

リング状結晶の内側および外側への結晶成長

(京大院工) ○西田幸次

【緒言】 成長過程中的高分子の球晶に異なる二つの結晶化温度を順次与えることで、一つの球晶内に領域によって潜在的に異なる融点が付与された球晶を生成させ、続く工程で融点が低い領域だけを熔融させることでリング状の結晶やリングを多重にした結晶(図1)を生成させることを既に報告した[1, 2]。例えば、このリング状結晶の内側と外側の領域が熔融した試料をガラス転移温度以下へ急冷すれば、リング状結晶域の内側と外側とをアモルファス状態に固化した高次構造体を得ることができる。一方、リング状結晶の内側と外側の領域が熔融した試料を結晶成長が可能な温度域へ再冷却すれば、リング状結晶の内側および外側において再結晶化することが期待される。その際、元々球晶が存在した領域であることによる履歴の影響や、リング状結晶の内側が凹の界面であることの影響や、さらにはリング状結晶で囲まれた領域での結晶化に伴う密度(体積)変化の影響により如何なる再結晶化挙動となるかが興味深い。

【実験】 試料には、poly([R]-3-hydroxybutyrate) (PHB)(Aldrich Lot.08715KD)を用いた。本研究の目的ではリングは多重である必要はないので、図2に示す時間対温度プロセス①～⑤にしたがって一重のリング状結晶を発生させ、それに続く再結晶化過程を偏光顕微鏡により記録した。 T_1 , T_2 および T_3 がそれぞれ低融点、高融点および再び低融点領域を形成させる温度であり、 T_4 および T_5 がそれぞれ低融点領域を融解させる温度および再結晶化させる温度である。温度制御には、既報の多段階温度ジャンプ装置を用いた[3]。

【結果】 図2における①～③と⑤のプロセスを共通のパラメータ($T_1, T_3 = 100^\circ\text{C}$, $T_2, T_5 = 120^\circ\text{C}$, $t_1, t_2, t_3 = 30\text{ s}$)に固定し、④のプロセスでの T_4 と t_4 を変化させたところ、図3の(a)～(c)に示すような三つのパターンに大別される挙動が観察された。 T_4 が比較的低い条件($T_4 = 157^\circ\text{C}$, $t_4 = 10\text{ s}$)の場合には、(a)のように元々球晶が存在したリング状結晶の内側に元の球晶に類似した構造が再出現した。 T_4 が少し高い条件($T_4 = 159^\circ\text{C}$, $t_4 = 15\text{ s}$)では、(b)のように、リング状結晶の内側と外側で微結晶が一斉に生成する挙動が現れた。 T_4 が高くリング状結晶が辛うじて溶け残る条件($T_4 = 163^\circ\text{C}$, $t_4 = 5\text{ s}$)では、(c)のようにリング状結晶の内側界面からは結晶が元とは逆向きに内側方向に成長し始め、外側界面からは通常の球晶成長と同様に外向きへ再成長し始めた。ただし、元々あった球晶の中心付近からも球晶成長が始まっており、これは元の球晶が不均一核生成であったことに起因するものと考えられる。なお、いずれの場合においても T_4 への昇温により一旦は一重のリング状結晶が生成する過程を経ていることを確認している。

[1] Nishida K, Hikima Y, Koga T, Ohshima M, Visualization of Nonequilibrium Properties of a Crystalline Polymer: Formation of Ring-Like Due to the Gibbs-Thomson Effect and Dark-Ring Due to the Melting Point Inversion, *Cryst. Growth Des.* **22**, 441-448 (2022).

[2] 西田幸次, 結晶性高分子の融点制御とその可視化, *繊維学会誌* **79**, P-116-120 (2023).

[3] Nishida K, Specifications of multiple-temperature-jump hot-stage for in situ observation and examples of application, *J. Fiber Sci. Technol.* **75**, 145-152 (2019).

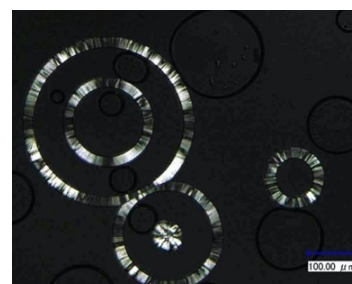


Figure 1.
Ring-like crystallite due to Gibbs-Thomson effect [1].

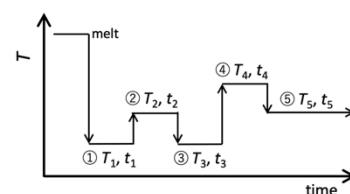


Figure 2.
Procedure to examine crystallization behavior in the inner and outer region of ring-like crystallite.

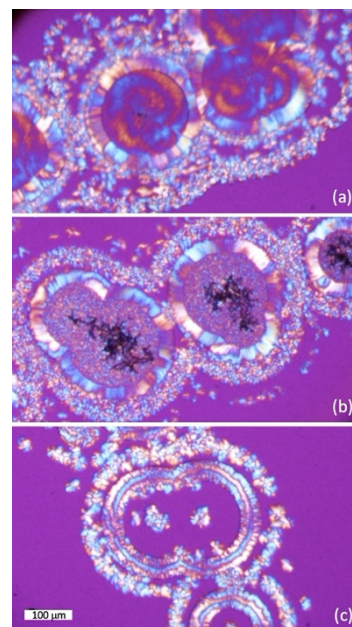


Figure 3
Re-crystallization behaviors in the inner and outer region of ring-like crystallite.

Crystal Growth in the Inner and Outer Regions of the Ring-Like Crystallite, Koji NISHIDA:
Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Katsura,
Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan, Tel: 075-383-2707, E-mail: nishida.kouji.5e@kyoto-u.ac.jp