

## ガラス転移点直上における中間状態を経由した PPS の等温結晶化挙動

名工大 丹澤和寿

**[緒言]** 通常の条件で結晶化した高分子の単結晶は分子鎖の折り畳みを伴ったラメラ晶となり、融液中などではラメラ晶の集合体である球晶として成長する。しかしながらガラス転移点に近い温度域では中間的な状態を経由した結晶化過程が存在することが報告されており、我々もポリパラフェニレンスルフィド (PPS) の超急冷下での等温結晶化過程で中間状態を経由して最終的に微結晶群が生成することを確認している。本報告はその続報であり、主に示差熱分析の結果に基づきこの中間状態の性格について議論する。

**[実験]** 実験方法は既報のとおりであり、 $\alpha$ -クロロナフタレン溶液から 250°C でキャストした試料を、320°C で 2 分融解した後、温度ジャンプ型の顕微鏡用ホットステージを用い、超急冷下での等温結晶化を行った。示差熱分析用の試料は、結晶化温度に到達してから適当な時間経過後に室温に急冷して作成し、結晶化温度に保持する時間を変えて時間依存性を調べた。昇温速度は 20K/min である。

**[結果と考察]** 超急冷条件下での等温結晶化実験は 95°C ~ 260°C の結晶化温度範囲で行ったが、およそ 105°C 前後を境として、それより高温では球晶の発達、それより低温では中間状態を経由しての微結晶群の生成が観察された。観察された球晶の形態を Figure 1 に、100°C での中間状態の生成と消滅の過程を Figure 2 に示す。この中間状態は最終的には微結晶に転移していることから熱力学的な最安定状態とは考えられず、同じ温度で両者が混在することも予想されるが、現在のところ 105°C を境にして明確に成長の過程はわかれており、105°C より下の温度では球晶の発達は確認されていない。この中間状態のドメインが発達する速度は球晶成長速度の低温への外挿線から予想されるものよりも数倍以上速く、中間状態が出現するのは平衡論的な理由よりもむしろ速度論的な理由によるものであると推測している。

320°C より結晶化温度に超急冷した後、結晶化温度での保持時間を変えて室温に急冷した試料の熱分析の結果を Figure 3 と Figure 4 に示す。

Figure 3 は DSC 曲線の結晶化ピーク温度と、ピーク面積から求めた結晶化熱の保持時間依存性を示している。球晶が成長する場合 (Figure 3a), ピーク温度は、はじめほとんど変化せず、結晶化の最終段階に近づいてわずかに低下をする。前半の振る舞いは、球晶が発達しても未転移の過冷却融液の状態がさほど変化をしていないことを意味し、最後の温度低下は、結晶化の末期段階で球晶間の分子鎖の引き合いがおきるために融液中にいくばくかの配向領域が生成され、若干結晶化が容易になるためと思われる。対して、結晶化熱は最初から大きく低下しているが、これは球晶の成長に伴い未転移の過冷却融液の割合の低下によるものである。

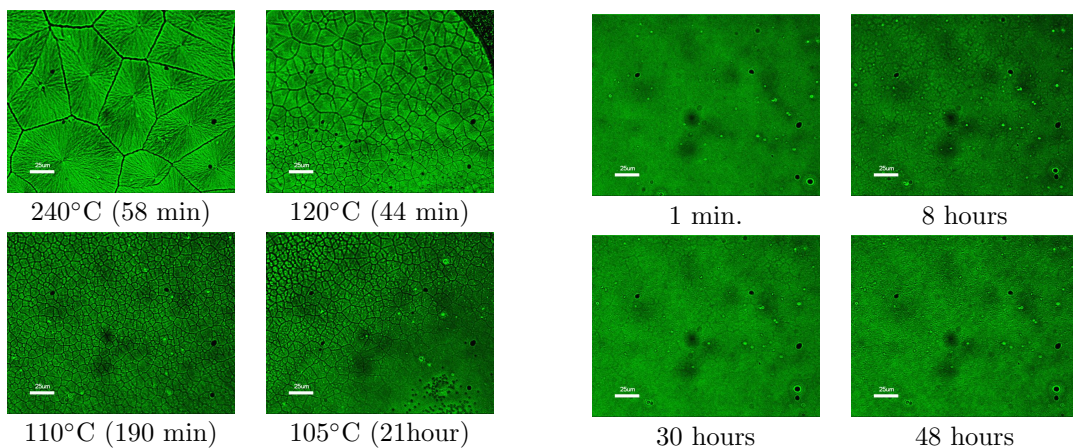


Figure 1: Spherulites of PPS grown at higher crystallization temperatures (> 105°C).

Figure 2: Development and disappearance of transient domeains at 100°C.

一方、中間状態が生成する場合の振る舞いは同じように二つの段階に分けられる (Figure 3b)。前半の段階では結晶化のピーク温度は大きく低下するものの、結晶化熱はほとんど変わらない。後半の段階ではピーク温度はそのまま低下を続け、結晶化熱も低下していく。Figure 2 の中間状態の生成消滅の過程を考え合わ

せると、この2段階の変化は前半が中間状態の発達に、後半がその後の微結晶群の生成過程に対応していると思われる。

中間状態を経由する場合、前半段階では過冷却融液と中間状態のドメインの存在比率が時間とともに変化していると推測されるが、にもかかわらず結晶化熱がさほど変化をしていないことから、過冷却融液と中間状態では熱的な差がほとんどないものと思われる。その一方で、中間状態の割合が増えるとともに結晶化のピーク温度が低下していることから、中間状態のほうが結晶化が容易で低いピーク温度を持っており、観察されている一つの結晶化ピークは、過冷却融液由来の結晶化ピークと中間状態由来の結晶化ピークが重畳しているもので、その比率が変わることで徐々にピーク温度が低下していきうと考えることができる。後半段階では微結晶が生成することから、球晶が発達する場合と同じ理由で結晶化温度、結晶化熱が低下していると思われる。

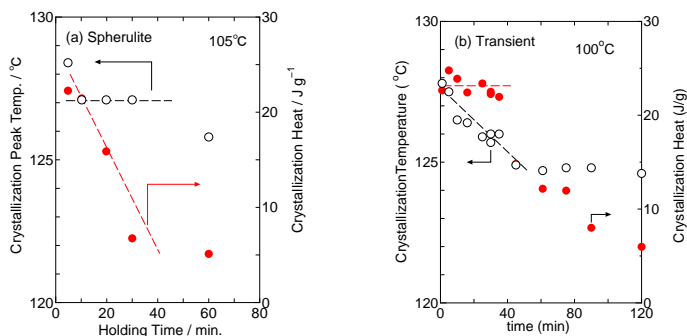


Figure 3: Holding time dependence of crystallization temperature and crystallization heat: (a) spherulites  $T_c = 105^\circ\text{C}$ , (b) via transient state  $T_c = 100^\circ\text{C}$

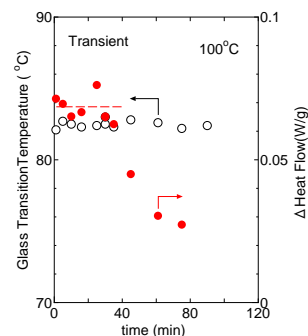


Figure 4: Holding time dependence of glass transition temperature and difference of heat capacity:  $T_c = 100^\circ\text{C}$

Figure 4は中間状態を経由する  $100^\circ\text{C}$  の場合のガラス転移温度と熱容量差の保持時間依存性で、ガラス転移温度はガラス転移が確認されている範囲では測定精度の範囲内でほぼ一定値となっているが、熱容量差は前半はほぼ一定値を取り後半に低下をする。この振る舞いは結晶化熱とほぼ同じで、球晶が発達する場合、熱容量差も保持時間とともに単調に減少する。このことから、ガラス転移に関しても中間状態は過冷却融液とほぼ同じ性質を有しているものと考えられる。

以上の点を考えると、ここで見ている中間状態は過冷却融液とほとんど差がない性格のものであると思われるが、結晶化の容易さという点においては中間状態のほうが勝っていると思われる。結晶化の容易さの原因としては分子鎖の配向が可能性として考えられ、熱的にほとんど融液と差がなく配向だけが異なっている物質の状態としては液晶のようなものを想定することができる。