

樹脂材料の結晶化度の評価に関する検討

村山正樹*, 矢田喜大*, 森澤 諭*, 舟木淳夫*

Study of Analysis of Polymer Crystallinity

Masaki MURAYAMA, Yoshihiro YADA, Satoshi MORISAWA and Atsuo FUNAKI

Crystallinity of high density polyethylene (HDPE) was evaluated by using X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Evaluated value of crystallinity was tended to increase as the cooling rate of HDPE samples decreased. The value of crystallinity differed depending on the evaluation methods. The crystallinity values evaluated by XRD were lower than those by DSC, and the values evaluated by FT-IR showed the highest of the evaluation methods.

Keywords: Crystallinity, High Density Polyethylene (HDPE), X-ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

1. はじめに

高分子（ポリマー）である樹脂材料は、工業製品に幅広く使用されている。高分子という概念は、提唱されてから 100 年以上が経過し¹⁾、その結晶化に関しては早くから考察されている²⁻⁴⁾が、近年、樹脂材料の結晶化不足による大規模リコールが発生⁵⁾したり、樹脂材料のリサイクルにおいて結晶相とタイ分子（結晶相をつなぎ、樹脂の物性に影響を与える重要な非晶質部分）の関係が注目される⁶⁾など、改めて結晶化度が着目され、その把握がますます重要になりつつある。

樹脂材料の結晶化度の評価には、いくつかの手法が検討されている。X 線回折装置(XRD)⁷⁾や示差走査熱量計(DSC)⁸⁾、フーリエ変換赤外分光計(FT-IR)⁹⁾や固体核磁気共鳴装置(NMR)¹⁰⁾、密度勾配管で求めた密度から計算する方法¹¹⁾などである。これらの手法間で求められた結晶化度の値には差があり、得意とする結晶化度の領域が異なることが指摘されている¹²⁾。実際に、結晶化度の測定方法については定まった規格はなく、樹脂の種類や、

結晶化度の大小によって最適な手法を用いることが望ましい。そこで本研究では、日本で最も生産量が多い樹脂材料であるポリエチレン¹³⁾を対象に、XRD、DSC および FT-IR を用いてその結晶化度を評価し、得られた結果を比較検証したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

高密度ポリエチレン樹脂(HDPE)のペレットをホットプレスし、板状の試料を得た。その際、冷却速度を変えることで、試料の結晶化度を変化させた。

樹脂ペレット（ノバテック HD HF313, 日本ポリエチレン株式会社）数 g を金属板に挟み、HDPE の融点（約 140 °C）を超える 190 °C に設定したホットプレス装置（IMC-11FD 型, 株式会社井元製作所）にて、2 MPa の圧力で 1 時間プレスした。その後、冷却速度を変えるために 3 分後に試料を取り出したものを『急冷 3 分』、金属板ごと取り出した後 12 分放冷してから試料を取り出したものを『急冷 12 分』、ホットプレス装置の加

* ものづくり研究課

熱を停止した後そのまま装置内で徐冷したものを『徐冷』試料とした。これら冷却速度を変えた試料の温度プロファイルを図1に、得られた代表的な試料の外観を図2に、それぞれ示す。外観に違いは認められなかった。

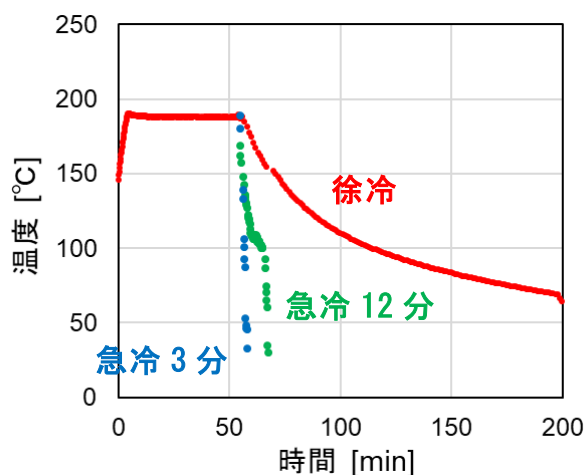


図1 各試料の温度プロファイル。結晶化度を変化させるため、冷却速度を変えている

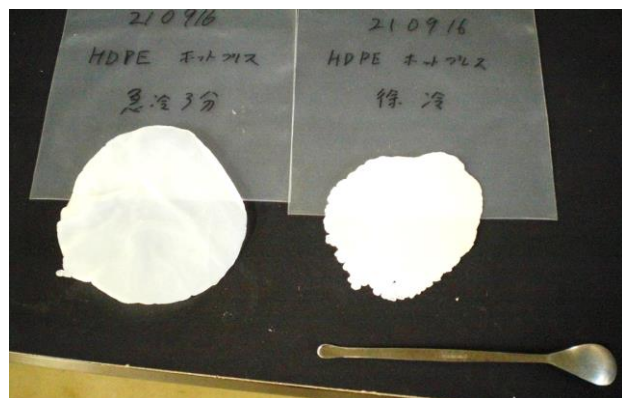


図2 『急冷 3分』および『徐冷』試料の外観

2.2 結晶化度の評価

2.2.1 XRDによる評価

2.1にて結晶化度が変化するように作製した試料を、XRD (Ultima IV, 株式会社リガク)にて分析した。平板状の試料について、 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$ の範囲を $2^{\circ}/\text{min}$ で20スキャンし、X線回折パターンを得た。

2.2.2 DSCによる評価

作製した試料を、DSC (Q2000, ティー・エイ・

インスツルメント・ジャパン株式会社)にて分析した。平板状の試料から $5 \sim 7 \text{ mg}$ 程度を切り出して秤量し、アルミニウム製のサンプルパンに入れて装置にかけ、 30°C で5分保持した後、 200°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温、 200°C で5分保持した後、 30°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却しDSC曲線を得た。

2.2.3 FT-IRによる評価

作製した試料を、FT-IR (Nicolet 6700, サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社)にて分析した。平板状の試料をダイヤモンドクリスタルに押しつけ、1回反射ATR法にて、分解能 4 cm^{-1} 、波数領域 $4,000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 、積算回数32回で測定し、得られた反射スペクトルを変換して赤外吸収スペクトルを得た。

3. 結果と考察

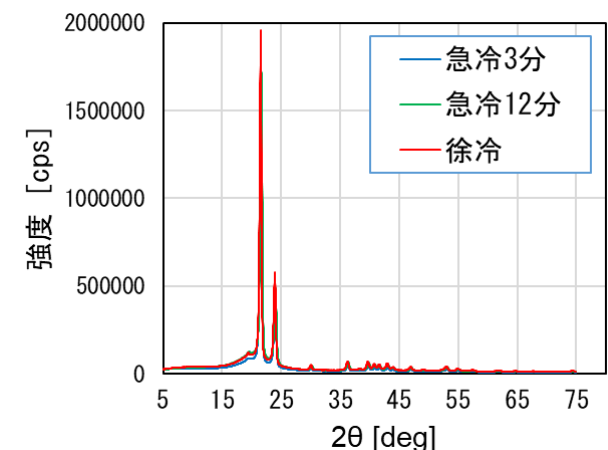
3.1 XRDによる評価

図3a,bに冷却速度を変えて作製した3種のHDPE試料について、それぞれ代表的なX線回折パターンを示す。いずれの試料においても回折ピークが観測できることから、これらの試料は少なくとも一部は結晶化していると言える。また、『急冷 3分』から『急冷 12分』、『徐冷』へと冷却速度が遅くなるに従い、ピークが高くシャープになっていることから結晶化度が向上している様子が分かる(図3b)。

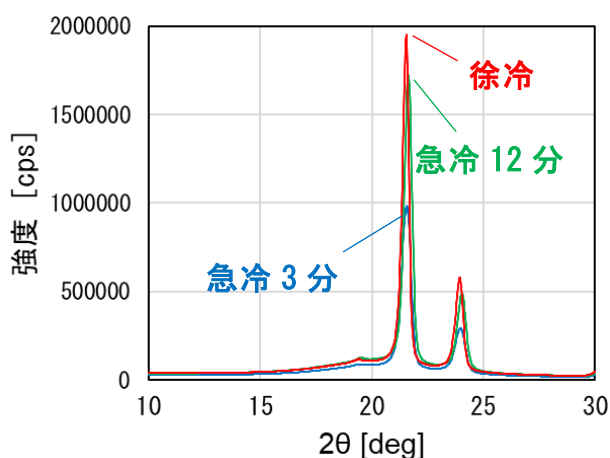
21.6° 付近にHDPEの(110)面、 24.0° 付近に(200)面に由来するピークが、また 19.5° 付近に非晶質に由来するハローが観測された。一方、これら以外のピークやハローは微小なものとなっている(図3a)。そこで、既報^{14,15)}と同様に微小な部分を無視して $10^{\circ} - 30^{\circ}$ の範囲で図3cのようにピーク分離を行い、結晶部分に起因するピークの面積 I_c と、非晶質部分に起因するハローの面積 I_a から、式(1)にて結晶化度を求める¹⁴⁾と、図4のようになった。

$$\text{結晶化度} [\%] = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100 \quad (1)$$

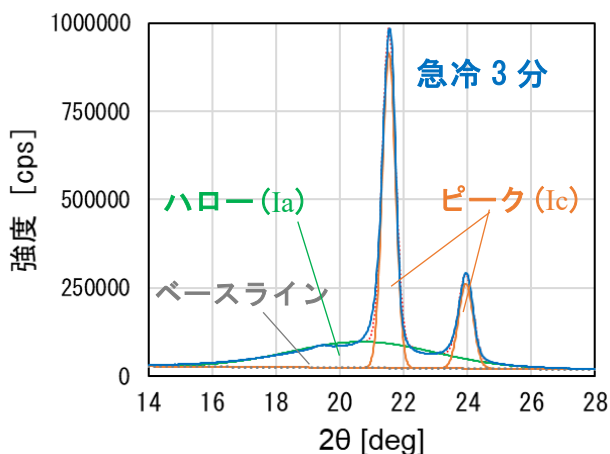
一元配置分散分析の結果、冷却速度の違いが結晶化度に与える影響は有意($F_{(2,6)} = 58.6$, $P = 0.00012$)と判定された。すなわち、冷却速度を変えたことによって、XRDで評価した結晶化度に有意な差が認められた。図4のように、冷却速度



a)



b)



c)

図3 3種の試料における代表的なX線回折パターン (a: 全体 / b: 10°-30°部分の拡大) および, c: 『急冷3分』試料のX線回折パターンにおけるピーク分離の例

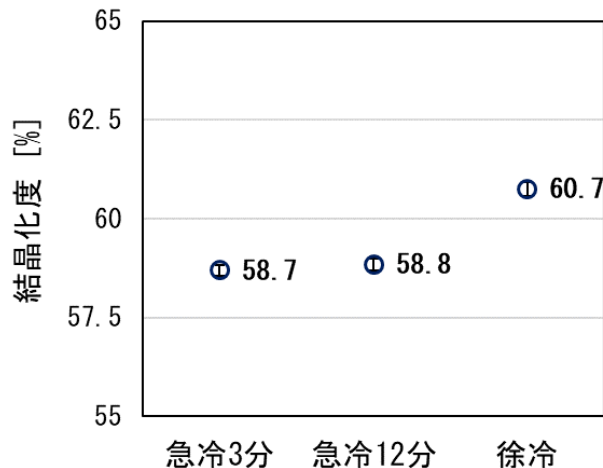


図4 X線回折パターンにより評価した各試料の結晶化度(エラーバーは1σ(標準誤差), N=3)

が遅い『徐冷』試料について他の試料よりも結晶化度が高く算出されており,ここで有意差があったと考えられる.一方で,冷却速度の大きい『急冷3分』と『急冷12分』との試料では,結晶化度の値に大きな違いはみられなかった.

3.2 DSC による評価

図5に冷却速度を変えて作製した3種の試料について,それぞれ代表的なDSC曲線を示す.試料を加熱していくと130°C付近で吸熱ピークがみられ,これは試料が融解していることに対応している.この融解に関する吸熱ピークの形状は,3種の試料間で差異がみられる.一方,冷却時には115°C付近に融解した試料の結晶化に対応する発熱ピークがみられた.この発熱ピークの形状は試料間でほとんど違いはみられず,これは試料が完全に溶解した状態から再度結晶化する際には,試料作製時の結晶化度の違いが残っていないためと考えられる.

違いがみられた融解時の吸熱ピークの積分により,融解熱(ΔH_m)が求められる.このΔH_mと,理論計算から求められた結晶化度が100%である完全結晶体の融解熱(ΔH₁₀₀) (HDPEの場合,293 J/g¹⁶⁾)との比率から,式(2)のように試料の結晶化度が求められる¹⁷⁾.

$$\text{結晶化度} [\%] = \Delta H_m / \Delta H_{100} \times 100 \quad (2)$$

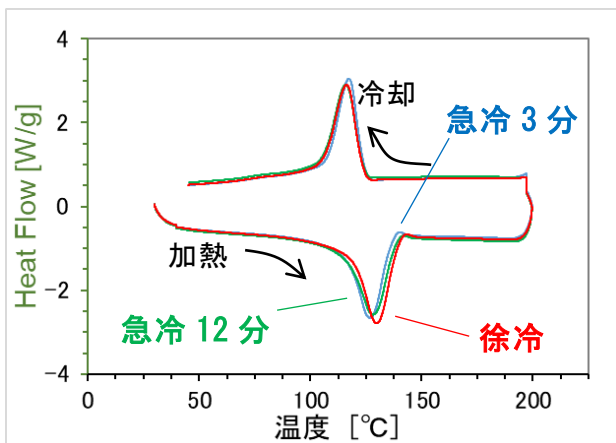


図5 3種の試料における代表的なDSC曲線

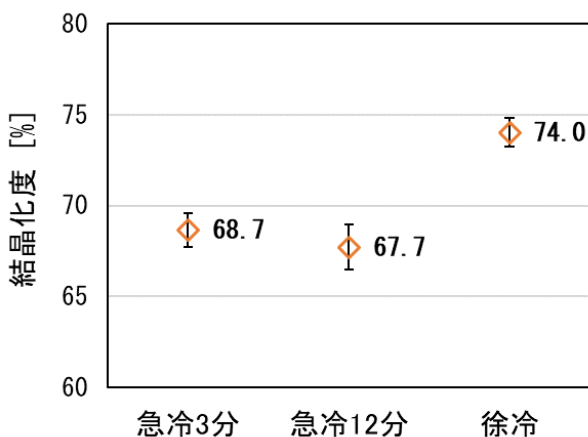


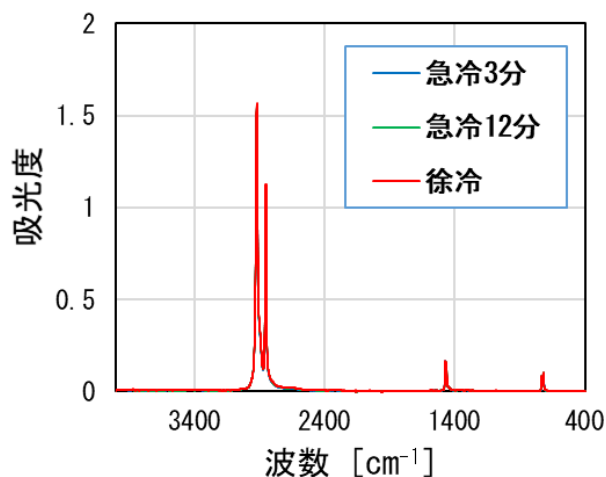
図6 DSC曲線により評価した各試料の結晶化度 (エラーバーは1σ(標準誤差), N=3)

このようにしてDSC曲線から求めた結晶化度を図6に示す. 一元配置分散分析の結果は有意差あり ($F_{(2,6)} = 11.4$, $P = 0.0090$) であった. また, XRDで評価した結晶化度と同様に, 冷却速度の大きい『急冷3分』と『急冷12分』との試料間では結晶化度の差が小さく, 冷却速度の小さい『徐冷』試料の結晶化度はそれより高くなっている. このようにXRDと同様の傾向がみられる一方で, 結晶化度の値は全体的にXRDで評価した値より高くなっている.

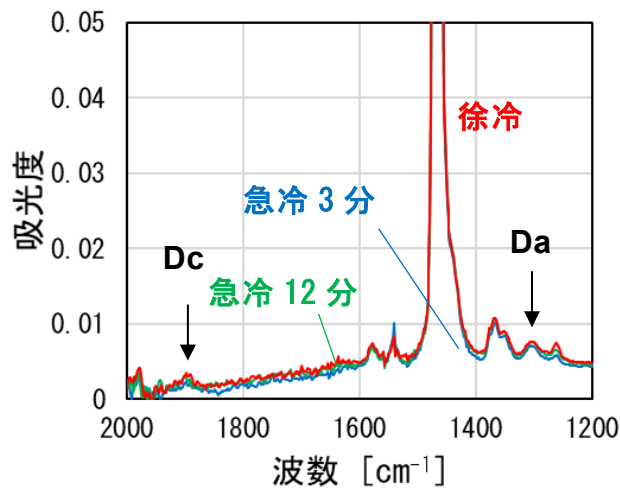
3.3 FT-IRによる評価

図7に, 冷却速度を変えて作製した3種の試料について, 代表的な赤外吸収スペクトルを示す. いずれの試料もHDPEに特徴的なパターンを示

し, 図7aにみられる主要な吸収ピークの位置および吸光度には殆ど違いは見られない(3種の試料の赤外吸収スペクトルはほぼ重なっている). 図7bに, 寺西ら¹⁸⁾の報告する1901 cm^{-1} の結晶性吸収帯(Dc)および1303 cm^{-1} の非晶性吸収帯(Da)付近の赤外吸収スペクトルを拡大して示す. ここで, DcとDaの吸光度(バックグラウンド補正済み)をプロットすると, 図8のようになり, 試料の冷却速度が遅くなるとDcの吸光度が上がる一方でDaの吸光度が低下し, 結晶性が向上していること



a)



b)

図7 3種の試料における代表的な赤外吸収スペクトル (a: 全体 / b: 2000-1200 cm^{-1} 部分の拡大)

b)における矢印は, Dc: 結晶性吸収帯(1901 cm^{-1}) および Da: 非晶性吸収帯(1303 cm^{-1})を示す

を示している. 寺西ら¹⁸⁾は更に, この Dc と Da の比率から, 式(3)のように結晶化度を求めている.

$$\text{結晶化度 [\%]} = \frac{3.37}{\frac{Da}{Dc} + 3.37} \times 100 \quad (3)$$

図 9 にこの方法で求めた結晶化度を示す. 一元配置分散分析の結果は有意差あり ($F_{(2,15)} = 19.3$, $P = 0.000072$) であった. XRD や DSC で評価した結晶化度と異なり, 冷却速度の速い『急冷 3 分』と『急冷 12 分』の間にも差がみられた. また結晶化度の値は, 全体的に XRD や DSC で評価した値より高くなった.

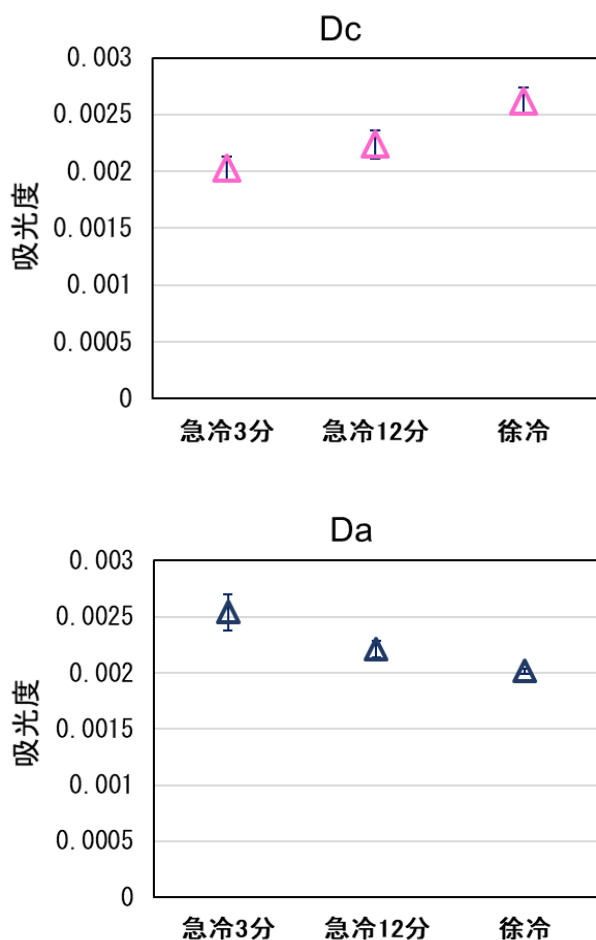


図 8 各試料における結晶性吸収帯(Dc)および非晶性吸収帯(Da)の吸光度 (エラーバーは 1σ(標準誤差), N=6)

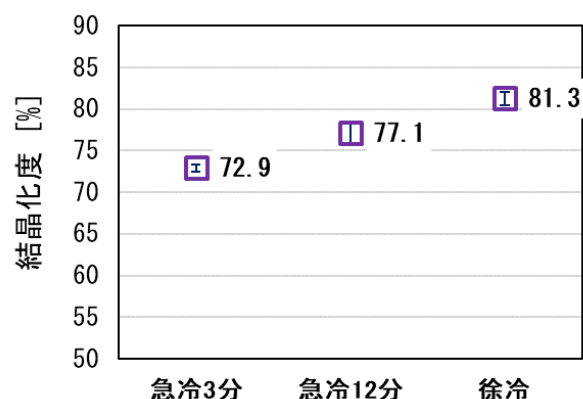


図 9 赤外吸収スペクトルにより評価した各試料の結晶化度 (エラーバーは 1σ(標準誤差), N=6)

3.4 各種の手法で評価した結晶化度の比較検証

図 10 に, 本研究で評価した結晶化度の値を手法毎にプロットしたものを示す. 上述のように, XRD および DSC において『急冷 3 分』と『急冷 12 分』の間で差がみられなかった. DSC による評価 (図 5) から, 試料は冷却時の 100 °C ~ 120 °C の間で結晶化することが分かり, 試料作製時にこの結晶化温度帯に保持される時間の差が小さかったことが影響している可能性がある. 図 1 より, 結晶化温度帯に保持される時間は, 『急冷 3 分』で 1 分未満, 『急冷 12 分』で約 7 分であるのに対し, 『徐冷』では 25 分を要している. この時間の差が, 『急冷 3 分』と『急冷 12 分』試料間の結晶化度の差が小さく, 『徐冷』試料で結晶化度が大きくなった原因と考えられる. 一方, FT-IR による評価では, ばらつきは大きいものの『急冷 3 分』と『急冷 12 分』の間にも差があるようにみえる (図 10) が, その原因については現時点では不明である. FT-IR で評価した結晶化度の値が大きい, 言い換えれば FT-IR による評価は感度が高いため, わずかな差を捕捉できている可能性がある. また, FT-IR による結晶化度の評価には, 式(3)のように吸光度のピーク高さをを用いている. これに対し XRD や DSC による評価は, 式(1)や式(2)のようにピーク面積を基に結晶化度を算出する手法である. XRD においてもピーク

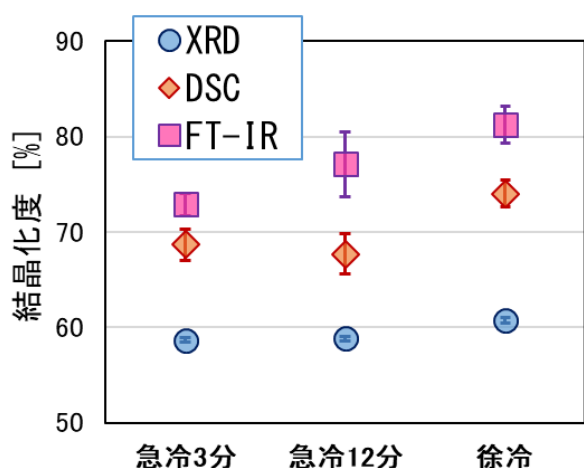


図 10 3 種の手法で評価した結晶化度の比較 (エラーバーは 1σ(標準偏差) ※測定法により N 数が異なるため、この図のみ標準偏差で示す. XRD および DSC (N=3) / FT-IR (N=6))

高さには『急冷 3 分』と『急冷 12 分』の試料間で違いがみられ (図 3b) , また DSC においてもこれら試料間で吸熱ピーク形状に違いがみられる (図 5) ことから、ピーク面積を基にする結晶化度の評価方法は、感度において課題があるのかもしれない。

結晶化度の値については手法間で差がみられ、FT-IR で高く、XRD で低い傾向がみられた。Lee ら¹⁹⁾はポリフェニレンサルファイド(PPS)樹脂において、DSC では測定中に再結晶化が起るため XRD による評価の方が正確としている。また、Doumeng ら¹²⁾はポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂において、DSC ではやはり再結晶化があるため結晶化度を過大に評価してしまう傾向にあり、一方 XRD では結晶化度が低い領域ではその評価の正確性は高いが、結晶化度が高い領域では非晶質相 (ハロー) の定量が難しくなるため、結晶化度を過小評価してしまう危険があるとしている。今回、我々が評価に用いたのは HDPE である。得られた結晶化度 (図 10) は XRD で評価したものが最も低くなっている。その値は 60 %前後と、PEEK とは樹脂の種類が異なるため一概には言えないが、比較的高い領域であり、過小評価されている可能性はある。延伸によって結晶化度

を変化させた HDPE を評価した内山らの報告¹⁵⁾では、XRD で評価した結晶化度の値が高く、DSC で評価した値を上回っている。著者らはこの XRD での値は異常であるとし、理由としてやはりハローの定量が難しいことを挙げている。本研究では、XRD で評価した結晶化度の値は DSC で評価した値より低くなっており、上記報告とは逆の傾向にある。また XRD で評価した結晶化度のばらつきは小さく、非晶質相の定量が困難であったという訳でもない。上記報告では延伸により結晶相の配向性が変化したことで、XRD での評価において誤差が大きくなった可能性も考えられる。

PEEK の例¹²⁾では DSC で過大評価の可能性があるとされるが、本研究においては DSC で評価した値よりも、FT-IR で評価した値の方が更に高く、徐冷した試料では 80 %を超える。樹脂の結晶化度は 100 %には達せず、一般に 50 %を超えることはまれとされている²⁰⁾ものの、ポリエチレンの中でも高密度な HDPE においては 90 %に達することもあり得る²¹⁾ため、FT-IR で評価した値についても、必ずしも異常な値とは言い切れない。

以上の各手法の特徴を、表 1 にまとめた。XRD で評価した結晶化度の値は相対的に低い、ばらつきは小さい。FT-IR で評価した結晶化度の値は相対的に高く、ばらつきも大きかったが、FT-IR は測定が容易であるため N 数を確保するには有利である。各手法において冷却速度の変化が結晶化度に与える影響は有意であり、同じ手法の中で相対的に結晶化度を評価することは有効と考えられる。手法間の差異については、今後より詳細な検討が必要である。上述のように、樹脂材料においては 100 %結晶化した試料は作製できないものの、今回明らかになった結晶化温度帯に注目することでより大きく結晶化度を変えた試料での検証や、また HDPE 以外の樹脂との比較検証が望まれる。

表 1 各手法の特徴

手法	結晶化度	ばらつき	備考
XRD	低	小	
DSC	中	大	
FT-IR	高	大	測定が容易

4. 結論

樹脂材料の結晶化度の評価手法を検討するため、汎用樹脂材料である HDPE について冷却速度の異なる 3 種類の試料を作製し、XRD, DSC および FT-IR を用いて評価を行った。得られた評価結果について比較検証した結果、以下のことが明らかになった。

- ・各手法による評価において、冷却速度の低下によって結晶化度が向上する傾向を捉えることができた
- ・得られた結晶化度の値は、FT-IR で評価した場合で高く、XRD で評価した場合で低くなった

参考文献

- 1) 会誌「高分子」編集委員会：“高分子科学と工業の歴史”。高分子, 31, p1059-1068 (1982)
- 2) T. Alfrey et al.: “A statistical treatment of crystallization phenomena in high polymers”. J. Phys. Chem., 1, p112-118 (1942)
- 3) 仁田 勇ほか：“高分子の結晶化度 (I) ”。高分子, 5, p296-301 (1956)
- 4) 万木 正：“高分子結晶化度の化学的測定法”。高分子, 5, p555-557 (1956)
- 5) 日経ものづくり, 10月号, p26-27 (2020)
- 6) 富永垂矢ほか：“プレコンシューマリサイクルポリプロピレンの高度再生技術”。高分子論文集, 70, p712-721 (2013)
- 7) F.H. Chung et al.: “A new approach to the determination of crystallinity of polymers by X-ray diffraction”. J. Appl. Cryst., 6, p225-230 (1973)
- 8) Y. Kong et al.: “The measurement of the crystallinity of polymers by DSC”. Polymer, 43, p3873-3878 (2002)
- 9) 田所宏行：“高分子の構造と赤外線吸収”。工業化学雑誌, 59, p731-741 (1956)
- 10) 小笠原誠ほか：“固体高分解能 ^{13}C NMR 法によるポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維の構造解析”。高分子論文集, 49, p345-351 (1992)
- 11) 加藤美治ほか：“シンジオタクティック 1,2 ポリブタジエンフィルムの一軸延伸にともなう配向挙動と非結晶側鎖コンフォメーション変化”。繊維学会誌, 36, pT417-T426 (1980)
- 12) M. Doumeng et al.: “A comparative study of the crystallinity of polyetheretherketone by using density, DSC, XRD, and Raman spectroscopy techniques”. Polymer Testing, 93, 106878(10p) (2021)
- 13) 岸村小太郎：“JPIF2019 統計資料集／概況”。プラスチック, 6月号, p1-32 (2020)
- 14) 西岡利勝ほか：“実用 プラスチック分析”。オーム社. p300 (2011)
- 15) 内山佳子ほか：“陽電子消滅寿命測定による延伸したポリエチレンシート of 自由体積の変化”。高分子論文集, 55, p710-714 (1998)
- 16) TN 48, “Polymer Heats of Fusion”, TA Instruments, New Castle, DE
- 17) 神戸博太郎ほか：“新版 熱分析”。講談社サイエンティフィク. p175 (1992)
- 18) 寺西 清ほか：“赤外線吸収によるポリエチレンの分枝と結晶性に関する検討”。高分子化学, 23, p512-520 (1966)
- 19) T.H. Lee et al.: “X-ray diffraction analysis technique for determining the polymer crystallinity in a polyphenylene sulfide composite”. Polymer Composites, 16, p 481-488 (1995)
- 20) 十時 稔：“高分子の DSC と TMA”。熱測定, 31, p241-248 (2004)
- 21) 本間精一：“プラスチック材料大全”。日刊工業新聞社. p33 (2020)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源として
おります。)