

# ポリトリメチレンテレフタレートの ラメラ結晶化

田所大輔

# 目次

要旨	4
1 緒言	5
1.1 高分子の結晶	5
1.1.1 高分子とは	5
1.1.2 繊維の X 放射線回折	5
1.1.3 ラメラ	6
1.1.4 球晶	9
1.2 高分子の結晶化と融解	11
1.2.1 DSC 測定について	11
1.2.2 高分子結晶の多段階融解	11
1.2.3 高分子のラメラ結晶に対するギブストムソンの関係式	13
1.2.4 ラメラ厚の等温結晶化温度依存性	15
1.2.5 HW の方法と Marand の方法	17
1.3 高分子の結晶成長	20
1.3.1 成長速度の温度依存性の導出	21
1.3.2 レジーム I とレジーム II 成長	25
1.3.3 レジーム II/III 転移	26
1.3.4 成長速度の温度依存性	27
1.4 中間相経由の結晶化	28
1.4.1 様々な半結晶性高分子に対しての中間相経由の結晶化に ついての報告	28
1.4.2 X 線測定によって観測された中間相経由の結晶化の先行 研究について	32

1.4.3	Keller による中間相経由の結晶化モデルと PBT に対する実験的研究 . . . . .	32
1.5	ポリトリメチレンテレフタレートについて . . . . .	36
1.5.1	$T_m^0$ の外挿についての先行研究 . . . . .	38
1.5.2	レジーム転移についての報告例 . . . . .	38
1.5.3	結晶構造と成長方向 . . . . .	38
1.5.4	拡散項についての先行研究 . . . . .	38
1.5.5	中間相についての先行研究 . . . . .	39
1.6	研究目的 . . . . .	40
2	実験項 . . . . .	41
2.1	X 線データの解析 . . . . .	43
2.2	小角広角 X 線同時測定のカメラ長 . . . . .	43
2.3	散乱ベクトル . . . . .	47
2.4	バックグラウンド処理 . . . . .	50
2.4.1	Kapton からの回折を差し引く . . . . .	50
2.4.2	WAXD 強度の低角側への影響 . . . . .	50
2.4.3	SAXS 強度のバックグラウンド処理 . . . . .	53
3	結果と考察 . . . . .	56
3.1	実験 1: PTT の平衡融点の決定とラメラ厚の結晶化温度依存性 . . . . .	56
3.2	実験 2: 成長速度の結晶化温度依存性 . . . . .	69
3.3	実験 3: 中間相経由の結晶化モデルで示された $T_c = 173.7$ °C 以下のラメラ厚の結晶化温度依存性 . . . . .	72
4	結論 . . . . .	75
4.1	実験 1 の結論 . . . . .	75
4.2	実験 2 の結論 . . . . .	76
4.3	実験 3 の結論 . . . . .	76

4.4	まとめ . . . . .	78
	謝辞	79
	参考文献	81

## 要旨

小角 X 線散乱測定 (SAXS), 広角 X 線回折測定 (WAXD), 示差走査熱量測定 (DSC), 及び光学顕微鏡観察からポリトリメチレンテレフタレート (PTT) の融点とラメラ厚の関係, ラメラ厚の結晶化温度依存性, そして, 成長速度の結晶化温度依存性を調べた. 融点とラメラ厚の関係から PTT の平衡融点は  $290.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  と決定された. ラメラ厚と成長速度の過冷却度依存性を解析した. 結晶化温度  $T_c = 173.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上の実験データから余剰厚  $\delta l = 7.1\text{ \AA}$  が得られた.  $T_c = 173.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下のラメラ厚の結晶化温度依存性から中間相経由の結晶化が提案された. 広い範囲の等温結晶化温度に対して成長速度の温度依存性は 2 次核形成理論で説明された.

# 1 緒言

## 1.1 高分子の結晶

### 1.1.1 高分子とは

高分子は単純で小さな化学単位（モノマー）の繰り返しによって構築された巨大分子である。物質の性状からしばしば“ねっばこい、きたならしい化学”と呼ばれていた弾性ゴムや合成重合体の研究を開始した Staudinger は、1920 年、ポリスチレン、ゴム、ポリオキシメチレン (POM) などに対して長く鎖状の構造式を提案した。POM に関する研究は、長い鎖状分子の存在に対して次のような根拠を与えた。末端基測定から算出された分子量が物理的方法で決定された分子量と一致することから、POM が長い鎖状分子から構成されていることを明らかにした [1]。1929 年に始まった、Carothers による傑出した一連の研究は、鎖状分子説に対する重要な定量的証拠を提供した [2]。

### 1.1.2 繊維の X 放射線回折

1912 年 Laue は岩塩の結晶による X 線の回折現象を発見した。その翌年の 1913 年早くも物理学者西川正治、小野澄之助が大麻に X 線をあてて繊維図を得、セルロース中における微結晶の存在と、その繊維軸方向への配向が推定された [3]。高分子の構造の X 線的研究が日本で初めて行われたことは特筆に値するだろう。1920 年に Herzog と Jancke は木綿、ラミー、紙などの X 線図から、それが同一の結晶構造を有するセルロースより成ることを認め斜方格子の構造を提案した。その翌年の 1921 年に Polányi はセルロースに対して斜方晶系の単位胞を決定した。1926 年には、Sponsler と Dore が単位胞中におけるセルロース分子の立体構造を決定した。これはセルロース分子

の鎖状構造をはじめて決定的に証明したもので、高分子科学における不朽の仕事であるだろう [4].

### 1.1.3 ラメラ

1957年、Till, Keller, Fischerによる3つの独立した研究から、線状ポリエチレンのラメラ単結晶の成長が報告され、高分子のラメラ結晶化機構についての理解が始まった。溶液からの高分子結晶化において、ラメラ結晶化は共通的であり、かつ典型的な機構だと徐々に明らかになっていった。彼らは電子線回折実験によって分子鎖はラメラに垂直であることを決定した [5]. 1938年にStorcksが、“驚くべきことに、多くの結晶は繊維軸の方向がフィルム面に対して垂直に配向しているようだ”と述べた [6] 通りに、Kellerは照射方向を選択した電子回折実験によって、分子鎖の向きは結晶表面に対して垂直であることを見出した。そしてそれらの発見は、長い一本鎖が往復的に繰り返し折り畳まれていく、フォールディングが形成されなければならないという結論を避けられないものとした [7]. Fig. 1.1 に分子鎖が折り畳まれたラメラ結晶の絵を図示した [8].

多くの高分子は部分的に結晶化し、完全には結晶化しない。配向した結晶ともつれたアモルファス領域を持った二相構造はX線回折実験によってほぼ直接的な証拠が与えられた [2, 9]. こうして、高分子結晶のラメラ積層構造の今日の理解がなされた。Fig. 1.2 にHosemannが描いたラメラ構造の絵を図示した [10].

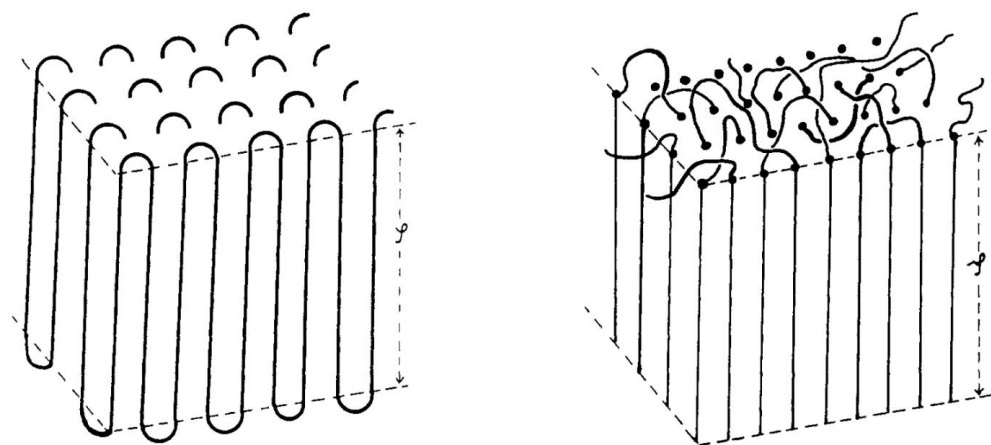


Fig. 1.1  $c$  軸方向に厚さ  $\phi$  を持った規則正しく折り畳まれたラメラ結晶の一部 (左) と鎖状分子の不規則な“折り畳み”を伴うラメラ結晶 (右). 不規則な折り畳みの場合, 折り畳みループの長さは変化する [8].



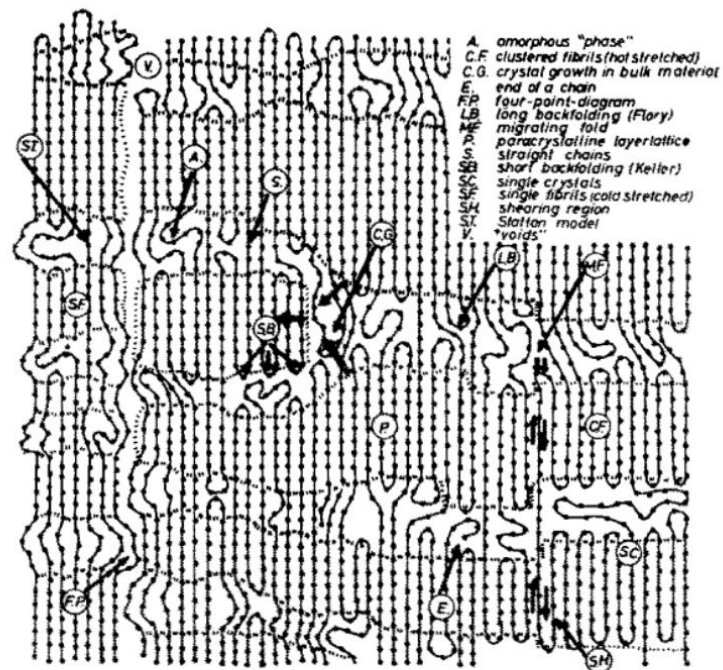


Fig. 1.2 かなり多数の折り畳み個所が含まれている Hosemann が考えたラメラ構造.[10, 11].

#### 1.1.4 球晶

球晶は一つの核を中心に球対称的な成長を遂げた結晶組織である。単結晶の発見とほぼ同じ頃、小林、Fischer によりポリエチレン球晶の電子顕微鏡写真の撮影がなされた。その写真は球晶は半径方向にほぼ平行な薄層の積み重なった組織から成っていること、およびその薄層は重なり合ったまま半径を軸としてねじれていることを明瞭に示した。

層と層の間にあまり強固な結び付きはないことと、一枚一枚の層はそれぞれ単結晶に近いものであり、分子鎖が層面にほぼ垂直であることが示された。球晶内の薄層は溶液成長の単結晶と同じように、おもに分子の折り畳みによって成長したものであることが暗示された。

典型的な球晶の生成過程は次のようなものである。まず単結晶として発生した層状結晶は、らせん成長によって実質的な枚数を増し、各層は少しずつ異なった方向に成長してゆく、さらに各層ごとに増殖発散をくり返して、ついに全体として球状を呈するようになる。球晶の成長機構を明らかにする上で興味深い複雑な層状の集合体が観察された。Fig. 1.3 に 190 °C で 10 分間等温結晶化したアイソタクチックポリスチレンに対する透過型電子顕微鏡写真を示した [12]。

球晶といわゆる単結晶との成長の条件には極端な相違がある。希薄溶液では成長面上で結晶に接触する分子またはセグメントの数が少ないので、分子はほとんど独立に結晶化しフォールディングは安定な形で行われると考えられるが、球晶のラメラの成長面には多数の分子セグメントが接触しており、かつ高粘度のため移動度が小さいので成長面の至るところで、また分子が互いに干渉し合いながら結晶化すると思われる [11]。

球晶は主たるラメラの骨格の初期形成を通じて発達する。そして、形成された主たるラメラの間で付随的なラメラが続いて形成される。言うまでもなく、主たるラメラが構造全体の形成を決めている一方で、付随的なラメラは単に既に形成された骨格の中に単に結晶化している [12]。

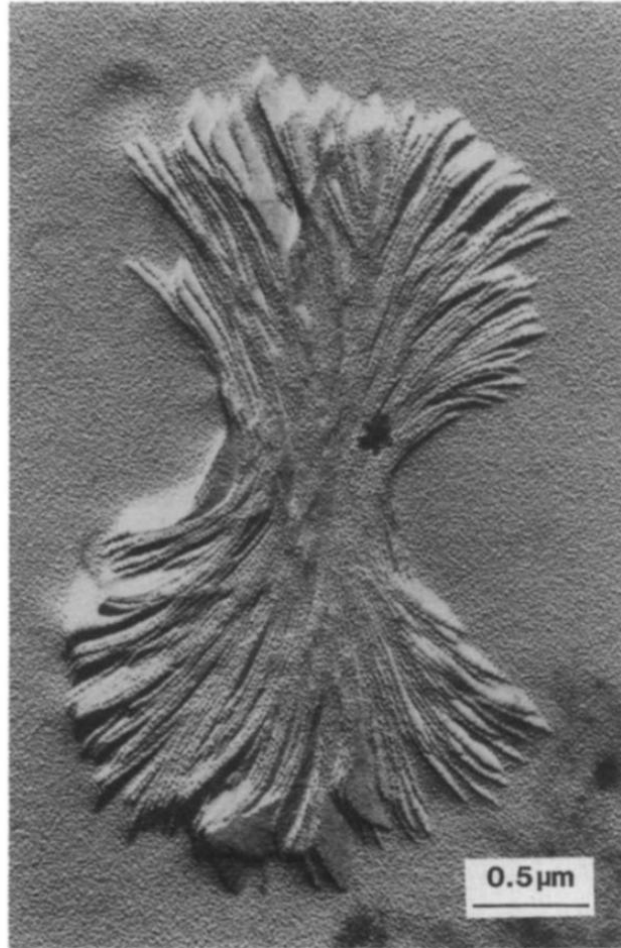


Fig. 1.3 190 °C で 10 分間等温結晶化した分子量  $M_w = 1.4 \times 10^5$  のアイソタクチックポリスチレンに対する透過型電子顕微鏡写真 [12].

## 1.2 高分子の結晶化と融解

### 1.2.1 DSC 測定について

試料が熱の吸収と発生に伴う相転移や化学反応を起こすと、昇温の速度が基準物質では一定のままであるが、試料では変わるので、結果として両者間の温度差が変化する。このような相転移や化学反応が終了すると再び温度差を持って変化するようになる。吸熱と発熱を伴う変化が起きるとその温度差がピーク状になって現れる。この示差熱分析 (DTA) を定量的にしたものが示差走査熱量測定 (DSC) である [13].

### 1.2.2 高分子結晶の多段階融解

DSC による研究で、多くの結晶性高分子は多段階融解ピークを示す。Fig. 1.4 にポリオキシメチレンに対するいくつかの昇温速度での DSC 測定の結果を示した [14]. 加熱中に高分子結晶の融解を示す吸熱ピークと再結晶化を示す発熱ピークが多段階的に出現している。

多段階融解ピークの起源について説明するいくつかのモデルが提案されている [15, 16, 17, 18, 19]. 2 つの特徴的な吸熱ピークを持つ場合に対して、3 つの代表的なモデルが開発されている: (i) 低い方の吸熱反応は主たる結晶の融解に因り、高い方の吸熱反応は再結晶化した結晶の融解に起因する [15, 18], (ii) 融解ピークは広いラメラ厚分布かつ 2 つに分かれた分布を持つ結晶に因る [16, 17], (iii) 低い方の吸熱反応は融解再組織化過程の開始を示す。初期に形成された準安定な結晶の再結晶化を通じて再組織化は生じ、より厚くより安定な結晶が出来る [19]. DSC と小角 X 線散乱測定 (SAXS) を組み合わせて結晶化と融解機構を理解しようとする試みが行われている [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25].

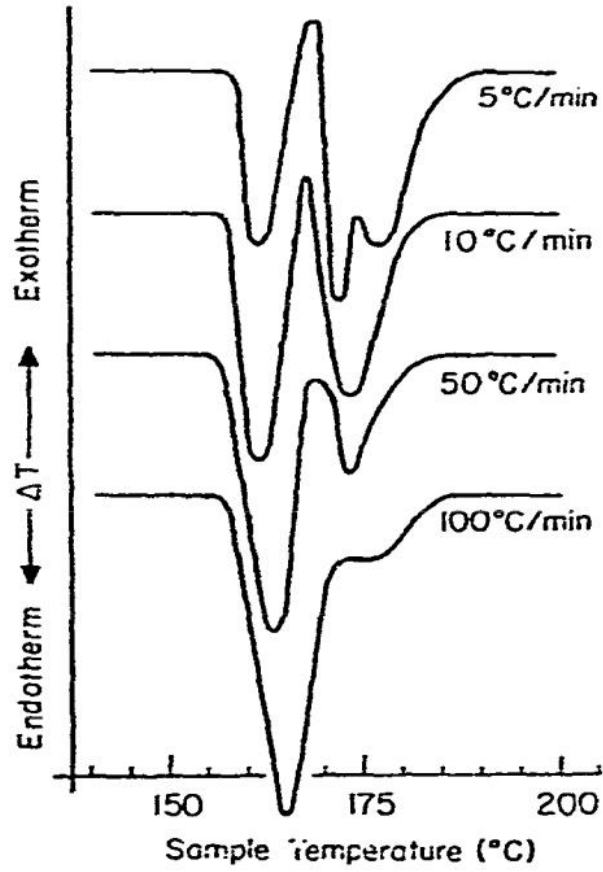


Fig. 1.4 溶液から結晶化したポリオキシメチレンに対する昇温速度 5, 10, 50, 100 °C/min での示差熱分析測定の結果 [14].

### 1.2.3 高分子のラメラ結晶に対するギブストムソンの関係式

ギブス自由エネルギーを  $F$ , エンタルピーを  $H$ , エントロピーを  $S$ , 温度を  $T$  としたとき,

$$F = H - TS \quad (1.1)$$

である。液体のギブス自由エネルギーを  $F_L$ , エンタルピーを  $H_L$ , エントロピーを  $S_L$  とし, 結晶のギブス自由エネルギーを  $F_C$ , エンタルピーを  $H_C$ , エントロピーを  $S_C$  としたとき,

$$F_L = H_L - TS_L \quad (1.2)$$

$$F_C = H_C - TS_C + E \quad (1.3)$$

となる。ここで,  $E$  は結晶の表面自由エネルギーであり, 表面を作るための仕事の分,  $F_C$  は上昇する。例えば, 一定の厚さ  $\ell$ , 半径  $r$  の円盤状の結晶の場合,  $E = 2\pi r^2 \sigma_e + 2\pi r \ell \sigma_s$  となる。ここで,  $\sigma_e$  と  $\sigma_s$  はそれぞれ単位面積あたりの上下面と側面の表面自由エネルギーである。円盤の体積  $V$  とするとき, 単位体積あたりの自由エネルギー差は,

$$\frac{F_L - F_C}{V} = \frac{H_L - H_C}{V} - T \frac{S_L - S_C}{V} - \frac{2\pi r^2 \sigma_e + 2\pi r \ell \sigma_s}{V} \quad (1.4)$$

となる。  $V = \pi r^2 \ell$  であるので,

$$\Delta f = \Delta h - T \Delta s - \left( \frac{2\sigma_e}{\ell} + \frac{2\sigma_s}{r} \right) \quad (1.5)$$

となる。ここで,  $\Delta f$ ,  $\Delta h$ ,  $\Delta s$  はそれぞれ液体と結晶の単位体積あたりのギブス自由エネルギー差, エンタルピー差, エントロピー差である。成長したラメラでは  $r \gg \ell$  が想定されるので, Eq. (1.5) の右辺第 3 項の  $\frac{2\sigma_s}{r}$  を無視すると,

$$\Delta f = \Delta h - T \Delta s - \frac{2\sigma_e}{\ell} \quad (1.6)$$

となる.  $l \rightarrow \infty$  のラメラ結晶の融点は平衡融点と呼ばれる. 平衡融点を  $T_m^0$  と記述すると, 相平衡状態ではそれぞれの自由エネルギーは等しいので,

$$0 = \Delta h - T_m^0 \Delta s \quad (1.7)$$

となり,

$$\Delta s = \frac{\Delta h}{T_m^0} \quad (1.8)$$

が得られた. Eq. (1.8) を Eq. (1.6) に代入し, 厚さ  $l$  のラメラの融点を  $T_m(l)$  とすると, 融点では  $\Delta f = 0$  なので,

$$\left(1 - \frac{T_m(l)}{T_m^0}\right) \Delta h = \frac{2\sigma_1}{l} \quad (1.9)$$

となる. この式はフォールド表面をもった一様な厚さ  $l$  のラメラの液相と固相の熱平衡状態を意味している. Eq. (1.9) を整理すると, ラメラ厚,  $l$ , についての融点,  $T_m(l)$ , 依存性を表すギブストムソンの関係式が良く知られた形で得られた [26, 27]:

$$T_m(l) = T_m^0 \left(1 - \frac{C}{l}\right) \quad (1.10)$$

ここで,  $C(= \frac{2\sigma_e}{\Delta h})$  は定数である.  $T_c$  を結晶化温度としたとき, 過冷却度,  $\Delta T = T_m^0 - T_c$ , は  $l$  と成長速度,  $G$ , の解析に重要である. よって  $T_m^0$  の決定は極めて重要だ.

これまで, ラメラ厚は電子顕微鏡観察 [27, 28], 小角 X 線散乱測定 [29], 小角 X 線散乱 (e.g. 長周期) と広角 X 線回折測定 (e.g. 結晶化度) の組み合わせ [30], 小角 X 線散乱測定とフーリエ変換解析 [23, 31] から決定がなされ, それぞれ融点は主に DSC 測定から決定され, ギブストムソンの関係式を用いた平衡融点を決定する研究が遂行されてきた.

#### 1.2.4 ラメラ厚の等温結晶化温度依存性

高分子の結晶化の研究において、ラメラ厚についての結晶化温度依存性は基本的な実験的關係である。溶液から結晶化したポリエチレンの多数の研究から良く知られたように、ラメラ厚は結晶化が行われた過冷却度の逆比例關係にあった。当初から、ラメラ厚の決定要因として、核の大きさが示唆されており、分子内結晶化を伴うと考えられた [32]。このような前提の元で一連の速度論的研究 (次節 1.3.1 参照) が展開され、ラメラ厚の過冷却度依存性に関する一定の段階に達した:

$$\ell = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta h \Delta T} + \delta L \quad (1.11)$$

ここで、 $\sigma_e$  はフォールド面の単位面積の形成を含む仕事であり、 $\delta L$  は余剰厚である。 $\delta L$  は異なる理論で様々な方法で表現がなされた。充分高い  $\Delta T$  の値に対して、いくつかの理論 [33, 34] は  $\delta L$  のカタストロフィー的な増加 (Eq. (1.28) に示した余剰厚の解析解が高い  $\Delta T$  で発散すること) を予想した。しかし、高い  $\Delta T$  でのラメラ厚  $\ell$  の上昇傾向は実験的に観察されなかった。

ポリアミドの溶液からの結晶化の研究から明らかになったのは、ラメラ厚は結晶化温度の影響を受けないことだった。ラメラ厚は繰り返し単位の化学組成に依存するようだった。ナイロン 66 の研究では、最も高い結晶化温度でラメラ厚は微小な増加しかしなかった。その最大増加量はおよそモノマー 1 つ分の長さだった。

ジメチルフタレート溶媒中のアイソタクチックポリスチレン (*i*PS) に対する、結晶化温度の関数としての小角 X 線散乱から決定されたラメラ厚から、 $T_c = 13^\circ\text{C}$  から  $95^\circ\text{C}$  までラメラ厚は約  $70 \text{ \AA}$  の一定値となった。 $T_c = 100^\circ\text{C}$  以上で、 $\ell$  は増加した。 $\ell$  の上昇傾向がない代わりに長い水平的な平坦が一般的に妥当なものだと思われる多くの示唆があった。溶液からの結晶化したポリ-3,3-ビス (クロロメチル) オキサシクロブタンのラメラ厚は  $T_c$  の



減少に対して  $70 \text{ \AA}$  の一定値に平坦化することが分かった。ポリテトラメチレン-*p*-シルフェニレン (TMPS) の溶融体からの結晶化に対して同じ効果が観測された。低い  $T_c$  での予想された  $\delta L$  のカタストロフィー的な増加は無く、実験を満たさない理論の自明的要求のもと理論から離れることを言い訳することはできなかった。言うまでもなく、Hoffman からも平坦化を現実の効果として考え、 $\sigma_e$  の温度依存性を考慮に入れて適切なパラメータによる最良のフィッティングを得ようとした [35]。理論的暗示に無関係に、ある  $T_c$  以下でラメラ厚が結晶化温度と独立であるという事実は、一定の  $\delta L$  という新しいパラメータを提供した [36]。

結晶化前のアモルファスの高分子鎖の柔軟さと  $\delta L$  とが関連付けられた。結晶状態の折り畳み鎖は結晶化前のコイル鎖との同質性を有した。ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリ乳酸、ポリビニルカルバゾール、ポリテトラフルオロエチレンについての  $\delta L$  と特性率 (持続長) の文献値のプロットから、高分子結晶の  $\delta L$  は液体状態のガウス鎖の持続長との線形相関があり、そして約 25 倍大きいことが分かった [37]。

ジメチルテレフレート (DMP) 溶媒の *i*PS の溶液からの結晶化について小角 X 線散乱測定が行われた。Jones らがラメラ厚の一定値を観測した温度範囲において、 $T_c$  の減少に伴ってラメラ厚はゆっくり減少した (結晶化温度 30 から  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  で  $5 \text{ \AA}$  程度の減少)。  $M_w = 44 \times 10^4$  と  $9.3 \times 10^4$  の *i*PS に対して、ラメラ厚の分子量依存性は  $\delta L$  の分子量依存性であることが明らかとなった。この結果は折り畳みによって形成されたループ平均長さの分子量依存性から説明された [38]。

$i$  個のセグメントでできた 1 つの真っ直ぐの分子ステムでできた核の数  $n_i$  が考慮され、 $l = i\Delta l$  として、ステム内での  $\Delta l$  の部分ステムの核形成の速度論が計算され、全ての過冷却度での有限の結晶厚を保証した [39, 40]。原子成長ユニットの結晶化に用いられるモンテカルロ法で結晶にユニットを追加する際に 2 種類の制限を設けることで、鎖に沿った連結性の適応がなされた [41]。小さな過冷却度では、ラメラ厚はおおよそ過冷却度に逆比例して、そ

して、およそ一定の平坦 (カタストロフィー的な増加はない) に落ち着いた。これらシミュレーション研究からは、結晶成長面のステムが形成される際に部分分子鎖の核形成を考慮することで、実験で報告された広い範囲の等温結晶化温度範囲のラメラ厚の温度依存性についての説明がなされた。

### 1.2.5 HW の方法と Marand の方法

Hoffman-Weeks(HW) の方法 [42] は、様々な結晶化温度に対する実験的に観測された融点を線形回帰し平衡融点を外挿する方法であり、その分析的簡便さから広く用いられてきた。

昇温時のラメラの厚化の考慮が必要な高分子が対象の場合、融点でのラメラ厚を  $\ell'$  とすると、

$$\ell' = \epsilon \ell \quad (1.12)$$

ここで、 $\epsilon$  は厚化係数である。融点とラメラ厚の依存性は、

$$T_m(\ell') = T_m^0 \left( 1 - \frac{2\sigma'_e}{\Delta h \ell'} \right) \quad (1.13)$$

ここで、 $\sigma'_e$  は融点でのフォールド面の表面自由エネルギーである。この Eq. (1.13) に Eq. (1.11) と Eq. (1.12) を代入し、

$$T_m = T_m^0 \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \left( \frac{\sigma'_e}{\sigma_e} \right) \left( \frac{1}{\frac{T_m^0}{\Delta T} + \frac{\delta L}{2\sigma_e}} \right) \right) \quad (1.14)$$

を得た。ここで、 $\sigma'_e = \sigma_e$  と近似し、 $\Theta = \left( 1 + \frac{\Delta h \Delta T \delta L}{2\sigma_e T_m^0} \right)^{-1}$  と置くと、Eq. (1.14) は、

$$T_m = T_m^0 \left( 1 - \frac{\Theta}{\epsilon} \right) + T_c \frac{\Theta}{\epsilon} \quad (1.15)$$

となる。ここで、平衡融点に近い温度での結晶化温度と融点の関係を議論するとき、 $\frac{\Delta T}{T_m^0} \rightarrow 0$  となるので、 $\Theta \rightarrow 1$  と近似すると、Eq. (1.15) は、

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) + \frac{T_c}{\epsilon} \quad (1.16)$$

となる。この Eq. (1.16) を用いて、実験で得た  $T_c$  対  $T_m$  を直線で延長し、その延長した直線と  $T_m = T_c$  の直線との交点が平衡融点として外挿される。Fig. 1.5 に実験データを直線で延長した HW の方法を例示した。しかしこの方法は、平衡融点の最良の推定値を提供するためでなく、単に、結晶化温度に対して融点が増加することの説明のために開発がなされたものであることに留意しなくてはならない [43]。

多くの高分子結晶では  $T_c$  で等温保持するか、融点まで加熱するかのどちらかで厚化し、融点でのラメラ厚は  $T_c$  でのラメラ厚よりもより厚くなることがある。厚化係数は融点でのラメラ厚と初期のラメラ厚の比として導入された。厚化係数が定数として想定がなされる場合に対して、平衡融点の決定のより正確な方法が Marand によって提案された。Eq. (1.15) は、

$$\frac{1}{\epsilon} \left( \frac{\sigma'_e}{\sigma_e} \right) \frac{T_m^0}{T_m^0 - T_m} = \frac{T_m^0}{\Delta T} + \frac{\delta L}{\frac{2\sigma_e}{\Delta h}} \quad (1.17)$$

に書き換えられる。Marand の方法は非線形 Hoffman-Weeks 外挿法と呼ばれ、次の方程式に従う [43]:

$$M = \Gamma(X + a) \quad (1.18)$$

ここで、 $a \left( = \frac{\delta L}{\frac{2\sigma_e}{\Delta h}} \right)$  と  $\Gamma \left( = \epsilon \left( \frac{\sigma_e}{\sigma'_e} \right) \right)$  は定数であり、 $M$  と  $X$  はそれぞれ、 $M = \frac{T_m^0}{T_m^0 - T_m}$  と  $X = \frac{T_m^0}{\Delta T}$  で表される。実験的に決定された  $T_m$  と  $T_c$  に対して、 $M$  対  $X$  プロットが直線となるように  $T_m^0$  を選べば平衡融点の外挿が可能とされた。Fig. 1.5 に実験データを曲線で延長した Marand の方法を例示した。

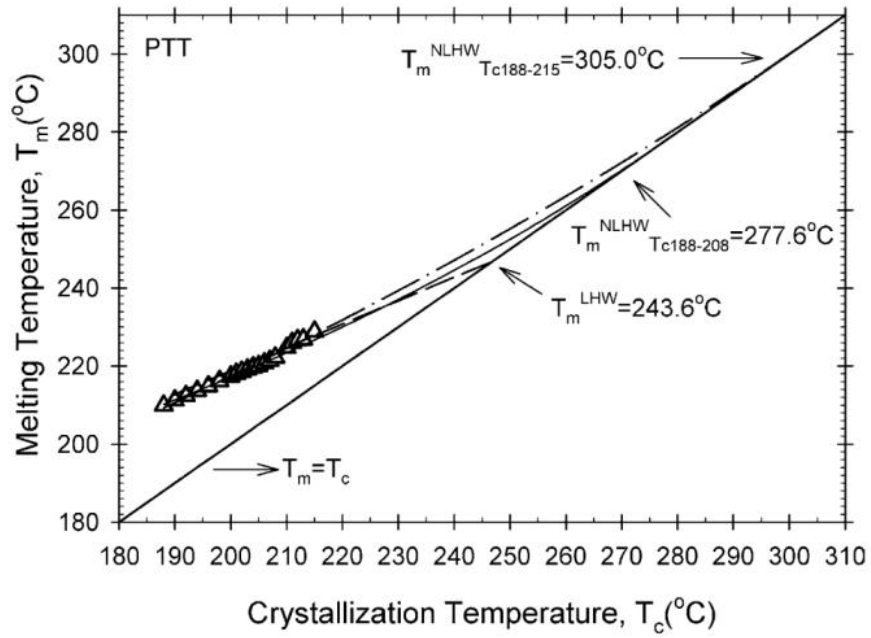


Fig. 1.5 ポリトリメチレンテレフタレートに対する HW の方法 (点線) と Marand の方法 (実線と一点鎖線) での  $T_m^0$  の外挿結果 [18].

### 1.3 高分子の結晶成長

結晶成長は、液体や気体といった秩序をもたない相から、結晶という秩序をもって原子が整然と並んだ相へと変化する過程である。結晶化の駆動力は、自由エネルギーの差である。この駆動力は過冷却度に関係している。準安定な環境相から熱力学的に安定な結晶相が生まれてくる始まりは、小さな結晶核生成の過程である。融点以下に冷やされた液体は、過冷却されていて準安定状態にある。準安定な液相は、いつか安定な結晶相に変わる。結晶の種類または核が液相の中にできて、それが領域を拡げていく時間発展である。結晶核と液相の間には界面があるので、結晶核を作るのに表面で余分なエネルギーが必要となり、過冷却状態は有限の時間保たれる。

非常に大きな体積、粒子数をもつ過冷却液相中に結晶の核ができ、成長も消滅もしないつり合った状態を考える。自由エネルギーの増加は、結晶化にともなう自由エネルギーの低下と界面自由エネルギーの上昇の和と解釈できる。この自由エネルギーの変化の核サイズ依存性は、結晶核が十分大きければ過冷却液体状態より自由エネルギーが下がる。しかし、結晶核が小さいと表面自由エネルギーの損が大きいため、液相中に小さな核が出来ただけでは自由エネルギーが増える。臨界核サイズでは、自由エネルギーは極大となっている。その極大値は臨界核形成の自由エネルギーである。結晶核の大きさをゼロから大きくしていくと、最初は自由エネルギーが上がる。液体だけの状態の方が熱力学的に安定である。しかし、結晶核が臨界サイズを超えて大きくなると自由エネルギーが下がりだし、結局は全体が結晶になったほうが自由エネルギーが下がる。こちらの方が真の熱平衡状態である。熱ゆらぎにより、系はこの自由エネルギー上昇の困難を乗り越えている。統計力学によれば、熱力学的に実現するはずのない状態も、ゆらぎとして一定の確率で実現可能となる。毎時間当り単位体積中にできる結晶の個数は核形成頻度と呼ばれ、核形成頻度は熱ゆらぎで臨界核の状態が実現する確率に比例して

いる。

準安定な母相の中に熱ゆらぎで結晶の 3 次元の結晶核ができ (初期核生成), その後この核が成長して大きくなる過程を考える。結晶が成長するためには, 結晶化する分子を成長面まで輸送し, 表面で分子を結晶相に組み入れ, 発生する潜熱や不純物などを運び去ることが必要である。表面で分子が結晶に組み込まれていく過程は, 表面カイネティクスと呼ばれる。熱ゆらぎで表面 2 次元結晶核ができたとき, 熱力学第 2 法則により臨界核サイズ以下の核は縮んで消滅し, 臨界核サイズ以上の核は広がって表面全域を覆う (2 次核形成)。したがって, 単位時間, 単位面積当りにできる結晶核の数, つまり 2 次元結晶核の核形成頻度は, エネルギー障壁を超える割合に指数関数的に比例して与えられる [44]。

### 1.3.1 成長速度の温度依存性の導出

Becker は凝縮相における核形成頻度,  $n^*$ , について次の形式を提案した [45]:

$$n^* = n_0 \exp \left( -\frac{\Delta F^* + \Delta \varphi^*}{kT} \right) \quad (1.19)$$

ここで,  $n_0$  は前因子,  $\Delta F^*$  は相境界を横切った分子の輸送に対する活性化の自由エネルギー,  $\Delta \varphi^*$  は臨界サイズの結晶核が作られるのに必要な可逆の仕事である。結晶核がある一定の厚み  $b_0$  と横方向の次元  $a_0$  と  $l_0$  を持つ単一層であるとき (Fig. 1.6(a) 参照), 溶融状態からの結晶核が形成されることに伴う自由エネルギーの変化は以下のように書かれる:

$$\Delta \varphi = 2a_0 b_0 \sigma_e + 2l_0 b_0 \sigma_s - a_0 l_0 b_0 \Delta f \quad (1.20)$$

ここで,  $\sigma_e$  と  $\sigma_s$  はそれぞれ  $a_0 b_0$ ,  $l_0 b_0$  面の単位面積あたりの界面自由エネルギーであり,  $\Delta f$  は巨視的結晶の単位体積あたりの融解の自由エネルギーである。表面を形成するための仕事は, テラスを同じ面積を覆うことに伴うエネルギーの損失と正確に相殺するので,  $a_0 l_0$  面への表面自由エネルギーの

寄与はない. この  $\Delta\varphi$  が表す自由エネルギー面は鞍点を持つことがわかる. その鞍点では偏微分  $\left(\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial a_0}\right)_{l_0}$  と  $\left(\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial l_0}\right)_{a_0}$  が同時にゼロとなり,  $a_0$  と  $l_0$  の臨界サイズは  $a_0^* = \frac{2\sigma_s}{\Delta f}$ ,  $l_0^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta f}$  で与えられる. よって,  $\Delta\varphi$  の臨界値は次のようになる:

$$\Delta\varphi^* = \frac{4b_0\sigma_e\sigma_s}{\Delta f}. \quad (1.21)$$

$\Delta\varphi^*$  についての物理的意味は明らかである. 更なる成長が完全に安定な領域に続いていく  $\Delta\varphi$  の減少を結果する臨界サイズに対応する  $\Delta\varphi$  の極小値である (Fig. 1.6(b) 参照). 熱力学的駆動力,  $\Delta f$  はよく知られたように次のように表現される:

$$\Delta f = \frac{\Delta h\Delta T}{T_m^0}. \quad (1.22)$$

Equation (1.21) と Eq. (1.22) を Eq. (1.19) に代入することで次式を得る:

$$n^* = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{4b_0\sigma_1\sigma_2 T_m^0}{\Delta h k T \Delta T}\right). \quad (1.23)$$

表面に 2 次核が形成されそれに続くステップがテラスを覆い, 一層が覆い終わった後に新しい 1 つ目の 2 次核ステムが形成される場合 (次節 1.3.2 のレジーム I), 表面に対して垂直方向の 2 次核形成に支配された線形的な成長速度,  $G$ , は  $b_0 n^*$  に比例することがわかる.

高分子折り畳み鎖が隣接した配列で構成された結晶核を考える. これまでの場合と同じように, 単一層の厚み,  $b_0$  は固定され,  $a_0 b_0$  面に鎖の折り畳みが存在することによって, 鎖軸方向の次元,  $l_0$  も固定される. ここでは  $a_0$  のみを変数として残される. 幅  $a_0$  の単一層は単一鎖の幅である  $a_1$  であるステムが  $\nu$  個連なっているとするとき, 結晶核形成の自由エネルギーは次のように書かれる:

$$\Delta\varphi_\nu = 2l_0 b_0 \sigma_s + \nu a_1 b_0 (2\sigma_e - l_0 \Delta f). \quad (1.24)$$

ここで,  $\ell_0 > \frac{2\sigma_e}{\Delta f}$  のとき,  $\nu$  の変化に対しては,  $\nu = 1$  で  $\Delta\varphi$  が最大値を取る. さらに, 正味の核形成頻度の最大を導く結晶核の鎖軸方向の長さを固定し,  $\ell_g^*$  とし, 臨界核の障壁の大きさは  $\Delta\varphi_1^*$  と記述するとき, 高分子結晶核の核形成頻度は次で表される:

$$n^* = n_1 \exp\left(-\frac{\Delta F^* + \Delta\varphi_1^*}{kT}\right) \quad (1.25)$$

ここで,  $\Delta\varphi_1^*$  は 1 つ目のステムの結晶化に対する自由エネルギーの変化を表した. Eq. (1.24) と  $\ell_g^*$  を用いると,  $\Delta\varphi_1^*$  の臨界値は,

$$\Delta\varphi_1^* = 2\ell_g^* b_0 \sigma_s + a_1 b_0 (2\sigma_e - \ell_g^* \Delta f) \quad (1.26)$$

となる.  $\ell_g^*$  は  $n^*$  を用いた平均値  $\int_{\frac{2\sigma_e}{\Delta h}}^{\infty} n^* \ell d\ell / \int_{\frac{2\sigma_e}{\Delta h}}^{\infty} \ell d\ell$  から次式の導出がなされる:

$$\ell_g^* = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta h \Delta T} + c(T) \quad (1.27)$$

ここで,  $c(T)$  は温度依存性を持つ余剰厚項であり,

$$c(T) = \frac{kT}{2b_0\sigma_2} \left( \frac{\frac{4\sigma_2}{a_0} - \frac{\Delta h \Delta T}{T_m^0}}{\frac{2\sigma_2}{a_0} - \frac{\Delta h \Delta T}{T_m^0}} \right) \quad (1.28)$$

という解析解が得られる. しかしこの Eq. (1.28) から明らかなように  $\Delta T = \frac{2\sigma_1 T_m^0}{a_0 \Delta h}$  のときに余剰厚が発散する結果となる (前節 1.2.4 の  $\delta L$  カタストロフィーの問題).

Eq. (1.25), Eq. (1.26), Eq. (1.27) からレジーム I での成長速度の過冷却度依存性は次式で表された:

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{4b_0\sigma_e\sigma_s T_m^0}{\Delta h k T \Delta T}\right). \quad (1.29)$$

これらの解析的導出は主に Lauritzen と Hoffman らによって行われた [33, 46].  $c(T)$  が高い  $\Delta T$  で発散することに対する物理的解釈が明確でなかった.



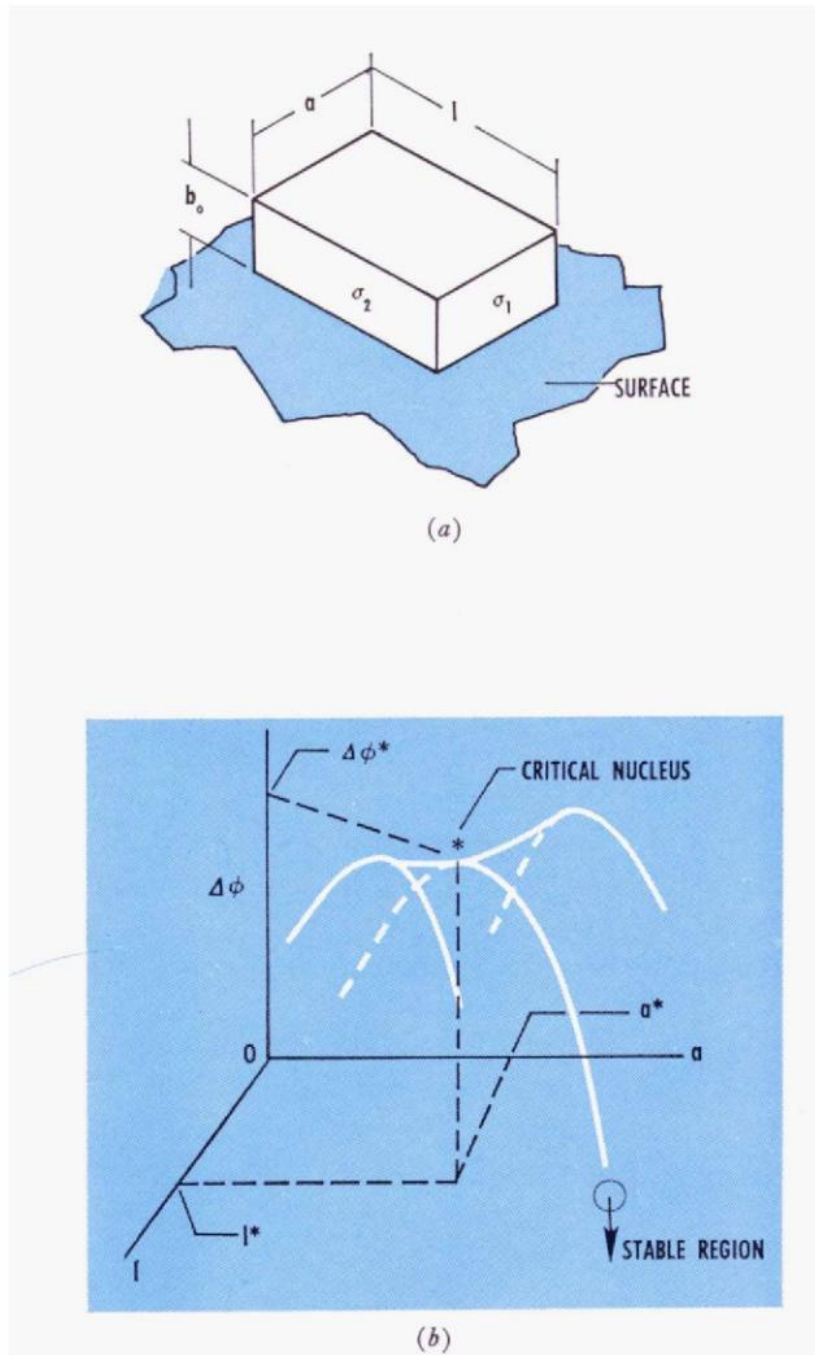


Fig. 1.6 基板上の表面 2 次核形成 (a) と臨界サイズの表面核形成のための反応経路を示す自由エネルギー表面 (b).  $\Delta\phi < 0$  の安定領域に向かって、鞍点を横断する [46].

### 1.3.2 レジーム I とレジーム II 成長

テラスに新しい 2 次核が発現し、それに続くステップがテラスを定常流として覆っていくとき、一層が覆い終わるとそのテラス上にまた 1 つ目の新しいステムが結晶化する結晶成長像が描かれた。Fig. 1.7 に球晶内の鎖状折り畳みラメラの成長についての絵を図示した [46]。この結晶核形成機構はレジーム I 成長と呼ばれる。他方、結晶成長面上に多数の核が発生し、ステップがテラス面を覆う前に同一テラス面に新しい 2 次核が発現する場合も考えられた。このような結晶核形成機構はレジーム II (多数核成長機構) と呼ばれる [47]。

レジーム I 成長での成長速度,  $G(\text{I})$ , はテラス上の新しい 2 次核生成頻度,  $n^*$ , に比例するが、これはステップが成長方向に対して垂直方向にテラスを覆う正味の定常流率,  $g^*$ , が  $n^*$  に比べてとても速いことを意味している。この  $g^*$  と  $n^*$  の速度が凡そ等しい場合 (つまり, レジーム II 成長) においては, 成長速度,  $G(\text{II})$ , は  $(n^*g^*)^{\frac{1}{2}}$  に比例すると導かれた [48, 49]。この 2 つの核形成頻度は次式で書かれる [33, 34]:

$$n^* = A_0 \left( 1 - \frac{B_1}{A_1} \right) \quad (1.30)$$

$$g^* = A_1 - B_1 \quad (1.31)$$

ここで,  $A_0$  はテラスへの新しい核の出現率で,  $A_0 \sim \exp\left(-\frac{\Delta\varphi_1^*}{kT}\right)$ , そして,  $A_1$  と  $B_1$  はそれぞれテラスを 1 つのステムがステップを埋める前進的定常流率と取り除かれる後退的定常流率を表す。よって,

$$G(\text{I}) \sim n^* \sim A_0 \quad (1.32)$$

$$G(\text{II}) \sim (n^*g^*)^{\frac{1}{2}} \sim A_0^{\frac{1}{2}} \quad (1.33)$$

がわかる。

自由エネルギー障壁の高さ,  $\Delta\varphi^*$ , を単純にラメラ厚,  $\ell$ , に比例すると想定

すると、成長速度は  $-\frac{\Delta\varphi^*}{kT}$  に指数関数的に依存するので次式で書くことが出来る [50]:

$$G \sim \exp\left(-\frac{K_1\ell}{T}\right) \quad (1.34)$$

ここで、 $K_1$  は定数である。  $C_1, C_2$  を定数とし、  $\ell = \frac{C_1}{\Delta T} + C_2$  とすると、

$$G \sim \exp\left(-\frac{K_g}{T\Delta T}\right) \quad (1.35)$$

となる。ここで、 $K_g$  は核形成因子である。 Eq. (1.29) より、レジーム I 成長では、  $K_g(\text{I}) = \frac{4b_0\sigma_e\sigma_s T_m^0}{\Delta h k}$  となる。 Eq. (1.29) と Eq. (1.30) からレジーム II の場合、指数関数の肩が  $\frac{1}{2}$  倍になるので、  $K_g(\text{II}) = \frac{2b_0\sigma_e\sigma_s T_m^0}{\Delta h k}$  となる。

### 1.3.3 レジーム III 転移

結晶成長面上の 2 次核形成速度が非常に速くなり、ステップに完全に覆われていないテラス面上は成長方向に隙間とともに無数の核で覆われてしまう可能性が考えられた。この結晶成長機構はレジーム III と呼ばれている。このような結晶成長機構の違いは、結晶成長速度と過冷却度に対してプロット、  $G/\alpha(T_c)$  対  $(T_c\Delta T)^{-1}$ 、した際、この直線の傾き比からレジーム転移の判定を行うことが可能とされる。例えばレジーム II/III ( $K_g(\text{II})/K_g(\text{III})$ ) は傾き 0.5 が得られるとされる [49]。レジーム転移の判定を行う際には、分子鎖の拡散項を省かずに考慮する必要がある。多くのレジーム転移の研究では省かれており、Hoffman が提案した、  $U^* = 1500$  cal/mol という値が使用され続けている [49, 51, 52]。この拡散項を省くと傾きの異なる 2 本の直線が現れるが、拡散項を考慮すると一本の直線となりレジーム転移は観察されなくなる場合がある。また、レジームプロットをするとき、平衡融点の選び方でレジーム転移の有無が変化する [47, 53]。

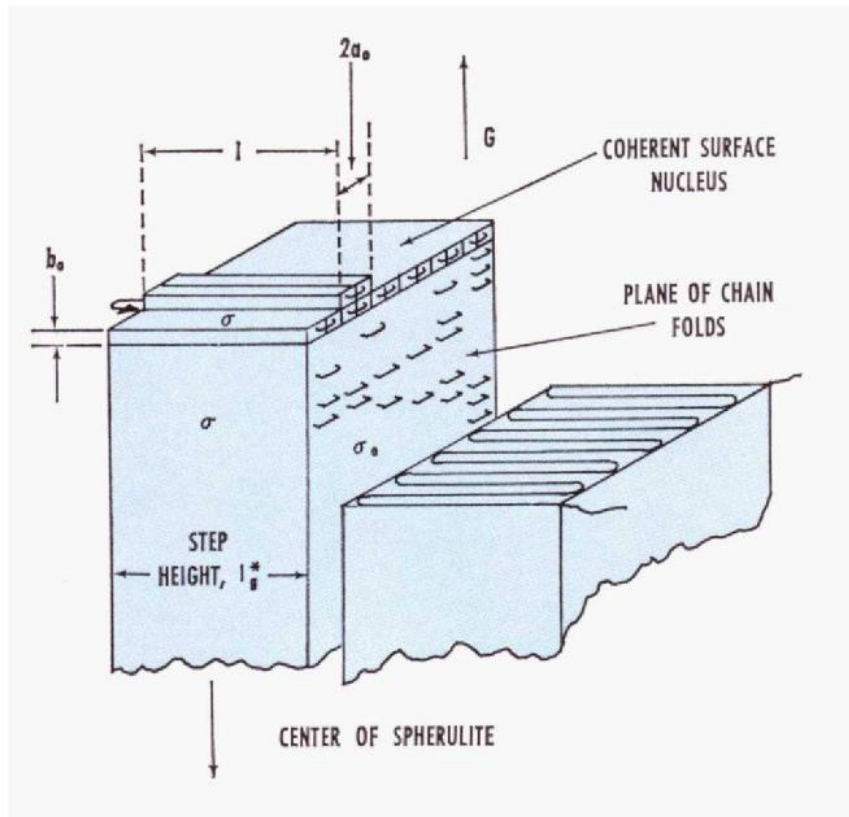


Fig. 1.7 球晶内の鎖状折り畳みラメラの構造. 矢印は動径成長方向を示す [46].

#### 1.3.4 成長速度の温度依存性

$G$  の過冷却度依存性は次のように表現される [33, 34, 50, 54, 55]:

$$G(T_c) = G_0 \alpha(T_c) \exp\left(-\frac{K}{T_c \Delta T}\right) \quad (1.36)$$

ここで  $G_0$  は定数項,  $\alpha(T_c)$  は拡散項, そして,  $K$  は 2 次核形成パラメータである.  $\alpha(T_c)$  は  $\alpha(T_c) = \exp\left(-\frac{U^*}{R(T_c - T_v)}\right)$  と表現される. ここで,  $R$  は気体定数,  $T_v$  は Vogel-Fulcher 温度,  $U^*$  は分子鎖拡散の活性化エネルギーである.

## 1.4 中間相経由の結晶化

ここ四半世紀ほど、高分子科学者たちは中間相を経由する結晶化機構について議論している [23, 31, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69]. 多くの研究者は、ポリエチレン (PE)[56, 59], ポリブタジエン (PB)[57],  $n$ -アルカン ( $C_n$ )[60], ポリ- $\epsilon$ -カプロラクトン (PCL)[23, 61], ポリブチレン-2,6-ナフタレート (PBN)[65, 66, 67], ポリブチレンテレフタレート (PBT)[31, 64, 68] を含む様々な半結晶性高分子に対しての中間相経由の結晶化についての観察を報告している. 中間相経由の結晶化機構はまたシミュレーション研究でも議論されている [69].

### 1.4.1 様々な半結晶性高分子に対しての中間相経由の結晶化についての報告

#### PB

ベンゼン希薄溶液から準備されたトランス-1,4-ポリブタジエン (1,4-*t*-PB) の単結晶の熱処理について研究された [70]. 加熱時の突然のラメラ厚の増加と単結晶板で観測された粘弾性吸収ピークの消失という結晶の転移が観測され、その転移温度の熱力学的考察が進められた. Rastogi らは、光学顕微鏡および電子顕微鏡観察、時分割 X 線測定、熱測定から、1,4-*t*-PB のモルホロジー (凝集体の形態学)、ラメラの厚化、結晶と柱状ヘキサゴナル相の間の相転移について研究した [57]. 小角 X 線散乱 (SAXS) 測定から、104 Å を示した SAXS ピークが結晶とヘキサゴナル相の転移温度で突然超小角領域にシフトした. 広角 X 線回折 (WAXD) 測定から、単斜晶相 (M) の (200) 反射とヘキサゴナル相 (H) の (100) 反射を観測し、始めの加熱、途中の等温保持、終わりの再加熱という温度履歴において、低い方の転移温度での M→H 転移、H→M 転移、高い方の転移温度での M→H 転移という相の逆転を観測

した.

PE

Bassett と Turner は 4.1 kbar とそれより高い高圧下において、PE の融解中に高温での示差熱分析測定において吸熱ピークの出現を観測した [71]. 彼らは膨張計測上の変化も報告し、可逆性、安定性、そして Clausius-Clapeyron 方程式によるものなどから、その変化を単斜晶系固体と溶融体の間の中間的性質を持つ新しい高圧相に出入りする 1 次相転移だと結論した. 厚い結晶の融解データに基づいて相図が描かれ、伸び切り高分子鎖の形成と結晶化時の新しい発熱反応の出現の相関の主張された. 溶融体からの単斜晶 PE の結晶化は折り畳み鎖を与えるが、一方で、溶融体 → 中間的相 → 単斜晶の順を取るときに、溶融体から固体もしくは液晶と推測される新しい結晶化を通過し、伸び切り高分子鎖が出来た. 新しい相についての X 線回折が撮影され、一軸構造の  $hk0$  型反射であることが明らかにされた.

11 kbar の高圧、300 °C の温度下で配向した PE のヘキサゴナル相に対して、X 線回折から非赤道線上で明確な散漫散乱が観測され、分子の立体配座 (コンフォメーション) の無秩序性が明らかにされた [72]. ブラッグ反射が赤道線上のみに存在する実験結果から、電子密度の平均が  $z$  方向とは無関係であることがわかった. つまり、繊維軸方向に沿った大きな結晶の無秩序性を理由として、単分子鎖の平均電子密度が  $z$  方向と独立だと結論された. 高圧下での PE のヘキサゴナル相の可動 (mobile) 性が山本らによって断定されてから 15 年ほど経って、Keller らが中間相経由の結晶化モデル (次節 1.4.3 参照) を確立した [58].

田代らは、溶融体からの等温結晶化時の PE の構造変化が時分割高解像度フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) について調べた [59]. 等温結晶化の初期段階において、コンフォメーションが無秩序な *trans* シーケンスの IR バンド特性 ( $1368\text{ cm}^{-1}$ ) が強度において増加することが分かった. その後、無秩序な *trans* バンドが減少するとともに、単斜晶の通常の *trans* バンド特性

(728  $\text{cm}^{-1}$ ) 強度が徐々に増加した.

PE に対して分子動力学シミュレーションによってよく延伸した溶融体からの等温等圧下での繊維形成が調査された [69]. 結晶化初期段階観測された面間隔を中間相からのものに近いと想定すると, それぞれ中間相と結晶相の二種類の面間隔  $d(100) = 0.432 \text{ nm}$  と  $d(100) = 0.413 \text{ nm}$  が得られた.  $t = 4.2 \text{ ns}$  で薄いラメラに対応する小さなピークが段々と成長し, 厚い結晶ラメラの成長を示すピークにシフトした.

## $C_n$

Siorta らは, ヘキサデカン (16-アルカン) の過冷却溶融体からの結晶化において, 時分割放射光源 X 線回折測定からトリクリニック相に変化する遷移的な準安定 rotator 相を直接観測した [60, 73]. 融点から  $0.03 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の降温結晶化時の  $C_{16}$  の (001) ラメラピークは, 散乱ベクトル,  $0.286 \text{ \AA}^{-1}$  の準安定相の回折ピークが発達し, それが消失後,  $0.305 \text{ \AA}^{-1}$  の安定相の回折ピークが現れた.

## PCL

Strobl らは, PCL などに対して時分割 SAXS 測定により結晶化温度, ラメラ厚, 融点の関係を決定し, 結晶化線と融解線 (ギブストムソンの関係式) の 2 つの独立した境界線が存在することから, Keller による描像とは少し異なる, 溶融体からの部分的な結晶状態への相転移は二段階を経る中間相経由の結晶化モデル提案した [23, 61, 74]. 結晶化線と融解線が異なることから, ラメラ厚を決める過冷却度に対する平衡融点が  $T_m^0$  と異なり結晶線から線形外挿される温度とした. そして, 結晶化のたどる経路には, 結晶と溶融体の中間構造をもつ遷移相が存在していると仮説した (但し, 本研究におけるラメラ厚測定の解釈では, 主たるラメラと薄いラメラの平均値の結晶化線に直線が引かれていることを付言する.).



## PBN

PBN に対して、溶融体を氷水で急冷すると中間相が形成されることが WAXD から確認され、その構造はスメクチック A 構造と決定された [62]. 高速昇温 DSC(FSC) と WAXD 測定から PBN が取り得る 2 つの結晶化メカニズムの存在が明らかにされた [65, 66, 67]. 135 °C と 160 °C の間の等温結晶化温度に 1000 K/s の降温速度で溶融体から冷却したときの FSC データは、はじめ液晶相が形成され、その後、結晶  $\alpha$  相に相転移する二段階過程を確認した. 140 °C での等温結晶化では初期段階でスメクチック相が形成された X 線回折像が結晶化時間 0.1 s まで観測され、その後、結晶  $\alpha$  相形成の信号である (100)(010)( $\bar{1}10$ )(0 $\bar{1}1$ ) 回折ピークが現れ始めた. FSC 測定から、溶融体からスメクチック相とスメクチック相から結晶  $\alpha$  相への転移速度が見積もられ、165 から 170 °C に成長モードの転移点が存在することが示された.

## PBT

PBT のガラスからの結晶化について SAXS と DSC から調査され、ノジュール構造 (球晶のような  $\mu\text{m}$  スケールでなく、nm スケールの結晶のみが詰まった構造) と外挿された 2 つの平衡融点について議論された [63]. 高い方の平衡融点は中間相結晶相転移の平衡融点だと見なされた. PBT の溶融体からの等温結晶化について、SAXS, WAXD, DSC, 光学顕微鏡観察から調査された [31, 64, 68]. DSC 測定から 2 つの特徴的なラメラ厚成分  $l_1, l_2$  の存在が示され、そのうち  $T_{m2}$ (Fig. 3.1 参照) で溶ける  $l_2$  が等温結晶化温度で結晶成長するラメラ厚とみなした. ラメラ厚の結晶化温度依存性と融点依存性はどちらも  $T_x = 208$  °C で区切られた 2 つの異なる領域を示し、その 2 つの平衡転移温度は 270 °C と 335 °C であった. ラメラ厚と等温結晶化温度の関係は、余剰厚の一定値 9 Å の値が全等温結晶化温度範囲で得られた.

ラメラ厚の温度依存性と比較されながら、球晶成長速度の温度依存性が解

析された。成長速度のラメラ厚依存性は  $T_x$  以下ではっきりズレ、 $G/\beta(T_c)$  対  $(T_c\Delta T)^{-1}$  はわずかにズレる結果を示した。ラメラ厚の温度依存性が  $T_x$  以下で中間相を経由した結晶化することが指摘がなされ、 $T_x$  以下の成長速度の温度依存性について中間相経由の結晶化モデルから解析がなされ、PBT の中間相の表面自由エネルギーなどのパラメータの値を得た。ここで、成長速度を既定する成長先端には常にアモルファスから中間相システムの核形成が起きているという理由から、中間相経由の成長速度の中間相システムの核形成パラメータと平衡融点が用いられた。

## OCB

小西らは現在、アイソトロピックネマチック相転移温度が結晶の融点より低い、液晶性低分子 4-シアノ-4'-プロピロキシビオフェニル (3OCB) を対象とした準安定相経由の結晶化の研究を進めている [75, 76, 77]。

### 1.4.2 X 線測定によって観測された中間相経由の結晶化の先行研究について

小西らによる融点とラメラ厚の関係や成長速度の温度依存性などのから Keller が提唱した中間相経由の結晶化機構を明らかにしようとしている試み [31, 64, 68] と、Cavallo らが観測しているサブミリスケールの照射面積についての X 線測定や熱測定 (FSC) などで観測されている中間相経由の結晶化 [65, 66, 67] は異なっている。ラメラ成長先端での X 線回折像を直接観測するためには時間空間的に局所的な測定、つまり成長先端の層の厚みスケールのサブミクロンからナノサイズの X 線ビーム、かつ、ラメラ先端のシステムの相転移を捉え得る露光時間での照射が必要となるだろう。

### 1.4.3 Keller による中間相経由の結晶化モデルと PBT に対する実験的研究

中間相経由の結晶化機構は Keller によって提唱された [58]。Keller モデルは中間相が準安定である状況からその考察が開始された。つまり、

$F_A, F_C, F_M$  をそれぞれアモルファス相, 結晶相, 中間相のギブス自由エネルギーとすると, 全温度範囲で  $F_M$  が  $F_C$  もしくは  $F_A$  よりも高い状況である. 次に, 表面形成による自由エネルギーの増加による相転移温度の降下を表すサイズ効果が  $F_M$  が  $F_C$  よりも小さい状況が考えられた. つまり, 結晶相と同じサイズの縮小が中間相に起きても,  $F_M$  は  $F_C$  に対して小さな割合しか増加しないに対して状況である. このことは, ある一定の  $l$  の値の減少で,  $F_C$  が  $F_M$  を超えると結論された.

Figure 1.8 に  $F_A, F_C, F_M$  の温度依存性の概念図を示した. 結晶サイズの減少に伴い, 結晶相と中間相は表面エネルギーの体積割合が高まり, 自由エネルギーが大きくなる. 結晶サイズの減少に伴う自由エネルギーの増加は, 結晶相の自由エネルギーの増加傾向に比べて中間相の自由エネルギーの増加傾向がはるかに小さい. その結果, 三重点でのあるサイズ  $l_1$  以下では結晶相と中間相の相対的な安定性がサイズによって交差し, 中間相の自由エネルギーが最小となる領域が現れ, 中間相が安定相となる [58].

無限大の大きさに対して準安定な中間相は, 表面自由エネルギーのために, ある特定のラメラ厚以下では安定になる. 温度と大きさについての相安定図において, 高分子折り畳み鎖の結晶化に対して, 三重点,  $T_x$ , 以上または以下で2つの成長モードが存在する.  $T_x$  以上では, 過冷却液体は結晶相に直接変態する.  $T_x$  以下では, ラメラ厚がアモルファス相と中間相の臨界厚を超えた後, 過冷却液体は中間相を必ず通過する. そしてそれから中間相は結晶相に相転移する.

PBT の結晶化は  $T_x$  以下では中間相を経由し進行し,  $T_x$  以上ではメルトから直接進行することが確認されている [31]. Fig. 1.9 に PBT に対する  $l^{-1}$  vs.  $T$  の相図を示した. 太い実線は, 液相, 中間相, 結晶相のうちの2つの相の相境界をそれぞれ表している.



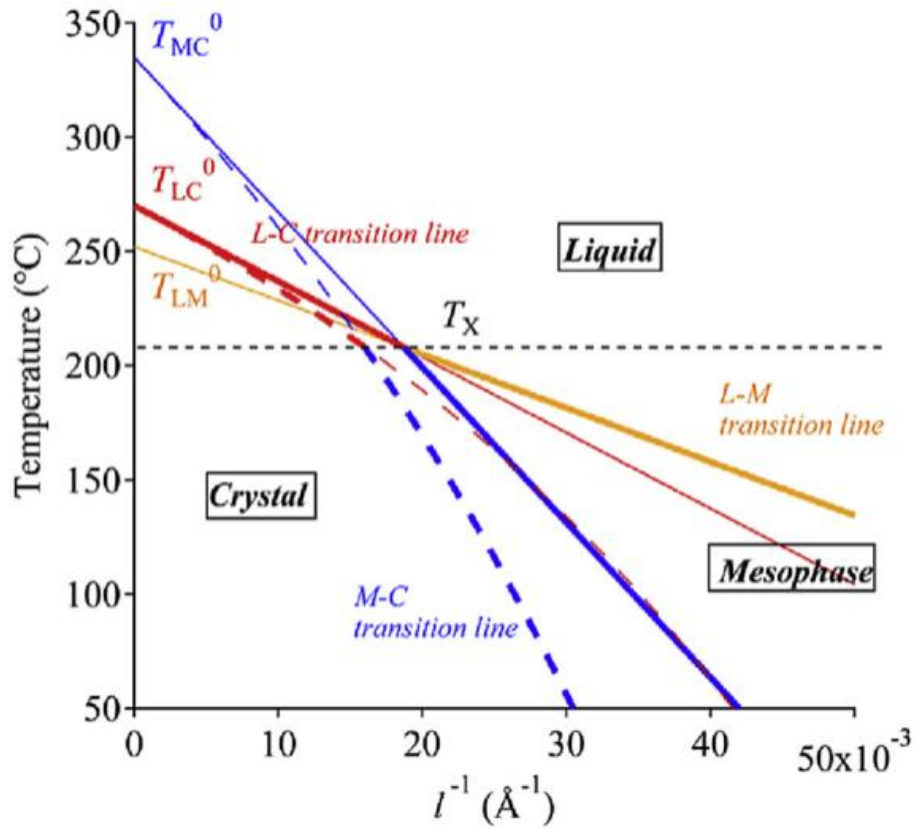


Fig. 1.9 ポリブチレンテレフタレートに対する  $l^{-1}$  vs.  $T$  の相図. 太い実線は、液相、中間相、結晶相のうちの2つの相の相境界をそれぞれ表している. 三重点、 $T_x$ 、以下では中間相を経由した結晶化が進行し、 $T_x$  以上では、液相から結晶相に直接結晶化が進行する [68].

## 1.5 ポリトリメチレンテレフタレートについて

ポリトリメチレンテレフタレート (PTT) は, 1,3-プロパンジオール (PDO) とテレフタル酸またはジメチルテレフタレートとを重縮合した芳香族ポリエステルであり, 化学構造を Fig. 1.10 に示した. このポリエステルは, 1941 年に Whinfield と Dickson によって初めて合成された高い融点を持つポリエステルのうちの 1 つで, そのうち, ポリエチレンテレフタレート (PET) とポリブチレンテレフタレート (PBT) は量産性のある高分子材料として確立されている. しかし, 繰り返し単位に 3 つのメチレン基を持つ PTT は, 繊維として優れた特性を持ちながら, 研究所の域を出ない無名の高分子だった [78]. これは, 原料の一つである PDO が非常に高価であったため, 1 ポンドあたり 10 \$ 以上での少量生産の化学製品としてでしか入手できなかった. そのため, PTT はコスト面で商業化には不向きだった. しかし, エチレンオキシドのヒドロホルミル化による PDO 合成のブレイクスルー, アクロレインによる従来の合成ルートのプロセス改善, グリセロールを PDO の出発原料とするバイオエンジニアリングの有望ルートにより, PDO の価格は少なくとも 1 桁は低下し. PTT は 1998 年に初めて商業的に利用できるようになった [79]. PTT は工業重合が遅く, 研究論文が少ない.

また近年では PDO の発酵生産の大部分が工業化されており, 2014 年時点の世界生産能力は 90 kt/year となっている [80]. 同じく 2014 年時点での世界のバイオプラスチック生産の 162 万トンの内の 6.8 % を発酵 PDO 由来の PTT が世界生産を占めている [81]. 環境ポリマー分野に対しても PTT の物性における基礎研究が果たす役割は大きい.

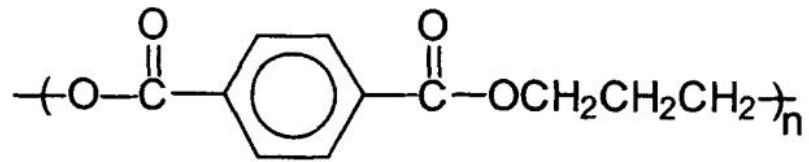


Fig. 1.10 ポリトリメチレンテレフタレートの化学組成 [79]

### 1.5.1 $T_m^0$ の外挿についての先行研究

熱測定から PTT の平衡融点についていくつかの値が報告されている。243.6[18], 248.0[52], 251.9[82]°C の  $T_m^0$  の値が HW の方法により得られ、そして、305.0 °C[18] の  $T_m^0$  の値が Marand の方法から得られた。

### 1.5.2 レジーム転移についての報告例

PTT に対するレジーム II/III 転移は 248.0 °C としての  $T_m^0$  の値と 1500 cal/mol としての  $U^*$  の値 [52] 及び 251.9 °C の  $T_m^0$  と 2500 cal/mol の  $U^*$  の値 [82, 83] を使用した際に報告されている。

### 1.5.3 結晶構造と成長方向

PTT の単位胞は、格子定数  $a = 4.53$ ,  $b = 6.15$ ,  $c = 18.61$  Å,  $\alpha = 97$ ,  $\beta = 92$ ,  $\gamma = 111$  ° のトリクリニック構造である。その空間群は  $P\bar{1}$  で、結晶密度の計算値は  $1.387$  g/cm<sup>3</sup> である [84]。PTT の単位胞は 2 つのモノマーを含んだ単一鎖を含有する。そして、 $a$  軸に沿った、2 つのモノマーによる大きなジグザグと隣接したフェニル基の整列を示す [85]。電子線回折実験から、球晶の動径方向は  $a$  軸に近いと決定された [86]。PE デコレーション手法によっても分子鎖フォールディングの方向が決定され、PTT 結晶の分子鎖フォールディングは動径成長方向に平行、すなわち、結晶  $a$  軸に沿っていた [87]。PTT の結晶は平仮名の「く」の字型（くの字の上半分と下半分がそれぞれおよそモノマーで構成されている）で成長し、その分子鎖フォールディングは、よくある成長先端の表面に沿ってのものでなく、成長方向に向いている。

### 1.5.4 拡散項についての先行研究

分子鎖の拡散項の測定は誘電緩和実験で可能となる。PTT はガラスからの結晶化が比較的迅速に進行することが知られ [88, 89, 90, 91], ガラス試料



の粘性をガラス転移温度付近で測定することも容易ではない。非結晶性ポリマーであるポリネオペンチルテレフタレート (PNT) と PTT のコポリマーが実験材料として選択され、配分率を変化させた PNT/PTT コポリマーの誘電緩和測定から PTT の拡散項の決定を含む研究の遂行がなされた [92]。

#### 1.5.5 中間相についての先行研究

as-spun 繊維の WAXD 測定から新しい遷移結晶相の形成が報告された [93]。PTT の as-spun 繊維を 120 °C で等温保持した際、引っ張りを加えていない状態で、赤道方向に 2 つの新しい反射 が現れたとの報告がなされた。それらの反射はこれまで知られた格子面間隔値に割り当てることができないものだった。その準安定結晶相に対して、100 % を超える歪みを加えると平衡構造に変態した。

液晶状態を想定しているであろう PTT の中間相も WAXD から報告がなされている [90, 94] が、液晶相と配向したアモルファス相の区別についての議論がなされていない。

## 1.6 研究目的

X 線測定で等温結晶化した PTT のラメラ厚と融点を決定し、そして、融点とラメラ厚の関係から平衡融点を決定する。中間相経由の結晶化を考慮しながら、PTT の結晶化機構を明らかにするためにラメラ厚と成長速度の等温結晶化温度依存性を議論する。

上記目的を達成するために以下方針で研究を遂行した。

- ・ X 線測定から等温結晶化したラメラのラメラ厚と融点を得る。
- ・ ラメラ厚の融点依存性から平衡融点を決定する。
- ・ DSC 測定によって観測された  $T_m$  vs.  $T_c$  に対する非線形関数での外挿値はどうしてもばらつきが多くなるので、本研究においては熱測定による Marand の方法を採用しない。
- ・ PBT の結晶化は  $T_x$  以下では中間相を経由し進行し、 $T_x$  以上では溶融体から直接進行することが確認されている [31]。本研究ではポリトリメチレンテレフタレート (PTT) に焦点をあてる。
- ・ 先行研究から得られた PTT の拡散項の値 [92] と X 線測定から決定した平衡融点の値を用いて、成長速度の温度依存性を解析する。

## 2 実験項

本研究で用いた高分子はポリトリメチレンテレフタレート (PTT) である. 90.3 から 211.2 °C までの等温結晶化温度,  $T_c$  で等温結晶化した PTT の結晶化と融解過程について, DSC, WAXD, SAXS 測定を行った. 109.0 と 222.4 °C の間の  $T_c$  の結晶化過程について, 光学顕微鏡 (OM) 観察を行った. それらの実験は窒素環境下で行われた.

DSC 測定 (SHIMADZU DSC-60) に対して, 180 °C 以上の  $T_c$  では, 熔融状態の PTT は 280 °C から 70 K/min で冷却した後, 等温結晶化がなされた. そして, 180 °C 以下の  $T_c$  では, 外部のホットプレートで熔融させた後,  $T_c$  に保持された DSC-60 のサンプルホルダーの中で PTT は等温結晶化がなされた. 結晶化した PTT は, 10 K/min の速度で  $T_c$  から 280 °C に熱せられた. また, 183.4 °C で等温結晶化した PTT の融解に対して, 10 から 50 K/min までのいくつかの昇温速度,  $\omega$ , で DSC 測定は行われた.

WAXD と SAXS 測定に対して, PTT はカプトンフィルム (Kapton) でサンドウィッチされ, Linkam LK-300 を用いて 280 °C から  $T_c$  への温度ジャンプ後に等温結晶化がなされ, そして, 10 K/min の速度で  $T_c$  から 280 °C に熱せられた. 日本, 西播磨の放射光施設 SPring-8 で WAXD と SAXS の同時測定が行われた.  $\lambda$  と  $\theta$  をそれぞれ X 線の波長と散乱角としたとき, 散乱ベクトル,  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ , は X 線検出器 DECTRIS Pilatus 3S2M を用いて, 0.008 から 0.4 Å<sup>-1</sup> の範囲をカバーし, そして, WAXD は浜松ホトニクスフラットパネルセンサーを用いて, 0.7 から 3.5 Å<sup>-1</sup> の範囲をカバーした. 波長  $\lambda$  は 0.9 Å で, WAXD と SAXS 実験の露光時間はそれぞれ 1 と 4 秒であった.

OM 測定 (Nikon Eclipse ME-600) に対して, PTT は 20 μm のアルミリングスパーサーと共にカバーガラスでサンドウィッチして, 111.0 と 160.0 °C の間の  $T_c$  の値に対して, Linkam LK-300 を用いて 280 °C から  $T_c$  に温

度ジャンプした後に等温結晶化がなされた。そして、161.8 と 222.5 °C の間の  $T_c$  の値に対して、Linkam THMS-600 を用いて 90 K/min で冷却後、等温結晶化がなされた。

## 2.1 X線データの解析

サンプルホルダーの前後に設置されたイオンチャンバーによって計測された X 線強度を用いて、PTT の X 線の吸収補正がなされた。PTT の SAXS 観測強度,  $I_{\text{obs,s}}$ , と WAXD 観測強度,  $I_{\text{obs,w}}$ , は Kapton からの散乱を差し引いて得られた。SAXS 測定に対して,  $A, B, D$  をフィッティングパラメータとして, 方程式  $A \exp(Bq^2) + Dq^{-4}$  を用いて,  $I_{\text{obs,s}}$  は  $q \sim 0.15$  と  $0.37 \text{ \AA}^{-1}$  ( $T_c = 207.1 \text{ }^\circ\text{C}$  の場合) の間でフィットされた。SAXS 強度  $I_s$  は,  $I_{\text{obs,s}}$  から  $A \exp(Bq^2)$  を差し引いて得られた。ここで, 項  $A \exp(Bq^2)$  は WAXD 強度の低角側の  $q$  範囲への影響を表している [95]。

## 2.2 小角広角 X 線同時測定のカメラ長

Figure 2.1(a) は標準試料として選んだステアリン酸鉛に対する SAXS 像である。この撮影像から X 線が照射されたビーム中心位置及び試料とディテクター間の距離, カメラ長を算出する。Fig. 2.1(b) は回折 2 次光の一部分を拡大したものであり, 使用ソフトウェア (Igor Pro) のイメージアピランス機能を用いて強度の強い箇所の色をつけ回折光が最もあたっている箇所のピクセル値を読み取りやすくした。そして, 円周上に沿って約 25 点ピクセル値を読み取り, 中心位置  $(x, y)$  と半径  $r_d$  の 3 つのパラメータ変数を用いた最小二乗法によって中心位置と半径を算出した。Fig. 1(a) の場合, 中心位置は  $(659.7, 736.7)$  となり, 回折 2 次光の半径は  $369.2 \text{ pixel}$  となった。

Figure 2(a) はステアリン酸鉛に対する WAXD 像である。Fig. 2(b) は  $y$  方向のピクセル値で 0 から 100 の範囲内で回折光を拡大したものである。本実験は小角広角同時測定であり, X 線ビームに対して垂直にフラットパネルセンサーをできる限り近づけながら片側から挿入している。WAXD 像は Fig. 2.2(a) のように全円周上の測定はできていない。この撮影像に映る最

も低角側の回折光が何次の回折光なのかは初見では分からない。

イメージピアランス機能を用いて回折光が強い強度で照射された箇所のピクセル値を読み取る。Fig. 2.2(b) 中の矢印からわかるように、必ずしも幅のある回折光の真ん中が最も濃い色となっている訳ではないことに注意が必要である。約 25 点ピクセル値を読み取り、中心位置と半径の 3 パラメータを用いた最小二乗法によって中心位置と半径を算出した。Fig. 2.2(b) の場合、中心位置は (516.9, -103.8) となり、Fig. 2.2(b) の低角側から 2 つ目の回折光の半径は 166.1 pixel となった。

SAXS の中心位置と半径は容易に決まるが、WAXD はビーム中心位置がディテクターに映っていない位置にあるため推定する中心位置と半径がずれやすかった。円環平均した広角回折像をピーク分離処理する際、中心位置がより良く推定されている方が不思議と上手くできた。

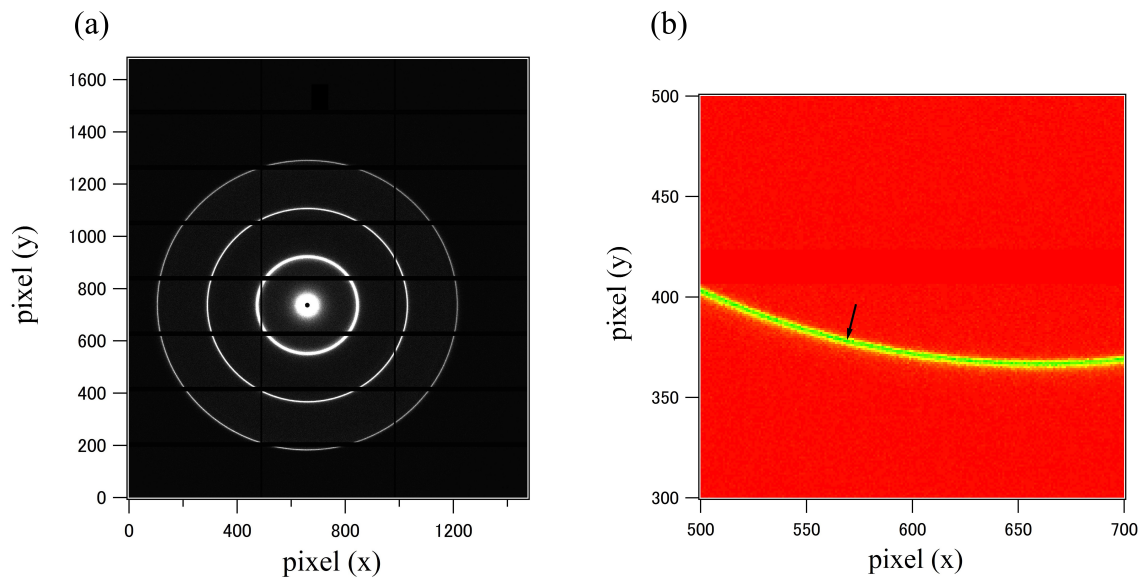


Fig. 2.1 ステアリン酸鉛に対する Pilatus 3S2M を用いた SAXS 撮影像 (a) 及び回折 2 次光のピクセル値読み取りのための拡大図 (b)

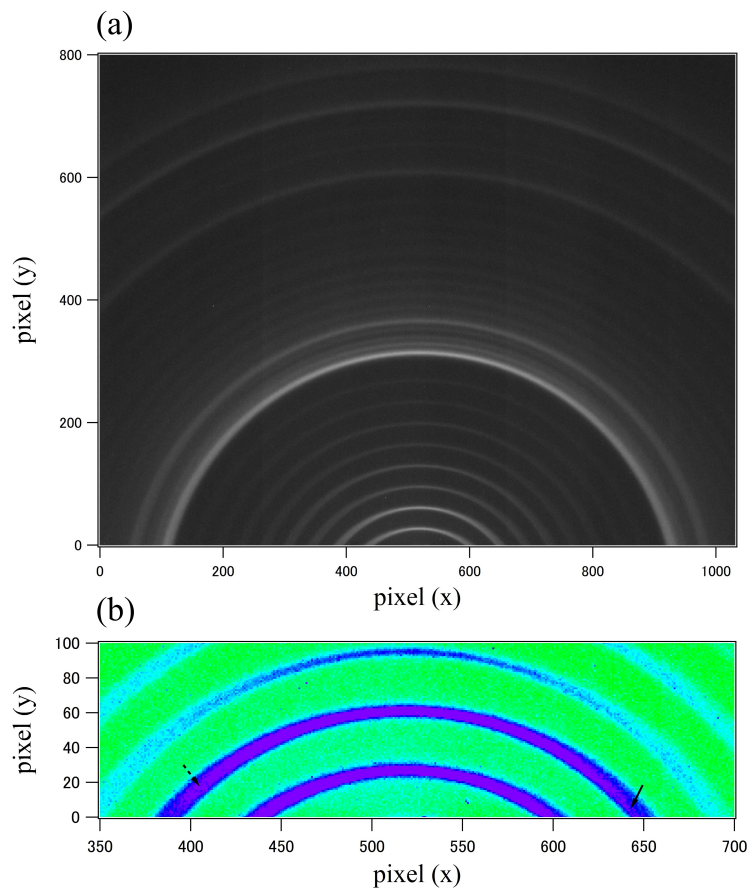


Fig. 2.2 ステアリン酸鉛に対する flatpanel センサーを用いた広角小角同時測定技法による WAXD 撮影像 (a) 及び回折 5 次光のピクセル値の読み取りのための拡大図 (b)



## 2.3 散乱ベクトル

結晶面に対して角度  $\theta$  で入射した X 線が結晶面に対して角度  $\theta$  で反射する回折現象を取り扱うとき、カメラ長を  $L$  とし、ビームセンターから回折光の露光位置までの距離を  $r_d$  とすると次式が成り立つ:

$$\tan 2\theta = \frac{r_d}{L}. \quad (2.1)$$

結晶の面間隔を  $d$ , 入射光の波長を  $\lambda$ , 回折光の次数を  $n$  とするとき、良く知られた Bragg の法則が成立する [96]:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (2.2)$$

Equation (2.2) から  $\theta = \sin^{-1} \left( \frac{n\lambda}{2d} \right)$  が得られ、標準試料のステアリン酸鉛の面間隔の規定値, 50.1 Å, 本実験で用いた X 線の波長, 0.9 Å, を代入し、そして、次数 2 の回折光で半径を算出したので  $n = 2$  を代入すると  $\theta$  が得られる。次数 2 の回折光のビームセンターからの距離  $r_d$  はピクセル値で求まっているので、使用したディテクターの規格からピクセル値を実測距離に直して (Pilatus の場合, 0.172 mm/pixel),  $r_d = 63.5\text{mm}$  を得た。よって、Eq. (2.1) からカメラ長  $L = 1766.7\text{ mm}$  と得られた。

WAXD 測定のカメラ長も同じ方法で算出する。但し、Fig. 2.2(b) の低角側から 2 つ目の回折光が何次の反射なのかはすぐには分からない。広角側にある最も強い反射の一つ手前が 11 次の反射であることを知っていれば、 $n = 5$  であることがわかる。50.1 Å の面間隔を標準試料として用いるならば、この広角側の強い反射を 12 次の反射として計算に用いてはならない。WAXD の場合、カメラ長は 92.2 mm となった。

散乱ベクトル,  $q$ , は次式で表される:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}. \quad (2.3)$$

Eq. (2.1) と Eq. (2.2) から,

$$q(r_d) = \frac{4\pi \sin\left(\frac{1}{2}\tan^{-1}\frac{r_d}{L}\right)}{\lambda} \quad (2.4)$$

であることがわかる.  $L$  は既知なので, ピクセル値を散乱ベクトルに変換できた. ローレンツ因子を乗じた SAXS 強度を逆フーリエ変換する際に, Porod 則に基づいて測定値を延長する必要があるが, その際, この Eq. (2.4) に基づいて測定範囲外のピクセル値を仮定し散乱ベクトルを延長した.

Figure 2.3(a)(b) はそれぞれ, ステアリン酸鉛のビームセンターを中心として円環平均した散乱ベクトルに対する SAXS 強度および WAXD 強度である. SAXS の 1 次ピークが  $2\pi/q$  が  $50.1 \text{ \AA}$  になることはすぐに確認された. また, 複数回に渡って実験を行うためにそれぞれのカメラ長が少しずつ違って来る. データ処理を始める前に散乱ベクトルの算出が間違っていないかそれ以前の実験データと都度比較して確かめた.

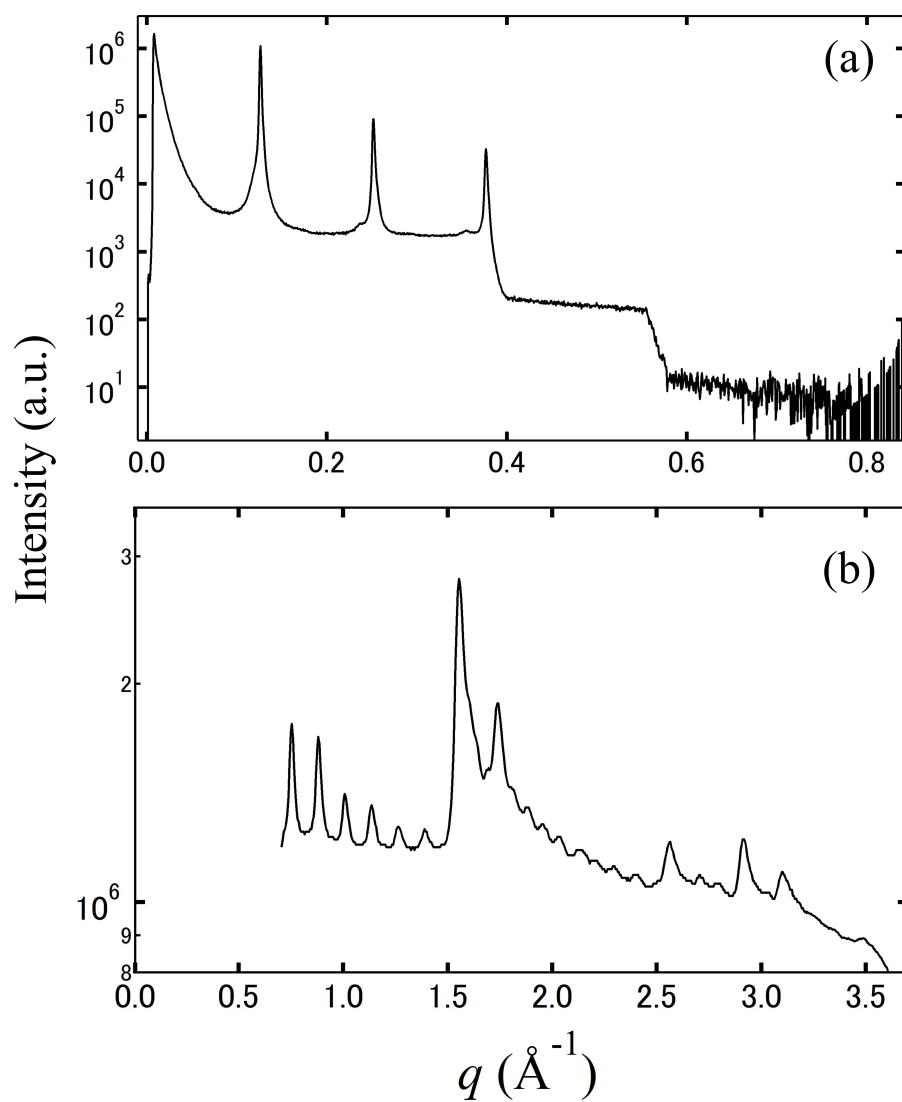


Fig. 2.3 ステアリン酸鉛に対する SAXS(a) 及び WAXD(b) 強度. Fig. 2.1 と Fig. 2.2 に示した撮影像をビームセンターを中心に円環平均を行った. 横軸は撮影像のピクセル値を散乱ベクトル  $q$  値に変換した.

## 2.4 バックグラウンド処理

### 2.4.1 Kapton からの回折を差し引く

試料は 2 枚の Kapton でサンドウィッチされているので、Kapton からの散乱,  $I_{\text{kap,w}}$ , を測定値から引く必要がある。WAXD 測定も SAXS 測定も同じ作業をするため、ここでは WAXD のみを書く。試料の前後にイオンチャンバーを設置し X 線ビームの試料通過前後でのエネルギーを失う量を測定する。例えば、Kapton の測定の際のイオンチャンバーの読み取り値は通過前が 238880 counts で通過後が 208346 counts となった。この通過後を通過前で割った値を  $\mu'$  とすると、 $\mu'$  は Kapton の吸収率に対応した量となる。また、Kapton で挟まれた PTT 試料のイオンチャンバーの値の通過後を通過前で割った値を  $\mu$  とする。X 線回折に直接関係しない暗電流や宇宙線などのバックグラウンドを引く必要があり、光源のシャッターを閉じた状態で撮影した PTT 試料での実験時の空打ち強度を  $I_{\text{dark,w}}$ , Kapton のみからの散乱測定時の空打ち強度を  $I_{\text{dark,kap,w}}$  とする。ディテクターに記録された WAXD 測定値を  $I_{\text{exp,w}}$  とする。この時、PTT フィルムからの回折強度,  $I_{\text{obs,w}}$  は次のようになる:

$$I_{\text{obs,w}} = \frac{(I_{\text{exp,w}} - I_{\text{dark,w}})}{\mu} - \frac{(I_{\text{kap,w}} - I_{\text{dark,kap,w}})}{\mu'}. \quad (2.5)$$

$\mu$  や  $\mu'$  で割ることはエネルギー強度の減衰がなかったとしたときの強度を意味する。PTT フィルムからの SAXS 強度,  $I_{\text{obs,s}}$ , に対しても同じ作業をしている。

### 2.4.2 WAXD 強度の低角側への影響

Figure 2.4 に 173.7 °C で等温結晶化した PTT に対する 10 K/min の昇温速度での加熱時の WAXD 強度  $I_{\text{obs,w}}$  の変化を示した。加熱時に PTT 結

晶の融解再結晶化が進むにつれ、観測された  $I_{\text{obs,w}}$  の  $q = 1.05 \text{ \AA}^{-1}$  あたり以下の低角側の強度が増加した。Fig. 2.4 中挿入図に  $q = 0.64 \text{ \AA}^{-1}$  における強度の昇温時の変化を示した。融解再結晶化の進行と強度の増加が対応していることがわかった (Fig. 3.6(b) の結晶化度の変化など参照)。この  $I_{\text{obs,w}}$  の低角側の増加はアモルファスからの回折像の変化が主因と考えられた。Fig. 2.5 に  $173.7 \text{ }^\circ\text{C}$  で等温結晶化した PTT に対する  $10 \text{ K/min}$  の昇温速度での加熱時の SAXS 強度  $I_{\text{obs,s}}$  の変化のうち、等温結晶化完了時の  $173.7 \text{ }^\circ\text{C}$  での SAXS 強度 (白丸) と完全融解直前の  $231.0 \text{ }^\circ\text{C}$  での SAXS 強度 (白四角) を示した。図から明らかのように、SAXS 強度の広角側の昇温時の強度増加が顕著であった。この強度増加は Fig. 2.4 で示したように  $I_{\text{obs,w}}$  の低角側のテールの影響だと考えられた。本研究は融解時の SAXS データの解析が中心課題であるので、 $I_{\text{obs,s}}$  の内、純粹に小角 X 線散乱領域からではない散乱 (この場合は、WAXD のテール) はバックグラウンドとして差っ引く必要があった。

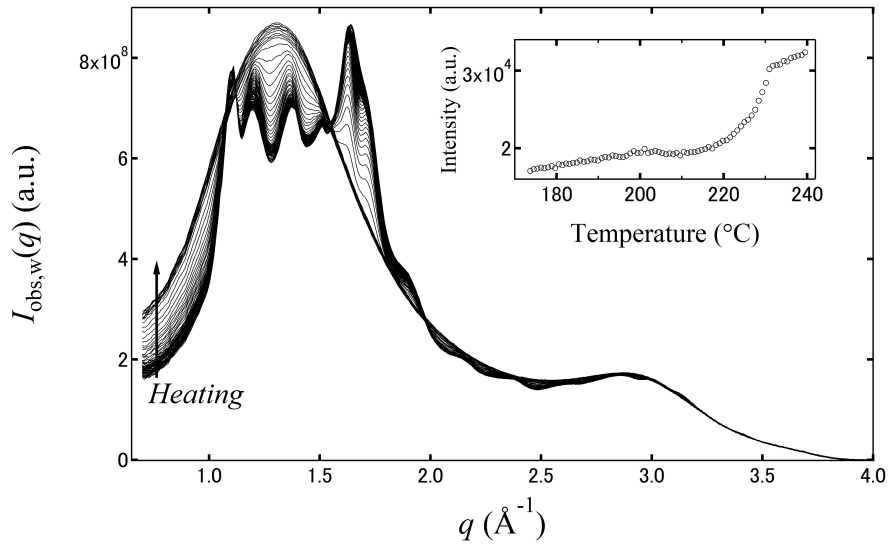


Fig. 2.4 173.7°C で等温結晶化した PTT に対する 10 K/min の昇温速度での加熱時の WAXD 強度の時分割変化. 挿入図に  $q = 0.64 \text{ \AA}^{-1}$  での強度の変化を示した.

### 2.4.3 SAXS 強度のバックグラウンド処理

$I_{\text{obs},s}$  の内, 広角側の領域を  $A, B, D$  をフィッティングパラメータとして,  $A \exp(Bq^2) + Dq^{-4}$  でフィッティングを行った.  $I_{\text{obs},s}$  は低角側から, ラメラの散乱に起因する極大を向かえた後減少し, 極小となり徐々に増加していく. この極小となる  $q$  レンジの少し低角側から測定広角範囲までをフィッティングした. Fig. 2.5 中の  $173.7^\circ\text{C}$  での SAXS 強度に対しては  $q \sim 0.16 \text{ \AA}^{-1}$  以上のデータを回帰し,  $231.0^\circ\text{C}$  での SAXS 強度に対しては  $q \sim 0.083 \text{ \AA}^{-1}$  以上のデータを回帰した. 項  $A \exp(Bq^2)$  は WAXD 強度の低角側の  $q$  範囲への影響を表している [95]. 項  $Dq^{-4}$  は, SAXS 測定において充分大きな  $q$  レンジに対して  $I_s(q)$  が  $q$  の 4 乗の肩で強度が減少する Porod 則として知られている [97].

ローレンツ因子を乗じた SAXS 強度,  $q^2 I_{\text{obs},s}$ , を回帰分析した. まず初めに Fig. 2.6 の挿入図にある,  $233.6^\circ\text{C}$  での融解が完了したアモルファスの SAXS 強度を  $q^2 A \exp(Bq^2)$  で回帰した. その結果が挿入図中実線である. このとき  $A = 0.46, B = 1.48$  であった. そして,  $q^2 I_{\text{obs},s}$  の広角側を  $q^2 C(0.46 \exp(1.48q^2) + Dq^{-2})$  で回帰し,  $C = 0.50, D = 0.00062$  を得た. この結果が Fig. 2.6 の白丸上の破線である. Fig. 2.6 中一点鎖線はフィッティング曲線の広角からの影響の項  $0.23q^2 \exp(0.74q^2)$  であり, 実線は Porod 則の項  $0.00062q^{-2}$  である.  $I_{\text{obs},s}$  から  $A \exp(Bq^2)$  を引いて小角 X 線散乱領域でのラメラからの散乱,  $I_s$  が得られた. 本研究のデータ解析では昇温中の融点でのラメラ厚の解析が重大な作業であった. この WAXD からの影響の項を SAXS 曲線から差し引いて  $I_s$  を得る解析手法でないとデータ解析を進めることができなかった.  $q^2 I_s$  を逆フーリエ変換する際, Porod 則の項で測定値を延長した.

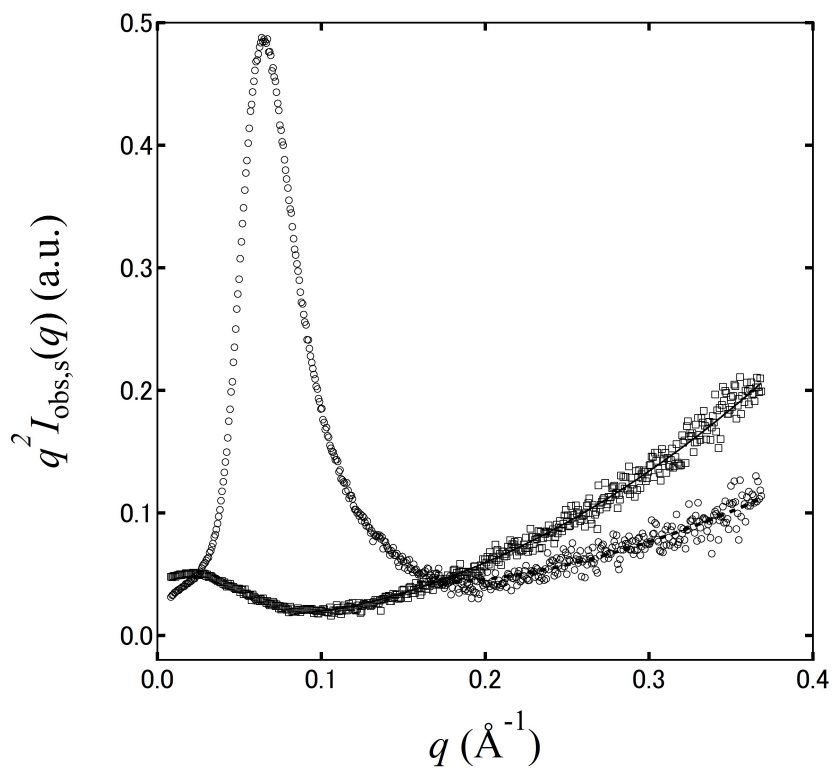


Fig. 2.5 173.7°C で等温結晶化した PTT に対する 10 K/min の昇温速度での加熱時の SAXS 強度の時分割変化の内, 昇温開始時の 173.7 °C での SAXS 強度 (白丸) と完全融解直前の 231.0 °C での SAXS 強度 (白四角). 実線と破線は Fig. 2.6 で示した方法でのフィッティング線.



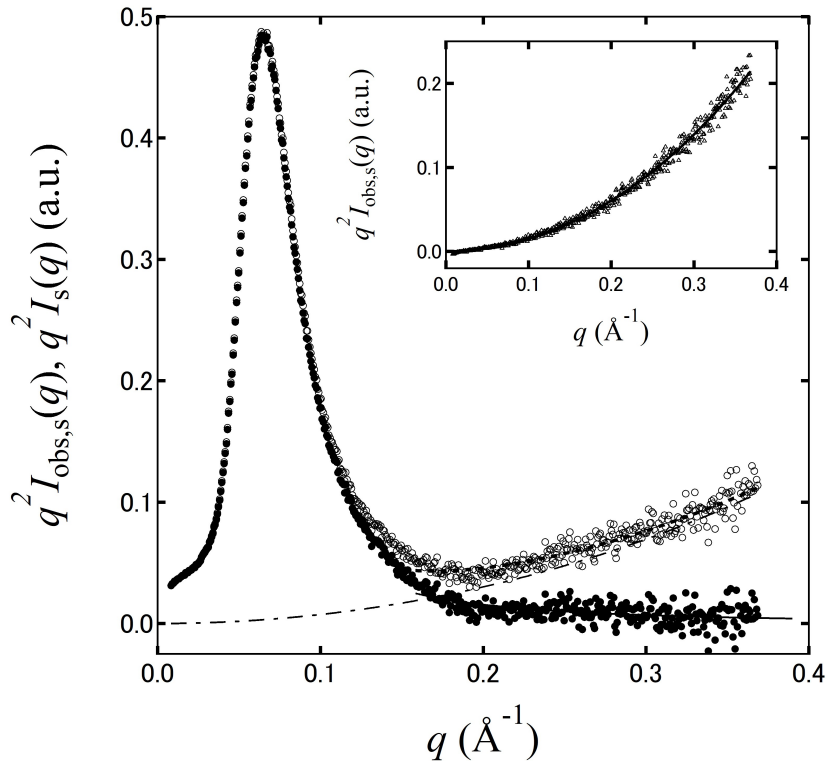


Fig. 2.6 173.7°C で等温結晶化した PTT に対する  $q$  versus  $q^2 I_{\text{obs},s}$  と  $q^2 I_s$ . 挿入図はアモルファス状態の PTT のローレンツ因子を乗じた SAXS 強度. 挿入図中の実線は  $q^2 A \exp(Bq^2)$  を用いたフィッティング線. 破線は  $q^2 C(0.46 \exp(1.48q^2) + Dq^{-2})$  を用いたフィッティング線, 一点鎖線はラメラからの散乱の SAXS 領域における WAXD 領域での結晶による回折からの影響, 実線は Porod 則に対応するフィッティング線をそれぞれ示している.

### 3 結果と考察

#### 3.1 実験 1: PTT の平衡融点の決定とラメラ厚の結晶化温度依存性

Figure 3.1(a) は  $T_c = 189.4$  °C で等温結晶化した PTT の DSC カーブを示している。吸熱ピーク温度, 低い方から順に  $T_{m1}, T_{m2}, T_{m3}$ , と発熱ピーク温度,  $T_{exo,p}$ , が観測されている。Fig. 3.1(b) は  $T_c = 153.0, 173.7, 189.4, 201.7, 207.1$  °C, それぞれの結晶化時間,  $t_c = 10, 10, 10, 40, 90$  min で等温結晶化した PTT の DSC カーブを示す。Fig. 3.2 は  $T_{m1}, T_{m2}, T_{m3}$ , と発熱カーブのオンセット温度,  $T_{exo,o}$  の  $T_c$  依存性を示している。白丸は  $T_{m1}$  は  $T_c$  の約 7-10 K 上に位置したことを示し, 白四角は  $T_{m2}$  は  $T_c = 189.4$  °C 以上に存在することを示し, 白三角は  $T_{exo,o}$  は  $T_c \cong 185$  °C 以下に存在することを示し, 黒四角は  $T_{m3}$  の値は実験された  $T_c$  範囲ではほとんど一定であったことをそれぞれ示している。

Figure 3.3 は  $T_c = 183.4$  °C,  $t_c = 20$  min で等温結晶化した PTT に対する, 10 から 50 K/min までの様々な昇温速度での加熱時の DSC カーブを示す。図中の矢印で示したように,  $T_{m2}$  は  $\omega = 20-50$  K/min で観測され,  $T_{exo,o}$  は  $\omega = 10$  K/min で観測された。  $T_{m2}$  は  $\omega$  が減少するにつれて,  $T_{exo,o}$  に近付いた。結果として現れる DSC カーブは結晶の融解ピークと再結晶化ピークの合併であると考えられている [15]。発熱再結晶化ピークが吸熱融解ピークよりもずっと大きかったとき,  $T_{m2}$  は発熱カーブに取り込まれた。そして, 結果的に現れる DSC カーブは発熱ピークのみを示した。  $T_{m2}$  と  $T_{exo,o}$  は同じ起源の信号だった。  $T_{m2}$  と  $T_{exo,o}$  の関係はまた PBT に対しても報告がなされている [31]。

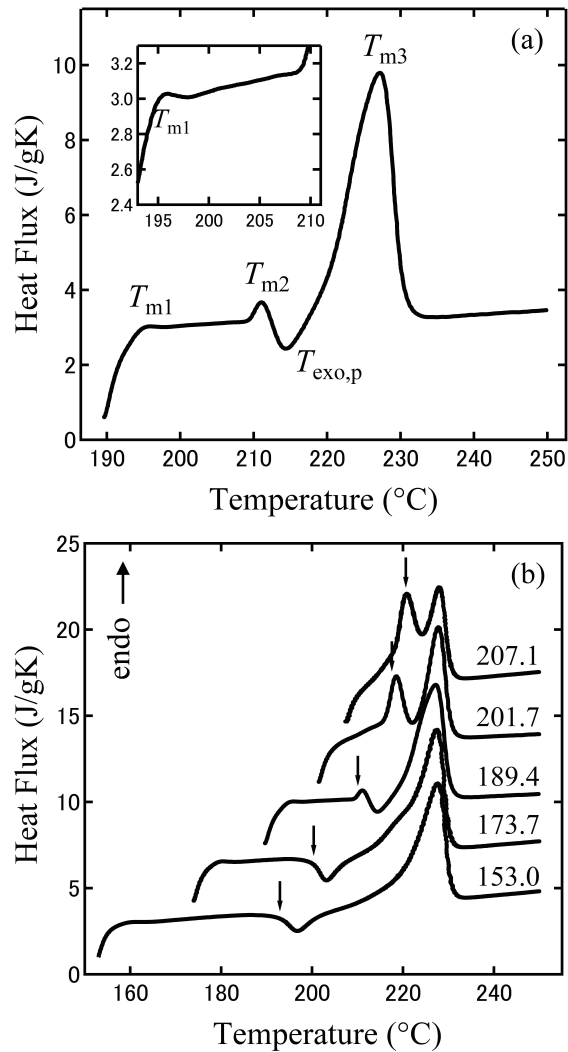


Fig. 3.1  $T_c = 189.4\text{ }^\circ\text{C}$  (a) と  $T_c = 153.0$  から  $207.1\text{ }^\circ\text{C}$  (b) で等温結晶化した PTT の加熱時に対する DSC カーブ. (a) 中の挿入図は  $193.0$  と  $211.0\text{ }^\circ\text{C}$  の間を拡大した曲線である. (a) 中の 3 つの吸熱ピークと 1 つの発熱ピークは, 低い方から  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$ ,  $T_{m3}$  と  $T_{\text{exo,p}}$  です. 矢印は Fig. 3.6 で示された X 線測定により決定された融点,  $T_m(\ell_c)$ , を示す.

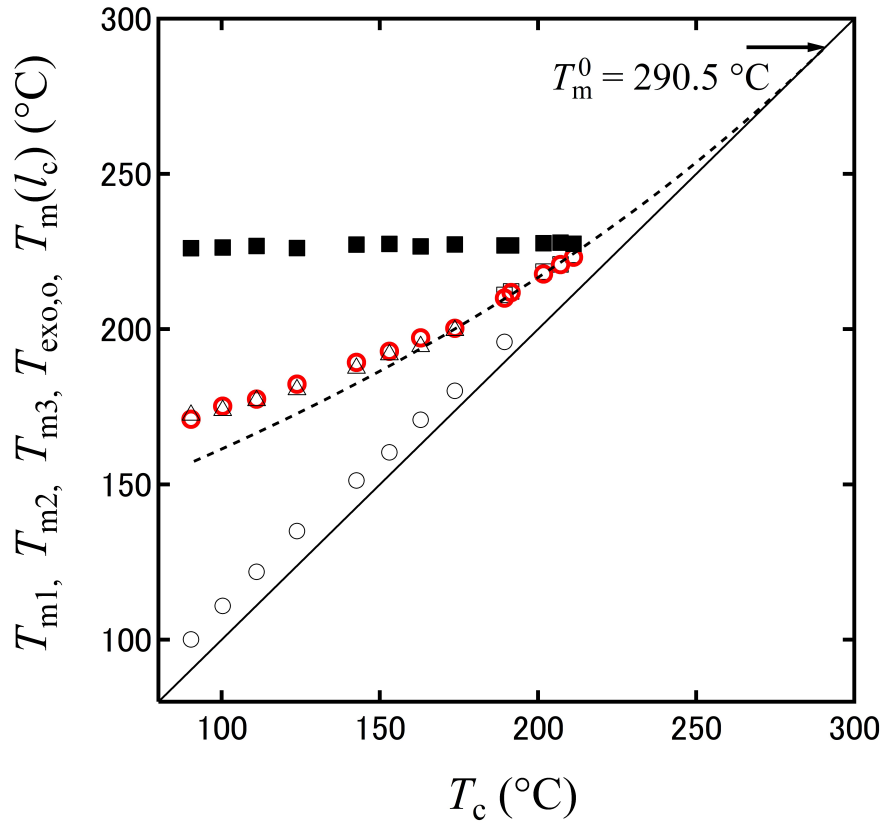


Fig. 3.2 90.3 から 207.1 °C の間で結晶化した PTT に対する  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$ ,  $T_{m3}$ ,  $T_m(l_c)$ ,  $T_{exo,o}$  の  $T_c$  依存性. 白丸, 白四角, 黒四角, 赤丸, 白三角は, それぞれ,  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$ ,  $T_{m3}$ ,  $T_m(l_c)$ ,  $T_{exo,o}$  を示す. 破線は  $T_m^0 = 290.5$  °C,  $2\sigma_e/\Delta h = 5.1$  Å,  $\delta l = 7.1$  Å を用いた Eq. (3.3) から得られた.

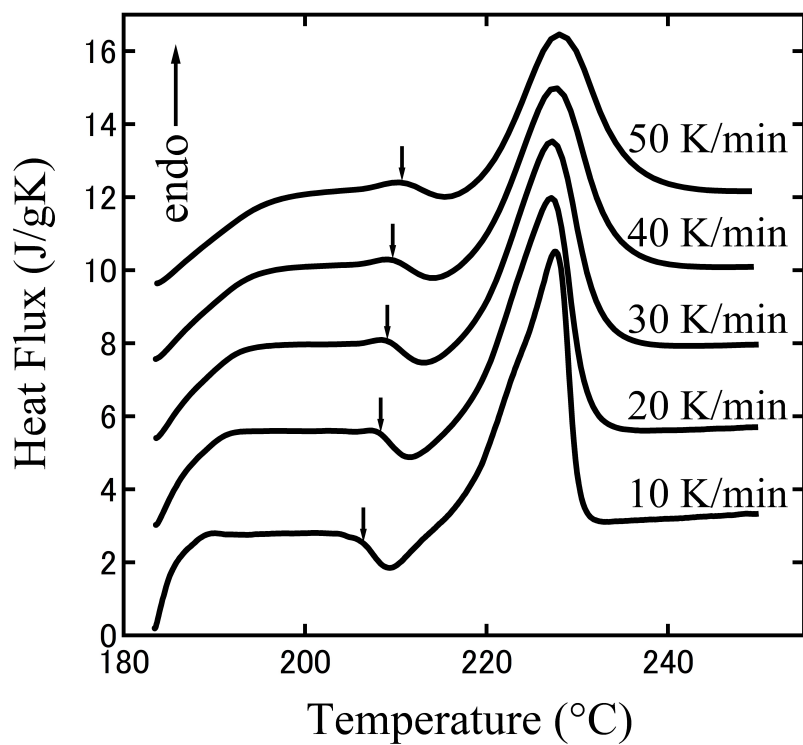


Fig. 3.3 183.4 °C で等温結晶化した PTT を用いた 10-50 K/min の昇温速度に対する DSC カーブの結果. 矢印は  $T_{\text{exo,o}}$  (10 K/min) と  $T_{\text{m2}}$  (20-50 K/min) を示す.

Figure 3.4 は結晶化時間  $t_c = 10$  min に対する  $T_c = 173.6$  °C で等温結晶化した PTT の WAXD 強度を示す. 点線の曲線は, 方程式  $I_{\text{obs,w}}(q) = (1 - \phi)I_a + \phi \sum_i I_{c,i}$  に対するフィッティングカーブである. ここで,  $\phi$  は結晶化度,  $I_a$  は加熱時の各温度で見られるアモルファスハロー, そして  $i$  は反射指数を示し,  $\sum_i I_{c,i}$  は結晶回折ピークの和である. Fig. 3.4 中の矢印は (010) 反射の強度を示した.

Figure 3.5(a) は,  $t_c = 42.5$  min,  $T_c = 207.1$  °C で等温結晶化した PTT に対する, ローレンツ因子を乗じた SAXS 強度,  $q^2 I_s(q)$ , を示している.  $q^2 I_s(q)$  の積分,  $Q$ , はインバリアントで,  $Q = (\rho_c - \rho_a)^2 \phi(1 - \phi)$  で表される. ここで,  $\rho_c$  と  $\rho_a$  はそれぞれ結晶とアモルファスの密度である. Figure 3.5(b) は自己相関関数,  $K(z)$ , で,  $K(z) = \int_{q=0}^{\infty} \cos(qz) q^2 I_s(q) dq$  である. ラメラ厚,  $d_c$ , は Strobl の方法 [74] から決定された. それは, 図中の点線の交差点から  $d_c$  を得る方法である.

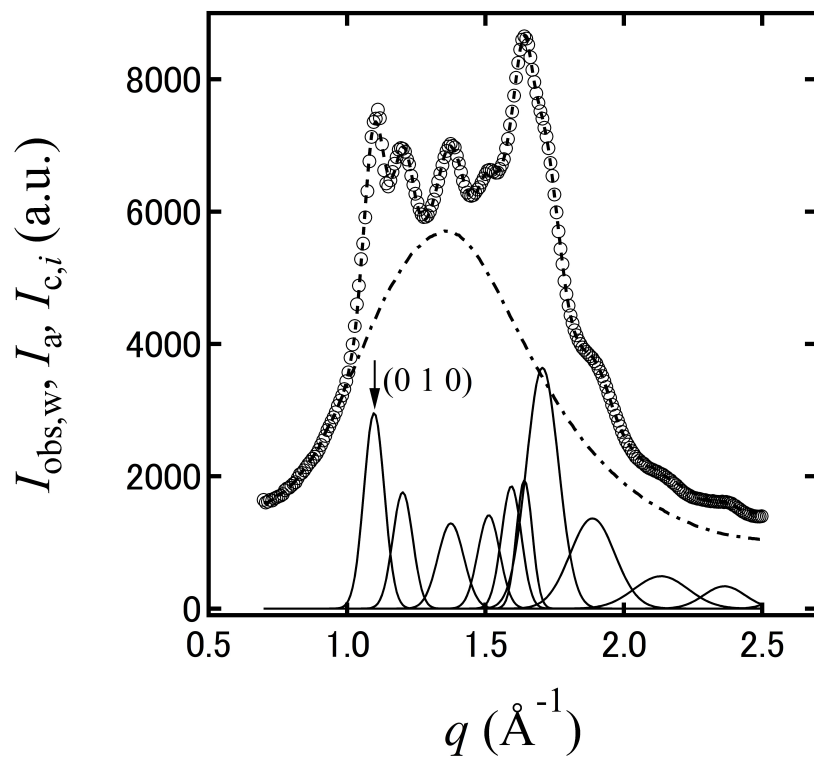


Fig. 3.4 173.6 °C で等温結晶化した PTT に対する WAXD 強度. 白丸は実験データ  $I_{\text{obs,w}}$  を示し, そして破線は結晶  $I_{\text{c,i}}$  (実線) とアモルファス  $I_{\text{a}}$  (一点鎖線) の構成成分でのフィッティング曲線である. 矢印は (0 1 0) 反射の強度を示す.

Figure 3.6 は  $T_c = 207.1$  (a) と  $173.7$  (b) °C で等温結晶化した PTT の加熱時の、WAXD と SAXS の時分割同時測定で得られた、 $d_c$ ,  $Q$ ,  $\phi$  と (0 1 0) 面の格子面間隔  $d_{010}$  の変化を示している。  $T_c = 207.1$  °C に対して、 $d_c$  は  $207.1$  と  $220.8$  °C の間でわずかに増加した。そしてそれから、 $220.8$  °C 以上で急に増加した。  $Q$  は  $207.1$  と  $220.8$  °C の間で一定を保った。その後、 $220.8$  °C 以上で増加した。  $\phi$  は  $207.1$  と  $220.8$  °C の間でわずかに減少し、 $220.8$  °C 以上でさらに減少した。  $d_{010}$  は  $207.1$  と  $220.8$  °C の間で一定を保ち、 $220.8$  °C 以上で増加した。  $T_c = 173.7$  °C に対して、 $d_c$  は  $173.7$  と  $200.3$  °C の間でわずかに増加し、そしてそれから、 $200.3$  °C 以上で急に増加した。  $Q$  は  $173.7$  と  $200.3$  °C の間でわずかに増加し、その後、 $200.3$  °C 以上で急に増加した。  $\phi$  は  $173.7$  と  $200.3$  °C の間でわずかに減少し、 $200.3$  °C 以上で増加した。  $d_{010}$  は  $173.7$  と  $200.3$  °C の間でわずかに増加し、 $200.3$  °C 以上で急に増加した。

ラメラ厚の平均は  $l_c$  である、主たるラメラが、個々、枝分かれと拡がりからその骨格を形成し、それに続いて、薄いラメラが内部充填すると考えられている [12, 16, 17]。  $T_c$  から  $\phi$  と  $d_c$  が急に变化する温度まで、 $\phi$  のわずかな減少と  $d_c$  のわずかな増加が指し示すのは、薄いラメラが繰り返すように溶けて再結晶化したことだ。主たるラメラが溶けて再結晶化し始めたので、 $d_c$  は急に増加した。  $T_m(l_c)$  は  $d_c$  が急に増加した温度として決定されて、 $l_c$  は  $d_c$  が急に増加したときのラメラ厚として決定された。  $T_m(l_c)$  はラメラ厚  $l_c$  の等温結晶化した主たるラメラの融点であると結論された。 Fig. 3.1(b) の矢印と Fig. 3.2 の赤丸は  $T_c$  に対する  $T_m(l_c)$  を示す。  $T_m(l_c)$  は  $T_{m2}$  と  $T_{exo,o}$  に近似的に一致した。  $T_{m2}$  と  $T_{exo,o}$  は主たるラメラの融解という同じ起源を持つ信号だ。新しいラメラ結晶の形成として説明されるので、 $d_{010}$  が  $T_m(l_c)$  で急に増加することは、再結晶化の開始として考えられた [25]。 私たちはその上で、X 線測定から等温結晶化したラメラ厚と融点の確定値を得た。



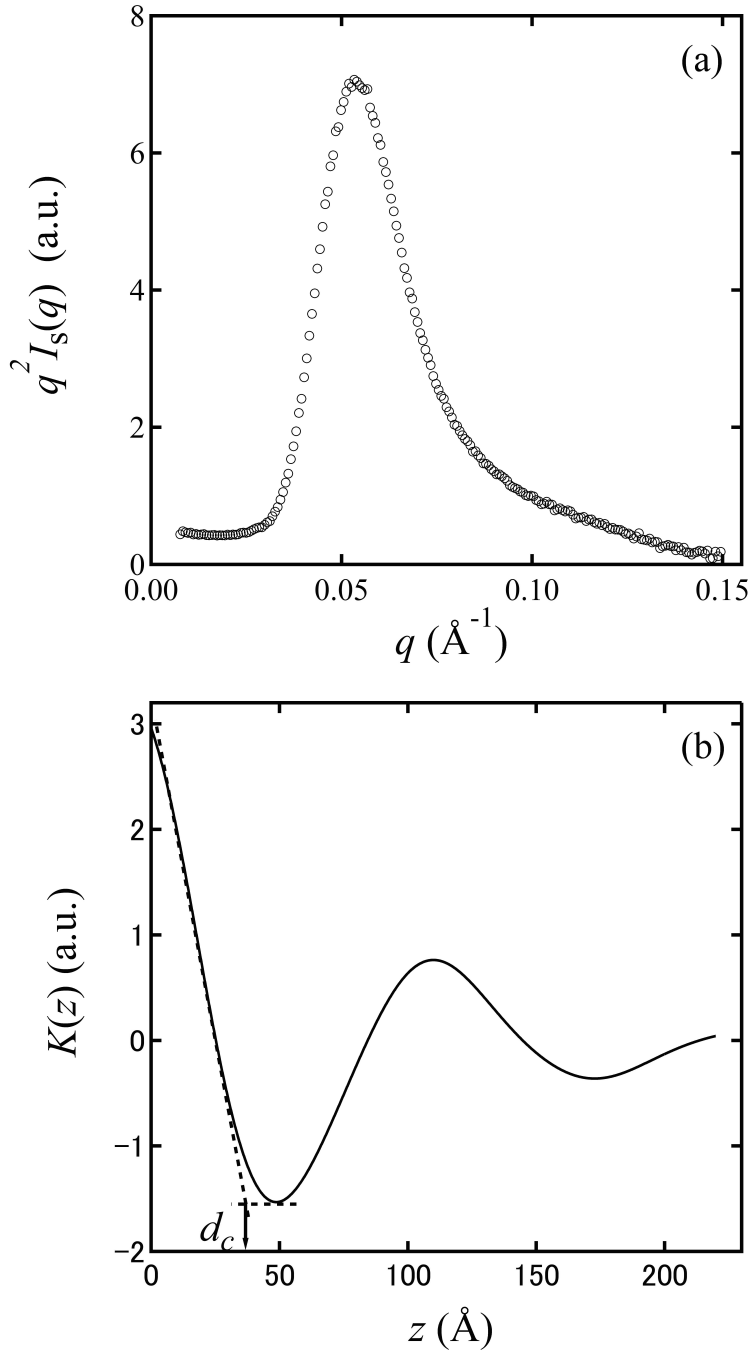


Fig. 3.5  $T_c = 207.1 \text{ }^\circ\text{C}$  で等温結晶化した PTT に対する, (a) ローレンツ補正がなされた SAXS 強度,  $q^2 I_s(q)$ , と (b) 自己相関関数,  $K(z)$ .  $d_c$  は破線の交点から計算された.

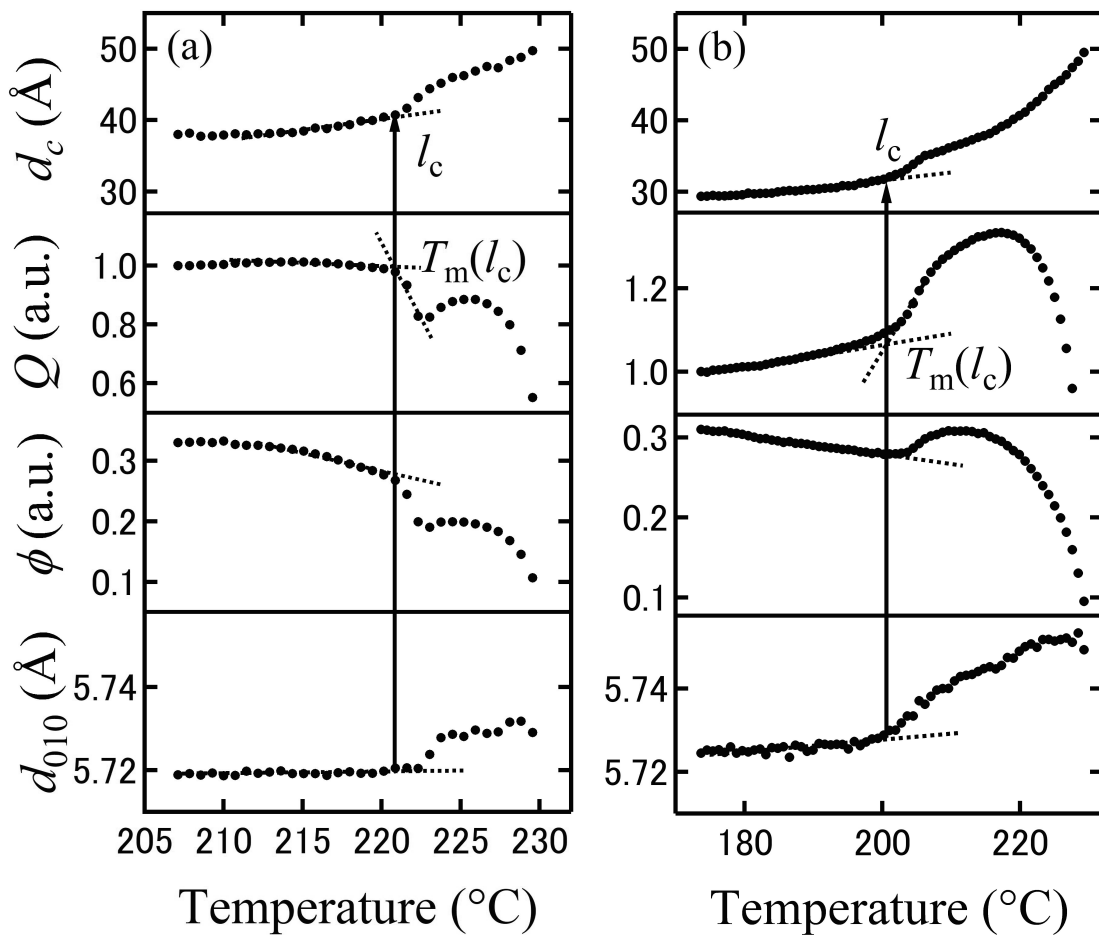


Fig. 3.6  $T_c = 207.1$  °C (a) と  $T_c = 173.7$  °C (b) に対する加熱時の  $d_c$ ,  $Q$ ,  $\phi$ ,  $d_{010}$  の温度変化.

Figure 3.7 は  $l_c$  の逆数についての  $T_m(l_c)$  と  $T_c$  の依存性を示す.  $l_c^{-1}$  についての  $T_m(l_c)$  の依存性はこの方程式で表現される:

$$T_m(l_c) = T_m^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h l_c} \right) \quad (3.1)$$

ここで  $\sigma_e$  はフォールド面の表面自由エネルギーで,  $\Delta h$  は融解熱である.  $l_c^{-1}$  についての  $T_m(l_c)$  の依存性は直線で, そして,  $T_m^0$  は  $290.5^\circ\text{C}$  と決定された.  $2\sigma_e/\Delta h = 5.1 \text{ \AA}$  は, 直線の傾きから得られた.  $\Delta h = 201.8 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$  の値 [84, 98] が用いられた時,  $\sigma_e$  は  $51.2 \text{ erg/cm}^2$  だった.

実験的に, 高分子結晶のラメラ厚は  $\Delta T$  の増加とともに減少し, 余剰厚,  $\delta l$ , に近付くことが知られている [36, 37, 38, 99].  $l_c$  の  $T_c$  依存性が  $T_m^0$  と  $2\sigma_e/\Delta h$  の値を用いて解析された.  $\Delta T^{-1}$  についての  $l_c$  依存性はこの形式の方程式に従う:

$$l_c = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta h \Delta T} + \delta l \quad (3.2)$$

ここで,  $\delta l$  は定数である.

Figure 3.8 は  $l_c - 2\sigma_e T_m^0 / \Delta h \Delta T$  の  $T_c$  依存性を示す.  $T_c = 173.7^\circ\text{C}$  以上で決定された結果から,  $\delta l = 7.1 \text{ \AA}$  の一定値が得られた. Fig. 3.7 の太い点線は,  $T_m^0$ ,  $2\sigma_e/\Delta h$ ,  $\delta l$  を用いた Eq. (3.2) で計算された値である.

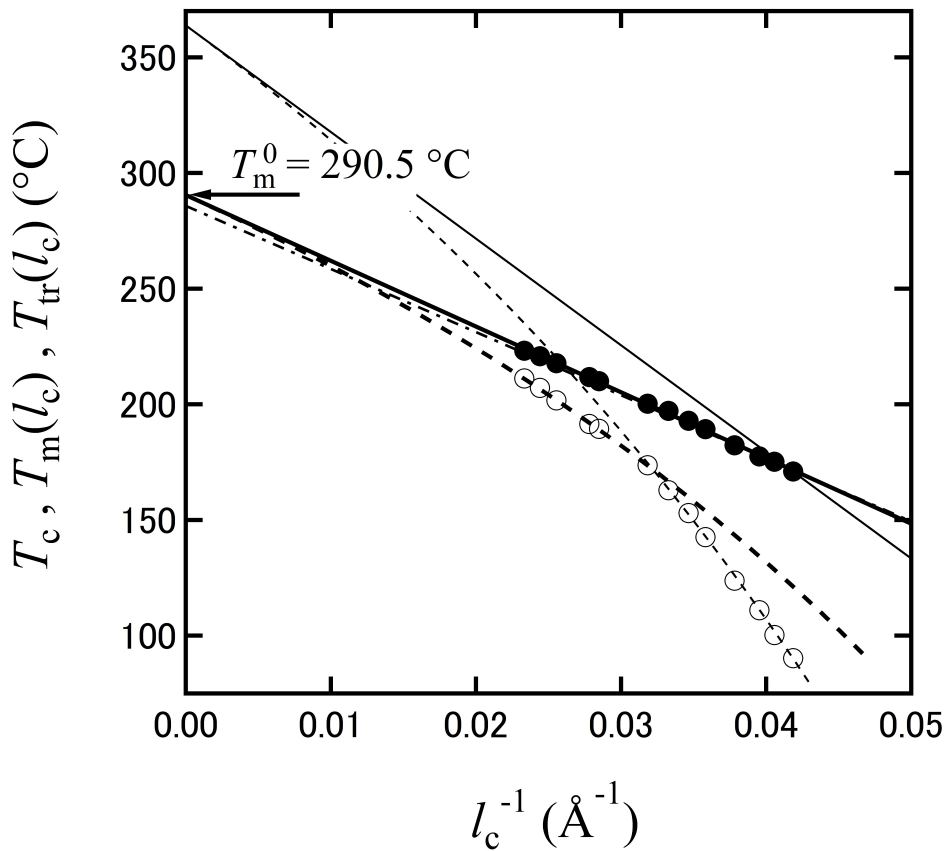


Fig. 3.7 融点と結晶化温度についてのラメラ厚依存性. 黒丸と白丸は, それぞれ,  $l_c^{-1}$  と  $T_m(l_c)$  の間の関係性と  $l_c^{-1}$  と  $T_c$  の間の関係性を示している. 太い実線は, Eq. (3.1) にある, アモルファスと結晶相に対するギブストムソンの関係式を示している. PTT の  $T_m^0$  は  $290.5^\circ\text{C}$  と決定がなされた. 太い破線は Eq. (3.2) と  $T_m^0 = 290.5^\circ\text{C}$  及び  $2\sigma_e/\Delta h = 5.1 \text{ \AA}$  を用いることで得たフィッティング結果を示す. 細い破線は Eq. (3.5) と  $\delta l = 7.1 \text{ \AA}$  を用いて得たフィッティング結果を示す. 細い実線は  $T_{tr}^0 = 363.8^\circ\text{C}$  と  $2(\sigma_e)_{tr}/(\Delta h)_{tr} = 7.2 \text{ \AA}$  を用いた Eq. (3.6) からの中間相と結晶相の間のギブストムソンの関係式を示す. 一点鎖線は  $(T_m^0)_M = 285.8^\circ\text{C}$  を用いた Eq. (3.8) からのアモルファスと中間相の間のギブストムソンの関係式を示す.

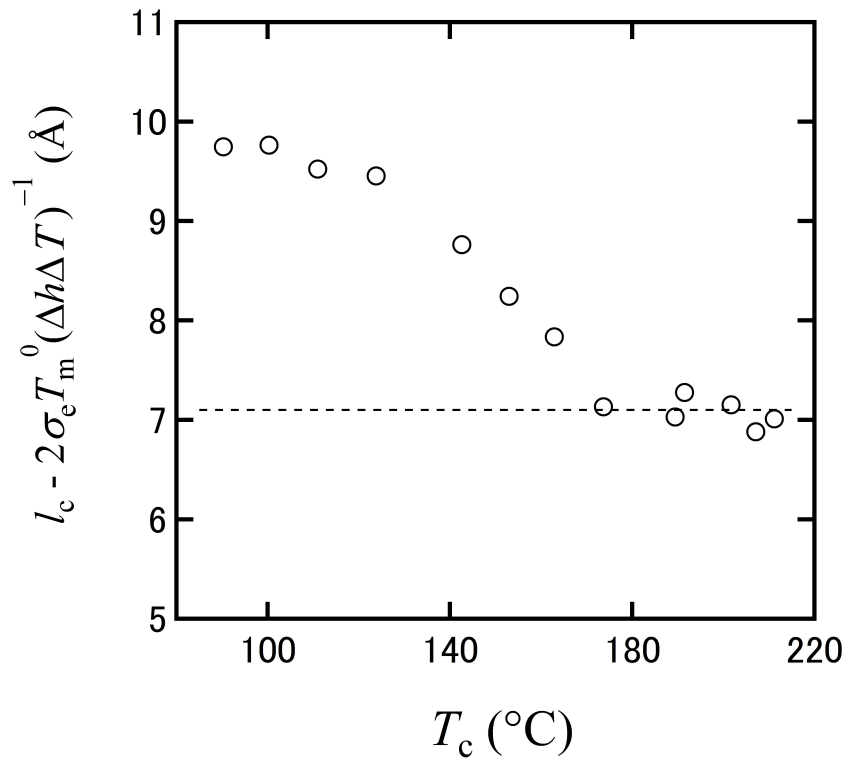


Fig. 3.8  $l_c - 2\sigma_e T_m^0 / \Delta h \Delta T$  の  $T_c$  依存性. 破線は  $\delta l = 7.1 \text{ \AA}$  を示す.

$T_m(\ell_c)$  と  $T_c$  の関係を指し示す方程式は, Eq. (3.2) を Eq. (3.1) に代入することで得られた:

$$T_m(\ell_c) = T_m^0 \left( 1 - \frac{1}{\frac{T_m^0}{\Delta T} + \frac{\delta \ell}{\frac{2\sigma_e}{\Delta h}}} \right). \quad (3.3)$$

Equation (3.3) は厚化係数  $\epsilon = 1$  及び  $\frac{\sigma'_e}{\sigma_e} = 1$  に対する Marand の方法 (節 1.2.5 参照) を用いた表現である [43]. Fig. 3.2 の点線は  $T_m^0$ ,  $2\sigma_e/\Delta h$ ,  $\delta \ell$  を用いた Eq. (3.3) で計算された値である. Srimoan らは, PTT に対する  $T_m^0$  のいくつかの値を提案した [18]. HW の方法に対して, 外挿値は 243.6 °C で, Marand の方法に対しては 277.6 と 305.0 °C であった. 277.6 もしくは 305.0 °C の値は, 本研究で決定された  $T_m^0 = 290.5$  °C という値に近かった. 適切なパラメータを用いた Marand の方法は平衡融点に対する程良い外挿値を与えることが分かった.

## 3.2 実験 2: 成長速度の結晶化温度依存性

得られた  $T_m^0$  を用いて, 成長速度の結晶化温度依存性の解析がなされた. Fig. 3.9 は球晶成長速度,  $G$ , の  $T_c$  依存性を示す.  $G$  の過冷却度依存性は次のように表現される [33, 34, 50, 54, 55, 68, 100]:

$$G(T_c) = G_{0,C} \beta(T_c) \exp\left(-\frac{K_C}{T_c \Delta T}\right) \quad (3.4)$$

ここで  $G_{0,C}$  は定数項,  $\beta(T_c)$  は拡散項, そして,  $K_C$  は 2 次核形成パラメータである.  $\beta(T_c)$  は  $\beta(T_c) = \exp\left(-\frac{DT_v}{T_c - T_v}\right)$  と表現される. ここで,  $T_v$  は Vogel-Fulcher 温度で,  $D$  はフラジリティ強度パラメータである [92].  $K_C$  は レジーム II 成長の表現から与えられる [68]:  $K_C = 2a\sigma_e\sigma_s T_m^0/k\Delta h$ . ここで,  $a$  は成長方向のセグメントの厚み,  $\sigma_s$  は側面の表面エネルギー, そして,  $k$  はボルツマン定数である.

Figure 3.10 中の白丸は,  $G/\beta(T_c)$  対  $(T_c \Delta T)^{-1}$  のプロットを示す.  $\beta(T_c)$  中の  $D$  と  $T_v$  の値はそれぞれ 5.2 と 272.1 K と報告されている [92]. PTT に対する  $G/\beta(T_c)$  対  $(T_c \Delta T)^{-1}$  のプロットは広い  $T_c$  範囲に渡ってほぼ直線だった. Fig. 3.10 中の直線は,  $T_c = 173.7$  から 222.4 °C から得られた. そして, 直線の傾きは  $K_C = 7.17 \times 10^6 \text{ K}^2$  の値を与えた.  $\sigma_s = 76.9 \text{ erg/cm}^2$  は,  $K_C$  を  $2\sigma_e/\Delta h$  と  $T_m^0$  で割って得た. Fig. 3.9 中の実線は  $G_0$  と  $K_C$  を用いて Eq. (3.4) から計算された値である.

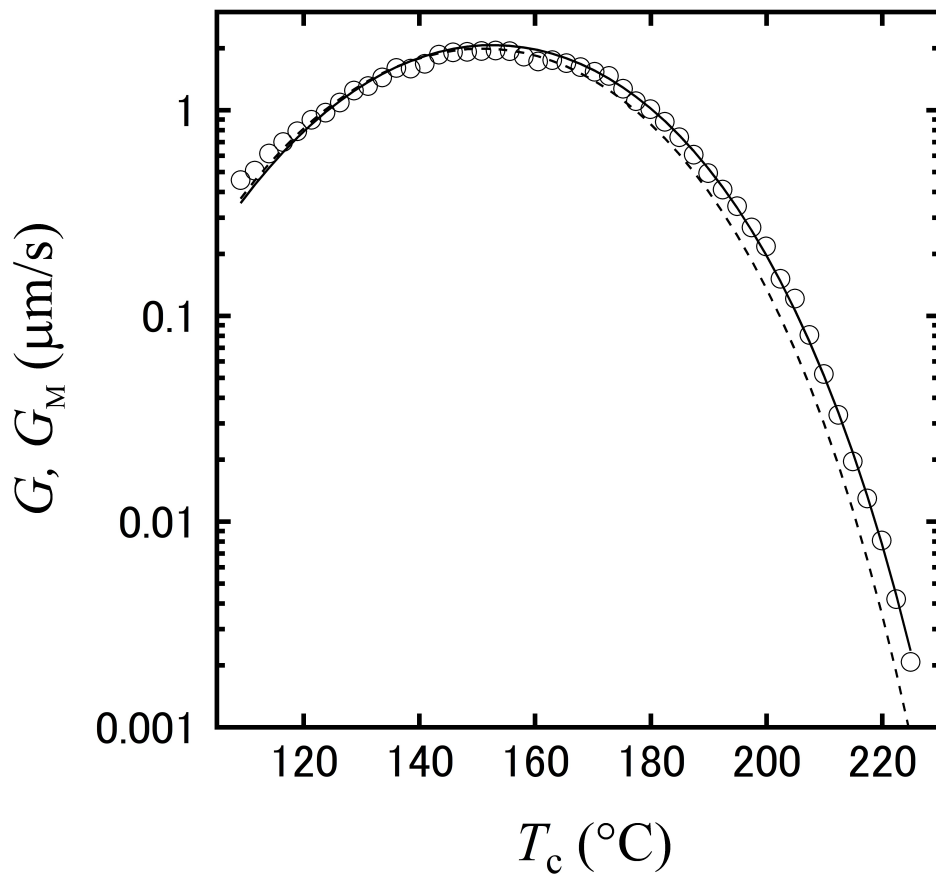


Fig. 3.9 成長速度対  $T_c$  のプロット. 実線と破線はそれぞれ Eq. (3.4) を用いた  $G$  に対するフィッティング結果と Eq. (3.7) を用いた  $G_M$  に対するフィッティング結果.



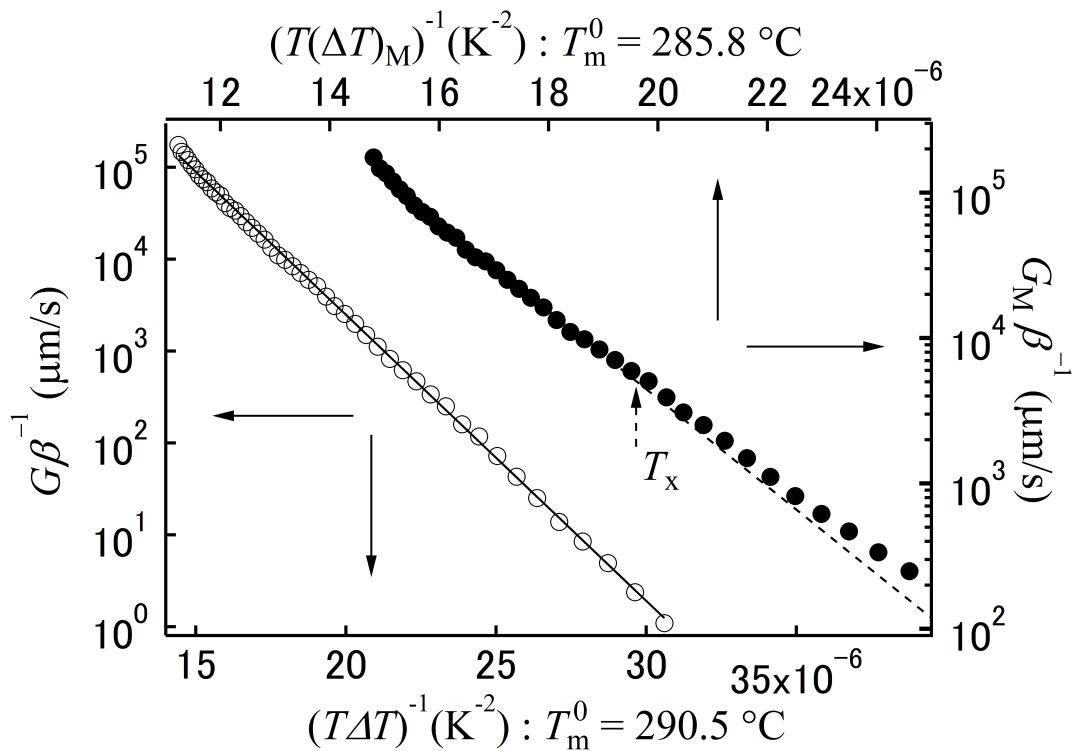


Fig. 3.10  $G/\beta(T_c)$  対  $(T_c \Delta T)^{-1}$  と  $G_M/\beta(T_c)$  対  $(T_c (\Delta T)_M)^{-1}$  のプロット. 白丸は  $T_m^0 = 290.5 \text{ }^\circ\text{C}$  を用いた  $G/\beta(T_c)$  対  $(T_c \Delta T)^{-1}$  を示す. 黒丸は  $(T_m^0)_M = 285.8 \text{ }^\circ\text{C}$  を用いた  $G_M/\beta(T_c)$  対  $(T_c (\Delta T)_M)^{-1}$  を示す. 実線と破線は Fig. 3.9 中の実線と破線にそれぞれ対応する. 破線矢印は  $T_x$  を示す.

### 3.3 実験 3: 中間相経由の結晶化モデルで示された $T_c = 173.7$ °C 以下のラメラ厚の結晶化温度依存性

中間相経由の結晶化は PBT に対して確証がなされ、そして、その実験結果は広い  $T_c$  範囲に渡って  $\delta l$  が一定だったと示した [31].  $l_c$  の過冷却度依存性に基づいて、PTT の中間相経由の結晶化を議論する.

中間相経由の結晶化の場合に対して、 $l_c$  の過冷却度依存性は次の表現に従う [31]:

$$l_c = \frac{2(\sigma_e)_{tr}T_{tr}^0}{(\Delta h)_{tr}(\Delta T)_{tr}} + \delta l \quad (3.5)$$

ここで、 $T_{tr}^0$  は中間相と結晶相の間の平衡相転移温度であり、そして、 $(\Delta T)_{tr}$  は方程式  $(\Delta T)_{tr} = T_{tr}^0 - T_c$  で表現される過冷却度を示す.  $(\sigma_e)_{tr}$  と  $(\Delta h)_{tr}$  は中間相と結晶相の間のフォールド面の表面エネルギーと融解熱のそれぞれの差を示す.

Figure 3.7 (67 頁) 中の細い点曲線は Eq. (3.5) に従って、パラメータ  $T_{tr}^0$  と  $2(\sigma_e)_{tr}/(\Delta h)_{tr}$  でフィッティングされた.  $T_{tr}^0 = 363.8$  °C と  $2(\sigma_e)_{tr}/(\Delta h)_{tr} = 7.2$  Å という結果となった. 中間相と結晶相に対するギブストムソンの関係式は次の式で表される [58, 61, 31]:

$$T_{tr}(l_c) = T_{tr}^0 \left( 1 - \frac{2(\sigma_e)_{tr}}{(\Delta h)_{tr}l_c} \right) \quad (3.6)$$

ここで、 $T_{tr}(l_c)$  は、厚さ  $l_c$  のラメラ構造に対する中間相と結晶相の間の相転移温度である. Fig. 3.7 中の太い実線は Eq. (3.6) に従ってプロットされた. 2 つのギブストムソンの関係式 (Fig. 3.7 中の太い直線と細い直線) の交点は三重点、 $T_x$ 、を与えて、 $T_x$  は 172.6 °C であることが見出された.

$T_x$  以下の中間相経由の結晶化が PTT に対して確認された可能性がある. 中間相経由の結晶化モデルによると、中間状態のステムが成長先端に形成さ

れる。その上で、 $T_x$  以下での球晶の成長速度、 $G_M$ 、は次のように表現され得る [68]:

$$G_M(T_c) = G_{0,M}\beta(T_c)\exp\left(-\frac{K_M}{T_c(\Delta T)_M}\right) \quad (3.7)$$

ここで、 $G_{0,M}$  は定数項、 $K_M$  は核形成パラメーターで、 $K_M = 2a(\sigma_e)_M(\sigma_s)_M(T_m^0)_M/k(\Delta h)_M$  である。 $(\sigma_e)_M$  と  $(\sigma_s)_M$  はそれぞれ中間相のフォールド面の表面エネルギーと側面の表面エネルギーであり、 $(\Delta h)_M$  は中間相の融解熱である。 $(\Delta T)_M$  は方程式  $(\Delta T)_M = (T_m^0)_M - T_c$  で表される過冷却度であり、ここで、 $(T_m^0)_M$  はアモルファス相と中間相の間の平衡融点である。成長方向の中間相ステムの厚みは結晶ステムの厚みと等しいとした。

Equation (3.7) を用いて実験データがフィットされた。それに対するフィッティングパラメータは、 $G_{0,C} = G_{0,M}$  という仮定のもと、 $(T_m^0)_M$  と  $K_M$  であった。破線は  $T_c = 111.5$  から  $170.3$  °C から得られた、 $(T_m^0)_M = 285.8$  °C と  $K_M = 6.95 \times 10^6$  K<sup>2</sup> に対するフィッティング曲線である。Fig. 3.10 (72 頁) 中の黒丸は  $(T_m^0)_M = 285.8$  °C を用いた  $G_M$  の  $(\Delta T)_M$  依存性を示す。 $G_M/\beta(T_c)$  対  $(T_c(\Delta T)_M)^{-1}$  のプロットは  $T_x = 172.6$  °C 以下でわずかなズレを示した。

アモルファス相と中間相に対するギブストムソン関係式は続く方程式に従う [58]:

$$T_m(l_c) = (T_m^0)_M \left(1 - \frac{2(\sigma_e)_M}{(\Delta h)_M l_c}\right). \quad (3.8)$$

Fig. 3.7 中の一点鎖線はアモルファス相と中間相に対するギブストムソンの関係式であり、 $(T_m^0)_M$  と  $T_x$  を直線で繋ぐことから得られた。 $2(\sigma_e)_M/(\Delta h)_M = 4.9$  Å はその線の傾きから得られた。 $(\Delta h)_M$  は次の方程式から近似する

[74]:

$$\frac{(\Delta h)_M}{\Delta h} = \frac{T_{tr}^0 - T_m^0}{T_{tr}^0 - (T_m^0)_M}. \quad (3.9)$$

この方程式は  $(\Delta h)_M = 0.94\Delta h$  を与えて、従って、 $(\Delta h)_M = 189.6 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> が与えられた。  $(\sigma_e)_M = 46.3$  erg/cm<sup>2</sup> と  $(\sigma_s)_M = 77.6$  erg/cm<sup>2</sup> が得られた。

側面の表面エネルギーは結晶のそれとほとんど同じで、フォールド面の表面エネルギーは結晶のそれよりわずかに小さく、平衡融点は結晶のそれよりわずかに低いという中間相が見出された可能性がある。PBT の中間相経由の結晶化は液晶のような相を通過すると考えられている [31, 68]。PTT の結晶化は準安定結晶相を通過するように思われた。as-spun 繊維が 120.0 °C への加熱がなされた時、PTT に対する準安定結晶相が報告された [93]。本研究の成長先端で見られた準安定結晶相とその as-spun 繊維の遷移的結晶相は同じ相である可能性がある。

## 4 結論

### 4.1 実験 1 の結論

実験 1 では, X 線測定で等温結晶化した PTT のラメラ厚と融点を決定し, そして, 融点とラメラ厚の関係から平衡融点を決定することを目的とした. そして得られた  $T_m^0$  を用いてラメラ厚の等温結晶化温度依存性を解析した.

平均ラメラ厚が  $l_c$  の主たるラメラの融点を  $T_m(l_c)$  とすると,  $T_m(l_c)$  は加熱時にラメラ厚,  $d_c$ , が急に増加した温度として,  $l_c$  は  $d_c$  が急に増加したときのラメラ厚として決定した.  $T_m(l_c)$  はラメラ厚  $l_c$  の等温結晶化した主たるラメラの融点であると結論された. 等温結晶化した PTT ラメラのラメラ厚と融点が X 線測定から得られた.

$T_m(l_c)$  は  $T_{m2}$  と  $T_{exo,o}$  に近似的に一致した.  $T_{m2}$  と  $T_{exo,o}$  は主たるラメラの融解という同じ起源を持つ信号であった.

$T_m(l_c)$  と  $l_c$  の逆数の関係から決定がなされた PTT の  $T_m^0$  の値は  $290.5^\circ\text{C}$  だった. Srimoan らは PTT に対する  $T_m^0$  のいくつかの値を提案し [18], Marand の方法 [43] を用いた外挿値が本研究で決定された  $T_m^0 = 290.5^\circ\text{C}$  という値に近かった. 適切なパラメータを用いた Marand の方法は平衡融点に対する程よい外挿値を与えることが分かった.

$T_m(l_c)$  と  $l_c$  の逆数の関係の直線の傾きから  $2\sigma_e/\Delta h = 5.1 \text{ \AA}$  が得られた.  $\Delta h = 201.8 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$  の値 [84, 98] が用いた時, PTT のフォールド面の表面自由エネルギーは  $\sigma_e$  は  $51.2 \text{ erg/cm}^2$  だった.

$T_m^0$  と  $2\sigma_e/\Delta h$  の値を用いて, ラメラ厚の等温結晶化温度依存性を解析した.  $T_c = 173.7^\circ\text{C}$  以上の実験データから, 余剰厚,  $\delta l = 7.1 \text{ \AA}$ , が得られた.

## 4.2 実験 2 の結論

実験 2 では, 成長速度の等温結晶化温度依存性の議論を目的とした. 得られた  $T_m^0$  を用いて, 成長速度の結晶化温度依存性の解析がなされた.

拡散項,  $\beta(T_c)$ , 中の  $D$  と  $T_v$  の値はそれぞれ 5.2 と 272.1 K と報告されている値 [92] 及び実験 1 で決定した  $T_m^0 = 290.5^\circ\text{C}$  を用いた  $G/\beta(T_c)$  対  $(T_c\Delta T)^{-1}$  のプロットは広い等温結晶温度範囲に渡ってほぼ直線だった.

側面の表面自由エネルギー,  $\sigma_s = 76.9 \text{ erg/cm}^2$  は,  $T_c = 173.7$  から  $222.4^\circ\text{C}$  の  $G/\beta(T_c)$  対  $(T_c\Delta T)^{-1}$  の直線の傾き,  $K_C$ , を実験 1 で得た  $2\sigma_e/\Delta h$  と  $T_m^0$  で割って得られた.

成長速度の等温結晶化温度依存性は広い結晶化温度範囲に渡って, 2 次核形成理論から説明することが出来た. PTT に対して, 先行研究で報告 [52, 83] がなされているレジーム III 転移 [49] はなかった.

## 4.3 実験 3 の結論

実験 3 では, 中間相経由の結晶化を考慮しながら, PTT の結晶化機構を明らかにするためにラメラ厚と成長速度の等温結晶化温度依存性を議論した.

PBT の結晶化は  $T_x$  以下では中間相を経由し進行し,  $T_x$  以上では熔融体から直接進行することが確認されている [31]. 本研究では PTT に焦点をあてた.  $l_c$  の過冷却度依存性に基づいて, PTT の中間相経由の結晶化を議論することを目的とした.

$T_c = 173.7^\circ\text{C}$  以下のラメラ厚の等温結晶化温度依存性についての実験データを, Eq. (3.6) に従って, パラメータ  $T_{tr}^0$  と  $2(\sigma_e)_{tr}/(\Delta h)_{tr}$  でフィッティングした.  $T_{tr}^0 = 363.8^\circ\text{C}$  と  $2(\sigma_e)_{tr}/(\Delta h)_{tr} = 7.2 \text{ \AA}$  という結果が得られた.

実験 1 で得たギブストムソンの関係式 (Fig. 3.7 中の太い直線) と Eq.

(3.6) で与えられる中間相と結晶相の間のギブストムソンの関係式 (Fig. 3.7 中の細い直線) の交点は三重点,  $T_x$ , を与えて,  $T_x$  は 172.6 °C であることが見出された.

Equation (3.7) を用いて,  $T_c = 111.5$  から 170.3 °C の成長速度の温度依存性の実験データをフィッティングした. それに対するフィッティングパラメータは,  $G_{0,C} = G_{0,M}$  という想定のもと,  $(T_m^0)_M$  と  $K_M$  であった. 得られたアモルファス相と中間相の間の平衡融点,  $(T_m^0)_M = 285.8$  °C を用いた,  $G_M/\beta(T_c)$  vs.  $(T_c(\Delta T)_M)^{-1}$  のプロットは  $T_x = 172.6$  °C 以下でわずかなズレを示した.

$T_x = 172.6$  °C 以下のラメラ厚の等温結晶化温度を,  $\delta l$  が一定であるという経験則を用いて中間相の結晶化モデルから解析を行った.  $T_c = 173.7$  °C 以下のラメラ厚の温度依存性は中間相経由の結晶化から説明された. そして成長速度の温度依存性についても中間相経由の結晶化モデルから解析を行い, 矛盾はなかった.

$G_M/\beta(T_c)$  vs.  $(T_c(\Delta T)_M)^{-1}$  の傾きから得られた  $K_M$  と, アモルファス相と中間相に対するギブストムソンの関係式 (Fig. 3.7 中の一点鎖線) の傾き, 及び Eq. (3.9) に示した  $(\Delta h)_M$  の近似式から,  $(\sigma_e)_M = 46.3$  erg/cm<sup>2</sup> と  $(\sigma_s)_M = 77.6$  erg/cm<sup>2</sup> が得られた. 側面の表面自由エネルギーは結晶のそれとほとんど同じで, フォールド面の表面自由エネルギーは結晶のそれよりわずかに小さく, 平衡融点は結晶のそれよりわずかに低いという中間相が見出されただろう.

## 4.4 まとめ

等温結晶化した PTT ラメラのラメラ厚と融点が X 線測定から得られた。  $T_m(l_c)$  と  $l_c$  の逆数の関係から決定がなされた PTT の  $T_m^0$  の値は 290.5 °C だった。  $T_m^0$  を用いて  $l_c$  と  $G$  の結晶化温度依存性の解析がなされた。  $T_c = 173.7$  °C 以上のデータから、余剰厚,  $\delta l = 7.1$  Å, が得られた。成長速度の等温結晶化温度依存性は広い結晶化温度範囲に渡って、2 次核形成理論から説明することが出来た。

$T_c = 173.7$  °C 以下のラメラ厚の温度依存性は中間相経由の結晶化から説明され、三重点,  $T_x = 172.6$  °C が得られた。成長速度の過冷却度依存性の、 $T_x = 172.6$  °C 以下のわずかなズレが中間相経由の結晶化モデルから説明された。側面の表面自由エネルギーは結晶のそれとほとんど同じで、フォールド面の表面自由エネルギーは結晶のそれよりわずかに小さく、平衡融点は結晶のそれよりわずかに低いという中間相が見出された。



## 謝辞

本論の結果の大部分は、指導教員であった宮本嘉久博士、PBT の中間相經由の結晶化の研究は氏の研究テーマであり、公私ともに多大なサポートを頂いた小西隆士博士、私が苦手とする *adequated manner* の個人的指導者でもあった深尾浩次博士らとの度重なる議論と研究技術の伝達によって得たものです。3 氏に加えて、実験結果の議論において有益な意見をいただいた京都大学の宮地英紀博士と広島大学の田口健博士にも感謝をここで伝えます。宮地先生には X 線のイを教えて頂いたことが私にとってかけがえのない身体となっています。大津市のスーパーのイトインで議論頂いた時間は生涯忘れ得ぬ時間となりました。氏らが中心となってオーガナイズする高分子物理学研究会において宮地先生が反原発運動について触れる講演をなされることがなければ、私は高分子物理学を専門的に研究することはなかったと思います。

私が本博士論文を 3 年でまとめられなかったために指導教員である宮本先生が定年退職されました。退職後も 5 年以上に渡って専門分野の指導を続けていただいて申し訳ない気持ちでいっぱいです。そして、放射光実験繋がりというのみで研究科としての指導の引き継ぎをお願いし、快く引き受けてくださった吉田鉄平博士にも感謝が堪えません。吉田先生がご専門とされる Mott 相転移と高分子の結晶化分野は今では遠く離れていますが、Frank らの結晶成長の理論的研究の論文 [101] に Mott が筆頭査読者としてコメントを寄せています。また、高分子のラメラ厚の計算機的研究において Sadler と共に大きな業績を挙げている Gilmer [102] はベル研究所に所属していました。今は遠く離れている 2 つの分野が近い距離で活発に議論されていた歴史を知って感激しやる気が喚起されました。

挙げればきりがありませんが、もともと宮本研究室に入居したきっかけに確率過程の熱力学への発展の興味から関本謙博士の著作、ゆらぎのエネルギー

論を手にとったことがありました。その後、博士課程が開始したころにパリ第7大学で研究計画について議論頂く機会があり、励ましを頂いたことを感謝しています。今後気力が続けば、マドレーヌの焼き上げの研究をある段階までやり遂げたいです。

X線測定は、高輝度光科学研究センター (JASRI) の承認の元、SPring-8 の BL-40B2 と BL-40XU で遂行されました (申請番号, 2014B1509, 2015B1192, 2017A1679, 2017B1119, 2017B1719, 2019B1794, 2020A1078, 2020A1113, 2021A1413)。JASRI の太田昇博士, 関口博史博士, 青山光輝博士に対し、本研究の X 線測定の実験セットアップ, 大学院生提案型課題時の実験協力いただけただこと感謝いたします。

実験開始当時、研究室で重合された PTT を試料提供いただいた信州大学の金慶孝博士に感謝しています。PTT の結晶化の研究を始めるきっかけを与えていただきました。その後、秘密保持契約のために企業名は明かせませんが、某企業からの試料提供を受け実験を遂行しました。

公聴会の副査を努めて頂き、今後意味のある励ましを頂いた京都大学の竹中幹人博士, 京都大学の木下俊哉博士, 立命館大学の深尾浩次博士に感謝を伝えさせていただきます。また、高木紀明博士, 森成隆夫博士, 舟橋春彦博士, 大槻太毅博士他, 京都大学大学院人間・環境学研究科の物理教室の先生方には大変お世話になりました。

最後にもう一度、本論を纏める経験をいただいた指導を頂いた宮本嘉久博士に感謝を伝えます。化学繊維に対する X 線回折実験に対して一種の宇宙観を持ち、放射光メゾスコピック物理の世界でのゆらぎの観測を志したことが私の研究修業生活の第一歩になりました。気持ちをもって、いつも通り、ゆっくりと、宮本先生のお陰で博士研究を充実して進めることができました。私のような人間に居場所を与えてくれた京都大学、長き学生証保持生活を支えて頂いた父、田所義雄さんら家族の皆さま、および、就労中の空き時間での論文執筆をご許可いただいた日本バプテスト病院にも感謝を伝えます。

## 参考文献

- [1] H Staudinger. 研究回顧: 高分子化学への道 (小林義郎 訳). 岩波書店, 1986.
- [2] FW Billmeyer. *Textbook of polymer science*. John Wiley & Sons, 1984.
- [3] S Nishikawa and S Ono. Transmission of x-rays through fibrous, lamellar and granular substances. *Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical Society. 2nd Series*, Vol. 7, No. 8, pp. 131–138\_2, 1913.
- [4] 岡小天. 高分子物理の歴史. 高分子, Vol. 20, No. 3, pp. 177–189, 1971.
- [5] PH Geil. *Polymer single crystals*. Interscience (Wiley), 1963.
- [6] KH Storks. An electron diffraction examination of some linear high polymers. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60, No. 8, pp. 1753–1761, 1938.
- [7] A Keller. A note on single crystals in polymers: Evidence for a folded chain configuration. *Philosophical Magazine*, Vol. 2, No. 21, pp. 1171–1175, 1957.
- [8] PJ Flory. On the morphology of the crystalline state in polymers. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 84, No. 15, pp. 2857–2867, 1962.
- [9] WMD Bryant. Polythene fine structure. *Journal of Polymer Science*, Vol. 2, No. 6, pp. 547–564, 1947.
- [10] R Hosemann. Crystalline and paracrystalline order in high polymers. *Journal of Applied Physics*, Vol. 34, No. 1, pp. 25–41, 1963.
- [11] 瀬戸恒夫. 高分子の物性 (続): 球晶 (固体組織) 小野木・角戸・田所・

- 中島 編. 化学同人, 1965.
- [12] AS Vaughan and DC Bassett. Early stages of spherulite growth in melt-crystallized polystyrene. *Polymer*, Vol. 29, No. 8, pp. 1397–1401, 1988.
- [13] 齋藤安俊. 物質科学のための熱分析の基礎. 共立出版, 1990.
- [14] B Wunderlich. Melting point variations in linear high polymers. *Thermochimica Acta*, Vol. 4, No. 3-5, pp. 175–188, 1972.
- [15] PB Rim and JP Runt. Melting point depression in crystalline/compatible polymer blends. *Macromolecules*, Vol. 17, No. 8, pp. 1520–1526, 1984.
- [16] DC Bassett, RH Olley, and IAM Al Raheil. On crystallization phenomena in peek. *Polymer*, Vol. 29, No. 10, pp. 1745–1754, 1988.
- [17] MP Lattimer, JK Hobbs, MJ Hill, and PJ Barham. On the origin of the multiple endotherms in peek. *Polymer*, Vol. 33, No. 18, pp. 3971–3973, 1992.
- [18] P Srimoaon, N Dangseeyun, and P Supaphol. Multiple melting behavior in isothermally crystallized poly (trimethylene terephthalate). *European polymer journal*, Vol. 40, No. 3, pp. 599–608, 2004.
- [19] DA Ivanov, G Bar, M Dosière, and MHJ Koch. A novel view on crystallization and melting of semirigid chain polymers: The case of poly (trimethylene terephthalate). *Macromolecules*, Vol. 41, No. 23, pp. 9224–9233, 2008.
- [20] KN Krüger and HG Zachmann. Investigation of the melting behavior of poly (aryl ether ketones) by simultaneous measurements of saxs and waxes employing synchrotron radiation. *Macromolecules*, Vol. 26, No. 19, pp. 5202–5208, 1993.
- [21] BS Hsiao and RK Verma. A novel approach to extract morphologi-

- cal variables in crystalline polymers from time-resolved synchrotron saxs data. *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol. 5, No. 1, pp. 23–29, 1998.
- [22] R Verma, H Marand, and B Hsiao. Morphological changes during secondary crystallization and subsequent melting in poly (ether ether ketone) as studied by real time small angle x-ray scattering. *Macromolecules*, Vol. 29, No. 24, pp. 7767–7775, 1996.
- [23] B Heck, T Hugel, M Iijima, E Sadiku, and G Strobl. Steps in the transition of an entangled polymer melt to the partially crystalline state. *New Journal of Physics*, Vol. 1, No. 1, p. 17, 1999.
- [24] AP Melnikov, M Rosenthal, AI Rodygin, D Doblas, DV Anokhin, M Burghammer, and DA Ivanov. Re-exploring the double-melting behavior of semirigid-chain polymers with an in-situ combination of synchrotron nano-focus x-ray scattering and nanocalorimetry. *European Polymer Journal*, Vol. 81, pp. 598–606, 2016.
- [25] M Rosenthal, AP Melnikov, M Burghammer, and DA Ivanov. Reorganization of semicrystalline polymers on heating: Analyzing common misconceptions in the interpretation of calorimetric data. response on the “ comment on “ re-exploring the double-melting behavior of semirigid-chain polymers with an in-situ combination of synchrotron nanofocus x-ray scattering and nanocalorimetry by dimitri a. ivanov et al.[euro. polym. j. 81 (2016) 598–606.] ” . *European Polymer Journal*, Vol. 94, pp. 517–523, 2017.
- [26] JI Lauritzen Jr and JD Hoffman. Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, Vol. 64, No. 1, p. 73, 1960.
- [27] B Wunderlich and G Czornyj. A study of equilibrium melting of

- polyethylene. *Macromolecules*, Vol. 10, No. 5, pp. 906–913, 1977.
- [28] KH Illers and H Hendus. Lamellendicke und röntgen-kleinwinkelperioden von polyäthylen. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, Vol. 218, No. 1, pp. 1435–1536, 1967.
- [29] PJ Barham, A Keller, EL Otun, and PA Holmes. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. *Journal of Materials Science*, Vol. 19, pp. 2781–2794, 1984.
- [30] H Marand and JD Hoffman. Determination of the fold surface free energy and the equilibrium melting temperature for. alpha.-phase poly (pivalolactone) crystals. *Macromolecules*, Vol. 23, No. 15, pp. 3682–3687, 1990.
- [31] T Konishi, W Sakatsuji, K Fukao, and Y Miyamoto. Temperature dependence of lamellar thickness in isothermally crystallized poly (butylene terephthalate). *Macromolecules*, Vol. 49, No. 6, pp. 2272–2280, 2016.
- [32] A Keller and A O’Connor. Study of single crystals and their associations in polymers. *Discussions of the Faraday Society*, Vol. 25, pp. 114–121, 1958.
- [33] JI Lauritzen Jr and JD Hoffman. Formation of polymer crystals with folded chains from dilute solution. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 31, No. 6, pp. 1680–1681, 1959.
- [34] FC Frank and M Tosi. On the theory of polymer crystallization. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 263, No. 1314, pp. 323–339, 1961.
- [35] JD Hoffman, JI Lauritzen, E Passaglia, GS Ross, LJ Frolen, and JJ Weeks. Kinetics of polymer crystallization from solution and the melt. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, Vol.

- 231, No. 564, pp. 1435–1536, 1969.
- [36] DH Jones, AJ Latham, A Keller, and M Girolamo. Fold length of single crystals of polystyrene: A conflict with crystallization theories at high supercoolings. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 11, No. 9, pp. 1759–1767, 1973.
- [37] J Rault. Crystallization of polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Vol. 15, No. 4, pp. 567–593, 1978.
- [38] Y Tanzawa, H Miyaji, Y Miyamoto, and H Kiho. Polymer crystallization at high supercoolings: 2. molecular-weight dependence of lamellar thickness in isotactic polystyrene. *Polymer*, Vol. 29, No. 5, pp. 904–908, 1988.
- [39] JJ Point. A new theoretical approach of the secondary nucleation at high supercooling. *Macromolecules*, Vol. 12, No. 4, pp. 770–775, 1979.
- [40] JJ Point. Reconsideration of kinetic theories of polymer crystal growth with chain folding. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, Vol. 68, pp. 167–176, 1979.
- [41] DM Sadler and GH Gilmer. A model for chain folding in polymer crystals: rough growth faces are consistent with the observed growth rates. *Polymer*, Vol. 25, No. 10, pp. 1446–1452, 1984.
- [42] JD Hoffman and JJ Weeks. Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene. *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, Vol. 66, No. 1, pp. 13–28, 1962.
- [43] H Marand, J Xu, and S Srinivas. Determination of the equilibrium melting temperature of polymer crystals: linear and nonlinear hoffman- weeks extrapolations. *Macromolecules*, Vol. 31, No. 23, pp. 8219–8229, 1998.
- [44] 齋藤幸夫. 結晶成長. 裳華房, 1990.

- [45] R Becker. Die keimbildung bei der ausscheidung in metallischen mischkristallen. *Annalen der Physik*, Vol. 424, No. 1-2, pp. 128–140, 1938.
- [46] F Gornick and JD Hoffman. Nucleation in polymers. *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 58, No. 2, pp. 41–53, 1966.
- [47] 奥居徳昌. 高分子基礎科学 One Point 構造 II: 高分子の結晶化 (高分子学会 編), 第 8 卷. 共立出版, 2012.
- [48] FC Frank. Nucleation-controlled growth on a one-dimensional growth of finite length. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 22, No. 3, pp. 233–236, 1974.
- [49] JD Hoffman, GT Davis, and JI Lauritzen. The rate of crystallization of linear polymers with chain folding. *Treatise on Solid State Chemistry: Volume 3 Crystalline and Noncrystalline Solids*, pp. 497–614, 1976.
- [50] DM Sadler. On the growth of two dimensional crystals: 2. assessment of kinetic theories of crystallization of polymers. *Polymer*, Vol. 28, No. 9, pp. 1440–1454, 1987.
- [51] DB Roitman, H Marand, RL Miller, and JD Hoffman. Kinetics of crystallization and morphology of poly (pivalolactone): Regime ii. fvdarw. iii transition and nucleation constants. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 93, No. 19, pp. 6919–6926, 1989.
- [52] J Huang and F Chang. Crystallization kinetics of poly (trimethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 38, No. 7, pp. 934–941, 2000.
- [53] N Okui, S Umemoto, R Kawano, and A Mamun. Temperature and molecular weight dependencies of polymer crystallization. *Progress in understanding of polymer crystallization*, pp. 391–425, 2007.
- [54] M Takayanagi and T Yamashita. Growth rate and structure of



- spherulite in fractionated poly (ethylene adipate). *Journal of Polymer Science*, Vol. 22, No. 102, pp. 552–555, 1956.
- [55] T Suzuki and AJ Kovacs. Temperature dependence of spherulitic growth rate of isotactic polystyrene. a critical comparison with the kinetic theory of surface nucleation. *Polymer Journal*, Vol. 1, No. 1, pp. 82–100, 1970.
- [56] S Rastogi, M Hikosaka, H Kawabata, and A Keller. Role of mobile phases in the crystallization of polyethylene. part 1. metastability and lateral growth. *Macromolecules*, Vol. 24, No. 24, pp. 6384–6391, 1991.
- [57] S Rastogi and G Ungar. Hexagonal columnar phase in 1, 4-trans-polybutadiene: morphology, chain extension, and isothermal phase reversal. *Macromolecules*, Vol. 25, No. 5, pp. 1445–1452, 1992.
- [58] A Keller, M Hikosaka, S Rastogi, A Toda, PJ Barham, and G Goldbeck-Wood. An approach to the formation and growth of new phases with application to polymer crystallization: effect of finite size, metastability, and ostwald’s rule of stages. *Journal of Materials Science*, Vol. 29, No. 10, pp. 2579–2604, 1994.
- [59] K Tashiro, S Sasaki, N Gose, and M Kobayashi. Microscopically-viewed structural change of polyethylene during isothermal crystallization from the melt i. time-resolved ft-ir spectral measurements. *Polymer journal*, Vol. 30, No. 6, pp. 485–491, 1998.
- [60] EB Sirota and AB Herhold. Transient phase-induced nucleation. *Science*, Vol. 283, No. 5401, pp. 529–532, 1999.
- [61] G Strobl. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? *The European Physical Journal E*, Vol. 3, No. 2, pp. 165–183, 2000.

- [62] T Konishi, K Nishida, G Matsuba, and T Kanaya. Mesomorphic phase of poly (butylene-2, 6-naphthalate). *Macromolecules*, Vol. 41, No. 9, pp. 3157–3161, 2008.
- [63] T Konishi and Y Miyamoto. Crystallization of poly (butylene terephthalate) from the glass. *Macromolecules*, Vol. 43, No. 1, pp. 375–383, 2010.
- [64] T Konishi, W Sakatsuji, K Fukao, and Y Miyamoto. Polymer crystallization mechanism through a mesomorphic state. *Physical Review B*, Vol. 84, No. 13, p. 132102, 2011.
- [65] D Cavallo, D Mileva, G Portale, L Zhang, L Balzano, GC Alfonso, and R Androsch. Mesophase-mediated crystallization of poly (butylene-2, 6-naphthalate): an example of ostwald 's rule of stages. *ACS Macro Letters*, Vol. 1, No. 8, pp. 1051–1055, 2012.
- [66] R Androsch, M Soccio, N Lotti, D Jehnichen, M Göbel, and C Schick. Enthalpy of formation and disordering temperature of transient monotropic liquid crystals of poly (butylene 2, 6-naphthalate). *Polymer*, Vol. 158, pp. 77–82, 2018.
- [67] Q Ding, M Soccio, N Lotti, D Cavallo, and R Androsch. Melt crystallization of poly (butylene 2, 6-naphthalate). *Chinese Journal of Polymer Science*, Vol. 38, No. 4, pp. 311–322, 2020.
- [68] T Konishi, W Sakatsuji, and Y Miyamoto. Crystallization through mesophase in poly (butylene terephthalate): Approach from dependence of growth rate on lamellar thickness. *Polymer*, Vol. 119, pp. 160–166, 2017.
- [69] T Yamamoto. Molecular dynamics in fiber formation of polyethylene and large deformation of the fiber. *Polymer*, Vol. 54, No. 12, pp. 3086–3097, 2013.
- [70] T Tatsumi, T Fukushima, K Imada, and M Takayanagi. Crystal-

- lized state, thickening process, and crystal transformation of single crystal of trans-1, 4-polybutadiene. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Vol. 1, No. 3, pp. 459–483, 1967.
- [71] DC Bassett and B Turner. New high-pressure phase in chain-extended crystallization of polythene. *Nature Physical Science*, Vol. 240, pp. 146–148, 1972.
- [72] T Yamamoto, H Miyaji, and K Asai. Structure and properties of high pressure phase of polyethylene. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 16, No. 11, p. 1891, 1977.
- [73] EB Sirota and AB Herhold. Transient rotator phase induced nucleation in n-alkane melts. *Polymer*, Vol. 41, No. 25, pp. 8781–8789, 2000.
- [74] GR Strobl. 高分子の物理 改訂新版 -構造と物性を理解するために (深尾浩次, 宮本嘉久, 田口健, 中村健二 訳). シュプリンガー・ジャパン, 2010.
- [75] 田邊真由美. 液晶分子 3OCB の相転移挙動について. 京都大学総合人間学部卒業論文, 2013.
- [76] 高島真弘. 液晶性棒状分子 3OCB の結晶化および相転移について. 京都大学総合人間学部卒業論文, 2016.
- [77] 川原圭貴. 液晶性分子 3OCB の結晶化過程について. 京都大学人間・環境学研究科修士論文, 2018.
- [78] IM Ward, MA Wilding, and H Brody. The mechanical properties and structure of poly (m-methylene terephthalate) fibers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 14, No. 2, pp. 263–274, 1976.
- [79] HH Chuah. Crystallization kinetics of poly (trimethylene terephthalate). *Polymer Engineering & Science*, Vol. 41, No. 2, pp. 308–313, 2001.

- [80] C Andreeßen and A Steinbüchel. Recent developments in non-biodegradable biopolymers: Precursors, production processes, and future perspectives. *Applied microbiology and biotechnology*, Vol. 103, pp. 143–157, 2019.
- [81] Artun S. Dual biopolymer production and separation from cultures of *bacillus* spp. *A Doctor Thesis of the University of Westminster*, 2015.
- [82] W Chung, W Yeh, and P Hong. Melting behavior of poly (trimethylene terephthalate). *Journal of applied polymer science*, Vol. 83, No. 11, pp. 2426–2433, 2002.
- [83] P Hong, W Chung, and C Hsu. Crystallization kinetics and morphology of poly (trimethylene terephthalate). *Polymer*, Vol. 43, No. 11, pp. 3335–3343, 2002.
- [84] S Poulin-Dandurand, S Pérez, J Revol, and F Brisse. The crystal structure of poly (trimethylene terephthalate) by x-ray and electron diffraction. *Polymer*, Vol. 20, No. 4, pp. 419–426, 1979.
- [85] J Yang, G Sidoti, J Liu, PH Geil, CY Li, and SZD Cheng. Morphology and crystal structure of ctfmp and bulk polymerized poly (trimethylene terephthalate). *Polymer*, Vol. 42, No. 16, pp. 7181–7195, 2001.
- [86] R Ho, K Ke, and M Chen. Crystal structure and banded spherulite of poly (trimethylene terephthalate). *Macromolecules*, Vol. 33, No. 20, pp. 7529–7537, 2000.
- [87] B Wang, CY Li, J Hanzlicek, SZD Cheng, PH Geil, J Grebowicz, and R Ho. Poly (trimethylene terephthalate) crystal structure and morphology in different length scales. *Polymer*, Vol. 42, No. 16, pp. 7171–7180, 2001.
- [88] A Sanz, A Nogales, TA Ezquerra, M Soccio, A Munari, and N Lotti.

- Cold crystallization of poly (trimethylene terephthalate) as revealed by simultaneous waxes, saxs, and dielectric spectroscopy. *Macromolecules*, Vol. 43, No. 2, pp. 671–679, 2010.
- [89] T Konishi, D Okamoto, D Tadokoro, Y Kawahara, K Fukao, and Y Miyamoto. Origin of saxs intensity in the low-q region during the early stage of polymer crystallization from both the melt and glassy state. *Physical Review Materials*, Vol. 2, No. 10, p. 105602, 2018.
- [90] W Chuang, W Su, U Jeng, P Hong, C Su, C Su, Y Huang, K Laio, and A Su. Formation of mesomorphic domains and subsequent structural evolution during cold crystallization of poly (trimethylene terephthalate). *Macromolecules*, Vol. 44, No. 5, pp. 1140–1148, 2011.
- [91] T Konishi, D Okamoto, D Tadokoro, Y Kawahara, K Fukao, and Y Miyamoto. Kinetics of polymer crystallization with aggregating small crystallites. *Physical Review Letters*, Vol. 128, No. 10, p. 107801, 2022.
- [92] M Soccio, A Nogales, TA Ezquerra, N Lotti, and A Munari. Effect of copolymerization in the dynamics of poly (trimethylene terephthalate). *Macromolecules*, Vol. 45, No. 1, pp. 180–188, 2012.
- [93] J Wu, JM Schultz, JM Samon, AB Pangelinan, and HH Chuah. In situ study of structure development in poly (trimethylene terephthalate) fibers during stretching by simultaneous synchrotron small-and wide-angle x-ray scattering. *Polymer*, Vol. 42, No. 16, pp. 7141–7151, 2001.
- [94] J Wu and JM Schultz. Calculation of mesophase percentage of polymer fibers from 2d wide-angle x-ray scattering patterns. *Polymer*, Vol. 43, No. 25, pp. 6695–6700, 2002.

- [95] Y Miyamoto, K Fukao, and H Miyaji. Small-angle x-ray scattering of isotactic polystyrene. *Colloid and Polymer Science*, Vol. 273, No. 1, pp. 66–75, 1995.
- [96] 三宅静雄. X線の廻折 (物性論叢書 第14巻). 朝倉書店, 1949.
- [97] A Guinier, G Fournet, and KL Yudowitch. Small-angle scattering of x-rays(translation by walker cb). 1955.
- [98] M Pyda, A Boller, J Grebowicz, H Chuah, BV Lebedev, and B Wunderlich. Heat capacity of poly (trimethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 36, No. 14, pp. 2499–2511, 1998.
- [99] J Rault. Process of crystallization of polymers at low supercooling. *Journal de Physique Lettres*, Vol. 39, No. 21, pp. 411–413, 1978.
- [100] Y Miyamoto, Y Tanzawa, H Miyaji, and H Kiho. Growth rate of isotactic polystyrene crystals in concentrated solutions and in the melt. *Polymer*, Vol. 33, No. 12, pp. 2496–2501, 1992.
- [101] WK Burton, N Cabrera, and FC Frank. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 243, No. 866, pp. 299–358, 1951.
- [102] DM Sadler and GH Gilmer. Selection of lamellar thickness in polymer crystal growth: a rate-theory model. *Physical Review B*, Vol. 38, No. 8, p. 5684, 1988.