

高分子結晶化過程でみられる微結晶凝集体形成機構について

京大院人間・環境 小西隆士

液体状態から冷却すると結晶化が進行する。この結晶化機構という現象はこれまでの研究では、古典的結晶化理論である核生成と成長機構で説明されている。しかし、結晶相が形成する前に前駆体が形成するという二段階型の成長過程が議論されている[1]。

線状高分子でも熔融状態のから結晶化温度へ冷却すると結晶化が進行する。高分子の結晶構造は一般にラメラと呼ばれる板状のモルフォロジーをとり、鎖分子が折りたたまれながら結晶を形成していくことが知られている。このような成長機構についてはこれまで様々な研究が行われてきており、標準モデルとしては熔融状態から直接結晶核が生成し、成長するモデル[2]がよく用いられる。この結晶成長モデルは過冷却度が小さいときにはよく実験結果を説明するが、過冷却度が大きい場合ではこのモデルでは説明できない現象が現れる[3,4]。

最近我々は、結晶性高分子であるポリトリメチレンテレフタレート (PTT) やシンジオタクチックポリプロピレン (sPP)のガラス転移温度付近での結晶化初期過程で強い密度ゆらぎを小角 X 線散乱測定により確認することに成功した[5-7]。さらに詳細な解析から数 nm の微結晶 (ノジュール構造) が凝集体 (クラスター) を形成しながら、その領域を広げることによって結晶化が進行することを明らかにし、その密度ゆらぎはクラスターによる相関であることを突き止めた [5-7]。本研究ではより詳しい結果について報告する。

- [1] 例えば P. R. ten Wolde and D. Frenkel, *Science* 277, 1975 (1997).
- [2] J. D. Hoffman et al., in *Treatise on Solid State Chemistry*, edited by N. B. Hannay (Plenum, New York, 1976), Vol. 3, p. 497.
- [3] P.D. Olmsted et al. *Phys. Rev. Lett.* 81, 373-376 (1998).
- [4] K. Kaji et al. *Adv. Polym. Sci.* 191, 187-240 (2005).
- [5] T. Konishi et al. *Phys. Rev. Materials* 2, 105602 (2018).
- [6] T. Konishi et al. *Phys. Rev. Lett.* 128, 107801 (2022).
- [7] T. Konishi et al. *ACS Macro Lett.* 12, 208 (2023).