ノ ー ト

(昭和58年2月28日受理)

ポリスチレン中で結晶化した1,4-ジアミノ
アントラキノンの球晶構造大阪府立工業高等専門学校 村 田 幸 進
京都工芸繊維大学繊維学部 清 造 剛SPHERULITIC STRUCTURES OF 1,4-DIAMINOANTHRAQUINONE
CRYSTALLIZED IN POLYSTYRENEBy Yukinobu Murata^{*1} and Tsuyoshi Kiyotsukuri^{*2}^{*1} (Osaka Prefectural Technical College, 26-12, Saiwai-cho,
Neyagawa, Japan)^{*2} (Faculty of Textile Science, Kyoto University of Industrial Arts
and Textile Fibers, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

The polystyrene films containing 1,4-diaminoanthraquinone dye were examined with an optical microscope during heating and cooling at constant rates. Spherulitic structures were observed which were composed of needle-like crystallites of the dye in the cooling process. Size of these spherulites increased with increasing dye content and with decreasing cooling rate. Size of crystallites formed in cooling process was larger than that formed in heating process.

(Received February 28, 1983)

1. 緒 言

前報¹⁾では、1,4-ジアミノアントラキノン分散染料がポリスチレン中で熱処理により結晶化することを、X線分析と示差熱分析によって確認し、染料の溶解量および結晶化が粘弾性に及ぼす影響を検討した。本研究では定速昇温および降温条件下での染料の結晶化挙動を光学顕微鏡観察などによって検討した結果について報告する。

2. 実 験 法

2.1 染料混入試料の調製

染料の混入膜は、染料とポリスチレンチップを所定の割合で混合し、280℃でホットプレスして得た。1回のプレスでは混合状態が不均一であったので、膜を粉砕しホットプレスし直す操作を3回くり返し、最後に水で急冷した。吸光度より定量した混入染料量は、31, 42, 63 および 73 mg/g filmである。

2.2 結晶化条件

昇温結晶化は、試料を2枚のカバーガラスの間にはさんで280℃で5min保持後水中で急冷し、これを室温から150℃まで10℃/minの加熱速度で昇温することによって行った。降温結晶化は、280℃で5min保持後5℃/minあるいは15℃/minで60℃まで降温することによって行った。

2.3 光学顕微鏡観察

柳本製作所製の微量融点測定器(倍率×60)を用いて、上記の結晶化条件下で結晶の出現する温度を測定し、結晶化開始温度とした。顕微鏡写真は先の条件下で結晶化させた試料を用いて室温で撮影した。

2.4 X線分析法

既報²⁾の2.5に記した方法によった。

2.5 示差熱分析法

前報¹⁾の2.4に記した方法によったが、昇温速度は結晶化条件にあわせて10℃/minとした。

Fig. 1. Polarized micrographs of samples with different dye content cooled from 280°C to 60°C at a rate of 5°C/min (left) and a rate of 15°C/min (right).

Fig. 2. Micrographs of samples with different dye content heated from room temperature to 150°C at a rate of 10°C/min.

3. 結果と考察

図1に降温結晶化試料の偏光顕微鏡写真を示す。高染料濃度の試料では、中心から放射状に発生した針状の微結晶によって構成されている球晶状結晶成長が観察される。球晶の形成は低分子化合物でも観察されているが⁹⁾ポリスチレンの媒質中で染料が結晶化した本試料の場合にも、このような球晶形態をとることは注目されよう。球晶が形成されるためには、結晶の成長速度が結晶面によって著しく異なることが条件の1つとなる⁹⁾。本研究の場合にはポリスチレン媒質中での結晶成長なので、染料分子の結晶化のための移動はポリスチレン鎖によって抑制されるであろう。このためにポリスチレン鎖の間隙をぬった結晶の成長は、抑制をうけて球晶の形態をとったものと思われる。なお、ところどころに見られる黒い斑点は未溶解染料と思われる。図1では、降温速度が遅いほうが、また染料量が多いほうが大きな球晶が見られる。図2に昇温結晶化試料の顕微鏡写真を示す。これらの試料の球晶の大きさは、図1の降温時に観察された球晶よりもはるかに小さい。球晶は核の発生とその成長によって形成され、球晶同士がぶつかることによって成長は停止する。図2の昇温結晶化試料では、核発生速度が成長速度よりも速く、そのために多数の核が発生し、その結果球晶が大きく成長できなかったものと推定される。

図3に顕微鏡観察によって得た結晶化開始温度(T_c)の染料量依存性を示す。昇温結晶化では、球晶の大きさが小さすぎて染料の結晶化が明瞭には観察できなかったの

Fig. 3. Variation of crystallization temperature with dye content in cooling process (5°C/min and 15°C/min) and heating process (10°C/min).

で、視野が暗くなった温度を T_c とした。 T_c は染料量の減少とともに、昇温時には上昇し、降温時には降下している。これは、染料量が少なければ染料が集合するのにより時間がかかるために、その間に温度がより上昇(昇温時)あるいは降下(降温時)したことによると考えられる。

昇温結晶化試料と5°C/minの降温結晶化試料のX線回折強度曲線を図4に示す。 $2\theta = 11.2^\circ$ の染料の結晶の回折ピークの半価幅を表1に示す。昇温結晶化では染料量が増加すると半価幅が増大して微結晶の大きさが小さくなっており、これは図2で球晶の大きさが染料量の増加で小さくなることと対応している。いっぽう降温結晶化試料の微結晶は昇温結晶化試料のそれよりも大きい、染料量によって相違しない。これは大きな球晶が生じる条件では微結晶も十分成長して飽和値になったことによると推定される。

染料量73 mg/gの試料についてそれぞれ5°C/minある

Fig. 4. X-ray diffractograms for samples cooled at a rate of 5°C/min (left) and heated at a rate of 10°C/min (right).

Table 1. X-ray half-width for samples cooled at a rate of 5°C/min (cooling) and heated at a rate of 10°C/min (heating).

Dye content (mg/g)	Half-width (degree)	
	cooling	heating
31	—	0.35
42	0.30	0.46
63	0.30	0.47
73	0.30	0.55

Fig. 5. DTA curves for samples with the dye content of 73mg/g. A, measured after cooling at 5°C/min; B, measured after cooling at 15°C/min; C, measured after quenching in water from 280°C.

いは 15°C/min で降温して結晶化させたもの(それぞれ A および B) および 溶融状態から水中に急冷したもの(C) の示差熱分析曲線を図 5 に示す。試料の結晶の融点は図中に矢印で示した。降温結晶化試料(A および B) の融点は C よりも高い。C では 100°C 付近に発熱ピークが出現しており、これは測定時に染料が結晶化したことを示すが、このような昇温結晶化による微結晶の融点が降温結晶化のそれよりも低いことは、後者のほうが微結晶が大きいことを意味しており、表 1 で降温結晶化試料の微結晶が昇温結晶化試料のそれよりも大きい X 線による結果とよく対応している。

文 献

- 1) 村田幸進, 清造 剛; 織学誌, **39**, T-84 (1983)
- 2) 清造 剛, 藤原 暁; 織学誌, **32**, T-428 (1976)
- 3) 高分子学会編; 「高分子の分子設計 1」, 培風館, p. 194 (1972)