

ポリエチレンテレフタレート（PET）の結晶化の
誘導期間における構造形成過程

京大化研 今井正幸・梶慶輔

溶融ないしは非晶状態の結晶性高分子をガラス転移温度と融点の間で熱処理すると、結晶化に伴う秩序化過程が観測される。一般に高分子物質の結晶化過程は2つの段階に分けることができる。最初の段階は誘導期間であり、この段階では等温結晶化曲線に結晶化の徴候は観測されず、巨視的な密度も非晶状態の値から変化しない。その次の段階が結晶化の段階であり、結晶化に伴う発熱や巨視的密度の増大が観測される。誘導期間は核生成理論¹⁾によると無秩序な非晶状態から安定な結晶核を形成するのに必要な時間とされているがこの段階での構造形成は殆ど説明されていない。本報では、高分子物質のなかでも結晶化速度が遅いポリエチレンテレフタレート（PET）を用い、その誘導期間から結晶化にいたる過程での構造形成をX線散乱法により検討した結果について述べる。

熱処理による長距離秩序構造形成と短距離秩序構造形成との関係

メルトクエンチして作製した非晶PETを115℃で等温熱処理すると、1分間の誘導期間後結晶化を開始し、約20分間ではほぼ終了する。この熱処理過程における小角X線散乱曲線の時間発展を図1に示す。誘導期間の初期段階から、散乱ベクトルの値 $Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ にして $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に散乱強度の増大がみられ、誘導期間中続く。その後、結晶化が始まると結晶相と非晶相の積み重なりからなる長周期構造の形成に基づく散乱ピークが $Q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に現れ、熱処理時間と共にその強度を増す。誘導期間にある試料の散乱曲線からメルトクエンチのものを差し引くことによって、その構造形成の特徴をみると、熱処理時間が10秒のもので $Q = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ にピークを示すことから、この段階ですでに200Å程度の相関距離をもつ長距離秩序構造を形成していることがわかる（図2）。一方、結晶化の特徴である短距離秩序構造の観点からその構造形成過程を广角X線散乱曲線より求めた距離分布関数 $P(R)$ を用いて検討した。図3に示すように誘導期間に於ける $P(R)$ はメルトクエンチした非晶PETと全く同一のパターンを示し、この段階では短距離的な構造形成が進んでおらず無秩序な状態にあることがわかる。誘導期間が終わり結晶化が始まると $P(R)$ は急激に変化し始め、相関ピークは強度を増大させながらシャープなものとなり、さらに20から40Åの領域に多くの新しいピークが観察される。これらの結果は、結晶核の形成・成長により分子鎖が結晶格子内にパッキングしていることを示している。以上の結果より、PETをガラス転移温度より40℃高い115℃で熱処理すると、結晶化による短距離秩序構造が形成される以前に200Å程度の相関距離を有する長距離秩序構造が形成されることが明らかとなった。

誘導期間における長距離構造形成過程

誘導期間における長距離秩序構造形成をより詳細に検討するためメルトクエンチした非晶PETをガラス転移温度近傍の80℃で熱処理した。この時、誘導期間は120分間続き、その後結晶化が開始する。図4はこの熱処理過程に於ける散乱曲線の時間発展を示している。この場合も115℃の時と同様、誘導期間において $Q = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の散乱強度の増大が観測され、その後、結晶化の開始と共に長周期構造によるピークが $Q = 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に現れる。図5には、この誘導期間における散乱曲線の時間発展をメルト・クエンチ試料の散乱を差し引いて示す。誘導期間が120分と長いにもかかわらず最初の3分の段階で $Q = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に散乱曲線のピークが観測され、時間と共にピーク位置を低角側へシフトさせながら強度を増大させている。誘導期間の最後の段階では、ピーク位置は $Q = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ 付近までシフトし、強度も8倍程度まで増大する。このことは誘導期間の極く初期に約150Åの大きさの規則的な構造が形成され、時間と共に成長することを示している。

誘導期間の長距離構造形成過程のクラスター成長理論による解析

結晶化過程は系の秩序パラメーターが保存しない典型的な一次相転移現象である。しかしながら、誘導期間は秩序パラメーターである密度が変化しない保存系での現象である。そこで今回観測された誘導期間における構造形成を古川のスケーリング則を取り入れたクラスター成長理論²⁾で検討した。この理論によると、系の構造関数 $S(Q, t)$ はクラスターサイズ $R(t)$ のみで記述される。すなわち、

$$S(Q, t) = R^3(t) S(x) \quad (1)$$

$$R(t) = t^a \quad (2)$$

$$x = Q / Q_m \quad (3)$$

ここで、 Q_m は散乱極大を与える散乱ベクトルであり、 $S(x)$ は時間に依存しないユニバーサルな関数である。古川は、クラスター成長の場合、 $S(x)$ が規格化条件 $S(1) = 1$ 下では、次の形にかけける事を示した。

$$S(x) = 3x^2 / 2 + x^6 \quad (4)$$

一方、 $S(x)$ は実測散乱曲線 $I(Q, t)$ と

$$S(x) = Q_m^3 I(Q, t) \quad (5)$$

なる関係にあるので、(5)式からスケールされた構造関数 $S(x)$ を求め、(4)式の理論曲線との一致を調べた。図6に誘導期間における散乱曲線 $I(Q, t)$ を基に計算した $S(x)$ の結果を示す。熱処理時間が29分から129分の段階での $S(x)$ は時間に依存せず理論曲線との一致もよい。この結果は誘導期間における構造形成のうち29-129分の段階での構造形成がクラスター成長過程としてよく記述できることを意味している。それに対して17分までの $S(x)$

は時間と共に増大し系の構造関数が $R(t)$ のみでスケールできないことを示している。すなわち、誘導期間の初期段階においてはクラスター内の密度揺らぎの振幅がまだ平衡値に達しておらず時間と共に増大していることがわかる。

結論

PETの誘導期間における構造形成過程を小角および広角X線散乱法を用いて検討した。結晶化による短距離的な秩序構造が形成される以前の誘導期間において、すでに200 Å程度のサイズをもつ長距離構造が形成されていることが明らかとなった。この誘導期間における長距離構造形成は2つの段階に分けることができる。最初の段階は系内の密度揺らぎの振幅が増大していくクラスター形成の段階であり、次がそのクラスターが大きく成長していく段階である。そして、このようなクラスターがある程度の大きさにまで到達して、初めて、結晶核が形成され、結晶化が開始されるものと考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり京都大学超強力X線実験室の利用を許可して下さいました運営実行委員会に感謝いたします。

参考文献

- 1) Wunderlich, B., "Macromolecular Physics" Vol. 2, Academic Press, New York, 1976
- 2) Furukawa, H., Physica 1984, A123, 497

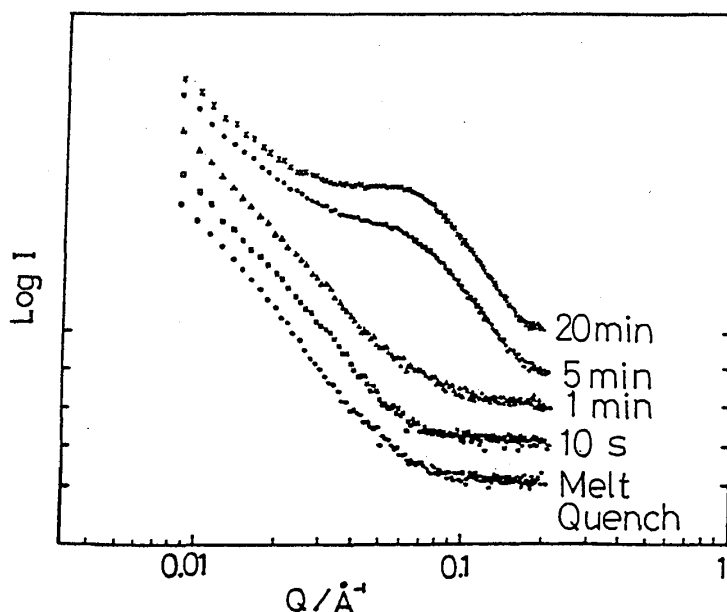


図1 メルトクエンチおよび115℃で10秒、1分、5分、20分間熱処理したPETからの小角X線散乱曲線

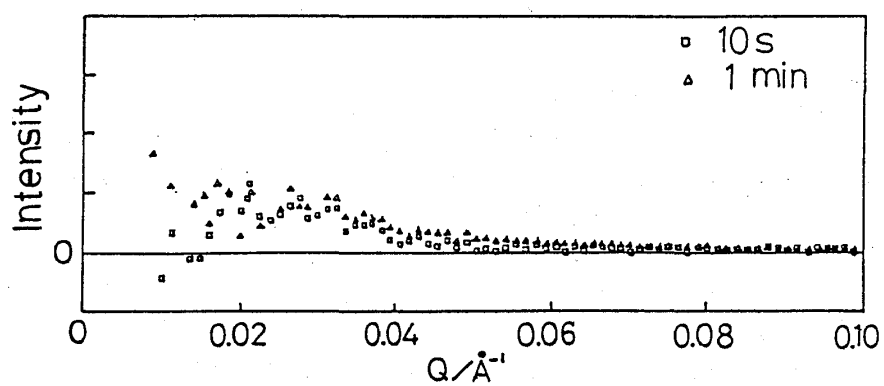


図 2 115℃で熱処理したPETの小角X線散乱曲線（メルトクエンチPETの散乱を差し引いた）

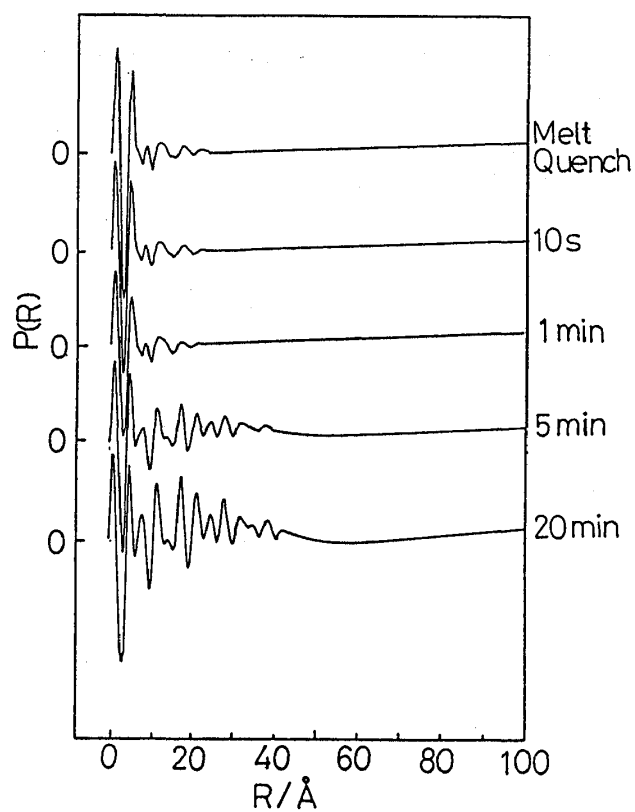


図 3 115℃での熱処理過程に対する距離分布関数 $P(R)$ の時間発展

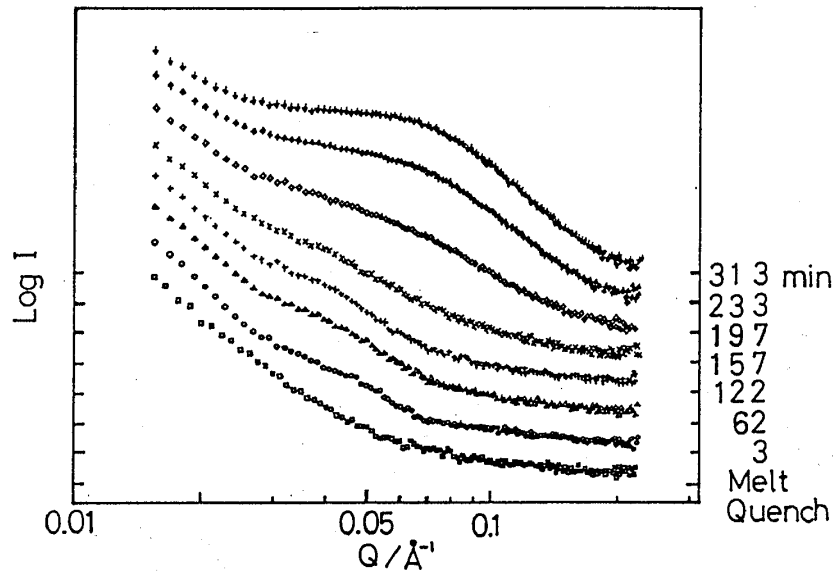


図 4 80 °Cでの熱処理過程に対するPETの小角X線散乱曲線の時間発展

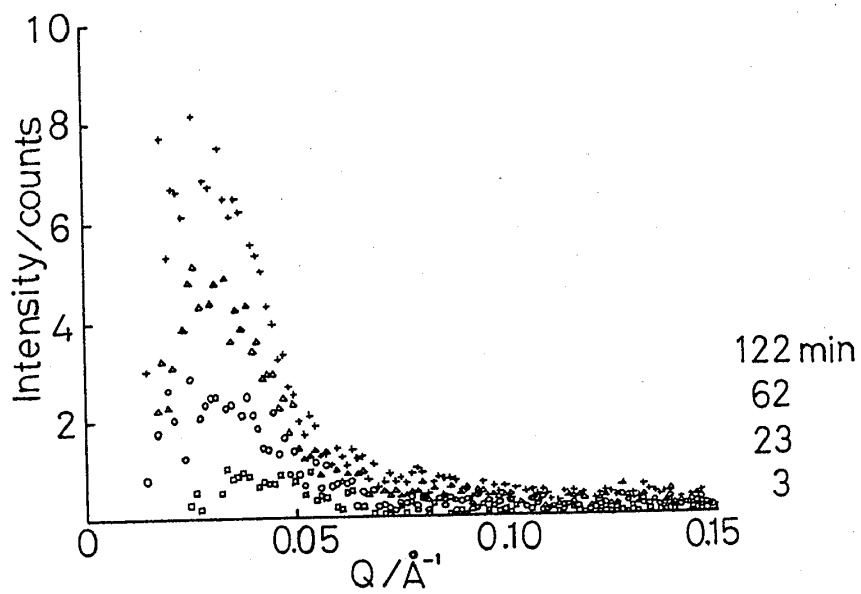


図 5 80 °Cでの熱処理過程に対するPETの小角X線散乱曲線（メルトクエンチPETの散乱を差し引いた）

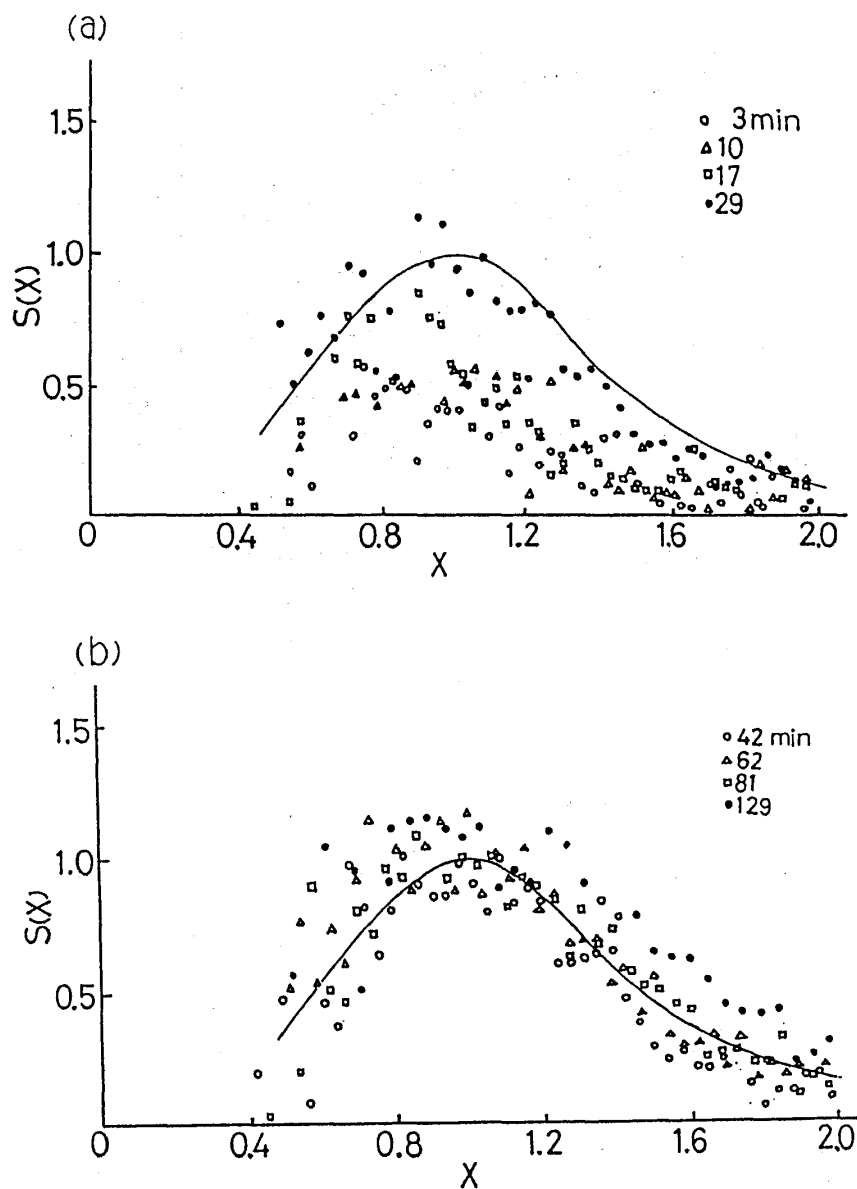


図6 実測値から(5)式を用いて計算した構造関数 $S(x)$ と理論曲線(実線)。80℃での熱処理時間: (a) 3 - 29分, (b) 42 - 129分。