

融点近傍の成長速度についての二、三の議論

田所大輔¹, 小西隆士¹, 深尾浩次², 宮本嘉久¹

(¹ 京都大学大学院人間・環境学研究科 ² 立命館大学大学院理工学研究科)

¹Tel: 075-753-6775, E-mail: tadokoro.daisuke.24z@st.kyoto-u.ac.jp

キーワード: 成長速度モデル / 小角 X 線散乱測定 / ギブス・トムソンの関係式 / 平衡融点 / メソ相 / ポリトリメチレンテレフタレート

【諸言】

高分子の結晶化を特徴付ける重要な因子は過冷度 $\Delta T = T_m^\infty - T_c$ (T_m^∞ : 平衡融点、 T_c : 結晶化温度) であり、結晶化温度を融点からどの程度離れたところに設定するか、そしてその時の結晶化の成長機構や形態がどう変化するかが議論され続けてきた。代表的なものに、Lauritzen, Hoffman, Miller らによるレジーム I II III 転移がある。他には、Keller らによるある温度 (T_{tr}) を境に、結晶相とアモルファス相の中間安定性を持つメソ相を通過した結晶化が起きるといふレジーム AB 転移などが知られている。

Keller によるレジーム AB 転移 (two modes of growth) は、融点とサイズの平衡線であるギブス・トムソンの関係式を出発点としている^[1]。一方、レジーム I II III 転移は、Lauritzen-Hoffman の高分子結晶成長モデル (LH モデル) に従って、 $\log(G/\beta)$ vs $1/T_c \Delta T$ (G : 成長速度 $\beta = \exp\{-U^*/(T_c - T_v)\}$: 粘性項) をプロットし、それぞれのレジームでの傾きを K^I 、 K^{II} 、 K^{III} ととすると、 $K^I = K^{III} = 2K^{II}$ となりそれに対応したセグメント成長のモデルが構築されている^[2]。その理論に従った実験結果が多数報告されているが、粘性項の活性化エネルギーである U^* と T_m^∞ の値をうまく調整して、 $K^I = K^{III} = 2K^{II}$ に合うようにしている論文なども見られる^[3]。

我々はポリトリメチレンテレフタレートに対し、小角 X 線散乱測定を行い、Keller モデルが言うような融点とラメラ厚の関数がある値 (T_{tr}) を境とした折れ曲がりの有無について調べた。その結果、 $T_{tr} = 215^\circ\text{C}$ を境とした折れ曲がり確認された。そしてその平衡線に従い、平衡融点 T_m^∞ を小角データにより外挿した^[4]。

本研究では、得られた平衡融点の値を用いて、成長速度の温度依存性の詳細解析を行う。まず T_{tr} 周辺の成長速度の変化を見るために、融点近傍の成長速度を測定した。 T_{tr} より上の結晶化温度では、その結晶化プロセスは LH モデルに従うと考えられる。しかし T_{tr} より下での高分子の結晶成長は、Keller の言う mode B 成長 (アモルファス相→メソ相→結晶相の多段階ステップ成長) に対応するために、LH モデルの改良が必要となる。同時に、 T_{tr} を境とした関数 $\log(G/\beta)$ vs $1/T_c \Delta T$ の傾きの変化 ($K^I = 2K^{II}$ に取って変わるもの) をメソ相経由モデルで説明をしなければならぬ。また、mode B 成長において、 $K^{III} = 2K^{II}$ に対応する変化点の有無についても検証する必要がある。

【実験】

実験サンプルにはポリトリメチレンテレフタレート (PTT) を用いる。結晶厚 (ラメラ厚) は小角 X 線散乱実験 (SAXS) により行い、シンクロトロン放射光施設 SPring-8 (ビームライン: BL40B2) で測定した。カメラ長は 1500mm、X 線波長は $\lambda = 0.9 \text{ \AA}$ 、散乱ベクトル $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (計測 q レンジは、 $0.01 \sim 0.2 \text{ \AA}^{-1}$) にそれぞれ設定した。2 枚のカプトンフィルムで挟んだサンプル厚は照射前で約 200 μm 。融点の決定は、SAXS データと示差走査型熱量計 (DSC、SHIMADZU DSC-60) による熱収支データにより行った。成長速度の測定は、光学顕微鏡 (OM、NIKON Eclipse ME600) とそれに設置したビデオカメラ (SONY HDR-XR550V) によって行った。結晶化温度の設定は、SAXS: $160^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$ 、OM: $160^\circ\text{C} \sim 225^\circ\text{C}$ である。SAXS、DSC 共に、結晶化が十分に完了したと時間から、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で昇温させその融解過程も観察した。

【結果・考察】

Fig.1 は、 200°C で結晶化させた PTT を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ での昇温過程での SAXS 曲線、 $q^2 I(q)$ vs q 、の時系列変化である。Fig.2 は、同様に 200°C で結晶化させた PTT の $10^\circ\text{C}/\text{min}$ での昇温時の DSC 曲線とそれに対応する $q^2 I(q)$ の積分強度 invariant Q である。Fig.2 中の矢印は、吸熱反応の開始点を示している。その開始点は、Fig.1 中の青色の SAXS 曲線に対応する。吸熱反応の途中では、高分子の融解過程特有の再結晶化も同時に始まってしまうので、吸熱反応が始まる直前 (つまり溶ける直前) を結晶の融点とした。

そうして決めた融点における SAXS 曲線から Strobl の方法⁵⁾によってラメラ厚を得た。結晶化条件は、 $T_c = 160, 170, 180, 190, 195, 200, 205, 210^\circ\text{C}$ で測定し、上で述べた融点でのラメラ厚をそれぞれに対して計算した。Fig.3 に示した赤色の●がそのデータである。また赤色の○と青色の○は、それぞれ 160°C と 200°C で結晶化させた PTT の昇温時の時系列 SAXS 曲線から得たラメラ厚の変化である。Fig.3 はイントロで述べたギブス・トムソンの関係式に対応しているわけだが、確かに直線の折れ曲り点が 215°C に見て取れる。そして Fig.3 から、PTT の結晶成長は $T_{tr} = 215^\circ\text{C}$ を持った Keller による mode A と B を持ったモデルに従うと考えられる。

Keller モデルでは平衡融点はいくつか存在する。アモルファス相を A/a、メソ相を M/m、結晶相を C/c という記号で記すと、AC 間の平衡線を $\ell^{-1} \rightarrow 0$ で外挿した温度が $(T_m^\infty)_{ac}$ であり、同様にして、MC 間の $(T_m^\infty)_{mc}$ が外挿される。 $T_c > T_{tr} = 215^\circ\text{C}$ での結晶化は、 $(T_m^\infty)_{ac} = 260^\circ\text{C}$ から計算された結晶化駆動力 ΔT を持った AC 相転移が起き、LH モデルで捉えることが出来る。

Fig.4 は、 $(T_m^\infty)_{ac} = 260^\circ\text{C}$ の値からの $\log(G/\beta)$ vs $1/T_c \Delta T$ プロットである。ここで、 $U^* = 1500 \text{ kcal}$ 、 $T_V = T_g - 30^\circ\text{C}$ とした。確かに、 215°C 付近で傾きの変化が観察され、Fig.4 中に描いた実線と点線の傾きは約 2 倍違っている。更に、 195°C 付近で、その点線からズレていることも見て取れる。本発表では、 $T_c < T_{tr} = 215^\circ\text{C}$ での結晶化において、どのように LH モデルを修正すればよいか、そしてそのとき、 195°C 付近でのズレは現れるのか、また $T_{tr} = 215^\circ\text{C}$ 近傍での傾きの変化は如何に説明できるのか、について議論したい。

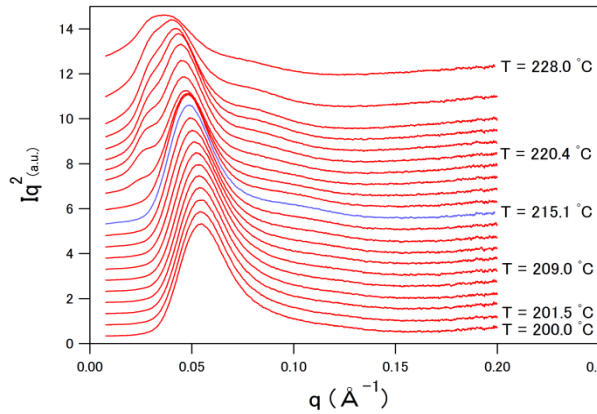


Fig.1 $q^2 I(q)$ during heating at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ after crystallization at 200°C

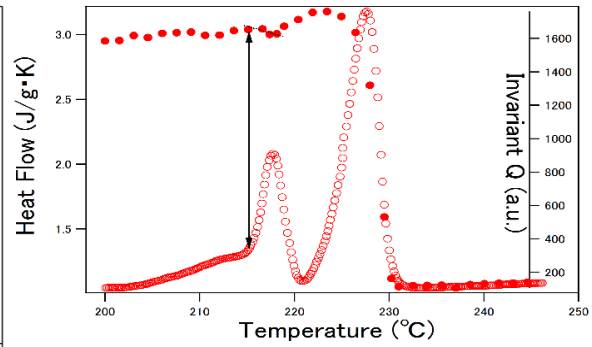


Fig.2 DSC curve and the invariant Q on heating after isothermal crystallization at 200°C . The arrow indicates the melting temperature. (●: invariant Q ○: Heat Flow)

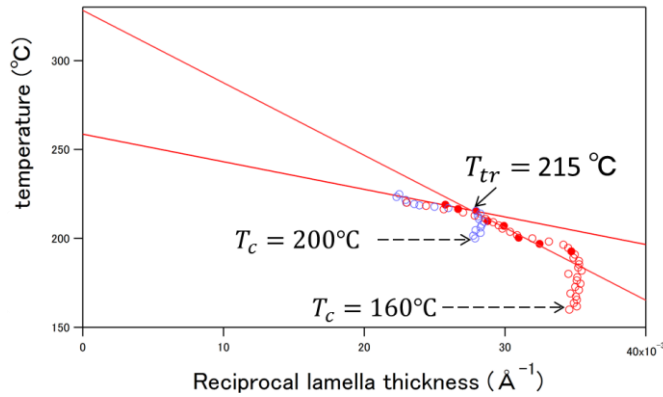


Fig.3 Gibbs-Thomson line
●: lamellar thicknesses at melting temperature
○: the variations of lamellar thicknesses after crystallization at 160°C and 200°C

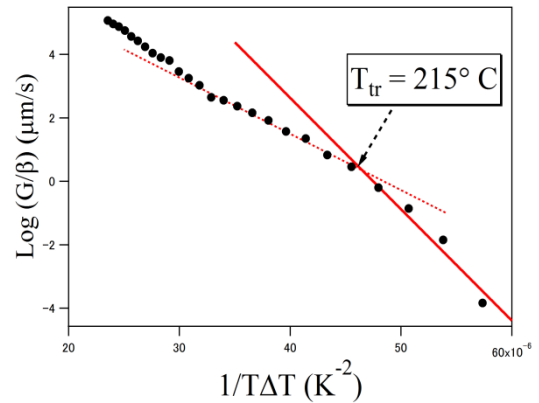


Fig.4 $\log(G/\beta)$ vs $1/T_c \Delta T$
 $(T_m^\infty)_{ac} = 260^\circ\text{C}$

- [1] A.Keller et al., J. Mater. Sci., 29, 2579, (1994).
- [2] J.I.Lauritzen Jr. and D. Hoffman, J. Appl. Phys., 44, 4340 (1973).
- [3] F.J.Medellin-Rodriguez, P.J.Phillips, J.S.Lin, Macromolecules, 28, 23 (1995).
- [4] D.Tadokoro, T.Konishi, K.Fukao, Y.Miyamoto, 65th SPSJ, Kobe Convention Center, (2016).
- [5] G.Strobl, The Physics of Polymers Third Edition, Appendix A4, Springer, (2007)