

ノジュール結晶の凝集を伴う高分子の結晶化過程について

京大院人・環 小西隆士

【緒言】 熔融状態の結晶性高分子を冷却すると結晶化することは知られているが、その結晶化機構、特に、結晶核が形成される結晶化誘導期についてはいまだよくわかっていない。最近、ポリトリメチレンテレフタレート (PTT) のガラス転移温度付近での等温結晶化過程の初期に密度揺らぎが起こることが小角 X 線散乱(SAXS)測定によって明らかになった[1]。我々は、PTT において数 nm の微結晶 (ノジュール構造) が凝集体 (クラスター) を形成しながら、その領域を広げることで結晶化が進行することを明らかにし、その密度揺らぎはクラスターによる相関であることを突き止めた[2]。本研究では、PTT の結晶化過程で起こったクラスター形成のキネティクスを明らかにすることを目的として、メルト状態からの PTT の結晶化過程を、小角/広角 X 線散乱測定 (SAXS/WAXD)、を用いて詳細に解析した。

【実験】 本実験では融点が 232 °C、ガラス転移温度 (T_g) が 46 °C (DSC 測定) の PTT を用いた。280 °C で融解させた PTT を結晶化温度 $T_c = 60$ °C へ急冷させその結晶化過程について SAXS/WAXD 同時測定を行った。X 線実験は SPring-8 BL40B2 で行った。WAXD は波長 λ : 1.2 Å, カメラ距離: 約 100 mm で行い、SAXS は約 4000 mm(USAXS)と 1500 mm(SAXS) の 2 種類のカメラ長を用いた。散乱ベクトルの大きさは $q = 4\pi\sin\theta\lambda^{-1}$ (θ は散乱角) とした。

【結果・考察】 Figure 1 に $T_c = 60$ °C で結晶化させた際の SAXS 曲線の時間変化を示す。散乱強度 $I_{\text{sub}}(q)$ は $t_c = 0$ sec の散乱強度との差強度を示している。開始直後から低角側の強度が上がり、280 sec 付近で極大を迎えたのち、その強度が下がる。この低角側の揺らぎに関して、関本により理論的に導かれた均一核生成機構における散乱式[3]の適用を試みた。すると、実験値と非常によい一致を示した。これにより、クラスターの生成・成長機構は均一核生成的に起こることが示された。

本発表では、PTT 以外の物質についてもこのような揺らぎが観測されたので、その結果についても報告する。

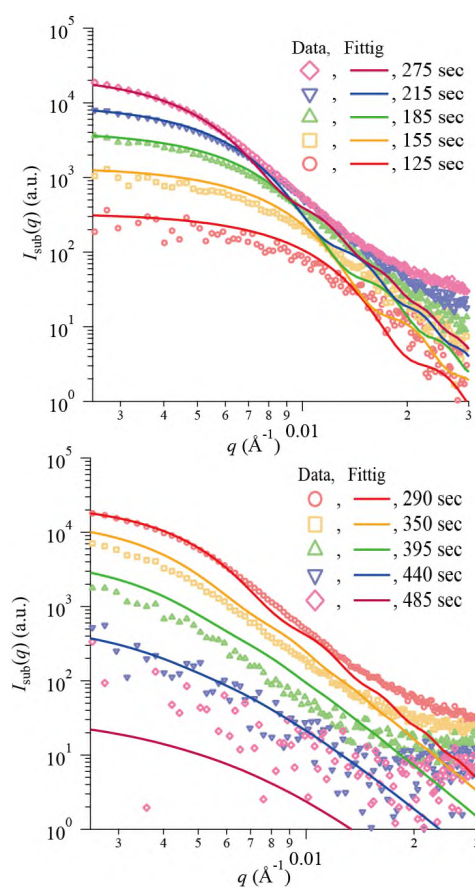


Figure 1. The T -dependence of $I_{\text{sub}}(q)$ in PTT isothermally crystallized at $T_c = 60$ °C from the melt. Fitting curves are calculated using the Sekimoto's equation[3].

[1] Chuang W. T. et al. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1140.

[2] Konishi T. et al. *Phys. Rev. Materials* **2018**, *2*, 105602.

[3] Sekimoto K. *Physica A* **1986**, *135*, 328.