



PTT 結晶のラメラ厚の測定 (実地研修)

田所大輔

京都大学人間・環境学研究所

キーワード : 高分子の結晶成長, 中間相, 小角 X 線散乱測定, ポリトリメチレンテレフタレート

1. 背景と研究目的

高分子の結晶成長において 1990 年ごろから中間相について述べられ始めた。私は Keller らによる中間相の熱力学的考察[1]を元にした実験的研究を行っている。ギブストムソンの関係式の実験プロットを行い、結晶成長時における中間相の直接観測を目指している。

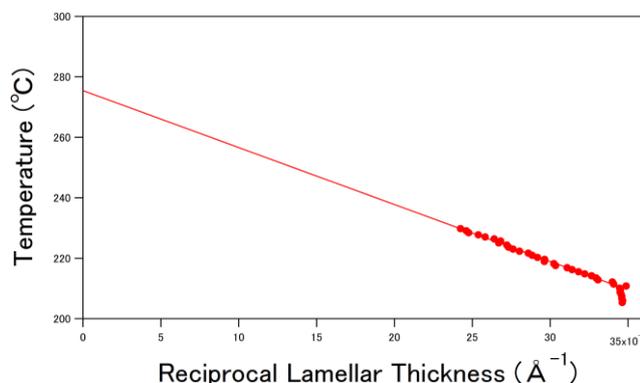
2. 実験内容

実験材料にポリトリメチレンテレフタレート(PTT)を用いる。小角 X 線散乱測定(SAXS)によって、PTT のラメラ厚を測定する。LINKAM 温調ホットステージを用いて昇温融解時のラメラ厚の時系列測定を行う。広角 X 線同時測定を行い、融解時の追補情報を得る。

3. 結果および考察

ラメラ厚はストローブルの自己相関三角法[2]を用いて算出する。高分子球晶の小角 X 線散乱像は円環状に得られる。この散乱像を円環平均したものに、散乱ベクトルの 2 乗を乗じ逆フーリエ変換を行う。こうして得られた逆フーリエ像が、高分子のラメラ構造の電子分布ゆらぎによる自己相関関数であるので、そこからラメラ厚 (結晶厚) が求まる。

図は、197.2 °C で等温結晶化した PTT を 10 °C /min で昇温させたときのラメラ厚の時分割データである。図からみてとれるように、210 °C あたりで直線からずれている。詳細は投稿予定の論文[3]を参照して頂くとして、この直線からのずれが中間相の存在根拠となる。つまり、275 °C に向かった直線は結晶相と液相間の平衡線となり、直線からズレ始める温度 T_x 以下では、別の平衡線もしくは Disorder-Order 転移を経た結晶化モードが存在すると考えられる。



しかし、このズレを中間相によるものだとすることの根拠は弱いとする批判は多い。しかし私は、ギブストムソンの関係式 (融点 vs 融点での結晶厚) とラメラ厚の昇温依存性を詳細に調べることにより、 $T_x=210$ °C(ないしは 208 °C)でのズレを確信した。

T_x 以上の結晶化モードとそれ以下の結晶化モードの違いを直接観測するために、2017 年 10 月に SPring-8 の BL40XU (大学院生提案型) で μX 線ビームスキニング照射実験を行い直接観測に成功した。このことは本報告の実験結果の元に立っている。現在投稿準備中であることも併せて報告する。

4. 参考文献

1. Keller et al., 1994, *J. Materials Sci.*, 29, 2579.
2. G. R. Strobl, "*The Physics of Polymers*", Springer Verlag, Berlin, 1995.
3. Tadokoro et al., 2018, to be published.