解説

高速カロリメトリーによる 高分子の結晶化キネティクスの解析

古島 圭智

株式会社 東レリサーチセンター 材料物性研究部

(受取日:2019年11月1日,受理日:2020年1月7日)

Crystallization Kinetics of Semi-Crystalline Polymer Studied with Fast Scanning Calorimetry

Yoshitomo Furushima

Materials Characterization Lab., Toray Research Center Inc.

(Received Nov. 1, 2019; Accepted Jan. 7, 2020)

Fast scanning chip calorimetry (FSC) experiments were carried out in a wide range of rates of temperature for semi-crystalline polymers (*i.e* poly(butylene terephthalate (PBT), polyphenylene sulfide, and isotactic polypropylene) to investigate the kinetics of non-isothermal crystallization, isothermal crystallization, and melting. First, the heat of fusion after cooling was discussed for the quantitative understanding of melt-crystallization on cooling. Despite polymer species, crystallinity decreases with increasing cooling rate. The cooling rate dependence of crystallization and recrystallization obtained from FSC are quantitatively explained on the basis of Ozawa's method. For isothermal kinetics, FSC allows to obtain the annealing-temperature dependence of crystallization half-time in a wide range of the supercooling without any unwanted nucleation or crystallization during cooling. A bimodal curve with two minima was observed for PBT and PBT with 0.1 wt% talc.

Keywords: fast scanning calorimetry, differential scanning calorimetry, crystallization, superheating, melting.

1. はじめに

高分子の結晶化挙動の解析は基礎研究に留まらず、成形 加工の観点から産業上も極めて重要なテーマに位置付けら れ、膨大な研究がなされてきた。これらの研究の多くに DSC が用いられており, DSC は高分子の熱分析に必須のツ ールといえる。しかしながら, 汎用の DSC では最大の昇降 温速度がせいぜい数+℃ min⁻¹であることが,結晶化挙動 の研究を行う上で障害になることも多い。一例として, DSC による低速冷却では溶融状態から結晶化温度までの冷却途 中に起こる結晶化を避けることができず、高過冷却液体か らの結晶化挙動を調べることは困難な場合が多い。また, 溶融状態からの冷却速度に応じた結晶化温度や結晶化度を 把握することも限定的となる。これらの課題を解決するた めに、注目されている手法に高速カロリメトリー (FSC: Fast Scanning Calorimetry) がある(本稿では和名として高速 カロリメトリーを使用)。19) FSC を用いることで最大で 1,000,000 K s⁻¹における昇温・冷却時の熱の出入りを調べる ことが可能となり、熱分析の適用範囲が広がった。筆者ら

は FSC を用いた高分子の融解キネティクスの解析を行っており、そちらは別報の解説記事を参照されたい。¹⁰⁾本稿では、FSCを用いた非等温・等温での高分子の結晶化キネティクスに関する研究成果を解説する。¹¹⁻¹⁴⁾

2. 非等温結晶化

結晶性高分子に見られる 3 つの非等温結晶化(nonisothermal crystallization)を Fig.1 に模式的に示す。溶融結 晶化(melt crystallization)は高温の溶融状態から冷却する際 に生じる結晶化,冷結晶化(cold crystallization)は昇温時に ガラス転移温度以上の過冷却液体状態から結晶が生成する 現象である。再結晶化(recrystallization)は試料中に存在す る結晶が昇温中に部分的に融解し,それらが再び結晶化す る現象である。再結晶化が起こると元の結晶状態よりも結 晶の秩序性やラメラ晶の厚みが増大する。多くの結晶性高 分子では低速での昇温中に再結晶化が生じる。このため, DSC 測定で得られる融点は試料中に元々存在していた結 晶(以下, Original 結晶)ではなく,昇温中に部分融解と再 結晶化を繰り返しながら秩序化 and/or 厚化した結晶(以下, 再結晶化物)の融解に由来する場合が多い。¹⁵⁾ FSC を用い て試料を高速で昇温させた場合には、再結晶化が進行する タイムスケールよりも速く温度が上がるため、それらの進 行は抑制され、本来存在していた結晶に近い状態の融点が DSC 測定の結果よりも低温側に認められる。当然のことな がら、同一の熱履歴を与えて調製され試料を FSC および DSC 測定した場合には、両曲線から読み取られる全熱量 (吸発熱の総和で結晶化度に比例する値)は熱収支を満た す必要があるため、昇温速度に依らず同値となる。なお、 昇温時の結晶の厚化は再組織化 (reorganization)とも呼ばれ るが、本稿においては再結晶化と再組織化を区別せずに「再 結晶化」と呼称する。次節より、溶融結晶化、冷結晶化、 再結晶化のキネティクスについて解説する。



Fig.1 Schematic image of non-isothermal crystallization of polymer.¹⁴⁾

2.1 溶融結晶化キネティクス

溶融結晶化速度を調べる手順として,まずは FSC 装置内 のチップセンサー上で試料を溶融状態からガラス転移温度 (Tg) 以下まで任意の速度で冷却する。その後,昇温 FSC 測定を行い, FSC 曲線から読み取った全熱量(融解熱量か ら冷結晶化熱量を差し引いた値)をもとに結晶化度を算出 する。溶融状態からの冷却速度を変えて調製した試料に対 して上述の操作を繰り返すことで、冷却速度と結晶化度の 関係を調べていく。Fig.2には一例として、タルクを 0.1 wt% 添加したポリブチレンテレフタレート (以下, talc-PBT) に ついて, 種々の速度で溶融状態から冷却して調製した試料 の昇温 FSC 曲線を示す。なお、測定は同一の試料片につい て冷却による試料調製と昇温による FSC 曲線の取得を繰 り返しており、本稿では FSC 曲線の上方を吸熱として表示 する。冷却速度 50 K s⁻¹の FSC 曲線には 320 K 付近にガラ ス転移による階段状シグナル,470 K 付近に融解による吸 熱が認められる。同吸熱は冷却速度 1,000 K s⁻¹ では小さく なる。冷却速度 5,000 K s⁻¹ において融解熱量は更に小さく なり,400 K 付近には冷結晶化による発熱も見られる。最 終的に冷却速度 50,000 K s⁻¹ においては, 融解および冷結晶 化は見られず, 300 K 付近にガラス転移シグナルだけが認 められ、試料が非晶質化していることが分かる。

各 FSC 曲線から全熱量 (ΔH_{total}) を読み取り, 次式より 結晶化度 (ϕ) を求める。

$$\phi = \frac{\Delta H_{\text{total}}}{\Delta H_{\text{m}}^0} \times 100 \tag{1}$$

ここで、ΔHm^oは完全結晶の融解熱量であり、様々な結晶性 高分子について文献 15 にまとめられている。結晶化度を溶 融状態からの冷却速度に対してプロットした結果を Fig.3 に各種シンボルで示す。Fig.3 にはポリフェニレンスルフィ ド (PPS), PBT, ガラスファイバー入りアイソタクチック ポリプロピレン (iPP with GF) についても,同様の測定を 行った結果を併記する。いずれの高分子においても低速冷 却域では結晶化度が冷却速度の常用対数に比例するように 減少していき,高速冷却域では結晶化度が急激に減少する 挙動を示す点で似ている。また,PBT についてはタルクを 添加すると溶融結晶化が始まる冷却速度が高くなる。これ は、タルクが結晶核剤として働き,結晶化速度が増大した ことを意味する。



Fig.2 FSC heating curves for talc-PBT. Samples are prepared at different cooling rate from the molten state.¹⁴)



Fig.3 Crystallinity as function of previous cooling rate from the melt for PPS (green square), PBT (blue diamond), talc0.1wt%PBT (red diamond), and iPP(GF) (purple triangle). Lines represent the result of fitting using eq.(14).¹⁴

Fig.3 で見られる結晶化度の冷却速度依存性は結晶性高 分子に共通する挙動のように思われる。この挙動を理解す るため、Fig.4 に溶融状態から冷却時の結晶化過程を模式的 に示す。^{14,16})溶融状態から冷却時には、初めに試料中に結 晶核が生成する(Fig.4 左)。このとき、試料とセンサーの 境界や不純物界面などで生じる核は不均質核生成 (heterogeneous nucleation)とよばれ、均質な高分子溶融体 から生じる均質核生成(homogeneous nucleation)と区別さ れる。次に、これらの結晶核を起点として結晶が成長(一 次結晶化)し(Fig.4 中央)、ミクロンスケールで見ると空 間全体が球晶で覆われる(Fig.4 右)。さらに、温度が下が る過程で、ラメラの厚化・秩序化(二次結晶化)が進行す る。二次結晶化時には偏光顕微鏡等での形態観察時に明瞭 なモルフォロジー変化が認められない (Fig.4 では一次結晶 化終了時の右図に相当すると推察)。¹⁷⁾ 多くの結晶性高分 子において,溶融状態からの冷却速度が十分に遅い場合 (DSC を用いて冷却する場合も大抵はこちらに相当) は, 二次結晶化まで進行する。一方,試料を T_g 以下まで高速で 急冷させた場合は一次結晶化が生じる前に分子の動きが凍 結され,試料は非晶質化する。FSC を用いることで,様々 な冷却速度で溶融状態から冷却させることができ,結晶化 度を制御することも可能となる。



Fig.4 Schematic image of overall crystallization process.¹⁴)

上述の冷却時の結晶化過程を踏まえ、小沢法による非等 温結晶化の定式化を行う。一次結晶化における結晶化度 (φlst) は以下のように表記される。

$$\phi_{1st} = 1 - \exp[-\phi_{0end}] \tag{2}$$

ここで、 ϕ_{0end} は結晶ドメイン間の重なりがない場合の結晶 化度である。このとき、結晶化が不均質核に由来する場合、 ϕ_{0end} は、

$$\phi_{\text{oend}} = I_0 [D(0, t_{\text{end}})]^d \tag{3}$$

で表される。ここで、 I_0 は定数で核生成頻度、D は結晶核 のドメインサイズ、 t_{end} は一次結晶化が終了する時間、dは 結晶成長の空間的な次元を表す定数(Avrami 指数)であり $1\sim3$ の値を取る。筆者らは時間の関数として扱われるドメ イン成長速度を冷却速度の関数として表すことで、非等温 結晶化速度の記述を試みた。ドメインサイズDの成長速度 をdD/dt = V(T)と定義すると、 t_{end} におけるドメインサイズ $D(0, t_{end})$ は以下のように表記される。

$$D(0, t_{end}) = \int_{0}^{t_{end}} V(T) dt = \int_{T_{L}}^{T_{H}} V(T) dT (\beta_{cool})^{-1} = v(T_{H}, T_{L})(\beta_{cool})^{-1}$$
(4)

$$\ddagger \not \subset,$$

$$\phi_{0\text{end}} = I_0 [D(0, t_{\text{end}})]^d = I_0 [v(T_{\text{H}}, T_{\text{L}})]^d (\beta_{\text{cool}})^{-d}$$
(5)

ここで、 β_{cool} は溶融状態からの冷却速度を表し、 $T_{H} \ge T_{L}$ は それぞれ結晶化の開始および終了温度である。式(3)~(5)を 踏まえると、式(2)は以下のようになる。

$$\phi_{1st} = 1 - \exp[-I_0 \left(\frac{\nu(T_{H,}T_L)}{\beta_{cool}}\right)^d] = 1 - \exp[-\left(\frac{\beta_c}{\beta_{cool}}\right)^d]$$
with $d = 1, 2, 3$ (6)
ここで、 β_c は結晶化が進行する特性冷却速度であり、以下

ここで, β。は結晶化が進行する特性冷却速度であり, 以下 のように定義する。

$$\beta_{c} = I_{0}^{\frac{1}{d}} \int_{T_{L}}^{T_{H}} V(T) dT \quad \text{for heterogeneous nucleation.}$$
(7)

$$\phi_{0\text{end}} = \int_{0}^{t_{\text{end}}} I(s) [D(s, t_{\text{end}})]^d \, ds \tag{8}$$

ここで,*I*は均質核生成頻度,*s*は一次結晶化の開始時間である。また、ドメイン成長速度*D*(*s*,*t*end)は冷却速度の関数として以下のように書き換えられる。

$$D(s, t_{end}) = \int_{s}^{T_{end}} V(T) dt = \int_{T_{L}}^{T_{s}} V(T) dT (\beta_{cool})^{-1} = v(T_{s}, T_{L}) (\beta_{cool})^{-1}$$
(9)

式(7),(8)を式(2)に代入すると、均質核形成に由来する結晶 化度は以下のようになる。

$$\phi_{1st} = 1 - \exp\left\{-\beta^{-(d+1)} \int_{T_{L}}^{T_{H}} I(T_{s}) [\nu(T_{s}, T_{L})]^{d} dT_{s}\right\} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\beta_{c}}{\beta_{cool}}\right)^{d+1}\right]$$
(10)

$$\beta_{\rm c} = \left(\int_{T_{\rm L}}^{T_{\rm H}} I(T_{\rm s}) [\nu(T_{\rm s}, T_{\rm L})]^d \, dT_{\rm s}\right)^{\frac{1}{d} d+1} \quad \text{for homogeneous nucleation.}$$
(11)

不均質核生成に由来する結晶生成の式(6)と均質核生成に 由来する結晶生成を表す式(10)は似た形式となり,一次結 晶化における結晶化度の冷却速度依存性は以下のようにま とめられる。

$$\phi_{1st} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\beta_c}{\beta_{cool}}\right)^n\right]$$
(12)

ここで,不均質核生成時は n = d,均質核生成時は n = d+1 となる。

さらに、溶融状態からの冷却速度が小さい場合には、上述の結晶生成(一次結晶化)だけでなく、ラメラの秩序化・ 厚化(二次結晶化)も考慮に入れる必要がある。球晶成長 速度は時間の常用対数に比例して進行することが知られて いる。¹⁷⁾この関係に基づき、二次結晶化に起因する結晶化 度(ϕ_{2nd})を冷却速度の関数として以下のように記述する。

$$\phi_{\text{2nd}} = A \log(\Delta t) \sim A \log\left(\frac{\Delta T}{\beta_{\text{cool}}}\right)$$
(13)
= $A \log(\Delta T) - A \log(\beta_{\text{cool}}) \sim -A \{\log(\beta_{\text{cool}}) - \log(\beta_{\text{2nd}})\}$

ここで、 β_{2nd} は二次結晶化が起こる臨界冷却速度であり、 β_{2nd} より大きい冷却速度では結晶成長は進行しない。また、 Aは結晶成長速度定数であり、冷却中の温度変化に依存し ない定数を仮定する。

最終的に結晶生成に関する式(12)と低速冷却時の結晶成 長を考慮した式(13)を組み合わせることで、結晶化度の冷 却速度依存性は式(14)で定式化される。

$$\phi = C - B \exp\left[-\left(\frac{\beta_{\rm c}}{\beta_{\rm cool}}\right)^n\right] - A\left\{\log\frac{\beta_{\rm cool}}{\beta_{\rm 2nd}}\right\} \times \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta_{\rm cool} - \beta_{\rm 2nd}}{\left|\beta_{\rm cool} - \beta_{\rm 2nd}\right|}\right)$$
(14)

ここで、C, B, A は定数である。右辺第 2 項は一次結晶化、 右辺第 3 項は二次結晶化に由来し、それぞれ、 $\beta_c \approx \beta_{2nd}$ といった各結晶化速度を代表するパラメータを含む。

Fig.3 には種々の結晶性高分子の実測値(シンボル)に対 する式(14)のフィッティング結果を実線で示しており、本 モデルが実測値を再現することがわかる。本モデルでは溶 融結晶化を次のように解釈する。すなわち、高速冷却時に は完全に結晶化が抑制され、冷却速度の減少に伴い、冷却 中の結晶生成(一次結晶化)が起こる、更に低速冷却域で は、結晶生成だけでなく結晶成長(二次結晶化)も生じる。 式(14)によるフィッティングから各材料のβ。やβ2nd が定量 化できるが、Fig.3 内には一例として、PPS の値を示す。産 業においては、これらのパラメータを結晶化速度の指標と して、材料選定やプロセス設計に活用することも期待され る。

2.2 冷結晶化キネティクス

冷結晶化は、昇温時にガラス転移温度以上の過冷却液体 状態からの結晶化である。Fig.2 に示した talc-PBT の昇温 FSC 測定においても、冷却速度 5000 K s⁻¹の昇温 FSC 曲線 には、400 K 付近に冷結晶化による発熱が見られる。ここ では、冷結晶化キネティクスを調べるために、種々の冷却 速度で調製した試料について昇温速度を変えた FSC 測定 を行い、冷結晶化熱量と昇温速度の関係を見ていく。

Fig.5 に talc-PBT の試料調製時の冷却速度と冷結晶化熱 量の関係を示す。 Fig.5 中には4種のシンボルがプロットさ れており、それらは異なる昇温速度での FSC 測定より得ら れた冷結晶化熱量である。なお, Fig.5 に示す冷却速度域(横 軸全域)では、いずれの試料も全熱量(融解熱量から冷結 晶化熱量を差し引いた値)がゼロとなることから、試料は 非晶質化していることを確認している。着目すべきは、試 料が非晶質であるにも関わらず, FSC 測定時の昇温速度が 変わると冷結晶化熱量が変化している点である。この挙動 は、試料中の結晶核生成頻度で説明される。すなわち、Fig.5 に▼印で示す昇温速度 20,000 K s-1の測定では, 冷結晶化熱 量は試料の調製条件に依存せずゼロとなり、冷結晶化は完 全に抑制される。しかし,昇温速度 10,000 K s⁻¹(□)にお いて、冷結晶化熱量は試料調製時の冷却速度が小さい場合 に有限の値をとり、冷却速度の増大に伴いゼロに向かう。 この結果は、試料が非晶質であっても低速で冷却して調製 された際には、冷却中に生じる結晶核の量が多く、その後 の昇温測定時に多量の結晶核を起点とした冷結晶化が進行 する (i.e. 大きな冷結晶化熱量として観測される) ことを意 味する。また,昇温速度 5,000 K s⁻¹ では冷結晶化熱量が更 に大きくなっている。これは核生成が溶融からの冷却時だ けでなく昇温測定時にも生じることを意味する。最終的に 昇温速度 2,500 K s⁻¹以下では,昇温中に生成する結晶核の 量が多すぎるため、事前の冷却時の生成した結晶核の量に 依らず一定の冷結晶化熱量を示したと解釈される。

Fig.6 には、冷却速度 10,000 K s⁻¹ および 50,000 K s⁻¹ (い ずれの試料も非晶質である)における冷結晶化熱量と昇温 速度の関係を示す。tale-PBT および PBT も、冷却速度 10,000 K s⁻¹の方が冷却時に結晶核が多く生成しており、高速昇温 時にも冷結晶化が生じる(冷結晶化速度が大きい)。図中に は冷結晶化についても溶融結晶化と同様の結晶化過程が成 立すると仮定して式(14)でフィッティングした結果を示し ており、実測結果を良く再現する。冷結晶化についても結 晶核を起点に一次結晶化が起こり、その後は二次結晶化が 進行すると考えれば溶融結晶化と同じモデルが適用可能な ことも理解できる。一次結晶化に相当する昇温速度域

(2,500~10,000 K s⁻¹付近)では、冷結晶化速度が talc の有 無に依存していないように見える。一方、昇温速度 2,500 Ks⁻¹以下の二次結晶化の昇温速度域では、タルクを含む試料の方が冷結晶化熱量は大きく、タルクが二次結晶化速度を増大させていると考えられる。タルクは溶融結晶化において一次結晶化速度を上昇させる役割(Fig.3 参照)を果たす一方で、冷結晶化速度の一次結晶化速度には影響を与えないことは興味深い。



Fig.5 Enthalpy of cold crystallization as function of previous cooling rate from the melt. Each symbol represents the result obtained from different heating rate (*i.e.* \circ of 2,500 K s⁻¹, \blacktriangle of 5,000 K s⁻¹, \square of 10,000 K s⁻¹, and \bigvee of 20,000 K s⁻¹).¹⁴



Fig.6 Enthalpy of cold crystallization as function of heating rate for PBT and talc-PBT.¹⁴

2.3 再結晶化キネティクス

結晶性高分子を汎用の DSC で昇温させると低速昇温中 に Original 結晶の部分融解(吸熱)と再結晶化(発熱)が 近い温度域で起こり, DSC 曲線上に多重の融解ピークが現 れることがある。再結晶化キネティクスを調べるために, 幅広い昇温速度で DSC や FSC の測定を行い、昇温速度と 共に変化する融解ピーク温度や各ピークの融解熱量を見て いく。Fig.7 には、溶融状態から 340 K まで急冷後に 100 s 間等温で結晶化して調製した PBT について, 異なる昇温速 度での FSC 曲線を示す。昇温速度 10,000 K s⁻¹ では, 370 K (low-T) および 450 K (high-T) 付近に融解による吸熱ピ ークが認められる。昇温速度の増大と共に, low-T は高温側 ヘシフトし,吸熱量も大きくなっていく。一方,high-Tは 昇温速度の増大に伴い吸熱量が小さくなる。なお, low-T と high-T の吸熱量の合計は昇温速度に依らず一定値を示す。 FSC 曲線に見られる二重の融解ピークの解釈を Fig.8 に模 式的に示す。Original 結晶は昇温中に部分融解(図中赤点線 で示す吸熱)し,同じタイミングで再び結晶化(図中青色 点線示す発熱)が進行する。実際に取得される FSC 曲線は これらの吸発熱の足し合わせとなり、low-T のピーク形状

となる。さらに、再結晶化によって生成した結晶はさらに 高温(high-T)で融解する。昇温速度が大きくなると再結晶 化が抑制されていくため、high-Tのピークは小さくなって いき、最終的に再結晶化が完全に抑制される昇温速度以上 では消失する。逆に、original結晶の融解に帰属される low-Tの融解熱量は、昇温速度の増大に伴い、大きくなる。



Fig.7 FSC curves of PBT crystallized at 340 K for 100 s. Heating rate was ranged from 10,000 to 100,000 K s⁻¹.¹⁴



Fig.8 Schematic description of the progress of partial melting and recrystallization during heating.¹⁴)

Fig.9 Relation between recrystallinity and heating rate.¹⁴⁾

再結晶化速度を定量的に解析するにあたり、再結晶化度 (\$recryst.)を下式で定義する。

$$\phi_{\text{recryst.}} = \frac{\Delta H_{\text{high}-T}}{\Delta H_{\text{total}}}$$
(15)

ここで、ΔHhigh-Tは再結晶化物の融解熱量であり、FSC曲線

の high-T 側の吸熱量をピーク分割より求めた。Fig.9 には 再結晶化度の昇温速度依存性をプロットしている。昇温速 度の増大に伴い再結晶化度は低下していき,昇温速度 100,000 K s⁻¹において,再結晶化が完全に抑制されたこと がわかる。興味深いことに,再結晶化度の昇温速度依存性 も前述の溶融結晶化や冷結晶化の挙動と似ており,実験結 果は式(14)で良く再現する。このことから,再結晶化を過冷 却液体状態にある部分融解物の一次および二次結晶化と理 解することもできる。

以上のように,FSC による溶融結晶化,冷結晶化,再結 晶化速度の解析から,いずれの非等温結晶化過程も式(14) で示した「一次結晶化とそれに続く二次結晶化」のモデル で説明できることがわかった。Figs.3,6,9を比較すると,結 晶化速度の序列は,「溶融結晶化<冷結晶化<再結晶化」と なり,結晶核となる成分が試料中に多く含まれるほど結晶 化速度は大きくなる傾向が確認できる。

3. 等温結晶化

本章では過冷却状態で等温保持させた際の結晶化(等温 結晶化)について述べる。溶融状態から450 Kまで急冷後 に0~100 s保持させた PBT の昇温 FSC 曲線を Fig.10 に示 す。等温時間が長くなるにつれて450 K以上に見られる融 解ピークが大きくなっており,等温時の結晶化進行が確認 できる。Fig.11 には等温時間と融解熱量の関係を示す。tale-PBT の方が PBT よりも短時間で融解熱量が増大しており, 結晶化速度が大きい。これは talc が結晶核剤としての作用 したことを示唆する。また、PBT についても、450 K での 等温測定の前に溶融状態からガラス転移温度以下(280 K) まで一旦急冷し1,000 s 間保持させると結晶化速度が大き くなる。これは、事前の熱処理により試料中の核生成密度 が増したことに起因する。融解熱量の等温保持時間依存性 は Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami 式をベースとした式 (16)で記述されることが報告されている。¹⁸⁻²¹⁾

$$\Delta H_{\text{total}} = \Delta H_{\text{max}} \left[1 - \exp\left\{ -\left(\frac{t}{t_{j_{2}^{\prime}}} \ln 2\right)^{n} \right\} \right] + A_{\text{2nd}} \left\{ \log \frac{t}{t_{2nd}} \right\} \times \frac{1}{2} \left(\frac{t - t_{2nd}}{|t - t_{2nd}|} + 1 \right)$$
(16)

ここで、右辺第1項は一次結晶化、第2項は二次結晶化を 表しており、 ΔH_{max} は一次結晶化の終了時の融解熱量、tは 等温時間、 $t_{1/2}$ は半結晶化時間、 t_{2nd} は二次結晶化の特性時 間、nはAvrami 指数、 A_{2nd} は二次結晶化の速度定数である。

Fig.10 FSC curves for isothermally crystallized PBT at 450 K.¹⁴⁾

Fig.11 には式(16)によるフィッティング結果を実線で示しており,実測値を再現する。結晶化温度を変えて同解析を実施することで,等温結晶化速度の指標である半結晶化時間と結晶化温度の関係を調べることができる。

Fig.12にはPBTおよびtalc-PBTの結晶化温度と半結晶化時間の関係を示す。いずれの試料も半結晶化時間に二つの極小を有する。過去の研究により、低温側は均質核生成に由来する結晶化、高温側は不均質核生成に由来する結晶化であることが報告されている。²²⁾高温側の不均質核生成域では、talcの添加により結晶化速度の増大が見られるのに対し、低温側の均質核生成域では結晶化速度にtalcの効果は見られない。

Fig.11 Annealing time dependence of total enthalpy change for PBT and talc-PBT at a crystallization temperature of 450 K.¹⁴)

Fig.12 Annealing temperature dependence of crystallization half-time for PBT and talc-PBT. $^{14)}$

4. おわりに

FSC の実測結果と小沢モデルに基づいた理論により,非 等温結晶化(溶融結晶化,冷結晶化,再結晶化)挙動を定 式化することができた。また,FSC により幅広い温度にお ける等温結晶化速度の定量化も可能となった。産業におい ては,FSC の測定・解析から得られる各種パラメータを結 晶化速度の指標として,材料選定やプロセス設計へ活用す ることも期待される。

謝 辞

本研究は、東レリサーチセンターの援助の下、著者が客

員研究員として滞在(2015年10月1日~2016年9月20日)した Rostock 大学の Christoph Schick 教授の下で実施した。本研究にあたり,広島大学の戸田昭彦教授からは考察面において多大な貢献を頂いており,研究の一部は JSPS 科研費(JP16H04206)の助成を受けている。ここに感謝の意を表する。

文 献

- C. Schick and V. Mathot, Eds., Fast Scanning Calorimetry, Springer, Switzerland (2016).
- A. Toda, R. Androsch, and C. Schick, *Polymer*, **91**, 239-263 (2016).
- 3) R. Androsch and C. Schick, *Adv. Polym. Sci.* **276**, 257-288 (2017).
- S. Vyazovkin, N. Koga, and C. Schick, Recent Advances, Techniques and Applications Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Elsevier Science (2018).
- 5) E. Zhuravlev and C. Schick, *Thermochimica Acta* **505** (1-2), 1-13 (2010).
- 6) E. Zhuravlev and C. Schick, *Thermochimica Acta* **505** (1-2), 14-21 (2010).
- 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).
- S. van Herwaarden, E. Iervolino, F. van Herwaarden, T. Wijffels, A. Leenaers, and V. Mathot, *Thermochimica Acta* 522, 46-52 (2011).
- 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).
- 10) 古島圭智, 戸田昭彦, 熱測定 45 (3), 106-111 (2018).
- Y. Furushima, S. Kumazawa, H. Umetsu, A. Toda, E. Zhuravlev, A. Wurm, and C. Schick, *J. Appl. Polym. Sci.* 134, 44739 (2017).
- 12) Y. Furushima, S. Kumazawa, H. Umetsu, A. Toda, E. Zhuravlev, and C. Schick, *Polymer* 109, 307-314 (2017).
- Y. Furushima, M. Nakada, Y. Yoshida, and K. Okada, Macromol. Chem. Phys. 1700481 (2017).
- 14) Y. Furushima, A. Toda, and C. Schick, Polymer Crystallization 1 (2018) e10005, 1-10.
- B. Wunderlich, Thermal analysis of polymeric materials, Springer, Berlin (2005).
- 16) E. Zhuravlev, J. W. P. Schmelzer, B. Wunderlich, and C. Schick *Polymer* 52, 1983-1997 (2011).
- Y. Furushima, M. Nakada, A. Masuda, K. Okada, N. Iwata, and M. Ohkura, Polymer Crystallization (2020), under review.
- 18) M. Avrami, J. Chem. Phys. 8, 212-224 (1940).
- 19) A. N. Kolmogorov, Bull. Acad. Sci. USSR, Math. Ser. 1, 355-359 (1937).
- 20) F. Rybnikar, J. Polym. Sci., A.: Gen. Pap. 1, 2031-2038 (1963).
- E. Zhuravlev, J. W. P. Schmelzer, A. S. Abyzov, V. M. Fokin, R. Androsch, and C. Schick, *Cryst. Growth Des.* 15, 786-798 (2015).
- 22) R. Androsch, A. M. Rhoades, I. Stolte, and C. Schick, *Eur. Polym. J.* 66, 180-189 (2015).

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