第4報 低結晶化度高分子の融解挙動に関する理論的考察

(1968年4月24日受理)

池田守男*

要 旨 低結晶化度高分子の二次結晶化過程の初期 t_0 において、ラメラの厚さ方向の分布が分布関数の最大値におけるラメラの厚さ L_0^* よりも小さい方に広がりを持つとすると、時間 t でのラメラの分布の最大における厚さ L_t^* 、融点 $T_m(L_t^*)$ ならびに結晶化温度 T_c と $T_m(L_t^*)$ との関係は次の二つに大別することが可能である。

1) $t_0 \leq t < t^*$

$$L_t^* \simeq \bar{L}_t^* = L_0^* = \frac{4\sigma_e \cdot T_m^0}{\Delta H_f (T_m^0 - T_c)} = \frac{d_0 \cdot d_c \cdot \bar{L}_0^0}{d_t^* (d_c - d_a)} \left\{ 1 - \frac{d_a}{d_t^*} \right\} = \bar{L}_0 + \frac{B' \cdot \bar{L}^t}{d_c - d_a} \cdot \log t^* - 2\bar{s}$$

$$T_m(L_t^*) = T_m^0 \left\{ 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f \cdot L_t^*} \right\}$$

$$T_m(L_t^*) \simeq \frac{T_m^0 - T_c}{2}$$

2) $t^* \leq t \leq t^t$

$$L_t^* \simeq \bar{L}_t = \frac{d_0 \cdot d_c \cdot \bar{L}_0^t}{d_t (d_c - d_a)} \left\{ 1 - \frac{d_a}{d_t} \right\} = \bar{L}_0 + \frac{B' \cdot \bar{L}^t}{d_c - d_a} \cdot \log t - 2\bar{s}$$

$$T_m(L_t^*) = T_m^0 \left\{ 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f \cdot L_t^*} \right\}$$

$$T_m(L_t^*) \simeq T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta} \right) + \frac{T_c}{2\beta} \quad (\text{ただし } \log t(T_c) = \log t^*(T_c) + \log K)$$

ここで t^* は L_0^* とラメラの平均の厚さ $\bar{L}_t$ とが等しくなる時間、 B' は密度と結晶化時間の対数との関係から得られる傾斜、 $\bar{L}_0$ および $\bar{L}_0^t$ は t_0 におけるラメラの厚さおよび長周期、 d_c および d_a は結晶領域および非結晶領域の密度であり、 σ_e 、 ΔH_f 、 T_m^0 はそれぞれ表面自由エネルギー、融解熱、平衡融点である。

$\bar{L}$ に対する $\sigma_e(\bar{L}_t)/\Delta H_f(\bar{L}_t)$ は時間依存性を持ち次式で表わせる。

$$\frac{\sigma_e(\bar{L}_t)}{\Delta H_f(\bar{L}_t)} \simeq \frac{1}{2} \left\{ \frac{T_m^0 - T_m(\bar{L}_t)}{T_m^0} \right\} \cdot \bar{L}_t$$

1. 緒 言

著者は前報においてポリエチレンテレフタレート等の等温結晶化による密度の変化について検討し、その結果、密度と結晶化時間の対数との間に成り立つ直線関係は主として結晶の分子鎖方向の成長によるものと結論した¹⁾。

従来、熔融状態から等温結晶化を行なう場合の結晶の成長および融解挙動の理論ならびに実験結果の取扱いは結晶の分子鎖方向の大きさが主として結晶化温度によって決まるものとして行なわれてきた^{2)~8)}。しかしポリエチレンテレフタレートおよびナイロンのように結晶化度が低い場合、一次結晶化における結晶の大きさの分布もしくは分子鎖方向の大きさの分布はかなり広いと考えられる。そして二次結晶化過程においてこの分布状態は時間とともに変化して行くものと考えられる。

本報告は以上のような考えの下に低結晶化度高分子の

等温結晶化における二次結晶化過程の結晶(ラメラ)の厚さの変化、融点の変化ならびに(表面自由エネルギー)/(融解熱)の変化を理論的に検討したものである。

2. 理論的考察

2.1 低結晶化度高分子の等温結晶化によるラメラの変化

結晶性線状高分子を熔融状態から等温結晶化を行なう場合の結晶形態は原則として溶液より析出したラメラ状単結晶の結晶形態とはほぼ等しいと考えてさしつかえない。

一方低結晶化度高分子であるポリエチレンテレフタレートにおいてもラメラが集合していわゆる球晶を形成している^{9),10)}。

いま熔融状態から等温結晶化を行なって得た結晶(ラメラ)がラメラの分子鎖方向に対して横および縦方向の大きさが一定で、ただ分子鎖方向の厚さのみが異なり、そして二次結晶化過程の初期(t_0)において Fig. 1 に

* 帝人株式会社繊維加工研究所(大阪府茨木市耳原1)

Fig. 1. Schematic representation of the distribution of lamellar thickness at beginning time (t_0) of the secondary crystallization process, where $\bar{L}_0$, L_0^* and L_0^* are average thickness, maximum and minimum value of lamellar thickness, respectively, and L_0^* is thickness at maximum value of the distribution function of lamella.

示するようなラメラの厚さ (L) に対する分布関数 $\{f(L)\}$ を持つと仮定するならばラメラの平均の厚さ $\bar{L}_0$ は (1) 式で与えられる。

$$\bar{L}_0 = \frac{\int_{L_0^*}^{L_0^*} f^0(L) L dL}{\int_{L_0^*}^{L_0^*} f^0(L) dL} \quad (1)$$

そしてある時間 (t) におけるラメラの平均の厚さ $\bar{L}_t$ は (2) 式で与えられる。

$$\bar{L}_t = \frac{\int_{L_t^*}^{L_t^*} f^t(L) L dL}{\int_{L_t^*}^{L_t^*} f^t(L) dL} \quad (2)$$

ここで L_0^* , L_0^* および L_t^* , L_t^* はそれぞれ時間 t_0 , t におけるラメラの最大値, 最小値である。Fig. 2 は結晶領域と非結晶領域との関係および結晶の厚さの最大値 (L^*), 最小値 (L^*) ならびに $f(L)$ の最大値におけるラメラの厚さ (L^*) の関係を模式的に示したものである。

一方, 等温結晶化におけるラメラの厚さ $\bar{L}$ の時間依存性は密度 (d) と結晶化時間 (t) との間に次式 (3) が成り立つことから $\bar{L}$ もまた時間によって変化する。 (6) 式で与えることができる¹⁾。

$$d = d_a - \frac{2(d_c - d_s)}{\bar{L}^t} \cdot \bar{s} + \frac{(d_c - d_a)}{\bar{L}^t} \{ \bar{L}_0 + B \log t \} \\ = d_0 + B \log t \quad (3)$$

ここで d_0 および B は各々 (4) 式および (5) 式によって与えられ, d_a および d_s は非結晶領域および表面領域の密度であり, $\bar{s}$ は表面領域の平均の厚さ, そして $\bar{L}^t$ はラメラ間の距離である。

$$d_0 = d_a - \frac{2(d_c - d_s)}{\bar{L}^t} \cdot \bar{s} + \frac{(d_c - d_a)}{\bar{L}^t} \cdot \bar{L}_0 \quad (4)$$

Fig. 2. Schematic representation of the structure of a polymer of low crystallinity with interval L^t (long period) between the crystallites, thickness L^* at maximum value of the distribution function of lamella and thickness L^* at minimum value of lamellar thickness. The thickness of amorphous boundary layer is $L^t - \bar{L}$, where $\bar{L}$ is average thickness of lamella.

$$B' = \frac{(d_c - d_a)}{\bar{L}^t} \cdot B \quad (5)$$

$$\bar{L}_t = \bar{L}_0 + B \log t \quad (6)$$

ここで $\bar{L}_0$ は特定の時間 (二次結晶化過程の初期) におけるラメラの平均の厚さであり, B は (5) 式で与えられ (3) 式の B' を実験から求めれば算出できる。一般に B' ならびに $\bar{L}^t$ は結晶化温度が高くなると大きくなるので B も結晶化温度が高くなると大きくなる。また, (3) 式における $\bar{L}^t$ はある有限な時間範囲ではほぼ一定と考えられるので二次結晶化過程の比較的長時間結晶化して得た試料の長周期 (X線小角散乱) の値で与えられる。そして (6) 式は (5) 式の B' を用いれば次式 (7) で与えられる。なお $\bar{L}_t$ の上限 L_{p^t} は時間 t における長周期および密度をそれぞれ $\bar{L}_t^t$, d_t ならびに結晶領域および表面領域の密度をそれぞれ d_c , d_s とするならば (7') 式で与えられる。

$$\bar{L}_t = \bar{L}_0 + \frac{B \cdot \bar{L}^t}{d_c - d_a} \log t \quad (7)$$

$$L_{p^t} = \frac{2(d_c - d_s)}{d_c} \bar{s} + \frac{\bar{L}_t^t \cdot d_t}{d_c} \quad (7')$$

一方, $\bar{L}_t$ は次の方法によって求めることができる。すなわち, いま, 二次結晶化過程においてラメラの横および縦方向の大きさが結晶化時間に関係なく一定であると仮定すると結晶化時間 t_0 および t における密度およびラメラ間の距離をそれぞれ d_0 , $\bar{L}_0^t$ ならびに d_t , $\bar{L}_t^t$ とすると次式 (8) になりたつ。

$$\bar{L}_0^t \cdot d_0 = \bar{L}_t^t \cdot d_t \quad (8)$$

したがって $\bar{L}_0^t$, d_0 ならびに d_t を実験から求めれば (8) 式を用いて $\bar{L}_t^t$ は算出できる。また各結晶化時間における結晶化度 (X_t) は結晶の表面領域の密度 (d_c) が

非結晶領域の密度 (d_a) と等しいとすれば次式 (9) によって与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{d_i} &= \frac{X_i}{d_c} + \frac{1-X_i}{d_a} \\ \text{または} \\ X_i &= \frac{d_c}{d_c-d_a} \left\{ 1 - \frac{d_a}{d_i} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

そしてラメラの大きさが厚さ (L) だけで規定されるとするならばラメラの平均の厚さ $\bar{L}_i$ は $\bar{L}_i = \bar{L}_i^i \cdot X_i$ によって算出することができる。すなわち $\bar{L}_i$ は (8) と (9) 式とから次式 (10) によって与えられる。

$$\bar{L}_i = \bar{L}_i^i \cdot X_i = \frac{d_0 d_c \bar{L}_0^i}{d_i (d_c - d_a)} \left\{ 1 - \frac{d_a}{d_i} \right\} \quad (10)$$

ここで (7) 式の $\bar{L}_i$ と (10) 式の $\bar{L}_i$ との相違は前者は表面領域の $\bar{s}$ を含めた値であり、後者は結晶領域そのものの値である。すなわち (7) 式と (10) 式の $\bar{L}_i$ をそれぞれ $\bar{L}_i(7)$ および $\bar{L}_i(10)$ とすると次式 (11) の関係がなりたつ。

$$\bar{L}_i(7) = \bar{L}_i(10) + 2\bar{s} \quad (11)$$

一方、Hoffman らによればラメラの edge の自由エネルギーが比較的大きい場合は、ラメラの厚さの分布関数 $\{f(L)\}$ が最大値を示す厚さは結晶生成の初期の成長核の厚さにはほぼ等しい。いま、低結晶化度高分子を熔融状態から等温結晶化を行なう際の二次結晶化過程の初期 (t_0) における $f(L)$ の最大値を示す厚さ (L_0^*) が Hoffman らによる結晶生成の初期の成長核の厚さに等しいとすれば、 L_0^* は次式 (12) によって与えられる^{4), 7)}。

$$L_0^* = \frac{4\sigma_e T_m^0}{\Delta H_f (T_m^0 - T_c)} \quad (12)$$

ここで σ_e はラメラの表面自由エネルギー、 ΔH_f は融解熱、 T_m^0 は平衡融点、 T_c は結晶化温度である。

二次結晶化過程の初期、すなわち (12) 式がなりたつ結晶化時間において、Fig. 1 に示すように分布関数 $\{f(L)\}$ が L_0^* よりも小さい方に広がりを持つとするならば $\bar{L}_0$ は $\bar{L}_0 < L_0^*$ となり、 $L_0^* = \bar{L}$ になる時間 t^* (T_c によって異なる) 付近まで $f(L)$ が最大値を示すラメラの厚さ (L^*) は近似的に $\bar{L}_0^*$ で与えられ、 t^* 以上の時間では L^* は近似的に $\bar{L}$ で与えられる。したがって $f(L)$ が最大値を示すラメラの厚さ L^* の結晶化時間に対する関係はおおよそ次の二つに分けられる。

1) $t_0 \leq t < t^*$

$$\begin{aligned} L_i^* \simeq \bar{L}_i^* &= L_0^* = \frac{4\sigma_e T_m^0}{\Delta H_f (T_m^0 - T_c)} \\ &= \frac{d_0 d_c \bar{L}_0^i}{d_i^* (d_c - d_a)} \left\{ 1 - \frac{d_a}{d_i^*} \right\} \\ &= \bar{L}_0 + \frac{B' \bar{L}_i^i}{d_c - d_a} \log t^* - 2\bar{s} \end{aligned} \quad (13)$$

2) $t^* \leq t \leq t^i$

$$\begin{aligned} L_i^* \simeq \bar{L}_i &= \frac{d_0 d_c \bar{L}_0^i}{d_i (d_c - d_a)} \left\{ 1 - \frac{d_a}{d_i} \right\} \\ &= \bar{L}_0 + \frac{B' \bar{L}_i^i}{d_c - d_a} \log t - 2\bar{s} \end{aligned} \quad (14)$$

Fig. 3 は結晶化時間に対する $\bar{L}_i$, L_i^* , L_i^s および $\bar{L}_i^i$ の関係を模式的に示したものである。Fig. 4 は結晶化時間に対するラメラの厚さの分布関数の変化を模式的に示したものである。

2.2 低結晶化度高分子の等温結晶化による融解挙動の変化

いま、Fig. 2 に示したように試料内で結晶領域と非結晶領域とが交互に存在し、ラメラの厚さを L 、他の 2 辺の大きさを a , b とし、ラメラの表面および側面の単位面積あたりの自由エネルギーをそれぞれ σ_e , σ_s とするならばこのラメラが融液に対して持つ自由エネルギーの $\Delta\phi_c$ は過冷度 ΔT ($=T_m^0 - T$) において次式 (15) に

Fig. 3. Schematic representation of the change of lamellar thickness L^i , L^* , $\bar{L}$ and L^s as a function of crystallization time in the secondary crystallization process.

Fig. 4. Schematic representation of the change of the distribution of lamellar thickness as a function of crystallization time in the secondary crystallization process. Isothermal crystallization time is longer in order 4, 3, 2, 1.

よって与えられる。

$$\Delta\phi_c = 2ab\sigma_e + 2aL\sigma_s + 2bL\sigma_s - abL(\Delta f) \quad (15)$$

ここで Δf は融解熱を ΔH_f とすると次式 (16) で与えられる。

$$\Delta f = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_m^0} = \frac{\Delta H_f (T_m^0 - T)}{T_m^0} \quad (16)$$

結晶の融点は (15) 式において $\Delta\phi_c = 0$ となる温度と定義されるから、いまラメラの a, b が L に対して非常に大きいと仮定するならば融点 (T_m) は (15) 式と (16) 式とから次式 (17) によって与えられる。

$$T_m = T_m^0 \left\{ 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f L} \right\} \quad (17)$$

いま溶融状態から等温結晶化して得た試料の融点としてラメラの厚さの分布関数 $f(L)$ が最大値を示す厚さ L^* のラメラが融解する温度とするならば試料の融点は 2.1 の項で検討した $\bar{L}$ の時間依存性と (17) 式を考慮すると結晶化時間によって変化しなければならない。Fig. 3 から結晶化時間 t が $t_0 \leq t < t^*$ の範囲では L_i^* は近似的に $\bar{L}_i^*$ で表わすことができ、 $t^* \leq t \leq t'$ の範囲では L_i^* は近似的に $\bar{L}_i$ で表わすことができる。すなわち融点 $T_m(L_i^*)$ の等温結晶化による時間依存性は次の二つに分けられる。

1) $t_0 \leq t < t^*$

$$T_m(L_i^*) = T_m^0 \left\{ 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f \bar{L}_i^*} \right\} \quad (18)$$

2) $t^* \leq t \leq t'$

$$T_m(L_i^*) = T_m^0 \left\{ 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f \bar{L}_i} \right\} \quad (19)$$

したがって融点 $T_m(L_i^*)$ は結晶化時間 t が $t_0 \leq t < t^*$ の範囲では一定値を示し、 $t^* \leq t \leq t'$ の範囲では $\bar{L}_i$ が大きくなるとともに、すなわち、時間が長くなるとともに高温側へ移動し最終的には $\bar{L}$ が結晶間に表面領域の厚さ 2δ を持つときの L_p^L に成長するまで $T_m(L_i^*)$ は高温側に移動するであろう。一方溶融状態から等温結晶化して得た試料の融点として厚さ L の平均値 $\bar{L}$ のラメラが融解する温度とするならば結晶化時間のすべての範囲において融点 $T_m(\bar{L}_i)$ は次式 (20) によって与えられる。

$$T_m(\bar{L}_i) = T_m^0 \left\{ 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f \bar{L}_i} \right\} \quad (20)$$

なお、ラメラの厚さが大きくなれば当然表面自由エネルギー、ならびに融解熱は変化すると考えられるので $\sigma_e/\Delta H_f$ の結晶化温度および時間依存性については 2.3 の項で検討する。

Fig. 5 は以上の関係を模式的に示したものである。図中 $T_m(L_i^*)$ は各結晶化時間における最小の L を持つラメラが融解する温度である。すなわち結晶融解が開始する温度に相当する。

溶融状態から等温結晶化を行なう場合、結晶化温度 (T_c) に対する融点 $T_m(L_i^*)$ は結晶化時間 t が $t_0 \leq t < t^*$

Fig. 5. Schematic representation of the change of melting temperature $T_m(L_i)$, $T_m(L^*)$, $T_m(\bar{L})$ and $T_m(L_s)$ as a function of crystallization time in the secondary crystallization process.

—: denotes melting temperature obtained by the equation $T_m = (T_m^0 + T_c)/2$, where T_m^0 is the equilibrium melting temperature 284°C.

Fig. 6. Observed melting temperature $T_m(\text{obs})$ of polyethylene-terephthalate crystallized from the molten state as a function of crystallization temperature. $T_m(\text{obs})$ is the value measured by the heating rate which minimize the effects of lamellar thickening, recrystallization and super heating.

の範囲において T_c に関係なく $L_i^*/L_0^* \approx 1$ となり (13) 式と (18) 式とから次の関係式が得られる。

$$T_m(L_i^*) \approx \frac{T_m^0 + T_c}{2} \quad (21)$$

(21) 式は Mandelkern による式と一致する³⁾。Fig. 6 は溶融状態からの等温結晶化における二次結晶化過程

の比較的初期で得たポリエチレンテレフタレート試料を融点測定過程の厚化, 再結晶化ならびに super heating を最小限にする速度で昇温して測定した $T_m(L_i^*)$ を T_c に対して示したものであり, (21) 式を満足する^{10), 11)}。

一方, $t^* \leq t \leq t^l$ の範囲においては $L_i^*/L_0^* (>1)$ は t と T_c の両方に依存し, $L_i^* \approx \bar{L}_i$ と $\log t$ との間になりたつ直線の傾斜は T_c によって異なりその上 t^* が T_c によって異なるので T_c と $T_m(L_i^*)$ との間において単純な関係式は得られない。しかし各結晶化温度において t を $\log t(T_c) = \log t^*(T_c) + \log K$ (ただし K は定数であるが極端に大きくない値) とするならば T_c に関係なく $L_i^*/L_0^* \approx \bar{L}_i/L_0^* = \beta > 1$ が近似的になりたつであろう。すなわち L_i^* は (12) 式から次式 (22) で与えられる。

$$L_i^* \approx \bar{L}_i = \beta L_0^* = \beta \left\{ \frac{4\sigma_e T_m^0}{\Delta H_f (T_m^0 - T_c)} \right\} \quad (22)$$

$t^* \leq t \leq t^l$ における T_c と $T_m(L_i^*)$ との関係式は (19) 式と (20) 式とから次式 (23) が得られる。

$$T_m(L_i^*) \approx T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta} \right) + \frac{T_c}{2\beta} \quad (23)$$

$$\log t(T_c) = \log t^*(T_c) + \log K$$

(23) 式は Hoffman ら⁴⁾による式と一致するが, いかなる結晶化時間においてもなりたつものではなく, 各 T_c に対して t^* を実験から求め, t^* を基準にして結晶化時間を採用しなければ (23) 式の関係は得られない。そして実際の融点測定においては高分子物の分子量, 結晶化度ならびに測定過程における再結晶化, 厚化, および super heating を考慮しなければならない。

また, 融点としてディラトメトリー法で行なわれている融液と接する温度を用いるとラメラの最大値 L^l と L_0^* との比 $L^l/L_0^* = \beta'$ はラメラの厚さの分布状態が T_c によって一定でないので T_c によって必ずしも一定値にならない。すなわち融点測定過程において再結晶化, 厚化および super heating を最小限にする条件で測定しても T_c と $T_m(L^l)$ との間に直線関係は期待できない。しかし非常に結晶化度が高い場合, または結晶化温度が平衡融点に近い場合には $L^l/L_0^* = \beta'$ は一定値になり T_c と $T_m(L^l)$ との間に直線関係が期待できる。

2.3 低結晶化度高分子の等温結晶化による (表面自由エネルギー) / (融解熱) の変化

いま, 熔融状態から等温結晶化して得た結晶(ラメラ)の表面自由エネルギー σ_e の分布関数を $f(\sigma_e)$ として σ_e の最大, 最小値をそれぞれ σ_e^l , σ_e^s とすると平均の表面自由エネルギー $\bar{\sigma}_e$ は次式 (24) によって与えられる。

$$\bar{\sigma}_e = \frac{\int_{\sigma_e^s}^{\sigma_e^l} f(\sigma_e) \sigma_e d\sigma_e}{\int_{\sigma_e^s}^{\sigma_e^l} f(\sigma_e) d\sigma_e} \quad (24)$$

(24) 式に (17) 式を代入すると次式 (25) になる。

$$\bar{\sigma}_e = \frac{K \int_{L_i^*}^{L^l} f(L) dL}{\int_{L_i^*}^{L^l} f(L) L dL} = K \bar{L} \quad (25)$$

また, 結晶の大きさによって融解熱 ΔH_f が変わるとすると (24) 式は次式 (26) になる。

$$\frac{\bar{\sigma}_e}{\Delta H_f} = \frac{K' \int_{L_i^*}^{L^l} f(L) dL}{\int_{L_i^*}^{L^l} f(L) L dL} = K' \bar{L} \quad (26)$$

ここで K , K' はそれぞれ, $(\Delta H_f/2) \{ (T_m^0 - T_m(\bar{L}) / T_m^0), (1/2) \{ (T_m^0 - T_m(\bar{L}) / T_m^0) \}$ である。したがって $\bar{\sigma}_e$ または $\bar{\sigma}_e / \Delta H_f$ は $\bar{L}$ および $T_m(\bar{L})$ によって変わる。すなわち結晶化時間が大になれば $\bar{\sigma}_e$ または $\bar{\sigma}_e / \Delta H_f$ は小さくなる。そして $T_m(L^*)$ に対する $\sigma_e / \Delta H_f$ の時間依存性は (18), (21) および (19) 式から次の二つに分けられる。

1) $t_0 \leq t < t^*$

$$\frac{\sigma_e(L_i^*)}{\Delta H_f(L_i^*)} \approx \frac{1}{2} \left\{ \frac{T_m^0 - T_m(L_i^*)}{T_m^0} \right\} \bar{L}_i^* = \frac{1}{4} \left\{ \frac{T_m^0 - T_c}{T_m^0} \right\} \bar{L}_i^* \quad (27)$$

2) $t^* \leq t \leq t^l$

$$\frac{\sigma_e(L_i^*)}{\Delta H_f(L_i^*)} \approx \frac{1}{2} \left\{ \frac{T_m^0 - T_m(L_i^*)}{T_m^0} \right\} \bar{L}_t \quad (28)$$

一方, $T_m(\bar{L})$ すなわち $\bar{L}$ に対する $\sigma_e / \Delta H_f$ の時間依存性は (20) 式から次式 (29) によって与えられる。

$$\frac{\sigma_e(\bar{L}_t)}{\Delta H_f(\bar{L}_t)} \approx \frac{1}{2} \left\{ \frac{T_m^0 - T_m(\bar{L}_t)}{T_m^0} \right\} \bar{L}_t \quad (29)$$

等温結晶化における σ_e の結晶化温度および時間依存性は結晶の表面領域の分子鎖形態と結晶間を貫く分子鎖の状態によるものであり, 一方, ΔH_f は結晶の内部欠陥 (格子振動, 異種原子などの点欠陥および dislocation など) と表面欠陥 (grain boundary および結晶表面など) によるものである。

付 記: 本研究に際して種々配慮をいただきました帝人株式会社繊維加工研究所長標葉二郎博士ならびに土浪 平主任研究員に感謝いたします。

文 献

- 1) 池田守男: 高化, 26, 54 (1969)
- 2) P.J. Flory: *J. Chem. Phys.*, 17, 223 (1949)
- 3) L. Mandelkern: *J. Polymer Sci.*, 47, 494 (1960)
- 4) J.D. Hoffman, J.J. Weeks: *J. Research NBS*, 66 A, 13 (1962)
- 5) P.J. Flory, A. Vrij: *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3548 (1963)
- 6) L. Mandelkern, J.G. Fatou, C. Howard: *J. Phys. Chem.*, 68, 3386 (1964)
- 7) J.D. Hoffman: *SPE Transactions*, 4, 315

- (1964) A-2, 283 (1966); 高化, 23, 310 (1966)
 8) M. Gopalan, L. Mandelkern: *J. Phys. Chem.*, 71, 3833 (1967) 10) 池田守男: 高化, 25, 87 (1968)
 9) Y. Mitsuishi, M. Ikeda: *J. Polymer Sci.*, 4, 11) 池田守男, 三石幸夫: 高化, 24, 378 (1967)

Studies on Thermal Behaviour and Fine Structure of Polyethylene-Terephthalate

IV. Theoretical Discussion on Melting Behaviour of the Polymer with Low Crystallinity

by Morio Ikeda*

In the initial period (t_0) of the secondary crystallization process of a polymer with a low degree of crystallinity, the distribution of lamellar thickness is assumed to be asymmetrical about the thickness L^* at the maximum value of distribution function of lamella, being more broadened on the thinner side than the thicker side. Then, L_i^* , $T_m(L_i^*)$ and the relation between the crystallization temperature T_c and $T_m(L_i^*)$ are expressed by the next two groups of formulae in the two ranges of crystallization time respectively.

1) $t_0 \leq t < t^*$

$$L_i^* \simeq \bar{L}_i^* = L_0^* = \frac{4\sigma_e T_m^0}{\Delta H_f (T_m^0 - T_c)} = \frac{d_0 d_c \bar{L}_0^i}{d_i^* (d_c - d_a)} \left\{ 1 - \frac{d_a}{d_i^*} \right\} = \bar{L}_0 + \frac{B' \bar{L}_i^i}{d_c - d_a} \log t^* - 2\bar{s}$$

$$T_m(L_i^*) = T_m^0 \left\{ 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f L_i^*} \right\}$$

$$T_m(L_i^*) \simeq \frac{T_m^0 + T_c}{2}$$

2) $t^* \leq t \leq t^i$

$$L_i^* \simeq \bar{L} = \frac{d_0 d_c \bar{L}_0^i}{d_i (d_c - d_a)} \left\{ 1 - \frac{d_a}{d_i} \right\} = \bar{L}_0 + \frac{B' \bar{L}_i^i}{d_c - d_a} \log t - 2\bar{s}$$

$$T_m(L_i^*) = T_m^0 \left\{ 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f L_i^*} \right\}$$

$$T_m(L_i^*) \simeq T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta} \right) + \frac{T_c}{2\beta}, \quad (\log t(T_c) = \log t^*(T_c) + \log K)$$

Where t^* is the time at which $L_0^* = \bar{L}$, t^i at equilibrium state, B' the slope obtained from the relation between the density and the logarithm of crystallization time, $\bar{L}_0$ the average thickness of lamella, $\bar{L}_0^i$ the average long period at t_0 , $\bar{s}$ the average thickness of surface region, d_c the density of crystal region, d_a the density of amorphous region, σ_e the surface free energy, ΔH_f the heat of fusion, T_m^0 equilibrium melting temperature and K constant number.

The ratio (surface free energy)/(heat of fusion) = $\sigma_e(\bar{L}_i)/\Delta H_f(\bar{L}_i)$ as a function of $\bar{L}$ is variable with time and is given by next equation.

$$\frac{\sigma_e(\bar{L}_i)}{\Delta H_f(\bar{L}_i)} \simeq \frac{1}{2} \left\{ \frac{T_m^0 - T_m(\bar{L}_i)}{T_m^0} \right\} \bar{L}_i$$

* Fiber and Textile Research Institute, Teijin Limited (1-Minohara, Ibaraki, Osaka)