

ポリトリメチレンテレフタレートガラス転移温度付近での結晶化挙動について

京大院人・環 ○小西隆士・岡本大督・田所大輔・川原圭貴・宮本嘉久

【緒言】 結晶性高分子を熔融状態から冷却、もしくは、ガラス状態から昇温させると結晶化が進行する。その際のモルフォロジーはラメラ構造やノジュール構造などが知られており、特にラメラ構造の場合には、それらが積層することにより、数十 μm 程度の球晶を形成する。ラメラ構造の成長過程は二次核形成成長のモデルである Lauritzen- Hoffman モデル (LH モデル) で説明されている。また、LH モデルが熔融状態から直接結晶二次核が生成する結晶成長過程に対して、ある温度 (T_x) 以下で中間状態を経由する機構の存在も提案されている[2-4]。

このように、高分子における結晶成長過程についてはいまだ議論されているが、結晶核が生成される機構についてはもっとわかっていない。一般的には、熔融状態から臨界サイズを超えた結晶核が生成するとされているが[1]、高分子では核生成の際、どのように長い高分子鎖が折りたたまれるかについてすら、明らかにされていない。また、いくつかの高分子物質で結晶化誘導期に密度揺らぎの存在が観測されており[5]、理論[6]や計算機[7]によるアプローチも成されている。しかしこの密度揺らぎの原因については十分に理解されたとは言いがたい。

最近、ポリトリメチレンテレフタレート (PTT) のガラス状態からの結晶化誘導期において、局所的配向の存在が蛍光スペクトルにより報告され[8]、実際に、密度揺らぎの存在が小角 X 線散乱(SAXS)を用いた実験によって報告されている[9]。しかしながら、その密度揺らぎの起源については十分に理解されていない。そこで、本研究では、PTT の結晶化誘導期に起こる密度揺らぎの原因について明らかにすることを目的として、ガラス状態およびメルト状態からのガラス転移温度付近での PTT の結晶化過程を、小角/広角 X 線散乱測定(SAXS / WAXD)、示差走査型熱量測定(DSC)を用いて詳細に調べた。

【実験】 本実験では融点が 232 $^{\circ}\text{C}$ 、ガラス転移温度 (T_g) が 46 $^{\circ}\text{C}$ (DSC 測定) の PTT を用いた。この PTT を 280 $^{\circ}\text{C}$ で融解させた後、0 $^{\circ}\text{C}$ (氷水) にクエンチすることで、ガラス状態の PTT を得た。このサンプルの、30 $^{\circ}\text{C}$ から 280 $^{\circ}\text{C}$ までの昇温過程 (10 K/min) および 50 - 70 $^{\circ}\text{C}$ でのアニール過程について、DSC 測定 (DSC-60, 島津製作所社製) および SAXS/WAXD 同時測定を行った。さらに、メルト状態から 59 $^{\circ}\text{C}$ での等温結晶化過程についての SAXS/WAXD 同時測定を行った。SAXS/WAXD 同時測定は SPring-8 の BL40B2 を利用し、波長 λ : 0.9 \AA , カメラ距離: 約 100mm (WAXD) / 約 1500mm (SAXS) および波長 λ : 1.2 \AA , カメラ距離: 約 100mm (WAXD) / 約 3000mm (SAXS) の条件のもと実験を行った。散乱ベクトルの大きさは $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ とした。ここで、 θ は散乱角である。

【結果・考察】 Figure 1 にガラス PTT の昇温過程における DSC 測定の結果を示す。約 45 $^{\circ}\text{C}$ でガラス転移が、65 $^{\circ}\text{C}$ から結晶化が起こり、その結晶は最終的に 232 $^{\circ}\text{C}$ で融解する。

Figure 2 にガラス PTT の SAXS 散乱曲線 $I(q)$ の温度依存性を示す。密度揺らぎに起因するとみられる低角側の強度の立ち上がりは $I(q)$ は 62 $^{\circ}\text{C}$ から起こり、65 $^{\circ}\text{C}$ で極大を迎えた後に減少する傾向が見える。また、この密度揺らぎの減少開始と同時に、結晶の長周期に起因するとみられるピークが広角側で観測された。Figure 3 に $q = 0.008 \text{\AA}^{-1}$ と 0.08\AA^{-1} における $I(q)$ の温度依存性を示す。この図からも、結晶化の直前に揺らぎに起因する低角側の強度増大が観測され、その低角側の散乱強度は広角側の長

周期による散乱強度の増大とともに減少する様子がはっきりとわかる。また、DSC 測定では 65 °C から結晶化が開始し、SAXS の不変量の温度依存性からも DSC と同様の依存性が確認することができる。すなわち、結晶化が開始する前に揺らぎが観測され、結晶化が開始するとその揺らぎが減少していることを示している。この揺らぎは、二相モデルでよく用いられる Debye-Bueche 式 $I(q) = A/(1+\xi^2q^2)^2$ でよくフィットできた (Figure 4)。ここで、 A は定数、 ξ は揺らぎの相関長である。また、メルトからの 59 °C における PTT の等温結晶化の SAXS 曲線についても、ガラス結晶化過程と同様に密度揺らぎが観測された。本発表ではガラスおよびメルトからの等温結晶化過程での SAXS 測定の結果についてより詳しい検討を行う予定である。

【謝辞】 本研究の一部は科学研究補助金（若手研究(B)）(21740311) により実施された。

[1] Hoffman, J. D. et al. The rate of crystallization of linear polymers with chain folding. In *Treatise on Solid State Chemistry*; Hannay, N. B., Ed.; Plenum: New York, 1976; Vol. 3, Chapter 7, pp 497.

[2] Keller, A. et al. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 2579.

[3] Strobl, G. et al. *Eur. Phys. J. E* **2005**, *18*, 295.

[4] Konishi, T. et al. *Macromolecules* **2016** (in press).

[5] Kaji, K. et al. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *191*, 187.

[6] Olmsted P. D. et al. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 373.

[7] Gee R. H. et al. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 39.

[8] Luo W. et al. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7513.

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

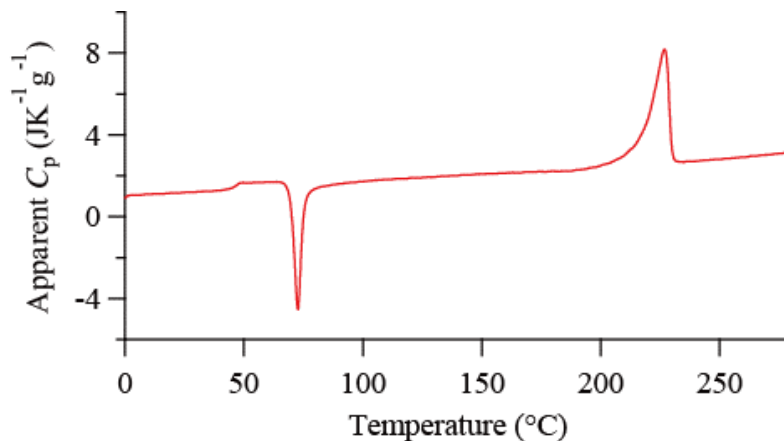


Figure 1. DSC curves in the heating process of glassy PTT at a heating rate 10 K/min.

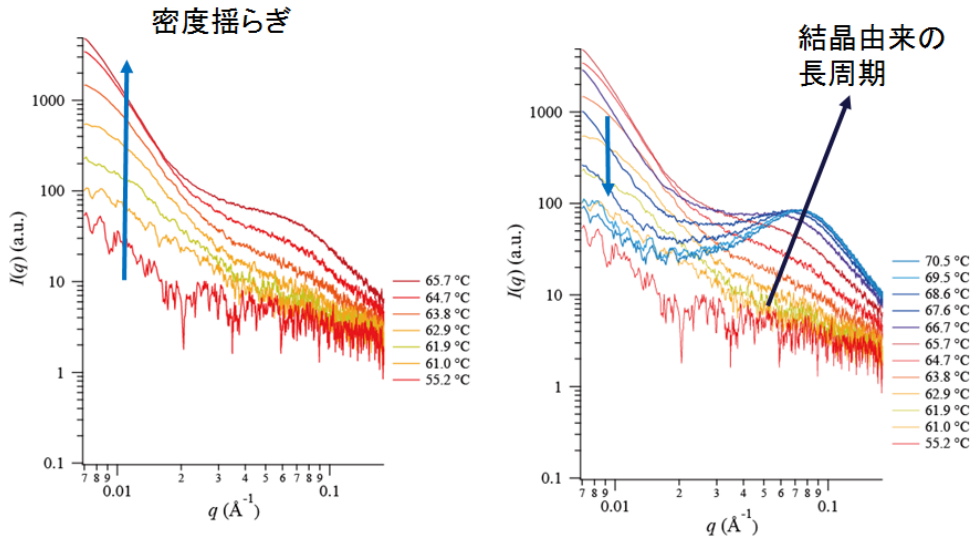


Figure 2. Temperature evolution of SAXS curves in the heating process of glassy PTT at a heating rate 10 K/min.

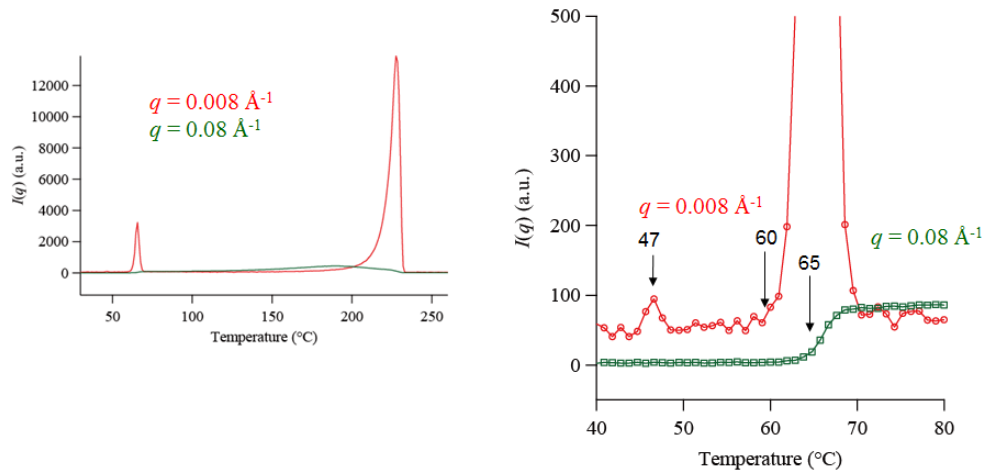


Figure 3. Temperature evolution of $I(q)$ at $q = 0.008$ and 0.08 \AA^{-1} in the heating process of glassy PTT at a heating rate 10 K/min.

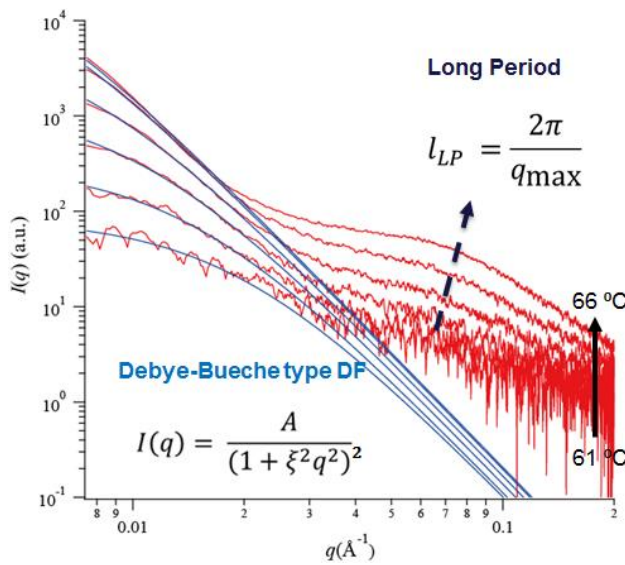


Figure 4. Fitting curves for SAXS curves in the heating process of glassy PTT using the Debye-Bueche equation.