
 解説

同時測定で見る高分子の結晶化過程

吉田博久

(受取日：1999年9月4日，受理日：1999年9月10日)

Crystallization Process of Polymers Observed by the Simultaneous DSC-XRD and DSC-FTIR Methods

Hirohisa Yoshida

(Received September 4, 1999, Accepted September 10, 1999)

New thermal analysis methods, the simultaneous measurement of differential scanning calorimetry (DSC) with X-ray diffraction (DSC-XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (DSC-FTIR), were discussed as a tool for thermal characterization of polymeric materials. The crystallization process of poly(ethylene terephthalate) from the glassy state and the molten state were observed by DSC-XRD and DSC-FTIR. Molecular mechanism of crystallization process was discussed from conformational and structural viewpoints. The stacking of aromatic rings due to π -electron interaction caused the nucleation process. Conformational ordering of aromatic part and ethylene part proceeding individually and positional ordering contributed to crystallization enthalpy. The pre-melt crystallization and secondary crystallization process were occurred by the compensation of disorders between conformational ordering of aromatic part and ethylene part.

1. はじめに

示差走査熱量計 (DSC) は、高分子産業の発展と共に進化してきたとも言われるほど、高分子の転移過程の観察するのに簡便でかつ有効な装置である。一方で、DSC 測定で得られる種々の相転移温度がどの程度まで高分子試料の実体を反映したものであるかについては、様々な観点から疑問がなげかけられている^{1,2)}。これは、DSC が動的な測定法であることと、高分子結晶が準安定であることに起因している。しかし、準安定である高分子結晶の性質を理解する

には動的測定法は不可欠な技法で、特に DSC は最も優れた装置で高分子研究においては不可欠な装置であると言っても過言ではない。

熱分析は試料のマクロな性質の温度変化を測定するには便利であるが、複雑な現象を理解するには他の測定が必要である。とりわけ熱分析が不得意とするミクロな情報は、回折法や分光法に頼らざるを得ない。多くの場合、熱分析データを基にして試料を熱処理し、X線回折 (XRD) や赤外吸収スペクトル (IR)、核磁気共鳴スペクトル (NMR) を測定し、構造解析を行う。しかし、準安定である高分子

東京都立大学大学院工学研究科：〒192-0397 東京都八王子市南大沢1-1

Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minami-osawa, Hachioji, 192-0397 Tokyo, Japan

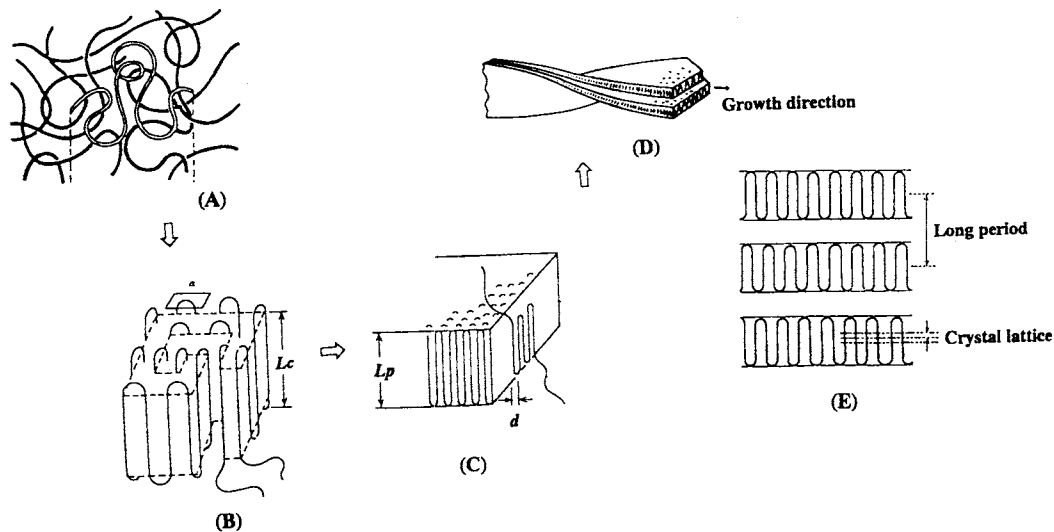


Fig.1 Schematic structure formation of polymer from random coil (A) to nucleation (B), lamella formation (C), spherulite growth (D) and alternate structure of crystal and amorphous phases (E).

結晶は容易に熱履歴の影響を受けるので、測定タイムスケールが異なるだけで熱分析のデータと構造解析のデータを直接比較することができない場合もある。そのため、同時測定によってマクロとミクロの測定データを得ることの必要性が生じる。

熱重量測定 (TG) に示差熱分析 (DTA) を組み合わせただけで、解析の多様性が広がるように、同時測定では得られる情報量は格段の広がりを出す。ここでは、DSCとX線回折 (DSC-XRD) および赤外分光 (DSC-FTIR) との同時測定の概要と、同時測定によって高分子の結晶化過程を観察することにより、どの様なことが明らかになったかを解説する。

2. 高分子の階層構造

高分子は分子鎖が長いために、低分子や金属あるいはセラミックスとは異なる構造形成が行われる。結晶性高分子の固体状態での一般的な構造形成過程を Fig.1 に示す。熔融状態でのランダム鎖 (A) は、適当な結晶化温度で結晶核を形成する (B)。安定な大きさ (L_c) になった結晶核は、周辺の分子鎖を成長面に吸着し結晶成長が始まる。長い分子鎖は適当な長さ (L_p) で折り畳まれ、厚さ 5 ~ 10 nm 程度の平板状の結晶 (ラメラ晶) を形成する (C)。一般に、ラメラ晶の厚さは結晶化温度が高い程厚くなり、それに伴って融解温度も高くなる。これが高分子結晶が準安定である由縁で、高分子結晶の融解温度が試料の熱履歴を反映す

る理由の一つである。

特定の面が成長するとラメラ晶はリボン状の結晶へと成長する。このリボン状結晶は成長方向にねじれながら、またある場合は分岐して樹枝状に成長して、三次元的な球晶を形成する (D)。条件が良ければ球晶は mm オーダーまで成長し、肉眼で観察することも可能になる。球晶内では、ラメラ晶が 10 nm 程度の間隔で重なり合い、その間には非晶相が存在する。この規則的な周期構造は長周期 (long period) と呼ばれ、X線の小角領域で回折ピークとして観察することができる。すなわち、高分子の結晶は nm オーダーから mm オーダーにいたる階層構造を持つと考えられている。

高分子鎖がランダム状態から結晶化するためには、少なくとも 3 種類の秩序 (コンホメーション, 配置, 配向) を獲得する必要がある。結晶を形成する場合の秩序には、高分子鎖のコンホメーションの秩序はトランスとゴーシュの規則的な組み合わせから構成され、配向の秩序には平行と逆平行がある。例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) では 3 種類のコンホメーションと 2 種類の配向の組み合わせで、6 種類の結晶多型が現れる。PVDF では Fig.2 に示すような全トランスの平面ジグザグ鎖 (TTTT), トランス (T) とゴーシュ (G, G') 結合が交互につながった TGTG' 鎖、その中間の T₃GT₃G' 鎖の 3 種類のコンホメーションが存在し、その鎖が結晶格子内で平行と逆平行の 2 種類の配向を取ることで、Table 1 に示す様な結晶型をとる。これらの結晶

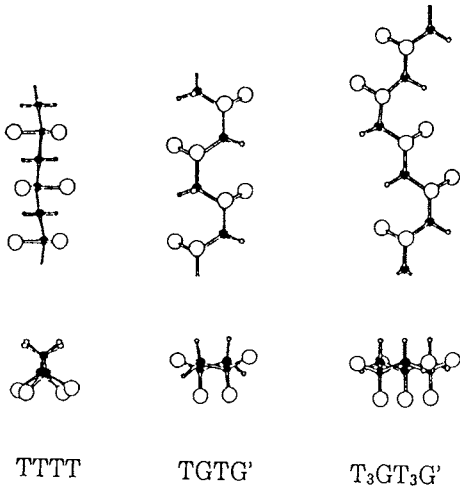


Fig.2 Three conformations of poly (vinylidene fluoride).

Table 1 Crystal modification of PVDF.

Conformation	Parallel packing	Antiparallel packing
TTTT	I (β)	VI
TGTG'	IV	II(α).
T ₃ GT ₃ G'	III(γ).	V

で、分子鎖が平行パッキングしたものは、モノマーの双極子モーメントのベクトル和がゼロではなく、自発分極を持つのでPVDFは強誘電性高分子として知られている。特に、I型結晶は最大の自発分極を持つため、圧電素子などとして実際に応用されている。

コンホメーションの秩序に関する情報は、赤外あるいはラマン分光法によって知ることができる。配置に関してはX線回折法によるのが一般的であるが、高分子では結晶面間隔に関する情報(近距離秩序)は広角領域で、長周期に関する情報(長距離秩序)は小角領域で得られるので、散乱ベクトル ($q = 4\pi \sin \theta / \lambda$) で 0.01 nm^{-1} から 1 nm^{-1} 程度の広い領域での測定が不可欠になる。配向秩序はX線などの二次元の回折あるいは散乱パターンから、あるいは偏光赤外吸収スペクトルの二色比から情報を得ることができる。

3. 同時測定法

3.1 背景

DTA と他の測定の同時測定は、1970年代からいろいろと試みられてきた。主に顕微鏡との組み合わせによる光透過強度測定であるが、ポリエチレンなどの相転移現象が観

察されてきた。その流れは、メトラー社の顕微鏡用DSCの形で現在に至っている。DTA-XRD同時測定装置は何人かの研究者によって試作されているが、理学電機が反射型X線試料台の表をサンプル、裏をレファレンスにしたDSC-XRD同時測定装置を作成したのが市販品の始まりである。しかし、X線回折とDSCの測定のタイムスケールが大きく異なるため余り実用的ではなかった。同時測定の成立する条件として、両者の測定のタイムスケールが同程度になることが挙げられる。

同時測定が実用的な手法として成立するためには、様々な技術的要因があった。強力度高輝度なX線源としてシンクロトロン放射光が比較的容易に利用できるようになり、さらに位置敏感検出器 (PSPC; position sensitive photon counter) やイメージングプレートさらにはCCDカメラなどの高速X線検出器の出現で、DSC-XRD同時測定が現実化することになった。同様にDSC-FTIR同時測定では、フーリエ変換法や高速走査法などの測定法と高速フーリエ変換素子、高輝度光源、干渉計、TGS (deuterated triglycine sulfate) やMCT (mercury cadmium telluride) 検出器などの装置の進歩が実現化をもたらしている。

各国のシンクロトロン放射光施設では、いくつかの同時測定用DSC装置が利用されている^{3,6)}。多くはメトラー社の顕微鏡用DSCを用いているが、イギリスのグループ⁶⁾と我々のグループ⁵⁾は独自の同時測定用DSCを用いている。最近、回転対陰極型X線装置を利用するタイプのDSC-XRD装置が理学電機から市販されている。DSC-XRD同時測定に比較して、DSC-FTIR同時測定ではIR感度が高いために試料厚さを薄くしなくてはならないことと、IR吸収の小さい窓材を用いなくてはならないなど、測定上の制約が大きくなる。我々のグループで用いているDSC-XRD同時測定の場合、放射光を利用する場合の試料量は約3~5 mg、回転対陰極型X線発生装置の場合は約10 mgであるのに対して、DSC-FTIR同時測定では試料量は0.5~2 mgである。またDSC-XRD同時測定の場合は、アルミニウム製試料容器を用いるので容器の厚さを10 μm 程度にまで薄くすることが可能であるが、DSC-FTIR同時測定の場合は光が透過する部分は臭化カリウム (KBr) あるいはサファイア等に限定されるので厚さは0.2~1 mm程度になる。このため、DSC-FTIR同時測定に用いる同時測定用DSC装置は高感度であることが要求される。

3.2 同時測定用DSC装置

Fig.3に我々のグループで用いている同時測定用DSC装置の試料セル部分を示す。この装置はセイコーインスツルメントとの共同研究で作成したものである⁵⁾。銀製のヒートシンク内に左右対称に直径8 mmのサンプルホルダーとリファレンスホルダーが配置されている。両ホルダーは4

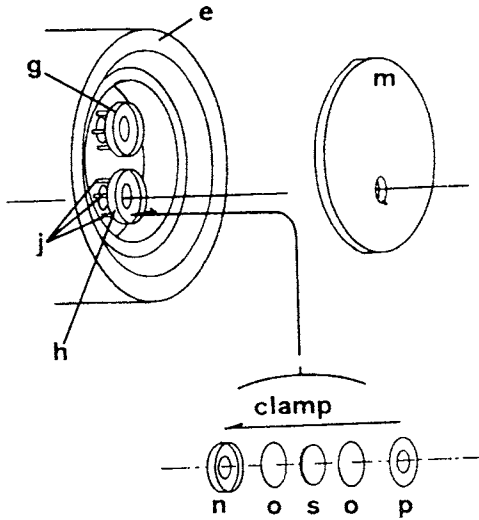


Fig.3 Inside view of sample cell and sample vessel: heat sink (e), reference holder (g), sample holder (h), thermocouple (j), silver lid (m), sample pan (n), window (o), sample pan lid (p), sample (s)⁵⁾.

対の熱電対でヒートシンクと接触していて、光を通すために直径2 mmの穴が空いている。試料セルは銀製の蓋で外部との対流によるベースラインノイズを低減させている。試料セル部分は外部に温度制御用のヒーターと冷却用パスを持ち、全体は断熱容器に収められており、内部を不活性ガスで置換することができるようになっている。

試料はDSC-XRD同時測定では厚さ10 μmのアルミニウム箔に挟んで、DSC-FTIR同時測定では厚さ0.2 mmのKBr板に挟んだ上で、直径2 mmの光を透過させる穴の空いた専用のアルミニウム製試料容器にクランプして、測定に用いる。測定中に試料が熔融せずにサンプルホルダーを汚す恐れがない場合には窓材なしで、直接試料容器に入れて測定することも可能である。いずれの場合も実際に測定する窓材を用いて装置の温度と熱量の校正をする必要がある。DSC-FTIR同時測定では、実際に試料を挟む窓材を使ってIRの基準スペクトルを測定する。

3.3 DSC-XRD同時測定

我々のグループでは、放射光と回転対陰極型X線の2種類のDSC-XRD同時測定を行っている。放射光を利用した同時測定(DSC-SRXRD)は、高エネルギー加速器研究機構物質構造研究所(つくば)の放射光施設(Photon Factory)のBL10Cに設置されている小角X線散乱光学系に、同時測定用DSCを組み込んで行う⁷⁾。この光学系では、平行に並べた2枚のシリコン単結晶によって単色化されたX線($\lambda =$

0.1488 nm)を利用して測定を行う。真空散乱カメラの長さを変化させて異なる散乱ベクトルの範囲を測定することができる。散乱X線は一次元の位置敏感係数計(PSPC)で検出する。試料とPSPC間の距離は、1200 mm ($0.08 \text{ nm}^{-1} < q = 4\pi \sin \theta / \lambda < 0.1 \text{ nm}^{-1}$)と670 mm ($0.01 \text{ nm}^{-1} < q < 1 \text{ nm}^{-1}$)である。10~25秒の積算で測定を行い、DSCの走査速度が5 K min⁻¹の場合、XRDの温度分解能は1~2.5 Kである。

実験室レベルでのDSC-XRD同時測定は、回転対陰極型のX線発生装置(マックサイエンス社製MXPI8)のゴニオメータに同時測定用DSCを設置して行う⁸⁾。DSC-XRD同時測定には、X線出力40 kV, 300 mA ($\lambda = 0.1548 \text{ nm}$)を用いた。検出器はシンチレーションカウンターまたはイメージングプレートで、試料と検出器間距離は350 mmである。シンチレーションカウンターの場合は、時間分解能を高くするには測定する空間領域(q領域)は狭くなる(2θ走査速度が10° min⁻¹で測定2θ範囲が5°の時、時間分解能は30秒)のに対して、イメージングプレートは検出時間も短く二次元データを測定できる。しかしイメージングプレートは、データ読み取りが律速になると測定時間に制限があるため、現段階では十分に同時測定のメリットを生かすことができない。

3.4 DSC-FTIR同時測定

DSC-FTIR同時測定は、同時測定用DSCを日本分光社製FTIR620の試料室に設置して行う^{9,10)}。検出器はMCTを用い、毎秒20スキャンの高速走査モードで行った。波数分解能2 cm⁻¹、4回から20回の積算でIRスペクトルを測定した。4回積算の場合、IRスペクトルあたりの時間分解能は0.2秒でDSCの時間分解能と同じになる。高速走査モードでは測定中はインターフェログラムをメモリーに保存し、測定後にフーリエ変換してスペクトルを得る。従って、装置のメモリー容量によって時間分解能が制限されるので、我々の場合メモリーの増設と測定のタイミングを変化させるソフトで対応している。

3.5 試料

試料として用いたのは東洋紡(株)から提供されたポリエチレンテレフタレート(PET)で、数平均分子量(M_n)が25,000、分子量分布(M_w/M_n)が2.5である。PETはFig.4に示す様に、ベンゼン環とエチレン鎖がエステル結合で結ばれた繰り返し単位を持つ。結晶構造は空間群P1-C₁に属する三斜晶系である¹¹⁾。結晶内ではカルボニル基とベンゼン環ならびにエーテル酸素はほぼ平面を形成する。

非晶性試料は300℃で5分間融解した状態から氷水に急冷して得た。急冷試料は典型的な非晶性X線散乱パターンを示した。急冷試料を、室温25℃、湿度50%で約5年間保存したもの(熱処理PET)をDSC-XRDならびにDSC-

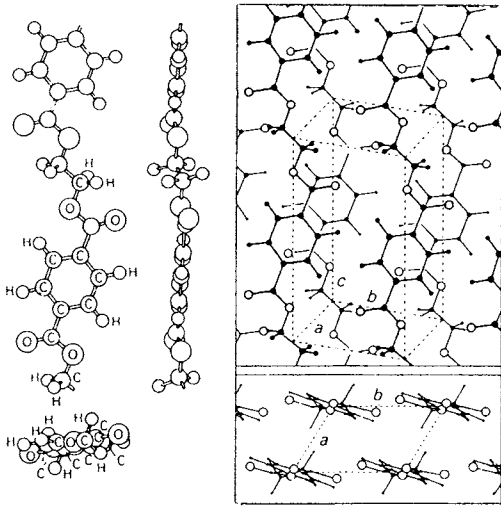


Fig.4 Crystal and molecular structure of poly(ethylene terephthalate).¹¹⁾

FTIR 測定に用いた。すべての測定でDSCの走査速度は5 K min⁻¹である。

4. 非晶質PETの結晶化 —昇温過程での結晶化—

溶融状態から急冷で得られた非晶質PETならびに5 K min⁻¹の冷却速度で得られた結晶化PETの昇温DSC曲線をFig.5に示す。非晶質PETでは明確なガラス転移 ($T_{gm} = 79.9^\circ\text{C}$, $\Delta C_p = 0.483 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$), 冷結晶化 ($T_{cci} = 139.7^\circ\text{C}$, $\Delta H_{cc} = -46.5 \text{ J g}^{-1}$), 融解 ($T_{mi} = 238.6^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 62.1 \text{ J g}^{-1}$) が観察されるのに対し, 結晶化PETではガラス転移 ($T_{gm} = 78.8^\circ\text{C}$, $\Delta C_p = 0.025 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$) と融解 ($T_{mi} = 248.5^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 72.2 \text{ J g}^{-1}$) のみが観察される。融解ピークは結晶化PETの方がシャープで, 融解潜熱も大きい。また, 両試料とも融解直前に結晶化 (pre-melt crystallization) による発熱が観察されている。非晶質PETで観察される冷結晶化温度は試料の熱履歴の影響を強く受け, また昇温速度が遅くなると速度論的效果によって低温側にシフトするが, 融解直前の結晶化は昇温速度や試料の熱履歴の影響は少ない。

急冷試料を5年間室温で保存した非晶質PET (熱処理PET) のDSC-FTIR同時測定結果をFig.6 (A: FTIR, B: DSC) に示す。Fig.5の急冷試料と同様にガラス転移, 冷結晶化, 融解が観察され, それらの温度領域でIRスペクトルに変化が認められる。この波数領域では, CH₂横ゆれ振動 (ゴーシュ: 896 cm⁻¹, トランス: 848 cm⁻¹) とCO伸縮振動 (ゴーシュ: 1042 cm⁻¹, トランス: 973 cm⁻¹) の2種類の振動モードがコンホメーションに関連する^{12,13)}。

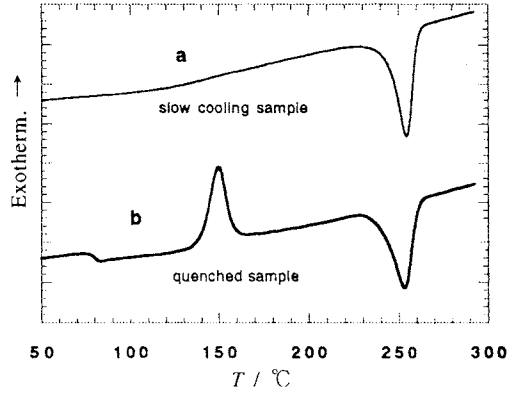


Fig.5 DSC heating curves of PET obtained by cooling at 5 K min⁻¹ (a) and quenching (b) from the molten state.

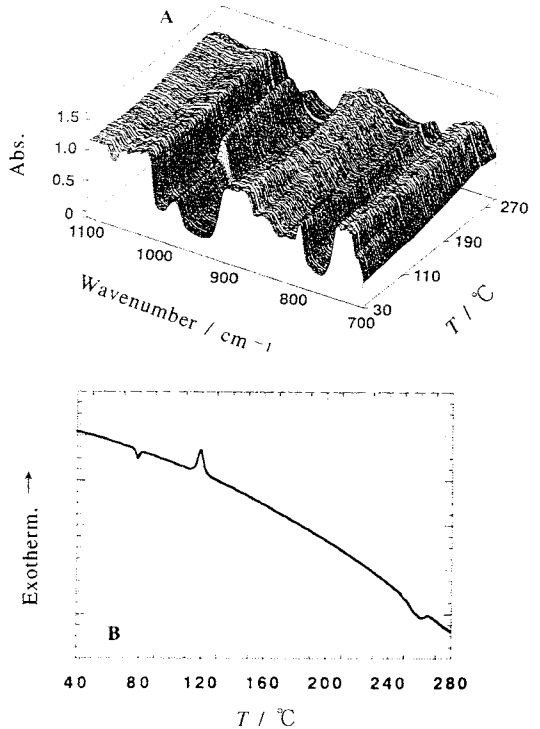


Fig.6 The simultaneous DSC-FTIR results (A; FTIR, B; DSC) of amorphous PET during heating at 5 K min⁻¹.

これらの吸収バンドが相転移温度領域でどのような強度変化をしているかを検討する。Fig.4から理解できるように, CH₂横ゆれ振動はベンゼン環の影響を受けることなくエチ

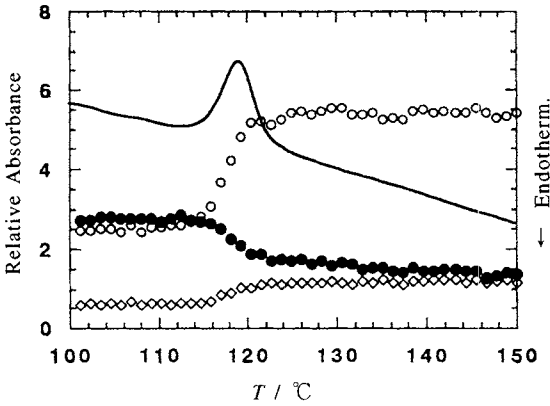


Fig.7 Comparison of DSC heating curve and absorbance changes of IR band at 896 cm^{-1} (●; CH₂, G), 848 cm^{-1} (◇; CH₂, T) and 973 cm^{-1} (○; CO, T) normalized by the absorbance at 795 cm^{-1} for amorphous PET at cold crystallization region.

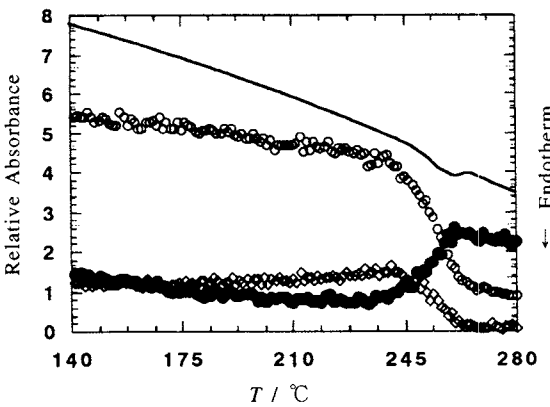


Fig.8 Comparison of DSC heating curve and absorbance changes of IR band at 896 cm^{-1} (●; CH₂, G), 848 cm^{-1} (◇; CH₂, T) and 973 cm^{-1} (○; CO, T) normalized by the absorbance at 795 cm^{-1} for amorphous PET at pre-melt crystallization region.

レン鎖部分のコンホメーションを反映する運動である。それに対して、CO伸縮振動は隣のカルボニル基の伸縮振動がベンゼン環の面内方向と同じベクトルを持つため、エーテル結合のコンホメーションはベンゼン環の配向の影響を受け易い。CO伸縮振動の規則性はカルボニル基とベンゼン環までも含む規則性を反映したものとなる。

熱処理PETは114℃から123℃の範囲で冷結晶化による単一の発熱ピークを示す。この冷結晶化は急冷PETでは130℃から170℃で観察され、試料の熱履歴によって影響を受ける。冷結晶化温度領域ならびに融解温度領域での同時測定で得られたDSC曲線とIR吸収バンドの強度変化をFig.7とFig.8に示す。各バンドの吸収強度は、試料厚のみの影響を受ける 795 cm^{-1} の吸収強度¹⁴⁾で規格化した。冷結晶化温度領域 (Fig.7) では、発熱ピークの立ち上がりと同時に 973 cm^{-1} の強度が増加を始め、発熱ピークトップ付近で増加速度は遅くなり、発熱ピークの終了と共にほぼ一定値になる。 848 cm^{-1} の強度は 973 cm^{-1} の変化よりも遅れて増加が始まり、冷結晶化発熱の間は増加速度はほぼ一定である。しかし、 848 cm^{-1} の強度増加は冷結晶化発熱後も続き、融解直前に最大になる。すなわち、冷結晶化ではエーテル炭素の秩序化がエチレン鎖の秩序形成よりも先に起こり、冷結晶化の初期はベンゼン環を中心とした秩序化が進行し、後半ではメチレン鎖部分の秩序化が生じる。

冷結晶化後の温度領域 (Fig.8) では、170℃付近から融解直前の220℃付近に至るブロードな発熱ピークが観察された。この融解前の結晶化では、エーテル炭素の規則性が低下し代わりにエチレン鎖の規則性が増加し、この規則性は融解が開始する240℃で最大になる。冷結晶化温度領域から融解直前の温度領域におけるこれらのコンホメーション形成過程は、昇温速度に強く依存する。

冷結晶化温度領域でのDSC-SRXRD測定結果をFig.9 (A:SRXRD, B: DSC) に示す。SRXRDは110℃から10℃毎のプロファイルを示してある。冷結晶化の開始温度よりも低い温度 (106℃) から 0.4 nm^{-1} 付近に散乱ピークが観察されるようになり、この散乱ピークは冷結晶化発熱で極大値 (q_{max}) は低 q 側にシフトしながら成長する。この散乱ピークが大きく成長するのは冷結晶化発熱後で、融解の開始直前で最大の極大値を示す。この散乱ピークの発現は系の密度分布が均一な状態から q_{max}^{-1} で表される大きさのゆらぎを持つ状態になったことを意味している。不均一状態の密度差 (電子密度差) は、次式で記述されるインバリアント Q で表される。

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq$$

しかし、冷結晶化発熱領域ではこの散乱ピークの Q は融解直前の最大値の40%程度でしかない。すなわち、X線散乱ピークをもたらす長距離の密度ゆらぎは冷結晶化発熱の直前から発生するが、冷結晶化発熱温度領域ではゆらぎの振幅はそれほどには大きくなり、冷結晶化発熱が終了した後から融解直前の温度領域で成長し、やがては結晶と非晶の周期構造 (長周期) を形成する様になる。

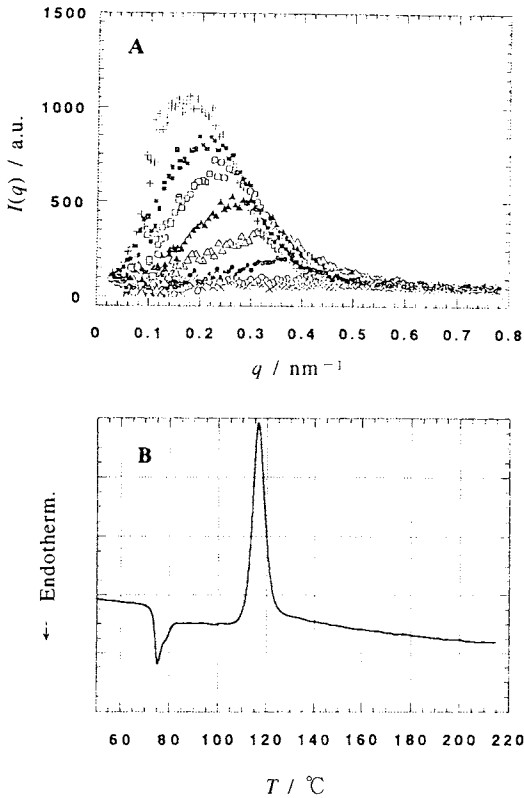


Fig.9 The simultaneous DSC-SRXRD results (A; SRXRD, B; DSC) of amorphous PET during heating at 5 K min⁻¹. ×(110°C), ○(120°C), ●(130°C), △(140°C), ▲(150°C), □(160°C), ■(170°C), +(180°C).

一方、冷結晶化温度領域における短距離秩序の形成は、**Fig.10** (A: XRD, B: DSC) に示すDSC-XRD測定結果から得られる。XRDは110°Cから10°C毎のプロファイルを示してある。測定2θ範囲は15~20°で、この領域に(100)面と(010)面の回折が現れる。冷結晶化発熱よりも低い温度では典型的な非晶性散乱パターンであるが、冷結晶化発熱ピーク後半から結晶面からの回折ピークが現れてくる。しかしこの回折ピークはブロードで、生成しているのが微結晶であることを示唆している。さらに、冷結晶化発熱ピークで生成する微結晶では、(100)面と(010)面の区別ができず、さらに両者の面間隔は結晶構造解析で得られた値よりも10~20%程度大きい。(100)面と(010)面の区別ができるようになるのは180°C以上で、(010)面間隔は温度変化がほとんどないのに対して、(100)面間隔は融解温度に近くなるに伴って短くなる。この結果は、冷結晶化発熱で形成される微結晶はa軸とb軸の距離がほぼ等しく、

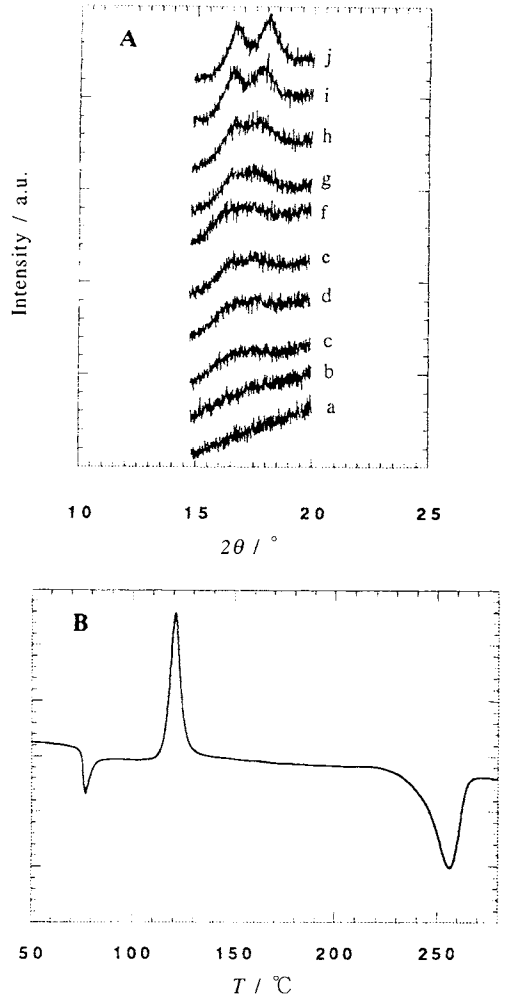


Fig.10 The simultaneous DSC-XRD results (A; XRD, B; DSC) of amorphous PET during heating at 5 K min⁻¹. a(110°C), b(120°C), c(130°C), d(140°C), e(150°C), f(160°C), g(170°C), h(180°C), I(200°C), j(220°C).

その面間隔は結晶構造解析で報告されている値よりも広いこと、さらに融解温度に近づくに伴ってa軸方向の規則性が形成されることを示している。

PETの分子間相互作用は、ベンゼン環同士のπ電子相互作用、カルボニル基とエーテル酸素間の双極子・双極子相互作用さらにエチレン鎖間のファンデルワールス相互作用の三種類である。双極子・双極子相互作用はa軸方向に、π電子相互作用はb軸方向に作用する。すなわち冷結晶化発熱で形成される短距離秩序はベンゼン環同士のスタックによって最初はb軸方向の規則性が形成され、温度が高くなると

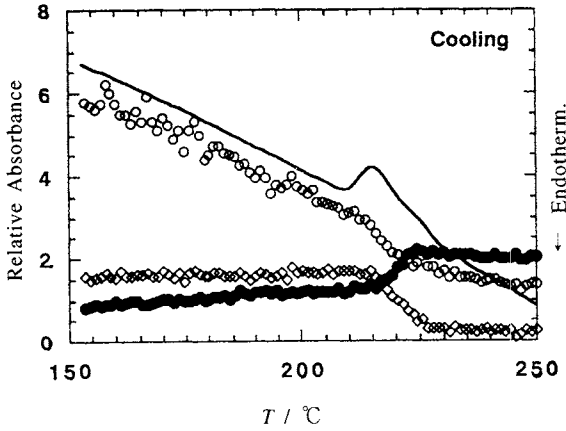


Fig.11 Comparison of DSC cooling curve and relative absorbance changes of band at 896 cm^{-1} (●; CH_2 , G), 848 cm^{-1} (◇; CH^2 , T) and 973 cm^{-1} (○; CO, T) normalized by the absorbance at 795 cm^{-1} for PET at crystallization region during cooling from the molten state.

なるに伴って a 軸方向の規則性が形成されると考えられる。これは先に述べたコンホメーション形成の順序（ベンゼン環の秩序化の後にエチレン鎖の秩序化が進行する）と良く一致している。

5. 熔融状態からの結晶化 —冷却過程での結晶化—

PETの熔融状態からの結晶化過程のDSC-FTIR同時測定結果をFig.11に示す。各バンドの補正した吸収強度変化をDSC曲線と重ね合わせてある。結晶化発熱は2段階で進行し、高温側の発熱ではエーテル結合（ベンゼン環）の秩序化が起り、低温側の発熱ではエチレン鎖のコンホメーションの秩序化が生じている。この結晶化過程では、エーテル結合のコンホメーションの秩序化は結晶化発熱よりも高温の過冷却状態ですでに開始しており、結晶化発熱後の温度領域でも温度の低下に伴ってさらに進行するのが特徴である。融解状態からの冷却による結晶化においても、結晶化発熱よりも高い温度からベンゼン環を含むエーテル結合のコンホメーションの秩序化が始まり、その後結晶化発熱後期にエチレン鎖のコンホメーションの秩序化が進む。エチレン鎖のコンホメーションの秩序化は結晶化発熱の途中ではほぼ終了し、848 cm^{-1} の規格化強度は一定値を示す。

融解状態からの結晶化過程のDSC-SRXRD同時測定では、冷結晶化過程と同様な密度ゆらぎの発生と成長が観察された。SRXRDプロファイルは、次式で一次元電子密度相関関数に変換することができる。

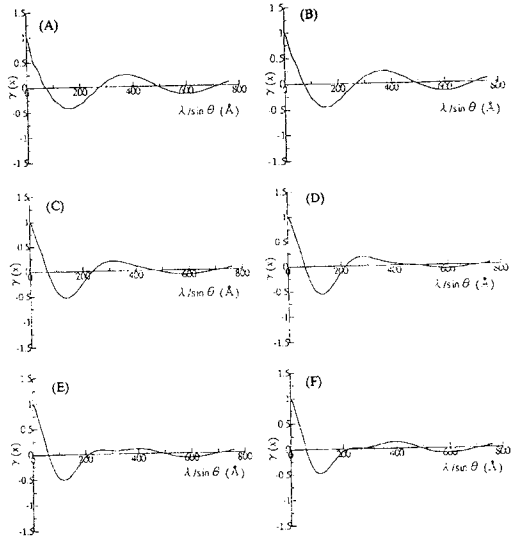


Fig.12 Temperature change of one dimensional correlation function of electron density distribution for PET at crystallization region during cooling from the molten state. A(250°C), B(230°C), C(210°C), D(190°C), E(170°C), F(150°C).

$$r(x) = \frac{\int_0^{\infty} I(q)q^2 \cos(2\pi\lambda q / \sin \theta) dq}{[\int_0^{\infty} q^2 I(q) dq]}$$

融解状態からの結晶化過程の同時測定で測定されたSRXRDから計算した電子密度相関関数の例をFig.12に示す。相関関数から、結晶化発熱の温度領域では10~25 nm程度の長距離密度ゆらぎが形成され、さらに温度の低下に伴って密度ゆらぎの中から結晶相と非晶相の周期構造が形成され、明確な長周期になる過程が理解される。結晶相と非晶相の周期構造を、界面相を考慮した台形型の電子密度分布モデルを用いて、電子密度相関関数と比較することで結晶相、非晶相、界面相の厚みを求めることができる。このようにして計算された結晶相の厚さは、ガラス状態からの結晶化で得られた結晶相の厚さの約2倍であった。

DSC-XRDで測定される融解状態からの結晶化における短距離秩序形成過程は、結晶化発熱とほぼ同時に形成される。冷結晶化の場合とは異なり、(100)面と(010)面は結晶化の初期において区別されるが、 a 軸方向の冷却に伴う収縮は b 軸よりも大きく a 軸方向の規則性形成が b 軸よりも遅れて進行すると考えられる。

6. ガラス転移とエンタルピー緩和

ガラス状態の高分子をガラス転移温度に近い温度に保持すると、過剰な熱力学量であるエンタルピーが緩和し、昇温測定では緩和エンタルピーの回復がガラス転移温度以上での吸熱ピークとしてDSCで観察される。高分子のエンタルピー緩和は小規模な主鎖の内部回転運動によって起こると考えられている¹⁵⁾。すなわち高分子のエンタルピー緩和は主鎖のコンホメーションの秩序化をもたらすと予想される。実際の系ではエンタルピー緩和によって主鎖の運動性が低下し、ガラス状態での種々の物性値が影響を受ける。PETの場合、エンタルピー緩和が結晶化速度に強い影響を及ぼすことは、急冷試料とエンタルピー緩和した試料の昇温過程で観察される冷結晶化温度を比較すると良く理解できる。

ガラス転移温度付近のエンタルピー緩和した試料のDSC-FTIR同時測定結果をFig.13に示す。DSC曲線にはエンタルピー緩和に基づく吸熱ピークがガラス転移領域で観察される。ガラス転移前後のエチレン鎖のコンホメーションは、トランスがわずかに減少しゴーシュが増加するのが観察され、エンタルピー緩和によって生じたエチレン鎖部分のコンホメーションの秩序が解消されると考えられる。しかし、ガラス状態におけるエーテル部分の相対吸収強度 ($A_{973}/A_{795} = 1.9$) は熔融状態の値 (1~1.2) や急冷ガラス試料 (1.2~1.4) と比較して高く、またガラス転移温度に近づくと徐々に増加し始め、ガラス転移温度以上ではさらに増加し続ける。これは、エンタルピー緩和によってベンゼン環ならびにエチレン鎖の部分的な秩序化が起こっていること、ガラス転移以上の温度でエチレン鎖の秩序化は解消されるが、ベンゼン環部分の秩序化は解消されずさらに進行することを示している。その結果、冷結晶化以前にベンゼン環同士のスタックが起こり易くなり、冷結晶化速度が速くなると予想される。

7. 結晶化メカニズム

DSC-FTIR, DSC-SRXRD, DSC-XRD同時測定の結果から、PETの結晶化メカニズムは次のように考えられる。融解状態ならびにガラス状態からの結晶化は基本的には次の様な秩序化の順番によってもたらされる。

- ① π 電子相互作用によるベンゼン環同士のスタックと分子鎖のサイドバイサイドの配向
- ② 長距離の密度ゆらぎの生成
- ③ エチレン鎖のコンホメーションの秩序化
- ④ 乱れた短距離秩序の形成
- ⑤ b 軸方向の秩序化
- ⑥ a 軸方向の秩序化とベンゼン環とエチレン鎖のコンホ

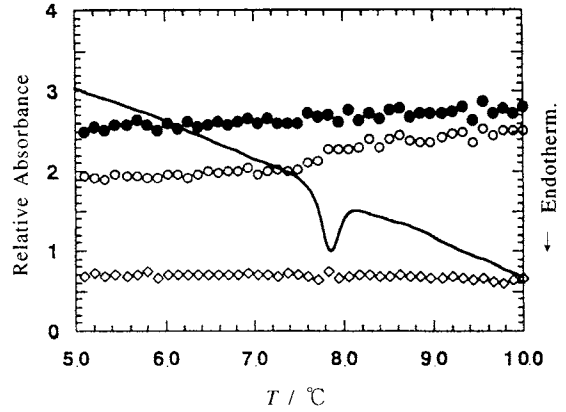


Fig.13 Comparison of DSC heating curve and absorbance changes of IR band at 896 cm^{-1} (●; CH_2, G), 848 cm^{-1} (◇; CH_2, T) and 973 cm^{-1} (○; CO, T) normalized by the absorbance at 795 cm^{-1} for amorphous PET at glass transition region.

メーションの整合化

⑦ 長周期構造の形成

これらの秩序化は、①と②の過程は結晶核形成過程、③~⑤が結晶化発熱の主な原因、⑥と⑦の過程は二次結晶化と呼ばれている過程と対応する。

融解状態からの冷却過程での結晶化では、融点直下の過冷却状態で①が始まり、系の粘度が低い②のゆらぎの波長は大きくなって、⑦の形成が比較的系の粘度が高い状態でも起こっても、大きな長周期構造へと成長することが可能になる。それに対して、ガラス状態からの昇温過程での結晶化では、ガラス転移温度直下でも①の過程はゆっくり進み、結晶核形成はガラス転移温度前後で起こると考えられる。冷結晶化は分子鎖の拡散速度が観測時間と同程度になる時に起こると考えられるが、系の粘度が比較的高いので②のゆらぎの波長は熔融状態からの結晶化の場合よりも短くなる。融解温度に近づくに伴って微結晶は大きな結晶へと再構成され、この段階で⑤と⑥が生じる。二つの結晶化の違いは、核形成から結晶成長へ移行する段階の密度ゆらぎの発生する時点での分子運動の差から生じていると考えられる。

8. まとめ

同時測定によって、PETの結晶化の分子メカニズムが明らかにされつつある。この結晶化メカニズムはPETに限ったことではなく、ポリエチレン、ポリプロピレン、シンジオタクチックポリスチレンでも同様なメカニズムであることが、同時測定から分かってきた。さらに、高分子のみな

らず *n*-パラフィンのような低分子でも、コンホメーション形成と構造形成の関係が明らかになってきている¹⁶⁾。DSC-XRD同時測定では熱の出入りと構造の関係が、DSC-FTIR同時測定ではコンホメーションや分子間相互作用との関係を議論することが可能である。本稿で述べた同時測定技法によって、新しい分野の熱測定が始まる事を期待したい。

文 献

- 1) 高見沢徹一郎, 「高分子物性の基礎」, p.296, 高分子学会編, 丸善 (1993).
- 2) M. Todoki and T. Kawaguchi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **15**, 1507 (1977).
- 3) T. Russell and J. T. Koberstein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **23**, 1109 (1985).
- 4) I. Hatta, H. Takahashi, S. Matsuoka, and Y. Amemiya, *Thermochim Acta* **253**, 149 (1995).
- 5) H. Yoshida, R. Kinoshita, and Y. Teramoto, *Thermochim Acta* **264**, 173 (1995).
- 6) G. Ungar and J. L. Feijoo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **180B**, 281 (1990).
- 7) T. Toda, H. Yoshida, and K. Fukunishi, *Polymer* **38**, 5463-5469 (1997).
- 8) H. Yoshida, *Thermochimica Acta* **267**, 239-248 (1995).
- 9) H. Yoshida, Y. Ichimura, R. Kinoshita, and Y. Teramoto, *Thermochimica Acta* **283**, 443-452 (1996).
- 10) H. Yoshida, *J. Thermal Analysis* **49**, 101-105 (1997).
- 11) R. P. de Daubeny, C. W. Bunn, and C. J. Brown, *Proc. Roy. Soc.* **A226**, 531 (1954).
- 12) P. G. Schmidt, *J. Polym. Sci., Part A* **1**, 1271 (1963).

- 13) W. W. Daniels and R. E. Kitson, *J. Polym. Sci.* **33**, 161 (1958).
- 14) A. Miyake, *J. Polym. Sci.* **38**, 479 (1959).
- 15) 吉田博久, 熱測定 **13**, 191-199 (1986).
- 16) H. Yoshida, *J. Thermal Analysis Calorimetry*, in press (1999).

要 旨

示差走査熱量測定 (DSC) と X線回折 (XRD) ならびにフーリエ変換赤外分光測定 (FTIR) との同時測定法の概要と、高分子の結晶化過程を同時測定で測定した場合のような情報が得られるかを、ポリエチレンテレフタレート (PET) を例にガラス状態ならびに熔融状態からの結晶化過程について解説した。DSC-XRD同時測定からは、近距離秩序ならびに長距離密度ゆらぎと長周期構造などの空間秩序が、結晶化発熱のどのような段階で形成されるかを、また DSC-FTIR同時測定からは、分子鎖コンホメーションの秩序化が結晶化発熱ならびに空間秩序形成とどのような関係があるかを知ることができる。同時測定から PET の結晶化メカニズムは次の様に考えられる。 π 電子相互作用によって芳香環のスタックが起こり、分子鎖の配向が始まり、これによって長距離密度ゆらぎが生じる。この過程が結晶核形成過程である。次に結晶化発熱の大部分を占める、エチレン鎖のコンホメーション秩序化と乱れた短距離秩序形成ならびに π 電子相互作用が働く *b* 軸の秩序化が起こる。この過程が結晶成長過程となる。その後、*a* 軸方向の秩序化とコンホメーションの整合が起こり、長周期が形成される二次結晶化過程となる。ガラス状態からの結晶化と熔融状態からの結晶化では、核形成過程で形成される長距離密度ゆらぎの大きさと、二次結晶化過程で起こるコンホメーションの整合過程に相違が観察される。