

解 説

高速カロリメトリーを用いた 高分子結晶の融解挙動の解析

古島 圭智^a, 戸田 昭彦^b

^a株式会社東レリサーチセンター 材料物性研究部

^b広島大学 大学院総合科学研究科

(受取日: 2018年3月20日, 受理日: 2018年4月26日)

Kinetic Study on Melting for Semi-Crystalline Polymer using Fast Scanning Calorimetry

Yoshitomo Furushima^a and Akihiko Toda^b

^a Materials Characterization Laboratories, Toray Research Center, Inc.

^b Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University

(Received Mar. 20, 2018; Accepted Apr. 26, 2018)

Fast scanning chip calorimetry (FSC) experiments are reviewed in terms of the melting of semi-crystalline polymers examined over a wide range of heating rates. The analysis method of melting kinetics is summarized and it is shown that the heating rate dependence of melting temperatures revealed that there are two crystal populations with distinct melting kinetics for isothermally crystallized PA6 and PEEK. Some semi-crystalline polymers showed the following relation between the melting peak temperature, T_m , and the crystallization temperature, T_{iso} ; $T_m = T_{iso} + \delta T$ with a constant δT . Quantitative consideration of this issue is discussed on the basis of the Lauritzen-Hoffman standard model of polymer crystallization. We also discuss a method for obtaining the lamellar thickness distribution (LTD) of linear PE by using FSC.

Keywords: fast scanning chip calorimetry (FSC), melting kinetics, zero entropy production melting temperature

1. はじめに

高分子材料は分子量分布を有する多数の分子鎖から構成されており、その結晶はスケールが異なる階層構造を形成する。すなわち、① 分子鎖が規則的に配列した結晶構造、② ラメラ晶とも呼ばれる数ナノメートル厚さの折り畳み鎖結晶、③ ラメラ晶と非晶が積層した数十ナノメートルの構造、積層したラメラ晶が分岐と再配向を繰り返してつくる球状の微結晶集合体である数十〜数百ミクロンの球晶、④ 球晶が成長し空間全体を埋め尽くした構造などが挙げられる。¹⁾ また、高分子結晶は熱力学的な平衡状態ではなく、調製条件（溶融からの冷却速度、延伸倍率・速度、アニール温度・時間など）によって速度論的に決まる準安定状態にある。このような高分子の結晶状態は材料特性（例えば力学強度、弾性率、気体透過性、耐熱性、形態保持性など）にも影響を及ぼすため、結晶化や融解過程を調べることは高分子結晶の本質を理解するという学術的な関心に留まらず、材料選定などの実学的な観点からも重要といえる。

本解説の主題となる高分子結晶の融解挙動を調べる手法としては、熱分析、レオロジー、各種分光法、回折・散乱法、顕微鏡法が挙げられる。本稿では熱分析にフォーカスし、とりわけ近年の発展が著しい高速カロリメトリーを用いた研究事例を紹介する。²⁻⁹⁾

2. 高速カロリメトリー (FSC)

熱分析への MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術の導入が進み、示差走査熱量測定法 (DSC; Differential Scanning Calorimetry) についても微小試料の測定が可能となっている。¹⁰⁻¹¹⁾ 特に、Schick らにより、高速昇降温が可能で DSC システムが開発されている。彼らは、一連の手法を汎用の DSC と区別して、FSC (Fast Scanning Calorimetry) と命名した (本稿では和名として高速カロリメトリーを使用)。¹²⁾ DSC と FSC を併用することで $1,000,000 \text{ K s}^{-1}$ までの昇降温時の定量的な熱の出入りの測定が可能となり、熱分析の適用範囲が大きく広がっている。¹²⁻²²⁾

FSC の測定を行う際には、DSC のように試料をアルミ等の容器に詰めて装置に導入することはせず、微小な試料片をチップカロリメーター上に直接乗せる。このとき、高速走査時の温度遅れを低減させることが重要となり、試料とチップカロリメーター間の熱接触性や適切な試料厚みの設定が重要となる。熱接触性を向上させる手段としては、測定前に試料を一旦融点以上まで加熱し、試料をチップカロリメーター上に融着させる操作が通常行われる。Fig.1 にチップカロリメーターに試料を乗せた後、加熱融着させた試料を示す。事前の加熱融着を行わずに最初の昇温過程の FSC 曲線を取得する際には、試料に熱が伝わり易くする工夫がなされる。例えば、チップカロリメーターにシリコー

ンオイル等を薄く塗布し、その上に試料を乗せることが行われる。得られた FSC 曲線の妥当性を保証するには、結果の再現性確認だけでなく、標準物質の融点による温度校正も重要となる。FSC 測定における温度・熱量の精度については文献^{17-19,22)}を参照されたい。次章より、FSC を用いた高速昇温時の高分子結晶の融解速度に関する研究成果について解説する。

3. 融解

多くの結晶性高分子では低速での昇温中に再結晶化 (recrystallization) や再組織化 (reorganization) と呼ばれる現象が生じる。さらに、試料の結晶化度が低い場合には、冷結晶化 (cold crystallization) と呼ばれるガラス転移温度以上に昇温された過冷却液体からの結晶化も起こりうる。再結晶化は元の結晶よりも高秩序で厚い結晶の生成を、再組織化は準安定な結晶の厚化や秩序化による安定性の向上を指す。このため、DSC 測定では元々存在していた結晶 (以下、Original 結晶) ではなく、昇温中に再結晶化や再組織化した結晶、あるいは新たに冷結晶化した結晶の融解を見ることがなる傾向が、特に低速昇温の場合に顕著となる。^{2,4)} なお、以下では再結晶化と再組織化を区別せずに「再結晶化」と呼ぶ。このため、Original 結晶の融解温度や融解速度を議論する際には、冷結晶化や再結晶化が完全に抑制される程度に高速な昇温速度で測定する必要がある。一方、高速での昇温時には過加熱の寄与が無視できない。高分子結晶の融解温度は低分子に比べると昇温速度の影響を受けやすく、大きな過加熱を示すことが知られている。²³⁾ 過加熱の大きさ (過加熱度) は高分子種や結晶状態により変化するが、融解ピーク温度の昇温速度依存性を調べることで定量的な評価が以下のように可能となる。

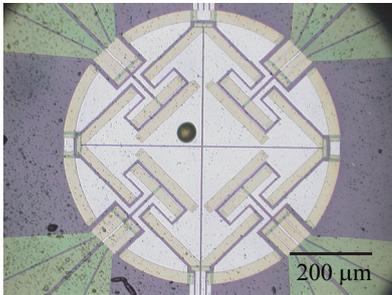


Fig.1 Sample on the chip calorimeter.⁹⁾

3.1 融解速度論

融解温度の昇温速度依存性は、以下のようなモデルにより理解することができる。^{2,24-25)}

まず、融解を結晶化度 ϕ の減少と捉え、以下のような1次の反応速度式を仮定する。

$$\frac{d\phi}{dt} = -a(\Delta T)^y \phi \quad \text{with } y \geq 1 \quad (1)$$

$$\Delta T = \beta \Delta t \quad (2)$$

融解が1次相転移であることは、過加熱度 ΔT に依存する速度係数 $a(\Delta T)^y$ により考慮されている。 a を定数とし、1以上の冪 y により融解キネティクスの特性を表す。一定速度 β で昇温するとき、過加熱度は式(2)のように経時変化するので、DSC や FSC で観測される融解曲線 $F_0(\Delta t)$ は下式で表される。

$$F_0(\Delta t) = \Delta H_m \frac{d\phi}{d(\Delta t)} = -\Delta H_m a (\beta \Delta t)^y \phi \quad (3)$$

ここで ΔH_m は全融解熱である。また、 ϕ は式(1)、(2)の解として、以下のように過加熱を特徴づける時間 τ_c を含んだ形で表すことができる。

$$\phi = \phi_0 \exp \left[- \left(\frac{\Delta t}{\tau_c} \right)^{y+1} \right] \quad (4)$$

$$\tau_c = \left(\frac{y+1}{a} \beta^{-y} \right)^{\frac{1}{y+1}} \quad (5)$$

ここで、 ϕ_0 は定数である。過加熱による温度シフト ΔT_{shift} は特性時間 τ_c と昇温速度 β の積となり、以下のように表される。

$$\Delta T_{\text{shift}} = \beta \tau_c = \left(\frac{y+1}{a} \beta \right)^{\frac{1}{y+1}} = A_c \beta^z \quad (6)$$

$$z = \frac{1}{y+1} \leq \frac{1}{2} \quad \text{for } y \geq 1 \quad (7)$$

$$A_c = \left(\frac{y+1}{a} \right)^{\frac{1}{y+1}} \quad (8)$$

式(6)より、過加熱による温度シフトは昇温速度の z 乗 ($0 < z \leq 0.5$) となることがわかる。実験的には ΔT_{shift} と β^z のプロットが直線となるように z を決めることで、同プロットの勾配から A_c が算出される。 A_c および z は融解の活性化障壁と関係し、高分子種や結晶状態により固有の値を示す。²⁶⁾ Fig.2 には、溶融体から 10 K min^{-1} で徐冷して結晶化させたポリエチレン (PE) についての例を示す。融解ピーク温度は昇温速度の 0.37 乗に比例して上昇している。Fig.2 中の外挿線の y 切片 (昇温速度ゼロにおける融解温度) は、ZEP 融点 (Zero Entropy Production Melting Temperature ; T_{ZEP}) と呼ばれ、周りの溶融体と平衡にあるラメラ晶の融解温度となる。¹⁾ 材料物性と T_{ZEP} には相関があることが報告されており、材料開発においても T_{ZEP} は注目されている。²⁷⁻²⁸⁾

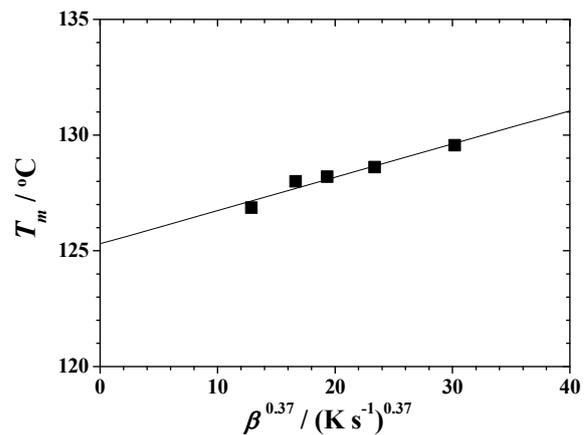


Fig.2 Heating rate dependence of melting peak temperature for PE.²⁾

さて、Fig.2 に示したプロットにより A_c と z が決まれば式(7)、(8)より、 a と y が導出される。最終的に、式(3)は以下のように書き換えられる。²⁾

$$F_0(\Delta T) = -\Delta H_m a (\Delta T)^y \phi_0 \exp \left[- \left(\frac{\Delta T}{\Delta T_{\text{shift}}} \right)^{y+1} \right] \quad (9)$$

式(9)は融解速度のパラメータ (a および y) を有する単一のラメラ厚みから成る結晶の融解曲線を表している。上述の PE について、実験で得られた a および y を式(9)に代入して算出した融解曲線を Fig.3 に示す。昇温速度が大きくなると、融解ピーク温度は高温側にシフトし、融解温度の幅も広がる。以上の解析により、高分子結晶が融解する際の過加熱の影響を定量化することが可能となる。なお、実際の結晶性高分子はラメラ厚みの分布を有しており、式(9)において a および y の異なる曲線の重ね合わせとなる。

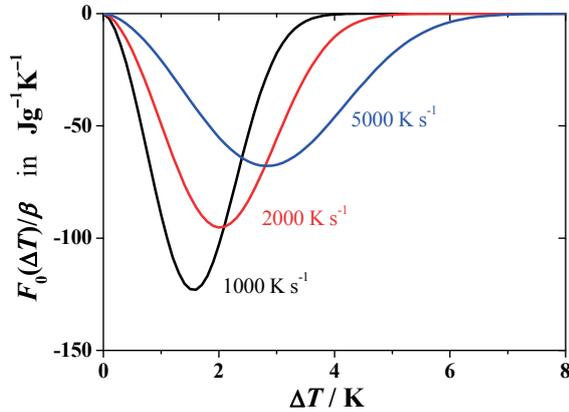


Fig.3 Calculated FSC curves for PE.²⁾

3.2 DSC や FSC 曲線上の多重融解ピークの解釈

結晶性高分子の DSC や FSC 曲線には、しばしば複数の融解ピークが見られる。これら多重融解ピークの帰属については現在も議論が続いている。^{7, 29-30)} しかしながら、FSC により、幅広い昇温速度で融解挙動の変化を調べることが可能となり、多重融解ピークに関する理解も進んできた。以下に、ポリアミド 6 (PA6) の多重融解ピークについて FSC を用いて調べた研究事例を紹介する。³⁾

溶融体から結晶化温度 (T_{iso}) 130 °C まで急冷後 15 分間等温保持させた PA6 について、50~60,000 $K s^{-1}$ の昇温 FSC 曲線を Fig.4 に示す。昇温速度 50 $K s^{-1}$ の FSC 曲線には 3 つの融解ピークがみられる (低温側から I, II, III と呼称する)。昇温速度の増大と共に、I のピーク温度は高温シフトし、II のピーク温度は変化しないもののピーク面積 (融解熱量) が大きくなり、III のピーク温度は低温シフトし、ピーク面積は小さくなる。昇温速度 2,000 $K s^{-1}$ では単一の融解ピークのように見え、20,000 $K s^{-1}$ 以上で融解ピークは再び二つになる。なお、Fig.4(a), (b) の 1000 $K s^{-1}$ の曲線を比べると、I と II のピーク高さが異なっているが、これは測定法の違いによるものである。このように同一の試料にも関わらず昇温速度によって融解挙動が大きく異なることがわかる。

以上の結果を定量的に解釈するため、融解速度論より導出される式(6)に従った解析を行う。Fig.5(a)に各融解ピーク温度の昇温速度依存性を示す。III は昇温速度が大きくなると低温シフトしており、これは高速昇温により昇温中に生成する再結晶化が抑制されたことを示している。すなわち、III は再結晶化物の融解に帰属される。I と II については、式(6)に従い融解ピーク温度を昇温速度の冪乗 ($\alpha = 0.35$) でプロットした結果を Fig.5(b)に示す。図には、試料を結晶化させる温度を 150 °C および 170 °C に変えた場合の結果も併記する。いずれの等温試料についても、I と II が交差するような挙動を示す。また、II については 5,000 $K s^{-1}$ 以上の高速昇温域で直線性が成立するものの、2,000 $K s^{-1}$

下の実測値は直線から高温側にずれて一定値を示すように見える。さらに、この温度ずれは I と II の外挿線の交点より低い昇温速度で起きている。

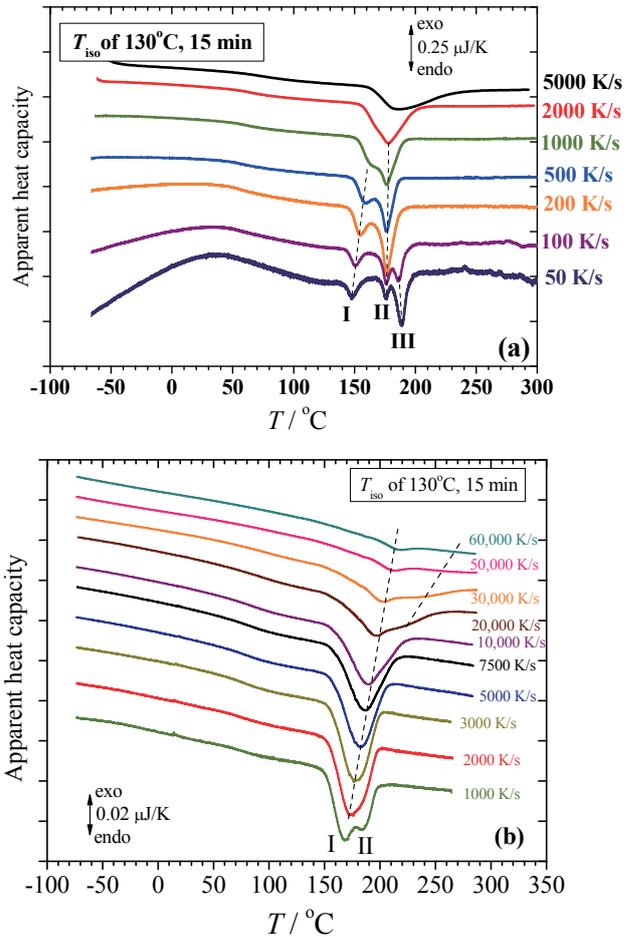


Fig.4 Heating-rate dependence of FSC curves for PA 6 obtained by using (a) XI390 chip calorimetry, and (b) Flash DSC 1. The samples were prepared at 130 °C, annealing time of 15 min [3]

以上の結果を定量的に解釈するため、融解速度論より導出される式(6)に従った解析を行う。Fig.5(a)に各融解ピーク温度の昇温速度依存性を示す。III は昇温速度が大きくなると低温シフトしており、これは高速昇温により昇温中に生成する再結晶化が抑制されたことを示している。すなわち、III は再結晶化物の融解に帰属される。I と II については、式(6)に従い融解ピーク温度を昇温速度の冪乗 ($\alpha = 0.35$) でプロットした結果を Fig.5(b)に示す。図には、試料を結晶化させる温度を 150 °C および 170 °C に変えた場合の結果も併記する。いずれの等温試料についても、I と II が交差するような挙動を示す。また、II については 5,000 $K s^{-1}$ 以上の高速昇温域で直線性が成立するものの、2,000 $K s^{-1}$ 以下の実測値は直線から高温側にずれて一定値を示すように見える。さらに、この温度ずれは I と II の外挿線の交点より低い昇温速度で起きている。

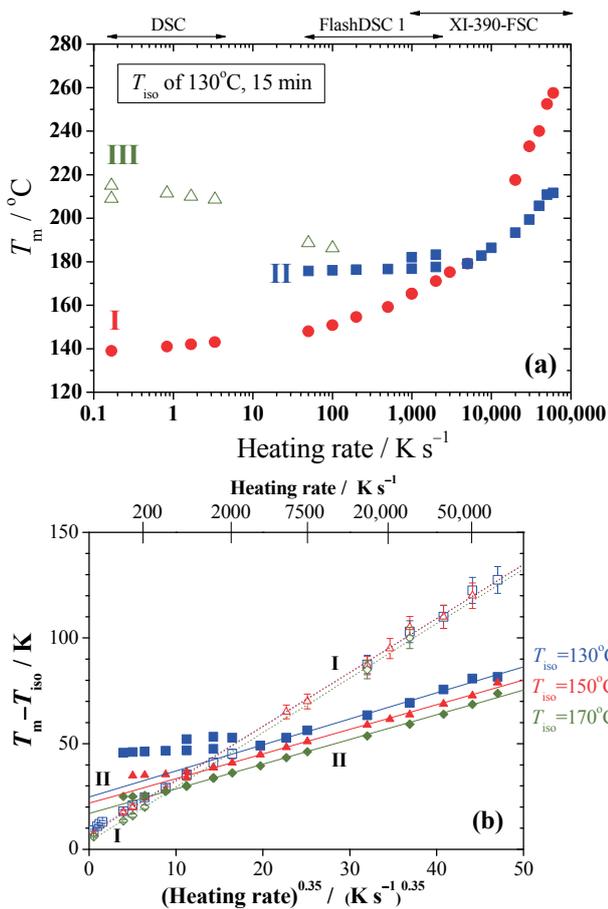


Fig.5 (a) Semi-logarithmic plot of the melting peak temperature of isothermally crystallized PA 6 against heating rate, β , for T_{iso} of 130 °C with an annealing time of 15 min. (b) Temperature difference ($T_m - T_{iso}$) plotted against β with the power $\alpha=0.35$. T_{iso} of 130, 150, and 170 °C are marked blue, green, and orange, respectively. T_{ZEP} was obtained by extrapolating the plots to a heating rate of zero.[3]

以上の結果を我々は次のように解釈している。本系には融解速度の異なる2種類の結晶(結晶I, 結晶IIと呼称)が存在し, 昇温速度が低い領域では結晶Iが融解後に過冷却液体状態の分子鎖が結晶IIへと部分的に再結晶化し, 結晶IIの融解温度を僅かに上昇させる。IとIIの外挿線の交点が再結晶化を完全に抑制する臨界昇温速度に相当し, この昇温速度では結晶Iと結晶IIが同時に融解する。更に高速昇温域では融解速度の違いを反映し低温側で結晶IIが融解し, 高温側で結晶Iが融解すると理解される。

PA6の等温結晶化において, 融解速度の異なる2つの結晶が生成される要因は未解明であるが, 著者らは以下4つの可能性を提案している。³⁾ ① PA6の結晶多形の融解, ② チップカロリメーターのSiN基盤とPA6の相互作用によるモルフォロジーの変化, ③ ラメラ結晶およびラメラ結晶間に生成した微結晶の融解, ④ 結晶-非晶界面に起因する熱力学的な効果。

なお, 融解速度の異なる2種類の結晶については等温結晶化させたポリエーテルエーテルケトン(PEEK)においても確認されている。⁴⁾ PEEKでは上述の①,②の影響は除外されるため, ③,④に起因する可能性が示唆される。2種類の結晶を生成する要因を特定するため, 様々な結晶性高分子に対して融解速度の解析を行っていく必要がある。

3.3 結晶化温度と ZEP 融点の関係

高分子の結晶化温度 (T_{iso}) と ZEP 融点 (T_{ZEP}) にはどのような関係があるのだろうか。PA6 および PEEK について, 融解ピーク温度の昇温速度依存性のプロットより求められる T_{ZEP} と T_{iso} の関係 (Hoffman-Weeks (H-W) プロット) を Fig.6 に示す。 T_{ZEP} と T_{iso} の関係は Hoffman-Weeks の式として知られており, 等温結晶化後に, ラメラ結晶の厚さ d_c が, 臨界ラメラ厚さ (ラメラ結晶として最小の厚さ d_c^*) から $\gamma = d/d_c^* (>1)$ だけ厚化したとすると, 次式(10)のように表される。³¹⁾

$$T_{ZEP} = \frac{1}{\gamma} T_{iso} + \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) T_m^0 \quad (10)$$

結晶化温度に依らず γ が一定に保たれるとき, H-W プロットは直線となり, 平衡融点 T_M^0 (無限大の伸びきり鎖結晶の融解温度) が H-W プロットと $T_{ZEP} = T_{iso}$ の2本の直線の交点より求められる。PA6 の高温側の融解ピーク (II) の外挿線と $T_{ZEP} = T_{iso}$ の交点は 263 °C 程度となり, 文献で報告されている平衡融点 (260 °C) とよく一致する。¹⁾

一方, PA6 の低温側ピーク (I) や PEEK では H-W プロットは $T_{ZEP} = T_{iso}$ の直線とほぼ平行 ($T_{ZEP} = T_{iso} + \delta T$) となり, 交点を求めることができない。同様の挙動はポリεカプロラクトン (PCL)³²⁾, ポリフェニレンスルフィド (PPS)⁹⁾ などの高分子でも報告されている。次節では, この挙動の意味について考察する。

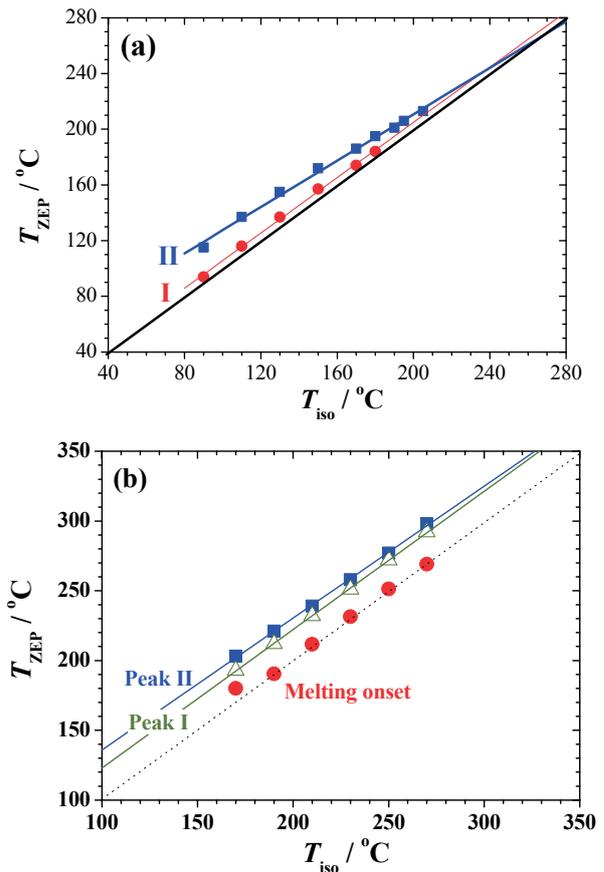


Fig.6 Plots of T_{ZEP} against T_{iso} (Hoffman-Weeks plot) for isothermally crystallized (a) PA 6, and (b) PEEK.³⁻⁴⁾

3.4 $T_{ZEP} = T_{iso} + \delta T$ の解釈

筆者らは結晶化温度と融解温度に見られる $T_{ZEP} = T_{iso} + \delta T$ の関係について高分子結晶化の標準モデルである Lauritzen-Hoffman 理論に基づいた解釈を提案している。⁴⁾

まず、バルクな結晶と溶融状態間の化学ポテンシャル差は次式のように表される。

$$\Delta\mu^0(T) \cong \Delta h_f \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} \quad (11)$$

ただし、 Δh_f は単位体積当たりの融解エンタルピーである。

一方、nm スケールの薄いラメラ晶では、折り畳み面の表面自由エネルギー不利のため、結晶の自由エネルギーが上昇し、折り畳み鎖結晶の ZEP 融点 (T_{ZEP}) が次式の Gibbs-Thomson 式のようにラメラ厚さ d_c に依存して低下する。¹⁾

$$T_{ZEP} = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_f d_c} \right) \quad (12)$$

ここで、 σ_e は折り畳み面の表面自由エネルギーである。そこで、 $T_{ZEP} = T_{iso} + \delta T$ の関係が成り立つとき、式 (11)、(12) より、ラメラ厚さは以下のように表される。

$$d_c = \frac{2\sigma_e}{\Delta\mu^0(T_{iso}) - \Delta h_f \frac{\delta T}{T_m^0}} \quad (13)$$

次に Lauritzen-Hoffman 理論に基づき、Fig.7(a) に模式的に示すような表面核を想定する。この表面核の自由エネルギーの溶融状態からの差は次式で記述され、Fig.7(b) のように厚さ d_c やステム数 n と共に変化する。

$$\Delta G = -\Delta\mu^0(T_{iso})(nabd_c) + 2\sigma_e(nab) + 2\sigma(bc_d) \quad (14)$$

この表面核が安定に成長し続けるためには、 $\Delta G < 0$ となる必要がある。そこで Fig.7(b) のように、 $\Delta G = 0$ となるときの厚さを d_c^{**} とするとき、表面核の厚さは、少なくとも d_c^{**} 以上に厚化しているはずである。 d_c^{**} は次式(15)のように表され、

$$d_c^{**} = \frac{2\sigma_e}{\Delta\mu^0(T_{iso}) - \frac{2\sigma}{n^{**}a}} \quad (15)$$

式(13)と式(15)を比べると、 n^{**} が T_{iso} に依らず一定であれば $T_{ZEP} = T_{iso} + \delta T$ の関係が得られることが分かる。このとき δT と n^{**} は以下の関係を満たし、 n^{**} が T_{iso} に依らず一定に保たれることを意味する。

$$n^{**}a = \frac{2\sigma T_m^0}{\Delta h_f \delta T} \quad (\text{indep. of } T_{iso}) \quad (16)$$

Fig.7(c) のように多数の表面核形成のみで結晶成長する様式として知られている Regime III の成長様式であれば、隣り合う表面核の間隔すなわち n^{**} が一定に保たれることは、あり得ないことではないと考えている。側面の表面自由エネルギー σ についての経験則³³⁻³⁴⁾ である次式(17)を用いて、式(16)から n^{**} を見積ると、式(18)の表式が得られる。

$$\frac{\sigma}{\Delta h_f} \sim 0.15(abc)^{1/3} \quad (17)$$

$$n^{**} \sim 0.3 \left(\frac{bc}{a^2} \right)^{1/3} \frac{T_m^0}{\delta T} \sim 0.3 \frac{T_m^0}{\delta T} \quad (18)$$

ただし、 (bc/a^2) は 近似的に 1 程度の量とした。³⁵⁻³⁶⁾

PEEK について、実測の $\delta T = 20$ K (peak I), 30 K (peak II), 文献値 $T_m^0 = 668$ K¹⁾ を式(18)に代入すると、 $n^{**} = 10.7$ 程度となる。同様にして、PCL では $\delta T = 17$ K から $n^{**} = 6$ 程度、³²⁾ PPS では $\delta T = 20$ K から $n^{**} = 9$ 程度となる。⁸⁾ このように、 $T_{ZEP} = T_{iso} + \delta T$ の関係を満たす多くの高分子では、ステム数が 10 程度と見積られる。成長様式が Regime III であったとして、表面核の間隔としては無理のない値であろうと考えている。

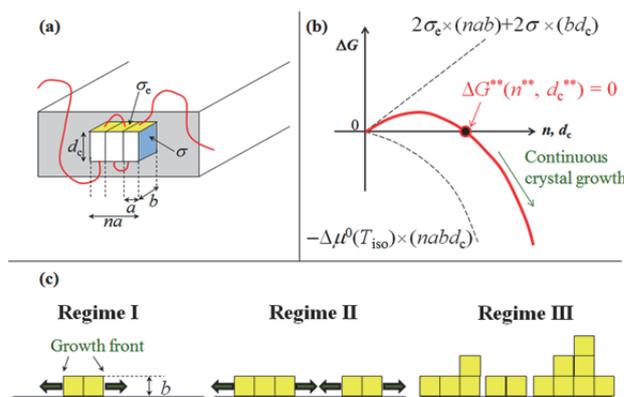


Fig.7 Schematic illustrations of (a) surface nucleus, (b) Gibbs free energy diagram of crystallization, and (c) Regimes of crystal growth.⁴⁾

4. 融解速度解析の応用例 (ラメラ厚み分布解析)

高分子の折り畳み鎖結晶 (ラメラ晶) の厚さと ZEP 融点の関係は、Gibbs-Thomson の式(12)で示され、ラメラ晶が厚いほど融解温度は高くなる。一方で、高分子では、分子量分布や分子鎖の絡み合いに起因してラメラ晶には広い厚さの分布があると考えられている。さらには、高分子結晶に特徴的な冷結晶化や部分融解-再結晶化の影響もあるため、ラメラ晶の融解は広い温度領域で起こる。

筆者らは昇温中の冷結晶化・再結晶化を抑制した昇温 FSC 曲線から、上述の融解速度論に基づくデコンボリューション法により過加熱の寄与を除くことで融解分布曲線 (折り畳み鎖結晶の ZEP 融点の分布) を取得する方法を提案している。このようにして得られた融解分布曲線と式 (12) から、ラメラ厚の分布曲線が算出される。²⁾ PE についての例を Fig. 8 に示す。一次平均 L_1 および二次平均 L_2 のラメラ厚を次式(19)で定義すると、FSC 測定から得られるラメラ厚分布曲線では $L_1 = 15$ nm, $L_2 = 18$ nm となる。またラメラ厚の多分散度 (L_2/L_1) は 1.2 となる。

$$L_1 = \frac{\sum_i \phi_i d_i}{\sum_i \phi_i}, \quad L_2 = \frac{\sum_i \phi_i d_i^2}{\sum_i \phi_i d_i} \quad (19)$$

別途実施した小角 X 線散乱およびラマン分光の測定から算出した平均的なラメラ厚はそれぞれ、18 nm および 22 nm であり、FSC 測定から得られる L_2 に近い値となる。Fig.8 には、参考として DSC 曲線を式(12)に代入して算出したラメラ厚分布曲線も併記する。DSC 曲線から算出したラメラ厚分布は FSC 法で求めたものに比べて大きく見積もられていることがわかる。

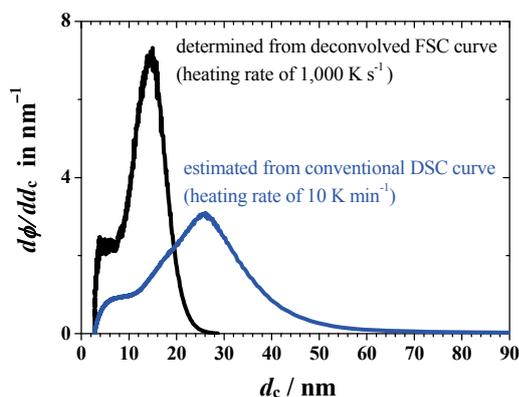


Fig.8 Lamellar thickness distribution of a linear PE sample.²⁾

5. おわりに

高分子の結晶化や融解挙動を調べる強力なツールとしてFSCがある。その測定方法について述べるとともに、融解速度論に基づいた解析事例を紹介した。冷結晶化や再結晶化を抑制した高速での昇温測定・解析により、高分子のZEP融点や過加熱による融解挙動の詳細な情報を得ることができる。解析の結果、PA6やPEEKの等温結晶化物では、融解速度の異なる2種類の結晶が存在することが明らかになった。また、PA6やPEEKのHoffman-Weeksプロットで得られた $T_{ZEP} = T_{iso} + \delta T$ の関係について、高分子結晶化の標準モデルであるLauritzen-Hoffmanモデルに基づく我々の新たな提案を紹介した。最後に、FSCを用いて得られる融解曲線からラメラ厚分布を算出する方法について示した。

謝 辞

本稿で紹介したデータは、東レリサーチセンターの援助の下、古島が客員研究員として2015年10月1日～2016年9月20日まで滞在したRostock大学(ドイツ)のChristoph Schick教授の下で取得したものを含む。Schick教授に深く感謝する。研究の一部はJSPS科研費(JP16H04206)の助成を受けている。小角X線散乱測定はSpring-8のFSBL BL03XUで実施した。ここに感謝の意を表す。

文 献

- 1) B. Wunderlich, Thermal analysis of polymeric materials, Springer, Berlin (2005).
- 2) Y. Furushima, M. Nakada, M. Murakami, T. Yamane, A. Toda, and C. Schick, *Macromolecules* **48**, 8831-8837 (2015).
- 3) Y. Furushima, M. Nakada, K. Ishikiriya, and A. Toda, R. Androsch, E. Zhuravlev, C. Schick, *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.* **54**, 2126-2138 (2016).
- 4) Y. Furushima, A. Toda, V. Rousseaux, C. Bailly, E. Zhuravlev, and C. Schick, *Polymer* **99**, 97-104 (2016).
- 5) Y. Furushima, S. Kumazawa, H. Umetsu, A. Toda, E. Zhuravlev, A. Wurm, and C. Schick, *J. Appl. Polym. Sci.* **134**, 44739 (2017).
- 6) Y. Furushima, S. Kumazawa, H. Umetsu, A. Toda, E. Zhuravlev, C. Schick, *Polymer* **109**, 307-314 (2017).
- 7) Y. Furushima, B. Yang, A. Toda, and C. Schick, *Euro. Polym. J.* **94**, 511-516 (2017).
- 8) Y. Furushima, M. Nakada, Y. Yoshida, and K. Okada, *Macromol. Chem. Phys.* 1700481 (2017).
- 9) Y. Furushima, M. Nakada, H. Takahashi, and K. Ishikiriya, *Polymer* **55**, 3075-3081 (2014).
- 10) I. Moon, R. Androsch, W. Chen, and B. Wunderlich, *J.*

- Therm. Anal. Calorim.* **59**, 187-203 (2000).
- 11) O. Nakabeppu and T. Suzuki, *J. Therm. Anal. Calorim.* **69**, 727-737 (2002).
- 12) C. Schick and V. Mathot, Eds., Fast Scanning Calorimetry, Springer, Switzerland (2016).
- 13) A. Toda, R. Androsch, and C. Schick, *Polymer*, **91**, 239-263 (2016).
- 14) R. Androsch, and C. Schick, *Adv. Polym. Sci.* **276**, 257-288 (2015).
- 15) E. Zhuravlev and C. Schick, *Thermochimica Acta* **505(1-2)**, 1-13 (2010).
- 16) E. Zhuravlev and C. Schick, *Thermochimica Acta* **505(1-2)**, 14-21 (2010).
- 17) V. Mathot, M. Pyda, T. Pijpers, P. G. Vanden, E. van de Kerkhof, S. van Herwaarden, F. van Herwaarden, and A. Leenaers, *Thermochimica Acta* **522**, 36-45 (2011).
- 18) S. van Herwaarden, E. Iervolino, F. van Herwaarden, T. Wijffels, A. Leenaers, and V. Mathot, *Thermochimica Acta* **522**, 46-52 (2011).
- 19) E. Iervolino, A. W. van Herwaarden, F. G. van Herwaarden, E. van de Kerkhof, P. P. W. van Grinsven, A. C. H. I. Leenaers, V. B. F. Mathot, and P. M. Sarro, *Thermochimica Acta* **522**, 53-59 (2011).
- 20) A. Toda, K. Taguchi, K. Nozaki, and M. Konishi, *Polymer* **55**, 3186-3194 (2014).
- 21) A. Toda, K. Taguchi, K. Sato, K. Nozaki, M. Maruyama, K. Tagashira, and M. Konishi, *J. Therm. Anal. Calorim.* **113**, 1231-1237 (2013).
- 22) A. Toda and M. Konishi, *Thermochimica Acta* **589**, 262-269 (2014).
- 23) A. Toda, *J. Therm. Anal. Calorim.* **123**, 1795-1808 (2016).
- 24) J. E. K. Schawe, and G. R. Strobl, *Polymer* **39**, 3745-3751 (1998).
- 25) A. Toda, M. Hikosaka, and K. Yamada, *Polymer* **43**, 1667-1679 (2002).
- 26) A. Toda, I. Kojima, and M. Hikosaka, *Macromolecules* **41**, 120-127 (2008).
- 27) 十時稔, 川口達夫, 高分子論文集 **31**, 427-433 (1974).
- 28) 繊維学会編(十時稔), 繊維便覧, 丸善 200 (1994).
- 29) S. Sohn, A. Alizadeh, and H. Marand, *Polymer* **41**, 8879-8886 (2000).
- 30) A. P. Melnikov, M. Rosenthal, A. I. Rodygin, D. Doblas, D. V. Anokhin, M. Burghammer, and D. A. Ivanov, *Eur. Polym. J.* **81**, 598-606 (2016).
- 31) J. D. Hoffman, G. T. Davis, and J. I. Lauritzen Jr., in: N. B. Hannay (Ed.), Treatise on Solid State Chemistry, vol.3, Chap7, 497-605, Plenum Press, New York (1976).
- 32) E. Zhuravlev, J. W. P. Schemlzer, B. Wunderlich, and C. Schick, *Polymer* **52**, 1983-1997 (2011).
- 33) J. D. Hoffman, R. L. Miller, H. Marand, and D. B. Roitman, *Macromolecules* **25**, 2221-2229 (1992).
- 34) J. D. Hoffman and R. L. Miller, *Polymer* **38**, 3151-3212 (1997).
- 35) P. C. Dawson and D. J. Blundell, *Polymer* **21**, 577-578 (1980).
- 36) J. N. Hay, D. J. Kemmish, J. I. Langford, and A. I. M. Rae, *Polym. Commun.* **25**, 175-178 (1984).



古島 圭智
Yoshitomo Furushima
E-mail: Yoshitomo_Furushima@trc.toray.co.jp



戸田 昭彦
Akihiko Toda
E-mail: atoda@hiroshima-u.ac.jp