におけるその場観察を行い、この空間スケールでの高次構造形成の様式が35℃付近を境に大きく異なることを見いだした。しかし、構造形成の様式の違いだけでは、それぞれが結晶化過程とメゾ化過程とに対応しているという直接の証拠にならない。そこで、広角X線回折(WAXD)を用いて二つの広幅のピークで特徴づけられるiPPメゾ相の形成過程を直接観測することにする。光学顕微鏡による観察結果から、メゾ化はおおよそ0.5秒以内の短い時間で完結する現象であると考えられる。したがって、その時間発展を観測するには相応の時分割性能が要求される。光学顕微鏡の場合、特別なハイスピードカメラを用いなくても民生品のビデオでさえ1/30秒の時分割性能を持っているが、ラボレベルのX線装置でこれに匹敵する時分割性能を得ることは望めない。急冷がメゾ化の必須条件であるため試料の厚さをおさえる必要があり散乱強度の面でもハンディーのある測定となることが予測されたが、高輝度のX線を発生させることができるアンジュレーターを備えたSPring-8のビームラインBL45XU¹¹⁾を用いることで実験を遂行した。図4(a)、および、(b)はそれぞれ200℃から80℃、および、200℃から-10℃への急冷過程中に測定した高速時分割WAXDの例である。80℃への急冷では結晶化のみが、一方、-10℃への急冷ではメゾ化のみが進行していることがわかる。図は示さないが、このような実験を120℃と-10℃との間で10℃間隔で行った。-10℃、および、0℃への急冷ではほとんどメゾ相のみが形成し、それ以上の温度への急冷では温度の上昇とともに結晶化が混在する傾向を示した。しかし、40℃以上の温度への急冷ではメゾ相を形成する傾向を示さず、結晶化のみが起こった。このWAXDの測定結果からメゾ相形成の上限温度が40℃と30℃の間にあることが判断でき、光学顕微鏡による観察とも矛盾しない。

ここで示した急冷過程における高速時分割WAXDと同

図4 アイソタクチックポリプロピレンの溶融状態からの急冷過程中の高速時分割X線回折、(a)200℃から80℃への急冷過程、(b)200℃から-10℃への急冷過程

様の測定を小角X線散乱(SAXS)でも行っているがそれについては別の機会に紹介したい。本稿ではiPPのメゾ相形成過程を題材として、急冷過程におけるその場観測法の主として技術的側面を紹介させていただいた。iPPのメゾ相の形成機構に関しては本誌の特集記事¹²⁾で紹介させていただいているのでご参照いただければ幸いです。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導くださいました梶慶輔京都大学名誉教授、ならびに、金谷利治教授に御礼申し上げます。共同研究者として下記の文献にお名前が記されている方々の他にも、梶研究室・金谷研究室をとおして数多くの卒業・在籍の学生諸氏からの協力を得ました。その

皆様に深く感謝いたします。また、高速時分割X線回折実験は、研究の目的をよく理解しそれに見合ったマシンアレンジメントをくださった理研播磨研の伊藤和輝博士の協力なくしては達成できなかったものである。研究を遂行するにあたり、NEDOの産業技術研究助成事業、ならびに、文部科学省の科学研究費補助金基盤研究(C)からの資金的援助をいただいた。技術的成果を発掘し、使い勝手を考慮した改良を行い、装置を市販化という形にくださったジャパンハイテック株式会社の岩猿剛政様、藤本修三様に御礼申し上げます。市販装置はユーザーあってこそのものであります。産学のユーザーの皆様に感謝し、研究のご発展をお祈り申し上げます。

参考文献

- 1) Y. Ogino, H. Fukushima, N. Takahashi, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, *Macromolecules* **39**, 7617 (2006).
- 2) 金谷利治、松葉豪、西田幸次、*繊維学会誌(繊維と工業)*、**63**, 58 (2007).
- 3) Y. Hayashi, G. Matsuba, Y. Zhao, K. Nishida, T. Kanaya, *Polymer*, **50**, 2095 (2009).
- 4) 梶慶輔、西田幸次、金谷利治、松葉豪、小西隆士、今井正幸、*繊維学会誌(繊維と工業)*、**62**, 88 (2006).
- 5) 西田幸次、梶慶輔、金谷利治、(関西ティール・エル・オー株式会社)、特許第3742821号(2005).
- 6) K. Nishida, *Proc PPS 24th Annual Meeting*, S17-631 (2008).
- 7) T. Kawai, N. Rahman, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, M. Nakano, H. Okamoto, J. Kawada, A. Usuki, N. Honma, K. Nakajima, M. Matsuda, *Macromolecules* **40**, 9463 (2007).
- 8) K. Nakamura, S. Shimizu, S. Umemoto, A. Thierry, B. Lotz, N. Okui, *Polym. J.*, **40**, 915 (2008).
- 9) I. Coccorullo, R. Pantani, G. Titomanlio, *Polymer*, **44**, 307 (2003).
- 10) T. Konishi, K. Nishida, T. Kanaya, K. Kaji, *Macromolecules* **38**, 8749 (2005).
- 11) T. Fujisawa, K. Inoue, T. Oka, H. Iwamoto, T. Uruga, T. Kumasaka, Y. Inoko, N. Yagi, M. Yamamoto and T. Ueki, *J. Appl. Cryst.* **33**, 797 (2000).
- 12) 西田幸次、小西隆士、金谷利治、*繊維学会誌(繊維と工業)*、**63**, 412 (2007).